

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGE ATIŞ

**SÜPERKRİTİK DEPOZİSYON İŞLEMİNDE KULLANILABİLİR
OKSİM TÜREVİ YENİ ÖNCÜLLERİN SENTEZİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKRİTİK DEPOZİSYON İŞLEMİNDE KULLANILABİLİR OKSİM
TÜREVİ YENİ ÖNCÜLLERİN SENTEZİ**

Özge ATİŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 01/08/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof.Dr.Bilgehan GÜZEL
DANIŞMAN

.....
Prof.Dr.Selahattin SERİN
ÜYE

.....
Doc.Dr.Cahit DEMETGÜL
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof.Dr.Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FYL20153766

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜPERKRİTİK DEPOZİSYON İŞLEMİNDE KULLANILABİLİR
OKSİM TÜREVİ YENİ ÖNCÜLLERİN SENTEZİ

Özge ATİŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Yıl: 2018, Sayfa: 118
Jüri : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Doc.Dr.Cahit Demetgül

Tez kapsamında süperkritik karbondioksit depozisyon tekniğinde kullanılabilir nitelikte yeni *vic-oksım* türevi ligand ve metal kompleksleri (öncül) hazırlanarak SBA-15 temelli silika üzerine Pd depozisyonunda kullanılmıştır. Bu amaçla oksim bileşiğine florlu anilin türevleri bağlanmış ve elde edilen ligandların Pd(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen komplekslerin (öncül) scCO_2 içerisindeki çözünürlükleri, farklı sıcaklık ve basınçlarda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ligant üzerindeki süstitüe grupların elektronik, sterik etkilerinin çözünürlüğe etkisi incelenmiştir. Oksimlerde kararlı *anti* izomer ve *antiye* nazaran daha kararsız olan *amphi* izomerin depozisyon üzerine etkisi tartışılmıştır. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{19}F NMR, elementel analiz, kütle spektroskopisi, manyetik duyarlılık, UV-Vis gibi analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Pd yüklenmiş silika üzerindeki % Pd miktarlarının belirlenmesinde ICP-OES, oluşturulan nanotaneçiklerinin boyutları ve boyut dağılımı ile metallerin hangi formlarda bulunduğu X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) ve transmisyon elektron mikroskopu (TEM) ile incelenmiştir. Tezin son aşamasında elde edilen silika destekli metalik nano partiküllerin katalitik etkinlikleri, Suzuki-Miyaura reaksiyonunda bromobenzen ve fenilboronik asitin tepkimesi üzerinden gerçekleştirilmiş, dönüşüm oranları gaz kromatografi (GC) cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, *anti-vic*-dioksimlerin komplekslerinden hazırlanan katalizörlerin dönüşüm verimlerinin *amfi*-formlarından elde edilen katalizörlere oranla daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Katalizör verimleri 5 saatte %60-100 arasında olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ScCO_2 , öncül, depozisyon, oksim, nanokatalizör, Suzuki-Miyaura tepkimesi

ABSTRACT

MASTER THESIS

OXIME DERIVATIVES NEW PRECURSORS SYNTHESIS USED IN SUPERCRITICAL DEPOSITION

ÇUKUROVA UNIVERSITY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

Supervisor : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Year : 2018, Pages : 118
Jury : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Doc.Dr. Cahit Demetgül

In the thesis, new *vic-oxime* derivative ligand and metal complexes (precursors) have been prepared and used for Pd deposition on SBA-15 based silica, which can be used for supercritical carbon dioxide deposition technique. For this purpose, the oxime compound is coupled with fluorine alkyl group and Pd (II) complexes of the ligands obtained are prepared. The solubilities of the synthesized complexes (precursor) in scCO₂ were examined at different temperatures and pressures. In the light of the results obtained, the effect of solubility of electronic and steric effects of substituent groups on the ligand was investigated. The effect on the deposition of amphi isomer, which is more unstable than the stable isomer and anti isomer in oximes, is discussed. The structures of synthesized ligand and metal complexes were elucidated by analytical methods such as FT-IR, ¹H, ¹⁹F NMR, elemental analysis, mass spectroscopy, magnetic susceptibility, UV-Vis. Silica supported metal nanoparticles' surfaces were analyzed by ICP-OES for determination of % Pd, TEM and SEM for determination of particle size and distribution and XRD for determination of metal forms that have been present. In the last step of the project, silica supported metal nanoparticles' catalytic activity was tested at Suzuki-Miyaura reactions over bromobenzene and phenylboronic acid reactions and products that have been obtained were analyzed by gas chromatography (GC). When the obtained data were analyzed it was concluded that the conversion efficiencies of the catalysts obtained from the complexes of the anti-*vic*-dioximines were better than the catalysts obtained from the amphi-forms. Catalyst yields were determined to be between 60-100% in 5 hours.

Keywords: ScCO₂, precursor, deposition, *oxime*, nanocatalyst, Suzuki-Miyaura reaction

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Organik sentezde katalizörlerin geniş kullanım alanı bulması nedeniyle katalizör geliştirmeye yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir. Homojen ve heterojen katalizörlerin birbirlerine göre en büyük üstünlükleri yüzey alanı ve reaksiyon ortamından kolay ayrılma olup, son yıllarda bu üstünlükleri bir arada toplamak amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Metallerin gözenekli yapıda polimerik veya inorganik destek materyalleri üzerine depozisyonu, oluşturulan kompozit materyaller hidrojen gazı eldesi, mikroelektronik sanayi, sensör hazırlama, liflerin güçlendirilmesi, yakıt hücreleri ve katalizör gibi birçok alanda uygulama bulması nedeniyle giderek önem kazanan bir konu haline gelmiştir. Bu çalışmalardan biriside nanoboyutta destek materyalleri üzerine etkin metallerin nano boyutta yerleştirilmesi şeklindenir. Nano katalizörlerin kullanılma amacı yüzey alanını genişleterek katalitik etkinliği artırmak ve aynı zamanda tepkime sonunda katalizörü geri kazanmaktır. Böylece katalizör, homojen bir katalizör gibi etkinliği yüksek ve heterojen bir katalizör gibi tepkime ortamından ayrılması ve tekrar kullanılabilirliği kolay olacaktır. Nano boyutta katalizör sentezinde kullanılan çeşitli yöntemler mevcut olup, bu yöntemler içinde süperkritik karbondioksit depozisyon, kimyasal buhar depozisyon, kimyasal depozisyon ve elektro-depozisyon yöntemleri oldukça ilgi görmektedir. Özellikle süperkritik karbondioksit ortamında depozisyon, çevreci yaklaşımı nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu yöntemde kullanılan sınırlı sayıda metal öncül bulunmakla birlikte her metal için kullanımları sınırlıdır. Öncüllere yönelik birçok çalışma olmasına rağmen depozisyon mekanizması, öncülün nanopartikülün yüzey morfolojisine etkisi, oluşan nanopartiküllerin kristal örgüsüne öncüllerin etkisi gibi bazı konular hala açıklanamamıştır.

Tez kapsamında sentezlenen oksim türevi özgün öncüller ile süperkritik akışkan depozisyon(SCFD) tekniğinde düşük sıcaklık ve basınçta, daha kısa sürede, daha küçük tanecik boyutlarına sahip ve homojen dağılım gösteren

nanokatalizörlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Süperkritik akışkan depozisyon (SCFD) tekniğinde su, alkol, eter, amonyak, karbondioksit gibi birçok çözücü kullanılabilir. Bu çözücüler içerisinde süperkritik karbon dioksit ($scCO_2$) ucuz olması, toksik ve yanıcı olmaması, reaksiyon ortamında kalıntı bırakmaması ve kritik sıcaklık ve basıncının düşük olması ($T_c = 31^\circ C$, $P_c = 73.8$ bar) gibi nedenlerle bu çalışmada tercih edilmiştir. Katı destek olarak geniş yüzey alanına sahip aynı zamanda diğerlerine göre daha küçük gözenek boyutlarında olmasından dolayı SBA15 katı desteği kullanılmıştır. Bununla birlikte sentezlenecek olan tüm ligantların üzerindeki süstitüe grupların pozisyonları sistematik olarak seçilmiş olup (orto,meta,para) bu süstitüentlerin sterik etkilerinin çözünürlük ve depozisyonu nasıl etkilediği incelenmiştir. Vic- dioksimlerin *anti* izomerleriyle hazırlanan metal komplekslerin amfi ile hazırlanandan daha kararlı olduğu bilinmektedir. Hazırlanmış olan farklı 3 amfi ve 3 anti kompleks ile yapılan çalışmalarla, kararlılığın çözünürlük ve depozisyon verimliliği üzerine etkisi incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında farklı pozisyonlarda flor içeren anilin ve klor-monoglioksimden yola çıkılarak amfi ve anti vic-dioksimler(ligand) sentezlenmiş ve bu ligandlar Pd(II) kompleksleri(öncül) hazırlanmıştır. .Sentezlenen ligand ve metal komplekslerin karakterizasyonu için elementel analiz, FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR, kütle, tek kristal X ışınları gibi analitik tekniklerden yararlanılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen öncüllerin süperkritik karbondioksit ortamında çözünürlükleri 80 derece sıcaklık esas alınarak , 2000, 2500, 3000 ve 3500 psi basınçta kantitatif olarak incelenmiştir. Üçüncü aşamada ise sentezlenen öncüllerin süperkritik karbondioksit içerisinde,silika üzerine metalik nanopartikül oluşturma işleminde denenmiştir. Depozisyon işlemi 145 psi H_2 , 2855 psi CO_2 basıncında $80^\circ C$ da gerçekleştirilmiştir. Pd yüklenmiş silika üzerindeki % Pd miktarlarının belirlenmesinde ICP-OES, oluşturulan nanotaneciklerin boyutlarının ve metallerin hangi formlarda bulunduğu X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM–EDX) ve transmisyon elektron mikroskopu (TEM) ile

incelenmiştir. Çalışmanın son aşamasında elde edilen silika destekli metalik nano partiküllerin katalitik etkinlikleri, Suzuki-Miyaura reaksiyonunda bromobenzen ve fenilboronik asitin tepkimesi üzerinden gerçekleştirilmiş, dönüşüm oranları gaz kromatografi (GC) cihazı ile analiz edilmiştir. Depozisyon sonucu oluşan Pd nanopartiküllerinin SBA-15 üzerinde, gözeneklerde birikme, yüzeyde küresel nanopartiküller ve kanallarda birikme vasıtasıyla 3 şekilde biriktiği sonucuna varılmıştır. Oluşan Pd nanopartiküllerinin 10-20 nm boyutlarında olduğu ve yüzeyde homojen şekilde dağıldığı yapılan analizlerle belirlenmiştir. Tez çalışmalarının son kısmında ise, elde edilen Pd/SBA-15 nanopartikülleri Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme tepkimelerinde heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Buna göre elde edilen katalizörlerden *amfi* formları 5 saatte % 38-100 arası dönüşüm gösterirken, *anti* -vic-dioksim türevi Pd komplekslerinin öncül olarak kullanılmasından elde edilen katalizörlerin %60-100 arası aktivite gösterdiği belirlenmiştir.



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın her aşamasında desteğini, bilgilerini, deneyimlerini esirgemedi bu tezin gerçekleşmesinde büyük pay sahibi olan saygı değer danışmanım Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez jürisinde yer alarak bilgi ve tecrübelerini paylaşan Prof. Dr. Selahattin SERİN ' e ve Doc. Dr. Cahit Demetgül' e teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana bilgi birikimime katkıda bulunan tüm Kimya Bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgi birikimini ve manevi desteğini esirgemedi daima yanımda olan çok değerli arkadaşım Dr. Fatma ULUSAL' a ve bu süreçte yanımda olan Arş. Gör. Burcu DARENDELİ' ye çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli dostum, kardeşim İbrahim Soner ZORBAKIR' a ve ismini saymadığım tüm değerli arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Bugünlere gelmemde en büyük destekçim olan, yaşadıkları tüm sıkıntılı süreçlere rağmen, hayatlarının merkezine beni koyan, varlıkları ile beni huzura kavuşturan, kurdukları her cümlenin hayatıma kattığı önemi asla unutamayacağım ve haklarını ödeyemeyeceğim değerli annem Jale ATIŞ' a, kıymetli babam Hakkı ATIŞ' a ve can yoldaşım, ağabeyim Utku Can ATIŞ' a sonsuz teşekkür ederim.

Tanıştığım ilk andan beri, karşıma çıkan zorlukları benimle göğüsleyen, akliselim davranışları ile yol gösteren, bu süreçte tüm içtenliği ile sevgisini yürekten hissettiren ve hayatımın geri kalan kısmında beraber yürüyeceğim kıymetli Berk KAZANCI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özge ATIŞ

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Katalizör	4
1.1.1. Katı Destekli Katalizörler	7
1.2. Destek Materyalleri	8
1.2.1. Silika	9
1.3. 18 Elektron Kuralı ve Katalitik Aktivite	11
1.4. Metallerin Destek Materyali Yüzeyine Yüklenmesi	11
1.5. Süperkritik Akışkanlar ve Özellikleri.....	12
1.6. Süperkritik Karbondioksit Ortamında Depozisyon	14
1.6.1. Süperkritik Karbondioksit Ortamında Depozisyon İşleminde Kullanılan Öncüller	15
1.6.2. Oksimler	18
1.6.3. Oksimlerin Kullanım Alanları	19
1.7. C-C Çapraz Eşleşme Tepkimeleri	20
1.7.1. Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Tepkimeleri.....	22
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	25
3. MATERYAL VE METOD	32
3.1. Materyal	32
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	32

3.1.2. Kullanılan Cihazlar	35
3.2. Metod	36
3.2.1. Amphi-monoklorglioksim Sentezi(C ₂ H ₃ N ₂ O ₂ Cl)	36
3.2.2. Anti-monoklorglioksim Sentezi(C ₂ H ₃ N ₂ O ₂ Cl)	38
3.2.3. Oksim Türevi Ligandların Sentezi.....	38
3.2.3.1. Amfi-(1Z,2Z)-N-(2-fluoro phenyl)-N'-hydroxy -2- (hydroxyl imino) acetimid amide (ZOKS-1) Sentezi.....	39
3.2.3.2. Amfi-(1Z,2Z)-N-(3-fluoro phenyl)-N'-hydroxy-2- (hydroxyl imino) acetimid amide (ZOKS-2) Sentezi.....	40
3.2.3.3. Amfi -(1Z,2Z)-N-(4-fluorophenyl)-N'-hydroxy-2- (hydroxyl imino) acetimid amide (ZOKS-3) Sentezi.....	41
3.2.3.4. Anti-(1Z,2E)-N-(2-floro fenil)-N'-hidroksi-2-(hidroksi imino) asetimid amid (OKS-1) Sentezi.....	42
3.2.3.5. Anti-(1Z,2E)-N-(3-floro fenil)-N'-hidroksi-2-(hidroksi imino) asetimid amid (OKS-2) Sentezi.....	42
3.2.3.6. Anti-(1Z,2E)-N-(4-floro fenil) -N'- hidroksi-2-(hidroksi imino) asetimid amid (OKS-3) Sentezi.....	43
3.2.4. Oksim Türevi Metal Komplekslerinin Sentezi	44
3.2.4.1. Bis-[(2-floroanilin-amfi-vic-dioksimato)paladyum(II)] [Pd(ZOKS-1) ₂]	44
3.2.4.2. Bis-[(3-floroanilin-amfi-vic-dioksimato)paladyum(II)] [Pd(ZOKS-2) ₂]	45
3.2.4.3. Bis-[(4-floroanilin-amfi-vic-dioksimato)Paladyum(II)] [Pd(ZOKS-3) ₂]	46
3.2.4.4. Bis-[(2-floroanilin-anti-vic-dioksimato)Paladyum(II)] [Pd(OKS-1) ₂].....	47
3.2.4.5. Bis-[(3-floroanilin-anti-vic-dioksimato)Paladyum(II)] [Pd(OKS-2) ₂].....	48

3.2.4.6. Bis-[(4-floroanilin-anti-vic-dioksimato)Paladyum(II)] [Pd(OKS-3)2].....	48
3.2.5. Sentezlenen Öncüllerin ScCO ₂ Çözünürlüklerinin Belirlenmesi.....	49
3.2.6. Sentezlenen Öncüllerin ScCO ₂ İçerisinde Silika Üzerine Depozisyonu	50
3.2.7. Pd/SBA-15 Nanopartiküllerinin Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonunda Katalitik Olarak İncelenmesi.....	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55
4.1. Sentezlenen vic-Dioksim Türevi Ligandların Karakterizasyonu	55
4.1.1. Amfi -(1Z,2Z)-N-(2-floro fenil)-N'-hidroksi-2-(hidroksi imino) asetimid amid (ZOKS-1).....	55
4.1.2. Amfi-(1Z,2Z)-N-(3-floro fenil)-N'-hidroksi -2- (hidroksi imino) asetimid amid (ZOKS-2).....	55
4.1.3. Amfi-(1Z, 2Z) -N- (4-floro fenil)-N'-hidroksi-2-(hidroksi imino) asetimid amid (ZOKS-3).....	55
4.1.4. Anti-(1Z,2Z)-N- (2-floro fenil) -N'- hidroksi-2(hidroksi imino) asetimid amid (OKS-1)	56
4.1.5. Anti -(1Z,2Z)-N-(3-floro fenil) -N'-hidroksi-2(hidroksi imino) asetimid amid (OKS-2)	56
4.1.6. Anti- (1Z,2Z) -N- (4-floro fenil)-N'-hidroksi-2(hidroksi imino) asetimid amid (OKS-3)	57
4.2. Sentezlenen vic-Dioksim Türevi Komplekslerin Karakterizasyonu	57
4.2.1. Bis-[(2-floro anilin-amfi-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(ZOKS-1)2].....	57
4.2.2. Bis-[(2-floro anilin-amfi-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(ZOKS-2)2].....	59
4.2.3. Bis-[(4-floro anilin-amfi-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(ZOKS-3)2].....	61

4.2.4. Bis-[(2-floro anilin-anti-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(OKS-4)2]	62
4.2.5. Bis-[(3-floro anilin-anti-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(OKS-5)2]	64
4.2.6. Bis-[(4-floro anilin-anti-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(OKS-6)2]	66
4.3. Sentezlenen Öncüllerin ScCO ₂ Çözünürlükleri	68
4.4. ScCO ₂ Depozisyon Yöntemi İle Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	69
4.4.1. Katalizör 1'in (K1) Karakterizasyonu [Pd(ZOKS-1)2]	69
4.4.2. Katalizör 2'nin (K2) Karakterizasyonu [Pd(ZOKS-2)2]	70
4.4.3. Katalizör 3'ün (K3) Karakterizasyonu [Pd(ZOKS-3)2]	71
4.4.4. Katalizör 4'ün (K4) Karakterizasyonu [Pd(OKS-1)2].....	72
4.4.5. Katalizör 5'in (K5) Karakterizasyonu [Pd(OKS-2)2]	73
4.4.6. Katalizör 6'nın(K6) Karakterizasyonu [Pd(OKS-3)2]	74
4.5. Pd/SBA-15 Nanaopartiküllerinin Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonunda Katalitik Aktivitelerinin Tartışılması.....	75
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
5.1. Sonuçlar.....	77
5.2. Öneriler.....	81
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	87
EKLER	88

ÇİZELGELER DİZİNİ SAYFA

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin kıyaslanması	6
Çizelge 3.1. Amfi-vic-dioksim ligand kodlaması	39
Çizelge 3.2. Anti-vic-dioksim ligand kodlaması.....	39
Çizelge 3.3. Hazırlanan Pd/SBA-15 katalizörlerine ait Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme tepkimesi sonuçları	53
Çizelge 4.1. Sentezlenen öncüllerin ScCO ₂ çözünürlük verileri	68



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Katalitik dönüşüm şeması	5
Şekil 1.2.	Tetrahedral silikajel yapısı	9
Şekil 1.3.	Yüzey silanollerinin tipleri	10
Şekil 1.4.	CO ₂ 'nin P,T diyagramı	13
Şekil 1.5.	Artan sıcaklık ve basınç ile CO ₂ 'nin süperkritik akışkan hale geçişinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 1.6.	ScCO ₂ ve CVD için kullanılan metal öncül ligandları	17
Şekil 1.7.	Vic-dioksimlerin izomerleri.....	19
Şekil 1.8.	C-C çapraz eşleşme genel tepkimesi	20
Şekil 1.9.	Karbon-karbon eşleşme tepkimeleri	21
Şekil 2.1.	Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Depozisyon ve Çözünürlük Düzeneği	29
Şekil 2.2.	TEM ve HR_TEM Görüntüleri.....	29
Şekil 2.3.	MWCNT'nin TEM görüntüleri.....	30
Şekil 2.4.	CNT tabakası üzerine depozite edilmiş Pd/MW-CNT görüntüsü.....	31
Şekil 3.1.	Amphi- monoklorglioksim sentezinin şematik gösterimi	37
Şekil 3.2.	Anti-monoklorglioksim sentezi	38
Şekil 3.3.	Amfi-vic-dioksim ligand sentez şeması.....	39
Şekil 3.4.	Amfi-vic-dioksim ligand kodlaması	39
Şekil 3.5.	ZOKS-1 ligandının şematik gösterimi	40
Şekil 3.6.	ZOKS-2 ligandının şematik gösterimi	41
Şekil 3.7.	ZOKS-3 ligandının şematik gösterimi	41
Şekil 3.8.	OKS-1 ligandının şematik gösterimi	42
Şekil 3.9.	OKS-2 ligandının şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.10.	OKS-3 ligandının şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.11.	Pd(ZOKS-1) ₂ kompleksinin şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.12.	Pd(ZOKS-2) ₂ kompleksinin şematik gösterimi.....	45

Şekil 3.13. Pd(ZOKS-3)2 kompleksinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 3.14. Pd(OKS-1)2 kompleksinin şematik gösterimi	47
Şekil 3.15. Pd(OKS-2)2 kompleksinin şematik gösterimi	48
Şekil 3.16. Pd(OKS-3)2 kompleksinin şematik gösterimi	49
Şekil 3.17. ScCO ₂ çözünürlük düzeneği.....	50
Şekil 3.18. Depozisyon işlemlerinin gerçekleştirildiği yüksek basınç reaktörü akış diyagramı	51



SİMGELER VE KISALTMALAR

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
μ_{eff}	: Etkin manyetik moment
BM	: Bor magneton
$^2\text{D}/^1\text{H-NMR}$	: Hidrojen-döteryum değişim nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
AcAc	: Asetilaseton
Ag	: Gümüş
Al	: Alifatik
Ar	: Aromatik
Au	: Altın
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	: Baryum hidroksit
BET	: Brunauer–Emmett–Teller
BJH	: Barrett–Joyner–Halenda
Co	: Kobalt
CO_2	: Karbon dioksit
CO_2 -filik	: Karbon dioksitfilik
Cp	: Siklopentadienil
Cr	: Krom
Cs_2CO_3	: Sezyum karbonat
Cu	: Bakır
CVD	: Kimyasal buhar depozisyonu
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetil formamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
Et_3N	: Trietil amin
Fe	: Demir

FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
g	: Gram
GC	: Gaz Kromatografisi
H ₂	: Hidrojen gazı
H ₃ O ⁺	: Hidronyum İyonu
HCl	: Hidroklorik asit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma- optik emisyon spektroskopisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (“International Union of Pure and Applied Chemistry”)
K	: Kelvin
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
KF	: Potasyum florür
L	: Litre
LUMO	: En düşük enerjili boş orbital
m/z	: Kütle/yük oranı
MA	: Mol kütlesi
MALDI-TOF	: Matris yardımcı lazerle desorpsiyon/iyonizasyon kütle spektroskopisi
mL	: Mililitre
mmol	: Mili mol
Mn	: Mangan
mol	: Mol
MPa	: Megapaskal
MS	: Kütle spektroskopisi
N	: Normal
N ₂	: Azot molekülü

Na ₂ SO ₄	: Sodyum sülfat
NaOAc	: Sodyum asetat
NaOH	: Sodyum hidroksit
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
NMP	: n-metil prolidon
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OH ⁻	: Hidroksil İyonu
P	: Basınç
Pd	: Paladyum
pKa	: Asitlik denge sabiti
psi	: Pounds per square inch (basınç birimi)
Pt	: Platin
Pt	: Platin
PTH	: 1,10-fenantrolin
Pyr	: 2,2'-bipiridil
Rh	: Rodyum
Ru	: Rutenyum
SBA-15	: Santa Barbara-15
ScCO ₂	: Süperkritik karbon dioksit
SCF	: Süperkritik sıvı
SCFD	: Süperkritik akışkan depozisyon tekniği
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TlOH	: Talyum hidroksit

UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
W	: Tungsten
X-Ray	: X-ışınları Difraktometresi
XRD	: X-ışını kırınımı
ρ	: Yoğunluk



1. GİRİŞ

Kimyasal sentezde katalizör kullanımı, düşük maliyet, yüksek verim ve sentezlenmesi hedeflenen ürünün seçiciliği açılarından önemlidir. Homojen katalizörlerin yüzey alanlarının büyüklüğü ve yüksek seçicilik gibi avantajları olmasına rağmen reaksiyon ortamından ayrılmasının güç oluşu nedeniyle son yıllarda heterojen katalizör kullanarak yapılan çalışmalar oldukça fazladır. Katı desteğe tutturulmuş metalik nanopartiküller, eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra geniş kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle giderek önem kazanmaya başlamıştır. Metallerin gözenekli yapıdaki polimerik veya inorganik destek materyalleri üzerine depozisyonu ile oluşturulan kompozit materyallerin hidrojen gazı eldesi, mikroelektronik sanayi, sensör hazırlama, liflerin güçlendirilmesi, yakıt hücreleri ve katalizör gibi birçok alanda uygulamasına rastlamak mümkündür. Heterojen katalizörler ile yapılan çalışmalar incelendiğinde homojen katalizör olarak kullanılan organometalik bileşiklerin silika, nanotüp, grafen, karbon nanotüp, aktif karbon, polimerler, zeolit, gibi çeşitli katı desteklere tutturularak heterojen özellik kazandırılmasının yanı sıra katı destek üzerine platin, paladyum, rodyum, paladyum gibi değerli metallerin nano düzeyde metalik formda yerleştirilmesiyle geniş yüzey alanına sahip heterojen katalizörler elde edilmektedir. Silika destekli metalik nanopartiküllerin gözenekli yapısı sayesinde birçok tepkimede katalitik etkinliğinin yüksek olduğu bilinmektedir (Morère, 2012). Silika destekli metalik nanopartiküller genellikle alışılagelmiş impregnasyon tekniği ile hazırlanır. Bu teknikte sulu veya organik çözütüdeki metal tuzu çözeltisi destek materyaline emdirilip kurutularak yüksek sıcaklıkta termal işlemle aktivasyonu sağlanır. Su veya organik çözütü ile hazırlanan çözeltielerin viskozitelerinin ve yüzey gerilimlerinin yüksek olması, metalin destek materyali gözeneklerine girmesini zorlaştırmakta ve bunun sonucunda homojen dağılım göstermeyen malzemeler elde edilmektedir. Bunlarla birlikte kurutma işlemleri sırasında destek üzerinde oluşturulan katalizörde yapısal değişiklikler,

destek materyalinde bozunmalar, katalitik aktivitede düşüşler gibi olumsuzluklara neden olmaktadır. Bu gibi olumsuzluklar nedeniyle, organik ve inorganik materyaller üzerinde impregnasyon ile metalik nanopartikül oluşturma işlemleri için oluşturulan kompozit materyalin özelliğini geliştirici yöntem arayışlarına duyulan ilgi her geçen gün giderek artmaktadır. Bu konuda en ümit vadeden çalışmalardan birisi de, metal öncüllerinin destek materyali gözeneklerine impregnasyonunda ve impregnasyon sonrası indirgeme tepkimelerinde süperkritik akışkanların kullanımınıdır.

Nano boyutta katalizör sentezinde kullanılan çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerin uygulama ortamlarının farklılandırılmasıyla mikroemüsyon yöntemi, doyurma yöntemi, sonokimyasal yöntem, süperkritik akışkan depozisyonu (SCDF), kimyasal buhar depozisyonu, depozisyon-çöktürme şeklinde 6 başlıkta toplanmaktadır (Erkey, 2009).

Bu yöntemler içerisinde süperkritik akışkan depozisyon (SCFD) yöntemi organik çözücü kullanılmamasından ötürü çevreci bir yöntem olarak kabul edilmesinin dışında sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin değiştirilmesiyle çözme ve difüzyon özelliklerinin büyük ölçüde değişmesi ve bu özelliklerin depozisyon ve oluşan nano tanecikler üzerine etkileri nedenleriyle araştırmacıların ilgi odağı konumundadır. Süperkritik akışkanların düşük viskoziteye sahip olması, kontrol edilebilir yoğunlukları ve yüzey gerilimlerinin neredeyse sıfır olması nedeniyle organik çözücülere alternatif önemli bir çözücü ortamı oluşturur (Kim ve ark., 2008). SCFD yöntemiyle katı destek üzerine değerli metallerin nano düzeyde depozisyonunda metalin çeşitli ligandlarla oluşturulmuş ve süperkritik karbondioksitte çözünür kompleksleri öncül (precursor) olarak kullanılmaktadır. Literatürler incelendiğinde süperkritik karbondioksitte çözünür öncüllerin hazırlanmasında kullanılan ligandların 1,3-diketon, ditiyokarbonat, siklooktadien, gibi ligandlarla sınırlı olduğu ve tüm çalışmaların bu ligandlarla hazırlanmış öncüller üzerinden yürütüldüğü görülmektedir. Sadece asetilasetonat türevleri incelendiğinde bu ligand kullanılarak her yıl en az 250 civarında çalışma yapıldığı

görülecektir. Diğer yandan sınırlı sayıdaki bu ligandların Ni, W gibi bazı metallerle hazırlanan komplekslerinin SCFD yönteminde çözünürlük ve süblimleşme gibi sorunlar yaşandığı, yöntemin geliştirilebilmesi için yeni öncüllere ihtiyaç duyulduğu bildirilmektedir.

Tez kapsamında daha önceden grubumuz tarafından kullanılan SCFD tekniğinde oksim türevi özgün öncüller ile düşük sıcaklık ve basınçta, daha kısa sürede, daha küçük tanecik boyutlarına sahip ve homojen dağılım gösteren nanokatalizörler sentezlenmiş ve süperkritik karbondioksit ortamında silika üzerine depozisyonu incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda öneride yer alan tüm ligandların başarıyla sentezlendiği ve tamamının SCFD tekniğinde kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

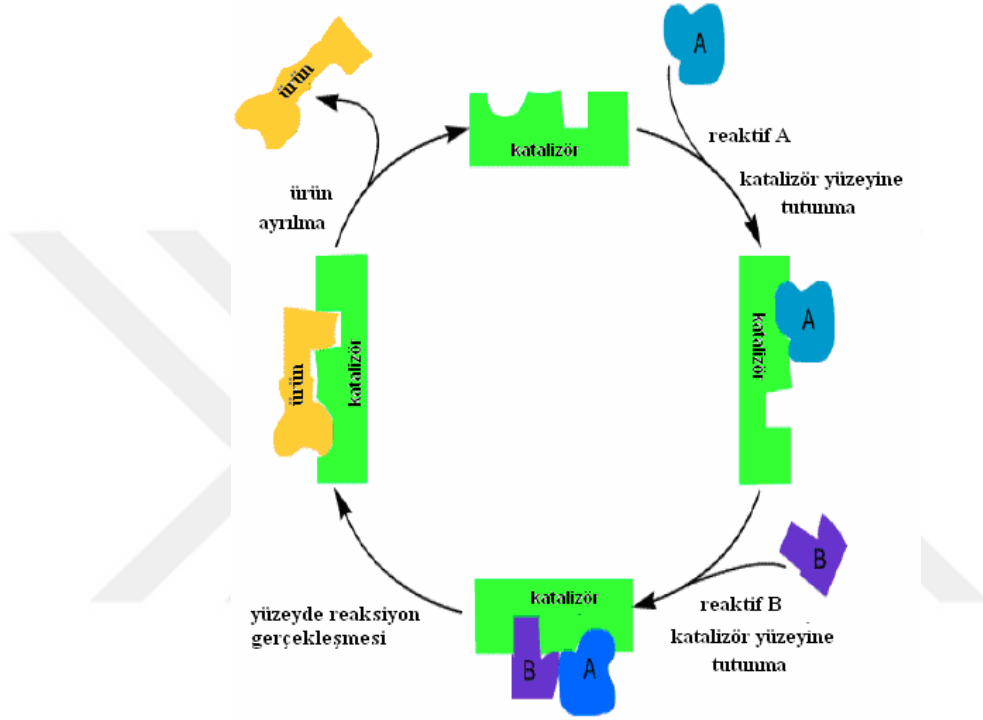
Metallerin destek materyali yüzeyine depozisyonunda süperkritik akışkanların kullanımına duyulan ilgi giderek artmaktadır. Süperkritik karbondioksitin üstünlükleri şu şekilde özetlenebilir; çözme gücü sıcaklık ve basınçtaki küçük değişikliklerde ayarlanabilmektedir, çözücü kaynaklı atık problemi yoktur, yüzey gerilimi çok düşüktür, depozisyonda kütle transfer oranı sıvı çözücülü ortamlara nazaran daha yüksektir, hidrojen oksijen gibi reaktan gazlarla tamamen karışabilir, ucuz, çevrece kabul edilebilir ve kritik sıcaklık ve basıncının düşüktür ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 73.8$ bar). SCFD yönteminde kullanıma uygun öncüllerin sayısının oldukça az olması, mevcut ligandların bazı geçiş metalleri ile yapılan çalışmalarda yetersiz kalması, yöntemi sınırlayan en önemli etkenlerden birini oluşturmaktadır. Bu durumlar göz önüne alınarak, tez kapsamında ilk aşamada, farklı pozisyonlarda flor içeren anilin ve *vic*-glioksimden çıkılarak *anti*- ve *amphi-vic*-dioksimler sentezlenmiş ve bu ligandların Pd(II) kompleksleri (öncül) hazırlanmıştır. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerin karakterizasyonlarında elementel analiz, FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR, kütle (MS) gibi analitik tekniklerden yararlanılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise sentezlenen öncüllerin süperkritik karbondioksit ortamındaki çözünürlükleri 80°C sıcaklık, 2000, 2500, 3000 ve 3500 psi basınçta kantitatif olarak incelenmiştir.

Üçüncü aşamada ise sentezlenen öncüller, süperkritik karbondioksit içerisinde silika üzerine metalik nanopartikül oluşturma işleminde kullanılmıştır. Depozisyon işlemi 145 psi H₂, 2855 psi CO₂ basıncında 80°C’da gerçekleştirilmiştir. Pd yüklenmiş silika üzerindeki % Pd miktarlarının belirlenmesinde ICP-OES, oluşturulan nanotaneceklerinin boyutları ve boyut dağılımı ile metallerin hangi formlarda bulunduğu X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) ve transmisyon elektron mikroskopu (TEM) ile incelenmiştir. Projenin son aşamasında elde edilen silika destekli metalik nano partiküllerin katalitik etkinlikleri, Suzuki-Miyaura reaksiyonunda bromobenzen ve fenilboronik asitin tepkimesi üzerinden gerçekleştirilmiş, dönüşüm oranları gaz kromatografi (GC) cihazı ile analiz edilmiştir.

1.1. Katalizör

Katalizörler; kimyasal bir reaksiyona, reaksiyonun hızını arttırarak veya yavaşlatarak etki eden maddelerdir. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesini sağladığını söylemektedir. Katalizörlerin kullanıldıkları ilk zamanlar katıldıkları reaksiyon sırasında değişikliğe uğramadıkları sanılıyordu. Fakat daha sonra katalizörlerin reaksiyona katıldığı yani bir değişikliğe uğradığı tespit edilmiş buna rağmen gerçek mekanizması tam olarak bulunamamıştır. Bazı durumlarda reaksiyon sonunda, miktar ve şekil olarak ilk hallerine dönüştüğü tespit edilmiştir. Katalitik etkimenin, tepkimeye giren maddelerin katalizör yüzeyinin küçük bir kısmı üzerinde adsorplandığı bir yüzeysel olay olduğu düşünülmektedir. Bu olay reaksiyonun başlaması için gereken aktif enerji miktarını herhangi bir şekilde azaltabilir. Bundan dolayı da ilerleme daha hızlı olur. Yani katalizör, tepkimenin hızını arttırırken, tersinir bir tepkimenin denge noktasına etki etmez. Sadece tepkime hızını arttırdığı için tepkimenin kısa sürede dengeye gelmesini sağlar. Ancak tepkimeye giren bileşenlerin denge noktasındaki bağlı konsantrasyonları sabit kalır. Katalizörlerin çalışma

mekanizması günümüzde de tam olarak bilinmemekle beraber katalizörlerin çalışması genel ve basit olarak Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi şu basamaklardan yürüdüğü ileri sürülmektedir:



Şekil 1.1. Katalitik dönüşüm şeması

Katalizörleri heterojen katalizörler, homojen katalizörler ve biyokatalizörler (enzimler) olarak üçe ayırabiliriz. Homojen ve heterojen katalizörleri kısaca şu şekilde açıklayabiliriz; tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı faz içerisinde ise bu tür katalizörlere homojen katalizörler, tepkimeye giren maddeler ile katalizör farklı fazlarda ise bu katalizörlere de heterojen katalizörler denir.

Heterojen katalizör kullanılan sistemlerde katalizör reaksiyon ortamı içinde ayrı bir faz olarak görünür, yani tepkimeye giren sıvı veya gaz tepkenlerin yanında katı bir faz olarak bulunur. Heterojen katalizörlerin aktif bölgeleri, moleküler

yapısının kesikli ya da parçalı olmamasından dolayı da aydınlatılması kolay değildir ve reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi çok zordur (Spessard ve Miessler, 1997). Reaksiyon ortamından ayrılması kolay, yüksek kararlılık gösterme, uzun ömürlü ve kolay hazırlanması gibi avantajlarına karşın düşük yüzey alanı ve düşük seçicilik özellikleri gibi dezavantajlara sahiptirler. Homojen katalizörler ise tepkenler ile beraber çözücü içinde homojen olarak çözünen ve maksimum yüzey alanı sağlayarak yüksek verimlilik ve seçicilik gösteren katalizörlerdir. Geçiş metal kompleksleri kullanılarak hazırlanan, amaca uygun ve yüksek seçicilik gösteren homojen katalizörler kimya endüstrisinde önemli bir yere sahip olmasına karşın işlem sonrası reaksiyon ortamından ayırmada karşılaşılan güçlükler en büyük dezavantajı olarak göze çarpmaktadır.

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin kıyaslanması

ÖZELLİK	HOMOJEN KATALİZ	HETEROJEN KATALİZ
Aktivite	<i>Yüksek</i>	<i>Düşük</i>
Seçicilik	<i>Yüksek</i>	<i>Değişken</i>
Reaksiyon Koşulları	<i>Yumuşak</i>	<i>Zor</i>
Katalizörün ömrü	<i>Değişken, kolayca zehirlenir</i>	<i>Uzun</i>
Kararlılık	<i>Kararsız olabilir</i>	<i>Çok kararlı</i>
Katalizörün geri kazanımı	<i>Güç ve pahalı</i>	<i>Kolay</i>
Kullanılan atomlar	<i>Bütün atomlar</i>	<i>Sadece yüzey atomları</i>
Hazırlanması	<i>Zor</i>	<i>Kolay</i>
Çözücü sınırlaması	<i>Yok</i>	<i>Var</i>
Reaksiyon Ortamından Ayrılması	<i>Zor (sıvı-sıvı ekstraksiyon, destilasyon ve iyon değişimi)</i>	<i>Kolay (filtrasyon ve santrifüjleme)</i>

1.1.1. Katı Destekli Katalizörler

Organik reaksiyonlarda kullanılan homojen katalizörlerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması, tekrar kullanımının mümkün olmayışı ve oluşturduğu atığın yok edilmesi ciddi ekonomik ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, heterojen katalizörlerin kullanımına olan ilgi giderek artmaktadır.

Organik reaksiyonlarda kullanılan katı destekli katalizörlerin en önemli avantaj ve dezavantajları aşağıda özetlenmiştir.

Avantajlar:

- Ø Katalizör reaksiyon ortamından süzülerek kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Ø Tekrar tekrar kullanılabilir. Bu özelliği ile atık oluşturmadıklarından çevre dostudurlar.
- Ø Katalizörün geri kazanımı oldukça düşük maliyetli, çevre açısından duyarlı ve yüksek verimlidir.
- Ø Kolay ve ucuz elde edilebilirler.
- Ø Pahalı ve hazırlanması zaman alan katalizörler dikkate alındığında otomasyon ve sürekli akışkan reaktörlerde etkin olarak kullanılabilmektedir.
- Ø Zehirli, zararlı ve patlayıcı reaktiflerin katı destek materyal üzerinde sabitlenmesiyle bu etkilerinin en aza indirgenmesi mümkündür.
- Ø Katı destek üzerinde tutulan reaktifler farklı reaksiyon verirler, bu yüzden gerçekleşen reaksiyonlar oldukça seçicidir ve reaksiyonları kontrol edebilme olanağı sağlar.

Dezavantajlar:

- Ø Bazı reaktiflerin katı destek materyal ile etkileşimi iyi olmayabilir.
- Ø Katalizörün katı destekten geri sökülmesi garantisi yoktur.
- Ø Bazı durumlarda polimerik destek materyalin hazırlanması çok pahalı olabilir.

- Ø Sert reaksiyon şartlarında destek materyalin dayanıklılığı zayıf olabilir.
- Ø Polimer desteğin kendisinin neden olduğu yan reaksiyonlar meydana gelebilir.

Katı destekli nano boyuttaki heterojen katalizörlerin sentezlenmesinde birçok destek malzemesi kullanılmaktadır. Bu destek malzemeleri; silika temelli malzemeler (aerogeller, SBA-15, MCM-41), karbon temelli malzemeler (karbon siyahı, aktif karbon, karbon nanotüp, karbon aerogel), alümina, killer, fiberler, metal oksitler, zeolitler, selüloz, kitosan, kitin, iyon değiştirici reçineler, sentetik ve doğal polimerler gibi destek malzemeleri kullanılmaktadır. Gözenekli yapıya sahip destek malzemeleri geniş yüzey alanları sayesinde son zamanlarda tercih edilen malzemeler arasında yerini almıştır. İdeal aktif bir adsorban yüksek seçicilik, deneysel koşullar altında kimyasal kararlılık ve iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır.

1.2. Destek materyalleri

Destek materyali, metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı malzemelerdir. Katı destekli katalizör uygulamalarında; silika, zeolitler, kil, kum, metal oksitler, aktif karbon, fiberler, selüloz, kitin, kitosan, iyon değiştirici reçineler gibi katı destekler kullanılmakta ve bu katı desteklerin üzerine bazı mikroorganizmaların, metal tuzlarının, doğal bileşenlerin, polimerlerin ve şelat oluşturuvcu organik maddelerin immobilizasyonu gerçekleştirilmektedir (Kazantsev ve Remez, 1997; Zaporohets, 1997).

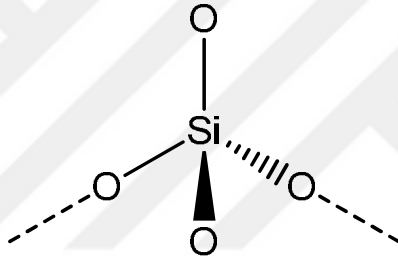
İdeal bir destek katısının en önemli özellikleri şunlardır;

- Ø Yapısal olarak düzenli ve tekrarlanabilir olması,
- Ø Kontrollü ve etkin kapasiteye sahip olmaları,
- Ø Tanecik boyutunun amaca uygun olarak seçilebilirliği,
- Ø Kimyasal stabilite,

- Ø Fiziksel kararlılık,
- Ø Termal kararlılık.

1.2.1. Silika

Silika, polimerik silisik asit olmakla beraber stokiyometrik olarak SiO_2 ve tetrahedral yapıda ara bağlara sahip SiO_4 şeklinde bulunur. Silika jel; sentetik olarak sodyum silikattan üretilmekle beraber silikanın gözenekli, granül formülasyonundadır. Organofonksiyonel grupların silikaya bağlanmasının kullanımı son yıllarda revaçtadır, çünkü bu destek diğer organik/inorganik desteklere göre avantajları sağlar:

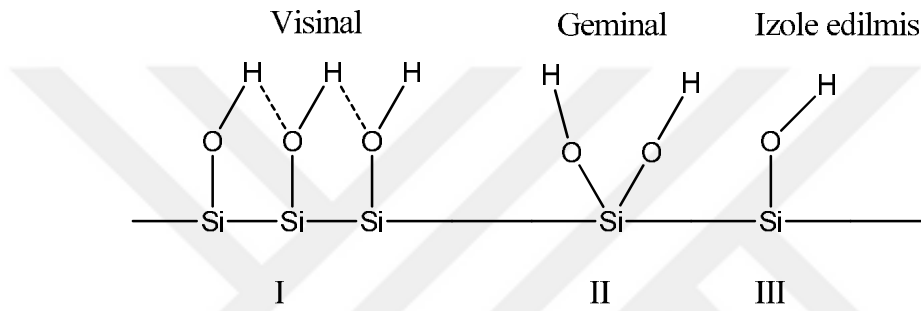


Şekil 1.2. Tetrahedral silikajel yapısı

- Ø Çeşitli silanlayıcı maddeler silika jel üzerine bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme ile elde edilebilir (Mottola, 1992). Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden kaynaklı yüzey aktivasyon dengesine ulaşmak uzun süren bir işlemdir. Bu sebeple silika jel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır.
- Ø Silikajelde kabarma özelliği yoktur.
- Ø Yüzey çalışmaları için en çok tercih edilen substrat silika jeldir. Tercih sebebi ise yüksek karakteristik yüzey alanına sahip oluşu ve sabit bileşimidir (Buszewski, 1998).
- Ø Silika jel desteği organik çözücülere karşı yüksek dayanıklılığa sahiptir.

Ø Yüksek termal stabiliteye sahiptir.

Silisyum ve oksijen atomlarının üç boyutlu ağ yapısında düzenlenmesiyle amorf silika jel (SiO_2) oluşur (Berthod, 1991). SiO_2 yüzeyde silanol gruplarını ihtiva eder. Bu durum silika jelin polar karakterini ve asit/baz özelliklerini belirler. Silika jel yüzeyleri üzerinde muhtemel üç türde silanol grubu bulunur.



Şekil 1.3. Yüzey silanollerinin tipleri

İki veya daha fazla hidroksil grubu, aralarında H-bağı oluşturacak şekilde yerleşmiş ise bunlar visinal silanollerdir (I). Eğer aynı silisyum atomuna iki hidroksil grubu bağlıysa geminal silanoldür(II). Bu iki silanol zıt pozisyonda olduğu için birbiri ile H-bağı oluşturmaz. Üçüncü tip silanol ise izole edilmiş silanoller (serbest silanoller) birbiri ile etkileşime giremeyecek kadar uzaktadır (III). Yüzey silanollerinin asitlikleri, yüzey özelliklerinin tespitini sağlar. Çok düşük ve yüksek pH' larda silika parçalanır. Silika jel türlerinin asitlik sıralaması:

Serbest silanol > Geminal silanol > Visinal silanol

Silika yüzeyindeki silanollerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan parametre genelde nm^2 başına düşen OH grubu sayısıdır. Kabul edilebilen oranın 4–5 OH nm^{-2} (tek OH grubu başına 20.4–21.7 $\text{\AA}^2$ silika yüzeyi) olduğu kayıtlar altına alınmıştır. Silika silanollerinin yaklaşık % 39'unun hidrojen bağları ile su

tutabileceği ve bu kapasitenin mikrokalorimetre yöntemi ile ölçülebilen adsorbe edilmiş su miktarının sonucunu doğruladığı bilinmektedir (Jal, 2004).

1.3. 18 Elektron Kuralı ve Katalitik Aktivite

Reaksiyon mekanizmaları göz önüne alındığında, tepkimelerin merkez metal atomunun değerlik elektronları üzerinden gerçekleştiği görülmektedir. Kararlı halde iken 18 elektrona sahip olan metal, daha reaktif olan 16 elektronlu ara ürünü oluşturur. Ardından substratın bağlanması ile elektron sayısı tekrar 18 olur. Bu çevrim, metalden fosfin, karbonil, hidrojen gibi ligand ve substratların ilavesi, araya girmesi ya da ayrılması, yer değiştirmesi şeklinde devam eder. Bu tepkimler sonunda son ürünün ayrılmasıyla birlikte tepkimeye kullanılan katalizörün tekrar oluşumu beklenir. Böylece katalizör döngüsü devam eder. Bu tarz katalitik reaksiyonlar için birçok örnek mevcut olmakla birlikte, Wacker (Smidt) işlemi, Wilkinson katalizörleri (hidrojenasyon), Monsanto asetik asit sentezi, katalitik döteryumlama, hidroformilleme, Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları örneklerdir.

1.4. Metallerin Destek Materyali Yüzeyine Yüklenmesi

Depozisyon, daha çok geçiş metallerinin tercih edildiği metal atomlarının herhangi bir katı destek materyali yüzeyinde kimyasal ve fiziksel olarak çöktürülmesi veya tutturulması işlemlerine denir. Depozisyon tekniği çok farklı amaçlarla kullanılmasına rağmen destek malzemesine tutundurulmuş nano boyutta heterojen katalizörlerin elde edilmesinde tercih edilen bir yöntemdir.

Co, Ag, Au, Ru, Pd, Cu, Pt, Rh, W, gibi metallerin kataliz kimyasında önemli bir yere sahip olması nedeniyle, bu değerli metallerin nano boyutta heterojen katalizör sentezinde, depozisyon işlemi sıklıkla tercih edilmektedir. Bu metallerin depozisyonu için çeşitli yöntemler mevcuttur (Zhang ve Erkey, 2006).

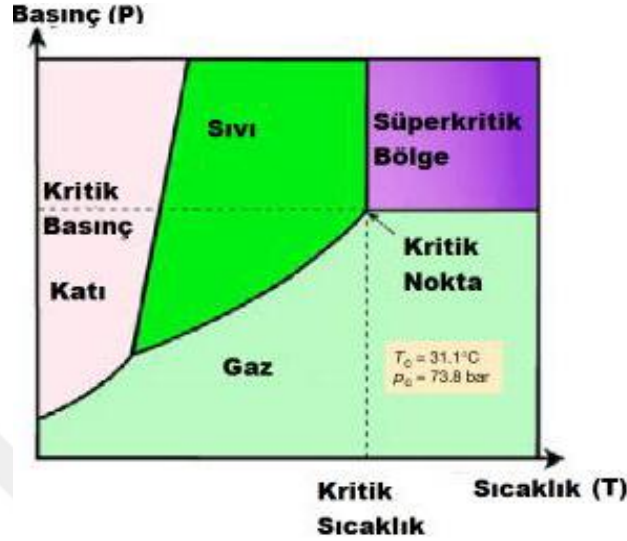
Depozisyon işlemi için çoğunlukla kullanılan yöntemler;

- Ø Emdirme (impregnasyon) yöntemi,
- Ø Mikroemisyon yöntemi (Yu ve ark.,2003),
- Ø Depozisyon-çöktürme yöntemi (Claus ve ark., 2000),
- Ø Modifiye poliol indirgenmesi,
- Ø Sol-jel (Hodar ve ark., 2000),
- Ø Sonokimyasal yöntem (Okitsu ve ark., 1999),
- Ø Kimyasal buhar depozisyonu (Miller ve ark.,1997),
- Ø Elektrokimyasal yükleme metodu (Oskam ve ark., 1998),
- Ø Organik çözücü ortamında depozisyon,
- Ø Süperkritik sıvı içerisinde depozisyon

Bu yöntemlerden organik çözücü ortamında depozisyon, elektrokimyasal depozisyon, süperkritik akışkan depozisyonu ve kimyasal buhar depozisyonu tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir.

1.5. Süperkritik Akışkanlar ve Özellikleri

Maddelerin fiziksel hali, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu değişik fazlar Şekil 1.4.'de verilmiş olan karbondioksitin basınç sıcaklık diyagramında gösterilmiştir. Diyagramda görülen, üçlü nokta (TP) diye adlandırılan bölgede, madde 3 faz (katı, sıvı ve gaz) halindedir. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında kalan eğri, buhar basıncı eğrisi olup, bu bölgede madde sıvı ve gaz halindedir. Buhar basıncı eğrisi, “kritik bölgede” sona erer (Satıcı, 1996). Doygun sıvı ile buharın tüm fiziksel özelliklerinin aynı olduğu bu noktaya kritik nokta adı verilir. Kritik noktadaki sıcaklığa “kritik sıcaklık (TC)” ,bu sıcaklığa karşılık gelen basınç değerine “kritik basınç (PC)”, molar hacmine “kritik hacim (MC)” ve yoğunluğuna da “kritik yoğunluk (δ_C)” adı verilir.



Şekil 1.4. CO₂'nin P,T-diyagramı (Saus vd., 1993)

Kritik noktada sıvı faz tamamen ortadan kalkar ve madde, yalnızca üçlü nokta ile kritik nokta sıcaklıkları arasında bulunur (Montero vd., 1996). Bu durumda kritik sıcaklıkta maddeye basınç uygulansa bile sıvı fazına dönüştürülemez. Örneğin kritik noktada CO₂ molekülleri, gaz halinde olduğu gibi birbirinden bağımsız olarak davranırlar (Skoog vd., 1996). Kritik sıcaklık: bir madde için basınç ne olursa olsun, o sıcaklığın yukarısında maddenin sıvı bir faz olarak bulunamayacağı bir sıcaklıktır (Skoog vd., 1998). Bu nedenle kritik sıcaklık noktasının üzerinde akışkan bir faz oluşur (Montero vd., 1996). Bu bölgede oluşan bu akışkan faz, sıvı ve gaz özelliklerinin her ikisini de yapısında barındırır. Dolayısıyla kritik noktanın üzerinde kimyasal madde ya da bileşik, ne sıvı ne de gaz olarak nitelendirilir, madde akışkan olarak kabul edilir (Clifford ve Bartle, 1996). Süper kritik akışkan terimi, hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir. Süperkritik akışkanın yoğunluğu gaz halinin yoğunluğundan 200 ile 400 kat daha fazladır ve hemen hemen sıvı halinin yoğunluğu ile aynıdır. Bu nedenle de süperkritik akışkanlar daha çok, büyük ve uçucu olmayan molekülleri çözmeye elverişlidir (Skoog vd.,

1996). Süperkritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri genelde maddenin gaz ve sıvı hallerindeki özellikleri arasında yer alır.



Şekil Hata! Belgede belirtilen stilde metne rastlanmadı..5. Artan sıcaklık ve basınç ile CO₂'in süperkritik akışkan hale geçişinin şematik gösterimi

1.6. Süper Kritik Karbondiyoksit Ortamında Depozisyon

Son yıllarda bir organik çözücü ortamında katı desteğe tutundurulmuş nano partiküllerin eldesinde süperkritik akışkan depozisyon yöntemi ilgi çeken tekniklerden biri haline almıştır. Bu yöntemle ilgili olarak ilk defa 1998 yılında Watkins ve McCarthy çalışmış ve patentini almıştır. Tekniği diğerlerinden ayıran en önemli özellik ise organik çözücü kullanılmaması ve reaksiyon sonucunda geride atık bırakmamasıdır. SCFD yönteminde tek metalin depozisyonu yapılacağı gibi aynı kristal oluşuma yatkın iki veya üç metalli depozisyon işlemleri de yapılmaktadır. Süperkritik akışkan ile depozisyon tekniğinde akışkan olarak genellikle karbon dioksit tercih edilir ancak bazı çalışmalarda süperkritik eter, subkritik su veya su gibi akışkanlara rastlamak mümkündür. Bazen çözücü ortamının çözme gücünü dengelemek adına ortama “kosolvent” denilen ve organik çözücünün takviye olarak kullanıldığı yardımcı çözücüler de depozisyon tekniğinde kullanılmaktadır. Süper kritik akışkan ile depozisyon (SCFD) tekniği ile oluşacak olan nanopartikülleri etkileyen parametreler aşağıda belirtildiği gibidir.

Bu parametreler;

- Ø Depozisyonda kullanılacak metal kompleksi ve bu öncülün deriřimi,
- Ø Depozisyon koşulları (sıcaklık ve basınç),
- Ø Depozisyonda kullanılacak katı destek seçimi şeklinde toparlanabilir.

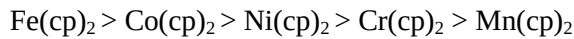
1.6.1. Süperkritik Karbondioksit Ortamında Depozisyon İşleminde Kullanılan Öncüller

Süper kritik karbondioksit ortamında depozisyon yönteminde katı destekli metal nanopartikül oluşturmada, süper kritik akışkan ortamında çözünebilen ve genellikle o metali içeren koordinasyon bileşiklerinden oluşan organometalik bileşikler öncül (precursor) olarak adlandırılmaktadır ve bu bileşiklerin süperkritik akışkan içerisinde davranışı önemlidir (Erkey ve ark., 2009). Bu geçiş metal tuzları genellikle klorür, nitrat, sülfat gibi tuzlardır. Süper kritik akışkan ortamında kullanılacak öncüllerin çözünürlüğü önemli bir parametre olup aynı zamanda bu öncüllerin her metal için uygun olup olmayışı araştırmacıları yeni öncül arayışı içerisine dahil etmiştir. Bu konu ile ilgili literatür verileri incelendiğinde çözünürlüğü etkileyen faktörün ligand olduğu ve çözünürlüğü yüksek ligandların komplekslerinin de yüksek çözünürlük gösterdiğı görülmüştür. Varılan nokta ise, ligandların metal atomlarını perdeleme etkisinin artması, çözünürlüğü artırdığı yönündedir (Darr ve ark., 1999). Yapılan çalışmalar sonucunda, yapısında flor atomu bulunduran ligandların süper kritik akışkanda çözünürlükleri, benzer moleküllerin florsuz hallerine göre daha yüksek çözünürlükte olduğu görülmüştür (Ahsen vd 2013) . Aynı zamanda bir molekülün yapısında alkil grubu veya düz zincirli alkil bulunması durumunda ligandların daha iyi çözüldüğü ve yapısında siklopentadienil ve karbonil bulunduran moleküllerin yüksek çözünürlüğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun dışında metalin yapısına bağlanması ile nötr kompleks oluşumu gösteren öncüllerin çözünürlüğünün arttığı ve metal atomunu çevreleyen ligand sayısının artışıyla çözünürlüğün arttığı görülmüştür. Ligandda

CO₂ kuyruk sayısı veya kuyruktaki zincir uzunluğunun artması çözünürlüğü artırmakla beraber kuyruk uzunluğunun artışı ile kütle artışının devreye girdiği noktada en üst seviyeye ulaştığı gözlenmiştir. Bu noktadan sonraki kuyruk uzaması çözünürlükte azalışla sonuçlanır (Powell ve Beckman, 2001). Yapısında aril grubu bulunduran moleküllerin çözünürlüğü, aril grubu bulundurmayanlara göre daha azdır.

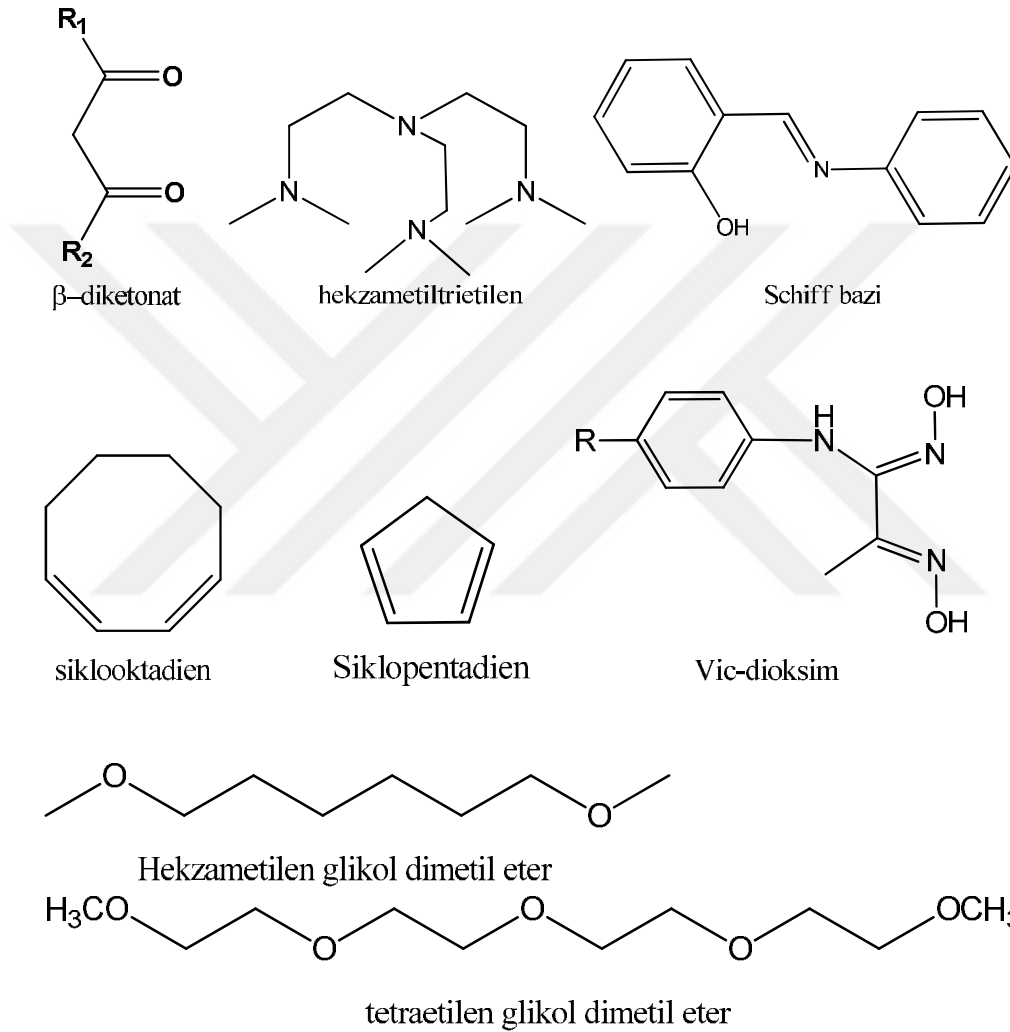
Öncül çözünürlüğü depozisyonu etkileyen temel faktör olmasına rağmen komplekste mevcut bulunan metalin çözünürlüğü de önemli bir parametredir. Tercih edilmesi gereken metal özellikleri sıralandığında;

- Ø 2+ ve 3+ değerlikli metallerin komplekslerinin çözünürlüğü 1+ değerlikli olanlardan daha fazladır, metallerin yükseltgenme basamağı arttıkça çözünürlük artar,
- Ø Metalin atom boyutu veya atom kütlesinin çözünürlüğe etkisi olduğu düşünülmemekle birlikte küçük atomlarda ligandların sterik engel oluşturması çözünürlüğü azaltır,
- Ø Ligandlar eğer sterik engel oluşturuyorsa bu ligandla oluşan komplekslerde çözünürlük daha azdır,
- Ø Erime noktası düşük olan komplekslerin çözünürlüğü, erime noktası yüksek olanlardan daha fazladır,
- Ø Aynı sıradaki geçiş metallerinin çözünürlükleri;



şeklinde sıralandığı belirlenmiştir. Bu eğilimin temel nedeninin metal-ligand arasındaki mesafe ve manyetik moment olduğu düşünülmektedir. Buna göre, manyetik moment ve metal-ligand arası mesafe arttıkça, çözünürlük azalmaktadır (Aschembrenner ve ark., 2007).

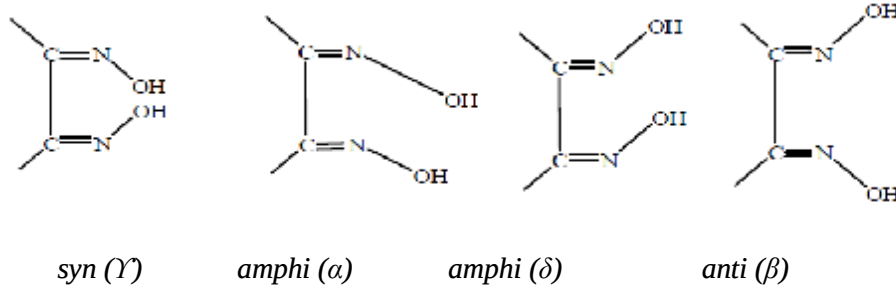
Süper kritik CO₂ çözücü ortamı ve kimyasal buhar depozisyonu gibi depozisyon işlemlerinde kullanılan öncüller sınırlı sayıda olmakla beraber kullanımları sınırlıdır. Bu öncüller;



Şekil 1.6. ScCO₂ ve CVD için kullanılan metal öncül ligandları

1.6.2. Oksimler

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve $C=N-OH$ grubu taşıyan maddelere Mayer tarafından oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasıyla oluşan 'oksim' adı verilmiştir. Zayıf bazik karakterdeki azot atomu ve asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğundan oksimler, amfoterik maddelerdir. Oksimlerde $-OH$ grubunun $C=N$ etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. $C=N$ grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. *Anti*- formu en kararlı kompleksleri oluştururken, *amphi*- formu en düşük kararlılıkta kompleksler oluştururlar. Buna karşılık sterik engellerden dolayı *syn*- formu kompleks oluşumunda etkili değildir. Ayrıca *anti*- formları *amphi*- formlarından daha asidiktir ve $C=N$ grubundan dolayı da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazlıkları iminlerden çok daha az olup, derişik mineral asitlerde çözünürler. Oksim ismi, oksi-imin ($R-C=N-OH$) isminin kısaltılmasıyla elde edilir. Bileşikte iki oksim grubu mevcut ise bu yapılara dioksim adı verilmektedir. Bu iki oksim grubu komşu karbonlara bağlı ise; bu oksimlere komşu (çevre) anlamına gelen visinal ya da kısaca *vic*-dioksimler denilmektedir. Oksim kimyasında, *syn*- ve *anti* terimleri *cis*- ve *trans*- terimlerinin yerine kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğunda konfigürasyon *anti*- formundadır. Dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Aşağıda sırasıyla *syn*-, *amphi*-, ve *anti*- formları verilmiştir. (*Vic*-dioksimlerde $-OH$ gruplarının birbirlerine olan pozisyonuna göre dört izomerik yapı söz konusudur.



Şekil 1.7. Vic-dioksimlerin izomerleri

Genellikle *anti*- yapısındaki dioksimler, *amphi*- yapısındaki dioksimlere nazaran daha düşük enerjili yani daha karardır. Bu nedenle dioksimlerin *anti*-formunun erime noktası *amphi*- ve *syn*- formlarının erime noktalarından daha yüksektir.

1.6.3. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığı, ışığa, darbeye gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Bunların bu eksik özelliklerini ortadan kaldırmak için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yine doymamış oksimlerin polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir. Ayrıca Tshugaev tarafından 1907'de dimetilglioksim'in Co(III) ile verdiği kompleksin elde edilmesi ve daha sonra elde edilen vic-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için model bileşik olabileceği ortaya sürülmüştür. Bu komplekslerin genel formülü

CoX(D₂H₂)B şeklinde verilmiş olup, burada X bir asit anyonu (Cl⁻, Br⁻, CN⁻ . . .) B ise piridin, imidazol v.b. gibi bir bazdır. Bu kompleksin açık formülü eski yıllarda verilmemesine rağmen, daha sonra oktahedral yapıda olduğu ve Co-X bağının reaksiyon verme yatkınlığından dolayı, sonraki çalışmalarda kobaltın B12 vitamini ve koenzim komplekslerinde olduğu gibi beş azot atomu, ihtiva eden ligand alanında olduğu gösterilmiştir.

1.7. C-C Çapraz Eşleşme Tepkimeleri

İki veya daha fazla organik bileşiğin metal katalizör eşliğinde eşleşme reaksiyonuna çapraz eşleşme reaksiyonları denir (Bates ve ark., 2000). Bu tepkime, kullanılan elektrofil, nükleofil ve metal katalizörünün yapısına göre değişkenlik gösterir.



M: B, Sn, Zn, Si, Mg, Al, Zr

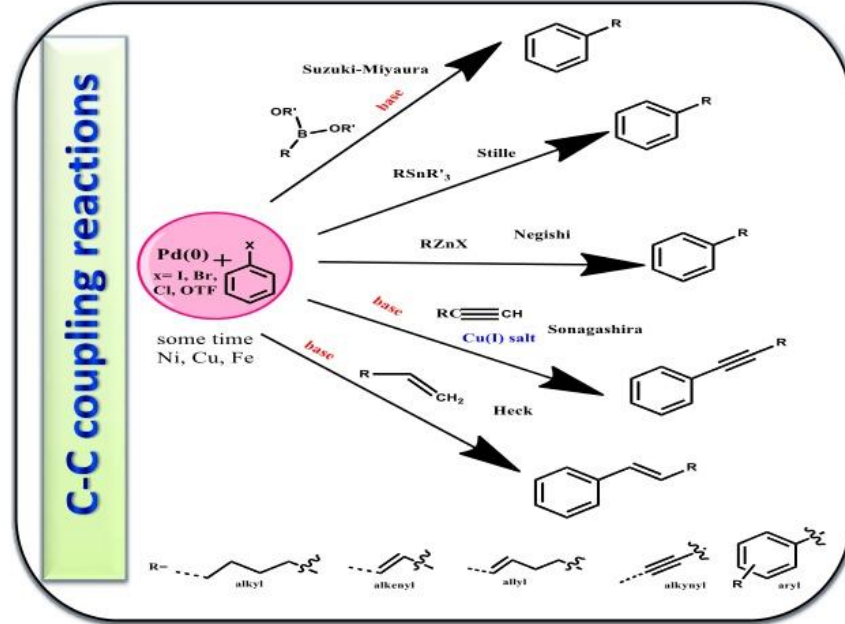
R: aril, alkenil, alkil

X: Br, I, OTf, Cl, OPO(OR)₂

Şekil 1.8. C-C çapraz eşleşme genel tepkimesi

C-C çapraz eşleşme tepkimeleri, genelde tepkimede kullanılan substratın ait olduğu kimyasal grubuna göre sınıflandırılır. Bu tepkimeler;

- Ø Suzuki-Miyaura
- Ø Stille
- Ø Negishi
- Ø Heck
- Ø Sonagashira



Şekil 1.9. C-C Çapraz Eşleşme Tepkimeleri

Genel olarak kullanılan bu C-C çapraz eşleşme tepkimeleri incelendiğinde Fe, Ni, Ag, Pd, metallerinin kullanıldığı görülür ancak içlerinde özellikle Pd metalinin yüksek aktivite göstermesi sebebi ile çalışmalarda tercih edildiği görülmektedir. Paladyum, ikinci sıra geçiş metali olup ikinci sıra geçiş metallerinden daha büyük ve daha kararlı, inert üçüncü sıra geçiş metallerine göre ise daha reaktif özelliktedir. Elektronik yapısı incelendiğinde; Pd, d^8 ve d^{10} dizilimine sahip olduğundan ve büyük bir atom olduğu için yumuşak asit olarak nitelendirilebilir. Bu da sert-yumuşak asit-baz sistemine göre yumuşak ligandların σ ve π verici ligandlar ile çok iyi bağ yapma isteğine sahiptir. Bunun yanında, elektronik konfigürasyonu katalitik sistemlerdeki döngü için gereken boş ve dolu bağ yapmamış orbitalleri (HOMO ve LUMO) bulunması paladyum metalini değerli kılan diğer bir özelliktir. Paladyumun elektronegatif özellikleri incelendiğinde karbon atomuna yakın kuvvetli sayılabilecek bir elektronegatifliğe sahip olduğu görülür. Bu sayede organometalik bileşiklerinde net dipol moment

çok küçük olur ve zayıf polarize bağlar meydana gelir. Bu nedenle organopaladyum bileşikleri, epoksit ve karbonil içeren tepkimelerde çok yavaş tepkime verirler. Paladyum metali '0' ve '2+' tercih eder ve bu iki basamak arasında geçiş için gereken enerji çok azdır. Bu da kompleks oluşumu sırasında paladyumun, paladyum siyahı oluşturmaya neden olur. Bu iki basamağı tercih etmesi sayesinde tek elektron verilmesi veya alınması olmayacağı için yan ürün oluşumuna meyilli değildir. İki elektron alış-verişi için gereken enerjinin az olması ve geri dönüşümünün kolay olması, kataliz esnasında döngüsel kullanımına olanak sağlar.

1.7.1. Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Tepkimeleri

Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi, Ni, Fe, Cu ve Pd metal katalizörü eşliğinde aril halojenür, vinil halojenür veya triflat türevlerinin, vinil veya aril boronik asit türevleri ya da boronat esterler ile gerçekleştirdiği eşleşme tepkimeleridir. Bu tepkimelerde geçiş metallerinin bir kısmı kullanılıyor olmasına karşın, asıl olarak paladyum önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle, Suzuki tepkimelerinin büyük bir kısmı paladyum katalizörlüğünde yapılır. Özellikle de ilaç olarak kullanılan bifenil, olefin, poli-olefin ve stiren türevi bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılır. Diğer eşleşme tepkimelerine göre daha çok tercih edilen Suzuki Miyaura eşleşme tepkimesinin, organoboron bileşiklerinin rahatlıkla hazırlanabilir olması, hazırlanan bu bileşiklerin hava ve neme karşı kararlı olması, ürünlerin toksik özelliğinin olmayışı ve oluşabilecek yan ürünlerin ortamdan kolaylıkla ayrılabilmesi gibi avantajları vardır (Han, 2013). Bu sebeple paladyum katalizli Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimesi C-C bağ oluşturulan tepkimelerde kimyagerler için ilk seçenek haline gelmiştir. Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerini diğer C-C eşleşme tepkimelerinden ayıran bir diğer ve önemli özellik ise tepkimenin sulu faz, organik faz ve bifazik sistemler içerisinde gerçekleşebilmesidir (Casalnuova ve ark., 1990). Organik çözücüler için genelde THF, eter, etanol, metanol gibi düşük kaynama noktasına sahip çözücüler tercih

edilmekle birlikte DMF, NMP 1,4-dioksan gibi kaynama noktası yüksek çözücülerde de iyi verimler elde edilmektedir.

Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerinde, tepkime hızı ve verimini etkileyen birçok faktör bulunur. Bu faktörler;

- Ø Sıcaklık,
- Ø Aril grubuna bağlı halojen,
- Ø Boronik asit türevi,
- Ø Çözücü,
- Ø Baz gibi değişkenler
- Ø Halojenürün üzerindeki ayrılan gruplardır (Dolayısıyla tepkime hızı; Ar-I> Ar-Br> Ar-Otf> Ar-Cl şeklinde sıralanabilir).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Oksimlerle ilgili ülkemizde 1970'li yıllardan beri çalışmalar yapılmakta ve hala özellikle de kimyacıların ilgi odağında olan konulardan biridir.

- Ø **Cross vd. (1996)**, metal şelat bileşiklerinin $scCO_2$ içerisinde çözünürlüklerinin belirlenmesinde kullanılacak yeni bir teknik geliştirmişler ve bu teknikte bakır(II)asetilasetonat ve bakır(II) dietil ditiyokarbomatın çözünürlüklerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda bakırasetilasetonat gibi flor içermeyen metal şelatların $scCO_2$ içerisinde çözünürlüklerinin olduğunu ve bu çözünürlüğün sıcaklıkla arttığını bildirmişlerdir.
- Ø **S.W Kim vd. (2002)** silikanın merkaptopropil silil ile fabrikasyonundan silika üzerinde içi boş küreler oluşturduktan sonra paladyum nanopartiküllerini bu küreler içerisine yerleştirip, TEM ile yüzey karakterizasyonunu gerçekleştirmiş ve tanecik büyüklüğünün 10-15 nm aralığında olduğunu gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri boşluk içerisine yerleştirilmiş paladyum kürelerinin yüzey alanını BET ile belirlediklerinde $8,3 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $64 \text{ m}^2/\text{g}$ yükseldiğini tespit etmişlerdir. Elde ettikleri bu katalizörü Suzuki reaksiyonunda test etmişler ve 7. kez kullanımında dahi katalizörün katalitik aktivite özelliğini yitirmediğini belirlemişlerdir.
- Ø **S. Saffarzadeh vd. (2006)** polidimetilsiloksan türevlerinin paladyum komplekslerini hazırlayarak, silika üzerinde paladyum nanopartiküllerini oluşturma işleminde öncül olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri silika destekli paladyum nanopartiküllerinin katatalitik etkinliklerini karbon-karbon eşleşme reaksiyonlarında farklı organik çözücüler ve $scCO_2$ içerisinde test etmişlerdir. Toluen ve $scCO_2$ içerisinde gerçekleştirdikleri Heck ve Suzuki tepkimelerine bakıldığında; toluen içerisinde gerçekleştirdikleri reaksiyonlarda katalizörün katalitik etkinliğinde 2. ve 3.

kez kullanılmaya başlanıldığında ciddi anlamda düşüş gözlenirken (%96-%65) scCO_2 içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizörün 4. kez kullanımında bile pek fazla bir düşüş gözlenmemektedir (%98-%92). Bu durum, scCO_2 içerisinde gerçekleştirilen C-C reaksiyonlarda paladyum nanopartiküllerinin desorpsiyona uğramasını engellediğini ve ayrıca tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olması ilerde yapılacak çalışmalarda bu reaksiyon ortamının kullanılmasını ümit verici hale getirebileceğini ortaya koymuşlardır.

Ø **Zhang ve Erkey, (2006)** florlu grup içeren organometalik öncüllerin scCO_2 içerisinde çözünürlüklerinin ve termal kararlılıklarının depozisyona etkilerini bu bileşiklerin karbon siyahı, silica, alumina ve nafyon gibi destek materyalleri üzerine depozisyonunu incelemiştir. İncelemeleri sonucunda çözünürlüğün impregnasyonu arttırdığı ancak destek materyali üzerine tutunmada olumsuz etkilerinin olduğunu bildirmiştir. Termal kararlılığın düşük olması durumunda ise destek materyali üzerinde sinterleşmeye neden olduğunu belirlemişlerdir.

Ø **Erkey (2009)**, hazırlamış olduğu makalede metalik nano parçacıklar ve filmleri hazırlamada kullanılan destek materyallerini, metalleri ve bu amaçla sentezlenen öncülleri konu edinmiştir. Metal olarak Rh, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag, Au destek materyali olarak ise silika, karbon nanotüp, karbon black, nafion, alumina, polyamide, karbon aerogel, polypropylene gibi maddeler kullanıldığını belirtmiştir. ScCO_2 de kullanılan öncüllerin hazırlanmasında ise çoğunlukla β -diketonat türevlerinden asetilasetonat ve hekzafloro asetilasetonatların kullanıldığını, bunların yanında siklopentadienil (CPD), siklooktadien (COD), hekzametiltrietilen (hmte), tetraetilen glükoldimetileter (tegme) gibi ligantların kullanıldığını bildirmişlerdir. Çalışmalar sonucunda SCFD tekniği ile yapılan araştırmaların sonuçlarının genel ifadelerle açıklanabilmesi için yapılan çalışmaların ve ulaşılan noktaların yetersiz olduğunu belirtmişler, partikül

büyüklüğü, partikül büyüklüğü dağılımı ve morfolojisinin kontrol edilebilmesi için çok daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulduğunu bildirmiştir.

Ø **J. Morero vd. (2011)** SBA-15 silika gözeneklerine $scCO_2$ reaksiyon ortamında 40°C ve 1235 psi basıçta paladyum nanopartiküllerini yerleştirerek elde ettikleri silika destekli paladyum nanopartiküllerinin yüzeylerinin karakterizasyonunu TEM, SEM, XRD ve ICP-OES ile belirlemişlerdir. Deney süresini 3, 8 ve 16 saat olarak belirlemişler ve süreler sonunda silika üzerine ne kadar metal yüklendiğini ICP-OES ile belirlemişlerdir. Elde ettikleri paladyum yüklü destek materyalinin yüzey alanı ise BET analizi ile belirlemişlerdir. Yüklenen % Pd miktarı arttıkça yüzey alanının düştüğünü tanecik boyutunun ise % Pd miktarı ile pek fazla değişmediğini tespit etmişlerdir.

Ø **Cabanas vd. (2012)**, paladyum hekzafloroasetilaseton $[Pd(hfac)_2]$ ve nickel hekzafloroasetilaseton dihidrat $[Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O]$ komplekslerinin süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) içerisinde çözünürlüklerini incelemekle beraber $Pd(hfac)_2$ 'nin çözünürlüğünü 313.2 K ve 8.9 Mpa'da 3.15×10^{-3} (mol kesri) olarak, $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$ 'in çözünürlüğünü ise 313.2, 323.2, 333.2 K sıcaklıklarında ve 9.4-25.1 MPa basınç aralığında 2.95×10^{-5} - 2.02×10^{-4} mol kesri aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

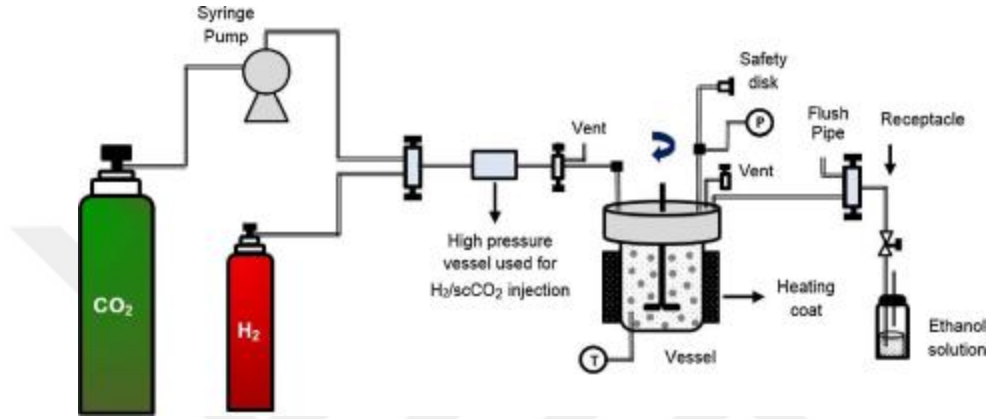
Ø **Cabanas vd. (2012)**, rutenyum(III)acetilacetonat $[Ru(acac)_3]$ ve bis (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) (1,5-cyclooctadiene) rutenyum (II) $[Ru(tmhd)_2(COD)]$ komplekslerinin çözünürlüklerini, 313 K - 353 K sıcaklık aralığında ve 20 MPa basınca kadar değişen basınç değerlerinde incelemiş, aynı sıcaklık ve basınç değerlerinde $Ru(tmhd)_2(COD)$ kompleksinin çözünürlüğünün $Ru(acac)_3$ kompleksinden 5 kat daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir.

Ø **Ulusal ve vd (2017)**, daha önce grubumuz tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada SCF depozisyon tekniğinde daha önce hiç kullanılmamış olan

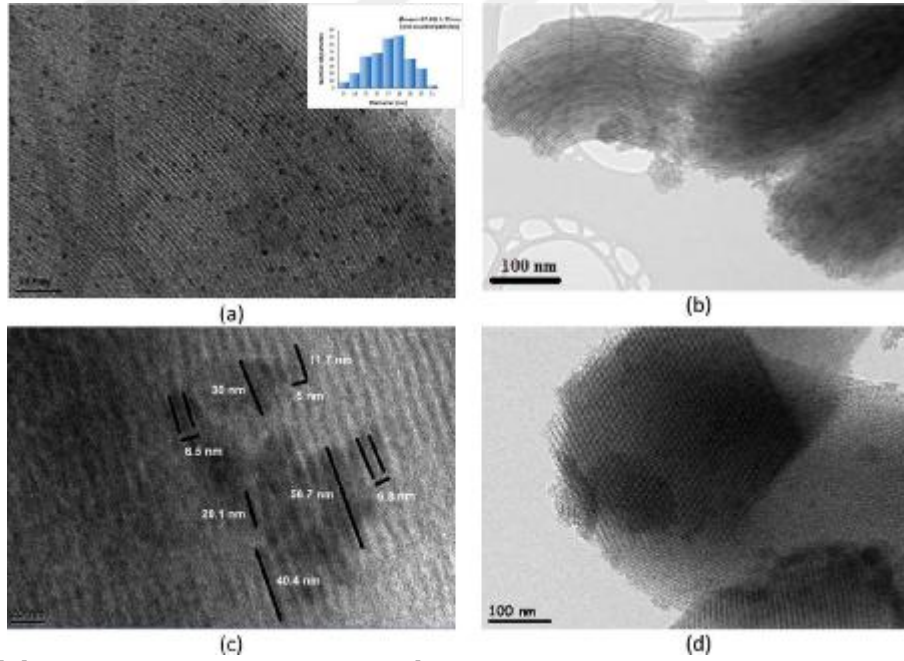
ve flor içermeyen vic-dioksim türevi Pd kompleksleri sentezlenerek γ -alumina üzerine depozisyon işleminde kullanılmıştır. Bu çalışma ile daha önce SCF depozisyonunda kullanılmamış olan etkili bir öncül sınıfı daha literatüre kazandırılmıştır. Bu amaçla bis(fenantrenquinondioksimato) paladyum (II) ($\text{Pd}(\text{PTQD})_2$) ve bis(dimetilglioksimato)paladyum (II) ($\text{Pd}(\text{DMG})_2$) metal kompleksleri öncül olarak kullanılmış, 80°C sıcaklık ve 3000 psi basınçta γ -alumina üzerine Pd depozisyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak $\text{Pd}(\text{PTQD})_2$ öncülünün kullanılmasıyla 2 nm ve $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ öncülünün kullanılmasıyla 7 nm boyutlarında Pd nanopartikülleri elde edilmiştir. XRD verilerinden nanopartiküllerin kübik ve oktahedral geometrisine sahip Pd ve PdHx nanopartiküllerinin karışımı olduğu sonucuna varılmıştır. Son olarak elde edilen katalizörlerin, fenilboronik asit ve bromobenzenin Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme tepkimesindeki aktiviteleri NMP ve DMF çözücülerinde, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 bazları kullanılarak 60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Buna göre, her iki katalizörün de K_2CO_3 içerisinde NMP’de en iyi aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Ø **Ulusal ve Güzel (2018)**, grubumuzun bu konudaki diğer bir çalışmasında daha önce depozisyon amacıyla kullanılmamış fenilik bir öncül olan dikloro (1,10-fenantrolin) paladyum (II)’nin, süperkritik karbondioksit ortamında SBA-15 destekli Pd nanopartiküllerini uygun koşullar altında incelemişlerdir. Oluşturdukları bu öncülün SCFD ortamında çözünürlüğünü incelemek için 353 K sıcaklıkta farklı basınçlar kullanmışlardır. Depozisyon denemesi 17.2 MPa basınç altında 353 K sıcaklıkta 8 saat boyunca devam ettirilmiştir. Bu çalışma ile SBA-15 katı desteği üzerinde homojen olarak dağılmış Pd nano parçacıklarının, HR_TEM cihazları aracılığı ile 17.05 ± 1.79 nm boyutta oldukları saptanmıştır. Pd nano partiküllerinin SBA-15 katı destek gözeneklerine depozite olduğu görülmüştür. XRD ve Tem görüntüleri ile süperkritik

karbondioksit ortamında oluşturulan Pd taneciklerinin, H_2 kimyasal indirgeme yönteminde oluşturulan taneciklere göre çok daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

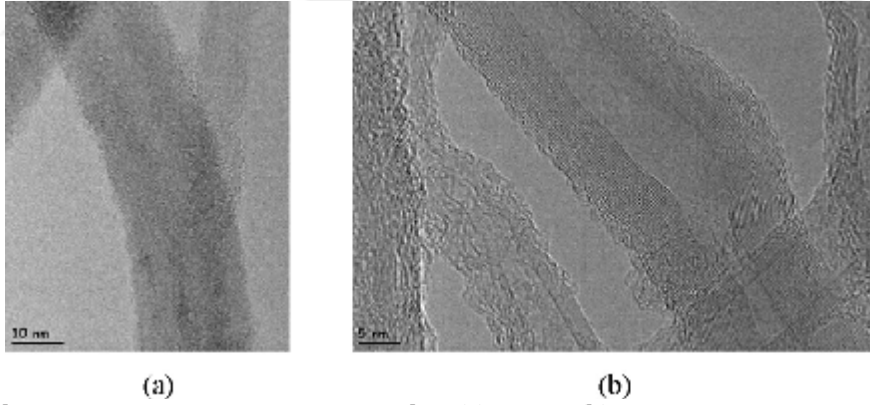


Şekil 2.1. Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Depozisyon ve Çözünürlük Düzeneği

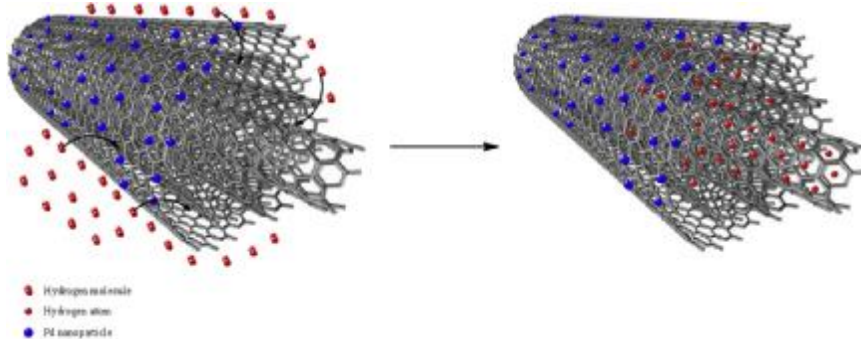


Şekil 2.2. TEM ve HR_TEM Görüntüleri

Ø Erüenal ve ark. (2017), grubumuzdaki diğer bir çalışmada ise karbon nanotüplerin hidrojen alım kapasitesinin arttırılması amacıyla süper kritik karbondioksit ortamında depozisyon yöntemini kullanarak Pd yüklenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler hazırlamışlardır. Numunenin hazırlanması esnasında, ılımlı koşullarda indirgenmesi için yeni bir bipridil türevi öncül kullanmışlardır. Bu çalışma ile hem TEM hem de XRD verileri Pd nano partiküllerinin ortalama 10 nm boyutunda olduğunu desteklemiştir. Malzemelerin hidrojen alım kapasitesinin tam belirlenebilmesi için Hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri çok düşük basınçlarda, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Denemeler sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) ve indirgeme programı (TPR) denemeleri birlikte yürütülerek yapılmıştır. TPD denemeleri sonucunda Pd nano partiküllerinin 38 C ° de hidrojen desorpsiyonunu arttırdığı gözlenirken yüklü olmayan malzemeler için Hidrojen desorpsiyon sıcaklığı 600 ° C olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.3. MWCNT 'nin TEM görüntüleri (a) 10 nm (b) 5 nm.



Şekil 2.4. CNT tabakası üzerine depozite edilmiş Pd/MW-CNT görüntüsü



3. MATERYAL VE METOD**3. 1. Materyal****3.1.1. Kullanılan Kimyasallar****Ø Etanol (C_2H_5OH) (Sigma-Aldrich) ;**

Analitik saflıktadır. Oksim türevi ligantların, oksim komplekslerinin sentezinde ve Suzuki-Miyaura reaksiyonunda kullanılmıştır.

Ø Dietileter ($C_4H_{10}O$) (Sigma-Aldrich) ;

Amphi-monoklor glioksim sentezinde kullanılmıştır.

Ø Hidroksilamin hidroklorür ($NH_2.HCl$) (Sigma-Aldrich) ;

Amphi-monoklor glioksim sentezinde kullanılmıştır.

Ø Kloral hidrat ($CCl_3CH(OH)_2$) (Merck) ;

Amphi-monoklor glioksim sentezinde kullanılmıştır.

Ø Sodyum Hidroksit ($NaOH$) (Sigma-Aldrich) ;

Amphi-monoklor glioksim sentezi ve oksim türevi ligandların sentezinde kullanılmıştır.

Ø Sülfürik asit (H_2SO_4) (Sigma-Aldrich) ;

Amphi-monoklor glioksim sentezinde kullanılmıştır.

Ø Hidroklorik asit (HCl) (Merck) ;

Anti-monoklor glioksim sentezinde, kullanılan paladyum tuzunun çözünmesinde ve ICP-OES örneklerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Ø 2-floro anilin (C_6H_8FN) (Alfa Aesar) ;

Oksim türevi ligandların sentezinde kullanılmıştır.

Ø 3-floro-anilin (C_6H_8FN) (ABCR) ;

Oksim türevi ligandların sentezinde kullanılmıştır.

Ø 4-floro-anilin (C_6H_8FN) (Alfa Aesar) ;

Oksim türevi ligandların sentezinde kullanılmıştır.

Ø Sodyum karbonat (Na_2CO_3) (Sigma-Aldrich) ;

Amphi-monoklor glioksim sentezinde ve Suzuki Miyaura sentezinde kullanılmıştır.

Ø **Magnezyum sülfat ($MgSO_4$) (Merck) ;**

Amphi-monoklor glioksim sentezinde kullanılmıştır.

Ø **Tetrahidrofuran (THF) (Sigma-Aldrich) ;**

Çözücü olarak kullanılmıştır.

Ø **Diklorometan (CH_2Cl_2) (Merck) ;**

Suzuki-Miyaura rekasiyonunda su-organik faz ayrımı oluşturmada aynı zamanda çözücü olarak kullanılmıştır.

Ø **Sülfürik Asit (H_2SO_4) (Sigma-Aldrich) ;**

Amphi-monoklor glioksim sentezinde kullanılmıştır.

Ø **Paladyum asetat tuzu ($C_4H_6O_4Pd$) (Sigma-Aldrich) ;**

Oksim türevi metal komplekslerin sentezinde kullanılmıştır.

Ø **SBA-15(Santa Barbara Amorphous-15) (Sigma-Aldrich) ;**

Katalizör sentezinde destek materyali olarak kullanılmıştır.

Ø **Toluen (Carlo Erba) ;**

Analitik saflıkta temin edilmiş olup çözücü olarak kullanılmıştır.

Ø **1,4 Dioksan (Merck) ;**

Analitik saflıkta temin edilmiş olup çözücü olarak kullanılmıştır.

Ø **Bromo Benzen (Sigma-Aldrich) ;**

Suzuki-Miyaura reaksiyonunda kullanılmıştır.

Ø **DMSO(Dimetilsülfoksit)(Fluka) ;**

Çözünürlük işlemlerinde ve Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında kullanılmıştır.

Ø **Fenil Boronik Asit (Acros Organics);**

Suzuki-Miyaura reaksiyonunda kullanılmıştır.

Ø **Hekzan(C_6H_{14}) (Sigma-Aldrich) ;**

Oksim türevi komplekslerin saflaştırılmasında kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Ø **Elementel Analiz** (Thermo Scientific Flash 2000, CHNS elementel analyses)
- Ø **FT-IR Spektroskopisi** Perkin Elmer Spektrum RX1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre
- Ø **(¹H, ¹³C, ¹⁹F)-NMR:** Bruker-Avance DPX-200,400 ve JEOL ECZ500R (11.75 Tesla)
- Ø **Kütle Spektrometresi;** Bruker microflex LT MALDI-TOF MS
- Ø **¹H-¹⁹F NMR;** Jeol Marka 500 MHz ECZ500R
- Ø **XRD;** Rigaku Miniflex CuK α , $\lambda=0.154\text{nm}$
- Ø **UV-görünür bölge spektrometre;** Thermo Scientific, Genesys 10S
- Ø **GC;** Agilent Technologies, 6850 Network GC System
- Ø **Erime Noktası Tayin cihazı;** Gallenkamp
- Ø **Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı;** Velp, ARE ve
- Ø **Isı kontrollü Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı;** IKA C-MAG HS-7
- Ø **Etüv;** Binder ED 115
- Ø **Santrifüj cihazı;** Hettich, EBA
- Ø **Pencereli yüksek basınç rektörü (50mL);** Autoclave Engineers
- Ø **Şırınga tipi yüksek basınç pompası;** Teledyne ISCO 9001, 260D
- Ø **Schelenk düzeneği**
- Ø **Elektronik teraziler,** Radwag
- Ø **Vakum desikatörü**
- Ø **TEM;** Geçirimli Elektron Mikroskobu, Jeol 2100F HRTEM
- Ø **XRD;** Rigaku Miniflex, CuK α , $\lambda=0.154\text{ nm}$
- Ø **ICP-OES;** PerkinElmer 2100DV

3.2. Metod

Çalışmanın ilk aşamasında, farklı pozisyonlarda flor içeren anilin ve klor-*vic*-glioksimden çıkılarak *anti* ve *amphi-vic*-dioksimler, bu ligandların ise Pd(II) kompleksleri (öncül) sentezlenmiştir. Sentezlenen ligant ve metal komplekslerin karakterizasyonu için elementel analiz, FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR, kütle gibi analitik tekniklerden yararlanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise sentezlenecek metal komplekslerin (öncül) süperkritik karbondioksit ortamındaki çözünürlükleri 80°C sıcaklık, 2000, 2500, 3000 ve 3500 psi basınçta kantitatif olarak incelenmiştir.

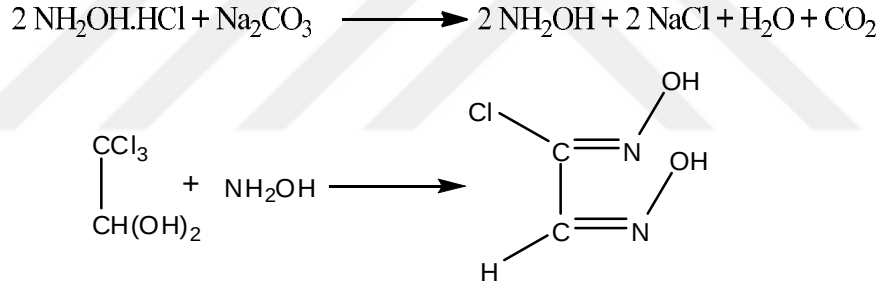
Üçüncü aşamada sentezlenen öncüller, süperkritik karbondioksit içerisinde silika üzerine metalik nanopartikül oluşturma işleminde kullanımı denenmiştir. Depozisyon işlemi 145 psi H_2 , 2855 psi CO_2 basıncında 80°C'da gerçekleştirilmiştir. Metal nanopartikül depozite edilmiş silika yüzeyleri aşağıdaki yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Pd yüklenmiş silika üzerindeki % Pd miktarlarının belirlenmesinde ICP-OES, oluşturulan nanotaneciklerinin boyutları ve boyut dağılımı ile metallerin hangi formlarda bulunduğu X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) ve transmisyon elektron mikroskopu (TEM) ile incelenmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında elde edilen silika destekli metalik nano partiküllerin katalitik etkinlikleri, Suzuki-Miyaura reaksiyonunda bromobenzen ve fenilboronik asidin tepkimesi üzerinden gerçekleştirilmiş, dönüşüm oranları gaz kromatografi (GC) cihazı ile analiz edilmiştir.

3.2.1. *Amfi*- monoklorglioksim sentezi ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$)

64,45 g (0.9 mol) hidroksilamin hidroklorür 200 mL suda çözülür ve üzerine 47,70 g (0.5 mol) sodyum karbonat yavaş yavaş eklenir. Nötralizasyon işlemi bittikten sonra çözeltiye 49,65 g (0.3 mol) kloral hidrat ilave edilir ve bir gece oda sıcaklığında kendi haline bırakılır. Çözeltinin yüzeyinde ve tabanında tabakalar halinde çökelti oluşur. Bir gece bekleyen çözelti için buz-tuz banyosu

hazırlanır ve ortamın sıcaklığı -5 °C ile -10 °C sıcaklık aralığına çekilir. Sıcaklık -5 °C'yi geçmeyecek şekilde soğutulan ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye, 100 mL saf suda çözülmüş 54 g NaOH damla damla eklenir. NaOH ilavesinden sonra soğuk haldeki karışımın sıcaklığını -5 °C ile -10 °C arasında tutmaya devam ederek 32 mL % 98 'lik H₂SO₄ damla damla ilave edilir. Asit ekleme işlemi bittikten sonra çözelti, sıcaklık -5 °C ile -10 °C arasında tutularak 1 saat boyunca karıştırılır. Oluşan açık sarı katı buchner hunisi ile vakum altında süzülür ve vakum desikatöründe kurutulur. Kurutulan katı ve süzüntü ayrı ayrı dietileter ile ekstrakte edilir ve eter fazları birleştirilir. Susuz magnezyum sülfat ile kurutulan eter fazı döner buharlaştırıcı ile uçurulur. Eter fazı uçurulduktan sonra elde edilen beyaz katı belirli hacimdeki ve 50 °C sıcaklıktaki suda kristallendirilir ve beyaz renkli iğne gibi ince uzun *amphi*-klorglioksim kristalleri elde edilir.



Şekil.3.1. *Amfi*- monoklorglioksim sentezinin şematik gösterimi

Kapalı formül : C₂H₃N₂O₂Cl

% verim : % 55

Renk : Beyaz kristal

DSC'de erime noktası : 162 °C

MA : 122,51 g mol⁻¹

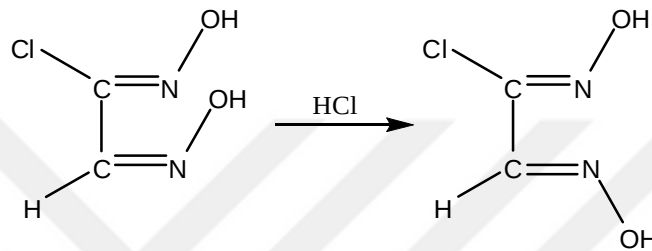
Elementel analiz (teorik): C, 19.61; H, 2.47; N,22.87

Elementel analiz (bulunan) : C, 19.01; H, 2.37; N,22.17

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3317 (O-H), 1590 (C=N), 950 (N-O), 705 (C-Cl)

3.2.2. *Anti*- monoklorgliksim sentezi (C₂H₃N₂O₂Cl)

Elde edilen beyaz renkli amphi-klorglioksim çözünbileceği minimum miktardaki derişik HCl içerisine alınır ve kristaller çözünene kadar karıştırılır. Bir süre sonra beyaz renkli beyaz bir katı çöker. Çöken bu madde kroze ile süzülür ve vakum desikatöründe kurutulur.



Şekil.3.2. *Anti*- monoklorglioksim sentezi

% verim : %99,9

Renk : Sarı

DSC'de erime noktası : 151,99 °C

Kapalı formül : $C_2H_3N_2O_2Cl$

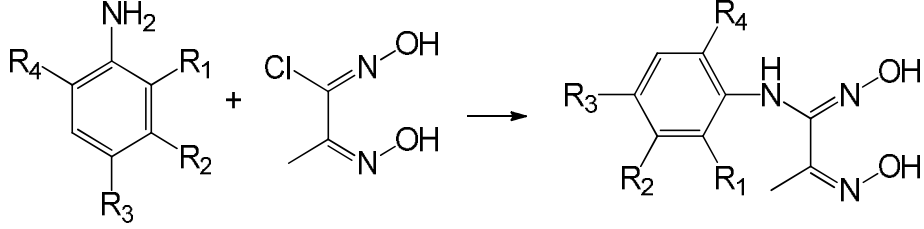
Molekül ağırlığı : 122,51 g mol⁻¹

Elementel analiz (teorik) : C, 19.61; H, 2.47; N,22.87

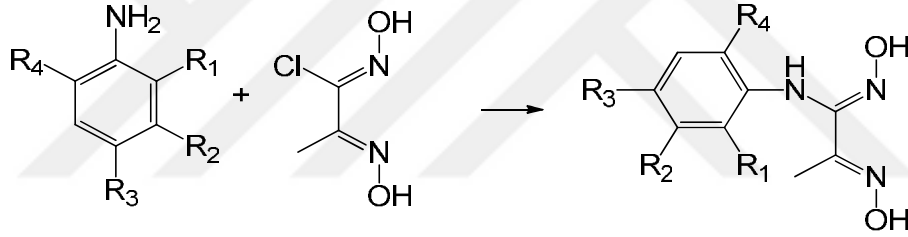
Elementel analiz (bulunan) : C, 19.75; H, 2.88; N,21.05

3.2.3 Oksim Türevi Ligandların Sentezi

Vic-dioksimler C=N grubuna bağlı -OH pozisyonunun farklı yönlendiği için *amphi-*, *anti-*, *syn-* gibi geometrik izomerik formları oluşmaktadır. Sentezlenen *anti-* formu öncülleri ve *amphi-* formu şekil, tablo ve kodlaması (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3) verilmiştir.

Şekil 3.3. *Amfi-vic*-dioksim ligand sentez şemasıÇizelge 3.1. *Amfi-vic*-dioksim ligand kodlaması

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
ZOKS 1	F	H	H	H
ZOKS 2	H	F	H	H
ZOKS 3	H	H	F	H

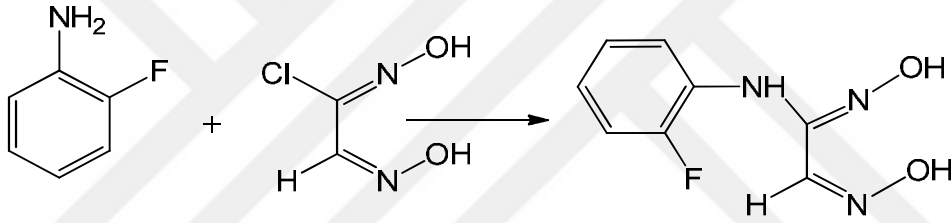
Şekil 3.4. *Anti-vic*-dioksim ligand sentez şemasıÇizelge 3.2. *Anti-vic*-dioksim ligand kodlaması

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
OKS 1	F	H	H	H
OKS 2	H	F	H	H
OKS 3	H	H	F	H

3.2.3.1. Amfi-(1Z,2Z)-N-(2-fluoro phenyl)-N'-hydroxy -2- (hydroxyl imino) acetimid amide (ZOKS-1) Sentezi:

25 mL' lik balon içerisinde 1,0 mmol amfi monokloro glioksim 10 mL etil alkolde çözülüp -10°C'a soğutuldu, üzerine 1,0 mmol 2-floro anilin'in 15' ml

etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek -10°C da 24 saat karıştırıldı. Karıştırma süresince pH kontrol edilip 0,01 M'lık NaOH ile pH'nın 6 civarında olması sağlandı. Reaksiyon ortamında çözücü olarak kullanılan etanol evaporatörde vakum altında ve 50°C sıcaklıkta uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli katı ürün dietil eterde çözüldü ve çözelti magnezyum sülfat üzerinde bir gece bekletilerek kurutuldu, süzülüp eter uçurularak *vic*-dioksim türevi ligant elde edildi. Tepkimenin tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edildikten sonra soğumaya bırakıldı ve çöken turuncu-sarı renkli ZOKS-1 maddesi süzülerek alındıktan sonra sıcak asetoneitril içerisinde kristallendirilerek vakum etüvünde kurutuldu (Yıldırım ve Özcan, 2006).



(1Z,2Z)-*N*-(2-fluorophenyl)-*N'*-hydroxy-2-(hydroxyimino)acetimidamide

Şekil 3.5. ZOKS-1 ligandının şematik gösterimi

Kapalı formül: C₈H₈FN₃O₂

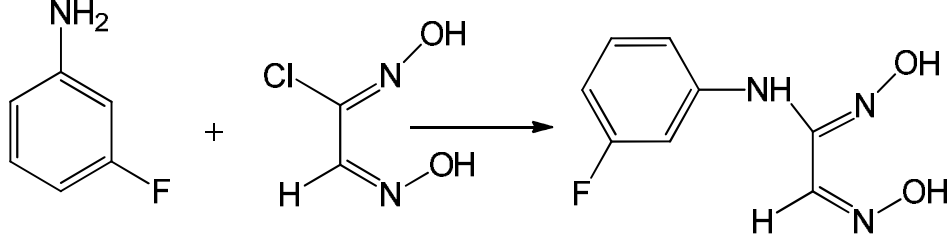
Molekül ağırlığı: 197.06 g mol⁻¹

Elementel analiz (teorik): C, 48.73; H, 4.09; F, 9.64; N, 21.31; O, 16.23

3.2.3.2. *Amfi*-(1Z,2Z)-*N*-(3-fluorophenyl)-*N'*-hydroxy-2-(hydroxyimino)

acetimid amide (ZOKS-2) Sentezi:

3.2.3.1'de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Sentez işlemi sonucunda katı elde edilemediğinden maddenin FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.



(1Z,2Z)-N-(3-fluorophenyl)-N'-hydroxy-2-(hydroxyimino)acetimidamide

Şekil 3.6. ZOKS-2 ligandının şematik gösterimi

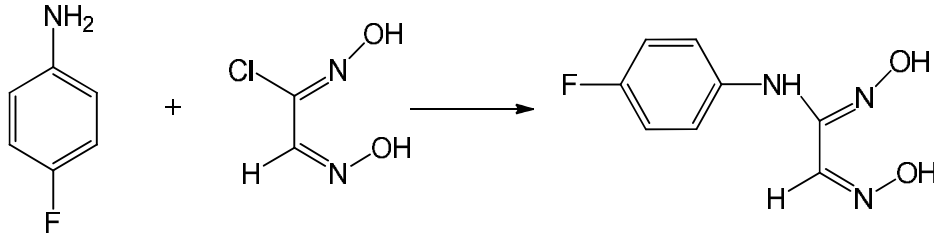
Kapalı formül: $C_8H_8FN_3O_2$

Molekül ağırlığı: $197.06 \text{ g mol}^{-1}$

Elementel analiz (teorik): C, 48.73; H, 4.09; F, 9.64; N, 21.31; O, 16.23

3.2.3.3. Amfi -(1Z,2Z)-N-(4-fluorophenyl)-N'-hydroxy-2-(hydroxyl imino)acetimid amide (ZOKS-3) Sentezi:

3.2.3.1'de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Sentez işlemi sonucunda katı elde edilemediğinden sadece FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.



(1Z,2Z)-N-(4-fluorophenyl)-N'-hydroxy-2-(hydroxyimino)acetimidamide

Şekil 3.7. ZOKS-3 ligandının şematik gösterimi

Kapalı formül: $C_8H_8FN_3O_2$

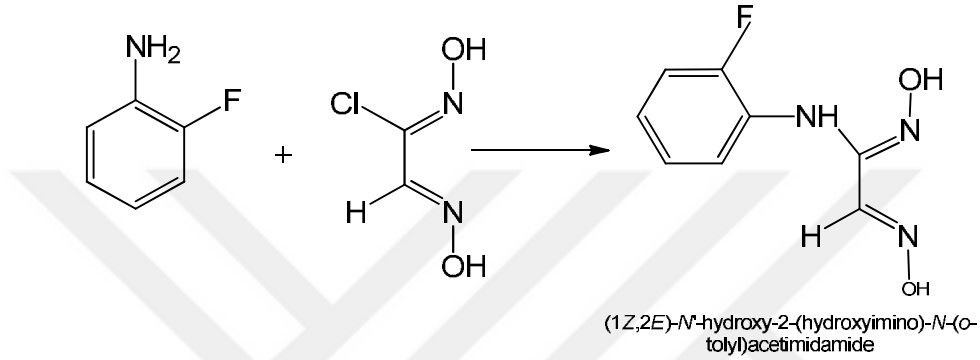
Molekül ağırlığı: $197.06 \text{ g mol}^{-1}$

Elementel analiz(teorik): C, 48.73; H, 4.09; F, 9.64; N, 21.31; O, 16.23

FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3393,99 cm^{-1} ; $\nu(\text{O-H})$ 3280,79; $\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$ 2867,63 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})$ 1610,30 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ 1510,21 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-F})$ 1253,9 cm^{-1} .

3.2.3.4. *Anti-(1Z,2E)-N-(2-fluorophenyl)-N'-hydroxy-2-(hydroxyl imino) acetimid amide (OKS-1) Sentezi:*

3.2.3.1'de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Sentez işlemi sonucunda katı elde edilemediğinden sadece FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. OKS-1 ligandının şematik gösterimi

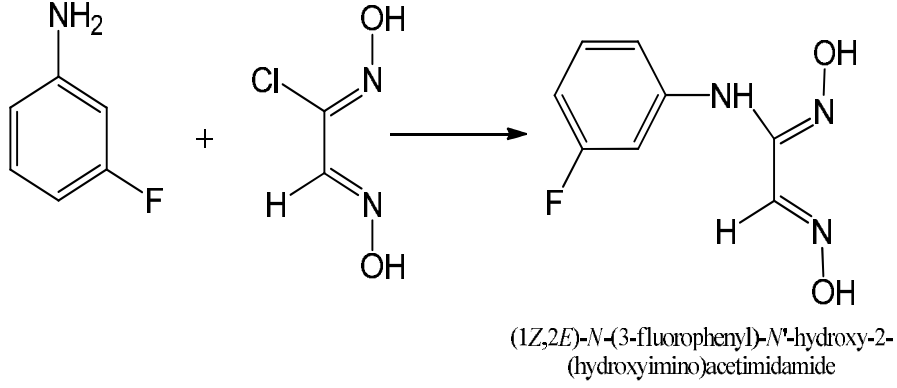
Kapalı formül: $C_8H_8FN_3O_2$

Molekül ağırlığı: $197.06 \text{ g mol}^{-1}$

FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ $3449,55 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{O-H})$ $3204,91$; $\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$ $2885,24 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N})$ $1638,31 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C})$ $1619,65 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-F})$ $1256,19 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.3.5. *Anti-(1Z,2E)-N-(3-fluorophenyl)-N'-hydroxy-2-(hydroxyl imino) acetimid amide (OKS-2) Sentezi:*

3.2.3.1'de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Sentez işlemi sonucunda katı elde edilemediğinden sadece FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9. OKS-2 ligandının şematik gösterimi

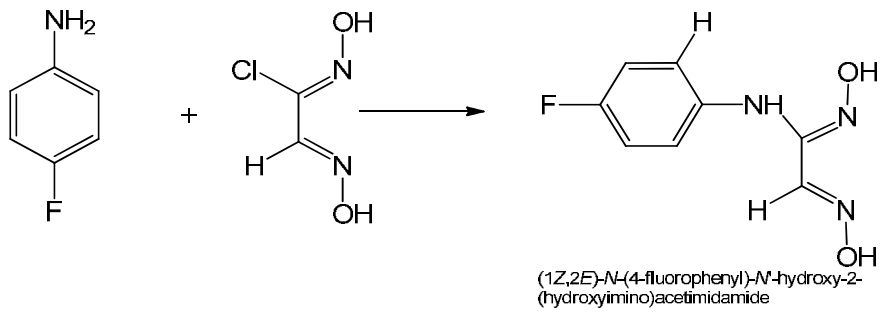
Kapalı formül: $C_8H_8FN_3O_2$

Molekül ağırlığı: $197.06 \text{ g mol}^{-1}$

FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ $3376,70 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{O-H})$ $3230,94$; $\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$ $2859,90 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N})$ $1617,16 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C})$ $1494,56$; $\nu(\text{C-F})$ $1279,02$.

3.2.3.6. *Anti*-(1Z,2E)-N-(4-fluorophenyl)-N'-hydroxy-2-(hydroxyl imino)acetimid amide (OKS-3) Sentezi:

3.2.3.1'de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Sentez işlemi sonucunda katı elde edilemediğinden sadece FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10. OKS-3 ligandının şematik gösterimi

Kapalı formül: $C_8H_8FN_3O_2$

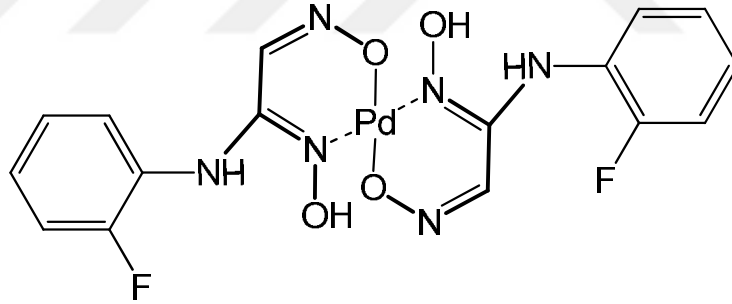
Molekül ağırlığı: $197.06 \text{ g mol}^{-1}$

FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ $3401,63 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{O-H})$ $3122,95$; $\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$ $2857,95 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N})$ $1610,16 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C})$ $1551,51$; $\nu(\text{C-F})$ $1239,44$, $1220,80 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.4. Oksim Türevi Metal Komplekslerinin Sentezi

3.2.4.1. Bis-[(2-floroanilin-amfi-vic-dioksimato)paladyum(II)] [$\text{Pd}(\text{ZOKS-1})_2$]:

0,5 mmol (0,1 g) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 'ın 10 mL etanoldeki çözeltisi üzerine 1 mmol (0.6 g) tasarlanan 2-floro anilin vic-dioksim ligandının 15 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ve karıştırılarak ilave edildikten sonra oluşan geri soğutucu altında 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına kadar soğutulur ve reaksiyon ortamından, süzülüp kurutularak metal kompleksi elde edilir. Elde edilen kompleks asetonitril içerisinde kristallendirilir (Yıldırım ve Özcan, 2006).



Şekil 3.11. $\text{Pd}(\text{ZOKS-1})_2$ kompleksinin şematik gösterimi

Kapalı Formül: $C_{16}H_{14}F_2N_6O_4\text{Pd}$,

Molekül ağırlığı: 498.01 g/mol (Exact Mass),

Renk: Sarı,

%Verim: %54,

E.N $\geq 300^\circ\text{C}$,

Elementel Analiz (teorik): C, 38.53; H, 2.83; N, 16.85.

Elementel Analiz (bulunan): C, 37.66; H, 2.90; N, 15.75 %.

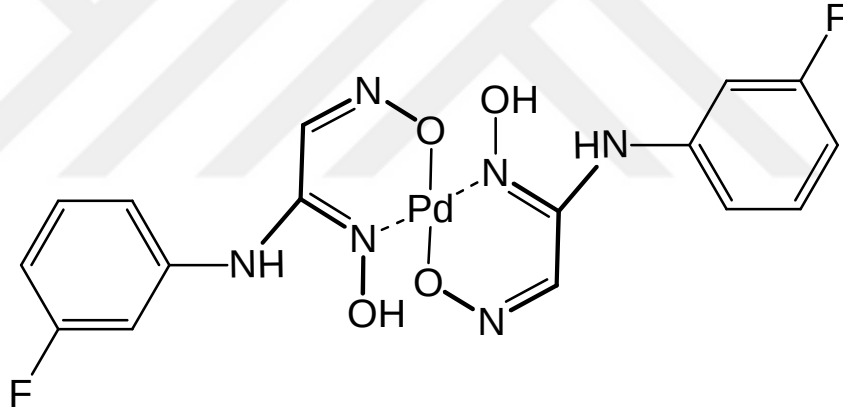
FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1601,53 cm^{-1} ; $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3401,63 cm^{-1}
 $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromatik}})$ 1502.01-1599.68 cm^{-1} , $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3285.48 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}-\text{F})$ 1250,01 cm^{-1} .

^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ = 5.09(s, 2H,NH), 6.19-7.38 (m, 8H, Ar-H), 8.06 (s,2H,HC=N), 12-13 (s, 2H, OH) ppm.

^{13}C NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 114- 129,62 (C=C), 136 (C-F), 151-155 (C=N). ^{19}F NMR (377 MHz, DMSO) δ -121.45 (dd, J = 15.3, 7.7 Hz).

3.2.4.2. Bis-[(3-floroanilin-amfi-vic-dioksimato)paladyum(II)] [$\text{Pd}(\text{ZOKS-2})_2$]:

3.2.4.1 de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir.



Şekil 3.12. $\text{Pd}(\text{ZOKS-2})_2$ kompleksinin şematik gösterimi

Kapalı Formül: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{Pd}$,

Molekül ağırlığı: 498.01 g/mol (Exact Mass),

Renk: Sarı-turuncu,

%Verim: %54,

E.N ≥ 300 °C,

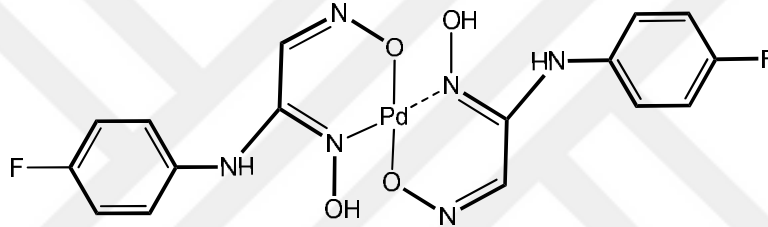
Elementel Analiz (teorik): C, 38.53; H, 2.83; N, 16.85.

Elementel Analiz (bulunan): C, 38.82; H, 3.06; N, 15.95 %.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1569.98-1603,10 cm^{-1} ; $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3436,08 cm^{-1}
 $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromatik}})$ 1569.98 cm^{-1} , ν (O-H) 3287.91 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}-\text{F})$
 1266,31,1114.06 cm^{-1} . ^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ = 5.38(s, 2H,NH),
 6.20-7.34 (*m*, 8H, Ar-H), 8.38 (s,2H,HC=N), 12-13 (s, 2H, OH) ppm.
 ^{13}C NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 99.87-130.40 (C=C), 144 (C-F), 162-164
 (C=N). ^{19}F NMR (377 MHz, DMSO) δ -112.66 - -114.28 (m).

3.2.4.3. Bis-[(4-floroanilin-*amfi*-vic-dioksimato)Paladyum(II)] [$\text{Pd}(\text{ZOKS-3})_2$]:

3.2.4.1 de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir.



Şekil 3.13 $\text{Pd}(\text{ZOKS-3})_2$ kompleksinin şematik gösterimi

Kapalı Formül: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{Pd}$,

Molekül ağırlığı: 498.01 g/mol (Exact Mass),

Renk: Sarı,

%Verim: %54,

E.N ≥ 300 °C,

Elementel Analiz (teorik): C, 38.53; H, 2.83; N, 16.85.

Elementel Analiz (bulunan): C, 37.53; H, 2.80; N, 15.78 %.

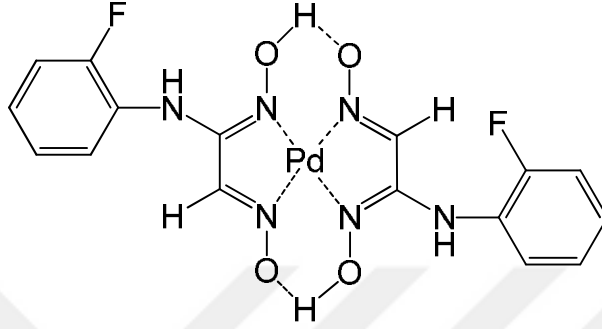
FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1635,97 cm^{-1} ; $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3436,05 cm^{-1}
 $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromatik}})$ 1507.08-1569.26 cm^{-1} , ν (O-H) 3287.90 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}-\text{F})$
 1235,96 1210.85 cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ = 6.18(s, 2H, NH), 6.60-7.63 (*m*, 8H,
 Ar-H), 8.307 (s, 2H, HC=N), 12-13 (s, 2H, OH) ppm.

^{19}F NMR (377 MHz, DMSO) δ -121.91 (m).

3.2.4.4. Bis-[(2-floroanilin-*anti*-vic-dioksimato)Paladyum(II)] [Pd(OKS-1)₂]:

3.2.4.1 de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir.



Şekil 3.14. Pd(OKS-1)₂ kompleksinin şematik gösterimi

Kapalı Formül: C₁₆H₁₄F₂N₆O₄Pd,

Molekül ağırlığı: 498.01 g/mol (Exact Mass),

Renk: Turuncu,

%Verim: %54,

E.N ≥300 °C,

Elementel Analiz (teorik): C, 38.53; H, 2.83; N, 16.85.

Elementel Analiz (bulunan): C, 37.81; H, 3.10; N, 15.76 %.

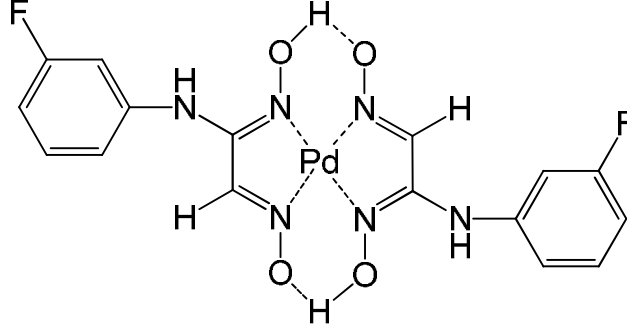
FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν(C=N) 1600,44 cm⁻¹; ν(N-H) 3453,64 cm⁻¹
ν(C=C_{aromatik}) 1502.03-1566.37 cm⁻¹, ν (O-H) 3285.20 cm⁻¹; ν(C-F) 1250.19 cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ= 7.95(s, 2H, NH), 6.3-7.4 (m, 8H, Ar-H), 3.36 (s, 2H, HC=N), 12.05 (s, 2H, OH) ppm.

¹⁹F NMR (377 MHz, DMSO) δ -134.85 (m).

3.2.4.5. Bis-[(3-floroanilin-*anti*-vic-dioksimato)Paladyum(II)] [Pd(OKS-2)₂]:

3.2.4.1 de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir.

Şekil 3.15. Pd(OKS-2)₂ kompleksinin şematik gösterimi

Kapalı Formül: C₁₈H₁₂F₈N₆O₄Pd,

Molekül ağırlığı: 633.98 g/mol (Exact Mass),

Renk: Sarı-kahve,

%Verim: %54,

E.N ≥ 300 °C,

Elementel Analiz (teorik): C, 38.53; H, 2.83; N, 16.85.

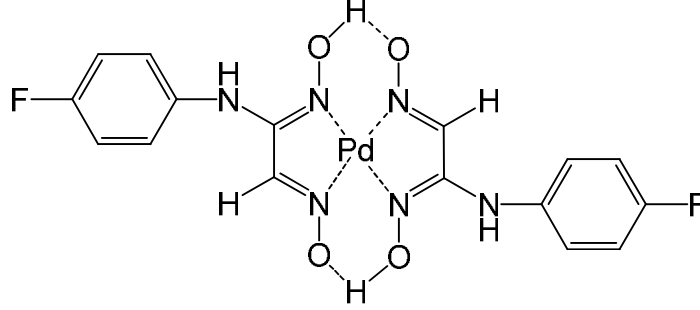
Elementel Analiz (bulunan): C, 36.69; H, 2.95; N, 15.76 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν(C=N) 1602,09 cm⁻¹; ν(N-H) 3287,86 cm⁻¹ ν(C=C_{aromatik}) 1569.26 cm⁻¹, ν (O-H) 3199.90 cm⁻¹; ν(C-F) 1266,19 cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ= 5.43(s, 2H, NH), 6.22-7.34 (m, 8H, Ar-H), 8.4 (s, 2H, HC=N). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : 99.99-130.40 (C=C), 144.25 (C-F), 160-164 (C=N).

¹⁹F NMR (377 MHz, DMSO) δ -112.78 (m).

3.2.4.6. Bis-[(4-floroanilin-*anti*-vic-dioksimato)Paladyum(II)] [Pd(OKS-3)₂]:

3.2.4.1 de verilen yöntem uyarınca sentezlenmiştir..

Şekil 3.16. Pd(OKS-3)₂ kompleksinin şematik gösterimi

Kapalı formül: C₁₆H₁₄F₂N₆O₄Pd

Molekül ağırlığı: 498,74 g/mol (Exact Mass)

Renk: Sarı-kahve,

%Verim: %54,

E.N ≥300 °C,

FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν(C=N) 1645,45 cm⁻¹; ν(C=C_{aromatik}) 1508,38 cm⁻¹, ν(O-H) 3287,83 cm⁻¹; ν(C-F) 1236,14 cm⁻¹.

¹HNMR(400 MHz, DMSO-d₆) : δ= 5.17(s, 2H, NH), 6.18-7.29 (m, 8H, Ar-H), 8.306 (s, 2H, HC=N).

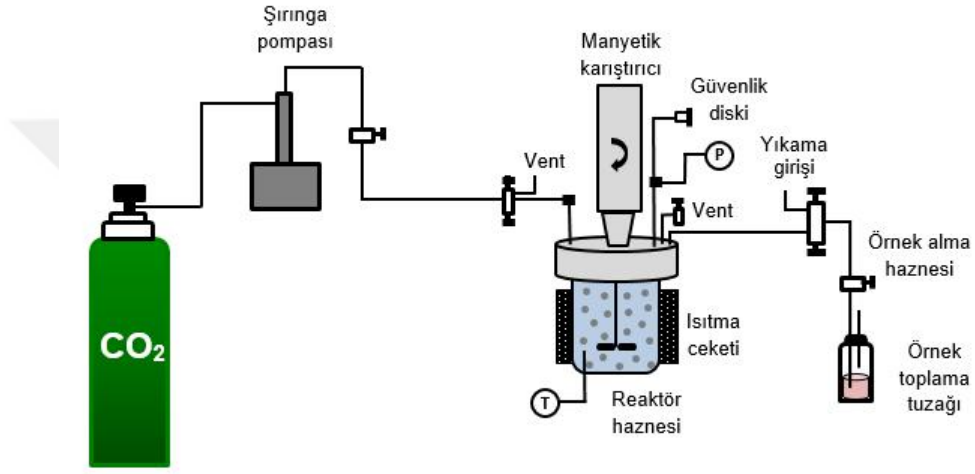
¹³CNMR (400 MHz, DMSO-d₆) : 99.99- 130,40 (C=C), 144,25 (C-F), 160-164 (C=N).

¹⁹F NMR (377 MHz, DMSO) δ -117.22 (m).

3.2.5 Sentezlenen Öncüllerin ScCO₂ Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen öncüllerin (metal komplekslerin) scCO₂ içerisinde çözünürlükleri aşağıda görseli bulunan yüksek basınç düzeneğinde süper kritik karbondioksit ortamında depozisyon metoduna bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük ölçümünün yapılabilmesi için çözünürlüğü belirlenmesi istenilen öncülden 50-60 mg'lık örnek alındı ve reaktör içerisine yerleştirilip içerisine tüp basıncına ulaşınca dek CO₂ gönderildikten sonra, sıcaklık kademeli olarak (depozisyon için belirlenen sıcaklık olan 80°C'a) istenilen sıcaklığa, basınç ise

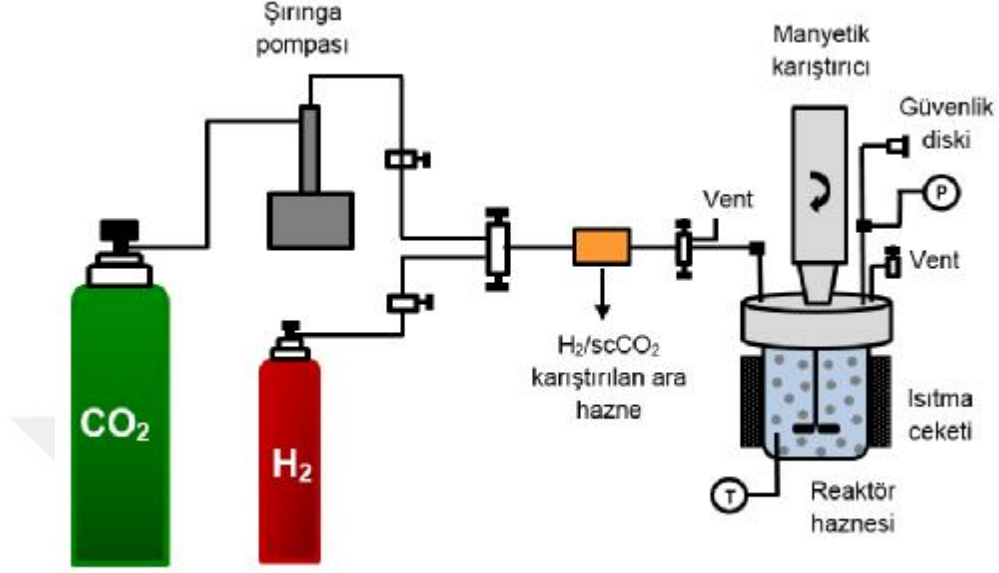
yüksek basınç pompası yardımıyla istenilen değere (2000, 2500, 3000 ve 3500 psi) çıkarılıp bu basınçta 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Süre sonunda çözünme, kalitatif olarak gözlenip ve ortamdan alınan örneklerin UV-Vis spektrometresinde standart çözeltilere karşı ölçülmesiyle incelenmesiyle kantitatif olarak analiz edilmiştir. Sonuçlar 3 tekrarın ortalaması olarak verilmiştir.



Şekil 3.17. ScCO₂ çözünürlük düzeneği

3.2.6. Sentezlenen Öncüllerin ScCO₂ İçerisinde Silika Üzerine Depozisyonu

Tez kapsamında silika destekli metalik nano partikül oluşturma işlemlerinde katı destek olarak mezo gözenekli silika türevi olan SBA-15 seçilmiştir. Depozisyon işlemleri aşağıda belirtilen yüksek basınç düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.18. Depozisyon işlemlerinin gerçekleştirildiği yüksek basınç reaktörü akış diyagramı

Sentezlenen metal komplekslerin destek materyali SBA-15 üzerine depozisyonu aşağıda belirtilen yöntem uyarınca gerçekleştirilmiş olup, elde edilen her Pd/SBA-15 nanopartikülünün yüzey karakterizasyonlarına aşağıda detaylı olarak yer verilmiştir. Destek materyali olarak seçilen SBA-15 ile öncül kütlece % 10 ve % 5 Pd içerecek şekilde öncülleri tartıldıktan sonra reaktör içerisine yerleştirilerek tüp basıncı kadar CO₂ gazı reaktör içerisine gönderilip sıcaklık kademeli olarak 80°C'a getirildi. Yüksek basınç pompası yardımıyla basınç 2500 psi ye getirilerek, bu sıcaklık ve basınçta 2 saat karıştırılıp öncülün silika üzerine tutunması sağlanmıştır. Akabinde 10 mL'lik karıştırma haznesi içerisinde bulunan gaz karışımı (145 psi H₂ + 2850 psi CO₂) hücrenin vanası açılıp ortama H₂ gazının geçmesi sağlanarak 3000 psi toplam basınç altında 3 saat boyunca karıştırılarak silika üzerine tutunan öncülün metalik forma indirgenmesi gerçekleştirilmiştir.

Depozisyon işlemleri sonrasında elde edilen SBA-15 destekli Pd metal nanopartiküllerin yüzey özellikleri XRD, ICP-OES, SEM-EDX ve HR-TEM cihazları analizleri ile belirlenmiştir.

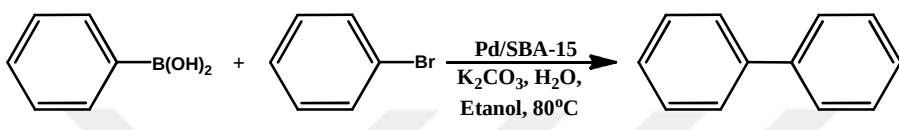
- Ø **XRD ölçümleri** Rigaku Miniflex CuK α , $\lambda=0.154\text{nm}$ model cihaz ile yapılmıştır. Literatürlerdeki ölçümlerde, genellikle Pd metallerine ait piklerin 2θ açısının 20-80 aralığında olduğu ve bu aralıkların dışında çok fazla ölçüm yapılmadığı gözlemlendiğinden, cihaz ölçümleri 2θ açısı 20-80 aralığında yapılmıştır. JCPDS (Joint Committee On Powder Diffraction Standards) veri tabanındaki XRD verilerinden yararlanılarak SBA-15 üzerine tutunan metal öncüllerin XRD görüntüleri yorumlanmıştır. (Pd kart no: 00-046-1043).
- Ø **SEM-EDX analizleri**, ZEISS Subra55 Marka cihaz ile İkincil Elektron Görüntü (SE) dedektörü kullanılarak yapılmıştır. SEM- EDX’de yapılan mapping (haritalama) görüntüleme ile Pd metal nanopartiküllerinin SBA-15 üzerindeki dağılımları incelenmiştir.
- Ø **TEM ölçümleri** ise, Jeol 2100F HRTEM,(yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu) TEM cihazı ile yapılmıştır. Kamera olarak, orius SC1000 Model 832 11 Mega piksel CCD kullanılmıştır. Kullanılan ızgara ise, HC300-Cu Holey Carbon Film Grid’dir. TEM görüntüleri literatürdeki benzer çalışmalardaki görüntülerle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

3.2.7. Pd/SBA-15 Nanaopartiküllerinin Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonunda Katalitik Olarak İncelenmesi

Bir deney tüpü içerisine 1.2 mmol fenilboronik asit, 1.0 mmol bromobenzen, 1.2 mmol K₂CO₃, 2 mL etanol, 2 mL su ve son olarak 0.005 mmol Pd içerecek şekilde Pd/SBA-15 katalizörü eklenerek bir manyetik karıştırıcıda eşit şartlarda 80°C’de karıştırıldı. Deney ortamından deneyin bütününe etki etmeyecek şekilde küçük homojen örnekler alınarak diklormetan (DCM) ile ekstrakte edildi.

DCM fazı ayrılarak ayrılarak çözelti silika ve Na₂SO₄ içeren kolondan geçirilerek analize hazır duruma getirildi. Ürün dönüşümü aril bromüre karşı oluşan bifenil türevinin yüzde dönüşümü şeklinde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. Hazırlanan Pd/SBA-15 katalizörlerine ait Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme tepkimesi sonuçları

					
Katalizör	Sıcaklık	Baz	Çözücü	Süre (saat)	% Verim
K1	80°C	K ₂ CO ₃	Etanol	8	99
K2	80°C	K ₂ CO ₃	Etanol	8	94
K3	80°C	K ₂ CO ₃	Etanol	8	84
K4	80°C	K ₂ CO ₃	Etanol	8	86
K5	80°C	K ₂ CO ₃	Etanol	8	90
K6	80°C	K ₂ CO ₃	Etanol	8	92



4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1 Sentezlenen vic-Dioksim Türevi Ligandların Karakterizasyonu****4.1.1. Amfi -(1Z,2Z)-N-(2-floro fenil)-N'-hidroksi-2-(hidroksi imino) asetimid amid (ZOKS-1)**

ZOKS-1 Infrared spektrumu incelendiğinde, 3419,12 cm^{-1} 'deki pik, anilin grubuna ($\nu(\text{N-H})$) ait olup, 1651,74 cm^{-1} de gözlenen oksime ait imin ($\nu(\text{C=N})$) grubu pikleri ve klorglioksim spektrumunda $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen $-\text{C-Cl}$ bağıını gösteren pikin gözlenmemesi, anilin grubunun *amfi*-klorglioksim ile tepkimesinin gerçekleşerek vic-dioksim türevi ligandın oluştuğunu göstermektedir. Infrared spektrumundaki diğer pikler ise, 3400 cm^{-1} 'de $\nu(\text{N-H})$ grubuna, 3270,49 cm^{-1} 'de $\nu(\text{O-H})$, 1272,54, 1194,89 cm^{-1} $\nu(\text{C-F})$ grubuna ait olduğu tespit edilmiştir.

4.1.2. Amfi-(1Z,2Z)-N-(3-floro fenil)-N'-hidroksi -2- (hidroksi imino) asetimid amid (ZOKS-2)

ZOKS-2 ligandının Infrared spektrumu incelendiğinde, 3376,70 cm^{-1} 'deki pik, anilin grubuna ($\nu(\text{N-H})$) ait olup , 1615,90 cm^{-1} de gözlenen oksime ait imin ($\nu(\text{C=N})$) grubu pikleri ve klorglioksim spektrumunda $\sim 600,00 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen $-\text{C-Cl}$ bağıını gösteren pikin gözlenmemesi, anilin grubunun *amfi*-klorglioksim ile tepkimesinin gerçekleşerek vic-dioksim türevi ligandın oluştuğunu göstermektedir. Infrared spektrumundaki diğer pikler ise 3230,94 cm^{-1} 'de $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$ 1617,16 cm^{-1} , 2859,90 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$, 1494,56 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$,1279,02 cm^{-1} $\nu(\text{C-F})$ grubuna ait olduğu tespit edilmiştir.

4.1.3. Amfi-(1Z, 2Z) -N- (4-floro fenil)-N'-hidroksi-2-(hidroksi imino) asetimid amid (ZOKS-3)

ZOKS-3 ligandının Infrared spektrumu incelendiğinde, 3393,99 cm^{-1} 'deki pik, anilin grubuna ($\nu(\text{N-H})$)ait olup, 1610,30 cm^{-1} de gözlenen oksime ait imin ($\nu(\text{C=N})$) grubu pikleri ve klorglioksim spektrumunda $\sim 600,00 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen $-\text{C-Cl}$ bağıını gösteren pikin gözlenmemesi, anilin grubunun *amfi*-klorglioksim ile tepkimesinin gerçekleşerek vic-dioksim türevi ligandın oluştuğunu göstermektedir.

C-Cl bağıny gösteren pikin gözlenmemesi, anilin grubunun *amfi*-klorglioksim ile tepkimesinin gerçekleşerek *vic*-dioksim türevi ligandın oluştuğunu göstermektedir. Infrared spektrumundaki diğer pikler ise 3280,79 cm^{-1} 'de $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$ 1610,30 cm^{-1} , 2867,63 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$, 1510,21 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, 1253,9 cm^{-1} $\nu(\text{C-F})$ grubuna ait olduğu tespit edilmiştir.

4.1.4. *Anti*-(1Z,2Z)-N- (2-floro fenil) -N'- hidroksi-2(hidroksi imino) asetimid amid (OKS-1)

OKS-1 ligandının Infrared spektrumu incelendiğinde, 3449,55 cm^{-1} 'deki pik, anilin grubuna ($\nu(\text{N-H})$) ait olup, 1638,31 cm^{-1} de gözlenen oksime ait imin ($\nu(\text{C=N})$) grubu pikleri ve klorglioksim spektrumunda ~600 cm^{-1} de gözlenen -C-Cl bağıny gösteren pikin gözlenmemesi, anilin grubunun *amfi*-klorglioksim ile tepkimesinin gerçekleşerek *vic*-dioksim türevi ligandın oluştuğunu göstermektedir. Infrared spektrumundaki diğer pikler ise 3204,91 cm^{-1} 'de $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$ 1638,31 cm^{-1} , 2885,24 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$, 1619,65 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, 1256,19 cm^{-1} $\nu(\text{C-F})$ grubuna ait olduğu tespit edilmiştir.

4.1.5 *Anti* -(1Z,2Z)-N-(3-floro fenil) -N'-hidroksi-2(hidroksi imino) asetimid amid (OKS-2)

OKS-2 ligandının Infrared spektrumu incelendiğinde, 3376,70 cm^{-1} 'deki pik, anilin ($\nu(\text{N-H})$) ait olup, 1617,16 cm^{-1} de gözlenen oksime ait imin ($\nu(\text{C=N})$) grubu pikleri ve klorglioksim spektrumunda ~600 cm^{-1} de gözlenen -C-Cl bağıny gösteren pikin gözlenmemesi, anilin grubunun *amfi*-klorglioksim ile tepkimesinin gerçekleşerek *vic*-dioksim türevi ligandın oluştuğunu göstermektedir. Infrared spektrumundaki diğer pikler ise 3376,70 cm^{-1} 'de $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$ 1617,16 cm^{-1} , 2859,90 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$, 1494,56 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, 1279,02 cm^{-1} $\nu(\text{C-F})$ grubuna ait olduğu tespit edilmiştir.

4.1.6. *Anti- (1Z,2Z) -N- (4-floro fenil)-N'-hidroksi-2(hidroksdi imino) asetimid amid (OKS-3)*

OKS-3 ligandının Infrared spektrumu incelendiğinde, 1656,77 cm^{-1} 'deki pik, azometin grubuna ($\nu(\text{N-H})$) ait olup, 1610,16 cm^{-1} de gözlenen oksime ait imin ($\nu(\text{C=N})$) grubu pikleri ve klorglioksim spektrumunda $\sim 623,42 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen $-\text{C-Cl}$ bağı gösteren pikin gözlenmemesi, anilin grubunun *amfi*-klorglioksim ile tepkimesinin gerçekleşerek *vic*-dioksim türevi ligandın oluştuğunu göstermektedir. Infrared spektrumundaki diğer pikler ise 3122,95 cm^{-1} 'de $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$ 1610,16 cm^{-1} , 2857,95 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$, 1551,51 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, 1239,44 cm^{-1} $\nu(\text{C-F})$ grubuna ait olduğu tespit edilmiştir.

4.2. Sentezlenen *vic*-Dioksim Türevi Komplekslerin Karakterizasyonu

4.2.1. *Bis-[(2-floro anilin-amfi-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(ZOKS-1)₂]*

[Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin Infrared spektrumu incelendiğinde, 573,69 cm^{-1} deki $\nu(\text{Pd-O})$ ve 449,09 cm^{-1} deki $\nu(\text{Pd-N})$ pikleri ligandın, metale koordine olduğunu göstermektedir. Infrared spektrumundaki diğer pikler ise, 1502,01-1599,68 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C=C}_{\text{aromatik}})$, 1332,30 cm^{-1} 'de 3401,63 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$ ve 1250,01 cm^{-1} $\nu(\text{C-F})$ grubuna ait olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.91.'deki ^1H NMR spektrumunda incelendiğinde, 5. 09 ppm'de gözlenen singlet sinyal NH protonlarına, 6.19-7.38 ppm'de gözlenen multipler sinyal aromatik karbon atomlarına bağlı protonlara, 8.06 ppm'de gözlenen sinyal ise imin grubu karbonuna bağlı protonlarına aittir. Amfi yapısına ait hidroksil protonlarının 12-13 ppm arasında birbirine yakın iki pik halinde çıktığı gözlenmiştir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; yapıda kimyasal çevresi farklı olan 4 çeşit H bulunmaktadır. Bu pikler ve ^1H NMR referans standartları verilerine göre beklenen kimyasal kayma değerleri; aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.5-8.0 ppm, $-\text{N=C-H}$; 2.0-4.0 ppm; N-H ve köprüdeki O-H protonlarının yerleri çok değişkendir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.5-7.5

ppm, -N=C-H;3.35 ppm; köprüdeki O-H 5.0 ppm civarında çıkmıştır. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

¹H Exchange NMR sonuçları incelendiğinde 1H NMR'dan farklı olarak köprüdeki O-H 5.0 ppm civarında çıkan piklerin kaybolması beklenmektedir. Bunun yanı sıra 1H NMR'a benzer şekilde aromatik halkaya bağlı olan C-H;6.5-8.0 ppm, -N=C-H;2.0-4.0 piklerinin gözlenmesi beklenmektedir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.5-7.5 ppm-N=C-H;4.04 ppm de gözlenirken, O-H pikleri gözlenmemiştir. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik halkaya bağlı bulunan tek bir F atomu bulunmaktadır. Bu F atomunun ¹⁹F NMR referans standartları verilerine göre, -113.15 ppm veya buna yakın (100-200 ppm aralığında) bir yerde şiddetli pik vermesi gerekir. [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu incelendiğinde; -121.45 ppm'de ikili yarılmış (bu ikili pik de kendi içerisinde F atomunun aromatik halka ile etkileşiminden kaynaklanan 2'ye yarılmış piklerdir) şiddetli bir pik, -122 ppm ve -122.7 ppm civarında yine çoklu yarılmış çok küçük iki pik gözlenmiştir. -121.45 ppm'de oluşan şiddetli pik ¹⁹F NMR referans standartları verileri ile uyumaktadır. -122 ppm ve -122.7 ppm civarındaki küçük pikler ise ligand sentezi sırasında ortamda kalan anilin fazlalığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra literatür verileri ile karşılaştırıldığında, benzer moleküllerdeki kimyasal kaymalar ve yarılmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Patent No: EP 1304316 A1, 2003). Tüm bu verilerden yola çıkarak [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin sentezlendiği söylenebilir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin kütle analizi Bruker Marka Compact Q-TOF MS cihazında analiz edilmiş, APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) ve APPI(Atmospheric Pressure Photo Ionization) tercih edilmiştir. İyonlaşma kaynağı zayıf kaynak olan APPI ve APCI kullanıldığı için, moleküle ait [M⁺] moleküler iyon piki gözlenir.

Bunun yanı sıra molekülün karakterizasyonunda kullanılan parçalanma ürünleri, kaynağın yumuşak olması nedeniyle gözlenememektedir. Analiz sonucuna göre elde edilen veriler incelendiğinde $[M^+]$ iyon piki temel olarak oluşması gereken piktir. Ve bu molekül için m/z : 498.01'de temel moleküler iyon piki beklenmektedir. Kütle spektrumu incelendiğinde m/z : 499.0151'de $[M^{+1}]$ moleküler iyon piki gözlenmiştir. Kütle analizi sonucuna göre, beklenen moleküler iyon pikinden yola çıkarak beklenen ürünün oluştuğu ve yapıyı desteklediği söylenebilir.

4.2.2. *Bis-[(3-floro anilin-amfi-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(ZOKS-2)₂]*

$[Pd(ZOKS-2)_2]$ kompleksinin Infrared spektrumu incelendiğinde, 519,63 cm^{-1} deki $\nu(Pd-O)$ ve 499,97 cm^{-1} deki $\nu(Pd-N)$ pikleri ligandın , metale koordine olduğunu göstermektedir. Şekil 4.13'deki ^1H NMR spektrumunda incelendiğinde, 5.38 ppm'de gözlenen singlet sinyal NH protonlarına, 6.20-7.34 ppm'de gözlenen multiplet sinyal aromatik karbon atomlarına bağlı protonlara, 8.38 ppm'de gözlenen sinyal ise imin grubu karbonuna bağlı protonlarına aittir. Amfi yapısına ait hidroksil protonlarının 12-13 ppm arasında birbirine yakın iki pik halinde çıktığı gözlenmiştir. Fakat operatörün burada çıkan pikleri kirlilik olarak düşünüp integral alanı hesaplamamasından dolayı kimyasal kayması net olarak belirtilememiştir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[Pd(Z-OKS-2)_2]$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; yapıda kimyasal çevresi farklı olan 4 çeşit H bulunmaktadır. Bu pikler ve ^1H NMR referans standartları verilerine göre beklenen kimyasal kayma değerleri; aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.0-9.0 ppm, -N=C-H; 2.0-4.0 ppm; N-H ve köprüdeki O-H protonlarının yerleri çok değişkendir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.5-7.5 ppm, -N=C-H; 3.37 ppm; köprüdeki O-H 5.43 ppm civarında çıkmıştır. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

^1H Exchange NMR sonuçları incelendiğinde ^1H NMR'dan farklı olarak köprüdeki O-H 5.43 ppm civarında çıkan piklerin kaybolması beklenmektedir. Bunun yanı sıra ^1H NMR'a benzer şekilde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.0-9.0 ppm, -N=C-H; 2.0-4.0 piklerinin gözlenmesi beklenmektedir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.5-7.5 ppm-N=C-H; 3.9 ppm de gözlenirken, O-H pikleri gözlenmemiştir. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[\text{Pd}(\text{ZOKS-2})_2]$ kompleksinin ^{19}F NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik halkaya bağlı bulunan tek bir F atomu bulunmaktadır. Bu F atomunun ^{19}F NMR referans standartları verilerine göre, -113.15 ppm veya buna yakın (100-200 ppm aralığında) bir yerde şiddetli pik vermesi gerekir. $[\text{Pd}(\text{ZOKS-2})_2]$ kompleksinin ^{19}F NMR spektrumu incelendiğinde; 112.66– -114.28 ppm'de çoklu yarılmış (F atomunun aromatik halka ile etkileşiminden kaynaklanan çoklu yarılmış piklerdir) şiddetli bir pik gözlenmiştir. 112.66– -114.28 ppm'de oluşan şiddetli pik ^{19}F NMR referans standartları verileri ile uyushmaktadır. Bunun yanı sıra verileri ile karşılaştırıldığında, benzer moleküllerdeki kimyasal kaymalar ve yarılmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Patent No: EP 1304316 A1, 2003). Tüm bu verilerden yola çıkarak $\text{Pd}(\text{ZOKS-2})_2$ kompleksinin sentezlendiği söylenebilir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[\text{Pd}(\text{ZOKS-2})_2]$ kompleksinin kütle analizi Bruker Marka Compact Q-TOF MS cihazında analiz edilmiş, APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) ve APPI (Atmospheric Pressure Photo Ionization) tercih edilmiştir. İyonlaşma kaynağı zayıf kaynak olan APPI ve APCI kullanıldığı için, moleküle ait $[\text{M}^{+1}]$ moleküler iyon piki gözlenir. Bunun yanı sıra molekülün karakterizasyonunda kullanılan parçalanma ürünleri, kaynağın yumuşak olması nedeniyle gözlenememektedir. Analiz sonucuna göre elde edilen veriler incelendiğinde $[\text{M}^{+}]$ iyon piki temel olarak oluşması gereken piktir. Bu molekül için m/z: 498.01'de temel moleküler iyon piki beklenmektedir. Kütle spektrumu incelendiğinde m/z: 499.0146'de $[\text{M}^{+1}]$ moleküler iyon piki

gözlenmiştir. Kütle analizi sonucuna göre, beklenen moleküler iyon pikinden yola çıkarak beklenen ürünün oluştuğu ve yapıyı desteklediği söylenebilir.

4.2.3. *Bis-[(4-floro anilin-amfi-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(ZOKS-3)₂]*

[Pd(ZOKS-3)₂] kompleksinin Infrared spektrumu incelendiğinde, 519,93 cm⁻¹ deki ν (Pd-O) ve 501,13 cm⁻¹ deki ν (Pd-N) pikleri ligandın , metale koordine olduğunu göstermektedir. Şekil 4.18.'deki ¹H NMR spektrumunda incelendiğinde, 6.18 ppm'de gözlenen singlet sinyal NH protonlarına, 6.60-7.63 ppm'de gözlenen multiplet sinyal aromatik karbon atomlarına bağlı protonlara, 8.30 ppm'de gözlenen sinyal ise imin grubu karbonuna bağlı protonlarına aittir.amfi yapısına ait hidroksil protonlarının 12-13 ppm arasında birbirine yakın iki pik halinde çıktığı gözlenmiştir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan [Pd(OKS-3)₂] kompleksinin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; yapıda kimyasal çevresi farklı olan 4 çeşit H bulunmaktadır. Bu pikler ve ¹H NMR referans standartları verilerine göre beklenen kimyasal kayma değerleri; aromatik halkaya bağlı olan C-H;6.0-9.0 ppm, -N=C-H;2.0-4.0 ppm; N-H ve köprüdeki O-H protonlarının yerleri çok değişkendir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.5-7.5 ppm, -N=C-H;3.397 ppm; N-H; 9.8 ppm ve köprüdeki O-H 9.5 ppm civarında çıkmıştır. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

¹H Exchange NMR sonuçları incelendiğinde ¹H NMR'dan farklı olarak N-H; 9.8 ppm ve köprüdeki O-H 9.5 ppm civarında çıkan piklerin kaybolması beklenmektedir. Bunun yanı sıra 1H NMR'a benzer şekilde aromatik halkaya bağlı olan C-H;6.0-9.0 ppm, -N=C-H;2.0-4.0 piklerinin gözlenmesi beklenmektedir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.5-7.5 ppm-N=C-H;3.92 ppm de gözlenirken, O-H pikleri gözlenmemiştir. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılan $[Pd(ZOKS-3)_2]$ kompleksinin Şekil 19F NMR spektrumu incelendiğinde; kompleksin yapısında aromatik halkaya bağlı bulunan tek F atomu grubu bulunmaktadır. Bu F atomunun ^{19}F NMR referans standartları verilerine göre, -113.15 ppm veya buna yakın (100-200 ppm aralığında) şiddetli pik vermesi gerekir. $[Pd(ZOKS-3)_2]$ kompleksinin ^{19}F NMR verilerine göre; -121.91 ppm'de çoklu yarılmış (F atomunun aromatik halka ile etkileşiminden kaynaklanan çoklu yarılmış piklerdir) şiddetli bir pik gözlenmiştir. -121.91 ppm'de oluşan şiddetli pik ^{19}F NMR referans standartları verileri ile uyusmaktadır. Bunun yanı sıra literatür verileri ile karşılaştırıldığında, benzer moleküllerdeki kimyasal kaymalar ve yarılmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Patent No: EP 1304316 A1, 2003). Tüm bu verilerden yola çıkarak ^{19}F NMR sonuçlarına göre $[Pd(ZOKS-3)_2]$ kompleksinin sentezlendiği söylenebilir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[Pd(ZOKS-3)_2]$ oksim kompleksinin kütle analizi Bruker Marka microflex LT MALDI-TOF MS cihazında analiz edilmiş ve iyon oluşumunda MALDI (Matrix destekli lazer emilimi/iyonlaşması) tercih edilmiştir. Analiz sonucuna göre elde edilen veriler incelendiğinde $[M^+]$ iyon piki temel olarak oluşması gereken piktir. Ve bu molekül için m/z: 498.01'de temel moleküler iyon piki beklenmektedir. Kütle spektrumu incelendiğinde m/z: 498.087'te $[M^{+1}]$ moleküler iyon piki gözlenmiştir. Bu temel pikin yanı sıra çeşitli parçalanma ürünlerinin m/z değerleri beklenmektedir. Parçalanma ürünleri kopan parçalar ve m/z değerleri: $-H_2O$; 480.01, $-H_2O$; 464.00, $-F$; 446.01, $-F$; 428.02. Kütle spektrumu incelendiğinde, elde edilen m/z değerleri: 476.070, 461.774, 447.661. Kütle analizi sonucuna göre, beklenen moleküler iyon piki ve parçalanma ürünlerinin oluştuğu ve kütle spektrumunun yapıyı desteklediği söylenebilir.

4.2.4 Bis-[(2-floro anilin-anti-vic-dioksimato) paladyum(II)] $[Pd(OKS-4)_2]$

$[Pd(OKS-4)_2]$ kompleksinin Infrared spektrumu incelendiğinde, $496,04\text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(Pd-O)$ ve $426,51\text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(Pd-N)$ pikleri ligandın, metale koordine

olduğunu göstermektedir. Infrared spektrumundaki diğer pikler ise, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromatik}})$ 1566.37 cm^{-1} , $\nu(\text{O-H})$ 3285.20 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-F})$ 1250.19 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[\text{Pd}(\text{OKS-4})_2]$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; yapıda kimyasal çevresi farklı olan 4 çeşit H bulunmaktadır. Bu pikler ve ^1H NMR referans standartları verilerine göre beklenen kimyasal kayma değerleri; aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.0-9.0 ppm, -N=C-H; 2.0-4.0 ppm; N-H ve köprüdeki O-H protonlarının yerleri çok değişkendir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.3-7.4 ppm, -N=C-H; 3.36 ppm; N-H; 7.95 ppm ve köprüdeki O-H 12.05 ppm civarında çıkmıştır. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

^1H Exchange NMR sonuçları incelendiğinde ^1H NMR'dan farklı olarak köprüdeki O-H 12.05 ppm civarında çıkan piklerin kaybolması beklenmektedir. Bunun yanı sıra ^1H NMR'a benzer şekilde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.0-9.0 ppm, -N=C-H; 2.0-4.0 piklerinin gözlenmesi beklenmektedir. Nitekim spektumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.3-7.4 ppm-N=C-H; 3.6 ppm'de gözlenirken O-H pikleri gözlenmemiştir. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[\text{Pd}(\text{OKS-4})_2]$ kompleksinin ^{19}F NMR spektrumu incelendiğinde; kompleksin yapısında aromatik halkaya bağlı bulunan -F grubu bulunmaktadır. Bu F atomunun ^{19}F NMR referans standartları verilerine göre, -113.15 ppm veya buna yakın (100-200 ppm aralığında) şiddetli pik ve -63.72 ppm'de şiddetli pik vermesi gerekir. $[\text{Pd}(\text{OKS-4})_2]$ kompleksinin ^{19}F NMR verilerine göre; -134.85 ppm'de çoklu yarılmış (F atomunun aromatik halka ile etkileşiminden kaynaklanan çoklu yarılmış piklerdir) şiddetli bir pik gözlenmiştir. -134.85 ppm'de oluşan şiddetli pik ^{19}F NMR referans standartları verileri ile uyumaktadır. Ancak 12-123 ppm civarında gözlenen pikler ortamdaki safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra literatür verileri ile karşılaştırıldığında, benzer moleküllerdeki kimyasal kaymalar ve yarılmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Patent No: EP 1304316 A1, 2003). Tüm bu

verilerden yola çıkarak ^{19}F NMR sonuçlarına göre $[\text{Pd}(\text{OKS-4})_2]$ kompleksinin sentezlendiği söylenebilir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[\text{Pd}(\text{OKS-4})_2]$ oksim kompleksinin kütle analizi Bruker Marka microflex LT MALDI-TOF MS cihazında analiz edilmiş ve iyon oluşumunda MALDİ (Matrix destekli lazer emilimi/iyonlaşması) tercih edilmiştir. Analiz sonucuna göre elde edilen veriler incelendiğinde $[\text{M}^+]$ iyon piki temel olarak oluşması gereken piktir. Ve bu molekül için m/z : 498.01’de temel moleküler iyon piki beklenmektedir. Kütle spektrumu incelendiğinde m/z : 499.229’da $[\text{M}^{+1}]$ moleküler iyon piki gözlenmiştir. Kütle analizi sonucuna göre, beklenen moleküler iyon pikinden yola çıkarak beklenen ürünün oluştuğu ve yapıyı desteklediği söylenebilir.

4.2.5. *Bis-[(3-floro anilin-anti-vic-dioksimato) paladyum(II)] $[\text{Pd}(\text{OKS-5})_2]$*

$[\text{Pd}(\text{OKS-5})_2]$ kompleksinin Infrared spektrumu incelendiğinde, 519,93 cm^{-1} ’deki $\nu(\text{Pd-O})$ ve 501,13 cm^{-1} ‘deki $\nu(\text{Pd-N})$ pikleri, ligandın metale koordine olduğunu göstermektedir.

^1H NMR spektrumunda incelendiğinde, 5.43 ppm’de gözlenen singlet sinyal NH protonlarına, 6.22-7.34 ppm’de gözlenen multipler sinyal aromatik karbon atomlarına bağlı protonlara, 8.40 ppm’de gözlenen sinyal ise imin grubu karbonuna bağlı protonlarına aittir. *Anti-vic-dioksim* yapısının hidrosil protonlarının 12-13 ppm dolaylarında tekli pik olarak gözlenmesi beklenilmektedir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[\text{Pd}(\text{OKS-5})_2]$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; yapıda kimyasal çevresi farklı olan 4 çeşit H bulunmaktadır. Bu pikler ve ^1H NMR referans standartları verilerine göre beklenen kimyasal kayma değerleri; aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.0-9.0 ppm, -N=C-H; 2.0-5.0 ppm; N-H ve köprüdeki O-H protonlarının yerleri çok değişkendir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.7-7.63 ppm, -N=C-H; 3.61 ppm; N-H; 7.23 ppm ve köprüdeki O-H 9.98-10.51 ppm civarında çıkmıştır. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

^1H Exchange NMR sonuçları incelendiğinde ^1H NMR'dan farklı olarak köprüdeki O-H 9.98-10.51 ppm civarında çıkan piklerin kaybolması beklenmektedir. Bunun yanı sıra ^1H NMR'a benzer şekilde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.0-9.0 ppm, -N=C-H; 2.0-4.0 piklerinin gözlenmesi beklenmektedir. Nitekim spektumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.7-7.63 ppm-N=C-H, N-H; 7.23 ppm, 3.61 ppm de gözlenirken, O-H pikleri gözlenmemiştir. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[\text{Pd}(\text{OKS-5})_2]$ kompleksinin ^{19}F NMR spektrumu incelendiğinde; $[\text{Pd}(\text{OKS-5})_2]$ kompleksinin yapısında aromatik halkaya bağlı bulunan -F grubu bulunmaktadır. Bu F atomunun ^{19}F NMR referans standartları verilerine göre, -113.15 ppm veya buna yakın (100-200 ppm aralığında) şiddetli pik vermesi gerekir. $[\text{Pd}(\text{OKS-5})_2]$ kompleksinin ^{19}F NMR verilerine göre; -112.78 ppm'de çoklu yarılmış (F atomunun aromatik halka ile etkileşiminden kaynaklanan çoklu yarılmış piklerdir) şiddetli bir pik gözlenmiştir. -112.78 ppm'de oluşan şiddetli pik ^{19}F NMR referans standartları verileri ile uyum sağlamaktadır. Bunun yanı sıra literatür verileri ile karşılaştırıldığında, benzer moleküllerdeki kimyasal kaymalar ve yarılmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Patent No: EP 1304316 A1, 2003). Tüm bu verilerden yola çıkarak ^{19}F NMR sonuçlarına göre $[\text{Pd}(\text{OKS-5})_2]$ kompleksinin sentezlendiği söylenebilir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[\text{Pd}(\text{OKS-5})_2]$ oksim kompleksinin kütle analizi Bruker Marka microflex LT MALDI-TOF MS cihazında analiz edilmiş ve iyon oluşumunda MALDİ (Matrix destekli lazer emilimi/iyonlaşması) tercih edilmiştir. Analiz sonucuna göre elde edilen veriler incelendiğinde $[\text{M}^+]$ iyon piki temel olarak oluşması gereken piktir. Ve bu molekül için m/z: 498.01'de temel moleküler iyon piki beklenmektedir. Kütle spektrumu incelendiğinde m/z: 499.678'de $[\text{M}^{+1}]$ moleküler iyon piki gözlenmiştir. Bu temel pikin yanı sıra çeşitli parçalanma ürünlerinin m/z değerleri beklenmektedir. Parçalanma ürünleri kopan parçalar ve m/z değerleri: -HO,-H; m/z:481.01, -HO,-H; m/z:464, -F; m/z: 446 -F; m/z: 428. Kütle spektrumu incelendiğinde, elde

edilen m/z değerleri: 499.678 ve 480,194. Kütle analizi sonucuna göre, beklenen moleküler iyon pikinden yola çıkarak beklenen ürünün oluştuğu ve yapıyı desteklediği söylenebilir.

4.2.6. *Bis-[(4-floro anilin-anti-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(OKS-6)₂]*

[Pd(OKS-6)₂] kompleksinin Infrared spektrumu incelendiğinde, 559,64 cm⁻¹'deki $\nu(\text{Pd-O})$ ve 501,18 cm⁻¹'deki $\nu(\text{Pd-N})$ pikleri ligandın, metale koordine olduğunu göstermektedir. Infrared spektrumundaki diğer pikler ise, 3287,83 cm⁻¹ $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C-F})$ 1236,14 cm⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.31.'daki ¹H NMR spektrumunda incelendiğinde, 5.17 ppm'de gözlenen singlet sinyal NH protonlarına, 6.18-7.29 ppm'de gözlenen multiplet sinyal aromatik karbon atomlarına bağlı protonlara, 8.30 ppm'de gözlenen sinyal ise imin grubu karbonuna bağlı protonlarına aittir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan [Pd(OKS-6)₂] kompleksinin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; yapıda kimyasal çevresi farklı olan 4 çeşit H bulunmaktadır. Bu pikler ve ¹H NMR referans standartları verilerine göre beklenen kimyasal kayma değerleri; aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.0-9.0 ppm, -N=C-H; 2.0-4.0 ppm; N-H ve köprüdeki O-H protonlarının yerleri çok değişkendir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.6-7.5 ppm, -N=C-H; 3.45 ppm; N-H; 8.42 ppm ve köprüdeki O-H 10.5-11.33 ppm civarında çıkmıştır. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

¹H Exchange NMR sonuçları incelendiğinde ¹H NMR'dan farklı olarak köprüdeki O-H 10.5-11.33 ppm civarında çıkan piklerin kaybolması beklenmektedir. Bunun yanı sıra ¹H NMR'a benzer şekilde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.0-9.0 ppm, -N=C-H; 2.0-4.0 piklerinin gözlenmesi beklenmektedir. Nitekim spektrumlar incelendiğinde aromatik halkaya bağlı olan C-H; 6.6-7.5 ppm- N=C-H; 3.45 ppm de gözlenirken, O-H pikleri gözlenmemiştir. 2.5 ppm civarında çıkan büyük pik çözücü DMSO pikidir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[Pd(OKS-6)_2]$ kompleksinin ^{19}F NMR spektrumu incelendiğinde; $[Pd(OKS-6)_2]$ kompleksi yapısında aromatik halkaya bağlı bulunan $-F$ grubu bulunmaktadır. Bu F atomunun ^{19}F NMR referans standartları verilerine göre, -113.15 ppm veya buna yakın ($100-200$ ppm aralığında) şiddetli pik vermesi gerekir. $[Pd(OKS-6)_2]$ kompleksinin ^{19}F NMR verilerine göre; -117.22 ppm'de çoklu yarılmış (F atomunun aromatik halka ile etkileşiminden kaynaklanan çoklu yarılmış piklerdir) şiddetli bir pik gözlenmiştir. -117.22 ppm'de oluşan şiddetli pik ^{19}F NMR referans standartları verileri ile uyusmaktadır. Bunun yanı sıra literatür verileri ile karşılaştırıldığında, benzer moleküllerdeki kimyasal kaymalar ve yarılmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Patent No: EP 1304316 A1, 2003). Tüm bu verilerden yola çıkarak ^{19}F NMR sonuçlarına göre $[Pd(OKS-6)_2]$ kompleksinin sentezlendiği söylenebilir.

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılacak olan $[Pd(OKS-6)_2]$ kompleksinin kütle analizi Bruker Marka microflex LT MALDI-TOF MS cihazında analiz edilmiş ve iyon oluşumunda MALDI (Matrix destekli lazer emilimi/iyonlaşması) tercih edilmiştir. Analiz sonucuna göre elde edilen veriler incelendiğinde $[M^+]$ iyon piki temel olarak oluşması gereken piktir. Ve bu molekül için m/z : 498.01 'de temel moleküler iyon piki beklenmektedir. Kütle spektrumu incelendiğinde m/z : 499.107 'da $[M^{+1}]$ moleküler iyon piki gözlenmiştir. Bu temel pikin yanı sıra çeşitli parçalanma ürünlerinin m/z değerleri beklenmektedir. Parçalanma ürünleri kopan parçalar ve m/z değerleri: $-HO, -H$; m/z : 481.01 , $-HO, -H$; m/z : 464 , $-F$; m/z : 446 $-F$; m/z : 428 . Kütle spektrumu incelendiğinde, elde edilen m/z değerleri: 499.107 ve 482.084 . Kütle analizi sonucuna göre, beklenen moleküler iyon pikinden yola çıkarak beklenen ürünün oluştuğu ve yapıyı desteklediği söylenebilir.

4.3. Sentezlenen Öncüllerin ScCO_2 ÇözünürlükleriÇizelge 4.1. Sentezlenen öncüllerin scCO_2 çözünürlük verileri (80°C, mol/mol CO_2)

	2000 psi	2500 psi	3000 psi	3500 psi
Pd(OKS1)₂	$6,45 \times 10^{-6}$	$7,31 \times 10^{-6}$	$8,05 \times 10^{-6}$	$8,23 \times 10^{-6}$
Pd(OKS2)₂	$2,4 \times 10^{-5}$	$4,68 \times 10^{-5}$	$5,68 \times 10^{-5}$	$6,12 \times 10^{-5}$
Pd(OKS3)₂	$2,52 \times 10^{-5}$	$3,59 \times 10^{-5}$	$3,78 \times 10^{-5}$	$3,91 \times 10^{-5}$
Pd(ZOKS1)₂	$3,83 \times 10^{-5}$	$6,55 \times 10^{-5}$	$9,42 \times 10^{-5}$	$9,77 \times 10^{-5}$
Pd(ZOKS2)₂	$1,59 \times 10^{-5}$	$1,72 \times 10^{-5}$	$1,82 \times 10^{-5}$	$1,90 \times 10^{-5}$
Pd(ZOKS3)₂	$7,69 \times 10^{-6}$	$9,82 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,71 \times 10^{-5}$

Tez kapsamında öncül sentezinde kullanılmak amacıyla *vic*-dioksim türevi ligandlar sentezlenmiş ve bu ligandların Pd(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Ligandlar benzen halkasına bağlı sübstütientlerin (flor) yer değiştirmesi ile farklı kılarak, sübstütientlerin konumuna bağlı olarak elektronik ve sterik etkilerin depozisyon ve çözünürlüğü etkisi incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde genel olarak basınç artışıyla çözünürlüğün artış gösterdiği görülmektedir. Sabit sıcaklıkta artan basınca bağlı olarak belirlenen bu çözünürlük artışı scCO_2 yoğunluğunun artmasıyla ilişkilendirilebilir. Literatürler yapısında florlu gruplar bulunduran organik ve organometalik bileşiklerin çözünürlüklerinin, bulundurmayan benzerlerine göre daha yüksek olduğunu bildirmektedir. Ayrıca yapıda karbonil ve siklopentadienil varlığı çözünürlüğü olumlu etkileyerek artışa neden olmaktadır. Genel olarak mevcut öncüllerin çözünürlüklerinin 10^{-6} - 10^{-2} aralığında değiştiği görülmektedir. Öncüllerin yapıları incelendiğinde çözünürlüğü artıran F atomlarının mevcudiyeti nedeniyle çözünürlük değerlerinin literatürdeki değerlerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Deneyisel veriler incelendiğinde, sonuçların 10^{-6} - 10^{-2} aralığında olduğu ve depozisyon için kullanılabilir olabileceğini göstermektedir.

4.4. ScCO_2 Depozisyon Yöntemi İle Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu

4.4.1. Katalizör 1'in (K1) Karakterizasyonu [$\text{Pd}(\text{ZOKS-1})_2$]

Bir vic-dioksim türevi olan $\text{Pd}(\text{II})$ kompleksinin $\text{Pd}(\text{ZOKS-1})_2$ scCO_2 ortamında depozisyonundan elde edilen $\text{Pd}/\text{SBA-15}$ katalizörünün XRD spektrumu incelendiğinde SBA-15'e ait SiO_2 piki 23.15° ve $\text{Pd}(0)$ 'a ait 40.14° , $\text{Pd}(111)$; 46.65° , $\text{Pd}(200)$ ve 68.26° ; $\text{Pd}(311)$ ve 82.4° ; $\text{Pd}(311)$ temel pikleri gözlenmiştir. Bu pikler incelendiğinde, paladyumun SBA-15 yüzeyinde polikristalite olarak $\text{Pd}(0)$ formunda yerleştiği görülmektedir. Tanecik boyutu, oktahedral geometriye ait olan (111) yüzeyinin temel pik olarak alınmasıyla Scherrer denkleminde 12.5 nm olarak hesaplanmıştır.(Ek.39)

SEM ve EDX görüntüleri incelendiğinde(Ek.40); SBA-15 yüzeylerinde Pd nanopartiküllerinin küçük noktalar halinde dağıldığı, topaklanmaların olmadığı ve nanopartiküllerin boyutunun $10\text{-}30 \text{ nm}$ civarında olduğu, HRTEM ve XRD sonuçları ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Katalizör 1' e ait HR-TEM görüntüleri incelendiğinde(Ek 41), arkada gri şekilde görülen bölüm SBA-15'i, siyah noktalarla görülenler ise paladyum nanopartiküllerini göstermektedir. Görüntülerden genel olarak topaklanmaların olmadığı, oluşan partiküllerin nano boyutta olduğu ve ortalama tanecik boyutunun, XRD verilerinden elde edilen taneciklerle uyum içerisinde olduğu söylenebilir. Elde edilen metalik paladyum nanopartiküllerinin SBA-15 yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı ve partiküllerin SBA-15 yüzeyine tutunduğu görülmektedir. İlk görüntü incelendiğinde; nanopartiküllerin kısmen topaklandığı ve genellikle tutunmamın SBA-15 yüzeyinden gerçekleştiği özellikle de birçok nanopartikülün bir araya gelerek öbekler halinde yüzeyde tutunduğu sonucuna varılmıştır. İkinci görüntü ise, nanopartiküllerin yüzeyde tutunmasının yanı sıra gözenek ve kanallara da biriktiği görülmektedir.

4.4.2. Katalizör 2' nin(K2) Karakterizasyonu [Pd(ZOKS-2)₂]

Paladyum yüklemesi teorik olarak %10 olarak tasarlanan Katalizör 2'deki Pd miktarı ICP-OES cihazı ile analiz edildiğinde %5.2 Pd içerdiği belirlenmiştir.(Ek.42)

XRD spektrumu incelendiğinde (Ek.42); SiO₂; 22.77°, Pd(111); 40.191°, Pd(200); 46.801°, Pd(220); 68.12° temel piklerinden paladyumun SBA-15 yüzeyine Pd(0) formunda polikristalik olarak yerleştiği görülmektedir. Kristal örgüsünün oktahedral geometride kübik sistem içinde oluşan bu kristallerin tanecik boyutları Debye-Scherrer denkleminden 12.8 nm olarak hesaplanmıştır.

Depozisyon sonrasında elde edilen SBA-15 destekli Pd nanopartiküllerinin Ek 43'deki ve 44'deki SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde, paladyum taneciklerinin yüzeyde topaklanmadan tamamen homojen bir dağılım gösterdiği ve partiküllerin sadece SBA-15 yüzeyinde tutunduğu görülmektedir. Buna göre tanecik boyutunun XRD verilerinden elde edilen büyüklük ile uyumlu olduğu ve yaklaşık olarak en büyük taneciklerin boyutunun 20-25 nm olduğu görülmektedir. Kırmızı ile işaretlenmiş olan ve sadece paladyum partiküllerini gösteren noktasal analiz görüntüleri ve SEM görüntüsü karşılaştırıldığında partiküllerin sadece SBA-15 yüzeyinde olduğu ve yüzeye tutunmadan boşlukta indirgenmiş olan paladyum nanopartiküllerinin olmadığı görülmektedir. SEM-EDX analizinden yapılan element yüzdesi hesaplamasına göre; SBA-15 yüzeyine tutunan paladyum nanopartiküllerinin miktarının kütsel olarak % 1.09 olduğu hesaplanmıştır. ICP-OES ile bu kadar farklı çıkmasının temel nedeni, ICP-OES alınırken örneklerin homojen şekilde alınarak geneli yansıtacak biçimde hazırlanan örneklerle çalışılırken, EDX analizi sırasında muhtemelen Pd yüzdesi düşük olan partiküllerin görüntülerinin alınmış olduğu düşünülmektedir.

HR-TEM görüntüleri incelendiğinde (Ek.45), birkaç nanopartikülün bir araya gelerek oluşturduğu partikül öbeklerinin yanı sıra, genel olarak oluşan partiküllerin nano boyutta olduğu söylenebilir. Ortalama tanecik büyüklüğü, XRD verilerinden elde edilen taneciklerle uyum içerisindedir. Elde edilen metalik

paladyum nanopartiküllerinin SBA-15 yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı ve partiküllerin SBA-15 yüzeyine tutunduğu görülmektedir. Partiküllerin SBA-15 üzerinde 10-15 nm'lik küresel nanopartiküller oluşturmalarının yanında kanallar arasında ve üzerinde kesin olarak sınırları belli olmayan nano oluşumlar meydana getirdiği söylenebilir.

4.4.3. Katalizör 3'ün(K3) Karakterizasyonu [Pd(ZOKS-3)₂]

Katalizör 3'ün ihtiva ettiği Pd nanopartiküllerinin hangi yüke sahip olduklarını ve kristal örgülerini belirlemek amacıyla 10-90° aralığında 2θ açılarında ölçülen malzemeye ait XRD spektrumu incelendiğinde desteğe ait SiO₂ pikinin 22.32°, paladyuma ait piklerin ise 40.05°, Pd(111); 46.52°, Pd(200), 68.12°; Pd(311) ve 82.3°; Pd(311) elde edildiği görülmektedir. Bu bilgiler ışığında; paladyumun SBA-15 yüzeyine Pd(0) formunda polikristal olarak yerleştiği, temel kristal örgü, (111) yüzeyine sahip oktahedral geometrisi olduğu sonucuna varılmıştır. Temel (111) yüzeyine ait veriler kullanılarak Debye-Scherrer denkleminde tanecik boyutunun 14.7 nm olduğu hesaplanmıştır.

Katalizör 3'e ait SEM görüntüleri incelendiğinde SBA-15 yüzeylerinde Pd nanopartiküllerinin parlak küçük noktalar halinde olduğu görülmektedir. Pd nanopartiküllerinin SBA-15 yüzeyinde topaklanmadığı ve homojen dağıldığı görülmektedir. EDX görüntüsü incelendiğinde herhangi bir topaklanma olmadığı ve partiküllerin yüzeyde homojen dağıldığı görülmektedir. Görüntüde kırmızı ile işaretlenen Pd nanopartikülleri, renklendirme nedeni ile farkedilememekle birlikte görüntü yakınlştırıldığında kırmızı Pd nanopartikülleri açıkça görülebilmektedir. Görüntülerde nanopartiküllerin boyutunun 10-30 nm civarında olduğu, HRTEM ve XRD sonuçları ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. EDX sonuçlarına göre Pd yüzdesinin %4 olduğu belirlenmiştir.

Bir *vic*-dioksim türevi öncül olan Pd(ZOKS-3)₂ kullanılarak elde edilen Pd/SBA-15'in TEM görüntüleri incelendiğinde, diğerlerinden farklı bir oluşum olduğu dikkati çekmektedir. Arkada gri şekilde görülen bölüm SBA-15'i, siyah

noktalarla görülenler ise paladyum nanopartiküllerini göstermektedir. SBA-15 yüzeyinde Pd nanopartiküllerinin film şeklinde oluşumlar gösterdiği ve neredeyse tüm yüzeye homojen şekilde yayıldığı görülmektedir. Her ne kadar film şeklinde dağılım gösterse de bu oluşumların nano boyutta olduğu ve hala nano yapısını koruduğu söylenebilir. Bu Pd/SBA-15 katalizöründe oluşumun SBA-15 yüzeylerinde tutunmaktan ziyade kanallara ve yüzeye birikme şeklinde olduğu, yine uygun açıdan görüntü olmayışı nedeniyle gözenekler hakkında yorum yapılamadığı söylenebilir.

4.4.4. Katalizör 4'ün(K4) Karakterizasyonu [Pd(OXS-1)₂]

Katalizör 4'e ait XRD sonuçları incelendiğinde destek malzemesi olan SBA-15'ten kaynaklı SiO₂ pikinin 23.96°'de bununla birlikte polikristal Pd(0)'a piklerin ait Pd(111); 40.19°, Pd(200); 46.63°, Pd(311); 68.04° ve Pd(311); 82.6°'da olduğu gözlenmiştir. Temel kristal örgü, (111) yüzeyine sahip oktahedral geometrisidir. Scherrer denkleminde tanecik boyutunun hesaplanmasında (111) yüzeyine ait pik kullanılmış ve buna göre tanecik boyutu 19.0 nm olarak bulunmuştur.

SEM görüntüsü incelendiğinde SBA-15 yüzeylerinde Pd nanopartiküllerinin küçük noktalar halinde olduğu görünmektedir. EDX görüntüsü incelendiğinde parlak küçük kırmızı noktalar şeklinde paladyum tanecikleri görünmektedir. Her iki görüntüden de herhangi bir topaklanma olmadığı ve partiküllerin yüzeyde homojen dağıldığı görülmektedir. Görüntülerde nanopartiküllerin boyutunun 10-30 nm civarında olduğu, HRTEM ve XRD sonuçları ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Katalizör 4'e ait HR-TEM görüntüleri incelendiğinde, gri destek malzemesi üzerindeki siyah noktalarla görülenler ise paladyum nanopartiküllerinin yüzeyde homojen dağıldığı görülmektedir. Görüntülerden genel olarak topaklanmaların olmadığı, oluşan partiküllerin nano boyutta olduğu söylenebilir. Ortalama tanecik büyüklüğü, XRD verilerinden elde edilen taneciklerle uyum

içerisindedir. Her iki görüntü de ayrıntılı olarak incelendiğinde Pd atomlarının SBA-15 yüzeyinde, çoğunlukla sınırları belli olmayan nano yapılar oluşturduğu söylenebilir. Oluşan Pd'ların büyük bir kısmının SBA-15 kanallarında biriktiği, bununla birlikte yüzeye tutunma ve gözeneklere birikme vasıtasıyla da meydana geldiği açıkça görülmektedir.

4.4.5. Katalizör 5'in(K5) Karakterizasyonu [Pd(OKS-2)₂]

Pd(OKS-2)₂ kullanılarak elde edilen Pd/SBA-15 içerisindeki paladyumun hangi yükseltgenme basamağında olduğunu belirleyebilmek amacıyla yapılan XRD analizine göre; SBA-15'ten kaynaklı SiO₂ pikinin 22.21°'de ve paladyumdan kaynaklı piklerin ise Pd(111); 40.16°, Pd(200); 46.47°, Pd(311); 68.13°'te çıktığı Şekil 4.220.'de verilmiş olan XRD spektrumunda açıkça görülmektedir. Bu pikler incelendiğinde, paladyumun SBA-15 yüzeyinde Pd(0) formunda polikristalite olarak yerleştiği söylenebilir. Temel kristal örgü, (111) yüzeyine sahip oktahedral geometrisidir. Scherrer denkleminde tanecik boyutunun hesaplanmasında (111) yüzeyine ait pik kullanılmış ve buna göre tanecik boyutu 12.8 nm olarak bulunmuştur.

SEM görüntüsü incelendiğinde SBA-15 yüzeylerinde Pd nanopartiküllerinin parlak küçük noktalar halinde olduğu görünmektedir. Ancak çok az miktarda nanopartikülün yüzeyde topaklandığı görünmektedir. EDX görüntüsü ise herhangi bir topaklanma olmadığı ve partiküllerin yüzeyde homojen dağıldığı bilgisini vermektedir. Görüntülerde nanopartiküllerin boyutunun 10-30 nm civarında olduğu, HRTEM ve XRD sonuçları ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. EDX sonuçlarına göre Pd yüzdesinin %4 olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ICP-OES sonuçlarından düşük olduğu belirlenmiştir. Ancak bu fark ICP-OES sonuçlarının geneli ifade ederken EDX sonuçlarının bir bölgeyi temsil etmesinden kaynaklanmaktadır.

Pd/SBA-15 depozisyon ürününe ait HR-TEM görüntüleri incelendiğinde, gri SBA-15 desteği üzerinde görülen, siyah veya daha koyu renkli oluşumlar ve

noktalar paladyum nanopartiküllerini göstermektedir. Her iki görüntü de incelendiğinde boyutu 200 nm'yi bulan ve nanopartiküllerin bir araya gelerek oluşturduğu nanopartikül kümelerinin yer yer topaklanmaları görülmektedir. Bununla birlikte SBA-15 yüzeyine tutunan karışık şekilli oluşumlar dikkati çekmektedir. Görüntülerden anlaşıldığı üzere, tutunmalar SBA-15'in dış yüzeyinde ve kanallarında olmuştur. TEM görüntülerinin alınması sırasında uygun açıdan çekilmemesi nedeniyle gözeneklerde tutunan partiküller hakkında yorum yapılamamaktadır. Ortalama tanecik büyüklüğü, XRD verilerinden elde edilen taneciklerle uyum içerisindedir. Uzaktan bakıldığında kanallarda biriken partiküller görünmezken, görüntüler yakınlştırıldığında paralel silindirler şeklinde dizilen SBA-15 kanallarında biriken Pd nanopartikülleri açıkça görülebilmektedir.

4.4.6. Katalizör 6'nın(K6) Karakterizasyonu [Pd(OKS-3)₂]

Pd(OKS-3)₂ kullanılmasıyla elde edilmiş olan SBA-15 destekli Pd nanopartiküllerinde metalin yükünü, kristal örgüsünü ve tanecik boyutunu belirleyebilmek amacıyla elde edilmiş olan XRD sonuçları incelendiğinde SBA-15'e ait SiO₂ piki 22.44° ve Pd(0) metalini işaret eden Pd(111); 40.07°, Pd(200); 46.48°, Pd(311); 67.93°, Pd(311); 82.0° temel piklerinin elde edildiği Şekil 4.263.'de açıkça görülmektedir. Bu pikler irdelendiğinde, Pd metalinin SBA-15 yüzeyine Pd(0) formunda polikristal olarak yerleştiği ve temel kristal örgünün, (111) yüzeyine sahip oktahedral geometrisi olduğu söylenebilir. Bu veriler ışığında Debye-Scherrer denkleminde tanecik boyutu 10.9 nm olarak hesaplanmıştır.

SEM görüntüsü incelendiğinde SBA-15 yüzeylerinde Pd nanopartiküllerinin parlak küçük noktalar halinde olduğu, SBA-15 yüzeyinde topaklanmadığı ve homojen dağıldığı görülmektedir. Aynı şekilde EDX görüntüsü incelendiğinde herhangi bir topaklanma olmadığı ve partiküllerin yüzeyde homojen dağıldığı görülmektedir. Görüntülerde nanopartiküllerin boyutunun 10-30 nm civarında olduğu, HRTEM ve XRD sonuçları ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. EDX sonuçlarına göre Pd yüzdesinin %5 olduğu tespit edilmiştir.

Katalizör 6'ya ait HR-TEM görüntüleri incelendiğinde, arkada gri şekilde görülen bölüm SBA-15'i, siyah noktalarla görülenler ise paladyum nanopartiküllerini göstermektedir. Görüntülerden genel olarak topaklanmaların olmadığı, oluşan partiküllerin nano boyutta olduğu söylenebilir. Ortalama tanecik büyüklüğü, XRD verilerinden elde edilen taneciklerle uyum içerisinde. Elde edilen metalik paladyum nanopartiküllerinin SBA-15 yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı ve partiküllerin SBA-15 yüzeyine tutunduğu görülmektedir. Her iki görüntü önemli ve birbirini tamamlar nitelikte bilgiler sunmaktadır. İlk görüntüden SBA-15 yüzeylerine tutunmaların rasgele ve yüzeysel olarak gerçekleştiği sonucu çıkarılabilir. İkinci görüntü ise özellikle de tutunmanın SBA-15 gözeneklerinde ve kanallarında nanoteller şeklinde yoğun bir şekilde gerçekleştiği ancak tamamen homojen bir şekilde dağılarak gözenekleri tıkamadığı sonucu çıkarılabilir.

4.5. Pd/SBA-15 Nanaopartiküllerinin Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonunda Katalitik Aktivitelerinin Tartışılması

Silika destekli Pd nanopartiküllerin birçok tepkimede katalitik etkinliğinin yüksek olduğu bilinmektedir. Bu tepkimelerden biriside karbon-karbon eşleşme tepkimeleri olup proje kapsamında elde edilen Pd metalik nano katalizörlerin etkinlikleri Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme tepkimesi üzerinde incelenmiştir. Buna göre, *vic*-dioksimlerden elde edilen Pd/SBA-15 nanokatalizörlerinin 5 saatte verimleri incelenmiştir. K1 ve K3 arası katalizörler, *amfi* -*vic*-dioksim türevi Pd komplekslerinin öncül olarak kullanılmasıyla oluşan katalizörleri temsil ederken, K4 ve K6 arası katalizörler *anti* -*vic*-dioksim türevi Pd komplekslerinin öncül olarak kullanılmasıyla oluşan katalizörleri ifade eder. Elde edilen veriler incelendiğinde, *anti*-*vic*-dioksimlerin komplekslerinden elde edilen katalizörlerin dönüşüm verimlerinin *amfi*-formlarından elde edilen katalizörlere oranla daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. *Anti*-*vic*-dioksimlerin daha kısa sürede iyi dönüşüme sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

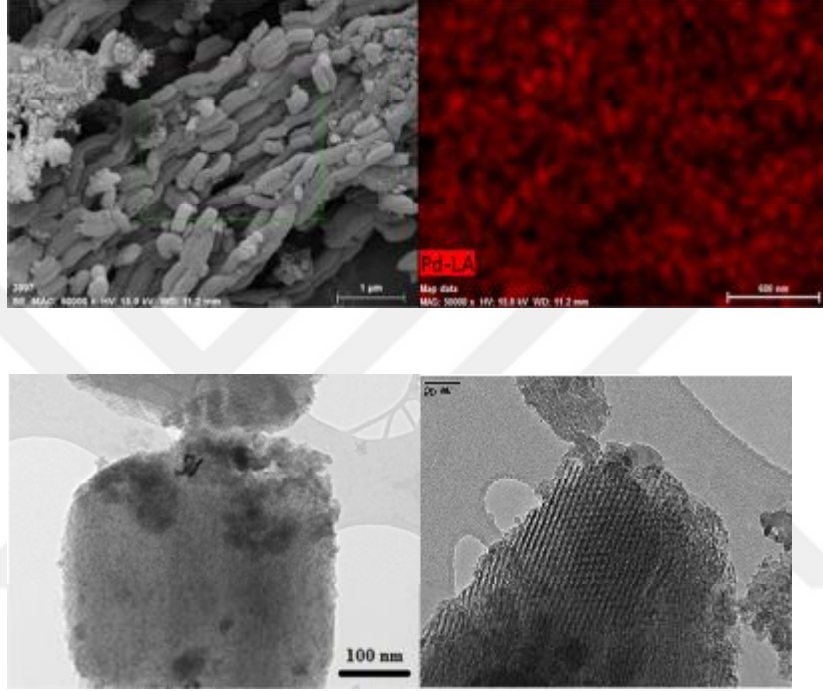
5.1. Sonuçlar

Hazırlanan tez kapsamında süperkritik depozisyon tekniğinde daha ılıman koşullarda kullanılabilir nitelikte, daha düşük sıcaklık ve basınçta indirgenebilir yeni *vic-dioksim* türevi öncüller hazırlanmış, $scCO_2$ çözünürlükleri, destek materyali olarak seçilen SBA-15 üzerine depozisyonu ile SBA-15 destekli metalik nano katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan nano katalizörlerin katalitik etkinlikleri Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimeleri üzerinde incelenmiştir. Yapılan bu çalışma süresince sentezlenen ligand ve metal komplekslerin karakterizasyonları ile katalitik etkinlik çalışmalarına ilişkin veriler özetlenecek olursa;

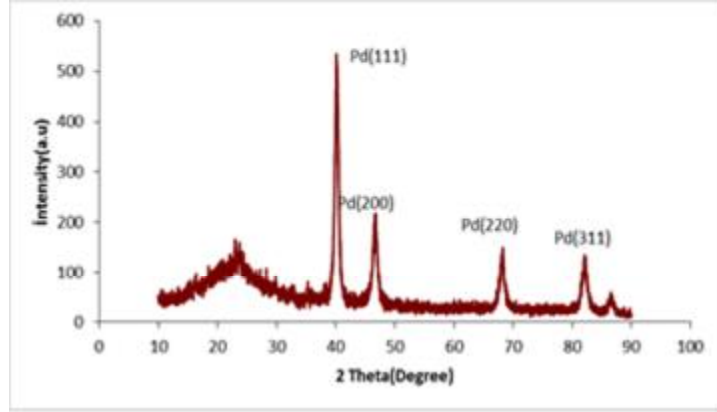
- 1- Monoklorglioksim bileşiği 2,3 ve 4 pozisyonunda florlu alkil halojenürlerle alkillenerek *amfi* ve *anti* formda ligantlar sentezlenmiştir. Oluşan tüm ligandlar yağ formunda, ısı ile bozunabilen bileşiklerdir.
- 2- *Amfi* formda 2,3 ve 4 pozisyonundaki ligadların infrared spektrumları incelendiğinde, anilin grubuna ve oksime ait imin ($\nu(C=N)$) grubu piklerinin gözlenmesi ,klorglioksim spektrumunda ise $-C-Cl$ bağıını gösteren pikin gözlenmemesi, anilin grubunun *amfi*-klorglioksim ile tepkimesinin gerçekleşerek *vic*-dioksim türevi ligandın oluştuğunu göstermektedir
- 3- *Anti* formda 2,3 ve 4 pozisyonundaki ligadların infrared spektrumları incelendiğinde, anilin grubuna ve oksime ait imin ($\nu(C=N)$) grubu piklerinin gözlenmesi ,klorglioksim spektrumunda ise $-C-Cl$ bağıını gösteren pikin gözlenmemesi, anilin grubunun *anti*-klorglioksim ile tepkimesinin gerçekleşerek *vic*-dioksim türevi ligandın oluştuğunu göstermektedir

- 4- Elde edilen farklı pozisyonlarda *amfi* ve *anti* vic-dioksim bileşikleri, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 'ın Pd(II) kompleksleri sentezi için yeni yöntemler geliştirilmiştir.
- 5- Hazırlanan tüm komplekslerin FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR , kütle, ICP-OES gibi analitik yöntemlerle analizi sonucunda istenen komplekslerin elde edildiği ve yapıyı desteklediği görülmüştür.
- 6- Kütle analizi sonuçları incelendiğinde, tüm komplekslerde $[\text{M}^{+1}]$ moleküler iyon piki gözlenmiştir. Bu pik komplekslerin merkezde Pd metali ve bu metale bağlı 2 ligand olacak şekilde nötr yüklü kompleks şeklinde meydana geldiği sonucuna varılmıştır.
- 7- Öncül olarak tasarlanan komplekslerin süperkritik depozisyon tekniğinde kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla scCO_2 ortamında 80°C 'de, 2000, 2500 ve 3000,3500 psi basınçlarda çözünürlükleri belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde genel olarak basınç artışıyla çözünürlüğün artış gösterdiği görülmektedir. Sabit sıcaklıkta artan basınca bağlı olarak belirlenen bu çözünürlük artışı scCO_2 yoğunluğunun artmasıyla ilişkilendirilebilir. Literatürler yapısında florlu gruplar veya alkil grupları bulunduran organik ve organometalik bileşiklerin çözünürlüklerinin bulundurmayan benzerlerine göre daha yüksek oluşunu bildirmektedir. Ayrıca yapıda karbonil ve siklopentadienil varlığı çözünürlüğü olumlu etkileyerek artışa neden olmaktadır. Genel olarak mevcut öncüllerin çözünürlüklerinin 10^{-6} - 10^{-2} aralığında değiştiği görülmektedir. Öncüllerin yapıları incelendiğinde çözünürlüğü artıran F atomlarının mevcudiyeti sebebiyle çözünürlük artışının literatürdeki değerlerle uyumlu olması beklenmektedir. DeneySEL veriler incelendiğinde, sonuçların 10^{-6} - 10^{-4} aralığında olduğu ve depozisyon için kullanılabilir olabileceğini göstermektedir.

- 8- 2500 psi ve 80°C’de kütlece %5 Pd içerecek şekilde depozisyon gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak %3.5-5 Pd içeren SBA-15 destekli Pd nanopartikülleri elde edilmiştir.



- 9- Hazırlanan SBA-15 destekli Pd nanopartiküllerinin XRD spektrumlarına göre tüm nanopartiküllerin 40, Pd(111); 47, Pd(200); 68, Pd(220); 82, Pd(311); 87, Pd(222) pikleri elde edilmiştir. Bu piklere göre kübik sistemde kristaller oluşmuştur. Tüm öncüllerde temel pik Pd(111)’dir.



- 10- Silika destekli Pd nanopartiküllerin birçok tepkimeye katalitik etkinliğinin yüksek olduğu bilinmektedir. Bu tepkimelerden birisi de karbon-karbon eşleşme tepkimeleri olup tez kapsamında elde edilen Pd metalik nano katalizörlerin etkinlikleri Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme tepkimesi üzerinde incelenmiştir. Buna göre, *vic*-dioksimlerden elde edilen Pd/SBA-15 nanokatalizörlerinin 5 saatte verimleri incelenmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, *anti-vic*-dioksimlerin komplekslerinden elde edilen katalizörlerin dönüşüm verimlerinin *amfi*-formlarından elde edilen katalizörlere oranla daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. *Anti-vic*-dioksimlerin daha kısa sürede iyi dönüşüme sahip olduğu sonucuna varılmıştır.
- 11- Tez önerisinin de bir parçası olan temel hedeflerden biri de homojen katalizör kadar aktif heterojen katalizörler kadar ortamdan ayrılması kolay ve tekrar kullanılabilir katalizörlerin hazırlanması hedefine ulaşıldığını söylemek mümkündür.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışması ile elde edilen sonuçlar ışığında ileriki çalışmalar için öneriler şu şekilde sıralanabilir;

- 1- Tez kapsamında monoklorglioksim bileşiğinin florlu alkil halojenürlerle alkillenmesiyle elde edilmiş türevlerinin paladyum kompleksleri sentezlenerek scCO_2 depozisyonları gerçekleştirilmiştir. Sonraki çalışmalarda paladyumdan farklı bir metalin bu ligandlarla kompleksi oluşturularak depozisyonda öncül olarak kullanılabilir.
- 2- Alkilleme amacıyla oksim bileşiğinin farklı bir türevi kullanılarak öncül sentezinde ligand olarak tercih edilebilir.
- 3- Paladyum yerine Pt, Ag, Ni, Cu, Ru, Rh gibi değerli metallerin alkillenme sonucu elde edilen türevlerinin kompleksleri hazırlanarak öncül olarak kullanılabilir.
- 4- ScCO_2 depozisyon işlemi, tez kapsamında belirtilen sıcaklık ve basınç parametrelerinin değiştirilmesi ile daha düşük sıcaklık ve basınç altında denemeler yapılabilir.
- 5- W ve Ni gibi depozisyonu zor metallerin, *vic*-dioksim türevlerinin kompleks oluşturma yeteneğinden faydalanılarak scCO_2 depozisyonunun gerçekleştirilmesi sağlanabilir.
- 6- ScCO_2 ortamındaki çözünürlükleri farklı olan öncüllerin çözünürlüklerinin depozisyon verimine etkisini net bir şekilde incelemek amacıyla paladyum yüzdeleri artırılarak ya da daha düşük sıcaklık ve basınçlar denenerek araştırmalar yapılabilir.
- 7- Tez kapsamında sentezlenen ve Suzuki Miyaura tepkimesi üzerinde aktivitesi incelenen katalizörlerin ,gerçekleşmesi daha zor tepkimlerde katalitik aktiviteleri incelenebilir.
- 8- Tez kapsamında kütlece % Pd içerecek şekilde depozisyon gerçekleştirilmiştir. Bu oran artırılarak sanayi uygulamalarına gidilebilir.

- 9- Katalizörlerin sentezine destek malzemesi olarak mezogözenekli SBA-15 desteği kullanılmıştır. Aynı öncüllerle farklı destek malzemeleri kullanılarak oluşan nanopartiküllerin katalitik aktiviteye etkisi incelenebilir.
- 10- Tez kapsamında ilk defa sentezlenmiş olan ligandlar ve bunların Pd kompleksleri diğer depozisyon tekniklerinde öncül olarak kullanılabilir.



KAYNAKLAR

- And Investigation Of Their Complexes With Ni(II), Cu(II), And Co(II) Metal Ions". Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem, 31(7), 1129-1139.
- Aschenbrenner, O., Kemper, S., Dahmen, N., Schaber, K., Dinjus, E. 2007. "Solubility of β -diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with various metals in supercritical carbon dioxide" The Journal of Supercritical Fluids. 41, (2), 179–186.
- Cabanas, A., Tenorio, M. J., Pando, C., Renuncio, J. A. R. 2012. "Solubility Of $\text{Pd}(\text{Hfac})_2$ And $\text{Ni}(\text{Hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ In Supercritical Carbon Dioxide Pure And Modified With Ethanol" j. of Supercritical Fluids, 70, 106– 111.
- Cross, W, Jr., Akgerman A., (1996) "Determination of Metal-Chelate Complex Solubilities In Supercritical Carbon Dioxide", Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1765-1770.
- Erkey, c. 2009. "Preparation Of Metallic Supported Nanoparticles And Films Using Supercritical Fluid Deposition", The Journal of Supercritical Fluids , 3, 517–522.
- Ganjali, M., R., Sarmazdeh, Z., R., Poursaberi, T., Shahtaheri, S., J., Norouzi, P. 2012. "Dichromate Ion-selective Sensor Based on Functionalized SBA-15/ Ionic Liquid/MWCNTs/Graphite " Int. J. Electrochem. Sci., 7 , 1908 – 1916.
- Gök, Y., Bekaroğlu, Ö. 1981. "The Synthesis And Complex Formation Of Stereoisomers Of Some New A-Dioximes". Synth.React.Inorg. Met.-Org. Chem. 11, 621-631.
- Gök, Y., Bekaroğlu, Ö. 1981. "The Synthesis And Complex Formation Of Stereoisomers Of Some New A-Dioximes". Synth.React.Inorg. Met.-Org. Chem. 11, 621-631.

- Gök, Y., Ertepinar, H., Yildiz, S., Z. 1990. "The Spectroscopic Investigation Of *Amphi*-, *Anti*- Isomerism And Interconversion İn A Novel Vic-Dioxime And İts Complexes". Spectroscopy Letters, 23, 718-725.
- Guzel, B., Avsar, G., Cinkir, H., F. 2007. "Supercritical Carbon Dioxide-Soluble Fluorus Vic-Dioxime Ligands And Their Ni-II Complexes: Synthesis, Characterization And Solubility Properties". Synthesis And Reactivity In Inorganic Metal-Organic And Nano-Metal Chemistry, V: 37- 10, 801-804.
- Hunt, A., J., Budarin, V., L., Comeford, J., W., parker, H., L., Lazarov, V., K., Breeden, S., W., Macquarrie, D., J., Clark, J., H. 2014 "Deposition Of Palladium Nanoparticles In SBA-15 Templated Silica Using Supercritical Carbon Dioxide" Materials Letters, 116, 408-411.
- Kim, S., W., Kim, M., Lee, W., Y., Hyeon, T. 2002 "Fabrication Of Hollow Palladium Spheres And Their Successful Application To The Recyclable Heterogeneous Catalyst For Suzuki Coupling Reactions" J. AM. CHEM. SOC., 124,7642-7643
- Knozinger. H. , Kochloefl, K., 2003. "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts" Ulmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Kurtoğlu, M., Serin, S. 2001. "Template Synthesis Of Two New Glyoxime Derivatives. Characterization
- Matin, S., S., Kerton, F., M., Lynama, J., M, Raynerc, C.,M. 2006 "Formation And Catalytic Activity Of Pd Nanoparticles On Silica İn Supercritical CO₂" Green Chem., 2006, 8, 965–971.
- Morère, J., Cabanas, A., Tenorio, M. J., Pando, C., Renuncio, J. A. R., Stevens, J. G., Bourne, R. A., Poliakoff, M., 2012. "Adsorption Of Pd(Hfac)₂ On Mesoporous Silica SBA-15 Using Supercritical CO₂ And Its Role In The Performance Of Pd–Sio₂ Catalyst", J. of Supercritical Fluids, 69, 21– 28.

- Prajapati, D., Gohain, M. 2004. "Recent Advances In The Application Of Supercritical Fluids For Carbon–Carbon Bond Formation In Organic Synthesis" *Tetrahedron*, 60, 815–833.
- Serin, S., Bekaroğlu, Ö. 1983. "The Synthesis And Complex Formation Of Stereoisomers Of 1,3- Diphenyl-2-Thioxa-4,5-Bis (Hidroxyimino) İmidozoline". *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496, 197-204.
- Zhang, Y, Erkey, C. 2006, "Preparation Of Supported Metallic Nanoparticles Using Supercritical Fluids: A Review", *J. of Supercritical Fluids*, 38, 252–267.



ÖZGEÇMİŞ

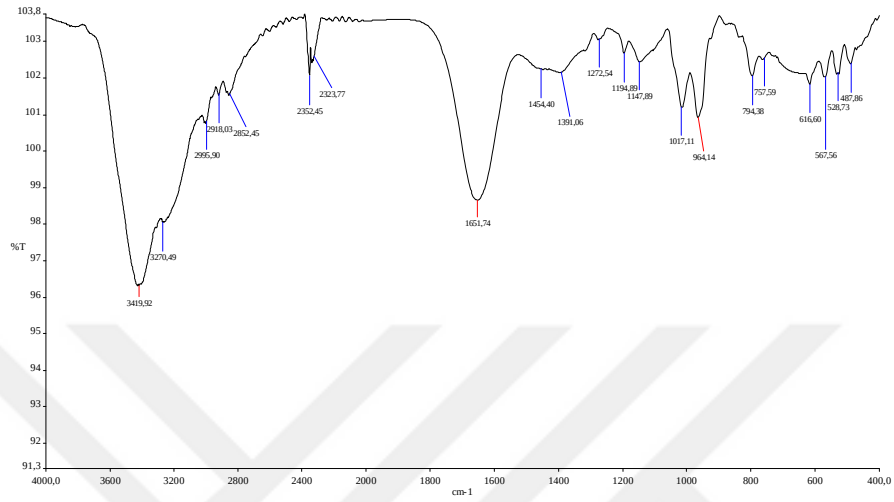
1991 yılında Adana’da doğdu. İlköğrenimini Recep Birsen İlköğretim Okulu ve Adana Tabipler Odası İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini Emine Nabi Menemencioğlu Lisesi’nde tamamladı. Lisans eğitimine 2009 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde başladı. 2013 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2013 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Anorganik Kimya alanında özel öğrenci olarak yüksek lisansa başladı. 2014 yılında ise normal öğrenci olarak kayda alındı. Yüksek lisans eğitimi süresince çeşitli ulusal ve uluslararası kongrelere katıldı.



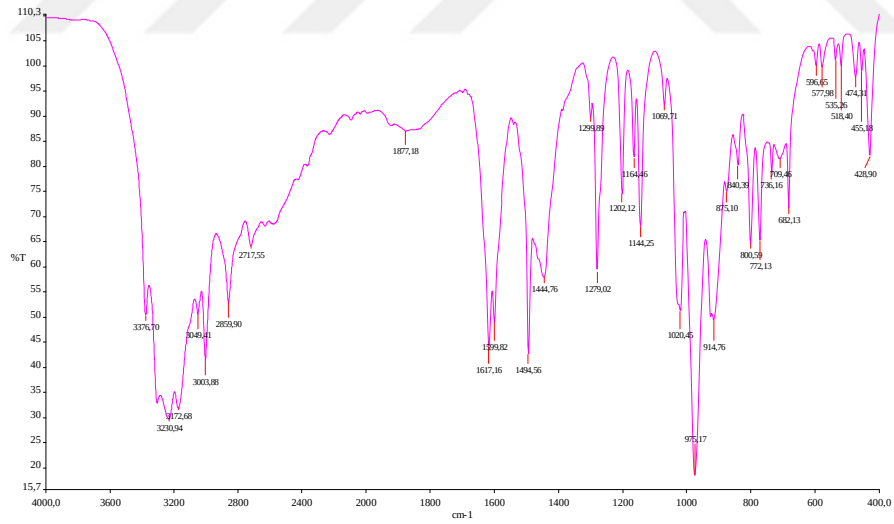
EKLER



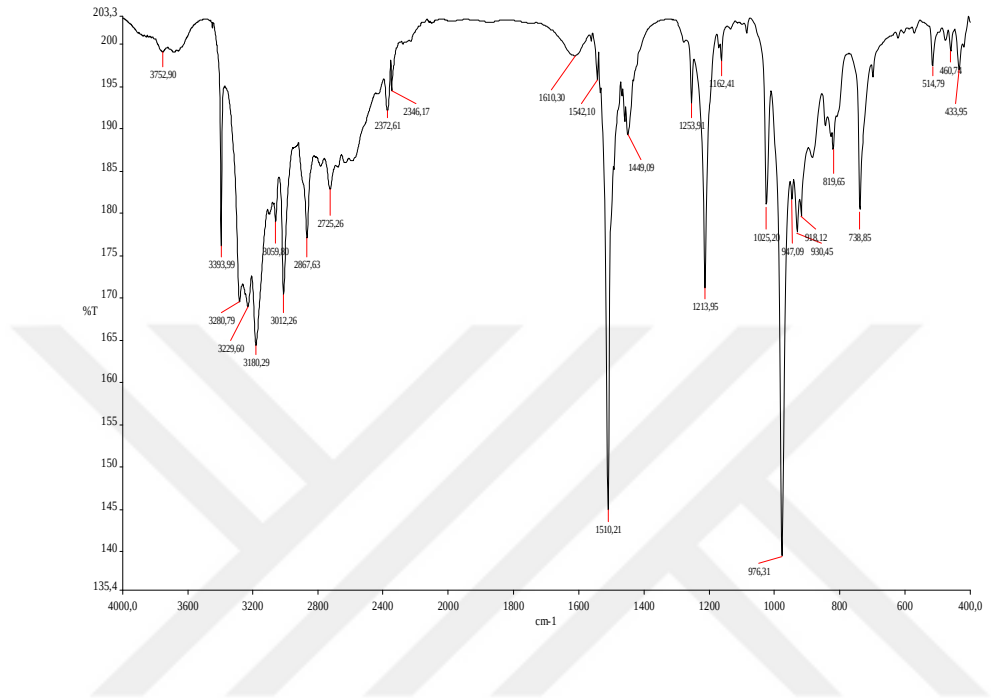
Ek 1. ZOKS-1 ligandının FT-IR spektrumu



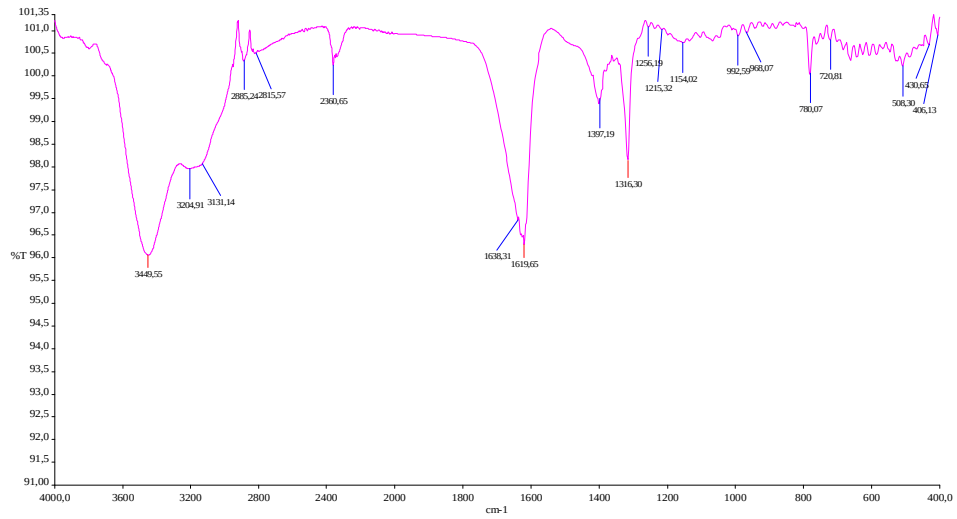
Ek 2. ZOKS-2 ligandının FT-IR spektrumu



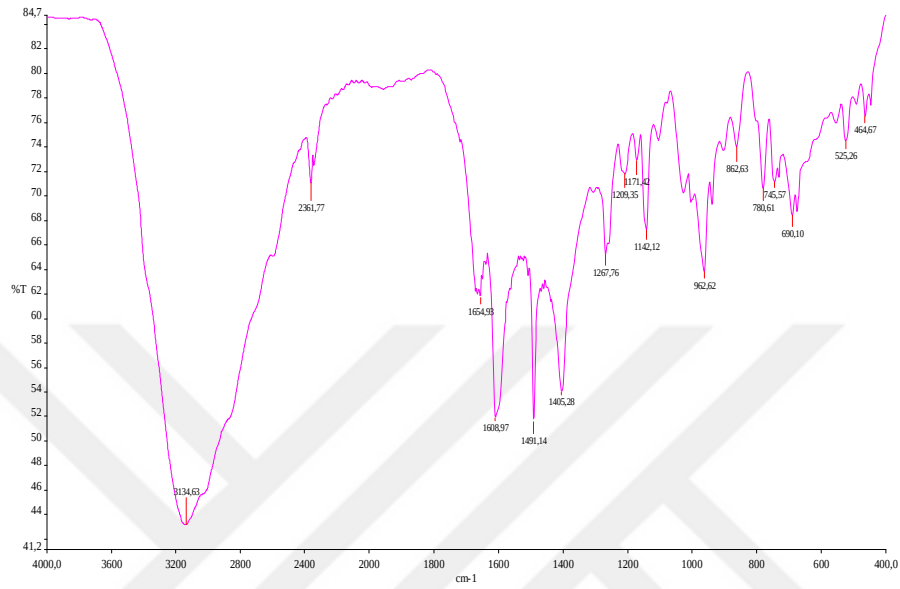
Ek 3. ZOKS-3 ligandının FT-IR spektrumu



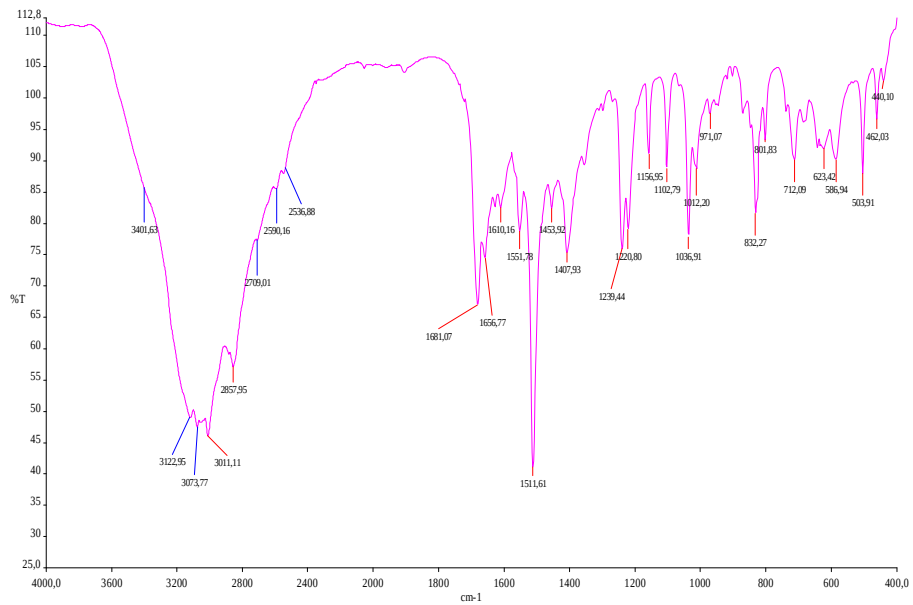
Ek 4 OKS-1 ligandının FT-IR spektrumu



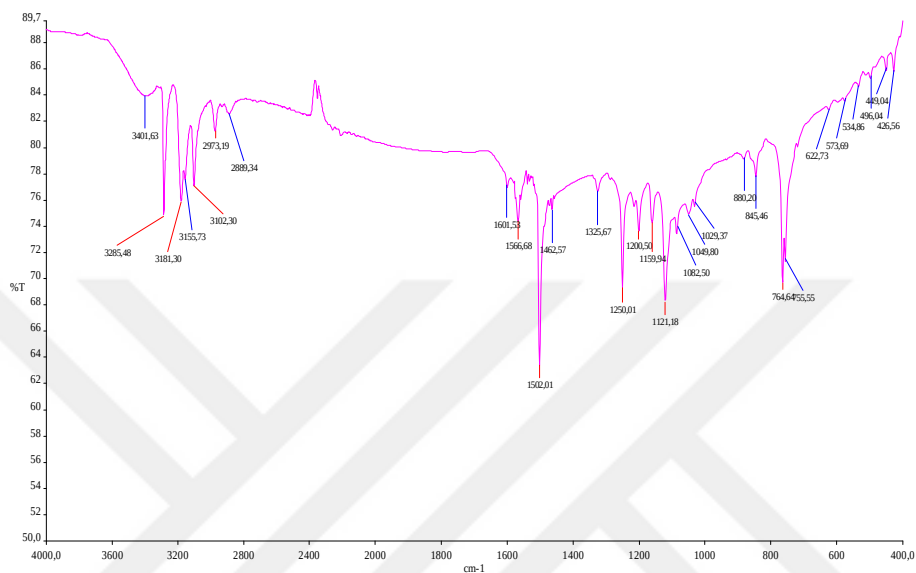
Ek 5. OKS-2 ligandının FT-IR spektrumu



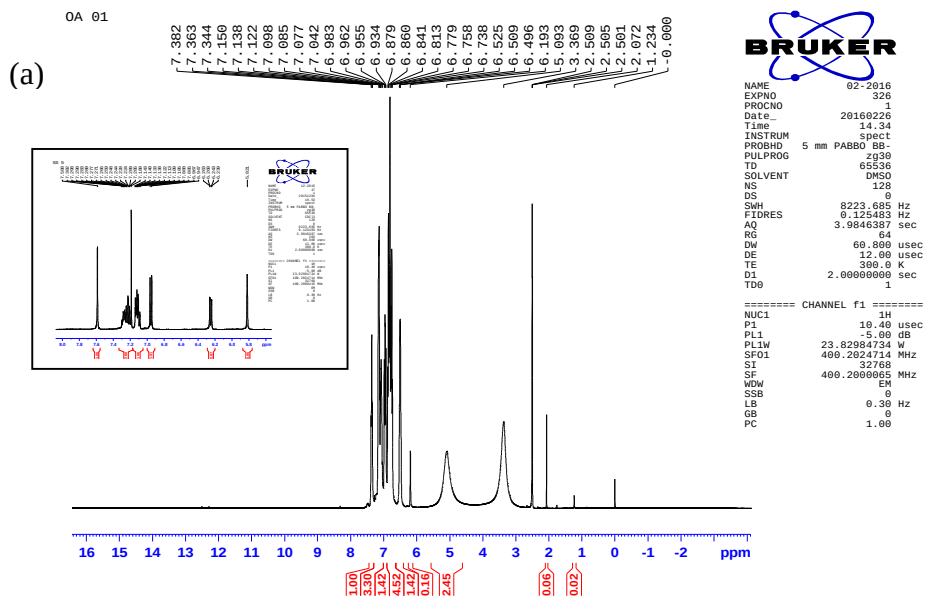
Ek 6. OKS-3 ligandının FT-IR spektrumu



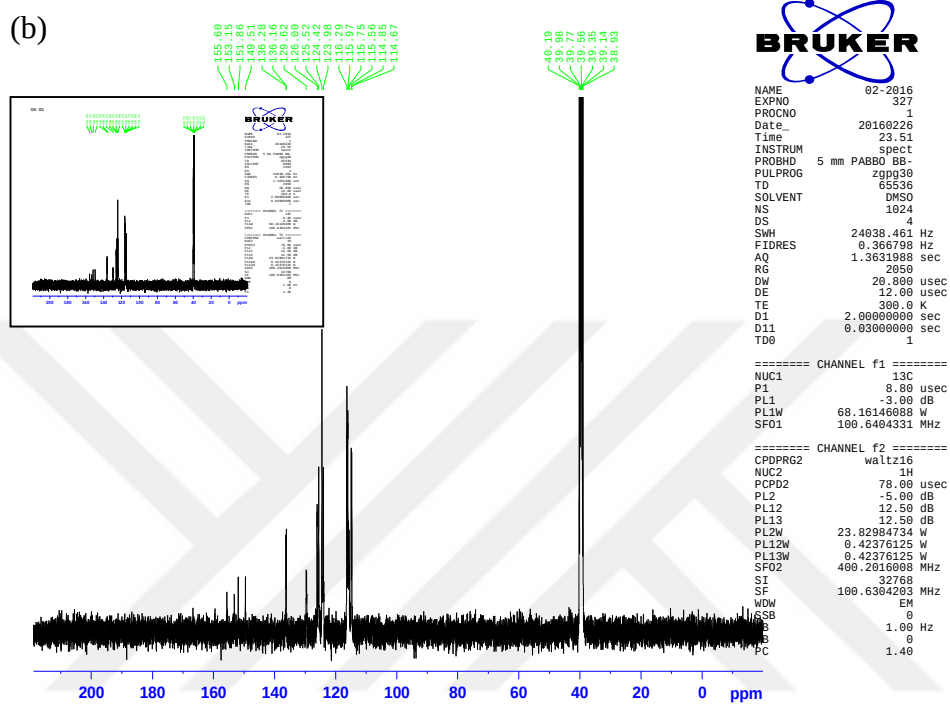
Ek 7. Bis-[(2-floro anilin-*amfi*-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



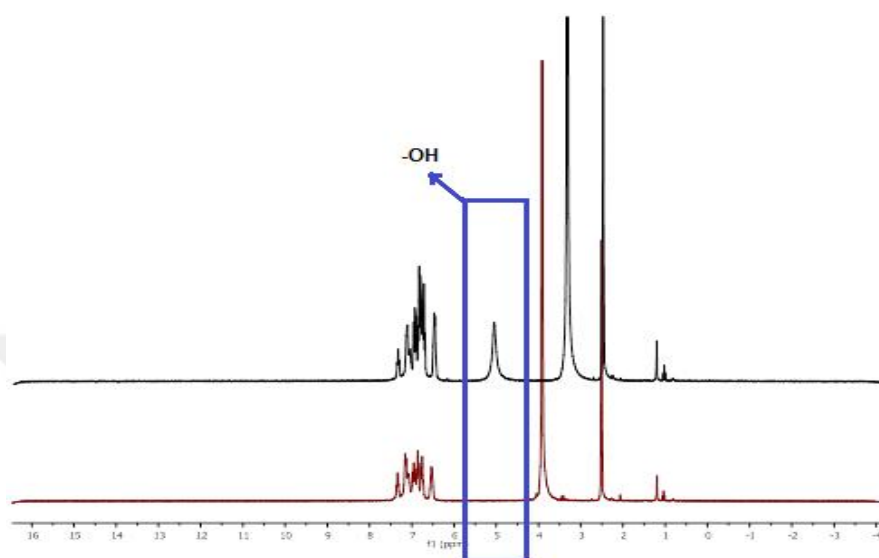
Ek 8. [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin (a) ¹H NMR spektrumu



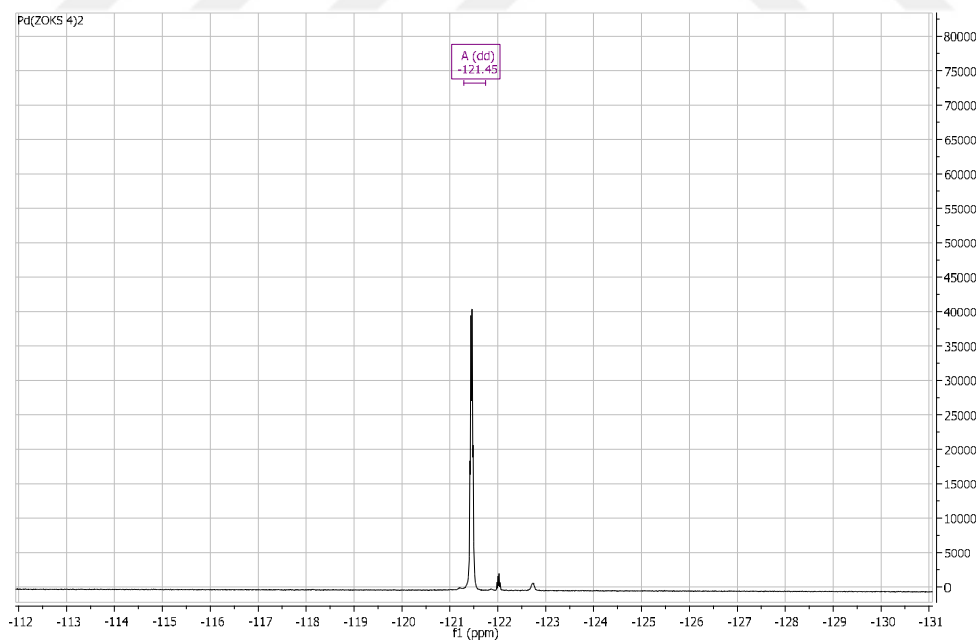
Ek 9. [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin (b) ¹³C NMR spektrumu



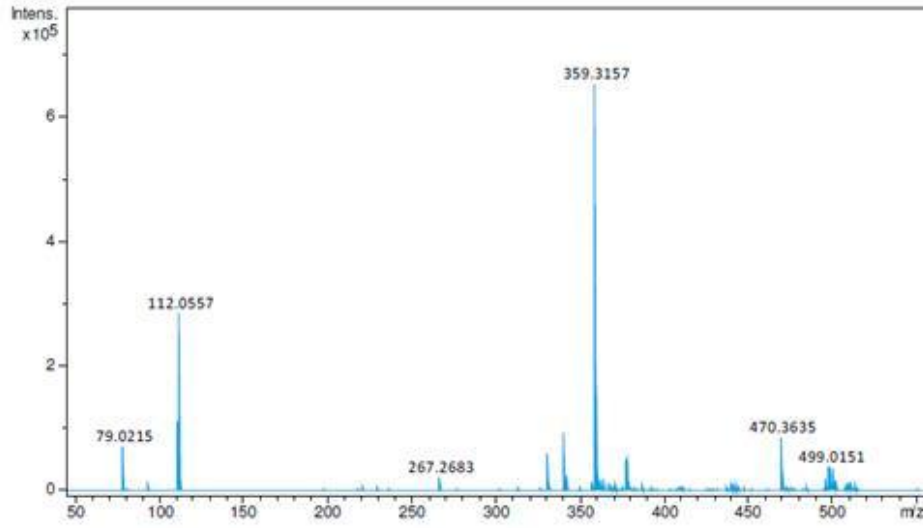
Ek 10. [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin D₂O exchange Spektrumu



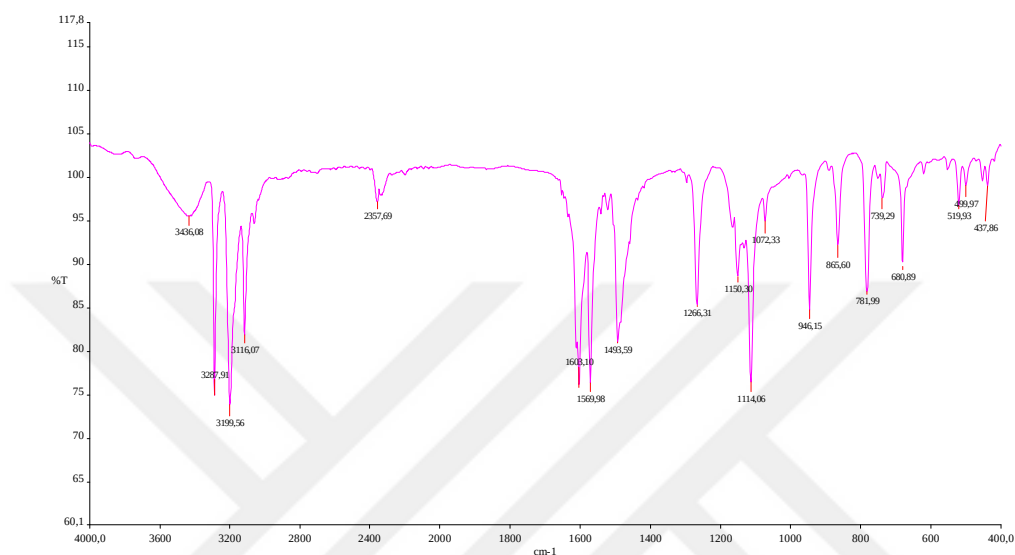
Ek 11. [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu



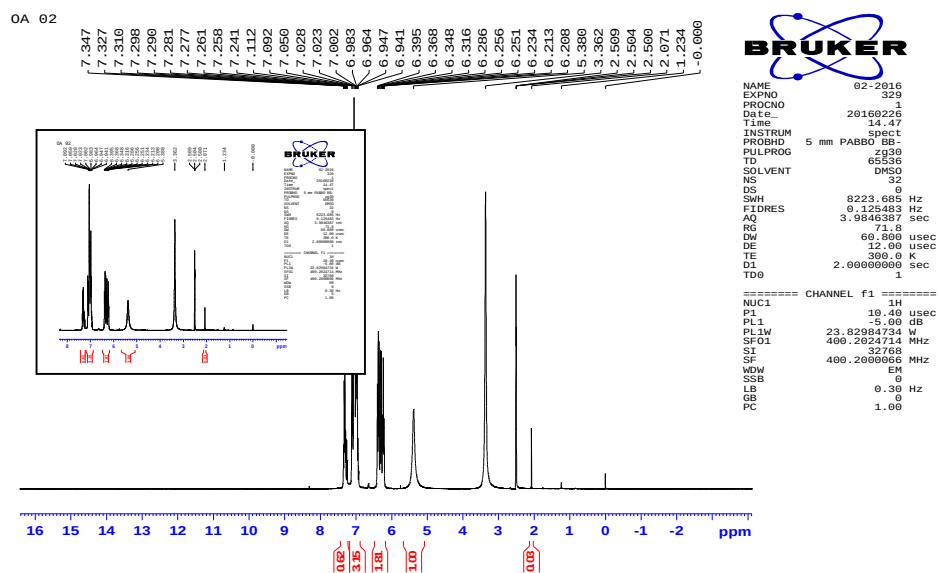
Ek 12. [Pd(ZOKS-1)₂] kompleksinin kütle spektrumu



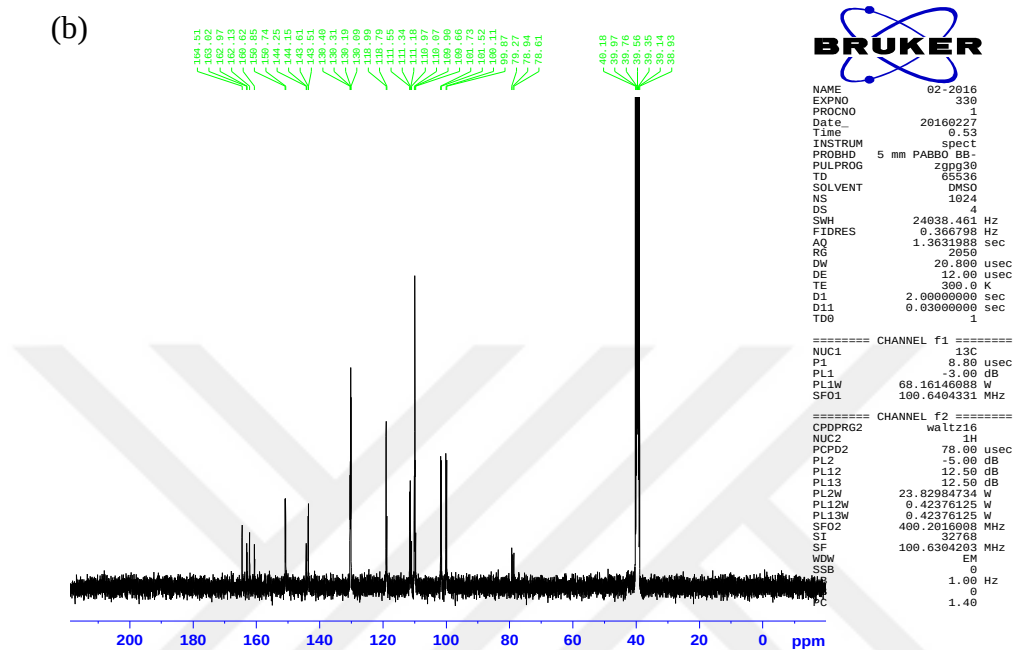
**Ek 13. *Bis*-[(3-floro anilin-*amfi*-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(ZOKS-2)₂]
kompleksinin FT-IR spektrumu**



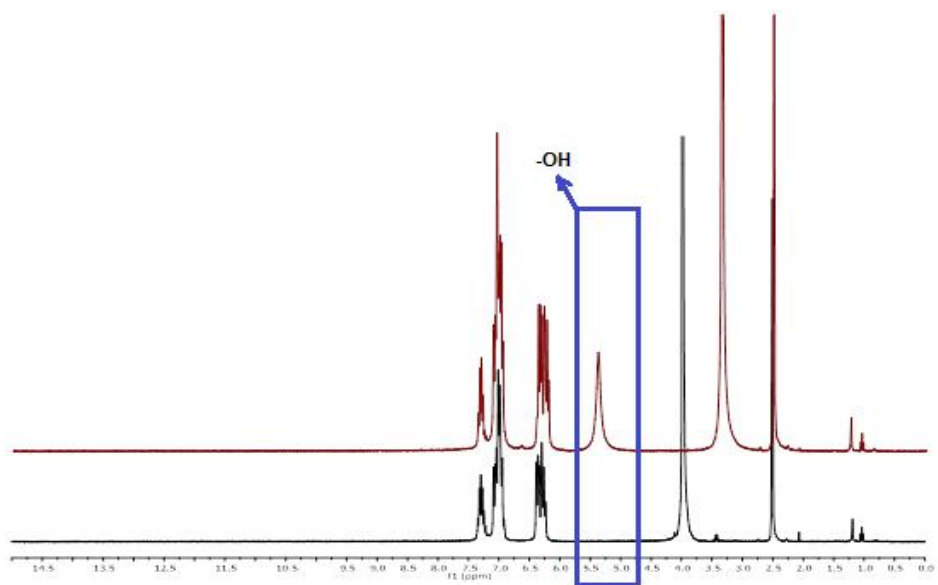
Ek 14. [Pd(ZOKS-2)₂] kompleksinin (a) ¹H NMR spektrumu



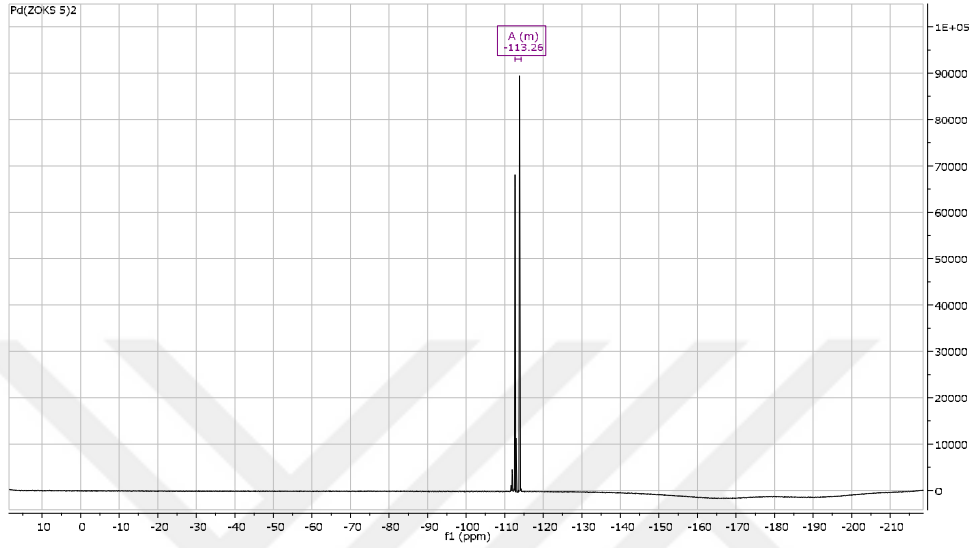
Ek 15. [Pd(ZOKS-2)₂] kompleksinin (b) ¹³C NMR spektrumu



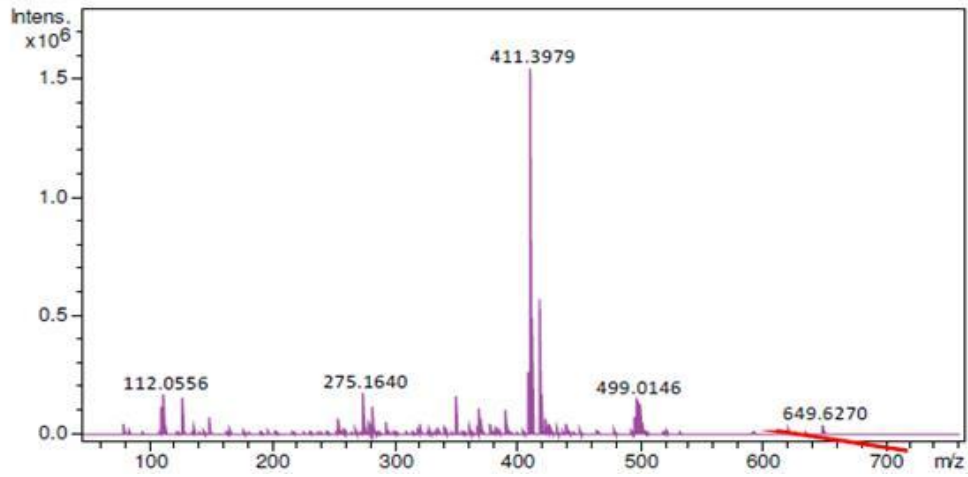
Ek 16. [Pd(ZOKS-2)₂] kompleksinin D₂O exchange Spektrumu



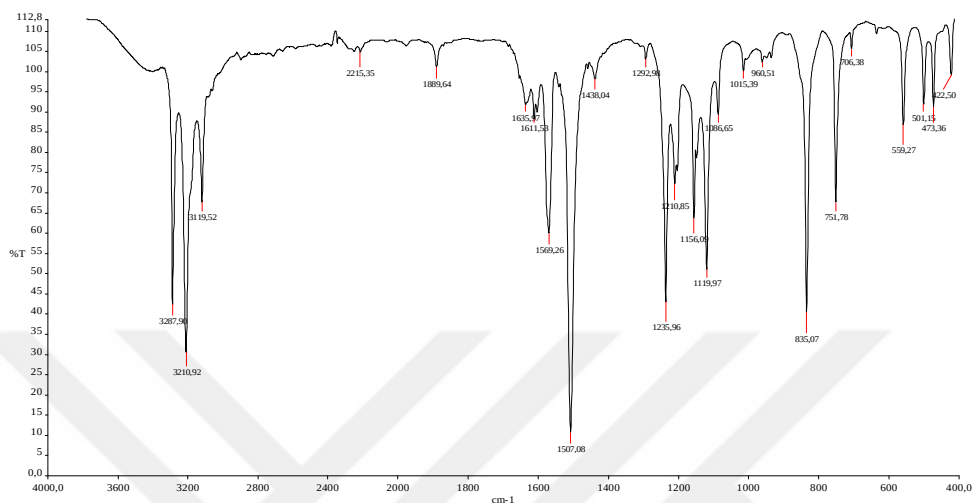
Ek 17. [Pd(ZOKS-2)₂] kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu



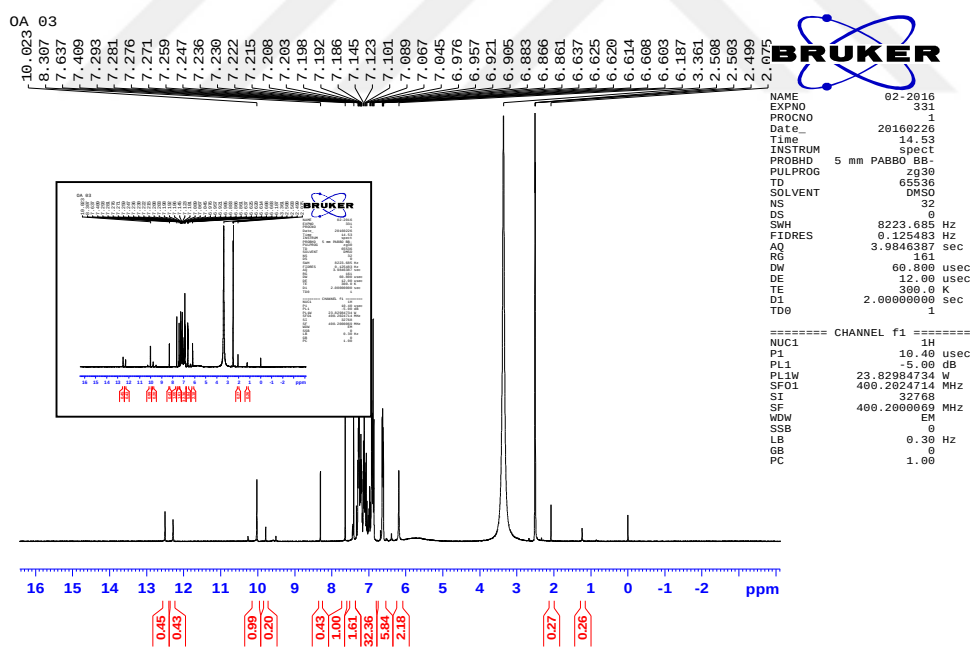
Ek 18. [Pd(ZOKS-2)₂] kompleksinin kütle spektrumu



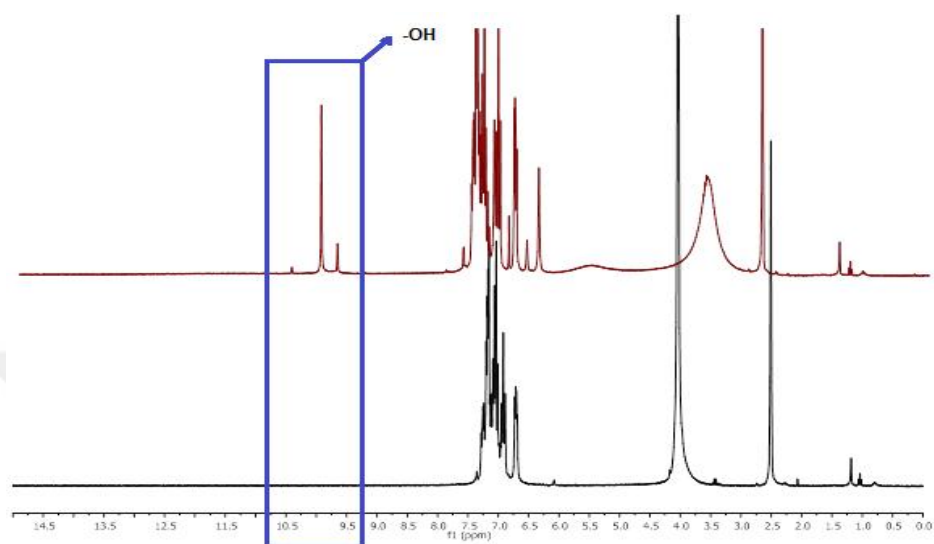
**Ek 19. Bis-[(4-floro anilin-*amfi*-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(ZOKS3)₂]
kompleksinin FT-IR spektrumu**



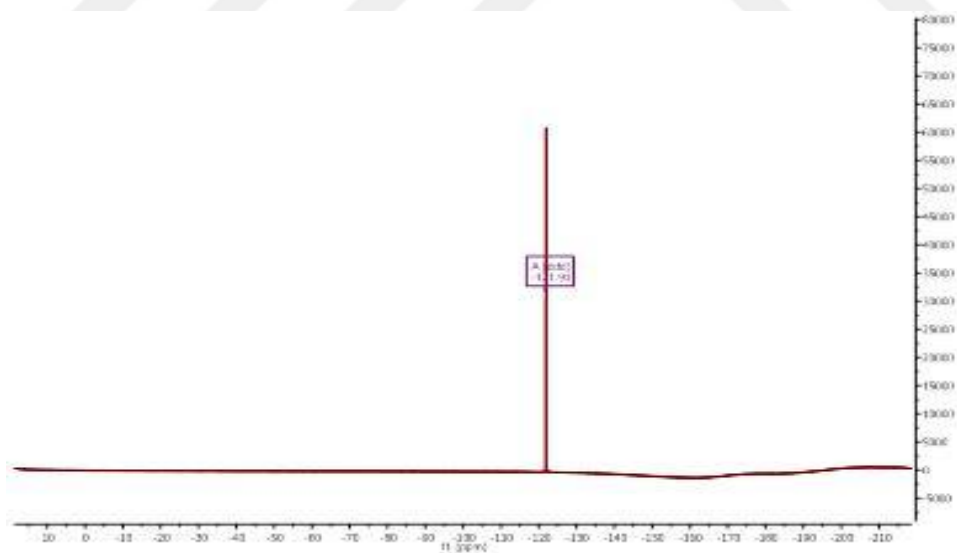
Ek 20. [Pd(ZOKS3)₂] kompleksinin ¹H NMR spektrumu



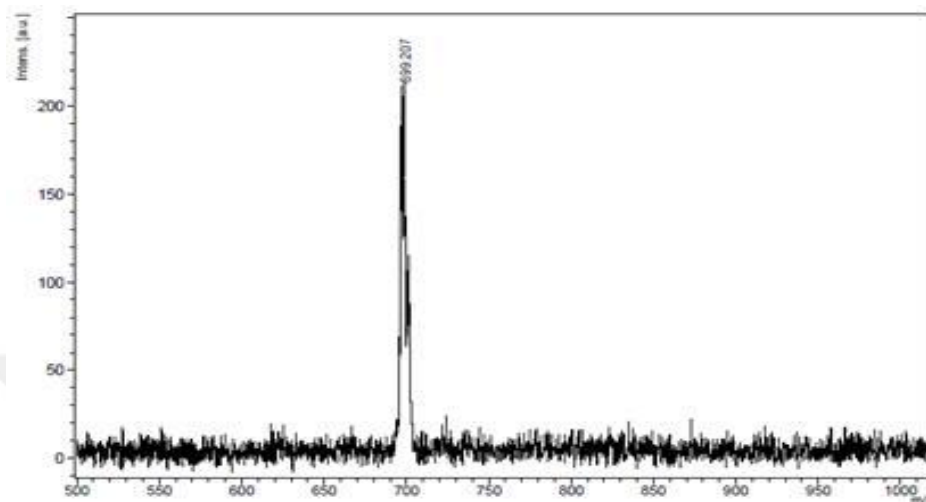
Ek 21. [Pd(ZOKS3)₂] kompleksinin D₂O Exchange spektrumu



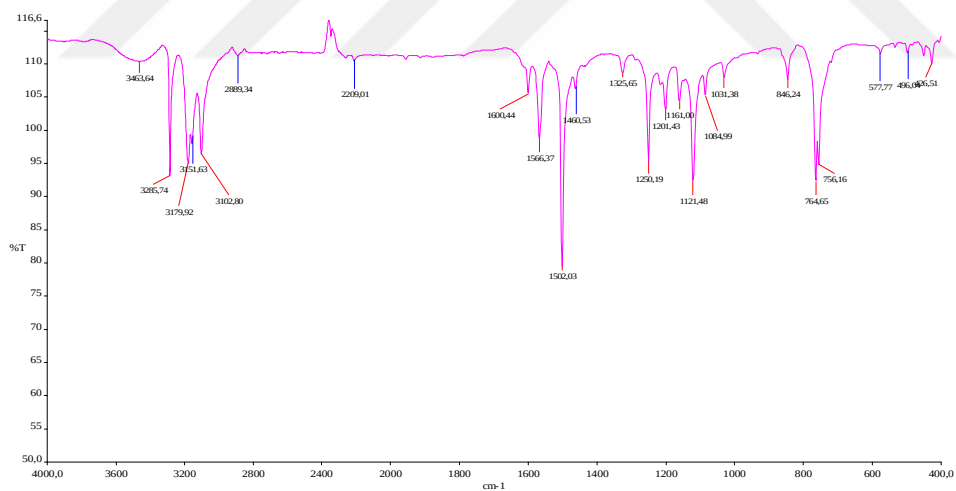
Ek 22. [Pd(ZOKS3)₂] kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu



Ek 23. [Pd(ZOKS3)₂] kompleksinin kütle spektrumu

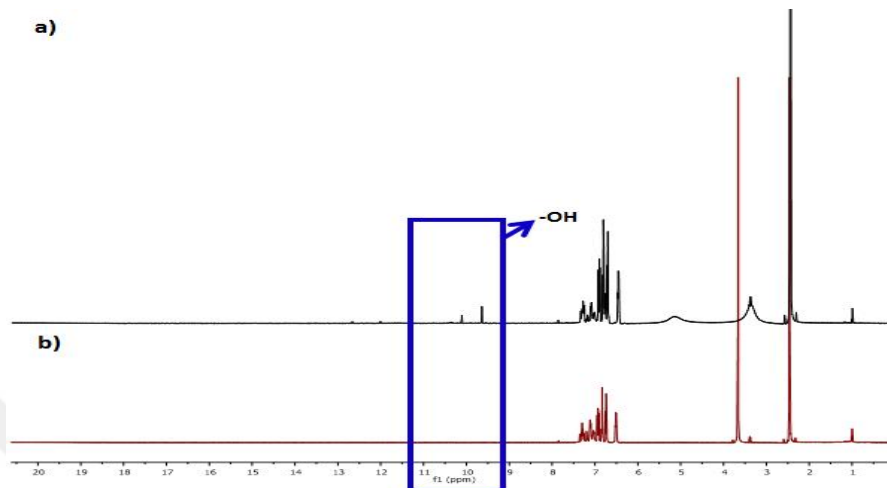


Ek 24. *Bis*-[(2-floro anilin-*anti*-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(OKS-1)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu

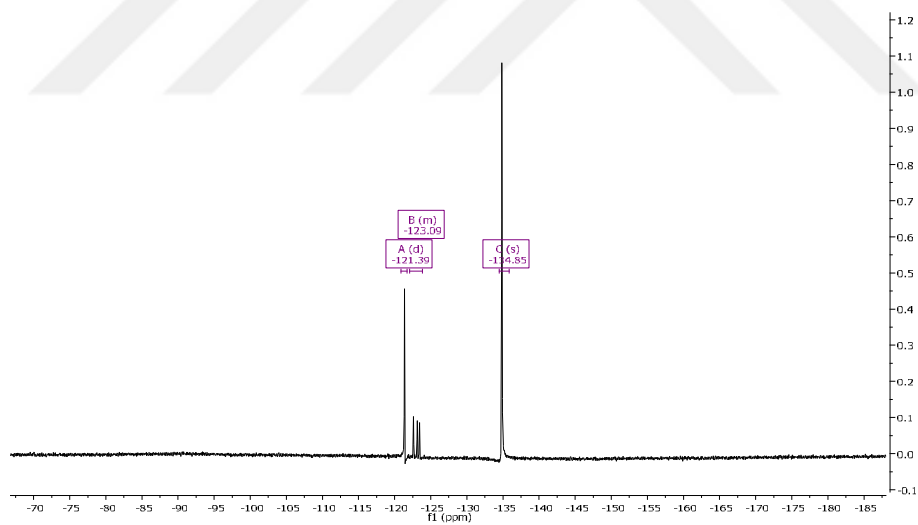


Ek 25. [Pd(OKS-1)₂] kompleksinin D₂O exchange spektrumu

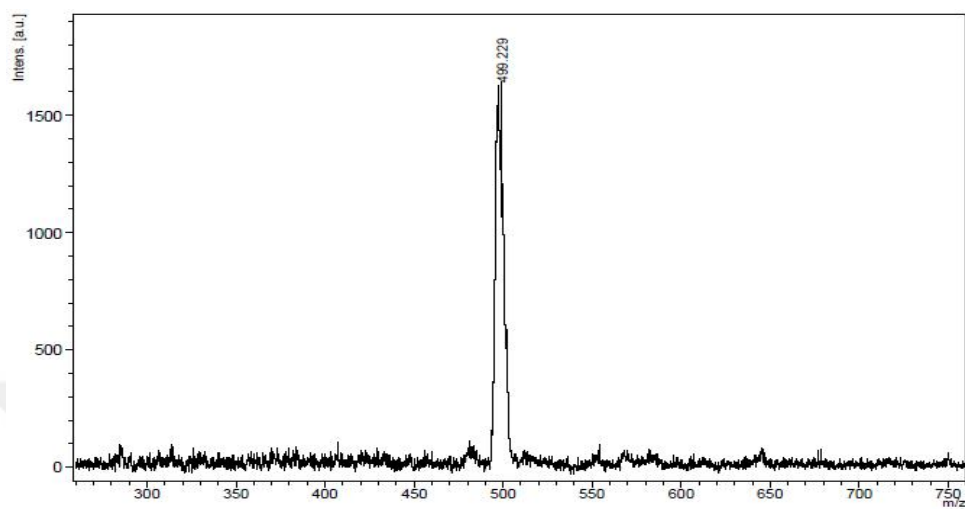
a)



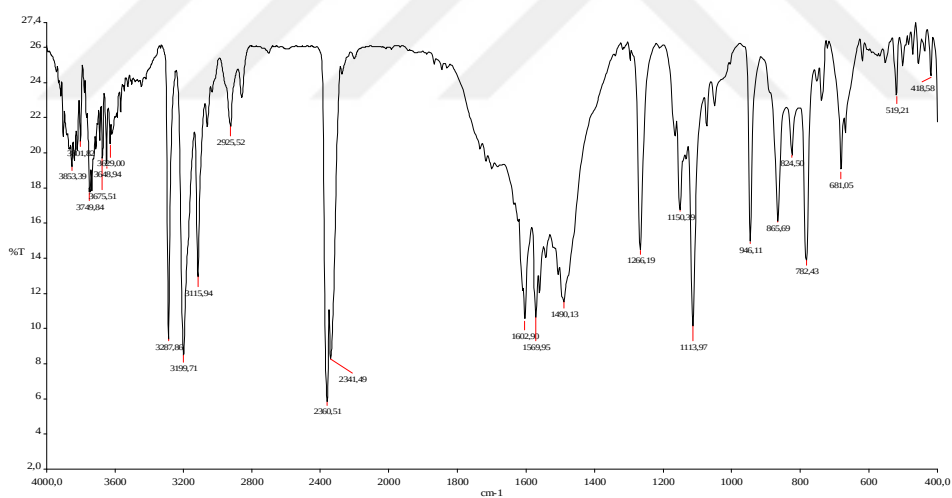
Ek 26. [Pd(OKS-1)₂] kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu



Ek 27. [Pd(OKS-1)₂] kompleksinin kütle spektrumu

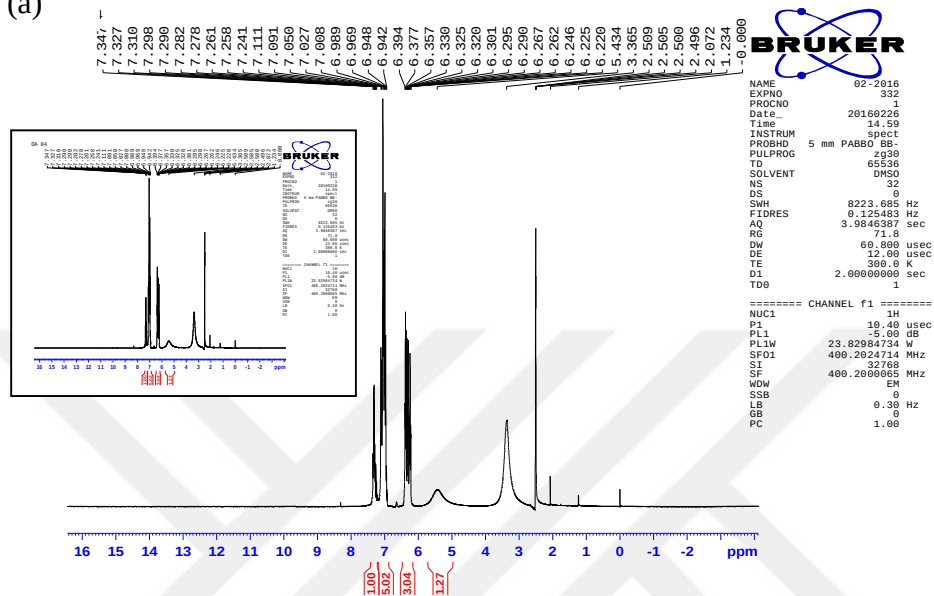


Ek 28. Bis-[(3-floro anilin-*anti*-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(OKS-2)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



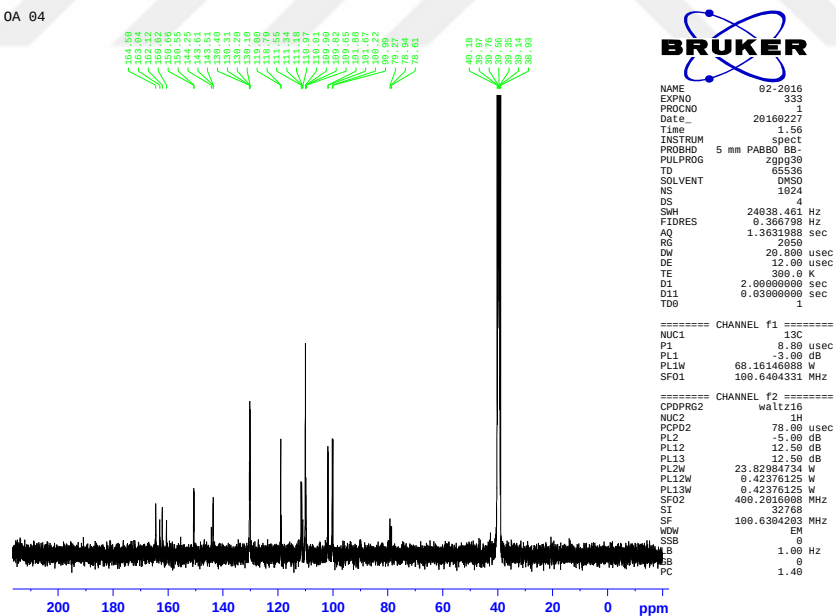
Ek 29. [Pd(OKS-5)₂] kompleksinin ¹H NMR spektrumu

(a)

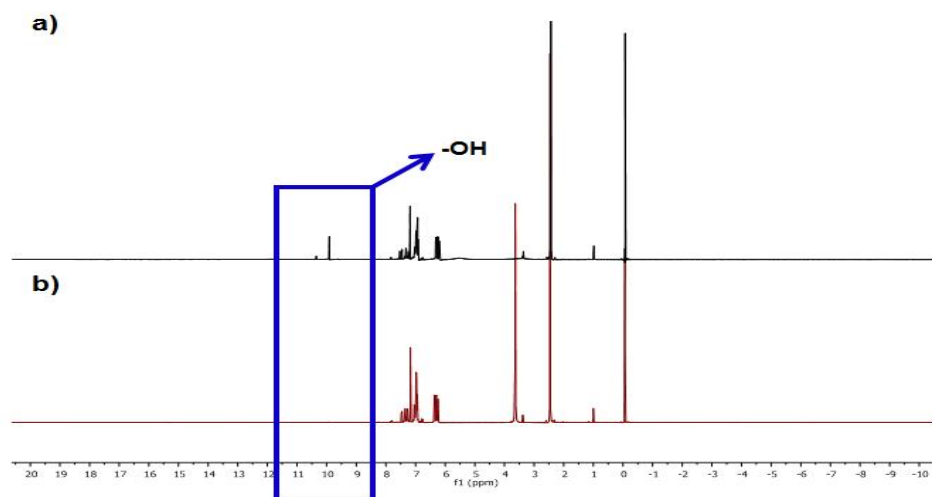


Ek 30. [Pd(OKS-5)₂] kompleksinin ¹³C NMR spektrumu

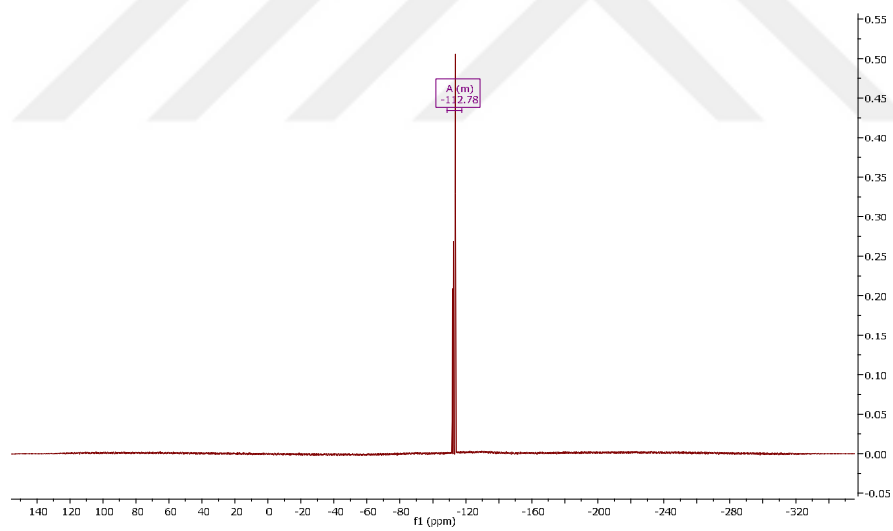
OA 04



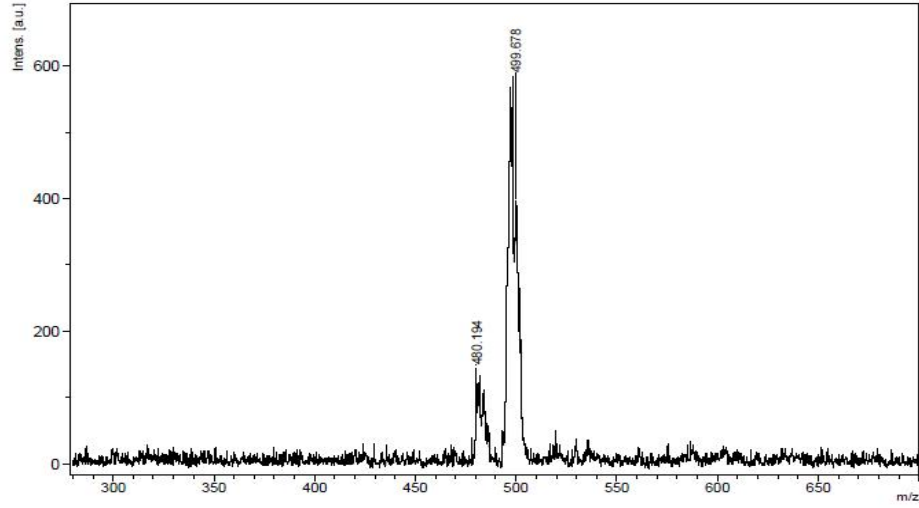
Ek 31. [Pd(OKS-5)₂] kompleksinin D₂O exchange spektrumu



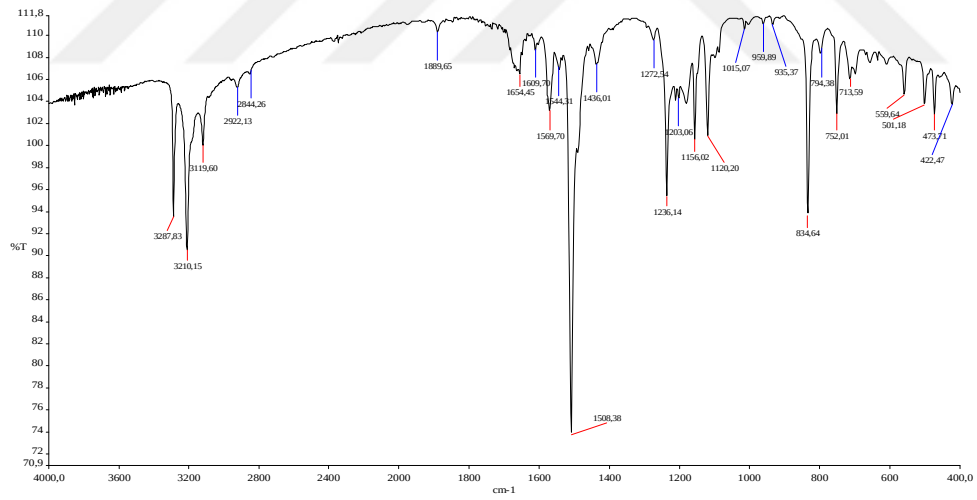
Ek 32. [Pd(OKS-5)₂] kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu



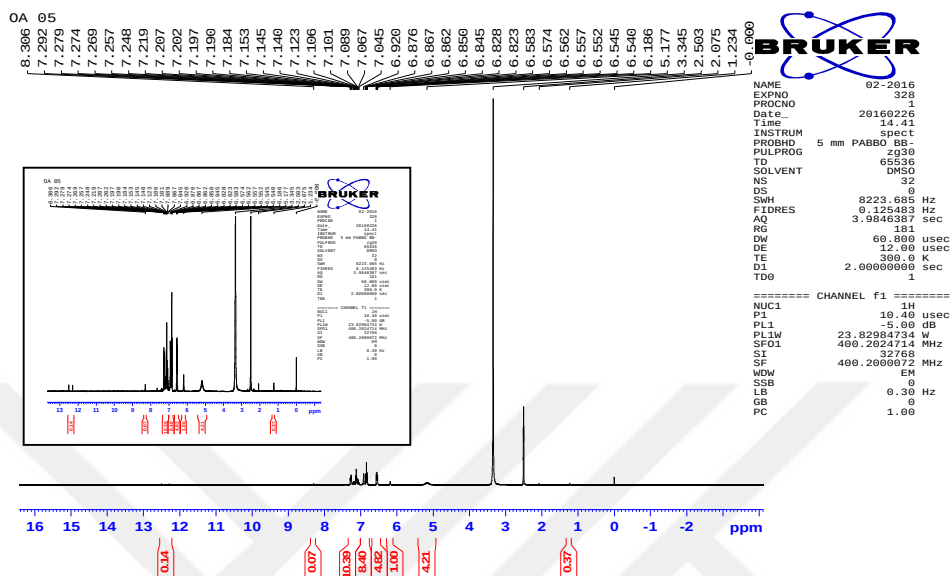
Ek 33. [Pd(OKS-5)₂] kompleksinin kütle spektrumu



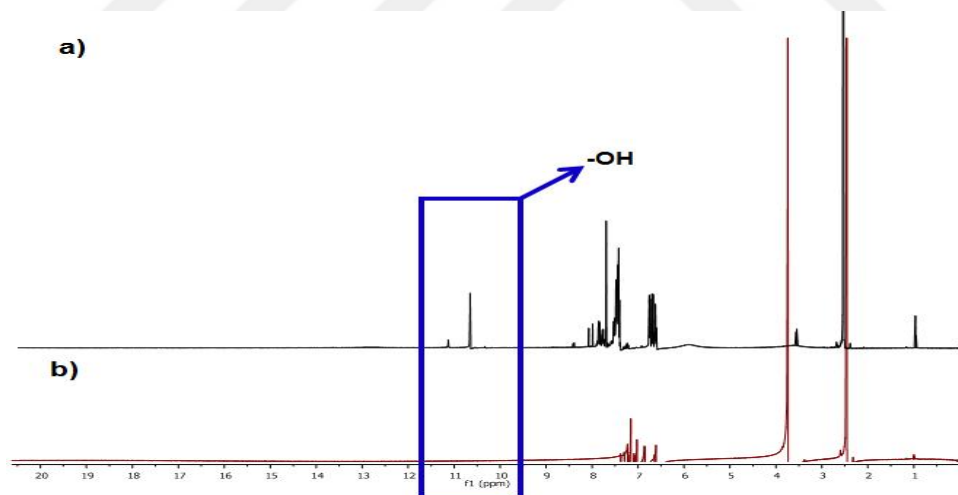
Ek 34. Bis-[(4-floro anilin-*anti*-vic-dioksimato) paladyum(II)] [Pd(OKS-3)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



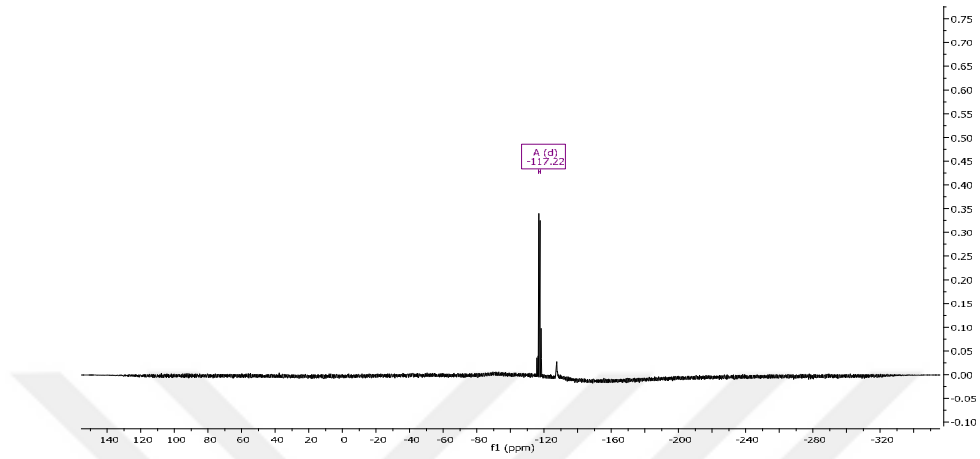
Ek 35. [Pd(OKS-6)₂] kompleksinin ¹H NMR spektrumu



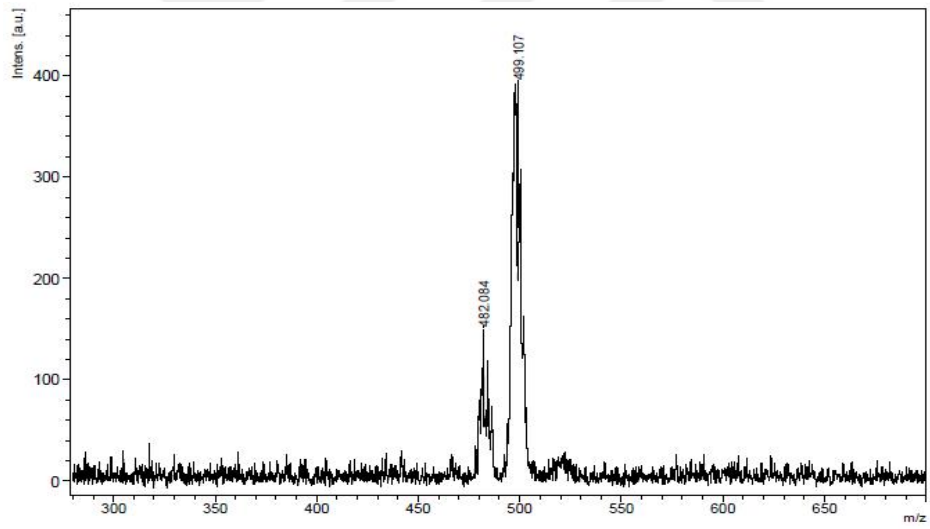
Ek 36. [Pd(OKS-6)₂] kompleksinin D₂O exchange spektrumu



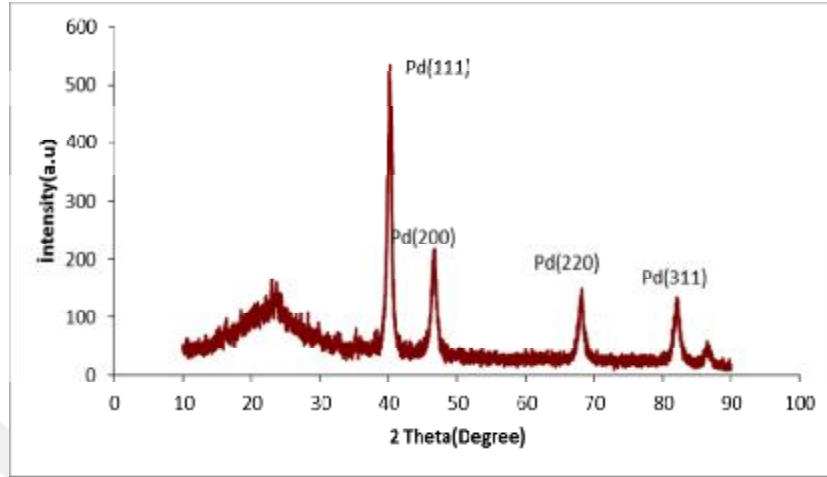
Ek 37. [Pd(OKS-6)₂] kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu



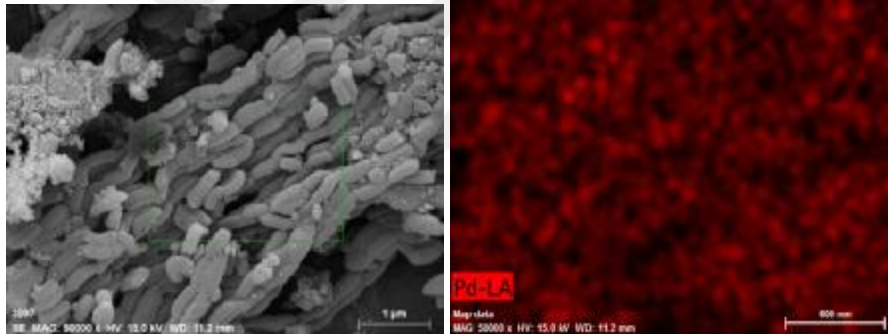
Ek 38. [Pd(OKS-6)₂] kompleksinin kütle spektrumu



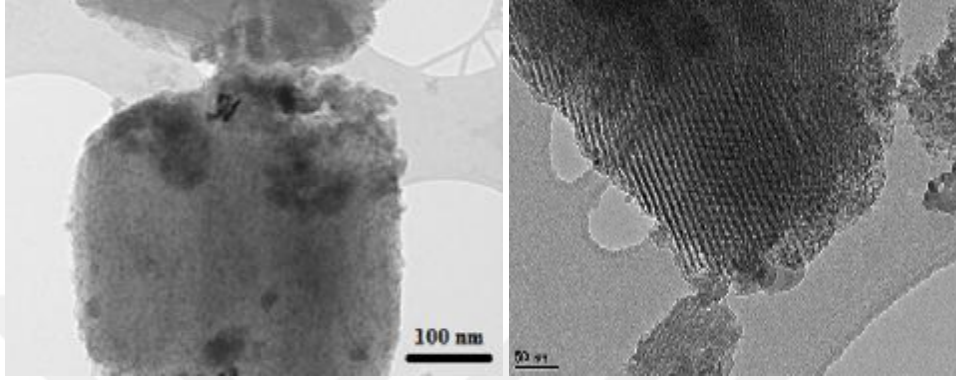
Ek 39. %10 Pd içeren Katalizör 1'e ait XRD grafiği



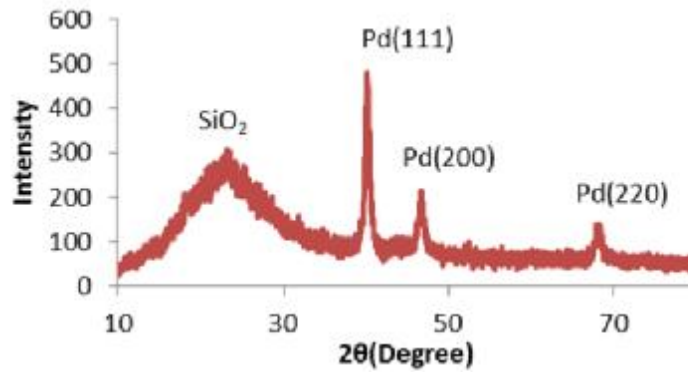
Ek 40. %10 Pd içeren Katalizör 1'e ait SEM görüntüsü



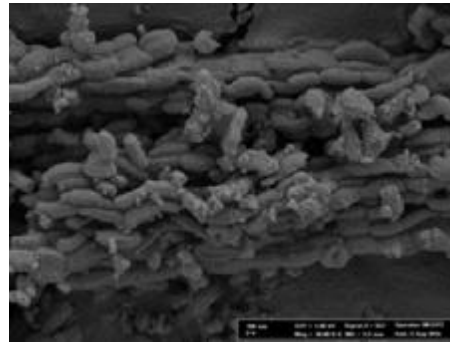
Ek 41. %10 Pd içeren Katalizör 1'e ait 100nm ve 200 nm'deki TEM görüntüleri



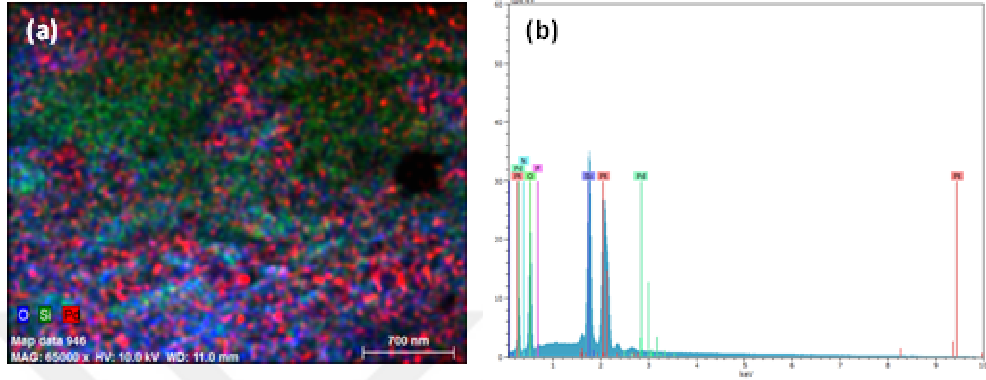
Ek 43. %10 Pd içeren Katalizör 2'ye ait XRD grafiği



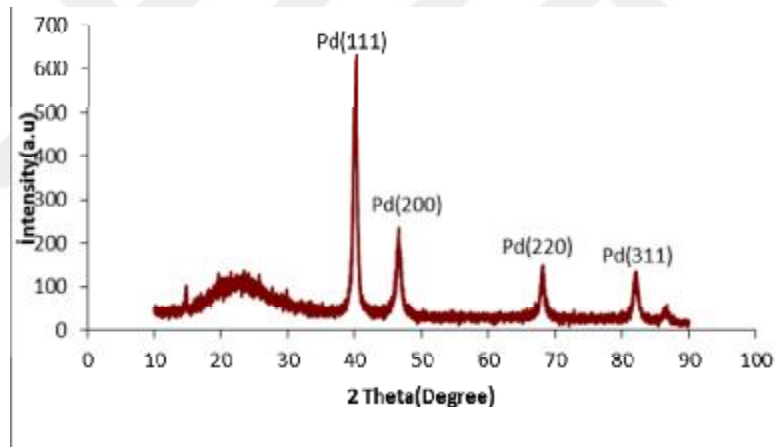
Ek 44. %10 Pd içeren Katalizör 2'ye ait SEM görüntüsü



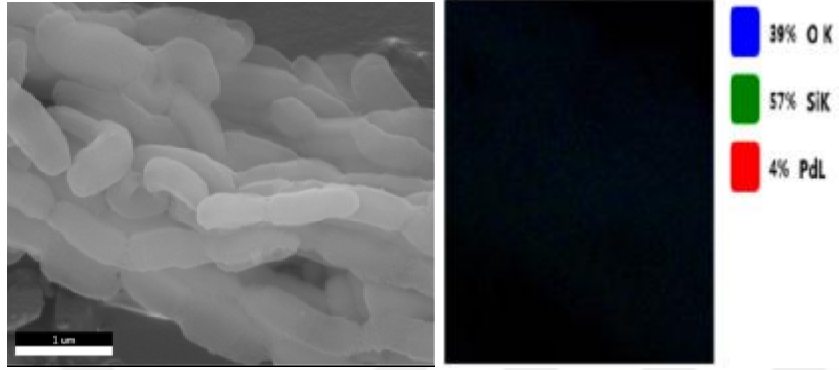
Ek 45. %10 Pd içeren Katalizör 2'ye ait 100nm ve 200 nm'deki TEM görüntüleri



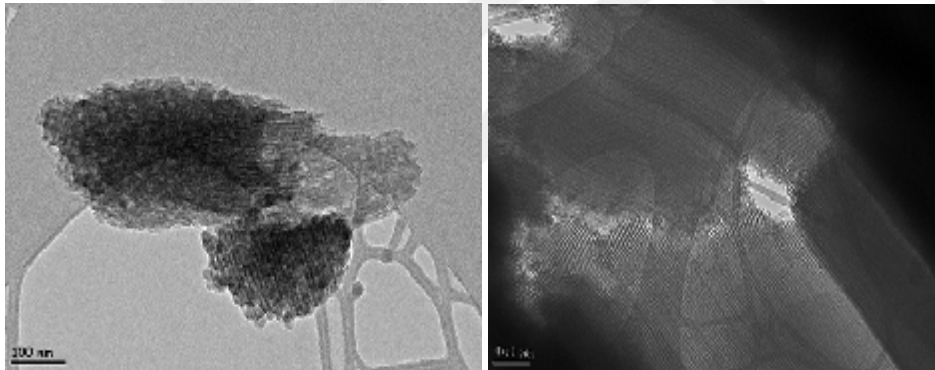
Ek 46. %10 Pd içeren Katalizör 3' e ait XRD grafiği



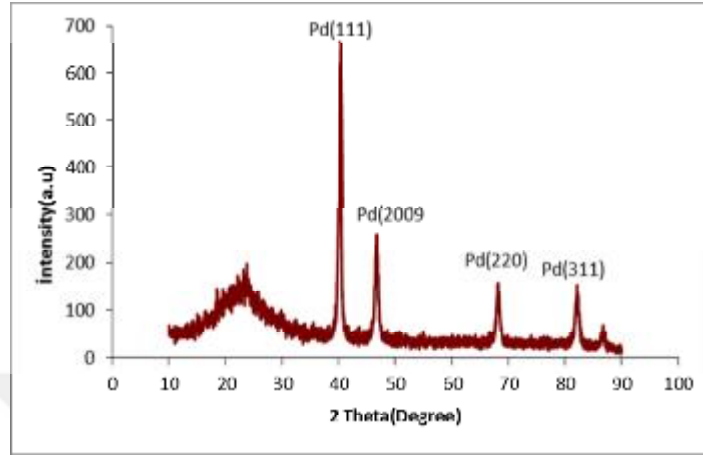
Ek 47. %10 Pd içeren Katalizör 3' e ait SEM görüntüsü



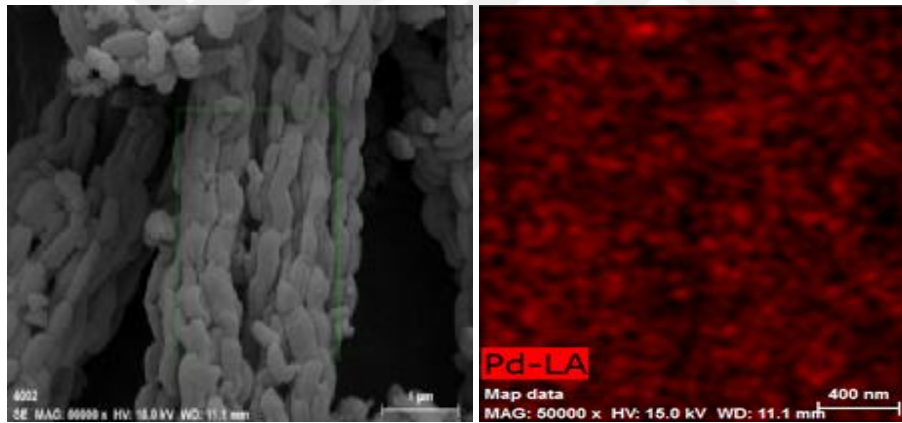
Ek 48. %10 Pd içeren Katalizör 3' e ait 100nm ve 200 nm'deki TEM görüntüleri



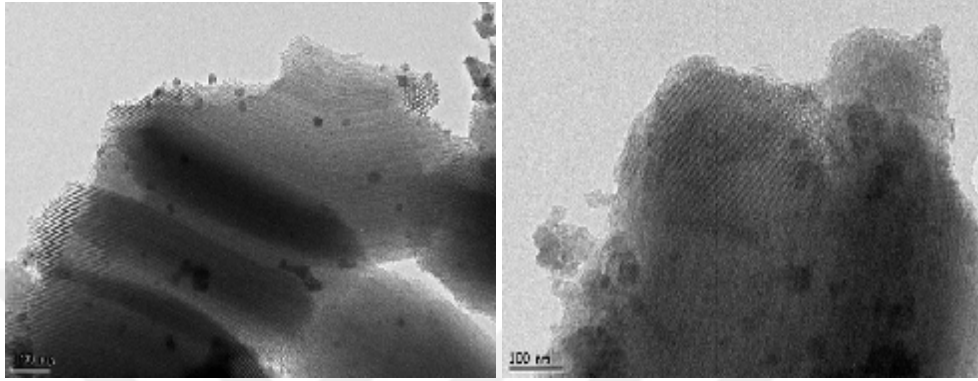
Ek 49. %10 Pd içeren Katalizör 4' e ait XRD grafiği



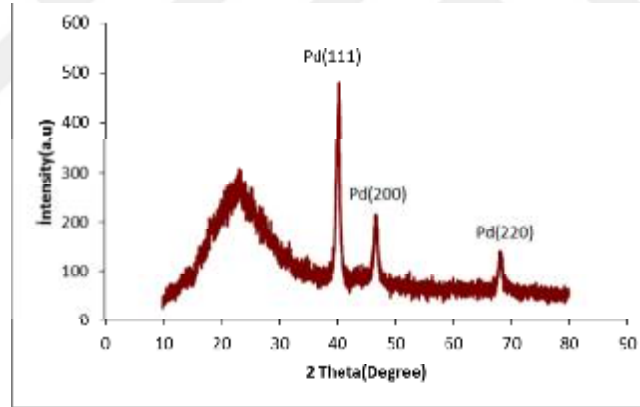
Ek 50. %10 Pd içeren Katalizör 4' e ait SEM görüntüsü



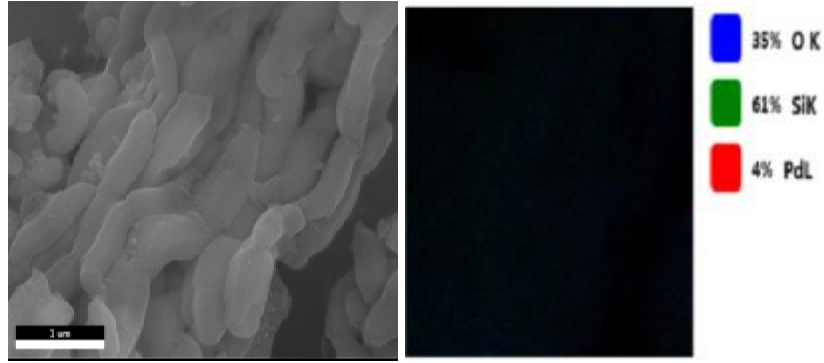
Ek 51. %10 Pd içeren Katalizör 4' e ait 100nm ve 200 nm'deki TEM görüntüleri



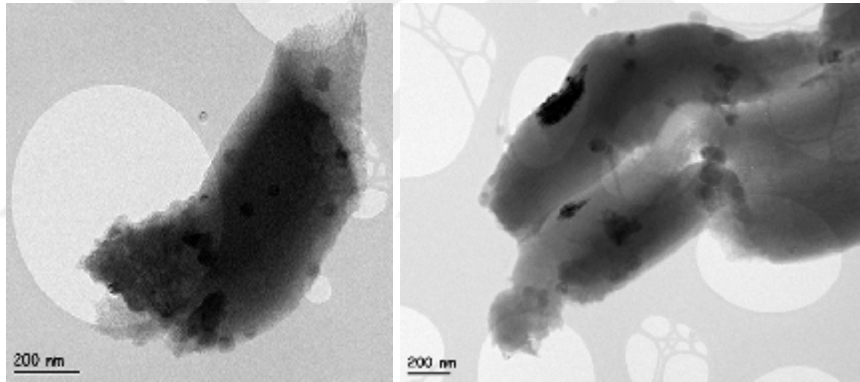
Ek 52. %10 Pd içeren Katalizör 5' e ait XRD grafiği



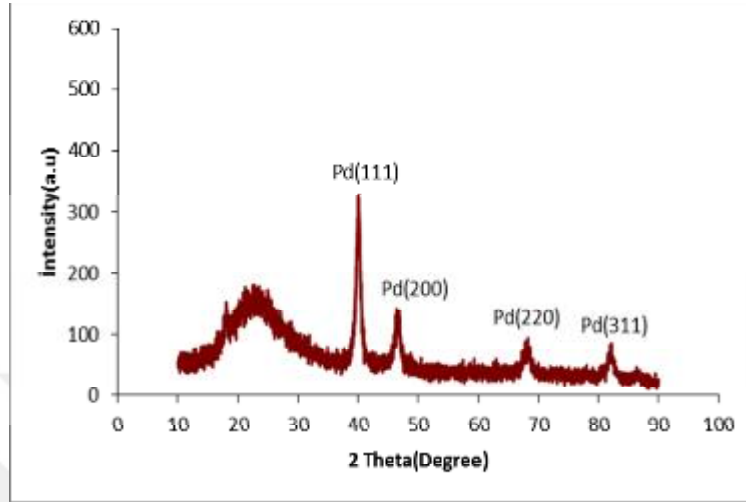
Ek 53. %10 Pd içeren Katalizör 5' e ait SEM görüntüsü



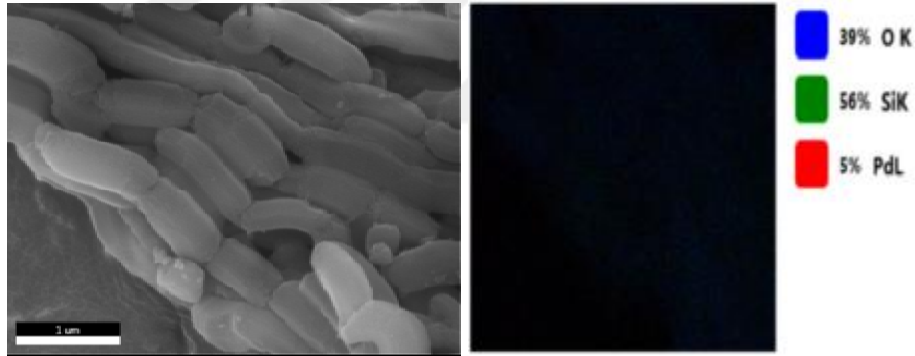
Ek 54. %10 Pd içeren Katalizör 5' e ait 100nm ve 200 nm'deki TEM görüntüleri



Ek 55. %10 Pd içeren Katalizör 6' ya ait XRD grafiği



Ek 56. %10 Pd içeren Katalizör 6' ya ait SEM görüntüsü



Ek 57. %10 Pd içeren Katalizör 6' ya ait 100nm ve 200 nm'deki TEM görüntüleri

