

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

**KATI DESTEKLİ METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE İNDİRGEME TEPKİMELERİNDE KATALİZÖR
OLARAK KULLANIMLARI**

**Hazırlayan
Fatma ARSLAN**

**Danışman
Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN**

Yüksek Lisans Tezi

**Ocak 2015
KAYSERİ**

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

**KATI DESTEKLİ METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE İNDİRGEME TEPKİMELERİNDE KATALİZÖR
OLARAK KULLANIMLARI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Fatma ARSLAN**

**Danışman
Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2013-4873 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ocak 2015
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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



Fatma ARSLAN

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Katı Destekli Metal Komplekslerin Sentezi Ve İndirgeme Tepkimelerinde Katalizör Olarak Kullanımları” adlı Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Fatma ARSLAN

Danışman

Prof. Dr. Nilgün Özpozan

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

ABD Başkanı

Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN danışmanlığında **Fatma ARSLAN** tarafından hazırlanan “**Katı Destekli Metal Komplekslerin Sentezi ve İndirgeme Tepkimelerinde Katalizör Olarak Kullanımları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

29/01/2015

JÜRİ:

Danışman :Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

Üye :Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Üye :Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **03.02.2015**.....tarih ve **2015/05-11**.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Kazım KEŞEİOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR

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

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda bana yardımcı olan Arş. Gör. Serkan DAYAN' a ve çalışma arkadaşım Nilgün KAYACI' ya teşekkür ederim. Ayrıca katalitik ölçüm çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Osman DAYAN' a teşekkür ederim.

Bütün çalışmalarım boyunca hep yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Fatma ARSLAN

Kayseri, Ocak 2015

KATI DESTEKLİ METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE İNDİRGEME TEPKİMELERİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANIMLARI

Fatma ARSLAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2015
Danışman: Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

ÖZET

Katı destekli sülfonamid ligantları, fonksiyonelleştirilmiş katı desteklerin *p*-metoksi-benzensülfonil klorür ile tepkimesinden sentezlendi. Ardından, katı destekli sülfonamid ligantları ile [RuCl₂(*p*-simen)]₂ 12 saat süre ile 50 °C de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tepkime süresi tamamlandıktan sonra, karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücüsü vakum/gaz sisteminde uzaklaştırıldı. Böylece rutenyum kompleksleri (**4-6**) elde edildi. Sentezlenen bütün bileşikler İnfrared Spektrometrisi (IR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), X-Işını Toz Difraktometresi (XRD), Termal Analiz (TG/DTG/DTA), Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Cihazı (BET) ile karakterize edildi.

Sentezlenen SiO₂-katı destekli rutenyum kompleksi (**4**), Al₂O₃-katı destekli rutenyum kompleksi (**5**) ve SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksi, hidrojen verici olarak 2-propanol ve en iyi baz olarak KOH varlığında asetofenon ve benzaldehit türevlerinin feniletanol ve benzil alkol türevlerine hidrojen aktarımı (TH) tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. **6** kompleksi **1650** sa⁻¹ çevrim frekans değeri (TOF) ile en aktif katalizör olarak belirlendi.

Ayrıca sentezlenen (**4-6**) kompleksleri, 2-nitroanilin ve 4-nitroanilinin, hidrojen kaynağı olarak NaBH₄ ve sulu ortamda oda sıcaklığında, 1,2-diaminobenzen ve 1,4-diaminobenzene indirgenmesinde kullanıldı. İlaveten bu kompleksler azo boyar maddelerin indirgenmesi tepkimesinde de aktif katalizörler olarak kullanıldı ve 3 dakikalık bir sürede % 98' lik bir dönüşüm elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Aktarımı / Sülfonamidler / Rutenyum / Katalizör

SYNTHESIS OF SOLID SUPPORTED METAL COMPLEXES AND USE AS A CATALYST IN THE REDUCTION REACTIONS

Fatma ARSLAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, January 2015

Supervisor: Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

ABSTRACT

Solid supported sulfonamide ligands were synthesized from the reaction of *p*-methoxybenzenesulfonyl chloride with functionalized solid supports. Then, the solid supported sulfonamide ligands with [RuCl₂(*p*-simen)]₂ were stirred for 12 hours at 50 °C in magnetic stirrer. After the reaction time is complete, the mixture was cooled to ambient temperature and the solvent was removed in the vacuum / gas system. Thus, the ruthenium complexes (**4-6**) were obtained. The synthesized compounds were characterized by Infrared Spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX), X-Ray Powder Diffractometer (XRD), Thermal Analysis (TG / DTG/DTA), Surface Area and Porosity (Porosity) Analyzer (BET).

The synthesized SiO₂-solid supported ruthenium complex (**4**), Al₂O₃-solid supported ruthenium complex (**5**) and SBA-15 solid-supported ruthenium complex were used as a catalyst in the reaction of transfer hydrogenation (TH) of acetophenone and benzaldehyde derivatives to phenylethanol and benzyl alcohol derivatives, in the presence of 2-propanol (as the hydrogen donor) and KOH as the best base. **6** complex were determined as the most active catalyst in **1650** sa⁻¹ turn of frequency (TOF).

Also, the synthesized (**4-6**) complexes were used for the reduction of 2-nitroaniline and 4-nitroaniline to 1,2-diaminobenzene and 1,4-diaminobenzene in the presence of NaBH₄ as the hydrogen source and in aqueous media at ambient temperature. In addition the complexes were used as the active catalysts in the reaction of reduction of the azo dyestuffs and a conversion in the rate of 98% was obtained for a period of 3 minutes.

Keywords: Hydrogen Transfer / Sulfonamides / Ruthenium / Catalysts

İÇİNDEKİLER

KATI DESTEKLİ METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE İNDİRGEME TEPKİMELERİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANIMLARI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL VE ONAY	iii
ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİ

1.1.Gözeneklilik ve önemi	2
1.2. Gözenekli Katılara Örnekler	4
1.2.1. Metal Oksitler	4
1.2.1.1. Silika jeller (SiO ₂)	4
1.2.1.2. Alümina (Al ₂ O ₃)	5
1.3. Sülfonamitlerin genel özellikleri	6
1.4. Kataliz ve katalizör kavramları, kataliz çeşitleri, hidrojen aktarımı tepkimesi ve uygulamaları	8
1.4.1.Kataliz ve katalizör kavramları	8
1.4.2. Kataliz çeşitleri	10
1.4.3. Hidrojen aktarımı tepkimeleri (TH) ve uygulamaları	11

1.4.3.1. Hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör üzerine sıcaklığın etkisi	12
1.4.3.2. Hidrojen aktarımı tepkimesinde çözücü etkisi	12
1.4.3.3. Ketonların hidrojen aktarımı ile ilgili uygulamaları.....	13

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereç.....	21
2.2. Yöntem	23
2.2.1. SBA-15 katı desteğinin sentezi	23
2.2.2. Katı desteğin fonksiyonelleştirilmesi için genel yöntem	24
2.2.3. Katı destekli sülfonamit ligantlarının sentezi için genel yöntem	25
2.2.4. Katı destekli rutenyum (II) komplekslerinin sentezi için genel yöntem.....	26

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Katı desteklerin karakterizasyonları	27
3.1.1. SiO ₂ katı destek maddesi	27
3.1.2. Al ₂ O ₃ katı destek maddesi	28
3.1.3. SBA-15 katı destek maddesi	28
3.2. Fonksiyonelleştirilmiş katı desteklerin karakterizasyonları.....	29
3.2.1. Fonksiyonelleştirilmiş SiO ₂ katı desteği (APS)	29
3.2.2. Fonksiyonelleştirilmiş Al ₂ O ₃ katı desteği (APA)	31
3.2.3. Fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 katı desteği (AP-SBA-15)	32
3.3. Sentezlenen katı destekli sülfonamit ligantlarının karakterizasyonları	33
3.3.1. SiO ₂ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligant-(1).....	33
3.3.2. Al ₂ O ₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligant-(2).....	35
3.3.3. SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligant-(3).....	39
3.4. Katı destekli rutenyum (II) komplekslerinin karakterizasyonları.....	42

3.4.1. SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksi-(4)	42
3.4.2. Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksi-(5)	48
3.4.3. SBA-15 katı destekli Rutenyum kompleksi-(6).....	53
3.5. Katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu rutenyum (II) katalizörlüğünde ketonların ve aldehitlerin alkollere hidrojen aktarım tepkimesi ile indirgenmesi	59
3.5.1. Katalitik denemeler için genel yöntem	59
3.6. Katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu rutenyum (II) katalizörlüğünde nitrobenzen türevlerinin hidrojen aktarım tepkimesi ile indirgenmesi.....	60
3.6.1. 2-nitroanilin indirgenmesi	60
3.6.2. 4-nitroanilin indirgenmesi	62
3.7. Katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu rutenyum (II) katalizörlüğünde Azo-boyar maddelerin indirgenmesi	64
3.7.1. Metilkırmızısının indirgenmesi	64
3.7.2. Metiloranjin indirgenmesi	66
3.7.3. Metilmavisinin indirgenmesi	68

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ

KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ.....	90

KISALTMALAR VE SİMGELER

APA	Fonksiyonelleştirilmiş Al ₂ O ₃ katı desteği
APS	Fonksiyonelleştirilmiş SiO ₂ katı desteği
AP-SBA-15	Fonksiyonelleştirilmiş AP-SBA-15 katı desteği
APTES	3-(Trietoksisilyl-propilamin)
atm	Atmosfer
BET	Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analizi
cm ⁻¹	Dalga sayısı
GC	Gaz Kromatografisi
IR	İnfrared spektrometresi
<i>i</i> -PrOH	İzopropil alkol
MeOH	Metil Alkol
Metil Kırmızı	(2-(N,N-dimetil-4-aminofenil)azobenzen karboksilli asit)
Metil Mavisi	3,7-bis (dimetilamino)-fenotiazin-5-ium-klorür)
Metil Oranj	Sodyum 4-[(4-dimetilamino)fenildiazenil]benzen-sülfonat
ml	Mililitre
mmol	Milimol
nm	nanometre
OMe	Metoksi grubu
Pluronic-123	Poly(etilen glikol)-block-poly (propilen glikol)-block-poly (etilen glikol)
<i>p</i> -simen	1-metil-4-(1-metiletil)benzen

SBA-15	Santa barbara amoprhous 15
S_{BET}	Bet yüzey alanı
SEM-EDX	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetilortosilikat
TG/DTA	Termal Analiz
THF	Tetrahidrofuran
TOF	Çevrim frekansı
TON	Çevrim Sayısı
XRD	X-ışını Kırınımı

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. SiO ₂ maddesinin fiziksel özellikleri ile IR verileri	27
Tablo 3.2. Al ₂ O ₃ maddesinin fiziksel özellikleri ile IR verileri	28
Tablo 3.3. SBA-15 maddesinin fiziksel özellikleri ile IR verileri.....	28
Tablo 3.4. APS bileşiğinin fiziksel özellikleri ile IR verileri	30
Tablo 3.5. APA bileşiğinin fiziksel özellikleri ile IR verileri	31
Tablo 3.6. AP-SBA-15 bileşiğinin fiziksel özellikleri ile IR verileri.....	32
Tablo 3.7. SiO ₂ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(1) fiziksel özellikleri ile IR verileri	33
Tablo 3.8. Al ₂ O ₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) fiziksel özellikleri ile IR verileri	35
Tablo-3.9. Al ₂ O ₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) XRD verileri...37	
Tablo 3.10. SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(3) fiziksel özellikleri ile IR verileri	39
Tablo 3.11. SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) fiziksel özellikleri ile IR verileri	42
Tablo 3.12. SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) XRD verileri.....	44
Tablo 3.13. SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) adsorpsiyon-desorpsiyon karakteristiği.....	46
Tablo 3.14. Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) fiziksel özellikleri ile IR verileri	48
Tablo 3.15. Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) XRD verileri.....	50
Tablo 3.16. Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) adsorpsiyon-desorpsiyon karakteristiği.....	52
Tablo 3.17. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) fiziksel özellikleri ile IR verileri	53
Tablo 3.18. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) XRD verileri.....	55
Tablo 3.19. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) adsorpsiyon-desorpsiyon karakteristiği.....	57

Tablo 4.1. Sentezlenen ligandlar ve rtenyum komplekslerinin toplu gösterimi.....	70
Tablo 4.2. (1-3) bileşiklerinin termal analiz verileri	78
Tablo 4.3. (4-6) bileşiklerinin termal analiz verileri	79
Tablo 4.4. (4-6) materyallerinin asetofenon, 4-metilasetofenon, 4-kloroasetofenon ve 4-floroasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi (Sübrat /Katalizör= 500:3.6).....	80
Tablo 4.5. (4-6) materyallerinin asetofenon, 4-metilasetofenon, 4-kloroasetofenon ve 4-floroasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi (Sübrat/Katalizör= 1000:3.6)	81
Tablo 4.6. (4-6) materyallerinin benzaldehit, 4-metoksibenzaldehit, 4-metilbenzaldehit, 2,4,6 trimetilbenzaldehit, 3,4,5 trimetoksibenzaldehit, 4-klorobenzaldehitin hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi (Sübrat/ Katalizör = 1000:3.6).....	82
Tablo 4.7. (4-6) materyallerinin 2-nitroanilin ve 4-nitroanilinin hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi	83
Tablo 4.8. (4-6) materyallerinin metil kırmızısı, metil mavisi ve metil oranjin indirgenme tepkimesindeki katalitik etkisi	84

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Sülfonamitlerin sentezi	6
Şekil 1.2.	Aromatik sülfonamit temelli Pd(II) komplekslerinin benzil alkolün benzaldehite dönüşüm tepkimesindeki etkinlikleri.....	7
Şekil 1.3.	(a) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden) amino] -fenil} benzen sülfonamit bileşiğinin moleküler yapısı. (b) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden) amino]-fenil} benzen sülfonamit bileşiğinin [B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki teorik görünümü	8
Şekil 1.4.	Bir tepkimenin katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi	9
Şekil 1.5.	Hidrojen aktarımı tepkime gösterimi	11
Şekil 1.6.	Hidrojen vericinin metale katılması.....	12
Şekil 1.7.	Çözücünün katalizöre etkisi.....	13
Şekil 1.8.	Noyori katalizörleriyle hidrojen aktarım tepkimeleri	14
Şekil 1.9.	1,2-diamin ve sülfonamido gruplu rutenyum komplekslerinin katalitik mekanizması	14
Şekil 1.10.	Mezoporöz materyallerde rodyumun immobilizasyonunun (a) 6-amino-4-azahekzimetildimetoksisilan (AEAPMDMS) ve 3-aminopropiltrioksisilan (APTES) kullanılarak yüzey modifikasyonları	15
Şekil 1.11.	Metoksi silan kullanılarak silika tabanlı katalizörlerin sentezi.....	15
Şekil 1.12.	Nitrozil rutenyum amin-immobilize türlerin temsili sentezi	16
Şekil 1.13.	Sülfonamit fonksiyonlu heterojen katalizörlerin sentezi ve katalitik uygulamaları	17
Şekil 1.14.	Silika katı destekli sülfonamit ligantlarının sudaki asimetric hidrojen aktarımları	18
Şekil 1.15.	Wilkinson katalizörünün bir SiO ₂ ' de tutturulması	18
Şekil 1.16.	Silika üzerine emdirilmiş yeni sülfonamit komplekslerinin hidrojen aktarımı tepkimeleri	19
Şekil 1.17.	Katı destek üzerine emdirilmiş yeni rutenyum komplekslerinin aril ketonlar ve nitroarenlerin hidrojen aktarımı tepkimeleri	20

Şekil 2.1.	SBA-15 katı desteğinin genel sentez şeması	24
Şekil 2.2.	Katı desteğin fonksiyonelleştirilmesinin genel sentez şeması	25
Şekil 2.3.	Katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligantların genel sentez şeması...	25
Şekil 2.4.	Rutenyum(II) komplekslerinin genel sentez şeması	26
Şekil 3.1.	SiO ₂ maddesinin IR spektrumu	27
Şekil 3.2.	Al ₂ O ₃ maddesinin IR spektrumu	28
Şekil 3.3.	SBA-15 maddesinin IR spektrumu	29
Şekil 3.4.	APS bileşiğinin IR spektrumu	30
Şekil 3.5.	APA bileşiğinin IR spektrumu.....	31
Şekil 3.6.	AP-SBA-15 bileşiğinin IR spektrumu	32
Şekil 3.7.	SiO ₂ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(1) IR spektrumu ..	34
Şekil 3.8.	SiO ₂ Katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(1) XRD spektrumu.....	33
Şekil 3.9.	SiO ₂ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(1) TG/DTG/DTA termogramı.....	35
Şekil 3.10.	Al ₂ O ₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) IR spektrumu.....	35
Şekil 3.11.	Al ₂ O ₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) XRD spektrumu.....	37
Şekil 3.12.	Al ₂ O ₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) TG/DTG/DTA termogramı.....	38
Şekil 3.13.	SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(3) IR spektrumu.....	40
Şekil 3.14.	SBA-15 Katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(3) XRD spektrumu	40
Şekil 3.15.	SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(3) TG/DTG/DTA termogramı.....	41
Şekil 3.16.	SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) IR spektrumu	43
Şekil 3.17.	SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) XRD spektrumu	43

Şekil 3.18.	SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) farklı bölgelerden alınan (b)-(d) 20 000 kat ve (a)-(c) 40 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	45
Şekil 3.19.	SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) EDX spektrumu	45
Şekil 3.20.	SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) toplam gözenek hacmine karşılık gelen BET İzotermi	46
Şekil 3.21.	SiO ₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) TG/DTG/DTA termogramı.....	47
Şekil 3.22.	Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) IR spektrumu	49
Şekil 3.23.	Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) XRD spektrumu	49
Şekil 3. 24.	Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) farklı bölgelerden alınan (b)-(d) 20 000 kat ve (a)-(c) 40 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	51
Şekil 3.25.	Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) EDX spektrumu	51
Şekil 3.26.	Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) toplam gözenek hacmine karşılık gelen BET İzotermi	52
Şekil 3.27.	Al ₂ O ₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) TG/DTG/DTA termogramı.....	53
Şekil 3.28.	SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) IR spektrumu	54
Şekil 3.29.	SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) XRD spektrumu	55
Şekil 3.30.	SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) farklı bölgelerden alınan (b)-(d) 20 000 kat ve (a)-(c) 40 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	56
Şekil 3.31.	SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) EDX spektrumu.....	56
Şekil 3.32.	SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) toplam gözenek hacmine karşılık gelen BET İzotermi	57
Şekil 3.33.	SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) TG/DTG/DTA termogramı.....	58
Şekil 3.34.	Katı destekli [RuCIL(<i>p</i> -sime)] katalizörlüğünde hidrojen aktarım tepkimesinin gösterimi.....	59
Şekil 3.35.	2-nitroanilin'in <i>o</i> -fenilendiamin' e Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi.....	60

Şekil 3.36.	(a)-(4), (b) -(5), (c)- (6) katalizörleri varlığında NaBH ₄ varlığında 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesindeki zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu	61
Şekil 3.37.	4-nitroanilin <i>p</i> -fenilendiamin' e Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi	62
Şekil 3.38.	(a)- (4), (b)- (5), (c)- (6) katalizörleri varlığında NaBH ₄ varlığında 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene indirgenmesindeki zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu	63
Şekil 3.39.	(2-(N,N-dimetil-4-aminofenil)azobenzen karboksilli asit) metil kırmızısının Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi.	64
Şekil 3.40.	(a) -(4), (b) -(5), (c) -(6) katalizörleri varlığında NaBH ₄ varlığında indirgenen (2-(N,N-dimetil-4-aminofenil)azobenzen karboksilli asit) metil kırmızısının zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu.....	65
Şekil 3.41.	Sodyum 4-[(4-dimetilamino)fenildiazenil]benzen-sülfonat metil oranjin Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi.	66
Şekil 3.42.	(a)- (4), (b) -(5), (c) -(6) katalizörleri varlığında NaBH ₄ varlığında indirgenen Sodyum 4-[(4-dimetilamino)fenildiazenil]benzen-sülfonat-metil oranjin zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu.....	67
Şekil 3.43.	3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ium-klorür) metil mavisinin Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi.	68
Şekil 3.44.	(a)-(4), (b)-(5), (c)- (6) katalizörleri varlığında NaBH ₄ varlığında indirgenen 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ium-klorür) metil mavisinin zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu	69
Şekil 4.1.	(1)-(4) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış IR spektrumu	71
Şekil 4.2.	(2)-(5) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış IR spektrumu	72
Şekil 4.3.	(3)-(6) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış IR spektrumu	73
Şekil 4.4.	(1)-(4) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış XRD spektrumu.....	75
Şekil 4.5.	(2)-(5) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış XRD spektrumu.....	76
Şekil 4.6.	(3)-(6) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış XRD spektrumu.....	77

GİRİŞ

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

Sülfonamit grubu içeren bileşikler, homojen ve heterojen kataliz kimyasında son zamanlarda gittikçe artan bir ivme ile ilgi görmektedir. Buna rağmen katı desteğe oturtulmuş aromatik sülfonamitler ve metal kompleksleri çok az çalışılmış ve bunların heterojen katalizör olarak uygulamaları da literatürde oldukça sınırlı kalmıştır. Halbuki katı destekli aromatik sülfonamit ligantları kolay sentezlenebilme ve geçiş metalleri ile ılıman şartlarda yüksek verimle rahatlıkla kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Ayrıca sülfonamit ligantları içeren kompleksler oksijene, neme ve sıcaklığa karşı çok kararlı oldukları gibi bu ligantlar üzerinde sterik ve elektronik yönden de ince ayar yapılabilmektedir. Yine komplekslerdeki sülfonamit ligantları düşük ve yüksek değerlikli metal iyonlarını kararlı hale getirmek gibi bir özellik kazandırarak, komplekslerin kolaylıkla yükseltgenmesine engel olabilmektedir.

Bunlara ek olarak yeni katı destekli komplekslerin sentezi esnasında, katı destek ile ligant arasında kovalent bağ oluşumu ile sentezlenme olgusu, bu katalizörlere katalitik çevrim sırasında hem kararlılık hem de yüksek geri kazanım değerleri sağlamaktadır.

Bu çalışmada katalizör kimyasında “**yeni katalizörlerin dizaynı, etkinliklerinin ve seçiciliklerinin artırılması, mümkün olan en yüksek sübstrat/katalizör oranında en kısa sürede yüksek verim ile tepkime ürünlerinin elde edilmesi**” temel ilkesine ulaşılmaya çalışıldı.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİ

1.1.Gözeneklilik ve önemi

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmektedir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artar. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı adı verilir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişir [1].

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katıların az veya çok adsorplama gücü vardır. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptirler.

Atom, iyon, molekül gibi taneciklerin bir katı yüzeyine tutunma olgusuna adsorpsiyon denir. Katı, adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan madde ise adsorplanan madde olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyonun tersine katı yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması desorpsiyon olarak tanımlanır. Teknolojik açıdan adsorpsiyon çok önemlidir.

Adsorpsiyon için önemli olan değişkenler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Adsorblayıcı katının yapısı
2. Yüzey bileşimi
3. Gözenek genişliği ve şekli
4. Gözeneklilik
5. Adsorplanacak katının molekül boyutu ve şekli
6. Deney sıcaklığı

Bazı adsorplayıcılar geniş çapta kurutucu, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır. Bazıları ise gazların ayrılmasında, sıvıların saflaştırılmasında, kirlilik kontrolünde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi pek çok katı hal tepkimesi ve biyolojik mekanizmalarda önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca pigmentler, dolgu maddeleri gibi pek çok ince tozların doku ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi de çok önemlidir. Bu nedenle, adsorpsiyon teknikleri geniş çapta kullanılmaktadır. Benzer şekilde, pek çok akademik ve endüstriyel laboratuvarlarda killeri, seramikler ve membranlar gibi gözenekli malzemeler üzerinde adsorpsiyon ölçümleri yapılmaktadır. Özellikle gaz adsorpsiyonu, toz ve gözenekli malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için en çok kullanılan yöntemlerden biri olarak bilinmektedir.

Çoğu katılarda makro-, mezo- ve mikro- gözenekler birlikte bulunur. Bazı katılarda mikro gözenekler, bazı katılarda mezo gözenekler, bazı katılarda ise makro gözenekler çoğunluktadır. Mikro- ve mezo- gözenekler kimyasal işlem ve yüksek sıcaklıktan etkilendiği halde, makro gözenekler yüksek basınçtan etkilenir. Yeterince yüksek sıcaklık uygulandığında partiküllerin birbirine kaynayarak sinterleşmesinden dolayı önce mikro gözenekler sonra da mezo gözenekler kapanmaktadır. Benzer şekilde, yeterince yüksek basınç uygulandığında daha çok partiküller arasındaki boşluklardan kaynaklanan makro gözenekler mezo- ya da mikro- gözenek boyutuna küçültülerek ortadan kaldırılabilir [2].

Gözenekli katılar toz, granule ya da peletlenerek şekillendirilmiş halde olabilir. Partikül büyüklüğü gözenekli yapıyı büyük ölçüde etkilemez. Bununla birlikte, toz halindeki gözenekli katılardaki partikül boyut dağılımının bilinmesi gerekir. Katılar içinde yüzeyle bağlantısı olan yani açık gözenekler çoğunlukta olduğu halde yüzeyle bağlantısı olmayan yani kapalı gözenekler de bulunur. Partikül boyutu küçüldükçe az da olsa yüzey alanındaki artış bu kapalı gözeneklerden bir kısmının açılmasından kaynaklanmaktadır.

1.2. Gözenekli Katılara Örnekler

Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sınıflandırabiliriz.

1.2.1. Metal Oksitler

Bazı metal oksitler (özellikle alumina, magnezya ve silika) özgül yüzey alanı yüksek ve kararlı bir halde kolayca elde edilebilirler. Bunlar, teknik açıdan önemleri nedeniyle pek çok temel ve uygulamalı araştırmalarda belirgin bir şekilde yer almışlardır. Diğer oksitler (örneğin krom, demir, nikel, titanyum ve çinko oksitler) daha az alanlı yüzey oluşturmalarına rağmen özgün adsorplayıcı özellik ve katalitik etkinliğe sahip olmalarından dolayı oldukça ilgi görmektedirler. Oksit adsorplayıcılar amorf olabildikleri gibi silikada olduğu gibi kristal halde de olabilirler. Bunların hepsi de koordinasyon yoluyla kararlılığa ulaşabilmek amacıyla yüzey hidrasyonu ve / veya hidroksilasyonuna uğrama eğilimindedirler. En aktif oksit adsorplayıcılar genellikle çok gözenekli olanlardır. Son yıllarda gözenek oluşum ve gelişim mekanizmalarının seçiminde önemli gelişmeler kaydedilmekte ve bu yolla istenilen gözeneklilikte malzemeler elde edilebilmektedir.

1.2.1.1. Silika jeller (SiO₂)

Silika jel, laboratuvar ortamında üretilen, günlük hayatta besinlerin, bitkisel ürünlerin, deri eşyaların, kimyasal boya ve bozulabilecek çoğu nesnenin nemini alarak bozulmasını engelleyen kimyasal bir maddedir. Bu madde, 1919 yılında Johns Hopkins

Üniversitesi'nde öğretim üyeliği yapan Walter A. Patrick üzerine patentlidir. Madde büyük kumsu yapıdadır ve nemle beraber renk değiştirir.

Silika jel, silisyum dioksitin amorf şeklidir. Kristal görünümüne sahip sert, düzensiz tanecikler biçiminde sentetik olarak veya sert düzensiz boncuk biçiminde üretilebilir. Silika jelde birbirine bağlanan mikro gözenekli yapılar çok yüksek yüzey alanına sahip oyuklar verir (800 m²/g). Bu yapı silika jele yüksek kapasiteli kurutucu özellik kazandırır. Çok iyi bir silika jelin iç gözeneklerinde su buharının fiziksel adsorpsiyonu gerçekleşirken kimyasal bir reaksiyon meydana gelmez. Hatta, su buharı ile doyurulduğunda silika jelin biçimi değişmez ve hala kuru bir ürün görünümüne sahiptir.

Geçtiğimiz 70 yılda silika jeller üzerinde çok sayıda fiziksel adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır [3]. Kararlı adsorplayıcı silikajellerin oldukça gözenekli ve nispeten yoğun tanecikli şekilde hazırlanması kolaydır. Şimdilerde daha da gelişmiş yöntemler olduğu halde ticari silika jeller halen büyük miktarlarda, sodyum silikatın asitle tepkimesinden elde edilen hidrojellerin dehidratasyonu ile hazırlanmaktadır [4]. Bu materyaller daha ucuza elde edilebildiklerinden adsorblayıcı, kurutucu ve katalizör desteği olarak geniş çapta kullanılmaktadırlar [5].

1.2.1.2. Alümina (Al₂O₃)

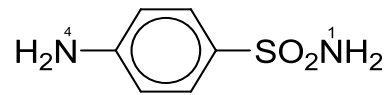
Formülü Al₂O₃, mol kütlesi 101,96 g olan, doğada korund mineralleri olarak ve killerin yapısında bulunan, boksit, nefelin, kaolin ve şaplardan elde edilen, alüminyum üretiminin ana maddesidir. Ayrıca adsorban ve katalizör olarak da kullanılan, amfoter özellik gösteren, suda çözünmeyen, bazlarla etkileşerek suda çözünen alüminatlar oluşturan, alüminyumun oksijenli bir bileşiğidir.

Alümina, dünyada en çok kullanım yeri bulan oksit maddeleri arasında yer alır. Aşınmaya karşı dayanıklıdır. Geniş aralıkta kimyasallara karşı hatta yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir maddedir. Yüksek termal iletkenlik, yüksek elektriksel özdirenç, yüksek dielektrik gücü, mikrodalga radyo frekanslarını geçirme özelliğine sahiptir. Ham maddesi kolaylıkla bulunabilir. Daha çok Al(OH)₃' in boksit kalsinasyonundan elde edilir. BET alanları 300-400 m²/g⁻¹ civarındadır ve geniş çapta katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır.

1.3. Sülfonamitlerin genel özellikleri

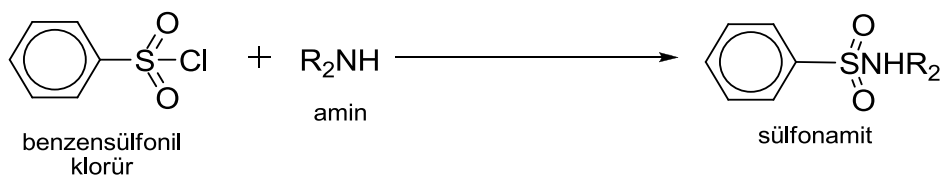
Sülfonamitler grup olarak suda hemen hemen hiç çözünmeyen ve ışıktta kararın, beyaz renkte, kokusuz, kristalize toz halinde bulunmaktadır. Işığa duyarlı olmaları dışında genellikle dayanıklıdırlar. Amfoterik özellik taşıyan sülfonamitler asidik ve bazik maddelerle tepkimeye girerek tuzlarını oluşturur [6].

Sülfonamit bileşiklerinin ana grubunu, *p*-aminobenzensülfonilamit yapısı oluşturur ve şu şekilde formülize edilir.



Süstitüe sülfonamitler, aromatik amino grubu azotu (N4) ve amido grubu azotu (N1) üzerinden yer değiştirmeleriyle hazırlanmaktadır. Genellikle N1-süstitüe türevleri ilaç olarak kullanılabilir [7].

Genel olarak sülfonamitler, bazik ortamda arilsülfonil klorürlerin; amonyak, birincil amin ya da ikincil aminlerle etkileştirilmesiyle sentezlenirler (Şekil-1.1.). Ancak disülfonamit yan ürününün fazla oluşması ve sülfonil klorürlerin elde edilme güçlüğü nedeniyle kullanımları sınırlı orandadır.



Şekil 1.1. Sülfonamitlerin sentezi

Sülfonamitlerin çeşitli sentez yöntemleri mevcuttur. Bunlardan bazıları şöyledir:

- (i) Sülfirik asit tuzlarının hidroksilamin-*o*-sülfirik asitle tepkimesinden elde edilir [8].
- (ii) Arilsülfonil azitlerin indirgenmesinden elde edilir [9-10].
- (iii) Elektrofilik azot kaynağı olarak bis(2,2,2-trikloroetil)azodikarboksilat kullanarak aromatik ve alifatik sülfirik asit tuzlarından elde edilir [11].

(iv) Sülfinat transfer reaktifi olarak sodyum 3-metoksi-3- oksopropan-1-sülfinat kullanarak alkil veya aril halojenürlerden sentezlenir [12].

(v) Pentaflorofenil etilensülfonatlara organo halojenürlerin katılması [13], bunu takiben aminlerle pentaflorofenil grubunun yer değiştirmesinden sentezlenir.

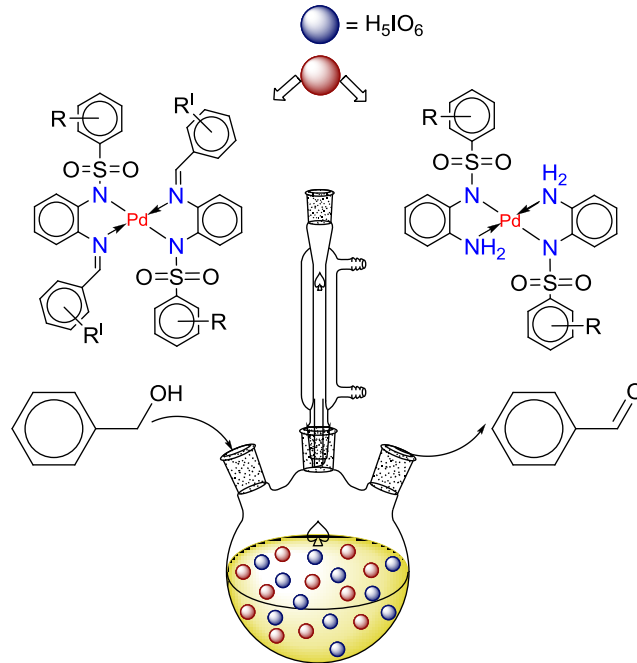
(vi) Sülfamoil klorür kullanarak aromatiklerin sülfamoilasyonu ile sentezlenir [14].

(vii) Aminosülfonamidler; siyano sülfonamidlerin elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilirler [15].

Sülfonamid sentezleri için doğrudan ve bazık olmayan ortamda yürüyen genel bir metot hâlâ aranmaktadır[16].

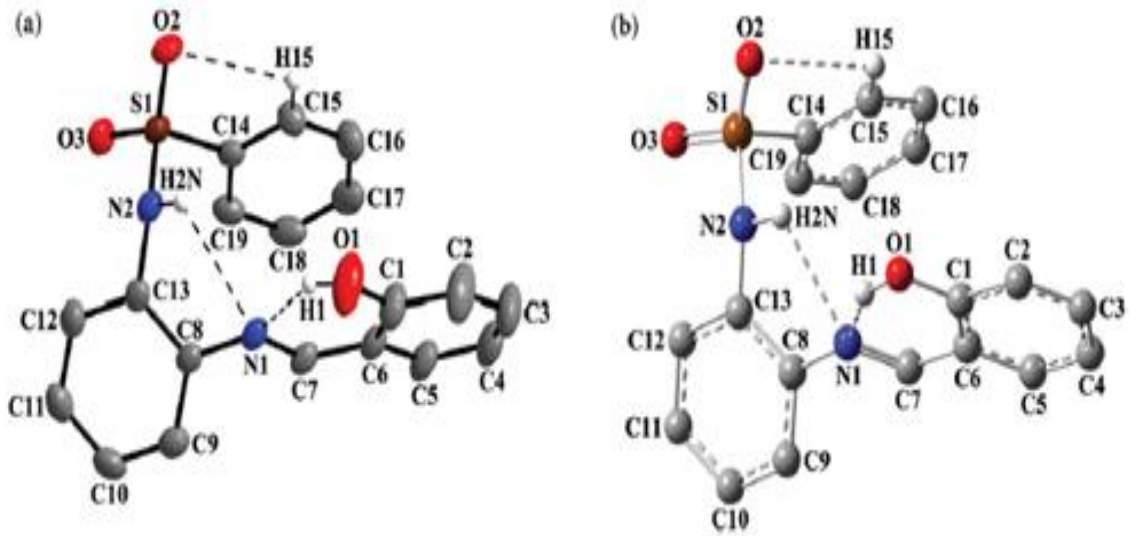
Sülfonamid ve bunların metal kompleksleri ile lüminesans, antimikrobial ve analitik uygulamalar gibi birçok farklı konuda çalışma yapılmış ve sentezlenen bu komplekslerin özellikleri araştırılmıştır [17-18].

Çalışma ekibimiz tarafından da sülfonamid işlevsel gruplu yeni ligant ve onların Pd(II) kompleksleri sentezlenerek benzil alkolün oksidasyonu tepkimesinde katalitik aktiviteleri incelenmiştir [19] (Şekil-1.2).



Şekil 1.2. Aromatik sülfonamid temelli Pd(II) komplekslerinin benzil alkolün benzaldehite dönüşüm tepkimesindeki etkinlikleri

Ekibimizin yaptığı bir başka çalışmada da sentezlenen yeni sülfonamit ligandının DFT hesaplamaları ve tek kristal verileri incelenmiştir [20] (Şekil-1.3).



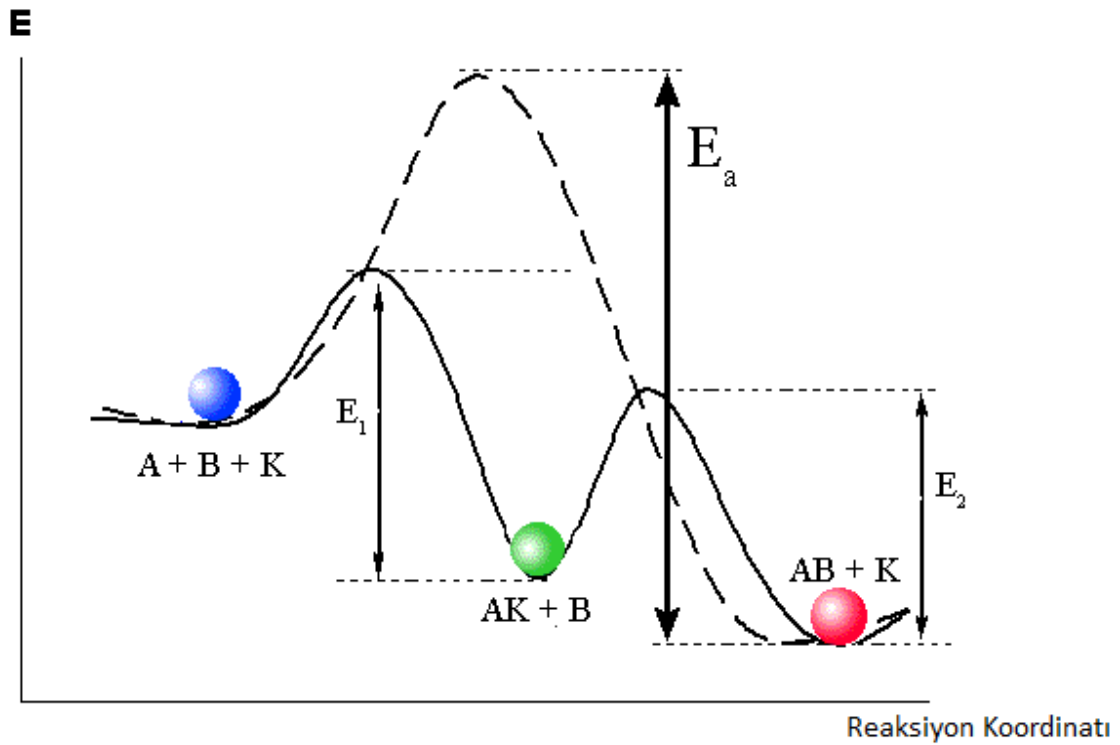
Şekil 1.3. (a) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden) amino] -fenil} benzen sülfonamit bileşiğinin moleküler yapısı. (b) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden) amino]-fenil}benzen sülfonamit bileşiğinin [B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki teorik görünümü

1.4. Kataliz ve katalizör kavramları, kataliz çeşitleri, hidrojen aktarımı tepkimesi ve uygulamaları

1.4.1.Kataliz ve katalizör kavramları

Termodinamik olarak istemli bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz, kataliz işleminde kullanılan maddelere de katalizör denir. Katalizörler, kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan başka bir mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlarlar. (Şekil-1.4).

Bir katalizörün kendi büyüklüğünün binlerce katı büyüklüğündeki maddelerin dönüşüm tepkimelerinde oldukça yüksek katalitik etki gösterme özelliği vardır. Ama her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez [21].



Şekil 1.4. Bir tepkimenin katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi

Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği adı verilir. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) terimleri kullanılır.

TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade etmektedir [22]. Bir katalizörün etkinlik derecesi TON (turnover number), katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (turnover frequency) ile ölçülebilmektedir [21].

TON= Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

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

1.4.2. Kataliz çeşitleri

Tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre **homojen katalizör** ve uygulanan işleme **homojen kataliz** adı verilir.[23] Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıda bulunur. Homojen katalizde katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile farklı özellikler kazandırılabilir veya seçicilik özellikleri artırılabilir [21].

Tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre **heterojen katalizör** ve yapılan işleme **heterojen kataliz** adı verilir [23]. Heterojen katalizde, katalizör reaktiflerden farklı bir fazda bulunur ve bu sayede tepkime sonunda kolaylıkla geri kazanılabilir. Heterojen kataliz, katalizörün geri kazanımın kolay olmasından dolayı sanayide kimyasal madde sentezinde çok kullanılan bir yöntemdir.

Homojen ve heterojen kataliz şu şekilde karşılaştırılabilir;

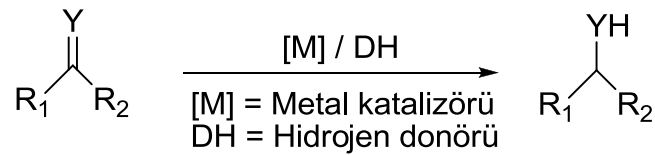
- Homojen katalizde, katalizör tepkenler ile aynı fazda, katalizörün hazırlanması zor ve karmaşıktır. Homojen katalizörlerde çözücü sınırlaması vardır. Homojen katalizin gerçekleştiği tepkime ürünlere çözücü ortamından ayrılması zordur. Homojen katalizörler tepkimenin yan ürünleri veya çevre etkileri ile zehirlenerek özelliğini kaybetmeye dirençlidirler ve homojen katalizörler tepkenleri yüksek seçicilikte dönüşüme uğrattırılar.
- Heterojen katalizde, katalizörler tepkenlerle ayrı fazdadır. Heterojen katalizörlerin karakterizasyonları oldukça zordur, kolaylıkla zehirlenebilirler ve tepkenlere seçiciliği düşüktür. Bunlara karşın katalizörün hazırlanması kolaydır. Heterojen katalizörler farklı çevre koşullarına karşı oldukça kararlıdır ve genel olarak bir çözücü sınırlamaları yoktur. Heterojen katalizin gerçekleştiği tepkime ürünlere çözücü ortamından ayrılması oldukça basit şartlarla sağlanabilmektedir.

Sonuç olarak, homojen ve heterojen katalizörler, kendilerine özgü özelliklerinden dolayı birbirini tamamlayan özellikler gösterirler. Avantajları ve dezavantajları göz önüne alındığında her iki katalizörde birbiri ile denge halindedir.

1.4.3. Hidrojen aktarımı tepkimeleri (TH) ve uygulamaları

Çoklu bağların, anorganik veya organik vericilerden (moleküler hidrojen hariç), hidrojenin katılımı ile indirgenme olayının gerçekleşmesi durumu hidrojen transferi veya hidrojen aktarımı (TH) olarak tanımlanır. Hidrojen aktarımı tepkimesinin dikkat çekmesini sağlayan en önemli uygulama alanlarından biri, tetralin gibi hidrojen verici çözücüler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır [24].

Hidrojen aktarımı tepkimesinin klasik hidrojenlenmeden farkı H₂ gazı yerine katalizör varlığında hidrojen verici (donör) ile tepkimenin gerçekleşmesidir. (Şekil-1.5).



Y = O veya NR

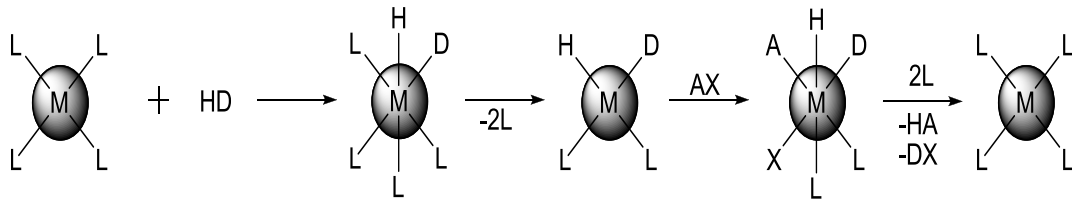
R₁, R₂ = Aromatik veya Alifatik

Şekil 1.5. Hidrojen aktarımı tepkime gösterimi

Hidrojen aktarımı tepkimesi fotokimyasal, termal ve katalitik yöntemler ile gerçekleştirilebilir. Hidrojen aktarımı tepkimelerinde ılımlı şartların (düşük sıcaklık, açık hava atmosferi vb.) kullanılması ve yüksek seçicilikle dönüşümlerin gerçekleşmesi önemli avantajlarıdır. Ayrıca yüksek basınçlı hidrojen gazına veya indirgeyici gazlara da gereksinim duyulmamaktadır. Bu sayede hidrojen aktarımı tepkimeleri klasik hidrojenlenme tepkimelerine önemli bir alternatif oluşturmaktadır.

Geçiş metallere, Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni ve Co gibi elementlerin tuzları ya da kompleksleri hidrojen aktarımı tepkimelerinde katalizör olarak tercih edilmektedir. Ru, Rh ve Ir kompleksleri bu tepkimeler için en aktif katalizörlerdir. Ayrıca bu tepkimelerin homojen veya heterojen katalizörlerle gerçekleştirilebilmesi de ayrı bir özellik katmaktadır.

Hidrojen aktarımı tepkimesinin akış şeması Şekil-1.6' daki gibidir. HD hidrojen donörüdür ve AX indirgenebilir organik süstrattır.



Şekil 1.6. Hidrojen vericinin metale katılması

Bu tepkimedeki katalizörün aktivitesi, metal üzerindeki koordinasyon boşluğunun durumuna bağlı olarak değişmektedir. Bu sebeple, metal komplekslerinin koordinasyon sayısı, olabilecek en yüksek değerden daha az olmalıdır veya koordinasyon boşluğu bulunmayan komplekslerde ligant-metal bağının uzunluğu ligantın metalden katalitik süreçte ayrılabilir durumda olması gerekir. Bununla beraber ligant, çözücü, hidrojen verici veya hidrojen alıcılar süstrat ile yer değiştirebilmelidir.

Farklı hidrojen aktarımı tepkimelerinde bazı bileşikler metal atomunun merkezine kuvvetlice bağlanır ve katalitik çevrimi durdururlar. Bu tür katalizörlere zehirlenmiş katalizörler denir. Bu bileşiklere de sülfürler, fosfinler, CO, O₂, hidrohalojenürler örnek olarak verilebilir.[25, 26]

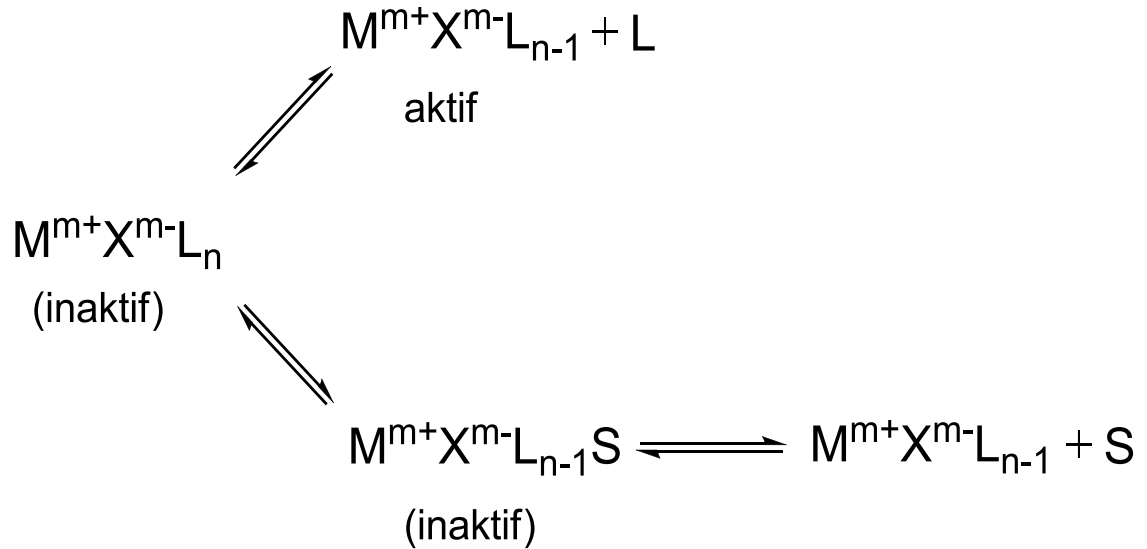
1.4.3.1. Hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör üzerine sıcaklığın etkisi

Genel olarak ketonların ve aldehitlerin alkollere indirgenmesi tepkimesinde sıcaklıktaki artış verimin artmasını sağlarken beraberinde farklı indirgenme ürünlerinin oluşumu veya izomerizasyon gibi istenmeyen sonuçlarda meydana getirebilir [27].

1.4.3.2. Hidrojen aktarımı tepkimesinde çözücü etkisi

Hidrojen aktarımı tepkimeleri ile ketonların ve aldehitlerin alkollere indirgenmesi tepkimesinde, tepkime ortamındaki katalizörün çözünerek substrat ile etkileşime girebilecek ortamın sağlanması gerekir. Ayrıca hem çözücü hem de hidrojen verici olarak kullanılan çözücülerin bu tepkimede daha etkin olmaları durumu birçok kez kanıtlanmıştır.

Katalitik çevrim esnasında, çözücü molekülleri ligantlarla yer değiştirirse ve kendisi (S) merkez atomdan disosiyasyon olmaz ise tüm katalitik aktivite kaybolur ki bu da istenmeyen bir olaydır. (Şekil-1.7).



Şekil 1.7. Çözücünün katalizöre etkisi

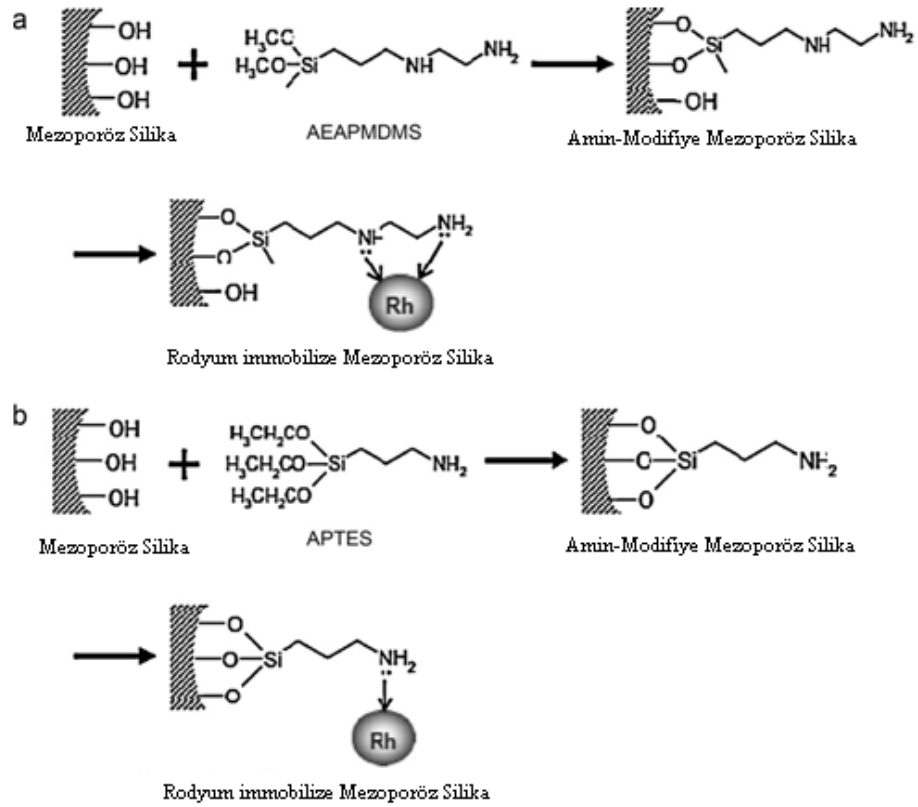
1.4.3.3. Ketonların hidrojen aktarımı ile ilgili uygulamaları

Aldehitler ve ketonlar birçok çeşitli metal kompleksleri tarafından hidrojen aktarımı tepkimesi ile alkollere indirgenir [29].

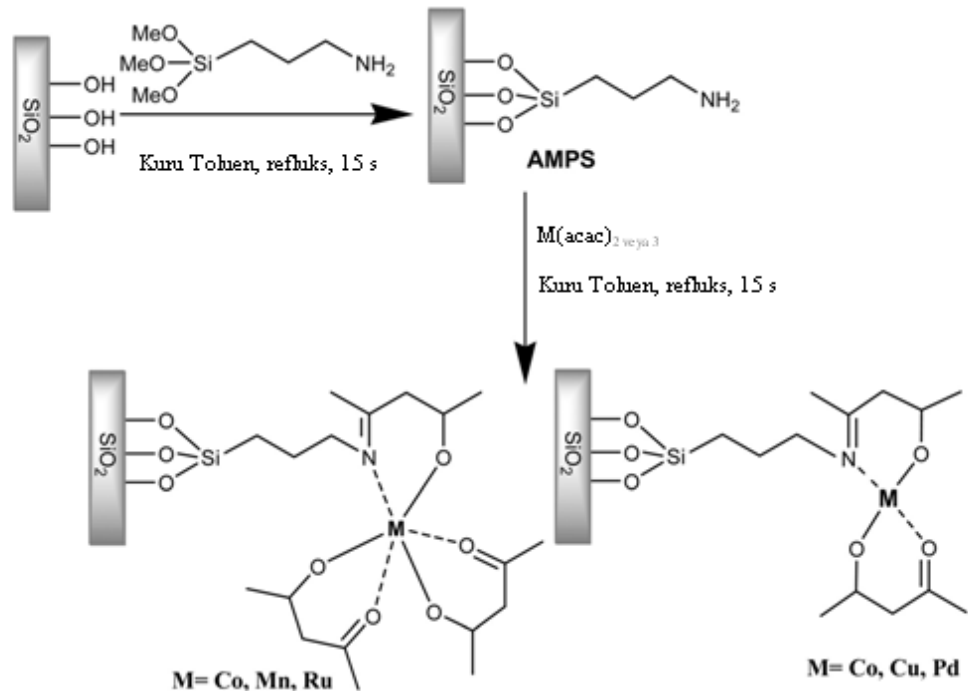
İzopropil alkol, formik asit, formik asit/su, formik asit/sodyum format vb. en çok tercih edilen hidrojen vericilerdir. Fakat metanol, tetrahidrofuran vb. çözücülerde kullanılabilir.

Noyori ve ekip arkadaşları, amido aminler, diaminler, amino alkoller, amino iminler, amino yada imino fosfinler gibi azot ihtiva eden kiral ligantlara sahip rutenyum komplekslerini kullanarak izopropil alkolde aromatik ketonları alkollere yüksek verimlerle dönüştürmüşlerdir. [30-31] (Şekil-1.8).

Örnek olarak, TsDPEN (*N*-(4-toluensülfonil)-1,2-difeniletildiamin) ve $\{RuCl_2$ (mesitilen) $\}_2$ tepkimesinden oluşan rutenyum kompleksleri ile izopropil alkol içerisinde KOH varlığında oda sıcaklığında asetofenonu (*S*)-1-feniletanol' e % 95 verim ile dönüşümü sağlanmıştır.

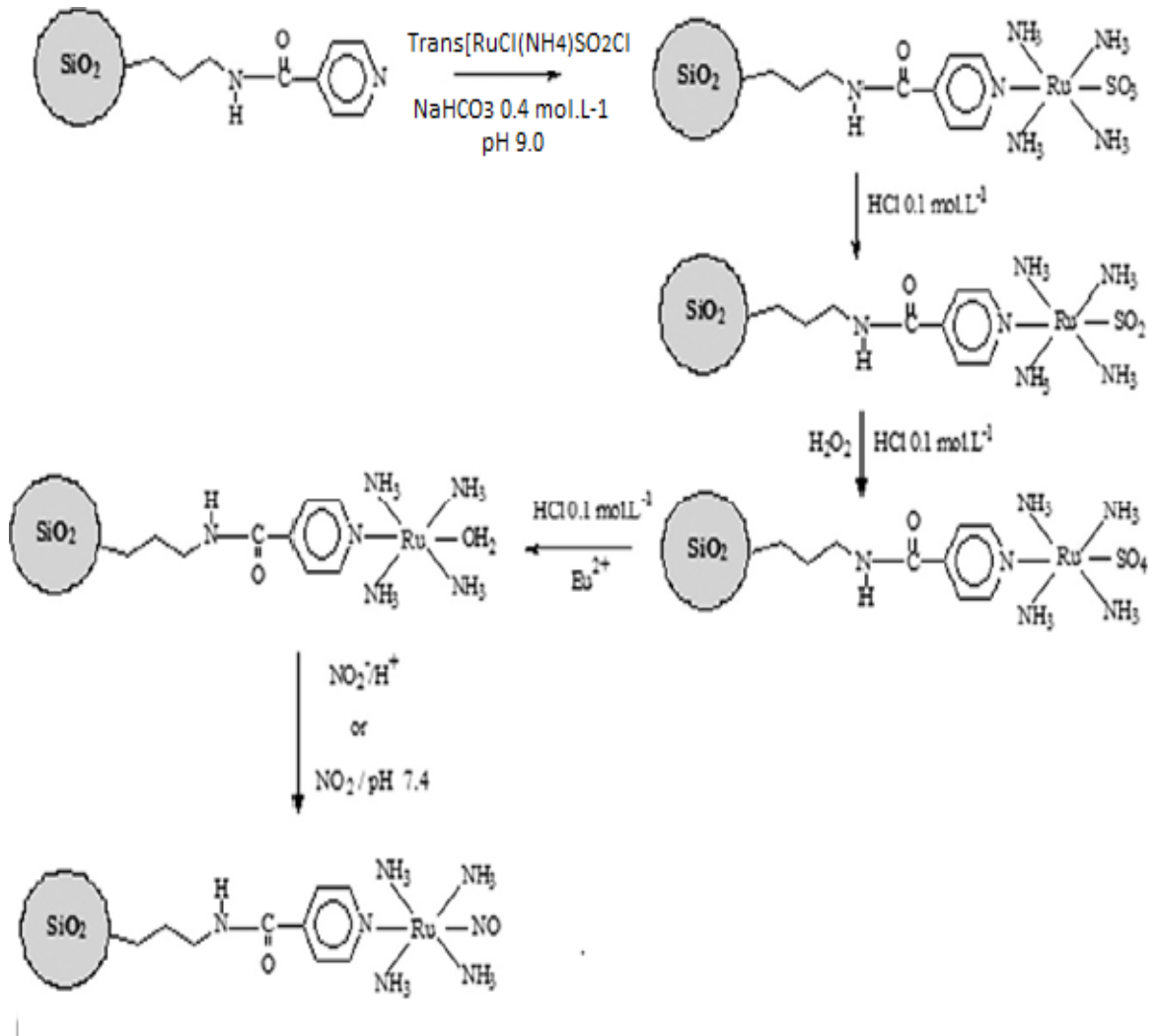


Şekil 1.10. Mezoporöz materyallerde rodyumun immobilizasyonunun (a) 6-amino-4-azaheptadimetildimetoksisilan (AEAPMDMS) ve 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) kullanılarak yüzey modifikasyonları



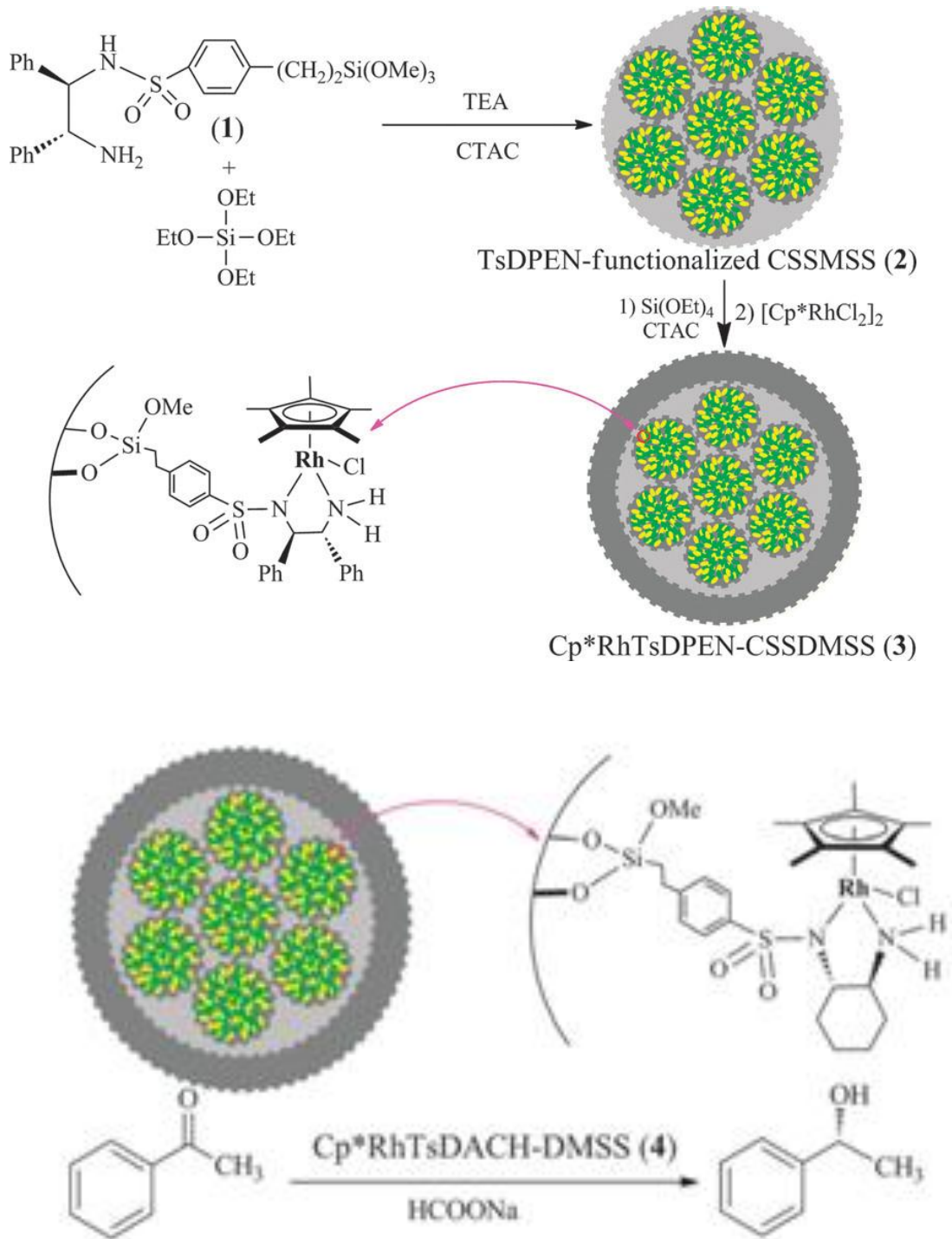
Şekil 1.11. Metoksi silan kullanılarak silika tabanlı katalizörlerin sentezi

Literatürdeki bu sentez yöntemlerinin yanı sıra en çok tercih edilen diğer bir yöntem ise hazır fonksiyonel silikalar ticari olarak temin edilerek, bunların yeni ligantlar ile türevlendirilmesi ve metal komplekslerinin sentezi sağlanarak yeni katalizörlerin geliştirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu sayede farklı özelliklere sahip adsorbent ve katalizörler geliştirmek mümkün olmaktadır [35-36].(Şekil-1.12).



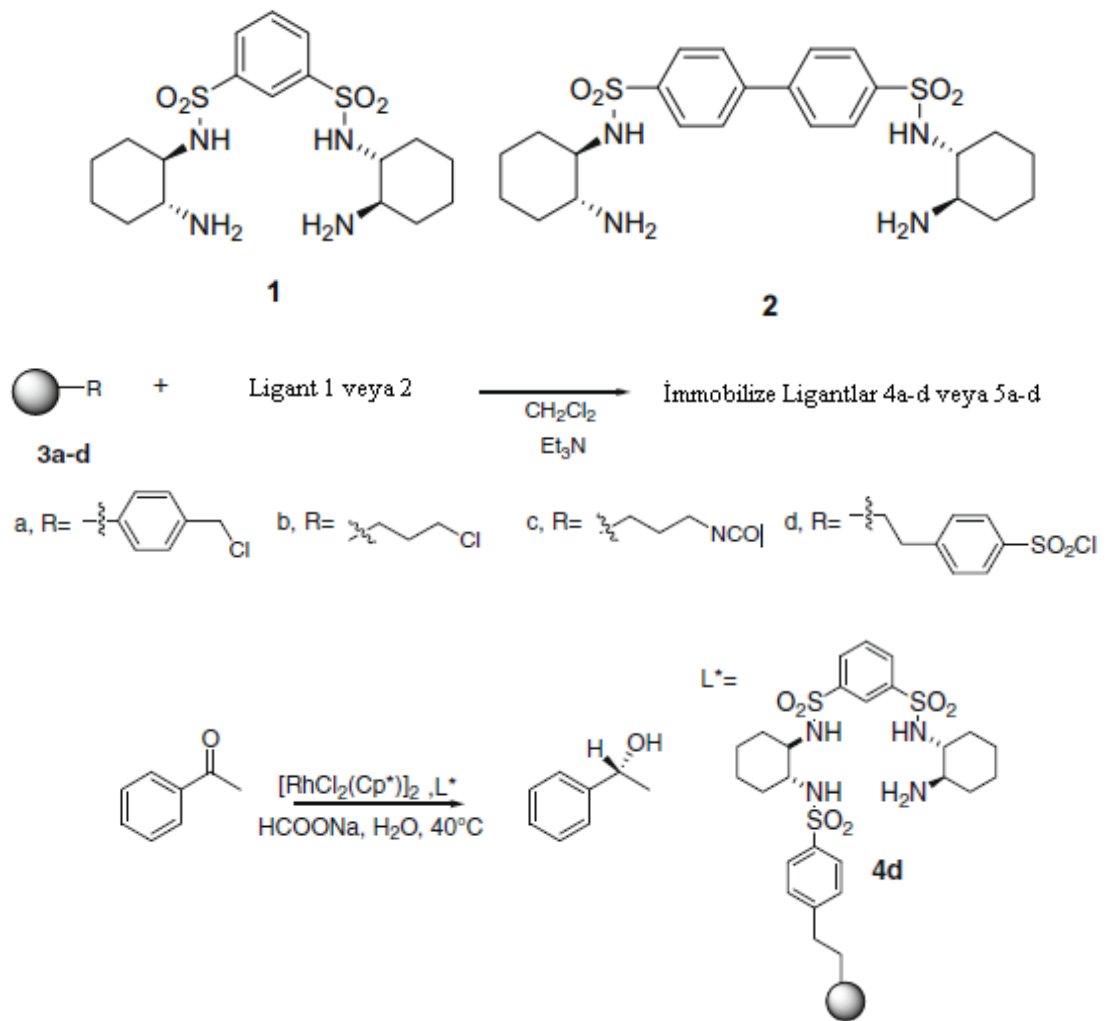
Şekil 1.12. Nitrozil rutenyum amin-immobilize türlerin temsili sentezi

Bütün bunlarla beraber sülfonamid içeren katı destekli metal komplekslerin sentezleri ve katalitik uygulamaları konularında da sınırlı çalışma yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [37] (Şekil-1.13).

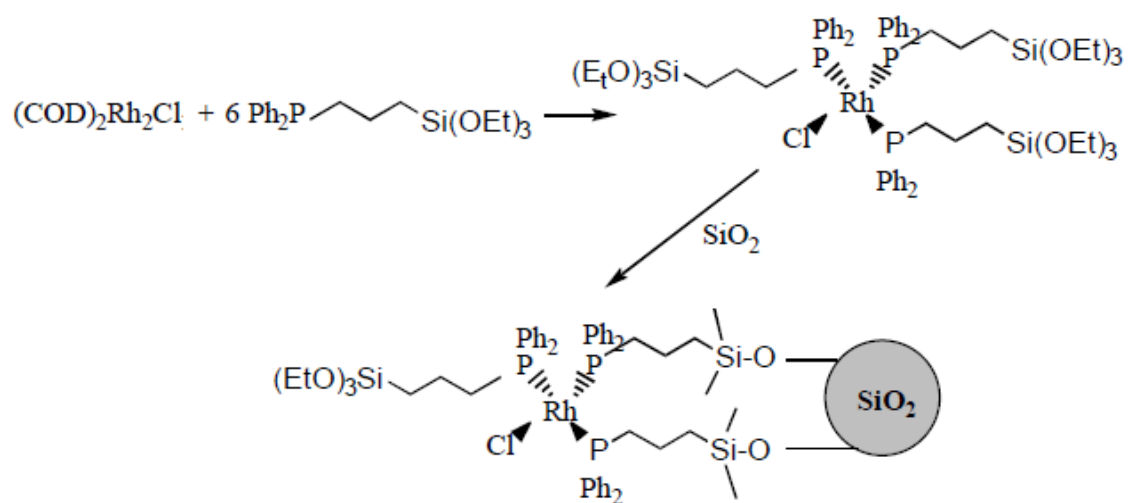


Şekil 1.13. Sülfonamit fonksiyonlu heterojen katalizörlerin sentezi ve katalitik uygulamaları

Silika katı destekli geliştirilen katalizörlerin özellikle son birkaç yıl içerisinde hidrojen aktarımı tepkimesinde aktif katalizörler olarak belirlenmeleri bu konuya ilgiyi giderek artırmaktadır [38] (Şekil-1.14).

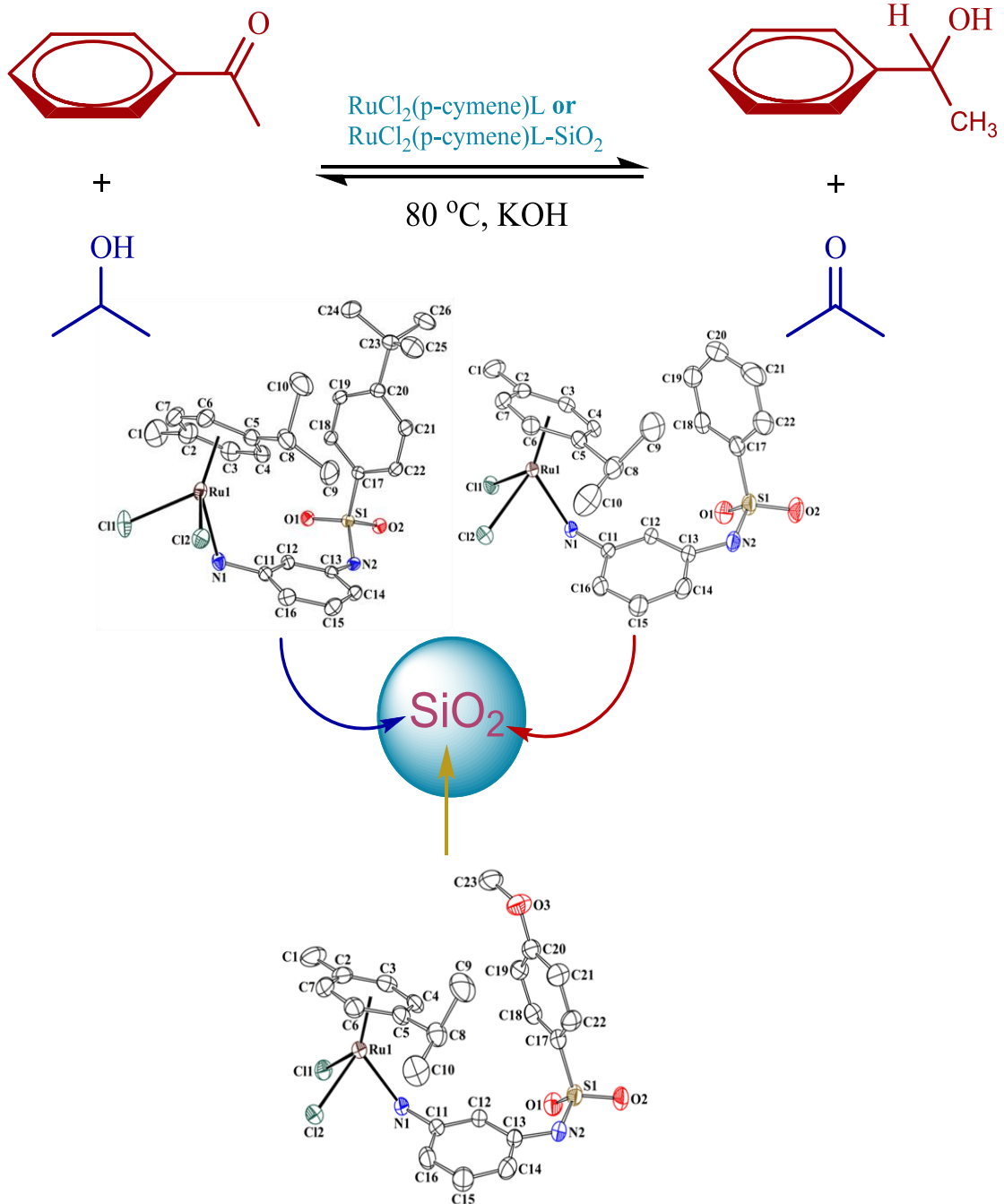


Şekil 1.14. Silika katı destekli sülfonamid ligantlarının sudaki asimetrik hidrojen aktarımları



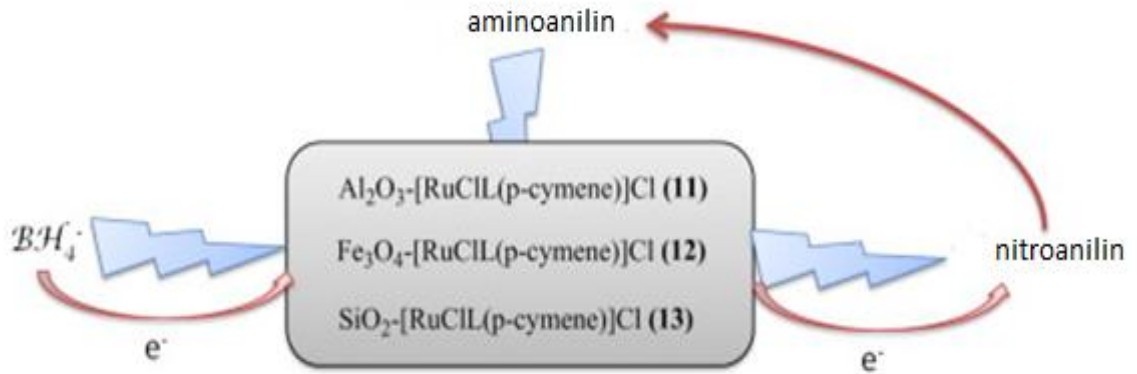
Şekil 1.15. Wilkinson katalizörünün bir SiO_2 'de tutturulması

Benzer şekilde, aromatik sülfonamid temelli yeni katı destekli rutenyum immobilize materyaller sentezlenerek bunların yapısal özellikleri ve hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör olarak aktiviteleri de ekimiz tarafından çalışılmış bulunmaktadır.[39] (Şekil-1.16).



Şekil 1.16. Silika üzerine emdirilmiş yeni sülfonamid komplekslerinin hidrojen aktarımı tepkimeleri

Yine ekibimiz tarafından katı destekli rutenyum kompleksleri sentezlenerek aril ketonlar ve nitroarenlerin hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör olarak aktiviteleri incelenmiştir.[40] (Şekil-1.16).



Şekil 1.17. Katı destek üzerine emdirilmiş yeni rutenyum komplekslerinin aril ketonlar ve nitroarenlerin hidrojen aktarımı tepkimeleri

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereç

Kullanılan Cihazlar

Infrared spektrometresi (IR), X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Cihazı (BET), Termal Analiz (TG/DTA), ile ilgili ölçümler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinden (TAUM) sağlandı. Gaz Kromatografisi (GC) ölçümleri de Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi ve Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü “İnorganik Sentez ve Moleküler Kataliz Laboratuvarında gerçekleştirildi.

IR	Perkin-Elmer Spectrum 400 FTIR
Gaz Kromatografisi (GC)	Younglin Acme 6100 / Younglin Acme 6500
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)	Leo 440 computer controlled digital
X-Işını Toz Difraktometresi (XRD)	Bruker AXS D8 Advance Model
Termal Analiz (TG/DTG/DTA)	PerkinElmer-DIAMOND
Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Cihazı (BET)	Micromeritics
UV-KABİN VE LAMBA	CAMAG 022.9070 MODEL
VACUUBRAND VAKUM POMPASI	CHEMİSTRY HYBRİD RC 6 MODEL 181-1811

Kullanılan Kimyasallar

Silika Jel	Merck, SiO ₂ M _A = 60.09 g/mol
3-(trioksisilyl-propilamin)	Merck, APTES, %98, C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si, M _A =221.37 g/mol
Etanol	Düzey, %95-96, C ₂ H ₆ O, M _A =46.07g/mol
Alüminyum oksit	Alfa, Al ₂ O ₃ , M _A =101.91 g/mol
Tetraetilortosilikat	Aldrich, TEOS, %99, C ₈ H ₂₀ O ₄ Si, M _A =208.33 g/mol
Poly(etilen glikol)-block-poly (propilen glikol)-block-poly (etilen glikol)	Pluronic-123
p-metoksi-benzen sülfonil klorür	Alfa Aesar, %98, C ₇ H ₇ ClO ₃ S, M _A =209.65 g/mol
Trietilamin	Merck, %99, C ₆ H ₁₅ N, M _A = 101.19 g/mol
[RuCl₂(p-cimen)₂]₂	Laboratuar şartlarında inert atmosferde, schlenk teknikleri kullanılarak sentezlendi.
Tetrahidrofuran	Merck, %99, C ₄ H ₈ O, M _A =72 g/mol
Dietileter	Merck, %99.7, (C ₂ H ₅) ₂ O, M _A =74 g/mol
2M HCl	Merck, %37, M _A =36.5 g/mol
Metil Alkol	Sigma-Aldrich, %97, CH ₄ O, M _A =32 g/mol
Asetofenon	Merck, %98, C ₈ H ₈ O, M _A = 120.15 g/mol
4-Metil-Asetofenon	Merck, > %95, C ₉ H ₁₀ O, M _A = 134.18 g/mol
4-Floro-Asetofenon	Alfa Aesar, %98, C ₈ H ₇ FO, M _A = 138.14 g/mol
2-Hidroksi-Asetofenon	Merck, %95, C ₈ H ₈ O ₂ , M _A =136.15 g/mol
4-Amino Asetofenon	Aldrich, %99, C ₈ H ₉ NO, M _A =105 g/mol
4-Kloro Asetofenon	Aldrich, %97, C ₈ H ₇ ClO, M _A =154.59 g/mol
2-Propanol	% 99.7, CH ₃ CH(OH)CH ₃ , Laboratuar şartlarında inert atmosfer altın schlenk teknikleri kullanılarak damıtıldı ve inert olarak kullanıldı.
Benzaldehit	Merck, C ₇ H ₂ O, M _A =106 g/mol

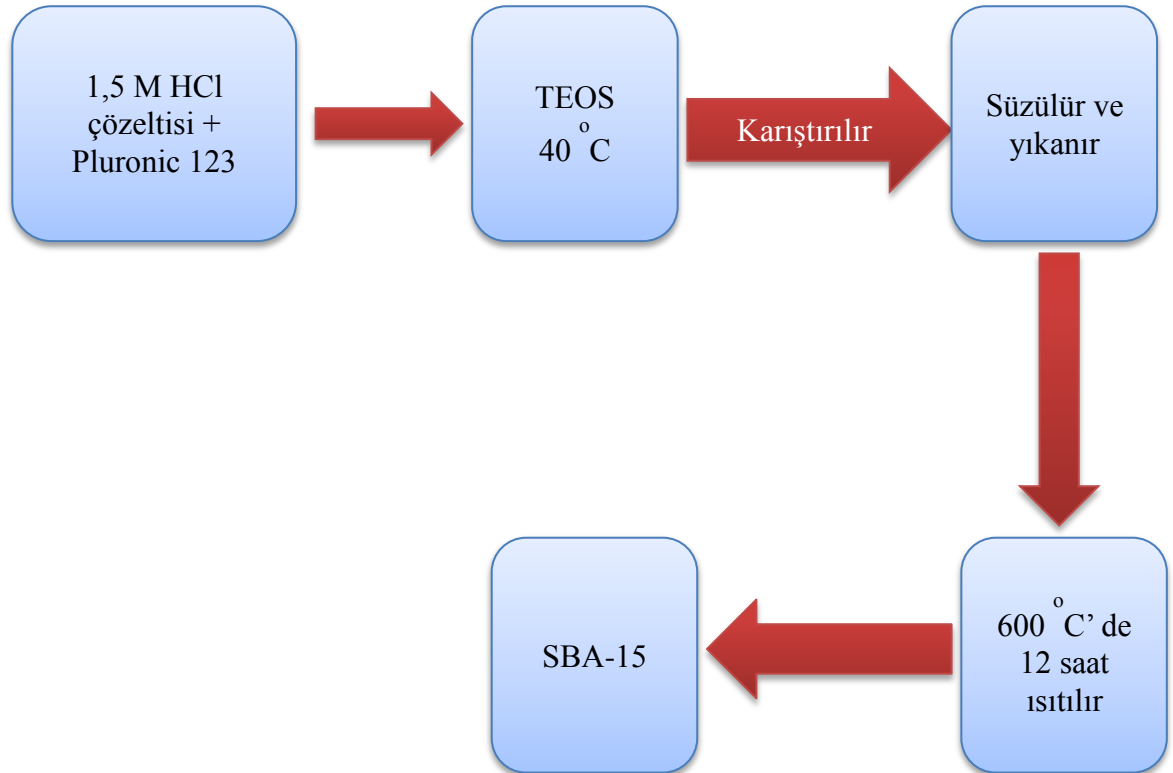
4-Metil Benzaldehit	Aldrich, %97, C ₈ H ₈ O, M _A =120 g/mol
Mesitaldehit	Aldrich, %98, C ₁₀ H ₁₂ O, M _A =148 g/mol
4-Metoksi Benzaldehit	Aldrich, %98, CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO, M _A =136.15 g/mol
3,4,5-Trimetoksi Benzaldehit	Merck, C ₁₀ H ₁₂ O ₄ , M _A =196.2 g/mol
4-Klor Benzaldehit	Aldrich, %97, C ₇ H ₅ ClO, M _A =140.5 g/mol
Potasyum Hidroksit	Merck, %85, KOH, M _A = 56.11 g/mol
Sodyum Hidroksit	Sigma-Aldrich, NaOH, M _A =40 g/mol
Potasyum Karbonat	Alfa Aesar, %98, K ₂ CO ₃ , M _A = 138.21 g/mol
Formik Asit	Kimetsan, %85, M _A = 46.03 g/mol
Sodyum Format	Sigma-Aldrich, NaO ₂ CH, M _A =68.01 g/mol
2-Nitroanilin	Aldrich, C ₆ H ₆ N ₂ O ₂ , M _A =138.12 g/mol
4-Nitroanilin	Merck, C ₆ H ₆ N ₂ O ₂ , M _A =138.12 g/mol
3,7-bis (dimetilamino)-fenotiazin-5-ium-klorür) (Methylenblau)	Merck, C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.xH ₂ O, M _A =319.86 g/mol
(2-(N,N-dimetil-4-aminofenil) azobenzen karboksilli asit) (Methyl red)	Carlo Erba, C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂ M=269.31 g/mol
Sodyum 4-[(4-dimetilamino) fenildiazenil] benzensülfonat (Methyl orange)	Merck, C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S, M _A =327.33g/mol

2.2. Yöntem

2.2.1. SBA-15 katı desteğinin sentezi

Pluonic-123 ve 1.5 M'lık hidroklorik asit çözeltisinden belirli oranlarda alınarak bir Schlenk tüpüne koyuldu. Karışım üzerine 40 °C 'de yine belirlenen miktarda TEOS

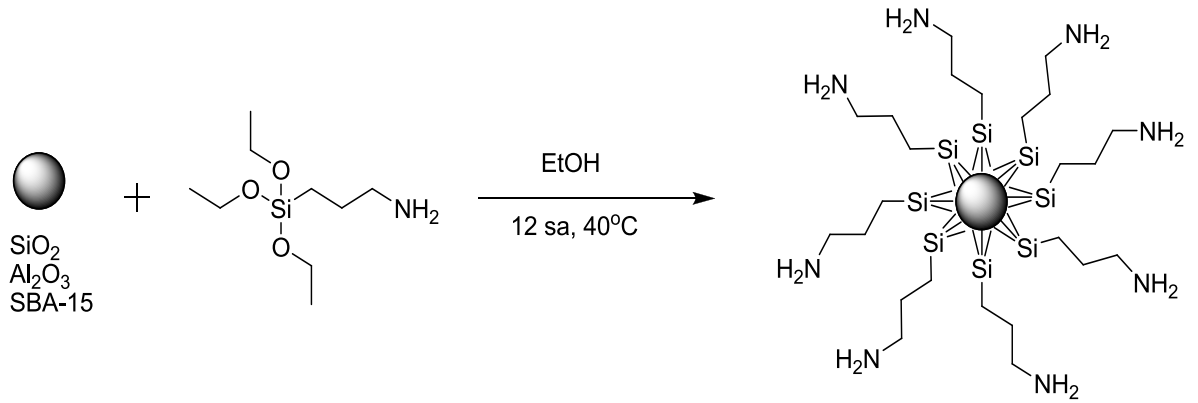
(Tetraetil ortosilikat) maddesinden eklenerek oluşan karışım bir gün boyunca ısıtıcıly manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bir gün sonra elde edilen karışım süzöldü ve yıkandı. Katı madde alınarak 600 °C de 12 saat boyunca ısıtıldı. Böylece istenilen son ürün elde edildi (Şekil-2.1).



Şekil 2.1. SBA-15 katı desteğinin genel sentez şeması

2.2.2. Katı desteğın fonksiyonelleştirilmesi için genel yöntem

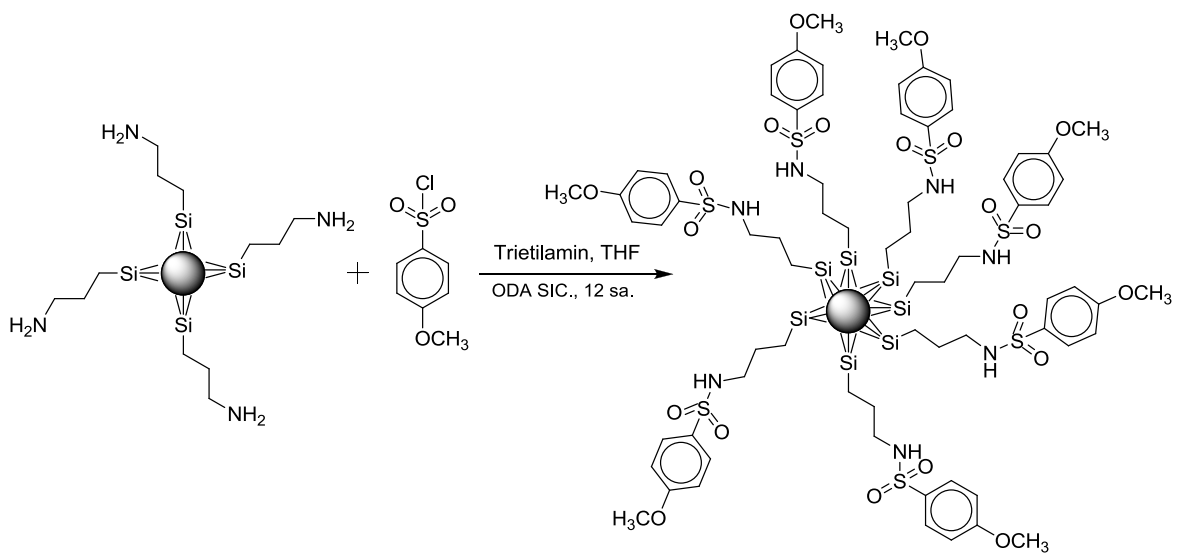
Katı destek olarak kullanılan maddelerden (SiO₂, Al₂O₃ ve SBA-15) 0.5 g alınarak bir Schlenk tüpüne koyuldu. Üzerine 15 ml' lik etanoldeki 0.833 ml APTES maddesi yavaş yavaş ilave edildi ve üzerine 20 ml' lik etanol ilave edildi. Karışım 12 saat süre ile 40 °C' de ısıtıcıly manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 12 saat süre boyunca karışan madde 90 °C ' ye ayarlanmış ısıtıcıly manyetik karıştırıcıdaki Schlenk tüpüne, toplama hunisi ve geri soğutucu takılarak alkolün ayrılması sağlandı. Daha sonra bu karışım vakum/gaz sisteminde kurutuldu. Böylece arzu edilen saf ürün elde edildi (Şekil-2.2).



Şekil 2.2. Katı desteğin fonksiyonelleştirilmesinin genel sentez şeması

2.2.3. Katı destekli sülfonamid ligantlarının sentezi için genel yöntem

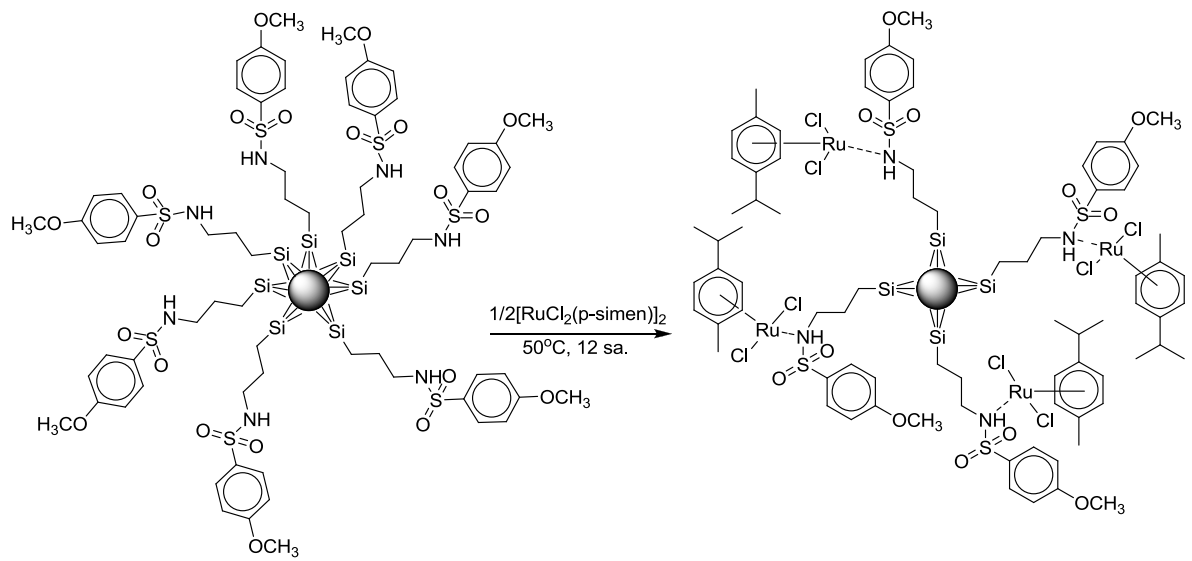
0.746 g benzen sülfoniklorürlerin 10 ml tetrahidrofuran (THF)' deki bir çözeltisi Schlenk tüpünde hazırlandı. Üzerine 5 ml' lik THF çözeltisindeki 0.4 g trietilamin damlatma hunisi yardımı ile yavaş yavaş ilave edildi. Bir kaç dakika sonra (5-10 dak.) bu karışıma 0.870 g fonksiyonelleştirilmiş katı destekler (SiO_2 , Al_2O_3 ve SBA-15) ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 12 saat sonra elde edilen karışımın çözücüsü vakum/gaz sisteminde uzaklaştırıldı. Ürün 10 ml' lik etanol ile yıkandı ve kurutuldu. Böylece arzu edilen saf ürün elde edildi (Şekil-2.3).



Şekil 2.3. Katı destekli sülfonamid işlevsel grüplü ligantların genel sentez şeması

2.2.4.Katı destekli rutenyum (II) komplekslerinin sentezi için genel yöntem

Katı destekli sülfonamid ligantları (100 mg) Schlenk tüpü içerisinde 5 ml metil alkol kullanılarak hazırlandı. Üzerine 110 mg $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ve 5 ml metil alkol ilave edildi. Karışım 12 saat süre ile 50°C ' de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tepkime süresi tamamlandıktan sonra, karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücüsü vakum/gaz sisteminde kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Böylece arzu edilen saf ürün elde edildi (Şekil-2.4).



Şekil 2.4. Rutenyum(II) komplekslerinin genel sentez şeması.

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Katı desteklerin karakterizasyonları

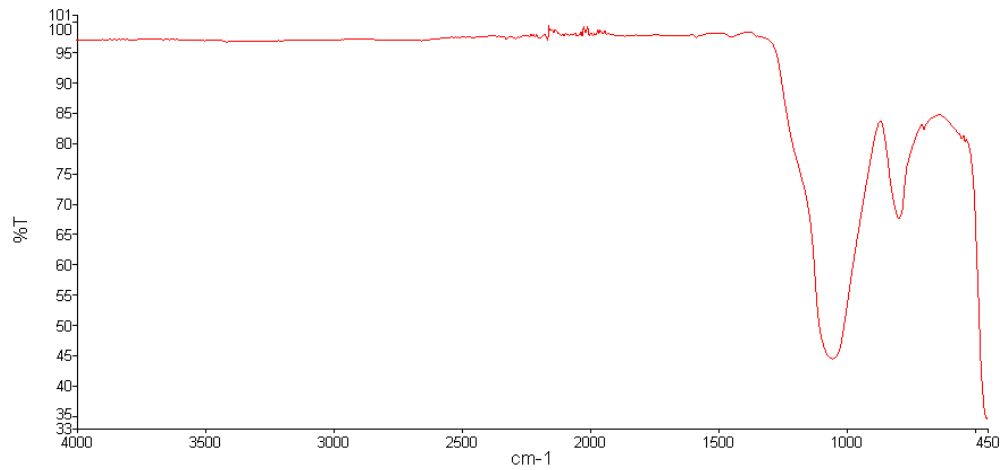
Katı destek olarak kullanılan SiO_2 , Al_2O_3 ve SBA-15 maddeleri IR spektrometresi ile karakterize edildi.

3.1.1. SiO_2 katı destek maddesi

Katı destek maddesi olarak kullanılan SiO_2 ' in fiziksel özellikleri Tablo-3.1 'de ve IR spektrumu ise Şekil-3.1 'de görülmektedir.

Tablo 3.1. SiO_2 maddesinin fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kapalı Formülü	SiO_2
Renk	Beyaz
Molekül Ağırlığı	60.09 g/mol
IR (cm^{-1})	1059, 794



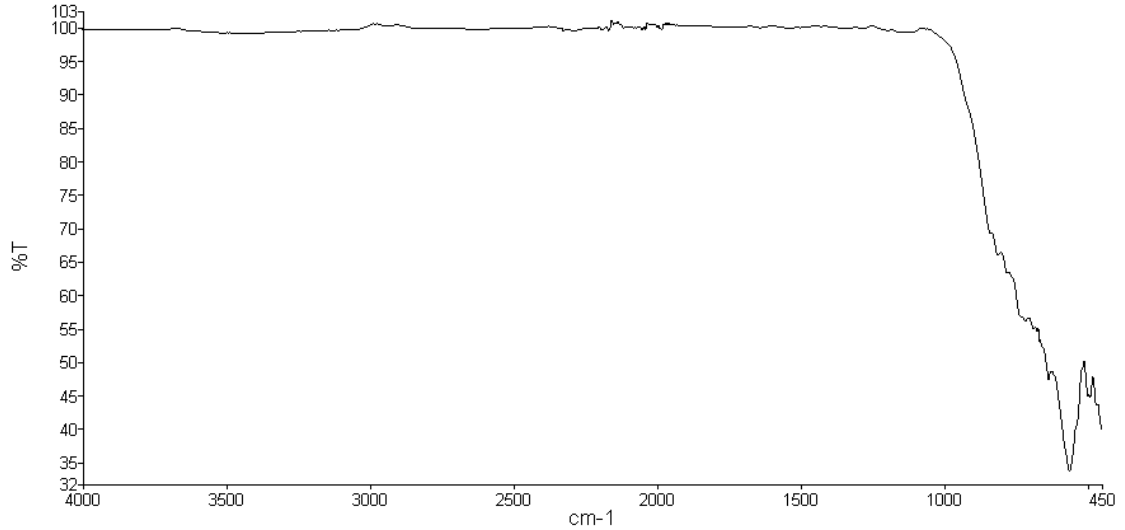
Şekil 3.1. SiO_2 maddesinin IR spektrumu

3.1.2. Al₂O₃ katı destek maddesi

Katı destek madesi olarak kullanılan Al₂O₃' in fiziksel özellikleri Tablo-3.2' de ve IR spektrumu ise Şekil-3.2' de görülmektedir.

Tablo 3.2. Al₂O₃ maddesinin fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kapalı Formülü	Al ₂ O ₃
Renk	Beyaz
Molekül Ağırlığı	101.91 g/mol
IR (cm⁻¹)	717, 633, 562, 495



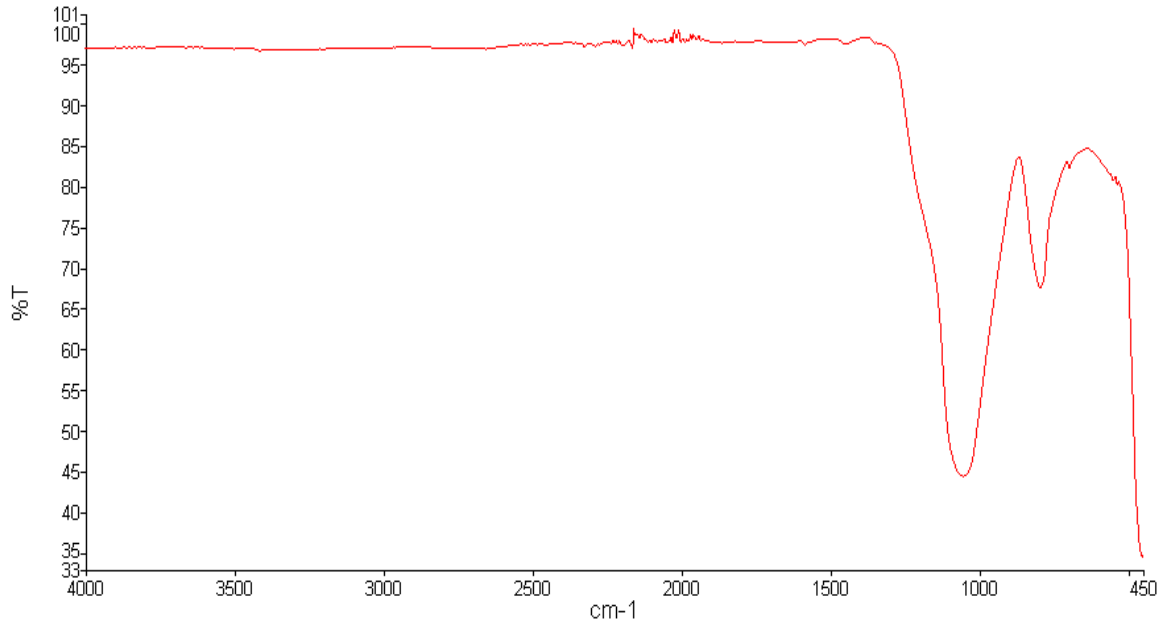
Şekil 3.2. Al₂O₃ maddesinin IR spektrumu

3.1.3. SBA-15 katı destek maddesi

Katı destek madesi olarak kullanılan SBA-15' in fiziksel özellikleri Tablo-3.3' de ve IR spektrumu Şekil-3.3' de görülmektedir.

Tablo 3.3. SBA-15 maddesinin fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kapalı Formülü	SBA-15
Renk	Beyaz
Molekül Ağırlığı	60.09 g/mol
IR (cm⁻¹)	1059, 794



Şekil 3.3. SBA-15 maddesinin IR spektrumu

SBA-15 maddesinin IR spektrumu incelendiği zaman SiO_2 ' in IR spektrumu ile aynı olduğu açıkça görülmektedir ve yapıyı doğrulamaktadır.

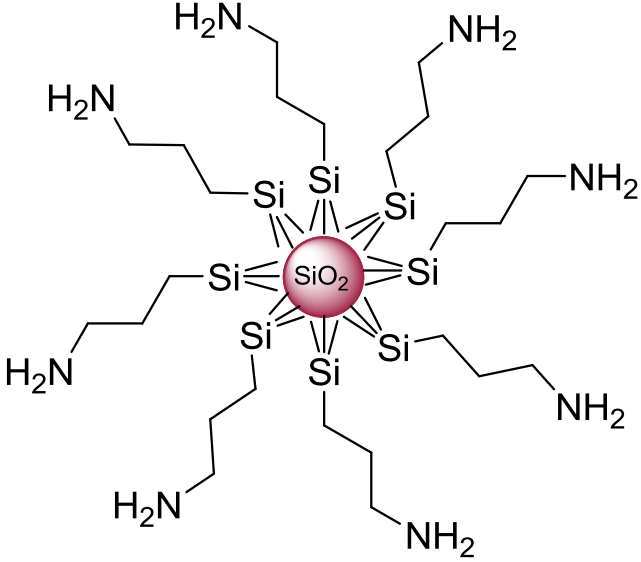
3.2. Fonksiyonelleştirilmiş katı desteklerin karakterizasyonları

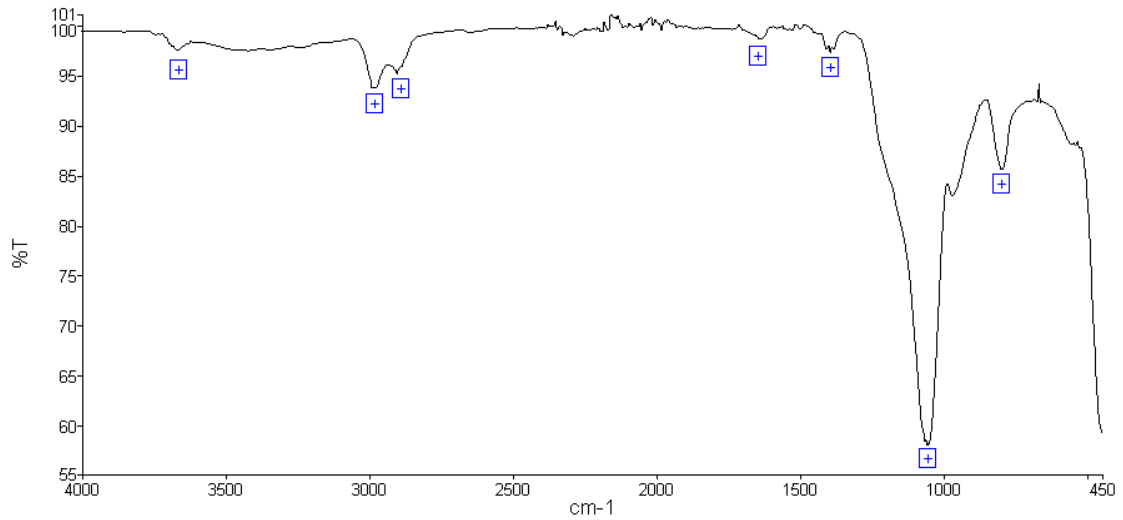
Katı destek olarak kullanılan maddeler (SiO_2 , Al_2O_3 , SBA-15) ve 3-(trietoksisilyl-propilamin) (APTES) maddesinin tepkimesinden oluşan fonksiyonelleştirilmiş katı destekler IR spektrometresi ile karakterize edildi.

3.2.1. Fonksiyonelleştirilmiş SiO_2 katı desteği (APS)

Katı destek olarak kullanılan SiO_2 ve katı desteği fonksiyonelleştirmek için kullanılan 3-(trietoksisilyl-propilamin) (APTES) maddesinin tepkimesinden oluşan fonksiyonelleştirilmiş SiO_2 katı desteğinin fiziksel özellikleri ve IR verileri Tablo-3.4' te ve IR spektrumu Şekil-3.4' te görülmektedir. Tablo-3.4' te elde edilen maddenin beyaz renkte olduğu ve basit formülünün $\text{SiO}_2\text{-(Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\text{)}_n$ olduğu görüldü. Şekil-3.4' te maddeye eklenen farklı gruplarda dolayı fonksiyonelleştirilmiş SiO_2 katı desteğinin (APS) IR spektrumunun saf SiO_2 ' nin IR spektrumundan farklı olduğu belirlendi.

Tablo 3.4. APS bileşiminin fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kimyasal Yapı	
Renk	Beyaz
Basit Formülü	$\text{SiO}_2-(\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_n$
IR (cm^{-1})	3661 (NH_2), 2988 (CH_2), 2902 (CH_2), 1407, 1383, 1066, 1057 (SiO_2), 970 (SiO_2), 798, 673, 662, 528, 524, 455



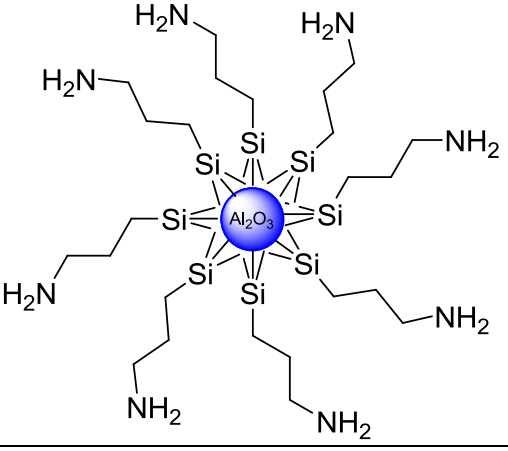
Şekil 3.4. APS bileşiminin IR spektrumu

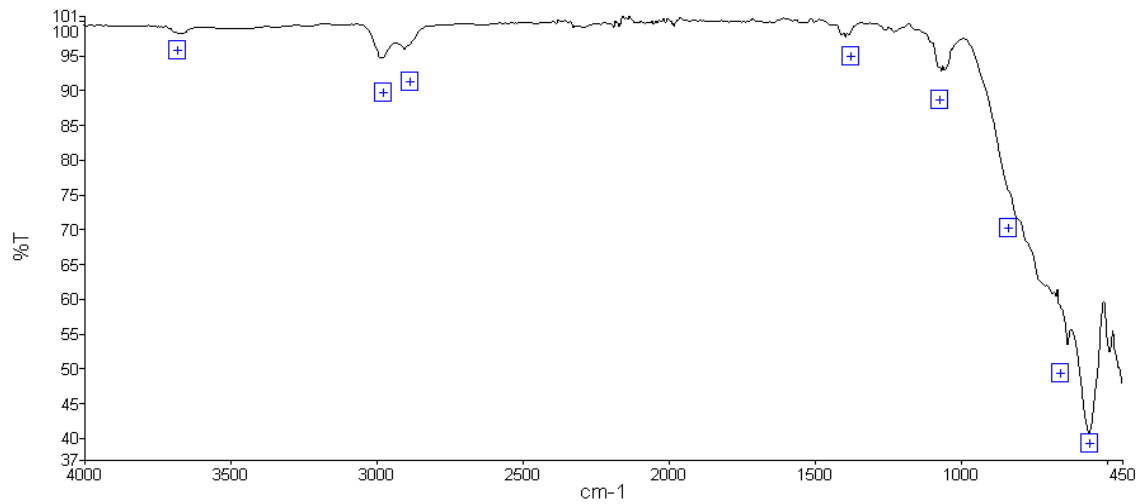
Fonksiyonelleştirilmiş SiO_2 katı desteği (APS) bileşiminin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{NH}_2} = 3661 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{\text{SiO}_2} = 1057 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), frekanslarında maddenin önerilen yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.4).

3.2.2. Fonksiyonelleştirilmiş Al_2O_3 katı desteği (APA)

Katı destek olarak kullanılan Al_2O_3 ve 3-(trioksisilyl-propilamin) (APTES) maddesinin tepkimesinden oluşan fonksiyonelleştirilmiş Al_2O_3 katı desteğinin fiziksel özellikleri ve IR verileri Tablo-3.5' te ve IR spektrumu Şekil-3.5' te görülmektedir.

Tablo 3.5. APA bileşiğinin fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kimyasal Yapı	
Renk	Beyaz
Basit Formülü	$Al_2O_3-(Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2)_n$
IR (cm^{-1})	3663 (NH_2), 2988 (CH_2), 2902 (CH_2), 1394, 1066, 1057, 1028, 687, 673, 634, 560 (Al_2O_3), 491, 471, 460



Şekil 3.5. APA bileşiğinin IR spektrumu

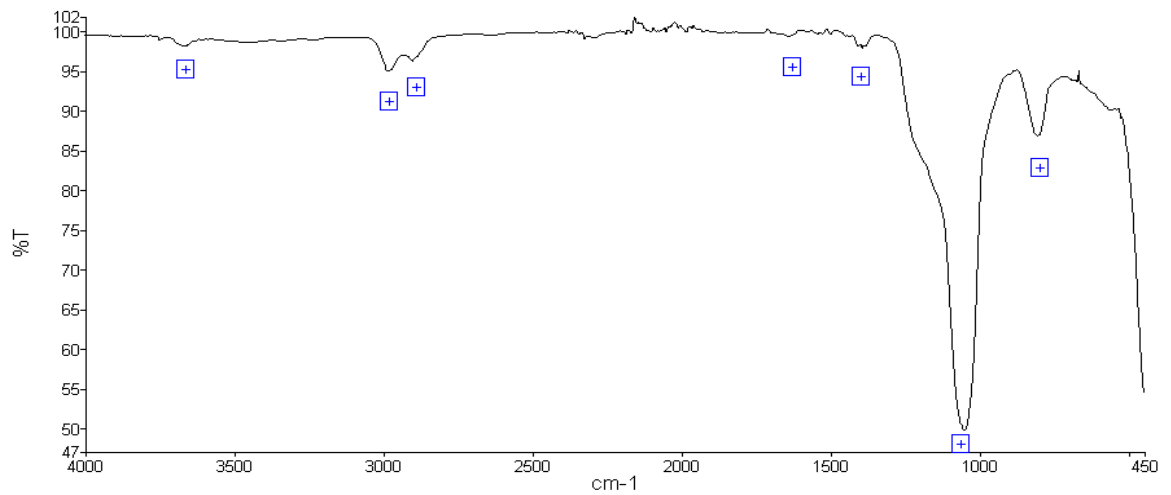
Fonksiyonelleştirilmiş Al_2O_3 katı desteği (APA) bileşiğinin IR Spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{NH_2} = 3663 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{Al_2O_3} = 560 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), frekanslarında maddenin önerilen yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.5).

3.2.3. Fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 katı desteği (AP-SBA-15)

Katı destek olarak kullanılan SBA-15 ve 3-(tri(oksijen)silyl-propilamin) (APTES) maddesinin tepkimesinden oluşan fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 katı desteğinin fiziksel özellikleri ve IR verileri Tablo-3.6' da ve IR spektrumu Şekil-3.6' da görülmektedir.

Tablo 3.6. AP-SBA-15 bileşiğinin fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kimyasal Yapı	
Renk	Beyaz
Basit Formülü	$SBA-15-(Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2)_n$
IR (cm⁻¹)	3661 (NH ₂), 2988 (CH ₂), 2902 (CH ₂), 1394, 1051 (SiO ₂), 806 (SiO ₂), 673, 559, 527



Şekil 3.6. AP-SBA-15 bileşiğinin IR spektrumu

Fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 katı desteği (AP-SBA-15) bileşiğinin IR Spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{NH_2} = 3661 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SBA-15} = 1051 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), frekanslarında maddenin önerilen yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.6).

3.3. Sentezlenen katı destekli sülfonamit ligantlarının karakterizasyonları

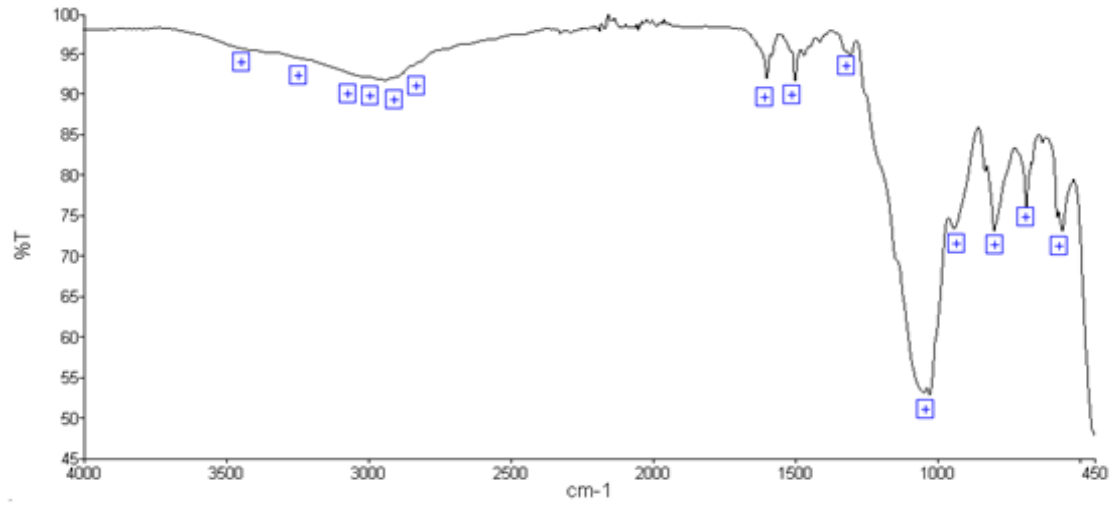
p-metoksi benzensülfonilchlorür ve fonksiyonelleştirilmiş katı desteklerin tepkimesinden oluşan katı destekli sülfonamit ligantları Infrared spektrometrisi (IR), X-Işını toz difraktometresi (XRD), Termal analiz (TG/DTG/DTA), yöntemleri ile karakterize edildi.

3.3.1. SiO₂ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligant-(1)

SiO₂ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(1) fiziksel özellikleri ve IR verileri Tablo-3.7’de, IR spektrumu Şekil-3.7’ de, XRD spektrumu Şekil-3.8’ de TG/DTG/DTA termogramı Şekil-3.9’ da görülmektedir.

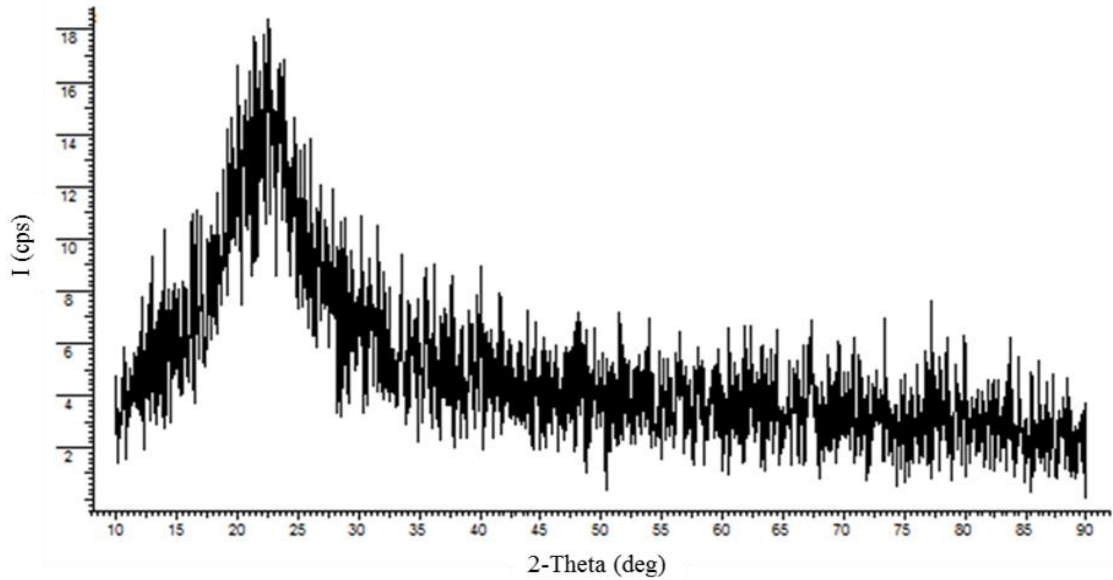
Tablo 3.7. SiO₂ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(1) fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kimyasal Yapı	
Renk	Krem
% Verim	%85
Basit Formülü	SiO ₂ -[Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-SO ₂ -C ₆ H ₄ -4-OCH ₃] _n
IR (cm⁻¹)	3362 (NH), 3029 (C ₆ H ₄), 2963 (Alf-CH), 2940 (Alf-CH), 2849 (Alf-CH), 1599, 1499, 1319, 1305 (SO ₂), 1047 (SiO ₂), 1027, 940, 832, 800, 687, 631, 579, 561, 455.



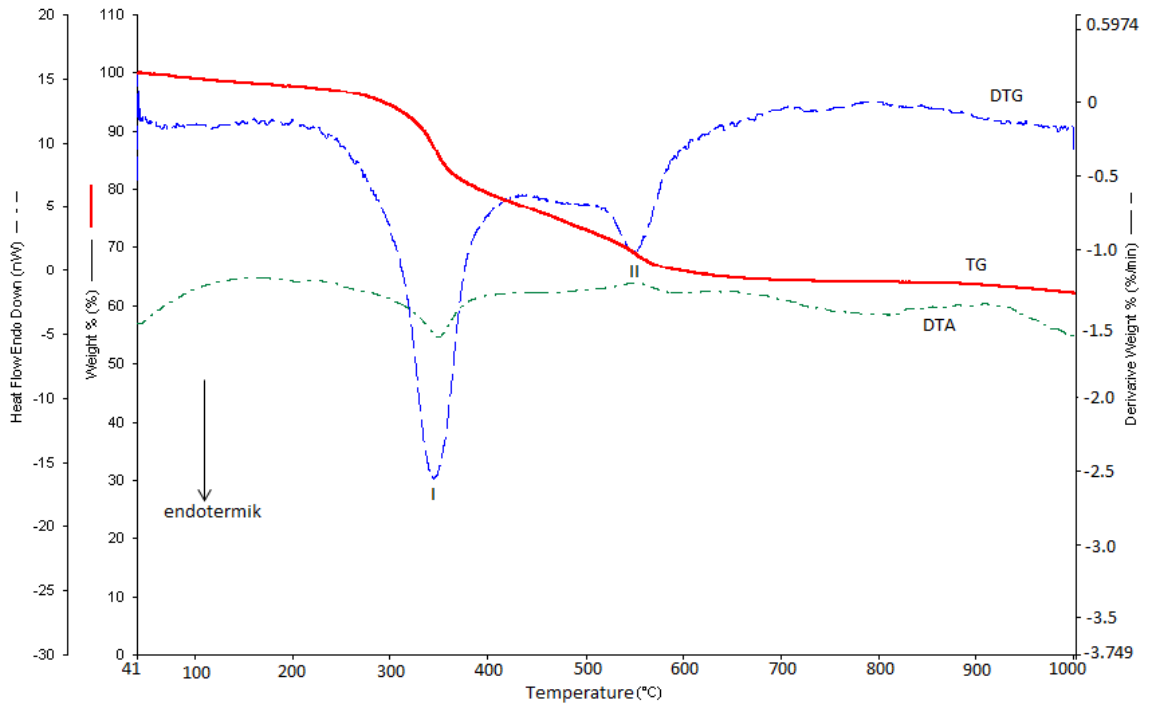
Şekil 3.7. SiO₂ katı destekli sülfonamid işlevsel gruplu ligandın-(1) IR spektrumu

SiO₂ katı destekli sülfonamid gruplu ligandın-(1) IR spektrumu incelendiğinde, ν_{SiO_2} = 1047 cm⁻¹(gerilme), ν_{NH} = 3362 cm⁻¹(gerilme), $\nu_{SO_{2as}}$ = 1305 cm⁻¹(gerilme), $\nu_{C_6H_4}$ = 3029 cm⁻¹(gerilme) frekanslarında maddenin önerilen yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.7).



Şekil 3.8. SiO₂ Katı destekli sülfonamid işlevsel gruplu ligandın-(1) XRD spektrumu

Şekil-3.8' de verilen SiO₂ katı destekli sülfonamid işlevsel gruplu ligandın-(1) XRD spektrumu incelendiğinde toz halindeki SiO₂' in kristal yapı katılardaki gibi düzenli bir geometrik dizilişe sahip olmayıp amorf yapı olduğu ve X-Işınları ile düzenli bir kırınım ağı oluşturmadığı görülmektedir.



Şekil 3.9. SiO₂ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(1) TG/DTG/DTA termogramı

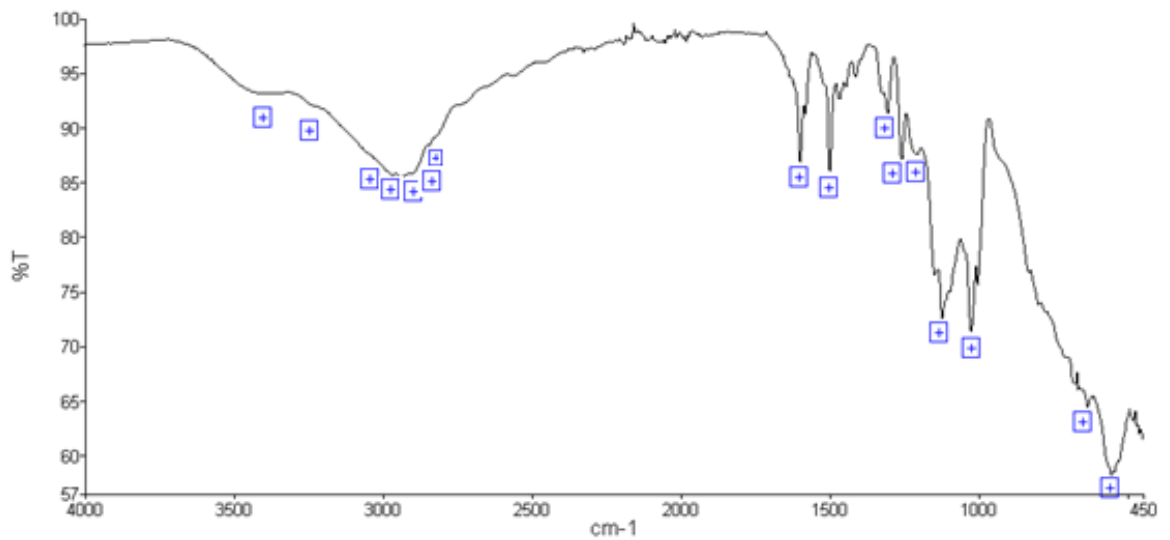
SiO₂ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(1) Şekil-3.9' da görülen DTG verilerine göre termal gravimetrik analizi incelendiğinde; I.bozunmanın başlama sıcaklığı 158 °C, bitiş sıcaklığı ise 490 °C' dir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık ise 345 °C' dir. II. bozunmanın başlama sıcaklığı 490 °C, bitiş sıcaklığı 756 °C' dir. II. bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık ise 600 °C' dir. DTG' nin maksimuma ulaştığı bölgede DTA termogramında da endotermik bir etki gözlenmektedir. Yapıdan uzaklaşan su ve organik türlerle birlikte toplam % 62' lik bir kütle kaybı meydana gelmekte ve % 38 'lik bir kütle ile madde 1000 °C'de stabil hale gelmektedir. Gerçekleştirilen deneysel aşamalarda 100 °C' nin üzerine çıkılmamakta ve termogramda görüldüğü gibi ligandın daha sonraki aşamalarda çalışılan sıcaklık aralığında kararlı olduğu görülmektedir.

3.3.2. Al₂O₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligant-(2)

Al₂O₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) fiziksel özellikleri ve IR verileri Tablo-3.8'de, IR spektrumu Şekil-3.10' da, XRD spektrumu Şekil-3.11' de TG/DTG/DTA termogramı Şekil-3.12' de görülmektedir.

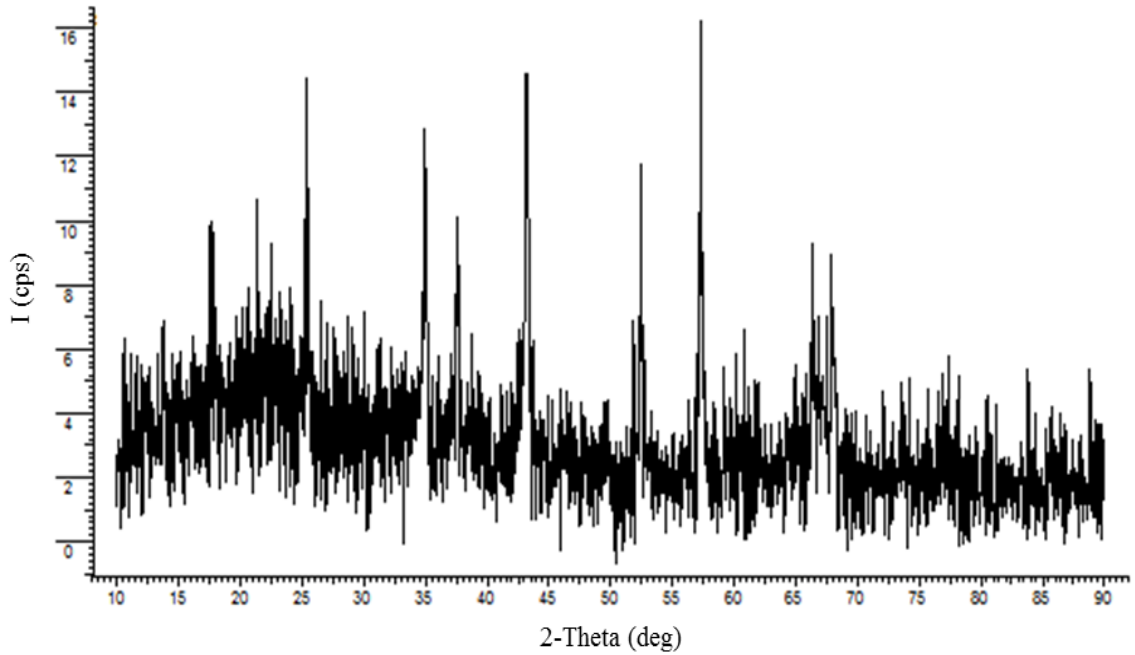
Tablo 3.8. Al₂O₃ katı destekli sülfonamit işlevsel grulu ligandın-(2) fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kimyasal Yapı	
Renk	Açık Sarı
% Verim	% 87
Basit Formülü	Al ₂ O ₃ -[Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-SO ₂ -C ₆ H ₄ -4-OCH ₃] _n
IR (cm⁻¹)	3453 (NH), 3032 (C ₆ H ₄), 2967 (Alf-CH), 2937 (Alf-CH), 2901 (Alf-CH), 2844 (Alf-CH), 1598, 1581, 1499, 1467, 1413, 1305 (SO ₂), 1258, 1207, 1146, 1122, 1096, 1025, 1003, 832, 800, 711, 683, 674, 666, 634, 615, 555, 544, 531, 480 (Al ₂ O ₃), 471, 462, 456



Şekil 3.10. Al₂O₃ katı destekli sülfonamit işlevsel grulu ligandın-(2) IR spektrumu

Al_2O_3 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{Al}_2\text{O}_3}= 480 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{\text{NH}}= 3453 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{\text{SO}_2\text{as}}= 1305 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{\text{C}_6\text{H}_4}= 3032 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında maddenin önerilen yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.10).



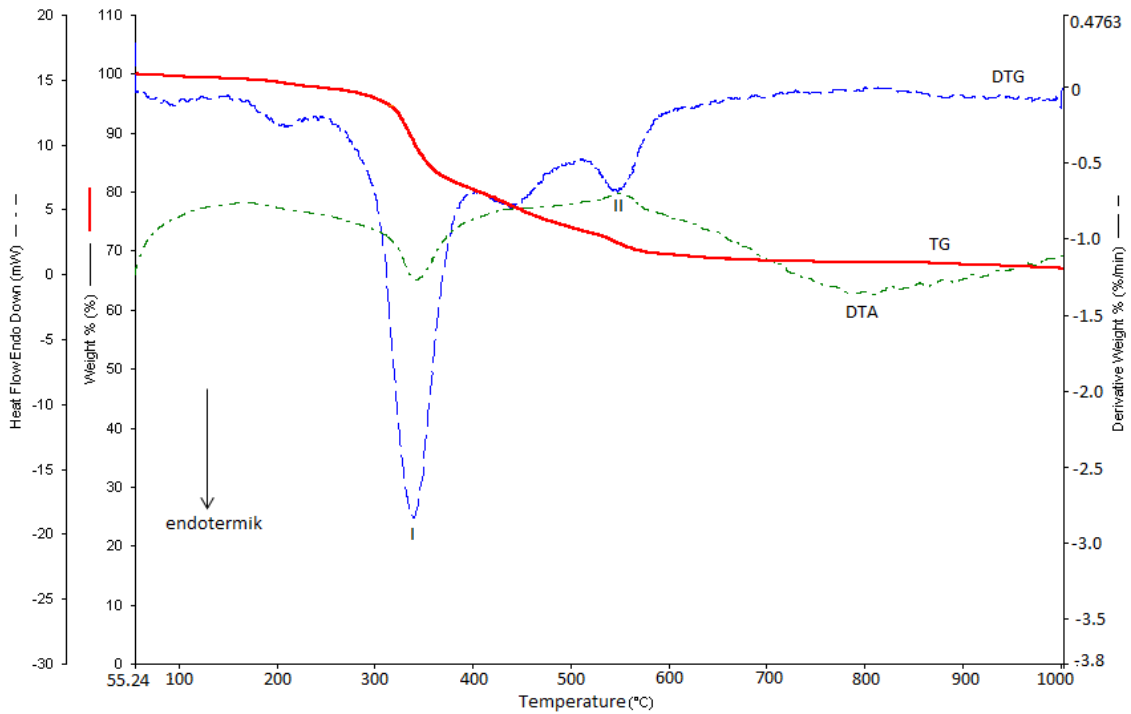
Şekil 3.11. Al_2O_3 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) XRD spektrumu

Şekil-3.11' de verilen Al_2O_3 katı destekli sülfonamit gruplu ligandın-(2) XRD spektrumu incelendiğinde saf Al_2O_3 ' ün amorf yapılı olmasına rağmen türevlendirilmiş (2) bileşiğinde katı destek olarak kullanılan Al_2O_3 'ün toz deseni tarafından baskılanmasından ziyade eklenen gruplardan dolayı yeni pikler oluşmuştur ve kristal faza geçiş özelliği göstermektedir. Bu durumda önerilen yapının doğruluğunu göstermektedir.

Al_2O_3 katı destekli sülfonamit gruplu ligandın-(2) indekslenen h, k, l değerleri Tablo-3.9' da görülmektedir. Triklirik kristal sistemde kristallenen Al_2O_3 katı destekli sülfonamit gruplu ligandın-(2) hücre parametreleri; $a=524.31$, $b=782.60$, $c=123.42 \text{ pm}$ ve $\alpha=123.588^\circ$, $\beta=85.543^\circ$, $\gamma=79.814^\circ$, $V=405.585 \times 100 \text{ pm}^3$ olarak bulundu.

Tablo-3.9. Al₂O₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) XRD verileri

No	h	k	l	2 θ _{göz}	2 θ _{hes}	I/I ₀
1	1	0	0	17.588	17.580	34.4
2	1	0	1	17.914	17.905	26.2
3	0	1	1	20.532	20.530	30.1
4	-1	1	0	25.397	25.385	71.2
5	-1	-1	3	29.284	29.279	28.0
6	0	-3	3	34.931	34.980	72.0
7	0	3	0	43.131	43.133	100.0
8	2	0	5	51.737	51.727	39.4
9	2	3	1	52.761	52.767	41.5
10	1	-4	2	57.288	57.292	93.8
11	2	-3	6	59.223	59.213	38.9
12	-3	-3	3	60.859	60.850	29.1
13	-1	0	6	62.005	61.999	28.5
14	0	0	7	64.949	64.947	37.2
15	-2	-1	6	65.849	65.853	32.3
16	-3	-4	3	66.343	66.325	53.8
17	-3	-4	4	67.911	67.917	69.6

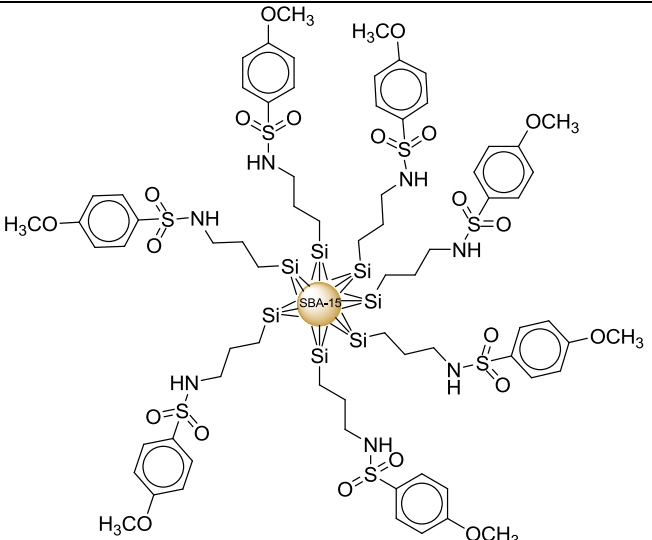
Şekil 3.12. Al₂O₃ katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) TG/DTG/DTA termogramı

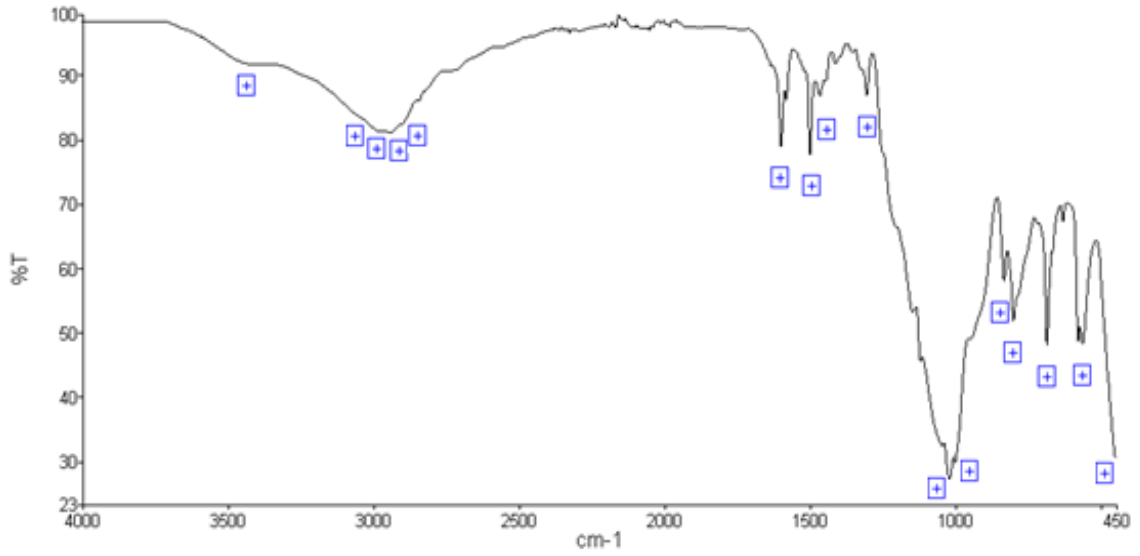
Al_2O_3 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(2) Şekil-3.12' de görülen termogramına göre; DTG termogramında I.bozunmanın başlama sıcaklığı 208 °C, bitiş sıcaklığı 414 °C' dir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık ise 325 °C' dir. II. bozunmanın başlama sıcaklığı 518 °C, bitiş sıcaklığı 662 °C' dir. II. bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık ise 571 °C' dir. DTG' nin maksimuma ulaştığı bölgede DTA termogramı I. bölgede endotermik, II. bölgede ekzotermik bir etki göstermektedir. Yapıdan uzaklaşan su ve organik türlerle birlikte toplam % 67' lik bir kütle kaybı meydana gelmekte ve madde % 33 'lük bir kütle ile 1000 ° C'de stabil hale gelmektedir. Gerçekleştirilen deneysel aşamalarda 100 °C' nin üzerine çıkılmamakta ve termogramda görüldüğü gibi ligandın daha sonraki aşamalarda çalışılan sıcaklık aralığında kararlı olduğu görülmektedir.

3.3.3. SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligant-(3)

SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(3) fiziksel özellikleri ve IR verileri Tablo-3.10'da, IR spektrumu Şekil-3.13' de, XRD spektrumu Şekil-3.14' de TG/DTG/DTA termogramı Şekil-3.15' de görülmektedir.

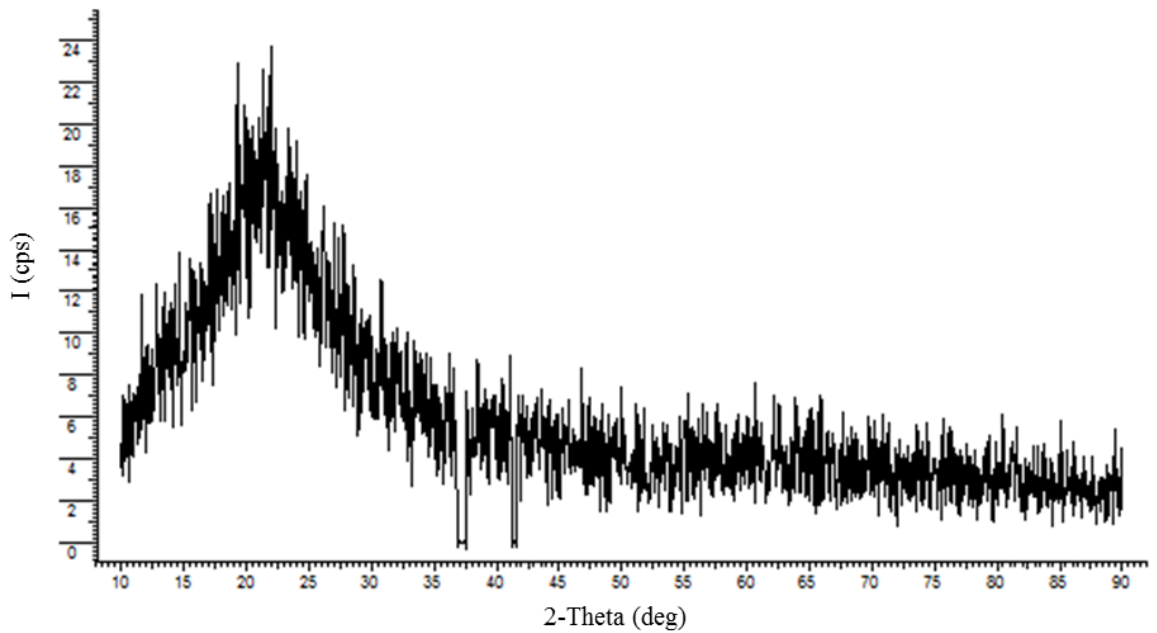
Tablo 3.10.SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(3) fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kimyasal Yapı	
Renk	Krem
% Verim	% 90
Basit Formülü	$SBA-15-[Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-SO_2-C_6H_4-4-OCH_3]_n$
IR (cm⁻¹)	3428 (NH), 3035 (C ₆ H ₄), 2969 (Alf-CH), 2944 (Alf-CH), 2843 (Alf-CH), 1598, 1499, 1324, 1305 (SO ₂), 1021 (SiO ₂), 1001, 948, 833, 801, 685, 631, 579, 563, 451.



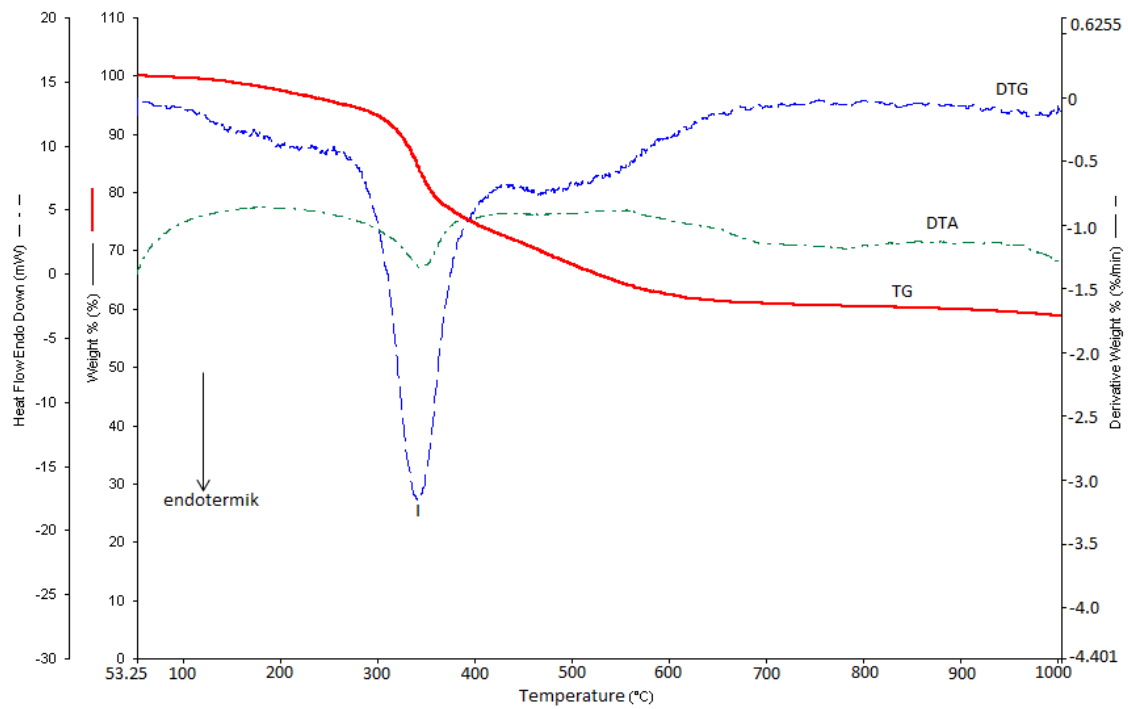
Şekil 3.13. SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel grulu ligandın-(3) IR spektrumu

SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel grulu ligandın-(3) IR spektrum verileri incelendiğinde $\nu_{SBA-15} = 1021 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{NH} = 3428 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_2as} = 1305 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{C_6H_4} = 3035 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında maddenin önerilen yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.13).



Şekil 3.14. SBA-15 Katı destekli sülfonamit işlevsel grulu ligandın-(3) XRD spektrumu

Şekil-3.14' de verilen SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(3) XRD spektrumu incelendiğinde SBA-15 amorf yapı gösterdiğinden ve amorf katıları oluşturan temel taneciklerin kristal yapıları katılardaki gibi düzenli bir geometrik diziliş göstermedikleri için X-Işınları ile düzenli bir kırınım ağı oluşturmadığı görülmektedir. Yine de saf SiO₂' in gösterdiği amorf yapılarla kıyaslandığı zaman düşük şiddetle olsa bazı yeni piklerin oluşumu görülmekte olup bu da bağlanan grupların varlığını göstermektedir.



Şekil 3.15. SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(3) TG/DTG/DTA termogramı

SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligandın-(3) Şekil-3.15' te görülen DTG termogramına göre termal analizi incelendiğinde; I.bozunmanın başlama sıcaklığı 209 °C, bitiş sıcaklığı 481 °C' dir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık ise 350 °C' dir. DTG' nin maksimuma ulaştığı bölgede de DTA termogramında endotermik bir etki gözlenmektedir. Yapıdan uzaklaşan maddelerle birlikte toplam % 58' lik bir kütle kaybı meydana gelmekte ve madde % 42' lik bir kütle ile 1000 °C' de stabil hale gelmektedir. Gerçekleştirilen deneysel aşamalarda 100 °C' nin üzerine çıkılmamakta ve termogramda görüldüğü gibi ligandın daha sonraki aşamalarda çalışılan sıcaklık aralığında kararlı olduğu görülmektedir.

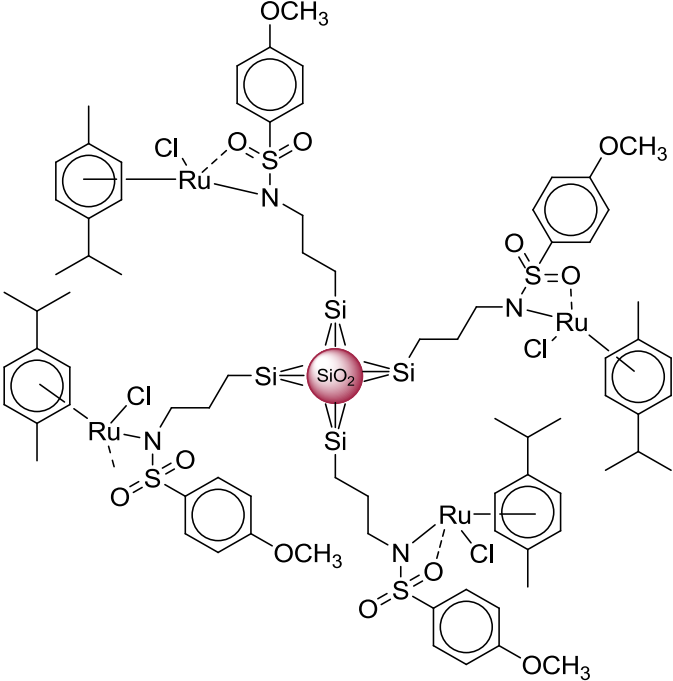
3.4. Katı destekli rutenyum (II) komplekslerinin karakterizasyonları

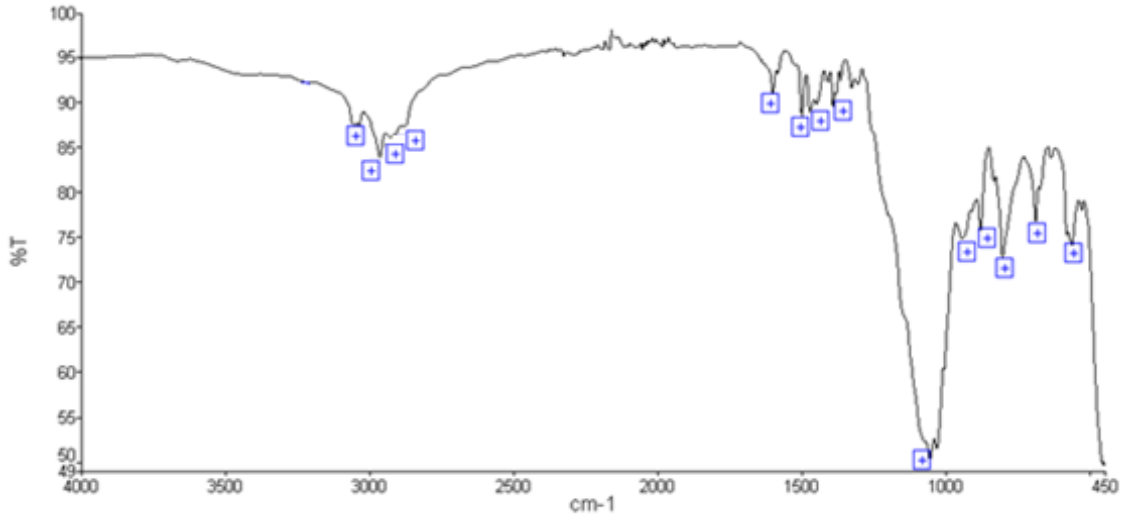
Katı destekli sülfonamit işlevsel grupları ile dikloro-*p*-simen rutenyum(II) dimerinin tepkimesinden oluşan katı destekli rutenyum (II) kompleksleri Infrared Spektrometresi (IR), X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz (BET), Termal Analiz (TG/DTG/DTA), yöntemleri ile karakterize edildi.

3.4.1. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksi-(4)

SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) fiziksel özellikleri ve IR verileri Tablo-3.11’ de, IR spektrumu Şekil-3.16’ da, XRD spektrumu Şekil-3.17’ de, SEM görüntüleri Şekil-3.18’ de, BET izotermi Şekil-3.20’ de ve TG/DTG/DTA termogramı Şekil-3.21’ de görülmektedir.

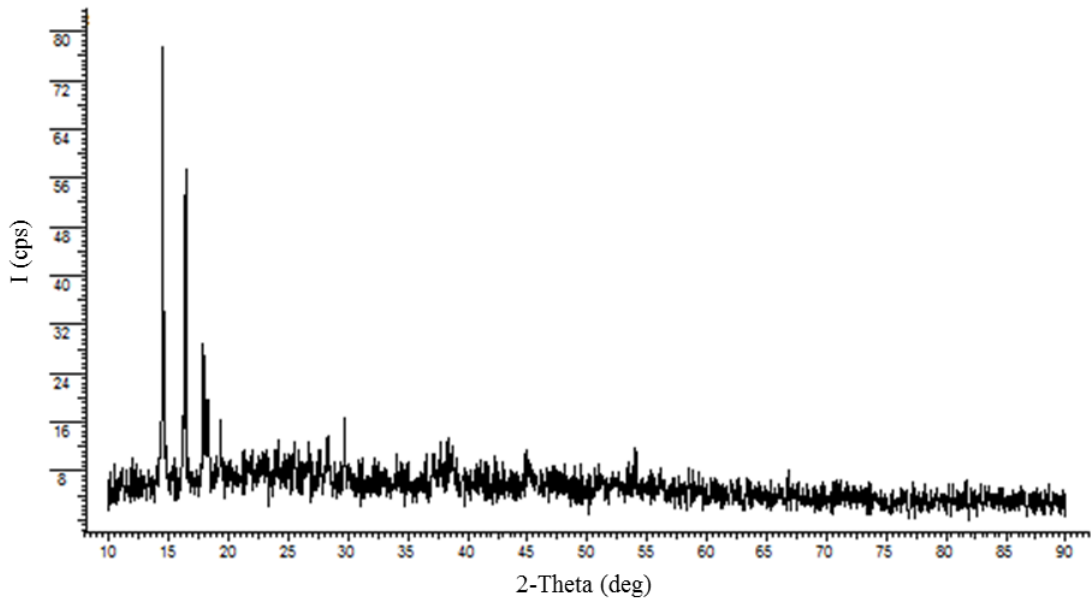
Tablo 3.11. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) fiziksel özellikleri ile IR verileri

<p>Kimyasal Yapı</p>	
<p>Renk</p>	<p>Turuncu</p>
<p>% Verim</p>	<p>% 88</p>
<p>Basit Formülü</p>	<p>SiO₂[-(Si)-C₃H₆-N(SO₂-C₆H₄-OCH₃)(RuCl(<i>p</i>-simen))]_n</p>
<p>IR (cm⁻¹)</p>	<p>3049 (C₆H₄), 2962 (Alf-CH), 2925 (Alf-CH), 2875 (Alf-CH), 1599, 1498, 1471, 1456, 1447, 1389, 1380 (SO₂), 1075 (SiO₂), 1055, 1030, 1005, 943, 878, 832, 802, 687, 672, 636, 579, 562, 527, 455</p>



Şekil 3.16. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) IR spektrumu

SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{SiO_2} = 1075 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_2as} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{C_6H_4} = 3049 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında maddenin önerilen yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.16).



Şekil 3.17. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) XRD spektrumu

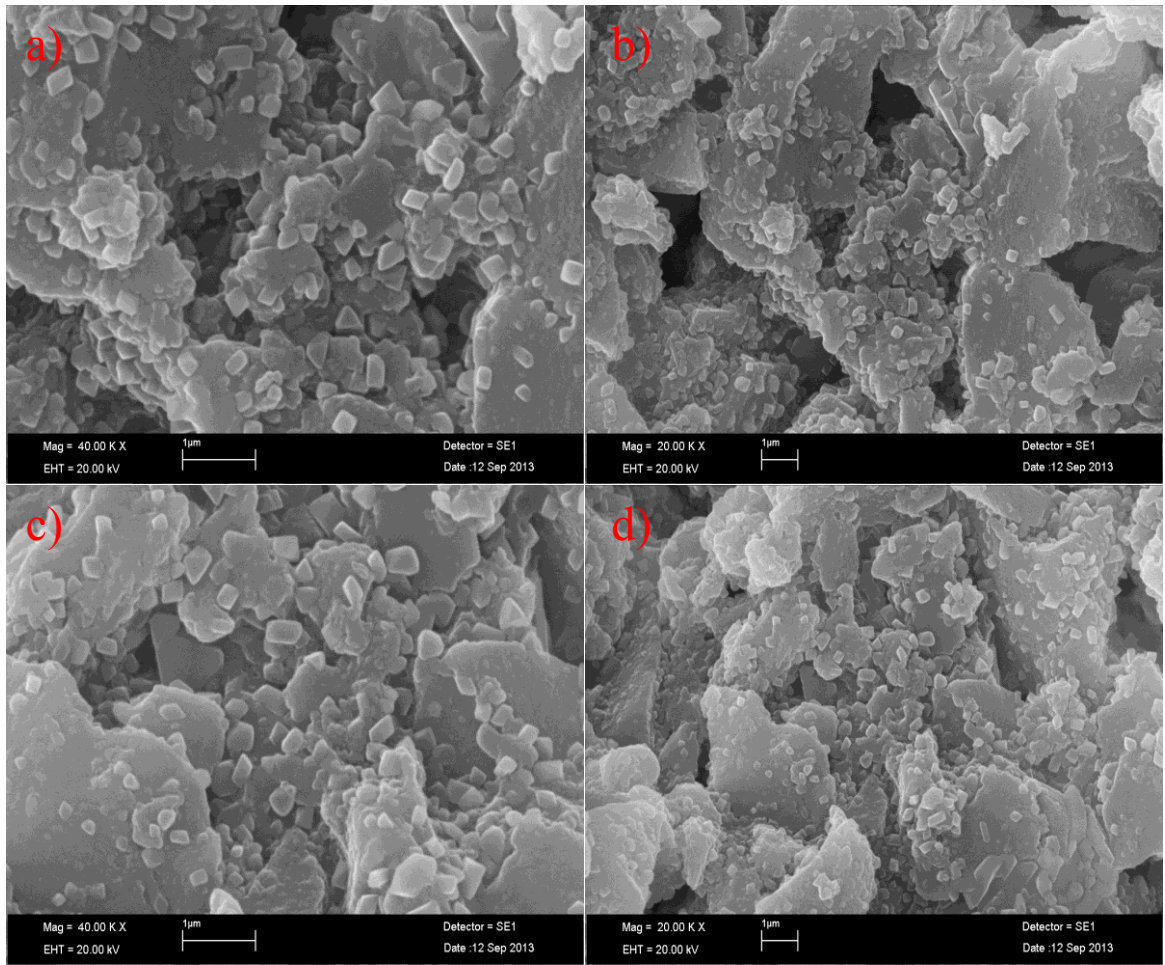
Şekil-3.17' de verilen SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) XRD spektrumu amorf SiO₂' nin XRD spektrumuyla karşılaştırıldığında amorf SiO₂' nin XRD spektrumundan farklı olarak daha belirgin yeni pikler görülmektedir. Bu da bize

sentezlenen kompleksde ligandın katı destek olarak kullanılan SiO₂' ye emdirme metodu ile değil kovalent bağ ile bağlanması sonucunda yapının amorf yapıdan kristal yapıya dönüşüm yaptığının en büyük göstergesidir. Kristal haldeki yapının indekslenen h, k, l değerleri Tablo-3.12' de görülmektedir.

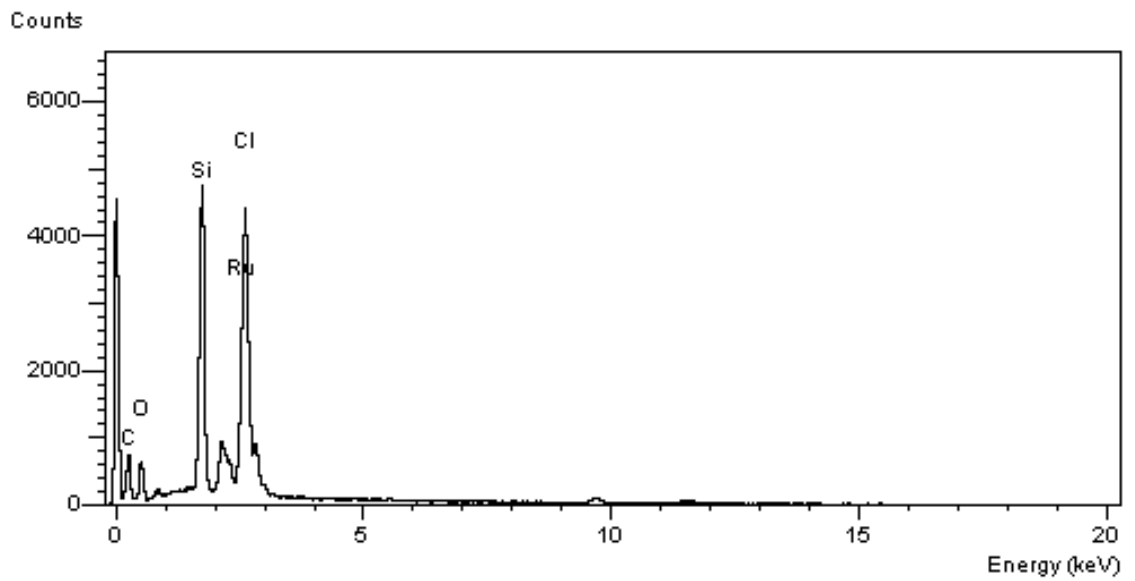
Tablo 3.92. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) XRD verileri

No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	I/I ₀
1	1	0	0	14.482	14.478	100.0
2	1	0	1	16.403	16.387	71.0
3	0	1	1	17.875	17.866	29.3
4	-1	0	1	18.240	18.229	20.4
5	1	-2	2	19.303	19.305	14.1
6	1	1	0	25.519	25.526	9.4
7	-1	-1	1	26.664	26.671	11.5
8	0	-1	3	28.223	28.220	11.9
9	2	0	1	29.667	29.670	15.3
10	-1	1	3	35.098	35.101	9.8
11	-1	1	4	44.904	44.911	8.4
12	4	-6	1	50.303	50.302	12.2
13	-3	4	3	58.415	58.370	10.3
14	1	3	2	58.786	58.789	11.9
15	2	-4	7	62.025	62.028	8.0
16	-5	1	3	80.668	80.665	10.3
17	5	-3	8	81.706	81.706	10.7
18	-3	0	6	82.134	82.134	10.0

Triklinik kristal sistemde kristallenen SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) hücre parametreleri; a=100,156, b=116,283, c=108,745 pm ve $\alpha=120,313^\circ$, $\beta=62,668^\circ$, $\gamma=142,090^\circ$, V=667,322x100 pm³ olarak bulundu.

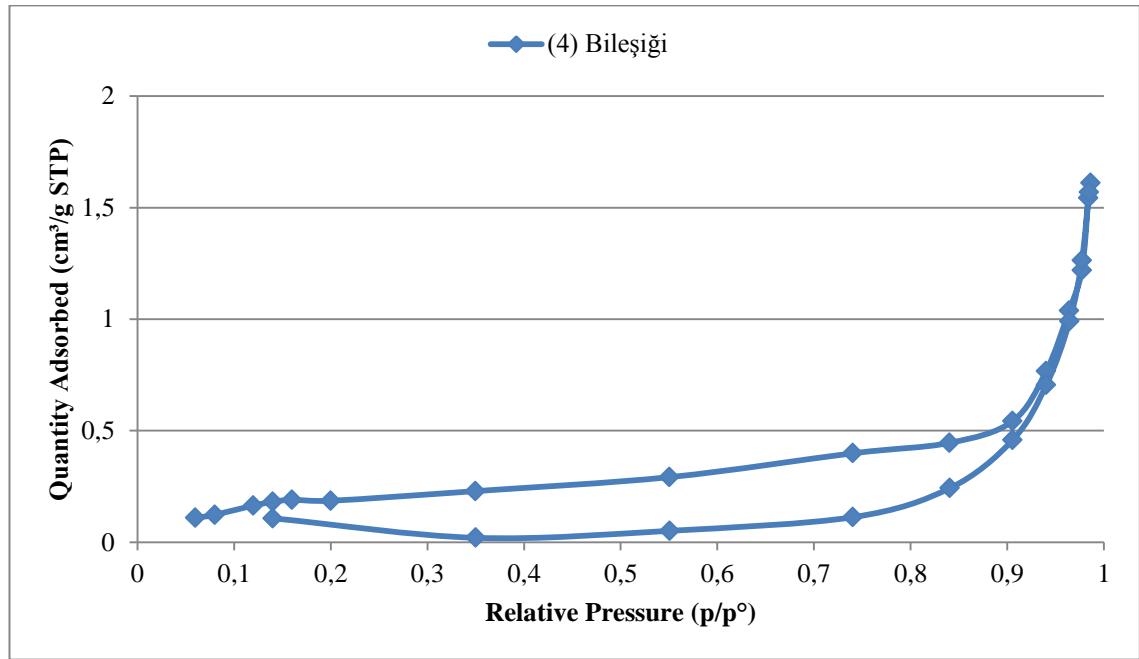


Şekil 3.18. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) farklı bölgelerden alınan (b)-(d) 20 000 kat ve (a)-(c) 40 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 3.19. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) EDX spektrumu

Şekil-3.18' de verilen SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) 20 000 ve 40 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri incelendiğinde maddenin homojen yapıda olduğu görülmektedir. Aynı maddenin Şekil-3.19' da verilen EDX spektrumu incelendiğinde maddede bulunması beklenen elementlerin (C, O, Si, Cl, Ru) varlığı görülmektedir. Si bileşikteki elementel teorik yüzdesi % 46.74 iken deneysel olarak bulunan değer % 47.04 ve rutenyumun bileşikteki elementel yüzdesi % 3.6 iken deneysel olarak % 3.52 olarak bulundu. Maddede bulunan diğer elementlerin (C, O, Cl) deneysel olarak bulunan toplam değerleri % 49.44 olarak bulundu. Bulunan teorik ve deneysel verilerin birbirine yakın olarak bulunması sentezlenen maddenin doğruluğunu kanıtlamaktadır.

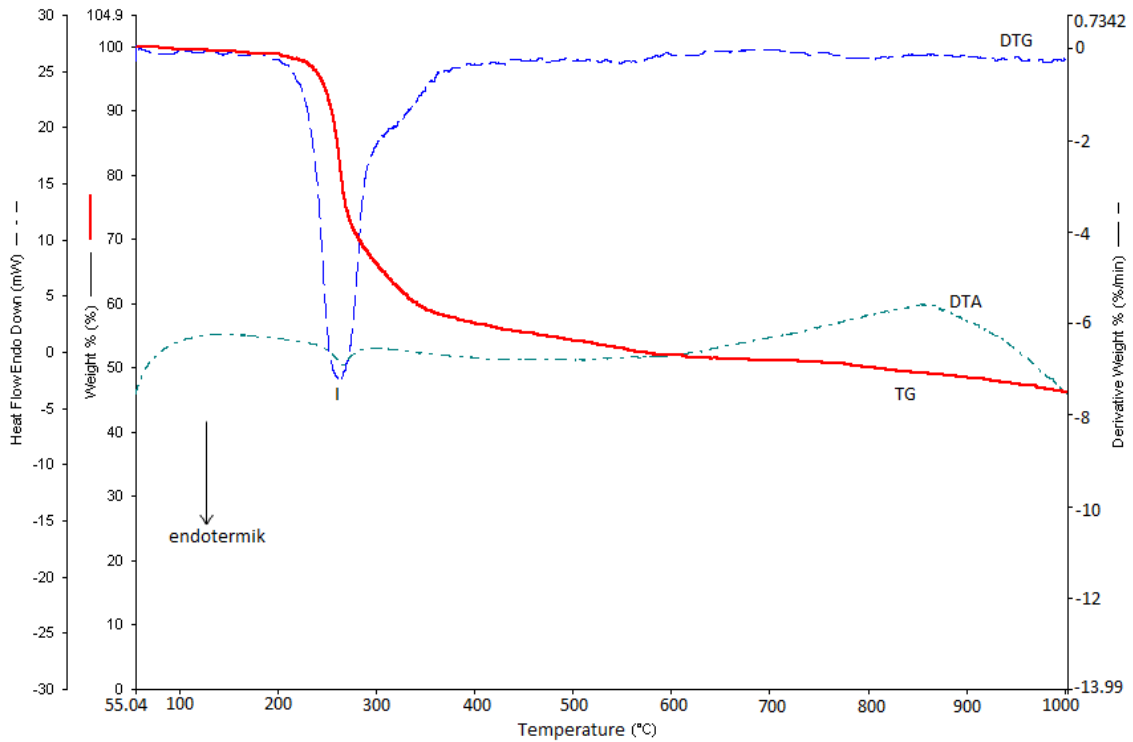


Şekil 3.20. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) toplam gözenek hacmine karşılık gelen BET İzotermi

Tablo 3.13. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) adsorpsiyon-desorpsiyon karakteristiği

Bileşik	BET yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	BJH gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	BJH gözenek genişliği (nm)
(4)	0.703	3x10 ⁻³	14.39

Silika jel üzerindeki azot adsorpsiyon verilerinin $0 < p/p_0 < 1$ bağıl denge basıncı aralığındaki değerleri kullanılarak BET spektrumu oluşturularak ve Şekil-3.20' de verildi. Bu spektrumdan yararlanarak sentezlenen maddenin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek genişliği hesaplanarak belirtilen değerler Tablo-3.13' de gösterildi.



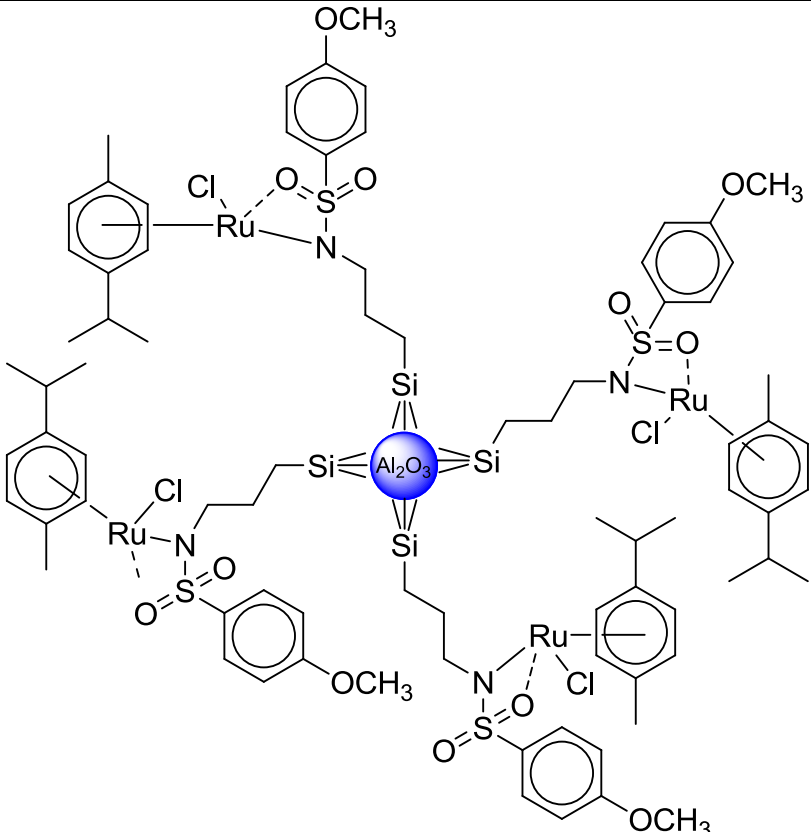
Şekil 3.21. SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) TG/DTG/DTA termogramı

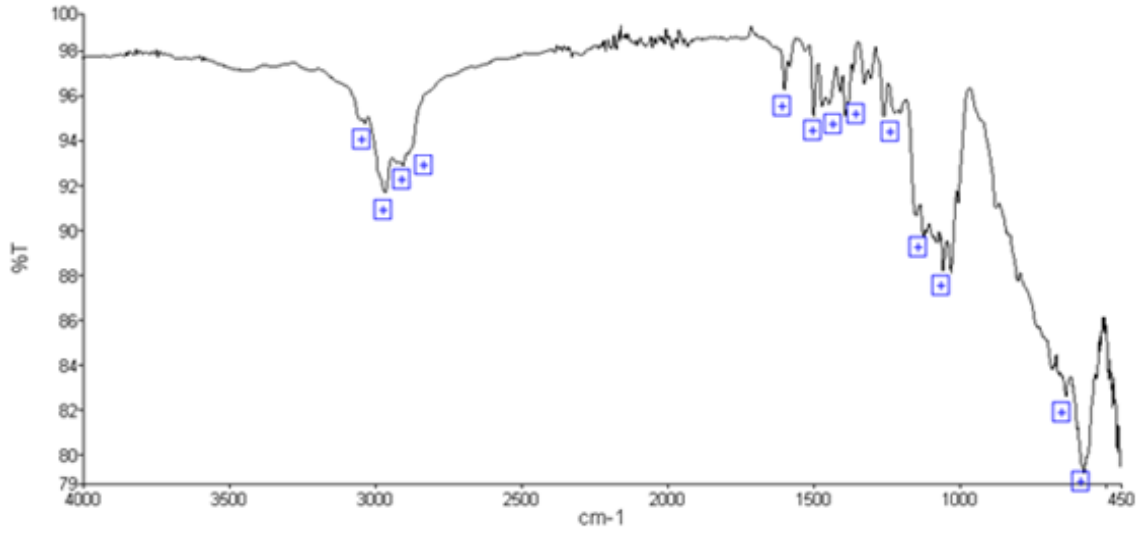
SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) Şekil-3.21' de görülen termogramına göre DTG termogramında I.bozunmanın başlama sıcaklığı 128 °C, bitiş sıcaklığı 418 °C' dir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık ise 255 °C' dir. DTG' nin maksimuma ulaştığı bölgede de DTA termogramında endotermik bir etki gözlenmektedir. Yapıdan uzaklaşan maddelerle birlikte toplam % 46' lık bir kütle kaybı meydana gelmekte ve madde % 54' lük bir kütle ile 1000 ° C'de stabil hale gelmektedir. Gerçekleştirilen deneysel aşamalarda 100 °C' nin üzerine çıkılmamakta ve termogramda görüldüğü gibi kompleksin daha sonraki aşamalarda çalışılan sıcaklık aralığında kararlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sentezlenen SiO₂ katı destekli rutenyum kompleksinin-(4) 128°C' ye kadar bozunmadığı ve kararlı olduğu görülmektedir.

3.4.2. Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksi-(5)

Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) fiziksel özellikleri ve IR verileri Tablo-3.14' te, IR spektrumu Şekil-3.22' de, XRD spektrumu Şekil-3.23' te, SEM görüntüleri Şekil-3.24' te, BET izotermi Şekil-3.26' da ve TG7DTG7DTA termogramı Şekil-3.27' de görülmektedir.

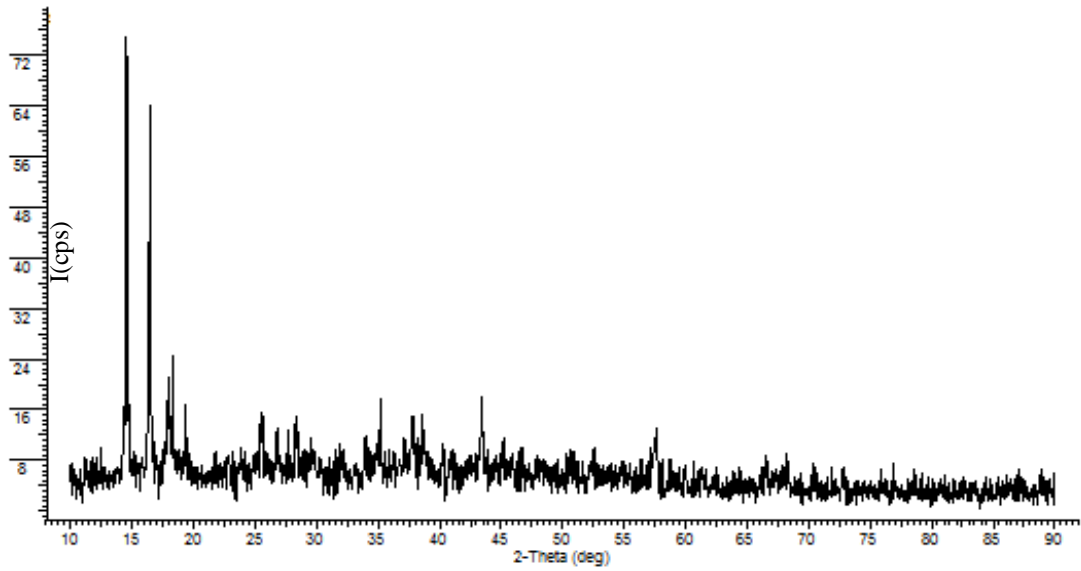
Tablo 3.14. Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kimyasal Yapı	
Renk	Turuncu
% Verim	% 87
Basit Formülü	Al ₂ O ₃ [-(Si)-C ₃ H ₆ -N(SO ₂ -C ₆ H ₄ -OCH ₃)(RuCl(p-simene))]n
IR (cm⁻¹)	3048 (C ₆ H ₄), 2963 (Alf-CH), 2922 (Alf-CH), 2902 (Alf-CH), 1598, 1581, 1498, 1471, 1464, 1456, 1447, 1443, 1409, 1389, 1380 (SO ₂), 1325, 1304, 1258, 1202, 1187, 1148, 1123, 1113, 1090, 1078, 1066, 1056, 1028, 1004, 930, 875, 832, 827, 799, 777, 737, 733, 727, 712, 704, 700, 684, 680, 672, 663, 659, 651, 647, 635, 626, 614, 597, 581, 576 (Al ₂ O ₃), 560, 536, 532, 528, 520, 516, 503, 491, 487, 483, 479, 475, 470, 462, 458



Şekil 3.22. Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) IR spektrumu

Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{Al_2O_3} = 576 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_2as} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{C_6H_4} = 3048 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında maddenin önerilen yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.22).



Şekil 3.23. Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) XRD spektrumu

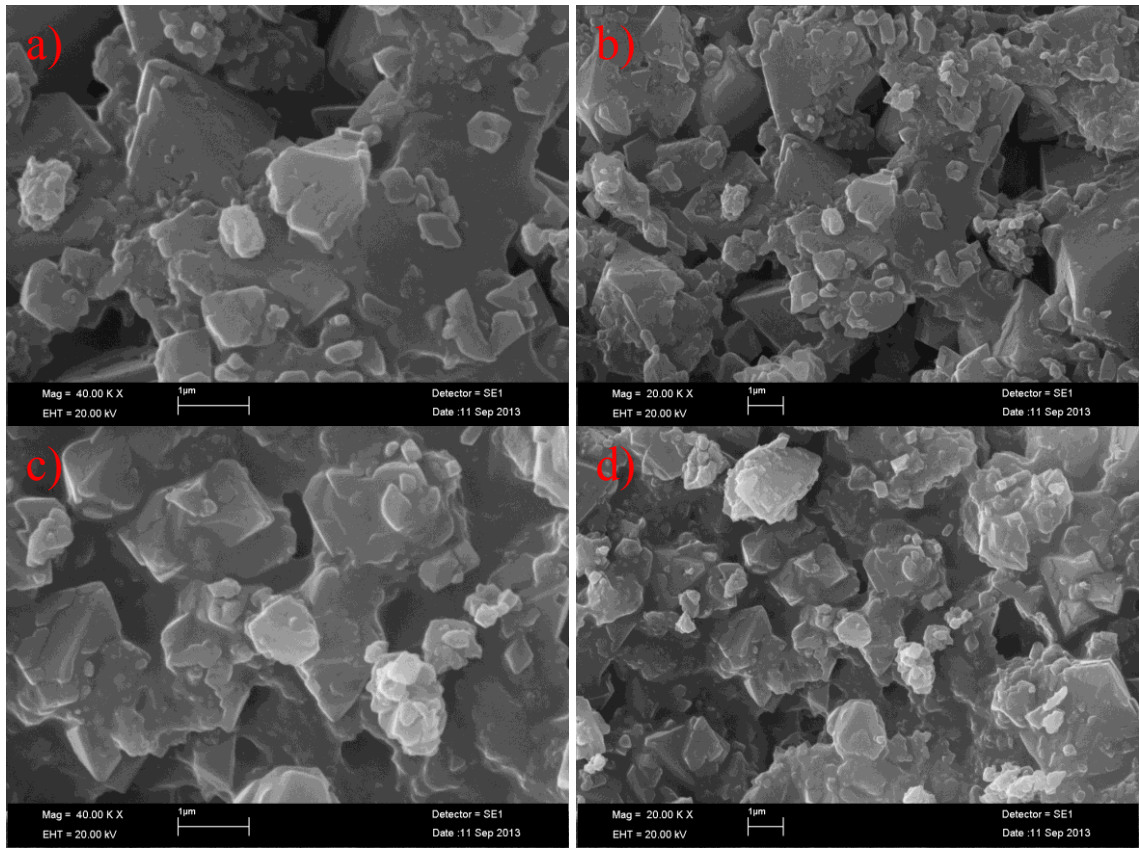
Şekil-3.23' te verilen Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) XRD spektrumu katı destek olarak kullanılan Al₂O₃' in XRD spektrumuyla karşılaştırıldığında Al₂O₃' in XRD spektrumundan farklı olduğu görülmektedir. Bu da bize sentezlenen komplekste

ligandın katı destek olarak kullanılan Al_2O_3 'e kovalent bağ ile bağlanması sonucunda yapının amorf yapıdan kristal hale dönüştüğünün en büyük göstergesidir. Kristal haldeki yapıya ait indekslenen h, k, l değerleri Tablo-3.15' te görülmektedir.

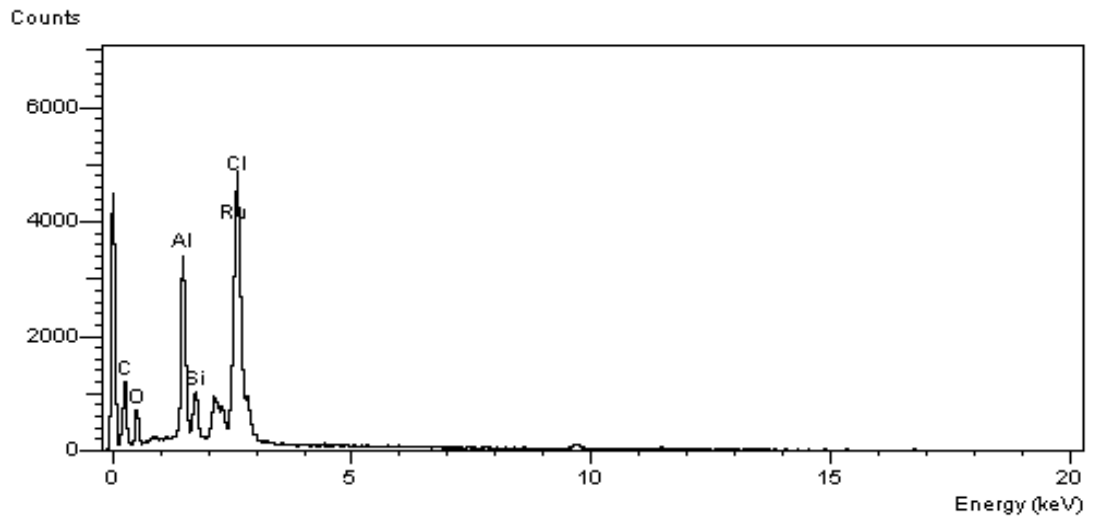
Tablo 3.10. Al_2O_3 katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) XRD verileri

No	h	k	l	$2\Theta_{\text{göz}}$	$2\Theta_{\text{hes}}$	I/I _o
1	0	1	0	14.533	14.571	100.0
2	1	0	0	16.442	16.420	81.2
3	1	0	1	17.934	17.888	24.0
4	-1	0	1	18.243	18.242	21.8
5	0	1	1	19.332	19.335	17.6
6	0	1	2	25.539	25.534	15.7
7	-1	-2	2	26.832	26.791	12.7
8	-1	-2	3	28.324	28.288	13.5
9	2	0	1	33.868	33.874	12.7
10	2	1	1	35.152	35.160	16.1
12	-2	-2	3	37.757	37.766	13.8
13	0	-3	4	40.267	40.272	13.1
14	-1	-1	6	43.389	43.390	21.2
15	1	-3	3	46.793	46.785	13.2
16	-2	2	2	57.525	57.516	17.6
17	-1	2	4	58.029	58.028	8.1
18	-2	-1	7	58.705	58.715	9.5
19	0	4	0	60.955	60.962	7.9
20	-3	2	2	72.773	72.780	10.4
21	3	3	4	79.143	79.145	7.7

Triklirik kristal sistemde kristallenen Al_2O_3 katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) hücre parametreleri; $a=559,15$, $b=715,32$, $c=1349,09$ pm ve $\alpha=118,913^\circ$, $\beta=96,028^\circ$, $\gamma=74,803^\circ$, $V=455,675 \times 100 \text{ pm}^3$ olarak bulundu.



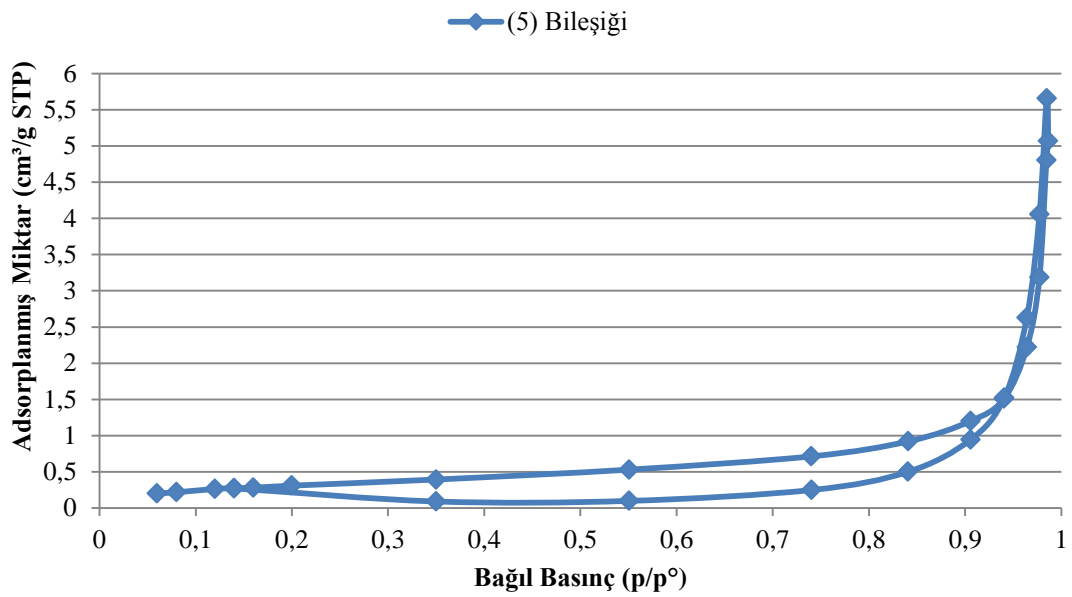
Şekil 3. 24. Al_2O_3 katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) farklı bölgelerden alınan (b)-(d) 20 000 kat ve (a)-(c) 40 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 3.25. Al_2O_3 katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) EDX spektrumu

Şekil-3.24' de verilen Al_2O_3 katı destekli rutenyum kompleksinin (5) SEM görüntüleri incelendiğinde 20 000 kat ve 40 000 kat büyütülmüş görüntülerden maddenin homojen yapıda olduğu görülmektedir. Aynı maddenin Şekil-3.25' te verilen EDX spektrumu

incelendiğinde maddede bulunması beklenen elementlerin (C, O, Al, Si, Cl, Ru) varlığı görülmektedir. Al bileşikteki elementel teorik yüzdesi % 52.93 iken deneysel olarak bulunan değer % 51.70 ve rutenyumun bileşikteki elementel yüzdesi % 3.6 iken deneysel olarak % 3.50 olarak bulundu Maddede bulunan diğer elementlerin (C, O, Si, Cl) deneysel olarak bulunan toplam değerleri % 44.8' dir. Bulunan teorik ve deneysel verilerin birbirine yakın olarak bulunması sentezlenen maddenin doğruluğunu kanıtlamaktadır.

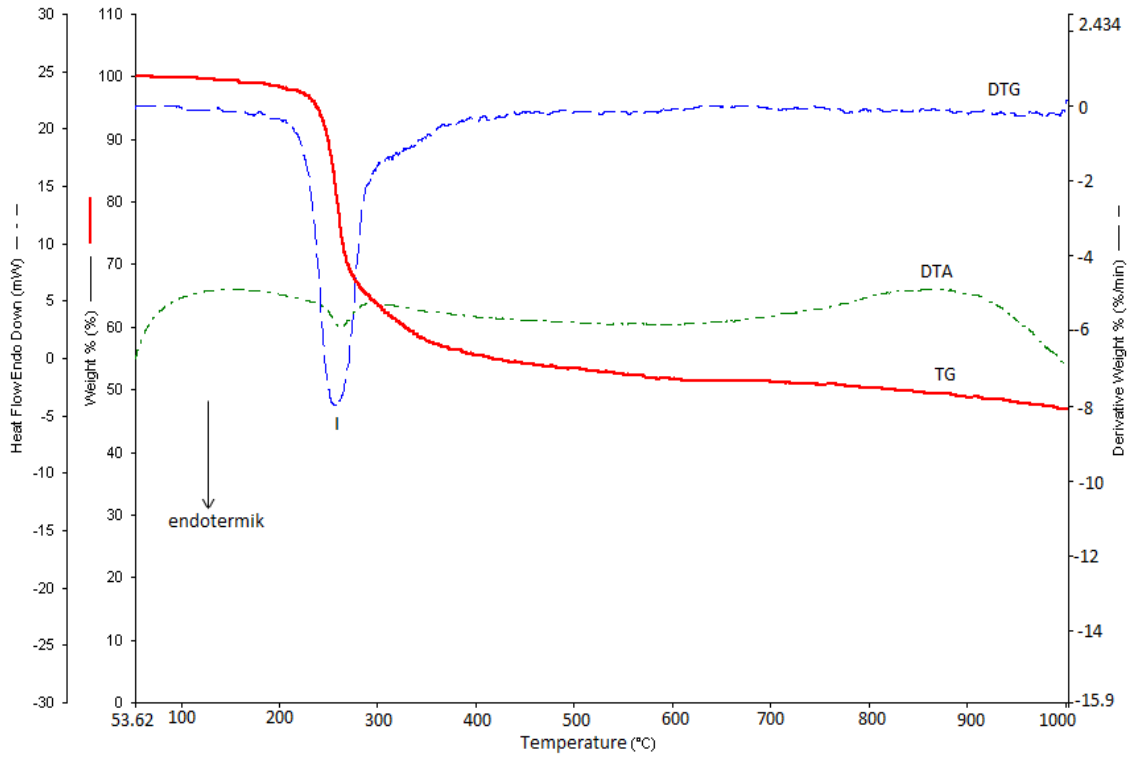


Şekil 3.26. Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) toplam gözenek hacmine karşılık gelen BET İzotermi

Tablo 3.16. Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) adsorpsiyon-desorpsiyon karakteristiği.

Bileşik	BET yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	BJH gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	BJH gözenek genişliği (nm)
(5)	1.483	7x10 ⁻³	21.23

Alümina üzerindeki azot adsorpsiyon verilerinin $0 < p/p_0 < 1$ bağıl denge basıncı aralığındaki değerleri kullanılarak BET spektrumu oluşturulmuş ve Şekil-3.26' da verildi. Bu spektrumdan yararlanarak sentezlenen maddenin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek genişliği hesaplanarak belirtilen değerler Tablo-3.16' da gösterildi.



Şekil 3.27. Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) TG/DTG/DTA termogramı

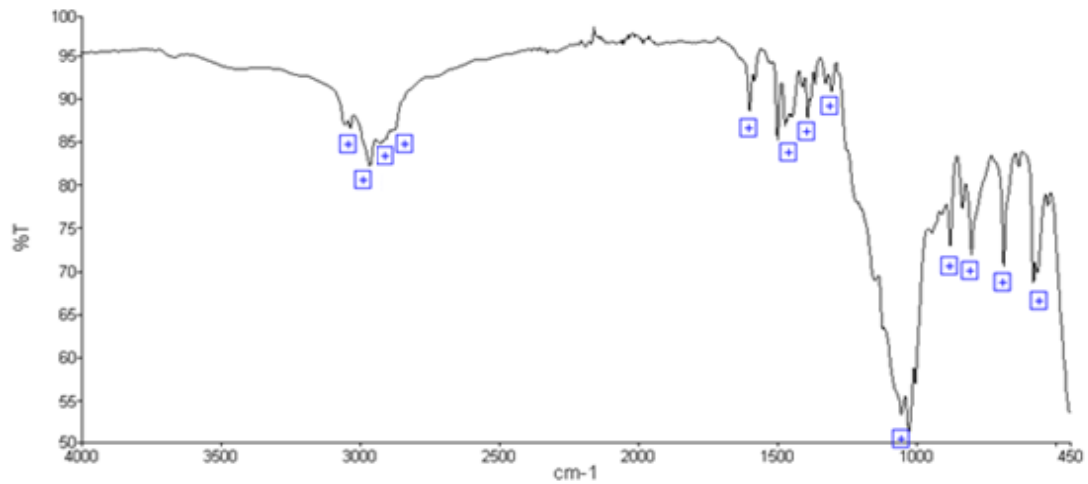
Al₂O₃ katı destekli rutenyum kompleksinin-(5) Şekil-3.27’ de görülen DTG termogramına göre; I.bozunmanın başlama sıcaklığı 124 °C, bitiş sıcaklığı 383 °C’ dir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık ise 236 °C’ dir. DTG’ nin maksimuma ulaştığı bölgede DTA termogramında endotermik bir etki gözlenmektedir. Yapıdan uzaklaşan maddelerle birlikte toplam % 47’ lik bir kütle kaybı meydana gelmekte ve madde % 53’ lük bir kütle ile 1000 °C’de stabil hale gelmektedir. Gerçekleştirilen deneysel aşamalarda 100 °C’ nin üzerine çıkılmamakta ve termogramda görüldüğü gibi kompleksin daha sonraki aşamalarda çalışılan sıcaklık aralığında kararlı olduğu görülmektedir.

3.4.3. SBA-15 katı destekli Rutenyum kompleksi-(6)

SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) fiziksel özellikleri ve IR verileri Tablo-3.17’ de, IR spektrumu Şekil-3.28’ de, XRD spektrumu Şekil-3.29’ da, SEM görüntüleri Şekil-3.30’ da, BET izotermi Şekil-3.32’ de ve TG/DTG/DTA termogramı Şekil-3.33’ te görülmektedir.

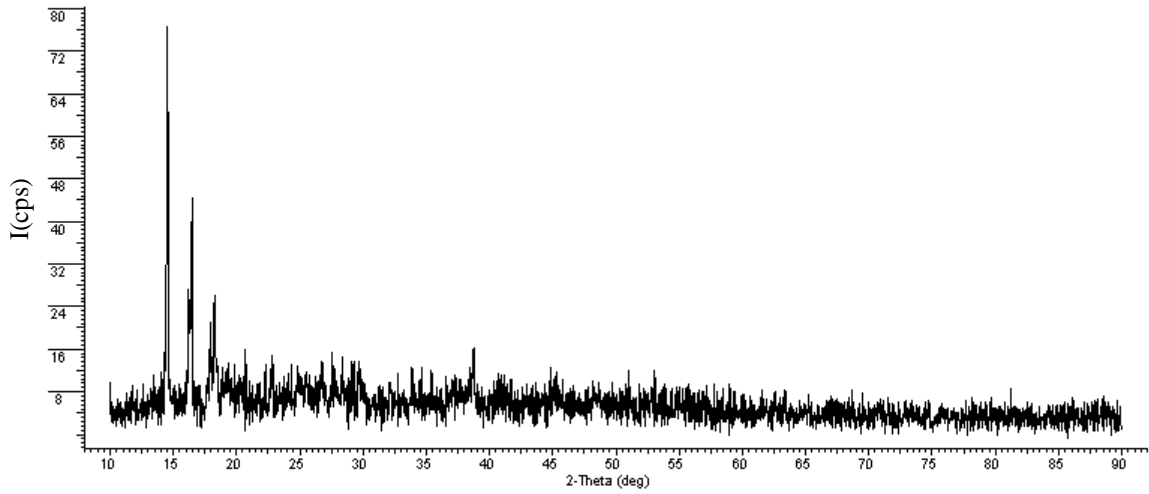
Tablo 3.11. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) fiziksel özellikleri ile IR verileri

Kimyasal Yapı	
Renk	Krem rengi
% Verim	% 90
Basit Formülü	SBA-15[-(Si)-C ₃ H ₆ -N(SO ₂ -C ₆ H ₄ -OCH ₃)(RuCl(p-simene))]n
IR (cm⁻¹)	3049 (C ₆ H ₄), 2962 (Alf-CH), 2925 (Alf-CH), 2876 (Alf-CH), 1598, 1498, 1471, 1464, 1456, 1447, 1390, 1380 (SO ₂), 1325, 1304, 1250, 1200, 1120, 1066 (SiO ₂), 1054, 1027, 1003, 878, 834, 802, 685, 672, 632, 579, 566, 528



Şekil 3.28. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) IR spektrumu

SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{SBA-15} = 1066 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_2as} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{C_6H_4} = 3049 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında maddenin önerilen yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.28).

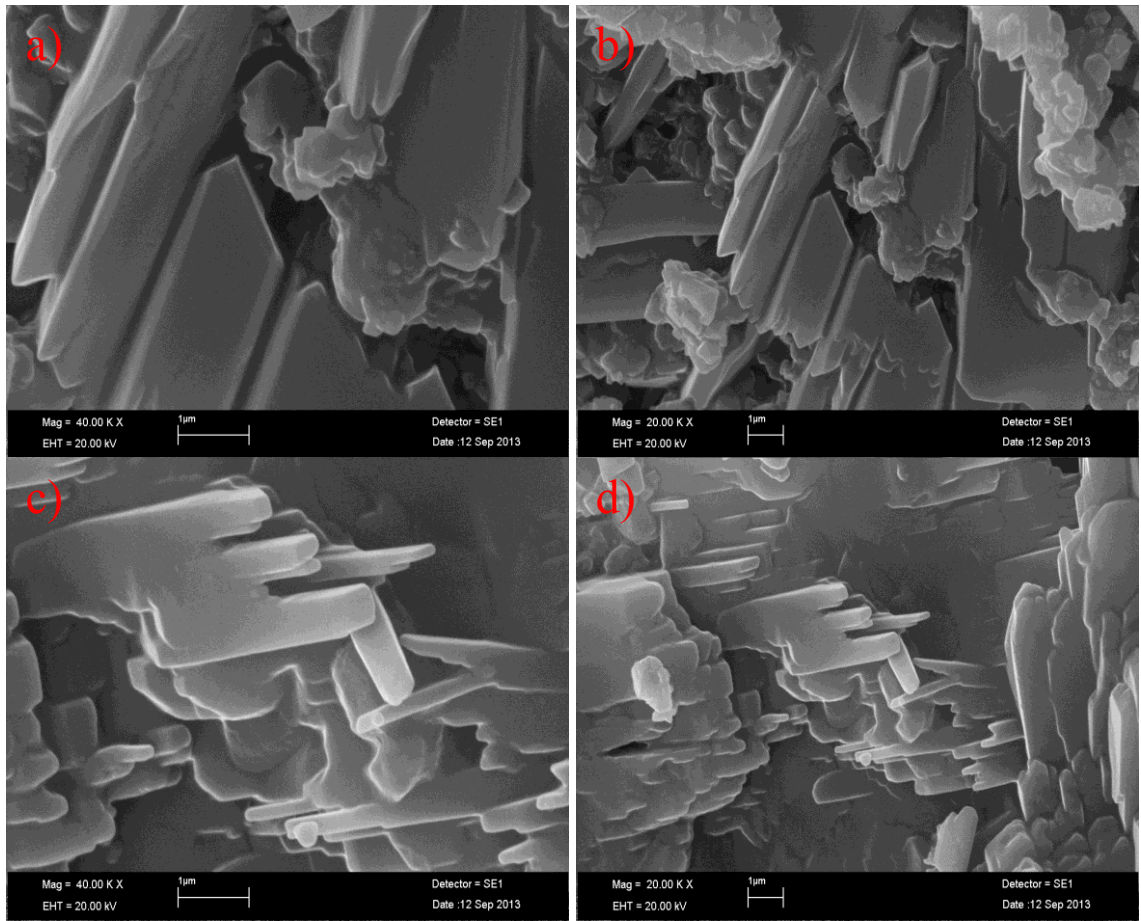


Şekil 3.29. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) XRD spektrumu

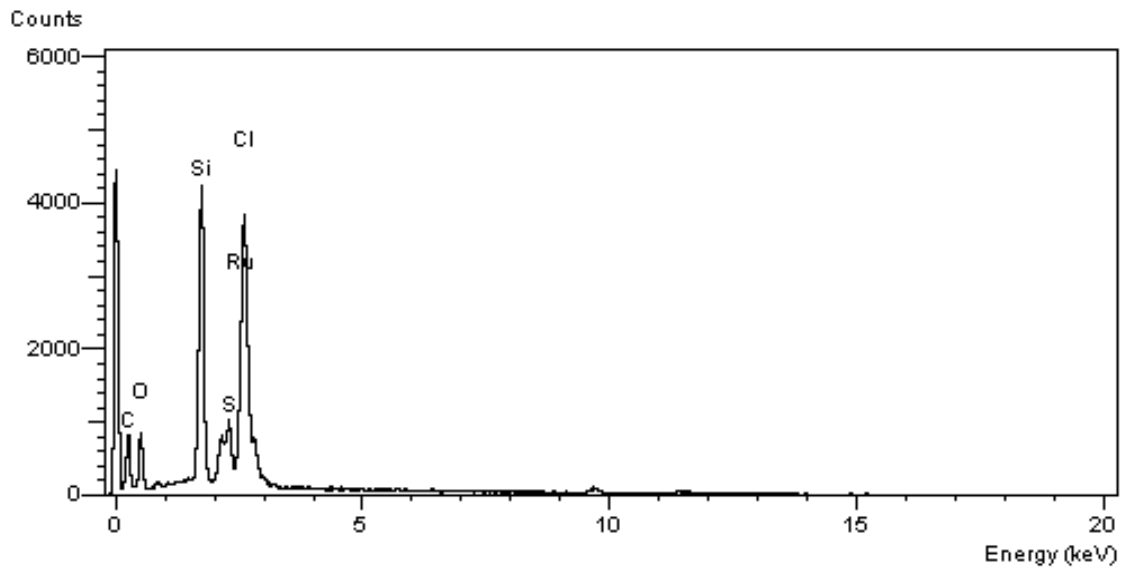
Şekil-3.29' da verilen SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksi-(6) XRD spektrumu katı destek olarak kullanılan SiO_2 'nin XRD spektrumuyla karşılaştırıldığında SiO_2 ' nin XRD spektrumundan farklı olduğu görülmektedir. Bu da bize sentezlenen kompleksde ligandın katı destek olarak kullanılan SiO_2 ' e kovalent bağ ile bağlanması sonucunda yapının amorf yapıdan kristal hale dönüştüğünün en büyük göstergesidir. Kristal haldeki yapıya ait $2\Theta_{\text{göz}}$ ve I/I_0 değerleri Tablo-3.18' de verilmektedir.

Tablo 3.12. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) XRD verileri

No	$2\Theta_{\text{göz}}$	I/I_0
1	14.513	100.0
2	16.410	48.9
3	17.915	25.2
4	18.224	25.9
5	22.732	12.4
6	28.205	10.4
7	29.614	13.0
8	32.068	9.3
9	33.868	12.2
10	38.694	20.6
11	44.830	9.8
12	52.788	8.0
13	59.359	8.7
14	63.325	8.7
15	69.149	7.1
16	71.526	7.4
17	71.928	6.3
18	82.542	8.5

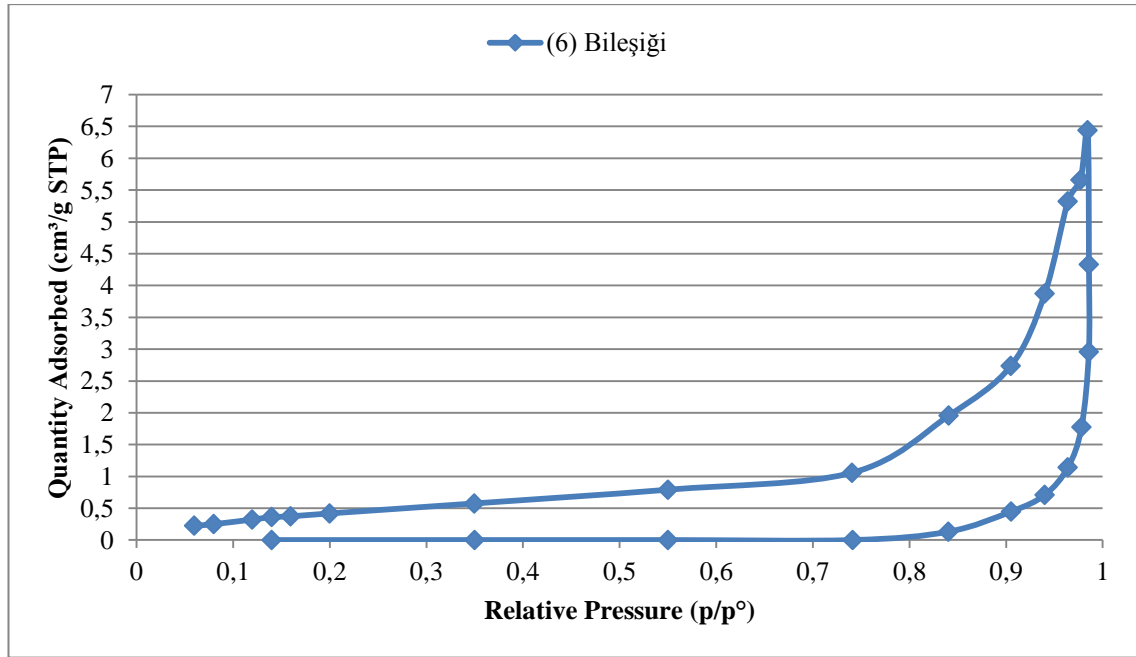


Şekil 3.30. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) farklı bölgelerden alınan (b)-(d) 20 000 kat ve (a)-(c) 40 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 3.31. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) EDX spektrumu

Şekil-3.30' da verilen SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) SEM görüntüleri incelendiğinde 20 000 kat ve 40 000 kat büyütülmüş görüntülerden maddenin SBA-15' den kaynaklı silika yapısı ve yüzey morfolojisi izlerini taşımaktadırlar. Aynı maddenin Şekil-3.31' de verilen EDX spektrumu incelendiğinde maddede bulunması beklenen elementlerin (C, O, Si, S, Cl, Ru) varlığı görülmektedir. Si bileşikteki elementel teorik yüzdesi % 46.74 iken deneysel olarak bulunan değer % 46.54 ve rutenyumun bileşikteki elementel yüzdesi % 3.6 iken deneysel olarak % 3.52 olarak bulundu. Maddede bulunan diğer elementlerin (C, O, Cl) deneysel olarak bulunan toplam değerleri % 49.94' tür. Bulunan teorik ve deneysel verilerin birbirine yakın olarak bulunması sentezlenen maddenin doğruluğunu kanıtlamaktadır.

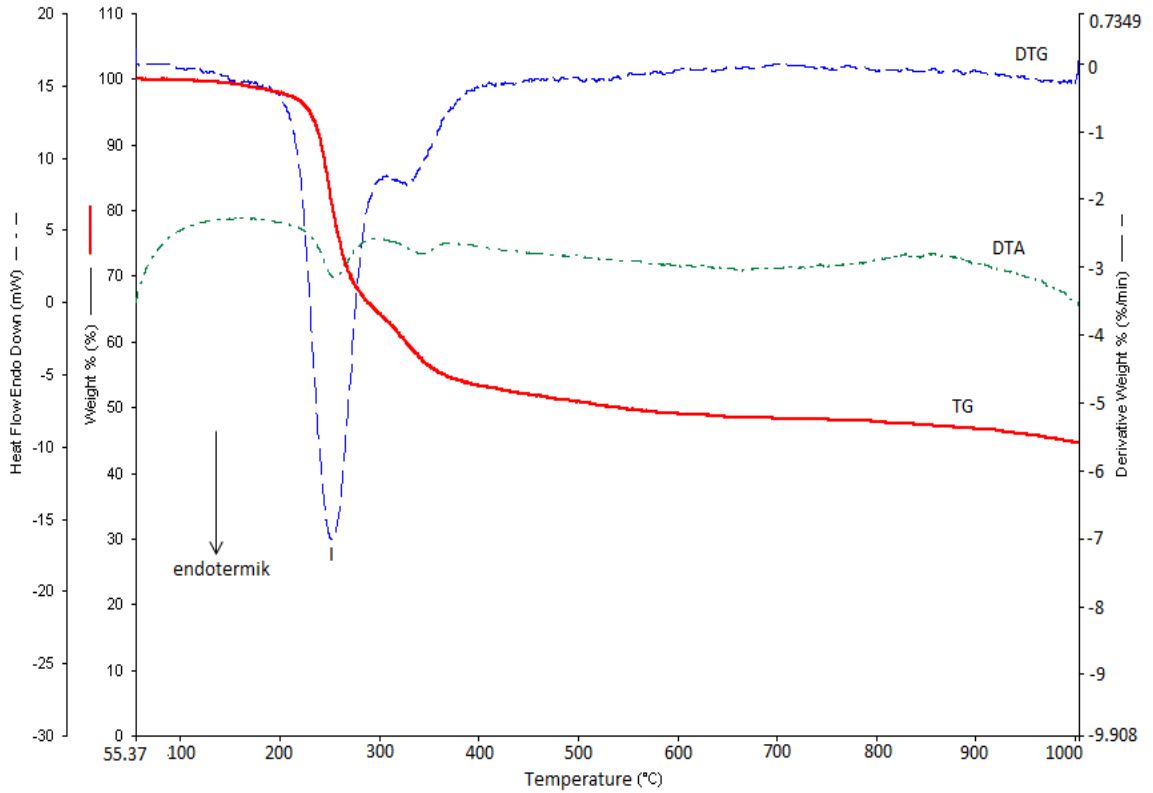


Şekil 3.32. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) toplam gözenek hacmine karşılık gelen BET İzotermleri

Tablo 3.139. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) adsorpsiyon-desorpsiyon karakteristiği

Bileşik	BET yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	BJH gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	BJH gözenek genişliği (nm)
(6)	2.314	8x10 ⁻³	15.23

SBA-15 üzerindeki azot adsorpsiyon verilerinin $0 < p/p_0 < 1$ bağıl denge basıncı aralığındaki değerleri kullanılarak BET spektrumu oluşturulmuş ve Şekil-3.32’ de verildi. Bu spektrumdan yararlanarak sentezlenen maddenin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek genişliği hesaplanarak belirtilen değerler Tablo-3.19’ de gösterildi.

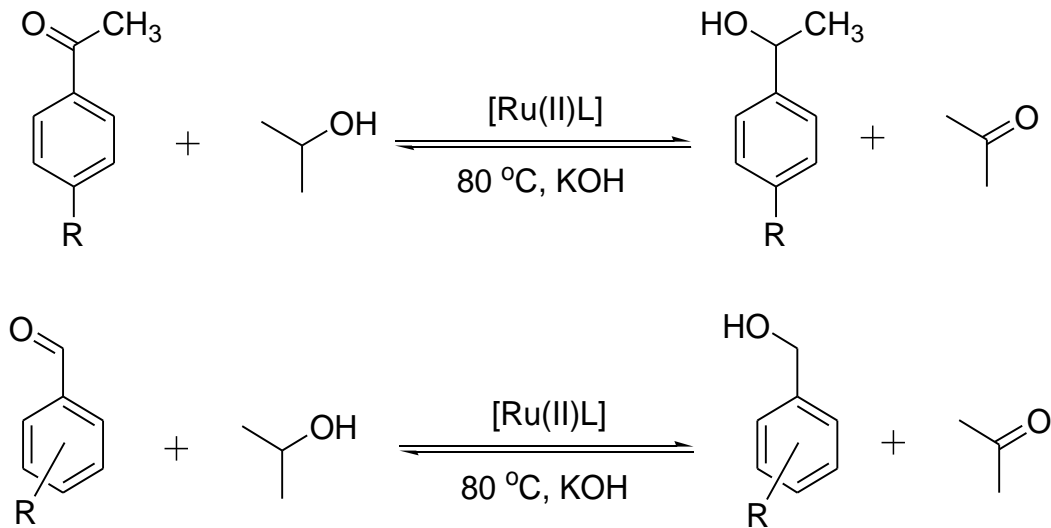


Şekil 3.33. SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) TG/DTG/DTA termogramı

SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksinin-(6) Şekil-3.33’ de görülen DTG termogramına göre; I.bozunmanın başlama sıcaklığı 126 °C, bitiş sıcaklığı 318 °C’ dir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık ise 251 °C’ dir. DTG’ nin maksimuma ulaştığı bölgede DTA termogramında endotermik bir etki gözlenmektedir. Yapıdan uzaklaşan maddelerle birlikte toplam % 45’ lik bir kütle kaybı meydana gelmekte ve madde % 55’ lik bir kütle ile 1000 ° C’de stabil hale gelmektedir. Gerçekleştirilen deneysel aşamalarda 100 °C’ nin üzerine çıkılmamakta ve termogramda görüldüğü gibi kompleksin daha sonraki aşamalarda çalışılan sıcaklık aralığında kararlı olduğu görülmektedir.

3.5. Katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu rutenyum (II) katalizörlüğünde ketonların ve aldehitlerin alkollere hidrojen aktarım tepkimesi ile indirgenmesi

Bu kısımda, hidrojen aktarım tepkimesi ile bazı *p*-süstitüe asetofenon ve benzaldehit türevlerinin alkollere dönüştürülmesinde kullanılmak üzere (SiO₂, Al₂O₃, SBA-15) katı destekli aromatik sülfonamit işlevsel gruplu rutenyum(II) kompleksleri sentezlenerek bunların hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör olarak etkinlikleri incelendi (Şekil-3.34.).



L= Katı destek maddesi olarak kullanılan Al₂O₃, SiO₂, SBA-15

Şekil 3.34. Katı destekli [RuClL(*p*-simen)] katalizörlüğünde hidrojen aktarım tepkimesinin gösterimi

3.5.1. Katalitik denemeler için genel yöntem

Katalitik deneyler hidrojen sağlayıcı olarak 2-propanol ve literatür bilgileri ışığında en uygun baz olarak KOH varlığında katalizör olarak (SiO₂, Al₂O₃, SBA-15) Katı Destekli-[RuCl (*p*-simen)] kullanılarak asetofenon, 4-metilasetofenon, 4-kloroasetofenon, 4-floroasetofenon ve benzaldehit, 4-metoksibenzaldehit, 4-metilbenzaldehit, 2,4,6 trimetilbenzaldehit, 3,4,5 trimetoksibenzaldehit, 4-klorobenzaldehitin hidrojen aktarımı tepkimelerinde kullanıldı. Tepkimeler inert atmosfer altında, 500:3.6 ve 1000:3.6 sübstrat/katalizör oranlarında dakika taraması yapılarak gerçekleştirildi. Bu katalizör ve sübstrat oranları, sübstratın 5 mmol ve 10

mmol katalizörün ise 0.036 mmol' nün alınıp oranlanması sonucu meydana gelmektedir. 0.036 mmol Ru(II) katalizör oranının seçilmesinin nedeni ise tartım problemi yaşamaksızın 5 mg katalizör kullanımı ile ortaya çıkan mmol Ru(II) miktarıdır.

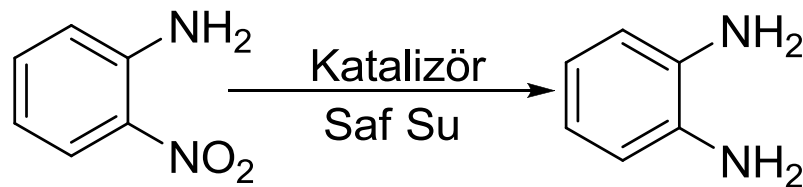
Tipik bir dönüşüm deneyinde, (SiO₂, Al₂O₃, SBA-15) Katı Destekli-[RuCl (*p*-simen)]' in 0,036 mmol' ü, ketonun ve aldehitin sırasıyla 5 mmol' ü ve 10 mmol'ü, KOH' in de 1 mmol' ü kullanılarak, 6 ml 2-propanol' de 80 °C' de geri soğutucu altında yapıldı. Daha sonra tepkime karışımından istenilen dakikalarda 1 ml numune alınıp filtrelenerek tepkime ürünleri ayrıldı. Elde edilen ürünlerin saflığı ve dönüşüm oranları Gaz Kromatografisi (GC) cihazı ile tespit edildi. Verimler tepkimeye girmeden kalan asetofenon ve benzaldehit türevleri ile tepkime ürünlerinden hesaplandı.

3.6. Katı destekli sülfonamid işlevsel gruplu rutenyum (II) katalizörlüğünde nitrobenzen türevlerinin hidrojen aktarım tepkimesi ile indirgenmesi

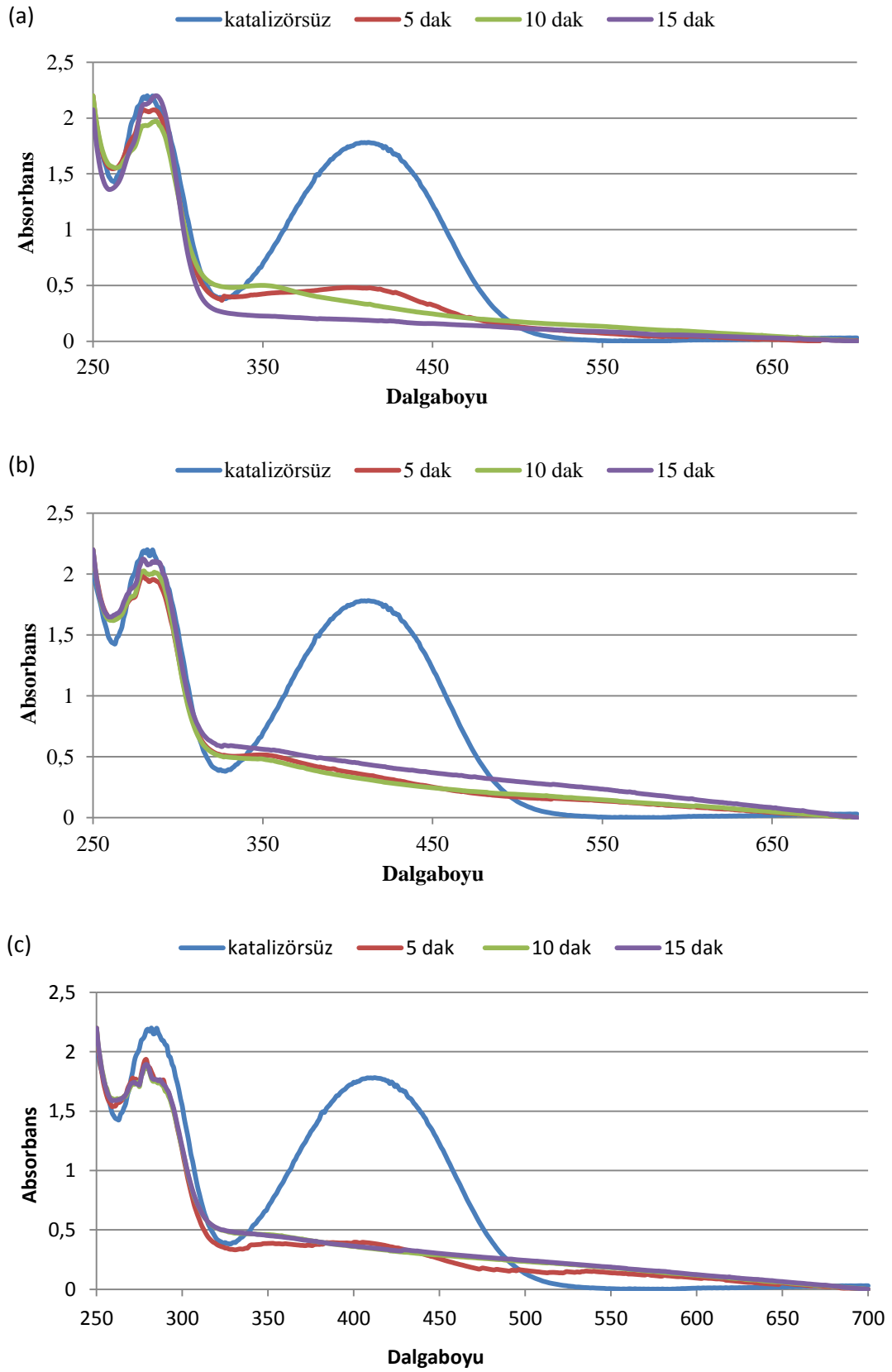
Ayrıca yapılan deneylerde sentezlenen (4-6)' dan 0.072 mmol (10 mg) katalizör varlığında, hidrojen sağlayıcı olarak 0.4 mmol NaBH₄ ile, 2-nitroanilin ve 4-nitroanilin 0.0025 mmol' ünün, *o*-fenilendiamin ve *p*-fenilendiamine indirgenmesinde kullanıldı. Bu deneylerde çözücü olarak saf su kullanıldı.

3.6.1. 2-nitroanilin indirgenmesi

2-nitroanilin *o*-fenilendiamin' e dönüşümü Şekil-3.35'te, elde edilen UV-vis spektrumları da Şekil-3.36' da görülmektedir.



Şekil 3.35. 2-nitroanilin *o*-fenilendiamin' e Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi

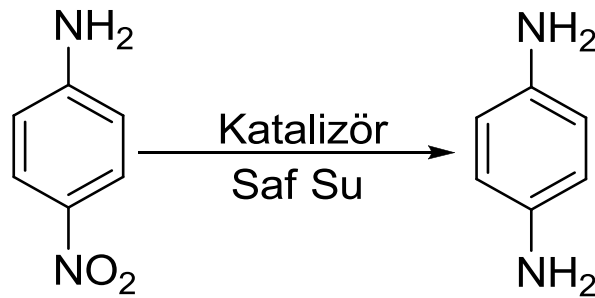


Şekil 3.36. (a)-(4), (b) -(5), (c)- (6) katalizörleri varlığında NaBH_4 varlığında 2-nitroanilin'in 1,2-diaminobenzene indirgenmesindeki zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu

Bileşiklerin Şekil-3.36’ da görülen UV-vis spektrum verilerine bakıldığında (4) katalizörü 2-nitroanilin’in *o*-fenilendiamin’ e dönüşümünde 15 dakikalık sürede %89.12 verimle maksimum dönüşüm sağladı. Aynı şekilde (5) katalizörü 15 dakikada %82.86, (6) katalizörü 15 dakikada %80.77 verimle dönüşüm sağladı. Çalışmaya ait tüm veriler Tablo-4.7’ de detaylı olarak verilmektedir.

3.6.2. 4-nitroanilin’in indirgenmesi

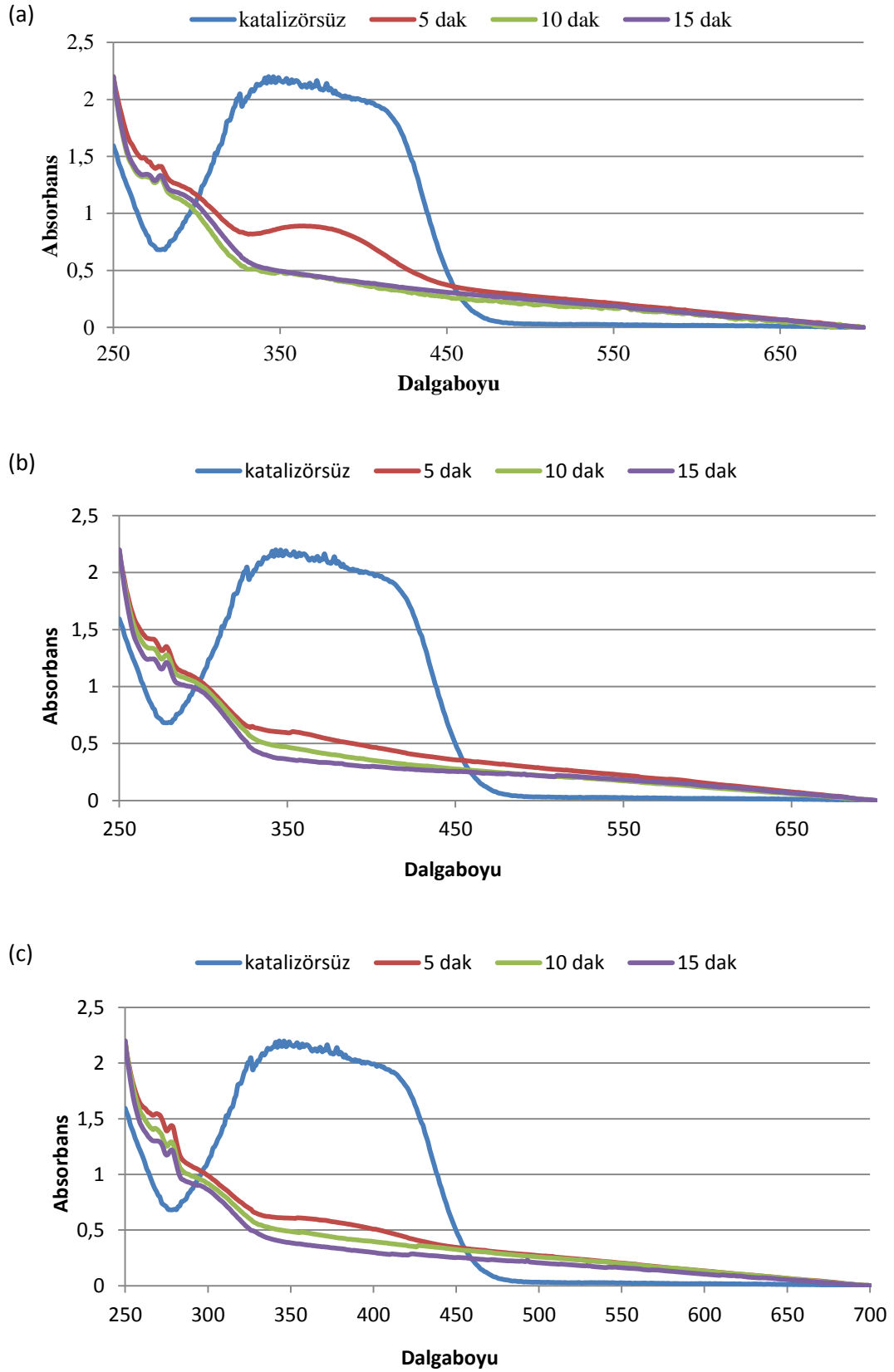
4-nitroanilin’in *p*-fenilendiamin’ e dönüşümü Şekil-3.37’ de, elde edilen UV-vis spektrumları da Şekil-3.38’ de görülmektedir.



Şekil 3.37. 4-nitroanilin’in *p*-fenilendiamin’ e Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi

Bileşiklerin Şekil-3.38’ de görülen UV-vis spektrumlarına bakıldığında belirli zaman aralıklarında (5 dak., 10 dak., 15 dak.) karışımdan belirli oranlarda numuneler alınarak ölçülen UV-vis spektrum verilerinde; (4) katalizörü 4-nitroanilin’in *p*-fenilendiamin’ e dönüşümünde 15 dakikalık sürede %79.13 verimle dönüşüm sağladı. Benzer olarak, (5) katalizörü 15 dakikada %83.84 verim, 2-nitroanilin türevlerinin aksine maksimum dönüşümü (6) katalizörü 15 dakikada %83.88 verimle gerçekleştirdiği gözlemlendi.

Çalışmaya ait tüm veriler Tablo-4.7’ de detaylı olarak verilmektedir. Tablo-4.7’ ye bakıldığında 4-nitro anilin’in, *p*-fenilendiamine dönüşümünde (6) katalizörü en yüksek dönüşümü sağlayarak en aktif katalizör olduğu görüldü.



Şekil 3.38. (a)- (4), (b)- (5), (c)- (6) katalizörleri varlığında NaBH_4 varlığında 4-nitroanilin'in 1,4-diaminobenzene indirgenmesindeki zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu

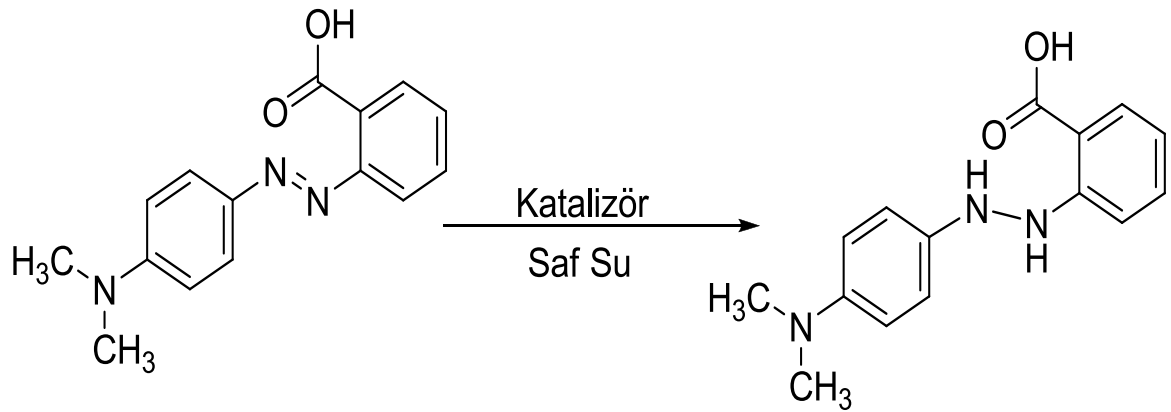
3.7. Katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu rutenyum (II) katalizörlüğünde Azo-boyar maddelerin indirgenmesi

Sentezlenen (4-6) bileşikleri, azo boyar maddelerin (2-(N,N-dimetil-4-aminofenil)azobenzen karboksilli asit) metil kırmızısı, 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ium-klorür) metil mavisi ve sodyum4-[(4-dimetilamino)fenildiazenil] benzensülfonat- metil oranjin indirgenme tepkimesinde katalizör olarak denendi. Azo boyar maddelerdeki –N=N- çift bağı hidrojenlenerek –NH-NH- yapısına dönüştürüldü ve bu şekilde azo boyar maddeler zararsızlaştırıldı.

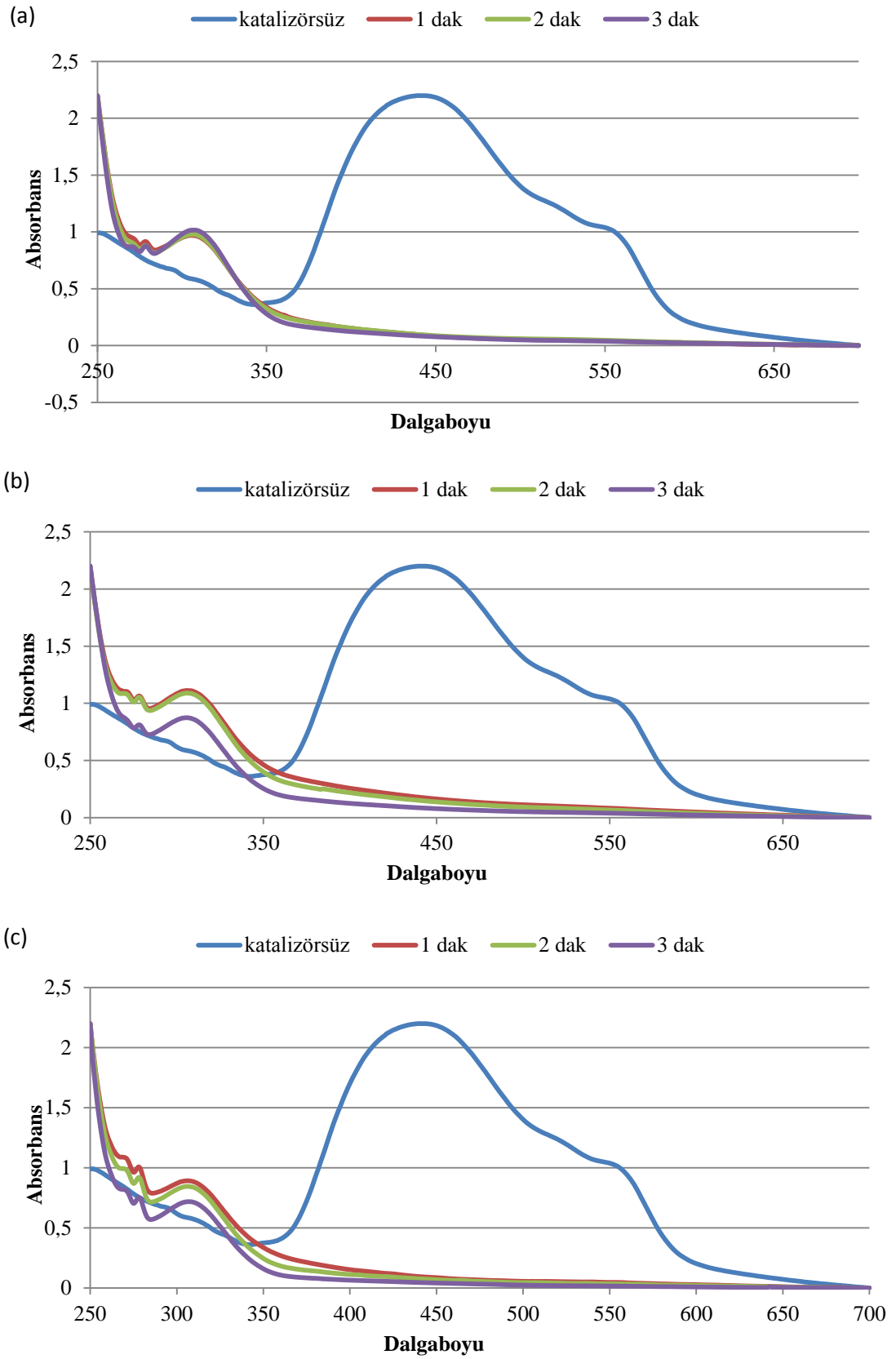
Sentezlenen (4-6) bileşikleri, 0.4 mmol NaBH₄ varlığında azo boyar madde olarak 0.0025 mmol metil kırmızısı, metil mavisi ve metil oranjin indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldı (0.072 mmol-10 mg). Bu deneylerde çözücü olarak saf su kullanıldı. Yapılan deneyler sonucunda yüksek oranlarda dönüşümler elde edildi. Çalışmaya ait tüm veriler Tablo-4.8’ de detaylı olarak verilmektedir. Bu bileşiklere ait UV-vis spektrumları Şekil-3.40, Şekil-3.42, Şekil-3.44’ de verilmektedir.

3.7.1. Metilkırmızısının indirgenmesi

Metil kırmızısının indirgenmesi tepkimesi Şekil-3.39’ da, elde edilen UV-vis spektrumları da Şekil-3.40’ da görülmektedir.



Şekil 3.39. (2-(N,N-dimetil-4-aminofenil)azobenzen karboksilli asit) metil kırmızısının Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi.

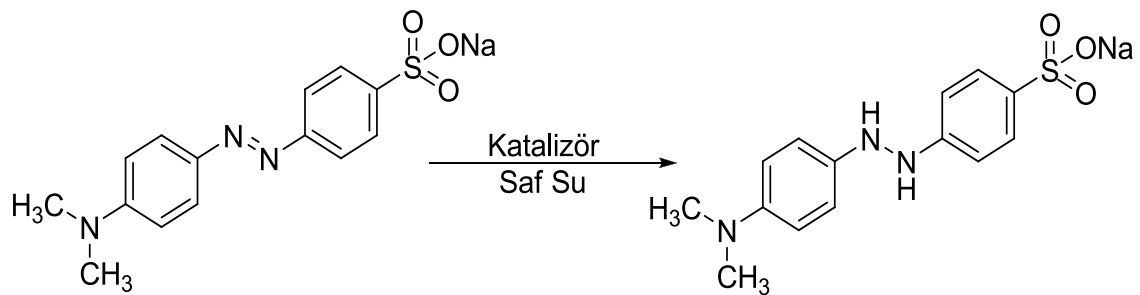


Şekil 3.40. (a) -(4), (b) -(5), (c) -(6) katalizörleri varlığında NaBH_4 varlığında indirgenen (2-(N,N-dimetil-4-aminofenil)azobenzen karboksilli asit) metil kırmızısının zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu

Bileşiklerin Şekil-3.40’ da görülen UV-vis spektrumlarına bakıldığında belirli zaman aralıklarında (1 dak., 2 dak., 3 dak.) karışımdan belirli oranlarda numuneler alınarak ölçülen UV-vis spektrum verilerinde; (4) katalizörü (2-(N,N-dimetil-4-aminofenil)azobenzen karboksilli asit) metil kırmızısının indirgenmesinde, 3 dakikada %96.63 verimle bir dönüşüm sağladı. Benzer olarak, (5) katalizörü 3 dakikada %96.25, (6) katalizörü 3 dakikada %98.09 oranı ile maksimum dönüşümü sağladı. Çalışmaya ait tüm veriler Tablo-4.8’ de detaylı olarak verilmektedir.

3.7.2. Metiloranjin indirgenmesi

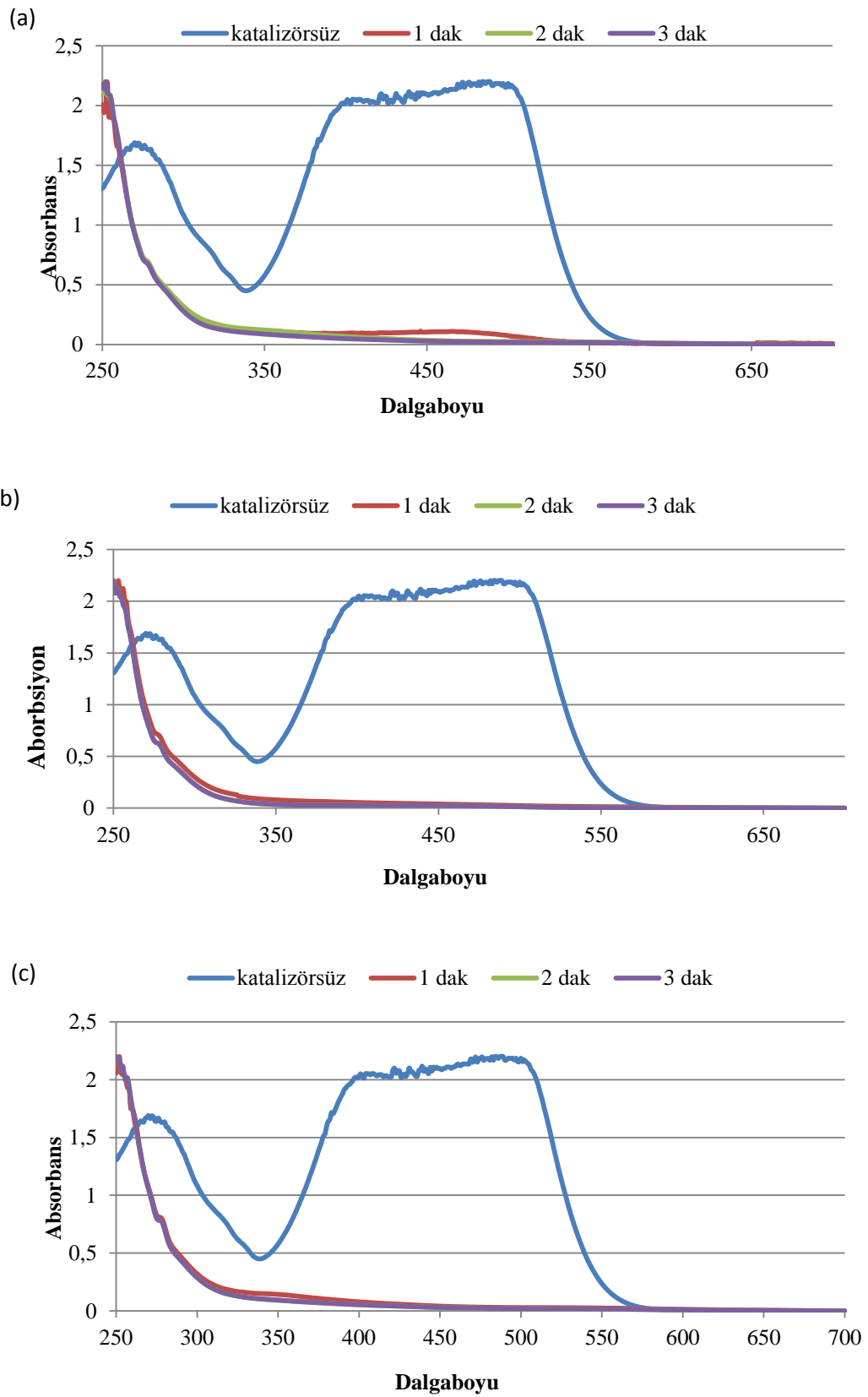
Metil oranjin indirgenmesi tepkimesi Şekil-3.41’ de, elde edilen UV-vis spektrumları da Şekil-3.42’ de görülmektedir.



Şekil 3.41.Sodyum 4-[(4-dimetilamino)fenildiazenil]benzenesülfonat metil oranjin Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi.

Bileşiklerin Şekil-3.42’ de görülen UV-vis spektrumlarına bakıldığında belirli zaman aralıklarında (1 dak., 2 dak., 3 dak.) karışımdan belirli oranlarda numuneler alınarak ölçülen UV-vis spektrum verilerinde; (4) katalizörü Sodyum 4-[(4-dimetilamino)fenildiazenil]benzenesülfonat (metil oranjin)’ in indirgenmesinde 3 dakikalık sürede %98.96 verimle bir dönüşüm sağladı. Benzer olarak (5) katalizörü 3 dakikada %98.98, (6) katalizörü 3 dakikada %98.86 oranında bir dönüşüm sağladı. Çalışmaya ait tüm veriler Tablo-4.8’ de detaylı olarak verilmektedir.

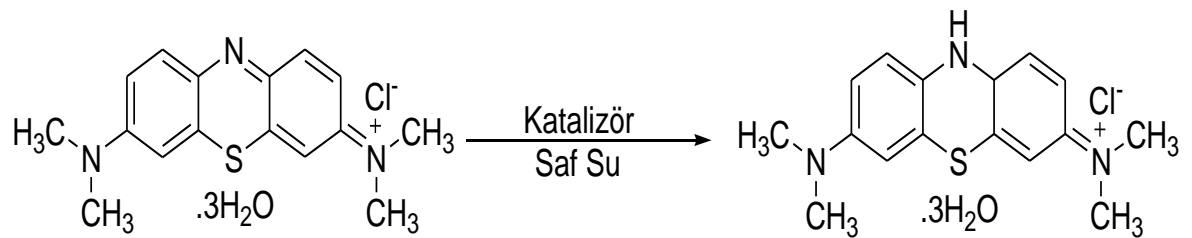
Tablo-4.8’ deki veriler incelendiğinde; kullanılan katı destekli metal komplekslerinin bir azo boyar madde olan metiloranjin hidrojenlenmesi tepkimesinde çok kısa bir zamanda %100’ e yakın dönüşüm sağlamaları kullanılan her üç katalizöründe aktif katalizörler olduğunu gösterdi.



Şekil 3.42. (a)- (4), (b) -(5), (c) -(6) katalizörleri varlığında NaBH_4 varlığında indirgenen Sodyum 4-[(4-dimetilamino)fenildiazenil]benzenesülfonat-metil oranjın zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu

3.7.3. Metilmavisinin indirgenmesi

Metilmavisinin indirgenmesi tepkimesi Şekil-3.43' te, elde edilen UV-vis spektrumları da Şekil-3.44' te görülmektedir.

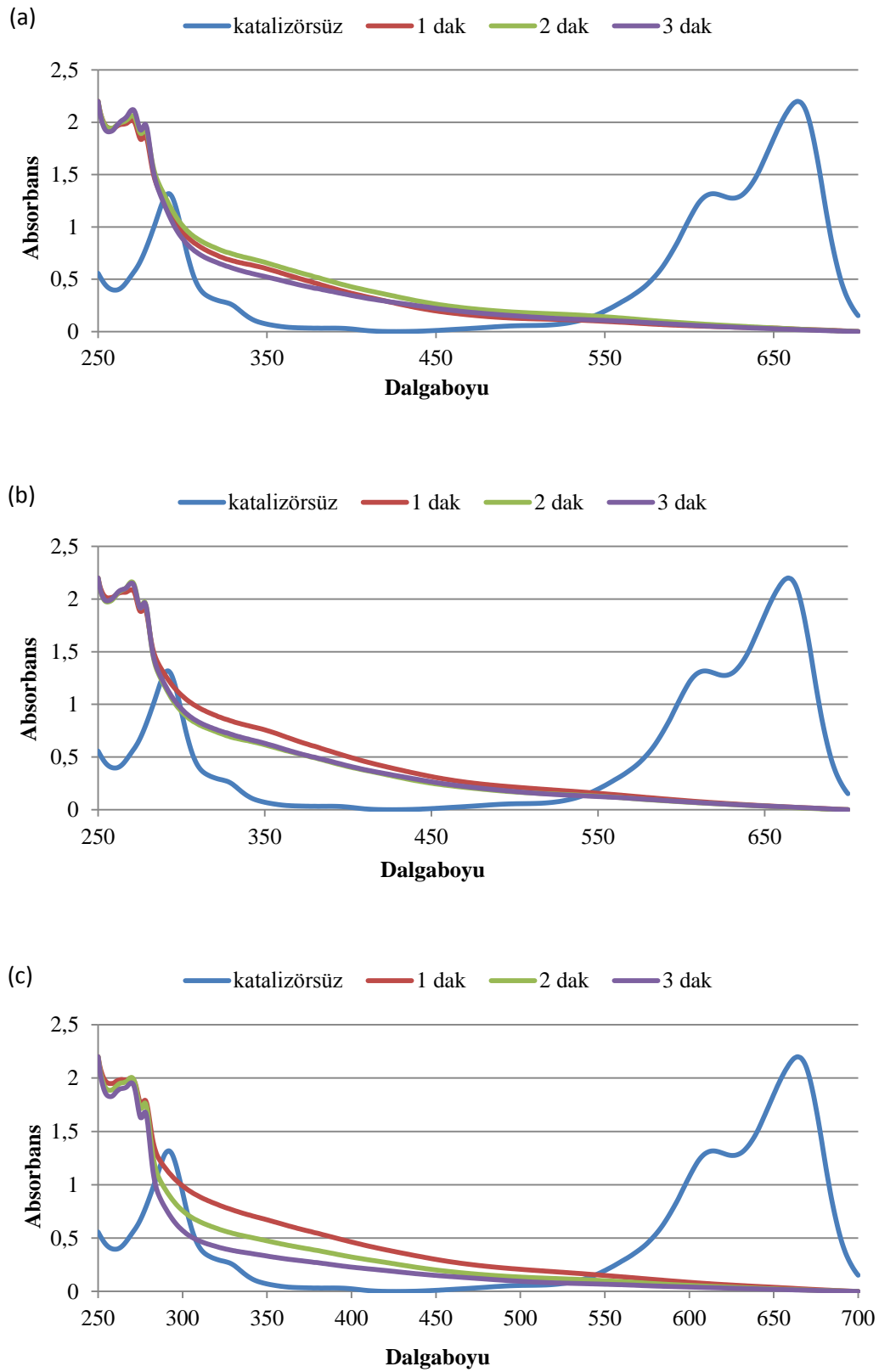


Şekil 3.43. 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ium-klorür) metil mavisinin Ru(II)L katalizörleri (4-6) varlığında indirgenmesi.

Bileşiklerin Şekil-3.44' te görülen UV-vis spektrumlarına bakıldığında belirli zaman aralıklarında (1 dak., 2 dak., 3 dak.) karışımdan belirli oranlarda numuneler alınarak ölçülen UV-vis spektrum verilerinde; (4) katalizörü 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ium-klorür) metil mavisini indirgenmesi tepkimesinde 3 dakikada %99.02 verimle bir dönüşüm sağladı. Aynı şekilde (5) katalizörü 3 dakikada %98.75, (6) katalizörü 3 dakikada %99.23 verim ile maksimum dönüşümü sağladığı gözlemlendi. Çalışmaya ait tüm veriler Tablo-4.8' de detaylı olarak verilmektedir.

Tablo-4.8' deki tüm veriler detaylı olarak incelendiğinde; (5) ve (6) katalizörü metil mavisinin hidrojenlenmesi tepkimesinde birbirine yakın dönüşümler sağlayarak (4) katalizörüne göre daha yüksek verimler elde edilmesini sağladı.

Kullanılan katı destekli metal komplekslerinin bir azo boyar madde olan metilmavisinin hidrojenlenmesi tepkimesinde çok kısa bir zamanda %100' e yakın dönüşüm sağlamaları kullanılan her üç katalizöründe aktif katalizörler olduğunu gösterdi.



Şekil 3.44. (a)-(4), (b)-(5), (c)- (6) katalizörleri varlığında NaBH_4 varlığında indirgenen 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ium-klorür) metil mavisinin zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumu

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ

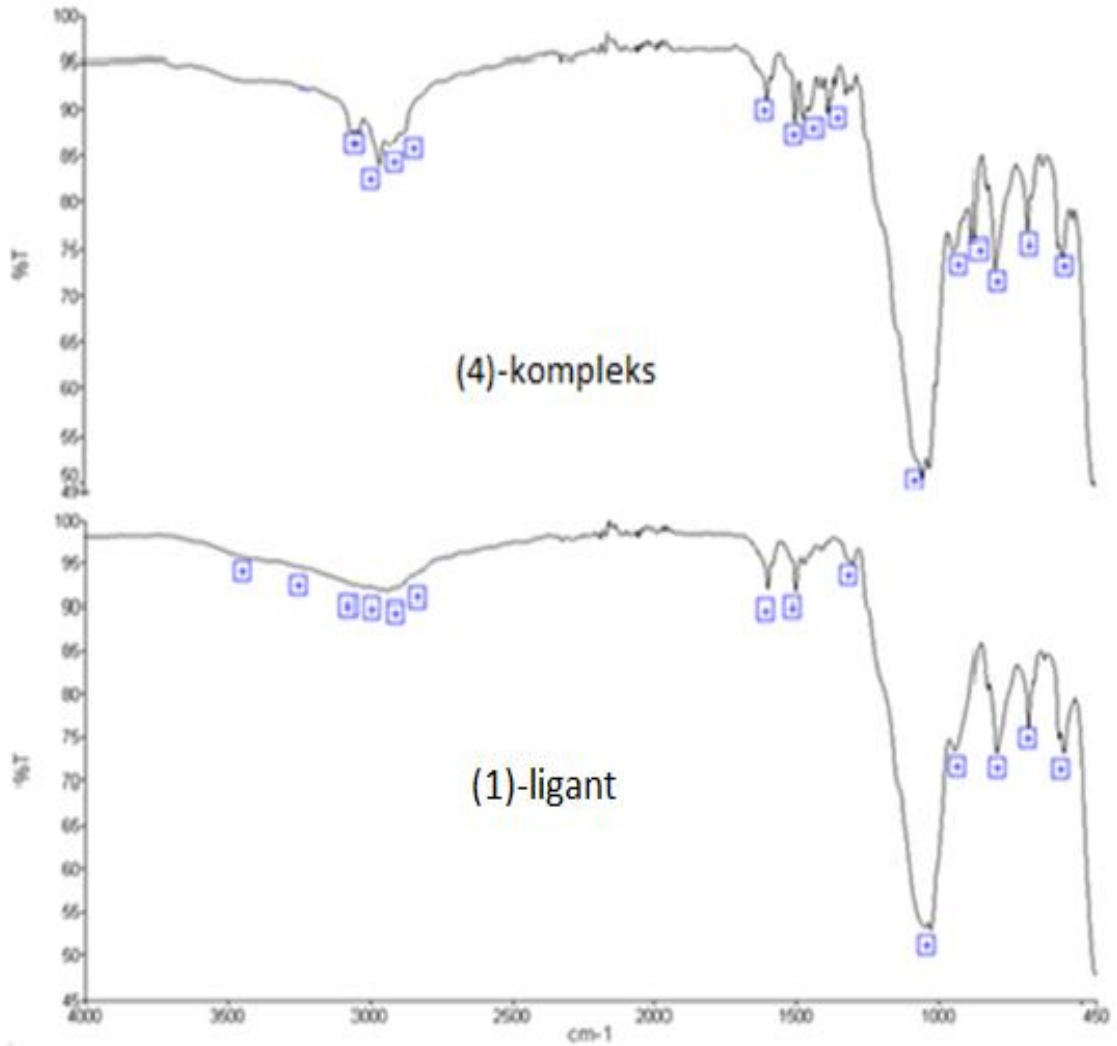
Bu tez çalışması kapsamında katı destekli sülfonamit ligantları, fonksiyonelleştirilmiş katı destekler ve *p*-metoksi-benzensülfonil klorürün tepkimesinden başarı ile sentezlendi. Ardından, katı destekli sülfonamit ligantları ile $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-simen})]_2$ tepkimesinden 3 yeni bileşik SiO_2 -katı destekli rutenyum kompleksi-(4), Al_2O_3 -katı destekli rutenyum kompleksi-(5) ve SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksi-(6) elde edildi. Elde edilen katı destekli sülfonamit ligandları ve bunların rutenyum komplekslerinin numaraları, isimleri ve kapalı formülleri Tablo-4.1’ de toplu olarak gösterildi.

Tablo 4.1. Sentezlenen ligandlar ve rutenyum komplekslerinin toplu gösterimi

Numara	Sentezlenen maddenin ismi	Basit formülü
(1)	SiO_2 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligant	$\text{SiO}_2\text{-}[\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3]_n$
(2)	Al_2O_3 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligant	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}[\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3]_n$
(3)	SBA-15 katı destekli sülfonamit işlevsel gruplu ligant	$\text{SBA-15-}[\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4 OCH}_3]_n$
(4)	SiO_2 katı destekli rutenyum kompleksi	$\text{SiO}_2\text{-}[(\text{Si})\text{-C}_3\text{H}_6\text{-N}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)(\text{RuCl}(\textit{p}\text{-simen}))]_n$
(5)	Al_2O_3 katı destekli rutenyum kompleksi	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}[(\text{Si})\text{-C}_3\text{H}_6\text{-N}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)(\text{RuCl}(\textit{p}\text{-simen}))]_n$
(6)	SBA-15 katı destekli rutenyum kompleksi	$\text{SBA-15-}[(\text{Si})\text{-C}_3\text{H}_6\text{-N}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)(\text{RuCl}(\textit{p}\text{-simen}))]_n$

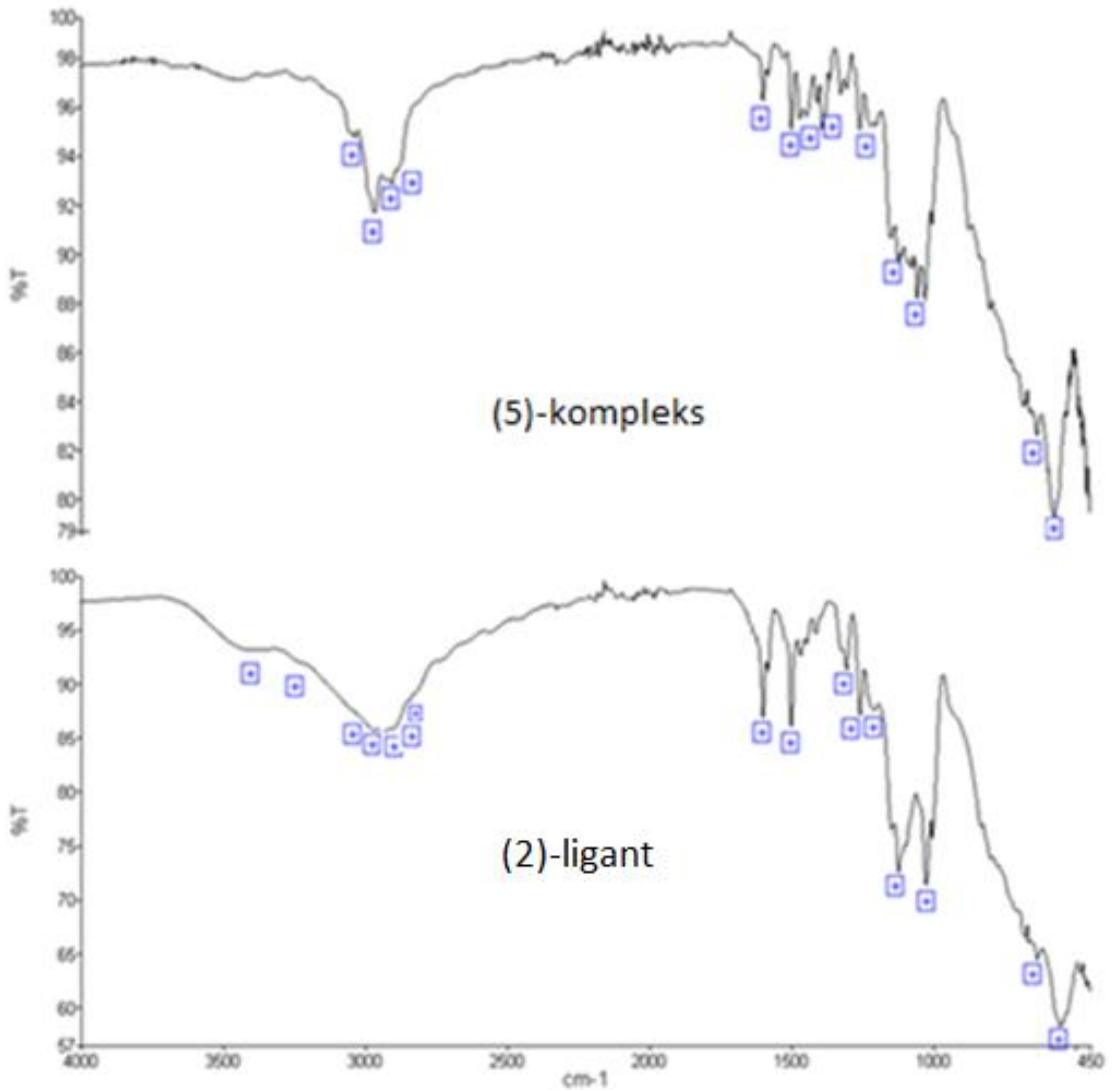
Sentezi gerçekleştirilen (4-6) bileşiklerinin karakterizasyonları Infrared Spektrometresi (IR), X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz (BET), Termal Analiz (TG/DTG/DTA) yöntemleri ile yapıldı.

Sentezlenen maddelerin IR-Spektrumları incelendiğinde ligandlardaki bağların yanı sıra komplekslerde yapı ile uyumlu beklenen bölgelerde yeni piklerin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan bu pikler spektrum üzerinde “ + ” işareti kullanılarak belirgin hale getirildi. Elde edilen veriler ve spektrumlar, öngörülen yapılarla uyum içerisinde oldukları teyit edildi.



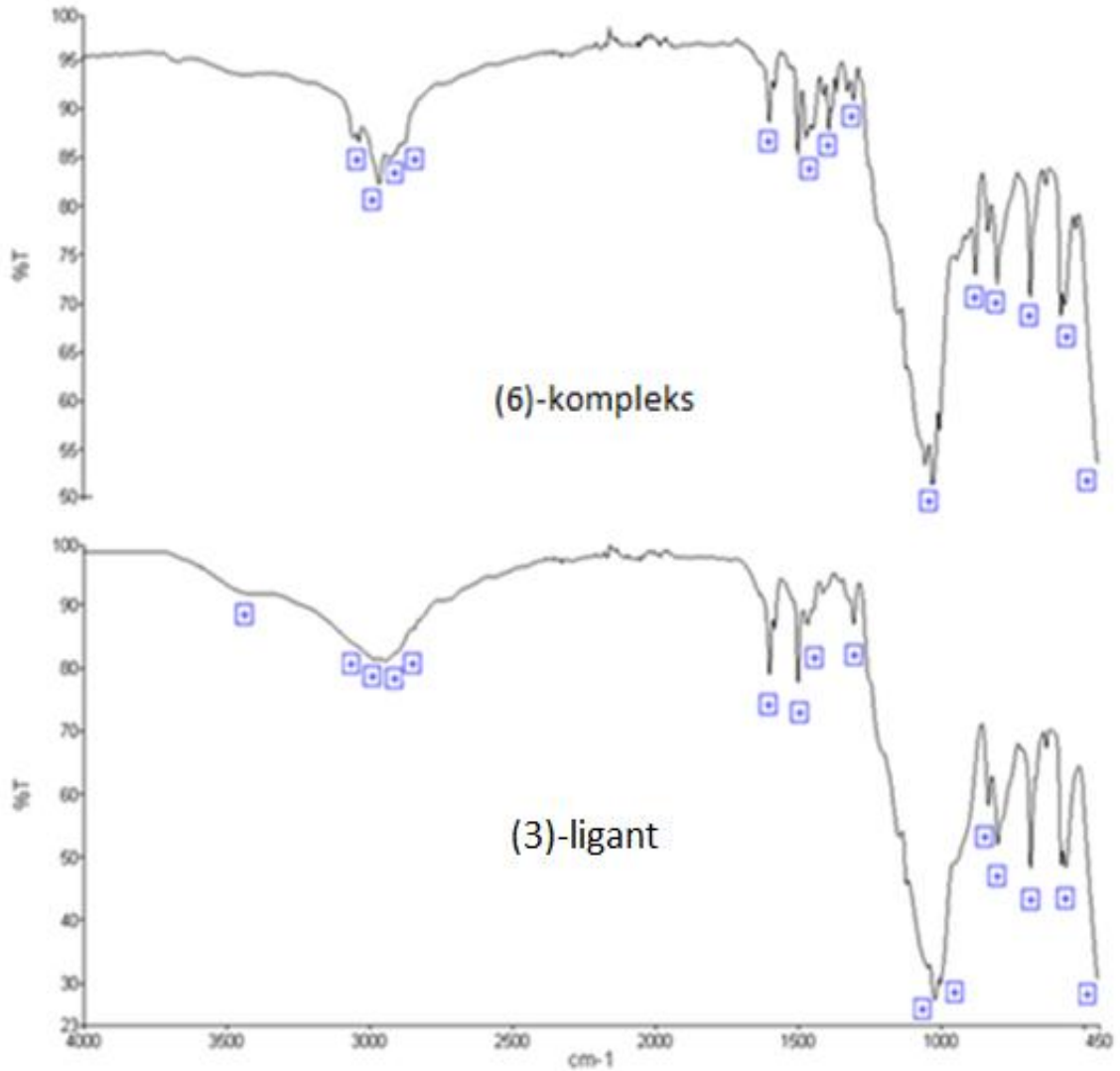
Şekil 4.1. (1)-(4) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış IR spektrumu

Elde edilen (1) ligandı ve (4) kompleksinin karşılaştırılmış IR spektrumu Şekil-4.1’ de görülmektedir. Sentezlenen maddelerin IR-Spektrumları incelendiğinde (1) ligandındaki Si-O bağlarından kaynaklı bantların yanı sıra (4) kompleksinde yapı ile uyumlu beklenen bölgelerde yeni piklerin oluştuğu gözlemlendi. (1) ligandında $\nu_{SiO_2} = 1047 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{NH} = 3362 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_2as} = 1305 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) $\nu_{C_6H_4} = 3029 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında gözlemlendi. (4) kompleksinde ise yeni bağlanan gruplardan dolayı bazı frekanslarda kayma gözlemlendi ve $\nu_{SiO_2} = 1075 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_2as} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) $\nu_{C_6H_4} = 3049 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında belirlendi. IR spektrumu ve frekans değerlerine bakılarak öngörülen yapılarla uyum içerisinde oldukları teyit edildi.



Şekil 4.2. (2)-(5) bileşiğinin üst üste karşılaştırılmış IR spektrumu

Elde edilen (2) ligandı ve (5) kompleksinin karşılaştırılmış IR spektrumu Şekil-4.2' de görülmektedir. Sentezlenen maddelerin IR-Spektrumları incelendiğinde (2) ligandındaki Al-O bağlarından kaynaklı bantların yanı sıra (5) kompleksinde yapı ile uyumlu beklenen bölgelerde yeni piklerin oluştuğu gözlemlendi. (2) ligandında $\nu_{Al_2O_3} = 480 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{NH} = 3453 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_2as} = 1305 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{C_6H_4} = 3032 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında gözlemlendi. (5) kompleksinde ise yeni bağlanan gruplardan dolayı bazı frekanslarda kayma gözlemlendi ve $\nu_{Al_2O_3} = 576 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_2as} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{C_6H_4} = 3048 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında belirlendi. IR spektrumu ve frekans değerlerine bakılarak öngörülen yapılarla uyum içerisinde oldukları teyit edildi.



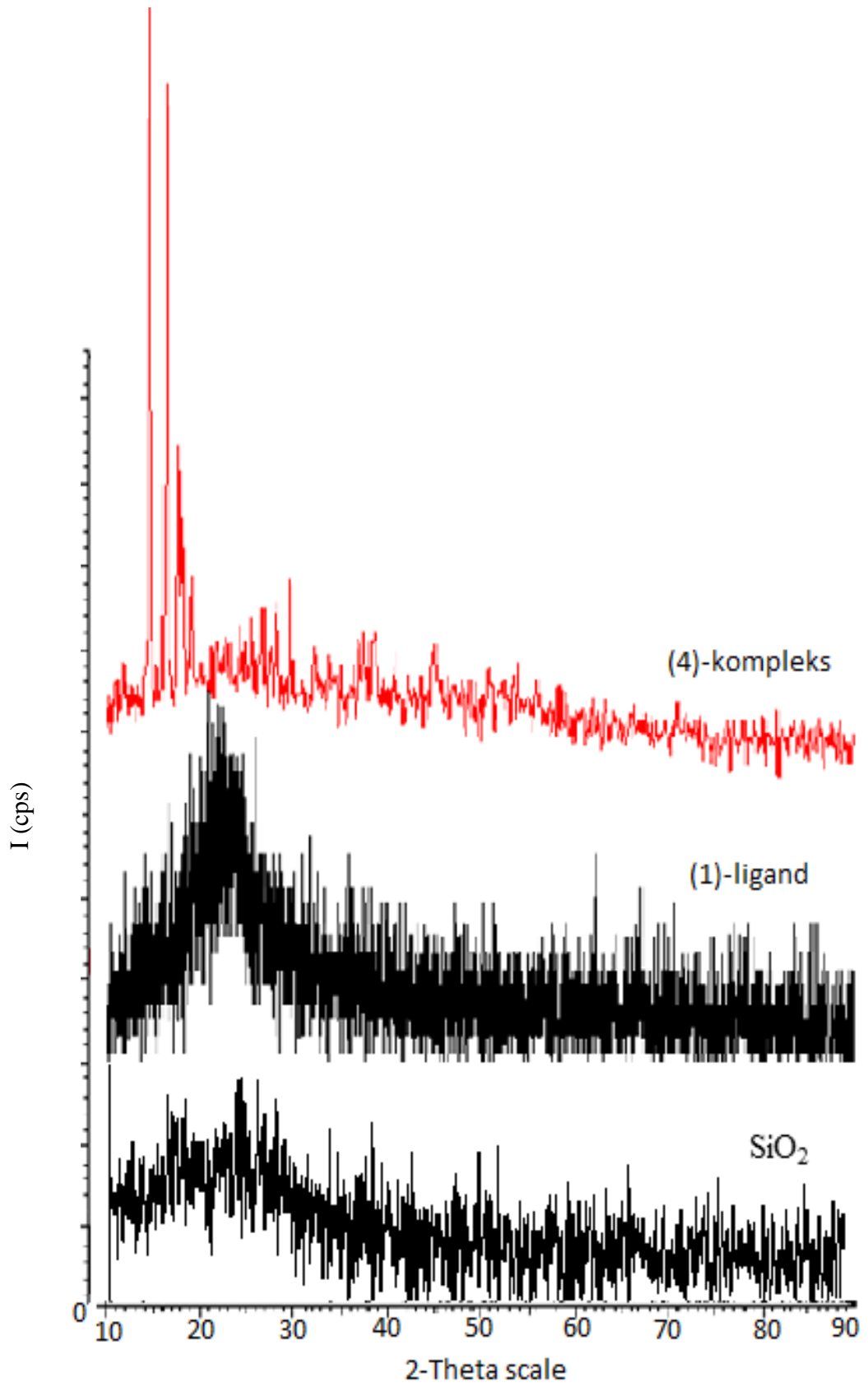
Şekil 4.3. (3)-(6) bileşiğinin üst üste karşılaştırılmış IR spektrumu

Elde edilen (3) ligandı ve (6) kompleksinin çakıştırılmış IR spektrumu Şekil-4.1' de görülmektedir. Sentezlenen maddelerin IR-Spektrumları incelendiğinde (3) ligandındaki Si-O bağlarından kaynaklı bantların yanı sıra (6) kompleksinde yapı ile uyumlu beklenen bölgelerde yeni piklerin oluştuğu gözlendi. (3) ligadında $\nu_{SBA-15} = 1021 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{NH} = 3428 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_{2as}} = 1305 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) , $\nu_{C_{6H_4}} = 3035 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında gözlemlendi. (6) kompleksinde ise yeni bağlanan gruplardan dolayı bazı frekanslarda kayma gözlendi ve $\nu_{SBA-15} = 1066 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{SO_{2as}} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme), $\nu_{C_{6H_4}} = 3049 \text{ cm}^{-1}$ (gerilme) frekanslarında belirlendi. IR spektrumu ve frekans değerlerine bakılarak öngörülen yapılarla uyum içerisinde oldukları teyit edildi.

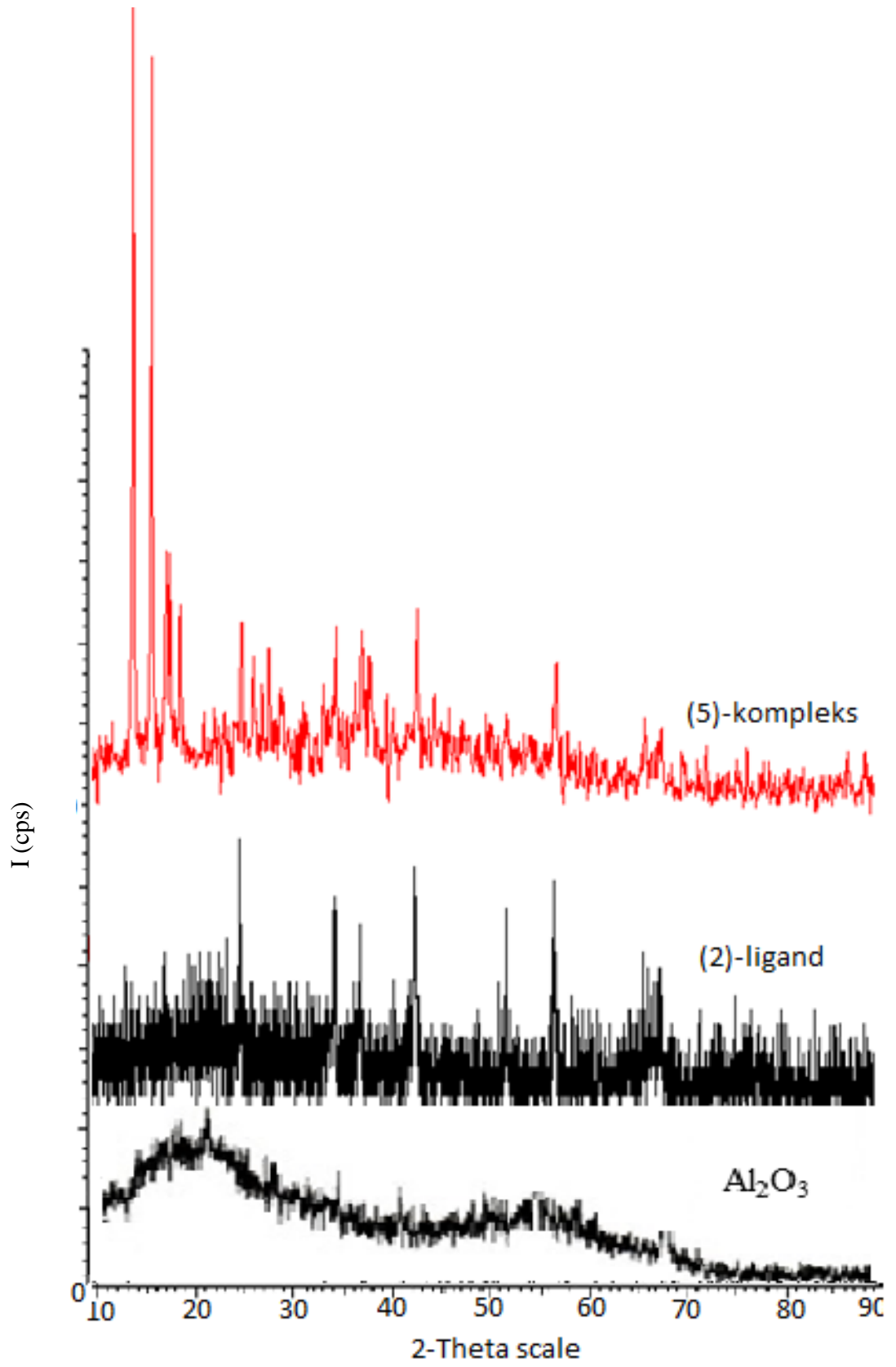
Elde edilen (1-6) materyallerinin X-ışını toz kırınımı çalışmaları sonucunda elde edilen toz desenleri göstermektedir ki, fonksiyonelleştirilmiş katı desteğe bağlanan (1) ve (3) ligandları tamamen SiO_2 ve SBA-15 'in toz deseni tarafından baskılandığı için kristal bir yapı değil amorf bir yapı oluşturdu. (2) ligandının XRD spektrumunda ise; saf Al_2O_3 ' n toz deseni tarafından baskılanarak amorf bir özellik göstermesi beklendi ancak yapıya eklenen yeni gruplardan dolayı yeni pikler oluşarak sentezlenen ligandın XRD spektrumu kristal faza geçiş özelliği göstermektedir.

(4) ve (6) komplekslerinin XRD toz desenleri incelendiğinde, sentezlenen komplekslerde bağlanan metal gruplarından dolayı katı desteğin toz deseni dengelenerek ligandın XRD spektrumundan farklı olarak amorf yapıdan kristal yapıya geçiş gözlendi. Böylece ligandın, katı destek olarak kullanılan SiO_2 ve SBA-15' e kovalent bağ ile bağlı olduğu açıklandı.

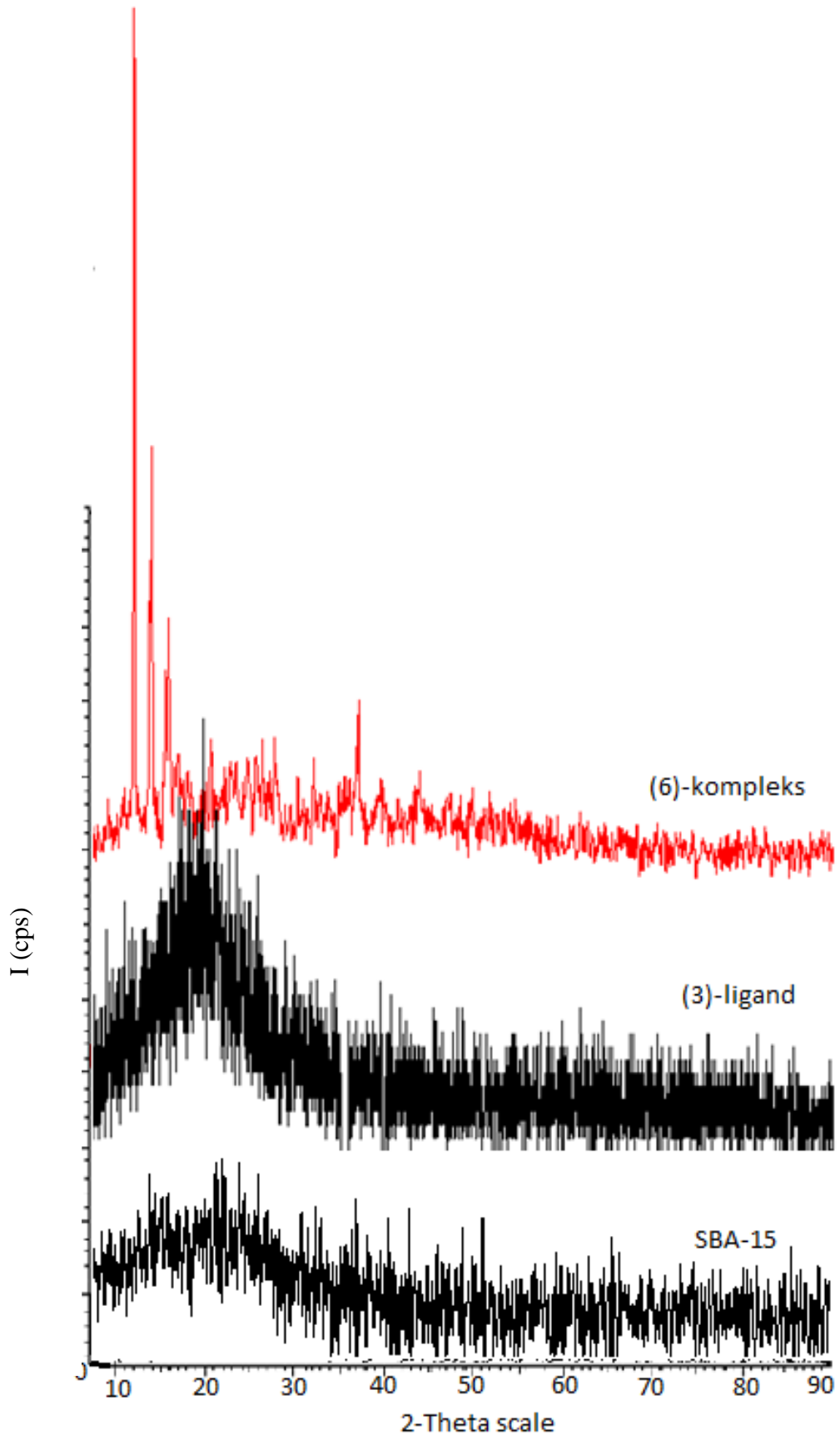
(5) kompleksinin de XRD toz desenleri incelendiğinde, sentezlenen kompleksde bağlanan metal gruplarından dolayı katı desteğin toz deseni dengelenerek ligandın XRD spektrumundan farklı olarak kristal yapıya geçiş özelliği daha belirgin olarak gözlendi. Böylece ligandın katı destek olarak kullanılan Al_2O_3 ' e kovalent bağ ile bağlı olduğu açıklandı. Bütün bu sonuçlara göre; beklenen yapının oluştuğu bu toz desenleri tarafından da desteklenmektedir.



Şekil 4.4. (1)-(4) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış XRD spektrumu



Şekil 4.5. (2)-(5) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış XRD spektrumu



Şekil 4.6. (3)-(6) bileşiğinin üst üste çakıştırılmış XRD spektrumu

(4-6) komplekslerinin yüzey morfolojileri Şekil-3.18, Şekil-3.24 ve Şekil-3.30' da görülmektedir. 20.000-40.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutu ve tanecik şekli açısından bütün bileşikler birbirinden farklı bir formda oluşmuştur. Ayrıca EDX verileri de incelendiğinde bütün bileşiklerin yapısında bulunan Si, C, O, Cl, Ru elementleri oluşması beklenen bileşiği destekler biçimde bulunmaktadır. (Şekil-3.19, Şekil-3.25, Şekil-3.31)

(4-6) komplekslerinin BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), BJH gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), BJH gözenek genişliği Şekil-3.20, Şekil-3.26 ve Şekil-3.32 izotermi ile hesaplandı. BET yüzey alanları (S_{BET}) (4) bileşiği için $0.703 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, (5) bileşiği için $1.483 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, (6) bileşiği için $2.314 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ olarak bulundu. Elde edilen bu sonuçlara göre (6) bileşiğinin yüzey alanının diğer bileşiklere göre daha fazla olması bu bileşiğin en aktif katalizör olmasında etkili olmuştur. Çalışmaya ait tüm veriler Tablo-3.12, Tablo-3.15, Tablo-3.18' de gösterildi.

Sentezlenen bütün maddelerin termal davranışları incelenerek maddeler hakkında gerekli bilgiler elde edildi. Elde edilen bilgiler Tablo-4.2 ve Tablo-4.3' te detaylı olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.2. (1-3) bileşiklerinin termal analiz verileri

Ligand	I. Bölge				II. Bölge				Toplam % kütle kaybı	DTA max. Bozunma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
	$T_{baş}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{son} ($^{\circ}\text{C}$)	% Kütle Kaybı	$T_{baş}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{son} ($^{\circ}\text{C}$)	% Kütle Kaybı		
Örnek-1	158	345	490	26.58	490	600	756	11.42	62	345
Örnek-2	208	325	414	23.87	518	571	662	9.13	67	325
Örnek-3	209	350	481	42	-	-	-	-	58	350

($T_{baş}$; başlangıç termal bozunma sıcaklığı, T_{max} ; maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık, T_{son} ; finaldeki termal bozunma sıcaklığı)

Tablo 4.3. (4-6) bileşiklerinin termal analiz verileri

Kompleks	I.Bölge				Toplam % kütle kaybı	DTA max. Bozunma sıcaklığı (°C)
	$T_{baş}$ (°C)	T_{max} (°C)	T_{son} (°C)	% Kütle Kaybı		
Örnek-4	128	255	418	43	46	255
Örnek-5	124	236	383	44	47	236
Örnek-6	126	251	318	38	45	251

($T_{baş}$; başlangıç termal bozunma sıcaklığı, T_{max} ; maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık, T_{son} ; finaldeki termal bozunma sıcaklığı)

Sentezlenen katı destekli ligandlar ve bunların rutenyum(II) komplekslerinin termal analiz verileri Tablo-4.2 ve Tablo-4.3' te görülmektedir. Sentezlenen katı destekli ligandların (1-3) 50-1000 °C arasındaki sonuçları incelendi ve ağırlık kayıpları (% olarak) verildi. Bu verilere göre; (1) bileşiğinin toplam kütle kaybı % 62, (2) bileşiğinin toplam kütle kaybı % 67 ve (3) bileşiğinin toplam kütle kaybı % 58' dir. Ayrıca (1-3) materyalleri sırasıyla 158, 208 ve 209 °C'a kadar termal kararlılık göstermektedirler.

Sentezlenen rutenyum komplekslerinin (4-6) 50-1000 °C arasındaki sonuçları incelendi ve ağırlık kayıpları (% olarak) verildi. Bu verilere göre; (4) bileşiğinin toplam kütle kaybı % 46, (5) bileşiğinin toplam kütle kaybı % 47 ve (6) bileşiğinin toplam kütle kaybı % 45' tir. Ayrıca (4-6) materyalleri sırasıyla 128, 124 ve 126 °C'a kadar termal kararlılık göstermektedirler. Ağırlık kayıplarının gerçekleşmesi ve kademeli bir ağırlık kaybının söz konusu olması bağlı organik moleküllerin varlığını göstermekte ve yapıyı desteklemektedir.

Sentezlenen katı destekli rutenyum kompleksleri asetofenon ve benzaldehit türevlerinin feniletanole ve benzil alkole hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör olarak etkinlikleri gaz kromatografisi yardımı ile incelendi. Dönüşüme uğrayan ve dönüşmeden kalan

asetofenon ve aldehitlerin sonuçları Tablo-4.4, Tablo-4.5 ve Tablo-4.6' da verilmektedir.

Tablo 4.4. (4-6) materyallerinin asetofenon, 4-metilasetofenon, 4-kloroasetofenon ve 4-floroasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi (Süstrat / Katalizör = 500 : 3.6)

Sıra	Katı destekli Ru(II) kompleksi	Süstrat	Verim (%) ^a						TOF (sa ⁻¹) ^b
1	(4)	Asetofenon	31 ^c	46 ^d	62 ^e	71 ^f	79 ^g	85 ^h	258 ^c
2	(5)		32 ^c	51 ^d	66 ^e	75 ^f	83 ^g	95 ^h	267 ^c
3	(6)		39 ^c	59 ^d	75 ^e	83 ^f	90 ^g	98 ^h	325 ^c
4	(4)	4-metilasetofenon	10 ^c	30 ^d	47 ^e	53 ^f	59 ^g	68 ^h	83 ^c
5	(5)		11 ^c	32 ^d	50 ^e	57 ^f	64 ^g	72 ^h	92 ^c
6	(6)		10 ^c	28 ^d	55 ^e	62 ^f	69 ^g	74 ^h	83 ^c
7	(4)	4-kloroasetofenon	30 ^c	51 ^d	70 ^e	78 ^f	83 ^g	91 ^h	250 ^c
8	(5)		33 ^c	60 ^d	86 ^e	92 ^f	98 ^g	100 ^h	275 ^c
9	(6)		42 ^c	63 ^d	87 ^e	94 ^f	100 ^g	100 ^h	350 ^c
10	(4)	4-floroasetofenon	35 ^c	56 ^d	75 ^e	87 ^f	94 ^g	98 ^h	292 ^c
11	(5)		31 ^c	47 ^d	65 ^e	73 ^f	86 ^g	95 ^h	258 ^c
12	(6)		36 ^c	61 ^d	80 ^e	91 ^f	96 ^g	100 ^h	300 ^c

(^a: GC verimleri, verimler feniletanol türevleri baz alınarak hesaplandı, ^b:TOF= ürünün mol sayısı / (katalizörün mol sayısı) x (saat), ^c :10 dak., ^d :30 dak., ^e :60 dak., ^f :90 dak., ^g :120 dak., ^h :180 dak.)

Sentezlenen maddelerin katalitik deneyleri için bütün katalizörler (4-6), asetofenon, 4-metilasetofenon, 4-kloroasetofenon ve 4-floroasetofenon süstratlarıyla, 10-180 dakika aralığında belirli zaman aralıklarında, 2-propanol ortamında (hidrojen kaynağı), (Süstra/Katalizör = 500:3.6 oranına göre asetofenon türevlerinin feniletanollere dönüşümü test edildi.

10 dakikalık sonuçlara göre, katalizörlerin çevrim frekansını temsil eden TOF değeri (5) katalizörü kullanıldığında **275 sa⁻¹** (4) katalizörü kullanıldığında **292 sa⁻¹** olarak elde edildi. Sentezlenen (6) bileşiği katalizör olarak kullanıldığında **350 sa⁻¹** TOF değeri ile en hızlı dönüşümün gerçekleştiği tespit edildi.

Tablo 4.5. (4-6) materyallerinin asetofenon, 4-metilasetofenon, 4-kloroasetofenon ve 4-floroasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi (Süstrat / Katalizör = 1000 : 3.6)

Sıra	Kati destekli Ru(II) kompleksi	Süstrat	Verim (%) ^a						TOF (sa ⁻¹) ^b
1	(4)		28 ^c	42 ^d	56 ^e	67 ^f	75 ^g	81 ^h	467 ^c
2	(5)	Asetofenon	29 ^c	47 ^d	62 ^e	75 ^f	78 ^g	85 ^h	483 ^c
3	(6)		27 ^c	41 ^d	58 ^e	67 ^f	75 ^g	83 ^h	450 ^c
4	(4)	4- metilasetofenon	7 ^c	24 ^d	42 ^e	48 ^f	50 ^g	54 ^h	117 ^c
5	(5)		9 ^c	28 ^d	44 ^e	49 ^f	54 ^g	60 ^h	150 ^c
6	(6)		9 ^c	26 ^d	40 ^e	48 ^f	55 ^g	60 ^h	150 ^c
7	(4)	4- kloroasetofenon	20 ^c	34 ^d	57 ^e	65 ^f	80 ^g	85 ^h	333 ^c
8	(5)		28 ^c	42 ^d	57 ^e	70 ^f	77 ^g	86 ^h	467 ^c
9	(6)		24 ^c	38 ^d	62 ^e	76 ^f	83 ^g	91 ^h	400 ^c
10	(4)	4- floroasetofenon	25 ^c	44 ^d	60 ^e	72 ^f	81 ^g	91 ^h	417 ^c
11	(5)		27 ^c	43 ^d	58 ^e	68 ^f	74 ^g	85 ^h	450 ^c
12	(6)		28 ^c	43 ^d	58 ^e	70 ^f	78 ^g	88 ^h	467 ^c

(^a:GC verimleri, verimler feniletanol türevleri baz alınarak hesaplandı, ^b:TOF= ürünün mol sayısı / (katalizörün mol sayısı) x (saat), ^c:10 dak., ^d:30 dak., ^e:60 dak., ^f:90 dak., ^g:120 dak., ^h:180 dak.)

Sentezlenen maddelerin katalitik deneyleri için bütün katalizörler (4-6), asetofenon, 4-metilasetofenon, 4-kloroasetofenon ve 4-floroasetofenon süstratıyla, 10-180 dakika aralığında belirli zaman aralıklarında, 2-propanol ortamında, (Süstrat/Katalizör = 1000:3.6) oranına göre asetofenon türevlerinin feniletanollere dönüşümü test edildi.

(Süstrat/Katalizör = 1000:3.6 oranında gerçekleştirilen deneylerde süstrat olarak elektron salıcı grup (4-metilasetofenon) kullanıldığında dönüşümün elektron çekici gruba (4-floroasetofenon ve 4-kloroasetofenon) göre daha az olduğu görüldü. Aktif bir katalizör olan (6) katalizörünün elektron salıcı grup kullanıldığında çevrim frekansını temsil eden TOF değeri **150** sa⁻¹ iken, elektron çekici bir grup kullanıldığında TOF değeri **467** sa⁻¹ olarak bulundu. Ayrıca, katalizörlerin 10 dakikalık sonuçlara göre en yüksek TOF değerleri; **483** sa⁻¹ (5) için ve **467** sa⁻¹ (6) için olarak belirlendi. Bununla

birlikte sonuçlar incelendiği zaman en aktif katalizör olarak da (5) ve (6) bileşiği bulundu.

Tablo 4.6. (4-6) materyallerinin benzaldehit, 4-metoksibenzaldehit, 4-metilbenzaldehit, 2,4,6 trimetilbenzaldehit, 3,4,5 trimetoksibenzaldehit, 4-klorobenzaldehitin hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi (Süstrat/Katalizör= 1000:3.6)

Sıra	Katı destekli Ru(II) kompleksi	Süstrat	Verim (%) ^a						TOF (sa ⁻¹) ^b
1	(4)		55 ^c	85 ^d	99 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	917 ^c
2	(5)	Benzaldehit	62 ^c	89 ^d	100 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	1033 ^c
3	(6)		57 ^c	85 ^d	100 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	950 ^c
5	(4)		40 ^c	72 ^d	89 ^e	98 ^f	100 ^g	100 ^h	667 ^c
6	(5)	4-metoksibenzaldehit	55 ^c	80 ^d	97 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	917 ^c
7	(6)		37 ^c	75 ^d	95 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	617 ^c
9	(4)		48 ^c	79 ^d	93 ^e	99 ^f	100 ^g	100 ^h	800 ^c
10	(5)	4-metilbenzaldehit	59 ^c	82 ^d	99 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	983 ^c
11	(6)		50 ^c	88 ^d	100 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	833 ^c
13	(4)		43 ^c	58 ^d	72 ^e	76 ^f	80 ^g	86 ^h	717 ^c
14	(5)	2,4,6-trimetilbenzaldehit	48 ^c	69 ^d	80 ^e	84 ^f	89 ^g	95 ^h	800 ^c
15	(6)		45 ^c	62 ^d	77 ^e	82 ^f	85 ^g	89 ^h	750 ^c
17	(4)		40 ^c	55 ^d	66 ^e	72 ^f	78 ^g	81 ^h	667 ^c
18	(5)	3,4,5-trimetoksibenzaldehit	52 ^c	60 ^d	68 ^e	75 ^f	79 ^g	83 ^h	867 ^c
19	(6)		44 ^c	57 ^d	65 ^e	73 ^f	78 ^g	81 ^h	733 ^c
20	(4)		97 ^c	100 ^d	100 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	1616 ^c
21	(5)	4-klorobenzaldehit	99 ^c	100 ^d	100 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	1650 ^c
22	(6)		99 ^c	100 ^d	100 ^e	100 ^f	100 ^g	100 ^h	1650 ^c

(^a:GC verimleri, verimler feniletanol türevleri baz alınarak hesaplandı, ^b:TOF= ürünün mol sayısı / (katalizörün mol sayısı) x (saat), ^c:10 dak., ^d:30 dak., ^e:60 dak., ^f:90 dak., ^g:120 dak., ^h:180 dak.)

Aldehit türevlerinin hidrojen aktarım tepkimesi sonuçları incelendiği zaman keton türevlerine göre oldukça yüksek ve hızlı şekilde benzil alkole dönüştükleri görüldü. (Süstrat/Katalizör= 1000:3.6 oranında 80 °C' da, 2-propanol ve KOH varlığında gerçekleştirilen deneylere göre, en hızlı dönüşüm keton türevlerine benzer olarak 4-

klorobenzaldehit türevinde gerçekleşti. Sentezlenen üç komplekste (4-6) 10 dakikada 4-klorobenzaldehitin % 95' in üzerinde hidrojen aktarımı gerçekleşti. Elde edilen çevrim frekansı değeri ise (TOF) **1650** sa⁻¹ gibi oldukça yüksek bir değere de sahip olduğu belirlendi.

Elde edilen katalizörler (Sübrat/Katalizör = 500:3.6 oranında benzaldehit türevlerinin hidrojen aktarımı tepkimesi içinde denenmiş ancak (Sübrat/Katalizör= 1000:3.6 oranında %100 bir dönüşüm sağladığı için 500:3.6 oranında yapılan deneyin yazılmasına gerek kalmamıştır.

Ayrıca sentezlenen kompleksler (4-6) 2-nitroanilin ve 4-nitroanilinin *o*-fenilendiamin ve *p*-fenilendiamine indirgenmesinde kullanıldı ve elde edilen veriler Tablo-4.7' de gösterildi.

Tablo 4.7. (4-6) materyallerinin 2-nitroanilin ve 4-nitroanilinin hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi

Sıra	Katı destekli Ru(II) kompleksi	Sübrat	Verim (%) ^a		
1	(4)	2-nitroanilin	73.72 ^c	81.34 ^d	89.12 ^e
2	(5)		75.95 ^c	80.08 ^d	82.86 ^e
3	(6)		77.82 ^c	80.20 ^d	80.77 ^e
4	(4)	4-nitroanilin	58.13 ^c	78.71 ^d	79.13 ^e
5	(5)		73.88 ^c	80.09 ^d	83.84 ^e
6	(6)		73.11 ^c	78.95 ^d	83.88 ^e

(^a:UV-vis spektrofotometresinde gözlenen dönüşüm verimleri, ^c:5 dak., ^d:10 dak., ^e:15 dak.)

(SiO₂, Al₂O₃, SBA-15) katı destekli rutenyum (II) komplekslerinin 2-nitroanilin ve 4-nitroanilinin hidrojen aktarım tepkimesi sonuçları Tablo-4.7' de görülmektedir. 2-nitroanilin ve 4-nitroanilinin indirgenme tepkimeleri oda sıcaklığında dakika taraması yapılarak gerçekleştirildi. Bu deneylerde çözücü olarak su kullanıldı. NaBH₄ varlığında gerçekleştirilen deneylerde her üç katalizör yaklaşık olarak aynı etkiyi gösterdi. 2-nitroanilinin *o*-fenilendiamine ve 4-nitroanilinin *p*-fenilendiamine 15 dakikalık sürede kullanılan üç katalizör eşliğinde ortalama %85 verimle dönüşümünün gerçekleştiği belirlendi.

Bunlara ilaveten sentezlenen kompleksler azo boyar maddeler olan metil kırmızısı, metil mavisi ve metil oranjin indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldı ve elde edilen veriler Tablo-4.8’ de gösterildi.

Tablo 4.8. (4-6) materyallerinin metil kırmızısı, metil mavisi ve metil oranjin indirgenme tepkimesindeki katalitik etkisi

Sıra	Katı destekli Ru(II) kompleksi	Süstrat	Verim (%) ^a		
1	(4)		96.09 ^c	96.12 ^d	96.63 ^e
2	(5)	Metil kırmızısı	92.56 ^c	93.63 ^d	96.25 ^e
3	(6)		96.06 ^c	96.84 ^d	98.09 ^e
4	(4)		98.93 ^c	98.98 ^d	99.02 ^e
5	(5)	Metil mavisi	98.53 ^c	98.59 ^d	98.75 ^e
6	(6)		98.49 ^c	99.05 ^d	99.23 ^e
7	(4)		95.05 ^c	98.70 ^d	98.96 ^e
8	(5)	Metil oranj	98.29 ^c	98.96 ^d	98.98 ^e
9	(6)		98.39 ^c	98.84 ^d	98.86 ^e

(^a:UV-vis spektrofotometresinde gözlenen dönüşüm verimleri, ^c:1 dak., ^d:2 dak., ^e:3 dak.)

Oda koşullarında gerçekleştirilen deneylerde çözücü olarak su kullanıldı. Yapılan çalışmalarda her üç katalizör yaklaşık olarak aynı etkiyi göstererek, 3 dakikalık sürede ortalama %98 verimle dönüşüm yaptıkları belirlendi.

Elde edilen bütün sonuçların değerlendirilmesi sonucunda, modifiye-katı destekli sülfonamit işlevsel grulu bu heterojen katalizörlerin kendi analoglarının arasında hidrojen aktarımı tepkimeleri için oldukça iyi ve aktif maddeler oldukları belirlendi. Bu sayede nitelikli kimyasalların üretimi ve çevreci katalitik sistemlerin gelişiminde söz konusu bu katalizörlerin de aktif bir şekilde kullanılabilir olduğu öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Rouqureol, F., Rouquerol, J. and Sing, K. 1999. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press. London
2. Sarıkaya, Y. 1981. Effect of Outgassing Temperature on Surface Area of Sepiolite, Commun. Fa. Sci. Uni. Ank., 27, 45-49.
3. Deitz, V.R. 1944. Bibliography of solid adsorbents, National Bureau of Standards, Washington. 156 p.
4. Patterson, R.E. 1994. In: The colloidal chemistry of silica (H.E. Bergna, ed.), American Chemical Society, Washington DC. 617p.
5. Barby, D. 1976 In: Characterization of powder surfaces (G. D. Parfitt and K.S.W. Sing, eds). Academic Press, London, 353 p.
6. Tok, G., 2011, Bazı Yeni Prolidin Türevi Sülfonamitlerin Sentezi ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 165 s.
7. Doğu, H., 1994. Türkiyede satılan bazı sülfü grubu ilaçların fizikokimyasal parametrelerinin tayinleri üzerinde çalışmalar, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 51s.
8. Graham, S.L., Scholz, T.H., 1986. The reaction of sulfinic acid salts with hydroxylamine-*O*-sulfonic acid. A useful synthesis of primary sulfonamides, **Synthesis**, **12**:1031-1032.
9. Boruah, A., Baruah, M., Prajapati, D., Sandhu, J.S., 1997. For the reduction of azides to amines with Zn/NiCl₂, **Synlett**, 1253 .
10. Iyer, S., Sattar, A. K., 1998. Nip(Oph)₃₄ catalyzed transfer hydrogenation using HCOONH₄”, **Synthesis Communications**, **28**: 1721.
11. Chan, W.Y., Berthelette, C., 2002. A mild, efficient method for the synthesis of aromatic and aliphatic sulfonamides, **Tetrahedron Letter**, **43**: 4537

12. Baskin, J. M., Wang, Z., 2002. A mild, convenient synthesis of sulfinic acid salts and sulfonamides from alkyl and aryl halides, **Tetrahedron Letter**, **43**: 8479.
13. Caddick, S., Wilden, J. D., Bush, H. D., Wadman, S. N., Judd, D. B., 2002. Intermolecular alkyl radical addition to pentafluorophenyl vinylsulfonate.; 3,3-Dimethyl-butane-1-sulfonic acid pentafluorophenyl ester , **Organic Letters**, **4**: 2549.
14. Frost, C.G., Hartely, J.P., Griffin, D., 2002. Efficient methodology for the synthesis of 2,4benzodiazepin-1-Ones, sulfonylbenzotriazoles, sulfonamides, ethylene sulfonamides, thiocarbamates, dithiocarbamates and thioamides , **Synlett**, 1928.
15. Shaik, L., Srinivasulu, R.K., Krishna, M., Rudraraju, R., Reddy, S. J., 2006. Novel synthesis of mafenide and other amino sulfonamides by electrochemical reduction of cyano sulfonamides, **Chimica Acta**, **89(6)**: 1254-1257.
16. Numanoğlu, K., 2007, Benzensülfonikasit Hidrazit ile Bazı Simetrik Benzensülfonamit Türevlerinin Sentezi ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 89 s.
17. Eidam, O., Romagnoli, C., Caselli, E., Babaoglu K., Pohlhaus, D. T., Karpiak, J., Bonnet, R., Shoichet, B. K., Prati F., **2010**. Design, Synthesis, Crystal Structures, and Antimicrobial Activity of Sulfonamide Boronic Acids as β -Lactamase Inhibitors. **Journal of Medicinal Chemistry**, **53** (21), 7852–7863.
18. Dininno, F. P., Guthikonda, R. N., 1994. Preparation of 2-(aza-9-fluorenonyl)carbapenem antibacterial agents. **US Patent Publication**, US 5294610 A 19940315.
19. Dayan, S., Özpozan Kalaycıoğlu, N., 2013. Synthesis characterization and catalytic properties of novel Palladium(II) complexes containing aromatic sulfonamides: effective catalysts for the oxidation of benzyl alcohol. **Applied Organometallic Chemistry**, **27** (1): 52–58.

20. Özdemir, N., Dayan, S., Dayan, O., Dinçer, M., Özpozan Kalaycıoğlu, N., 2013. Experimental and molecular modeling investigation of (E)-N-{2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl}benzenesulfonamide. **Molecular Physics**, **111**, (6), 707–723.
21. Avşar, G., 2008. Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin Ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi Ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 205 s.
22. Van Leeuwen, P., 2004. Homogeneous Catalysis, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
23. Sarıkaya, Y., 1997. Fizikokimya, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 726-747.
24. Speight, J. G., Dekker, M., 1983. The Chemistry and Technology of Coal. New York, 226.
25. Nishiguchi, T., Imai, H., Hirase, Y., Fukuzumi, K. 1976. Transfer hydrogenation and transfer hydrogenolysis: VIII. Hydrogen transfer from amines to olefins catalyzed by heterogeneous and homogeneous catalysts. **Journal of Catalysis**, **41** (2): 249-257.
26. Sasson, Y., Blum, J., 1975. Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium-catalyzed hydrogen transfer from alcohols to saturated and .alpha.,.beta. –unsaturated ketones. **The Journal Organic Chemistry**, **40** (13): 1887–1896.
27. J. Blum, Y. Sasson, S. Iflah, 1972. Hydrogen transfer from formyl compounds to α , β -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes. **Tetrahedron Letters**, **13** (9):1015–1018.
28. Taylor, D. J. 2010. Metal catalysed transfer hydrogenation, dehydrogenation and racemisation of amines. **The University of York**, PhD, 229.
29. Murahashi, S. I. 2004. Ruthenium in Organic Synthesis, **Wiley-VCH Weinheim**.

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

38. Cortez, N. A., Aguirre, G., Parra-Hake, M., Somanathan, R., 2009. New heterogenized C₂-symmetric bis(sulfonamide)-cyclohexane-1,2-diamine-Rh[III]Cp* complexes and their application in the asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of ketones in water. **Tetrahedron Letters**, **50** (19): 2228–2231.
39. Dayan, S., Özpozan Kalaycıoğlu, N., Dayan, O., Özdemir N., Dinçer M., Büyükgüngör, O., 2013. Synthesis and characterization of SiO₂-supported ruthenium complexes containing aromatic sulfonamides: as catalysts for transfer hydrogenation of acetophenone. **Dalton Transaction**, **42**: 4957–4969.
40. Dayan, S., Arslan F., Özpozan Kalaycıoğlu, N., 2015. Ru(II) impregnated Al₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂ and *N*-coordinate ruthenium(II) arene complexes: Multifunctional catalysts in the hydrogenation of nitroarenes and the transfer hydrogenation of aryl ketones **Applied Catalysis B: Environmental**, Volume 164, Pages 305-315

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Fatma ARSLAN

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 24 Haziran 1990, Kayseri

Tel: +90 538 253 11 45

e-mail: fatma24.arslan@hotmail.com

Yazışma Adresi: Fevzi Çakmak Mahallesi, Müftüoğlu Sokak, Gökçen Apartmanı,
No:8/9, Kocasinan/KAYSERİ, 38020

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2012-2014
Lisans	Erciyes Üniversitesi/Kimya	2008-2012

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

a) SCI, SSCI, AHCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- 1-Dayan S., Arslan F., Özpozan N., "Ru(II) Impregnated Al₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂ And N-Coordinate Ruthenium(II) Arene Complexes: Multifunctional Catalysts In The Hydrogenation Of Nitroarenes And The Transfer Hydrogenation Of Aryl Ketones", APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL, vol....., no....., pp.....-....., 2015
- 2-Dayan S., Arslan F., Kayacı N., Özpozan N., "Synthesis Of Imine And Reduced Imine Compounds Containing Aromatic Sulfonamide: Use As Catalyst For In Situ Generation Of Ruthenium Catalysts In Transfer Hydrogenation Of Acetophenone Derivatives", SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, vol.120, no....., pp.167-175, 2014

b) Hakemli Kongre/Sempozyumların Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar

- 1) Özpozan N., Dayan S., Çırçır E., **Arslan F.**, "Nvestigation Of Removing Bacteria And The Effect Of Pesticide Reduction Of Sea Shells And Oyster Shells Of Turkey Beaches", 1. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SECONDERY METABOLITES; CHEMICAL, BIOLOGICAL AND BIOTECHNOLOGICAL PROPERTIES, , 12-15 Eylül 2011,
- 2) Özpozan N., Dayan S., Kayacı N., **Arslan F.**, "Synthesis, Characterization And Catalytic Properties Of New Pd(Ii) Complexes Containing Sulfonyl Group: For Oxidation Reaction As Catalyst ", National Catalysis Conference, KOCAELİ, 21-24 Mart 2012
- 3) Özpozan N., Dayan S., **Arslan F.**, Kayacı N., "N-(2-Amino-4,5-Diklorofenil) Benzensülfonamitlerin Ru(II) Kompleksleri Ve Ketonların Transfer Hidrojenasyon Tepkimesindeki Katalizör Olarak Etkileri", Ulusal Anorganik Kongresi, TOKAT, 30 Mayıs-2 Haziran, 2013
- 4) Dayan S., **Arslan F.**, Kayacı N., Özpozan N., "Aromatik Sülfonamit İşlevsel Gruplu İmin Ve İndirgenmiş İmin Bileşiklerinin Sentezi İle Asetofenon Türevlerinin Hidrojen Aktarımı Tepkimesinde Katalizör Olarak Kullanımları", 1. ULUSAL KATALİZ YAZ OKULU-3. ANADOLU KATALİZ OKULU, MALATYA, 24-28 Ağustos 2013, ss....
- 5) Kayacı N., Dayan S., Özpozan N., **Arslan F.**, "N-(2-Amino-4,5-Dimetilfenil)Benzensülfonamit Türevlerinin Rutenyum(Ii) Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi", 4. Anorganik Kimya Kongresi, TOKAT, 30-02 Haziran 2013,
- 6) Dayan S., Özpozan N., **Arslan F.**, "Yağ Endüstrisinde Hidrojenasyon-Interesterifikasyon Prosesleri İçin Geri Dönüşümlü Süper Manyetik Nano Katalizör Üretimi", Kimyevi Maddeler ve Mamulleri Sektöründe 3. ARGE PROJE PAZARI, İSTANBUL, 2-3 Kasım 2013,
- 7) Dayan S., Arslan F., Özpozan N., "Atık Boyar Maddelerin Zararsızlaştırılması: Çevreci Süper Katalizörler", Projepark14, KAYSERİ, TÜRKİYE, 23-24 Mayıs 2014, ss.....-....

8) Dayan S., Arslan F., Özpozan N., "Ru(Ii) Impregnated Al₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂ Multifunctional Catalysts In The Hydrogenation Reaction", Nanoscience& Nanotechnology For Next Generation, ELAZIĞ, TÜRKİYE, 20-22 Ağustos 2014, vol....., no....., pp.....-

9) Dayan S., Arslan F., Özpozan N., "Kirlenici Boyar Maddelerin, Kısa Sürede, Yüksek Performansla Manyetik Filtrasyonlu Arındırılması", 4. KİMYA ARGE PROJE PAZARI, İSTANBUL, TÜRKİYE, 1-1 Kasım 2014, cilt....., no....., ss.....-

c) Diğer Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1) Özpozan N., Dayan S., Öztürk E., Arslan F., "Kumsaldan Mutfaklara Uzanan Ekolojik Yol: İstiridye Kabuğunun Sebze Ve Meyvelerin Raf Ömrüne Etkisi", TURKCHEM, cilt..., no....., ss.22-30, 2014