

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem ERDEM

**KİRAL BİNAFTİL SCHIFF-BAZI LİGAND VE METAL KOMPLEKS-
LERİNİN SENTEZİ, SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ÇÖZÜCÜ
ORTAMINDA ALKEN EPOKSİDASYONUNDA KULLANIMLARININ
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİRAL BİNAFTİL SCHİFF-BAZI LİGAND VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT
ÇÖZÜCÜ ORTAMINDA ALKEN EPOKSİDASYONUNDA
KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

Özlem ERDEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 10/08/2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAG
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: ZF2005D5

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİRAL BİNAFTİL SCHIFF-BAZI LİGAND VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ÇÖZÜCÜ ORTAMINDA ALKEN EPOKSİDASYONUNDA KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

Özlem ERDEM

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

Yıl: 2010, Sayfa: 121

Jüri :Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ

:Prof. Dr. Ramazan ESEN

Bu çalışmada; salisilaldehit ve türevleri ile 2,2'-diamino-1,1'-binaftil kondenzasyonundan Schiff bazı türevi ligandlar sentezlenmiştir. Sentez ürünlerinin süperkritik karbondioksitteki çözünürlüğünü arttırmak amacıyla 2,2'-diamino-1,1'-binaftil halkasının 6,6' pozisyonuna uzun zincirli ve fazlaca flor içeren Rf grupları takılmıştır. Perfloro alkil grupları scCO₂ çözünürlüğü arttırmanın yanı sıra sentezlenen ligandlara orijinal nitelik de kazandırmıştır. Sentezlenen florlu ligandların yanı sıra 2,2'-diamino-1,1'-binaftil grubu ile flor takılmaksızın Schiff bazları oluşturulmuş ve bu ligandlar florlu türevleriyle çözünürlük ve katalitik etkinliklerinin karşılaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Sentezlenen ligandların Mn(III) kompleksleri hazırlanarak, ligand ve komplekslerin yapıları FT-IR, ¹H, ¹⁹F NMR, elementel analiz ve kütle gibi spektroskopik tekniklerle aydınlatılmış olup, scCO₂ içerisinde çözünürlükleri 40°C sıcaklık ve 2250 psi basınçta belirlenmiştir.

Komplekslerin katalitik etkinlikleri hem organik çözücü içerisinde hem de süperkritik karbondioksit içerisinde stirenin enantiyoseçici epoksidasyon reaksiyonunda katalizör görevinde kullanılarak belirlenmiştir. Katalitik etkinliğin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda sentezlenen katalizörlerin enantiyoseçiciliğe etkisi; reaksiyon süresi, katalizör/substrat oranı, farklı oksidant ve çözücüler, sıcaklık, sübstüentlerin varlığı ve pozisyonu gibi parametreler ışığında incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı; Florlu Salen Mangan Kompleksleri; Katalizör; Süperkritik Karbondioksit; Epoksidasyon.

ABSTRACT

MASTER (MSc) THESIS

SYNTHESIS OF CHIRAL BINAPHTHYL SCHIFF-BASE LIGAND AND METAL COMPLEXES AND THEIR APPLICATION IN ALKENE EPOXIDATION IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Ozlem ERDEM

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor :Prof. Dr. Bilgehan GUZEL

Year: 2010, Pages: 121

Jury :Prof. Dr. Osman SERINDAG

:Prof. Dr. Ramazan ESEN

In this study, new chiral Schiff base ligand have been synthesised by condensation of 2,2'-diamino-1,1'-binaphthalene and various salicylaldehydes. In order that products are preferentially soluble in supercritical carbondioxide, various chiral ligands with perfluoroalkyl chains attached have been synthesised and studied. The use of perfluoroalkyl chains not only raise solubility but also achieve original quality to these ligands. Effects of their perfluorinated derivatives and soluble on the activity and selectivity of the catalysts are herein discussed. The chiral binaphthyl Schiff-base manganese complexes have been prepared. The complete FT-IR, LC-MS, ^1H and ^{19}F NMR characterization of the ligands and complexes are analyzed, solubility is determined under 2250 psi CO_2 constant pressure at 40°C .

Their catalytic abilities in asymmetric epoxidation of styrene as a catalyst and the effects of organic solvents or scCO_2 as a reaction area have been studied. Also, the effects of reaction conditions such as time, catalyst/substrate rate, various oxidant, solvent, temperature, substitute groups and position have been investigated.

Key Words: Schiff Base; Fluorinated Salen-Manganese Complexes; Catalyst; Supercritical Carbon Dioxide; Epoxidation.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana sonsuz destek veren, en çıkılmaz durumlarım da dahil olmak üzere engin bilgi ve deneyimleriyle yardımlarını üzerimden hiç eksik etmeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL'e,

Çalışmamın aşamalarında yönlendirici ve yapıcı katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Osman Serindağ'a ve tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na,

Lisans aşamasından bu yana her zaman desteğini gördüğüm, yetişmemde katkısı olan tüm Kimya Bölümündeki Hocalarıma,

Ayrıca hazırladığım tezin oluşmasında emeği geçen Sayın Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR'a ve Sayın Dr. Hüseyin ALTINEL'e, yardımları ve katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Arif HESENOV'a ve laboratuvar çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Yüksek Lisans öğrencileri Kübra KAYA ve Asım EĞİTMEN'e,

Yaşamımın her evresinde bir parçası olmaktan gurur duyduğum, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan ve bana her konuda en büyük desteği vererek hep yanımda hissettiğim sevgili babam Şaban ERDEM, annem Leyla ERDEM ve abim Ramazan ERDEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma; Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje no: FEF2009YL046) ve Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje no: 108T064) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazları.....	3
1.2. Katalizörler.....	7
1.3. Asimetrik Epoksidasyon Tepkimeleri.....	9
1.4. Çözücü Ortamı Olarak ScCO ₂	15
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	19
3. MATERYAL VE METOD.....	27
3.1. MATERYAL.....	27
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	27
3.1.2. Çözücüler.....	27
3.1.3. Kullanılan Reaktifler.....	28
3.1.4. Kullanılan Gazlar.....	29
3.1.5. Kullanılan Cihazlar	30
3.2. METOD.....	31
3.2.1 Ligand Sentezleri.....	32
3.2.1.1. 1-5 Nolu Flor İçeren Ligandların Sentezleri...	32
3.2.1.1.(1). 1,1'-binaftil 2,2'-diasetamit Sentezi.....	32
3.2.1.1.(2). 6,6'- Dibromo 1,1' binaftil 2,2'-diasetamit Sentezi.....	33
3.2.1.1.(3). 6,6'- Diheptadekaflorooktil 1,1' binaftil 2,2'-diasetamit Sentezi.....	33

3.2.1.1.(4).	6,6'-Diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1'-binaftil Sentezi.....	34
3.2.1.2.	6-10 Nolu Ligandların Sentezleri.....	36
3.2.1.2.(1).	2,2'-Bis(2-hidroksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil (H ₂ L ₆) Sentezi.....	36
3.2.1.2.(2).	2,2'-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil (H ₂ L ₇) Sentezi.....	37
3.2.1.2.(3).	2,2'-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil (H ₂ L ₈) Sentezi.....	38
3.2.1.2.(4).	2,2'-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil (H ₂ L ₉) Sentezi.....	39
3.2.1.2.(5).	2,2'-Bis(2-hidroksi-5-triflorometoksi benzilidenimino)-1,1'-binaftil (H ₂ L ₁₀) Sentezi.....	40
3.2.2.	Metal Kompleks Sentezleri.....	41
3.2.2.1.	L ₁₋₅ Mn Kompleksleri Sentezleri.....	41
3.2.2.1.(1).	6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₁ Mn) Sentezi.....	41
3.2.2.1.(2).	6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₂ Mn) Sentezi.....	43
3.2.2.1.(3).	6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₃ Mn) Sentezi.....	44
3.2.2.1.(4).	6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₄ Mn) Sentezi.....	45

3.2.2.1.(5).	6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksi-5-triflorometoksibenziliden imino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₅ Mn) Sentezi.....	46
3.2.2.2.	L ₆₋₁₀ Mn Kompleksleri Sentezleri.....	47
3.2.2.2.(1).	2,2'-Bis(2-hidroksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₆ Mn) Sentezi.....	47
3.2.2.2.(2).	2,2'-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden imino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₇ Mn) Sentezi.....	48
3.2.2.2.(3).	2,2'-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden imino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₈ Mn) Sentezi.....	49
3.2.2.2.(4).	2,2'-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden imino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₉ Mn) Sentezi.....	50
3.2.2.2.(5).	2,2'-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden imino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L ₁₀ Mn) Sentezi.....	51
3.2.3.	Metal Komplekslerin Çözünürlüklerinin Belirlenmesi...	51
3.2.3.1.	L ₁₋₅ Mn Komplekslerinin scCO ₂ de Çözünürlüklerinin Belirlenmesi.....	51
3.2.3.2.	L ₆₋₁₀ Mn Komplekslerinin scCO ₂ de Çözünürlüklerinin Belirlenmesi.....	53
3.2.4.	Sentezlenen Komplekslerin Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi.....	53
3.2.4.1.	Organik Çözücü İçerisinde Yapılan Epoksidasyon Çalışmaları.....	55
3.2.4.1.(1).	H ₂ O ₂ İle Yapılan Çalışmalar.....	56
3.2.4.1.(2).	NaOCl İle Yapılan Çalışmalar.....	57

3.2.4.1.(3).	PhIO İle Yapılan Çalışmalar.....	57
3.2.4.1.(4).	Ditersiyebutilperoksit İle Yapılan Çalışmalar.....	58
3.2.4.2.	ScCO ₂ İçerisinde Yapılan Epoksidasyon Çalışmaları.....	59
3.2.4.2.(1).	PhIO İle Yapılan Çalışmalar.....	61
3.2.4.2.(2).	Ditersiyebutilperoksit İle Yapılan Çalışmalar.....	62
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	65
4.1.	Ligand ve Metal Komplekslerin Sentezleri.....	65
4.1.1.	L ₁₋₅ Mn Komplekslerinin Eldesinde Gerekli Ara Kimyasalların Sentezi.....	65
4.1.1.1.	6,6'-diheptadekaflorooktil-2,2'-diamino-1,1'-binaftil sentez yöntemleri.....	65
4.1.2.	L ₁₋₅ Mn Kompleksleri Sentezleri.....	69
4.1.3.	L ₆₋₁₀ ligandları ve L ₆₋₁₀ Mn Kompleksleri Sentezleri....	71
4.1.3.1.	L ₆₋₁₀ Ligand Sentezleri.....	71
4.1.3.2.	L ₆₋₁₀ Mn Kompleks Sentezleri.....	72
4.2.	Metal Komplekslerin ScCO ₂ de Çözünürlüklerinin Belirlenmesi.....	72
4.3.	Katalitik Etkinlik ve Seçiciliklerin Belirlenmesi.....	73
4.3.1.	Organik Çözücü İçerisinde Yapılan Epoksidasyon Çalışmaları.....	74
4.3.2.	ScCO ₂ İçerisinde Yapılan Epoksidasyon Çalışmaları.....	76
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	79
	KAYNAKLAR.....	83
	ÖZGEÇMİŞ.....	89
	EKLER.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ**SAYFA**

Çizelge 1.1.	Homojen katalizörlerle heterojen katalizörler arasındaki farklar...	8
Çizelge 1.2.	Süperkritik akışkanların özelliklerinin sıvıların ve gazların özellikleri ile karşılaştırılması.....	16
Çizelge 2.1.	Musie ve ark.nın 83 bar ve 50°C de gerçekleştirdikleri deneylerde elde ettikleri sonuçlar.....	23
Çizelge 3.1.	Organik çözücüler içerisinde yapılan tüm epoksidasyon reaksiyonlarının dönüşüm tablosu.....	55
Çizelge 3.2.	L ₆₋₁₀ Mn'in için reaksiyon sürelerinin dönüşüm ve verimliliğe etkisi (%).....	56
Çizelge 3.3.	L ₆₋₁₀ Mn'in 6. ve 12. saatlerdeki enantiyo seçicilik (ee).....	56
Çizelge 3.4.	L ₁₋₁₀ Mn'in için reaksiyon sürelerinin dönüşüm ve verimliliğe etkisi (%).....	58
Çizelge 3.5.	L ₁₋₁₀ Mn'in 6. ve 12. saatlerdeki enantiyo seçicilik (ee).....	59
Çizelge 3.6.	ScCO ₂ içerisinde yapılan tüm epoksidasyon reaksiyonlarının dönüşüm tablosu.....	61
Çizelge 3.7.	L ₁₋₅ Mn'in farklı reaksiyon sürelerinin dönüşüm ve verimliliğe etkisi (%).....	61
Çizelge 3.8.	L ₁₋₅ Mn'in 3. ve 6. Saatlerdeki enantiyo seçicilik (ee).....	62
Çizelge 3.9.	L ₁₋₁₀ Mn'in farklı reaksiyon sürelerinin dönüşüm ve verimliliğe etkisi (%).....	62
Çizelge 3.10.	L ₁₋₅ Mn'in 3. ve 6. saatlerdeki enantiyo seçicilik (ee).....	63
Çizelge 4.1.	L ₆₋₁₀ Mn'in farklı reaksiyon sürelerindeki verimlilikleri.....	75
Çizelge 4.2.	L ₁₋₁₀ Mn'in farklı reaksiyon sürelerindeki verimlilikleri.....	75
Çizelge 4.3.	L ₁₋₁₀ Mn'in farklı reaksiyon sürelerindeki verimlilikleri.....	76
Çizelge 4.4.	L ₁₋₁₀ Mn'in farklı reaksiyon sürelerindeki verimlilikleri.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Binaftil Schiff bazı ligandı (I), Schiff bazı salen ligandı(II).....	1
Şekil 1.2.	İki (I), üç (II), dört dişli (III) Schiff bazı ligandları.....	4
Şekil 1.3.	Kiral binaftil Schiff bazı ligandları.....	5
Şekil 1.4.	Binaftil Schiff bazı ligandlarının genel sentez şeması.....	5
Şekil 1.5.	2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil'in 6,6' pozisyonunun elektrofilik substitüsyonu.....	6
Şekil 1.6.	Binaftil Schiff bazı ligandının kristal yapısı.....	6
Şekil 1.7.	Epoksitlerin çeşitli organik bileşiklere dönüşümü (R= alkil, aril)...	10
Şekil 1.8.	Jacobsen' in(1) ve Katsuki'nin(2) katalizörleri.....	11
Şekil 1.9.	Kiral porfirin(1) ve kiral salen kompleksinin(2) genel yapısı.....	11
Şekil 1.10.	Konjuge olefinlerin Mn kompleksi ile epoksidasyon reaksiyonu....	12
Şekil 1.11.	Binaftil Schiff bazı metal komplekslerinin aklenlerin epoksidasyonundaki enantiyo seçicilikleri.....	13
Şekil 1.12.	6,6'-dinitro-2,2'-difenik'in ve 1,1'-bi-2-naftol'un atropizomerleri...	14
Şekil 1.13.	oxo-Mn(V) kompleksine alkenin yaklaşım biçimleri.....	14
Şekil 1.14.	Oksijen transferi konusunda önerilen mekanizmalar: A) ortak atak üzerinden, B) radikal üzerinden, C) manganoksetan üzerinden.....	15
Şekil 1.15.	Karbondioksitin basınç-sıcaklık diyagramı.....	16
Şekil 2.1.	Bernardo ve arkadaşlarının epoksidasyon için sentezledikleri katalizörler.....	19
Şekil 2.2.	Bernardo ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu epoksidasyon şeması.....	20
Şekil 2.3.	Kainz ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu katalizör.....	20
Şekil 2.4.	Geoffrey ve arkadaşlarının elde ettikleri epoksidasyon verileri.....	21
Şekil 2.5.	Polo ve Erkey'in sentezini gerçekleştirdikleri florlu rodyum katalizörü.....	21
Şekil 2.6.	Krishnan ve Vancheesan'ın sentezledikleri komplekslerin yapıları.	22
Şekil 2.7.	Krishnan ve Vancheesan'ın önerdikleri epoksidasyon	

	mekanizması.....	22
Şekil 2.8.	Benito ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu epoksidasyon şeması.....	23
Şekil 2.9.	Liu ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu epoksidasyon şeması.....	23
Şekil 2.10.	2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftilin elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu.....	24
Şekil 2.11.	Zheng ve arkadaşlarının epoksidasyon için sentezledikleri Mn ve Cr kompleksleri.....	25
Şekil 2.12.	Lu ve arkadaşlarının epoksidasyon için sentezledikleri Mn kompleksleri.....	25
Şekil 2.13.	Gong ve arkadaşlarının epoksidasyon için sentezledikleri Mn kompleksi.....	26
Şekil 3.1.	Ligandların genel yapısı.....	31
Şekil 3.2.	1,1'-binaftil 2,2'-diasetamit sentezi.....	32
Şekil 3.3.	6,6'- Dibromo 1,1' binaftil 2,2'-diaseto amin sentezi.....	33
Şekil 3.4.	6,6'- Diheptadekaflorooktil 1,1' binaftil 2,2'-diaseto amin sentezi..	34
Şekil 3.5.	6,6'- Diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil sentezi.....	35
Şekil 3.6.	6,6'-diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1'-binaftil.....	35
Şekil 3.7.	H ₂ L ₆ Ligandı.....	36
Şekil 3.8.	H ₂ L ₇ Ligandı.....	37
Şekil 3.9.	H ₂ L ₈ Ligandı.....	38
Şekil 3.10.	H ₂ L ₉ Ligandı.....	39
Şekil 3.11.	H ₂ L ₁₀ Ligandı.....	40
Şekil 3.12.	L ₁₋₅ Mn kompleksleri oluşum şeması.....	41
Şekil 3.13.	L ₁ Mn.....	42
Şekil 3.14.	L ₂ Mn.....	43
Şekil 3.15.	L ₃ Mn.....	44
Şekil 3.16.	L ₄ Mn.....	45
Şekil 3.17.	L ₅ Mn.....	46

Şekil 3.18.	Kompleks Sentez Şeması.....	47
Şekil 3.19.	L ₆ Mn.....	48
Şekil 3.20.	L ₇ Mn.....	48
Şekil 3.21.	L ₈ Mn.....	49
Şekil 3.22.	L ₉ Mn.....	50
Şekil 3.23.	L ₁₀ Mn.....	51
Şekil 3.24.	Çözünürlük çalışmalarında kullanılan sistemin şematik gösterimi...	52
Şekil 3.25.	Stirenin (R)-stirenoksit ve (S)-stirenoksit'e dönüşümü.....	53
Şekil 3.26.	Stiren, (R) ve (S) stirenoksitin kromatogramı (13.2': Stiren; 67.1 (R) stiren oksit; 71,67 (S)-stiren oksit.....	54
Şekil 3.27.	scCO ₂ içerisinde epoksidasyon reaksiyonların gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi.....	60
Şekil 4.1.	6,6'- Diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil sentezi.....	66
Şekil 4.2.	BOC ile koruma.....	67
Şekil 4.3.	Asetanhidrit ile koruma.....	67
Şekil 4.4.	6,6'- Diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil sentezi.....	68
Şekil 4.5.	L ₁₋₅ Mn komplekslerinin sentezi.....	69
Şekil 4.6.	L ₁₋₅ Mn komplekslerinin sentezi.....	70
Şekil 4.7.	Sentezlenen ligandlar.....	71
Şekil 4.8.	L ₆₋₁₀ Mn Komplekslerinin sentez şeması.....	72

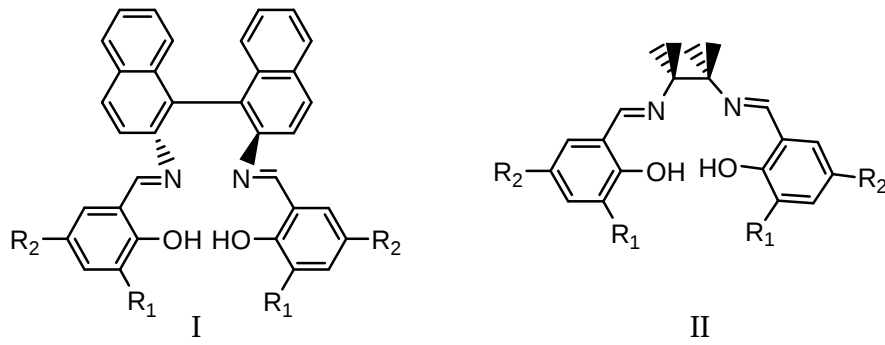
SİMGELER VE KISALTMALAR

BOC	:Ditersiye butil karbonat
CDCl ₃	: Dötero-kloroform
d	: Doublet
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
ee	: Enantiyomerik fazlalık
e.n.	: Erime noktası
¹⁹ F-NMR	: Flor-19 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
¹ H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
LC-MS	: Sıvı kromatograf - Kütle spektrometresi
NaHCO ₃	: Sodyum bikarbonat
Na ₂ HPO ₄	: Sodyum hidrojen fosfat
NaOCl	: Sodyum hipoklorit
M ⁺	: Moleküler iyon
m	: Multiplet
UV-vis	: Ultraviole görünür bölge kromatografisi
Pc	: Kritik basınç
Rf veya Perfloro	: Uzun zincirli florlu grup
PhIO	: İyodosil benzen
PPNO	: 4-fenilpiridin N-oksid
s	: Singlet
t	: Triplet
t-BuOOH	: Ditersiye butil peroksit
Tp	: Kritik nokta
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
δ	: Kimyasal kayma
ε	: Absorpsiyon katsayısı

λ	: Dalga boyu
ν	: Dalga sayısı
J (Hz)	: Yarılma sabiti

1. GİRİŞ

Kiral binaftil halkası içeren ligandların metal komplekslerinin enantioseçici organik sentezlerde kullanımına duyulan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Özellikle C₂ simetrisi gösteren BINAP, binaftol ve binaftil türevleri ile Salen gibi kiral Schiff bazı ligandların (şekil 1.1) enantioseçici kiral katalitik proseslerde kullanımına ilişkin çalışmalar her geçen gün artarak devam etmektedir. Elde edilen sentez ürünlerinin tıbbi ve zirai ilaç endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahip olması nedeniyle bu tip çalışmalar modern koordinasyon kimyasının önemli konularından biri olarak yerini almıştır (Che ve Huang, 2003).



Şekil 1.1. Binaftil Schiff bazı ligandı (I), Schiff bazı salen ligandı(II)

Aromatik aldehitlerle 2,2'-diamino-1,1'-binaftil veya 2-amino-2'-hidroksi-1,1'-binaftilin kondenzasyonundan kolaylıkla çeşitli kiral binaftil Schiff bazı ligandlar oluşturulabilmektedir. Kiral binaftil Schiff bazı ligandlar Al(III), Ti(IV), Cr(III), Mn(II)/Mn(III), Fe(II)/Fe(III), Co(II)/Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), V(III), Zr(IV), Ru(II) ve Pd(II) gibi metal iyonlarıyla oldukça kararlı kompleksler oluşturabilmektedirler (Grupta, 2007; Soriente, 2005; Bernardo, 1996). Katalitik çalışmalar, bu tip kiral metal komplekslerin stirenin hidroksilasyonu, aldol reaksiyonları, alken epoksidasyonu, aldehitlerin trimetilsilasyonu, 1,2-dihidroopiridin Diels-Alder reaksiyonları gibi stereoseçici organik dönüşüm reaksiyonlarında aktif katalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Literatürlerdeki çalışmalar incelendiğinde homojen katalizörlerden bu amaçlara

uygun sonuçlar elde edildiği görülmüştür (Che, 2003; Grupta, 2007; Soriente, 2005; Bernardo, 1996).

Homojen katalizör kullanılarak klasik yöntemlerle gerçekleştirilen asimetric sentezlerin büyük bir çoğunluğu organik çözücüler içerisinde gerçekleşmektedir. Bu tip yöntemlerde karşılaşılan sorunlardan birisi ürünü organik çözücülerden ayırma diğeri ise kullanılan çözücülerin yanıcı, patlayıcı, toksik ve kanserojen etkileri nedeniyle giderek artan çevresel baskılar olarak verilebilir (Abraham, 2003). Bu ve benzeri nedenler organik sentez ve katalizör konularında çalışan araştırmacıları alternatif reaksiyon ortamları araştırmaya itmiştir. Yapılan araştırmalar incelendiğinde, araştırmaların ürünleri reaksiyon ortamından kolay ayırma ve çevreyle dost reaksiyon ortamı sağlama ana fikirleri doğrultusunda geliştirilen;

- İki fazlı sistemler,
- İyonik sıvılar,
- Süperkritik akışkanlar (özellikle süperkritik karbondioksit),

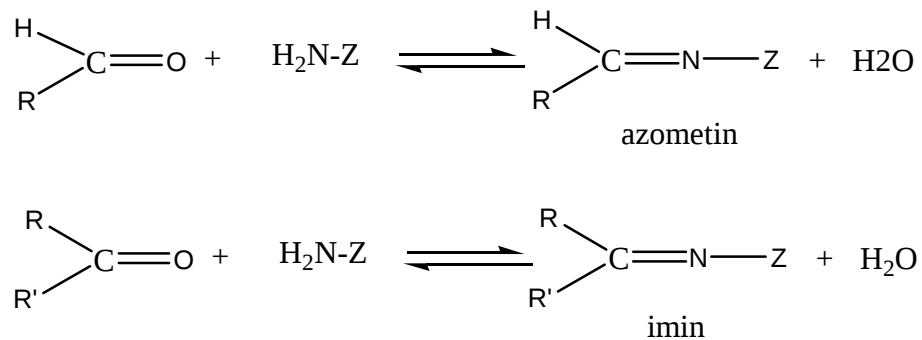
başlıklar altında toplandığı görülmektedir (Abraham, 2003; Dupont, 2002; Jessop, 1999; Horvath, 1994).

Bu çalışmalar içerisinde süperkritik akışkanlar ile yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça fazla ilgi görmektedir. Akışkan olarak birçok çözücü kullanılmaktadır, bu çözücüler içerisinde süperkritik karbondioksit (scCO₂) gerek reaksiyon ortamından kolay ayrılabilmesi, gerekse de kritik koşullarının düşük olması (31,1 °C, 1071 psi) nedenleriyle en fazla tercih edilen çözücü olarak dikkat çekmektedir. Ayrıca sıcaklık ve basınçta yapılan küçük değişiklikler ile çözme özelliğinin büyük ölçüde değişmesi, yanıcı patlayıcı ve kanserojen olmaması gibi olumlu özellikleri süperkritik karbondioksit tercihini arttıran nedenler olarak verilebilir (Güzel, 2001). ScCO₂ nin reaksiyon ortamı olarak kullanımı yaygın olarak kullanılan organik çözücüler ile yer değiştirmeye olanak sağladığı gibi, organik çözücülerin seçicilik üzerine etkisini de ortadan kaldırmaktadır. Olumlu bu özelliklerine karşın ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, katalizörlerin organik çözücülere göre dizayn edilmeleri nedeniyle scCO₂ içerisinde az veya hiç çözünmemesi karşılaşılan sorunlar veya olumsuz yönler olarak verilebilir.

Literatürler yapısında fazlaca flor bulunduran bileşiklerin $scCO_2$ içerisindeki çözünürlüklerinin bulundurmayanlara nazaran daha fazla olduğunu bildirmektedir (Wagner, 2000). Bu konuda yapılan araştırmalar $scCO_2$ de çözünür katalizör sentezleri, mevcut katalizörlere florlu gruplar takılarak modifiye edilmesi ve katalitik aktivitelerinin geliştirilmeleri yönünde devam etmektedir (Altınel, 2009).

1.1. Schiff Bazları

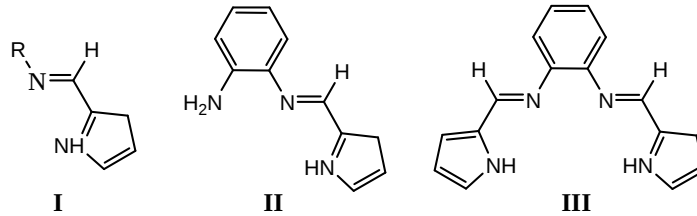
Ligand olarak Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Bu bileşikler, adını bu bileşikleri ilk defa 1864 yılında sentezleyen Schiff'den almıştır. Bunlar ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır (Pfeiffer, 1933). Schiff bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiş ve bu devamlılık günümüze kadar gelmiştir. Schiff bazları temelde azometin ($-CH=N$) grubu içeren ve genel olarak $R-CH=NR$ formülü ile gösterilen bileşiklerdir. Karbonil bileşiklerinin, özellikle aldehit ve ketonların primer amin ile kondenzasyona girmesi ile elde edilirler ve böylelikle karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Kaya, 2002).



R, R' ve Z ne kadar elektron çekici gruplar ise azometin bileşiği o kadar karardır. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'si ile

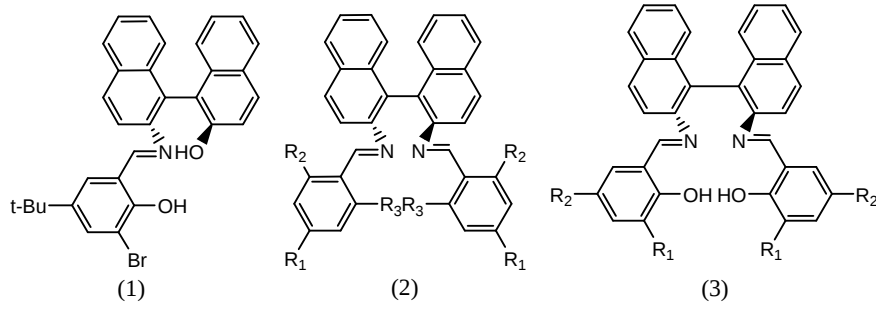
yakından ilgilidir. Çözelti çok asidik olursa (pH=2.5), amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot atomu üzerindeki elektron çiftinin aromatik halka orbitallerine doğru delokalizasyonundan dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazdırlar. Alifatik amin bileşikliklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozulmaya uğrarlar. Bununla birlikte orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH=2.5 civarında bile bozulmaya uğramadıkları gözlenmiştir. Bu yüzden sentezler için en uygun aralık pH=3-4 civarındır.

Schiff bazları aminotiyoller, *o*-amino fenoller, α -amino asitler, aminoalkolere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasıyla da türetilebilirler. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto konumda -OH, -NH₂, -SH gibi fonksiyonel grupların bulunması ile iyi bir ligand gibi davranırlar.



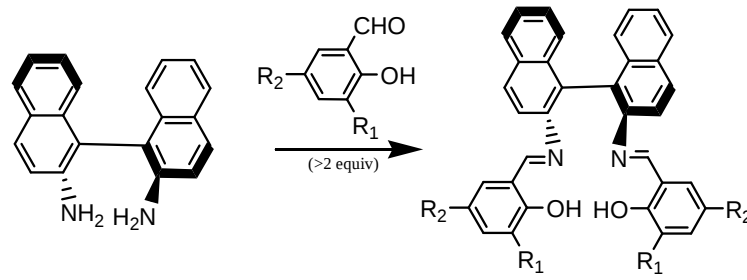
Şekil 1.2. İki (I), üç (II), dört dişli (III) Schiff bazı ligandları

Bir, iki, üç ve çok dişli sentezlenen Schiff bazı ligandları (şekil 1.2.), metal iyonu çevresindeki bağlanma özelliğine göre tasarlanmışlardır. Bu Schiff bazı ligandlarının metal kompleksleri organik dönüşümlerde stereoseçicilik gösterirler, bu yüzden kiral komplekslerin sentezleri koordinasyon kimyasında devam eden araştırmaların önemli bir kısmını oluşturur. Kiral binaftil Schiff bazı ligandları (şekil 1.3.), çeşitli metal bazlı katalitik reaksiyonlarda oldukça değerlidirler (Grupta, 2008).



Şekil 1.3. Kiral binaftil Schiff bazı ligandları

Kiral binaftil Schiff bazı ligandları (şekil 1.4.), genel olarak enantiyomerik saflıktaki 2,2'-diamino-1,1'-binaftil ve salisilaldehit türevlerinden hazırlanırlar (Che, 2003).

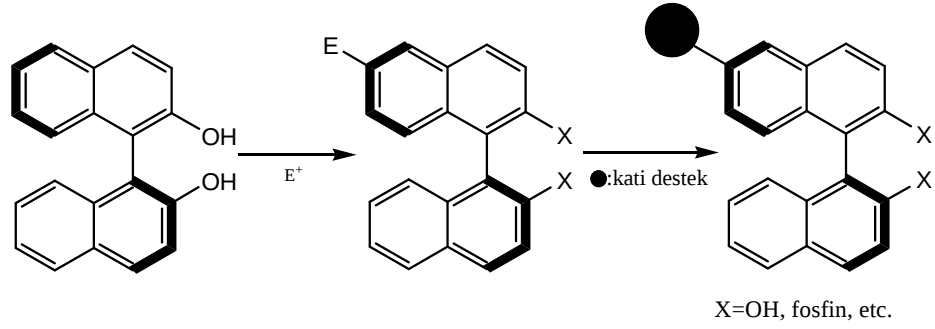


Şekil 1.4. Binaftil Schiff bazı ligandlarının genel sentez şeması

Hazırlanan enantiyomerik saflıktaki 1,1'-binaftil türevleri asimetrik sentezlerde kiral özelliklerinden dolayı oldukça kullanışlı yapılardır. Özellikle de C_2 simetrisine sahip 2,2'nde bağlı grupların bulunduğu 1,1'-binaftil ligandları (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil (BINAP), 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil (BINOL)) asimetrik kataliz reaksiyonlarda en iyi bilinen kiral ligandlardır.

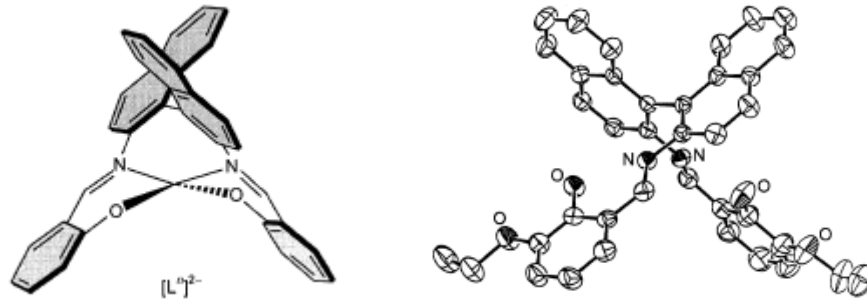
Son zamanlarda araştırmacılar binaftil halkasıyla çeşitli grupları aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında kullanarak, bu grupların halkanın daha çok hangi pozisyonundan bağlandığını tespit etmeye çalışmışlardır. Bunun sonucunda, genelde asimetrik katalitik proseslerde binaftil halkasının 2,2'nde bulunan aktif grupların elektronik karakterlerinden dolayı 6,6' pozisyonunu işlevselleştirdiği görülmüştür. Örneğin bi-2-naftol bileşiği C_2 simetrisine sahip kiral aromatik bir moleküldür ve 2,2' pozisyonunda bulunan hidroksil grupları elektrofilik aromatik süstitüsyon

reaksiyonlarında 6,6' pozisyonunu eşit derecede aktive ederler (şekil 1.5.) (Hocke ve Uozomi, 2003).



Şekil 1.5. 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil'in 6,6' pozisyonunun elektrofilik substitüsyonu

Schiff bazı salen ligandları gibi kiral binaftil Schiff bazı ligandları da genellikle dianyonik ve metalle oluşturduğu komplekslerinde dört dişli N_2O_2 ligandı özelliğindedir (şekil 1.6.) ve birçok komplekslerinde X-ışınları kristal yapısı kararlılığını ortaya koymuştur (Che, 2003).



Şekil 1.6. Binaftil Schiff bazı ligandının kristal yapısı

1.2. Katalizörler

Katalizörler kimyasal bir reaksiyonun hızını arttıran veya yavaşlatan maddelerdir. Katalizör terimi, 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk defa kullanıldı. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım ettiğini söylemektedir. Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara *negatif katalizör* denir. Buna rağmen katalizörlerin çoğu reaksiyon hızını artırır ve reaksiyon hızını arttıran katalizörlere de *pozitif katalizör* denir. Katalizörler genelde reaksiyon hızını arttırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Fakat reaksiyona giren maddelerin denge noktasındaki bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Yani o reaksiyon katalizörsüz, meydana gelse ve dengeye ulaşsa, denge halinde iken mevcut olan reaksiyona giren madde miktarı, aynı reaksiyonun katalizörle elde edilmiş denge halindeki miktarına eşittir.

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler ve temelde 3 sınıfta incelenirler;

1. Homojen Katalizörler

- Asit-baz katalizörleri
- Geçiş metal bileşikler

2. Heterojen Katalizörler

- Yıgın katalizörleri
- Destekli katalizörler

3. Biyokatalizörler

Çizelge 1.1. Homojen katalizörlerle heterojen katalizörler arasındaki farklar:

HETEROJEN KATALİZÖLER	HOMOJEN KATALİZÖRLER
1. Katalizör reaksiyon ortamı içinde ayrı bir faz olarak görünür. 2. Parçalı olmayan moleküler yapısından dolayı, aktif bölgelerinin tanımlanması kolay değildir. 3. Reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi çok zordur. 4. Heterojen katalizin en önemli yanı gaz yada çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. 5. Temelde heterojen kataliz; tepkenlerin adsorplanıp yüzeye yayılması, etkin bölgede tepkime ve adsorplanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden uzaklaşması basamaklarından oluşur (Petrucci, Harwood 1995; Spessard, Miessler, 1997).	1. Girenlerle birlikte reaksiyon boyunca çözünebilen katalizörlerdir. 2. Çözücü içinde homojen olarak çözünürler. 3. Geçiş metal kompleksi olup yüksek seçiciliğe sahiptirler. 4. Heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışılmaları daha kolaydır 5. Heterojen katalizörlere göre çok fazla seçici ve düşük ısı kararlılığının yanında substratla değişimi çok kolay olması bilinen avantajlarıdır ve üründen ayrılmasının zor olması ise dezavantajıdır (Sperrard, Miessler, 1997; Crabtree, 1990); Miessler, Tarr, 1999).

Schiff bazı kompleksleri hem homojen hem de heterojen reaksiyonlarında etkili katalizörlerdir, ayrıca farklı ligandlarla, koordinasyon alanlarıyla ve metal iyonlarıyla çeşitlendirilebilirler. Metal komplekslerin katalitik aktiviteleri aşağıdaki gibi çeşitli reaksiyonlarda analiz edilebilir; (Grupta, 2008).

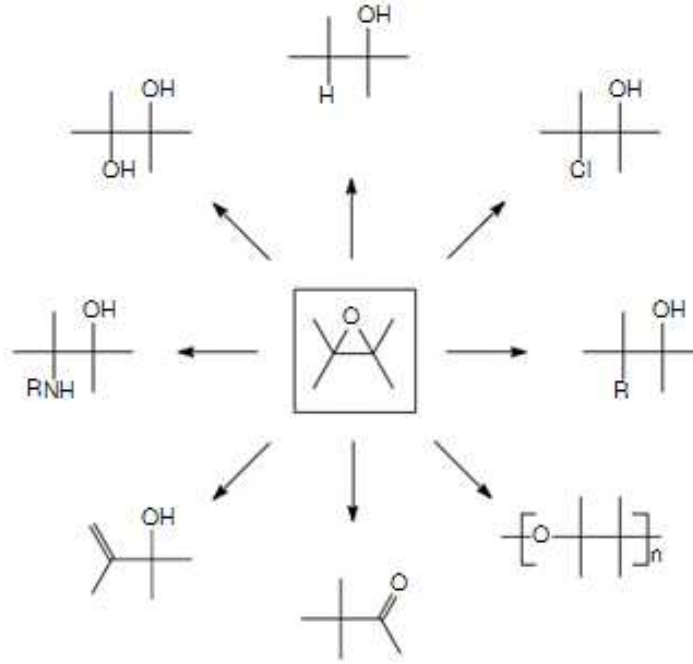
- Polimerizasyon reaksiyonları
- Halka açıcı polimerizasyon reaksiyonları
- Oksidasyon reaksiyonları
- Epoksidasyon reaksiyonları
- Epoksitlerin halka açma reaksiyonları
- Ketonların indirgenmesi
- Allilik alkilasyon reaksiyonları
- Asetofenonların hidrosilasyonu
- Hidrojenperoksitin dekompozisyonu
- Michael katılma reaksiyonları
- Katılma ve bozunma reaksiyonları
- Karbonilasyon reaksiyonları
- Heck reaksiyonu
- Alaninin benzilasyon reaksiyonları
- Hidrokarbonların deamidasyon ve aziridasyon reaksiyonları
- Siklopropanasyon
- Diels-Alder reaksiyonları
- Meso bileşiklerinin desimetrisasyonu
- Aldol kondenzasyon reaksiyonları

1.3. Asimetrik Epoksidasyon Tepkimeleri

Biyolojik ve farmakolojik alandaki bileşiklerin eldesinde, iki komşu sterojenik merkeze sahip optikçe saf epoksitler oldukça fazla kullanılan ara ürünlerdir. Optikçe aktif epoksitlerin sentezine ilişkin ilk girişimler 1965'te gerçekleşmiştir, sonrasında olefinlerin asimetrik epoksidasyonu kayda değer bir şekilde dikkat çekmiştir (Henbest, 1965). Özellikle kiral metal komplekslerinin

epoksidasyon katalizörü olarak kullanılması son zamanların en önemli araştırma konularından biri haline gelmesini sağlamıştır (Ojima, 1993).

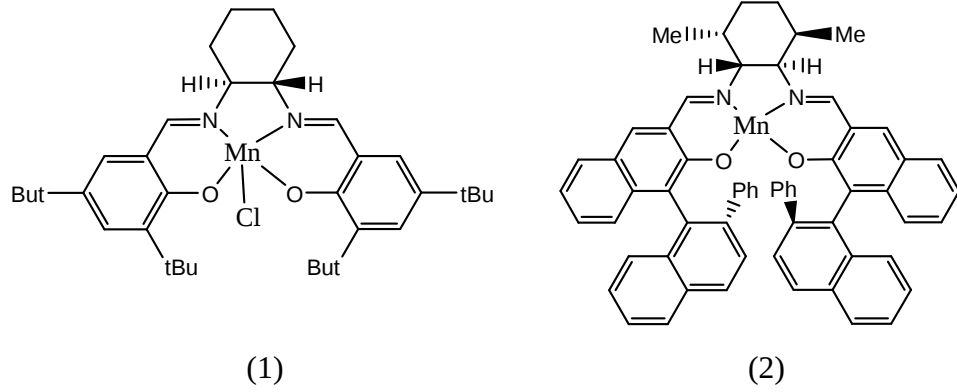
Epoksitler, çeşitli organik bileşiklere dönüşüm açısından çok yönlü organik bileşiklerdir. Araştırmaların büyük çoğunluğunda alkenlerin seçici epoksidasyon reaksiyonlarında ürün olarak görülmelerinin yanı sıra çok çeşitli diğer ürünlere dönüşümü ile de dikkat çekmektedirler (şekil 1.7.). İndirgeme, yeniden düzenlenme veya nükleofillerle halka açma reaksiyonları ile dioller, aminoalkoller, alilik alkoller, ketonları, polieterleri ve bunun gibi birçok organik bileşiği oluştururlar (Woodard, 1991).



Şekil 1.7. Epoksitlerin çeşitli organik bileşiklere dönüşümü (R= alkil, aril)

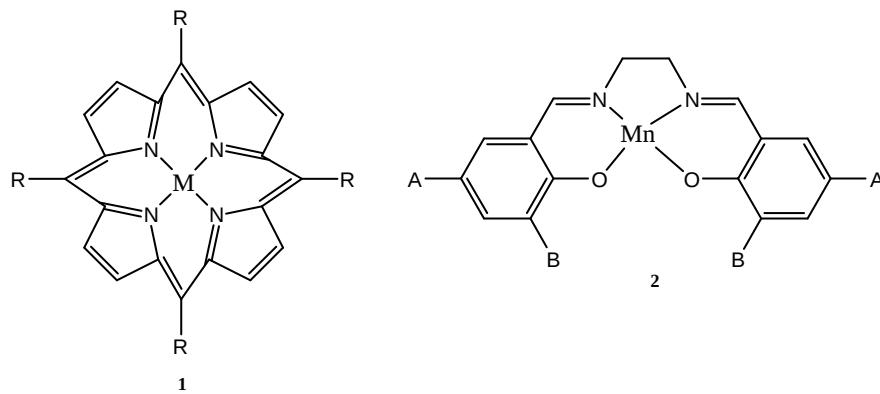
Araştırmalar, organik moleküllerin çeşitli dönüşümlerinde etkili katalizörler olarak salen türevi ligandların geçiş metalleriyle hazırlanan metal komplekslerine dikkat çekmektedir. Özellikle fonksiyonel grup içermeyen olefinlerin katalitik epoksidasyonlarında *trans*-1,2-diaminosikloheksan'dan oluşturulan Mangan (III) kompleksleri bu amaçla kullanılan katalizörlerin başında yer almaktadır (Zhang, 1990; Irie, 1990). Jacobsen'in adını verdiği Jacobsen katalizörü epoksidasyon

reaksiyonlarında en kullanışlı katalizör olarak tanınırken, Katsuki'nin katalizörleri ise aynı reaksiyonlarda yüksek seçicilik özelliğiyle dikkat çekmektedir (şekil 1.8.).



Şekil 1.8. Jacobsen' in(1) ve Katsuki'nin(2) katalizörleri

Alkenlerin asimetrik epoksidasyonunda yüksek seçicilik üzerine en başarılı yaklaşımlar ise katalizör olarak kiral porfirin ve salen bazlı metal komplekslerinin kullanımı üzerinedir (şekil 1.9.). Porphirin komplekslerinin epoksidasyonda katalizör olarak kullanımına ilişkin ilk çalışma 1979 yılında gerçekleşirken, optikçe aktif metal porfirinlerin asimetrik katalitik epoksidasyon reaksiyonundaki ilk örnekleri 1983 yılında yayınlanmıştır (Groves 1979; 1983).



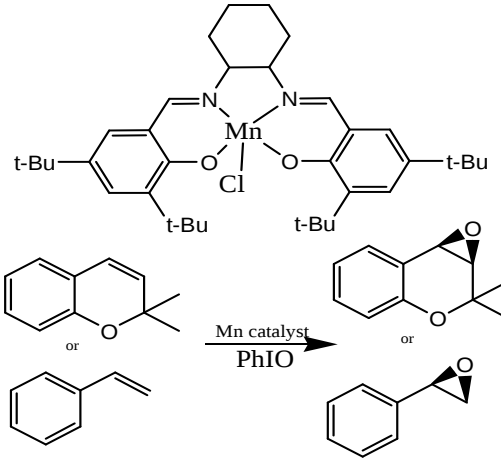
Şekil 1.9. Kiral porfirin (1) ve kiral salen kompleksinin (2) genel yapısı

Metalporfirinlerin (1) tersine salen kompleksleri (2) merkez metal atomuna komşu iki stereojenik sp^3 hibritli karbon sahiptir. Metale bağlı stereojenik merkeze

olan yakınlık, kiral porfirin ligandlarıyla karşılaştırıldığında epoksidasyon basamağında oldukça iyi stereokimyasal kontrol sağlar. Bu yüzden salen katalizörleri, çeşitli olefinlerin enantiyoseçici epoksidasyonlarında yüksek etkiye sahiptirler.

Son zamanlarda kiral Mn-salen komplekslerinin katalizör olarak seçildiği yeni asimetrik epoksidasyon reaksiyonları üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar uygun sitokiyometrik oksidantların, reaktiflerin araştırılması ve yeni Mn(III)-salen tipi katalizörlerin sentezi yönündedir.

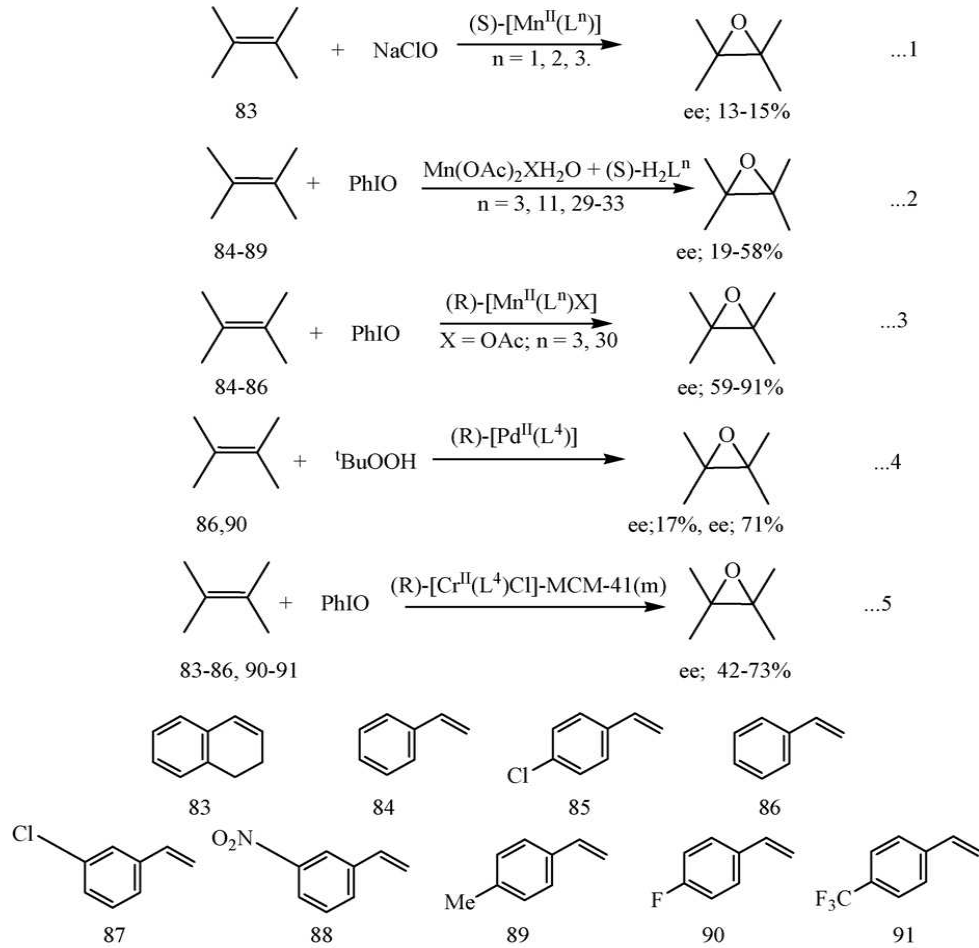
Örneğin; 1,2-bis(salisildenamino) sikloheksan, bis(2-piridinaldehit) ethylenediamine, bis(2-piridinaldehit) propilendiamin ligandlarının mangan(II) kompleksleri olefinlerin epoksidasyonunda kullanılırlar, ancak epoksit seçiciliği yalnız PhIO varlığında mümkün olabilmektedir. Schiff bazı liganlarının Mn(III) kompleksleri de, konjuge olefinlerin asimetrik epoksidasyonunu katalizlerler (şekil 1.10.).



Şekil 1.10. Konjuge olefinlerin Mn kompleksi ile epoksidasyon reaksiyonu

Asimetrik epoksidasyon reaksiyonlarında Schiff bazı ligandları ve bu ligandların Mn, Co, Cr, V, Pd gibi metallerle metal kompleksleri de kullanılabilir. Bu metaller içerisinde Mn diğerlerine göre epoksidasyon reaksiyonlarında daha aktif olduğu için birçok çalışmada tercih edilmektedir (şekil

1.11.). Ayrıca tıbbi ve zirai ilaç endüstrileri başta olmak üzere birçok alanda başarıyla uygulanmaktadır.



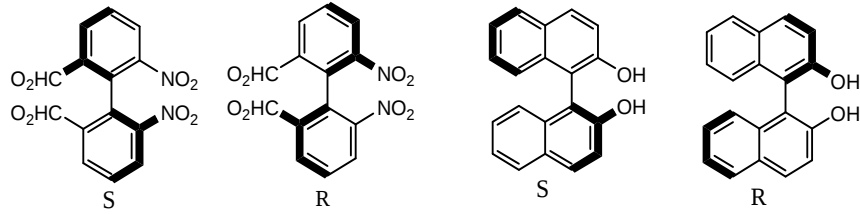
Şekil 1.11. Binaftil Schiff bazı metal komplekslerinin akenlerin epoksidasyonundaki enantiyo seçicilikleri

Bu tip organik reaksiyonlar sonucu elde edilen rasemik karışımların yan ürünlerden ayrılması ve enantiomerlerin herbirinin saf bir şekilde elde edilmesi gerekir. Oluşan enantiyomerlerin enantiyosafliğinin derecesini göstermek üzere enantiyomerik fazlalık (*enantiomeric excess*) terimi ortaya çıkmıştır. Enantiyomerik fazlalık;

$$\text{e.e.} = [(R) - (S) / (R) + (S)] * 100$$

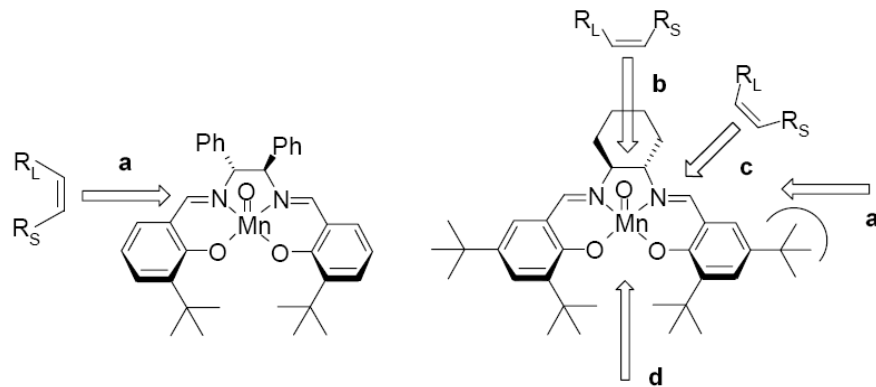
şeklinde ifade edilebilir. (R ve S bileşiğin iki enantiyomerini temsil eder)

Enantiyomerlerin biri diğ erinin ayna görüntüsüdür ve üst üste ç akıştırılmazlar. Kiral moleküller kiral karbona sahip olup enantiyomerik ürünler meydana getirirler. Fakat kiral karbon iç ermeyen bileşikler kullanılarak da prokiral moleküllerden enantio saf ürün elde edilebilmektedir. Yani stereoizomerik bir molekül üzerinde herhangi bir kiral atom bulunmadan moleküler düzlem üzerinde molekülün kiral özellik göstererek enantiyomerik ürünler oluşt urmasıdır ki bu durum ‘Atropizomeri’ olarak tanımlanır. Atropizomerler genellikle bifenilden oluşt uryulan difenik asit gibi biarillerde ve 1,1'-bi-2-naftol türevi naftalen dimerlerinde görölür (ş ekil 1.12.) (Bringmann, 2005).



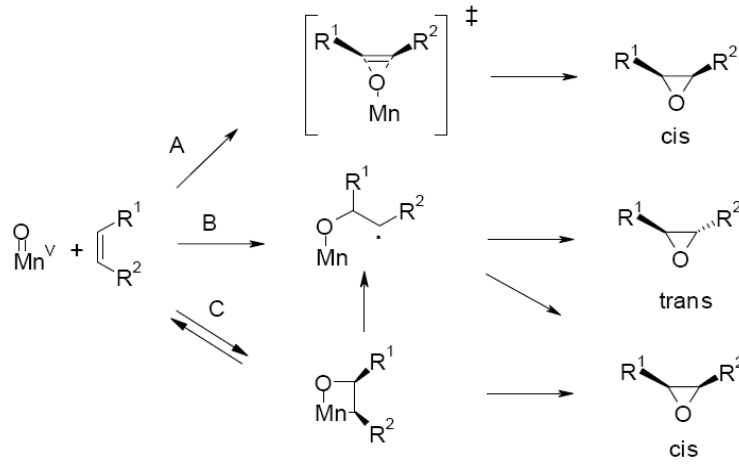
Ş ekil 1.12. 6,6'-dinitro-2,2'-difenik'in ve 1,1'-bi-2-naftol'un atropizomerleri

Epoksidasyon reaksiyonlarının gerç ekleşti ğ i mekanizma ise tam olarak açıklanamasa bile kompleksin metal merkezine alkenin yönelişi üzerine araşt ırmacılar bazı kabullerde bulunmuş lardır. Ş ekil 1.13.'de oxo-Mn(V) kompleksine alkenin yaklaşım biçimleri gösterilmiştir.



Ş ekil 1.13. oxo-Mn(V) kompleksine alkenin yaklaşım biçimleri

Alkenin kompleksin metal merkezine yaklaşımından sonra olefinin çift bağına oksijen transferinin mekanizması konusunda da birtakım varsayımlar ortaya atılmıştır. Mn(III)-salen kompleksi ve oxo-Mn(V) kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı asimetrik epoksidasyon reaksiyonlarında oksijen transferi konusunda üç ayrı mekanizma önerilmiştir: A) ortak atak üzerinden, B) radikal üzerinden, C) manganoksetan üzerinden (şekil 1.14.). Önerilen bu modellerin ortak özelliği ise Mn(III)-salen katalizli asimetrik epoksidasyonun cis-trans oluşumları dolayısıyla stereokimyasal bulgular taşımasıdır (Pietikainen 2001).



Şekil 1.14. Oksijen transferi konusunda önerilen mekanizmalar: A) ortak atak üzerinden, B) radikal üzerinden, C) manganoksetan üzerinden

1.4. Çözücü Ortamı Olarak ScCO₂

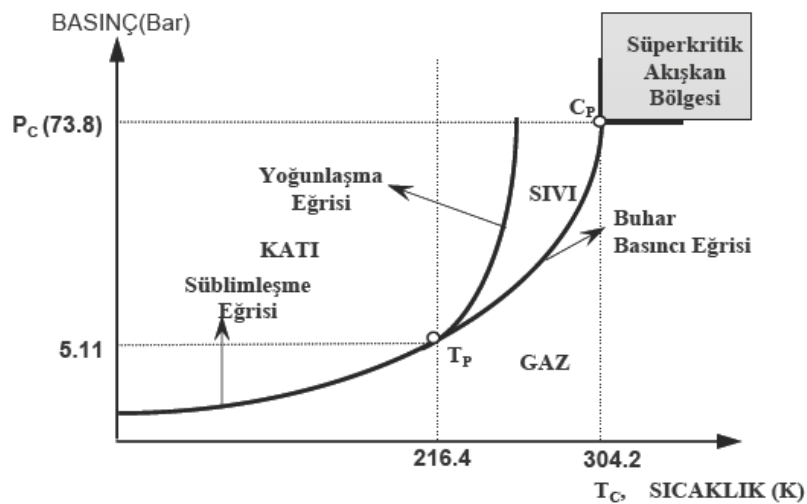
Tıbbi ve zirai ilaç endüstrilerinde kullanılan kimyasalların büyük bir bölümünün sentezi organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmekte ve çözücülerin sentez ürünlerinden uzaklaştırılmasında büyük güçlüklerle karşılaşmaktadır. Diğer yandan organik çözücülerin kullanımına karşı artan çevresel baskılar araştırmacıları alternatif sentez ve çözücü kullanımı yönünde araştırmalar yapmaya itmektedir (Jessop, 1999).

Organik çözücüler yerine alternatif olarak araştırılan çözücüler içinde en fazla ilgi gören su ve süperkritik karbondioksit (scCO_2) olmuştur. ScCO_2 'nin kritik şartlarının düşük olması ($31,3^\circ\text{C}$, 1071 psi) (şekil 1.15.), sıvılar gibi çözme, gazlar gibi difüzyon özelliği, ucuz ve kolay bulunması, yanıcı-patlayıcı-toksik olmaması, sıcaklık ve basınçta yapılan küçük değişikliklerle çözme gücünde büyük değişiklikler göstermesi gibi eşsiz özellikleri dolayısıyla gelecekte oldukça fazla kullanım alanı bulacak bir çözücü olarak görülmektedir (çizelge 1.2.).

Çizelge 1.2. Süperkritik akışkanların özelliklerinin sıvıların ve gazların özellikleri ile karşılaştırılması

ÖZELLİKLER	GAZ(STP)	SÜPERKRİTİK AKIŞKAN	SIVI
Yoğunluk (g/cm ³)	(0,6-2)*10 ⁻³	0,2-0,5	0,6-2
Difüzyon Katsayısı (cm ² /s)	(1-4)*10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	(0,2-2)*10 ⁻⁵
Vizkosite (gcm ⁻¹ s ⁻¹)	(1-3)*10 ⁻¹	(1-3)*10 ⁻⁴	(0,2-3)*10 ⁻²

(veriler yaklaşık değerlerdir, Skoog, 1998)



Şekil 1.15. Karbondioksitin basınç-sıcaklık diyagramı

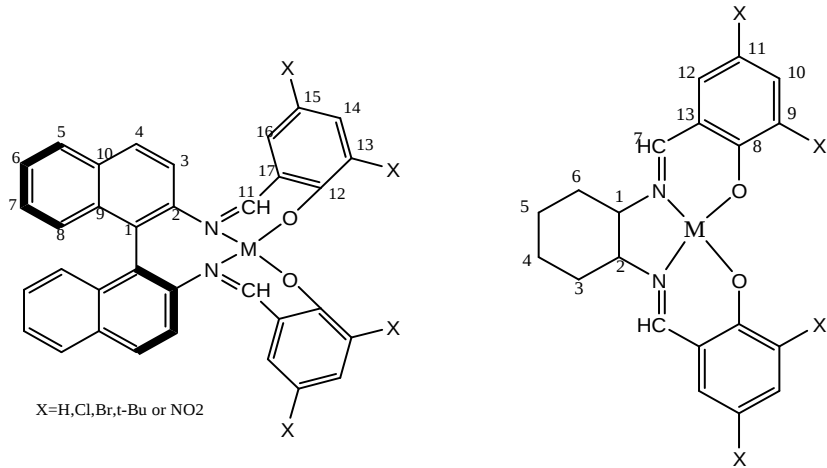
Nitekim son yıllarda scCO_2 'nin sentezlerde organik çözücülerin yerine kullanımına ilişkin ciddi araştırmalara rastlamak da mümkündür. Bu alandaki en büyük sıkıntı ise, organik çözücü kullanımına göre sentezlenmiş katalizörlerin

scCO₂'de çözünürlüklerinin düşük veya hiç olmaması yönündedir. Günümüzde epoksidasyonunda kullanılan katalizörlerin tamamı organik çözücüler esas alınarak dizayn edildiğinden, mevcut katalizörler scCO₂'de ya çok az, ya da hiç çözünmemektedirler. Çözünürlük konusunda yapılan araştırma ve yayınlar, süstitue flor içeren homojen katalizörlerin, içermeyenlere nazaran scCO₂'de daha fazla çözündüğünü göstermektedir (Wagner ve ark. 2000).

Organik çözücü içerisinde gerçekleştirilen katalitik tepkimelerin scCO₂ içerisinde uygulamalarına ilişkin çalışmalar, bilinen katalizörlerin scCO₂ içerisinde çözünürlüklerinin belirlenmesi, çözünen katalizörlerin verimliliklerinin araştırılması, bilinen katalizörlere florlu uzun zincirler bağlanarak modifiye edilmesi ve scCO₂ çözünür yeni katalizör sentezleri yönünde devam etmektedir.

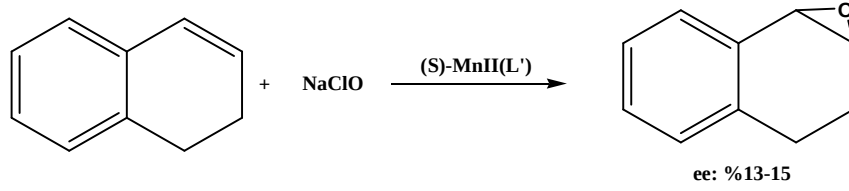
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bernardo ve ark., (1995), 2,2'-diamino-1,1'-binaftil veya 1,2-diaminosikloheksan'ı çeşitli salisilaldehit türevleriyle kondenzasyonu sonucu ligandlar oluşturup, mangan, demir, kobalt, nikel ve bakır metalleriyle komplekslerini hazırlayıp, bu kompleksleri prokiral olefinlerin epoksidasyonunda kullanmışlardır. Salen türevi Schiff bazlarında salisilaldehitin orto ve para pozisyonunda elektron çekici grupların bulunmasının katalitik etkinliği artırdığını bildirmişlerdir. Ayrıca elde ettikleri düşük dönüşüm ve enantiyomer oranlarını binaftil bazlı mangan komplekslerinin oksidasyon reaksiyonlarında yaygın olarak görülen dekompozisyonuna ve geometrilerinin bozulmasına bağlamışlardır (şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Bernardo ve arkadaşlarının epoksidasyon için sentezledikleri katalizörler

Bernardo ve ark. (1996), (S)-[Mn (II)(Ln)](n=1,3,4) kullanarak yaptığı denemelerde 1,2-dihidroksinaftalinin epoksidasyonunu gerçekleştirmiş % 13-15 arası ee belirlemiştir (şekil 2.2.).

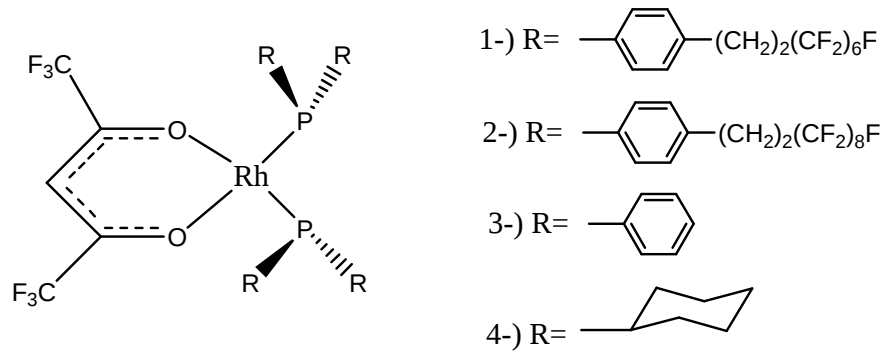


Şekil 2.2. Bernardo ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu epoksidasyon şeması

Ho ve ark. (1996), binaftil türevi schiff bazı Mn kompleksini tersiyerbutil peroksit ve PhIO'nun yanında yardımcı oksidantlar da kullanarak akenlerin asimetrik epoksidasyonunda bağlı substituentlerin elektronik ve sterik etkilerini araştırmışlar. Etil ve nitro bağlı komplekslerin (1*S*,2*R*)-*cis*- β -metilstiren oksit ve 4-(*S*)-klorostiren oksit oluşumunda sırasıyla %58 ve %43 enantiyomerik fazlalık tespit etmişlerdir.

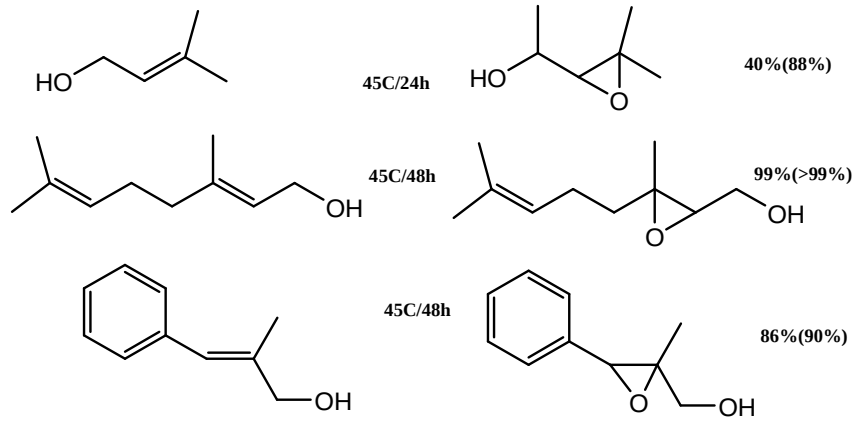
Cheng ve ark (1997), kiral binaftil Schiff bazı Mn kompleksini sentezleyip *cis*- β -metilstirenin asimetrik epoksidasyonda katalizör olarak kullanmışlardır. Oksijen taşıyıcı olarak PhIO, çözücü olarak toluen kullanarak 20°C içerisinde gerçekleştirdikleri asimetrik reaksiyonda %76 ee elde etmişlerdir.

Kainz ve ark. (1997), perflorlualkil türevi rodyum komplekslerini sentezleyerek ScCO_2 'in çözücü ortamında 1-oktenin hidroformilasyonunda kullanmışlardır (şekil 2.3.). Bu hidroformilasyon çalışmalarında katalizörlerin florlanmış türevleriyle katalizlemede %92, florlanmamış katalizörlerle ise %26 dönüşüm olduğunu bildirmişlerdir.



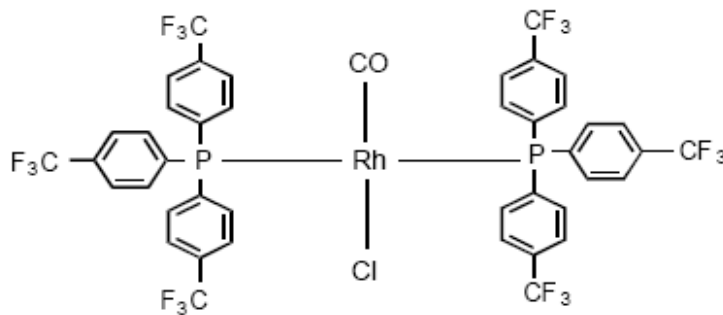
Şekil 2.3. Kainz ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu katalizör

Geoffrey ve ark. (1998), vanadil salen okso-transfer tipi katalizörler eşliğinde alilik alkollerin epoksidasyonunu süperkritik karbondioksit içerisinde denemiş, yüksek verimlilikte ve seçicilikte sonuçlar elde ettiğini bildirmiştir (şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Geoffrey ve arkadaşlarının elde ettikleri epoksidasyon verileri

Palo ve Erkey (1998), $scCO_2$ içerisinde 1-oktenin homojen katalitik hidroformülasyonu için, florlanmış rodyum katalizörlerini geliştirerek homojen katalitik hidroformülasyonu başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Sonuçları NMR ve FT-IR ile desteklemişlerdir (şekil 2.5.).

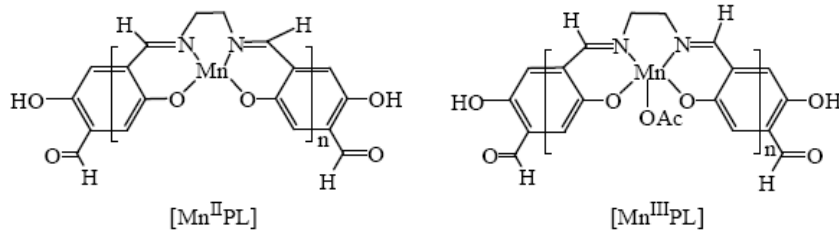


Şekil 2.5. Polo ve Erkey'in sentezini gerçekleştirdikleri florlu rodyum katalizörü

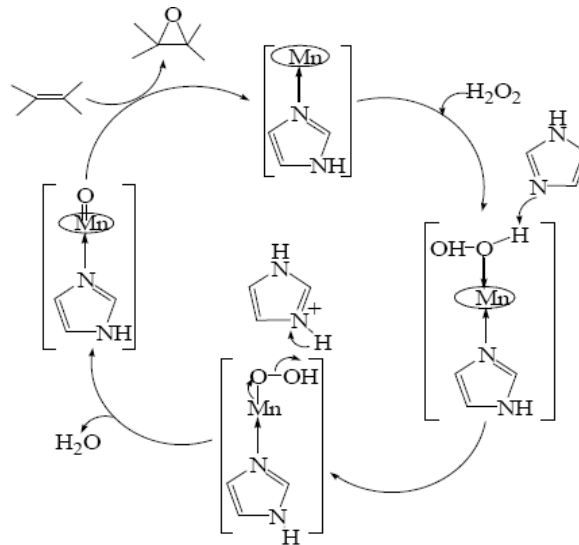
Carroll ve ark. (2000), $scCO_2$ içinde florlanmış fosfin paladyum komplekslerini sentezlemişler ve komplekslerin yapısında bulunan alkil fosfinlerin çözünürlüğe olan etkilerini araştırmışlardır.

Wagner ve ark. (2000), trifenilfosfin, tris(p-florofenil)fosfin, tris(pentafloro fenil) fosfin ve tris(p-triflorometilfenil)fosfin'in, sıvılar ve süperkritik karbon dioksit içerisindeki çözünürlüklerini incelemişlerdir. Komplekslerin florlanması ile süperkritik karbondioksit içindeki çözünürlüğün arttığını tespit etmişlerdir.

Krishnan ve Vancheesan (2000), 2,5-dihidroksitereftalaldehit'in Schiff bazı polimer ligandlarını ve Mn komplekslerini sentezlemişlerdir (şekil 2.6.). Bu komplekslerin H_2O_2 'in oksidant olarak kullanıldığı heterojen ve homojen reaksiyon şartlarında bazı olefinlerin oksidasyonu üzerindeki katalizör etkisini incelemişler ve $[Mn^{II}PL]$ katalizörlüğünde Şekil 2.7.'deki mekanizmayı önermişlerdir.

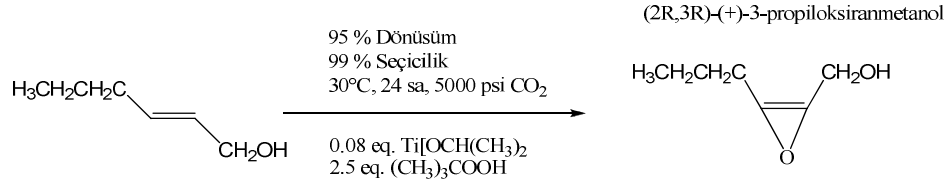


Şekil 2.6. Krishnan ve Vancheesan'ın sentezledikleri komplekslerin yapıları



Şekil 2.7. Krishnan ve Vancheesan'ın önerdikleri epoksidasyon mekanizması

Benito ve ark. (2001), trans-2-heksen-1-ol ün alilik epoksidasyonunu süperkritik karbondioksit içerisinde incelemişler %95 dönüşüm ve %99 seçicilik gibi oldukça yüksek sonuçlar belirlemişlerdir (şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Benito ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu epoksidasyon şeması

Musie ve ark. (2001), epoksidasyon tepkimeleri için scCO₂ kullandıkları bir dizi çalışma sonucunda bu tepkimelerde scCO₂ nin çözücü olarak kullanılabilirliğini göstermişlerdir. Bu amaçla öncelikle oksidantları incelemişler, H₂O₂ ve ClO⁻ gibi organik çözücülerde yapılan tepkimelerde kullanılan oksidantların su fazında kalacak olmaları nedeniyle verimliliklerinin düşük olacağını öne sürerek scCO₂ fazında çözünen t-BuOOH'ı önermişlerdir (Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. Musie ve ark.nın 83 bar ve 50°C de elde ettikleri sonuçlar

Katalizör	Oksidant	Stirenoksit (%)	Benzaldehit (%)
CH ₃ ReO ₃	t-BuOOH	18	53
Co(salen)	t-BuOOH	17	63
Mn(salen)	PhIO	37	10

Liu ve ark. (2001), kiral molibden morfolini kullanarak stiren, cis-β-metilstiren, ve 1,2-dihidronaftalini detersiyerbutil peroksitle epokside edip %29'e varan ee sonuçları elde etmişlerdir (şekil 2.9.).

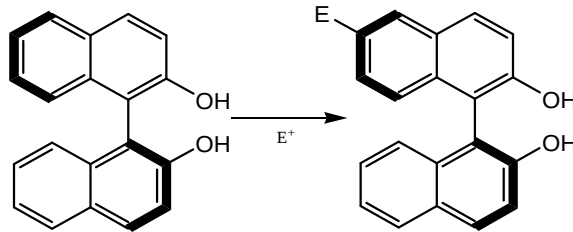


Şekil 2.9. Liu ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu epoksidasyon şeması

Louloudi ve arkadaşları (2002), Schiff bazı Mn(II) komplekslerini kalıp etkisi ile sentezleyip bazı olefinlerin oksidasyonunda katalizör etkisini incelemişlerdir. H_2O_2 ve t-BHP'i oksidant olarak kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı ve yardımcı katalizörün etkisini araştırmışlardır. Oksidasyon reaksiyonlarında ana ürününün epoksitler olduğunu oksidant olarak H_2O_2 'in ve yardımcı katalizör olarak amonyumasetat'ın etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Che ve ark. (2003), bir başka çalışmada Cr(III) komplekslerini denemişler, heterojen ortamda yaptıkları çalışmalarda enantiyo seçiciliği % 42-71 ee arasında belirlemişlerdir. Yine aynı çalışmada stiren ve florostirenin epoksidasyonunda Pd(II) komplekslerini oksijen taşıyıcı olarak BuOOH kullanarak denemişler ee oranının % 17-71 aralığında belirlendiğini bildirmişlerdir.

Hocke ve Uozomi (2003), 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftilin elektrofilik aromatik süstitüsyon tepkimelerinde 6,6' pozisyonunun aktif olduğunu ve girecek grupların öncelikle bu pozisyondan halkaya bağlandığını bildirmişlerdir (şekil 2.10.).

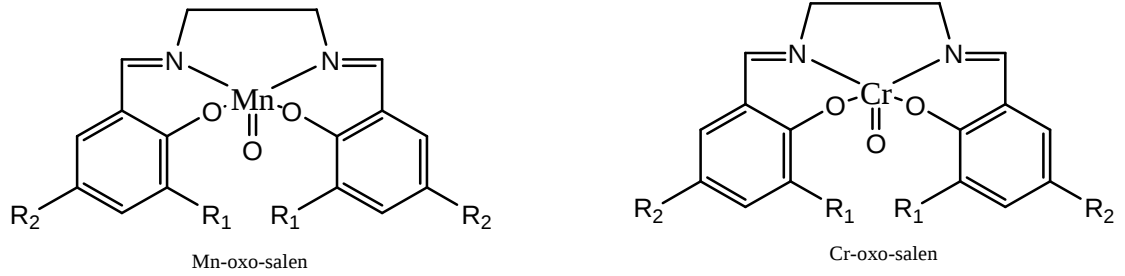


Şekil 2.10. 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftilin elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu

Venkataramanan ve ark. (2005), Mn(III)-salen komplekslerin katalitik özellikleri konusunda ilk çalışmaları sunan Jacobsen ve ark. nın yükseltgen olarak H_2O_2 kullandıklarını bildirmişlerdir. Katsuki ve ark. ise PhIO'nun H_2O_2 'e nazaran verimliliği önemli ölçüde artırdığını bildirmişlerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise hipokloritin (ClO^-), aynı amaçlarla kullanıldığını bildirilmiştir.

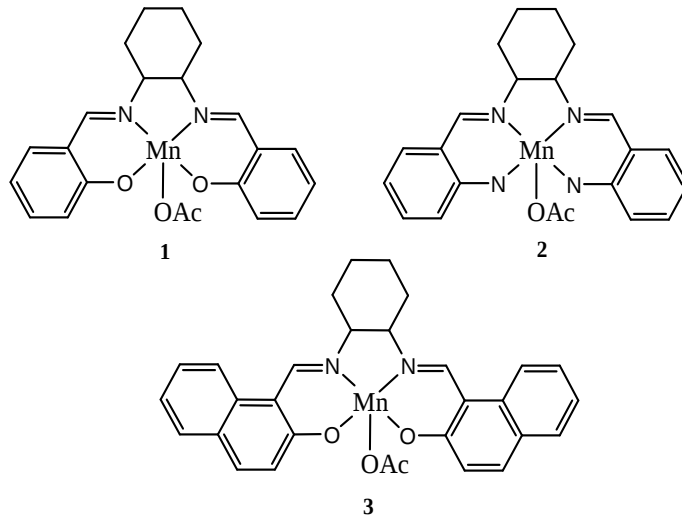
Zheng ve ark., (2005), sıcaklık çözücü ve diğer reaktiflerin asimetrik epoksidasyon reaksiyonlarında Cr kompleksi varlığında aktivitelerini incelemişler,

en yüksek oranın (65%) 4-klorostirenin dönüşümünde Cr(V)-oxo kompleksi varlığında olduğunu söylemişlerdir (şekil 2.11.).



Şekil 2.11. Zheng ve arkadaşlarının epoksidasyon için sentezledikleri Mn ve Cr kompleksleri

Lu ve ark. (2006)., *N,N*-bis(2-hidroksi-1-naftalen)sikloheksadiazamin' den oluşturulan Mn kompleksinin stirenin epoksidasyon reaksiyonlarında *N,N*-bis(salisil)sikloheksadiazamin (L1) ve *N,N*-bis(2-piridin karboksil)sikloheksadiazamin (L2)'den oluşturulan Mn kompleksine oranla daha başarılı olduğunu tespit etmişlerdir (şekil 2.12.).



Şekil 2.12. Lu ve arkadaşlarının epoksidasyon için sentezledikleri Mn kompleksleri

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan kimyasal maddeler Fluka, Merck ve Sigma-aldrich firmalarından analitik saflıkta temin edilmiştir. Çözücülerin uygun kurutucular varlığında kurutulmuş, azot atmosferinde destile edilip degaze işleminden sonra kullanılmıştır. Kimyasal maddelerin isimleri, kullanıldığı işlemler ve temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

3.1.2. Çözücüler

Dietileter (Et_2O), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Diklorametan (CH_2Cl_2), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Metanol (CH_4O), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Hekzan (C_6H_{14}), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Benzen (C_6H_{12}), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran (THF), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Toluen (C₇H₈), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Petrol Eteri, Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Reaktifler

Stiren (C₈H₈), Fluka firmasından temin edilmiş olup, epoksidasyon işlemlerinde substrat olarak kullanılmıştır.

Hidrojenperoksit (%30) (H₂O₂), Merck firmasından edilmiş olup, epoksidasyon işlemlerinde oksidant olarak kullanılmıştır.

Diterbütilperoksit (C₈H₁₈O₂), Merck firmasından edilmiş olup, epoksidasyon işlemlerinde oksidant olarak kullanılmıştır.

Sodyum hidrojon fosfat (NaHPO₄), Merck firmasından edilmiş olup, epoksidasyon işlemlerinde oksidant olarak kullanılmıştır.

4-fenilpiridin N-oksit (PPNO), Sigma-aldrich firmasından edilmiş olup, epoksidasyon işlemlerinde oksidant olarak kullanılmıştır.

Magnezyum sülfat (MgSO₄), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentez işlemlerinde kurutucu olarak kullanılmıştır.

Sodyum sülfat (Na₂SO₄), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentez işlemlerinde kurutucu olarak kullanılmıştır.

Sodyum bikarbonat (NaHCO₃), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentez işlemlerinde pH ayarlama amaçlı kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit (NaOH), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentez işlemlerinde ve pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

Sodyum bisülfat (NaHSO₃), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, bromlama aşamasında kullanılmıştır.

Sodyum sülfat (Na₂SO₄), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezinde kurutucu olarak kullanılmıştır.

Brom (Br₂), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, binaftil halkasının bromlanması sırasında kullanılmıştır.

Sodyum iyodür (NaI), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, binaftol halkasının aktif bölgelerinin etoksi grupları ile korunması sırasında katalizör olarak kullanılmıştır.

Sodyum bisüfit (NaHSO₃), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, binaftil halkasının bromlanması sırasında kullanılmıştır.

Heptadekaflo-1-iyodooktan(Rf=CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂I):Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, binaftil halkasının aktif bölgelerine florlu gruplar bağlanma sırasında kullanılmıştır.

Çinko klorür (ZnCl₂), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, ligand sentezlerinde kullanılmıştır.

Amonyumhidroksit (NH₄OH), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, ligand sentezlerinde kullanılmıştır.

Asetik asit (CH₃COOH), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, binaftilaminin amin gruplarının korunması amacıyla kullanılmıştır.

Bakır tozu (Cu), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, aktive edildikten sonra binaftil halkasına uzun zincirli flor takılması sırasında amacıyla kullanılmıştır.

3.1.4. Kullanılan Gazlar

Azot (N₂), % 99,99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, çözücülerin saflaştırılması ve azot atmosferi olarak kullanılmıştır.

Karbondioksit (CO₂), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, epoksidasyon ve çözünürlük çalışmalarında süperkritik koşullarda çözücü ortamı sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

Hidrojen (H₂), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, GC analizlerinde taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

Helyum (He), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, GC analizlerinde taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

Kuru Hava, % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, GC analizlerinde taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

3.1.5. Kullanılan Cihazlar

Magnetik karıştırıcılar: deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Ceketli ve düz ısıtıcılar: deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Elektronik teraziler, hassas tartımlarda kullanılmıştır.

Glove box ve schlenk düzenekleri, hava ve neme karşı duyarlı maddelerin, azot atmosferinde sentezlerinin gerçekleştirilmesi için yaptırılmıştır.

Ultrasonik banyo, çözücülerin saflaştırılması sırasında degaze amaçlı kullanılmıştır.

Karıştırıcılı reaktör, karıştırıcı ve ısıtma sistemine sahip paslanmaz çelik 100 mL lik reaktör scCO₂ çözücü ortamı olarak kullanılmıştır.

Pencereli reaktör, 180° açılı iki adet 1 cm safir pencereye sahip 50 mL lik reaktör çözünürlük çalışmalarında kullanılmıştır.

Manometreler, scCO₂ çözücü ortamında basınç göstergesi olarak kullanılmıştır.

Yüksek basınç vanaları, scCO₂ çözücü ortamında basınç geçişlerinin kontrolü için kullanılmıştır.

Erime noktası cihazı (Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC Cihazı), sentez ürünlerinin erime noktaları ve saflıklarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

FT-IR(Perkin Elmer Mattson 1000), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

Elementel analiz cihazı (CHNS-932 (LECO) Cihazı), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

¹H NMR, ¹⁹F NMR cihazları (Bruker-Avance DPX 400 Marka), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

Kiral kolonlu (Beta DEXTM 120 (30m*0,25mm*0,25µm)) **GC** (Agilent Technologies), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

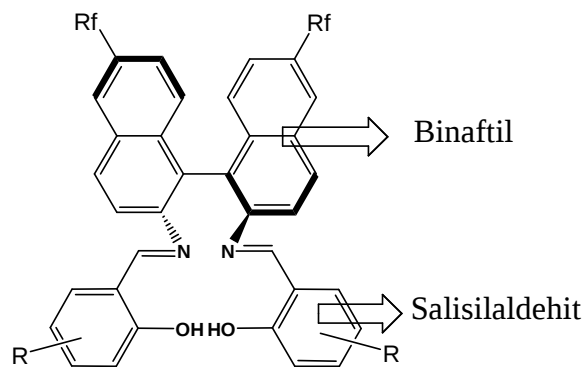
3.2. Metod

Proje kapsamında yapılan çalışmaları 4 ana başlıkta toplamak mümkündür. Bunlar;

- Ligand sentezleri,
- Sentezlenen ligandların metal komplekslerinin hazırlanması,
- Ligand ve komplekslerin $scCO_2$ içerisinde çözünürlüklerinin test edilmesi
- Sentezlenen komplekslerin katalitik etkinliklerinin belirlenmesi

3.2.1. Ligand Sentezleri

1-5 no'lu ligandlar 6,6' pozisyonuna perfluoro grubu [$-(CF_2)_7CF_3$ (Rf)] bağlı (*R*)-2,2'-diamino-1,1'-binaftil ile salisilaldehit ve türevlerinin kondenzasyon tepkimesi sonucu ile oluşturulmuştur. Perfluoro grubu ile $scCO_2$ 'de çözünürlüğün artırılması hedeflenmiş, salisilaldehit üzerine 3, 4, 5 pozisyonlarına takılan $-OCH_3$ ve 5 pozisyonuna $-OCF_3$ ile de sübstituentlerin seçicilik ve verimliliğe etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. 6-10 nolu ligandların sentezlerinde ise aynı ligandlar perfluoro grubu olmaksızın sentezlenerek bu ligandlardan hazırlanan komplekslerin çözünürlükleri ve katalitik etkinlikleri florlu türevleri ile karşılaştırılmıştır (şekil 3.1.).



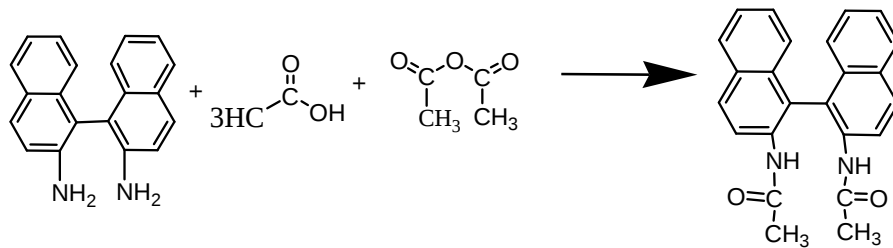
Şekil 3.1. Ligandların genel yapısı

3.2.1.1. 1-5 Nolu Flor İçeren Ligandların Sentezleri

Ligandların sentezinde ilk aşamada (*R*)-2,2'-diamino-1,1'-binaftil grubu üzerine uzun zincirli perfloro grubu (Rf, -(CF₂)₇CF₃) takılmış daha sonra salisilaldehit türevleri ile kondenzasyonları gerçekleştirilmiştir. (*R*)-2,2'-diamino-1,1'-binaftil grubunun 6,6' pozisyonuna Rf grubunun takılma işleminde ise ilk aşamada amin grubu asetanhidrit ile korunmuş, daha sonra bromlanmış son aşamada ise bromlar ile Rf gruplarının yer değiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1.(1). Asetikasit-Asetanhidrit ile Koruma (1,1'-binaftil 2,2'-diasetamit Sentezi)

0,5 g (3 mmol) binaftilamin kurutucu mekanizması bulunan geri soğutucu altında 2 boyunlu balonda karışan 0,36 mL susuz asetik asit ve 0,72 mL asetanhidrit karışımına yavaşça eklendi. Manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma ve ısıtma işlemi sonrası çözünen binaftilamin 2,5 saat bu koşullarda karışıktan sonra soğutuldu. Oluşan beyaz renkli katı süzülüp ayrıldı. Verim %95, e.n. 74-76°C.



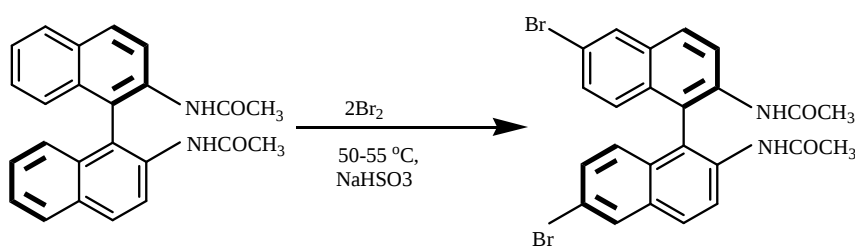
Şekil 3.2. 1,1'-binaftil 2,2'-diasetamit sentezi

FT-IR (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$) : 3500, 3255, 3054, 3012, 1721, 1673, 1620, 1598. (ek 1.1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 8.33 (s, 2H, -NH), 8.07 (d, J=9Hz, 4H, Ar-H), 7.97 (d, J=8 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (d, J=3Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, J=8Hz, 2H, Ar-H), 6.8 (d, J=9Hz, 2H, Ar-H), 1,9 (s, 6H, -CH₃). (ek 2.1)

3.2.1.1.(2). 6,6'- Dibromo 1,1' binaftil 2,2'-diasetamit Sentezi

Korumanın yapıldığı düzenek ve deney ortamı bozulmadan 50-55°C'ye sıcaklığı sabitledikten sonra 0,176 mL (0,0345mol) Br₂ damla damla eklendi ve 1,5 saat o sıcaklıkta karıştıktan sonra su banyosunda soğutuldu. Üzerine 0,02 g (0,25 mol) NaHSO₃'it 8 mL soğuk saf sudaki çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Beyaz renkli katı oluştu. Verim: %95.



Şekil 3.3. 6,6'- Dibromo 1,1' binaftil 2,2'-diaseto amin sentezi

Kapalı Formül : C₂₈H₃₀Br₂N₂O₂

Elementel Analiz : *Teorik*; C, 57.35; H, 5.16; N, 4.78. *Deneysel*, C, 59.79; H, 4.084; N, 5.72.

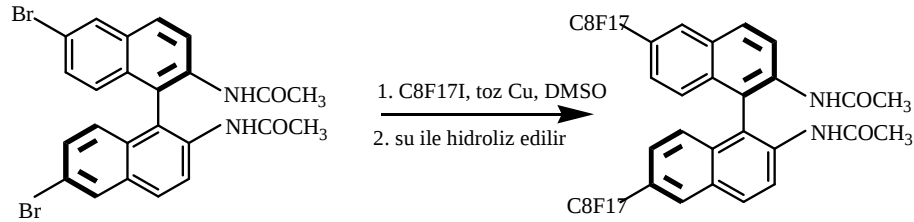
FT-IR (KBr, ν= cm⁻¹) : 3500, 3252, 3053, 3012, 1720, 1670, 1614, 1589, 1068, 678. (ek 1.2)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 8.34 (s, 2H, -NH), 8.13 (s, 2H, Ar-H), 7.97 (d, J=8 Hz, Ar-H), 7.34 (d, J=2Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, J=7Hz, 2H, Ar-H), 6,9 (d, J=9Hz, 2H, Ar-H), 1,9 (s, 6H, -CH₃). (ek 2.2)

3.2.1.1.(3). 6,6'- Diheptadekaflorooktil 1,1' binaftil 2,2'-diasetamit Sentezi

0,1 g (R)-6,6'-dibromo-1,1'-binaftil-2,2'-diasetamit (0,19 mmol), 0,25 g C₈F₁₇I (0,47 mmol) ve 0,0287 g aktive edilmiş bakır tozu* (0,45 mmol) susuz ortamda 20 mL DMSO içindeki karışımı azot atmosferinde 60 saat 120°C'de ısıtıldı. Karışım 0 °C'ye soğutulduktan sonra 10 mL su ile hidroliz edildi. Katı faz süzülüp, dietil eterle yıkandıktan sonra sulu faz dietil eterle (3 x 20 mL) ekstrakte edildi. Elde

edilen organik faz, Na₂SO₄ ile kurutuldu, filtre edilip, çözücüsü uzaklaştırıldı. Açık kahverenkli katı oluştu. Verim: %85.



Şekil 3.4. 6,6'- Diheptadekafluorooktil 1,1' binaftil 2,2'-diaseto amin sentezi

FT-IR (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 3500, 3271, 1668, 1599, 1209, 1115. (ek 1.3)

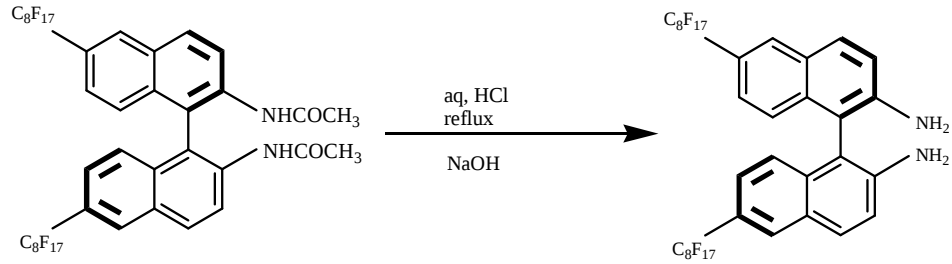
¹H NMR (CDCl₃) : δ 1.8 (s, $J=10$ Hz, 6H, -CO-CH₃), 6.9 (d, $J=9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.1 (d, $J=9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.3 (s, 2H, -NH), 7.3-7.5 (m, 2H, Ar-H), 7.9-8.1 (m, 2H, Ar-H), 8.14 (s, 2H, Ar-H). (ek 2.3)

¹⁹F NMR (CDCl₃) : δ -126.0 (s, 4F, CF₂), -122.6 (s, 4F, CF₂), -121.8 (s, 4F, CF₂), -121.3 (s, 4F, CF₂), -121.1 (bs, 8F, CF₂), -110.2 (t, $^3J_{F,F}=13.8$ Hz, 4F, CF₂Ar), -80.3 (t, $^3J_{F,F}=9.0$ Hz, 6F, CF₃). (ek 3.1)

***Bakır tozunun aktivasyonu:** Bakır tozu üzerine aynı hacimde saf su ve HCl konulup 3 dk çalkalanıp, asit artığı dekante edilir. Hiç asit kalmayacak şekilde saf suyla 6 kez çalkalanıp dekante edilir. Hiç su kalmayana dek asetonla 3 kez çalkalanıp dekante edilir. Hiç aseton kalmayana kadar diklorometan ile 3 kez çalkalanıp dekante edilir. Diklorometanı ilk eklemede bulanıklık gözlenirse bu suyun varlığını işaret eder. Bu durumda tekrar aseton ekleme işlemine geri dönülür. Daha sonra azot atmosferinde kurutulup 1 saat içinde kullanılır. Kalan aktive edilmiş bakır ise başka bir deneyde kullanılamaz.

3.2.1.1.(4). 6,6'- Diheptadekafluorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil Sentezi

0,1 g (R)-6,6'-diperfluorooktil-1,1'-binaftil-2,2'-diasetamid (0,08mmol) %95'lik 1,5 mL etanolde çözülerek geri soğutucu altında kaynatıldı (pH=5). Kaynayan çözeltiye 1,5 mL HCl damla damla ilave edildi (pH=1), geri soğutucu altında kaynatma işlemi 3 saat devam ettirildikten sonra derişik NaOH damla damla ilave edilerek pH=7'ye getirildi. Sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup, üzerine saf su eklendi. Oluşan sarımsı yeşil renkli katı süzüldü ve kurutuldu. Verim: %88.



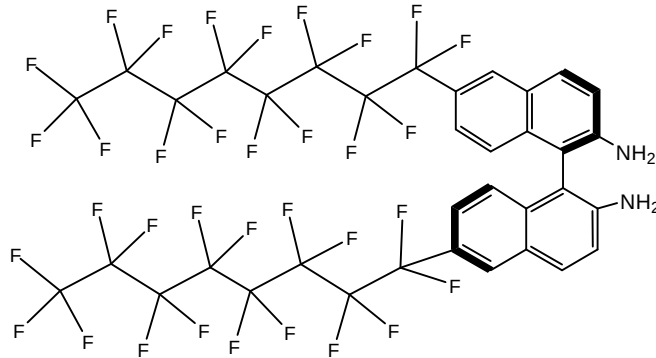
Şekil 3.5. 6,6'- Diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil Sentezi

FT-IR (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 3514, 3438, 1668, 1621, 1211, 1113. (ek 1.4)

^1H NMR (CDCl_3) : δ 3.9 (s, 4H, -NH_2), 6,7-8,8 (Ar-H). (ek 2.4)

^{19}F NMR (CDCl_3) : δ -126.0 (s, 4F, CF_2), -122.6 (s, 4F, CF_2), -121.8 (s, 4F, CF_2), -121.3 (s, 4F, CF_2), -121.1 (bs, 8F, CF_2), -109.7 (t, $^3J_{\text{F,F}}=13.8$ Hz, 4F, CF_2Ar), -80.7 (t, $^3J_{\text{F,F}}=9.0$ Hz, 6F, CF_3). (ek 3.2)

L_{1-5} ligandlarının sentezi için elde edilen perfloroamin (6,6'-diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1'-binaftil) ile salisil aldehit türevlerinin kondenzasyon tepkimeleri gerçekleştirilmiş ancak ligandlar oluşturulamamıştır. Literatürler ışığında (Kashihara ve Hiroshi, 1999) L_{1-5} den elde edilecek metal kompleksler (katalizörler) 6,6'-diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1'-binaftil, salisil aldehit ve Mn asetat ın kalıp etki yönteminden yararlanılarak sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezine ilişkin bilgiler metal kompleks sentezleri bölümünde (3.2.2.1.) verilmiştir.

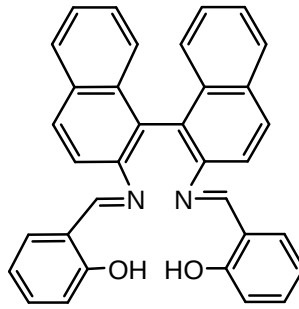


Şekil 3.6. 6,6'-diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1'-binaftil

3.2.1.2. 6-10 Nolu Ligandların Sentezleri:

3.2.1.2.(1). 2,2'-Bis(2-hidroksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil (H₂L₆) Sentezi

0,2 g (0,7 mmol) binaftilaminin 20 mL susuz etanoldeki çözeltisi üzerine 0,186 g (1,53 mmol) salisilaldehitin 10 mL susuz etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Süre sonunda alkolün yaklaşık 2/3 ü uzaklaştırılıp oda sıcaklığına soğutuldu, 1 mL su ilave edilip oluşan sarı renkli çökelek süzülüp kurutuldu, diklorometan/hekzan karışımında kristallendirildi. Verim: % 91, e.n.: 252°C.



Şekil 3.7. H₂L₆ Ligandı

Kapalı formül : C₃₄H₂₄N₂O₂

[α]_D²⁰ : -200 deg cm² g⁻¹

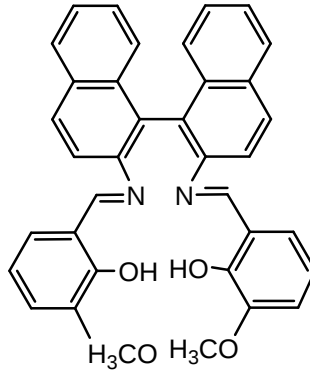
Elementel analiz (%): Hesaplanan; C, 82.91; H, 4.91; N, 5.69. Bulunan; C, 81.50; H, 4.93; N, 4.93.

IR (KBr, pelet, cm⁻¹) : 3500-3200 Ar -OH, 3051 Ar-H, 1607,1590, imin C-H, 1566 Ar C=C. (ek 1.5)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 12.11 (s, 2H, OH), 8.70 (s, 2H, CH=N), 8.01 (d, J=8 Hz, 2H, Ph-H), 8.15 (d, J=9 Hz, 2H, naftil-H), 7.68 (d, J=9 Hz, 2H, Ph-H), 7.50 (q, 2H, naftil-H), 7.34-7.24 (m, 4H, Ph-H), 6.83 (q, 2H, naftil-H), 6.75 (d, J=8 Hz, 2H, naftil-H). (ek 2.5)

3.2.1.2.(2). 2,2'-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil (H₂L₇)**Sentezi**

0,2 g (0,7 mmol) binaftilaminin 20 mL susuz etanoldeki çözeltisi üzerine 0,241 g (1,58 mmol) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehitin 10 mL susuz etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Süre sonunda alkolün yaklaşık 2/3 ü uzaklaştırılıp oda sıcaklığına soğutuldu, 1 mL su ilave edilip oluşan turuncu renkli çökelek süzülüp kurutuldu, diklorometan/hekzan karışımında kristallendirildi. Verim: % 90, e.n.: 267°C.

Şekil 3.8. H₂L₇ Ligandı

Kapalı formül : C₃₆H₂₈N₂O₄

[α]_D²⁰ : -220 deg cm² g⁻¹

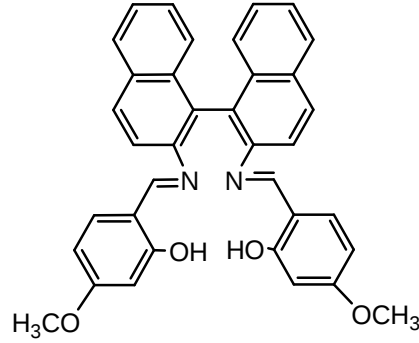
Elementel analiz (%): Hesaplanan; C, 78.24; H, 5.11; N, 5.07. Bulunan; C, 78.29; H, 4.78; N, 4.36.

IR (KBr, pelet, cm⁻¹): 3500-3200, OH; 3055, Ar-H; 2935, 2832, C-H(O-CH₃); 1607,1623, C-H(imin); 1575,1588 C=C(Ar). (ek 1.6)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ= 12.33 (s, 2H, OH), 8.61 (s, 2H, CH=N), 8.09 (d, J=8 Hz, 2H, Ph-H), 7.96 (d, J=8 Hz, 2H, Ph-H), 7.61 (d, J=9 Hz, 2H, naftil-H), 7.46 (q, 2H, naftil-H), 7.26 (m, 2H, Ph-H), 7.22 (d, J=8 Hz, naftil-H), 6.87 (m, 4H, naftil-H), 6.79 (m, 2H, naftil-H), 3.82 (s, 6H, O-CH₃). (ek 2.6)

3.2.1.2.(3). 2,2'-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil (H₂L₈)**Sentezi**

0,2 g (0,7 mmol) binaftilaminin 20 mL susuz etanoldeki çözeltisi üzerine 0,238 g (1,57 mmol) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehitin 10 mL susuz etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Süre sonunda alkolün yaklaşık 2/3 ü uzaklaştırılıp oda sıcaklığına soğutuldu, 1 mL su ilave edilip oluşan sarı renkli çökelek süzülüp kurutuldu, diklorometan/hekzan karışımında kristallendirildi. Verim: % 94, e.n.:180°C.

Şekil 3.9. H₂L₈ Ligandı

Kapalı formül : C₃₆H₂₈N₂O₄

[α]_D²⁰ : -300 deg cm² g⁻¹

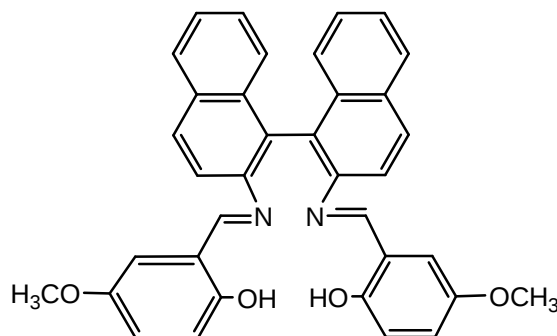
Elementel analiz (%) : Hesaplanan; C, 78.29; H, 5.50; N, 4.93. Bulunan; C, 77.55; H, 5.08; N, 4.96.

IR (KBr, pelet, cm⁻¹) : 3500-3200, OH; 3053, Ar-H; 2933,2836, C-H(O-CH₃); 1604,1625, C-H(imin); 1558,1587, C=C(Ar). (ek 1.7)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ: ppm): δ=12.66 (s, 2H, OH), 8.61 (s, 2H, CH=N), 8.13 (d, J=8 Hz, 2H, Ph-H), 8.0 (d, J=8 Hz, 2H, Ph-H), 7.67 (d, J=9 Hz, 2H, naftil-H), 7.48 (q, 2H, naftil-H), 7.25-7.27 (m, 2H, naftil-H; 2H, Ph-H), 7.13 (d, J=9 Hz, 2H, naftil), 6.38 (q, 2H, naftil-H), 6.22 (d, J=2 Hz, 2H, naftil-H) 3.76 (s, 6H, O-CH₃). (ek 2.7)

3.2.1.2.(4). 2,2'-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil (H₂L₉)**Sentezi**

0,2 g (0,7 mmol) binaftilaminin 20 mL susuz etanoldeki çözeltisi üzerine 0,238 g (1,57 mmol) 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehitin 10 mL susuz etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Süre sonunda alkolün yaklaşık 2/3 ü uzaklaştırılıp oda sıcaklığına soğutuldu, 1 mL su ilave edilip oluşan turuncu renkli çökelek süzülüp kurutuldu, diklorometan/hekzan karışımında kristallendirildi. Verim: % 89, e.n.:222°C.

Şekil 3.10. H₂L₉ Ligandı

Kapalı formül : C₃₆H₂₈N₂O₄

[α]_D²⁰ : -120 deg cm² g⁻¹

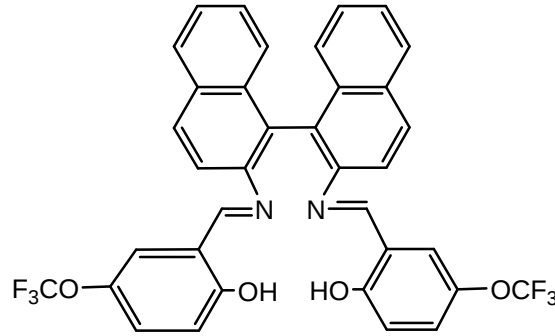
Elementel analiz (%) : Hesaplanan; C, 78.29; H, 5.50; N, 4.93. Bulunan; C, 77.94; H, 5.14; N, 4.94.

IR (KBr, pelet, cm⁻¹): 3500-3200, OH; 3054, Ar-H; 2933,2829, C-H(O-CH₃);1607,1593, C-H(imin); 1572-1564, C=C(Ar). (ek 1.8)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ: ppm): 11.63 (s, 2H, OH), 8.63 (s, 2H, CH=N), 8.13 (d, J=9 Hz, 2H, Ph-H), 8.01 (d, J=8 Hz, 2H, Ph-H), 7.50 (d, J=1 Hz, 4H, naftil-H), 7.3 (m, 2H, Ph-H, 2H, naftil-H), 7.66 (d, J=9 Hz, 2H, naftil-H), 6.86 (d, J=3 Hz, 2H, naftil-H), 6.83 (d, J=3 Hz, 2H, naftil-H), 6.67-6.71 (m, 4H, naftil-H), 3.74 (s, 6H, O-CH₃). (ek 2.8)

3.2.1.2.(5). 2,2'-Bis(2-hidroksi-5-triflorometoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil (H₂L₁₀) Sentezi

0,2 g (0,7 mmol) binaftilaminin 20 mL susuz etanoldeki çözeltisi üzerine 0,309 g (1,5 mmol) 2-hidroksi-3-triflorometoksibenzaldehitin 10 mL susuz etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Süre sonunda alkolün yaklaşık 2/3 ü uzaklaştırılıp oda sıcaklığına soğutuldu, 1 mL su ilave edilip oluşan sarı renkli çökelek süzülüp kurutuldu, diklorometan/hekzan karışımında kristallendirildi. Verim: % 93, e.n.:212°C.



Şekil 3.11. H₂L₁₀ Ligandı

Kapalı formül : C₃₆H₂₂F₆N₂O₄

Elementel analiz (%) : Hesaplanan; C, 65.46; H, 3.36; N, 4.24. Bulunan; C, 64.84; H, 3.41; N, 4.19

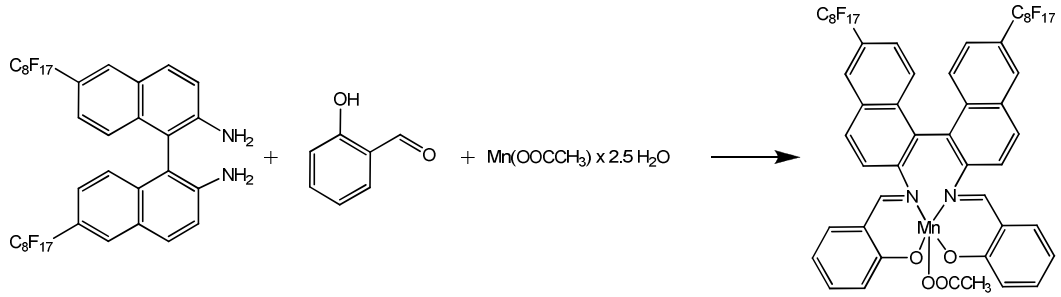
IR (KBr, pelet, cm⁻¹): 3500-3200, -OH (yayvan); 3060, Ar-H; 1609,1623, C-H(imin); 1574, C=C(Ar). (ek 1.9)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ: ppm) 12.34 (s, 2H, OH), 8.74 (s, 2H, CH=N), 8.23 (d, J=9 Hz, 2H, Ph-H), 8.08 (d, J=8 Hz, 2H, Ph-H), 7.76 (d, J=9 Hz, 2H, naftil-H), 7.57 (t, J=15 Hz, 2H, naftil-H), 7.41 (m, 4H, naftil-H), 7.21 (s, 2H, Ph-H), 7.19 (d, J=10 Hz, naftil-H), 6.78 (d, J=9 Hz, 2H, naftil-H). (ek 2.9)

3.2.2. Metal Kompleks Sentezleri:

3.2.2.1. L₁₋₅Mn Kompleksleri Sentezleri

Kashihara ve Hiroshi (1999) tarafından yapılan çalışmanın özetinde (patent) aldehit, amin ve metal tuzunun aynı ortamda reaksiyona girdirilerek ligand ve kompleksin kalıp etki (teplate effect) den yararlanılarak aynı anda ve yüksek verimle oluşturulduğu (%99) bildirilmiştir. Teplate effect ile gerçekleştirilen L₁₋₅ ligand ve kompleks sentez şeması şekil 3.12. de verildiği gibidir:



Şekil 3.12. L₁₋₅Mn kompleksleri oluşum şeması

3.2.2.1.(1). 6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L₁Mn) Sentezi

66 mg (0,541 mmol) salisilaldehit 10 mL susuz etanoldeki çözeltisi üzerine önce 46 mg (0,289 mmol) Mn(Ac)₂x2,5H₂O nun 10 mL susuz etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra 300 mg (0,267 mmol) 6,6'-bisheptadekaflorooktil-2,2'-diamino-1,1'-binaftil'in 10ml susuz etanoldeki çözeltisi ilave edildi. 6 saat geri soğutucu altında ve akvaryum pompası ile ara ara hava üflenerek reaksiyon devam ettirildi. Kompleks oluşumu ortamdaki örnekler TLC de yürütülerek kompleks oluşumu takip edildi . Reaksiyon tamamlandıktan sonra etanolün miktarı yaklaşık 10

mL ye düşürölüp oda sıcaklığına soğutuldu. Ortama hekzan ilave edilip yarım saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında kaynatıldı, çözücünün 2/3 ü uzaklaştırılıp oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan koyu kahverengi çökelek filtre edilip sonra vakum altında kurutuldu. Verim: % 82,7, e.n.: 263 °C (DSC eğrisi ek 6.1).

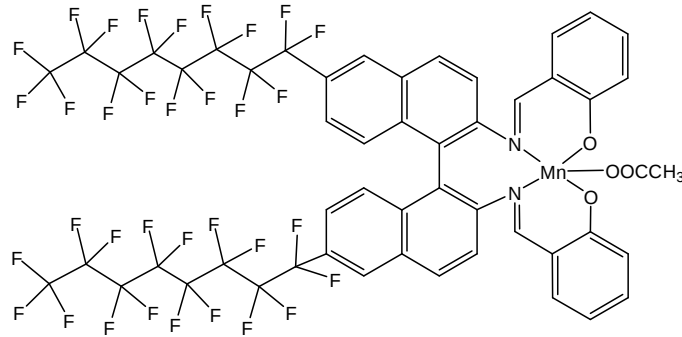
Kapalı Formül : $C_{52}H_{23}F_{34}MnN_2O_4$

Elementel analiz : Hesaplanan C, 43.22; H, 1.81; N, 1.87. Bulunan: C, 42.29; H, 2.23; N, 2.20.

IR (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 3413, $-\text{OOCCH}_3$; 3040 Ar-H; 2920, C-H; 1609, C=N; 1590, C=C (Ar); 1151,1211,1242 C-F. (ek 1.10).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 1440 (M^+), 1381 ($M^+ - \text{OCOCH}_3$), 1329 ($M^+ - \text{OCOCH}_3, -\text{Mn}$), 1239 ($M^+ - \text{OCOCH}_3, -\text{Mn}$ ve $-\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_5$), (ek 4.1).

UV-vis: λ , nm, CH_2Cl_2 : 248.20(λ_{maks}), 290,93, 374.04; ϵ_{248} : 2.3×10^4 , (ek 5.1).



Şekil 3.13. $L_1\text{Mn}$

3.2.2.1.(2). 6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden imino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L₂Mn) Sentezi

L₁Mn hazırlanmasında yararlanılan yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Verim: % 87, e.n.: 267 °C (DSC eğrisi ek 6.2).

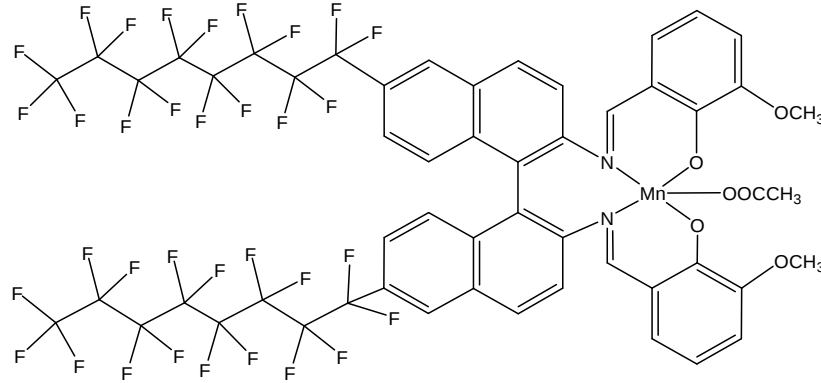
Kapalı Formül : C₅₄H₂₇F₃₄MnN₂O₆

Elementel analiz : Hesaplanan C, 43.22; H, 1.81; N, 1.87. Bulunan: C, 42.29; H, 2.23; N, 2.20.

IR (KBr, ν= cm⁻¹) : 3412 –OOCCH₃; 3040 Ar-H; 2920 C-H; 1606 C=N; 1591 C=C (Ar); 1150,1209,1241 C-F. (ek 1.11)

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 1499 (M⁺), 1441 (M⁺-OCOCH₃), 1386 (M⁺-OCOCH₃, Mn), 1317 (M⁺-OCOCH₃, -Mn, -2xOCH₃), 1239 (M⁺-OCOCH₃, -Mn, 2xOCH₃, -CH₂-C₆H₅), 1160 (M⁺-OCOCH₃, -Mn, -2xOCH₃, -CH₂-C₆H₅, - benzen), (ek 4.2).

UV-vis: λ, nm, CH₂Cl₂: 247.93(λ_{maks}), 293,79; ε₂₄₇: 2.4x10⁴, (ek 5.2).



Şekil 3.14. L₂Mn

3.2.2.1.(3). 6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden imino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L₃Mn) Sentezi

L₁Mn hazırlanmasında yararlanılan yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Verim: % 86, e.n.: 277 °C (DSC eğrisi ek 6.3).

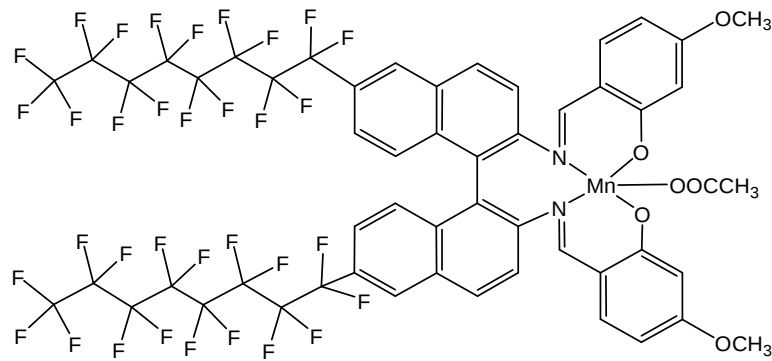
Kapalı Formül : C₅₄H₂₇F₃₄MnN₂O₆

Elementel analiz : Hesaplanan C, 43.22; H, 1.81; N, 1.87. Bulunan: C, 42.29; H, 2.23; N, 2.20.

IR (KBr, ν = cm⁻¹) : 3430 –OOCCH₃; 3040 Ar-H; 2945 C-H; 1612 C=N; 1523 C=C (Ar), 1119, 1202, 1225 C-F. (ek 1.12)

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 1499 M⁺, 1439,8 (M⁺-OCOCH₃), 1382,85 (M⁺, - OCOCH₃, Mn), 1316,95 (M⁺, - OCOCH₃, -Mn, - 2xOCH₃), 1239,00 (M⁺ - OCOCH₃, -Mn, 2xOCH₃, -CH₂-C₆H₅), 1160,95 (M⁺ - OCOCH₃, -Mn, - 2xOCH₃, -CH₂-C₆H₅, - benzen), (ek 4.3)

UV-vis: λ, nm, CH₂Cl₂: 231.24, 285.97(λ_{maks}), 302.88, 367.22; ε₂₈₅: 2.5x10⁴. (ek 5.3)



Şekil 3.15. L₃Mn

3.2.2.1.(4). 6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden imino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L₄Mn) Sentezi

L₁Mn hazırlanmasında yararlanılan yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Verim: % 74, e.n.: 273 °C (DSC eğrisi ek 6.4).

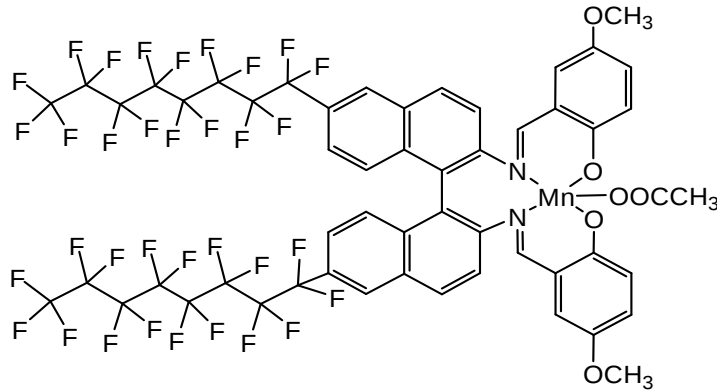
Kapalı Formül : C₅₄H₂₇F₃₄MnN₂O₆

Elementel analiz : Hesaplanan C, 43.22; H, 1.81; N, 1.87. Bulunan: C, 44.48; H, 2.64; N, 2.150.

IR (KBr, ν = cm⁻¹) : 3415 –OOCCH₃; 3040 Ar-H; 2920 C-H; 1612 C=N; 1578 C=C (Ar), 1151, 1211, 1242 C-F. (ek 1.13)

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 1499,25 M⁺, 1440,35 (M⁺-OCOCH₃), 1382,85 (M⁺, - OCOCH₃, Mn), 1317,90 (M⁺, - OCOCH₃, -Mn, - 2xOCH₃), 1238.95 (M⁺ - OCOCH₃, -Mn, 2xOCH₃, -CH₂-C₆H₅), 1161,00 (M⁺ - OCOCH₃, -Mn, -2xOCH₃, -CH₂-C₆H₅, - benzen), (ek 1.2), (ek 4.4).

UV-vis: λ, nm, CH₂Cl₂: 248.81(λ_{maks}), 289.19, 388.07; ε₂₄₈: 4.4x10⁴. (ek 5.4).



Şekil 3.16. L₄Mn

3.2.2.1.(5). 6,6'-Diheptadekaflorooktil-2,2'-Bis(2-hidroksi-5-triflorometoksi benzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L₅Mn) Sentezi

L₁Mn hazırlanmasında yararlanılan yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Verim: %91, e.n.: 272 °C (DSC eğrisi ek 6.5).

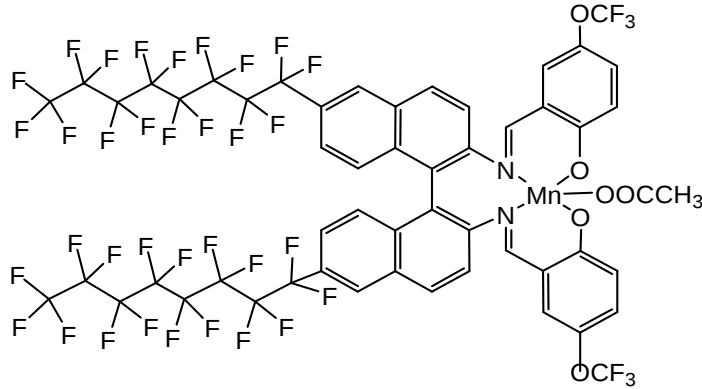
Kapalı Formül : C₅₄H₂₁F₄₀MnN₂O₆

Elementel analiz : Hesaplanan C, 40.32; H, 1.32; N, 1.74. Bulunan: C, 43.52; H, 2.30; N, 2.43.

IR (KBr, ν= cm⁻¹) : 3416 –OOCCH₃; 3062 Ar-H; 2920 C-H; 1612 C=N; 1590 C=C (Ar), 1149, 1211, 1246 C-F. (ek 1.14)

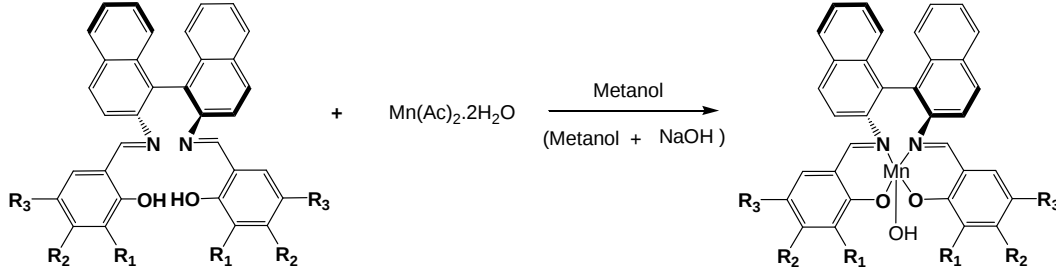
LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s) 1496,10 (M⁺, - OCOCH₃, Mn), 1428.25 (M⁺, - OCOCH₃, -Mn, - CF₃), 1329,00 (M⁺, - OCOCH₃, -Mn, - 2xOCF₃), 1238.95 (M⁺, - OCOCH₃, -Mn, 2xOCH₃, -CH₂-C₆H₅), 1161,00 (M⁺ - OCOCH₃, -Mn, -2xOCH₃, -CH₂-C₆H₅, - benzen), (ek 4.5)

UV-vis: λ, nm, CH₂Cl₂: 248.20(λ_{maks}), 290,93, 374.04; ε₂₄₈: 3.3x10⁴. (ek 5.5)



Şekil 3.17. L₅Mn

3.2.2.2. L₆₋₁₀Mn Kompleksleri Sentezleri



Şekil 3.18. Kompleks Sentez Şeması

3.2.2.2.(1). 2,2'-Bis(2-hidroksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L₆Mn) Sentezi

200 mg (0,41 mmol) L₆ 20 mL susuz metanoldeki çözeltisi üzerine önce 1,5 mL sodyummetoksilat daha sonra 140 mg (0,81 mmol) Mn(Ac)₂·2,5H₂O nun 20 mL susuz metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında ve akvaryum pompası ile 5 dakikada bir 10-15 sn hava üflenerek 3 saat karıştırıldı. Kompleksleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı ortamdan alınan örneğin ince tabakada yürütülerek takip edilmesi sonucu anlaşıldı. İşlem sonrası metanolün miktarı yaklaşık 10 mL ye düşürülüp oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan koyu kahverengi çökelek filtre edilip sonra vakum altında kurutuldu. Verim: % 86, e.n.: 272 °C (DSC eğrisi ek 6.6).

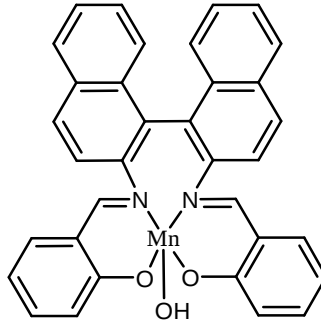
Kapalı Formül : C₃₄H₂₃MnN₂O₃

IR (KBr, ν= cm⁻¹) : 3418 -OH; 3050 Ar-H; 1618, 1604 C=N; 1571 C=C (Ar). (ek 1.15)

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 563,00 (M⁺), 546,05 (M⁺-OH), 493,10 (M⁺-OH, Mn), 389,10(47,5), 285,20(38,1), 149,10(32,0), 74,20(64,4). (ek 4.6)

UV-vis: λ, nm, CH₂Cl₂: 225.99, 300.49(λ_{maks}) ; ε₃₀₀: 1.06x10⁵. (ek 5.6)

Elementel Analiz: Hesaplanan: C, 72.60; H, 4.12; N, 4.98. Bulunan; C, 68.05; H, 4.68; N, 4.32.

Şekil 3.19. L₆Mn

3.2.2.2.(2). 2,2'-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L₇Mn) Sentezi

L₆Mn Sentezindeki yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Verim: %81, e.n.: 300 °C (DSC eğrisi ek 6.7).

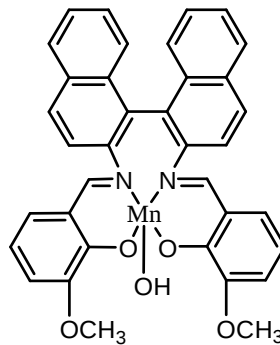
Kapalı Formül : C₃₆H₂₇MnN₂O₅

IR (KBr, ν= cm⁻¹) : 3440 -OH; 3040 Ar-H; 2920 C-H; 1622, 1606 C=N; 1574 C=C (Ar). (ek 1.16)

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 621,10 (M⁺), 604,10 (M⁺-OH), 553,20 (M⁺-OH, Mn), 419,20 (11,9), 317,10(6,5), 285,10 (28,2), 141,10(4,5). (ek 4.7)

UV-vis: λ, nm, CH₂Cl₂: 226.7, 305.56(λ_{maks}), 426,96; ε₃₀₅: 4.2x10⁴. (ek 5.7)

Elementel Analiz : Hesaplanan; C, 69.45; H, 4.37; N, 4.50. Bulunan; C, 67,88; H, 5,05; N, 4.27.

Şekil 3.20. L₇Mn

3.2.2.2.(3). 2,2'-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L₈Mn) Sentezi

L₆Mn Sentezindeki yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Verim: %83, e.n.: 342 °C (DSC eğrisi ek 6.8).

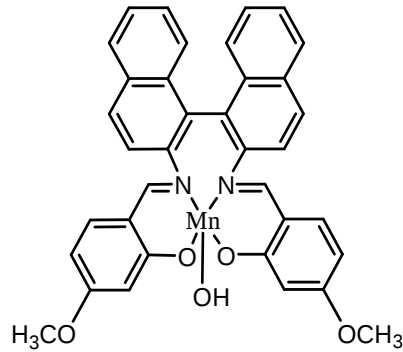
Kapalı Formül : C₃₆H₂₇MnN₂O₅

IR (KBr, ν= cm⁻¹) : 3398 -OH; 3053 Ar-H; 2926 C-H; 1626, 1603 C=N; 1586 C=C (Ar). (ek 1.17)

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 621,10 (M⁺), 605,10 (M⁺-OH), 553,20 (M⁺-OH, Mn), 419,20 (10,4), 317,10(3,3), 284,20 (4,2). (ek 4.8)

UV-vis: λ, nm, CH₂Cl₂: 295.06(λ_{maks}), 329.52, 402.98; ε₂₉₅: 1.0x10⁴. (ek 5.8)

Elementel Analiz : Hesaplanan; C, 69.45; H, 4.37; N, 4.50. Bulunan; C, 68. 85; H, 5.29; N, 4.59.



Şekil 3.21. L₈Mn

3.2.2.2.(4). 2,2'-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III) Kompleksi (L₉Mn) Sentezi

L₆Mn Sentezindeki yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Verim: %86, e.n.: 372 °C (DSC eğrisi ek 6.9).

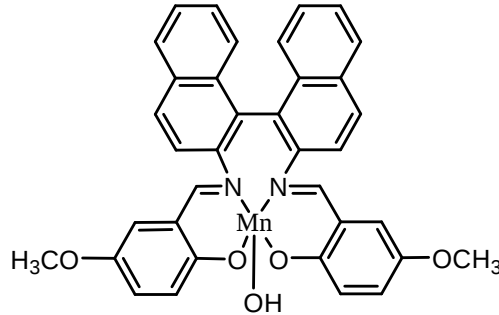
Kapalı Formül : C₃₆H₂₇MnN₂O₅

IR (KBr, ν= cm⁻¹) : 3418 -OH; 3050 Ar-H, 2925 C-H, 1618, 1603 C=N; 1571, 1550 C=C (Ar). (ek 1.18)

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 622,00 (M⁺), 605,10 (M⁺-OH), 553,20 (M⁺-OH, Mn), 419,20 (73,8), 285,10 (100), 143,10(22,8). (ek 4.9)

UV-vis: λ, nm, CH₂Cl₂ : 295.0(λ_{maks}); ε₂₉₅: 2.85x10⁵. (ek 5.9)

Elementel Analiz : Hesaplanan; C, 69.45; H, 4.37; N, 4.50. Bulunan; C, 57.93; H, 4.28; N, 3.41.



Şekil 3.22. L₉Mn

3.2.2.2.(5). 2,2'-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenimino)-1,1'-binaftil Mn(III)

Kompleksi (L₁₀Mn) Sentezi

L₆Mn Sentezindeki yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Verim: %82, e.n.: 418 °C (DSC eğrisi ek 6.10).

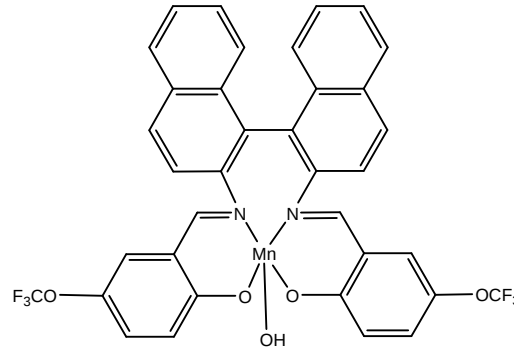
Kapalı Formül : C₃₆H₂₁F₆MnN₂O₅

IR (KBr, ν= cm⁻¹) : 3061 Ar-H; 1617, 1602 C=N; 1540 C=C (Ar). (ek 1.1)

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 729.00 (M⁺), 713.00 (M⁺-OH), 661.10 (M⁺-OH, Mn), 473,10. (ek 4.10)

UV-vis: λ, nm, CH₂Cl₂: 293.58(λ_{maks}), 425,07; ε₂₉₃: 1.3x10⁴. (ek 5.10)

Elementel Analiz : Hesaplanan; C, 59.19; H, 2.90; N, 3.83; Bulunan; C, 59.45; H, 3,30; N, 3,81.



Şekil 3.23. L₁₀Mn

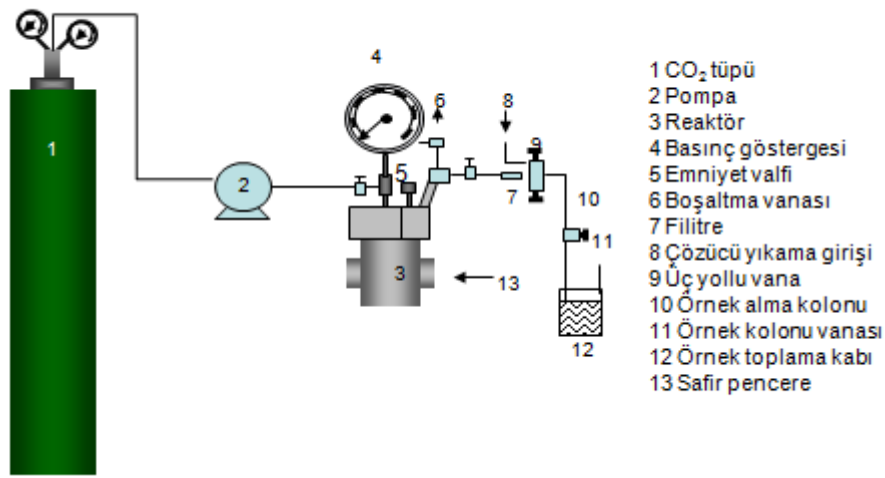
3.2.3. Metal Komplekslerin Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

3.2.3.1. L₁₋₅Mn Komplekslerinin ScCO₂ de Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

Sentez ve karakterizasyonları tamamlanan komplekslerin scCO₂ de çözünürlükleri 50 mL'lik paslanmaz çelik, 180° açılı safir pencereli reaktör içerisinde 40°C sıcaklık ve 2250 psi CO₂ basıncında kalitatif olarak incelenmiştir. Bu basınçta incelenen komplekslerin tamamı çözünmüştür. Komplekslerin bu sıcaklık ve

basınçta tamamının çözünmesi üzerine çözünürlük testleri 1500, 1750 ve 2000 psi basınçlarda da incelenmiştir. Komplekslerin 1500 psi basınçta kısmen çözünürken 1750 ve 2000 psi basınçlarda tamamının çözündüğü belirlenmiştir.

Çözünürlük ölçümleri 180° açılı safir pencere 50 mL'lik paslanmaz çelik reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir (şekil 3.24.).



Şekil 3.24. Çözünürlük çalışmalarında kullanılan sistemin şematik gösterimi

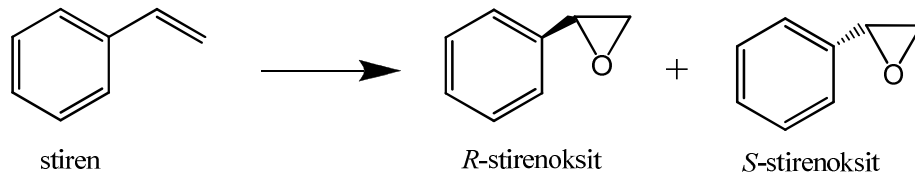
Tipik bir çözünürlük ölçümünde, çözünürlüğü incelenen katalizörden alınan 10 -15 mg lık örnek magnetik balık ile birlikte reaktör içerisine yerleştirilmiş, ilk aşamada reaktöre tüp basıncı kadar (yaklaşık 800-850 psi) CO₂ gönderilip sıcaklık 40°C ulaşıncaya dek ısıtılmıştır. Sıcaklık dengeye ulaştıktan sonra şırınga tipi pompa yardımıyla basınç 2250 psi oluncaya dek karbondioksit basılmıştır. Bu sıcaklık ve basınçta ortam magnetik balık yardımıyla 45 dk karıştırılmış, kompleksin çözünüp çözünmediği safir pencereden gözlenmiştir. Süre sonunda reaktörün çıkış vanasından alınıp CH₂Cl₂ den geçirilerek toplanan örneklerin UV-görünür bölgede absorpsiyonları (λ_{maks}) incelenmiş ve çözünürlükler spektroskopik olarak da denetlenmiştir.

3.2.3.2. $L_{6-10}Mn$ Komplekslerinin $scCO_2$ de Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen $L_{6-10}Mn$ komplekslerin $scCO_2$ de çözünürlükleri $L_{1-5}Mn$ komplekslerinde olduğu gibi 40°C sıcaklık ve 2250 psi CO_2 basıncında kalitatif olarak 3.2.3.1.'de verilen yöntem uyarınca incelenmiştir. Beklenildiği gibi incelenen L_6Mn , L_7Mn , L_8Mn , L_9Mn komplekslerinden hiçbirinin $scCO_2$ de çözünmediği ancak OCF_3 bağlı $L_{10}Mn$ kompleksinin çözündüğü gözlemlenmiştir.

3.2.4. Sentezlenen Komplekslerin Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen $L_{1-10}Mn$ nolu katalizörlerin katalitik etkinlikleri model bileşik olarak seçilen stiren (vinilbenzen), üzerinde denenmiştir. Bu katalizörlerin epoksidasyon tepkimesinde katalitik etkinlikleri iki farklı şekilde incelenmiştir. Birincisinde klasik yöntem olan organik çözücü içerisinde, ikincisinde de alternatif çözücü olan $scCO_2$ içerisinde denenmiştir.

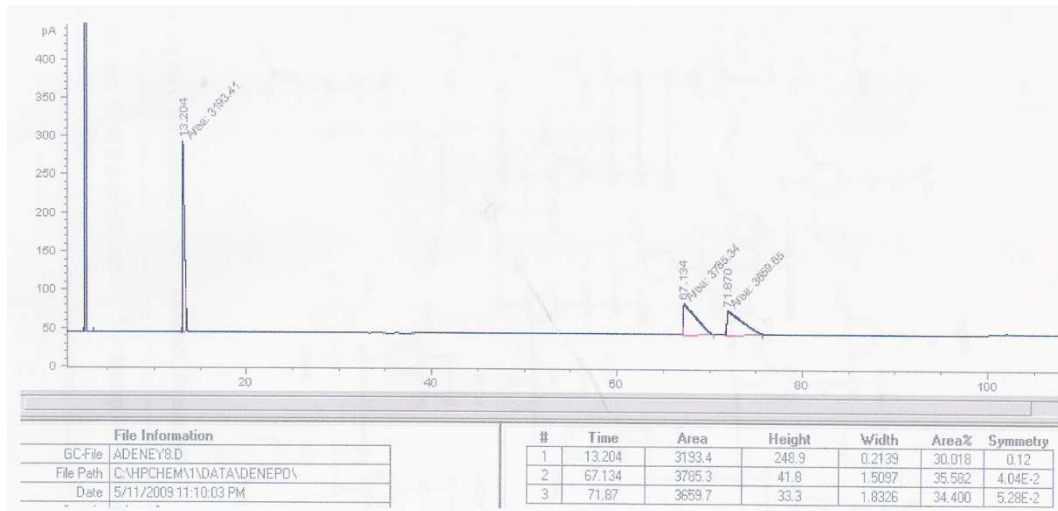
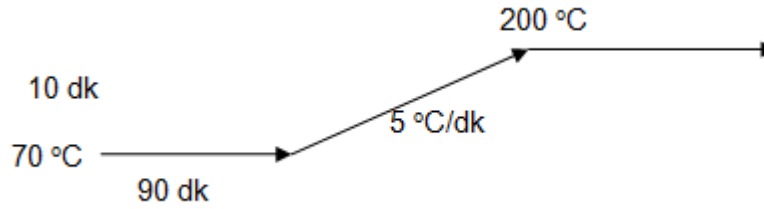


Şekil 3.25. Stirenin (*R*)-stirenoksit ve (*S*)-stirenoksit'e dönüşümü

Katalitik tepkimelerde dönüşüm, (*R*) ve (*S*) stirenoksit miktarları kiral kolonlu (Beta DEXTM 120 (30m*0,25mm*0,25µm)) GC (Agilent)'den faydalanılarak belirlenmiştir. GC ölçümlerinde kullanılan kolon şartları ve programı aşağıda verilmiştir. Ölçümlerde iç standart olarak etil benzen veya o-diklorobenzen kullanılmıştır. Cihazın kalibrasyonu ölçüm koşullarının belirlenmesinde sigma firmasından temin edilen % 97 saflıkta (*R*)-stirenoksit (kat.no:540099) ve %98 saflıkta (*S*)-stirenoksit (kat.no: 540102) den yararlanılmıştır.

GC-Ölçüm programı

Kolon : Beta DEX™ 120 (30m*0,25mm*0,25µm)
Enjeksiyon Sıcaklığı : 200 °C
Mode : Split
Taşıyıcı Gaz : 1,1 mL/dk He sabit akış hızında
Dedektör Sıcaklığı : 250 °C
Kuru Hava : 450 mL/dk
H₂ : 40 mL/dk



Şekil 3.26. Stiren, (R) ve (S) stirenoksitin kromatogramı (13.2': Stiren; 67.1 (R) stiren oksit; 71,67 (S)-stiren oksit.

3.2.4.1. Organik Çözücü İçerisinde Yapılan Epoksidasyon Çalışmaları

Organik çözücüler içerisinde yapılan stirenin epoksidasyon çalışmaları, $scCO_2$ içerisinde gerçekleştirilen katalitik çalışmaları karşılaştırmak amacıyla yapılmıştır. Çözücü, oksidant ve süre gibi dönüşüm ve seçiciliğe direkt etkisi olan parametreler literatürlerde yer alan yüksek dönüşüm ve seçicilik gösterdiği bildirilen yöntemler uyarınca incelenmiş ve çalışma koşulları bu doğrultuda belirlenmiştir.

Çözücü olarak; aseton, diklorometan, dimetilformamid, asetonitril ve toluen, oksijen sağlayıcı olarak; H_2O_2 , NaOCl, PhIO, detersiyerbutil peroksit denendiği çalışmalarda 24 saatlik reaksiyon sürelerindeki verimlilik ve seçicilikler incelenmiştir. Ortam pH'sı, sıcaklık parametrelerinde ise yararlanılan literatürdeki şartlara sadık kalınmıştır. Ayrıca deneyler öncesi tanık deneyler katalizör konulmadan ve $Mn(CH_3COO)_2$ varlığında yapılmış, her iki denemede de dönüşüm gözlenmemiştir. Tüm reaksiyonlar sonunda en yüksek verimlilik ve enantiyomerik seçicilik gösteren epoksidasyon reaksiyonunun koşulları ve dönüşüm tablosu Çizelge 3.1. de verilmiştir:

Çizelge 3.1. Organik çözücüler içerisinde yapılan tüm epoksidasyon reaksiyonlarının dönüşüm tablosu

Dön.	Sıcaklık	Katalizör	Oksidant	Çözücü	Süre
+	0°C - 25°C	MnL ₁₋₁₀	H ₂ O ₂	Aseton	24 sa
-	0°C - 25°C	MnL ₁₋₁₀	H ₂ O ₂ /NaHCO ₃	DMF	24 sa
-	0°C - 25°C	MnL ₁₋₁₀	NaOCl/Na ₂ HPO ₄	DCM	24 sa
-	0°C - 25°C	MnL ₁₋₁₀	NaOCl/PPNO	DCM	24 sa
-	0°C - 25°C	MnL ₁₋₁₀	PhIO	Asetonitril	24 sa
-	0°C - 25°C	MnL ₁₋₁₀	PhIO/Ar atm	Toluen	24 sa
+	0°C - 25°C	MnL ₁₋₁₀	Diterbutilperoksit	DCM	24 sa

3.2.4.1.(1). H₂O₂ ile Yapılan Çalışmalar

H₂O₂: Bu deneme Krishnan ve Vancheesan (2000) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları doğrultusunda yapılmıştır. 1,04 g (10 mmol) stiren, 1,06 g (10 mmol) etilbenzen (iç standart) ve 0,1 g katalizör 10 ml diklorometan içinde oda sıcaklığında yapılan deneylerde, ortama her saat başında 1 mL olmak üzere toplamda 2 mL H₂O₂ eklendi. 24 saat reaksiyon devam ettirildi. Dönüşüm, verimlilik ve enantiyo fazlalıklar aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 3.2. L₆₋₁₀Mn için reaksiyon sürelerinin dönüşüm ve verimliliğe etkisi(%)

	Katali zör	1. saat		6. saat		12. Saat		18. Saat		24. Saat	
		Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim
1	L ₆ Mn	11	8	35	30	39	32	43	31	45	27
2	L ₇ Mn	13	10	40	32	43	33	47	35	50	37
3	L ₈ Mn	7	5	29	25	35	24	40	26	38	23
4	L ₉ Mn	15	12	44	38	45	34	50	37	51	35
5	L ₁₀ Mn	17	14	47	40	53	42	55	44	55	43

Çizelge 3.3. L₆₋₁₀Mn'ın 6. ve 12. saatlerdeki enantiyo seçicilik (ee)

	Katalizör	Substrat	% ee* 6. saat	% ee* 12 saat
1	L ₆ Mn	Stiren	61	60
2	L ₇ Mn	Stiren	81	80
3	L ₈ Mn	Stiren	51	53
4	L ₉ Mn	Stiren	47	45
5	L ₁₀ Mn	Stiren	50	52

*stirenoksit, veriler 3 tekrarın ortalamasıdır.

H₂O₂ ile yapılan epoksidasyon çalışmalarında verimliliğin 6. ve 12. saatlerde yüksek olduğu görülmektedir. 18. ve 24. saatlerde verimliliğin düşük belirlenmesi oluşan epoksitlerin farklı ürünlere dönüştüğünü göstermektedir.

H₂O₂ / NaHCO₃: Bu deneme Lu ve ark (2006) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları doğrultusunda yapılmıştır. 0,27 g (2,59 mmol) stiren, 0,27 g (2,59 mmol)

etilbenzen (iç standart) ve 0,058 g (0,14mmol) katalizörün 15mL dimetilformamit içindeki çözeltisine 0,4 g (11,7mmol) H₂O₂ ve 0,18 g (0,2 M, pH:8) NaHCO₃ karışımı ilave edildi. 0°C de 24 saat reaksiyon devam ettirildi. Dönüşüm gözlenmedi.

3.2.4.1.(2). NaOCl ile Yapılan Çalışmalar

NaOCl / Na₂HPO₄: Bu deneme Renehan ve ark (2005) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları doğrultusunda yapılmıştır. Oda sıcaklığında 0,55 M NaOCl ve 0,05M Na₂HPO₄ çözeltisi üzerine pH=11,3 olacak şekilde 1M NaOH çözeltisinden damla damla ilave edildi. Bu çözeltiye. 1,04 g (10mmol) stiren, 1,04 g (10mmol) etilbenzen (iç standart) 12,5 mL diklorometan içinde eklendi. Daha sonra 0,1 g katalizör 2,5 mL diklorometan içinde eklendi. 24 saat reaksiyon devam ettirildi. Dönüşüm gözlenmedi.

NaOCl / PPNO: Bu deneme Wang ve ark (2006) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları doğrultusunda yapılmıştır. 600 mg stiren, 195 mg PPNO (4-fenilpiridin *n*-oksit), 840 mg o-diklorobenzen (GC iç standart) ve 67,5 mg katalizör 15 mL diklorometan içinde karıştırıldıktan sonra NaOCl (12mmol, pH=11,3) çözeltisi damla damla ilave edildi. 24 saat reaksiyon devam ettirildi. Dönüşüm gözlenmedi.

3.2.4.1.(3). PhIO ile Yapılan Çalışmalar

PhIO: Bu deneme Silva ve Figueiredo (2004) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları doğrultusunda yapılmıştır. 52 mg (0,5mmol) stiren, 53 mg (0,5mmol) etilbenzen (iç standart), 0,1g (%1mol) katalizörün 10 mL asetonitril içindeki çözeltisine 55mg (0,25mmol) PhIO eklendi. 24 saat reaksiyon devam ettirildi. Dönüşüm gözlenmedi.

PhIO/ Argon atmosferi: Bu deneme Cheng ve ark (1997) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları doğrultusunda yapılmıştır. 100 mg (0,96 mmol) stiren, 101,7 mg (0,96mmol) etilbenzen (iç standart) ve 5 mg katalizörün 5 mL toluendeki

çözeltisine 50 mg PhIO eklendi. Reaksiyon 0°C de ve argon atmosferinde 24 saat devam ettirildi. Dönüşüm gözlenmedi.

3.2.4.1.(4). Disersiyerbutilperoksit ile Yapılan Çalışmalar

Bu deneme Patel ve Trivedi (2006) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları doğrultusunda yapılmıştır. 0°C de 1,04 g (10mmol) stiren, 1,06 g (10mmol) etilbenzen(iç standart) ve 0,1 g katalizörün 10 mL diklorometan içindeki çözeltisine 2 mL detersiyerbütülperoksit eklendi. 24 saat reaksiyon devam ettirildi. Dönüşüm, verim ve enantiyo fazlalıklar aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 3.4. L₁₋₁₀Mn için reaksiyon sürelerinin dönüşüm ve verimliliğe etkisi(%)

	Katal izör	1. saat		6. saat		12. Saat		18. Saat		24. Saat	
		Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim
1	L ₁ Mn	8	6	27	22	32	23	44	22	51	18
2	L ₂ Mn	11	8	62	57	71	59	78	55	74	49
3	L ₃ Mn	8	5	23	18	31	23	33	21	40	26
4	L ₄ Mn	12	9	51	45	67	57	69	54	68	50
5	L ₅ Mn	13	12	64	59	68	62	71	58	71	42
6	L ₆ Mn	11	9	41	34	44	31	45	26	54	33
7	L ₇ Mn	16	13	49	45	54	49	56	41	56	45
8	L ₈ Mn	5	4	35	32	38	30	45	35	45	29
9	L ₉ Mn	17	12	46	39	53	43	58	46	61	51
10	L ₁₀ Mn	21	17	68	61	73	64	75	64	79	66

Çizelge 3.5. L₁₋₁₀Mn'ın 6. ve 12. saatlerdeki enantiyo seçicilik (ee)

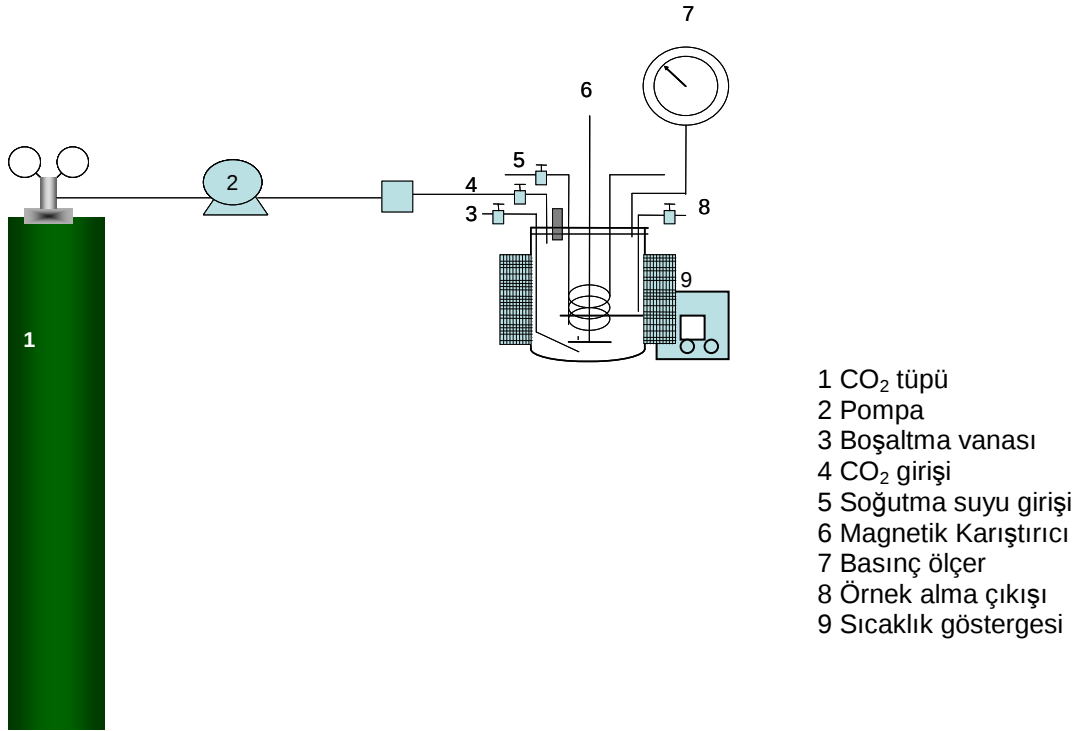
	Katalizör	Substrat	%ee* 6. saat	%ee* 12. saat
1	L ₁ Mn	Stiren	24	31
2	L ₂ Mn	Stiren	74	71
3	L ₃ Mn	Stiren	42	44
4	L ₄ Mn	Stiren	39	38
5	L ₅ Mn	Stiren	52	52
6	L ₆ Mn	Stiren	32	30
7	L ₇ Mn	Stiren	70	68
8	L ₈ Mn	Stiren	36	35
9	L ₉ Mn	Stiren	52	54
10	L ₁₀ Mn	Stiren	57	61

*stirenoksit, veriler 3 tekrarın ortalamasıdır.

3.2.4.2. ScCO₂ İçerisinde Yapılan Epoksidasyon Çalışmaları:

ScCO₂ içerisinde yapılan stirenin epoksidasyon çalışmaları organik çözücüler içerisinde yapılan deneylerin yöntemleri esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Katalitik etkinlik çalışmaları 40°C sıcaklık ve 2250 psi basınçta 12 saat süreyle gerçekleştirilmiş 3., 6., 9. ve 12. saatlerdeki çıkış vanasından diklorometan çözeltisi içine alınan örneklerle verimlilik ve seçiciliğin reaksiyon süresiyle değişimi incelenmiştir. Çalışmalarda oksidant olarak; H₂O₂, NaOCl, PhIO, detersiyerbutil peroksit ve PPNO, NaHPO₄ gibi ek oksidantların varlığının verim ve stereoseçicilik üzerine etkisi araştırılmıştır. Organik çözücülerde yapılan denemelerde olduğu gibi tanık deneyleri katalizör konulmaksızın ve Mn(CH₃COO)₂ varlığında yapılmış her iki denmede de verim gözlenmemiştir.

Süperkritik karbondioksitte yapılan epoksidasyon tepkimelerinin gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi şekil 3.27. de olduğu gibidir.



Şekil 3.27. ScCO₂ içerisinde epoksidasyon reaksiyonların gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi

Süperkritik karbondioksit içerisinde yapılan tipik bir çalışma şu şekilde gerçekleştirilmiştir: 100 mL lik magnetik karıştırıcılı yüksek basınç reaktörü içerisine 10 mmol stiren, 10 mmol etilbenzen (iç standart), 0,16 mmol katalizör, tasarlanan miktarlarda oksidant (varsa yardımcı oksidant) konulup reaktör kapatıldı ve oda sıcaklığında tüp basıncı kadar (850-900 psi) CO₂ gönderildi. Daha sonra şiringa tipi pompa (ISCO D) yardımıyla CO₂ basılarak basınç 1500 psi'ye yükseltildi. Sıcaklık 40°C a sabitlendikten sonra tekrar CO₂ basılarak çalışma basıncı olan 2250 psi ye yükseltildi. 12 saat sürdürülen tekimenin 3.,6.,9. ve 12. saatlerinde örnekler çıkış vanasından diklorometan içerisine alınıp kiral kolon takılmış gaz kromatografisinde incelendi. Tüm reaksiyonlar sonunda en yüksek dönüşüm ve enantiyomerik seçicilik gösteren epoksidasyon reaksiyonunun koşulları ve dönüşümü Çizelge 3.6. da verilmiştir.

Çizelge 3.6. ScCO₂ içerisinde yapılan tüm epoksidasyon reaksiyonlarının dönüşüm tablosu

Dönüşüm	Sıcaklık	Katalizör	Oksidant	Çözücü	Süre
-	40°C	MnL ₁₋₁₀	H ₂ O ₂	Aseton	12 sa
-	40°C	MnL ₁₋₁₀	H ₂ O ₂ /NaHCO ₃	DMF	12 sa
-	40°C	MnL ₁₋₁₀	NaOCl/Na ₂ HPO ₄	DCM	12 sa
-	40°C	MnL ₁₋₁₀	NaOCl/PPNO	DCM	12 sa
+	40°C	MnL ₁₋₁₀	PhIO	Asetonitril	12 sa
+	40°C	MnL ₁₋₁₀	Diterbutilperoksit	DCM	12 sa

3.2.4.2.(1). PhIO ile Yapılan Çalışmalar

PhIO: Karıştırıcılı 1,04 g (10 mmol) stiren, 0,1 g (%1mol) katalizör, 1,06 g (10 mmol) etilbenzen (iç standart) konulup, reaktör cihaza yerleştirildikten sonra, oda sıcaklığında 2000 psi CO₂ basıldı. 0.,3.,6.,9., ve 12. saatlerde örnekler alınarak reaksiyon devam ettirildi. Elde edilen verim ve enantiyo fazlalıklar aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 3.7. L₁₋₅Mn'ın farklı reaksiyon sürelerinin dönüşüm ve verimliliğe etkisi(%)

	Katalizör	0. saat		3. saat		6. Saat		9. Saat		12. Saat	
		Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim
1	L ₁ Mn	0	0	12	9	25	17	27	13	30	8
2	L ₂ Mn	0	0	17	11	31	19	34	20	36	16
3	L ₃ Mn	0	0	14	8	23	15	23	12	25	11
4	L ₄ Mn	0	0	19	12	29	20	33	22	30	17
5	L ₅ Mn	0	0	23	15	38	26	43	30	46	23
6	L ₆ Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	L ₇ Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	L ₈ Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	L ₉ Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	L ₁₀ Mn	0	0	5	3	13	8	14	7	18	5

Çizelge 3.8. L₁₋₅Mn'ın 3. ve 6. Saatlerdeki enantiyo seçicilik (ee)

	Katalizör	Substrat	% ee* 3. saat	% ee* 6. saat
1	L ₁ Mn	Stiren	53	50
2	L ₂ Mn	Stiren	73	72
3	L ₃ Mn	Stiren	42	43
4	L ₄ Mn	Stiren	39	37
5	L ₅ Mn	Stiren	44	46

*stirenoksit, veriler 3 tekrarın ortalamasıdır.

3.2.4.2.(2). Detersiyerbutilperoksit ile Yapılan Çalışmalar

Karıştırıcı yüksek basınç reaktörüne 1,04 g (10 mmol) stiren, 0,1 g katalizör, 2 mL detersiyerbutilperoksit konulup, reaktör cihaza yerleştirildikten sonra, oda sıcaklığında 2000 psi CO₂ basıldı. 0.,3.,6.,9., ve 12. saatlerde örnekler alınarak reaksiyon devam ettirildi. Elde edilen verim ve enantiyo fazlalıklar aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 3.9. L₁₋₁₀Mn'in farklı reaksiyon sürelerinin dönüşüm ve verimliliğe etkisi(%)

		0. saat		3. saat		6. Saat		9. Saat		12. Saat	
	Katalizör	Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim	Dön.	Verim
1	L ₁ Mn	0	0	22	19	36	30	41	29	43	19
2	L ₂ Mn	0	0	27	24	41	35	46	31	51	23
3	L ₃ Mn	0	0	23	20	31	26	34	27	35	17
4	L ₄ Mn	0	0	29	26	40	34	45	32	53	25
5	L ₅ Mn	0	0	35	33	50	46	56	47	63	39
6	L ₆ Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	L ₇ Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	L ₈ Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	L ₉ Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	L ₁₀ Mn	0	0	11	7	25	14	29	12	35	12

Çizelge 3.10. L₁₋₅Mn'ın 3. ve 6. Saatlerdeki enantiyo seçicilik (ee)

	Katalizör	Substrat	% ee 3. saat	% ee 6. saat
1	L ₁ Mn	Stiren	57	59
2	L ₂ Mn	Stiren	77	76
3	L ₃ Mn	Stiren	46	47
4	L ₄ Mn	Stiren	43	41
5	L ₅ Mn	Stiren	48	49

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında yapılan çalışmaların sonuçlarını;

- Ligand ve metal komplekslerinin hazırlanması (4.1.)
 - Komplekslerin scCO₂ içerisinde çözünürlüklerinin belirlenmesi (4.2.)
 - Sentezlenen komplekslerin katalitik etkinliklerinin incelenmesi (4.3.)
- olmak üzere üç ana başlıkta aşağıda sunulmuştur.

4.1. Ligand ve Metal Komplekslerin Sentezleri

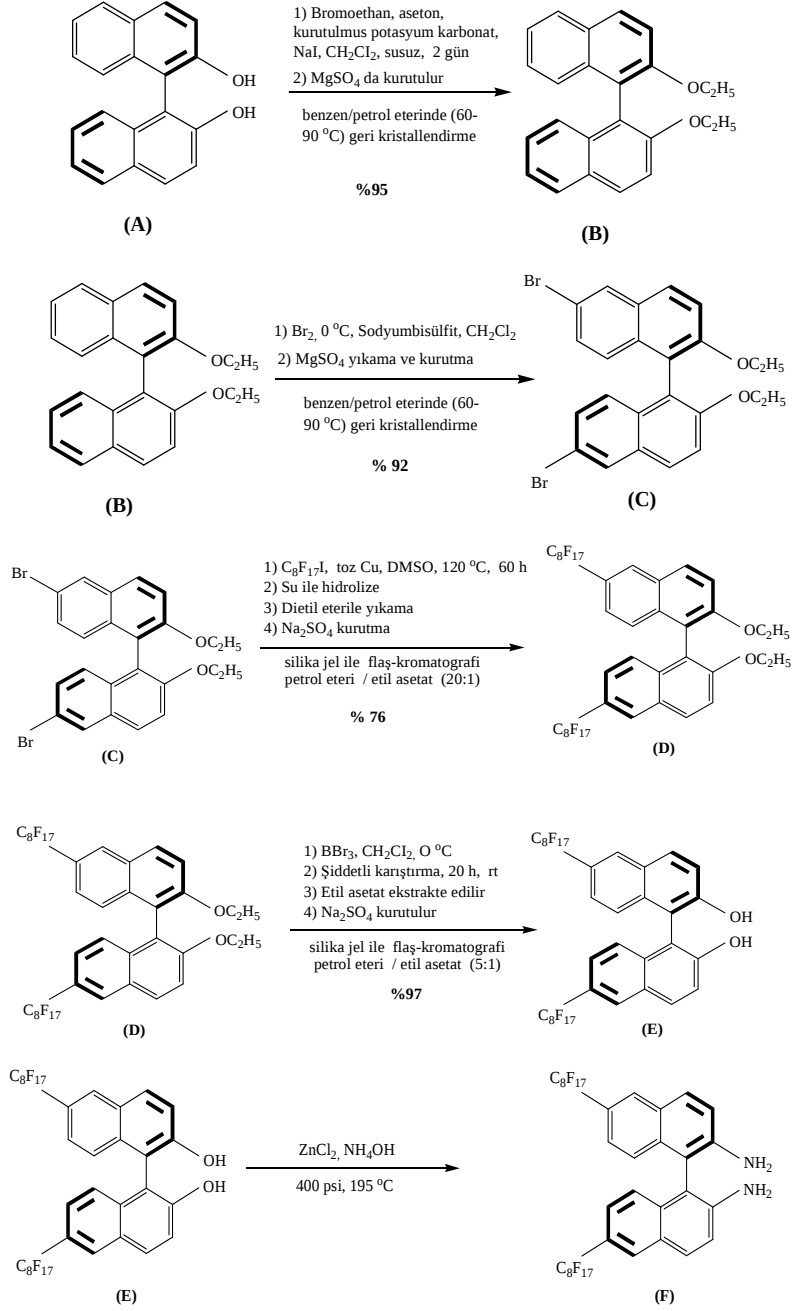
Tez kapsamında sentezlenen ara ürünler, ligandlar ve metal komplekslerin karakterizasyonunda: Elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin spektrumlarında yapısal karakterizasyonda yararlanılan önemli bulgulara ait değerlendirmeler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

4.1.1. L₁₋₅Mn Komplekslerinin Eldesinde Gerekli Ara Kimyasalların Sentezi

L₁₋₅ nolu ligantların sentezinde florlu amin grubu ile salisil aldehit türevlerinin kondenzasyon tepkimesi denenmiş ancak bu yolla Schiff bazı oluşturulamamıştır. Bu nedenle L₁₋₅Mn komplekslerin sentezleri 6,6'-diheptadekaflorooktil-2,2'-diamino-1,1'-binaftil, salisil aldehit ve manganasetatın kalıp etki yardımıyla metal üzerinde kondenzasyonu ile tek aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, ilk aşamada çıkış maddesi olarak kullanılan 6,6'-diheptadekaflorooktil-2,2'-diamino-1,1'-binaftil iki farklı yöntemle sentezlenmiş, sentezler için önerilen yöntem (I) ve yöntem (II)'den verimliliği yüksek olan yöntem (II) tercih edilmiştir.

4.1.1.1. 6,6'-diheptadekafloorooktil-2,2'-diamino-1,1'-binaftil Sentez Yöntemleri

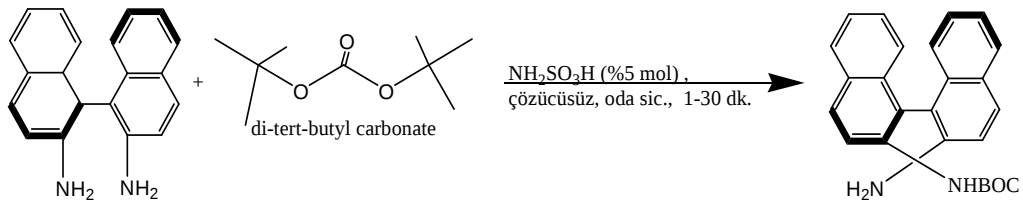
Yöntem (I): (*R*)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil'den çıkılarak aşağıdaki tepkimeler uyarınca sentezi denenmiştir,



Şekil 4.1. 6,6'- Diheptadekafloorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil sentezi

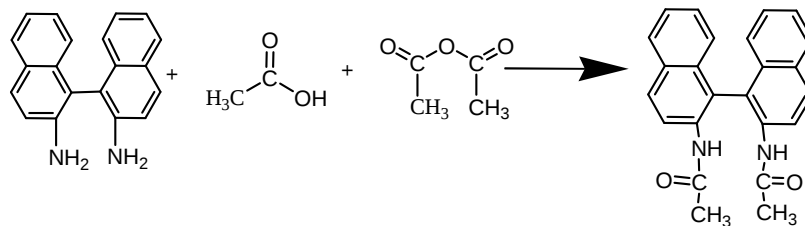
Ancak (*R*)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil'den çıkılarak gerçekleştirilen sentezin son aşamasında –OH, –NH₂ değişikliği tepkimesinin verimliliğinin çok düşük olması (% 22) nedeniyle çıkış maddesi olarak kullanılan 6,6'-diheptadekaflorooktil-2,2'-diamino-1,1'-binaftil sentezi için aşağıda verilen yeni yöntem geliştirilmiştir.

Yöntem (II) : Bu yöntemde çıkış maddesi olarak (*R*)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil yerine (*R*)-2,2'-diamino-1,1'-binaftil den yararlanılmıştır. Bromlama ve florlama aşamalarında amin grubu üzerinden gerçekleşebilecek tepkimeleri önlemek amacıyla amin grubu korunmuştur. Literatürlerde bu tip tepkimelerde koruma işleminin detersiyerbutilkarbonat (BOC) veya asetanhidrit ile yapıldığı bildirilmektedir (şekil 4.2.) (Gaucher, 2001). Tez kapsamında her iki yöntemde denenmiş ancak BOC ile yapılan koruma işlemi sonrası çekilen FT-IR spektrumunda 3400-3500 cm⁻¹ civarında ikili pik görünmesi BOC grubunun aminlerden sadece birisine bağlandığının anlaşılması üzerine asetanhidrit ile koruma kullanılmıştır.



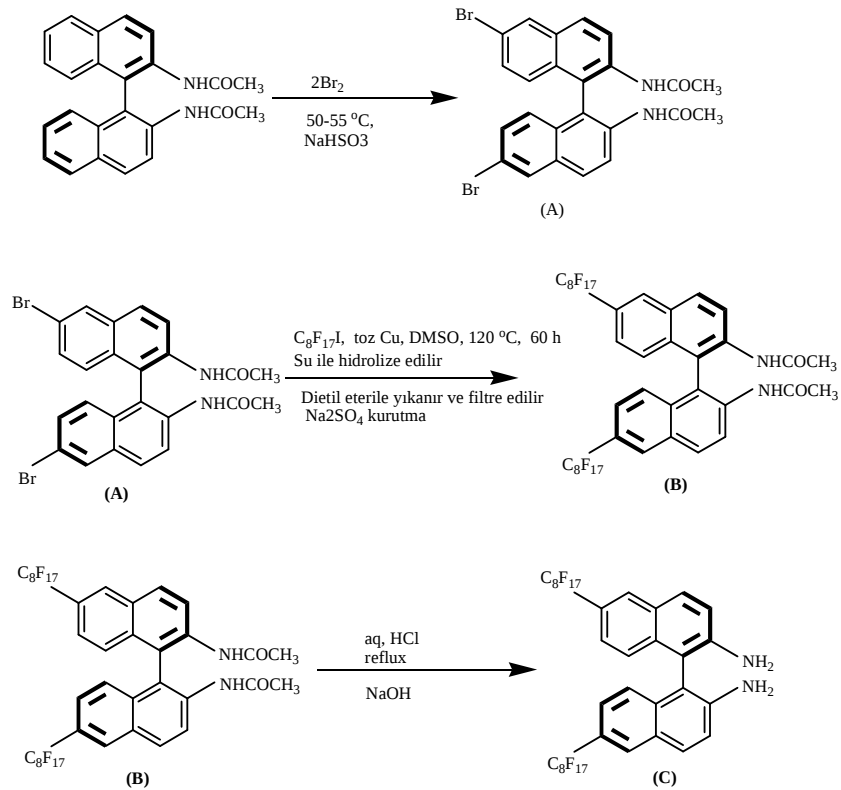
Şekil 4.2. BOC ile koruma

BOC ile yapılan koruma işleminin başarısız olması sonrası koruma işlemi aynı amaç ile kullanıldığı bilinen asetanhidrit ile aşağıdaki reaksiyon uyarınca denenmiştir (şekil 4.3.). IR de 3400 cm⁻¹ de görülen piklerin teke düşmesi, ¹H NMR da 8.33'teki singlet pikler her iki amin grubunun asetamide dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.3. Asetanhidrit ile koruma

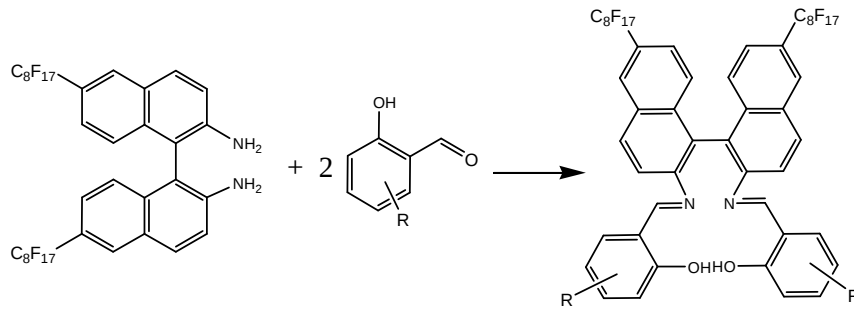
Aset anhidrit ile korunmuş 1,1'-binaftil-2,2'-diamin bileşiğinden, 6,6'-bisheptadekaflorooktil-1,1'-dinaftil-2,2'-diamin sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir (şekil 4.4.). Birinci ve ikinci aşamada bromlama ve brom-Rf yerdeğiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiş, üçüncü aşamada ise koruma kaldırma işlemi ile Schiff bazı sentezinde kullanılacak 6,6'-diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1'-binaftil sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez ürünlerinin IR spektrumları incelendiğinde (A) bileşiği için 678, ve 1068 cm^{-1} de gözlenen pikler yapıya Br'un bağlandığını göstermektedir. (B) bileşiğinde ise (A)'da 678, ve 1068 cm^{-1} de gözlenen piklerin kaybolması ayrıca bromlu binaftil bileşiğinde gözlenmeyen ancak Rf bağlı bileşikte bulunan 1115 ve 1209 cm^{-1} deki C-F bağına ait şiddetli pikler yapıya Rf grubunun bağlandığını göstermektedir. (C) bileşiğinde de 3400 cm^{-1} civarındaki ikili pikler asetanhidritle korunmuş amin gruplarından korumanın başarıyla kaldırıldığını destekler sonuçlardır.



Şekil 4.4. 6,6'- Diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil sentezi

4.1.2. L₁₋₅Mn Kompleksleri Sentezleri

L₁₋₅Mn komplekslerini elde etmek için öncelikle alışlagelmiş yöntemler esasınca ilk olarak florlanmış binaftil aminin salisilaldehit ile kondenzasyonu sonucu ligandlar oluşturulup (şekil 4.5.), elde edilen ligandların mangan kompleksleri sentezlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla florlanmış binaftil amin ile salisilaldehitin susuz etil alkoldeki çözeltilerinin karıştırılıp geri soğutucu altında 3 saat kaynatılması işlemiyle ligand sentezi denenmiştir, süre sonunda beklenildiği gibi renk dönüşümü ve ligandın oluşumunu gösterir çökelek ve ince tabakada yürüyen belirgin bir ürün gözlenmemesi üzerine kaynama süresi önce 5 sonra 8 saate çıkarılmış ancak olumlu bir sonuç alınamamıştır. Tepkime ortamına susuz NaHCO₃ ilave edilerek tekrar edilmiş ancak 8 saat sonunda % 8 gibi çok düşük bir verimle ligand elde edilmiştir.

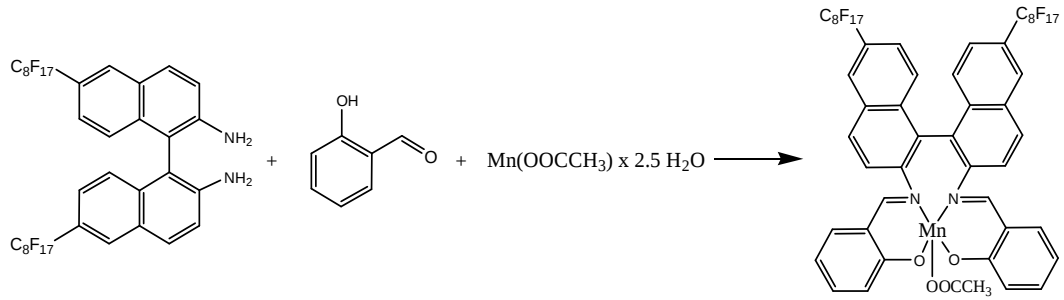


Şekil 4.5. L₁₋₅Mn komplekslerinin sentezi

Sentez daha sonra farklı aldehit kullanılarak çözücü olarak kullanılan etil alkol yerine metil alkol, toluen ve diklorometan kullanılarak tekrar edilmiş ancak sonuç alınamamıştır. Schiff bazı türevi ligand sentezleri nispeten kolay ve yüksek verimli sentezlerdir, ancak bu çalışma naftalin halkasına eklemiş olduğumuz perfloro alkil grubunun halka ile etkileşimlerinin kondenzasyonu zorlaştırdığını düşündürmüştür.

Yapılan literatür taramaları, genel sentez yöntemlerinin yukarıda yapmış olduğumuz denemeler çevresinde yoğunlaştığını göstermektedir. Ancak Kashiwara ve Hiroshi (1999) tarafından yapılan çalışmanın özetinde (patent) aldehit, amin ve metal tuzunun aynı ortamda reaksiyona girdirilerek ligand ve kompleksin kalıp etki (teplate effect) den yararlanılarak aynı anda ve yüksek verimle oluşturulduğu (%99)

bildirilmiştir. Maliyeti çok yüksek olan perfloroaminin kullanarak ligand ve bu liganttan da yine düşük verimle kompleks hazırlamak yerine, kompleksler Kashihara, Hiroshi (1999) nin çalışmasında olduğu gibi kalıp etkiden yararlanılarak aşağıdaki reaksiyon uyarınca sentezlenmiştir (şekil 4.6.).



Şekil 4.6. L₁₋₅Mn komplekslerinin sentezi

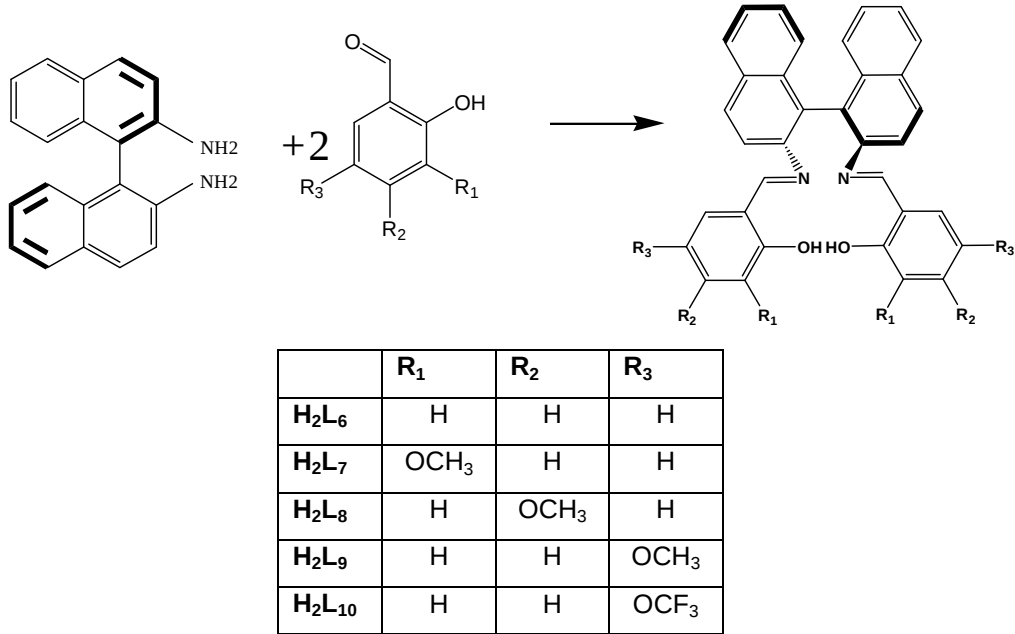
Sentezlenen ligandlarının metal komplekslerinin sentezlerinde metal olarak epoksidasyon tepkimelerinde etkinliği bilinen Mn(III) seçilmiştir. Sentezlenen komplekslerin spektroskopik verileri incelendiğinde komplekslerin beklenildiği şekilde oluştuğu, manganın 5. koordinasyonunu asetat doldurduğu görülmektedir.

Elementel analiz verileri incelendiğinde bulunan değerlerin teorik verilerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. FT-IR spektrumunda ligantta 3000-3500 cm⁻¹ aralığında gözlenen yayvan –OH piklerinin görülmemesi –OH’ın metale koordine olduğu, 1610-1620 cm⁻¹ de gözlenen piklerden imin grubunun (C=N) oluştuğu ve metale koordine olduğu, 3350 cm⁻¹ civarında gözlenen piklerden manganın 5. koordinasyonunu asetatla tamamladığı anlaşılmaktadır. LC-MS spektrumunda da moleküler iyon piklerinin beklenildiği gibi (L₁Mn: 1440, L₂₋₄Mn: 1499) molekül ağırlıklarını gösterir yerlerde çıkmışlardır. Yalnız L₅Mn’ın molekül ağırlığı LC-MS spektrumlarının ölçüm değerlerinin üstünde olduğu için L₅Mn’ın kütle spektrumları kıstas olarak alınamaz ancak diğer yapı analiz verileri sonuçlarla paralellik göstermektedir. İkinci piklerde gözlenen ve 59 luk kütle azalışı ilk kopan grubun asetat olduğunu göstermektedir.

4.1.3. L₆₋₁₀ Ligandları ve L₆₋₁₀Mn Kompleksleri Sentezleri

4.1.3.1. L₆₋₁₀ Ligand Sentezleri

2,2'-diamino-1,1'-binaftil ile salisilaldehit türevlerinin reaksiyonu sonucu 6-10 ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandların yapısal karakterizasyonunda elementel analiz, IR ve ¹H NMR spektrumlarından yararlanılmış elde edilen bulgular sentez yöntemlerinin sonunda ayrıntılı olarak verilmiştir.

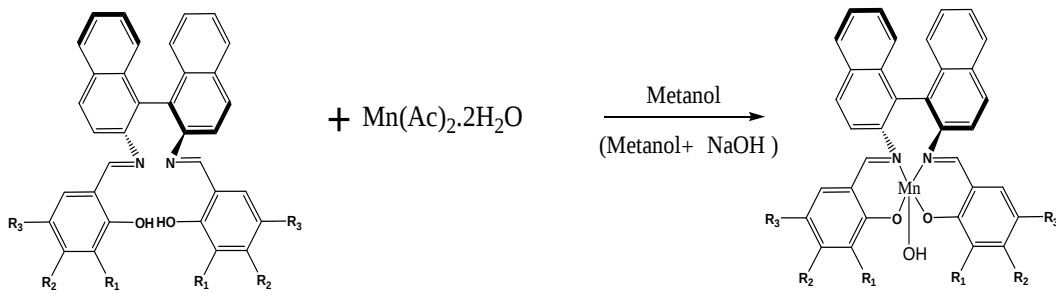


Şekil 4.7. Sentezlenen ligandlar

Elde edilen ligandların elementel analiz verilerinde elde edilen deneysel sonuçlar teorik sonuçlarla uyum içerisinde bulunmuştur. IR spektrumlarında da 1620-1600 cm⁻¹ civarında gözlenen pikler imin grubunun varlığını dolayısıyla amin ile aldehitin kondenzasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer yandan 3400-3350 cm⁻¹ aralığında gözlenen amin grubuna ait karakteristik ikili pikin kaybolması bu bulguyu desteklemektedir. 3500-3200 cm⁻¹ civarında gözlenen -OH'a ait yayvan pik, 3050 cm⁻¹ civarında gözlenen Ar-H, 1100 cm⁻¹ de gözlenen C-O-C pikleri IR spektrumunda gözlenen yapıya ilişkin diğer verilerdir. Ayrıca ¹H NMR

spektrumunda kondenzasyonu ve kondenzasyonun tamamlandığını gösteren en önemli iki bulgu 8.74-8.61 ppm aralığında gözlenen imin protonuna (HC=N) ait singlet pik ve 5 ppm civarında gözlenmesi gereken amin protonlarına ait piklerin tamamen kaybolmasıdır. ^1H NMR spektrumunda gözlenen diğer pikler ise; 12 ppm civarında singlet olarak gözlenen –OH pikleri, 8-6 ppm aralığında gözlenen aromatik naftil ve fenil halkalarındaki protonlara ait pikler, –OCH₃ bulunduran yapılarda 3,8 ppm civarında gözlenen sinlet pikler olarak verilebilir. (ayrıntılar sentezlerin sonunda verilmiştir).

4.1.3.2. L₆₋₁₀Mn Kompleks Sentezleri



Şekil 4.8. L₆₋₁₀Mn Komplekslerinin sentez şeması

Komplekslerin oluşumunda manganın 5. koordinasyonunu asetat ile tamamlaması beklenmekteydi ancak FT-IR sonuçları asetat yerine –OH bağlandığını işaret etmektedir (şekil 4.8.). Bu durumun kullanılan metoksilattan kaynaklandığı düşünülmektedir, ancak metoksilat kullanılmadığı takdirde mangan çok az koordine olmaktadır. Diğer yandan 5. koordinasyonun –OH veya asetat olması süperkritik karbondioksit ortamında çözünürlüğün hedeflendiği bu çalışmada fazla önem arz etmemektedir.

4.2. Metal Komplekslerin ScCO₂ de Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

Elde edilen komplekslerin katalitik uygulamalarda homojen katalizör olarak kullanılabilmesi için scCO₂ içerisinde çözünmesi gerekmektedir. Literatürlerde uzun zincirli flor takılmış bileşiklerin scCO₂ de çözünür oldukları bildirilmektedir.

Sentezlenen katalizörlerin yapıları incelendiğine $L_{1-5}Mn$ komplekslerinde uzun zincirli florlu gruplar olduğu ve beklenildiği gibi $scCO_2$ de çözünür nitelikte oldukları belirlenmiştir.

Elde edilen $L_{1-10}Mn$ komplekslerinin $scCO_2$ içerisindeki çözünürlükleri pencereleli reaktör içerisinde kalitatif olarak incelenmiştir. Tez önerisinde belirtildiği 2250 psi basınç $40^\circ C$ sıcaklıkta yapılan çalışmalar sonucunda $L_{1-5}Mn$ komplekslerinin tamamen çözündüğü, $L_{10}Mn$ kompleksinin ise kısmen çözünürlük gösterdiği, $L_{6-9}Mn$ komplekslerinin ise hiç çözünürlük göstermediği belirlenmiştir.

$L_{1-5}Mn$ komplekslerinin 2250 psi basınç ve $40^\circ C$ da kolaylıkla çözünmesi üzerine $40^\circ C$, 2000 ve 1750 psi basınçlardaki çözünürlükleri de incelenmiş her iki basınçta da komplekslerin çözündüğü ancak daha düşük basınçlarda çözünmenin tam olarak gerçekleşmediği belirlenmiştir.

4.3. Katalitik Etkinlik ve Seçiciliklerin Belirlenmesi

Sentezlenen katalizörlerin katalitik etkinlikleri stirenin epoksidasyon reaksiyonlarında incelenmiştir. Epoksidasyon tepkimelerinde katalitik etkinlikleri kıyaslama amacıyla deneyler hem organik çözücüler içerisinde hem de süperkritik karbondioksit içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deney şartlarının belirlenmesinde gerek katalizörlerin çözünürlüğü gerekse de stirenin epoksidasyon çalışmalarında literatür verileri dikkate alınarak bir dizi reaksiyonlar sonucunda veriler elde edilmiştir. Katalizör çözünürlüğü bu çalışmalarda etkin rol oynayacağından deneylerde kullanılacak sıcaklık ve basınç şartları çözünürlüklerin belirlenmesinden sonra tam olarak tespit edilmiştir.

Katalitik tepkimelerde dönüşüm, stirenoksit miktarları ve enantiyoseçicilikler kiral kolonlu gaz kromatografisi cihazından faydalanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen kromatogramlarda (*R*) ve (*S*) stirenoksitin alıkonma zamanlarının birbirlerinden ayrılması aşamasında güçlüklerle karşılaşmış fakat ölçüm programındaki değişikliklerle ayırmak mümkün olmuştur. Kolon şartları ve ölçümlerde kullanılan bu program hem literatürler ışığında hem de bir seri denemeler sonucunda oluşturulmuştur.

4.3.1. Organik Çözücü İçerisinde Yapılan Epoksidasyon Çalışmaları

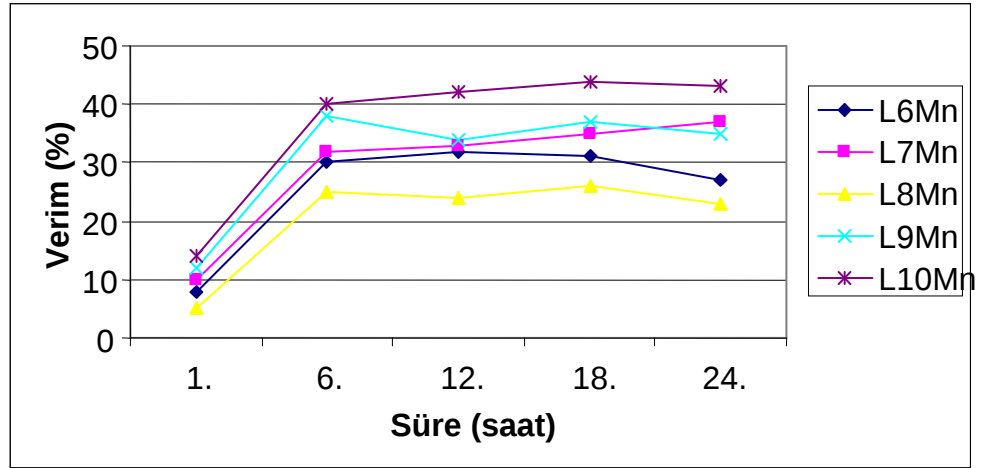
Sentezlenen katalizörler, organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilen stirenin epoksidasyonunda farklı etkinlikler göstermişlerdir. 24 saat boyunca devam ettirilen deneylerde sıcaklık, oksidant, yardımcı kimyasallar gibi parametrelerin dönüşüm ve seçiciliğe etkisi araştırılmış ve denenilen tüm reaksiyonların özeti Çizelge 3.1.de verilmiştir. Çizelgede da görüldüğü gibi H_2O_2 ve t-BuOOH'in kullanıldığı tepkimelerde dönüşüm gözlenirken diğer oksidantların varlığında dönüşüm gözlenmemiştir.

Epoksidasyon reaksiyonlarında oluşan epoksitler çeşitli organik bileşiklere de rahatlıkla dönüşebilir. Bu nedenle bu tür tepkimelerde sadece dönüşüme bakmak epoksit miktarını tayin etmek için yeterli olmaz. Epoksit miktarının kesin olarak belirleyebilmek için reaksiyonun epoksit verimliliğine de bakmak gerekir. Böylelikle epoksidasyon tepkimeleri gibi fazlaca ürün veren tepkimelerde dönüşüm, substratın oluşacak ürünlere ne kadar dönüştüğünü gösterirken, verim ise oluşan ürünlerden birinin diğerlerine göre ne kadar oluştuğunu gösterir. Ayrıca birçok ürün elde edilebilen bu tür tepkimelerde dönüşüm miktarını doğru tayin edebilmek için mutlaka iç standart kullanılması gerekmektedir.

H_2O_2 ile yapılan epoksidasyon tepkimelerinde $L_{1-5}Mn$ katalizörleri eşliğinde dönüşüm gözlenmezken, $L_{6-10}Mn$ katalizörleri eşliğinde dönüşüm gözlenmesi üzerine epoksit verimlilikleri de araştırılmış, farklı reaksiyon sürelerindeki yüzde verimlilikleri aşağıdaki grafikte verilmiştir (Çizelge 4.1). Grafik incelendiğinde verimlilik 6. saatte en yüksek, 12. saatin de 6. saate yakın fakat 12. saatten sonra verimlilikte sabitlenme kısmen de düşüş görülmektedir. Bunu nedeni oluşan epoksitin reaksiyon ortamında bir süre sonra aldehit, keton gibi organik moleküllere dönüşümüyle açıklanabilir. Katalizörlerin kendi aralarında verimlilikleri incelendiğinde en düşük verimlilik OCH_3 'ün meta pozisyonunda bulunduğu L_8Mn olduğu, orto ve para pozisyonunda bulunduğu L_7Mn ve L_9Mn da ise yaklaşık değerler görülmektedir. Enantiyo seçicilikleri incelendiğinde ise orto pozisyonundaki L_7Mn 'ın diğer katalizörlere oranla çok daha yüksek enantiyo fazlalığı sahip olduğu

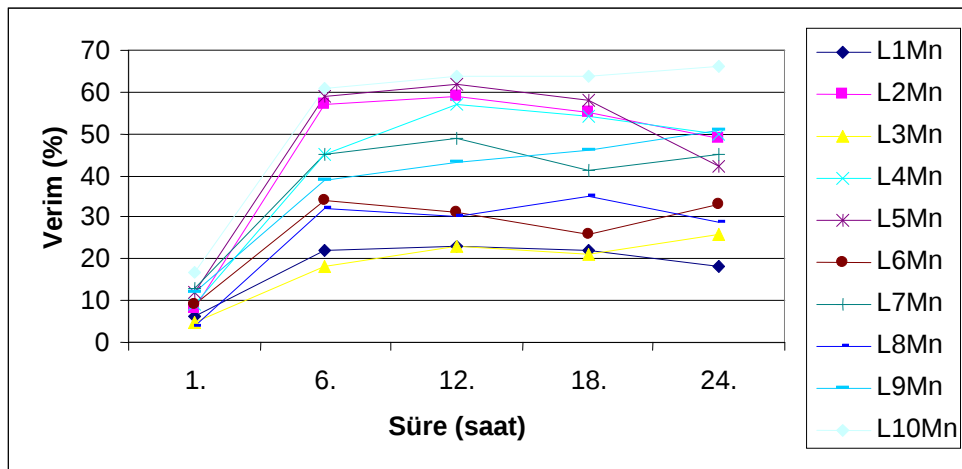
gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak orto pozisyonundaki metoksi grubunun yarattığı sterik engelden kaynaklı olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 4.1. L₆₋₁₀Mn'ın farklı reaksiyon sürelerindeki verimlilikleri



Ditersiyeerbütül peroksitle yapılan epoksidasyon tepkimeleri sonuçları H₂O₂ ile yapılan epoksidasyon sonuçlarıyla benzer bulgular taşımaktadır (Çizelge 4.2). H₂O₂ ile yapılan reaksiyonlardan farkı L₁₋₁₀ arasındaki tüm katalizörlerin stirenin epoksidasyonunda katalitik etkinlik göstererek, daha yüksek dönüşüm ve verimliliğin elde edilmesidir. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen yüzde verimlilikler aşağıdaki grafikte verilmiştir.

Çizelge 4.2. L₁₋₁₀Mn'ın farklı reaksiyon sürelerindeki verimlilikleri



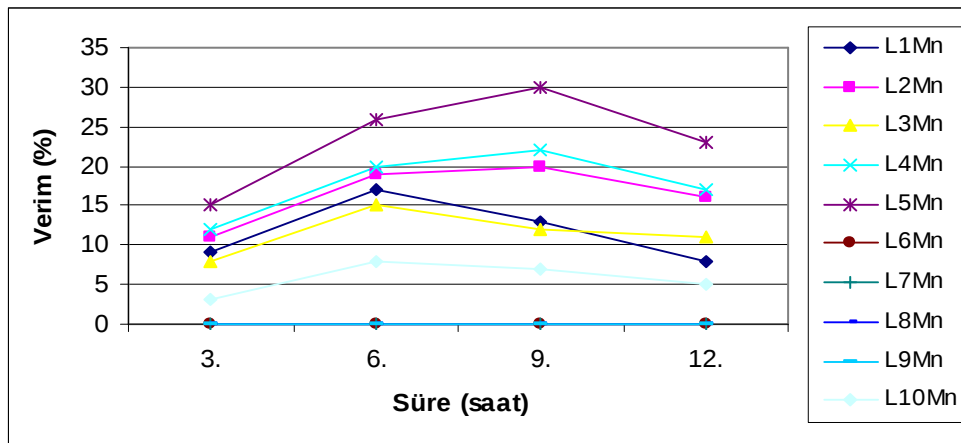
4.3.2. ScCO_2 İçerisinde Yapılan Epoksidasyon Çalışmaları:

Katalizörlerin scCO_2 içerisinde çözünürlüğünün önem arz etmesi dolayısıyla çözünürlük çalışmalarında tespit edilen 40°C sıcaklık ve 2250 psi basınçta katalitik etkinlik çalışmaları yapılmıştır. ScCO_2 içerisinde yapılan epoksidasyon çalışmaları organik çözücüler içerisinde yapılan deneylerin yöntemleri esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen tüm epoksidasyon reaksiyonlarının özeti Çizelge 3.8.de verilmiştir. Çizelgede da görüldüğü gibi PhIO ve t-BuOOH'in kullanıldığı tepkimelerde dönüşüm gözlenirken diğer oksidantların varlığında dönüşüm gözlenmemiştir. Bunun nedeni H_2O_2 ve NaOCl'in scCO_2 de PhIO ve t-BuOOH gibi çözünmemesinden kaynaklı olduğu söylenebilir.

Süperkritik karbondioksit içerisinde yapılan epoksidasyon reaksiyonlarında beklenildiği gibi scCO_2 de çözünen L_{1-5}Mn kompleksleri dönüşüm gösterirken, scCO_2 de çözünmeyen L_{6-9}Mn kompleksleri dönüşüm vermemiş, scCO_2 de kısmen çözünen L_{10}Mn kompleksi ise düşük dönüşüm vermiştir.

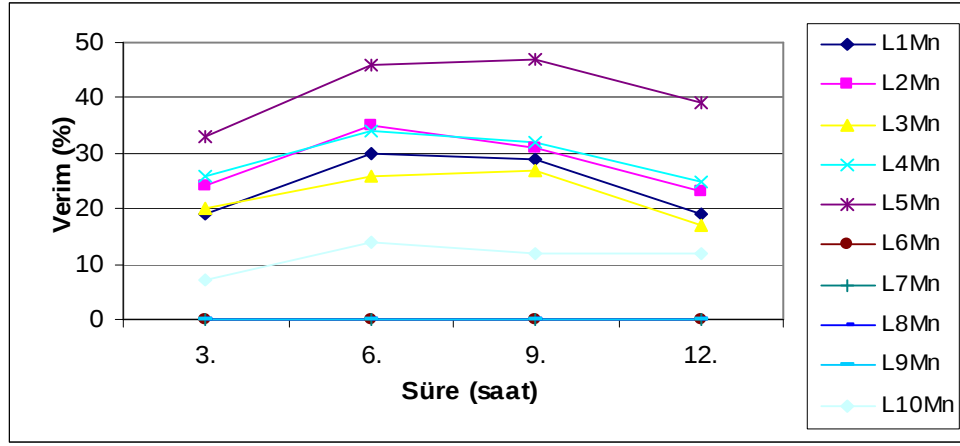
İyodesil benzenin kullanıldığı epoksidasyon reaksiyonlarında epoksit miktarını tayin etmek için reaksiyon verimlilikleri incelendiğinde verimlilik 6. saatte en yüksek, 9. saatin de 6. saate yakın fakat 9. saatten sonra verimlilikte düşüş görülmektedir (Çizelge 4.3.). Bunu nedeni oluşan epoksitin scCO_2 'nin kullanıldığı çözücü ortamında bir süre sonra karbonatlara dönüşümüyle açıklanabilir.

Çizelge 4.3. L_{1-10}Mn 'ın farklı reaksiyon sürelerindeki verimlilikleri



Ditersiyeerbütöl peroksitle yapılan epoksidasyon reaksiyonları PhIO ile yapılan epoksidasyon sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Yalnız Ditersiyeerbütöl peroksit kullanarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda daha yüksek dönüşüm ve verimliliğin elde edilmiştir (Çizelge 4.4). Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen yüzde verimlilikler aşağıdaki grafikte verilmiştir.

Çizelge 4.4. $L_{1-10}Mn$ 'ın farklı reaksiyon sürelerindeki verimlilikleri



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında Schiff bazı sentezinde kullanılan (*R*)-2,2' diamino-1,1'-binaftil bileşiği 6,6' pozisyonuna perfluoru grubu $[-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (Rf)] bağlanarak modifiye edilmiş, salisilaldehit ve türevleri ile kondenzasyonu sonucu naftalin halkası üzerinde fazla sayıda flor içeren (Rf) ve süperkritik karbondioksitte çözünür Mn(III) kompleksleri sentezlenmiştir (L_{1-5}Mn). Sentezlenen bu bileşiklerin Rf grubu içermeyen türevleri, (*R*)-2,2' diamino-1,1'-binaftil bileşiğinin salisilaldehit türevleri ile kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir (L_{6-10}Mn). Sentezlenen flor içeren ve içermeyen komplekslerin scCO_2 içerisindeki çözünürlükleri ve katalitik etkinlikleri incelenerek florlu grubun çözünürlük ve katalitik etkinlik üzerine etkisi araştırılmıştır.

Schiff bazı türevi ligandların sentezleri amin grubu içeren bir bileşik ile aldehit grubu içeren başka bir bileşiğin amin ve aldehit gruplarının kondenzasyonu ile kolaylıkla gerçekleşmektedir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen flor içermeyen (*R*)-2,2' diamino-1,1'-binaftil ile salisil aldehit türevlerinin sentezleri beklenildiği gibi kolaylıkla gerçekleşmiş ve ligandlar kolaylıkla kristallendirilerek oldukça saf olarak elde edilmişlerdir. 6,6' pozisyonunda Rf grubu içeren (*R*)-2,2' diamino-1,1'-binaftil ise salisilaldehit ve türevleriyle kondenzasyon tepkimesi vermemiştir. Rf grubu içeren (*R*)-2,2' diamino-1,1'-binaftil, salisil aldehit türevleriyle kondenzasyonunda kalıp etkiden (template effect) yararlanılmıştır. Sentez sırasında Mn(II)asetat kullanılmış, tepkime sürecinde aralıklarla ortama hava gönderilerek Mn(II) nin Mn(III) e yükseltgenmesi sağlanmış dolayısıyla aynı anda katalizör olarak kullanılacak olan kompleksin de sentezi gerçekleştirilmiştir.

Rf grubu içermeyen ligandın Mn(II) tuzu ile çıkılarak hazırlanan komplekste ise ligandda bulunan –OH gruplarının metale koordinasyonlarında güçlük yaşanmış, ortama kontrollü olarak eklenen sodyummetoksilat ile kompleksin oluşumu sağlanabilmiştir. Kalıp etki ile elde edilen Rf'li Mn(III) komplekslerinde beşinci koordinasyona asetat grubu bağlanırken, sodyummetoksilatın kullanıldığı Rf grubu içermeyen florsuz komplekslerde beşinci koordinasyona –OH grubu bağlanmıştır.

Süperkritik karbondioksit içerisinde yapılan çözünürlük testlerine uzun zincirli flor grubu içeren metal komplekslerin $scCO_2$ içerisinde düşük basınçlarda dahi çözündüğü Rf grubu içermeyen $L_{6-9}Mn$ komplekslerinin hiç çözünmediği, aldehitin para pozisyonunda $-OCF_3$ içeren $L_{10}Mn$ kompleksinin ise 2250 psi basıncında azda olsa çözündüğü gözlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin asimetrik epoksidasyon tepkimelerindeki katalitik etkinlik ve enantio-seçicilikleri model bileşik olarak seçilen stiren üzerinde denenmiştir. Katalitik tepkimeler yaygın olarak kullanılan organik çözücüler ve alternatif çözücü ortamı olarak seçilen süperkritik karbondioksit içerisinde gerçekleştirilmiştir. Katalitik çalışmalarda epoksidasyon verimliliğini etkileyen oksidant, çözücü ve reaksiyon süresi gibi parametreler incelenmiştir. $L_{6-10}Mn$ komplekslerinin H_2O_2 ve detersiyerbutilperoksit, $L_{1-5}Mn$ komplekslerinin ise PhIO ve detersiyer butilperoksitin oksidant olarak kullanıldığı katalitik çalışmalarda epoksit oluşturdıkları gözlenmiştir. Süre olarak 1., 6., 12. 18. ve 24. saatler incelenmiş, epoksidasyonun 6. saate kadar yükseliş gösterdiği 6-12 saatler arasında artışın kayda değer olmadığı 12.-24. saatler arasında ise bozunmalar veya farklı dönüşümler nedeniyle verimin düşüş gösterdiği belirlenmiştir. $ScCO_2$ içerisinde iyodosil benzen ve tersiyerbutilperoksit kullanılarak yapılan çalışmalarda $L_{1-5}Mn$ kompleksleri ile dönüşüm gözlenirken $L_{6-9}Mn$ komplekslerinde dönüşüm gözlenmemiş, $L_{10}Mn$ de ise %11 civarında dönüşüm (verimlilik %8) belirlenmiştir. İyodosil benzen ve tersiyerbutilperoksit dışındaki oksidantlarda ise dönüşüm gözlenmemiştir. Reaksiyon süresinde benzer şekilde 6. saatte maksimum verimliliğe ulaşılırken 6. saatten sonra verimlilikte gözlenen düşüşler epoksitlerin ortamdaki karbondioksitle karbonata dönüşmesinde yorumlanmıştır. Organik çözücü ve $scCO_2$ de yapılan çalışmalarda belirlenen enantiyofazlalıklar (ee) orto pozisyonunda sübstituent bulunduran L_2Mn ve L_7Mn katalizörlerin seçiciliklerinin diğerlerine nazaran fazla olduğunu göstermiştir. Bu durum orto sübstitüe ligantların sterik etkilerinin seçiciliği arttırdığına yorumlanmıştır.

Elde edilen sonuçlar atropizomeri gösteren binaftil türevi ligandlarla hazırlanan komplekslerin olefinlerin enantio seçici epoksidasyonlarında kullanılabilir nitelikte olduğunu göstermektedir. Flor içeren ligantlarla hazırlanan katalizörlerin

çözücü ortamı olarak seçilen $scCO_2$ de çözünür nitelikte olduğunu göstermektedir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin $scCO_2$ içerisinde sadece epoksidasyon tepkimelerinde kullanımı incelenmiştir. Bu çalışmalar farklı sıcaklık, farklı oksidantlar ve yardımcı oksidantlarla sistematik olarak geliştirilebilir. Diğer yandan sentezlenen ligandların farklı metallerle farklı tepkimelerdeki katalitik etkinlikleri incelenmelidir. Örneğin elde edilen ligandların bakır(II) ile oluşturacağı komplekslerin, epoksitlerin siklik karbonatlara dönüşümü tepkimesinde kullanımına ilişkin çalışmalar oldukça ilginç sonuçlar verecektir. Diğer yandan hidrojenasyon ve diğer oksidasyon tepkimeleri de çalışma devamında denenecektir.

KAYNAKLAR

- ABRAHAM, M.H., ZISSIMOS, A.H., HUDDLESTON, J.G., WILLAUER, H.D., ROGERS, R.D., ACREE, W.E. 2003. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 413.
- ALLEN B. C. F. and BELL A., 1942. *Organic Synthesis, Coll. Vol. 3*, p, 78 (1955); Vol 22, p. 19.
- ALTINEL, H., AVSAR G., GUZEL, B., 2009. Fluorinated rhodium-phosphine complexes as efficient homogeneous catalysts for the hydrogenation of styrene in supercritical carbon dioxide, *transition met chem* 34:331–335.
- BENITO A. S., STADTHERR, M. A., BRENNECKE, J. F., 2001. Multicomponent phase equilibrium measurements and modeling for the allylic epoxidation of trans-2-hexen-1-ol to (2R,3R)-3-propyloxiranemethanol in high-pressure carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 20, 1–13.
- BERNARDO K., LEPPARD S., ROBERT A., COMMENGES G., DAHAN F., MEUNIER B., 1996. *Inorg. Chem.* 35, 387.
- BERNARDO, K., ROBERT, A., DAHAN, F., MEUNIER, B., 1995. *New J. Chem.* 19, 129.
- BRINGMANN, G., MORTIMER, AJP., KELLER, PA., GRESSER, MJ., GARNER, J., BREUNING, M., 2005. "Atroposelective Synthesis of Axially Chiral Biaryl Compounds". *Angewandte Chemie International Edition* 44 (34): 5384–5427.
- CARROLL, M.A., EARLY, T.R., GORDON, R.S., HOLMES, A.B., ve SHUTE, R.E., 2000. *Synthesis in Supercritical Carbon Dioxide. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 1 : 463-464.
- CHE, C.-M., KWONG, H.-L., CHU, W.-C., CHENG, K.-F., LEE, W.-S., YU, H.-S., YEUNG, C.-T., EUR. CHEUNG, K.-K., 2002. *J. Inorg. Chem.* 1456.
- CHE, C.-M., HUANG J.-S., 2003. Metal complexes of chiral binaphthyl Schiff-base ligands and their application in stereoselective organic transformations, *Coordination Chemistry Reviews* 242, 97-113.

- CHENG M-C., CHAN MICHAEL C-W., PENG S-M., CHEUNG K-K. and CHE C-M., 1997. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3479–3482.
- CRABTREE, R. H., 1990. *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*, New York, 185-208s.
- DONG C., ZHANG J., ZHENG W., ZHANG L., YU Z., CHOI M-C. K. and CHAN A-S. C., 2000. Heterogeneous asymmetric addition of diethylzinc to aromatic aldehydes catalyzed by Ti(IV)/imine bridged poly(R)-binaphthol. *Tetrahedron: Asymmetry* 11 : 2449-2454.
- DUPONT, J., DE SOUZA, R.F., SUAREZ, P.A.Z., 2002. *Chem. Rev.*, 102 : 3667
- FLANAGAN, S. P., GUIRY, P. J., 2006. Substituent electronic effects in chiral ligands for asymmetric catalysis, *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 2125-2154.
- GAUCHER, A., ZULIANI, Y., CABARET, D., WAKSELMAN, M., MAZELEYRAT, J.P., 2001. Synthesis and resolution of $\beta^{2,2}$ -HBin, the first enantiomerically stable β -amino acid with chirality only due to axial dissymmetry, *Tetrahedron: Asymmetry* 12, 2571-2580.
- GONG B., FU X., CHEN J., LI Y., ZOU X., TU X., DING P., MA L., 2009. Synthesis of a new type of immobilized chiral salen Mn(III) complex as effective catalysts for asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins, *Journal of Catalysis* 262, 9–17.
- GUPTA K. C., SUTAR A., 2008. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews* 252, 1420–1450.
- GUZEL, B., and AKGERMAN, A., 1999. Solubility of Disperse and Mordant Dyes in Supercritical CO₂, *Journal of Chemistry, England*, 44:83-85.
- GUZEL, B., OMARY, M.A., FACKLER, J.P., AKGERMAN, A., 2001. *Inorg. Chem. Acta.*, 325, 45–50.
- GROVES, J.T.; NEMO, T.E.; MYERS, R.S., 1979. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1032.
- GROVES, J.T.; MYERS, R.S., 1983. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5791.
- GEOFFREY R. H. and KOLIS J. W., 1998. The Diastereoselective Epoxidation of Olefins in Supercritical Carbon Dioxide, *Tetrahedron Letters* 39, 5923-5926.

- HAAS G. R. and KOLIS J. W., 1998. The Diastereoselective Epoxidation of Olefins in Supercritical Carbon Dioxide, *Tetrahedron Letters* 39, 5923—5926.
- HARVATH, L.T. and RAVAI, J., 1994. *Science*, 266:72-75.
- HENBEST, H.B. 1965. *Chem. Soc., Spec. Publ.*, 19, 83.
- HO C.-W., CHENG W.-C., CHENG M.-C., PENG S.-M., CHENG K.-Y., CHE C.-M., J., 1996. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 405.
- HOCKE, H., and UOZUMI, Y., 2003. A simple synthetic approach to homochiral 6- and 6'-substitued 1,1'-binaphthyl derivatives, *Tetrahedron* 59, 619-630.
- IRIE, R.; NODA, K.; ITO, Y.; MATSUMOTO, N.; KATSUKI, T., 1990. *Tetrahedron Lett.*, 31, 7345.
- JESSOP, P.G., LEITNER, W., 1999. *Chemical synthesis using supercritical fluids*. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim.
- KAINZ, S., KOCH, D., BAUMANN, W. and LEITNER, W., 1997. Perfluoroalkyl-Substituted Arylphosphanes as Ligands for Homogeneous Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide. *Angew. Chem. Int. Engl.*, 36 (15) : 1628-1630.
- KAYA, I., YILDIZ, M. ve KOYUNCU, 2002. The synthesis and characterization of new oligo(polyether)s with Schiff base type. *Synthetic Metals*, 128; 267–272.
- KASHIHARA, HIROSHI, 1999. JPO Application JP11209387, Filed: 01/26/1998, Published: 08/03/1999.
- KRISHNAN, R. and VANCHEESAN, 2000. Synthesis, characterization and catalytic activity of polynuclear manganese complexes of 2,5-dihydroxyterephthalaldehyde for epoxidation of olefins with H₂O₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 157; 15-24.
- LIU W-S., ZHANG R., HUANG J-S., CHE C-M., PENG S-M., 2001. Synthesis and X-ray crystal structure of a chiral molybdenum porphyrin and its catalytic behaviour toward asymmetric epoxidation of aromatic alkenes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 634, 34–38.

- LOULOUDI, M., KOLOKYTHA, C. and HADJILIADIS, N., 2002. Alkene epoxidation catalysed by binuclear manganese complexes. *Journal of Molecular Catalysis A*, 180; 19-24.
- LU X-H., XIA Q-H., ZHAN H.-J., YUAN H.-X., YE C.-P., SU K.-X., XU G., 2006. Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate Schiff-base complexes for the epoxidation of styrene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 250, 62–69.
- MAILLARD D., BAYARDON J., KURICHIPARAMBIL J-D., NGUEFACK-FOURNIER C., and SINOUE D., 2002. Chiral perfluorinated analogues of MOP. Synthesis and applications in catalysis. *Tetrahedron: Asymmetry* 13 : 1449–1456.
- MESSLER, G.L., TARR, D., 1990. A., *Inorganik Kimya*, ed: N. Karacan ve P. Gürkan, 2. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.s 497-508.
- MUSIE, G., WEI, M., SUBRAMANIAM, B., Busch, D., 2001. Catalytic oxidations in carbon dioxide-based reaction media, including novel CO₂-expanded phases, *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221, 789-820.
- O'CONNOR, M.J., ERNST, R.E., HOLM, R.H., J., 1968. *Am. Chem. Soc.* 90, 4561.
- OJIMA, I., 1993. Ed.; *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH: New York.
- PALO, D.R. and ERKEY, C., 1998. "Solubility of dichlorobis(triphenylphosphine) nickel(II) in supercritical carbon dioxide", *J.Chem. Eng. Data*, 43, 47-48.
- PATEL, M.J. and TRIVEDI, B.M., 2006. Synthesis And Catalytic Activity Of Binuclear Mn(II,III)–BINOL Complexes For Epoxidation Of Olefins, *Applied Organometallic Chemistry* 20: 521–526.
- PETRUCCI, R. H., HARWOOD, W. S., 1995. *Genel Kimya* 2, ed: T. UYAR, 6. Baskı, Palme Yayıncılık , Ankara, s.541.
- PFEIFFER, P., BREITH, E., LUBBE, E. and TSUMAKI, T., 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe, *Annalen Der Chemie*, 503, 84–127.
- RENEHAN, M, F., SCHANZ H.-J., MCGARRIGLE E. M., DALTON, C. T., DALY, A. M., GILHEANY D. G., 2005. Unsymmetrical chiral salen Schiff base ligands Synthesis and use in metal-based asymmetric

- epoxidation reactions, *Journal of Molecular Catalysis: Chemical* 231, 205-220.
- PIETIKAINEN, P., 2001. Mn-salen catalyzed asymmetric epoxidation: search for new oxidation system, (Yüksek Lisans tezi), University of Helsinki Faculty of Science.
- SAKIYAMA, H., OKAWA, H., OGUNI, N., KATSUKI, T., IRIE BULL, R. 1992. *Chem. Soc. Jpn* 606, 65.
- SILVA, A. R., FIGUEIREDO, J.L., (2004), *Microporous and Mesoporous Metaterials* 68, 83-89.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F.J., and NIEMAN, T. A., (1998). *Principles of Instrumental Analysis*, (Ed. E. Kılıç). *Enstrumental Analiz İlkeleri* , Bilim Yayıncılık, 1. baskı, s. 366, 768-777.
- SONG J., ZHANG Z., HAN B., (2008). Epoxidation of styrene to styrene oxide using carbon dioxide and hydrogen peroxide in ionic liquids, *Journa of Molecular Catalysis A: Chemical Article*, 279, 235-238.
- SORIENTE A., DE ROS M., LAMBERTI M., 2005. Synthesis, crystal structure and application in regio-and stereoselective epoxidation of allylic alcohol of titanium binaphthyl-bridged Schiff base, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 253, 253-259.
- SPESSARD, G.O., MIESSLER. G.L., 1997. *Organometallic Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, s. 262-275.
- STRADI B. A., STADTHERR M. A., BRENNECKE J. F., 2001. Multicomponent phase equilibrium measurements and modeling for the allylic epoxidation of trans-2-hexen-1-ol to (2R,3R)-3-propyloxiranemethanol in high-pressure carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 20, 1–13.
- VENKATARAMANAN N. S., KUPPURAJ G., RAJAGOPAL S., 2005. Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds: synthetic and mechanistic aspects, *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1249, 1268.
- WANG, Y., STACK, T.D.P., 1996. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 13097.

- WAGNER, K-D., DAHMEN N., and DINJUS, E., 2000. Solubility of Triphenylphosphine, Tris(p-fluorophenyl)phosphine, Tris(pentafluorophenyl)phosphine, and Tris(trifluoromethylphenyl) phosphine in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng., Data* 45: 672-677.
- WOODARD, S. S., FINN, M. G.; SHARPLESS, K. B., 1991. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 106-113.
- ZHANG, W.; LOEBACH, J.L.; WILSON, S.R.; JACOBSEN, E.N., 1990. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2801.
- ZHENG-KAI, LIANG L., YANG L., CHEN H., ZHOU X-G., 2005. Asymmetric epoxidation catalyzed by Cr(III)-binaphthyl Schiff base complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 235 108-113.
- ZHOU, X.-G., HUANG, J.-S., KO, P.-H., CHEUNG, K.-K., CHE, C.-M., 1999. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 3303.

ÖZGEÇMİŞ

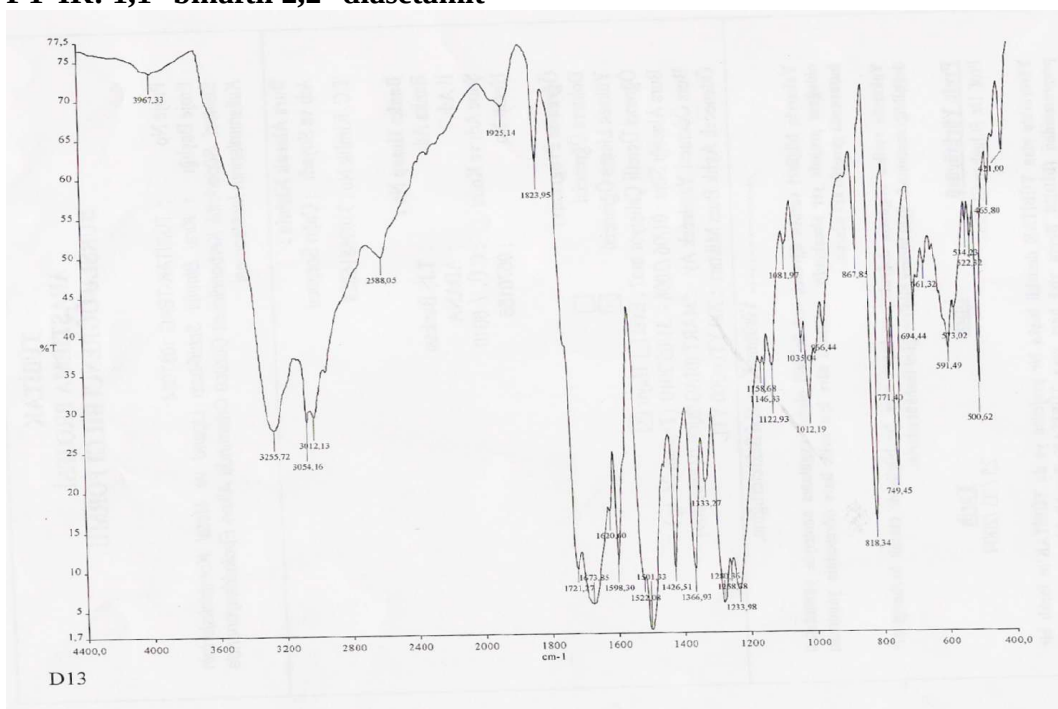
03/07/1984 yılında Adana’da doğdu. İlkokulu Celaleddin Seyhan İlköğretim Okulu’nda, orta öğrenimini Gazi İlköğretim Okulu’nda ve lise eğitimini Seyhan Rotary Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde başladığı lisans eğitimini 2007 yılında tamamlayıp aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans çalışmaları sırasında iki yıl süreyle TÜBİTAK destekli araştırma projesinde araştırmacı olarak görev aldı. 2007 yılında Adana’da I. Ulusal Anorganik Kimya Günleri’ne, 2008 yılında İtalya’da International Symposium on Homogeneous Catalysis ISHC- XVI kongresine, 2008 yılında İspanya’da 11th European Meeting on Supercritical Fluids kongresine, 2009 yılında Elazığ’da 2. Ulusal Anorganik Kimya Kongresine, 2010 yılında Malatya’da Organometalik Kimya ve Kataliz Çalıştayına ve 2010 yılında Avusturya’da 12TH European Meeting on Supercritical Fluids kongresine poster bildirileri ile katıldı.

EKLER

EK 1. FT-IR SPEKTRUMLARI

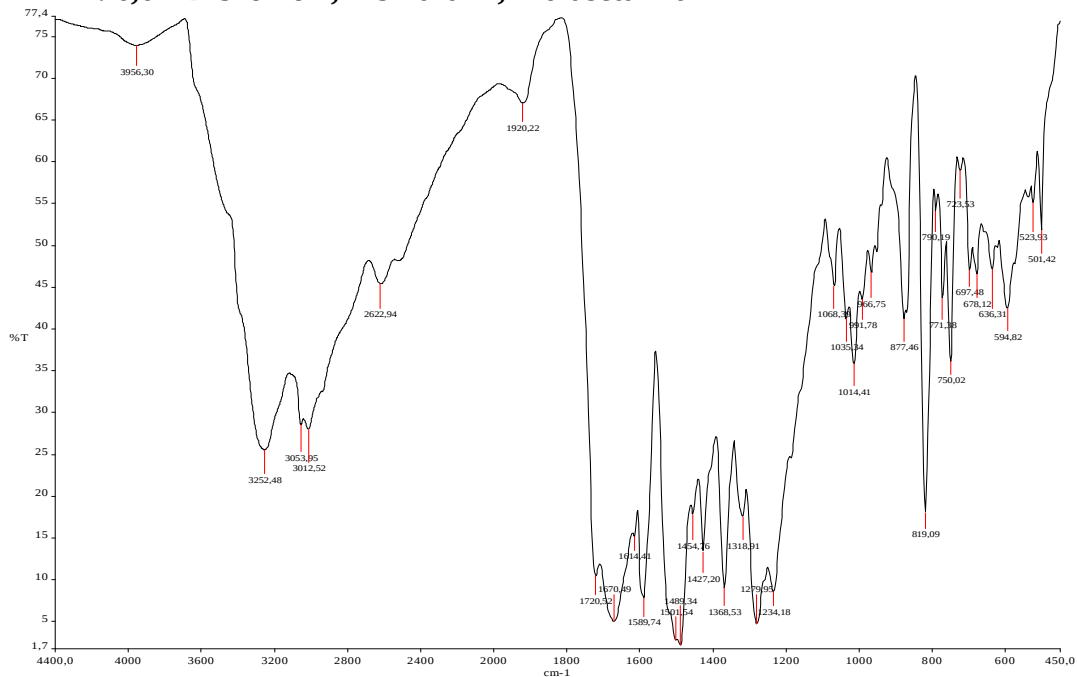
Ek 1.1.

FT-IR: 1,1'-binaftil 2,2'-diasetamidit



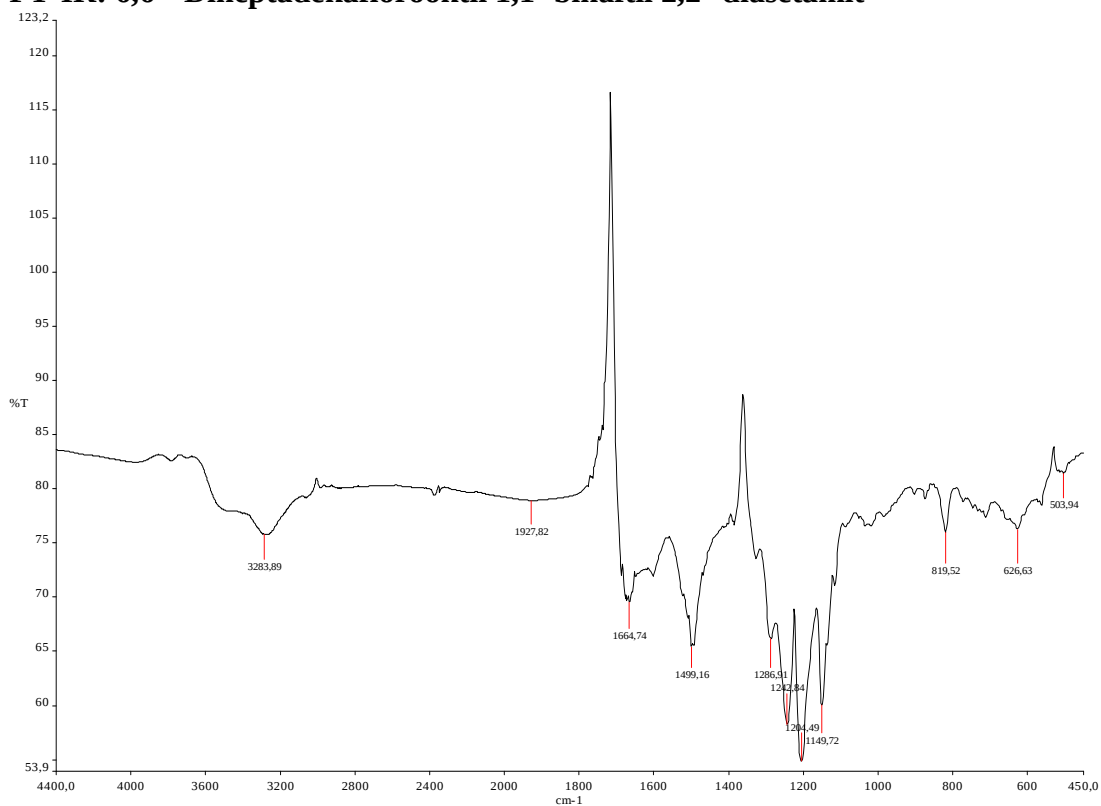
Ek 1.2.

FT-IR: 6,6'- Dibromo 1,1' binaftil 2,2'-diasetamidit



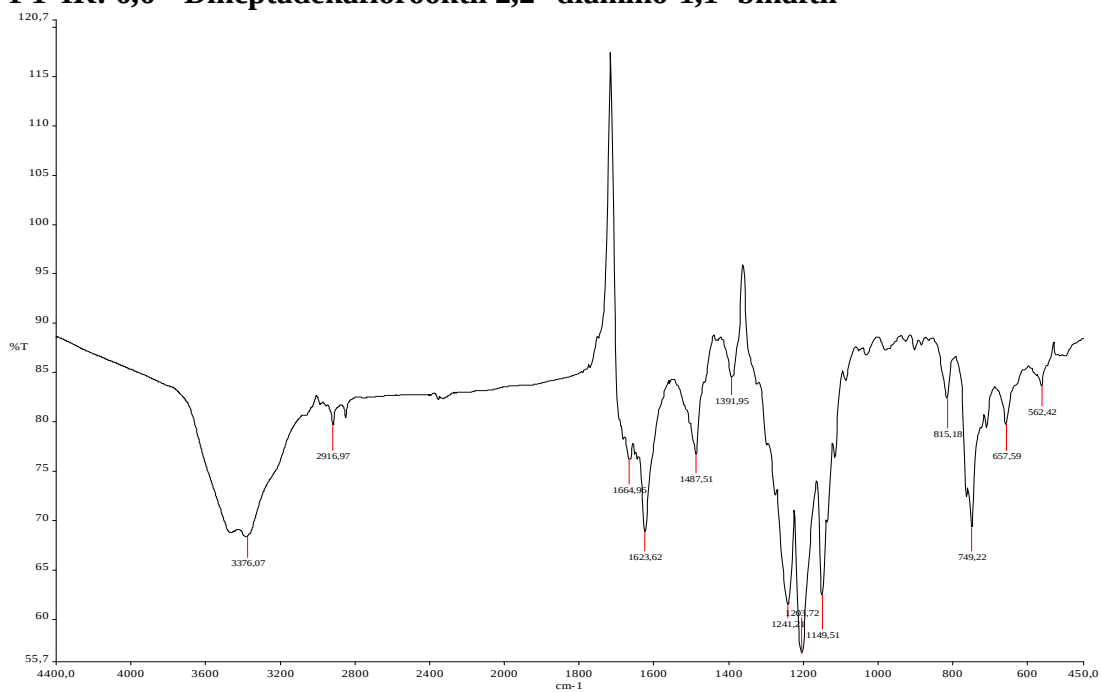
Ek 1.3.

FT-IR: 6,6'- Diheptadekaflorooktil 1,1' binaftil 2,2'-diasetamid

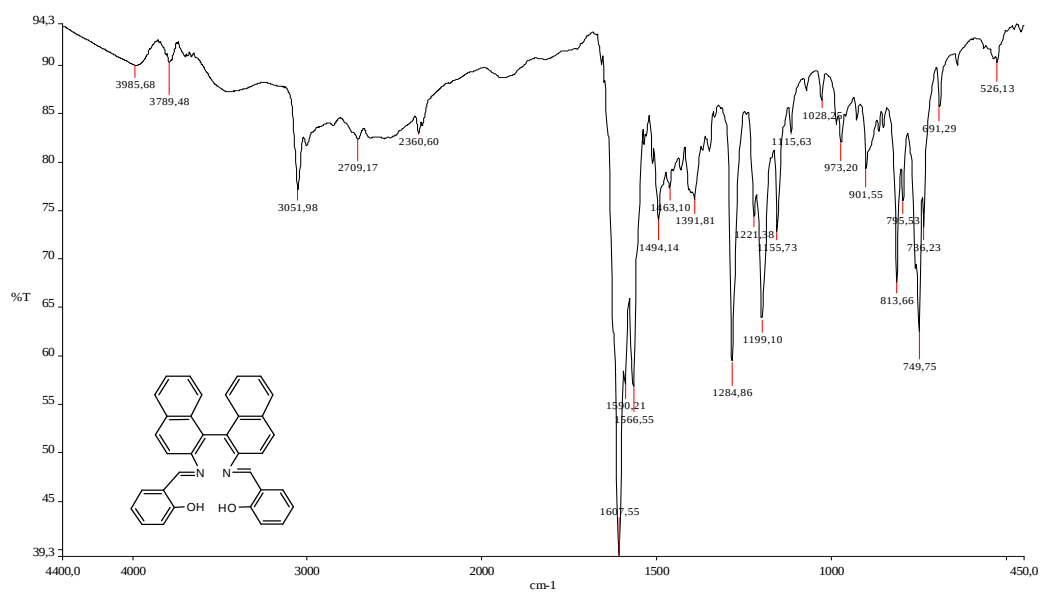


Ek 1.4.

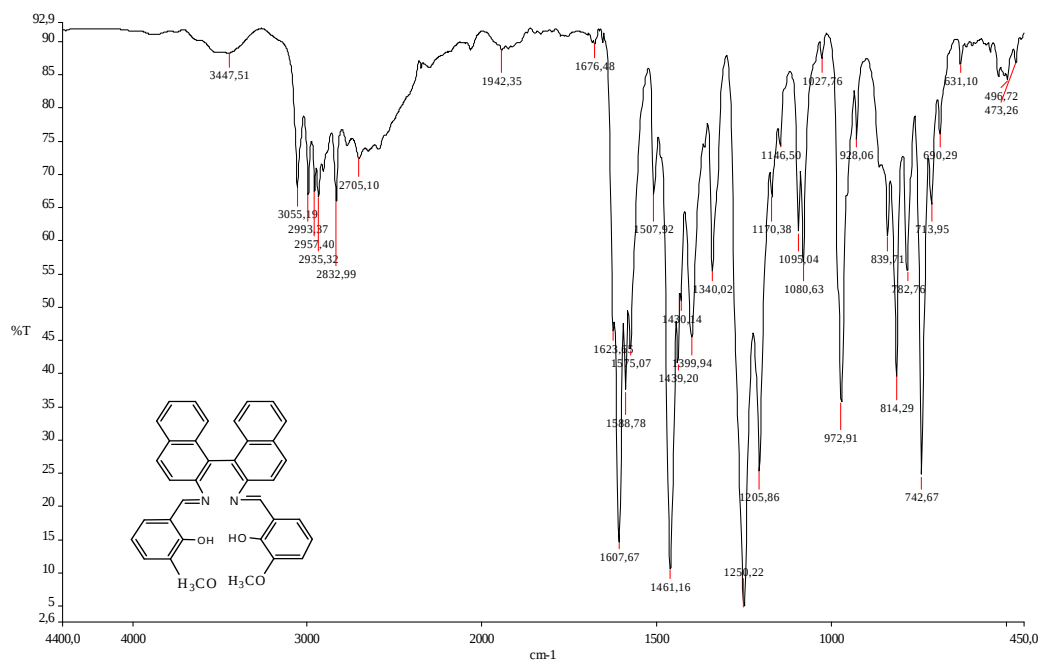
FT-IR: 6,6'- Diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil



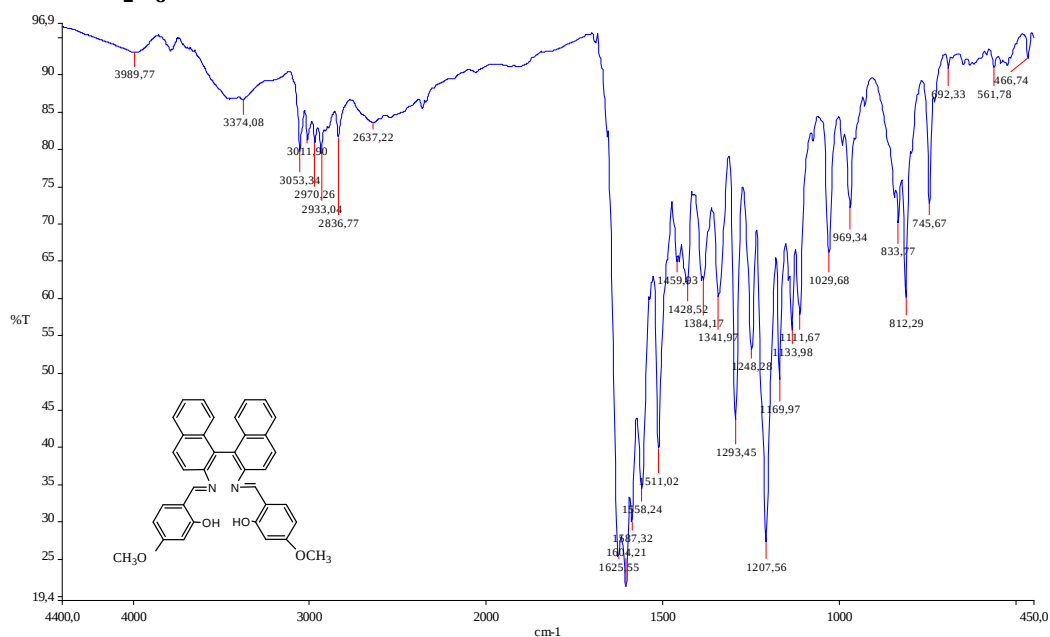
Ek 1.5.
FT-IR: H₂L₆



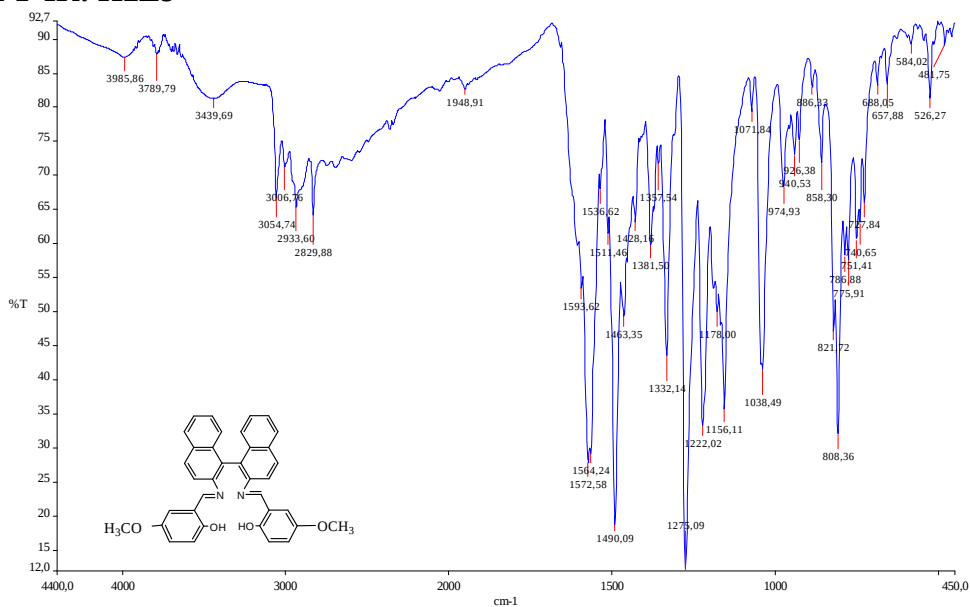
Ek 1.6.
FT-IR: H₂L₇



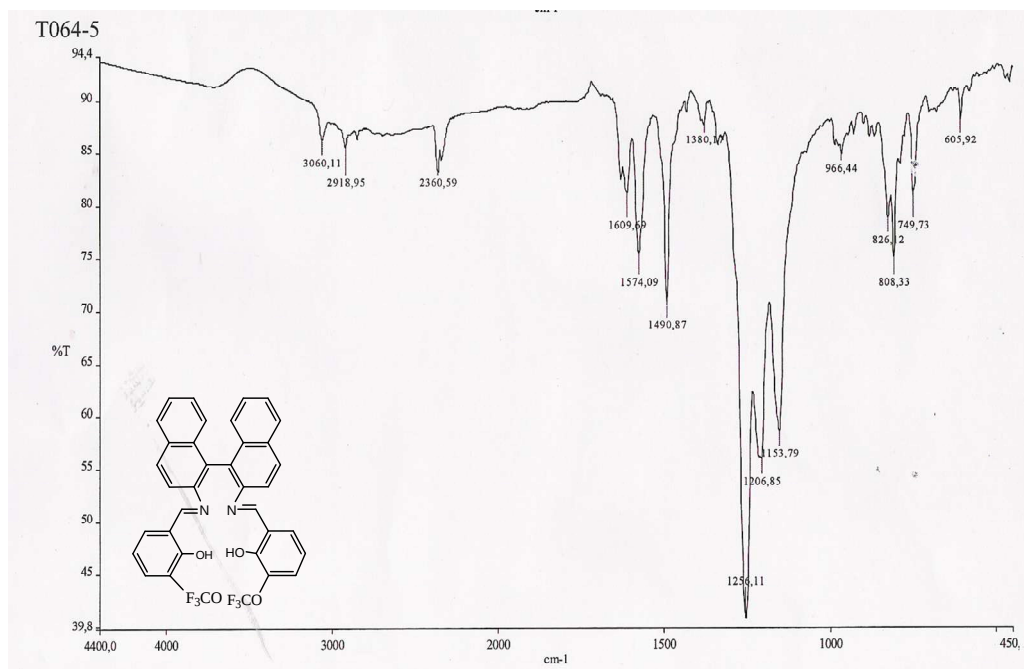
Ek 1.7.
FT-IR: H₂L₈



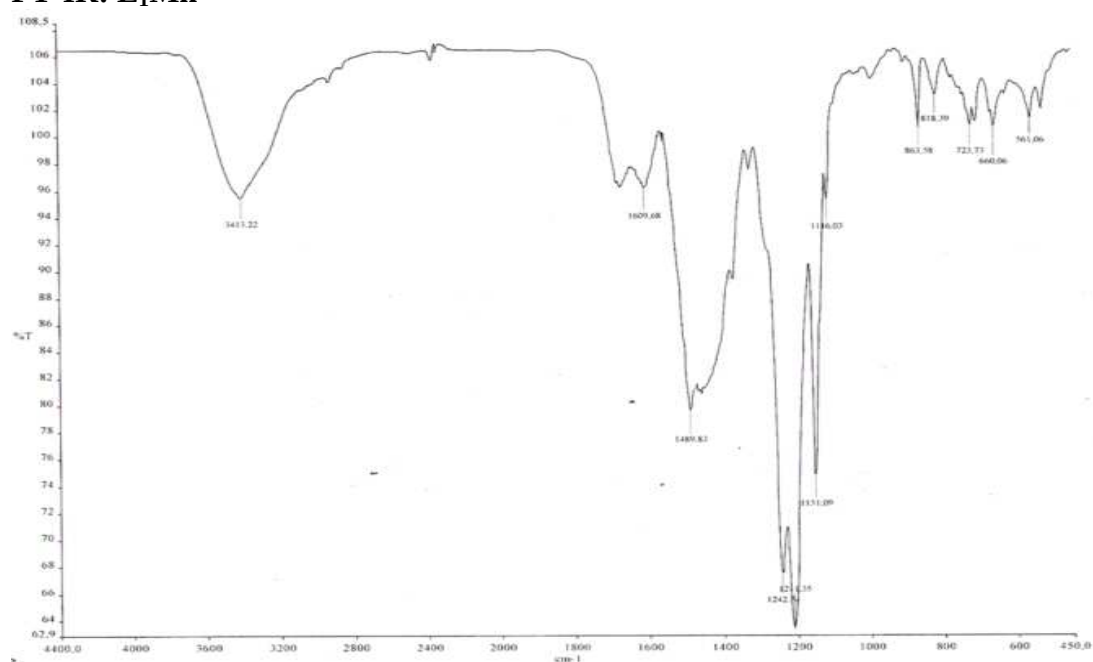
Ek 1.8.
FT-IR: H₂L₉



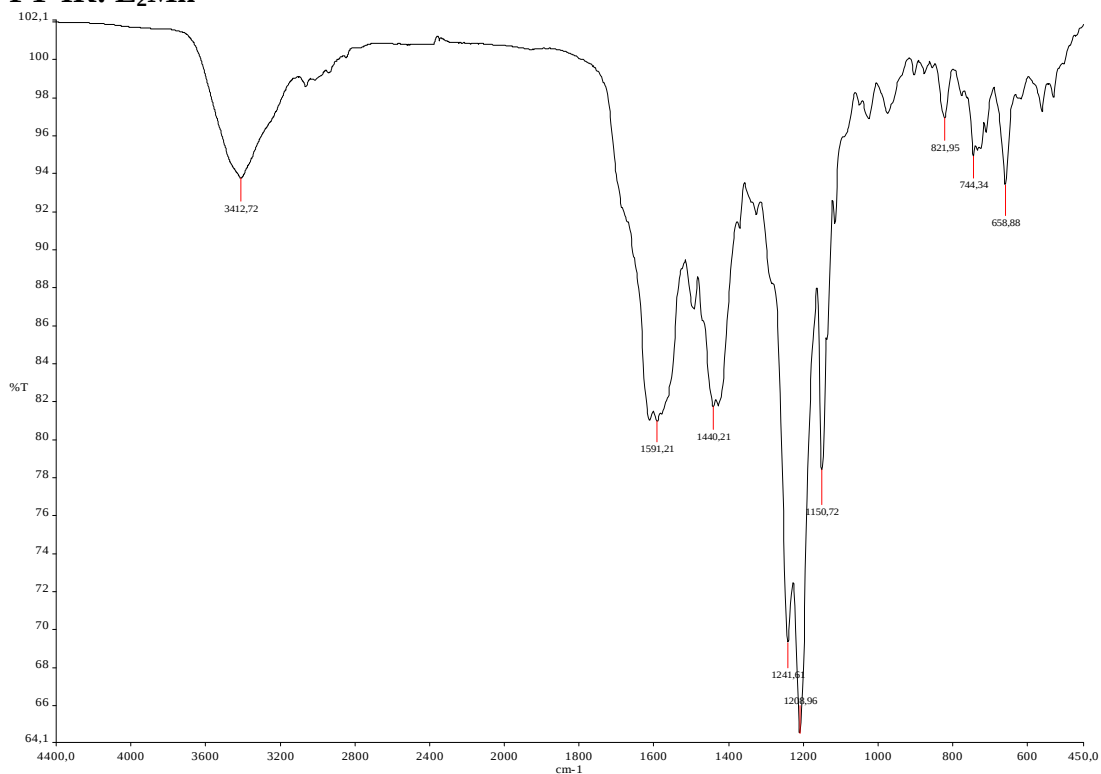
Ek 1.9.
FT-IR: H₂L₁₀



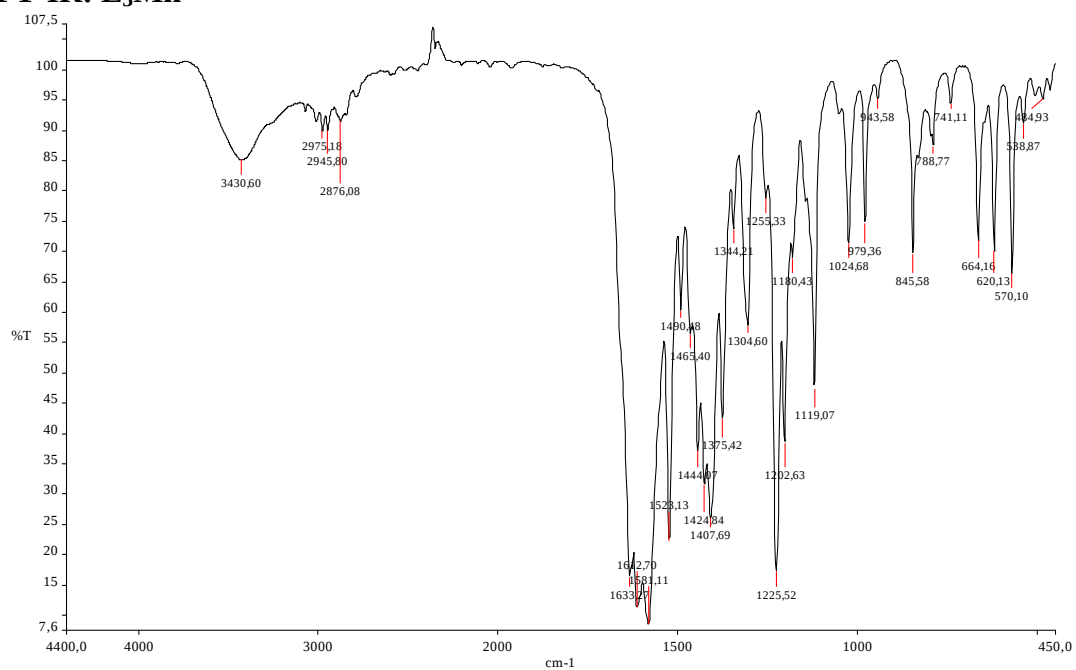
Ek 1.10.
FT-IR: L₁Mn



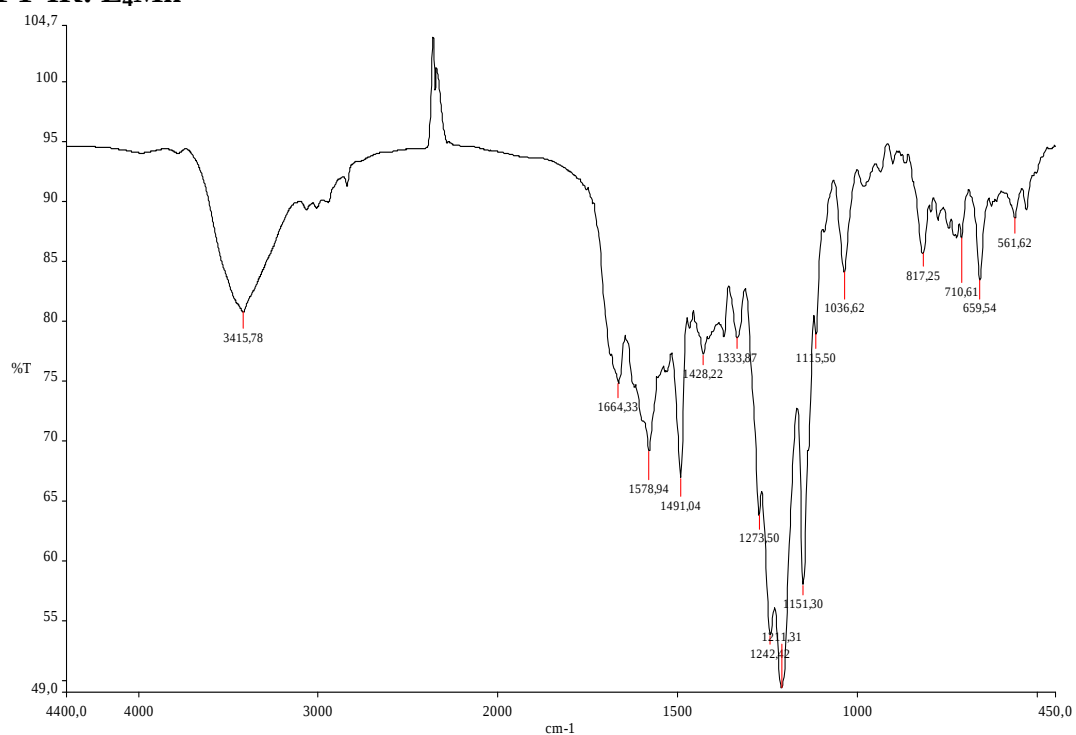
Ek 1.11.
FT-IR: L₂Mn



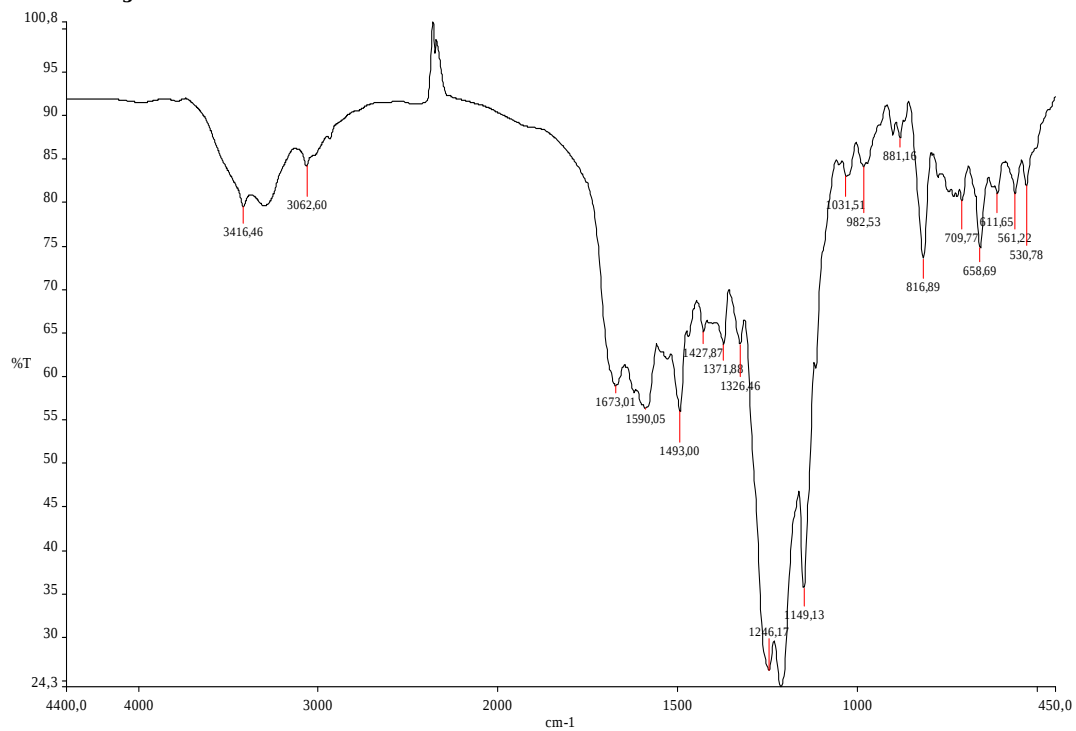
Ek 1.12.
FT-IR: L₃Mn



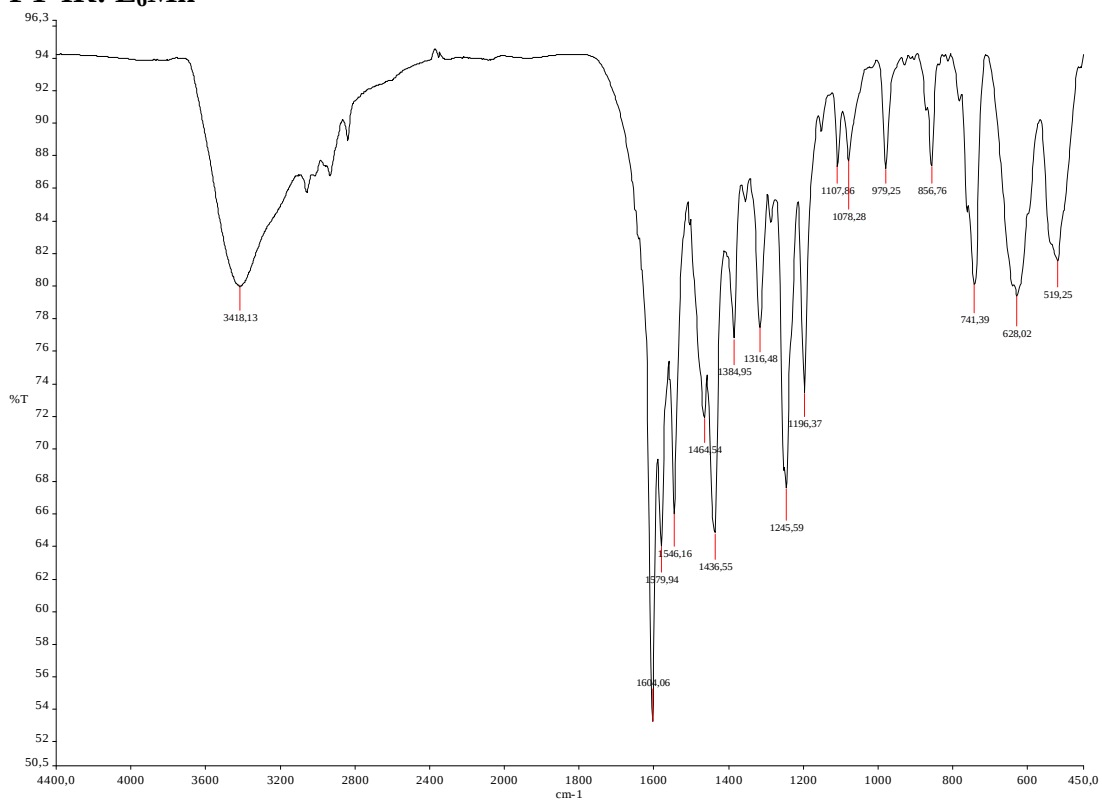
Ek 1.13.
FT-IR: L₄Mn



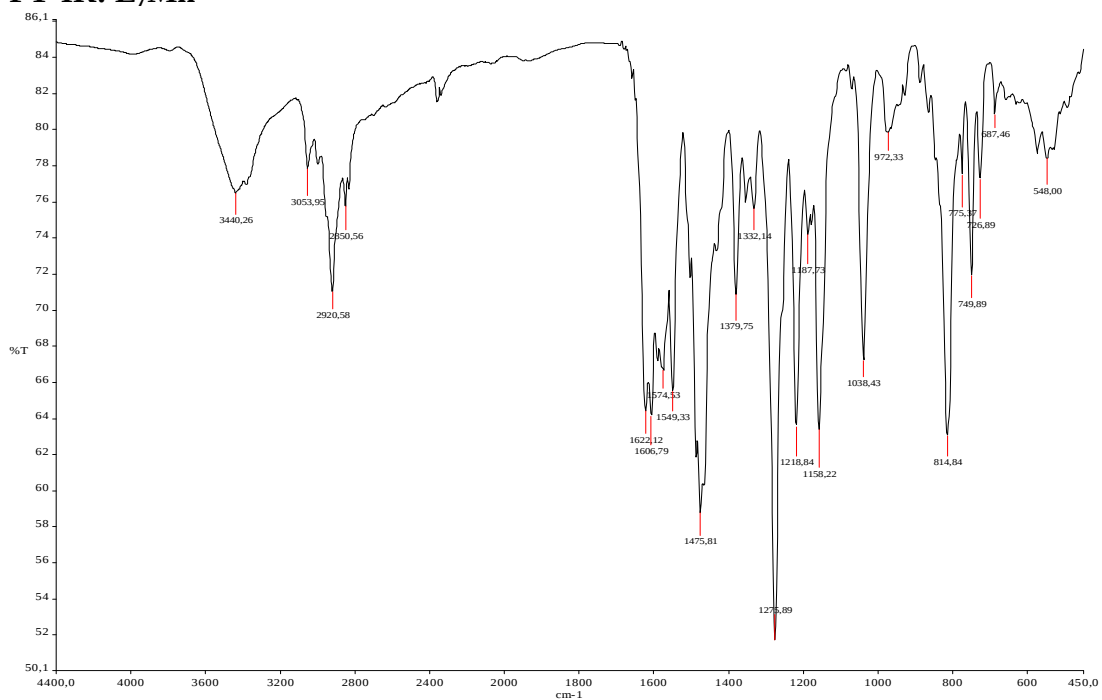
Ek 1.14.
FT-IR: L₅Mn



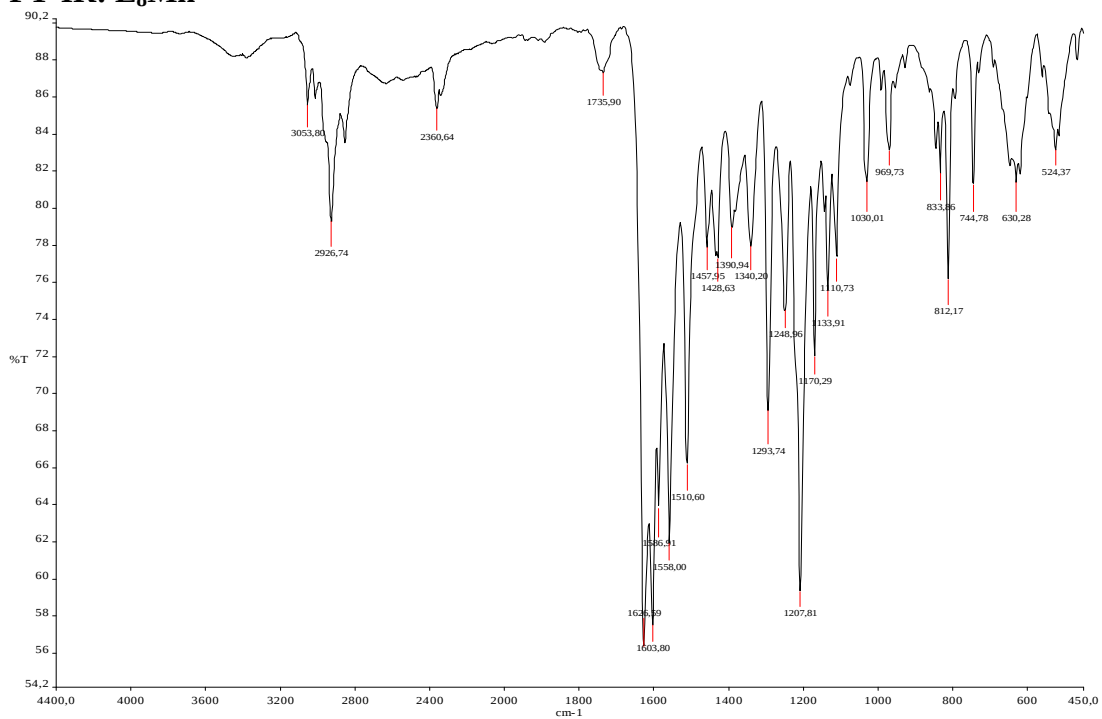
Ek 1.15.
FT-IR: L₆Mn



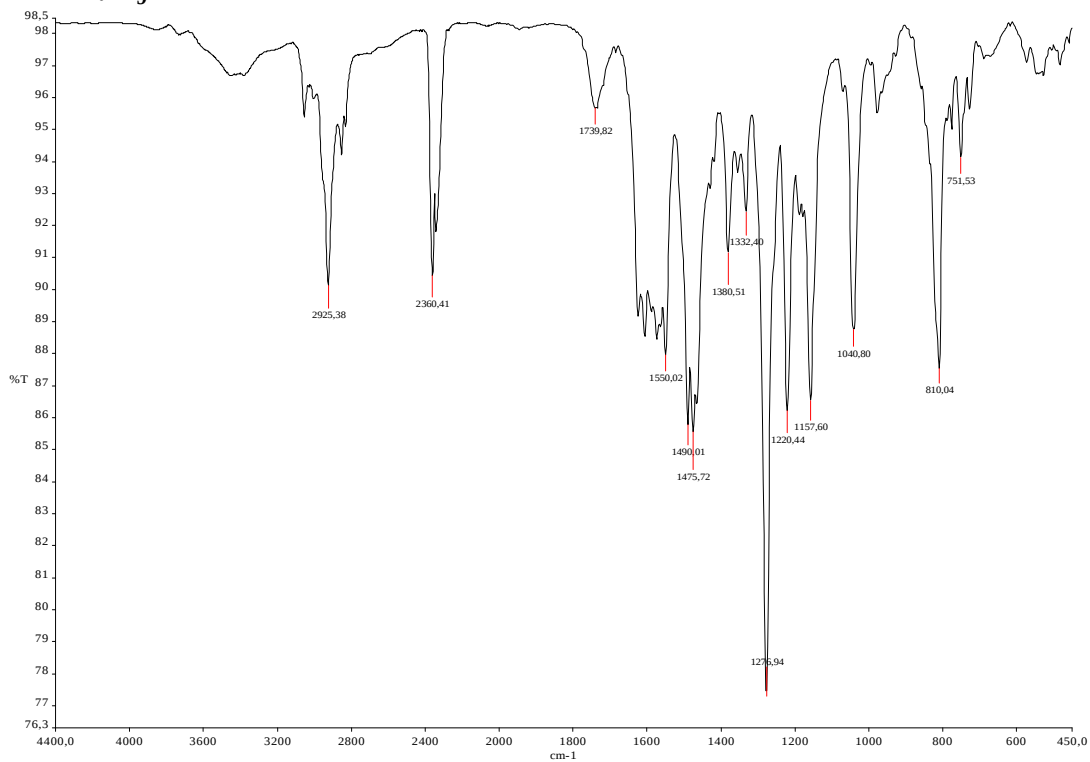
Ek 1.16.
FT-IR: L₇Mn



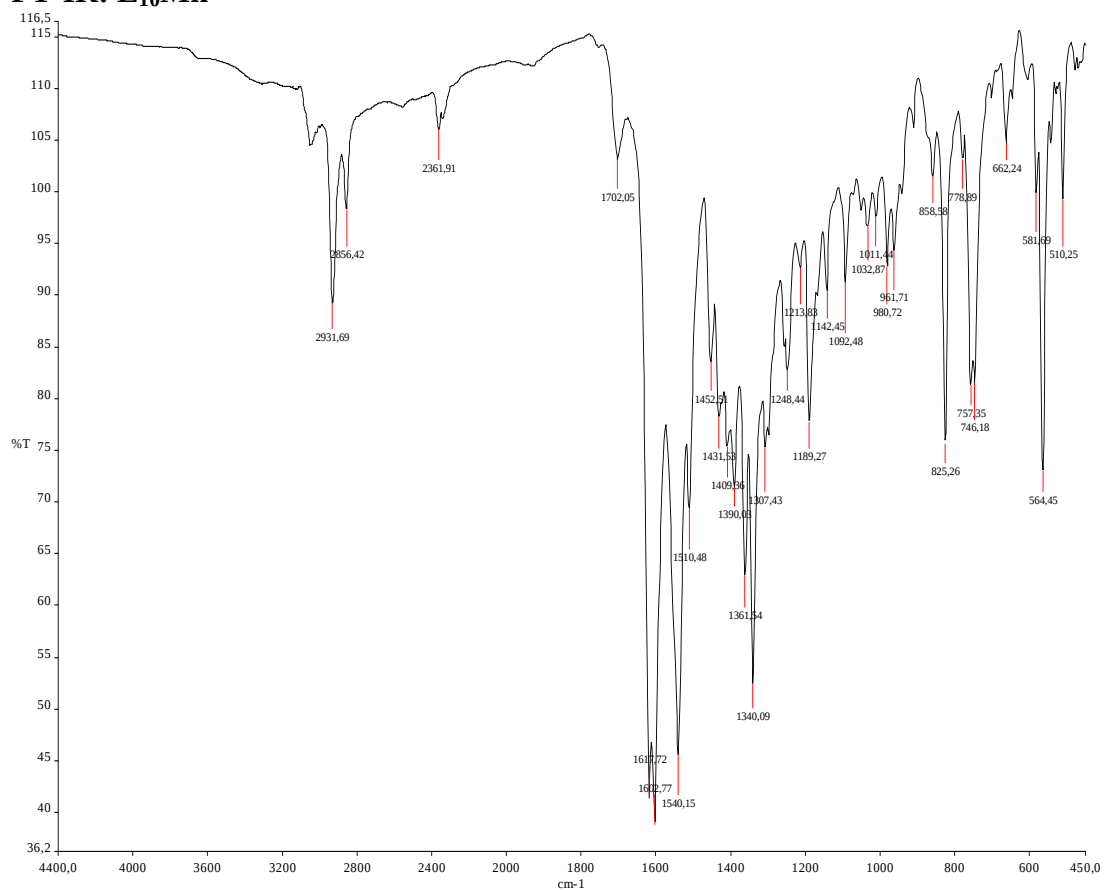
Ek 1.17.
FT-IR: L₈Mn



Ek 1.18.
FT-IR: L₉Mn

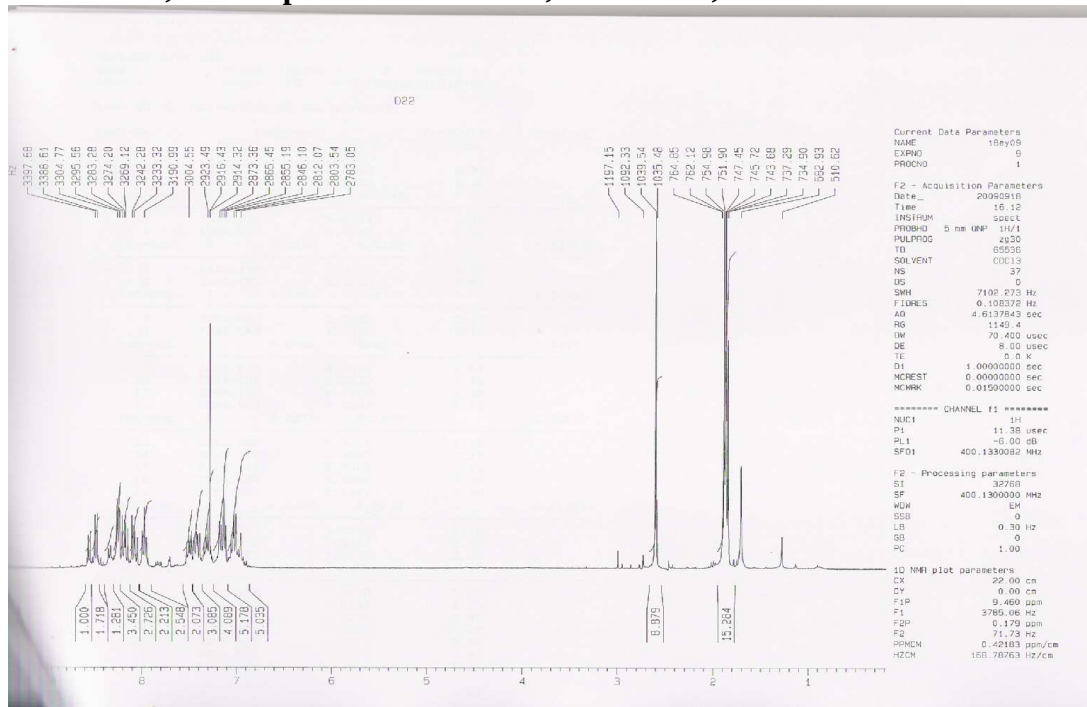


Ek 1.19.
FT-IR: L₁₀Mn



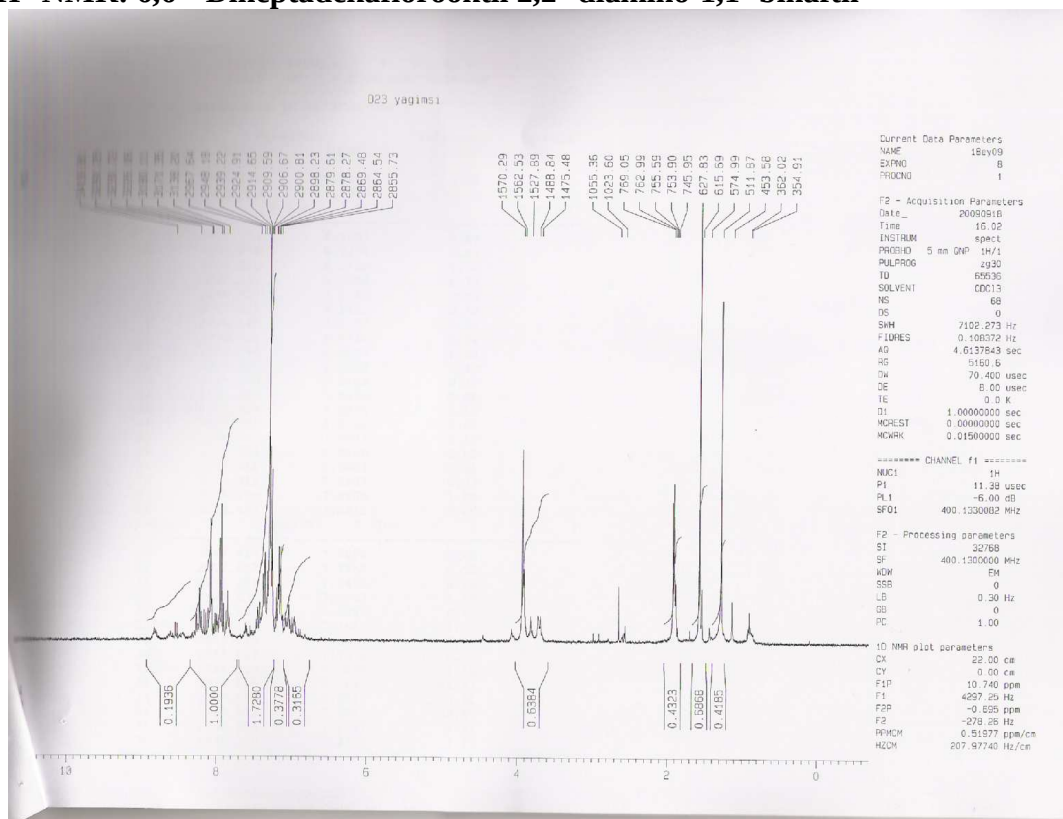
Ek 2.3.

H^1 -NMR: 6,6'- Diheptadekaflorooktil 1,1' binaftil 2,2'-diasetamit

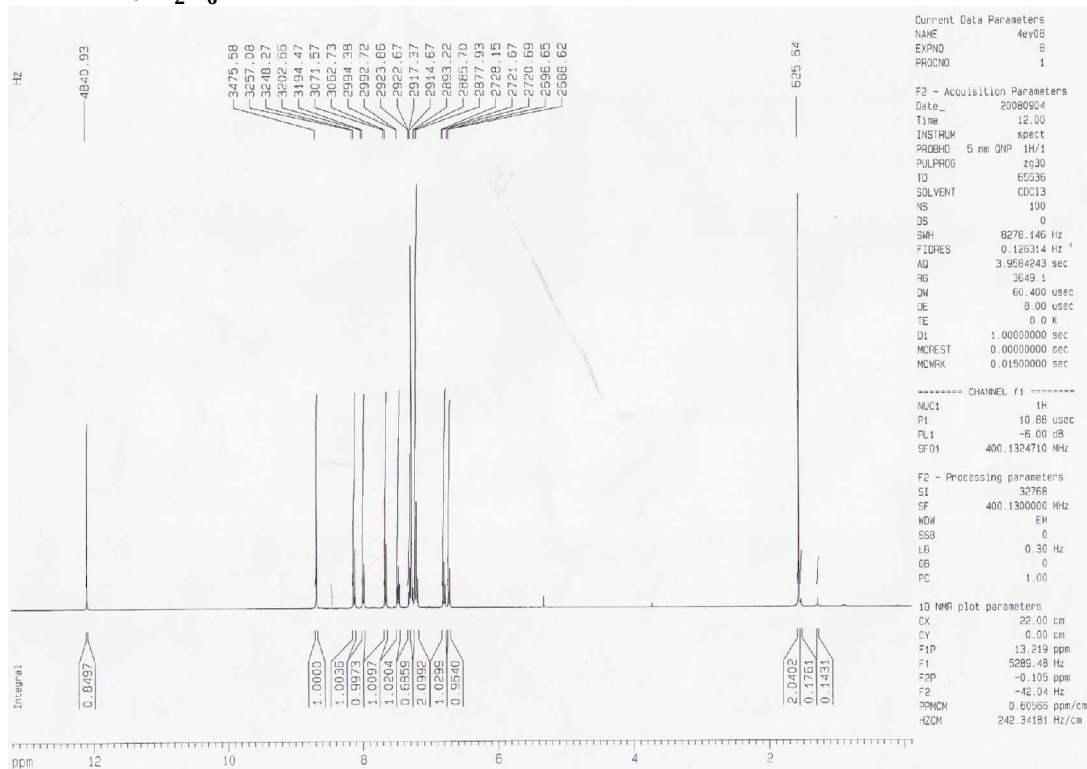


Ek 2.4.

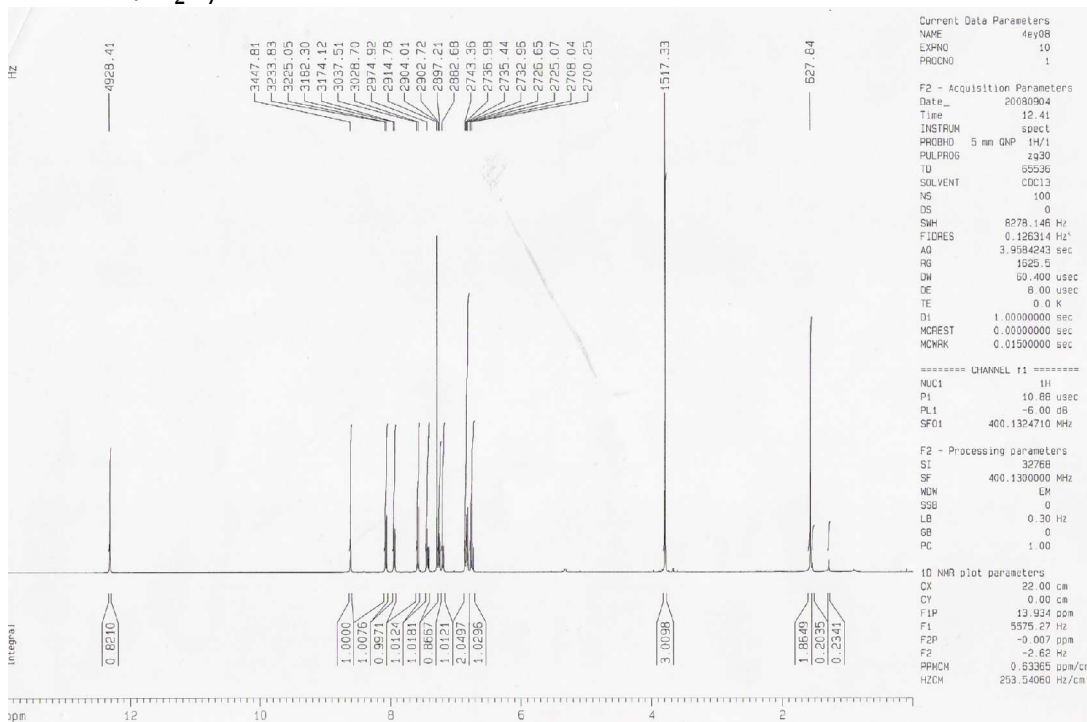
H^1 -NMR: 6,6'- Diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil



Ek 2.5.
H¹-NMR: H₂L₆



Ek 2.6.
H¹-NMR: H₂L₇



1H NMR spectrum of 1,2,3,4,5-pentachlorobenzene in CDCl₃. The spectrum shows a multiplet for the aromatic protons between 7.0 and 8.0 ppm, a sharp singlet for the solvent at 7.26 ppm, and a multiplet for the aliphatic protons between 1.0 and 2.0 ppm. Integration values are provided for several peaks: 0.8558, 1.0000, 1.0139, 1.0200, 1.0235, 1.0332, 1.0352, 0.2303, 1.0256, 1.0050, 0.9591, 3.1125, 0.6730, and 0.9568. The x-axis is labeled 'ppm' and ranges from 0 to 12. The y-axis is labeled 'Integral'.

1H NMR Spectrum Data:

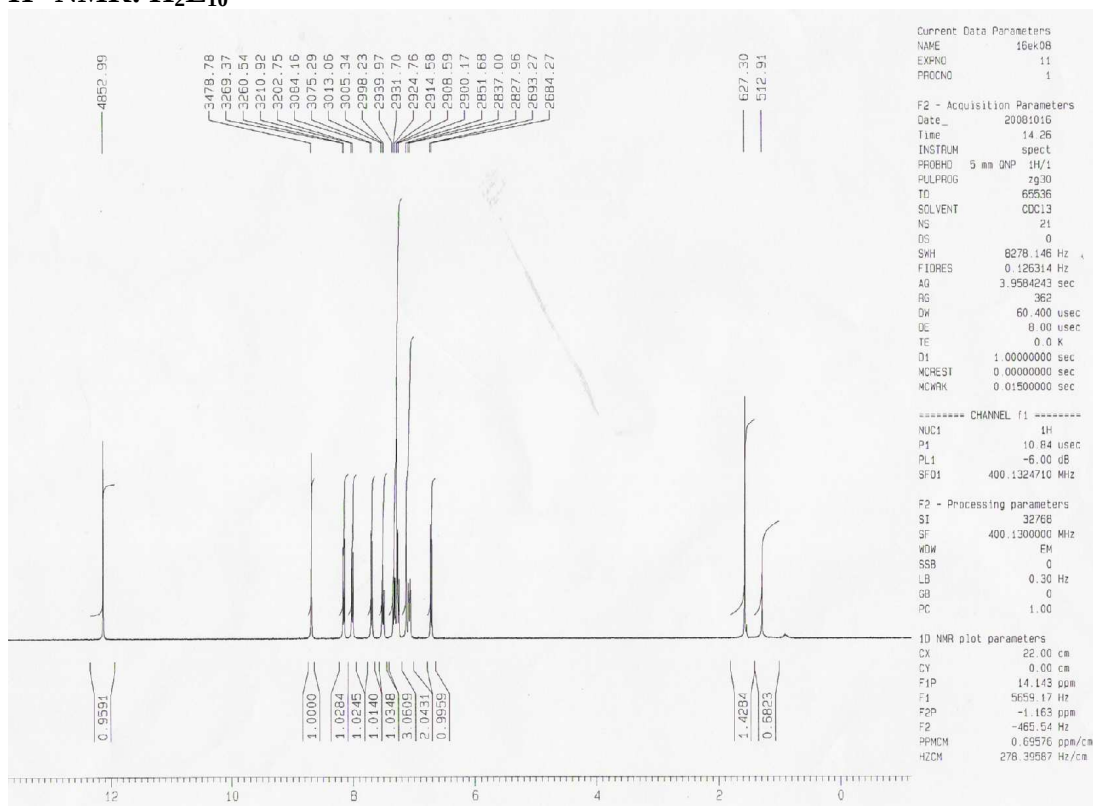
Chemical Shift (ppm)	Integration
~11.5	0.0666
~8.5	1.0000
~8.2	1.0055
~8.0	1.0129
~7.8	1.0127
~7.6	1.0368
~7.26	0.4379
~7.1	0.5906
~7.0	1.5937
~6.8	0.4505
~4.0	3.0108
~2.5	8.8651
~2.4	1.0367
~2.3	0.3353

Chemical Shifts (ppm): 11.5, 8.5, 8.2, 8.0, 7.8, 7.6, 7.26, 7.1, 7.0, 6.8, 4.0, 2.5, 2.4, 2.3.

Acquisition Parameters:

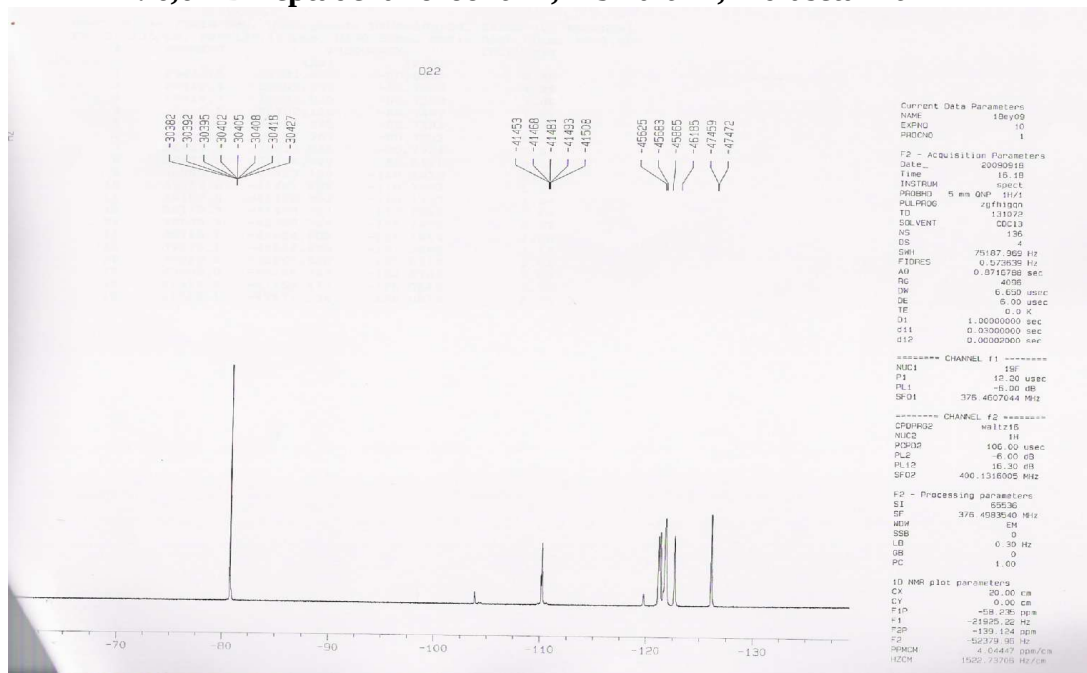
- NAME: 4ey08
- EXPNO: 7
- PROCNO: 1
- F2 - Acquisition Parameters:
 - Date_: 20080904
 - Time: 11.47
 - INSTRUM: spect
 - PROBHD: 5 mm QNP 1H/1
 - PULPROG: zg30
 - TD: 65536
 - SOLVENT: DMSO
 - NS: 100
 - DS: 0
 - SWH: 8278.146 Hz
 - FIDRES: 0.126314 Hz
 - AQ: 3.9584243 sec
 - RG: 3649.1
 - DW: 60.400 usec
 - DE: 8.60 usec
 - TE: 300.2 K
 - DL: 1.00000000 sec
 - MCREST: 0.00000000 sec
 - MCNPK: 0.01500000 sec
- CHANNEL f1 -----
 - NUC1: 1H
 - P1: 10.00 usec
 - PL1: -6.00 dB
 - SFO1: 400.1324710 MHz
- F2 - Processing parameters:
 - SI: 32768
 - SF: 400.1300000 MHz
 - KOH: EM
 - SSB: 0
 - LB: 0.30 Hz
 - GB: 0
 - PC: 1.00
- 1D NMR plot parameters:
 - CX: 22.00 cm
 - CY: 0.00 cm
 - F1P: 13.146 ppm
 - F1: 5259.91 Hz
 - F2P: -0.105 ppm
 - F2: -42.04 Hz
 - PPMPP: 0.8020 ppm/c
 - HZCW: 240.99795 Hz/cm

Ek 2.9.
 H^1 -NMR: H_2L_{10}



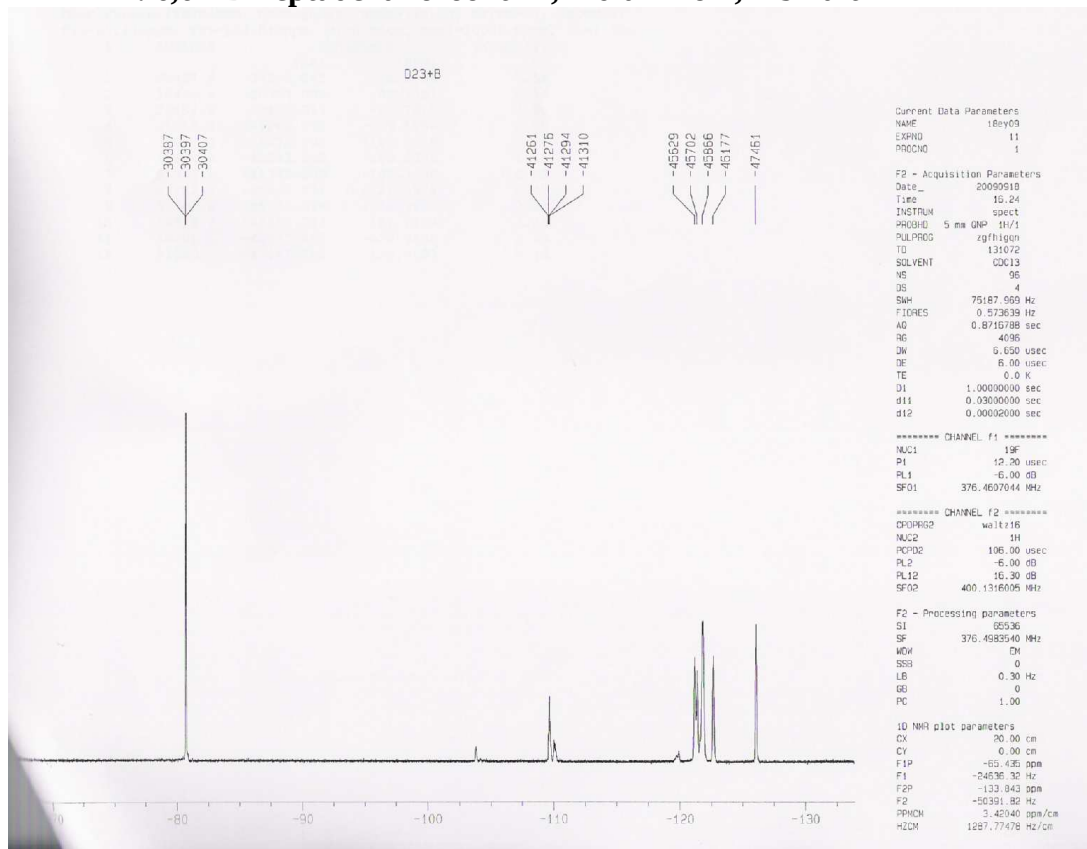
Ek 3.1. F¹⁹-NMR SPEKTRUMLARI

F¹⁹-NMR: 6,6'- Diheptadekaflorooktil 1,1' binaftil 2,2'-diasetamid



Ek 3.2.

F¹⁹-NMR: 6,6'- Diheptadekaflorooktil 2,2'-diamino-1,1' binaftil

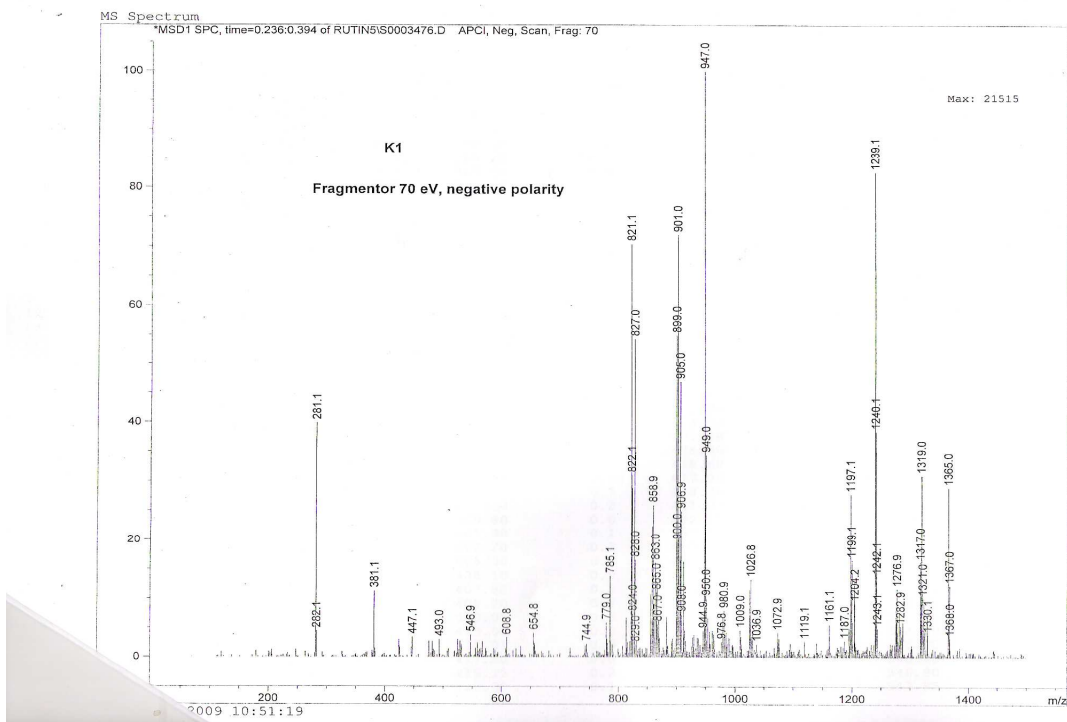


Ek 4. LC-MS SPEKTRUMLARI

Ek 4.1.

LC-MS: L₁Mn

Print of window 80: MS Spectrum

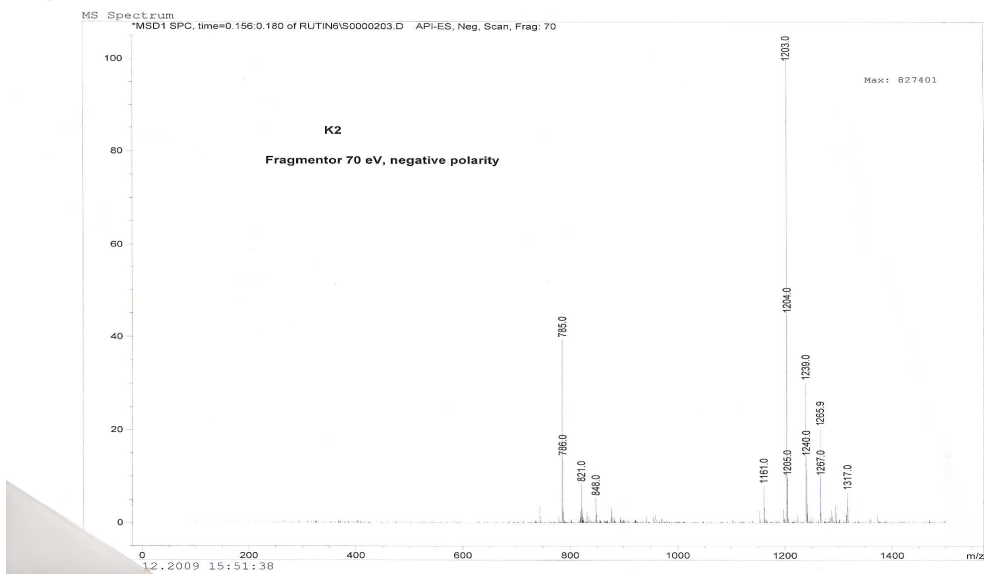


Page 1 of 1

Ek 4.2.

LC-MS: L₂Mn

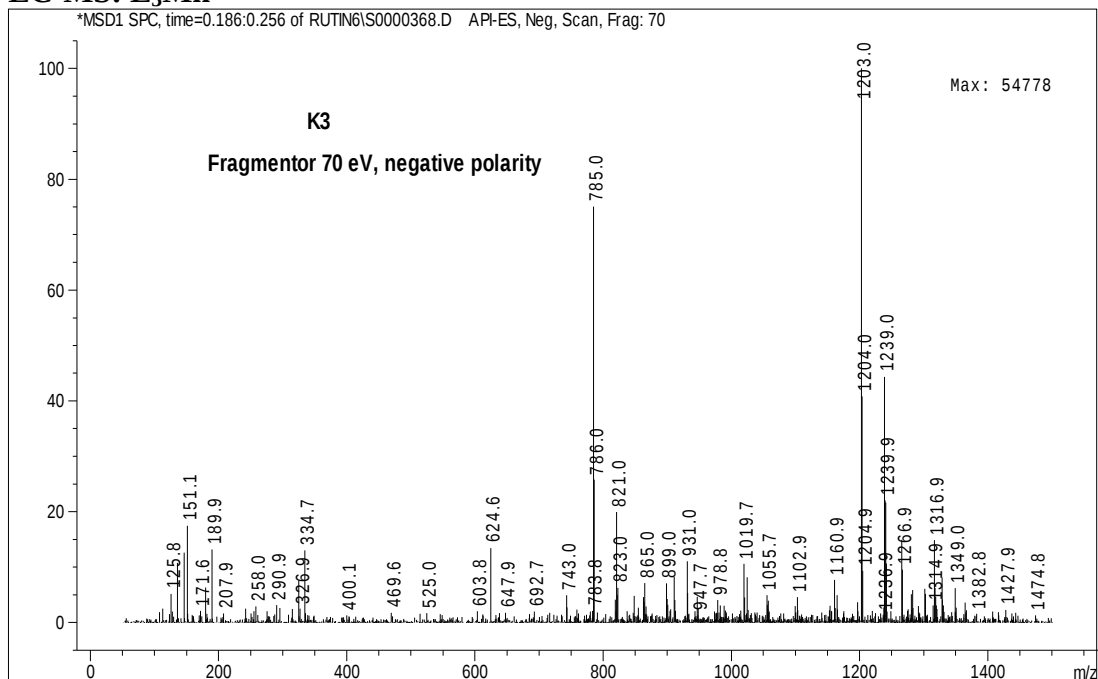
Print of window 80: MS Spectrum



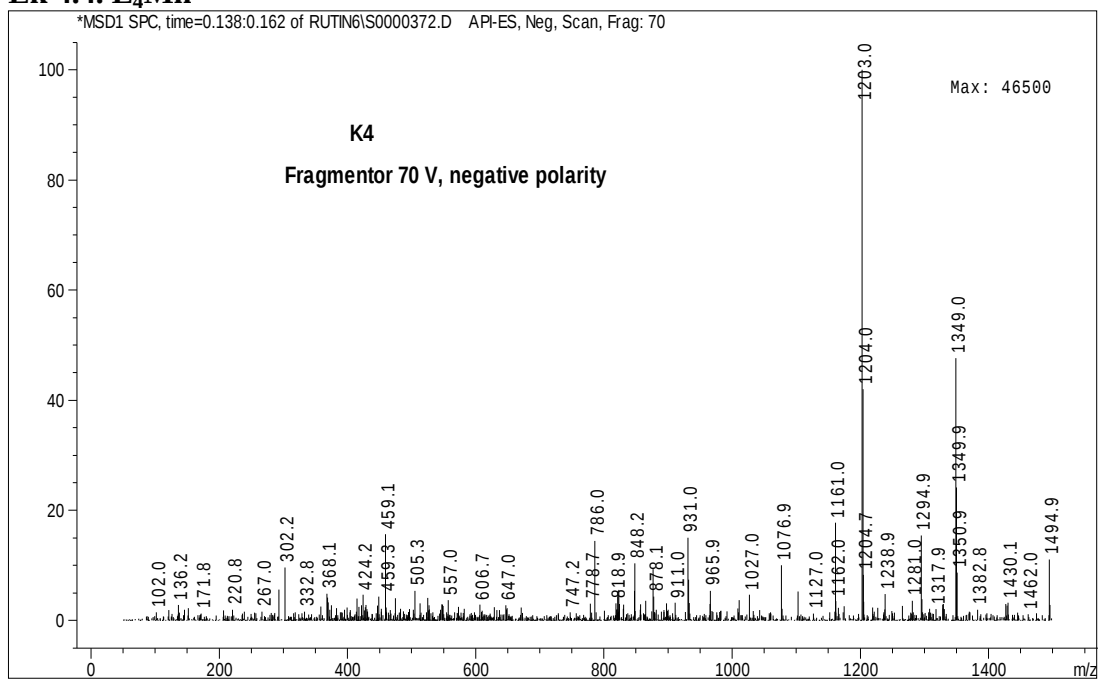
Page 1 of 1

Ek 4.3.

LC-MS: L₃Mn

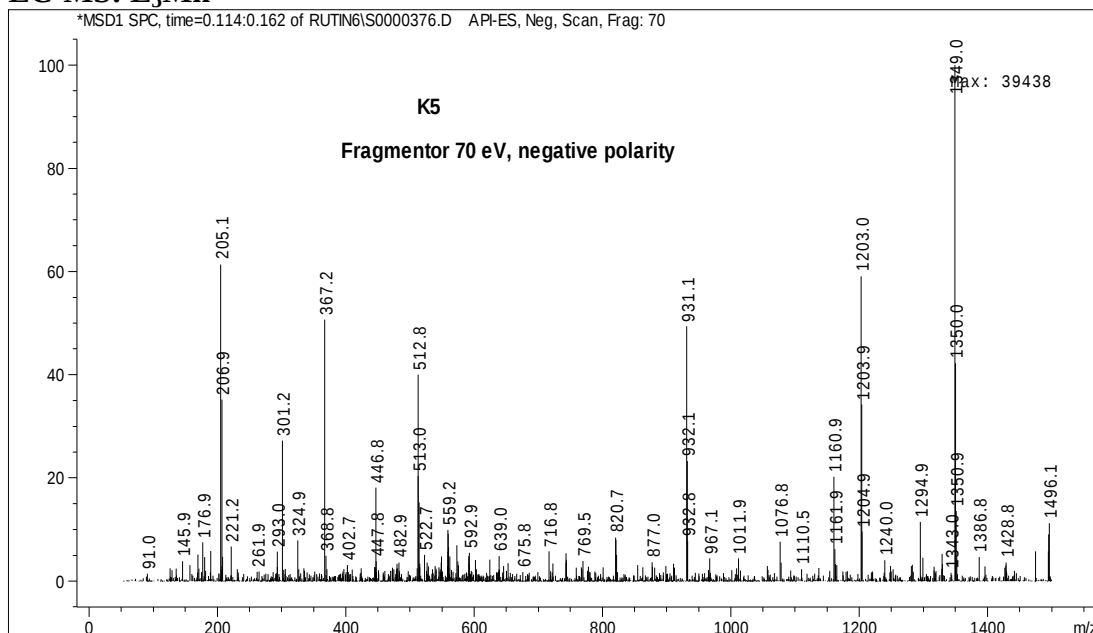


Ek 4.4. L₄Mn



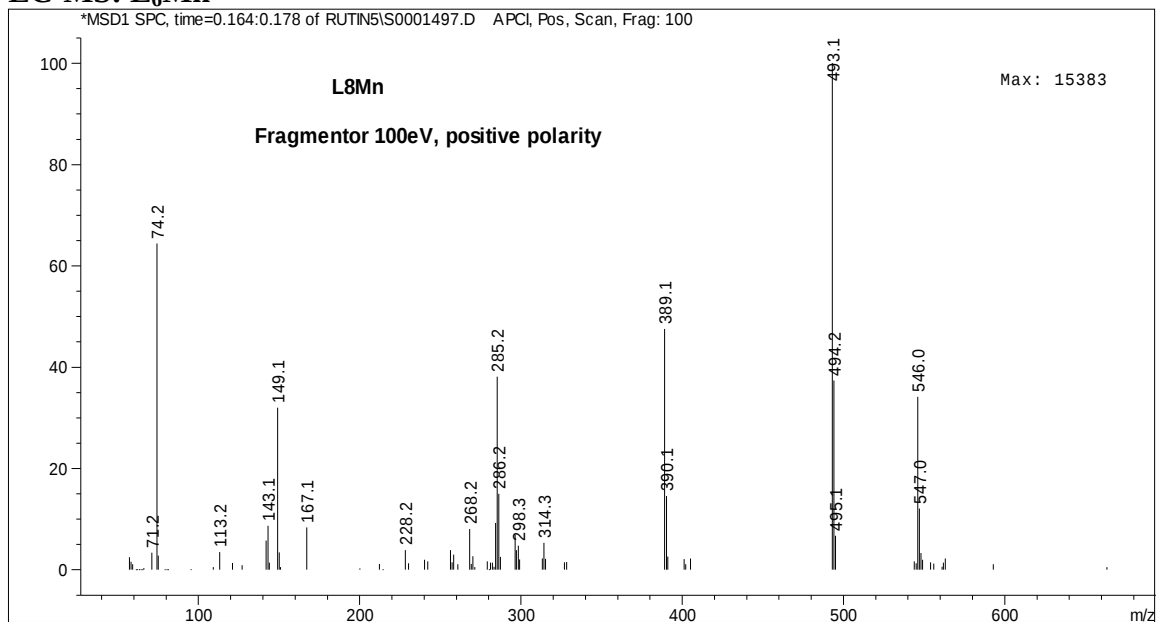
Ek 4.5.

LC-MS: L₅Mn

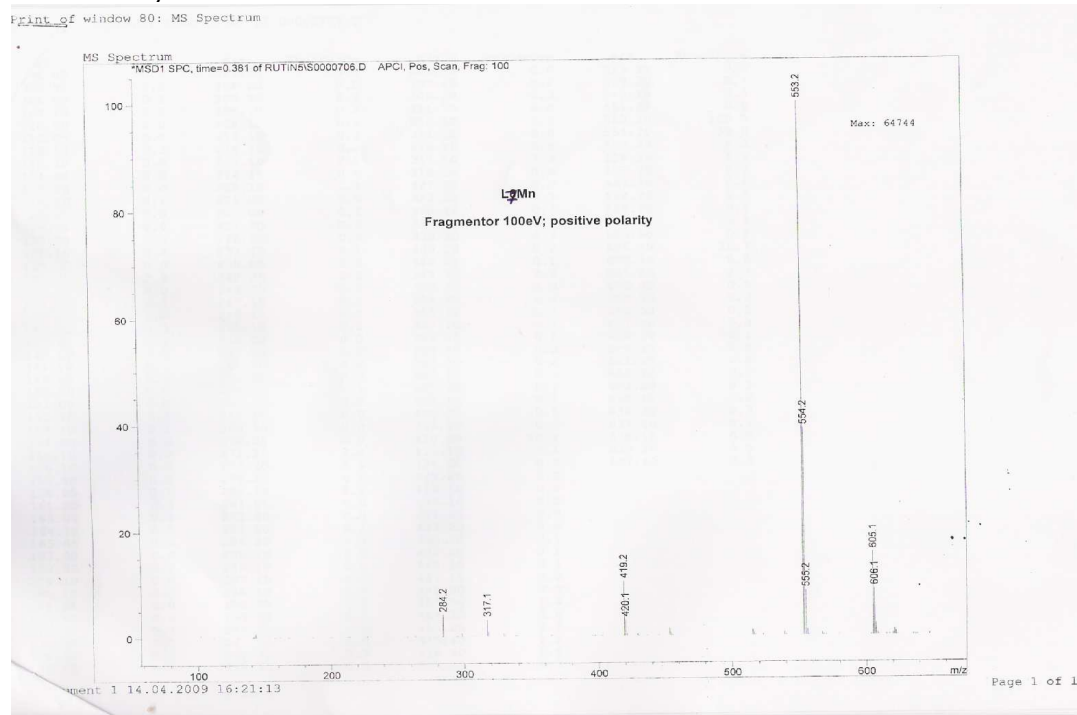


Ek 4.6.

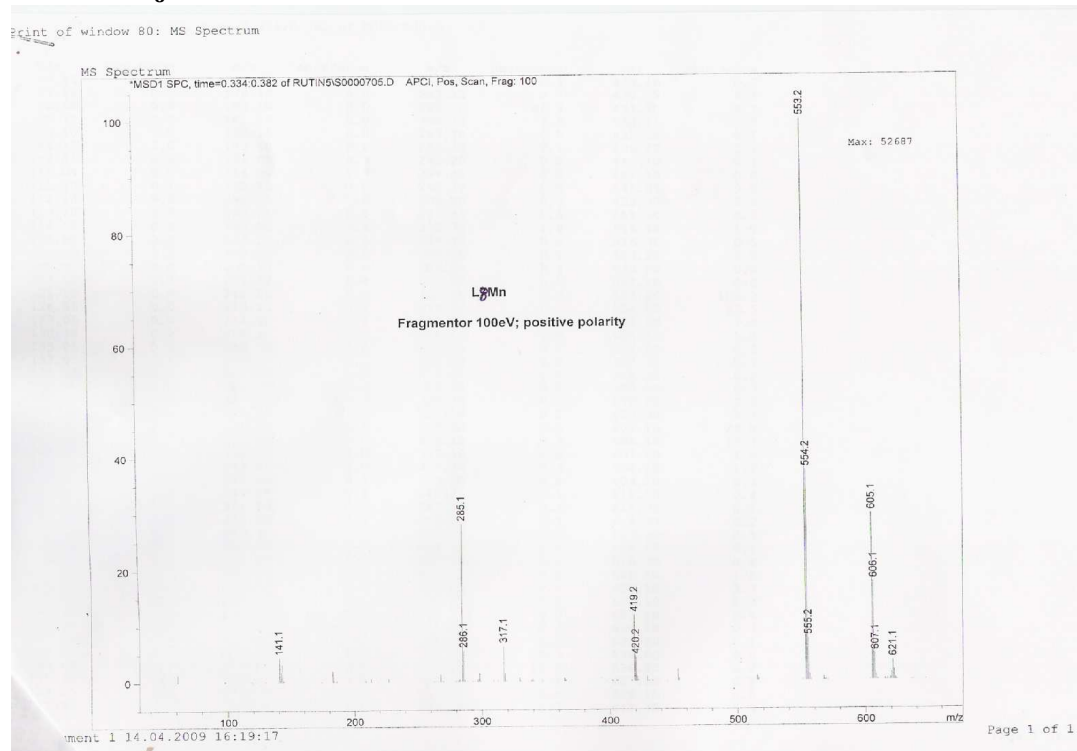
LC-MS: L₆Mn



Ek 4.7. **LC-MS: L₇Mn**

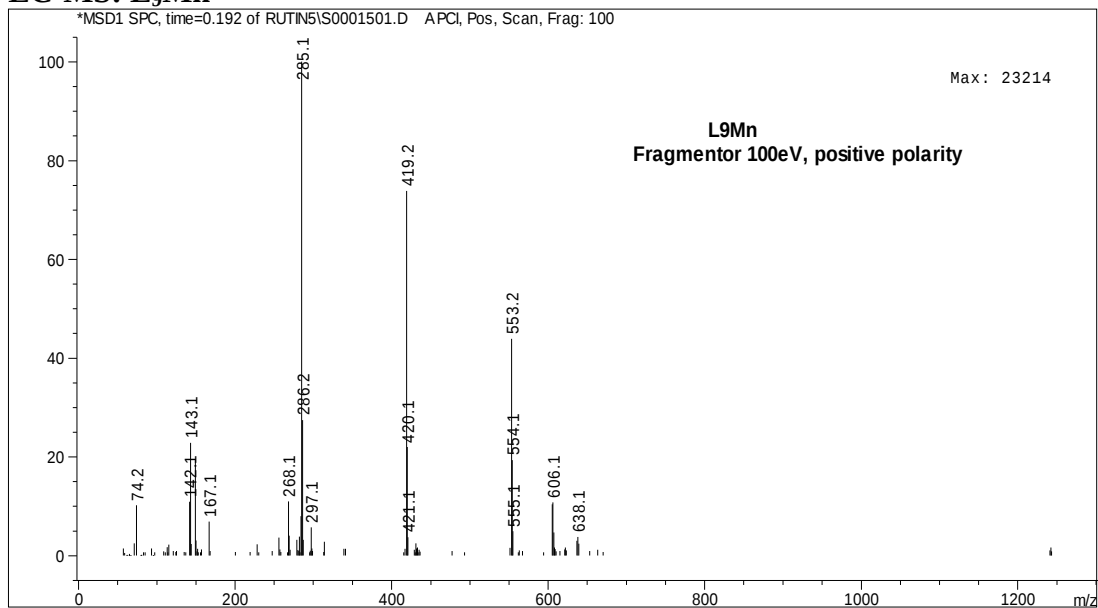


Ek 4.8. **LC-MS: L₈Mn**



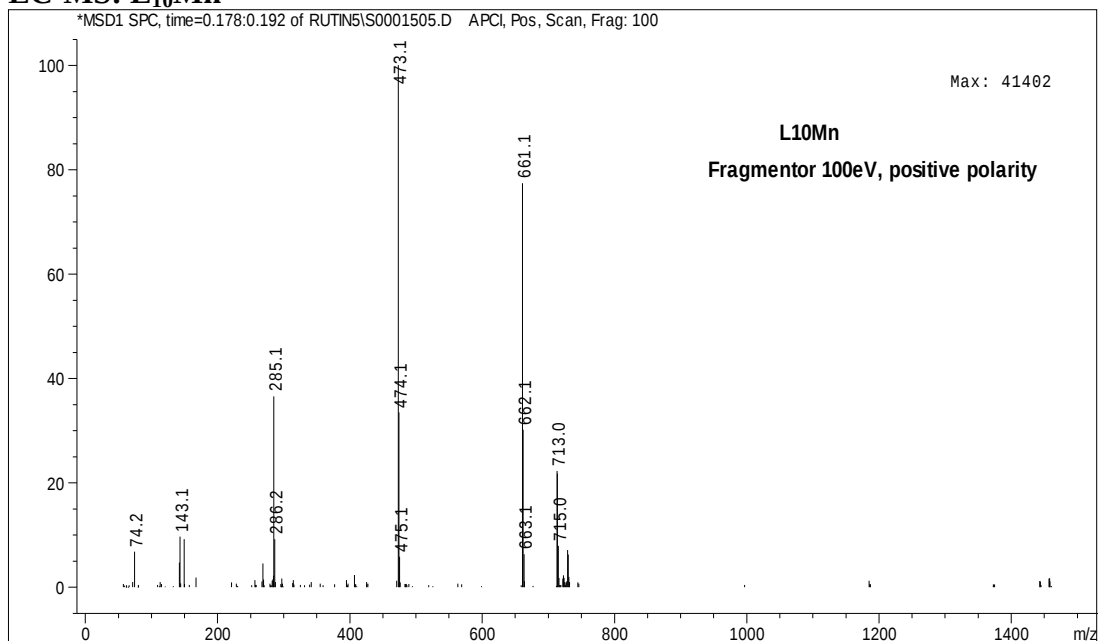
Ek 4.9.

LC-MS: L₉Mn



Ek 4.10.

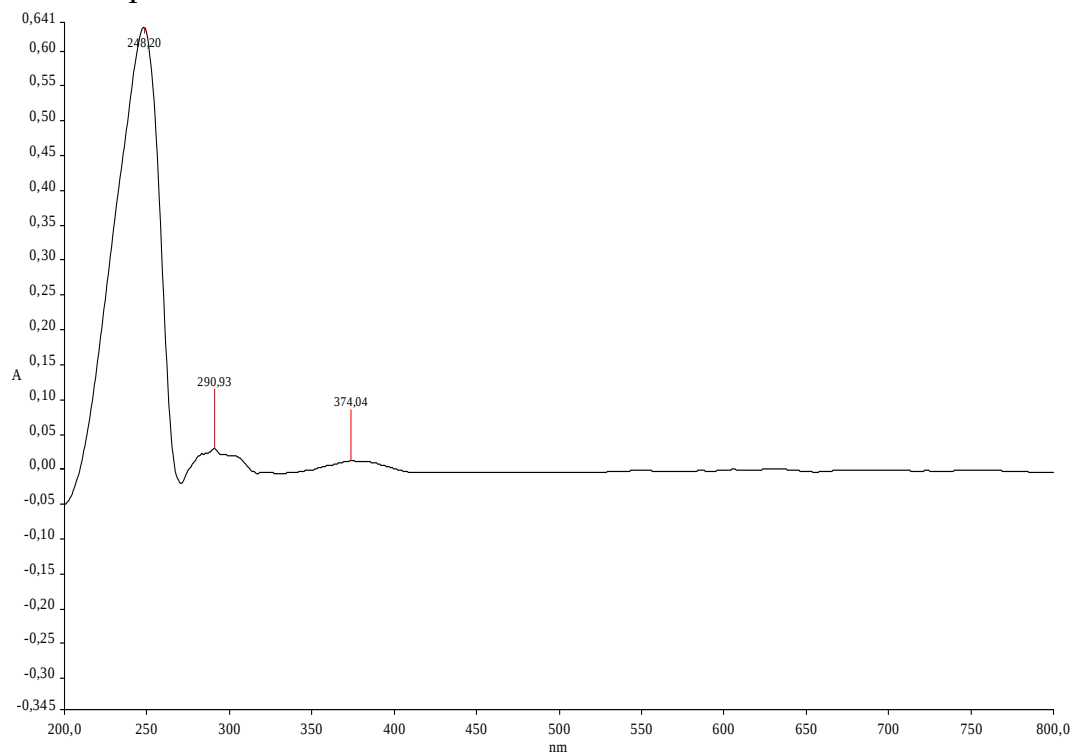
LC-MS: L₁₀Mn



Ek 5. UV-vis SPEKTRUMLARI

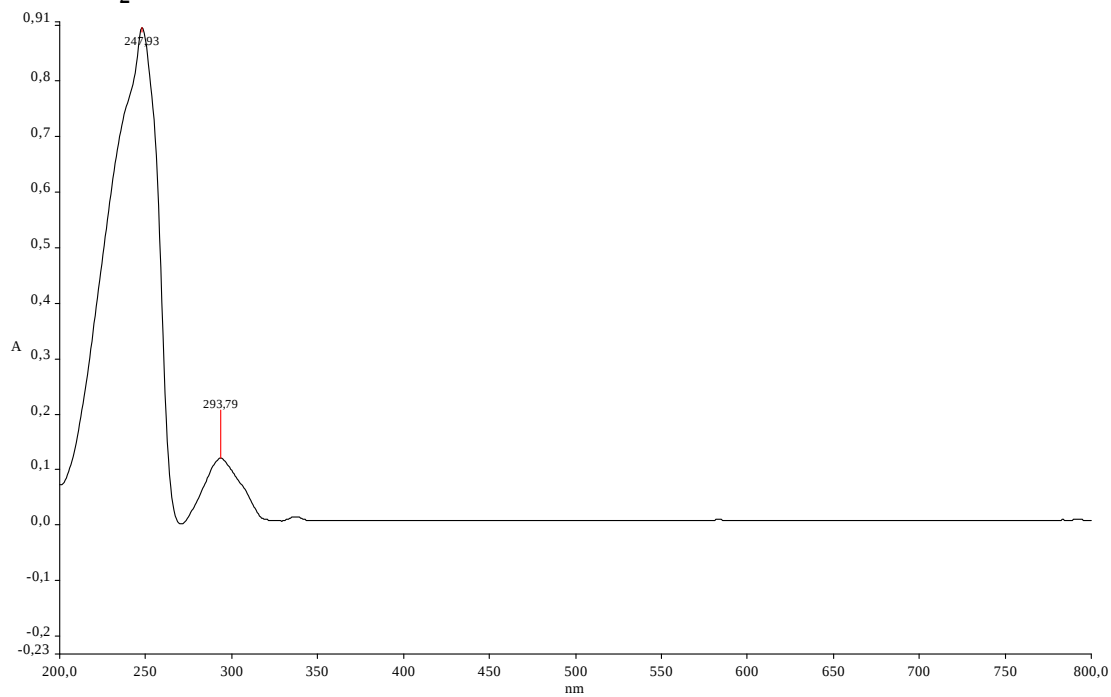
Ek 5.1.

UV-vis: L₁Mn

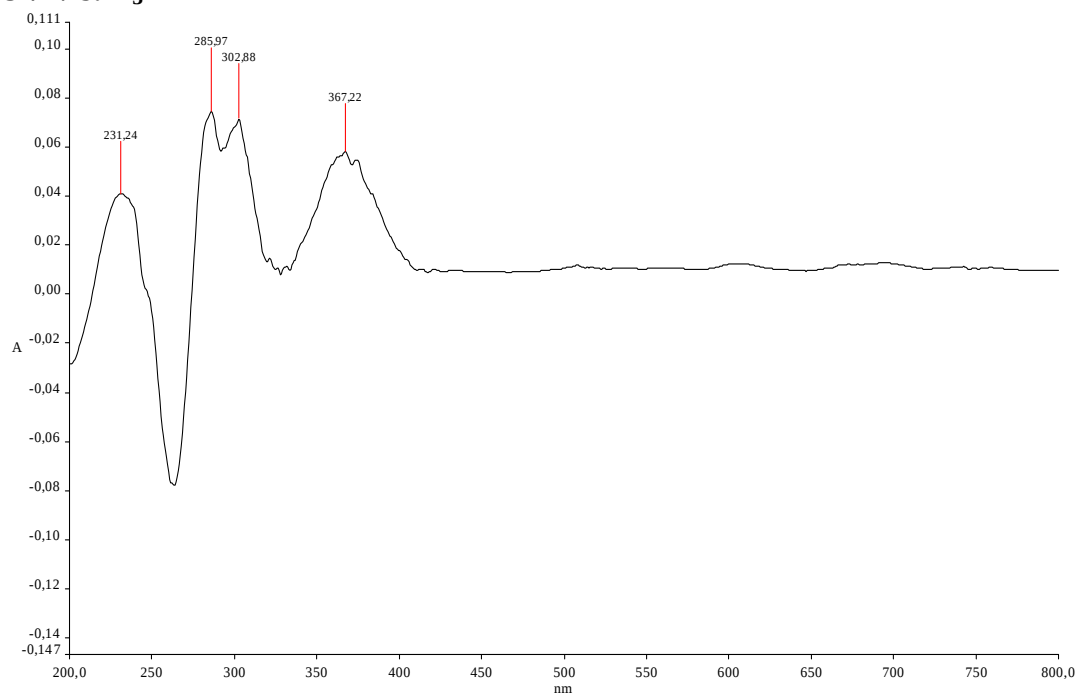


Ek 5.2.

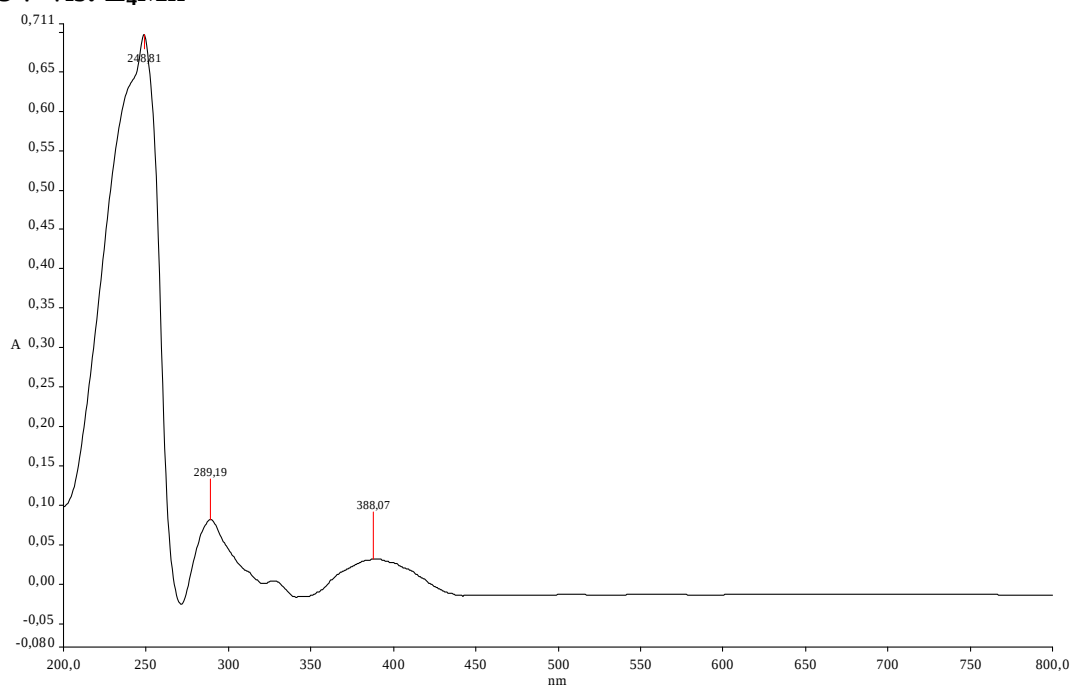
UV-vis: L₂Mn



Ek 5.3.
UV-vis: L₃Mn

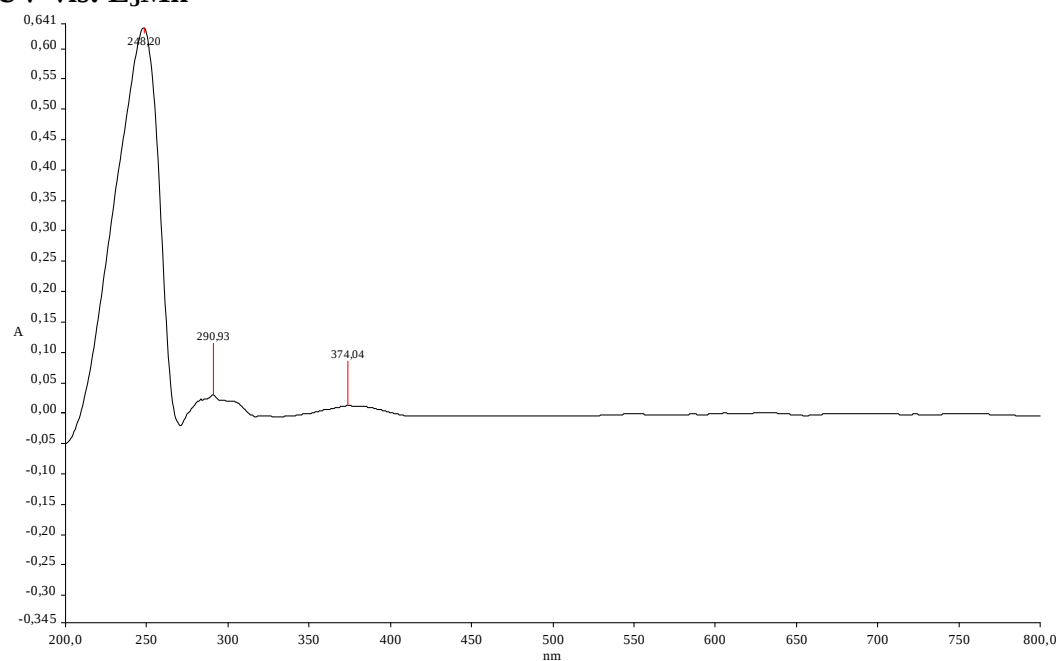


Ek 5.4.
UV-vis: L₄Mn



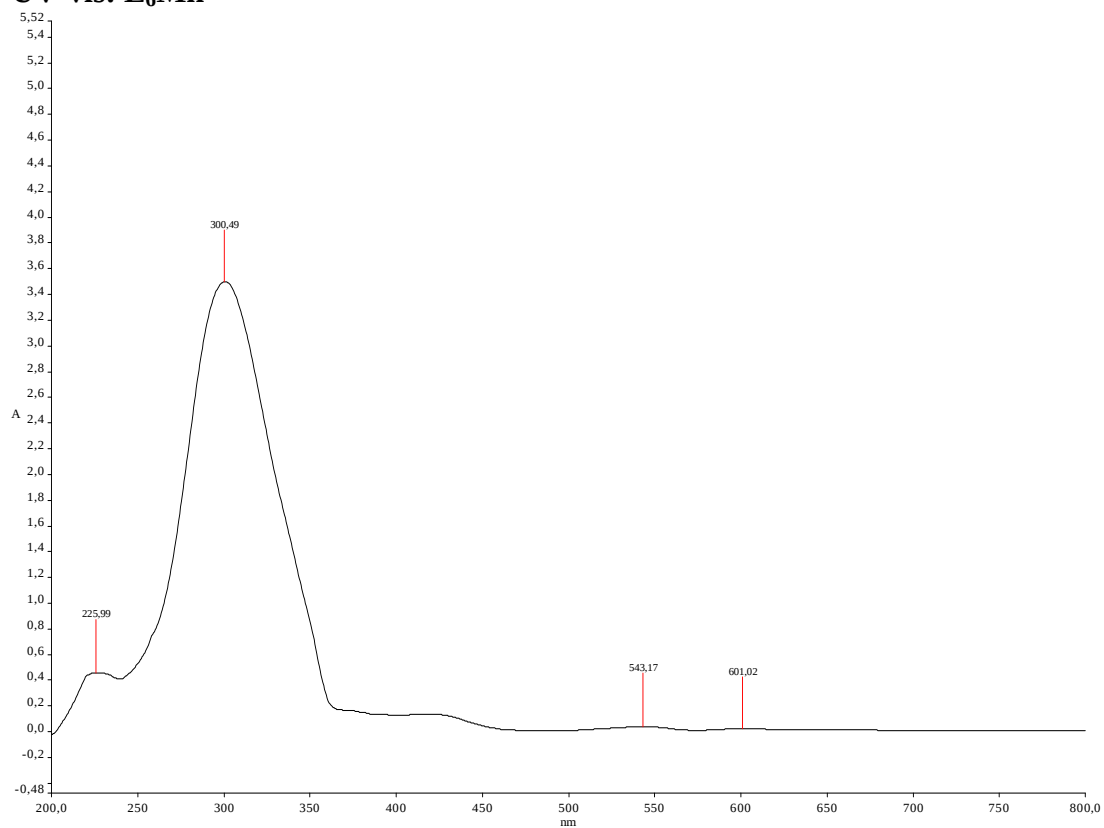
Ek 5.5.

UV-vis: L₅Mn



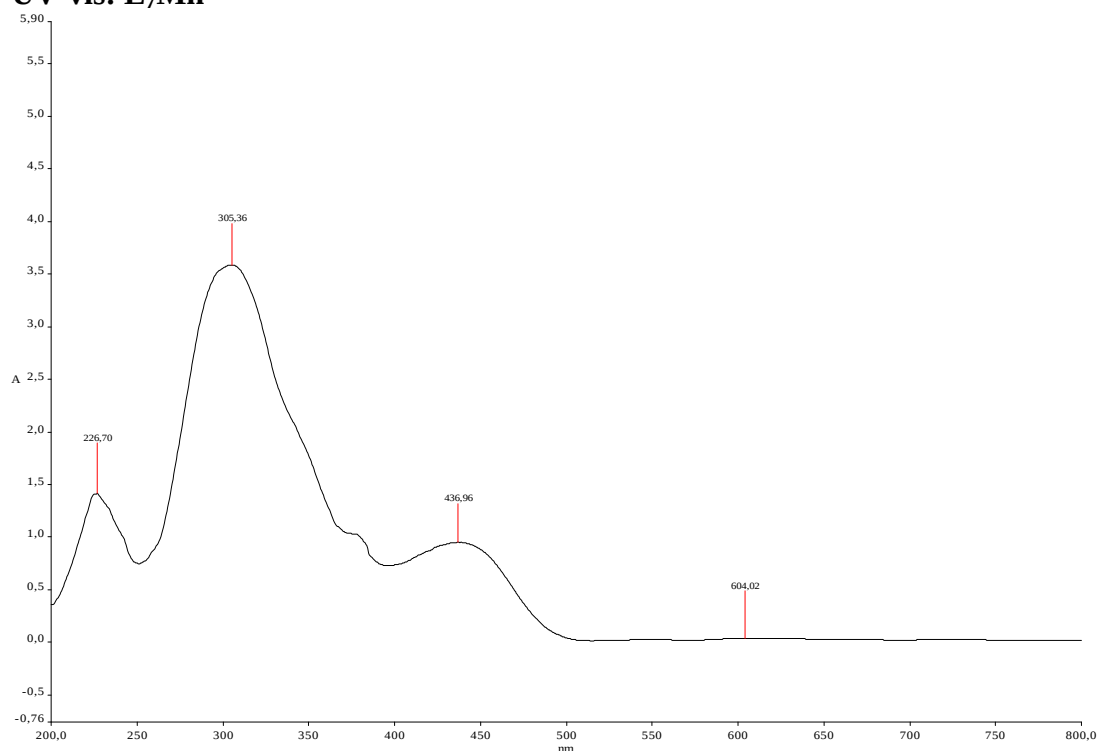
Ek 5.6.

UV-vis: L₆Mn



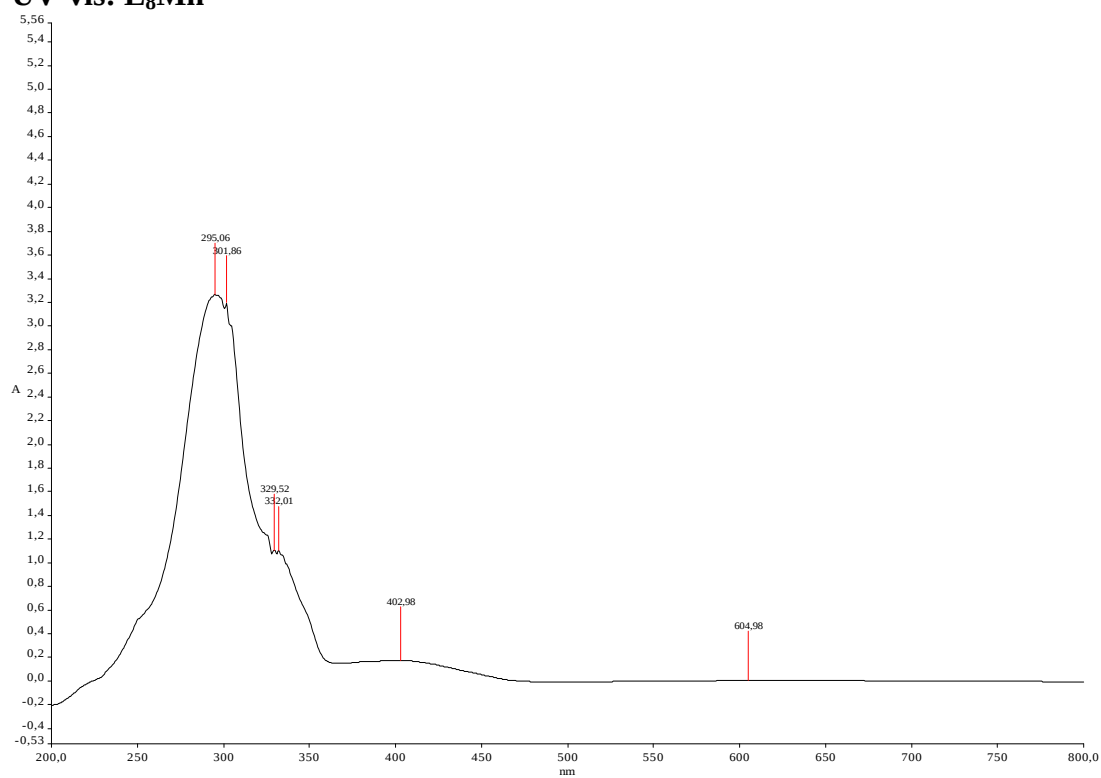
Ek 5.7.

UV-vis: L₇Mn



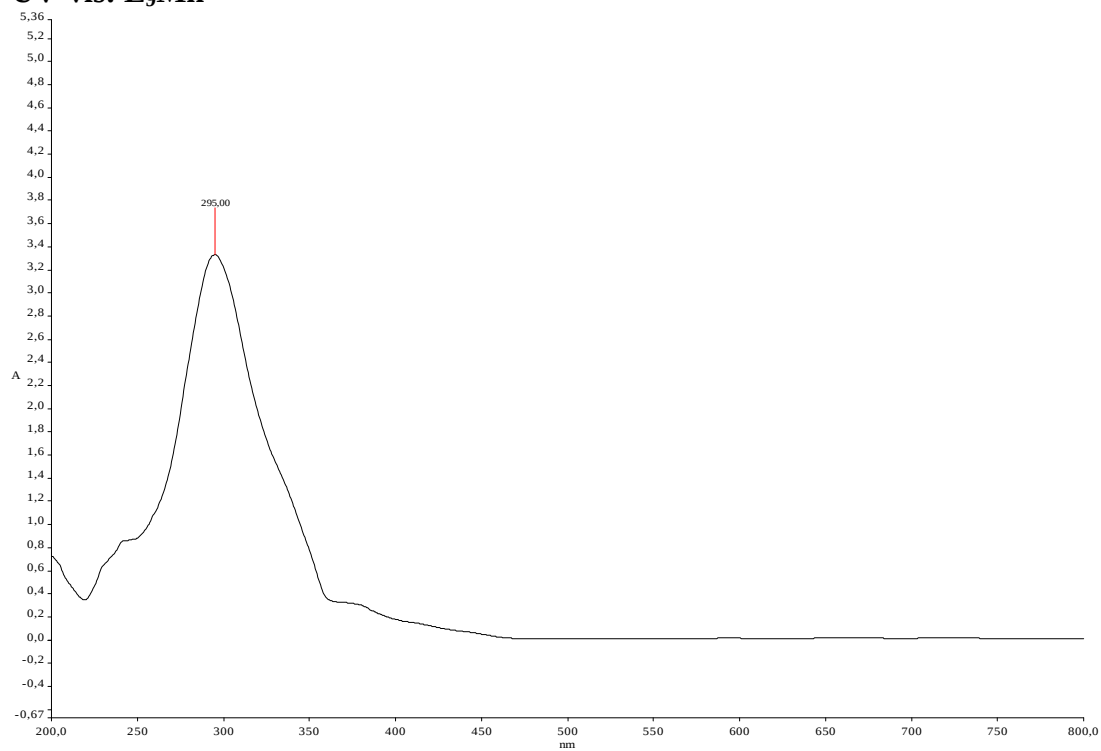
Ek 5.8.

UV-vis: L₈Mn



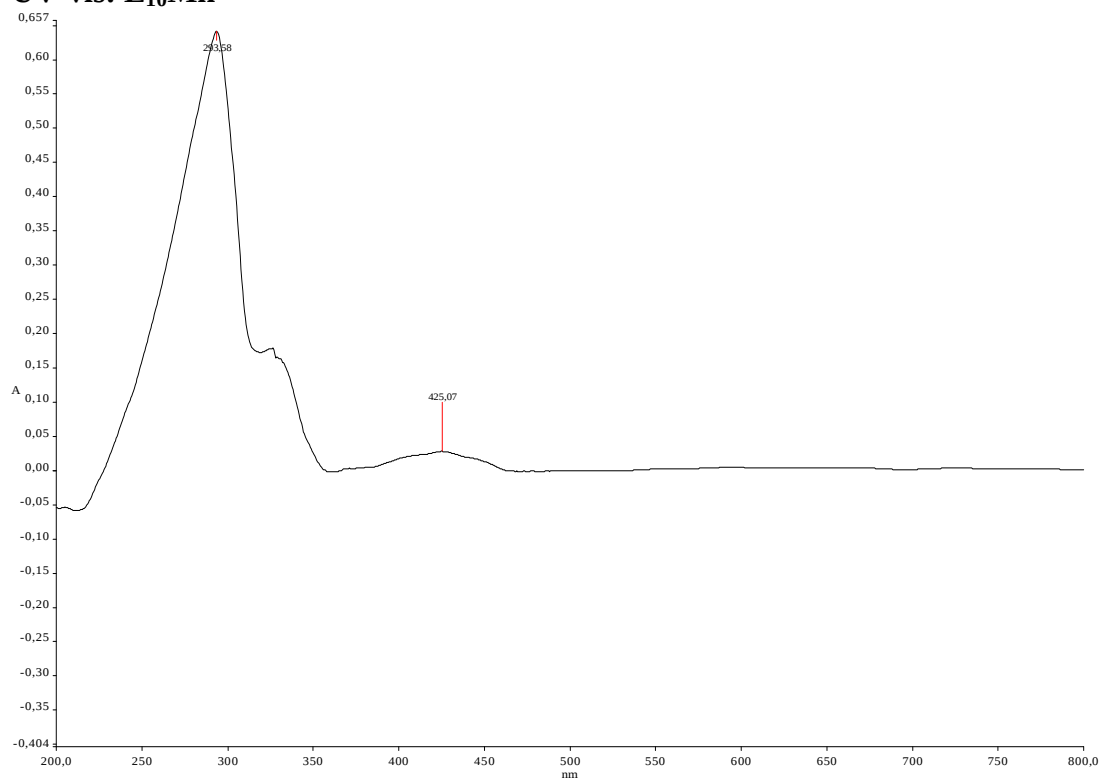
Ek 5.9.

UV-vis: L₉Mn



Ek 5.10.

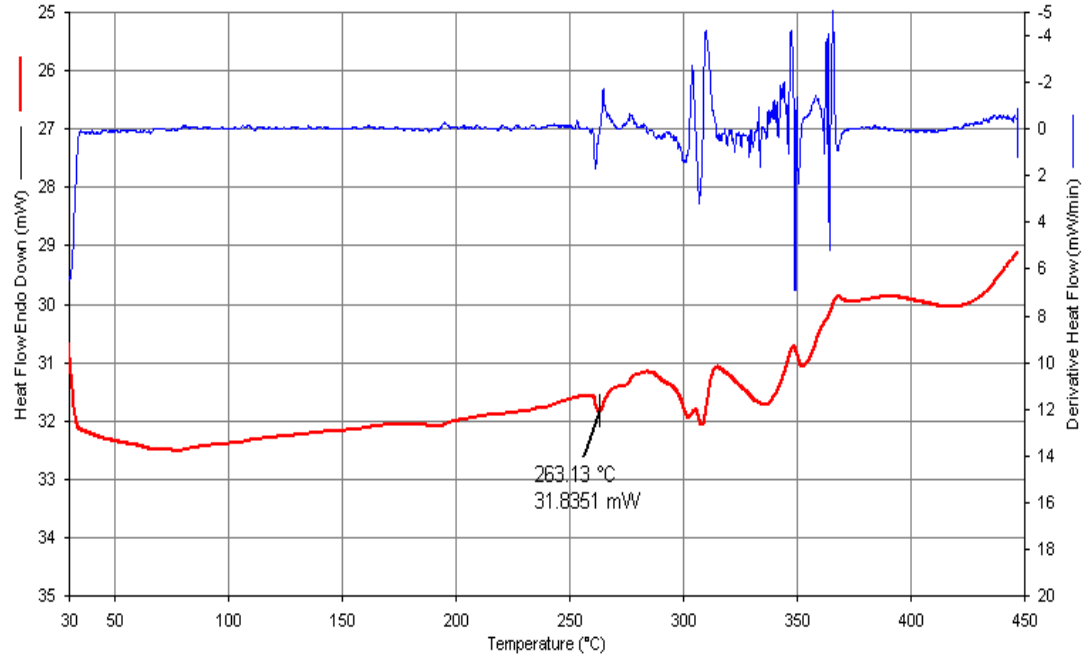
UV-vis: L₁₀Mn



Ek 6. DSC EĞRİLERİ

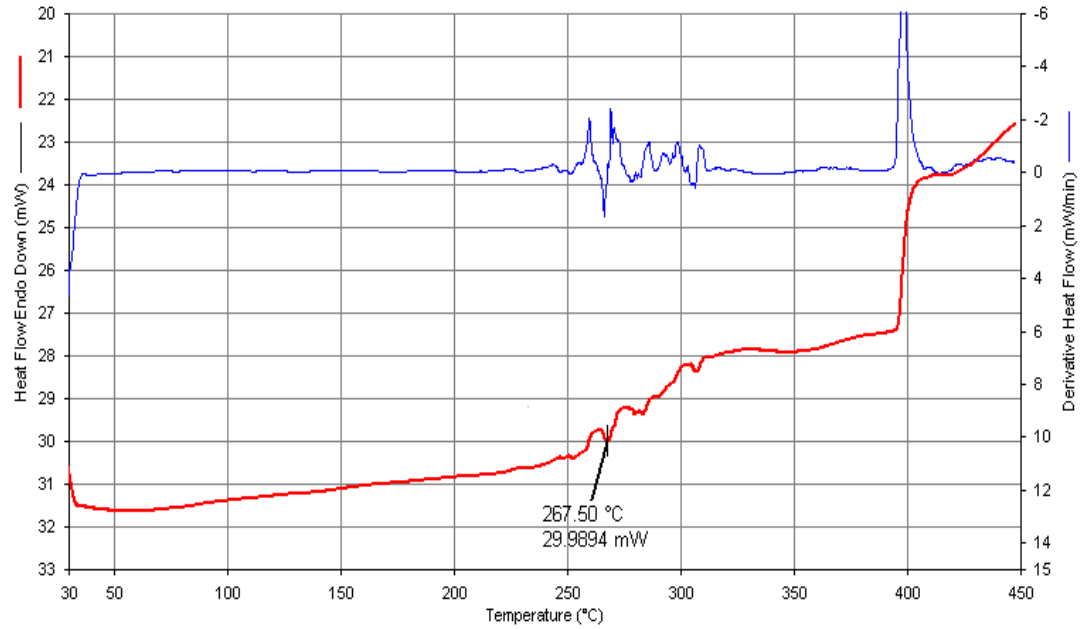
Ek 6.1.

DSC: L₁Mn

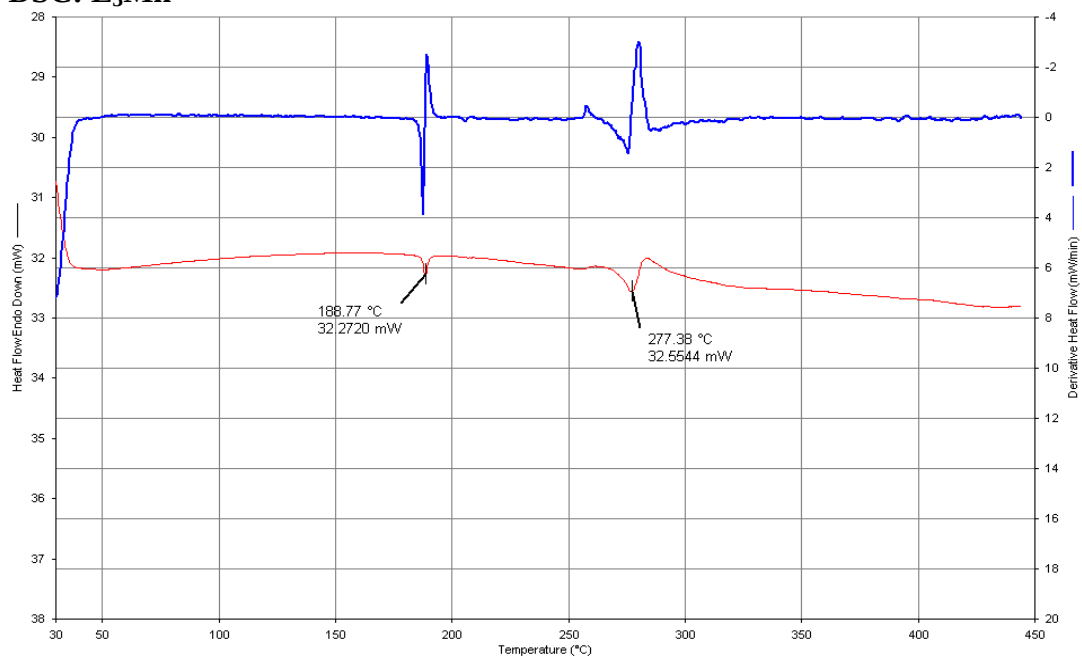


Ek 6.2.

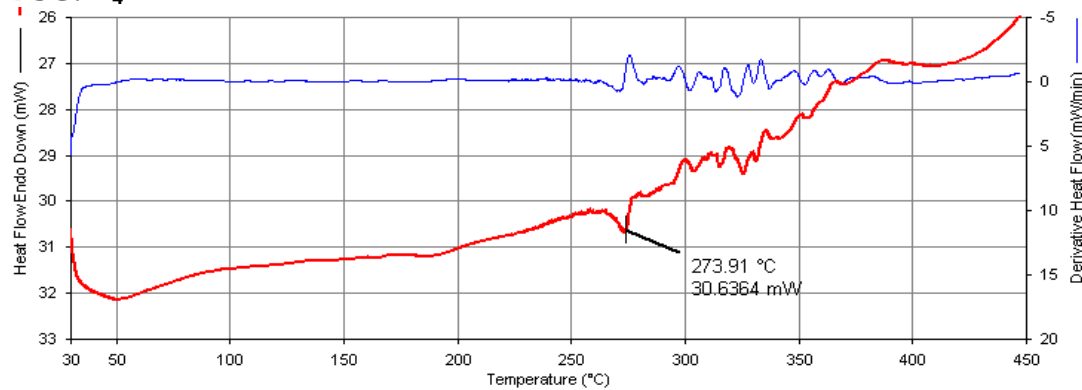
DSC: L₂Mn



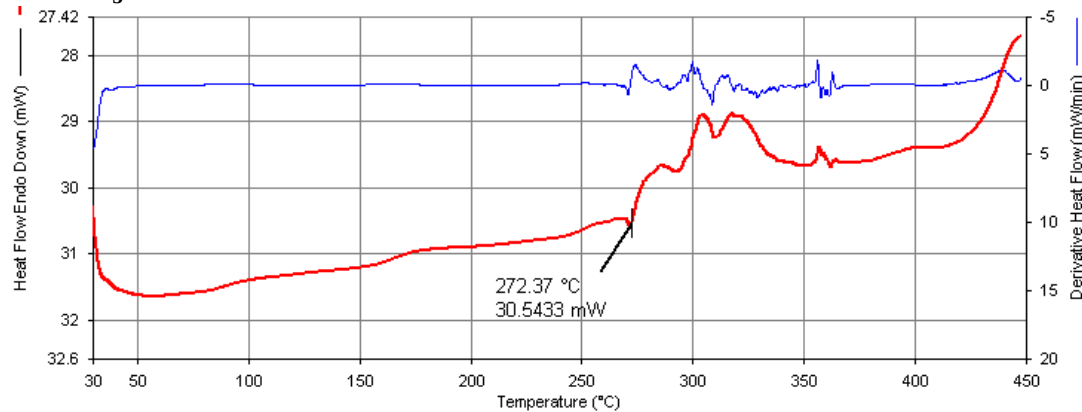
Ek 6.3.
DSC: L₃Mn



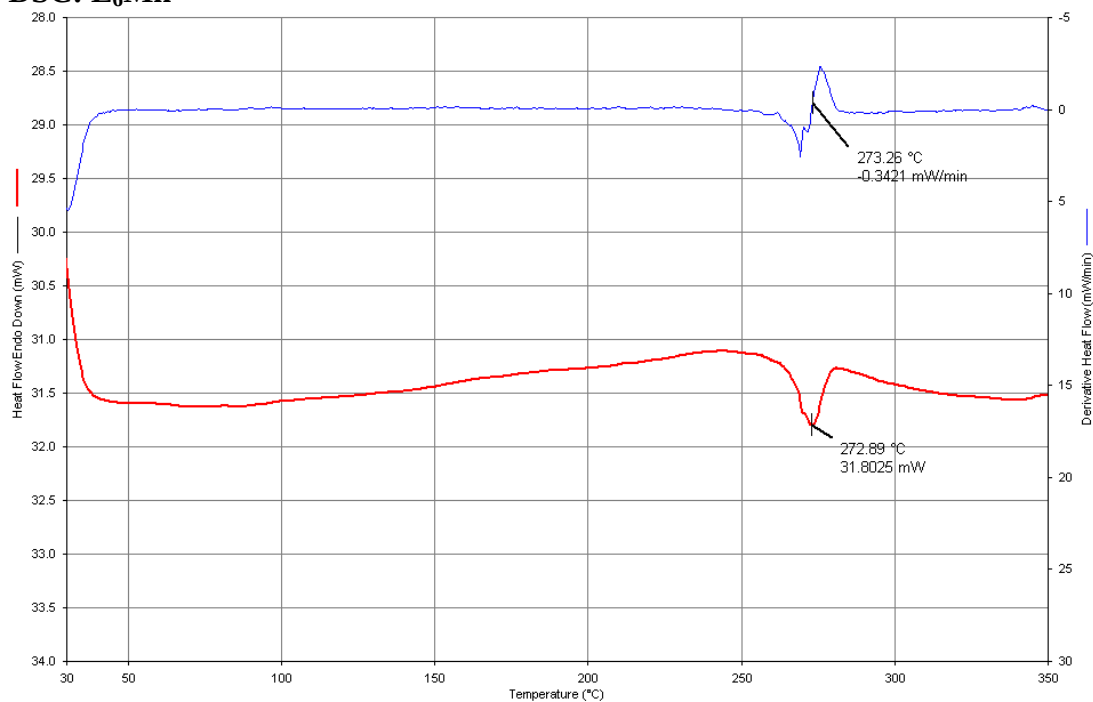
Ek 6.4.
DSC: L₄Mn



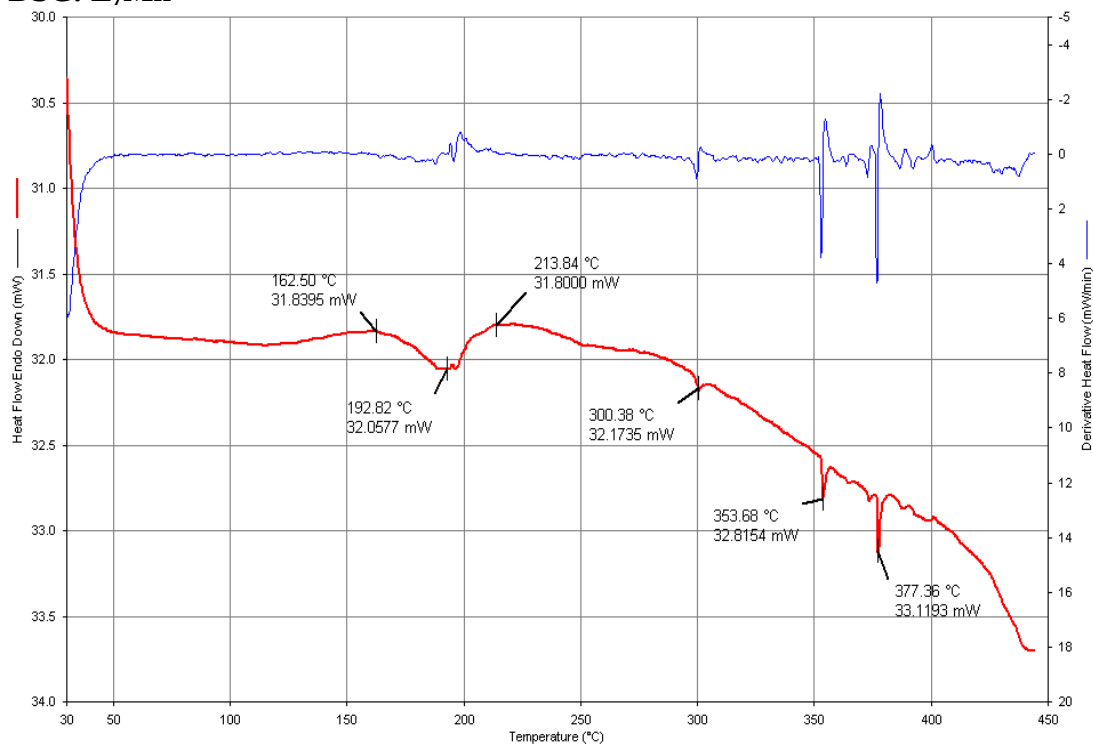
Ek 6.5.
DSC: L₅Mn



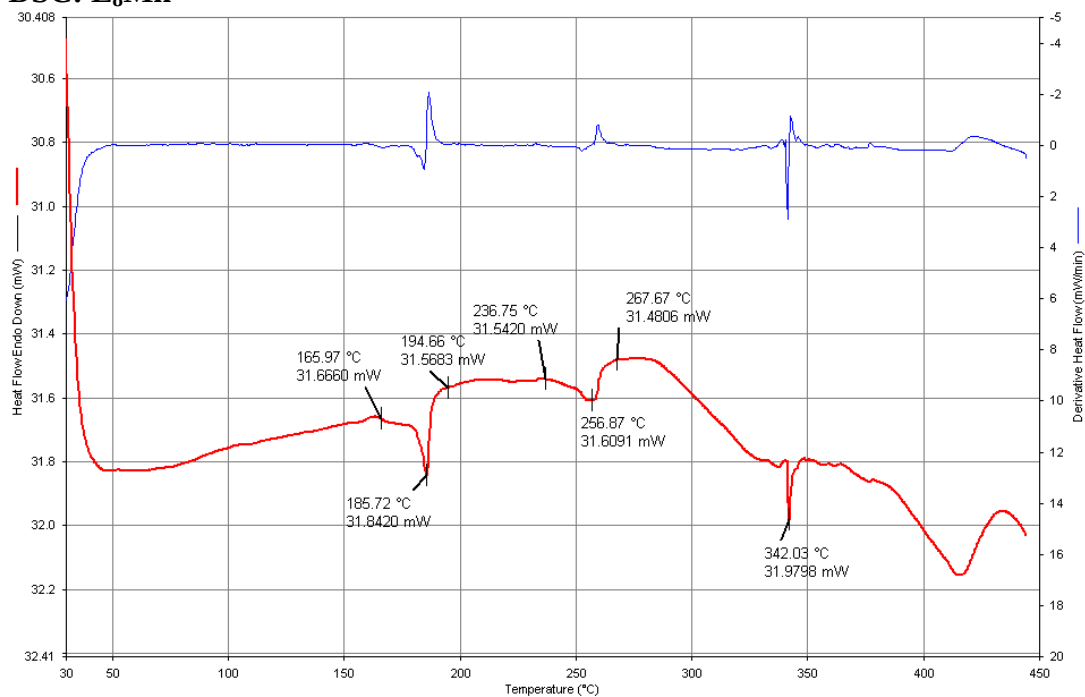
Ek 6.6.
DSC: L₆Mn



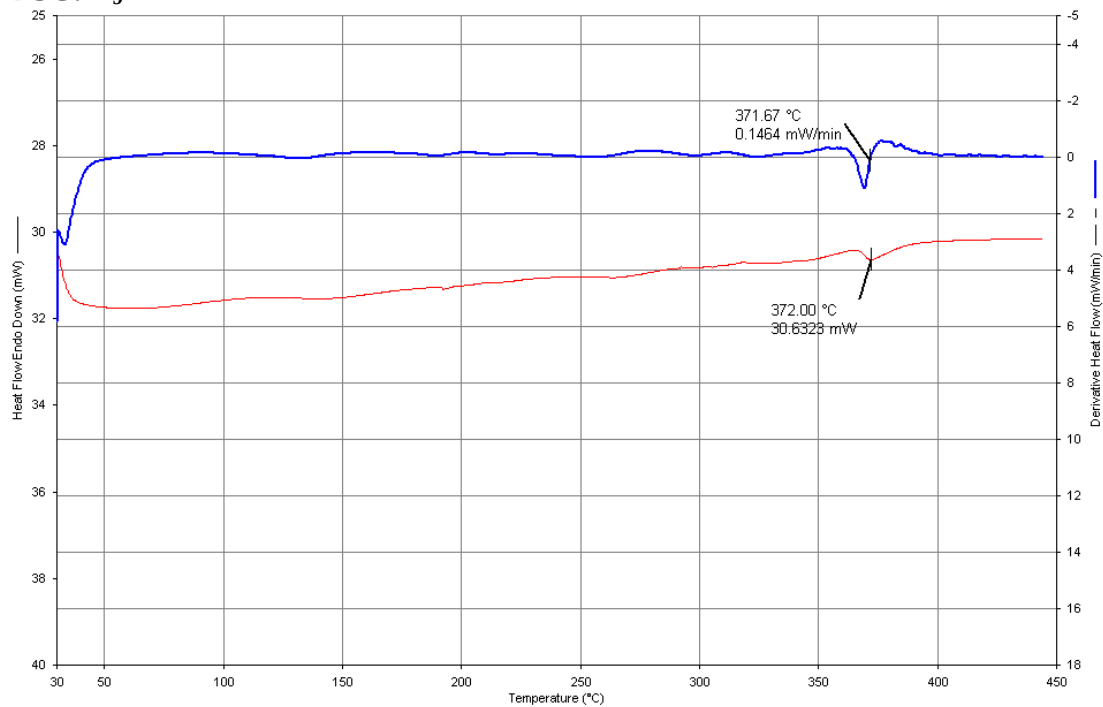
Ek 6.7.
DSC: L₇Mn



Ek 6.8.
DSC: L₈Mn



Ek 6.9.
DSC: L₉Mn



Ek 6.10.
DSC: L₁₀Mn

