

**BAZI YENİ N-AÇİL BENZOTRIAZOL
Pd(II), Rh(I) ve Ru(III) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE İYONİK SIVI ORTAMINDA
HİDROJENASYON AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

Hakan ÜNVER
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Şubat 2016

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hakan ÜNVER'in "Bazı Yeni N-Açıl Benzotriazol Pd(II), Rh(I) ve Ru(III) Komplekslerinin Sentezi ve İyonik Sıvı Ortamında Hidrojenasyon Aktivitelerinin İncelenmesi" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 05.02.2016 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Doç.Dr. Filiz YILMAZ
Üye : Prof. Dr. İbrahim KANİ
Üye : Prof. Dr. Nezihe AYAS
Üye : Doç. Dr. Necmettin CANER
Üye : Yard. Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI YENİ N-AÇIL BENZOTRIAZOL Pd(II), Rh(I) ve Ru(III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE İYONİK SIVI ORTAMINDA HİDROJENASYON AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Hakan ÜNVER

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Filiz YILMAZ

2016, 196 sayfa

Bu tez çalışmasında yeni nesil reaksiyon ortamlarından olan iyonik sıvılarda katalizör olarak kullanılacak kompleks bileşikler sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir. Çalışmada öncelikle tiyofen ve furan süstitüe bis (N-açıl benzotriazol) ligantları sentezlenmiş, ardından bunların Pd(II), Rh(I) ve Ru(III) metalleri ile kompleksleşmesi sonucu altı yeni bileşik elde edilmiştir ([Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂], [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂], [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl, [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl, [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃], [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃]). Katalizörlerin stiren, 1-okten ve siklohekzen substratlarının hidrojenasyonu üzerinde etkinliğinin incelendiği katalitik tepkimelerde reaksiyon çözücüsü olarak [bmim][BF₄] iyonik sıvısı kullanılmıştır. Katalitik çalışmalarda sıcaklık, çözücü, H₂ basıncı, katalizör miktarı gibi parametrelerin katalitik tepkimeye etkileri araştırılmıştır ve katalizörlerin yeniden kullanılabilirlik testleri de gerçekleştirilmiştir. Benzer şartlar altında gerçekleştirilen hidrojenasyon tepkimelerinde [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂], [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂], katalizörlerinin etkinliğinin rodyum ve rutenyum metali içeren diğer dört kompleksten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Katalizörlerin etkinliklerinin siklohekzende orta seviyede, stiren ve 1-okten hidrojenasyonunda ise yüksek seviyede olduğu ve aktivitelerinde önemli bir kayıp olmaksızın en az beş döngü boyunca yeniden kullanılabilirlikleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: N-açıl benzotriazol, Furan, Tiyofen, İyonik sıvı, Hidrojenasyon

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS OF SOME NEW N-ACYL BENZOTRIAZOLE Pd(II), Rh(I) ve Ru(III) COMPLEXES AND INVESTIGATION OF HYDROGENATION ACTIVITIES IN IONIC LIQUID MEDIA

Hakan ÜNVER

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemistry Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Filiz YILMAZ

2016, 196 pages

In this study, new complex molecules were synthesized and characterised which can be used as catalysts in one of the new generation reaction media known as ionic liquid. Thiophene and furan substituted bis (N-acyl benzotriazole) ligands and their six new Pd(II), Rh(I) and Ru(III) compounds were synthesized; ([Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂], [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂], [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl, [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl, [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃], [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃]). Catalytic activities of synthesized complexes were investigated on hydrogenation of styrene, 1-octene and cyclohexene hydrogenation in [bmim][BF₄]. Effect of different parametres such as temperature, solvent, H₂ pressure, catalyst amount and catalyst reuseability were also investigated. Under the same reaction conditions, [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] and [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] complexes more active than other four complexes including rodium and ruthenium metal. Obtained results showed that catalysts more effective on styrene and 1-octene hydrogenation than cyclohexene hydrogenation and catalysts can be used at least five cycle without significant loss of their activities.

Keywords: N-Acyl benzotriazole, Furan, Thiophene, Ionic Liquid, Hydrogenation

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yaptığım süre boyunca ilgisini, desteğini, fikirlerini, deneyimlerini benden esirgemeyen, bilgi ve yardımıyla daima yanımda olan ve bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Filiz YILMAZ'a,

Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığına ve Kimya Bölümü olanaklarından yararlanmamı sağlayan, laboratuvar çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu ilgi ve paylaştığı engin tecrübelerinden dolayı Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İbrahim KANİ'ye,

Tez jürimde bulunan, bilgi ve desteklerini esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Nezihe AYAS'a,

Anadolu Üniversitesi, Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (AÜBİBAM) bünyesinde, Nükleer Magnetik Rezonans ve Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi analizlerini gerçekleştiren değerli çalışanlara,

Termik Analiz ve Magnetik Duyarlılık verilerinin alınmasında laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan ESOGÜ Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e ve Sayın Araş. Gör. Dr. Hakan ERER'e,

Doktora eğitimim süresince 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında sağladığı destekten ötürü Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na,

Hayatımda yer ederek büyük anlamlar katan, iyi ki tanıdığım dediğim sadece neşeli anlarımda değil zor zamanlarımda da yanımda olan sevgili dostlarıma,

Beni hayata getiren, maddi ve manevi destekleri ile her zaman arkamda olan, bana sonsuz güvenen ve bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi sevgili Aileme,

Hayatıma girdiği günden itibaren yaşadığım her günü anlamlandıran, acısıyla tatlısıyla hayat yolunda beraber yürüdüğümüz, diğer yarım sevgili eşim Emine ÜNVER'e ve mutluluğumuzun meyvesi, var oluş amacımız sevgili oğlum Yiğit Eren ÜNVER'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Hakan ÜNVER

Şubat 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi

1. GİRİŞ	1
1.1. İyonik Sıvılar.....	2
1.1.1. İyonik sıvıların özellikleri.....	4
1.1.2. İyonik sıvı türleri.....	9
1.1.3. İyonik sıvıların sentez yöntemleri.....	12
1.2. İyonik Sıvılarda Kataliz.....	16
1.3. Literatür Araştırması.....	20
1.4. Benzotriazol Ligantları.....	37
2. MATERYAL VE YÖNTEM	45
2.1. Materyal.....	45
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler.....	45
2.1.2. Kullanılan cihazlar.....	45
2.2. Yöntem.....	46
2.2.1. Ligant sentezi.....	46
2.2.1.1. Tiyofen-2,5-bis(<i>N</i> -açıl benzotriazol), Bt-tiyo-Bt, ligantının sentezi.....	46
2.2.1.2. Furan-2,5-bis(<i>N</i> -açıl benzotriazol), Bt-fur-Bt, ligantının sentezi.....	47
2.2.2. Kompleks sentezi.....	48
2.2.2.1. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksinin sentezi.....	48
2.2.2.2. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksinin sentezi.....	49

2.2.2.3. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl] kompleksinin sentezi.....	49
2.2.2.4. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl] kompleksinin sentezi.....	50
2.2.2.5. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksinin sentezi.....	50
2.2.2.6. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksinin sentezi.....	51
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	52
3.1. Karakterizasyon.....	52
3.1.1. Bt-tiyo-Bt ligandının karakterizasyon çalışmaları.....	54
3.1.2. Bt-fur-Bt ligandının karakterizasyon çalışmaları.....	59
3.1.3. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları.....	63
3.1.4. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları.....	72
3.1.5. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları.....	79
3.1.6. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları.....	87
3.1.7. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları.....	96
3.1.8. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları.....	103
3.2. İyonik Sıvı Ortamında Katalitik Etkinliklerin Araştırılması.....	112
3.3. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar.....	116
3.3.1. Stiren hidrojenasyonu.....	116
3.3.2. 1-okten hidrojenasyonu.....	122
3.3.3. Siklohekzen hidrojenasyonu.....	126
3.4. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar.....	130
3.4.1. Stiren hidrojenasyonu.....	130
3.4.2. 1-okten hidrojenasyonu.....	134
3.4.3. Siklohekzen hidrojenasyonu.....	139
3.5. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl] Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar.....	142
3.5.1. Stiren hidrojenasyonu.....	142
3.5.2. 1-okten hidrojenasyonu.....	146
3.5.3. Siklohekzen hidrojenasyonu.....	151

3.6. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl] Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar...	153
3.6.1. Stiren hidrojenasyonu.....	153
3.6.2. 1-okten hidrojenasyonu.....	158
3.6.3. Siklohekzen hidrojenasyonu.....	162
3.7. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar..	164
3.7.1. Stiren hidrojenasyonu.....	164
3.7.2. 1-okten hidrojenasyonu.....	168
3.7.3. Siklohekzen hidrojenasyonu.....	169
3.8. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar...	172
3.8.1. Stiren hidrojenasyonu.....	172
3.8.2. 1-okten hidrojenasyonu.....	177
3.8.3. Siklohekzen hidrojenasyonu.....	182
SONUÇLAR	184
KAYNAKLAR.....	189

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. İyonik bileşikler ve iyonik sıvıların yapıları.....	3
1.2. İyonik sıvıların yapısında yaygın olarak bulunan katyonlar.....	4
1.3. 1,3-dialkil imidazolyum tetrafloroborat iyonik sıvıların yapıları ve erime noktaları.....	5
1.4. [hmim][NTf ₂] iyonik sıvısının sentez reaksiyonu.....	13
1.5. AlCl ₃ /4-propilpiridin iyonik sıvısına ait asit-baz reaksiyonu.....	14
1.6. Jeffamin bazlı tersiyer amonyum iyodür (JQAI) iyonik sıvısının sentez reaksiyonu.....	14
1.7. Genel hidrojenasyon reaksiyonu.....	18
1.8. Genel hidrojenasyon reaksiyonu mekanizması.....	19
1.9. (Z)- α -asetamido sinamik asit hidrojenasyonu	21
1.10. Dimetil itakonat'ın asimetric hidrojenasyonu	22
1.11. [bmim][PF ₆] ortamında asimetric hidrojenasyon.....	23
1.12. Sorbik asit hidrojenasyonu.....	24
1.13. Asetofenon hidrojenasyonu ve rutenyum katalizörleri.....	25
1.14. İyonik sıvı ortamında aromatik ketonların asimetric hidrojenasyonu.....	26
1.15. 1-hekzen ve siklohekzen'in hidrojenasyon reaksiyonu ve kompleks yapıları.....	27
1.16. Helen ve ark. tarafından sentezlenen rutenyum kompleksleri.....	28
1.17. Sinamik asitin transfer hidrojenasyon reaksiyonu.....	29
1.18. DiPFc, EtDuPHOS ve R,R-BINAP ligantlarının yapıları DiPFc ve EtDuPHOS ligantlarının yapıları.....	29
1.19. Metil α -benzamido sinamatın hidrojenasyon reaksiyonu.....	29
1.20. Kiral iyonik sıvılarda gerçekleşen katalitik reaksiyon.....	31
1.21. Tropos türevi ligantlar.....	31
1.22. Reaksiyonlarda kullanılan ligantlar.....	32
1.23. Geldbach ve ark. tarafından kullanılan çeşitli rutenyum kompleksleri.....	32
1.24. Metil-(Z)- α -asetamidosisinamatın hidrojenasyon reaksiyonu.....	33
1.25. İmidazol halkası içeren BINAP ligantları.....	34
1.26. Metil-3-oksobütanoatın asimetric hidrojenasyon reaksiyonu	34

1.27. Etil asetoasetatın hidrojenasyon reaksiyonu.....	35
1.28. 4,4'- ve 5,5'-diamBINAP-Ru kompleksleri yapıları.....	35
1.29. Aminoasit ve imidazolyum bağlı kiral pirolidinofosfin ligantları.....	36
1.30. Metil-(Z)-2-asetamidosisinamat'ın asimetrik hidrojenasyon reaksiyonu.....	36
1.31. 1H-Benzotriazol molekülü.....	38
1.32. Verma, A. K. ve ark. tarafından kullanılan ligantlar ve Suzuki eşleşme reaksiyonu	40
1.33. Das, D. ve ark. tarafından sentezlenen ligantlar, kompleksler ve katalitik reaksiyonlar.....	41
1.34. Anastasiadis, N. C. ve ark. tarafından sentezlenen komplekslerin yapıları.....	42
1.35. Das, D. ve ark. tarafından sentezlenen Paladyum kompleksi ve Heck reaksiyonu.....	44
2.1. Bt-tiyo-Bt ligantının sentez prosedürü.....	47
2.2. Bt-fur-Bt ligantının sentez prosedürü.....	48
2.3. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksinin sentez prosedürü.....	48
2.4. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksinin sentez prosedürü.....	49
2.5. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl] kompleksinin sentez prosedürü.....	49
2.6. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl] kompleksinin sentez prosedürü.....	50
2.7. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksinin sentez prosedürü.....	50
2.8. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksinin sentez prosedürü.....	51
3.1. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asite ait FT-IR spektrumu.....	55
3.2. Bt-tiyo-Bt ligantına ait FT-IR spektrumu.....	55
3.3. Bt-tiyo-Bt ligantına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	56
3.4. Bt-tiyo-Bt ligantına ait genişletilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	57
3.5. Bt-tiyo-Bt ligantına ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	58
3.6. Furan-2,5-dikarboksilik asite ait FT-IR spektrumu.....	59
3.7. Bt-fur-Bt ligantına ait FT-IR spektrumu.....	60
3.8. Bt-fur-Bt ligantına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	60
3.9. Bt-fur-Bt ligantına ait genişletilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	61
3.10. Bt-fur-Bt ligantına ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	62
3.11. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	65

3.12. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	66
3.13. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait genişletilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	66
3.14. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	67
3.15. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait termal analiz eğrisi.....	68
3.16. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait LC-MS spektrumu.....	69
3.17. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait öngörülen parçalanma ürünleri....	70
3.18. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksi ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait UV-VIS spektrumu.....	71
3.19. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	73
3.20. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	74
3.21. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait genişletilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	74
3.22. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait ¹³ C-NMR spektrumu	75
3.23. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine termal analiz eğrisi.....	76
3.24. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait LC-MS spektrumu.....	77
3.25. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksinin olası parçalanma ürünleri.....	78
3.26. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait UV-VIS spektrumu.....	78
3.27. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	81
3.28. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	81
3.29. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait genişletilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	82
3.30. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	83
3.31. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait termal analiz eğrisi.....	84
3.32. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait LC-MS spektrumu.....	85
3.33. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksinin olası parçalanma ürünleri.....	86
3.34. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait UV-VIS spektrumu.....	86
3.35. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	89
3.36. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	89
3.37. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait genişletilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	90
3.38. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	91
3.39. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine termal analiz eğrisi.....	92
3.40. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait LC-MS spektrumu.....	93

3.41. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksinin olası parçalanma ürünleri.....	94
3.42. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait UV-VIS spektrumu.....	95
3.43. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	97
3.44. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	98
3.45. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait genişletilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	98
3.46. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	99
3.47. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine termal analiz eğrisi.....	100
3.48. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait LC-MS spektrumu.....	101
3.49. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksinin olası parçalanma ürünleri.....	102
3.50. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait UV-VIS spektrumu.....	102
3.51. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	105
3.52. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	105
3.53. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait genişletilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	106
3.54. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	107
3.55. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait termal analiz eğrisi.....	108
3.56. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait LC-MS spektrumu.....	109
3.57. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksinin olası parçalanma ürünleri.....	110
3.58. [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait UV-VIS spektrumu.....	110
3.59. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksinin çeşitli sıcaklıklardaki kalitatif çözünürlük testi.....	112
3.60. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl] kompleksinin kalitatif çözünürlük testi.....	113
3.61. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksinin kalitatif çözünürlük testi.....	113
3.62. Katalitik tepkimelerin gerçekleştirildiği reaktör (Parr 4848).....	114
3.63. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu.....	115
3.64. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu.....	115
3.65. Sikloheksen hidrojenasyon reaksiyonu.....	115
3.66. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	116
3.67. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	117

3.68. Stiren hidrojenasyonuna zamanın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	118
3.69. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	119
3.70. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	120
3.71. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	121
3.72. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	123
3.73. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	124
3.74. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	125
3.75. Siklohekzen hidrojenasyonunda sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	126
3.76. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	127
3.77. Siklohekzen hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	128
3.78. Katalizör seçiciliğinin etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	129
3.79. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂])...130	
3.80. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	131
3.81. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	132
3.82. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	133
3.83. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	134
3.84. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	135

3.85. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	137
3.86. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	138
3.87. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	139
3.88. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	140
3.89. Siklohekzen hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	141
3.90. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	142
3.91. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	143
3.92. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	144
3.93. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	145
3.94. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	146
3.95. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	148
3.96. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	149
3.97. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	150
3.98. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	151
3.99. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	152
3.100. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	153

3.101. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	154
3.102. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	155
3.103. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	156
3.104. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	157
3.105. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	159
3.106. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	160
3.107. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	161
3.108. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	162
3.109. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	163
3.110. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O) Cl ₃]).....	164
3.111. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	165
3.112. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	166
3.113. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O) Cl ₃]).....	167
3.114. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	168
3.115. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O) Cl ₃]).....	169
3.116. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	170

3.117. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	171
3.118. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	172
3.119. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	173
3.120. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	174
3.121. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	175
3.122. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	176
3.123. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	177
3.124. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	178
3.125. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	180
3.126. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	181
3.127. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O) Cl ₃]).....	182
3.128. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	183
4.1. Stiren hidrojenasyonuna katalizör etkisi.....	184
4.2. 1-okten hidrojenasyonuna katalizörün etkisi.....	185
4.3. Siklohekzen hidrojenasyonuna katalizörün etkisi.....	186

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Farklı anyonlara sahip 1-bütül-3-metilimidazolyum katyonlu iyonik sıvıların erime noktası değerleri.....	6
1.2. Su ve çeşitli organik çözücüler ile bazı iyonik sıvıların etkileşimi.....	7
1.3. Bazı iyonik sıvı türleri.....	10
1.4. İyonik sıvı ortamında gerçekleştirilen bazı katalitik tepkime türleri.....	17
1.5. Çeşitli yaygın çözücülerde ve iyonik sıvılarda atmosferik basınç altında ve 298 K'de ölçülen hidrojen konsantrasyon değerleri.....	20
3.1 Sentezlenen ligantlar, kompleksler ve kodları.....	52
3.2 Bt-tiyo-Bt ligantına ait teorik ve deneysel elementel analiz verileri.....	54
3.3 Tiyofen-2,5-dikarboksilik asite ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait FT-IR değerleri...54	
3.4 Bt-fur-Bt ligantına ait elementel analiz verileri.....	59
3.5 Furan-2,5-dikarboksilik asite ve Bt-fur-Bt ligantına ait FT-IR değerleri.....	59
3.6 [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait elementel analiz verileri.....	63
3.7 [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri.....	64
3.8 [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait FT-IR verileri.....	65
3.9 [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂] kompleksi ve ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait UV-VIS spektrumu değerleri.....	71
3.10 [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait elementel analiz verileri.....	72
3.11 [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri.....	72
3.12 [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ve Bt-fur-Bt ligantına ait FT-IR verileri.....	73
3.13 [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂] kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri.....	79
3.14 [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl] kompleksine ait elementel analiz verileri.....	79
3.15 [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri...80	
3.16 [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl] kompleksine ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait FT-IR verileri.....	80
3.17 [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl] kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri.....	87

3.18 [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl] kompleksine ait elementel analiz verileri.....	87
3.19 [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri.....	88
3.20 Bt-fur-Bt ligantına ve [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl] kompleksine ait FT-IR verileri.....	88
3.21 [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl] kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri.....	95
3.22 Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃ kompleksine ait elementel analiz verileri.....	96
3.23 [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri.....	96
3.24 Bt-tiyo-Bt ligantına ve [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait FT-IR verileri.....	97
3.25 [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri.....	103
3.26 [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait elementel analiz verileri.....	103
3.27 [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri.....	104
3.28 Bt-fur-Bt ligantına ve Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃ kompleksine ait FT-IR verileri.....	104
3.29 [Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃] kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri.....	111
3.30. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	116
3.31. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	117
3.32. Stiren hidrojenasyonuna zamanın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	118
3.33. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	118

3.34. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	119
3.35. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	121
3.36. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	122
3.37. 1-Okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	123
3.38. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	124
3.39. Siklohekzen hidrojenasyonunda sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	126
3.40. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	127
3.41. Siklohekzen hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	128
3.42. Katalizör seçiciliğinin etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]).....	129
3.43. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	130
3.44. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	131
3.45. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	132
3.46. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	133
3.47. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	134
3.48. 1-Okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	135
3.49. 1-Okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	136

3.50. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	137
3.51. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	139
3.52. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	140
3.53. Siklohekzen hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]).....	141
3.54. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	142
3.55. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	143
3.56. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	144
3.57. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	145
3.58. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	146
3.59. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	147
3.60. 1-Okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	148
3.61. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	149
3.62. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	151
3.63. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)Cl]).....	152
3.64. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	153
3.65. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	154

3.66. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	155
3.67. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	157
3.68. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	156
3.69. 1-Okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	157
3.70. 1-Okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	158
3.71. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	159
3.72. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	160
3.73. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)Cl]).....	162
3.74. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	163
3.75. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	164
3.76. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	165
3.77. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	166
3.78. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	167
3.79. 1-Okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	168
3.80. 1-Okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	169
3.81. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	170

3.82. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	171
3.83. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	172
3.84. Stiren hidrojenasyonuna H ₂ basıncının etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	173
3.85. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	174
3.86. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	175
3.87. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	176
3.88. 1-Okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	178
3.89. 1-Okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	179
3.90. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	180
3.91. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	182
3.92. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]).....	183

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

subst.	: Substrat
kat.	: Katalizör
dak.	: Dakika
eşd.	: Eşdeğer
GC	: Gaz Kromatografisi
K	: Kelvin
THF	: Tetrahidrofuran
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMF	: Dimetilformamit
LC-MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
TON	: Mol substrat/Mol katalizör
TOF	: Mol substrat/Mol katalizör x Saat
skCO ₂	: Süperkritik Karbondioksit
[bmim][BF ₄]	: 1-Bütil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat
Sk	: Süperkritik
TG	: Termogravimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
λ	: Dalgaboyu
ϵ	: Molar Absorptivite Katsayısı
mg	: Miligram
mmol	: Milimol
Boz. n.	: Bozunma Noktası
ppm	: Milyonda bir
μ_s	: Manyetik Moment
FT-IR	: Fourier Transform-Kırmızı ötesi
BM	: Bohr Magnetonu
COD	: Siklooktadien
cP	: Sentipois

1. GİRİŞ

İnsan sağlığını ve yaşam kalitesini tehdit eden en önemli sorunların başında çevre sorunları gelmektedir. Artan tüketim alışkanlıkları, verimsiz kullanılan enerji kaynakları, geri dönüştürülebilir ambalaj kullanımı azlığı gibi temel alışkanlıkların dikkate alınmadığı toplumlarda çevre sorunları daha büyük boyutlarda gözlenmektedir. İnsanoğlunun var olmasından başlayan tüketme ve atık oluşturma olgusu özellikle sanayi devriminin gerçekteşmesinden sonra oldukça büyük boyutlara ulaşmıştır. Plansız kullanılan doğal kaynaklar; oldukça bonkör olan dünyamızın bile uzun bir zaman dilimi içinde çeşitli alarm belirtileri vermesine neden olmuştur. Temelde küresel ısınma problemine dayanarak meydana gelen iklim değişiklikleri, sel felaketleri, canlı ekosisteminde tahribat, akarsu ve göllerde kuruma, kutup buzullarında erime sonucunda deniz seviyesinin yükselmesi ve yerleşim alanlarının yok olması gibi sonuçlar zaman içinde ortaya çıkmaya başlamıştır. Tüm bunların yanında meydana gelen petrol sızıntıları, nükleer santral kazaları, atık sularının denizlere akıtılması, yeşil alanların yok edilmesi, zehirli kimyasal üreten tesislerde meydana gelen kazalar, zehirli kimyasallar kullanılarak işlenen maden cevherleri v.b. gibi büyük endüstriyel felaketler de bu tahribat sürecinin hızlanmasında rol oynamıştır. Yaşanan bütün bu belirtiler sonucunda insanoğlu yer edindiği dünyanın bir kapasitesinin olduğunun farkına varmış ve acil önlemler alması gerektiğini geç de olsa anlamıştır. Nihai hedefi atıksız ve %100 verimle gerçekteşen prosesler oluşturmak olan **Yeşil kimya** kavramı bu doğrultuda ortaya çıkmıştır. Bünyesinde 12 temel prensibi barındıran bu kavramın esas amacı zararlı ve zehirli kimyasalların kullanımı ve üretimini azaltmak ya da ortadan kaldırmak için yenilikçi proseslerin geliştirilmesini ya da var olan proseslerin iyileştirilmesini kapsamaktadır [1].

Sentetik kimyanın başlıca tüketim girdisini reaksiyon ortamı olarak kullanılan organik çözücüler oluşturmaktadır. Basit bir kimyasal proseste bile litrelerce organik çözücü hem sentez aşamasında hem de ayırma ve saflaştırma aşamasında tüketilmektedir. Yeşil kimya kapsamında ele alınan prensiplerden birisi de yürütölen bir kimyasal reaksiyon sürecinde tüketilen organik çözücü miktarını mümkünse tamamen ortadan kaldırmak ya da en aza indirmektir. Bu amaç doğrultusunda yapılan araştırmalar ve kazanılan deneyimler sonucunda geleneksel

reaksiyon ortamlarına çeşitli alternatifler keşfedilmiştir. Elde edilen alternatif reaksiyon ortamlarının birbirlerine göre avantaj ve dezavantajlarının olmasının yanında hepsinin temel özelliği geleneksel reaksiyon ortamlarına kıyasla, hem sentez aşamasında hem de elde edilen ürün(ler) ayrılması ve saflaştırılmasında çevreye oldukça duyarlı ve atık oluşumunu minimuma indirme özelliklerine sahip olmalarıdır. Bu reaksiyon ortamlarına;

- ✓ İyonik sıvılar
- ✓ Süperkritik akışkanlar
- ✓ Çözücüsüz reaksiyonlar
- ✓ Sulu ortam reaksiyonları
- ✓ Çok fazlı reaksiyon sistemleri
- ✓ Florlu çözücüler v.b.

örnek olarak verilebilir.

1.1. İyonik Sıvılar

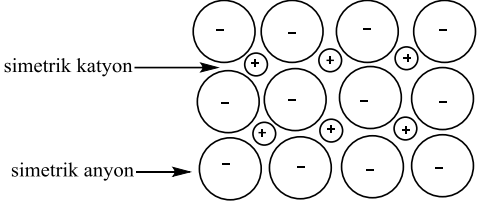
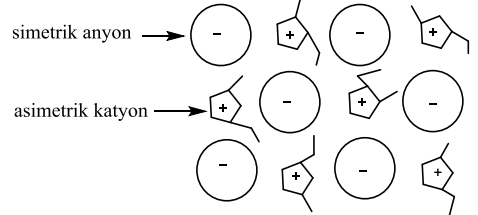
İyonik sıvıların çeşitli tanımları vardır. En yaygın kabul gören tanımda “iyonlardan oluşan ve 373 K'nin altında erime noktasına sahip maddeler” iyonik sıvı olarak ifade edilir. Bu tanıma uygun çok sayıda madde olabilir ancak gerçekte bu tanıma uyabilen madde sayısı oldukça azdır. İyonik sıvılar deneysel olarak incelendiğinde %99,99 oranında iyon içerdikleri gözlenmiştir. İyonik sıvılar; molten tuzları, susuz iyonik sıvılar (NAILS) veya oda sıcaklığı iyonik sıvıları olarak adlandırılır. Bu isimlerin hepsi geçerlidir. Bunlar arasındaki molten tuzları terimi genellikle erime noktası 373 K'nin üzerinde olan tuzları ifade ettiği için daha az kullanılır.

İyonik sıvılar iyonik bileşiklerden farklı yapıdadır. İki tür arasındaki farklar şöyle sıralanabilir:

- ✓ İyonik bileşiklerde güçlü elektrostatik etkileşim vardır. Bu nedenle iyonik bileşiklerin erime noktası oldukça yüksektir. Etkileşimin gücü iyonların yük miktarı ve aralarındaki uzaklığa bağlıdır.
- ✓ İyonik sıvıların yükleri bir noktada yoğunlaşmamıştır. Atomlar üzerine delokalizedir. Ayrıca iyonlar genellikle büyük olduğu için yükün çapa oranı

küçülür ve yükler arasındaki kuvvetin zayıflamasına neden olur. Zayıf elektrostatik etkileşim nedeniyle iyonik sıvıların erime noktası düşüktür.

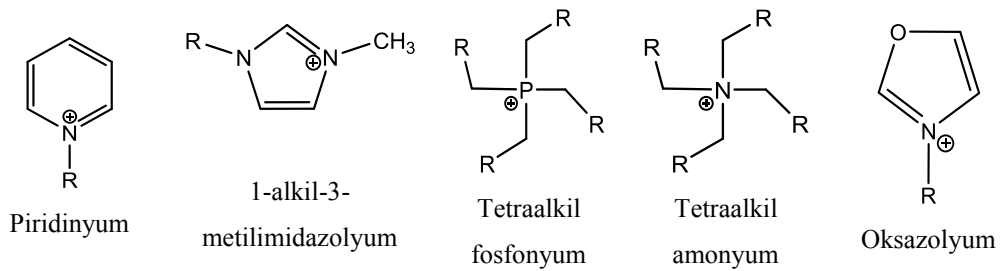
Şekil 1.1’de iki türün anyon ve katyonları arasındaki fark görülmektedir.

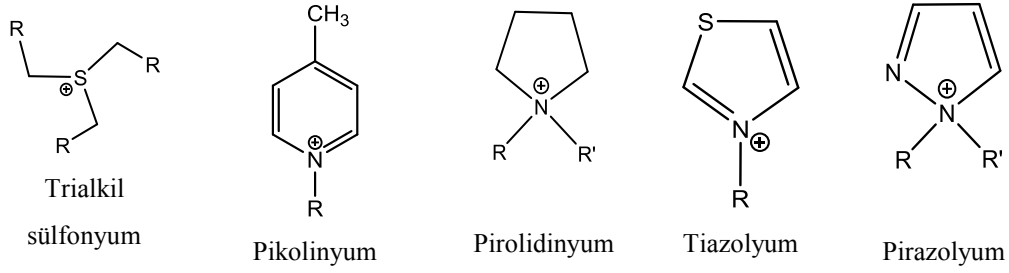
İyonik Bileşikler (NaCl v.b.)	İyonik sıvılar ([bmim][PF ₆] v.b.)
 <p>simetrik katyon →</p> <p>simetrik anyon →</p>	 <p>simetrik anyon →</p> <p>asimetrik katyon →</p>

Şekil 1.1. İyonik bileşikler ve iyonik sıvıların yapıları

Geleneksel organik çözücüler moleküler yapıda olmalarına rağmen iyonik sıvılar hidrojen bağları, dağılma ve elektrostatik kuvvetler gibi etkileşimlerle bir arada bulunan organik katyon ve anyonlardan oluşur. Bir iyonik sıvının en önemli bileşeni katyondur. Katyonlar genellikle amonyum, sülfonyum, fosfonyum, imidazolyum, piridinyum ve triazolyum gibi gruplardır. Anyonlar ise halojen (Cl⁻, F⁻, Br⁻), nitrat (NO₃⁻), hekzaflorofosfat (PF₆⁻), tetrafloroborat (BF₄⁻), siyano (CN⁻), tetrakloroalüminat (AlCl₄⁻), tosilat (C₇H₇SO₃⁻), asetat (CH₃COO⁻), sülfat (SO₄²⁻) v.b. gruplardır. Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvılar en çok asimetrik N,N-dialkilimidazolyum ve piridinyum türevi katyonlar ve PF₆⁻ ve BF₄⁻ gibi anyonlar içerir.

Şekil 1.2’de iyonik sıvıların yapısında yaygın olarak bulunan katyonlar verilmiştir.





Şekil 1.2. İyonik sıvıların yapısında yaygın olarak bulunan katyonlar


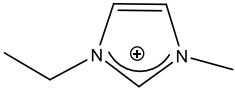
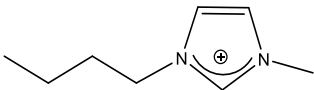
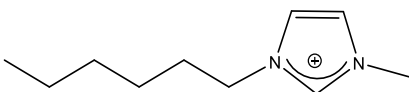
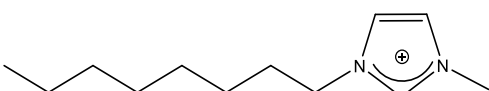
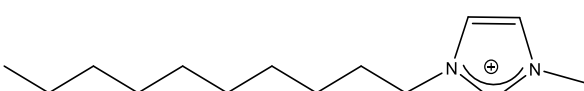
1.1.1. İyonik sıvıların özellikleri

Yenilikçi reaksiyon ortamlarından biri olan iyonik sıvıların bu derecede önemli hale getiren pek çok faktör bulunmaktadır. Her geçen gün yapılan yeni araştırmalar ve sentezlenen yeni iyonik sıvı türleri bu yenilikçi çözücü sistemlerinin gelecekte geleneksel reaksiyon ortamlarını ortadan kaldıracabileceğini göstermektedir.

İyonik sıvıların sahip oldukları özelliklerden bazıları şunlardır:

- ✓ Yoğunlukları 1,2-1,5 g/mL aralığında değişir.
- ✓ Viskoziteleri suya göre oldukça yüksektir (0,30-50 cP aralığında)
- ✓ Geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunurlar. **300 °C** üzerinde bile sıvı halde bulunabilirler ve erime noktaları **-96 °C** ye kadar inebilir.
- ✓ Buhar basınçları oldukça düşüktür. Bu nedenle buharlaşamaz ve atmosfere karışamazlar. Buda onları **yeşil kimya** alanında kullanılabilir ve uçucu organik çözücülere alternatif bir çözücü haline getirir.
- ✓ Katalitik tepkimelerde çözücü olarak kullanıldıklarında reaksiyon hızını ve seçiciliğini artırır. Organik çözücülere ve suya kıyasla iyonik sıvılarda daha iyi kinetik kontrol sağlanabilir.
- ✓ Organik, organometalik, inorganik ve polimerik bileşikleri çözme güçleri yüksektir.
- ✓ Elektrokimyasal ve termal kararlılıkları yüksektir.
- ✓ Katyon ve anyonları değiştirilerek erime noktası, viskozite, yoğunluk ve polarlık gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri ayarlanabilir.
- ✓ Yanıcı, patlayıcı ve zehirli değildirler [2-5].

İyonik sıvıların fiziksel özellikleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle 1,3-dialkilimidazolyum katyonlarına sahip iyonik sıvılar kataliz ve sentez çalışmalarında yaygın olarak kullanıldıklarından bunların özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Örneğin imidazolyum katyonuna bağlı alkil zincirlerinin uzunluğu değiştirildiğinde etil grubundan sonra 10 C atomuna kadar erime noktalarında çok az değişim gözlenirken 10 C zincirinde erime noktasının tekrar arttığı tespit edilmiştir (Şekil 1.3). Bu durum alkil zincirleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.

Katyonik kısım	İyonik sıvı kapalı formülü	Erime Noktası (K)
	[mmim][BF ₄]	376
	[emim][BF ₄]	279
	[bmim][BF ₄]	192
	[hmim][BF ₄]	191
	[omim][BF ₄]	195
	[dmim][BF ₄]	269

Şekil 1.3. 1,3-dialkil imidazolyum tetrafloroborat iyonik sıvıları yapıları ve erime noktaları

Sübstitüentin simetrisinin iyonik sıvının erime noktasını arttırdığı tespit edilmiştir. 1,3-dimetil imidazolyum katyonuna ([mmim]⁺) sahip iyonik sıvının 373 K civarında erime noktasına sahip olması sübstitüentin yüksek simetriye sahip olmasındandır.

Anyon doğasının da iyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Erime noktası üzerine anyonların etkisini tahmin etmek kolay değildir. Fakat genelde küçük anyonlu iyonik sıvıların erime noktaları büyük anyonlulardan daha yüksektir. Çizelge 1.1’de 1-bütül-3-metilimidazolyum katyonlu ([bmim]⁺) iyonik sıvıların anyon değişimi ile erime noktalarında gözlenen değişim verilmektedir.

Çizelge 1.1. Farklı anyonlara sahip 1-bütül-3-metilimidazolyum katyonlu iyonik sıvıların erime noktası değerleri

Anyon	Erime Noktası (K)
Cl ⁻	338
I ⁻	201
BF ₄ ⁻	192
PF ₆ ⁻	212
AlCl ₄ ⁻	338
CF ₃ SO ₃ ⁻	289
CF ₃ CO ₂ ⁻	223
(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	269

Anyonların iyonik sıvıların fiziksel özellikleri üzerine etkisine yönelik çalışmalar,

- PF₆⁻ iyonu içeren iyonik sıvıların neme dayanıklı olduğu ve suyla karıştığını,
- BF₄⁻ iyonu içeren iyonik sıvıların neme dayanıklı olduğu; fakat suyla karışmadığını,
- AlCl₄⁻ (veya diğer Lewis asitlerini) içeren iyonik sıvıların suda bozunduğunu göstermiştir.

Alternatif reaksiyon sistemlerinden biri olan iki fazlı reaksiyon sistemlerinde çözücülerin karışabilirliği önemli bir noktadır. Bu sistemlerde çeşitli çözücü kombinasyonları kullanılmaktadır. Örneğin organik çözücü-su, florlu çözücü-su, florlu çözücü-organik çözücü, iyonik sıvı-su v.b. iyonik sıvıların bu tür sistemlerde oldukça verimli olduğu tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalarda iyonik sıvıların su ve bazı organik çözücülerle etkileşimleri de incelenmiştir [6]. Çizelge 1.2’de [bmim][PF₆] ve asidik/bazik ([bmim][AlCl₄]) iyonik sıvıların farklı polaritedeki çözücülerle olan etkileşimi görülmektedir.

Çizelge 1.2. Su ve çeşitli organik çözücüler ile bazı iyonik sıvıların etkileşimi

	ϵ_r	[bmim][PF ₆]	[bmim][AlCl ₄] (bazık)	[bmim][AlCl ₄] (asidik)
Su	78,3	Karışmaz	Reaksiyona girer	Reaksiyona girer
Propilen karbonat	64,4	Karışır	Karışır	Karışır
Metanol	32,7	Karışır	Reaksiyona girer	Reaksiyona girer
Asetonitril	35,9	Karışır	Karışır	Karışır
Aseton	20,6	Karışır	Karışır	Reaksiyona girer
Metilen klorür	8,9	Karışır	Karışır	Karışır
Tetrahidrofuran	7,8	Karışır	Karışır	Reaksiyona girer
Trikloroetilen	3,4	Karışmaz	Karışmaz	Karışmaz
Karbondisülfür	2,6	Karışmaz	Karışmaz	Karışmaz
Toluen	2,4	Karışmaz	Karışır	Reaksiyona girer
Hekzan	1,9	Karışmaz	Karışmaz	Karışmaz

1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ([bmim][PF₆]) dielektrik sabiti 7'den büyük olan organik çözücüler ile karışmaktadır; ancak daha az polar çözücüler ve su ile karışmamaktadır. Bu durumda su ve [bmim][PF₆] iki fazlı sistem oluşturabilirler.

Tüm bu bilgiler ışığında iyonik sıvıların sahip oldukları avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- ✓ Birçok polar organik bileşiği, metal katalizörlerini ve gazları çözerler.
- ✓ Biyokatalizörler için destek materyal olabilirler.
- ✓ Uygun termal stabiliteye sahiptir. Çoğu oda sıcaklığının altında erir ve 573-673 K'nin üzerinde bozunur.
- ✓ Su ve birçok organik çözücü ile karışmamak üzere tasarlanabilirler ve iki fazlı sistem oluşturabilirler [7].
- ✓ Katyon ve anyonun her ikisinde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra spesifik çözünürlük elde etmek için modifiye edilebilir.
- ✓ İyonik sıvılar düşük polariteli alkollere benzer. Fakat alkollerin ve diğer polar çözücülerin aksine bunlar metal merkezine doğrudan koordine olmaz. Bu da iyonik sıvıların immobilizasyona duyarlı geçiş metal katalizörü olarak kullanılması sağlar.
- ✓ Buhar basıncına sahip değildirler ve bu yüzden buharlaşmazlar. Bu nedenle uçucu organik çözücüler gibi atmosfere yayılmazlar. Aynı zamanda uçucu

bileşiklerden (reaksiyon ürünleri gibi) vakum veya distilasyonla ayrılabilirler [7].

- ✓ Katalitik reaksiyonlarda katalizörlere destek olarak görev alırlar ve katalizörlerin yeniden kullanılabilmelerini sağlarlar [8].
- ✓ Benzen gibi apolar bir molekülü bile hacimce %50'ye kadar çözebilirler [9].
- ✓ Bazı iyonik sıvılar ([bmim][BF₄], [bmim][PF₆] gibi) rodyum, rutenyum, paladyum, nikel, kobalt ve demir metali içeren organometalik bileşikleri kolaylıkla çözebilir [10].
- ✓ Özellikle imidazolyum tabanlı iyonik sıvılar yüksek derecede Hidrojen bağı yapabilme yeteneğine sahiptir.

Sahip oldukları üstün özellikleri iyonik sıvıları ideal çözücüler yapmasına rağmen çeşitli dezavantajlar da bulunmaktadır. Bunlar;

- Çoğunu saf halde hazırlamak zordur. Saf iyonik sıvı elde etmek için uygulanan mevcut yöntemler pahalıdır.
- İyonik sıvıların viskozitesi oldukça yüksektir. Ayrıca safsızlıklar iyonik sıvının viskozitesini artırabilir.
- Bazı iyonik sıvılar (kloroalüminat gibi) oksijen ve suya oldukça duyarlıdır. Sadece inert bir ortamda kullanılabilirler ve kullanılan tüm substratların kuru olması gerekir.
- Taşınabilirlikleri ve depolama koşulları konusunda yeterli bilgi mevcut değildir.
- İyonik sıvıların yeniden kullanılmaları için su ya da organik çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır ve bu durum fazladan atık oluşturmaktadır [11].
- Düşük buhar basınçlarına sahip olduklarından dolayı distilasyon işlemleri ile saflaştırma yapılabilecek iyonik sıvı sayısı oldukça azdır [12].
- İyonik sıvı içinde immobilize olan katalizörler bazı durumlarda ürün fazına geçebilir. Bu yüzden iyonik sıvılarda kullanılacak katalizörlerin iyi tasarlanması gerekir [3].

Araştırmacılar bu değerli malzemenin dezavantajlarından kurtulmak için çözümleri arayışına devam etmektedir. Bu iyileştirme çalışmalarından bazılarını özetleyecek olursak;

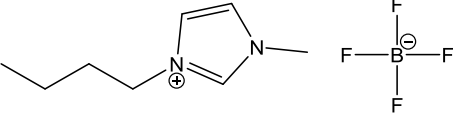
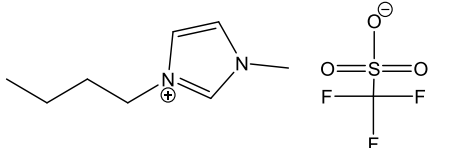
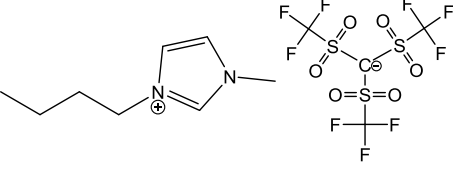
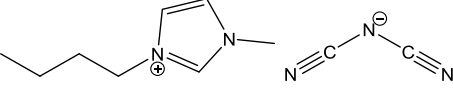
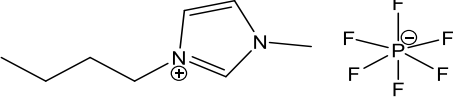
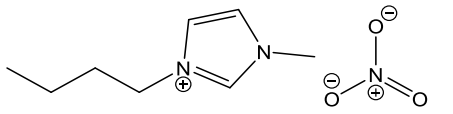
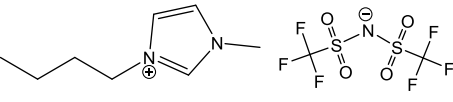
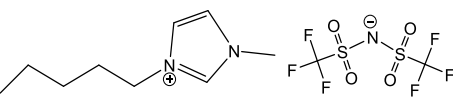
- ✓ Hidrolize uğrayabilen anyonik grupları (Cl^- , F^- gibi) barındıran iyonik sıvılarda ($[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ gibi) su varlığında zamanla HCl, HF gibi asidik bozunma ürünleri oluşur. Bu atıklar korozif yapıdadırlar [7]. Bu durumdan kurtulmak için CF_3SO_3^- ve $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$ gibi anyonik gruplara sahip iyonik sıvılar sentezlenmiştir [2].
- ✓ Flor içeren anyonların maliyeti yüksektir. Bu nedenle alternatif olarak alkilsülfat anyonları (metosülfat gibi) içeren iyonik sıvıların sentezine yönelinmiştir.
- ✓ Maliyetleri geleneksel organik çözücülere göre yüksektir. Bir kilogram iyonik sıvının üretim maliyeti aseton gibi bir organik çözücünün üretim maliyetinden yaklaşık olarak 30.000 kat fazladır. Ancak üretim miktarları arttırıldığıça bu değerin aşağılara indirilmesi planlanmaktadır [9].
- ✓ İyonik sıvıların üretimleri sırasında organik çözücülerden yararlanılmaktadır. Bu dezavantajdan kurtulmak için çözücüsüz sentezlenebilen iyonik sıvılar (1-alkil-3-metilimidazolyum halojenürler gibi) elde edilmiştir.
- ✓ Yüksek viskoziteye sahip olduklarından kimyasal reaksiyonlarda kütle transferi problemleri oluşmaktadır. Bu problemler gaz-iyonik sıvı ikili sistemleri kullanılarak aşılabilmektedir.
- ✓ Bazı durumlarda iyonik sıvı ortamında tutulması istenen metal kompleksleri ya da organik moleküller sulu ortama ya da organik çözücü ortamına geçebilmektedir. Bu durumda alternatif iyonik sıvılar kullanılmakta veya katalizör sızıntısını ortadan kaldıracak sülfolanmış fosfinler gibi iyonik ligantlar katalizörlerin dizaynında kullanılabilmektedir [3].

1.1.2. İyonik sıvı türleri

1980'lerde sadece birkaç iyonik sıvı patenti olmasına rağmen bu sayı 2000'lerde 100 civarına ve 2004'lerde ise 800 civarına yükselmiştir [2]. Günümüzde çok değişik anyon ve katyon kombinasyonları yapılarak sentezlenmiş farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip sayısız iyonik sıvı bulunmaktadır [13].

Çizelge 1.3'te yaygın bazı iyonik sıvı türlerinin yapıları ve kısa adları verilmiştir [14].

Çizelge 1.3. Bazı iyonik sıvı türleri

İyonik Sıvı	Yapısı	Kısa adı
1-Bütül-3- metilimidazolyum tetrafloroborat		[bmim][BF ₄]
1-Bütül-3- metilimidazolyum triflat		[bmim][OTf]
1-Bütül-3- metilimidazolyum metit		[bmim][metit]
1-Bütül-3- metilimidazolyum disiyanamit		[bmim][DCA]
1-Bütül-3- metilimidazolyum hekzaflorofosfat		[bmim][PF ₆]
1-Bütül-3- metilimidazolyum nitrat		[bmim][NO ₃]
1-Bütül-3- metilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil) imit		[bmim][NTf ₂]
1-Hekzil-3- metilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil) imit		[hmim][NTf ₂]

Çizelge 1.3. (Devam) Bazı iyonik sıvı türleri

İyonik Sıvı	Yapısı	Kısa adı
2,3-Dimetil-1- heksilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil) imit		[hmmim][NTf ₂]
1-Etil-3-metilimidazolyum bromür		[EtMeIm][Br]
1,3-Dietilimidazolyum bromür		[Et ₂ Im][Br]
1-Etil-2,3- dimetilimidazolyum bromür		[EtMe ₂ Im][Br]
1,3-Dimetilimidazolyum triflorometansülfolat		[Me ₂ Im][OTf]
1-(2-Metoksietil)-3- metilimidazolyum triflorometansülfolat		[MeOEtMeIm][OTf]
1-Etil-2,3- dimetilimidazolyum triflorometansülfolat		[edimIm][OTf]
1-Etil-3-metilimidazolyum nonaflorometansülfolat		[EtMeIm][NfO]

Çizelge 1.3. (Devam) Bazı iyonik sıvı türleri

İyonik Sıvı	Yapısı	Kısa adı
1-İzobütil-3-metilimidazolyum bis((triflorometil)sülfonil)-imit		[iBuMeIm][NTf2]
1-Bütil-3-metilimidazolyum trifloroasetat		[BuEtIm][TA]
1-Etil-2,3-dimetilimidazolyum trifloroasetat		[edimim][TA]

1.1.3. İyonik sıvıların sentez yöntemleri

Literatürde sentezlenen ilk iyonik sıvı 1914 yılında Walden tarafından hazırlanan etilamonyum nitrat [EtNH₃][NO₃] bileşiğidir [15]. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bu madde etilamin ile derişik HNO₃'ün reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bu tarihlerde iyonik sıvı kavramı henüz bilinmediği için bu maddenin sahip olabileceği potansiyellerin farkına varılamamıştır. Bilinçli olarak elde edilen ilk iyonik sıvılar 70'li yıllarda sentezlenmiş ve nükleer savaş başlıklarının bataryalarında kullanılmıştır [16]. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan ilk iyonik sıvılar organo-alüminat yapısında olup, bu iyonik sıvılar havaya, neme ve çeşitli organik bileşiklere karşı oldukça kararsız olduklarından sınırlı uygulama alanı bulmuşlardır [17]. Öte yandan havaya ve neme karşı kararlı yapıda olan iyonik sıvıların sentezlenmesi sonucunda bu maddelerin uygulama alanlarında oldukça büyük gelişmeler ortaya çıkmıştır.

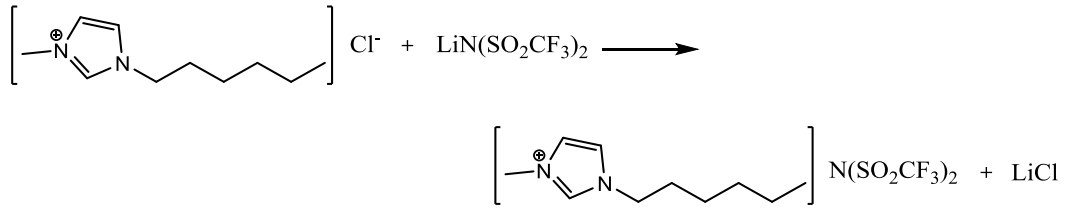
Günümüzde pek çok iyonik sıvıya ticari olarak ulaşmak mümkün olmakla birlikte, istenen iyonik sıvılara sentez yoluyla da ulaşılabilir. İyonik sıvıların elde edilmiş yöntemlerinde çeşitli yollar izlenmektedir. Genellikle ilk olarak istenen yapıda katyon elde edilmekte ve daha sonra gerekli görüldüğü takdirde anyon değişimi ile hedef molekül elde edilmektedir.

İyonik sıvı sentezinde kullanılan bazı temel reaksiyon yöntemleri:

- ✓ Metatez reaksiyonları
- ✓ Asit-Baz nötralizasyonları
- ✓ Kuaternizasyon reaksiyonları

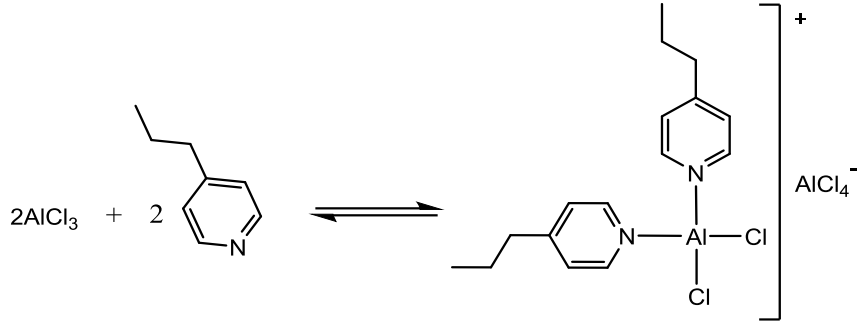
olarak sınıflandırılabilir [4, 12].

Metatez reaksiyonlarının temeli istenilen anyonun iyonik sıvıdaki diğer bir anyonla yer değiştirmesine dayanmaktadır. Piridinyum ve imidazolyum halojenür türü iyonik sıvılar genellikle metatez reaksiyonları ile sentezlenmektedir. Yöntemde iyon değişimi sonrası oluşan yan ürün genellikle suda çözünmeyen bir tuz olduğu için basit süzme ile iyonik sıvıdan uzaklaştırılmaktadır. Şekil 1.4'te metatez reaksiyonu sonucu elde edilen 1-hekzil-3-metilimidazolyum klorür'ün ([hmim][Cl]) lityum bis[(triflorometan) sülfonil]imid (LiNTf₂) ile 1-bütül-3-metilimidazolyum bis[(triflorometan)sülfonil]imid ([hmim][NTf₂]) iyonik sıvısının sentez prosedürü verilmiştir [18].



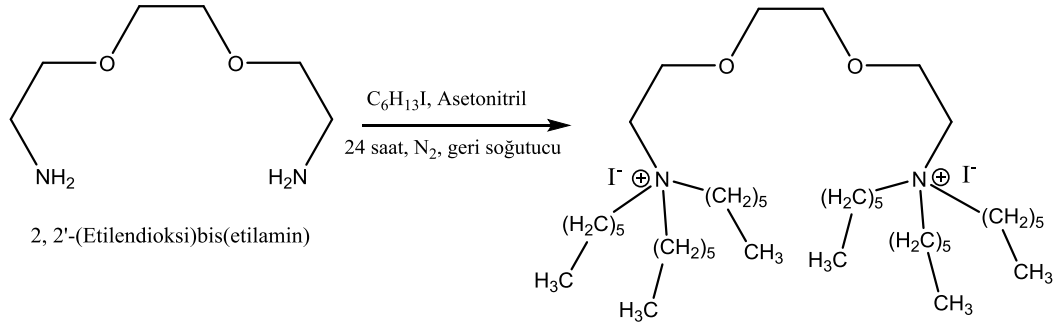
Şekil 1.4. [hmim][NTf₂] iyonik sıvısının sentez reaksiyonu

Asit-Baz reaksiyonları bir Lewis asiti (genellikle AlCl₃) ve bazının reaksiyonu üzerinden yürümektedir. Bu reaksiyonlarla elde edilen iyonik sıvılar en eski iyonik sıvılardandır. Sentezde izlenen yol, Lewis asiti ile bazının karıştırılmasıdır. İki maddenin birbiri ile teması sonucunda iyonik sıvı oluşmaktadır. Ekzotermik bir reaksiyon olduğu için sentez sırasında dikkatli olunması gereklidir. Elde edilen iyonik sıvılar genellikle neme karşı duyarlıdır ve kuru tutulmalıdır. 4-propilpiridin ile AlCl₃ arasında gerçekleştirilen asit-baz reaksiyonu sonucu elde edilen iyonik sıvı bu sentez yöntemine bir örnektir (Şekil 1.5) [19].



Şekil 1.5. AlCl₃/4-propilpiridin iyonik sıvısına ait asit-baz reaksiyonu

Kuaternizasyon reaksiyonları oldukça basit bir yöntem olup bir amin ya da fosfin grubu içeren başlangıç maddesinin bir alkilleme ajanı ile ısıtılarak karıştırılması ile iyonik sıvı elde edilir [20]. 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) ile n-hekzil iyodürün arasında kuaternizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ve güneş pillerinde kullanılma potansiyeli olan Jeffamin bazlı tersiyer amonyum iyodür (JQAI) iyonik sıvısının sentezi bu reaksiyonlara örnek olarak verilebilir (Şekil 1.6) [21].



Şekil 1.6. Jeffamin bazlı tersiyer amonyum iyodür (JQAI) iyonik sıvısının sentez reaksiyonu

Bu reaksiyonlarda kloroalkanların reaktivitesi düşük iken, iyodoalkanlar en reaktif alkilleme ajanlarıdır ve reaksiyon süresi buna bağlı olarak değişir. Bunun yanında alkil zincir uzunluğu arttıkça haloalkan reaktivitesi de düşmektedir. Bu yöntemle elde edilen iyonik sıvıların büyük çoğunluğu nem çekici oldukları için reaksiyon ortamında nemden kaçınılmalıdır.

İyonik sıvıların saf olarak eldesinde bazı istenmeyen durumlarla karşılaşmaktadır. Saf hali renksiz olduğu bilinen iyonik sıvıların renkli olması, yapılarındaki istenmeyen organik yan ürünlerden, başlangıç maddelerinden gelen

safsızlıklardan, halojen safsızlıklarından, protik safsızlıklardan veya su içermelerinden kaynaklanabilir.

Renklenmeye neden olan safsızlıklar bazı uygulamalarda önemsiz iken, bazı uygulamalarda bu istenmeyen bir durumdur. Örneğin katalitik uygulamalarda iyonik sıvıların safsızlıklar nedeniyle renklenmesinin katalitik aktiviteye olumsuz bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Spektroskopik uygulamalarda ise kullanılacak olan iyonik sıvılarda oluşan renk farklılığı, ölçümlerin doğru sonuçlar vermemesine neden olmaktadır [22-24].

Elde edilmiş maliyetleri yüksek olan ve çeşitli amaçlar için kullanılan iyonik sıvıların geri kazanımları önemli bir araştırma konusudur. Uygulanacak yöntemlerin seçilmesi aşamasında iyonik sıvıların sahip oldukları özellikler dikkate alınır. İyonik sıvının suda çözünüp çözünmediği, viskozitesi, gaz çözme gücü v.b. özellikleri bu aşamada önem kazanmaktadır. İyonik sıvıların içerdiği safsızlıklardan kurtulmak için uygulanan bazı yöntemler şunlardır;

- ✓ İyonik sıvının içerisindeki organik ve/veya organometalik safsızlıklar iyonik sıvının karışmadığı organik bir çözücü ile ortamdan uzaklaştırılabilir.
- ✓ Suda çözünmeyen iyonik sıvılar içindeki suda çözünen safsızlıklar birkaç kez su ile yıkanarak uzaklaştırılabilir.
- ✓ Süperkritik akışkanlar kullanılarak iyonik sıvıların içerdikleri organik safsızlıklar uzaklaştırılabilir.
- ✓ Membran teknolojileri kullanılarak iyonik sıvılara seçici sistemler kullanılabilir.

Sahip oldukları eşsiz özelliklerin farkedilmesinden sonra hemen her alanda araştırma konusu olan iyonik sıvılar çok farklı alanlarda kullanılmıştır [16, 25].

Bunlardan bazıları;

- ✓ Kimyasal prosesler
- ✓ Farmasötik endüstrisi
- ✓ Petrol rafinerileri
- ✓ Metal rafinerileri
- ✓ Polimer endüstrisi
- ✓ Tekstil, kağıt, posa v.b. prosesleri

- ✓ Kataliz reaksiyonları
- ✓ Gaz saflaştırma teknolojileri
- ✓ Ekstraksiyon teknolojisi
- ✓ Biyolojik reaksiyonlar
- ✓ Yakıt ve güneş pilleri
- ✓ Kromatografi
- ✓ Sıvı-kristal teknolojisi
- ✓ Nanoteknoloji
- ✓ Polimer-jel katalitik membran teknolojisi
- ✓ Yüksek iletken materyal teknolojisi

şeklinde sıralanabilir.

1.2. İyonik Sıvılarda Kataliz

1965'te iyonik sıvıların reaksiyon ortamı olarak kullanılabilmesi fikrini ilk ortaya atan Sundermeyer ve ark. iyonik sıvıların yapıları, çeşitli maddeleri çözebilme potansiyelleri, elektrokimyasal proseslerde kullanılabilme potansiyellerini de incelemişlerdir [26]. İyonik sıvıların katalitik reaksiyonlarda çözücü ortamı olarak kullanılacakları çeşitli araştırmalarda rapor edilmiştir. İki fazlı kataliz için iyonik sıvılara geçiş metal bileşiklerinin immobilizasyonuna ait ilk denemeler 1972'de gerçekleştirilmiştir [27]. 1981'de tetrabütilfosfonyum katyonu içeren iyonik sıvılara immobilize edilmiş rutenyum bileşiklerinin 493 K'de karbon monoksiti hidrojenleyerek etilen glikole çevirdiği rapor edilmiştir [17]. Bunun yanında 1990'ların başlarında Chauvin ve ark. organo-alüminat iyonik sıvılara immobilize edilmiş nikel komplekslerinin olefinlerin oligomerleşmesi reaksiyonunda etkin olduğunu rapor etmiştir [28]. 1990'ların sonlarına doğru ise iyonik sıvılar alternatif reaksiyon ortamları sınıfına olmazsa olmaz çözücüler olarak dahil edilmiştir [2].

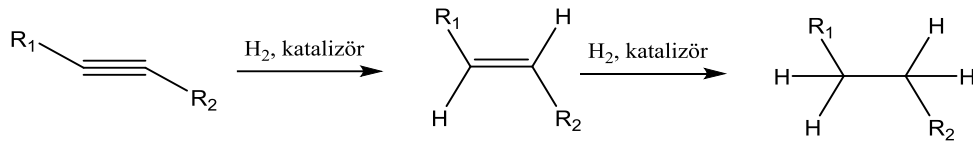
İyonik sıvıların organik çözücülere olan sayısız üstünlükleri, reaksiyon ortamı olarak tercih edilmelerinde büyük rol oynamaktadır. İyonik sıvıların alternatif reaksiyon ortamı olarak kullanıldıkları çeşitli reaksiyon türleri Çizelge 1.4'de verilmiştir [29].

Çizelge 1.4. İyonik sıvı ortamında gerçekleştirilen bazı katalitik tepkime türleri

Reaksiyon Türü	İyonik sıvı	Reaksiyon detayı	Katalizör	Kaynak
Hidrojenasyon	Grafen oksit- [mpim][Cl]	Benzen hidrojenasyonu	İyonik sıvı- Rutenyum katalizörü	[30]
Asimetrik halka açılma	[bmim][PF ₆] /[SbF ₆]/[BF ₄]/[Otf]	Epoksitlerin halka açılma reaksiyonları	Cr(salen) katalizörü	[31]
Friedel-Crafts reaksiyonu	[bmim][PF ₆]	Aromatik halka alkillemesi	Asit katalizörü	[32]
Diels-Alder reaksiyonu	[emim][Cl]/AlCl ₃	Halka kapanma reaksiyonu	Asit katalizörü	[33]
Dimerizasyon	[bmim][Cl]/AlCl ₃	n-büten dimerizasyonu	Nikel kompleksi	[34]
Alkilleme	Net ₃ HCl/AlCl ₃ /CuCl	İzobütan alkillemesi	Katalizörsüz	[35]
Allilleme	[bmim][BF ₄]	Alkilleme ve aminleme	Paladyum katalizörü	[36]
Heck eşleşme reaksiyonu	[bmim][Br], [nbu ₄][Br]	Klorobenzen ile stiren arasında	Paladasil katalizörü	[37]
Elektrofilik nitasyon reaksiyonu	[bmim][OSO ₂ CF ₃]	Toluen nitasyonu	Nitrik asit	[38]
Suzuki çapraz eşleşme	[bmim][BF ₄]	Aril halojenler ile aril boronik asit arasında	Paladyum katalizörü	[39]
Hidroformülasyon	[bmim][PF ₆]	Olefin hidrojenasyonu	Rodyum katalizörü	[40]
Oksidasyon	[bmim][PF ₆]	2,2-dimetilkromen oksidasyonu	Kiral Mn(II) katalizörü	[41]
Nükleofilik yer değiştirme	[bmim][PF ₆]	Benzil klorür ile siyanür yer değiştirme	Katalizörsüz	[42]
Aldehit indirgeme	[bmim][BF ₄], [emim][BF ₄]/[PF ₆]	Aromatik ve alifatik aldehit indirgeme	Trialkilboranlar ile	[43]
Wittig reaksiyonu	[bmim][BF ₄]	C=C bağ oluşumu	Katalizörsüz	[44]
Stille eşleşme	[bmim][BF ₄]	α-iyodoenon eşleşme reaksiyonu	Paladyum katalizörü	[45]

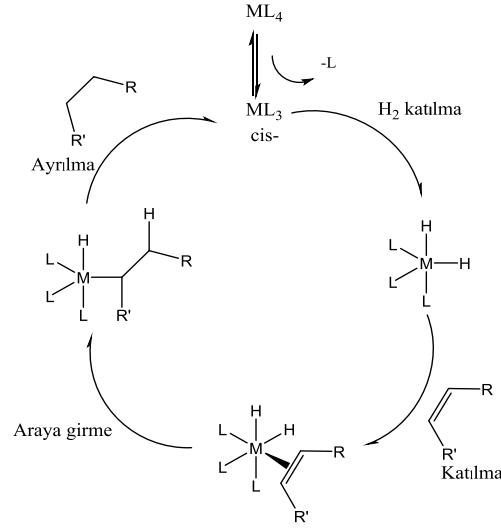
Çizelge 1.4. (Devam) İyonik sıvı ortamında gerçekleştirilen bazı katalitik tepkime türleri				
Aril halojen karbonillemesi	[bmim][BF ₄], [PF ₆]	Aril halojenler	Paladyum katalizörü	[46]
Katalitik parçalanma	[emim][Cl]/AlCl ₃	Polietilen parçalanması	der. H ₂ SO ₄	[47]

Hidrojen kaynağı kullanılarak doymamış bağların indirgenmesine *hidrojenasyon* (hidrojenlendirme) denir. Hidrojen atomunun bağlandığı atomun oksidasyon seviyesi düştüğü için bu tepkimeler indirgeme olarak da tanımlanır. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonlarının yanında çeşitli metal ya da organometalik bileşiğin kullanıldığı katalitik hidrojenasyon tepkimeleri daha ılımlı şartlar altında ve daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 1.7’de olefinlerin genel hidrojenasyon reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.7. Genel hidrojenasyon reaksiyonu

Hidrojenasyon reaksiyonları için farklı mekanizmalar önerilmekle beraber genel mekanizmanın dört basamak üzerinden yürüdüğü kabul edilmektedir (Şekil 1.8). Bu mekanizmanın ilk basamağında hidrojen molekülünün metal merkezine oksidatif *cis*- katılması gerçekleşir. Oksidatif *cis*- katılması esnasında hidrojen atomları arasındaki bağ kırılır. Doymamış bağ içeren substrat metal merkeze π bağı ile bağlanır (koordine olma) ve bağ zayıflar. Bu basamaktan sonra metal merkezinde bulunan H atomu doymamış bağa transfer olur (araya girme) ve son basamakta oluşan indirgenmiş ürün metal merkezinden uzaklaşır (ayrılma). Bu basamağın ardından katalizör yeniden döngüye hazır hale gelir [48].



Şekil 1.8. Genel hidrojenasyon reaksiyonu mekanizması

Bu reaksiyonlarda hidrojen kaynağı olarak hidrojen kullanılabilirdiği gibi, sodyum bor hidrür ($NaBH_4$), lityum alüminyum hidrür ($LiAlH_4$), lityum hidrür (LiH), izopropil alkol v.b. gibi hidrojenlendirme ajanları da kullanılabilir. Bu maddelerin kullanıldığı hidrojenasyon reaksiyonlarına *transfer hidrojenasyon* reaksiyonları adı verilir. Hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak en sık kullanılan metaller platin (Pt), paladyum (Pd), rodyum (Rh), rutenyum (Ru), iridyum (Ir) v.b. şeklinde sıralanabilir.

Gaz halindeki hidrojenlendirme ajanı olan H_2 'nin geleneksel organik çözücülerdeki hidrojenasyon tepkimelerinde yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. İyonik sıvı ortamında da etkin bir indirgen olan H_2 gazının bu ortamdaki çözünürlüğü hakkında net bir bilgi bulunmaması nedeniyle yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarının mekanizmalarının ayrıntılı olarak incelenmesi mümkün olamamıştır. Fakat son yıllarda yapılan çalışmaların artması ile iyonik sıvılardaki H_2 çözünürlüğü ile ilgili detaylı bilgilere ulaşılmıştır. Çizelge 1.5'te çeşitli organik çözücülerdeki ve iyonik sıvılardaki H_2 çözünürlük değerleri verilmiştir [49].

Çizelge 1.5. Çeşitli yaygın çözücülerde ve iyonik sıvılarda atmosferik basınç altında ve 298 K’de ölçülen hidrojen gazı konsantrasyon değerleri

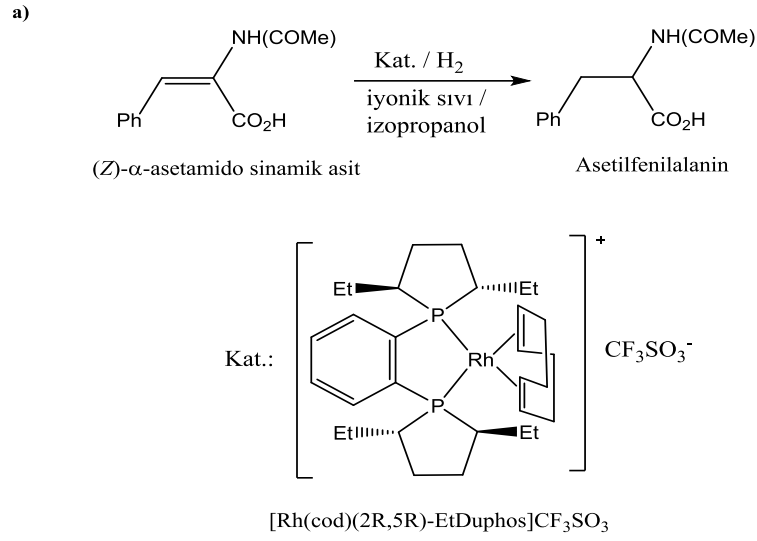
Çözücü	H ₂ [mM]	İyonik Sıvı	H ₂ [mM]
Su	0,81	[bmim][BF ₄]	0,86
Metanol	3,75	[bmim][PF ₆]	0,73
Etanol	2,98	[bmim][SbF ₆]	0,93
Benzen	4,47	[bmim][Otf]	0,97
Toluen	3,50	[bmim][Tf ₂ N]	0,77
Sikloheksan	3,63	[bmim][CF ₃ COO]	0,98
		[hmim][BF ₄]	0,79
		[omim][BF ₄]	0,62

Çizelgeden görüldüğü gibi çoğu iyonik sıvıda H₂ çözünürlüğü sulu ortaminkine yakındır.

1.3. Literatür Araştırması

Suarez, P. A. Z. ve ark. RhCl(PPh₃)₃ ve [Rh(cod)₂][BF₄] komplekslerinin, [bmim][BF₄], [bmim][PF₆] ve [bmim][AlCl₄] iyonik sıvı ortamlarında sikloheksan hidrojenasyonu üzerindeki etkinliklerini incelemişlerdir. Çalışmada RhCl(PPh₃)₃ katalizörünün [bmim][BF₄], [bmim][PF₆] ve [bmim][AlCl₄] iyonik sıvılarına immobilize olarak polar olmayan organik çözücülerle bile ayrılmayan stabil çözelti oluşturduğu rapor edilmiştir. Bu sayede katalitik tepkime sonrası ürünün iki fazlı sistemle organik çözücü ortamından ayrıldığı ve deneyler sonrası katalizör kaybının olmadığı bildirilmiştir. 10 atm H₂ basıncında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen tepkimelerde 120 saat sonunda %65 sikloheksan oluşumu elde edilmiştir [50].

Berger, A. ve ark. [Rh(cod)(2R,5R)-EtDuphos][CF₃SO₃] ve [RuCl₂-(S)-tolyl-binap]₂[NEt₃] kompleksleri sentezleyerek bunların (Z)- α -asetamido sinamik asit’in asimetric hidrojenasyonu üzerindeki etkinliklerini incelemişlerdir. Reaksiyon ortamı olarak izopropanol-[bmim][BF₄] ve izopropanol-[[bmim][PF₆]] ikili sistemlerinin kullanıldığı çalışmada hidrojenlendirme için moleküler hidrojen kullanılmıştır (Şekil 1.9).

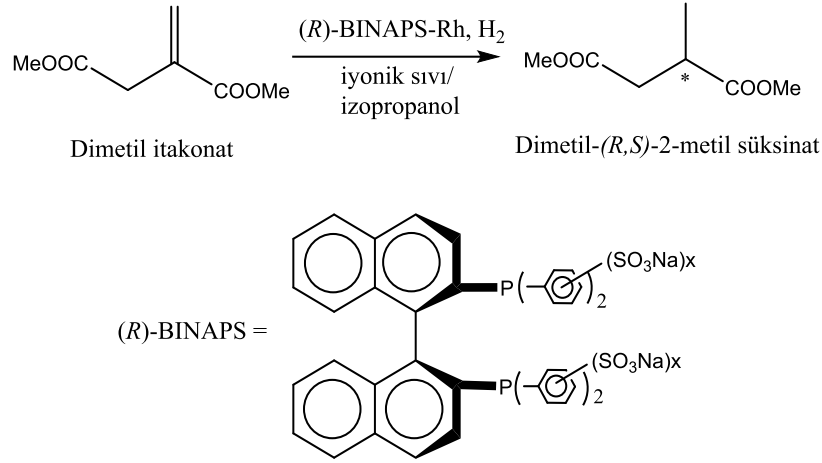


Şekil 1.9. (Z)-α-asetamido sinamik asit hidrojenasyonu

Çalışmada öncelikle iyonik sıvılarda çözünebilen H₂ konsantrasyonları tespit edilmiştir. H₂ çözünürlüğünün [bmim][BF₄] ortamında, [bmim][PF₆]’ya nazaran yaklaşık olarak dört kat yüksek olduğu dolayısıyla aynı şartlarda gerçekleşen katalitik reaksiyonda [bmim][BF₄] ortamında dönüşümün ve enantiyoseçiciliğin daha yüksek çıktığı rapor edilmiştir.

Rodyum katalizörü ile gerçekleştirilen hidrojenasyon tepkimelerinde (298 K) 24 saatte %73 asetilfenilalanin oluşumu saptanmıştır. H₂ basıncının artmasıyla ürün dönüşümünde artış olduğunun rapor edildiği çalışmada katalizörün yeniden kullanılabilirliği de incelenmiştir. Katalizörün dördüncü kullanıma kadar enantiyoseçiciliğin korunduğu ancak sonraki kullanımlarda substrat dönüşümünün önemli ölçüde azaldığı (%73’ten %35’e) bildirilmiştir. Etkinlikteki düşüşün nedeninin iki fazlı sistem oluşturmak için kullanılan ve aynı zamanda ürünü de içinde barındıran izopropanol çözücüsüne bir miktar katalizörün geçmesinin neden olduğu bildirilmiştir [51].

She, J. ve ark. suda çözünebilen sülfolanmış [Rh(COD)(I-BINAPS)]BF₄ ile [Rh(COD)(I-BINAP)][BF₄] komplekslerini sentezleyerek iyonik sıvı-organik çözücü iki fazlı sisteminde dimetil itakonat’ın asimetric hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanımını araştırmışlardır (Şekil 1.10).

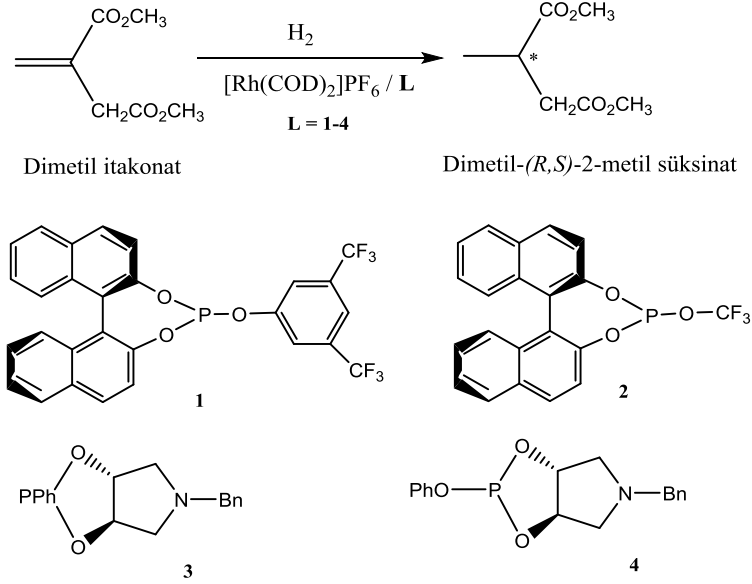


Şekil 1.10. Dimetil itakonat'ın asimetrik hidrojenasyonu

İki fazlı su/toluen, [bmim][BF₄]/izopropanol, [bmim][PF₆]/izopropanol ve [bmim][BF₄]/toluen ortamlarında yapılan deneylerde sıcaklık ve hidrojen basıncının katalitik tepkime üzerine etkileri test edilmiştir. Geleneksel su/organik iki fazlı sistemlerinden düşük enantiyoseçicilik (%49) ve dönüşüm (TOF=226 h⁻¹) elde edildiği, fakat [bmim][BF₄]/izopropanol sisteminde yüksek TOF (1234 h⁻¹) ve enantiyoseçicilik (%64) değerlerine ulaşıldığı rapor edilmiştir. Deneyler 303 K sıcaklıkta ve 2,0 Mpa H₂ basıncında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ayrıca substrat/katalizör oranı etkisi de araştırılmış ve en yüksek dönüşüme subst./kat. oranı 1000'de ulaşıldığı bildirilmiştir. Enantiyoseçiciliğe sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmada sıcaklığın artması ile düzenli olarak enantiyoseçicilikte de düşme gözlemlenmiş ve bunun nedeninin katalizörde artan yapı bozulması olduğu rapor edilmiştir. Katalizörün yeniden kullanılabilirlik testlerinin de yapıldığı çalışmada, 4. kullanımda ekstraksiyon esnasında kaybolan metal miktarının %3 civarında olduğu, bunun yanında kaybolan ligant miktarının ise 3 kat daha fazla olduğu tespit edilmiş, dolayısı ile katalitik etkinliğin aynı ölçüde devam etmesi için reaksiyon ortamına uygun miktarda taze ligantın eklenmesi gerektiği vurgulanmıştır [52].

V. Martha ve ark. florlanmış I-BINOL (1,2) ve azadioksafosfabisiklo oktan gibi fosfor atomu içeren ligantlara sahip rodyum (I) kompleksleri sentezleyerek, dimetil itakonat ve metil-2-asetamidoakrilat'ın asimetrik hidrojenasyonu

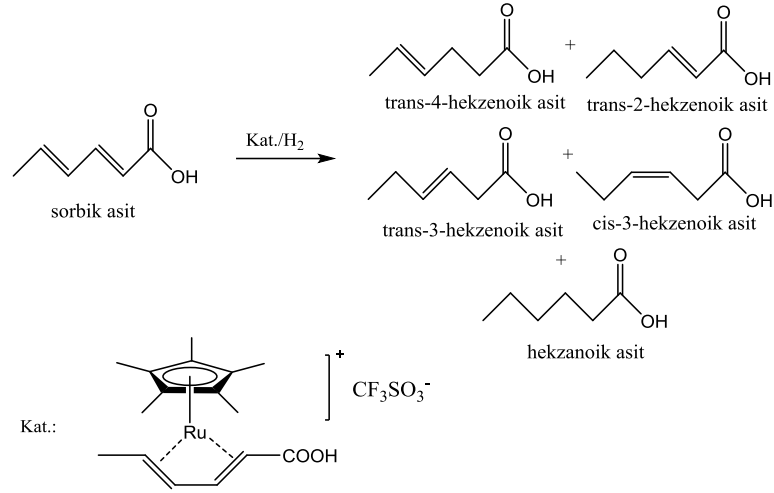
üzerindeki etkinliklerini diklorometan, skCO₂, [bmim][PF₆] and [bmim][PF₆]/skCO₂ çözücü sistemlerinde test etmişlerdir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. [bmim][PF₆] ortamında asimetrik hidrojenasyon

Çalışmada katalizörlerin CH₂Cl₂ ortamında aktivite gösterdikleri fakat düşük enantiyoseçiciliğe sahip oldukları belirtilmiştir. Süperkritik karbondioksit ortamında sadece çözünme kolaylığından dolayı florlanmış gruplar içeren katalizörlerin aktivite gösterdiği fakat [bmim][PF₆] ortamında ılımlı şartlar altında (1 bar H₂ ve oda sıc.) %80 enantiyoseçiciliğe ulaşıldığı belirtilmiştir. Hidrojen basıncı ve sıcaklık arttırıldığında enantiyoseçiciliğin düştüğü rapor edilmiştir. NMR çalışmaları sonucu bu durumun artan sıcaklıkla ligantın organik faza geçişinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Yeniden kullanılabilirlik testlerinin de yapıldığı çalışmada, 10 kez kullanılan katalizörün aktivitesinde herhangi bir kayıp gözlenmediği yani dönüşümün sabit kaldığı ancak ilk kullanımdan sonra enantiyoseçicilikte azalma olduğu bildirilmiştir [53].

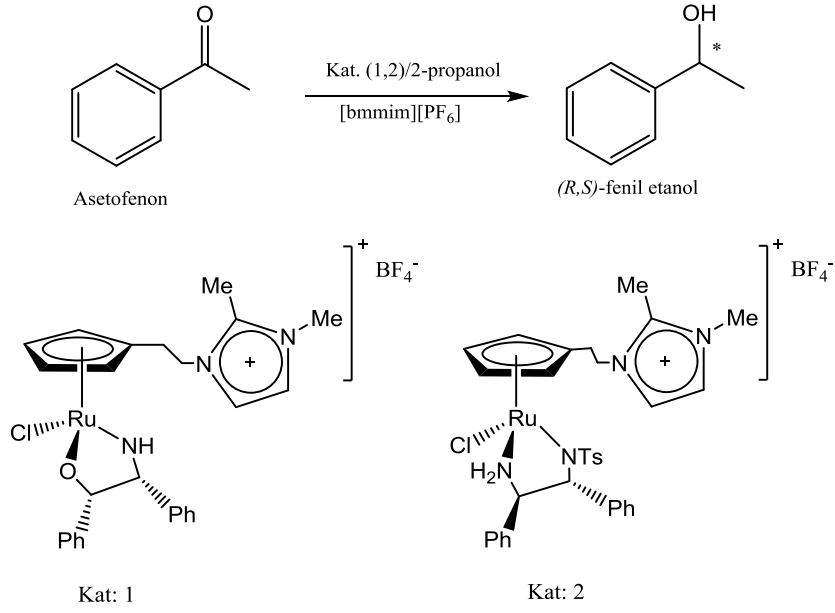
Steines, S. ve ark. [Ru(Cp)(η^4 -CH₃-CH=CH-CH=CH-COOH)]CF₃SO₃ kompleksinin [bmim][PF₆]/Metil Bütil Eter (MTBE) iki fazlı reaksiyon sisteminde ve etilen glikolde sorbik asitin stereoseçici hidrojenasyonu üzerindeki etkinliğini incelemişlerdir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Sorbik asit hidrojenasyonu

İki fazlı sistemde substratın MTBE ortamında ve katalizörün iyonik sıvı ortamında çözüldüğü belirtilmiştir. 313 K ve üzerindeki sıcaklıklarda etilen glikolde gerçekleştirilen hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik aktivitenin [bmim][PF₆] ortamından daha düşük olduğu belirtilmiştir. 313 K’de etilen glikol ortamında 89 h⁻¹ TOF değerine ulaşılırken, iyonik sıvı ortamında bu değer 212 h⁻¹ olmuştur. 333 K’de 300 h⁻¹ olan TOF değeri iyonik sıvı kullanıldığında 1000 h⁻¹’e ulaşmıştır. Seçicilikler kıyaslandığında iyonik sıvı ortamında düşük seçicilik elde edilirken (%70), etilen glikol ortamında seçicilik yükselmiştir (%90). Hidrojen basıncının artırılması ile seçiciliğin de arttığı belirtilmiştir (%90). Çalışmada ayrıca oda sıcaklığında gerçekleştirilen yeniden kullanılabilirlik deneylerinde 4 döngü sonunda katalizör aktivitesinde yarı yarıya bir düşüş olduğu rapor edilmiştir [54].

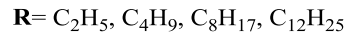
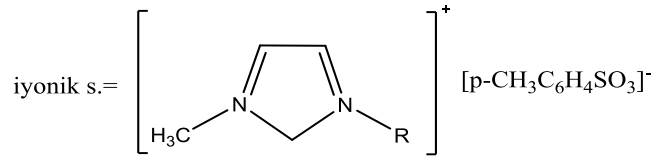
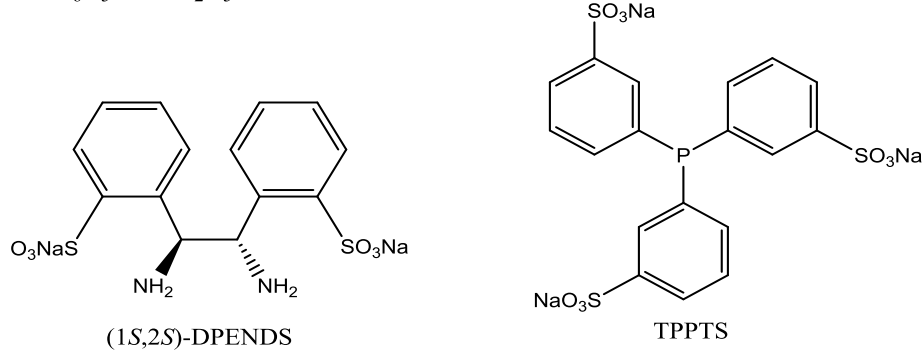
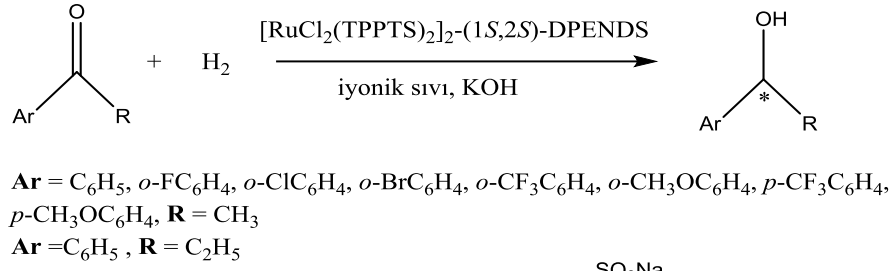
Geldbach, T. J. ve ark. imidazolyum grubu içeren ligantlara sahip rutenyum komplekslerinin 1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum hekzaflorofosfat ([bmmim][PF₆]) iyonik sıvısında asetofenonun transfer hidrojenasyonu üzerindeki etkinliklerini incelemişlerdir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Asetofenon hidrojenasyonu ve rutenyum katalizörleri

Çalışmada hidrojen kaynağı olarak 2-propanol ve formik asit kullanılmıştır. 308 K sıcaklıkta %97 fenil etanol dönüşümü ve %98 seçicilik olduğunun rapor edildiği çalışmada subst./kat. oranı 200 olarak belirlenmiştir. Katalizörün yeniden kullanılabilirlik testlerinin de yapıldığı çalışmada 313 K sıcaklıkta 24 saatlik sürede beş kullanım sonunda %99'lara varan dönüşümler elde edilmiştir [55].

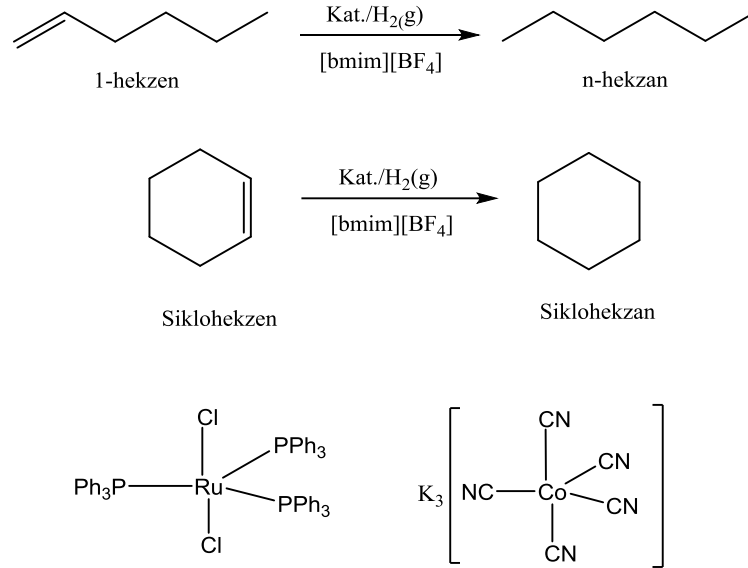
Xiong W. ve ark. sentezledikleri rutenyum komplekslerinin $[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2]_2$ -(1*S*,2*S*)-DPENDS asetofenon, propiofenon, 2-floroasetofenon gibi çeşitli aromatik ketonların asimetrik hidrojenasyonu üzerindeki etkinliğini incelemişlerdir. Hidrojen kaynağı olarak moleküler hidrojenin kullanıldığı çalışmalarda reaksiyon ortamı olarak $[\text{emim}][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$, $[\text{bmim}][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$, $[\text{omim}][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$ gibi hidrofilik iyonik sıvılar tercih edilmiştir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. İyonik sıvı ortamında aromatik ketonların asimetrik hidrojenasyonu

Çalışmada ortama KOH ilave edildiğinde veya *p*-CH₃C₆H₄SO₃⁻ ve BF₄⁻ anyonik gruplara sahip iyonik sıvılar kullanıldığında katalitik aktivitenin yüksek olduğu bildirilmiştir. Bunun yanında iyonik sıvının imidazol halkasındaki alkil grubun karbon sayısı arttığında enantioseçiciliğin düştüğü belirtilmiştir. İyonik sıvı olarak [bmim][PF₆] kullanıldığında asetofenon dönüşümünün 1 saatte %5,6 seviyesinde kaldığı tespit edilmiştir. Çalışmada iyonik sıvılar ile metal komplekslerinin yapılarının benzer olmasının sadece metal kompleksinin çözünmesini sağlamakla kalmadığı aynı zamanda katalitik aktiviteyi de arttırdığı ifade edilmiştir. Düşük sıcaklıkta yapılan katalitik tepkimelerde enantioseçiciliğin daha yüksek (278 K’de %84,4) olduğunun tespit edildiği çalışmada ayrıca 9 döngü boyunca katalizörün aktivitesinde önemli bir düşüş olmadan yeniden kullanılabilirdiği de rapor edilmiştir [56].

Suarez ve ark. çalışmalarında $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ve $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$ komplekslerinin $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ ortamında 1-hekzen ve siklohekzen'in katalitik indirgenmesindeki etkinliklerini incelemişlerdir (Şekil 1.15).

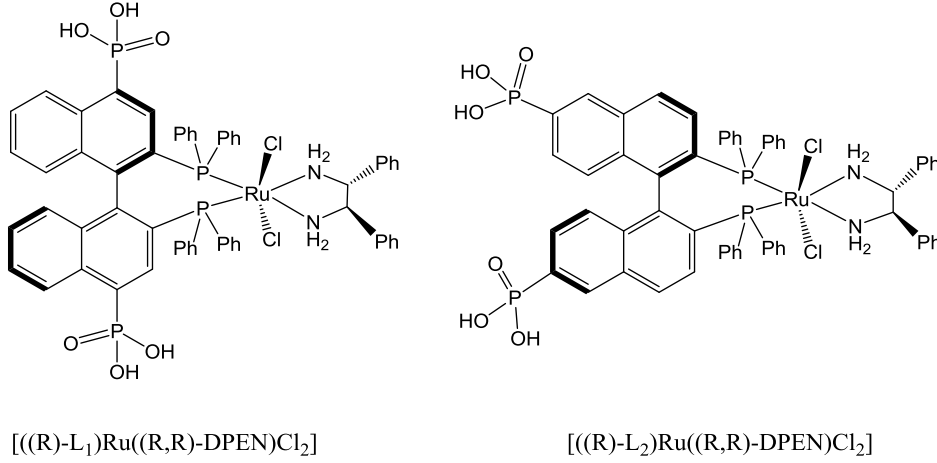


Şekil 1.15. 1-hekzen ve siklohekzen'in hidrojenasyon reaksiyonu ve kompleks yapıları

Rutenyum kompleksi ile iyonik sıvı ortamında oluşan mor renkli çözeltinin stabil olduğu rapor edilmiştir. Katalitik reaksiyon sonucunda organik faza geçen rutenyum miktarı belirlenmiş ve sadece %3'lük kayıp olduğu bulunmuştur. 303 K ve 25 atm H_2 basıncı altında 1-hekzenin 6 saatte tamamen indirgendiği, bunun yanında siklohekzenin daha zor şartlarda (333 K de ve 20 saatte) indirgendiği rapor edilmiştir. Çalışmada kullanılan sistemle klasik suda çözünür fosfin geçiş metal komplekslerinin aktivitelerine kıyasla daha ılımlı şartlar altında indirgenmenin gerçekleştiği rapor edilmiştir. Klasik sistemlerde %55 dönüşümle TOF değerleri 19 h^{-1} olarak rapor edilmiş iken, bu sistemde %84 dönüşümle 537 h^{-1} TOF değerine ulaşılmıştır. Katalitik reaksiyonlardan sonra ürünlerin basit bir dekantasyon işlemi ile iyonik sıvı ortamından ayrıldığı ve katalizörün çözünmüş halde iyonik sıvı ortamında kaldığı bildirilmiştir [57].

Helen ve ark. bifosfonik asit türevli $[(\text{R})\text{-L}_1]\text{Ru}(\text{R},\text{R})\text{-DPENCl}_2$ ve $[(\text{R})\text{-L}_2]\text{Ru}(\text{R},\text{R})\text{-DPENCl}_2$ katalizörleri sentezleyerek (Şekil 1.16) bunların

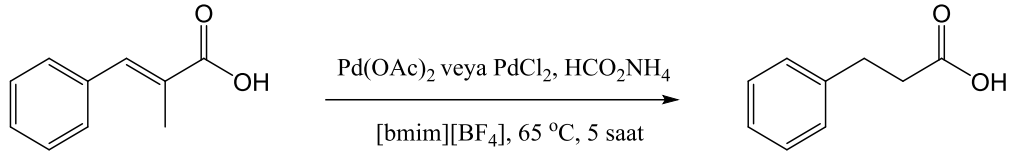
[bmim][BF₄], [bmim][PF₆], [dmpim][N(SO₂CF₃)₂] ve [bdmim][BF₄] ortamlarında aromatik ketonların asimetrik hidrojenasyonunda etkinliklerini araştırmışlardır.



Şekil 1.16. Helen ve ark. tarafından sentezlenen rutenyum kompleksleri

Reaksiyonlar izopropil alkol ve iyonik sıvı-izopropil alkol ikili sistemlerinde yürütülmüştür. [bmim][BF₄]/izopropil alkol ve [bmim][PF₆]/izopropil alkol ortamlarında düşük katalitik aktivite elde edilirken, [dmpim][N(SO₂CF₃)₂]/izopropil alkol ortamında ise yüksek katalitik aktivite elde edildiği rapor edilmiştir. Düşük aktivitenin elde edildiği reaksiyon sistemlerinde BF₄⁻ ve PF₆⁻ iyonlarının katalizör zehirlenmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Buradan yola çıkarak katalizör etkinliğinin iyonik sıvının doğasından etkilendiği vurgulanmıştır. Çalışmalarında ayrıca [dmpim][N(SO₂CF₃)₂]/izopropanol ortamındaki 1-asetonafton hidrojenasyonunda 6 döngü boyunca etkinlik incelenmiş ve ilk kullanımda %100 dönüşüm ve %98,5 enantiyoseçicilik elde edilirken son kullanımda %32 dönüşüm ve %92,9 enantiyoseçicilik değerlerine ulaşılmıştır. Çalışmada direkt akım plazma yöntemi ile organik faza geçen rutenyum miktarı da test edilmiş ve yok denecek kadar az miktarda geçiş olduğu bildirilmiştir [58].

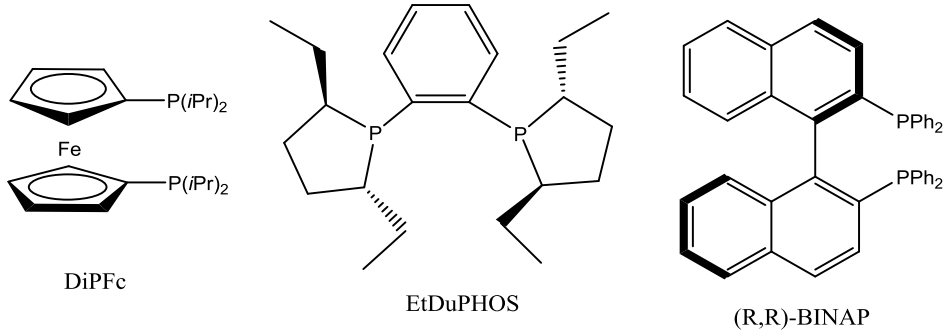
Zoltan ve ark. sinamik asit ve türevlerinin hidrojenasyonunda Pd(OAc)₂ ve PdCl₂ tuzlarını katalizör olarak kullandıkları çalışmada farklı türdeki iyonik sıvıları reaksiyon ortamı olarak kullanmışlardır. Hidrojenasyon tepkimelerinde amonyum format (HCO₂NH₄) bileşiği hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır (Şekil 1.17).



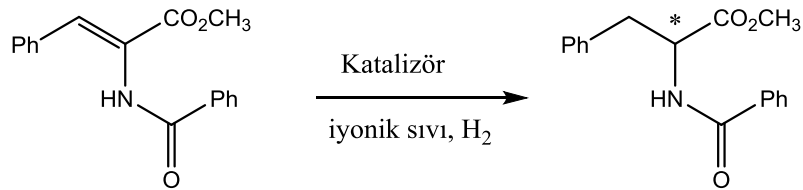
Şekil 1.17. Sinamik asitin transfer hidrojenasyon reaksiyonu

Reaksiyonlar [bmim][BF₄], [bmim][Cl], [bmim][PF₆], [emim][PF₆], ECOENG-212 ve ECOENG-500 iyonik sıvılarında gerçekleştirilmiştir. PF₆⁻ anyonunu içeren iyonik sıvılarda ve toluen, etanol ve kloroform gibi organik çözücülerde %2 lik bir dönüşüm sağlanırken, [bmim][BF₄], ECOENG-212 ve ECOENG-500 ortamında %99'un üzerinde dönüşüm olduğu rapor edilmiştir. Sinamik asitin hidrojenasyonundaki en yüksek etkinliğe [bmim][BF₄] ortamında 338 K'de 5 saatlik reaksiyon sonunda ulaşıldığı rapor edilmiştir [59].

Boyle ve ark. DiPFc, EtDuPHOS ve BINAP ligantlarının (Şekil 1.18) rodyum ve rutenyum komplekslerinin metil α -benzamido sinamatın asimetric hidrojenasyonu (Şekil 1.19) üzerinde etkinliklerini araştırmışlardır. Çalışmada [bmim][BF₄] ve [emim][OTf] iyonik sıvıları reaksiyon ortamı olarak kullanılmıştır.



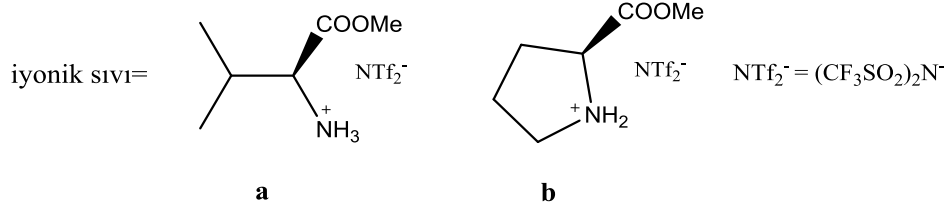
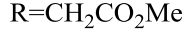
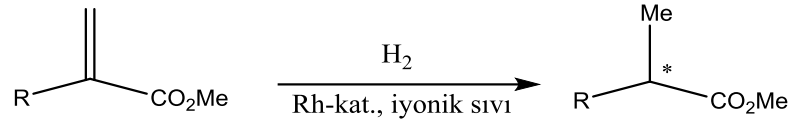
Şekil 1.18. DiPFc, EtDuPHOS ve R,R-BINAP ligantlarının yapıları



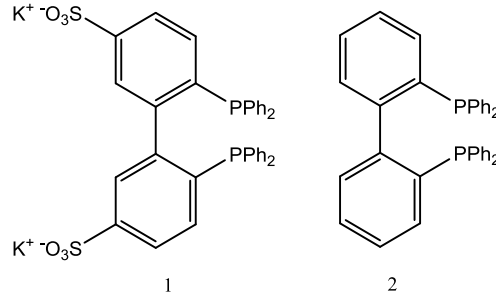
Şekil 1.19. Metil α -benzamido sinamatın hidrojenasyon reaksiyonu

Çalışmada [bmim][BF₄] iyonik sıvısında hem kiral hem de akiral katalizörlerin etkinlik göstermediği rapor edilmiştir. [emim][Otf] ortamında ise 1000 psi H₂ basıncı altında oda sıcaklığında %80, 323 K sıcaklıkta 60 psi H₂ basıncı altında %95 dönüşüm elde edilmiştir. Yüksek basınç altında elde edilen ürün dağılımında %62 seçicilik gözlemlenirken, düşük basınç altında ve 323 K sıcaklıkta ise %89 seçiciliğe ulaşılmıştır. Bunun yanında organik ürünlerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasının [emim][Otf] iyonik sıvısında [bmim][BF₄] iyonik sıvısından daha kolay olduğu rapor edilmiştir [60].

Schmitkamp ve ark. dimetil itakonat ve metil-2-asetamidoakrilatın hidrojenasyonu üzerinde kiral iyonik sıvı ortamında *tropos* ligantı (Şekil 1.21) içeren komplekslerin etkinliklerini araştırmışlardır. İyonik sıvı olarak katyonik kısımlarında kiral yapıda L-valin (a) ve L-prolin (b) (Şekil 1.20) aminoasitlerini, anyonik kısımlarında ise bis(triflorometilsülfol)amit (NTf₂) bulunduran yapıları tercih etmişlerdir. 1 nolu sülfolanmış ligantın rodyum kompleksini ve valin içeren iyonik sıvıyı (a) kullanarak gerçekleştirdikleri hidrojenasyon reaksiyonlarında 40 bar H₂ basıncında, 313 K sıcaklıkta ve 16 saatlik sürede metil-2-asetamido akrilat'ın tamamen indirgendiği tespit edilmiştir. Fakat bu şartlarda reaksiyon ürünlerinin rasemik (R ve S) olduğu bildirilmiştir. Bunun aksine pirolin içeren iyonik sıvıda (b) ise enantiyoseçicilik %49 oranında S ürününe doğru kaymıştır. Bundan dolayı pirolin içeren iyonik sıvıyla katalitik deneylere devam edilmiştir. Ligantın etkisini araştırmak için, akiral 1,2-bis(difenilfosfino)etan (DPPE) ve tek dişli bis(3-sülfolatofenil)fenilfosfin (TPPDS) ligantları varlığında denemeler yapılmıştır. Tüm denemelerde daha önce literatürde verilmiş olan sonuçlara benzer şekilde rasemik ürünler tespit edilmiştir. Yeniden kullanılabilirlik testlerinin de yapıldığı çalışmada skCO₂ kullanılarak ürün(ler) ortamdan ekstrakte edilmiştir. Üç kez kullanılan katalizörde ilk kullanımda %69 olan enantiyoseçiciliğin, üçüncü kullanım sonunda %52'ye düştüğü tespit edilmiştir [61].

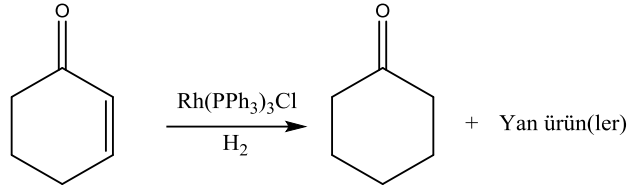


Şekil 1.20. Kiral iyonik sıvılarda gerçekleşen katalitik reaksiyon



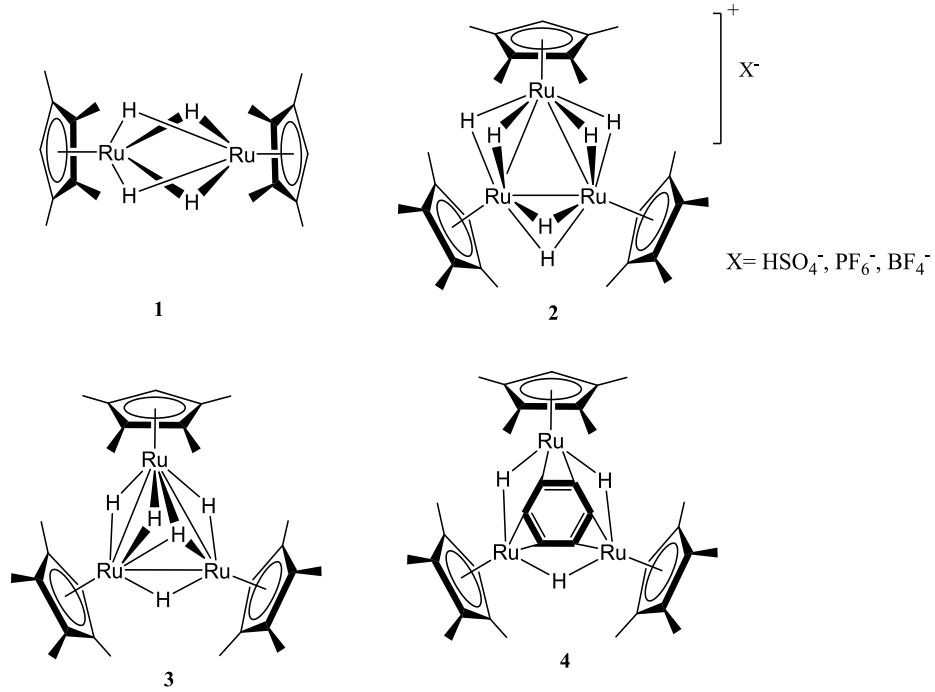
Şekil 1.21. Tropos türevi ligantlar

Wolfson ve ark. [bmim][PF₆] ortamında gerçekleştirdikleri 2-siklohekzen-1-on hidrojenasyonunda (Şekil 1.22) Wilkinson katalizörünün (Rh(PPh₃)₃Cl) etkinliğini incelemiştirlerdir. Çalışma iki fazlı sistemle gerçekleştirilmiş ve iyonik sıvının yanında ikinci faz olarak su, eter ve hekzan kullanılmıştır. İki fazlı sistem çalışmaları ayrıca diklorometan, etanol ve tetrahidrofuranın kullanıldığı organik çözücü çalışmalarıyla kıyaslanmıştır. Etanolde çözünürlüğü az olan kompleksin CH₂Cl₂ ve THF’de çözünürlüğü yüksek bulunmuştur. Ancak etanolün protik karakterinin daha fazla olması dolayısıyla en yüksek aktivitenin etanolde gözlemlendiği, bunun yanında seçiciliğin düşük olduğu bildirilmiştir. İyonik sıvı/dietil eter ve iyonik sıvı/hekzan ikili sistemlerinde siklohekzanon seçiciliğinin %100 olduğu ancak hidrojenasyon aktivitesinin %4 olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan iyonik sıvı/su iki fazlı sisteminde daha yüksek aktivite (%26) ve seçicilik (%90) rapor edilmiştir [62].



Şekil 1.22. 2-siklohekzen-1-on hidrojenasyon reaksiyonu

Geldbach ve ark. [N-oktil-3-pikolinium][AlCl₄] ve [bmim][BF₄] iyonik sıvısı ortamında çeşitli metal tuzlarının (ZrCl₄, NiCl₂, PdCl₂, CrCl₃, K₂PtCl₄, CoCl₂ ve SmCl₃) etkinliklerini ve çeşitli rutenyum komplekslerinin (Şekil 1.23) incelemiştir.

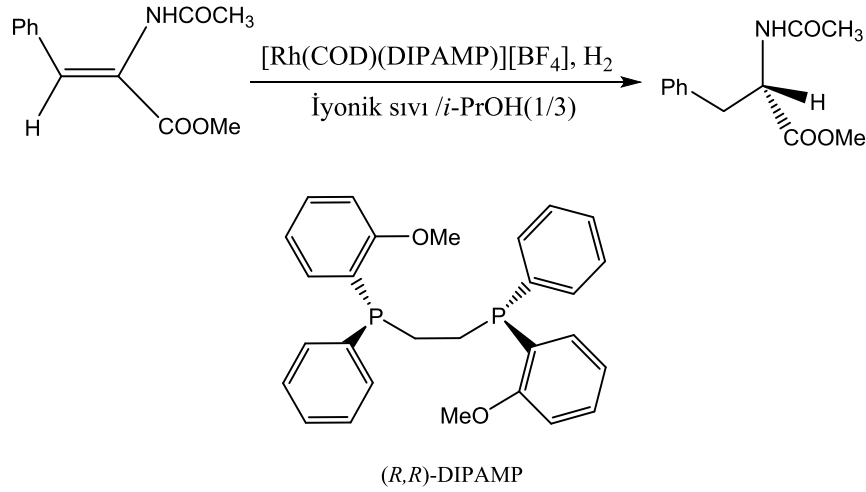


Şekil 1.23. Geldbach ve ark. tarafından kullanılan çeşitli rutenyum kompleksleri

Çalışmada [bmim][BF₄] ortamında yapılan benzen hidrojenasyonunda komplekslerden hiçbirinin aktivite göstermediği, 2-propanol ortamında ise 4 nolu kompleksin oldukça aktif olduğu (%82,2) tespit edilmiştir. [N-oktil-3-pikolinium][AlCl₄] ortamında gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonlarında PdCl₂ ve K₂PtCl₄ tuzlarının etkin oldukları bildirilmiştir. Platin tuzlarının indirgeme şartları altında kümeler oluşturması nedeniyle hidrojenasyon çalışmalarında K₂PtCl₄ tuzu kullanıldığı belirtilmiştir. Çeşitli sıcaklık ve katalizör

miktarlarının katalitik tepkimeye etkisinin incelendiği araştırmada 323 K'de 40 mg ve 348 K'de 10 mg K_2PtCl_4 tuzu ile %99'un üzerinde dönüşüm elde edildiği bildirilmiştir [63].

Frater ve ark. (Z)- α -asetamidossinamik asit ve metil-(Z)- α -asetamidossinamatın asimetrik hidrojenasyonunda $[Rh(COD)(DIPAMP)][BF_4]$ kompleksinin etkinliğini incelemiştir (Şekil 1.24).

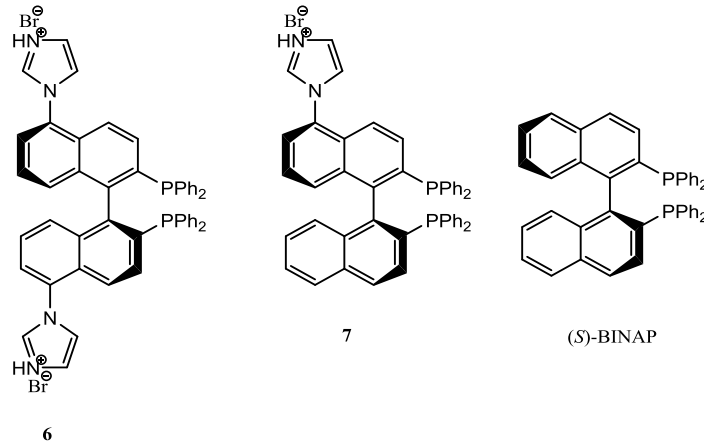


Şekil 1.24. Metil-(Z)- α -asetamidossinamatın hidrojenasyon reaksiyonu

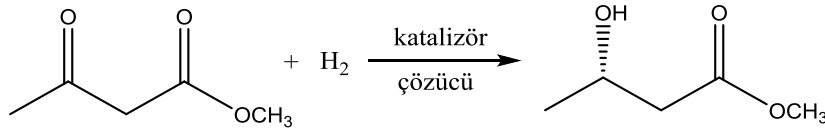
Çalışmalar $[bmim][BF_4]$, $[bmim][PF_6]$, $[mbpy][BF_4]$ iyonik sıvılarında ve $[bmim][BF_4]$ /izopropanol iki fazlı sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. 328 K sıcaklıkta bir saatlik reaksiyon süresi boyunca $[mbpy][BF_4]$ iyonik sıvısında herhangi bir dönüşüm gözlenmemişken diğer iki iyonik sıvıda yaklaşık %100 ürün oluşumu tespit edilmiştir. (Z)- α -asetamidossinamik asit hidrojenasyonunda $[bmim][BF_4]$ ortamındaki enantioseçiciliğin %91 ve $[bmim][PF_6]$ ortamındaki enantioseçiciliğin ise %88 olduğu bildirilmiştir. Metil-(Z)- α -asetamidossinamat hidrojenasyonunda ise $[bmim][PF_6]$ ortamında %71 ve $[bmim][BF_4]$ ortamında %87 enantioseçicilik gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak karboksil grubunun metoksikarbonil grubundan daha elektron çekici özellikte olması verilmiştir. $[bmim][BF_4]$ /izopropanol iki fazlı sisteminde gerçekleştirilen yeniden kullanılabilirlik testlerinde ilk üç kullanımda katalizörde herhangi bir aktivite kaybı olmadığı (>%99) fakat dördüncü kullanımdan sonra %10'luk bir düşüş

gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu düşünün katalizörün izopropanol fazında kısmen çözünmesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir [64].

Jin ve ark. imidazol halkası bağlanmış BINAP türevi ligantları (Şekil 1.25) ve bunların rutenyum komplekslerini sentezleyerek, çeşitli iyonik sıvı ve iyonik sıvı/metanol iki fazlı sistemlerinde etkinliklerini incelemişlerdir. Tepkimede β -keto esterlerin asimetrik hidrojensasyonu model reaksiyon olarak seçilmiştir (Şekil 1.26).



Şekil 1.25. İmidazol halkası içeren BINAP ligantları

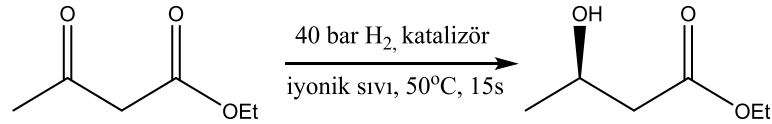


Şekil 1.26. Metil-3-oksobütanoatın asimetrik hidrojensasyon reaksiyonu

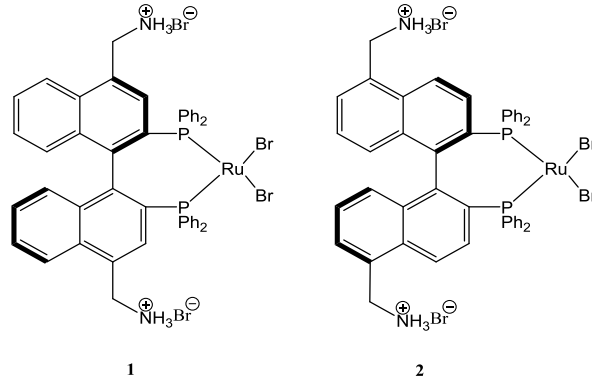
Sadece metanolün reaksiyon ortamı olarak kullanıldığı katalitik denemelerde, subs./kat. oranının 1000, sıcaklığın 333 K ve hidrojen basıncının 4 Mpa olduğu şartlarda 6 nolu ligantın rutenyum kompleksinin aktivitesinin ve enantioseçiciliğinin BINAP-Ru kompleksi ile yarışır durumda olduğu, ancak 7 nolu ligantın rutenyum kompleksinin aktivitesinin biraz daha düşük olduğu belirlenmiştir. Farklı türdeki iyonik sıvıların katalitik aktiviteye nasıl etki ettiğinin araştırıldığı çalışmada [bmim][PF₆], [bmim][BF₄] ve [bmim][NTf₂] iyonik sıvılarında her iki kompleksin ve BINAP kompleksinin herhangi bir aktivite göstermediği tespit edilmiştir. Bunun hidrojen çözünürlüğünün iyonik sıvıda düşük olmasından ve iyonik sıvıların katalizör aktivitesini inhibe etmesinden

kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu problemleri çözmek için reaksiyon ortamına yardımcı solvent olarak metanol eklemiş ve 20 saatte 333 K’de her üç katalizörde de %100 dönüşüm ve %96’nın üzerinde enantioseçiciliğe ulaşılmıştır. Yeniden kullanılabilirlik denemelerinin de yapıldığı çalışmada, Ru-6 katalizörünün dördüncü kullanım sonunda aktivitesinde herhangi bir azalma olmamasına rağmen (%100) seçiciliğinde düşme meydana geldiği rapor edilmiştir (%89). Bu düşüşün katalizörün katalitik döngüde zamanla oksidasyona uğramasından kaynaklandığı bildirilmiştir [65].

Berthod ve ark. çeşitli iyonik sıvı ortamlarında ([bmim][PF₆], [bmim][PF₄], [bmim][NTf₂], [N-bupy][NTf₂]) etil asetoasetatın enantioseçici asimetric hidrojenasyonunda (Şekil 1.27), sentezledikleri BINAP türevi rutenyum katalizörlerinin (Şekil 1.28) etkinliklerini araştırmışlardır.



Şekil 1.27. Etil asetoasetatın hidrojenasyon reaksiyonu

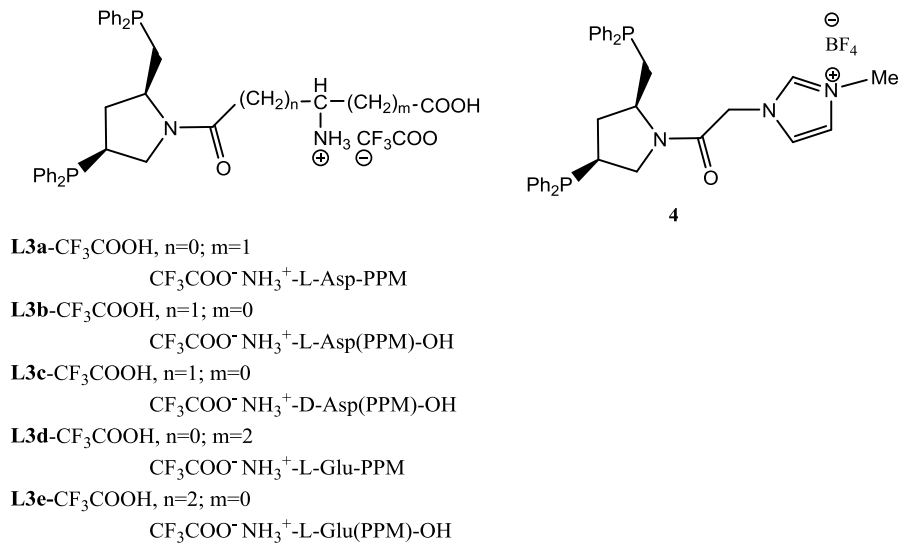


Şekil 1.28. 4,4’- ve 5,5’-diamBINAP-Ru kompleksleri yapıları

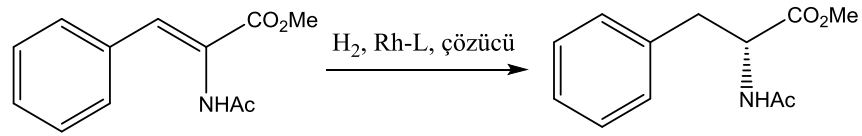
[bmim][BF₄] ortamında 323 K sıcaklık ve 40 bar H₂ basıncı altında 15 saatte %100 dönüşüm ve %86 enantioseçicilik değerlerine ulaşılmıştır. İyonik sıvı katyonunun etkisinin de incelendiği çalışmada fosfonyum katyonlu iyonik sıvılarda önemli bir enantioseçicilik gözlenmediği (%2-3) rapor edilmiştir. Bu durumun çözünürlük ve kompleksleşmeden kaynaklandığını bildirilmiştir. Yeniden

kullanılabilirlik testlerinin de yapıldığı çalışmada [N-bupy][NTf₂] ortamında 2 nolu katalizörün ikinci kullanımda seçiciliğinde artış meydana geldiği (%85'ten %90'a) tespit edilmiştir [66].

Jin ve ark. aminoasit ve imidazolyum bağlanmış kiral pirolidinofosfin ligantlarına (Şekil 1.29) sahip rodyum kompleksleri sentezleyerek metil-(Z)-2-asetamidosisinamatın asimetrik hidrojenasyonu (Şekil 1.30) katalitik etkinliklerini araştırmışlardır.



Şekil 1.29. Aminoasit ve imidazolyum bağlı kiral pirolidinofosfin ligantları



Şekil 1.30. Metil-(Z)-2-asetamidosisinamatın asimetrik hidrojenasyonu

Çalışmada reaksiyon ortamı olarak metanol, etanol ve izopropanol gibi organik çözücülerin yanında [bmim][BF₄] ve [bmim][BF₄]/organik çözücü iki fazlı sistemleri kullanılmıştır. Metanol ortamında yüksek aktivite ve enantioseçicilik gösterdiği tespit edilen Rh-L3b ve Rh-L4 katalizörlerinin kullanıldığı çalışmada [bmim][BF₄] ortamında katalitik aktivitelerinin düşük olduğu (%36) tespit edilmiştir. [bmim][BF₄]/izopropanol iki fazlı sisteminde ise aynı şartlar altında

%100 ürün dönüşümü elde edilmiştir. Katalizörlerin yeniden kullanılabilirlik testleri ise [bmim][BF₄]/metanol ortamında gerçekleştirilmiştir. Rh-L3b kompleksinin ilk üç kullanım boyunca yüksek katalitik aktivite (%100) ve enantioseçicilik (%91-82) sağladığı ancak dördüncü kullanım sonunda dönüşümün azaldığı (%78) rapor edilmiştir. Rh-L4 kompleksinin ise yaklaşık 8 döngüye kadar yüksek aktivite (%98) ve enantioseçicilik (%84) sağladığı bildirilmiştir [67].

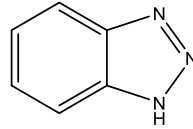
1.4. Benzotriazol Ligantları

Karbon dışında en az bir tane O, S ya da N atomu içeren halkalı karbonlara heterosiklik bileşik denilmektedir. Bilinen organik bileşiklerin yarısına yakınında en az bir tane heterosiklik yapı bulunmaktadır. Bu durum heterosiklik bileşiklerin doğada yaygın olarak bulunduğu anlamına gelmektedir.

Heterosiklik bileşikler yaşayan hücrelerdeki metabolizmalara katıldıkları için canlı hayatında hayati öneme sahiptirler. Örneğin DNA replikasyonu açısından kritik öneme sahip nükleik asit bazları, temel gıda ihtiyaçlarından olan; tiamin (B1 vitamini), riboflavin (B2 vitamini), pridoksil (B6 vitamini) ve askorbik asit (C vitamini) gibi moleküller heterosiklik bileşikler sınıfına girmektedirler. Önemli aminoasitlerden olan triptofan ve histidin heterosiklik yapıdadır.

Pek çok probleme yönelik uygulama alanlarının olması nedeniyle heterosiklik bileşikler kimya alanında ilgi çekici moleküllerdir. Araştırmacılar heterosiklik kimya alanındaki bilgilerini geliştirerek farmasotik, tarımsal ve endüstriyel olarak önemli bileşikler elde etmek için çalışmalarını sürdürmektedir. Biyolojik olarak aktif olan heterosiklik bileşiklerin en çok çalışıldığı alanların başında ilaç özelliği gösterdikleri farmasotik kimya gelmektedir. Modern ilaç araştırmalarının odaklandığı nokta heterosiklik bileşenler içeren spesifik biyomoleküler ajanlar keşfetmektir. Sıtmadan kansere ve kalp rahatsızlıklarına kadar pek çok hastalığın tedavisinde bitkilerden, hayvanlardan ve böceklerden ekstrakte edilerek elde edilen heterosiklik bileşiklerden yararlanılmaktadır. Heterosiklik bileşen içermeleri bakımından morfin alkaloidleri, β -laktam antibiyotikleri ve benzodiazepinler bazı bilinen farmasötiklerin başında gelmektedir.

Benzotriazol (Şekil 1.31), benzen halkası ile triazol yapısının kaynaşması sonucu oluşmuş, kapalı formülü $C_6H_5N_3$ olan aromatik heterosiklik bir bileşiktir. 1H-Benzotriazol aynı zamanda 1,2,3-benzotriazol, 1,2,3-triazinden, Cobtratec 99, 1,2-aminozofenilen, azimidobenzen, benzen azimit, benzizotriazol ve benzotriazol (University Oxford) olarak da adlandırılmaktadır. Azol olarak sınıflandırılır ve pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, indazol ve benzimidazollerle birlikte aynı grupta yer alır.



Şekil 1.31. 1H-Benzotriazol molekülü

Erime noktası 371 K olan benzotriazol etanol, benzen, toluen, kloroform, tetrahidrofuran ve DMF gibi çözücü ortamlarında çözünebilmektedir. Sudaki çözünürlüğü az olmakla birlikte asidik yapıda olması ile yüksek pH'larda sudaki çözünürlüğü de artmaktadır. Ucuz, kararlı, ihtiyaç halinde hazır olarak bulundurulabilen, sentez esnasında yapısı bozulmayan, bağlandığı moleküle aktivite kazandırabilen, istenildiğinde reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılıp yeniden kullanılabilen bir yapıya sahiptir [68].

Benzotriazol; hem elektron verici hem de elektron çekici özellikte olması, radikal ve karbanyon oluşturma yeteneği, yeni bileşiklerin türetilmesinde iskelet olarak kullanılabilmesi, çok önemli bir başlangıç maddesi ve çıkıcı grup olarak davranması ile sentetik kimyada önemli bir yer almıştır. Triazolden farklı olarak benzen halkasına bağlı olarak bulunması π - π istiflenmesi yapması, azot atomları üzerindeki elektron çiftlerinin kolaylıkla hidrojen bağı ve koordinasyon bağı yapabilmelerine olanak sağlamaktadır. Bu sayede benzotriazol türevleri non-kovalent etkileşimlerle biyolojik sistemlerde enzimlere ve reseptörlere bağlanabilme özellikleri ile geniş biyolojik aktivite özelliği gösterebilmektedirler. Dahası, benzotriazoller çeşitli metal iyonlarına bağlanarak metal kompleksleri oluşturabilirler.

Benzotriazol bileşiklerinin kullanım alanlarından bazıları;

- Sentetik kimya
- Boya endüstrisi [69]
- Polimer teknolojisi
- Farmasötik teknolojiler [70]
- Antibakteriyel, antiprotozoal, antifungal [71]
- Plastiklerde ve cilt koruma ürünlerinde UV absorblayıcı olarak [72, 73]
- Bulaşık makinesi deterjanlarında korozyon inhibitörü olarak [74, 75]
- Cam ve fotoğrafçılıkta buğulanma önleyici olarak
- Patlayıcılar gibi yüksek enerjili materyal üretimi [76]
- Organik yarı iletken teknolojisi [77]
- Elektronik, optoelektronik, transistör teknolojileri [78]
- Organometalik kimya [79, 80]
- Güneş pili ve LED teknolojileri [81, 82]
- Çeşitli sıvılarda donma noktası düşürücü olarak [83] v.b.

şeklinde sıralanabilir.

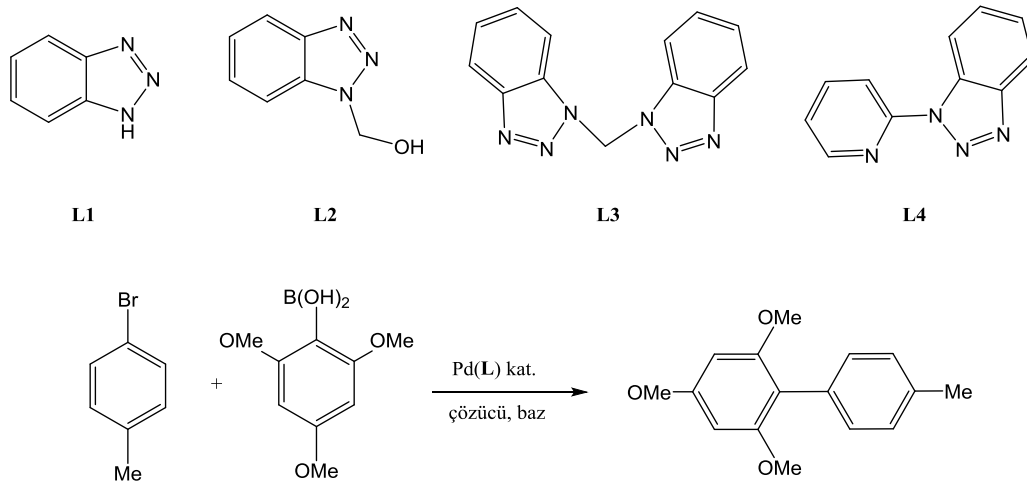
Katritzky ve ark. yaklaşık 50 yıldır kompleks organik moleküller elde etmek için yeni sentetik reaksiyonlar, pratik ve yüksek verimli metotlar üzerinde çalışmaktadırlar [68]. Çalışmalarında dünya çapında sentetik kimya alanında oldukça iyi bilinen benzotriazol molekülü kullanımı üzerinde yoğunlaşmışlardır. 1986'nın başlarında 15 benzotriazol molekülünün yapısı belirlenmiştir. Sentez reaksiyonları 1921 yılının başlarında rapor edilmiştir. 1960'larda benzotriazol bakırın korozyon inhibitörü olarak tanımlanmıştır [84].

Bu konudaki çalışmalara öncülük yapan Katritzky ve ark. N-Açıl benzotriazol metodolojisi ile benzotriazol grubunu çıkıcı grup olarak kullanarak çeşitli N, O, C ve S açilasyonları yapmış ve bu alandaki gelişmeleri hızlandırmıştır.

Benzotriazolun kompleks kimyasındaki yeri üzerine yapılan çalışmalar da her geçen gün artmaktadır. Bu bileşiklerin sahip olduğu donör atomlar ile çeşitli geçiş metalleri ile koordinasyona girmesi hem organometalik kimya hemde kataliz alanında ilgi çekici moleküller olmalarına neden olmaktadır. Literatürde

benzotriazol komplekslerinin katalitik uygulamalarda etkinliğinin rapor edildiği bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Verma, A. K. ve ark. ucuz, termal olarak kararlı, kolay sentezlenebilen çeşitli benzotriazol ligantları (Şekil 1.32) sentezleyerek bu ligantları paladyum metali ile etkileştirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin katalitik etkinlikleri Suzuki, Heck, Fujiwara-Moritani, Sonogaşira, C-N ve C-S eşleşme reaksiyonlarında araştırılmıştır.

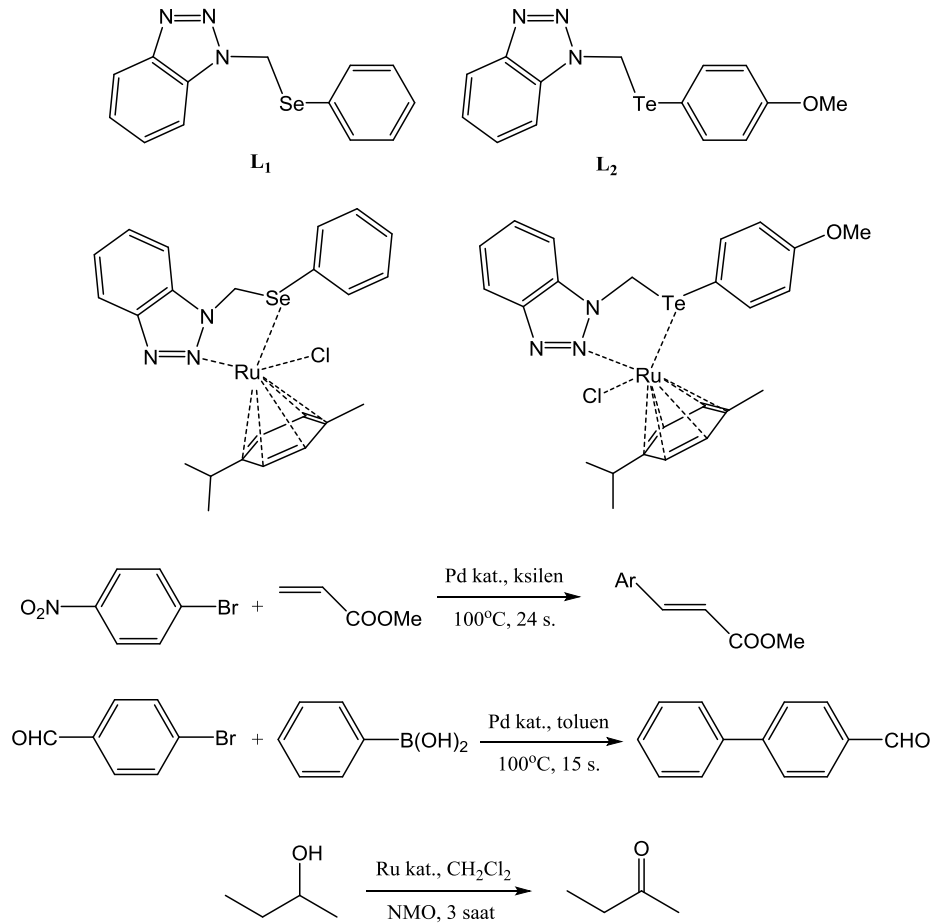


Şekil 1.32. Verma, A. K. ve ark. tarafından kullanılan ligantlar ve Suzuki eşleşme reaksiyonu

Çalışmada, kullanılan komplekslerden aktivitesi en yüksek olanın Pd-L4 olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle çalışmalarda bu kompleks tercih edilmiştir. L4 ligantı kullanıldığında baz olarak K₂CO₃ ve çözücü olarak DMF/su(4:1) karışımının tercih edildiği Suzuki eşleşme reaksiyonunda 2,4,6-trimetoksifenilboronik asit ile 4-bromotoluen arasında gerçekleştirilen reaksiyonda 298 K sıcaklıkta ve 2 saat reaksiyon süresinde en yüksek dönüşüme ulaşılmıştır (%93). Pd-L4 kompleksi ile 4-bromoanisol ile n-bütül akrilat arasında yürütülen Heck reaksiyonlarında DMF ortamında, 393 K sıcaklıkta 10 saat yürütülen reaksiyonda %94 verim elde edildiği bildirilmiştir. 1H-indol ile n-bütül akrilat arasında DMF/DMSO(4:1) ortamında gerçekleştirilen Fujiwara-Moritani reaksiyonu için 393 K sıcaklık ve 12 saat reaksiyon süresinde %80 ürün eldesi rapor edilmiştir. 1-bromo-4-metoksibenzen ile 1-etinil-4-metilbenzen arasında gerçekleştirilen Sonogaşira reaksiyonunda DMF ortamında 373 K sıcaklıkta 1 saatte %90 ürün elde edildiği, 1H-indol ile 1-bromo-2-metoksibenzen arasında DMSO ortamında C-N eşleşme reaksiyonunda 393 K

sıcaklıkta 24 saatte %78 ürün elde edildiği rapor edilmiştir. Çalışma sonucunda 4'nolu ligantın oldukça basit, düşük maliyetli, kolay ulaşılabilir olduğu vurgulanmış ve ayrıca bu ligantın daha başka alanlarda da kullanılabilme potansiyelinin olduğu belirtilmiştir [79].

Das, D. ve ark. 1-(Fenilselenometil)-1H-benzotriazol (L_1) ve 1-(4-metoksifeniltellürometil)-1H-benzotriazol (L_2) ligantlarını ve bu ligantların Pd(II) ve Ru(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.33).

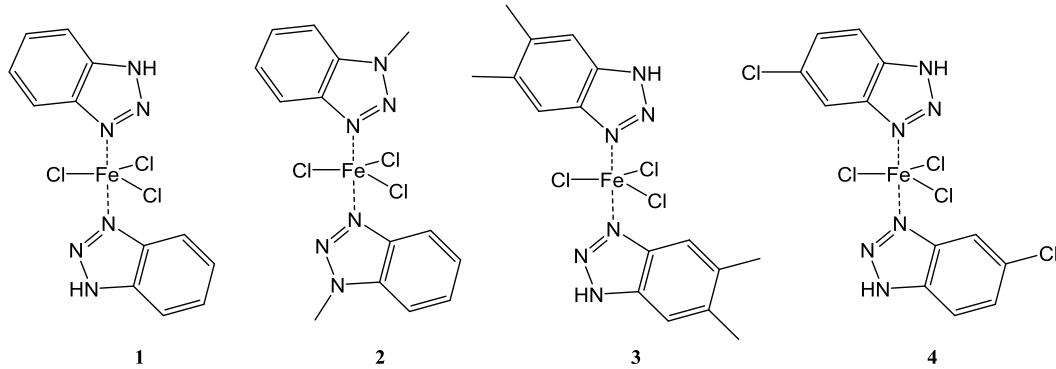


Şekil 1.33. Das, D. ve ark. tarafından sentezlenen ligantlar, kompleksler ve katalitik reaksiyonlar

Çalışmada $[PdCl_2(L_1)]$ ve $[PdCl_2(L_2)]$ komplekslerinin katalitik etkinlikleri Heck ve Suzuki-Miyaura reaksiyonları üzerinde, $[RuCl(\eta^6\text{-p-simene})(L_1)][PF_6]$ ve $[RuCl(\eta^6\text{-p-simene})(L_2)][PF_6]$ kompleksleri ise alkollerin katalitik oksidasyonu

üzerinde test edilmiştir. Heck reaksiyonlarında çeşitli aril bromürler ile metil akrilat arasındaki reaksiyon tercih edilmiş, reaksiyon ortamı ksilen, sıcaklık 373 K ve reaksiyon süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda $[PdCl_2(L_2)]$ kompleksi kullanılarak 1-bromo-4-nitrobenzen ile metil akrilat reaksiyonundan %95 dönüşüm oranı rapor edilmiştir (TON=95000). Suzuki-Miyaura reaksiyonları toluen ortamında 15 saatte ve 373-383 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup reaktant olarak çeşitli aril bromürler ile fenil boronik asit arasındaki reaksiyon tercih edilmiştir. Reaksiyonlardan elde edilen dönüşümlerin %23-92 oranında değiştiği rapor edilmiş ve en yüksek dönüşüm oranına $[PdCl_2(L_2)]$ kompleksi kullanılarak 4-bromobenzaldehit ile fenilboronik asit reaksiyonunda ulaşıldığı bildirilmiştir (TON=92000). Katalitik oksidasyon reaksiyonları ise oksidant olarak *N*-metilmorfolin-*N*-oksit varlığında diklorometan ortamında 3 saat süreyle geri soğutucu altında gerçekleştirilmiş ve 2-bütanolden 2-bütanon eldesinde 94000 TON değerine ulaşılmıştır (dönüşüm %94). Ayrıca benzil alkolden benzaldehit eldesinde en yüksek seçiciliğe ulaşıldığı ve karboksilik asite rastlanmadığı belirtilmiştir (dönüşüm %82, TON=82000) [85].

Anastasiadis, N. C. ve ark. benzotriazol, 1-metilbenzotriazol, 5,6-dimetilbenzotriazol ve 5-klorobenzotriazol moleküllerinin $FeCl_3$ ile reaksiyonundan çeşitli kompleksler elde etmişler ve yapılarını X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatmışlardır (Şekil 1.34).

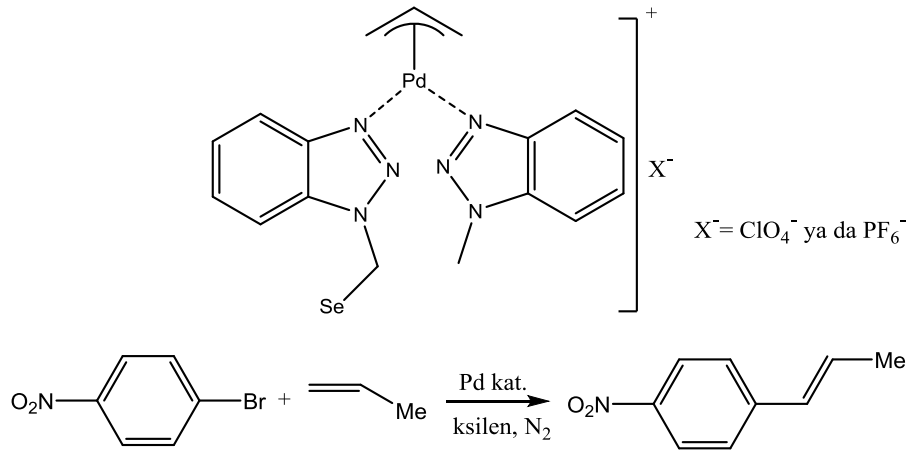


Şekil 1.34. Anastasiadis, N. C. ve ark. tarafından sentezlenen komplekslerin yapıları

Çalışmada 1, 2 ve 4' nolu komplekslerin katalitik aktivitelerini çeşitli alkenler, sikloheksan ve n-hekzan oksidasyonu üzerinde test edilmiştir. Oksidant olarak

hidrojen peroksitin (H_2O_2) kullanıldığı deneyler oda sıcaklığında yapılmış, reaksiyon ortamı olarak asetonitril (MeCN) kullanılmıştır. Katalitik deneylerde her üç kompleksin de etkin olduğunun belirtildiği çalışmalarda reaksiyonlar 6 saat süreyle takip edilmiştir. 4'nolu kompleksin kullanıldığı 1-metil siklohekzen ve siklohekzan oksidasyonlarında ise 2 saatlik sürenin yeterli bulunduğu rapor edilmiştir. Elde ettikleri katalitik sonuçlara göre her üç komplekste de siklohekzen oksidasyonunda 6 saatte sırasıyla %76,4, %48 ve %80 dönüşüm rapor edilmiştir. Genellikle ürünlerin karışım olarak elde edildiğinin rapor edildiği reaksiyonlarda siklookten oksidasyonunda 2 ve 4 kompleksleri ile tek bir ürün (cis-siklookten epoksit) elde edilmiş ve 6 saatteki dönüşümler sırası ile %52 ve %42 olarak bildirilmiştir. Limonen oksidasyonunda 6 saatte 1, 2 ve 4'nolu komplekslerden sırası ile %51,4, %40,9 ve %57,4 ürün dönüşümü rapor edilmiştir. *cis*-stilben oksidasyonunda en yüksek ürün dönüşümüne 4'nolu kompleksle ulaşıldığı bildirilmiştir (%52,1). Katalitik sonuçlardan 1 ve 4 nolu katalizörlerin 2 nolu katalizörden daha yüksek oranda dönüşüm sağladığı, 4 nolu katalizörün ise 1 den daha aktif olduğu ve bazı reaksiyonları 2 saatte tamamladığı belirtilmiştir. Katalitik aktivitedeki bu farklılıkların benzen halkasındaki farklı süstitüentlerden kaynaklandığını rapor edilmiştir [86].

Das, D. ve ark. bis(1-H-benzotriazolmetil)selenit ligantının diklorobis(η^3 -allil)paladyum(II) ile reaksiyonundan Pd(I) kompleksini sentezlemişler, ardından anyon değişimi ile klor yerine klorat (ClO_4^-) ve hekzaflorofosfat (PF_6^-) bağlamışlardır (Şekil 1.35).



Şekil 1.35. Das, D. ve ark. tarafından sentezlenen Paladyum kompleksi ve Heck reaksiyonu

Elde edilen komplekslerin katalitik etkinliklerini çeşitli aril bromürler ile metil akrilat arasındaki Heck reaksiyonunda incelemişlerdir. Substrat olarak bromobenzen, 1-bromo-4-metilbenzen, 4-bromobenzaldehyt ve 4-nitrobenzaldehyt'in kullanıldığı reaksiyonlarda reaksiyon ortamı olarak ksilen tercih edilmiştir. Her iki katalizör aktivitesinin de benzer olduğunun görüldüğü çalışmalarda en yüksek dönüşüm oranlarına 4-bromobenzaldehyt ve 4-nitrobenzaldehyt substratları ile ulaşılmış ve dönüşümler sırası ile %92 ve %93 olarak rapor edilmiştir. Bromobenzen ve 1-bromo-4-metilbenzen substratlarının kullandığı reaksiyonlarda daha düşük ürün eldesinin sağlandığı ve dönüşümlerin sırasıyla %32 ve %28 olduğu rapor edilmiştir. Yüksek verimli reaksiyonlarda 93000 TON değerine ulaşıldığı ve bu değerın literatürle yarışır bir değer olduğu bildirilmiştir [87].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler

Sentezlerde kullanılan ve ticari olarak alınan kimyasallar hiçbir önışleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. 1-bütıl-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (Aldrich), tiyofen-2,5-dikarboksilik asit (Aldrich), furan-2,5-dikarboksilik asit (Aldrich), 1H-benzotriazol (Merck), paladyum (II) asetat (Aldrich), kloro (1,5-siklooktadien)rodyum (I) dimer (Aldrich), rutenyum (III) klorür hidrat (Aldrich), tiyonil klorür (Fluka), magnezyum sülfat (Sigma), stiren (Merck), etil benzen (Sigma), 1-okten (Merck), *t*-2-okten (Aldrich), *t*-3-okten (Aldrich), siklohekzen (Fluka) ve siklohekzan (Merck) satın alınarak kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen maddelerin elementel analizlerinde Vario EL III Elementel Analiz cihazı, FT-IR analizlerinde Jasco FT/IR-300E spektrometre cihazı kullanılmıştır. Manyetik duyarlılık ölçümleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan MX-I Model Sherwood Scientific Manyetik Duyarlılık Terazisi ile, termal analizleri Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı ile yapılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR analizleri Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi'nde (A.Ü. BİBAM) bulunan Bruker 500 MHz Ultrashield FT-NMR Spektrometre cihazı ile yapılmıştır. LC-MS analizlerinde Agilent-1100 seri LC/MS trap SL cihazı kullanılmıştır. Katalitik deneylerdeki ürün dağılımları Thermo Finnigan Trace GC cihazı ile FID dedektörde ve Permabond SE-54-DF-0,25, 25m x 0,32mm i.d. kolon kullanılarak tayin edilmiştir. Sentezlenen maddelerin erime noktası Stuart SMP30 erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir.

Katalizörlerin nitel çözünürlük testlerinde, iyonik sıvı ve organik çözücü ortamındaki katalitik etkinlik deneylerinde Parr 4848 model safir pencereleli 100 mL paslanmaz çelik yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. Hidrojen gazı için 50 mL hacimli çelik gaz büreti kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

Bu tez çalışmasında iyonik sıvı ortamında katalizör olarak kullanılabilen organometalik kompleksler sentezlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmaları üç basamakta özetlenmektedir.

- 1- Ligant sentezi ve karakterizasyonu
- 2- Kompleks bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu
- 3- Komplekslerin iyonik sıvı ortamında katalitik etkinliklerinin araştırılması

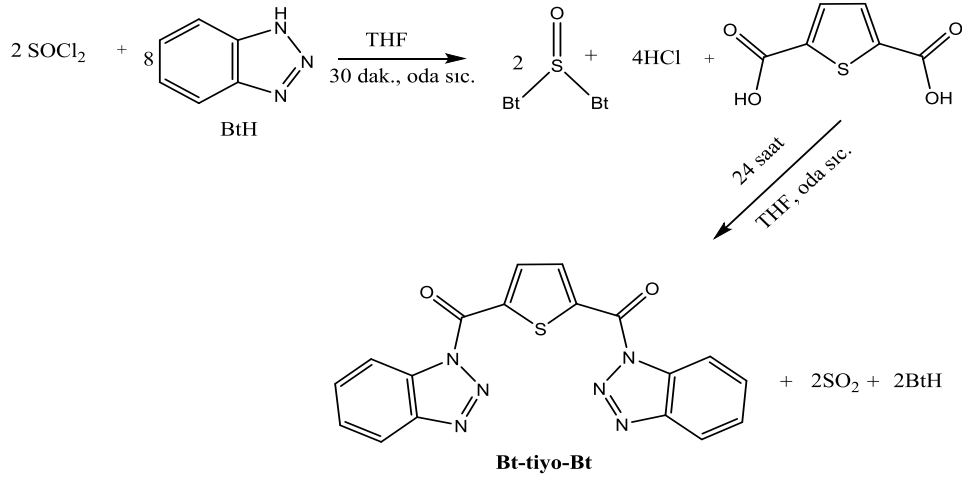
Alt başlıklarda bu basamaklarda uygulanan yöntemler ve karakterizasyon çalışmalarının ayrıntıları verilmiştir.

2.2.1. Ligant sentezi

2.2.1.1. Tiyofen-2,5-bis(*N*-açilbenzotriazol), Bt-tiyo-Bt, ligantının sentezi

100 mL'lik dibi yuvarlak balona 20 mL THF konularak içinden 5 dak. süreyle N₂ geçirilmiştir. Daha sonra içine benzotriazol (5,6 g, 0,047 mol, 8 eşd.) eklenerek yarım saat karışmaya bırakılmıştır. Çözeltiye 1 mL (2,4 eşd.) tiyonil klorür (SOCl₂) soğukta damla damla ilave edilmiş ve yarım saat karışmaya bırakılmıştır. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit'in (1,0 g, 0,0058 mol, 1 eşd.) 30 mL THF içindeki çözeltisi karışıma ilave edilerek 24 saat süresince oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda karışım süzülüş ve çözücü vakumda uzaklaştırılmıştır. Kalıntı CH₂Cl₂ içerisinde çözülerek önce 3 kez 5 mL 2N NaOH ile sonra 3 kez 5 mL saf su ile yıkanmıştır. Ayrılan organik faz MgSO₄ ile kurutulmuş ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan beyaz renkli katı ürün (Bt-tiyo-Bt) kurutulmuş tartılmıştır (1,8 g, 0,0047 mol, %82,2, e.n.: 513 K).

Senteze ait reaksiyon denklemi Şekil 2.1'de verilmiştir.

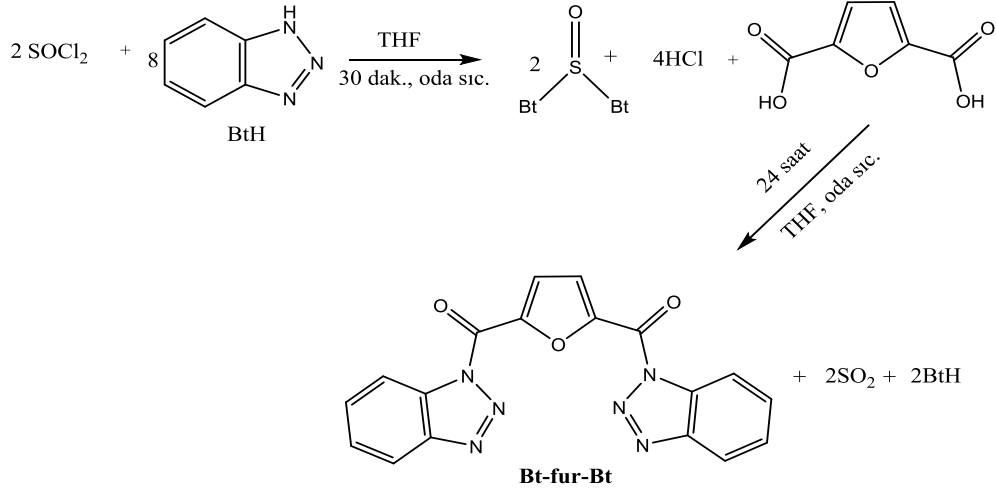


Şekil 2.1. Bt-tiyo-Bt ligantının sentez prosedürü

2.2.1.2. Furan-2,5-bis(*N*-açilbenzotriazol), Bt-fur-Bt, ligantının sentezi

100 mL' lik dibi yuvarlak bir balona 20 mL THF konularak içinden 5 dak. süreyle N_2 geçirilmiştir. Daha sonra içinde benzotriazol (3,05 g, 0,0256 mol, 8 eşd.) bileşiği çözülmüştür. Çözeltiye soğukta 0,56 mL (2,4 eşd.) tiyonil klorür damla damla ilave edilerek yarım saat karışmaya bırakılmıştır. Furan-2,5-dikarboksilik asitin (0,5 g, 0,0032 mol, 1 eşd.) 30 mL THF içindeki çözeltisi karışıma ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda karışım süzölmüş ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Kalıntı CH_2Cl_2 (10 mL) içerisinde çözümlenerek önce 3 kez 10 mL 2N NaOH ile sonra 3 kez 10 mL saf su ile yıkanmış ve organik faz ayrılarak MgSO_4 ile kurutulmuştur. MgSO_4 süzölüp ayrıldıktan sonra çözücü uzaklaştırıldığında beyaz renkli Bt-fur-Bt bileşiği elde edilmiştir (0,80 g, 0,0022 mol, %70, e.n.: 536 K).

Senteze ait reaksiyon denklemi Şekil 2.2'de verilmiştir.

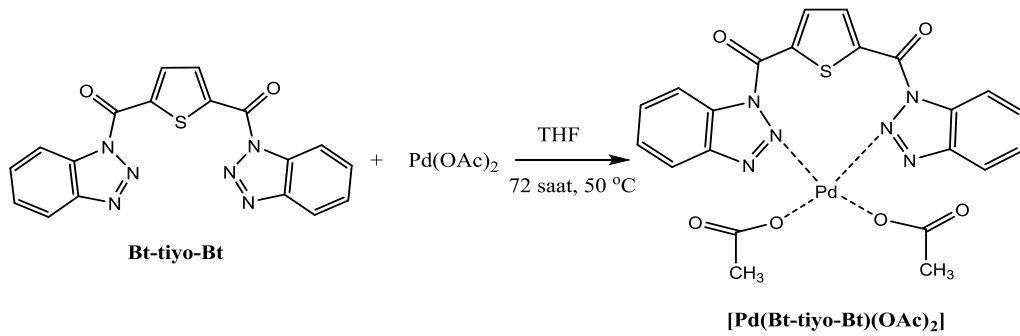


Şekil 2.2. Bt-fur-Bt ligantının sentez prosedürü

2.2.2. Kompleks sentezi

2.2.2.1. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksinin sentezi

Bt-tiyo-Bt (180 mg, 0,48 mmol, 1 eşd.) ligantı üzerine 20 mL THF eklenerek 323 K'de çözünmesi sağlanmıştır. Ardından 5 mL THF'de çözülmüş Pd(OAc)₂ (100 mg, 0,45 mmol, 1 eşd.) metal çözeltisi ligant çözeltisi üzerine damla damla eklenmiş ve 323 K'de 72 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda çöken ürün süzülerek ayrılmış ve en az 3 kez THF ile yıkanmıştır. Katı haldeki açık kahverengi ürün kurutulularak verim hesaplanmıştır (120 mg, 0,2 mmol, %42, boz.n.: >593 K).

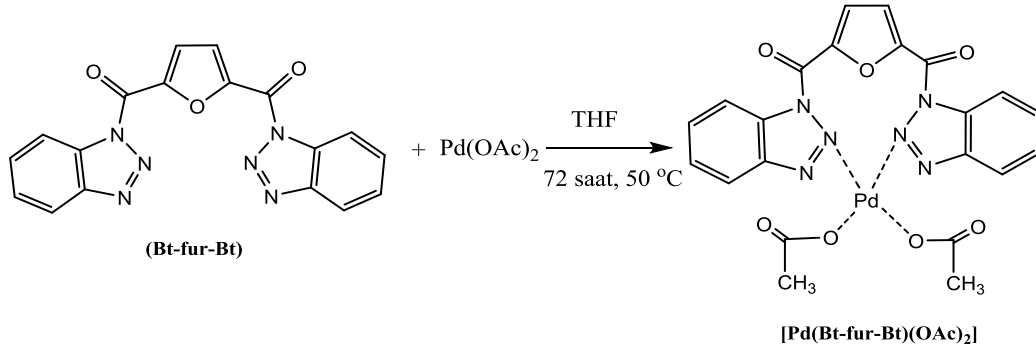


Şekil 2.3. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksinin sentez prosedürü

2.2.2.2. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksinin sentezi

20 mL THF içerisinde çözülmüş Bt-fur-Bt (162 mg, 0,45 mmol, 1 eşd.) ligandı üzerine 5 mL THF’de çözülmüş Pd(OAc)₂ (100 mg, 0,45 mmol, 1 eşd.) metal çözeltisi damla damla eklenmiş ve 323 K’de 72 saat karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda çöken ürün süzülerek ayrılmış ve 5 mL THF ile yıkanarak başlangıç maddelerinden fazlası ortamdan uzaklaştırılmıştır (145 mg, 0,24 mmol, %53, boz. n.: >593 K).

Komplekse ait sentez prosedürü Şekil 2.4’de verilmiştir.

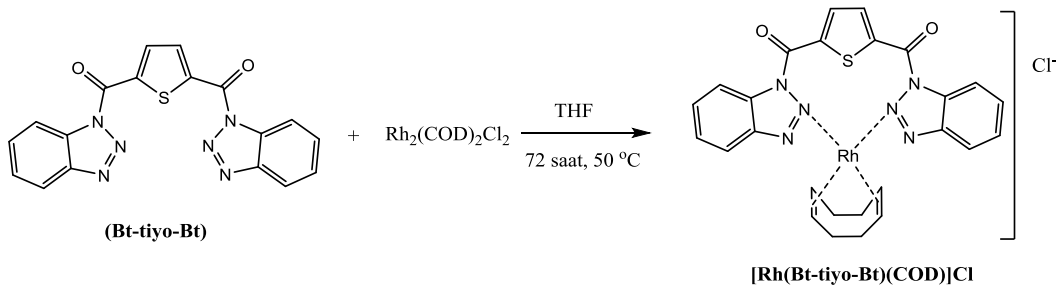


Şekil 2.4. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksinin sentez prosedürü

2.2.2.3. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksinin sentezi

20 mL THF’de çözülmüş Bt-tiyo-Bt (304 mg, 0,8 mmol, 1 eşd.) ligandı üzerine 5 mL THF’de çözülmüş Rh₂(COD)₂Cl₂ (200 mg, 0,4 mmol, 0,5 eşd.) metal çözeltisi damla damla eklenerek 323 K’de 72 saat karışmaya bırakılmıştır. Ardından çöken sarı renkli ürün süzülerek ayrılmış ve en az 5 mL THF ile yıkanarak vakumda kurutulmuştur (470 mg, verim: %73, e.n.: 573-578 K).

Komplekse ait sentez prosedürü Şekil 2.5’te verilmiştir.

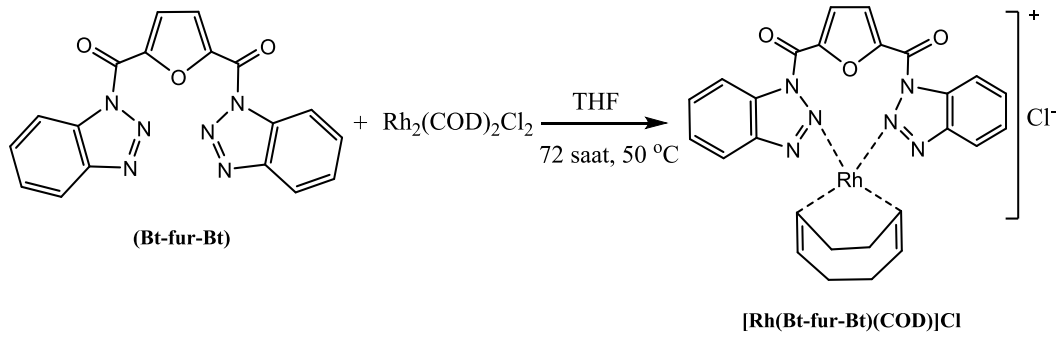


Şekil 2.5. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksinin sentez prosedürü

2.2.2.4. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksinin sentezi

Bt-fur-Bt (220 mg, 0,61 mmol, 1 eşd.) ligantı 20 mL THF içerisinde çözülerek üzerine yine THF’de çözülmüş $Rh_2(COD)_2Cl_2$ (150 mg, 0,3 mmol, 0,5 eşd.) metal çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Karışım 323 K’de 72 saat karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan sarı renkli katı bileşik süzülerek 5 mL THF ile yıkandıktan sonra vakumda kurutulmuş ve verim hesabı yapılmıştır (200 mg, 0,33 mmol, %53, e.n.: 458-461 K).

Komplekse ait sentez prosedürü Şekil 2.6’da verilmiştir.

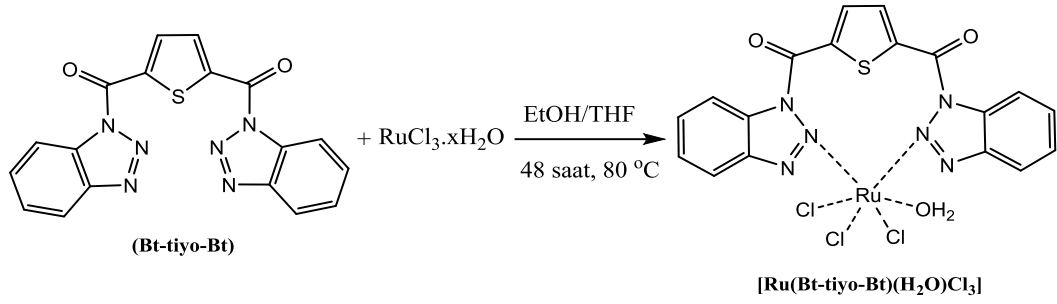


Şekil 2.6. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksinin sentez prosedürü

2.2.2.5. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksinin sentezi

100 mL’lik dibi yuvarlak bir balondaki 40 mL etanol/THF (1:1) karışımına Bt-tiyo-Bt (183 mg, 0,48 mmol, 1 eşd.) eklenerek ısıtılmış ve çözünmesi sağlanmıştır. Ardından 5 mL THF içerisinde çözülmüş $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (100 mg, 0,48 mol, 1 eşd.) çözeltisi damla damla reaksiyon ortamına eklenerek 353 K’de 48 saat karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon bitiminde oluşan siyah renkli kompleks bileşik süzülerek ayrılmış ve 3 kez 5 mL CH_2Cl_2 ile yıkanarak vakumda kurutulmuştur (146 mg, %63, boz.n.: >593 K).

Komplekse ait sentez prosedürü Şekil 2.7’de verilmiştir.

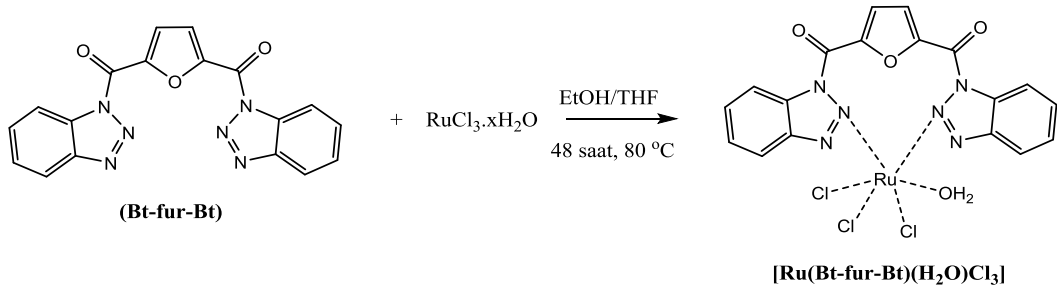


Şekil 2.7. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksinin sentez prosedürü

2.2.2.6. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksinin sentezi

100 mL'lik dibi yuvarlak bir balondaki 40 mL etanol/THF(1:1) karışımına Bt-fur-Bt (175 mg, 0,49 mmol, 1 eşd.) eklenerek ısıtılmış ve çözünmesi sağlanmıştır. Ardından 5 mL THF'de çözünen RuCl₃.xH₂O (100 mg, 0,48 mmol, 1 eşd.) çözeltisi ligant çözeltisi üzerine damla damla eklenmiştir. Çözelti 353 K'de 48 saat karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan siyah renkli katı madde süzülerek çözücüsünden ayrılmış ve 3 kez 10 mL CH₂Cl₂ ile yıkanmıştır. Kompleks vakumda kurularak tartılmıştır (230 mg, 0,39 mmol, %83, boz.n.: > 593 K).

Komplekse ait sentez prosedürü Şekil 2.8'de verilmiştir.



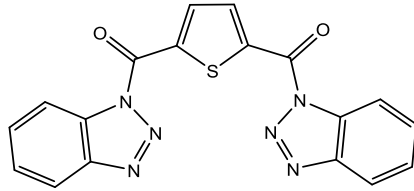
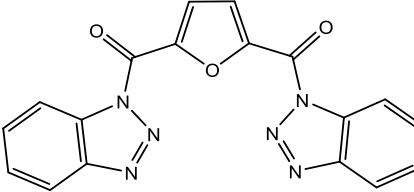
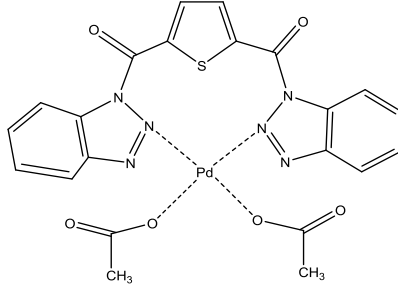
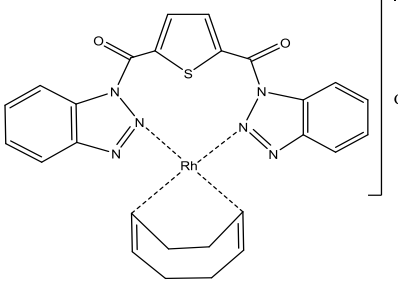
Şekil 2.8. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksinin sentez prosedürü

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

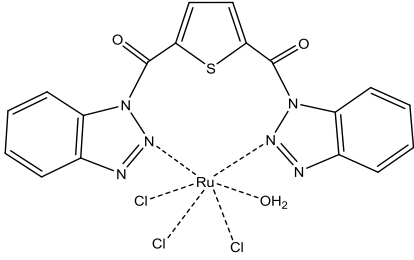
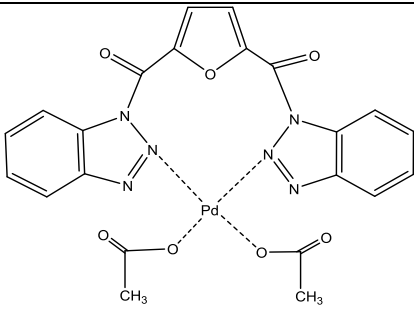
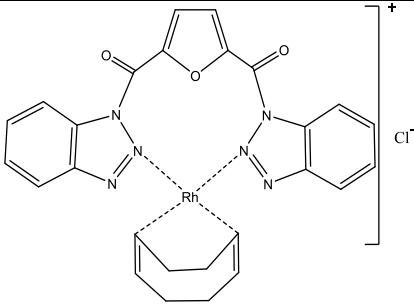
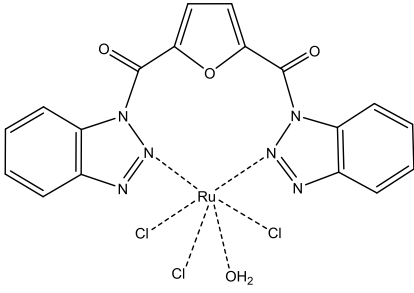
3.1. Karakterizasyon

Ligant sentezinde amaç N-açil benzotriazol tipi ligantlar elde edilmesidir. Bu amaç doğrultusunda 2,5-dikarboksilik asit süstitüe tiyofen ve furan bileşiklerinin 1H-benzotriazolle nükleofilik yer değiştirme tepkimesinden yola çıkılmıştır. Sentezlenen ligantlarının Pd(II), Rh(I) ve Ru(III) metal iyonlarına bağlanması sonucu katalizör olarak kullanılmak üzere altı yeni kompleks bileşik sentezlenmiştir. Çizelge 3.1’de sentezlenen ligantların ve komplekslerin açık yapıları ve kodları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen ligantlar, kompleksler ve kodları

Madde kodu	Açık formülü	Kapalı formülü	M _A (g/mol)
Bt-tiyo-Bt		C ₁₈ H ₁₀ N ₆ O ₂ S	374,1
Bt-fur-Bt		C ₁₈ H ₁₀ N ₆ O ₃	358,1
[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]		C ₂₂ H ₁₆ N ₆ O ₆ SPd	598,0
[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl		C ₂₆ H ₂₀ ClN ₆ O ₂ SRh	618,0

Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen ligantlar, kompleksler ve kodları

Madde kodu	Açık formülü	Kapalı formülü	M _A (g/mol)
[Ru(Bt-tiyο-Bt) (H ₂ O)Cl ₃]		C ₁₈ H ₁₂ Cl ₃ N ₆ O ₃ SRu	598,9
[Pd(Bt-fur-Bt) (OAc) ₂]		C ₂₂ H ₁₆ N ₆ O ₇ Pd	582,0
[Rh(Bt-fur-Bt) (COD)]Cl		C ₂₆ H ₂₀ ClN ₆ O ₃ Rh	602,0
[Ru(Bt-fur-Bt) (H ₂ O)Cl ₃]		C ₁₈ H ₁₂ Cl ₃ N ₆ O ₄ Ru	582,9

3.1.1. Bt-tiyo-Bt ligantının karakterizasyon çalışmaları

Elementel analiz:

Bt-tiyo-Bt ligantına ait teorik ve deneysel elementel analiz verileri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler C, S ve N bakımından $\pm\%1$ hata oranında yakınlıktadır.

Çizelge 3.2. Bt-tiyo-Bt ligantına ait elementel analiz verileri

Madde	M_A (g/mol)	%C	%H	%S	%N
Bt-tiyo-Bt	374,1	58,5 (57,8)	1,3 (2,7)	8,6 (8,6)	22,5 (22,5)

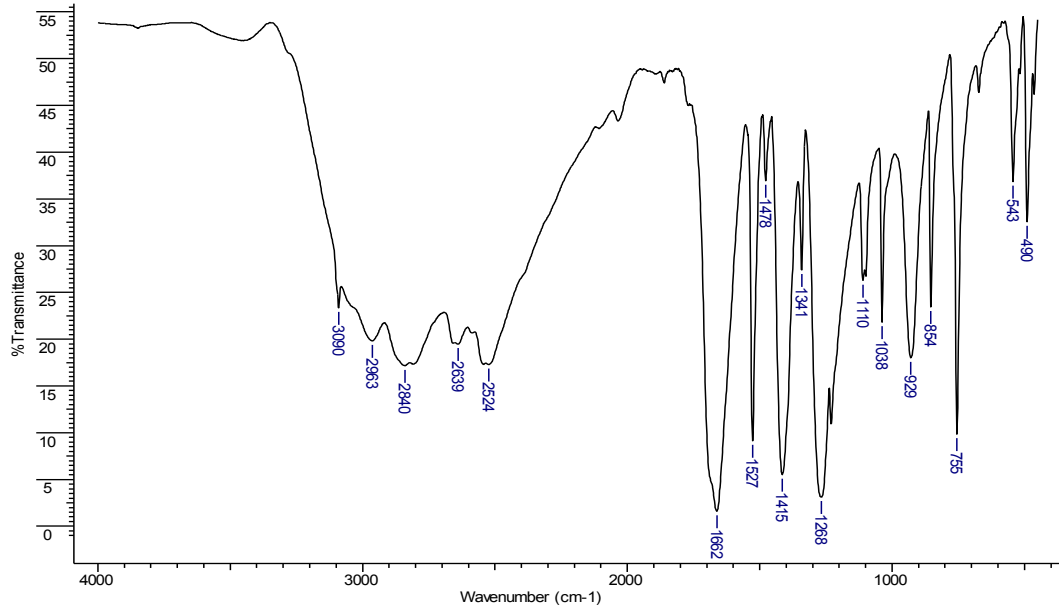
(Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.)

FT-IR analizleri:

Bt-tiyo-Bt ligantının FT-IR analizinde öncelikle çıkış maddesi olan tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin (2,5-tdca) spektrumu alınmıştır (Şekil 3.1). Bileşiğin spektrumunda karboksilik asitin hidroksil (-OH) grupları nedeniyle 3090-2500 cm^{-1} bölgesinde geniş bir bant gözlenmektedir. Karbonil (C=O) grubuna ait C-O gerilme frekansı 1662 cm^{-1} ’de keskin bir pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğe ait diğer spesifik pikler Çizelge 3.3’de verilmiştir.

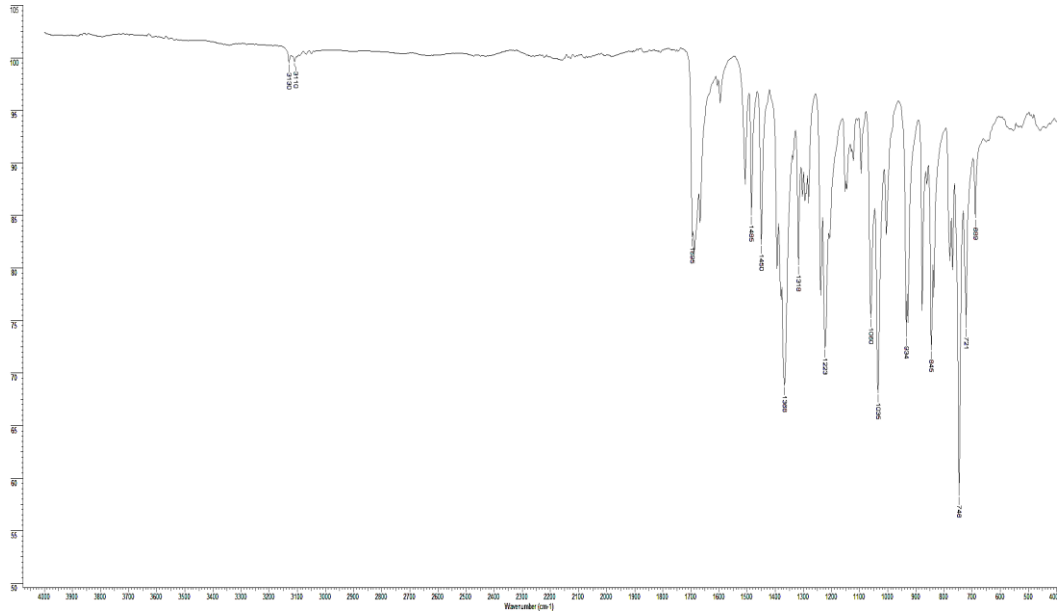
Çizelge 3.3. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait FT-IR verileri

Molekül	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$	ν_{OH}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$
2,5-tdca	3090, 854	3090-2500	1662	1527-1415	-----
Bt-tiyo-Bt	3130-3110	----	1695	1485-1450	1368, 1223



Şekil 3.1. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asite ait FT-IR spektrumu

Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit'in benzotriazolele tepkimesi sonucu elde edilmiş olan Bt-tiyo-Bt ligantının FT-IR spektrumu ise Şekil 3.2'de görülmektedir.



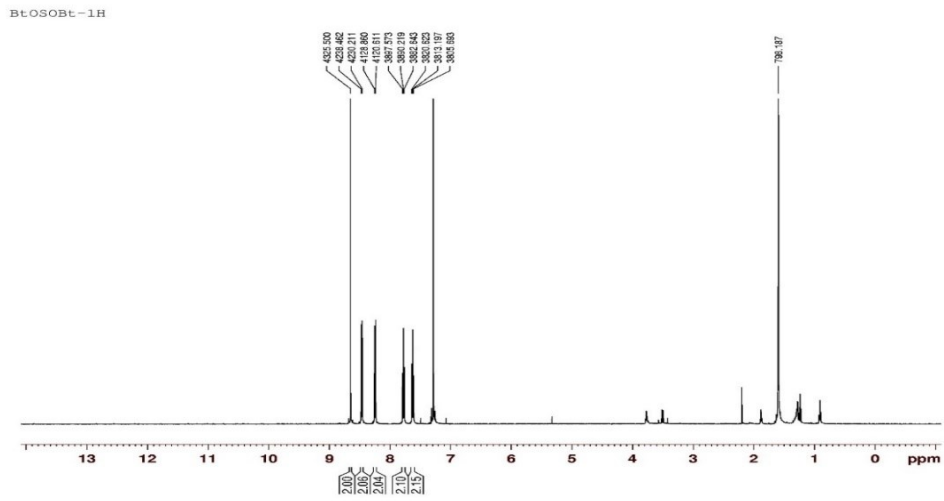
Şekil 3.2. Bt-tiyo-Bt ligantına ait FT-IR spektrumu

Ligantın spektrumunda 3090-2500 cm^{-1} 'de karboksilik asitten kaynaklı yayvan bandın kaybolduğu görülmektedir. 3130-3110 cm^{-1} 'de ligantın aromatik halkasında bulunan C-H gerilme titreşimlerine ait düşük şiddetli pikler

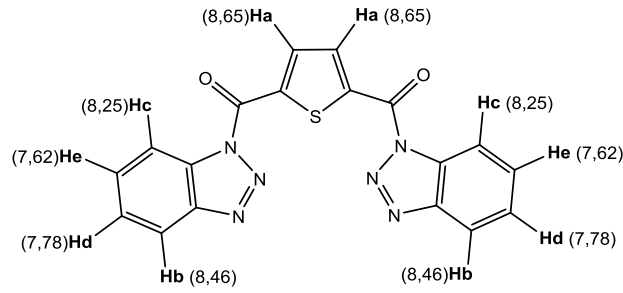
görülmektedir. Benzotriazol halkası tiyofen halkasına bağlandıktan sonra karbonil grubuna ait gerilme frekansının 1662 cm^{-1} 'den 1695 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca diğer çıkış maddesi olan 1H-benzotriazole ait C-N gerilme piklerinin 1368 cm^{-1} ve 1223 cm^{-1} 'de gözlenmesi ligant yapısını doğrulamaktadır.

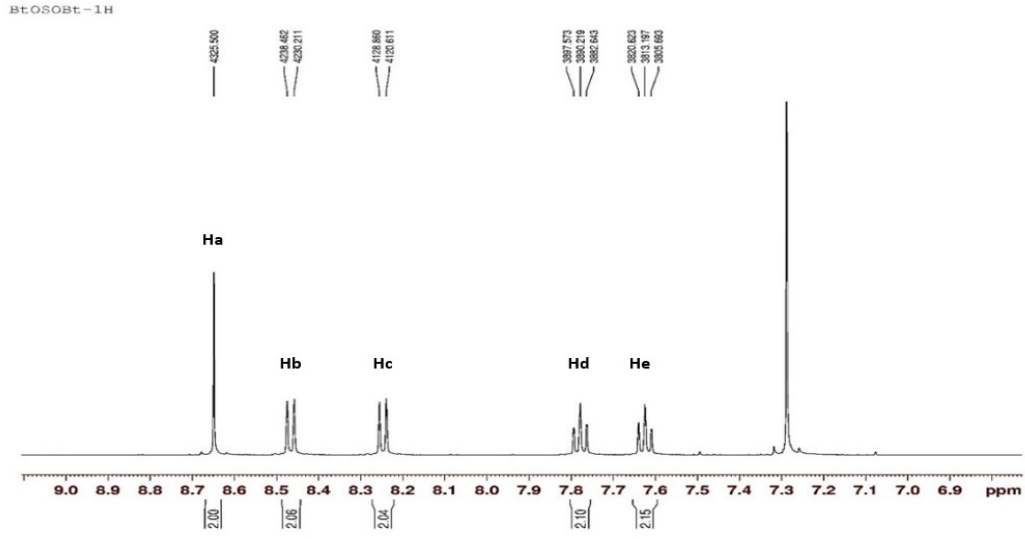
Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

Bt-tiyo-Bt ligantına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 3.3.-3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Bt-tiyo-Bt ligantına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

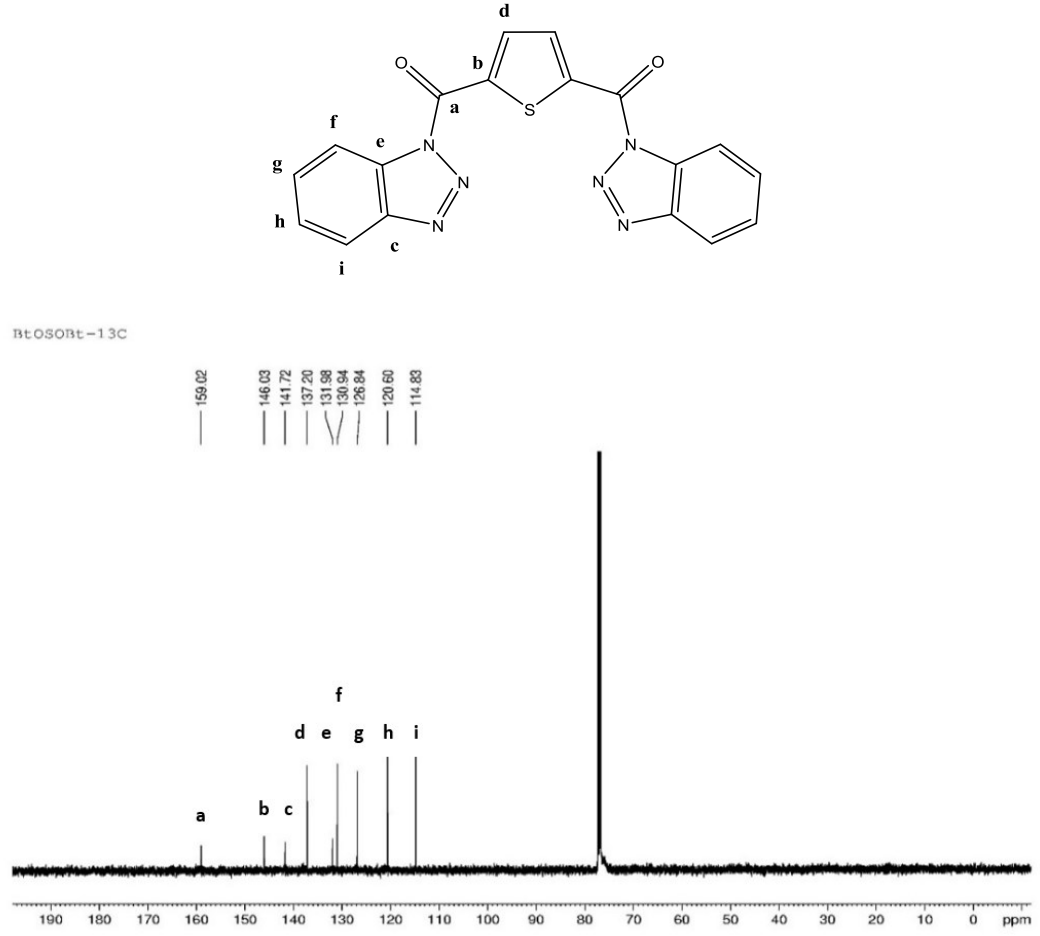




Şekil 3.4. Bt-tiyo-Bt ligantına ait genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Bt-tiyo-Bt ligantının yapısı simetriktir. Tiyofen halkasında iki özdeş (Ha) proton ve her iki tarafta bulunan benzotriazol gruplarında da toplam dört çift özdeş proton bulunmaktadır. Tiyofen halkasında bulunan özdeş iki proton singlet pik olarak 8,65 ppm'de gözlenmiştir. Benzotriazol gruplarında bulunan protonların rezonansı 8,46-7,62 ppm aralığında olmuştur. Elektronegatif azot atomlarına yakın olan protonların üzerlerindeki elektron yoğunlukları daha az olacağı için diğer protonlara göre aşağı alanda rezonansa gelir ve iki tane dublet pik olarak gözlenmektedir (Hb, Hc). Bu protonların kimyasal kayma değerleri 8,46 ile 8,25 ppm'dir. Yukarı alanda rezonansa gelen protonların kimyasal kayma değerleri ise 7,78 ve 7,62 ppm'dir ve komşu protonların etkisiyle triplete yarılmış olarak gözlenmişlerdir. **$^1\text{H-NMR}$:** (500 MHz, CDCl_3-d^6 , δ ppm): 8,65(2H, s), 8,46 (2H, d, $^3J=8,251$), 8,25 (2H, d, $^3J=8,251$), 7,78 (2H, t, $^3J=7,46$), 7,62 (2H, t, $^3J=7,46$)

Bt-tiyo-Bt ligantının ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Bt-tiyo-Bt ligantına ait ^{13}C -NMR spektrumu

Ligantın yapısı simetrik olduğu için NMR spektrumunda 9 adet karbon piki tespit edilmiştir. 159,02 ppm’de karbonil ($\text{C}=\text{O}$) karbonu gözlenmektedir. Tiyofen halkasındaki C(b) ve C(d) karbonları 146,03 ve 137,2 ppm’de gözlenmiştir. Benzotriazol halkasında bulunan karbon atomlarından C(c) ve C(e) karbonları ise elektronegatif azot atomlarına daha yakın olmaları nedeniyle daha aşağı alanda (141,7 ve 131,9 ppm) rezonansa gelmiştir. Halkada bulunan C(f), C(g), C(h), ve C(i) karbonları sırasıyla 130,94, 126,84, 120,60, ve 114,8 ppm’de rezonansa gelmektedir. **^{13}C -NMR:** (500 MHz, CDCl_3-d^6 , δ ppm): 159,02 C(a), 146,03 C(b), 141,72 C(c), 137,2 C(d), 131,98 C(e), 130,94 C(f), 126,84 C(g), 120,60 C(h), 114,83 C(i).

3.1.2. Bt-fur-Bt ligantının karakterizasyon çalışmaları

Elementel analiz:

Bt-fur-Bt ligantına ait teorik ve deneysel elementel analiz verileri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler $\pm\%1$ uyumludur.

Çizelge 3.4. Bt-fur-Bt ligantına ait elementel analiz verileri

Madde	M _A (g/mol)	%C	%H	%S	%N
Bt-fur-Bt	358,1	59,4 (60,3)	1,8 (2,8)	----	23,2 (23,4)

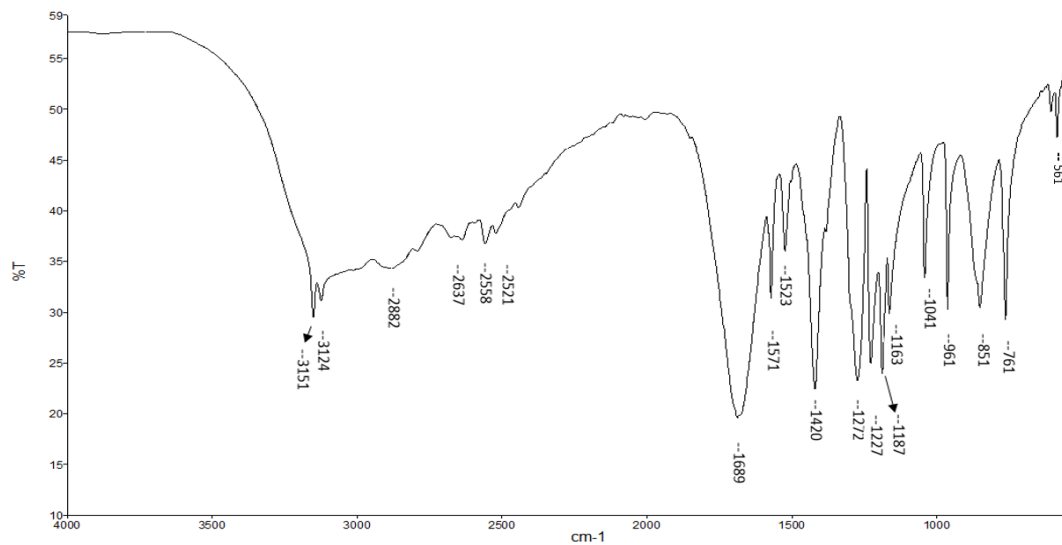
(Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.)

FT-IR analizleri:

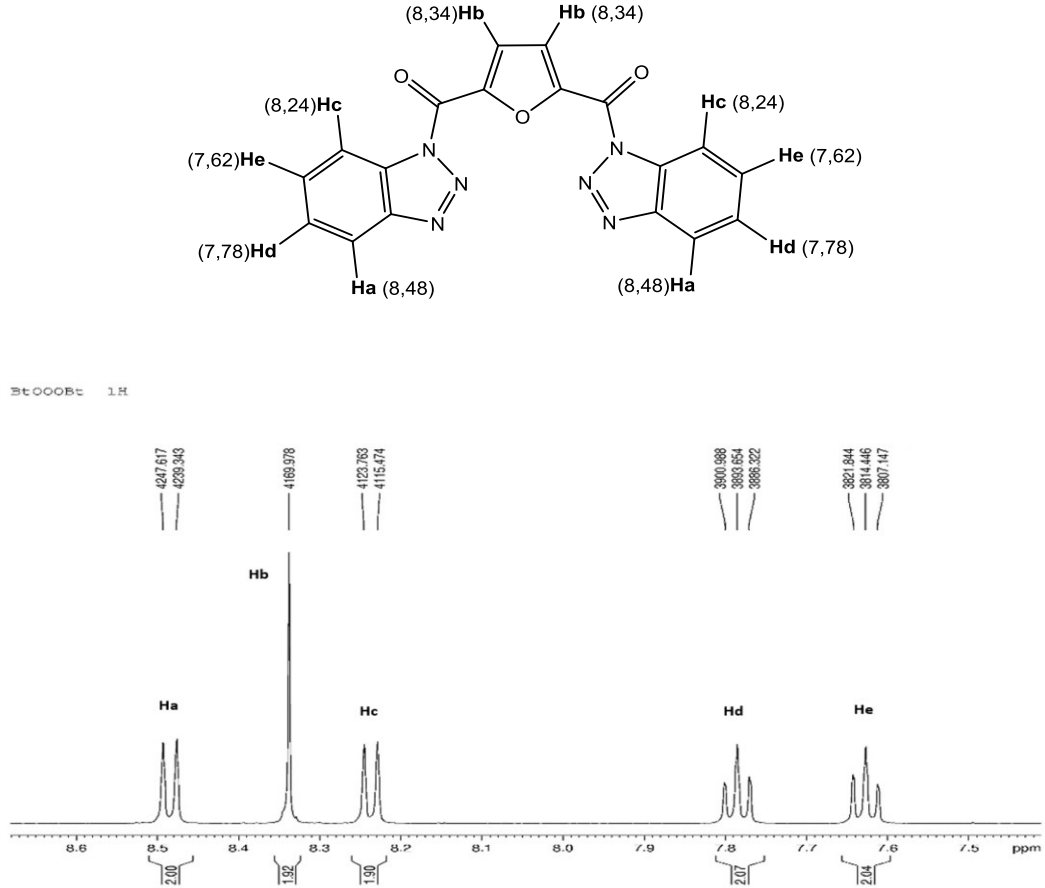
Bt-fur-Bt ligantının FT-IR analizinde öncelikle çıkış maddelerinden olan furan-2,5-dikarboksilik asit'in analizi yapılmıştır (Şekil 3.6). Çıkış maddesi ve liganta ait spesifik pikler Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Furan-2,5-dikarboksilik asite ve Bt-fur-Bt ligantına ait FT-IR verileri

Molekül	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C=C}$	$\nu\text{C-N}$
2,5-fdca	1689	1571, 1523	----
Bt-fur-Bt	1710	1556, 1450	1379-1249



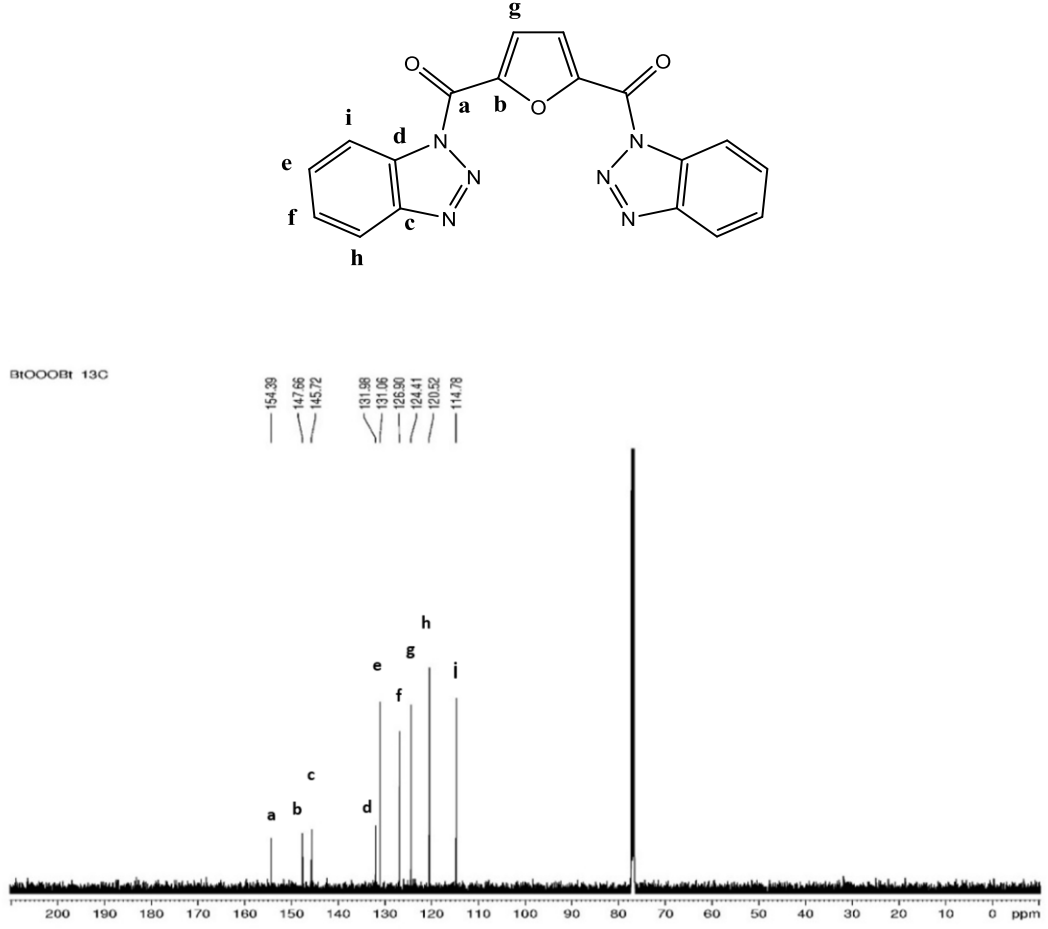
Şekil 3.6. Furan-2,5-dikarboksilik asite ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.9. Bt-fur-Bt ligantına ait genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Bt-fur-Bt ligantının furan halkasında iki özdeş proton (Hb) ve her iki tarafta bulunan benzotriazol gruplarında da toplam dört çift özdeş proton (Ha, Hc, Hd, He) bulunmaktadır. Tiyofen halkasında bulunan Hb protonları singlet pik olarak 8,34 ppm'de gözlemlenmiştir. Benzotriazol gruplarında bulunan protonlar ise 8,48-7,62 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Azot atomlarına yakın olan protonlar (Ha ve Hc) daha aşağı alanda rezonansa gelmiştir. Bunlar dublet pik olarak 8,48 ile 8,24 ppm değerlerinde gözlenmiştir. 7,78 ve 7,62 ppm'de gözlenen triplet pikler ise komşu grupta bulunan iki protonun etkisiyle üçe yarılan Hd ve He protonlarına aittir. **$^1\text{H-NMR}$** :(500 MHz, CDCl_3-d^6 , δ ppm): 8,48 (2H, d, $^3J=8,27$), 8,34 (2H, s), 8,24(2H, d, $^3J=8,28$), 7,78 (2H, t, $^3J=7,33$), 7,62 (2H, t, $^3J=7,34$)

Bt-fur-Bt ligantının ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Bt-fur-Bt ligantına ait ^{13}C -NMR spektrumu

Ligantın yapısı simetrik olduğundan dolayı spektrumda 9 adet karbon piki görülmektedir. 154,3 ppm'de karbonil ($\text{C}_a=\text{O}$) karbonu gözlenmektedir. Furan halkasında bulunan oksijen atomunun elektronegatifliğinden dolayı C(b) karbonu üzerindeki elektron yoğunluğu azalmış ve aşağı alanda (147,6 ppm) rezonansa gelmiştir. Benzotriazol halkasında bulunan karbon atomlarından C(c) ve C(d) karbonları azot atomlarına daha yakın oldukları için diğerlerinden daha aşağı alanda (145,72 ve 131,98 ppm) gözlenmiştir. C(e), C(f), C(g), C(h) ve C(i) karbonları ise sırasıyla 131,06, 126,90, 124,41, 120,52 ve 114,78 ppm'de rezonansa gelmektedir. **^{13}C -NMR:**(500 MHz, CDCl_3-d^6 , δ ppm): 154,39 C(a), 147,66 C(b), 145,72 C(c), 131,98 C(d), 131,06 C(e), 126,90 C(f), 124,41 C(g), 120,52 C(h), 114,78 C(i)

3.1.3. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları

Elementel analiz:

Sentezlenen [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait teorik ve deneysel elementel analiz verileri Çizelge 3.6'da verilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar arasında ±2 yakınlık vardır.

Çizelge 3.6. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait elementel analiz verileri

Madde	M _A (g/mol)	%C	%H	%S	%N
[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc) ₂]	598,0	42,1 (44,1)	2,6 (2,7)	4,7 (5,3)	17,9 (14,0)

(Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.)

Manyetik duyarlılık ölçümleri:

Sentezi gerçekleştirilen komplekslerin manyetik duyarlılık ölçümleri Evans metoduna göre yapılmıştır. Toz halindeki numuneler manyetik duyarlılık ölçüm tüplerine 1-2 cm yükseklik oluşturacak şekilde doldurularak ve ölçüm yapılmıştır. Eşitlik 1.1-1.4 kullanılarak deneysel ve teorik manyetik moment değerleri hesaplanmıştır.

$$X_g = \frac{C_{\text{ter}} \times l \times (R - R_o)}{10^9 \times m}$$

Eşitlik 1.1.

X_g = gram duyarlılık

l = numune yüksekliği (cm)

m = numunenin ağırlığı (g)

R_o = boş tüp için okunan değer

R = dolu tüp için okunan değer

C_{ter} = terazinin kalibrasyon sabiti (C=0,924)

$$X_M = X_g \times M_A$$

Eşitlik 1.2.

M_A = numnenin molekül ağırlığı

X_M = molar duyarlılık

$$\mu = 2,828\sqrt{X_M \times T}$$

Eşitlik 1.3.

μ = manyetik moment (Bohr Manyetonu, BM)

T = mutlak sıcaklık (K)

Teorik manyetik moment hesabı için ise;

$$\mu_s = \sqrt{n \times (n + 2)}$$

Eşitlik 1.4.

μ_s = spin manyetik moment (BM)

n = tek elektron sayısı

[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait teorik ve deneysel manyetik duyarlılık değerleri Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri

d^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ_s (BM)	Manyetizma	Geometri
d^8	0	0	0	Diyamanyetik	Kare düzlem

Kompleksteki Pd²⁺ metal iyonu d^8 elektron dizilişine sahiptir. Manyetik duyarlılık ölçümlerinde deneysel μ_s değeri sıfır olarak bulunmuştur. Bu kompleks yapısında metalin tüm elektronlarının eşleştiği, dolayısı ile bileşiğin diamanyetik olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre kompleksin geometrisinin kare düzlem olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

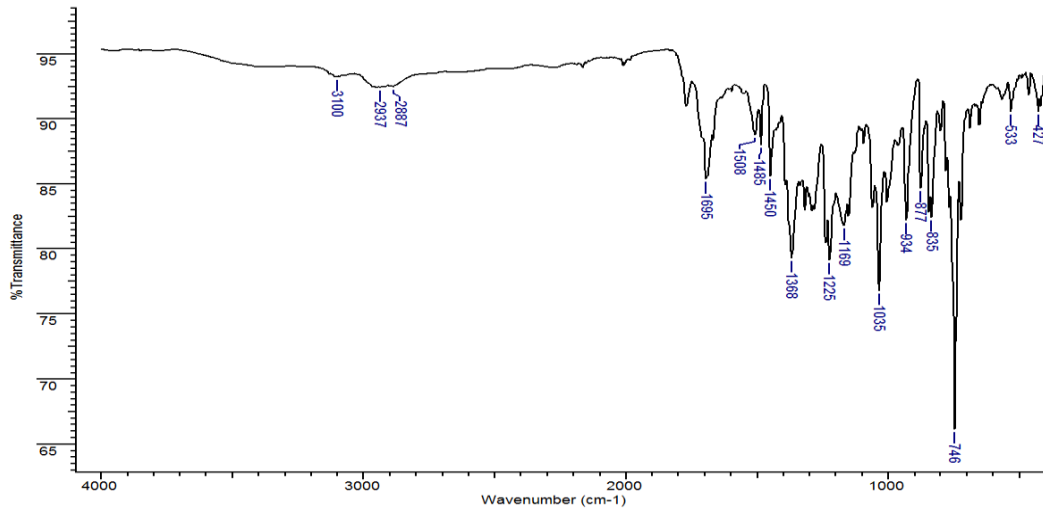
FT-IR analizleri:

[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait FT-IR verileri Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Bt-tiyo-Bt ligantına ve [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait FT-IR verileri

Molekül	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$	$\nu_{\text{Pd}-\text{N}}$	$\nu_{\text{Pd}-\text{O}}$
Bt-tiyo-Bt	3130-3110	1695	1507-1450	1223	----	----
[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂]	3100-2887	1695	1508-1485	1368,1225	533	427

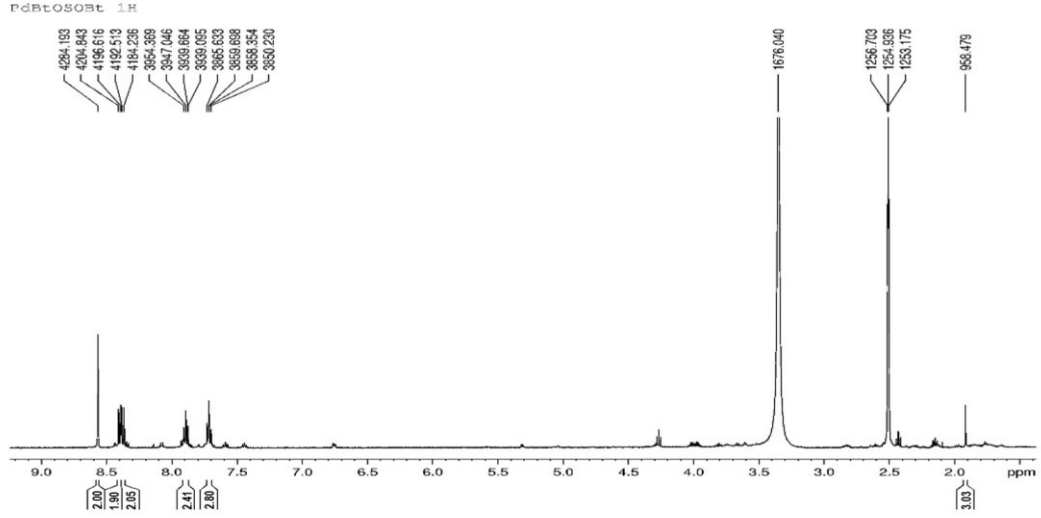
Kompleks spektrumunda (Şekil 3.11) 3100-2887 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilmeleri, 1695 cm^{-1} ’de C=O gerilmesi, 1508-1485 cm^{-1} ’de aromatik C=C gerilmelerine ait pikler gözlenmektedir. C-N gerilme titreşimleri 1368 ve 1225 cm^{-1} ’de şiddetli pikler olarak saptanmıştır. C-N frekanslarında herhangi bir kaymanın olmaması simetrik olan ligant yapısında metalle koordinasyonun 2 nolu azot üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Literatürde verilen Pd-N ve Pd-O titreşim frekansları [88,89] değerleriyle uyumlu olarak spektrumda 533 cm^{-1} ’de Pd-N ve 427 cm^{-1} ’de Pd-Obağına ait titreşim bantları ligantın azot atomu üzerinden metalle koordine olduğunu göstermektedir. 427 cm^{-1} ’de gözlenen Pd-O bağlanması ise metalin asetatla koordinasyonundan kaynaklanmaktadır.



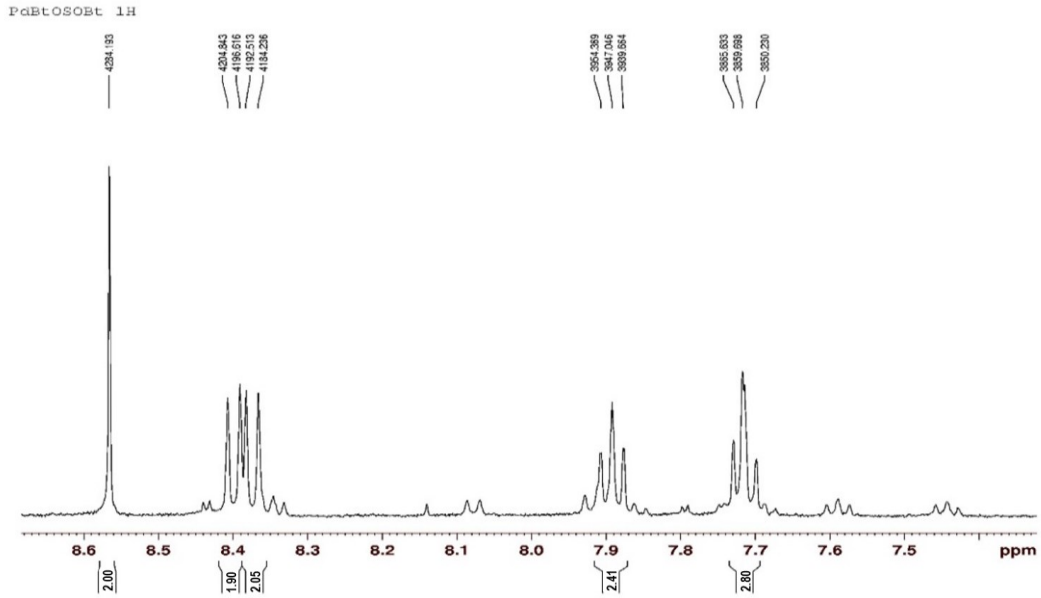
Şekil 3.11. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait FT-IR spektrumu

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait ¹H NMR spektrumları Şekil 3.12-3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.12. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu

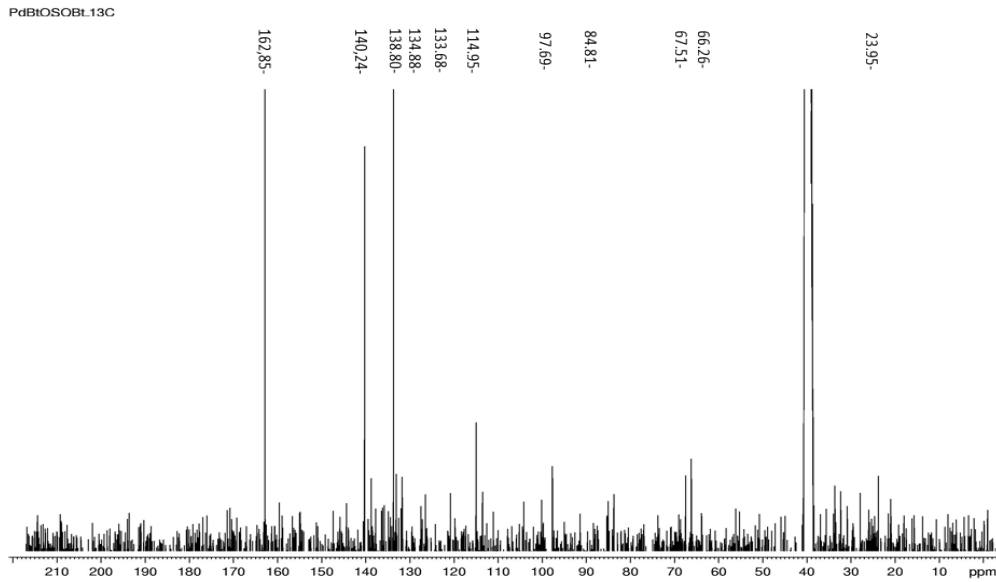


Şekil 3.13. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait genişletilmiş ¹H-NMR spektrumu

Diamanyetik bir madde olan kompleksin spektrumunda liganta ait protonların kimyasal kayma değerlerinde değişiklikler gözlemlenmiştir. Serbest ligantın ¹H-

NMR spektrumunda benzotriazol halkasında bulunan 8,46 ve 8,25 ppm’de gelen iki dublet proton (Hb, Hc) piki, kompleks oluşumu sonrası etkileşime girerek 8,38 ppm’de dublet dublet olarak; 7,78 ve 7,62 ppm’de gözlenen iki adet triplet proton piki ise 7,89 ve 7,72 ppm’de yine triplet olarak gözlenmiştir. Protonların kimyasal kayma değerlerinin aşağı alana kayması elektron yoğunluğundaki azalmadan kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1,91 ppm’de metale bağlı olarak kalan asetat grubunun CH₃ protonları singlet olarak gözlenmektedir. **¹H-NMR**:(500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 8,56 (2H, s), 8,38 (4H, dd, ³J=8,25), 7,89 (2H, t, ³J=7,35), 7,72 (2H, t, ³J=7,70), 1,91 (s, 3H asetat)

Kompleksin ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.14’te verilmiştir.



Şekil 3.14. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait ¹³C-NMR spektrumu

Kompleks oluşumu sonrası ligantın karbonil (C=O) karbonuna ait kimyasal kaymanın 159,02 ppm’den 162,85 ppm’e kaydığı gözlenmiştir. Liganta ait diğer C atomlarının ise daha aşağı alanda (140,24-114,95) rezonansa geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca metale bağlı asetat grubundaki -CH₃ karbonu 23,95 ppm’de gözlenmektedir. **¹³C-NMR**: (500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 162,85 (C=O), 140,24, 138,80, 134,88, 133,68, 114,95, 97,69, 84,81, 67,51, 66,26, 23,95 (CH₃-asetat)

Termal analiz (TG-DTA):

Sentezi gerçekleştirilen komplekslere ait TG ve DTA verileri aşağıdaki şartlar altında elde edilmiştir.

Referans: Sinterleşmiş α -Al₂O₃

Isıtma hızı: 283 K/dak.

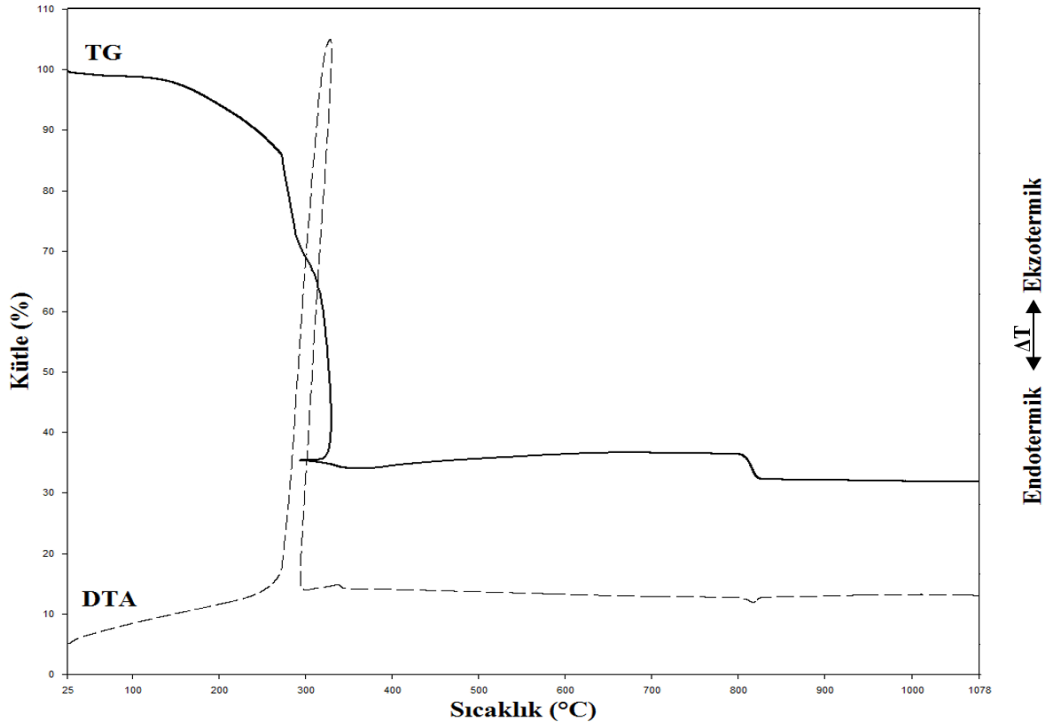
Kroze: Platin

Atmosfer: Durgun hava

Numune miktarı: 4-10 mg

Sıcaklık aralığı: 298-1351 K

[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait TGA/DTA termogramı Şekil 3.15'te verilmiştir.



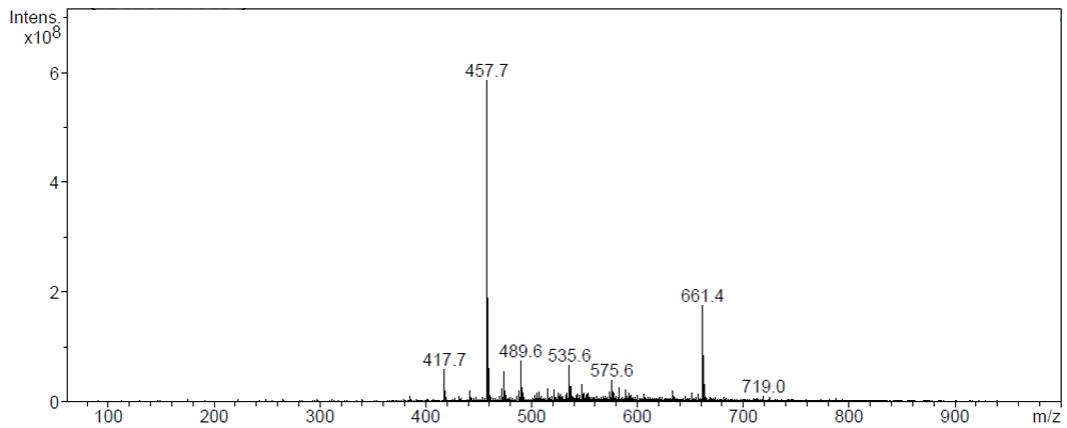
Şekil 3.15. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait termal analiz eğrisi

Termal bozunma eğrisini incelendiğinde kompleksin iki basamakta bozunduğu gözlenmektedir. 544,1-600,6 K sıcaklık aralığındaki ilk basamakta kompleksin yapısında bulunan Bt-tiyo-Bt ligantının şiddetli ekzotermik DTA piki vererek yanması sonucunda (%65,5 kütle kaybı) kompleksten geriye %34,5 kütle

kalmıştır. Kalan kısım Pd metali ve PdO'den oluşmaktadır. 1342,8-1373,9 K aralığına denk gelen son basamakta ise PdO yapısındaki oksijenin endotermik olarak yapıyı terk etmesiyle (%3,5 kütle kaybı) metalik paladyum meydana gelmektedir. 1346 K sonunda komplekste meydana gelen toplam kütle kaybı %70'tir. Teorik toplam kütle kaybı değeri ise %82 olarak hesaplanmıştır.

LC-MS analizi:

[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait LC-MS spektrumu Şekil 3.16'da verilmiştir.



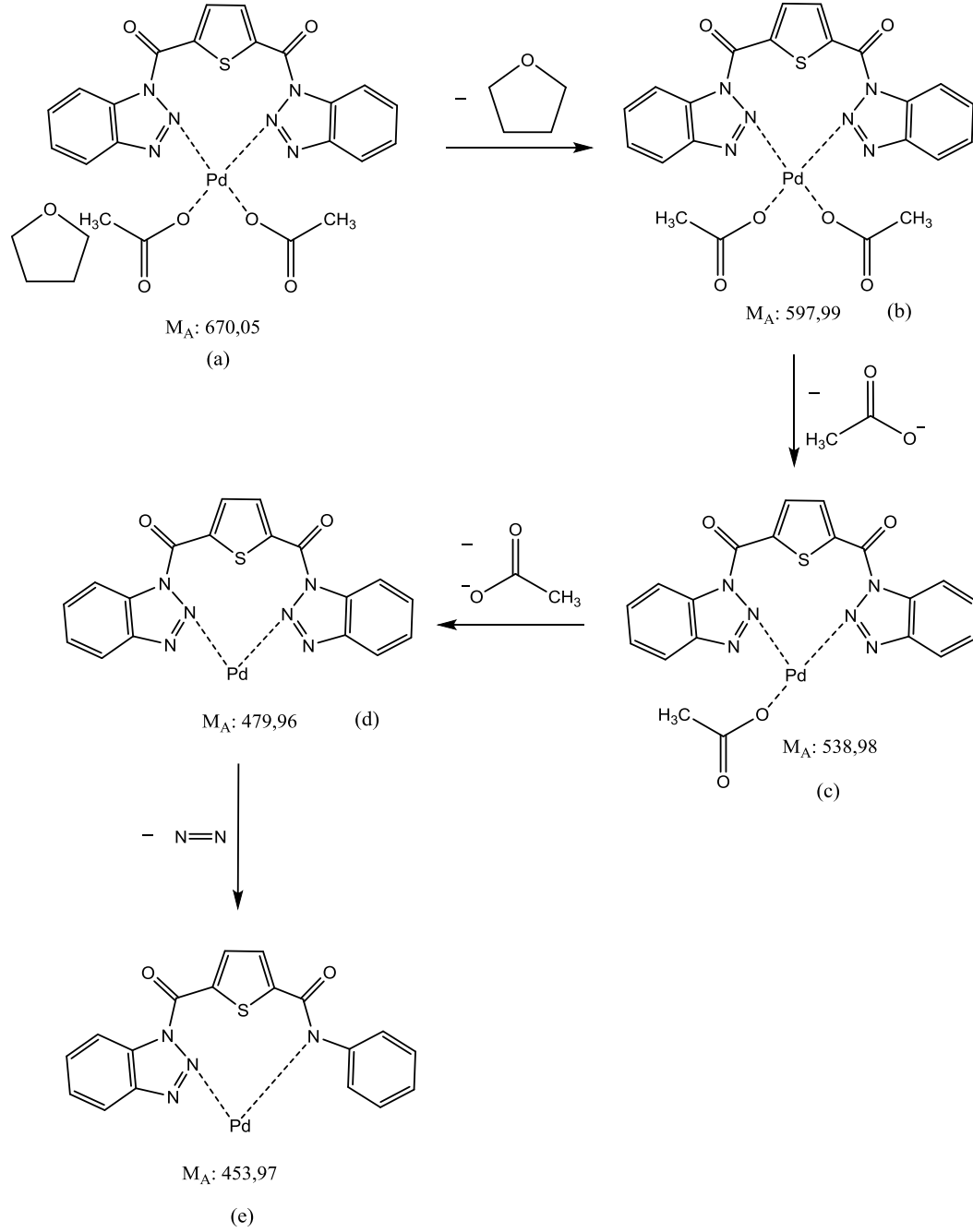
MS Pik Listesi

#	m/z	Res.	FWHM	I	I %	S/N
1	417.7			58952176	10	
2	457.7			585835520	100	
3	458.6			188494064	32	
4	459.6			60053660	10	
5	471.6			23179022	4	
6	473.6			55222772	9	
7	489.6			74641656	13	
8	490.5			25597998	4	
9	515.0			24307548	4	
10	521.1			21159696	4	
11	535.6			67094148	11	
12	536.6			27087342	5	
13	537.5			27971766	5	
14	547.6			31149788	5	
15	575.6			39173708	7	
16	583.1			24627272	4	
17	589.1			22393724	4	
18	661.4			175791360	30	
19	662.4			83343456	14	
20	663.4			31475008	5	

Şekil 3.16. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait LC-MS spektrumu

[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksinin LC-MS spektrumunda parçalanma ürünlerine ait önerilen mekanizma Şekil 3.17'de verilmiştir. Kütle spektrumunda m/z 660 civarında görülen pikin sentez çözücüsünü (THF) içine hapsedmiş olan

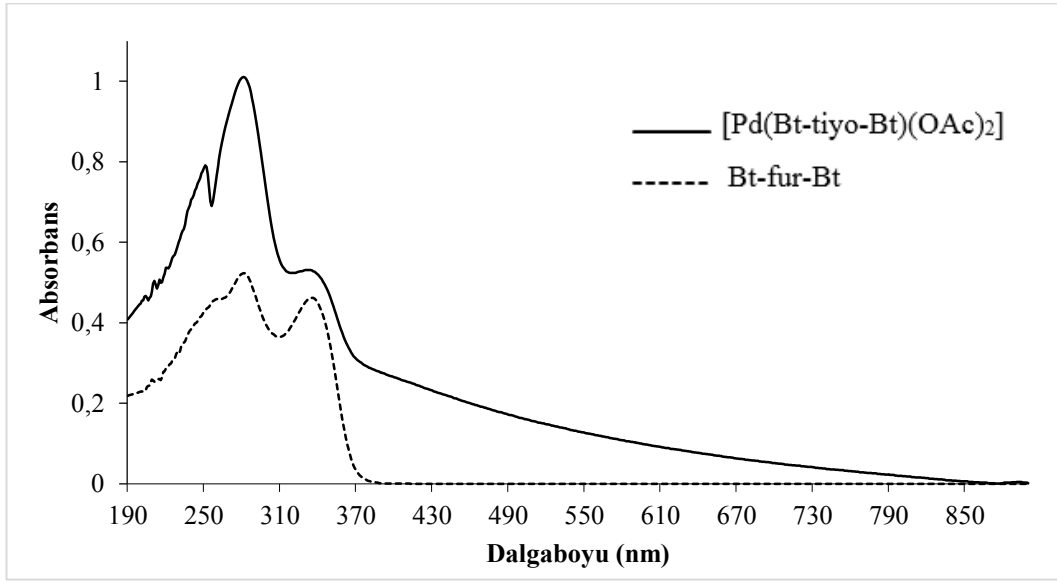
komplekse (a) ait olduğu düşünülmektedir. Spektrumdaki verilerden yapıdaki ilk ayrılmanın çözücünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonraki aşamada metale bağlı asetat grupları uzaklaşmakta ve (d) ile gösterilen yapı oluşmaktadır. Sonraki aşamada benzotriazol gruplarından birinde triazol halkasının N-N bağının koptuğu (e) düşünülmektedir.



Şekil 3.17. [Pd(Bt-tiyö-Bt)(OAc)₂] kompleksinin olası parçalanma ürünleri

UV-VIS analizi:

Sentezlenen kompleks ve ligantların belirli derişimlerde DMSO çözücüsü ile hazırlanan çözeltilerinin 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-VIS spektrumları alınmıştır. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait spektrum Şekil 3.18’de, kompleks ve liganta ait maksimum absorbands değerleri ise Çizelge 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.18. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksi ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait UV-VIS spektrumu

Çizelge 3.9. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksi ve ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait UV-VIS spektrumu değerleri

Madde	Der. (mol/L)	Absorbans	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Bt-tiyo-Bt	2,5 x 10 ⁻⁵	0,46	262	18400
		0,52	281	20800
		0,46	335	18400
Pd-Bt-tiyo-Bt	1,67 x 10 ⁻⁴	0,79	251	4730
		1,01	281	6047
		0,53	331	3173

Serbest Bt-tiyo-Bt ligantının UV-VIS spektrumu incelendiğinde 262, 281 ve 335 nm’de ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri görülmektedir. 262 ve 281 nm’deki elektronik geçişler enejisi daha yüksek olduğundan dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 335 nm’deki geçişler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Kompleks oluşumundan sonra

ligantda gözlemlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin enerjileri ligantın metalle etkileşmesi sonucu daha düşük dalgalıboylarına 251 ve 331 nm'ye kaymıştır. d^8 elektronik konfigürasyonuna sahip metal içeren kare düzlem geometrideki bu komplekste 400-800 nm arasında herhangi bir d-d geçişi gözlenmemiştir.

3.1.4. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları

Elementel analiz:

Sentezlenen [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait teorik ve deneysel elementel analiz verileri Çizelge 3.10'da verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler $\pm 0,3$ yakınlıktadır.

Çizelge 3.10. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait elementel analiz verileri

Madde	M _A (g/mol)	%C	%H	%N
[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]	582,1	42,5 (45,3)	2,4 (2,7)	16,5 (14,4)

(Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.)

Manyetik duyarlılık ölçümleri:

[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait teorik ve deneysel manyetik duyarlılık değerleri Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri

d ^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ_s (BM)	Manyetizma	Geometri
d ⁸	0	0	0	Diyamanyetik	Kare Düzlem

Komplekste paladyum metali +2 yükseltgenme basamağında bulunmaktadır. Bu da d^8 konfigürasyonunda olduğunu gösterir. Deneysel ölçümlerle kompleksin μ_s değeri sıfır olarak bulunmuştur. Yani diamanyetik özellik taşımaktadır. Manyetik ölçüm sonuçlarına göre kompleks geometrisi kare düzlemdir.

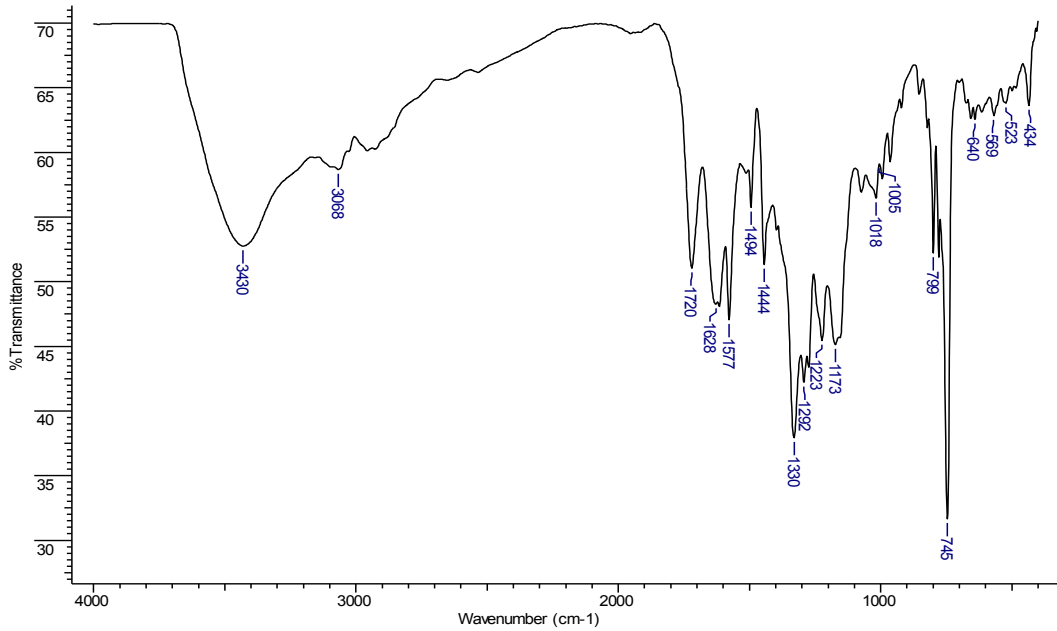
FT-IR analizleri:

[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ve Bt-fur-Bt ligantına ait FT-IR frekans değerleri Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Bt-fur-Bt ligantına ve [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait FT-IR verileri

Molekül	$\nu_{C_{Ar}-H}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-N}	ν_{Pd-N}	ν_{Pd-O}
Bt-fur-Bt	3176-3134	1710	1556-1450	1379	-----	-----
[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc) ₂]	3068	1720	1577-1494	1330,1223	523	434

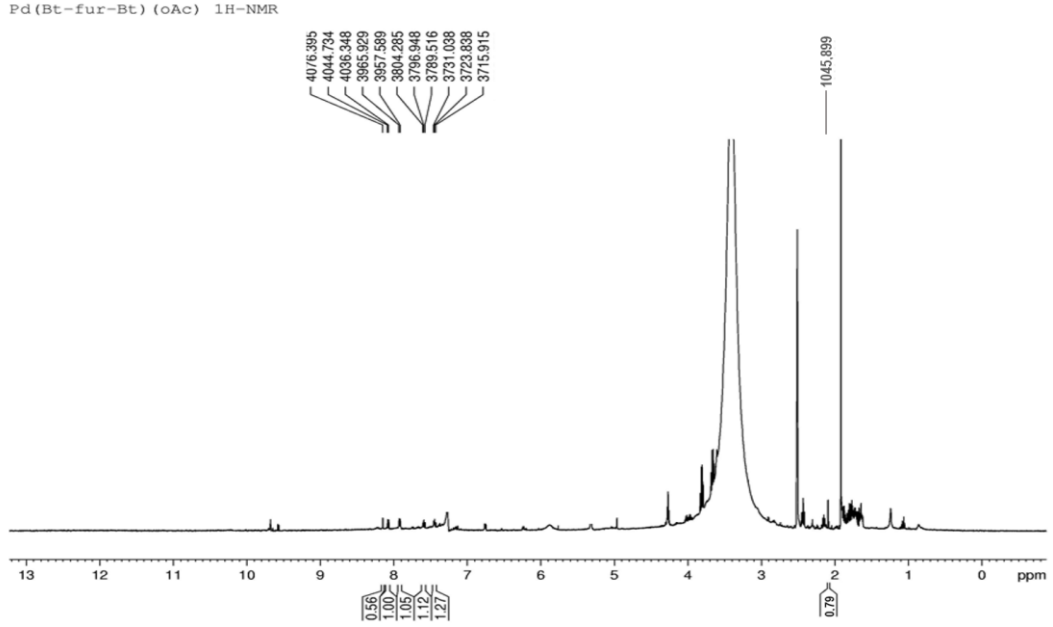
Şekil 3.19’da verilen kompleks spektrumu incelendiğinde 3068 cm⁻¹’de aromatik C-H, 1720 cm⁻¹’de C=O, 1577-1494 cm⁻¹’de aromatik C=C, 1330 ve 1223 cm⁻¹’de C-N bağlarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. Bunun yanında 523 cm⁻¹’de Pd-N ve 434 cm⁻¹’deki Pd-O bağına ait zayıf titreşim piklerinin varlığı metalin ligant ve asetat grubuyla bağlandığını göstermektedir.



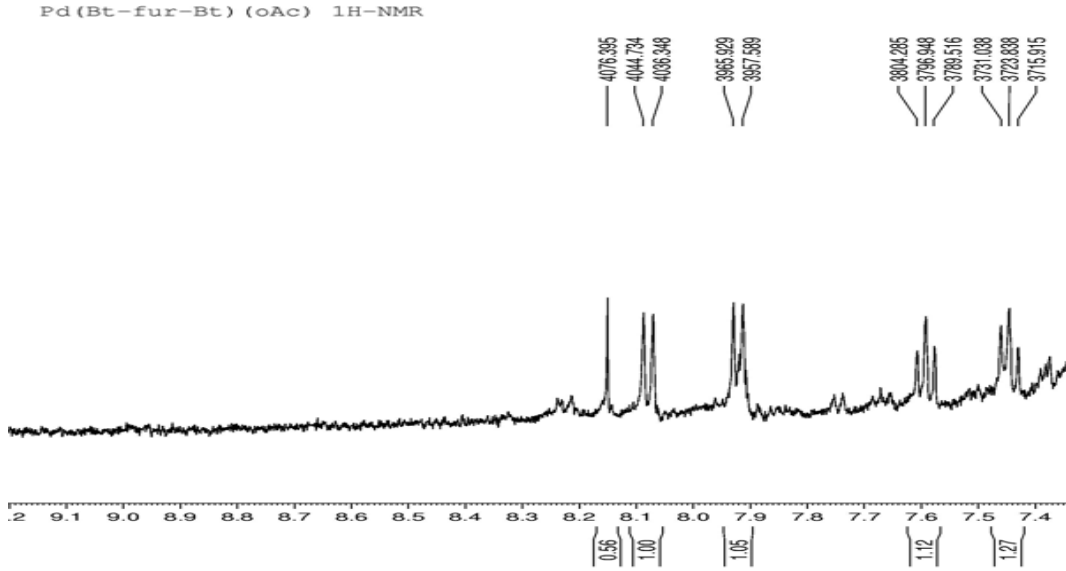
Şekil 3.19. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait FT-IR spektrumu

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.20-3.21’de verilmiştir.



Şekil 3.20. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu

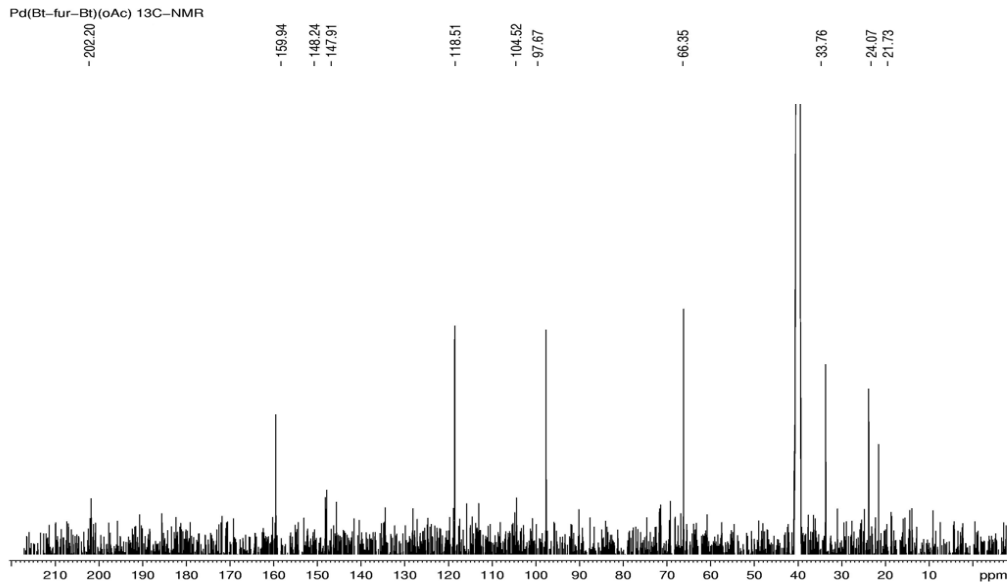


Şekil 3.21. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait genişletilmiş ¹H-NMR spektrumu

Spektrumda görüldüğü gibi furan halkası protonları kompleks oluşumundan sonra 8,15 ppm’de; benzotriazol protonları ise 8,08 ppm ve 7,92 ppm’de rezonans

olmuştur. Benzotriazol halkasına ait 7,78 ppm ve 7,62 ppm’de gözlenen iki adet triplet proton pikinin de 7,59 ppm ve 7,45 ppm değerlerine kaydığı görülmektedir. Spektrumda 2,09 ppm’de gözlenen singlet pik asetat molekülünün protonlarına aittir. 1,89 ppm’de gözlenen pik ise sentez çözücüsüne aittir. **¹H-NMR**: (500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 8,15 (2H, s), 8,08 (2H, d, ³J=8,39), 7,92 (2H, d, ³J=8,34), 7,59 (2H, t, ³J=7,38), 7,45 (2H, t, ³J=7,56), 2,09 (3H, s, asetat).

Kompleksin ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.22’de verilmiştir.

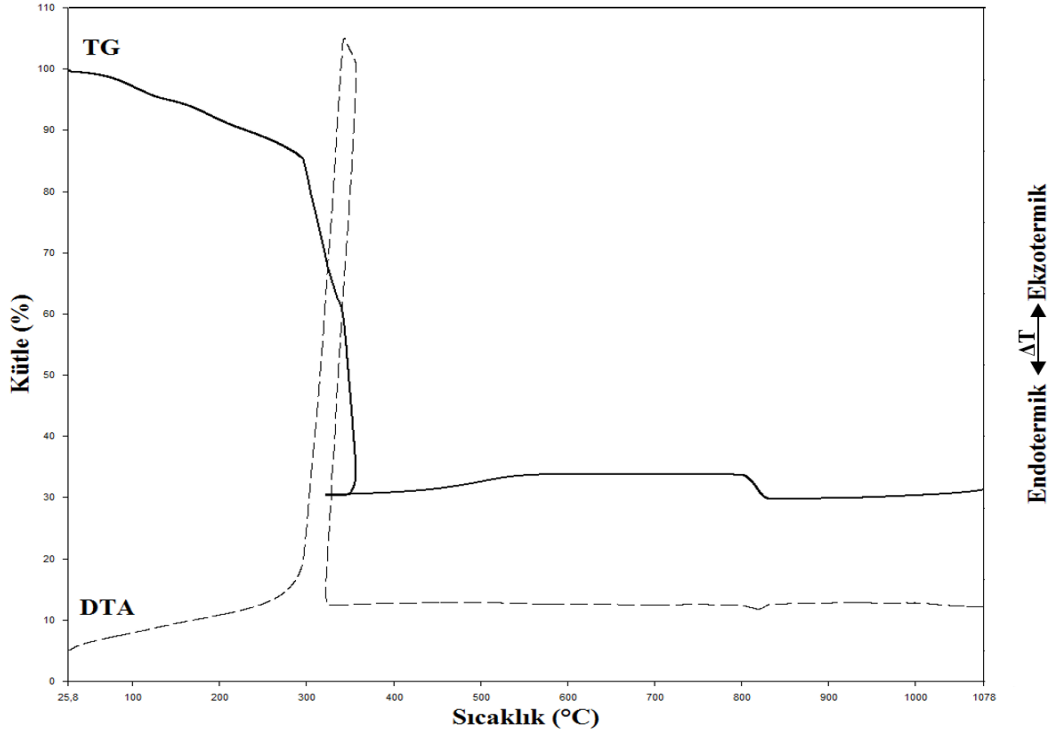


Şekil 3.22. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait ¹³C-NMR spektrumu

Spektrumda 159,99-104,52 ppm değerlerinde Bt-fur-Bt ligantına ait C atomları gözlenmektedir. Yapıdaki diğer ligant olan asetat grubunun karbonil karbonu 202,2 ppm’de metil karbonu ise 21,73 ppm’de tespit edilmiştir. **¹³C-NMR**: (500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 202,2, 159,94, 148,24, 147,91, 118,51, 104,52, 97,67, 66,35, 33,76, 24,07, 21,73.

Termal analiz (TG-DTA):

[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait TGA/DTA termogramı Şekil 3.23’de verilmiştir.

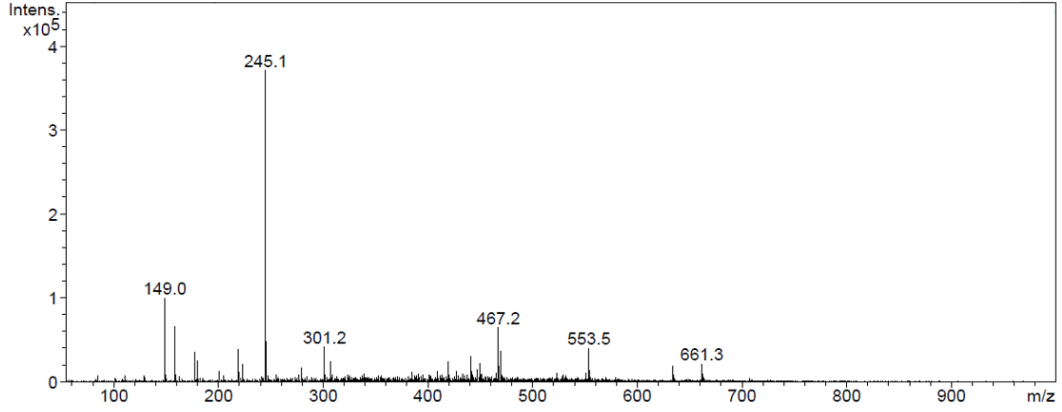


Şekil 3.23. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine termal analiz eğrisi

Termal bozunma eğrisini incelendiğinde kompleksin iki basamakta bozunduğu gözlenmektedir. 564,6-629,8 K sıcaklık aralığındaki ilk basamakta kompleksin yapısında bulunan Bt-fur-Bt ligantının şiddetli ekzotermik DTA piki vererek yanması sonucunda kompleksten geriye %31 kütle kalmıştır (kütle kaybı %69). Geri kalan yapı PdO’den oluşmaktadır. 1070,8-1109,6 K aralığına denk gelen ikinci basamakta PdO yapısındaki oksijenin endotermik olarak yapıyı terk etmesiyle (%2 kütle kaybı) metalik paladyum meydana gelmektedir. 1073 K sonunda komplekste meydana gelen toplam kütle kaybı %71 civarındadır. Teorik toplam kütle kaybı değeri ise %81 olarak hesaplanmıştır.

LC-MS analizi:

[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait LC-MS spektrumu Şekil 3.24'te verilmiştir.

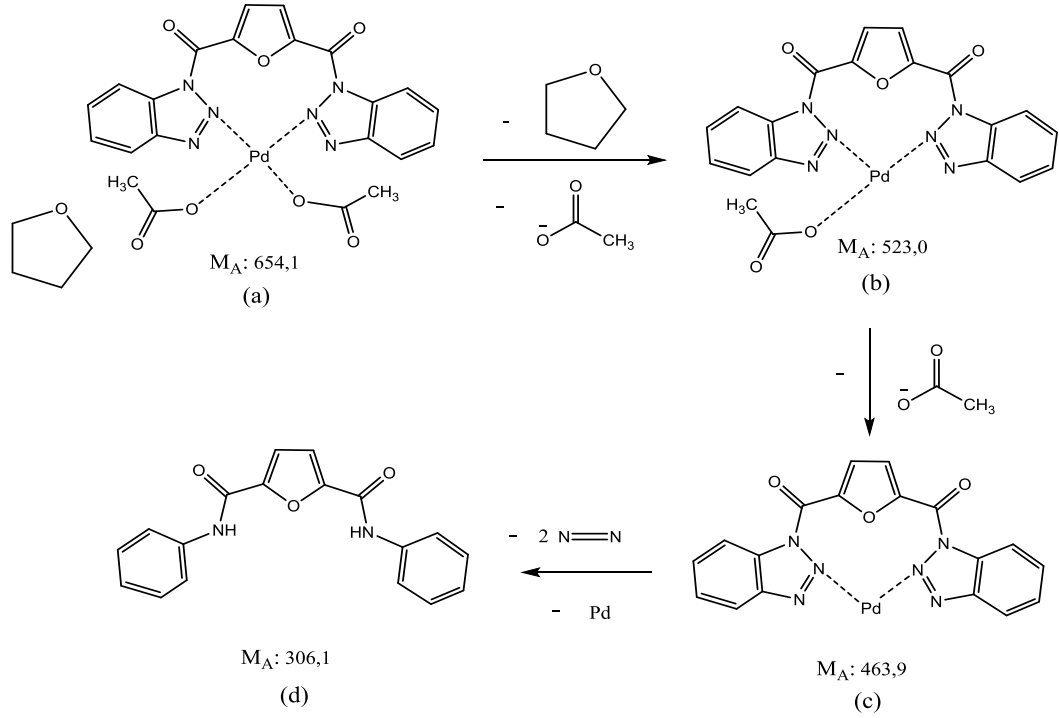


MS Pik Listesi

#	m/z	Res.	FWHM	I	I %	S/N
1	149.0			99042	27	
2	158.1			65513	18	
3	177.0			34952	9	
4	180.1			25169	7	
5	219.2			38498	10	
6	223.1			20609	6	
7	245.1			370539	100	
8	246.1			47439	13	
9	301.2			40907	11	
10	307.1			23392	6	
11	419.3			24166	7	
12	441.4			29658	8	
13	449.4			21665	6	
14	467.2			64134	17	
15	468.1			18130	5	
16	469.4			36076	10	
17	469.4			19895	5	
18	553.5			39405	11	
19	633.3			18077	5	
20	661.3			21175	6	

Şekil 3.24. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait LC-MS spektrumu

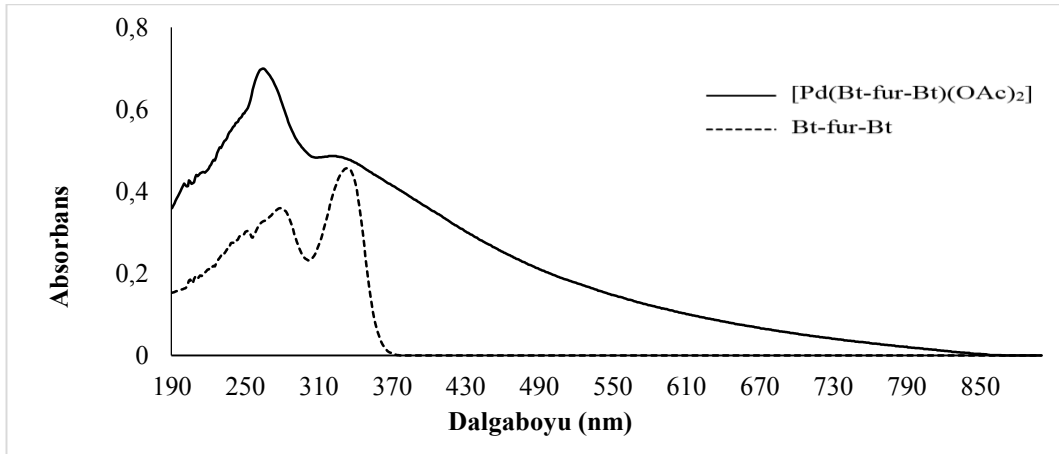
Komplekse ait parçalanma mekanizması Şekil 3.25'de önerilmiştir. m/z 660 civarında gelen pikin çözücü içeren yapıya (a) ait olduğu düşünülmektedir (Teorik M_A :654,1 g/mol). Yapıdan ilk olarak çözücünün ve metale koordine olan asetat molekülünden birinin uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Molekül kütlesi 463,9 g/mol olan yapıdan (c) N=N ve Pd metalinin koparak 306,1 g/mol kütleli organik molekülün (d) oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 3.25. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksinin olası parçalanma ürünleri

UV-VIS analizi:

[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait UV-VIS spektrumu Şekil 3.26’da, kompleksin ve ligantın maksimum absorbands değerleri ve derişimleri Çizelge 3.13’de verilmiştir.



Şekil 3.26. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait UV-VIS spektrumu

Çizelge 3.13. [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri

Madde	Der. (mol/L)	Absorbans	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Bt-fur-Bt	2,5 x 10 ⁻⁵	0,30	252	12000
		0,36	279	14400
		0,45	333	18000
Pd-Bt-fur-Bt	1,67 x 10 ⁻⁴	0,69	265	4131
		0,48	320	2874

Bt-fur-Bt ligantının UV-VIS spektrumunda ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 252, 279 ve 333 nm değerlerinde gözlenmiştir. Kompleks oluşumundan sonra ligantta gözlemlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde kaymalar tespit edilmiştir. Ligantın metalle etkileşmesi sonucu bağ yapmamış elektron çiftlerinin (n) enerjilerinin düşmesi ve $\pi \rightarrow \pi^*$ sistemindeki kararlılığın metal orbitalleri ile etkileşimden sonra artması ile daha düşük dalgaboyları olan 265 ve 320 nm'ye kaymıştır (maviye kayma). Kare düzlem geometriye sahip olduğu önerilen kompleks yapısında $d \rightarrow d$ elektronik geçiş bölgesinde (400-800 nm) herhangi bir absorpsiyon bandı gözlemlenmemiştir.

3.1.5. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksinin karakterizasyon çalışmaları

Elementel analiz:

[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait teorik ve deneysel elementel analiz verileri Çizelge 3.14'te verilmiştir.

Çizelge 3.14. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait elementel analiz verileri

Madde	M _A (g/mol)	%C	%H	%S	%N
[Rh(Bt-tiyo-Bt) (COD)]Cl	620,03	49,9 (50,3)	2,2 (3,6)	6,3 (5,2)	17,7 (13,5)

(Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.)

Manyetik duyarlılık ölçümleri:

[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait teorik ve deneysel manyetik duyarlılık değerleri Çizelge 3.15'te verilmiştir.

Çizelge 3.15. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri

d^x	n	Teorik μ_s (BM)	DeneySEL μ_s (BM)	Manyetizma	Geometri
d^8	0	0	0	Diyamanyetik	Kare Düzlem

Komplekste rodyum metalinin +1 değerlikte bulunuyor olması d^8 elektron dizilişine sahip olduğu anlamına gelmektedir. DeneySEL ölçümlerle de kompleksin diyamanyetik ($\mu_s=0$) olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle kompleks geometrisi kare düzlem yapıdadır.

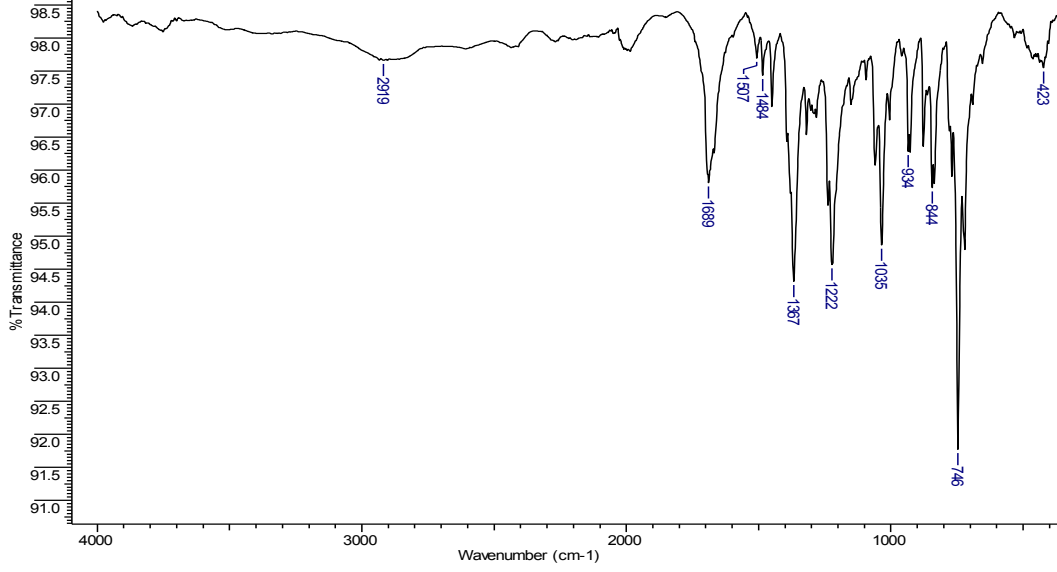
FT-IR analizleri:

[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait FT-IR spektrumlarından elde edilen önemli frekans değerleri Çizelge 3.16’da verilmiştir.

Çizelge 3.16. Bt-tiyo-Bt ligantına ve [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait FT-IR verileri

Molekül	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-N}	ν_{Rh-N}
Bt-tiyo-Bt	1695	1485-1450	1368-1223	-----
[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl	1689	1507-1484	1367-1222	423

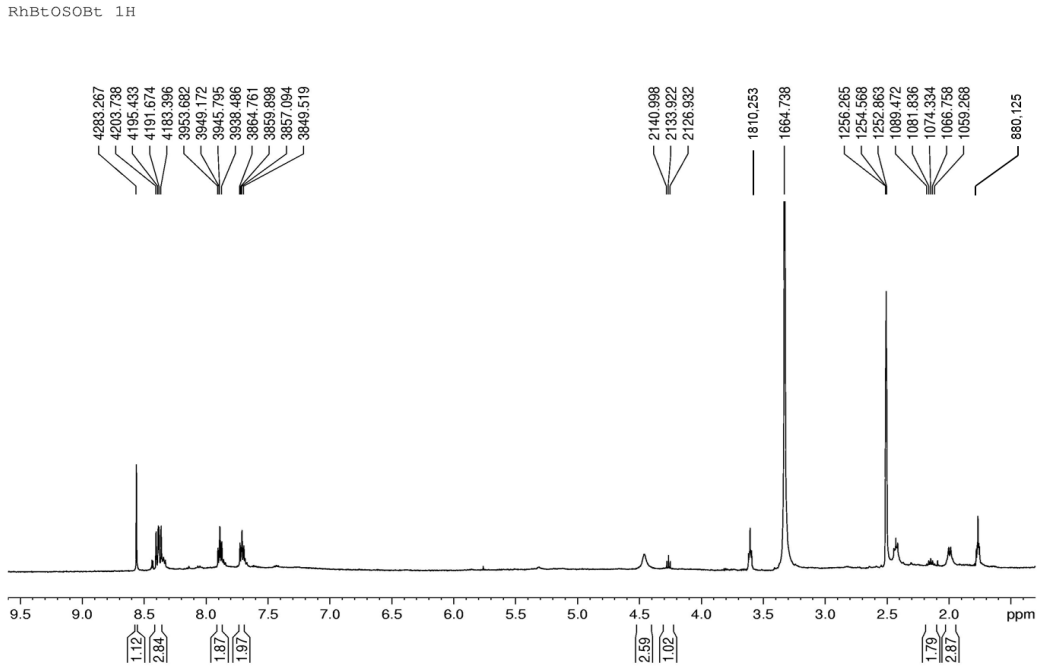
Kompleks spektrumunda 1689 cm^{-1} ’de C=O gerilmesi, 1367 ve 1222 cm^{-1} ’de ise C-N gerilme ve bükülme titreşim pikleri gözlenmektedir. Bunun yanında 423 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik Rh-N bağına aittir. Bu ligantın metalle N atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir (Şekil 3.27).



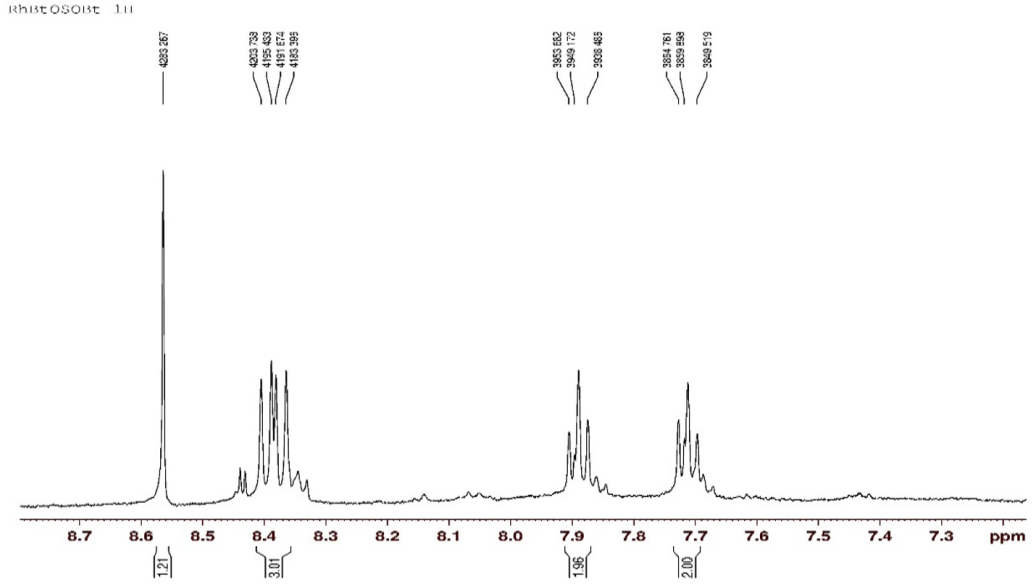
Şekil 3.27. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait FT-IR spektrumu

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ^1H -NMR spektrumları Şekil 3.28-3.29'da verilmiştir.



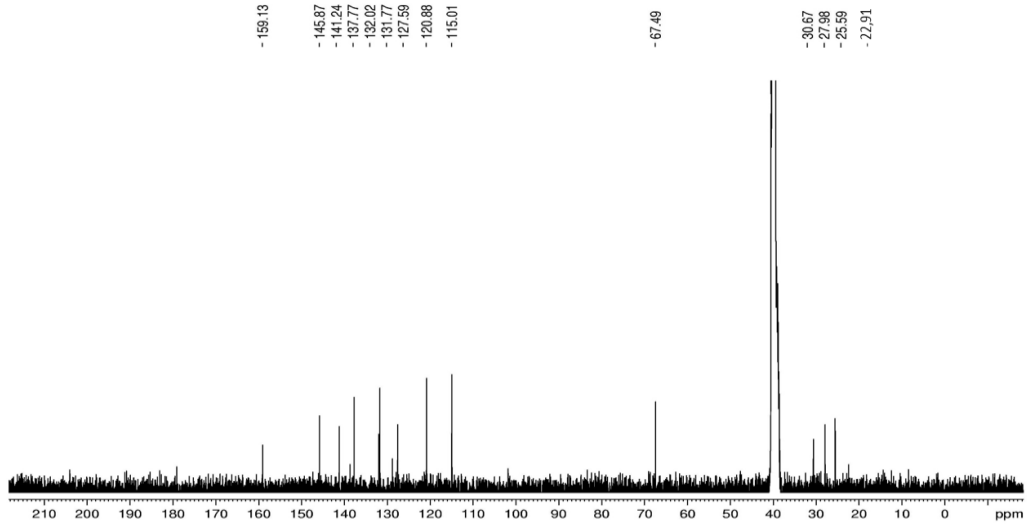
Şekil 3.28. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.29. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait genişletilmiş ¹H-NMR spektrumu

Bt-tiyo-Bt ligantının protonlarının kompleks oluşumu sonrasındaki etkileşimler nedeniyle farklı alanlarda rezonansa geldikleri görülmektedir. Bu durum ligantın metal ile etkileştiğini kanıtlamaktadır. 8,65 ppm’de gözlenen singlet tiyofen halka protonu piki kompleks oluşumundan sonra 8,56 ppm’e, benzotriazol grubundaki 8,46 ve 8,25 ppm’de gelen iki dublet proton piki, kompleks oluşumunun ardından dublet dublet olarak 8,39 ppm değerlerine; 7,78 ve 7,62 ppm’de gözlenen iki adet triplet proton piki ise 7,89 ve 7,71 ppm değerlerine kaymıştır. Metalle koordinasyon yapan 1,5-siklooktadien (COD) molekülüne ait proton sinyali 4,26 ve 2,14 ppm’de gözlenmiştir [90]. 3,62 ve 1,76 ppm civarında gelen singlet pikler ise sentez çözücüsü THF molekülündeki protonlara aittir. **¹H-NMR:** (500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 8,56 (1H, s), 8,39 (3H, dd, ³J=8,21), 7,89 (2H, t, ³J=7,68), 7,71 (2H, t, ³J=7,62), 4,26 (1H, t, ³J=7,03), 2,14 (2H, m).

Kompleksin ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.30’da verilmiştir.

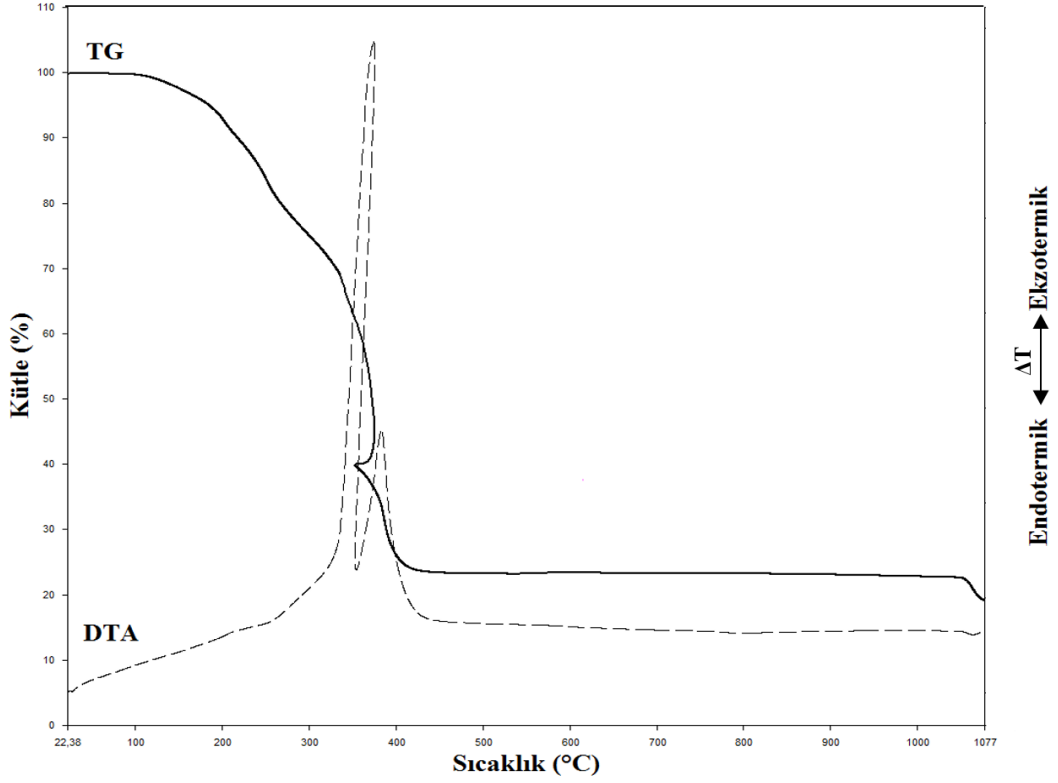


Şekil 3.30. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ^{13}C -NMR spektrumu

Spektrum incelendiğinde Bt-tiyo-Bt ligantının karbonil karbonuna ait sinyalin (159,02 ppm) kompleks oluşumu sonrası 159,13 ppm'e kaydığı görülmektedir. Liganta ait diğer C atomlarının kimyasal kayma değerlerinde de kaymalar tespit edilmiştir. Metalle koordine olan 1,5-siklooktadien (COD) molekülünün C atomları 127,59 ve 27,98 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda 67,49 ve 25,59 ppm'de gözlenen pik ise THF çözücüsünün C'larına aittir. **^{13}C -NMR:** (500 MHz, d^6 -DMSO, δ ppm): 159,13, 145,87, 141,24, 137,77, 132,02, 131,77, 127,59, 120,88, 115,01, (COD); 67,49, 30,67, 27,98, 25,59, 22,91.

Termal analiz (TG-DTA):

[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait TG/DTA termogramı Şekil 3.31’de verilmiştir.

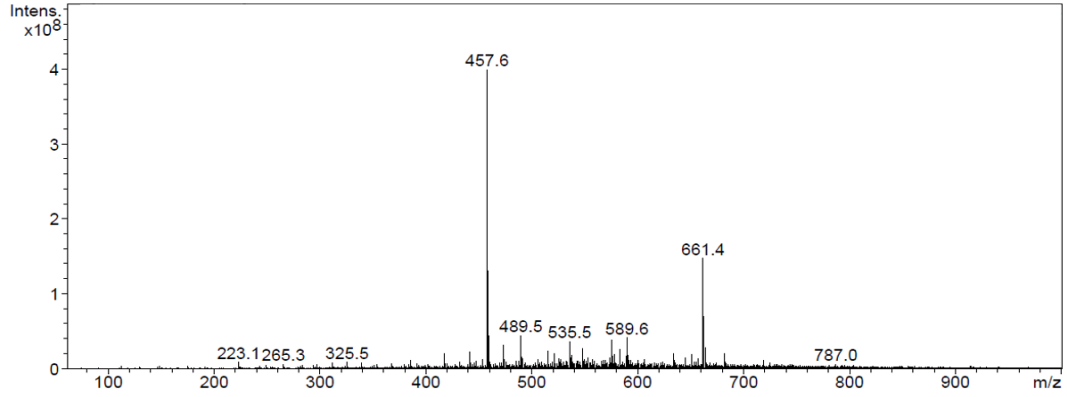


Şekil 3.31. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait termal analiz eğrisi

Kompleksin TG eğrisinden üç bozunma basamağı olduğu görülmektedir. 593,0-634,6 K sıcaklık aralığına karşılık gelen ilk basamakta Bt-fur-Bt ligantı %60 kütle kaybıyla ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır. İkinci basamakta ise COD ligantının 628,1-706,8 K aralığında ekzotermik bir tepkimeyle yapıdan uzaklaşması sonucunda kompleksten geriye %23,5 kütle kalmıştır. Rh₂O₃’den oluşan kalıntı 1318,9-1350,3 K aralığında yapısındaki oksijenin endotermik olarak uzaklaşması sonucu (%4,5 kütle kaybı) metalik rodyuma indirgenmiştir. Bozunma sonucunda komplekste meydana gelen toplam kütle kaybı %81 civarındadır. Teorik toplam kütle kaybı değeri %83,5 olarak bulunmuştur.

LC-MS analizi:

[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait LC-MS spektrumu Şekil 3.32’de verilmiştir.

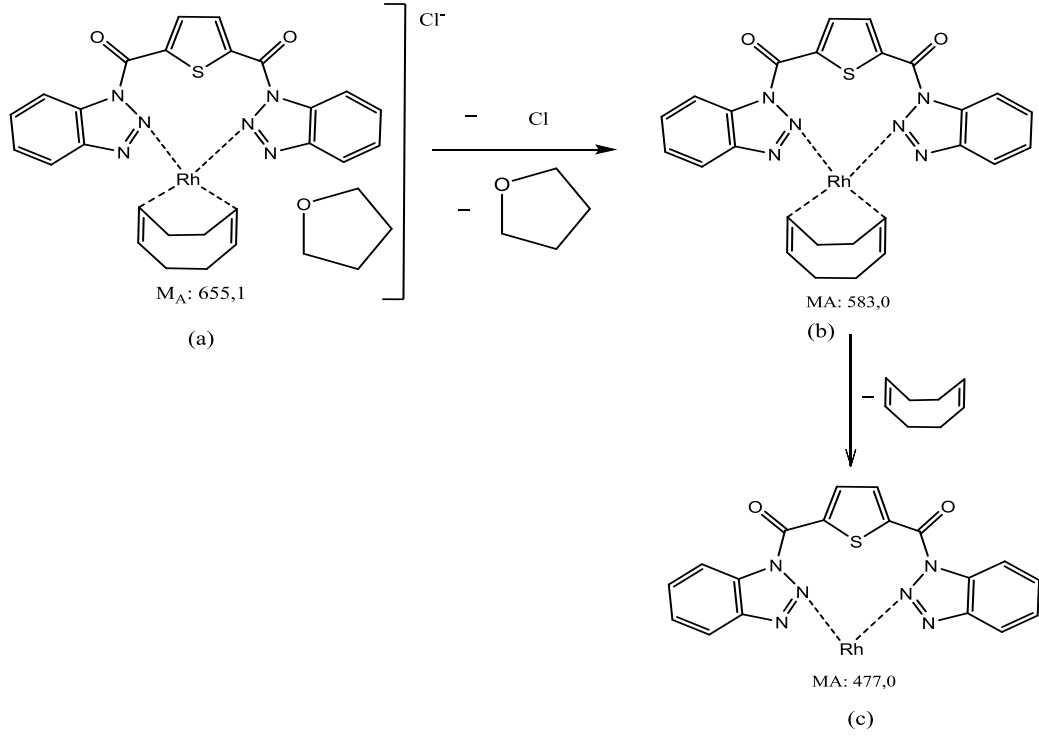


MS Pik Listesi

#	m/z	Res.	FWHM	I	I %	S/N
1	417.6			20361858	5	
2	441.6			22072862	6	
3	457.6			399046144	100	
4	458.6			130765408	33	
5	459.6			43197440	11	
6	473.6			30634086	8	
7	489.5			43414412	11	
8	515.0			22831682	6	
9	521.1			19876744	5	
10	535.5			36153956	9	
11	547.5			26142660	7	
12	575.6			38032792	10	
13	583.0			25410980	6	
14	589.6			41240752	10	
15	633.4			20180780	5	
16	651.0			19043592	5	
17	661.4			146940064	37	
18	662.4			69684016	17	
19	663.4			27346808	7	
20	681.5			19913538	5	

Şekil 3.32. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait LC-MS spektrumu

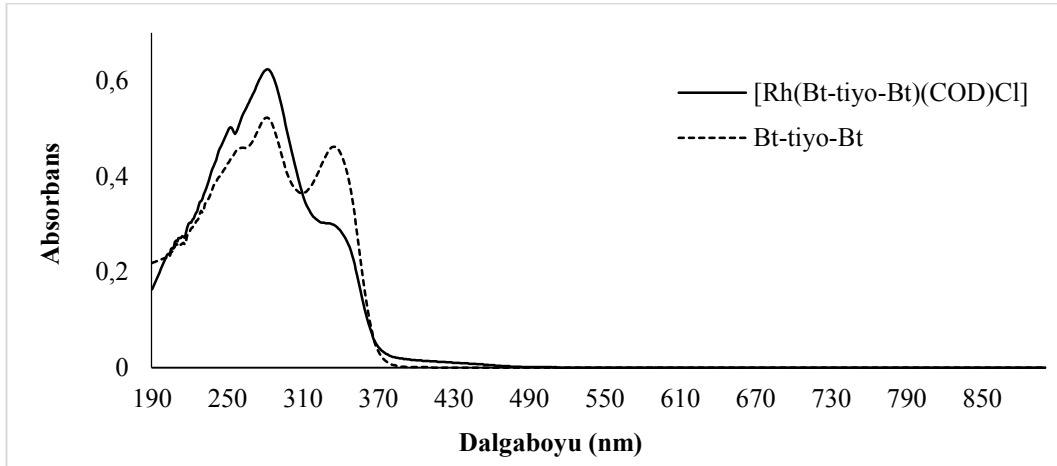
[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait önerilen parçalanma mekanizması Şekil 3.33’de verilmiştir. Spektrumda m/z 660 civarına denk gelen pik çözücü içeren komplekse (a) aittir (M_A :655,1 g/mol). Çözücü molekülü ve tamamlayıcı anyon olan Cl^- ’un uzaklaşması ile geriye m/z 583 değerine karşılık gelen kompleksin (b) kaldığı düşünülmektedir. Sonraki parçalanmanın ikinci nötral ligant olan siklooktadienin yapıdan ayrılması sonucu olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 3.33. $[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl$ kompleksinin olası parçalanma ürünleri

UV-VIS analizi:

$[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu Şekil 3.34'te, kompleksin ve ligantın maksimum absorptans değerleri ise Çizelge 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.34. $[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu

Çizelge 3.17. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri

Madde	Der. (mol/L)	Absorbans	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Bt-tiyo-Bt	2,5 x 10 ⁻⁵	0,46	262	18400
		0,52	281	20800
		0,46	335	18400
[Rh-Bt-tiyo-Bt]	2,5 x 10 ⁻⁵	0,50	252	20000
		0,62	281	24800
		0,30	329	12000

Kompleksin UV-VIS spektrumları incelendiğinde maksimum absorpsiyon bantları ise 252, 281, 329 nm’de gözlenmiştir. Kompleks oluşumundan sonra ligant içi geçişlere ait 335 nm’de gözlemlenen bant, ligant ile metalin etkileşmesi sonucunda bağ yapmayan elektronların daha kararlı hale gelmesi ile 329 nm’ye kaymıştır. Yine ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine metalin d orbitallerinin katkı sağlaması ile dalgaboyu 262 nm’den 252 nm’ye düşmüştür (maviye kayma). Kare düzlem geometriye sahip olduğu düşünülen kompleks yapısında d \rightarrow d geçişine rastlanmamıştır.

3.1.6. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksinin karakterizasyon çalışmaları

Elementel analiz:

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait teorik ve deneysel elementel analiz verileri Çizelge 3.18’de verilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar \pm %2 uyum içindedir.

Çizelge 3.18. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait elementel analiz verileri

Madde	M _A (g/mol)	%C	%H	%N
[Rh(Bt-fur-Bt) (COD)]Cl	604,05	50,4 (51,6)	3,1 (3,6)	15,3 (13,9)

(Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.)

Manyetik duyarlılık ölçümleri:

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait teorik ve deneysel manyetik duyarlılık değerleri Çizelge 3.19’da verilmiştir.

Çizelge 3.19. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri

d^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ_s (BM)	Manyetizma	Geometri
d^8	0	0	0	Diyamanyetik	Kare Düzlem

DeneySEL ölçümlerle kompleksin diyamanyetik özellikte olduğu bulunmuştur ($\mu_s = 0$). Bu durum yapıda eşleşmemiş elektronun bulunmadığını göstermektedir. Bu şartı sağlayan geometrik yapı ise kare düzlem yapıdır.

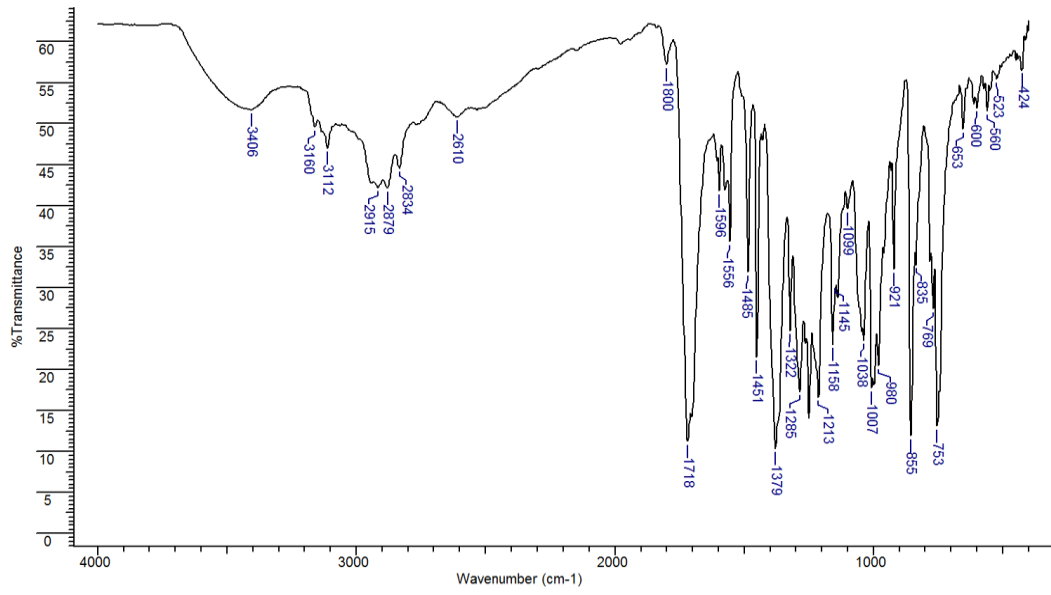
FT-IR analizleri:

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ve Bt-fur-Bt ligantına ait FT-IR verileri Çizelge 3.20’de verilmiştir.

Çizelge 3.20. Bt-fur-Bt ligantına ve [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait FT-IR verileri

Molekül	ν_{C-Ar-H}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-N}	ν_{Rh-N}
Bt-fur-Bt	3176-3134, 856, 755	1710	1556-1450	1379-1249	-----
[Rh(Bt-fur-Bt) (COD)Cl]	3112-3160, 753, 855	1718	1556-1451	1379-1285	424

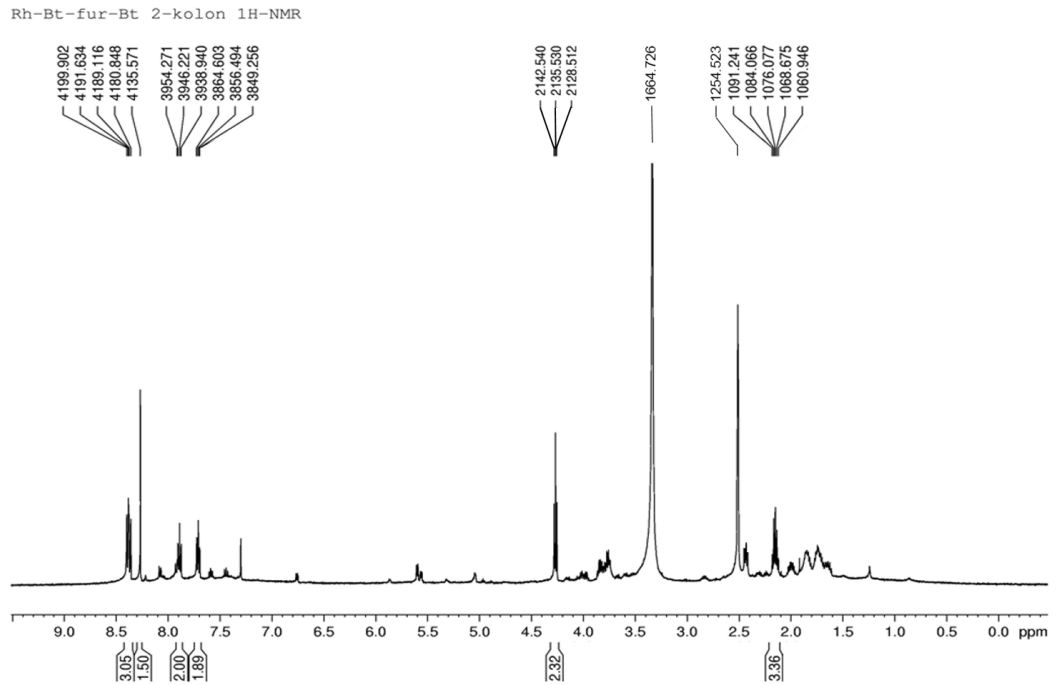
Kompleks oluşumu sonrası C=O gerilmesi 1718 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Liganta ait aromatik halkaya bağlı -C-N- grubu titreşim frekansı değerinin 1249 cm^{-1} ’den 1285 cm^{-1} ’ye kaymıştır. 424 cm^{-1} ’de gözlenen Rh-N gerilme titreşimleri ligant ve metalin koordinasyona girdiğini göstermektedir (Şekil 3.35).



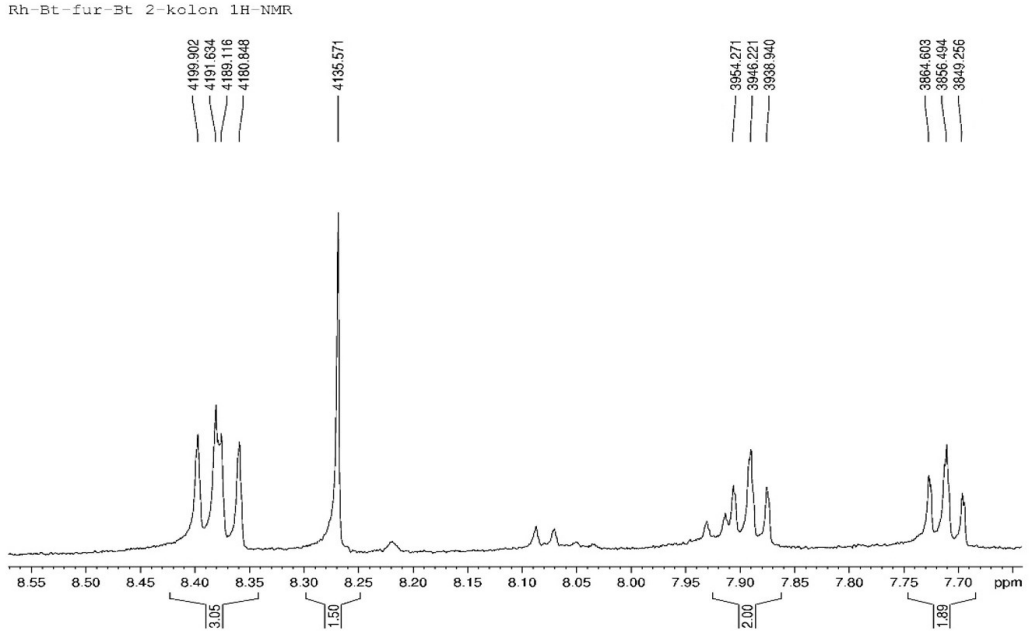
Şekil 3.35. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait FT-IR spektrumu

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ^1H -NMR spektrumları Şekil 3.36-3.37'de verilmiştir.



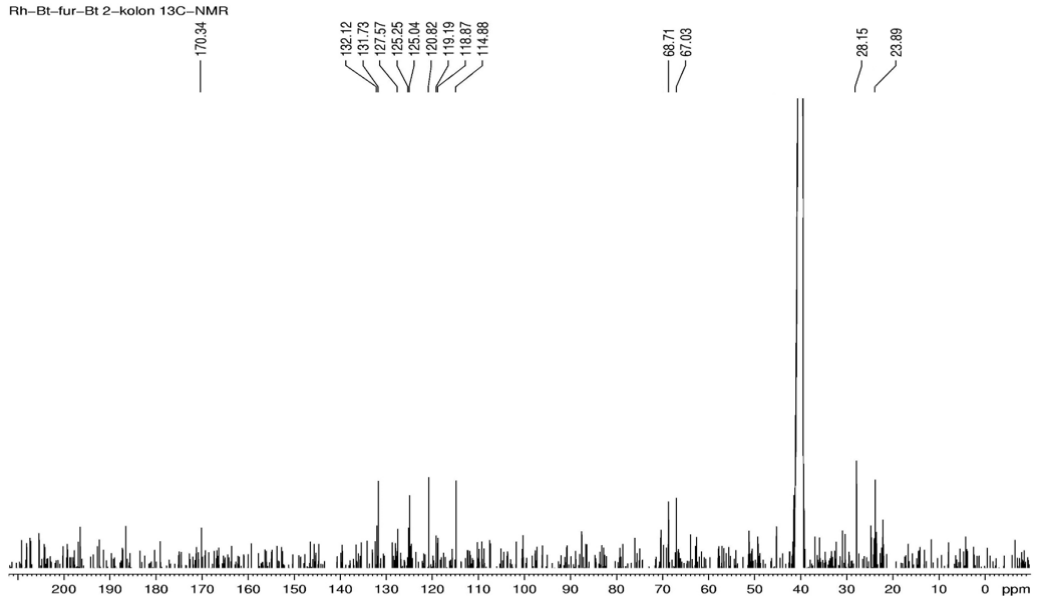
Şekil 3.36. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.37. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait genişletilmiş ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.37’de görüldüğü gibi furan halkası proton sinyali kompleks oluşumundan sonra 8,27 ppm’e kaymıştır. Benzotriazol halkasının bağlanma öncesi 8,48 ppm’de gözlenen dublet piki kompleksleşme sonrası 8,39 ppm’de dublet dublet olarak daha yukarı alanda rezonansa gelmiştir. Bunun nedeni metale bağlanma bölgesinde elektron yoğunluğunun artması ve dolayısıyla protonların daha yüksek alanda rezonansa gelmesidir. ^1H -NMR’da COD grubuna ait proton sinyalleri 4,27 ppm ve 2,15 ppm’de tespit edilmiştir. **^1H -NMR:** (500 MHz, d^6 -DMSO, δ ppm): 8,39 (3H, dd, $^3J=8,27$), 8,27 (2H, s), 7,89 (2H, t, $^3J=7,67$), 7,71 (2H, t, $^3J=7,67$), 4,27 (2H, t), 2,15 (4H, m).

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.38’de verilmiştir.



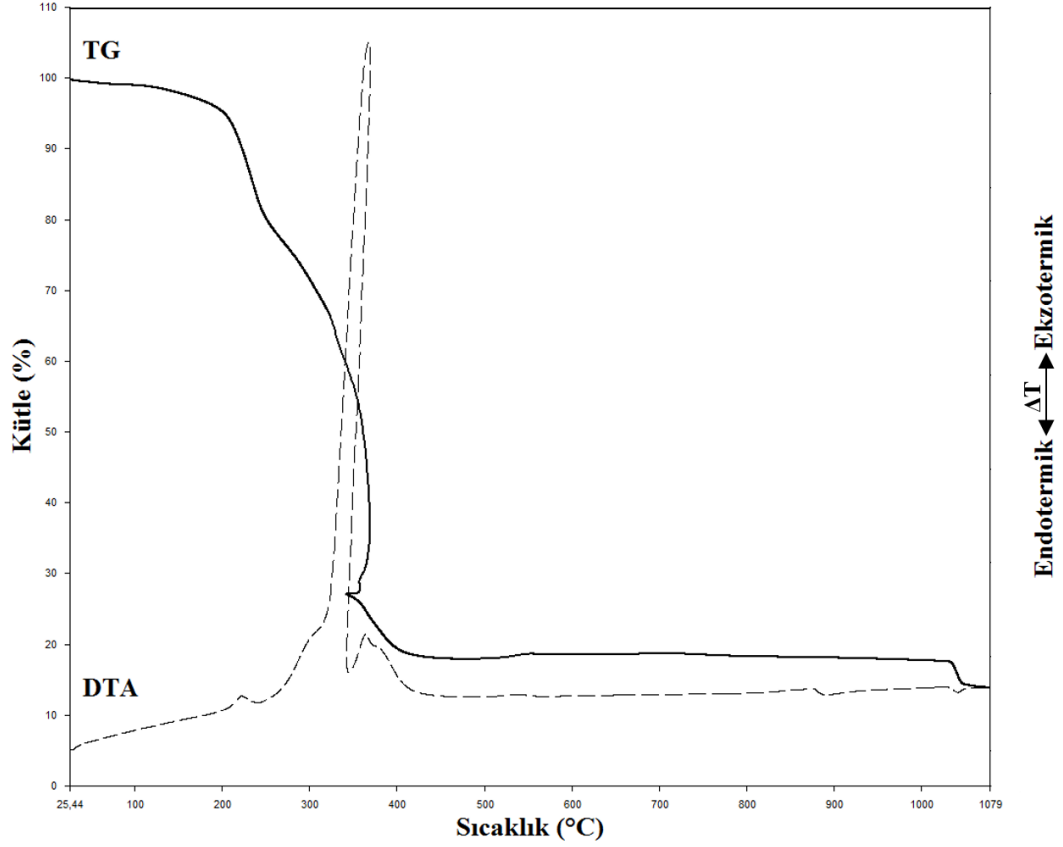
Şekil 3.38. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait ¹³C-NMR spektrumu

Kompleksin ¹³C-NMR analizinde liganta ait aromatik halka karbonları 125,25-114,88 ppm arasında, karbonil grubuna ait karbon sinyali ise 170,34 ppm'de gözlenmektedir. COD grubuna ait karbonların sinyalleri 127,57 ve 28,15 ppm'de, çözücüye (THF) ait C sinyalleri ise 67,03 ve 23,89 ppm'de gözlenmiştir.

¹³C-NMR: (500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 179,45, 170,34, 131,73, 125,25, 125,04, 120,82, 119,19, 118,87, 114,88, 68,71, 67,03, 28,15, 23,89

Termal analiz (TG-DTA):

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait TGA/DTA termogramı Şekil 3.39’da verilmiştir.

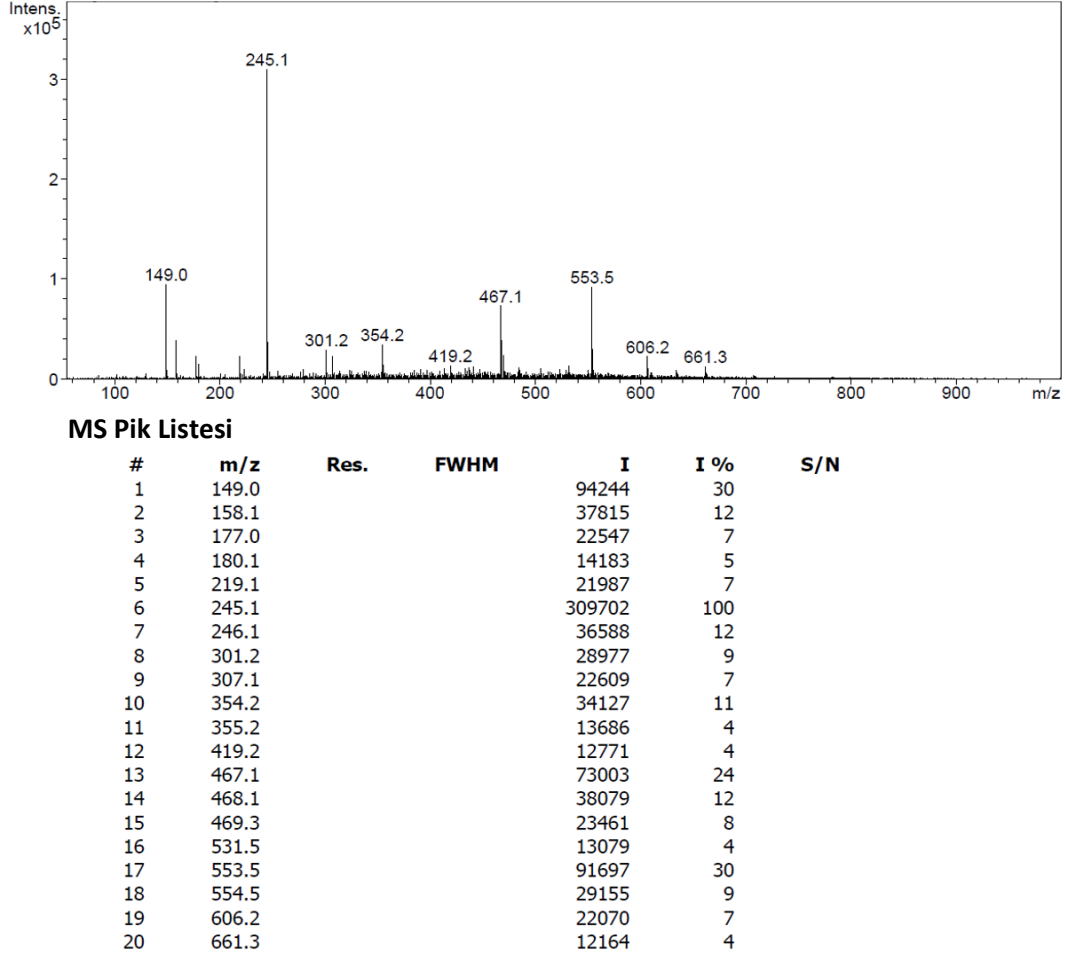


Şekil 3.39. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine termal analiz eğrisi

Termal bozunma eğrisini incelendiğinde kompleksin üç basamakta bozunduğu gözlenmektedir. 585,5-616,8 K sıcaklık aralığında Bt-tiyo-Bt ligantının, 619,1-696,7 K sıcaklık aralığındaki ikinci basamakta ise kompleksin yapısında bulunan siklooktadien ligantının ekzotermik DTA piki vererek yanması sonucunda kompleksten geriye %18’lik kütle kalmıştır ve kalıntının yapısı Rh₂O₃’den oluşmaktadır (kütle kaybı %82). 1307,9-1350,5 K sıcaklık aralığına denk gelen son basamakta ise Rh₂O₃ yapısındaki oksijenin endotermik olarak yapıyı terk etmesiyle (%4 kütle kaybı) metalik rodyum meydana gelmektedir. Bozunma sonucunda komplekste meydana gelen toplam kütle kaybı %86 civarındadır. Teorik toplam kütle kaybı değeri %83 bulunmuştur.

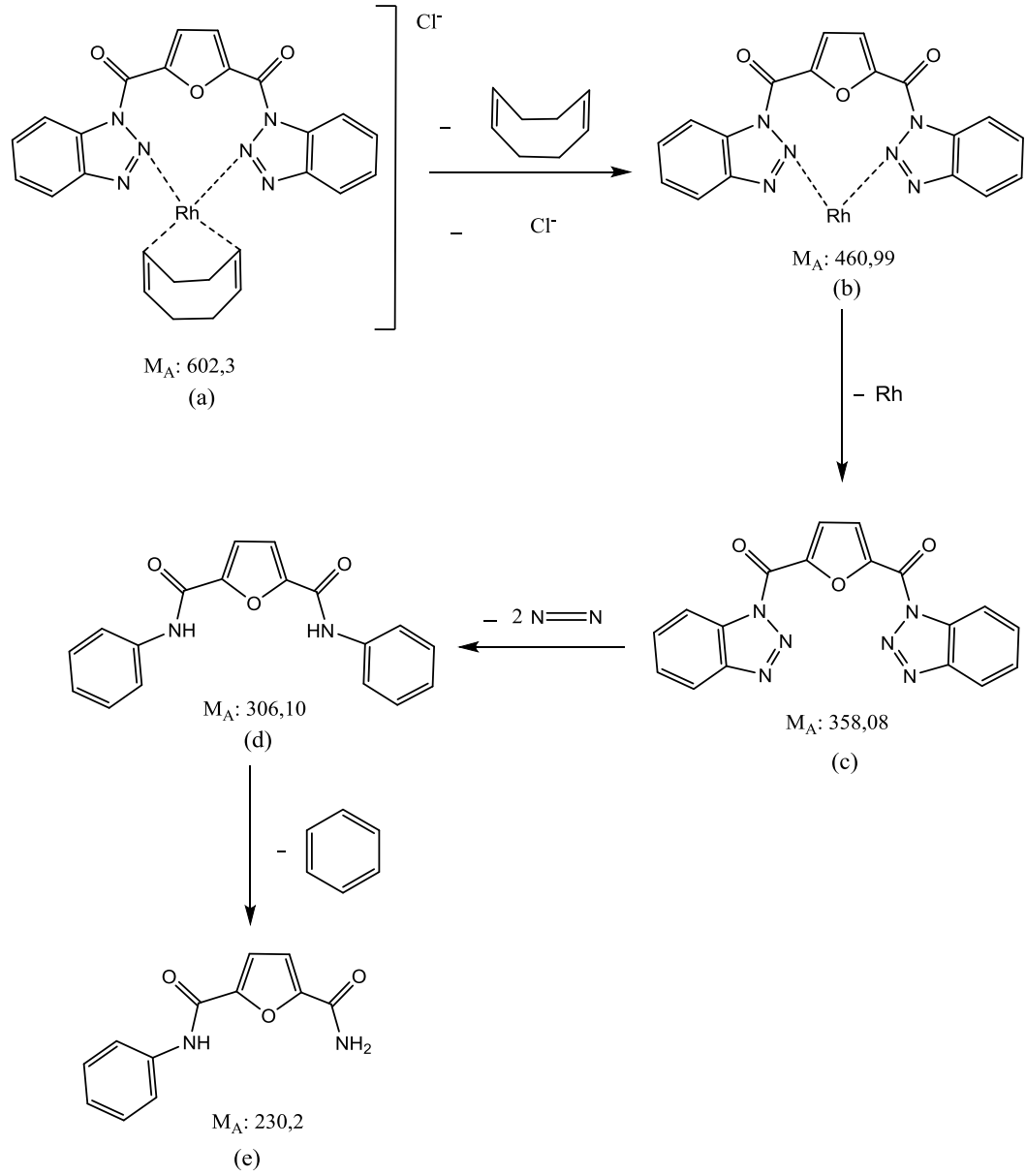
LC-MS analizi:

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait LC-MS spektrumu Şekil 3.40'da verilmiştir.



Şekil 3.40. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait LC-MS spektrumu

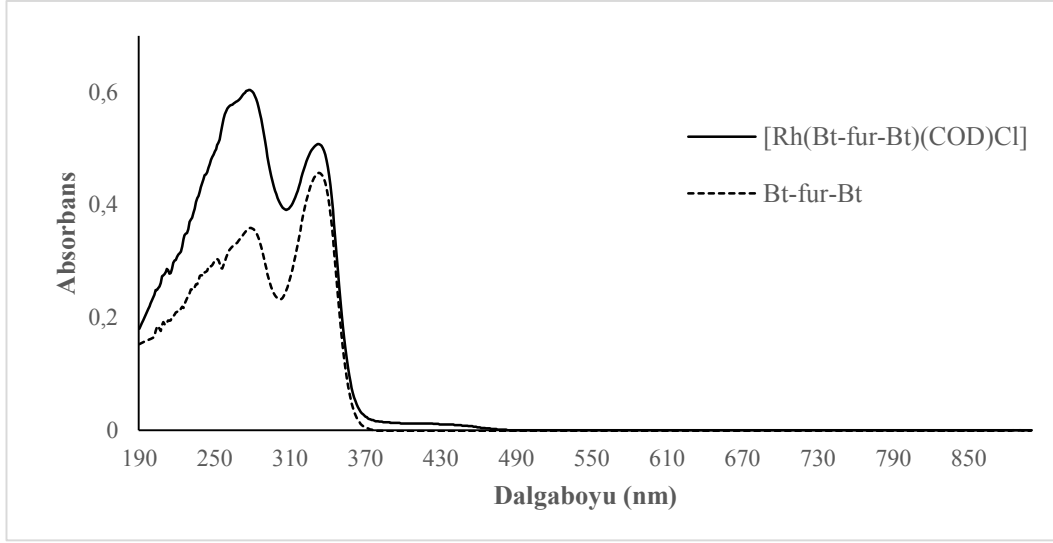
[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait önerilen parçalanma mekanizması Şekil 3.41'de verilmiştir. m/z 606,2'de görülen pikin (a) kompleksine ait olduğu düşünülmektedir (Teorik M_A :602,3 g/mol). Önerilen mekanizmaya göre siklootadien ligandı ve Cl^- anyonunun yapıdan uzaklaşması ile m/z 460 olan kompleks yapısının (b) oluştuğu (M_A :460,9 g/mol); ardından sırası ile rodyum metali, 2 eşdeğer azot molekülünün kopması ile (d) yapısının oluştuğu tahmin edilmektedir. Spektrumda m/z 245,1'de görülen pikin (d) yapısından benzen halkasının kopması sonucu geride kalan son moleküle (e) ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.41. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksinin olası parçalanma ürünleri

UV-VIS analizi:

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait UV-VIS spektrumu Şekil 3.42’de, kompleksin ve liganın maksimum absorbands değerleri ise Çizelge 3.21’de verilmiştir.



Şekil 3.42. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait UV-VIS spektrumu

Çizelge 3.21. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri

Madde	Der. (mol/L)	Absorbans	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Bt-fur-Bt	$2,5 \times 10^{-5}$	0,30	252	12000
		0,36	279	14400
		0,46	333	18400
[Rh-Bt-fur-Bt]	$2,5 \times 10^{-5}$	0,60	278	24000
		0,51	332	20400

Ligant ve kompleksin spektrumları incelendiğinde kompleks oluşumundan sonra ligant içi geçişlere ait 333 nm’de gözlemlenen bandın ligant ile metalin donör atomlar üzerinden etkileşmesi sonucunda (bağ yapmayan elektronların daha kararlı hale gelmesi ile) 332 nm’ye kaydığı görülmektedir ($\pi \rightarrow \pi^*$). Ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde metalin d orbitallerinin katkı sağlaması ile 279 nm’den 278 nm’ye düştüğü (maviye kayma) tespit edilmiştir. Kare düzlem geometriye sahip olduğu önerilen kompleks yapısında d \rightarrow d geçişine rastlanmamıştır.

3.1.7. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları

Elementel analiz:

Sentezlenen [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait teorik ve deneysel elementel analiz verileri Çizelge 3.22’de verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler arasında $\pm\%2$ uyumluluk bulunmaktadır.

Çizelge 3.22. Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃ kompleksine ait elementel analiz verileri

Madde	M _A (g/mol)	%C	%H	%S	%N
[Ru(Bt-tiyo-Bt) (H ₂ O)Cl ₃]	598,9	36,8 (36,0)	3,1 (2,5)	4,5 (5,3)	18,0 (16,0)

(Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.)

Manyetik duyarlılık ölçümleri:

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait teorik ve deneysel manyetik duyarlılık değerleri Çizelge 3.23’te verilmiştir.

Çizelge 3.23. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri

d ^x	n	Teorik μ _s (BM)	Deneysel μ _s (BM)	Manyetizma	Geometri
d ⁵	1	1,73	1,26	Paramanyetik	Düzgün sekizyüzlü

Komplekste rutenyum iyonunun +3 değerlikte bulunuyor olması d⁵ elektron dizilişine sahip olduğu anlamına gelmektedir. Deneysel ölçümlerde μ_s değeri 1,26 olarak bulunmuştur. Bu kompleksdeki metal atomunun bir tane eşleşmemiş elektrona sahip olduğunu göstermektedir. Bu durumda metal atomu elektronik konfigürasyonu t_{2g}⁵e_g⁰ düzenindedir. Paramanyetik olan kompleksin geometrisinin düzgün sekiz yüzlü olduğu düşünülmektedir.

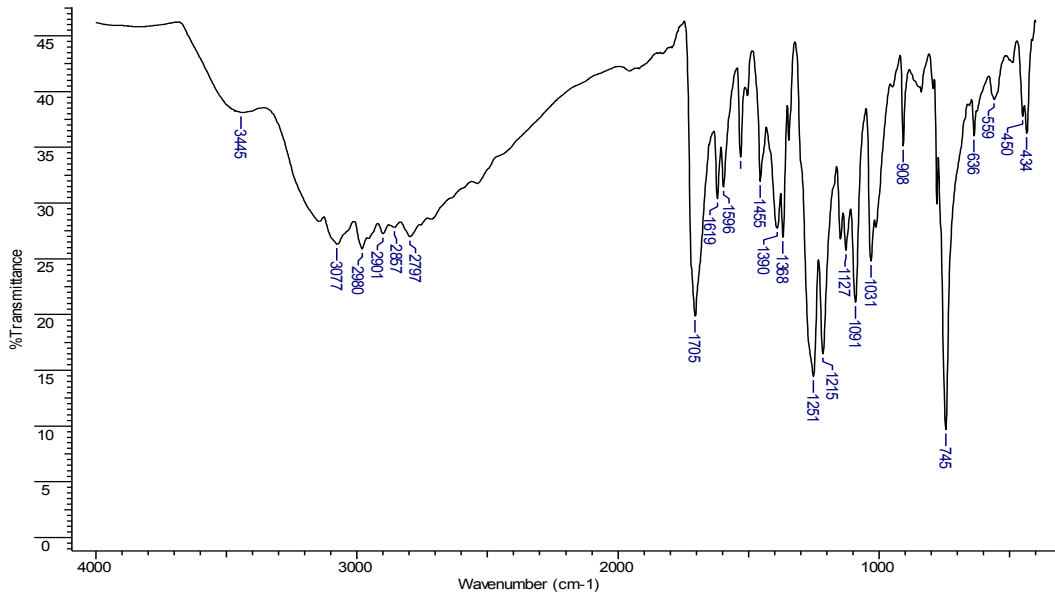
FT-IR analizleri:

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ve Bt-tiyo-Bt ligantına ait FT-IR spektrum verileri Çizelge 3.24’te verilmiştir.

Çizelge 3.24. Bt-tiyo-Bt ligantına ve [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait FT-IR verileri

Molekül	v-OH	vC _{Ar} -H	vC=O	vC=C	vC-N	vRu-O	vRu-N
Bt-tiyo-Bt	-----	3130-3110	1695	1485-1450	1368-1223	-----	-----
[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]	3445	3077-2797	1705	1531-1455	1368-1251	450	434

Şekil 3.43'te verilen spektrumda 3445 cm⁻¹'de görülen yayvan pik su ligantından kaynaklanmaktadır. 3077-2797 cm⁻¹ aromatik C-H, 1705 cm⁻¹'de C=O, 1531-1455 cm⁻¹'de aromatik C=C ve 1368-1251 cm⁻¹'de C-N bağına ait titreşim pikleri gözlenmiştir. Bunun yanında 450 cm⁻¹'de su ligantının oksijen atomu ile Ru merkezine bağlanması ile oluşan Ru-O pikleri ve 434 cm⁻¹'de benzotriazolün azot atomu ile metale koordine olmasından kaynaklanan Ru-N pikleri [91] kompleks yapısını doğrulamaktadır.

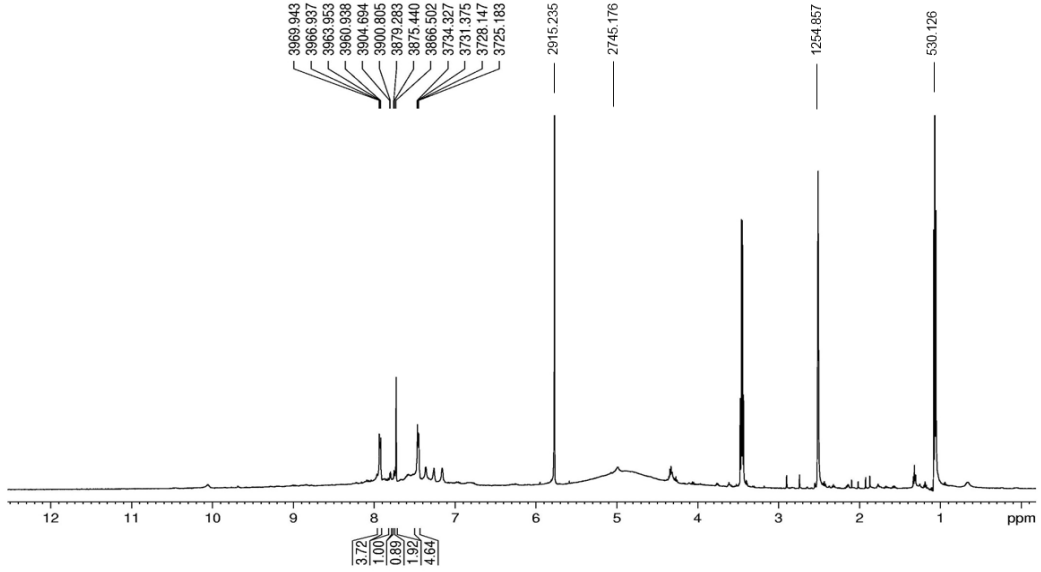


Şekil 3.43. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait FT-IR spektrumu

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

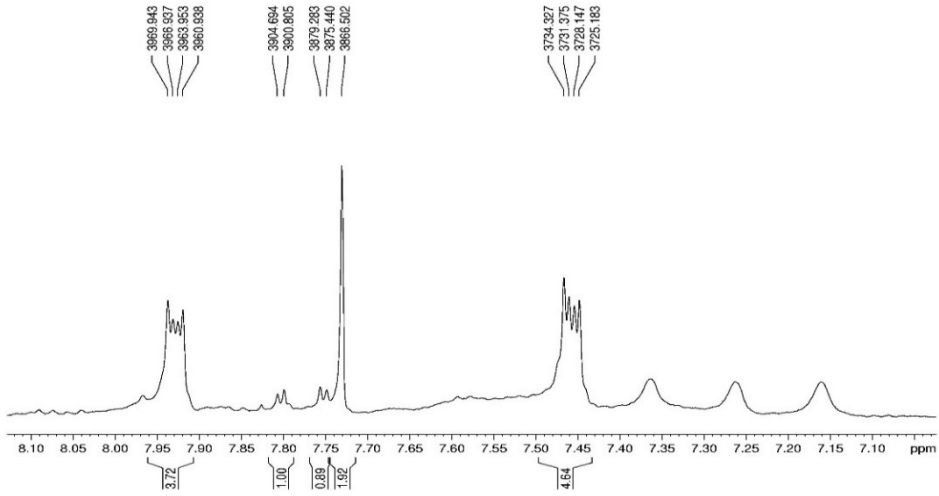
[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.44-3.45'de verilmiştir.

RuBtOSOBT C13 1H



Şekil 3.44. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu

RuBtOSOBT C13 1H

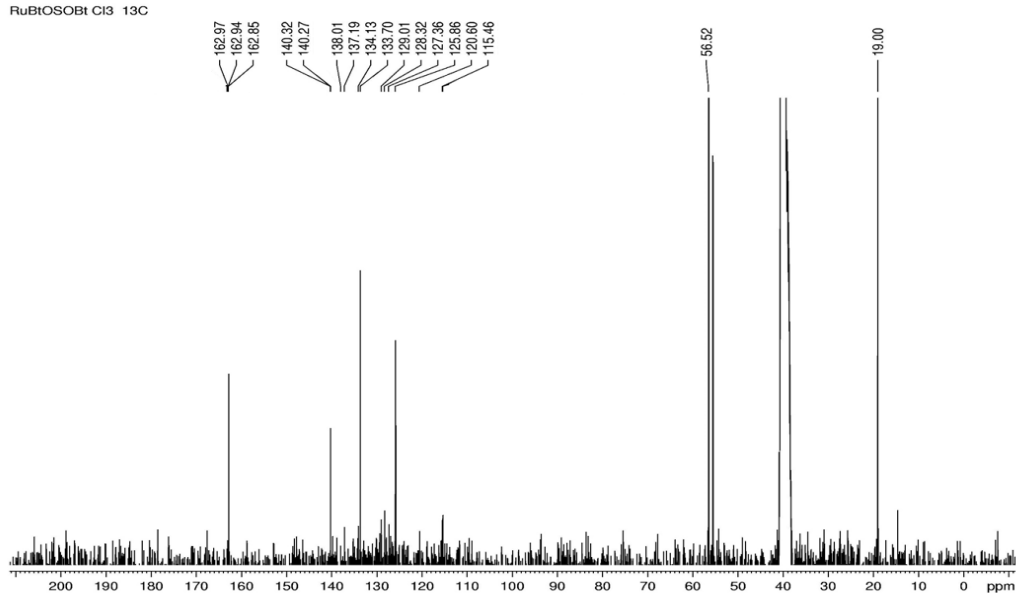


Şekil 3.45. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait genişletilmiş ¹H-NMR spektrumu

Paramanyetik bir bileşik olan kompleksin ¹H-NMR spektrumunda protonların kimyasal kayma değerlerinin liganta kıyasla daha yukarı alanda rezonansa geldiği gözlenmiştir. Örneğin 8,65 ppm'de gözlenen tiyofen halka protonu (singlet, 2H) kompleks oluşumu sonrası 7,73 ppm'e kaymıştır. Yine 8,46 ve 8,25 ppm'deki dublet benzotriazol protonları (H_b ve H_c) etkileşimler sonucu

7,93 ppm’de quartet bir pik olarak gözlenmektedir. Benzotriazol halkasındaki diğer protonları da yine kompleks yapısında etkileşime girerek quartete yarılmış (7,46 ppm, 4H) olarak gözlenmiştir. Bunun yanında metale bağlı H₂O ligantının protonları 4,95 ppm civarında gözlenmektedir. 5,88 ve 1 ppm’de gözlenen pikler ise sentez çözücüsü olan etanolden kaynaklanmaktadır. **¹H-NMR:** (500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 7,93 (4H, q, ³J=4,51), 7,80 (1H, d, ³J=3,80), 7,75 (1H, d, ³J=3,80), 7,73 (2H, s), 7,46 (4H, q, ³J=4,56).

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.46’da verilmiştir.

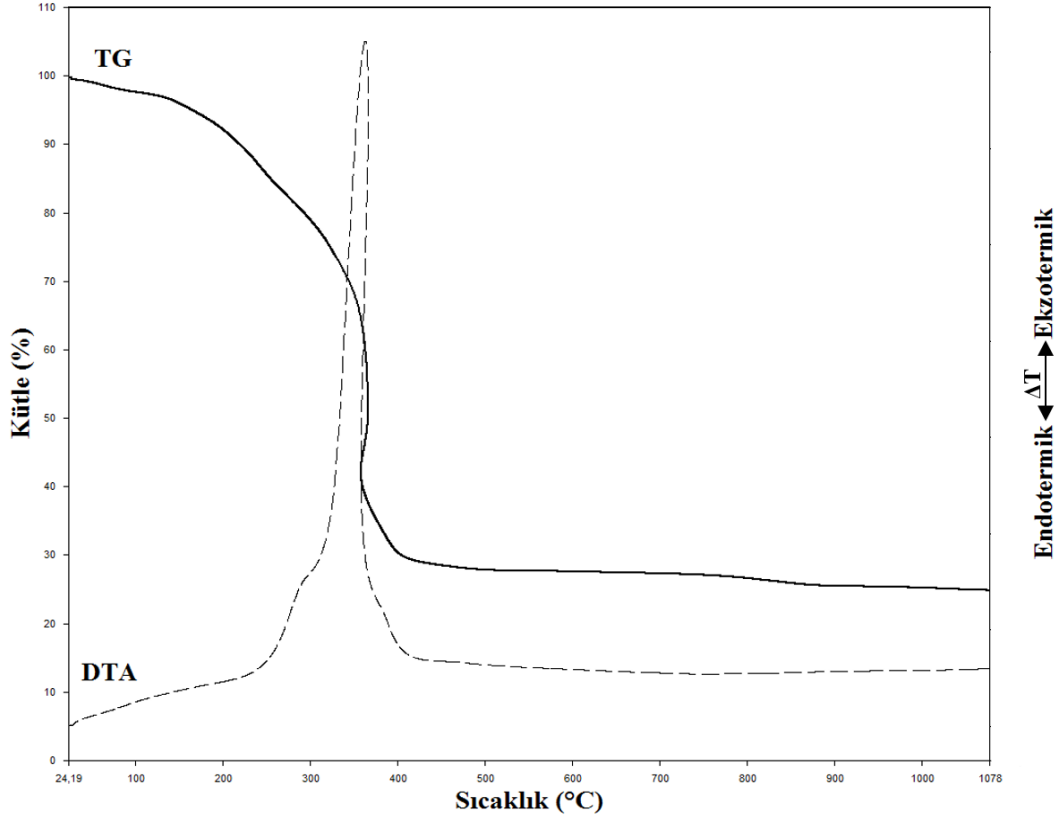


Şekil 3.46. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait ¹³C-NMR spektrumu

Spektrumda ligantın C=O karbonuna ait sinyalin kompleks oluşumu sonrası 162,85 ppm’e kaydığı görülmektedir. Liganta ait diğer C atomlarının rezonansı ise daha aşağı alanda (140-115 ppm) gerçekleşmiştir. Çözücü (EtOH) karbonlarına ait pikler 19,00 ve 56,52 ppm’de gözlenmiştir. **¹³C-NMR:** (500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 162,97, 140,27, 137,19, 134,13, 133,71, 129,01, 128,32, 125,86, 115,46

Termal analiz (TG-DTA):

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait TGA/DTA termogramı Şekil 3.47’de verilmiştir.

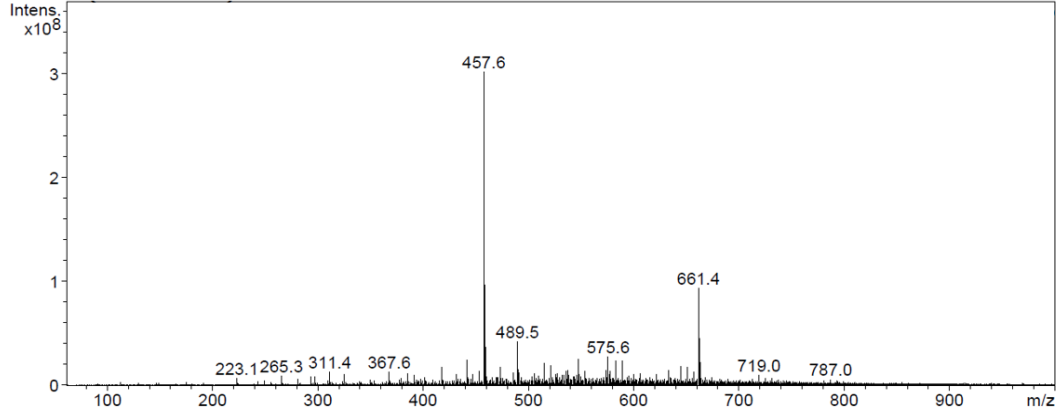


Şekil 3.47. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine termal analiz eğrisi

Komplekse ait termal bozunma eğrisinde kompleksin üç basamakta bozunduğu gözlenmektedir. 603,7-671,8 K sıcaklık aralığındaki ilk basamakta kompleksin yapısında bulunan su liganının %2,5 kütle kaybıyla uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci basamakta ise Bt-tiyo-Bt liganının 570,6-698,5 K aralığında şiddetli ekzotermik DTA piki vererek yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir (%72 kütle kaybı). Bu sıcaklıktan sonra kompleks yapısının RuO₂'ye dönüştüğü düşünülmektedir. Deneysel olarak bulunan toplam kütle kaybı %75'tir.

LC-MS analizi:

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait LC-MS spektrumu Şekil 3.48'de verilmiştir.

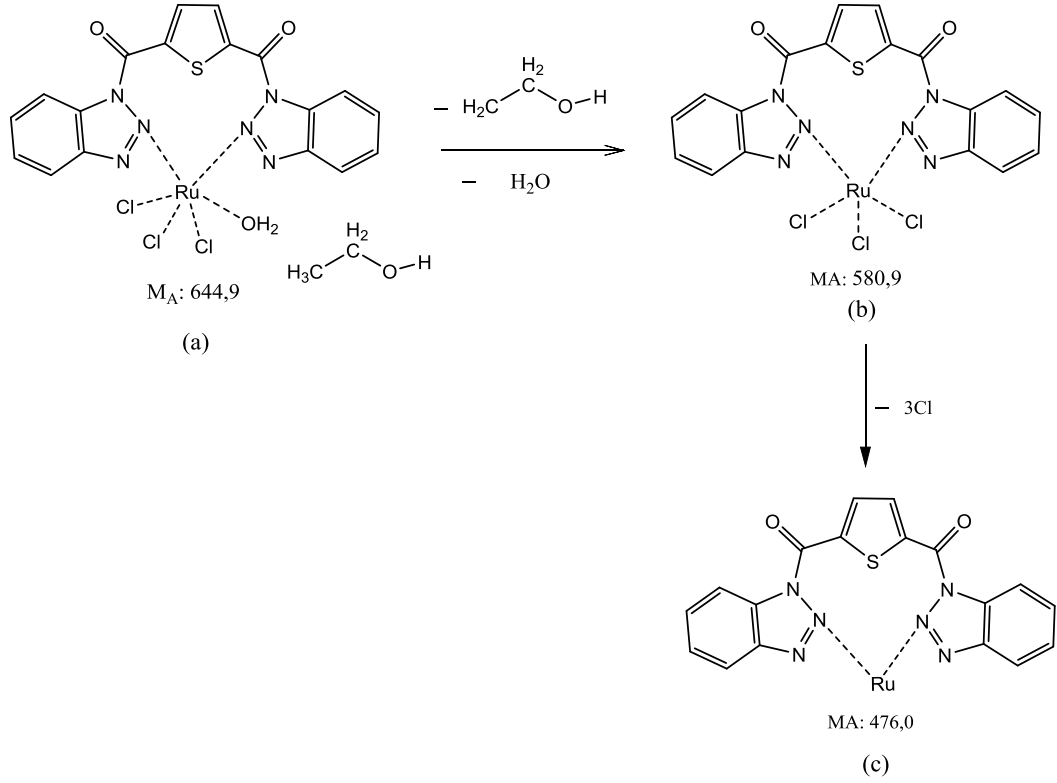


MS Pik Listesi

#	m/z	Res.	FWHM	I	I %	S/N
1	417.5			17411920	6	
2	441.6			23779538	8	
3	457.6			301853632	100	
4	458.5			96491088	32	
5	459.5			36091928	12	
6	473.5			17351430	6	
7	489.5			41565848	14	
8	490.5			14661652	5	
9	515.0			20729250	7	
10	521.1			14927225	5	
11	521.4			18438390	6	
12	547.5			25129424	8	
13	575.6			27314824	9	
14	583.0			22948488	8	
15	589.1			22961472	8	
16	645.1			18317292	6	
17	651.0			17433216	6	
18	661.4			93168824	31	
19	662.4			44552356	15	
20	663.4			21919978	7	

Şekil 3.48. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait LC-MS spektrumu

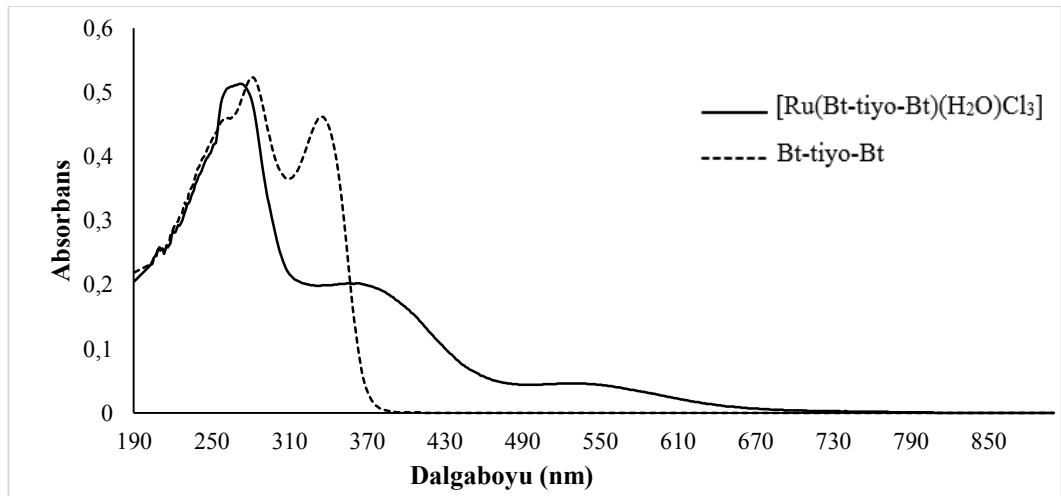
Komplekse ait önerilen parçalanma mekanizması Şekil 3.49'da verilmiştir. Spektrumda m/z 645'de görülen pikin sentez çözücüsünü (C₂H₅OH) içine hapsedmiş olan kompleks yapısından (a) ileri geldiği düşünülmektedir. Yapıdan ilk kopmanın çözücü molekülü ve su ligantından kaynaklandığı ve böylece (b) kompleksinin oluştuğu düşünülmektedir. Sonraki aşamada klor anyonlarının (Cl⁻) yapıyı terk ederek m/z 475,96 olan yapının (c) oluştuğu tahmin edilmektedir.



Şekil 3.49. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksinin olası parçalanma ürünleri

UV-VIS analizi:

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait UV-VIS spektrumu Şekil 3.50’de, kompleksin ve ligantın maksimum absorptans değerleri ve derişimleri Çizelge 3.25’te verilmiştir.



Şekil 3.50. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait UV-VIS spektrumu

Çizelge 3.25. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri

Madde	Der. (mol/L)	Absorbans	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Bt-tiyo-Bt	2,5 x 10 ⁻⁵	0,46	262	18400
		0,52	281	20800
		0,46	335	18400
[Ru-Bt-tiyo-Bt]	2,5 x 10 ⁻⁵	0,51	272	20400
		0,20	362	8000
		0,046	532	1840

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait spektrumda ise 272, 362 ve 532 nm'de üç ayrı bant gözlenmiştir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin metal kompleksinde 281 nm'den 272 nm'ye kaydığı tespit edilmiştir. Bu etkileşim sonrasında $\pi \rightarrow \pi^*$ sisteminin enerjisi artmıştır. 362 nm'deki bant ise metal-ligant yük aktarım geçişlerine aittir. Düzgün sekizyüzlü geometride olduğu düşünülen komplekste metalin (d⁵) d \rightarrow d geçişlerine ait bant 532 nm'de gözlenmiştir.

3.1.8. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksinin karakterizasyon çalışmaları

Elementel analiz:

Sentezlenen [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait teorik ve deneysel elementel analiz verileri Çizelge 3.26'da verilmiştir. Teorik ve deneysel verilerinin ± 2 hata sınırında uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.26. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait elementel analiz verileri

Madde	M _A (g/mol)	%C	%H	%N
[Ru(Bt-fur-Bt) (H ₂ O)Cl ₃]	582,9	35,0 (37,0)	2,8 (2,0)	19,4 (18,3)

(Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.)

Manyetik duyarlılık ölçümleri:

[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait teorik ve deneysel manyetik duyarlılık değerleri Çizelge 3.27'de verilmiştir.

Çizelge 3.27. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri

d ^x	n	Teorik μ _s (BM)	Deneysel μ _s (BM)	Manyetizma	Geometri
d ⁵	1	1,73	1,24	Paramanyetik	Düzgün sekizyüzlü

Kompleksteki Ru⁺³ metal iyonu d⁵ elektron dizilişine sahiptir. Deneysel ölçümlerle kompleksin μ_s değeri 1,24 olarak bulunmuştur. Bu kompleksin paramanyetik özellikte olduğunu göstermektedir. Elde edilen μ_s değeri ayrıca kompleks yapısındaki metalin elektronik konfigürasyonunun t_{2g}⁵ e_g⁰ olduğunu yani d orbitallerinde bir tane eşleşmemiş elektron olduğunu göstermektedir. Bu da kompleksin kuvvetli alanda düzgün sekiz yüzlü geometride olduğunu ifade etmektedir.

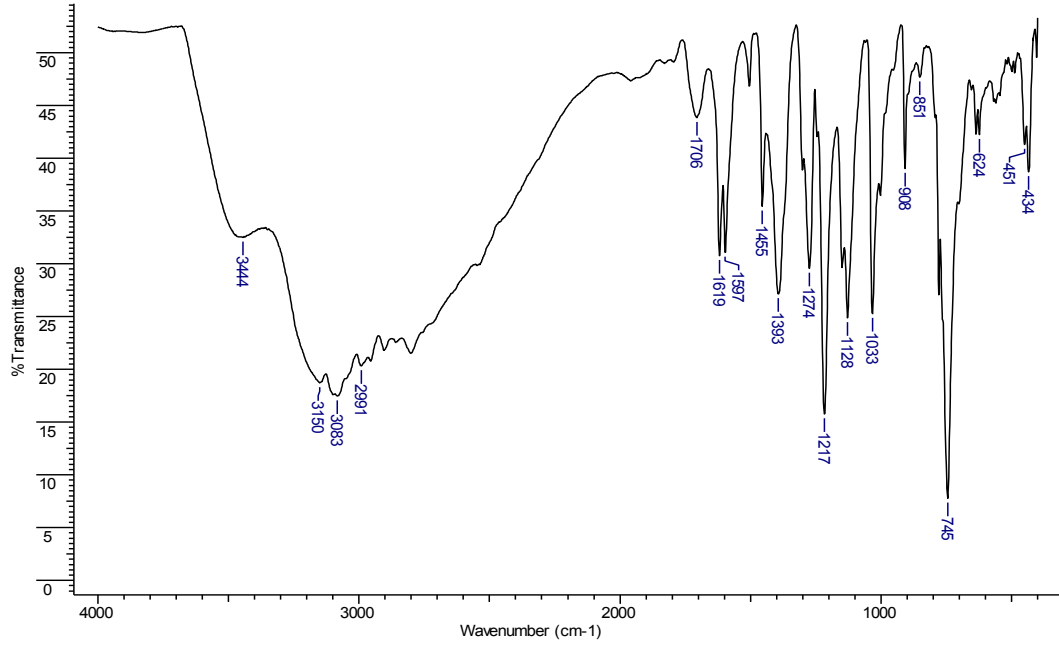
FT-IR analizleri:

[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ve Bt-fur-Bt ligantına FT-IR spektrumunu frekans değerleri Çizelge 3.28’da verilmiştir.

Çizelge 3.28. Bt-fur-Bt ligantına ve [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait FT-IR verileri

Molekül	v-OH	vC _{Ar} -H	vC=O	vC=C	vC-N	vRu-O	vRu-N
Bt-fur-Bt	-----	3176-3134	1710	1556-1450	1379-1249	-----	-----
[Ru(Bt-fur-Bt)(H ₂ O)Cl ₃]	3444	3150-2991	1706	1619-1595	1393-1217	451	434

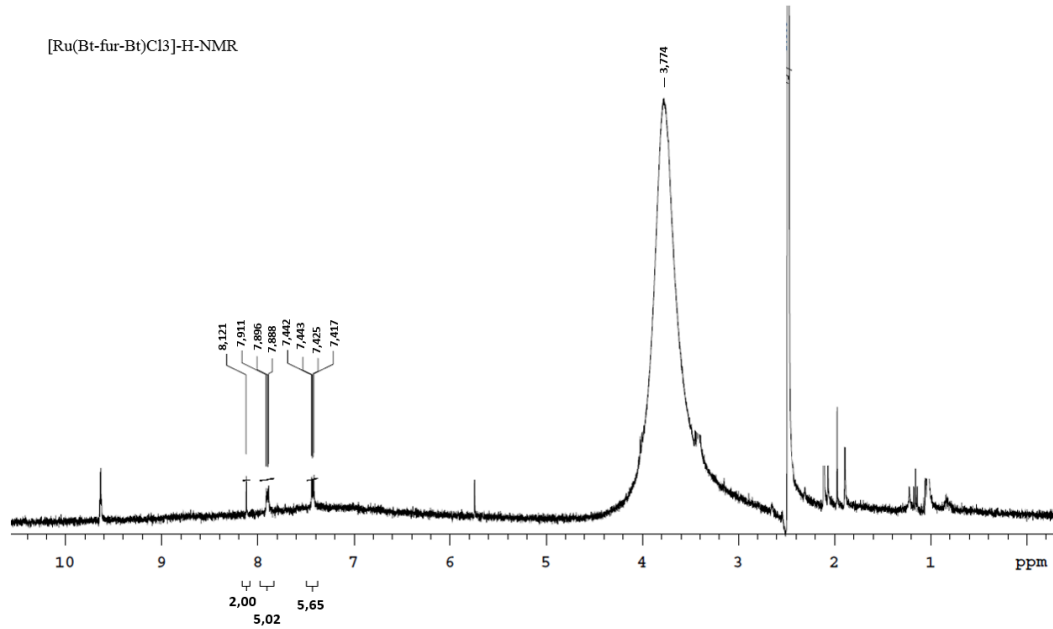
Komplekse ait aromatik C-H titreşimleri 3150-2991 cm⁻¹’de, C=O titreşimleri 1706 cm⁻¹’de, aromatik C=C titreşimleri 1619-1595 cm⁻¹’de ve triazol halkasının C-N titreşimi 1393-1217 cm⁻¹’de görülmektedir. Bunun yanında Ru-O titreşimine ait 451 cm⁻¹’de ve Ru-N titreşimine ait 434 cm⁻¹’de gözlenen pikler ligantların metalle koordine olduğunu göstermektedir.



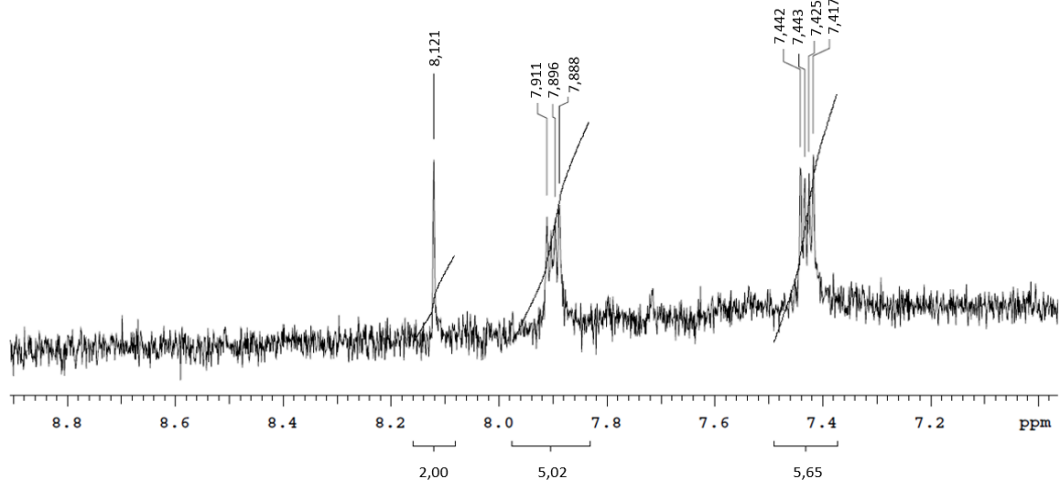
Şekil 3.51. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait FT-IR spektrumu

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.52-3.53'de verilmiştir.



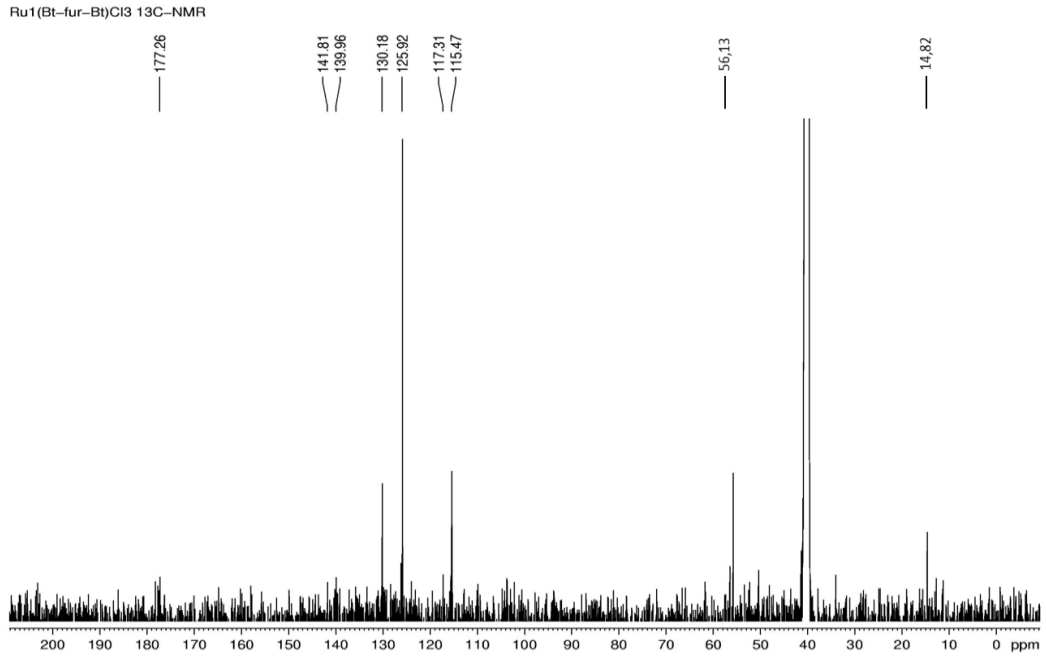
Şekil 3.52. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.53. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait genişletilmiş ¹H-NMR spektrumu

Paramanyetik olan kompleksin ¹H-NMR spektrumunda proton sinyalleri oldukça düşük şiddettedir. Fakat belirgin olarak metale bağlı su liganının protonları 3,77 ppm'de gözlenmektedir. Liganın protonları ise 8,1 ppm'de singlet, 7,89 ppm'de quartet ve 7,42 ppm'de quartet olarak gözlenmiştir. **¹H-NMR:** (500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 8,12 (s, 2H), 7,89 (5H, q, ³J=4,0), 7,42 (5H, q, ³J=4,0)

[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.54'te verilmiştir.

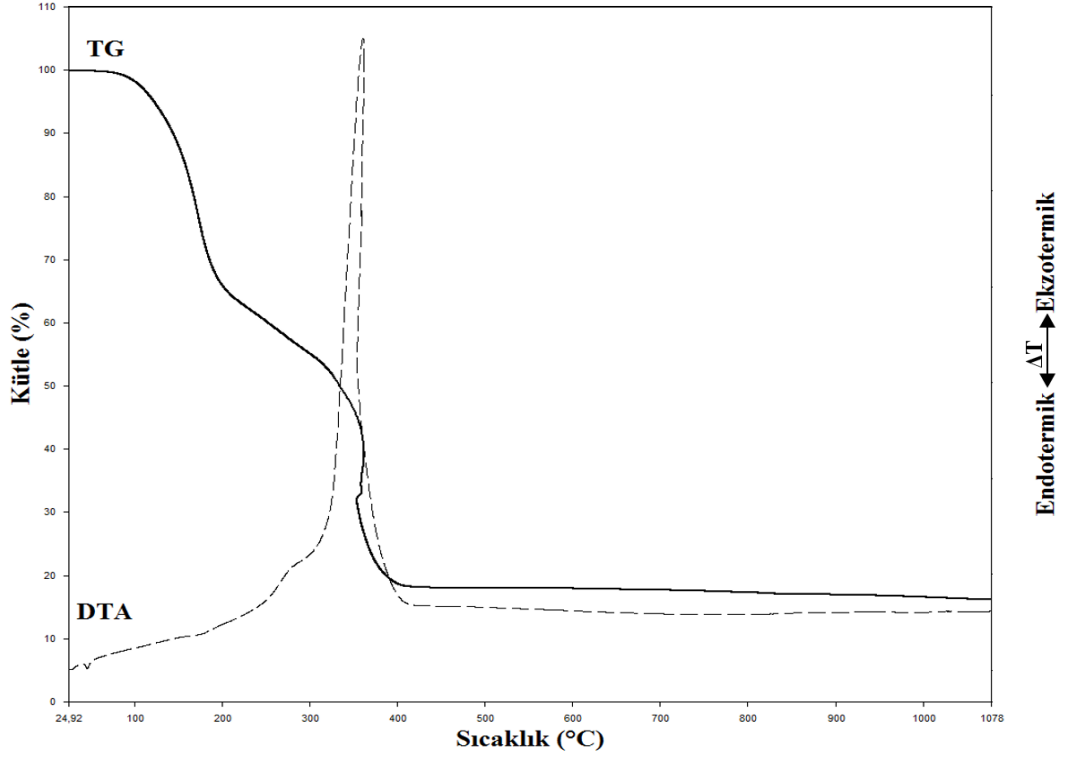


Şekil 3.54. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait ¹³C-NMR spektrumu

Ligant yapısında gözlenen C=O sinyalinin kompleks yapısında yukarı alanda rezonansa geldiği görülmektedir (177,26 ppm). Diğer C atomlarının rezonansı 130,19-115,46 ppm değerlerine kaymıştır. Çözücü (EtOH) molekülüne ait karbon sinyalleri 14,82 ve 56,13 ppm’de gözlenmiştir. **¹³C-NMR:** (500 MHz, *d*⁶-DMSO, δ ppm): 177,26, 141,81, 139,96, 130,18, 125,92, 117,31, 115,47, 56,13, 14,82.

Termal analiz (TG-DTA):

[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait TG/DTA termogramı Şekil 3.55'te verilmiştir.

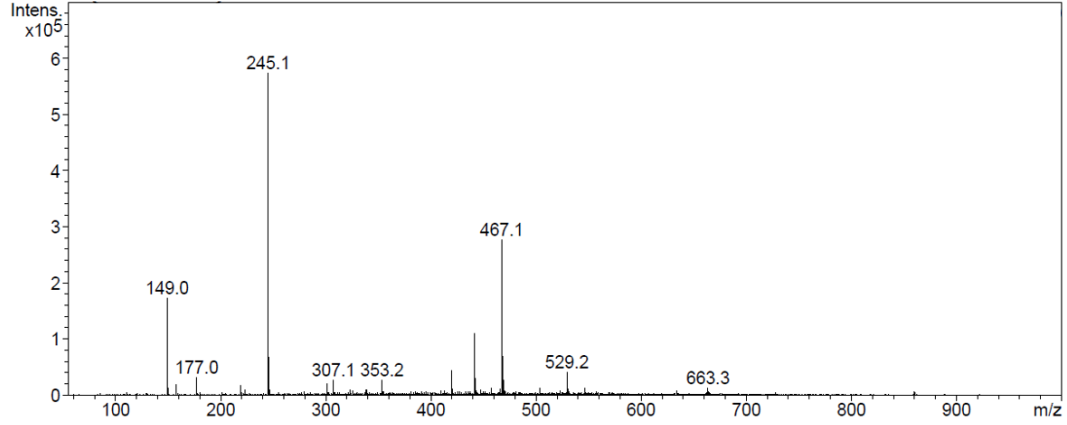


Şekil 3.55. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait termal analiz eğrisi

Komplekse ait termal bozunma eğrisinde kompleksin üç basamakta bozunduğu gözlenmektedir. 341,1-461,1 K sıcaklık aralığındaki ilk basamakta kompleksin yapısında bulunan su ligantının ve yapıda kalan çözücünün (THF) uzaklaştığı gözlenmiştir (kütle kaybı %28). İkinci basamakta ise Bt-fur-Bt ligantının 850,8-957,5 K aralığında şiddetli ekzotermik DTA piki vererek yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir (%52 kütle kaybı). Bu sıcaklıktan sonra kompleks yapısı RuO₂'ye dönüştüğü düşünülmektedir. Deneysel olarak bulunan toplam kütle kaybı %82 teorik olarak hesaplanan toplam kütle kaybı ise %78'dir.

LC-MS analizi:

[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait LC-MS spektrumu Şekil 3.56'da verilmiştir.

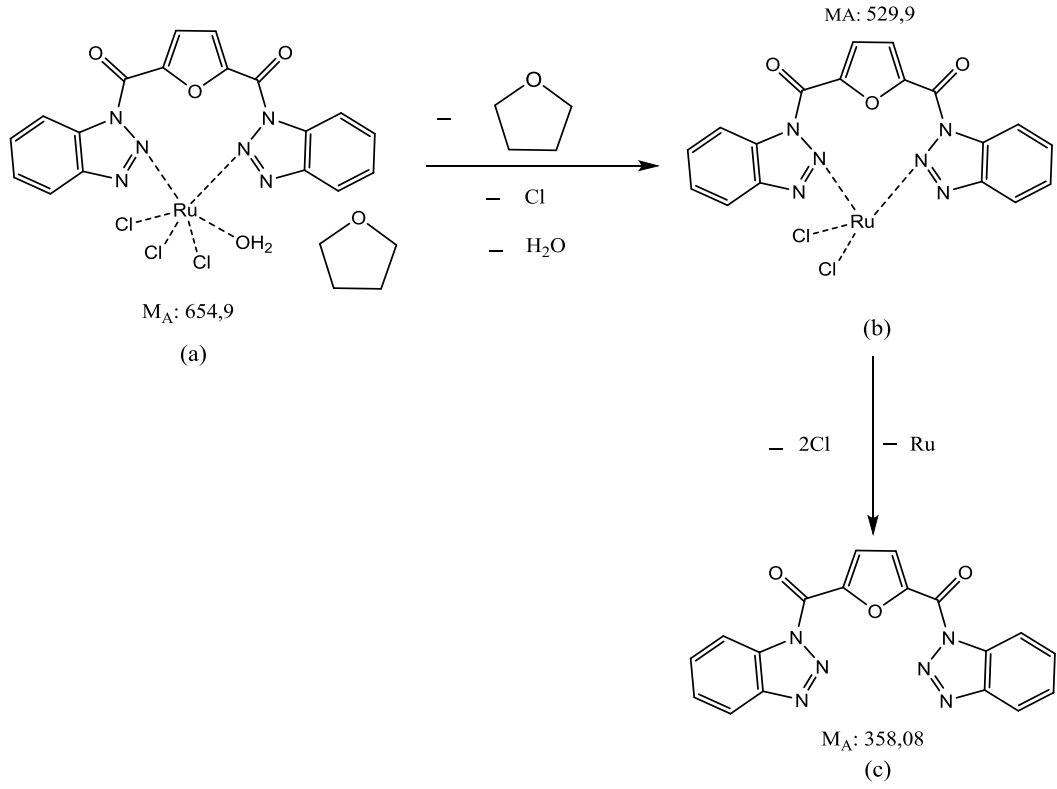


MS Pik Listesi

#	m/z	Res.	FWHM	I	I %	S/N
1	149.0			172599	30	
2	158.1			18961	3	
3	177.0			31216	5	
4	219.2			17489	3	
5	245.1			572791	100	
6	246.1			67178	12	
7	301.2			19691	3	
8	307.1			26559	5	
9	353.2			26666	5	
10	419.4			43801	8	
11	419.4			16532	3	
12	441.4			109133	19	
13	441.4			73968	13	
14	442.4			29970	5	
15	442.4			20386	4	
16	467.1			276475	48	
17	468.1			69254	12	
18	469.3			26737	5	
19	469.5			16326	3	
20	529.2			41047	7	

Şekil 3.56. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait LC-MS spektrumu

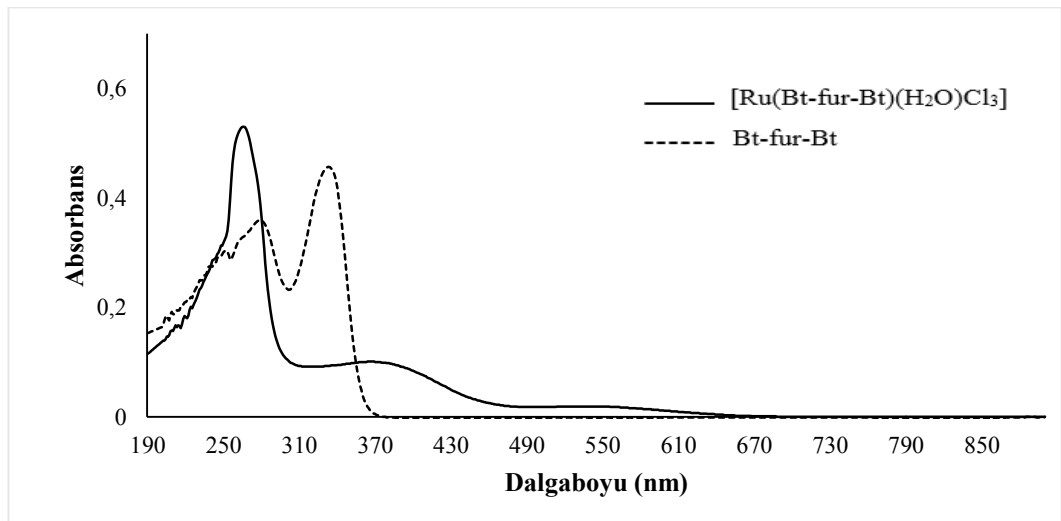
LC-MS analizi sonucu komplekse ait öngörülen parçalanma mekanizması Şekil 3.57'de verilmiştir. Parçalanmanın [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksi ile benzer bir mekanizma üzerinden yürüdüğü tahmin edilmektedir. *m/z* 529 olan yapıya (b) çözücü molekülü ve bir adet su ligantı kaybederek ulaştığı düşünülen kompleksin daha sonra iki adet Cl⁻ ligantı ve Ru metalinin yapıdan uzaklaşması ile *m/z* 358,08 olan yapıya (c) ulaştığı tahmin edilmektedir.



Şekil 3.57. $[Ru(Bt-fur-Bt)(H_2O)Cl_3]$ kompleksinin olası parçalanma ürünleri

UV-VIS analizi:

Şekil 3.58’de $[Ru(Bt-fur-Bt)(H_2O)Cl_3]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu; Çizelge 3.29’da ise spektruma ait absorptans ve λ_{max} değerleri verilmiştir.



Şekil 3.58. $[Ru(Bt-fur-Bt)(H_2O)Cl_3]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu

Çizelge 3.29. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait UV-VIS spektrumu değerleri

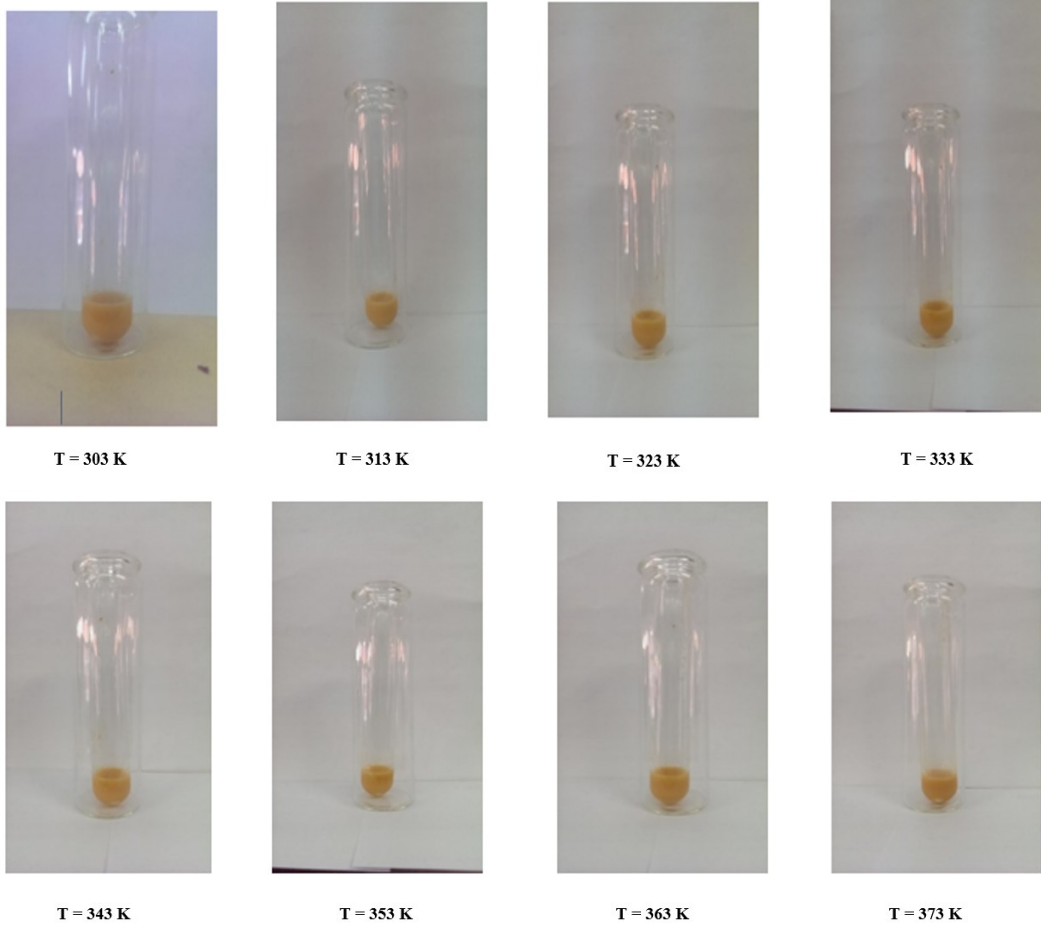
Madde	Der. (mol/L)	Absorbans	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Bt-fur-Bt	2,5 x 10 ⁻⁵	0,30	252	12000
		0,36	279	14400
		0,46	333	18400
[Ru-Bt-fur-Bt]	2,5 x 10 ⁻⁵	0,53	266	21200
		0,1	364	4000
		0,02	522	800

Bt-fur-Bt ligantının UV-VIS spektrumunda 252 ve 279 nm’de gözlemlenen bantlar yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 333 nm’de gözlemlenen bant ise düşük enerjili $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] kompleksine ait spektrumda ise 266, 364 ve 522 nm’de üç ayrı bant gözlenmiştir. Ligantda 279 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri metal kompleksinde 266 nm’de gözlenmiştir. Bu kaymanın nedeni etkileşim sonrasında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş sisteminin enerjisinin artmıştır. Metal ligant yük aktarım geçişleri ise 364 nm’de görülmüştür. Düzgün sekizyüzlü geometride olduğu önerilen d⁵ elektronik sistemine sahip metal merkezin d \rightarrow d geçişlerine karşılık gelen düşük şiddetli absorpsiyon bandında 522 nm’de gözlenmektedir.

3.2. İyonik Sıvı Ortamında Katalitik Etkinliklerin Araştırılması

Komplekslerin iyonik sıvı ortamında katalitik etkinliklerini tespit etme çalışmalarının başlangıcında maddelerin iyonik sıvı içerisinde kalitatif çözünürlük testleri yapılmıştır. Çalışmalarda iyonik sıvı olarak [bmim][BF₄] sıvısı kullanılmıştır. Bu testler belirli bir miktar (~5-10 mg) madde için ~0,5 mL iyonik sıvı ile yapılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında karıştırma işlemi başlatılarak homojen bir çözelti elde edilinceye kadar sıcaklık kademeli olarak arttırılmıştır.

Paladyum metalli komplekslerin çözünürlük testleri 303-373 K sıcaklık aralığında kademeli ısıtma yapılarak gözlenmiştir. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksinin 373 K'e kadar olan ısıtma testleri sonucu iyonik sıvıda çözünmediği tespit edilmiştir (Şekil 3.59). [Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] kompleksi için de benzer sonuçlar alınmıştır. Buna göre paladyum komplekslerinin katalitik tepkimelerde heterojen katalizör olarak görev yaptıkları sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3.59. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] kompleksinin çeşitli sıcaklıklardaki kalitatif çözünürlük testi

Rodyum metalli komplekslerin çözünürlük testlerinde başlangıç sıcaklığı olan 303 K’de her iki kompleksinde ($[\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl}$ ve $[\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl}$) iyonik sıvı içinde çözüldükleri tespit edilmiştir (Şekil 3.60).



T = 303 K

Şekil 3.60. $[\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl}$ kompleksinin kalitatif çözünürlük testi

Benzer şekilde rutenyum metali içeren $[\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ ve $[\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ komplekslerinde başlangıç sıcaklığı olan 303 K’de çözüldükleri tespit edilmiştir (Şekil 3.61).



T = 303 K

Şekil 3.61. $[\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ kompleksinin kalitatif çözünürlük testi

Çözünürlük testleri ile homojen/heterojen oldukları tespit edilen komplekslerin iyonik sıvı ortamındaki katalitik testleri 100 mL’ lik Parr marka safir pencereci yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.62).

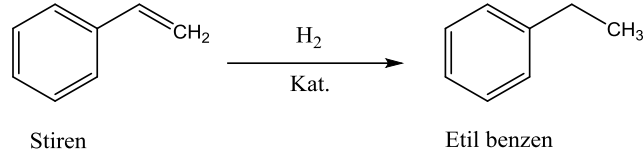


Şekil 3.62. Katalitik tepkimelerin gerçekleştirildiği reaktör (Parr 4848)

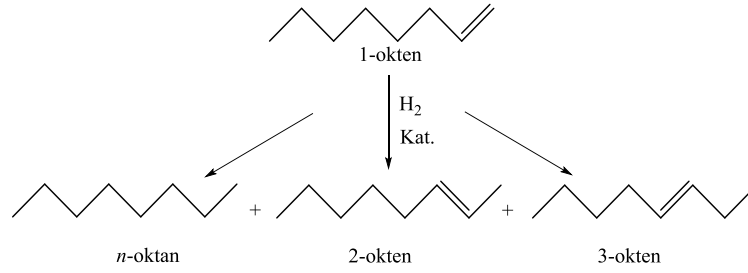
Katalitik reaksiyonlara başlamadan önce reaktör haznesinin ve gaz giriş-çıkış vanalarının temizlendiğinden emin olunması gerekmektedir. Bu amaçla reaktör parçaları önce sıvı deterjan ile detaylı bir temizlemeden geçirilmiş ve ardından saf su ile yıkanarak asetonla kurutulmuştur. Reaktörün temiz olup olmadığını kontrol etmek için kör denemeler yapılmıştır. Kör denemelerde tüm reaksiyon şartları aynı olmak koşulu ile katalizörsüz olarak reaksiyon kurulmuş ve bir saatlik reaksiyon süresi sonunda ortamdan alınan numune GC’de analiz edilmiştir. Kör denemeler sonrası reaktörün temiz olduğu tespit edildikten sonra katalitik tepkimelere başlanmıştır. Bu denemeler her katalitik tepkime öncesi tekrarlanmıştır.

Katalitik tepkimelerde ~5 mL iyonik sıvı, substrat ve katalizör bir deney tüpüne konulmuş ve tüp reaktör içine yerleştirilerek sistem sıkıca kapatılmıştır. Reaksiyon için belirlenen sıcaklığa sistem ısıtılmış ve bu noktada H₂ istenen basınçta reaktöre basılmıştır. Reaksiyon süresinin bitiminde sistem kapatılmış ve soğumaya bırakılmıştır. Reaksiyon ortamından alınan numune iyonik sıvı ile karışmayan organik bir çözücüyle (hekzan) ekstrakte edilmiş böylelikle ürünlerin ve varsa tepkimeye girmeden kalan substratın organik çözücü fazına geçmesi sağlanmıştır. Numuneler gaz kromatografi (GC) cihazında analiz edilmiş ve ürün profili çıkarılmıştır. Ürün(ler) dağılımları bağıl yüzde olarak verilmiştir.

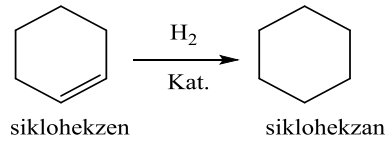
Katalitik tepkimelerde substrat olarak aromatik ve alifatik olefinler kullanılmıştır. Aromatik olefinlerden stiren halka dışı çift bağa, siklohekzen ise halka içi çift bağa sahiptir. Alifatik olefin olarak sekiz karbonlu 1-okten bileşiği seçilmiştir. Böylelikle katalizörlerin substratın kimyasal çevresine olan etkilerinin belirlenmesi sağlanmıştır. Şekil 3.63-3.65’de stiren, 1-okten ve siklohekzenin hidrojenasyon ürünleri görülmektedir.



Şekil 3.63. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu



Şekil 3.64. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu



Şekil 3.65. Siklohekzen hidrojenasyon reaksiyonu

Katalitik tepkimelerde sadece substrat değişikliği değil aynı zamanda ;

- Sıcaklık
- Hidrojen basıncı
- Çözücü çeşidi
- Katalizör miktarı
- Seçicilik ve
- Katalizörün yeniden kullanılabilirliği parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

3.3. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar

3.3.1. Stiren hidrojenasyonu

Sıcaklık etkisi:

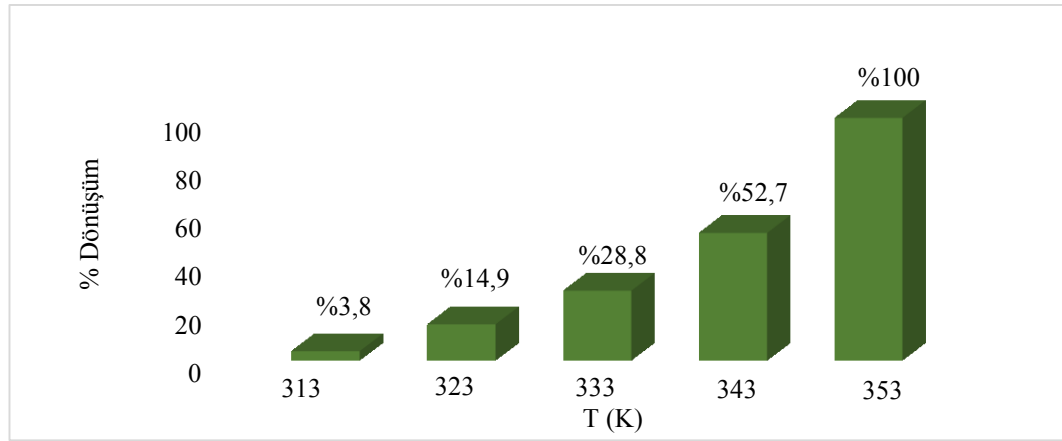
Stiren hidrojenasyon reaksiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda 313-353 K sıcaklık aralıklarında çalışılmıştır (Çizelge 3.30). Deneylede hidrojen basıncı 10 bar, subst./kat.=103 ve reaksiyon süresi 1 saat olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.30. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
313	3,8	Etil benzen	4	4
323	14,9	Etil benzen	15	15
333	28,8	Etil benzen	30	30
343	52,7	Etil benzen	55	55
353	100	Etil benzen	104	104

[Reaksiyon koşulları: P_{H2}=10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,36 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF4]}= 0,5 mL, t= 1 saat]

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



Şekil 3.66. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Şekil 3.66’da elde edilen katalitik verilerin grafiği görülmektedir. Buna göre sıcaklığın artması ile katalizör aktivitesinin de arttığı gözlenmektedir. 343 K’e kadar %50 civarına çıkan dönüşüm 353 K sıcaklıkta %100 olarak tespit edilmiştir. Denemelerde hata olup olmadığını belirlemek için tekrar deneyleri yapıldığında aynı dönüşüm elde edilmiştir.

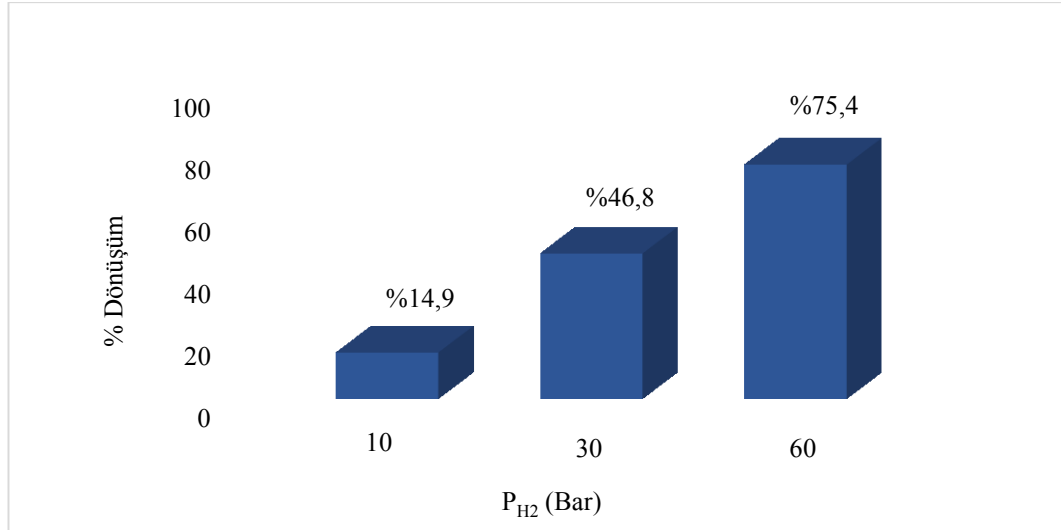
H₂ basıncı etkisi:

Hidrojen basıncının etkisini incelemek amacı ile üç farklı basınç değerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 10, 30 ve 60 bar H₂ basınçlarında ve 323 K'de gerçekleştirilen deneylerde diğer parametreler sabit tutulmuştur (Çizelge 3.31).

Çizelge 3.31. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

P _{H2} (Bar)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
10	14,9	Etil benzen	15	15
30	46,8	Etil benzen	49	49
60	75,4	Etil benzen	78	78

[Reaksiyon koşulları: T= 323 K, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,36 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF₄]}=0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.67. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Şekil 3.67'de görüldüğü gibi H₂ basıncının artması sonucunda ürün dönüşümü de düzenli olarak artış göstermektedir. En yüksek dönüşümün (%75,4) 60 bar hidrojen basıncında gerçekleştiği tespit edilmiştir.

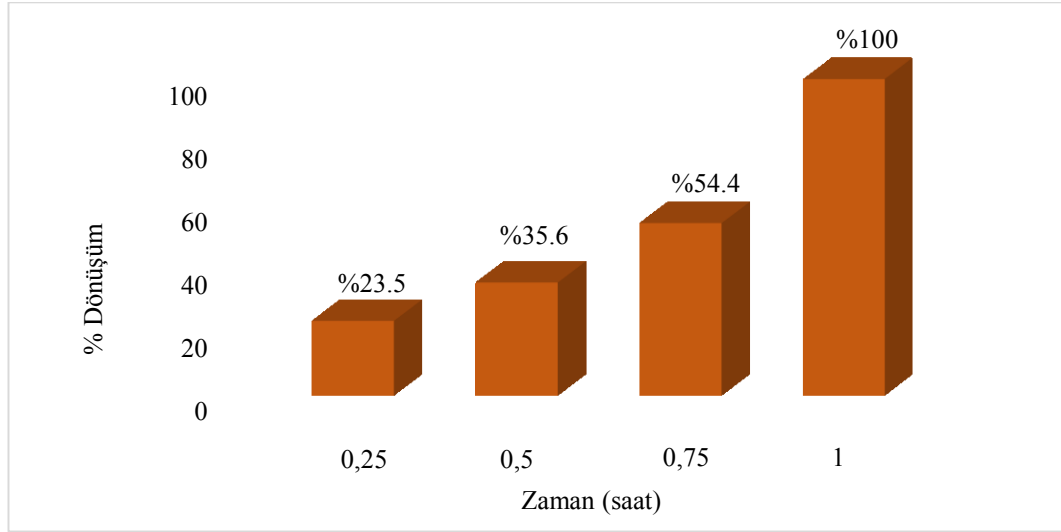
Reaksiyon süresinin etkisi:

Ürün oluşumunun zamana bağlı olarak değişimini incelemek için 353 K sıcaklıkta ve 10 bar H₂ basıncında 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 saatlik reaksiyon sürelerinde çalışılmıştır (Çizelge 3.3). Yapılan çalışmalar sonucu reaksiyon süresindeki artışın ürün oluşumunda artışa neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.68).

Çizelge 3.32. Stiren hidrojenasyonuna zamanın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

t (saat)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
0,25	23,5	Etil benzen	24	92
0,5	35,6	Etil benzen	37	74
0,75	54,4	Etil benzen	57	75
1	100	Etil benzen	104	104

[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,36 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL]



Şekil 3.68. Stiren hidrojenasyonuna zamanın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

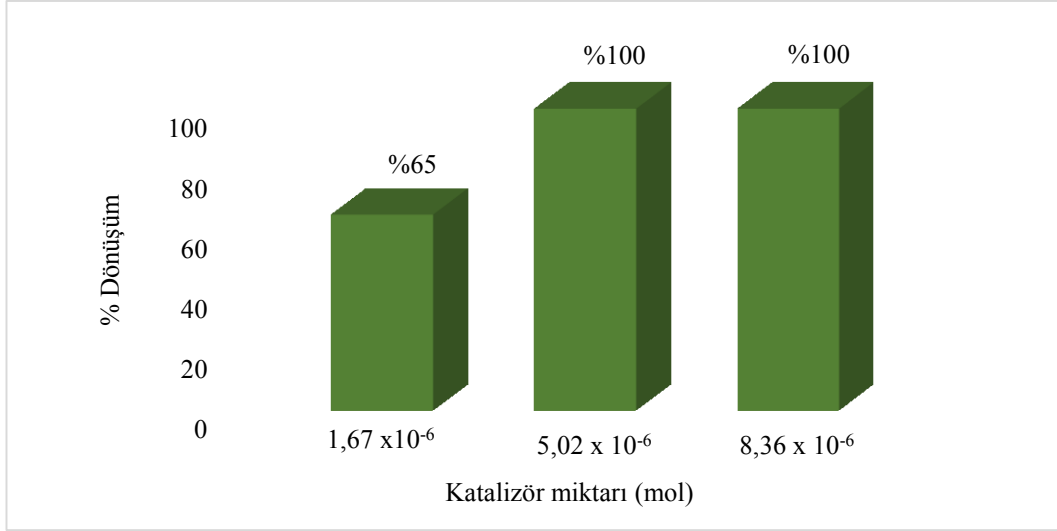
Katalizör miktarı etkisi:

Farklı mollerde (1,67 x 10⁻⁶, 5,02 x 10⁻⁶ ve 8,36 x 10⁻⁶ mol) katalizör kullanılarak katalitik tepkimeye katalizör miktarının etkisinin incelendiği deneylerde 353 K ve 10 bar H₂ basıncında çalışılmıştır (Çizelge 3.33).

Çizelge 3.33. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

n _{kat.} (mol)	Substrat/ katalizör	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1,67 x 10 ⁻⁶	515	65	Etil benzen	338	338
5,02 x 10 ⁻⁶	172	100	Etil benzen	173	173
8,36 x 10 ⁻⁶	103	100	Etil benzen	104	104

[Reaksiyon koşulları: n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, T= 353 K, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.69. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

$5,02 \times 10^{-6}$ ve $8,36 \times 10^{-6}$ mol katalizör ile %100 ürün dönüşümü elde edilirken, $1,67 \times 10^{-6}$ mol katalizör kullanıldığında dönüşüm oranı daha düşük (%65) bulunmuştur (Şekil 3.69).

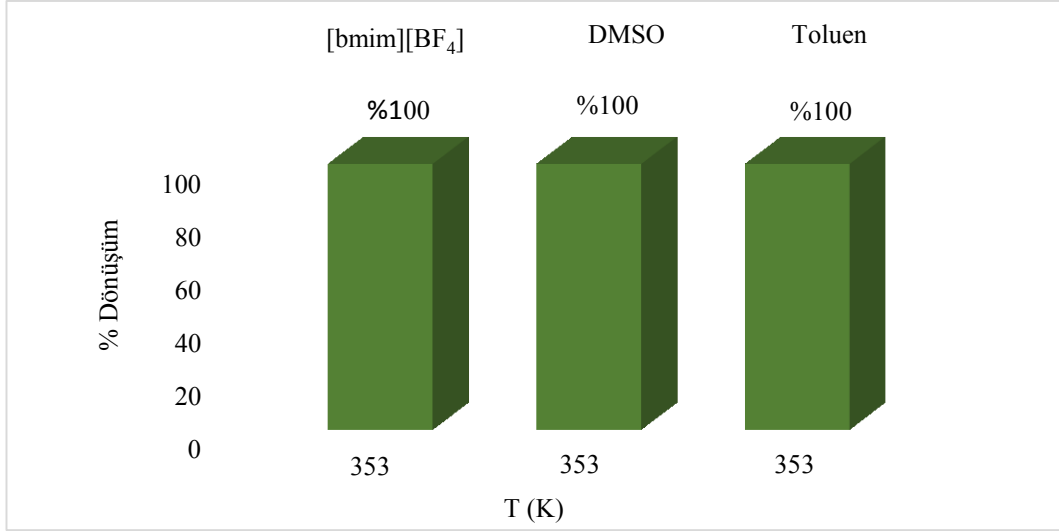
Cözücü etkisi:

İyonik sıvı ([bmim][BF₄]) ortamında gerçekleştirilen tepkimeler benzer şartlar altında organik çözücü ortamında da gerçekleştirilmiştir. Böylece katalizörün iyonik sıvı ve organik çözücü ortamlarındaki etkinlikleri kıyaslanmıştır. Organik çözücü olarak farklı polaritedeki DMSO ve toluen çözücüleri seçilmiştir (Çizelge 3.34).

Çizelge 3.34. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	100	Etil benzen	104	104
DMSO	100	Etil benzen	104	104
Toluen	100	Etil benzen	104	104

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= $8,69 \times 10^{-4}$, n_{kat.}= $8,36 \times 10^{-6}$ mol, T= 353 K, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.70. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Şekil 3.70’de görüldüğü gibi hem iyonik sıvı hem de her iki organik çözücüde [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] katalizörü 1 saatte %100 dönüşüm sağlamaktadır. Buna göre katalizörün üç çözücüde de etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Katalizörün yeniden kullanılabilirliği:

Katalizörlerin etkinliklerinin yüksek olmasının yanında tepkime sonrasında bu etkinliklerini kaybetmemesi veya çok az kaybederek yeniden kullanılabilmeleri katalitik tepkimelerde önemli bir unsurdur. Bu nedenle yapılan çalışmalarda sentezlenen katalizörlerin yeniden kullanılabilirlikleri de araştırılmıştır.

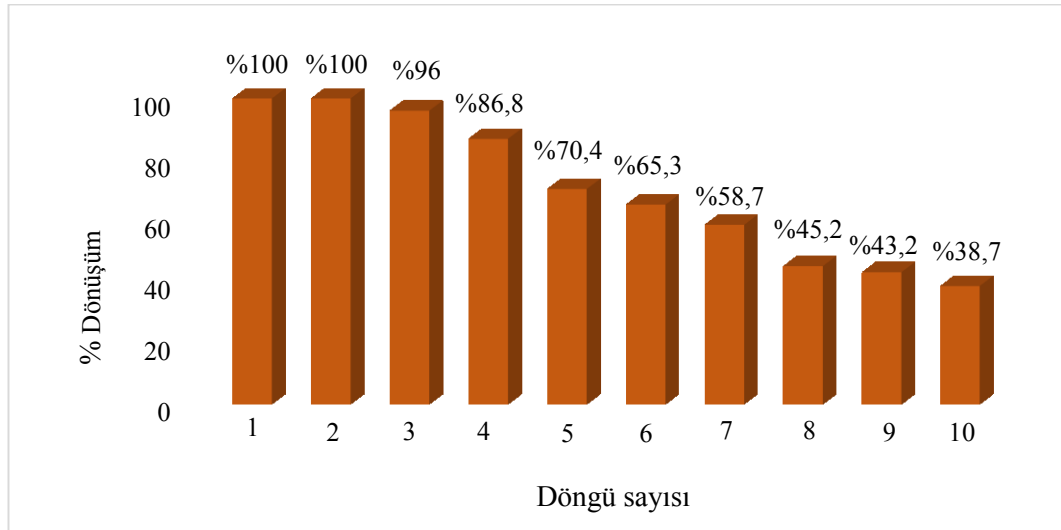
Yeniden kullanılabilirlik deneylerinin başlangıcında bir önceki reaksiyon ortamından bulunan ürün/ürünlerin tamamen uzaklaştırılması için katalizörün çözünmediği ve iyonik sıvı ile karışmayan bir organik çözücü ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş ürünlerin ortamdan tamamen uzaklaştırıldığının GC ile tespit edilmesinin ardından belirlenen miktarda substrat eklenerek aynı katalizörün etkinliğindeki değişim yeniden test edilmiştir.

Çizelge 3.35’te [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] katalizörünün 353 K, 10 bar H₂ basıncı ve subst./kat.=103 koşullarında bir saatlik reaksiyon sürelerinde yapılan tekrar deneyleri sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.35. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	100	Etil benzen	104	104
2	100	Etil benzen	104	104
3	96	Etil benzen	100	100
4	86,8	Etil benzen	90	90
5	70,4	Etil benzen	73	73
6	65,3	Etil benzen	68	68
7	58,7	Etil benzen	61	61
8	45,2	Etil benzen	47	47
9	43,2	Etil benzen	45	45
10	38,7	Etil benzen	40	40

[Reaksiyon koşulları: P_{H2}= 10 Bar, T= 353 K, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,36 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF4]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.71. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Şekil 3.71’de görüldüğü gibi 1. ve 2. kullanımda %100 dönüşüm sağlayan [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] katalizörünün sonraki kullanımlarda aktivitesi giderek azalmaktadır. Özellikle 8. döngüde ürün dönüşümü %50’nin altına düşmüştür. 10 döngü boyunca kullanılan katalizörün son döngüde sadece %38,7 ürün dönüşümü sağladığı dolayısıyla etkinliğini oldukça kaybettiği tespit edilmiştir.

Yeniden kullanılabilirlik testlerinin bitiminde geriye kalan katalizör miktarını belirlemek için iyonik sıvı organik bir çözücü (aseton) ile muamele edilmiştir. Böylelikle iyonik sıvı içindeki aktif ve deaktif olarak bulunan katalizörün asetondaki çözünürlük farkından yararlanılarak ayırma yapılmıştır. Deaktive olan katalizör asetonda çözünemediği için ortamdan süzülerek alınmıştır. Miktar tayini yapılarak yüzde katalizör kaybı hesaplanmıştır. Buna göre [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] katalizörünün 10. döngü sonrası kütle kaybı:

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (4,1/5,0) \times 100 = \%82$$

olarak hesaplanmıştır.

3.3.2. 1-Okten hidrojenasyonu

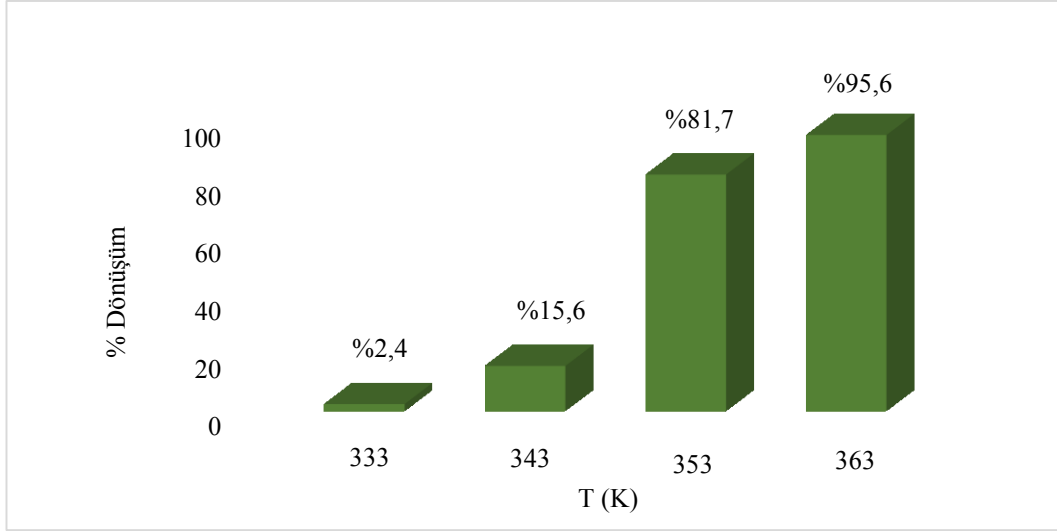
Sıcaklık etkisi:

1-oktenin n-oktana katalitik hidrojenasyon tepkimeleri 333-363 K sıcaklık aralığında, 10 bar H₂ basıncında ve subst./kat.=76 oranları ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin bir saat olduğu deneylerden elde edilen veriler Çizelge 3.36'da verilmiştir.

Çizelge 3.36. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

T (K)	P _{H2} (Bar)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
333	10	2,4	%2,4 (n-oktan)	2	2
343	10	15,6	%10,9 (n-oktan) %3,1 (2-okten) %1,6 (3-okten)	12	12
353	10	81,7	%58,3 (n-oktan) %15,3 (2-okten) %8,1 (3-okten)	62	62
363	10	95,6	%86,7 (n-oktan) %6,9 (2-okten) %2,0 (3-okten)	73	73

[Reaksiyon koşulları: n_{subst.} = 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.} = 8,36 x 10⁻⁶ mol, subst./kat. = 76, V_{[bmim][BF₄]} = 0,5 mL, t = 1 saat]



Şekil 3.72. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Deneylerde n-oktan yanında 1-okten'in izomerizasyon ürünleri olan 2-okten ve 3-oktenin de (yan ürün olarak) oluştuğu tespit edilmiştir. Hem hedef ürün (n-oktan) yüzdesinin en fazla olduğu hem de en az yan ürünün oluştuğu sıcaklığın 363 K olduğu saptanmıştır (Şekil 3.72).

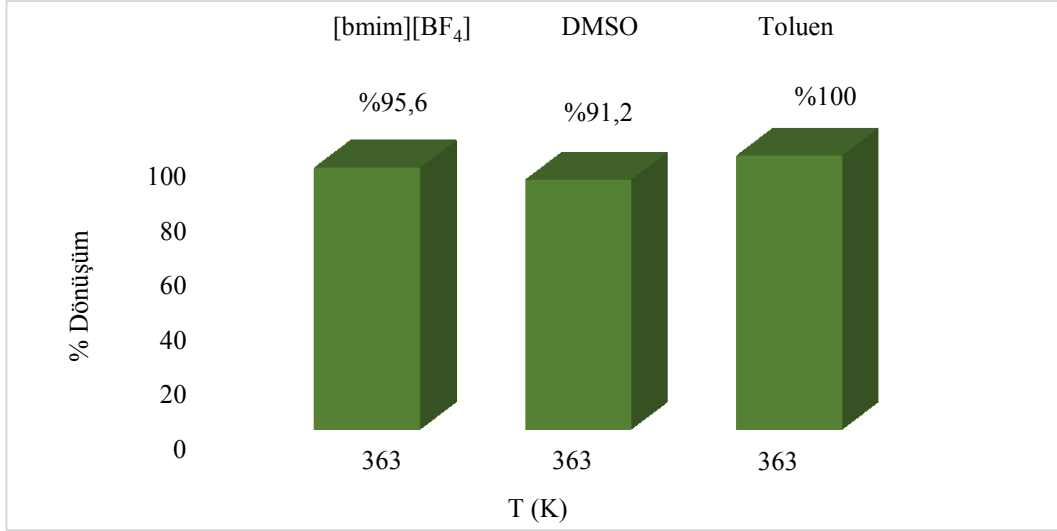
Çözücü etkisi:

1-okten hidrojenasyonunda çözücü etkisinin incelendiği çalışmalarda iyonik sıvı ([bmim][BF₄]), DMSO ve toluen ortamlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.37).

Çizelge 3.37. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim] [BF ₄]	95,6	%86,7 (n-oktan) %6,9 (2-okten) %2,0 (3-okten)	73	73
DMSO	91,2	%35,7 (n-oktan) %38,1 (2-okten) %17,4 (3-okten)	69	69
Toluen	100	%100 (n-oktan)	76	76

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, T= 363 K, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,36 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 76, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.73. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Toplam dönüşümün her üç çözücünde de %90'ın üzerinde olduğu, en yüksek dönüşüme ise toluende ulaşıldığı tespit edilmiştir (Şekil 3.73). Bunun yanında toluen ve [bmim][BF₄] ortamında yan ürün oluşumunun DMSO ortamına göre daha az olduğu bulunmuştur.

Katalizörün Yeniden kullanılabilirliği:

[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] katalizörünün 1-okten hidrojenasyonunda yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için ürün dönüşümünün en yüksek olduğu 363 K, 10 bar H₂ ve subst./kat.=76 olan şartlarda denemeler gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.38).

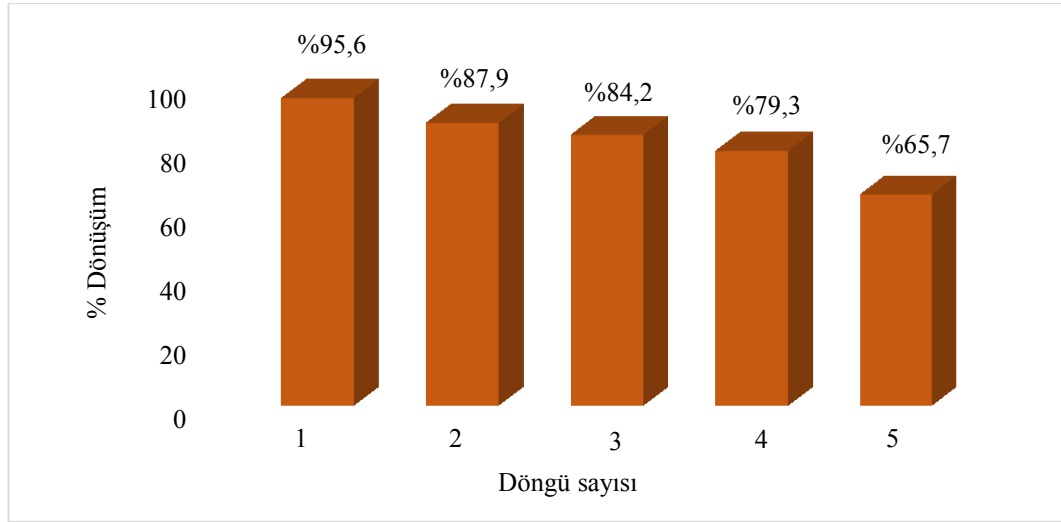
Çizelge 3.38. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	95,6	%82,2 (n-oktan)	73	73
		%10,2 (2-okten)		
		%3,2 (3-okten)		
2	87,9	%55,9 (n-oktan)	67	67
		%21,6 (2-okten)		
		%10,4 (3-okten)		

Çizelge 3.38. (Devam) 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği
(kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
3	84,2	%51,3 (n-oktan)	64	64
		%19,2 (2-okten)		
		%13,7 (3-okten)		
4	79,3	%45,4 (n-oktan)	60	60
		%21,4 (2-okten)		
		%12,4 (3-okten)		
5	65,7	%38,3 (n-oktan)	50	50
		%17,2 (2-okten)		
		%10,2 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: P_{H2}= 10 Bar, T= 363 K, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,36 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 76, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.74. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Şekil 3.74'te görüldüğü gibi katalizörün etkinliği her döngüde giderek azalmaktadır. 5. döngüde %65,7 ürün dönüşümünün elde edildiği deneylerde tüm döngüler sonunda ortamda kalan katalizör miktarının %36 olduğu saptanmıştır.

$$\% \text{Kat. kaybı} = (3,2/5,0) \times 100 = \%64$$

3.3.3. Siklohekzen hidrojenasyonu

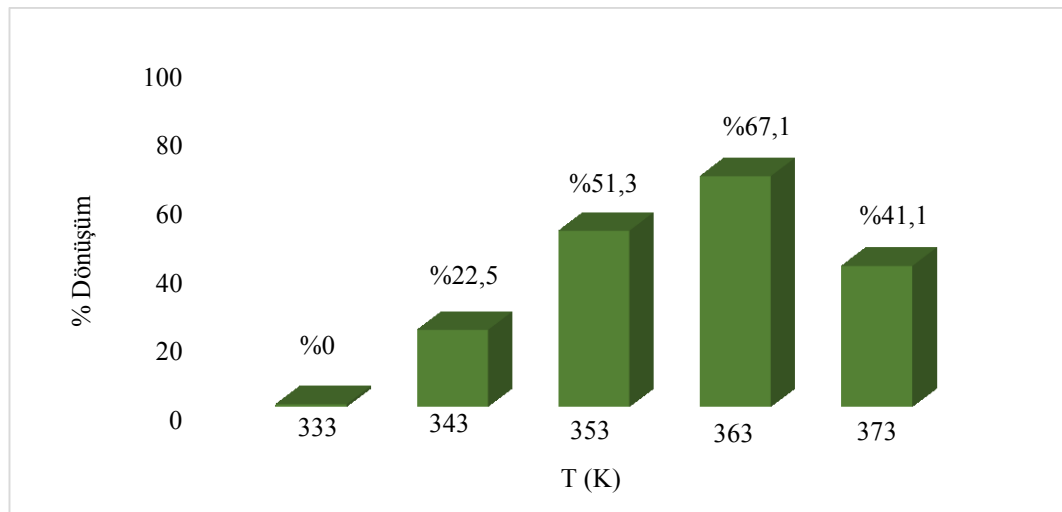
Sıcaklık etkisi:

Halka içinde çift bağ içeren siklohekzenin katalitik hidrojenasyonunda reaksiyon ürünü siklohekzandır. [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] katalizörünün bu substrat üzerindeki etkinliğinin incelendiği çalışmalarda 333-373 K sıcaklık aralığında (10 bar H₂ basıncı ve subst./kat.=118) gerçekleştirilen tepkimelerle sıcaklığın katalitik aktiviteye etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.39’da verilmiştir.

Çizelge 3.39. Siklohekzen hidrojenasyonunda sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
333	0	Siklohekzan	0	0
343	22,5	Siklohekzan	27	27
353	51,3	Siklohekzan	61	61
363	67,1	Siklohekzan	79	79
373	41,1	Siklohekzan	49	49

[Reaksiyon koşulları: P_{H2}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,36 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 118, V_{[bmim][BF4]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.75. Siklohekzen hidrojenasyonunda sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Şekil 3.75’te sıcaklığa karşı siklohekzen dönüşüm yüzdeleri görülmektedir. Buna göre katalizörün etkinliğinin en yüksek olduğu sıcaklık 363 K’dir. Bu sıcaklıkta %67,1 dönüşüme ulaşılmıştır. Sıcaklık 10 K arttırıldığında yani 373 K’de ise katalizörün etkinliğinin azaldığı (%41,1) tespit edilmiştir. Bu durumun

katalizörün 363 K'in üzerinde deaktive olmaya başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

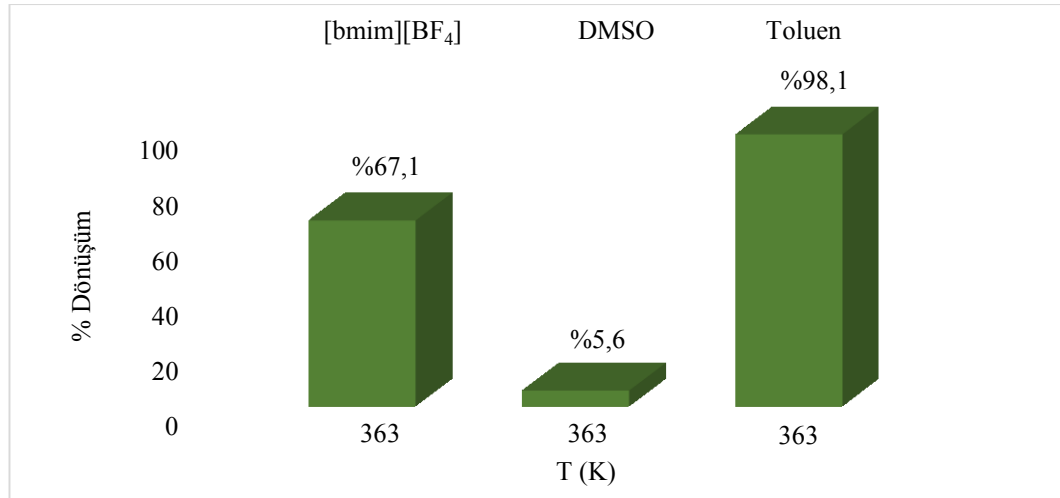
Cözücü etkisi:

Siklohekzen hidrojenasyonu üzerine reaksiyon ortamının etkisini incelemek için üç farklı çözücüde çalışılmıştır. Çözücü etkisi deneyleri 363 K sıcaklıkta 10 Bar H₂ basıncında ve subst./kat. oranı 118'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.40'da verilmiştir.

Çizelge 3.40. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	67,1	Siklohekzan	79	79
DMSO	5,6	Siklohekzan	7	7
Toluen	98,1	Siklohekzan	116	116

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, T= 363 K, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,36 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 118, V_{Çözücü}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.76. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Sonuçlardan görüldüğü üzere (Şekil 3.76) 363 K sıcaklıkta iyonik sıvı ortamında %67,1 ürün dönüşümü elde edilirken polar bir çözücü olan DMSO ortamında sadece %5,6 dönüşüm tespit edilmiştir. Bu durum DMSO molekülünün aktif metal merkeze koordine olarak katalitik döngü mekanizmasını yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. En yüksek etkinliğin katalizörün apolar bir çözücü olan toluende olduğu tespit edilmiştir (%98,1).

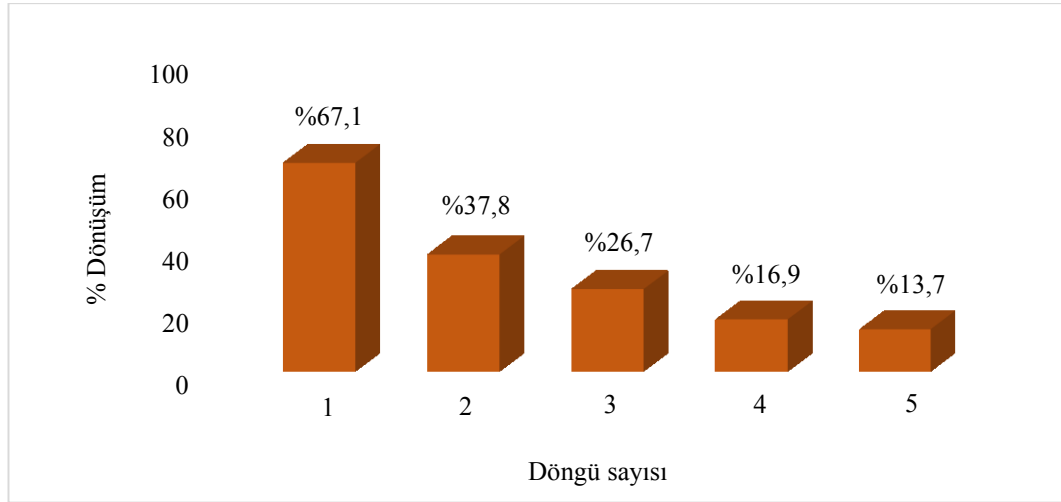
Katalizörün yeniden kullanılabilirliği:

[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] katalizörünün siklohekzen hidrojenasyonunda yeniden kullanılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalar 363 K sıcaklıkta, 10 Bar H₂ basıncında ve subst./kat. oranı 118’de gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.41).

Çizelge 3.41. Siklohekzen hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	67,1	Siklohekzan	79	79
2	37,8	Siklohekzan	45	45
3	26,7	Siklohekzan	32	32
4	16,9	Siklohekzan	20	20
5	13,7	Siklohekzan	16	16

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, T= 363 K, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,36 x10⁻⁶ mol, T= 363 K, subst./kat.= 118, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.77. Siklohekzen hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Çalışmalarda ilk kullanımda %67,1 dönüşüm sağlayan katalizörün aktivitesinin her döngüde giderek azaldığı, 5. döngü sonunda katalizör aktivitesinde %50 düşüş olduğu saptanmıştır (Şekil 3.77). Döngü deneyleri sonunda katalizör kaybı %42 olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (2,1/5,0) \times 100 = \%42$$

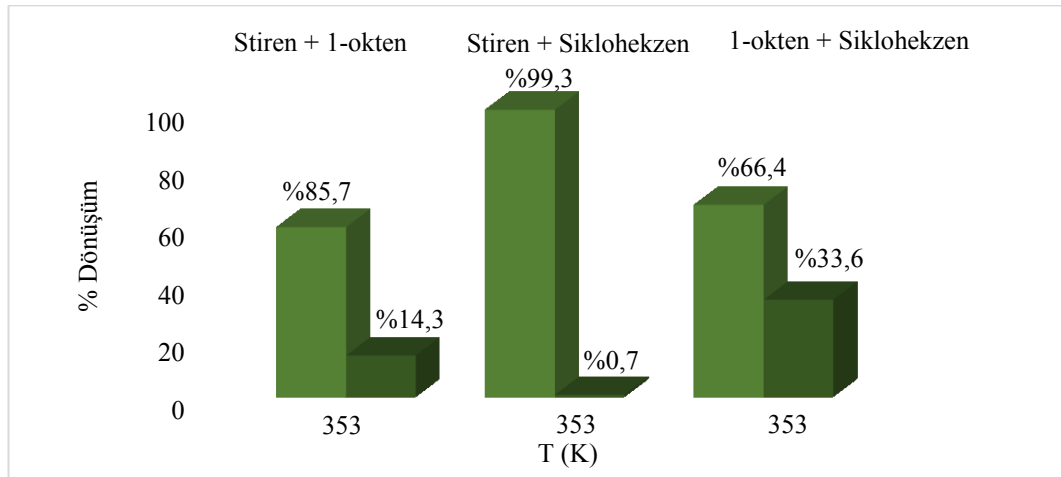
Seçicilik

Katalitik deneylerde katalizörün aynı ortamda bulunan (1:1 oranında) substratlara seçiciliğini belirleme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 353 K sıcaklık, 10 Bar H₂ basıncında yarım saat süresince tepkimeler takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.42’de verilmiştir.

Çizelge 3.42. Katalizörün seçiciliğe etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Substrat	Top. dön. (%)	Ürünler	Seçicilik	TON	TOF (saat ⁻¹)
Stiren + 1-okten	78,6	%67,4 (Etil b.)	%85,7 (Stiren) %14,3 (1-okten)	71	142
		%6,2 (n-okt.)			
		%3,1 (2-okt.)			
		%1,9 (3-okt.)			
Stiren + S.hekzen	60,2	%59,8 (Etil b.)	%99,3 (Stiren)	67	134
		%0,4 (s.hekzan)	%0,7 (s.hekzen)		
1-Okten + S.hekzen	14	%4,7 (s.hekzan)	%66,4 (1-okten)	21	42
		%9,3 (n-okt.)	%33,6 (s.hekzen)		

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, V_{substrat}= 100µL, T= 353 K, n_{kat}= 8,36 x10⁻⁶ mol, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 0,5 saat]



Şekil 3.78. Katalizör seçiciliğinin etkisi (kat.=[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂])

Çizelgedeki veriler grafiğe geçirildiğinde (T-%Dönüşüm) [Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)₂] katalizörünün stiren substratına karşı etkinliğinin en yüksek olduğu

görülmüştür (Şekil 3.78). $[\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2]$ katalizörünün substratlara karşı aynı şartlar altındaki seçicilik sıralaması stiren > 1-okten > siklohekzen olarak tespit edilmiştir.

3.4. $[\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2]$ Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar

3.4.1. Stiren hidrojenasyonu

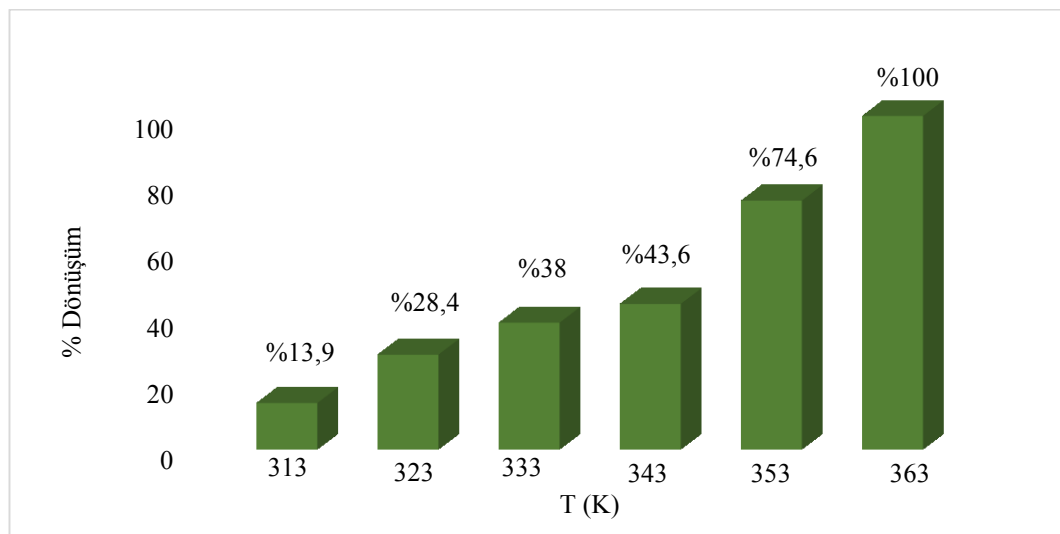
Sıcaklık etkisi:

$[\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2]$ katalizörünün stiren hidrojenasyonunda sıcaklığa bağlı aktivitesini tespit etmek için 313-363 K sıcaklık aralıklarında çalışılmıştır. Bu deneyler 10 bar H_2 basıncında ve subst./kat.=100 oranında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.43).

Çizelge 3.43. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[$\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2$])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
313	13,9	Etil benzen	14	14
323	28,4	Etil benzen	29	29
333	38	Etil benzen	38	38
343	43,6	Etil benzen	44	44
353	74,6	Etil benzen	75	75
363	100	Etil benzen	101	101

[Reaksiyon koşulları: P_{H_2} = 10 Bar, $n_{\text{subst.}}$ = $8,69 \times 10^{-4}$, $n_{\text{kat.}}$ = $8,59 \times 10^{-6}$ mol, subst./kat.= 100, $V_{[\text{bmim}][\text{BF}_4]}$ = 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.79. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[$\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2$])

Sıcaklık arttıkça aktivitesi artan katalizörün en yüksek aktivite gösterdiği sıcaklık değeri 363 K olarak tespit edilmiştir. Şekil 3.79’da görüldüğü gibi 313 K’de %13,9 etil benzen oluşumu varken sıcaklıktaki her 10 K’lik artışla katalizörün aktivitesi artış göstermiş ve 363 K’de %100 dönüşüm elde edilmiştir.

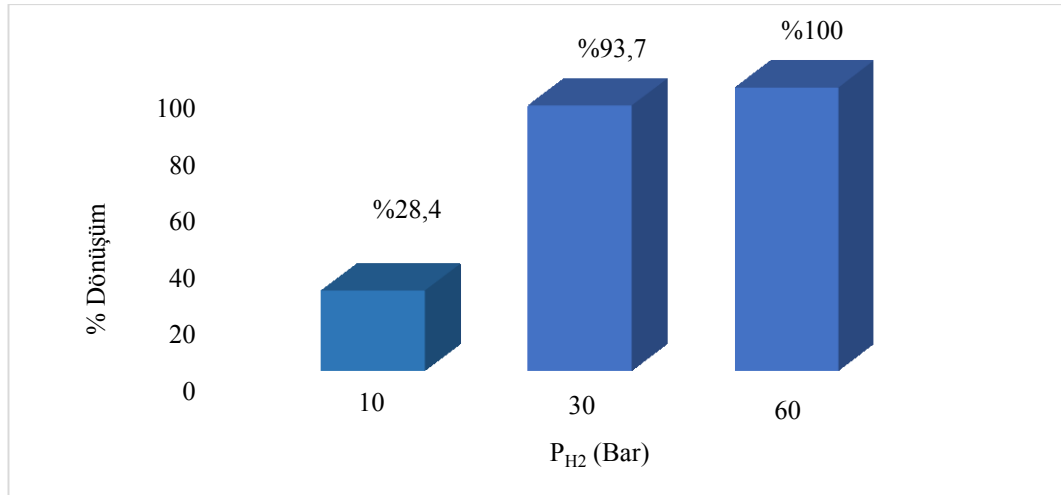
H₂ basıncı etkisi:

Hidrojenlendirmede kullanılan H₂ basıncının katalitik tepkimeye etkisini tayin etmek için 10, 30 ve 60 Bar basınçlarında çalışılmıştır. Bu çalışmalarda sıcaklık 323 K ve subst./kat. oranı 100 olarak sabit tutulmuştur (Çizelge 3.44).

Çizelge 3.44. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

P _{H₂} (Bar)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
10	28,4	Etil benzen	29	29
30	93,7	Etil benzen	95	95
60	100	Etil benzen	101	101

[Reaksiyon koşulları: T= 323 K, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,59 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 100, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.80. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Çalışmalarda hidrojen basıncının artmasıyla katalitik etkinliğin de arttığı tespit edilmiştir. En yüksek dönüşüm değerine 60 bar H₂ basıncında ulaşılmıştır (Şekil 3.80).

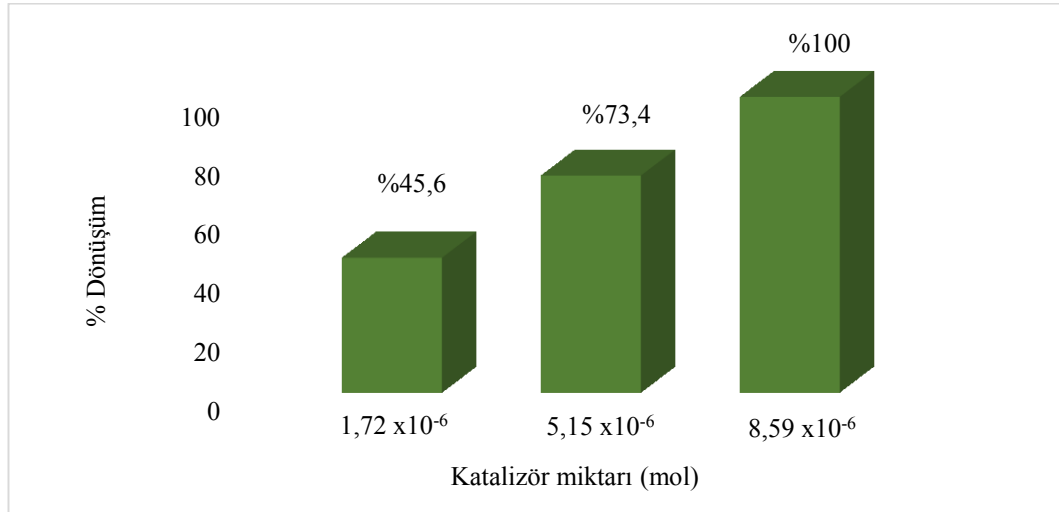
Katalizör miktarı etkisi:

$1,72 \times 10^{-6}$, $5,15 \times 10^{-6}$ ve $8,59 \times 10^{-6}$ mol katalizörün kullanıldığı katalizör miktarının katalitik tepkimeye etkisi çalışmaları 363 K sıcaklıkta ve 10 bar H₂ basıncında gerçekleştirilmiştir. Deneylede subst./kat. oranları 100, 167 ve 500 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.45).

Çizelge 3.45. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

n _{kat.} (mol)	Substrat/ katalizör	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
$1,72 \times 10^{-6}$	500	45,6	Etil benzen	230	230
$5,15 \times 10^{-6}$	167	73,4	Etil benzen	124	124
$8,59 \times 10^{-6}$	100	100	Etil benzen	101	101

[Reaksiyon koşulları: T= 363 K, n_{subst.}= $8,69 \times 10^{-4}$, P_{H₂}= 10 bar, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.81. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Şekil 3.81'den de görüldüğü gibi katalizör miktarındaki artış reaksiyon verimini artırmıştır. Buna göre çalışılan şartlarda en ideal katalizör miktarı $8,59 \times 10^{-6}$ mol olarak belirlenmiştir.

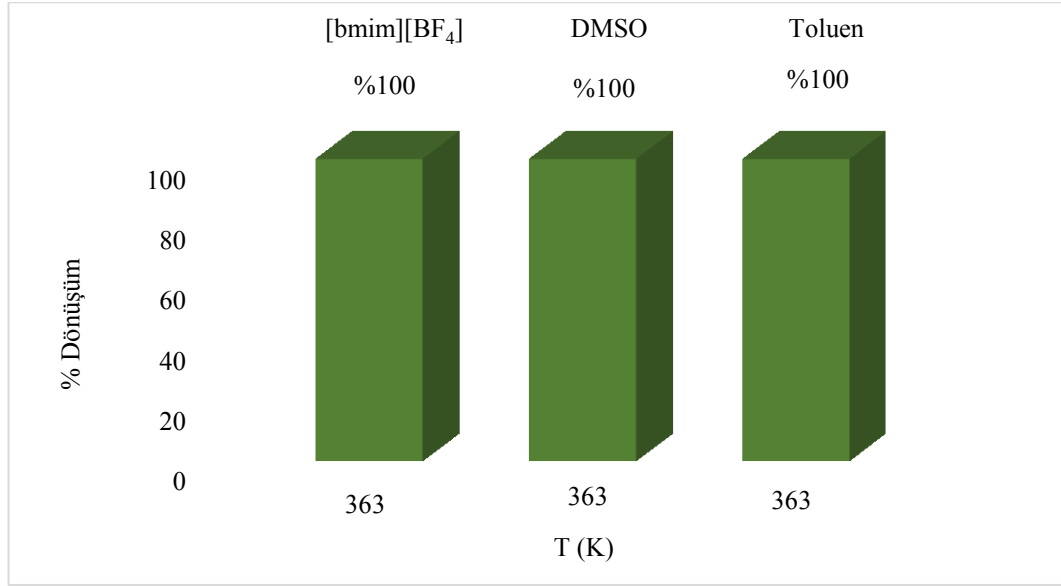
Cözücü etkisi:

[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] katalizörüyle farklı çözücü ortamlarında yapılan çalışmalarda iyonik sıvı ortamında en yüksek dönüşüm değerinin elde edildiği reaksiyon şartlarında (363 K, 10 bar H₂) çalışılmıştır (Çizelge 3.46).

Çizelge 3.46. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	100	Etil benzen	101	101
DMSO	100	Etil benzen	101	101
Toluen	100	Etil benzen	101	101

[Reaksiyon koşulları: T= 363 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,59 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 100, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.82. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Çalışmalarda katalizörün hem polar hem apolar hem de iyonik sıvı ortamında aktifliğinin %100 olduğu saptanmıştır (Şekil 3.82).

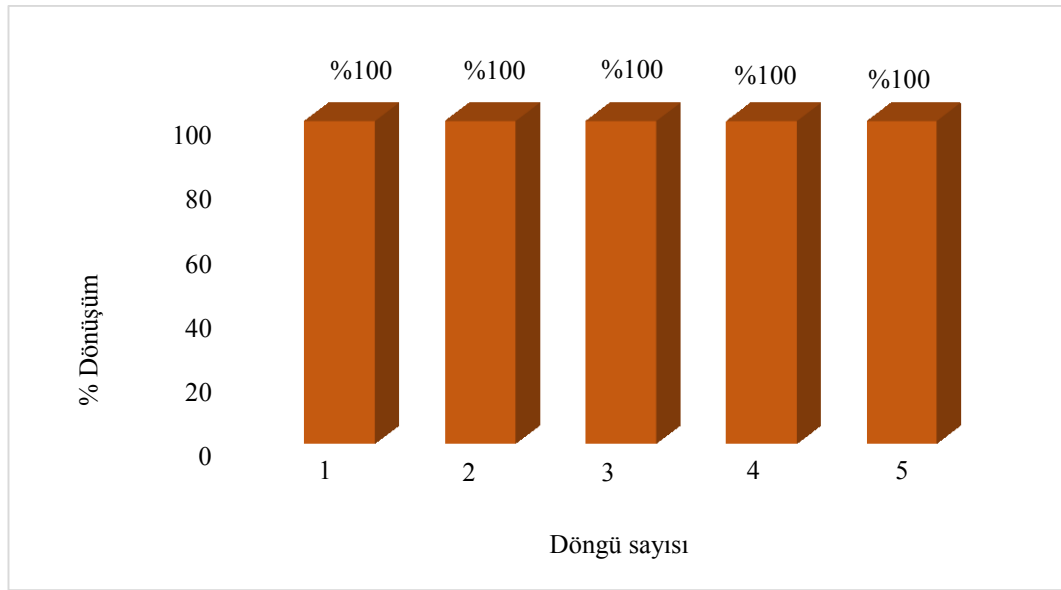
Katalizörün yeniden kullanılabilirliği:

Katalizörün stiren hidrojenasyonunda yeniden kullanılabilirlik deneyleri 363 K'de ve 10 bar H₂ basıncında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.47).

Çizelge 3.47. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	100	Etil Benzen	101	101
2	100	Etil Benzen	101	101
3	100	Etil Benzen	101	101
4	100	Etil Benzen	101	101
5	100	Etil Benzen	101	101

[Reaksiyon koşulları: T= 363 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,59 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 100, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.83. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Çalışmalarda 5. kullanım sonunda katalizörün etkinliğinde herhangi bir kaybın olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.83). Döngü deneyleri sonunda kayıp katalizör miktarı %54 olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (2,7/5,0) \times 100 = \%54$$

3.4.2. 1-Okten hidrojenasyonu

Sıcaklık etkisi:

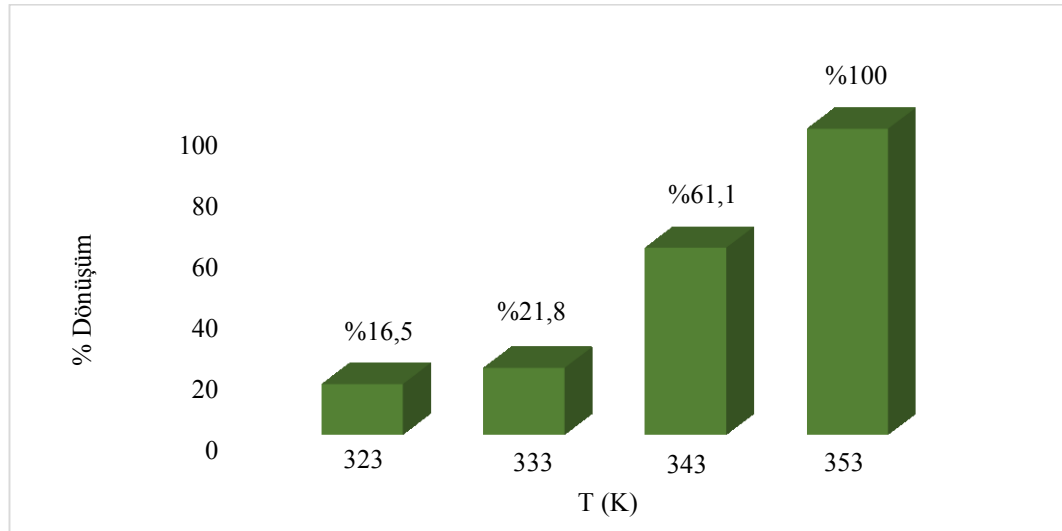
[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂] katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler 323-353 K sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda H₂ basıncı 10 bar, reaksiyon süreleri 1 saat ve subst./kat. oranı 74 olarak sabit tutulmuştur (Çizelge 3.48)

Çizelge 3.48. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
323	16,5	%12,5 (n-oktan) %2,6 (2-okten) %1,5 (3-okten)	12	12
333	21,8	%16,6 (n-oktan) %3,1 (2-okten) %2,1 (3-okten)	16	16
343	61,1	%51,4 (n-oktan) %6,3 (2-okten) %3,2 (3-okten)	45	45
353	100	%98,2 (n-oktan) %1,8 (2-okten)	74	74

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,59 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 74, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.84. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Sıcaklığın pozitif olarak etkilediğinin belirlendiği 1-okten'in hidrojenasyonunda en yüksek toplam dönüşüm 353 K'de elde edilmiştir (Şekil

3.84). Bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda yan ürünler 2-okten ve 3-okten oluşumu düşük oranda olsa da gözlenmesine rağmen 353 K’de yalnızca 2-okten oluşumu tespit edilmiştir. Dolayısıyla gerek toplam dönüşüm gerekse yan ürün oluşumu açısından katalizörün 353 K’de daha verimli olduğu saptanmıştır.

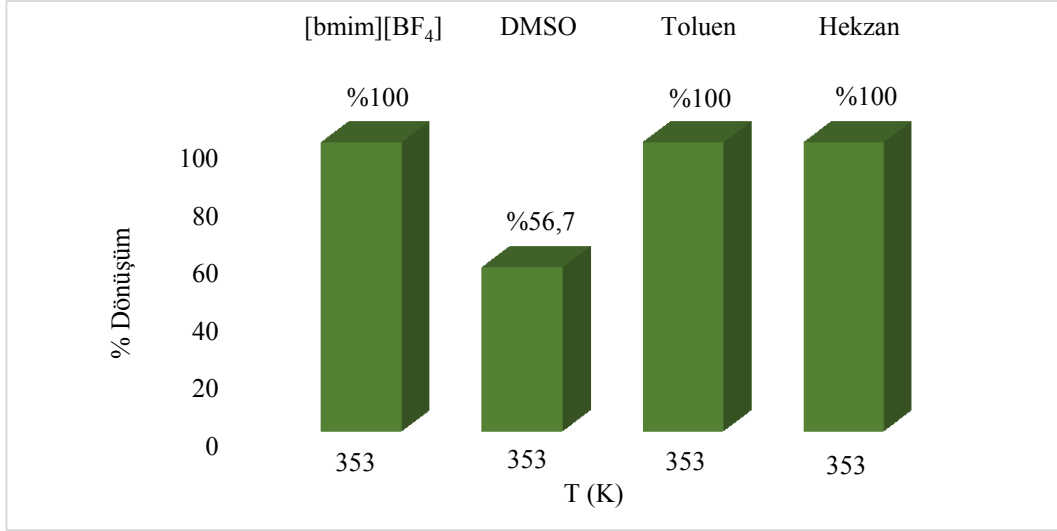
Cözücü etkisi:

Katalitik aktiviteye çözücü etkisinin incelendiği çalışmalar 353 K’de gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.49). Veriler incelendiğinde iyonik sıvı ortamında hidrojenasyon ürünü olan n-oktan dönüşümünün daha yüksek olduğu, ayrıca tek bir yan ürünle tepkimenin tamamlandığı gözlenmektedir.

Çizelge 3.49. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	100	%98,2 (n-oktan) %1,8 (2-okten)	74	74
DMSO	56,7	%29,0 (n-oktan) %17,9 (2-okten) %9,7 (3-okten)	42	42
Toluen	100	%69,9 (n-oktan) %23,8 (2-okten) %6,3 (3-okten)	74	74
Hekzan	100	%74,2 (n-oktan) %20,3 (2-okten) %5,5 (3-okten)	74	74

[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,59 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 74, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.85. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Yapılan çalışmalarda iyonik sıvı ve apolar çözücülerde katalizörün bir saatte %100 dönüşüm sağladığı, fakat polar DMSO'da toplam dönüşümün %56,7'de kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 3.85). Buna göre katalizörün apolar organik çözücülerde daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Katalizörün yeniden kullanılabilirliği:

1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği 353 K'de 1 saatlik reaksiyonlar gerçekleştirilerek 5 döngü boyunca takip edilmiştir (Çizelge 3.50).

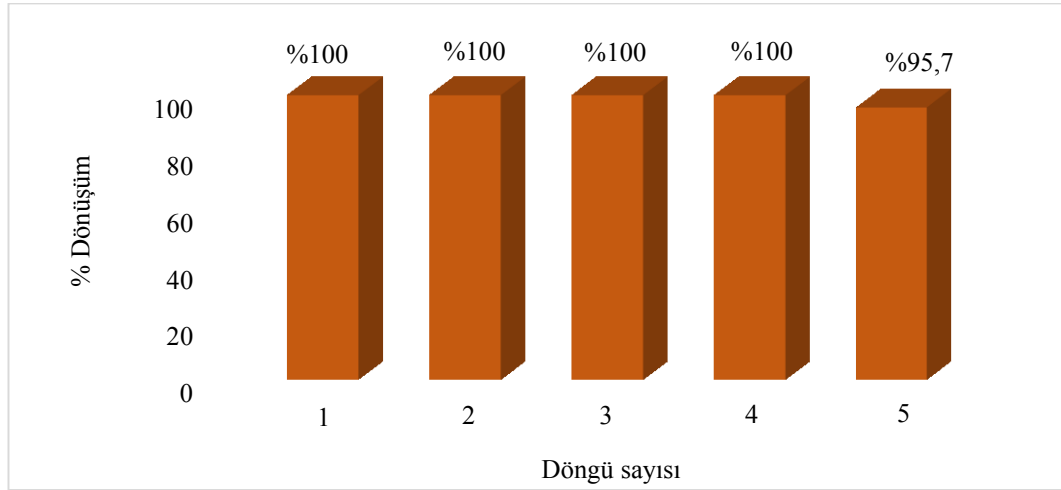
Çizelge 3.50. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	100	%98,2 (n-oktan) %1,8 (2-okten)	74	74
2	100	%98,7 (n-oktan) %1,3 (2-okten)	74	74
3	100	%99,0 (n-oktan) %1 (2-okten)	74	74

Çizelge 3.50. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
4	100	%95,7 (n-oktan)	74	74
		%2,8 (2-okten)		
		%1,5(3-okten)		
5	95,7	%85,7 (n-oktan)	71	71
		%7,4 (2-okten)		
		%2,6 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,59 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 74, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.86. 1-Okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Veriler incelendiğinde toplam dönüşümün 4 döngü boyunca %100 olduğu gözlenmektedir. Bu döngüler süresince hedef ve yan ürün oluşum yüzdeleri bir miktar farklılık gösterse de hedef ürün seçiciliğinin %95'in üzerinde olduğu görülmektedir.

Şekil 3.86'dan görüldüğü gibi 5. kullanım sonunda toplam dönüşüm %95,7'ye düşmektedir. Bu döngüde yan ürün oluşum yüzdelerinde artışın başladığı tespit edilmiştir. Buna rağmen n-oktan seçiciliğinin bu döngüde de çok yüksek olduğu söylenebilir. Tüm döngüler sonunda katalizör kaybı %30 olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (1,5/5,0) \times 100 = \%30$$

3.4.3. Siklohekzen hidrojenasyonu

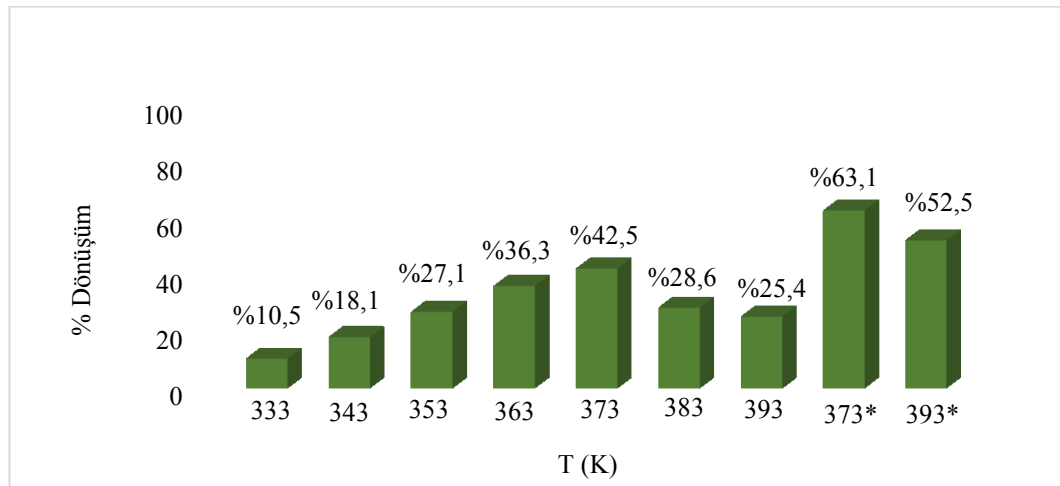
Sıcaklık etkisi:

Siklohekzenin siklohekzana hidrojenlendirilmesinde 333-393 K sıcaklıklarında denemeler gerçekleştirilerek katalitik tepkimeye sıcaklık etkisi incelenmiştir. Çalışmada H₂ basıncı 10 Bar, subst./kat. oranı 115 olarak sabit tutulmuştur (Çizelge 3.51)

Çizelge 3.51. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
333	10,5	Siklohekzan	12	12
343	18,1	Siklohekzan	21	21
353	27,1	Siklohekzan	31	31
363	36,3	Siklohekzan	42	42
373	42,5	Siklohekzan	49	49
383	28,6	Siklohekzan	33	33
393	25,4	Siklohekzan	29	29
373*	63,1	Siklohekzan	73	12
393*	52,5	Siklohekzan	60	10

[Reaksiyon koşulları: P_{H2}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,59 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 115, V_{[bmim][BF4]}=0,5 mL, t= 1 saat] *Reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.87. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Şekil 3.87’de görüldüğü gibi 333 K’de %10 siklohekzan oluşumu varken 373 K’e kadar olan 10 K sıcaklık artışlarıyla dönüşüm %42,5’a yükselmiştir. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında yani 383 ve 393 K sıcaklıklarda katalizör

aktivitesinde azalma meydana gelmiştir. 393 K’de 1 saatlik reaksiyon sonunda %25,4 ürün oluşumu elde edilmiştir.

Dönüşümün en yüksek olduğu 373 K ve en fazla düşüşün gözlemlendiği 393 K sıcaklıklarında reaksiyon süreleri 6 saate çıkarılmış ve benzer şekilde 373 K’de katalizörün daha etkin olduğu gözlenmiştir.

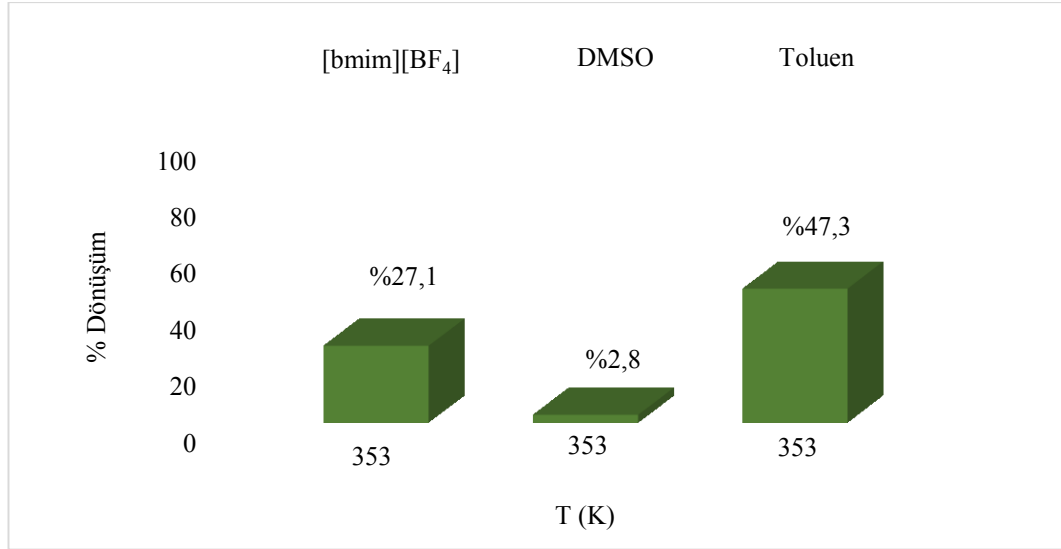
Çözücü etkisi:

Farklı çözücülerde gerçekleştirilen siklohekzen hidrojenasyonunda 353 K’de 10 bar H₂ basıncında denemeler yapılmıştır (Çizelge 3.52).

Çizelge 3.52. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	27,1	Siklohekzan	31	31
DMSO	2,8	Siklohekzan	3	3
Toluen	47,3	Siklohekzan	54	54

[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,59 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 115, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.88. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Çalışmalarda iyonik sıvı ortamında %27,1 dönüşüm elde edilirken toluende dönüşüm %47,3 olarak bulunmuştur. Polar çözücü DMSO’da ise katalizör aktivitesinin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.88).

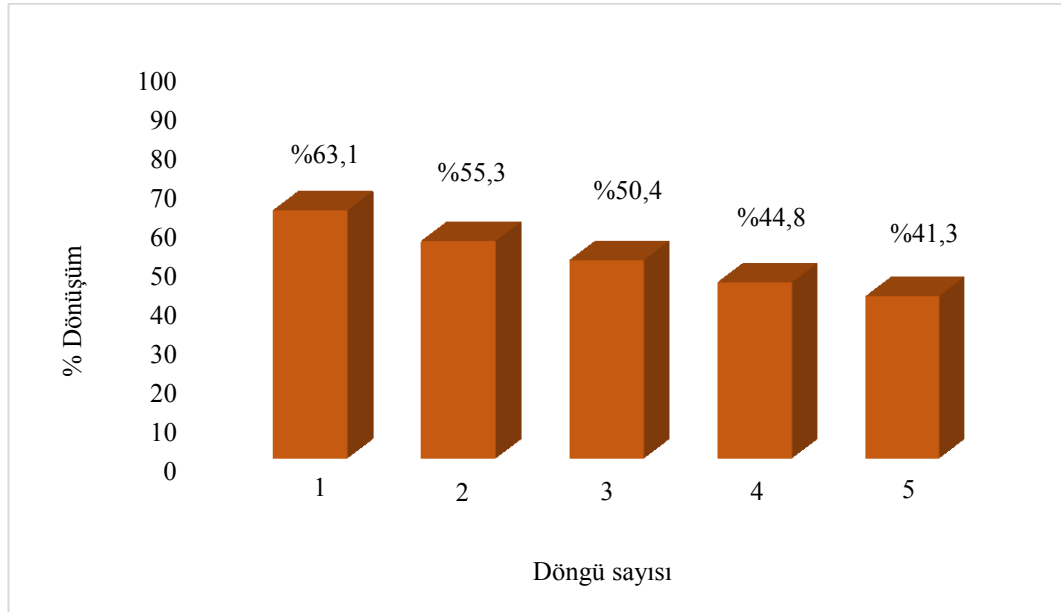
Katalizörün yeniden kullanılabilirliği:

373 K'de 6 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilen yeniden kullanılabilirlik deneylerinde döngü sayısı 5 olarak çalışılmıştır (Çizelge 3.53).

Çizelge 3.53. Siklohekzen hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	63,1	Siklohekzan	73	12
2	55,3	Siklohekzan	64	11
3	50,4	Siklohekzan	58	10
4	44,8	Siklohekzan	51	9
5	41,3	Siklohekzan	47	8

[Reaksiyon koşulları: T= 373 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,59 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 115, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.89. Siklohekzen hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)₂])

Döngüler sonunda toplam dönüşümde %20 civarında bir azalma meydana gelmiştir (Şekil 3.89). Toplam katalizör kaybı %38 olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (1,9/5,0) \times 100 = \%38$$

3.5. [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar

3.5.1. Stiren hidrojenasyonu

Sıcaklık etkisi:

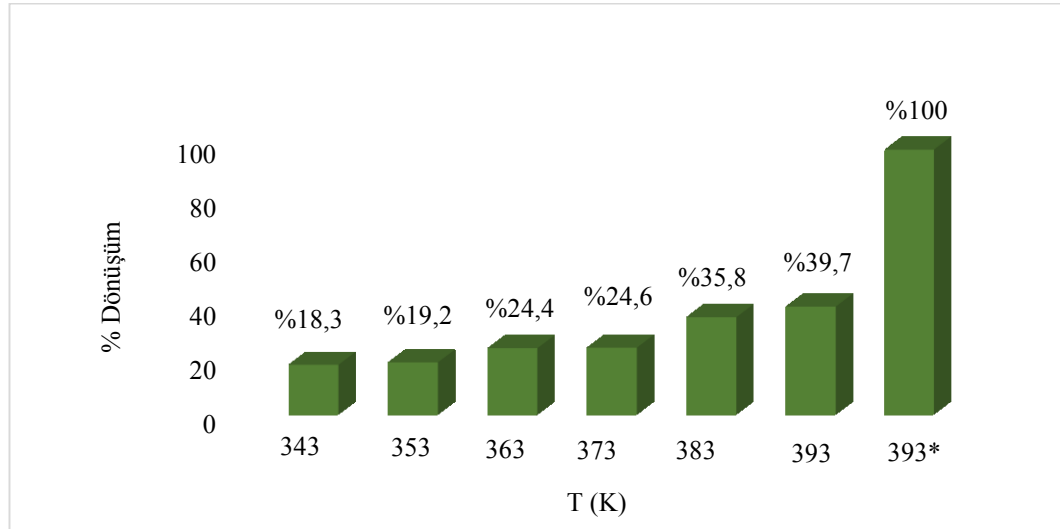
[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl katalizörünün stiren hidrojenasyonunda etkinliğinin incelendiği çalışmalarda 6 farklı sıcaklıkta denemeler gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.54).

Çizelge 3.54. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
343	18,3	Etil benzen	20	20
353	19,2	Etil benzen	21	21
363	24,4	Etil benzen	26	26
373	24,6	Etil benzen	26	26
383	35,8	Etil benzen	38	38
393	39,7	Etil benzen	43	43
393*	100	Etil benzen	107	107

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,09 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 106, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]

(* Reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.)



Şekil 3.90. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Çizelge 3.54'teki veriler incelendiğinde 1 saatlik reaksiyon sürelerinde sıcaklıktaki artışla dönüşümün az da olsa arttığı gözlenmektedir. Son sıcaklık değeri 393 K'de toplam dönüşüm %39,7'ye ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta reaksiyon süresi 6

saate çıkarılarak katalitik tepkime takip edilmiş ve dönüşümün %100'e ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 3.90).

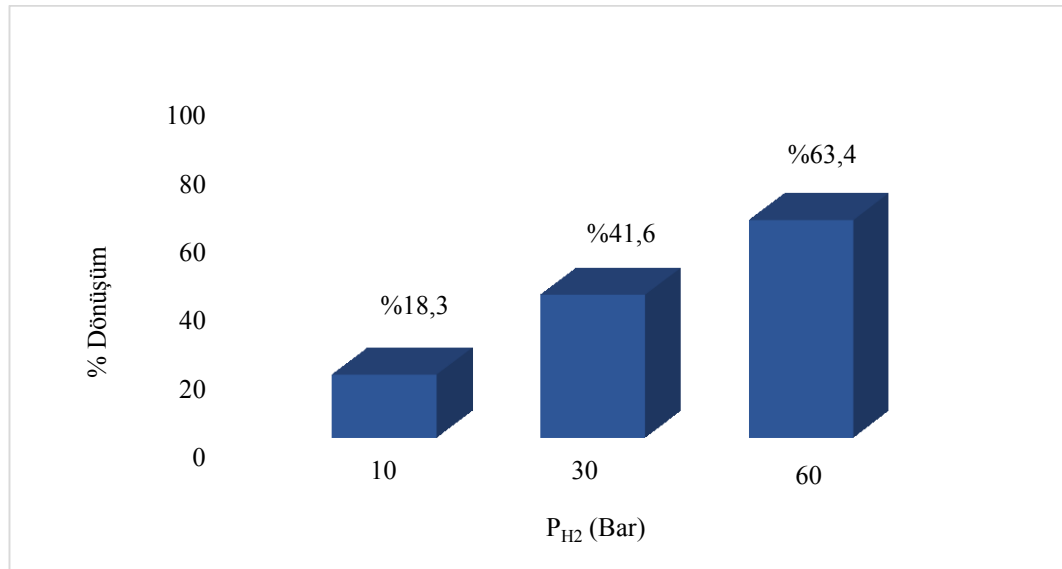
H₂ basıncı etkisi:

Katalitik tepkimeye H₂ basıncının etkisini incelemek için 343 K sıcaklıkta 10, 30 ve 60 bar değerlerinde denemeler yapılmıştır (Çizelge 3.55).

Çizelge 3.55. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

P _{H2} (Bar)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
10	18,3	Etil benzen	20	20
30	41,6	Etil benzen	45	45
60	63,4	Etil benzen	68	68

[Reaksiyon koşulları: T= 343 K, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,09 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 106, V_{[bmim][BF4]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.91. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Şekil 3.91'de görüldüğü gibi 10 bar'dan 60 bar'a doğru aktivitede düzenli bir artış olduğu tespit edilmiştir.

Katalizör miktarı etkisi:

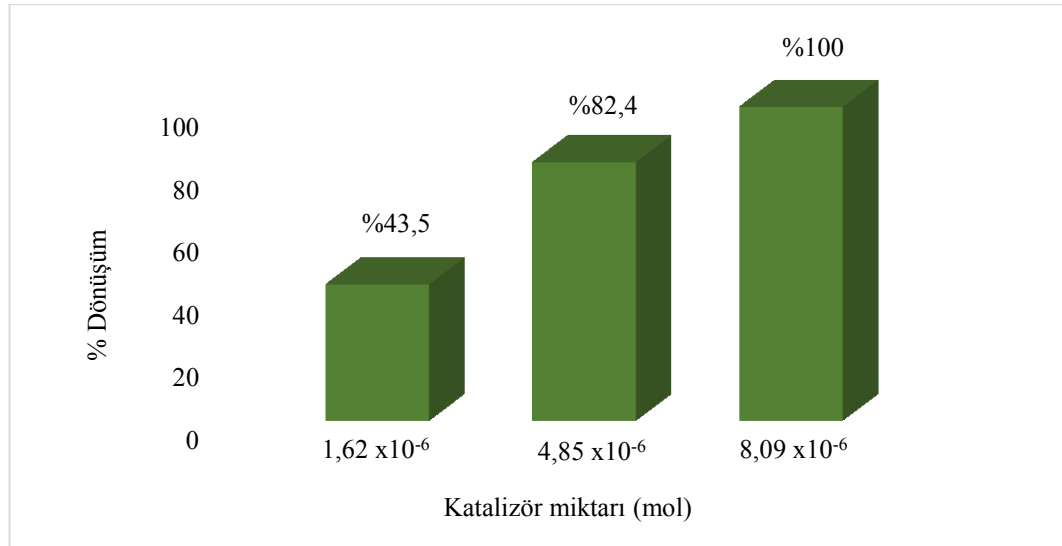
Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisinin incelendiği çalışmalarda 1,62 x10⁻⁶, 4,85 x10⁻⁶ ve 8,09 x10⁻⁶ mol katalizör kullanılarak 393 K

sıcaklıkta, 10 bar H₂ basıncında 6 saatlik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Deneylede subst./kat. oranları 106, 177 ve 531 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.56).

Çizelge 3.56. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

n _{kat.} (mol)	Substrat/ katalizör	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1,62 x10 ⁻⁶	531	43,5	Etil benzen	233	39
4,85 x10 ⁻⁶	177	82,4	Etil benzen	148	25
8,09 x10 ⁻⁶	106	100	Etil benzen	107	18

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, P_{H₂}= 10 bar, subst./kat.= 106, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.92. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Çalışmalarda 6 saatlik reaksiyon sonunda en fazla dönüşümün 8,09 x 10⁻⁶ mol katalizörün kullanıldığı tepkimede olduğu tespit edilmiştir. Katalizör miktarındaki artışla ürün oluşumundaki düzenli artış Şekil 3.92’de görülmektedir.

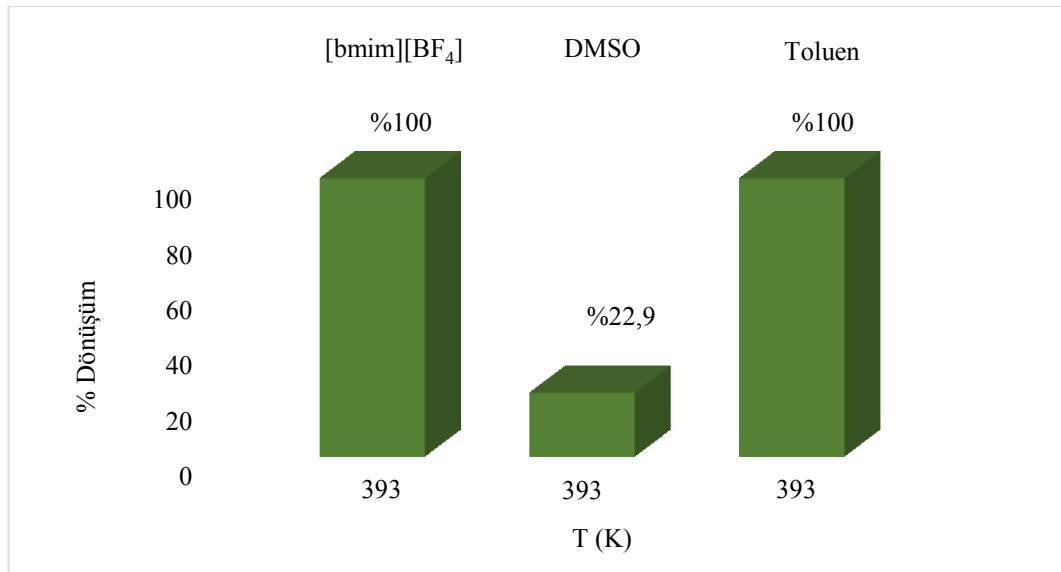
Cözücü etkisi:

Farklı polaritede organik çözücüler kullanılan çözücü etkisi deneyleri 393 K, 10 bar H₂ basıncında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.57).

Çizelge 3.57. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	100	Etil benzen	107	18
DMSO	22,9	Etil benzen	25	4
Toluen	100	Etil benzen	107	18

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,09 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 106, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.93. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Şekil 3.93'te görüldüğü gibi DMSO ortamında 6 saat sonunda %22,9 etil benzen dönüşümüne ulaşılırken iyonik sıvı ve toluende aynı şartlarda %100 ürün elde edilmiştir. Bu durum [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl katalizörünün her iki çözücüde de etkinliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

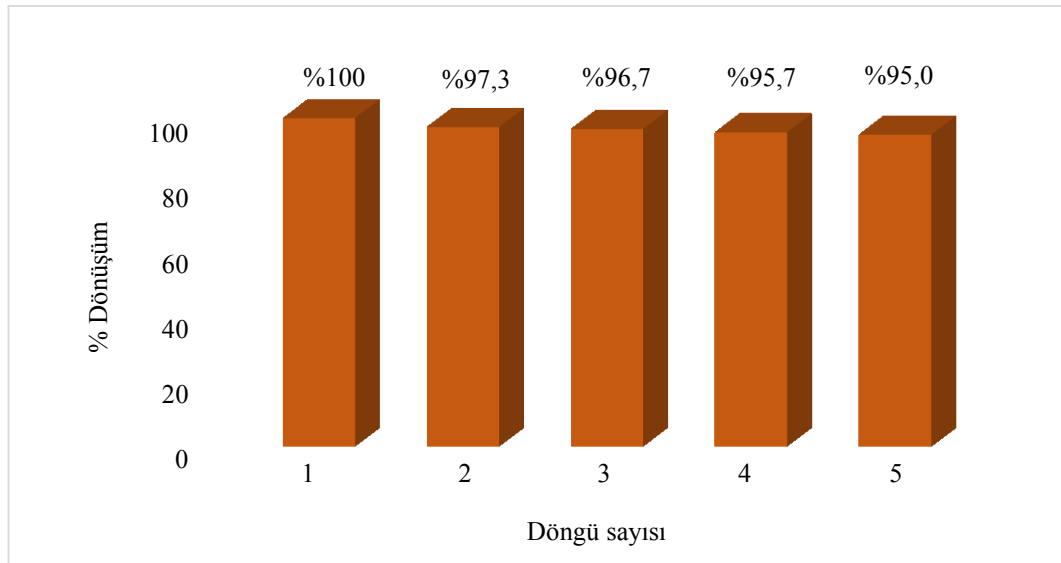
Katalizörün Yeniden kullanılabilirliği:

[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl katalizörü ile stiren hidrojenasyonunda yeniden kullanılabilirlik testlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.58'de verilmiştir.

Çizelge 3.58. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	100	Etil benzen	107	18
2	97,3	Etil benzen	105	17
3	96,7	Etil benzen	104	17
4	95,7	Etil benzen	103	17
5	95,0	Etil benzen	102	17

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H2}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,09 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 106, V_{[bmim][BF4]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.94. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

393 K'de 6 saatlik kullanımda %100 dönüşüm sağlayan katalizörün 5. kullanım sonunda aktivitesinde %5'lik düşüş olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.94). Döngüler sonunda ortamdaki katalizör kaybının %18 olduğu saptanmıştır.

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (0,9/5,0) \times 100 = \%18$$

3.5.2. 1-okten hidrojenasyonu

Sıcaklık etkisi:

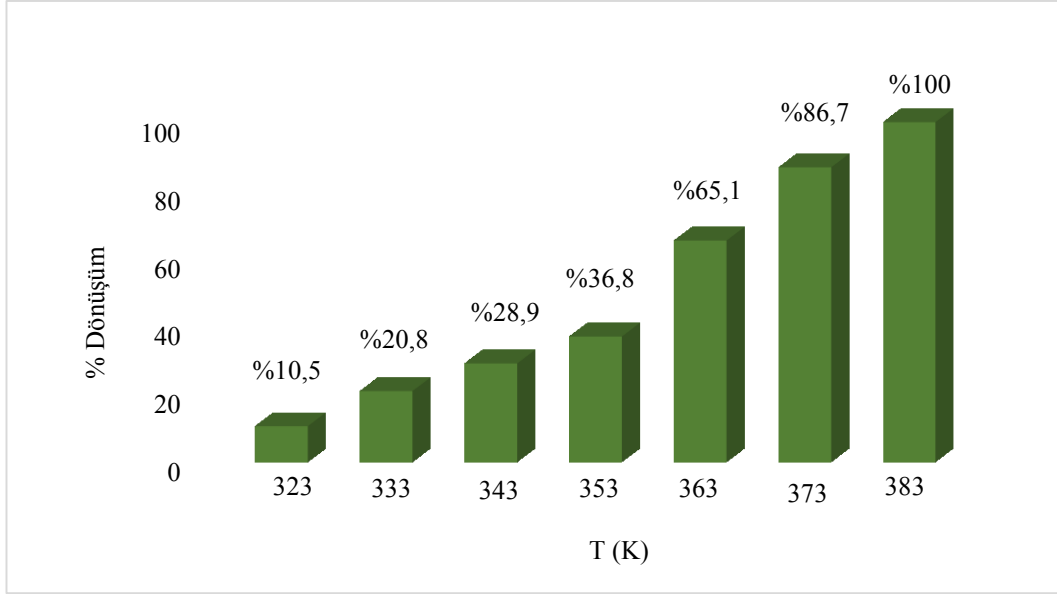
1-okten'in n-oktan'a katalitik hidrojenasyonunda sentezlenen [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl katalizörünün etkisinin incelendiği çalışmalarda 323-383 K

aralığında 7 farklı sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde H₂ basıncı 10 bar, subst./kat. oranı 79 ve reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.59).

Çizelge 3.59. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
323	10,5	%3,7 (n-oktan) %4,2 (2-okten) %2,5 (3-okten)	83	83
333	20,8	%5,9 (n-oktan) %9,1 (2-okten) %5,8 (3-okten)	16	16
343	28,9	%15,2 (n-oktan) %7,7 (2-okten) %6,0 (3-okten)	23	23
353	36,8	%18,2 (n-oktan) %11,1 (2-okten) %7,5 (3-okten)	29	29
363	65,1	%30,7 (n-oktan) %20,4 (2-okten) %14,1 (3-okten)	51	51
373	86,7	%46,0 (n-oktan) %24,3 (2-okten) %16,4 (3-okten)	68	68
383	100	%62,5 (n-oktan) %26,6 (2-okten) %10,9 (3-okten)	79	79

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,09 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 79, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.95. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

10 bar H₂ basıncında 1 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyonlarda [Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl katalizörünün etkinliğinin sıcaklıkla arttığı ve 383 K'de %100 toplam dönüşüme ulaşıldığı gözlenmiştir (Şekil 3.95). Bu sıcaklıktaki ürün dağılımının %62,5 n-oktan, %26,6 2-okten ve %10,9 3-okten olduğu tespit edilmiştir.

Cözücü etkisi:

Farklı çözücülerde gerçekleştirilen 1-okten hidrojenasyonunun en yüksek verimle [bmim][BF₄] içerisinde gerçekleştiği (383 K, 10 bar H₂) tespit edilmiştir (Çizelge 3.60). Diğer çözücülerdeki etkinlik sıralaması toluen > DMSO şeklindedir (Şekil 3.96)

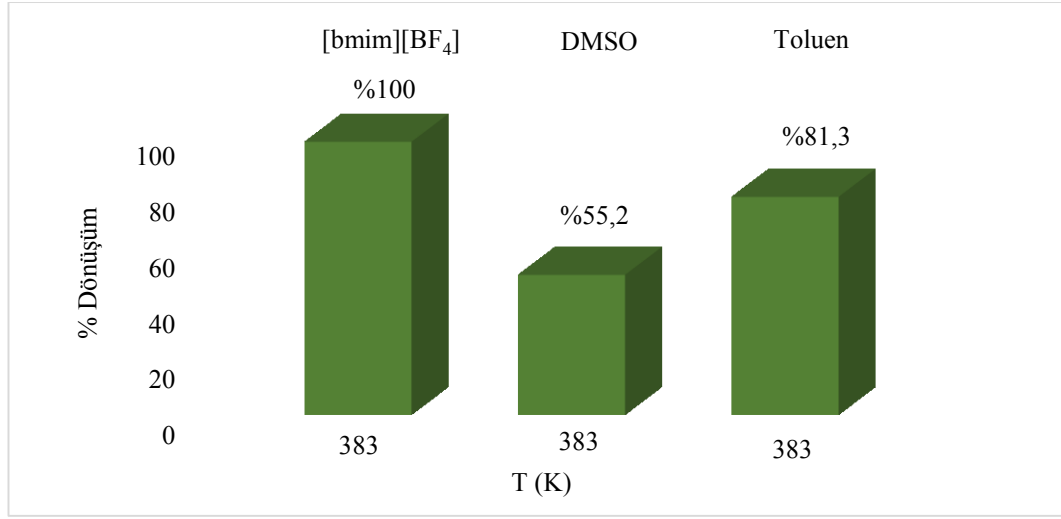
Çizelge 3.60. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	100	%62,5 (n-oktan)	79	79
		%26,6 (2-okten)		
		%10,9 (3-okten)		
DMSO	55,2	%27,2 (n-oktan)	43	43
		%17,7 (2-okten)		
		%10,3 (3-okten)		

Çizelge 3.60. (Devam) 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
Toluen	81,3	%52,3 (n-oktan)	64	64
		%18,4 (2-okten)		
		%10,6 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: T= 383 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,09 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 79, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.96. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Katalizörün yeniden kullanılabilirliği:

383 K’de katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalar 5 döngü boyunca incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.61’de verilmiştir.

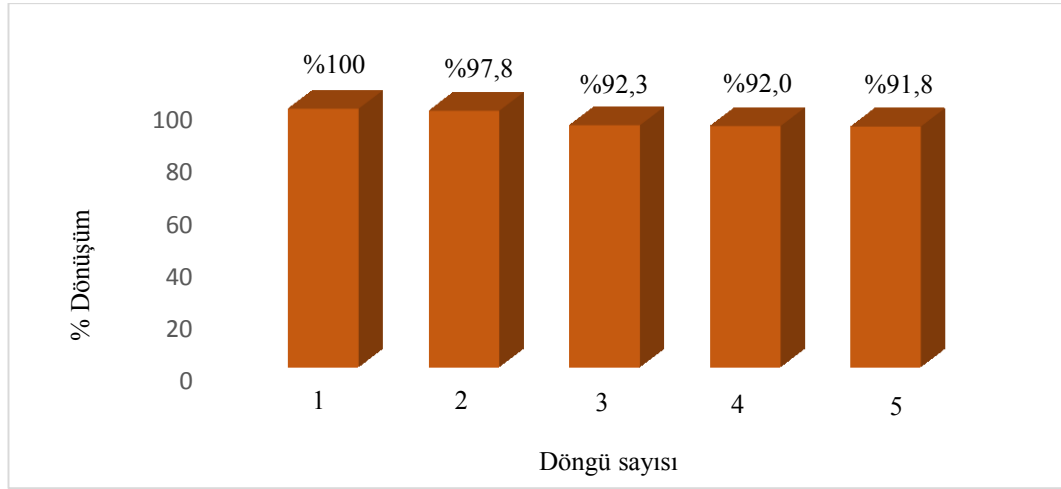
Çizelge 3.61. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	100	%62,5 (n-oktan)	79	79
		%26,6 (2-okten)		
		%10,9 (3-okten)		
2	97,8	%73,4 (n-oktan)	77	77
		%17,8 (2-okten)		
		%6,5 (3-okten)		

Çizelge 3.61. (Devam) 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği
(kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
3	92,3	%54,3 (n-oktan)	73	73
		%27,3 (2-okten)		
		%10,6 (3-okten)		
4	92	%45,9 (n-oktan)	72	72
		%32,9 (2-okten)		
		%12,1 (3-okten)		
5	91,8	%43,9 (n-oktan)	72	72
		%33,1 (2-okten)		
		%14,7 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: T= 383 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,09 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 79, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.97. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

10 bar H₂ basıncında 1 saatte 1. kullanımda %100 olan toplam dönüşüm 5. kullanımın ardından yaklaşık %92'ye düşmüştür. Çalışmalarda 2. kullanımda n-oktan dönüşümünde artış tespit edilse de (%73,4) toplam dönüşümde düşüş olduğu görülmüştür (Şekil 3.97). 5 döngü sonunda ortamdaki katalizör kaybı %14 olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (0,7/5,0) \times 100 = \%14$$

3.5.3. Siklohekzen hidrojenasyonu

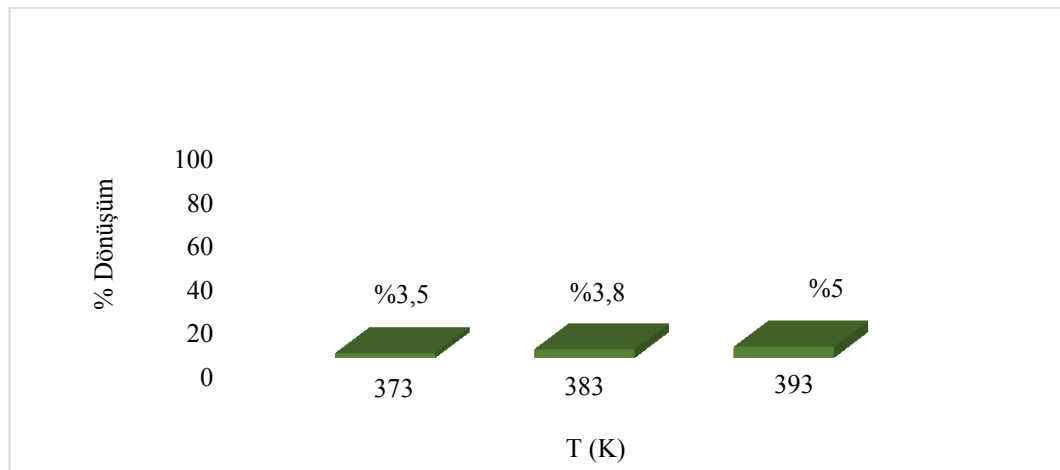
Sıcaklık etkisi:

[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl katalizörü ile siklohekzen hidrojenasyonunda düşük sıcaklıklarda herhangi bir dönüşüme rastlanmadığı için reaksiyon 373 K ve daha yüksek sıcaklıklarda, 10 bar H₂ basıncında ve subst./kat. oranı 122 alınarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.62).

Çizelge 3.62. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
373	3,5	Siklohekzan	4	0,7
383	3,8	Siklohekzan	5	0,8
393	5	Siklohekzan	6	1

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,09 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 122, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.98. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Halka içinde çift bağ içeren siklohekzenin siklohekzana hidrojenasyonunda sözkonusu katalizörün aktivitesinin oldukça düşük olduğu Şekil 3.98’de görülmektedir. 393 K sıcaklıkta 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda ancak %5 ürün dönüşümüne ulaşılabilmektedir.

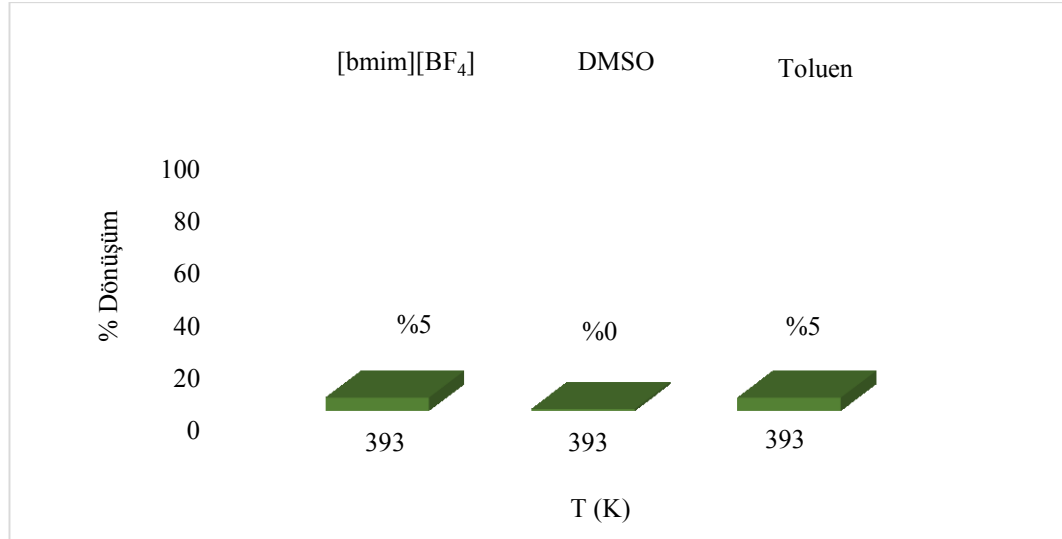
Cözücü etkisi:

Organik çözücülerde de gerçekleştirilen siklohekzen hidrojenlendirme tepkimelerinde katalizör aktivitesinin yine düşük olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.63).

Çizelge 3.63. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	5	Siklohekzan	6	1
DMSO	0	Siklohekzan	0	0
Toluen	5	Siklohekzan	6	1

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,09 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 122, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.99. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl)

393 K'de, 10 Bar H₂ basıncında 6 saat süresince katalizörün [bmim][BF₄] ve toluende aynı oranda dönüşüme neden olduğu DMSO'da dönüşümün yok denecek kadar az olduğu bulunmuştur (Şekil 3.99).

3.6. [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar

3.6.1. Stiren hidrojenasyonu

Sıcaklık etkisi:

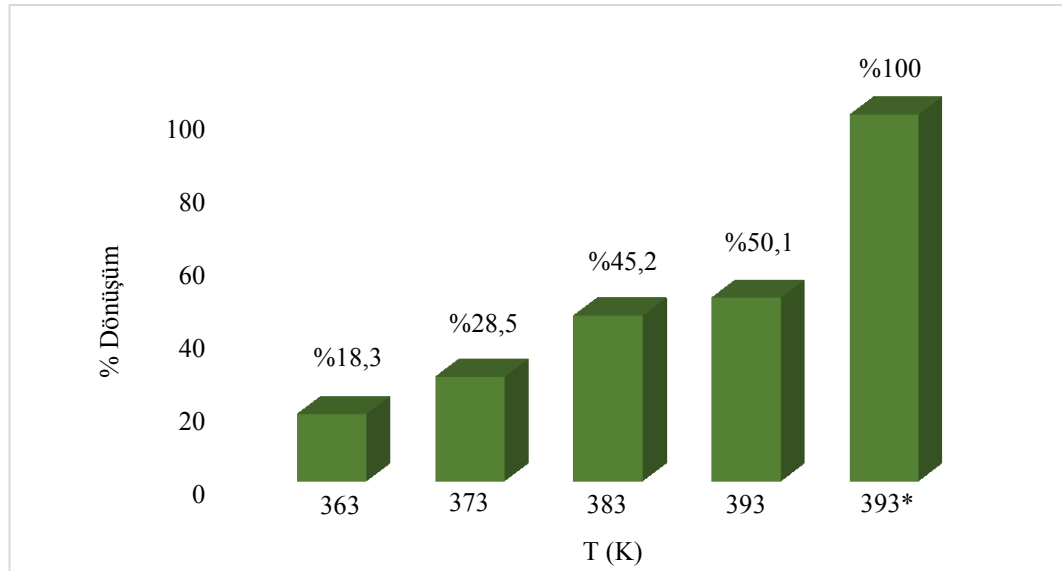
[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl katalizörünün stiren hidrojenasyonundaki etkinliği çalışmalarında 363-393 K sıcaklıkları arasında dört farklı sıcaklıkta denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemelerde H₂ basıncı 10 Bar ve subst./kat. oranı 103 olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.64).

Çizelge 3.64. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
363	18,3	Etil benzen	19	19
373	28,5	Etil benzen	30	30
383	45,2	Etil benzen	47	47
393	50,1	Etil benzen	52	52
393*	100	Etil benzen	105	105

[Reaksiyon koşulları: P_{H2}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,30 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF4]}= 0,5 mL, t= 1 saat]

*Reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.100. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

10 bar H₂ basıncında 1 saat süresince sürdürülen tepkimelerde ürün dönüşümü %18,3'ten %50,1'e artış göstermiştir (Şekil 3.100). 393 K'de reaksiyon süresi uzatıldığında (6 saat) reaksiyonun tamamlandığı tespit edilmiştir.

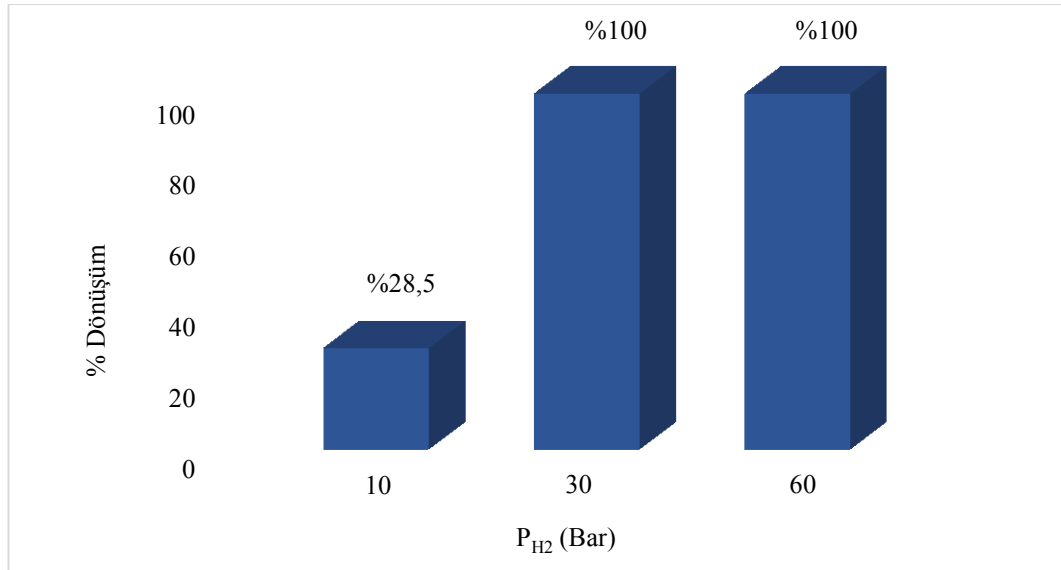
H₂ basıncı etkisi:

10, 30 ve 60 bar H₂ basınçlarında gerçekleştirilen stiren hidrojenasyonunda [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl katalizörü etkinliğinin 10 bar H₂ basıncında %28,5 iken 30 ve 60 barda %100'e çıktığı tespit edilmiştir (Çizelge 3.65).

Çizelge 3.65. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

P _{H2} (Bar)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
10	28,5	Etil benzen	30	30
30	100	Etil benzen	105	105
60	100	Etil benzen	105	105

[Reaksiyon koşulları: T= 373 K, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,30 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF4]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.101. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Elde edilen verilerden [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl katalizörü için optimum H₂ basıncının 30 bar olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 3.101).

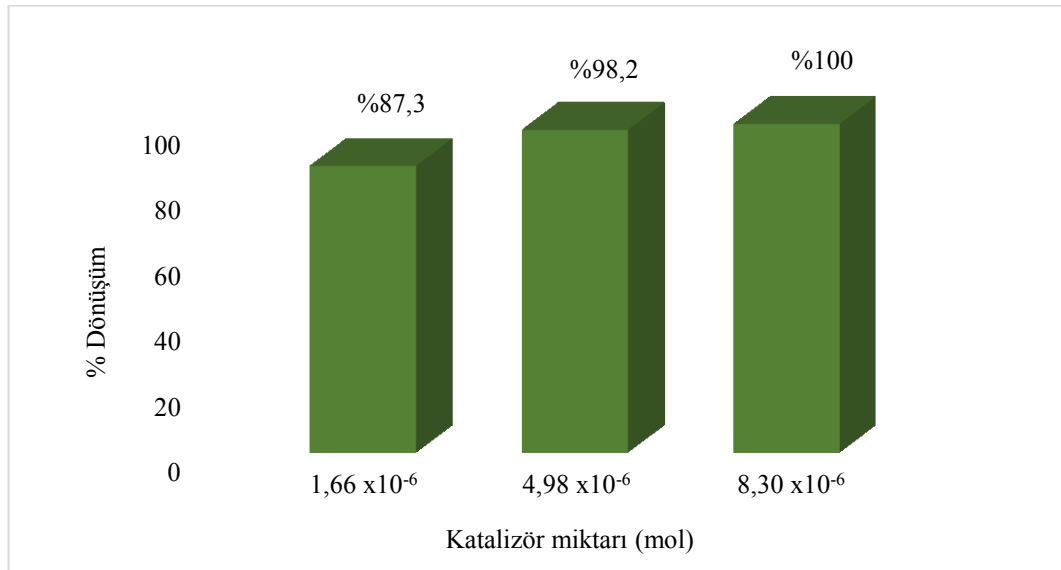
Katalizör miktarı etkisi:

Farklı miktarlarda $[\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl}$ katalizörü kullanılarak takip edilen tepkimelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.66'de verilmiştir. Deneylede 393 K sıcaklıkta, 10 Bar H_2 basıncında çalışılmıştır. Hesaplanan subst./kat. oranları 103, 173 ve 518'dir.

Çizelge 3.66. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat. $=[\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl}$)

$n_{\text{kat.}}$ (mol)	Substrat/ katalizör	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
$1,66 \times 10^{-6}$	518	87,3	Etil benzen	457	76
$4,98 \times 10^{-6}$	173	98,2	Etil benzen	171	29
$8,30 \times 10^{-6}$	103	100	Etil benzen	105	17

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, $n_{\text{subst.}}= 8,69 \times 10^{-4}$, $n_{\text{kat.}}= 8,30 \times 10^{-6}$ mol, $P_{\text{H}_2}= 10$ bar, $V_{[\text{bmim}][\text{BF}_4]}= 0,5$ mL, t= 6 saat]



Şekil 3.102. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat. $=[\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl}$)

Elde edilen sonuçlara göre katalizör miktarı $8,30 \times 10^{-6}$ mol alındığında %100 dönüşüme ulaşılmıştır. Katalizör miktarındaki artışa paralel olarak ürün dönüşümünün arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.102).

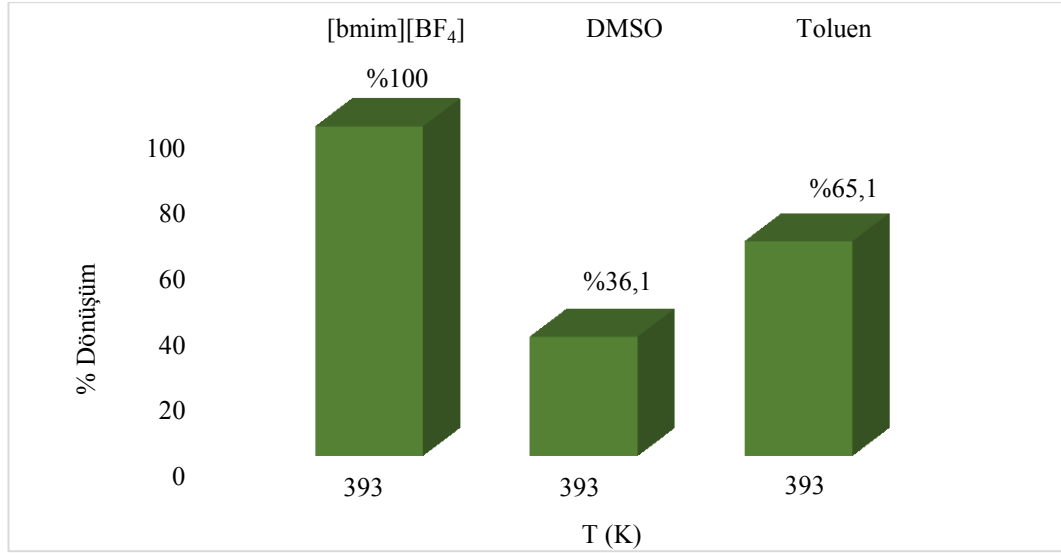
Cözücü etkisi:

393 K sıcaklıkta 10 bar H₂ basıncı altında gerçekleştirilen stiren hidrojenasyonu tepkimesi 3 farklı çözücüde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.67’de verilmiştir.

Çizelge 3.67. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	100	Etil benzen	105	17
DMSO	36,1	Etil benzen	38	6
Toluen	65,1	Etil benzen	68	11

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,30 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.103. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Şekil 3.103’te görüldüğü gibi [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl katalizörünün etkinliği organik çözücülere kıyasla iyonik sıvı ortamında çok daha yüksektir. Çalışmalar sonucunda katalizör etkinliğinin DMSO < Toluen < [bmim][BF₄] sırasında arttığı tespit edilmiştir.

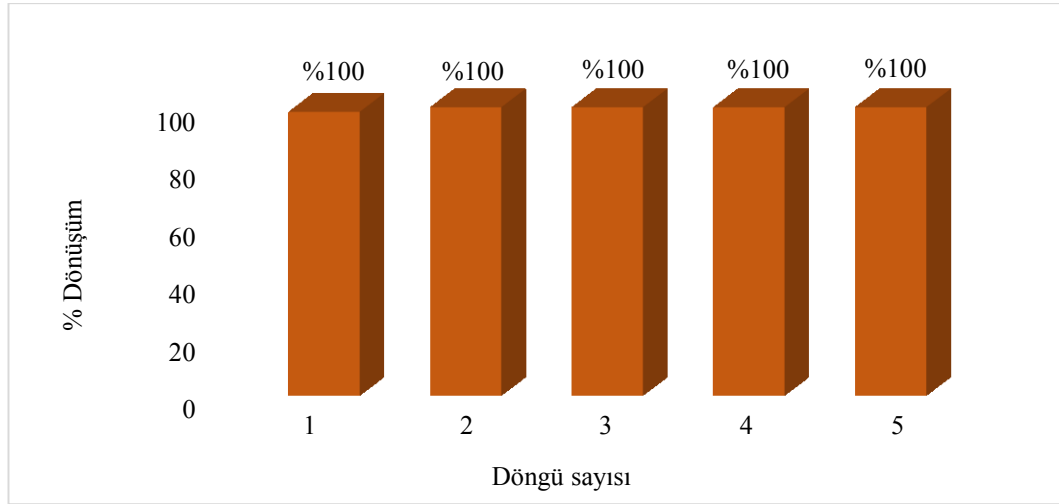
Katalizörün Yeniden kullanılabilirliği:

[bmim][BF₄] ortamında [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl katalizörünün yeniden kullanılabilirlik deneyleri 5 döngü boyunca 393 K sıcaklıkta ve 10 bar H₂ basıncında 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.68).

Çizelge 3.68. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	100	Etil benzen	105	17
2	100	Etil benzen	105	17
3	100	Etil benzen	105	17
4	100	Etil benzen	105	17
5	100	Etil benzen	105	17

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,30 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.104. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Deneyler sonunda 5 kez kullanılan katalizörün aktivitesinde herhangi bir kayıp olmadığı gözlenmiştir. 5 kullanım sonunda katalizör kaybı %4 olarak bulunmuştur (Şekil 3.104).

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (0,2/5,0) \times 100 = \%4$$

3.6.2. 1-okten hidrojenasyonu

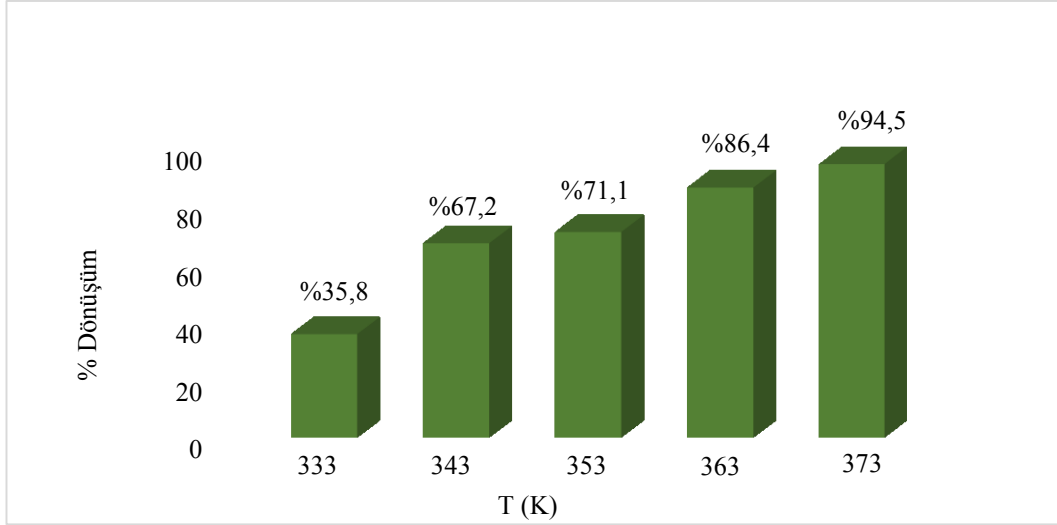
Sıcaklık etkisi:

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl katalizörü ile 1-oktenin [bmim][BF₄] ortamında katalitik hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisini inceleme çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 3.69'da verilmiştir. Çalışmalar 10 Bar H₂ ortamında, 1 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.69. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
333	35,8	%32,6 (n-oktan)	27	27
		%1,8 (2-okten)		
		%1,3 (3-okten)		
343	67,2	%63,7 (n-oktan)	52	52
		%2,0 (2-okten)		
		%1,5 (3-okten)		
353	71,1	%62,3 (n-oktan)	55	55
		%5,5 (2-okten)		
		%3,2 (3-okten)		
363	86,4	%78,3 (n-oktan)	66	66
		%4,9 (2-okten)		
		%3,1 (3-okten)		
373	94,5	%82,8 (n-oktan)	73	73
		%8,8 (2-okten)		
		%1,9 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,30 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 77, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.105. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

333-373 K aralığında beş farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde sıcaklıktaki artışla katalitik etkinliğin de arttığı tespit edilmiştir (Şekil 3.105). En yüksek toplam dönüşüme (%94,5) 373 K'de ulaşılmıştır. Yapılan deneylerde tüm sıcaklıklarda katalizörün hedef ürün olan n-oktana daha seçici olduğu saptanmıştır.

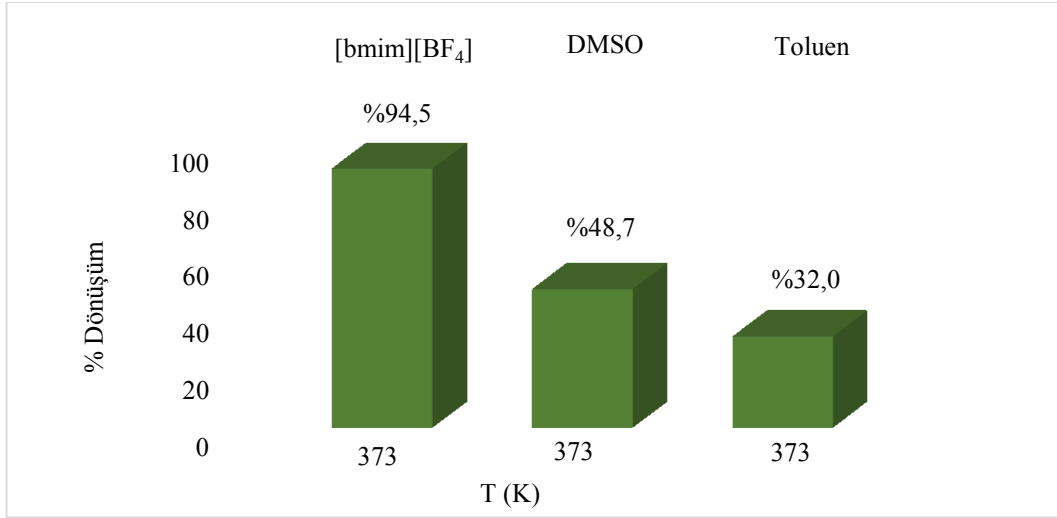
Çözücü etkisi:

373 K'de gerçekleştirilen çözücü etkisi deneylerinde elde edilen veriler Çizelge 3.70'de verilmiştir.

Çizelge 3.70. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	94,5	%82,8 (n-oktan)	73	73
		%8,8 (2-okten)		
		%1,9 (3-okten)		
DMSO	48,7	%21,6 (n-oktan)	37	37
		%19,7 (2-okten)		
		%7,4 (3-okten)		
Toluen	32,0	%17,4(n-oktan)	25	25
		%8,8 (2-okten)		
		%5,8 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: T= 373 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,30 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 77, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.106. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Benzer koşullarda farklı türdeki çözücülerde gerçekleştirilen çalışmalarda [Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl katalizörünün [bmim][BF₄] ortamında toluen ve DMSO'ya göre oldukça etkin olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.106).

Katalizörün Yeniden kullanılabilirliği:

Katalizörün yeniden kullanılabilirlik deneyleri 373 K'de 5 döngü boyunca gerçekleştirilmiştir. 1. kullanımda %94,5 dönüşüm sağlayan katalizörün 5. kullanımda aktivitesini çok fazla kaybetmeden %91,7 toplam ürün dönüşümü gerçekleştirdiği tespit edilmiştir (Çizelge 3.71).

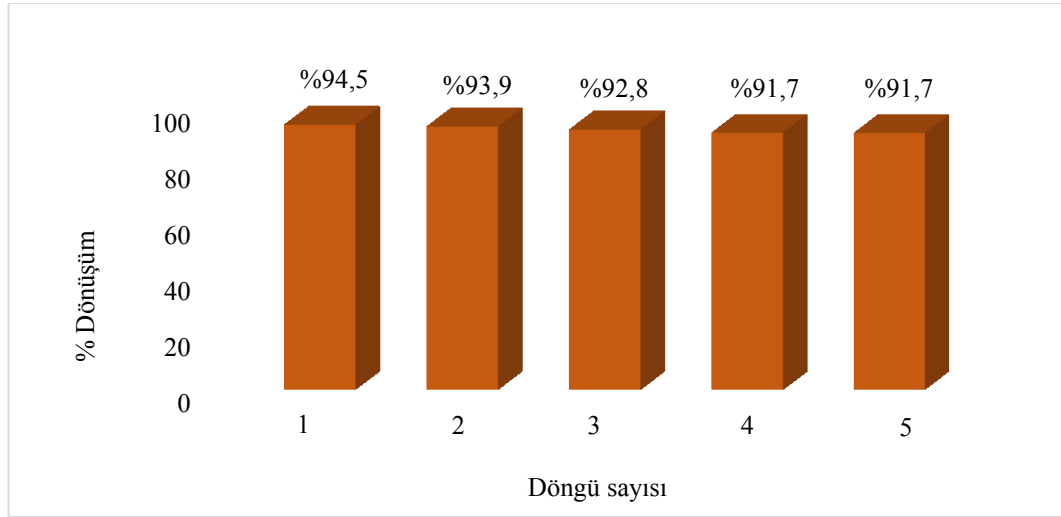
Çizelge 3.71. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	94,5	%82,8 (n-oktan) %8,8 (2-okten) %1,9 (3-okten)	73	73
2	93,9	%93,9 (n-oktan)	72	72
3	92,8	%92,8 (n-oktan)	71	71

Çizelge 3.71. (Devam) 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği
(kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
4	91,7	%84,5 (n-oktan)	70	70
		%3,1 (2-okten)		
		%4,1 (3-okten)		
5	91,7	%84,5 (n-oktan)	70	70
		%4,1 (2-okten)		
		%3,1 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: T= 373 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,30 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 77, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.107. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Deneylerde döngüler boyunca yan ürün oluşumlarının 1. döngüye göre daha az olduğu da bulunan sonuçlar arasındadır (Çizelge 3.107). 5 döngü sonunda kayıp katalizör miktarının sadece %4 olduğu belirlenmiştir.

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (0,2/5,0) \times 100 = \%4$$

3.6.3. Siklohekzen hidrojenasyonu

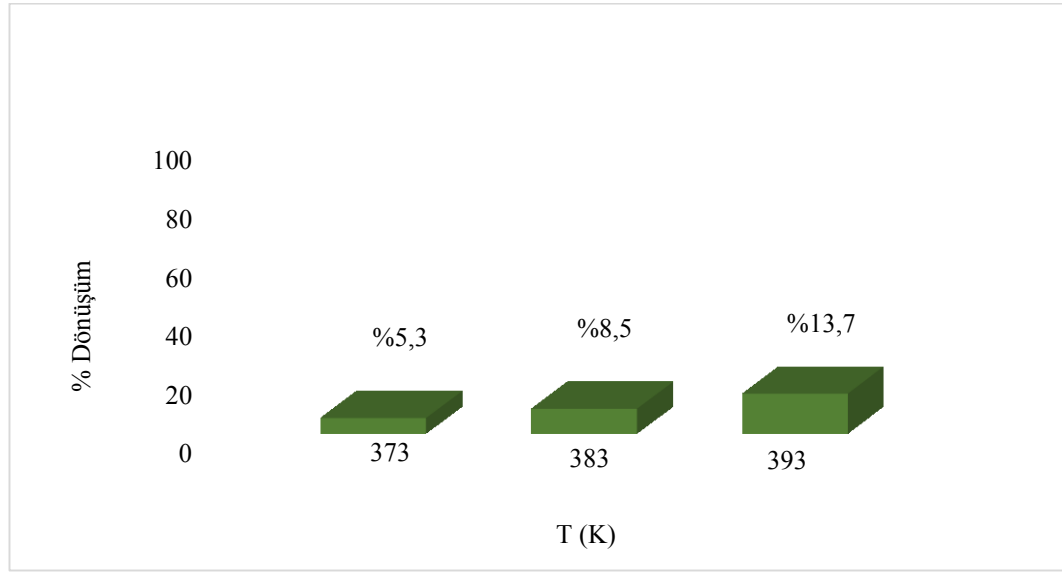
Sıcaklık etkisi:

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl katalizörünün siklohekzen hidrojenasyonu üzerindeki aktivitesinin sıcaklıkla değişiminin incelendiği çalışmalar 373 K ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.72).

Çizelge 3.72. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
373	5,3	Siklohekzan	6	1
383	8,5	Siklohekzan	10	2
393	13,7	Siklohekzan	16	3

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,30 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 119, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.108. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

10 bar H₂ basıncında, subst./kat.=119 olarak gerçekleştirilen 6 saatlik deneylerde sıcaklık 393 K'e çıkarıldığında dönüşüm yalnızca %13,7'ye yükselmiştir. Sonuçlar katalizörün bu substratın hidrojenasyonu üzerinde etkinliğinin düşük olduğunu göstermektedir (Şekil 3.108).

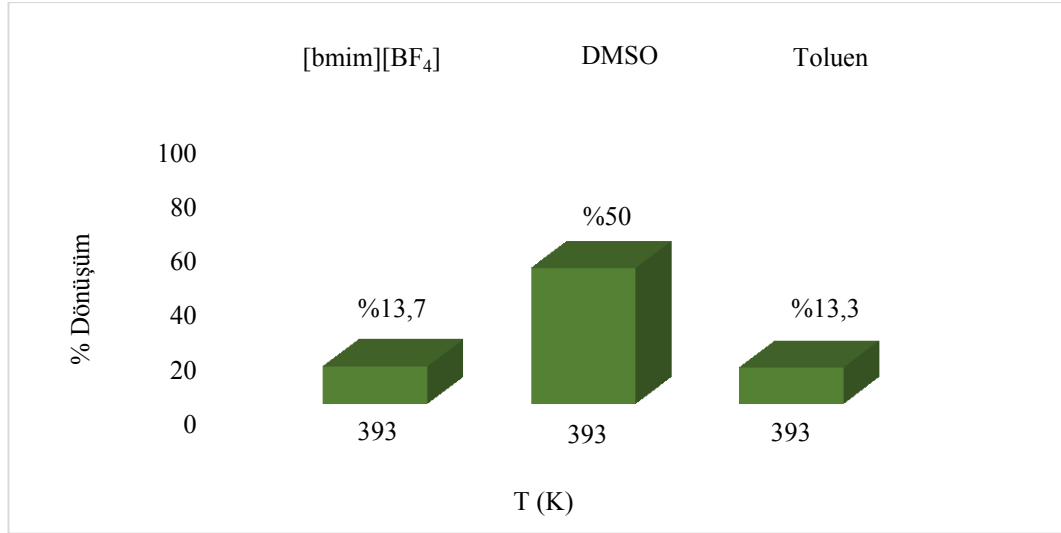
Cözücü etkisi:

[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl katalizörünün etkinliğinin farklı çözücü ortamlarında belirlenmesi için yapılan çalışmalar 393 K sıcaklıkta ve 10 Bar H₂ basıncında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.73).

Çizelge 3.73. Sikloheksen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	13,7	Sikloheksan	16	3
DMSO	50,0	Sikloheksan	59	10
Toluen	13,3	Sikloheksan	16	3

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,30 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 119, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.109. Sikloheksen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl)

Katalitik etkinliğin en yüksek olduğu çözücünün DMSO olduğu tespit edilmiştir. Bu çözücüde %50 sikloheksan oluşumu varken toluen ve iyonik sıvı ortamlarında %13 civarında dönüşüme ulaşılmıştır (Şekil 3.109).

3.7. [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar

3.7.1. Stiren hidrojenasyonu

Sıcaklık etkisi:

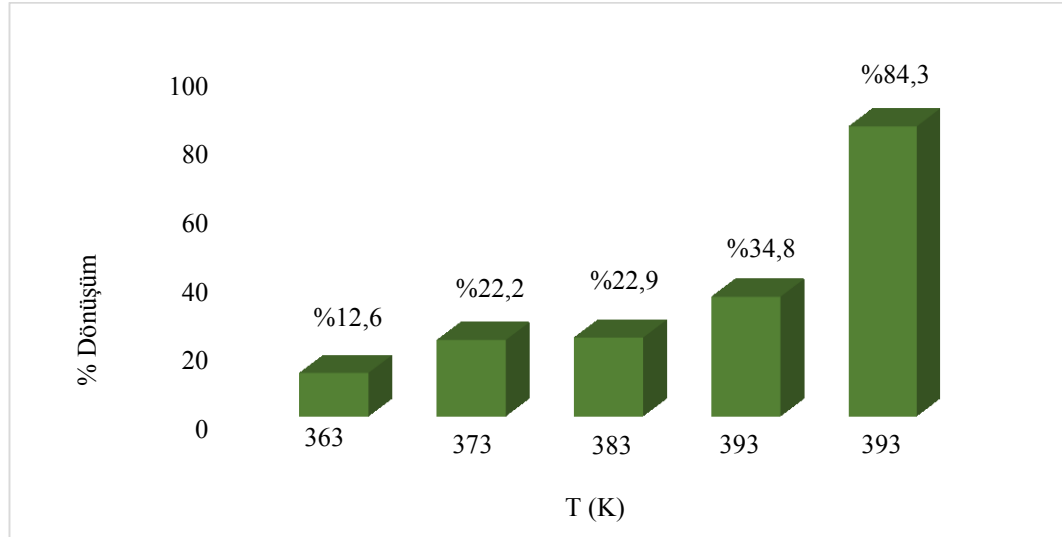
[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün aktivitesinin sıcaklıkla değişiminin incelendiği çalışmalar 363-393K sıcaklık aralığında, 10 bar H₂ basıncında ve 1 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.74'te verilmiştir.

Çizelge 3.74. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
363	12,6	Etil benzen	13	13
373	22,2	Etil benzen	23	23
383	22,9	Etil benzen	24	24
393	34,8	Etil benzen	36	36
393*	84,3	Etil benzen*	88	15

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,35 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]

*Reaksiyon süresi 6 saat



Şekil 3.110. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Katalizör aktivitesinin sıcaklıkla artış gösterdiğinin belirlendiği çalışmalarda en yüksek ürün oluşumuna 393 K'de ulaşılmıştır (%34,8). Elde edilen dönüşümün çok yüksek olmaması nedeniyle reaksiyon süresi 6 saate çıkarılmış ve süredeki artışla dönüşümün % 84,3'e ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 3.110).

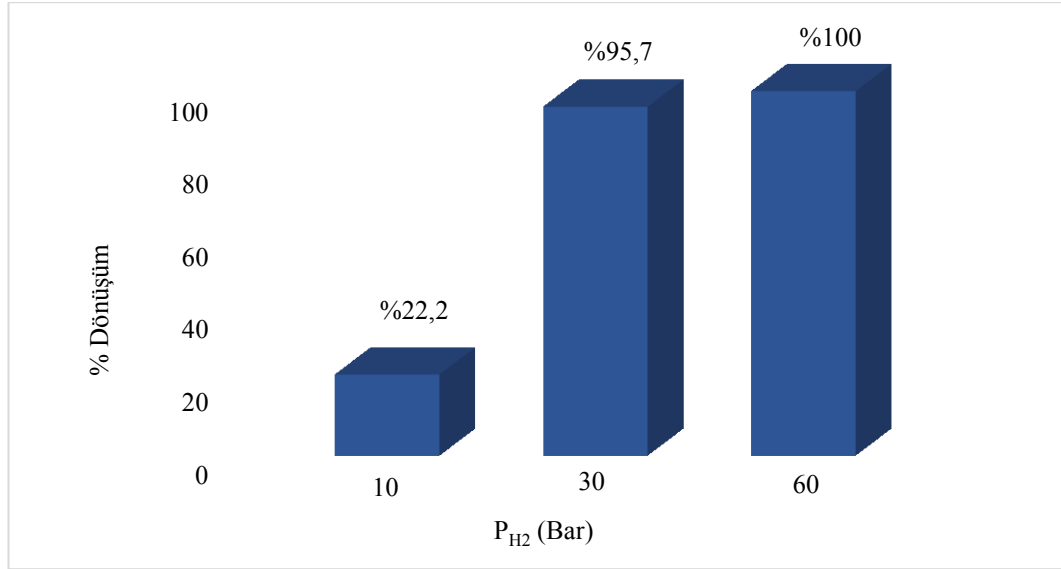
H₂ basıncı etkisi:

10, 30 ve 60 bar H₂ basıncı altında katalizör aktivitesindeki değişimin izlendiği deneylerde 373 K sıcaklıkta çalışılmıştır (Çizelge 3.75).

Çizelge 3.75. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

P _{H₂} (Bar)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
10	22,2	Etil benzen	23	23
30	95,7	Etil benzen	100	100
60	100	Etil benzen	104	104

[Reaksiyon koşulları: T= 373 K, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,35 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.111. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

H₂ basıncının 10 Bardan 30 Bara çıkarılmasıyla dönüşüm miktarının oldukça arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.111). 60 Bar H₂ basıncında %100 etil benzen oluşumu saptanmıştır.

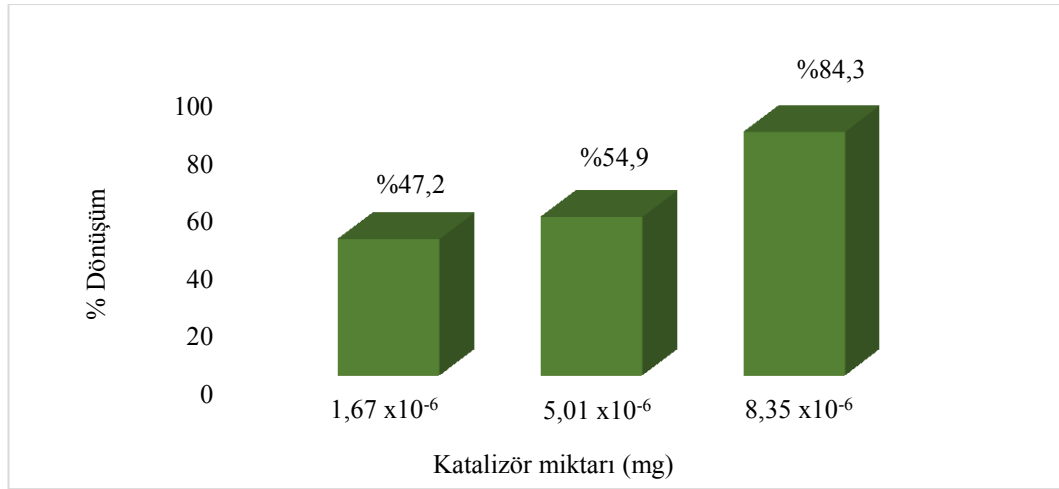
Katalizör miktarı etkisi:

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün miktarının 1,67 x 10⁻⁶, 5,01 x 10⁻⁶ ve 8,35 x 10⁻⁶ mol olarak alındığı deneyler 393 K'de ve 10 Bar H₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.76'de verilmiştir.

Çizelge 3.76. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

n_{kat.} (mol)	Substrat/ katalizör	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat⁻¹)
1,67 x10 ⁻⁶	515	47,2	Etil benzen	246	41
5,01 x10 ⁻⁶	172	54,9	Etil benzen	95	16
8,35 x10 ⁻⁶	103	84,3	Etil benzen	88	15

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, T= 393 K, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.112. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Reaksiyon süresinin 6 saat olarak belirlendiği çalışmalarda 1,67 x10⁻⁶ mol katalizör kullanılarak %47,2 ürün ölçümü tespit edilirken bu değer 5,01 x10⁻⁶ mol katalizörde %54,9 ve 5 mg katalizörde ise %84,3 olarak bulunmuştur (Şekil 3.112).

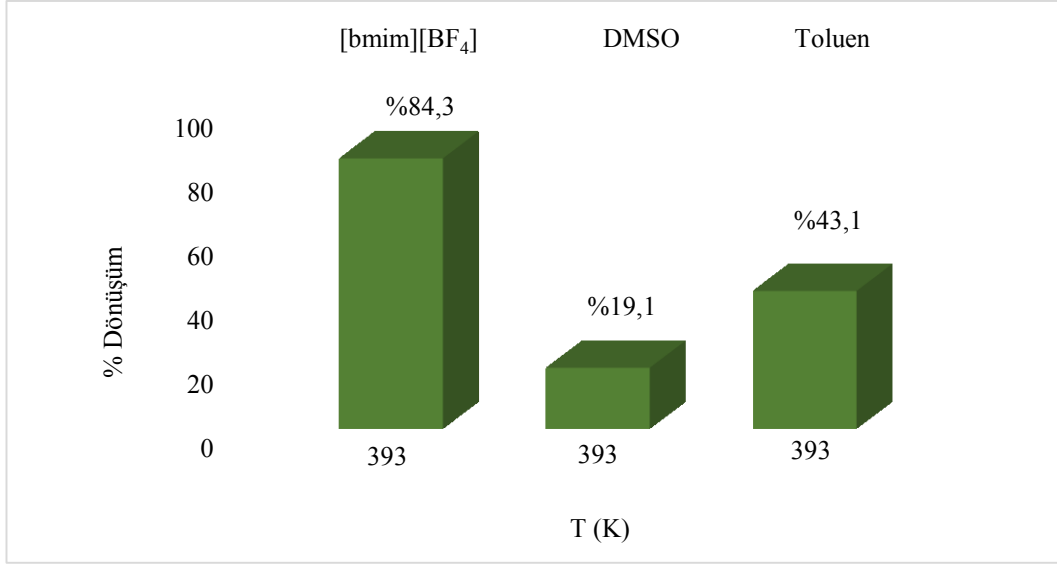
Cözücü etkisi:

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün farklı çözücülerdeki etkinliğinin incelendiği çalışmadan elde edilen veriler Çizelge 3.77’de verilmiştir.

Çizelge 3.77. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat⁻¹)
[bmim][BF ₄]	84,3	Etil benzen	88	15
DMSO	19,1	Etil benzen	20	3
Toluen	43,1	Etil benzen	45	7

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,35 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.113. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

393 K, 10 bar H₂ basıncı ve 6 saatlik reaksiyon süresi koşullarında en yüksek verime iyonik sıvı ortamında ulaşılmıştır (%84,3). Toluen’de dönüşüm %43,1 iken, DMSO’da %19,1 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.113). Reaksiyon ortamlarına göre sıralandığında katalizör aktivitesi DMSO < Toluen < [bmim][BF₄] sırasına göre artmaktadır.

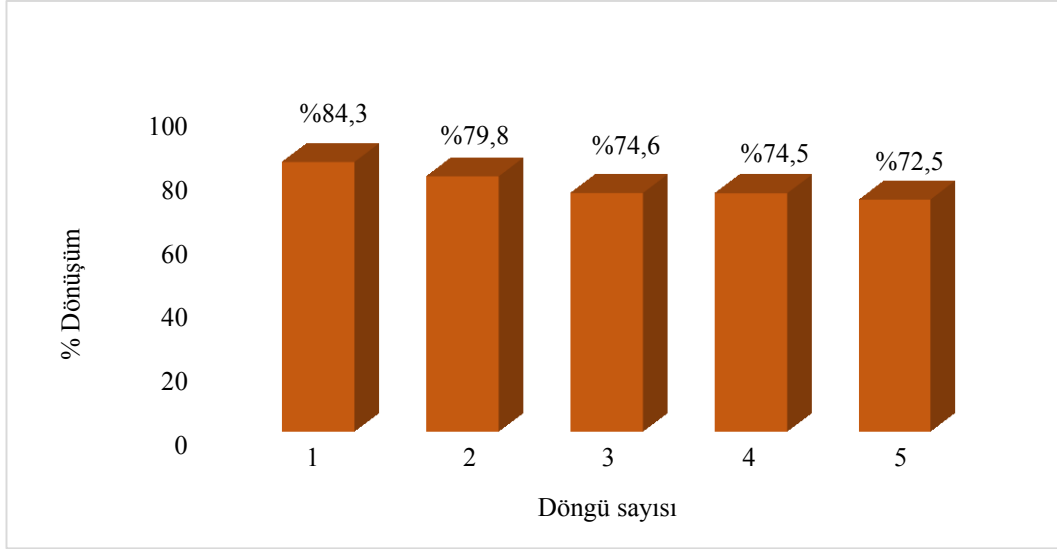
Katalizörün yeniden kullanılabilirliği:

Katalizörün yeniden kullanılabilirlik çalışmalarında en yüksek dönüşümün gerçekleştiği 393 K’de deneyler gerçekleştirilmiştir. 5 döngü boyunca elde edilen dönüşümler Çizelge 3.78’de verilmiştir.

Çizelge 3.78. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	84,3	Etil benzen	88	15
2	79,8	Etil benzen	83	14
3	74,6	Etil benzen	78	13
4	74,5	Etil benzen	78	13
5	72,5	Etil benzen	75	13

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,35 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 103, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.114. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Şekil 3.114'den de görüldüğü gibi döngüler boyunca katalizör aktivitesi düşüş eğilimindedir. İlk kullanımda %84,3 olan toplam dönüşüm 5 kullanım sonunda yaklaşık % 12'lik azalma ile %72,5'a düşmüştür. Yeniden kullanılabilirlik deneyleri sonunda katalizör kaybı %14 olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kat. kaybı} = (0,7/5,0) \times 100 = \%14$$

3.7.2. 1-okten hidrojenasyonu

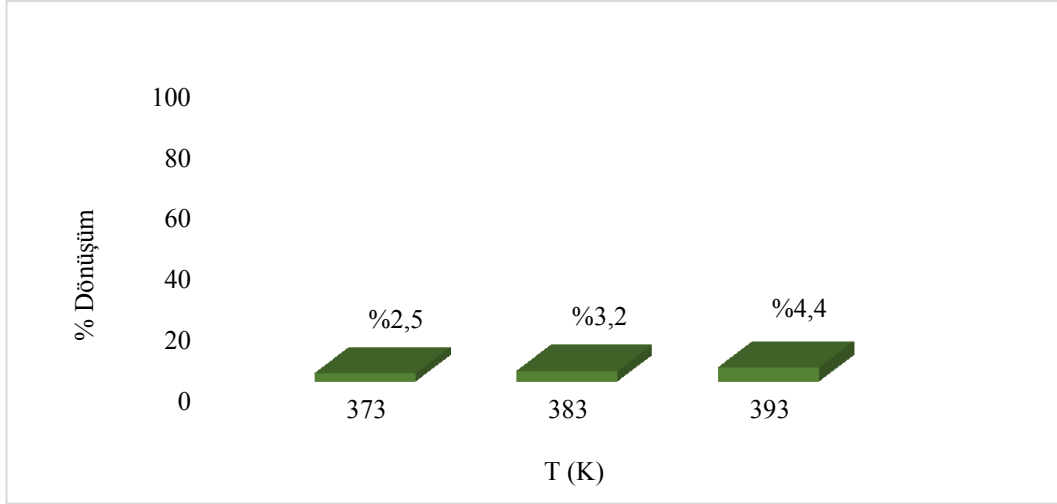
Sıcaklık etkisi:

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün 1-okten hidrojenasyonu üzerindeki etkinliğinin sıcaklıkla değişimin incelendiği çalışmalarda 373-393 K aralığında, 10 bar H₂ basıncı, subst./kat.=76 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde çalışılmıştır (Çizelge 3.79).

Çizelge 3.79. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
373	2,5	%2,5 (n-oktan)	2	0,3
383	3,2	%3,2 (n-oktan)	2	0,4
393	4,4	%4,4 (n-oktan)	3	0,6

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,35 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 76, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.115. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Katalizörün 1-okten hidrojenasyonu üzerinde çok düşük oranda aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Her üç sıcaklık değerinde de belirgin bir aktivite artışına rastlanmamıştır. En yüksek aktivite değerine 393 K’de ulaşılmış ancak dönüşüm değerinin %5’in altında kaldığı görülmüştür (Şekil 3.115).

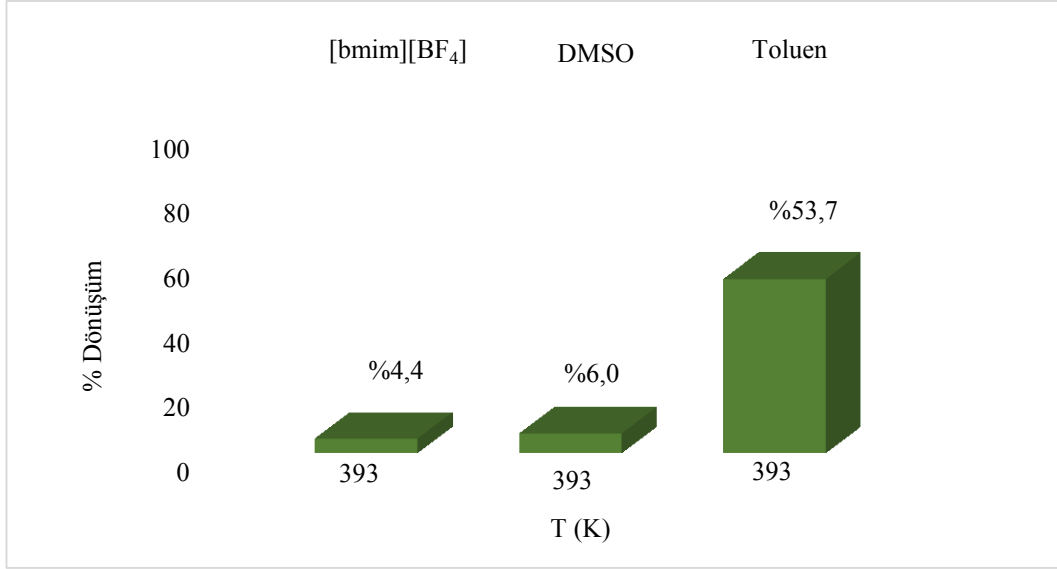
Cözücü etkisi:

393 K’de ve 10 bar H₂ basıncı altında farklı çözücü ortamlarında katalizör aktivitesinin araştırıldığı çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 3.80’de verilmiştir.

Çizelge 3.80. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	4,4	%4,4 (n-oktan)	3	0,6
DMSO	6	%1,8 (n-oktan)	5	0,8
		%2,0 (2-okten)		
		%2,2 (3-okten)		
Toluen	53,7	%11,5 (n-oktan)	41	7
		%28,4 (2-okten)		
		%13,8 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K; P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,35 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 76, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.116. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Aynı şartlar altında (393 K, 10 bar H₂) iyonik sıvı ve DMSO ortamlarında düşük ürün dönüşümüne rastlanırken toluen ortamında %53,7 toplam dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Toluene ortamından elde edilen ürün dağılımını incelendiğinde katalizörün 2-okten'e daha seçici olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.116).

3.7.3. Siklohekzen hidrojenasyonu

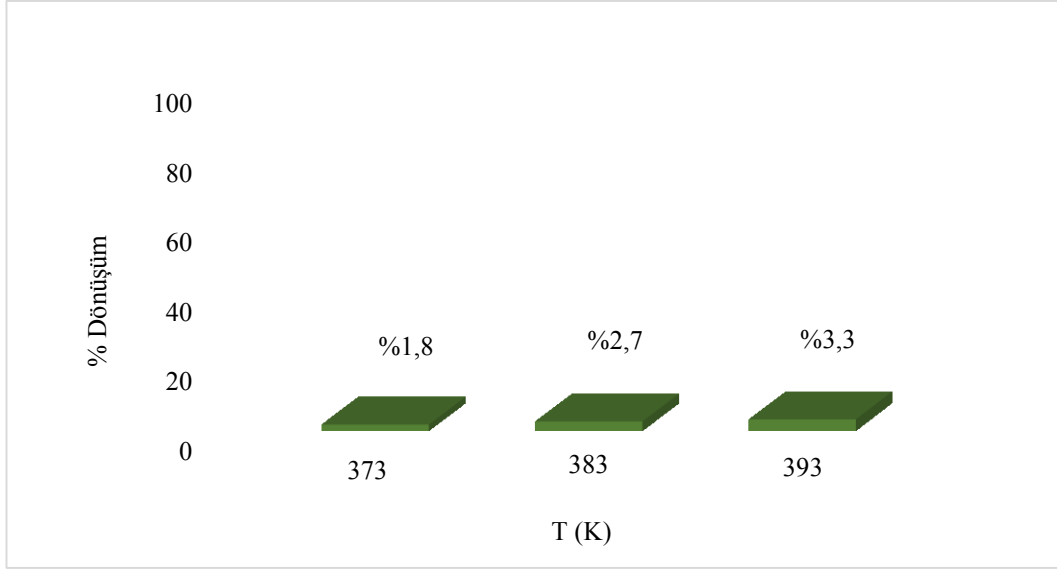
Sıcaklık etkisi:

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörü aktivitesinin siklohekzen hidrojenasyonunda sıcaklıkla değişiminin incelendiği çalışmalarda 373-393 K sıcaklıklarında, subst./kat.=118 ve 10 bar H₂ basıncında çalışılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 3.81'de verilmiştir.

Çizelge 3.81. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
373	1,8	Siklohekzan	2	0,4
383	2,7	Siklohekzan	3	0,5
393	3,3	Siklohekzan	4	0,7

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,35 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 118, V_{[bmim][BF₄]}=0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.117. Sikloheksen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Katalizörün her üç sıcaklık değerinde de ürün oluşumunda önemli bir etkisinin olmadığı Şekil 3.117’den görülmektedir. Bu şartlar altında [Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün sikloheksen hidrojenasyonu üzerinde düşük aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

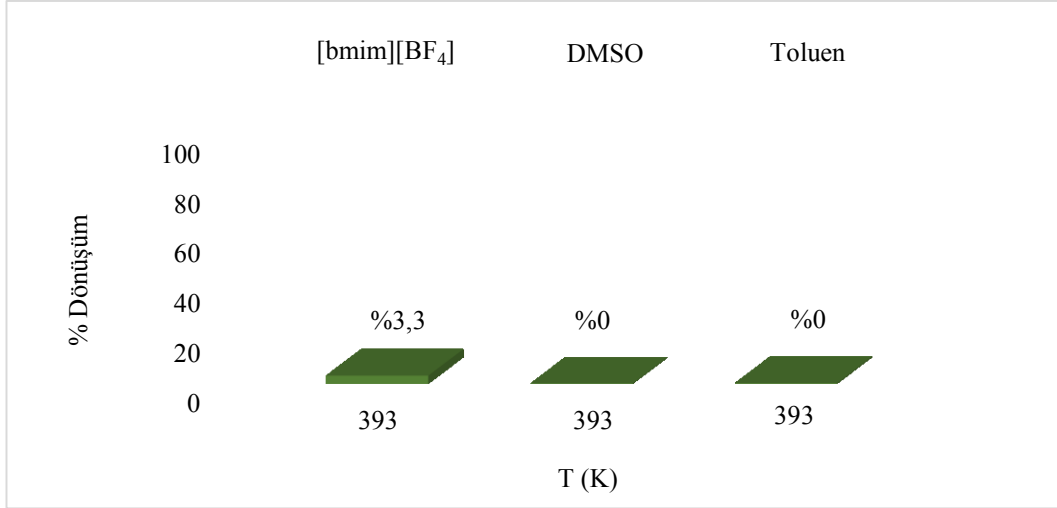
Cözücü etkisi:

[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün farklı çözücülerdeki aktivitesinin belirlendiği çalışmalar 393 K ve 10 bar H₂ basıncı altında 6 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.82).

Çizelge 3.82. Sikloheksen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	3,3	Sikloheksan	4	0,7
DMSO	0	Sikloheksan	0	0
Toluen	0	Sikloheksan	0	0

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,35 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 118, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.118. Sikloheksen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H₂O)Cl₃])

Katalizörün hem iyonik sıvı, hem DMSO hem de toluen ortamında çok düşük oranda aktivite gösterdiği saptanmıştır (Şekil 3.118).

3.8. [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] Katalizörü İle Yapılan Katalitik Çalışmalar

3.8.1. Stiren hidrojenasyonu

Sıcaklık etkisi:

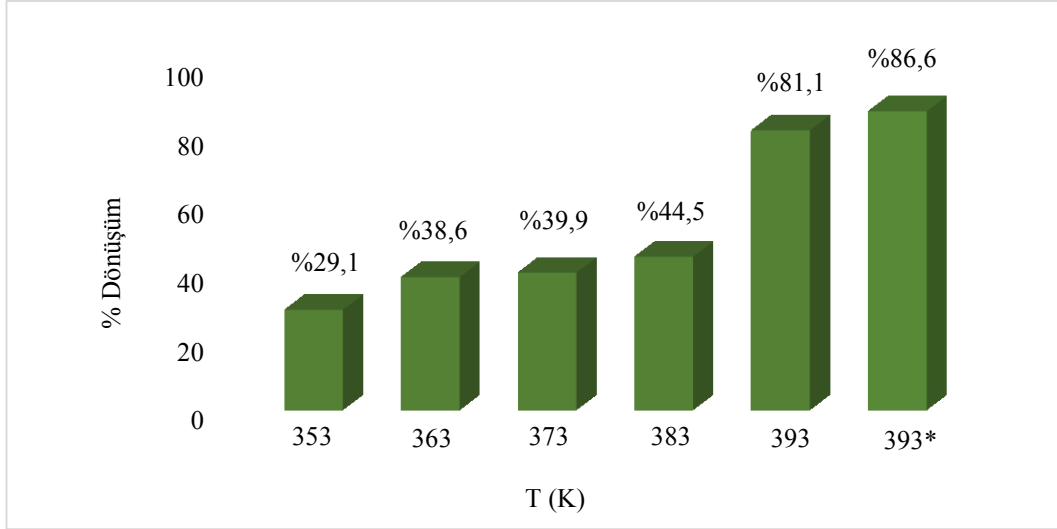
Stiren hidrojenasyonunda [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün etkinliğini araştırmak amacıyla 353-393 K sıcaklık aralığında, 10 bar H₂ basıncı altında denemeler yapılmıştır. Çalışmalarda subst./kat.=100 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.83'te verilmektedir.

Çizelge 3.83. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
353	29,1	Etil benzen	29	29
363	38,6	Etil benzen	39	39
373	39,9	Etil benzen	40	40
383	44,5	Etil benzen	45	45
393	81,1	Etil benzen	82	82
393*	86,6	Etil benzen	88	15

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,58 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 100, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]

*Reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.119. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

10 bar H₂ basıncı altında katalizör aktivitesinin 353 K'den 393 K'e doğru artış gösterdiği Şekil 3.119'da görülmektedir. 393 K sıcaklığında ürün oluşumu bir önceki sıcaklıkta elde edilen ürün miktarından yaklaşık olarak %40 fazla olarak tespit edilmiştir. Bu durum [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün aktivitesinin optimum 393 K'de etkin olduğunu göstermektedir. Bu sıcaklıkta reaksiyon süresi 6 saate çıkarılarak yapılan denemelerde dönüşüm ~%5 civarında artarak %86,6'ya çıkmıştır.

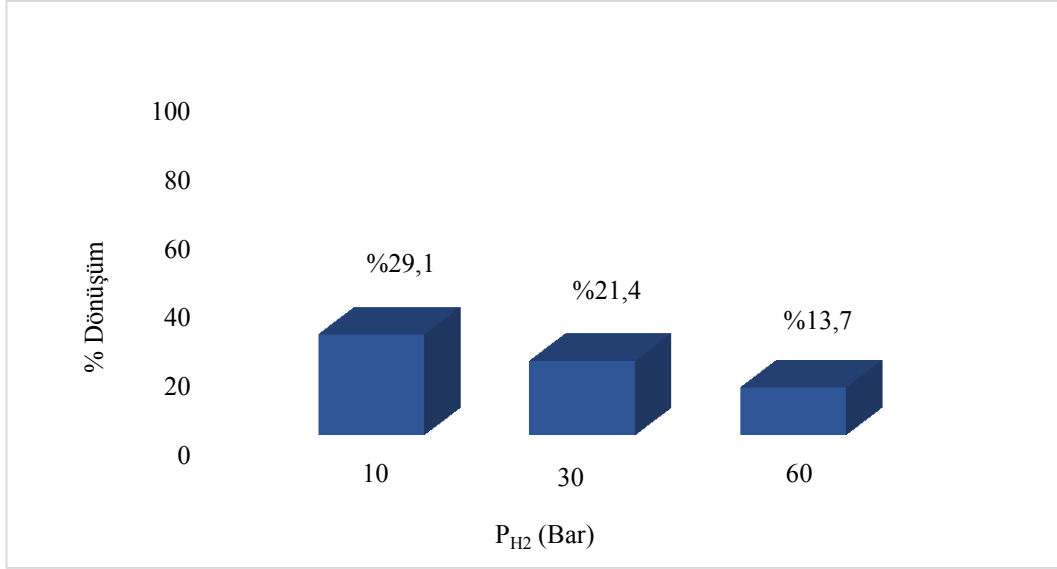
H₂ basıncı etkisi:

Katalizörün 10, 30 ve 60 bar H₂ basıncı altındaki aktivitesini test etmek amacıyla reaksiyon sıcaklığı 353 K'de denemeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sürelerinin 1 saat olduğu denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.84'te verilmiştir.

Çizelge 3.84. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

P _{H2} (Bar)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
10	29,1	Etil benzen	29	29
30	21,4	Etil benzen	22	22
60	13,7	Etil benzen	14	14

[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,58 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 100, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.120. Stiren hidrojenasyonuna H₂ basıncının etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Şekil 3.120’te görüldüğü gibi 353 K’de katalizörün aktivitesi H₂ basıncıyla ters orantılıdır. En yüksek ürün dönüşümüne 10 bar H₂ basıncında ulaşılırken (%29,1) 30 barda %21,4, 60 barda ise %13,7 değerine düşmüştür. Bunun gaz basıncındaki artışla katalizör çözünürlüğünün ve dolayısı ile aktivitesinin düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

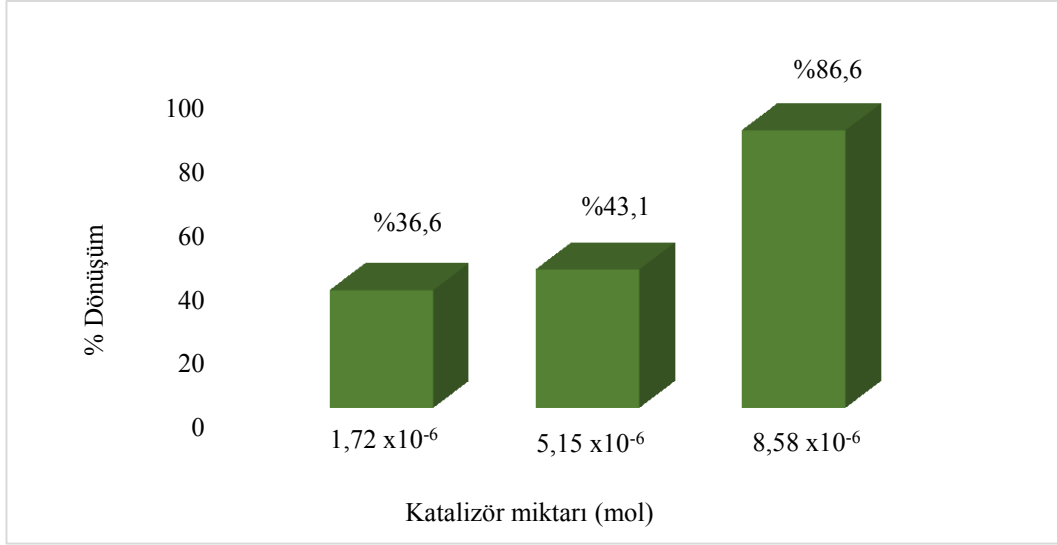
Katalizör miktarı etkisi:

Katalitik tepkimeye katalizör miktarının etkisi çalışmalarında $1,72 \times 10^{-6}$, $5,15 \times 10^{-6}$ ve $8,58 \times 10^{-6}$ mol katalizör kullanılmış ve 393 K’de 10 Bar H₂ basıncında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.85’da verilmiştir.

Çizelge 3.85. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

n _{kat.} (mol)	Substrat/ katalizör	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
$1,72 \times 10^{-6}$	500	36,6	Etil benzen	185	31
$5,15 \times 10^{-6}$	167	43,1	Etil benzen	73	12
$8,58 \times 10^{-6}$	100	86,6	Etil benzen	88	15

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H2}= 10 bar, n_{subst.}= $8,69 \times 10^{-4}$, V_{[bmim][BF4]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.121. Stiren hidrojenasyonuna katalizör miktarının etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Şekil 3.121’de görüldüğü gibi katalizör miktarındaki artışa paralel olarak dönüşüm yüzdesi artış göstermektedir. Ortamdaki katalizör miktarının artması ile daha fazla substrat molekülünün indirgenmesi sağlanmaktadır.

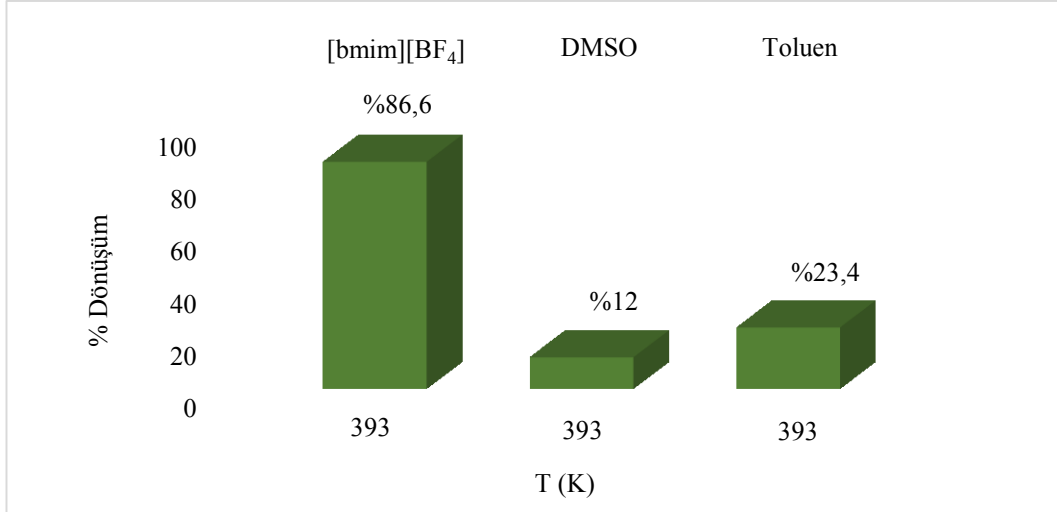
Cözücü etkisi:

Reaksiyon ortamının [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörü aktivitesine olan etkilerini test etmek amacıyla 10 bar H₂ ve 393 K sıcaklığında iyonik sıvı ortamının yanında DMSO ve toluen ortamlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Çizelge 3.86’da sunulmuştur.

Çizelge 3.86. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	86,6	Etil benzen	88	15
DMSO	12,0	Etil benzen	12	2
Toluen	23,4	Etil benzen	224	4

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,58 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 100, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.122. Stiren hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde (Şekil 3.122) 393 K’de en yüksek dönüşüm oranına [bmim][BF₄] ortamında ulaşılmıştır (%86,6). Toluen ve DMSO ortamlarından elde edilen dönüşüm değerleri iyonik sıvı ortamına kıyasla oldukça düşük seviyelerde kalmıştır. Bu şartlar altında en uygun çözücünün [bmim][BF₄] olduğu söylenebilir.

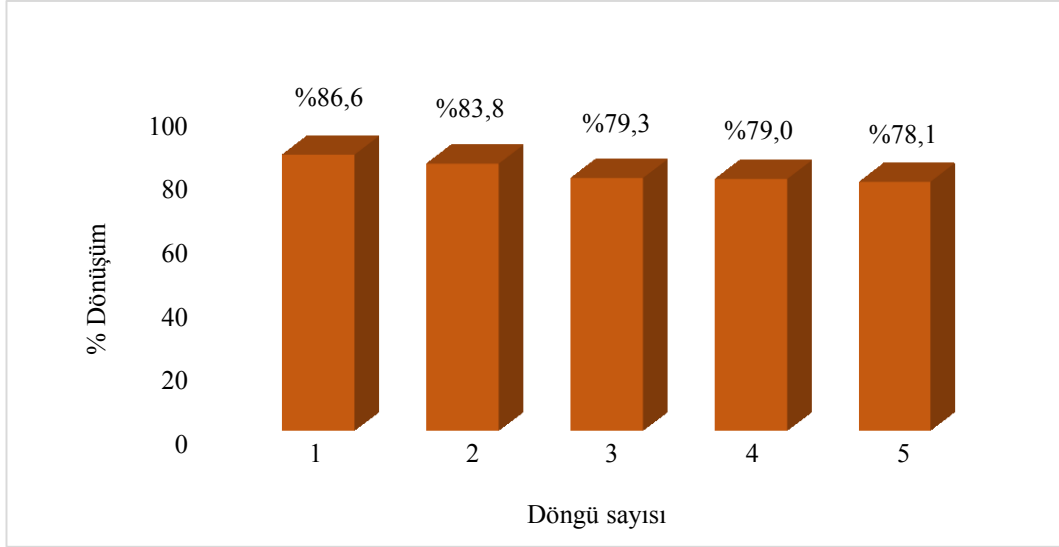
Katalizörün yeniden kullanılabilirliği:

Katalizörün birden çok kullanılması sonucunda aktivitesindeki değişimin nasıl etkileneceğini incelemek amacıyla en yüksek dönüşüm oranına ulaşılan 393 K sıcaklık, 10 bar H₂, 6 saat reaksiyon süresinde ve 5 döngüde yeniden kullanılabilirlik deneyleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.87).

Çizelge 3.87. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	86,6	Etil benzen	88	15
2	83,8	Etil benzen	85	14
3	79,3	Etil benzen	80	13
4	79,0	Etil benzen	80	13
5	78,1	Etil benzen	79	13

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 8,69 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,58 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 100, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.123. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

5 döngü boyunca kullanılan [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörü ile 1. kullanımda %86,6 ürün elde edilirken, 5. kullanımda ürün eldesinde yaklaşık %8 düşüş gözlemlenmiş ve dönüşüm %78,1 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.123). Toplam 5 döngü sonucunda hesaplanan katalizör kaybı %34'tür.

$$\% \text{ Kat. kaybı: } (1,7/5,0) \times 100 = \%34$$

3.8.2. 1-okten hidrojenasyonu

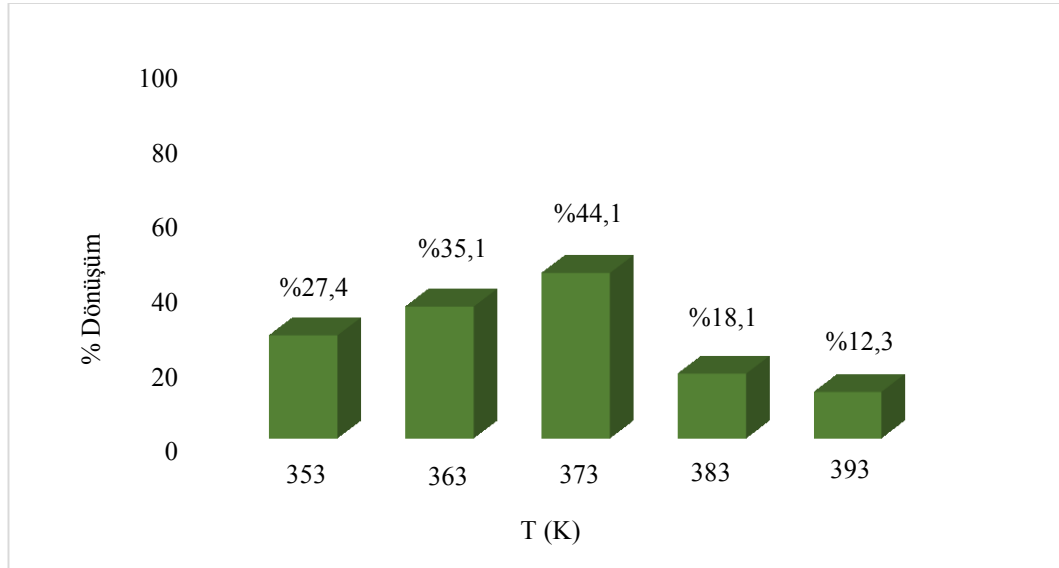
Sıcaklık etkisi:

1-okten hidrojenasyonuna [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün etkisini incelemek amacıyla 10 bar H₂ basıncı, subst./kat.=74 değerleri sabit tutularak 353-393 K sıcaklık aralıklarında 1 saatlik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Katalitik veriler Çizelge 3.88'de verilmiştir.

Çizelge 3.88. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
353	27,4	%19,9 (n-oktan) %5,2 (2-okten) %2,2 (3-okten)	20	20
363	35,1	%24,2 (n-oktan) %7,5 (2-okten) %3,4 (3-okten)	26	26
373	44,1	%26 (n-oktan) %12,7 (2-okten) %5,3 (3-okten)	33	33
383	18,1	%16,4 (n-oktan) %1,7 (2-okten)	13	13
393	12,3	%12,3(n-oktan)	9	9

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,58 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 74, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.124. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Elde edilen sonuçlardan 373 K'e kadar sıcaklık artışının katalizör aktvitesine olumlu yönde etki ettiği görülmektedir (Şekil 3.124). Ancak daha yüksek

sıcaklıklarda katalizör aktivitesinde düşüş meydana gelmektedir. 373 K'de %44,1 ürün dönüşümüne ulaşılırken, bu değer 383 K'de %18,1 ve 393 K'de ancak %12,3 olarak tespit edilmiştir. Ürün dağılımını incelediğimizde hedef ürün olan n-oktan yüzdesinin diğer izomerizasyon ürünlerinden yüksek çıkması [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün n-oktana daha seçici olduğunu göstermektedir.

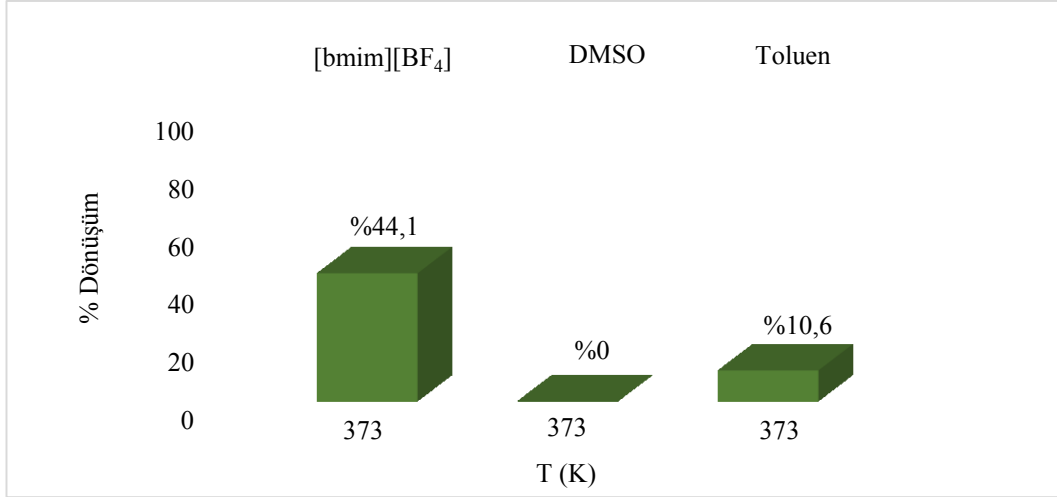
Çözücü etkisi:

Katalizör aktivitesine çözücü etkisini incelemek amacıyla [bmim][BF₄]'e alternatif olarak seçilen DMSO ve toluen ortamlarında 373 K'de ve 10 bar H₂ basıncı altında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait veriler Çizelge 3.89'da sunulmuştur.

Çizelge 3.89. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün(ler)	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	44,1	%26 (n-oktan)	33	33
		%12,7 (2-okten)		
		%5,3 (3-okten)		
DMSO	0	%0 (n-oktan)	0	0
		%0(2-okten)		
		%0 (3-okten)		
Toluen	10,6	%1,9 (n-oktan)	8	8
		%5,4 (2-okten)		
		%3,3 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: T= 373 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,58 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 74, V_{çözücü}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.125. 1-okten hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Her üç reaksiyon ortamı incelendiğinde [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörü aktivitesinin 373 K ve 10 bar H₂ basıncı altında maksimuma ulaştığı (%44,1) çözücü ortamının iyonik sıvı ortamı olduğu saptanmıştır (Şekil 3.125). Polar olan DMSO’da katalizör herhangi bir aktivite gösteremezken apolar toluen ortamında toplam dönüşüm %10,6 olarak belirlenmiştir.

Katalizörün yeniden kullanılabilirliği:

Katalizörün yeniden kullanılabilirlik testleri 373 K’de 10 bar H₂ basıncı altında gerçekleştirilmiş ve reaksiyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.90’da sunulmuştur.

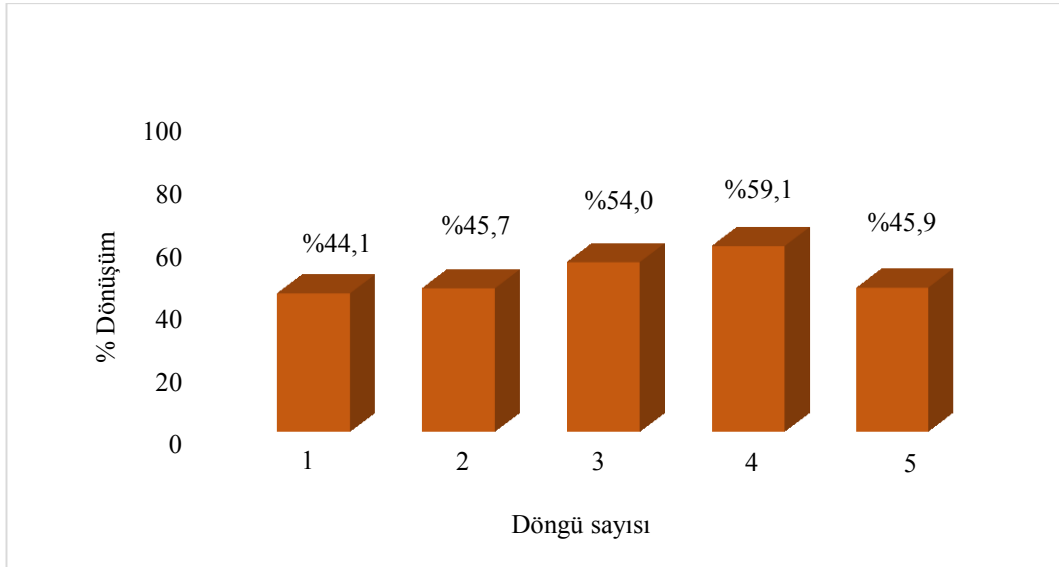
Çizelge 3.90. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	44,1	%26,0 (n-oktan)	33	33
		%12,7 (2-okten)		
		%5,3 (3-okten)		
2	45,7	%25,4 (n-oktan)	34	34
		%13,8 (2-okten)		
		%6,4 (3-okten)		

Çizelge 3.90. (Devam) 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği
(kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Döngü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
3	54,0	%39,9 (n-oktan)	40	40
		%9,4 (2-okten)		
		%4,6 (3-okten)		
4	59,1	%49,4 (n-oktan)	44	44
		%6,6 (2-okten)		
		%3,1 (3-okten)		
5	45,9	%36,0 (n-oktan)	34	34
		%6,9 (2-okten)		
		%2,9 (3-okten)		

[Reaksiyon koşulları: T= 373 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 6,37 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,58 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 74, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 1 saat]



Şekil 3.126. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Şekil 3.126'dan görüldüğü gibi katalizör aktivitesi 1. kullanımdan itibaren 4. kullanıma kadar düzenli olarak artış göstermektedir. İlk kullanımda toplam dönüşüm %44,1 olarak tespit edilirken, 4. kullanımda bu değer %59,1'e ulaşmıştır. 5. kullanımda ise katalizör aktivitesi azalmış ve dönüşüm %45,9 değerine inmiştir. Bu tabloda katalizörün zamanla aktifleşerek katalitik tepkimeyi olumlu yönde

etkilediği 5. kullanımdan itibaren ise deaktive oldukları düşünülmektedir. 5 döngü sonunda kaybolan katalizör miktarı sadece %6 olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kat. kaybı: } (0,3/5,0) \times 100 = \%6$$

3.8.3. Siklohekzen hidrojenasyonu

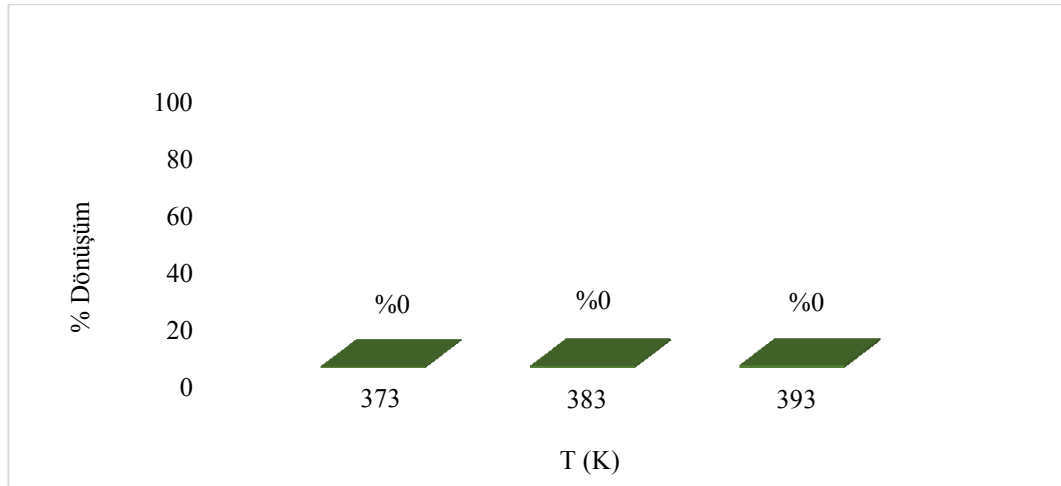
Sıcaklık etkisi:

[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün siklohekzen hidrojenasyonu üzerindeki aktivitesini incelemek amacıyla 373-393 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.91’de verilmiştir.

Çizelge 3.91. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

T (K)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
373	0	Siklohekzan	0	0
383	0	Siklohekzan	0	0
393	0	Siklohekzan	0	0

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,58 x10⁻⁶ mol, subst./kat.= 115, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.127. Siklohekzen hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Şekil 3.127’den görüldüğü gibi katalizör her üç sıcaklıkta da herhangi bir etkinlik gösterememiştir. Bu nedenle [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün siklohekzen hidrojenasyonu üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı söylenebilir.

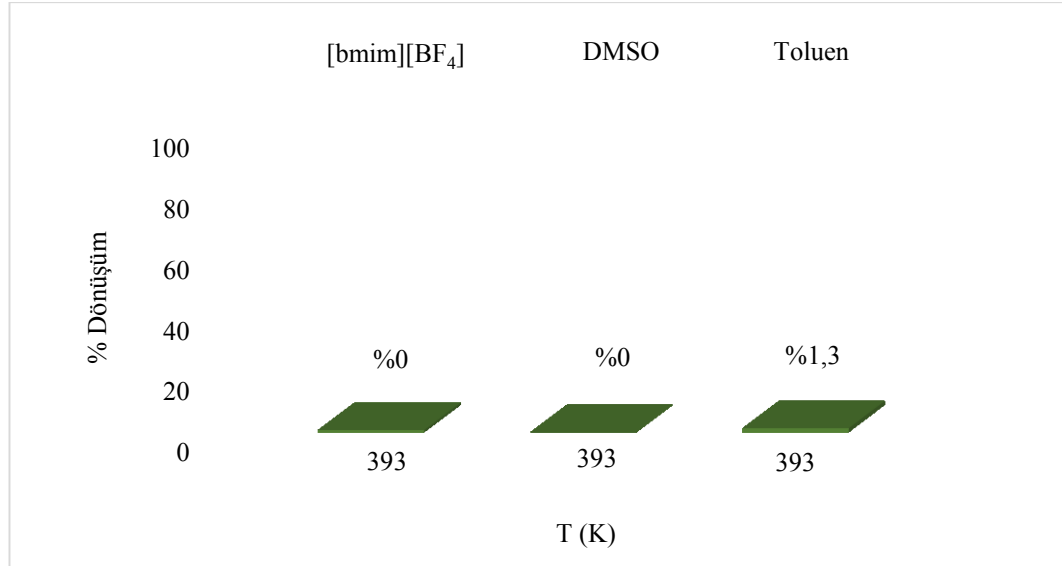
Cözücü etkisi:

[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün siklohekzen hidrojenasyonu üzerindeki etkinliği farklı çözücü ortamlarında 393 K'de ve 10 bar H₂ basıncı altında test edilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.92'de verilmiştir.

Çizelge 3.92. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

Çözücü	Toplam dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (saat ⁻¹)
[bmim][BF ₄]	0	Siklohekzan	0	0
DMSO	0	Siklohekzan	0	0
Toluen	1,3	Siklohekzan	2	0,2

[Reaksiyon koşulları: T= 393 K, P_{H₂}= 10 Bar, n_{subst.}= 9,87 x 10⁻⁴, n_{kat.}= 8,58 x 10⁻⁶ mol, subst./kat.= 115, V_{[bmim][BF₄]}= 0,5 mL, t= 6 saat]



Şekil 3.128. Siklohekzen hidrojenasyonuna çözücünün etkisi (kat.=[Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃])

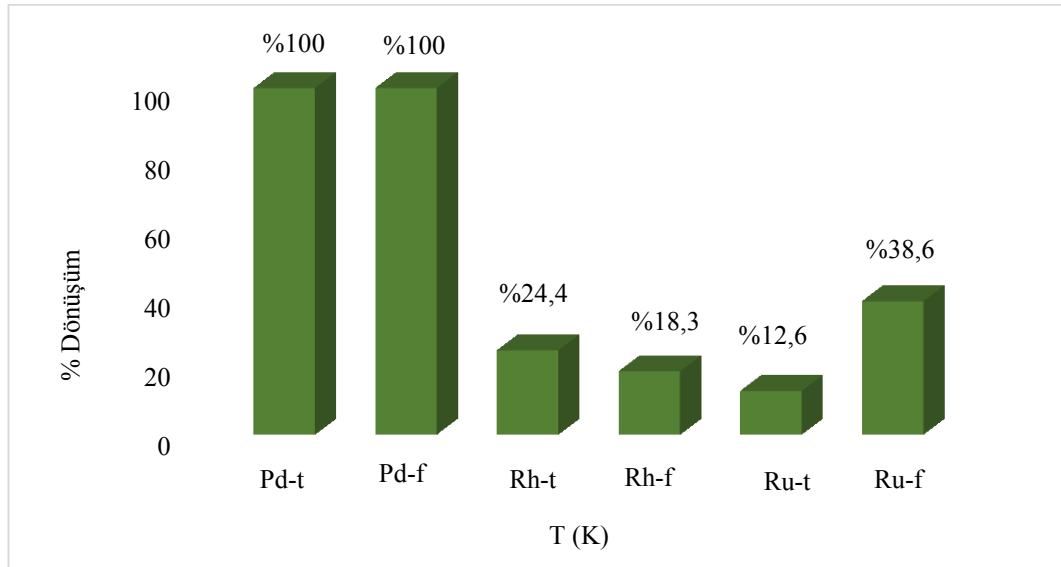
Yapılan çalışmalar sonucu [Ru(Bt-fur-Bt)(H₂O)Cl₃] katalizörünün her üç çözücü ortamında da belirgin bir aktivite göstermediği tespit edilmiştir (Şekil 3.128).

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında öncelikle tiyofen ve furan sübstitüe N-açıl benzotriazol ligantları ve bunların paladyum, rodyum ve rutenyum metalleri ile koordinasyonu sonucu altı yeni kompleks bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler spektroskopik ve termal analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında kompleks bileşiklerin katalitik tepkimelerde katalizör olarak kullanımları araştırılmıştır. Katalitik hidrojenasyon tepkimeleri yeni nesil reaksiyon ortamlarından olan iyonik sıvı ortamında gerçekleştirilmiştir.

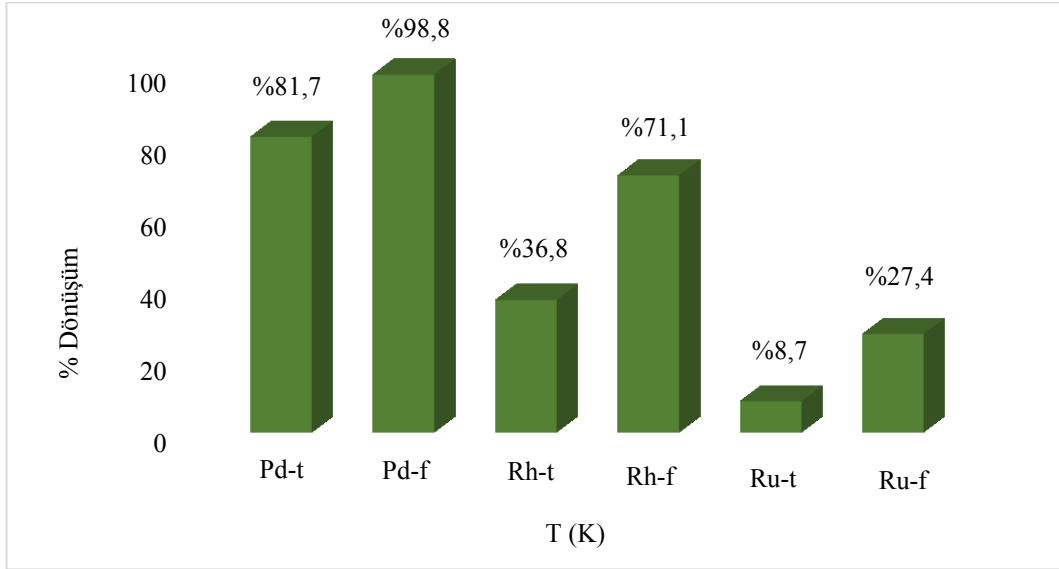
Katalitik tepkimelerde stiren, 1-okten ve siklohekzen substratları kullanılarak bu farklı kimyasal çevreye sahip bileşiklerin hidrojenlendirilmesinde katalizörlerin nasıl etkinlik gösterdikleri tespit edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde alınan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Stiren hidrojenasyonunda en yüksek aktivite gösteren kompleksler paladyum kompleksleridir (Şekil 4.1). Aynı sıcaklık, basınç ve zaman değerlerinin kullanıldığı çalışmalarda (363 K, 10 bar H₂, 1 saat) paladyum katalizörleri %100 dönüşümle ürün sağlarken, rutenyum (%18,3-24,4) ve rodyum katalizörleri kullanıldığında bu değere ulaşamamıştır (%12,6-38,6).



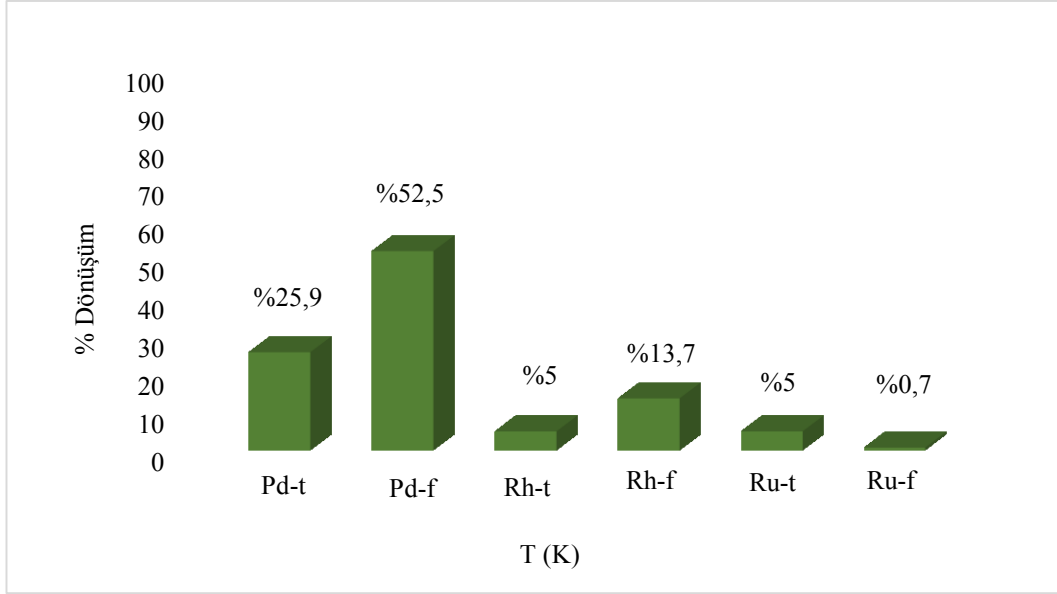
Şekil 4.1. Stiren hidrojenasyonuna katalizör etkisi

- 1-okten hidrojenasyonunda aynı şartlar altında aktivitesi en yüksek katalizör $[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)_2]$ olarak tespit edilmiştir ve ürün dönüşümü %98,8 seviyelerine ulaşmıştır. Bunun yanında aynı katalizör ile ürün dağılımı incelendiğinde toplam ürün içerisinde n-oktan seçiciliğinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (%98,2). Aynı şartlar altında (353 K, 10 bar H_2 , 1 saat) diğer katalizörler incelendiğinde ürün eldesi sırası ile $[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)_2]$ 'de %81,7, $[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl$ 'de %71,1, $[Rh(Bt-tiyo-Bt)(COD)]Cl$ 'da %36,8, $[Ru(Bt-fur-Bt)(H_2O)Cl_3]$ 'da %27,4 ve $[Ru(Bt-tiyo-Bt)(H_2O)Cl_3]$ 'da %8,7 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. 1-okten hidrojenasyonuna katalizörün etkisi

- Sikloheksen hidrojenasyonu üzerinde katalizörlerin genel olarak düşük etkinlik gösterdikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.3). En yüksek aktivite değerlerine $[Pd(Bt-tiyo-Bt)(OAc)_2]$ ve $[Pd(Bt-fur-Bt)(OAc)_2]$ katalizörleri ile ulaşılmış ve elde edilen sonuçlar sırası ile %52,5 ve %25,9 olarak tespit edilmiştir. Aynı şartlar altında (393 K, 10 bar H_2 , 6 saat) aktivite sıralamasında üçüncü sırayı $[Rh(Bt-fur-Bt)(COD)]Cl$ katalizörü almıştır (%13,7). Geriye kalan üç katalizörde ise en yüksek dönüşüm oranı ancak %5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Siklohekzen hidrojenasyonuna katalizörün etkisi

Sentezlenen katalizörler etkinliklerine göre sıralandığında;

Stiren Hidrojenasyonu: $[\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2] = [\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2]$

1-Okten Hidrojenasyonu: $[\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2] < [\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2]$

Siklohekzen Hidrojenasyonu: $[\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] = [\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2] < [\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2]$

şeklinde bir sıralama elde edilmiştir.

Buna göre genel olarak üç substratın hidrojenasyonunda furan süstitüe N-açil benzotriazol ligantının paladyum kompleksi yani $[\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2]$ bileşiği en yüksek katalitik aktiviteye sahiptir.

- Katalizörlerin geleneksel organik çözücülerdeki etkinlikleri ise

DMSO Ortamında;

Stiren Hidrojenasyonu: $[\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2] < [\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2]$

1-Okten Hidrojenasyonu: $[\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] = [\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2] < [\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2] < [\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl}$

Siklohekzen Hidrojenasyonu: $[\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] = [\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} = [\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2] < [\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2]$

Toluen Ortamında;

Stiren Hidrojenasyonu: $[\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2] < [\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} = [\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2]$

1-Okten Hidrojenasyonu: $[\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2] = [\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2]$

Siklohekzen Hidrojenasyonu: $[\text{Ru}(\text{Bt-fur-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] < [\text{Ru}(\text{Bt-tiyo-Bt})\text{H}_2\text{OCl}_3] = [\text{Rh}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Pd}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{OAc})_2] < [\text{Rh}(\text{Bt-fur-Bt})(\text{COD})]\text{Cl} < [\text{Pd}(\text{Bt-tiyo-Bt})(\text{OAc})_2]$

Yapılan çalışmalarda hem iyonik sıvı ($[\text{bmim}][\text{BF}_4]$) hem de toluen ortamlarında katalizör aktivitelerinin DMSO ortamına nazaran daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

- Katalitik sistemlerinin tümünde H₂ basıncındaki artışın katalitik tepkimeyi olumlu yönde arttırdığı tespit edilmiştir.
- Benzer şekilde katalizör miktarındaki artışın katalitik tepkimeyi olumlu yönde arttırdığı tespit edilmiştir.

Özetle bu tez çalışmasında yeni N-açıl benzotriazol ligandları ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiş ve çevre dostu, yeni nesil reaksiyon ortamı olan iyonik sıvı ([bmim][BF₄]) ortamında bu bileşiklerin katalitik potansiyelleri tespit edilmiştir. Kullanılan çözücü açısından bakıldığında yeşil kimya alanında yapılan çalışmalara yeni bir katkı sağlayan bu çalışmayla aynı zamanda literatürde yer almayan altı yeni kompleks bileşiklerde kompleks kimyası alanına katkıda bulunulmuştur. Bundan sonraki çalışmalarda bu bileşiklerin oksidasyon, eşleşme, hidroformilasyon gibi katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımları incelenerek uygulama alanları zenginleştirilecektir.

KAYNAKÇA

- [1] Centi, G., Perathoner, S. (2003). Catalysis and sustainable green chemistry. *Catalysis Today*, **77**, 287–297.
- [2] Keskin, S., Akman, U. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluids applications. *J. of Supercritical Fluids*, **43**, 150–180.
- [3] Dupont, J., Souza, R. F. (2002) Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.*, **102**, 3667-3692.
- [4] Welton, T. (1999). Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.*, **99**, 2071-2084.
- [5] Huddleston, J.G., Willauer, H.D. (1998). Room temperature ionic liquids as novel media for clean liquid–liquid extraction. *Chem. Commun.*, 1765–1766.
- [6] Koel M. (2000). *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **49**, 145.
- [7] Wasserscheid, P. (2002). 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulphate-an even ‘greener’ ionic liquid. *Green Chemistry*, **4**, 400–404.
- [8] Camichael, A., Hardacre, C. (1999). A Method for Studying the Structure of Low-Temperature Ionic Liquids by XAFS. *Anal. Chem.*, **71**, 4572-4574.
- [9] Renner, R. (2001). Ionic liquids: an industrial cleanup solution. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 410–413.
- [10] Schrock, R. R., Osborn, J. (1971). Coordinatively Unsaturated Cationic Complexes of Rhodium(I), Iridium(I), Palladium(II), and Platinum(II). Generation, Synthetic Utility, and Some Catalytic Studies. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3089-3091.
- [11] Brennecke, J.F., Maginn, E.J. (2001) Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing. *AIChE J.*, **47**, 2384–2388.
- [12] P. Wasserscheid, T. Welton. (2008). *Ionic Liquids in synthesis*, WILEY.
- [13] Chiappe, C., Pieraccini, D. (2005). Review commentary; ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, 275–297.
- [14] Aki, S.N.V.K., Mellein, B.R. (2004). High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355–20365.
- [15] S. Sugden, H. Wilkins. (1929). The parachor and chemical constitution. Part. Fused metals and salts. *J. Chem. Soc.* 1291–1298.

- [16] Gorman, J. (2001). Faster, better, cleaner? New liquids take aim at old-fashioned chemistry. *Sci. News*, 160, 156–158.
- [17] Knifton, J. F. (1981). Ethylene Glycol from Synthesis Gas via Ruthenium Melt Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3959-3961.
- [18] Zhang, J., Liang, Z. (2012). In-situ metathesis reaction combined with ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction method for the determination of phenylurea pesticides in water samples. *Talanta*, **98**, 145–151.
- [19] Fang, Y. (2015). An AlCl₃ based ionic liquid with a neutral substituted pyridine ligand for electrochemical deposition of aluminum. *Electrochimica Acta*, **160**, 82–88.
- [20] Gordon, C.M., Holbrey, J. D. (1998). Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *J. Mater. Chem.*, **8**, 2627–2636.
- [21] Sivakumar, R., Anandan, S. (2012). Preparation of Jeffamine based quaternary ammonium iodide melt for dye sensitized solar cells. *Journal of Molecular Liquids*, **172**, 8–11.
- [22] Dias, A. P., Bonhote, P. (1996). Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.*, **35**, 1168-1178.
- [23] Gräsvik, J., Eliasson, B. (2012). Halogen-free ionic liquids and their utilization as cellulose solvents. *Journal of Molecular Structure*, **1028**, 156–163.
- [24] Shirini, F., Khaligh, N. G. (2012). Preparation, characterization and use of 1,3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient, halogen-free and reusable ionic liquid catalyst for the trimethylsilyl protection of hydroxyl groups and deprotection of the obtained trimethylsilanes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **365**, 15–23.
- [25] Dupont, J. (2004). On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15, 341–350.
- [26] Sundermeyer, W. (1965). Fused Salts and Their Use as Reaction media. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **4**, 222-238.
- [27] Parshall, G. W. (1972). Catalysis in Molten Salt Media. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8716-8719.

- [28] Chauvin, Y., Einloft, S. (1995). Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/ $\text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$ ($x = 0, 1$) Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1149-1155.
- [29] Zhao, D., Wu, M. (2002). Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today*, **74**, 157-189.
- [30] Lee, J. Y., Liu, L. K. (2014). Graphite oxide functionalized with ionic liquid and ruthenium as hydrogenation catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 17492-17500.
- [31] Song, C.E., Oh, C.R. (2000). Cr(salen) catalysed asymmetric ring opening reactions of epoxides in room temperature ionic liquids. *Chem. Commun.*, 1743-1744.
- [32] Boon, J.A., Levisky, J.A. (1986). Friedel-Crafts Reactions in Ambient-Temperature Molten Salts. *J. Org.Chem.*, **51**, 480-483.
- [33] Earle, M.J., McCormack, P.B. (1999). Diels-Alder reactions in ionic liquids. *Green Chem.*, **1**, 23-25.
- [34] Simon, L.C., Dupont, J. (1998). Two-phase n-butenes dimerization by nickel complexes in molten salt media. *Appl. Catal. A:General*, **175**, 215-220.
- [35] Zhang, R., Ma, H. (2014). Solid Formation during Composite-Ionic-Liquid-Catalyzed Isobutane Alkylation. *Energy Fuels*, **28**, 5389-5395.
- [36] Chen, W., Xu, L. (1999). Palladium catalysed allylation reactions in ionic liquids. *Chem. Commun.*, 1247-1248.
- [37] Herrmann, W. A. (1999). Böhm, P.W., "Heck reaction catalyzed by phosphapalladacycles in non-aqueous ionic liquids. *J. Organometal. Chem.*, **572** 141-145.
- [38] Earle, M. J., Katdare, S. P. (2004). Paradigm Confirmed: The First Use of Ionic Liquids to Dramatically Influence the Outcome of Chemical Reactions. *Org. Lett.*, **6**, 707-710.
- [39] Mathews, C.J., Smith, P.J. (2000). Palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids. *Chem. Commun.*, 1249-1250.
- [40] Chauvin, Y., Musmann, L. (1995). A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and

- Hydroformylation of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1,3-Dialkylimidazolium Salts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2698-2700.
- [41] Song, C.E. Roh, E.J. (2000). Practical method to recycle a chiral (salen)Mn epoxidation catalyst by using an ionic liquid. *Chem. Commun.*, 837-838.
- [42] Wheeler, C., West, K.N. (2001). Ionic liquids as catalytic green solvents for nucleophilic displacement reactions. *Chem. Commun.*, 887-888.
- [43] Kabalka, G.W., Malladi, R.R. (2000). Reduction of aldehydes using trialkylboranes in ionic liquids. *Chem. Commun.*, 2191.
- [44] Boulaire, V.L., Grée, R. (2000). Wittig reactions in the ionic solvent [bmim][BF₄]. *Chem. Commun.*, 2195-2196.
- [45] Handy, S.T., Zhang, X.L. (2001). Organic Synthesis in Ionic Liquids: The Stille Coupling. *Org. Lett.*, **3**, 233-236.
- [46] Boon, J.A., Lander S.W. (1987). Honolulu, Hawaii, 979.
- [47] Adams, C. J. (2000). Catalytic cracking reactions of polyethylene to light alkanes in ionic liquids. *Green Chem.*, **2**, 21-24.
- [48] Heaton, B. (2005). *Mechanics in homogenous catalysis*, Wiley-VCH.
- [49] Dyson, P. J. (2005). *Metal catalysed reactions in ionic liquids*, Springer.
- [50] Suarez, P. A. Z. (1996). The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron*, **15**, 1217-1219.
- [51] Berger, A., Souza, R. F. (2001). Ionic liquid-phase asymmetric catalytic hydrogenation: hydrogen concentration effects on enantioselectivity. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 1825-1828.
- [52] She, J., Ye, L. (2007). Catalytic performance of chiral rhodium complex with water-soluble sulfonated (R)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl for enantioselective hydrogenation in ionic liquid biphasic system. *Catalysis Letters*, **116**, 1-2.
- [53] Escarcega, M. V. (2011). Rhodium complexes containing chiral P-donor ligands as catalysts for asymmetric hydrogenation in non conventional media. *Catal. Lett.*, **141**, 808-816.
- [54] Steines, S., Wasserscheid, P. (2000). An Ionic Liquid as Catalyst Medium for Stereoselective Hydrogenations of Sorbic Acid with Ruthenium Complexes. *J. Prakt. Chem.*, **342**, No. 4.

- [55] Geldbach, T. J., Dyson, P. J. (2004). A Versatile Ruthenium Precursor for Biphasic Catalysis and Its Application in Ionic Liquid Biphasic Transfer Hydrogenation: Conventional vs Task-Specific Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8114-8115.
- [56] W. Xiong, Lin, Q. (2005). Asymmetric hydrogenation of aromatic ketones in ionic-liquid media catalyzed by Ru-TPPTS-(1S,2S)-DPENDS complexes. *Tetrahedron: Asymmetry*, **16**, 1959-1962.
- [57] Suarez, P., Dullius, J. E. L. (1997). Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru(II) and Co(II) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Inorganica Chimica Acta*, **255**, 207-209.
- [58] Ngo, H. L., Hu, A. (2005). Catalytic asymmetric hydrogenation of aromatic ketones in room temperature ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, **46**, 595-597.
- [59] Zoltan, B., Finta, Z. (2005). Application of ionic liquids in palladium(II) catalysed homogenous transfer hydrogenation. *Tetrahedron Letters*, **46**, 6023-6204.
- [60] Boyle, K. L., Lipsky, E. B. (2006). Asymmetric hydrogenation of methyl α -benzamido cinnamate in ionic liquid solvent. *Tetrahedron Letters*, **47**, 1311-1313.
- [61] Schmitkamp, M., Chen, D. (2007). Enantioselective catalysis with tropos ligands in chiral ionic liquids. *Chem. Commun.*, 4012-4014.
- [62] Wolfson, A., Vankelecom, F. J. (2005). Beneficial effect of water as second solvent in ionic liquid biphasic catalytic hydrogenations. *Tetrahedron Letters*, **46**, 2513-2516.
- [63] Geldbach, J., Dyson, P. J. (2005). Searching for molecular arene hydrogenation catalysis in ionic liquids. *Journal of Organometallic Chem.*, **690**, 3552-3557.
- [64] Frater, T., Gubicza, L. (2006). Enantioselective hydrogenation in ionic liquids: Recyclability of the [Rh(COD)(DIPAMP)]BF₄ catalyst in [bmim][BF₄]. *Inorganica chimica Acta*, **359**, 2756-2759.

- [65] Jin, X. (2012). Aminoacid-and imidazolium tagged chiral pirolidinodiphosphine ligands and their applications in catalytic asymmetric hydrogenations in ionic liquid systems. *Tetrahedron*, **23**, 1058.
- [66] Berthod, M., Joerger, J. M. (2004). Enantioselective catalytic asymmetric hydrogenation of ethyl acetoacetate in room temperature ionic liquids. *Tetrahedron Asymmetry*, **15**, 2219-2221.
- [67] Jin, X., Kong, F. (2013). Synthesis of BINAP ligands with imidazole tags for highly enantioselective Ru-catalysed asymmetric hydrogenation of β -keto esters in ionic liquid systems. *Journal of Molecular Catalysis A*, **22**, 374-375.
- [68] Zorc, B. R., D., Zrinka. (2012). Benzotriazole as a Synthetic Auxiliary. *Croat. Chem. Acta*, **85 (4)**, 595–602.
- [69] McCabe, A. F., Graham, D. (2005). Benzotriazole Rhodamine B: effect of adsorption on surface-enhanced resonance Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, **36**, 45–49.
- [70] Bhushan, R., Dubey, R. (2011). Synthesis of (S)-naproxen-benzotriazole and its application as chiral derivatizing reagent for microwave-assisted synthesis and indirect high performance liquid chromatographic separation of diastereomers of penicillamine, cysteine and homocysteine. *Journal of Chromatography A*, **1218**, 3648–3653.
- [71] Briguglio, I., Piras, S. (2015). Benzotriazole: An overview on its versatile biological behavior. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **97**, 612-648.
- [72] Arkman, J., Prikryl, J. (2008). Application of benzotriazole reactive UV absorbers to Cellulose and Determining Sun Protection of Treated Fabric Spectrophotometrically. *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 334–341.
- [73] Cui, H. Z., Wang, D., X. (2012). Synthesis, spectroscopic properties and applications of novel N-heterocycle-containing benzotriazoles as UV absorbers. *Chinese Chemical Letters*, **23**, 1019–1022.
- [74] Lai, H. J., Ying, G., G. (2014). Occurrence and dissipation of benzotriazoles and benzotriazole ultraviolet stabilizers in biosolid-amended soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **33 (4)**, 761–767.
- [75] Izquierdo, J., Nagy, L. (2011). A novel microelectrochemical strategy for the study of corrosion inhibitors employing the scanning vibrating electrode

- technique and dual potentiometric/amperometric operation in scanning electrochemical microscopy: Application to the study of the cathodic inhibition by benzotriazole of the galvanic corrosion of copper coupled to iron. *Electrochimica Acta*, **58**, 707–716.
- [76] Srinivas, D., Ghule, V. D. (2012). Synthesis of Amino, Azido, Nitro, and Nitrogen-Rich Azole-Substituted Derivatives of 1H-Benzotriazole for High-Energy Materials Applications. *Chem. Eur. J.*, **18**, 15031 – 15037.
- [77] Esteban, B. M, Balan, A. (2011). In situ Spectrochemical study of positively and negatively charged states in a donor acceptor EDOT/benzotriazole-based polymer. *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 2459–2466.
- [78] Cevher, S. C., Akbasoglu, U. N. (2013). Fused Structures in the Polymer Backbone to Investigate the Photovoltaic and Electrochromic Properties of Donor–Acceptor-Type Conjugated Polymers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **51**, 1933–1941.
- [79] Verma, A. K., Jha, R. R. (2013). 2-(1-Benzotriazolyl)pyridine: A Robust Bidentate Ligand for the Palladium-Catalyzed C-C (Suzuki, Heck, Fujiwara–Moritani, Sonogashira), C-N and C-S Coupling Reactions. *Adv. Synth. Catal.*, **355**, 421 – 438.
- [80] Chen, T. Y., Chen, Y. L. (2014). Structurally well-characterized zinc complexes bearing iminebenzotriazolephenoxide ligands: Synthesis, photoluminescent properties and catalysis for carbon dioxide/epoxide coupling. *Journal of Organometallic Chemistry*, **754**, 16–25.
- [81] Liu, X., Zhang, J. (2012). Development of a new diindenopyrazine–benzotriazole copolymer for multifunctional application in organic field-effect transistors, polymer solar cells and light-emitting diodes. *Organic Electronics*, **13** 1671–1679.
- [82] Vajjiravel M., Bettignies, R. (2012). Synthesis and characterizations of benzotriazole based donor–acceptor copolymers for organic photovoltaic applications. *Synthetic Metals*, **162**, 1037– 1045.
- [83] Domínguez, C., Contreras, C. R. (2012). Determination of benzothiazoles and benzotriazoles by using ionic liquid stationary phases in gas chromatography

- mass spectrometry. Application to their characterization in wastewaters. *Journal of Chromatography A*, **1230** 117– 122.
- [84] Kiss, A. (2012). System studies on 1H-Benzotriazol and Tolyltriazoles in river water and wastewater: Sources, fate and risks. *Thesis*.
- [85] Das, D., Singh, P. (2010). Palladium and half sandwich ruthenium(II) complexes of selenated and tellurated benzotriazoles: Synthesis, structural aspects and catalytic applications. *Journal of Organometallic Chemistry*, **695** 955–962.
- [86] Nikolaos C. Anastasiadis, George Bilis. (2013). Iron(III) chloride–benzotriazole adducts with trigonal bipyramidal geometry: Spectroscopic, structural and catalytic studies. *Polyhedron*, **64**, 189–202.
- [87] Dipanwita Das, Monika Singh (2009). Reactions of 1-dichlorobis(g3-allyl)palladium(II) with bis(1-H-benzo-triazolyl-methyl) selenide: Formation of unexpected polymeric structure with dormant Se donor site. Applications of the polymeric Pd-complexes in Heck coupling. *Inorganic Chemistry Communications*, **12**, 1120–1123.
- [88] Trendafilova, N., Bauer, G. (2003). Vibrational study of new Pt(II) and Pd(II) complexes with functionalized nitrogen containing tertiary phosphide oxides. *Spectrochimica Acta Part A*, **59**, 169-192.
- [89] Shanker, K., Reddy, M. P. (2009). Encapsulation of Pd(II) by N₄ and N₂O₂ macrocyclic ligands: their use in catalysis and biology. *Journal of Coordination Chemistry*, **62**, 3040–3049.
- [90] Christiansen, A., Selent, D. (2010). Reaction of Secondary Phosphine Oxides with Rhodium(I). *Organometallics*, **29**, 3139-3145.
- [91] Shanker, K., Rohini, R. (2009). Ruthenium (II) complexes of N₄ and N₂O₂ macrocyclic schiff base ligands: Their antibacterial and antifungal studies. *Spectrochimica Acta Part A*, **73**, 205–211.