

**SÜPERKRİTİK CO₂ ORTAMINDA
HETEROJENİZE PERFLOROTİYOFEN Pd(II)
VE Rh(I) KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE
HİDROJENASYON TEPKİMELERİNDE
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yusuf KARAAĞAÇ
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Haziran-2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1101F010**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yusuf Karaağaç'ın “**Süperkritik CO₂ Ortamında Heterojenize Perflorotiyofen Pd(II) ve Rh(I) Katalizörlerinin Sentezi ve Hidrojenasyon Tepkimelerinde Etkinliklerinin İncelenmesi**” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 27.05.2013 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. FİLİZ YILMAZ
Üye	: Prof. Dr. İBRAHİM KANI
Üye	: Doç. Dr. NEZİHE AZCAN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜPERKRİTİK CO₂ ORTAMINDA HETEROJENİZE PERFLOROTİYOFEN Pd(II) VE Rh(I) KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE HİDROJENASYON TEPKİMELERİNDE ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yusuf KARAAĞAÇ
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Filiz YILMAZ
2013, 106 sayfa

Bu tez çalışmasında silika desteğe immobilize edilerek heterojenize edilen perflorotiyofen Pd(II) ve Rh(I) katalizörlerinin bazı olefinlerin hidrojenasyon tepkimelerindeki etkinlikleri incelenmiştir. Homojen katalizörlerin heterojenize edilmesinde ve katalitik çalışmalarda çevre dostu reaksiyon ortamı skCO₂ kullanılmıştır. Çalışmada sentezlenen heterojenize katalizörlerin (Si-SCOORh, Si-SCOOPd, Si-SCOSRh, Si-SCOSPd) karakterizasyonunda SEM, XRF, TGA, BET yöntemleri kullanılmıştır. Katalitik tepkimelerde stiren, 1-okten ve siklohegzan gibi farklı kimyasal çevreye sahip olefinler hidrojen gazı kullanılarak indirgenmiştir. Stiren hidrojenasyonunda sıcaklık, H₂ gazı basıncı, toplam basınç, substrat derişimi gibi parametrelerin katalitik tepkime üzerine etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan Si-SCOOPd katalizörünün üç substratın hidrojenasyonunda diğer katalizörlerden daha etkin olduğu saptanmıştır. Katalizörlerin geri kazanımına yönelik yapılan çalışmalarda Si-SCOOPd, Si-SCOORh, Si-SCOSPd katalizörlerinin en az 5 döngü boyunca yüksek etkinlik gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik CO₂, Hidrojenasyon, Heterojenize katalizör, Perflorotiyofen, Rodyum, Paladyum

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS OF HETEROGENIZED PERFLUORINATED THIOPHEN Pd(II) VE Rh(I) CATALYSTS IN SUPERCRITICAL CARBONDIOXIDE MEDIUM AND INVESTIGATION OF ACTIVITIES ON THE HYDROGENATION REACTIONS

Yusuf KARAAĞAÇ

Anadolu University

Graduate School of Science

Chemistry Program

Supervisor: Assoc. Pr. Dr. Filiz YILMAZ

2013, 106 pages

In this study, activities of perfluorinated thiophene Pd(II) and Rh(I) catalysts heterogenized via immobilization on silica support were investigated in some olefins hydrogenations reactions. In the heterogenization of homogeneous catalysts and catalytic studies, environmentally friendly reaction media $scCO_2$ was used. SEM, XRF, TGA, BET methods were used to characterize of heterogenized catalysts (Si-SCOORh, Si-SCOOPd, Si-SCOSRh, Si-SCOSPd). In catalytic reactions, olefins having different chemical environment such as styrene, 1-octene and cyclohexene are reduced using H_2 gas. Catalytic effects of parameters such as temperature, H_2 pressure, total pressure, substrate concentration on styrene hydrogenation were investigated in detail. From the results were obtained that Si-SCOOPd catalyst is more effective than other catalysts in olefins hydrogenation. On the studies for catalyst recycle were observed that Si-SCOOPd, Si-SCOORh, Si-SCOSPd catalysts have high activity for at least 5 cycles.

Keywords: Supercritical CO_2 , Hydrogenation, Heterogenized Catalysts, Perfluoro Thiophene, Rhodium, Palladium

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının deneysel çalışmaları ve yazımı aşamasında, desteğini, ilgisini, fikirlerini, deneyimlerini esirgemeyen, bilgi ve birikimleriyle her zaman yanımda olan ve daima bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Filiz YILMAZ'a ve laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. İbrahim KANI'ye,

Fen Fakültesi Kimya Bölümü olanaklarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

SEM ve BET analizlerini gerçekleştiren Sayın Doç Dr. Murat ERDEM'e

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi her türlü desteğini gördüğüm ve Eskişehirde'ki yaşantım boyunca birçok kez vakit geçirdiğim hocam ve arkadaşım Arş. Gör. Hakan ÜNVER'e,

Yüksek lisans eğitimimin son senesinde laboratuvarımıza katılan ve bu kısa sürede tez yazım aşamamdaki fedakar yardımlarından dolayı kardeşim Yalçın KILIÇ'a ve yüksek lisans ve lisans eğitimim boyunca tanıdığım ve iyi ki tanışmışım dediğim, her anımda yanımda olan ve isimlerini buraya yazamadığım tüm arkadaşlarıma,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana inanan, destekleyen ve her türlü anımda yanımda olan yengem Ayten KARAAĞAÇ ve ağabeyim Ahmet KARAAĞAÇ'a,

Ve dünyaya gelmeme vesile olan, bugünlere gelmemi sağlayan, hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini üzerimden çekmeyen, bu ana kadar sabırla bekleyen, her zaman aldığım kararlara destek olan ve hiçbir zaman haklarını ödeyemeyeceğim çok kıymetli Anne ve Babama,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Yusuf KARAAĞAÇ

Haziran, 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Homojen Katalizörlerin Heterojenizasyonu	5
1.1.1. Kovalent bağlanma	6
1.1.2. Adsorpsiyon.....	7
1.1.3. Elektrostatik etkileşim.....	7
1.1.4. Kapsülleme	7
1.2. Heterojen Katalizde Kullanılan Destek Materyaller	8
1.2.1. Silikajeller.....	9
1.2.2. Alüminalar	13
1.2.3. Diğer oksitler	14
1.2.4. Killer	14
1.2.5. Zeolitler	15
1.2.7. Organik polimerler	17
1.3. Destekli Katalizör Elde Etme Yöntemleri.....	17
1.3.1. Emdirme yöntemi.....	17
1.3.2. Adsorpsiyon/İyon-Değişirme yöntemi.....	18
1.3.3. Çöktürme yöntemi.....	21
1.3.4. Süperkritik karbondioksit ortamında depolama.....	22
1.4. Hidrojenasyon.....	23
1.5. Literatür Çalışmaları	25

2. MATERYAL VE YÖNTEM	39
2.1. Materyal.....	39
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler.....	39
2.1.2. Kullanılan cihazlar	40
2.2. Yöntem.....	41
2.2.1. Ligand ve komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu.....	41
2.2.2. SkCO ₂ ortamında homojen katalizörlerin heterojenizasyon yöntemi	45
2.2.3. SkCO ₂ ortamında hidrojenasyon tepkimelerinin yapılışı.....	46
2.2.4. Organik çözücü ortamında hidrojenasyon tepkimelerinin yapılışı.....	47
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
3.1. Karakterizasyon	49
3.1.1. BET (Yüzey Alanı) analiz sonuçları	50
3.1.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analiz sonuçları	50
3.1.3. Termal Analiz Sonuçları	53
3.1.4. Silika destekli katalizörlerin XRF (X-Işınları Floresans) analiz sonuçları.....	56
3.2. Si-SCOORh Katalizörü ile Yapılan Çalışmalar	57
3.2.1. Si-SCOORh katalizörü ile skCO ₂ ortamında stiren hidrojenasyonu	57
3.2.2. Si-SCOORh katalizörü ile skCO ₂ ortamında 1-okten hidrojenasyonu	63
3.2.3. Si-SCOORh katalizörü ile skCO ₂ ortamında sikloheksen hidrojenasyonu	64
3.2.4. Si-SCOORh katalizörüne ait seçicilik çalışmaları.....	66
3.2.5. Si-SCOORh katalizörü ile organik çözücü ortamında yapılan katalitik çalışmalar.....	66
3.3. Si-SCOOPd Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar.....	68
3.3.1. Si-SCOOPd katalizörü ile skCO ₂ ortamında stiren hidrojenasyonu	68

3.3.2. Si-SCOOPd katalizörü ile skCO ₂ ortamında 1-okten hidrojenasyonu	72
3.3.3. Si-SCOOPd katalizörü ile skCO ₂ ortamında siklohegzen hidrojenasyonu	74
3.3.4. Si-SCOOPd katalizörüne ait seçicilik çalışmaları	75
3.3.5. Si-SCOOPd katalizörü ile organik çözücü ortamında yapılan katalitik çalışmalar	76
3.4. Si-SCOSPd Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar	77
3.4.1. Si-SCOSPd katalizörü ile skCO ₂ ortamında stiren hidrojenasyonu	77
3.4.2. Si-SCOSPd katalizörü ile skCO ₂ ortamında 1-okten hidrojenasyonu	82
3.4.3. Si-SCOSPd katalizörü ile skCO ₂ ortamında siklohegzen hidrojenasyonu	83
3.4.4. Si-SCOSPd katalizörüne ait seçicilik çalışmaları	84
3.4.5. Si-SCOSPd katalizörü ile organik çözücü ortamında yapılan katalitik çalışmalar.....	85
3.5. Si-SCOSRh Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar	86
3.5.1. Si-SCOSRh katalizörü ile skCO ₂ ortamında stiren hidrojenasyonu	86
3.5.2. Si-SCOSRh katalizörü ile skCO ₂ ortamında 1-okten hidrojenasyonu	90
3.5.3. Si-SCOSRh katalizörü ile skCO ₂ ortamında siklohegzen hidrojenasyonu	92
3.5.4. Si-SCOSRh katalizörüne ait seçicilik çalışmaları	93
3.5.5. Si-SCOSRh katalizörü ile organik çözücü ortamında yapılan katalitik çalışmalar.....	94

4. SONUÇ **95**

KAYNAKLAR..... 100

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelere ait enerji profili	2
1.2. Katalizörlerin sınıflandırılması	3
1.3. Homojen katalizör immobilizasyon yöntemleri	6
1.4. SiO ₂ 'nin kristal yapısı	9
1.5. Polimerik silisilik asit oluşum reaksiyonu.....	10
1.6. Silikajel yüzeyindeki hidroksil (silanol) grupları	11
1.7. Silikajelin γ -aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu	13
1.8. Gibsit yapısının (oktahedral Al ₂ O ₃), (a) üstten görünümü (b) tabakalı yandan görünümü.....	13
1.9. (a) Silika tetrahedronu (b) Silika tabakası	14
1.10. (a) Alümina oktahedronu, (b) Alüminanın oktahedral tabakası	15
1.11. Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü	16
1.12. Bazı mezo gözenekli kristal materyallerin yapısı	16
1.13. Emdirme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanması	18
1.14. Adsorpsiyon/İyon-Değiştirme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanması.....	20
1.15. Çöktürme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanması	21
1.16. Olefinlerin homojen hidrojenasyonunun genel reaksiyonu	23
1.17. Wilkinson katalizörünün yapısı	23
1.18. Wilkinson katalizörü ile hidrojenasyon reaksiyonunun mekanizması	24
1.19. Heterojen hidrojenasyon mekanizması	25
1.20. Silika destekli paladyum katalizörünün sentezi.....	26
1.21. MCM-41/48 destekli rutenyum kompleksleri	27
1.22. Prokiral karbonil bileşiklerinin enantiyoseçici hidrojenasyonu.....	27
1.23. AlPO ₄ desteğine tutturulmuş rutenyum kompleksi.....	27
1.24. Silika destekli paladyum etiltiyoglikolat katalizörü.....	28
1.25. PPh ₂ ve SPh grupları içeren schiff bazı ligandları	28
1.26. Silika destekli [Pd(L ² -H)Cl] kompleksi	29
1.27. Mineral kil destekli kiral Rh-aminofosfin kompleksi	29
1.28. Bazı difosfin ligandları.....	30

1.29. Rodyum difosfin kompleksinin Al-MCM-41 üzerine immobilizasyonu	30
1.30. İyon değişim reçine yüzeyine immobilize olmuş Rh katalizörü ile metil-2 asetoamidoakrilatın hidrojenasyonu	31
1.31. Rodyum komplekslerinin immobilizasyonunda kullanılan difosfin ligandları	32
1.32. Rutenyum kompleksinin MSN-48 üzerine immobilizasyonu	32
1.33. Sinmaldehitin Pt-MCM-48 destekli katalizörü ile hidrojenasyonu.....	33
1.34. Al-TUD-1 üzerine immobilize Rh katalizörü ile metil-2-asetamidoakrilatın hidrojenasyonu	34
1.35. Zeolit-Y desteğine immobilize HRh(CO)(PPh ₃) ₃ kompleksinin hidroformilasyon tepkimelerinde kullanılması	34
1.36. SBA-15 destekli paladyum katalizörün hazırlanması	35
1.37. 4-nitrobromobenzen ile metil akrilatın Heck reaksiyonu	35
1.38. İmmobilize rodyum katalizörü.....	36
1.39. Merckle ve Blümel'in hidrojenasyon çalışmaları	36
1.40. Polimer-Cu(II) kompleksinin oluşum reaksiyonu	37
1.41. SkCO ₂ ortamında 4-metoksisinnamik asit benzil esterin hidrojenasyonu ...	38
1.42. Pd/SBA-15 katalizörü ile 4-aminofenolün indirgenme reaksiyonu	38
2.1. Silisyum-heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato rodyum(I) klorür (Si-SCOORh) katalizörü	45
2.2. Silisyum-heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato paladyum(II) asetilasetonat (Si-SCOOPd) katalizörü	46
2.3. Silisyum-heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato paladyum(II) asetat (Si-SCOSPd) katalizörü	46
2.4. Silisyum-heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato rodyum(I) klorür (Si-SCOSRh) katalizörü.....	46
2.5. Katalitik deneylerde kullanılan yüksek basınç reaktör sistemi.....	47
3.1. SiO ₂ SEM görüntüsü	51
3.2. Si-NH ₂ (modifiye silika) SEM görüntüsü	51
3.3. Si-SCOOPd katalizörünün SEM görüntüsü	51
3.4. Si-SCOSPd katalizörünün SEM görüntüsü	52
3.6. Si-SCOORh katalizörünün SEM görüntüsü	52

3.7. SiO ₂ termal bozunma eğrisi.....	53
3.8. Si-NH ₂ termal bozunma eğrisi.....	54
3.9. Si-SCOOPd termal bozunma eğrisi	54
3.10. Si-SCOORh termal bozunma eğrisi	55
3.11. Si-SCOSPd termal bozunma eğrisi	55
3.12. Si-SCOSRh termal bozunma eğrisi.....	56
3.13. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu	57
3.14. Sıcaklığın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOORh).....	58
3.15. H ₂ basıncının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOORh)	59
3.16. Substrat miktarının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOORh).....	60
3.17. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOORh)	61
3.18. Katalitik döngü sayısı (Kat.:Si-SCOORh)	62
3.19. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu	63
3.20. Si-SCOORh katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1-okten hidrojenasyonu	64
3.21. Siklohegzen hidrojenasyon reaksiyonu	64
3.22. Si-SCOORh katalizörü ile farklı sıcaklıklarda siklohegzen hidrojenasyonu	65
3.23. Si-SCOORh katalizörünün seçicilik çalışmaları (T= 370 K, P _{H2} = 10 bar, P _T = 102 bar n _{kat.} = 5,83.10 ⁻⁷ mol).....	66
3.24. Organik çözücülerde olefin hidrojenasyonu (Kat.: Si-SCOORh).....	67
3.25. Sıcaklığın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat:Si-SCOOPd).....	68
3.26. H ₂ basıncının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOOPd).....	69
3.27. Substrat miktarının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOOPd)	70
3.28. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOOPd).....	71
3.29. Katalitik döngü sayısı (Kat: Si-SCOOPd).....	72
3.30. Si-SCOOPd katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1-okten hidrojenasyonu	73
3.31. Si-SCOOPd katalizörü ile farklı sıcaklıklarda siklohegzen hidrojenasyonu	75
3.32. Si-SCOOPd katalizörünün seçicilik çalışmaları (T= 370 K, P _{H2} = 10 bar, P _T = 102 bar n _{kat.} = 1,97.10 ⁻⁷ mol).....	75
3.33. Organik çözücülerde olefin hidrojenasyonu (Kat.= Si-SCOOPd).....	77
3.34. Sıcaklığın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOSPd).....	78

3.35. H ₂ basıncının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOSPd)	79
3.36. Substrat miktarının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOSPd).....	80
3.37. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOSPd).....	81
3.38. Katalitik döngü sayısı (Kat: Si-SCOSPd).....	82
3.39. Si-SCOSPd katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1-okten hidrojenasyonu	83
3.40. Si-SCOSPd katalizörü ile farklı sıcaklıklarda siklohegzen hidrojenasyonu (P _{H2} = 30 bar)	84
3.41. Si-SCOSPd katalizörünün seçicilik çalışmaları (T= 370 K, P _{H2} = 10 bar, P _T = 102 bar n _{kat.} = 4,13.10 ⁻⁷ mol)	85
3.42. Organik çözücülerde olefin hidrojenasyonu (Kat.: Si-SCOSPd).....	86
3.43. Sıcaklığın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat:Si-SCOSRh)	87
3.44. H ₂ basıncının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOSRh)	88
3.45. Substrat miktarının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOSRh)	89
3.46. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOSRh)	89
3.47. Katalitik döngü sayısı (Kat: Si-SCOSPd).....	90
3.48. Si-SCOSRh katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1-okten hidrojenasyonu.....	92
3.49. Si-SCOSRh katalizörü ile farklı sıcaklıklarda siklohegzen hidrojenasyonu	93
3.50. Si-SCOSRh katalizörünün seçicilik çalışmaları (T= 370 K, P _{H2} = 10 bar, P _T = 102 bar, n _{kat.} = 6,8.10 ⁻⁷ mol)	93
3.51. Organik çözücülerde olefin hidrojenasyonu (Kat.: Si-SCOSRh)	94
4.1. Si-SCOORh katalizörü ile farklı çözücü ortamlarında olefin hidrojenasyonu (Mavi: Stiren, Kırmızı: 1-Okten, Yeşil: Siklohegzen)	97
4.2. Si-SCOOPd katalizörü ile farklı çözücü ortamlarında olefin hidrojenasyonu (Mavi: Stiren, Kırmızı: 1-Okten, Yeşil: Siklohegzen)	98
4.3. Si-SCOSPd katalizörü ile farklı çözücü ortamlarında olefin hidrojenasyonu (Mavi: Stiren, Kırmızı: 1-Okten, Yeşil: Siklohegzen)	98
4.4. Si-SCOSRh katalizörü ile farklı çözücü ortamlarında olefin hidrojenasyonu (Mavi: Stiren, Kırmızı: 1-Okten, Yeşil: Siklohegzen)	99

TABLULAR DİZİNİ

1.1. Homojen ve heterojen katalizin karşılaştırılması.....	1
1.2. Homojen ve heterojen katalizörlerin temel avantaj ve dezavantajları	4
1.3. Bazı alkoksisilan bileşikleri.....	12
1.4. Gazlar, süperkritik akışkanlar ve sıvıların bazı fiziksel özellikleri.....	22
2.1. Stiren hidrojenasyonu analizlerinde kullanılan GC sıcaklık programı	40
2.2. 1-okten hidrojenasyonu analizlerinde kullanılan GC sıcaklık programı.....	40
2.3. Siklohegzen hidrojenasyonu analizlerinde kullanılan GC sıcaklık programı	41
2.4. Ligand ve komplekslerin oluşum reaksiyonları.....	42
2.4. (Devam). Ligand ve komplekslerin oluşum reaksiyonları.....	43
2.5. Sentezlenen maddelerin FT-IR ve Far-IR verileri.....	43
2.6. Ligandların NMR sonuçları.....	44
3.1. Sentezlenen destek katalizörler.....	49
3.2. BET analizi sonuçları.....	50
3.3. Silikalı katalizörlerin XRF analizi sonuçları	56
3.4. Sıcaklık etkisi çalışmalarına ait veriler (Kat: Si-SCOORh)	57
3.5. H ₂ basıncı etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOORh)	58
3.6. Substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOORh).....	59
3.7. Toplam basıncın etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOORh).....	60
3.8. Si-SCOORh katalizörün döngü sayısını belirleme çalışmalarına ait veriler ..	62
3.9. Si-SCOORh katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu.....	63
3.10. Si-SCOORh katalizörü ile siklohegzen hidrojenasyonu	65
3.11. Organik çözücülerde Si-SCOORh katalizörüne ait katalitik çalışma verileri	67
3.12. Sıcaklık etkisi çalışmalarına ait veriler (Kat: Si-SCOOPd).....	68
3.13. H ₂ basıncı etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOOPd).....	69
3.14. Substrat miktarı etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOOPd)	70
3.15. Toplam basınç etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOOPd)	71
3.16. Si-SCOOPd katalizörünün döngü sayısını belirleme çalışmalarına ait veriler	71

3.17. Si-SCOOPd katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu	73
3.18. Si-SCOOPd katalizörü ile siklohegzen hidrojenasyonu.....	74
3.19. Organik çözücülerde Si-SCOOPd katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	76
3.20. Sıcaklık etkisi çalışmalarına ait veriler (Kat: Si-SCOSPd)	78
3.21. H ₂ basıncı etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOSPd).....	79
3.22. Substrat miktarı etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOSPd).....	79
3.23. Toplam basıncın etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOSPd).....	80
3.24. Si-SCOSPd katalizörünün döngü sayısını belirleme çalışmalarına ait veriler	81
3.25. Si-SCOSPd katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu	82
3.25. (Devam). Si-SCOSPd katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu	83
3.26. Si-SCOSPd katalizörü ile siklohegzen hidrojenasyonu	84
3.27. Organik çözücülerde Si-SCOSPd katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	85
3.28. Sıcaklık etkisi çalışmalarına ait veriler (Kat: Si-SCOSRh).....	87
3.29. H ₂ basıncı etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOSRh)	87
3.30. Substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOSRh).....	88
3.31. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisine ait veriler	89
3.32. Si-SCOSRh katalizörünün döngü sayısını belirleme çalışmalarına ait veriler	90
3.33. Si-SCOSRh katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu	91
3.34. Siklohegzen hidrojenasyonuna ait veriler	92
3.35. Organik çözücülerde Si-SCOSRh katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	94
4.1. Homojen ve heterojenize edilen katalizörlerin olefin hidrojenasyonunda etkinliklerinin kıyaslanması.....	96
4.2. SkCO ₂ ve organik çözücü ortamlarında katalizörlerin etkinliklerinin kıyaslanması	97

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
Far-IR	: Uzak Bölge Infrared
FID	: Alev İyonlaştırıcı Dedektör
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
GC	: Gaz Kromatografisi
Kat.	: Katalizör
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
P_k	: Kritik basınç
P_T	: Toplam basınç
n_s/n_k	: Substrat/Katalizör oranı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SFRD	: Süperkritik akışkan aktif birikim yöntemi
skCO ₂	: Süperkritik Karbondioksit
Subst.	: Substrat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
T_k	: Kritik sıcaklık
TOF	: Çevrim frekansı
TON	: Çevrim sayısı
X-RF	: X-Işınları Floresans

1. GİRİŞ

Kataliz terimi ilk kez 1836 yılında Berzelius tarafından, katalitik bir etki ile kimyasal reaksiyonların oluşumunda umut vaat eden yeni bir olay olarak tanımlanmıştır. Berzelius'a göre katalizör; kimyasal süreçte tüketilmeksizin ya da üretilmeksizin, reaksiyonun hızını arttırmak üzere reaksiyona ilave edilen bir madde olarak tanımlanmıştır. Biyokatalizin bir örneği olan fermantasyon işlemi göz önünde bulundurulduğunda kataliz olgusu çok daha eski zamanlara dayandırılabilir. Yirminci yüzyıldan itibaren kataliz kimya endüstrisi üzerinde önemli etkiye sahip olmuştur. Günümüzde kimyasalların %95'inden fazlası, en az bir katalitik basamak içeren prosesler ile üretilmektedir. Örneğin önemli bir kimyasal olan sülfürik asit üretiminde azot oksit bileşikleri (NO/NO₂) katalizör olarak kullanılarak kükürdioksit (SO₂) kükürttrioksite (SO₃) yükseltgenmekte ve sulu ortamda sülfirik asite dönüştürülmektedir [1].

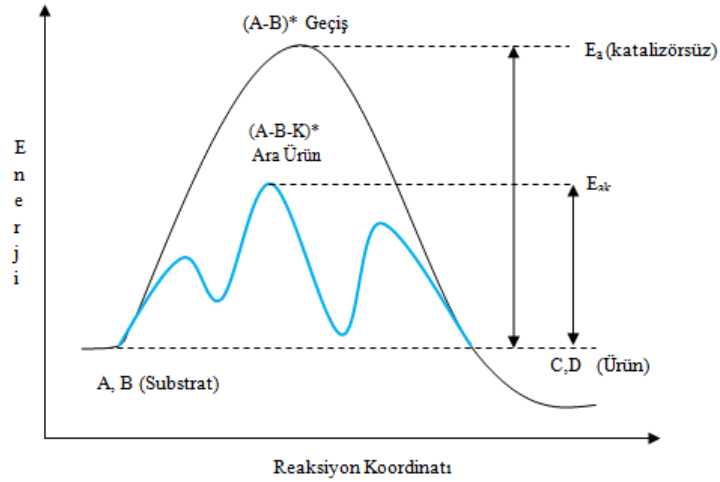
Katalitik sistemler homojen ve heterojen olarak ikiye ayrılır. Bu ayrım, reaktifler, ürünler ve katalizörün reaksiyonun gerçekleştiği faz ile aynı fazda ya da farklı fazda olmasıyla bağlantılıdır. Temel olarak, göz önüne alınacak faz üzerinde hiçbir sınırlama yoktur; yani katalitik bir reaksiyon katı, sıvı veya gaz fazında gerçekleşebilir. Örneğin 1750 yılında uygulanmaya başlanan SO₂'nin SO₃'e yükseltgenme reaksiyonu NO_(g) homojen katalizörü kullanılarak gaz fazında gerçekleştirilmektedir [1].

Heterojen ve homojen katalizin avantaj ve dezavantajları Tablo 1.1'de verilmiştir [1].

Tablo 1.1. Homojen ve heterojen katalizin karşılaştırılması

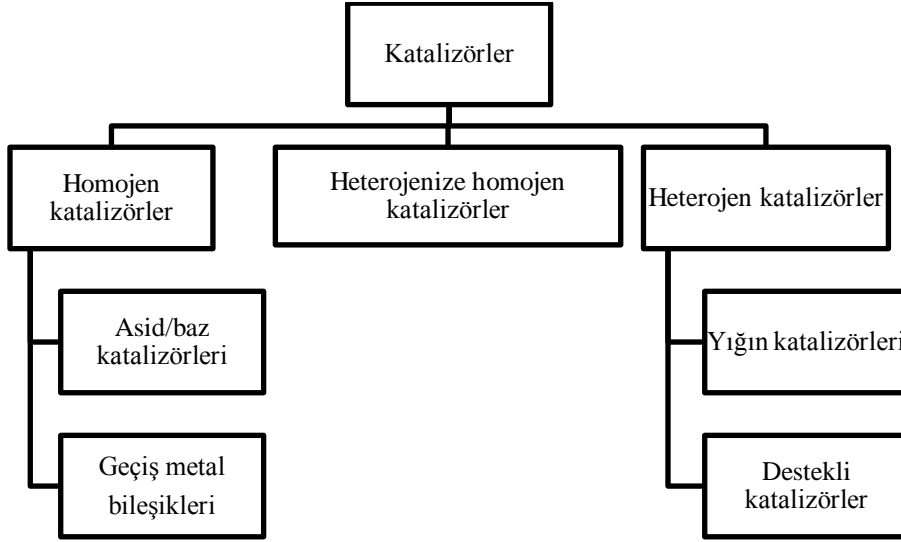
	Homojen	Heterojen
Aktivite	+++	-
Seçicilik	+++	+
Katalizörün tanımlanması	++	-
Geri kazanım	-	+++
Katalizör miktarı	++	+++
TON	+	+++

Katalizörler kimyasal bir reaksiyonun hızını ya da seçiciliğini farklı ara ürünler üzerinden değiştirebilirler. Bir kimyasal reaksiyonda reaktantların ürünlere dönüşümü genel olarak Şekil 1.1’de verilen enerji profili ile şematize edilebilir. Reaktantların ürünlere dönüşmesi için moleküllerin, aktivasyon enerjisi olarak tanımlanan enerji bariyerini geçmesi gerekmektedir. Katalizörün rolü, alternatif reaksiyon yollarıyla, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmektir. Bunun yanında katalizörler reaksiyon ortamındaki ürün dağılımlarını da değiştirebilir ve böylece yüksek verimde tek bir ürünün oluşmasına neden olurlar. Bu da katalizörlerin sadece reaksiyonların hızlanması için değil aynı zamanda ürün seçiciliği içinde önemli bir araç olduğunu göstermektedir [1].



Şekil 1.1. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelere ait enerji profili

Günümüzde katalizörlerin sınıflandırılmasında yeni bir sistematige gidilmiştir. Şekil 1.2’de gösterilen bu sınıflandırmada homojen ve heterojen katalizörlere ek olarak heterojenize edilmiş homojen katalizörler ayrı bir grup altında toplanmaktadır [2].



Şekil 1.2. Katalizörlerin sınıflandırılması

En iyi bilinen homojen katalizörler organik sentezlerde sıkça kullanılan Bronsted ve Lewis asitleri, metal kompleksleri, metal iyonları, organometalik kompleksler ve biyokatalizör olarak kullanılan organik moleküllerdir (enzimler v.b.). Fakat günümüzde, homojen katalizör terimi çoğunlukla organometalik bileşikler ya da koordinasyon bileşikleriyle özdeşleştirilmektedir [1]. Heterojen katalizörler, yapılarına ve üretim şekillerine göre yığın katalizörler ve destekli katalizörler olarak sınıflandırılabilirler. Yığın katalizörler temel olarak ucuz aktif bileşenlerden üretilirler ve üretimlerinde çöktürme metodu kullanıldığı için bunlar aynı zamanda çöktürülmüş katalizörler olarak da bilinir. Destekli katalizörler, aşılınmış katalizörler ve kabuk katalizörler olarak da sınıflandırılır ve sadece yüzeylerinde aktif bölümler bulundurlar. Özellikle soy metaller gibi pahalı aktif bileşenler destek katalizör olarak kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan destek katalizör Al_2O_3 'tür [2]. Genel olarak kullanılan heterojen katalizörler; metaller (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag v.b.), metal oksitler (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , ZnO v.b.), metal oksit karışımları (Cr_2O_3/Al_2O_3 v.b.) ve asitlerdir (H_3PO_4 , H_2SO_4 v.b.) [3].

Homojen ve heterojen katalizörlerin birbirine göre avantaj ve dezavantajları Tablo 1.2'de verilmiştir. Genel olarak, homojen katalizörlerin temel farklılığı her bir katalitik birimin aktif bir uç gibi davranmasıdır. Bu özellik homojen katalizörleri, oksitler veya metal partiküller gibi geleneksel heterojen

katalizörlere göre daha aktif ve seçici yapmaktadır [1]. Homojen katalizörlerin kullanıldığı birçok süreç sıvı fazda gerçekleşirken genellikle katı formda olan heterojen katalizörlerle hem sıvı hem de gaz fazda gerçekleşebilmektedir. Katalizörlerin reaksiyon ortamında ayrı bir faz içinde olmaları, onlara homojen katalizörlere kıyasla reaksiyon ortamından basit ve ucuz bir şekilde ayrılmasının yanında yeniden kullanılabilirlik avantajı da sağlamaktadır [4].

Tablo 1.2. Homojen ve heterojen katalizörlerin temel avantaj ve dezavantajları

Özellik	Homojen	Heterojen
Katalizör geri kazanımı	Zor ve pahalı	Kolay ve ucuz
Termal kararlılık	Zayıf	İyi
Seçicilik	Mükemmel/iyi-tek aktif bölge	İyi/zayıf-birden çok aktif bölge

Katalizörler yüzyılı aşkın süredir kimya endüstrisinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Üretimlerde heterojen katalizörler daha çok tercih edilmektedir [2]. Çünkü homojen katalizörleri reaksiyon ortamından geri kazanmak zordur. Bu amaçla kullanılan çöktürmeyle karşıt iyonun eliminasyonu veya distilasyonla reaksiyon ürünlerinin uzaklaştırılması gibi işlemler yüksek enerji gerektirir. Bunun yanında bu tür işlemler genellikle katalizörleri deaktive eder. Örneğin endüstriyel alanda önemli bir kimyasal reaksiyon olan propenin bütanale hidroformilasyonunda rodyum fosfin kompleksleri kullanılabilir. Fakat bu reaksiyonlarda ürünlerin ortamdaki izolasyonu yüksek sıcaklıkta distilasyon ile gerçekleştirilmekte ve bu da kullanılan rodyum katalizörünün bozunmasına neden olmaktadır. Bu nedenle endüstride daha kararlı olan kobalt kompleksleri tercih edilmektedir [4].

Buna rağmen endüstride halen az sayıda da olsa bazı firmalar örneğin Celanese firması bütanal, Monsanto firması asetik asit ve DuPont firması adiponitril üretiminde homojen katalitik sistemlerle üretim yapmaktadır. Bu sistemlerde katalizör ayrımı ve geri kazanılması problemlerinin üstesinden gelmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Homojen katalizörlerin ayrımı ve geri kazanılması için kullanılan yöntemler:

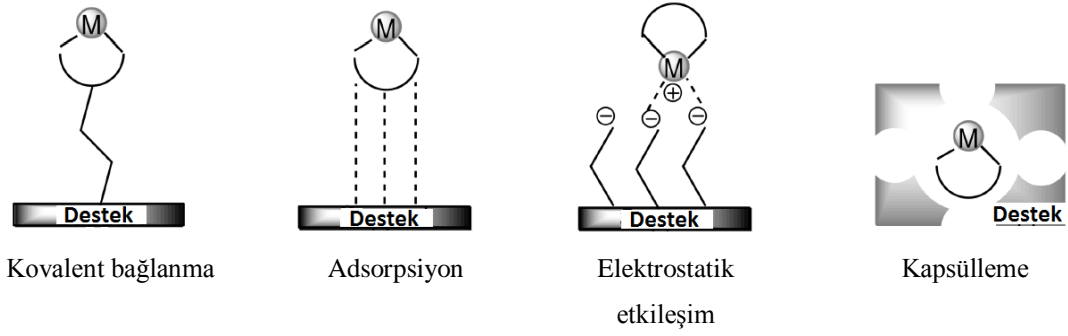
- İki fazlı kataliz
 - Isı ayarlı iki faz
 - Misel yapılı iki faz
- İnorganik ya da organik destek üzerine heterojenizasyon
- Klasik ayırma yöntemleri
 - Çöktürme
 - Ekstrakte etme
 - Distile etme
- Destekli sıvı faz
- Çözünabilir destekler
 - Ultrafiltrasyon ya da nano filtrasyon [1]

şeklinde sıralanabilir.

Bunlar arasında bulunan homojen katalizörlerin katı destek üzerinde heterojenize edilmesi yöntemiyle homojen katalizörlerin aktivite ve seçicilik avantajları ile heterojen katalizörlerin geri kazanım avantajı bir araya getirilmektedir [1].

1.1. Homojen Katalizörlerin Heterojenizasyonu

Homojen katalizörlerin heterojenize edilmesi için kullanılan yöntemlerden biri homojen katalizörün katı bir destek üzerine immobilize edilmesidir [5]. Katalizörlerin immobilizasyonunda yaygın olarak dört yöntem kullanılmaktadır. Katalizör ve destek materyal arasındaki etkileşime dayalı bu yöntemler kovalent bağlanma, adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim ve kapsülleme şeklinde sıralanabilir (Şekil 1.3) [6, 7].



Şekil 1.3. Homojen katalizör immobilizasyon yöntemleri

Kovalent bağlanma homojen katalizörlerin immobilizasyonunda en sık kullanılan metottür. Elektrostatik iyonik etkileşim aracılığıyla yapılan immobilizasyon kavramsal olarak daha basittir. İyonik katalizörler için daha uygun olan bu yöntem immobilizasyon koşulları altında iyonize olabilen bazı katalizörler için de kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi basit bir yöntem olmasına rağmen katalizör ve destek arasındaki zayıf etkileşimden dolayı elde edilen katalizörlerin kararsız olmasına neden olmaktadır. Kapsülleme, katalizör ile destek arasında etkileşim gerektirmeyen tek immobilizasyon metodudur. Fakat, yöntemde kullanılan destek materyalin gözenek boyutunun immobilize edilecek katalizörün boyutundan küçük olmasını gerektirir [8].

1.1.1. Kovalent bağlanma

Genel olarak, verimli bir immobilizasyon için öncelikle desteğin fonksiyonelleştirilmesi gerekir. Kovalent bağlanma önceden modifiye edilmiş destek üzerine ya uygun bir monomer ile fonksiyonelleştirilmiş ligandların kopolimerizasyonu ya da reaktif gruplar ile fonksiyonelleştirilmiş ligantların ya da metal komplekslerinin desteğe tutturulması ile gerçekleşir. Düzenli mezo gözenekli silikalar sahip oldukları silanol gruplarından dolayı hem homojen katalizörlerin hem de enzim katalizörlerin kovalent bağla immobilizasyonlarına olanak sağlarlar. Silanol grupları immobilize katalizörün yoğunluğunun ve konumunun kontrol edilmesini sağlayarak modifikasyon için uygun reaktif uçlar ve ayarlanabilir yüzey yapısına olanak sağlarlar [9, 10].

1.1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ile katalizör immobilizasyonu temel olarak zayıf van der Waals etkileşimlerine dayanmaktadır. Yöntemin temeli zayıf bir etkileşime dayandığı için katalizör kolayca çözelti içindeki maddelerle dengeye ulaşır ve çözeltiye nüfuz eder. Katalizörün ve desteğin hidrojen bağı oluşturacak şekilde modifiye edilmesiyle immobilize katalizörün kararlılığı artırılabilir. Adsorpsiyon ile immobilizasyonun en önemli avantajı, genellikle ligandın fonksiyonelleştirilmesine gerek kalmaksızın kolay prosedürlerle heterojenize katalizörün hazırlanmasıdır [8].

1.1.3. Elektrostatik etkileşim

Elektrostatik etkileşim ile immobilizasyon, iyonik katalitik türlerin heterojenizasyonu için yaygın olarak uygulanan yöntemlerden biridir. Destek ile katalizör arasındaki iki farklı yükün etkileşimine dayanır ve genellikle tek aşamadan oluşan oldukça kolay bir yöntemdir. Burada, katı destek anyonik ya da katyonik olabilir ve zıt yüklü iyonik katalizörü adsorplar. İyon değişim kapasitesine sahip çeşitli organik ve inorganik destekler bu amaç için kullanılabilir. Bu desteklerden en sık kullanılanları iyon değiştirici reçineler, düzenli mezopor silikalar, killer ve zeolitlerdir. Bu yöntem kararlı immobilize katalizör elde etmede elverişli olmasına rağmen, elektrostatik etkileşim yoluyla immobilizasyona uygun katalizörler sınırlıdır. Ayrıca, çözelti içindeki iyonik türlerin (mevcut olan ya da reaksiyon esnasında oluşan) rekabeti katalizörün kararlılığının azalmasına ve yıkama sonrası katalizör kaybına neden olmaktadır [7, 8].

1.1.4. Kapsülleme

Kapsülleme, katalizör ve destek arasında herhangi bir etkileşime gerek duymayan bir immobilizasyon sürecidir. Homojen katalizli reaksiyon sürecine benzeyen tek yöntemdir. Diğer yöntemler katalizörde değişikliklere sebep olmaktadır. Örneğin ligandın modifikasyonuna dayanan kovalent bağlanma, ligandın konformasyonunu ve elektronik özelliklerini etkileyebilir. Kapsülleme yönteminde en önemli nokta reaksiyon sırasında çözüldükteki katalizör kaybını

önlemek için, katalizör boyutunun destek materyalin gözeneklerinden daha büyük olmasıdır. Destekli katalizör desteğin gözeneklerine veya etrafına katalizör tutturarak hazırlanabilir. Katalizörü kapsüllemek için izlenen yol, destek ile katalizörün kimyasına bağlı olarak belirlenir [6].

1.2. Heterojen Katalizde Kullanılan Destek Materyaller

Katalizörlerin immobilizasyonu farklı amaçlara yöneliktir. Bunların en önemlisi, desteğin doğasından kaynaklanan filtrasyon veya santrifüj yoluyla katalizörün kolay ayrımı ve geri kazanımı ile yeniden kullanılabilirliğinin sağlanmasıdır. Katalizörlerden yüksek katalitik aktivite istendiği için yüzey alanı büyük, reaktant moleküllerine izin verecek kadar geniş gözenekli yapıda destek materyaller kullanılması gerekir. Diğer bir önemli nokta da bölgesel izolasyon yoluyla katalizörün deaktivasyonunu önlemek ve seçiciliği geliştirerek metal kompleksin katalitik aktivitesini iyileştirmektir [11, 12].

Heterojen katalizde kullanılan destek materyaller, ligandların ya da metal komplekslerin uygun bağlanma yöntemiyle bağlanabildiği çözünmeyen, inert ve genellikle katı materyallerdir. İdeal bir desteğin sahip olması gereken en önemli özellikler şunlardır [11]:

- Düzenli bir yapıda olmalı
- Yüksek yüzey alanına sahip olmalı
- İnert olmalı
- Gözenekli bir yapıya sahip olmalı
- Kontrollü ve etkin bir kapasiteye sahip olmalı
- Tanecik büyüklüğü uygun olmalı
- Kimyasal, fiziksel ve ısıl olarak kararlı olmalı

Kimyasal reaksiyonlarda kullanılan destek katalizörlerin en önemli avantaj ve dezavantajları ise aşağıdaki gibi sıralanabilir [13, 14].

Avantajlar:

- Katalizör reaksiyon ortamından süzülerek kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Katalizörün geri kazanımı oldukça düşük maliyetli, çevre açısından duyarlı ve yüksek verimlidir.

- Pahalı ve hazırlanması zaman alan katalizörler otomasyon ve sürekli akışkan reaktörlerde etkin olarak kullanılabilir.
- Zehirli, zararlı ve patlayıcı reaktiflerin katı destek materyal üzerine sabitlenmesiyle bu etkilerinin en aza indirgenmesi sağlanır.
- Katı destek üzerinde tutulan reaktifler farklı reaksiyon verirler. Bu nedenle reaksiyonlar oldukça seçicidir. Bu da reaksiyonları kontrol edebilme imkanı sağlar.

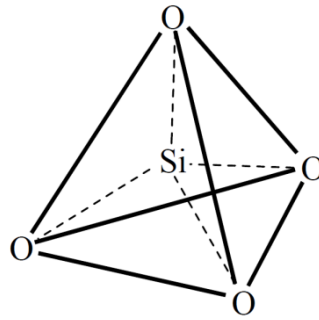
Dezavantajlar:

- Bazı reaktiflerin katı destek materyal ile etkileşimi iyi olmayabilir.
- Katalizörün katı destekten geri sökülme garantisi yoktur.
- Bazı durumlarda destek materyalin hazırlanması pahalı olabilir.
- Sert reaksiyon şartlarında destek materyalin dayanıklılığı zayıf olabilir.
- Bazı destekler istenmeyen yan reaksiyonlara neden olabilir.

Heterojen katalizde kullanılan destek materyaller silikajeller, alüminalar, metal oksitler, zeolitler, killer, aktif karbon, fiberler, selüloz, kitin, iyon değiştirici reçineler, organik polimerler, karbon nano tüpler ve metal-organik kafesler şeklinde sıralanabilir [11, 12].

1.2.1. Silikajeller

Polimerik silisik asit $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ olan silika, stokiyometrik olarak SiO_2 olmakla beraber tetrahedral yapıda ara bağlara sahip SiO_4 şeklinde bulunur (Şekil 1.4). Silikajel silikanın gözenekli, granül formu olup sentetik olarak sodyum silikattan üretilmektedir.



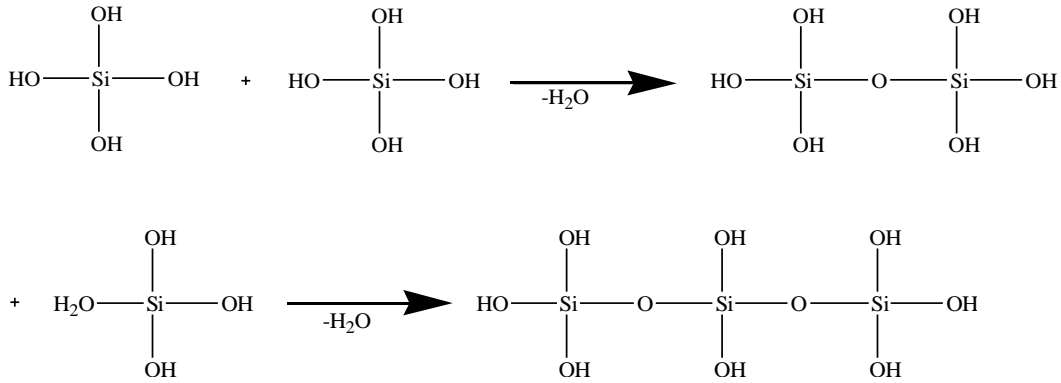
Şekil 1.4. SiO_2 'nin kristal yapısı

Silikajellerin diğer organik ve inorganik desteklere göre avantajları:

- Üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir.
- Silikajel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır. Organik polimer destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması uzun zaman alır.
- Silikajel yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir.
- Kabarma özelliği yoktur.
- Organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek termal kararlılığa sahiptir.

Bu avantajlarının yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır [11].

Silikajel, sodyum silikat çözeltisinin hidroklorik asit çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen silisik asidin, (Si(OH)₄), jelleşmesi ile hazırlanır. İki mol silisik asitten bir mol su çıkması ile (kondenzasyon) yürüyen ardışık reaksiyonlar sonucu polimerik silisik asit yapısı oluşur (Şekil 1.5).

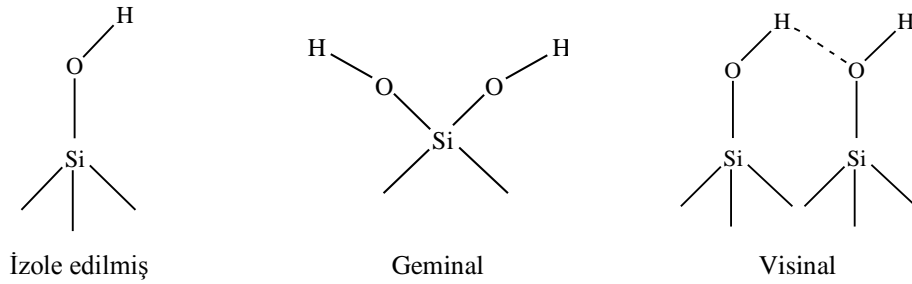


Şekil 1.5. Polimerik silisik asit oluşum reaksiyonu

Şekil 1.5’de verilen reaksiyonun devam etmesi sonucu polimer büyüyerek kümeler oluşturur. Böylece çözelti jelleşmeye başlar. Oluşan jeller dinlenmeye bırakılır. Sonra yıkanır, kurutulur ve istenilen büyüklükte öğütülür. Silikajelin üretiminde reaksiyon sıcaklığı, jelleşme anında reaksiyon karışımının

pH'ı, oluşan jelin yıkanma ve öğütülme şartları gibi faktörler elde edilen silikajelin gözenek çapını, gözenek hacmini, yüzey alanını, tanecik büyüklüğünü etkiler [15, 16].

Silikajelin içyapısında siloksan bağları (Si-O) bulunurken, yüzeyinde jelleşme esnasında kondenzasyon reaksiyonuna katılmamış olan hidroksil grupları (-OH) bulunmaktadır. Yüzeydeki bu hidroksil grupları *silanol grubu* olarak adlandırılmaktadır. Silikajelin yüzey kimyası ve reaktivitesi esas olarak hidroksil gruplarına bağlıdır. Silikanın yüzeyi bu gruplardan dolayı polardır. Diğer taraftan silikajeller, bu silanol gruplarının silan bileşikleriyle reaksiyonu sonucu modifiye edilirler. Silanol grupları Şekil 1.6'da gösterildiği gibi üç farklı biçimde bulunabilirler [17].



Şekil 1.6. Silikajel yüzeyindeki hidroksil (silanol) grupları

İki veya daha fazla hidroksil grubu aralarında H-bağı oluşturacak şekilde yönelmiş ise bunlara *visinal* silanoller denir. Eğer aynı silisyum atomuna iki silanol grubu farklı doğrultularda yönelenerek bağlansa *geminal* tiptedir. Bunlar zıt yönlendikleri için birbiri ile H-bağı oluşturamazlar. Üçüncü tipte ise, *izole* silanoller (serbest silanoller) birbiri ile etkileşemeyecek kadar uzakta bulunurlar [11].

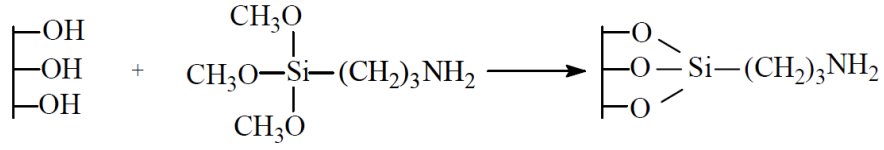
Heterojen katalizde silikajeller genellikle modifiye edilerek kullanılır. Saf silikajelin modifiye edilmesi, yüzeyindeki silanol gruplarıyla sağlanır. Modifikasyon için birçok yöntem vardır [15, 16]. Organik fonksiyonel grupların silikajele bağlanması için en uygun reaktifler alkoksisilan bileşikleridir. Alkoksisilan bileşiklerinin genel formülü $(R_1O)_3-Si-R_2$ şeklindedir. Burada R_1

metil ya da etil grubu, R₂ ise fonksiyonel gruptur [18, 19]. Ticari olarak satılan bazı alkoksisisilan bileşikleri Tablo 1.3’de verilmiştir [18].

Tablo 1.3. Bazı alkoksisisilan bileşikleri

Adı	Formülü
3-Kloropropiltrioksisilan	(C ₂ H ₅ O) ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl
γ-Merkaptopropiltrioksisilan	(C ₂ H ₅ O) ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ SH
γ-Aminopropiltrioksisilan	(C ₂ H ₅ O) ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
Viniltrioksisilan	(C ₂ H ₅ O) ₃ SiCH=CH ₂
Feniltrioksisilan	(C ₂ H ₅ O) ₃ SiC ₆ H ₅

Alkoksisisilan bileşikleri ile silikajelin reaksiyonu (sililasyon reaksiyonu) sulu ya da susuz ortamda yapılabilir [20-22]. Sulu ortamdaki reaksiyona, silikajelin viniltrioksisilan ile modifiye edilmesi örnek olarak verilebilir. Bu amaçla viniltrioksisilanın etanol-su karışımında %2’lik çözeltisi hazırlanarak çözeltinin pH’ı glasiyel asetik asit ile 5’e ayarlanır. Bu şartlar altında viniltrioksisilan hidrolizlenerek hidroksisisilanları oluşturur. Oluşan hidroksisisilanlar polimerleşerek polisilanları oluşturur. Bu karışıma silikajel eklendiğinde silikajelin yüzeyindeki silanol grupları ile polisilanlar arasında hidrojen bağları oluşur. Silan bileşimini tutmuş olan silikajel süzülür ve etanol ile yıkanır. Silikajel 50 °C’de vakumda kurutulur. Kurutma esnasında kondenzasyon reaksiyonu oluşur ve silan bileşiği silikajele kovalent bağla bağlanır [21, 22]. Susuz ortamda yapılan reaksiyonda, sulu ortamda oluşan polisilanlar meydana gelmemektedir. Susuz ortamda kullanılacak olan toluen, ksilen gibi çözücüler ve silikajel önceden kurutulmalıdır. Susuz ortamdaki reaksiyona örnek olarak silikajelin γ-aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu verilebilir (Şekil 1.7). Önce silikajel derişik hidroklorik asitle geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan silikajel destile su ile klor gelmeyinceye kadar yıkanır ve 150 °C’de kurutulur. Kuru toluen içine γ-aminopropiltrimetoksisilan eklenir ve üzerine silikajel ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır. Daha sonra sırasıyla toluen, etanol ve eter ile yıkanarak kurutulur [23].

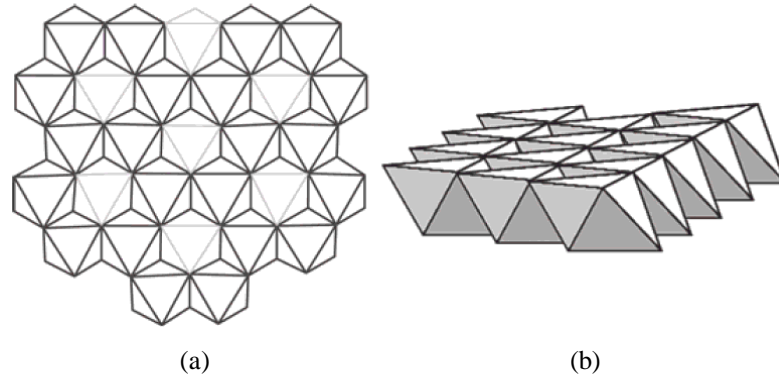


Şekil 1.7. Silikajelin γ -aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu

Alkoksisilan bileşikleri silikajele bağlandıktan sonra istenen fonksiyonel gruplar silikajele bağlanabilir.

1.2.2. Alüminalar

Alümina, alüminyum oksitinin farklı formları olan trihidrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), monohidrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve susuz (Al_2O_3) yapılar için kullanılan genel bir isimlendirmedir. Yapısal olarak alümina AlO_6 'nın sekiz yüzlü tabakalarda düzenlenmesi ile oluşur. Gibsit (Şekil 1.8) bu yapıya örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.8. Gibsit yapısının (oktahedral Al_2O_3), (a) üstten görünümü (b) tabakalı yandan görünümü

Amorf yapıları iki önemli alümina tipi vardır. Bunlar:

- *Amorf ya da mikro kristal alümina:* Silikajeller, kreojeller ve arojellerde olduğu gibi alüminyum tuzlarından ya da alkoksitlerden hazırlanırlar. Yüksek yüzey alanı ($500\text{m}^2/\text{g}$ 'a kadar) ve mezo gözenekliğe sahiptirler.
- *Aktive edilmiş alümina:* Hidrate alüminaların ani kalsinasyonu ile oluşur. Katı partiküllerin içinden yayılan buhar nedeniyle geniş gözenekli yapıya sahiptir [12].

Alüminalar amfoterik özellik gösterirler ve şartlara göre asidik ya da bazik formları elde edilebilir. Yüzeyleri üzerindeki hidroksil gruplarının varlığı organometalik komplekslerin immobilizasyonu için uygun bir ortam sağlar.

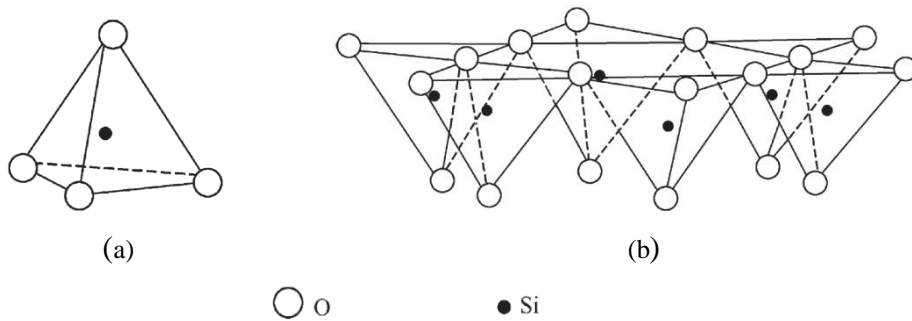
1.2.3. Diğer oksitler

MgO, ZnO, ZrO₂, B₂O₃ ve TiO₂ gibi metal oksitler, metaller ya da diğer inorganik türler için heterojen katalizör ya da destek olarak yaygın şekilde kullanılan tek değerlikli oksitlerdir. Fakat, organometalik kompleksler için destek olarak kullanımı daha sınırlıdır. Bu materyaller destek maddesi olarak kullanılabilirler gibi tek başlarına da katalizör olarak kullanılabilirler. ZrO₂/Al₂O₃ karışımlar ise karışık oksit türleridir. SiO₂/Al₂O₃ asidik özelliğinden dolayı en çok kullanılan karışık oksitlerdendir [12].

1.2.4. Killer

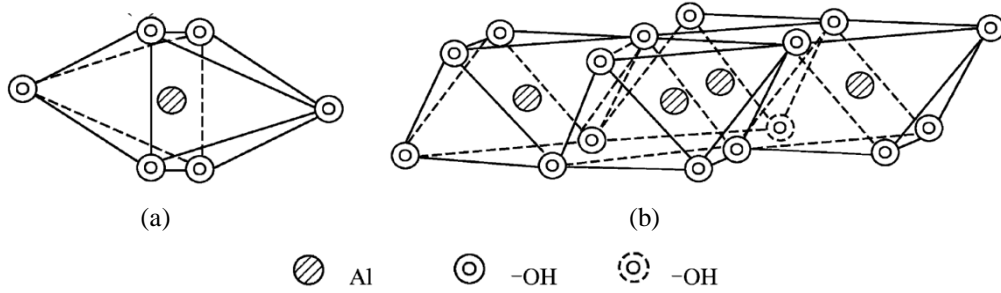
Kil mineralleri, sulu silikatlar veya alümina silikatlarıdır. Bu mineraller toprakların ve kayaların koloidal fraksiyonunu oluşturmaktadırlar. Killer adsorplama, kation değişirme, plastiklik ve düşük poroziteye sahip olma özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar [24]. Organometalik kompleksler için destek olarak kullanılan killerin en önemli özelliği, kation değişim kapasitesidir [12].

Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve kullanım alanlarına göre farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Kil mineralleri tetrahedron ve oktahedron olmak üzere farklı iki yapı taşından oluşmaktadır [24].



Şekil 1.9. (a) Silika tetrahedronu (b) Silika tabakası

Silikat tabakalı kil mineralleri bir tetrahedral silika tabakası ile bir oktahedral alümina tabakasından oluşan (1:1), iki tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabakadan oluşan (2:1) veya (2:1) tabakaları arasında bir metal hidroksit tabakasının bulunduğu (2:1:1) yapıda olabilir. Tetrahedron yapı taşının merkezinde Şekil 1.9’da görüldüğü gibi Si atomu, köşelerinde ise dört tane O atomu bulunur. Tetrahedronların tabanları aynı düzlemde kalmak koşuluyla O köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden oluşan yapı, tetrahedron katmanını ya da silika tabakasını oluşturur. Oktahedron yapıtaşının merkezinde Al, Fe ya da Mg iyonları ve köşelerinde altı hidroksil iyonu bulunur (Şekil 1.10-a). Oktahedral tabaka ise her bir O atomunun üç oktahedral birim hücre tarafından paylaşıldığı fakat iki oktahedral birim hücrenin sadece komşu iki O atomunu paylaştığı $Al(OH)_6^{4-}$ veya $Al(OH)_6^{3-}$ gibi oktahedral birim hücreden meydana gelmiştir (Şekil 1.10-b) [24].



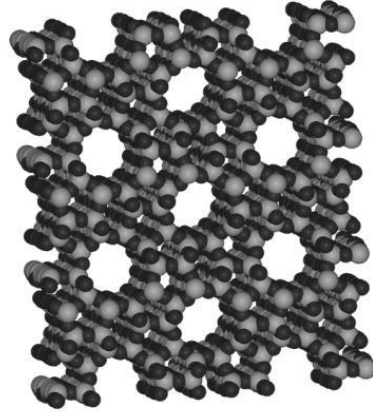
Şekil 1.10. (a) Alümina oktahedronu, (b) Alüminanın oktahedral tabakası

Killerin fiziksel ve kimyasal aktiflikleri, spesifik yüzeylerinin büyüklüğü ve taşıdıkları negatif elektrik yükü ile ilgilidir. Parçacığın büyüklüğü azaldıkça spesifik yüzey alanı artar. Örneğin, parçacıkları büyük olan kaolinit kil mineralinde spesifik yüzey alanı 10-20 m²/g iken parçacıkları çok küçük olan montmorillonit kil minerali için bu değer 600-800 m²/g arasında değişmektedir [25].

1.2.5. Zeolitler

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silisyum ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silisyum ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral

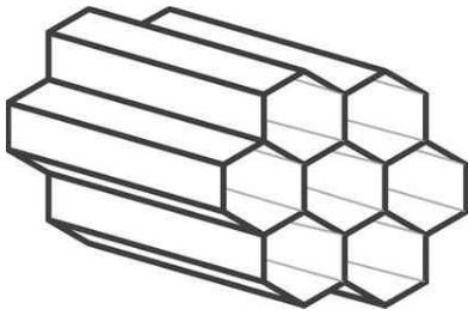
olarak bağlanmışlardır (Şekil 1.11). Destek malzemesi olarak zeolitın iki ana özelliği vardır; bunlar gözeneklilik ve katyonik değişim kapasitesidir. Zeolitlerin gözenek boyutları ve morfolojisi dört yüzlü silisyumun düzenlenmesine bağlıdır [12].



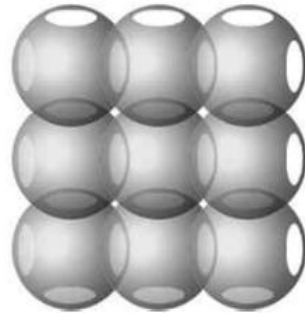
Şekil 1.11. Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü

1.2.6. Mezo gözenekli kristal materyaller

Zeolitlerin sınırlı boyutta gözeneklerinin üstesinden gelmek için mezo gözenekli kristal materyaller kullanılır. Mezo gözenekli sistemler uzun menzilli bir düzen gösterirler. Gözenek duvarları amorf silikalarla birleşmektedir. Gözenek boyutu, şartlar değiştirilerek daha uygun hale getirilebilir. Dört ana mezo gözenekli materyal tipi vardır. Bunlar; MCM (Mobil Composition of Matter), SBA (Santa Barbara Acids), MCF (Mesoporous Cellular Foam) ve MSU (Michigan State University Materials) olarak sıralanabilir (Şekil 1.12) [12].



MCM-41 silika



MCF silika

Şekil 1.12. Bazı mezo gözenekli kristal materyallerin yapısı

1.2.7. Organik polimerler

Yüksek yüzey alanları ve gözenekli yapılarından dolayı destek olarak kullanılan materyallerden biri de organik polimerlerdir. Polimerik destekler kullanıldıkları sistemlere bağlı olarak çeşitli roller oynayabilirler. Bazı durumlarda sadece yüzey üzerinde dağılmış katalizör için taşıyıcı olarak görev alırken bazı durumlarda, yapılarındaki makromoleküler ağlar fonksiyonel grupların ya da metal komplekslerin bağlanması için aktif uç görevi üstlenir. Bazende, katalizör polimerik membranlar içine hapsolür. Tüm bu durumlar için geçerli en önemli avantaj reaksiyon ortamından ürünler ve destekli katalizörün basit süzme işlemi ile ayrılabilmesidir [26].

1.3. Destekli Katalizör Elde Etme Yöntemleri

Laboratuvar ölçeğinde katalizörlerin hazırlanması ve şekillendirilmesi ya da ticari ölçekte üretimi, birçok farklı aşamalar ya da temel işlemler içermektedir. Bu aşamalar hazırlanacak katalizörün türüne göre çeşitlilik göstermektedir.

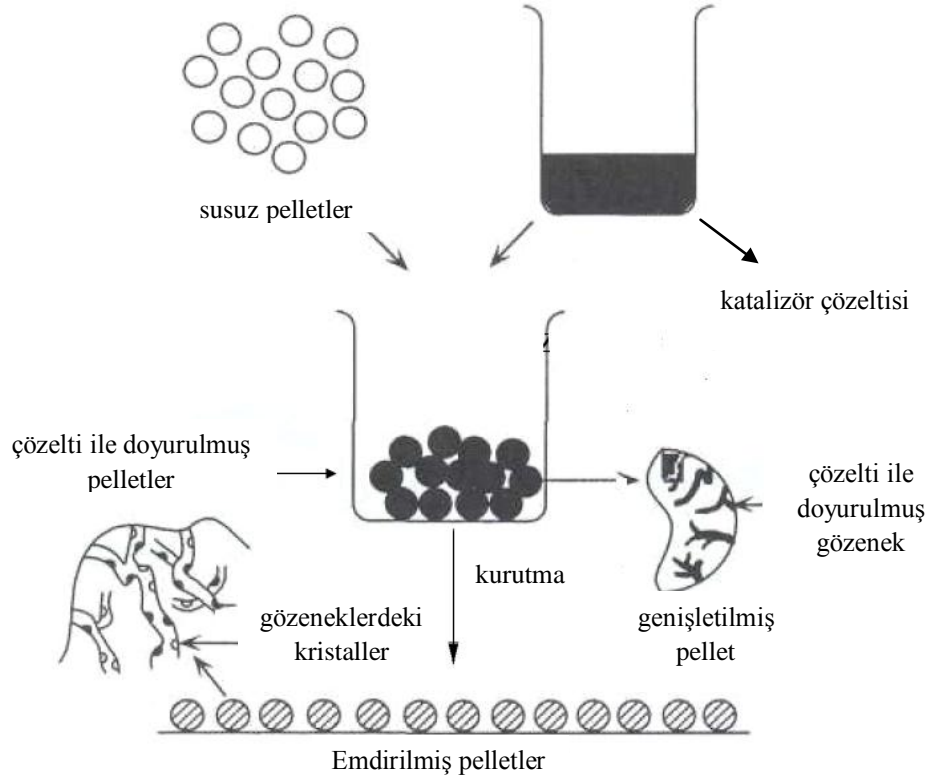
Heterojen katalizörlerin en büyük grubunu oluşturan destekli katalizörler, özellikle rafineri ve kimyasal üretim yapan sanayilerde büyük ekonomik öneme sahiptirler. Destekli katalizörler, destek denilen genellikle inert yapıdaki katıların gözenek yüzeyinde az miktarda katalitik aktif madde (özellikle metal) içeren heterojen katalizörlerdir. Bu destekler pellet, halka veya granül gibi özel şekillerde bulunabilirler [27].

Destek materyalin üzerine katalitik maddenin depolanmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla aşağıda açıklanmıştır.

1.3.1. Emdirme yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi, katalitik element ya da elementlerin sulu ya da susuz çözeltisi ile kuru olan desteğin temasını ve katalitik maddenin destek üzerine emdirilmesini sağlamaktır. Destek madde üzerine katalitik maddenin dağılımı için kullanılan en basit ve en yaygın yöntemdir. Özellikle aktif komponenti pahalı olan katalizörler bu şekilde hazırlanmaktadır. Katalizör gözenek hacmine eşit bir hacimde çözülür ve bu çözelti yavaş yavaş desteğe eklenir. Kapiler kuvvet etkisi ile katalizör desteğe tutunur. Desteğin gözenekleri

doygunluğa ulaşana kadar çözelti eklemesine devam edilir. Bu yolla, katalitik maddenin tamamının destek üzerine depolanması sağlanır. Yöntemin uygulaması Şekil 1.13’de gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Emdirme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanması

Emdirme metodu; hızlı, basit ve aynı zamanda yüksek metal depolama kapasitesine sahip olduğu için avantajlıdır. Üretim şartlarına bağlı olarak katalitik maddenin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Bunun sonucunda katalizör üzerinde düzenli olmayan bir dağılım oluştururlar. Bazı durumlarda maddenin pelletin gözeneklerinde düzenli depolanmaması ve metal öncülerinin sulu çözeltilerde oksitlenme eğilimi göstermesinden dolayı dezavantajlıdır [27, 28].

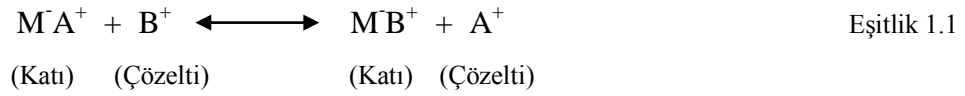
1.3.2. Adsorpsiyon/İyon-Değiştirme yöntemi

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır. Adsorpsiyon işleminde adsorlanan türlere yani yüzeye tutunan

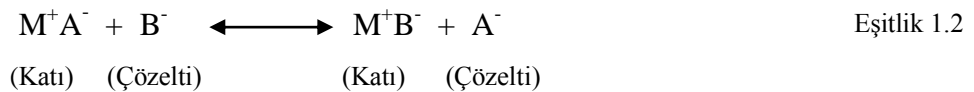
maddelere *adsorban* denir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise *adsorbent*dir [29].

Adsorsiyon işleminin ilerleyişi, adsorban ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [30]. Adsorbentlerin özellikleri; zehirsiz olmalı, çevre için zararsız olmalı, ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı, adsorbanlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmalı, suda çözünmemeli, kolayca geri kazanılabilmelidir [31].

Bir çözültideki çözünmeyen katı faz (iyon değiştirici) ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alışverişine *iyon değiştirme* denir. Örneğin; M^+A^- iyon değiştiricisinde M^+ , kristal yapıda sabit olan çözünmeyen anyonu, A^- ise değişebilen katyonu temsil etmektedir. Eğer M^+A^- iyon değiştiricisi, içerisinde B^+ katyonları bulunan sulu çözeltiye konulursa aşağıdaki iyon değiştirme reaksiyonu (katyon değiştirme reaksiyonu) meydana gelir.



Eğer M^+A^- iyon değiştiricisi içinde B^- anyonları bulunan su çözeltisine konulursa aşağıdaki anyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir.

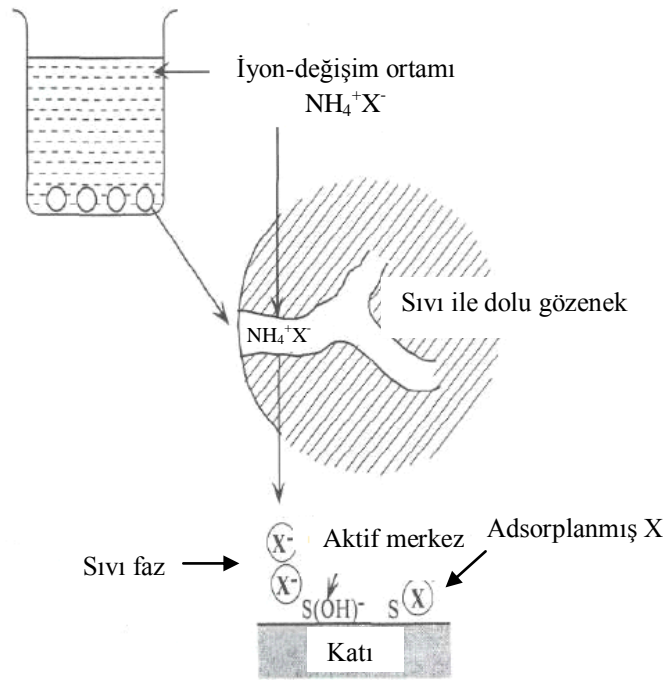


İyon değiştirme işleminde katı fazdan çözeltiye, çözültiden katı faza geçen iyonların toplam değerlikleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel olarak yüksüzdür [32].

Metal tuz çözülteleri ile temas halinde olan destek yüzeyleri, aktif merkezlerindeki katyonlar ya da anyon grupların denge miktarları kadar anyonu ya da katyonu (bazen her ikisini de) adsorplar (Eşitlik 1.1-1.2). Adsorplanan miktar, destekteki mevcut adsorpsiyon merkezlerinin sayısı, çözültideki iyonların konsantrasyonu, pH ve denge sabiti (ya da adsorpsiyon gücü) ile değişir. Çoğu

destek materyalin çeşitli metaller için maksimum adsorplama miktarı ağırlıkça %2-3'tür. Bununla birlikte, kullanılan soy metaller genellikle pahalı olduklarından, bu metallerin destek üzerine az miktarda yüklenmesi istenir. Adsorpsiyon yöntemi de bu metallerin güçlü depolanması ve düzenli uygulanması için verimli bir yöntemdir [27].

Adsorpsiyon/iyon-değişim yöntemi (Şekil 1.14) ile katalizör hazırlamada kuru katalizör parçacıkları, 25-80°C'de uygun metal tuzu çözeltisinde belirli bir süre bekletilir. Etkin bir iyon değişimi ya da verimli bir adsorpsiyon elde etmek için desteğin yüzey yükü ile katalitik metal tuzun yükü uyumlu olmalıdır. Genellikle, zeolitler katyonları kuvvetle adsorplarlar ve değiştirirler. Silika, katyonları zayıf adsorplar; alümina hem katyonları hem de anyonları zayıf adsorplar; aktif karbon katyonları zayıf adsorplar; magnezyum oksit anyonları güçlü adsorplar [27].

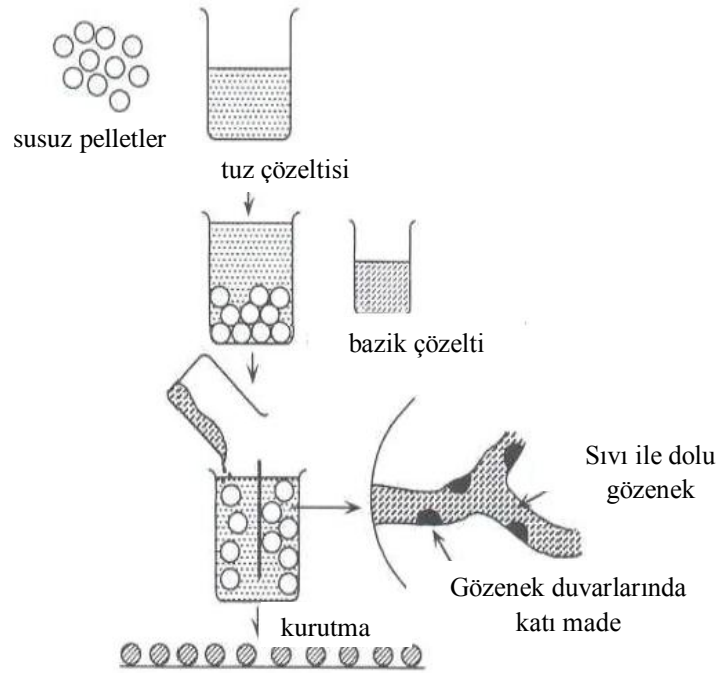


Şekil 1.14. Adsorpsiyon/İyon-Değiştirme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanması

1.3.3. Çöktürme yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi iki ya da daha fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Metal tuzu-destek bulamacının pH'ı NaOH, NH₄OH veya Na₂CO₃ gibi bazlarla ayarlanır ve katalizör öncüsü hidroksit veya karbonat formunda gözeneklerde veya destek yüzeyinde çöktürülür. Bazı durumlarda destek maddesi ve katalitik metal tuzu birlikte çöktürülmektedir.

Çöktürme yöntemi ile destekli katalizör hazırlamada genellikle pellet ya da toz halindeki destek, tuz çözeltisine eklenir. Daha sonra alkali çözelti, tuz çözeltisi ve susuz pelletlerden oluşan bulamaca damla damla eklenerek hızla karıştırılır. Yeterli alkali çözeltinin eklenmesi ile katalizör gözeneklerde çöker ve/veya katalizör desteğin iç yüzeyinde kimyasal bağlanma ile tutunur (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Çöktürme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanması

Çöktürmeden sonra katalizör, istenmeyen iyonların uzaklaştırılması için genellikle yıkanır, kurutulur ve sonunda katalizör metal tuzunun bozunması için kalsine edilir. Katalizör türüne bağlı olarak kalsinasyon sıcaklıkları farklı olabilir.

Çöktürme yöntemi ile katalizör hazırlama büyük miktarlardaki yüklemelerde tercih edilir. Çöktürme yöntemi ile ağırlıkça %10-50 oranında

yükleme yapmak mümkün olabilmektedir. Bu yöntemin avantajlarından biri katalizörde aktif merkezlerin dağılımının düzgün olmasıdır. Ayrıca gözenek büyüklüğü ve dağılımının kontrolü açısından da elverişli bir yöntemdir. Elde edilen katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısı çöktürme pH'ına karşı hassastır. Dolayısıyla çöktürme işlemi devamlı karıştırılmalı bir sistemde ve pH kontrolü ile yapılmalıdır [28, 33].

1.3.4. Süperkritik karbondioksit ortamında depolama

Son yıllarda, süperkritik akışkanlar destek materyali hazırlamada reaksiyon ortamı olarak çok dikkat çekici hale gelmiştir [34]. Süperkritik karbondioksit (skCO₂) bu akışkanların arasında en çok tercih edilendir. Çünkü ucuz, zehirsiz, yanıcı olmayan ve nispeten düşük kritik sıcaklık ve basınç (T_k = 31 °C, P_k = 73,8 bar) gibi özelliklere sahiptir [35]. SkCO₂'in sıvılara göre düşük viskozite, yüksek yayılma gücü ve düşük yüzey gerilimi kompleks bileşiklerin içine nüfuzunu artırır ve sıvı faz proseslerine özgü kütle transfer sınırlamasını azaltır [36]. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri gazlar ve sıvılar arasında yer almaktadır. Tablo 1.4'de üç halin kıyaslaması verilmiştir [37].

Tablo 1.4. Gazlar, süperkritik akışkanlar ve sıvıların bazı fiziksel özellikleri

	Gaz*	Süperkritik akışkan	Sıvı**
Viskozite (kg/m ³)	60-200	200-500	600-1600
Difüzyon hızı (cm ² /s)	0,1-0,4	0,7 x 10 ⁻³	(0,2-2) x 10 ⁻⁵
Yüzey gerilimi (Pa s)	(1-3) x 10 ⁻⁵	(1-3) x 10 ⁻⁵	(0,2-3) x 10 ⁻³

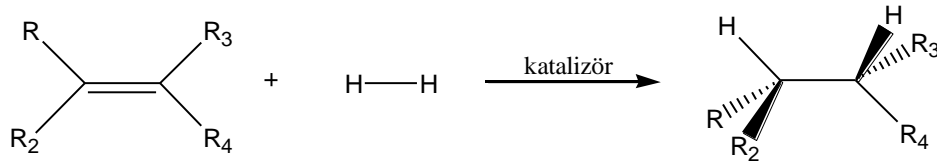
*0,1 MPa, 285-300 K, **285-300 K

Süperkritik karbondioksit sahip olduğu avantajlar nedeniyle homojen ve heterojen katalizde uygulamaları yaygın hale gelmiştir. Özellikle heterojen katalizde nano yapıları materyallerin hazırlanması için yeni bir metot olan süperkritik akışkan aktif birikim (SFRD) yönteminde skCO₂ tercih edilmektedir [38]. SFRD yerçekimi, yüzey gerilimi ve kapiler kuvvet etkileri nedeniyle düzensiz dağılıma yol açan sıvılarla aşılama yöntemine göre daha homojen dağılıma sahip destek katalizörlerin elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu nedenle SFRD yöntemi özellikle metalik nanopartiküllerin destek üzerine birikimi

için kullanışlıdır. Düşük proses sıcaklıkları ve kirletici özelliğinin olmayışı yöntemin bir diğer avantajıdır [39].

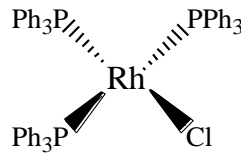
1.4. Hidrojenasyon

Hidrojenasyon, ikili ya da üçlü bağ içeren moleküllere dihidrojen moleküllerinin bağlandığı en temel kimyasal dönüşüm reaksiyonlarından biridir (Şekil 1.16) [40]. Hidrojen gazı en uygun indirgeme ajanlarından biridir ve heterojen katalizörlerle sıklıkla kullanılmaktadır [41]. Olefinler ve asetilenlerin kimya endüstrisi için en temel yapı taşları arasında olduğu düşünüldüğünde hidrojenasyon, en önemli endüstriyel reaksiyonlardan biridir [40].



Şekil 1.16. Olefinlerin homojen hidrojenasyonunun genel reaksiyonu

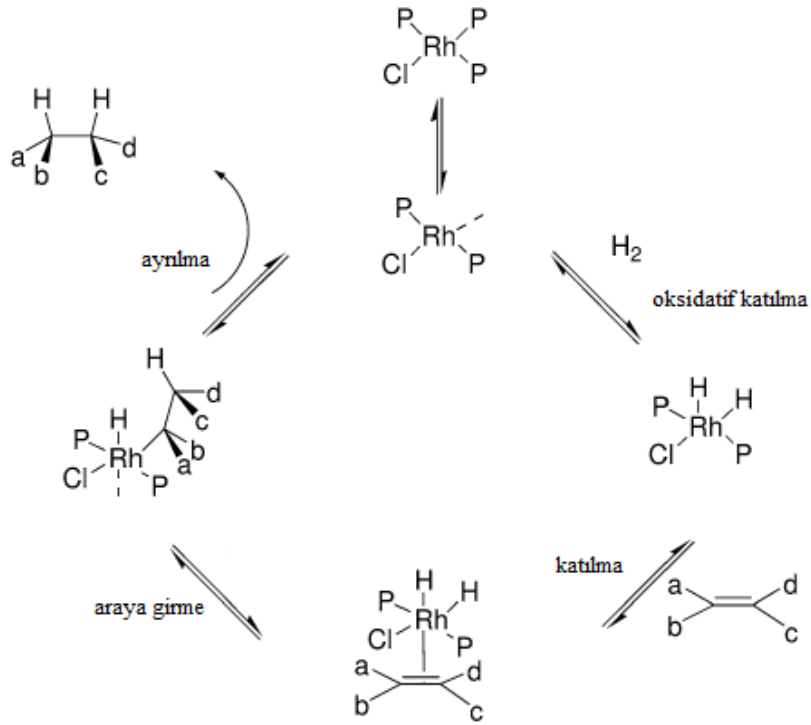
Geçiş metal katalizörleri ile homojen hidrojenasyonun tarihi Wilkinson katalizörünün (Şekil 1.17) gelişimi ile 1966'da başlamıştır. Bu rodyum kompleksi uygun şartlar altında doymamış karbon-karbon bağlarının kontrollü bir şekilde indirgenmesine olanak tanımıştır [40].



Şekil 1.17. Wilkinson katalizörünün yapısı

Wilkinson katalizörünün kullanıldığı hidrojenasyon reaksiyonlarının mekanizması ilk olarak Halpern ve Tolman, daha sonra Brown ve Eisenberg'in gerçekleştirdiği kinetik çalışmalar ve NMR spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır (Şekil 1.18). Genel katalitik döngü; oksidatif katılma, katılma

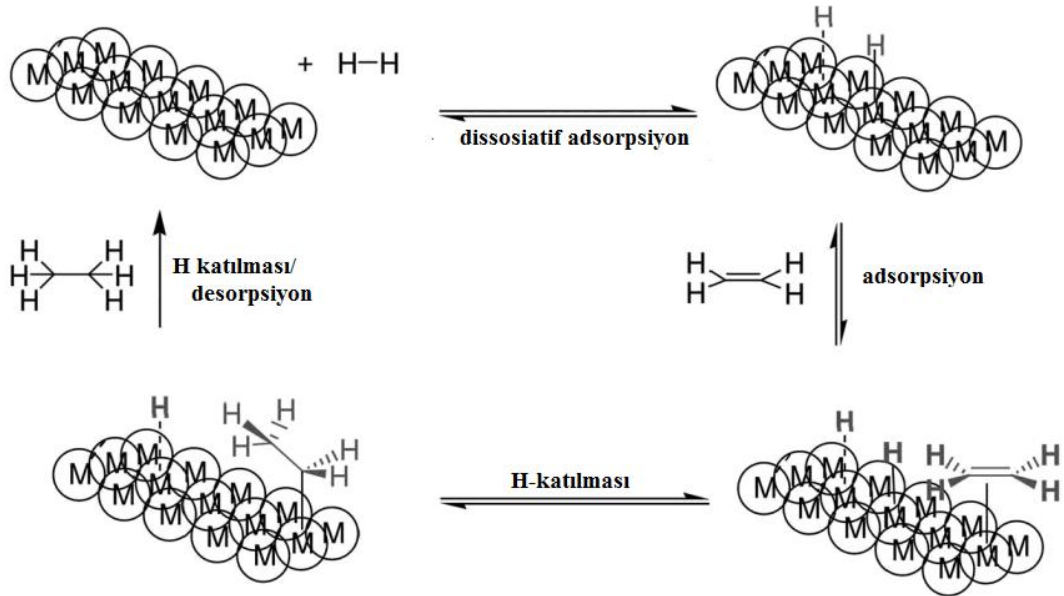
(birleşme), araya girme ve ayrılma olmak üzere başlıca dört adımdan oluşmaktadır. Mekanizmada ilk basamakta üç fosfin ligantından biri rodyum merkezinden ayrılmakta, kalan iki fosfin ligantı birbirlerine *cis* konumda bulunmaktadır. Bu aşamada komplekste substratların (dihidrojen ve doymamış substrat) koordine olabileceği bir koordinasyon boşluğu oluşur. Katalitik döngüdeki ilk adım, rodyum merkezine dihidrojen molekülünün oksidatif *cis* katılması ve ardından doymamış substratın ikili veya üçlü bağ aracılığıyla metal merkeze bağlanmasıdır (katılma). Bu adımın ardından reaktantlar birbirlerine daha yakın konuma gelir. Daha sonra, hidrojen atomu doymamış bağa katılır (araya girme) ve böylece ürün molekülüne ilk hidrojen atomu katılır. İkinci hidrojen atomunun katılması, ürün molekülünün indirgen eliminasyonuna yol açar ve katalizör bir sonraki katalitik döngü için hazır konuma gelir [40].



Şekil 1.18. Wilkinson katalizörü ile hidrojenasyonun mekanizması [42].

Hidrojenasyon için kullanılan klasik heterojen katalizörler, ılımlı şartlar altında hidrojeni aktifleştirebilecek destekli soy metaller (Pt, Pd v.b.), Raney nikel ve destekli nikel ve bakırdır. Heterojen katalizörlerin yalnızca yüzey atomları aktif

olduğu için yüksek spesifiklikte yüzey alanı oluşturmak üzere metal atomu çok küçük partiküller halinde bulunur. X=Y doymamış bağına hidrojenin katalitik katılmasının genellikle düzenli ve kademeli olmadığı kabul edilir. Şekil 1.19'da etilenin metalik bir yüzeydeki hidrojenasyonu görülmektedir. Dissosiyatif adsorpsiyon olarak adlandırılan ilk adımda yeni M-H bağı oluşumu, güçlü H-H bağlarının kopması için itici güç sağlamaktadır. Metal yüzeyi etilenin π -bağı ile koordinasyona girerek kompleksleşir. Hidrojen atomunun metal biriminden etilen çift bağına transferinin (katılma) ardından etan oluşumuyla katalitik süreç tamamlanır [41].

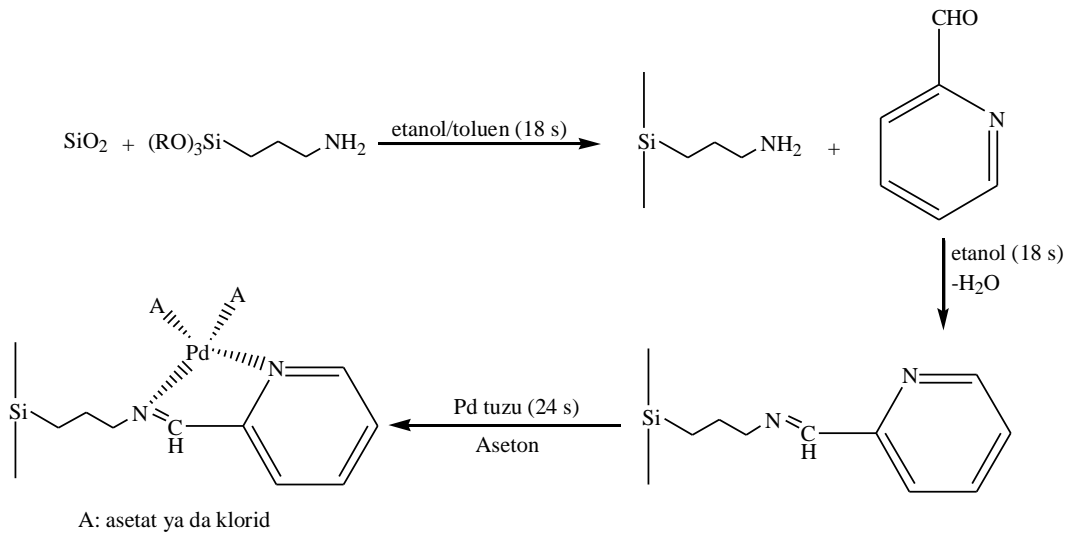


Şekil 1.19.Heterojen hidrojenasyon mekanizması

1.5. Literatür Çalışmaları

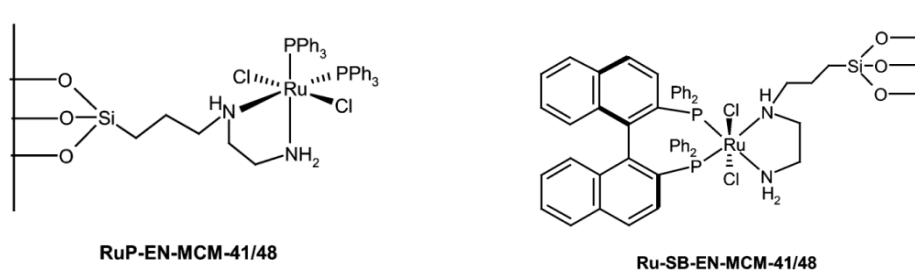
Homojen ve heterojen katalizörlerin her birinin kendilerine özel avantajları bilim insanlarını bu iki sistemi bir araya getirmeye yönlendirmiştir. Bu nedenle homojen olarak etkinlikleri kanıtlanmış katalizörlerin heterojenize edilerek kullanılmasına yönelik çalışmalar her geçen gün artış göstermektedir. Literatürde bu konuda sayısız çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda özet halinde sunulmuştur.

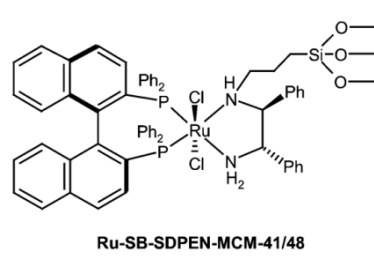
Clark ve ark., kimyasal olarak modifiye edilmiş silikajel üzerine katalitik etkisi kanıtlanmış paladyum asetat ve klorür katalizörlerini (Şekil 1.20) bağlayarak olefinlerin Heck reaksiyonlarında etkinliklerini incelemişlerdir. Çalışmada katalizörlerin yüksek aktivite ve kararlılık gösterdikleri rapor edilmiştir. Ayrıca destek katalizörün aktivitesinde beşinci kullanıma kadar herhangi bir değişiklik olmadığı da bildirilmiştir (TON>2000) [42].



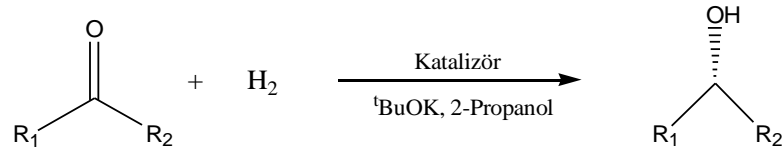
Şekil 1.20. Silika destekli paladyum katalizörünün sentezi

Ghosh ve Kumar, rutenyum(II)-phosphine-diamin komplekslerini modifiye mezopor MCM-41 ve MCM-48 destek yüzeylerine tutturarak (Şekil 1.21) prokiral karbonil bileşiklerinin enantiyoseçici hidrojenasyon reaksiyonlarındaki (Şekil 1.22) aktivitelerini incelemişlerdir.





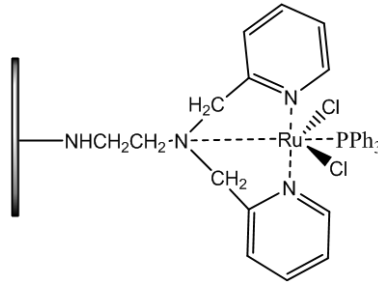
Şekil 1.21. MCM-41/48 destekli rutenyum kompleksleri



Şekil 1.22. Prokiral karbonil bileşiklerinin enantiyoseçici hidrojenasyonu

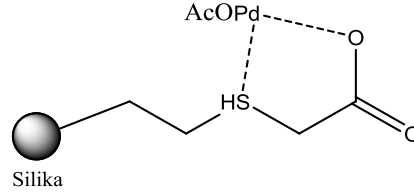
Çalışmada hidrojenasyon tepkimelerinde yüksek aktivite (%72-99 dönüşüm) ve enantiyoseçicilik (%95-99) elde edildiği ve destek katalizörlerin defalarca kullanıldıktan sonra bile aktivite ve enantiyoseçiciliklerinde azalma olmadığı rapor edilmiştir [43].

Caballero ve ark., amorf AlPO_4 desteğine $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpea})(\text{PPh}_3)]$ (bpea= N,N-bis-(2-piridilmetil)etilamin) kompleksini tutturarak (Şekil 1.23) stiren, siklohegzen, etil vinil eter ve 1-hegzen gibi olefinlerin hidrojenasyonunda etkinliğini test etmişlerdir. Çalışmada heterojen kataliz sisteminin düşük aktivite gösterdiği ($\text{TOF} = 32 \text{ h}^{-1}$) fakat homojen sistemlere kıyasla yüksek kararlılığa ve tekrarlanabilirliğe (25 kullanım sonunda $\text{TOF} = 29 \text{ h}^{-1}$) sahip olduğu rapor edilmiştir [44].



Şekil 1.23. AlPO_4 desteğine tutturulmuş rutenyum kompleksi

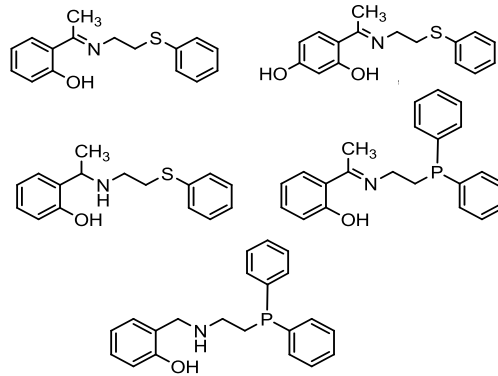
Hashimi ve ark., silika destekli paladyum etiltiyoglikolat (Şekil 1.24) katalizörü sentezleyerek Heck Coupling ve Suzuki-Miyaura reaksiyonlarındaki etkinliğini araştırmışlardır.



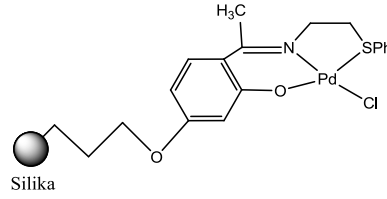
Şekil 1. 24. Silika destekli paladyum etiltiyoglikolat katalizörü

Çalışmada ksilen ortamında 90°C’de gerçekleştirilen fenilboronik asitin aril halejenürler ile Suzuki-Miyaura reaksiyonunda 2 saatte %90-99 aralığında dönüşüm oranları elde edilmiştir. Stirenin aril halejenürler ile Heck Coupling reaksiyonunda ise 110°C’de 24 saatte %97-99 oranlarında dönüşüm olduğu bildirilmiştir [45].

Kumar ve ark., bazı N,O,S ve N,O,P türü schiff bazı ligandlar (Şekil 1.25) ile bunların Pd(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır. Sentezlenen komplekslerden Pd(L²-H)Cl [L²= 2,4-(OH)₂-C₆H₄C(CH₃)=N-CH₂CH₂SPh] kompleksini silika üzerine tutturarak (Şekil 1.26) bazı aril bromürler ile benzenboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura reaksiyonunda katalitik etkinliğini araştırmışlardır. 4 farklı substrat üzerinde etkinliği incelenen katalizörün genel olarak %75-90 aralığında dönüşüme neden olduğu rapor edilmiştir [46].



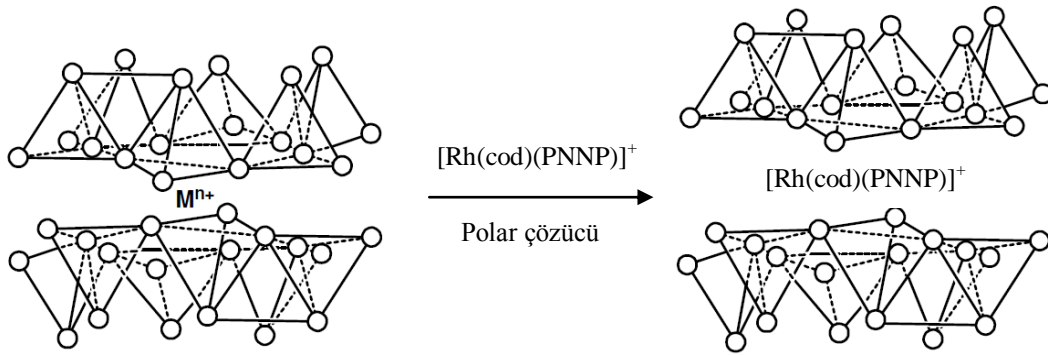
Şekil 1.25. PPh₂ ve SPh grupları içeren schiff bazı ligandları



Şekil 1.26. Silika destekli $[Pd(L^2-H)Cl]$ kompleksi

Mazzel ve ark., metanol ortamında destek materyal olarak kullandıkları killerin silikat tabakaları arasındaki katyonları iyon değişim yoluyla katyonik $[Rh(cod)(PNNP)]^+$ katalizörü ile yer değiştirerek destek katalizör elde etmişlerdir. Çalışmada, hektorit ($Na_{0.4}Mg_{2.7}Li_{0.3}Si_4O_{10}(OH)_2$), bentonit ($(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$), haloysit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ve nontronit ($(CaO_{0.5},Na)_{0.3}Fe^{3+} 2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$) türü killeri kullanılmıştır. Ağırlıkça % 1,3-1,5 oranında Rh yüklemesi yapılmıştır.

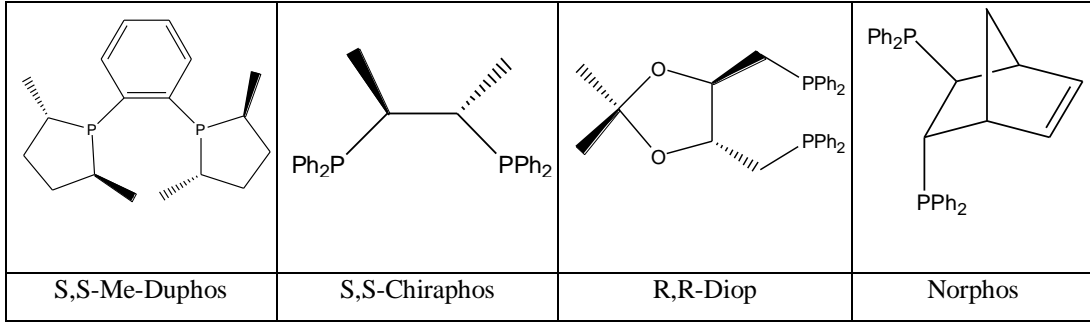
Elde edilen immobilize katalizörler (Şekil 1.27) prokiral süstitüe akrilik asitlerin hidrojenasyonunda homojen benzerleri ile elde edilen sonuçlara yakın oranlarda (% 72-75) ürün dönüşümü sağlamıştır [47].



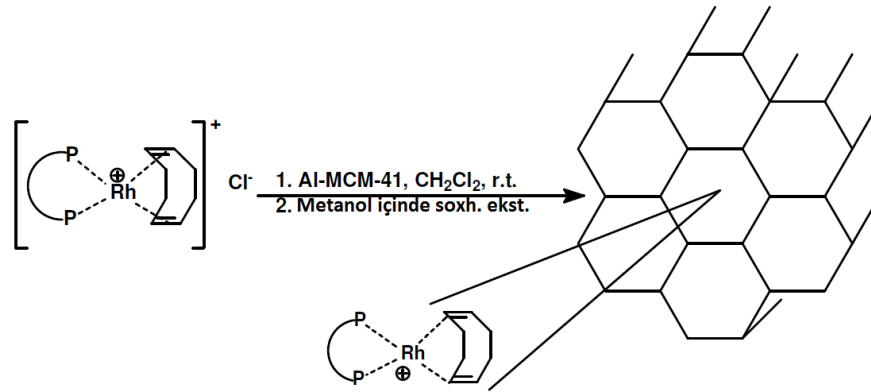
Şekil 1.27. Mineral kil destekli kiral Rh-aminofosfin kompleksi

Wagner ve ark., *S,S*-Me-Duphos, *R,R*-DIOP, *S,S*-Chriaphos ve Norphos gibi kiral ligandlardan (Şekil 1.28) oluşan Rh-difosfin komplekslerini Al-MCM-41 desteğine immobilize etmişlerdir (Şekil 1.29). Kompleks yüklemesi ağırlıkça %0,5 civarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen heterojen katalizörler dimetilitakonat (DMI) hidrojenasyonunda kullanılmış ve Me-Dupos kompleksinin homojen sistem sonuçlarıyla karşılaştırıldığında daha etkin olduğu gözlenmiştir

(TOF= 166 h⁻¹). Enantiyomerik dönüşüm %92 olarak bulunmuştur. Katalizörlerin birçok defa kullanılmasına rağmen aktivitelerini kaybetmedikleri bildirilmiştir [48].



Şekil 1.28. Bazı difosfin ligandları

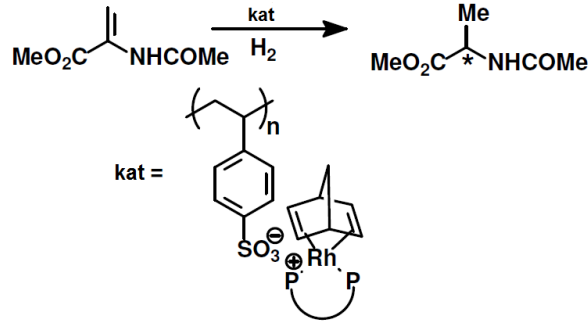


Şekil 1.29. Rodyum difosfin kompleksinin Al-MCM-41 üzerine immobilizasyonu

Crosman ve Hoelderich, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{S,S-Me-Duphos})]^+$ katyonik kompleksini Al-MCM-48 ve Al-SBA-15 destekleri üzerine immobilize ederek DMI'nın hidrojenasyonunda etkinliklerini incelemişlerdir. $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{S,S-Me-Duphos})]/\text{Al-MCM-48}$ katalizörü kullanıldığında $\text{TOF} = 234 \text{ h}^{-1}$ ve %98 enantiyo seçicilik rapor edilmiştir. Al-SBA-15 destekli katalizör kullanıldığında ise $\text{TOF} = 44 \text{ h}^{-1}$, enantiyoseçicilik ise %94 bulunmuştur. Sonuçlar arasındaki farklılığın destek materyallerin yapılarındaki farklılıktan kaynaklandığı bildirilmiştir [49].

Barbaro ve ark., $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{+DIOP})]\text{PF}_6$ ve $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{-TMBTP})]\text{PF}_6$ katalizörlerini sülfonat jel tipi lityum iyon değişimli reçine üzerine elektrostatik etkileşim yoluyla immobilize etmişlerdir. Kovalent bağ içermeyen katalizör,

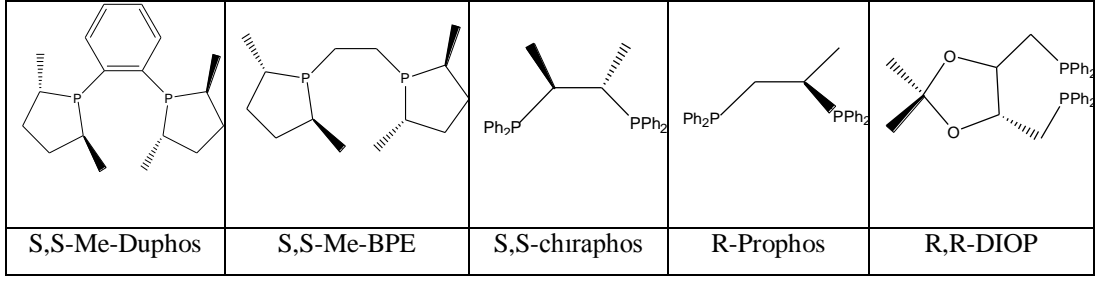
reçinenin metanol çözeltisi ile Rh(I) kompleksi karıştırılarak elde edilmiştir. Reçine üzerine Rh yüklemesinin yaklaşık olarak ağırlıkça %1 olduğu bildirilmiştir.



Şekil 1.30. İyon değişim reçine yüzeyine immobilize olmuş Rh katalizörü ile metil-2 asetoamidoakrilatın hidrojenasyonu

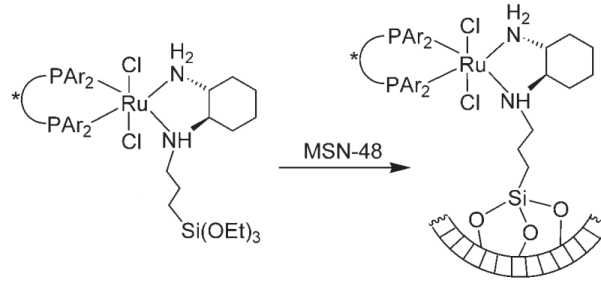
Heterojen katalizör kullanılarak yapılan metil-2-asetoamidoakrilatın hidrojenasyonunda (Şekil 1.30) katalizörün homojen benzeriyle yapılan çalışmalara yakın sonuçlar elde edilmiştir (((+)-DIOP ile %99,9 dönüşüm; *ee* %55) ((-)-TMBTP ile %99,9 dönüşüm; *ee* %99,9). Katalizörlerin aktivitesi ve seçiciliği çok az oranda azalmak koşuluyla defalarca kullanılmıştır. Döngüler sonucunda metal kaybının <%2 olduğu rapor edilmiştir [50].

Crosman ve ark., iyonik MCM-41, MCM-48 ve SBA-15 içine Rh(S,S)-MeDuphos, Rh(S,S)-MeBPE, Rh(S,S)-Chiraphos, R-Prophos, ve (R,R)-Diop ligandlarını (Şekil 1.31) içeren katalizörlerin direkt immobilizasyonunu gerçekleştirerek heterojen kiral katalizörler elde etmişlerdir. Bu yeni katalizörlerin dimetiloktonatın asimetric hidrojenasyonda çok aktif (> %99 dönüşüm), seçici (%99) ve enantioseçici (%98) olduğu tespit edilmiştir. Katalizörlerin kolayca geri kazanıldığı ve dördüncü kullanıma kadar performanslarını kaybetmedikleri (TON= 20000) rapor edilmiştir [51].



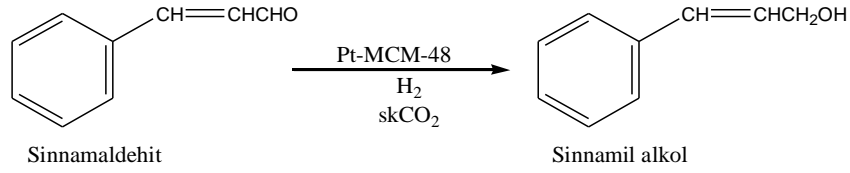
Şekil 1.31. Rodyum komplekslerinin immobilizasyonunda kullanılan difosfin ligandları

Mihalcik ve Lin, üç boyutlu kanallara sahip mezopor silika nanoküreleri (MSN) üzerine rutenyum komplekslerini immobilize etmişlerdir. Bu çalışma ile aromatik ketonların asimetrik hidrojenasyonunda mezopor silika destekli rutenyum katalizörlerin etkin olduğu ilk kez bildirilmiştir. Çalışmada ikincil alkoller için %65'e varan enantiyoseçicilik olduğu ve beş kullanım sonunda bile aktifliğin sürdüğü bildirilmiştir. Fakat, her döngü sonunda destekli katalizörden %4'ün altında rutenyum metalinin kaybedildiği rapor edilmiştir [52].



Şekil 1.32. Rutenyum kompleksinin MSN-48 üzerine immobilizasyonu

Chatterjee ve ark., skCO₂ ortamında sinamilaldehitin hidrojenasyonunda (4 MPa H₂, 50 °C) platin içeren mezopor moleküler elek (MCM-48) kullanarak %96,6 sinamilalkol dönüşümü elde edildiğini rapor etmişlerdir [53].



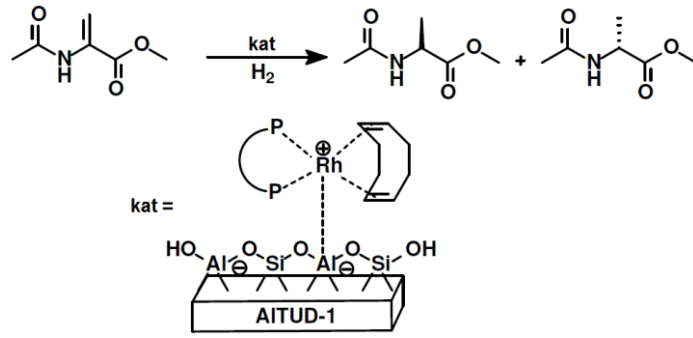
Şekil 1.33. Sinalmaldehitin Pt-MCM-48 destekli katalizörü ile hidrojenasyonu

Zhang ve ark., amin modifiye silika desteğe tutturulmuş rutenyum kompleksleri sentezleyerek bunların süperkritik kardondioksitin formik asite hidrojenasyonunda etkinliklerini incelemişlerdir. Çalışmada bis(1,2-difenilfosfino)etan ligandı içeren Si-NH₂-RuCl₃ katalizörü ile %100 formik asit seçiciliğine (TOF= 1190 h⁻¹) ulaşıldığı belirtilmiştir [54].

Zhao ve ark., tarafından yapılan çalışmada katı desteğe tutturulmuş geçiş metal katalizörleri sentezlenerek skCO₂ ortamında nitrobenzenin hidrojenasyonunda etkinlikleri araştırılmıştır. Destek materyal olarak aktif karbon, silika ve alümina kullanılmış ve iyon değişim metodu ile bunlara farklı metallerin (Pt, Pd, Ru ve Rh) tutturulması sonucu heterojen katalizörler hazırlanmıştır. Nitrobenzenin skCO₂ ortamında hidrojenasyonunda (35 °C) aktif karbon destekli platin katalizörünün (Pt-C) diğer üç metalden daha yüksek aktiflik gösterdiği rapor edilmiştir [55].

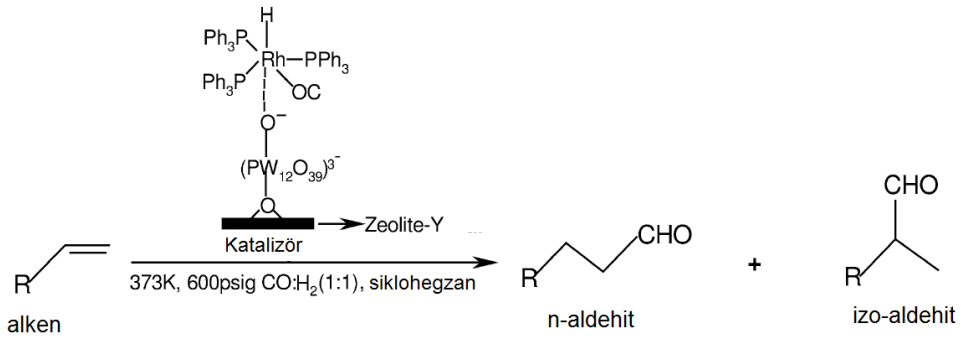
Simons ve ark., [Rh(cod)(MonoPhos)]BF₄, [Rh(cod){(*R,R*)-MeDuPhos}]BF₄ ve [Rh(cod){(*S,S*)-DiPAMP}]BF₄ komplekslerini mezopor alüminasilikat (Al-TUD-1) desteğine elektrostatik immobilizasyon yöntemiyle tutturmuşlardır. Al-TUD-1 yüksek yüzey alanı (1000 m²/g) ve üç boyutlu gözenek yapısına sahiptir. Üç boyutlu yapı bir boyutlu yapıya göre katalizörlerin gözeneklere girişine daha fazla olanak sağlamıştır [56].

[Rh(cod)(MonoPhos)]/Al-TUD-1 destek katalizörü metil-2-asetamidoakrilatın asimetrik hidrojenasyonunda (Şekil 1.34) homojen formundakine benzer aktiflik göstermiştir. Farklı çözücü ortamlarında %97'ye varan enantiyoseçicilik rapor edilmiştir. [Rh(cod){(*R,R*)-MeDuPhos}]/Al-TUD-1 katalizörüyle yapılan hidrojenasyon tepkimesinde %98'e varan enantiyoseçicilik elde edilmiş ve aktivitesinde homojen sistemdeki uygulamasına göre artış gözlenmiştir (TOF > 1000 h⁻¹) [57].



Şekil 1.34. Al-TUD-1 üzerine immobilize Rh katalizörü ile metil-2-asetamidoakrilatın hidrojenasyonu

Mukhopadhyay ve ark., Wilkinson katalizörünü ($[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$) fosfotungstik asit (PTA) yardımıyla zeolit-Y desteğine tutturarak (Şekil 1.35) stiren, *n*-hegzan, 1-okten, 1-deken gibi alkenlerin hidroformilasyonundaki etkinliğini incelemişlerdir.

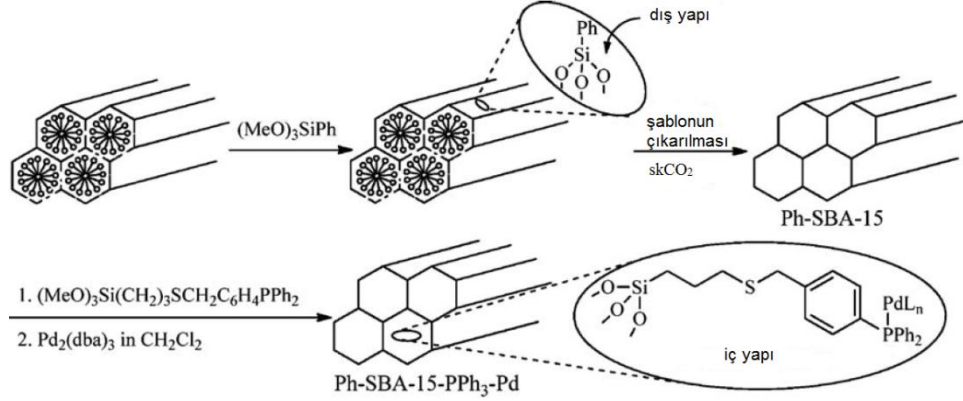


Şekil 1.35. Zeolit-Y desteğine immobilize $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ kompleksinin hidroformilasyon tepkimelerinde kullanılması

Heterojenize edilmiş katalizör kullanıldığında homojen haldeki ile aynı dönüşüm ($> \%98$) elde etmişlerdir. Bunun yanında 6 döngü boyunca katalizörün kararlı olduğu bildirilmiştir. Çalışmada heterojenize edilmiş katalizörün $\%99$ aldehit (*n*-aldehit + *izo*-aldehit) seçiciliği sağladığı da rapor edilmiştir [58].

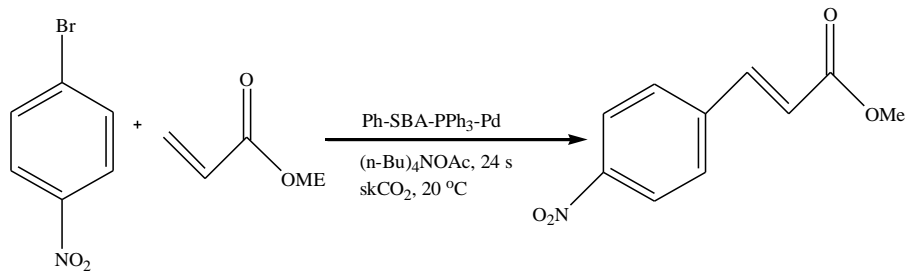
Feng ve ark., yeni bir yöntemle SBA-15 destekli katalizör hazırlamışlardır (Şekil 1.36). Hazırlanan SBA-15 destekli paladyum katalizörünün

(Ph-SBA-15-PPh₃-Pd) bir nanoreaktör gibi davrandığı ve katalitik tepkimenin malzemenin içinde gerçekleştiği bildirilmiştir.



Şekil 1.36. SBA-15 destekli paladyum katalizörün hazırlanması

Elde edilen Ph-SBA-15-PPh₃-Pd katalizörünün skCO₂ ortamında 4-nitrobromobenzen ile metil akrilat arasındaki Heck reaksiyonunda yüksek katalitik aktivite gösterdiği bildirilmiştir (Şekil 1.37). Çalışmada 120°C'de 3 döngü gerçekleştirilmiş ve 1. döngüde %98,2, 2.de %96 ve 3.de %96 dönüşüm elde edilmiştir. Böylece katalizörün aktivitesinde çok fazla bir kayıp olmadan yeniden kullanılabilceği rapor edilmiştir [59].

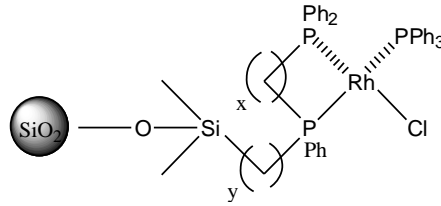


Şekil 1.37. 4-nitrobromobenzen ile metil akrilatın Heck reaksiyonu

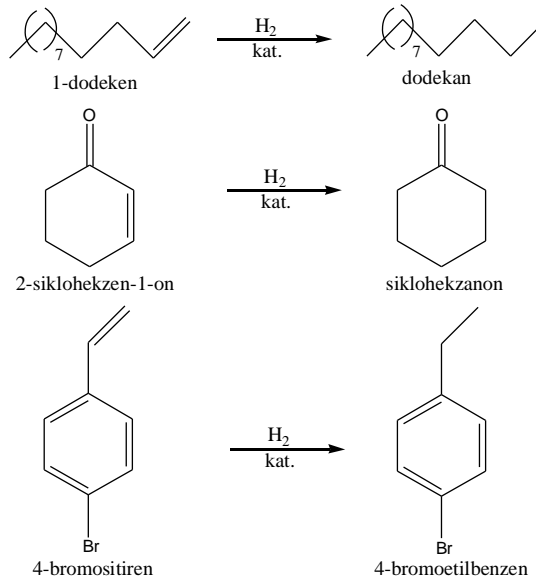
Wang ve ark., skCO₂ ortamında alkollerin aldehit ve ketonlara seçici olarak oksidasyonunu araştırmışlardır. Çalışmalarında biriktirme-çöktürme yöntemiyle elde ettikleri TiO₂ destekli altın nanopartikülleri katalizör olarak kullanmışlardır. Katalizörler literatürdeki diğer Au katalizörlere kıyasla eşi

görülmemiş katalitik aktivite ve seçicilik göstermiştir. SiCO_2 ortamında benzil alkolün, 70°C 'de %97 dönüşüm ve %95 seçicilik ile benzaldehite dönüştüğü bildirilmiştir. Katalizörün yeniden kullanılabilirlik deneylerinde 4. kullanım sonrasında dönüşümün %91, seçiciliğin ise %93 olduğu rapor edilmiştir [60].

Merckle ve Blümel, Wilkinson tipi rodyum komplekslerini silika üzerine immobilize etmişlerdir (Şekil 1.38). Elde edilen heterojen katalizörün ve homojen formunun bazı olefinlerin (1-dodeken, 2-sikloheksen-1-on, 4-bromostiren) hidrojenasyon reaksiyonlarındaki (Şekil 1.39) aktiviteleri kıyaslanmıştır. Reaksiyonlar sonucunda, hem homojen hem de heterojen rodyum katalizörlerinin %100 dönüşüm sağladığı rapor edilmiştir. İmmobilize katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği incelendiğinde ise 13. döngü sonunda bile %100 dönüşüm elde edilmiştir [61].

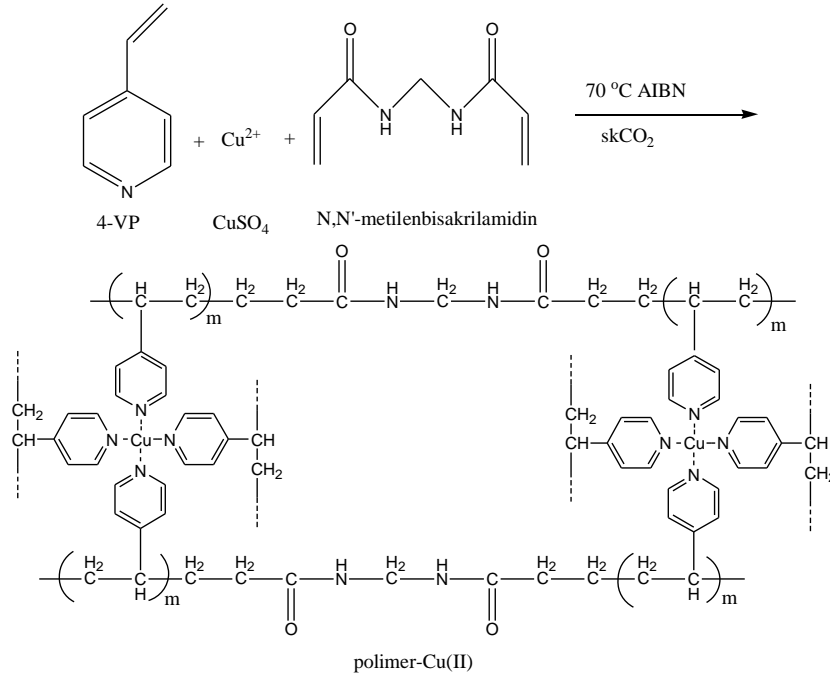


Şekil 1.38. İmmobilize rodyum katalizörü



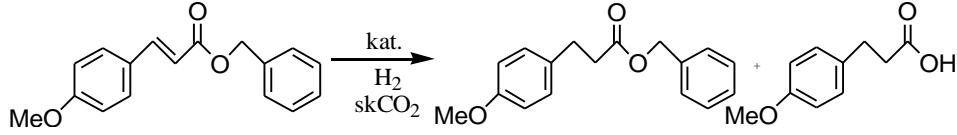
Şekil 1.39. Merckle ve Blümel'in hidrojenasyon çalışmaları

Cao ve ark., $skCO_2$ ortamında yardımcı çözücü olarak metanol, çapraz bağlayıcı olarak *N,N'*-metilen-*bis*-akrilamid kullanarak poli(4-vinilpiridin) (4-VP) ve bakır(II) iyonlarının polimerizasyonu sonunda bir polimer-metal kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 1.40). Elde edilen heterojen katalizörün (polimer-Cu(II)) fenolün oksidasyon reaksiyonunda katalitik aktivitesini araştırmışlar ve maksimum %78,3 oranında oksidasyon ürünü oluştuğunu rapor etmişlerdir. Kullanılan heterojen katalizör santrifüj işlemi ile çöktürülerek reaksiyon ortamından alınmış ve 5 döngü sonunda % 71-78 arasında dönüşüm olduğu bildirilmiştir [62].



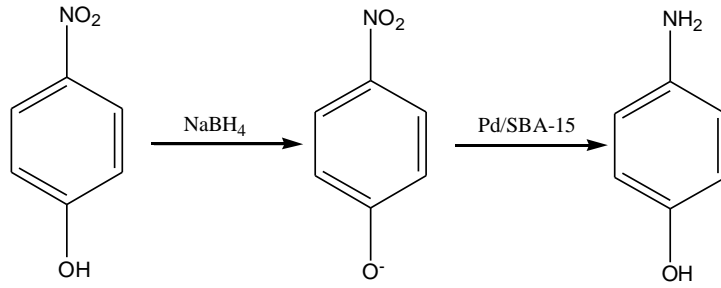
Şekil 1.40. Polimer-Cu(II) kompleksinin oluşum reaksiyonu

Lee ve ark., silikaya tutturulmuş organometalik Pd(II) katalizörlerinin $skCO_2$ ortamında olefin hidrojenasyonunda oldukça seçici katalizörler olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmada SBA-15 desteği üzerine süperkritik ortamda çözünürlüğü yüksek olan paladyum hekzafloroasetilasetonat tutturarak 4-metoksisinamik asit benzil esterinin hidrojenasyon tepkimesinde ($45\text{ }^\circ\text{C}$, 12 bar H_2 basıncı) 30 dakikada % 100 ürün dönüşümü olduğu rapor edilmiştir [63].



Şekil 1.41. SkCO₂ ortamında 4-metoksisinnamik asit benzil esterinin hidrojenasyonu

Morère ve ark., skCO₂ ortamında SBA-15 silikaya Pd metali biriktirmişlerdir. Pd kaynağı olan paladyum hekzafloroasetilasetonat ([Pd(hfac)₂]) 40°C, 85 bar CO₂ ortamında desteğe emdirilmiştir. Ardından organometalik katalizör H₂/CO₂ karışımı ya da saf H₂ ile indirgenmiştir. Elde edilen Pd/SiO₂ kompozit materyal sulu ortamda 4-nitrofenolün, 4-aminofenole indirgenmesinde (Şekil 1.42) katalizör olarak kullanılmıştır [64].



Şekil 1.42. Pd/SBA-15 katalizörü ile 4-aminofenolün indirgenme reaksiyonu

Garrido ve ark., Al₂O₃ köpükler üzerine Pt/SnO₂ katalizörlerinin desteklenmesi için süperkritik akışkan aktif birikim (SFRD) yöntemini kullanmışlardır. Bunun yanında katalizör, geleneksel sulu aşılama yöntemiyle de desteğe tutturularak bu iki yöntemin kıyaslanması yapılmıştır. Sulu aşılama yoluyla elde edilen geleneksel yöntemle kıyasla, SFRD den elde edilen Pt partikülleri daha küçük ve boyut dağılımları birbirine daha yakın bulunmuştur. Çalışmada heterojenize katalizörlerin CO oksidasyonundaki etkinlikleri de incelenmiştir ve geleneksel yöntemle aşılama kıyasla, SFRD yöntemi ile elde edilen heterojen katalizörlerin daha fazla aktivite gösterdiği bildirilmiştir [65].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler

Sentezlerde kullanılan ve ticari olarak alınan kimyasallar hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Tiyofen-2-karbonil klorür (Aldrich), heptadekafloro-1-dekantiyol (Aldrich), heptadekafloro-1-nonanol (Aldrich), paladyum asetat (Aldrich), paladyum asetilasetonat (Aldrich), kloro(1,5-siklooktadien)rodyum(I) dimer (Aldrich), trietilamin (Merck), magnezyum sülfat (Aldrich), stiren (Fluka), siklohegzan (Fluka), 1-okten (Merck), silikajel (Merck), APTES ((3-Aminopropil)trioksisisilan) (Aldrich), yüksek saflıkta karbon dioksit ve yüksek saflıkta moleküler hidrojen satın alınarak kullanılmıştır.

Sentezlerde kullanılan çözücüler saflaştırma ve kurutma işlemleri yapıldıktan sonra kullanılmıştır.

Diklorometan: Hacminin yarısı kadar su ile ekstrakte edildikten sonra 400 °C'de kurutulmuş CaCl₂ içerisinde 24 saat karıştırılmış ve distilasyon yapılarak 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Dietil eter: 1 L dietil etere FeSO₄ (10 gr), H₂SO₄ (der., 1 mL), H₂O (18 mL) karışımı ilave edilerek karıştırılmış ardından MgSO₄ üzerinden 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra metalik sodyum parçalarıyla 24 saat muamele edilmiş ve 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Aseton: MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra distilasyon yapılarak saflaştırılmış ve 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Toluen: 500 mL toluen içine belirlenen miktarda metalik Na parçaları eklenerek oda sıcaklığında 1 L'lik ağzı kapalı balonda 1 gece boyunca karıştırılmış ve 4 Å tipi moleküler sieve içinde saklanmıştır.

Tetrahidrofur: Benzofenon ve sodyum metali üzerinden saflaştırılmıştır.

Hegzan, etil alkol ve metil alkol doğrudan kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Homojen katalizörlerin modifiye silika desteğe tutturulması ile hazırlanan heterojenize katalizörlerin Termogravimetrik/Diferansiyel Termal analizlerinde Perkin Elmer Diamond marka TG/DTA cihazı, Taramalı Elektron Mikroskopu analizlerinde Carl Zeiss Ultra Plus FESEM marka SEM cihazı ve Yüzey Alanı analizlerinde Quantachrome Nova 2200e marka BET cihazı kullanılmıştır. Katalizörlerin yapılarındaki elementlerin kütlece yüzdesini belirlemek için X-Işınları Floresans (Bruker Smart Apex XRF CCD diffractometer) cihazından yararlanılmıştır. Katalitik deneylerdeki ürün dağılımları Thermo Finnigan Trace marka Gaz Kromatografisi (GC) cihazı ile FID dedektörde (Kolon: Permabond SE-54-DF-0.25, 25 m x 0.32 mm i.d.) tayin edilmiştir. GC analizlerinde kullanılan sıcaklık programları Tablo 2.1-2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Stiren hidrojenasyonu analizlerinde kullanılan GC sıcaklık programı

Enjeksiyon ünite sıcaklığı :	200 °C
Dedektör ünite sıcaklığı :	250 °C
Sıcaklık programı	
	60 °C $\xrightarrow{1\text{ dk}}$ 60 °C $\xrightarrow{20\text{ °C/dk}}$ 120 °C $\xrightarrow{1\text{ dk}}$ 120 °C $\xrightarrow{40\text{ °C/dk}}$ 280 °C $\xrightarrow{1\text{ dk}}$ 280 °C
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 30 ml/dk
Örnek hacmi	: 1 µl
Split oranı	: 1/20

Tablo 2.2. 1-okten hidrojenasyonu analizlerinde kullanılan GC sıcaklık programı

Enjeksiyon ünite sıcaklığı :	200 °C
Dedektör ünite sıcaklığı :	250 °C
Sıcaklık programı	
	40 °C $\xrightarrow{0.5\text{ dk}}$ 40 °C $\xrightarrow{1\text{ °C/dk}}$ 44 °C $\xrightarrow{60\text{ °C/dk}}$ 200 °C $\xrightarrow{1\text{ dk}}$ 200 °C
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 30 ml/dk
Örnek hacmi	: 1 µl
Split oranı	: 1/20

Tablo 2.3. Siklohegzen hidrojenasyonu analizlerinde kullanılan GC sıcaklık programı

Enjeksiyon ünite sıcaklığı	: 200 °C								
Dedektör ünite sıcaklığı	: 250 °C								
Sıcaklık programı									
38 °C	$\xrightarrow{1.5 \text{ dk}}$	60 °C	$\xrightarrow{30 \text{ °C/dk}}$	100 °C	$\xrightarrow{0 \text{ dk}}$	100 °C	$\xrightarrow{20 \text{ °C/dk}}$	120 °C	$\xrightarrow{1 \text{ dk}}$
200 °C	$\xrightarrow{10 \text{ °C/dk}}$	220 °C	$\xrightarrow{1 \text{ dk}}$	220 °C					
Taşıyıcı gaz	:	Helyum							
Taşıyıcı gaz akış hızı	:	20 ml/dk							
Örnek hacmi	:	1 µl							
Split oranı	:	1/7							

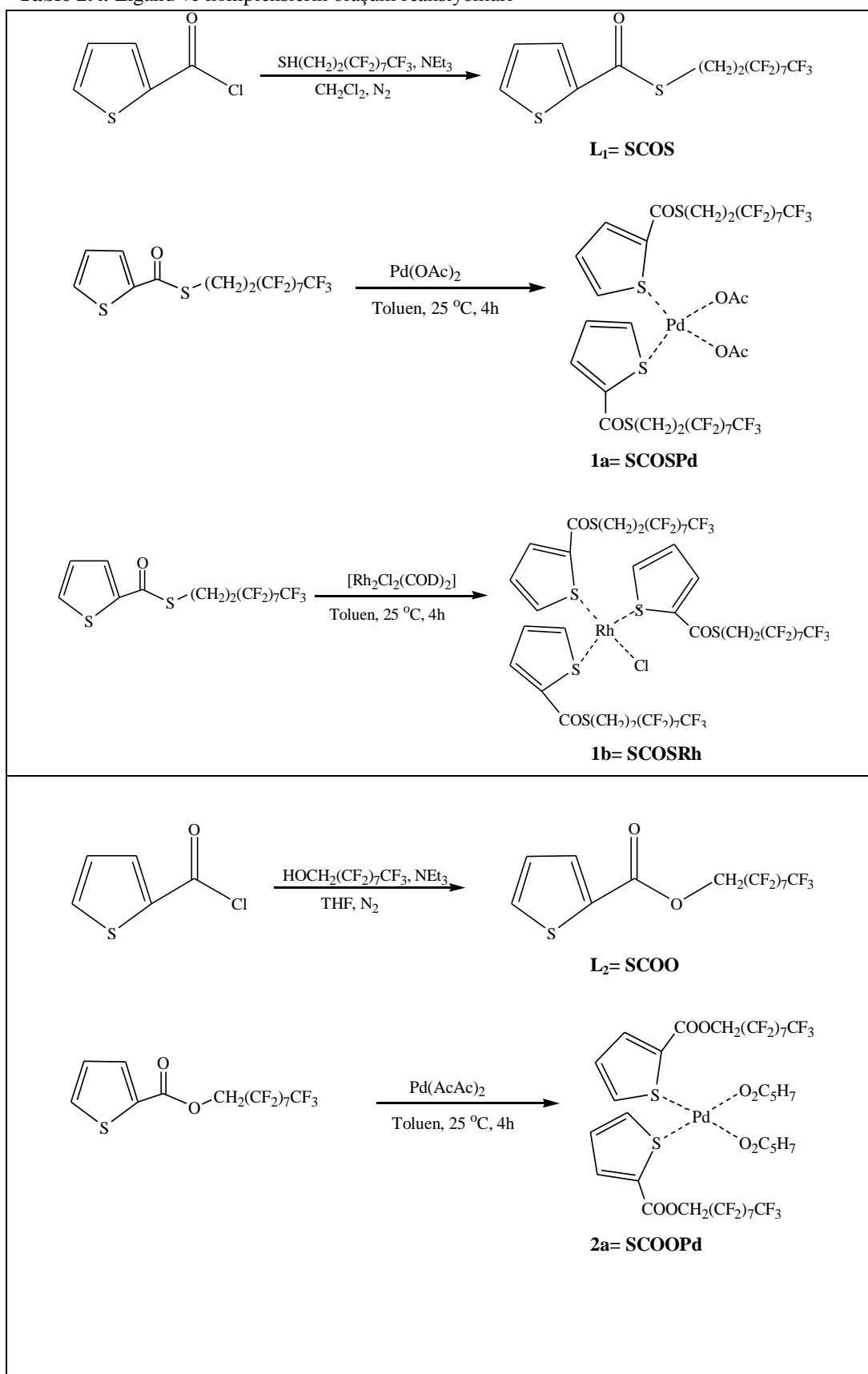
Katalizörlerin süperkritik ortamda silika desteğe tutturulması işlemlerinde Tharr marka 25 mL'lik safir pencerele yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. SkCO₂ ortamındaki katalitik etkinlik deneylerinde ise 100 mL hacimli Parr 4593 model paslanmaz çelik yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. İstenen basınçta CO₂ gazının reaktöre gönderilmesi için ISCO-260D model şırınga pompa, hidrojen gazı için ise 50 mL hacimli çelik gaz büreti kullanılmıştır

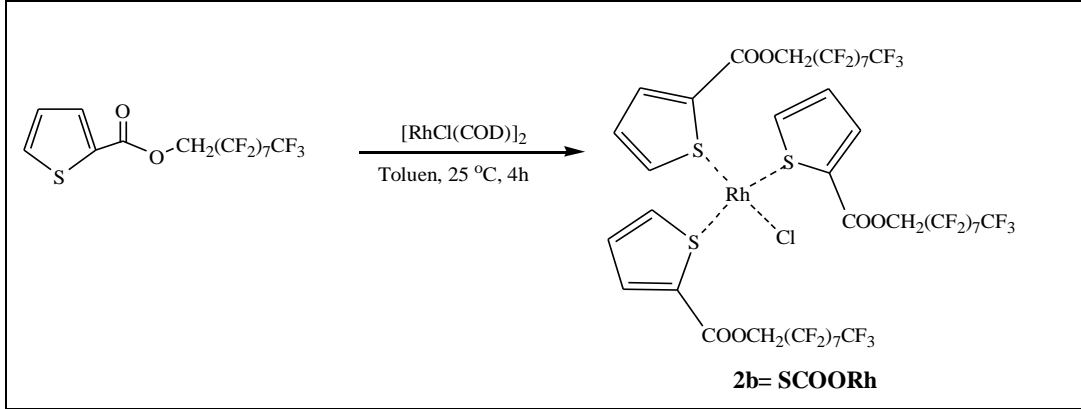
2.2. Yöntem

2.2.1. Ligand ve komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında kullanılan homojen katalizörler etkinlikleri daha önceden belirlenen bileşiklerdir. Literatürde verilen yönteme [66] göre tekrar sentezlenen bu bileşiklerin sentez reaksiyonları Tablo 2.4'de özetlenmiştir. Tablo 2.5 ve 2.6'da ise homojen katalizörlere ait karakterizasyon çalışmalarının sonuçları verilmiştir.

Tablo 2.4. Ligand ve komplekslerin oluşum reaksiyonları

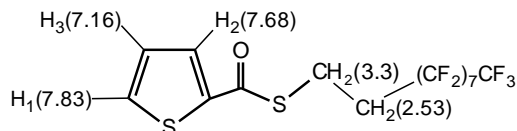


Tablo 2.4. (Devam). Ligand ve komplekslerin oluşum reaksiyonları**Tablo 2.5.** Sentezlenen maddelerin FT-IR ve Far-IR verileri

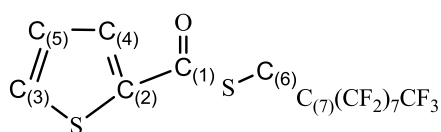
Madde	FT-IR						Far-IR
	$\nu_{\text{Ar-H}}$	ν_{CH_2}	$\nu_{\text{O=C}}$	$\nu_{\text{C=C(Ar)}}$	$\nu_{\text{C-F}}$	$\nu_{\text{C(Ar)-S}}$	$\nu_{\text{M-L}}$
SCOS	3104	2947 2855	1651	1413- 1511	1212- 1147	956, 893, 655	***
SCOO	3100	***	1649- 1626	1413	1209- 1144	956, 819, 650	***
SCOSPd	***	***	1649- 1626	1413	1209- 1145	956, 820, 650	575.25
SCOSRh	***	2931- 2874	1649- 1626	1413	1209- 1144	956, 819, 650	312.44
SCOOPd	***	***	1731	**-, 1384	1204- 1149	993, 862, 660	***
SCOORh	3100	2935- 2828	1735	1526, 1419	1210- 1151	961, 862, 658	***

Tablo 2.6. Ligandların NMR sonuçları

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃-d⁶, δ ppm): 7.83 (d, ³J_{H1-H2}= 3.82 Hz, 1H), 7.68 (d, ³J_{H2-H3}= 4.94 Hz 1H), 7.16 (t, ³J_{H3-H1,2}= 4.35 Hz, 1H), 3.3 (d, ³J_{CH₂-CH₂}= 5.22 Hz, 2H), 2.53 (hept., 2H).

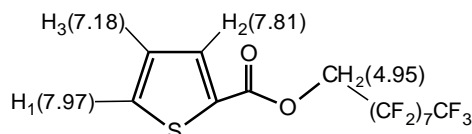


¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃-d⁶, δ ppm): 182.76(s, C₍₁₎=O), 141.38 (s, C₍₂₎), 133.24(s, C₍₃₎), 131.49 (s, C₍₄₎), 128.02 (s, C₍₅₎), 119.54-108.32, 31.74 (t, ²J_{CF}=0.17 Hz, C₍₇₎-CF₂), 20.28 (s, C₍₆₎)

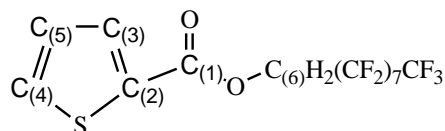


⁹F-NMR: -CH₂-CF₂(h)-CF₂(g)-CF₂(f)-CF₂(e)-CF₂(d)-CF₂(c)-CF₂(b)-CF₃(a)
-81.33 (3F_a, t), -126.63 (2F_b, q), -123.85 (2F_c, s), -123.23 (2F_d, s), -122.42 (2F_e, s), -122.42 (2F_f, s), -122.16 (2F_g, s), -114.99 (2F_h, s).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d⁶, δ ppm): 7.97(d, ³J_{H1-H3}= 4.66 Hz, 1H), 7.81 (d, ³J_{H2-H3}= 3.25 Hz, 1H), 7.18 (t, ³J_{H3-H1,H2}= 4.30 Hz, 1H), 4.95 (t, ³J_{H-F}=13.9 Hz, 2H)



¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃-d⁶, δ ppm): 160.13 (s, C₍₁₎=O), 135.9 (s, C₍₂₎), 135.41(s, C₍₄₎), 130.98 (s, C₍₃₎), 128.99 (s, C₍₅₎), 118 -110. 59.75 (t, ²J_{CF}=0.23 Hz, C₍₆₎-CF₂)



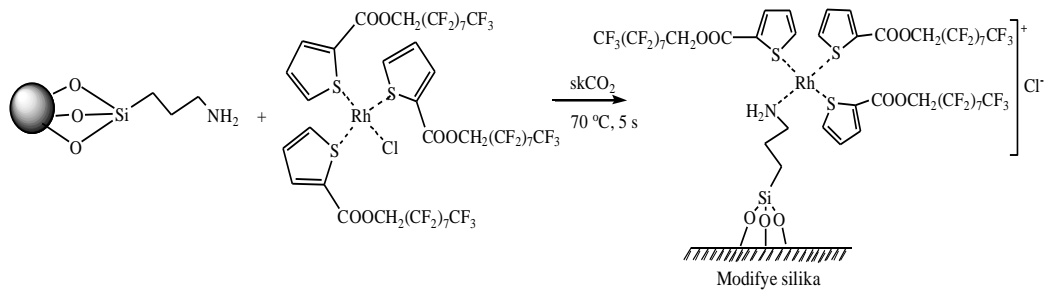
¹⁹F-NMR: -CH₂-CF₂(h)-CF₂(g)-CF₂(f)-CF₂(e)-CF₂(d)-CF₂(c)-CF₂(b)-CF₃(a)
-81.17 (3F_a, t), -126.54 (2F_b, s), -123.6 (2F_c, s), -123.12 (2F_d, s), -122.32 (6F_e, s), -122.32 (6F_f, s), -122.32 (6F_g, s), -119.71 (2F_h, s).

2.2.2. SkCO_2 ortamında homojen katalizörlerin heterojenizasyon yöntemi

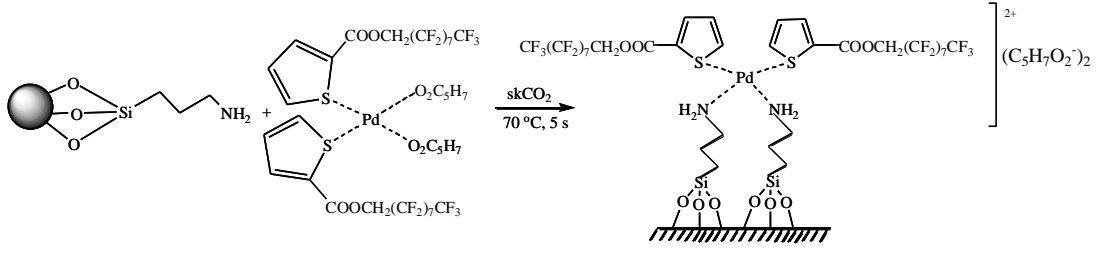
Homojen organometalik komplekslerin silika desteğe tutturulması için öncelikle silikajel yüzeyi APTES (3-Aminopropiltrietoksisilan) ile modifiye edilmiştir. Bu işlemin amacı katı destek üzerine immobilizasyonu sağlamak ve silikajelin seçiciliğini arttırmaktır. Bu amaçla 250 mL kuru toluen içerisinde 3,15 g silikajel (SiO_2) ve 2,5 mL ($1,07 \cdot 10^{-2}$ mol) APTES eklenmiş ve 50°C 'de azot atmosferinde 3 gün karışmaya bırakılmıştır. Ardından modifiye silika toluen ve metanol ile birkaç kez yıkanmış ve filtre edilmiştir. Desteğe bağlanmadan kalan APTES'un fazlasını uzaklaştırmak için CH_2Cl_2 ile 24 saat 40°C 'de Soxhlet ekstraksiyonu yapılmıştır.

Modifiye silikaya homojen katalizörün immobilize edilmesi basamağı ise skCO_2 ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 300,0 mg modifiye silika ve 20,0 mg homojen katalizör 25 mL'lik safir pencerele yüksek basınç reaktöründe 70°C 'de, 102 bar basınç altında (CO_2) 2 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda CO_2 gazı sistemden kontrollü bir şekilde uzaklaştırılmış ve katı madde birkaç kere aseton ile yıkanmıştır. Her yıkama sonrası süspansiyon santrifüjlenerek bağlanmayan homojen katalizörlerin katı destek üzerinden uzaklaşması sağlanmıştır. Son olarak organik çözücü kalıntılarının uzaklaştırılması için destekli katalizör vakumda kurutulmuştur.

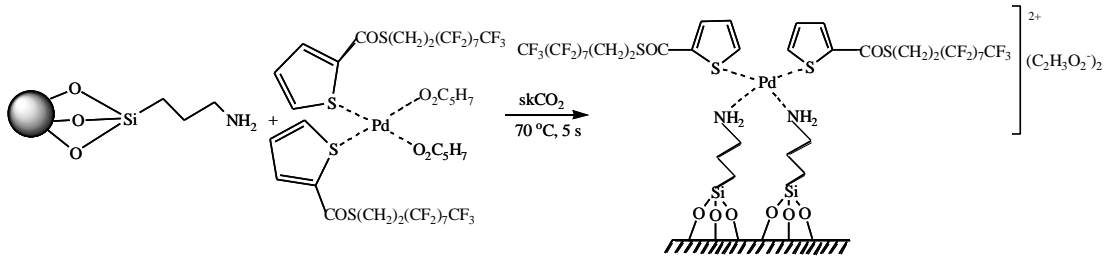
Yukarıda açıklanan yöntemle hazırlanan heterojenize katalizörlerin önerilen yapıları Şekil 2.1-2.4'de verilmiştir.



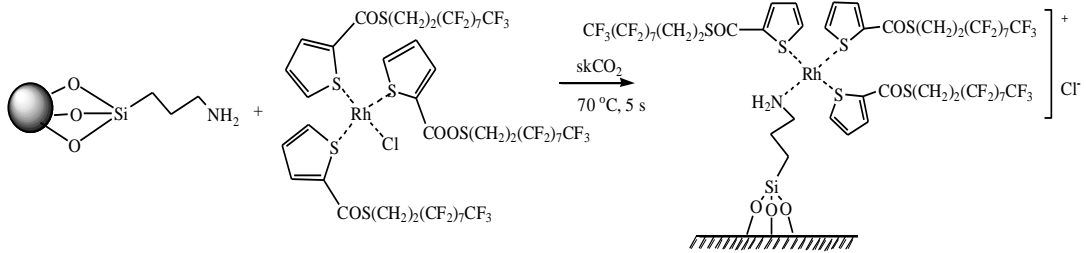
Şekil 2.1. Silisyum-heptadekaforononil-tiyofen-2-karboksilato rodyum(I) klorür (Si-SCOORh) katalizörü



Şekil 2.2. Silisyum-heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato paladyum(II) asetilasetonat (Si-SCOOPd) katalizörü



Şekil 2.3. Silisyum-heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato paladyum(II) asetat (Si-SCOSPd) katalizörü

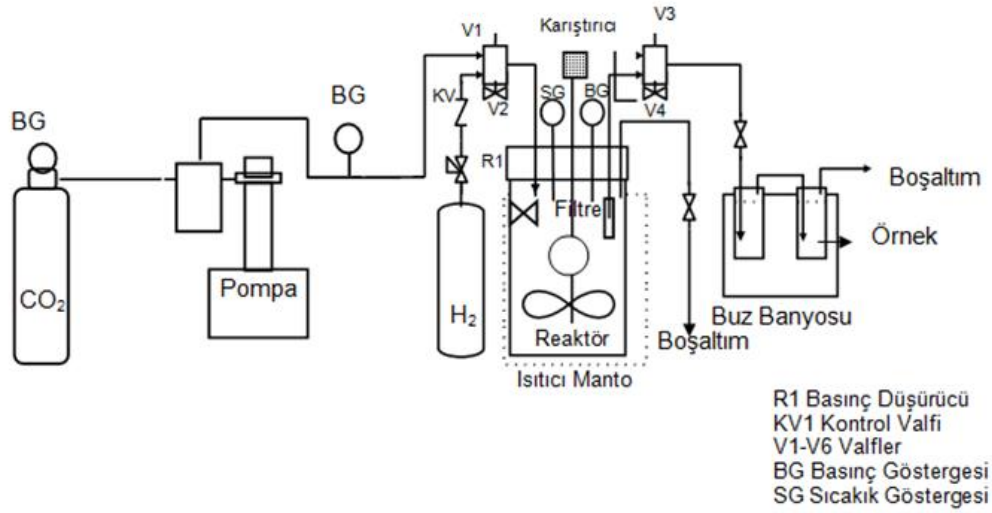


Şekil 2.4. Silisyum-heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato rodyum(I) klorür (Si-SCOSRh) katalizörü

2.2.3. $skCO_2$ ortamında hidrojenasyon tepkimelerinin yapılışı

Katalitik tepkimelerin yapıldığı 100 mL'lik paslanmaz çelik yüksek basınç reaktör sisteminin çalışma düzeneği Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Reaktör her katalitik deneme öncesi temizlenerek katalizörsüz ortamda kör denemeler yapılmış ve substratta herhangi bir dönüşüm olup olmadığı kontrol edilmiştir. Reaktör temizliğinden emin olunduktan sonra katalizörlü ortamda hidrojenasyon tepkimelerine başlanmıştır. Kör denemelerde reaktörün kirli olduğu tespit edildiğinde temizleme aşaması tekrar edilerek çalışmalara devam edilmiştir.

Hidrojenasyon tepkimelerinde hesaplanan miktarlarda katalizör ve substrat reaktöre konularak sistem kapatılmıştır. Reaktörün içindeki hava sisteme birkaç kez karbondioksit gazı doldurulup boşaltılarak uzaklaştırılmış ve reaksiyon için gereken miktarda H₂ gazı oda sıcaklığında reaktöre gönderilmiştir. Reaktör çalışılacak sıcaklık değerine ısıtıldıktan sonra CO₂ gazı sisteme basılmış ve karıştırma işlemine başlanmıştır. Bu noktadan itibaren belirli zaman aralıklarında alınan gaz numuneler substrat ve ürünlerin çözündüğü bir çözücüye alınarak gaz kromatografisinde (GC) analizleri yapılmış ve ürün dönüşüm oranları tespit edilmiştir.



Şekil 2.5. Katalitik deneylerde kullanılan yüksek basınç reaktör sistemi

2.2.4. Organik çözücü ortamında hidrojenasyon tepkimelerinin yapılışı

Organik çözücü ortamında yapılan hidrojenasyon tepkimeleri için de Şekil 2.5’de gösterilen yüksek basınç reaktör sistemi kullanılmıştır.

Oda sıcaklığında reaksiyon için gerekli H₂ gazı ortama gönderilmiş ve sistem reaksiyon için gerekli sıcaklık değerine getirilmiştir. Numune alma sırasında reaktör içindeki H₂ gazı basıncının değişmemesi için her numune alınımından sonra reaktöre tekrar H₂ gazı gönderilmiştir. Reaksiyon sırasında çeşitli zaman aralıklarında sistemden numuneler alınarak seyreltme işlemi yapılarak

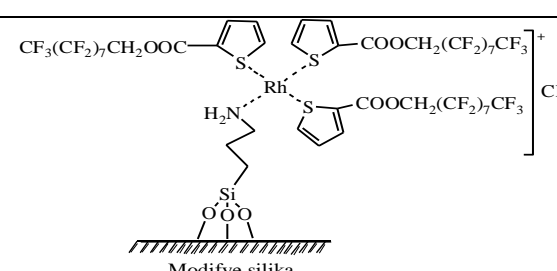
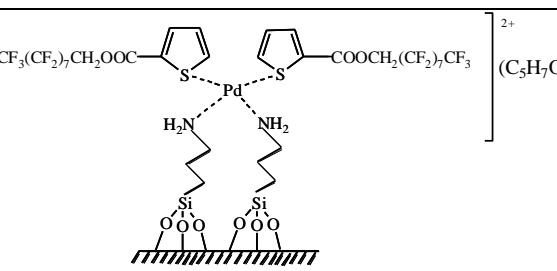
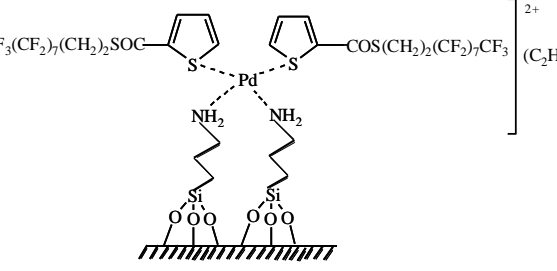
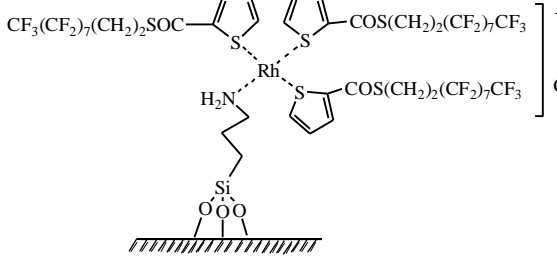
analizleri GC’de yapıp zamana bağlı ürün dağılımının profili çıkarılmıştır. GC analizinden toplam dönüşüm oranı hesaplanarak elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında sentezlenen silika destekli katalizörlerin açık yapıları Tablo 3.1’de verilmiştir. Heterojen katalizörlerin karakterizasyonunda BET, SEM, TGA ve XRF analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Sentezlenen destek katalizörler

Madde kodu	Yapı
Si-SCOORh	 <p>Modifiye silika</p>
Si-SCOOPd	 <p>$2+$ $(C_5H_7O_2^-)_2$</p>
Si-SCOSPd	 <p>$2+$ $(C_2H_5O_2^-)_2$</p>
Si-SCOSRh	 <p>$+$ Cl^-</p>

3.1.1. BET (Yüzey Alanı) analiz sonuçları

BET analizi ile silika, modifiye silika ve heterojen katalizörlerin yüzey alanı belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. BET analizi sonuçları

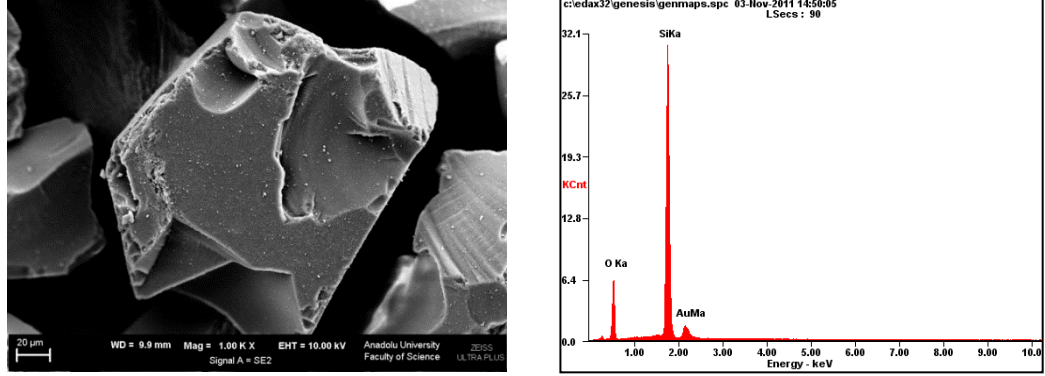
Madde	Yüzey Alanı (m ² /g)
SiO ₂	425
Si-NH ₂	258
Si-SCOOPd	134
Si-SCOORh	182
Si-SCOSPd	127
Si-SCOSRh	167

Ticari olarak temin edilen işlem görmemiş silikanın (SiO₂) yüzey alanı 425 m²/g olduğu görülmektedir. Bu durum yapının gözenekli olmasından kaynaklanmaktadır. APTES ile modifiye edildikten sonra (SiO₂-NH₂) yüzey alanında bariz bir düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni modifikasyon sırasında granül yapıda olan SiO₂’in parçalanması ve tüm yapının etrafını –NH₂ gruplarının sarmasıdır. Dolayısı ile tanecik çapı büyümüştür ve bu durum yüzey alanında düşüşe neden olmuştur. Modifiye silikaya homojen katalizörün tutturulması sonucunda ise beklenildiği gibi yüzey alanı daha da küçülmüştür. Bu katalizörün NH₂ grupları ile kovalent etkileşime girdiğini ve tanecik çapının daha da büyüdüğünü göstermektedir.

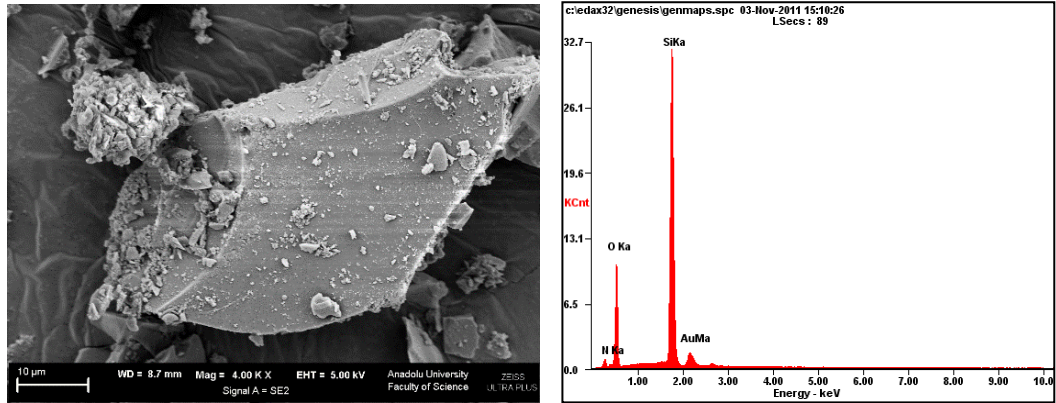
3.1.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analiz sonuçları

SiO₂, Si-NH₂ ve Si-SCOOPd için alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, SiO₂’ye amin fonksiyonelliği kazandırılması reaksiyon koşulları nedeniyle partiküllerin parçalanmasına neden olmuştur. Si-SCOOPd katalizöründe yapının yüzey morfolojisindeki değişim daha da belirgin hale gelmiş, gözenekli/pürüzlü yüzey oluşumu görülmüştür. Söz konusu yapılara ilişkin Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDAX) spektrumları, modifikasyon süreçlerinde yapının kimyasal kompozisyonunda meydana gelen değişim hakkında kalitatif bilgiler vermektedir. Si-NH₂ spektrumundaki azot elementi varlığı SiO₂ modifikasyonunun gerçekleştiğini gösterirken, Si-SCOOPd ve Si-SCOSPd katalizörlerinin

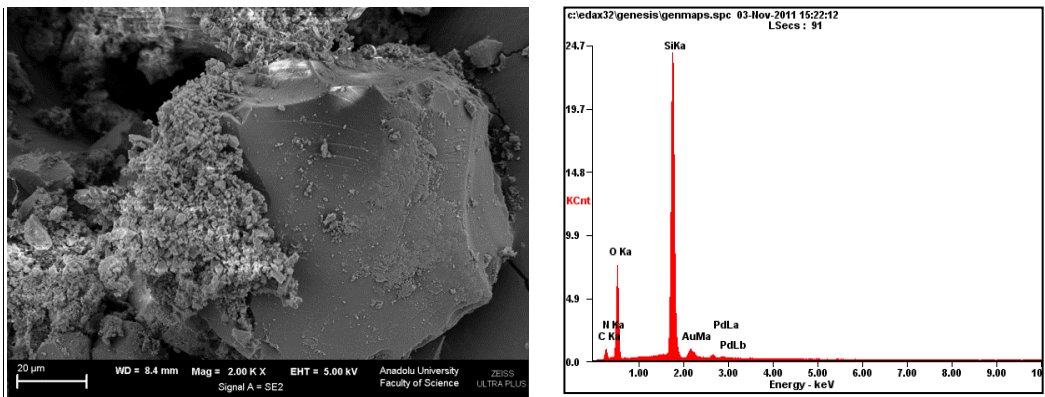
spektrumunda N, C ve Pd elementlerine ait pikler (Şekil 3.3-3.4) katalizörlerin silikaya immobilize olduğunun kanıtıdır. Si-SCOSRh ve Si-SCOORh katalizörlerinin SEM görüntülerinde immobilizasyon sonrası silika yüzeyinde gözenekli/pürüzlü yüzey oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.5-3.6).



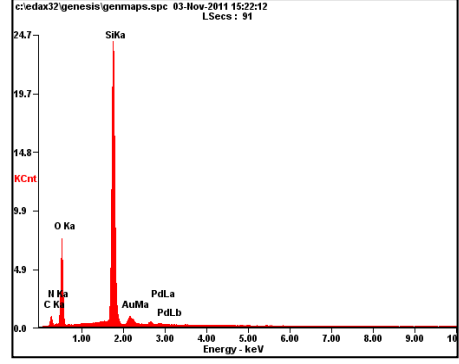
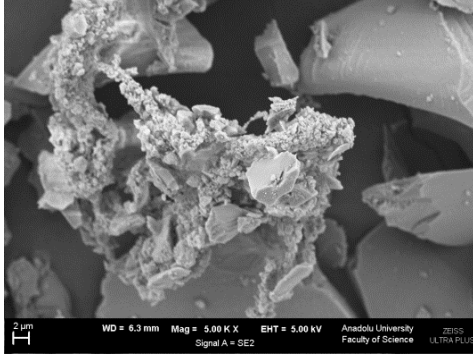
Şekil 3.1. SiO₂ SEM görüntüsü



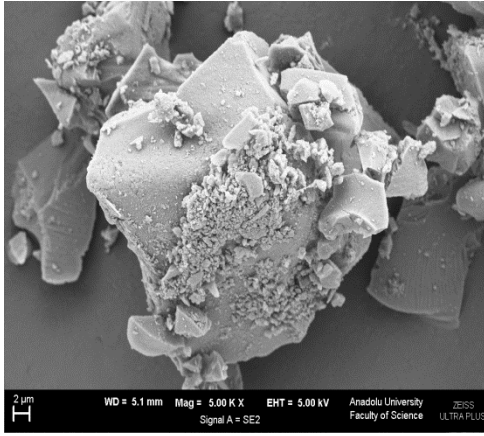
Şekil 3.2. Si-NH₂ (modifiye silika) SEM görüntüsü



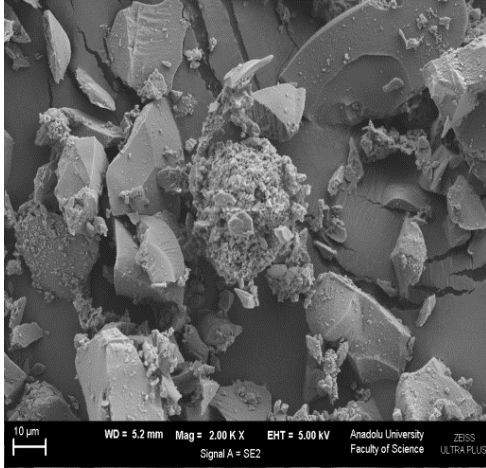
Şekil 3.3. Si-SCOOPd katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 3.4. Si-SCOSPd katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 3.5. Si-SCOSRh katalizörünün SEM görüntüsü

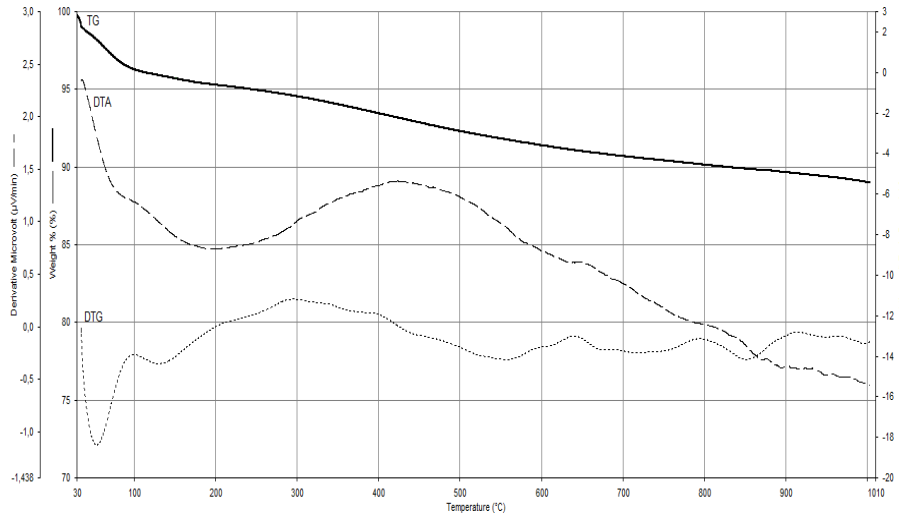


Şekil 3.6. Si-SCOORh katalizörünün SEM görüntüsü

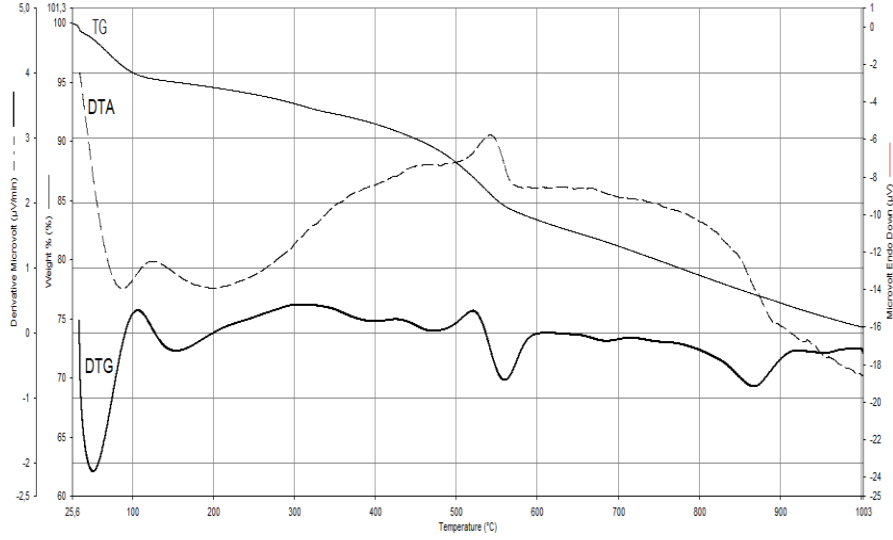
3.1.3. Termal Analiz Sonuçları

Çalışmada kullanılan maddelerin termal analizlerinde termogravimetri (TG), türev termogravimetri (DTG), diferansiyel termal analiz (DTA) metodları kullanılmıştır. Analizler azot atmosferinde 30-1000 °C aralığında 10 °C/dk hızla yapılmıştır.

Tüm yapılarda yaklaşık 100 °C'ye kadar adsorbe olmuş suyun uzaklaştığı görülmektedir. Si-NH₂'de 100-200 °C arasında 3-(aminopropil)trietoksisilanın hidrokarbon parçalarının bozunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 520-600 °C ve 800-900 °C aralıklarında sırasıyla yaklaşık %5 ve %10'luk olmak üzere iki önemli kütle kaybı söz konusudur. Bu kütle 3-(aminopropil)trietoksisilanın Si-O parçalarının silikadan ayrıldığını göstermektedir. DTG spektrumunda bu kütle kayıplarının endotermik yani enerji gerektiren bozunmalar olduğu görülmektedir.

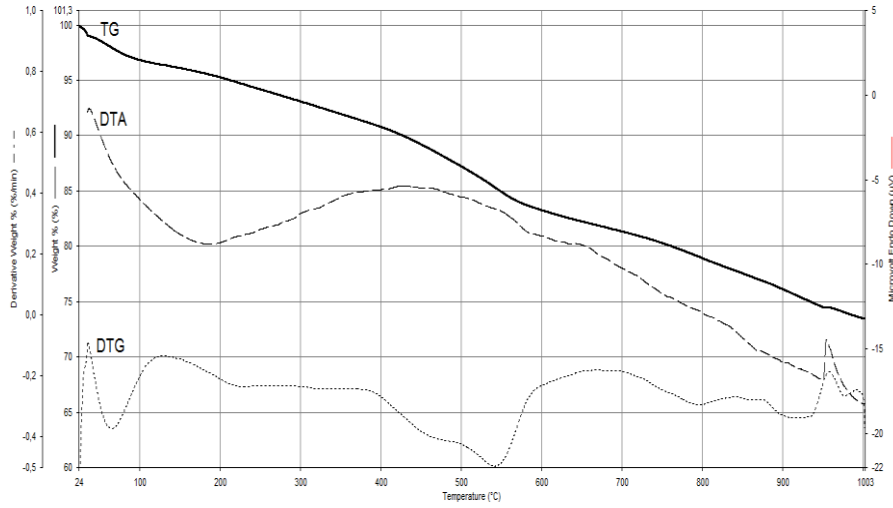


Şekil 3.7. SiO₂ termal bozunma eğrisi



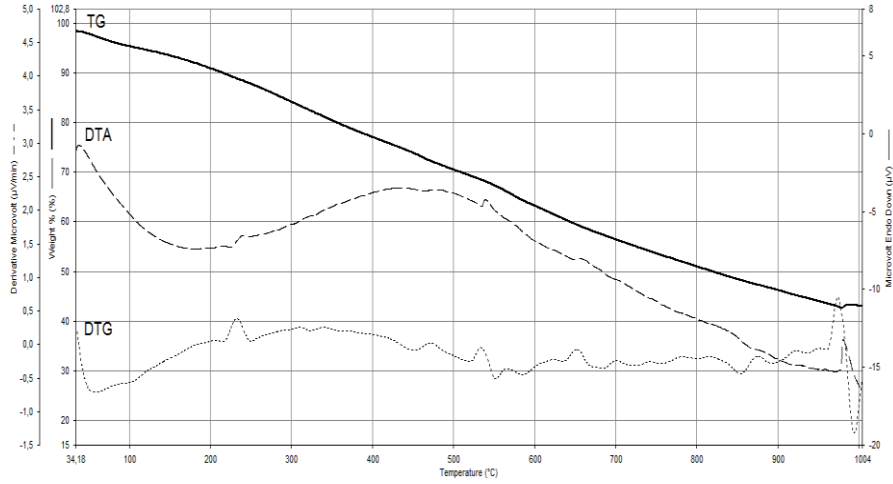
Şekil 3.8. Si-NH₂ termal bozunma eğrisi

Si-SCOOPd katalizörünün bozunma eğrisinde 35-100 °C’de silikaya adsorplanan suyun (%3,7 kütle kaybı), 400-600 °C’de APTES yapısındaki Si-O ve hidrokarbonların (%7,5), 700-875 °C’de tiyofen ligantlarının (%5) ve 935-990 °C arasında metal içeriğinin (%1,3) yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir (Şekil 3.9).



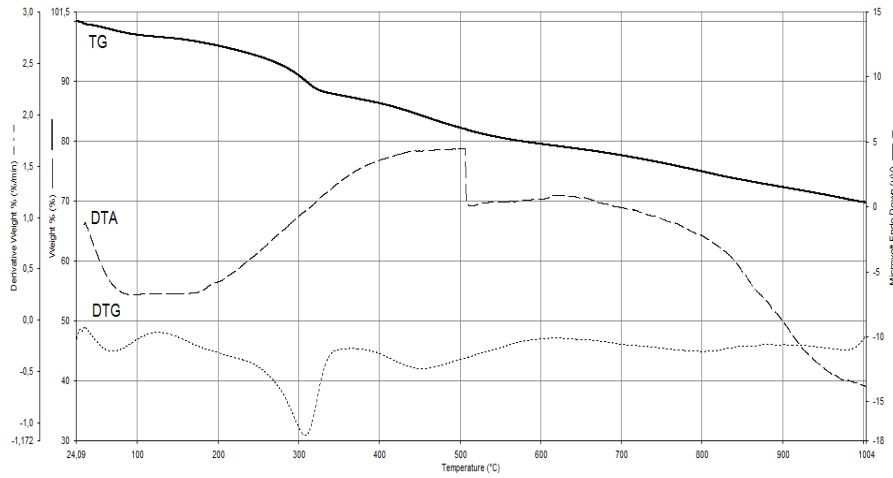
Şekil 3.9. Si-SCOOPd termal bozunma eğrisi

Si-SCOORh katalizörünün bozunma eğrisinde 35-100 °C'de silikaya adsorplanan suyun (%3,0 kütle kaybı), 212-255'de hidrokarbon (%3,0), 401-564 °C'de Si-O (%10,8), 980-1000 °C arasında metal içeriğinin yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir (Şekil 3.10).



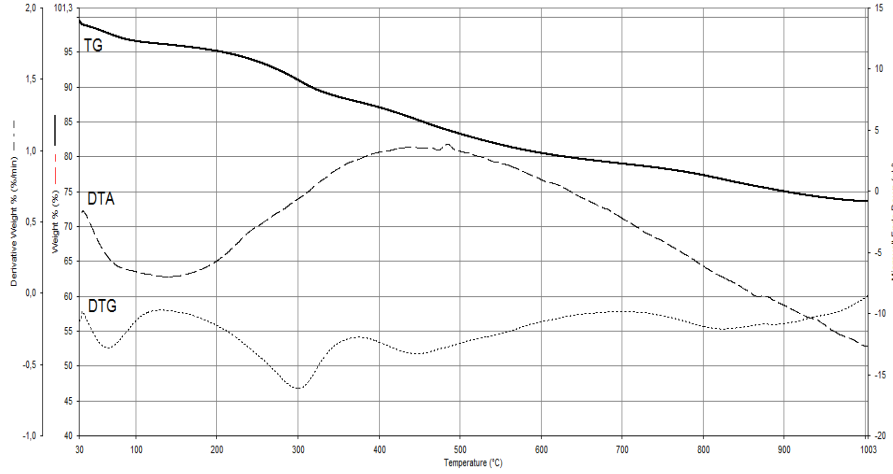
Şekil 3.10. Si-SCOORh termal bozunma eğrisi

Si-SCOSPd katalizörünün bozunma eğrisinde 35-100 °C'de silikaya adsorplanan suyun (%2,0 kütle kaybı), 200-358 °C'de organik yapının (%8,5), 390-600 °C'de APTES yapısındaki Si-O (%7,0) ve 1000 °C'de metal içeriğinin ekzotermik olarak ayrıldığı yapıdan tespit edilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Si-SCOSPd termal bozunma eğrisi

Si-SCOSRh katalizöründe 35-120 °C’de adsorbe su (%2,6 kütle kaybı), 220-320 °C’de organik yapının (%8,0), 386-634 °C’de Si-O (%7,0) içeriğinin ekzotermik olarak bozunduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Si-SCOSRh termal bozunma eğrisi

3.1.4. Silika destekli katalizörlerin XRF (X-Işınları Floresans) analiz sonuçları

Silika destekli katalizörlerin yapılarındaki elementlerin kütlece yüzdesini belirlemek için X-Işınları Floresans analizlerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3’te verilmiştir.

XRF analizlerinde yaklaşık olarak 5 mg numune harcanmıştır. Modifiye silikaya bağlı herbir katalizörün içerdiği Rh ve Pd metali miktarlarından yola çıkılarak, metallerin mol değerleri hesaplanmış ve ardından katalitik tepkimelerde kullanılan katalizörün molü saptanmıştır.

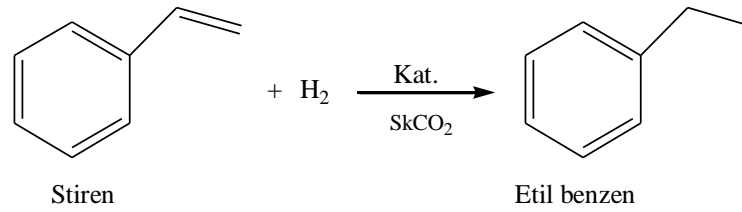
Tablo 3.3. Silikalı katalizörlerin XRF analizi sonuçları

Katalizör	% O	% Si	% Cl	% S	% Pd	% Rh	% Diğer
Si-SCOOPd	52,90	45,88	0,33	0,30	<u>0,21</u>	-----	0,38
Si-SCOSPd	52,96	44,80	0,30	1,20	<u>0,44</u>	-----	0,30
Si-SCOORh	52,25	45,40	1,10	0,25	-----	<u>0,60</u>	0,40
Si-SCOSRh	52,34	44,73	1,08	0,85	-----	<u>0,70</u>	0,30

3.2. Si-SCOORh Katalizörü ile Yapılan Çalışmalar

3.2.1. Si-SCOORh katalizörü ile skCO₂ ortamında stiren hidrojenasyonu

Süperkritik CO₂ ortamında Si-SCOORh katalizörü ile stiren molekülünün vinilik çift bağının hidrojenlendirilerek indirgenmesi amacıyla yapılan katalitik çalışmalarda reaksiyon ürünü olarak yalnızca etil benzen oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.13). Deneylede sıcaklık, hidrojen gazı basıncı, toplam basınç ve substrat miktarı gibi parametrelerin katalitik tepkime üzerine etkisi ve katalitik döngü sayısının belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu

Sıcaklık Etkisi: Sıcaklığın hidrojenlendirme üzerine etkisini incelemek için 5 farklı sıcaklıkta (330-370 K) çalışılmıştır. Deneylede H₂ gazı basıncı sabit tutulmuş (10 bar) ve sistemin toplam basıncı 95-102 bar olacak şekilde skCO₂ ortamında çalışılmıştır. Reaksiyon ürünü olan etil benzene ait dönüşüm oranları ve bunlara ait TON ve TOF değerleri Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4. Sıcaklık etkisi çalışmalarına ait veriler (Kat: Si-SCOORh)

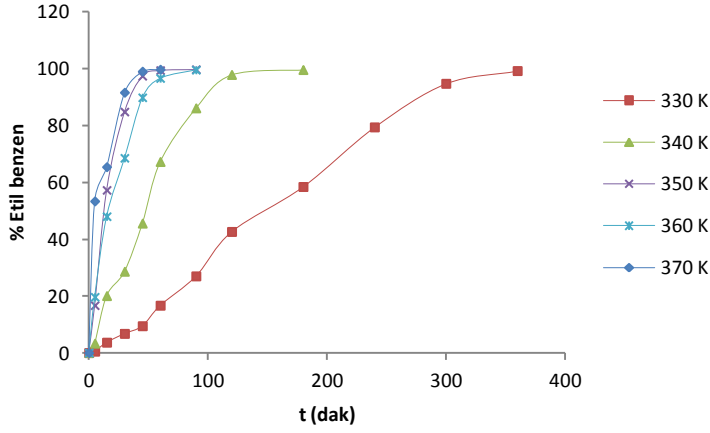
T (K)	t (saat)	% Etil benzen	TON ^a	TOF (saat ⁻¹) ^b
330	6,0	99,2	1480	247
340	3,0	99,5	1485	495
350	1,5	99,6	1486	991
360	1,5	99,5	1485	990
370	1,0	99,7	1488	1488

P_T=102 bar, P_{H₂}= 10 bar, n_{kat.}= 5,83.10⁻⁷ mol, V_{subst.}: 100 µL(8,73.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 1492

^aTON= Oluşan ürünün mol sayısı/Katalizörün mol sayısı

^bTOF= Oluşan ürünün mol sayısı/(Katalizörün mol sayısı x Zaman)

Zamana karşı % dönüşüm grafiği çizildiğinde Şekil 3.14’de verilen eğriler elde edilmiştir.



Şekil 3.14. Sıcaklığın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOORh)

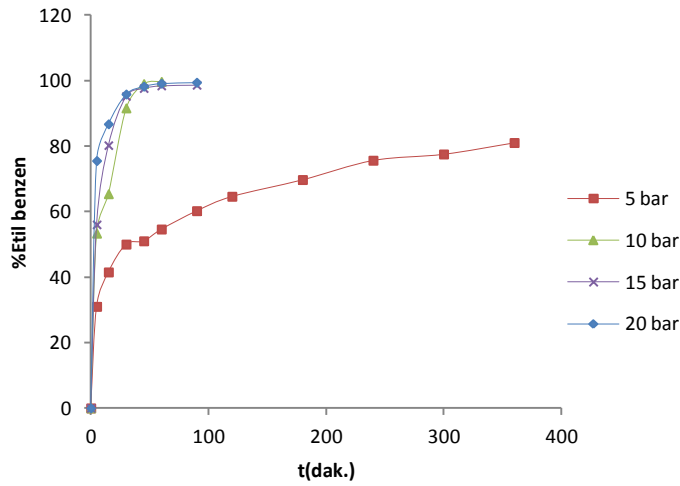
Grafikten de görüldüğü gibi sıcaklıktaki artışa paralel olarak katalitik etkinlik artmaktadır. Dönüşümün en yüksek olduğu sıcaklık 370 K’dir (TOF= 1488). Bu nedenle sıcaklığın sabit tutulduğu diğer katalitik çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı 370 K olarak belirlenmiştir.

H₂ basıncı etkisi: Hidrojenasyona hidrojen gazı basıncının etkisini incelemek için diğer parametreler sabit tutularak (P_T, T, n_s/n_k) dört farklı basınçta (5-20 bar) deneyler gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.5).

Tablo 3.5. H₂ basıncı etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOORh)

P _{H2} (bar)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
5	6,0	81,0	1209	201
10	1,5	99,9	1491	994
15	1,5	98,6	1471	981
20	1,5	99,4	1483	989

T= 370 K, P_T=102 bar, n_{kat}= 5,83.10⁻⁷ mol, V_{subst}: 100 µL(8,73.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 1492



Şekil 3.15. H₂ basıncının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOORh)

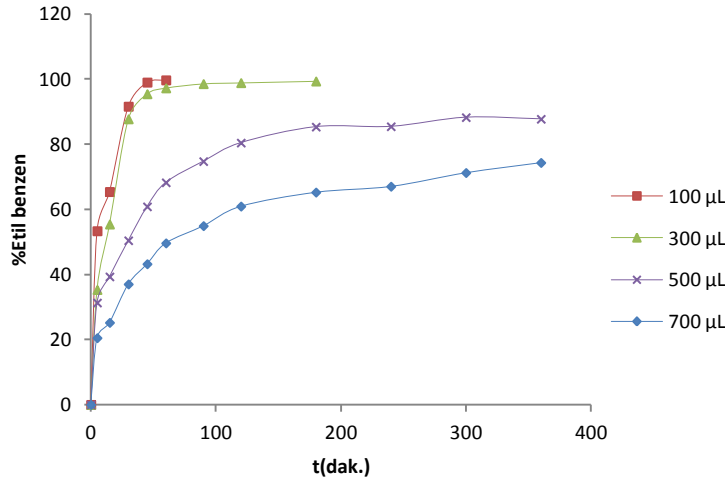
Dönüşümün en düşük olduğu basıncın 5 bar olduğu gözlenmiştir. Diğer basınçlarda 1,5 saat gibi bir sürede %98'in üzerinde dönüşüm gerçekleşirken (TOF= 989) 5 bar basınçta reaksiyon süresi 6 saat ve dönüşüm %81 olarak bulunmuştur (TOF= 201). En yüksek dönüşüm 10 bar H₂ kullanıldığında gerçekleştiği için yapılan diğer çalışmalarda H₂ gazı basıncı 10 bar olacak şekilde katalitik deneyler gerçekleştirilmiştir.

Substrat miktarı etkisi: Substrat miktarı etkisini saptamak için 100-700 µL stiren hacimlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Böylece reaksiyon ortamındaki substratın derişimi değiştirilmiştir. Bulgulardan reaksiyon ortamındaki substrat derişimi arttıkça katalizör etkinliğinin azaldığı anlaşılmaktadır (Tablo 3.6). Bu, katalizörün aktif merkezinin belirli bir dönüşümü sağladıktan sonra ortamda fazla miktardaki substrat molekülleri üzerinde etkinliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.6. Substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOORh)

V _{Stiren} (µL)	n _{subst.} (mol)	M _{Stiren} (molL ⁻¹)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
100	8,73.10 ⁻⁴	8,73.10 ⁻³	1,0	99,7	1488	1488
300	2,62.10 ⁻³	2,62.10 ⁻²	3,0	99,3	1482	494
500	4,36.10 ⁻³	4,36.10 ⁻²	6,0	87,7	1308	218
700	6,11.10 ⁻³	6,11.10 ⁻²	6,0	74,3	1109	185

T= 370 K, P_T=102 bar, P_{H2}=10 bar, n_{kat.}= 5,83.10⁻⁷ mol, n_s/n_k= 1492



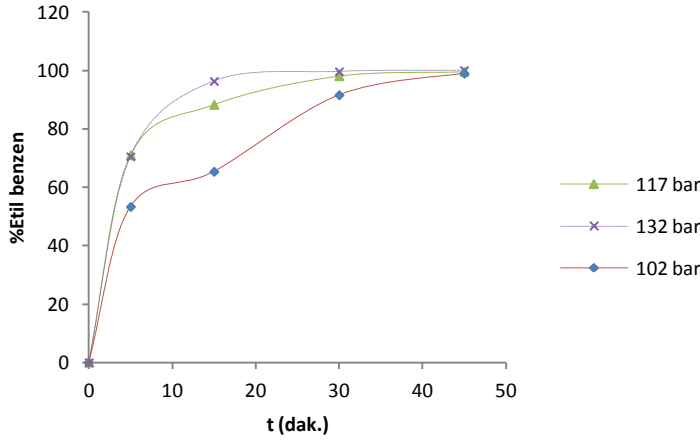
Şekil 3.16. Substrat miktarının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOORh)

Toplam basınç etkisi: Katalitik çalışmalarda reaksiyon ortamı olarak skCO₂ kullanılmıştır. Süperkritik şartlarını korumak amacıyla çalışmalarda sistemin toplam basıncının 100 bar değerinin altına inmemesine dikkat edilmiştir. Toplam basıncın sabit tutulduğu tüm çalışmalarda sistem basıncı 102 bar olarak ayarlanmıştır. Sistemin toplam basıncının hidrojenasyona etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda ise üç farklı basınç değerinde (102, 117, 132 bar) deneyler gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.7).

Tablo 3.7. Toplam basıncın etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOORh)

P _T (bar)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
102	0,75	99,0	1477	1969
117	0,75	99,6	1486	1981
132	0,75	100,0	1492	1989

T= 370 K, P_{H₂}=10 bar, n_{kat}= 5,83.10⁻⁷ mol, V_{subst}: 100 µL(8,73.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 1492



Şekil 3.17. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOORh)

Şekil 3.17'den de görüldüğü gibi sistemin toplam basıncının değiştirilmesinin hidrojenlendirme üzerine çok büyük bir etkisi yoktur. Nitekim yaklaşık 15 bar'lık basınç farkı, dönüşümde %0,6 değerinde artışa neden olmaktadır.

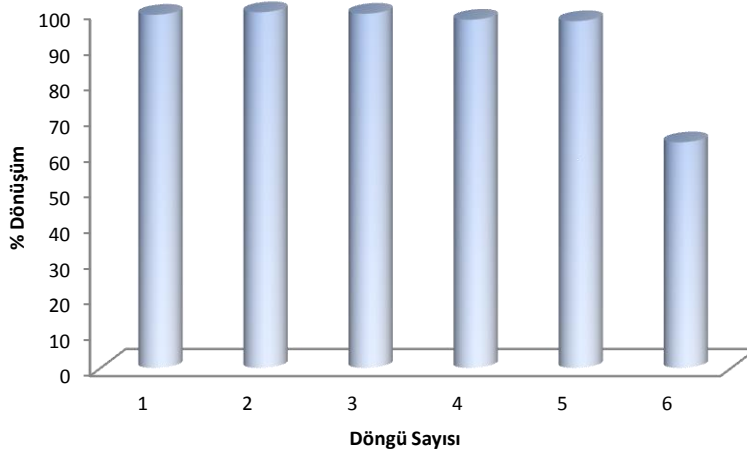
Katalizörün yeniden kullanılabilirliği: Si-SCOORh katalizörünün stiren hidrojenasyonunda etkin bir katalizör olduğu tespit edildikten ve çeşitli parametrelerin katalitik tepkimeye etkisi incelendikten sonra optimum reaksiyon koşulları belirlenmiş ve bu koşullarda katalizörün aktifliğini koruduğu döngü sayısı tespit edilmeye çalışılmıştır. Her tepkime sonrası heterojen katalizör metanol ve aseton gibi çözücülerle birkaç kez yıkanarak substrat ve ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmış ve kör deneme yapılarak reaksiyon ortamında substrat ve ürünlerin var olmadığı gözlemlendikten sonra taze substrat ile döngü deneylerine başlanmıştır. Bu çalışmada amaç homojen katalizörleri heterojenize ettikten sonra geri kazanılmasını ve yeniden kullanılabilirlik derecesini tespit etmektir. Çalışmaya ait veriler Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.8. Si-SCOORh katalizörün döngü sayısını belirleme çalışmalarına ait veriler

Döngü sayısı	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	1,0	99,7	1488	1488
2	1,0	99,8	1489	1489
3	1,0	99,4	1483	1483
4	1,0	97,7	1458	1458
5	1,0	97,3	1452	1452
6	1,0	63,3	944	944

T=370 K, P_{H2}=10 bar, P_T=102 bar, n_{kat.}= 5,83.10⁻⁷ mol, V_{subst.}: 100 µL(8,73.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 1492

Her döngü sonrası elde edilen dönüşümlere ait grafik Şekil 3.18’de verilmiştir.

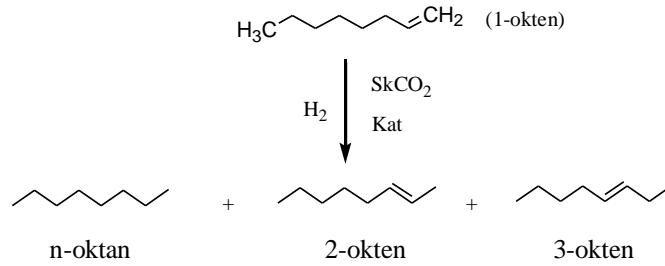


Şekil 3.18. Katalitik döngü sayısı (Kat.:Si-SCOORh)

370 K’de (P_{H2}=10 bar, P_T=102 bar) gerçekleştirilen deneylerde ilk 5 döngü boyunca yalnızca %2 civarında etkinlik kaybıyla %99,7-97,3 aralıklarında dönüşümler elde edilmiş, 6. döngüde ise dönüşüm %63,3 değerine düşmüştür. Buna göre katalizörün 5 döngü boyunca %97’nin üzerinde etkinliğini sürdürdüğünü söyleyebiliriz.

3.2.2. Si-SCOORh katalizörü ile skCO₂ ortamında 1-okten hidrojenasyonu

Düz zincirli bir olefin olan 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün etkinliğini incelemek için diğer parametreler sabit tutularak 330-370 K aralığında beş farklı sıcaklıkta çalışılmalar gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyon tepkimelerinde hedef ürün olan 1-oktanın yanında, 1-oktenin izomerleri olan *t*-2-okten ve *t*-3-okten oluşumu da tespit edilmiş ve dağılımları Tablo 3.9'da verilmiştir.

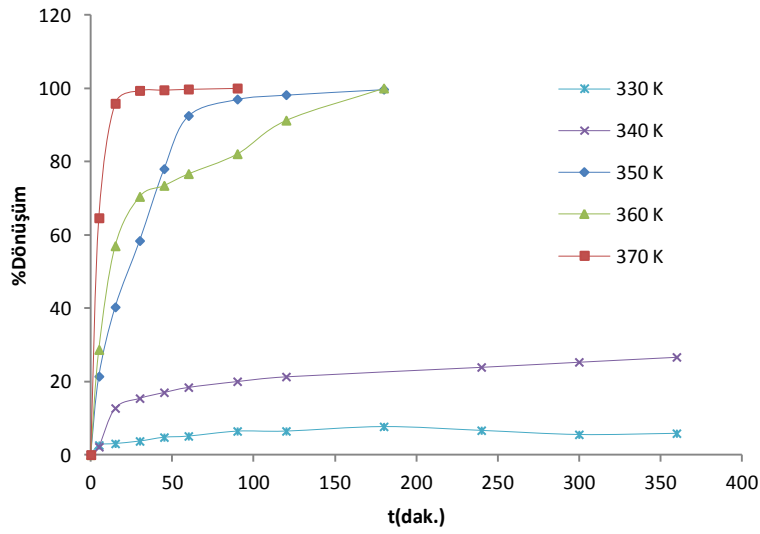


Şekil 3.19. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu

Tablo 3.9. Si-SCOORh katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu

T (K)	t (saat)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün dağılımı (%)	TON ^a	TOF (saat ⁻¹)
330	6,0	5,8	2,5 (n-oktan) 2,2 (2-okten) 1,1 (3-okten)	64	11
340	6,0	26,7	13,6 (n-oktan) 8,3 (2-okten) 4,8 (3-okten)	293	49
350	3,0	99,7	75,0 (n-oktan) 18,7 (2-okten) 5,9 (3-okten)	1097	366
360	3,0	100,0	89,0 (n-oktan) 7,9 (2-okten) 3,0 (3-okten)	1100	367
370	1,5	100,0	100,0 (n-oktan)	1100	773

$P_T=102$ bar, $P_{\text{H}_2}=10$ bar, $n_{\text{kat.}}=5,83 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{\text{subst.}}=100 \mu\text{L}(6,37 \cdot 10^{-4}$ mol), $n_s/n_k=1100$

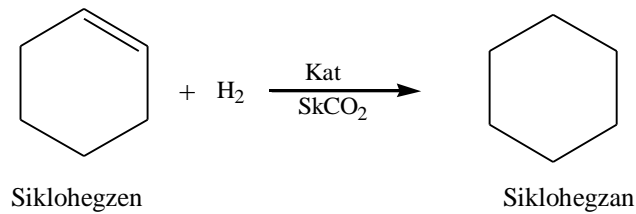


Şekil 3.20. Si-SCOORh katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1-okten hidrojenasyonu

Şekil 3.20’de zamana karşı toplam dönüşüm grafiği görülmektedir. Sıcaklığa paralel olarak toplam dönüşüm artış göstermektedir. 350 K ve üzerindeki sıcaklıklarda katalizörün etkinliği daha fazladır (TOF > 365). En yüksek dönüşümün gözlemlendiği 370 K’de 1,5 saatte %100 dönüşüme ulaşılmış ve izomer ürünlere rastlanmamıştır (TOF= 733).

3.2.3. Si-SCOORh katalizörü ile skCO₂ ortamında siklohegzen hidrojenasyonu

Siklohegzen halka içinde doymamışlık içeren aromatik bir bileşiktir. Halka içinde çift bağ içeren bileşiklerin hidrojenlendirilmesi diğer olefinlere göre daha güçtür (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Siklohegzen hidrojenasyon reaksiyonu

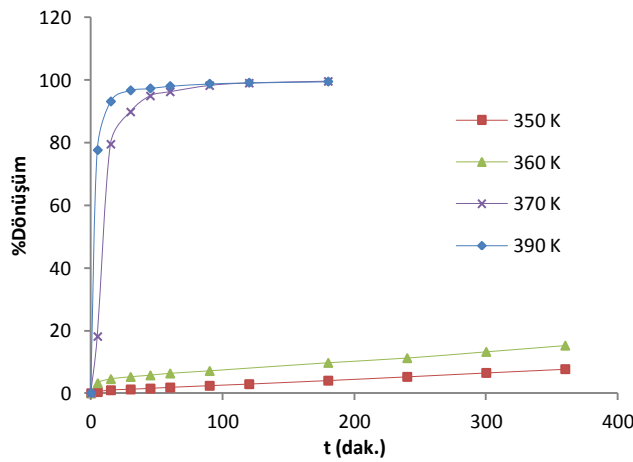
Yapılan çalışmalarda Si-SCOORh katalizörünün 330 ve 340 K gibi düşük sıcaklıklarda siklohegzen hidrojenasyonunda etkin olmadığı tespit edildiği için daha yüksek sıcaklıklarda (≥ 350) denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10. Si-SCOORh katalizörü ile siklohegzen hidrojenasyonu

T (K)	t (saat)	% Siklohegzan	TON	TOF (saat ⁻¹)
350	6,0	7,7	130	22
360	6,0	15,2	257	43
370	3,0	99,5	1683	561
390	3,0	99,5	1683	561

$P_T=102$ bar, $P_{H_2}=10$ bar, $n_{kat.}=5,83.10^{-7}$ mol, $V_{subst.}=100 \mu L(9,87.10^{-4}$ mol), $n_s/n_k=1691$

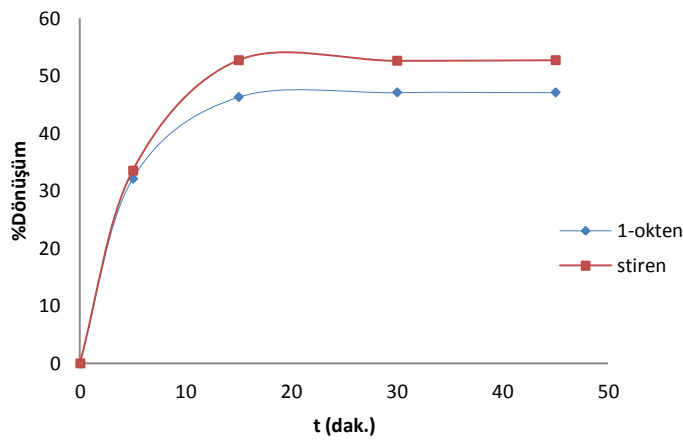
350 ve 360 K sıcaklıklarında 6 saatlik reaksiyon süresince hidrojenlendirmenin çok etkin olmadığı söylenebilir. Nitekim dönüşümler %20'yi geçmemektedir (TOF= 43). Sıcaklık 370 K'e çıkarıldığında ise 3 saatte %99,5 siklohegzan oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.22). Bu nedenle katalizörün daha yüksek sıcaklıklarda halka içi çift bağı indirgemede etkin olduğu fikri oluşmuş ve 390 K sıcaklığında da test edilmiştir. Sıcaklıktaki 20 K'lik artışa rağmen reaksiyon süresi ve ürün dönüşümünde fark gözlenmemiştir (TOF= 561). Bu nedenle siklohegzen için 10 bar H₂ gazı kullanıldığında optimum reaksiyon koşulunun 370 K sıcaklıkta gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.22. Si-SCOORh katalizörü ile farklı sıcaklıklarda siklohegzen hidrojenasyonu

3.2.4. Si-SCOORh katalizörüne ait seçicilik çalışmaları

Si-SCOORh katalizörünün aromatik ve alifatik alkenlerin hidrojenasyonundaki seçiciliğini belirlemek için halka dışında vinilik çift bağ içeren stiren ile düz zincirli bir alken olan 1-okten substrat olarak seçilmiştir. Deneyler 370 K sıcaklık, 10 bar H₂ basıncı ve 102 bar toplam basınçta gerçekleştirilmiştir. 45 dakikalık reaksiyon sonunda katalizörün stirene seçiciliğinin daha yüksek olduğu (%52,7 etil benzen, %47,1 *n*-oktan) tespit edilmiştir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23. Si-SCOORh katalizörünün seçicilik çalışmaları (T= 370 K, P_{H₂}= 10 bar, P_T= 102 bar n_{kat.}= 5,83.10⁻⁷ mol)

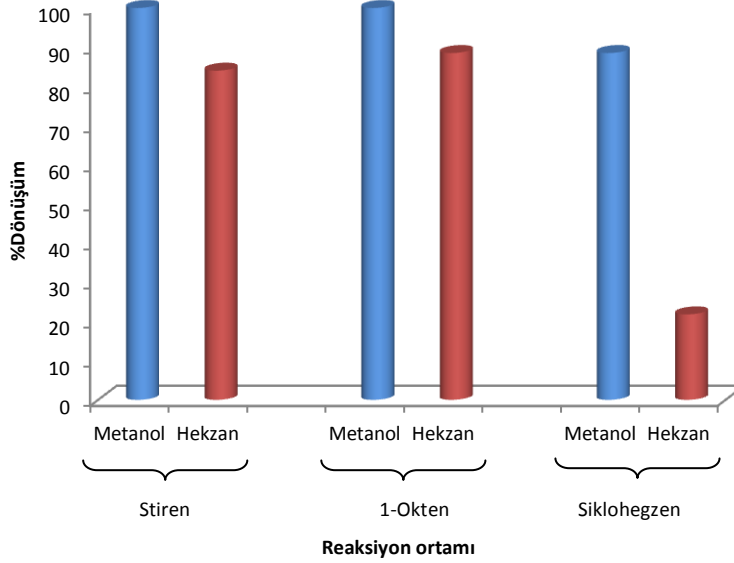
3.2.5. Si-SCOORh katalizörü ile organik çözücü ortamında yapılan katalitik çalışmalar

Sentezlenen katalizörlerin süperkritik ortamda sağladıkları en iyi dönüşümler belirlendikten sonra aynı reaksiyon şartlarında organik çözücü ortamındaki etkinlikleri de incelenmiştir. Bu çalışmadaki amaç sk ortam ile geleneksel organik çözücü ortamındaki katalitik tepkimelerin kıyaslanmasıdır. Bu amaçla metanol ve hegzan gibi polariteleri farklı organik çözücüler seçilmiştir. Organik çözücü ortamlarında stiren, 1-okten ve siklohegzan hidrojenasyonlarına ait veriler Tablo 3.11’de verilmiştir.

Tablo 3.11. Organik çözücülerde Si-SCOORh katalizörüne ait katalitik çalışma verileri

Substrat	Çözücü	T (K)	P _{H₂} (Bar)	t (saat)	Top. dön. (%)	Ürünler (% dön.)	TON	TOF (saat ⁻¹)
Stiren	Metanol	370	10	0,5	100,0	Etil benzen	1492	2984
	Hegzan	370	10	2,0	84,0	Etil benzen	1253	627
1-okten	Metanol	370	10	1,0	100,0	98,3 (n-oktan) 1,3 (2-okten) 0,3 (3-okten)	1100	1100
	Hegzan	370	10	1,5	88,5	53,8 (n-oktan) 24,6 (2-okten) 10,0 (3-okten)	974	649
	Metanol	370	10	3,0	88,5	Siklohegzan	1497	499
	Hegzan	370	10	3,0	21,8	Siklohegzan	369	123

$n_{\text{kat.}} = 5,83 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{\text{subst.}} = 100$ μL , $n_s/n_k = 1492$ (stiren), $n_s/n_k = 1100$ (1-okten), $n_s/n_k = 1691$ (siklohegzan)

**Şekil 3.24.** Organik çözücülerde olefin hidrojenasyonu (Kat.: Si-SCOORh)

Sonuçlardan stiren, 1-okten ve siklohegzan hidrojenasyonunda katalizörün polar çözücü olan metanolde katalizör etkinliğinin apolar çözücü olan hegzandan daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

3.3. Si-SCOOPd Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

3.3.1. Si-SCOOPd katalizörü ile skCO₂ ortamında stiren hidrojenasyonu

Si-SCOORh katalizörü ile benzer olarak Si-SCOOPd katalizöründe de ayrıntılı katalitik çalışmalar için substrat olarak stiren seçilmiştir. Aşağıda bu katalitik çalışmaların ayrıntıları ve elde edilen veriler sunulmuştur.

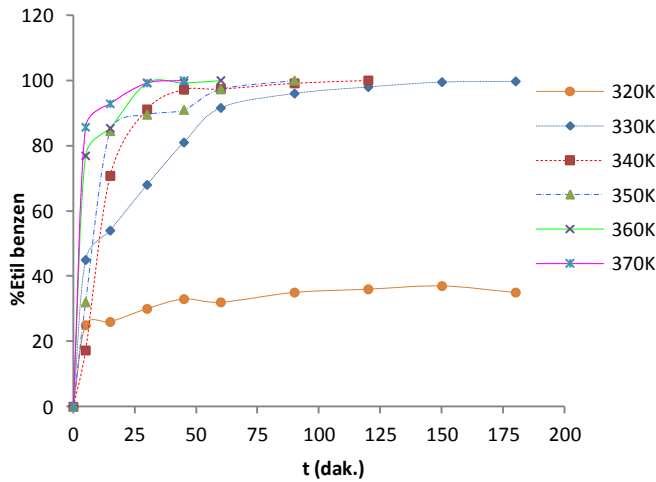
Sıcaklık etkisi: Stiren hidrojenasyonuna sıcaklık etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda diğer parametreler (H₂ basıncı, P_T ve subst./kat. oranı) sabit tutularak 6 farklı sıcaklıkta (320-370 K aralıklarında) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12. Sıcaklık etkisi çalışmalarına ait veriler (Kat: Si-SCOOPd)

T (K)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
320	2,0	36,0	1585	793
330	2,0	98,0	4315	2157
340	2,0	100,0	4403	2202
350	1,5	100,0	4403	2935
360	1,0	100,0	4403	4403
370	0,75	100,0	4403	5871

P_{H₂}= 10 bar, P_T=102 bar, n_{kat.}= 1,97.10⁻⁷ mol, V_{subst.}= 100 µL(8,73.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 4403

Dönüşümler zamana karşı grafiğine geçirildiğinde Şekil 3.25’de verilen eğriler elde edilmiştir.



Şekil 3.25. Sıcaklığın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat:Si-SCOOPd)

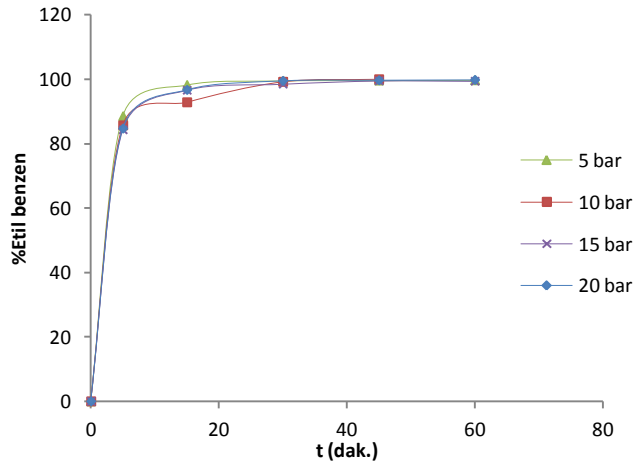
Si-SCOOPd katalizörünün etkinliğinin en fazla olduğu sıcaklık 370 K'dir (TOF= 5871). Katalizörün etkinliğinin en düşük olduğu 320 K'de 45. dakikadan sonra dönüşümde çok büyük bir değişiklik olmadığı gözlemlendiği için reaksiyon 3 saatte takip edilmiştir. Buna karşın 330 K'in üzerinde katalizörün etkinliğinin belirgin bir şekilde arttığı söylenebilir.

H₂ basıncı etkisi: Sıcaklık ve toplam basınç gibi parametreler sabit tutularak 5-20 bar aralıklarında H₂ basıncında katalitik tepkimeler gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.13).

Tablo 3.13. H₂ basıncı etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOOPd)

P _{H₂} (bar)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
5	1,0	99,6	4385	4385
10	0,75	100,0	4403	5871
15	1,0	99,4	4377	4377
20	1,0	99,8	4394	4394

T= 370 K P_T=102 bar, n_{kat.}= 1,97.10⁻⁷ mol, V_{subst.} 100 µL(8,73.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 4403



Şekil 3.26. H₂ basıncının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOOPd)

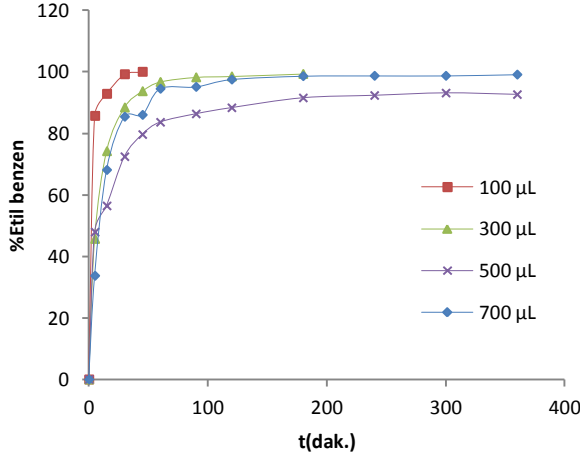
Çalışmalarda hidrojen basıncındaki değişimin ürün dönüşümünde önemli bir fark yaratmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.26). Toplam dönüşümler %99,5-100 değerleri arasındadır. Fakat TOF değeri en yüksek olan değer 10 bar olduğu için diğer katalitik çalışmalar bu basınçta yapılmıştır.

Substrat miktarının etkisi: Stiren miktarı 100-700 μL alınarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu hacimlerin karşılık geldiği derişim değerleri ve diğer sonuçlar Tablo 3.14’de verilmiştir.

Tablo 3.14. Substrat miktarı etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOOPd)

V_{Stiren} (μL)	$n_{\text{subst.}}$ (mol)	M_{Stiren} (molL^{-1})	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat^{-1})
100	$8,73 \cdot 10^{-4}$	$8,73 \cdot 10^{-3}$	0,75	100,0	4403	5871
300	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-2}$	3,0	98,6	4371	1447
500	$4,36 \cdot 10^{-3}$	$4,36 \cdot 10^{-2}$	6,0	92,6	4077	680
700	$6,11 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-2}$	6,0	99,1	4363	727

$T=370\text{ K}$, $P_T=102\text{ bar}$, $P_{\text{H}_2}=10\text{ bar}$, $n_{\text{kat.}}=1,97 \cdot 10^{-7}\text{ mol}$, $n_s/n_k=4403$



Şekil 3.27. Substrat miktarının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOOPd)

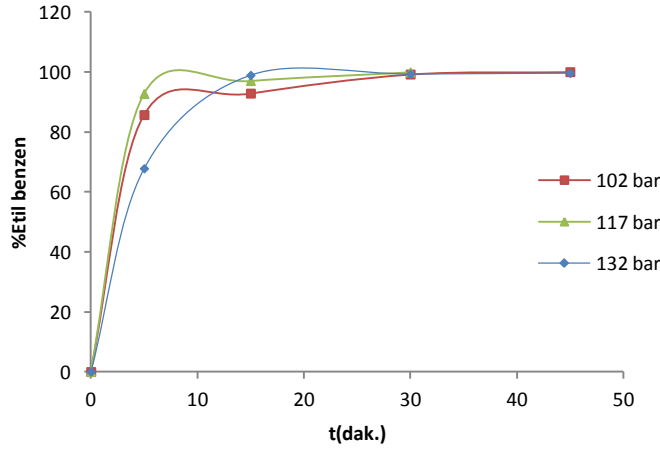
Şekil 3.27’den görüldüğü gibi substrat derişiminin en düşük olduğu ($8,7 \cdot 10^{-3}\text{ M}$) çalışmada en yüksek dönüşüm saptanmıştır (TOF= 5871).

Toplam basınç etkisi: Sistemin toplam basıncının hidrojenlendirme üzerine etkisini incelemek için üç farklı basınç altında deneyler gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.15).

Tablo 3.15. Toplam basınç etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOOPd)

P_T (bar)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
102	0,75	100,0	4403	5871
117	0,5	99,9	4399	8797
132	0,75	99,6	4385	5847

T= 370 K, P_{H_2} = 10 bar, $n_{kat.}$ = $1,97 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.}$: 100 μ L($8,73 \cdot 10^{-4}$ mol), n_p/n_k = 4403

**Şekil 3.28.** Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOOPd)

Toplam basıncın 102-132 bar aralıklarında değiştirildiği tepkimelerde katalizörün etkinliğinin 117 bar'da en yüksek olduğu saptanmıştır (TOF= 8797) (Şekil 3.28).

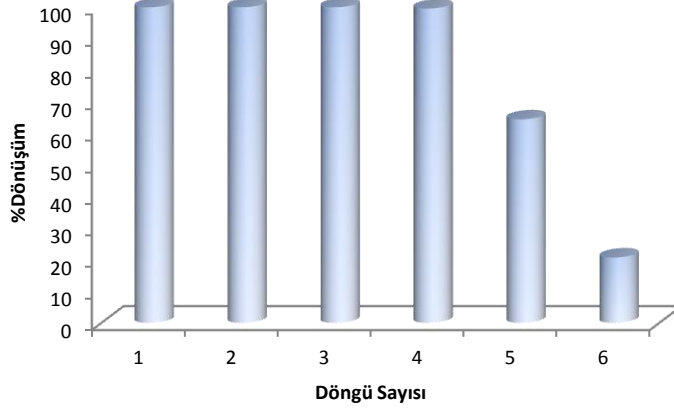
Katalizörün yeniden kullanılabilirliği: Si-SCOORh katalizörü için açıklanan metod tüm katalizörler için uygulanmış ve katalitik tepkimelerdeki döngü sayıları tespit edilmiştir. Si-SCOOPd katalizörü için elde edilen döngü sonuçları Tablo 3.16'da verilmiştir.

Tablo 3.16. Si-SCOOPd katalizörünün döngü sayısını belirleme çalışmalarına ait veriler

Döngü Sayısı	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	0,75	100,0	4403	5871
2	0,75	100,0	4403	5871
3	0,75	100,0	4403	5871
4	0,75	99,6	4385	5847
5	0,75	64,5	2840	3787
6	0,75	20,7	911	1215

T=370 K, P_{H_2} = 10 bar, P_T =102 bar, $n_{kat.}$ = $1,97 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.}$: 100 μ L($8,73 \cdot 10^{-4}$ mol), n_p/n_k = 4403

Şekil 3.29’da katalitik döngülerde 45. dakikadaki ürün dönüşümleri verilmiştir. Katalizörün 4 döngü boyunca %100 etkin olduğu 5. ve 6. döngüde ise etkinliğin azaldığı tespit edilmiştir. 5. ve 6. döngüler için reaksiyon süreleri uzatılmış ve 5. döngüde 3 saatte %90, 6. döngüde 6 saat. sonunda %68 etil benzen dönüşümü saptanmıştır.



Şekil 3.29. Katalitik döngü sayısı (Kat: Si-SCOOPd)

3.3.2. Si-SCOOPd katalizörü ile skCO₂ ortamında 1-okten hidrojenasyonu

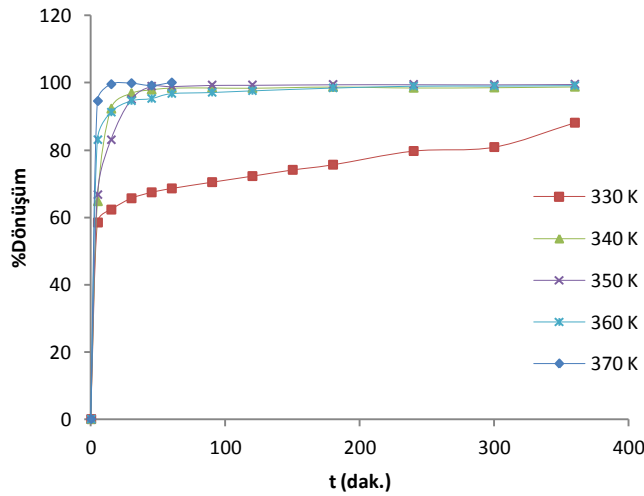
1-Oktenin hidrojenasyonunda Si-SCOOPd katalizörün etkinliğini incelemek için 10 bar H₂ gazı basıncında 5 farklı sıcaklıkta (330-370 K) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Toplam dönüşümü ve ürün dağılımını içeren bulgular Tablo 3.17’de verilmiştir.

Tablo 3.17. Si-SCOOPd katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu

T (K)	t (saat)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün dağılımı (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
330	6,0	88,1	52,7 (n-oktan) 25,7 (2-okten) 9,6 (3-okten)	2862	477
340	6,0	98,8	71,2 (n-oktan) 20,8 (2-okten) 6,8 (3-okten)	3209	535
350	6,0	99,5	90,3 (n-oktan) 7,0 (2-okten) 2,2 (3-okten)	3235	539
360	6,0	99,1	82,6 (n-oktan) 12,1 (2-okten) 4,4 (3-okten)	3221	537
370	1,0	100,0	98,7 (n-oktan) 1,0 (2-okten) 0,3 (3-okten)	3250	3250

$P_T=102$ bar, $P_{H_2}=10$ bar, $n_{kat.}=1,97 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.}=100 \mu L(6,37 \cdot 10^{-4}$ mol), $n_p/n_k=3250$

1-okten hidrojenasyonuna ait veriler kullanılarak zamana karşı toplam dönüşüm grafiği çizildiğinde Şekil 3.30'da verilen eğriler elde edilmiştir.

**Şekil 3.30.** Si-SCOOPd katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1-okten hidrojenasyonu

Si-SCOOPd katalizörünün etkinliğinin en düşük olduğu sıcaklık olan 330 K'de 6 saat sonunda %88,06 oranında toplam dönüşüme ulaşılmıştır (TOF= 477). 370 K'e kadar olan sıcaklıklarda reaksiyon süresi uzun olmasına (6 saat) rağmen, 370 K'de 1 saatte %100 dönüşüm tespit edilmiştir. Çalışmanın doğruluğundan emin olmak üzere yapılan tekrar deneyinde de aynı sonuç gözlenmiştir. Bu nedenle Si-SCOOPd katalizörünün 1-okten hidrojenasyonunda aktifliğinin 370 K sıcaklığında en yüksek olduğu (TOF= 3250) sonucuna varılmıştır.

3.3.3. Si-SCOOPd katalizörü ile skCO₂ ortamında siklohegzen hidrojenasyonu

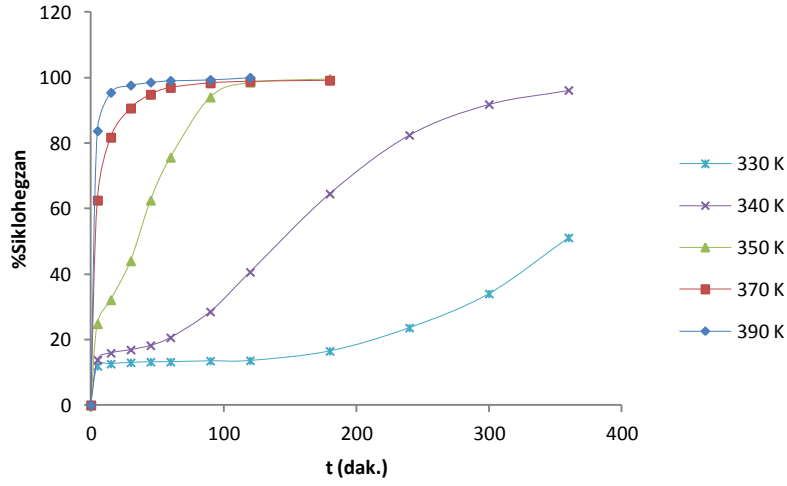
Siklohegzen hidrojenasyonunda Si-SCOOPd katalizörünün etkinliğini belirlemek için 330 ile 390 K aralığında 5 farklı sıcaklıkta hidrojenasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.18).

Tablo 3.18. Si-SCOOPd katalizörü ile siklohegzen hidrojenasyonu

T (K)	t (saat)	% Siklohegzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
330	6,0	51,1	2553	425
340	6,0	96,1	4801	800
350	3,0	99,6	4976	1659
370	3,0	99,1	4951	1650
390	2,0	100,0	4996	2498

$P_T=102$ bar, $P_{H_2}= 10$ bar, $n_{kat.}= 1,97.10^{-7}$ mol, $V_{subst.}: 100 \mu L(9,87.10^{-4}$ mol), $n_s/n_k= 4996$

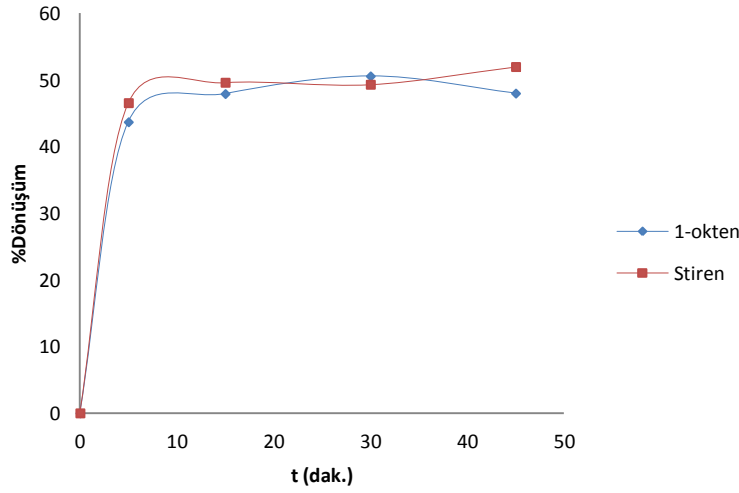
Hidrojenasyon tepkimesinde en düşük dönüşüm 330 K'de tespit edilmiştir. Sıcaklıktaki 10 K artışın ardından dönüşüm %45 oranında artarak %96 değerine ulaşmıştır. Fakat yine de elde edilen sonuçlar katalizörün 350 K'in üzerindeki sıcaklıklarda daha etkin olduğunu göstermektedir. Sıcaklıktaki periyodik artışla TOF değerlerinin düzenli bir şekilde arttığı verilerden görülmektedir (Şekil 3.31). Katalizörün etkinliği 390 K değerinde en fazladır (TOF= 2498).



Şekil 3.31. Si-SCOOPd katalizörü ile farklı sıcaklıklarda sikloheksen hidrojenasyonu

3.3.4. Si-SCOOPd katalizörüne ait seçicilik çalışmaları

Katalizörünün stiren ve 1-oktene karşı seçiciliğini belirleme çalışmaları sonucunda 45 dakikalık reaksiyon süresinde %51,97 etil benzen, %47,98 *n*-oktan dönüşümü saptanmıştır. Sonuçlardan katalizörün stiren hidrojenasyonunda daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 3.32).



Şekil 3.32. Si-SCOOPd katalizörünün seçicilik çalışmaları ($T= 370\text{ K}$, $P_{H_2}= 10\text{ bar}$, $P_T= 102\text{ bar}$
 $n_{kat.}= 1,97 \cdot 10^{-7}\text{ mol}$)

3.3.5. Si-SCOOPd katalizörü ile organik çözücü ortamında yapılan katalitik çalışmalar

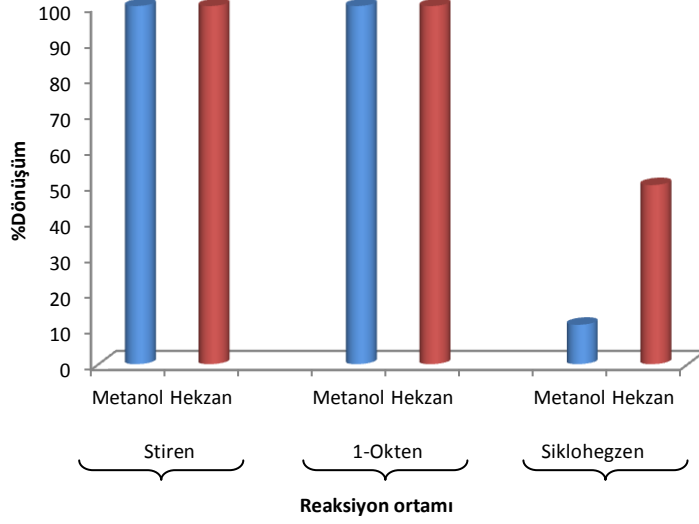
Si-SCOOPd katalizörü ile organik çözücü ortamlarında stiren, 1-okten ve sikloheksen hidrojenasyonlarına ait veriler Tablo 3.19’da verilmiştir.

Tablo 3.19. Organik çözücülerde Si-SCOOPd katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

Substrat	Çözücü	T (K)	P _{H₂} (Bar)	t (saat)	Top. dön. (%)	Ürünler (% dön.)	TON	TOF (saat ⁻¹)
Stiren	Metanol	370	10	0,75	100,0	Etil benzen	4403	5871
	Hegzan	370	10	0,75	100,0	Etil benzen	4403	5871
1-okten	Metanol	350	10	1,5	100,0	72,5 (n-oktan) 20,4 (2-okten)	3250	2166
	Hegzan	350	10	2,0	100,0	7,1 (3-okten)	3250	1625
						49,6 (n-oktan)		
						36,4 (2-okten)		
13 (3-okten)								
Sikloheksen	Metanol	350	10	3,0	11,0	Siklohegzan	550	183
	Hegzan	350	10	3,0	50,0	Siklohegzan	2498	832

$n_{kat.} = 1,97 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.} = 100$ μ L, $n_s/n_k = 4403$ (stiren), $n_s/n_k = 3250$ (1-okten), $n_s/n_k = 4996$ (sikloheksen)

Stiren hidrojenasyonunda her iki organik çözücüde de katalizörün etkinliği değişmemiş fakat 1-okten için metanolde daha iyi dönüşüm olduğu gözlenmiştir ($TOF_{metanol} = 2166$, $TOF_{hegzan} = 1625$). Sikloheksen hidrojenasyonunda ise hegzan ortamında daha iyi sonuç alınmıştır ($TOF = 832$).



Şekil 3.33. Organik çözücülerde olefin hidrojenasyonu (Kat.= Si-SCOOPd)

3.4. Si-SCOSPd Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

3.4.1. Si-SCOSPd katalizörü ile $skCO_2$ ortamında stiren hidrojenasyonu

Si-SCOSPd katalizörünün stiren hidrojenasyonunda etkinliğini tespit etmek için yapılan çalışmalar ve bulgular aşağıda verilmiştir.

Sıcaklık etkisi: Si-SCOSPd katalizörü varlığında 330-370 K aralıklarında 5 farklı sıcaklıkta stiren hidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.20’de verilmiştir.

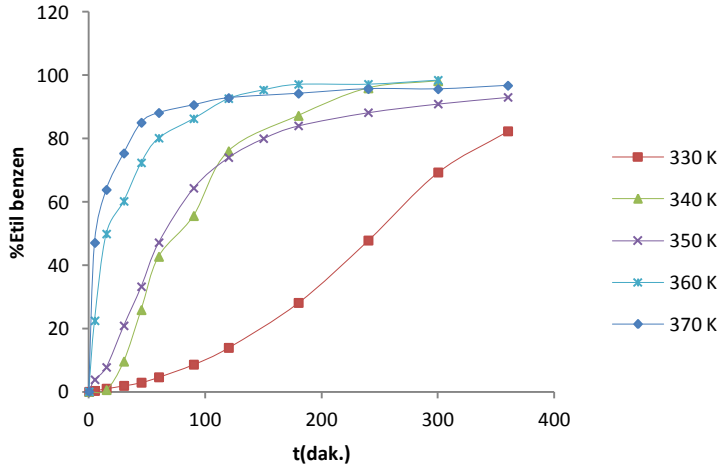
Sıcaklıktaki 10 K’lık artışların dönüşümü düzenli bir şekilde arttırdığı veya azalttığı söylenemez. En yüksek TOF değerine bakıldığında katalizörün 360 K’de etkinliğinin daha fazla olduğu söylenebilir.

Tablo 3.20. Sıcaklık etkisi çalışmalarına ait veriler (Kat: Si-SCOSPd)

T (K)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
330	6,0	82,3	1729	288
340	5,0	98,1	2061	412
350	6,0	93,0	1954	326
360	5,0	98,4	2067	413
370	5,0	96,7	2032	339

$P_{H_2} = 10$ bar, $P_T = 102$ bar, $n_{kat.} = 4,13 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.} = 100 \mu L (8,73 \cdot 10^{-4}$ mol), $n_s/n_k = 2101$

Veriler grafiğe geçirildiğinde (zaman-%dönüşüm) Şekil 3.34’de verilen eğriler elde edilmiştir.



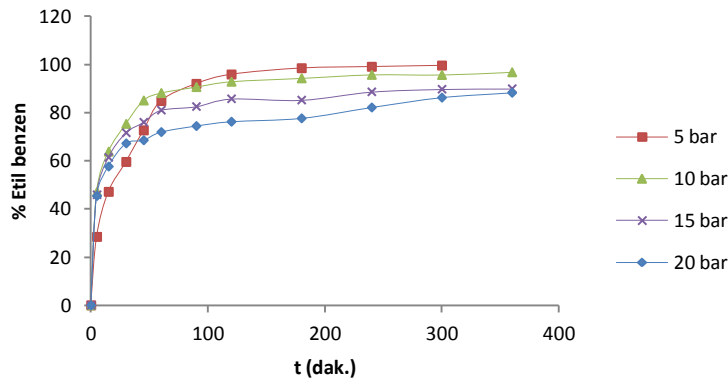
Şekil 3.34. Sıcaklığın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOSPd)

H_2 basıncı etkisi: Hidrojenasyonda kullanılan hidrojen gazı basıncının etkisini incelemek için diğer parametreler sabit tutularak 5-20 bar aralıklarında çalışılmıştır. Tablo 3.21’de oluşan etil benzen yüzdeleri verilmiştir. Şekil 3.35’e bakıldığında H_2 basıncındaki artışın ürün dönüşümündeki azalmaya neden olduğu görülmektedir. Hesaplanan TOF değeride 5 bar için en yüksektir.

Tablo 3.21. H₂ basıncı etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOSPd)

P _{H2} (bar)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
5	5,0	99,5	2090	418
10	6,0	96,7	2032	339
15	6,0	89,9	1889	315
20	6,0	88,2	1853	309

T=370 K, P_T=102 bar, n_{kat.}= 4,13.10⁻⁷ mol, V_{subst.} 100 µL(8,73.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 2101

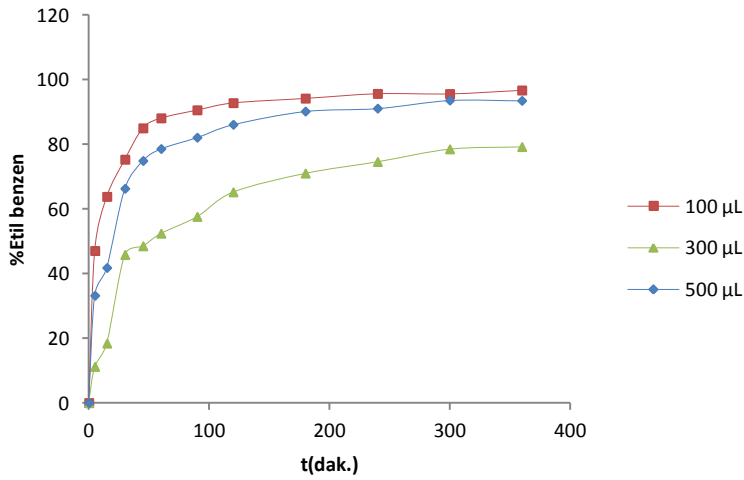
**Şekil 3.35.** H₂ basıncının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOSPd)

Substrat miktarının etkisi: Substrat miktarı için 100, 300 ve 500 µL alınarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.22).

Tablo 3.22. Substrat miktarı etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOSPd)

V _{Stiren} (µL)	n _{subst.} (mol)	M _{Stiren} (molL ⁻¹)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
100	8,73.10 ⁻⁴	8,73.10 ⁻³	6,0	96,7	2032	339
300	2,62.10 ⁻³	2,62.10 ⁻²	6,0	79,2	1664	277
500	4,36.10 ⁻³	4,36.10 ⁻²	6,0	93,5	1964	327

T= 370 K, P_T=102 bar, P_{H2}=10 bar, n_{kat.}= 4,13.10⁻⁷ mol, n_s/n_k= 2101



Şekil 3.36. Substrat miktarının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOSPd)

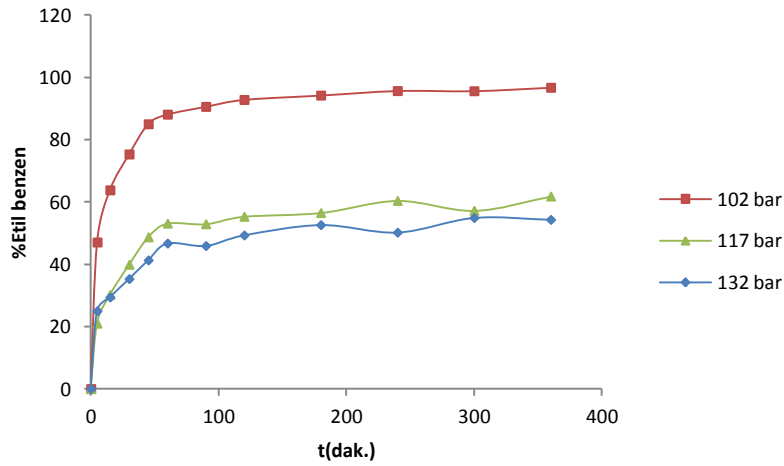
Şekil 3.36 incelendiğinde en fazla dönüşümün 100 µL substrat kullanıldığında olduğu görülmektedir. Artan derişimle katalizörün aktifliğinde azalma olmuş fakat bu azalma düzenli bir eğilim göstermemiştir.

Toplam basınç etkisi: 102-132 bar aralığında toplam basıncının katalitik tepkimeye etkisi incelendiğinde basınçtaki artışın katalizörün etkinliğini belirgin bir şekilde azalttığı saptanmıştır (Şekil 3.37).

Tablo 3.23. Toplam basıncın etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOSPd)

P_T (bar)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
102	6,0	96,7	2032	339
117	6,0	61,8	1298	216
132	6,0	54,3	1141	190

T= 370 K, $P_{H_2}=10$ bar, $n_{kat.}=4,13 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.}=100 \mu L(8,73 \cdot 10^{-4}$ mol), $n_s/n_k=2101$



Şekil 3.37. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOSPd)

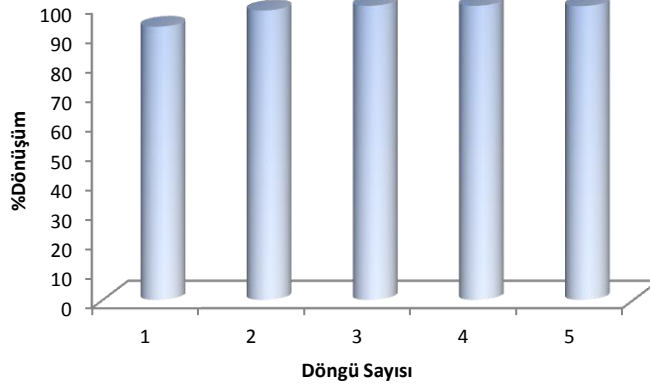
Grafikten görüldüğü gibi 102 bar toplam basınç değeri katalizörün etkinliğinin en yüksek olduğu değerdir (TOF= 339).

Katalizörün yeniden kullanılabilirliği: Si-SCOSPd katalizörü ile yapılan deneylerde diğer katalizörlerden farklı olarak 2. döngüden sonra katalizörün etkinliği artmış ve 3. döngüden itibaren dönüşüm sabit kalmıştır (%99,9) (Şekil 3.38).

Tablo 3.24. Si-SCOSPd katalizörünün döngü sayısını belirleme çalışmalarına ait veriler

Döngü Sayısı	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	2,0	92,8	1950	975
2	2,0	98,3	2065	1033
3	2,0	99,9	2099	1049
4	2,0	99,9	2099	1049
5	2,0	99,8	2097	1048

T=370 K, P_{H2}=10 bar, P_T=102 bar, n_{kat.}= 4,13.10⁻⁷ mol, V_{subst.}: 100 µL(8,73.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 2101



Şekil 3.38. Katalitik döngü sayısı (Kat: Si-SCOSPd)

Şekil 3.8'den görüldüğü gibi 5 döngü boyunca katalizörün etkinliğinin neredeyse değişmediği söylenebilir.

3.4.2. Si-SCOSPd katalizörü ile skCO₂ ortamında 1-okten hidrojenasyonu

Katalizörün 1-okten hidrojenasyonundaki etkinliğini tespit etmek için 330-370 K aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda hidrojenasyon ürünü olarak 1-oktanın yanında *t*-2-okten ve *t*-3-okten izomerleri oluşumu tespit edilmiş ve dağılımları Tablo 3.25'de verilmiştir.

Tablo 3.25. Si-SCOSPd katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu

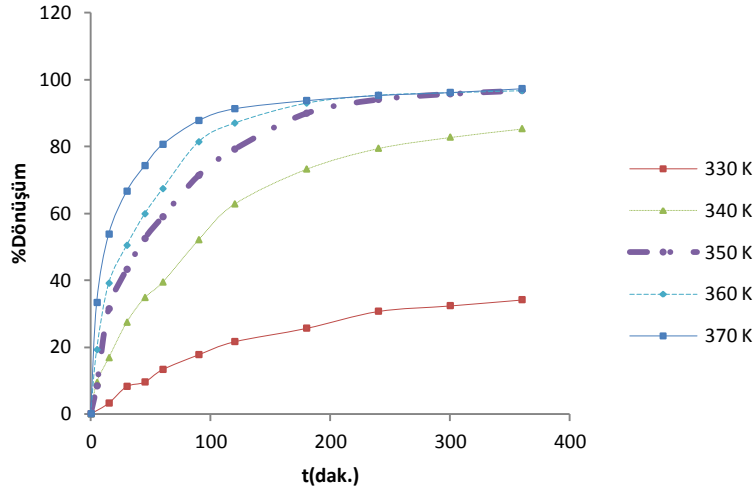
T (K)	t (saat)	Toplam dönüşüm(%)	Ürün dağılımı (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
330	6,0	34,1	11,0 (n-oktan) 15,9 (2-okten) 7,2 (3-okten)	530	88
340	6,0	85,3	32,7 (n-oktan) 37,2 (2-okten) 15,4 (3-okten)	1324	221
350	6,0	96,7	34,2 (n-oktan) 45,6 (2-okten) 16,8 (3-okten)	1501	250
360	6,0	96,6	41,7 (n-oktan) 39,8 (2-okten) 15,1 (3-okten)	1500	250

Tablo 3.25. (Devam). Si-SCOSPd katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu

370	6,0	97,3	44,2 (n-oktan)	1509	252
			37,9 (2-okten)		
			15,2 (3-okten)		

$P_T=102$ bar, $P_{H_2}=10$ bar, $n_{kat.}=4,13 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.}=100 \mu L(6,37 \cdot 10^{-4}$ mol), $n_s/n_k=1552$

Şekil 3.39’da verilen grafikte y eksenindeki veriler izomerleride içeren toplam ürün dönüşümleridir. 1-okten hidrojenasyonunda katalizörün 330 K’deki etkinliği düşüktür. Fakat 340 K’den itibaren ürün oluşumunda belirgin bir artış gözlenmiştir. En fazla dönüşüm ise 370 K’de (TOF= 252) tespit edilmiştir.

**Şekil 3.39.** Si-SCOSPd katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1-okten hidrojenasyonu

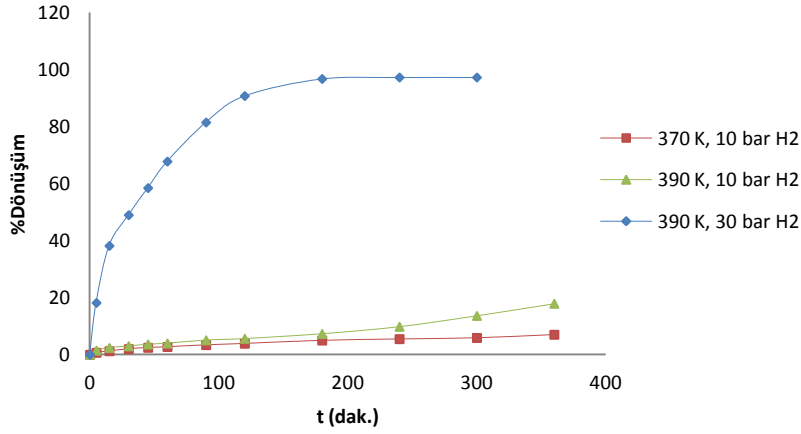
3.4.3. Si-SCOSPd katalizörü ile skCO₂ ortamında siklohegzen hidrojenasyonu

Siklohegzen hidrojenasyonunda Si-SCOSPd katalizörünün 10 bar H₂ kullanıldığında 370 K sıcaklığın altında herhangi bir dönüşüm elde edilememiştir. Bu nedenle 370 K ve 390 K gibi yüksek sıcaklıklarda 10 bar H₂ ile deneyler yürütülmüş, fakat bu tepkimelerde de ortamda en yüksek %17,9 siklohegzen oluştuğu tespit edilmiştir. Bu nedenle hidrojen gazı basıncı 30 bara yükseltilmiş ve daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir (Tablo 3.26).

Tablo 3.26. Si-SCOSPd katalizörü ile siklohegzen hidrojenasyonu

T (K)	P _{H2} (bar)	t (saat)	% Siklohegzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
370	10	6,0	7,0	167	28
390	10	6,0	17,9	427	71
390	30	5,0	97,3	1881	313

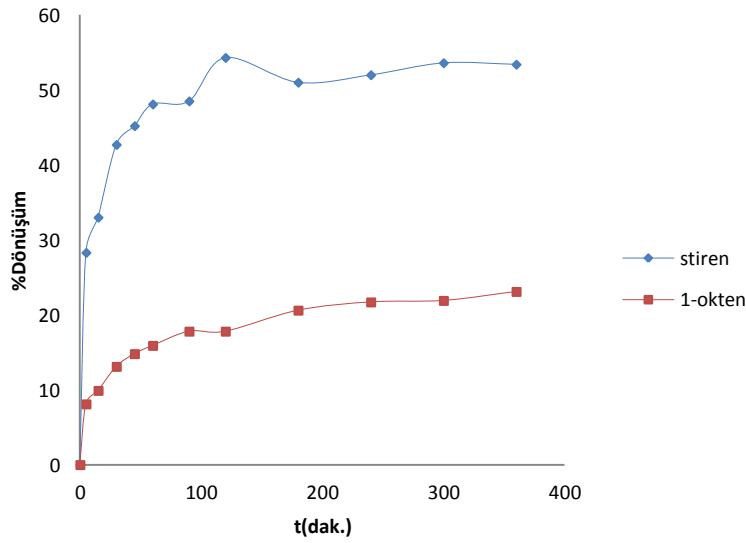
P_T=102 bar, n_{kat.}= 4,13.10⁻⁷ mol, V_{subst.}: 100 µL(9,87.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 2384



Şekil 3.40. Si-SCOSPd katalizörü ile farklı sıcaklıklarda siklohegzen hidrojenasyonu (P_{H2}= 30 bar)

3.4.4. Si-SCOSPd katalizörüne ait seçicilik çalışmaları

Stiren ve 1-okten hidrojenasyonunda Si-SCOSPd katalizörünün seçiciliğinin incelendiği çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı 370 K, H₂ basıncı 10 bar ve toplam basınç 102 bar reaksiyon şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. 6 saatlik reaksiyon süresinde %53,4 etil benzen, %23,1 *n*-oktan dönüşümü sağlamıştır (Şekil 3.41). Sonuçlardan katalizörün stiren seçiciliğinin daha fazla olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.41. Si-SCOSPd katalizörünün seçicilik çalışmaları ($T= 370\text{ K}$, $P_{H_2}= 10\text{ bar}$, $P_T= 102\text{ bar}$
 $n_{kat.}= 4,13 \cdot 10^{-7}\text{ mol}$)

3.4.5. Si-SCOSPd katalizörü ile organik çözücü ortamında yapılan katalitik çalışmalar

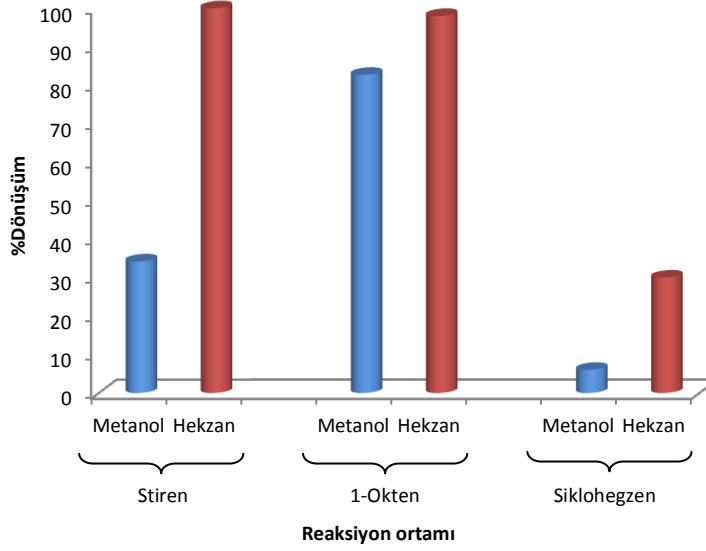
Si-SCOSPd katalizörü ile organik çözücü ortamlarında stiren, 1-okten ve sikloheksen hidrojenasyonlarına ait veriler Tablo 3.27’de verilmiştir.

Tablo 3.27. Organik çözücülerde Si-SCOSPd katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

Substrat	Çözücü	T (K)	P_{H_2} (Bar)	t (saat)	Top. dön. (%)	Ürünler (% dön.)	TON	TOF (saat ⁻¹)
Stiren	Metanol	360	10	5,0	34,2	Etil benzen	719	144
	Hegzan	360	10	5,0	100,0	Etil benzen	2101	420
1-okten	Metanol	370	10	6,0	82,7	16,9 (n-oktan)	1284	214
						45,7 (2-okten)		
	Hegzan	370	10	6,0	98,0	43,2 (n-oktan)	1521	254
						39,6 (2-okten)		
					15,1 (3-okten)			
Sikloheksen	Metanol	390	30	5,0	6,0	Sikloheksen	143	29
	Hegzan	390	30	5,0	30,0	Sikloheksen	715	143

$n_{kat.}= 4,13 \cdot 10^{-7}\text{ mol}$, $V_{subst.}: 100\text{ }\mu\text{L}$, $n_s/n_k= 2101$ (stiren), $n_s/n_k= 1552$ (1-okten), $n_s/n_k= 2384$ (sikloheksen)

Her üç substrat için hegzan ortamında yapılan hidrojenasyonlarda daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir.



Şekil 3.42. Organik çözücülerde olefin hidrojenasyonu (Kat.: Si-SCOSPd)

3.5. Si-SCOSRh Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

3.5.1. Si-SCOSRh katalizörü ile skCO₂ ortamında stiren hidrojenasyonu

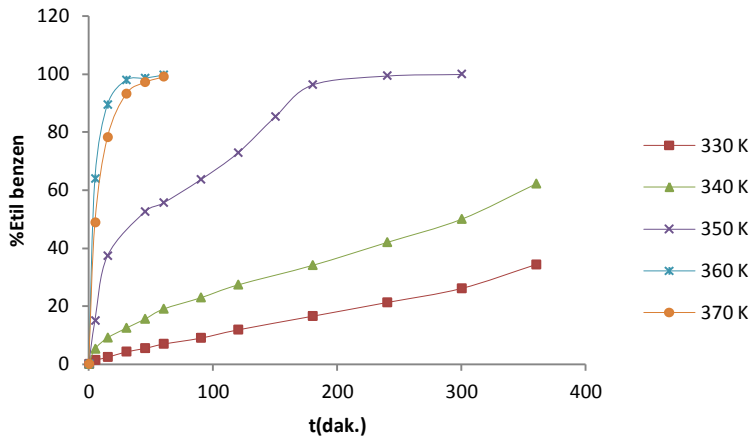
Stiren hidrojenasyonunda Si-SCOSRh katalizörünün etkinliğini tespit etmek için yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Sıcaklık etkisi: Sıcaklık etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda en düşük dönüşüm 330 K'de tespit edilmiştir (TOF= 73). Özellikle sıcaklık 360 K ve üzerine yükseltildiğinde TOF değerinin oldukça arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3.28). Buna göre Si-SCOSRh katalizörünün 360 ve 370 K gibi yüksek sıcaklıklarda etkinliğinin çok daha iyi olduğu söylenebilir (Şekil 3.43).

Tablo 3.28. Sıcaklık etkisi çalışmalarına ait veriler (Kat: Si-SCOSRh)

T (K)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
330	6,0	34,3	438	73
340	6,0	62,2	794	132
350	5,0	100,0	1277	255
360	1,0	98,6	1259	1259
370	1,0	99,1	1266	1266

$P_{H_2}= 10$ bar, $P_T=102$ bar, $n_{kat.}= 6,8.10^{-7}$ mol, $V_{subst.} 100 \mu L(8,73.10^{-4}$ mol), $n_s/n_k= 1277$

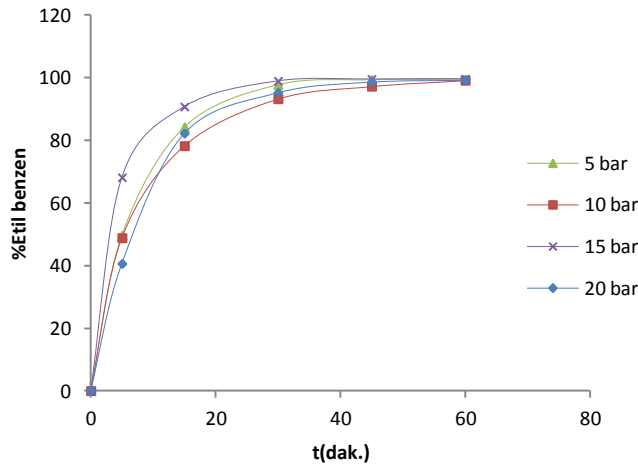
**Şekil 3.43.** Sıcaklığın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat:Si-SCOSRh)

H_2 basıncı etkisi: Hidrojen gazı basıncı 5 bar ile 20 bar aralığındaki basınçlarda değiştirildiğinde katalitik tepkimenin çok fazla etkilenmediği saptanmıştır. Elde edilen dönüşüm oranları ve zamana karşı dönüşüm grafiği Tablo 3.29 ve Şekil 3.44'de sunulmuştur.

Tablo 3.29. H_2 basıncı etkisine ait veriler (Kat.: Si-SCOSRh)

P_{H_2} (bar)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
5	1,0	99,3	1268	1268
10	1,0	99,1	1266	1266
15	1,0	99,6	1272	1272
20	1,0	99,2	1267	1267

$T= 370$ K $P_T=102$ bar, $n_{kat.}= 6,8.10^{-7}$ mol, $V_{subst.} 100 \mu L(8,73.10^{-4}$ mol), $n_s/n_k= 1277$



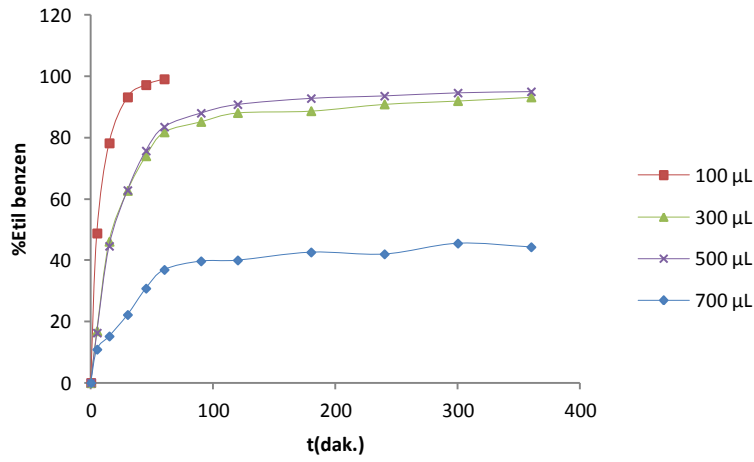
Şekil 3.44. H₂ basıncının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOSRh)

Substrat miktarının etkisi: Substrat miktarının etkisini saptamak için 100-700 µL aralığında 4 farklı hacimde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Substrat derişimi arttıkça katalizör etkinliğinin belirgin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Belirli bir dönüşümü sağladıktan sonra ortamda fazla miktardaki substrat molekülleri üzerinde katalizörün aktif merkezinin etkinliğini yitirmesi dönüşümlerin daha düşük olmasına neden olmaktadır.

Tablo 3.30. Substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: Si-SCOSRh)

V _{Stiren} (µL)	n _{subs.} (mol)	M _{Stiren} (mol.L ⁻¹)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
100	8,73.10 ⁻⁴	8,73.10 ⁻³	1,0	99,1	1266	1266
300	2,62.10 ⁻³	2,62.10 ⁻²	6,0	93,2	1190	198
500	4,36.10 ⁻³	4,36.10 ⁻²	6,0	95,0	1213	202
700	6,11.10 ⁻³	6,11.10 ⁻²	6,0	44,3	566	94

T= 370 K, P_T=102 bar, P_{H2}=10 bar, n_{kat.}= 6,8.10⁻⁷ mol, n_s/n_k= 1277



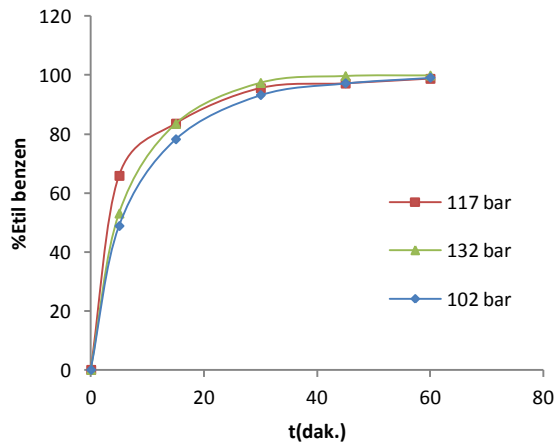
Şekil 3.45. Substrat miktarının stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.: Si-SCOSRh)

Toplam basınç etkisi: Sistemin toplam basıncında yapılan değişikliğin katalitik tepkime üzerinde çok büyük bir değişiklik oluşturmadığı gözlenmiştir. Tüm basınç değerlerinde yüksek TOF değerleri elde edilmiştir (Tablo 3.31)

Tablo 3.31. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisine ait veriler

P_T (bar)	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
102	1,0	99,1	1266	1266
117	1,0	98,7	1260	1260
132	1,0	99,8	1274	1274

$T = 370$ K, $P_{H_2} = 10$ bar, $n_{kat.} = 6,8 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.} = 100 \mu L (8,73 \cdot 10^{-4}$ mol), $n_s/n_k = 1277$



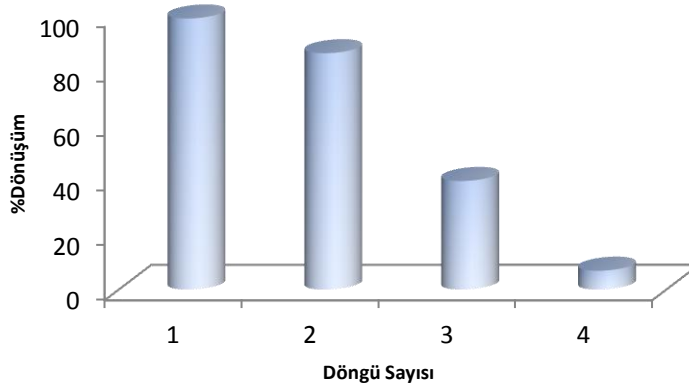
Şekil 3.46. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat: Si-SCOSRh)

Katalizörün yeniden kullanılabilirliği: Si-SCOSRh katalizörü ile yapılan yeniden kullanılabilirlik deneylerinde diğer katalizörlere kıyasla etkinliğin her döngüde giderek azaldığı ve 4. döngü sonunda %10'un altında dönüşüm olduğu tespit edilmiştir (Tablo 3.32). Sentezlenen dört katalizör için de yeniden kullanılabilirliği en zayıf olan katalizörün Si-SCOSRh olduğu bulunmuştur (Şekil 3.47).

Tablo 3.32. Si-SCOSRh katalizörünün döngü sayısını belirleme çalışmalarına ait veriler

Döngü Sayısı	t (saat)	% Etil benzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	1,0	99,1	1266	1266
2	1,0	86,4	1103	1103
3	1,0	39,7	507	507
4	1,0	6,9	88	88

T=370 K, P_{H2}=10 bar, P_T=102 bar, n_{kat.}= 6,8.10⁻⁷ mol, V_{subst.}: 100 µL(8,73.10⁻⁴ mol), n_s/n_k= 1277



Şekil 3.47. Katalitik döngü sayısı (Kat: Si-SCOSPd)

3.5.2. Si-SCOSRh katalizörü ile skCO₂ ortamında 1-okten hidrojenasyonu

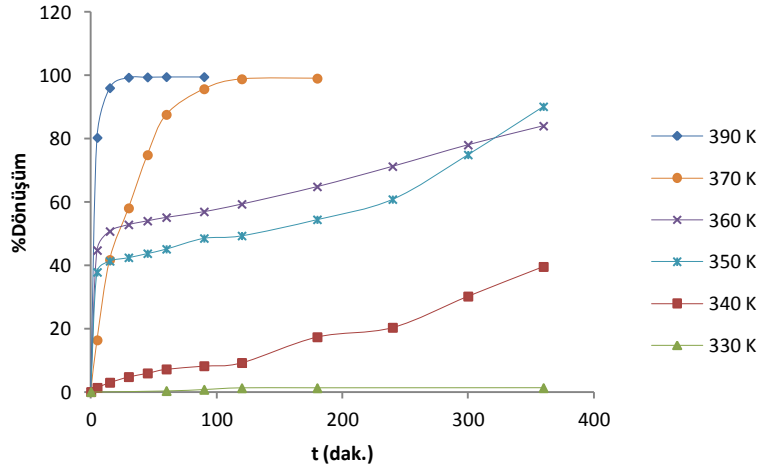
1-Okten hidrojenasyonunda Si-SCOSRh katalizörün etkinliğini incelemek için 330-390 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Elde edilen veriler Tablo 3.33'de verilmiştir. 1-Oktenin hidrojenasyon ürünü olan 1-oktanın yanında izomerleri olan *t*-2-okten ve *t*-3-okten oluşumu da tespit edilmiştir.

Tablo 3.33. Si-SCOSRh katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu

T (K)	t (saat)	Toplam dönüşüm (%)	Ürün dağılımı (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
330	6,0	1,2	0,4 (n-oktan) 0,5 (2-okten) 0,3 (3-okten)	12	2,0
340	6,0	39,5	17,0 (n-oktan) 13,1 (2-okten) 9,5 (3-okten)	373	62
350	6,0	90,1	52,9 (n-oktan) 25,5 (2-okten) 11,7 (3-okten)	850	142
360	6,0	84,0	43,5 (n-oktan) 28,0 (2-okten) 12,5 (3-okten)	792	132
370	3,0	99,0	72,3 (n-oktan) 19,5 (2-okten) 7,2 (3-okten)	934	311
390	1,5	99,5	93,0 (n-oktan) 4,6 (2-okten) 1,8 (3-okten)	938	626

$P_T=102$ bar, $P_{H_2}=10$ bar, $n_{kat.}=6,8 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.}=100 \mu L(6,37 \cdot 10^{-4}$ mol), $n_s/n_k=943$

Zamana karşı toplam dönüşüm grafiğinden de (Şekil 3.48) açıkça görüldüğü gibi 330 K de dönüşüm oldukça düşükken sıcaklığın periyodik olarak artırılmasıyla katalizörün aktifliği artmış ve 390 K’de 90 dakikada %99,5 toplam ürün dönüşümü (TOF= 626) elde edilmiştir. Ayrıca ürün dağılımı incelendiğinde hidrojenlendirme ürünü olan 1-oktanın 390 K’de daha yüksek miktarda oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3.48. Si-SCOSRh katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1-okten hidrojenasyonu

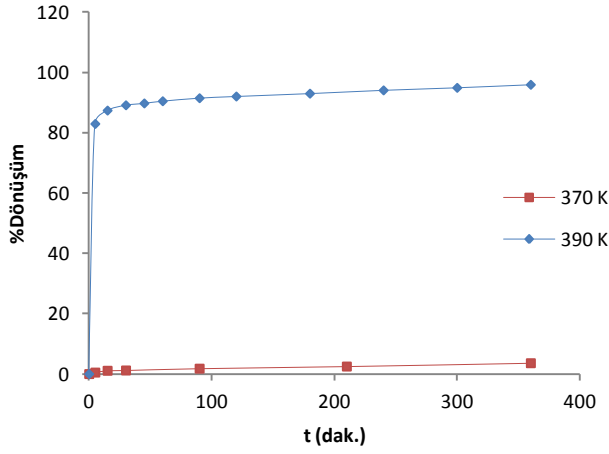
3.5.3. Si-SCOSRh katalizörü ile skCO₂ ortamında siklohegzen hidrojenasyonu

Siklohegzen hidrojenasyonunda Si-SCOSRh katalizörün 370 K ve 390 K sıcaklıklarında etkinlikleri incelenmiş ve 390 K’de %96 civarında dönüşüm (siklohegzen) tespit edilmiştir (Şekil 3.49). 370 K sıcaklığının altında yapılan denemelerde herhangi bir dönüşüm gözlenmediği için tabloda verilmemiştir (Tablo 3.34).

Tablo 3.34. Siklohegzen hidrojenasyonuna ait veriler

T (K)	t (saat)	% Siklohegzen	TON	TOF (saat ⁻¹)
370	6,0	3,6	52,0	9,0
390	6,0	95,9	1390	232

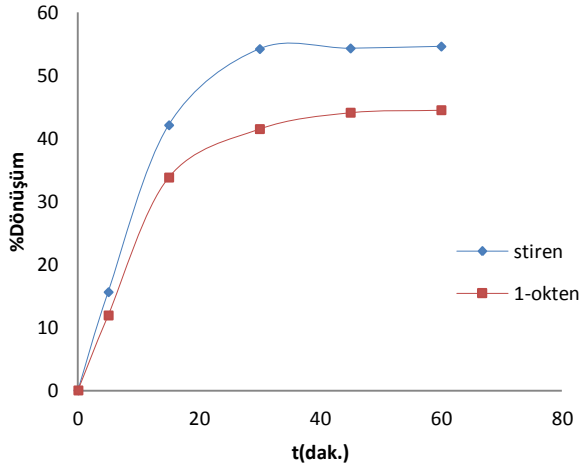
$P_T=102$ bar, $P_{H_2}=10$ bar, $n_{kat.}=6,8 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.}=100 \mu L(9,87 \cdot 10^{-4}$ mol), $n_s/n_k=1449$



Şekil 3.49. Si-SCOSRh katalizörü ile farklı sıcaklıklarda siklohegzen hidrojenasyonu

3.5.4. Si-SCOSRh katalizörüne ait seçicilik çalışmaları

Si-SCOSRh katalizörünün 370 K, H_2 basıncı 10 bar ve toplam basınç 102 bar şartlarında stiren ve 1-okten seçiciliğinin belirlendiği çalışmada. 1 saatlik reaksiyon sonunda %54,6 etil benzen, %44,5 *n*-oktan oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.50). Yapılan çalışma sonucu katalizörün stirene seçiciliğinin daha yüksek olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.50. Si-SCOSRh katalizörünün seçicilik çalışmaları ($T= 370$ K, $P_{H_2}= 10$ bar, $P_T= 102$ bar, $n_{kat.}= 6,8.10^{-7}$ mol)

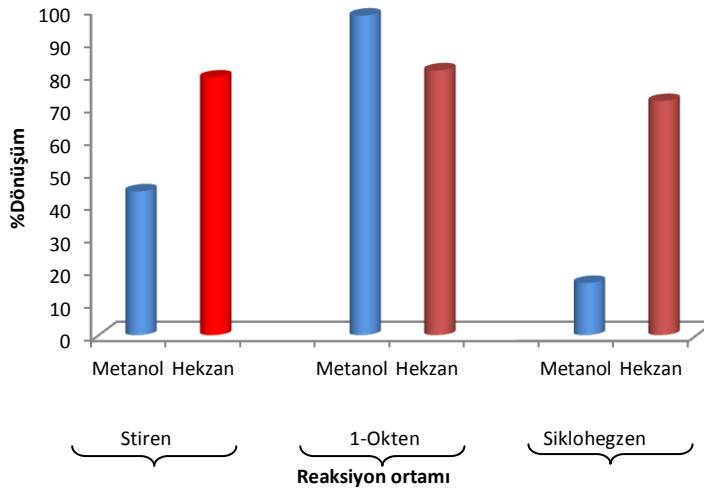
3.5.5. Si-SCOSRh katalizörü ile organik çözücü ortamında yapılan katalitik çalışmalar

Si-SCOSRh katalizörü ile organik çözücü ortamlarında stiren, 1-okten ve siklohegzen hidrojenasyonlarına ait veriler Tablo 3.35’de verilmiştir.

Tablo 3.35. Organik çözücülerde Si-SCOSRh katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

Substrat	Çözücü	T (K)	P _{H2} (Bar)	t (saat)	Top. dön. (%)	Ürünler (% dön.)	TON	TOF (saat ⁻¹)
Stiren	Metanol	370	10	1,0	44,1	Etil benzen	563	563
	Hegzan	370	10	1,0	79,0	Etil benzen	1009	1009
1-okten	Metanol	370	10	3,0	98,0	54,0 (noktan)	924	308
						29,7 (2-okten)		
						14,2 (3-okten)		
	Hegzan	370	10	3,0	81,2	46,4 (n-oktan)	766	255
						24,3 (2-okten)		
						10,5 (3okten)		
Siklohegzen	Metanol	390	10	3,0	16,0	Siklohegzan	232	39
	Hegzan	390	10	3,0	71,8	Siklohegzan	1040	173

$n_{kat.} = 6,8 \cdot 10^{-7}$ mol, $V_{subst.} = 100$ μ L, $n_s/n_k = 1277$ (stiren), $n_s/n_k = 943$ (1-okten), $n_s/n_k = 1449$ (siklohegzen)



Şekil 3.51. Organik çözücülerde olefin hidrojenasyonu (Kat.: Si-SCOSRh)

Stiren ve siklohegzen hidrojenasyonunda hegzanın, 1-okten hidrojenasyonunda metanolün etkinliğinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

4. SONUÇ

Pahalı homojen katalizörlerin önemli sorunlarından biri olan geri kazanım ve yeniden kullanım problemlerinin çözümlenmesine yönelik yöntemlerden biri bu katalizörleri uygun bir destek materyal üzerine tutturaktır. Homojen katalizörlerin destek materyal olarak seçilen silikajele immobilize edilebilmesi için öncelikle silikajel yüzeyinin modifiye edilmesi gereklidir. Bu işlem silikanın seçiciliğini arttırmakta ve homojen katalizörlerin immobilizasyonunu kolaylaştırmaktadır.

Bu tez çalışmasında etkinliği önceden rapor edilmiş [67] dört farklı homojen katalizör modifiye silika yüzeyine immobilize edilerek heterojenize edilmiş ve bazı olefinlerin hidrojenasyon tepkimelerinde etkinlikleri incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ile silika yüzeyinde immobilizasyon işlemlerinin başarıyla gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır. Katalizörlerin heterojenizasyon işlemlerinin ve katalitik tepkimelerin tamamında $skCO_2$ ortamında çalışılmış, böylelikle zararlı organik çözücülerin kullanımını en aza indirilmiştir.

Çalışmada heterojenize edilen katalizörlerin karakterizasyonları yapılmış, katalitik etkinliklerini belirlenmiş, geri kazanımları sağlanarak yeniden kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Homojen katalizörler ile silika desteğe immobilize edilerek heterojenize edilen formlarının stiren, 1-okten ve sikloheksen hidrojenasyonunda etkinlikleri Tablo 4.1’de özet halinde verilmiştir.

Tablo 4.1. Homojen ve heterojenize edilen katalizörlerin olefin hidrojenasyonunda etkinliklerinin kıyaslanması

Kat.	Stiren				1-Okten				Siklohegzen			
	T ^a	t ^b	%	TOF	T	t	%	TOF	T	t	%	TOF
SCOORh ^c	350	6,0	4,8	2	350	1,0	89,0	184	350	6,0	0	0
Si-SCOORh	350	1,0	99,6	991	350	3,0	99,7	367	350	6,0	7,7	22
	370	1,0	99,7	1488	370	1,5	100	773	370	3,0	99,5	561
SCOOPd ^d	350	0,5	90	372	350	3,0	63	52	350	3,0	0	0
Si-SCOOPd	350	1,5	100	2939	350	6,0	99,5	539	350	3,0	99,6	1659
	370	0,75	100	5871	370	1,0	100	3250	390	2,0	100	2498
SCOSPd ^e	370	3,0	97,0	110	370	1,5	83,8	227	350	3,0	20	22
Si-SCOSPd	370	6,0	96,7	339	370	6,0	97,26	252	370*	6,0	7,0	28
	360	5,0	98,4	413					390**	5,0	97,3	464
SCOORh ^f	370	8,0	53,3	14	390	3,0	48,2	33	370	6,0	0	0
Si-SCOSRh	370	1,0	99,1	1266	390	1,5	99,5	626	370	6,0	3,6	9
									390	6,0	95,9	232

^a: K ölçeğinde reaksiyon sıcaklığı, ^b: Saat ölçeğinde reaksiyon zamanı, ^c: n_s/n_k= 200, ^d: n_s/n_k= 200, ^e: n_s/n_k= 407, ^f: n_s/n_k= 200*: 10 Bar, **: 30 Bar, TOF_{birim}: saat⁻¹,

Tablo 4.1 incelendiğinde silikaya immobilize edildikten sonra katalizörlerin etkinliklerinin oldukça arttığı görülmektedir (koyu renkli olarak verilmiştir). Si-SCOORh katalizörü için stiren, 1-okten ve siklohegzen hidrojenasyonunda 370 K'de en yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Si-SCOOPd katalizöründe stiren ve 1-okten için 370 K, siklohegzen için 390 K en iyi dönüşümlerin elde edildiği sıcaklıklardır. Si-SCOSPd katalizörü ise 360 K'de stiren, 370 K'de 1-okten ve 390 K'de siklohegzen hidrojenasyonunda daha fazla etkinlik göstermiştir. Son olarak Si-SCOSRh katalizörü stiren hidrojenasyonunda 370 K'de, 1-okten ve siklohegzen hidrojenasyonunda 390 K'de en iyi dönüşüm sağlamıştır. 4 katalizör stiren, 1-okten ve siklohegzen hidrojenasyonundaki etkinliklerine göre sıralandığında;

Stiren Hidrojenasyonu: Si-SCOOPd > Si-SCOORh > Si-SCOSRh > Si-SCOSPd

1-Okten Hidrojenasyonu: Si-SCOOPd > Si-SCOORh > Si-SCOSRh > Si-SCOSPd

Siklohegzen Hidrojenasyonu: Si-SCOOPd > Si-SCOORh > Si-SCOSPd > Si-SCOSRh

şeklinde bir sıralama elde edilmiştir. Buna göre genel olarak dört katalizör arasında Si-SCOOPd un etkinliği en yüksek olan katalizör olduğunu söyleyebiliriz.

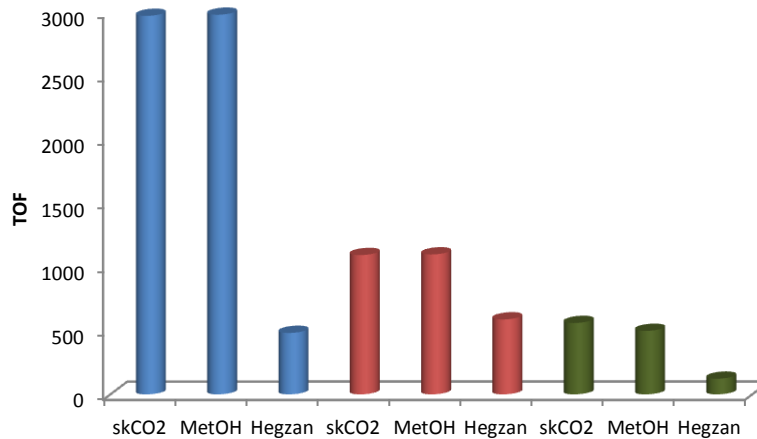
Katalizörlerin skCO₂ ortamında etkinliklerinin en yüksek olduğu tepkime şartlarında geleneksel organik çözücülerle de denemeler yapılmıştır (Tablo 4.2). Bu çalışmanın amacı skCO₂'in organik çözücülere alternatif bir reaksiyon ortamı olduğunu göstermektir.

Tablo 4.2. SkCO₂ ve organik çözücü ortamlarında katalizörlerin etkinliklerinin kıyaslanması

Katalizör	Çözücü	Stiren				1-Okten				Siklohegzen			
		T ^a	t ^b	%	TOF	T	t	%	TOF	T	t	%	TOF
Si-SCOORh	skCO ₂	370	0,5	99,7	2975	370	1,0	99,5	1095	370	3,0	99,5	561
	MetOH	370	0,5	100	2984	370	1,0	100	1100	370	3,0	88,5	499
	Hegzan	370	0,5	16,2	483	370	1,0	53,5	589	370	3,0	21,8	123
Si-SCOOPd	skCO ₂	370	0,75	100	5871	350	1,5	99,3	2152	350	3,0	99,6	1659
	MetOH	370	0,75	100	5871	350	1,5	100	2166	350	3,0	11,0	183
	Hegzan	370	0,75	100	5871	350	1,5	100	2166	350	3,0	50,0	832
Si-SCOSPd	skCO ₂	360	5,0	98,4	413	370	6,0	97,3	252	390	5,0	97,3	464
	MetOH	360	5,0	34,2	144	370	6,0	82,7	214	390	5,0	6,0	29
	Hegzan	360	5,0	100	420	370	6,0	98,0	254	390	5,0	30,0	143
Si-SCOSRh	skCO ₂	370	1,0	99,1	1266	370	3,0	99,0	311	390	6,0	95,9	232
	MetOH	370	1,0	44,1	563	370	3,0	98,0	308	390	6,0	16,0	39
	Hegzan	370	1,0	79	1009	370	3,0	81,2	255	390	6,0	71,8	173

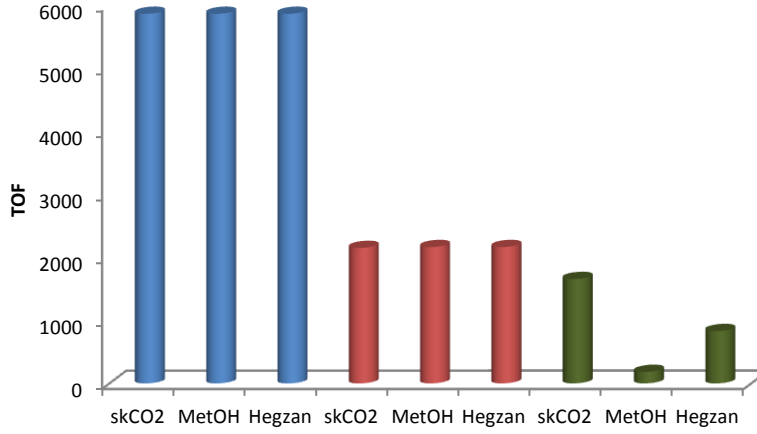
^a: K ölçeğinde reaksiyon sıcaklığı, ^b: Saat ölçeğinde reaksiyon zamanı, TOF_{birim}: saat⁻¹

Buna göre Si-SCOORh katalizörü stiren, 1-okten ve siklohegzen hidrojenasyonunda metanoldeki etkinlik değerine yakın sonuçlar gözlenmiştir. Her üç substrat içinde en düşük dönüşümler hegzan ortamında yapılan hidrojenasyonlara aittir (Şekil 4.1).



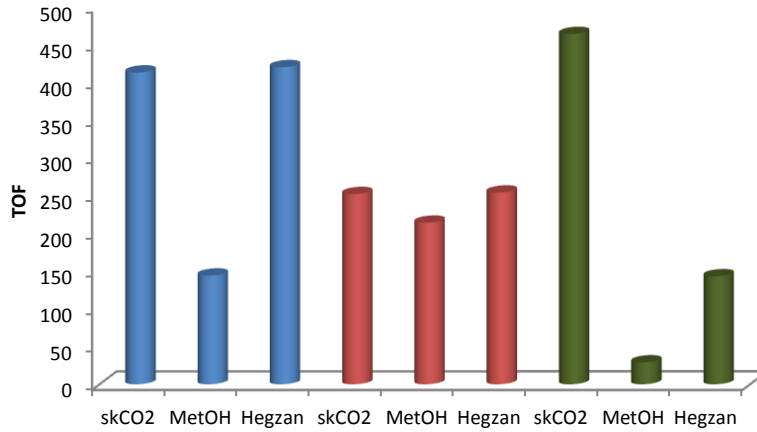
Şekil 4.1. Si-SCOORh katalizörü ile farklı çözücü ortamlarında olefin hidrojenasyonu (Mavi: Stiren, Kırmızı: 1-Okten, Yeşil: Siklohegzen)

Si-SCOOPd katalizörü stiren hidrojenasyonunda 3 çözücüde de etkinliği aynıdır. 350 K'de gerçekleştirilen 1-okten hidrojenasyonunda metanol ve hegzandaki etkinlikler eşit ve skCO₂'den azda olsa daha yüksektir. Siklohegzan hidrojenasyonunda ise skCO₂'de katalizörün etkinliği daha yüksektir (Şekil 4.2).



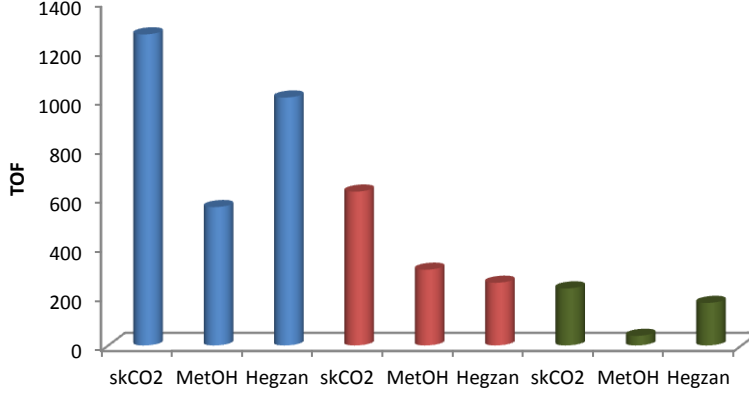
Şekil 4.2. Si-SCOOPd katalizörü ile farklı çözücü ortamlarında olefin hidrojenasyonu (Mavi: Stiren, Kırmızı: 1-Okten, Yeşil: Siklohegzan)

Si-SCOSPd katalizörüyle hidrojenasyonda üç olefininde en düşük etkinliği metanol ortamında gösterdiği saptanmıştır (Şekil 4.3). skCO₂'in üç olefin içinde yüksek dönüşümler sağlayan bir reaksiyon ortamı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.3. Si-SCOSPd katalizörü ile farklı çözücü ortamlarında olefin hidrojenasyonu (Mavi: Stiren, Kırmızı: 1-Okten, Yeşil: Siklohegzan)

Si-SCOSRh katalizörünün de üç çözücü arasında etkinliğinin en yüksek olduğu reaksiyon ortamının skCO₂ olduğu saptanmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Si-SCOSRh katalizörü ile farklı çözücü ortamlarında olefin hidrojenasyonu (Mavi: Stiren, Kırmızı: 1-Okten, Yeşil: Siklohegzen)

Bu çalışmada sentezlenen 4 katalizör farklı kimyasal çevreye sahip olefinlerin hidrojenasyon tepkimelerinde etkinlik göstermiştir. Katalitik tepkimeler için reaksiyon ortamı olarak kullanılan ve Yeşil Kimya'nın yeni nesil reaksiyon sistemleri arasında gösterdiği skCO₂'in geleneksel organik çözücüler yerine kullanılabilceği kanıtlanmıştır. Bunun yanında katalitik tepkimelerin en önemli problemlerinden biri olan katalizörün geri kazanımı skCO₂ ortamında kolaylıkla çözümlenmektedir. Çünkü organik çözücülerde olduğu gibi çözücünün ortamdan uzaklaştırılması gibi yan işlemlere gerek kalmadan CO₂ gazı sistemden kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir. Pahalı homojen katalizörlerin heterojenize edilmesi ise katalizörlerin yeniden kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır. Yapılan deneylerde Si-SCOORh, Si-SCOOPd ve Si-SCOSRh katalizörün yaklaşık olarak beş döngü boyunca etkinliklerini çok fazla kaybetmedikleri belirlenmiştir. Katalitik döngü sayısı en düşük olan katalizör ise Si-SCOSRh katalizörüdür.

KAYNAKLAR

- [1] Bertini, L., *Inorganic and bio-inorganic chemistry*, EOLSS Publishers CoLtd United Kingdom, 2009.
- [2] Kirschning, A., *Immobilized Catalysts: solid phases, immobilization and application*, Springer, Germany, 2004.
- [3] Satterfield, C.N., *Heterogeneous catalysis in practise*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [4] Cole-Hamilton, D.J., "Homogeneous catalysis-new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling", *Science*, **299**, 1702-1706, 2003.
- [5] Sheldon, R.A., *Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*, Marcel Dekker, New York, USA, 1993.
- [6] McMorn, P. ve Hutchings, G.J., "Heterogeneous enantioselective catalysts: strategies for the immobilisation of homogeneous catalysts" *J. Chem. Soc. Rev.*, **33**, 108-122, 2004.
- [7] Ding, K., Uozumi, Y., *Handbook of asymmetric heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008.
- [8] Zhao, X.S., Bao, X.Y., Guo, W. ve Lee, F.Y., "Immobilizing catalysts on porous materials" *Mater. Today*, **9**, 32-39, 2006.
- [9] Zhao, X.S., Lu, G.Q., Whittaker, A.K., Millar, G.J. ve Zhu, H.Y., "Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA" *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6525-6531, 1997.
- [10] Raynor, S.A., Thomas, J.M., Raja, R., Johnson, B.F.G., Bell, R.G. ve Mantle, M.D., "A one-step, enantioselective reduction of ethyl nicotinate to ethyl nipecotinate using a constrained, chiral, heterogeneous catalyst" *Chem. Commun.*, 1925-1926, 2000.
- [11] Demetgül, C., *Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.
- [12] Barbaro, P., Liguori, F., *Heterogenized homogeneous catalysts for fine chemicals production: materials and processes*, Springer, Firenze, Italy,

2010.

- [13] Nebiođlu, M., "*Bazı flavonoid türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu*", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2005.
- [14] Beşoluk, Ş., "*3,4-Dihidropirimidin-2-on bileşiklerinin heterojen asit katalizörleriyle sentezi ve karakterizasyonu*" Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.
- [15] Scott, R.P.W., *Silica gel and bonded phases*, John Wiley & Sons, England, 1993.
- [16] Iler, R.K., *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, Newyork, 1979.
- [17] Legrand, A.P., *The surface properties of silicas*, John Wiley & Sons, England, 1998.
- [18] Vansant, E.F., Van Der Voort, P., Vrancken, K.C., *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Elsevier Science B.V., Netherlands 1995.
- [19] Voronkov, M.G., Vlasova, N.N. ve Pozhidaev, Y.U.N., "Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents", *Appl. Organometal. Chem.*, **14**, 287-303, 2000.
- [20] Biernat, J.F., Konieczka, P., Tarbet, B.J., Bradshaw, J.S. ve Izatt, R.M., "Complexing and chelating agents immobilized on silica-gel and related materials and their application for sorption of inorganic species", *Separation And Purification Methods*, **23**, 77-348, 1994.
- [21] Leyden, D.E. ve Luttrell, G.H., "Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation", *Anal. Chem*, **47**, 1612-1617, 1975.
- [22] Chaimberg, M. ve Cohen, Y., "Note on the silylation of inorganic oxide supports", *J. Colloid Interf. Sci*, **134**, 576-579, 1990.
- [23] Etçiođlu, S., "*(Poli) amin-silika materyalleri ile Au (III) 'ün zenginleştirilme şartlarının araştırılması*", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2008.
- [24] Erol, Ö., "*Poliindol/montmorillonit nanokompozit sentezi, karakterizasyonu ve elektroeolojik özelliklerinin araştırılması*", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.

- [25] İdiz, N., “*Montmorillonit kilinin değişik metallere ile desteklenmesi ve oluşan katalizörün kullanım alanlarının araştırılması*”, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2008.
- [26] Schlick, S. ve Bortel, E., “Dyrek, K., Catalysis on polymer supports”, *Acta Polymer.*, **47**, 1-15, 1996.
- [27] Akyalçın, S., “*Heterojen katalizörler varlığında etilen oksit-su tepkimesinin kinetik incelenmesi*”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [28] İçten, O., “*Sorgum biyokütlesinden sulu faz reformlama ile hidrojen gazı eldesi*”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011.
- [29] Scarmozzino, R., Aiello, R., ve Santucci, A., “Chabazitic Tuff for Thermal Storage”, *Solar Energy*, **24**, 415-416, 1980.
- [30] Tien, C., *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth-Heinemann Limited, Boston, 1994.
- [31] Breck, D.W., *Zeolit Molecular Sieves*, John Wiley&Sons, New York, 1974.
- [32] Bilgin, Ö., “*Gördes zeolitlerinin hammadesel özelliklerinin incelenmesi ve değişik sektörlerde kullanılabilirliğinin araştırılmaması*”, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2009.
- [33] Bartholomew, C.H., Farrauto, R.J., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, A JohnWiley&Sons, Canada, 2006.
- [34] Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Reveron, H., Garrabos, Y. ve Cansell, F., “Review of supercritical fluids in inorganic materials science”, *J.of Supercritical Fluids*, **38**, 242-251, 2006.
- [35] McHugh, M.A., Krukoni, V.J., *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, Butterworths, Boston, 1986
- [36] Tenorio, M.J., Torralvo, M.J., Enciso, E., Pando, C., Renuncio, J.A.R., ve Cabanas, A., “Supercritical CO₂ as a reaction and impregnation medium in the synthesis of Pd-SiO₂ aerogel inverse opals”, *J.of Supercritical Fluids*, **49**, 369-376,2009.
- [37] Schneider, G.M., “Physicochemical aspects of fluid extraction”, *Fluid Phase Equilibria*, **10**, 141-157, 1983.

- [38] Morley, K.S., Marr, P.C., Webb, P.B., Berry, A.R., Allison, F.J., Moldovan, G., Brown, P.D. ve Howdle, S.M., “Clean preparation of nanoparticulate metals in porous supports: a supercritical route”, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1898-1905, 2002.
- [39] Garrido, G.T., Patcas, F.C., Upper, G., Türk, M., Yilmaz, S. ve Czarnetzki-Kraushaar, B., “Supercritical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃ foams: Phase behaviour and catalytic performance”, *Applied Catalysis A*, **338**, 58-65, 2008.
- [40] Heaton, B., *Mechanism in homogeneous catalysis*, Willey-VCH, Weinheim, 2005.
- [41] Sheldon, R.A., Arends, I., Hanefeld, U., *Green chemistry and catalysis*, Willey-VCH, Weinheim, 2007.
- [42] Clark, J.H., Macquarrie, D.J. ve Mubofu, E.B., “Preparation of a novel silica-supported palladium catalyst and its use in the Heck reaction”, *Green Chem.*, **2**, 53-56, 2000.
- [43] Ghosh, A. ve Kumar, R., “Efficient heterogeneous catalytic systems for enantioselective hydrogenation of prochiral carbonyl compounds”, *Journal of Catalysis*, **228**, 386-396, 2007.
- [44] Caballero, V., Bautista, F.M., Campelo, J.M., Luna, D., Luque, R., Marinas, J.M., Romero, A.A., Romero, I., Rodríguez, M., Serrano, I., Hidalgo, J.M. ve Llobet, A., “Efficient hydrogenation of alkenes using a highly active and reusable immobilised Ru complex on AlPO₄”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **41**, 308, 2009.
- [45] Hashimi, M.A., Sullivan, A.C. ve Wilson, J.R.H., “Palladium ethylthioglycolate modified silica- a new heterogenous catalyst for Suzuki and Heck cross-coupling reactions”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **273**, 298-302, 2007.
- [46] Kumar, P.R., Upreti, S. ve Singh, A.K., “Schiff bases functionalized with PPh₂ and SPh groups and their Ni(II) and Pd(II) complexes: synthesis, crystal structures and applications of a Pd complex for Suzuki–Miyaura Coupling”, *Polyhedron*, **27**, 1610-1622, 2008.

- [47] Mazzel, M., Marconi, W. ve Riocci, M., “Asymmetric hydrogenation of substituted acrylic acids by Rh-aminophosphine chiral complex supported on mineral clays”, *J. of Mol. Cat.*, **9**, 381-387, 1980.
- [48] Wagner, H.H., Hausmann, H. ve Hölderich, W.F., “Immobilization of rhodium diphosphine complexes on mesoporous Al-MCM-41 materials: catalysts for enantioselective hydrogenation”, *J. Catal.*, **203**, 150-156, 2001.
- [49] Crosman, A. ve Hoelderich, W.F., “Enantioselective hydrogenation over immobilized rhodium diphosphine complexes on aluminated SBA-15” *J. Catal.*, **232**, 43-50, 2005.
- [50] Barbaro, P., Bianchini, C., Giambastiani, G., Oberhauser, W., Bonzi, L.M., Rossi, F. ve Santo, V.D., “Recycling asymmetric hydrogenation catalysts by their immobilisation onto ion-exchange resins”, *Dalton Trans.*, 1783-1784, 2004.
- [51] Crosman, A. ve Hoelderich, W.F., “Enantioselective hydrogenation over immobilized rhodium diphosphine complexes on mesostructured materials”, *Catal. Today*, **121**, 130-139, 2007.
- [52] Mihalcik, D.J. ve Lin, W., “Mesoporous silica nanosphere supported ruthenium catalysts for asymmetric hydrogenation”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6229-6232, 2008.
- [53] Chatterjee, M., Ikushima, Y. ve Zhao, F.-Y., “Highly efficient hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by Pt-MCM-48 in supercritical carbon dioxide”, *Cataly. Let.*, **82**, 141-144, 2002.
- [54] Zhang, Y., Fei, J., Yu, Y. ve Zheng, X., “The preparation and catalytic performance of novel amine-modified silica supported ruthenium complexes for supercritical carbon dioxide hydrogenation to formic acid”, *Catal. Let.*, **93**, 231-234, 2004.
- [55] Zhao, F., Zhang, R., Chatterjee, M., Ikushima, Y. ve Arai, M., “Hydrogenation of nitrobenzene with supported transition metal catalysts in supercritical carbon dioxide”, *Div. Fuel Chem.*, **49**, 13-14, 2004.
- [56] Simons, C., Hanafeld, U., Arends, I.W.C.E., Minnaard, A.J., Maschmeyer, T. ve Sheldon, R.A., “Efficient immobilisation of Rh-MonoPhos on the aluminosilicate AlTUD-1”, *Chem. Commun.*, 2830-2831, 2004.

- [57] Simons, C., Hanafeld, U., Arends, I.W.C.E., Sheldon, R.A. ve Maschmeyer, T., "Noncovalent anchoring of asymmetric hydrogenation catalysts on a new mesoporous aluminosilicate: application and solvent effects", *Chem. Eur. J.*, **10**, 5829-5835, 2004.
- [58] Mukhopadhyay, K. ve Chaudhari, R.V., "Heterogenized HRh(CO)(PPh₃)₃ on zeolite Y using phosphotungstic acid as tethering agent: a novel hydroformylation catalyst", *Journal of Catalysis*, **213**, 73-77, 2003.
- [59] Feng, X.J., Yan, M., Zhang, X. ve Bao, M., "Preparation and application of SBA-15-supported palladium catalyst for Heck reaction in supercritical carbon dioxide", *Chinese Chemical Letters*, **22**, 643-646, 2011.
- [60] Wang, X., Kawanami, H., Dapurkar, S.E., Venkataramanan, N.S., Chatterjee, M., Yokoyama, T. ve Ikushima, Y., "Selective oxidation of alcohols to aldehydes and ketones over TiO₂-supported gold nanoparticles in supercritical carbon dioxide with molecular oxygen", *Applied Catalysis A*, **349**, 86-90, 2008.
- [61] Merckle, C. ve Blümel, J., "Improved rhodium hydrogenation catalysts immobilized on silica", *Topics in Catalysis*, **34**, 5-15, 2005.
- [62] Cao, L., Ma, C., Wang, J. ve Chen, P., "Synthesis of polymer-copper(II) complexes in supercritical carbon dioxide", *J. Of Supercritical Fluids*, **75**, 152-158, 2013.
- [63] Lee, S.S., Park, B.K., Byeon, S.H., Chang, F. ve Kim, H., "Mesoporous Silica-Supported Pd nanoparticles; Highly Selective Catalysts for Hydrogenation of Olefins in Supercritical Carbon Dioxide", *Chem. Mater.*, **18**, 5631-5633, 2006.
- [64] Morère, J., Tenorio, M.J., Torralvo, M.J., Pando, C., Renuncio, J.A.R. ve Cabanas, A., "Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, **56**, 213-222, 2011.
- [65] Garrido, G.T., Patcas, F.C., Upper, G., Türk, M., Yilmaz, S. ve Czarnetzki-Kraushaar, B., "Super critical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃ foams: Phase behaviour and catalytic performance", *Applied Catalysis A*, **338**, 58-65, 2008.

- [66] Ünver, H., *Perfloro sübsttüe tiyofen ligandlarının rodyum ve paladyum komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbondioksit ortamında bazı olefinlerin hidrogenasyon tepkimelerine katalitik etkinliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [67] Yılmaz, F., Mutlu, A., Ünver, H., Kurtça, M., ve Kani, İ., “Hydrogenation of olefins by Pd(II) complexes containing a perfluoroalkylated S,O-chelating ligand in supercritical CO₂ and organic solvents”, *J. of Supercritical Fluids*, **54**, 202-209, 2010.