

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Göktürk AVŞAR

**ORİJİNAL NİTELİKTE FLORLANMIŞ FOSFİN VE RODYUM(I)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT
ORTAMINDA HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDA
KULLANIMI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

Sevgili aileme...

ÖZ
DOKTORA TEZİ

**ORİJİNAL NİTELİKTE FLORLANMIŞ FOSFİN VE RODYUM(I)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT
ORTAMINDA HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDA KULLANIMI**

Göktürk AVŞAR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Doç.Dr. Bilgehan GÜZEL

Yıl: 2008, Sayfa:187

Jüri : Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ
Prof. Dr. Selahattin SERİN
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
Doç. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU

Metal katalizörlerin homojen çözeltileriyle katalizlemede kullanılan alışlagelmiş organik çözücüler yerine reaksiyon ortamı olarak su, florlu çözücüler, iyonik sıvılar ve süperkritik karbondioksit (scCO₂) gibi çözücülerin kullanılmasına ilişkin çalışmalarda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Diğer yandan asimetrik hidrojenasyon reaksiyonları saf enantiyomer bileşiklerin sentezinde en verimli ve kullanışlı yöntemlerden biridir. Enantiyoseçici reaksiyonların dizaynı konusunda modern organik ve inorganik kimyada önemli gelişmeler kaydedilmiş ve bu gelişmeler tıbbi ve zirai ilaç endüstrilerinin gelişmesinde önemli rol oynamışlardır. Tıbbi ve zirai ilaç endüstrilerinde kullanılan kimyasalların sentezleri organik çözücü ortamında gerçekleştirilmektedir. Çözücülerin toksik etkisi nedeniyle artan çevresel baskılar kullanılan çözücülerini giderek kısıtlamaktadır. Günümüzde bu endüstriler üzerine, organik çözücüler yerine su bazlı çözücülerin kullanımı yönünde büyük baskılar uygulanmaktadır. Bununla birlikte, organik sentezlerde kullanılan katalizörlerin çoğu sulu ortamda çözünmez karakterdedir. Diğer yandan, suda çözünür katalizörler sentezlene de organik reaktan ve ürünler suda çözünmediği gibi suya karşı duyarlı olabilmekte ve kolayca bozunabilmektedirler.

ScCO₂'i avantajlı kılan yoğunluğu, polaritesi, vizkositesi, difüzyonu ve en önemlisi sıcaklık ve basınçta yapılacak ufak değişikliklerle çözüme gücünde ciddi değişimler göstermesinin yanında, çevresel olarak kabul edilir olması ve ekonomik uygulanabilirliği, alışlagelmiş toksik ve yanıcı organik çözücüler yerine kullanılabilir yeni jenerasyon reaksiyon ortamı olarak büyük ilgi kazanmaktadır.

Mevcut homojen katalizörlerin scCO₂ ve reaksiyon ortamında çözünürlüklerinin oldukça düşük olduğu literatürlerde bildirilmektedir. Bu çalışmada scCO₂ ortamında çözünebilir homojen reaksiyonlar için aktif, fosfin ligandlarının florlanmış türevleri sentezlenmiş, rodyum kompleksleri ile scCO₂'de 3000 psi basınçta, 333 - 353 K sıcaklık aralığında pencereci reaktör içinde insitu hidrojenasyon ve çözünürlük deneyleri gerçekleştirilmiştir. 80 ve 100 mL'lik silindirik paslanmaz çelik reaktörler içinde gerçekleştirilen ölçümlerde reaktan/katalizör oranı 250 - 650 arası seçilmiş, 10 bar hidrojen basıncında, 1-2-3 saat zaman aralıklarında hidrojenasyon çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Homojen katalizör, Hidrojenasyon, Süperkritik karbondioksit, florlu Rodyum fosfin bileşikleri, Süperkritik akışkanlar.

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS OF NOVEL FLUORINATED PHOSPHINE AND THEIR RHODIUM(I) COMPLEXES AND APPLICATION OF HYDROGENATION REACTIONS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Göktürk AVŞAR

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL

Year: 2007, Pages: 187

Jury : Assoc Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ
Prof. Dr. Selahattin SERİN
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
Assoc Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU

Catalysis by metal complexes in homogenous solution has undergone important developments in nontraditional reaction media such as water, fluorinated solvents, ionic liquids and supercritical carbon dioxide (scCO₂). On the other hand, the design of stereoselective reactions remains an important challenge in modern organic chemistry and plays a critical role in both pharmaceutical and agrochemical industries. Synthesis of many specialty chemicals in this area involves use of organic solvents. The solvents used are coming under close scrutiny because of environmental regulatory restrictions due to their toxicity. There is a great push in industry today to replace these solvents with environmentally benign solvents, such as water based solvents. However, most of the catalytic materials used in organic synthesis are not soluble in aqueous media. Furthermore, even if water-soluble catalyst is synthesized, the organic reactants and products may not be soluble in water and may be decomposed, because of their sensitivity to water.

A unique advantageous characteristic of scCO₂ is that their density, polarity, viscosity, diffusivity and overall solvent strength can be dramatically varied by relatively small changes in pressure and/or temperature. On the other hand the use of scCO₂ as a reaction media offers the opportunity to optimize and potentially control effect that solvent properties can have on selectivities. In addition, scCO₂ is inert to most reactions, cheap, readily available and non-flammable.

In this project we synthesized fluorinated derivatives of phosphine ligands and their rhodium complexes which are soluble and active catalyst for homogeneous reactions in scCO₂. Solubility of synthesized compounds in scCO₂ was measured at a pressure of 3000 psi in the temperature range of 333 – 353 K in a windowed reactor. Hydrogenation reactions were performed in scCO₂ by charging a cylindrical stainless steel reactor (80 mL and 100 mL capacity) with catalyst and substrate (substrate/catalyst = 250 – 650) followed by pressurization with hydrogen gas (10 bar) and CO₂ (1750-2300 psi) in the reaction period range of 1-2-3 hours.

Keywords: Homogeneous catalyst, Hydrogenation, Supercritical carbon dioxide, Fluorinated Rhodium phosphine compounds, Supercritical fluids.

TEŞEKKÜR

Doktora Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi her konuda desteğini, fikirlerini, deneyimlerini esirgmeden paylaşan ve çabalarıyla bize sunduğu tüm laboratuvar imkanları ile hem yetişmemde hem de bu tezin ortaya çıkmasında en büyük pay sahibi olan danışmanım Doç.Dr. Bilgehan GÜZEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında deneyimlerinden faydalandığım Prof.Dr. Osman SERİNDAĞ'a ve diğer Anorganik Anabilim Dalı Öğretim üyeleri hocalarım Prof.Dr. Selahattin SERİN'e ve Prof.Dr. Hamit BOZTEPE'ye teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım süresince imkanlarından yararlandığım tüm Kimya Bölümüne teşekkür ederim.

Tez çalışmaları boyunca gerek laboratuvar çalışmaları, gerekse diğer çalışmalarda bu tezin oluşturulmasına yardımcı olan yüksek lisans öğrenci arkadaşlarım Mustafa Kemal YILMAZ'a ve Ela ÇAĞLAR'a teşekkür ederim. Yine büyük çaba ve fedakarlık göstererek çalışmalarında bana yardımcı olan öğrenci arkadaşlar Sevilay, Nurdeniz, Ali, Kübra, Gizem ve Özlem'e, ve doktora öğrencisi Hüseyin ALTINEL'e ve diğer çalışma grubu arkadaşlarıma, Orhan ALTAN'a, Yener GÖKBULUT'a, Oğuz SARIBIYIK'a teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca her konuda yardımcı olmak için elinden geleni yapan eksiklerimizin giderilmesinde sürekli yanımda olan Uzman Serkan KARACA'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirmemde bana yardımlarını ve imkanlarını esirgemeyen Hocam Doç.Dr. İbrahim KANI'ye ve Yrd.Doç.Dr. Filiz Yılmaz ŞİŞMAN hocaya teşekkür ederim.

Maddi ve manevi fedakarlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan ve akademik çalışmalarında ve tez çalışmam süresince her konuda destek olan annem, babam ve ağabeyime teşekkür ederim. Yine büyük anlayış göstererek bana her zaman destek olan Filiz AVŞAR'a ve ailesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGE VE KISALTMALAR.....	XIV

1.GİRİŞ	1
1.1. Organometalik Kimya.....	2
1.2. Kataliz.....	3
1.2.a. Kimyasal (chemo) seçicilik.....	5
1.2.b. Bölgesel (regio) seçicilik.....	6
1.2.c. Enantiyo seçicilik.....	6
1.2.d. Diastereo seçicilik.....	7
1.2.1. Heterojen kataliz.....	8
1.2.2. Homojen kataliz.....	10
1.3. Alternatif Reaksiyon Sistemleri.....	12
1.3.1. İki fazlı sistemler.....	12
1.3.1.1. Sulu iki fazlı sistemler.....	13
1.3.1.2. Florlu iki fazlı sistemler.....	15
1.3.2. Üç fazlı sistemler.....	16
1.3.3. İyonik sıvılar.....	17
1.4. Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemlerinin karşılaştırılması.....	18
1.5. Rodyum fosfin katalizörleri.....	20
1.6. Süperkritik Akışkanlar.....	27
1.6.1. Süperkritik akışkanlar teknolojisi.....	27
1.6.2. Süperkritik Akışkanların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	28
1.6.3. Süperkritik Akışkanların Kullanım Alanları.....	32
1.6.4. Süperkritik Akışkan Olarak Karbondioksit.....	36

1.6.5. Süperkritik Karbondioksitin Avantajları.....	36
1.6.6. Süperkritik Karbondioksitin Dezavantajları.....	37
1.6.7. Süperkritik Karbondioksitle İlgili Çalışmalar.....	38
1.7. Hidrojenasyon.....	41
1.8. ScCO ₂ 'de Çözünebilen Ligand Türleri.....	49
1.8.a. Aril grupları içeren ligantların alkil veya alkoksi gruplarıyla Yerdeğiştirilmesi yöntemi.....	49
1.8.b. İkincil çözücü (metanol, aseton v.b.) veya yüzü aktif madde (surfaktant) katılması yöntemi.....	50
1.8.c. Karşıt iyon ilavesi yöntemi.....	51
1.8.d. Ligantların perflorlu zincirlerle modifiye edilmesi yöntemi.....	52
1.8.1. Perflorlualkil ligandları.....	52
1.8.1.1. P-donör atomu içeren perflorlualkil ligandları.....	54
1.8.1.2. N-donör atomu içeren perflorlualkil ligandları.....	57
1.8.1.3. O-donör atomu içeren perflorlualkil ligandları.....	60
1.8.1.4. Polimerik katalizörler.....	61
1.8.1.5. Dendrimerler ve uygulamaları.....	62
1.8.1.6. Nanoparçacıklar.....	63
1.8.2. Perflorlu bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılması.....	64
2 . ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	71
3. MATERYAL VE METOD.....	96
3.1. Materyal.....	96
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	96
3.1.1.1. Çözücüler.....	96
3.1.1.2. Sentezlerde kullanılan reaktifler.....	97
3.1.2. Kullanılan cihazlar ve malzemeler.....	100
3.2. Metod.....	103
3.2.1. Çıkış maddelerinin sentezi.....	103
3.2.1.1. 1,2-bis(diklorofosfino)dimetilhidrazin (1) sentezi.....	103
3.2.1.2. Bis-(m-perflorooktilfenil)fosfinklorür ((Rf-Ph) ₂ PCl) (2) Sentezi.....	104

3.2.1.3. Bis-(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfinklorür	
$[(3,5\text{-CF}_3)_2\text{-Ph}]_2\text{PCl}$ (3) sentezi.....	106
3.2.2. Ligandların Sentezi.....	106
3.2.2.1. 1,2-bis(bis(3-hekzadekafloorooktilfenil)fosfino)-1,2-	
dimetilhidrazin (L_1) Sentezi.....	109
3.2.2.2. 1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2-	
dimetilhidrazin (L_2) Sentezi.....	110
3.2.2.3. 1,2-bis(bis(3-hekzadekafloorooktilfenil)fosfino)etan	
(L_3) Sentezi.....	110
3.2.2.4. 1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan	
(L_4) Sentezi.....	111
3.2.3. Komplekslerin Sentezi.....	112
3.2.3.1. $[(1,2\text{-bis(bis(3-hekzadekafloorooktilfenil)fosfino)-1,2-}$	
dimetilhidrazin) rodyum(I)(siklooktadien)] ⁺ BArF ⁻	
($ML_1^+\text{BArF}^-$ veya K_1) Sentezi.....	112
3.2.3.2. $[(1,2\text{-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2-}$	
dimetilhidrazin) rodyum(I) (siklooktadien)] ⁺ BArF ⁻	
($ML_2^+\text{BArF}^-$ veya K_2) Sentezi.....	113
3.2.3.3. $[(1,2\text{-bis(bis(3-hekzadekafloorooktilfenil)fosfino)etan)}$	
rodyum(I)(siklooktadien)] ⁺ BArF ⁻ ($ML_3^+\text{BArF}^-$ veya	
K_3) Sentezi.....	114
3.2.3.4. $[(1,2\text{-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan)}$	
rodyum(I)(siklooktadien)] ⁺ BArF ⁻ ($ML_4^+\text{BArF}^-$ veya	
K_4) Sentezi.....	115
3.2.4. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon ortamından ayrılması ve	
saflaştırılması.....	116
3.2.5. Sentezlenen katalizörlerin yapılarının aydınlatılması.....	117
3.2.6. Katalizörlerin ScCO_2 ortamında çözünürlüklerinin	
incelenmesi.....	117
3.2.7. Katalizörlerin scCO_2 ortamında stirenin hidrojenasyon	
reaksiyonunda aktifliklerinin incelenmesi.....	118
3.2.8. Stirenin hidrojenasyon reaksiyonunun kinetiğinin	
incelenmesi.....	120

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	122
4.1. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu.....	124
4.1.1. Bis-(m-perflorooktilfenil)fosfinklorür ((Rf-Ph) ₂ PCl) (2) bileşiğinin karakterizasyonu.....	124
4.1.2. 1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)-1,2- dimetilhidrazin (L ₁) bileşiğinin karakterizasyonu.....	124
4.1.3. 1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2- dimetilhidrazin (L ₂) bileşiğinin karakterizasyonu.....	125
4.1.4. 1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)etan (L ₃) bileşiğinin karakterizasyonu.....	125
4.1.5. 1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan (L ₄) bileşiğinin karakterizasyonu.....	126
4.1.6. [(1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)-1,2- dimetilhidrazin) rodyum(I)(siklooktadien)] ⁺ BARF ⁻ (ML ₁ ⁺ BARF ⁻ veya K ₁) bileşiğinin karakterizasyonu.....	126
4.1.7. [(1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2- dimetilhidrazin) rodiyum(I) (siklooktadien)] ⁺ BARF ⁻ (ML ₂ ⁺ BARF ⁻ veya K ₂) bileşiğinin karakterizasyonu.....	127
4.1.8. [(1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)etan) rodyum(I)(siklooktadien)] ⁺ BARF ⁻ (ML ₃ ⁺ BARF ⁻ veya K ₃) bileşiğinin karakterizasyonu.....	127
4.1.9. [(1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan) rodyum(I)(siklooktadien)] ⁺ BARF ⁻ (ML ₄ ⁺ BARF ⁻ veya K ₄) bileşiğinin karakterizasyonu.....	128
4.2. Çözünürlük özellikleri	128
4.2.1. ML ₁ ⁺ BARF ⁻ (K ₁) Katalizör bileşiğinin scCO ₂ 'deki çözünürlüğü.....	129
4.2.2. ML ₂ ⁺ BARF ⁻ (K ₂) Katalizör bileşiğinin scCO ₂ 'deki çözünürlüğü.....	130
4.2.3. ML ₃ ⁺ BARF ⁻ (K ₃) Katalizör bileşiğinin scCO ₂ 'deki çözünürlüğü.....	130
4.2.4. ML ₄ ⁺ BARF ⁻ (K ₄) Katalizör bileşiğinin scCO ₂ 'deki çözünürlüğü.....	130

4.3. Hidrojenasyon Sonuçları.....	131
4.4. Stirenin hidrojenasyon reaksiyonu ve $ML_2^+BArF^- (K_2)$ katalizörü varlığında reaksiyon kinetiği çalışmaları.....	133
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	142
KAYNAKLAR.....	144
ÖZGEÇMİŞ.....	163
EKLER.....	164

ÇİZELGELER DİZİNİ	SAYFA
Çizelge 1.1. Florokarbon ve hidrokarbon çözücülerin dağılma katsayıları.....	16
Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması.....	19
Çizelge 1.3. Bazı fosfin ligandları ve konik açıları.....	25
Çizelge 1.4. Süperkritik akışkanların özelliklerinin, sıvıların ve gazların özellikleri ile karşılaştırılması.....	30
Çizelge 1.5. Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri ve özellikler	32
Çizelge 1.6. Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan çeşitli tepkime türleri...	34
Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin scCO ₂ ortamında stirenin hidrojenasyon reaksiyonu üzerindeki etkinlikleri.....	132
Çizelge 4.2. K ₂ katalizörü varlığında stirenin hidrojenasyonuna ait veriler.....	134
Çizelge 4.3. Stirenin hidrojenasyonunda stiren derişiminin etkisine ait veriler.....	135
Çizelge 4.4. Stirenin hidrojenasyonunda katalizör (K ₂) derişiminin etkisine ait veriler.....	136
Çizelge 4.5. Stirenin hidrojenasyonunda H ₂ basıncının etkisine ait veriler.....	138
Çizelge 4.6. Stirenin hidrojenasyonunda sıcaklığın etkisine ait veriler.....	139

ŞEKİLLER DİZİNİ	SAYFA
Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.....	4
Şekil 1.2. Akrilaldehit hidrojenasyonunda kimyasal (chemo) seçicilik.....	6
Şekil 1.3. Stiren hidroformilasyonunda bölgesel (regio) seçicilik	6
Şekil 1.4. Enantiyo seçicilik	7
Şekil 1.5. Diastereo seçicilik	7
Şekil 1.6. Pd-katalizli scCO ₂ ortamdaki sinamil alkolün moleküler oksijen ile sinamilaldehite oksidasyon reaksiyonu.....	8
Şekil 1.7. Basit katalitik dönüşüm şeması.....	9
Şekil 1.8. Sulu iki fazlı sistem	13
Şekil 1.9. Sulu iki fazlı sistemlerde çözünebilen ligandlar	14
Şekil 1.10. Florlu iki fazlı sistem.....	15
Şekil 1.11. Üç fazlı reaksiyon sistemi	17
Şekil 1.12. İyonik sıvıların katyonik parçaları.....	18
Şekil 1.13. Çift bağ izomerleşmesini gösteren katalitik halkanın diyagramı.....	21
Şekil 1.14. Fosfor bileşiğinin metalle ve diğer gruplarla yaptığı σ^* bağlarının gösterimi.....	22
Şekil 1.15. Rodyum-fosfin katalizör sistemlerinde kullanılan fosfin ligandları....	22
Şekil 1.16. Rodyum - fosfin katalizör sistemlerinde kullanılan fosfin ligandlarının küçük hacimliden büyük hacimliye doğru sıralanışı.....	23
Şekil 1.17. Wilkinson katalizörü ile yapılan hidrojenasyon mekanizması.....	24
Şekil 1.18. Fosfin molekülünün yapısı.....	25
Şekil 1.19. Metal – PR ₃ arasında sigma bağı ve pi-geri bağının molekül orbital şeması ile gösterimi.....	26
Şekil 1.20. Süperkritik Akışkanların Faz Diyagramı.....	28
Şekil 1.21. CO ₂ ' e ait P – T diyagramı.....	29
Şekil 1.22. Süperkritik akışkanların iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme geçişi.....	31
Şekil 1.23. Süperkritik karbondioksitin avantajları.....	37
Şekil 1.24. Vaksa kompleksinin hidrojenlenmesi.....	42

Şekil 1.25.	Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizması.....	43
Şekil 1.26.	Hidrid mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü.....	44
Şekil 1.27.	Alil mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü.....	45
Şekil 1.28.	Farklı tip olefin hidrojenasyonunda Wilkinson katalizörünün reaktivite sıralaması.....	46
Şekil 1.29.	Wilkinson katalizörü ile alken hidrojenasyon döngüsü.....	47
Şekil 1.30.	Crabtree katalizörü.....	48
Şekil 1.31.	Yüzey aktif maddelerin genel yapısı.....	50
Şekil 1.32.	ScCO ₂ 'de çözünebilen yüzey aktif maddeler.....	51
Şekil 1.33.	Perflorlu alkil grupları içeren ligand türleri.....	53
Şekil 1.34.	Metal-fosfor bağı oluşumunun MO ile gösterilişi a) σ b) π etkileşimi.....	54
Şekil 1.35.	Perflorlu alkil süstitüye fosfor(III) ligandları.....	56
Şekil 1.36.	Perflorlu azot ligandları.....	58
Şekil 1.37.	Perflorlualkillenmiş makrosiklik yapılar.....	59
Şekil 1.38.	Perflorlu ligand içeren Paladyum(II) katalizörü.....	60
Şekil 1.39.	Alkenlerin Wacker Oksidasyon reaksiyonu.....	60
Şekil 1.40.	ScCO ₂ 'de çözünen polimerik yapılar.....	61
Şekil 1.41.	Polimerik nötral rodyum katalizörü.....	62
Şekil 1.42.	Dendrimer yapısı.....	62
Şekil 1.43.	Nanoparçacıkların yapısı.....	63
Şekil 1.44.	Paladyum(0) destekli nanokatalizör sentezi.....	64
Şekil 1.45.	Florlu Silika Jel sabit fazı kullanılarak yapılan kolon kromatografisi.	66
Şekil 1.46.	Basit bir TLC deneyi ve Florlu Silika Jel sabit fazının diğerlerine olan ayırmadaki üstünlüğü.....	67
Şekil 1.47.	Ağır florlu Witting reaksiyonu ve ayrılması.....	67
Şekil 1.48.	<i>FluoroFlash</i> TM sabit fazı kullanılarak hafif florlu ve ağır florlu grupların HPLC cihazı ile birbirinden ayrılması.....	69
Şekil 1.49.	Hafif florlu gruplar için ayırma tekniği	70
Şekil 2.1.	Hope ve arkadaşlarının fosfin sentez yöntemi.....	71
Şekil 2.2.	Knochel ve arkadaşlarının fosfin sentez yöntemi.....	72
Şekil 2.3.	Leitner ve arkadaşlarının fosfin sentez yöntemi.....	72
Şekil 2.4.	Van Koten'in fosfin sentez yöntemi.....	73

Şekil 2.5.	Hope ve arkadaşlarının fosfit sentez yöntemi.....	73
Şekil 2.6.	Mathivet ve arkadaşlarının fosfit sentez yöntemi.....	74
Şekil 2.7.	Gladysz ve arkadaşlarının sentezlediği fosfit bileşikleri.....	74
Şekil 2.8.	a) Perflorlualkillenmiş fosforamidit ligandı.....	76
Şekil 2.8.	b) Perflorlualkillenmiş tris-fosfit ligandı.....	76
Şekil 2.9.	1,2-bis[bis(pentaflorofenilfosfin)etan ligandı.....	77
Şekil 2.10.	Perflorlualkillenmiş BINAP ligandı.....	77
Şekil 2.11.	Perflorlu fosfinodihidrooksazol ligandı.....	78
Şekil 2.12.	Ru(O ₂ CMe) ₂ (tolBINAP) katalizörü.....	78
Şekil 2.13.	Aril Fosfin Molekülü.....	80
Şekil 2.14.	Farklı florlanmış fosfin bileşikleri.....	80
Şekil 2.15.	1,2-bis-difenilfosfinoetanın para pozisyonunda perfloroalkil silil fonksiyonlu türevi.....	81
Şekil 2.16.	BINAPHOS bileşiği.....	81
Şekil 2.17.	Amphilik difosfin ligandı.....	82
Şekil 2.18.	Aminofosfin bileşiği.....	82
Şekil 2.19.	Florlanmış Wilkinson katalizörleri.....	83
Şekil 2.20.	Trifenil fosfin ligandının Rodyum kompleksi ve CF ₃ 'ün sterik etkisi.....	84
Şekil 2.21.	Wilkinson türevi katalizörler.....	84
Şekil 2.22.	Alkil florofosfinit bileşiği.....	84
Şekil 2.23.	Katı destek üzerine tutturulmuş Tiyoüre-fosfin tipinde bir ligand....	85
Şekil 2.24.	Katı destek üzerine tutturulmuş katalizörler.....	86
Şekil 2.25.	[(R,S)-BINAPHOS] ligandı.....	87
Şekil 2.26.	Perfloroalkil – substitue arilfosfan liganlı rodyum kompleksleri	87
Şekil 2.27.	Florlanmış aril fosfin liganlı rodyum katalizörü.....	88
Şekil 2.28.	Flor içerikli tris(aril fosfin) rodyum (I) klorür kompleksi.....	88
Şekil 2.29.	Tek ve çift dişli bağ içeren farklı iki Rodyum fosfin kompleksi.....	89
Şekil 2.30.	[(COD)Rh(Et-DuPHOS)]BARF kompleksi.....	89
Şekil 2.31.	Bis(fosfinit) ve bis(fosfin) liganlı yarı kararlı azot içerikli iki kationik rodyum(I) kompleksleri.....	90
Şekil 2.32.	(R,S)-3-H ² F ⁶ -BINAPHOS-Rh(acac) kompleksi.....	90
Şekil 2.33.	Yeni florlu enantiyosaf bifenol ligandlar	91

Şekil 2.34.	Polistiren ile desteklenmiş Rh(I)-(R,S) – BINAPHOS kompleksi.....	91
Şekil 2.35.	Tetrakis (3,5-bis(triflorometil)fenil)borat sodyum tuzu (NaBArF)...	92
Şekil 2.36.	(S,S)-Me-DuPHOS ligandı.....	93
Şekil 3.1.	Süperkritik CO ₂ Çözünürlük Sistemi.....	102
Şekil 3.2.	Süperkritik CO ₂ ortamında Hidrojenasyon Reaksiyon Sistemi.....	102
Şekil 3.3.	Ligand ve kompleks sentezlerinin şematik olarak toplu halde gösterimi.....	108
Şekil 3.4.	F-SPE tekniği ile yapılan ayırma ve saflaştırma işlemi.....	116
Şekil 3.5.	Çözünürlük çalışmaları için kullanılan sistemin şematik gösterimi....	118
Şekil 3.6.	Yüksek basınç yüksek sıcaklık sistemine ait görüntüler.....	119
Şekil 3.7.	Yüksek basınç reaktör sisteminin şematik gösterimi.....	119
Şekil 4.1.	Pencereli yüksek basınç reaktörü içerisinde gerçekleştirilen çözünürlük çalışmalarına ait resimler.....	129
Şekil 4.2.	Stirenin hidrojenasyon reaksiyonu.....	131
Şekil 4.3.	Sentezlenen katalizörlerin varlığında stirenin hidrojenasyonu sonucu etilbenzene dönüşüm grafiği.....	133
Şekil 4.4.	Stirenin hidrojenasyonunda stiren derişimine bağlı hız değişim grafiği.....	135
Şekil 4.5.	Stirenin hidrojenasyonunda katalizör derişimine bağlı hız değişim grafiği.....	137
Şekil 4.6.	Stirenin hidrojenasyonunda H ₂ basıncına bağlı hız değişim grafiği....	138
Şekil 4.7.	Stirenin hidrojenasyonunda sıcaklığa bağlı hız sabiti değişim grafiği.....	140

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	: aril
Et	: etil
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO-d ⁶	: Dötero-dimetilsülfoksit
CDCl ₃	: Dötero-kloroform
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
³¹ P-NMR	: Fosfor-31 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
¹⁹ F-NMR	: Flor-19 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
GC	: Gaz kromatografisi
δ	: Kimyasal kayma
ppm	: Milyonda bir birim
μL	: Mikrolitre
S/C	: substrat/katalizör
A	: Arrhenius sabiti
k	: hız sabiti
R	: İdeal gaz sabiti
hfacac	: hekzaflorluasetilasetonat
s	: singlet
d	: doublet
t	: triplet
m	: multiplet
cm ⁻¹	: dalga sayısı
J (Hz)	: yarıma sabiti
r _i	: reaksiyon hızı

Pk	: Kritik asınç
Tk	: Kritik sıcaklık
Cp	: Kritik nokta
BArF	: Tetrakis(3,5-bis(triflorometil))fenil borat
PTFE	: Politetrafloroetilen
PMP	: poli-4-metil-1-penten
FC-72	: Florlu çözücü
F-SPE	: Florlu katı faz ekstraksiyonu
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
Rf	: Alıkonma zamanı
nbd	: norbornadien
ScCO ₂	: Süperkritik karbondioksit
COD	: 1,5-siklooktadien
CAL	: Sınnamaldehit
R _f veya Perflorlu	: Uzun zicirli florlu grup
Ea	: Aktivasyon enerjisi
RMgX	: Alkil magnezyum halojenür
TON	: Çevrim sayısı
TOF	: Çevrim frekansı

1. GİRİŞ

Pro-kiral moleküllerin asimetric hidrojenasyon reaksiyonları, saf enantiyomer bileşiklerin sentezinde en verimli ve kullanışlı yöntemlerden biridir. Enantio seçici reaksiyonların dizaynı konusunda modern organik ve inorganik kimyada önemli gelişmeler kaydedilmiş ve bu gelişmeler tıbbi ve zirai ilaç endüstrilerinin gelişmesinde önemli rol oynamışlardır. Bu alanda kullanılan ligantlar içerisinde en fazla tercih edilen ligand grubunu tartışmasız mono ve difosfinler oluşturmaktadır. Fosfin bazlı enantio seçici katalizör dizaynlarında metal olarak Rh, Co, Ru, Mn, Fe, Cr kullanılabilir. Bu metaller içerisinde Rh diğerlerine nazaran 100-1000 kez daha etkin olması nedeniyle tercih edilmektedir (Haji ve Erkey, 2002; Francio ve ark., 2001; Spessard ve ark., 1997).

Fosfin türevi ligand içeren metal katalizörler kullanılarak homojen fazda yapılan hidrojenasyon ve hidroformilasyon reaksiyonlarında yaygın olarak organik çözücüler kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılan organik çözücülerin toksik etkileri, yanıcı ve patlayıcı olmaları, atıkların yarattığı çevre kirliliği gibi etkenler üreticileri çevresel baskılarla karşı karşıya bırakmaktadır. Organik çözücüler kullanılarak yapılan işlemlerde karşılaşılan temel sorunlardan birisi de ürünlerin reaksiyon ortamından ayrılması ve saflaştırma işlemlerinin maliyetinin yüksek olmasıdır. Diğer yandan kullanılan katalizörlerin pahalı olması ve ayırma işlemleri sırasında özelliklerini yitirmesi üretim maliyetini arttırmaktadır. Saydığımız bu ve benzeri sorunlar üreticileri alternatif yöntem arayışına itmekte ve bu konu araştırmacıların ilgi odağı olmaktadır (Haji ve Erkey, 2002; Francio ve ark., 2001).

Homojen fazda yapılan hidrojenasyon ve hidroformilasyon işlemlerine alternatif yöntem arayışlarına ilişkin yapılan son araştırmalar, alışılmış organik çözücüler yerine reaksiyon ortamı olarak su (Mohr ve ark., 1996, Lynn ve ark., 1998), florlu çözücüler (Horváth ve Rabái, 1994; Vincent ve ark., 1997), iyonik sıvılar (Chauvin ve Oliver-Bourbigou, 1995) ve süperkritik karbondioksit (scCO₂) (Jessop ve Leitner, 1999) gibi çözücülerin kullanılması gibi konularda yoğunlaşmış ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Organik sentezlerde kullanılan mevcut katalizörlerin çoğu organik çözücülere göre dizayn edildiğinden alternatif olarak

sunulan yöntemlerde çözünmeme problemi yaşanmaktadır. Suda çözünür katalizörler sentezlense de organik reaktan ve ürünler suda çözünmeyebilirler (Haji ve Erkey, 2002).

Süperkritik karbon dioksit ($scCO_2$) çevresel olarak kabul edilir olması ve ekonomik uygulanabilirliği, alışlagelmiş toksik ve yanıcı organik çözücüler yerine kullanılabilmesi nedeniyle, yeni jenerasyon reaksiyon ortamı olarak büyük ilgi kazanmaktadır. $scCO_2$ 'i avantajlı kılan özellikler; yoğunluğu, polaritesi, vizkositesi, diffüzyonu ve bunların da ötesinde sıcaklık ve/veya basınçta yapılacak küçük değişikliklerle çözme gücünde ciddi değişimler olarak verilebilir. Diğer yandan $scCO_2$ 'in reaksiyon ortamı olarak kullanımı, çözücünün seçicilik üzerine etkisini optimize ve kontrol fırsatı sağlar. Bunlara ek olarak bir çok reaksiyonda inert olması, ucuz ve kolay temini ve yanıcı olmaması diğer avantaj kazandıran özellikleridir (Francio ve ark., 2001; Bonafoux ve ark., 2001; Kainz ve ark., 1997).

Ekonomik ve çevre sorunlarının birlikte yaşandığı bu alanda karşılaşılan sorunları çözme yönünde yapılan alternatif yöntem arayışları içinde $scCO_2$ kullanımı, dikkate değer bir gelişme göstermektedir. Tez kapsamında yapılan bu çalışmada eksikliği hissedilen $scCO_2$ 'de çözünür katalizörler sentezlenmiş ve bunların olefinlerin hidrojenasyonunda kullanımları araştırılmıştır.

1.1. Organometalik Kimya

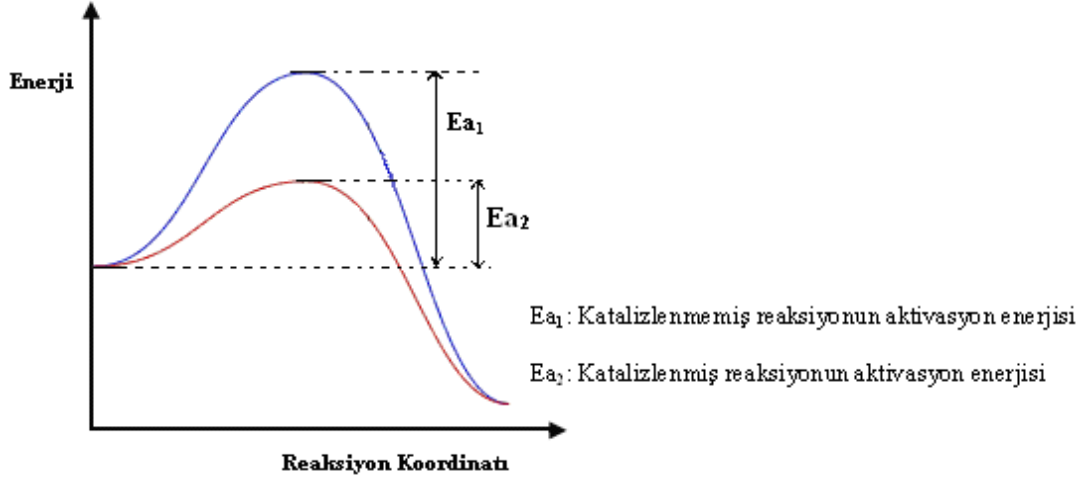
En az bir metal - karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan organometalik kimya, yirminci yüzyılın ikinci yarısında disiplinlerarası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme göstermiştir.

Organometalik kimya yeni bir alan olmasına karşın, ilk organometalik bileşik iki yüzyıl kadar önce sentezlenmiştir. 1760 yılında arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışan Fransız Kimyacı L.C. Cadet, son derece kötü kokulu bir sıvı elde etmiş ve daha sonra bu sıvının $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ formülündeki dikakodil (eski Yunanca'da kötü kokulu anlamında) bileşiği olduğu anlaşılmıştır. Bu maddede, arsenik ile karbon atomu değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanarak σ

bağı yapmaktadır. Benzer şekilde, metal-karbon σ bağı içeren çok sayıda alkil metal bileşiği 19. yüzyılın ikinci yarısında sentezlenmiştir. Bunlar arasında Alman Kimyacı E. Frankland tarafından 1849 yılında sentezlenen $Zn(C_2H_5)_2$ bileşiği, tarihsel sıralamada ikinci konumda bulunur. İlerleyen yıllarda diğer metallerin de benzer bileşikleri sentezlenmiş ve bir yandan bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılırken, diğer yandan da bunların kullanılması üzerinde yoğun arayışlara gidilmiştir. Özellikle organik bileşiklerin sentezinde alkil metaller geniş ölçüde kullanım alanı bulmuştur. Bugün dahi yaygın şekilde kullanılanlara örnek olarak, Grignard bileşikleri (alkil magnezyum halojenürler, $R-Mg-X$) verilebilir. Organometalik kimya, 1970'lerin sonuna kadar hemen hemen yalnızca temel araştırmaların yapıldığı bir alan iken her geçen yıl bilimsel makale sayısının hızla arttığı bir alan haline gelmiştir. 1970'lerin sonlarına doğru, organometalik bileşiklerin gerek organik sentezlerde ve gerekse olefinlerin hidrojenlenme, izomerleşme, polimerleşme gibi tepkimelerinde homojen katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalar büyük bir ivme kazanmış ve geliştirilen bazı katalizörler endüstriyel ölçekte kullanılmaya başlamıştır. Özellikle olefinlerin hidrojenlenmesi (margarin ve petrokimya sanayi gibi), izomerleşmesi, karbonillenmesi, hidroformillenmesi, hidrosilillenmesi ve hidroboranlanması gibi tepkimelerinde organometalik kompleksler homojen katalizör olarak endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır.

1.2. Kataliz

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz denir. Kataliz işleminde kullanılan maddelere katalizör adı verilmektedir. Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi

Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara negatif katalizörler de denir. Katalizörler katı, sıvı veya gaz olabilmektedirler.

1835 yılında Thiluck Bob bazı kimyasalların reaksiyonların hızlarını arttırdığını ileri sürmüştür. İlk olarak katalizör kavramı yine aynı yıl İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Katalizörler ilk zamanlar, katıldıkları reaksiyon sırasında değişikliğe uğramadıkları düşünüldü. Daha sonraki yıllarda katalizörlerin reaksiyona katılarak değişikliğe uğradığı ve reaksiyon sonunda ilk hallerine döndükleri tespit edildi.

Bir katalizör kendi miktarının binlerce kat fazla ağırlığındaki maddelerin reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik etki gösterebilir. Tersinir bir reaksiyonda katalizör dengeye etki etmez, ancak reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Bir başka deyişle tepkimenin başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa zamanda gerçekleşmesini sağlar. Katalizör dengeye gelmiş bir tepkimede, tepkimeye giren maddelerin bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Katalizörlü veya katalizörsüz bir reaksiyonun serbest enerji değişimi sabittir.

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak denel yoldan bulunur. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği denel yoldan belirlenmektedir. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder (Van Leeuwen, 2004). Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON (*turnover number*) ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (*turnover frequency*) ile ölçülmektedir.

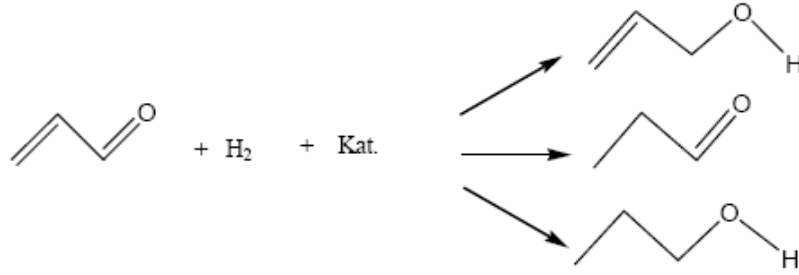
TON= Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

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

Katalizörlerde dikkat edilmesi gereken en önemli parametrelerden diğeri de yukarıda da bahsedildiği gibi seçiciliktir. Herhangi bir kimyasal sentez reaksiyonunda hedeflenen ürünün elde edilebilmesi için kullanılması en uygun olan katalizör seçilmelidir. Organik kimyada sentez reaksiyonlarında hedef ürünün yanında tercih edilmeyen bir çok yan ürün de birlikte elde edilmekte ve hedef ürünü reaksiyon ortamından ayırma ve saflaştırma problemleri yaşanmaktadır.

Kimyasal reaksiyonlardaki seçicilik türleri genel olarak dört sınıfa ayrılır.

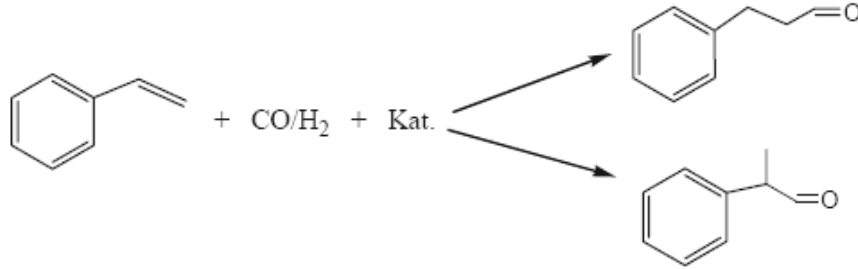
1.2.a. Kimyasal (chemo) seçicilik: Kimyasal olarak iki farklı fonksiyonel grup içeren yapılarda görülen seçicilik türüdür.



Şekil 1.2. Akrilaldehit hidrojenasyonunda kimyasal (chemo) seçicilik

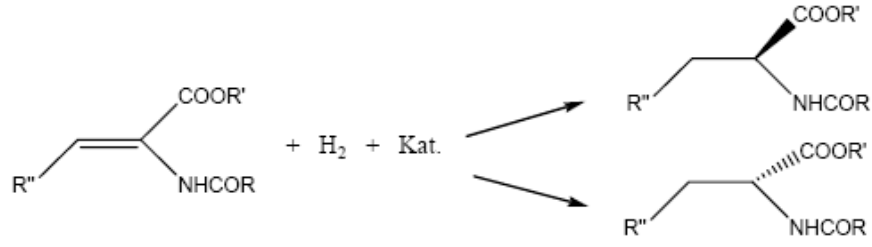
Akrilaldehitin hidrojenasyonunda alken veya aldehit veya her iki fonksiyonel grubun hidrojenasyonu kimyasal seçicilik olarak ifade edilmektedir (Şekil 1.2).

1.2.b. Bölgesel (regio) seçicilik: Stirenin hidroformilasyon reaksiyonunda uç karbon atomuna veya içteki internal karbon atomuna formil grubunun katılmasıyla doğrusal ya da dallanmış reaksiyon ürünleri elde edilmektedir (Şekil 1.3). Bu seçicilik türü regio seçicilik olarak ifade edilmektedir.



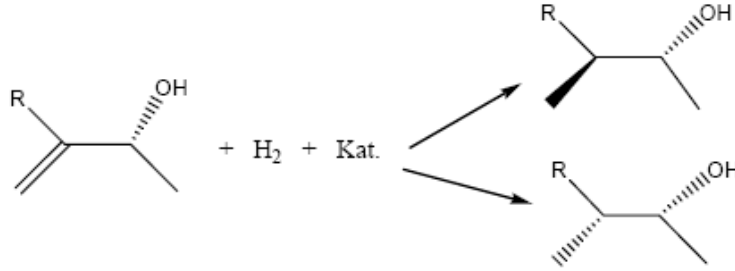
Şekil 1.3. Stiren hidroformilasyonunda bölgesel (regio) seçicilik

1.2.c. Enantiyo seçicilik: Enantiyomerler üst üste çakıştırılmayan ve biri diğerinin ayna görüntüsü olan moleküllerdir. Kiral moleküller enantiyomerlik gösterir. Kiral olmayan bir substratın hidrojenasyon reaksiyonu sonucunda enantiyomer ürünler elde edilebilmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Enantiyo seçicilik

1.2.d. Diastereo seçicilik: Diastereo izomerler ayna görüntüleri aynı olmayan (enantiyomer olmayan) stereoizomerler olarak tanımlanır. Bir katalizör varlığında stereojenik merkez içeren bir substrata H_2 'nin katılmasıyla iki diastereomer elde edilebilir (Şekil 1.5). Bu tür reaksiyon seçiciliği diastereo seçicilik olarak ifade edilir.



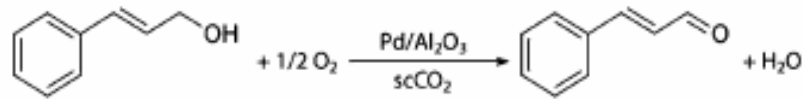
Şekil 1.5. Diastereo seçicilik

Geçiş metallerinin çoğu ve bazı iyonların yanında, moleküller ve iyonik yapıdaki bazı kimyasal bileşiklerde katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin, nişastanın şekere dönüşümü H^+ iyonları, hidrojen peroksidin parçalanması Fe^{+3} iyonları, kükürt dioksitin yükseltgenmesi NO_2 molekülleri, etil alkolün termal parçalanması ise Al_2O_3 ile katalizlenmektedir. Bu katalizörlerden H^+ , Fe^{3+} ve NO_2 tepkime sistemi ile aynı faz içinde buldukları halde Al_2O_3 tepkime sisteminde ikinci bir faz olarak yer almaktadır. Tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz, tepkime karışımında ikinci faz olarak bulunan bir katalizöre ise heterojen katalizör ve yapılan işleme heterojen kataliz

denir. Gerek homojen gerekse heterojen katalizörlerin uygun reaksiyon koşulları altında seçiciliği ve aktifliği günümüzde halen araştırma konusudur. Diğer taraftan katalizörün reaksiyon ortamından ayrılmasının güçlüğü, maalesef endüstride geniş alanlarda kullanımının yayılmasını kısıtlayan önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır.

1.2.1. Heterojen kataliz

Heterojen katalizleme, reaktör konfigürasyonundaki ve katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide kimyasal madde sentezlenmesinde kullanılan ve tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır. Heterojen katalizlemede katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarındandır. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO ve Fe_2O_3 , asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 bileşikleridir.

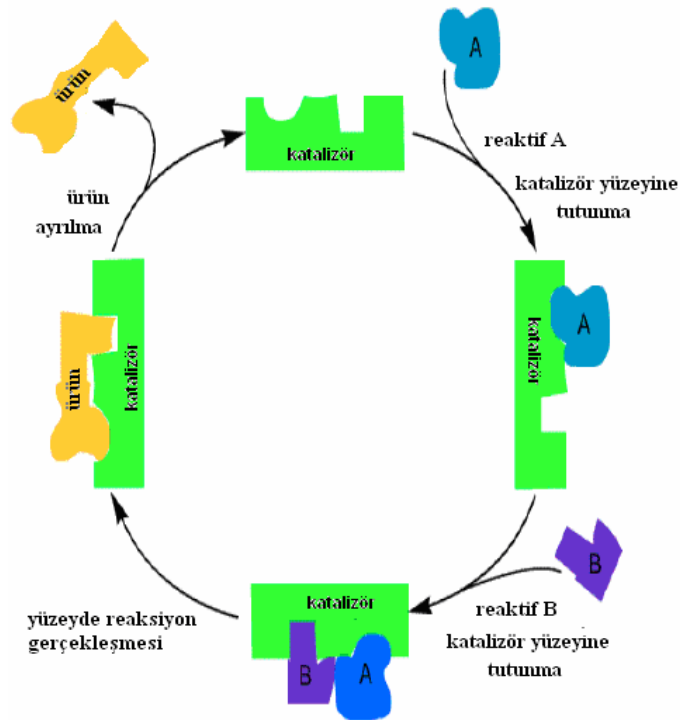


Şekil 1.6. Pd-katalizli $scCO_2$ ortamdaki sinamil alkolün moleküler oksijen ile sinamilaldehite oksidasyon reaksiyonu

Sanayide kullanılan heterojen katalitik tepkimelere örnek olarak; Haber prosesi, sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksitin kükürt trioksite yükseltgenmesi (Pt yada V_2O_5), molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların kraking adı verilen işlem ile benzine dönüşümü (SiO_2/Al_2O_3), karbonmonoksit ile hidrojenden metanol oluşumu (ZnO) verilebilir (Şişman, 2007).

Katalizörlerin çalışma mekanizması günümüzde de tam olarak bilinmemekle beraber katalizörlerin çalışması genel ve basit olarak Şekil 1.7.'de görüldüğü gibi şu basamaklardan yürüdüğü ileri sürülmektedir:

- Reaktiflerin katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması,
- Katalizör yüzeyi ile reaktif moleküllerin arasında birçok küçük etkileşimler meydana gelerek reaktiflerin daha aktif hale gelmesi
- Reaksiyonun gerçekleşmesi
- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması



Şekil 1.7. Basit katalitik dönüşüm şeması

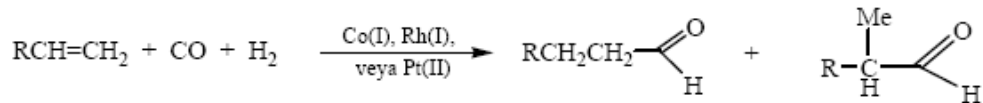
İyi bir katalizörün, reaktifleri kendi yüzeyine reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ancak ürünlerin yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf bağlayabilmesi gereklidir. Örneğin gümüş yüzeyinde reaktif molekülleri yeterince kuvvetli tutamaz. Tungsten ise bu durumun tam tersi şeklinde davranarak reaktif molekülleri aşırı kuvvetli bir şekilde yüzeyinde tutar ve ürün moleküllerin yüzeyden ayrılması güçleşir. Bu iki durum nedeniyle bu iki metal iyi birer katalizör değildir. Platin ve Nikel metalleri ise reaktifleri yüzeylerinde reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ürünleri de yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf tutarlar (Şişman, 2007).

1.2.2. Homojen kataliz

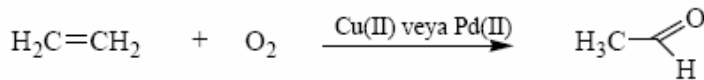
Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Reaktantlar katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Homojen katalizlemede katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri artırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir. Bu amaçla çok sayıda ligand sentezlenmiştir.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan bazı önemli homojen katalitik tepkimeler aşağıda verilmiştir (Shriver ve Atkins, 1999).

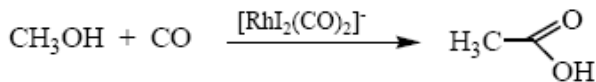
Alkenlerin hidroformillenmesi (Okso süreci)



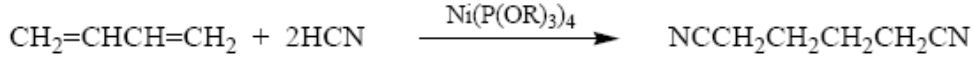
Alkenlerin oksitlenmesi (Wacker süreci)



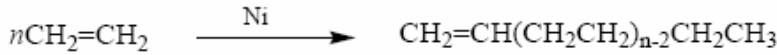
Metanolün asetik aside karbonillenmesi (Monsanto süreci)



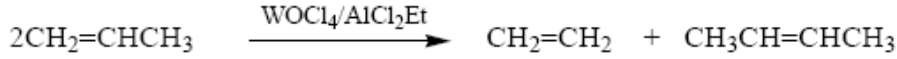
Bütadienin adiponitrile hidrosiyanürilenmesi



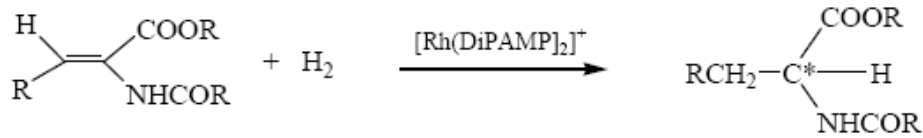
Etenin oligomerleşmesi



Olefin metatezi (alken dismütasyonu)



Prokiral alkenlerin asimmetrik hidrojenlenmesi



Homojen kataliz reaksiyonlarında, reaktant ve katalizörün her ikisinde aynı fazda bulunur. Homojen katalizleme, daha uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi ve seçiciliğin yüksek olması gibi avantajlarının yanında, pahalı katalizörlerin geri kazanım zorluğu vardır. Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir. Genellikle 150°C'nin üzerinde bozunurlar. Ürünleri katalizörden ayırmak için uygulanan indirgenmiş basınçta distilasyon işlemi pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için ayırma problemine çözüm olamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodlarında katalizörün geri kazanımı yerine kaybına neden olduğu için tercih edilmemektedir. Ürünlerin reaktantlardan ayrılma güçlüğü ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması, homojen katalizin diğer dezavantajlarındandır.

Homojen katalizlemede katalizör aktivitesinin ve seçiciliğın yüksek olması nedeniyle atık problemi azalmakta ve ürünlerin saflaştırılması kısmen daha kolay olmaktadır.

1.3. Alternatif Reaksiyon Sistemleri

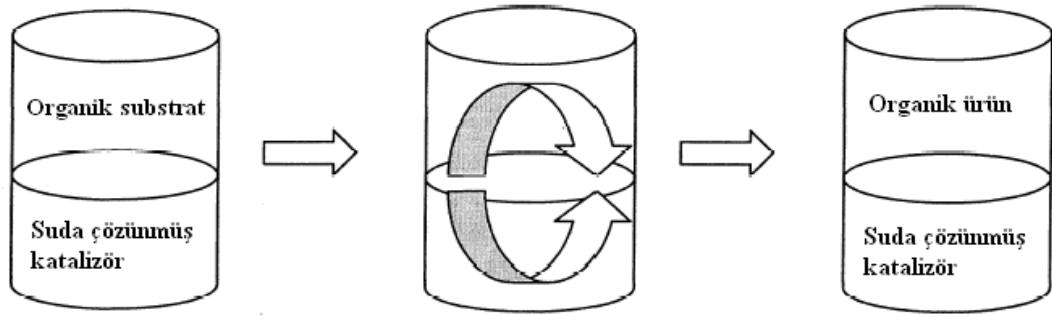
Son yıllarda çevreye ve insan sağığına zarar vermeyen çözücülerin kullanımı ve geliştirilmesi modern kimyanın önemli çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan çözücüler genellikle toksik etkiye sahiptir ve çevre-insan sağığı açısından kullanımı belirli kurallara tabidir. Bunun yanında hassas kimyasalların sentezinde (özellikle ilaç ve kozmetik kimyasında) bu toksik çözücülerin reaksiyon ürünlerinden tamamen ayrılması oldukça zahmetli işlemler gerektirir ve bu bazen imkansız hale gelmektedir. Diğer yandan katalizör olarak kullanılan toksik etkiye sahip ağır metallerin (Rh, Ru, Pd, Pt, Co v.b.) ürünlerdeki kontaminasyonu önemli ve çözülmesi gereken problemlerdendir. Bu nedenle endüstride kullanılan toksik organik çözücülerin yerini alabilecek çevre dostu, zararsız çözücülerin kullanımı ve pahalı katalizörlerin geri kazanım problemlerini çözmek için alternatif reaksiyon sistemleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu reaksiyon sistemleri; iki veya daha çok fazlı sistemler, iyonik sıvılar ve süperkritik akışkanlardır.

1.3.1. İki fazlı sistemler

Bu sistemlerde katalizör çözücü fazında reaktantlar ise diğer fazda çözünmektedir, iki faz birbiri ile karışmamaktadır. Bu sistemler katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanımı için oldukça uygundur. Fakat reaksiyon hızı, reaktantların fazlar içinde ve arasındaki kütle transferi ile sınırlanmaktadır. İki fazlı reaksiyon sistemleri sulu iki fazlı ve florlu iki fazlı sistemler olarak iki grupta incelenebilir.

1.3.1.1. Sulu iki fazlı sistemler

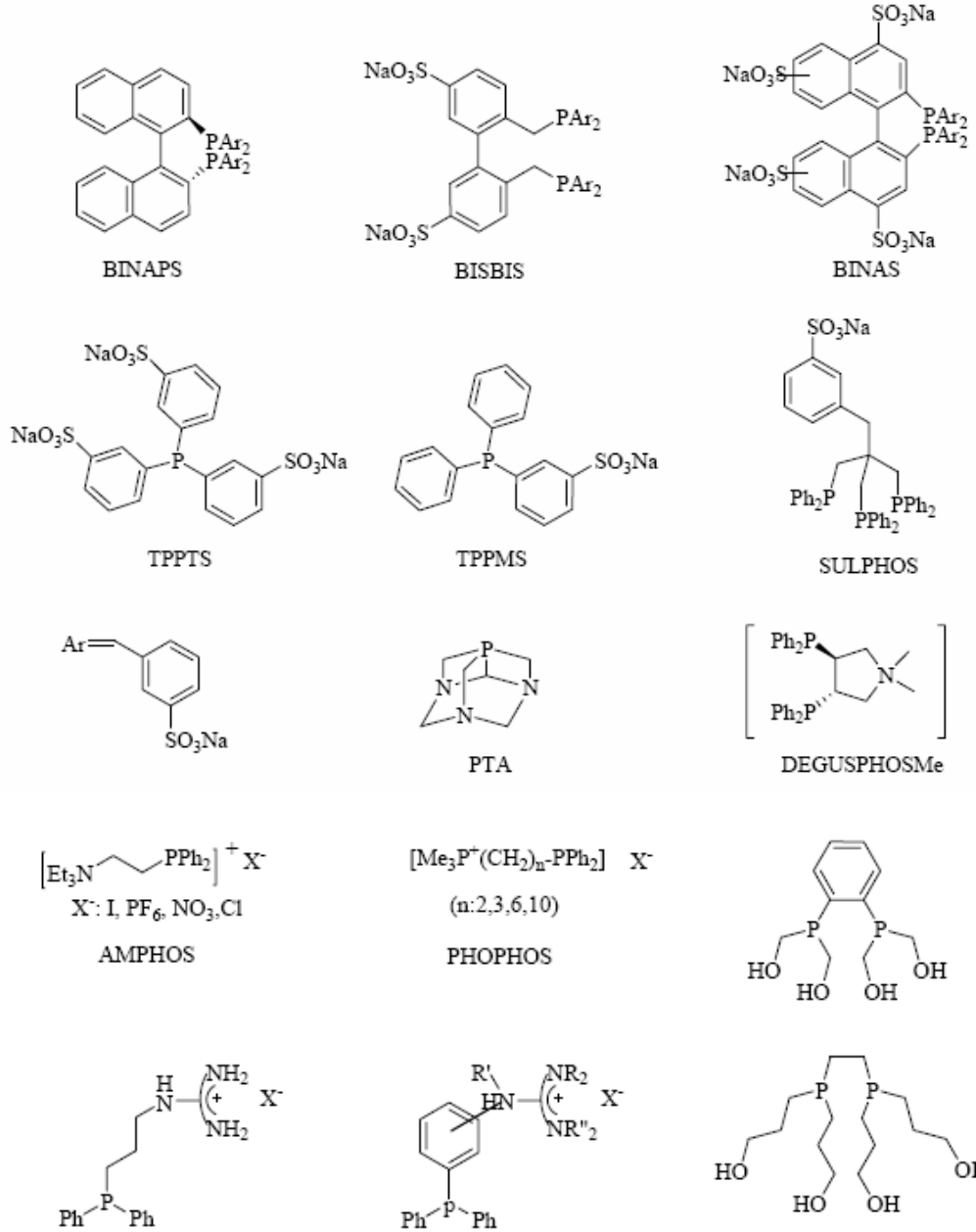
Bu sistemlerde suda çözünen katalizörün bulunduğu sulu faz ile reaktantların bulunduğu organik faz etkileşim halindedir. Reaksiyon su fazında veya su-organik ara yüzeyinde meydana gelir (Şekil 1.6). Reaksiyon bitiminde ürünlerin bulunduğu organik faz su fazından kolaylıkla ayrılır.



Şekil 1.8. Sulu iki fazlı sistem

Sulu iki fazlı sistemler suda çözünebilir bir katalizör kullanmayı gerektirir. Katalizörün sudaki çözünürlüğü, çözünmeyi sağlayacak uygun ligandların metale bağlanması ile gerçekleştirilir. Sulu ortamda organometalik katalizde fosfin türevi ligandlar önemli rol oynar. Bazı nötral fosfinler su molekülleriyle hidrojen bağı oluşturarak suda çözünebilmektedir. Bu ligandlar genellikle yapılarında N ve O atomları içerirler. 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantan (PTA), tris(hidroksimetil)fosfin, $P(CH_2OH)_3$, ve polieter zincirleri içeren bazı fosfinler bunlara örnek verilebilir. Fakat çoğunlukla suda çözünmeyen tersiyer fosfinler yapılarına sülfonat, sülfat, fosfanat, karboksilat, fenolat, quaterner amonyum gibi iyonik veya polar süstitüentlerin modifiye edilmesiyle sulu iki fazlı sistemde çözünür ligand olarak kullanılmaktadırlar. Sülfolanmış fosfinler apolar organik çözücülerin çoğunda çözünmezler. Endüstriyel ve akademik çalışmalarda sulu katalizde kullanılan en önemli ligandlar sülfolanmış tek dişli fosfinler (trifenilfosfin monosülfonat (TPPMS) (Ahrland ve ark., 1958), trifenilfosfin trisülfonat (TPPTS) (Kuntz, 1987) ve sülfolanmış iki dişli tersiyer fosfinlerdir (*2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin*

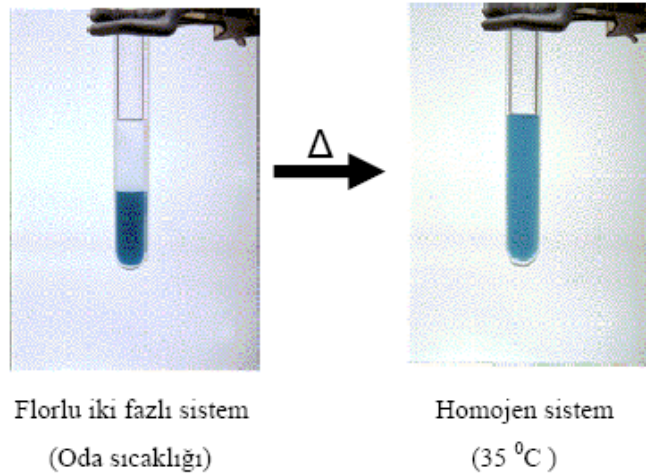
(BINAPS) (Wan, 1994), 2,2-bis((difenilfosfino)metil)-1,1-difenil sülfonat (BISBIS) (Kohlpaintner ve ark., 1992), 2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin sülfonat (BINAS) (Herrmann ve ark., 1995). Şekil 1.9'da sulu iki fazlı sistemde kullanılan ligandlara örnekler verilmiştir.



Şekil 1.9. Sulu iki fazlı sistemlerde çözünebilen ligandlar

1.3.1.2. Florlu iki fazlı sistemler

Florlu iki fazlı sistemler ilk olarak 1994'de Horvath ve Rabia öncülüğünde geliştirilmiştir (Horvath ve ark., 1994). Bu sistemlerde kullanılan yüksek yoğunluğa sahip florlu karbon çözücülerinin hidrokarbon çözücüleri ile karışabilirliği çok düşüktür. Yapılarında perflorlu (uzun flor zinciri) alkil grupları içeren katalizörler florokarbon çözücülerinde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Florlu iki fazlı sistemlerde katalizör florlu çözücüde, reaktantlar hidrokarbon fazında çözünmektedirler. Florlu iki fazlı sistemlerin bir avantajı, bazı kombinasyonlarda sıcaklığın artırılması ile sistem tek fazlı duruma geçilebilmekte ve soğutulunca tekrar iki fazlı hale dönebilmektedir (Şekil 1.10) (Gladysz ve ark., 2004).



Şekil 1.10. Florlu iki fazlı sistem

Reaksiyon iki faz arasında kütle transferi (termodinamik faz dengesi) ile kontrol edilebilmektedir. Reaksiyon sonunda fazlar birbirinden ayrılmakta ve katalizör bir fazda, ürünler diğer fazda toplanmaktadır. İki fazlı sistemlerde de toksik organik çözücüler kullanılmakta ve organik çözücünün diğer fazdaki dağılım fonksiyonu asla sıfır olmamaktadır. Bu yöntemle katalizörün geri kazanımı problemi

çözülmesine rağmen, ürünlerin organik çözücülerden uzaklaştırılması problemi hala devam etmektedir.

Florlu iki fazlı sistemlerde kullanılan bazı florlu çözücüler ve bunların flor içermeyen benzerlerinin polariteleri Çizelge 1.2’de verilmiştir (Gladysz ve ark., 2004).

Çizelge 1.1. Florokarbon ve hidrokarbon çözücülerin dağılma katsayıları

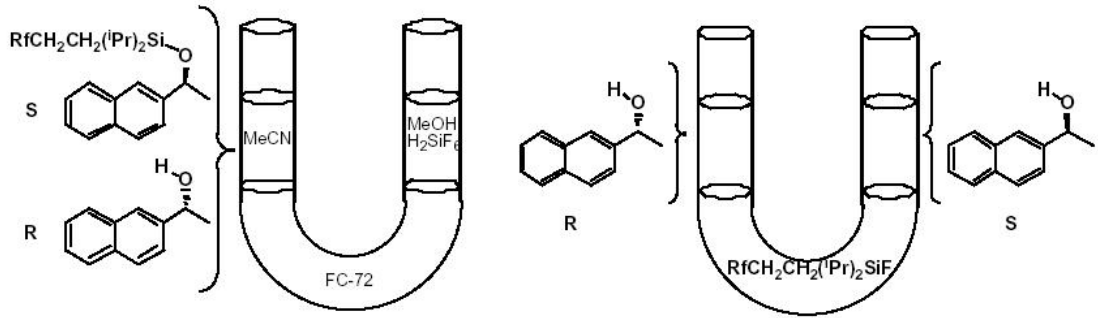
Çözücü	P _s	Çözücü	P _s
CF ₃ C ₆ F ₁₁	0.46	CH ₃ C ₆ H ₁₁	3.34
C ₈ F ₁₆	0.58	C ₈ H ₁₆	3.31
C ₆ F ₁₄	0.00	C ₆ H ₁₄	2.56
C ₈ F ₁₈	0.55	C ₈ H ₁₈	2.86
C ₁₀ F ₁₈	0.99	C ₁₀ H ₁₈	4.07
(C ₄ F ₉) ₃ N	0.68	(C ₄ H ₉) ₃ N	3.93
C ₆ F ₆	4.53	C ₆ H ₆	6.95
CF ₃ C ₆ H ₅	7.03	CH ₃ C ₆ H ₅	6.58
CF ₃ CO ₂ CH ₂ CF ₃	7.74	CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₃	6.96
CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂ OH	9.76	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	7.62
(CF ₃) ₂ CHOH	11.08	(CH ₃) ₂ CHOH	7.85

Ps: Dağılma katsayısı

1.3.2. Üç fazlı sistemler

Florlu bir faz ile birbirinden ayrılmış iki organik fazdan oluşan sistemler üç fazlı sistemler olarak adlandırılırlar. Florlu faz iki organik çözücü arasında bir bariyer görevi görür. İki faz arasındaki madde transferi sadece florlu fazdan geçebilen moleküller için mümkündür. Florlu üç fazlı reaksiyonlar özellikle florlu zincirlerin

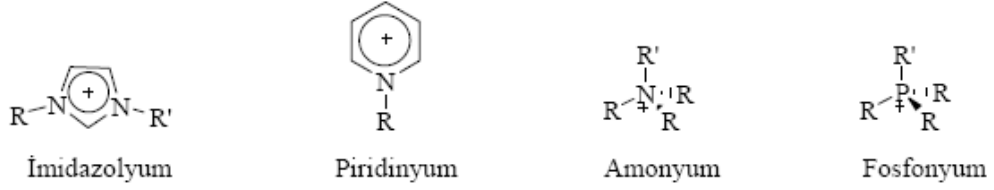
reaktanttan uzaklaştırılması için kullanışlıdır. Florlu iki fazlı sistemlerde olduğu gibi kullanılan florlu çözücülerin miktarı azdır. Üç fazlı sistemler, genellikle florlu zincirleri molekülün yapısından uzaklaştırmak için kullanılır Çünkü bazı reaksiyonlar zincirlenmiş ürünleri zincirlenmemiş safsızlıklardan ayırma ile meydana gelmektedir. Bu tip reaksiyonlar bir U-tüpte gerçekleştirilir (Şekil 1.11). Substrat organik fazlardan birine eklenir. Ürün ise diğer organik fazda oluşur. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi enantiyomer bir molekül florlu faz vasıtasıyla soldaki organik fazdan sağdaki organik faza geçmektedir. Florlu fazdan geçen molekül, yapısındaki flor zincirlerini bu fazda bırakarak diğer faza geçmektedir (Luo ve ark., 2002).



Şekil 1.11. Üç fazlı reaksiyon sistemi

1.3.3. İyonik sıvılar

İyonik sıvılar, oda sıcaklığı veya reaksiyon sıcaklığında sıvı halde bulunan tuzlardır. Oldukça düşük buhar basıncına sahiptirler ve 200°C'nin üzerinde termal olarak kararlıdır. Bunlar iyonik katalizörleri çözme gücüne sahiptirler. İyonik sıvıların yaygın olan anyonik parçaları $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[NO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[Cl]^-$ ve $[Br]^-$ anyonlarıdır. Şekil 1.10'da iyonik sıvıların yaygın olan kationları gösterilmiştir.



Şekil 1.12. İyonik sıvıların katyonik parçaları

[EtNH₃][NO₃] (12°C’de sıvı halde bulunur) 1914’de ilk kez rapor edilmiştir (Walden, 1914). 1940’da Hurley ve Weir kloroalüminat anyonu içeren iyonik sıvıları elektrokimya çalışmalarında kullanmışlardır. 1970 yıllarında Wilkens ve ark., elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmak üzere 1,3-dialkilimidazolyum tuzlarını geliştirmişlerdir (Wilkens ve ark., 1982). Fakat iyonik sıvıların sentetik kimyada kullanımı son bir kaç yıldır yaygın hale gelmiştir.

1.4. Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemlerinin karşılaştırılması

Endüstrideki kullanımına göre ana hatlarıyla katalizörler, homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır. Heterojen katalizör olayında, katalizör reaksiyon ortamı içinde ayrı bir faz olarak görünür, yani tepkimeye giren sıvı veya gaz tepkenlerin yanında katı bir faz olarak bulunur. Heterojen katalizörlerin aktif bölgeleri, moleküler yapısının kesikli yada parçalı olmamasından dolayı da çözülmesi kolay değildir ve reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi çok zordur (Spessard and Miessler, 1997).

Heterojen katalizlenmiş bir çok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşurlar ve katalizör, tepken ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Heterojen katalizin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, katıda ki yüzey atomlarının *d* orbitalleri ve *d* elektronlarının önemli işlevlerinin olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizin en önemli yanı gaz yada çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi

göremezler. Bu görevi yapan bölgelere **etkin bölgeler** denir. Temelde heterojen kataliz; tepkenlerin adsorplanıp yüzeye yayılması, etkin bölgede tepkime ve adsorplanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden uzaklaşması basamaklarından oluşur (Petrucci ve Harwood, 1995).

Homojen katalizörlerde ise, girenlerle birlikte reaksiyon boyunca çözünebilen katalizörlerdir. Bu katalizörler, tepkimede tepkenler ve ürünler ile beraber çözücü içinde homojen olarak çözünürler. Geçiş metal kompleksi olan homojen katalizörlerin önemi, heterojen katalizörlerin baskın bir şekilde kullanıldığı kimya endüstrisinde hızla artmıştır (Spessard ve Miessler, 1997; Crabtree, 1990). Sanayide yüksek seçiciliği olan homojen katalizörlerin geliştirilmesine ilgi duyulması sürpriz değildir. Amaca uygun olarak yapılandırılmış katalizör molekülleri, tepkimelere yüksek bir seçicilik kazandırabilir. Bu nedenle homojen katalizör sistemleri, heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışılmaları daha kolaydır (Miessler ve Tarr, 1999).

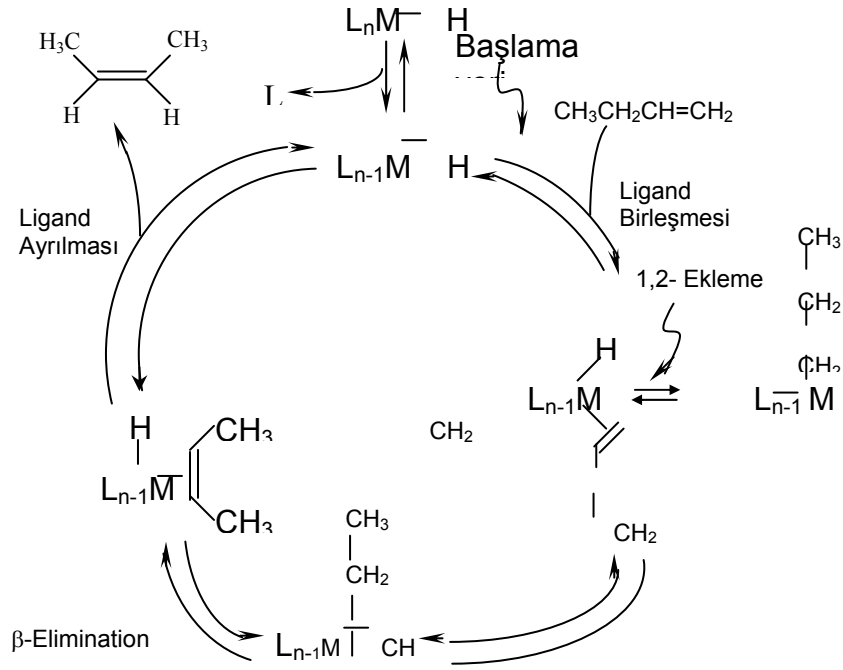
Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması

Özellik	Homojen Kataliz	Heterojen Kataliz
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Reaksiyon koşulları	Yumuşak	Zor
Katalizörün ömrü	Değişken, kolayca zehirlenir	Uzun
Kararlılık	Kararsız olabilir	Çok kararlı
Katalizörün geri kazanımı	Güç ve pahalı	Kolay
Kullanılan atomlar	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü sınırlaması	Yok	Var

Homojen katalizörlerin aktif bölgeleri, parçalı moleküllerden yani metal ve buna bağlı ligandlardan oluşmuş olması yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde spektroskopik olarak çözümlenmesi için kolaylık sağlar. Ayrıca reaksiyon mekanizması nispeten standart teknikler kullanarak da belirlenebilir. Homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre çok fazla seçici ve düşük ısı kararlılığının yanında substratla değişimi çok kolay olması, bilinen avantajlarıdır ve üründen ayrılmasının zor olması ve genelde toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması ise bu sistemin dezavantajıdır (Spessard and Miessler, 1997; Crabtree, 1990).

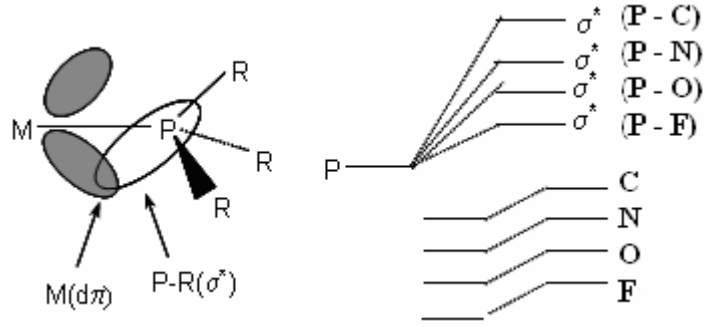
1.5. Rodyum fosfin katalizörleri

Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin katalizör kullanılması ile düşmesinin nedeni, katalizör ile tepkimeye giren maddeler arasındaki etkileşimle yani bu maddelerin katalizörün yapısında bulunan metale koordine olmasındandır. Bu etkileşime metal-ligand etkileşimi diyebiliriz. Bir çok organik ligand içeren kompleksler 18 elektron kuralına uyarak kararlı yapıya ulaşırken, 16 değerlik elektronuna sahip kararlı organometalik bileşiklerin sayısı az değildir. Özellikle 9. ve 10. grup (grup VIII) elementlerinin Rh(I), Ir(I), Pd(II) ve Pt(II) gibi d^8 iyonları, kararlı 16 elektron kompleksleri oluştururlar. Kare düzlem yapıdaki bu komplekslerde metalin d orbitallerinin yarıma enerjisi çok büyük olduğundan metalin d orbitallerinden biri çok yüksek enerjiye sahiptir ve d^8 iyonunda boş kalmaktadır. Böyle yüksek enerjili bir orbitalin dolu olması kompleksi kararsız kılacağı için, sekiz elektron da ligantlar tarafından sağlanarak 16 elektrona tamamlanır (Tunalı ve Özkar, 1999). Şekil 1.13.'de metal-ligand etkileşimi açık bir şekilde görülmektedir. Bu katalizlenme olayında, ligandın metalden ayrılma basamakları, bağ birleşmesi, bağ oluşumu ve bağların kırılmasının tamamı bir devirlik dönüşte tamamlandığı görülür. Her çevirim boyunca, yeni çevirime katılabilmek için katalizör yeniden oluşur. Katalizörün etkili olması için bu işlem yüzlerce kez tekrarlanır ve ürün oluşur (Spessard and Miessler, 1997).



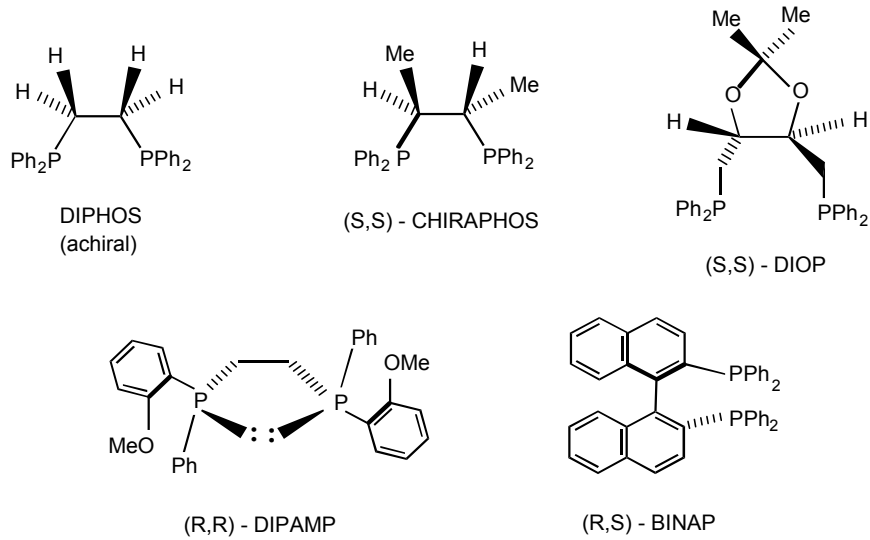
Şekil 1.13. Çift bağ izomerleşmesini gösteren katalitik halkanın diyagramı

Rodyum-fosfin katalizör sistemlerini anlamak için ayrıca fosfin ligandlı kompleksleri irdelemek gerekir. Fosfin ligandlar içerisinde tersiyer fosfinler (PR_3) önemli bir yer teşkil eder. Fosfinler de NH_3 'le benzer şekilde, merkez atomu üzerinde metale bağlanabileceği bir çift elektron içerir. Fakat buna rağmen NH_3 'e benzemeyen yönü ise alkil fosfinler, π bağı içeren zayıf asitlerdir. PF_3 'ün asitliği ise, CO ile hemen hemen aynı büyüklükte olup bu gruplar içerisinde en fazladır. Tersiyer fosfinlerin artan asitlik derecesi; $PF_3 \approx CO > PCl_3 > P(NR_2)_3 > P(OAr)_3 > P(OMe)_3 > PAr_3 > PMe_3$ şeklindedir. Şekil 1.14.'de görüleceği gibi, P-R bağının σ^* orbitalleri fosfin ligandının metal kompleksi içinde alıcı rolü oynar. Bu yüzden daha elektronegatif olan atom, fosfora bağlanmıştır ve P-X bağının boş σ^* orbitali de daha düşük enerjili olana ve daha erişilebilir olana hareket eder. Buna göre PF_3 , florların yüksek elektronegatifliği sonucu, en zayıf verici ve en kuvvetli alıcıdır. Buna karşılık PMe_3 en kuvvetli verici, en zayıf alıcıdır. (Crabtree, 1990).

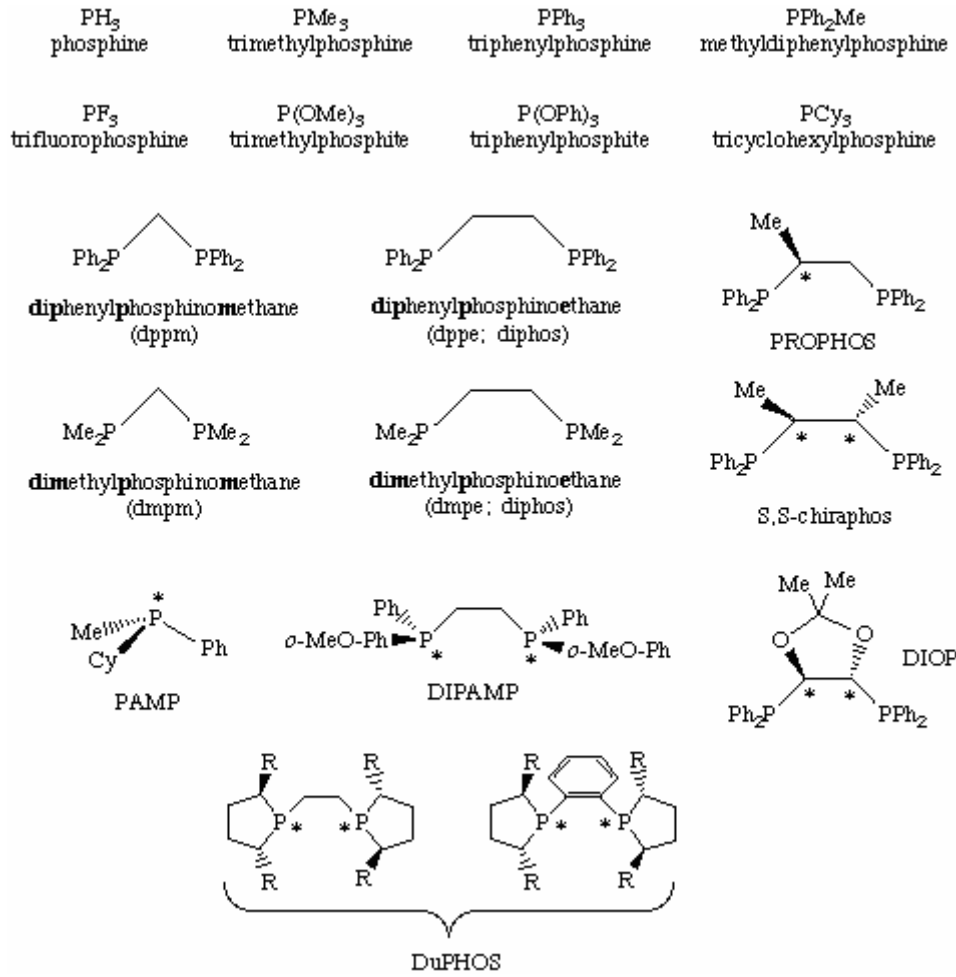


Şekil 1.14. Fosfor bileşiğinin metalle ve diğer gruplarla yaptığı σ^* bağlarının gösterimi

Fosforun bu bilinen orbital ve bağ özelliklerinin dikkate alınarak Şekil 1.15.'de görülen birçok fosfin ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandların rodyum metaliyle etkileşmesi sonucu rodyum-fosfin katalizörünün ilkinin $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}]$ şeklinde Wilkinson gerçekleştirmiştir. Wilkinson katalizöründen sonrada benzer rodyum-fosfin katalizörleri sentezlenmiştir (Nogradi, 1987).



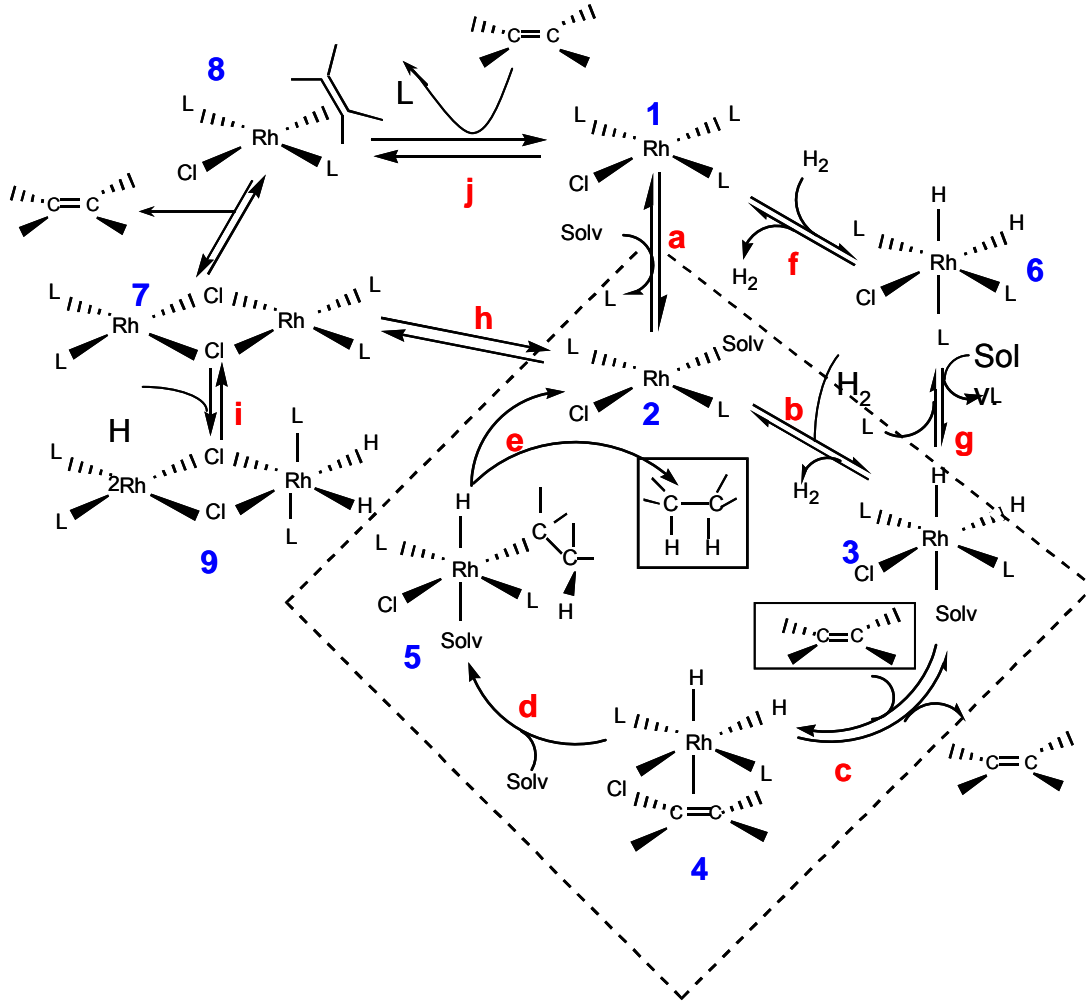
Şekil 1.15. Rodyum-fosfin katalizör sistemlerinde kullanılan fosfin ligandları (Spessard and Miessler, 1997)



Şekil 1.16. Rodyum - fosfin katalizör sistemlerinde kullanılan fosfin ligandlarının küçük hacimliden büyük hacimliye doğru sıralanışı (Spessard and Miessler, 1997)

Büyük hacimli fosfin ligandları, seçici kompleks oluşumunda önemli rol oynar. Örneğin, rodyumla yaptığı komplekslerde, rodyumun koordinasyonunu sınırlayarak, sterik engeli en az olan alkenlerin bağlanmasını sağlar. Büyük hacimli fosfinlerin bu özelliğinden dolayı, birkaç çift bağ içeren moleküllerde, en az engellenmiş olan çift bağlar indirgenir. Çok engellenmiş olan konumlar rodyuma etkin biçimde bağlanamazlar. Bundan dolayı çok hızlı tepkime vermezler. Sonuç olarak Wilkinson katalizörü, sterik engeli olamayan C=C bağlarının seçimli indirgenmesi için çok kullanışlıdır (Miessler ve Tarr, 1999). Yani bir diendeki iki çift bağdan biri sterik bakımdan daha az engelli ise, bu bağ seçici olarak indirgenebilir

Örneğin, $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ gibi organik metal kompleksler, sterik engeli olmayan çift bağları seçici olarak indirgerler, (Fessenden ve Fessenden, 1990).



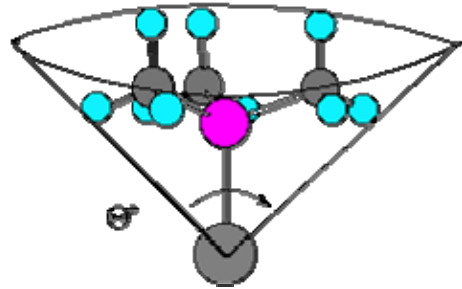
Şekil 1.17. Wilkinson katalizörü ile yapılan hidrojenasyon mekanizması
(Spessard and Miessler, 1997)

Şekil 1.17. detaylı incelenirse; normal hidrojenasyon şartları altında B bileşiğinden C bileşiği oluşur. 3 numaralı basamak; C dihidrit bileşiği üzerine, alken ligandının doğrudan etkisiyle başlar. Solventin C bileşiği içindeki Rh'a çok zayıf bir şekilde koordine olduğu düşünülmektedir. Stirenin eklenmesiyle kolay bir şekilde 18 elektronlu D bileşiği oluşur. 4 numaralı basamak hız belirleme basamağı olup, iki esaslı basamağın bileşimidir. 5 numaralı basamak, alkil ve hidrit gruplarının birbirleriyle ilgili olarak -cis pozisyonunda bulunması, B bileşiğinin ve etil benzen ürünün çabucak indirgenerek ayrılma ile oluşumundan ibarettir.

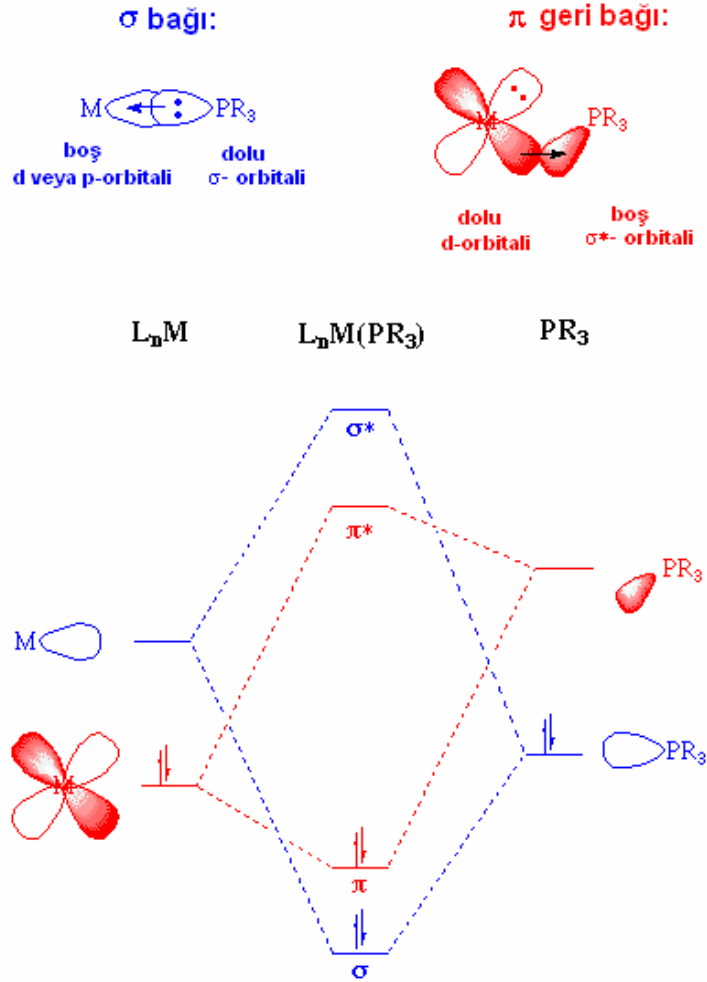
Fosfin ligandlarını mükemmel kılan önemli özelliklerinden bir tanesi de sterik etkilerinin kolayca kontrol edilebilmesi sayesinde metalin katalitik aktifliğinin de kontrolünün mümkün olabilmesidir. Örneğin bir reaksiyonda fosfin ligandının ayrılması ilk basamakta gerçekleşiyorsa, reaksiyonun hızı daha büyük molekülü bir fosfin ligandının kullanılmasıyla artırılabilir. Eğer ayrılma bir problem ise, o zaman daha küçük molekülü bir fosfin ligandı kullanılabilir. Çizelge 1.3.'de fosfin ligandlarının konik açıları ve Şekil 1.18.'de ise fosfin molekülünün yapısı verilmiştir.

Çizelge 1.3. Bazı fosfin ligandları ve konik açıları

Fosfin ligandı	Konik Açı
PH ₃	87°
PF ₃	104°
P(OMe) ₃	107°
PMe ₃	118°
PMe ₂ Ph	122°
PEt ₃	132°
PPh ₃	145°
PCy ₃	170°
P(t-Bu) ₃	182°
P(mesityl) ₃	212°



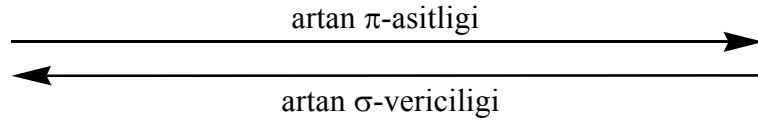
Şekil 1.18. Fosfin molekülünün yapısı



Şekil 1.19. Metal – PR_3 arasında sigma bağı ve pi-geri bağıın molekül orbital şeması ile gösterimi

P atomu üzerinde elektronegatif grupların etkisi arttıkça fosfin ligandının sigma-verici özelliği azalır. Aynı zamanda P atomunda pi-alıcı enerjisi düşer ve bununla birlikte geri-bağ yapabilme kabiliyeti artar. Bu bakımdan fosfinler sigma-verici ve pi-alıcı özellikleri bakımından değişiklik gösterebilirler. Substitüye olan grupların elektronik farklılıkları metal-fosfin kompleksinde, metal merkezinin

elektronik özelliklerini değiştirebilir. Bir başka deyişle, sentezlenen değişik fosfin kompleksleri, fosfin ligandının kimyasal çevresine bağlı olarak değişik pi-alıcı ve sigma-verici özellikleri gösterebilir. Aşağıda deneysel olarak elde edilmiş artan pi-asitlik ve sigma vericilik sırası görülmektedir:



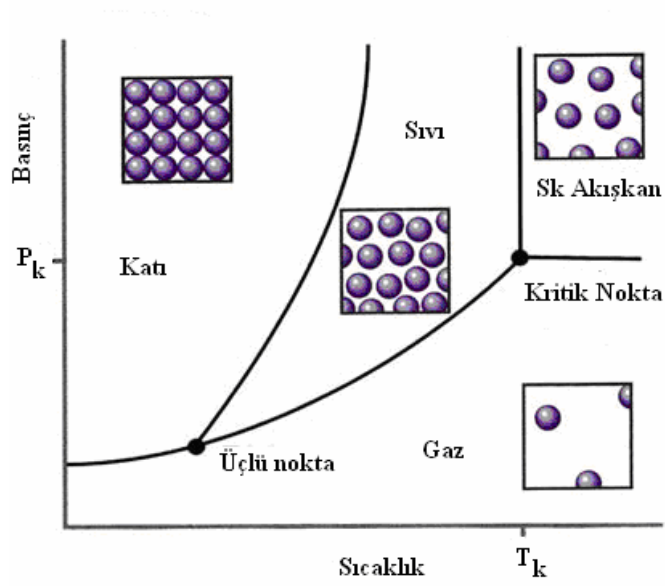
1.6. Süperkritik Akışkanlar

1.6.1. Süperkritik akışkanlar teknolojisi

Günümüzde modern organik ve inorganik kimyada önemli gelişmeler kaydedilmiş ve bu gelişmeler tıbbi ve zirai ilaç endüstrileri gibi birçok sektörde etkisini olumlu şekilde göstermiştir. Bu endüstrilerde kullanılan kimyasalların büyük bir bölümünün sentezi organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmektedir. Kullanılan bu çözücülerin sentez ürünlerinden uzaklaştırılmasında büyük güçlüklerle karşılaşılması bir yana, daha da önemlisi bu çözücülerin neden olduğu toksinler ve bunlara bağlı artan çevresel kirlilikler insan sağlığında oldukça önemli tehditler oluşturmaya başlamıştır. Bu sebeple organik çözücülerin kullanımına karşı artan çevresel baskılar artmış ve birçok endüstri kuruluşunu yüksek tazminatlar ödemek zorunda bırakmıştır. Bütün bunlar araştırmacıları, alternatif sentez ve çözücü kullanımı yönünde araştırma çalışmalarını yapmaya itmiş ve **süperkritik akışkanlar** alanının ortaya çıkmasına neden olmuştur.

17.yüzyılda keşfedilmiş olan süperkritik akışkanların son 20 yılda geleneksel çözücülere alternatif olarak kullanılması yaygınlaşmıştır. Bir süper kritik akışkan kritik basınçtan öteye sıkıştırılmış ve kritik sıcaklığın üstüne kadar ısıtılmış bir madde olarak tanımlanır.

Süperkritik akışkan fiziksel hal olarak ne tam olarak sıvı ne de gaz özelliğe sahiptir, iki fazın karışımı gibidir. Faz diyagramında sıvı buhar eğrisinin sonunda yer alır ve gazın kritik sıcaklık (T_k) ve basınç (P_k) değerlerine sahip olduğu noktadan itibaren gözlenir (Şekil 1.20).

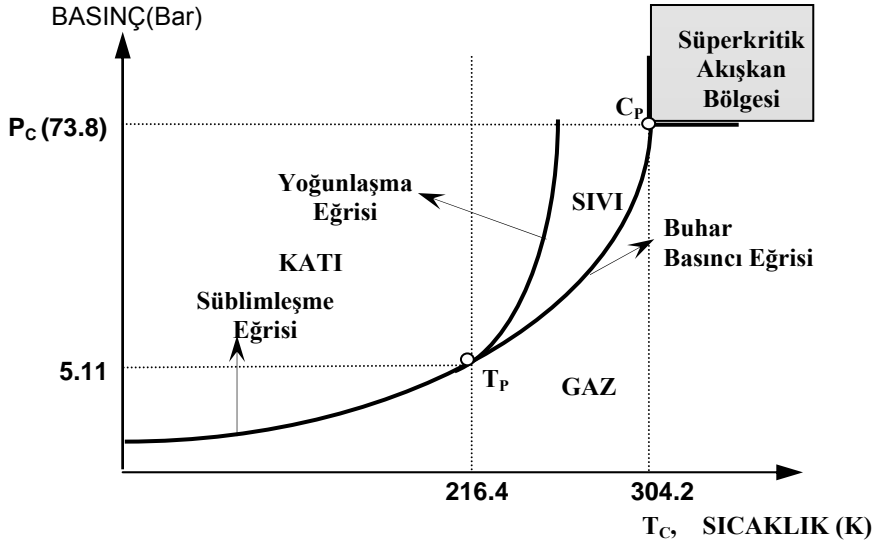


Şekil 1.20. Süperkritik Akışkanların Faz Diyagramı

Diyagramda belirtildiği gibi süperkritik bölge kritik noktada başlamakta ve sıvı buhar eğrisinin uç noktasına kadar uzanmaktadır. Bu nokta çözücü özelliklerinde en etkili değişimlerin gözlemlendiği noktadır.

1.6.2. Süperkritik Akışkanların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Maddelerin fiziksel hali basınç ve sıcaklığa bağlıdır.



Şekil 1.21. CO₂' e ait P – T diyagramı (Sears ve ark., 1991; Saus ve ark., 1993)

Örnek olarak, karbondioksitin değişik fazları basınç ve sıcaklığa bağlı olarak Şekil 1.21’de basınç-sıcaklık diyagramında gösterilmiştir.

Şekilde verilmiş olan diyagramda, **üçlü nokta** (T_P) adı verilen noktada, madde katı, sıvı ve gaz halindedir. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında kalan eğri, buhar basıncı eğrisi olup, bu eğri üzerinde madde sıvı ve gaz halinde bulunur. Buhar basıncı eğrisi, kritik basınç ve kritik sıcaklıkla belirlenmiş “kritik bölgede” sona erer (Satici, 1996). Doygun sıvı ile doymuş buharın tüm fiziksel özelliklerinin aynı olduğu bu konuma **kritik nokta** adı verilir. Kritik noktadaki sıcaklığa “kritik sıcaklık (T_C)” denir. Bu sıcaklığa karşılık gelen basınç değerine “kritik basınç (P_C)”, molar hacmine “kritik hacim (M_C)” ve yoğunluğuna da “kritik yoğunluk (δ_C)” adı verilir. Kritik noktada tümüyle ortadan kalkan sıvı faz, yalnızca üçlü nokta ile kritik nokta sıcaklıkları arasında bulunur (Montero ve ark., 1996). Böylece kritik sıcaklıkta bir madde basınç uygulaması ile hiçbir şekilde sıvı haline dönüştürülemez. Örneğin CO₂ molekülleri kritik noktada, gaz halinde olduğu gibi birbirinden bağımsız olarak davranırlar (Skoog ve Holler, 1996).

Bir madde için kritik sıcaklık, basınç ne olursa olsun, bu sıcaklığın yukarısında maddenin sıvı bir faz olarak bulunamayacağı bir sıcaklıktır (Skoog ve ark., 1998). Bu nedenle kritik sıcaklık noktasında ve üzerinde ayırma yüzeysiz tek sabit bir akışkan faz ortaya çıkar (Montero ve ark., 1996). Yani sıcaklığın yükselmesi

ve kritik sıcaklığa yaklaşılması ile birlikte, sıvı yüzey eğrisinde yayılma ve dağılma olmakta, böylece tek bir akışkan fazı oluşmaktadır. Bu bölgede ortaya çıkan akışkan faz, sıvı ve gaz özelliklerini birlikte taşır. Dolayısıyla kritik noktanın üzerinde basit bir kimyasal madde yada bileşik, ne sıvı ne de gaz olarak kabul edilmeyip, yalnızca akışkan olarak kabul edilir (Clifford ve Bartle, 1996).

Süperkritik akışkan ise, bir maddenin kritik sıcaklığının üzerine ısıtıldığı zaman elde edilen fiziksel hal olduğu için, hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir. Süperkritik bir akışkanın yoğunluğu gaz halinin yoğunluğundan 200 ile 400 katı daha fazladır ve hemen hemen sıvı halinin yoğunluğu ile aynıdır. Bu nedenle de süperkritik akışkanlar daha çok büyük ve uçucu olmayan molekülleri çözmeye elverişlidir (Skoog ve Holler, 1996).

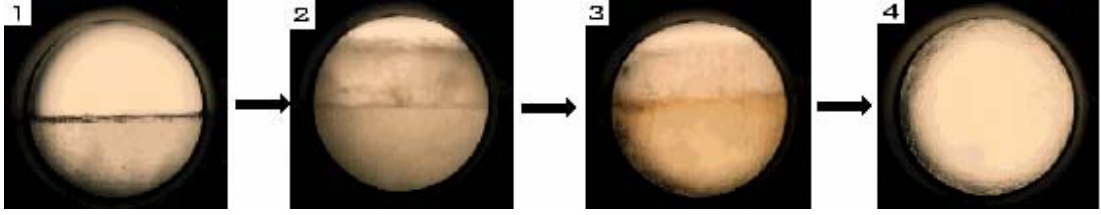
Süperkritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri genelde maddenin gaz ve sıvı hallerindeki özellikleri arasında yer alır.

Çizelge 1.4. Süperkritik akışkanların özelliklerinin, sıvıların ve gazların özellikleri ile karşılaştırılması* (Skoog, ve ark., 1998)

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

Çizelge 1.4.'de görüldüğü gibi süperkritik akışkanlar kütle transfer özellikleri ile gaz hale, yoğunluk ve viskozite özellikleri ile sıvı hale daha yakındırlar (Kemmere ve Meyer, 2005).

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan süperkritik akışkanlar kritik basınç ve sıcaklığına getirildiğinde iki fazlı sistemden tek fazlı sisteme geçmektedirler (Şekil 1.22.).



Şekil 1.22. Süperkritik akışkanların iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme geçişi

Süperkritik akışkanların büyük yoğunluk ve düşük difüzyon katsayıları, gözenekli ortamlardan çözücülerin ekstraksiyonu için bunlardan bazılarını oldukça çekici hale getirmektedir.

Reaksiyon ortamı olarak kullanıldıklarında süperkritik akışkanlar önemli avantajlara sahiptirler. Yoğunluk, dielektrik sabiti, viskozite ve geçirgenlik gibi fiziko-kimyasal özellikleri sıcaklık ve basıncın değişimi ile ayarlanabilmektedir. Kütle transferi oldukça hızlıdır. Gaz reaktantlarla oldukça iyi karışabilir ve ürünlerden kolaylıkla uzaklaştırılabilirler.

Aşağıda Çizelge 1.5.'de ise, Süperkritik Akışkan Kromatografisi'nde kullanılan bileşiklerden bazıları verilmiştir.

Bu bileşikler içinde kritik sıcaklık ve kritik basıncının düşük olması nedeniyle en avantajlı konumda bulunan bileşik, karbon dioksit olduğundan, günümüzde süperkritik akışkanlarla ilgili yapılan çalışmaların pek çoğunu bu bileşik üzerinde yoğunlaşmıştır.

Çizelge 1.5. Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri ve özellikler (Skoog ve ark., 1998; Saus ve ark., 1993)

AKIŞKAN	KRİTİK SICAKLIK $T_c(^{\circ}\text{C})$	KRİTİK BASINÇ $P_c(\text{atm})$	KRİTİK YOĞUNLUK $\delta_c(\text{g}/\text{cm}^3)$	400 atm'deki YOĞUNLUK $\delta(\text{g}/\text{cm}^3)$	KAYNAMA SICAKLIĞI $T_k(^{\circ}\text{C}),$ (1 atm)
CO₂	31.3	72.9	0.47	0.96	-73.5
N ₂ O	36.5	71.7	0.45	0.94	-
NH ₃	132.5	112.5	0.24	0.40	-33.5
H ₂ O	374.4	226.8	0.33	-	100
n-Butan	152.0	37.5	0.23	0.50	-0.4
Ethane	32.4	48.3	0.20	-	-88
Ethanol	243.4	63	0.28	-	78.4
n-Propan	96.8	42	0.22	-	-44.5
Dietileter	193.6	36.3	0.28	-	34.6
Triklorofloro metan	196.6	41.7	0.55	-	23.7
Klorotrifloro metan	28.8	39	0.58	-	-81.4

1.6.3. Süperkritik Akışkanların Kullanım Alanları

Karbondioksit, diazotmonoksit, amonyak, su, n-bütan, ethan, ethanol, dietileter vb. süperkritik akışkanlarla ilgili yapılan çalışmalar gün geçtikçe geliştirilmekte ve üzerinde çalışmalar halen devam etmektedir.

Süperkritik akışkanların endüstriyel uygulamalarına bakıldığında özellikle scCO₂'in, ekstraksiyon işlemlerinde kullanımı çok eskiye dayanmasına rağmen (1970'den beri kafeinsiz kahve ve çay üretimi gibi), kimyasal madde sentezinde reaksiyon ortamı olarak kullanımı son 10 yılda araştırma konusu olmuştur. Endüstrideki çeşitli, büyük çaplı uygulamalarına örnek olarak 1997'de Ford Motor Şirketi oto tamponu kaplama işleminde çözücü olarak CH₂Cl₂ yerine scCO₂ kullanmaya başlamıştır. Polimer sentezi teknolojisinde DuPont 275 milyon dolar harcayarak scCO₂ ortamında teflon ve diğer florlu polimerlerin üretimine başlamıştır.

İdeal bir homojen katalizlemede reaksiyon hızı yüksek olmalıdır. Bilindiği gibi gaz fazında gerçekleşen tepkimelerin sıvı ortamlarda olduğu gibi kütle transferi ve reaktantların çözünme problemi olmadığından, sıvı faz tepkimelerine göre reaksiyon hızı oldukça yüksek olmaktadır. Organik çözücü ortamında yapılan homojen katalizlemenin önemli eksikliklerinden bir tanesi reaktantların gaz olması durumunda bunun çözünürlüğünün ve/veya difüzyonunun çok düşük olmasıdır. Örneğin hidrojenasyonda H₂'nin organik fazdaki difüzyonu oldukça düşüktür. Bu durum reaksiyon hızını olumsuz yönde etkilemektedir. Süperkritik akışkan yoğunluk bakımından sıvı özelliğe daha yakın (bu da çözünürlüğü gaz ortamlara göre daha da artırmakta) ve geçirgenlik bakımından gaz özelliğine yakın olduğu için yine homojen katalizlemenin önemli bir problemi olan difüzyon problemini ortadan kaldırarak reaktantların birbirine karışım oranını arttırmakta, dolayısıyla reaksiyon hızını ve verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Reaksiyon bir reaktörde (batch veya akım halinde) gerçekleşmekte ve scCO₂ çözücü olarak kullanılabilir. Reaksiyon sonunda karbondioksitin kontrollü genişletilmesi ve uygun filtrasyon sistemlerinin yardımıyla çözücü ürünlerden ve katalizörden ayrılmış olarak elde edilebilmektedir.

Süperkritik akışkanlar ile ilgili teknikler ve yöntemler, ana hatlarıyla aşağıda verilmiştir (Proceedings of The 7th Meeting on Supercritical Fluids, 2000).

- 1- Partikül dizayn, mikronizasyon ve yeniden kristallendirme
- 2- Süperkritik akışkanlar içinde sentez
- 3- Hidrojenasyon ve hidroformülasyon
- 4- Süperkritik akışkan ekstraksiyonu
- 5- Süperkritik akışkan fraksiyonu
- 6- Süperkritik akışkan kromatografisi

Üzerinde çalışmaların yapıldığı araştırma konuları ise;

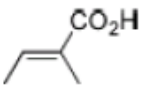
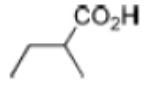

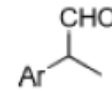

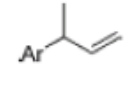
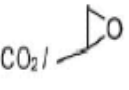
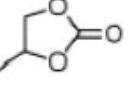
- 1- Farmakoloji ve ilaçlar (Reverchon ve Perrut, 2000; Knez, 2000; Mandel ve Wang, 2000)
- 2- Polimerler ve polimer katkı maddeleri (Liu ve ark., 2000; Shim ve ark., 2000; Crette ve DeSimone, 2000)
- 3- Tekstil boyaları (Bach ve ark., 2000; Shim ve ark., 2000)

- 4- Doğal ürünler (yağ, tütün, kahve, süt vb.) ve gıdalar (King ve ark., 2000)
- 5- Yüzey aktif ve temizlik maddeleri (Dahmen ve ark., 2000; Novak ve Knez, 2000)
- 6- Aerojeller, köpükler ve kozmetik ürünleri (Placin ve ark., 2000; Beckman, 2000)
- 7- Yağlar, lipitler, enzimler ve çeşitli katalizörler (Güzel ve ark., 2000, 2001; Deschamps ve ark., 2000; Lozano ve ark., 2000; Catchpole ve Proells, 2000; Owen ve Katrin, 2000)

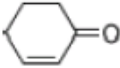
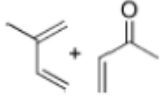
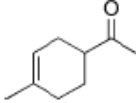
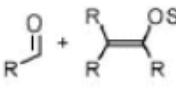
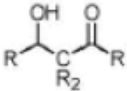
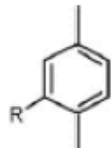
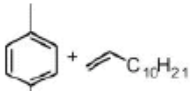

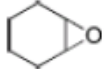

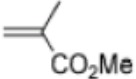
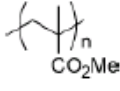
Süperkritik akışkanlarla ilgili konularda çalışma ve araştırma yapan ülkeler ise; ABD, Almanya, İtalya, İngiltere, Norveç, İsveç, Belçika, Hollanda, Çin ve Türkiye'dir (Proceedings of The 7th Meeting on Supercritical Fluids, 2000).

ScCO₂'in homojen katalizleme reaksiyonlarında yoğun kullanımı 1995 yılından itibaren başlamıştır. Çizelge 1.6.'da süperkritik karbondioksit ortamında yapılan çeşitli tepkime türleri verilmiştir (Şişman, 2007).

Çizelge 1.6. Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan çeşitli tepkime türleri

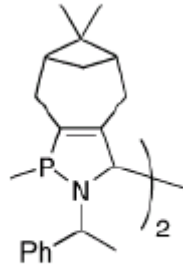
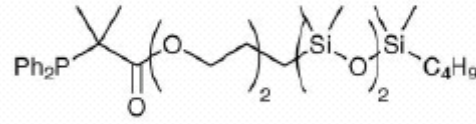
Reaksiyon	Substrat	Ürün	Katalizör
Hidrojenasyon			Ru(OAc) ₂ (H ₈ BINAP)
Hidroformilasyon			[Rh(cod)(EtDuPHOS)] ⁺ BARF ⁻
Hidrovinilasyon			[NiCl(allyl)] ₂ L ¹
Karbonilasyon			[PMe(C ₂ H ₄ R _f) ₃]I

Çizelge 1.6. (Devamı)

Oksidasyon	Sikloheksen		FeCl(tpfpp)
Diels-Alder			Sc(O ₃ SC ₈ F ₁₇) ₃
Aldol			Sc(OTf) ₃
Alkilasyon			CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H
Eşleşme	2PhI	Ph-Ph	Pd(O ₂ CF ₃) ₂ /P(2-furil) ₃
Epoksidasyon			Mo(CO) ₆
Esterifikasyon	RCO ₂ H/R'OH	RCO ₂ R'	CF ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H
Heck	PhI/Stiren		Pd(OAc) ₂ /PPh(C ₆ F ₅) ₂
Polimerizasyon			Co(tpfpp)
Sonogashira	PhI/PhC≡CH	PhC≡CPh	PdCl ₂ (PPh(CH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₃) ₂) ₂ , CuI

Çizelge 1.6. (Devamı)

Stille	ArI/PhSnBu ₃	Ar-Ph	PdCl ₂ (L ²) ₂
Suzuki	PhI/PhB(OH) ₂	Ph-Ph	PdCl ₂ (PPh(CH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₃) ₂) ₂

L¹L²

1.6.4. Süperkritik Akışkan Olarak Karbondioksit

Süperkritik karbondioksitin kritik basınç değeri (P_C) 73,8 atm olup, kritik sıcaklık değeri (T_C) ise 31,3 °C'dir. Bu sıcaklık ve basınç değerleri kritik noktaya (C_P) aittir. Bu noktadan itibaren karbondioksit ne sıvıdır ne de gazdır. Karbondioksitin üçlü noktada (T_P) katı, sıvı ve gaz karışımı denge halinde bulunur. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında kalan bölgede madde sıvı, buhar basıncı hattının altında kalan kısımda gaz, süblimleşme ve yoğunlaşma hattının üzerinde kalan kısımda ise katıdır (Sears ve ark., 1991; Saus ve ark., 1993).

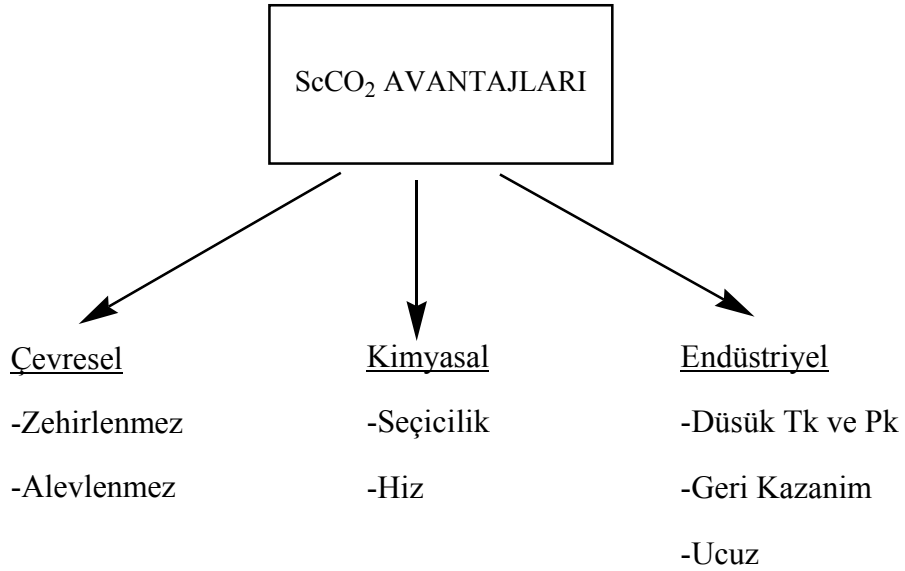
1.6.5. Süperkritik Karbondioksitin Avantajları

Süperkritik akışkan olarak karbondioksitin gerek kolay ve ucuz temin edilmesi bakımından gerekse uygulamadaki kritik koşullara uygunluğu ve pratikliği

bakımından (ki bu Çizelge 1.5.'de açıkça görülebilmektedir), bu alanda yapılan çalışmaların bir çoğunun karbondioksit gazı üzerinde yoğunlaşmasını sağlamıştır.

Çizelge 1.5. incelendiğinde, bileşikler içinde kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri en düşük olan bileşiğin CO₂ olduğu görülmektedir.

ScCO₂'in kritik şartlarının düşük olmasının yanında (31,3°C; 72,9 atm), sıvılar gibi çözme, gazlar gibi difüzyon özelliğine sahip olması; yanıcı-patlayıcı-toksik olmaması, sıcaklık ve basınçta yapılan küçük değişikliklerde çözme gücünde büyük değişiklikler göstermesi gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle, ileride oldukça fazla kullanım alanı bulacak çözücü olarak görülmektedir.



Şekil 1.23 Süperkritik karbondioksitin avantajları

1.6.6. Süperkritik Karbondioksitin Dezavantajları

ScCO₂'nin avantajlarının yanı sıra, çok fazla olmamakla beraber dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi, ilk yatırım maliyetinin oldukça yüksek olmasıdır. Eğer scCO₂ akışkan sisteminin kullanılacağı bir proses kurulmak istendiğinde, ilk kurulum aşamasında pek de ekonomik olduğu söylenemez. Diğer bir dezavantajı da, yüksek basınç sistemleri konusunda proste çalışanların daha deneyimli ve eğitilmiş olması gerekirken, yeterli düzeydeki eleman sayısının azlığıdır.

Çalışma alanı bakımından yeni bir alan olması nedeniyle, bu konuda eğitim görmüş ve deneyim sahibi kişiler bulmak oldukça güçtür.

Süperkritik karbondioksitin en büyük dezavantajı mevcut katalizörlerin organik çözücü kullanımına göre sentezlenmiş olmasıdır. Bu nedenle çeşitli tepkimelerde kullanılan katalizörler, scCO₂'de çok az çözünmektedir. Ayrıca mevcut katalizörlerin organik çözücülere göre dizayn edilmesi, çalışmalar için materyal ve metot sıkıntısı doğurmakta ve çözünme problemleri yaşanmaktadır. Literatürlerde bu problemlerin aşılmasıyla ilgili olarak, süstitüe flor içeren organik bileşiklerin scCO₂'de çözünürlüklerinin, içermeyenlere nazaran daha fazla olduğunu bildiren bir çok makaleye rastlamak mümkündür. Hatta son birkaç yıldır çıkan makalelerde, meta pozisyonuna bağlı florlu grupların katalizör etkinliğini arttırdığı, diğer yandan scCO₂'in organik çözücülerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda çözücü etkisini ortadan kaldırarak gerek verimlilik gerekse enantiyo seçicilik gibi özelliklerini arttırdığı belirtilmektedir (Carrol ve ark., 2000; Wagner ve ark., 2000).

1.6.7. Süperkritik Karbondioksitle İlgili Çalışmalar

Son on yıl içerisinde süperkritik karbon dioksitin organik çözücüler yerine kullanımı, hız kazanan konulardan birisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Gerek kritik noktanın düşük olması, gerekse sıvılara yakın çözme gücü ve gazlar gibi diffüzyon özelliklerinin yanında, çevreye dost olması, scCO₂'nin tercih nedeni olarak değerlendirilmektedir. Literatürlere çevresel açıdan bakıldığında scCO₂ kullanımının sentez, ekstraksiyon, tekstil boyamacılığı konularında gelecekte uygulanabilir olduğunu göstermektedir. ScCO₂'le ilgili araştırma konuları, yöntem ve teknikler ilgili yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır.

Süperkritik karbondioksitle ilgili olarak yapılan çalışmalar genel olarak, farmakoloji ve ilaçlar, polimerler, polimer katkı maddeleri, tekstil boyaları, doğal ürünler (tütün ve kahve), gıdalar (süt vb.), yüzey aktif ve temizlik maddeleri, aerojeller, köpükler, kozmetik ürünleri, fosil yakıtları, patlayıcılar, roket yakıtları, yağlar, lipitler ve çeşitli katalizörler olarak sıralanabilir. Bu konularla ilgili yapılan çalışmalarda geliştirilmiş olan teknik ve yöntemler ise; partikül dizayn,

mikronizasyon, yeniden kristallendirme, çeşitli reaksiyonlar ve sentezler, hidrojenasyon, hidroformülasyon, ekstraksiyon, fraksiyon ve kromatografi olarak sıralayabiliriz (Proceedings of The 7th Meeting on Supercritical Fluids, 2000). Bu bahsedilen, scCO₂ ile ilgili araştırma konuları içerisinde, süperkritik karbondioksitte katalizör sentezi ve çözünürlük konuları bizi daha çok ilgilendirmektedir.

Nitekim son yıllarda yapılan birçok sentez çalışmalarında, organik çözücülerin yerine scCO₂'in kullanımının artması farkedilmeyecek gibi değildir. ScCO₂'nin sıvılar gibi çözücü, gazlar gibi difüzyon özelliklerine sahip olması, uygun reaksiyon şartlarını sağlarken, basıncın kaldırılmasıyla bu akışkanın kolaylıkla reaksiyon ortamından uzaklaştırılması, bu çalışmaları dikkate değer kılmaktadır.

ScCO₂, yaygın olarak kullanılan organik çözücüler ile yer değiştirmeye başlarken, organik çözücülerin seçicilik üzerine etkisini de ortadan kaldırmaktadır.

Yoğunluk, difüzyon katsayısı, viskozite ve çözünme kuvveti gibi fiziksel özellikler, süperkritik bölgede basınç ve sıcaklık değerleriyle belirlenir. Bu özellikler basınç ve sıcaklıkta yapılacak küçük oynamalarla büyük ölçüde değiştirilebilir.

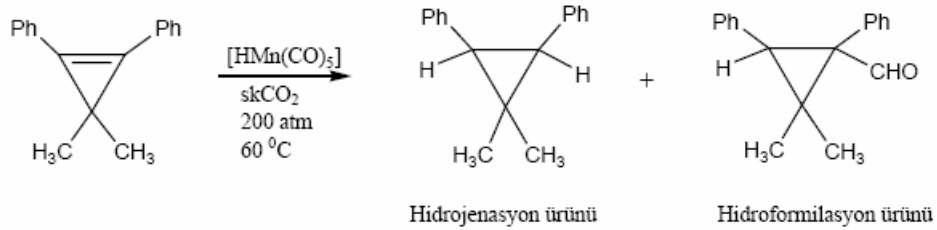
Sıvı çözücülerden farklı olarak süperkritik akışkanların viskozitesi ve difüzyon katsayısı, gazlarınkine yakındır ve sıvılar gibi yoğunluğa sahiptir. Süperkritik akışkanların düşük viskozite ve yüksek difüzyon katsayılarına bağlı olarak da sıvı çözücülerle karşılaştırıldığında daha yüksek kütle transferi özelliğine sahiptir (Güzel ve Akgerman, 1999; Clifford ve Bartle, 1996).

Genel olarak akışkanların bu avantajlı özellikleri ile birlikte; süperkritik karbondioksitin düşük yüzey gerilimine sahip olması, sentezlenen maddelerin basit bir genleşme ile geri dönüşümünü kolaylaştırarak süperkritik akışkandan kolaylıkla ayrılmasını sağlar. Süperkritik akışkanların viskozitelerinin sıvılarınınkinden 10 kat düşük, çözünen moleküllerin bu ortamdaki difüzyon hızlarının da 10 kat büyük olması süperkritik akışkanlar için birer avantaj sayılmaktadır (Skoog ve ark., 1998). Süperkritik akışkanların, yeteri kadar yüksek olan yoğunluklarından (0.2-0.5 g/cm³) kaynaklanan önemli bir özellikleri uçucu olmayan büyük molekülleri çözme yeteneklerinin oldukça iyi olmasıdır. Örneğin; süperkritik koşullardaki CO₂, 5 - 30 karbonlu n-alkanları, 4 - 16 karbonlu alkil grupları taşıyan di-n-alkil fitatları ve çok halkadan oluşmuş polisiklik aromatik hidrokarbonları kolayca çözer. Pek çok

endüstriyel süreç de organik maddelerin $scCO_2$ 'deki yüksek çözünürlüğüne dayanır. Örneğin; kahveden kafeini ekstrakte ederek, kafeinsiz kahve eldesinde bu çözücü kullanılır. Ayrıca düşük nikotinli sigara üretmek için, tütündeki nikotin de aynı şekilde $scCO_2$ ile ekstrakte edilir (Skoog ve ark., 1998).

Süperkritik akışkanların bir diğer özelliği, bu akışkanlarda çözülmüş analitlerin çözeltilerinden nispeten düşük sıcaklıkta atmosferle dengeye getirilerek kolayca geri kazanılabilmesidir. Örneğin; $scCO_2$ 'de çözülmüş bir analit, çözeltinin üstündeki basınç düşürülüp, çözücü normal laboratuvar şartlarında uçurularak geri kazanılabilir. Analitlerin termal bakımdan kararsız olmaları halinde bu özellik önem kazanır (Skoog ve ark., 1998).

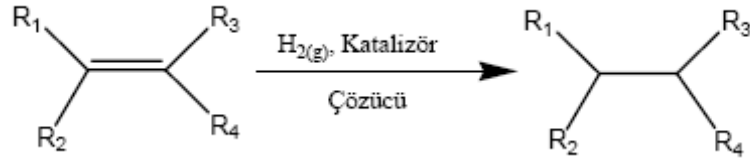
Bütün bunların yanında $scCO_2$ reaksiyon ortamında inert, toksik etki göstermeyen, reaksiyon güvenliği açısından yanıcı olmayan, ucuz, kolay temin edilebilir ve çevreye uyumlu kabul edilen özelliklerde olması, şimdiden bir çok projede organik sentezler için $scCO_2$ reaksiyon ortamı olarak kullanılmasını sağlamıştır (Skoog ve ark., 1998).



Süperkritik akışkan ortamında organik substratların homojen katalizinin ilk örneği $sk H_2O$ 'da çözünen $NaOH$, Na_4SiO_4 veya KBO_2 gibi katalizörlerle kömür ekstraktlarının homojen hidrojenasyonudur (Coenen ve ark., 1984). $ScCO_2$ ortamında yapılan ilk çalışma ise radikalik mekanizmayla $MnH(CO)_5$ ile 3,3-dimetil-1,2-difenilsiklopropenin hidrojenasyonudur. Çalışmada radikalik mekanizma ile hem hidrojenasyon hem de hidroformilasyon ürünleri elde edilmiştir (Kainz ve ark., 1999).

1.7. Hidrojenasyon

Doymamış organik bileşiklerin hidrojenasyon reaksiyonları sentetik organik kimyada önemli temel reaksiyonlardır. Alkenlerin hidrojenasyonu bir katalizör varlığında iki H atomunun çift bağa katılarak indirgenmesi ile gerçekleşir.



Alkan oluşturmak üzere bir alkene hidrojen katılması termodinamik yönden istemlidir. Örneğin etenin etana hidrojenasyonu için $\Delta G = -101 \text{ kJmol}^{-1}$ 'dir. Fakat normal koşullarda ve katalizör yokluğunda bu tepkimenin hızı ihmal edilebilecek düzeydedir (Tunalı ve Ozkar, 2005)

Hidrojenasyon tepkimesinde katalitik çevrim sırasında gerçekleşen temel basamaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

i. Ligandın M'den ayrılması \leftrightarrow M ile birleşmesi (18 e- kuralı): Ara ürünlerden ürünlere geçiş aşamasında metalin değerlik elektron sayısı 18 e-'dan 16 e-'a değişmektedir.

ii. M merkezinin indirgenmesi \leftrightarrow yükseltgenmesi

iii. Yükseltgen katılma \leftrightarrow İndirgen ayrılma

iv. İnsertion (araya girme) \leftrightarrow Eliminasyon

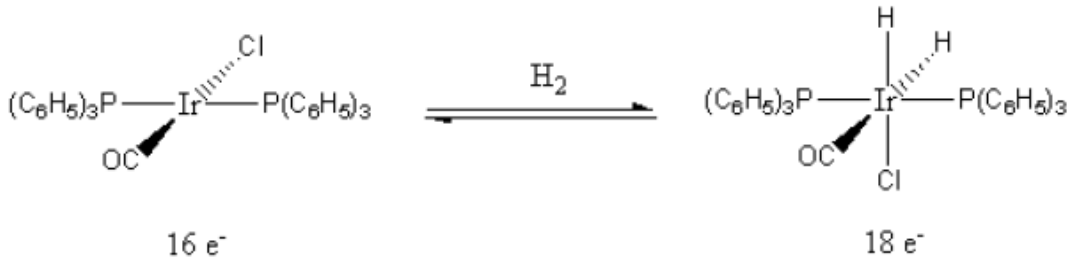
v. Koordine liganda saldırı

Geçiş metal katalizörlerinin hidrojenasyon reaksiyonları genel olarak üç farklı yoldan gerçekleşmektedir. Bunlar yükseltgen katılma, hidrojenoliz ve heterolitik kırılmadır.

Yükseltgen katılma: Yükseltgen katılma koordinasyon boşluğu olan ve oldukça düşük yükseltgenme basamağına sahip bir metal kompleksine H₂'in katılmasıyla gerçekleşir.

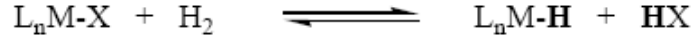


Yükseltgen katılmaya örnek olarak Vaska kompleksinin, *trans*-[IrCl(CO)(P(C₆H₅)₃)₂], H₂ ile reaksiyonu verilebilir. Bu reaksiyonda, iridyum metalinin oksidasyon sayısı Ir(I)'den Ir(III)'e değişir. Sonuçta Ir⁺³ metal iyonuna bir Cl- ve iki H- ligandı bağlanmış ürün oluşur. Şekil 1.24'te görüldüğü gibi başlangıçta metal kompleksi 16 değerlik elektronuna ve 4 koordinasyon sayısına sahiptir. Hidrojenin katılmasından sonra kompleks 18 değerlik elektronuna ve 6 koordinasyon sayısına ulaşır (Shriver ve Atkins: Çeviri: Özkar, S., 1999).

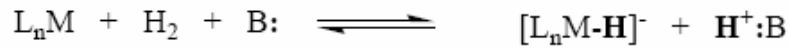


Şekil 1.24. Vaska kompleksinin hidrojenlenmesi

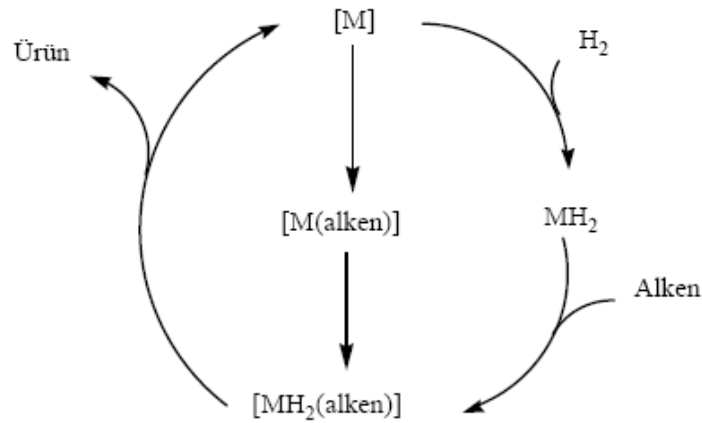
Hidrojenoliz: Hidrojenoliz C-H ve H-X bağı oluşturmak üzere bir M-X (X=O, S, N) bağıının H₂ ile kırılması olarak tanımlanmaktadır. Yükseltgen katılmaya benzer olarak bu mekanizmada da metal merkezinin boş bir orbitale sahip olması gerekmektedir. Hidrojenoliz sırasında metalin yükseltgenme durumunda bir değişiklik olmamaktadır. Hidrojenolizde kullanılan metaller genellikle lantanitler ve aktinitlerdir.



Heterolitik kırılma: Heterolitik kırılma birçok yönden hidrojenolize benzemesine rağmen bu mekanizmada hidrojen, metale bağlı olan ligandla doğrudan etkileşmez. Hidrojen ortama ilave edilen bir baz aracılığıyla metale transfer edilmektedir. Heterolitik kırılma mekanizması Ru⁺² metalinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



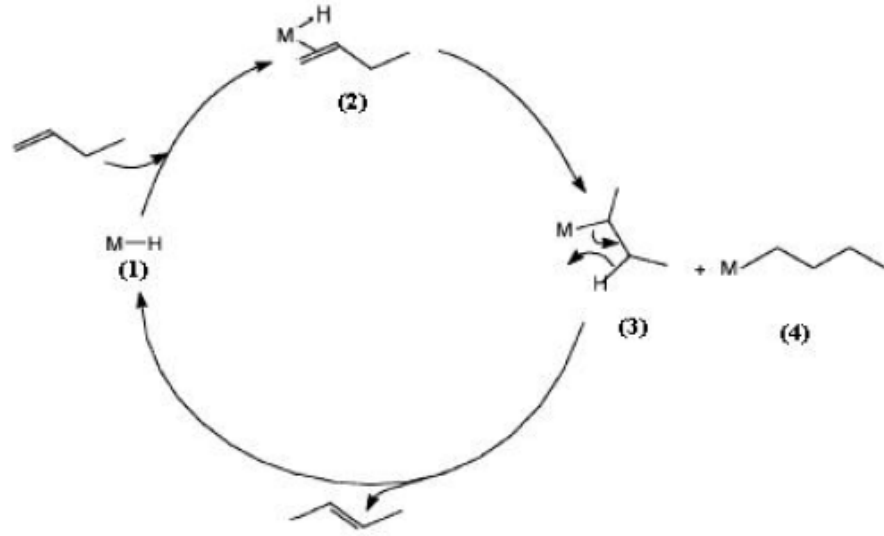
Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizmaları üzerine iki temel yaklaşım vardır. Şekil 1.25'de görüldüğü gibi birinci olasılıkta, ilk aşamada alken bileşiği metale koordine olmakta ve bunu H₂ molekülünün katılması takip etmektedir. İkinci yaklaşımda ise (daha genel) H₂ molekülü metalle etkileşmekte ve bunu alkenin koordine olması izlemektedir. Her iki yaklaşımda da [MH₂(alken)] geçiş maddesi oluşmakta ve metalin doymuş bileşikten ayrılmasıyla tepkime tamamlanmaktadır (Meyer ve Mc Cleverty, 2003).



Şekil 1.25. Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizması

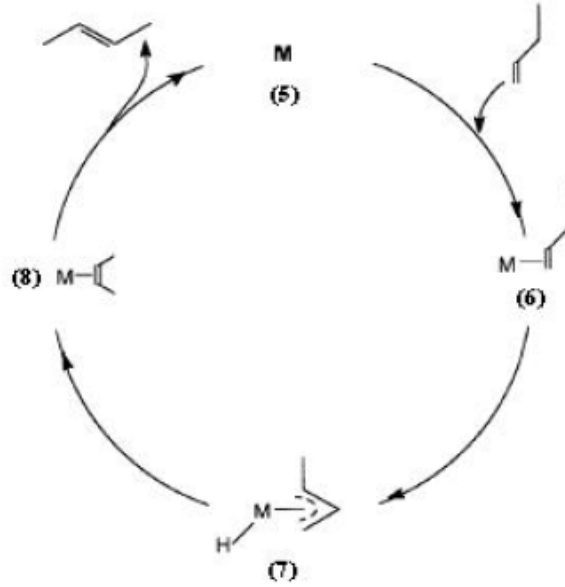
Homojen hidrojenasyon reaksiyonunda alken bileşiğinin izomerizasyonu olasılığı vardır. Alkenin M-H bağına katılması Markovnikov veya anti-Markovnikov

katılması ile olabilmektedir. Şekil 1.26'da Markovnikov katılmasını içeren alken izomerizasyonu görülmektedir. Döngü hidrid mekanizması üzerinden yürümektedir. Bu döngüde metal-hidrid bileşiğinin (1) M-H bağına 1-bütenin katılması Markovnikov doğrultusunda gerçekleşmekte ve 3 bileşiği oluşmaktadır. 4 bileşiği bir anti-Markovnikov ürünüdür. İzomerizasyon ürünü olan 2-büten bileşiği, Markovnikov ürününün β -hidrid eliminasyonu sonucu oluşmaktadır.



Şekil 1.26. Hidrid mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü

İkinci tip mekanizma allil mekanizması olarak isimlendirilir. Bu mekanizmada metal atomuna 2-bütenin katılması ilk basamakta gerçekleşir (Şekil 1.27). Sonraki basamakta metal ile olefin arasında hidrojen değişimi olmakta ve döngü izomerik yapının (2-büten) oluşumuyla sonlanmaktadır.



Şekil 1.27. Alil mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü

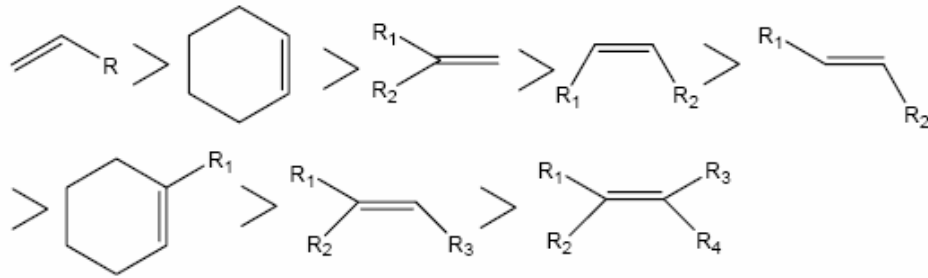
İki mekanizma arasındaki temel fark metal iyonunun yükseltgenme durumundaki değişimdir. Alil mekanizmasında metal iyonunun yükü +2'den -2'ye değişmektedir. Hidrid mekanizmasında ise metal tüm çevrim boyunca aynı yükseltgenme basamağında bulunmaktadır (Bhaduri ve Mukesh, 2000).

Hidrojenasyon tepkimelerinde kullanılan katalizörler homojen veya heterojen olabilir. 1953 yılından önce hidrojenasyon reaksiyonlarının büyük çoğunluğu heterojen koşullarda yapılmıştır (Eisenberg, 1991). Homojen katalitik hidrojenasyon ilk olarak 1938'de keşfedilmiştir (Calvin ve Polanyi, 1938; Calvin, 1939). Meerwin-Ponndorf-Verley'un bir ketonu alüminyum alkoksit varlığında alkole indirgedikleri hidrojen transfer reaksiyonu daha eskilere (1925) dayanmaktadır (Meerwein ve Schmidt, 1925). Buna bir istisna Calvin'in 1938'de bildirdiği bakır(I) asetatla quinolin çözeltisinde benzoquinonun quinhidrona indirgenmesi (Duckett ve Blazina, 2003) ve aynı yıllarda Roelen tarafından kobalt karbonil kompleksleriyle olefinlerin hidrojenasyon ve hidroformilasyon reaksiyonlarıdır (Bowers ve Weitekamp, 1987).

Bu alandaki çalışmalar modern homojen kataliz çalışmalarını başlatan ve Wilkinson katalizörü olarak bilinen $[RhCl(PPh)_3]$ 'ün keşfine kadar fazla ilerleme göstermemiştir (Young ve ark., 1965; Osborn ve ark., 1966).

Wilkinson ve ark. tarafından 1965’de keşfedilen $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)]$ kompleksi olefinlerin homojen hidrojenasyonu alanına yeni bir bakış açısı getirmiştir. Rodyum kompleksi $0\text{ }^\circ\text{C}$ ve 1 atm hidrojen basıncında alken ve alkinleri hidrojenleyebilen bir katalizördür (Eisenschmidt ve ark., 1987). Katalizörün aynı zamanda çift bağ yakınında yönlendirici gruplar içeren olefinlerin hidroformilasyonunda regio- ve stereo-seçici olduğu rapor edilmiştir (Young, 1965; Osborn, 1966).

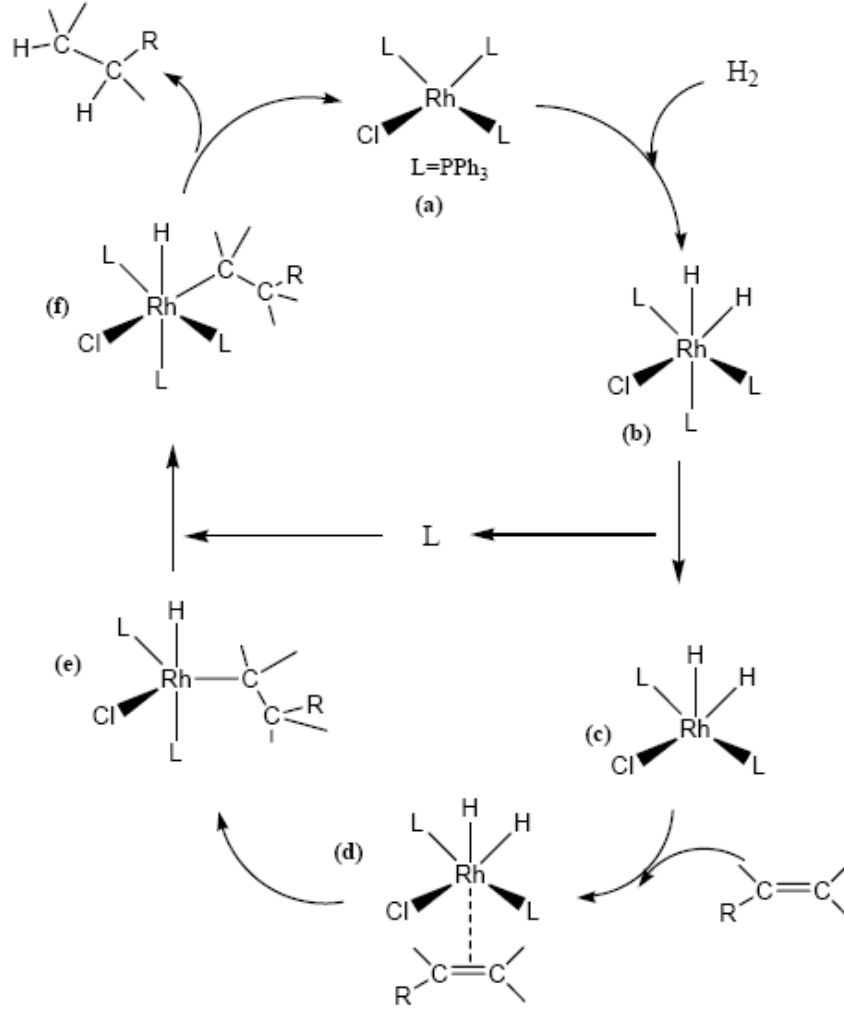
Wilkinson katalizörü aren, karboksilik asit, ester, amit, nitril, eter, klor, hidroksil ve nitro gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içeren olefinleri indirgeyebilmektedir. Fakat aldehit ve keton molekülleri içeren bazı bileşikler için uygun bir katalizör olmadığı tespit edilmiştir. Farklı tipteki olefinlerin Wilkinson katalizörü ile hidrojenasyonunda katalizörün reaktivite sıralaması Şekil 1.28’de verilmiştir.



Şekil 1.28. Farklı tip olefin hidrojenasyonunda Wilkinson katalizörünün reaktivite sıralaması

Wilkinson katalizörünün dezavantajı reaksiyon hızının kullanılan çözücüye çok bağımlı olmasıdır. Genelde kullanılan çözücüler metanol, etanol, aseton tetrahidrofuran veya benzendir. Klorlu çözücüler tercih edilmez, çünkü H/Cl değişimi olabilmektedir. Wilkinson katalizörü aktif halde iken hidrojene oldukça reaktif olduğu için popüler bir katalizördür. Fakat aktif form oluşturmak için fosfinlerden birinin ayrılması gerekir ve bu çok verimli değildir. Dolayısıyla katalizörün çoğu reaksiyon süresince kararlı inaktif halde kalmakta ve bu durum reaksiyon mekanizmasının tayininde problem yaratmaktadır. Çünkü diğer reaktiflere

göre aktif tür her zaman düşük konsantrasyonda kalmaktadır. Bu reaksiyonun spektroskopik tekniklerle tayinini engeller. Dolayısıyla mekanizmanın büyük çoğunluğu kinetik deneylerle saptanmaktadır.



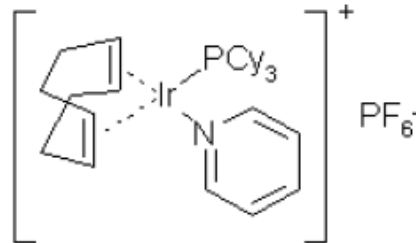
Şekil 1.29. Wilkinson katalizörü ile alken hidrojenasyon döngüsü

Wilkinson katalizörü ile hidrojenasyonda egemen çevrim, 18 elektronlu dihidrido kompleksini (b) oluşturan 16 elektronlu komplekse, $[RhCl(PPh_3)_3]$, H_2 'nin yükseltgen katılmasını kapsar. Fosfin ligandlarının (b)'den ayrılması koordinasyon boşluğu içeren (c) kompleksinin oluşumuyla sonuçlanır ki bundan alken kompleksi (d) ortaya çıkar. (d)'de rodyum üzerindeki hidrojenin koordine alkene aktarılması geçiş halindeki 16 elektronlu alkil kompleksini, (e), verir ve bu, f kompleksini

oluşturmak üzere, bir fosfin ligandını üzerine alır ve hidrojenin karbona göçü alkanın indirgen eliminasyonu ile çevrimi yeniden başlatmaya yarayan (a) oluşumuyla sonuçlanır (Şekil 1.29.).

Osborn ve ark., 1976'da Wilkinson tipi komplekslerden daha etkin olan $[\text{Rh}(\text{dien})\text{L}_n]^+\text{A}^-$ tipi katyonik kompleksleri rapor etmişlerdir (Schrock ve Osborn, 1976). Bu komplekslerin aktiviteleri içerdikleri koordine çözücülere (etanol, aseton veya THF) bağlıdır. Komplekslerde halojenlerin bulunmaması katalitik olarak inaktif kararlı köprülü türlerin oluşmasını da engellemektedir. Bu katyonik Rh kompleksleri ile yapılan, olefinlerin homojen hidrojenasyonunda reaksiyon hızı primer ve sekonder alkoller için iyi sonuçlar vermiştir. Fakat tersiyer veya quaterner yapıdaki daha karmaşık olefinlerin hidrojenasyonunda başarısızdırlar.

1977'de Crabtree çeşitli çözücü sistemleri (koordine olabilen ve/veya olamayan) kullanarak olefin hidrojenasyonunda çok daha reaktif bir katalizör sentezlemiştir (Crabtree, 1977).



Şekil 1.30. Crabtree katalizörü

Crabtree katalizörü olarak bilinen bu Ir kompleksi (Şekil 1.30) homojen hidrojenasyon katalizörlerinin en aktif olanlarından biri olarak bilinmektedir (Crabtree, 1979). Bu katyonik iridyum kompleksi hidrojene oldukça duyarlıdır ve bir çok olefini hidrojenleyebilmektedir. Özellikle sterik engelli olefinlerin hidrojenasyonunda yüksek reaksiyon hızı sağlamaktadır. Osborn'un çalıştığı Rh(I) kompleksinden farklılığı kullanılan çözücüdür. Bu sistem koordine olmayan polar bir çözücü, örneğin diklorometan, kullanmayı gerektirir. Katalizör, esterler ve

halojenlere toleranslıdır. Ancak amin, keton, karboksilik asit, alkol ve diğer polar çözücüler bu katalizörün aktifliğini engellemektedir.

1.8. ScCO₂'de Çözünabilen Ligand Türleri

ScCO₂ homojen katalizde reaksiyon ortamı olarak oldukça çekici özelliklere sahip olmasına karşın aril süstitüe ligandlar içeren polar komplekslerin, yüklü komplekslerin ve apolar komplekslerin scCO₂ ortamında çözünürlükleri katalizör olarak kullanılmaları için yeterli değildir. Kantitatif testler sonucunda fosfin, porfirin, taç eter, asetilasetonat, ditiyokarbamat, siklopentadienil ve karbonil gibi ligandlar içeren metal komplekslerinin scCO₂'de çözünürlüğünün çok düşük olduğu bulunmuştur. Örneğin diklorobis(trifenilfosfin)nikel(II) kompleksinin scCO₂'deki çözünürlüğü yalnızca 0,01 mM (T=328 K, P=300 atm, ρ=0,83 g/mL) olarak bulunmuştur. Benzer şekilde scCO₂'de RhCl(PPh₃)₃ (Wilkinson katalizörü) çözünürlüğü (T= 318 K, P=300 atm, ρ=0,88 g/mL) 0,02 mM olarak tespit edilmiştir (Palo, D.R. ve Erkey, C., 1998a).

Bu nedenle geçiş metal komplekslerinin scCO₂ ortamında çözünürlüğünü arttırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Uygulanan bu yöntemler genel olarak dört sınıfa ayrılmıştır.

1.8.a Aril grupları içeren ligandların alkil veya alkoksi gruplarıyla yer değiştirilmesi yöntemi:

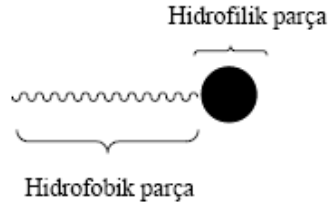
Aril grupları içeren polar, iyonik ve hatta apolar kompleksler scCO₂'de çözünmemektedir. Bu nedenle aril grupları, alkil grupları ile yer değiştirilmektedir. PMe₃ ve PEt₃ gibi düşük molekül ağırlığına sahip alkil fosfinler scCO₂'de çözünebilmekte ve hidroformilasyonda aktif katalizörler olarak kullanılmaktadır (Jessop ve ark., 1996). Fakat literatürde bu tür ligandlarla yapılan çalışmalar kısıtlıdır. Cole-Hamilton ve ark. PEt₃ gibi trialkilfosfin ligandlarının scCO₂'de çözünen, kolay temin edilen ve ucuz ligandlar olduğunu ve bunların rodyum

komplekslerinin 1-hekzen hidroformilasyonunda (rodyum katalizli) etkin olduğunu rapor etmişlerdir (Bach ve Cole-Hamilton, 1998; Sellin ve ark., 2002).

1.8.b. İkincil çözücü (metanol, aseton v.b.) veya yüzey aktif madde (surfaktant) katılması yöntemi:

scCO₂'de katalizörlerin çözünürlüğünü arttırmak için ortama ikincil çözücüler ilave edilir. Polar çözücülerin eklenmesi ile polar bileşiklerin scCO₂'deki çözünürlükleri artar. Örneğin scCO₂'de çözünmesi güç olan geçiş metal komplekslerinin çözünürlüğü %5-10 metanol ilavesi ile arttırılabilmektedir (Xiao ve ark., 1996; Komoto ve Kobayashi, 2001).

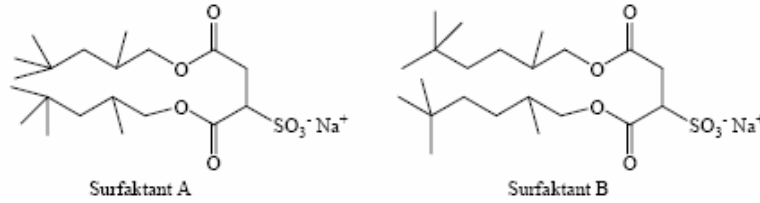
Misel oluşturan yüzey aktif maddelerin ve hidrofilik bileşiklerin kullanılması da scCO₂'de katalizörlerin çözünürlüklerini arttırmaktadır (Komoto ve Kobayashi, 2004). Yüzey aktif maddeler farklı karakterde iki parça içeren moleküllerdir. Bir parçaları hidrofilik, diğeri ise hidrofobiktir (Şekil 1.31).



Şekil 1.31. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı

Yüzey aktif maddelerin hidrofilik ve hidrofobik grupları çeşitlidir. Hidrokarbon, florokarbon ve silikon zincirleri yaygın olan hidrofobik gruplardır. ScCO₂'deki çözünürlüğü arttırmak için kullanılan yüzey aktif maddeler, polar hidrofilik baş ve siloksan veya florlanmış gruplar gibi CO₂-seven zincirler içerirler. Sodyum bis-2-etil-1-hekzil sülfosüksinatdan (AOT) türeyen yüzey aktif maddelere

(Şekil 1.32) dallanmış zincirlerin eklenmesiyle $scCO_2$ 'deki çözünürlükleri arttırılmaktadır.



Şekil 1.32. $ScCO_2$ 'de çözünebilen yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif maddeler sulu iki fazlı katalizde alkenlerin hidrojenasyon ve hidroformilasyon reaksiyonlarında uzun yıllardır kullanılan maddelerdir. Farklı yüzey aktif maddelerin ortama ilave edilmesiyle doymamış aminoasit türevlerinin Rh(I) katalizli hidrojenasyonu bu çalışmalara örnek olarak verilebilir (Oehme ve ark., 1998; Robert ve ark., 2000; Flach ve ark., 1994).

1.8.c Karşıt iyon ilavesi yöntemi:

Geçiş metal komplekslerine BARF (tetrakis(3,5-bis(triflorometil))fenil borat) veya $CF_3SO_3^-$ gibi karşıt iyonların eklenmesiyle $scCO_2$ 'deki çözünürlükleri arttırılmaktadır. $ScCO_2$ 'de BARF karşıt iyonu içeren katyonik rodyum komplekslerinin çözünürlüğü 350 atm basınçta ve 313 K sıcaklıkta 0,03 mM olarak belirtilmiştir (Palo ve Erkey, 1998b). Burk ve ark., $BARF^-$ ve $CF_3SO_3^-$ karşıt iyonlarını içeren katyonik rodyum komplekslerini α -enamitlerin asimetrik hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Çalışmada karşıt iyon içeren katalizörün $scCO_2$ 'de çözüldüğü ve geleneksel organik çözücülerde elde edilen sonuçlara benzer enantiyo-seçicilik olduğu bildirilmiştir (Burk ve ark., 1995a).

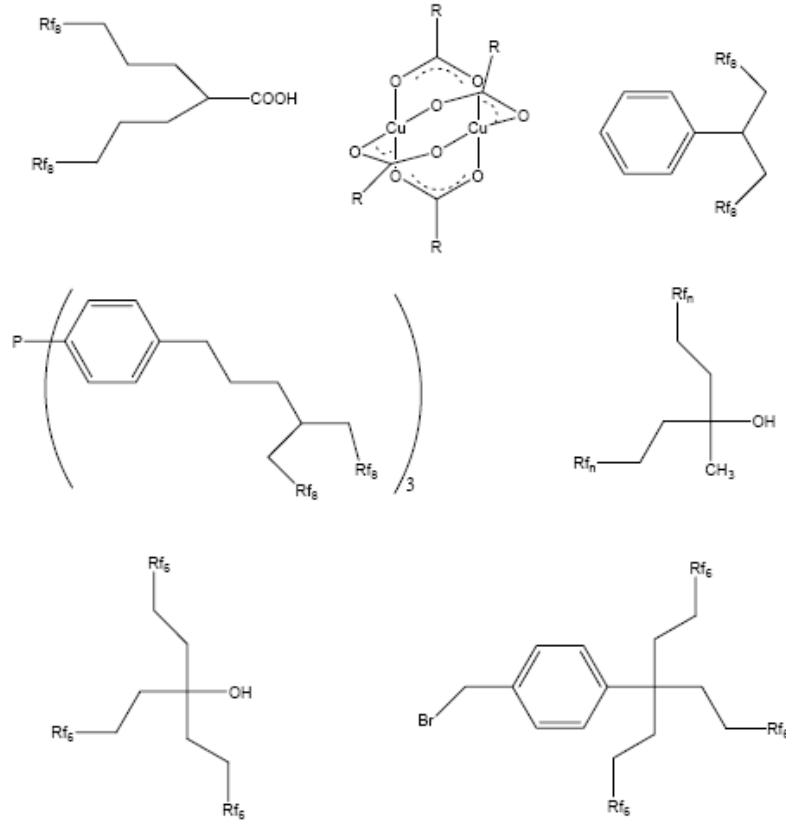
1.8.d Ligandların perflorlu zincirlerle modifiye edilmesi yöntemi:

CO₂-seven perflorlu alkil, floroeter gibi perflorlu grupların, [(CH₂)_x(CF₂)_yCF₃], ligandlara eklenmesi ile metal komplekslerinin scCO₂'deki çözünürlükleri artırılır. ScCO₂'de en iyi çözünürlüğün bu tür ligandlar varlığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. 1991'de Laintz ve ark., Cu-(hfacac)₂'nin (hfacac=hekzaflorluasetilasetonat), Cu-(acac)₂'den 200 kez daha çözünür olduğunu tespit etmiştir. Daha sonraki yıllarda Jessop ve ark.(1999), aril halkalarına tutturulmuş florueter ve silikon gruplarının süperkritik ortamda çözünürlüğü arttırdığını göstermiştir.

Süperkritik ortamda yapılan çeşitli kataliz reaksiyonlarında bu yöntemler kullanılarak sentezlenen geçiş metal komplekslerinin çözünürlükleri arttırılmakta ve katalizör olarak etkin hale getirilmektedir.

1.8.1. Perflorlualkil ligandları

Perflorlu yapılar (CH₂)_mRf_n olarak formülü ile ifade edilir. Rf_n segmentlerinin en az altı karbon (Rf₆) içermesi gerekir. Metilen gruplarının sayısı değiştirildiğinde aktif merkezin Lewis asitliği veya bazlığı ayarlanabilir. CH₂ gruplarının sayısının fazla olması bileşiğin flor içermeyen türlerine benzer özellikler taşımasını sağlar. CH₂ gruplarını az olması ise Lewis bazlığının azalmasını (veya Lewis asitliğinin artmasını) sağlar. Perflorlu alkil gruplarından aktif merkezi izole etmek için araya metil grupları dışında fenil veya heteroatomlar da bağlanabilmektedir. Literatürde yer alan bazı perflorlu alkil grupları içeren bileşiklere örnekler Şekil 1.33'de verilmiştir (Gladysz ve ark., 2004; Pozzi ve Shepperson, 2003).



Şekil 1.33. Perflorlu alkil grupları içeren ligand türleri

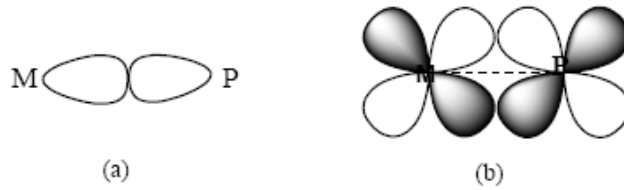
Flor tüm elementler arasında en elektronegatif olan atomdur. Yüksek iyonizasyon potansiyeli ve düşük polarizabiliteye sahiptir (Smart, 1994; Riess, 2002). Flor atomu hidrojen atomundan daha büyüktür (van der Waals yarıçapı $F=1,47 \text{ \AA}$, $H=1,20 \text{ \AA}$) (Tiddy, 1985). Orbitallerinin üstüste çakışması nedeniyle C-F bağı organik kimyadaki en kararlı tek bağıdır (C-H bağı= 425 kJmol^{-1} , C-F bağı= 485 kJmol^{-1}). Bu nedenle florlu karbon atomları termal ve kimyasal olarak oldukça karardır. Ayrıca flor atomlarının elektron yoğunluğu flor zincirlerinin reaktiflerden korunmasını sağlar (Buscall, 1994). Florlu karbonlar aynı zamanda biyolojik olarak inerttir.

Flor atomunun düşük polarizabilitesi, flor zincirleri ve florokarbon sıvıları arasında zayıf van der Waals etkileşimlerine neden olur (Riess, 2002; Buscall, 1994; Reed, 1964). Florokarbonlarının birçok özelliklerinden (düşük yüzey gerilimi, düşük dielektrik sabiti, yüksek buhar basıncı ve yüksek gaz çözünürlüğü) bu zayıf molekül

içi etkileşimler sorumludur (Buscall, 1994). Florokarbonlar kimyasal olarak inert, yüksek termal kararlılıkta, düşük toksisiteye sahip yapılardır. Kuvvetli C-F bağları florokarbonların doğal bozunmalara karşı dirençli olmalarına neden olur. Bazı florokarbonların atmosferik ömrünün 2000 yılın üzerinde olduğu tahmin edilmektedir.

1.8.1.1. P-donör atomu içeren perflorlualkil ligandları

Fosfin ligandları PR_3 , fosfitler ise $P(OR)_3$ (R= alkil, aril, H, halide v.b.), genel formülüyle gösterilirler. Bunlar fosfor atomları üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftlerini geçiş metallerine verebilen nötral yapıda ligandlardır. Trialkilfosfin ligandlarında fosfor atomu, metal-ligand bağ eksenine göre π simetrisinde d orbitallerine sahiptir. Yüksek enerjili ve boş olan bu d orbitalleri ile metalin uygun simetrideki d orbitalleri arasında π etkileşimi olabilir. Fosforun π simetrisindeki d orbitalleri, boş olması ve yüksek enerjili olmaları bakımından karbonmonoksitin bağa karşı π^* molekül orbitallerine benzemektedir. Metal-fosfor bağlanması Şekil 1.34'de verilen basit MO gösterilişi ile açıklanabilmektedir.



Şekil 1.34. Metal-fosfor bağı oluşumunun MO ile gösterilişi a) σ b) π etkileşimi

Şekil 1.34'te görüldüğü gibi, fosforun dolu sp_3 hibrit orbitali ile metalin uygun simetrideki boş orbitali arasında σ etkileşimi olmaktadır. Bu etkileşimde fosfordan metale elektron aktarılmaktadır. Fosforun metal-ligand bağ eksenine göre π simetrisindeki boş d orbitalleri ile metalin uygun simetrideki dolu d orbitalleri

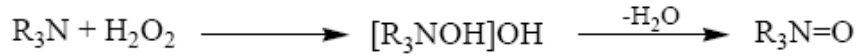
arasında π etkileşimi ile elektronlar metalden liganda akar. Bu geri bağlanma sayesinde metal-ligand bağı kuvvetlenmektedir.

Alkil fosfinler σ -donör özellikleri nedeniyle kuvvetli bazik karakterdedirler. Organofosfitler ise kuvvetli π -akseptördür ve elektron zengini geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluştururlar. Fosfitlerin özellikle düşük değerlikli metallere kuvvetli bağlanma yapması π -geri bağlanması ile açıklanabilir.

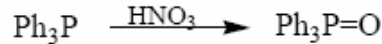
Fosfin oksitler fosfor ile oksijen arasında çift bağın oluşması nedeniyle, amin oksitlerden daha kararlı bileşiklerdir. Bu nedenle fosfinler havada fosfin oksitlere dönüştükleri halde aminler dönüşmezler.



Aminlerin, amin oksitlere dönüşebilmesi için hidrojen peroksit gibi bir yükseltgene gerek vardır.

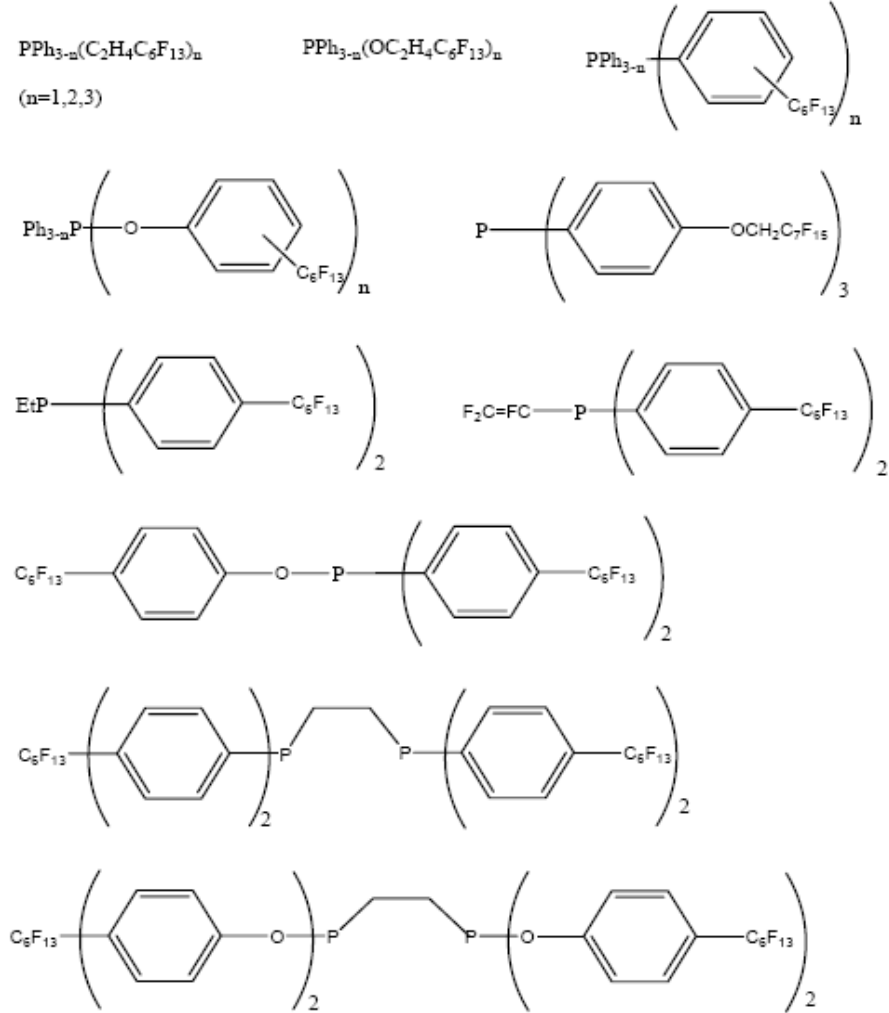


Triarilfosfinler, trialkilfosfinlerden daha kararlı bileşiklerdir. Bunun nedeni, fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunun π etkileşimiyle aromatik halkalara yayılmasıdır (Tunalı ve Özkar, 2005). Örneğin trifenilfosfini, fosfin oksit haline dönüştürmek için bir yükseltgene gerek vardır.



Perflorlu alkil ve perflorlu aril türevi yapıların fosfor atomu vericisi ile ligand olarak kullanımı ve uygun metallere bağlanarak, polimerizasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon, oksidasyon ve hidroborasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Kuvvetli elektronegatif özelliğinden dolayı florlu ligand sistemlerinde önemli nokta fosfor atomunun donör/akseptör özelliğini etkilememesi için florlu grup ile fosfor arasına izolatör görevi yapabilecek aril ve/veya alkil gruplarının bağlanmasının gerekliliğidir. Aksi durumda fosforun metale bağlanması ve katalizör olarak etkinliği gerçekleşmemekte veya çok zayıf

olmaktadır. Homojen katalizlemede en yaygın kullanılan perflorlu fosfin ve fosfit ligandları Şekil 1.35’de verilmiştir.



Şekil 1.35. Perflorlu alkil sübtitüye fosfor(III) ligandları

Florlu grupların organik moleküllere bağlanmasında kullanılan genel yöntem, perflorlu iyodürlerin halojenürlü fenollere radikalik katılma reaksiyonları ile yapılmaktadır. Reaksiyon genelde, ısıtma, ışık, Ni, Cu, Mg, Ti ve Zn gibi metaller yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Florlu iki fazlı ve scCO_2 'de kullanılmak üzere perflorlualkil ve perflorluaril fosfinlerin sentezi üzerine Hope ve ark. (Anna ve ark., 2000), Monflier ve ark. (Mathivet ve ark., 2002), Horvath ve ark.(1998), Leitner ve

ark. (Kainz ve ark., 1997), van Koten ve ark. (Richter ve ark., 2000), Betzeimer ve Knochel (1997) ve Gladyzs ve arkadaşlarının (Soos ve ark., 2001) çalışmaları mevcuttur.

Fosfin bileşiklerinin bir dezavantajı, sentezinin hassas olması ve oksijene duyarlı olmalarıdır. Bu bakımdan fosfinlerin yerine oksijene duyarlılığı daha az olan fosfitlerin $P(OPh_3)_3$, kullanımları üzerine de çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

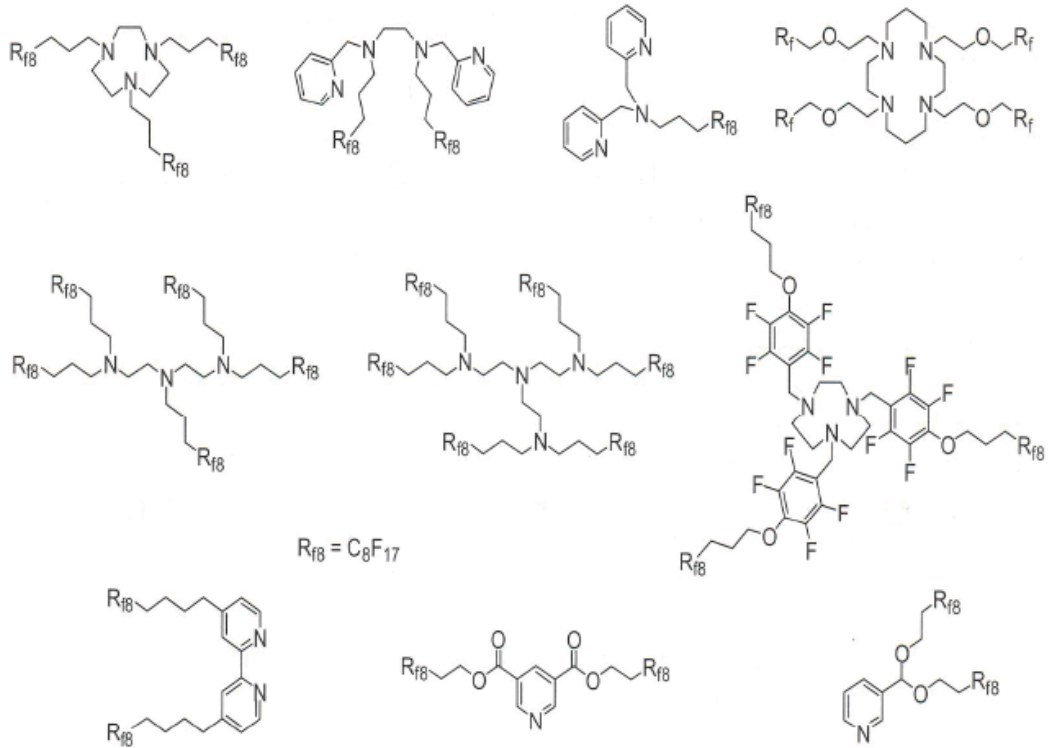
Perflorlualkillenmiş fosfin ve fosfit sentezinde genel olarak iki yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler detaylı bir şekilde Önceki Çalışmalar kısmında verilmiştir.

1.8.1.2. N-donör atomu içeren perflorlualkil ligandları

Azot donör atomuna sahip aminler ve piridin gibi ligandlar koordinasyon kimyası ve katalizde kullanılan en eski ligandlardır. Bakır-piridin kompleksleri fosfinlerden daha önce hidrojenasyon katalizörü olarak kullanılmıştır (Cramer ve ark., 1963). sp^3 hibritleşmiş azot atomu içeren aminlerin ligand karakteri fosfinlere benzemektedir. Fosfinlerle kıyaslandığında bunlar sert σ -donördür ve yüksek değerlikli metallere (Pd ve Pt) kararlı kompleksler oluşturabilirler.

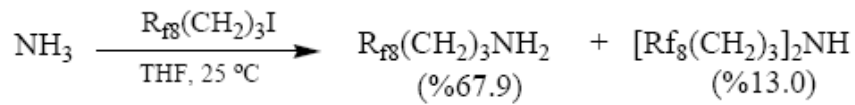
Azot donör atomlu ligandlar, özellikle piridin ve imidazol ligandları, fosfinlerden daha karardır. Fosfinlerin aksine piridin türevleri oksitlenmeye ve bozunmaya dayanıklıdır.

Yapısında N- donör atomu içeren piridin, etilen diamin, quinolin gibi maddelerle modifiye Pd kompleksleri hidrojenasyon tepkimelerinde kullanılan katalizörlerdir. Perflorlu azot ligandlarının geçiş metal kompleksleri özellikle oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır (White ve ark., 2001). Şekil 1.36'da floru kataliz kimyasında kullanılan perflorlu azot ligandlarına örnekler verilmiştir.

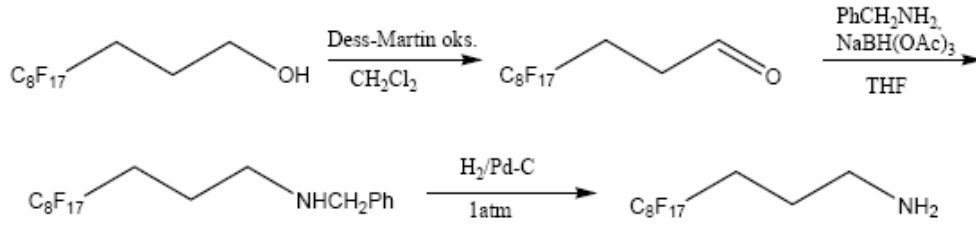


Şekil 1.36. Perflorlu azot ligandları

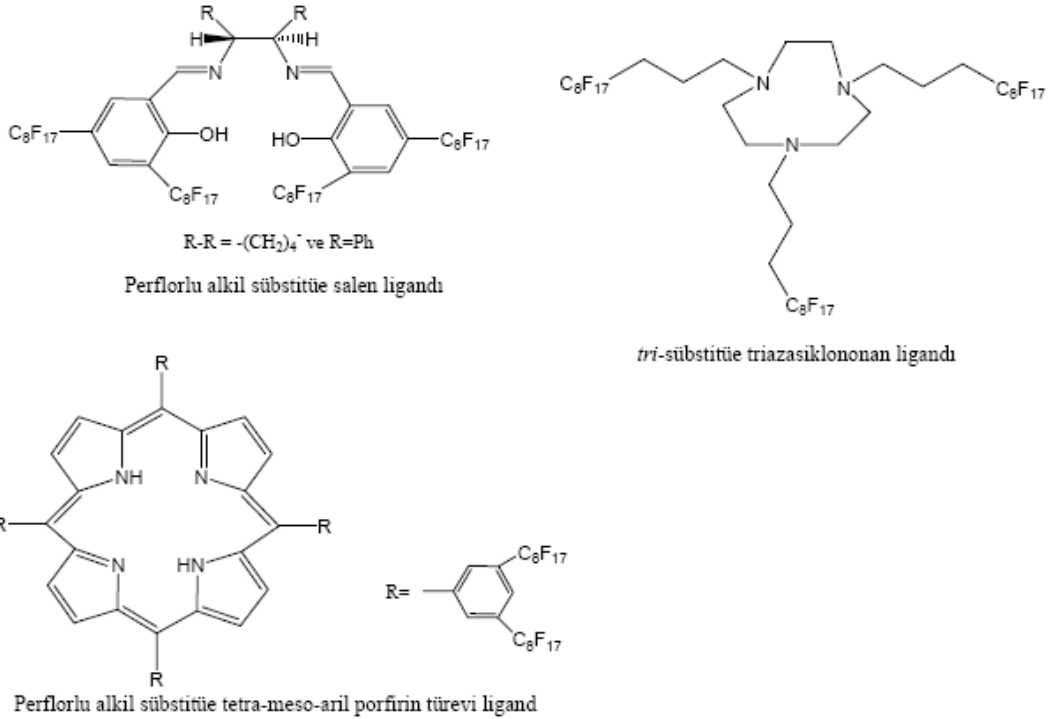
Perflorlu azot ligandlarının sentezinde kullanılan en etkin yöntem perflorlu alkil iyodür türevleriyle, $R_f8(CH_2)_3I$ ($R_f8=C_8F_{17}$), ikincil aminlerin (R_2NH) doğrudan alkilasyonudur (Wincent ve ark., 1997 ve 2001). $(CH_2)_3$ hem perflorlu zincirlerin elektron çekici etkisinden azot atomlarını izole etmek için hemde HI'ün eliminasyonundan kaçınmak için kullanılır.



Gladysz ve ark.(2000), perflorlu azot ligandları sentezinde, perflorlu alkollerin aldehitlere yükseltgenip uygun aminlere bağlanması (aldol kondenzasyonu) yöntemini kullanmışlardır (Rocaboy ve ark., 2000a).



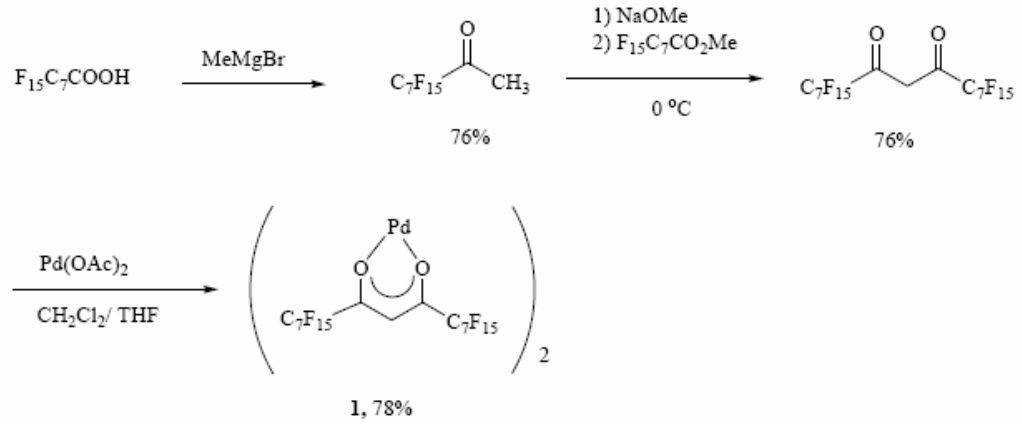
Literatürde çeşitli yöntemlerle sentezlenen makrosiklik yapıda perflorlu alkil süstitüe tetra-meso-aril porfirin türevi, tri-süstitüe perflorlutriazasiklononan ve perflorlualkil süstitüe salen türü ligandların (Şekil 1.37) metal komplekslerinin florlu iki fazlı sistemlerde çeşitli alkenlerin epoksidasyon reaksiyonlarında kullanımına da yer verilmiştir (Dobbs ve Kimberley, 2002).



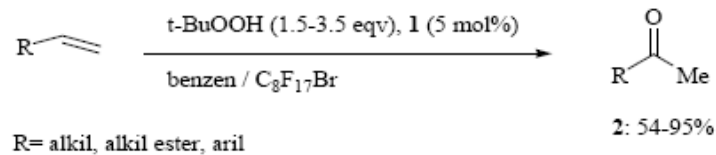
Şekil 1.37. Perflorlualkillenmiş makrosiklik yapılar

1.8.1.3. O-donör atomu içeren perflorlualkil ligandları

Perflorlu gruplar içeren O- donör atomuna sahip ligandların metal kompleksleri çeşitli kataliz uygulamalarında kullanılmaktadır. Metal karboniller karbondioksit ortamında kataliz reaksiyonlarında başarı ile kullanılan ligandlardır. Literatürde bu tip katalizörlerle yapılan çalışmalara örnek olarak Betzemeier ve ark. tarafından sentezlenen perflorlu ligand içeren paladyum(II)bis(diketonato) (Şekil 1.38) türevi kompleks verilebilir. Grup sentezledikleri bu paladyum(II) kompleksini iki fazlı sistemlerde çeşitli alkenlerin Wacker oksidasyonlarında (tert-BuOOH varlığında) katalizör olarak kullanmıştır. Çalışmada sentezlenen katalizörün %70-80 verimle çalıştığı ve geri kazanılarak yeniden kullanılabilirdiği (7-8 kez) belirtilmiştir (Betzemeier ve ark., 1998). Bu çalışmada kullanılan katalizörün sentezine ve uygulamasına ait reaksiyonlar Şekil 1.38-39'da verilmiştir.



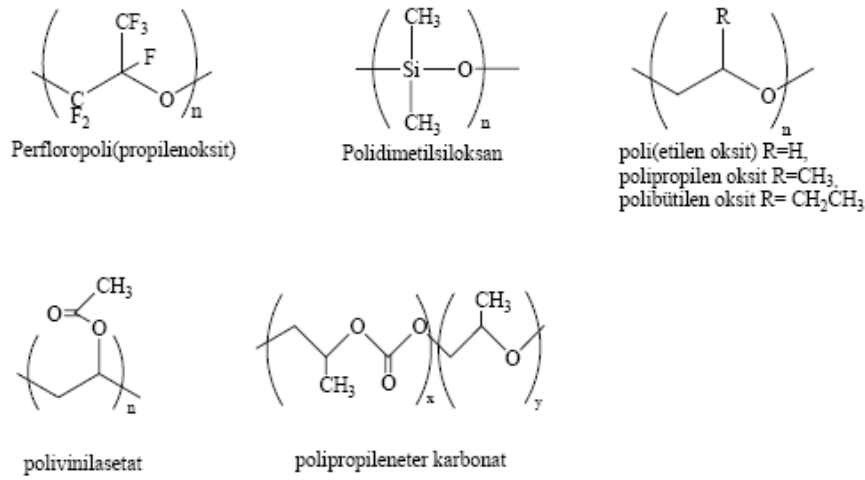
Şekil 1.38. Perflorlu ligand içeren Paladyum(II) katalizörü



Şekil 1.39. Alkenlerin Wacker Oksidasyon reaksiyonu

1.8.1.4. Polimerik katalizörler

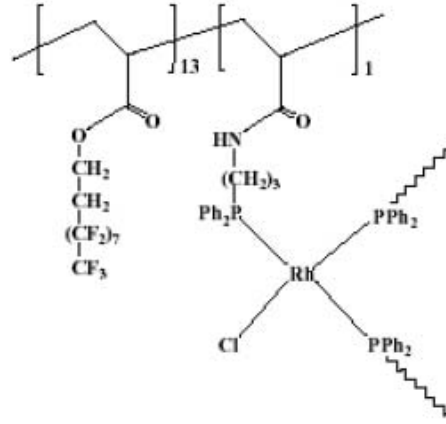
Genellikle büyük moleküler ve polimerlerin $scCO_2$ 'deki çözünürlükleri sınırlıdır. $scCO_2$ 'de çözünme için polimerik madde ile CO_2 arasında etkileşimin yeterince kuvvetli olması gerekmektedir. Florlu polimerler, polieter karbonat ve polidimetilsiloksan $scCO_2$ 'de yüksek çözünürlüğe sahip yapılardır (Şekil 1.40).



Şekil 1.40. $scCO_2$ 'de çözünen polimerik yapılar

Süperkritik karbondioksitte çözünen polimer destekli katalizörlerin kullanımı oldukça nadirdir. Xiao ve ark., rodyum metali içeren perflorlu polimerik fosfinleri $scCO_2$ 'de arilatların hidroformilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Çalışmada etil arilatın hidroformilasyonunda yüksek dönüşüm ve seçicilik olduğu, fakat 1-deken, hekzen, stiren ve vinil asetatın hidroformilasyonu için bu katalizörün aktif olmadığı bildirilmiştir (Hu ve ark., 2002).

Kani ve ark.(2003), farklı flor ve fosfin oranlarına sahip perflorluakrilat dallanmaları bulunan polimerik Wilkonson tipi nötral rodyum kompleksini sentezlemiş (Şekil 1.41) ve $scCO_2$ 'de 1-okten ve siklohekzen hidrojenasyonunda, stiren ve 1-oktenin hidroformilasyonunda etkin katalizör olduğunu bildirmişlerdir (Castillo ve ark., 2003).



Şekil 1.41. Polimerik nötral rodyum katalizörü

1.8.1.5. Dendrimerler ve uygulamaları

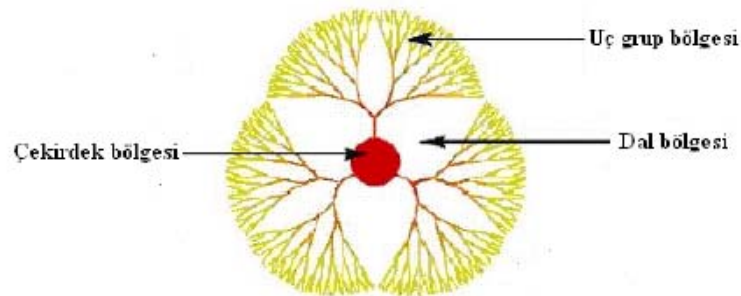
Dendrimerler, küçük moleküllerden başlayarak yinelenen reaksiyonlarla oluşturulan, üç boyutlu, oldukça düzenli yapıda olan oligomerik veya polimerik bileşiklerdir. Kısaca bir çeşit dallı makro moleküllerdir (Şekil 1.42).

Dendrimerlerde üç temel yapısal kısım bulunmaktadır.

Merkez yapı (çekirdek) bölgesi: Atom veya bir molekül olabilir.

Dal bölgesi: Dairesel bir şekilde çekirdeğe bağlı kolları kapsayan bölgedir.

Uç-grup (yüzey) bölgesi: Fonksiyonel gruplar veya modifikasyon gruplarını içeren bölgedir (Türk, 2001).



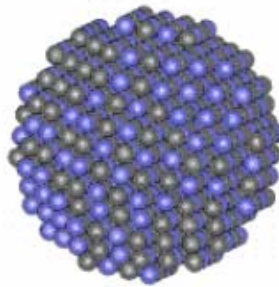
Şekil 1.42. Dendrimer yapısı

Dendrimerler, katalizde uygulamaları olan yüksek simetriye sahip makro moleküllerdir. Bir dendrimerin oldukça düzenli yapısı onun mükemmel bir küresel şekle sahip olmasına neden olur. Dallanmış yapıda ve tekrarlayan parçalara sahip bir molekül oldukları için metalin bağlanabileceği birçok bölgeye sahiptirler. Dendrimerin iç bölgeleri katalizde kullanıldığında reaksiyon için boyut seçici bir elek gibi davranabilmektedir.

Dendrimerlerin organik ve florlu çözücülerde ve $scCO_2$ 'de çözünebilmeleri modifiye edilmeleri ile sağlanabilmektedir. Crooks ve ark., Pd(0) nanoparçacıklara kapsüle edilmiş florlu dendrimerleri, hidrojenasyon reaksiyonunda (Chechik ve Crooks, 2000), Yeung ve ark. ise Heck reaksiyonlarında başarıyla kullanmışlardır (Yeung ve Crooks, 2000).

1.8.1.6. Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar, onlarca atom ya da molekülden meydana gelen gruplardır. Çok çeşitli boyutlarda ve şekillerde olabilirler. Metalik nanoparçacıklar çapları 1 ve 100 nm arasında olan yapılardır. Nanoparçacıklar yığılmalarını engelleyen koruyucu kabukla çevrelenmiştir. Koruyucu kabuk yapıya hem elektrostatik hemde sterik stabilizasyon sağlamaktadır (Şekil 1.43).



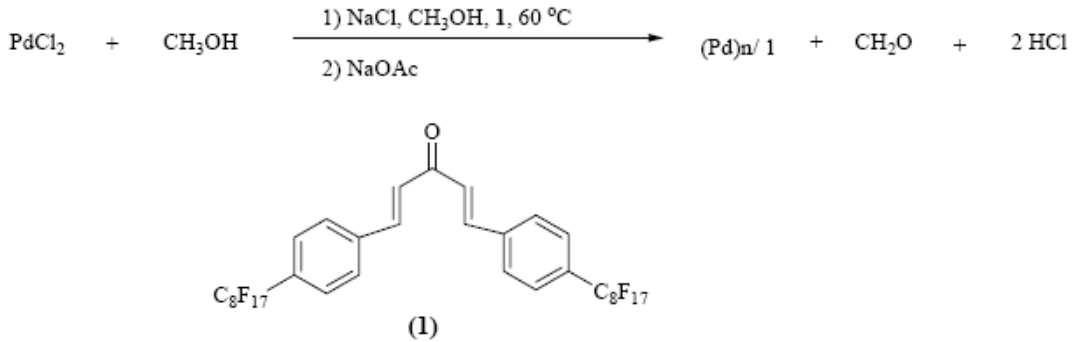
Şekil 1.43. Nanoparçacıkların yapısı

Şekil 1.43'de görüldüğü gibi moleküllerden ya da kristallerden farklı olarak, bir gruplaşma oluşturmuş atom grupları nanoparçacıkların temelini oluşturmaktadır.

Nanoparçacıkların yüzeyi bunların katalitik özelliklerinde önemli bir rol oynar. Nanoparçacıklar büyük ve spesifik bir yüzeye sahip oldukları için kimyasal dönüşümlerde katalizör olarak kullanılabilirler.

Nanoparçacıkların süperkritik akışkanlarda ilk uygulaması 1995 yılında Watkins ve McCarthy tarafından yapılmıştır. Çalışmada scCO₂ ortamında platin nanoparçacıklara tutturulmuş Pt/PTFE (Politetrafloroetilen) ve Pt/PMP (poli-4-metil-1-penten) gibi polimerler kullanılmıştır.

Literatürde yer alan bir diğer çalışma ise perflorlu ligandlar içeren Pd(0) destekli nanokatalizörlerin sentezidir (Şekil 1.44). Çalışmada perflorlu ligandların nanoparçacıklar için oldukça iyi bir koruyucu kabuk görevi gördüğü bildirilmiştir (Tristany ve ark., 2006).



Şekil 1.44. Paladyum(0) destekli nanokatalizör sentezi

1.8.2. Perflorlu bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılması

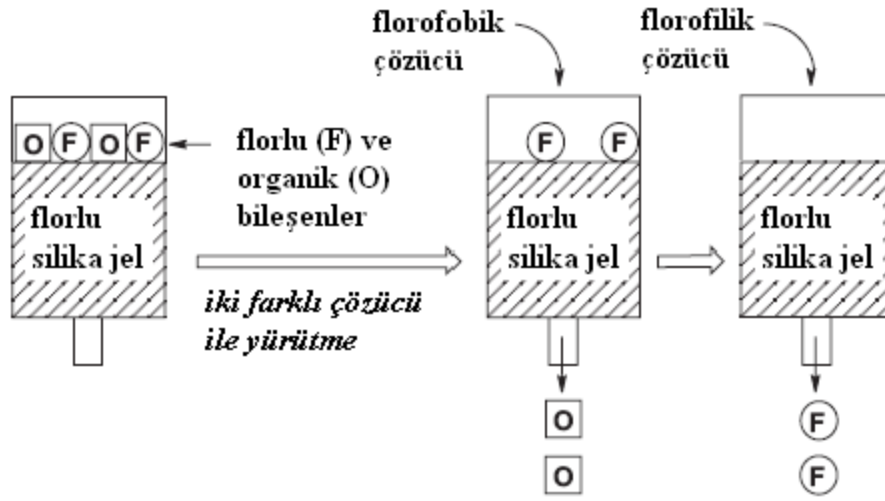
Asimetrik hidrojenasyon da kullanılan mevcut homojen katalizörlerin çoğunun organik çözücüler esas alınarak dizayn edildiğinden, scCO₂'de çözünürlüklerinin oldukça düşük olduğunu ve katalizör etkinliğinin ise az olduğu literatürlerden bilinmektedir. Çözünürlük konusunda yapılan araştırmalar, süstitüe flor içeren homojen katalizörlerin, içermeyenlere nazaran scCO₂'de daha fazla çözündüğünü göstermektedir (Wagner ve ark., 2000; Chen ve Xu, 2002).

Bu nedenle geleneksel ligant yapıları için uzun perfloroalkil zincirlerinin birleştirilmesinde $scCO_2$ ve florlu çözücülerle uyumlu metal-ligand katalizörlerinde geniş bir şekilde faydalanılmıştır. Ayrıca perfloroalkillenmiş kiral ligand sistemlerinin uygulanması üzerine de çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan perflorlu ligantlar ile $scCO_2$ içerisinde asimetrik alkilasyon, asimetrik hidrojenasyon ve hidroformülasyon çalışmaları yapılmıştır.

Saflaştırma ve ayırmada yaşanan bu çeşit problemlerin florlu bileşikler ile yapılan çalışmaların bütününde yaşandığı literatürlerde çok defa belirtilmiştir. Çünkü uzun zincirli perflorlu bileşiklerin havadaki oksijen ile çok kolay etkileşerek florlu bileşiğin oksitlenmesini sağladığı bilinen bir gerçektir (Nakamura, 2001). Bundan dolayı da asıl bileşiğin yanında oksitli türevinin yan ürün olarak ortaya çıkması ciddi ayırma ve safsızlık problemini gündeme getirmektedir. Ağır florlu bileşikler olarak adlandırılan sekiz karbonlu gibi uzun zincirli florlu gruplar içeren bileşikler ile ilgili halen ayırma ve saflaştırma konusunda yeni yöntem arayışları sürmektedir.

Florlu çözücülerin (FC-72 gibi) maliyeti oldukça yüksek olması, bu çözücü ile yapılan ayırma çalışmalarını oldukça sınırlamıştır. Yapılan bu tez çalışmasında bu tür saflaştırma problemlerini giderebilmek için; pahalı, ancak verimi çok daha yüksek olacağı tahmin edilen yöntem olarak “*FluoroFlash*TM kolon kromatografisi” kullanılmıştır. Bu yöntemde, kolon dolgu maddesi uzun zincirli florlu grup içermektedir. Ancak sürükleyici faz olan petrol eteri/etilasetat karışımına ilave olarak florlu bir çözücü eklenmelidir. Bu sayede; florlu gruplar, organik yan gruplardan ayrılırken aynı zamanda florlu diğer yan gruplardan da ayrılmış olacaktır.

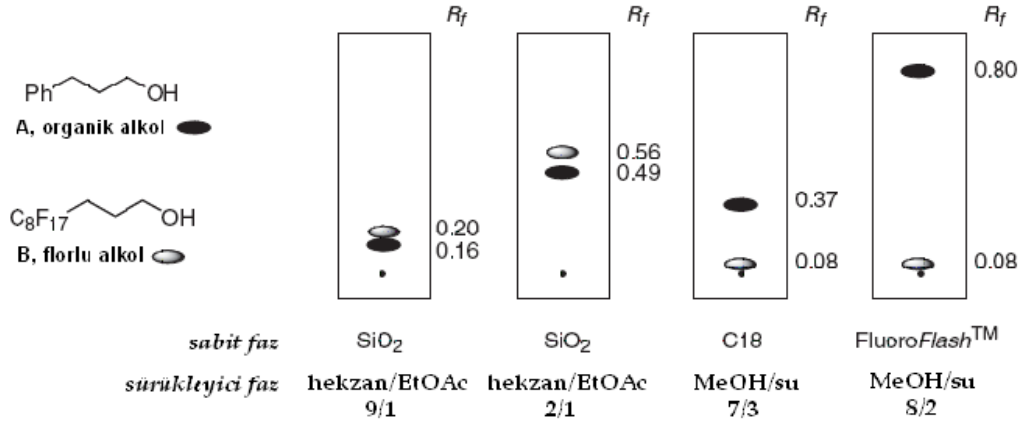
Florlu kolon dolgu maddesi ve florlu çözücülerin kullanıldığı ayırma yöntemi pahalı bir yöntem olmakla birlikte, bu yöntem ile sentez bileşikleri en yüksek verim ve saflıkta elde edebilmek mümkündür (Şekil 1.45.) (Kirsch, 2005).



Şekil 1.45. Florlu Silika Jel sabit fazı kullanılarak yapılan kolon kromatografisi
(*F-SPE, Fluorous Solid Phase Extraction*)

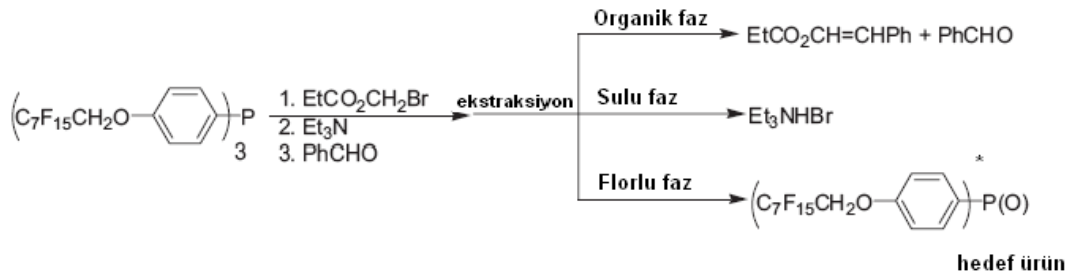
Benzer şekilde normal silika jel kolon dolgu maddesi kullanılarak da uzun zincirli florlu bileşikler ayrılabilir. Ancak sürükleyici faz olarak ilk olarak organik bir çözücü daha sonra organik ve florlu çözücü karışımları kullanılmalıdır. Bu ayırma yönteminde verim kaybı *FluoroFlash*TM yöntemine göre oldukça yüksektir.

Yapılan İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) çalışmaları sonucunda da, Florlu sabit fazın, diğer türlerine göre ayırma bakımında oldukça üstün olduğu gözlenmiştir. Şekil 1.46.'da *FluoroFlash*TM kullanılarak yapılan ayırma tekniğinde MeOH/Su karışımı sürükleyici faz olarak kullanılmış ve organik alkol (**A**) için 0.80 alıkonma zamanı (Rf), florlu alkol (**B**) için 0.08 Rf değeri elde edilmiştir.



Şekil 1.46. Basit bir TLC deneyi ve Florlu Silika Jel sabit fazının diğerlerine olan ayırmadaki üstünlüğü

Horvath'ın çalışmalarına dayanarak sentezlenen florlu trialkilfosfin bileşiğinin hidroformilasyon reaksiyonlarında kullanılması Florlu Bifazik (iki fazlı) Katalizör sistemlerinin başlangıcı olmuştur (Horvath ve Rabai, 1994). Şekil 1.47.'de Sinou ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği Witting reaksiyonunda, sentez ürünlerini ağır florlu fosfin bileşiği kullanarak ayırmayı başarmıştır (Galante ve ark., 2001).



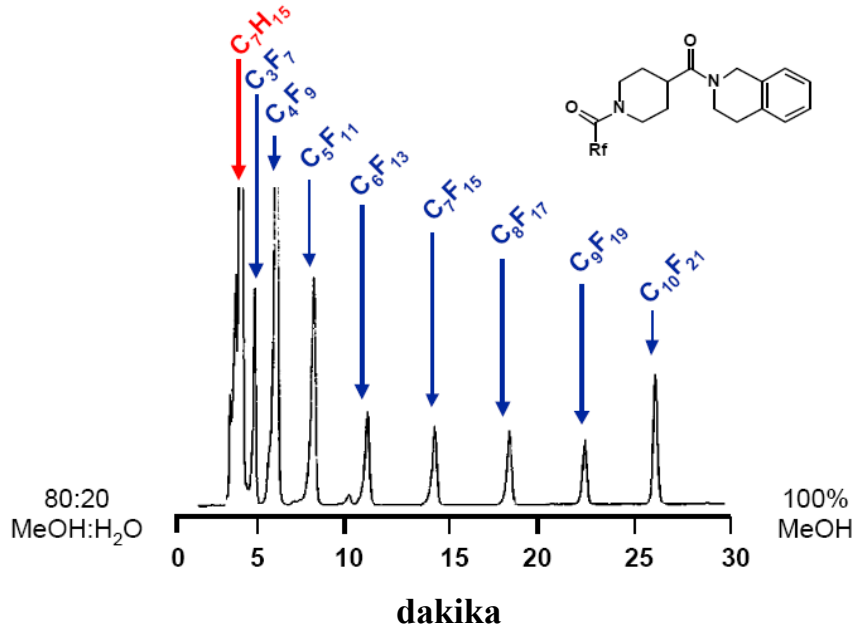
Şekil 1.47. Ağır florlu Witting reaksiyonu ve ayrılması

Florlu bileşiklerin ayrılması ile ilgili araştırma çalışmaları oldukça yoğun bir şekilde sürmektedir. Örnek olarak aşağıda hızlı ayırma tekniğinde kullanılan Florlu katı faz ekstraksiyonu (F-SPE, Fluorous Solid Phase Extraction) için üretilmiş kartuşlar görülmektedir (Gladysz ve ark., 2004).



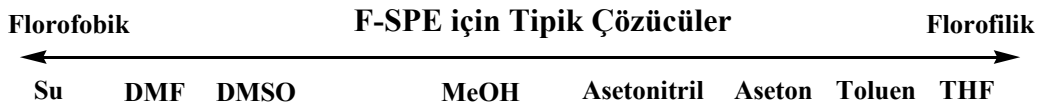
(Curran, 2004; Zhang ve ark., 2002; Zhang ve ark., 2000; Curran ve ark., 1997; Curran ve ark., US5859247; Curran ve ark., US156896; Curran ve Luo, 1999; Curran, 1998; Curran, 2000).

Özel florlu kolon dolgu maddesi (*FluoroFlash*TM) kullanılarak hazırlanmış sabit fazda hafif florlu ve ağır florlu grupların HPLC cihazı ile birbirinden ayrılması görülmektedir (Şekil 1.48.).



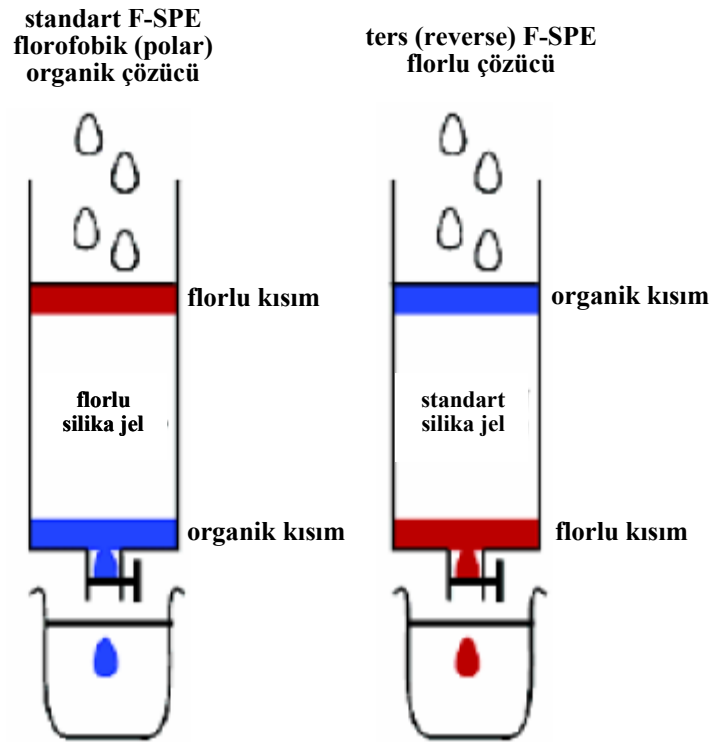
Şekil 1.48. *FluoroFlash*TM sabit fazı kullanılarak hafif florlu ve ağır florlu grupların HPLC cihazı ile birbirinden ayrılması

Aşağıda F-SPE için kullanılan tipik çözücüler görülmektedir (Curran, 2001).



Aşağıda Şekil 1.49.'da hafif florlu bileşikler için kullanılan ayırma tekniği görülmektedir. Görüldüğü üzere hafif florlu grupların ayrılması için iki farklı teknik kullanılabilir. Florlu silika jelin sabit faz olarak kullanıldığı teknikte, florofobik (polar) bir organik çözücü sürükleyici faz olarak kullanılır. Bu sayede önce organik kısım kolondan ayrılır. Florlu kısım, florlu sabit faz ile flor-flor etkileşimi nedeniyle kolonda kalır. Daha sonra uygun bir florlu çözücü kullanılarak florlu kısım elde

edilebilir. Sabit faz olarak standart silika jelin kullanıldığı teknikte ise florlu çözücü sürükleyici faz olarak kullanılır. İlk olarak florlu kısım kolondan ayrılır. Daha sonra uygun bir organik çözücü sürükleyici faz olarak kullanılarak organik kısım kolondan ayrılır.



Şekil 1.49. Hafif florlu gruplar için ayırma tekniği

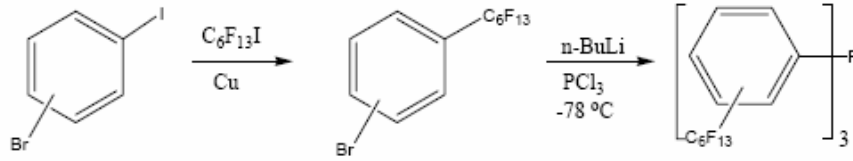
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu alanda yapılan çalışmalardan bazı seçilmiş olanları bu kısımda verilmiştir.

Perflorlualkillenmiş fosfin ve fosfit sentezinde genel olarak iki yöntem kullanılmaktadır.

1.Yöntem: Perflorlualkillenmiş fosfin ve fosfitlerin sentezinde en sık kullanılan yöntem alkil/aril bromür veya iyodür türü başlangıç maddelerinin perflorlualkil iyodürlerle nükleofilik süstitüsyonudur. Bu konuda yapılan çalışmalarda aynı yöntem esas alınarak çeşitli modifikasyonlar uygulanmaktadır.

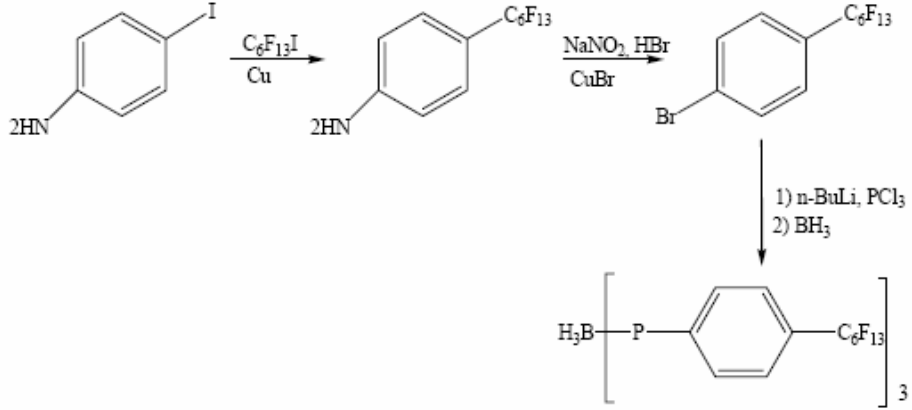
Perflorlualkillenmiş arilfosfinlerin sentezinde Hope ve ark. Şekil 2.1.'de gösterilen yöntemi uygulamışlardır (Anna ve ark., 2000).



Şekil 2.1. Hope ve arkadaşlarının fosfin sentez yöntemi

Yöntemde ilk basamak perflorlualkil iyodür bileşiğinin aromatik halkaya nükleofilik süstitüsyonunu içermektedir. Bu basamak bakır metali katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Elde edilen perflorluaril bromür bileşiğine n-bütil lityum varlığında (lityumlama) PCl_3 eklenerek fosfin bileşiği sentezlenmiştir. Hope ve ark., sentezledikleri bu tris(4-heptadekaflorooktilfenil)fosfin ligandını florlu iki fazlı sistemde paladyum katalizli Stille ve Suzuki eşleşme reaksiyonlarında başarıyla kullanmışlardır. Aynı zamanda 1,2-bis(diklorofosfino)etan veya dietilfosforamiddiklorür gibi fosfor-klorür reaktifleriyle PCl_3 'ün yerdeğiştirmesiyle perflorlualkillenmiş aril fosfinlerin hazırlanmasında bu yöntemin uygun olduğunu belirtmişlerdir.

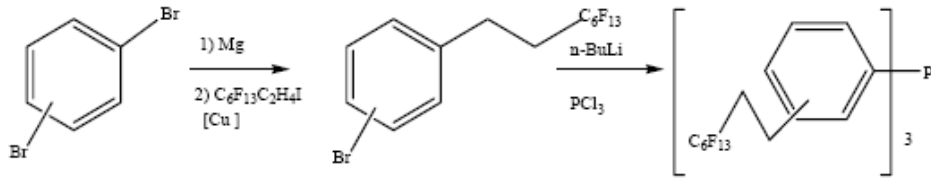
Knochel ve ark. (2000), perflorlualkillenmiş trifenilfosfinlerin sentezinde Şekil 2.2.'de verilen yöntemi kullanmışlardır (Betzeimer ve Knochel, 1997).



Şekil 2.2. Knochel ve arkadaşlarının fosfin sentez yöntemi

Sentezde ilk basamakta bakır metali katalizi ile perflorlualkil iyodür bileşiğinin anilin halkasına nükleofilik süstitüsüyonu gerçekleşmektedir. İkinci basamakta bileşik NaNO₂/HBr ile amin ucundan önce diazonyum tuzuna dönüştürülmekte, daha sonra ise CuBr ile yapıya halojen katılmaktadır.

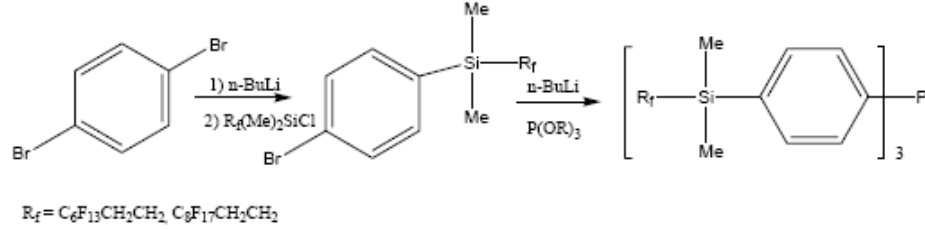
Etilen bağlı perflorlualkillenmiş arilfosfinlerin sentezinde Leitner ve ark. uyguladıkları yöntem Şekil 2.3.'te verilmiştir (Kainz ve ark., 1997).



Şekil 2.3. Leitner ve arkadaşlarının fosfin sentez yöntemi

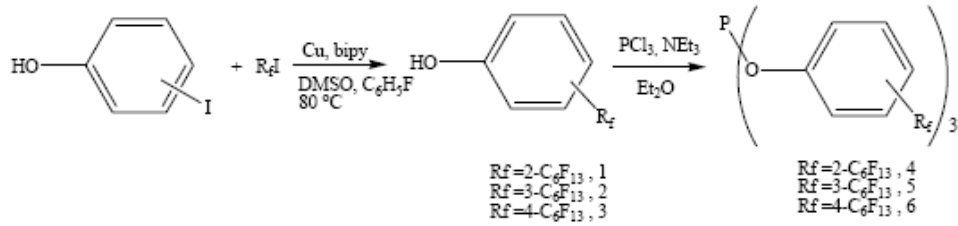
Bu reaksiyonda ilk basamakta Grignard bileşiği oluşturularak bunun perflorlualkil iyodür ile nükleofilik katılma reaksiyonu gerçekleşmektedir. Sonuç ürün fosfin bileşiği ise n-bütillityum varlığında PCl₃ reaktifi ile elde edilmektedir.

Perflorlualkillenmiş arilfosfinlerin sentezinde van Koten'in uyguladığı yöntem Şekil 2.4.'te verilmiştir (Richter ve ark., 2000).



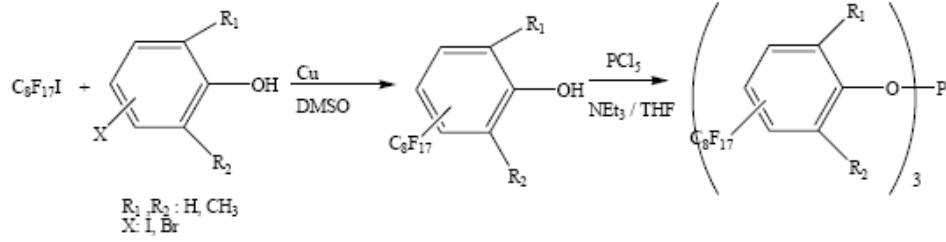
Şekil 2.4. Van Koten'in fosfin sentez yöntemi

Fosfin bileşiklerinin dezavantajı sentezinin hassas olması ve oksijene fazla duyarlı olmalarıdır. Fosfinlerin yerine oksijene duyarlılığı daha az olan fosfitlerin, $P(OPh)_3$, kullanımı üzerine de çalışmalar vardır. Hope ve ark. bir seri orto, meta ve para-süstitüe triarilfosfit (Şekil 2.5) sentezleyerek bu ligandların metal komplekslerinin spektroskopik özelliklerini ve yapılarını araştırmışlardır (Adams ve ark., 2002).



Şekil 2.5. Hope ve arkadaşlarının fosfit sentez yöntemi

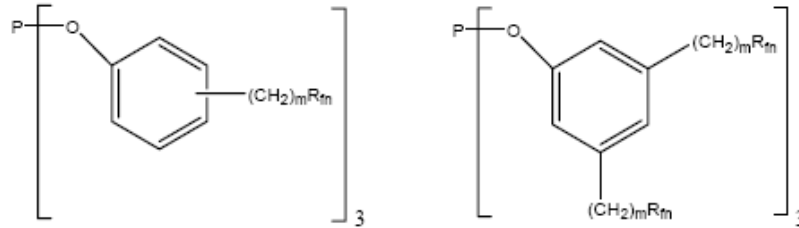
Mathivet ve Monfler'in grubu tris(perfluoroalkilfenil)fosfit ligandları sentezleyerek bu bileşiklerin kararlılık ve çözünürlüklerini rapor etmişlerdir (Şekil 2.6) (Mathivet ve Monfler, 1999).



Şekil 2.6. Mathivet ve arkadaşlarının fosfit sentez yöntemi

II. yöntem: Fosfin ve fosfit ligandlarının sentezinde kullanılan diğer bir yöntem ise benzaldehit, fitalaldehit v.b. bileşiklerin SN_2 mekanizmasıyla sentezlenen florlu fosfonyum tuzlarıyla, $[Ph_3PCH_2CH_2R_m]^+I^-$ ($n=6,8,10$), Wittig reaksiyonu sonucu elde edilmesidir.

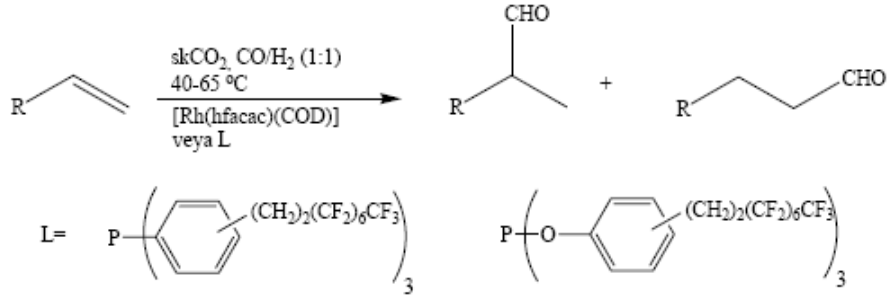
Florlu fosfonyum tuzlarının sentezi reaksiyonda ilk aşamadır (Rocaboy ve ark., 2000b). Sentezlenen bu tuzun uygun aldehitlerle reaksiyona sokulmasıyla bir veya iki perflorlu uzantıya sahip aromatik ligandların fosfin ve fosfit türevleri sentezlenebilmektedir. Gladysz ve ark. tarafından bu yöntemle sentezlenen ligandlar Şekil 2.7.'de verilmiştir (Stang ve ark., 2003).



Şekil 2.7. Gladysz ve arkadaşlarının sentezlediği fosfit bileşikleri

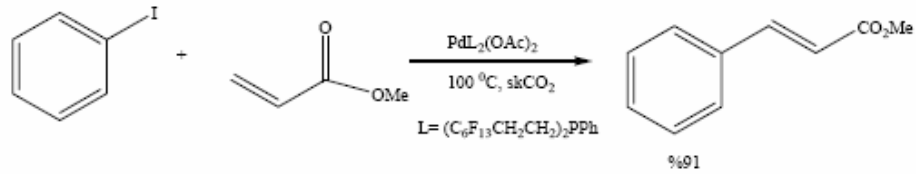
Yukarıda sözü edilen yöntemlerle sentezlenen ligandlar uygun metallere (Rh, Co v.b.) bağlanarak organometalik katalizörler elde edilmektedir. $[Rh(CO)_2(\mu-Cl)]_2$ ve $[Rh(COD)(\mu-Cl)]_2$ ($COD=1,5$ -siklooktadien) gibi öncü katalizörlerin ligandlarla klasik yer değiştirme tepkimesiyle Wilkinson tipi, $[RhL_3Cl]$, nötral katalizörlerin sentezi yapılabilmektedir.

Fosfin ve fosfit ligandları, homojen hidrojenasyon uygulamalarında oldukça yaygın kullanıma sahiptir. Leitner ve ark. $-(CH_2)_2(CF_2)_6CF_3$ gruplarını fosfin ve fosfit ligandlarına bağlayarak $[Rh(COD)(hfacac)]$ öncü katalizörü ile 1-oktenin hidroformilasyon tepkimelerinde kullanmışlardır (Koch ve Leitner, 1998).



Çalışmada $scCO_2$ 'de reaksiyon hızı ve seçiciliğin klasik katalizörlere ve organik çözücülere göre daha fazla olduğu bildirilmiştir.

Carroll ve Holmes (1998), $scCO_2$ 'de perflorlu fosfin paladyum(II) kompleksinin karbon-karbon bağ oluşumunda (Heck, Suzuki and Sonogashari tepkimelerinde) katalizör olarak etkin olduğunu rapor etmişlerdir.



Tumas ve ark., $BArF^-$ (veya $CF_3SO_3^-$) karşıt iyonu ile Et-DuPHOS ligandı içeren katyonik rodyum komplekslerini kullanarak α -enamidlerin asimetrik hidrojenasyonlarını çalışmışlar ve yüksek enantiyo seçicilik gözlemlendiğini rapor etmişlerdir (Burk ve ark., 1995b).

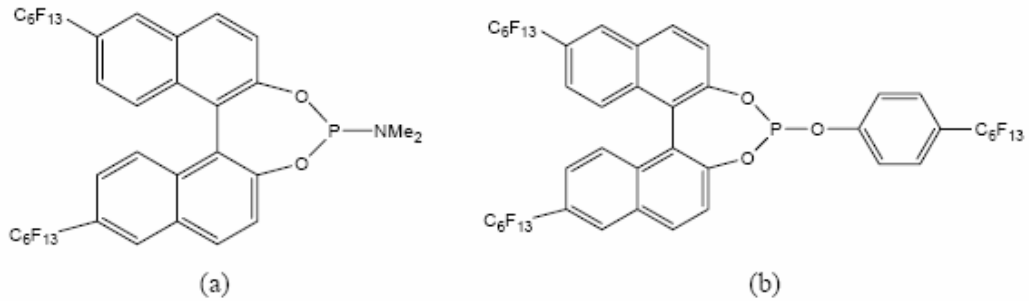
Palo ve Erkey (1998), triflorometil süstitüe edilmiş aril fosfinlerle rodyum katalizörünün, *trans*- $RhCl(CO)(P(p-CF_3C_6H_4)_3)_2$, $scCO_2$ 'de klasik metal-trifenil fosfin katalizörlerinden iki kat daha fazla çözündüğünü tespit etmiş ve 1-okten

hidroformilasyonunda hiç izomerizasyon ve hidrojenasyon ürünü elde etmeden başarıyla kullanmışlardır.

Xiao ve ark. (1996), difosfin ligandlarının $scCO_2$ 'de çözünürlük sıralamasının H_8 -BINAP>TolBINAP≈BINAP şeklinde sıralandığını ve $scCO_2$ 'de kiral H_8 -BINAP-Ru(II) katalizörünün etkinliğini incelemişlerdir. H_8 -BINAP-Ru(II) kompleksinin tiglik asitin 2-metilbütanoik asite asimetric hidrojenasyonunda ($P_{H_2}=30$ bar) $scCO_2$ ortamında %81, metanolde %82 seçicilik sağladığını bildirmişlerdir. Çalışmada ortama, ikincil çözücü olarak florlu alkol ilave edildiğinde seçiciliğin %89'a çıkarıldığı bildirilmiştir.

Zhao ve ark. (2004), sinamaldehytin (CAL) hidrojenasyonunda %53 sinamilalkol oluşumunu ($T=50$ °C, 16 mPa $scCO_2$) rapor etmişlerdir.

Hope ve ark., kiral perflorlualkillenmiş tek dişli fosfor(III) ligandlar (Şekil 2.8) içeren Rh komplekslerinin dimetil-2-metilensuksinatın asimetric hidrojenasyonundaki etkinliklerini incelemişlerdir.

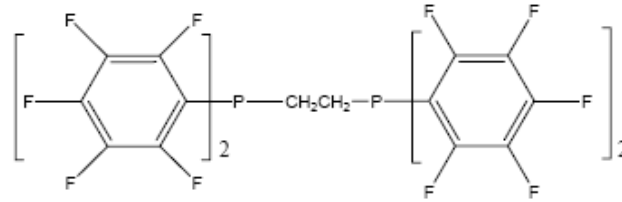


Şekil 2.8. a) Perflorlualkillenmiş fosforamidit ligandı b) Perflorlualkillenmiş tris-fosfit ligandı

Çalışmada $scCO_2$ 'de BArF karşıt iyonuna sahip tris-fosfit türevi ligandlarda enantiyo seçiciliğin %65, heksan ortamında fosforamidit ligandlarında ise %92 olarak olduğu bildirilmiştir (Adams ve ark., 2003).

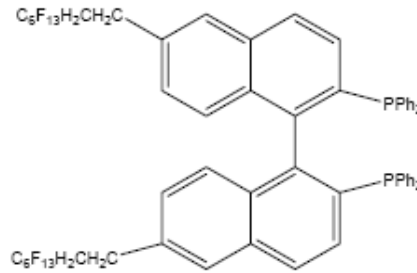
Arai ve ark., $Ph_2PC_6F_5$, $PhP(C_6F_5)_2$, $P(C_6F_5)_3$ ve iki dişli fosfin $(C_6F_5)_2P(CH_2)_2(C_6F_5)_2$ ligandları içeren Ru komplekslerinin $scCO_2$ ve organik çözücülerde homojen sinamaldehyt (CAL) hidrojenasyonunda etkinliklerini incelemişlerdir. Organik çözücülere göre $scCO_2$ 'deki hidrojenasyonun daha etkin ve

hızlı olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmada 10 mPa scCO₂'de florlu fosfin-Ru kompleksleri ile trifenilfosfin-Ru kompleksleri kıyaslanmış ve florlu fosfinlerin CAL hidrojenasyonunda daha etkin oldukları rapor edilmiştir. Florlu fosfinlerden 1,2-bis[bis(pentaflorofenilfosfin)etan ligandının (Şekil 2.9) aktivitesinin en yüksek olduğu belirtilmiştir (Zhao ve ark., 2003). Grup aynı ligandları paladyum metali ile Heck-Coupling tepkimelerinde başarıyla kullanmıştır.



Şekil 2.9. 1,2-bis[bis(pentaflorofenilfosfin)etan ligandı

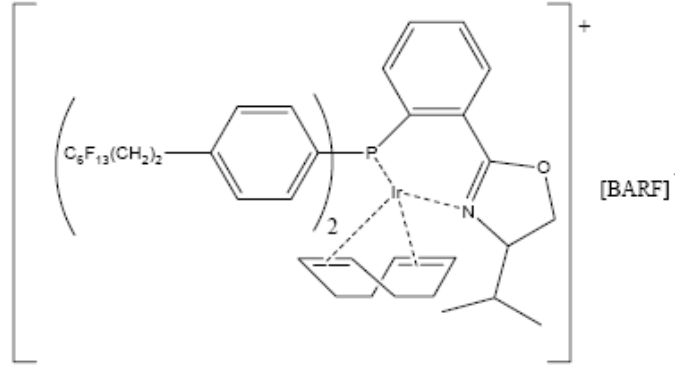
Hu ve ark. (2004), perflorlualkillenmiş BINAP ligandının (Şekil 2.10) Ru kompleksinin dimetilitakonatin hidrojenasyonunda katalizör olarak etkinliğini incelemişlerdir.



Şekil 2.10. Perflorlualkillenmiş BINAP ligandı

Çalışmada metanol ortamında katalizörün oldukça etkin olduğu, fakat scCO₂'de aktivite ve seçiciliğin düşük olduğunu rapor edilmiştir. Metanolde 22°C'de 15 dakikada %100 dönüşüm ve %96 seçicilik olmasına karşın, scCO₂'de 80°C'de 3 saatte %19 dönüşüm ve %56 seçicilik olduğu belirtilmiştir.

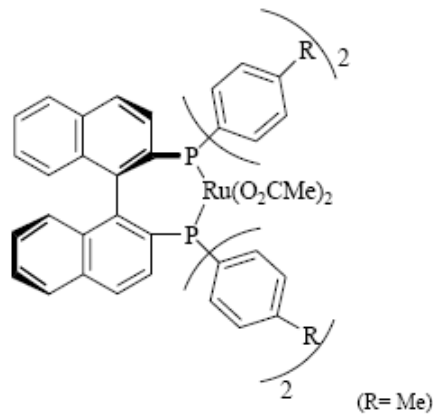
Kainz ve ark. (1999), perflorlufosfinodihidroksazol ligandının katyonik iridyum(I) kompleksinin (Şekil 2.11) *N*-(1-feniletidene)anilin hidrojensasyonunda etkinliğini test etmişlerdir.



Şekil 2.11. Perflorlu fosfinodihidroksazol ligandı

Çalışmada PF_6 ve BPh_4 anyonlarını içeren iridyum komplekslerinin scCO_2 'de enantiyo seçiciliklerinin diklorometan çözücüsündekinden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Fakat scCO_2 'de tetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat (BARF) anyonu içeren iridyum komplekslerinin %90'dan fazla enantiyo seçici olduğu bildirilmiştir.

Jessop ve ark. (2003), farklı çözücü sistemlerinde $\text{Ru}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{tolBINAP})$ katalizörü (Şekil 2.12) ile atropik asitin hidrojensasyonunu incelemiştir.



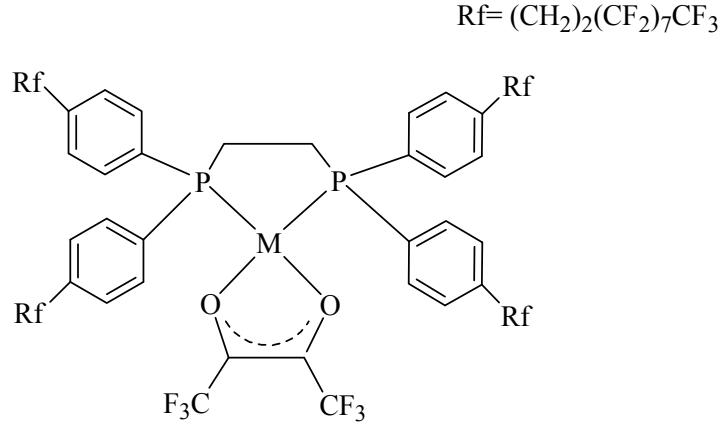
Şekil 2.12. $\text{Ru}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{tolBINAP})$ katalizörü

Çalışmada $scCO_2$ 'e ikincil çözücü olarak metanol ilave edildiğinde %88 enantiyoseçicilik elde edilmiştir ($40^\circ C$, $P_{H_2}=100$ bar, $P_T=300$ bar). Metanol ortamında $40^\circ C$ 'de %94, $25^\circ C$ 'de %97 olduğu rapor edilmiştir.

Dong ve Erkey (2004), Ru-BINAP ve (Ru-[*p*-OCF₃]-BINAP)) komplekslerini sentezlemiş ve metanolde tıglik asit hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Düşük hidrojen basıncında her iki katalizörün seçiciliğinin aynı olduğunu, fakat yüksek hidrojen basıncında (Ru-[*p*-OCF₃]-BINAP)) katalizörünün aktivitesinin daha düşük, enantiyoseçiciliğinin ise daha yüksek olduğunu ve $scCO_2$ 'e ikincil çözücü (metanol) eklendiğinde enantiyoseçiciliğin arttığını belirtmişlerdir. Geleneksel Ru-BINAP katalizörüne göre (Ru-[*p*-OCF₃]-BINAP)) katalizörünün reaksiyon hız sabitinin düşük olmasının -OCF₃ gruplarının elektron çekici karakterinden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

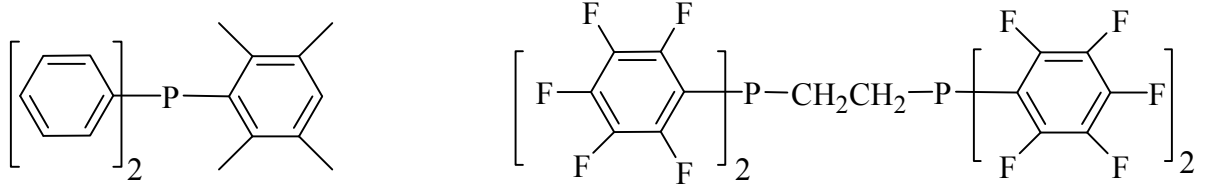
Berthod ve ark. (2004), yeni (R,S)-4,4' ve 5,5'-perflorlualkil BINAP ligandlarını sentezlemiş ve bunların Ru komplekslerinin homojen hidrojenasyon tepkimelerinde etkinliğini araştırmışlardır. Çalışmada $scCO_2$ 'de metil-2-asetamidoakrilatın hidrojenasyonu örnek reaksiyon olarak alınmıştır. $ScCO_2$ 'de metil-2-asetamidoakrilatın hidrojenasyonunda dönüşüm gözlenmemiştir ($P_{H_2}=20$ Bar, $T=50^\circ C$, $P_T=200$ Bar, 5 saat). Bunun nedeni sentezlenen perflorlu BINAP'ın $scCO_2$ de tamamen çözünmemesidir. Bu nedenle reaksiyon ortamına ikinci çözücü olarak 1,1,1,3,3,3-hekzafloro-2-propanol ve triflorotoluen ilave edilmiş ve BINAP ve perflorlu-BINAP'ın ortamda çözündüğünü gözlenmiştir. Çözücü ilavesinden sonra dönüşümün %100 ve seçiciliğin %65-75 olduğu belirtilmiştir.

Kainz ve ark. (1997), iki dişli arilfosfinlerin ve Wilkinson katalizörünün perflorlualkillenmiş türevlerini sentezlemiş ve rodyum komplekslerini hazırlayarak 1-oktenin hidroformilasyonunda kullanmışlardır (Şekil 2.13). $ScCO_2$ 'in çözücü olarak kullanıldığı hidroformilasyon çalışmalarında florlanmış Wilkinson türevleriyle katalizlemede %92, florlanmamış katalizörlerle ise %26 dönüşüm olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2.13. Aril Fosfin Molekülü

Fujita ve ark. (2002), Kainz ve ark. (1997), yukarıda anlatılan katalizöre benzer katalizörler sentezleyerek iyodobenzen ve stiren'in Palladyum katalizli Heck reaksiyonunu farklı florlanmış fosfin bileşiklerini ligand olarak kullanarak $scCO_2$ içerisinde gerçekleştirmiştir. Çalışmada trifenilfosfin ve 1,2-bis difenil fosfino etan gibi bilinen ligantları, p-triflorometil fenil ve pentafloro fenil ile modifiye ederek ligantların $scCO_2$ içinde çözünürlüklerini arttırmayı hedeflemiştir (Şekil 2.14).



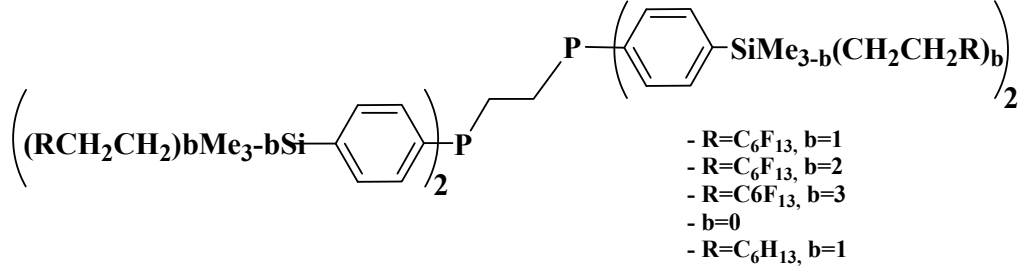
Trifenil fosfin

1,2-(bis-pentaflorofenifosfino) etan

Şekil 2.14. Farklı florlanmış fosfin bileşikleri

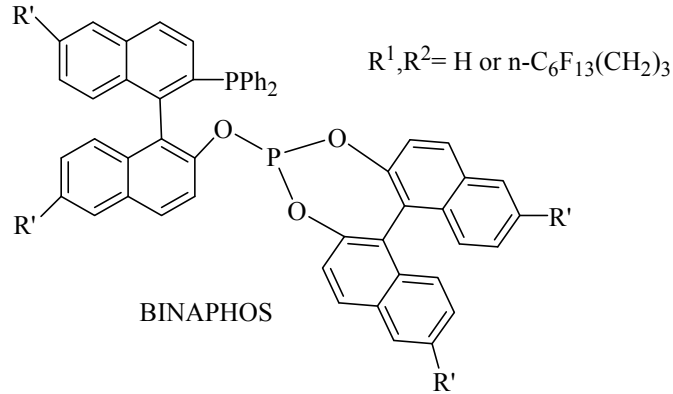
De Wolf ve ark. (2002), 1,2-bis-difenilfosfinoetanın para pozisyonunda perfloroalkil silil fonksiyonlu türevini sentezleyerek, $[Rh(COD)(dppe)]BF_4$ kompleksinin florlu türevini hazırlamada kullanmışlardır (Şekil 2.15). 1-oktenin

hidrojenasyonunda florlu sistemin flor içermeyene göre katalitik aktivitesinin ve seçiciliğinin çok yüksek olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.15. 1,2-bis-difenilfosfinoetanın para pozisyonunda perfloroalkil silil fonksiyonlu türevi

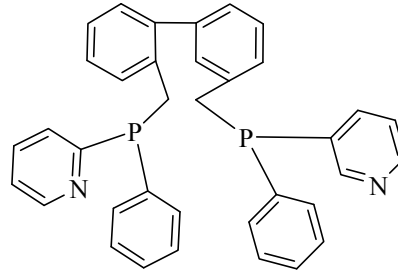
Bonafoux ve ark. (2001), fosfinit türevi ligandlardan BINAPHOS ve BIPHESOS'un floroalkil türevini sentezlemiş ve stirenin asimetrik hidroformilasyonunda kullanmışlardır (Şekil 2.16). BINAPHOS ve BIPHESOS'un florlu türevlerinin yüksek bölge seçiciliği ve enantiyo seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir.



Şekil 2.16. BINAPHOS bileşiği

Trzeciak ve ark. (1999; 2002), florlu fosfor ligandlarının $\text{P}[\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3]_3$ hidroformilasyon reaksiyonlarında yüksek stabilite ve yan üründe kolay ayrılabilirliği özelliğiyle de büyük avantaj sağladığını

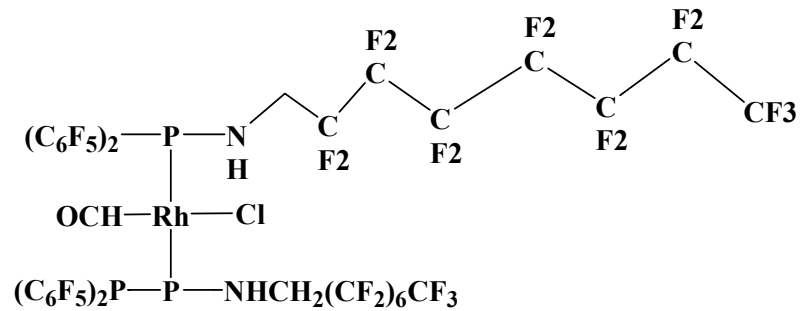
bildirmiştir. Diğer yandan iki dişli fosfor içeren ligantların donör-akseptör ve sterik özelliklerinin, rodyum-homojen katalizör sistemlerde aktiflik ve seçicilik özelliklerini geliştirdiğini bildirmişlerdir.



Amphilik difosfin

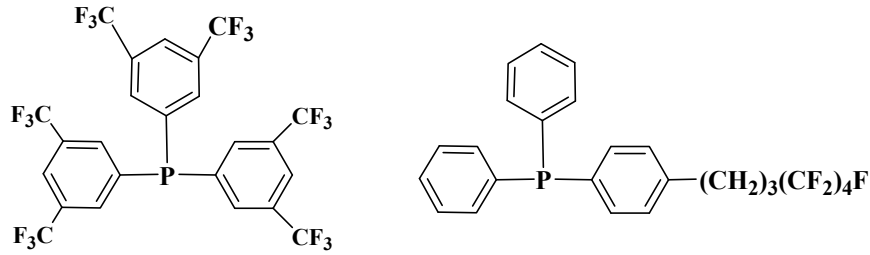
Şekil 2.17. Amphilik difosfin ligandı

Clarke (2003), yapmış olduğu çalışmada aminofosfin türevi bileşiklerin florlanmış alkil içeren türevlerini sentezleyerek rodyum kompleksini hazırlamış ve bi-fazik sistemde hidroformilasyon çalışmalarında kullanmıştır (Şekil 2.18). Benzen halkasının 4-pozisyonuna florlu grup takarak hazırladığı “trifenil fosfin” ve “pentaflorodifenil perfloroaminofenil fosfin” ligantlarının karşılaştırması sonucunda amino türevinin çok daha iyi sonuç verdiğini bildirmiştir. Fosfora bağlı perfloroalkilamin grubunun elektron çekici özelliğinin fosforu elektronca zayıflattığını ve elektronca zayıf fosfinlerin de trifenil fosfin-rodyum tipi katalizörlerde reaktivite ve seçiciliği yükselttiğini bildirmiştir.



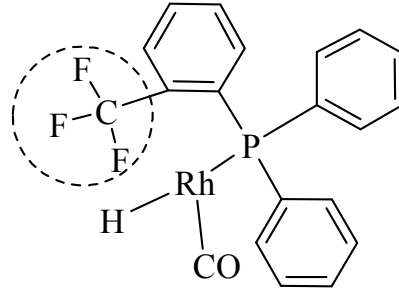
Şekil 2.18. Aminofosfin bileşiği

Haji ve Erkey (2002), çalışmalarında Wilkinson katalizöründeki benzen halkasının değişik pozisyonlarında triflorometan ve floro alkil içeren trifenil fosfin türevi çeşitli ligandlar ve bunların Rh(I) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.19). $(4\text{-F}(\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ (difenilperfloroalkil fosfin) ligandı içeren katalizörün $[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{P}$ 'ye [tris-(3,5-bistriflorometilfenil)fosfin] göre daha aktif olduğunu bildirmişlerdir.



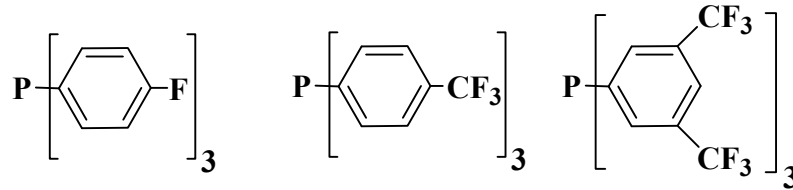
Şekil 2.19. Florlanmış Wilkinson katalizörleri

Suomalainen ve ark. (2001), çalışmalarında trifenilfosfinin fenil halkasının orto ve para pozisyonunda $-\text{SCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CF}_3$ içeren serilerini hazırlamışlardır. Sentezlenen ligantların rodyum komplekslerini hazırlayarak 1-hekzen ve propenin hidroformilasyonunda kullanmışlardır. Orto ve para pozisyonunda CF_3 içeren ligantlarla yapılan hidroformilasyon çalışmaları sonucunda orto- CF_3 'ün hidroformilasyonu sterik olarak etkilediğini ve bu nedenle dönüşümün gerçekleşmediğini, p- CF_3 de sterik engel olmadığını ancak muhtemelen molekülün polaritesini etkileyerek hidrit oluşumunu engelleyip aktivite gösteremediğini bildirmişlerdir (Şekil 2.20).



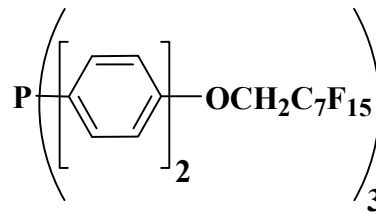
Şekil 2.20. Trifenil fosfin ligandının Rodyum kompleksi ve CF₃'ün sterik etkisi

Fujita ve ark. (2002), yapmış oldukları çalışmada Haji ve Erkey (2002) ve Suomalainen ve ark. (2001) tarafından incelenen Wilkinson türevi katalizörlere benzer yapılar sentezlemiştir (Şekil 2.21). Katalizörlerden, fenil halkasının 3,5-CF₃ içerenlerin Haji ve Erkey (2002)'de verilenin aksine daha etkin ve seçici olduğunu bildirmiştir.



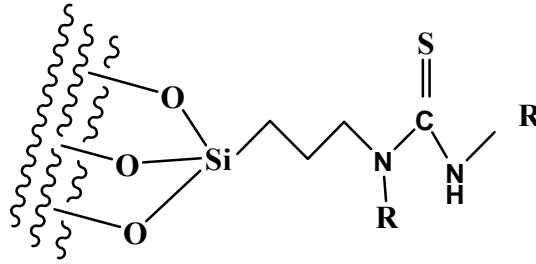
Şekil 2.21. Wilkinson türevi katalizörler

Aghmiz ve ark. (2004) ise Wilkinson katalizörünün alkil florofosfinit türevlerinin bi-fazik ortamda benzer yapıdaki florlanmış fosfinlere nazaran daha yüksek seçicilik gösterdiğini bildirmiştir (Şekil 2.22).



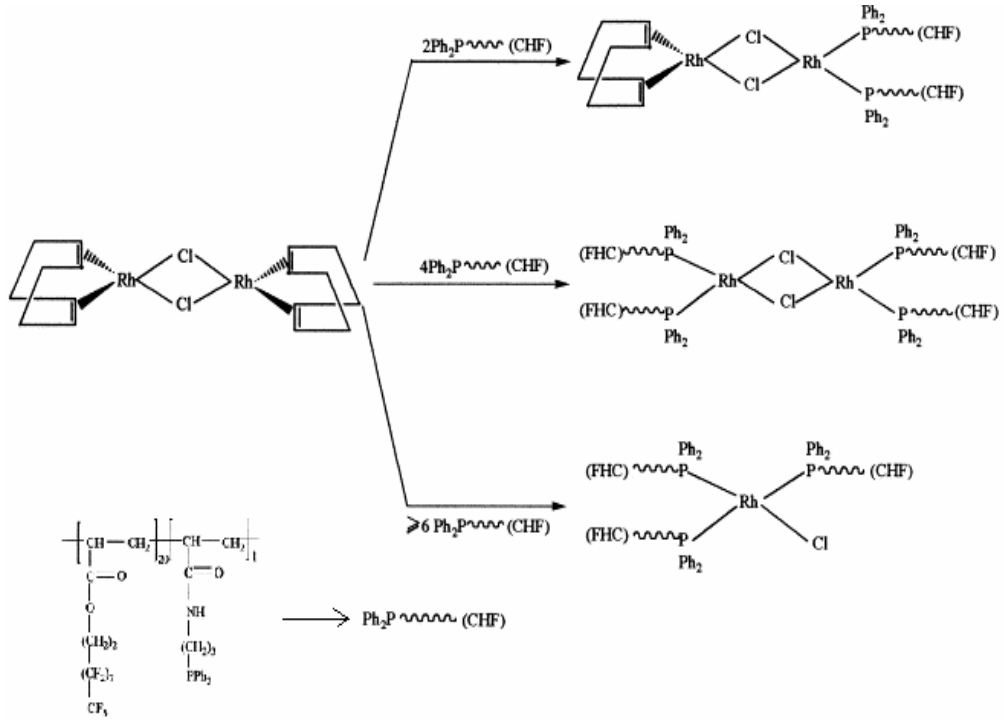
Şekil 2.22. Alkil florofosfinit bileşiği

Son yıllarda literatürlerde katı destek üzerine tutturulmuş katalizörlerin $scCO_2$ içinde yapılan hidrojenasyon ve hidroformilasyon çalışmalarında kullanıma dair çalışmalara da rastlamak mümkündür (Şekil 2.23). Değişik polimer ve silika üzerine tutturulmuş katalizörlerin homojen türevlerine yakın sonuçlar verdikleri bildirilmektedir.



Şekil 2.23. Katı destek üzerine tutturulmuş Tiyöüre-fosfin tipinde bir ligand

$ScCO_2$ 'nin çözücü olarak kullanıldığı hidrojenasyon ve hidroformilasyon çalışmalarında florlualkil bağlı ligantlarla hazırlanmış komplekslerin $scCO_2$ 'te çözünürlüğünün yüksek olduğu bilinmektedir. Şekil 2.24.'te Kani ve ark. (2002) tarafından sentezlenen katalizörler görülmektedir. Florlualkilfosfin sentezlerine ilişkin literatürlerde çeşitli yöntemlere rastlamak mümkündür.



Şekil 2.24. Katı destek üzerine tutturulmuş katalizörler

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

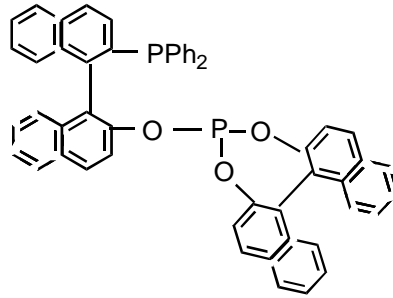
Wagner ve ark. (2000), trifenilfosfin, tris(p-florofenil)fosfin, tris(pentafloro fenil) fosfin ve tris(p-triflorometilfenil)fosfin'in, sıvılar ve süperkritik karbon dioksit içerisindeki çözünürlüklerini incelemişlerdir. Komplekslerin florlanması süperkritik karbondioksit içindeki çözünürlüğü artırdığını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

Asimetrik fosfin ligantlar, metal katalizli enantioselektif sentezlerin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Günümüzde de sentez kimyacıların en büyük ilgi alanlarından birisi de hidrojenasyonda kullanılan enantiyoselektif homojen katalizörler sentezlemek yönündedir. Bu çalışmalarda en önemli noktalardan birisi katalizörün etkinliği diğeri ise yüksek saflıkta enantiyomer eldesi yönündedir.

Hidrojenasyon çalışmalarında kullanılan homojen katalizörler konusundaki ilk gelişmeler, 1961 yılında Halpern tarafından malaik, fumarik ve akrilik asit gibi

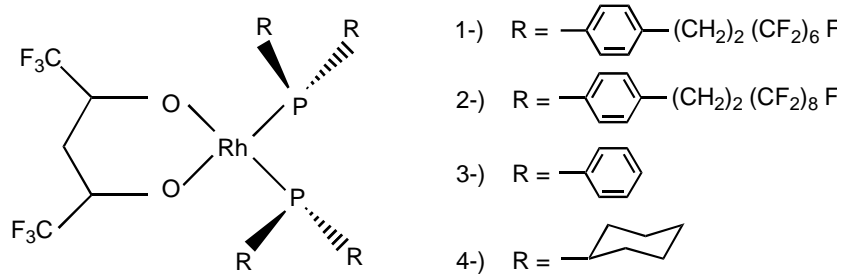
basit alkenlerin hidrojenasyonu ile başlamıştır (Spessard and Miessler, 1997). 1966 yılında Wilkinson rodyum-fosfin etkileşmesi sonucu, benzen gibi apolar çözücüler içerisinde çözünen ve hidrojenasyon katalizörü olarak adlandırılan kloro-tris(fenilfosfin)-rodyum $[Rh(Ph_3P)_3Cl]$, kompleksini sentezlemiştir (Nogradi, 1987). 1971 yılında, Schrock ve Osborn, rodyum(I) ve rodyum(III)'ün bir dizi katyonik komplekslerini sentezleyerek, yapılarını aydınlatmışlardır. Daha sonraki yıllarda, sentezlenen fosfin ligandlarının rodyum metaliyle etkileşmesi sonucu, Wilkinson katalizörüne benzeyen fakat daha kompleks yapıda yeni rodyum-fosfin katalizörleri sentezlenmiştir.

Nozaki ve ark. (1997a,b,c), yeni fosfin-fosfit ligandından, (R)-2-(difenilfosfino)-1,1'-binaftalen-2'-yl-(S)-1,1'-binaftalen-2,2'-diyfosfit [(R,S)-BINAPHOS] ligandını sentezlemişlerdir ve bunun Rh(I) kompleksini hazırlamışlardır (Şekil 2.25).



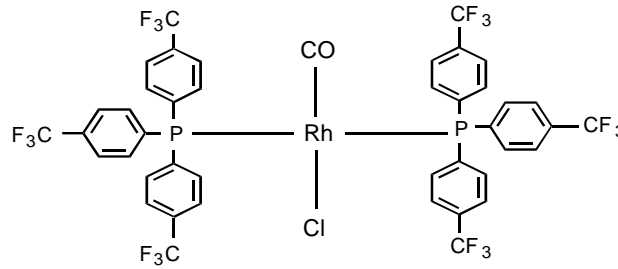
Şekil 2.25. [(R,S)-BINAPHOS] ligandı

Kainz ve ark. (1997), Perfloroalkil – substitue arilfosfan liganlı rodyum kompleksleri sentezlemiş ve süperkritik karbondioksit içindeki özelliklerini test etmişlerdir (Şekil 2.26).



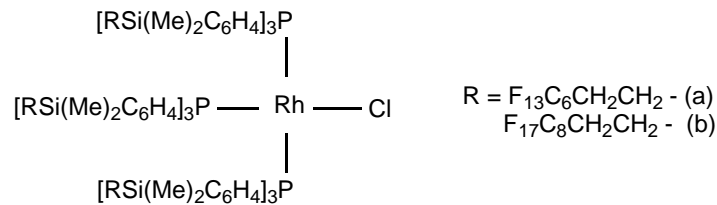
Şekil 2.26. Perfloroalkil – substitue arilfosfan liganlı rodyum kompleksleri

Palo ve Erkey (1998), Süperkritik Karbondioksit içerisinde 1-oktenin homojen katalitik hidroformülasyonu için, florlanmış aril fosfin liganlı rodyum katalizörleri geliştirmişlerdir ve bu katalizörleri kullanarak başarıyla homojen katalitik hidroformülasyonu gerçekleştirmişlerdir. Sonuçları NMR ve FTIR ile aydınlatmışlardır (Şekil 2.27).



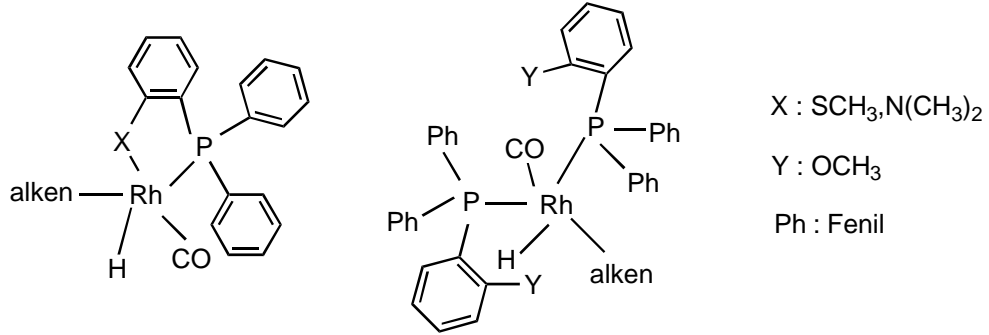
Şekil 2.27. Florlanmış aril fosfin liganlı rodyum katalizörü

Richter ve ark. (1999), aril fosfinlerin kolay bir şekilde florlanması için yeni yaklaşımlar geliştirmiş ve yeni bir florlu alkil silil – substitue triaril fosfinler elde etmişlerdir. Bunlardan yararlanarak Wilkinson katalizörünün florlu analogları olan flor içerikli tris(arilfosfin) rodyum(I) klorür komplekslerinin türevlerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.28).



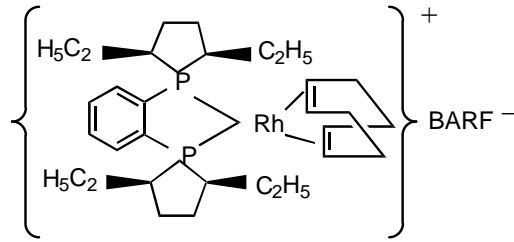
Şekil 2.28. Flor içerikli tris(aril fosfin) rodyum (I) klorür kompleksi

Suomalainen ve ark. (2001), fenil halkalarının orto ve para pozisyonlarına göre farklı heteroatom grupları (-SCH₃, -N(CH₃)₂, -OCH₃ ve CF₃) içeren bir seri trifenil fosfin sentezlemişlerdir ve bunların rodyum bazlı katalizörlerini hazırlayarak katalitik özelliklerini test etmişlerdir (Şekil 2.29).



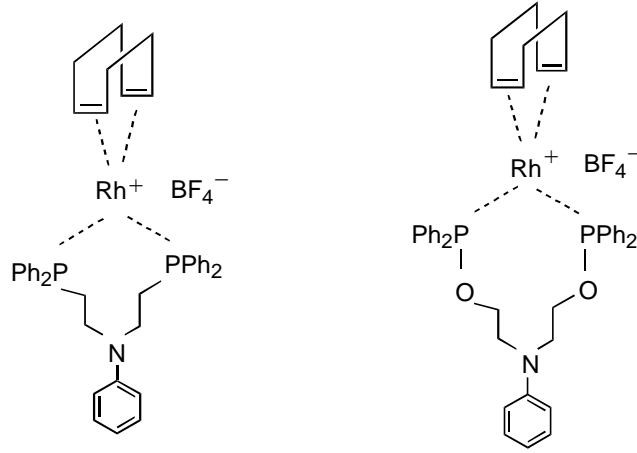
Şekil 2.29. Tek ve çift dişli bağ içeren farklı iki Rodyum fosfin kompleksi

Güzel ve ark. (2001), sodyum tetrakis-((3,5-triflorometil)fenil)borat (NaBARF) ile $[(\text{COD})_2\text{Cl}_2\text{Rh}]$ (COD:siklooktadien) reaksiyonundan $[(\text{COD})_2\text{Rh}]^+\text{BARF}^-$ kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleksin 1,2-bis((2R,5R)-2,5-dietilfosfohalon) benzen (Et-DuPHOS) ile tepkimesinden $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{Et-DuPHOS})]\text{BARF}$ kompleksini sentezleyerek, X-ray ile yapısını aydınlatmışlardır (Şekil 2.30.).



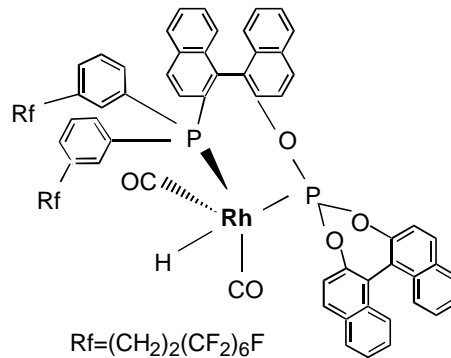
Şekil 2.30. $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{Et-DuPHOS})]\text{BARF}$ kompleksi

Kostas (2001), bis(fosfinit) veya bis(fosfin) ligand içerkli yarı kararlı azot ile iki yeni katyonik rodyum(I) kompleksleri sentezlemiştir. ^{31}P -NMR ile yapılarını aydınlatarak, Stirenin hidroformülasyon uygulamalarını gerçekleştirmiştir (Şekil 2.31).



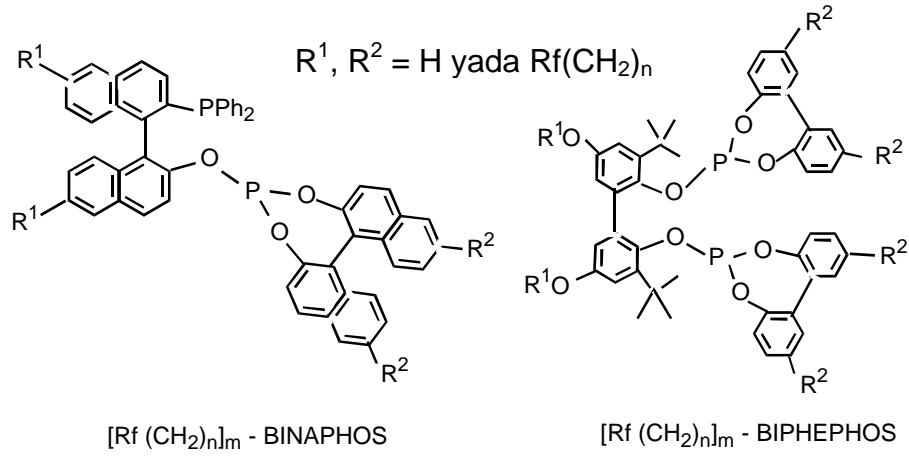
Şekil 2.31. Bis(fosfinit) ve bis(fosfin) ligandlı yarı kararlı azot içerikli iki katyonik rodyum(I) kompleksleri

Francio ve ark. (2001), (R,S)-3-H²F⁶- BINAPHOS ligandı kullanarak scCO₂ içerisinde, son derece verimli enantioselektif katalizleme işlemini gerçekleştirmişlerdir. BINAPHOS içindeki aril gruplarıyla yer değiştiren perfloroalkil, F(CF₂)₆(CH₂)₂I bileşiğinin ve aril magnezyum bromür çiftinin çapraz bağlanmasında katalizör olarak Cu(I) kullanılmış ve sentetik bir yöntemle başarılmıştır. (R,S)-3-H²F⁶-BINAPHOS ligandının yeni rodyum kompleksi, yer değiştirme özelliği olmayan benzer bileşiklerin aynı spektroskopik özelliklerini ve reaktivitelerini göstermiştir (Şekil 2.32).



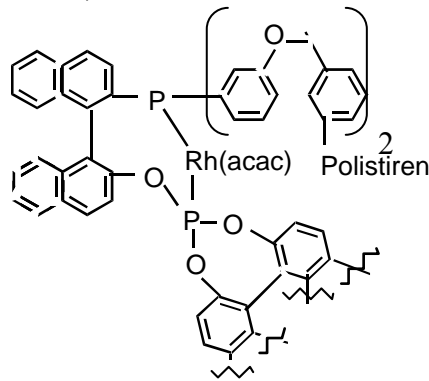
Şekil 2.32. (R,S)-3-H²F⁶-BINAPHOS-Rh(acac) kompleksi

Bonafoux ve ark. (2001), (S)-6,6'-[n-C₄F₉(CH₂)₃]₂-BINOL, (R)-6,6'-[n-C₄F₁₃(CH₂)₃]₂-BINOL ve (S)-6,6'-[n-C₈F₁₇(CH₂)₃]₂-BINOL bileşikleri kadar enantiyosaf, orjinal florlu bifenollerden, 5,5'-[n-C₄F₉(CH₂)₃]₂-2,2'-bifenol ve 5,5'-[n-C₄F₉(CH₂)₃O]₂-3,3'-di-tert-butil-2,2'-bifenol'ü sentezlemişlerdir. Bu bileşikler, enantioselektif ve regioselektif katalitik reaksiyonlar için, yeni florlu ligandların sentezinde bir anahtar gibi ara ürün vazifesi görmüştür. Bundan yola çıkarak, diğer florlu orijinal [Rf(CH₂)₃]₂-BINAPHOS (Rf = n-C₄F₉, n-C₆F₁₃ ve n-C₈F₁₇) bileşiklerini başarıyla sentezlemişlerdir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. Yeni florlu enantiyosaf bifenol ligandlar

Shibahara ve ark. (2002), fenillerin üç farklı substituenti olan 2 alkoksiye sahip BINAPHOS ailesinden, (R,S) – BINAPHOS ile destekli yeni polimerler sentezlemişlerdir (Şekil 2.34).



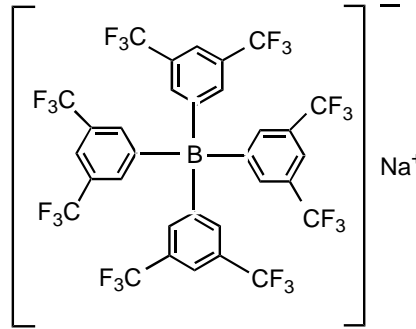
Şekil 2.34. Polistiren ile desteklenmiş Rh(I)-(R,S) – BINAPHOS kompleksi

Literatürlerde süstitüe flor gruplarının fazlalığının scCO₂ içerisinde çözünürlüğü artırdığı ve böylece hidrojenasyonun daha başarılı biçimde gerçekleştirildiği belirtilmektedir.

Bu bakımdan yapılan asimetrik hidrojenasyon çalışmalarında hedeflenen öncelikler, scCO₂ içerisinde çözünür nitelikte, katalizlenmenin yapılması yönünde olmuştur.

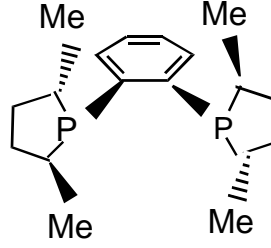
Brown ve ark. (1984), [Rh(nbd)(diphos-4-)]-BF₄ gibi katyonik rodyum komplekslerinin siklik alkenlerinin hidrojenasyonunda %98 stereo seçicilik gösterdiği bildirilmiştir.

Burk ve ark. (1995a), scCO₂'i çözücü olarak kullandığı çalışmada α-enamidlerin asimetrik hidrojenasyonunda, sentezledikleri DuPHOS-Rh komplekslerini kullanmışlar, bu komplekse anyon olarak tetrakis (3,5-bis(triflorometil)fenil)borat (BArF) kullanıldığında kompleksin scCO₂ içerisinde daha iyi çözüldüğünü belirtmişlerdir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. Tetrakis (3,5-bis(triflorometil)fenil)borat sodyum tuzu (NaBArF)

Burk ve ark. (1995b), β,β-dialkil enaminlerin serisinin hidrojenasyonunda [Me(DuPHOS)Rh⁺] türevi katalizörler kullanmışlar, %96 ve daha fazla saflıkta enantiyomerler sentezlemişlerdir (Şekil 2.36).

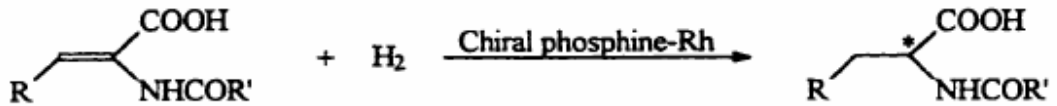


Şekil 2.36. (S,S)-Me-DuPHOS ligandı

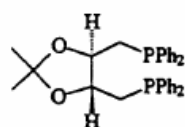
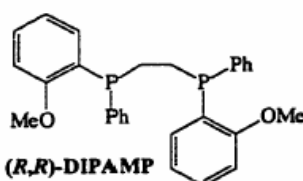
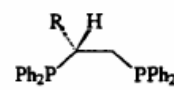
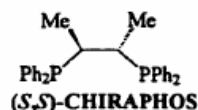
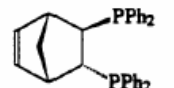
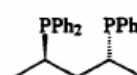
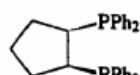
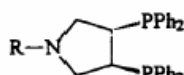
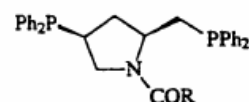
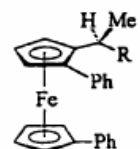
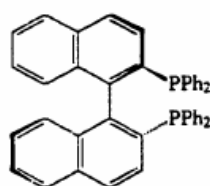
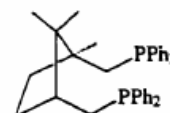
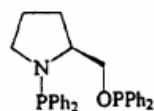
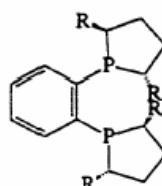
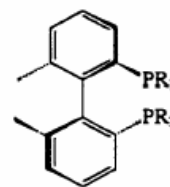
Hope ve ark. (1999), bir model sistem gibi stirenin katalizlenmiş hidrojenasyonunda, rodyum kullanımı ile birlikte perfluorokarbon ve organik çözücülerin homojen katalizleme olayına etkisini incelemişlerdir. Wilkinson katalizöründen yola çıkarak bir dizi rodyumfosfin katalizörlerini kullanarak sitirenin hidrojenasyonu gerçekleştirmişlerdir.

Chen ve Xiao (2001), diastereomerik olarak saf mentil binaftilfosfit ligandlarından yola çıkarak sentezledikleri ligandlarda ve rodyum katalizörlerinde, rasemik binaftol, L-mentol ve PCl_3 'ün, prokiral olefinlerin rodyum ile katalizlenmiş enantioselektif hidrojenasyonuna etkisini incelemişler ve hidrojenasyon için zamanın, basıncın ve çözücünün etkisini açıklamışlardır.

1998 yılında Yu tarafından gerçekleştirilen bir doktora tez çalışmasında bir dizi kiral difosfin bileşiklerinin aşağıdaki hidrojenasyon reaksiyonundaki seçicilikleri incelenmiş ve %100 ee değeri ile (S)-BINAP bileşiğinin en seçici bileşik olduğu bildirilmiştir.

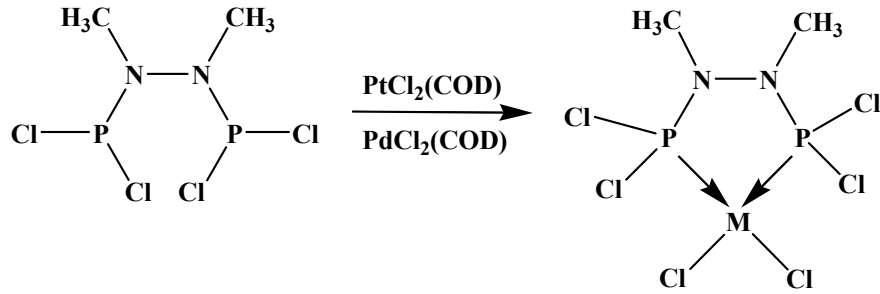


Aşağıda kiral bifosfin bileşikleri görülmektedir. Ayrıca seçicilik (ee) değerleri de verilmiştir.

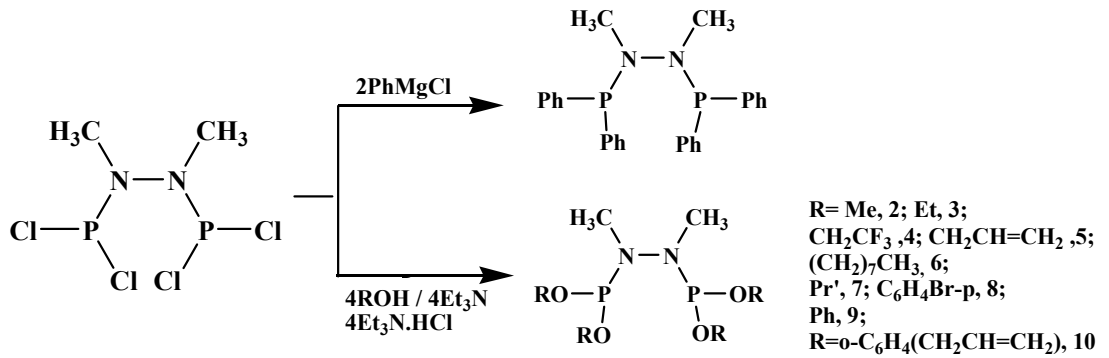
**(*R,R*)-DIOP****(*R,R*)-DIPAMP**
R=Me: (*S*)-PROPHOS
R=Ph: (*S*)-PHENPHOS
R=c-C₆H₁₁: (*S*)-CYCPHOS
**(*S,S*)-CHIRAPHOS****(*R,R*)-NORPHOS****(*R,R*)-BDPP****(*S,S*)-DPCP****(*S,S*)-PYRPHOS**
R=γ-BuO: (*S,S*)-BPPM
R=R'NH: (*S,S*)-R'-CAPP
R'=C₆H₃-3,4-Cl₂;
C₆H₄-4-Br

R=NMe₂: (*R,S*)-BPPFA
R=OH: (*R,S*)-BPPFOH
R'=N(Me)CH₂CH₂N
**(*R*)-BINAP****CAMPHOS****ProNOP**
R=Me: Me-DuPHOS
R=Et: Et-DuPHOS

R=Ph: (*R*)-BIPHEMP
R=c-C₆H₁₁: (*R*)-BICHEP

Phosphine Ligand	R	R'	%ee of product
(<i>S</i>)-BINAP	Ph	Ph	100(<i>R</i>)
(<i>S</i>)-BINAP	H	Ph	98(<i>R</i>)
(<i>S,S</i>)-BPPM	Ph	Me	91(<i>R</i>)
(<i>S,S</i>)-BPPM	H	Me	98.5(<i>R</i>)
(<i>S,S</i>)-CHIRAPHOS	Ph	Me	95(<i>R</i>)
(<i>S,S</i>)-CHIRAPHOS	H	Me	91(<i>R</i>)
(<i>R,R</i>)-DIPAMP	Ph	Me	96(<i>S</i>)
(<i>S,S</i>)-DIPAMP	H	Me	94(<i>S</i>)
(<i>S,S</i>)-Et-DuPHOS	Ph	Me	99(<i>R</i>)
(<i>S,S</i>)-NORPHOS	Ph	Me	95(<i>R</i>)

Fosfinohidrazin bileşileriyle ilgili kararlılık ve yapı üzerine çalışmaların ilkinin Bopp ve ark. 1971 yılında gerçekleştirmiş ve bileşikleri -196°C 'de sentezleyerek yapısını aydınlatmaya çalışmışlardır. Ayrıca bis(fosfinohidrazin) bileşiklerinin havada oldukça kararsız olduğunu bildirmişlerdir. Reddy ve Katti (1994) bis(diklorofosfino)dimetilhidrazin ligandını sentezlemiş ve yapısını aydınlatmışlardır. Bileşiğin Pt(II) ile yaptığı kompleksin ^{31}P NMR ölçümlerini rapor etmişlerdir.



Reddy ve ark. (1995) benzer şekilde yaptıkları çalışmalarda değişik fosfinohidrazin bileşiklerini sentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır.



Kararlılık ve yapı üzerine birçok çalışmalar gerçekleştirilmiş olmasına karşın, bu türdeki bileşikler ile ilgili scCO_2 ortamında herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. MATERYAL VE METOD**3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan Kimyasallar**

Sentezlerin gerçekleştirilmesinde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Aldrich, Fluka, Strem ve Bos firmalarından temin edilmiştir. Sentez sırasında kullanılan kimyasal maddelerden bazıları ve hedef ürünlerin, oksijene ve neme karşı duyarlı olması nedeniyle tepkimelerin hemen hepsi Argon ve Azot atmosferinde Shelenk düzeneği ve glowbox gibi kapalı sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Çözücüler firmalardan temin edildikten sonra, sentez çalışmalarına başlamadan önce ilk olarak ileri saflaştırma teknikleri kullanılmış ve içerisinde eser miktarda bulunan çözünmüş oksijen ve suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır.

3.1.1.1. Çözücüler

Dietileter (Et₂O), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Diklorometan (CH₂Cl₂), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Etil asetat, Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, ligant sentezlerinde çözücü olarak kullanılmıştır.

Dimetil sülfoksit (DMSO), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, florlama basamağında çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.2. Sentezlerde kullanılan reaktifler

n-Butillityum (n-BuLi), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, liganların sentezinde ve çıkış maddelerinin lityumlanması için kullanılmıştır.

Dietilfosforamidos diklorit [PCl₂(NEt₂)], Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, florlanmış substitüye-difenil fosfin klorür sentezinde kullanılmıştır.

1-Bromo-3-(heptadecaflorooktil)benzen, Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, uzun zincirli florlu gruplar içeren fosfin bileşiklerinin sentezinde kullanılmıştır.

Hidroklorik asit (HCl), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir.

Trikloro silan (HSiCl₃), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, florlanmış difenil fosfin sentezinde indirgeme aracı olarak kullanılmıştır.

Trietilamin (Et₃N), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, florlanmış difenil fosfin sentezinde indirgeme işleminde ve ortamdan ayrılan tuzların tutulmasında kullanılmıştır.

Piridin, Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, uzun zincirli florlu grupların bağlanması için bazik çözücü ortamı olarak kullanılmıştır.

Heptadekaflo-1-iyodooktan ($Rf=CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2I$), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, florlamada kullanılmıştır.

Bakır (toz), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, florlama basamağında katalizör olarak kullanılmıştır.

3,5-bis(triflorometil)-bromobenzen, Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, ligandların sentezinde kullanılmıştır.

Mg granül, Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, ligandların sentezinde grignard basamağında kullanılmıştır.

İyodin, Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, grignard basamağında katalizör olarak kullanılmıştır.

Metanol, Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, ince tabaka kromatografisinde ve çözücü olarak kullanılmıştır.

Lityum alüminyum hidrit ($LiAlH_4$), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, indirgeme işlemlerinde kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit, Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, ortamı bazikleştirme ve pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

Celite, Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezlenen bileşiklerin filtre edilmesinde kullanılmıştır.

Asetonitril, Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, çözücü olarak ve kolon kromatografisinde denemelerde kullanılmıştır.

Florisil[®] (100-200 mesh partikül büyüklüğü), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezlenen florlu bileşiklerin flash kolon kromatografisinde ayrılmasında kullanılmıştır.

[Rh(COD)Cl] dimer, Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, komplekslerin sentezinde ve $scCO_2$ ortamında katalizörlerin katalitik aktifliği için insitu çalışmalarında kullanılmıştır.

Silika gel (Grade 62, 60-200 mesh), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, kromatografik ayırma işlemlerinde kullanılmıştır.

Silika gel 60 (C_8 -reversed phase perfluorinated, end-group silanized), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, kromatografik ayırma işlemlerinde florlu bileşikleri ayırmak için kullanılmıştır.

Silica gel 60 (C8-reversed phase perfluorinated), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, kromatografik ayırma işlemlerinde florlu bileşikler kolon kromatografisi ile ayırmada kullanılmıştır.

FloroFlash® Silika Gel (40 µm), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, kromatografik ayırma işlemlerinde florlu bileşikler ayırmak için kullanılmıştır.

Perflorosikloheksan (C₆F₁₂), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, kromatografik ayırma işlemlerinde florlu bileşikler ayırmak için kolonda sürükleyici faz yada florlu bileşiklerin ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılmıştır.

Tetradekafloroheksan (FC-72/C₆F₁₄), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, kromatografik ayırma işlemlerinde florlu bileşikler ayırmak için kolonda sürükleyici faz yada florlu bileşiklerin ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılmıştır.

Hekzaflorobenzen (C₆F₆), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, kromatografik ayırma işlemlerinde florlu bileşikler ayırmak için kolonda sürükleyici faz yada florlu bileşiklerin ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılmıştır.

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

Kalsiyum klorür (CaCl₂), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentez işlemlerinde kurutucu olarak kullanılmıştır.

Sodyum bikarbonat (NaHCO₃), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, ligandlarının sentezinde yıkama işlemlerinde kullanılmıştır.

Sodyum klorür (NaCl), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, ligandlarının sentezinde yıkama işlemlerinde kullanılmıştır.

Sodyum karbonat (Na₂CO₃), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, fosfin ligandlarının sentezi boyunca yıkama işlemlerinde kullanılmıştır.

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

Moleküler Sieve Dehidrat, Fluka firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, çözücülerin kurutulmasında kullanılmıştır.

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

Argon (Ar), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, argon atmosferi olarak kullanılmıştır.

Karbondiyoksit (CO₂), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, scCO₂ ortamını sağlamakta reaktörde kullanılmıştır.

Hidrojen (H₂), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, hidrojenasyon işlemlerinde kullanılmıştır.

Kuru Buz (CO₂ buzu), Çukurova Gaz Kuru Buz üretim tesisleri ve Kahramanmaraş Oknal Kuru Buz üretim tesislerinden temin edilmiş olup, -78°C sıcaklıkta gerçekleştirilmesi gereken sentezlerde aseton içerisine ilave edilerek kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar ve malzemeler

Bu tez projesinin gerçekleştirilmesinde Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün imkanları kullanılmıştır. Çözünürlük çalışmaları Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç.Dr. İbrahim KANI'nin araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen ürünlerin yapısal karakterizasyonunda FT-IR, GC, ¹H, ¹⁹F, ³¹P NMR cihazları, bileşiklerin termal davranışları ile saflıklarının belirlenmesinde DSC Termal Analiz cihazı kullanılmıştır.

¹H NMR ölçümleri, CDCL₃ içinde Bruker-Advance DPX 400 marka spektrometre cihazı ile ¹H, ¹⁹F and ³¹P NMR ölçümleri tetrametilsilan, CFCl₃ ve %85 H₃PO₄ referans olarak seçilerek gerçekleştirilmiştir. NMR ölçüm değerleri için kısaltmalar; s= singlet, d= doublet, t= triplet and m= multipler olarak belirlenmiştir. IR spektrumu Perkin Elmer Mattson 1000 FT-IR spectrometer cihazı ile KBr pelletleri kullanılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz ölçümleri LECO CHNS-932 analyzer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Erime noktası ölçümleri, Gallenkamp cihazı ile kapiler tüp içinde yapılmış olup Perkin Elmer Dimond DSC cihazı ile kontrol edilmiştir. CO₂ gazı %99.99 yüksek saflıkta BOS

firmasından (Adana, Türkiye) temin edilmiştir. Çözünürlük ve katalitik çalışmaları paslanmaz çelik batch reaktör (PARR, 50 ml, pencereci ve autoclave engineering karıştırılmalı reaktör 100 mL) ve şırınga pompalı (syringe pump) (ISCO, series D) HPLC cihazı kullanılarak scCO₂ içinde gerçekleştirilmiştir.

Glove box, hava ve neme karşı duyarlı katalizörlerin azot ve argon atmosferinde sentezlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır.

Shlenk düzeneği, (schlenk tüpleri, vakumlu kromotografik kolonlar, vakumlu destilasyon düzenekleri, özel cam malzemeler vb.) hava ve neme karşı duyarlı katalizörlerin azot ve argon atmosferinde sentezlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır.

Paslanmaz çelik, yüksek basınç ve bağlantı borular ile vanaları, scCO₂ içinde kullanılmak üzere, hidrojenasyon ve çözünürlük çalışmalarında kullanılmıştır.

Manometreler, basınç kontrolünde kullanılmıştır.

50 ml'lik silindirik paslanmaz çelik reaktör, scCO₂ çalışmalarında katalitik aktiflik çözünürlük ve hidrojenasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Magnetik ve mekanik karıştırıcılar, deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

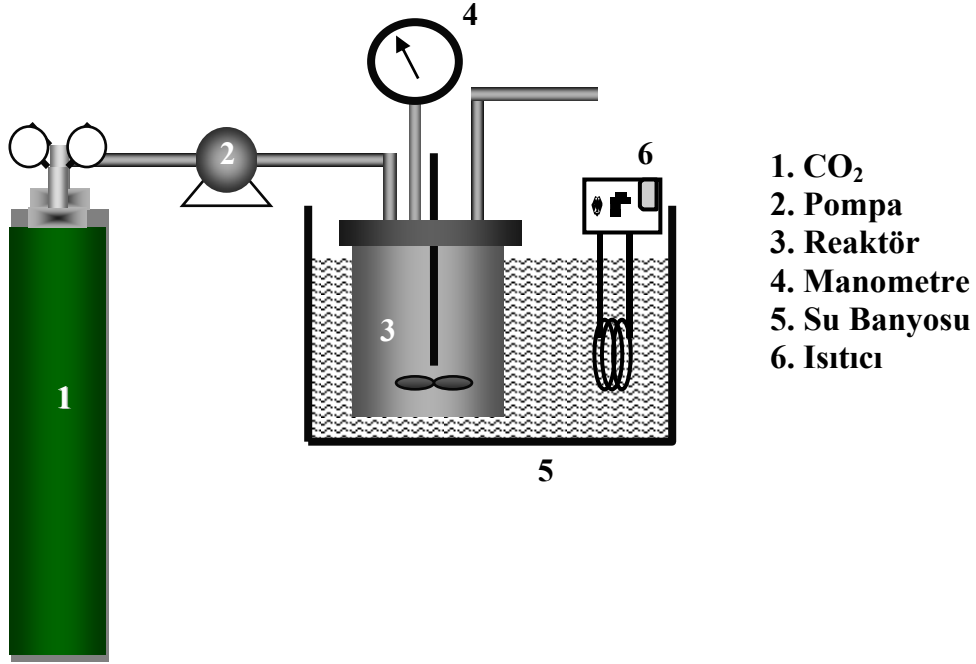
Ceketli ve düz ısıtıcılar, deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Kriostat, su banyosu, döner buharlaştırıcı (evaporatör), soğutma, ısıtma, destilasyon işlemlerinde kullanılmıştır.

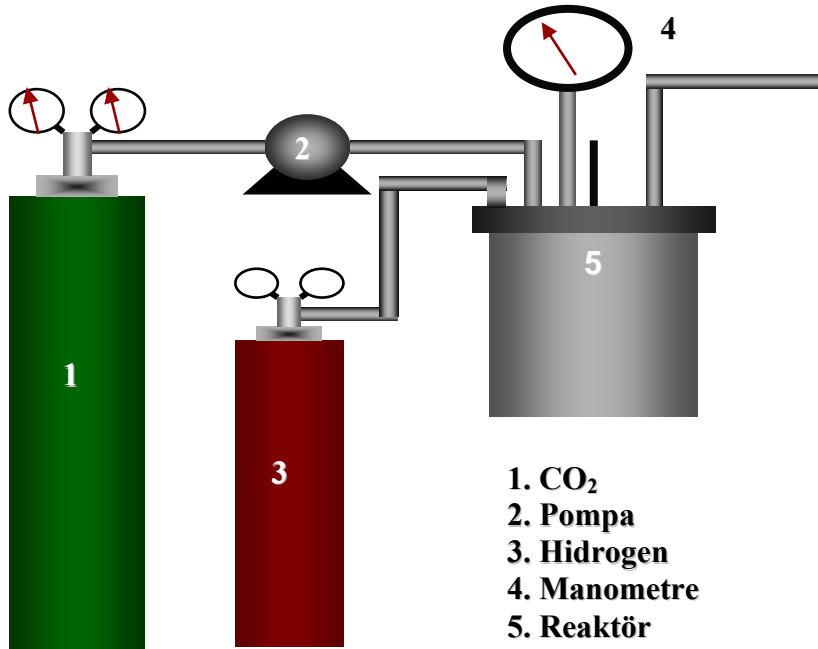
Elektronik teraziler, hassas tartımlar için kullanılmıştır.

Ayrıca deneysel çalışmalarda, tek boyunlu, iki boyunlu ve üç boyunlu basınca dayanıklı balonlar, shlenk tüpleri, rodajlı özel yapım kapalı sistem damlatma hunileri gibi birçok özel yapım cam malzemeler kullanılmıştır.

Yüksek basınç düzeneği, Sentez ürünlerinin scCO₂ içinde çözünürlüklerinin ve katalitik etkinliklerinin belirlenmesinde, aşağıda verilen düzenekten yararlanılacaktır.



Şekil 3.1..ScCO₂ Çözünürlük Sistemi; 1. CO₂ tüpü, 2. Pompa, 3. Reaktör, 4. Manometre, 5. Su banyosu, 6. Isıtıcı



Şekil 3.2. ScCO₂ ortamında Hidrojenasyon Reaksiyon Sistemi; 1. CO₂ tüpü, 2. Pompa, 3. H₂ tüpü, 4. Manometre, 5. Reaktör.

3.2. Metod

Yapılan çalışmaları üç ana başlıkta toplamak mümkündür.

i) Katalizör sentezleri

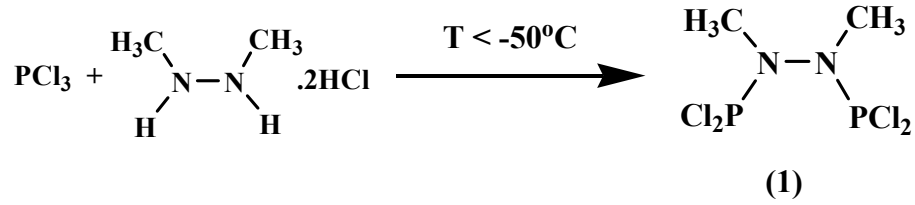
- Ligandların sentezi için çıkış maddelerinin sentezi,
- Ligandların sentezi,
- Komplekslerin sentezi,

ii) Katalizörlerin $scCO_2$ içinde çözünürlüklerinin incelenmesi,

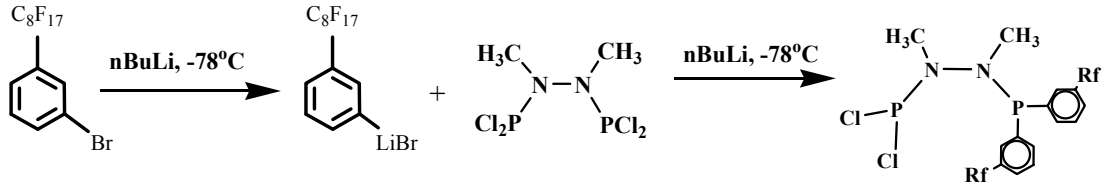
iii) Katalitik hidrojenasyon çalışmaları.

3.2.1. Çıkış maddelerinin sentezi:

3.2.1.1. *1,2-bis(diklorofosfino)dimetilhidrazin* (1) sentezi:



İlk olarak L_1 ve L_2 ligandlarının sentezinde kullanılacak olan *1,2-bis(diklorofosfino)dimetilhidrazin* (1) bileşiğinin sentezi Reddy ve Katti (1995) tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen bu ara ürün (*1,2-bis(diklorofosfino)dimetilhidrazin*) bileşiği ile lityumlanmış *m-perflorobromobenzen* bileşiğinin kurubuz-aseton karışımındaki reaksiyonu sonucu hedef ligand olan *1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin* (L_1) ligandı elde edilmeye çalışılmıştır.



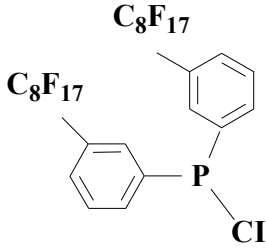
Ancak NMR sonuçlarından elde edilen verilere göre *m*-perfluorobromobenzen bileşiğinin sadece bir P atomuna bağlanması sonucu yukarıdaki tepkimedeki görülen monofosfin bileşiğinin oluştuğu anlaşılmıştır. İlk basamakta sentezlenmeye çalışılan hedef ara ürünün (*1,2-bis(diklorofosfino)dimetilhidrazin*) tam olarak sentezlenmediği düşünülerek pahalı olmasına rağmen hazır olarak satın alma yoluna gidilmiştir. Ancak hazır olarak alınan bu ara bileşik ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda da benzer şekilde monofosfin bileşiği elde edilmiştir.

Alternatif yöntem olarak grignard yöntemi düşünülerek *m*-perfluorobromobenzen bileşiğinin susuz eterdeki Mg ile reaksiyonu sonucu önce grignard bileşiği elde edilmiş, daha sonra fosfinohidrazin türevi bileşikler olan L₁ ve L₂ ligandları sentezlenmiştir (Reddy ve ark., 1995).

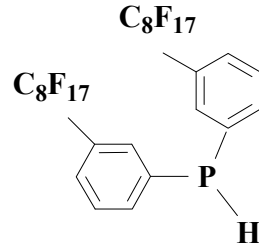
(1) no.lu bileşiğin sentezi 3 defa gerçekleştirilmiş ancak ürünün saf olarak elde edilmesi açısından, bileşiğin orijinali satın alınarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.2. Bis-(*m*-perfluorooktilfenil)fosfinklorür ((Rf-Ph)₂PCl) (2) sentezi:

Perflorlu fosfinohidrazin (L₁) ve fosfinoetan (L₃) ligandlarının sentezinde ara bileşik olarak kullanılan bu bileşiğin sentezi de oldukça zor olmuştur. Bileşik elde edildikten sonra fosfinin oksitlenmemesi için muhafazasına özel dikkat edilmiştir. Bu sentez için de farklı iki yöntem bulunmuştur. Ancak ligand sentezinde uygun olan sentez yolu olarak seçilen bu yöntem burada verilmiştir.

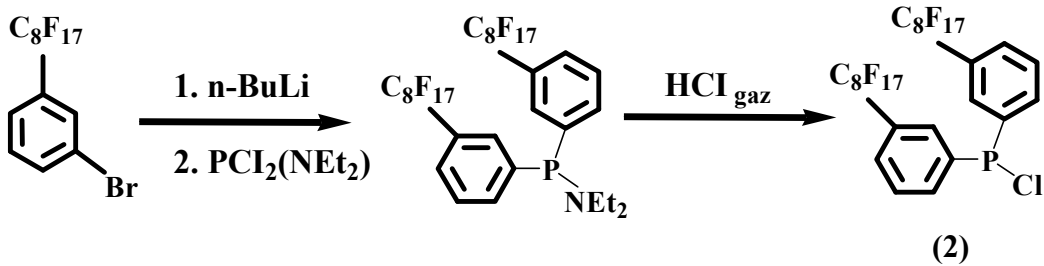
1. yöntem

(Kainz ve ark., 1999)

2. yöntem

(Francio ve ark., 2001)

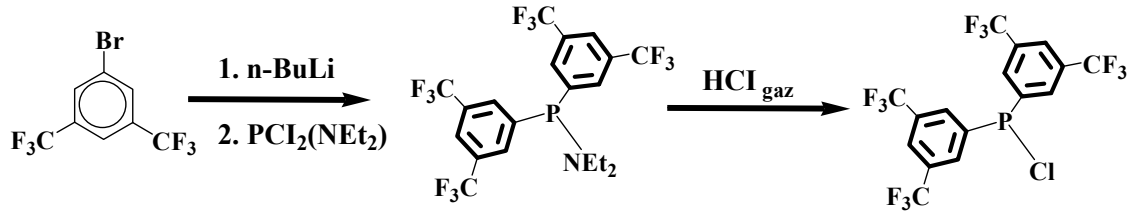
Bu yöntemlerden 2. yöntemin aşırı uçucu olması ve sağlık açısından çok daha fazla zararlı olmasının yanında ayrıca patlayıcı olması nedeniyle 1.yöntem olan klorlu fosfin bileşiği seçilmiş ve bu yöneme göre sentez gerçekleştirilmiştir (Kainz ve ark., 1999).



n-BuLi (3.2 mL, 2.2 g, 1.6 M hekzan içerisinde), 1-bromo-3-(heptadekaflorooktil) – benzenin (2.64 g, 4.37 mmol) 15 mL dietileterdeki çözeltisi üzerine -78°C 'de damla damla eklendi. Karışım sıcaklığı 0°C 'ye kadar çıkarıldı ve bu sıcaklıkta yarım saat karıştırıldı. Dietilfosforamidodiklorit (0.392 g, 2.18 mmol), oluşan yoğun sarı renkli çözelti üzerine -50°C 'de şırınga edildi. Daha sonra reaksiyon karışımının sıcaklığı yavaş yavaş oda sıcaklığına yükseltildi ve 1 saat daha karıştırıldıktan sonra, çözelti içerisinden bu sıcaklıkta 30 dk boyunca kuru HCl gazı geçirildi. Oluşan karışım degaze edilip, süzülükten sonra konsantre edilerek -20°C 'de renksiz kristaller elde etmek üzere kristallenmeye bırakıldı. Ürün (2) süzülerek ayrıldı ve dietileterle

yıkandı (1.5 g, verim: %65). ^{19}F NMR (CDCl_3): δ -80,6, -110,7, -121,97, -121,3, -122,8, -126,1 ppm. ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 81,54 ppm.

3.2.1.3. *Bis*-(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfinklorür [$((3,5\text{-CF}_3)_2\text{-Ph})_2\text{P}(\text{Cl})$] (3) sentezi:



(3)

(3) no.lu bileşiğin sentezi, *Bis*-(*m*-perflorooktilfenil)fosfinklorür ($(R_f\text{-Ph})_2\text{P}(\text{Cl})$) (2) bileşiğinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. ^{19}F NMR (CDCl_3): δ -62,3 ppm. ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 80,41 ppm.

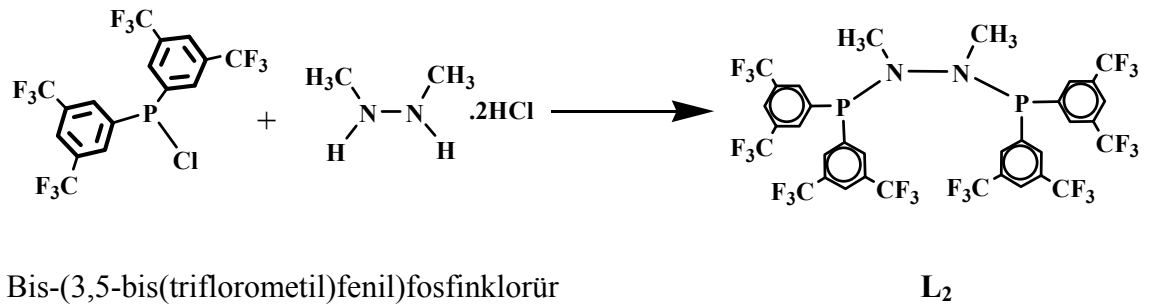
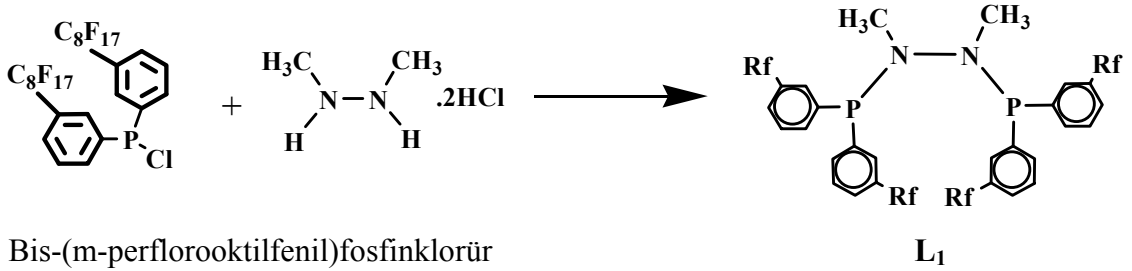
3.2.2. Ligandların Sentezi

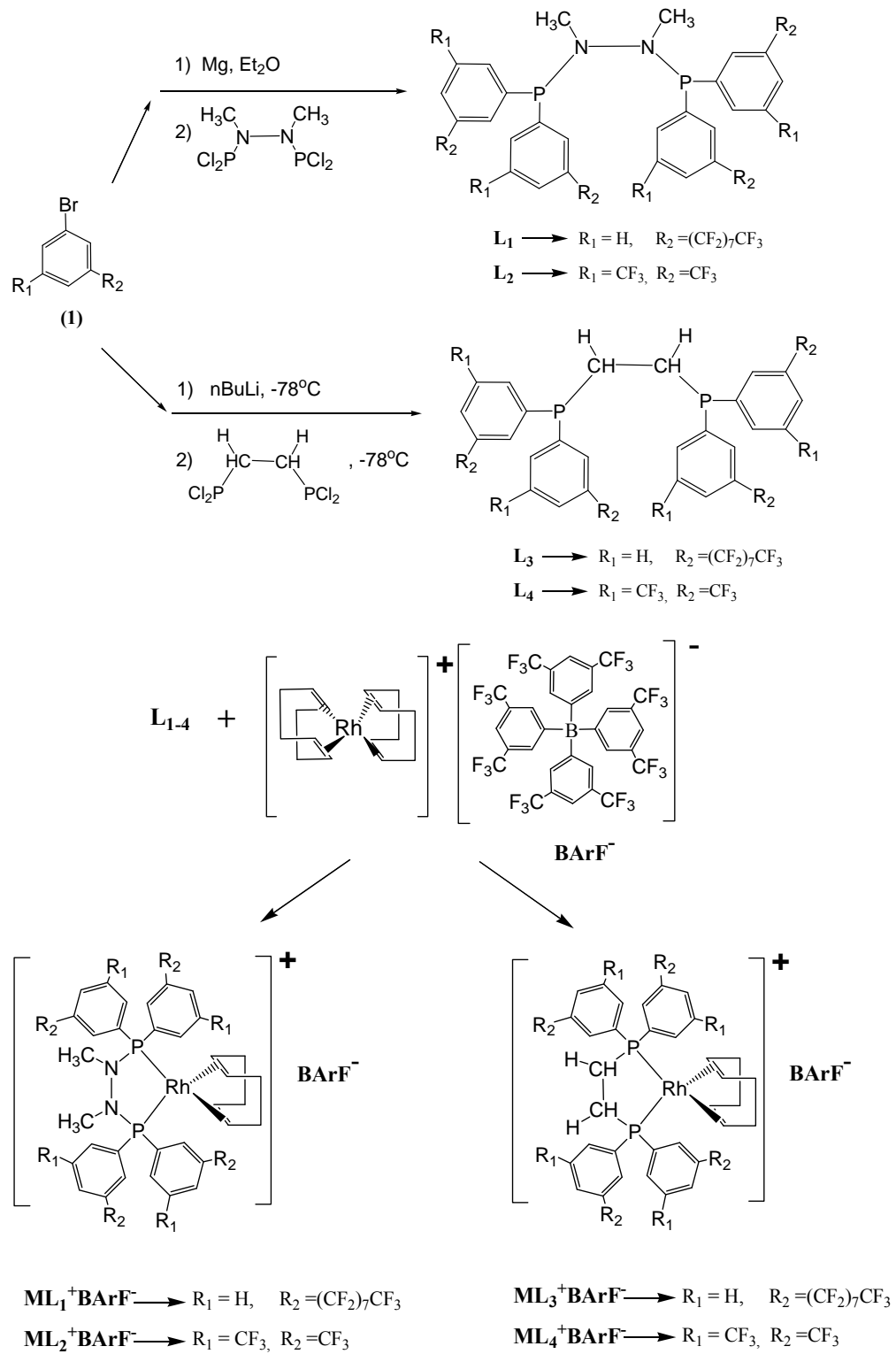
Fosfinohidrazin türevi ligandların (L_1 , L_2) sentezinde iki farklı yol izlenmiştir. İlk olarak n-BuLi kullanılarak -78°C 'de lityumlama üzerinden yapılan sentezlerde, hidrazin bileşiğindeki azot gruplarından sadece bir tanesine bağlandığını difosfin yerine monofosfin bileşiği elde edildiği yapısal karakterizasyondan anlaşılmıştır. Bu konu ile ilgili yapılan detaylı literatür çalışmaları sonucunda da benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar görülmüştür (Bopp ve ark., 1971; Fedotova ve ark., 2004). Ayrıca fosfinohidrazin bileşiğinin oldukça kararsız bir yapıya sahip olması nedeniyle ligandın ortamdaki izole edilmesi ancak argon veya azot atmosferinde olabilmektedir. En uygun koşullarda saklanması sonucunda bile yine de bileşiğin kararsızlığı nedeniyle bozunduğu bilinmektedir (Havlicek ve Gilje, 1972). Bu sebeple yapı tayini çalışmalarında FT-IR ve NMR çalışmalarında oldukça sıkıntı yaşanmaktadır.

Monofosfin bağlanmaması için diğer bir yöntem olarak grignard bileşiği oluşturularak sentezler tekrar gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle difosfinohidrazin türevi ligandlarının sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir (Reddy ve ark., 1995).

Fosfinoetan türevi ligandlarının sentezinde n-BuLi kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiş ve farklı bir yöntem gerektirilmemiştir.

L₁ ve L₂ ligandlarının sentezi için literatürde bulunmayan yeni bir yöntem düşünülerek; perflorolüfenilfosfin yapısı içeren L₁ ve 3,5-bis(triflorometil)fenilfosfin yapısı içeren L₂ ligandlarının sentezi için, *N,N'*-dimetilhidrazin.dihidroklorür bileşiği, *Bis*-(*m*-perflorooktilfenil)fosfinklorür ((*Rf-Ph*)₂PCl) ve *Bis*-(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfinklorür bileşikleriyle ayrı ayrı reaksiyona sokulmuştur. Ancak bu yöntem kullanılarak sentezlenen ligandların, başlangıç çıkış maddelerinden ayrılması ve saflaştırılması yapıdaki florlu grupların yanı sıra hidrazin bileşiğinin de özelliğinden dolayı oldukça zor olmuştur. Bu nedenle verim düşük çıkmıştır.

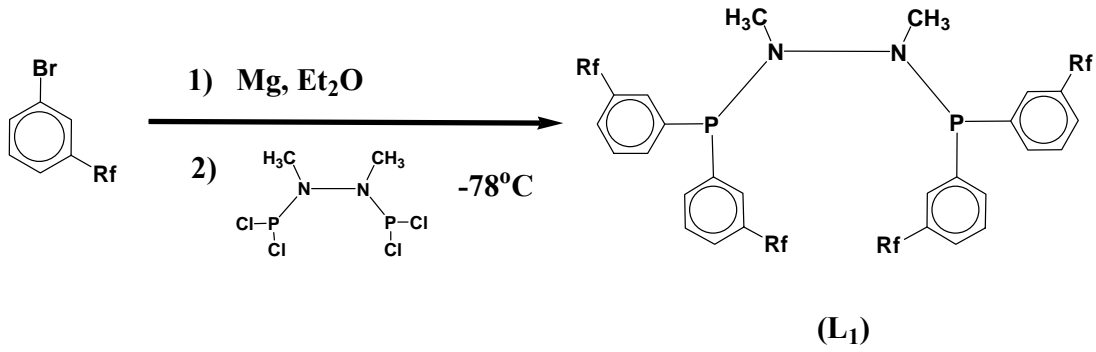




Şekil 3.3. Ligand ve kompleks sentezlerinin şematik olarak toplu halde gösterimi

3.2.2.1. 1,2-bis(bis(3-hekzadekaflooroktilfenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin (L₁)

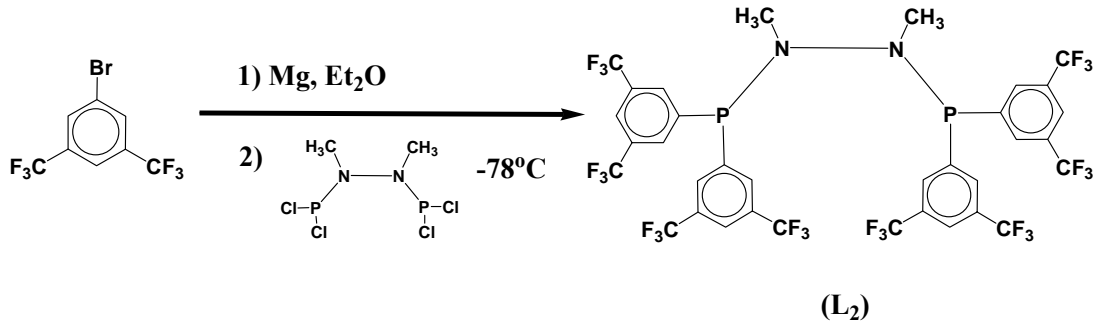
Sentezi



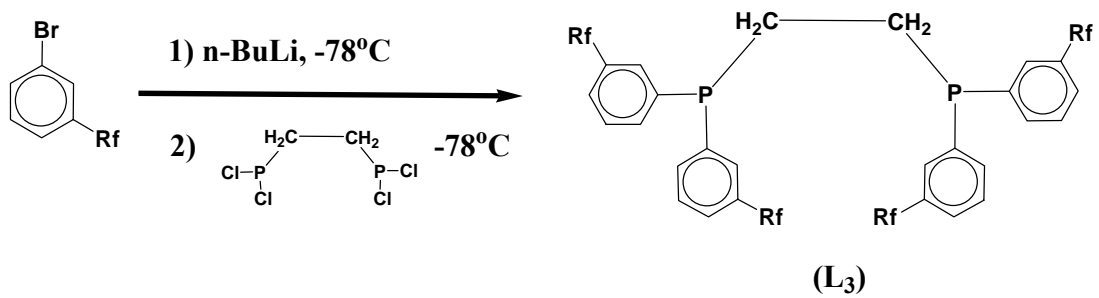
Bu bileşiğin sentezi, Reddy ve ark. (1995) tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. m-perflorlualkilbromobenzen (Rf: C₈F₁₇) bileşiğinin 10 mL eterdeki çözeltisi (9.2 g, 16 mmol), 15 mL eterdeki Mg parçalarının üzerine (0.431 g, 0.018 mol) yavaşça magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında buharlaştırıp tekrar yoğunlaştırma (reflux) yapılarak oluşan ürün, 3-C₈F₁₇-PhMgCl 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. *N,N'*-2-bis(diklorofosfino)-1,2-dimetilhidrazin (1.05 g, 4 mmol) bileşiğinin 15 mL THF (15 ml) çözeltisi oluşan grignard bileşiği 3-C₈F₁₇-PhMgCl (16 mmol) üzerine -7°C'de sabit karıştırma hızında ilave edildi. Karıştırmaya 4 saat daha devam edilerek karışımın oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Magnezyum klorür filtre edildi. 10 mL %10'luk NaOH çözeltisi ilave edildi. 10 mL eter ile ekstrakte edildi ve organik kısım ayrıldı. Daha sonra MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve filter edildi. Çözücü evaporatörde vakum altında uçuruldu ve renksiz yağmsı L₁ bileşiği %73 (6.1 g) verimle elde edildi. Elementel Anal.: C₅₈H₂₂F₆₈N₂P₂: C, 33.16; H, 1.06; N, 1.33 %. Bulunan: C, 32.87; H, 1.13; N, 1.29 %; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 2.72 (1.10 Hz, 6H, NCH₃), 7.23 (m, 16H, Ph-H); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃), δ (s). 62.5 ppm; ¹⁹F{¹H} NMR (376 MHz, CDCl₃, 29°C): δ= -80.1 (m, 3F, F₃C8), -110.1 (m, 2F, F₂C7), -110.3 (m, 2F, F₂C6), -120.1 (m, 2F, F₂C5), -120.6 (m, 2F, F₂C4), -121.2 (m, 2F, F₂C3), -122.4 (m, 2F, F₂C2), -125.1 (m, 2F, F₂C1); ν(P-N): 813 cm⁻¹

3.2.2.2. 1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin (L₂)

Sentezi



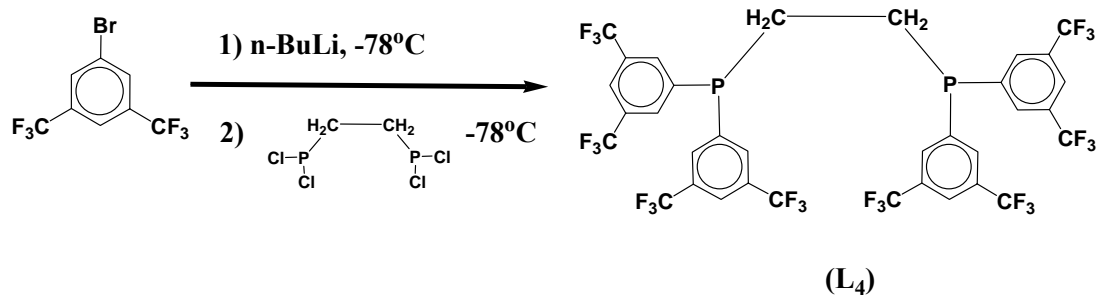
L₁'e benzer şekilde sentezi gerçekleştirilmiştir. Elementel Anal.: C₃₄H₁₈F₂₄N₂P₂: C, 41.99; H, 1.87; N, 2.88. Bulunan: C, 41.08; H, 1.84; N, 2.74 %; ¹H NMR (400 MHz, TMS, CDCl₃), δ ppm: 2.81 (t, 6H, NCH₃), 6,8-7,7 (m, 12H, Ph-H), ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ (s) 62.7 ppm; ¹⁹F{¹H} NMR (376 MHz, CDCl₃, 29°C): δ = -62.3 ppm (s, 24F, PPh(CF₃)₂); ν(P-N): 749cm⁻¹

3.2.2.3. 1,2-bis(bis(3-hekzadekafloorooktilfenil)fosfino)etan (L₃) Sentezi

Bu sentez Bhattacharyya ve ark. (1997) tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. m-perflorlualkilbromobenzen (Rf: C₈F₁₇) bileşiğinin (9.95 g, 17.3 mmol) 10 mL eterdeki çözeltisi üzerine, üç boyunlu balonda n-BuLi (7.34 g, 17.5 mmol) bileşiğinin 15 mL eterdeki çözeltisi -78°C'de damla damla karıştırmak suretiyle 1 saat süreyle ilave edildi. 1 saat daha karıştırılma işleminden sonra 0°C

sıcaklığa yükselmesi sağlandı. Daha sonra tekrar -78°C 'ye inilerek *1,2-bis(diklorofosfino)etan* (1.01 g, 4.3 mmol) bileşiğinin 15 mL eterdeki çözeltisi balonun diğer boynundan soğutulmuş karışıma 1 saat süreyle sabit hızda karıştırmak suretiyle ilave edildi. 2 saat daha karıştırılma işlemine devam edildi ve karışımın oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Bu sıcaklıkta 12 saat daha karıştırıldı. Karışım filtre edildi. 20 mL %10'luk NaOH çözeltisi ilave edildi. 10 mL eter ile 3 defa ekstrakte edildi. Organik kısım ayrıldı ve MgSO_4 ile kurutuldu. Filtre edildi. Daha sonra çözelti vakum altında deriştirildi ve *FluoroFlash*TM kromatografi ile FC-72/ Et_2O (2mL/20mL) karışımı kullanarak saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden sonra düşük basınçta vakum altında çözücüler uzaklaştırıldı. Ürün 10 mL eterde tekrar çözülerek üzerine 10 ml n-hekzan ilave edildi ve kristalin madde elde edilmek üzere 0°C 'de 8 saat süreyle soğumaya bırakıldı. Beyaz kristalin **L₃** bileşiği %67 (5.98 g) verimle elde edildi. Elementel Anal.: $\text{C}_{58}\text{H}_{20}\text{F}_{68}\text{P}_2$: C, 33.64; H, 0.97. Bulunan: C, 33.21; H, 1.02 %; ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3), δ ppm: δ_{H} 7.29 – 6.87 (br m, 16H), 2.13 (s, 4H, CH_2); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ (s) -12.5 ppm; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CDCl_3 , 29°C): δ_{F} = -80.2 (m, 3F, F_3C_8), -110.3 (m, 2F, F_2C_7), -110.5 (m, 2F, F_2C_6), -121.1 (m, 2F, F_2C_5), -121.5 (m, 2F, F_2C_4), -122.2 (m, 2F, F_2C_3), -126.1 (m, 2F, F_2C_2), -126.3 (m, 2F, F_2C_1).

3.2.2.4. *1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan* (**L₄**) Sentezi



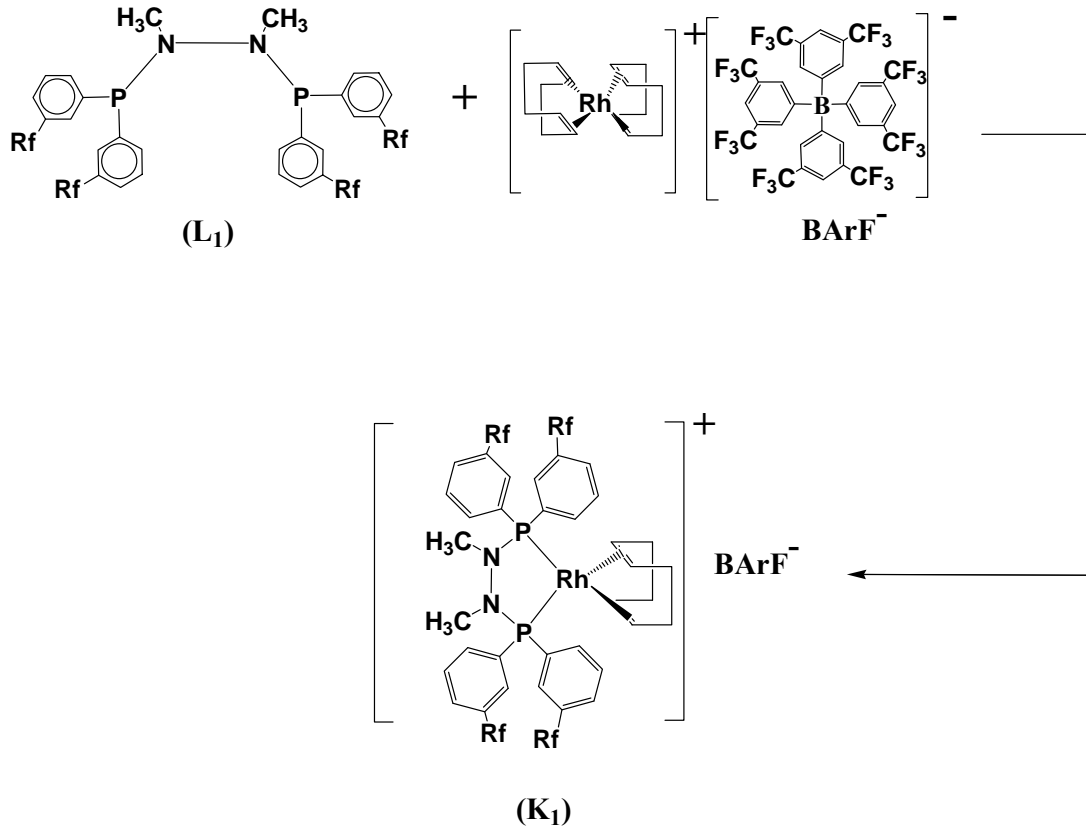
L₃'e benzer şekilde sentezi gerçekleştirildi. Elementel Anal.: $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{F}_{24}\text{P}_2$: C, 43.33; H, 1.71. Bulunan: C, 42.68; H, 1,59 % ; ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3), δ ppm: 7,75 - 6,81 (br m, 12H, Ph), 2.01 (s, 4H, CH_2); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ (s) -

12.7 ppm; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CDCl_3 , 29°C): $\delta_{\text{F}} = -64.2$ ppm (s, 24F, $\text{PPh}(\text{CF}_3)_2$).

3.2.3. Komplekslerin Sentezi

3.2.3.1. [(1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin) rodyum(I)(siklooktadien)] $^+$ BArF^- ($\text{ML}_1^+\text{BArF}^-$ veya K_1) Sentezi

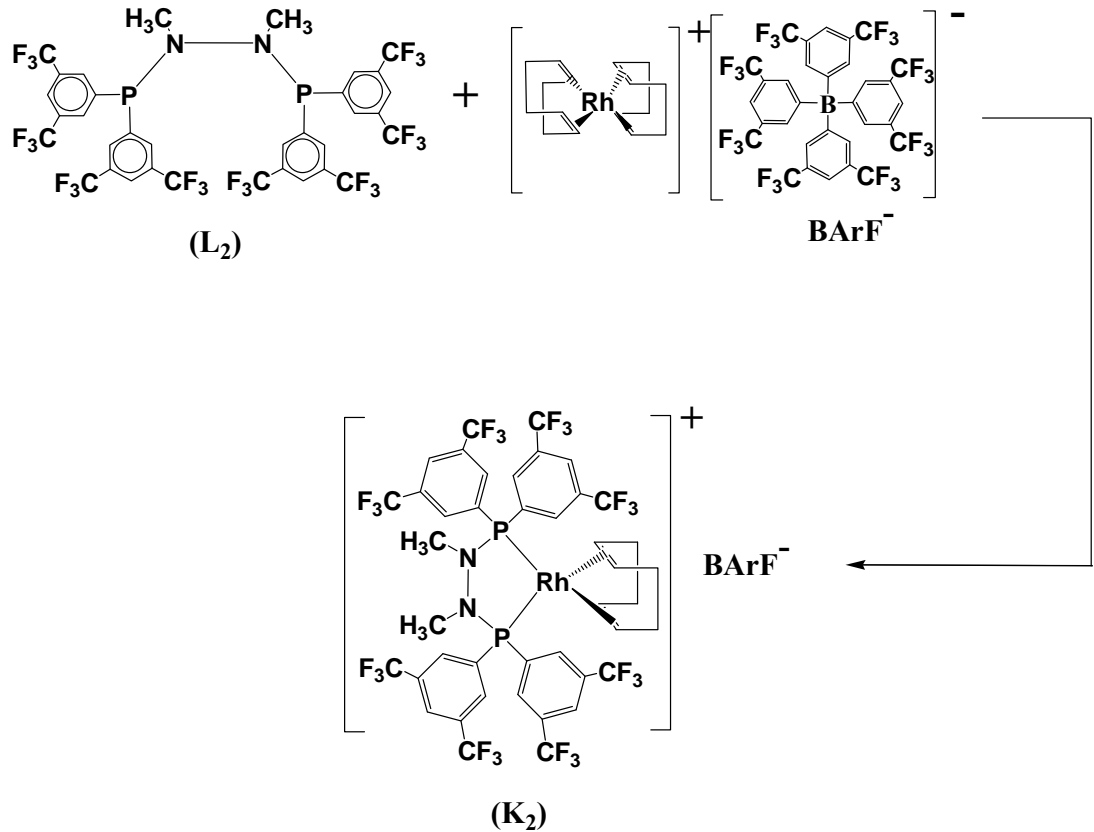
$\text{Rf} = -(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)$



Güzel ve arkadaşlarının (2001) yapmış olduğu kompleks sentez prosedürünün modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve $\text{ML}_1^+\text{BArF}^-$ kompleksi hazırlanmıştır (Güzel ve ark., 1997). $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+\text{BArF}^-$ (500 mg, 0.42 mmol) bileşiğinin 15 mL THF'deki çözeltisi 25°C 'de L_1 (0.882 mg, 0.42 mmol) bileşiğinin 8 mL THF içindeki çözeltisi üzerine yavaşça ilave edildi. Karışımın rengi turuncu-kırmızı rengine döndü ve daha

sonra düşük basınçta çözücü uzaklaştırıldı. Turuncu-kırmızı kristalin ürün elde edildi. Ürün 7 mL diklormetan ve 40 mL hekzan karışımında yavaşça kristallenmeye bırakıldı. %62 (0.374 g) verimle ürün elde edildi. Elementel Anal.: $C_{98}H_{46}F_{92}N_2P_2Rh$: C, 37.20; H, 1.47; N, 0.89. Bulunan: C, 36.85; H, 1.51; N, 0.83 % ; 1H NMR (400 MHz, TMS, $CDCl_3$), δ ppm: 2.1 (m, COD- CH_2), 2.2 - 2.7 (m, 12H, COD- CH_2 and CH- CH_2), 4.85 (s, 2H, COD-CH), 5.5 (s, 2H, COD-CH), 7.74 (s, 8H, BPh), - 7.57 (s, 4H, BPh), 2.88 (t, 6H, NCH_3); ^{31}P NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 69.7 ppm ($J_{Rh-P} = 147$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.9$ (m, 3F, F_3C_8), -113.3 (m, 2F, F_2C_7), -115.4 (m, 2F, F_2C_6), -121.9 (m, 2F, F_2C_5), -122.7 (m, 2F, F_2C_4), -123.7 (m, 2F, F_2C_3), -124.3 (m, 2F, F_2C_2), -127.0 (m, 2F, F_2C_1), -62.3 ppm (s, 24F, BPh(CF_3) $_2$).

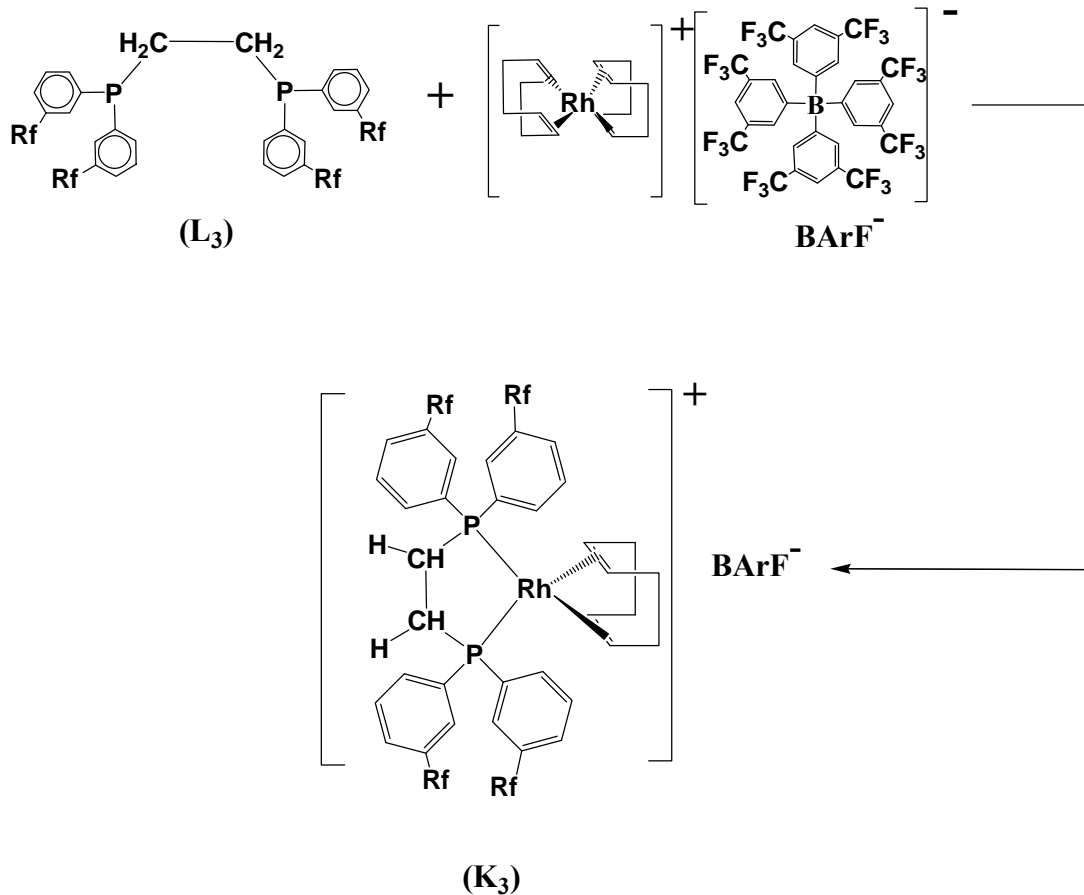
3.2.3.2. [(1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin) rodium(I) (siklooktadien)] $^+$ BArF $^-$ ($ML_2^+BArF^-$ veya K_2) Sentezi



$ML_1^+BArF^-$ bileşiğine benzer şekilde sentezi gerçekleştirildi. Elementel Anal.: $C_{74}H_{42}F_{48}N_2P_2Rh$: C, 43.66; H, 2.08; N, 1.38. Bulunan: C, 42.93; H, 2.15; N, 1.33 %; 1H NMR (400 MHz, TMS, $CDCl_3$), δ ppm: 2.01 ppm (m, COD- CH_2), 2.21-2.69 ppm (m, 12H, COD- CH_2 and CH- CH_2), 4.85 ppm (s, 2H, COD-CH), 5.52 ppm (s, 2H, COD-CH), 2.9 (t, 6H, NCH_3); ^{31}P NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 69.8 ppm ($J_{Rh-P} = 148$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$): -62.7 ppm.

3.2.3.3. [(1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)etan)

rodyum(I)(siklooktadien)] $^+$ BArF $^-$ ($ML_3^+BArF^-$ veya K_3) Sentezi

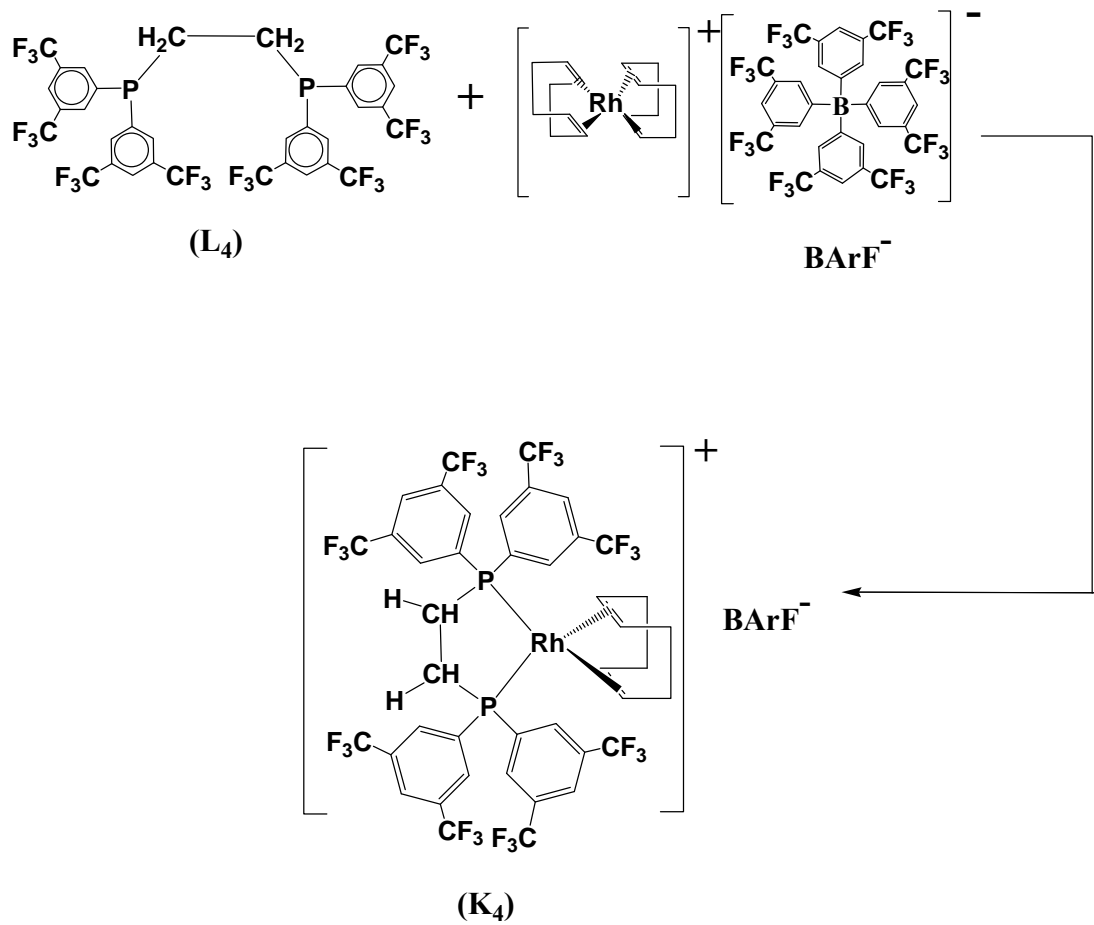


$ML_1^+BArF^-$ bileşiğine benzer şekilde sentezi gerçekleştirildi. Elementel Anal.: $C_{98}H_{44}F_{92}P_2Rh$: C, 37.56; H, 1.41. Bulunan: C, 35.25; H, 1.46 %; 1H NMR (400 MHz, TMS, $CDCl_3$), δ ppm: 2.1 ppm (m, COD- CH_2), 2.2-2.7 (m, 12H, COD- CH_2 and CH- CH_2), 4.87 ppm (s, 2H, COD-CH), 5.5 ppm (s, 2H, COD-CH), 2.08 (s, 4H,

CH_2); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): 70.1 ppm ($J_{\text{RH-P}} = 148$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -93.4$ (m, 3F, $\text{F}_3\text{C}8$), -113.5 (m, 2F, $\text{F}_2\text{C}7$), -115.7 (m, 2F; $\text{F}_2\text{C}6$), -122.1 (m, 2F, $\text{F}_2\text{C}5$), -123 (m, 2F, $\text{F}_2\text{C}4$), -123.5 (m, 2F, $\text{F}_2\text{C}3$), -124.1 (m, 2F, $\text{F}_2\text{C}2$), -127.1 (m, 2F, $\text{F}_2\text{C}1$), -62.3 ppm (s, 24F, $\text{BPh}(\text{CF}_3)_2$).

3.2.3.4. [(1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan)

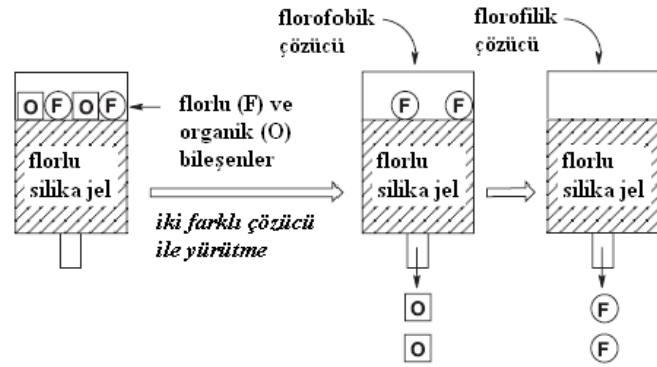
rodyum(I)(siklooktadien)] $^+$ BArF^- ($\text{ML}_4^+\text{BArF}^-$ veya K_4) Sentezi



$\text{ML}_1^+\text{BArF}^-$ bileşiğine benzer şekilde sentezi gerçekleştirildi. Elementel Anal.: $\text{C}_{74}\text{H}_{40}\text{F}_{48}\text{P}_2\text{Rh}$: C, 45.00; H, 2.04. Bulunan: C, 44.35; H, 2.12 %; ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3), δ ppm: 2.1 (m, COD- CH_2), 2.2-2.7 (m, 12H, COD- CH_2 and CH-CH_2), 4.85 (s, 2H, COD- CH), 5.5 (s, 2H, COD- CH), 2.06 (s, 4H, CH_2); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): 69.7 ppm ($J_{\text{RH-P}} = 146$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): -63.1 ppm (s, 24F, $\text{BPh}(\text{CF}_3)_2$), -62.7 ppm (s, 24F, $\text{PPh}(\text{CF}_3)_2$).

3.2.4. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon ortamından ayrılması ve saflaştırılması

Kolon ile ayırma işlemi için, silika jel dolgu maddesi kolona yaş yöntemle doldurularak kromatografik ayırma için hazır hale getirilmiştir. Ardından reaksiyon sonucu sentezlenmiş ham ürün, en düşük hacimde çözücü ile homojen hale getirilerek kolona yüklenmiş ve CH_2Cl_2 ve FC-72 (8:2) karışımı hareketli fazı kullanılarak kolondan yürütülmüştür. Kolon çıkışından toplanan 5'er mL hacimlerdeki örnekler tüplere alınarak, ham ürün ile birlikte TLC'de (ince tabaka kromatografisi) yürütülmüş ve kolon öncesi 3 farklı grup içeren ham ürünün kolonda saflaştırma işlemi sonrasında çözücü ile beraber yürüyen tek bir grup ile kolondan ayrıldığı görülmüştür. Yaklaşık 8 g'lık kolon dolgu maddesi için 200 mg ham ürün yukarıda bahsedildiği şekilde bir ön deneme ile kolonda ayrılmıştır. Daha sonra geride kalan kısım kolon kapasitesi de göz önünde bulundurularak tekrar hazırlanan bir başka kolonda safsızlıklardan ayrılmıştır.



Şekil 3.4. F-SPE tekniği ile yapılan ayırma ve saflaştırma işlemi

Ayırma ve saflaştırma işlemlerinde, normal silika dolgu maddesi ile yapılan kolon kromatografisi çalışmalarında verim kaybının yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle perflorlu kolon dolgu maddeleri ve perflorlu çözümler kullanarak (F-SPE tekniği) ayırma çalışmaları tekrarlanmıştır. Farklı oranlarda farklı çözümler yürütücü

faz olarak kullanılmış ve en uygun ayırma tekniği tespit edilmiştir. Uzun zincirli perflorlu gruplar içeren bileşikler florlu çözücüler (FC-72, trifluoro-toluen gibi) kullanılarak (florlu iki fazlı bileşen yöntemi ile) ortamdan ekstrakte edilmiştir. Normal ayırma ve saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiklerin karakterizasyonunda, oldukça fazla miktarda safsızlıkların bulunduğu, florlu katı faz ekstraksiyonu (F-SPE) tekniği kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinden sonra yapılan karakterizasyonda ise bileşiklerin daha saf elde edildiği ancak verimin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

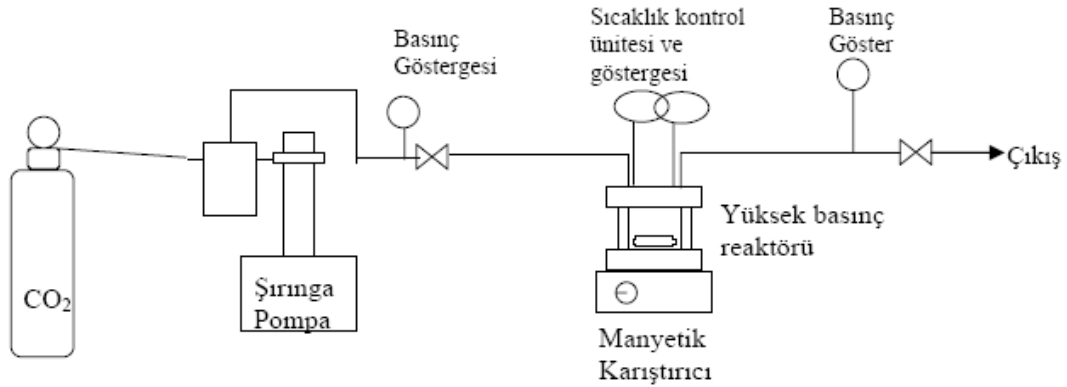
3.2.5. Sentezlenen Katalizörlerin Yapılarının Aydınlatılması

Reaksiyon ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemlerden FT-IR ölçümlerini Çukurova Üniv Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde, ¹H, ³¹P, ¹⁹F NMR ve elementel analiz yöntemlerinde ise TÜBİTAK'tan yararlanılmıştır.

3.2.6. Katalizörlerin scCO₂ ortamında çözünürlüklerinin incelenmesi

Çözünürlük çalışmaları pencereless reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Literatürlerde çözünürlük çalışmaları, sıcaklık ve basınç değiştirilerek yapılmaktadır. Bu tip çalışmalar incelendiğinde uygulamaların genellikle 1500-3000 psi aralığında olduğu görülmektedir (Horváth ve ark., 1994; Wincent ve ark., 1997; Kainz ve ark., 1999). Bu nedenle çözünürlük çalışması, değişik sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilmiş ve 1750 psi basınç, 343.15 °K sıcaklık değerleri en uygun koşullar olarak belirlenmiştir. Ligand veya katalizör, magnetik balık ile birlikte reaktör içinde belirlenen sıcaklık ve basınçlarda 4 saat karıştırılmıştır. İşlem sırasında bileşiklerin çözünürlükleri gözlenmiştir. Ölçümler maliyetin yüksek olması nedeniyle üçer defa tekrar edilmiştir.

Çözünürlük testleri için kullanılan sistem şematik olarak Şekil 3.5.'de görülmektedir.



Şekil 3.5. Çözünürlük çalışmaları için kullanılan sistemin şematik gösterimi

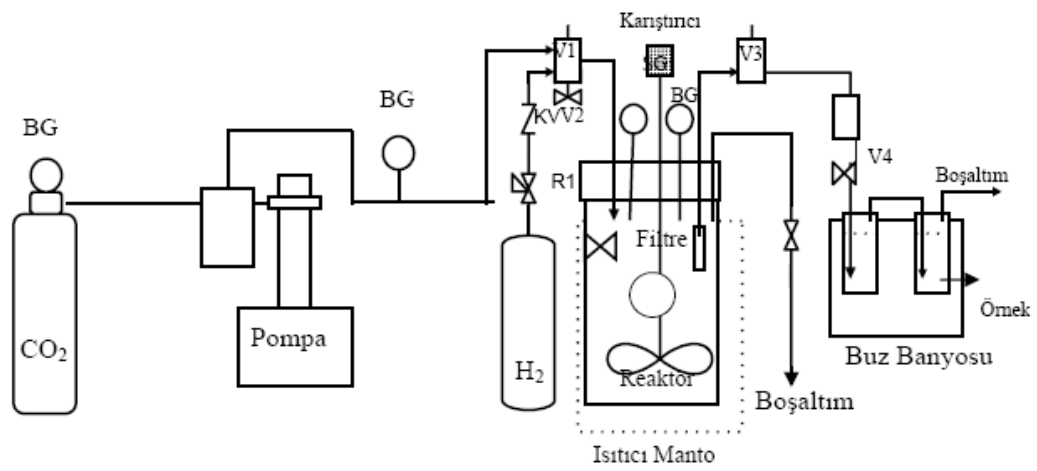
3.2.7. Katalizörlerin scCO₂ ortamında stirenin hidrojenasyon reaksiyonunda aktifliklerinin incelenmesi

Sentezlenen katalizörlerin hidrojenasyon etkinlikleri ve seçicilikleri, model bileşik olarak seçilen stiren üzerinde denenmiştir. Deney şartlarının belirlenmesinde gerek katalizörün çözünürlüğü gerekse stiren bileşiklerinin hidrojenasyon çalışmalarında literatür verileri dikkate alınarak değerlendirmeler yapılmıştır. Katalizör çözünürlüğü bu şartlar için etkin olacağından, incelenen sıcaklık şartları, çözünürlüklerin belirlenmesinden sonra belirlenmiştir.

Hidrojenasyon deneyleri pencerelessi paslanmaz çelik yüksek basınç reaktöründe (80 and 100 mL) gerçekleştirildi. Reaktör, 3.46×10^{-6} mol kompleks bileşikleri ve 8.65×10^{-4} mol styrene (1 μ L) bileşiğı ile substrat/katalizör oranı 250 olacak şekilde dolduruldu. En uygun şartlar olarak 10 bar H₂ ve 1750 psi toplam basınç (pCO₂+pH₂) ve 363,15 °K sıcaklık ve süre olarak 3 saat 750 rpm karıştırma hızı değerleri seçilmiştir. Hidrojenasyon çalışmalarında, Şekil 3.2.'de verilen yüksek basınç düzeneğinden yararlanılmıştır. Aşağıda kullanılan yüksek basınç sistemi görüntüleri görülmektedir (Şekil 3.6). Ayrıca Şekil 3.7.'de, scCO₂ ortamında hidrojenasyon çalışmalarının yapıldığı yüksek basınç reaktör sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6. Yüksek basınç yüksek sıcaklık sistemine ait görüntüler



Şekil 3.7. Yüksek basınç reaktör sisteminin şematik gösterimi

3.2.8. Stirenin hidrojenasyon reaksiyonunun kinetiğinin incelenmesi

Sentezlenen katalizörlerin varlığında, stirenin hidrojenasyon kinetiği scCO₂ ortamında çalışılmıştır. Reaksiyon hızına katalizör ve stiren derişimleri ve H₂ basıncının etkisi incelenmiştir.

$$\text{Hız} = r_i$$

$$\text{Hız} = k_{\text{kat}} \cdot [\text{stiren}]^a \cdot [\text{katalizör}]^b [\text{H}_2]^c$$

Ayrıca aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi için üç farklı sıcaklıkta (343, 353 ve 363 K) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık çalışmaları sırasında stiren, katalizör derişimleri ve H₂ basıncı sabit tutulmuştur.

Reaksiyon hızına Stiren derişimlerinin etkisi incelenirken 363 K, 5 bar H₂ ve 1800 psi (124 bar) toplam basınçta, üç farklı çalışma yapılmıştır. Stiren derişimi 8,65x10⁻³ -2.25x10⁻² M aralığında çalışılmış ve diğer parametreler sabit tutulmuştur. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak ln[stiren] değerlerine karşı ln r_i (r_i, reaksiyon hızı) grafiği çizilerek bir doğru elde edilmiştir. Elde edilen doğrunun denkleminde eğim hesaplanmıştır.

$$-\ln r_i = -x \ln [\text{stiren}] + y$$

şeklinde elde edilen denklemde eğim bize "x" değerini yani stirenin üstel değerini verir ki, bu da hızın stiren derişimine kaçınıcı dereceden bağlı olduğunu gösterir.

Reaksiyon hızına Katalizör derişimlerinin etkisi incelenirken benzer şekilde 363 K, 5 bar H₂ ve 1800 psi (124 bar) toplam basınçta üç farklı çalışma gerçekleştirilmiştir. Katalizör derişimleri, S/C oranı 250, 450 ve 650 olacak şekilde belirlenmiştir. Diğer parametreler, derişimler sabit tutulmuştur. Elde edilen deneysel verilerden ln[katalizör] değerlerine karşı ln r_i grafiği çizilerek, elde edilen doğrunun

eğiminden hızın katalizör derişimine kaçınıcı dereceden bağı olduğı (“x”) hesaplanmıştır.

$$-\ln r_i = x \cdot \ln[\text{katalizör}] + y$$

Reaksiyon hızına Hidrojen basıncının etkisi incelenirken 5-15 bar H₂ basıncı aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında diğere parametre ve derişimler sabit tutulmuştur. Benzer şekilde, deneysel verilerden $\ln P_{H_2}$ 'ye karşı $\ln r_i$ grafiğı çizilerek elde edilen doğrunun denkleminde eğim hesaplanmıştır. Reaksiyon hızına H₂ basıncının kaçınıcı dereceden bağı olduğı bulunmuştur.

$$\ln r_i = x \cdot \ln P_{H_2} + y$$

Reaksiyon hızına her bir parametrenin kaçınıcı dereceden bağı olduğı hesaplandıktan sonra hız denkleminde verileri yerlerine koyarak reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır. Bu çalışmalar benzer şekilde üç farklı sıcaklıkta ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen üç farklı sıcaklık için üç farklı hız sabiti bulunmuş ve Arrhenius denklemine göre;

$$k = A \cdot e^{(-E_a / RT)}$$

formülünden elde edilen

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

denkleme göre $\ln k$ 'nın $1/T$ 'ye karşı grafiğı

çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden, reaksiyon aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

L₁₋₄ ligandlarının sentezi, lityumlama veya grignard reaktifi üzerinden daha önceki çalışmalara benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Haji ve Erkey, 2002; Francio ve Leitner, 2001). Analitik ve spektroskopik veri detayları material metod kısmında verilmiştir.

L₁ ve L₃ ile simgelenen perflorlualkil türevi ligandlar, *meta-dibromo-benzen*'den elde edilen grignard bileşiğinin, bakır katalizörlüğünde CF₃(CF₂)₇I ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Kainz ve ark., 1997; Francio ve Leitner, 2001; Kainz ve ark., 1998). İkinci basamakta lityumlama reaksiyonu sonucu difosfin hidrazin ligandları yerine monofosfin hidrazin türevlerinin oluştuğu NMR sonuçlarından anlaşılmıştır. Bu bakımdan, fosfinoetan türevi ligandlarının sentezinde (L₃ ve L₄), lityumlama reaksiyonu iyi bir seçim olmasına karşın, bisfosfinohidrazin ligandlarının (L₁, L₂) sentezinde grignard reaktifinin kullanılmasının gerektiği tespit edilmiştir (Bhattacharyya ve ark., 1997; Reddy ve Katti, 1995).

Sentezlenen bileşiklerin oksijene ve neme çok fazla duyarlı olmaları nedeniyle yapısal karakterizasyonlar sırasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Bileşiklerin FT-IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması sırasında oksitlendiği elde edilen NMR sonuçlarından anlaşılmıştır. Ayrıca, özellikle uzun zincirli florlu grupların neden olduğu saflaştırmadaki problemler daha önce birçok çalışmada yeterince bahsedilmiştir ve beklendiği gibi elde edilen NMR sonuçları bileşiklerin safsızlık içerdiğini göstermiştir. Buna rağmen gözlenmesi gereken piklerin literatürlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Fosforun rodyuma koordine olduğu bileşiklerin ³¹P NMR ölçümleri birçok çalışmada incelenmiş olup, yarıлма sabitlerinin 80-150 Hz aralığında olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin ³¹P NMR ölçümlerindeki yarıлма sabitleri bu aralıklarda olduğu gözlenmiştir (Güzel ve ark., 2001; Harris ve Mann, 1978).

Bileşiklere ait ¹⁹F NMR verileri perflorlu grupların varlığını net bir şekilde ortaya koymaktadır. ³¹P NMR verileri değerlendirildiğinde; oksitlenmemiş

fosfinoetan ligandlarına ait piklerin negatif bölgede, -12 civarında, oksitlenmiş fosfinoetan ligandlarına ait piklerin ise 17-28 ppm aralığında bulunduğu görülmektedir. Yapılan ilk denemelerde ligandların oksitlenmesinin sebebinin deneysel olup olmadığı tartışılmıştır. Ancak bileşiklerin hiçbir şekilde argon ve azot atmosferi dışında havayla teması söz konusu olamayacağından, çözücülerin etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Yapılan testlerde çözücülerin ileri derecede saflaştırılması sonucu su veya oksijen içermediği tespit edilmiştir. Bu sebeple, bileşiklerin yapı tayinleri sırasında oksitlenmiş olabileceği düşünülmüştür. Gerekli uyarılar yapılmış ve ligandlar için sentezler tekrarlanmıştır.

İkinci sentez sonucunda elde edilen bileşiklerin NMR sonuçlarında bazı ligandlar haricinde oksit piklerine rastlanmamıştır. Perflorlu gruplar ile ilgili olarak literatürlerden, uzun zincirli florlu grupların yüksek elektronegatifliği nedeniyle P atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu çekmesi ve bu nedenle de az miktarda oksijenle bile oksitlenebileceği bilinmektedir. Oksitlenme ihtimaline karşın, perflorlu ligandlar elde edildikten sonra, ayrıca indirgeme reaksiyonu da gerçekleştirilmiştir. İndirgeme prosedürü Baldwin ve Fink (2002) literatürüne göre gerçekleştirilmiştir.

Homojen katalizör sistemlerinde karşılaşılan en önemli problem, perfloroalkil hedef ürünlerinin reaksiyon ortamından ayrılmasıdır. Bu sorundan kurtulmak için bilinen alışılmış tekniklerin dışında, *FluoroFlash*® kromatografi tekniği kullanılmış ve florlu çözücüler (*tetradekafloroheksan*, *heptadekafloroooktan*, *hekzaflorobenzen* ve *triflorotoluen* vs.) yürütücü olarak seçilmiş, ayırma ve saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma yöntemlerinden, florlu iki fazlı sistem (florlu bifazik sistem) kullanılarak da ayırma çalışmaları gerçekleştirilmiş ve özellikle ağır florlu (perflorlu) grup bulunan ligandların (L₁ ve L₃) ayrılma ve saflaştırılmasında oldukça iyi sonuçlar alınmıştır.

4.1. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu

4.1.1. *Bis-(m-perflorooktilfenil)fosfinklorür ((Rf-Ph)₂PCl) (2) bileşiğinin karakterizasyonu*

Sentezlenen bileşiğin ³¹P NMR spektrumunda 81,54 ppm de gözlenen singlet pik beklendiği gibi fosforun klorürü şeklinde oluştuğunu göstermektedir (oksiti 21 ppm civarında pik vermektedir). Diğer yandan ¹⁹F NMR'da δ -80,6, -110,7, -121,97, -121,3, -122,8, -126,1 ppm de gözlenen pikler fenil halkasına bağlı Rf grubuna ait florları göstermektedir. Bu sonuçlar literatür verileri ile uyum içerisindedir (Kainz ve ark., 1997; Kainz ve ark., 1999; Zhang ve ark., 2000; Gren ve ark., 1971; Francio ve ark., 2001). Spektrumlar Ek kısmında verilmiştir.

4.1.2. *1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin (L₁) bileşiğinin karakterizasyonu*

L₁ ligandına ait ¹H NMR verileri incelendiğinde, 2.72 ppm'de görülen singlet pikler -NCH₃ bileşiğindeki protonlara karşılık gelmektedir. Fenil halkasına ait protonlar 8.1 ppm aralığında görülmektedir. Bileşiğin ³¹P NMR verilerinde 60.4 ppm'de görülen pik literatür verileri ile uyum içerisindedir (Reddy ve ark., 1995). Oksitlenmiş ve oksitlenmemiş fosfin ligandına (L₁) ait spektrumlar ekte verilmiştir. Bileşiğin ¹⁹F NMR spektrumunda görülen pikler uzun zincirli perflorlu gruba ait pikler olup yine literatür ile uyum göstermektedir. Ayrıca bileşiğe ait FT-IR spektrumunda 1540 cm⁻¹'de benzen halkasına ait -C=C gerilme piki olup, 2831, 2932 cm⁻¹'de hidrazine bağlı -CH₃ gruplarının -C-H gerilme pikleridir. P-N bağ titreşimi ise 813 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Spektrumda 3400 cm⁻¹'deki bölgede pik görülmemesi yapıdaki azotların her ikisinin de tersiyer yapıda olduğunu göstermektedir.

4.1.3. *1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin (L₂) bileşiğinin karakterizasyonu*

Bileşiğe ait spektrum L₁ bileşiğine benzer olarak, ¹H NMR spektrumunda 2.8 ppm civarında gözlenen pikler NCH₃'deki altı protona (6H) aittir. Benzen halkasında bulunan –C-H gerilme pikleri 6.8 – 7.9 ppm aralığında görülmektedir. ¹⁹F NMR spektrumu incelendiğinde CF₃ grubuna ait pikin -62.3 ppm'de olduğu görülmektedir. Ayrıca ³¹P NMR spektrumunda fosfora ait pikin 62.7 ppm'de olduğu ve literatür verileri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Reddy ve ark., 1995). L₂ bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 749 cm⁻¹'de P-N, bağ titreşimi görülmektedir. Spektrumda görülen diğer pikler L₁ bileşiğine benzer şekilde olup Ek kısmında bileşiğe ait spektrum verilmiştir.

4.1.4. *1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)etan (L₃) bileşiğinin karakterizasyonu*

Fosfinoetan türevi olan L₃ ligandına ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 6.87 - 7.29 ppm aralığında aromatik –C-H titreşimlerine ait pikler görülmektedir. 2.13 ppm'de görülen pik ise singlet olup etanın CH₂ gruplarındaki protonlara aittir. Singlet pik her iki CH₂ grubunun kimyasal çevresinin aynı olduğunu göstermektedir. Bileşiğin ³¹P NMR spektrumunda -12.5 ppm'de gözlenen pik fosfinin oksitlenmediğini ortaya koymaktadır (Bhattacharyya ve ark., 1997; Kainz ve ark., 1997). Oksitlenmiş olan fosfin (17 – 45 ppm) bileşiğine ait spektrum Ek kısmında görülmektedir. ¹⁹F NMR spektrumunda sırasıyla -80.2, -110.3, -110.5, -121.1, -121.5, -122.2, -126.1 ve -126.3 ppm'lerde görülen pikler uzun zincirli perflorlu gruba ait olup literatür verileri ile uyum göstermektedir (Francio ve ark., 2001; Van den Broeke ve ark., 2001). FT-IR spektrumunda 1278 cm⁻¹, 1135 cm⁻¹, 749 cm⁻¹'de görülen pikler alifatik –C-H, flor gruplarındaki -C-F ve aril–P titreşimlerine karşılık gelmektedir.

4.1.5. *1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan (L₄) bileşiğinin karakterizasyonu*

L₄ bileşiğine ait spektrum sonuçları L₃ bileşiğine benzer şekilde ve literatür ile uyum içerisindedir. Ancak L₃ bileşiği ile arasındaki tek fark aromatik halkaya bağlı uzun zincirli perflorlu gruplar yerine, triflorometil (-CF₃) gruplarının bağlı bulunmasıdır. Bunun sonucu olarak spektrumlarında görülen en belirgin fark ¹⁹F NMR spektrumunda olup -61.2 ppm'deki piktir. Diğer veriler ise; ¹H NMR spektrumunda 7,75 - 6,81 ppm'de benzen halkalarında bulunan 12 protona (H) ait pikler, 2.01 ppm'de CH₂ gruplarındaki 4H'a ait pik; 162 MHz'lik cihazla CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ³¹P NMR spektrumunda, -12.7 ppm'de fosfora ait pik; 376 MHz'lik cihazda, CDCl₃ çözücüsü içerisinde ve 29°C sıcaklıkta alınan ¹⁹F NMR spektrumunda ise -64.2 ppm'de Ph(CF₃)₂ grubundaki flora ait pik görülmektedir. FT-IR spektrumu ise yine L₃ bileşiğine benzer şekilde olup spektrum Ek kısmında verilmiştir.

4.1.6. *[(1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin) rodyum(I)(siklootadien)]⁺BArF⁻ (ML₁⁺BArF⁻ veya K₁) bileşiğinin karakterizasyonu*

Sentezlenen L₁ ligandının Rh(COD)⁺BArF⁻ bileşiği ile metal kompleksleri, ML₁⁺BArF⁻ (K₁) oluşturulmuştur. Bu tür Rh kompleks bileşiklerini, ligandlarından ayıran en önemli farkın ³¹P NMR spektrumunda Rh-P pikinin daha yüksek ppm'lerde gözlenmesi ve bu tür kimyasal çevreye sahip kompleks bileşiklerde yaklaşık 81 - 150 Hz'lik bir yarımla ile dublet piki vermesidir (Güzel, B. ve ark., 2001). Bu kompleks bileşiğinde de 69.7 ppm'de yaklaşık 147 Hz'lik bir yarılmaya (J=) uğramış dublet piki gözlenmiştir. Ayrıca ¹H NMR spektrumunda Rh metaline bağlı siklootadien (COD) molekülündeki CH₂ gruplarına ait 2.1 - 2.7 ppm aralığındaki pikler de yine bu kompleks bileşiği (K₁), ligandından (L₁) ayıran önemli farklardan biridir. Yaklaşık 4.85 ve 5.5 ppm'de COD molekülündeki -CH protonlarına ait pikler ve 7.74 ppm'de BArF molekül grubundaki fenil halkalarının (BPh) 8 protonuna ve 7.57 ppm'de 4 protonuna ait

pikler yine spektrumda gözlenmiştir. 2.88 ppm’de N-CH₃ grubundaki 6 protona ait triplet pik literatür verileri ile uyum içerisindedir. ¹⁹F NMR spektrumunda ise Materyal Metod kısmında da sıralı olarak verilen pikler görülmekte olup beklenen veriler ile uyumludur. BArF molekülünde bulunan CF₃ gruplarındaki 24 özdeş flora ait pik ise -62.3 ppm’de görülmüştür.

4.1.7. [(1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin) rodium(I) (sikloktadien)]⁺ BArF⁻ (ML₂⁺BArF⁻ veya K₂) bileşiğinin karakterizasyonu

K₂ kompleks bileşiğine ait ³¹P NMR spektrumunda, K₁ bileşiğine benzer şekilde Rh-P piki 69.8 ppm’de yaklaşık 148 Hz’lik bir yarılmaya (*J*=) uğramış dublet piki gözlenmiştir. ¹H NMR spektrumunda ise, yine Rh metaline bağlı sikloktadien (COD) molekülündeki CH₂ gruplarına ait 2.01 - 2.69 ppm aralığındaki pikler görülmüştür. COD molekülündeki -CH protonlarına ait pikler K₁ bileşiğinin spektrumuna benzer şekilde 4.85 ve 5.52 ppm’de görülmektedir. 7.69 ppm’de gözlenen pik BArF molekül grubundaki fenil halkalarının (BPh) 8 protonuna ve 7.53 ppm’de gözlenen pik ise 4 protonuna aittir. Yine 2.92 ppm’de N-CH₃ grubundaki 6 protona ait triplet pik beklenen veriler ile uyum içerisindedir. ¹⁹F NMR spektrumunda ise CF₃ gruplarındaki flora ait pikler ise -62.7 ve -62.8 ppm’de (BPh-CF₃) görülmektedir.

4.1.8. [(1,2-bis(bis(3-hekzadekafloorktilfenil)fosfino)etan) rodium(I)(sikloktadien)]⁺ BArF⁻ (ML₃⁺BArF⁻ veya K₃) bileşiğinin karakterizasyonu

¹H NMR spektrumu incelendiğinde, diğer kompleks bileşiklerin spektrumlarına benzer şekilde ve literatür verileriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. ³¹P NMR spektrumunda görülen 147 Hz’lik bir yarılmaya sahip pik 69.7 ppm’de görülmektedir. ¹⁹F NMR pikleri -93.4, -113.5, -115.7, -122.1, -123, -123.5, -124.1, -127.1 ppm’lerde gözlenmiştir. Ayrıca BArF molekülünde CF₃ grubundaki florlarla ilgili pik -62.3 ppm’de görülmektedir. ¹H NMR spektrumunda, 2.1 – 2.7

ppm aralığındaki pikler, COD molekülündeki CH₂ grubunun protonlarına aittir. 4.87 ve 5.5 ppm'deki singlet pikler COD'deki –CH grubu protonlarını ve 2.08 ppm'deki singlet pik ise etan molekülündeki CH₂ grubunun protonlarını göstermektedir.

4.1.9. [(1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan)

rodyum(I)(sikloktadien)]⁺ BArF⁻ (ML₄⁺BArF⁻ veya K₄) bileşiğinin karakterizasyonu

Bu komplekse ait NMR pikleri K₃ kompleksine benzer bölgelerde görülmüştür. ³¹P NMR spektrumunda 70.1 ppm'de 148 Hz'lik yarılmaya uğrayan pik görülmektedir. ¹⁹F NMR spektrumunda ise BArF molekülündeki CF₃ gruplarının florlarına ait pik -63.1 ppm'de ve ligand molekülü üzerindeki CF₃ gruplarının florları ise -62.7 ppm'de gözlenmiştir. ¹H NMR pikleri ise 2.1 – 2.7, 4.85 ve 5.5 ppm'lerde ve etan molekülündeki hidrojenlere ait pik ise 2.06 ppm'de görülmektedir.

4.2. Çözünürlük özellikleri

Sentezlenen hedef ürünlerin scCO₂'deki çözünürlükleri pencereleli yüksek basınç reaktöründe incelenmiştir. Sübstitüye olmamış bis(arilfosfin) kompleks bileşiği [Rh(COD)(dppe)]⁺BArF⁻ saf scCO₂ ortamında yüksek sıcaklıklarda dahi çözünme göstermemiştir. Ancak beklendiği gibi 3,5-bistrifluorofenil bileşiği aynı koşullarda çözünme göstermiştir. 0.5 mL metanolün ilave çözücü (co-solvent) olarak kullanılması ile çözünürlüğün arttığı gözlenmiştir. Literatürlerde florlu çift dişli ligandların florlu çözücüler ve scCO₂ içinde iyi çözünebilmesi için ligandın en az 8 karbonlu zincir halinde olması gerektiğine işaret etmişlerdir (Kainz ve ark., 1997; Reddy ve Katti, 1994; Anna ve ark., 2000). Perflorlu ligandlar scCO₂ ortamında florsuz olanlarına kıyasla oldukça yüksek çözünürlük göstermektedirler. Bu bakımdan iyi bilinen hidrazin ve arilfosfin bileşiklerinin florlu türevleri homojen katalizör olarak seçilmiş ve scCO₂ ortamında katalitik aktiflikleri kıyaslanmıştır.



Şekil 4.1. Pencereli yüksek basınç reaktörü içerisinde gerçekleştirilen çözünürlük çalışmalarına ait resimler

Yukarıda, Şekil 4.1.'de pencereli yüksek basınç reaktörü içerisinde gerçekleştirilen çözünürlük çalışmalarına ait resimler görülmektedir. Üstteki ilk iki resimde düşük sıcaklıkta ve yüksek basınçta CO₂'in sıvı haldeki görüntüleri, alttaki iki resimdeki görüntülerde ise sıcaklığın artmasıyla CO₂'in süperkritik koşullara geçtiği ve reaktör içinde bulunan katalizör bileşiğinin magnetik balık ile karıştırılarak tamamen çözüldüğü görülmektedir.

4.2.1. ML₁⁺BArF⁻ (K₁) Katalizör bileşiğinin scCO₂'deki çözünürlüğü

Reaktöre ML₁⁺BArF⁻ (K₁) (3.1 mg) katalizörü konularak 40°C sıcaklık ve 1400 psi CO₂ basıncında çözünmediği, sıcaklığın arttırılması ile 60°C sıcaklıkta 1450

psi basınçta tamamen çözündüğü gözlenmiştir. Daha sonra sıcaklık 90°C'ye ve basınç 2300 psi basınca arttırılmış ve katalizörün çözünürlüğünde herhangi bir olumsuz değişim olmadığı gözlenmiştir.

4.2.2. $ML_2^+BArF^-$ (K_2) Katalizör bileşiğinin $scCO_2$ 'deki çözünürlüğü

Reaktöre $ML_2^+BArF^-$ (K_2) (2.8 mg) katalizörü konularak 40°C sıcaklık ve 1400 psi CO_2 basıncında K_1 katalizörüne benzer şekilde çözünmediği, sıcaklığın arttırılması ile kısmen çözünmenin olduğu ve yine 60°C sıcaklıkta 1450 psi basınçta tamamen çözündüğü ve tek faz oluştuğu gözlenmiştir. Daha sonra sıcaklık 90°C'ye ve basınç 2300 psi basınca arttırılmış ve katalizörün çözünürlüğünde herhangi bir olumsuz değişim olmadığı gözlenmiştir.

4.2.3. $ML_3^+BArF^-$ (K_3) Katalizör bileşiğinin $scCO_2$ 'deki çözünürlüğü

Benzer şekilde, reaktöre $ML_3^+BArF^-$ (K_3) (3.5 mg) katalizörü konularak, 40°C sıcaklık ve 1400 psi CO_2 basıncında çözünmediği, sıcaklığın arttırılması ile kısmen çözünmenin olduğu ve yine 60°C sıcaklıkta 1450 psi basınçta tamamen çözündüğü ancak çözünme süresinin diğerlerine göre daha uzun sürdüğü gözlenmiştir. Daha sonra sıcaklık 90°C'ye ve basınç 2300 psi basınca arttırılmış ve katalizörün çözünürlüğünde herhangi bir olumsuz değişim olmadığı gözlenmiştir.

4.2.4. $ML_4^+BArF^-$ (K_4) Katalizör bileşiğinin $scCO_2$ 'deki çözünürlüğü

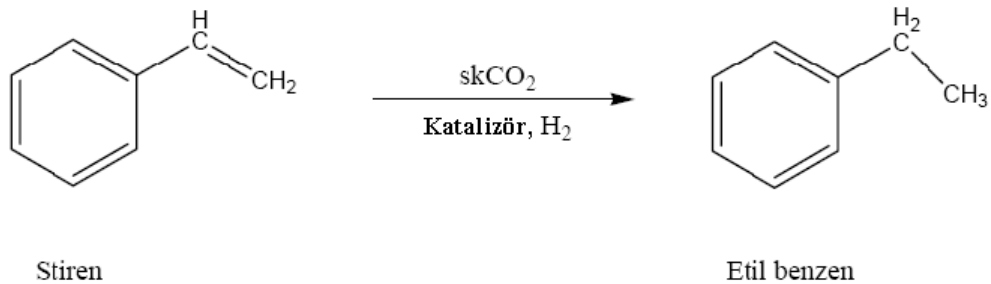
Benzer şekilde, reaktöre $ML_4^+BArF^-$ (K_4) (3.8 mg) katalizörü konularak, 40°C sıcaklık ve 1400 psi CO_2 basıncında çözünmediği tespit edilmiş ve sıcaklığın arttırılması ile yine diğerlerinde olduğu gibi kısmen çözünmenin olduğu gözlenmiştir. Katalizörün 60°C sıcaklıkta 1450 psi basınçta tamamen çözündüğü

ancak çözünme süresinin diğerlerine ve K_3 'e göre çok daha uzun sürdüğü gözlenmiştir. Daha sonra sıcaklık 90°C 'ye ve basınç 2300 psi basınca arttırılmış ve katalizörün çözünürlüğünde herhangi bir olumsuz değişim olmadığı gözlenmiştir.

4.3. Hidrojenasyon Sonuçları

Sentezlenen katalizörler, stirenin hidrojenasyonu üzerinde etkinlik göstermiştir. Hidrojenasyon reaksiyonları scCO_2 ortamında paslanmaz çelik reaktör (100 mL) içerisinde karıştırılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Katalizör substrat oranı olarak 250 değeri seçilmiştir. Hidrojenasyon reaksiyon koşulları olarak 10 bar hidrojen basıncı ve toplam basınç 1750 psi olarak belirlenmiş ve 3 saat süreyle karıştırılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Stirenin hidrojenasyonu üzerine katalizörlerin etkileri kıyaslanmış ve sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

ScCO_2 ortamında stirenin hidrojenasyon reaksiyonunda, molekülün halka dışında bulunan vinilik çift bağın indirgendiği ve tek ürün etil benzen oluşumu tespit edilmiştir. Halka yapısındaki çift bağların indirgenmesiyle oluşabilecek olan ikinci bir yan ürün etil sikloheksan oluşumu gözlenmemiştir.



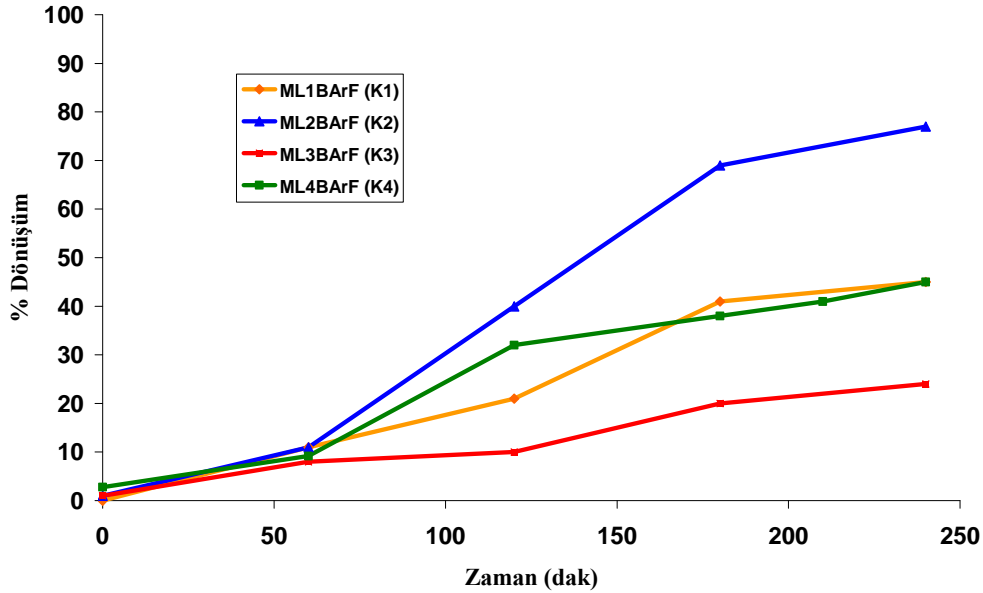
Şekil 4.2. Stirenin hidrojenasyon reaksiyonu

Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin scCO₂ ortamında stirenin hidrojenasyon reaksiyonu üzerindeki etkinlikleri^a

Ölçüm sırası	Katalizör	% Dönüşüm ^b	TON ^c	TOF ^d (s ⁻¹)	Ürün
1	ML ₁ ⁺ BArF ⁻	41	102.5	>34	Etilbenzen
2	ML ₂ ⁺ BArF ⁻	77	192.5	>64	Etilbenzen
3	ML ₃ ⁺ BArF ⁻	24	60	20	Etilbenzen
4	ML ₄ ⁺ BArF ⁻	38	95	>32	Etilbenzen

^a Reaksiyon koşulları: T: 363,15 °K, p_{H₂}: 10 bar, P_{total} : 1750 psi, zaman: 3 saat, Substrat/katalizör = 250; ^b 3 saat sonunda Stirenin % dönüşümü; ^c ürün molü / katalizör molü; ^d 3 saat sonraki TOF değeri.

Florometil ve perfloroalkil gruplarının çözünürlük ve katalitik etkinliğinin alkil ve hidrazin geri bağı üzerine etkisi incelenmiştir. Beklendiği üzere perflorlu komplekslerin normal florlu olanlarından scCO₂ ortamında daha yüksek çözünürlük gösterdiği ancak katalitik etkinlik bakımından daha düşük aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Hidrazin geri bağı içeren komplekslerin (P-N bağı içeren) alkil türevlerinden daha yüksek aktiflik gösterdikleri sonucuna varılmıştır. Katalizörlerin etkinlik sırası azalan sırada ölçüm numaralarıyla şu şekilde verilebilir: **2 > 1 > 4 > 3**.



Şekil 4.3. Sentezlenen katalizörlerin varlığında stirenin hidrojenasyonu sonucu etilbenzene dönüşüm grafiği

4.4. Stirenin hidrojenasyon reaksiyonu ve $ML_2^+BArF^-$ (K_2) katalizörü varlığında reaksiyon kinetiği çalışmaları

Stirenin hidrojenasyon kinetiği, sentezlenen katalizörlerden en etkin olan K_2 katalizörü varlığında $scCO_2$ ortamında çalışılmıştır. Reaksiyon hızına katalizör ve stiren derişimleri ve H_2 basıncının etkisi incelenmiştir. Ayrıca aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi için üç farklı sıcaklıkta çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık çalışmaları sırasında stiren, katalizör derişimleri ve H_2 basıncı sabit tutulmuştur.

$$\text{Hız} = r_i$$

$$\text{Hız} = k_{\text{kat}} \cdot [\text{stiren}]^a \cdot [\text{katalizör}]^b [H_2]^c$$

Aşağıda Çizelge 4.2.'de K_2 katalizörü varlığında stirenin hidrojenasyon reaksiyonuna ait hız verileri verilmiştir.

Çizelge 4.2. K₂ katalizörü varlığında stirenin hidrojenasyonuna ait veriler

Deney No	S/C	[K ₂] (x 10 ⁻⁵ M)	[Stiren] (M)	P _{H2} (Bar)	T (K)	r _i (M.s ⁻¹)
1	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	5	363	1.84 x 10 ⁻⁵
2	450	3.46	1.56 x 10 ⁻²	5	363	3.65 x 10 ⁻⁵
3	650	3.46	2.25 x 10 ⁻²	5	363	5.59 x 10 ⁻⁵
4	450	1.92	8.65 x 10 ⁻³	5	363	9.90 x 10 ⁻⁶
5	650	1.33	8.65 x 10 ⁻³	5	363	6.73 x 10 ⁻⁶
6	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	10	363	1.89 x 10 ⁻⁵
7	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	15	363	1.92 x 10 ⁻⁵
8	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	5	353	8.53 x 10 ⁻⁶
9	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	5	343	7,81 x 10 ⁻⁶

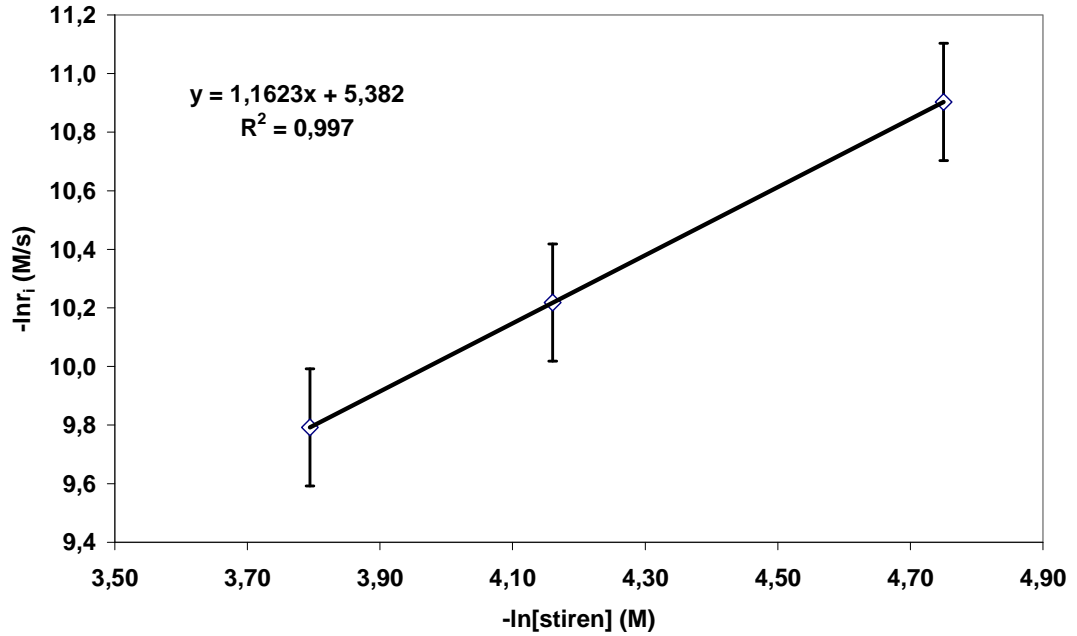
Reaksiyon hızına Stiren derişiminin etkisi:

363 K, 5 bar H₂ ve 1800 psi (124 bar) toplam basınçta, üç farklı çalışma yapılmıştır. Stiren derişimi 8,65x10⁻³ - 2.25x10⁻² M aralığında çalışılmış ve diğer parametreler sabit tutulmuştur. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak ln[stiren] değerlerine karşı ln r_i (r_i, reaksiyon hızı) grafiği çizilerek bir doğru elde edilmiştir. Elde edilen doğrunun denkleminde eğim hesaplanmıştır.

Aşağıda Çizelge 4.3.'te stirenin hidrojenasyonunda stiren derişiminin etkisine ait veriler verilmiştir. Şekil 4.4.'te ise stirenin hidrojenasyonunda stiren derişimine bağlı hız değişim grafiği görülmektedir.

Çizelge 4.3. Stirenin hidrojenasyonunda stiren derişiminin etkisine ait veriler

Deney No	S/C	[K ₂] (x 10 ⁻⁵ M)	[Stiren] (M)	P _{H2} (Bar)	T (K)	r _i (M.s ⁻¹)
1	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	5	363	1.84 x 10 ⁻⁵
2	450	3.46	1.56 x 10 ⁻²	5	363	3.65 x 10 ⁻⁵
3	650	3.46	2.25 x 10 ⁻²	5	363	5.59 x 10 ⁻⁵



Şekil 4.4. Stirenin hidrojenasyonunda stiren derişimine bağı hız değişim grafiği

(T = 363 K, P_{H2} = 5 bar, P_T = 121 bar, Kat:K₂)

Şekil 4.4.'te çizilen grafikten elde edilen doğru denklemini;

$$-\ln r_i = -1.1623 \ln[\text{stiren}] + 5,382 \quad (R^2 = 0,997)$$

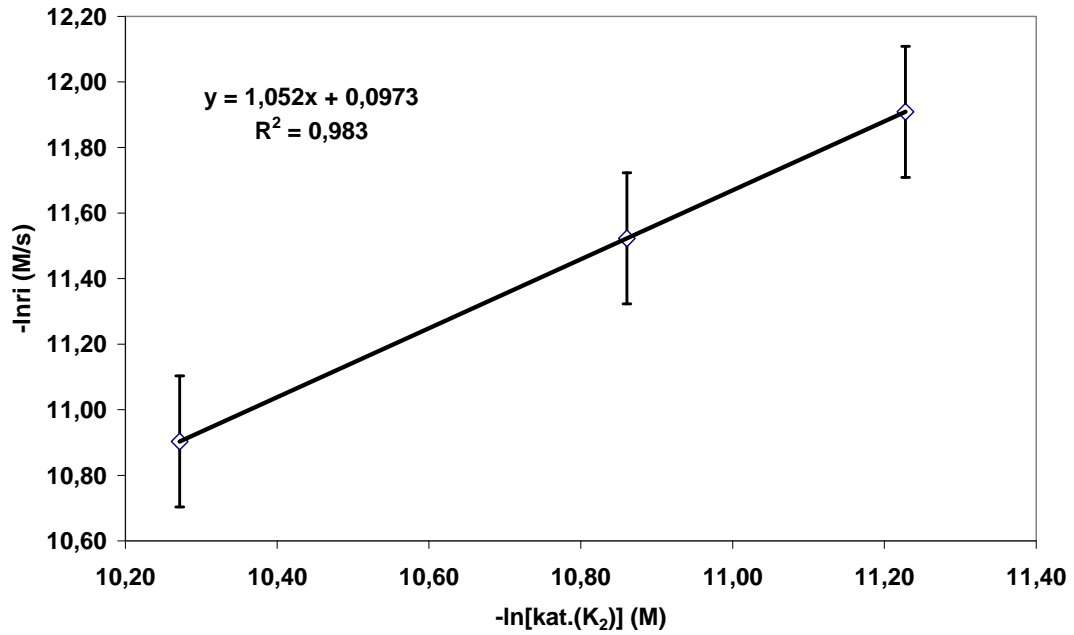
olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre, stiren hidrojenasyonunun hızı, stiren derişimine birinci dereceden bağıdır.

Reaksiyon hızına Katalizör derişiminin etkisi:

Benzer şekilde 363 K, 5 bar H₂ ve 1800 psi (124 bar) toplam basınçta üç farklı çalışma gerçekleştirilmiştir. Katalizör derişimleri, S/C oranı 250, 450 ve 650 olacak şekilde belirlenmiştir. Diğer parametreler, derişimler sabit tutulmuştur. Elde edilen deneysel verilerden ln[katalizör] değerlerine karşı ln*r_i* grafiği çizilerek, elde edilen doğrunun eğiminden hızın katalizör derişimine kaçınıcı dereceden bağlı olduğu hesaplanmıştır. Çizelge 4.4.'te stirenin hidrojenasyonunda katalizör derişiminin etkisine ait veriler verilmiştir. Şekil 4.5.'te ise stirenin hidrojenasyonunda katalizör derişimine bağlı hız değişim grafiği görölmektedir.

Çizelge 4.4. Stirenin hidrojenasyonunda katalizör (K₂) derişiminin etkisine ait veriler

Deney No	S/C	[K ₂] (x 10 ⁻⁵ M)	[Stiren] (M)	P _{H2} (Bar)	T (K)	<i>r_i</i> (M.s ⁻¹)
1	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	5	363	1.84 x 10 ⁻⁵
4	450	1.92	8.65 x 10 ⁻³	5	363	9.90 x 10 ⁻⁶
5	650	1.33	8.65 x 10 ⁻³	5	363	6.73 x 10 ⁻⁶



Şekil 4.5. Stirenin hidrojenasyonunda katalizör derişimine bağlı hız değişim grafiği (T = 363 K, P_{H₂} = 5 bar, P_T = 121 bar, Kat:K₂)

Şekil 4.5.'te çizilen grafikten elde edilen doğru denklemini;

$$-lnr_i = 1.052 \ln[kat.(K_2)] + 0,0973 \quad (R^2 = 0,983)$$

olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre, stiren hidrojenasyonunun hızı, katalizör derişimine birinci dereceden bağlıdır.

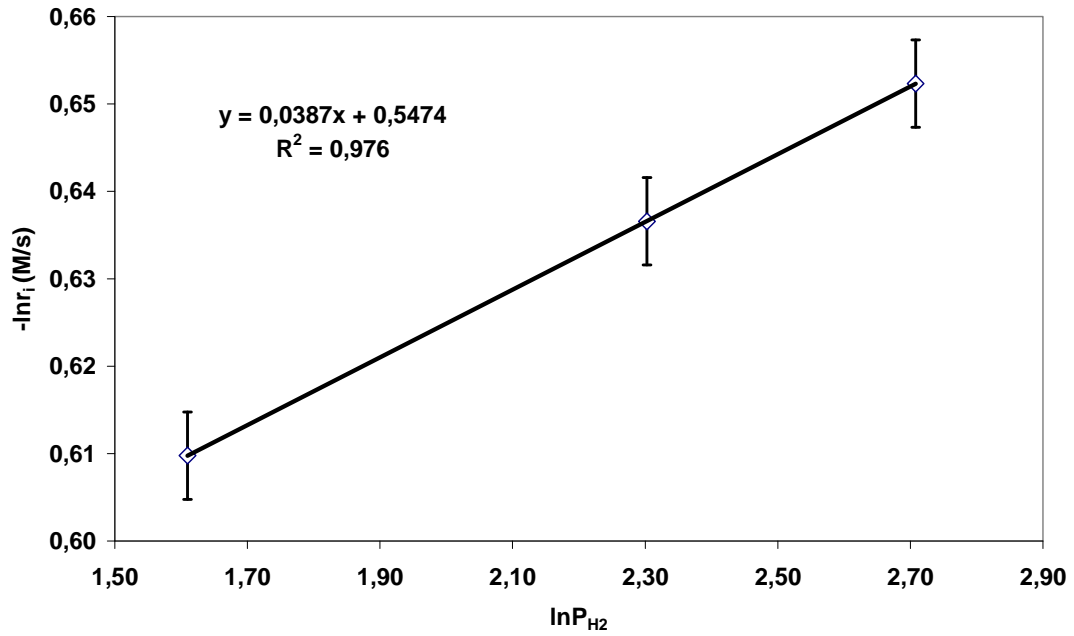
Reaksiyon hızına Hidrojen basıncının etkisi:

5 - 15 bar H₂ basıncı aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında diğer parametre ve derişimler sabit tutulmuştur. Benzer şekilde, deneysel verilerden lnP_{H₂} 'ye karşı ln r_i grafiği çizilerek elde edilen doğrunun denkleminde eğim hesaplanmıştır.

Aşağıda Çizelge 4.5.'te stirenin hidrojenasyonunda H₂ basıncının etkisine ait veriler verilmiştir. Şekil 4.6.'da ise stirenin hidrojenasyonunda H₂ basıncına bağlı hız değişim grafiği görülmektedir.

Çizelge 4.5. Stirenin hidrojenasyonunda H₂ basıncının etkisine ait veriler

Deney No	S/C	[K ₂] (x 10 ⁻⁵ M)	[Stiren] (M)	P _{H2} (Bar)	T (K)	r _i (M.s ⁻¹)
1	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	5	363	1.84 x 10 ⁻⁵
6	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	10	363	1.89 x 10 ⁻⁵
7	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	15	363	1.92 x 10 ⁻⁵

Şekil 4.6. Stirenin hidrojenasyonunda H₂ basıncına bağlı hız değişim grafiği(T = 363 K, P_T = 121 bar, S / C = 250)

Şekil 4.6.'da çizilen grafikten elde edilen doğru denklemi;

$$-lnr_i = 0.0387 lnH_2 + 0,5474 \quad (R^2 = 0,979)$$

olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre, stiren hidrojenasyonunun hızı, hidrojen basıncının artışına rağmen çok yavaş artmaktadır. Elde edilen eğime göre reaksiyon hızı literatüre uygun olarak H₂ basıncına sıfırıncı dereceden bağlıdır (Kani ve Şişman, 2006).

Bu sonuçlara göre aşağıdaki hız denkleminde elde edilen değerleri yerine koyarak hız sabiti (k_{kat}) hesaplanmıştır.

$$Hız = k_{kat} \cdot [stiren]^a \cdot [katalizör]^b [H_2]^c \quad (a=1.1623, b=1.052 \text{ ve } c=0.0387)$$

Reaksiyon hızına Sıcaklığın etkisi:

Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 343 - 363 K aralığında, sabit toplam basınç altında (124 bar) ve substrat/katalizör (S/C) oranı 250 olacak şekilde substrat, hidrojen ve katalizörün mol kesri sabit tutularak çalışılmıştır. (Çizelge 4.6.)

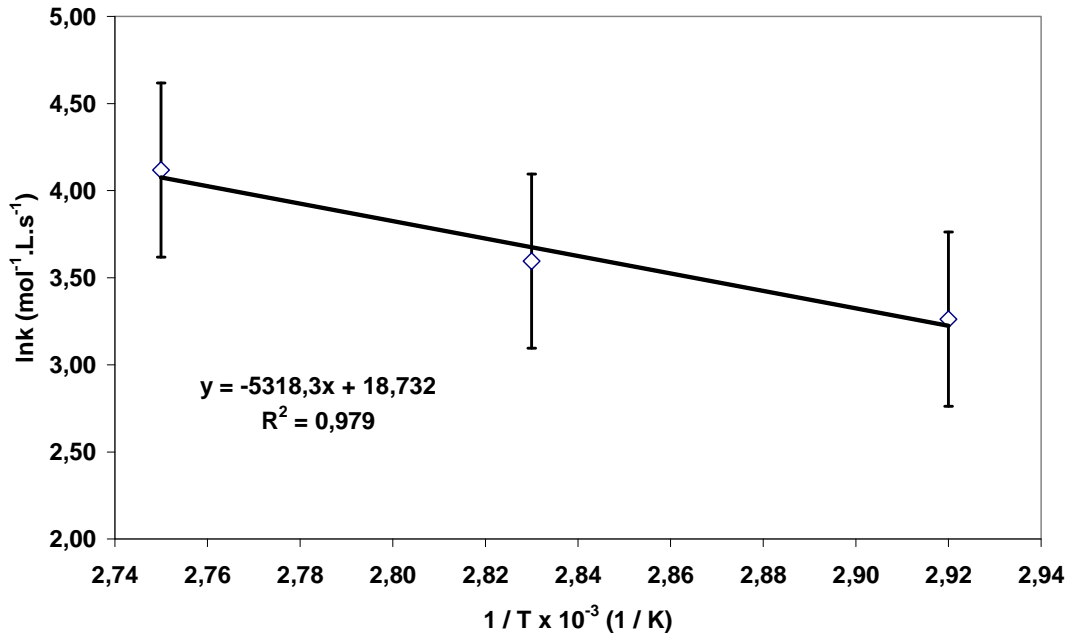
Çizelge 4.6. Stirenin hidrojenasyonunda sıcaklığın etkisine ait veriler

Deney No	S/C	[K ₂] (x 10 ⁻⁵ M)	[Stiren] (M)	P _{H2} (Bar)	T (K)	r _i (M.s ⁻¹)
1	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	5	363	1.84 x 10 ⁻⁵
8	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	5	353	1.09 x 10 ⁻⁵
9	250	3.46	8.65 x 10 ⁻³	5	343	7.81 x 10 ⁻⁶

DeneySEL verilerden Arrhenius eşitliğinden $k = A \cdot e^{(-E_a / RT)}$,

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad \text{denklemine göre,}$$

1/T'ye karşı $-\ln k_{kat}$ grafiği (Şekil 4.7.) çizilmiş ve grafikten elde edilen doğrunun eğiminden, reaksiyon aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. Stirenin hidrojenasyonunda sıcaklığa bağlı hız sabiti değişim grafiği

Şekil 4.7.'de çizilen grafikten elde edilen doğru denklemi;

$$-\ln k_{kat} = 5318.3/T - 18.732 \quad (R^2 = 0.979)$$

olarak bulunmuştur. Elde edilen grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi, $E_a=44.2$ kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

$$k_{kat} = A.exp(-E_a/RT)$$

$$\Delta H = E_a - RT$$

$$\Delta S = R \ln(hA/e^2 K_B T)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak entalpi (ΔH), entropi (ΔS), ve serbest enerji (ΔG) değerleri hesaplanmıştır.

$\Delta H^\ddagger = 41.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -192 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger = 79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Deneysel verilerden K_2 katalizörü ile stiren hidrojenasyon reaksiyon hızının katalizör ve stiren derişimine göre birinci dereceden olduğu ve hidrojenin basıncından bağımsız olduğu bulunmuştur. Aşağıda deneysel hız denklemi verilmiştir.

$$\text{Hız} = k_{kat} \cdot [\text{stiren}]^a \cdot [\text{katalizör}]^b \cdot [H_2]^c \quad (a=1.1623, b=1.052 \text{ ve } c=0.0387)$$

Sıcaklık etkisi incelenirken, bazen beklenenin aksine sıcaklık artışı reaksiyon hızını olumsuz yönde etkileyebildiği daha önce yapılmış çalışmalarda bildirilmiştir (Kani, İ. ve Sisman, F., 2006). Bu durum sıcaklık değişiminin CO_2 yoğunluğunda yaptığı değişimle açıklanabilir. Yoğunluk değişimi (320 K, $d_{CO_2}=0.448 \text{ g/ml}$; 330 K, $d_{CO_2}=0.3102 \text{ g/ml}$; 353 K, $d_{CO_2}=0.228 \text{ g/ml}$) katalizörün çözünürlük problemine neden olabilmektedir. Bu nedenle sıcaklık artışı ile katalizörün aktifliğinde azalma olduğu düşünölmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma dört aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, süperkritik karbon dioksit ortamında çözünebilir P-donörlü perflorlu fosfinohidrazin ve fosfino etan türevi ligandlar ve bu ligandların Rh metali ile yaptığı kompleks bileşikler sentezlenmiştir.

- 1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin (**L₁**)
- 1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin (**L₂**)
- 1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)etan (**L₃**)
- 1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan (**L₄**)
- [(1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin) rodyum(I)(siklooktadien)]⁺BArF⁻ (**ML₁⁺BArF⁻**, **K₁**)
- [(1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin) rodyum(I)(siklooktadien)]⁺BArF⁻ (**ML₂⁺BArF⁻**, **K₂**)
- [(1,2-bis(bis(3-hekzadekaflorooktilfenil)fosfino)etan) rodyum(I)(siklooktadien)]⁺BArF⁻ (**ML₃⁺BArF⁻**, **K₃**)
- [(1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)etan) rodyum(I)(siklooktadien)]⁺BArF⁻ (**ML₄⁺BArF⁻**, **K₄**)

İkinci aşamada florlu sentez bileşiklerinin reaksiyon ortamından ayrılması ve saflaştırılması çalışmaları ve bileşiklerin yapılarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada sentezlenen bileşiklerin scCO₂'de çözünürlükleri incelenmiş ve scCO₂ ortamında stirenin hidrojenasyonunda katalitik etkinlikleri ölçülmüştür. Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda katalizörlerin etkinlik sırası **K₂ > K₁ > K₄ > K₃** şeklinde olduğu bulunmuştur.

Çalışmanın son aşamasında ise, stirenin hidrojenasyon reaksiyon kinetiği, en etkin olarak bulunan **K₂** katalizörü varlığında çalışılarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar sırasında stirenin hidrojenasyonuna katalizör ve stiren derişimlerinin, H₂ basıncının ve sıcaklığın etkileri incelenmiş; stiren ve katalizör derişimlerinin reaksiyon hızına birinci dereceden bağlı olduğu bulunmuştur.

$$Hız = k_{kat} \cdot [stiren]^a \cdot [katalizör]^b [H_2]^c \quad (a=1.1623, b=1.052 \text{ ve } c=0.0387)$$

Yapılan sentez çalışmaları sırasında, fosfinohidrazin türevi bileşiklerinin sentez koşullarının sağlanmasının oldukça zor olduğu görülmüş ve sentez ürünlerinin reaksiyon ortamından ayrılmasında ve saflaştırılmasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Özellikle perflorlu fosfinohidrazin bileşiklerinin saflaştırılmasında en uygun yöntemin, daha yüksek verim elde edildiği görülen florlu bifazik ayırma yönteminin olduğu saptanmıştır.

Perflorlu fosfinoetan ve perflorlu fosfinohidrazin bileşiklerinin, havada hızlı şekilde oksitlenmesindeki en önemli faktörün, yapısında bulunan 8 karbonlu florlu zincir grubunun yüksek elektronegatiflik göstererek P atomu üzerindeki elektronları çekmesi ve P atomu üzerinde elektron boşluğu yaratması olarak düşünülebilir. Bu durumda perflorlu zincir grubunun fosfora bağlı benzen halkasına direk olarak bağlanması yerine, arada boşluk yaratıcı (*space group*) CH₂ gruplarının kullanılmasının, bu elektronegatiflik derecesini düşürerek fosforun havada daha uzun süre kararlı olarak kalabilmesini sağlayacaktır (Horvat ve ark., 1998; Bhattacharyya ve ark., 2000).

Sentezlenen katalizör bileşiklerinin yapılarında perflorlu zincir gruplarının bulunması, reaksiyon ortamı olarak seçilen scCO₂ ortamında katalizörlerin çözünürlüğüne olumlu etki göstermiştir.

Gerçekleştirilen hidrojenasyon çalışmaları sonucunda en etkin olarak gözlenen K₂ katalizör bileşiğinin yapısında sadece CF₃ grubunun bulunması, etkinliğin perflorlu gruplarla orantılı olarak artmadığının göstergesidir. Bu durumda uzun zincirli florlu grupların aktiviteden çok çözünürlük üzerine pozitif yönde önemli etkileri olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca katyonik Rh kompleks bileşiklerinde anyon grup olarak BArF⁻ anyonunun kullanılmasının da çözünürlük üzerinde önemli rolü olmuştur.

Yapılan bu çalışmanın; gerek sentez aşamaları, gerekse saflaştırma teknikleri ve elde edilen katalitik sonuçlar, ilerideki benzer çalışmalara ışık tutacağı ve faydalı bir kaynak olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ADAMS, D.J., CHEN, W., HOPE, E.G., LANGE, S., STUART, A.M., WEST, A. VE XIAO, J., 2003. "Asymmetric hydrogenation with perfluoroalkylated monodentate phosphorus(III) ligands in supercritical CO₂ and CH₂Cl₂", *Green Chem.*, 5, 118–122.
- ADAMS, D.J., HOPE, E.G. VE STUART, A.M., 2002. "Synthesis and coordination chemistry of perfluoroalkyl-derivatised triarylphosphites", *Tetrahedron*, 58, 3827-3834.
- AHRLAND, S., CHATT, J., DAVIES, N.R. VE WILLIAMS, A.A., 1958. "The relative affinities of co-ordinating atoms for silver ion. Part II. Nitrogen, phosphorus, and arsenic", *J. Chem. Soc.*, 276-288.
- ANNA, M., OSUNA, B., CHEN, W., HOPE, E.G., KEMMITT, D.W., PAIGE, D.R., STUART, A.M., XIAO, J. VE XU, L., 2000. "Effects of the ponytails of arylphosphines on the hydroformylation of higher olefins in supercritical CO₂", *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, 22, 4052-4054.
- BACH, E., CLEVE, E., and SCHOLLMMEYER, E., 2000. Treatment of Textiles in Supercritical CO₂ New Results. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 385-388.
- BACH, I. VE COLE-HAMILTON, D.J., 1998. "Hydroformylation of hex-1-en in supercritical carbon dioxide catalysed by rhodium trialkylphosphine complexes", *Chem. Commun.*, 14, 1463-1464.
- BARTHEL-ROSA, L. P. ve GLADYSZ, J. A., 1999. "Chemistry in fluoruous media: a user's guide to practical considerations in the application of fluoruous catalysts and reagents" *Coord. Chem. Rev.* 192, 587-605.
- BALDWIN, L.C. ve FINK, M.J., 2002. "Synthesis of 1,2-bis[(diorgano)phosphio]ethanes via Michaelis-Arbuzov type rearrangements". *Journal of Organometallic Chemistry*, 646, 230-238.

- BECKMAN, E.J., 2000. Generation of Microcellular Foam Using Carbon Dioxide. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 215-225.
- BERTHOD, M., MIGNANI, G. ve LEMAIRE, M., 2004. "New perfluoroalkylated BINAP usable as a ligand in homogeneous and supercritical carbon dioxide asymmetric hydrogenation", *Tetrahedron Asym.*, 15, 1121–1126.
- BETZEIMER, B. ve KNOCHEL, P., 1997. "Palladium-catalyzed cross-coupling of organozinc bromides with aryl iodides in perfluorinated solvents", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 2623-2624.
- BETZEMEIER, B., LHERMITTE, F. ve KNOCHEL, P., 1998. "Wacker oxidation of alkenes using a fluorous biphasic system. A mild preparation of polyfunctional ketones", *Tetrahedron Letters*, 39, 6667-6670.
- BHADURI, S. ve MUKESH, D., 2000. Homojen Catalysis Book, Mechanisms and Industrial Applications, *John Wiley and Sons. Inc.*, New York.
- BHATTACHARYYA, P., GUDMUNSEN, D., HOPE, E.G., KEMMIT, R.D.W., PAIGE, D.R. ve STUART, A.M., 1997. "Phosphorus(III) ligands with fluorous ponytails". *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1*, 3609-3612.
- BHATTACHARYYA, P., CROXTALL, B. ve ARK., 2000. Phosphorus(III) ligands in fluorous biphasic catalysis., *Journal of Fluorine Chemistry*, 101, 247-255.
- BONAFOUX, D., HUA, Z., WANG, B., ve OJIMA, I., 2001. Design and Synthesis of new Fluorinated Ligands for the Rhodium- Catalyzed Hydroformylation of Alkenes in Supercritical CO₂ and Fluorous Solvents. *Journal of Fluorine Chemistry*, 112: 101-108.
- BOPP, T.T., HAVLICEK, M.D. ve GILJE, J.W., 1971. "Restricted rotation in a Bisphosphinohydrazine". *Journal of Am.Chem.Soc.*, 93 (12); 3051-3053.
- BOWERS, C.R. ve WEITEKAMP, D.P., 1987. "Parahydrogen and Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5541.
- BROWN, K.J., BERRY, M.S., WATERMAN K.C., LINGENFELTER, D., ve MURDOCH, J.R., 1984. Preparation And Lithiation Of Optically Active 2,2-Dihalo-1,1-Binaphthyls. *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 4717-4723.

- BURK, M.J., GROSS, M.F., ve MARTÍNEZ, J.P., 1995a. Asymmetric Catalytic Synthesis Of α -Branched Amino Acids Via Highly Enantioselective Hydrogenation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 9375-9376.
- BURK, M. J., FENG, S., GROSS, M.F., ve TUMAS W., 1995b. Asymmetric Catalytic Hydrogenation Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 8277-8278.
- BUSCALL, R., 1994. "An effective hard-sphere model of the non-Newtonian viscosity of stable colloidal dispersions: Comparison with further data for sterically stabilised latices and with data for microgel particles", *Colloids Surf.*, 84, 33-42.
- CALVIN, M. ve POLANYI, M., 1938. "Homogeneous catalytic hydrogenation", *Trans. Faraday Soc.*, 34, 1181-1191.
- CALVIN, M., 1939. "Homogeneous catalytic hydrogenation", *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2230-2234.
- CARROLL, M.A. ve HOLMES, A.B., 1998. "Palladium-catalysed carbon-carbon bond formation in supercritical carbon dioxide", *Chem. Commun.*, 1395-1396.
- CARROLL, M.A., EARLY, T.R., GORDON, R.S., HOLMES, A.B., ve SHUTE, R.E., 2000. Synthesis in Supercritical Carbon Dioxide. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1 : 463-464.
- CASTILLO, Z.K., FLORES, R., KANI, I., FACKLER, J.P. ve AKGERMAN, A., 2003. "Evaluation of polymer-supported rhodium catalysts in 1-octene hydroformylation in supercritical carbon dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3893-3899.
- CATCHPOLE, O.J., ve PROELLS, K., 2000. Solubility and Fractionation of Lipids Using Subcritical R134a. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 2 : 567-572.
- CHECHIK, V. ve CROOKS, R.M., 2000. "Dendrimer-encapsulated Pd nanoparticles as fluororous phase-soluble catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 1243-1244.
- CHEN, W. ve XU, L., 2002. "New approaches to fluorinated ligands and their application in catalysis", *Tetrahedron*, 58, 3889 – 3899.

- CHEN, W., ve XIAO, J., 2001. Enantioselective Hydrogenation with Inexpensive, Easily Available Monodentate Phosphite Ligands. *Tetrahedron Letters*, 42 : 2897-2899.
- CLARKE, L.M., 2003. "One ponytail will do: new partially fluorinated phosphines with applications in fluorous biphasic solvent systems", *Journal of Organometallic Chemistry*, 665, 65 – 68.
- CLIFFORD, T., ve BARTLE, K., 1996. Chemical Reaction in Supercritical Fluids. Chemistry □ Industry, England, June 17.
- COENEN, H., HAGEN, R. ve KRIEGEL, E., 1984. "Supercritical extraction and simultaneous catalytic hydrogenation of coal", *Fried. Krupp Gesellschaft*, U.S. Patent, 4, 485, 003.
- CRABTREE, R.H., 1979. "Iridium compounds in catalysis", *Acc. Chem.Rev.*, 12, 331-337.
- CRABTREE, R.H., 1990. The Organometallic Chemistry of The Transition Metals, New York, 185-208s.
- CRABTREE, R.H., FELKIN, H. ve MORRIS, G.E., 1977. "Cationic iridium diolefin complexes as alkene hydrogenation catalysts and the isolation of some related hydrido complexes", *J. Organomet. Chem.*, 141, 205-215.
- CRAMER, R.D., JENNER, E.L., LINDSEY, R.V. ve STOLBERG, U.G., 1963. "Homogeneous hydrogenations with platinum-tin chloride complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1691-1692.
- CRETTE S.A. ve DESIMONE, J.M., 2000. Novel Polymeric Materials for Applications in Carbon Dioxide. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 255-258.
- CURRAN, D. P., HADIDA, S. ve HE, M. 1997. *J. Org. Chem.* 62 , 6714.
- CURRAN, D.P., 1998. "Strategy-level separations in organic synthesis: From planning to practice", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37, 1175-1196.

- CURRAN, D. P. ve LUO, Z. Y., 1999. "Fluorous synthesis with fewer fluorines (Light fluorous synthesis): separation of tagged from untagged products by solid-phase extraction with fluorous reverse-phase silica gel", *J. Am. Chem. Soc.* 121, 9069-9072.
- CURRAN, D. P., HADIDA, S., HOSHINO, M., STUDER, A., KIM, S.-Y., WIPF, P., JÄGER, P., 1999. Fluorous Reaction and Separation Systems, US 5859247.
- CURRAN, D. P., HADIDA, S., HOSHINO, M., STUDER, A., KIM, S.-Y., WIPF, P., JÄGER, P., 2000. Fluorous Reaction and Separation Systems, US 6156896.
- CURRAN, D. P., 2000. "Fluorous Techniques for the Synthesis of Organic Molecules: A Unified Strategy for Reaction and Separation", in *Stimulating Concepts in Chemistry*", Wiley-VCH, 2000, 25-37.
- CURRAN, D. P., 2001. "Fluorous reverse phase silica gel. A new tool for preparative separations in synthetic organic and organofluorine chemistry", *Synlett* 1488-1496.
- CURRAN, D. P., 2004. *Handbook of Fluorous Chemistry*, 101.
- DAHMEN, N., SCHÖN, J. ve DINJUS, E., 2000. Precision Cleaning Using Compressed Carbon Dioxide. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 369-374.
- DESCHAMPS, F.S., CHANINADE, P., LAIMARY, F. ve BAILLET, A., 2000. A New Concept in Supercritical Fluid Fractionation of Lipids. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 2: 573-578.
- DE WOLF, E. ve SPEK, A.L., 2002. "Fluorous derivatives of [Rh(COD)(dppe)]BX₄ (X=F, Ph): synthesis, physical studies and application in catalytic hydrogenation of 1-alkenes and 4-alkynes", *Tetrahedron*, 58, 3911-3922.
- DINH, L. V. ve GLADYSZ, J. A. 1999. "Transition metal catalysis in fluorous media: extension of a new immobilization principle to biphasic and monophasic rhodium-catalyzed hydrosilylations of ketones and enones", *Tetrahedron Lett.* 40, 8995-8998.

- DOBBS, A.P. ve KIMBERLEY, M.R., 2002. "Fluorous phase chemistry: A new industrial technology", *Journal of Fluorine Chemistry*, 118, 3-17.
- DONG, X. ve ERKEY, C., 2004. "Enantioselective hydrogenation of tiglic acid in methanol and in dense carbon dioxide catalyzed by a ruthenium-BINAP complex substituted with OCF₃ groups", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 211, 73-81.
- DUCKETT, S.B. ve BLAZINA, D., 2003. "The study of inorganic systems by NMR spectroscopy in conjunction with parahydrogen-induced polarisation", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2901-2912.
- EISENBERG, R., 1991. "Para Hydrogen Induced Polarization: A New Spin on Reactions with H₂", *Acc. Chem. Res.*, 24, 110.
- EISENSCHMIDT T.C., KIRSS, R.U., DEUTSCH, P.A. ve HOMMELTOFT, S.I., 1987. "Para Hydrogen Induced Polarization in Hydrogenation Reactions", *J.Am.Chem. Soc.*, 109, 8089-8091.
- FEDOTOVA, Y.V., KORNEV, A.N., SUSHEV, V.V., KURSKY, Y.A., MUSHTINA, T.G., MAKARENKO, N.P., FUKIN, G.K., ABAKUMOV, G.A., ZAKHAROV, L.N. ve RHEINGOLD, A.L., 2004. "Phosphinohydazines and phosphinohyrazides M(-N(R)-N(R)-PPh₂)_n of some transition and main group metals: synthesis and characterization. Rearrangements of Ph₂P-NR-NR- ligands into aminoiminophosphorane, RN=PPh₂-NR-, and related chemistry". *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, 3060-3074.
- FESSENDEN, R.J., FESSENDEN, J.S., 1990. Organic Chemistry (T. Uyar, editör). Organik Kimya. 4. Baskı, *Güneş Kitapevi*, Ankara, s.445-494.
- FLACH, H.N., GRASSERT, I. ve OEHME, G., 1994. "Polymeric surfactant systems in the asymmetric hydrogenation of amino acid precursors with a rhodium complex", *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 3289-3301.
- FRANCIO, G., WITTMANN, K., LEITNER, W., 2001. Highly Efficient Enantioselective Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide Using the Perfluoroalkyl-Substituted Ligand (R,S)-3-H²F⁶-BINAPHOS. *Journal of Organometallic Chemistry*, 621: 130-142.

- FUJITA, S., YUZAWA, K., BHANAGE, B.M., IKUSHIMA, Y. ve ARAI, M., 2002. Palladium-Catalyzed Heck Coupling Reactions Using Different Fluorinated Phosphine Ligands in Compressed Carbon Dioxide and Conventional Organic Solvents. *Journal of Molecular Catalysts A : Chemical*, 180: 35-42.
- GALANTE, A., LHOSTE, P. ve SINOU, D., 2001. *Tetrahedron Lett.* 42, 5425.
- GLADYSZ, J.A., CURRAN, D.P. ve HORVATH, I.T., 2004. 'Separations with Fluorous Silica Gel and Related Materials', Handbook of Fluorous Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, pp101-155.
- GLEICH, D., SCHMID, R. ve HERRMANN, W. A., 1998. A Molecular Model To Explain And Predict The Stereoselectivity in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation. *Organometallics*, 17: 2141-2143.
- GREEN, M., KUC, T.A. ve TAYLOR, S.H., 1971. "Cationic Transition-metal Complexes. Part I. Synthesis and Reactions of Bis(diene)-rhodium and -iridium" Tetrafluoroborates, *J. Am. Chem. Soc.*, (A), 2334-2337.
- GÜZEL, B. ve AKGERMAN, A., 1999. Solubility of Disperse and Mordant Dyes in Supercritical CO₂. *Journal of Chemistry*, England, 44 : 83-85.
- GÜZEL, B., AKGERMAN, A. ve FACKLER, Jr J.P., 2000. "Synthesis and Characterization of the Rh Based Hydroformulation Catalyst {[COD)Rh(bis(2R,3R)-2,5-diethylphospholano)benzene]}⁺BARF}." *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 495-500.
- GÜZEL, B., OMARY, M.A., FACKLER Jr, J.P. ve AKGERMAN, A., 2001. "Synthesis and Characterization of {[COD)Rh(bis(2R,3R)-2,5-diethylphospholano)benzene]}⁺BARF} for use in homogenous catalysis in supercritical carbon dioxide". *Inorganica Chimica Acta*, 325, 45-50.
- HADIDA, S., SUPER, M. S., BECKMAN, E. J. ve CURRAN, D. P., 1997. "Radical reactions with alkyl and fluoroalkyl (fluorous) tin hydride reagents in supercritical CO₂", *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7406-7407.

- HAJI, S. ve ERKEY, C., 2002. "Investigation of rhodium catalyzed hydroformylation of ethylene in supercritical carbon dioxide by in situ FTIR spectroscopy", *Tetrahedron*, 58, 3929 – 3941.
- HAVLICEK, M.D. ve GILJE, J.W., 1972. "1,2-Dimethylhydrazinochloro- and - fluorodiphosphines". *Inorganic Chemistry*, 11 (7); 1624-1628.
- HERRMANN, W.A., ALBANESE, G.P., MANETSBERGER, R.B., LAPPE, P. ve BAHRMANN, H., 1995. "New process for the sulfonation of phosphane ligands for catalysts", *Angew. Chem., Chem. Int. Ed.*, 34, 811-813.
- HOPE, E.G., KEMMITT, R.D.V., PAIGE, D.R. ve STUART, A.M., 1999. The Rhodium Catalysed Hydrogenation of Styrene in The Fluorous Biphasic. *Journal of Fluorine Chemistry*, 99: 197-200.
- HORIUCHI, T., OHTA, T., SHIRAKAWA, E., NOZAKI, K. ve TAKAYA, H., 1997. Asymmetric Hydroformylation of Conjugated Diens Catalyzed by Chiral Phosphine-Phosphite-Rh(I) Complex. *Tetrahedron*, 53 (23) : 7795-7804.
- HORVATH, I. T. ve RABAI, J., 1994. "Facile catalyst separation without water: Fluorous biphasic hydroformylation of olefins", *Science* 266, 72-75.
- HORVATH, I. T., 1998. "Fluorous biphasic chemistry", *Acc. Chem. Res.* 31, 641-650.
- HORVATH, I.T., KISS, G., COOK, R.A., BOND, J.E., STEVENS, P.A. ve RABAI, J., 1998. "Molecular engineering in homogeneous catalysis: One-phase catalysis coupled with biphasic catalyst separation. The fluorous-soluble HRh(CO){P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃} hydroformylation system", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 3133-3143.
- HU, Y., BIRDSALL, D.J., STUART, A.M., HOPE, E.G. ve XIAO, J., 2004. "Ruthenium catalyzed asymmetric hydrogenation with fluoroalkylated BINAP ligands in supercritical CO₂", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 219, 57–60.
- HU, Y., CHEN, W., OSUNA, A.M.B., IGGO, J. ve XIAO, J., 2002. "Fast and unprecedented chemoselective hydroformylation of acrylates with a fluoropolymer ligand in supercritical CO₂", *Chem. Commun.*, 788.

- JESSOP, P.G., HSIAO, Y., IKARIYA, T. ve NOYORI, R., 1996. "Homogeneous catalysis in supercritical fluids: Hydrogenation of supercritical carbon dioxide to formic acid", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 344-355.
- JESSOP, P.G., IKARAYA, T. ve NOYORI, R., 1999. "Homogeneous catalysis in supercritical fluids", *Chem. Rev.*, 99, 475-493.
- JESSOP, P.G., STANLEY, R., BROWN, R.A., ECKERT, C.A., LIOTTA, C.L., NGO, T.T. ve POLLET, P., 2003. "Comparing neoteric solvents for asymmetric hydrogenation: Supercritical fluids, ionic liquids, and expanded ionic liquids", *Green Chem.*, 5, 123-128.
- KAINZ, S., KOCH, D., BAUMANN, W. ve LEITNER, W., 1997. Perfluoroalkyl – Substituted Arylphosphanes as Ligands for Homogeneous Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide. *Angew. Chem. Int. Engl.*, 36 (15) : 1628-1630.
- KAINZ, S., LUO, Z., CURRAN, D.P. ve LEITNER, W., 1998. "Synthesis of Perfluoroalkyl-substituted aryl bromides and their purification over fluorosilica reverse phase silica". *Synthesis*, 1425-1427.
- KAINZ, S., BRINKMANN, A., LEITNER, W. ve PFALTZ, A., 1999. "Iridium-catalyzed enantioselective hydrogenation of imines in supercritical carbon dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 6421-6429.
- KANI, I., OMARY, M.A., RAWASHDEH-OMARY, M.A., LOPEZ-CASTILLO, Z.K., FLORES, R., AKGERMAN, A. ve FACKLER, J.P., 2002. "Homogeneous catalysis in supercritical carbon dioxide with rhodium catalysts tethering fluoroacrylate polymer ligands", *Tetrahedron*, 58, 3923-3928.
- KANI, I. ve SISMAN, F., 2006., Synthesis and catalytic activity of perfluoroalkylated pyridine-palladium(II) complex toward olefin hydrogenation in scCO₂ and conventional organic solvents., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 259: 142-149.
- KEMMERE, M.F. ve MEYER, T., 2005. Supercritical Carbon Dioxide: in Polymer Reaction Engineering, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*, Germany

- KING, W.J., DUNFORD, N.T. ve TAYLOR, S.L., 2000. Critical Fluid Options for the Extraction and Enrichment of Nutraceuticals. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 2 : 537-547.
- KIRSCH, P., 2005. Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*, Germany, s.192.
- KNEZ, Z., 2000. Micronisation of Pharmaceuticals Using Supercritical Fluids. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 21-26.
- KOCH, D. ve LEITNER, W., 1998. "Rhodium-catalyzed hydroformylation in supercritical carbon dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 13398-13404.
- KOHLPAINTNER, C.W., HERRMANN, W.A., KONKOL, W. ve BAHRMANN, H., 1992. "Water-soluble metal complexes and catalysts Part 6. A new, efficient water-soluble catalyst for two-phase hydroformylation of olefins", *J. Mol. Cat.*, 73, 191-201.
- KOMOTO, I. ve KOBAYASHI, S., 2001. "Lewis acid catalysis in a supercritical carbon dioxide (scCO₂)-poly(ethylene glycol) derivatives (PEGs) system: remarkable effect of PEGS as additives on reactivity of Ln(OTf)₃-catalyzed Mannich and aldol reactions in scCO₂", *Chem. Commun.*, 1842–1843.
- KOMOTO, I. ve KOBAYASHI, S., 2004. "Lewis acid catalysis in supercritical carbon dioxide use of poly(ethylene glycol) derivatives and perfluoroalkylbenzenes as surfactant molecules which enable efficient catalysis in scCO₂", *J. Org. Chem.*, 69, 680-688.
- KOSTAS, I.D., 2001. Synthesis of New Rhodium Complexes with a Hemilabile Nitrogen-Containing Bis(phosphinite) or Bis(phosphine) Ligand. Application to Hydroformylation of Styrene. *Journal of Organometallic Chemistry*, 626: 221-226.
- KUNTZ, E.G., 1987. "Homogeneous catalysis in water", *Chemtech.*, 17, 570-575.
- LAINZ, K.E., WAI, C.M., YONKER, C.R. ve SMITH, R.D., 1991. "Solubility of fluorinated metal diethyldithiocarbamates in supercritical carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, 4, 194-198.

- LIU, J., LIU, Z. ve HAN, B., 2000. Controlling the Molecular Weight and Molecular Weight Distribution Using Compressed CO₂ Antisolvent. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 311-320.
- LOZANO, P., BELLEVILLE, M.P., RIOS, G.M. ve IBORRA, J., 2000. Transesterification Enzymatic Process with a Dynamic Membrane Reactor in Supercritical Media. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 2 : 761-766.
- LUO, Z., SWALEH, S.M., THEIL, F. ve CURRAN, D.P., 2002. "Resolution of 1-(2-naphthyl)ethanol by a combination of an enzyme-catalyzed kinetic resolution with a fluoruous triphasic separative reaction", *Org. Lett.*, 4, 2585.
- MANDEL, F.S. ve WANG, J.D., 2000. Pharmaceutical Material Production VIA Supercritical Fluids Employing The Technique of Particles From Gas-Saturated Solutions (PGSS). *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 35-46.
- MATHIVET, T. ve MONFLIER, E., 1999. "Unexpected synthesis of a new highly fluorocarbon soluble phosphite for biphasic catalysis", *Tetrahedron Letters*, 40, 3885-3888.
- MATHIVET, T., MONFLIER, E., CASTANET, Y., MORTEUX, A. ve COUTURIER, J.L., 2002. "Hydroformylation of higher olefins by rhodium/tris-((1H,1H,2H,2Hperfluorodecyl)phenyl)phosphites complexes in a fluorocarbon/hydrocarbon biphasic medium: Effects of fluorinated groups on the activitiy and stability of the catalytic system", *Tetrahedron*, 58, 3877-3888.
- MEERWEIN, H. ve SCHMIDT, R., 1925. "Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen", *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 444, 221-238.
- MEYER, T.B. ve MC CLEVERTY, J.A., 2003. Comprehensive Coordination Chemistry II, *Elsevier*, 9.
- MESSLER, G.L. ve TARR, D.A., 1999. Inorganic Chemistry, (N. KARACAN ve P. GÜRKAN, editör). *Inorganik Kimya, 2.baskı, Palme Yayıncılık*, Ankara, 2002. s. 497-508.

- MONTERO, G., MARLOWE, T., SMITH, B. ve BECK, K., 1996. Solubility of Disperse Dyestuff in Supercritical CO₂. *North Caroline State University, U.S.A.*
- NAKAMURA, H., LINCLAU, B. ve CURRAN, D. P. 2001. "Fluorous triphasic reactions: Transportative deprotection of fluorinated silyl ethers with concomitant purification", *J. Am. Chem. Soc.* 123, 10119-10120.
- NANNO, T., SAKAI, N., NOZAKI, K. ve TAKAYA, H., 1995. Asymmetric Hydroformylation of Sulfur-Containing Olefins Catalyzed by BINAPHOS-Rh(I) Complexes. *Tetrahedron Asymmetry*, 6(10) : 2583-2591.
- NOGRADI, M., 1987. Stereoselective Synthesis. *VCH, Weinheim-New York*, 55-85s.
- NOVAK, Z. ve KNEZ Z., 2000. Supercritical Drying-Key to Various Application of Aerogels. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 1: 231-236.
- NOZAKI, K., LI, W., HORIUCHI, T. ve TAKAYA, H., 1997a. Asymmetric Hydroformylation of Allylic Alcohols Catalyzed by Rh(I)- (R,S)-BINAPHOS. *Tetrahedron Letters*, 38 (26) : 4611-4614.
- NOZAKI, K., NANNO, T. ve TAKAYA, H., 1997b. Asymmetric Hydroformylation Catalyzed by an Rh(I)-(R,S)-BINAPHOS Complex: Substituent Effects in Olefins on the Regioselectivity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 527: 10-108.
- NOZAKI, K., SAKAI, N., NANNO, T., HIGASHIJIMA, T., MANO, S., HORIUCHI, T. ve TAKAYA, H., 1997c. Highly Enantioselective Hydroformylation of Olefins Catalyzed by Rhodium(I) Complexes of New Chiral Phosphine-Phosphite Ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 119: 4413-4423.
- OEHME, G., GRASSERT, I., ZIEGLER, S., MEISEL, R. ve FURHMANN, H., 1998. "Catalytic asymmetric hydrogenation in micellar media with amphiphilic and non-amphiphilic ligands", *Cat. Today*, 42, 459-470.
- OSBORN, J.A., JARDINE, F.H., YOUNG, J.F. ve WILKINSON, G.J., 1966. "The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions there of including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives", *J. Chem. Soc. A.*, 1711-1732.

- OSBORN, J.A., JARDINE, F.H., YOUNG, J.F. ve WILKINSON, G.J., 1966. "The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions there of including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives", *J. Chem. Soc. A.*, 1711-1732.
- OWEN, J.C. ve KATRIN, P., 2000. Solubility and Fractionation of Lipids Using Subcritical R134a. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 2: 567-572.
- PALO, D.R. ve ERKEY, C., 1998a. "Solubility of dichlorobis(triphenylphosphine) nickel(II) in supercritical carbon dioxide", *J.Chem. Eng. Data*, 43, 47-48.
- PALO, D.R. ve ERKEY, C., 1998b. Homogenous Catalytic Hydroformylation of 1-Octane in Supercritical Carbon Dioxide Using a Novel Rhodium Catalyst with Fluorinated Arylphosphine Ligands. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37: 4203-4206.
- PETRUCCI, R.H. ve HARWOOD, W.S., 1995. Genel Kimya 2 (T. UYAR editör). 6. Baskı, *Palme Yayıncılık*, Ankara, s.541.
- PLACIN, F., DESVERGNE, J.P. ve CANSSELL, F., 2000. Organic Physical Aerogel Elaboration Using Supercritical Fluids. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1 : 211-214.
- POZZI, G. ve SHEPPERSON, I., 2003. "Fluorous chiral ligands for novel catalytic systems", *CNR-Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari*, 10s.
- PROCEEDINGS of THE 7th MEETING on SUPERCRITICAL FLUIDS, 2000. (M. Perrut and E. Revechon Chairmen), I.S.A.S.F. Antibes / Juan-Les-Pins, France, Vol. I-II.
- REDDY, V.S. ve KATTI, K.V., 1994. "Transition metal chemistry of Main Group Hydrazides. 7. Synthesis and Coordination Chemistry of Bis(dichlorophosphino)dimethylhydrazine", *Inorg.Chem.*, 33, 2695-2696.

- REDDY, V.S., KATTI, K.V. ve BARNES, C.L., 1995. "Transition metal chemistry of main group hydrazides. 16. (Phospanyl)hydrazines $R_2PN(Me)N(Me)PR_2$ as a novel class of chelating Bis(phosphines). Synthesis, Coordination chemistry, and X-ray structures of $cis-[PdCl_2\{(p-BrC_6H_4O)_2PN(Me)N(Me)P(OC_6H_4Br-p)_2\}]$ ". *Inorganic Chemistry*, 34, 5483-5488.
- REED, T.M., 1964. Fluorine Chemistry Vol 5 (Ed: Simmons, J. H.), *Academic Press*, New York, 133.
- REVERCHON, E. ve PERRUT, M., 2000. Particle Design Using Supercritical Fluids: Review and Examples. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 3-20.
- RICHTER, B., DEELMAN, J-B. ve KOTEN G.V., 1999. Fluorous Biphasic Hydrogenation of 1-Alkenes Using Novel Fluorous Derivatives of Wilkinson's Catalysts. *Journal of Molecular Catalysts A : Chemical*, 145: 317-321.
- RICHTER, B., WOLF, E., VAN KOTEN, G. ve DEELMEN, B.J., 2000. "Synthesis and properties of a novel family of fluorous triphenylphosphine derivatives", *J. Org. Chem.*, 65, 3885-3893.
- RIESS, J.G., 2002. "Fluorous micro- and nanophases with a biomedical perspective", *Tetrahedron*, 58, 4113-4131.
- ROBERT, F., OEHME, G., GRASSERT, I. ve SINOU, D., 2000. "Influence of amphiphile concentration on the enantioselectivity in the rhodium-catalyzed reduction of unsaturated substrates in water", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 156, 127-132.
- ROCABOY, C., BAUER, W. ve GLADYSZ, J.A., 2000a. "Convenient syntheses of a family of easily recoverable fluorous primary, second, and tertiary aliphatic amines $NH_{3-x}((CH_2)_m(CF_2)_7CF_3)_x$ ($m = 3-5$; $x = 1-3$); Fine tuning of basicities and fluorous phase affinities", *Eur. J. Org. Chem.*, 14, 2621-2628.
- ROCABOY, C., RUTHERFORD, D., BENNETT, B.L. ve GLADYSZ, J.A., 2000b. "Strategy and design in fluorous phase immobilization: A systematic study of the effect of "Pony Tails" $(CH_2)_3(CF_2)_{n-1}CF_3$ upon the partition coefficients of benzenoid compounds", *J. Phys. Org. Chem.*, 596-603.

- SAKAI, N., MANO, S., NOZAKI, K. ve TAKAYA, H., 1993. Highly Enantioselective Hydroformylation of Olefins Catalyzed by New Phosphinephosphite-Rh(1) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115: 7033-7034.
- SAKAI, N., NOZAKI, K. ve TAKAYA, H., J. 1994. Asymmetric Hydroformylation of 1,2-Disubstituted Olefins Catalyzed by Chiral Phosphinephosphite-Rhodium(1) Complexes. *Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 395-396s.
- SATICI, H., 1996. "Su Kullanmadan Süperkritik CO₂ ile Boyama". *Gemsan Teknik Bülteni*, Istanbul, 18: 10-11.
- SAUS, W., KNITTEL, D. ve SCHOLLMAYER, E., 1993. Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide. *Textile Research Journal*, New Jersey 63 (3) : 135-142.
- SCHROCK, R. ve OSBORN, J.A., 1971. Preparation And Properties Of Some Cationic Complexes Of Rhodium (I) And Rhodium (II). *Journal Of The American Chemical Society*, 93(10): 2397-2407.
- SCHROCK, R.R. ve OSBORN, J.A., 1976. "Catalytic hydrogenation using cationic rhodium complexes. I. Evolution of the catalytic system and the hydrogenation of olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2134-2143.
- SEARS, F.W., ZEMANSKY, M.W. ve YOUNG, H.D., 1991. College Physics. Addison-Wesley Publishing Company, 7th Edition, U.S.A.
- SELLIN, M.F., BACH, I., WEBSTER, J.M., MONTILLA, F., ROSA, V. ve COLE-HAMILTON, D.J., 2002. "Hydroformylation of alkenes in supercritical carbon dioxide catalysed by rhodium trialkylphosphine complexes", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 24, 4569-4576.
- SHIBAHARA, F., NOZAKI, K., MATSUO, T. ve HIYAMA, T., 2002. Asymmetric Hydroformylation with Highly Crosslinked Polystyrene - Supported (R,S)-BINAPHOS-Rh(I) Complexes: The Effect of Immobilization Position. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, 12:1825-1827.

- SHIM, J.J., KIM, C.H., LEE, K.H., PARK, J.Y., LEE, G.S. ve SUNG, J.K., 2000. Dye Sorption of Polymeric Textile in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 281-290.
- SHRIVER D.F., ATKINS, P.W. ve LANGFORD, C.H., 1994. Inorganic Chemistry. Second Edition, *Oxford University Press*, Oxford, p.709-737.
- SHRIVER, D.F. ve ATKINS, P.W., 1999. *Anorganik Kimya* (Çeviri Editörü: Özkar, S.), *Bilim Yayıncılık*, Ankara.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. ve NIEMAN T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis, (E. KILIÇ editör). Enstrumental Analiz İlkeleri, *Bilim Yayıncılık*, 1.baskı, s.366, 768-777.
- SKOOG, D.A., WEST, D.M. ve HOLLER, F.J., 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publishing, Seventh Edition, 718- 721s.
- SMART, B.E., 1994. Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications, *Pelnum Press*, New York, 57.
- SOOS, T., BENNET, B.L., RUTHERFORD, D., BARTHEL-ROSA, L.P. ve GLADYSZ, J.A., 2001. "Synthesis, reactivity and metal complexes of fluorous triarylphosphines of the formula $P(p-C_6H_4(CH_2)_3(CF_2)_{n-1}CF_3)_3$ ($n = 6, 8, 10$)", *Organometallics*, 20, 3079-3086.
- SPESSARD, G.O. ve MIESSLER, G.L., 1997. Organometallic Chemistry, Prentice-Hall, *New Jersey*, 246-298S.
- STANG, L.S., MEIER, R., ROCABOY, C. ve GLADYSZ, J.A., 2003. "Convenient syntheses of fluorous phenols of the formula $HOC_6H_5-n((CH_2)_3(CF_2)_7CF_3)_n$ ($n = 1,2$) and the corresponding triarylphosphites", *J. Fluorine Chem.*, 119, 141-149.
- ŞIŞMAN, F.Y., 2007. "Süperkritik Co₂ Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması", *Doktora Tezi*, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enst., Eskişehir.

- SUOMALAINEN, P., PAKKANEN, T.A., JAASKELAINEN, S., HAUKKA, M., REINIUS, H.K. ve ark. 2001. Hydroformylation of 1- Hexene and Propene with in situ formed Rhodium Phosphine Catalysts. *Journal of Molecular Catalysts A : Chemical*, 169: 67-78.
- TIDDY, G.J.T., 1985. Modern Trends of Colloids Science in Chemistry and Biology (Ed: Eicke, H. F.), *Birkhäuser Verlag Publishers*, Basel, 148.
- TRISTANY, M., COURMARCEL, J. ve DIEUDONNE, P., 2006. “Palladium nanoparticles entrapped in heavily fluorinated compounds”, *Chem. Mater.*, 18, 716-722.
- TRZECIAK, A.M. ve ZIOLKOWSKI, J.J., 1999. “Perspectives of Rhodium organometallic catalysis. Fundamental and applied aspects of hydroformylation, Coordination”, *Chemistry Reviews*, 190 – 192, 883 – 900.
- TUNALI, N. K. ve ÖZKAR, S., 1999. Anorganik Kimya, *Gazi Kitapevi*, Ankara, s.403-444, 512-513.
- TUNALI, N. K. ve ÖZKAR, S., 2005. Anorganik Kimya, *Gazi Kitapevi*, Ankara.
- TÜRK, H., 2001. “Dendrimerler: Sentezi, Yapıları ve Potansiyel Uygulama Alanları” Seminer Notları.
- VAN DEN BROEKE, J., DEELMAN, B.J. ve VAN KOTEN, G., 2001. “Tetrakis{3,5-Bis(Perfluorohexyl)Phenyl}Borate: A Highly Fluorous Anion”, *Tetrahedron Letters*, 42: 8085-8087.
- VAN LEEUWEN, P., 2004. “Homogeneous Catalysis”, *Kluwer Academic Publishers*, Netherlands.
- WAGNER, K-D., DAHMEN N. ve DINJUS, E., 2000. Solubility of Triphenylphosphine, Tris(p-fluorophenyl)phosphine, Tris(pentafluorophenyl) phosphine, and Tris(p-trifluoromethylphenyl)phosphine in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 45: 672-677.
- WALDEN, P., 1914. Bull. Acad. Imper.Sci. (St Petersburg), 1800.

- WAN, K.T. ve DAVIS, M.E., 1994. "Asymmetric synthesis of naproxen by supported aqueous phase catalysis", *J. Catal.*, 148, 1-8.
- WATKINS, J.J. ve MCCARTHY, T.J., 1995. "Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂", *Chem. Mater.*, 7, 1991.
- WHITE, M.C., DOYLE, A.G. ve JACOBSEN, E.N., 2001. "A synthetically useful, selfassembling MMO mimic system for catalytic alkene epoxidation with aqueous H₂O₂", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 7194-7195.
- WILKENS, J.S., LEVISKY, J.A., WILSON, R.A. ve HUSSEY, C.L., 1982. "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of roomtemperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis", *Inorg. Chem.*, 21, 1263-1264.
- WINCENT, J.M., RABION, A., YACHANDRA, V.K. ve FISH, R.H., 1997. "Fluorous biphasic catalysis: complexation of 1,4,7-[C₈F₁₇(CH₂)₃]₃-1,4,7-triazacyclononane with [M(C₈F₁₇(CH₂)₂CO₂)₂] (M = Mn, Co) to Provide perfluoroheptane-soluble catalysts for alkane and alkene functionalization in the presence of *t*-BuOOH and O₂", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2346-2349.
- WINCENT, J.M., RABION, A., YACHANDRA, V.K. ve FISH, R.H., 2001. "Fluorous biphasic catalysis. 2. Synthesis of fluoroonytailed amine ligands along with fluoroonytailed carboxylate synthons, [M(C₈F₁₇(CH₂)₂CO₂)₂] (M =Mn²⁺ or Co²⁺): Demonstration of a perfluoroheptane soluble precatalyst for alkane and alkene functionalization in the presence of tert-butyl hydroperoxide and oxygen gas", *Can. J. Chem.*, 79, 888-895.
- WRZYSZCZ, J., ZAWADZKI, M. ve TRZECIAK, A.M., 2002. "Rhodium complexes supported on zinc aluminate spinel as catalysts for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 189, 203 – 210.
- XIAO, J., NEFKENS, S.C.A., JESSOP, P.G., IKARIYA, T. ve NOYORI, R., 1996. "Asymmetric hydrogenation of alpha, beta-unsaturated carboxylic acids in supercritical carbon dioxide", *Tetrahedron Lett.*, 37, 2813–2816.

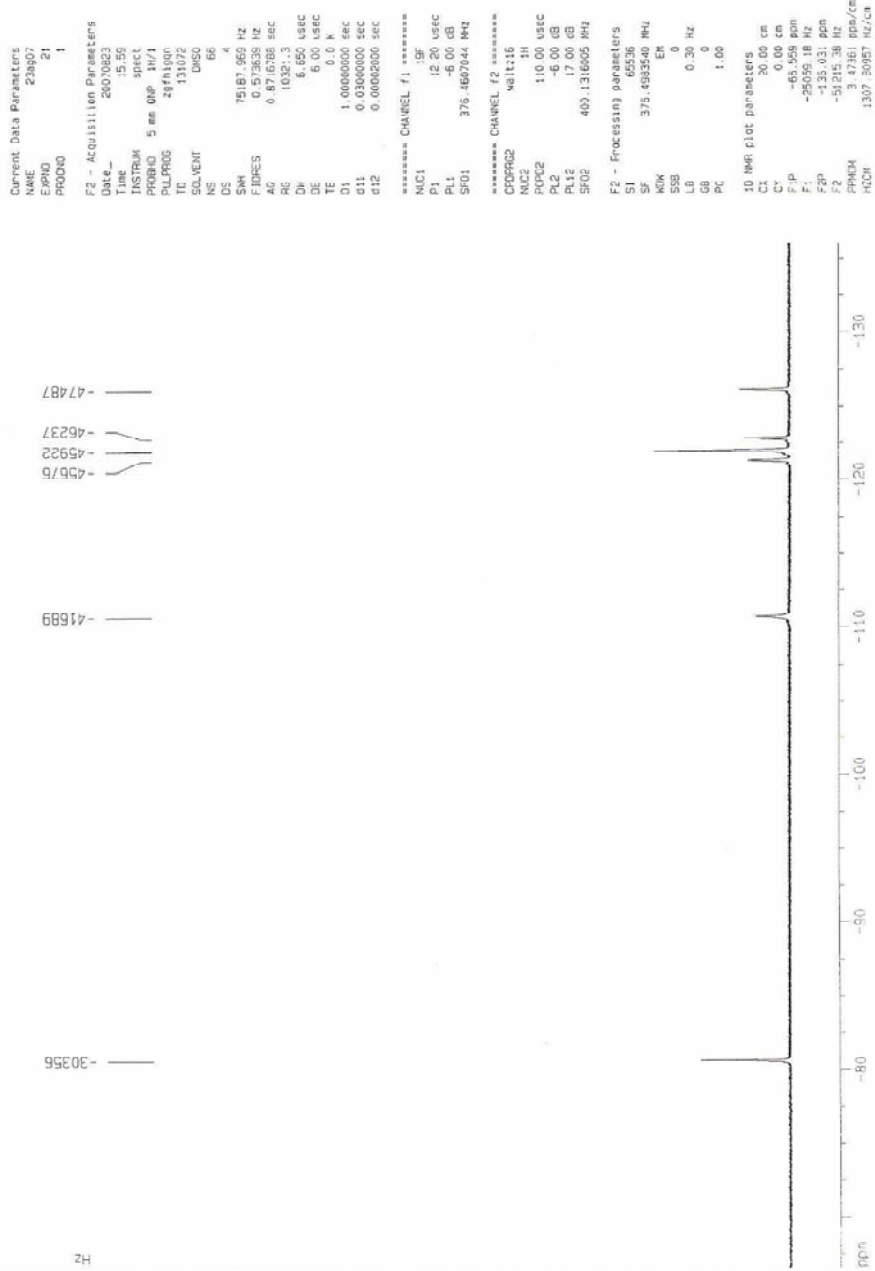
- YEUNG, L.K. ve CROOKS, R.M., 2000. "Heck heterocoupling within a dendritic nanoreactor", *Nano Lett.*, 1, 14-17.
- YOUNG, J.F., OSBORN, J.A., JARDINE, F.H. ve WILKINSON, G.J., 1965. "Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 131-132.
- YU, Y., 1998. "Synthesis, Structure and Properties of some Chiral-at-metal Transition metal organometallics". Ph.D.Thesis. Dep.of Chem. Memorial Univ.of Newfoundland, Canada.
- ZHANG, Q., LUO, Z. Y. ve CURRAN, D. P., 2000. "Separation of 'light fluoros' reagents and catalysts by fluoros solid-phase extraction: Synthesis and study of a family of triarylphosphines bearing linear and branched fluoros tags", *J. Org. Chem.* 65, 8866-8873.
- ZHANG, W., CURRAN, D. P. ve CHEN, C. H.-T., 2002. *Tetrahedron*, 58 , 3871-3875.
- ZHAO, F., IKUSHIMA, Y., CHATTERJEE, M., SATO, O. ve ARAI, M., 2003. "Hydrogenation of an alpha,beta-unsaturated aldehyde catalyzed with ruthenium complexes with different fluorinated phosphine compounds in supercritical carbon dioxide and conventional organic solvents", *J. Supercrit. Fluids*, 27, 65-72.
- ZHAO, F., FUJITA, S.I., SUN, J., IKUSHIMA, Y. ve ARAI, M., 2004. "Carbon dioxide expanded liquid substrate phase: An effective medium for selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol", *Chem. Commun.*, 2326-2327.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Mersin’de doğdum. İlkokulu İleri İlkokulunda, orta ve lise öğrenimimi Özel Toros Kolejinde tamamladım. Lisans eğitimime 1992 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde başladım. 1995 yılında staj ve teknik gezi amaçlı öğrenci değişim programı ile Hollanda Eindhoven Technical University’de bulundum. 1996 yılında Lisans Bitirme Tezi sunum birinciliği ödülünü almaya hak kazanarak aynı yıl Lisans öğrenimimi tamamladım. Yine aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladım. 1997 yılının Haziran ayında aynı bölüme Araştırma görevlisi olarak atandım. Yüksek lisans tez çalışmamı 1999 yılında tamamladım. 1999-2001 yıllarında Yedek Subay olarak Askerlik Hizmetimi yerine getirdim. 2002 Şubat ayında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim dalında Doktora çalışmasına başladım. 2002 yılı Haziran ayında 35. madde ile geçici görevlendirilmeyle Çukurova Üniversitesine Araştırma Görevlisi olarak atandım. Bu süre içinde değişik araştırma projelerinde görevler alarak Ulusal Kimya Kongrelerine katıldım. Doktora tez konumla ilgili olarak, 2007 yılında 1. Ulusal Anorganik Kimya Günlerinde sunmuş olduğum poster bildirisi ile birincilik ödülünü almaya hak kazandım. Doktora tez çalışması sonrasında asıl kadromun bulunduğu Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesine tekrar atanarak görevime devam edeceğim.

EK 1. NMR ve FT-IR SPEKTRUMLARI

EK 1.1. RfPCI bileşiğine ait ¹⁹F-NMR [(-130) – (-70) ppm] spektrumu



EK 1.2. RfPcl bileşğine ait ^{31}P -NMR [100 – (-100) ppm] spektrumu

```

Current Data Parameters
NAME      239g07
EXPNO    20
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20070825
Time      17:41
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zgpg30
TD        65536
SOLVENT   CDCl3
NS         808
DS         4
SWH        64078.05 Hz
FIDRES     0.390000 Hz
AQ         0.5046772 sec
RG         5160.6
DE         7.700 usec
TE         6.00 usec
TE        0.0 K
D1         0.30000001 sec
d11        0.03000000 sec
DELTA     0.20000002 sec
ACQRES    0.00000000 sec
AQRMSK    0.01000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1       31P
P1         5.40 usec
PL1        -4.00 dB
SFO1       161.967442 MHz

***** CHANNEL f2 *****
CPDPRG2   waltz16
NUC2       13C
P2         110.00 usec
PL2        -6.00 dB
PL12       17.00 dB
PL13       19.00 dB
SFO2       400.1315000 MHz

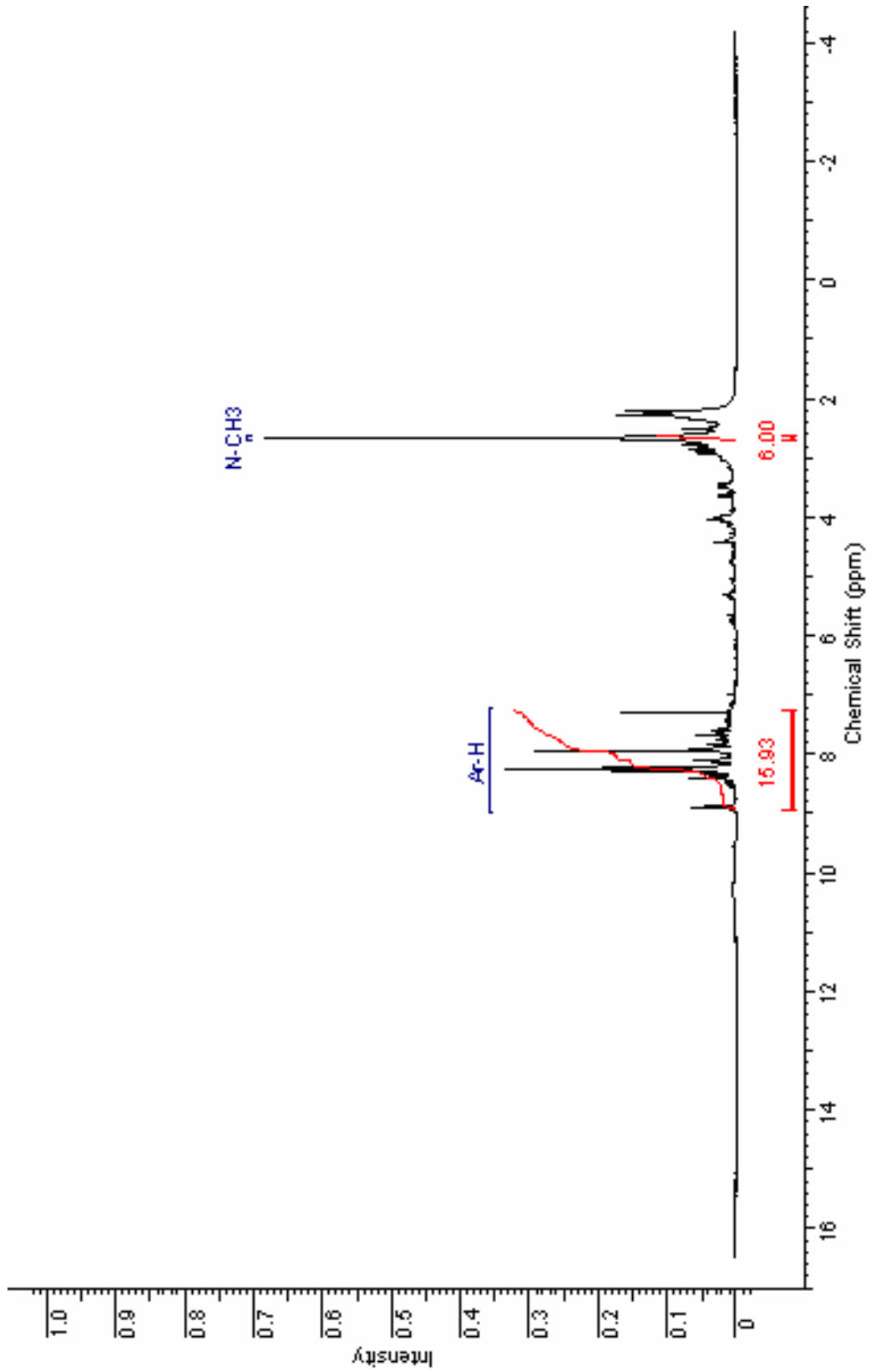
F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         161.9750200 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40

1D NMR plot parameters
CX         20.00 cm
CY         0.00 cm
FIDRES     34.150 ppm
F1         5031.41 Hz
F2P        13.349 ppm
F2         2162.14 Hz
PPHCH      1.04005 ppm/cm
HZCN       166.46559 Hz/cm
    
```

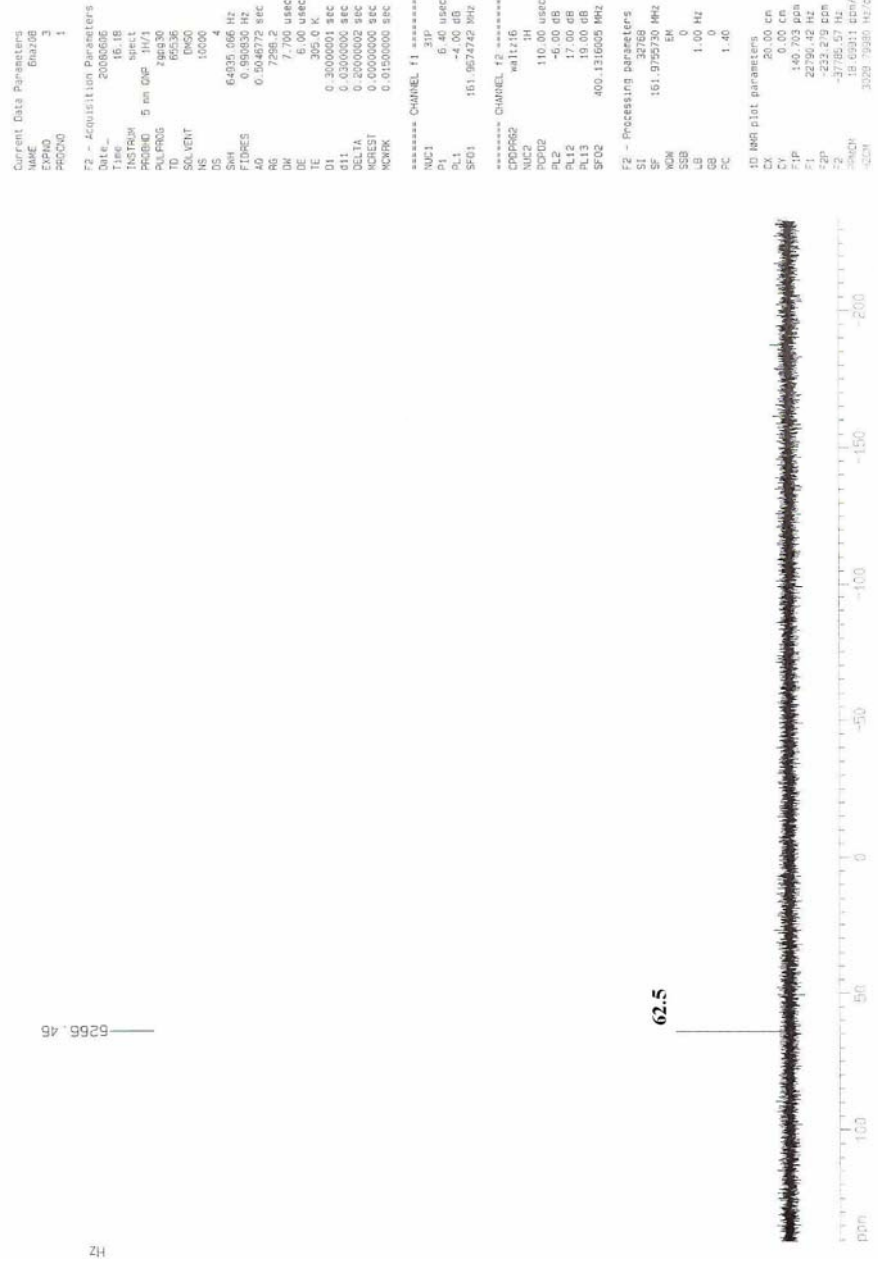
4266.66
Hz



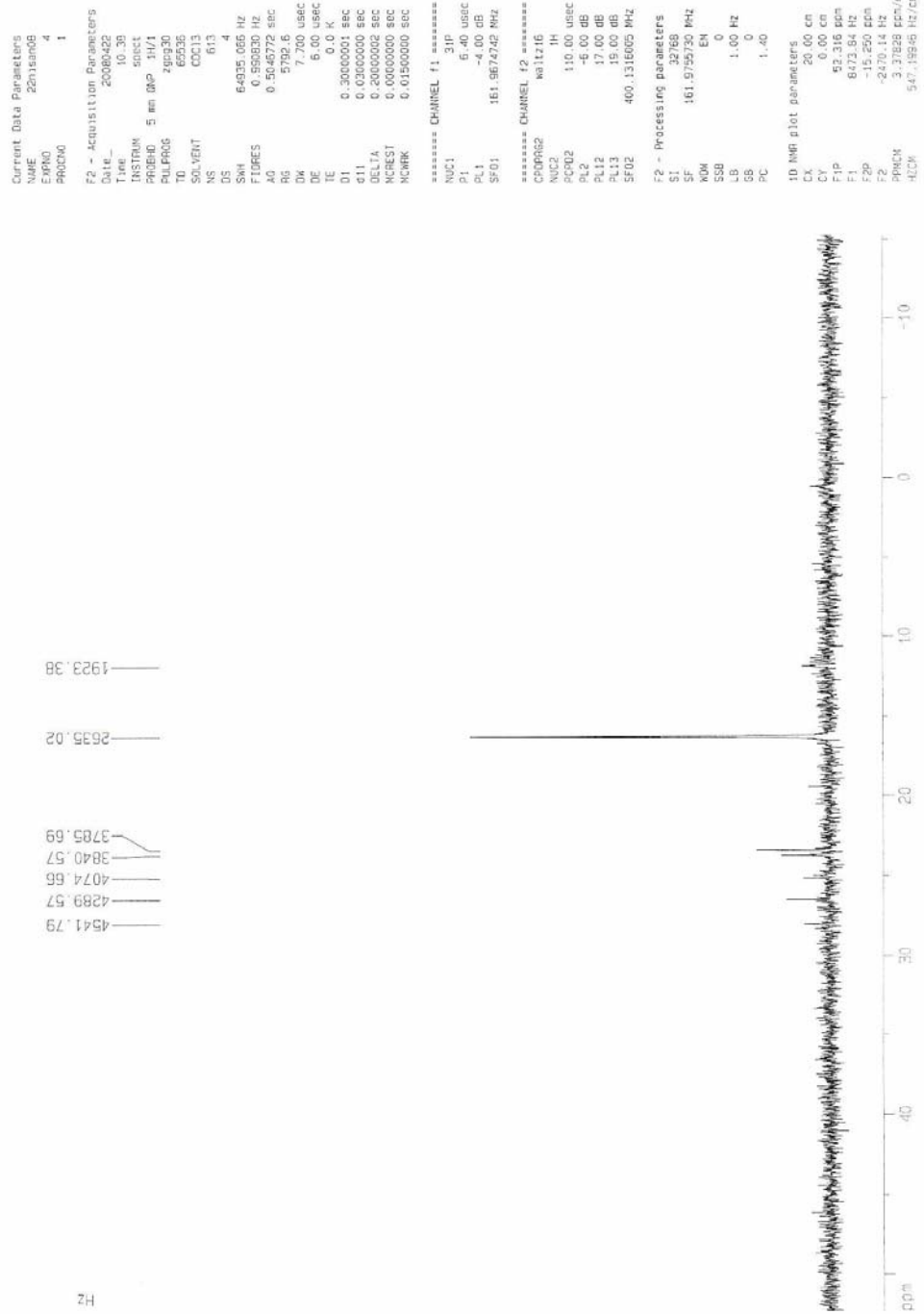
EK 1.3. L₁ bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



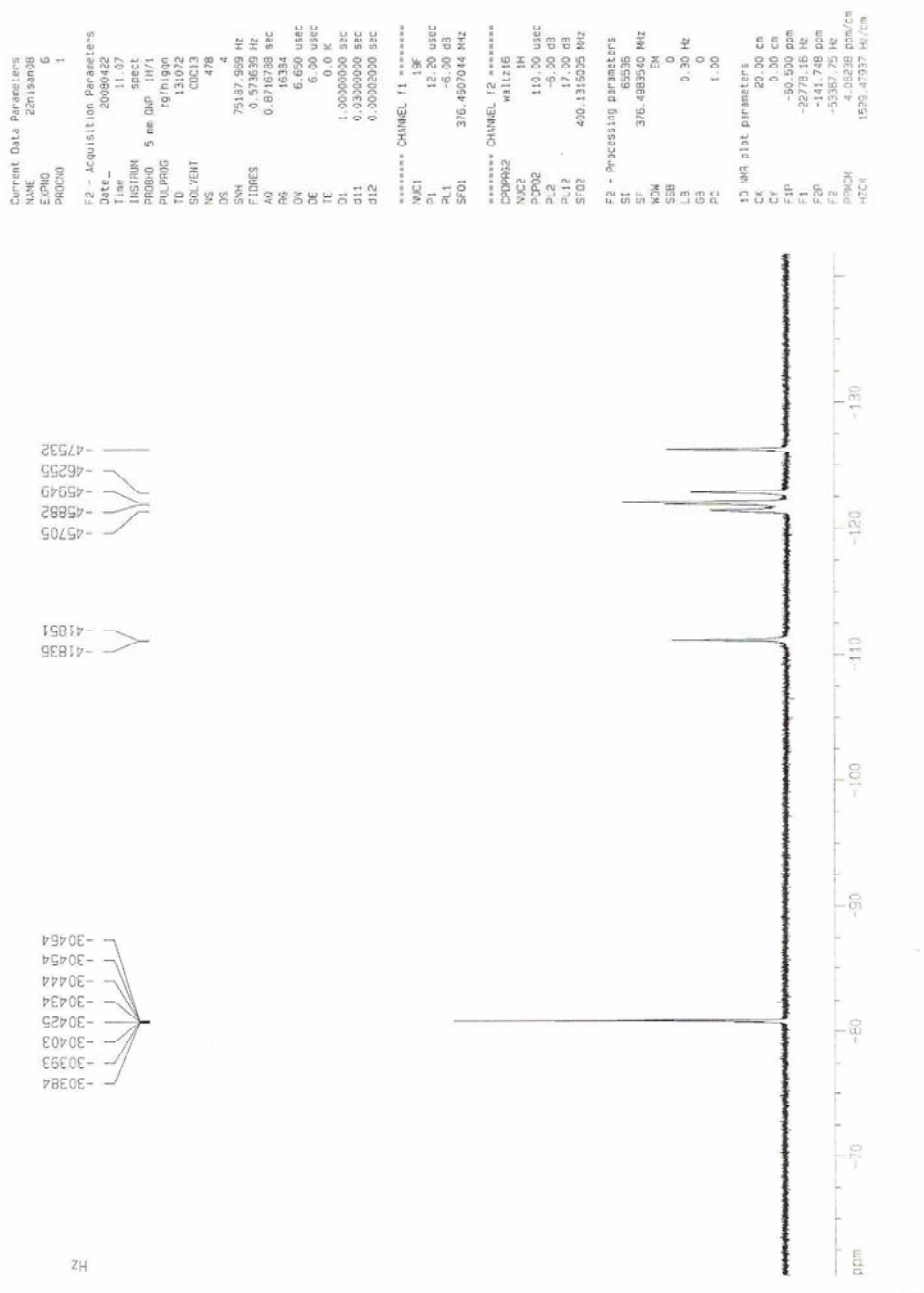
EK 1.4. L₁ bileşiğine ait ³¹P NMR spektrumu



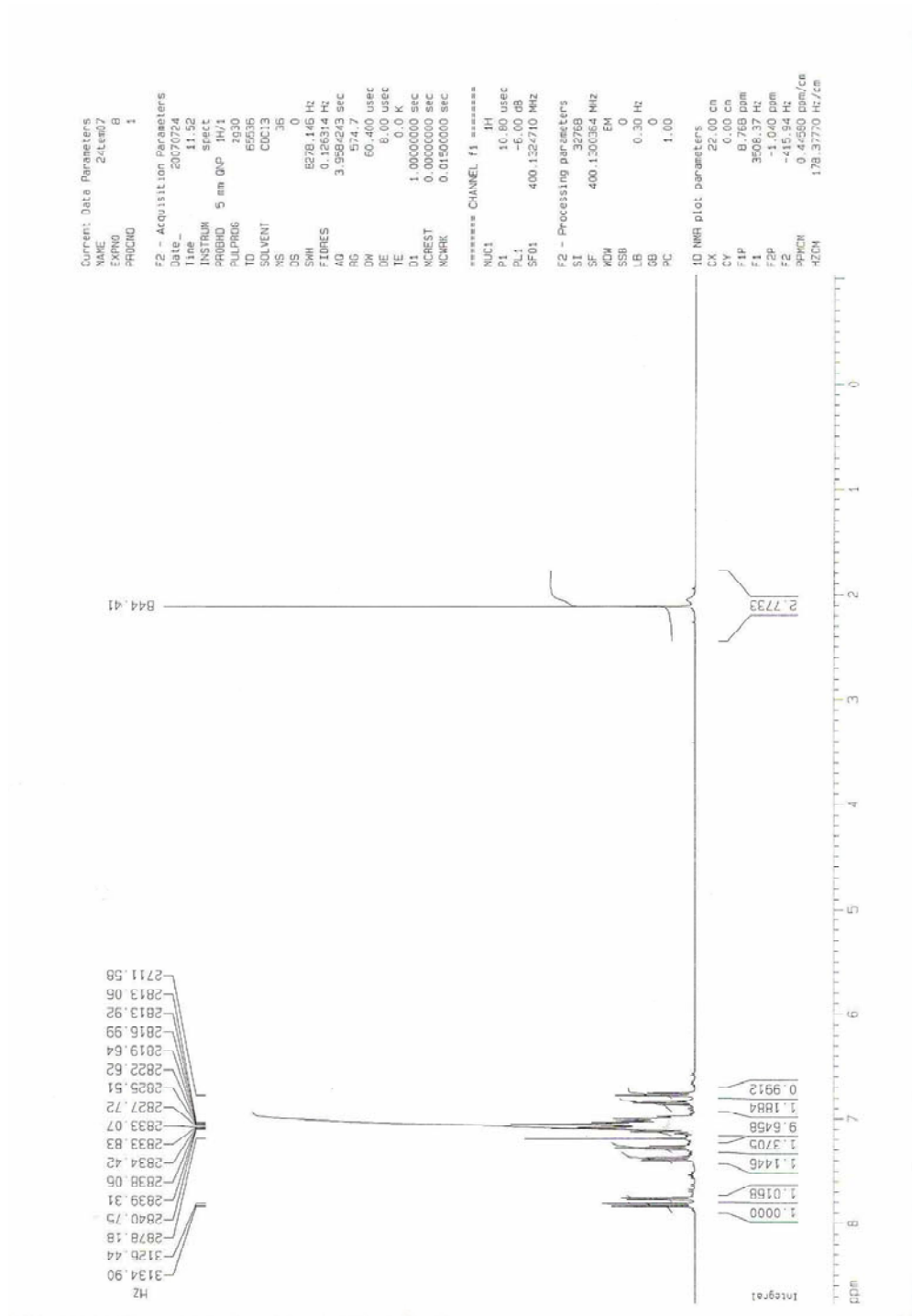
EK 1.5. L₁ bileşiğinin oksitlenmiş haline ait ³¹P NMR spektrumu



EK 1.6. L₁ bileşiğine ait ¹⁹F NMR spektrumu

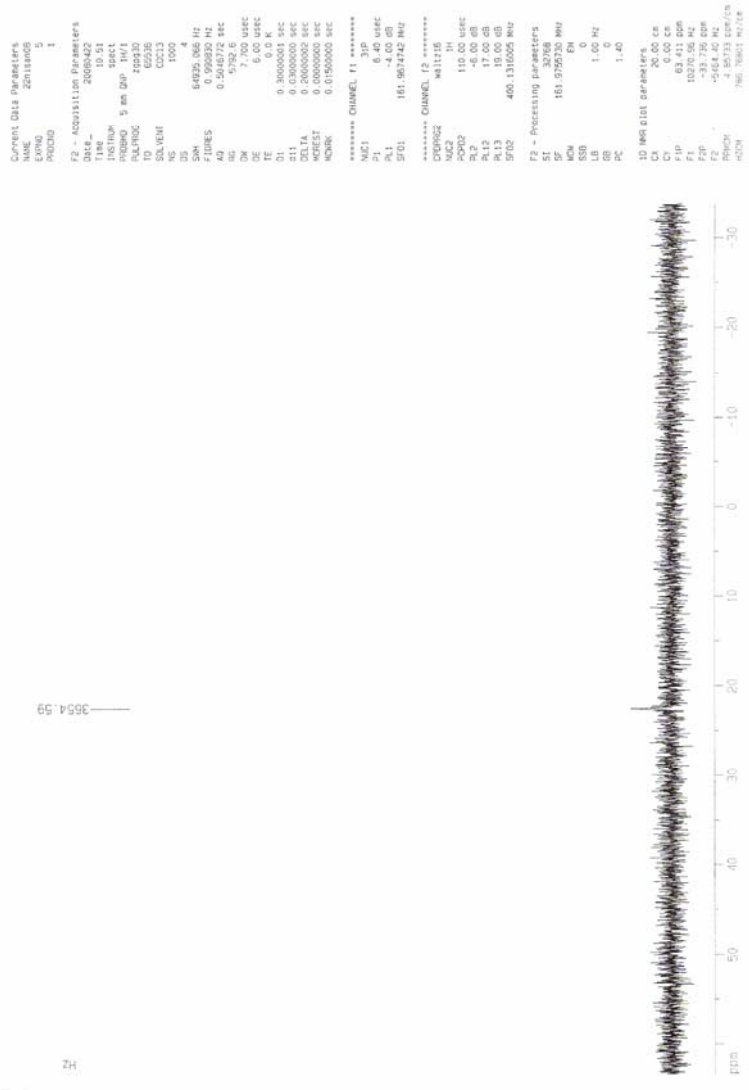


EK 1.7. L₂ bileşğine ait ¹H NMR spektrumu



EK 1.8. L₂ bileşiğinin oksitlenmiş haline ait ³¹P NMR spektrumu

26



EK 1.9. L3 bileşiğine ait ³¹P-NMR spektrumu

```

Current Data Parameters
NAME      20090422
EXPRO    20013908
PROCNO   1

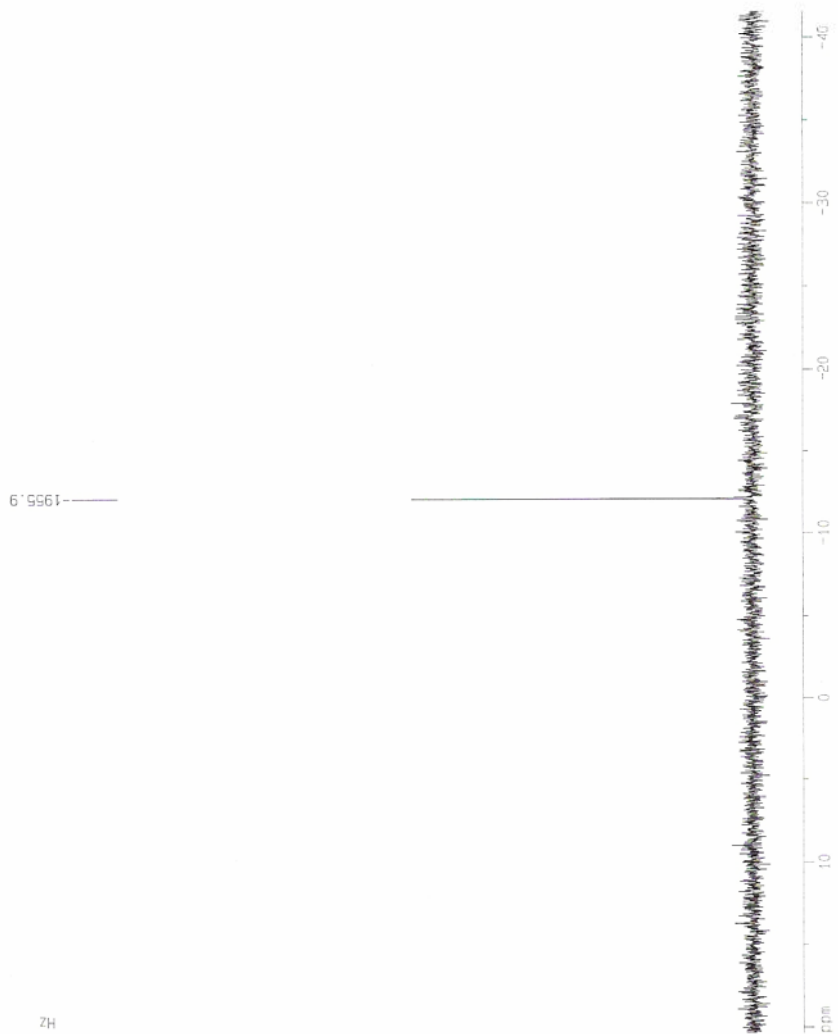
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20090422
Time     13.01
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm QNP 1H/1
PULPROG zgpg30
TD       65535
SOLVENT  CDCl3
NS       329
DS       4
SWH      64935.065 Hz
FIDRES   0.356280 Hz
AQ       0.304672 SEC
RG       640
DSB      7.760 usec
DE       6.00 usec
TE       0.0 K
D1       0.30000001 SEC
d11      0.03000000 SEC
DELTA    0.20000002 SEC
RGEST    0.00000000 SEC
RGMRK    0.01500000 SEC

***** CHANNEL f1 *****
NUC1     31P
P1       6.40 usec
PL1      -4.00 dB
SFO1     161.96742 MHz

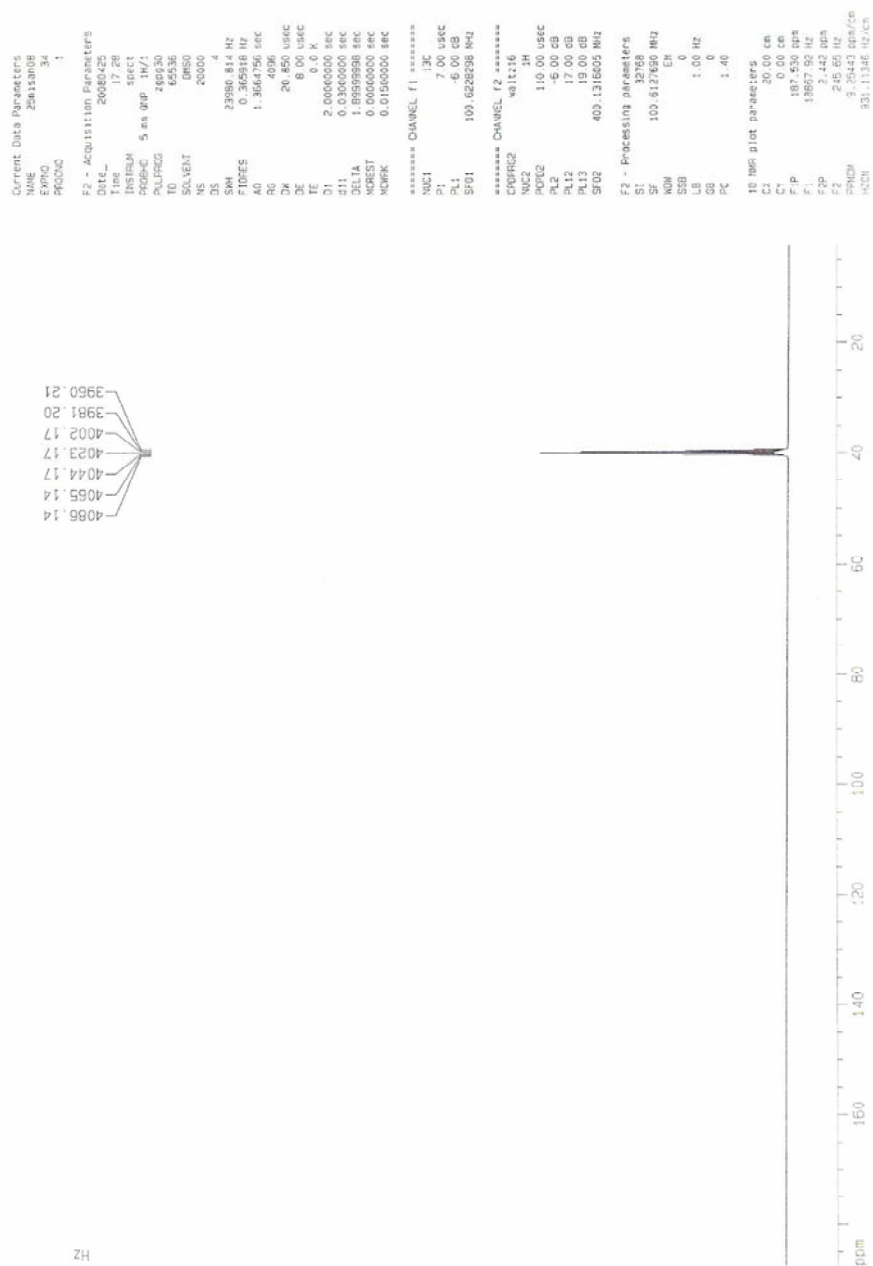
***** CHANNEL f2 *****
CPDPRG2 waltz16
NUC2
PCPD2    110.00 usec
PL2      -6.00 dB
PL12     17.00 dB
PL13     19.00 dB
SFO2     400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       161.96742 MHz
RG       640
KWD      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40

ID MHF plot parameters
CX       20.00 cm
CY       0.00 cm
F1       3093.59 Hz
F2       -41.646 ppm
PRWCH    3.00952 km/cx
GDM      501.96512 Hz/cx
    
```



EK 1.10. L₃ bileşiğine ait ¹²C NMR spektrumu



EK 1.11. L₃ bileşiğine ait ¹²C NMR spektrum detayı

```

Current Unit Parameters
NAME      25018008
EXPNO     34
PROCNO    1

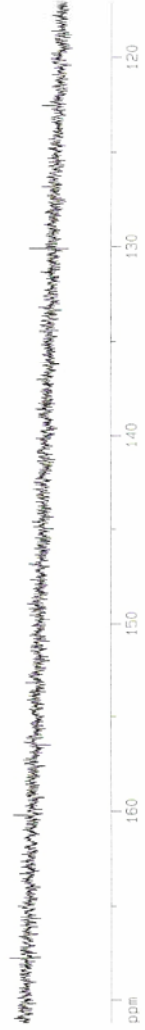
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20080425
Time      17:28
PROBHD    spect
PULPROG   zgpg30
PCPDPR02  5 mm QNP
TO        400300
SOLVENT   DMSO
NS        20000
DS        4
SMH       23980.814 Hz
FIDRES    0.369218 Hz
AQ        1.3664756 SEC
RG         400
DE        20.860 USEC
TE        0.0 K
D1         2.00000000 SEC
d11        0.03000000 SEC
DELTA     1.89599998 SEC
ACQRES    0.00000000 SEC
PCPDPR01  0.01500000 SEC

***** CHANNEL f1 *****
NUC1       13C
P1         7.00 USEC
PL1        -6.00 dB
SFO1       100.6282696 MHz

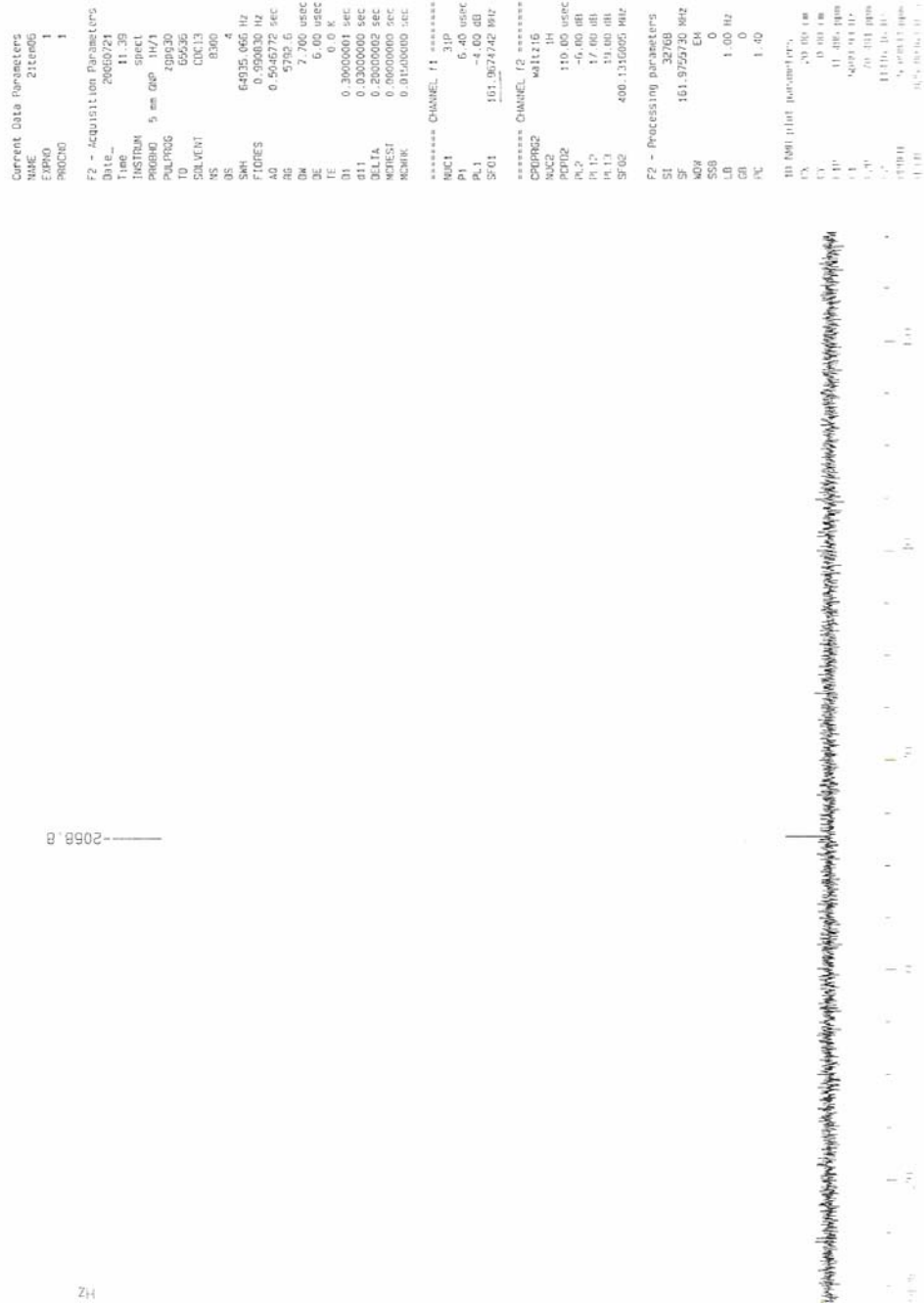
***** CHANNEL f2 *****
CPDPRG2   waltz16
NUC2       13C
P2         110.00 USEC
PL2        -6.00 dB
PL12       17.00 dB
PL13       19.00 dB
SFO2       400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40

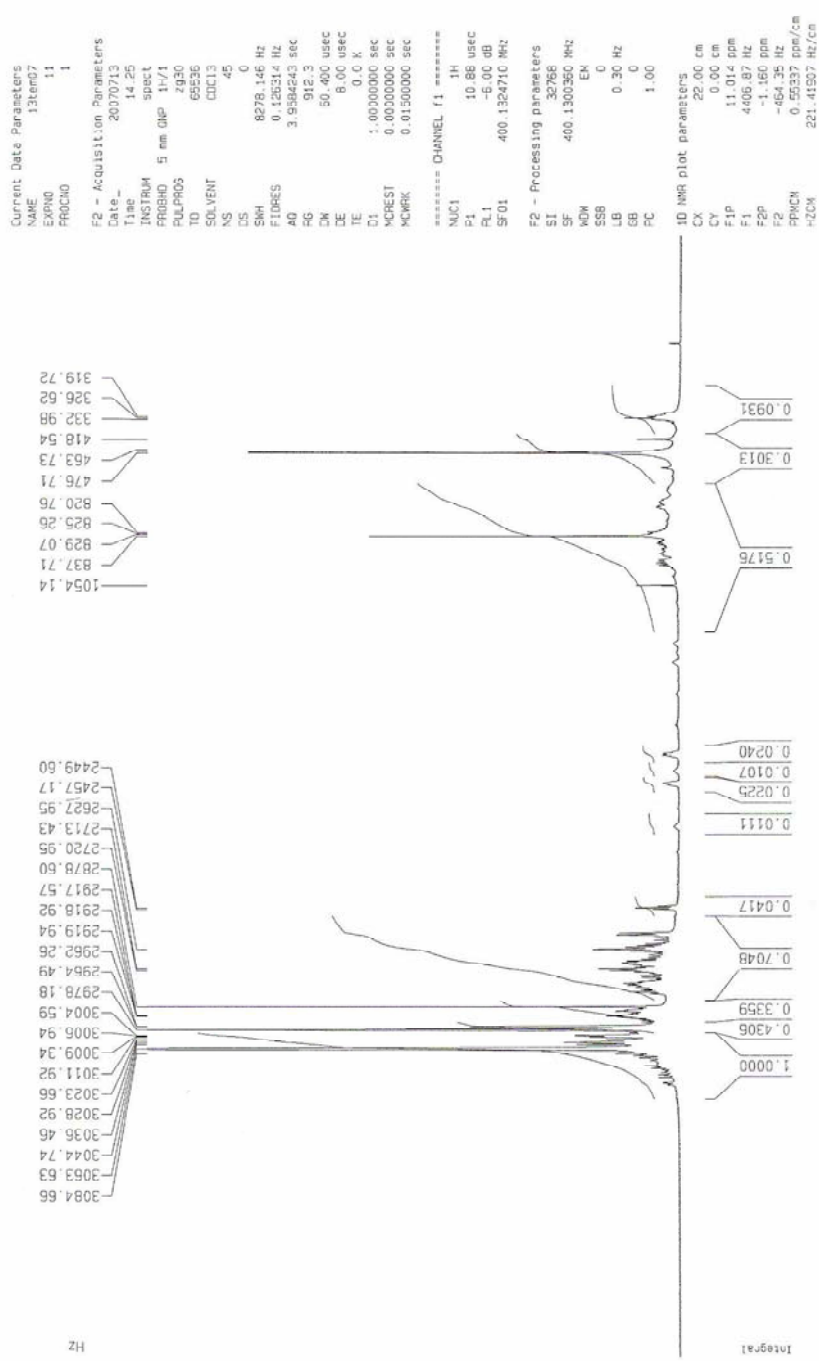
10 MHz list parameters
CA         20.00 cm
FIDRES     0.00 cm
F1P        131.320 cm
F1         17226.94 Hz
F2P        116.693 MHz
F2         11770.97 Hz
PACHECK    2.7137 ppm/cm
ITDCH      272.79843 Hz/cm
    
```



EK 1.12. L₄ bileşiğine ait ³¹P NMR spektrumu



EK 1.13. K₁ kompleks bileşiğe ait ¹H-NMR (10.0 – 0 ppm)



EK 1.14. K₂ kompleks bileşiğe ait ¹⁹F NMR spektrumu

```

Current Data Parameters
NAME      20110108
EXPNO    23
PROCNO    1

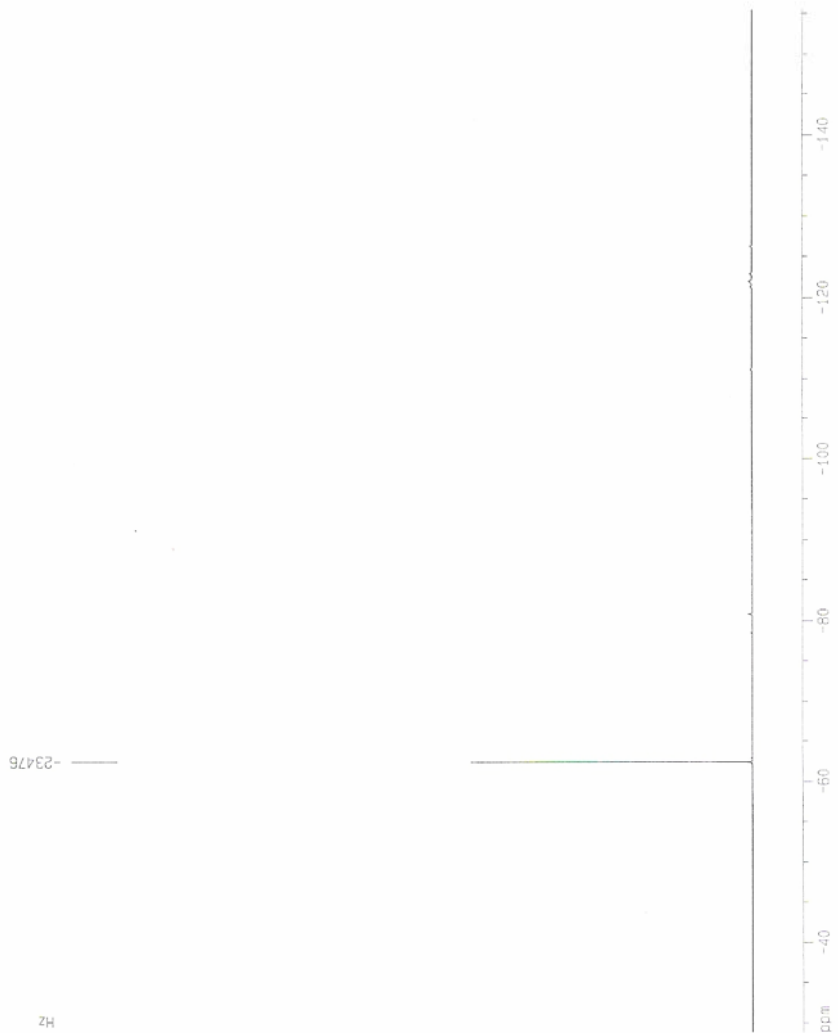
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20080422
Time      17:41
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zgpg30
TD         131072
SOLVENT    DMS-D6
NS         311
DS         4
SWH        75487.668 MHz
FIDRES     0.677359 MHz
AQ         0.6716768 sec
RG         13004
DM         6.550 uS/cyc
DE         6.00 uS/cyc
TE         0.0 K
D1         1.00000000 sec
d11        0.03000000 sec
d12        0.00002000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1       19F
P1         12.20 uS/cyc
PL1        -6.00 dB
SFO1       376.463044 MHz

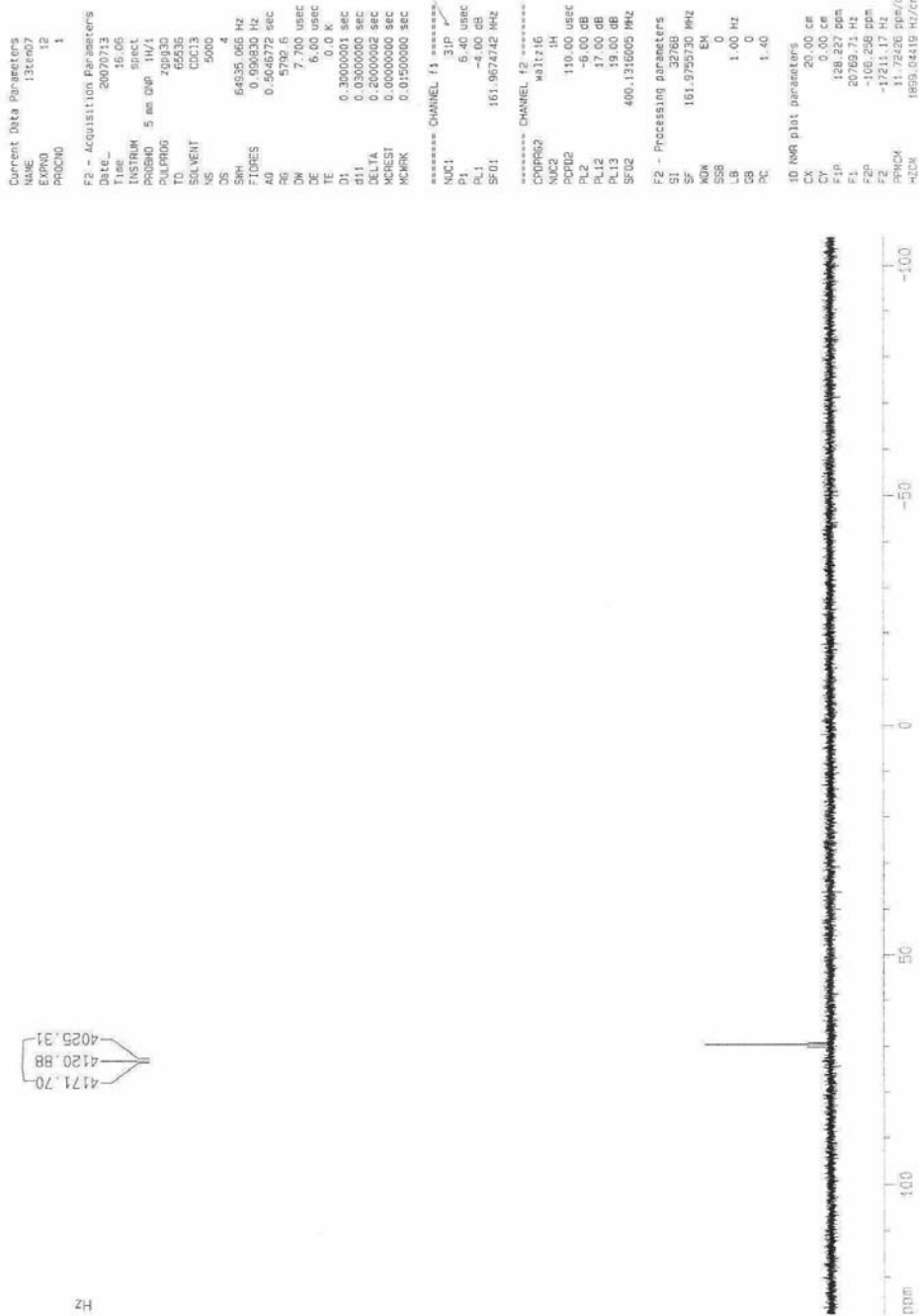
***** CHANNEL f2 *****
CPDPRG2   waltz16
NUC2       1H
PCPD2     110.00 uS/cyc
PL2        -6.00 dB
PL12       17.00 dB
SFO2       400.1316095 MHz

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         376.463540 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

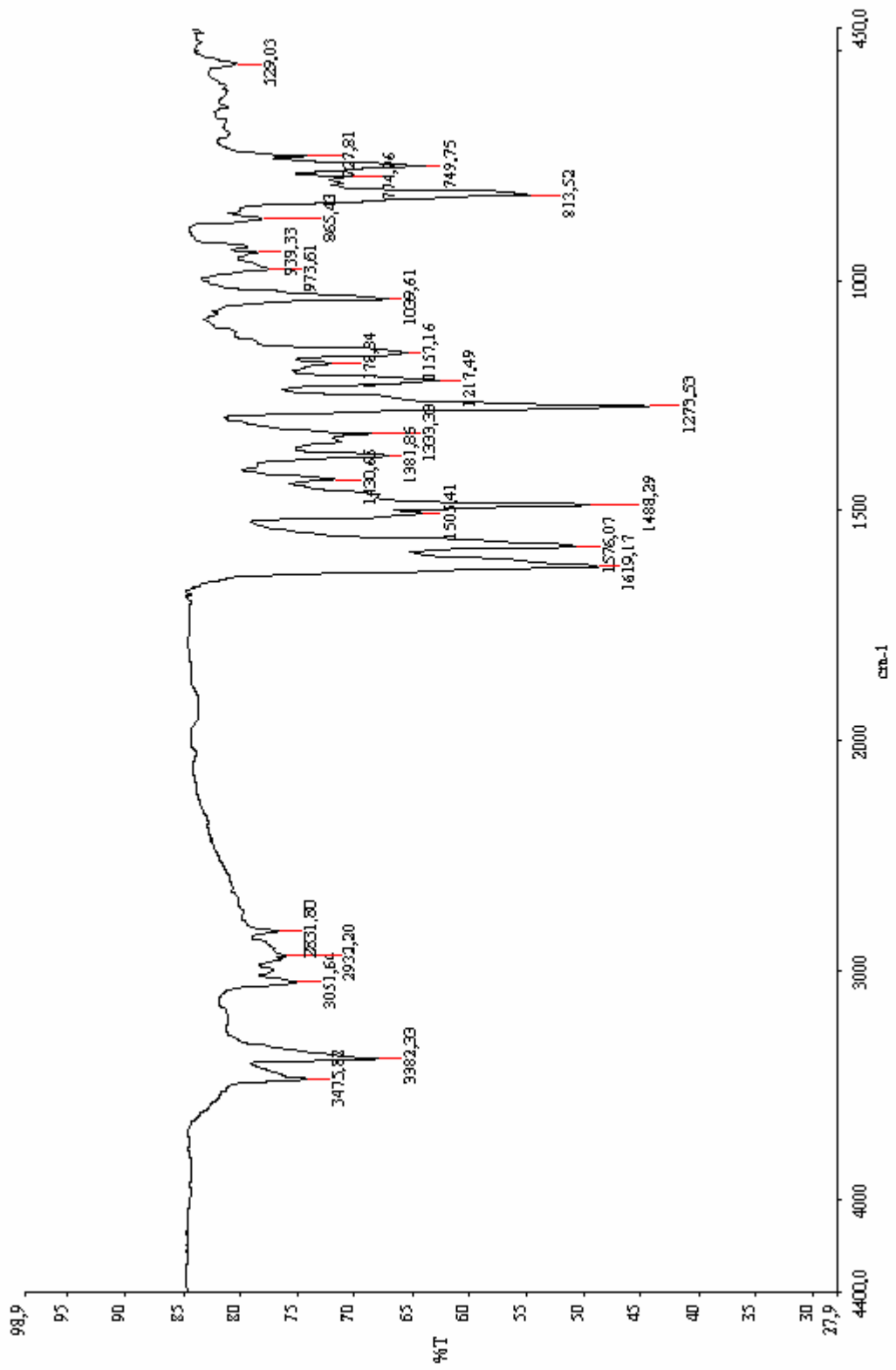
ID NMR plot parameters
CX         20.00 cm
CY         0.00 cm
F1P        -28.033 ppm
F1         -10955.67 Hz
F2P        -156.400 ppm
F2         -58907.69 Hz
PRINCN     6.32832 ppm/cm
-DCN      2385.50132 Hz/cm
    
```



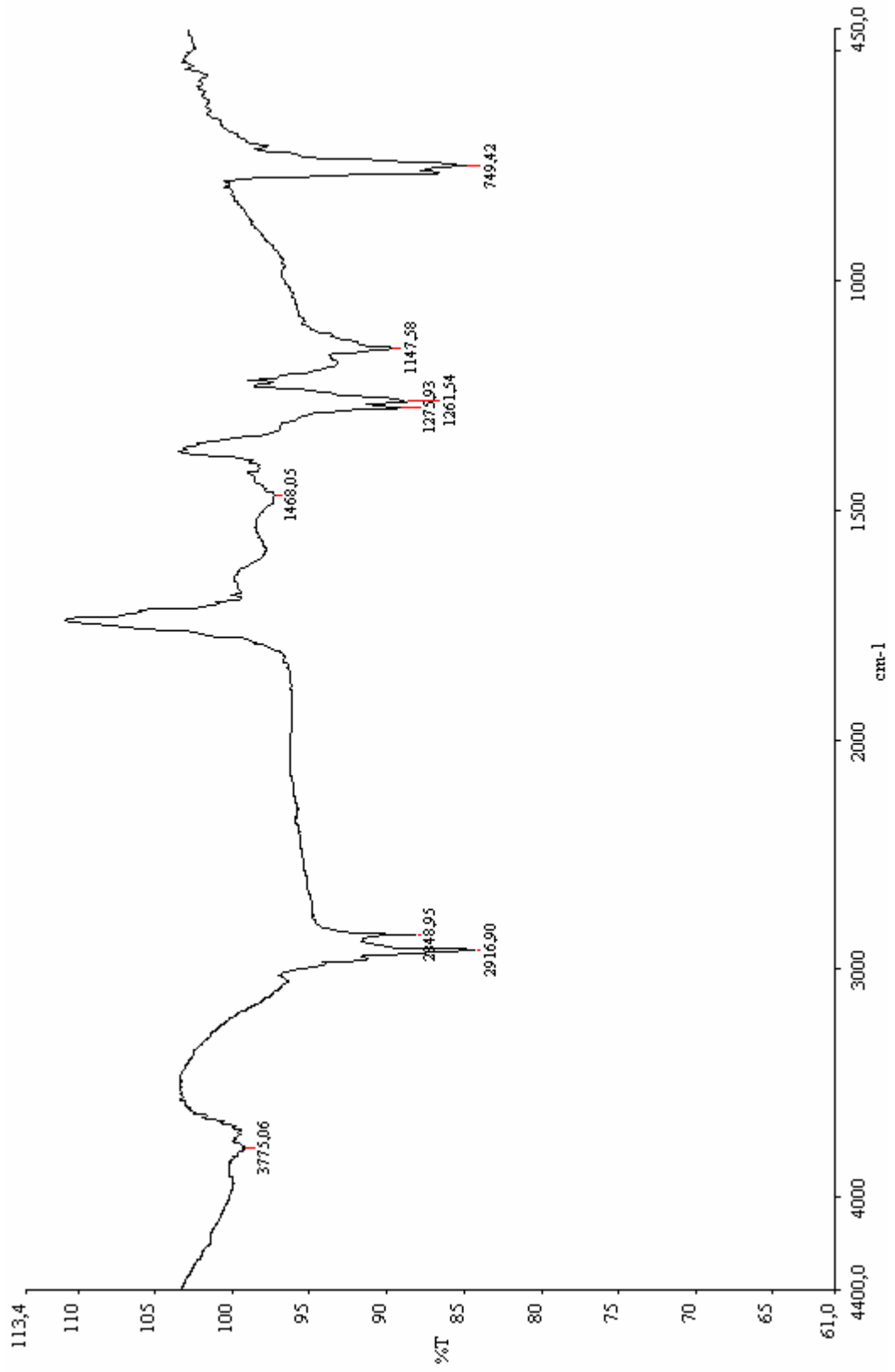
EK 1.15. K₄ bileşğine ait ³¹P NMR spektrumu



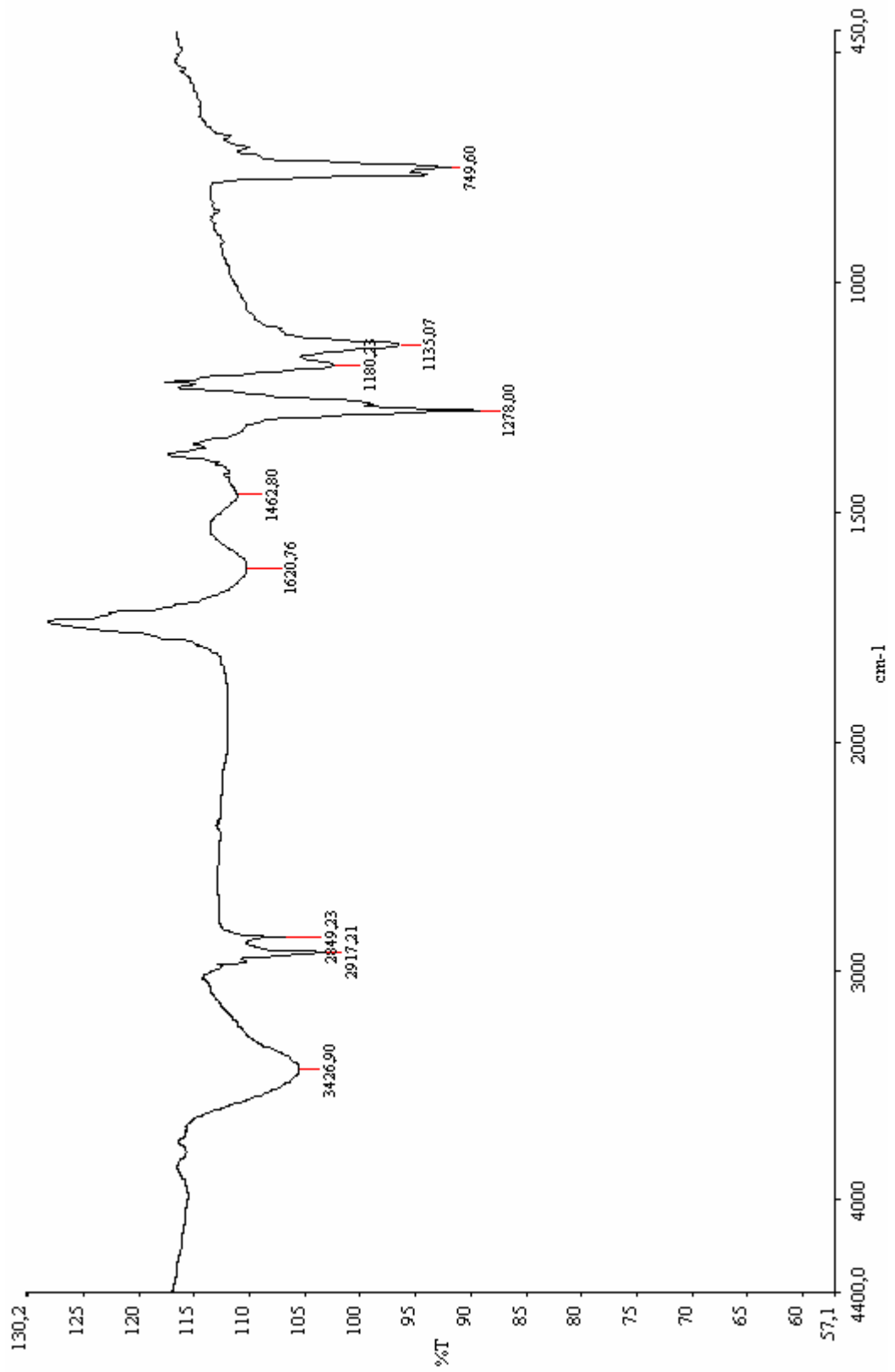
EK 1.16. L₁ Bileşğine ait FT-IR spektrumu



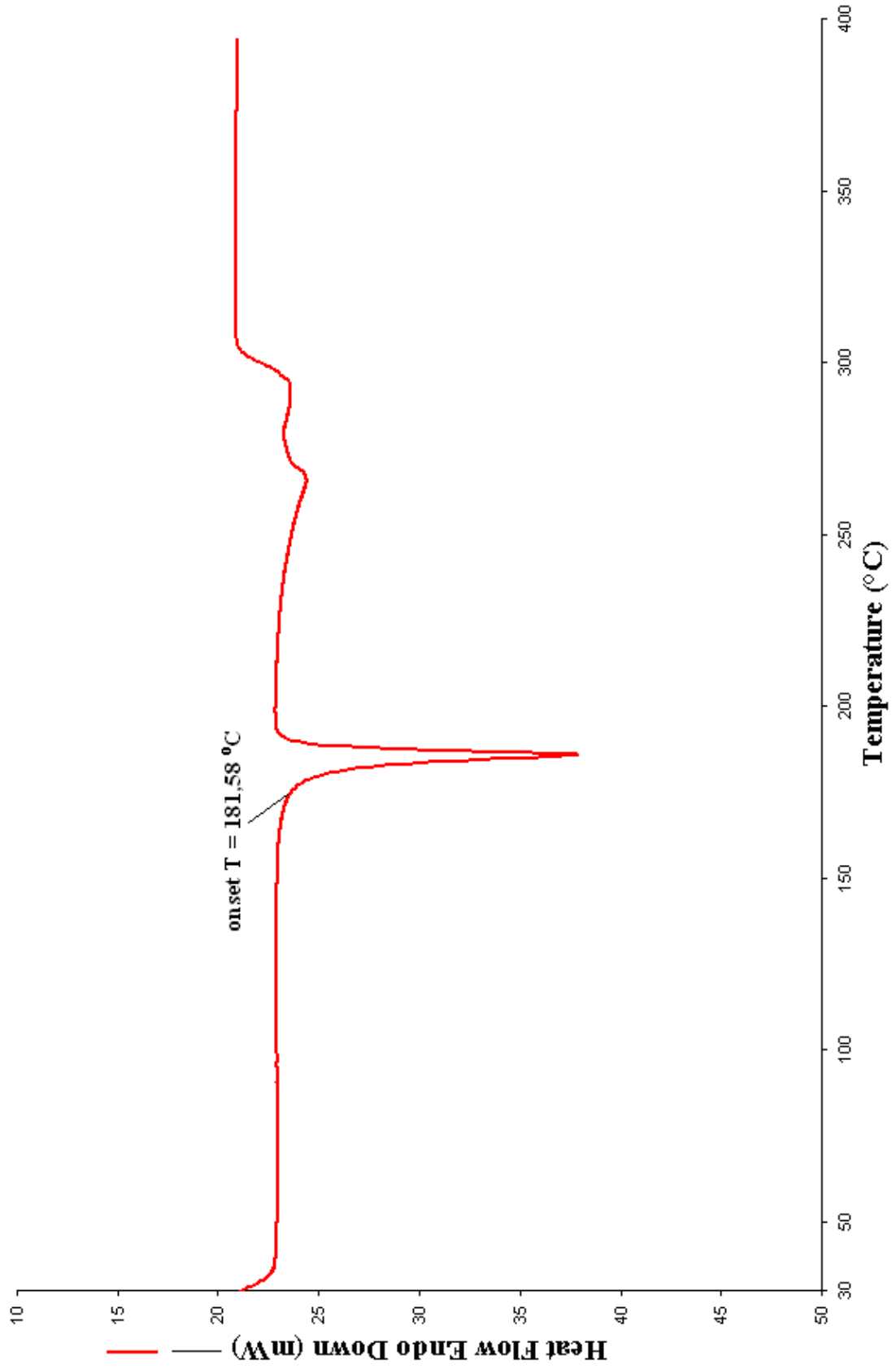
EK 1.17. L₂ bileşğine ait FT-IR spektrumu



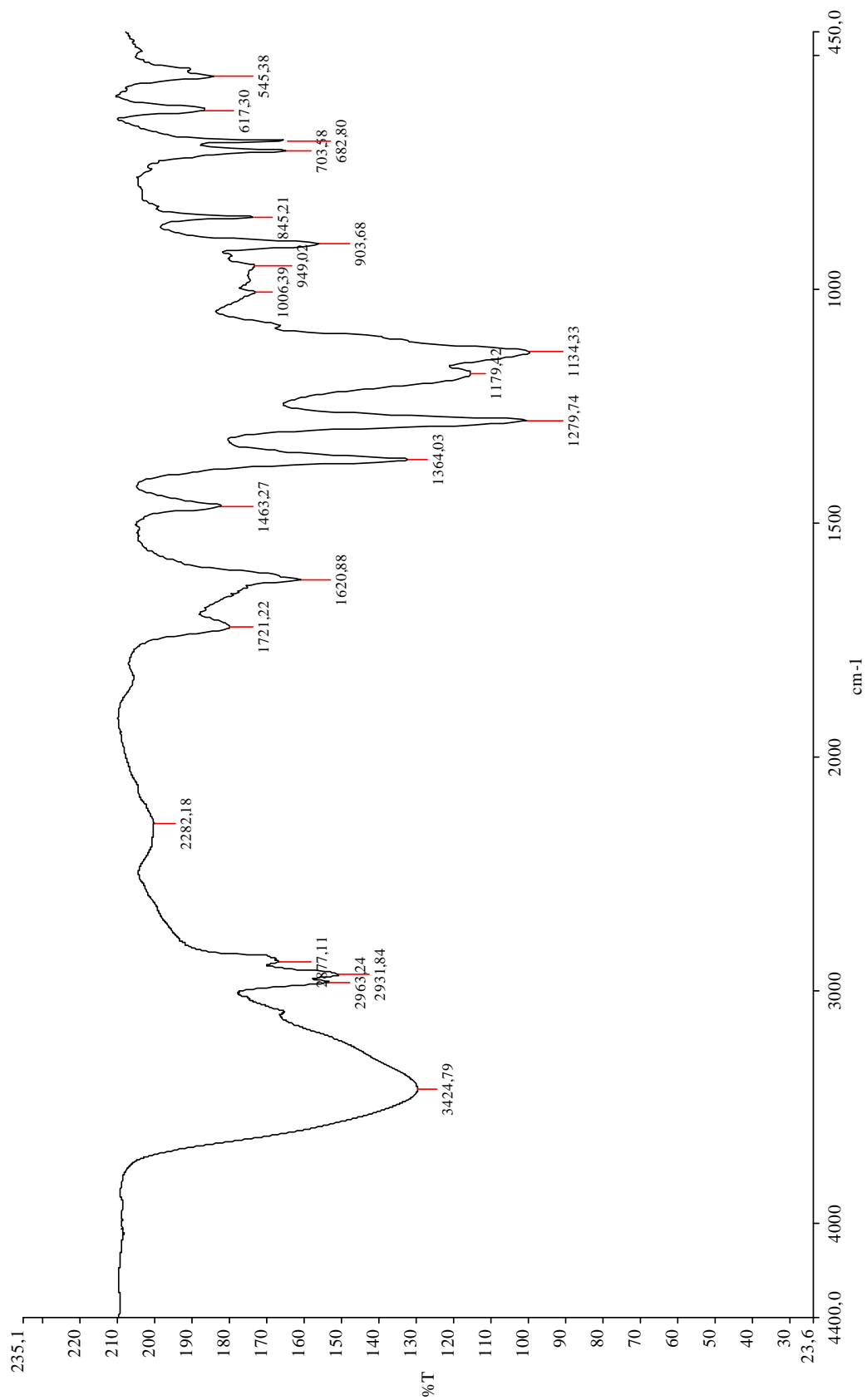
EK 1.18. L₃ bileşiğine ait FT-IR spektrumu



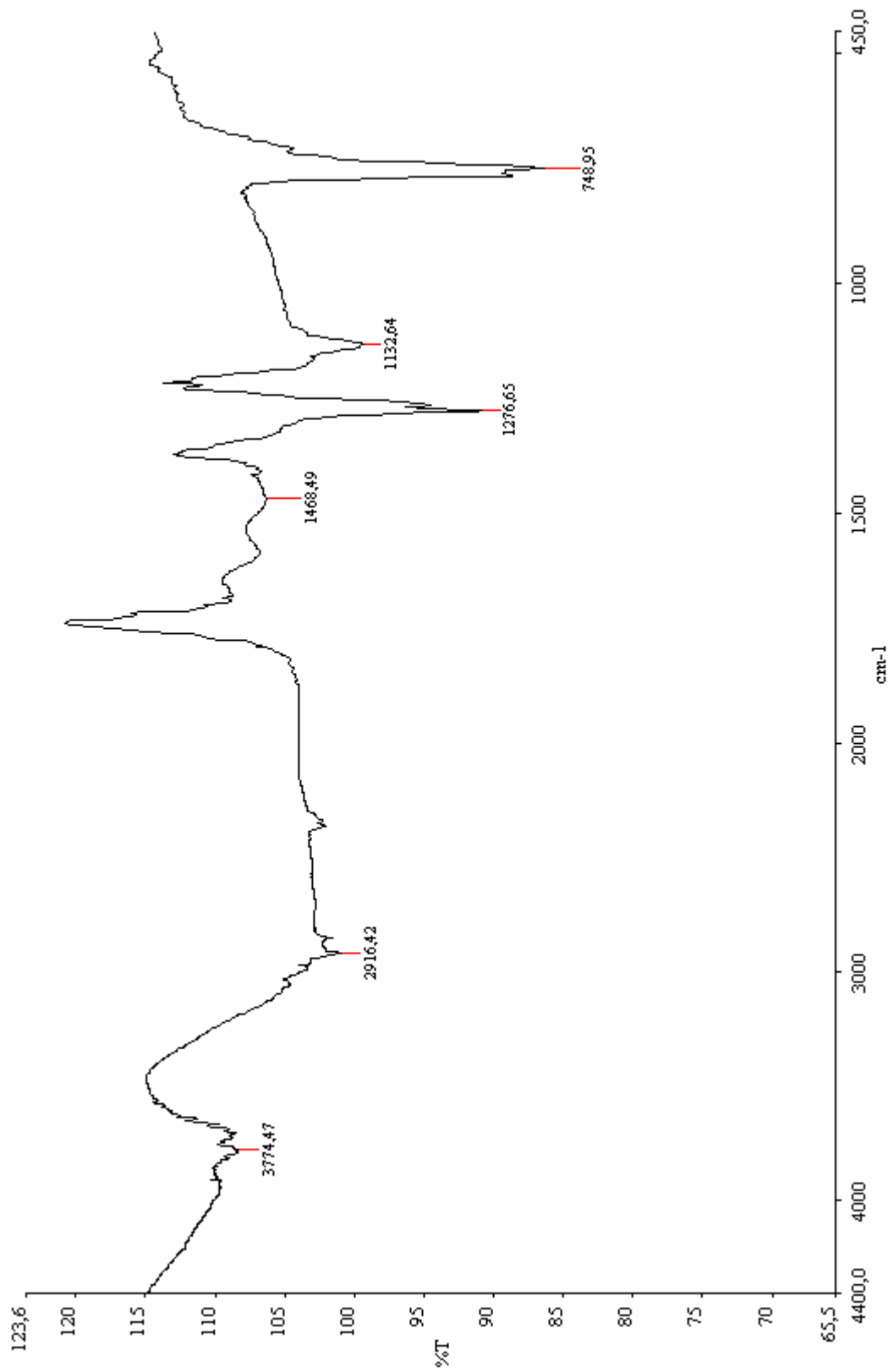
EK 1.19. L₃ bileşigine ait DSC eğrisi



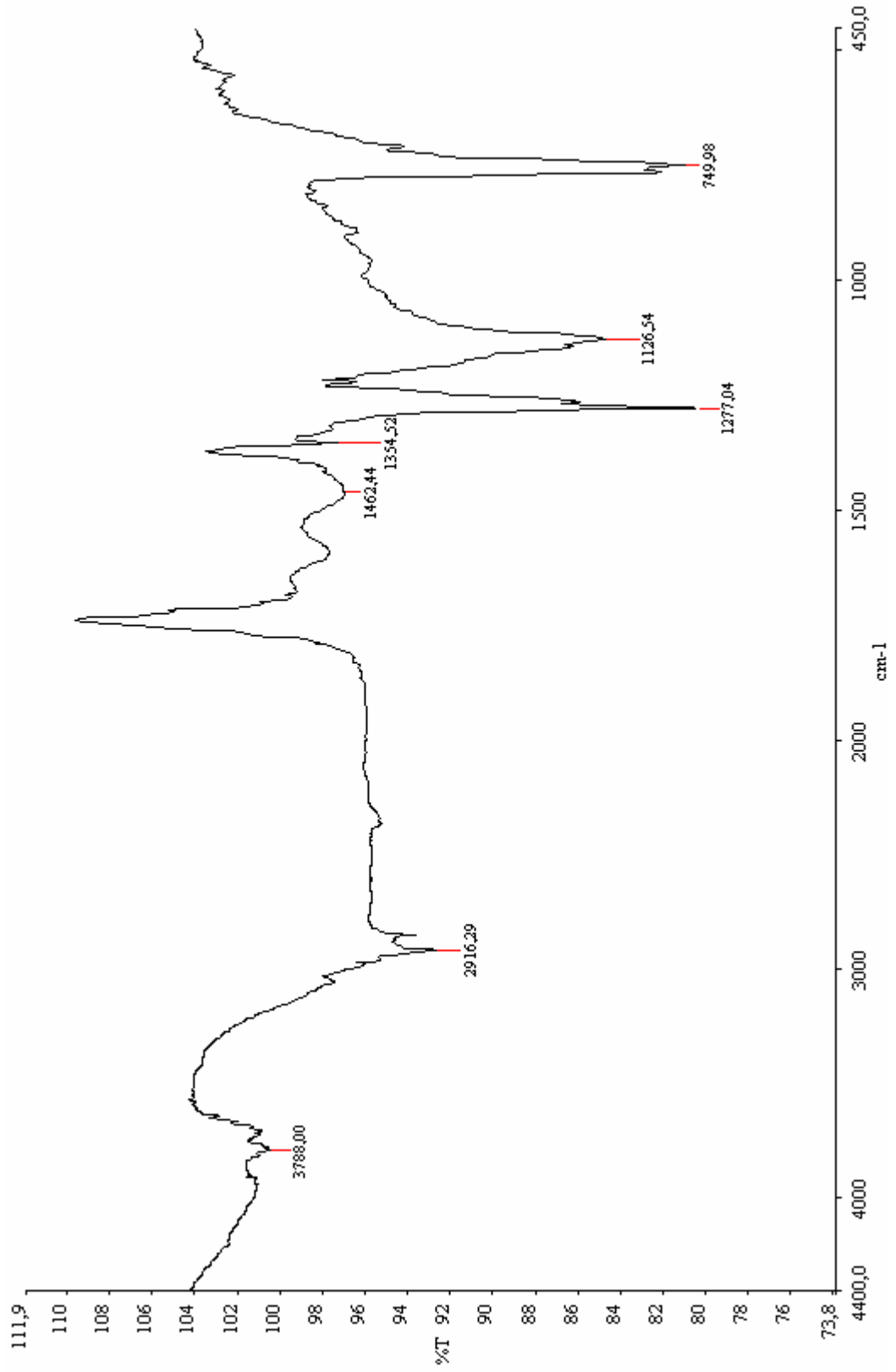
EK 1.20. L₄ ligandına ait FT-IR spektrumu



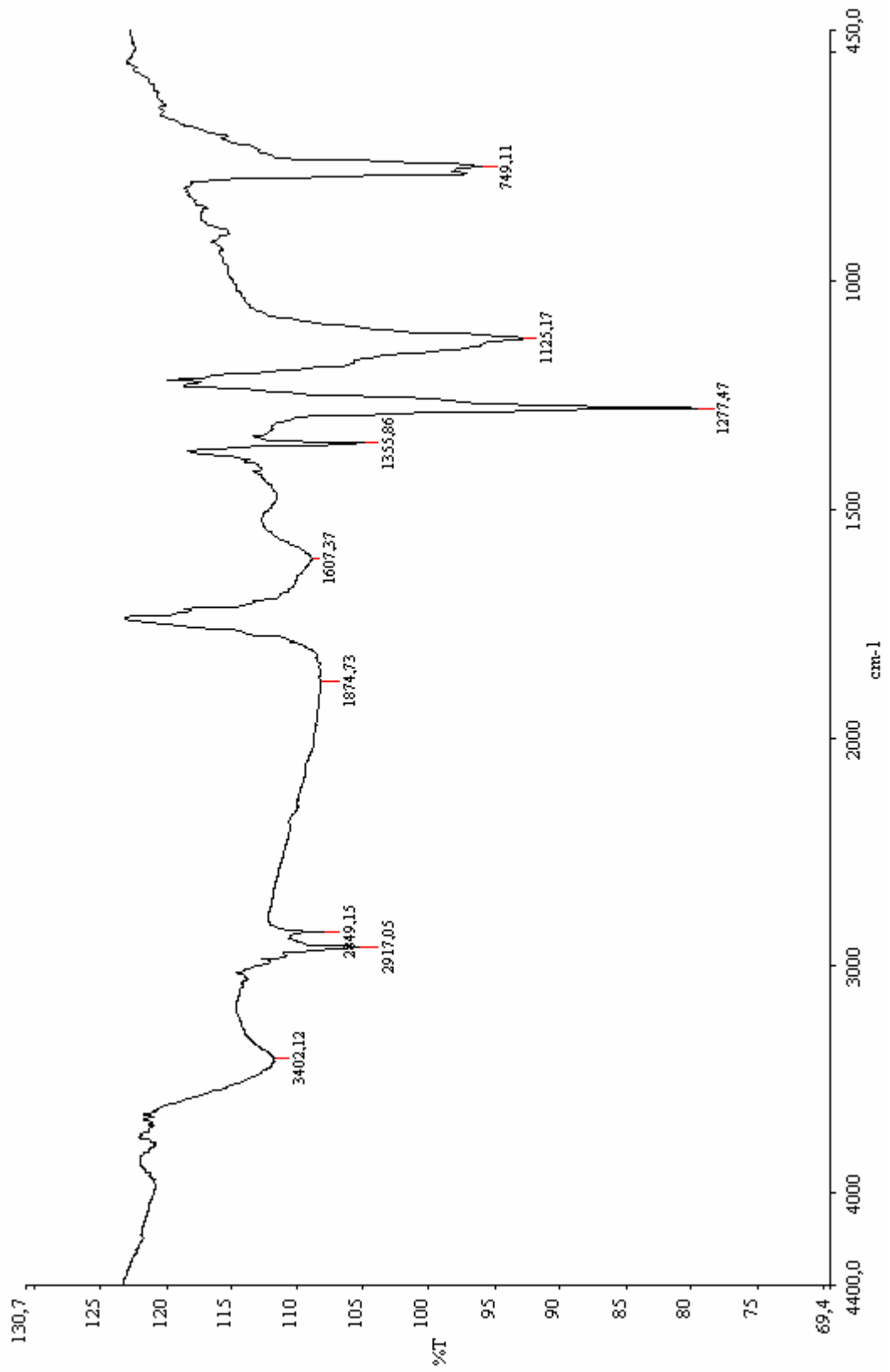
EK 1.21. K₁ bileşiğine ait FT-IR spektrumu



EK 1.22. K₂ bileşiğine ait FT-IR spektrumu



EK 1.23. K₃ bileşiğine ait FT-IR spektrumu



EK 1.24. K₄ bileşğine ait FT-IR spektrumu

