

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OKSİDASYON KATALİZÖRÜ OLARAK ÇEŞİTLİ
KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE ETKİNLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem KAYA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

Ağustos 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİDASYON KATALİZÖRÜ OLARAK ÇEŞİTLİ
KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE ETKİNLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem KAYA

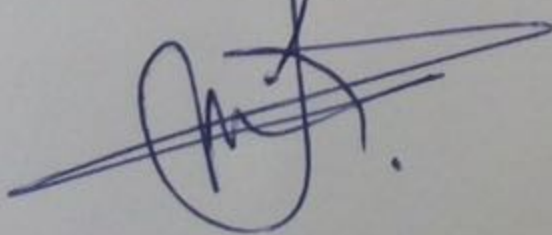
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 06/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
Salih Zeki YILDIZ

Jüri Başkanı



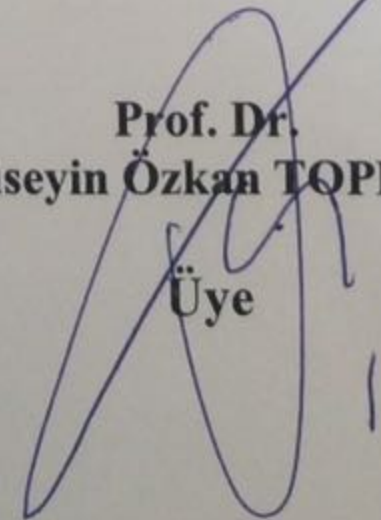
Prof. Dr.
Seda GÜNEŞDOĞDU
SAĞDINÇ

Üye



Prof. Dr.
Hüseyin Özkan TOPLAN

Üye



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Gizem KAYA

06.08.2018

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ 'a, teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında bilgilerini tereddüt etmeden bana aktaran öncelikle bölüm başkanımız Prof.Dr. Abdil Özdemir olmak üzere kimya bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, değerli hocam Yard. Doc. Dr. Murat TUNA'ya, teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan doktora öğrencileri Pınar ŞEN ve Ertuğ YILDIRIM' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını bizden esirgemeyen sevgili aileme ve her daim yanımda olan eşime en içten şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x

BÖLÜM.1. GİRİŞ

1.1. Katalizin Önemi.....	1
1.1.1. Katalizörlerin Özellikleri	2
1.2. Katalik Oksidasyon Reaksiyonları.....	3
1.2.1. Organik bileşiklerin kısmi oksidasyonu	3
1.2.2. Seçici oksidasyon reaksiyonları.....	4
1.3. İleri Oksidasyon Reaksiyonları.....	6
1.3.1. UV/Oksidasyonu.....	7
1.3.1.1. H ₂ O ₂ oksidasyonu	7
1.3.1.2. TiO ₂ oksidasyonu	8
1.3.1.3. O ₃ oksidasyonu	8
1.3.2. Heterojen Reaksiyonlar.....	9
1.4. Klordioksit oksidasyon Reaksiyonları ve Mekanizmaları.....	10

BÖLÜM.2.

LİTERATÜR ÇALIŞMASI	11
---------------------------	----

BÖLÜM.3.

MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	20
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	21
3.2. Çözelti Hazırlama.....	21
3.2.1. Stabil klordioksit hazırlanması.....	21
3.3. İnce Tabaka (TLC) Kromatografisi Sistemi.....	21
3.4. Katalitik Oksidasyon Çalışmaları.....	22
3.4.1. Benzaldehitten stabilize klordioksit (ClO_2) yardımıyla benzoik asit eldesi.....	22
3.4.2. Benzaldehitten sodyum tripolifpsfat (STPP/Formik asit) ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi.....	23
3.4.3. Benzaldehitten 1-hidroksi etilidin-1,1-difosfonik asit (HEDP) ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi.....	24
3.4.4. Benzaldehitten sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi.....	25
3.4.5. Benzaldehitten sodyum dihidrojen fosfat ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi.....	26
3.4.5.1. NaH_2PO_4 kullanımı için pH optimizasyonu.....	27
3.5. Katalizör Denemeleri.....	28
3.5.1. Benzaldehitten potasyum permanganat ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi.....	28
3.5.2. Benzaldehitten potasyum permanganat, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi.....	29
3.5.2.1. KMNO_4 , NaH_2PO_4 sistemi için pH optimizasyonu.....	30
3.5.3. Benzaldehitten vanadyum pentaoksit ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi.....	31
3.5.4. Benzaldehitten vanadyum pentaoksit, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi.....	32
3.5.4.1. V_2O_5 , NaH_2PO_4 sistemi için pH optimizasyonu.....	33
3.6. Katalizör Olarak Şelat Komplekslerinin Hazırlanması.....	34

3.6.1. 3,5-Di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit sentezi.....	34
3.6.2. N,N-bis(3,5-di-t-butilsalisiliden)-1,2-sikloheksandiamin (L1) ligandının sentezi	35
3.6.3. Mn(III)L1C1 (K1) kompleksinin sentezi.....	36
3.6.4. Co(III)L1C1 (K2) kompleksinin sentezi.....	37
3.6.5. 3-[N,N0-bis-3(salisildiamino)etiltriamin] (L2) ligandının sentezi	38
3.6.6. Mn(III)L2C1 (K3) kompleksinin sentezi.....	39
3.6.7. Co(III)L2C1 (K4) kompleksinin sentezi.....	40
3.7. Kompleklerin Katalitik Etkinlik Çalışmaları	41
3.7.1. Benzaldehitten Mn(III)L1C1 (K1) kompleksi ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi.....	41
3.7.2. Benzaldehitten Mn(III)L1C1 (K1) kompleksi, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi.....	42
3.7.3. Benzaldehitten Co(III)L1C1 (K2) kompleksi ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi.....	43
3.7.4. Benzaldehitten Co(III)L1C1 (K2) kompleksi, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesini.....	44
3.7.5. Benzaldehitten Mn(III)L2C1 (K3) kompleksi ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi.....	45
3.7.6. Benzaldehitten Mn(III)L2C1 (K3) kompleksi, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesini.....	46
3.7.7. Benzaldehitten Co(III)L2C1 (K4) kompleksi ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi.....	47
3.7.8. Benzaldehitten Co(III)L2C1 (K4) kompleksi, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesini.....	48

BÖLÜM.4.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	49
--------------------------------------	----

BÖLÜM.5.	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR	64
EKLER	67
ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrat derece (Celsius)
g	: Gram
HEDP	: 1-Hidroksi Etilidin-1,1-Difosfonik Asit
HT	: High Temperature (Yüksek Sıcaklık)
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
KMnO ₄	: Potasyum permanganat
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MS	: Kütle spektroskopisi
NaH ₂ PO ₄	: Sodyum dihidrojen fosfat
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
pH	: Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
STPP	: Sodyum Tripolifosfat
THC	: Tetra Hidro Furan
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TOF	: Çevrim Frekansı
Uv-Vis	: Görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
V ₂ O ₅	: Vanadyum pentaoksit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.....	1
Şekil 1.2.	Seçici katalitik oksidasyon-indirgeme çevrimi.....	5
Şekil 2.1.	Cis-B-metilstiren eldesi.....	11
Şekil 2.2.	Primer alkollerin karboksilli asitlere oksidasyonu.....	11
Şekil 2.3.	Aldehitlerin karboksili asite dönüştürme reaksiyonu.....	12
Şekil 2.4.	Olefinlerin Epoksidasyonu.....	12
Şekil 2.5.	Allilik benzilik oksidasyon reaksiyonları.....	13
Şekil 2.6.	5-nitroindole' un 3-iodo-5-nitroindole dönüşümü.....	13
Şekil 2.7.	1,4-dihidropiridinlerinin Hantzsch aromatisasyonu.....	14
Şekil 2.8.	2,3-Epoksiamidlerin hazırlanması.....	14
Şekil 2.9.	Rutenyum (II) kompleksinin klorit ile reaksiyonu.....	15
Şekil 2.10.	Klordioksitin dönüşümü için genel mekanizma.....	15
Şekil 2.11.	Potastum permanganat ve trietilamin ile oksidasyon.....	16
Şekil 2.12.	Stiren hidroksilasyonu için makul katalitik döngü.....	16
Şekil 2.13.	Kap doygunluğu sağlanmadığında düzgün olmayan zonlar.....	18
Şekil 2.14.	R _f değerinin hesaplanması.....	19
Şekil 3.1.	Benzaldehit ile benzoik asitin TLC kromatografi görüntüsü.....	21
Şekil 4.1.	NaH ₂ PO ₄ , NaClO ₂ kullanımı için pH optimizasyonu.....	52
Şekil 4.2.	KMnO ₄ , NaClO ₂ kullanımı için pH optimizasyonu.....	53
Şekil 4.3.	V ₂ O ₅ , NaClO ₂ kullanımı için pH optimizasyonu.....	54
Şekil 4.4.	Mn(III)L1C1 (K1) kullanımı için pH optimizasyonu.....	58
Şekil 4.5.	Co(III)L1C1 (K2) kullanımı için pH optimizasyonu.....	58
Şekil 4.6.	Mn(III)L2C1 (K3) kullanımı için pH optimizasyonu.....	59
Şekil 4.7.	Co(III)L2C1 (K4) kullanımı için pH optimizasyonu.....	59

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Oksidasyon ürünleri ve temel kullanım alanları.....	4
Tablo 1.2. Hidrokarbonların heterojen oksidasyonunun kimyası.....	5
Tablo 4.1. Sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi reaksiyonların süreleri ve verimleri.....	51
Tablo 4.2. Potasyum permanganat yardımıyla benzoik asit eldesi reaksiyonların süreleri ve verimleri.....	53
Tablo 4.3. Vanadyum pentaoksit yardımıyla benzoik asit eldesi reaksiyonların süreleri ve verimleri.....	54
Tablo 4.4. Sentezlenen ligand ve kompleksler için tespit edilen elementel analiz değerleri.....	56
Tablo 4.5. Sentezlenen L2 ligandı ve K3-K4 kompleksleri için kütle spektrumlarındaki karakteristik pikler	56
Tablo 4.6. Sentezlenen bileşiklere UV-Vis Ölçümleri	57
Tablo 4.7. Komplekslerin yardımıyla benzoik asit eldesi reaksiyonların süreleri ve verimleri	60

ÖZET

Anahtar kelimeler: Homojen kataliz, oksidasyon katalizörü, benzaldehit, benzoik asit.

Kimyasal proseslerde elde edilen ürünün verimini ya da kalitesini yükseltmek amacıyla bir yardımcı bileşene ihtiyaç duyulur. Bu nedenle reaksiyonların hızını arttırmak ya da elde edilmek istenen ürünün yan ürünlere göre daha çok elde edilmesini sağlayan maddeler kullanılır. Genellikle kullanılan maddeler katalizörler olup, reaksiyonlarda verimlilik ve seçicilik yönünden, kimya alanında endüstriyel açıdan en önemli nitelik olarak yer almaktadırlar. Katalizörler, yüksek verim ve seçicilik gibi oluşturulması istenilen ürünün korunması ve saf halde edilmesini için yardımcı olur. Reaksiyonlar için enerji ve madde gereksinimini azaltarak yüksek verimlerin elde edilmesini sağlar. Katalizörler aktivite, reaksiyon ömrü, yeniden elde edilebilirlik ve seçicilik gibi elde edilmesi istenen değerlere ortam sağlar. İçerisinde yer alan sanayinin gelişmesi açısından önemli bir rolü vardır.

Aldehitlerin asitlere oksidasyon reaksiyonları kimya sanayi açısından çok tercih edilen ve çalışılan reaksiyonlardır. Bu nedenden dolayı reaksiyonlar için bir dizi reaktanlar veya katalizörler söz konusudur. İçlerinden bazıları farklı reaksiyonlara uygulanabilir. Bu nedenden dolayı sodyumklorit aldehitlerin asitlere yükseltgenmesi reaksiyonlarında düşük pH değerlerinde yüksek verimle çalışan reaktant olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada oksidant olarak klordioksit üretmek veya etkinliğini artırmak için farklı katalizörler kullanarak benzaldehitin benzoik asite yükseltgenme şartlarının araştırılması yapıldı. Sodyumklorit ve stabilize klordioksit çözeltisi reaktant olarak kullanıldı. NaH_2PO_4 , KMnO_4 , V_2O_5 , 1-Hidroksi Etilidin-1,1-Difosfonik Asit (HEDP), Sodyum Tripolifosfat (STPP)/Formik Asit ve hazırlanan farklı Mn ve Co kompleksleri katalizör olarak kullanıldı. Her katalizör için farklı pH değerlerine göre araştırmalar yapılarak verim karşılaştırmaları yapıldı. En yüksek verimler metal komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı çalışmalarda elde edildi. Çalışma şartlarına göre daha yüksek pH' larda yapılan çalışmalarda verimlerin düşük olduğu, ancak pH' ların asidik tarafa kaydığı çalışmalarda verimlerin giderek arttığı gözlenmiştir. Metal katalizörleri kullanıldığı çalışmalarda oksidasyon verimlerinin pH 6 nın üzerinde ki değerlerde %83 lerin üzerine çıkarılabileceği tespit edildi.

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF VARIOUS COORDINATION COMPOUNDS AS OXIDATION CATALYST

SUMMARY

Keywords: Homogeneous catalysis, oxidation catalyst, benzaldehyde, benzoic acid

A number of chemical products require an auxiliary material to increase the yield and quality of the final product. To this purpose, substances which accelerate the reactions and increase the generation of the desired product relative to by-products have been used. These materials, which are called catalysts, are essential industrial materials of chemical industry in terms of productivity and austerility of catalysts manufacture; preservation of the raw material and reduction of impurities ensure high selectivity and productivity. Chemical reactions reduce raw material and energy requirements. In order for a catalyst to be useful, it must be at the desired values in terms of activity, selectivity, service life and renewability. Development of catalyst technology is vital for the development of chemical industry.

Acid oxidation of aldehydes is a reaction that has been studied extensively due to their industrial significance. For this purpose, a number of reactants to are mentioned in literature. However, some of these can be tolerated and applicable different types of aldehydes. Sodium chloride has been discovered as a reactant that operates under moderate conditions in acidic oxidation of aldehydes.

In this study, to produce chlorodioxide as an oxidant or to ensure its effectiveness by using catalyst, benzaldehyde benzoic acid oxidation conditions have been investigated. Sodium chloride and stabilized chlorine dioxide solution were used as reactants.

NaH_2PO_4 , KMnO_4 , V_2O_5 , 1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic Acid (HEDP), Sodium Tripolyphosphate (STPP) / Formic Acid and the different Mn and Co complexes prepared were used as catalysts. For each catalyst, the yields were compared according to different pH values. The highest yields were obtained when metal complexes were used as catalysts. It was observed that at high pHs the yields decreased, despite that when pHs were acidic the yields started to gradually increase again. It has been found that the oxidation efficiencies of metal catalysts can be increased to over 83% above pH 6.

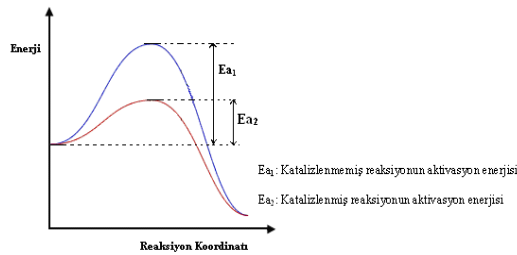
BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kimya sanayisinde yüksek verim ve safsızlıklar açısından, katalizörler önemli rol oynayan maddeler olarak her reaksiyonda kullanılmaktadırlar. Katalizörler, yüksek verim ve seçicilik gibi oluşturulması istenilen ürünün korunması ve saf halde edilmesini için yardımcı olur. Reaksiyonlar için enerji ve madde gereksinimini azaltarak yüksek verimlerin elde edilmesini sağlar. Katalizörler aktivite, reaksiyon ömrü, yeniden elde edilebilirlik ve seçicilik gibi elde edilmesi istenen değerlere ortam sağlar. İçerisinde yer alan sanayinin gelişmesi açısından önemli bir rolü vardır [1].

Katalizörler, kimya sanayisinde üzerinde çokça çalışılan reaksiyonların başında gelmektedir. Kimya sanayinin temeli neredeyse katalizörlere dayanmaktadır [1].

1.1. Katalizin Önemi

Bir reaksiyonun daha kısa sürede ürüne dönüşmesini sağlayan, reaksiyonları hızlandırma işlemine kataliz denir. Bu reaksiyonlarda kullanılan malzemelere ise katalizör adı verilir. Katalizörler reaksiyonlarda aktivasyon enerjisini düşürerek daha az enerji harcamasını sağlayarak kısa sürede ürün elde edilmesini sağlamaktadır. Katalizörlerin kullanışlı olmalarının sebepleri seçicilik, reaksiyon ömrü ve aktivitedir (Şekil 1.1.) [2].



Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi [2].

Katalizörler, kimya sanayisinde, enerji verimliliğın arttırılması ve sanayini gelişmesi açısından önemli bir rol oynamaktadır. Kimya sanayisinde reaksiyonların birçok önemli kısmını katalizörler oluşturmaktadır [2].

1.1.1. Katalizörlerin Özellikleri

Katalizörler katı, sıvı ve gaz olmak üzere reaksiyonlara etki gösterebilir. Bu nedenle her reaksiyon için her katalizörün etki etmesi beklenilemez. Belirli reaksiyonlara o reaksiyonlara uygun katalizörlerin kullanılması gereklidir. Katalizörler, reaksiyonlarda kendilerinden bin kat fazla ağırlıktaki moleküllu bileşiklerle bile yüksek verimle reaksiyonlar oluşturabilir. Ters reaksiyonlarda reaksiyon denklemine etki etmez, fakat reaksiyonun daha kısa sürede dengeye gelmesine yardımcı olur. Reaksiyonun oluşması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek, reaksiyonların daha kısa sürede ürüne dönüşmesini sağlar. Reaksiyonlar dengeye geldikten sonra, katalizörler tepkimede yer alan diğer maddelerin konsantrasyonlarına etki etmez. Reaksiyonlar katalizörlü olsun veya olmasın reaksiyonların serbest enerji değişimleri her zaman sabit kalmaktadır [3].

Bir reaksiyon için en iyi katalizör seçimi deneyerek elde edilmektedir. Her katalizör her reaksiyon için uygun değildir. Reaksiyonlarda kullanılan maddeler aynı olsa bile, termodinamik açıdan katalizörler reaksiyonların sadece birine etki edebilirler. Bunun nenedide katalizörlerin seçiciliğı, aktivitesidir. Katalizörlerinde seçiciliğı ve aktifliğı deneysel yollardan bulunmaktadır. Katalizörlerin reaksiyonlar üzerindeki verimlerinin yüksek veya düşük olmasını çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) kelimelere ile tanımlayabiliriz.

Bir katalizörün reaksiyon verimini anlayabilmemiz için çevrim sayısı ve çevrim frekansı değerlerine bakılmalıdır. Çevrim sayısı katalizörün reaksiyon ortamında ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, çevrim frekansı ise birim zamanda elde edilen çevrim sayısını belirtmektedir.

Katalizörün katalitik etkisi çevrim frekansı ile belirlenirken, aktiflik derecesi çevrim sayısı ile belirlenmektedir [2].

TON= Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

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

Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları, yükseltgenme ve indirgenme olayları ile birlikte gerçekleşmektedir. Redüksiyon reaksiyonlarında oksidasyona uğrayan bileşik elektron kaydeberek inorganik madde haline gelir [1].

Kimyasal oksidasyon reaksiyonlarında kimya sanayinin kısıtlamaları, O₃, H₂O₂ gibi güçlü oksidasyon maddelerinin ya da Fe, Mn, TiO₂ gibi katalizörlerin kullanılması ile aşılabilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri, kolay ayrışamayan ve tehlikeli kirleticiler içeren, seçici olmayan çok güçlü hidroksil radikallerin oluşumunu içermektedir [1].

1.2. Katalitik Oksidasyon Reaksiyonları

Katalitik oksidasyon reaksiyonları kimya ve endüstri sanayinde en önemli reaksiyonlar arasında yer almaktadır. Kimya sanayisinde üretilen ve kullanılan kimyasalların birçoğu katalitik oksidasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen maddelerdir [4].

Kimyasal oksidasyon reaksiyonları, kimyasal maddeler arasında elektron alışverişine dayanmaktadır. Bu reaksiyonlar oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları olarak da bilinmektedir. Bu reaksiyonların amacı, bir çözücü içerisinde bulunan maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüşmesini sağlamasıdır [4].

1.2.1. Organik bileşiklerin kısmi oksidasyonu

Kimya sanayisinde önemli bir rol oynayan organik bileşikler hidrokarbonların oksidasyonu sonucunda elde edilmektedir. Bu reaksiyonlar endüstriyel açıdan önemli reaksiyonlar arasındadır [4].

Tablo 1.1.'de oksidasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen, endüstriyel ve sanayi açısından önemli olan kimyasalın kullanım alanları verilmiştir.

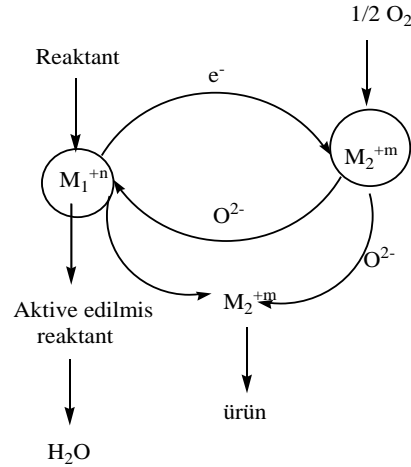
Tablo 1.1. Oksidasyon ürünleri ve temel kullanım alanları [4]

Oksidasyon ürünleri	Temel kullanım alanları
Asetaldehit	asetik asit ve asetik anhidrit için ara ürün
Asetik asit	vinilasetat, asetik anhidrit ve esterler için ara ürün
Asetik anhidrit	tekstil liflerinde selüloz (tri)asetat ve aspirin için ara ürün, sigara filtrelerinin maddesi
Aseton	çözücü, fenolik reçineler için ara ürün
Akrolein	DL-metiyonin ve alil alkol için ara ürün
Akrilik asit	poliakrilatlar için ara ürün
Asetonitril	polimetilmetakrilatlar için ara ürün
Adipik asit	polikarbonat reçineleri
1-Butanol	ester sentezi; bütül asetat, akrilat ve metakrilat
Dimetiltereftalat	poliester, poliester reçineleri
Etanol	aldehit, çözücü, kozmetik, deterjan, asetaldehit
Etilen glikol	antifriz, eritici akışkanlar, glikol eterleri, poliglikol eterleri, poliester reçineleri
Etilen oksit	fren ve eritici akışkanlar, tekstil kimyasalları, plastikleştiriciler, kozmetikler ve merhemler
Formaldehit	üre, fenolik ve amino reçineleri, dezenfektan, koruyucu, 1,4-bütendiol ve trioksan için ara ürün

1.2.2. Seçici oksidasyon reaksiyonları

Seçici oksidasyon reaksiyonları, oksidasyon reaksiyonları arasında yer alan kontrolü en zor reaksiyonlardır. Kimya sanayisine bakıldığında hidrokarbon moleküllerinin fonksiyonları arasında seçici oksidasyon reaksiyonları en basit reaksiyonlardır [4].

Örnek bir seçici oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 1.2.) [4].



Şekil 1.2. Seçici katalitik oksidasyonda oksidasyon-indirgeme çevrimi [4].

Heterojen katalitik oksidasyon ile ilgili örnekler reaksiyon türüne göre Tablo 1.2.'de belirtilmiştir.

Tablo 1.2. Hidrokarbonların heterojen oksidasyonunun kimyası [4].

Elektrofilik Oksidasyon		Nükleofilik oksidasyon	
Reaksiyon türü	Katalizör	Reaksiyon türü	Katalizör
Çift bağ bölünmesi Alkenlerin Oksidasyonu	Ag_2O	Heteroatom katılması olmadan Alkanların ve aklenlerin dienlere Oksidatif dehidrojenasyonu	$BiPO_4$
Alkenlerin doymuş ketonlara oksidratasyonu C-C bağ bölünmesi	SnO_2^- MoO_3	Alkenlerin oksidatif dehidrojenasyon Ve dehidrosiklizasyonu	$BiPO_4$
Alkenlerin doymuş Aldehitlere oksidasyonu	V_2O_5	Hidrokarbon zincirine heteroatom'un Katılması	
Halka kopması ile aromatiklerin anhidrit ve asitlere oksidasyonu	$V_2O_5^-$ MoO_3	i) Oksijenin katılması a) Alkenlerin doymamış aldehit ve ketonlara oksidasyonu b) Alkil aromatiklerin aldehitlere oksidasyonu	$Bi_2O_3^-$ MoO_3 $V_2O_5^-TiO_2$
CO_2+H_2O ' ya tam Oksidasyon	$Co_3O_4,$ $CuCo_2O_4,$ $CuCr_2O_4$	ii) Alkenlerin nitrillere azot amoksidasyonu ile katılması Açıl gruba heteroatom'un katılması i) Aldehitlerin asitlere oksidasyonu ii) Alkil aromatiklerin anhidritlere oksidasyonu	$Bi_3O_3^-$ MoO_3 $NiMoO_4$ $V_2O_5^-TiO_2$

1.3. İleri Oksidasyon Reaksiyonları

İleri oksidasyon reaksiyonları hidroksil radikalleri gibi ara ürünlere sahip organik bileşiklerin oksitlendiği reaksiyonlardır. Bu reaksiyonların adlandırılmasında yer alan ileri kelimesinin anlamı, normal hayatta yavaş bir şekilde gerçekleşen reaksiyonların daha hızlı bir şekilde oksidasyona uğrayarak ürüne dönüşmelerini sağlamasındandır. İleri oksidasyon reaksiyonlarının birçoğu UV ya da görünür ışık eşliğinde hidroksil grubu üretimini yapmalarıdır. İleri oksidasyon reaksiyonları homojen ve heterojen prosesler olarak iki gruba ayrılmaktadır [5].

İleri oksidasyon reaksiyonlarında hidroksil gruplarının yer alması organik ürünlerin oksidasyonunda başlıca reaktif ürünler olarak yer almaktadırlar. Hidroksil grupları, seçicilik göstermeksizin organik ve inorganik maddeler ile reaksiyona girmektedirler. Buda onların doğal organik bileşikler için kuvvetli ve reaksiyonlara karşı dayanıklı oksidan olmalarını sağlamaktadır [5].

Saf sularda yer alan hidroksil grupları konsantrasyonları suyun içerisinde yer alan bileşimlerde bağlıdır. H₂O₂ denizlerin, göllerin ve nehir sulardan meydana gelmektedir ve önemli bir hidroksil kaynağıdır. Deniz suyunda yer alan önemli bir hidroksil grubunda nitrat fotolizidir. H₂O₂, fotokimyasal reaksiyon olarak suda bulunan organik bileşiklerden elde edilmektedir.

Suda bulunan doğal maddeler O₂^{•-} anyonunu vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H₂O₂ oluşumuna neden olmaktadır. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi OH• oluşturmaktadır, fakat H₂O₂ güneş radyasyonunu zayıf olarak soğurduğu için bu prosesle OH• oluşumu nispeten yavaştır (Denklemler 1.1.) [5].



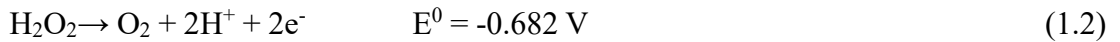
İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ya da temas süresi, ışınlama dozuna bağlıdır. Yöntemin avantajları arasında, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ya da su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Yöntemin dezavantajları ise, yüksek maliyet, H₂O₂, ozon gibi maddelerin kullanılmasından ötürü gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır [5].

1.3.1. UV/Oksidasyon

UV/Oksidasyon Teknolojileri, hidrojen peroksit veya ozon ilavesiyle homojen bir ortamda veya yarı iletken partiküller içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de H₂O₂, O₃ ve heterojen reaksiyonlar olarak ayrılmaktadır [5].

1.3.1.1. H₂O₂ oksidasyonu

Hidrojen peroksit, suda çözünen ve sulu çözeltide oldukça kararlı olan bir bileşiktir. Ucuzdur ve kolay elde edilebilir bir üründür. Hidrojen peroksitin asidik ortamda yüksek verim ile elde edilme reaksiyonu aşağıda belirtilmiştir (Denklem 1.2.) [6].



Hidrojen peroksit reaksiyonlarda oluşan hidroksil grubu aktif görev alır ve organik maddeleri oksitleyerek zararlı hale getirmeyecek şekilde oksidasyon olayını gerçekleştirirler [6].

Konvansiyonel kimyasal oksidasyon tekniklerinin kimyasal sınırlamaları, bir ışık kaynağının varlığında veya yokluğunda, O₃, H₂O₂ veya Fe, Mn, TiO₂ gibi katalizörlerin kullanıldığı, ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılan gelişmeler yoluyla aşılabılır. AOPs genellikle, ayrışmaya karşı dirençli ve tehlikeli kirleticileri içeren yeraltı suyu, yüzey suyu ve endüstriyel atık suları gidermek için çok güçlü ve seçici olmayan hidroksil radikalleri kapsamaktadır [1].

Bu yöntemde boya molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'ya dönüşümü sağlanır. Parçalanma yüksek konsantrasyondaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Arıtmada sadece hidrojen peroksit kullanıldığında oksijenin dekompozisyonu problemlidir ve peroksit UV ile aktive edilebilmektedir. H₂O₂ – UV arıtma yöntemine etki eden faktörler; hidrojen peroksit konsantrasyonu, UV radyasyonunun şiddeti, pH, boya yapısı ve boya banyo dekompozisyonudur. Reaksiyonların geneli pH 7'de sağlanmaktadır [1].

H₂O₂'in UV ile uyarılması sonucu



1.3.1.2. TiO₂ oksidasyonu

Çeşitli organik bileşiklerin heterojen fotokatalitik oksidasyonu ile ilgili yapılmış çok sayıda deneysel çalışma bulunmaktadır. Bazı çalışmalar reaksiyon hızındaki değişikliklerin ekstrem pH değerlerinde göz ardı edilebileceğini göstermektedir. Ancak pH değerlerinin adsorbsiyon ve fotokatalitik ayrışma etkinliği üzerine önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bu etki, tüm yüzey yükünün güçlü bağıllığıyla ve çözelti pH'ına TiO₂ partiküllerinin adsorblayıcı özellikleri ile açıklanmaktadır [5].

1.3.1.3. O₃ oksidasyonu

Ozon (O₃) oksijenin üç atomlu bir allotropu olup kendine has bir kokuya ve mavimsi renge sahiptir. Bazen “aktif” ya da “atomik” oksijen olarak adlandırılır. Ozon oldukça kuvvetli bir oksidan olup, oksidasyon etkisini (Denklem 1.3.) [5].



denklemini çerçevesinde gerçekleştirir. Ozon hidroksil radikalinden daha zayıf ve dolayısıyla seçici bir oksitleyicidir. Bu nedenle birçok oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesinde denenen ve tercih edilen bir oksitleyicidir [7].

Ozon UV ışığını son derece hızlı absorbe eder ve UV verildiği anda suda ozon konsantrasyonu 0,2 mg/L' nin altına düşer. Absorpsiyonun maksimum olduğu dalga boyu düşük basınçlı civa buharlı lamba emisyonuna (253,7 nm) karşı gelir. 220 nm'nin altı ve 300 nm'nin üstünde pratik olarak absorpsiyon gerçekleşmez. Reaksiyon sonucunda oluşan hidroksil radikalleri organik maddelerle bilinen şekilde reaksiyon verirler. Aslında oluşan reaksiyonlar ozonun direkt reaksiyonu ile radikal reaksiyonlarının toplamıdır. Ancak radikal reaksiyonları yanında ozonun direkt reaksiyonları daha yavaş ve daha hızlıdır. Hidrojen peroksitin fotolizi çok yavaştır. Reaksiyonlar esas olarak O_3 ile H_2O_2 arasında geçer [5].

1.3.2. Heterojen reaksiyonlar

Heterojen olan katalizörlerde reaksiyonlarda reaktantlardan farklı bir fazda yer almakta olup, bu nedenden dolayı reaksiyon sonucunda diğer ürünlerden kolay bir şekilde ayrılmaktadır. Fakat reaksiyon koşullarının yüksek basınç ve sıcaklık parametrelerinin veya katalizörlerin seçiciliğinin düşük olması bu katalizörlerin dezavantajlarından. Kimya ve endüstri sanayisinde bu katalizörler geri kazanımlarının kolay olması veya reaktör konfigürasyonlarındaki yapı nedenlerinden dolayı çok kullanılan reaksiyonlardır [2].

UV ışığı ve yarıiletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspanse halde bulunan yarıiletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır [2].

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metaloksitleri 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.

1.4. Klordioksit Oksidasyon Reaksiyonları ve Mekanizmaları

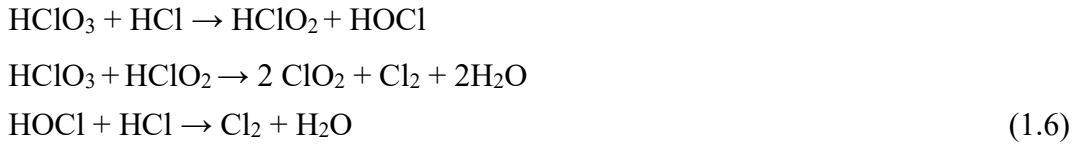
Klor elektrofilik yer deęiřtirme ve oksidasyon reaksiyonu verir. Klordioksit yüksek seçici bir oksidan olduğundan, tek elektron transferi mekanizması ile klorite indirgenmektedir (Denklem 1.4.) [7].



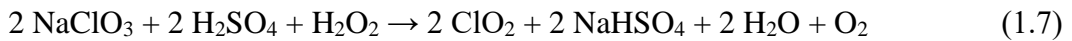
Oksidasyon reaksiyonu süresince, organik maddelerle klor dioksidin % 50–70'i klorit iyonuna, kalan kısmı da klorat ve klor iyonuna dönüşmektedir. NaClO₂ klorla reaksiyona girmesiyle klordioksit üretilir (Denklem 1.5.) [7].



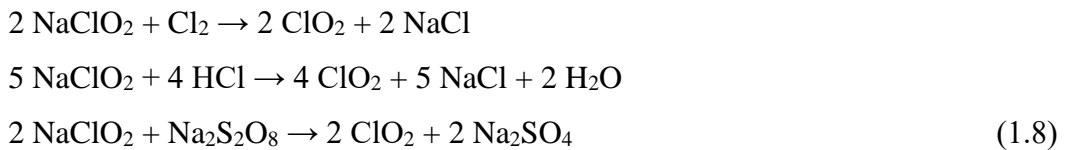
Yüksek verimli klor dioksit, hidroklorik asit ve kükürt dioksit gibi uygun bir indirgen ile kuvvetli asit çözeltisinde sodyum kloratın (NaClO₃) indirgenmesiyle üretilir (Denklem 1.6.) [7].



Sodyumklorit genellikle, sodyum kloratın klor dioksitinde indirgenmesi ve sonra da sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit ile nötralleřtirilmesini içeren bir proses gereęi üretilir (Denklem 1.7.) [7].

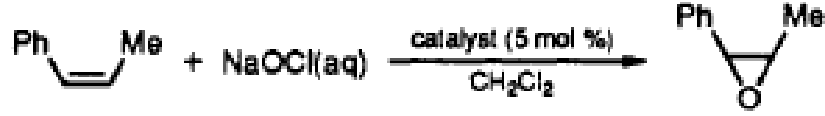


Sodyumklorit su arıtımında; klor, hidroklorik asit veya sodyum peroksodisülfat ile reaksiyona girerek klordioksidi oluşturmasıdır (Denklem 1.8.) [7].



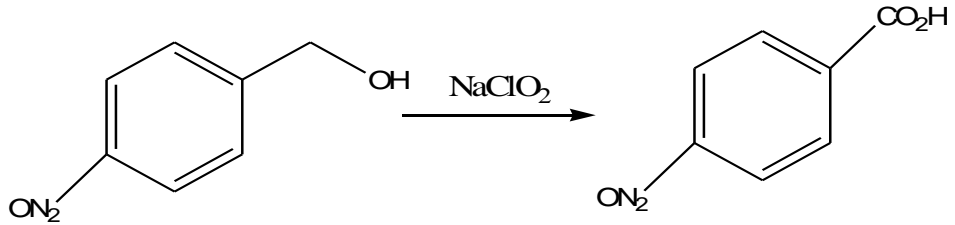
BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

- Eric N. ve arkadaşları tarafından 1991 yılında ‘1,2-Diaminosikloheksanet’ten Elde Edilen Enantioselektif Epoksidasyon Katalizörleri’ adlı makalede çalışmalarında, farklı olefinlerin katalizör ile asimetric epoksidasyonu çalışmalarında bulunulmuştur (Şekil 2.1.) [8].



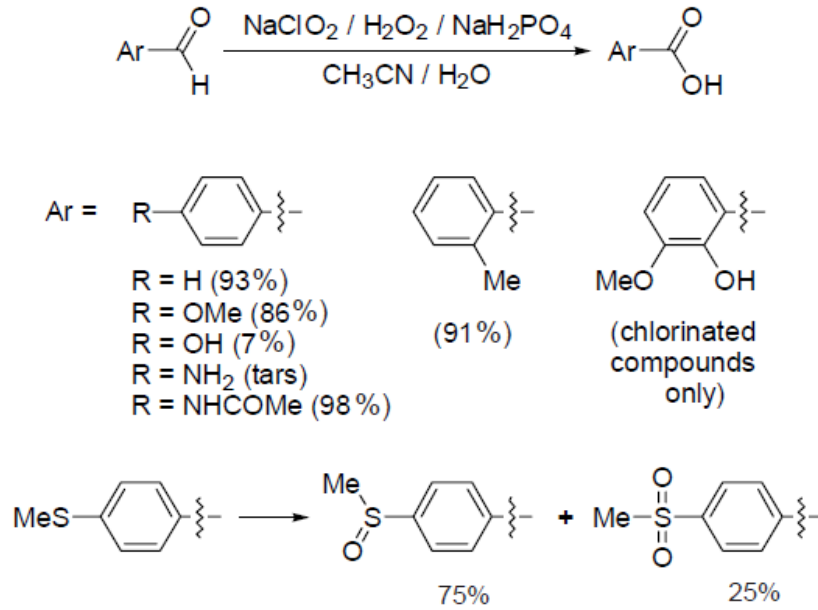
Şekil 2.1. Cis-B-metilstiren eldesi

-Mangzhu Zhao ve arkadaşları tarafından 1998 yılında ‘Sodyumklorit varlığında TEMPO katalizörü ile Primer alkollerin Karboksilik Asitlere Oksidasyonu ve Ağartma’ adlı makale çalışmalarında, primer ve sekonder alkollerin, asit ve ketonlara, periyodik asit varlığında yeni katalizör ile oksidasyonu daha önceki çalışmalarında rapor etmişlerdir. Bu çalışmada ise, TEMPO katalizörü varlığında, sodyumklorit kullanarak primer alkollerin, karşılık gelen karboksilik asitlere oksidasyonunu rapor etmişlerdir (Şekil 2.2.) [9].



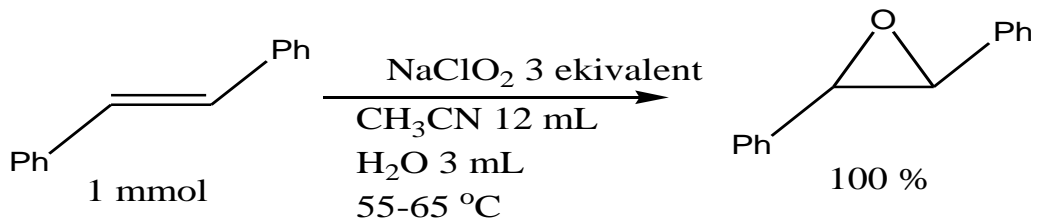
Şekil 2.2. Primer alkollerin karboksilli asitlere oksidasyonu

-Annette Raach ve Oliver Reiser 2000 yılında ‘Sodyumklorit-Hidrojen Peroksit - için Hafif ve Seçici Reaktif Aldehitlerin Karboksilik Asitlere Oksidasyonu’ adlı makalelerinde aldehitlerin karboksili asitlere oksidasyon rekaiksonlarını çalışmışlardır (Şekil 2.3.) [10].



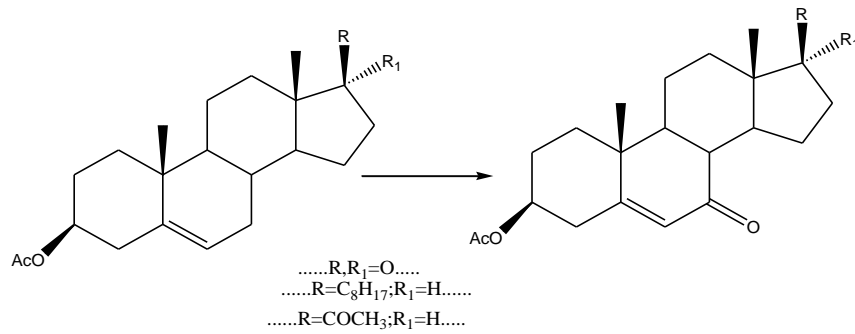
Şekil 2.3. Aldehitlerin karboksili asite dönüşme reaksiyonu

-Chi Zhang ve arkadaşları tarafından 2005 yılında ‘Katalizörsüz Sodyumklorit kullanarak Olefinlerin Epoksidasyonu’ adlı makalede sodyumkloritin çeşitli olefinlerin, 55-65 °C epoksidasyonu için oldukça etkin olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca mekanik çalışmalar temelinde, klordioksitin önemli bir reaktif olduğu belirtmektedirler (Şekil 2.4.) [11].



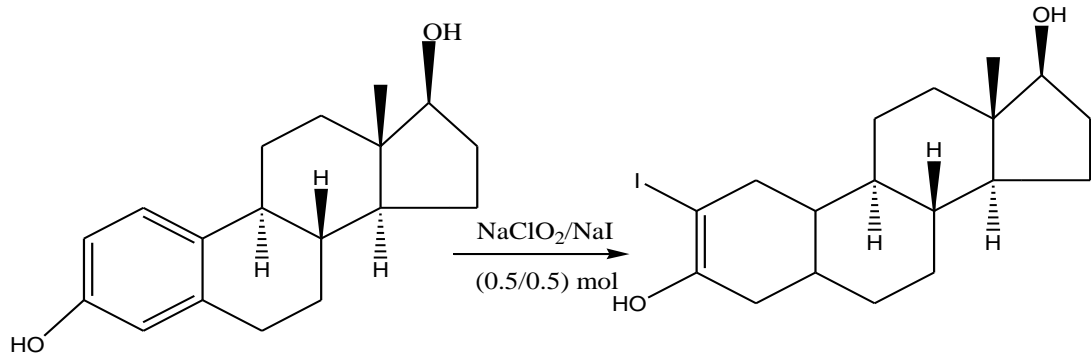
Şekil 2.4. Olefinlerin Epoksidasyonu

- Jorge A. R. Salvador ve arkadaşı tarafından 2007 yılında yapılan ‘Sodyumklorit ile allilik benzilik oksidasyon reaksiyonları’ adlı makalede çeşitli allilik ve benzilik substratlar, sodyumklorit kullanılarak ya ters-bütül hidroperoksit ile stokiometrik koşullarda kombinasyon halinde ya da katalizör olarak N-hidroksiftalimid ile iyi bir verimle, karşılık gelen enonlara seçici olarak oksitlenmiştir. Bu oksidasyon reaksiyonları etkin ve ekonomik olarak, ılımlı, geçiş metal içermeyen koşullar altında gerçekleştirilmiştir ve bundan dolayı, maliyet etkinliğinin ve prosesin tehlikesiz doğası bir araya geldi (Şekil 2.5.) [12].



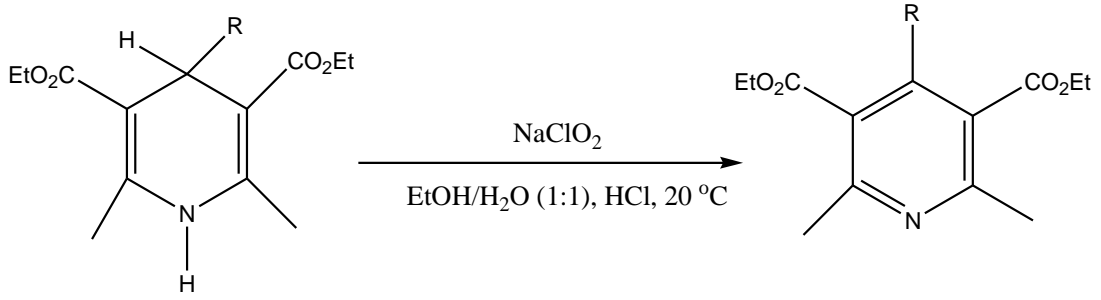
Şekil 2.5. Allilik benzilik oksidasyon reaksiyonları

-Alessandro Pezzella ve arkadaşları tarafından 2007 yılında ‘NaClO₂/NaI/HCl sistemi ile aromatik ve heterosiklik bileşiklerin hafif ve verimli iyodinasyonu’ adlı makalede NaClO₂/NaI, HCl varlığında fenollerin, aromatik aminlerin ve heterosiklik bileşiklerin iyodinasyonu için kullanıldığında oldukça ucuz ve toksik olmayan, yüksek verimle elde edilen ve kolaylıkla izolasyonu kolaylıkla yapılabilen bir reaktiftir. Pezzello ve arkadaşları, bu metodla 5-nitroindole’ un 3-iodo-5-nitroindole %75 verimle dönüşümünü gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.6.) [13].



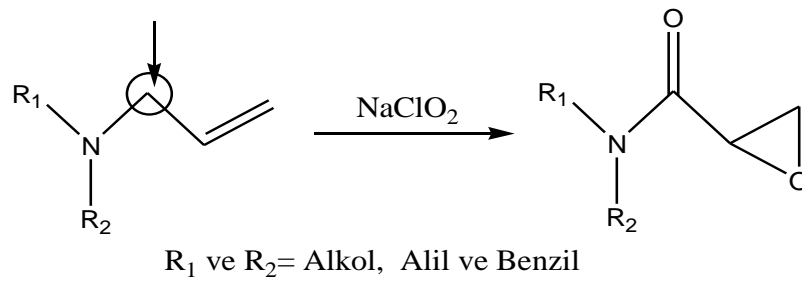
Şekil 2.6. 5-nitroindole’ un 3-iodo-5-nitroindole dönüşümü

-Chun Wang ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan ‘sodyumklorit ile 1,4-dihidropiridinlerin oksidatif Hantzsch aromatisasyonu’ adlı makalede 1,4-dihidropiridinlerinin Hantzsch aromatisasyonu (piridine dönüştürme) için, Hidroklorik asit varlığında sodyumklorit kullanarak uygun ve ekonomik bir metod geliştirmişlerdir (Şekil 2.7.) [14].



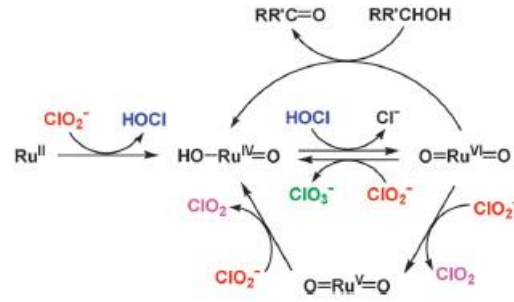
Şekil 2.7. 1,4-dihidropiridinlerinin Hantzsch aromatisasyonu

-Herbert Höpfl ve arkadaşları tarafından 2012 yılında ‘Sodyumklorit kullanılarak 2,3-Epoksiamidlerin hazırlanması için doğrudan kimyasal bir yöntem’ adlı makalede tert-allil aminlerden, sodyumklorit kullanılarak 2,3-epoksiamid in elde edilmesi için direk bir metodu içermektedir. Reaksiyon iki aşamada gerçekleşmiştir. Sodyumklorit ile allilaminlerin oksidasyonu ile doymamış alil amidlere dönüşümü, allil amidlerin epoksidasyonu ile sodyumkloritin indirgenmesi sonucu oluşan hipoklorit iyonunun aracılığı ile 2,3 epoksi amidlere dönüşümünü içermektedir (Şekil 2.8.) [15].



Şekil 2.8. 2,3-Epoksiamidlerin hazırlanması

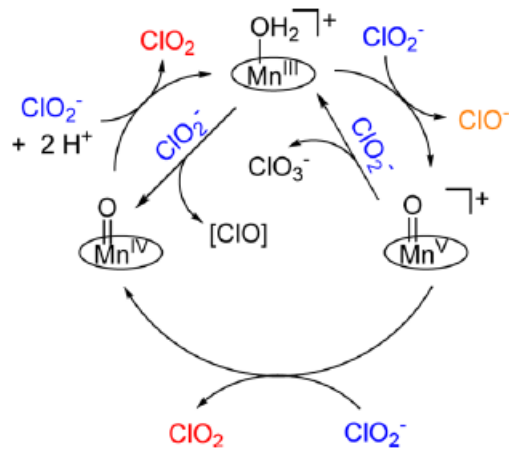
- Zongmin Hu ve arkadaşları tarafından 2012 yılında ‘Kloritin bir poli-piridil rutenyum (II) kompleksi ile katalitik reaksiyonları’ adlı makalede rutenyum (II) kompleksi ile kloritin klorata katalizlenme reaksiyonları üzerinde durmuşlardır (Şekil 2.9.) [16].



Şekil 2.9. Rutenyum (II) kompleksinin klorit ile reaksiyonu

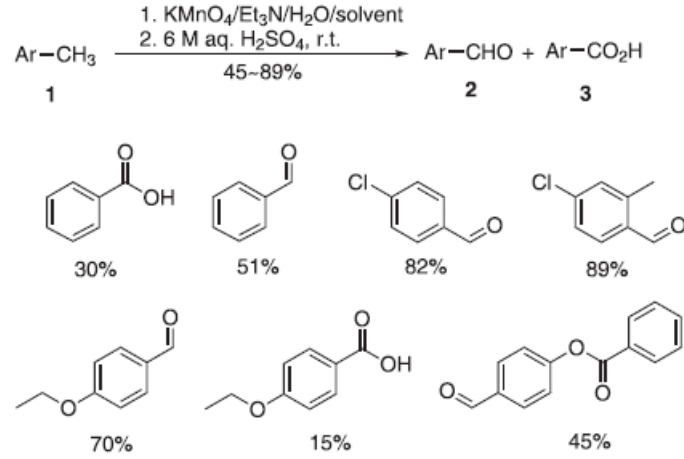
-Lijie Huang ve arkadaşları tarafından 2012 yılında klordioksit bozucu azo-boya benzetimli atıksuların hazırlanması üzerine çalışmışlardır. Klordioksitin katalitik oksidasyonu için yeni bir katalizörün hazırlanması ve özellikleri konusuna değinilmiştir. Optimum hazırlık koşulları $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 5:1; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 40:9’dur. Üçlü katalizör yüksek katalitik aktiviteye ve daha uzun katalitik ömre sahip olduğu kanısına varılmıştır [17].

- Scott D. Hicks ve arkadaşları tarafından 2014 yılında suda ve hafif koşullarda mangnezyum katalizörleri ile klordioksitin reaksiyonları çalışılmıştır. pH 5 lerede ortam sıcaklığında klordioksitin katalitik oluşumu gözlenmiştir (Şekil 2.10.) [18].



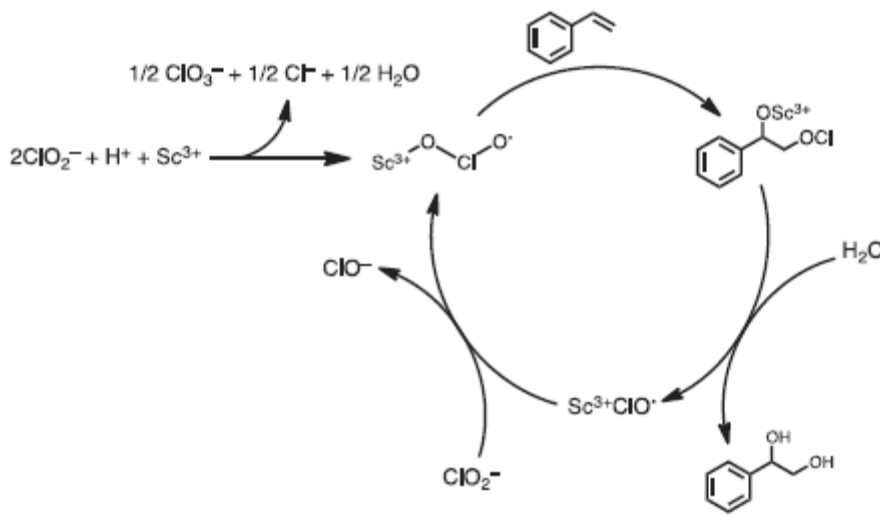
Şekil 2.10. Klordioksitin dönüşümü için genel mekanizma

-Jian-Bo-Feng ve arkadaşları 2014 yılında geçiş metali katalizli oksidasyon reaksiyonları üzerinde çalışmışlardır. Metilarenlerin geçiş katalizli oksidasyonları üzerinde tartışılmış, hedef ürün olarak benzil alkol vb. alkoller elde edilmiştir (Şekil 2.11.) [19].



Şekil 2.11. Potastum permanganat ve trietilamin ile oksidasyon

- Kei Ohkubo ve arkadaşları tarafından 2016 yılında ‘Skandiyum triflat ile birlikte sodyum klorür ile stirenin dehidrokilasyonu’ adlı makale çalışmalarında kloritin kuvvetli bir lewis asidi olan skandiyum triflatın ClO_2 nin ClO^- ve ClO_3^- üretmedeki orantısızlığını hızlandığı bulunmuştur (Şekil 2.12.) [20].



Şekil 2.12. Stiren hidroksilasyonu için makul katalitik döngü

- L. L. Frolova ve arkadaşları 2016 yılında dimetilformaldehit ortamında terpen alkol ve diollerin klordioksit ile reaksiyonları konusunda çalışmışlardır. Katalitik miktarda MoCl_5 , CeCl_3 , ZrOCl_2 , $\text{VO}(\text{acac})_2$, klordioksitin dimetilformaldehit ile birlikte bir dizi terpen alkollerini ve nikel diollerin oksidatif klorlanmasını konusu üzerinde durmuşlardır [21].

Bu tez çalışmasında, literatürde az öneği olan ClO_2 katalizörlerine yönelik bir çalışma yapılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda Schiff bazı metal komplekslerinin amaca yönelik olarak kullanılabilmesini kanıtlamak adına seçilen N_2O_2 tipinde salen türevi Schiff bazı şelat komplekslerinin $\text{Co}(\text{III})$ ve $\text{Mn}(\text{III})$ kompleksleri hazırlanmış, karakterize edilmiş ve ClO_2 kaynağı olarak NaClO_2 eşliğinde benzaldehitin benzoik aside katalitik oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ümit verici olup söz konusu katalizör örneklerinin model olarak ortaya konulan reaksiyon sistemi veya benzeleri için reaksiyon şartlarının daha ılımlı noktalara taşınmasında kullanılabilmesini ve endüstriyel öneme sahip verimlerin yakalanabilmesini ortaya koymuştur.

İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

İnce tabaka kromatografisi fiyatı uygun, kolay kullanılan, hızlı ve düşük düzeyde madde kullanılması açısından kullanılan bir yöntemdir. Bu kromatografide,

- Karışımın içerisinde yer alan bir maddenin karışımda olup olmadığının bulunması,
- Karışımların içerisinde yer alan bileşenlerin sayısının belirlenmesi
- Reaksiyonların devam ederken ilerlemesinin kontrol edilmesi,
- Kolon kromatografisi için ayırma işleminin ve uygun koşulların belirlenmesi,
- Reaksiyon sonunda elde edilen ürünün ne kadar safsızlıkla elde edildiğinin belirlenmesinde kullanılır.

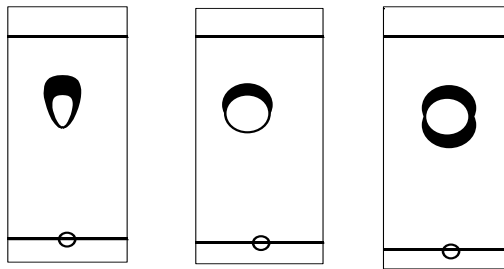
Sabit faz olarak alüminyum plakalar veya camlar kullanılmaktadır. Bu plakaların üzerine 0,1-5 mm kalınlığında adsorban kaplanır. Plakaların başlama noktasına kullanılacak olan karışım çözeltisinden bir miktar uygulanır. Uygulanan karışımın

örnek çapı ve şekli kromatografi için önemlidir. Uygulanacak olan karışımın boyutu ve şekli yeterince küçük olmasına özen gösterilmelidir. İçerisinde yer alan bileşikler ayrılması için önemlidir. Kullanılacak olan karışım yüksek konsantre veya nokta boyutu çok büyük olması, karışımın içerisinde yer alan bileşenlerin ayrılmasını güçleştirebilir [22].

Uygulanan karışım hafif kurutulduktan sonra yürütme kabına yerleştirilir. Ayırmanın iyi olabilmesi için yürütme kabının içi, çözücü buharı ile tamamen kaplanana kadar beklenir. Burada önemli olan şey çözücünün taşıyıcılık gücü ne kadar yüksek ise adsorblanmak istenen madde kullanılan plaka üzerinde o kadar hızlı yürümesi demektir [22].

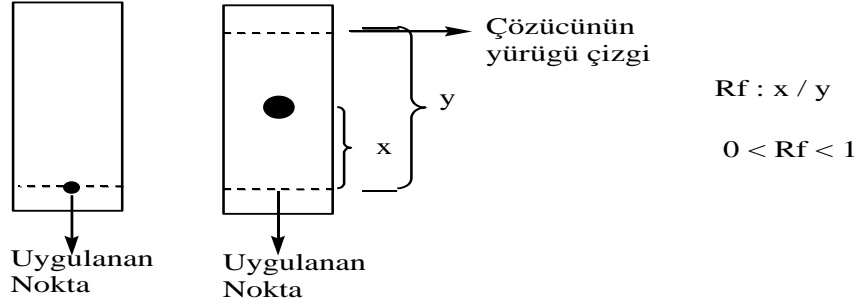
Çözücü belli bir miktar yürütüldükten sonra, kullanılan plakalar kap içerisinde çıkartılarak kurumaya bırakılır. Kurutma işlemi geçmeden önce kullanılan çözücüler renkli ise çıkan görünümünün kaybolmaması için işaretleme yapılır [22]. Fakat maddeler renksiz ise UV lambasında veya kullanılan plakaların üzerine sprey sıkarak görünümün renkli hale getirilebilir.

Bu kromatografide önemli olan şey çözücünün iyi seçilmesi ile kullanılan kap içerisinde çözücü buharıyla her noktanın iyice kaplanmasıdır. Kabın çözücü buharlarıyla doymun olabilmesi için kabın bir kenarına süzgeç kağıdı yerleştirilir (Şekil 2.13. ve Şekil 2.14.) [22].



Şekil 2.13. Kap doymunluğu sağlanmadığında düzgün olmayan zonlar [22]

R_f değerinin hesaplanması:



Şekil 2.14. R_f değerinin hesaplanması [22]

Kromatogram, her bir spot için R_f değeri adındaki sayı cinsinden kaydedilir. R_f değeri belirli koşullar altında belirli bileşikler için karakteristik bir değerdir [22]. Aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$R_f = \frac{\text{Bileşiğin uygulama noktasından itibaren aldığı yol}}{\text{Çözücünün orijinden itibaren aldığı yol}} = \frac{\text{d madde}}{\text{d çözelti}}$$

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları ve balonjojeler, huniler, erlenler, beherler, büret, pipetler, bagetler, mezür, saat camı, cam saklama kapları
- Spatül, pens, ısıtıcı (IKA RCT Classic)
- Elektronik terazi (OHAUS Pioneer)
- pH metre (PHM 210 STANDARD pH METER, analitical KCl.Ag meterLab)
- pH kağıtları
- Magnet, Magnetik ve mekanik karıştırıcılar, etüv, gooch krozesi
- Erime noktası tayini Stuart SMP 10 ve Barnstad-Electrotermel 9200 cihazı
- Uv-Vis Spektrofotometresi Shimadzu UV-2401 Pc spektrofotometresi (SAÜ) ve Shimadzu UV-3600 ile Hitacih u-2900 Pc-Spektrofotometresi
- Perkin Elmer UATR-TWO, Shimadzu IR Prestige-21 FT-IR spektrofotometreleri ile diamond ATR cihazı
- ¹H and ¹³C NMR spektrumları Varian Mercury Plus 300 MHz spektrofotometresi
- Maldi-TOF Kütle analizleri Bruker micrOTOF (Germany) Electospay Ionisation-mass Spektrofotometresi (GYTE-Kocaeli)
- Mikro elementel analiz ölçümleri Düzce Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Termoscientific Flash 200 Cihazı,
- TLC kartları (Silika Gel 60 ADAMANT on TLC Plates)
- Döner buharlaştırıcı (BÜCHI Waterbath B-480)

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Sodyum dihidrojen fosfat, potasyum permanganat, sodyumklorit, benzaldehit, stabilize klordioksit, sodyum tripolifosfat (STPP), formik asit, HEDP (1-hidroksi etilidin-1,1-difosfonik asit), vanadyum pentaoksit, tetra hidro furan (THF), etil asetat, diklormetan, asetonitril, su, glacial asetik asit, ürotropin, 2,4-ditertbutilfenol, cis/trans-1,2 diaminosikloheksan, potasyumhidroksit, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, LiCl, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, dietilentriamin.

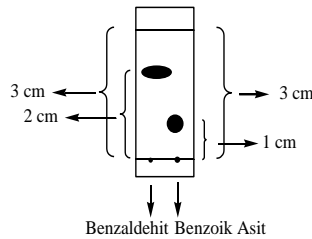
3.2. Çözelti Hazırlanması

3.2.1. Stabil klordioksit hazırlanması

%31' lik (13,7 g) sodyumklorit alınır. Üzerine (2 g) hafif soda ilave edilerek karıştırılarak 100 mL saf suda çözülür ve 900 mL'ye tamamlanır. Karışım üzerine ayrı bir yerde hazırlanan (5,33 g) sodyum peroksisülfat ile (2 g) sodyum bisülfatın 100 mL' deki çözeltisi eklendi. Stabil olması için 3 gün karanlık ortamda bekletildi [23].

3.3. İnce Tabaka (TLC) Kromatografisi Sistemi

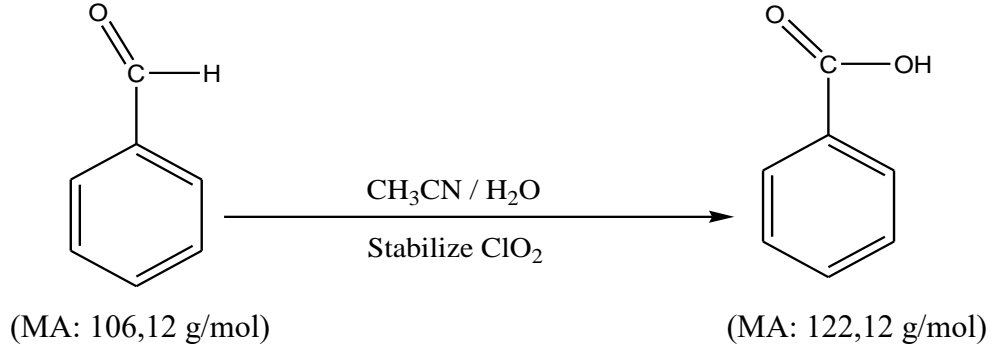
Sabit faz olarak cam üzerine sabitlenmiş hazır silika tabakalar kullanıldı. 20x20 cm ebatındaki hazır plaklar elmas yardımı ile kesilerek 2x5 cm ebadında hazırlandı. Plaklara tatbik noktaları işaretlendi. Mobil faz olarak kullanılan 1/5-THF/hekzan 25 mL stok çözelti olarak hazırlandı. Mobil fazın ayırma gücü başlangıç maddelerinde benzaldehit ve ana ürünlerden benzoik asit kullanılarak test edildi. Bulunan R_f değerleri: benzaldehit için: 2/3 benzoik asit için: 1/3 dür (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Benzaldehit ile benzoik asitin TLC kromatografisi görüntüsü

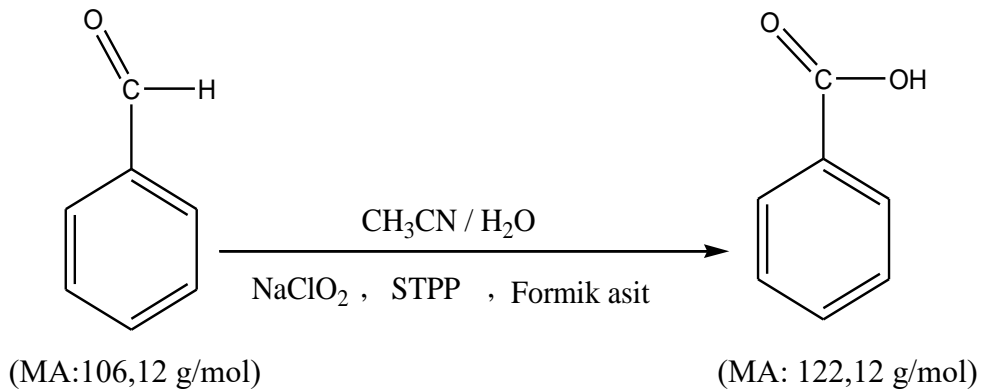
3.4. Katalitik Oksidasyon Çalışmaları

3.4.1. Benzaldehitten stabilize klordioksit (ClO_2) yardımıyla benzoik asit eldesi



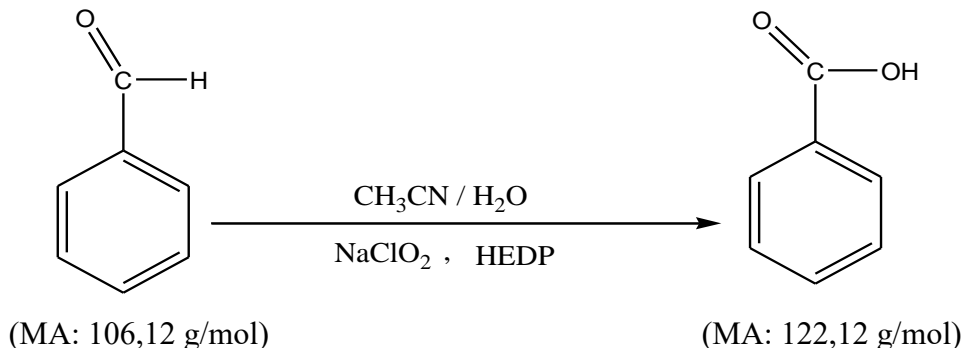
(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d=1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Bu çözeltiye (0,6 g; 5 mmol) stabilize klordioksit ilave edildi (pH=3,5). Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 2,5 gün sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde üzerine 20 mL su ilave edilerek çöktürüldü. Ham ürün reaksiyon ortamında gooch krozede vakum altında süzüldü, kurutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,4449 g (% 73,0). E.N: $122,2 \text{ }^\circ\text{C}$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu \text{ maks/cm}^{-1}$: 3072 (Ar, C-H), 2875-2553 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.), 1323 (C-H, def), 1288 (C-O), 933 (düzlem dışı O-H def)

3.4.2. Benzaldehitten Sodyum Tripolifosfat (STPP)/Formik asit ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi



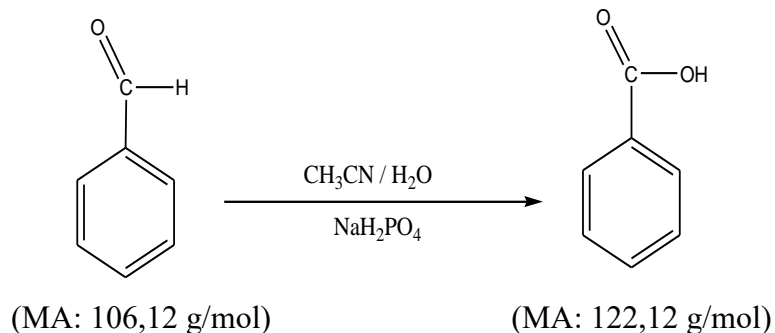
(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/ cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Üzerine 0,98 g sodyum tripolifosfat (STPP) konularak, pH 3,5 olana kadar (0,2675 g) formik asit ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromotografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 2,5 gün sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde üzerine 40 mL su ilave edilerek çöktürüldü. Ham ürün reaksiyon ortamında gooch krozede vakum altında süzüldü, kurutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,3201 g (% 52,48). E.N: 122,3 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu \text{ maks/cm}^{-1}$: 3070 (Ar, C-H), 2883-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.4.3. Benzaldehitten 1-Hidroksi Etilidin-1,1-Difosfonik Asit (HEDP) ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi



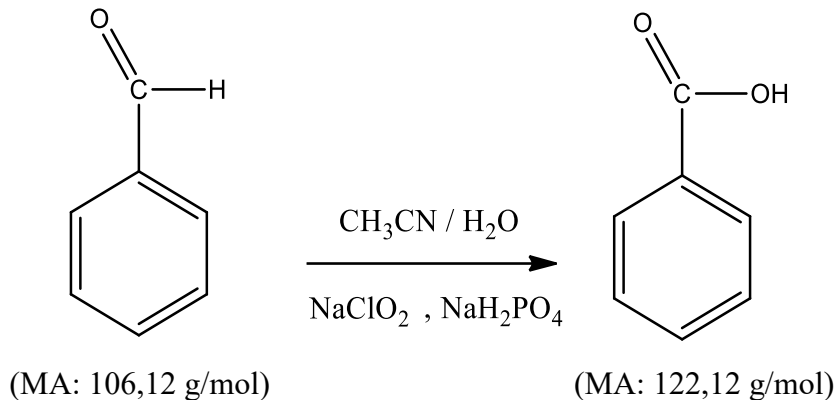
(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Üzerine HEDP'den pH 3,5 olana kadar ilave edildi. Üzerine damla damla %31' lik 3,22 mL (4,2 g) sodyumklorit ve 11 mL destile su karışımı ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 2,5 gün sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde üzerine 50 mL su ilave edilerek çöktürüldü. Ham ürün reaksiyon ortamında gooch krozede vakum altında süzüldü, kurutuldu. Geri kalan süzüntü buharlaştırılmaya bırakıldı. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,459 g (% 75,25). E.N: 122,5 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu \text{ maks/cm}^{-1}$: 3070 (Ar, C-H), 2875-2553 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.), 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.4.4. Benzaldehitten sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi



(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcı da magnet yardımıyla karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 0,16 g sodyum dihidrojen fosfatın 2 mL saf sudaki çözeltisi eklendi (pH=7,10). Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 3 gün sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışımı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,074 g (% 12,2). E.N: 122,3 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2875-2553 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.), 1323 (C-H, def), 1290 (C-O), 933 (düzlem dışı O-H def)

3.4.5. Benzaldehitten sodyum dihidrojen fosfat ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi



(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 0,4635 g sodyum dihidrojen fosfatın 2 mL saf sudaki çözeltisi eklendi (pH=6,98). 25 mL' lik bir behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromotografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 2,5 gün sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,2024 g (% 33,1). E.N; 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu \text{ maks/cm}^{-1}$: 3070 (Ar, C-H), 2875-2557 (H---O-H), 1680 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1290 (C-O), 933 (düzlem dışı O-H def)

3.4.5.1. NaH₂PO₄ kullanımı için pH optimizasyonu

Bu reaksiyonun koşullarının aynısı farklı pH değerlerinde sodyum dihidrojen fosfat kullanılarak da yapıldı.

1,3916 g NaH₂PO₄' lı reaksiyon pH=6,00'da verim: 0,2353 g (% 38,5). E.N; 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3070 (Ar, C-H), 2875-2557 (H---O-H), 1680 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1290 (C-O), 933 (düzlem dışı O-H def)

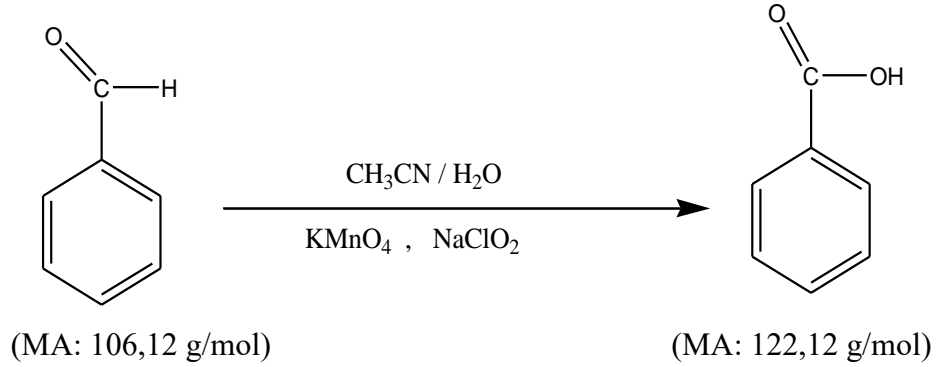
1,6244 g NaH₂PO₄' lı reaksiyon pH=5,65'de verim: 0,2623 g (% 43). E.N; 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3070 (Ar, C-H), 2875-2557 (H---O-H), 1680 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1290 (C-O), 933 (düzlem dışı O-H def)

2,2227 g NaH₂PO₄' lı reaksiyon pH=5,45'de verim: 0,3943 g (% 64,6). E.N; 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3070 (Ar, C-H), 2875-2557 (H---O-H), 1680 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1290 (C-O), 933 (düzlem dışı O-H def)

3,3662 g NaH₂PO₄' lı reaksiyon pH=5,30'da verim: 0,4759 g (% 78). E.N; 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3070 (Ar, C-H), 2875-2557 (H---O-H), 1680 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1290 (C-O), 933 (düzlem dışı O-H def)

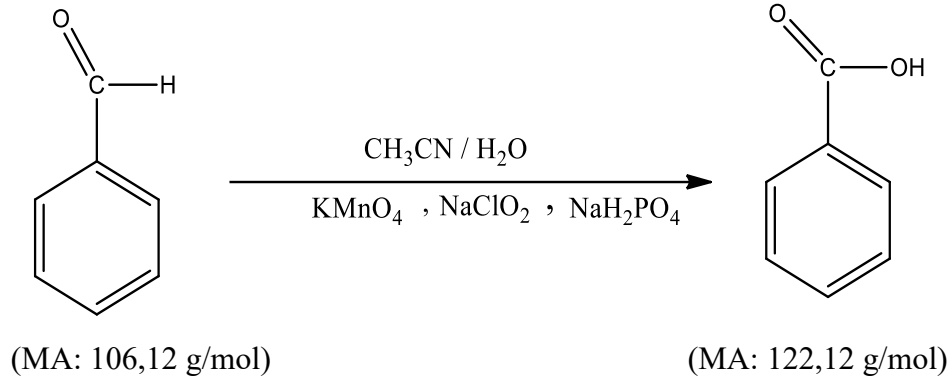
3.5. Katalizör Denemeleri

3.5.1. Benzaldehitten potasyum permanganat ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi



(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/ cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Çözeltiye (0,158 g; 0,5 mmol) potasyum permanganat eklendi (pH:11,9). 25 mL' lik bir behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromotografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 3 gün sürdürüldü. Verim alınamadı.

3.5.2. Benzaldehitten potasyum permanganat, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi



(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Çözeltiye (0,158 g; 0,5 mmol) potasyum permanganat eklendi. Üzerine 0,08 g sodyum dihidrojen fosfatın 2 mL saf sudaki çözeltisi ilave edildi (pH:6,10). 25 mL' lik bir behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromotografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 2,5 gün sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,098 g (% 16,1). E.N: 122,0 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3070 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 933 (düzlem dışı O-H def)

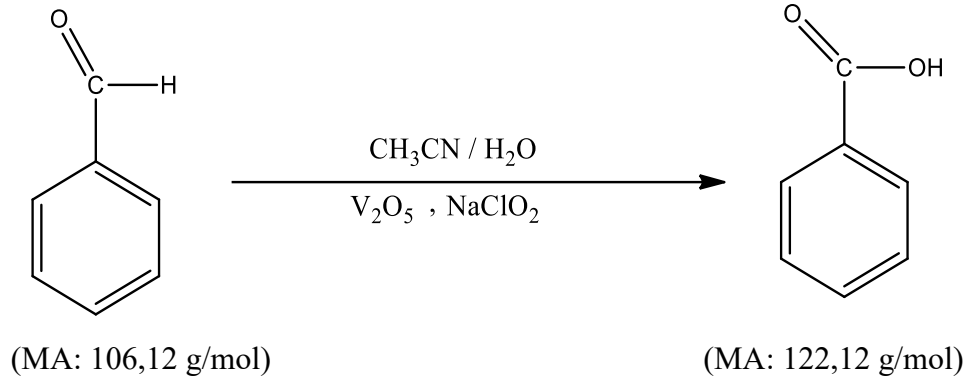
3.5.2.1. KMNO₄, NaH₂PO₄ sistemi için pH optimizasyonu

Bu reaksiyonun koşullarının aynısı farklı pH değerlerinde sodyum dihidrojen fosfat kullanılarak da yapıldı.

0,16 g NaH₂PO₄' lı reaksiyon pH:5,85' de verim: 0,112 g (% 18,36). E.N; 121 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v maks/cm⁻¹: 3070 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1676 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

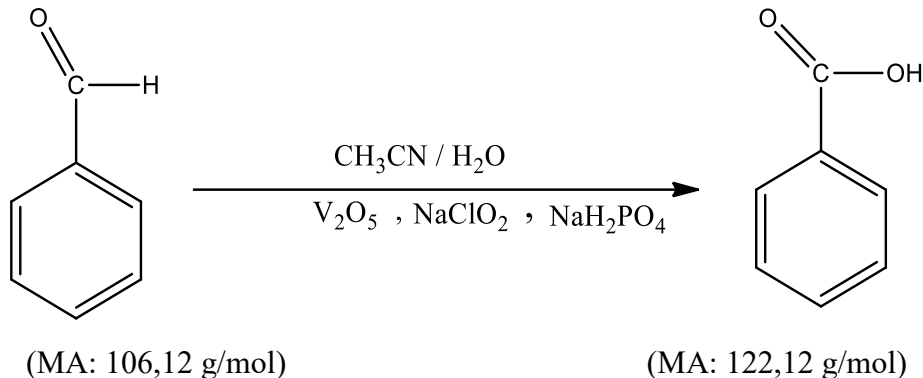
1,6 g NaH₂PO₄' lı reaksiyon pH:5,40' da verim: 0,3955 g (% 64,8). E.N; 122,5 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v maks/cm⁻¹: 3070 (Ar, C-H), 2972-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1421 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 933 (düzlem dışı O-H def)

3.5.3. Benzaldehitten vanadyum pentaoksit ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi



(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Üzerine (0,182 g; 0,5 mmol) vanadyum pentaoksit eklendi (pH:12). 25 mL' lik bir behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 3 gün sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde çözeltinin pH' ı nötr konumundadır. 0,2 N NaOH çözeltisinden 10 damla ilave edilerek pH' ı 12 yapıldı. Diklor metanla ekstrakte edilerek üst faz alındı ve alınan üst faza seyreltik HCl çözeltisinden 3 mL ilave edilerek pH' ı 3-4 arası yapıldı. Tekrar diklor metanla ekstrakte edilerek alt faz alındı. Karışımında kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,010 g (% 1,64). Verim çok düşük olduğundan IR alınmadı.

3.5.4. Benzaldehitten vanadyum pentaoksit, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi



(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Üzerine (0,182 g; 0,5 mmol) vanadyum pentaoksit 0,16 g sodyum dihidrojen fosfatın 2 mL saf sudaki çözeltisi eklendi (pH:6,40). 25 mL' lik bir behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 2,5 gün sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,075 g (% 12,3). E.N: 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.), 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.5.4.1. V₂O₅, NaH₂PO₄ sistemi için pH optimizasyonu

Bu reaksiyonun koşullarının aynısı farklı pH değerlerinde sodyum dihidrojen fosfat kullanılarak da yapıldı.

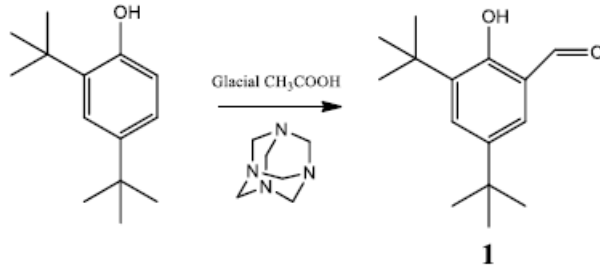
1,09 g NaH₂PO₄' lı reaksiyon pH:5,65'de verim: 0,283 g (% 46,39). E.N: 122,5 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3070 (Ar, C-H), 2875-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1581 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

1,6 g NaH₂PO₄' lı reaksiyon pH:5,40'da verim: 0,4125 g (% 67,62). E.N: 122,5 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3070 (Ar, C-H), 2875-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1581 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.6. Katalizör Olarak Şelat Komplekslerinin Hazırlanması

3.6.1. 3,5-Di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit sentezi

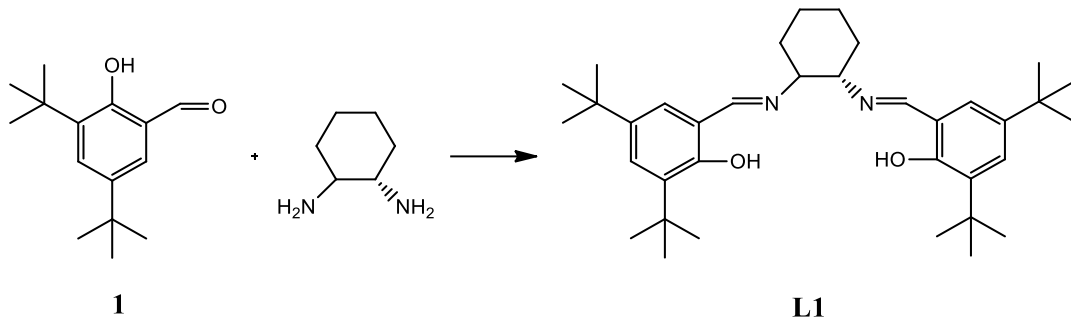
Bileşiğin sentezinde literatür prosedürlerinden yararlanılmış ancak sentez aşamalarının kolaylaştırılması ve verimin arttırılması için bazı modifikasyonlar yapılmıştır [24-25].



2 boyunlu 500 mL'lik bir balonda 200 mL glacial asetikasit içine, ürotropin (5,4 g, 19,4 mmol) ve 2,4-ditertbutilfenol (4 g, 19,4 mmol) ilave edilerek 24 saat 120 °C' de devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelekler süzüldü, bol miktarda saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Ürün, sonraki aşamalarda kullanılabilir saflıkta elde edildi. Verim 4,3 g. % 94.1. E.N. 55-59 °C. FTIR:(PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3284 (OH), 3058 (Ar, C-H), 2956-2911 (Aliph., C-H), 2844-2740 (O=C-H), 1645(C=O), 1611(C=C), 1455-1381 (Aliph., C-C), 1269, 1168, 737, 712. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 11.65 (s, 1H), 9.87 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 1.43 (s, 9H), 1.33(s, 9H). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 197.59, 159.32, 141.84, 137.80, 132.13, 128.08, 120.20, 35.25, 34.48, 31.55, 29.50.

3.6.2. N,N-bis(3,5-di-t-butilsalisiliden)-1,2-sikloheksandiamin (L1) ligandının sentezi

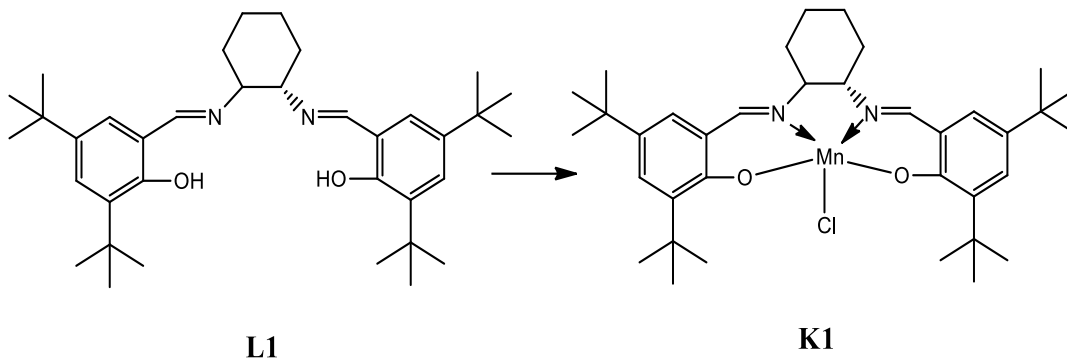
Ligandın sentezi literatür prosedürüne göre yapılmıştır [26].



250 mL'lik bir balonda, 1 g (4,27 mmol) aldehyd bileşiği 20 mL etanolde çözüldü. Üzerine 20 mL etanolde çözülmüş olan cis/trans-1,2 diaminosikloheksan bileşiği (2,13 mmol, 0,262 mL) ilave edildi ve reaksiyon sıcaklığı reflux sıcaklığına ayarlanıp 6 saat reflux sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun Schiff bazı oluşumu yönünde sonlanması TLC ile (THF/Hegzan: 3/4) kontrol edildi. Çözelti 1/3 hacmine kadar uçurulup, çöken ürün süzülüp kurutuldu. Verim 0,950 g %82. E.N. 98-100 °C. FT-IR (UATR-TWOTM) ν maks/cm⁻¹ 3043 (Ar, C-H), 2951-2862 (Aliph., C-H), 1627 (C=N), 1597 (Ar, C=C), 1489-1388 (Aliph., C-C), 1249, 1172, 876, 826, 772. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 13.77 (s, 2H), 13.72 (s, 4H), 8.35 (s, 2H), 8.30 (s, 4H), 7.34 (d, 4H), 7.30 (d, 8H), 7.05 (d, 4H), 6.98 (d, 8H), 3.58-3.56 (m, 10H), 3.36-3.26 (m, 20H), 1.41 (s, 36H), 1.39 (s, 18H), 1.27 (s, 18H), 1.23 (s, 36H). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 166.02, 165.39, 158.39, 158.21, 140.08, 139.99, 136.74, 136.54, 126.95, 126.25, 126.16, 118.14, 118.05, 72.65, 69.60, 35.25, 35.17, 34.31, 34.26, 33.51, 31.71, 31.64, 29.65, 24.58. UV-Vis (CHCl₃-1x10⁻⁵ M, λ_{maks} (nm) (log ϵ): 330 (4.43), 261 (4.81).

3.6.3. Mn(III)L1Cl (K1) kompleksinin sentezi

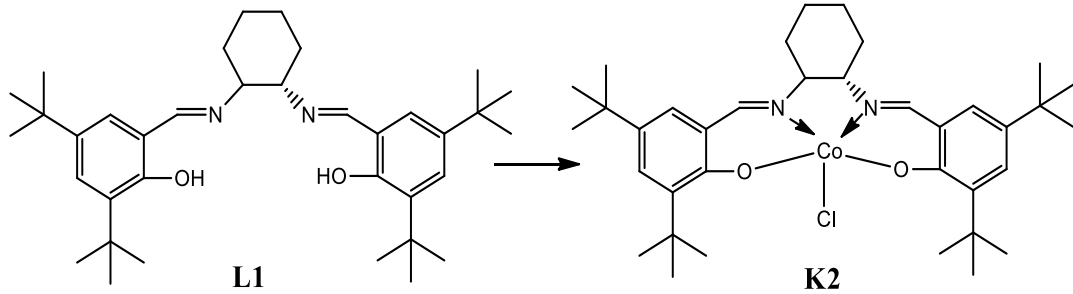
Kompleksin sentezinde literatür prosedüründen yararlanılmıştır [26].



250 mL'lik bir balonda, 0,2 g (0,37 mmol) Schiff bazı bileşiği (L1) 20 mL etanolde çözüldü. Çözelti üzerine KOH (0,75 mmol, 42 mg), Mn(OAc)₂·4H₂O (0,37 mmol, 90 mg) ilave edildi. 4 saat kaynama sıcaklığında karıştırdıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye LiCl (2,6 mmol, 110 mg) ilave edildi ve reaksiyon ortamından 3 saat boyunca hava geçirilirken kaynama sıcaklığında tutulan karışımın ilerlemesi, TLC ile (THF/Hegzan: 3/4) kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzüldü, su ve metanol ile yıkanarak kurutuldu. Verim 0,120 g %52. E.N. 240 °C. FTIR: (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3055 (Ar, C-H), 2951-2866 (Aliph., C-H), 1608 (C=N), 1535(Ar, C=C), 1458-1388 (Aliph., C-C), 1249, 1172. UV-Vis (CHCl₃-1x10⁻⁵M, λ_{maks} (nm) (log ϵ): 258 (4.02), 294 (4.23), 329 (4.01), 444 (3.54). Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₃₆H₅₂ClMnN₂O₂): C, 68,07; H, 8,25; N, 4,41; O, 5,04; Cl, 5,58; Mn, 8,65. Bulunan (%):C, 68,40; H, 8,77; N, 5,16; Mn, 8,12 (ICP-OES).

3.6.4. Co(III)L1Cl (K2) kompleksinin sentezi

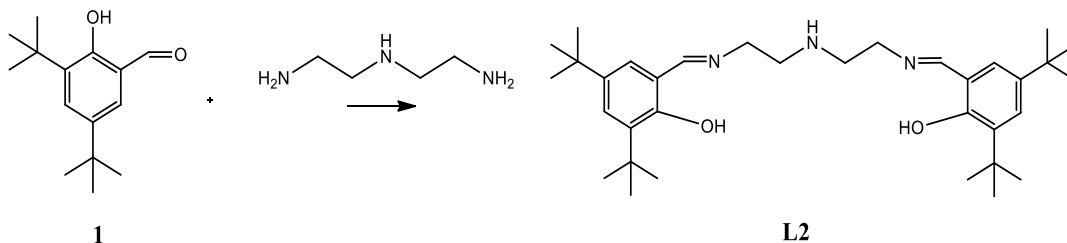
Kompleksin sentezinde literatür prosedüründen yararlanılmıştır [27].



250 mL'lik bir balonda, 0,2 g (0,37 mmol) Schiff bazı bileşiği (L2) 20 mL etanolde 50 °C' de çözüldü. Çözelti üzerine KOH (0,75 mmol, 42 mg), CoCl₂.6H₂O (0,37 mmol, 70 mg) ilave edildi. 4 saat kaynama sıcaklığında karıştırdıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye LiCl (2,6 mmol, 110 mg) ilave edildi ve reaksiyon ortamından 3 saat boyunca hava geçirilirken kaynama sıcaklığında tutulan karışımın ilerlemesi, TLC ile (THF/Hegzan: 3/4) kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzüldü, su ve metanol ile yıkanarak kurutuldu. Verim 1,76 g % 64,5. FT-IR (UATR-TWOTM) ν maks/cm⁻¹: 3032 (Ar, C-H), 2951-2866 (Aliph., C-H), 1612 (C=N), 1523 (Ar, C=C), 1454-1357 (Aliph., C-C), 1253, 1165. UV-Vis (CHCl₃-1x10⁻⁵M, λ_{maks} (nm) (log ϵ): 260 (4.61), 411 (3.90). Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₃₆H₅₂ N₂O₂ClCo): C, 67.65; H, 8.20; N, 4.38; O, 5.01; Cl, 5.55; Co, 9.22; Bulunan (%): C, 68.04; H, 7.98; N, 4.40; Co, 8.92 (ICP-OES)

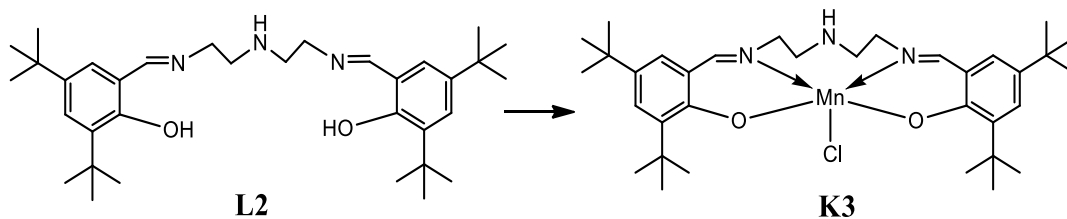
3.6.5. 3-[N,N0-bis-3(salisildiamino)etiltriamin] (L2) ligandının sentezi

Ligandın sentezi literatür prosedürüne göre yapılmıştır [28-29].



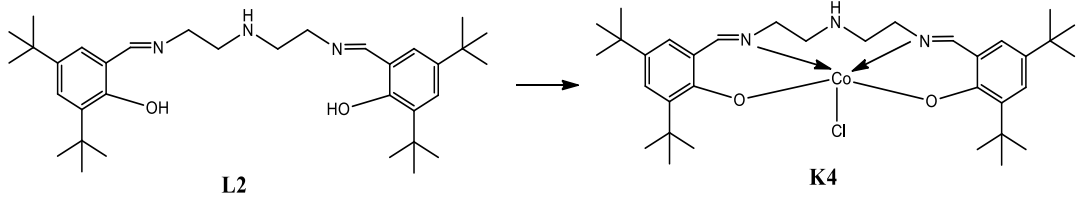
250 mL'lik bir balonda, 1 g (4,27 mmol) aldehid bileşiği 20 mL etanolde çözüldü. Üzerine 20 mL etanolde çözülmüş olan dietilentriamin bileşiği (2,13 mmol, 0,23 mL) ilave edildi ve reaksiyon sıcaklığı reflux sıcaklığına ayarlanıp 6 saat reflux sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun Schiff base oluşumu yönünde sonlanması TLC ile (THF/Hegzan: 3/4) kontrol edildi. Çözelti 1/3 hacmine kadar uçurulup, çöken ürün süzülüp kurutuldu. Verim 1 g % 87. E.N. 60 °C. FT-IR (UATR-TWOTM) ν maks/cm⁻¹ 3047 (Ar, C-H), 2954-2866 (Aliph., C-H), 1631 (C=N), 1597(Ar, C=C), 1469-1381 (Aliph., C-C), 1249, 1172. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 13.72 (s,2H), 8.43 (s,2H), 7.42 (d, 2H), 7.13 (d, 2H), 3.94 (s, 1H), 3.75 (t, 4H), 3.04 (t, 4H), 1.48 (s, 18H), 1.34 (s, 18H) ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) :167.38, 158.29, 140.30, 136.90, 127.21, 126.19, 118.05, 59.97, 50.19, 35.28, 34.99, 31.79, 29.70. UV-Vis (CHCl₃-1x10⁻⁵M, λ_{maks} (nm) (log ϵ): 261(4.61), 294 (4.23), 331 (4.30). Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₃₄H₅₃N₃O₂): C, 76,22; H, 9,97; N, 7,84; O, 5,97. Bulunan (%): C, 76,13; H, 10,09; N, 7,84. MS (MALDI-TOF): m/z 605.526 [M+3Na+1]⁺, 535.914 [M]⁺

3.6.6. Mn(III)L2Cl (K3) kompleksinin sentezi



250 mL'lik bir balonda, 0,2 g (0,37 mmol) Schiff bazı bileşiği (L2) 20 mL etanolde çözüldü. Çözelti üzerine KOH (0,75 mmol, 42 mg), Mn(OAc)₂·4H₂O (0,37 mmol, 90 mg) ilave edildi. 4 saat kaynama sıcaklığında karıştırdıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözeltiliye LiCl (2,6 mmol, 110 mg) ilave edildi ve reaksiyon ortamından 3 saat boyunca hava geçirilirken kaynama sıcaklığında tutulan karışımın ilerlemesi, TLC ile (THF/Hegzan: 3/4) kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzüldü, su ve metanol ile yıkanarak kurutuldu. Verim 0,6 g %52. E.N. 60 °C. FT-IR (UATR-TWOTM) ν maks/cm⁻¹: 3375 (NH), 3060 (Ar, C-H), 2954-2866 (Aliph., C-H), 1612 (C=N), 1537 (Ar, C=C), 1458-1361 (Aliph., C-C), 1249, 1172. UV-Vis (CHCl₃-1x10⁻⁵M, λ_{maks} (nm) (log ϵ): 261 (4.81), 331 (4.46), 446 (3.74). Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₃₄H₅₁N₃O₂ClMn): C, 65.42; H, 8.24; N, 6.73; O, 5.13; Cl, 5.68; Mn, 8.80. Bulunan (%): C, 66,08; H, 5,75; N, 6,83; Mn, 8.45 (ICP-OES). MS (MALDI-TOF): m/z 656.31 [M+Na+1/2H₂O]⁺, 604.94 [M-Cl+H₂O]⁺

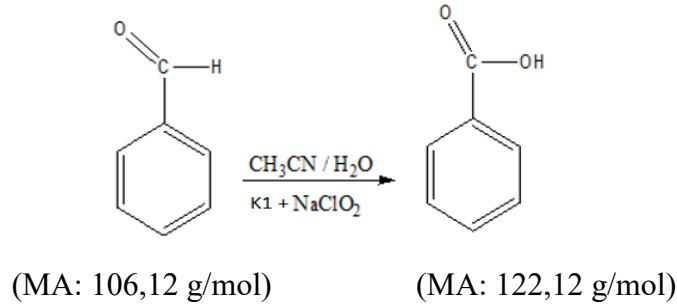
3.6.7. Co(III)L2Cl (K4) kompleksinin sentezi



250 mL'lik bir balonda, 0,2 g (0,37 mmol) Schiff bazı bileşiği (L2) 20 mL etanolde 50 °C' de çözüldü. Çözelti üzerine KOH (0,75 mmol, 42 mg), CoCl₂.6H₂O (0,37 mmol, 70 mg) ilave edildi. 4 saat kaynama sıcaklığında karıştırdıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözeltiliye LiCl (2,6 mmol, 110 mg) ilave edildi ve reaksiyon ortamından 3 saat boyunca hava geçirilirken kaynama sıcaklığında tutulan karışımın ilerlemesi, TLC ile (THF/Hegzan: 3/4) kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzüldü, su ve metanol ile yıkanarak kurutuldu. Verim 0,44 g %55. E.N. > 300 °C. FT-IR (UATR-TWOTM) ν maks/cm⁻¹: 3375 (NH), 3050 (Ar, C-H), 2951-2868 (Aliph., C-H), 1629 (C=N), 1529 (Ar, C=C), 1460-1384 (Aliph., C-C), 1255. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₃₄H₅₁N₃O₂ClCo): C, 65.01; H, 8.18; N, 6.69; O, 5.09; Cl, 5.64; Co, 9.38. Bulunan (%): C, 65,24; H, 7,65; N, 6,84; Co, 9,27 (ICP-OES).

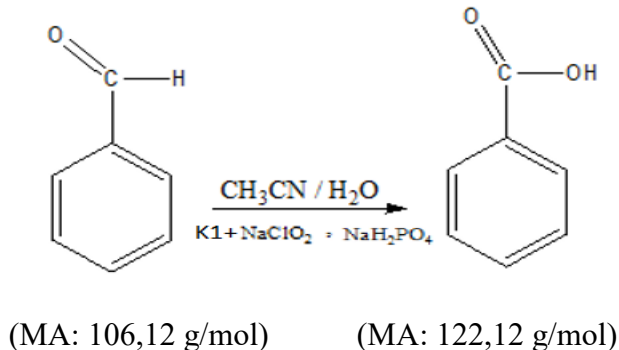
3.7. Komplekslerin Katalitik Etkinlik Çalışmaları

3.7.1. Benzaldehitten Mn(III)L1Cl (K1) kompleksi ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi



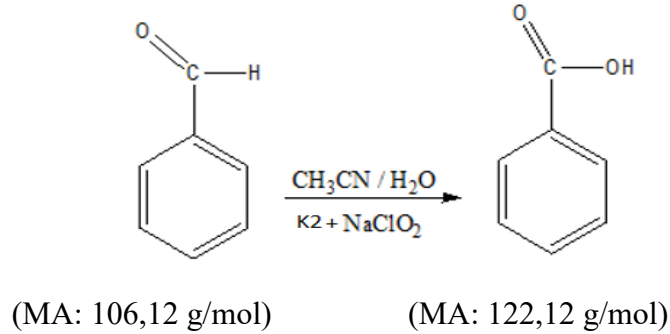
(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d = 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Çözeltiye (0,0317 g; 0,05 mmol) Mn(III)L1Cl (K1) kompleksi ilave edildi. (pH= 11,88) 25 mL' lik behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 60 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,017 g (% 2,78). E.N. 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.7.2. Benzaldehitten Mn(III)L1Cl (K1) kompleksi, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi



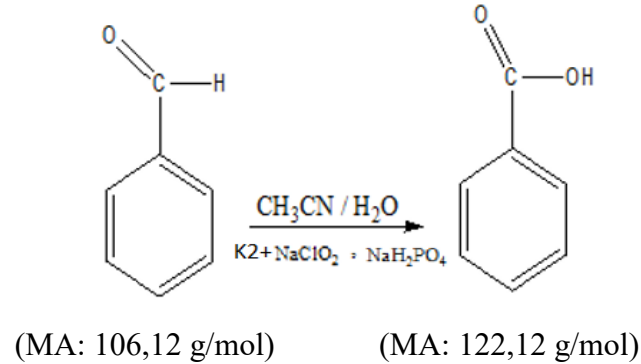
(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/ cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 0,327 g sodyum dihidrojen fosfatın 2 mL saf sudaki çözeltisi eklendi (pH=6,72). Çözeltiye (0,0317 g; 0,05 mmol) Mn(III)L1Cl (K1) kompleksi ilave edildi. 25 mL' lik behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 60 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işlemine tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,4745 g (% 77,70). E.N: 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.7.3. Benzaldehitten Co(III)L1Cl (K2) kompleksi ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi



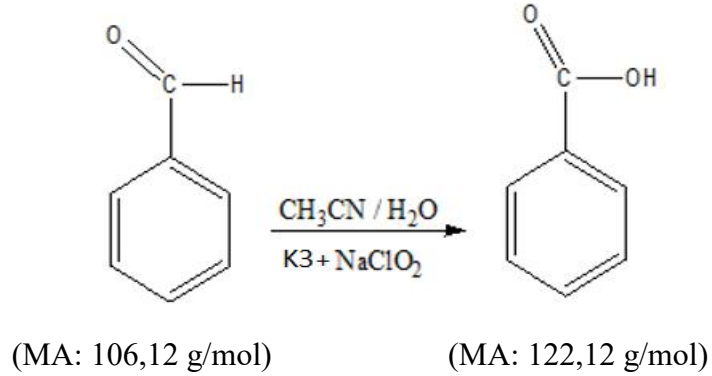
(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d = 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Çözeltiye (0,0319 g; 0,05 mmol) Co(III)L1Cl (K2) kompleksi ilave edildi. (pH= 8,23) 25 mL' lik behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 60 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,0895 g (% 14,67). E.N: 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.7.4. Benzaldehitten Co(III)L1Cl (K2) kompleksi, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi



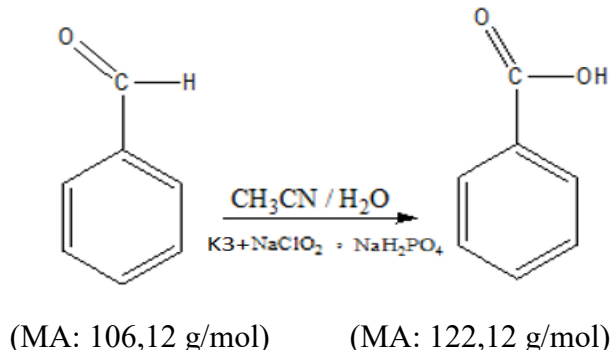
(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d = 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 0,625 g sodyum dihidrojen fosfatın 2 mL saf sudaki çözeltisi eklendi (pH=6,84). Çözeltiye (0,0319 g; 0,05 mmol) Co(III)L1Cl (K2) kompleksi ilave edildi. 25 mL' lik behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 60 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,4153 g (% 68,08). E.N: 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.7.5. Benzaldehitten Mn(III)L2Cl (K3) kompleksi ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi



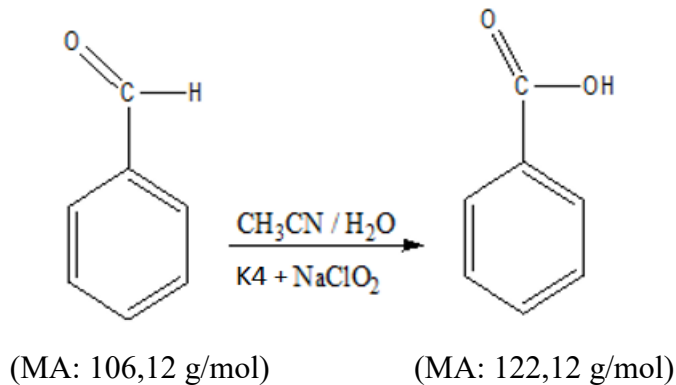
(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d = 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek manyetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Çözeltiye (0,0312 g; 0,05 mmol) Mn(III)L2Cl (K3) kompleksi ilave edildi. (pH= 11,55) 25 mL' lik behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 60 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,017 g (% 2,78). E.N: 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.7.6. Benzaldehitten Mn(III)L2Cl (K3) kompleksi, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi



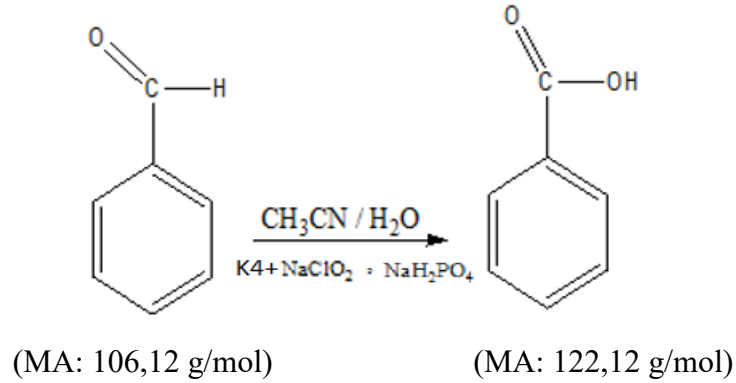
(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d= 1,044 \text{ g/ cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 0,6158 g sodyum dihidrojen fosfatın 2 mL saf sudaki çözeltisi eklendi (pH=6,69). Çözeltiye (0,0312 g; 0,05 mmol) Mn(III)L2Cl (K3) kompleksi ilave edildi. 25 mL' lik behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 60 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,5086 g (% 83,37). E.N: 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

3.7.7. Benzaldehitten Co(III)L2Cl (K4) kompleksi ve sodyumklorit yardımıyla benzoik asit eldesi



(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d = 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Çözeltiye (0,0314 g; 0,05 mmol) Co(III)L2Cl (K4) kompleksi ilave edildi. (pH= 7,77) 25 mL' lik behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromotografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 60 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,0483 g (% 7,91). E.N: 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def) R

3.7.8. Benzaldehitten Co(III)L2Cl (K4) kompleksi, sodyumklorit ve sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi



(0,53 g; 5 mmol) benzaldehit (0,5082 mL, $d = 1,044 \text{ g/cm}^3$) 100 mL' lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL asetonitril ilave edilerek magnetik karıştırıcıda magnet yardımıyla karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 0,4804 g sodyum dihidrojen fosfatın 2 mL saf sudaki çözeltisi eklendi (pH=6,89). Çözeltiye (0,0314 g; 0,05 mmol) Co(III)L2Cl (K4) kompleksi ilave edildi. 25 mL' lik behere %31' lik 3,22 mL (4,2 g; 7 mmol) sodyumklorit alındı ve üzerine 11 mL saf su eklendi. Hazırlanan sodyumkloritli karışım damla damla reaksiyon balonundaki çözeltiye ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka (TLC) kromatografi yöntemi ile takip edildi. Reaksiyon 60 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde reaksiyon karışı 3x10 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Organik faz alt faz olarak alındı. Karışımda kalmış olan suyun uzaklaştırılması için 2 spatül kadar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırma işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün beyaz toz kristal halde olup, verim: 0,4684 g (% 76,78). E.N: 122,4 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν maks/cm⁻¹: 3072 (Ar, C-H), 2873-2555 (H---O-H), 1678 (C=O), 1618-1583 (Ar, C=C), 1452 (C-C), 1419 (O-H, düzlem içi def.) , 1323 (C-H, def) , 1288 (C-O), 931 (düzlem dışı O-H def)

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Aldehitlerin aside yükseltgenmesi endüstriyel önemlerinden dolayı çokça çalışılan reaksiyonlardandır. Bu amaçla kullanılan bir dizi reaktant söz konusudur. Ancak bunlardan bazıları tolere edilebilir ve değişik aldehit türlerine uygulanabilir durumdadır. Sodyumklorit aldehitlerin aside yükseltgenmesinde ılımlı şartlarda çalışan bir reaktant olarak keşfedilmiştir. Bu eşitlik aşağıdaki gibi verilebilir [30, 31].



Ancak yan ürünlerin her zaman problem olduğu bildirilmiştir. Burada esas sorun olarak hipokloritin oluşumuna buna bağlı olarak da daha kuvvetli ajan olan hipokloritin farklı yükseltgenme ürünlerinin oluşması gösterilmektedir [31-32].



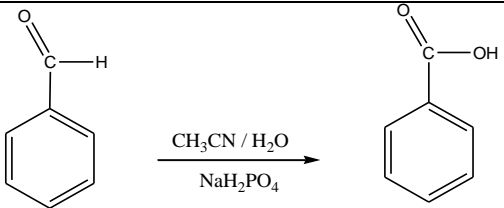
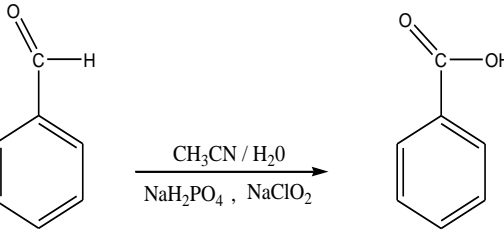
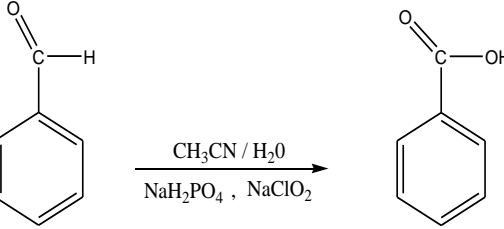
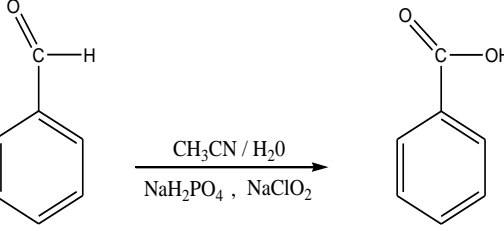
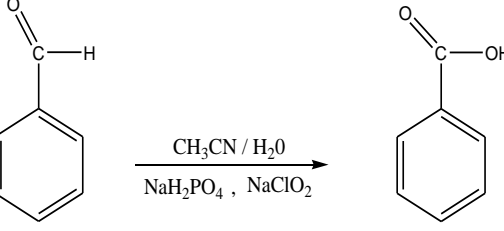
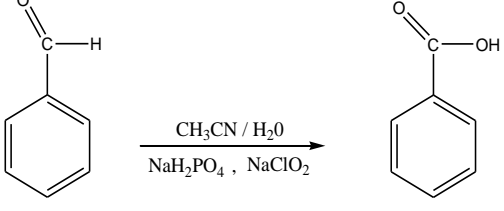
Bu reaksiyon uyarınca HOCl' nin H₂O₂ harcanması söz konusudur. Literatürde verilen en iyi reaksiyon şartları olarak sulu asetonitril içerisinde sodyum dihidrojen fosfat kullanımıyla pH 4,3' e tamponlanan reaksiyon sisteminin en iyi reaksiyon şartlarını oluşturmasıdır. Bu reaksiyon ortamında çok hassas şartlarda 5 ekivalent hidrojen peroksit ilave edilerek pH' de HOCl oluşumunun azaltılması ile reaksiyonun hızlandırılacağı ve verimin arttırılabileceği söylenmiştir. Böylesi bir reaksiyonun 0 °C de ya da oda sıcaklığında yapılabilirliği bildirilmiştir [30-32]. Bu bilgiler ışığında sodyumklorit kullanımıyla aromatik aldehitlerin, aromatik asitlere yükseltgenmesinde katalitik şartların değiştirilerek ılımlı şartlarda düşük yan ürün içerikli yüksek dönüşümlerin sağlanacağı, reaksiyon şartlarının belirlenmesi adına bu çalışmalarda bir seri deneme gerçekleştirilmiştir [30-32].

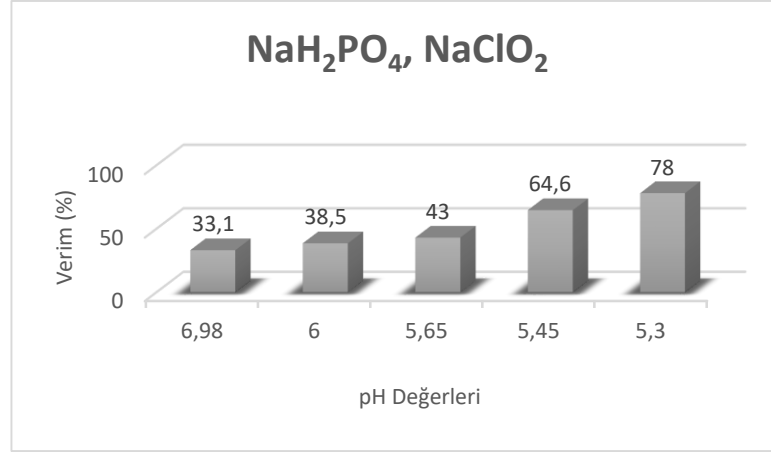
Sunulan çalışmada benzaldehitin benzoik aside yükseltgenmesi katalizörlerden önce aktivatör arama çalışmaları yapıldı. Bunun için uygulanan katalitik sistemler STTP/Formik Asit ile 1-Hidroksi Etilidin-1,1-Difosfonik Asitin (HEDP) sodyumklorit eşliğinde kullanımı ile stabilize klordioksit (ClO_2)'dır. Reaksiyon koşullarında pH 3,5'e tamponlandı. Reaksiyon süreleri 2,5 gün sonunda sonlandırıldı. STTP/Formik Asit sisteminde % 52,48 benzoik asit, stabilize klordioksit sisteminde %73 verimle benzoik asit ürünü ve HEDP ile yapılan çalışmalarda reaksiyon % 75,25 verimle benzoik asit tespit edilmiştir.

Benzaldehitin benzoikasite yükseltgenmesi çalışmalarında farklı katalizler kullanılarak pH, reaksiyon süresi ve verim değerleri göz önünde bulundurularak deneyler yapılmıştır. Yapılan ilk çalışmada sodyumkloritin katalitik reaktif farkını görebilmek için sodyumkloritsiz sadece sodyum dihidrojen fosfat ile yükseltgenme çalışmaları yapılmıştır. Ph= 7,10 da reaksiyon 3 gün sürdürüldüğünde % 12,2 verimle benzoik asit elde edildiği gözlenmiştir.

Takip edilen çalışmalarda bu verimin artırılarak reaksiyon süresinin kısaltılması adına bu şartlarda sodyumklorit ilavesiyle birlikte farklı sodyum dihidrojen fosfat oranları tatbik edilerek düşük pH değerlerine indirilerek reaksiyon koşulları üzerinde çalışılmıştır. Reaksiyonların hepsi 2,5 gün sürüldüğünde yüksek pH değerlerinden düşük pH değerlerine geçildikçe verim değerlerinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.1.). İlgili verim değerleri Tablo 4.1.'de belirtilmiştir.

Tablo 4.1. Sodyum dihidrojen fosfat yardımıyla benzoik asit eldesi reaksiyonlarının süreleri ve verimleri

Reaksiyonlar		pH Değeri	Süre	Verim
	$\xrightarrow[\text{NaH}_2\text{PO}_4]{\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}}$	7,10	3 gün	%12,2
	$\xrightarrow[\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{NaClO}_2]{\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}}$	6,98	2,5 gün	%33,1
	$\xrightarrow[\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{NaClO}_2]{\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}}$	6,00	2,5 gün	%38,5
	$\xrightarrow[\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{NaClO}_2]{\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}}$	5,65	2,5 gün	%43
	$\xrightarrow[\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{NaClO}_2]{\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}}$	5,45	2,5 gün	%64,6
	$\xrightarrow[\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{NaClO}_2]{\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}}$	5,30	2,5 gün	%78



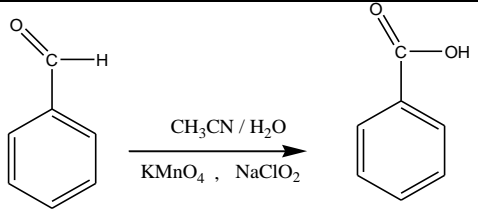
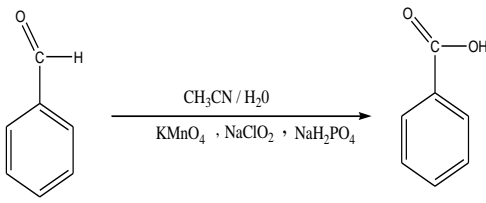
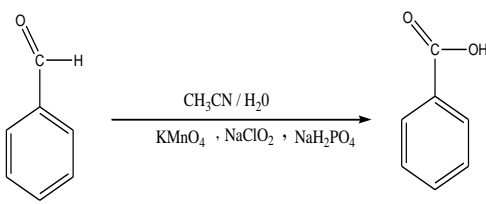
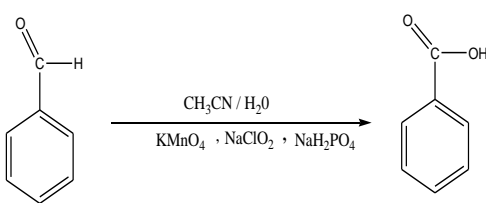
Şekil 4.1. NaH₂PO₄, NaClO₂ kullanımı için pH optimizasyonu

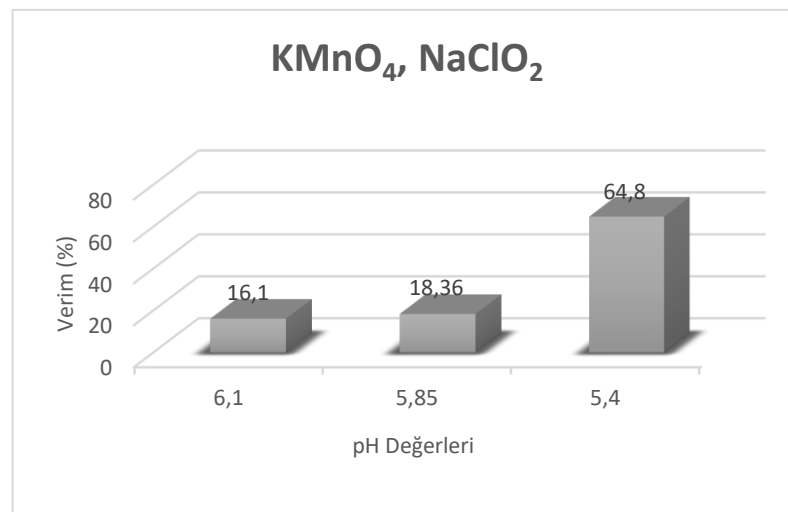
Benzaldehitin benzoik aside NaClO₂ eşliğinde oksidasyonunun katalizlenmesi denelerinde NaClO₂ ve KMnO₄ birlikte kullanımı denenmiş, mevcut şartlarda pH' ın yüksek olması sebebiyle NaClO₂' ti bozarak ClO₂ çıkarması beklenmiş ancak başarısızdır.

Reaksiyon sonucunda ürün oluşturulamamıştır. Bunun üzerine KMnO₄, NaOCl₂ ve NaH₂PO₄ üçlü sistemi denenmiş, daha önce uygulanan NaH₂PO₄–Sodyumklorit sistemine 5 mmol KMnO₄ ilave edilerek 2,5 gün reaksiyon süresinde % 16,1 verimle benzoik asit elde edilmiştir.

Takip edilen çalışmalarda bu verimin artırılarak reaksiyon süresinin kısaltılması adına bu şartlarda farklı sodyum dihidrojen fosfat oranları tatbik edilerek düşük pH değerlerine indirilerek reaksiyon koşulları üzerinde çalışılmıştır. Reaksiyonların hepsi 2,5 gün sürüldüğünde yüksek pH değerlerinden düşük pH değerlerine geçildikçe verim değerlerinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.2.). İlgili verim değerleri Tablo 4.2.'de belirtilmiştir.

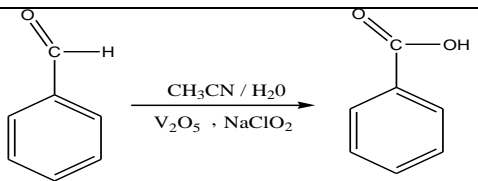
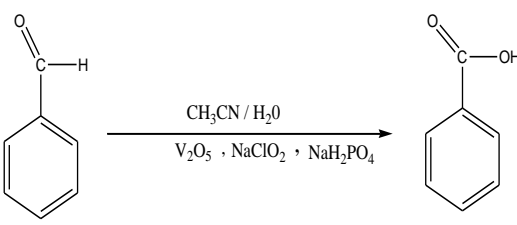
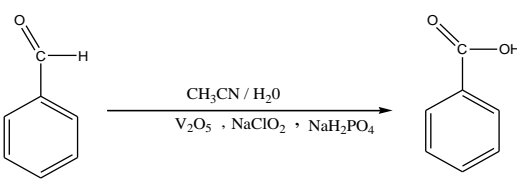
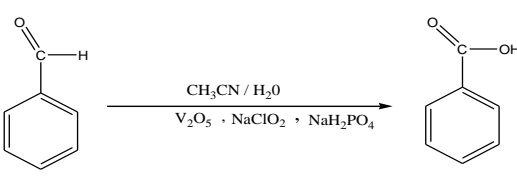
Tablo 4.2. Potasyum permanganat yardımıyla benzoik asit eldesi reaksiyonların süreleri ve verimleri

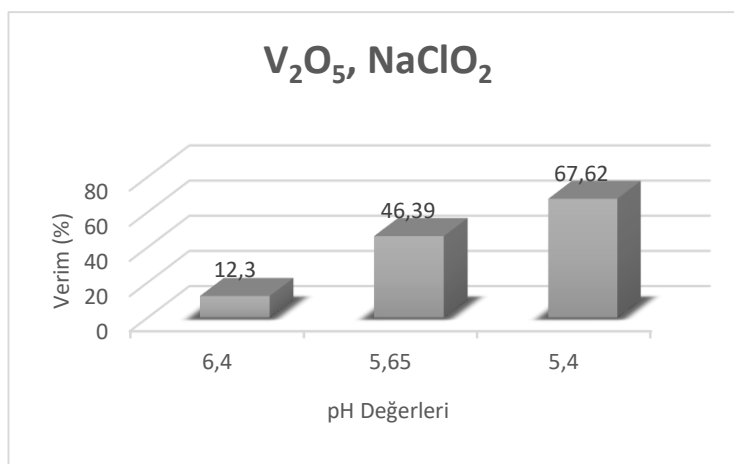
Reaksiyonlar	pH Değeri	Süre	Verim
	11,9	3 gün	-
	6,10	2,5 gün	%16,1
	5,85	2,5 gün	%18,36
	5,40	2,5 gün	%64,8

Şekil 4.2. KMnO₄, NaClO₂ kullanımı için pH optimizasyonu

Buna paralel olarak KMnO_4 ' in etkisine benzer diğerk bir oksidasyon katalizörü olan V_2O_5 ' in etkisi aynı koşullar altında çalışılmıştır (Şekil 4.3.) İlgili verim değerleri Tablo 4.3.'de belirtilmiştir.

Tablo 4.3. Vanadyum pentaoksit yardımıyla benzoik asit eldesi reaksiyonların süreleri ve verimleri

Reaksiyonlar	pH Değeri	Süre	Verim
	12,00	3 gün	%1,64
	6,40	2,5 gün	%12,3
	5,65	2,5 gün	%46,39
	5,40	2,5 gün	%67,62



Şekil 4.3. V_2O_5 , NaClO_2 kullanımı için pH optimizasyonu

Katalitik çalışmalarda son aşama olarak metal komplekslerinin ClO_2 eşliğinde katalitik etkisinin araştırılması için L1 ve L2 ligantlarından mangan ve kobalt metallerini içeren kompleksler oluşturularak komplekslerin (K1, K2 katalizörleri) aynı ortam şartlarında deneyler üzerinde katalitik etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında ölçüm sistemlerinin organize edilebilmesi ve literatürde sentezi bilinen ligandlarla başlanması düşünülmüştür. Bu amaçla katalizör kompleks sentezleri için başlangıç maddesi olan 3,5-ditertbutil-2-hidroksibenzaldehid bileşiği 2,4-ditert butilfenol' ün glacial acetic asit içinde ürotropin ile olan reaksiyonuyla hedef bileşik % 94 verimle ve sonraki aşamalarda kullanılabilir saflıkta elde edilmiştir.

Katalitik etki gösteren kompleksler (K1-K4) başlangıç maddesi 3,5-Di tertbutil- 2-hidroksi benzaldehit (1) in, etanol içinde, cis/trans-1,2 diaminosikloheksan ile önce Schiff bazı oluşumu (serbest ligand) üzerinden, bazik ortamda metal tuzu ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehitin FT-IR spektrumu incelendiğinde, $3289\text{-}3293\text{ cm}^{-1}$ 'de -OH piki, 3059 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmeleri, $2957\text{-}2911\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H gerilmeleri, 1647 cm^{-1} 'de -C=O piki ve $2844\text{-}2740\text{ cm}^{-1}$ aralığında -O=C-H pikleri tespit edilmiştir. Sonuçların literatür verileri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir [3-5].

L1 ligandının karakterizasyonunda elde edilen moleküllerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında başlangıç aldehid bileşiğinde (1), 1647 cm^{-1} ' de gözlenen C=O bandının kaybolması ve 1627 cm^{-1} ' de C=N bandının gözlenmesi Schiff bazı (L1) oluşumunu göstermektedir. Schiff bazı ligandının $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonundan elde edilen, $\text{Mn}(\text{III})\text{L1Cl}$ kompleksinin (K1) oluşumu, C=N bandının 1608 cm^{-1} ' e değişmesi ile imin grubunun kompleks oluşumuna katıldığını göstermektedir. Schiff bazı ligandının $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonundan elde edilen, $\text{Co}(\text{III})\text{L1Cl}$ kompleksinin (K2) oluşumu, C=N bandının 1612 cm^{-1} ' e değişmesi ile serbest ligand da 1249 cm^{-1} ' de gözlenen C-O bandının, 1253 cm^{-1} ' de gözlenmesi, imin ve Ph-O- grubunun kompleks oluşumuna katıldığını göstermektedir. Hazırlanan komplekslerin alınan elemental analiz sonuçları teorik olarak hesaplarla değerle uyum içinde olup, Tablo 4.4.'de verilmiştir [6, 7].

Tablo 4.4. Sentezlenen ligand ve kompleksler için tespit edilen elementel analiz değerleri

Kod	N	C	H	O	Cl	Mn	Co	ICP-OES	N	C	H
	Hesaplanan							Ölçülen			
K1	4,41	68,07	8,25	5,04	5,58	8,65	-	8,12	4,81	68,40	8,77
K2	4,38	67,65	8,2	5,01	5,55	-	9,22	8,92	4,40	68,04	7,98
K3	6,73	65,42	8,24	5,13	5,68	8,8	-	8,45	6,83	66,08	5,75
K4	6,69	65,10	8,18	5,09	5,64	-	9,38	9,27	6,84	65,24	8,18

Schiff bazı L2 nin FT-IR spektrumunda, başlangıç maddesi olan aldehitten farklı olarak 1631 cm^{-1} ' de C=N bandının gözlenmesi, bu ligandın $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reaksiyonundan elde edilen, $\text{Mn}(\text{III})\text{L}_2\text{Cl}$ (K3) ve $\text{Co}(\text{III})\text{L}_2\text{Cl}$ (K4) komplekslerinin oluşumu, sırasıyla, C=N bandının 1612 cm^{-1} ' ve 1629 cm^{-1} ' e değişmesi ligandın ve kompleksleri hedeflendiği şekilde sentezlendiğine işaret etmektedir. Serbest ligand da 1249 cm^{-1} ' de gözlenen C-O bandının, sırasıyla 1255 cm^{-1} gözlenmesi, imin ve Ph-O- grubunun ayrıca kompleks oluşumuna katıldığını göstermektedir. Bileşiklere ait elementel analiz verileri ve kütle spektrumlarına ait karakterize edici pikler Tablo 4.5.'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Sentezlenen L2 ligandı ve K3-K4 kompleksleri için kütle spektrumlarındaki karakteristik pikler

Bileşik	Kütle (MALDI)	
	Beklenen (m/z)	Bulunan (m/z)
L2	535,80	605.526 $[\text{M}+3\text{Na}+1]^+$, 535.914 $[\text{M}]^+$
K3	624,18	656.31 $[\text{M}+\text{Na}+1/2\text{H}_2\text{O}]^+$, 604.94 $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}]^+$
K4	628,17	-

Elde edilen bileşiklerin NMR spektrumları incelendiğinde; 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehitin (1)'in ^1H -NMR spektrumunda, 11,65 ppm de O-H protonları, 9,87 ppm de karbonil grubuna ait aldehit protonu, 7,59-7,35 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler ve 1,43 ppm ile 1,33 ppm de tersiyer-butil protonlarına ait pikler görülmektedir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda, 197,59 ppm de karbonil grubuna ait karbon, 35,25-29,50 ppm aralığında tersiyer-butil karbonlarını ve 159,32-120,20 ppm aralığında aromatik karbonlar görülmektedir. Elde edilen nükleer manyetik rezonans değerlerinden elde edilen o-hidroksi belzaldehit türevi bileşikte komşu pozisyonadaki C=O grubu ile OH grubu arasında intra moleküler hidrojen bağının oluştuğunu ortaya koymaktadır.

Elde edilen Schiff bazı ligandlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, başlangıç aldehid bileşiğinden (1) farklı olarak, 9,87 ppm de karbonil grubuna ait protonun kaybolması ve yerine L1 için 8,35 ppm, L2 için 8,43 ppm’de imin ($\text{CH}=\text{N}$) pikinin oluşması Schiff bazı oluşumunu göstermektedir. Benzer şekilde $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda, başlangıç aldehid bileşiğinden (1) farklı olarak, 197,59 ppm de karbonil grubuna ait karbon pikinin kaybolması ve yerine L1 için 166,02 ppm, L2 için 167,38 ppm’de imin karbonuna ($\text{CH}=\text{N}$) ait pikinin oluşması Schiff bazı oluşumunu göstermektedir. Bunlara ilave olarak hazırlanan ligandların $\text{C}=\text{N}$ komşuluğundaki OH gurubu ile intra moleküler hidrojen bağları yapması sonucu fenolik OH gurubuna ait protonun oldukça asidik hale geldiği ve proton sinyallerinin 13,56-13,77 ppm aralığında çıktığı gözlenmiştir. Bu oluşumu destekler nitelikte ^{13}C spektrumlarında ise imin karbonları serbest ligandlarda (L1) 167,81-166,02 ppm aralığında tespit edilmişlerdir. Benzer moleküller ait inra moleküler hidrojen bağı oluşumları literatürde rapor edilmiş olup elde edilen değerler raporlanan değerlerle uyum içerisindedir [11, 12].

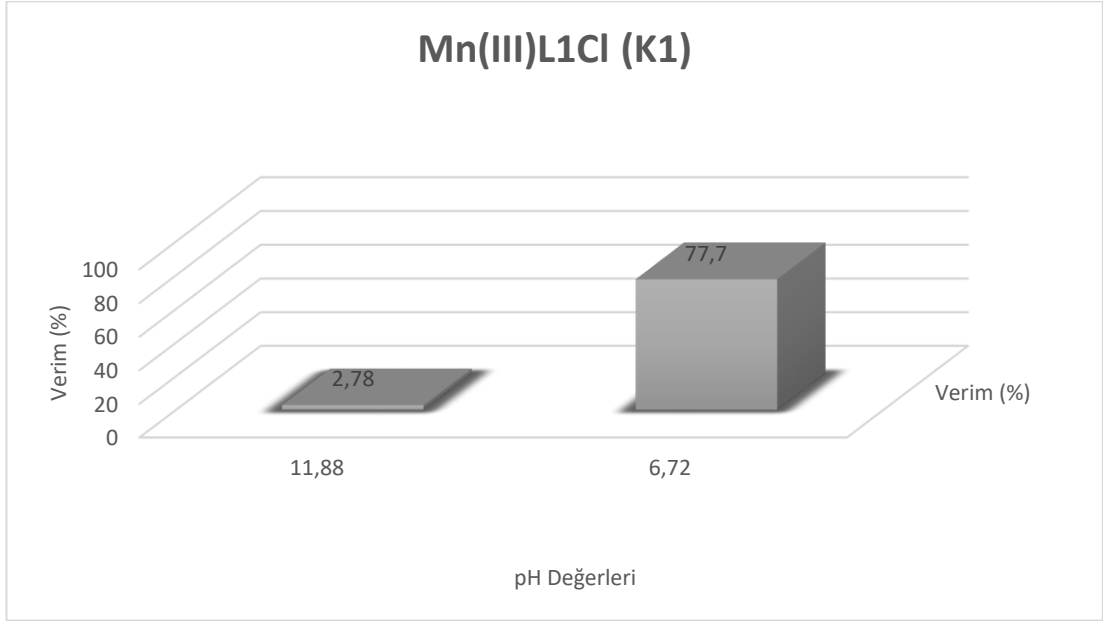
Elde edilen Schiff bazı ligantlarının (L1, L2) ve ligandlardan elde edilen komplekslerin (K1-K3), CHCl_3 içinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda, karşılaştırmalı olarak alınan UV-vis spektrumlarında gözlenen absorpsiyon bandları ve molar absorptivite katsayıları aşağıdaki Tablo 4.6.’da gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Sentezlenen bileşiklere UV-Vis ölçümleri

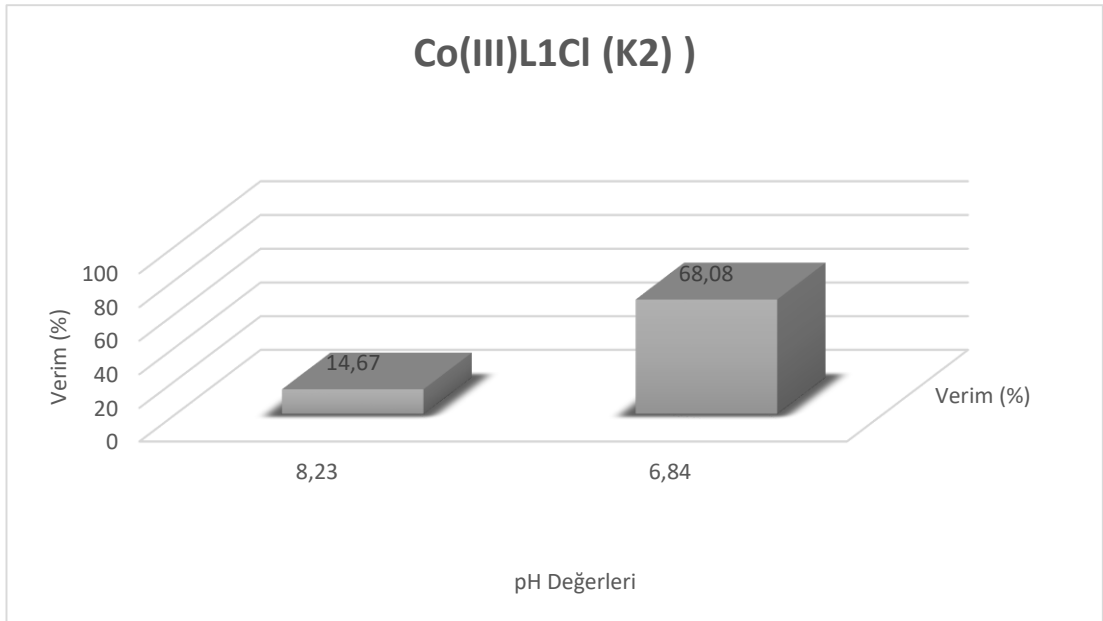
Molekül	Absorpsiyon bandları nm, (molar absorptive katsayıları)
L1	330 (4.43), 261 (4.81)
K1	258 (4.02), 294 (4.23), 329 (4.01), 444 (3.54)
K2	260 (4.61), 411 (3.90)
L2	261(4.61), 294 (4.23), 331 (4.30).
K3	258 (4.14), 294 (3.94), 331 (3.93).

Katalitik amaçla elde edilmiş olan komplekslerin (K1, K2, K3, K4) katalitik etkinlikleri için sodyum klorit (NaClO_2) ile metal katalizlerin birlikte kullanımı denenmiş mevcut şartlarda pH’ ın yüksek olması sebebiyle NaClO_2 ’ ti bozarak ClO_2 çıkarması beklenmiş ancak düşük verimler elde edilmiştir. Bunun üzerine metal katalizi, NaOCl_2 ve NaH_2PO_4 üçlü sistemi denenmiş ve verimlerde artış olduğu

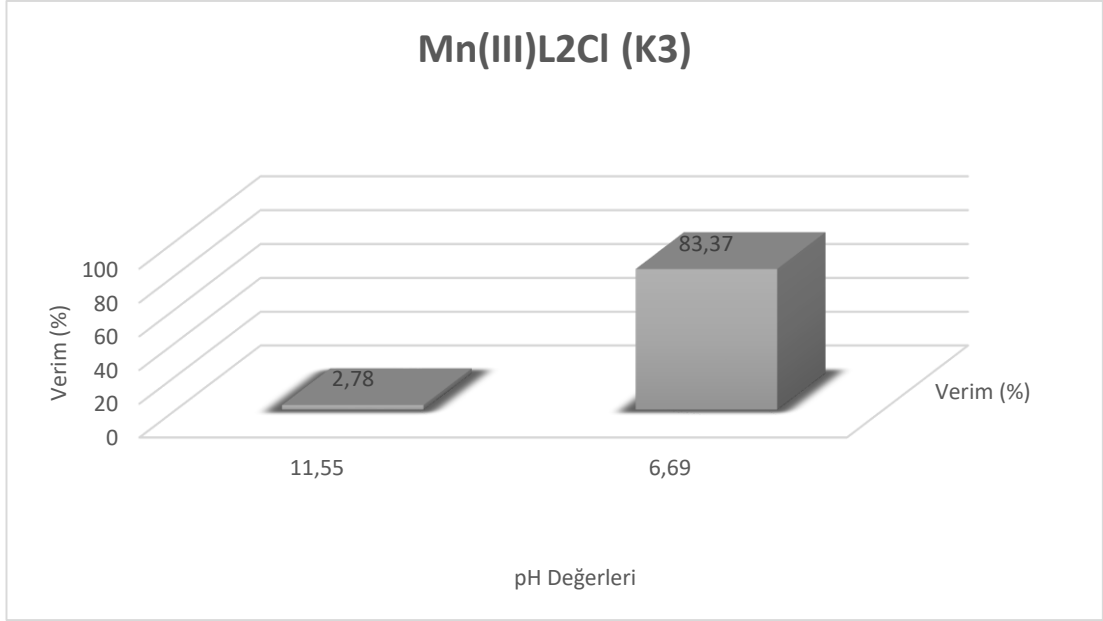
gözenmiştir. İlgili verimler Tablo 4.7.'de verilmiştir (Şekil 4.4., Şekil 4.5., Şekil 4.6., Şekil 4.7.).



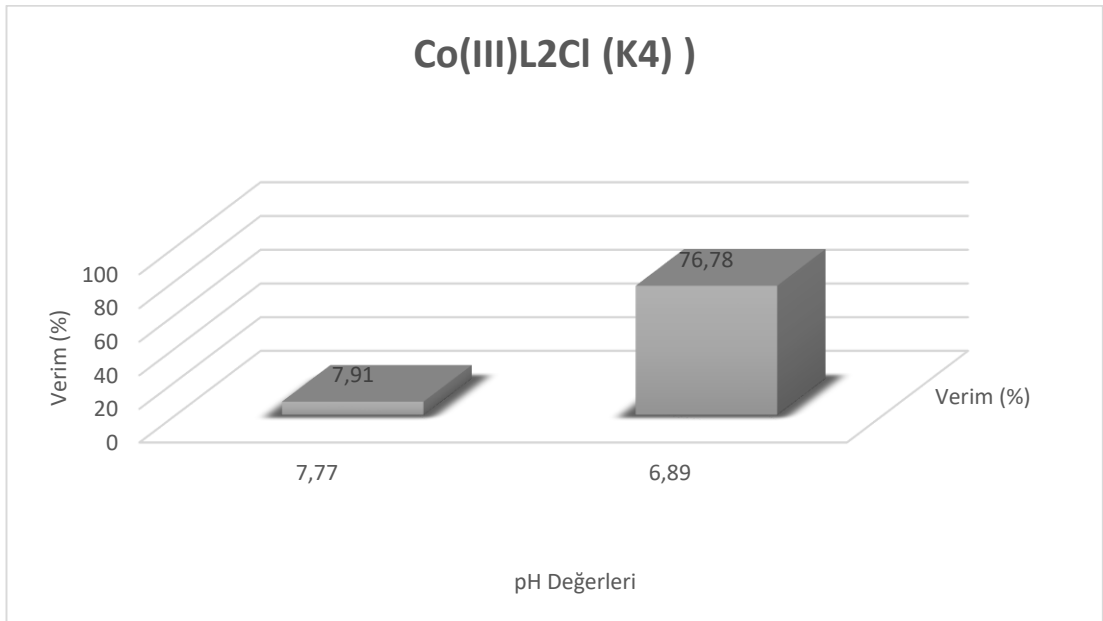
Şekil 4.4. Mn(III)L1Cl (K1) kullanımı için pH optimizasyonu



Şekil 4.5. Co(III)L1Cl (K2) kullanımı için pH optimizasyonu

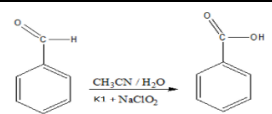
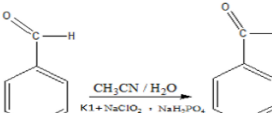
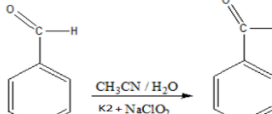

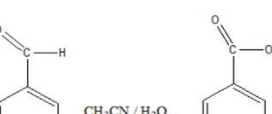
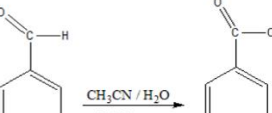
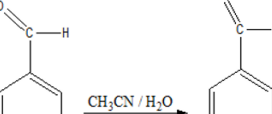
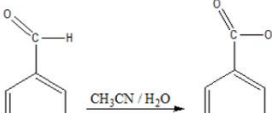


Şekil 4.6. Mn(III)L2Cl (K3) kullanımı için pH optimizasyonu



Şekil 4.7. Co(III)L2Cl (K4) kullanımı için pH optimizasyonu

Tablo 4.7. Komplekslerin yardımıyla benzoik asit eldesi reaksiyonların süreleri ve verimleri

Reaksiyonlar	pH Değeri	Süre	Verim
	11,88	2,5 gün	%2,78
	6,72	2,5 gün	%77,70
	8,23	2,5 gün	%14,67
	6,84	2,5 gün	%68,08
	11,55	2,5 gün	%2,78
	6,69	2,5 gün	%83,37
	7,77	2,5 gün	%7,91
	6,89	2,5 gün	%76,78

Aromatik aldehitlerin oksidasyonu sonucunda aldehitlerin asite yükseltgenmesi işlemleri yapıldı. Farklı ortam koşulları uygulanarak deneyler yürütüldü. Yükseltgenme işleminde kullanılan katalizörler içerisinde en uygun Schiff bazı metal komplekslerinin amaca yönelik olarak kullanılabilceğini kanıtlamak adına seçilen N_2O_2 tipinde salen türevi Schiff bazı şelat komplekslerinin Co(III) ve Mn(III) kompleksleri bileşiklerinin olduğu verim hesabı yapılarak belirlendi. Mn kompleksi bileşiklerin katalitik etkisi ile Co kompleksi bileşiklerin katalitik etkisi karşılaştırıldığında Mn komplekslerinin daha etken olduğu ve daha yüksek verim elde edilen reaksiyonlar gösterildiği gözlenmiştir. Yüksek pH' larda yapılan çalışmalarda verimlerin çok düşük olduğu, ancak pH' ların asidik olduğu çalışmalarda verimlerin yüksek olduğu gözlenmiştir. Asidik şartlarda düşük pH da verimin daha iyi ve reaksiyonun daha kısa sürede tamamlandığı kanısına varılmıştır.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda bilimsel çalışmalarda sıkça görülmeye başlanan benzoik asiti, beyaz pulcuk ya da küçük kristaller halinde olan bir organik asittir. Organik çözücü karışımında ve sıcak suda kolaylıkla çözülebilmektedir. Benzoik asit alkol, eter, benzen, kloroform, karbon disülfid ve karbon tetraklorid içerisinde yüksek çözünürlük gösterir fakat suda çok az bir çözünme özelliğine sahiptir.

Bu bileşik ilk kez 1988 yılında Avrupa'da üretilmiştir. İlk olarak 16. yüzyılda benzoin reçinesinden kuru damıtma yöntemiyle elde edilmiştir. 1875 yılında mayalanma ve küflenmeye karşı etkili olduğu görülmüş ve böylece gıda sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

Benzoik asit, doğal olarak bazı süt ürünlerinde, kızılılık, yaban mersini, mantar, karanfil ve tarçında bulunur. Yapay olarak ise genellikle toluen ve oksijenin reaksiyonu ile elde edilir. Yoğun olarak gıdalarda koruyucu katkı maddesi olarak kullanılsa da nötr ve bazik özellikli gıdalarda etkili değildir. Diğer yandan genellikle gıdalarda % 0,05 oranında kullanılan benzoik asit, tatsız ve zehirsizdir, vücuttan idrar yoluyla atılır.

Çok çeşitli kullanım alanları olan benzoik asidin en yaygın kullanıldığı sektör olan gıda sektörü başta olmak üzere; kimyevi, tıbbi malzemelerin üretiminde, kozmetik sektöründe, otomotiv alanında ve tekstil alanında kullanımı da rastlanmaktadır. Gıdalarda gösterdiği koruyucu etkiyi farklı alanlarda da gösterdiğinden mantar tedavisinde cilt üzerine uygulanan merhemlerin ve kremlerin de içinde bulunur. Şampuan, duş jeli, tıraş köpüğü, saç kremi gibi kozmetik ürünlerin içerisinde de kimyevi muhteviyatı koruma adına katılmaktadır. Böcek ve bitki ilaçlamada da kullanılan kimyasalları koruyucu etkisinden dolayı tercih edilir. Ayrıca sentetik plastik yapımında ve pamuk liflerinin boyanmasında da kullanılır. Gıda sektöründe ise en çok marmelat, reçel, meyve suyu ve gazlı içecekler gibi şekerli gıdaların içerisinde

bulunur. Daha nadir olarak ise turşu, ketçap, konserve ve salamura ürünlerin içine katılır.

Benzoik asit eldesi benzaldehitin toluen ortamında oksidasyonu ile elde edilmektedir. Bizde bundan yola çıkarak çeşitli oksidasyon katalizörleri üzerinde çalışılarak benzaldehitten benzoik asit eldesi reaksiyonları üzerinde çalışılmıştır. Literatürde az örneği olan ClO_2 katalizörlerine yönelik bir çalışma yapılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda Schiff bazı metal komplekslerinin amaca yönelik olarak kullanılabilceğini kanıtlamak adına seçilen N_2O_2 tipinde salen türevi Schiff bazı şelat komplekslerinin Co(III) ve Mn(III) kompleksleri hazırlanmış, karakterize edilmiş ve ClO_2 kaynağı olarak NaClO_2 eşliğinde benzaldehitin benzoik aside katalitik oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ümit verici olup, söz konusu katalizör örneklerinin model olarak ortaya konulan reaksiyon sistemi veya benzerleri için reaksiyon şartlarının daha ılımlı noktalara taşınmasında kullanılabilceğini ve endüstriyel öneme sahip verimlerin yakalanabilceğini ortaya koymuştur. Bundan sonraki daha ileri çalışmalar olarak asidik şartlarda kombine sistemlerinin ve metal katalizin reaksiyon verimi üzerine etkisinin çalışılması önerilebilir. Daha etraflı hale getirilebilir, daha farklı metal ve ligandlarla endüstriyel öneme sahip %90 verimle katalitik etkinliklerine bakılabilir ve amaca yönelik ticari katalizörlerin hazırlanması mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

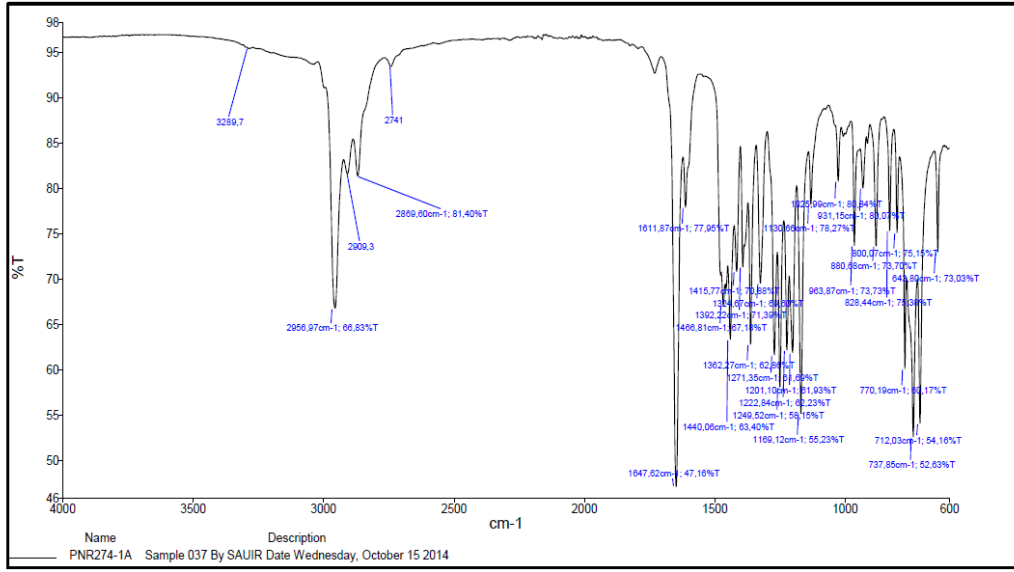
- [1] Gürel, Z., Katalizörün Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2001.
- [2] Avşar, G., Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi ve Süper kritik Karbodikoksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2008.
- [3] Kendircioğlu, A., Fenol Esaslı Schiff Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Stirenin Oksidasyonunda Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2008.
- [5] Diler, E., Sulu Ortamda Bulunan Azo Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi ile Parçalanması ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2010.
- [4] Erdemir, S., Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007.
- [6] Arıcı, Y., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [7] Gökkuş, Ö., Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderme, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2006.
- [8] Eric N., Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived from 1,2-Diaminocyclohexanet, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7063-7064, 1991.
- [9] Zhao, M., Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids with Sodium Chlorite Catalyzed by TEMPO and Bleachi, 1991.

- [10] Annette Raach, Sodium Chlorite-Hydrogen Peroxide – A Mild and Selective Reagent for the Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids, *J. Prakt. Chem.* 2000, 342, No. 6, 2000.
- [11] Zhang, C., A Simple Method for Epoxidation of Olefins Using Sodium Chlorite as an Oxidant without a Catalyst, China, 2007.
- [12] Salvador, A.R., Allylic and Benzylic Oxidation Reactions With Sodium Chlorite, Portugal, 2007.
- [13] Pezzella, A., Mild and Efficient Iodination of Aromatic and Heterocyclic Compounds With the NaClO₂/NaI/HCl System, Italy, 2007.
- [14] Chun Wang, Oxidative Aromatization of Hantzsch 1,4-Dihydropyridines By Sodium Chlorite, China, 2007.
- [15] Höpfl, H., Direct Chemical Method for Preparing 2,3-Epoxyamides Using Sodium Chlorite, 2012.
- [16] Zongmin Hu, Catalytic reactions of chlorite with a polypyridylruthenium(II) complex: disproportionation, chlorine dioxide formation and alcohol oxidation, Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, 48, 1102–1104, 2011.
- [17] Lijie Huang, Preparation and Properties of Catalyst for Chlorine Dioxide Degrading Azo-Dye Simulated Wastewater Containing Reactive Brilliant Red KD-8B, Vol. 25, No. 2, 2013.
- [18] Scott D. Hicks, Non-Heme Manganese Catalysts for On-Demand Production of Chlorine Dioxide in Water and Under Mild Conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 3680–3686, 2014.
- [19] Jian-Bo-Feng, transition metal-catalyzed oxidative transformations of methylarenes, *Appl. Organometal. Chem.* 2015, 29, 63–86, 2014.
- [20] Kei Ohkubo, Dihydroxylation of styrene by sodium chlorite with scandium triflate, *J Phys Org Chem.* 2017;30:e3619, 2016.
- [21] L. L. Frolova, Reactions of Terpene Alcohols and Diols with Chlorine Dioxide in Dimethylformamide, Vol. 86, No. 3, pp. 613–621, 2016.
- [22] mf.hitit.edu.tr., Erişim Tarihi: 15.05.2018.
- [23] Habib R., Method for the production of chlorine dioxide, US5380518A.
- [24] Larrow J.F., Jacobsen N., *J.Org Chem.*, 59, 1939-1942, 1994.
- [25] Bergbreiter D.E., Hobbs C., Hongfa C., *J. Org. Chem.*, 2011,76,523-533.

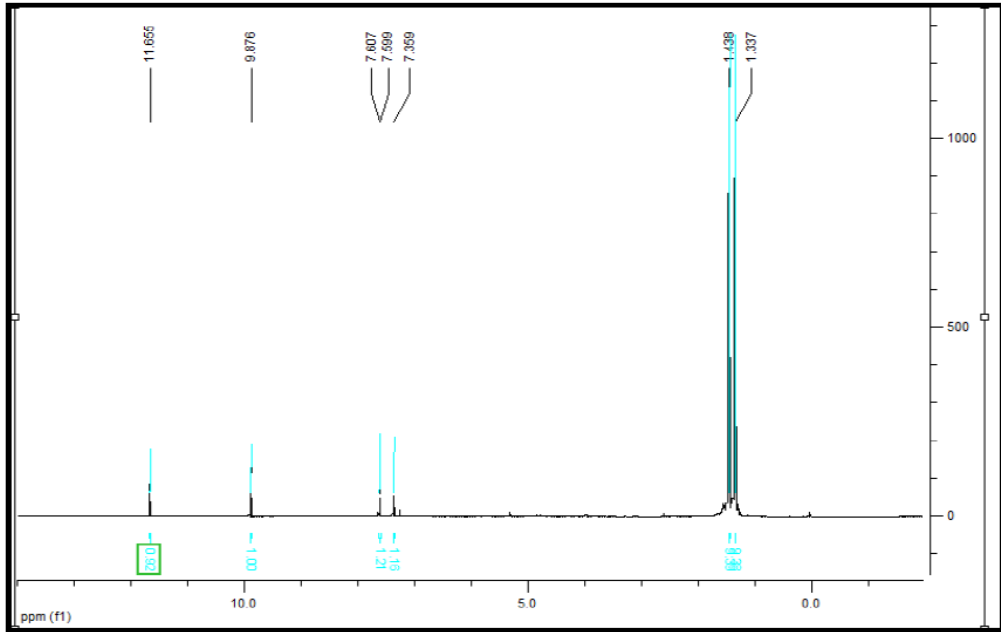
- [26] Larrow J. F. and Jacobsen E. N., *J. Org. Chem.* 59, 1939-1942; Zhang J-F., Ren W-M., Sun X-K., Meng Y., Du B-Y., and Zhang X-H., *Macromolecules* 2011, 44, 9882–9886; Xi X., Shao J., Hu X. and Wu Y., *RSC Adv.*, 2015, 5, 80772–80778, 1994.
- [27] Xia W., Salmeia K.A., Vagin S. I.,[a] and Rieger B., *Chem. Eur. J.* 21, 4384 – 4390, 2015.
- [28] Bergbreiter D.E., Hobbs C., Hongfa C., *J. Org. Chem.*, 76,523-533, 2011.
- [29] Anish Lazar, Synthesis and characterization of 3-[N,N0-bis-3-(salicylidenamino)ethyltriamine] Mo(VI)O₂@SBA-15: a highly stable and reusable catalyst for epoxidation and sulfoxidation reactions, *RSC Adv.*, 2014, 4, 14063, 2013.
- [30] Lindgren B. O., Nilsson T., *Acta Chem. Scand.* 27, 888, 1973.
- [31] Dalcanale E., Montanari F., *J. Org. Chem.* 51, 567, 1986.
- [32] Reiser, O., *Sodium Chlorite-Hydrogen Peroxide – A Mild and Selective Reagent for the Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids*, 2000.

EKLER

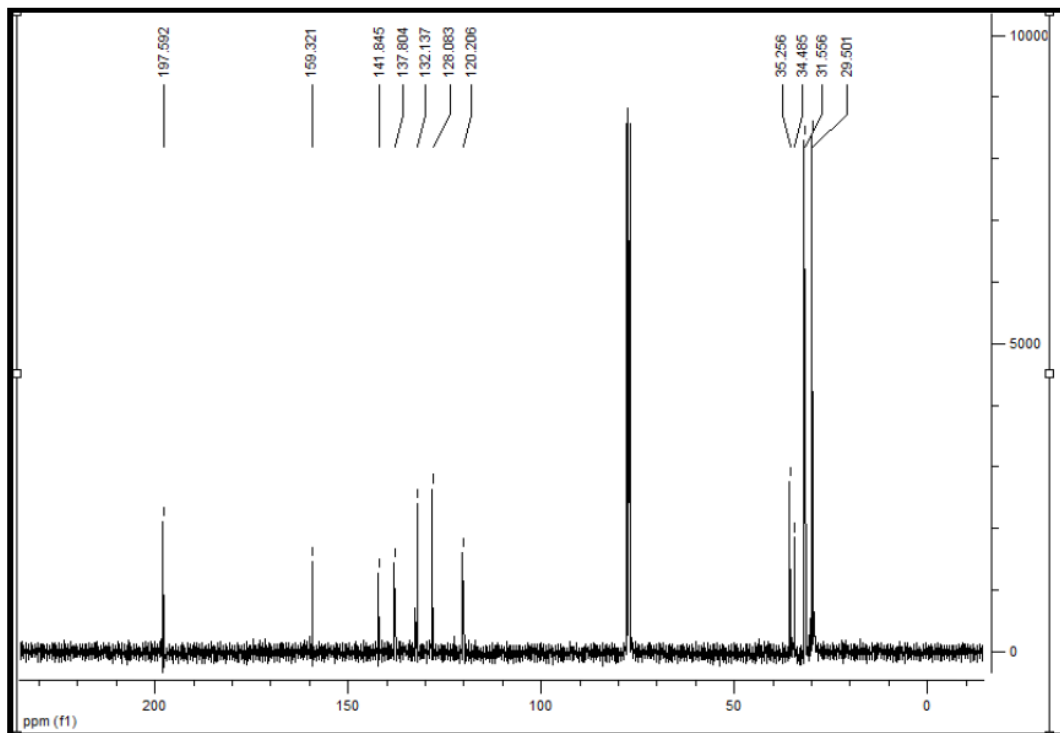
EK A: FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektrumları ve UV-Vis karşılaştırma



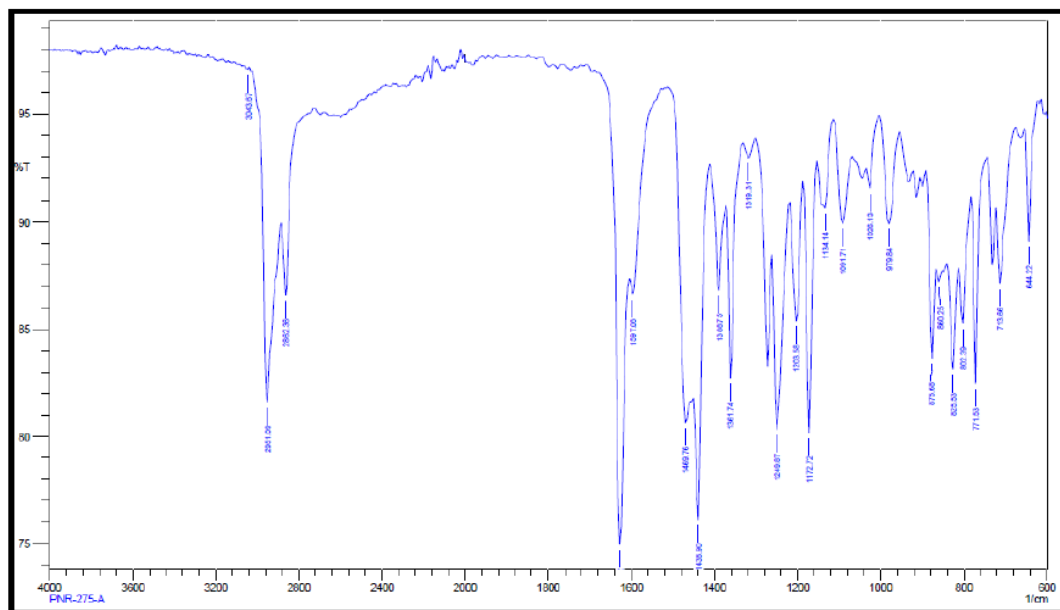
Ek-A.1. 3,4-Di tert-butil-2-hidroksi benzaldehit (1) bileşğine ait FT-IR spektrumu



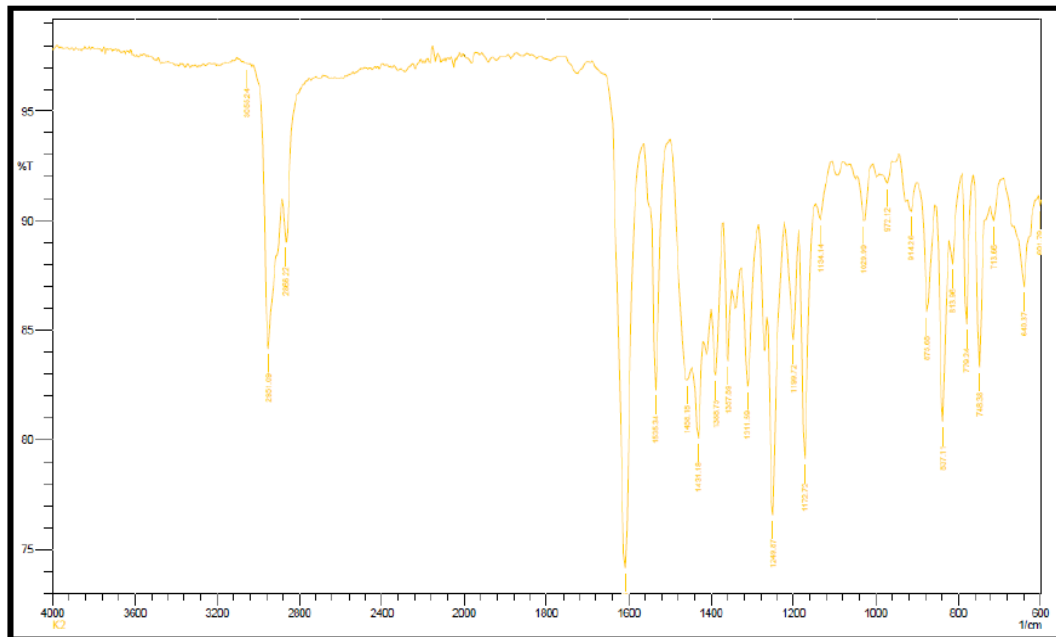
Ek-A.2. 3,4-Di tert-butil-2-hidroksi benzaldehit (1) bileşğine ait ¹H-NMR spektrumu



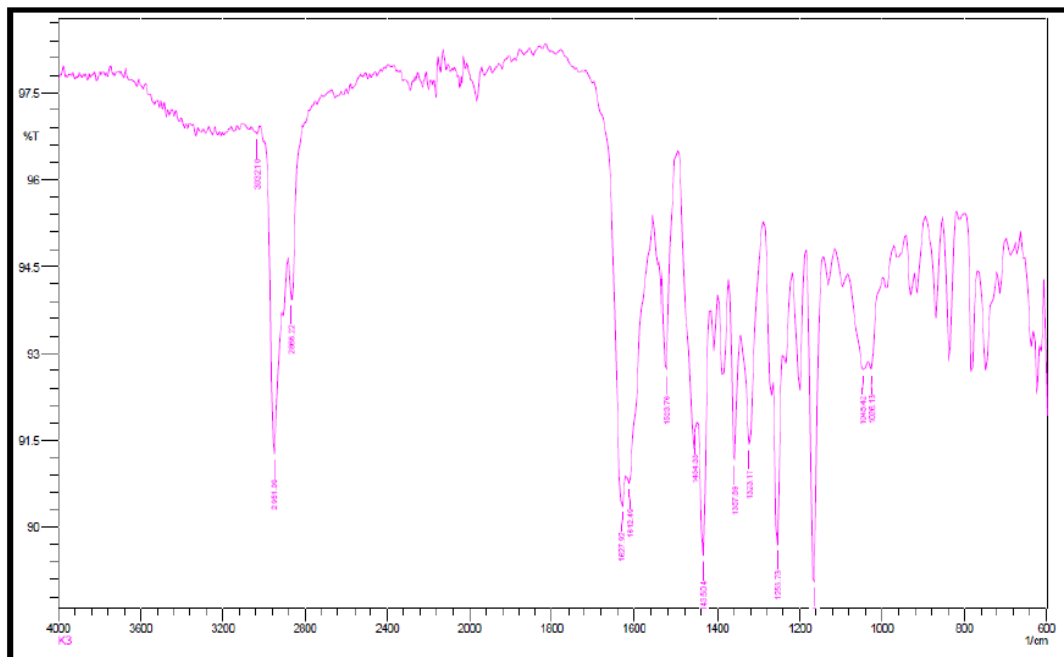
Ek-A.3. 3,4-Di tert-butyl-2-hidroksi benzaldehit (1) bileşğine ait ^{13}C -NMR spektrumu



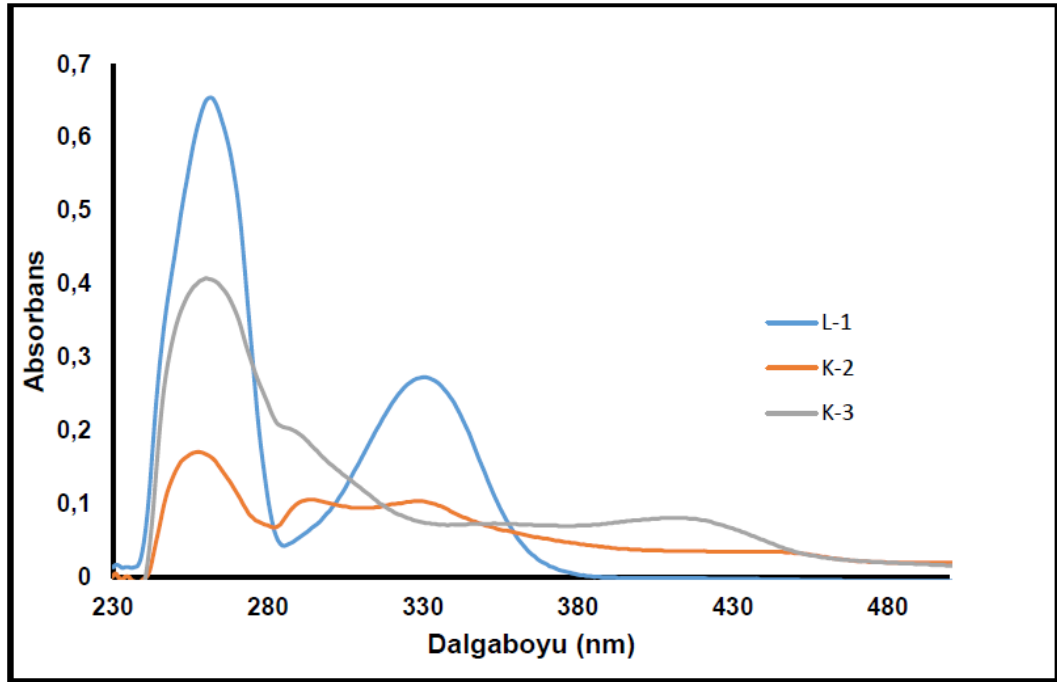
Ek-A.4. L1 ligandına ait FT-IR spektrumu



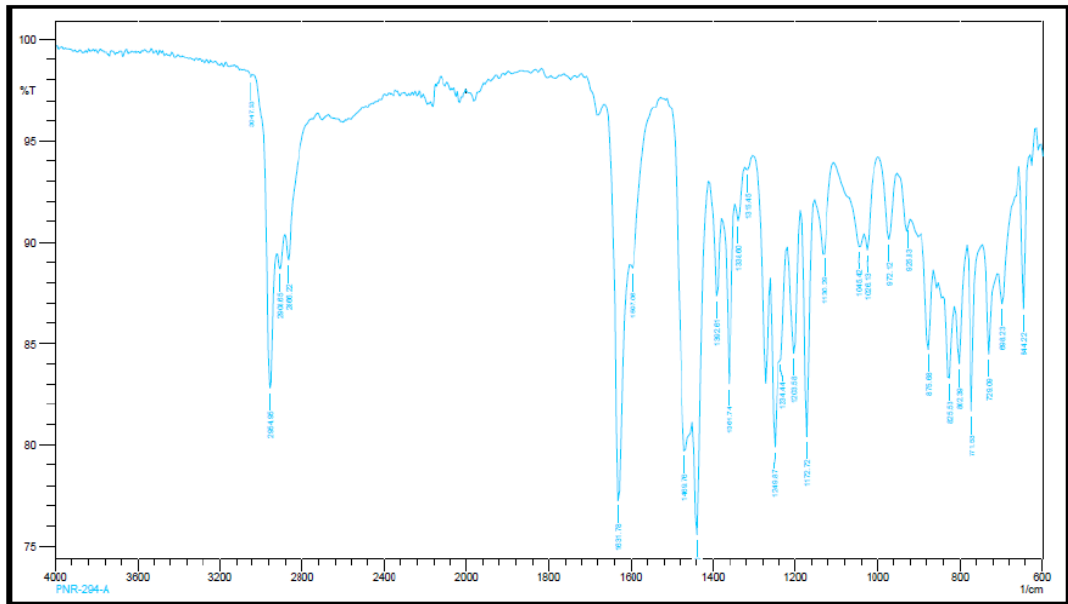
Ek-A.7. K1 kompleksine ait FT-IR spektrumu



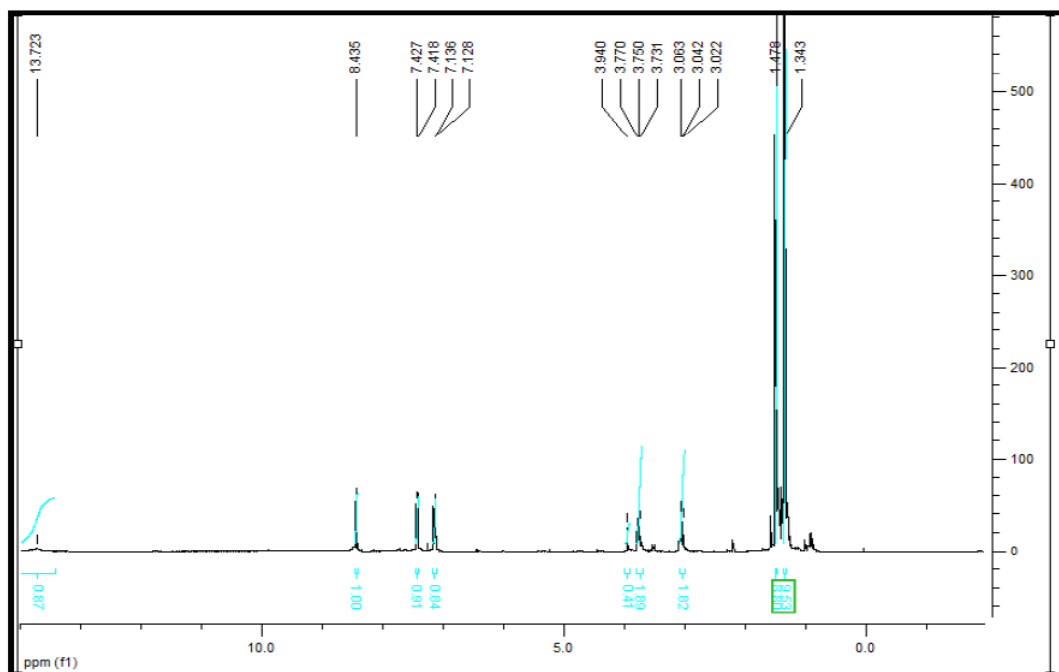
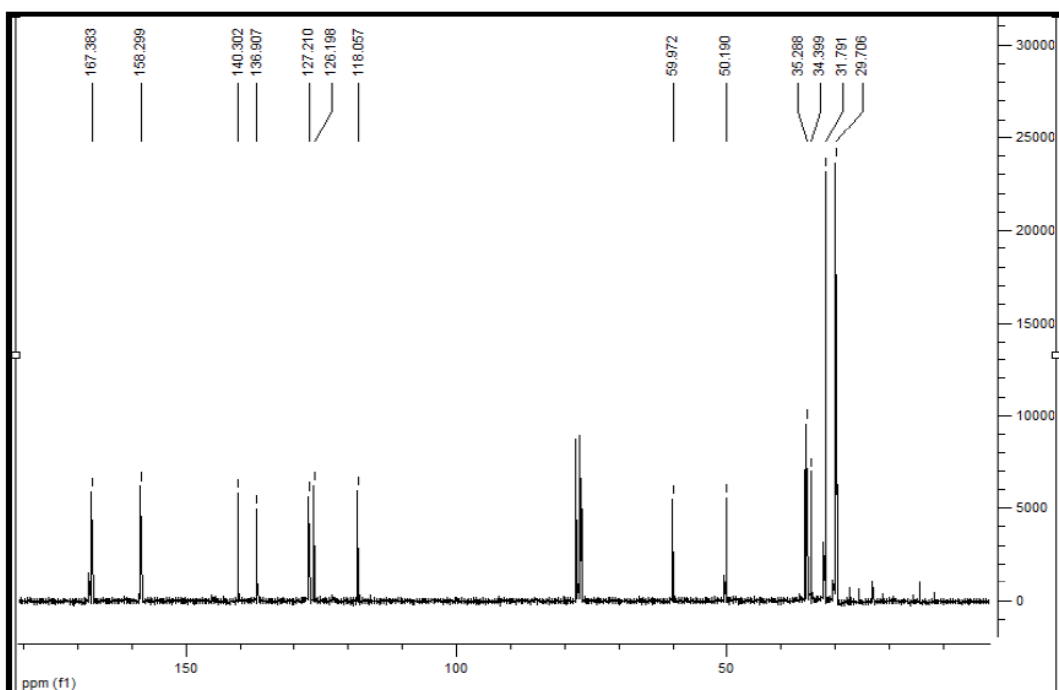
Ek-A.8. K2 kompleksine ait FT-IR spektrumu

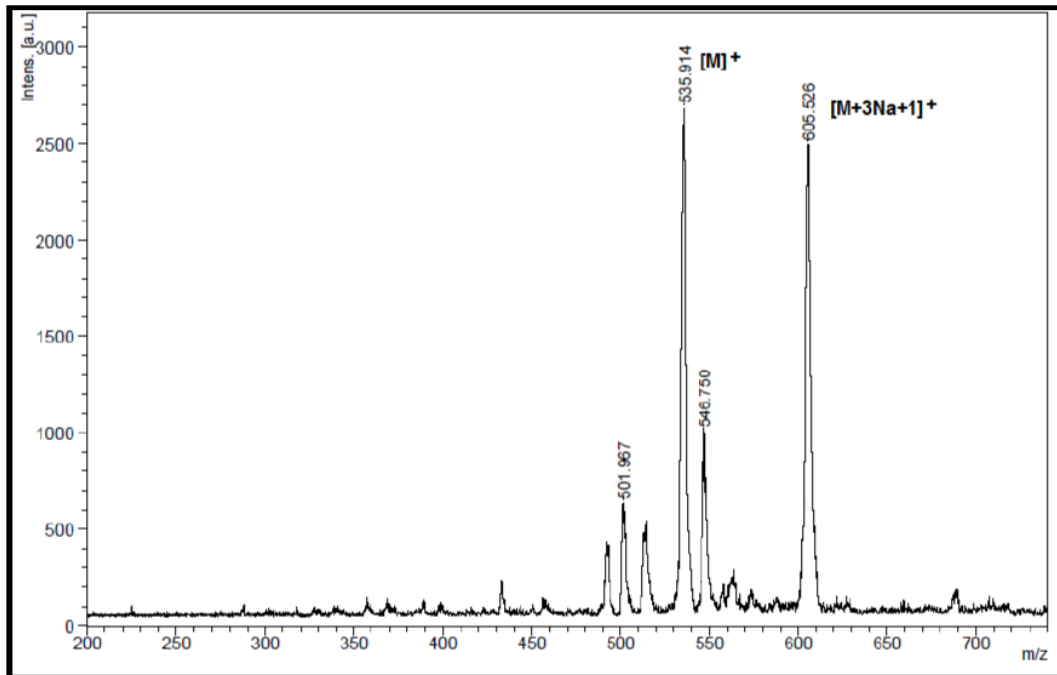


Ek-A.9. L1 ligandı, K1 Kompleksi ve K2 kompleksi UV-Vis karşılaştırma

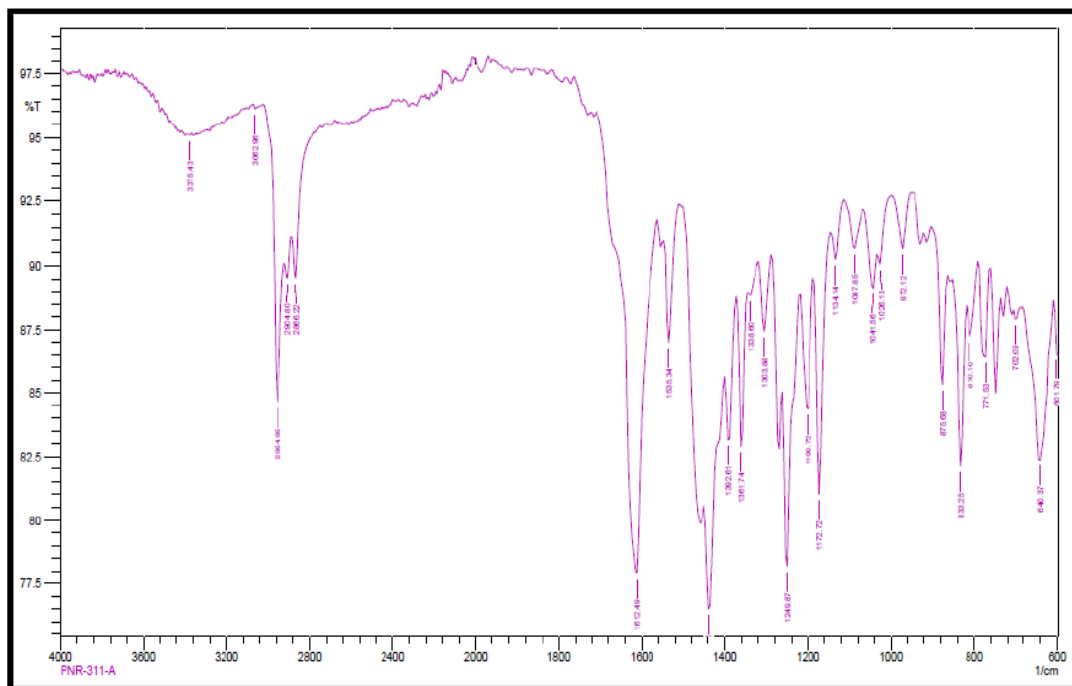


Ek-A.10. L2 ligandına ait FT-IR spektrumu

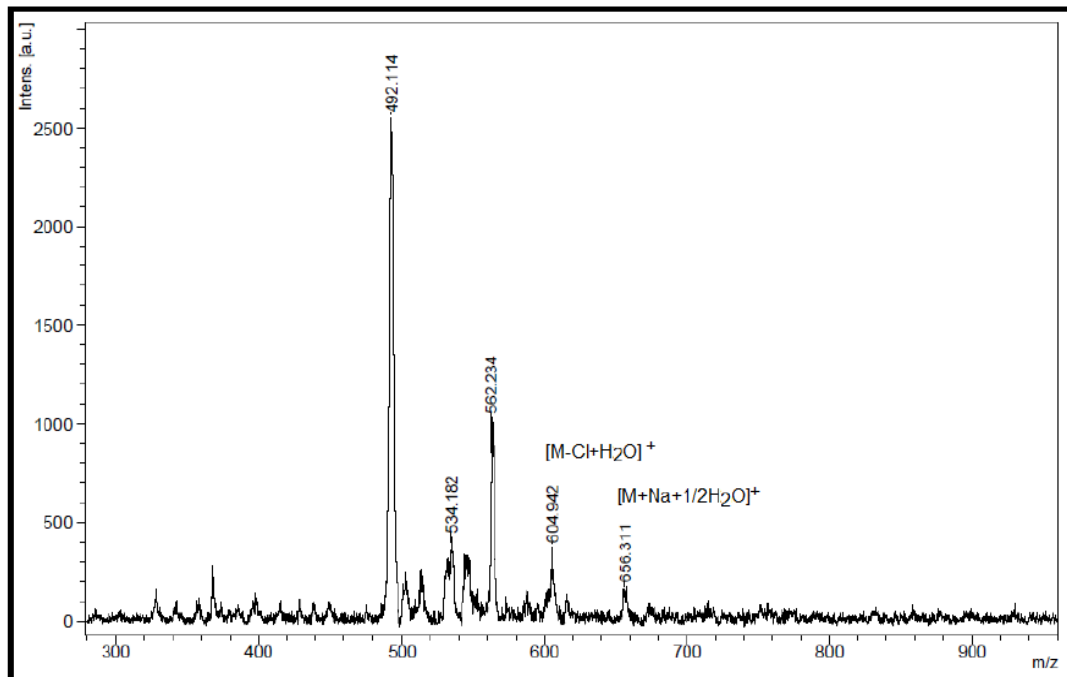
Ek-A.11. L2 ligandina ait ^1H -NMR spektrumuEk-A.12. L2 ligandina ait ^{13}C -NMR spektrumu



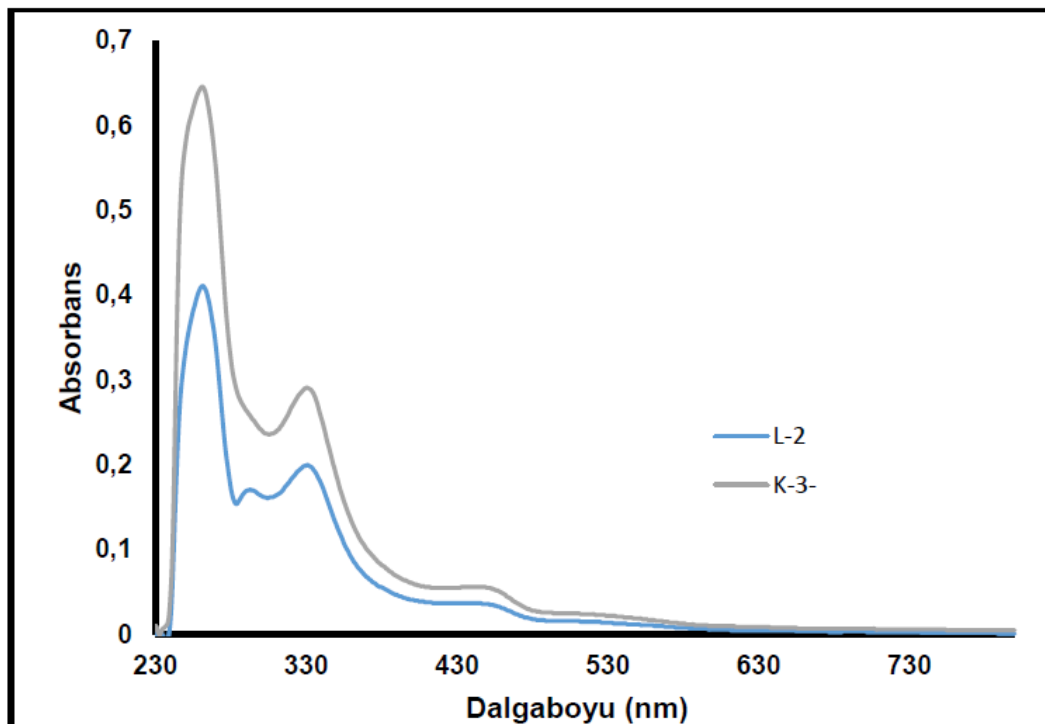
Ek-A.13. L2 ligandına ait Kütle Spektrumu



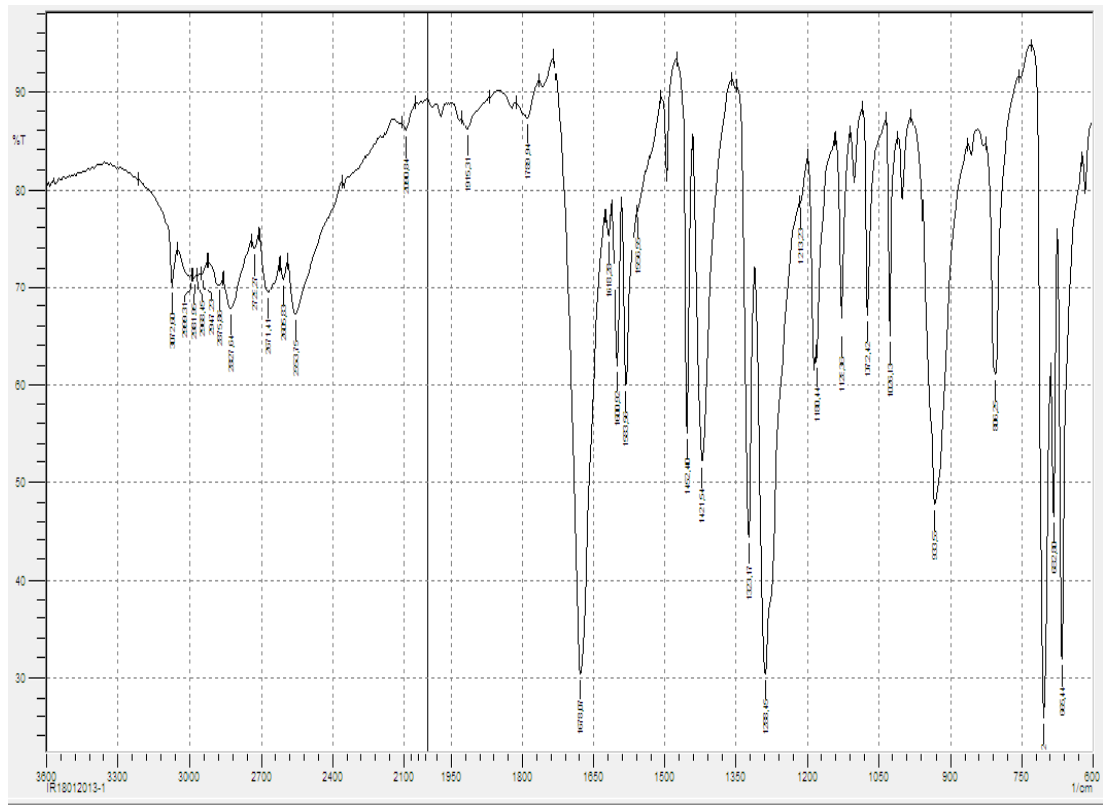
Ek-A.14. K3 kompleksine ait FT-IR spektrumu



Ek-A.15. K3 kompleksine ait kütle spektrumu



Ek-A.16. L2 ligandı ve K3 kompleksi Uv-Vis karşılaştırma



Ek-A.17. Benzoik asitin IR spektroskopisi

ÖZGEÇMİŞ

Gizem KAYA, 03.07.1991 tarihinde Kocaeli iline bağlı İzmit ilçesinde doğdu. İlköğretimini İsmet İnönü İlköğretim okulunda ve lise eğitimini Çakabey Anadolu Lisesi' nde tamamladı. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladı. 2009 yılında lisans eğitimini tamamladı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya anabilim dalında yüksek lisans yapmaktadır.