

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

**BOR ALKOKSİTLERİN HOMOJEN VE HETEROJEN KATALİZÖR OLARAK  
ALDEHİT VE KETONLARIN İNDİRGENMESİ ÜZERİNE ETKİLERİ VE  
İNDİRGENME REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Burcu UYSAL**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**2012**

**BOR ALKOKSİTLERİN HOMOJEN VE HETEROJEN KATALİZÖR OLARAK  
ALDEHİT VE KETONLARIN İNDİRGENMESİ ÜZERİNE ETKİLERİ VE  
İNDİRGENME REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Burcu UYSAL**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Doktora Tez çalışması 2009.03.0121.005 nolu proje ile Akdeniz Üniversitesi  
Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.**

**2012**

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

**BOR ALKOKSİTLERİN HOMOJEN VE HETEROJEN KATALİZÖR OLARAK  
ALDEHİT VE KETONLARIN İNDİRGENMESİ ÜZERİNE ETKİLERİ VE  
İNDİRGENME REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Burcu UYSAL**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez 07/08/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL .....

(Danışman)

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ.....

Prof. Dr. Osman SERİNDAG.....

Doç. Dr. Sibel TUNÇ.....

Doç. Dr. İbrahim KANI.....

## ÖZET

# BOR ALKOKSİTLERİN HOMOJEN VE HETEROJEN KATALİZÖR OLARAK ALDEHİT VE KETONLARIN İNDİRGENMESİ ÜZERİNE ETKİLERİ VE İNDİRGENME REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

**Burcu UYSAL**

**Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç Dr. Birsen Ş. OKSAL**

**Ağustos 2012, 130 Sayfa**

Yapılan çalışmada büyük yüzey alanı ve düzenli gözenek yapısı ile mezogözenekli malzemeler sınıfının en önemli materyallerinden olan MCM-41 sentezlenmiştir. Sentezlenen MCM-41 üzerine bor tri-izopropoksit “(B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>)” grafting metodu ile aşılansarak “(B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41)” adı verilen yeni bir heterojen katalizör hazırlanmıştır. Katalizör detaylı olarak XRD, FTIR, <sup>11</sup>B NMR-, <sup>29</sup>Si NMR-, <sup>13</sup>C NMR- spektroskopileri, SEM, TEM, EDX teknikleri, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve ICP-OES analizleri ile karakterize edilmiştir. Yeni hazırlanan hibrit materyal “(B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41)”, α, β-doymamış karbonil bileşiklerinin kimyasal olarak seçimli Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) indirgenmesi reaksiyonlarında test edilmiş ve oldukça aktif bir katalizör olarak bulunmuştur. Yapılan deneyler sonucunda, α, β-doymamış aldehit ve ketonların indirgenmesinde, allilik alkollere yüksek seçimlilik gözlenmiştir. Reaksiyon sonucunda arzu edilen “ürün alkol” dışında yan ürünler elde edilmemiştir. Aşılans bor alkoksit katalizörünün 6. denemenin sonunda dahi aktivitesini kaybetmeden koruması, katalizörün yeniden kolaylıkla kullanılabilirliğini göstermiştir. Ayrıca aşılans bor tri-izopropoksitin reaksiyon karışımına geçmediği, katalitik aktivitenin tamamen yüzey üzerine yüklenen bor alkoksitten kaynaklandığı görülmüştür.

Trietil borat [B(OEt)<sub>3</sub>] ve tri-izopropil borat [B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>] gibi iki farklı bor alkoksit bileşiğinin homojen katalizörler olarak çeşitli sübtitüe, siklik, doymamış ve aromatik aldehit ve ketonların MPV indirgenme reaksiyonları üzerine katalitik etkileri de çalışılmış ve reaksiyonun kinetiği incelenmiştir. Homojen katalizörler “[B(OEt)<sub>3</sub>] ve [B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>]” varlığında gerçekleşen MPV indirgenme reaksiyonları, hazırlanan heterojen katalizör “B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41” varlığında gerçekleşen MPV indirgenme reaksiyonları ile α,β-doymamış aldehit ve ketonların allilik alkollere seçimli indirgenmesi için karşılaştırılmıştır.

Homojen ve heterojen katalizörler varlığında gerçekleşen indirgenme reaksiyonları karşılaştırıldığında, homojen katalizörler varlığında gerçekleşen indirgenme reaksiyonlarının daha uzun sürelerde gerçekleştiği, elde edilen ürün alkol verimlerinin ise neredeyse aynı kaldığı görülmüştür. Her iki katalizör türü varlığında elde edilen ürün alkol verimlerinin oldukça iyi olması ve indirgenme reaksiyonlarında seçimlilik olması endüstriyel açıdan önemli alkollerin üretilmesi için bor alkoksitler katalizörlüğünde gerçekleşen indirgenme reaksiyonlarının oldukça faydalı olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Heterojen katalizörün yeniden kullanılabilirliği gibi avantajının olduğu da düşünüldüğünde, yapılan çalışma ile endüstriyel açıdan ümit veren yeni bir katalizör “B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41” geliştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Homojen katalizörler, heterojen katalizörler, MCM-41, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41, MPV indirgeme reaksiyonu, bor alkoksitler

JÜRİ:

Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL .....

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ.....

Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ.....

Doç. Dr. Sibel TUNÇ.....

Doç. Dr. İbrahim KANI.....

## ABSTRACT

### EFFECT OF BORON ALKOXIDES AS HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSTS ON REDUCTION OF ALDEHYDES AND KETONES AND EXAMINATION OF REDUCTION REACTION KINETIC

**Burcu UYSAL**

**Ph. D. Thesis in Chemistry**

**Adviser: Assoc. Prof. Dr. Birsen Ş.OKSAL**

**August 2012, 130 Pages**

In the present study, MCM-41, one of the most important materials of mesoporous material class with high surface area and ordered pore structure, was prepared. A new heterogeneous catalyst denoted as  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 was prepared by grafting of boron tri-isopropoxide ( $B(O^iPr)_3$ ) on synthesized MCM-41. This catalyst was characterized in details by using XRD, FTIR,  $^{11}B$  NMR,  $^{29}Si$  NMR,  $^{13}C$  NMR spectroscopies, SEM, TEM, EDX techniques,  $N_2$  adsorption–desorption isotherms and ICP-OES analysis. A new hybrid material “( $B(O^iPr)_3$ -MCM-41)” was tested in the chemoselective Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds and proved as highly active catalyst. In the reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones, a very high selectivity for the allylic alcohols is obtained. In most cases, there were no side products other than the desired alcohol. The grafted boron alkoxide catalyst did not lose its activity after sixth run, making it easy to reuse. No leaching of the grafted boron tri-isopropoxide into the reaction mixture was observed.

Also catalytic activity of two different boron alkoxide compounds “ $[B(OEt)_3]$  and  $[B(O^iPr)_3]$ ” on the reduction of various substitue, cyclic, unsaturated and aromatic aldehydes and ketones as homogeneous catalysts were studied and reaction kinetic were also examined. MPV reduction reactions of homogeneous catalysts “ $[B(OEt)_3]$  and  $[B(O^iPr)_3]$ ” were compared with in the presence of prepared heterogeneous catalyst

“B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41” for chemoselective reduction of α,β-unsaturated aldehydes and ketones to allylic alcohols.

When compared reduction reactions occur in the presence of homogeneous and heterogeneous catalysts, the reducing reactions in the presence of homogeneous catalysts take longer time than heterogeneous catalyst, and product alcohol yields almost the same. In the presence of two catalysts type, obtained product alcohol yield and chemoselectivity of the reduction reactions are rather good, so this prove that reduction reactions in the presence of boron alkoxides is important for production of important industrial alcohols. In this accomplished studie, when the recycling advantage of heterogeneous catalyst is thought, a promising new catalyst in point of industry was improved.

KEY WORDS: Homogeneous catalyst, heterogeneous catalyst, MCM-41, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41, MPV reduction reaction, boron alkoxides

COMMITTEE:

Assoc. Prof. Dr. Birsen Ş. OKSAL.....

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ.....

Prof. Dr. Osman SERİNDAG̃.....

Assoc. Prof. Dr. Sibel TUNÇ.....

Assoc. Prof. Dr. İbrahim KANI.....

## ÖNSÖZ

Son yıllarda, homojen katalizörlerin göz ardı edilemeyen bazı dezavantajlarından dolayı, heterojen katalizörlere olan ilgi artmıştır. Heterojen katalizör sentezi için uygun desteklerin araştırılması ve bu destek yüzeyler üzerine özellikle metal alkoksitlerin aşılansarak yeni heterojen katalizörlerin sentezlenmesi bilim dünyasında ilgi uyandıran çalışma alanlarından olmuştur.

Literatüre ve endüstriye katkıda bulunmak, ülkemiz ve bütün dünya için önemli bir maden olan Bor'un değerlendirilmesini sağlamak amacıyla bu çalışmanın yapılması düşünülmüştür. Yapılan çalışmada, bor tri-izopropoksit'in ( $B(O^iPr)_3$ ), MCM-41 üzerine aşılması ile yeni bir heterojen katalizör olan " $(B(O^iPr)_3\text{-MCM-41})$ " hazırlanmıştır. " $B(O^iPr)_3\text{-MCM-41}$ " heterojen katalizörünün aktivitesi,  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların indirgenme reaksiyonlarında incelenmiş ve özellikle endüstriyel önemi olan allilik alkollerin hazırlanması için pratik bir metot sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar, "Applied Catalysis A: General" ve "Journal of Porous Materials" dergilerinde yayınlanmak üzere kabul edilmiştir.

Bor alkoksitlerin homojen katalizörler olarak ta farklı özelliklere sahip (süstitüe, siklik, aromatik,  $\alpha$ ,  $\beta$  doymamış) aldehit ve ketonların indirgenme reaksiyonlarındaki aktiviteleri ve seçimlilikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, "Chemical Papers" ve "Journal of Chemical Sciences" dergilerinde yayınlanmıştır. Heterojen katalizörlerin, homojen katalizörlere göre üstünlükleri her ne kadar fazla olsa da, bor alkoksitler homojen fazda da oldukça iyi katalitik aktivite göstermişlerdir. Gerek heterojen, gerekse homojen katalizörler olarak "bor alkoksitler" indirgenme reaksiyonlarında oldukça iyi seçimliliklere sahiptirler. Heterojen katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin de literatür verilerine göre oldukça yüksek olmasından dolayı elde edilen sonuçların özellikle heterojen katalizör hazırlanması, karakterize edilmesi ve endüstriyel önemi olan alkollerin sentezlenmesi alanında bilim dünyasına ve literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.



Doktora tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, hoşgörüsünü, anlayışını, her türlü yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç Dr. Birsen Ş. OKSAL'a (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi), hazırlanan heterojen katalizörün karakterizasyonu esnasında yardımlarını ve imkanlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Yılmaz AKSU'ya (Berlin Teknik Üniversitesi Berlin/ALMANYA, Akdeniz Üniversitesi Müh. Fakültesi), Kimya Bölümü değerli öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine, aileme ve 2009.03.0121.005 nolu proje ile çalışmaya destek veren Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖNSÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xviii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Kataliz ve Katalizörler .....	2
1.1.1 Homojen katalizörler .....	3
1.1.2. Heterojen katalizörler .....	4
1.2. Destekli Reaktifler .....	5
1.3. Mezogözenekli Materyaller .....	5
1.3.1. Mezogözenekli MCM-41 moleküler elekleri .....	7
1.3.2. MCM-41'in katalizör sistemi içerisinde destek olarak kullanılması .....	8
1.4. Bor .....	8
1.4.1. Bor'un özellikleri .....	9
1.4.2. Elementel bor eldesi .....	10
1.5. Borik Asit Esterleri .....	11
1.5.1. Borik asit esterlerinin isimlendirilmesi .....	12
1.5.2. Borik asit esterlerinin fiziksel özellikleri .....	12
1.5.3. Borik asit esterlerinin kimyasal özellikleri .....	12
1.6. Karbonil Bileşikleri .....	13
1.6.1. Karbonil grubunun yapısı .....	13
1.7. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları .....	14
1.7.1. Organik kimyada indirgenme reaksiyonları .....	15
1.8. Hidrür İndirgeme Maddeleri .....	20
1.8.1. Lityum alüminyum hidrür (LiAlH <sub>4</sub> ) .....	21
1.8.2. Sodyum bor hidrür (NaBH <sub>4</sub> ) .....	23

1.8.3. Sodyum bor hidrür – Seryum (III) klorür .....	24
1.8.4. Diğer hidrür indirgeme maddeleri.....	25
1.9. Nötr İndirgeme Maddeleri.....	25
1.9.1. Boran (BH <sub>3</sub> ) .....	26
1.9.2. Diizobütilalüminyum hidrür (DIBALH).....	27
1.10. Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV)’’ indirgemesi ve mekanizması.....	28
1.11. Kimyasal Seçicilik .....	31
1.12. Allilik Alkoller .....	32
1.13. Çalışmanın amacı .....	33
2. MATERYAL VE METOT.....	35
2.1. Materyal.....	35
2.2. Metot .....	39
2.2.1. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> varlığında 2-siklohekzen-1-on’un 2-siklohekzen-1-ol’e indirgenmesi.....	40
2.2.2. B(OEt) <sub>3</sub> varlığında α-ionon’un α-ionol’e indirgenmesi .....	41
2.2.3. Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi (GC-MS) analizleri.....	42
2.2.4. Kalitatif analiz.....	44
2.2.5. Kantitatif analiz.....	45
2.2.6. Mezogözenekli desteğin hazırlanması .....	46
2.2.7. Bor alkoksitin, MCM-41 üzerine aşılması .....	48
2.2.8. MPV indirgenme reaksiyonunda kullanılan heterojen katalizör (B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41) miktarının belirlenmesi .....	49
2.2.9. 3-metil-2-siklohekzenon’un B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 heterojen katalizörü varlığında indirgenmesi.....	50
2.2.10. Süzüntü testi ( <i>leaching test</i> ).....	51
2.2.11. Katalizör’ün yeniden kullanılabilirliği.....	52
2.2.12. Katalizör karakterizasyonu .....	53
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	55
3.1. MCM-41 ve B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 Heterojen Katalizörünün Karakterize Edilmesi .....	55

3.1.1. Giriş ve amaç .....	55
3.1.2. MCM-41'in önerilen oluşum mekanizması .....	56
3.1.3. Bor tri-izopropoksit (B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> ) ile MCM-41'in aşılınması.....	58
3.1.4.MCM-41 materyalinin ve B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 heterojen katalizörünün karakterizasyonu .....	58
3.1.5. Yeniden kullanılan B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 heterojen katalizörünün karakterizasyonu .....	71
3.1.6. Özet .....	73
3.2. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> ve B(OEt) <sub>3</sub> 'in MPV indirgenme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri .....	74
3.2.1.Giriş ve amaç.....	74
3.2.2. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> ve B(OEt) <sub>3</sub> katalizörleri varlığında çeşitli aldehit ve ketonların MPV indirgenme reaksiyon kinetiğinin ve kimyasal seçimliliğinin incelenmesi .....	74
3.2.3.B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> ve B(OEt) <sub>3</sub> katalizörleri varlığında MPV indirgenme mekanizması .....	80
3.2.4. Özet .....	82
3.3. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 heterojen katalizörünün aktivitesi.....	83
3.3.1. Giriş ve amaç.....	83
3.3.2. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizör miktarının belirlenmesi .....	83
3.3.3. Heterojen B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü varlığında $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi ve indirgenme reaksiyon kinetiğinin incelenmesi.....	84
3.3.4. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü varlığında $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve Ketonların MPV indirgenmesinin kimyasal seçimliliği.....	85
3.3.5. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörünün yeniden kullanılabilirliği .....	88
3.3.6. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü varlığında MPV indirgenme mekanizması.....	90
3.3.7. Özet .....	91
3.4. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 heterojen katalizörü varlığında $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların seçimli MPV indirgenmesinin literatür verileri ile karşılaştırılması .....	92

3.5. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 varlığında 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un MPV indirgenme kinetiğinin çalışılması: GC-MS kromatogramının yorumlanması....	95
3.6. Heterojen B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 ve homojen B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> ve B(OEt) <sub>3</sub> katalizörleri varlığında α,β-doymamış aldehit ve ketonların tekabül eden allilik alkollere MPV indirgenme reaksiyonlarının karşılaştırılması .....	108
3.7. GC-MS verilerinden yararlanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yapılması, MPV indirgenme kinetiğinin çalışılması .....	112
4. SONUÇ .....	114
5. KAYNAKLAR .....	117
6. EKLER	
6.1. EK-1 B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü varlığında indirgenme kinetiği çalışılan α, β-doymamış aldehit ve ketonlar için çizilen lnc'ye karşı t grafikleri ..	125
6.2. EK-2 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü varlığında MPV indirgenme reaksiyonu için; 1, 3, 5, 6 ve 7 saatlik süreler sonunda reaksiyon karışımından alınarak analiz edilen numunelere ait GC kromatogramları .....	128
ÖZGEÇMİŞ	

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

mohs	Sertlik birimi
kkal	Kilokalori
°C	Celsius, sıcaklık birimi
H <sup>-</sup>	Hidrür iyonu
dak	Dakika
mHz	Megahertz
kHz	Kilohertz
m	Kütle
mL	Mililitre
µL	Mikrolitre
µ	İndirgenmiş kütle
Å	Angström, uzunluk birimi
nm	Nanometre, uzunluk birimi
C <sub>0</sub>	Başlangıç konsantrasyonu
C	Herhangi bir <i>t</i> zamanındaki aldehit konsantrasyonu
<i>k</i>	Hız sabiti
g	Gram, ağırlık birimi
t	Zaman
θ	X-ışını kırınımı açısı
a/h	ağırlık (g)/hacim (mL)
<i>v</i>	frekans

## **Kısaltmalar**

MPV	Meerwein–Ponndorf–Verley
MPVO	Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer
IUPAC	Uluslar arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği Komitesi
AIP	Alüminyum izopropoksit
ASB	Alüminyum sekonder bütoksit
BBr <sub>3</sub>	Bor tribromür
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bor oksit
BCl <sub>3</sub>	Bor triklorür
AlCl <sub>3</sub>	Alüminyum triklorür
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Borik asit
ACS	Amerikan Kimya Topluluğu
LiAlH <sub>4</sub>	Lityum alüminyum hidrür
NaBH <sub>4</sub>	Sodyum bor hidrür
LiBH <sub>4</sub>	Lityum bor hidrürdür
LiH	Lityum hidrür
BH <sub>3</sub>	Boran
BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Bor hidrür anyonu
H <sup>-</sup>	Hidrür iyonu
R	Alkil grubu
DIBALH	Diizobütilalüminyum hidrür
B(OR) <sub>3</sub>	Bor alkoksit
B(OEt) <sub>3</sub>	Tri-etil borat
B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	Tri-izopropil borat
GC	Gaz kromatografisi
GC-MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi
CTMACl	Setil trimetil amonyum klorür
TEOS	Tetra etil orto silikat
TEAOH	Tetra etil amonyum hidroksit
Bu <sub>3</sub> SnCl	Tri-bütil kalay klorür
Me <sub>3</sub> SnCl	Tri-metil kalay klorür

MTS	Misel kalıplı silika
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
XRD	X-ışını difraktometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
MAS	Magic angle spinning
EI	Elektron impact
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
S <sub>DAL</sub>	Doymamış alkole seçimlilik
EDX	Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
e.n.	Elektronegativite



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeye ait potansiyel enerji, tepkime koordinatı grafiği .....	2
Şekil 1.2. Mezogözenekli M41S ailesi.....	7
Şekil 1.3. Bazı karbonil bileşikleri.....	13
Şekil 1.4. Karbonil grubu.....	13
Şekil 1.5. Karbonil grubu için rezonans yapıları.....	14
Şekil 1.6. Organik kimyada indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının şematik gösterilmesi.....	16
Şekil 1.7. Naftalin'in indirgenmesi.....	17
Şekil 1.8. Aldehit veya keton'un Na/alkol varlığında indirgenmesi.....	18
Şekil 1.9. Esterlerin Bouveault-Blanc yöntemiyle primer alkollere indirgenmesi .....	18
Şekil 1.10. Esterlerin Mc Fadyon ve Stevens yöntemiyle aldehitlere indirgenmesi.....	19
Şekil 1.11. Asit klorürlerin Rosenmund Yöntemiyle indirgenmesi.....	19
Şekil 1.12. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi.....	20
Şekil 1.13. LiAlH <sub>4</sub> varlığında aldehit/ketonların indirgenmesi .....	22
Şekil 1.14. Esterlerin indirgenmesi .....	22
Şekil 1.15. Halojenürler ve sülfonatların indirgenmesi .....	23
Şekil 1.16. NaBH <sub>4</sub> ile bir ketonun indirgenme mekanizması .....	23
Şekil 1.17. Luche İndirgemesi .....	24
Şekil 1.18. Keton'un kimyasal olarak seçimli indirgenmesi.....	25
Şekil 1.19. BH <sub>3</sub> varlığında aldehit veya ketonun indirgenmesi .....	26
Şekil 1.20. Esterlerin DIBALH varlığında aldehitlere indirgenmesi.....	27
Şekil 1.21. Nitrillerin DIBALH varlığında aldehitlere indirgenmesi .....	28
Şekil 1.22. Homojen MPV indirgenme reaksiyon mekanizması.....	31
Şekil 1.23. Kimyasal Seçicilik .....	31
Şekil 2.1. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> katalizörü varlığında MPV indirgenme reaksiyonu düzeneği (Schlenk düzeneği) .....	40
Şekil 2.2. MCM-41'in hazırlanması için kullanılan BERGHOF BR-200 reaktör.....	47
Şekil 2.3. MCM-41'in kalsinasyon öncesi fırın içerisindeki görüntüsü .....	47
Şekil 2.4. Heterojen katalizör varlığında MPV indirgenme reaksiyonu düzeneği.....	51
Şekil 3.1. MCM-41'in oluşum mekanizması .....	56

Şekil 3.2. MCM-41'in kalsine edilerek sürfektant'ın yapıdan uzaklaştırılması (mezogözenekli yapının oluşumu).....	57
Şekil 3.3. Bor tri-izopropoksit ile MCM-41'in aşılmasının şematik gösterimi.....	58
Şekil 3. 4. N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) MCM-41 ve (b) B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 .....	59
Şekil 3. 5. BJH gözenek boyutu dağılım eğrileri (a) MCM-41 ve (b) B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 .....	60
Şekil 3. 6. MCM-41 örneklerinin FT-IR spektrumu (a) aşılammış MCM-41 (b) B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> aşılammış MCM-41 .....	63
Şekil 3. 7. SEM fotoğrafları (a) MCM-41, (b) B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 .....	64
Şekil 3. 8. TEM fotoğrafları (a) MCM-41 ve (b) B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 .....	65
Şekil 3. 9. EDX spektrumları (a) Saf MCM-41, (b) Heterojen B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü .....	66
Şekil 3. 10. (a) Aşılammış MCM-41 ve (b) B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> aşılammış MCM-41 için <sup>29</sup> Si NMR'ı .....	67
Şekil 3. 11. Katı hal <sup>13</sup> C NMR'ı (a) Aşılammış MCM-41 ve (b) B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> aşılammış MCM-41 .....	68
Şekil 3. 12. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 heterojen katalizörünün <sup>11</sup> B NMR spektrumu .....	69
Şekil 3. 13. (a) Aşılammış ve (b) B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> ile aşılammış MCM-41 desteklerinin XRD modelleri .....	71
Şekil 3. 14. XRD modelleri (a) Tek sefer kullanılan B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü ve (b) Yeniden kullanılan B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü .....	72
Şekil 3. 15. Yeniden kullanılan B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörünün <sup>11</sup> B NMR spektrumu .....	73
Şekil 3.16. 2-siklohekzen-1-on'un Bor alkoksit varlığında 2-siklohekzen-1-ol'e İndirgenmesi.....	77
Şekil 3.17. Citral'in seçimli MPV indirgenmesi .....	78
Şekil 3.18. Sinnemaldehit'in indirgenme ürünleri .....	79
Şekil 3.19. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> varlığında aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması .....	81
Şekil 3.20. B(OEt) <sub>3</sub> varlığında aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması .....	82
Şekil 3.21. Sinnemaldehit'in sinnemalkol'e MPV indirgenmesi.....	88

Şekil 3.22. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 heterojen katalizörü üzerinde MPV indirgenmesi için önerilen mekanizma .....	91
Şekil 3. 23. 1000 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-on standardına ait GC kromatogramı .....	97
Şekil 3.24. 500 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-on standardına ait GC kromatogramı .....	97
Şekil 3. 25. 250 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-on standardına ait GC kromatogramı .....	98
Şekil 3.26. 100 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-on standardına ait GC kromatogramı .....	98
Şekil 3.27. 1000 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standardına ait GC kromatogramı .....	99
Şekil 3.28. 500 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standardına ait GC kromatogramı .....	99
Şekil 3.29. 250 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standardına ait GC kromatogramı .....	100
Şekil 3.30. 100 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standardına ait GC kromatogramı .....	100
Şekil 3.31. 3-metil 2-siklohekzen-1-on için kalibrasyon eğrisi .....	101
Şekil 3.32. 3-metil 2-siklohekzen-1-ol için kalibrasyon eğrisi .....	101
Şekil 3.33. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un B(OPr) <sub>3</sub> -MCM-41 varlığında MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen piklere ait GC kromatogramı (2 saatlik süre sonunda) .....	102
Şekil 3.34. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un B(OPr) <sub>3</sub> -MCM-41 varlığında MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen piklere ait kütle kromatogramları 1) alkol 2 ) keton (2 saatlik süre sonunda).....	103
Şekil 3.35. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un B(OPr) <sub>3</sub> -MCM-41 varlığında MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen piklere ait GC kromatogramı (4 saatlik süre sonunda) .....	104
Şekil 3.36. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un B(OPr) <sub>3</sub> -MCMC-41 varlığında MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen piklere ait kütle kromatogramları 1) alkol 2) keton (4 saatlik süre sonunda).....	105
Şekil 3.37. 3-metil 2-siklohekzen-1-on'a ait kütle kromatogramı (NİST kütüphane datası). .....	106

Şekil 3.38. 3-metil 2-siklohekzen-1-ol'e ait kütle kromatogramı (NİST kütüphane datası). .....	106
Şekil 3.39. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'a ait İnc'ye karşı t grafiği .....	108
Şekil 3.40. Sİnnamaldehit için zaman ile dönüşümün değişimi. Koşullar: (●) 500mg B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü, 200 mmol <sup>i</sup> PrOH, 30 mmol sİnnemaldehit; (■) 10 mmol B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> , 30 mmol <sup>i</sup> PrOH, 30 mmol sİnnemaldehit ve (▲) 10 mmol B(OEt) <sub>3</sub> , 30 mmol EtOH, 30 mmol sİnnemaldehit. ....	110

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	10
Çizelge 1.2. LiAlH <sub>4</sub> ile bazı fonksiyonel grupların indirgenme kolaylığı (Cox 2004) .....	21
Çizelge 1.3. Büyük hacimli hidrür indirgeme maddeleri.....	25
Çizelge 1.4. BH <sub>4</sub> <sup>-</sup> ve BH <sub>3</sub> 'ün karşılaştırılması .....	26
Çizelge 1.5. Boran ile bazı fonksiyonel grupları indirgeme kolaylığı.....	27
Çizelge 2.1. B(OEt) <sub>3</sub> ve B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> 'e ait fiziksel ve kimyasal özellikler.....	35
Çizelge 2.2. İndirgenme reaksiyonlarında kullanılan organik moleküller, molekül ağırlıkları ve kimyasal yapıları .....	37
Çizelge 3.1. MCM-41 ve B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41'in yüzey özellikleri .....	61
Çizelge 3.2. <sup>11</sup> B NMR'ı için kimyasal kaymalar .....	70
Çizelge 3.3. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> ve B(OEt) <sub>3</sub> varlığında karbonil bileşiklerinin MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen alkol verimleri, reaksiyon süreleri ve hız sabitleri .....	75
Çizelge 3.4. Farklı B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 miktarlarının indirgenme ürünü "2-siklohekzen-1-ol" miktarlarına etkisi.....	84
Çizelge 3.5. Heterojen B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 katalizörü üzerinde çeşitli $\alpha,\beta$ - doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi <sup>[a]</sup> .....	86
Çizelge 3.6. Farklı reaksiyon koşulları altında Sinnamealdehit'in Sinnamealkol'e İndirgenmesi.....	89
Çizelge 3.7. B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 (B) katalizörünün, Zr(O- <i>n</i> -Pr) <sub>n</sub> -MCM-41 (Zr) ve CoHMA (C) katalizörü ile karşılaştırılması.....	92
Çizelge 3.8 Farklı konsantrasyonlardaki 3-metil-2-siklohekzen-1-on standartları için alıkonma zamanları ve pik alanları .....	96
Çizelge 3.9. Farklı konsantrasyonlardaki 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standartları için alıkonma zamanları ve pik alanları .....	96
Çizelge 3.10. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'a ait t, lnc ve c değerleri.....	107
Çizelge 3.11. Heterojen B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41, homojen B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> ve B(OEt) <sub>3</sub> katalizörleri varlığında çeşitli $\alpha,\beta$ - doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi sonucu elde edilen alkol verimleri, reaksiyon süreleri ve hız sabitleri .....	111
Çizelge 3.12. MPV indirgenme reaksiyonu çalışılan karbonil bileşiklerine ve indirgenme ürünü olan alkollere ait alıkonma zamanları.....	112

## 1. GİRİŞ

Karbonil gruplarının indirgenmesi, organik kimyada farklı fonksiyonel grupların elde edilmesi için önemli bir yöntemdir. Özellikle primer ve sekonder alkoller, çeşitli indirgenlerle, tekabül eden karbonil bileşiklerinin indirgenme reaksiyonları yoluyla sentezlenebilirler. Literatürde, bu grupların indirgenmesi ile ilgili çeşitli yöntemler mevcut olmasına rağmen, “Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV)” indirgemesi olarak bilinen, metal alkoksit katalizörlüğünde karbonil gruplarının indirgenmesi diğerlerine göre oldukça uygun ve pratik bir yöntemdir.

Moleküldeki bir grubu, indirgenebilen diğer grupları etkilemeden indirgemek zordur. Bu nedenle indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında kimyasal seçicilik aranan en önemli kriterdir. Metal alkoksitlerin katalizör olarak kullanıldığı MPV tipi indirgemelerde sadece karbonil grupları indirgenerek alkole dönüşmekte, molekülde bulunan C=C çifte bağları ve C-halojen bağları gibi diğer bazı indirgenebilir gruplar ise etkilenmemektedir. Bu nedenle MPV indirgemeleri kimyasal olarak seçicidir ve özellikle organik sentezlerde çok yönlü ara maddelerin üretimi için başlangıç maddeleri olan allilik alkollere uygun mükemmel bir sentez yolu sunar.

Allilik alkoller, agro kimya, ilaç kimyası ve parfüm endüstrisinde geniş bir uygulama alanına sahip, çok önemli ara maddelerdir. Örneğin, morfinin yeni ve mükemmel bir sentezi bir allil sübstitüye siklohekzenolden; önemli bir koku olan (S)-damascone ise trimetil sübstitüye siklohekzenolden yola çıkılarak hazırlanabilir.

Metal alkoksitler kullanılarak, homojen fazda gerçekleştirilen ve homojen katalizörlerin dezavantajlarından dolayı düşük verimliliklerle sonuçlanan MPV indirgenme reaksiyonlarında, homojen katalizörlerin yerini, yapılan son çalışmalarla birlikte heterojen katalizörler almıştır.

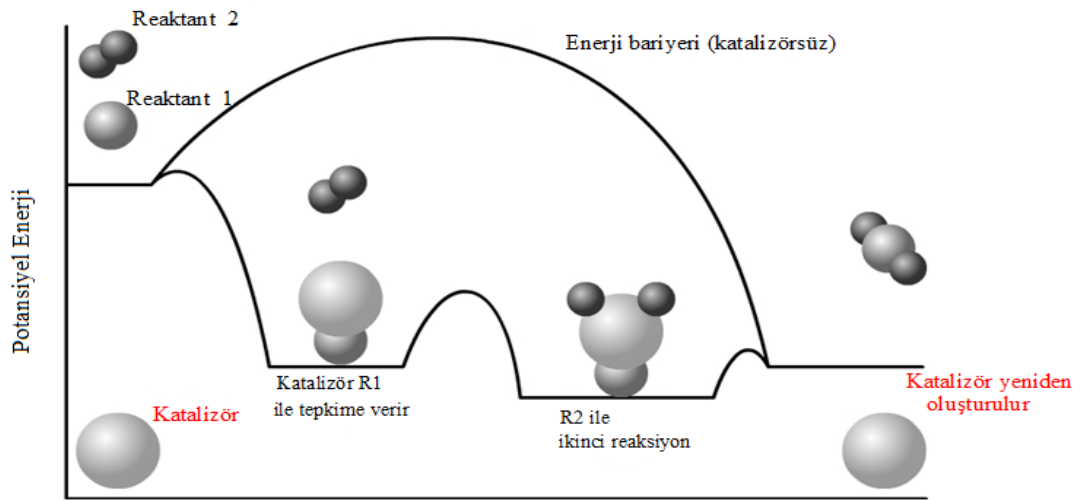
Heterojen olarak katalizlenen MPV reaksiyonlarının homojen katalizlenen reaksiyonlara göre avantajı katalizörün kolaylıkla sıvı reaksiyon karışımından ayrılabilmesi yani geri kazanılabilmesidir. Şimdiye kadar pek çok sayıda ılımlı, heterojen olarak katalizlenmiş MPV reaksiyonu açıklanmıştır.

Son zamanlarda yaygın olarak MPV reaksiyonları, metal-organik türlerin mezo gözenekli MCM-41, MCM-48 veya SBA-15 gibi silikat destek maddeleri üzerine aşılandığı heterojen katalizörler vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Örneğin; yapılan bir çalışmada Zirkonyum ve Hafniyum katalizörleri, MCM-41 ve MCM-48 gibi mezo gözenekli materyaller içerisine immobilize edilmiş (sabitlenmiş) ve üretilen materyaller ketonların alkoller ile MPV indirgenmesinde heterojen katalizörler olarak kullanılmıştır (Bruyn vd 2003). Böylece, heterojen MPV katalizörleri ayrılma ve yeniden kullanılabilme kolaylığı ve avantajı sağlamıştır.

### 1.1. Kataliz ve Katalizörler

Kataliz kavramı ilk olarak İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından 1836 yılında ortaya konulmuştur. Kataliz kelimesi, iki yunanca kelimenin  $\kappa\alpha\tau\alpha$  (aşağıya) ve  $\lambda\upsilon\delta\epsilon\upsilon$  (gevşeme) birleşmesinden oluşmaktadır (Christoffel 1989).

Katalizörler 19. yüzyılın başlarından beri yaygın olarak çalışılmaktadırlar. Endüstriyel açıdan önemli olan bazı kimyasal reaksiyonların hızı ekonomik bir üretim için yeteri kadar yüksek olmayabilir. Bu nedenle bu tür reaksiyonlarda “katalizör” olarak adlandırılan maddeler kullanılarak, reaksiyonların (ortamda katalizör bulunmadığı duruma göre) çok daha kısa sürede dengeye ulaşması sağlanır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeye ait potansiyel enerji, tepkime koordinatı grafiği

Temel olarak katalizörler “homojen” ve “heterojen” katalizörler olarak iki sınıfa ayrılabilirler.

Homojen katalizörler arasında önemli bir yere sahip olan Lewis asit katalizörleri, özellikle Friedel-Crafts alkilasyon ve açılasyon reaksiyonlarında geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Homojen katalizörler, her ne kadar yaygın bir kullanım alanına sahip olsalar da çevre tahribatı, korozyon ve katalizör kaybı gibi dezavantajlarından dolayı katalizör uygulamalarında bazı sınırlamalara sahiptirler (Thomas 1994). Bu kapsamda katalizör çalışmaları özellikle çevrenin korunması, çevreyle düşman reaktantlardan kaçınılması, atık yan ürünü minimuma indirmek için daha yüksek seçiciliklerde katalizörlerin hazırlanması, pahalı katalizör ayrılması ve geri kazanılması metotlarından uzaklaşılması gibi politikalar üzerine yoğunlaşmıştır (Roth 1988). Bu politikalarla beraber, homojen katalizör uygulamalarının yerini heterojen katalizörler almaya başlamıştır. Moleküler elekler, zeolitler ve gözenekli materyaller gibi heterojen katalizörler, sıvı faz organik sentez reaksiyonlarında özellikle filtrasyon işlemi sonrasında temiz reaksiyon ürünlü çözelti elde edilmesi, korozyonun önlenmesi ve katalizörün geri kazanılması gibi çok sayıda avantaj sunarlar. Bundan dolayı, etkili heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ilgi uyandırıcıdır.

### **1.1.1 Homojen katalizörler**

Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı faz içerisinde bulunabiliyorsa, bu tür katalizörlere homojen katalizörler denir. Bu tanıma göre, homojen bir katalizör, çözelti tepkimelerinde tepkime maddeleri ile karışabilen bir sıvı, gaz tepkimelerinde ise bir gaz olmalıdır.

Homojen katalizörler aşağıdaki nedenlerden dolayı bazı durumlarda heterojen katalizörlere göre tercih edilirler.

1. Kimyasal ve geometrik olarak anlaşılması çok daha zor katalitik yerler vardır, bu da belirli ürüne daha iyi seçicilik sağlar.



- 2) Katalizörler genel olarak çözültide olduğundan dolayı reaktiflere ulaşım daha kolaydır, bu da daha iyi aktivite sağlar, daha ılımlı reaksiyon koşulları kullanılır.
- 3) Katalizörlerin çözültide olmasının diğer bir avantajı, oldukça ekzotermik veya endotermik reaksiyonlar için ısı transferinin problem olmamasıdır.
- 4) Mekanizmalar çok daha iyi anlaşılır.

### **1.1.2. Heterojen katalizörler**

Katalizör ve tepkimeye giren maddeler farklı fazlarda bulunuyor ise bu tür katalizörlere heterojen katalizör denir. Bu tür işlemlerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyinde adsorplanır ve tepkime yüzeyde gerçekleşir.

Adsorpsiyon, bir katı yüzeyinde moleküllerin tutulması işlemidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Olağan fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzeyde çeşitli fiziksel etkileşimlerle tutulurlar. Kimyasal adsorpsiyonda ise, moleküller yüzeyde kimyasal bileşiklerdeki bağlara benzer kuvvetli bağlar ile tutulmaktadır. Heterojen kataliz, çoğunlukla kimyasal adsorpsiyon (ya da kemisorpsiyon) ile oluşmaktadır. Yüzeyde bu tür bağlar oluştuğu zaman, kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin elektronlarının düzenlenmesinde değişiklikler olmakta, moleküllerin bazı bağları gerilmekte ya da zayıflamakta ve bazı durumlarda ise koparılmaktadır. Örneğin hidrojen moleküllerinin platin, paladyum, nikel ve diğer metal yüzeylerinde hidrojen atomları şeklinde adsorlandıkları düşünülmektedir. Bu nedenle yüzey katalizli bir tepkimede atom veya moleküllerin kimyasal olarak adsorlandıkları tabaka bir tepkime ara ürünü olarak görev yapar.

Heterojen katalizin en önemli avantajı; katalizörün genel olarak katı olmasından dolayı çözültiden kolaylıkla ayrılabilmesi ve yeniden kullanılabilmesidir.

## 1.2. Destekli Reaktifler

Destekli reaktifler, uygun destekler üzerine reaktiflerin tutundurularak heterojen hale getirilmesi ile hazırlanırlar. Destekli reaktifler özel bir reaktiviteye sahiptir ve elde edilen üründen basit bir süzme işlemi ile uzaklaştırılabilirler (McKillop ve Young 1979, Jemty vd 1981).

Destekli reaktiflerin en uygun sınıflandırılması organik veya inorganik desteklerin kullanımına bağlıdır. Anorganik destekli reaktiflerde, en önemli ve en kritik değişken, desteğin seçimidir. Maalesef reaktif ve desteğin başarılı bir kombinasyonu için çok az sayıda sistematik açıklama vardır. Anorganik desteklerden, destekli reaktifler oluşturmak için en uygun olanlar; silika, alumina, zeolit, selit, karbon, montmorillonit, asit muameleli kil ve alumina silikatlarıdır.

Herhangi bir uygulama için en iyi destek maddesini seçerken en önemli faktörler aşağıda sıralanmıştır:

- Yüzey alanı (genelde büyük olan daha iyidir, ortak destek maddeleri için yüzey alanları bazı alumina ve ham killer için  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan, bazı karbonlar için  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar değerler alabilir).
- Por büyüklüğü (ortalama por çapı, por büyüklük dağılımı, toplam porozite) (mikroporlu zeolitler  $0,3 \text{ nm}$  por çapına sahip iken, silikaların ortalama por çapları  $>100 \text{ nm}$ 'dir).
- Asitlik-bazlık (destekli reaktifler için en çok kullanılan uygulamalar asit katalizli olanlardır).

## 1.3. Mezogözenekli Materyaller

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) katıları gözenek boyutlarına göre 3 sınıfa ayırır. Gözenek boyutu dağılımı  $500\text{Å}$  dan daha büyük ise makrogözenekli,  $20\text{-}500\text{Å}$  arasında ise mezogözenekli, gözenek boyutu dağılımı  $20\text{Å}$  dan daha küçük olan materyaller ise mikrogözenekli olarak isimlendirilirler. Mezogözenekli materyaller, arada gözenek boyutları ile yeni bir materyal ailesine

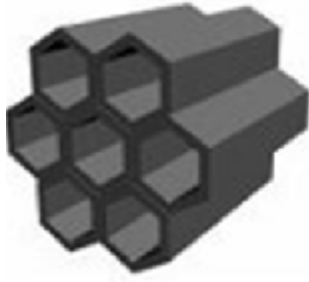
aittirler. Kimyacılar ve malzeme bilimciler tarafından son yıllarda özellikle sentezlenmeleri ve karakterize edilmeleri üzerine yoğun olarak çalışılmaktadır.

“Düşük kütleli yoğun silika'nın” oluşumu üzerine ilk rapor Chiola vd. tarafından rapor edilmiştir (Chiola, V 1971). Chiola vd. tarafından elde edilen sonuçlar Sylvania Electric Product Inc. için bir patent olarak kayda geçmiştir. Araştırmalarına göre silika, setil-trimetil-amonyum bromür ve tetra-etil ortosilikatların reaksiyonu vasıtasıyla elde edilmiştir. Bununla birlikte buluş, silika karakterizasyonu üzerinde durmamıştır.

1992 yılında, Mobil Oil şirketindeki araştırmacılar “M41S” olarak isimlendirilen yeni, mükemmel bir materyal ailesi rapor etmişlerdir (Beck 1992b, Beck 1992a, Kresge 1994). Bu buluş 15-100Å arasındaki iyi belirlenmiş gözenek boyutu gibi materyalin diğer özelliklerinden dolayı parlak bir geleceği garantilemiştir. Bu yeni tip materyalin keşfi ile, 15Å dan daha küçük gözenek çaplı, mikrogözenekli materyallerin gözenek boyutu kısıtlamaları aşılmıştır.

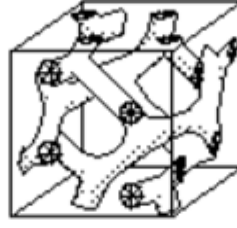
M41S ailesinin temel üyeleri hegzagonal düzenlenmiş iki boyutlu gözenek yapısı ile MCM-41, kübik düzenlenmiş üç boyutlu gözenek yapısı ile MCM-48 ve kararsız ince tabakalı (katmansız) fazlardır (Beck 1992a, Kresge 1992, G. Oye 2001). MCM-41 ve MCM-48 yüksek termal stabiliteleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı katalizör uygulamalarında oldukça ümit vericidir.

Bu materyallerin gözenekleri kristal yapıda olmakla birlikte gözenek duvarları amorfür; bu nedenle, hem gözenekleri hem de gözenek duvarları kristal yapıda olan zeolitlerden farklılık gösterirler (Oye 2001).



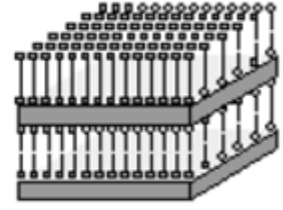
*MCM-41*

(Hekzagonal Faz)



*MCM-48*

(Kübik Faz)



*MCM-50*

(İnce Tabakalı Faz)

Şekil 1.2. Mezogözenekli M41S ailesi

### 1.3.1 Mezogözenekli MCM-41 moleküler elekleri

MCM-41, M41S ailesinin en çok çalışılan ve en ümit verici üyelerinden birisidir. MCM-41, “Mobil Crystalline Material” in kısaltmasıdır. MCM-41, düzenli (uniform) mezogözenekli (3nm çapında) bir materyaldir. Bu mezogözenekli materyal, tek yönlü, oldukça düzenli (hekzagonal düzenlenmiş) kanal benzeri gözeneklere sahiptir. Uygun reaktantları ve reaksiyon koşullarını seçerek, kanal boyutunu 15-100Å aralığında (veya daha büyük) ayarlamak mümkündür (Oberhagemann vd 1999). Fakat gözenek boyutu artışı ile düzenli yapı da etkilenir. BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzey alanı genellikle 1000 m<sup>2</sup>/g’in üzerindedir (Beck 1992 a, Kresge 1994). Gözenek hacmi ise genellikle 0,7-1,2 cm<sup>3</sup>/g arasındadır.

MCM-41 800 °C’ye kadar mükemmel bir termal ve hidrotermal stabiliteye sahiptir. Asidik ortamda nispeten kararlıdır (pH 2) (Chen 1997), bazik ortamda ise bozunur (PH 12). MCM-41 hemen hemen katalitik olarak inaktif silika çatisından oluşur. Bununla birlikte silikonun çeşitli metallerle izomorf süstitüsüyonu asidik özelliklere yol açar (Al, Ga, Fe) (Kosslick 1997). Son yıllarda, mevcut katalizörler için MCM-41’in gözenek kanallarının destek olarak kullanılabilmesi üzerine araştırmalar oldukça ilgi çekmektedir (Corma 1997a, Corma 1997b).

### 1.3.2. MCM-41'in katalizör sistemi içerisinde destek olarak kullanılması

Mezogözenekli silikat MCM-41, metal-organik parçalar için çok yönlü bir destek materyali olarak keşfedilmiştir (Anwander 1998, O'brien 1997). Mobil tarafından 1992 yılında keşfinden bu yana (Kresge vd 1992b, Beck vd 1992a), MCM-41 ve benzer mezogözenekli moleküler elekler oldukça dikkat çekmiştir.

MCM-41'in modifikasyonu, heterojen katalizör sistemi içerisinde karbonil bileşiklerinin yüksek aktivitede indirgenmesi için alternatif bir strateji sağlamıştır. Al-alkoksitler, Zr-alkoksitler ve Hf ve Zr alkil kompleksleri gibi çok sayıda MPV indirgeme katalizörü; MCM-41 ve amorf SiO<sub>2</sub> üzerine katalitik aktiviteyi arttırmak ve katalizörü heterojen hale getirmek için aşılmıştır (Anwander vd 1998, Leyrit vd 1996, Inada vd 1993, Quignard vd 1999). Doymamış ketonların indirgenmesi doymuş ketonların indirgenmesinden çok daha kolay olduğundan dolayı, hazırlanan tüm bu materyaller sadece süstitüe sikloheksanonlar gibi doymuş ketonların indirgenme reaksiyonlarına uygulanmıştır (Bruyn vd 2003). Doymamış ketonların tekabül eden alkollere seçimli indirgenmesine ilişkin literatürde yeterli bir bilgi yoktur.

### 1.4. Bor

Bor, ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bor tribromür (BBr<sub>3</sub>) veya bor triklorür (BCl<sub>3</sub>) formlarının tantalyum flamenti üzerinde hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir (Guthrie 2003). Bor ismi, bor'un tuzu olan boraksdan türetilmiştir. Bu isim, elementin kaynağını ve karbona benzerliğini göstermek için Davy tarafından teklif edilmiştir.

Bor'un en çok kullanılan türü olan boraks binlerce yıldan beri bilinmektedir. Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlıların Bor'u mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları, Çinlilerin de porselenlerin cilalanmasında kullandıkları bilinmektedir. Modern bor endüstrisi ise 13.yy'da boraksın, Marco Polo tarafından

Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır.

#### 1.4.1. Bor'un özellikleri

Bor benzersiz ve oldukça ilgi çekici bir elementtir. Periyodik tabloda grup 13'teki tek ametaldir. Komşu gruptaki karbon ve köşegeninde yer alan silisyum ile benzer özellikler gösterir. Karbon ve silisyum'dan farklı olarak valens elektronlarının sayısı, valens orbitallerinin sayısından 1 eksiktir. Bu durum da, çoğu zaman "elektron eksikliği" olarak adlandırılır. Bu da bor'un kimyası üzerinde baskın bir etkiye sahiptir.

Bor doğada %19,78 saflıkta  $^{10}\text{B}$  izotopu veya %80,22 saflıkta  $^{11}\text{B}$  izotopu olarak bulunmaktadır ve her ikisi de nükleer magnetik rezonans araştırmalarında kullanılmaktadır. Bor'un radyoaktif izotopları  $^8\text{B}$  ve  $^{12}\text{B}$ 'dir (Guthrie 2003).

Kristal bor önemli ölçüde hafiftir, serttir, ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır. Oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir, yüksek sıcaklıkta ise iyi bir iletkendir (Guthrie 2003).

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Kristal bor kimyasal olarak inerttir.

Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Fakat sadece, çok ince öğütölmüş bor, konsantre nitrat asidi ile muamele edilirse yavaş yavaş oksitlenir. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ara ürün olarak borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) oluşur.

Bor'u saf olarak elde etmek zordur. %95-98 saflıkta bor, borik oksidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir (Greenwood ve Earnshaw 1997). Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir.

Bor'un erime noktası belirsizdir, fakat en iyi tahmini erime noktası 2200 °C'dir.

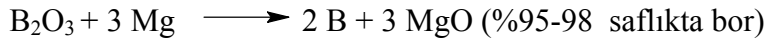
Çizelge 1.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom ağırlığı	10.811 ± 0,005 g/mol
Kaynama noktası	2500 °C
Yoğunluğu	2,34 g/cm <sup>3</sup>
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2,0
İyonlaşma enerjisi	191 kcal /g.atom
Sertliği	9.3 Mohs
Atom Yarıçapı	0,98
Buharlaşma ısısı	128 kcal /g.atom
Kristal yapısı	Hekzagonal

#### 1.4.2. Elementel bor eldesi

Elementel bor dört yöntemle elde edilebilir (Greenwood ve Earnshaw 1997).

a) Yüksek sıcaklıkta, borik oksid'in metaller vasıtasıyla indirgenmesiyle (Reaksiyon oldukça ekzotermiktir);



Diğer elektropozitif elementler de indirgemede kullanılabilir. (Li, Na, K, Be, Ca, Al, Fe vd.)

b) 800 °C'de erimiş KCl/KF içerisinde KBF<sub>4</sub> gibi tetrafloroboratlardan veya erimiş boratların elektrolitik indirgenmesiyle elde edilebilir. Proses ucuzdur, fakat ürünler sadece %95 saflıkta toz halinde bor'dur.

c) Hidrojen vasıtasıyla; uçucu bor bileşiklerinin indirgenmesiyle bor elde edilebilir. Örneğin; ısıtılmış tantalyum metal filamentinde bor tribromür ve hidrojenin reaksiyonu ( $BBr_3 + H_2$ ) ile elde edilir. Bu metot 1922’de bulunmuştur ve yüksek saflıkta (>%99,9) bor eldesi için kuşkusuz en iyi yöntemdir.

d) Bor hidrür ve halojenürlerin ısısal bozunması ile elde edilebilir. Boranlar ( $BH_3$ ); 900 °C ‘ye kadar ısıtıldıklarında amorf bor’a bozunurlarken, bor triiyodür’ün ısısal bozunması sonucu kristal yapıda ürünler elde edilebilir.

### 1.5. Borik Asit Esterleri

İlk borik asit esterleri,  $BCl_3$  ile alifatik alkollerin reaksiyonu vasıtasıyla 1846 yılında Ebelman ve Bouquet tarafından hazırlanmıştır (Fleeting 1999) ve bu da organobor bileşiklerinin ilk bilinen örneklerini temsil etmiştir. Basit borik asit esterleri için genel formül  $B(OR)_3$ ’tür (Docks 2000). Burada R; primer, sekonder, tersiyer, substitüe edilmiş, doymamış alkil grubu veya bir aril grubu olabilir. Boroksinler ( $ROBO$ )<sub>3</sub>, di ve polifonksiyonel hidroksi bileşiklerinin borik asit esterleri gibi benzer bileşiklerde kolaylıkla hazırlanmış ve borik asit esterlerinin genel kategorisine dahil edilmiştir.

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan yaygın borik asit esterlerinin bazıları; trimetil borat, trimetil borat azeotropu, trietil borat, trietil borat azeotropu, tri-n-propil borat, triizopropil borat, tri-n-butil borat, trifenil borat, trikresil borat, trimetoksi boroksin ve triizopropoksi boroksin’dir. En çok bilinen borik asit esterleri trialkoksi ve triariloksi boranlardır (Docks 2000).



### **1.5.1. Borik asit esterlerinin isimlendirilmesi**

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği Komitesi (IUPAC) basit borik asit esterlerini trialkoksi- ve triariloksi- boranlar olarak isimlendirmeyi önermiştir ve bu adlandırma Amerikan Kimya Topluluğu (ACS) tarafından kabul edilmiştir. Bununla birlikte, bu sistem endüstride veya bilimsel literatürde kullanılmamıştır. Bu bileşikler; borik asit esterleri, alkil (veya aril) boratlar veya ortoboratlar; trialkil (veya aril) boratlar veya ortoboratlar ve nadiren bor trialkoksitler yada bor triariloksitler olarak isimlendirilmeye devam edilirler. Örneğin; en yaygın türevler metil borat, etil borat, fenil borat vd. olarak adlandırıldı.

### **1.5.2. Borik asit esterlerinin fiziksel özellikleri**

Borik asit esterleri molekül ağırlığına bağlı olarak renksiz, düşük kaynama noktasına sahip sıvılardan, yüksek erime noktasına sahip katılara kadar değişirler (Docks 2000). Borik asit esterleri monomerik bileşiklerdir ve genellikle organik çözümlerde çözünürler.

Borik asit esterleri susuz koşullar altında kararlıdır, suyun varlığında kolaylıkla hidrolizlenirler, borik asite ve karşılık gelen alkol veya fenole dönüşürler.

Düşük molekül ağırlıklı borik asit esterleri yanıcıdır ve uygun koşullarda saklanmalıdırlar. Diğerleri ise tehlikesizdirler.

Borik asit esterleri genellikle türetildikleri hidroksi bileşiğinin kokusuna benzer kokuya sahiptirler (Docks 2000).

### **1.5.3. Borik asit esterlerinin kimyasal özellikleri**

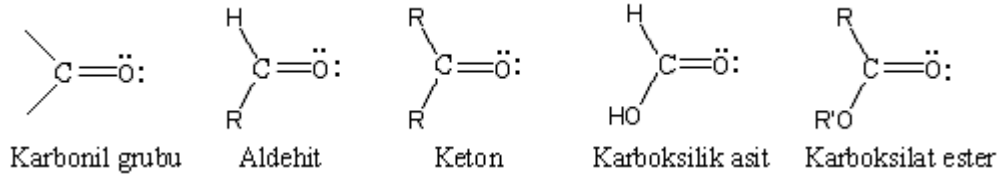
Düz zincirli alkollerden türeyen alkil borik asit esterleri ve aril borik asit esterleri nispeten yüksek sıcaklıklara karşı kararlıdır. Dallanmış zincirli alkollerden türeyen trialkoksi boranlar ise daha az kararlıdır, hatta tersiyer alkollerden türeyen boranlar

100 °C'de bozunabilirler. Dallanmış zincirli esterlerin bozulması olefin, alkol ve diğer türevlerin karışımına yol açar.

Borik asit esterlerinin atmosferik şartlarda dayanıksız olması onların genel kullanımını kısıtlar. Sekonder ve tersiyer alkil bor esterler sterik engellerinden dolayı, havaya karşı primer bor esterlerden daha kararlı olarak bilinirler. Çoğu borik asit esteri su ile tepkimeye girerek borik asit ve tekabül eden alkole (veya fenole) dönüşür. Suya karşı reaktiviteleri tri-tersiyer amil borat ve tri etanol amin borat bileşiklerinde olduğu gibi sterik veya elektronik etkilerle azaltılabilir (Steinberg ve Hunter 1957).

## 1.6. Karbonil Bileşikleri

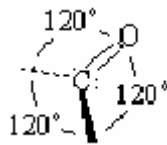
Karbonil bileşikleri; aldehitleri, ketonları, karboksilik asitleri ve esterleri içeren bileşiklerin yaygın bir grubudur (Graham 1996).



Şekil 1.3. Bazı karbonil bileşikleri

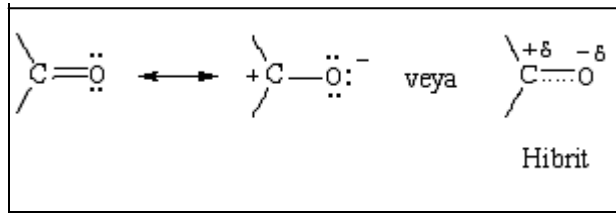
### 1.6.1. Karbonil grubunun yapısı

Karbonil karbon atomu  $sp^2$  hibritleşmesi yapmıştır. Bu nedenle karbon ve karbona bağlı üç grup aynı düzlemde bulunur. Bağlı üç atom arasındaki bağ açıları yaklaşık  $120^\circ$  dir (Şekil 1. 4.). Karbon- oksijen çifte bağı bir sigma ( $\delta$ ) ve bir pi ( $\pi$ ) bağından oluşur (Graham 1996).



Şekil 1.4. Karbonil grubu

$\pi$  bağı, oksijen atomunun bir p orbitali ile karbon atomunun p orbitalinin aynı yeri ortaklaşa kullanmaları ile oluşur. Daha elektronegatif olan oksijen atomu,  $\delta$  ve  $\pi$  bağının elektronlarını kuvvetle çeker. Bu da karbonil grubunun son derece polarize olmasına neden olur. Karbon atomu kısmi pozitif yük, oksijen atomunda kısmi negatif yük taşır. Karbonil grubu için  $\pi$  bağının polarizasyonu Şekil 1.5.'deki rezonans yapıları ile gösterilebilir (Graham 1996).



Şekil 1.5. Karbonil grubu için rezonans yapıları

## 1.7. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları

### Yükseltgenme

Genel olarak yükseltgenme elektron kaybetmedir.

Örneğin;  $Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + e^-$  reaksiyonu bir yükseltgenme reaksiyonudur.

Bu nedenle yükseltgeyiciler elektron ilgileri yüksek olan bileşiklerdir (elektrofil). Diğer taraftan, elektron verme eğilimleri fazla olan bileşikler (nükleofil) kolay yükseltgenebilirler.

- Bir grup veya molekülden bir elektron uzaklaşması
- Bir molekülden bir hidrojen atomunun uzaklaşması
- Bir molekülden bir hidrür iyonunun ayrılması (Örn. Cannizaro reaksiyonu)
- Moleküle oksijen sokulması
- Katalitik dehidrogenasyon da aynı zamanda yükseltgenme reaksiyonlarıdır.

## İndirgenme

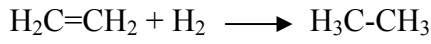
İndirgenme üç farklı yoldan meydana gelir:

- Oksijenin uzaklaşması,
- Elektron kazanılması
- Hidrojen katılması.

Hidrojen katılması da iki farklı şekilde olur:

1) Hidrogenasyon: Hidrojenin doymamış bir sisteme katılması

Örneğin:

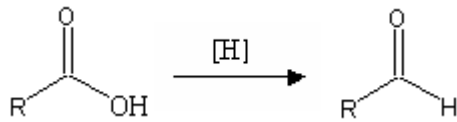


2) Hidrogenoliz: Hidrojenin, bağın kaynamasıyla birlikte katılması

### 1.7.1. Organik kimyada indirgenme reaksiyonları

Bir organik molekülün indirgenmesi genellikle, o molekülün hidrojen içeriğinin artması veya oksijen içeriğinin azalması demektir. Örneğin; bir karboksilik asidin aldehite dönüştürülmesi indirgenmedir, çünkü oksijen içeriği azalır.

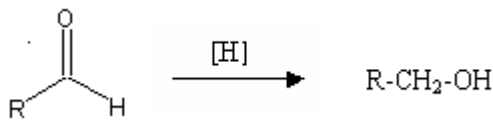
İndirgenme reaksiyonu;



Karboksilik asit

Aldehit

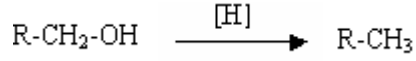
Yine bir aldehitin alkole dönüştürülmesi de bir indirgenmedir, çünkü hidrojen içeriği artar.



Aldehit

Alkol

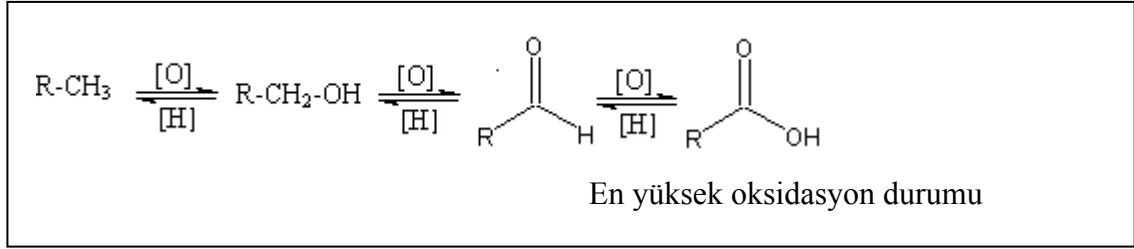
Bir alkolü bir alkana çevirmekte bir indirgenmedir.



Alkol

Alkan

İndirgenmenin zıttı yükseltgenmedir. Bir organik molekülün yükseltgenmesinde genellikle, o molekülün hidrojen içeriği azalır veya oksijen içeriği artar. İndirgenme, yükseltgenme reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlenebilir.



Şekil 1.6. Organik kimyada indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının şematik gösterilmesi

Bir organik bileşik indirgenirse, indirgen (indirgeme ajanı) yükseltgenir. Yine aynı şekilde, bir organik bileşik yükseltgenirse, yükseltgen (yükseltgeme ajanı) indirgenir. Bu indirgen ve yükseltgenler genellikle inorganik bileşiklerdir (Graham 1996).

### Alifatik Hidrokarbonların İndirgenmesi

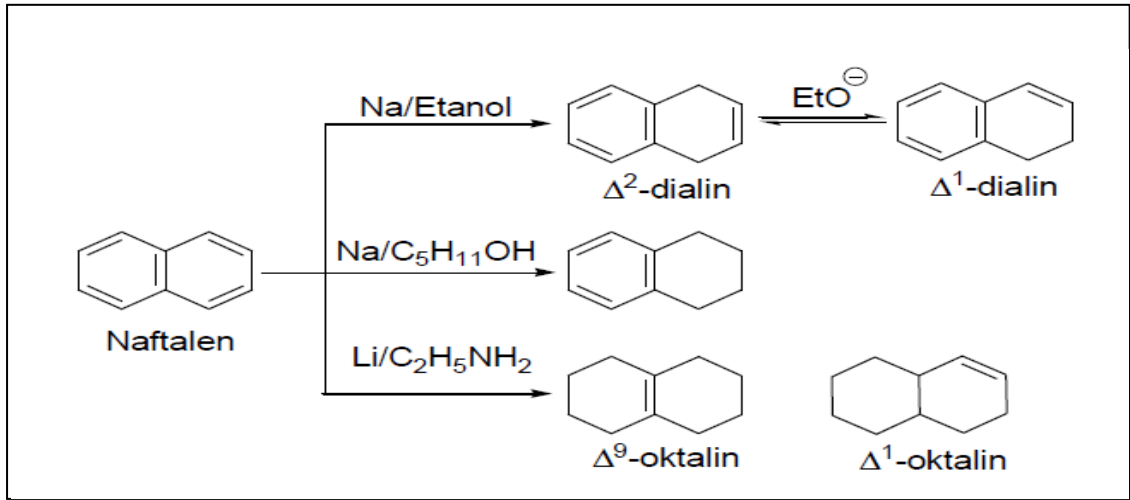
Alkanlar ancak C–C bağının kopmasıyla indirgenirler ve indirgenme katalitik olarak gerçekleşir. (Örneğin, siklopropan dan propan eldesi gibi). Alken ve alkinler ise yine uygun katalizörler varlığında hidrojen katarlar. Üçlü bağlar ikili bağlardan daha çabuk indirgendiğinden dolayı, alkinlerin indirgenmesi daha kolay gerçekleşir.

Konjuge dienler, polienler ve karbonil grubuna konjuge durumda olefinik bağlar içeren bileşikler elektron transfer reaktifleriyle (sodyum/alkol, sodyum/amalgam, çinko/asetik asit ve metal/NH<sub>3</sub> sistemleri) indirgenebilirler.

## Aromatik Halkaların İndirgenmesi:

Aromatik halkalar da olefinlerin indirgenmesinde kullanılan katalizörler yardımıyla indirgenebilirler; fakat stabilizasyon enerjisi kaybolacağından daha şiddetli koşullar gerekir. Şartlar kaybedilecek stabilizasyon enerjisine bağlıdır. Aromatik bileşikler elektron transferiyle indirgeyen reaktiflerle de indirgenebilir. Ancak bu durumlarda indirgeme oldukça seçimlidir. Koşullara bağlı olarak çok değişik ürünler ele geçebilir.

Örneğin:



Şekil 1.7. Naftalin'in indirgenmesi

Aldehit ve ketonların hidrokarbonlara indirgenmesi ise üç yöntemle olur:

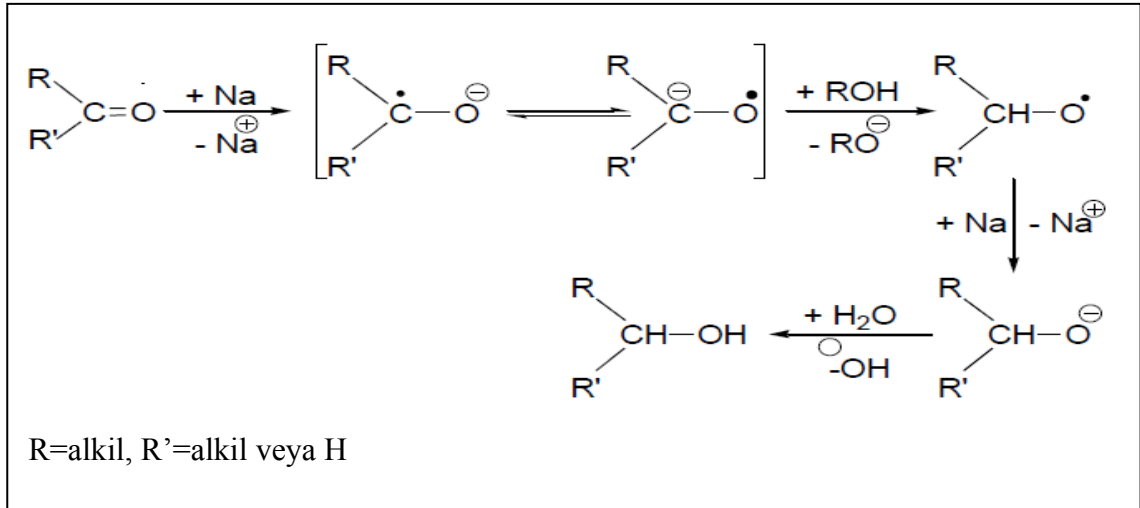
- Clemmensen indirgenmesi,
- Wolff-Kishner indirgenmesi,
- Lityum Alüminyum Hidrür ile indirgenme.

Aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesi de söz konusu olabilir, bu durumda hidrür transferi ve elektron transferi söz konusu olabilir. Hidrür transferi için genellikle LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub> kullanılır. LiAlH<sub>4</sub> yalnız çok kuru eter veya tetrahidrofuranda kullanılabilmesine karşın NaBH<sub>4</sub> daha az reaktiftir.

LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> ve LiBH<sub>4</sub> indirgeme güçleri bakımından farklılık gösterirler. NaBH<sub>4</sub> yalnız aldehytlere, ketonları, iminleri ve asit klorürleri indirgeyebilirken, LiAlH<sub>4</sub> ayrıca karboksilli asitleri, esterleri, nitrilleri ve nitro gruplarını da indirgeyebilir.

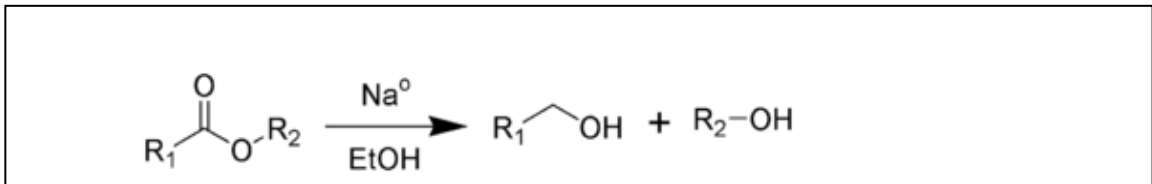
Aldehit ve ketonlar Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) indirgenmesi ile de alkollere indirgenirler. Bu indirgenmenin faydası yalnız karbonil gruplarının indirgenmesi, olefinik bağların, -NO<sub>2</sub>, R- ve -X gibi gruplarının korunmasıdır.

Elektron transfer eden reaktiflerle aldehit ve ketonların indirgenmesi daha az seçimlidir; öyle ki α,β-doymamış karbonil bileşiklerinin bu reaktiflerle indirgenmesinde olefinik bağlar da indirgenir. Örneğin Na/alkol ile reaksiyon şu şekilde yürür:



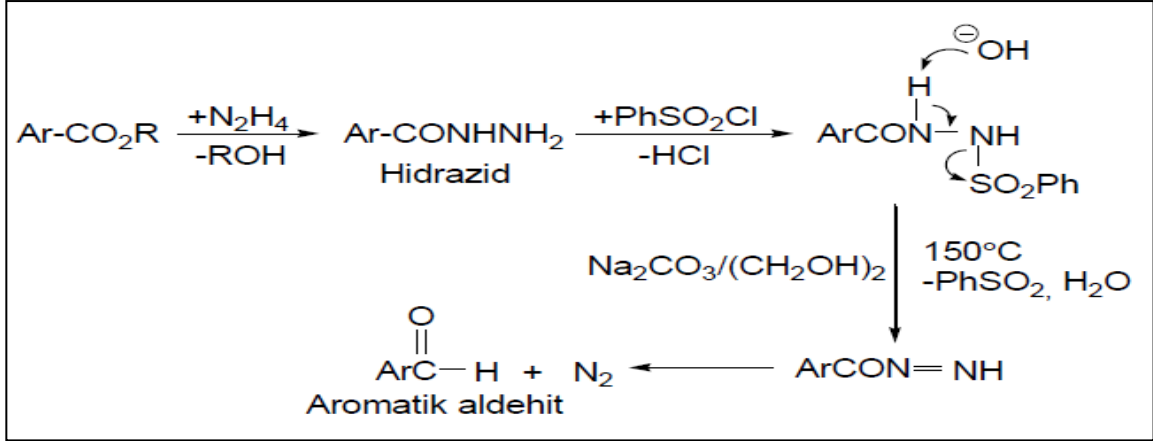
Şekil 1.8. Aldehit veya keton'un Na/alkol varlığında indirgenmesi

Esterler ve açiloin- *Bouveault-Blanc* yöntemiyle de indirgenebilirler. *Bouveault-Blanc* yönteminde ester ve asit klorürleri alkollü ortamda metalik sodyumla primer alkollere indirgenirler.



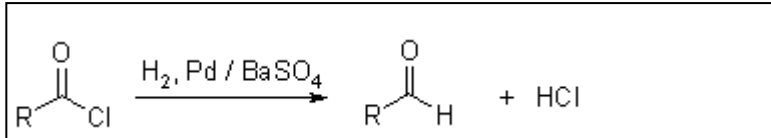
Şekil 1.9. Esterlerin Bouveault-Blanc yöntemiyle primer alkollere indirgenmesi

Esterler *Mc Fadyon* ve *Stevens* yöntemiyle aldehitlere indirgenebilirler. Bu yöntemde ester önce hidrazidine dönüştürülür; hidrazid benzen sülfonil klorürle ve oluşan ürün de bazla muamele edilir. Bu yöntemle ancak aromatik aldehitler elde edilebilir ve verim de düşüktür.



Şekil 1.10. Esterlerin Mc Fadyon ve Stevens yöntemiyle aldehitlere indirgenmesi

Asit klorürleri ise *Rosenmund* yöntemiyle aldehitlere indirgenirler. Asit klorürlerin katalitik hidrojenasyonu aldehitlerin oluşumuna müsaade eder.

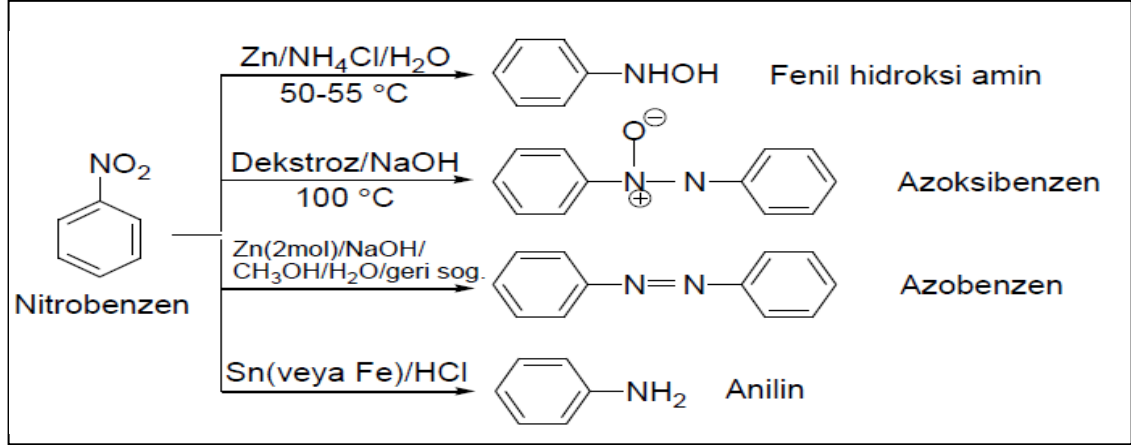


Şekil 1.11. Asit klorürlerin Rosenmund Yöntemiyle indirgenmesi



## Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi:

Çok önemlidir. İndirgenme asidik veya bazik ortamda gerçekleştirilebilir. Arada oluşan ürünler farklıdır.



Şekil 1.12. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

## 1.8. Hidrür İndirgeme Maddeleri

En önemli indirgeme maddelerinin bazıları, alüminyum ve bordan türeyen hidrürlerdir (Cox 2004). Bu indirgenlerin reaktivitesinde çok sayıda değişiklikler vardır. Hepsi nükleofilik hidrür kaynağı olarak hareket eder, bu nedenle elektrofilik türlere karşı çok reaktiftirler.

Çoğu zaman moleküldeki bir grubu, diğer indirgenebilen grupları etkilemeden indirgemek zordur. Bu nedenle indirgen maddelerin seçimliliği önemlidir. En yaygın, geniş spektrumlu indirgeme maddeleri metal hidrürler ve bir katalizörle birlikte hidrojenidir ( March 1992 ).

En çok kullanılan hidrür indirgeme maddeleri; lityum alüminyum hidrür (LiAlH<sub>4</sub>), sodyum (veya potasyum) bor hidrür (NaBH<sub>4</sub>) ve lityum bor hidrürdür (LiBH<sub>4</sub>) (Norman 1978).

### 1.8.1. Lityum alüminyum hidrür (LiAlH<sub>4</sub>)

• Lityum alüminyum hidrür, en güçlü indirgenlerden biridir fakat seçimli değildir. Seçimli olmaması nedeniyle, kimyasal seçicilik istenildiğinde genellikle diğer metal hidrürler kullanılır.

• Son derece yanıcı maddelerdir ve bundan dolayı dikkatli kullanılmalıdırlar.

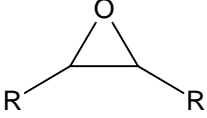
• Reaksiyonlar çoğunlukla eter benzeri çözüenlerde gerçekleştirilir.

• Protik çözüenler ile şiddetli olarak tepkimeye girer.

• Güçlü elektrofillere karşı çok reaktiftir.

• Lityum alüminyum hidrür; lityum hidrür (LiH) ile alüminyum triklorürün (AlCl<sub>3</sub>) eter içerisinde reaksiyonu ile sentezlenir, genellikle susuz eter veya tetrahidrofuran kullanılır.

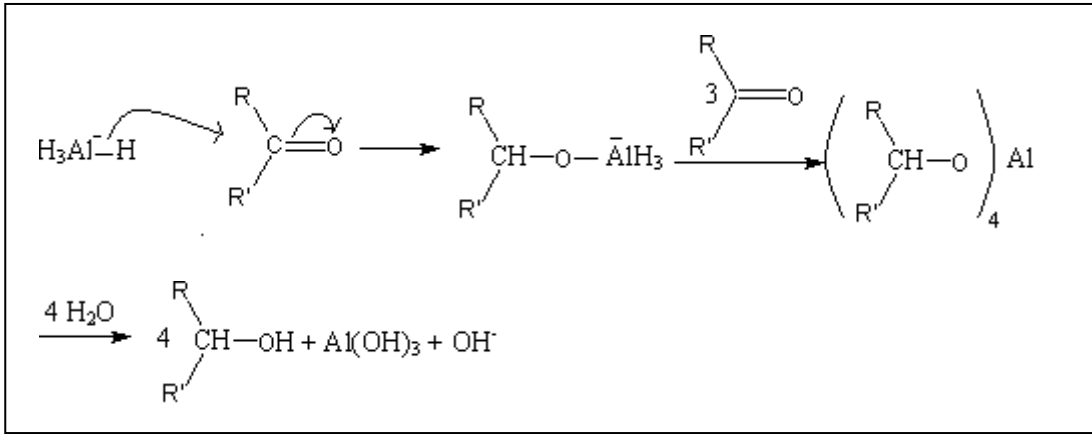
Çizelge 1.2. LiAlH<sub>4</sub> ile bazı fonksiyonel grupların indirgenme kolaylığı (Cox 2004)

Substrat	Ürün	İndirgenme kolaylığı
aldehit RCHO	RCH <sub>2</sub> OH	çok kolay indirgenir
keton RC(O)R'	RCH(OH)R'	
asit klorür RC(O)Cl	RCH <sub>2</sub> OH	
lakton	diol	
epoksit 	RCH <sub>2</sub> CH(OH)R	
ester RC(O)OR'	RCH <sub>2</sub> OH+R'OH	
karboksilik asit RCO <sub>2</sub> H	RCH <sub>2</sub> OH	
karboksilat tuzu RCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	RCH <sub>2</sub> OH	

amid $RC(O)NR'_2$	$RCH_2NR'_2$	İndirmek çok zordur.
nitril $RCN$	$RCH_2NH_2$	
nitro $RNO_2$	$RN=NR$	

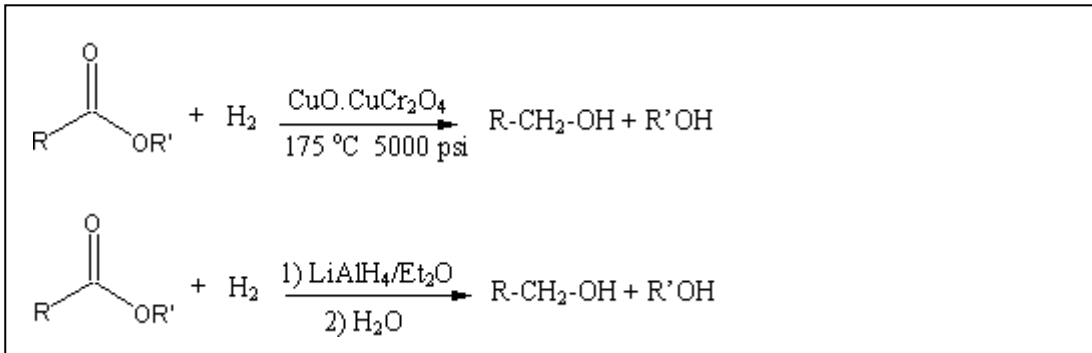
Karboksilik asitlerin indirgenmesi oldukça zordur, fakat güçlü indirgeme ajanı olan  $LiAlH_4$  ile kolaylıkla başarılmıştır.  $LiAlH_4$ , karboksilik asitleri primer alkollere yüksek verimle indirger. Yine aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesi için de çok iyi bir indirgendir. Sonuçta, alüminyum alkoksitin hidrolizi alkolü verir.

İndirgeme mekanizması,



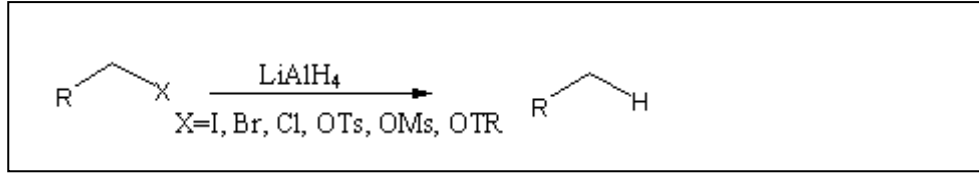
Şekil 1.13 .  $LiAlH_4$  varlığında aldehit/ketonların indirgenmesi

Esterler; yüksek basınçta hidrojenasyon ile (bu reaksiyon endüstriyel prosesler için tercih edilir ve çoğu kez “hidrojenle parçalama” olarak bilinir) veya  $LiAlH_4$ 'ün kullanılmasıyla indirgenebilirler (Graham 1996).



Şekil 1. 14. Esterlerin indirgenmesi

Halojenürler ve sülfonatların LiAlH<sub>4</sub> varlığında indirgenmesi,

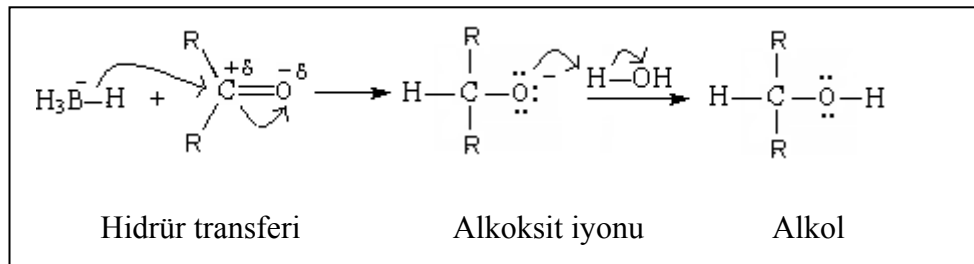


Şekil 1. 15. Halojenürler ve sülfonatların indirgenmesi

### 1.8.2. Sodyum bor hidrür (NaBH<sub>4</sub>)

- Sodyum bor hidrür, LiAlH<sub>4</sub>'den daha ılımlıdır (Cox 2004).
- Esterlerin varlığında, aldehit ve ketonların kimyasal olarak seçimli indirgenmesinde sıklıkla kullanılır. (Esterler NaBH<sub>4</sub> ile çok düşük oranlarda indirgenirler.)
- Reaksiyonlar, protik çözümlerde gerçekleştirilirler.
- NaBH<sub>4</sub>; çoğu yaygın aprotik çözümlerde çözünmez.

Aldehit ve ketonlar alkollere bir metal katalizörü ve hidrojen vasıtasıyla veya alkol içerisinde sodyum ile indirgenebilirler (Graham 1996). Çoğu kez kullanılan indirgeme ajanı NaBH<sub>4</sub>'dür.



Şekil 1.16. NaBH<sub>4</sub> ile bir ketonun indirgenme mekanizması (Graham 1996)

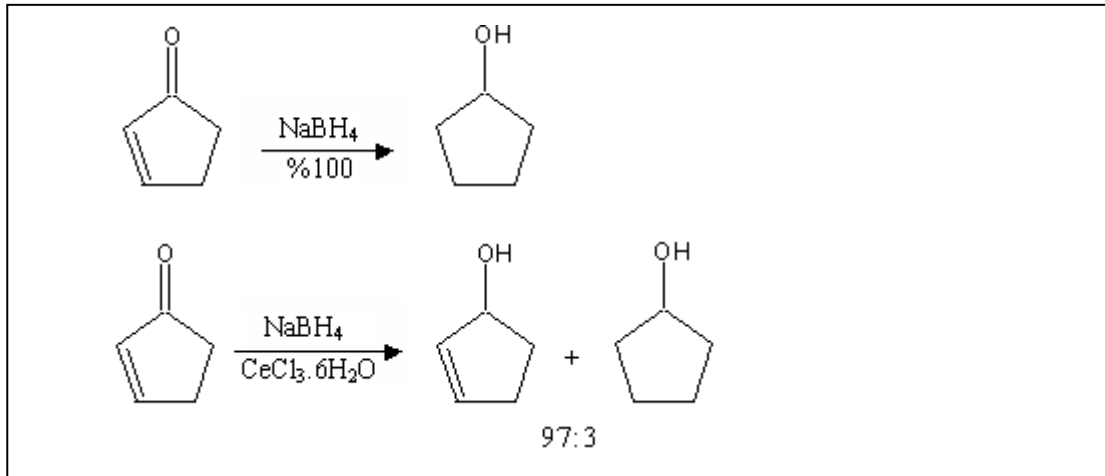
NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>'den daha az güçlü bir indirgeme maddesidir. LiAlH<sub>4</sub>, aldehitleri, ketonları, asitleri, asit klorürleri, esterleri, nitrilleri, iminleri ve nitro gruplarını indirger oysa NaBH<sub>4</sub> sadece aldehit, keton, imin ve asit klorürleri indirger. NaBH<sub>4</sub> veya LiAlH<sub>4</sub> ile karbonil bileşiğinin indirgenmesinde anahtar basamak, bor hidrür anyonundan (BH<sub>4</sub><sup>-</sup>) karbonil karbonuna bir hidrür iyonunun transferidir (Furniss vd 1989).

Bu transferde hidrür iyonu ( $H^-$ ) bir nükleofil olarak hareket eder. Her ne kadar  $NaBH_4$ 'ün reaktif komponenti hidrür anyonuysa da, indirgen sistemin reaktivitesini ayarlamakta karşıt iyon kullanılabilir.

$LiBH_4$  ve  $Ca(BH_4)_2$  gibi bazı bor hidrür reaktifleri de mevcuttur. Bu indirgenler  $NaBH_4$ 'den daha reaktifler, aldehit ve ketonlara ilaveten esterleri de kolaylıkla indirgerler. Bu maddelerin artan reaktivitesi, katyonların artan Lewis asiditesine bağlanabilir, bunlar karbonil grubunda elektrofilik özelliğın artmasını sağlar (Cox 2004).

### 1.8.3. Sodyum bor hidrür – Seryum (III) klorür

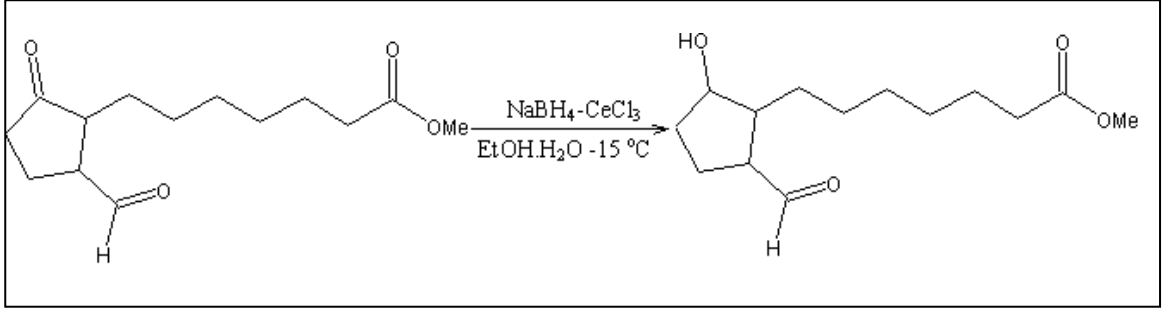
- Allilik alkollerin sentezinde iyi bir yoldur.
- $NaBH_4$  ve  $CeCl_3$ , 1:1 oranında kullanılır. Bu indirgeme “Luche İndirgemesi” olarak bilinir (Gemal ve Luche 1981).



Şekil 1.17. Luche İndirgemesi

Ketonlara göre aldehitlerin artan elektrofilik özellikleri, onları asetal oluşturmaya daha eğilimli yapar. Asetaller de bor hidrür ile indirgenmezler.

Ce (III) iyi bir Lewis asididir ve karbonil grubunun (özellikle aldehitlerin) hidrasyonuna (asetal oluşturmalarına) yardım eder. Böylece daha elektrofilik bir aldehitin varlığında keton kimyasal olarak seçimli indirgenir (Cox 2004).



Şekil 1.18. Keton'un kimyasal olarak seçimli indirgenmesi

#### 1.8.4. Diğer hidrür indirgeme maddeleri

Pek çok hidrür indirgeme maddesi vardır. Çizelge 1.5.'de görülen hidrür indirgeme maddeleri stereoselektif indirgemede kullanılan, sterik olarak büyük hacimli hidrür kaynağıdır.

Çizelge 1.3. Büyük hacimli hidrür indirgeme maddeleri

İndirgen madde	Açıklama
$\text{LiAl}(\text{O}^+\text{Bu})_3$	Karboksilik asit türevlerini aldehitlere dönüştürmek için iyi bir indirgendir.
Red-Al	$\text{LiAlH}_4$ 'e benzer reaktiviteye sahiptir.
L-selectride	$\text{LiBH}_4$ 'e benzer reaktiviteye sahiptir.

#### 1.9. Nötr İndirgeme Maddeleri

Nötr indirgeme maddeleri, indirgenlerin diğer bir sınıfıdır. Bu indirgenler farklı bir mekanizma ile tepkimeye girerler, bu da oldukça farklı seçimliliğe sahip olmalarına neden olur (Cox 2004).

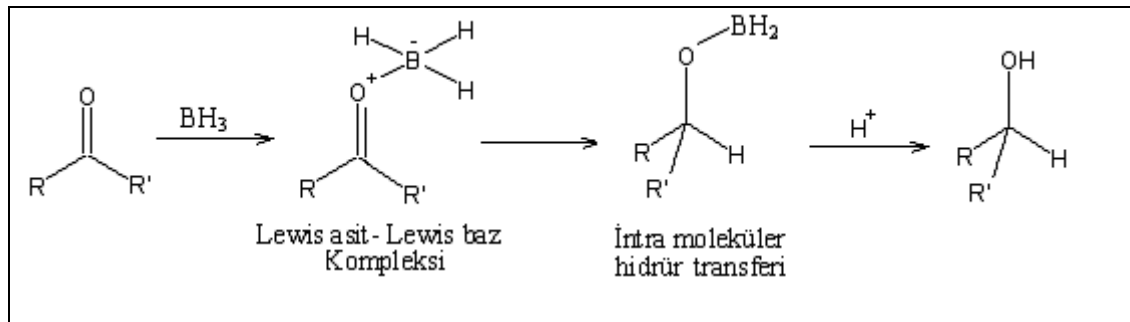
Çizelge 1.4.  $\text{BH}_4^-$  ve  $\text{BH}_3$ 'ün karşılaştırılması

$\text{BH}_4^-$	$\text{BH}_3$
Eksi yüklü	nötr
Nükleofilik	elektrofilik
Merkezdeki borun değerlik kabuğunda 8 elektron vardır.	Merkezdeki borun değerlik kabuğunda 6 elektron vardır. Boş pAO Lewis asiti özelliği verir.
Hidrür transferi moleküller arası olarak ilerler.	Hidrür transferi çoğu kez Lewis asit-Lewis baz kompleksi yolu ile moleküller arasıdır.

### 1.9.1. Boran ( $\text{BH}_3$ )

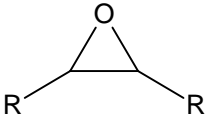
- Boran izole durumda çok kararsızdır.
- Dimer ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) veya bir Lewis asit-Lewis baz kompleksi ( $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  veya  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_2\text{S}$  vb.) olarak bulunur.
- Esterlerin varlığında, karboksilik asitlerin alkollere seçimli olarak indirgenmesini sağlar.
- Amidleri kolaylıkla tekabül eden alkollere indirgeyebilir.
- Boran iyi bir indirgendir. Ayrıca doymamış sistemleri (üçlü ve çifte bağları) hidroboratlamada çok faydalıdır. Bu nedenle indirgemelerde kimyasal seçimlilik sorun olmaktadır (Cox 2004).

Temel mekanizma,



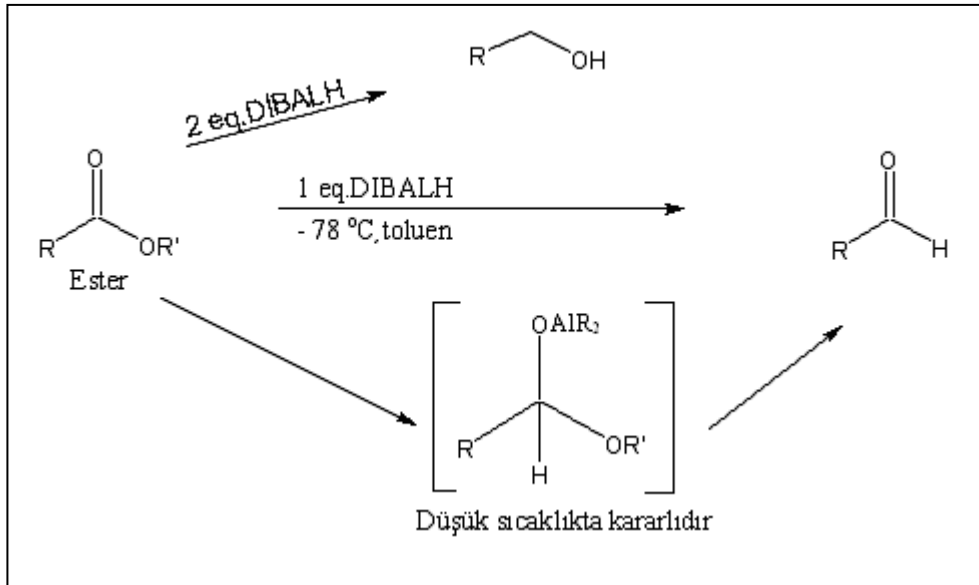
Şekil 1.19.  $\text{BH}_3$  varlığında aldehit veya ketonun indirgenmesi

Çizelge 1.5. Boran ile bazı fonksiyonel grupları indirgeme kolaylığı

Substrat	İndirgeme kolaylığı
Karboksilik asit $\text{RCO}_2\text{H}$ İzole alken $\text{RCH=CHR}$ Keton $\text{RC(O)R}'$ Nitril $\text{RCN}$ Epoksit  Ester $\text{RC(O)OR}'$	Çok kolay indirgenirler
Asit klorür $\text{RC(O)Cl}$	İnert

### 1.9.2. Diizobütilalüminyum hidrür (DIBALH)

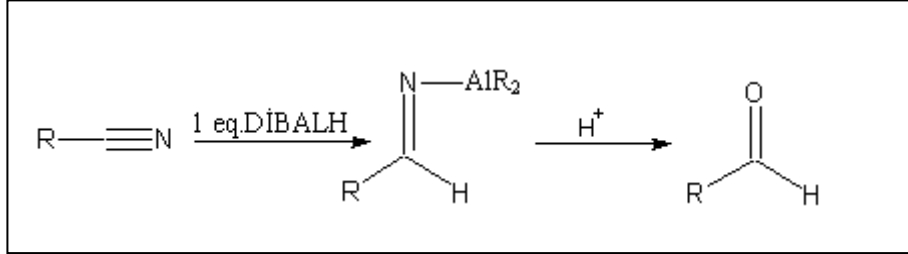
- Çok yaygın kullanılan bir indirgeme maddesidir.
- Özellikle esterleri indirgemek için kullanılır.
- Esterler reaksiyon koşullarına ve stokiometriye bağlı olarak, aldehit veya alkole indirgenebilirler (Cox 2004).



Şekil 1.20. Esterlerin DIBALH varlığında aldehitlere indirgenmesi



Nitrillerde DIBALH ile aldehitlere indirgenebilirler. Bu durumda reaksiyon imin üzerinden yürür, iminin asidik ortamda hidrolizi de aldehiti verir.



Şekil 1.21. Nitrillerin DIBALH varlığında aldehitlere indirgenmesi

### 1.10. Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) indirgemesi ve mekanizması

Özellikle sekonder alkollerden türeyen alüminyum alkoksitler, katalitik aktivitelerinden dolayı 1920’lerin ortalarından beri sentetik kimyacıların ilgisini çekmiştir. Bu alkoksitler genellikle; alüminyum izopropoksit (AIP) ve alüminyum sekonder bütoksit (ASB)’dir. Laboratuarda kolaylıkla hazırlanabilirler ve ılımlı koşullarda oldukça seçimli indirgemeler ve oksidasyonlar sağlarlar. Alüminyum alkoksitlerin faydalarını araştıran ve ortaya çıkaran kimyacıardan sonra, bu indirgemeler “Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) İndirgemeleri” olarak adlandırılmıştır (Meerwein 1925).

1925’de Meerwein ve Schmidt alüminyum tri-etoksit varlığında etanol ile bir aldehitin indirgenmesi üzerine çalışmalarını yayınlamışlardır. Bu araştırmacıardan bağımsız olarak çalışan Verley, birkaç ay sonra aynı alüminyum alkoksiti kullanarak geraniol ile bütiraldehit’in indirgenmesini açıklamıştır.

1926 yılında indirgenmenin seçiciliği ve değişkenliği Ponndorf’un araştırması ile açıklanmıştır. Ponndorf; kolaylıkla yükseltgenen sekonder alkoller ve onların tekabül eden alkoksitlerini, özellikle izopropanol ve alüminyum triizopropoksit’i [Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>] kullanarak, alüminyum alkoksit indirgemelerinin kullanımını aldehitlerden ketonlara genişletmiştir.

Ponndorf kimyacıların dikkatini belirgin bir noktaya çekti ki bu, reaksiyonun tersinirliğinin Le Chatelier prensibine göre reaksiyonun gidişi lehine kaydırılmasıdır. Bunun için, yan ürün olarak oluşan aldehit (veya keton) buharlaştırılarak uzaklaştırılır, bu da indirgenen dönüşüm yüzdesinde artış sağlar. Daha sonraları Lund, pek çok karbonil grubu içeren substrat üzerinde reaksiyonu başarıyla açıklayarak daha önceki MPV çalışmalarını geliştirmiştir (De Graauw 1994). Geri reaksiyonun bir oksidasyon reaksiyonu olarak kullanılabileceği ise Oppenauer'in çalışmaları sonucu ortaya çıktığından bu geri reaksiyon "Oppenauer Oksidasyonu" olarak adlandırılmıştır (Klomp 2004).

Karbonil bileşiklerinin Meerwein-Ponndorf-Verley indirgenmesi ve alkollerin Oppenauer oksidasyonu, hep beraber "Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) reaksiyonları" olarak belirtilmiştir.

MPV reaksiyonları, organik kimyada standart bir indirgeme tekniği olmuştur. Örneğin; 1945 yılında yayınlanan bir patent, 7-hidroksi kolesterol asetat, benzaldehit, sinnalaldehit ve sitronellal (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O) gibi oxo bileşikleri üzerindeki karbonil gruplarının indirgenmesi için zayıf bir baz olarak organik azot varlığında, alüminyum alkoksit kullanımının faydasını belirtir (Pratt 1985).

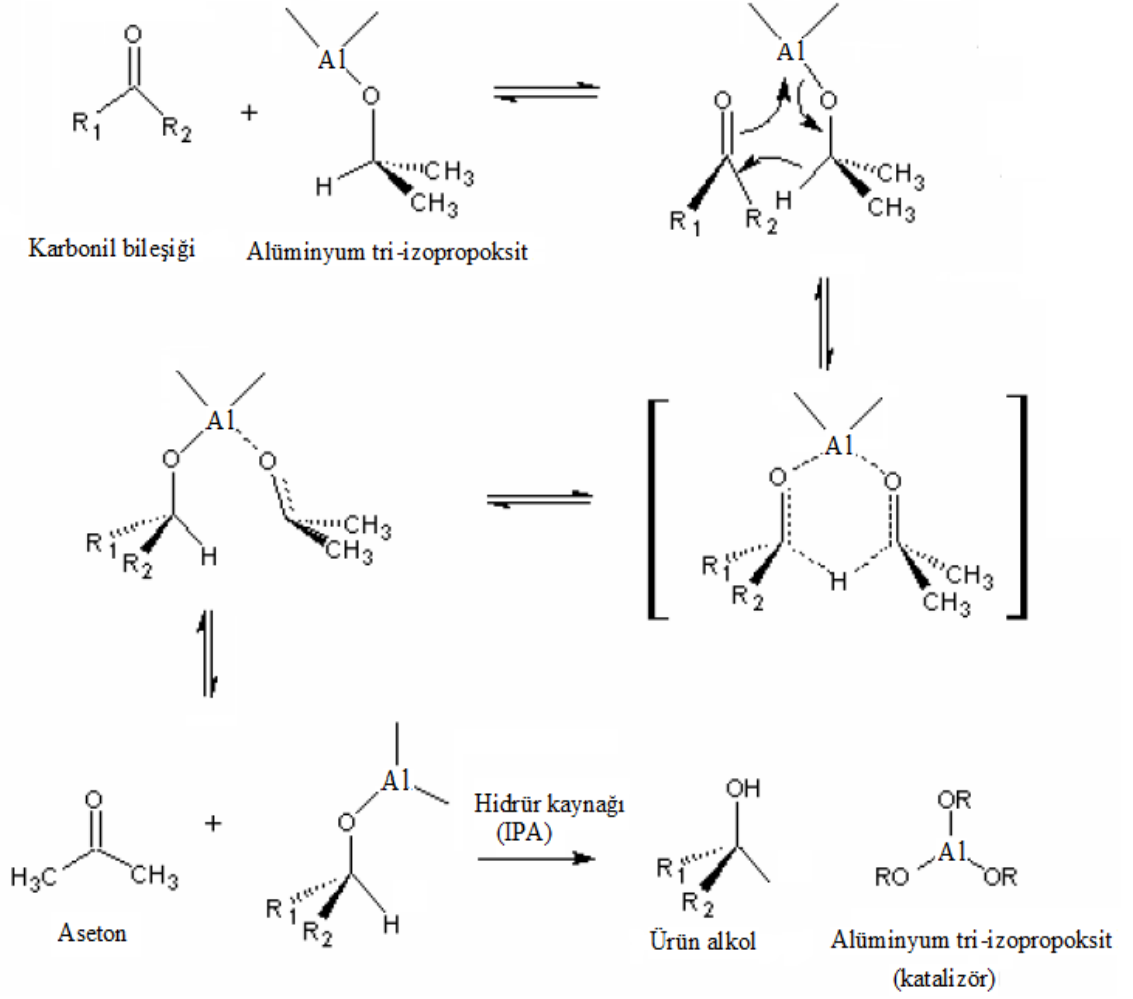
Yine Hayes ve Drake tarafından, alifatik β-amino aldehitlerin tekabül eden β-amino alkollere olan başarılı MPV indirgenmesi açıklanmıştır (Hayes 1950). Bununla birlikte; MPV reaksiyonları β-diketonlar ve β-diketoesterler gibi kolaylıkla enolleşebilen substratlara uygulanamaz, çünkü bu substratlar kolaylıkla kararlı β-enolat kompleksleri oluştururlar, bu nedenle hidrür saldırısı ile indirgenmeye uğramazlar (De graauw 1994).

MPVO reaksiyonları kimyasal olarak seçimlidir; örneğin C=C çifte bağları ve C-halojen bağları gibi diğer bazı indirgenebilir gruplar reaksiyona girmezler (Van der waal 1998).

$\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış aldehitlerin heterojen katalizörler varlığında seçimli hidrojenasyonu yaygın olarak çalışılmıştır (Liu 2002). Osmiyum, iridyum, rutenyum, rodyum, platin, nikel ve kobalt gibi metaller hidrojen gazı ile genellikle basınç altında reaksiyonu katalizler (Baeza-Bachiller 2001). Doymamış alkollere seçimlilik, metal yüzeyler üzerindeki  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış aldehitlerin yarıklı C=C ve C=O adsorpsiyonuna dayanır (Delbecq 2002).

Hidrojenasyona bir alternatif olarak MPV reaksiyonu, diğer indirgenebilir bölgelerin varlığında C=O fonksiyonel grubunun oldukça yüksek seçimlilikte indirgenmesini sağlamıştır (Creighton 1997). 2-Propanol gibi bir sekonder alkol, hidrojen verici olarak hareket eder. Aslında, reaksiyon alüminyum 2-propoksit gibi metal alkoksitlerle homojen fazda gerçekleşir. Homojen MPV reaksiyonu için, reaksiyon mekanizması halkalı 6 üyeli bir geçiş durumu içerir (Şekil 1.21). Alkol ve karbonil bileşiği aynı metal merkeze koordine olur. Reaksiyon metalin merkezine bir alkoksit olarak bağlı alkolden, karbonil bileşiğine bir hidrür transferi ile ilerler (Liu vd. 2002).

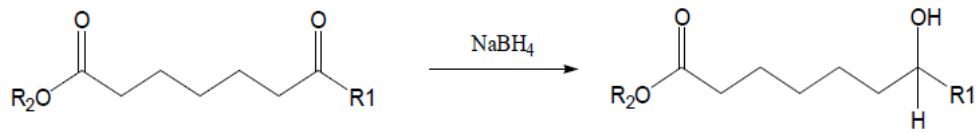
Farklı metal alkoksitler kullanılarak MPV indirgeme mekanizması ile pek çok seçimli indirgeme yapılabilmesine karşın aromatik ve alifatik, aldehit ve ketonlar arasında seçimli bir indirgeme yapılmamıştır. Bor alkoksitlerin kullanıldığı MPV tipi indirgemelerde aromatik karbonil bileşikleri indirgenmeden kalırken sadece alifatik karbonil bileşiklerinin indirgenbildiği gözlenmiştir (Uysal 2007, Cha 2002).



Şekil 1. 22. Homojen MPV indirgenme reaksiyon mekanizması

### 1.11. Kimyasal Seçicilik

Bir kimyasal tepkimede molekül üzerindeki herhangi iki potansiyel gruptan birinin diğerine üstünlük sağlayarak tepkimeye girmesi olayıdır. Şekil 1. 23.'de bir ester grubu varlığında keton grubunun ikincil alkole indirgenmesi kimyasal seçiciliğe örnek olarak verilmektedir.



Şekil 1. 23. Kimyasal Seçicilik

## 1.12. Allilik Alkoller

Allilik alkoller, agrokimya, ilaç kimyası ve parfüm (koku) kimyasında geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Bauer 1997; Bailey 2000).  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil bileşiklerinin kimyasal olarak seçimli indirgenmesi allilik alkollerin sentezlenmesi için önemli bir yoldur (Gallezot 1997). Bu seçimli indirgenme reaksiyonları, bazı özel katalizörler varlığında gerçekleştirilmektedir. Stokiyometrik  $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$  sistemi, ve dikkat çekici bir şekilde  $\text{Ru}(\text{fosfin})$ 'ın bir kiral diamin ve bir baz ile üçlü kombinasyonu bu indirgenme reaksiyonları için mükemmel olarak gösterilmiştir (Gemal 1981, Ohkuma vd 1995, Ohkuma vd 1997). Her ne kadar gözlenen kimyasal seçimlilik mükemmel olsa da, homojen katalizörün geri kazanılabilirliği problem oluşturmuştur (Bruyn vd 2003). Bu amaçla son yıllarda, bu tip indirgenme reaksiyonlarında kullanılabilen yeni heterojen katalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Bu çalışmalar ışığında, 8B grubu metalleri (Pt, Rh, Ru) ve bazı metal katkıların (Sn, Fe) kombinasyonu, doymamış aldehitlerin allilik alkollere seçimli indirgenmesi için uygun olarak bulunmuştur (Blackmond 1991, Poltarzewski 1986). Doymamış aldehitler için uygun katalizörler olmakla birlikte,  $\alpha,\beta$ -doymamış ketonların seçimli indirgenmesine uygulandıklarında ise bu katalizörler çoğunlukla doymuş ketona veya alkole yüksek seçimlilik göstermişlerdir (Torres 1999).

Bu tip metal katalizli hidrojenasyonlara alternatif olarak ise, Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) tipi hidrojen transfer reaksiyonları, ilgi çekici bir yaklaşım olmuştur (Knauer 1995; Santosh vd 2000; Nakano vd 1988). Aldehit ve ketonların hidrür kaynağı olarak alkoller ile indirgenmesi yaygın olarak, Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) tipi hidrojen transfer reaksiyonları olarak bilinir ve katalizör olarak Lewis asitlerinin kullanılması ile ılımlı koşullar altında gerçekleştirilir. MPV reaksiyonu, çifte bağ aktive edilmeden kalırken, lewis asidi reaksiyon merkezine sadece karbonil grubu koordine olduğundan dolayı doğal olarak seçimlidir. MPV indirgenmesi,  $\alpha,\beta$ -doymamış alkollere pratik, uygun bir sentez yolu sunmuştur. Bu reaksiyonlarda, hidrojen donörler kolaylıkla oksitlenebilen sekonder alkoller (e.g., 2-propanol or 2-butanol), uygulanan katalizörler ise  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  gibi lewis asidik metal alkoksitleridir.

Klasik ( $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) katalizörüne ilaveten, zirkonyum (IV) izo-propoksit (Ishii vd 1986, Knauer 1995) ve lantanit izo-propoksit (Namy vd 1984) gibi diğer izo-propoksitlerin, MPV reaksiyonlarındaki katalitik uygulamaları da rapor edilmiştir. Yine Bor reaktiflerinin, özellikle ' $\text{B}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 'in MPV reaksiyonlarındaki potansiyel uygulamaları da literatürde geniş olarak rapor edilmiştir (Uysal 2007; Uysal 2010).

### 1.13. Çalışmanın amacı

Yapılan tez çalışmasının amacı,  $\text{B}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ve  $\text{B}(\text{OEt})_3$  gibi iki farklı bor alkoksit bileşiğinin homojen reaksiyon ortamında farklı aldehit ve ketonların MPV indirgenme reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin incelenmesidir. Mümkün olduğunca farklı özelliklere sahip aldehit ve ketonlar seçilerek kimyasal seçimliliklerinin incelenmesi de amaçlanmıştır.

Katalizörün kimyasal seçimliliğinin yanı sıra reaksiyon ortamından geri kazanılabilmesi ve tekrar tekrar kullanılabilmesi, katalizör çalışmalarının en önemli odak noktasıdır. Bu amaçla homojen reaksiyon ortamında katalitik aktivitesi çalışılan bor alkoksitlerin heterojen katalizörler haline getirilmesinin çalışmanın literatürdeki değerini arttıracacağı düşünülmüştür. Bu bağlamda son yıllarda heterojen katalizörlerin hazırlanmasında destek yüzey olarak kullanılan "M41S" mezogözenekli materyal ailesinin önemli bir üyesi olan MCM-41'in sentezlenmesi,  $\text{B}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  homojen katalizörünün heterojen katalizör haline getirilmesi ve yeni hazırlanan heterojen katalizörün katalitik aktivitesinin incelenmesi tezin diğer önemli bir amacıdır. Yeni hazırlanan heterojen katalizörün " $\text{B}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ -MCM-41" katalitik aktivitesinin test edilmesi amacıyla farklı  $\alpha$ ,  $\beta$  doymamış aldehit ve ketonlar seçilmiştir. Seçilen aldehit ve ketonların indirgenmesi ile endüstriyel ve tıbbi açıdan önemli  $\alpha$ ,  $\beta$  doymamış alkollerin hazırlanması amaçlanmıştır.

MPV mekanizması üzerinden farklı metal alkoksitler kullanılarak aldehit ve ketonların indirgenmesi üzerine literatürde çok sayıda çalışma var olmasına karşın bor alkoksitlerin heterojen katalizör olarak kullanıldığı bir çalışma yoktur. Yapılan çalışma ile ilk kez bir bor alkoksit bileşiği bir yüzey üzerine aşılacak ve heterojen katalizör

haline getirilecektir. Katalizörün uygulamasının yapılması, ve sonuçta  $\alpha$ ,  $\beta$  doymamış alkollerin hazırlanması için yeni bir metodun ortaya konulması tezin özgün değerini arttıracaktır.

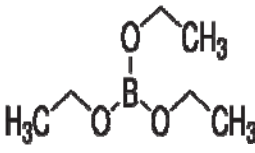
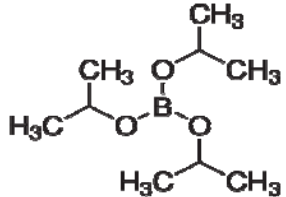
Tezde homojen ve heterojen reaksiyon ortamında gerçekleşen MPV indirgenme reaksiyonlarının kinetiğinin incelenmesi ve indirgenme reaksiyonu çalışılan her bir aldehit ve keton için bir hız “k” sabitinin belirlenmesi de amaçlanmıştır. Sonuç olarak agro kimya, ilaç kimyası ve parfüm endüstrisinde önemli olan alkollerin hazırlanması amacıyla kimyasal olarak seçimli yeni katalizörlerin ve uygulamaya geçirilebilecek yeni bir metodun ortaya konulması amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal

Çalışmada katalizör olarak kullanılan bor alkoksitler; Tri-etil borat [**B(OEt)<sub>3</sub>**] ve tri-izopropil borat [**B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>**]’dır. B(OEt)<sub>3</sub> ve B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>’a ait fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. B(OEt)<sub>3</sub> ve B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>’e ait fiziksel ve kimyasal özellikler

Fiziksel ve kimyasal Özellikler	B(OEt) <sub>3</sub>	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>
Lineer formülü	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> B	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>3</sub> B
Molekül Ağırlığı (g/mol)	145.99	188.07
Görünüşü	Renksiz sıvı	Renksiz sıvı
KN. (°C)	117-118	139-141
Safılık	≥98.0%	≥98%
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0.858	0.815
Açık formülü		

### İndirgenme reaksiyonlarında kullanılan aldehit ve ketonlar:

**Aldehitler:** 1-pentanal, 1-hekzanal, 3-metil-2-bütenal, citral (3,7-dimetil 2,6-oktadienal), trans-sinnamaldehit, salisil aldehit, benzaldehit, 2-kloro benzaldehit;

**Ketonlar:** 2-butanon, 2-pentanon, siklopentanon, benzalaseton (trans-4-fenil-3-buten-2-on), 2-siklohekzen-1-on, 3-metil-2-siklohekzen-1-on, 3,5-di-metil-2-siklohekzen-1-on, α-ionon, β-ionon, asetofenon ve 4-nitro asetofenon’dur.



Yapılan çalışmada indirgenme reaksiyonlarında kullanılan aldehit ve ketonların yüzde saflıkları, molekül ağırlıkları ve kimyasal yapıları Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

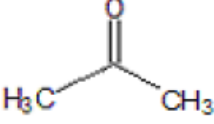
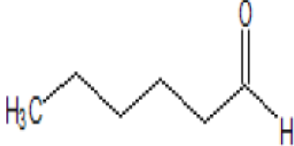
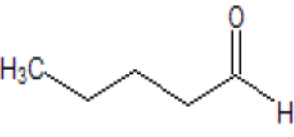
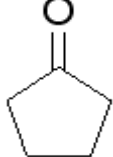
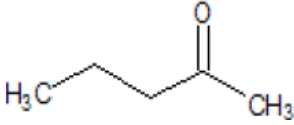
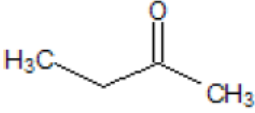
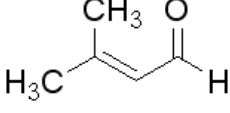
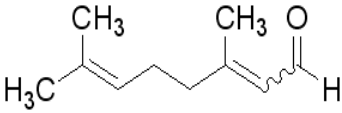
İndirgenme sonucunda oluşan alkollerin gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizi için kullanılan alkol standartları GC saflığında Aldrich firmasından temin edilmiştir. Standartları hazırlamak için çözügen olarak kullanılan 2-propanol ve etanol Merck firmasından, faz ayırımları için kullanılan susuz  $K_2CO_3$  Griffin&George firmasından temin edilmiştir.

Reaksiyonlar Schlenk düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona başlamadan önce hava atmosferinde kararsız olan bileşiklerin hazırlanması ve transfer edilmesi için özel cam şiringalar, bu esnada inert atmosferin sağlanması için eldivenli kutu kullanılmıştır. Kullanılan eldivenli kutu Aldrich firmasından temin edilmiştir. Reaksiyonların gerçekleştirilmesi için, özel olarak yaptırılmış farklı boyutlarda schlenk balonları kullanılmıştır.

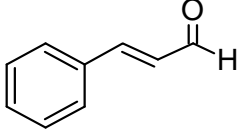
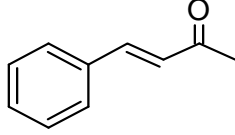
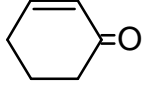
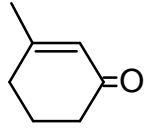
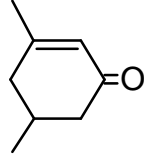
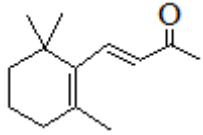
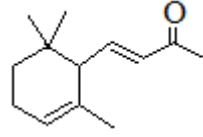
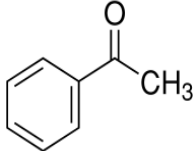
Mezogözenekli MCM-41 materyali; silika kaynağı olarak, LUDOX AS-40 (Dupont); yapı yönetici ajan olarak, setil trimetil amonyum klorür (CTMACl) kullanarak hazırlanmıştır. Tüm kimyasallar, Merck, Fluka ve Aldrich, firmalarından alınmış ve aynen kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan deiyonize su, destile edilmiş suyun iyon değiştirici reçineden geçirilmesiyle elde edilmiştir.

Çizelge 2.2. İndirgenme reaksiyonlarında kullanılan organik moleküller, yüzde saflıkları, molekül ağırlıkları ve kimyasal yapıları

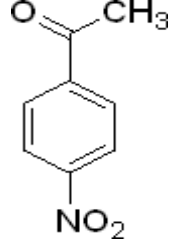
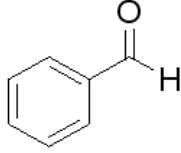
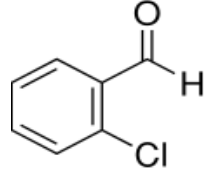
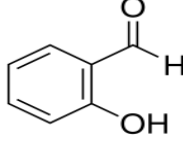
Molekül	Safılık	Molekül ağırlığı /g.mol <sup>-1</sup>	Kimyasal yapı
Aseton	%99,9	58,0	
1-hekzanal	%97	100,16	
1-pentanal	%97	86,13	
Siklopentanon	%99	84,12	
2-pentanon	%98	86,13	
2-butanon	%99	72,11	
3-metil-2-bütenal	%98	86,13	
Citral	%96	152,93	

Çizelge 2.2.'nin devamı

Sinnemaldehit	%99	132,16	
Benzalseton	%98	146,19	
2-siklohekzen-1-on	%95	96,11	
3-metil-2-siklohekzen-1-on	%96	112,17	
3,5-dimetil-2-siklohekzen-1-on	%99	124,18	
$\beta$ -ionon	%96	192,30	
$\alpha$ -ionone	%90	192,30	
Asetofenon	%98	120,15	

Çizelge 2.2.'nin devamı

---

4-nitro-asetofenon	%98	165,15	
Bezaldehit	%98	106,12	
2-kloro benzaldehit	%98	140,57	
Salisilaldehit	%98	122,12	

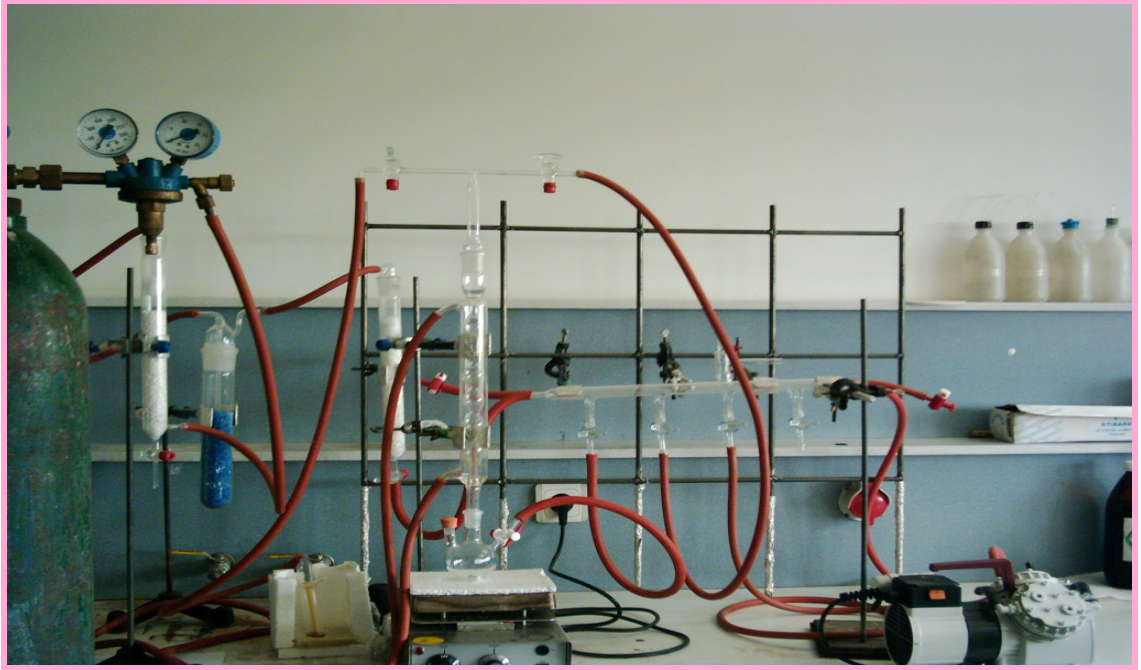
---

## 2.2. Metot

Tez kapsamında yapılan çalışmada, öncelikle seçilen bor alkoksitlerin homojen reaksiyon ortamında MPV indirgenme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Homojen fazdaki çalışmaların ardından, tezin önemli bir parçasını oluşturan, MCM-41 mezogözenekli destek yüzeyin hazırlanması, karakterize edilmesi, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>'in MCM-41 üzerine aşılması ve yeni hazırlanan heterojen katalizörün MPV reaksiyonundaki katalitik aktivitesinin incelenmesine ilişkin çalışmalar yapılmıştır.

### 2.2.1. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> varlığında 2-siklohekzen-1-on'un 2-siklohekzen-1-ol'e indirgenmesi

2-siklohekzen-1-on'un katalitik MPV indirgenmesi, 50 mL'lik, teflon musluklu ve 2 boyunlu bir schlenk balonu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Balon manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek üzerine 80 cm'lik bir geri soğutucu, geri soğutucu üzerine de T borusu bağlanarak reaksiyon düzeneği hazırlanmıştır. (Bkz. Şekil 2.1). Balon dahil olmak üzere tüm sistemin üç kez havası vakum pompası ile boşaltılarak, azot gazı doldurulmuştur. Tüm kimyasal malzemeler hava ile temas ettirilmeksizin glow bag içerisinde alınmıştır.



Şekil 2.1. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> katalizörü varlığında MPV indirgenme reaksiyonu düzeneği (Schlenk düzeneği)

Balon içerisine, ilk olarak 30 mmol (2,31 mL) 2-propanol konulmuş ve balon su banyosu içerisine daldırılmıştır. Daha sonra damla damla 10 mmol (2,37 ml) B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> eklenmiştir. Bu çözelti 5 dk karıştırıldıktan sonra, 30 mmol 2-siklohekzen-1-on ilave edilmiştir. İndirgenme reaksiyonu süresince reaksiyon karışımı üzerinden azot gazı geçirilmiştir. Bu şekilde reaksiyon süresince oluşan aseton uzaklaştırılmış ve reaksiyon dengesi sağ tarafa (ürünler lehine) kaydırılmıştır.

Reaksiyon karışımından 1 saat aralıklarla 1 µL çözelti alınarak, 1mL 2-propanol/ 1mL su içeren vial içerisine aktarılmıştır. Bu şekilde bor alkoksit (B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>) hidroliz edilerek borik asite dönüştürülmüş ve su fazına alınmıştır. İndirgenme reaksiyonu sonucu oluşan alkol (2-siklohekzen-1-ol) ve indirgenmeden geride kalan keton (2-siklohekzen-1-on) izopropil alkol fazına alınmıştır. Su fazı K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile doyurularak organik faz ve su fazı ayrılmıştır. Alkol fazından 1µl numune alınarak GC-MS te analiz edilmiştir. En son iki ölçüm sonucu birbirinin aynısı veya çok yakın olduğu durumda reaksiyon sonlandırılmıştır. 2-siklohekzen-1on'un, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> varlığında indirgenme süresi 9 saat olarak bulunmuştur.

Aynı prosedür, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> varlığında 1-pentanal, 1-hekzanal, Citral (3, 7-dimetil 2, 6-oktadienal), trans-sinnamaldehit, salisil aldehit, benzaldehit, 2-kloro benzaldehit; aseton, 2-butanon, 2-pentanon, 3-metil-2-büten-1-on, siklopentanon, benzalaseton (trans-4-fenil-3-buten-2-on), 2-siklohekzen-1-on, 3-metil-2-siklohekzen-1-on, 3,5-dimetil-2-siklohekzen-1-on, α-ionon, β-ionon, asetofenon ve 4-nitro-asetofenon'un indirgenme reaksiyonlarında uygulanmıştır.

### **2.2.2. B(OEt)<sub>3</sub> varlığında α-ionon'un α-ionol'e indirgenmesi**

50 mL'lik, teflon musluklu ve 2 boyunlu bir schlenk balonu üzerine 80 cm'lik bir geri soğutucu bağlanarak, balon manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Bölüm 2.2.1. de tarif edilen reaksiyon düzeneği hazırlanmıştır. Balon dahil olmak üzere tüm sistemin üç kez havası vakum pompası ile boşaltılarak, azot doldurulmuştur. Tüm kimyasal malzemeler hava ile temas ettirilmeksizin glow bag içerisinde alınmıştır.

Balon içerisine 30 mmol (1,76mL) etil alkol konulmuş, üzerine damla damla 10 mmol (1,72mL) B(OEt)<sub>3</sub> eklenerek, balon su banyosu içerisine daldırılmıştır. Çözelti 5 dk karıştırıldıktan sonra, üzerine (30 mmol) α-ionon ilave edilmiştir. İndirgenme reaksiyonu süresince reaksiyon karışımı üzerinden azot akımı geçirilerek reaksiyon süresince oluşan asetaldehit uzaklaştırılmış ve reaksiyon dengesi sağ tarafa kaydırılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon karışımından 1 saat aralıklarla 1 µL çözelti alınarak, 1mL etanol/1mL su içeren vial içerisine aktarılmıştır. Bu şekilde bor tri-etoksit hidroliz edilerek borik asite dönüştürülmüş ve su fazına alınmıştır. İndirgenme reaksiyonu sonucu oluşan alkol ( $\alpha$ -ionol) ve indirgenmeden geride kalan keton ( $\alpha$ -ionon) ise etanol fazına alınmıştır. Su fazı  $K_2CO_3$  ile doyurularak organik faz ve su fazı ayrılmıştır. Organik fazdan 1µl numune alınarak GC-MS ile analiz edilmiştir. En son iki ölçüm sonucu birbirinin aynı veya çok yakın olduğu durumda reaksiyon sonlandırılmıştır.  $\alpha$ -ionon'un,  $B(OEt)_3$  varlığında indirgenme süresi 13 saat olarak bulunmuştur.

Aynı prosedür,  $B(OEt)_3$  varlığında seçilen diğer aldehit ve ketonların indirgenme reaksiyonlarında uygulanmıştır.

### **2.2.3. Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi (GC-MS) analizleri**

MPV indirgenme reaksiyonu sonucu reaksiyon karışımında oluşan ürün alkollerin ve indirgenmeden geride kalan aldehit ve ketonların analizleri, GC-MS spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Varian Saturn 2200 MS detektör ile birleştirilmiş Varian CP 3800 gaz kromatografisi kullanılmıştır. Tüm deneyler için VF-5 ms kapiler kolonu kullanılmıştır (30 m uzunluk ve 0.25 mm I.D. 0.25 µm film kalınlığı). Kullanılan kolon çalışma süresince değiştirilmemiş, GC-MS cihazından çıkarılmamıştır. Bu şekilde analiz sonuçlarının, kolon değiştirilmesinden etkilenmesi önlenmiştir. Kolon sabit fazı (5% fenil)-metil polisiloksan'dır. Cihaz elektron iyonlaşma (elektron impact) (EI) modunda 70 eV da çalıştırılmıştır. Tüm analizlerde taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum gazı kullanılmıştır. Gaz akış hızı 2mL/dk, enjeksiyon hacmi ise 1µl'dir. İndirgenme ürünleri olan alkoller ve indirgenmeden geriye kalan aldehit ve ketonların analizi için kullanılan GC fırın programı aşağıda verilmiştir.

#### GC-MS analiz koşulları:

Herbir karbonil bileşiği için ön denemeler yapılarak en iyi GC fırın programı bulunmuş ve aşağıdaki gibi uygulanmıştır. Analizler süresince kullanılan helyum gazı % 99,99 saflıktadır.

1-hekzanal ve 1-pentanal için uygulanan GC koşulları

Fırın programı: Sıcaklık 5 dk. 50 °C'de tutulur, dakikada 9°C artarak 50 °C'den 240 °C'ye çıkar. 240 °C'de 3 dk. tutulur ( toplam süre: 29.11 dk )

50 °C/ 5dk  $\xrightarrow{9^{\circ}\text{C}/1\text{dk}}$  240 °C/ 3dk

Enjeksiyon sıcaklığı: 280 °C, Enjeksiyon hacmi: 1 µL

2-pentanon ve 2-butanon için uygulanan GC koşulları

Fırın programı: Sıcaklık 2 dk. 50 °C'de tutulur, dakikada 20°C artarak 50 °C'den 180 °C'ye çıkar. 180 °C'de program sonlanır ( toplam süre: 8,5 dk )

50 °C/ 2dk  $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/1\text{dk}}$  180 °C

Enjeksiyon sıcaklığı: 280 °C, Enjeksiyon hacmi: 1 µL

3-metil-2-butenal ve 2-siklohekzen-1-on için uygulanan GC koşulları

Fırın programı: Sıcaklık 5 dk. 50 °C'de tutulur, dakikada 30°C artarak 50 °C'den 150 °C'ye çıkar. 180 °C'de 1dk tutulur ( toplam süre: 9,33 dk )

50 °C/ 5dk  $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/1\text{dk}}$  150 °C/1dk

Enjeksiyon sıcaklığı: 200 °C, Enjeksiyon hacmi: 1 µL

Sinnemaldehit, Citral, Benzalaseton, salisilaldehit, benzaldehit, 2-kloro benzaldehit, asetofenon ve 4-nitro asetofenon için uygulanan GC koşulları

Fırın programı: Sıcaklık 5 dk. 50 °C'de tutulur, dakikada 15°C artarak 50 °C'den 230 °C'ye çıkar. 230 °C'de 1dk tutulur ( toplam süre: 18 dk )

50 °C/ 5dk  $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/1\text{dk}}$  230 °C/1dk

Enjeksiyon sıcaklığı: 200 °C, Enjeksiyon hacmi: 1 µL



3-metil-2-siklohekzen-1-on, 3,5-dimetil-2-siklohekzen-1-on,  $\alpha$ -ionon ve  $\beta$ -ionon için uygulanan GC koşulları

Fırın programı: Sıcaklık 5 dk. 50 °C’de tutulur, dakikada 17°C artarak 50 °C’den 230 °C’ye çıkar. 230 °C’de 1dk tutulur ( toplam süre: 15,59 dk )

50 °C/ 5dk  $\xrightarrow{17^{\circ}\text{C}/1\text{dk}}$  230 °C/1dk

Enjeksiyon sıcaklığı: 200 °C, Enjeksiyon hacmi: 1  $\mu$ L

Siklopentanon için uygulanan GC koşulları

Fırın programı: Sıcaklık 5 dk. 50 °C’de tutulur, dakikada 9°C artarak 50 °C’den 180 °C’ye çıkar. 180 °C’de program sonlanır ( toplam süre: 19,44 dk )

50 °C/ 5dk  $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/1\text{dk}}$  150 °C/1dk

Enjeksiyon sıcaklığı: 280 °C, Enjeksiyon hacmi: 1  $\mu$ L

#### **2.2.4. Kalitatif analiz**

İndirgenme ürünü olan alkol’ü ve indirgenmeden geride kalan aldehit/keton’u içeren reaksiyon karışımının GC-MS analizi sonucu elde edilen GC kromatogramındaki piklerin kalitatif olarak aydınlatılması için 2 yol izlenmiştir.

1. MPV indirgenme reaksiyonu çalışılan karbonil bileşiğine ve indirgenme sonucu oluşan alkole ait standartlardan yararlanılmıştır. İndirgenme reaksiyonunda çalışılacak olan keton/aldehit’e ait, yine indirgenme sonucu oluşacak olan alkole ait farklı konsantrasyonlarda standartlar hazırlanmış, standartların alıkonma zamanlarından yararlanılarak her bir bileşik için alıkonma zamanı belirlenmiştir. Standartların alıkonma zamanları, reaksiyon karışımının GC-MS analizi sonucu elde edilen kromatogram üzerindeki piklerin alıkonma zamanları ile karşılaştırılarak, indirgenmeden geriye alan karbonil bileşiği ve indirgenme sonucu oluşan alkol kolaylıkla tanımlanmıştır.

2. Nist kütüphanesi veri tabanında depolanmış her bir bileşiğe ait kütle spektral fragmentasyon modelleri ile numune kromatogramlarından elde edilen bileşiklere ait kütle spektral fragmentasyon modelleri karşılaştırılarak kalitatif analizler yapılmıştır.

### **2.2.5. Kantitatif analiz**

MPV indirgenme reaksiyonu sonucu oluşan alkollerin ve indirgenmeden geride kalan aldehit ve ketonların gerek kalitatif gerekse kantitatif analizlerinin yapılabilmesi için her bir karbonil bileşiğine ve tekabül eden alkole ait yüksek saflıkta standartlar kullanılmıştır.

Öncelikle indirgenme reaksiyonu çalışılacak olan karbonil bileşiğine (aldehit veya keton) ve indirgenme sonucu oluşan alkole ait standartlar kullanılarak farklı konsantrasyonlarda (100, 250, 500, 1000 ppm gibi) çözeltiler hazırlanmıştır. Bu standart çözeltiler indirgenme reaksiyonu çalışılacak karbonil bileşiği için seçilen sıcaklık programında GC-MS cihazına verilmiştir. Standart çözeltilere ait GC kromatogramlarından yararlanılarak, alkol ve karbonil bileşiğine ait 2 farklı kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır.

1 saatlik zaman dilimlerinde reaksiyon çözeltilisinden alınan numuneler, kalibrasyon eğrilerinin hazırlandığı sıcaklık programında GC-MS cihazına verilmiştir. Çizilen kalibrasyon eğrilerinden yararlanılarak, MPV reaksiyonu sonucu indirgenmeden geriye kalan karbonil bileşiği miktarı ve oluşan alkol verimi yüzdesi belirlenmiştir. Her bir bileşiğin indirgenme reaksiyon kinetiği çalışılmıştır.

### 2.2.6. Mezogözenekli desteğin hazırlanması

MCM-41 aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

% 20'lik (a/h) 19.43 g (26,4 mmol) tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH) çözeltisi, % 25'lik (a/h) 16.16 g (12,6 mmol) setil tri-metil amonyum klorür (CTMACl) çözeltisi ve 20 mL su ardı ardına 19.27g (128,3 mmol) LUDOX AS-40 (Dupont) üzerine kuvvetle karıştırılarak eklenmiştir. Karışım 15 dakika 1000 rpm'de karıştırıldıktan sonra, karıştırma aynı hızında devam ederken üzerine ilave olarak 32.33 g (25,3 mmol) CTMACl ve 20 mL H<sub>2</sub>O eklenmiştir. Sonuçta oluşan karışım 1 saat süre ile 1000 rpm'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Hazırlanan karışımın molar kompozisyonu aşağıdaki gibidir:

SiO<sub>2</sub>: 0.3CTMACl: 0.2TEAOH: 46.3H<sub>2</sub>O

Karışım nanopartikül sentezi için kullanılan, sıcaklık ve basınç kontrollü özel bir reaktöre (BERGHOF BR-200 pressure reactor) (Bkz. Şekil 2.2 ) transfer edilerek, 110 °C de, 48 saat ısıtılmıştır. (Karışım ısıtılma süresince aynı hızda karıştırılmıştır). Elde edilen sonuç karışım filtre edilmiş, deiyonize su ile nötr pH a kadar yıkanmış ve oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Materyal Şekil 2.3 de görüldüğü gibi düz, büyük çaplı bir kroze üzerine homojen olarak yerleştirilmiş ve gözenekler içerisindeki sürfektant'ın (CTMACl) uzaklaştırılması için, 550 °C de 6 saat (1°C/dk) kalsine edilmiştir.



Şekil 2.2. MCM-41'in hazırlanması için kullanılan BERGHOF BR-200 reaktör.



Şekil 2.3. MCM-41'in kalsinasyon öncesi fırın içerisindeki görüntüsü

### 2.2.7. Bor tri-izopropoksit'in ( $B(O^iPr)_3$ ), MCM-41 üzerine aşılması

Tüm reaksiyonlar Bölüm 2.2.1'de tarif edilen düzenek kullanılarak, inert atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Bor alkoksit içeren düzenli mezogözenekli silika materyal'i "aşılama (grafting) metodu" vasıtasıyla hazırlanmıştır (Bruyn vd 2002).

#### *2-propanol içerisinde %70'lik $B(O^iPr)_3$ çözeltisinin hazırlanışı*

50 ml'lik bir schlenk balonuna ( $N_2$  atmosferi altında) 5,99 g (7,32 mL)  $B(O^iPr)_3$  çözeltisi konularak üzerine 2,66 g (3,33 mL) 2-propanol eklenmiştir. Oluşan karışım 20 dak karıştırılarak %70'lik  $B(O^iPr)_3$  çözeltisi hazırlanmıştır.

Kalsinasyondan sonra, silisli MCM-41 desteği vakit geçirmeden kullanıldığı için tekrar kurutma işlemi yapılmamıştır.  $B(O^iPr)_3$  aşılansız MCM-41; 2 g MCM-41 üzerine 24 ml hekzan ve 5,6 mmol (1,9 mL)  $B(O^iPr)_3$  çözeltisinin (2-propanol içerisinde %70(a/h)'lik çözelti) eklenmesi ve oda sıcaklığında 6 saat (500-750 rpm) karıştırılması ile hazırlanmıştır. Katı,  $N_2$  gazı altında filtre edilmiş, 3 kez 10 mL'lik hekzan ile yıkanmış ve inert gaz akışı altında kurutulmuştur. Aşılansız alkoksitleri içeren materyal " $B(O^iPr)_3$ -MCM-41" olarak adlandırılmıştır. ( $B(O^iPr)_3$ -MCM-41, 2,54 mmol B/g)

MCM-41 desteğinin karakterizasyonu,  $N_2$  adsorpsiyon–desorpsiyon analizi, FTIR spektroskopisi, XRD, TEM, SEM, EDX,  $^{13}C$  NMR ve  $^{29}Si$  NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörünün karakterizasyonu için  $N_2$  adsorpsiyon–desorpsiyon analizi, FTIR spektroskopisi, XRD, TEM, SEM, EDX,  $^{13}C$  NMR ve  $^{29}Si$  NMR tekniklerinin yanı sıra ICP-OES ve  $^{11}B$  NMR teknikleri kullanılmış, MCM-41 üzerinde bor alkoksit modifikasyonunun etkisi incelenmiştir.

### 2.2.8. MPV indirgenme reaksiyonunda kullanılan heterojen katalizör (B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41) miktarının belirlenmesi

Hazırlanan heterojen katalizörün MPV indirgenme reaksiyonunda kullanılması gereken miktarının belirlenmesi, reaksiyonun verimliliği ve fazla katalizör kullanılmaması açısından oldukça önemlidir. Yapılan çalışmanın bu bölümünde, öncelikle katalizör miktarı belirlenmiştir.

Bu amaçla; 2-siklohekzen-1-on'un 400 mg, 500 mg ve 600 mg B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 ile MPV reaksiyonu çalışılmıştır.

100 mL'lik, 2 boyunlu ve teflon yan musluklu bir Schlenk balonu üzerine 100 cm uzunluğunda bir geri soğutucu, geri soğutucu üzerinede T borusu bağlanmıştır. Balon, manyetik katıştırıcı üzerinde bir yağ banyosu içerisine yerleştirilmiştir. (Bkz. Şekil 2. 4). Balon içerisine 400 mg B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü konularak üzerine 200 mmol (15,4 mL) 2-propanol eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edilinceye kadar katalizör ve 2-propanol yaklaşık 10 dakika karıştırılmış, daha sonra karışım üzerine 30 mmol (2,96 mL) 2-siklohekzen-1-on ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 80 °C'ye ısıtılarak 6 saat reflaks edilmiştir. İndirgenme reaksiyonu süresince reaksiyon karışımından 1, 3 ve 6 saatlik zaman dilimlerinde 1µL'lik örnekler alınarak GC-MS ile analiz edilmiştir. 1, 3 ve 6 saatlik sürelerde 2-siklohekzen-1-on'un 2-siklohekzen-1-ol'e dönüşüm miktarı hesaplanmıştır. Aynı deneyler 500 mg ve 600 mg B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 kullanılarak tekrarlanmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda, 500 mg katalizör miktarı uygun olarak bulunduğundan, seçilen α,β-doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenme reaksiyonları 500 mg katalizör kullanılarak yapılmıştır.

### 2.2.9. 3-metil-2-sikloheksenon'un B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü varlığında indirgenmesi

Bölüm 2.2.8 de anlatılan deney düzeneği kullanılmıştır (Bkz. Şekil 2. 4). 100 mL'lik balon içerisine 500 mg B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü konularak üzerine 200 mmol (15,4 mL) 2-propanol eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edilinceye kadar katalizör ve 2-propanol yaklaşık 10 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra karışım üzerine 30 mmol (3,47 mL) 3-metil-2-sikloheksen-1-on ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 80 °C'ye ısıtılarak reflux edilmiştir. İndirgenme reaksiyonu süresince reaksiyon karışımı üzerinden yavaş akımda kuru azot gazı geçirilmiştir. Böylece, ortaya çıkan aseton, azot akışı ile uzaklaştırılmış ve denge reaksiyonu sağ tarafa kaydırılmıştır. Sonuç karışım, 7saat karıştırılmıştır. (Ön denemelerde 7saat, 3-metil-2-sikloheksenon'un indirgenmesi için en uygun süre olarak bulunmuştur).

Belirli aralıklarla (1saat) reaksiyon karışımından 1 µL'lik örnekler çekilmiş ve GC/MS ile analiz edilmiştir. Örnekler, standartların alıkonma zamanları ile karşılaştırma yapılarak ve ikinci olarak NIST kütüphanesinde bulunan kütle spektrumlarından yararlanılarak aydınlatılmıştır. Analizler, Varian CP 3800 gaz kromatografisi ile birleştirilmiş bir Varian Saturn 2200 MS dedektör ve bir VF-5 MS kapiler kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Aynı prosedür B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 varlığında 2-sikloheksen-1-on, 3-metil-2-sikloheksen-1-on, 3,5-di-metil-2-sikloheksen-1-on, α-iyonon, β-iyonon, sinnemaldehit ve benzaseton gibi seçilen α,β-doymamış aldehit ve ketonların tekabül eden allilik alkollere indirgenme reaksiyonlarında kullanılmıştır. İlk olarak, her bir α,β-doymamış aldehit ve keton için uygun indirgenme süresi belirlenmiş, daha sonra her bir karbonil bileşiğinin indirgenme kinetiği çalışılmıştır.

Değişken α, β-doymamış karbonil bileşiği dönüşüm yüzdelerinde doymamış alkole seçimlilik (S<sub>DAL</sub>) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır;

$$S_{DAL} = (\text{mmol doymamış alkol} / \text{mmol dönüştürülmüş } \alpha, \beta\text{-doymamış karbonil bileşiği}) \times 100 \text{ (Urbano vd 2009)}$$



Şekil 2.4. Heterojen katalizör varlığında MPV indirgenme reaksiyonu düzeneği

#### 2.2.10. Süzüntü testi (*leaching test*)

50 mL'lik, teflon musluklu ve iki boyunlu bir schlenk balonu alınarak, üzerine geri soğutucu ve T borusu bağlanmıştır. Balon içerisine 500 mg  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü ve 200 mmol (15,4 mL) 2-propanol konulmuştur. Balon yağ banyosuna daldırılarak  $80^{\circ}C$ 'de 6 saat reflaks edilmiştir. Çözelti süzölmüş ve süzüntü aktivitesi sinnemaldehit'in MPV indirgenme reaksiyonunda test edilmiştir.

#### Süzüntü testi için,

Bölüm 2.2.8 deki reaksiyon düzeneği kullanılmıştır. Elde edilen süzüntü 50 mL'lik bir balon içerisine konularak üzerine 30 mmol (3,853mL) sinnemaldehit ( $\geq 99\%$  saflık) eklenmiştir. Balon manyetik karıştırıcı üzerinde yağ banyosu içerisine yerleştirilmiş ve  $80^{\circ}C$ 'ye ısıtılarak reflaks edilmiştir. Reaksiyon süresince reaksiyon karışımı üzerinden yavaş akımda kuru azot gazı geçirilmiştir. Sonuç karışım, 8 saat karıştırılmış, 8 saat sonucunda çözülden  $1\mu L$  alınarak GC-MS cihazında analiz edilmiştir.



### 2.2.11. Katalizör'ün yeniden kullanılabilirliği

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün yeniden kullanılabilirliği sinnemaldehit'in MPV indirgenme reaksiyonunda test edilmiştir.

*Deneysel prosedür,*

Katalizör'ün yeniden kullanılabilirliğini test etmek üzere yapılan deneyde Bölüm 2.2.8. de kullanılan deney düzeneği kullanılmıştır. 50 mL'lik balon içerisine sırasıyla 500 mg kuru katalizör, 200 mmol (15,4 mL) 2-propanol ve 30 mmol (3,85 mL) sinnemaldehit konulmuştur. Balon manyetik katıştırıcı üzerinde bir yağ banyosu içerisine yerleştirilmiş ve 80°C'ye ısıtılarak 8 saat boyunca reflaks edilmiştir. İndirgenme reaksiyonu süresince reaksiyon karışımı üzerinden yavaş akımda kuru azot gazı geçirilmiştir. (Ön denemelerde 8 saat sinnemaldehit'in indirgenmesi için en uygun süre olarak bulunmuştur). 8 saat sonunda reaksiyon karışımından 1 µL alınarak GC-MS ile analiz edilmiştir. Sinnemalkol ve sinnemaldehit için hazırlanan uygun kalibrasyon eğrilerinden yararlanılarak, 8 saatlik süre sonunda indirgenmeden geriye kalan sinnemaldehit miktarı ve indirgenme sonucu oluşan sinnemalkol verimi hesaplanmıştır.

Daha sonra katalizör filtre edilerek, 10'ar mL'lik hekzan ile 3 kez yıkanmıştır. Katalizörün tamamıyla kuruması için üzerinden 4 saat boyunca kuru azot geçirilmiştir.

Tamamiyle kuruyan B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü üzerine yine ilk deney ile aynı miktarlarda sinnemaldehit ve 2-propanol eklenerek, 8 saatlik reaksiyon süresi sonucunda aynı analizler tekrarlanmıştır.

Katalizörün yeniden kullanılabilirliğini test etmek amacıyla aynı deneysel koşullarda 7 deneme yapılmıştır. İndirgenme sonucu oluşan sinnemalkol verimi 6. denemeye kadar önemli ölçüde değişmeden kalırken. 6. ve 7. deneyler sonucunda elde edilen sinnemalkol verimlerindeki fark belirgin olmuştur. Katalizörün geri kazanılarak 7. kez yeniden kullanılması ile elde edilen sinnemalkol veriminin 6. deneme sonucu elde edilen sinnemalkol verimine göre % 12,56 azalmasından dolayı denemelere devam edilmemiştir.

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörünün hidroliz edilmesi ile elde edilen çözeltinin yine aynı deneysel koşullarda sinnemaldehit'in MPV indirgenme reaksiyonu çalışılmış ve herhangi bir katalitik aktivite göstermediği görülmüştür.

Yeniden kullanılan katalizörün karakterizasyonu, <sup>11</sup>B NMR'ı ve X-ışını difraksiyonu (XRD) vasıtasıyla belirlenmiştir.

### 2.2.12. Katalizör Karakterizasyonu

MCM-41 materyalinin ve hazırlanan B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>'in MCM-41 desteği üzerine aşılması sonucu yapının aydınlatılması için, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, FTIR spektroskopisi, ICP-OES, XRD, TEM, SEM/EDX, <sup>13</sup>C NMR, <sup>29</sup>Si NMR ve <sup>11</sup>B NMR teknikleri kullanılmıştır.

#### N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi (BET)

MCM-41 desteğinin ve hazırlanan heterojen katalizörün yüzey alanı, ortalama gözenek yarıçapı ve gözenek boyutu dağılımı "Micromeritics Gemini III 2375 Surface Area Analyzer" vasıtasıyla -196 °C'de azot adsorpsiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümden önce, destek yüzey ve heterojen katalizör 300 °C ve 0.15 mbar da en az 1 saat degaz (gazı alındı) edilmiştir. Yüzey alanları, *Brunauer, Emmett ve Teller* (BET) metodu ile hesaplanmıştır. Gözenek boyutu dağılımı eğrileri, *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) metodu kullanılarak azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin desorpsiyon dalının analizi ile belirlenmiştir.

#### XRD

MCM-41 ve heterojen katalizör'ün kristal fazları X-ışını difraksiyonu (kırınımı) ile belirlenmiştir. *X-ışını kırınımı* (XRD) "X'Pert Pro MPD Diffractometer (PANalytical)" cihazı kullanılarak yapılmıştır. (CuKα1, radyasyon dalga boyu 0.154 nm).

### SEM /EDX, TEM

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) resimleri, örnek morfolojisini ve örnek granüllerindeki elementel dağılımı baştan sona belirlemek için SAMX EDX detektör ile birleştirilmiş, Hitachi S-4000 mikroskop kullanılarak ZELMI, TU Berlin de gerçekleştirilmiştir. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) resimleri bir enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDAX, r-TEM SUTW) ile tecnai G<sup>2</sup> 20 S-TWIN kullanılarak ZELMI, TU Berlin de gerçekleştirilmiştir.

### ICP-OES

Bor alkoksit aşılınmış heterojen katalizörün bor içeriği, katalizörün H<sub>2</sub>O içerisinde hidroliz edilmesinden sonra santrifüj edilerek su fazı ve katı fazın ayrılması ve su fazının “Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)” ile analiz edilmesiyle belirlenmiştir. ICP-OES analizi “Perkin Elmer Optima 4300DV” cihazı kullanılarak yapılmıştır.

### FT-IR ve NMR

MCM-41 üzerine B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>'ün aşılınması FT-IR ve katı hal NMR spektroskopisi ile izlenmiştir. Katı hal *MAS (magic angle spinning) NMR ölçümleri* Bruker Advance 400 spektrometresi kullanılarak, <sup>13</sup>C NMR'ı için 100.6 MHz, <sup>29</sup>Si NMR'ı için 100.0 MHz ve <sup>11</sup>B NMR'ı için 150.5 MHz de işletilerek, bir Bruker 4 mm çift-rezonans prob başlığı kullanılarak ve döndürme hızı <sup>13</sup>C için 10 kHz, <sup>11</sup>B ve <sup>29</sup>Si için 12 kHz' e ayarlanarak gerçekleştirilmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. MCM-41 ve B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 Heterojen Katalizörünün Karakterize Edilmesi

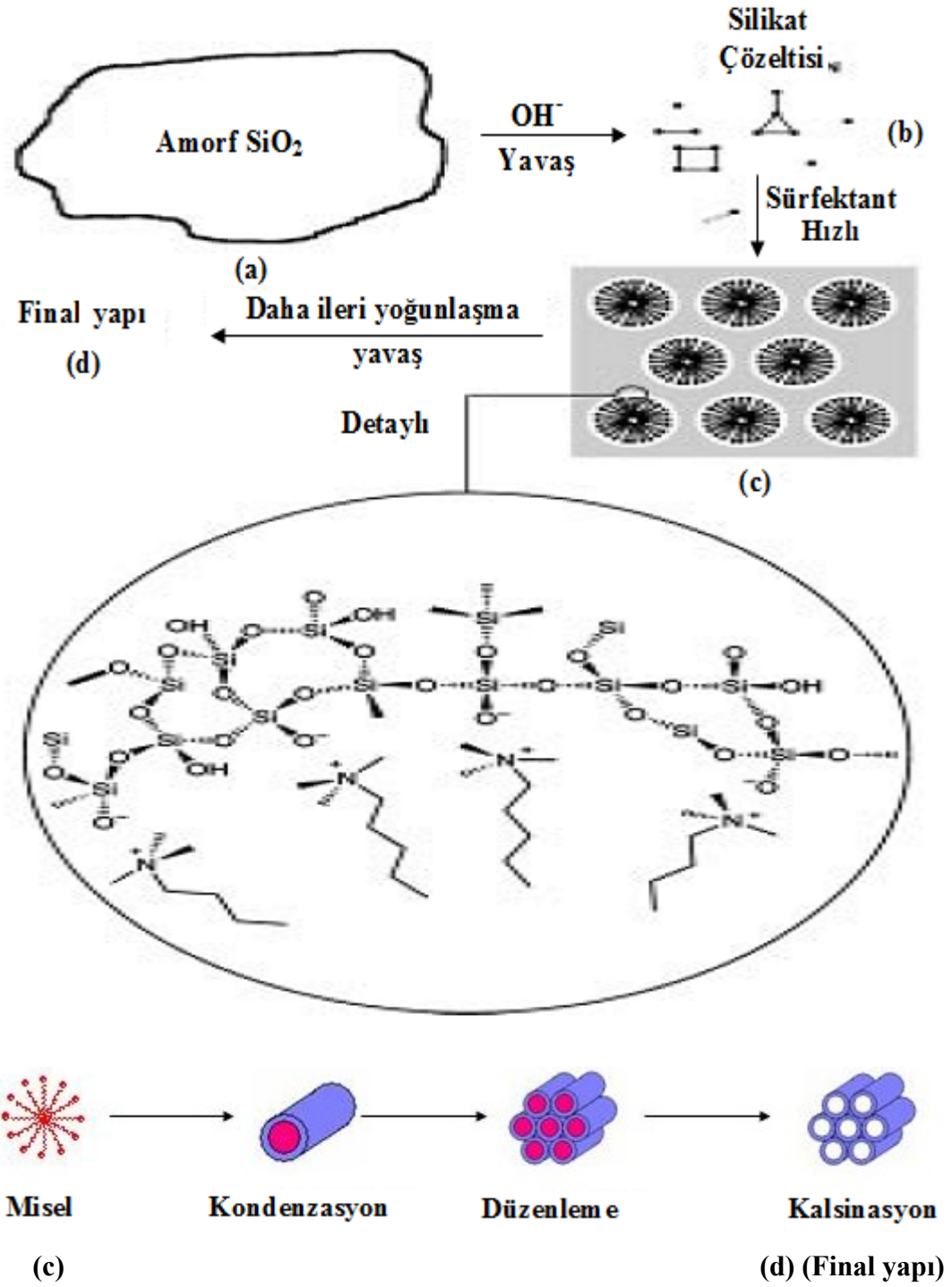
##### 3.1.1. Giriş ve Amaç

Giriş bölümünde de bahsedildiği gibi katalitik uygulamalarda kullanılmak üzere, düzenli gözenek boyutuna sahip, büyük gözenekli ve büyük yüzey alanlı materyallere olan ihtiyaçlar, yeni mezogözenekli materyallerin keşfine yol açmıştır (Kresge 1992b). MCM-41, bu çalışmalar ışığında, mezogözenekli moleküler eleklerin yeni bir sınıfı olan M41S ailesinin temel üyelerinden birisi olarak keşfedilmiştir (Beck 1992a).

MCM-41 diğer destek yüzeyleri geride bırakan özelliklerinden dolayı, yapılan çalışmada B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>'in aşılansarak heterojen katalizör haline getirilmesi için umut verici bir destek yüzey olarak seçilmiştir.

MCM-41'in yüzey özelliklerinin incelenerek aydınlatılması B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>'in yüzey üzerine aşılındığının belirlenebilmesi açısından önemlidir. Yüzey özelliklerinin ve özellikle düzenli mezogözenekli yapının, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> aşılıandıktan sonrada korunması istenilen bir durumdur. Bu bölümde ilk olarak MCM-41 materyalinin ve B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün yapısı ayrıntılı olarak incelenecektir.

### 3.1.2. MCM-41'in önerilen oluşum mekanizması

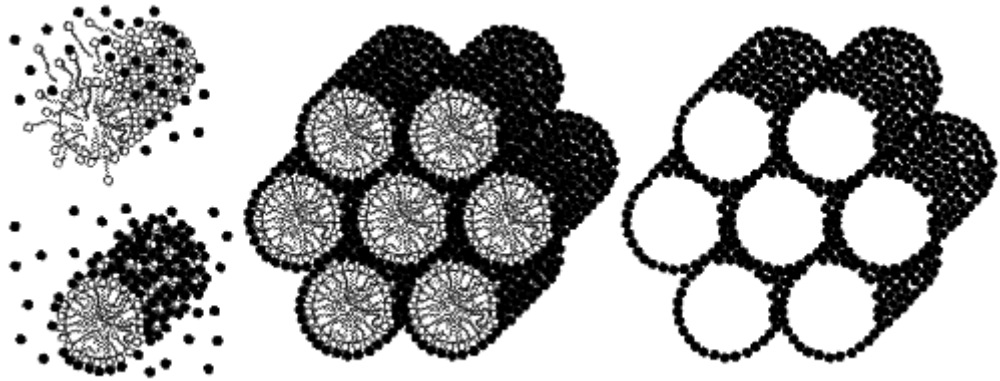


Şekil 3.1. MCM-41'in oluşum mekanizması

### Önerilen mekanizmaya göre (Tanev 1996) :

MCM-41'in sentezi kısaca; sürfektantlar ve iyonik silikon türleri arasındaki iyon eşleşmesine dayanır.

- Silika kaynağı, hidroksit iyonları tarafından saldırıya uğrayarak, çözeltide anyonik silikat oligomerleri oluşturur. (yavaş basamak)
- Sürfektant (CTMACl) yokluğunda, katı silika ve çözeltideki silikat dengeye yaklaşır. Sürfektant'ın bulunmasıyla anyonik inorganik silikat oligomerleri, CTMA<sup>+</sup> katyonları (katyonik sürfektant) ile hidroksillenmiş embriyonik MCM-41 mezofazını vermek üzere hızla tepkimeye girer. Bu başlangıçta, gevşek düzenlenmiş hekzagonal simetrik misel çubukların oldukça açık bir ağıdır.
- Reaksiyon ilerledikçe, ağ son ürünü vermek üzere gittikçe artan bir şekilde çapraz bağlanır.
- Sonuçta mezogözenekli MCM-41, sürfektantın yapıdan uzaklaştırılması ile elde edilir. Bu da kalsinasyon (Şekil 3.2.) veya solvent ekstraksiyonu ile ilerler. Final ürününde, düzenin derecesi PH, sıcaklık gibi reaksiyon koşullarına bağlıdır.



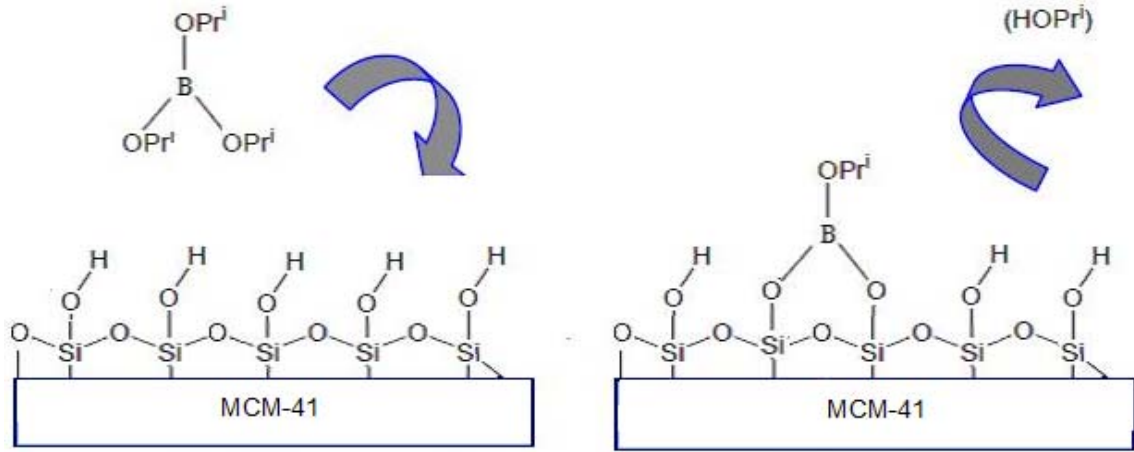
Şekil 3.2. MCM-41'in kalsine edilerek sürfektant'ın yapıdan uzaklaştırılması (mezogözenekli yapının oluşumu)

MCM-41'in sentezi *kalıp tekniğinin* kullanılması ile yapılır (Kresge 1992). Çoğunlukla kullanılan alkil trimetil amonyum kalıbı, alkali ortamda silindirik miseller oluşturur. Farklı kaynaklardan kullanılan silika (tetraetilortosilikat (TEOS), alkali metal silikat vb.) organik aglomeratlar etrafında kondenze edilerek misel kalıplı silika

oluşturulur (MTS). MCM-41'in kanal çapı farklı uzunluklardaki alkil zincirli kalıpların kullanılması ile kontrol edilebilir. MTS oluşumundan sonra standart prosedüre göre kalsinasyon yapılarak kalıp uzaklaştırılır. Elde edilen gözenek çapları 2-10 nm arasında değişir.

### 3.1.3. Bor tri-izopropoksit ( $B(O^iPr)_3$ ) ile MCM-41'in aşılınması

MCM-41-destekli bor tri-izopropoksit,  $B(O^iPr)_3$  ve MCM-41'in hekzan içerisinde muamele edilmesi ile "tek basamakta çözelti emdirme" metoduna göre hazırlanmıştır (Bkz. Şekil 3.3). Aşılana  $B(O^iPr)_3$ , MCM-41 üzerine siloksid bağları ile tutunmuştur.

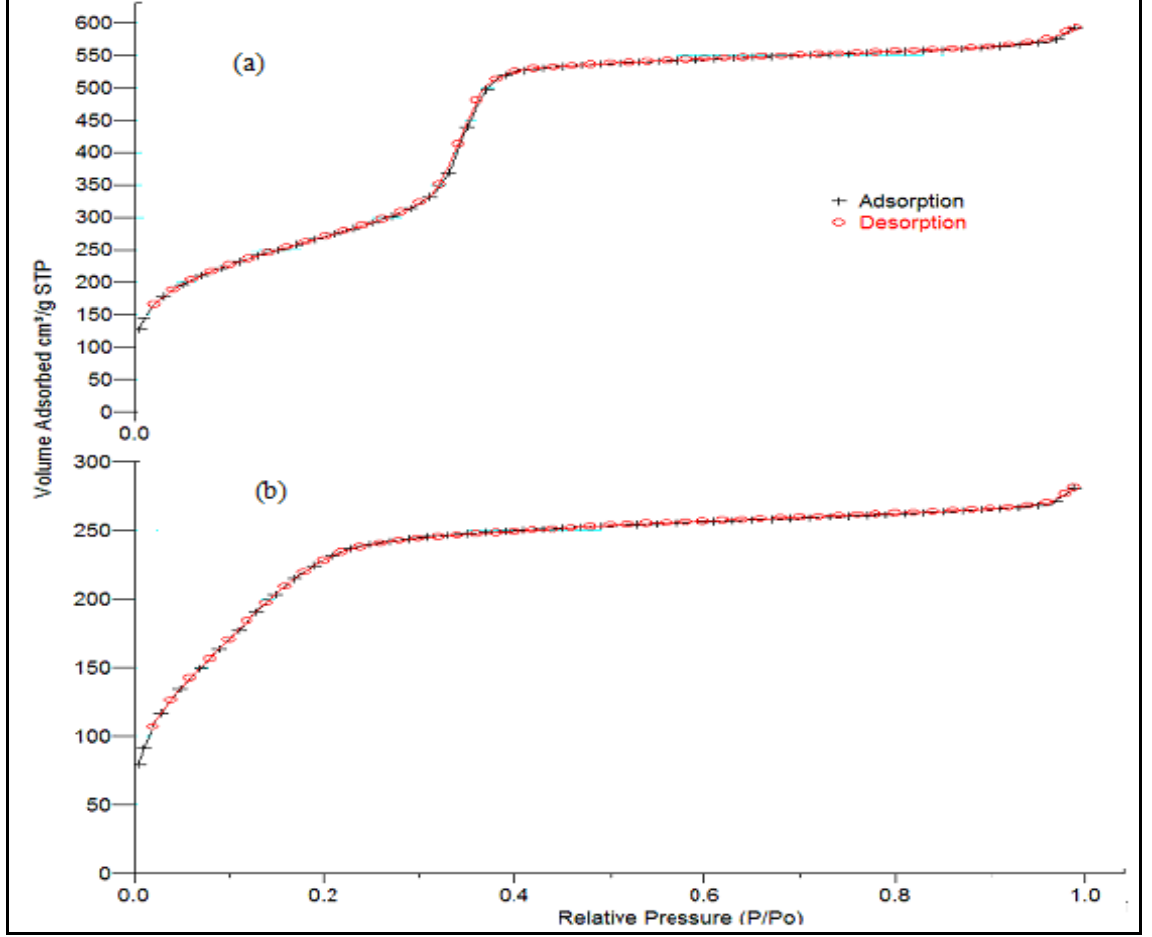


Şekil 3.3. Bor tri-izopropoksit ile MCM-41'in aşılınmasının şematik gösterimi

### 3.1.4. MCM-41 materyalinin ve $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 heterojen katalizörünün karakterizasyonu

MCM-41 ve  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41'in  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.4'de, BJH gözenek boyutu dağılımı eğrileri Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi MCM-41, IUPAC adlandırmasına göre, herhangi bir histerisis olmaksızın "tip IV" izotermi gösterir. Azotun kapiler kondenzasyonu  $p/p^0=0.2\sim 0.4$  arasındaki relatif basınçta gerçekleşir ki bu da düzenli gözenek yapısı ile mezogözenekli materyaller için karakteristiktir. İzoterm 3 parçaya ayrılabilir: mezogözeneklerin

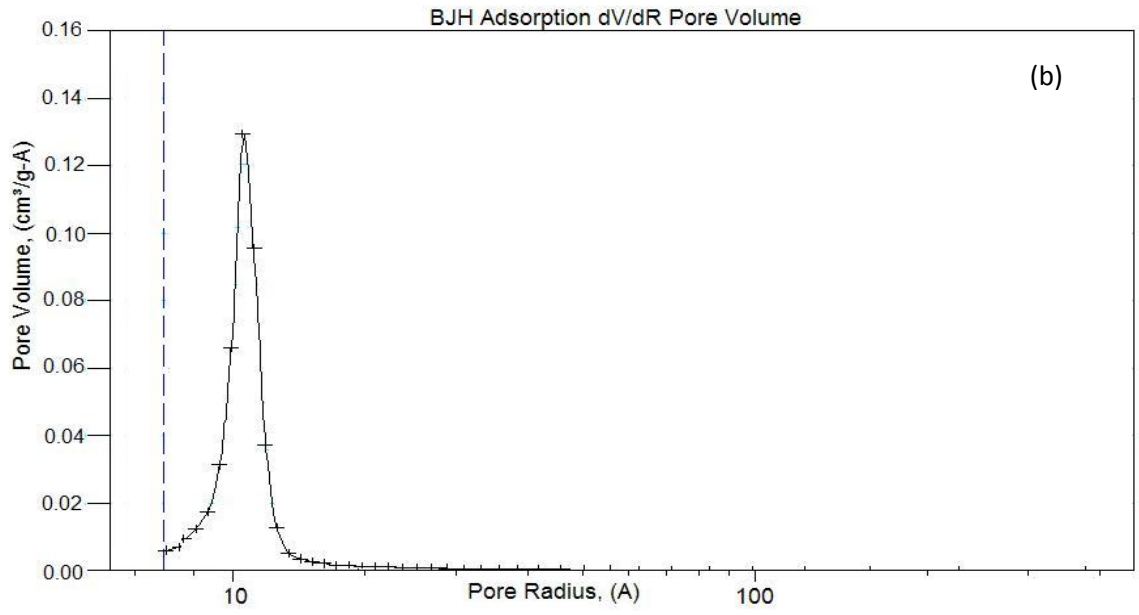
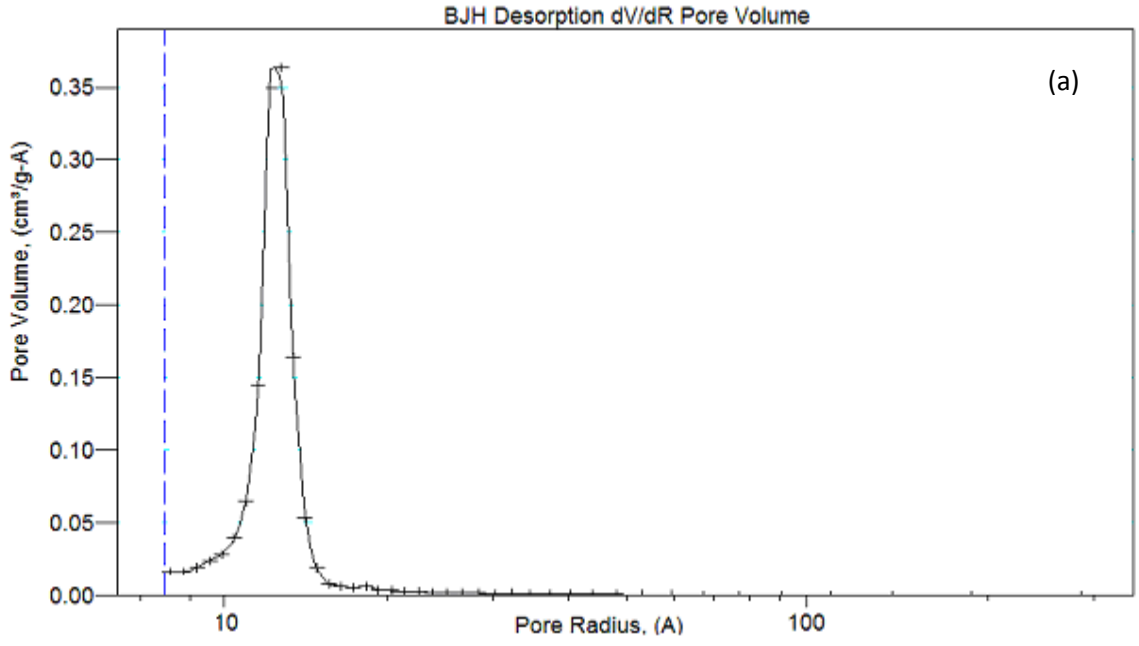
duvarları üzerine N<sub>2</sub>'un tek tabakalı çoklu adsorpsiyonu (monolayer-multiple adsorption), mezogözenekler içerisinde azotun kapiler kondenzasyonu ve doyurmadır.



Şekil 3. 4. N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) MCM-41 ve (b) B(O'Pr)<sub>3</sub>-MCM-

41





Şekil 3. 5. BJH gözenek boyutu dağılım eğrileri (a) MCM-41 ve (b) B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41

Muamele edilmemiş MCM-41 örneği ile karşılaştırıldığında, keskin kapiler kondenzasyon basamağı aşılanmış MCM-41 örneğinde daha düşük  $p/p^0$  bölgesine kayar. Bu da  $B(O^iPr)_3$ 'in kanallar içerisine girmesinin aşılama prosesi boyunca desteğin gözenek yapısında değişikliklere yol açtığını gösterir. Bor komplekslerinin MCM-41 çatısına girmesinin BET yüzey alanını, gözenek hacmini ve gözenek yarıçapını azalttığını Çizelge 3.1'den açıkça görebiliriz.

Çizelge 3. 1. MCM-41 ve  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41'in yüzey özellikleri

Örnek	BET yüzey alanı ( $m^2/g$ )	Gözenek Hacmi ( $cm^3/g$ )	Gözenek çapı (Å)
MCM-41	1119	0,37	24,4
$B(O^iPr)_3$ -MCM-41	809	0,13	20,6

$N_2$  adsorpsiyon ölçümleri ayrıca, bor bileşiğinin aşılmasından sonra desteğin mezogözenekli yapısının kontrol edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1. den görüldüğü gibi kalsine edilmiş MCM-41'in,  $B(O^iPr)_3$  ile aşılardan önce, ortalama gözenek çapı 24,4 Å (BJH metodu kullanılarak belirlenmiştir), gözenek hacmi  $0,37cm^3/g$  ve yüzey alanı  $1119 m^2/g$ 'dir.  $B(O^iPr)_3$  ile reaksiyondan sonra  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 için spesifik yüzey alanı  $809 m^2/g$ 'a azalırken, ortalama gözenek çapı 20,6 Å, gözenek hacmi  $0,13 cm^3/g$  olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra,  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 için  $N_2$  adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında histerisis olmaksızın halen "tip IV" adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir (Bkz. Şekil 3.4). Bu, ağ içerisindeki düzenli gözenek boyutlarının bir göstergesidir. Bu sonuçlar gösterir ki, yüzey fonksiyonizasyonu ulaşılabilir gözenek hacmini ve çapını bir derece azaltırken, meteryal halen düzenli, mezogözenekli yapıya sahiptir.

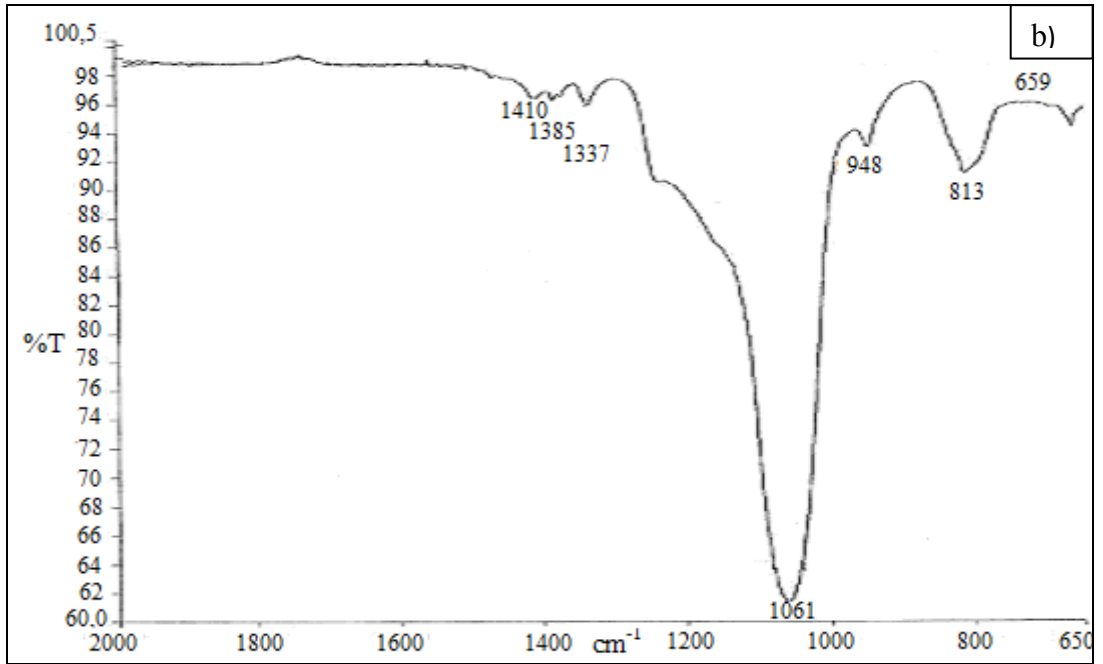
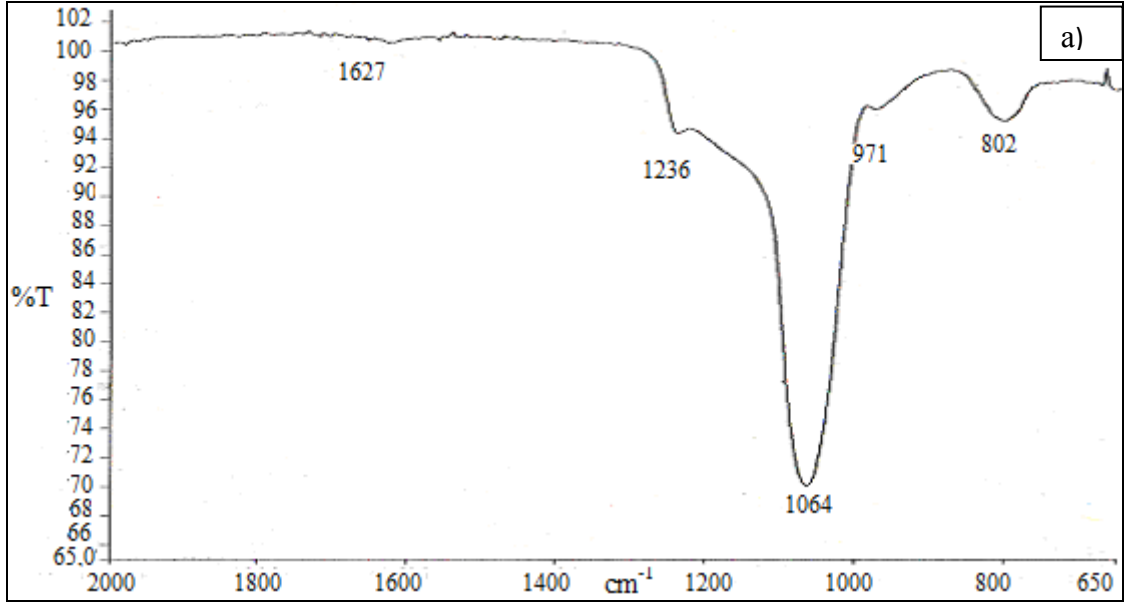
ICP-OES analizi katalizörde % 2,75 bor olduğunu göstermiştir. Bor içeriği, kuru katalizörün H<sub>2</sub>O içerisinde çözülüp borik aside hidroliz edilerek (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), çözeltinin santrifüj edilmesi ve sulu fazın ICP’de elementel analizi ile belirlenmiştir (2,54 mmol B/g B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41).

Şekil 3.6. MCM-41 ve B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 materyallerinin FTIR spektrumunu göstermektedir. MCM-41’in FTIR spektrumuna bakıldığında 971 cm<sup>-1</sup> deki pik Si–O–H gerilme titreşimine (Laughlin 1977), 802 cm<sup>-1</sup> deki pik Si–O–Si simetrik gerilme titreşimine aittir (Khedher 2010). 1064 cm<sup>-1</sup> deki güçlü band ise Si-O-Si köprülerinin asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanır (Morey 1999, Shankar 2008). Si-O-Si’un 1064 cm<sup>-1</sup> deki bu güçlü bandı B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> aşılmasından sonra 1061 cm<sup>-1</sup>’e kaymıştır. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 için 1061 cm<sup>-1</sup> deki bu güçlü pikin şiddeti azalmıştır.

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 materyalinin 948 cm<sup>-1</sup> deki piki, muamele edilmemiş MCM-41 örneğinin 971 cm<sup>-1</sup> deki piki ile karşılaştırıldığında daha düşük dalga sayılı bölgeye kayar (Bkz. Şekil 3.6). Bu da B ve Si atomları arasındaki etkileşim ve B–O–Si bağlarının oluşumu ile açıklanabilir. B-O bağ uzunluğunun (128-143 pm), H–O bağ uzunluğundan (96 pm) daha fazla olması, bağ kuvveti katsayısında (*k*) azalmaya neden olur. Bor’un atom ağırlığının hidrojenin atom ağırlığından daha büyük olması indirgenmiş kütle (*μ*) artırır ve böylece titreşim frekansı aşağıdaki (3.1) nolu eşitliğe göre azalır.

$$\nu = 1/2\pi c \sqrt{k/\mu} \quad (c: \text{ışık hızı}). \quad (3.1)$$

Bor alkoksit aşılınmış MCM-41’in FTIR spektrumunda 1385 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen düşük şiddetli band, yapı içerisindeki üç koordineli Bor’un varlığını kanıtlar (Trong-On 1996, Adjdır 2009). Saf silikanın FTIR spektrumuna bakıldığında aynı bölgede benzer bir bandın olmaması yapıya bor alkoksit’in katıldığını göstermektedir.

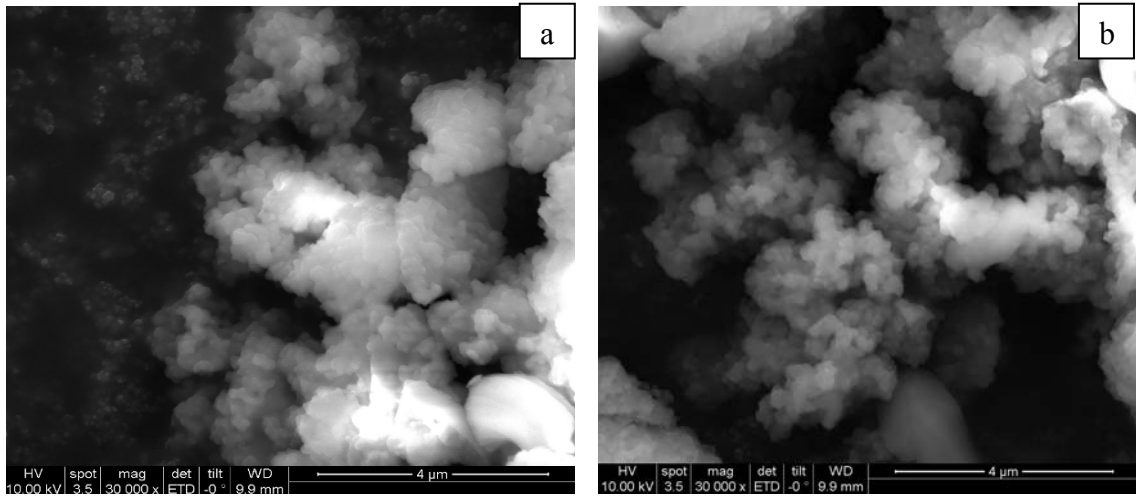


Şekil 3. 6. MCM-41 örneklerinin FT-IR spektrumu (a) aşılınmamış MCM-41  
(b)  $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$  aşılınmış MCM-41

971 ve 802  $\text{cm}^{-1}$  deki 2 pik arasındaki şiddet zıtlığı, çatıdaki  $\text{SiO}_4$  tetrahedral konfigürasyonun eğilmesini yansıtır (Laughlin 1977). Saf MCM-41 ( $I_{971}/I_{802}$  (1.01)) ile karşılaştırıldığında,  $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$ -MCM-41 için  $I_{971}/I_{802}$  oranı (1.06) artar.  $I_{971}/I_{802}$  oranındaki artış, MCM-41 çatısı içerisine bor'un girişini doğrular. Bor türleri ve iç yüzeydeki misafir OH grupları arasındaki bağlanma prosesi, çatı içerisindeki  $\text{SiO}_4$

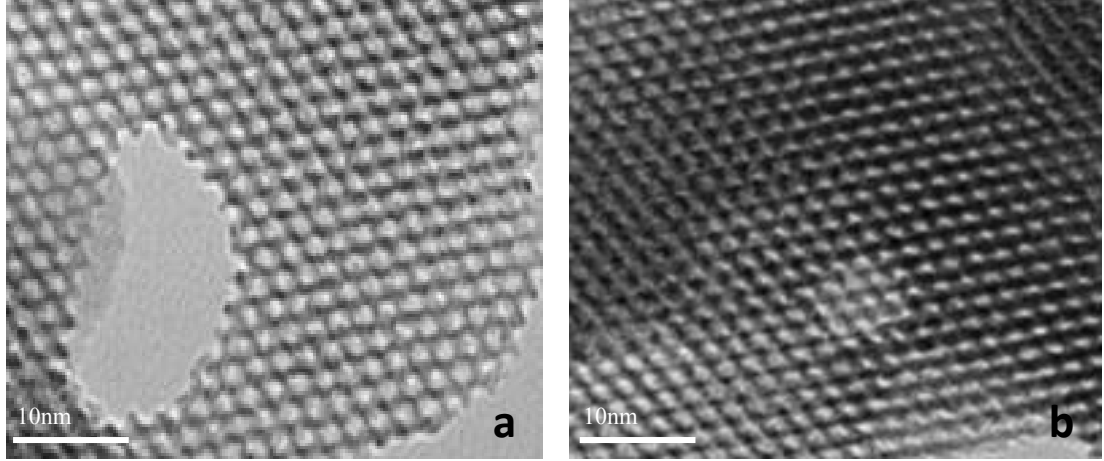
tetrahedral konfigürasyonun bükülmesini (bozulmasını) azaltır. Sonuç olarak,  $I_{971}/I_{802}$  oranı artar. Buna göre çatı içerisine Bor'un girmesiyle bükülmenin azaldığı,  $I_{971}/I_{802}$  oranının arttığı sonucu çıkarılabilir.

Şekil 3.7. de  $B(O^iPr)_3$  ile aşılınmış ve aşılınmamış MCM-41'in SEM görüntüleri görülmektedir. Kalsine edilmiş aşılınmamış MCM-41'in SEM görüntüleri tahmin edilen küresel partikül morfolojisini doğrulamıştır (Park vd 1998). SEM görüntüleri  $B(O^iPr)_3$  katılmasından sonrada küresel morfolojinin korunduğunu göstermiştir. Desteğin morfolojisinde bor modifikasyonuna bağlı olarak önemli herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. SEM fotoğrafları ayrıca, materyallerin büyük aglomeratlar içerdiğini göstermiştir ki buda katalizörün aşılınması veya aşılınmaması durumuna göre değişmemiştir.



Şekil 3. 7. SEM fotoğrafları (a) MCM-41, (b)  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41

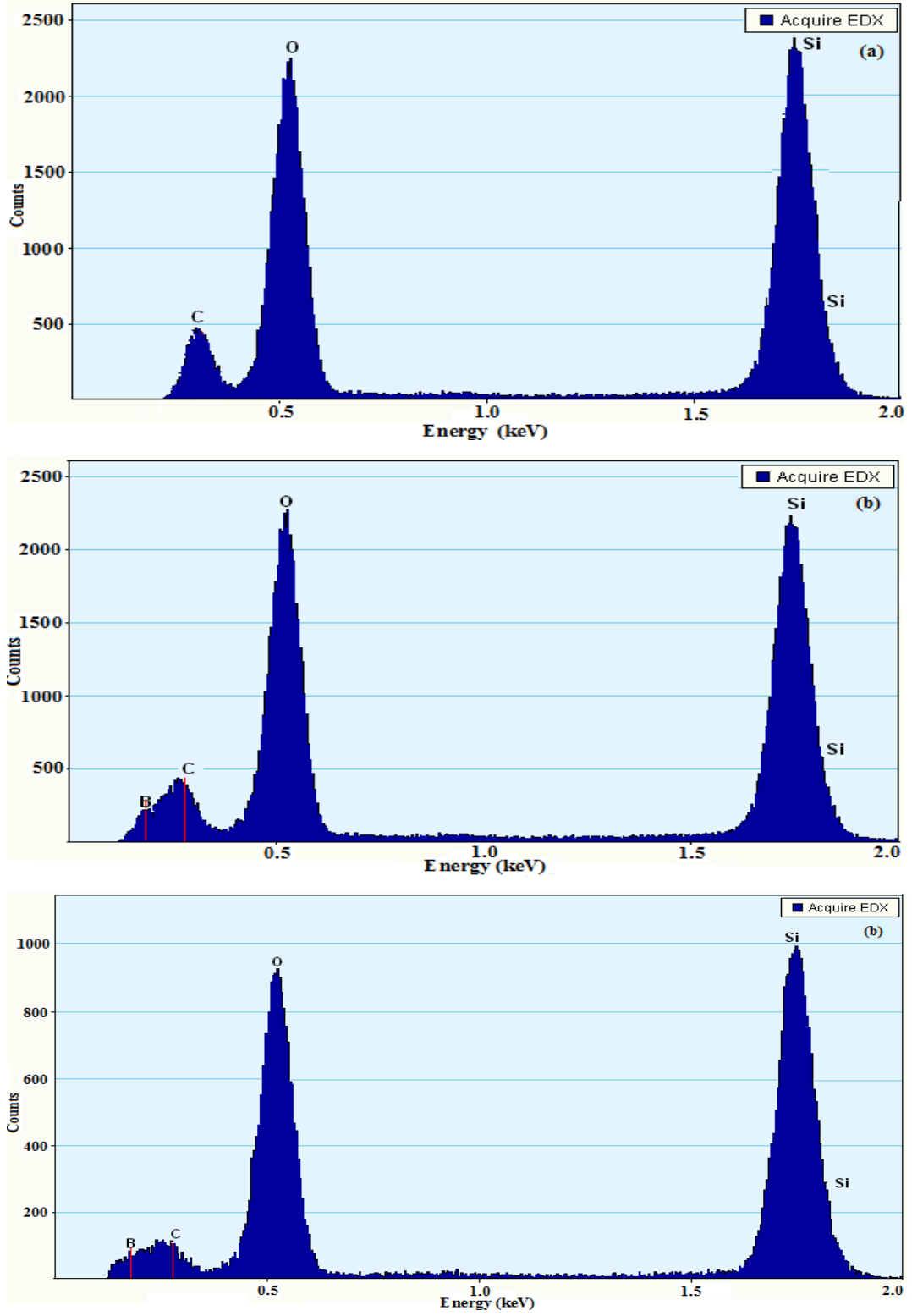
Şekil 3.8.'de MCM-41 and  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 ait TEM fotoğrafları gösterilmiştir. Mezogözenekli kanalların iyi düzenlenmiş hegzagonal sıraları, MCM-41 materyali için hegzagonal mezoyapının varlığını doğrulamıştır. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi, TEM fotoğrafları ayrıca, MCM-41 desteğinin iyi düzenlenmiş mezogözenekli yapısının  $B(O^iPr)_3$  ile aşlandıktan sonrada değişmediğini göstermektedir.



Şekil 3. 8. TEM fotoğrafları (a) MCM-41 ve (b) B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41

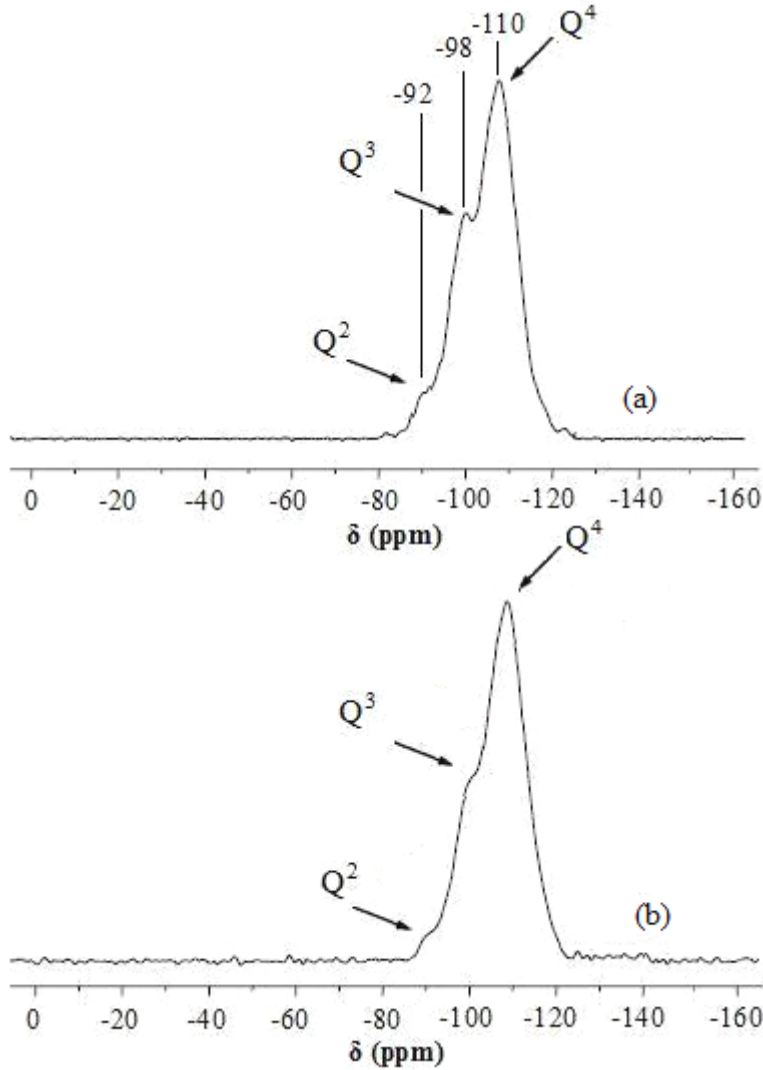
B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>'ün MCM-41 desteğine aşılama reaksiyonu sonucu, Bor'un MCM-41 yapısı içerisindeki varlığını doğrulamak üzere EDX analizi yapılmıştır. Spektrumlar Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Saf MCM-41'in EDX spektrumu ile karşılaştırıldığında, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün EDX spektrumunda B sinyalleri açıkça görülmektedir. Bu da doğrudan doğruya hazırlanan heterojen katalizör içerisinde Bor'un varlığını kanıtlamaktadır.

Ayrıca, bor alkoksitlerin MCM-41 içerisindeki homojen dispersiyonunu kanıtlamak için, EDX spektroskopisi kullanarak farklı katalizör partikülleri üzerinde elementel kompozisyon belirlenmiştir. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41'in Şekil 3.9 (b)'de gösterilen EDX spektrumları, bor'un hazırlanan heterojen katalizör (B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41) içerisindeki homojen dispersiyonunu açıkça doğrulamaktadır. B, C, O ve Si'un kantitatif analizi, bağıl şiddetlerde önemli bir değişiklik olmadığını göstermiştir. Bu da bor'un çoğunun destek materyaller üzerine veya içerisine düzenli olarak dağıldığını kanıtlar. Ayrıca EDX spektrumundan materyalin çalışılan aralıkta safsızlık içermediği belirlenmiştir.



Şekil 3. 9. EDX spektrumları (a) Saf MCM-41, (b) Heterojen B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü

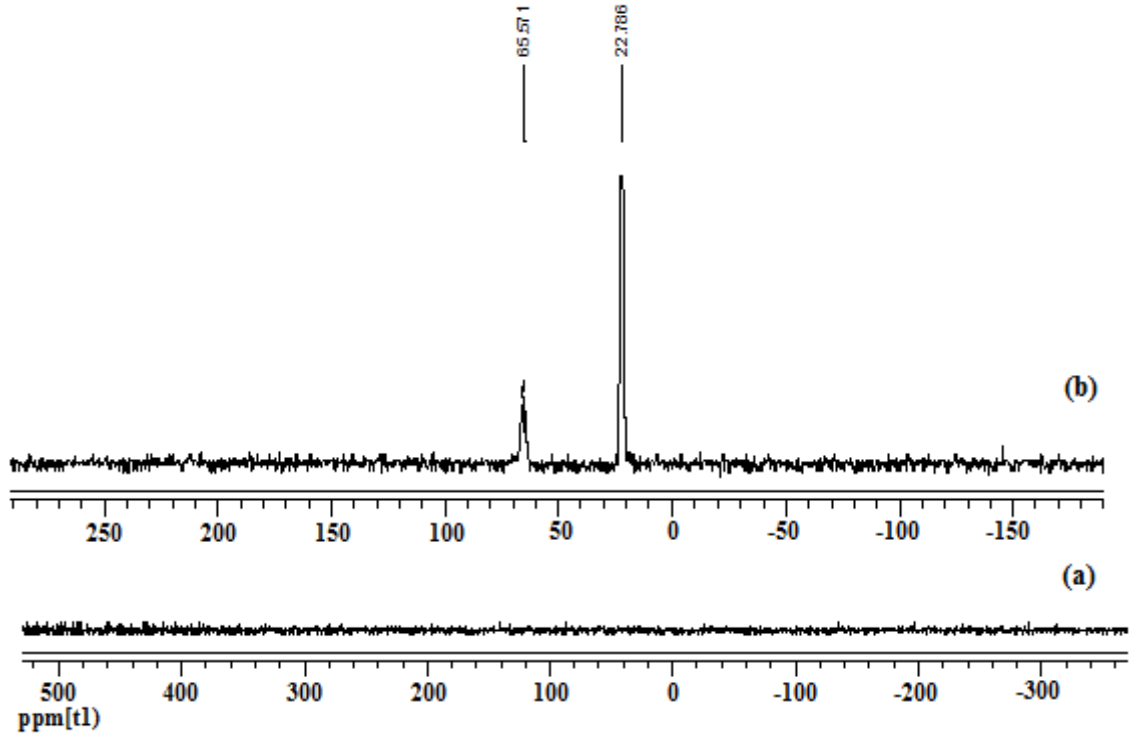
$B(O^iPr)_3$ 'ün kalsine MCM-41 materyali üzerine aşılması  $^{29}Si$  katı hal NMR'ı ile izlenmiştir. Şekil 3.10. MCM-41 ve  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41'in  $^{29}Si$  NMR spektrumunu göstermektedir. -90, -110 ppm aralığında geniş rezonans piklerinin varlığı, Si-O-Si bağ açılarının ve çok sayıda tetrahedral silisyum çevrelerin oluşumunun göstergesidir. Literatür verileriyle uyumlu olarak MCM-41'in  $^{29}Si$  MAS NMR spektrumunda görüldüğü gibi -110, -98 ve -92 ppm de gözlenen pikler sırasıyla yapıda  $Q^4$  ( $Si(OSi)_4$ ),  $Q^3$  ( $Si(OH)(OSi)_3$ ),  $Q^2$  ( $Si(OH)_2(OSi)_2$ ) merkezlerinin varlığını göstermektedir. MCM-41 ile karşılaştırıldığında,  $B(O^iPr)_3$ -aşılanmış MCM-41 materyali  $Q^3$  and  $Q^2$  sinyallerinin şiddetlerinde önemli bir azalma gösterir ki, bu da aşılama prosesi süresince  $Q^2$  ve  $Q^3$ 'e ait bazı OH gruplarının Bor alkoksit kompleksiyle bağlandığını gösterir.



Şekil 3. 10. (a) Aşılanmamış MCM-41 ve (b)  $B(O^iPr)_3$  aşılanmış MCM-41 için  $^{29}Si$  NMR'ı

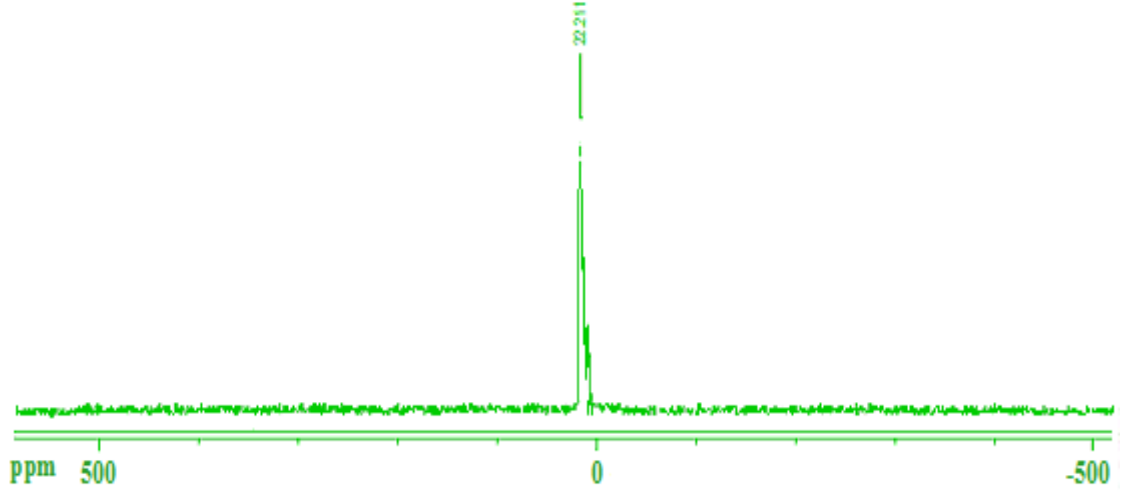


MCM-41 ve B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41'in katı hal <sup>13</sup>C-NMR spektrumu Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Aşılammış MCM-41'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna bakıldığında; materyal üzerinde karbon ile ilgili herhangi bir kirliliğin varlığı gözlenmemiştir. Geride kalabilecek sürfektant'a ait sinyaller de yine MCM-41'in spektrumunda görülmemektedir. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41'in katı hal <sup>13</sup>C NMR spektrumunda ise 22,7 ppm ve 65,571 ppm'deki sinyaller bor üzerindeki izopropoksi gruplarının metil- ve izopropil- gruplarına aittir. Bu gözlenen sinyaller izo-propoksi grupları için karakteristiktir. <sup>13</sup>C NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ (ppm) = 22,7 (CH<sub>3</sub>), 65,571 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

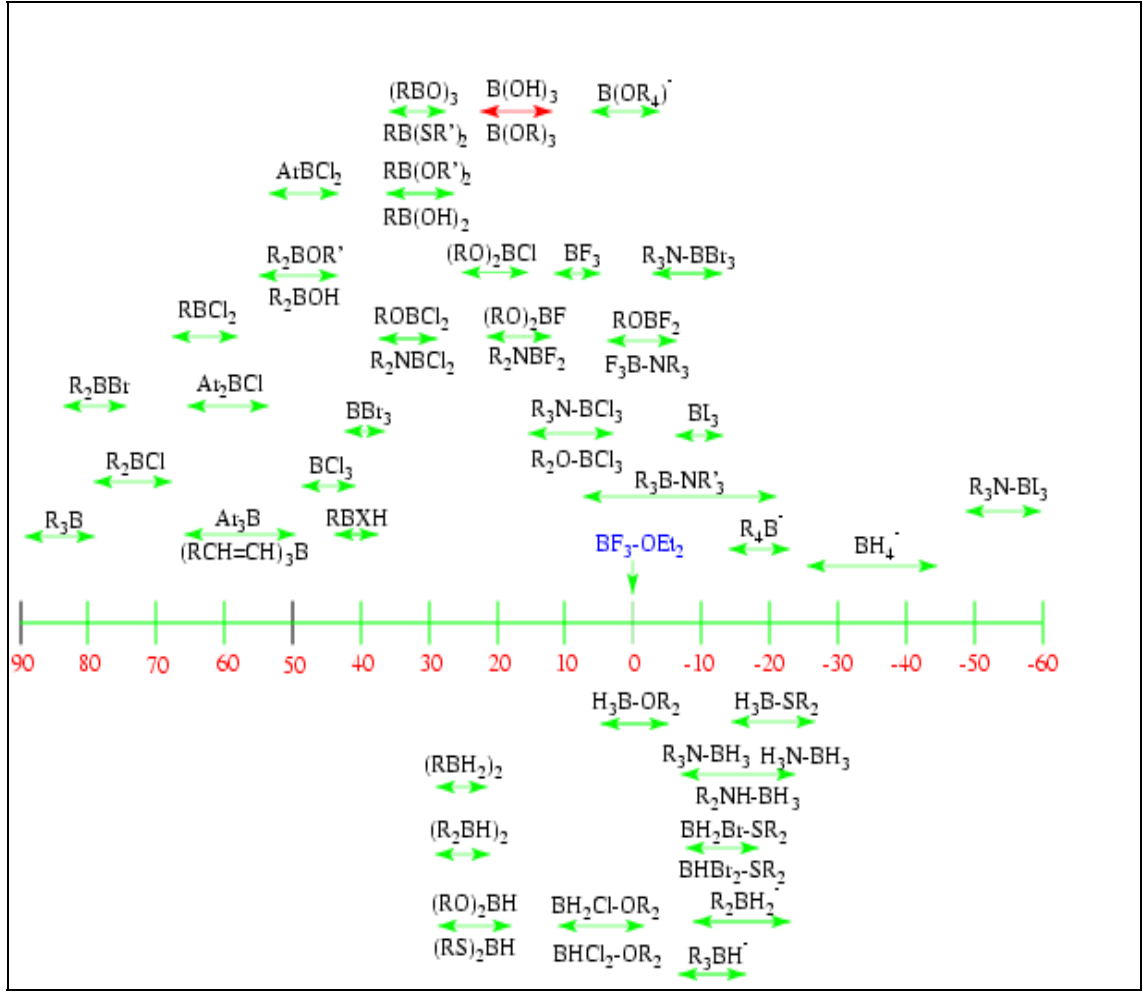


Şekil 3. 11. Katı hal <sup>13</sup>C NMR'ı (a) Aşılammış MCM-41 ve (b) B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> aşılammış MCM-41

$B(O^iPr)_3$ -MCM-41 materyalinin  $^{11}B$  NMR spektrumu Şekil 3.12’de görülmektedir. 22 ppm civarlarındaki pik, 3 koordineli bor’un varlığını göstermektedir. Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi literatür ile uyumlu olarak, 22 ppm yakınlarındaki karakteristik pik  $B(O^iPr)_3$  grubuna ait olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar  $B(O^iPr)_3$  ile MCM-41’in başarılı bir şekilde aşılındığını doğrulamaktadır.



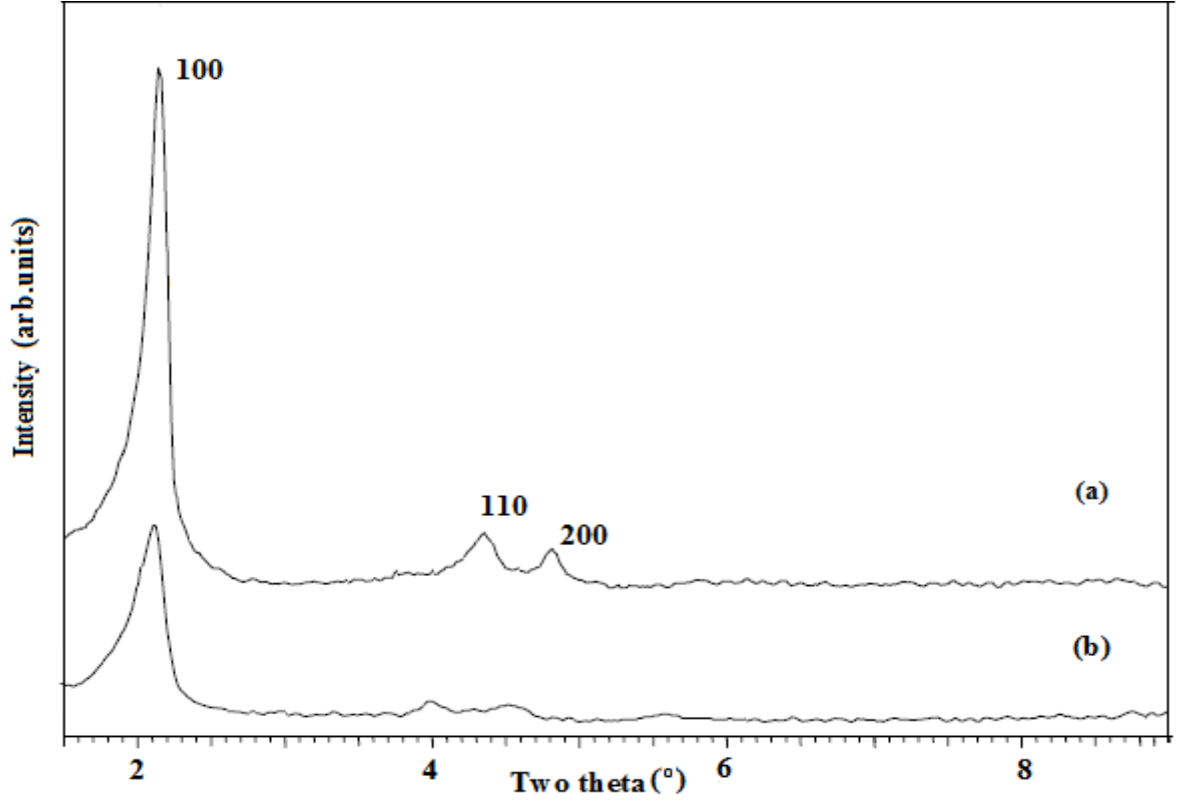
Şekil 3. 12.  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 heterojen katalizörünün  $^{11}B$  NMR spektrumu



Çizelge 3.2.  $^{11}\text{B}$  NMR'ı için kimyasal kaymalar

Saf MCM-41 ve  $\text{B}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ -MCM-41 örneklerinin düzenli ve mezoyapılı özellikleri XRD ölçümleri vasıtasıyla belirlenmiştir. MCM-41 ve  $\text{B}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ -MCM-41'in küçük açı XRD modelleri sırasıyla Şekil 3.13'de gösterilmiştir. Saf MCM-41'in XRD modeline bakıldığında (Şekil 3.13 (a)), hegzagonal mezogözenekli MCM-41 yapısı için karakteristik olan “bir yüksek şiddetli (100) ve iki düşük şiddetli ( (110) (200) )” pikler görülmektedir (Park vd 1998, Kresge vd 1992). Bor alkoksit kompleksinin çatıya katılmasından sonra ise temel pik (100) şiddeti azalmıştır. Bu sonuç gösterir ki bor alkoksit kompleksinin MCM-41'in kanalları içerisine katılması, kanal ve duvar arasında saçılma kontrastında önemli bir kayıba yol açarak XRD analizinde saçılan X-ışınının şiddetini azaltır (Kinski 1997). Ayrıca, (110) ve (200)'deki daha az şiddetli iki yansımanın şiddeti de belirgin olarak azalır. Bu gözlem gözenek hacmindeki ve yüzey alanındaki düşmeler ile desteklenebilir (Tablo 1). Buna ilaveten, bor alkoksit

komplekslerinin çatı içerisine katılması, temel pikin daha düşük  $2\theta$  değerlerine kaymasına yol açar. Benzer gözlemler daha önce, MCM-41 içerisine katkılandırılmış farklı metal kompleksleri ile de rapor edilmiştir (Khedler 2010).



Şekil 3.13. (a) Aşılanmamış ve (b)  $B(O^iPr)_3$  ile aşılanmış MCM-41 desteklerinin XRD modelleri

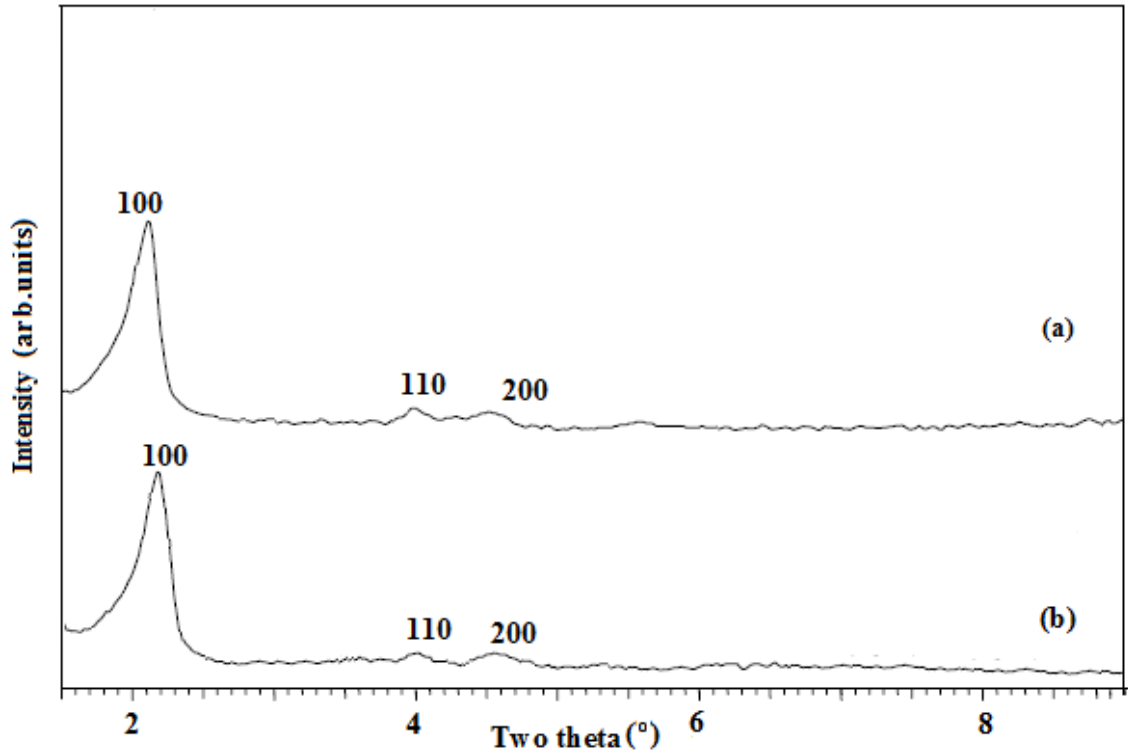
### 3.1.5. Yeniden kullanılan $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 heterojen katalizörünün karakterizasyonu

Yeniden kullanılan katalizör  $^{11}B$  NMR spektroskopisi ve küçük açı XRD ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

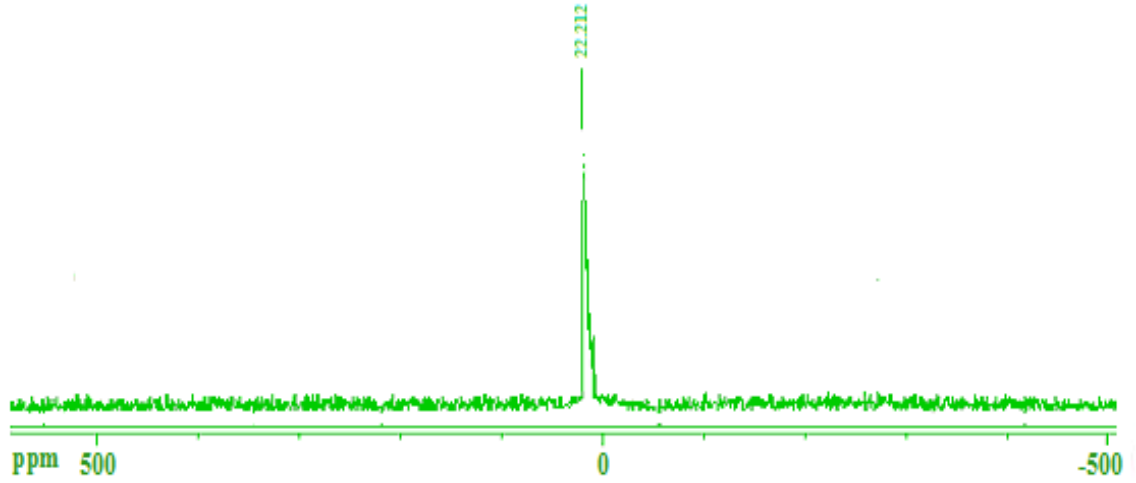
X-ışını kırınımı tekniği (XRD), genellikle kristal bir materyalin aydınlatılmasında bir “parmak izi” olarak kullanılır. XRD kırınım modeli,  $2\theta$  açısının bir fraksiyonu olarak X-ışını şiddetini kaydeder. (“ $\theta$  açısı” X-ışını kırınımı açısıdır.) Yapılan çalışmada gerek MCM-41 materyalinin, gerekse hazırlanan heterojen katalizörün karakterizasyonunda önemli bir yer tutar. Bu bağlamda, yeniden kullanılan katalizör’ün karakterizasyonu için küçük açı bölgesinde XRD ölçümü yapılmıştır.

Yeniden kullanılan  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 heterojen katalizörünün küçük açı XRD modeli Şekil 3.14. (b)'de gösterilmiştir. Literatür'e göre MCM-41 hekzagonal örgü yapı üzerinde indekslenmiş 3 karakteristik pik'e ( (100), (110), (200) ) sahiptir (Trindade vd 2012). Heterojen katalizör 6 kez sinnamaldehit'in MPV indirgenme reaksiyonunda kullanıldığı halde, katalizörün XRD modelinde, hekzagonal mezogözenekli MCM-41 materyalinin "bir yüksek şiddetli (100), iki daha düşük şiddetli (110) ve (200)" karakteristik 3 piki gözlenmiştir. Tek sefer kullanılan  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörünün XRD modeli (Şekil 3.14. (a)) ile karşılaştırıldığında, 6 kez yeniden kullanılan katalizör'ün (100), (110) ve (200) deki yansımalarının şiddeti neredeyse aynıdır.

XRD modelinin yanı sıra yeniden kullanılan heterojen katalizörün  $^{11}B$  NMR'ı da halen 22 ppm'de karakteristik B pikinin varlığını göstermektedir. Bu pik materyal içerisinde 3 kat koordineli bor'un varlığının belirlenmesinde oldukça karakterisiktir.



Şekil 3. 14. XRD modelleri (a) Tek sefer kullanılan  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü ve (b) Yeniden kullanılan  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü



Şekil 3. 15. Yeniden kullanılan B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörünün <sup>11</sup>B NMR spektrumu

### 3.1.6 Özet

MCM-41 materyali detaylı olarak XRD, FTIR, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, TEM, <sup>29</sup>Si NMR ve <sup>13</sup>C NMR analizi ile karakterize edilmiştir.

Yapılan analizler sonucu literatür verileri ile uyumlu; düzenli, mezogözenekli yapıya sahip MCM-41 materyalinin hazırlandığı, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ile aşılındıktan sonra da düzenli mezogözenekli yapının korunduğu belirlenmiştir.

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü de yine detaylı olarak XRD, FTIR, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, TEM, <sup>11</sup>B NMR, <sup>29</sup>Si NMR, <sup>13</sup>C NMR ve ICP-OES analizleri ile karakterize edilmiştir. Analiz sonuçlarına bakıldığında, sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu ve buna göre, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 materyalinin başarılı olarak hazırlandığı söylenebilir.

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü 6 kez sinamaldehit'in MPV indirgenme reaksiyonunda kullanılmış ve kullanılan katalizörün <sup>11</sup>B NMR'ı ve küçük açı XRD ölçümü ile temel yapısal analizi yapılmıştır. <sup>11</sup>B NMR'ı ve XRD ölçümü sonuçları göstermiştir ki, 6 kez yeniden kullanılan katalizör karakteristik yapısal özellikleri halen taşımaktadır.

## 3.2. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve B(OEt)<sub>3</sub>'in MPV indirgenme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri

### 3.2.1. Giriş ve Amaç

Aldehit ve ketonların tekabül eden alkollere MPV indirgenmesi istisnai kimyasal seçimliliğinden dolayı organik kimyacılar tarafından iyi bilinen özel bir reaksiyondur (Chuah vd 2006). MPV indirgenme reaksiyonları, çoğunlukla alüminyum tri-izopropoksit [Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>] gibi metal alkoksitler vasıtasıyla homojen olarak katalizlenirler (Creyghton 1997). Bu katalizörlerin katalitik aktivitesi, ligand değiştirebilme eğilimleri ile birlikte Lewis asidik karakterleri ile alakalıdır (Zhu 2003). Bu bağlamda, Lewis asidi olan bor alkoksitlerin de (B(OR)<sub>3</sub>), metal alkoksitler gibi, MPV indirgenme reaksiyonlarını katalizleyeceği düşünülmüştür.

Sekonder ve tersiyer alkil bor esterler, primer bor esterlerden daha kararlı olarak bilinirler. Bu çalışmada, MPV indirgenme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini karşılaştırmak üzere bir sekonder alkil bor esteri olarak B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>, primer alkil bor esteri olarak da B(OEt)<sub>3</sub> seçilmiştir.

### 3.2.2. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve B(OEt)<sub>3</sub> katalizörleri varlığında çeşitli aldehit ve ketonların MPV indirgenme reaksiyon kinetiğinin ve kimyasal seçimliliğinin incelenmesi

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve B(OEt)<sub>3</sub> varlığında, çeşitli alifatik, aromatik, sübstitue,  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların, tekabül eden alkollere seçimli MPV indirgenme reaksiyonu çalışılmış, her bir karbonil bileşiği için hız sabiti belirlenmiştir. Tüm aldehit ve ketonlar, karbonil grubunun konsantrasyonunun doğal logaritması ve reaksiyon zamanı arasında lineer bir korelasyon göstermişlerdir. Buna göre reaksiyonun aldehit ve keton konsantrasyonuna göre 1. dereceden olduğu önerilmiştir.

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (lnc=-kt) \quad (3.2)$$

$C_0$  ve  $C_t$ ; başlangıç zamanındaki ve herhangi bir  $t$  zamanındaki aldehit/keton konsantrasyonları,  $k$ ; hız sabitidir. Hız sabitlerini belirlemek için  $\ln C_0/C_t$ 'nin  $t$ 'ye göre grafiği kullanılmıştır. Seçilen karbonil bileşikleri, indirgenme ürünlerinin verimleri ve hız sabitleri Çizelge 3.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3.  $B(O^iPr)_3$  ve  $B(OEt)_3$  varlığında karbonil bileşiklerinin MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen alkol verimleri, reaksiyon süreleri ve hız sabitleri

Bileşik	Alkol verimi (%)		Reaksiyon süresi (h)		$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$		Ürün
	$B(O^iPr)_3$	$B(OEt)_3$	$B(O^iPr)_3$	$B(OEt)_3$	$B(O^iPr)_3$	$B(OEt)_3$	
1. 1-Hekzanal	87,7	88,8	9	8	4,163	4,378	1-hekzanol
2. 1-Pentanal	87,8	89	9	8	4,02	4,128	1-pentanol
3. 2-Pentanon	85,1	86,6	9	8	3,53	3,713	2-pentanol
4. 2-Butanon	86,5	87,1	9	8	3,748	3,858	2-butanol
5. Siklopentanon	89,5	90	9	8	4,47	4,563	siklopentanol
6. Geranial <sup>a</sup>	84,3	86,6	20	20	2,05	2,470	geraniol ( <i>trans</i> )
7. Neral <sup>b</sup>	83,1	85,2	20	20	1,935	2,280	nerol ( <i>cis</i> )
8. 3-metil-2-butenal	87,9	88,3	15	15	2,478	2,54	3-metil-2-butenol
9. 2-sikloheksen-1-on	88,7	89,5	9	9	4,155	4,278	2-sikloheksen-1-ol
10. 3-metil-2-sikloheksen-1-on	73,6	74,8	10	10	2,41	2,553	3-metil-2-sikloheksen-1-ol
11. 3,5-dimetil-2-sikloheksen-1-on	62,6	64,8	10	10	1,775	1,883	3,5-dimetil-2-sikloheksen-1-ol
12. Benzalseton	86,5	87	14	14	2,258	2,318	4-fenil-3büten-2ol
13. Sinnemaldehit	86,8	87,9	13	13	2,43	2,487	sinnemalkol



Çizelge 3.3.'ün devamı

14. $\alpha$ -ionon	83,5	86,5	13	13	2,175	2,268	$\alpha$ -ionol
15. $\beta$ -ionon	80,2	83,4	13	13	2,032	2,196	$\beta$ -ionol
16. Salisilaldehit <sup>c</sup>	---		---		---		---
17. Asetofenon <sup>c</sup>	---		---		---		---
18. 4-nitro-asetofenon <sup>c</sup>	---		---		---		---
19. Bezaldehit <sup>c</sup>	---		---		---		---
20. 2-klorobenzaldehit <sup>c</sup>	---		---		---		---

a) *trans*-citril; b) *cis*-citril.

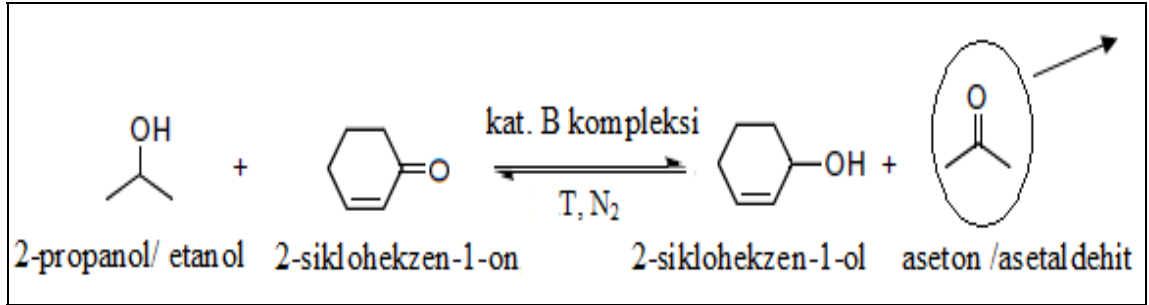
c) Aromatik karbonil bileşikleri: salisilaldehit, benzaldehit, 2-kloro benzaldehit, asetofenon, 4-nitro asetofenon  $B(O^iPr)_3$  ve  $B(OEt)_3$  varlığında indirgenmemiştir.

$B(O^iPr)_3$  ve  $B(OEt)_3$  katalizörlüğünde gerçekleştirilen MPV indirgenme reaksiyonlarında, aynı aldehit ve ketonlar için, hız sabitleri, alkol verimleri ve indirgenme süreleri karşılaştırıldığında bazı farklılıklar vardır. Çizelge 3.3. den açıkça görüldüğü gibi  $B(OEt)_3$  katalizörü varlığında, alifatik aldehit ve ketonlar için MPV indirgenme reaksiyonu daha hızlıdır. İndirgenme sürelerine bakıldığında, siklopentanon, 2-pentanon, 1-hekzanal, 1-pentanal ve 2-butanon için reaksiyon süreleri  $B(OEt)_3$  varlığında gerçekleştirilen MPV reaksiyonları için,  $B(O^iPr)_3$  katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonlara göre 1 saat daha kısadır.

Bunun yanı sıra; karbonil bileşikleri,  $B(O^iPr)_3$  ve  $B(OEt)_3$  katalizörlüğünde aynı mekanizma üzerinden indirgenmesine rağmen, oluşan alkol verimleri  $B(OEt)_3$  katalizörünün kullanılması durumunda daha yüksektir.

MPV indirgenme reaksiyonunda, katalizör olarak  $B(O^iPr)_3$  kullanıldığında yan ürün olarak aseton,  $B(OEt)_3$  kullanıldığında yan ürün olarak asetaldehit ortaya çıkar. Asetonun kaynama noktasının (Kn: 56 °C), asetaldehit'in kaynama noktasına (Kn: 20 °C) göre daha büyük olması nedeniyle asetaldehit reaksiyon ortamından çok daha kolay

uzaklaştırılır. Bu farklılıklar, asetaldehit'in aseton'a göre N<sub>2</sub> gazı akışı ile reaksiyon ortamından daha kolay uzaklaştırılabilmesi ile açıklanabilir. Aseton ve asetaldehit'in reaksiyon ortamından uzaklaştırılması, tersinir olan tepkimeyi sağ tarafa kaydırır.



Şekil 3.16. 2-sikloheksen-1-on'un Bor alkoksit varlığında 2-sikloheksen-1-ol'e indirgenmesi

Her ne kadar aromatik karbonil bileşiklerinin, Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve 2-propanol varlığında MPV indirgenme mekanizması üzerinden tekabül eden alkollere indirgendiği biliniyorsa da, Çizelge 3.2'den görüldüğü gibi, her iki bor alkoksit varlığında, alifatik aldehit ve ketonlar tekabül eden alkollere indirgenirken, aromatik aldehit ve ketonlar indirgenmemiştir. Reaksiyon kimyasal olarak alifatik aldehit ve ketonlara seçimlidir.

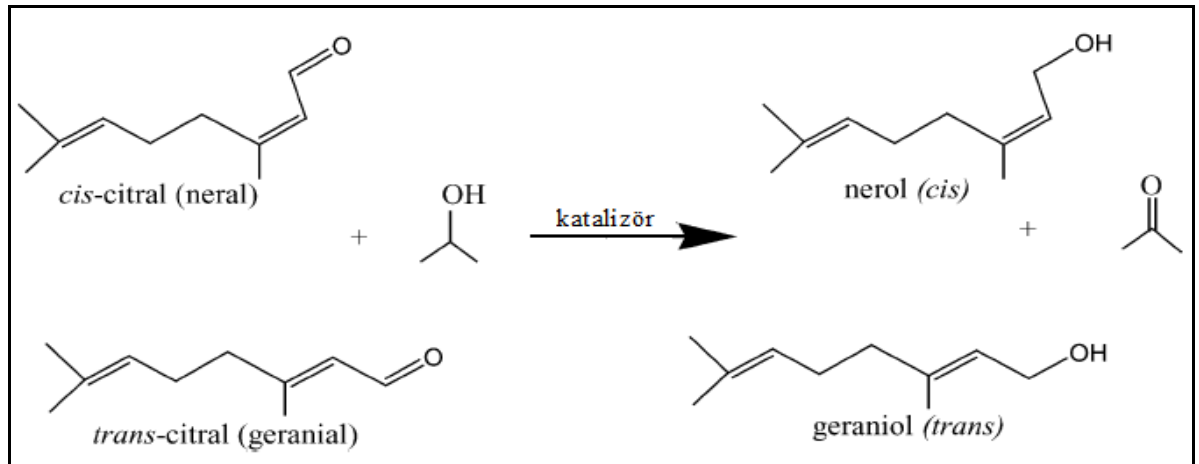
Bu seçimlilik Al (e.n. 1.5) ve B (e.n. 2.0) arasındaki elektronegativite farkına dayanarak açıklanabilir. Bor'un elektronegativitesininin büyük olmasından dolayı, B merkezi üzerindeki elektron yoğunluğu Al merkezi üzerindeki elektron yoğunluğuna göre daha fazladır. (B merkezi tarafından alkoksi (-OR) gruplarından daha kuvvetli elektron çekilir). Böylelikle Bor alkoksitler, Alüminyum alkoksitlere göre daha zayıf Lewis asitleridir. Al alkoksitler, B alkoksitlere göre, karbonil gruplarından daha kolay elektron çekerek, karbonil grubunun koordine olmasını kolaylaştırırlar. Sonuç olarak, alüminyum alkoksitler yapıya bağlı olmaksızın, çoğu karbonil grubunu indirgeyebilirler (Uysal 2007).

Daha önce bahsedildiği gibi, α,β-doymamış aldehit ve ketonların indirgenmesi, doymuş karbonil bileşiklerinin indirgenmesine göre çok daha komplekstir. Yapılan çalışmada, bor alkoksit katalizörlerinin α,β-doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenmesindeki katalitik aktivitelerini test etmek amacıyla sinnemaldehit, citral,

benzalaseton, 2-sikloheksen-1-on,  $\alpha$ -ionon,  $\beta$ -ionon gibi doymamış konjuge C=C çifte bağlarına sahip bileşikler seçilmiştir.

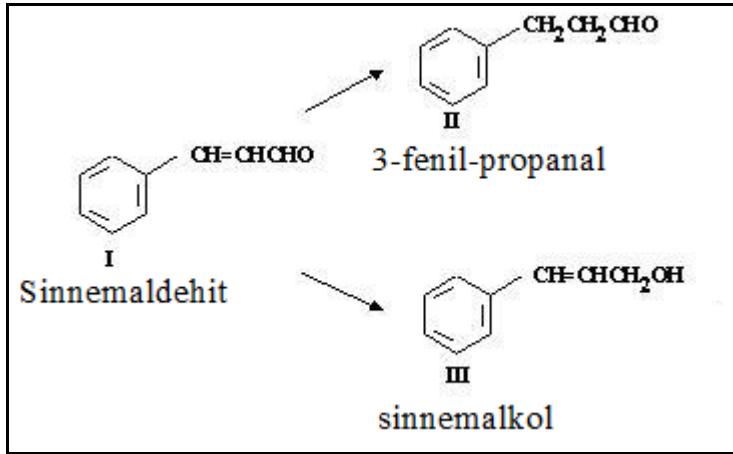
Sinnemaldehit gibi diğer doymamış aldehitlerle karşılaştırıldığında, citral'ın (3,7-dimethyl-2,6-octadienal, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O) MPV koşulları altında indirgenmesine ait çok az sayıda literatür vardır (Kumbhar, 1998; Aramendia, 2001). Bu önemli aldehit konjuge C=C ve C=O bağlarına ilave olarak izole C=C bağına sahiptir. Bilindiği gibi C=C bağı, C=O bağına göre çok daha kolay hidrojenlenir (Zhu vd 2004). Bundan dolayı citral'ın kimyasal olarak seçimli indirgenmesi oldukça önemlidir. Citral, neral ve geranial olarak bilinen, *cis*- ve *trans*- izomerlerinden oluşur. İndirgenme reaksiyonu sonucu oluşan nerol ve geraniol, gül kokusuna benzeyen hoş kokularından dolayı, parfüm endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Zhu vd 2004).

Citral'ın her iki bor alkoksit varlığında nerol ve geraniol'e dönüşümü %80 in üzerindedir. Nerol ile karşılaştırıldığında, geraniol'ün seçimli oluşumu, hacimli zincirin sterik engeli ile açıklanabilir (Zhu 2004). Geranial in karbonil grubu molekülün hacimli (bulky) zincirine *trans* konumdadır, bu da C=O in bor merkezine bağlanması için sterik engeli azaltır (Bkz. Şekil 3.17). Bundan dolayı geranial için reaksiyon hızı ve alkol verimi, neral için olan reaksiyon hızı ve alkol veriminden daha fazladır.



Şekil 3.17. Citral'ın seçimli MPV indirgenmesi

Sinnemaldehit (3-fenil-2-propenal,  $C_9H_8O$ ) baharata benzer kokusundan dolayı koku endüstrisinde kullanılan  $\alpha$ ,  $\beta$ - doymamış bir aldehittir (Bauer 1988). Sinnemaldehit ayrıca parfüm endüstrisi için önemli bir alkol olan sinnemalkol'ün sentezi için bir ara maddedir. Özellikle indirgenmiş doymamış ürün olan, sinnemalkol, sabitleştirici ve koku özelliğinden dolayı parfüm endüstrisinde çok daha önemlidir. Sinnemalkol ayrıca, böcek itici (insect repellent) formülasyonların, çok renkli mürekkeplerin ve ışığa duyarlı polimerlerin hazırlanmasında kullanılır (Zhu vd 2006). Sonuç olarak sinnemaldehit'in sinnemalkole'e seçimli indirgenmesi hem bilimsel hemde endüstriyel açıdan önemlidir. Sinnemaldehit  $C=O$  grubuna konjuge,  $C=C$  çifte bağına sahiptir. Daha önce bahsedildiği gibi, kinetik olarak  $C=C$  izole çifte bağının hidrojenasyonu tekabül eden karbonil grubundan çok daha kolaydır (Zhu vd 2006). Şekil 3.18. de sinnemaldehit'in indirgenmesi ile oluşan olası 2 ürün görülmektedir. Klasik indirgenler kullanıldığında ürün 3-fenil-propanal'dır. Bu çalışmada, sinnemalkol'e doğru artan bir seçimlilik amaçlanmıştır. İki farklı bor alkoksit katalizörü varlığında homojen reaksiyon ortamında gerçekleştirilen MPV indirgenmesi sonucu, sinnemaldehit'in oldukça iyi bir verimle ve yüksek seçimliliklerde (%98) sinnemalkol'e indirgendiği gözlenmiştir (Bkz. Çizelge 3.3).



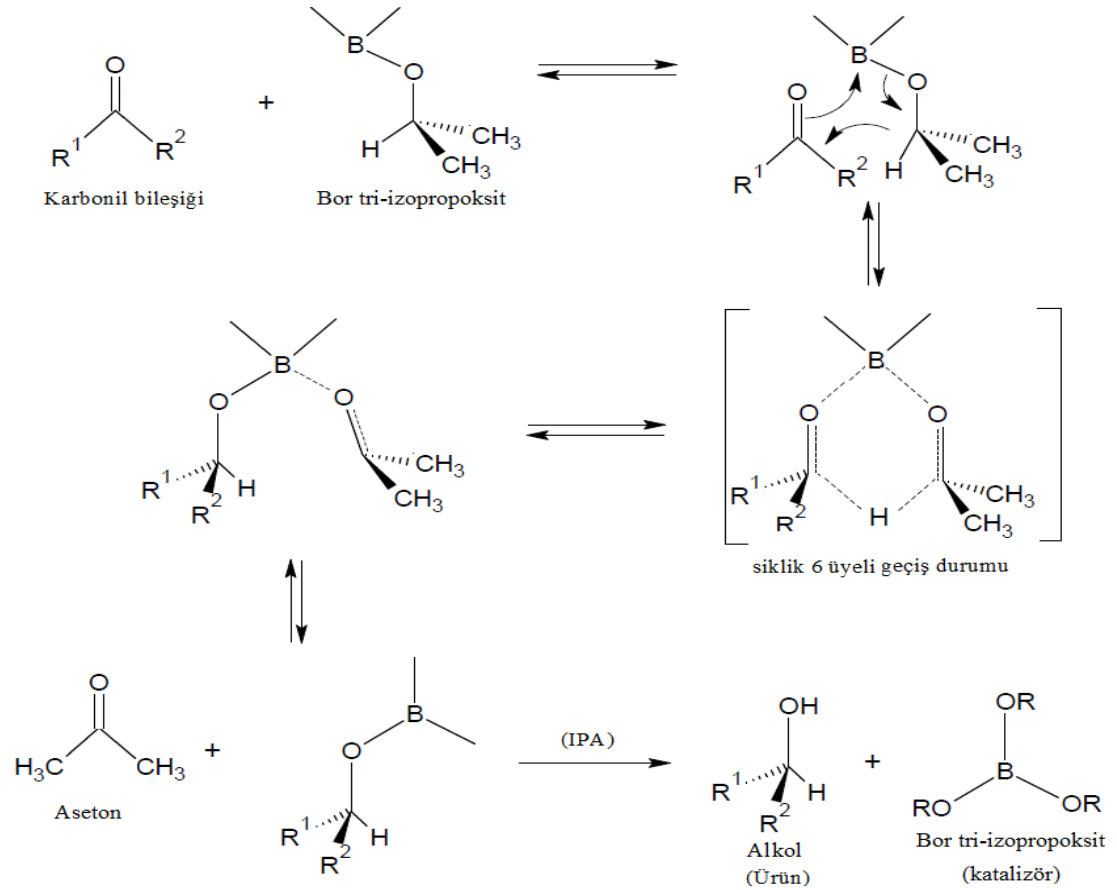
Şekil 3.18. Sinnemaldehit'in indirgenme ürünleri

Çizelge 3.3'e bakıldığında, citral ve sinnemaldehit gibi indirgenme ürünü endüstriyel ve bilimsel açıdan önemli olan diğer karbonil bileşiklerinin de iyi verimlerle kimyasal olarak seçimli indirgendiği görülebilir. Bu bağlamda diyebiliriz ki, homojen MPV indirgenmesi koşulları altında, bor alkoksitler endüstriyel ve bilimsel açıdan önemli alkollerin hazırlanması için umut verici katalizörlerdir.

### **3.2.3. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve B(OEt)<sub>3</sub> katalizörleri varlığında MPV indirgenme mekanizması**

Homojen MPV indirgenmesi için reaksiyon mekanizması “siklik 6 üyeli geçiş durumu” içerir (De Graauw 1994). Şekil 3. 19. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> varlığında aldehit ve ketonların indirgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.

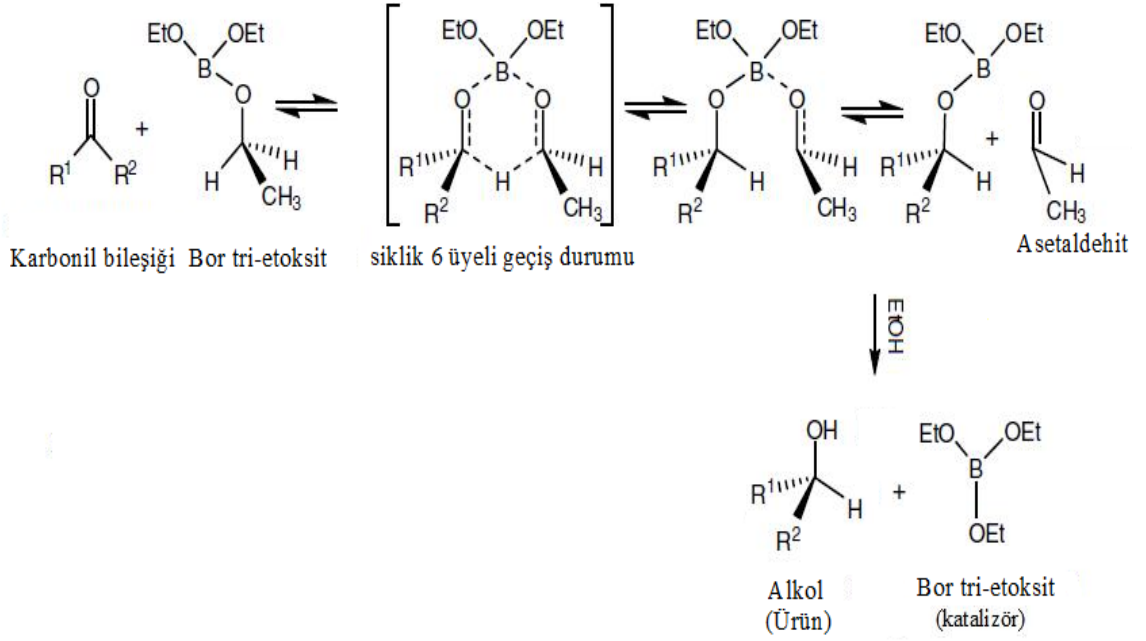
Reaksiyon, karbonil bileşiğinin bor merkezine koordine olması ile beraber, bor merkezine alkoksit olarak bağlı sekonder alkolden karbonil bileşiğine hidrür transferi ile ilerler. Bu esnada, 6 üyeli siklik bir geçiş durumu oluşur. Aseton yavaş azot akımı ile ortamdan uzaklaştırılırken, reaksiyon ürünler lehine (sağ tarafa) kaydırılmış olur.



(R<sub>1</sub>= alkil grubu, R<sub>2</sub>= H veya alkil grubu )

Şekil 3.19. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> varlığında aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması

B(OEt)<sub>3</sub> varlığında aldehit ve ketonların homojen MPV indirgenmesi için de yine siklik 6 üyeli geçiş durumunun olduğu bir mekanizma önerilmiştir. Önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 3.20. de gösterilmektedir. Reaksiyonda yan ürün olarak ortaya çıkan asetaldehit kolaylıkla azot akımı ile reaksiyon ortamından uzaklaştırılır.



( $R_1$ = alkil grubu,  $R_4$ = H veya alkil grubu )

Şekil 3.20.  $B(OEt)_3$  varlığında aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması

### 3.2.4. Özet

Yapılan çalışmada lewis asitleri olan  $B(O^iPr)_3$  ve  $B(OEt)_3$  homojen katalizörleri varlığında farklı aldehit ve ketonlar tekabül eden alkollere indirgenmiştir. İndirgenme ürünü olan alkollere seçimlilik, her iki bor alkoksit katalizörü varlığında aynıdır. Alkol verimi her iki katalizör varlığında ~ % 62-90 aralığında değişmektedir. Çalışılan karbonil bileşikleri için MPV indirgenme süreleri  $B(O^iPr)_3$  ve  $B(OEt)_3$  katalizörleri varlığında aynı olmakla beraber, 1-hekzanal, 1-pentanal, 2-pentanon, 2-butanon ve siklopentanon için  $B(OEt)_3$  katalizörünün kullanıldığı indirgenme reaksiyonlarında 1 saat kadar daha kısadır. Her bir karbonil bileşiği için hız sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 3.3 de verilmiştir.

$B(O^iPr)_3$  ve  $B(OEt)_3$  katalizörlerinin, aldehit ve ketonların kimyasal olarak seçimli indirgenmesini MPV mekanizması üzerinden katalizlediği söylenilebilir.

### 3.3. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün aktivitesi

#### 3.3.1. Giriş ve Amaç

Bu çalışmada, yeni bir kompozit materyalin hazırlanmasının ötesinde, hazırlanan hibrit materyalin heterojen katalizör olarak MPV indirgenme reaksiyonunda uygulanabilirliği (aktif bir katalizör olarak kullanılabilirliği) ve diğer heterojen hale getirilmemiş (desteklendirilmemiş) analoglarına göre üstünlükleri incelenmeye çalışılmıştır.

Hazırlanan B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün MPV indirgenme reaksiyonundaki katalitik aktivitesinin test edilmesi amacıyla, 2-siklohekzen-1-on, 3-metil-2-siklohekzen-1-on, 3,5-dimetil-2-siklohekzen-1-on,  $\alpha$ -ionon,  $\beta$ -ionon, sinnemaldehit ve benzalaseton olmak üzere, 7 farklı  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve keton seçilmiştir. Seçilen aldehit ve ketonların kimyasal olarak seçimli indirgenmesi ile endüstri açısından önemli olan allilik alkoller hazırlanmaktadır. Özellikle  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış aldehit ve ketonlar seçilerek, katalizörün kimyasal seçimliliğinin de belirlenmesi amaçlanmıştır.

#### 3.3.2. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizör miktarının belirlenmesi

İndirgenme reaksiyonlarında kullanılacak olan "B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41" miktarının belirlenmesi amacıyla 2-siklohekzen-1-on'un, 2-siklohekzen-1-ol'e MPV indirgenme reaksiyonunda, farklı katalizör miktarları (400 mg, 500 mg, 600 mg) test edilmiştir. Reaksiyon karışımından belirli sürelerde alınan 1 $\mu$ L'lik örnekler GC-MS ile analiz edilmiş, indirgenen "2-siklohekzen-1-on" ve indirgenme ürünü "2-siklohekzen-1-ol" miktarı belirlenmiştir. Çizelge 3. 4. den görüldüğü gibi, farklı miktarlarda (400, 500 ve 600 mg) katalizör kullanıldığı halde oluşan ürün alkol miktarlarında kayda değer bir fark yoktur. 500 mg ve 600 mg katalizör kullanıldığında, oluşan 2-siklohekzen-1-ol miktarı neredeyse aynı olmakla birlikte, 400 mg katalizör kullanıldığında ürün alkol verimi düşmektedir. Bu nedenle katalizör miktarı olarak 500 mg diğer denemeler için uygun görülmüştür. Farklı katalizör miktarları için yapılan denemelerde, reaksiyon



karışımından farklı sürelerde örnekler alınarak analiz edilmiş ve reaksiyon süresi ile alkol (2-siklohekzen-1-ol) veriminin doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür.

Çizelge 3. 4. Farklı B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 miktarlarının indirgenme ürünü “2-siklohekzen-1-ol” miktarlarına etkisi

Süre (saat)	1	3	6
<b>Katalizör miktarı (mg)</b>	<b>Oluşan ürün alkol, 2-siklohekzen-1-ol, miktarı (mmol), (alkol verimi)</b>		
<b>400</b>	4,83 (% 16,1)	17,76 (% 59,2)	25,20 (% 84,0)
<b>500</b>	5,85 (% 19,5)	19,47 (% 64,9)	26,11 (% 87,0)
<b>600</b>	5,70 (% 19,0)	19,47 (% 64,9)	25,99 (% 86,6)

( c<sub>0</sub>= 30 mmol, başlangıç 2-siklohekzen-1-on miktarı )

### 3.3.3. Heterojen B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü varlığında $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi ve indirgenme reaksiyon kinetiğinin incelenmesi

“B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41” heterojen katalizörü varlığında alifatik  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonlar tekabül eden allilik alkollere yüksek seçimliliklerde indirgenmiş ve her bir karbonil bileşiği için hız sabiti belirlenmiştir. Tüm  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonlar, karbonil grubunun konsantrasyonunun doğal logaritması ve reaksiyon süresi arasında lineer korelasyon göstermişlerdir. Bu da reaksiyonun aldehit ve keton konsantrasyonuna göre “birinci dereceden” olduğunu gösterir ve hız sabitini, zamanın fonksiyonuna karşın, ln (C<sub>0</sub>/C)’in grafiğinin eğiminden, eşitlik (3.2) yardımıyla hesaplamaya olanak sağlar.

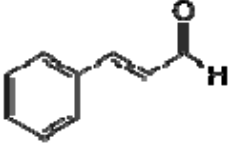
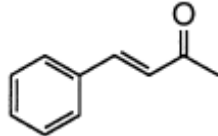
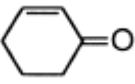
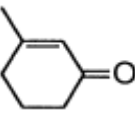
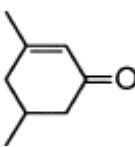
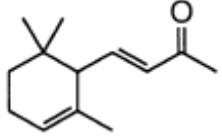
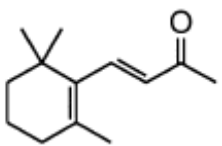
Seçilen karbonil bileşikleri, indirgenme ürünlerinin verimleri ve seçilen  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların hız sabitleri Çizelge 3.5 de özetlenmiştir. Çizelge 3.5. den de görüldüğü gibi, indirgenme verimlerinde, hız sabitlerinde ve indirgenme

sürelerinde bazı farklılıklar gözlenmiştir. Siklohekzenon grubu içerisinde, alkil süstituentlerin sayısının artması, kısmen elektronik etkiden dolayı, azalan reaktiviteye yol açmıştır. Örneğin, 3-metil-2-siklohekzen-1-on için, C=O grubuna  $\beta$ -pozisyonunda bir alkil grubunun bulunması karbonil grubunun hidrojen transferine duyarlılığını azaltır. 2-siklohekzen-1-on ve 3-metil-2-siklohekzen-1-on ile karşılaştırıldığında, 3,5-dimetil-2-siklohekzen-1-on'un en küçük hız sabitine sahip olması, iki metil grubunun varlığından dolayı sterik engelinin olmasına bağlanabilir.

### **3.3.4. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü varlığında $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenmesinin kimyasal seçimliliği**

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü varlığında MPV indirgenmesi,  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonlar için oldukça iyi bir kimyasal seçimlilik göstermiştir. 2-siklohekzen-1-on, 3-metil-2-siklohekzen-1-on, 3,5 dimetil-2-siklohekzen-1-on,  $\alpha$ -ionon,  $\beta$ -ionon, sinnemaldehit ve benzaaseton önemli  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonlardır. Bu önemli karbonil bileşikleri konjuge C=C ve C=O bağlarına sahiptirler. C=C bağları klasik teknikler kullanılarak, C=O bağlarına göre çok daha kolay hidrojenlenir. (Narayanan 2003). Her ne kadar C=C bağları etkilenmeksizin, C=O bağlarının indirgenmesi oldukça zor olsa da, yapılan çalışmada B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü varlığında seçilen karbonil bileşiklerinin C=O bağları kolaylıkla indirgenmiştir (Çizelge 3. 5). Dikkati çekecek bir şekilde, sadece  $\alpha$ -ionon ve  $\beta$ -ionon'un enon grubundaki C=C çifte bağı değil, ayrıca endosiklik C=C bağları da tamamiyle etkilenmeden kalmıştır.  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların tekabül eden allilik alkollere dönüşüm verimi 59,2-87,03% aralığında, 6-9 saatlik reaksiyon sürelerinde değişmiştir.

Çizelge 3. 5. Heterojen B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü üzerinde çeşitli α,β- doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi<sup>[a]</sup>

Entry	Substrat	<i>t</i> (h)	Verim (%)	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})^a$	Seçimlilik
1.	 Sinnemaldehit	8	84,53	4,137	100
2.	 Benzalaseton	9	82,66	3,403	100
3.	 2-sikloheksen-1-on	6	87,03	6,152	98
4.	 3-metil-2-sikloheksen-1-on	7	72,30	3,389	98
5.	 3,5-dimetil-2-sikloheksen-1-on	7	59,2	2,492	97
6.	 α-ionon	9	81,4	3,397	97
7.	 β-ionon	9	77,1	3,038	97

<sup>[a]</sup> Reaksiyon koşulları: 30 mmol substrat, 200 mmol 2-propanol, 500 mg katalizör, reaksiyon sıcaklığı: 80 °C.

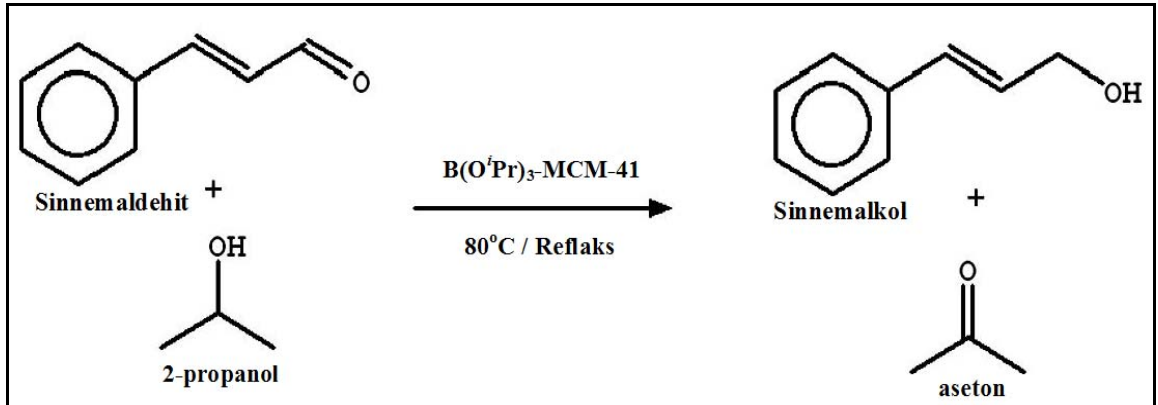
Hidrojenasyon katalizörlerini kullanarak kataliz, parfüm endüstrisinde yeni araştırma alanlarından birisidir. Gaz ve sıvı fazlarda çok sayıda hidrojenasyon prosesi olmasına rağmen çoğu  $\alpha,\beta$ -doymamış alkollere seçimli değildir. Sımmaldehyt, 2-siklohekzen-1-on,  $\alpha$ -ionon,  $\beta$ -ionon ve benzalaseton gibi  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehyt ve ketonların tekabül eden allilik alkollerine seçimli hidrojenasyonu, oluşan ürün allilik alkollerin özellikle parfüm endüstrisinde, ilaç kimyasında ve ara maddeler olarak önemli olmasından dolayı arzu edilir (Bruyn vd 2002). Fakat C=C bağıının bağ enerjisinin (615 kcal/mol), C=O bağıınınkinden (715 kcal/mol) daha küçük olması, C=O bağıının hidrojenasyonunu zorlaştırır (Narayanan 2003). Bu durumda, yapılan çalışmada katalizör olarak B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 kullanarak C=O bağıının seçimli indirgenmesi özellikle parfüm endüstrisi için ümit verici bir proses olacaktır.

Daha önceki çalışmalarda, Al-alkoksitler, Zr-alkoksitler ve Hf ve Zr alkil kompleksleri gibi çeşitli MPV indirgenme katalizörleri, tri bütill kalay klorür (Bu<sub>3</sub>SnCl), tri metil kalay klorür (Me<sub>3</sub>SnCl) gibi farklı kalay kompleksleri potansiyel katalitik aktivite üretmek için MCM-41 veya amorf SiO<sub>2</sub> üzerine aşılannıştır (Anwander vd 1998; Inada vd 1993; Quignard vd 1999). Fakat tüm bu materyaller, süstitüe siklohekzanonlar gibi sadece doymuş ketonların ve aldehytlerin reaksiyonlarına uygulanmıştır (Samuel vd 2007). 4-metil siklohekzanon, 3-metil siklopentanon gibi doymuş ketonları indirgemek doymamış ketonları indirgemeye göre çok daha kolaydır (Bruyn vd 2003).

Yapılan çalışmada, hazırlanan B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü kullanılarak 7 farklı  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehyt ve ketonun yüksek kimyasal seçimliliklerle tekabül eden allilik alkollere indirgenmiştir. Elde edilen sonuçların bu alanda bilimsel literatüre önemli katkılarda bulunacağı söylenilebilir.

### 3.3.5. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörünün yeniden kullanılabilirliği

Katalizör çalışmalarında, kullanılan katalizörün etkinliği kadar yeniden kullanılabilirliğide büyük öneme sahiptir. Bu amaçla B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün MPV indirgenme reaksiyonundaki yeniden kullanılabilirliği sinnemaldehit'in sinnemalkol'e seçimli MPV indirgenme reaksiyonu ile test edilmiştir (Bkz. Şekil 3.21). 1.deneyden geri kazanılan katalizör daha sonraki deneylerde tekrar kullanılmış ve aktivitesini önemli derecede koruduğu görülmüştür (Bkz. Çizelge 3. 6). Katalizör 2. ve 3. kez yeniden kullanıldığında sinnemalkol veriminde neredeyse fark olmadığı, 4. 5. ve 6. kez yeniden kazanılarak kullanıldığında ise sinnemalkol veriminde çok küçük bir değişimin olduğu görülmüştür. Katalizör 7. kez yeniden kazanılarak kullanıldığında ise verim bir önceki sinnemalkol verimine göre % 12,65 azalmıştır. 6. ve 7. denemeler arasındaki farkın artması, katalizörün 6 kez yeniden kullanılabilirliği olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.21. Sinnemaldehit'in sinnemalkol'e MPV indirgenmesi

Çizelge 3.6. Farklı reaksiyon koşulları altında Sinnenaldehyt'in Sinnenalkol'e indirgenmesi

Giriş	Sistem	Verim[%]
1	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> - MCM-41	84,53 <sup>[a]</sup>
2	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> - MCM-41	83,78 <sup>[b]</sup>
3	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> - MCM-41	82,52 <sup>[c]</sup>
4	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> - MCM-41	80,11 <sup>[d]</sup>
5	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> - MCM-41	79,46 <sup>[e]</sup>
6	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> - MCM-41	78.68 <sup>[f]</sup>
7	Katalizörsüz	_ [g]
8	Filtrat	_ [g]
9	söndürülmüş çözelti	_ [g]
10	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> aşılammış MCM-41	_ [g]

Reaksiyon koşulları: Sinnenaldehyt (30mmol), katalizör (500 mg), 2-propanol (200mmol, 15,4ml), 353 K' de 8 saat reflaks edildi.

[a] tek bir deneydeki verim.

[b] ikinci deney sonrası verim

[c] üçüncü deney sonrası verim

[d] dördüncü deney sonrası verim

[e] beşinci deney sonrası verim

[f] altıncı deney sonrası verim

[g] reaksiyon yok

MCM-41 silika desteğinin sinnenaldehyt'in MPV indirgenmesindeki aktivitesi test edilmiş ve MPV indirgenmesinde aktif bir yüzey olarak bulunmamıştır. Bununla birlikte, bor tri-izopropoksit ile aşılandıktan sonra hazırlanan katalizörün oldukça iyi bir aktivite göstermesi, MCM-41'in katalizör çalışmalarında iyi bir destek yüzey olduğunu göstermiştir. (Bkz. Çizelge 3. 6).

Metal alkoksitler gibi homojen katalizörlerin destekler üzerine yüklendiği, heterojen katalizör çalışmalarında karşılaşılan en büyük problemlerden birisi, yüklenen reaktifin çözelti ortamına geçmesidir. Katalitik aktivitenin her ne kadar heterojen katalizörden ileri geldiği düşünülse, çözelti fazına geçen reaktiften kaynaklanabileceği de göz ardı

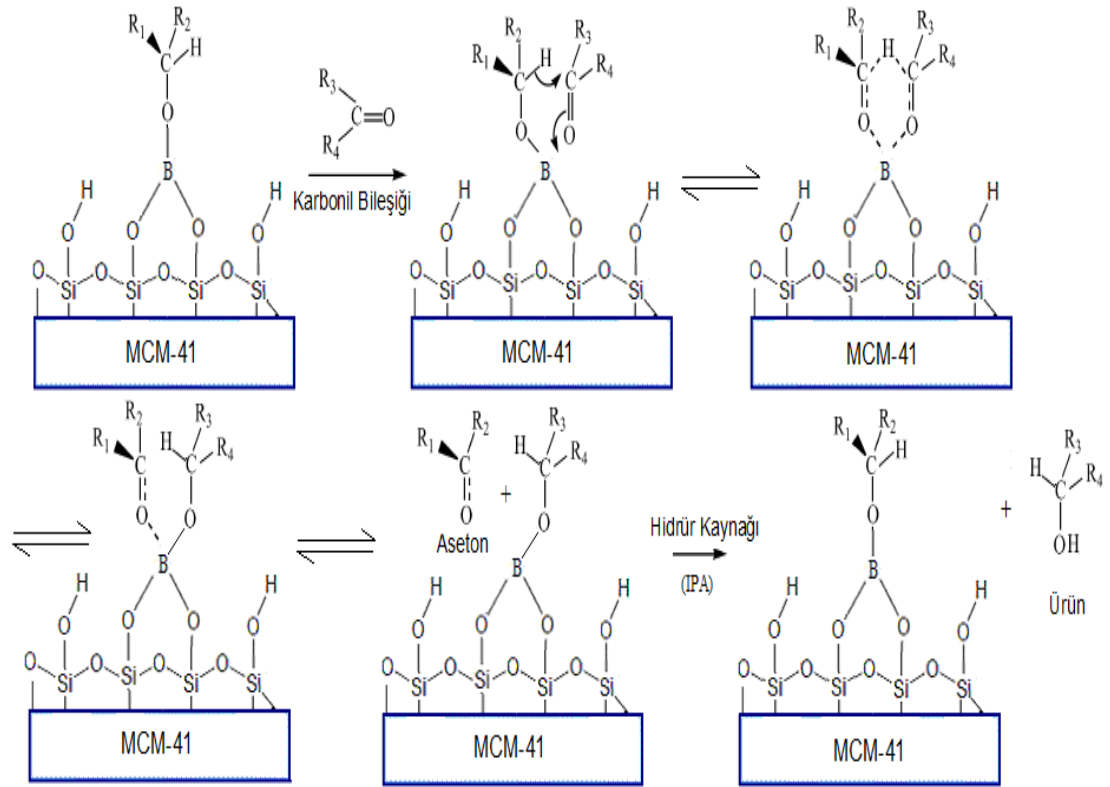
edilmemelidir. Bu nedenle, katalitik aktivitenin, çözelti fazına geçen reaktiften mi yoksa heterojen hale getirilmiş reaktiften mi kaynaklandığı iyi belirlenmelidir.

Bu amaçla yapılan çalışmada,  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 heterojen katalizörü, 2-propanol içerisinde 80 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile reflaks edilmiş ve katalizör süzölmüştür. Geride kalan süzüntü, sinnemaldehit'in MPV indirgeme reaksiyonunda çalışılmış ve inaktif olarak bulunmuştur. Bu da reaksiyon ortamına  $B(O^iPr)_3$ 'in geçmediğini göstermiştir.

Filtrat (süzülen çözelti) ve söndürülen çözeltinin (katalizörün hidroliz edilmesi ile elde edilen çözelti) MPV indirgenme reaksiyonunda herhangi bir katalitik aktivite göstermemesi, aktivitenin sadece katı katalizörden kaynaklandığını, kısmen de olsa çözeltiye geçen aktif türlerden kaynaklanmadığını doğrulamıştır.

### **3.3.6. $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü varlığında MPV indirgenme mekanizması**

Homojen fazda MPV indirgenmesi için reaksiyon mekanizması siklik 6 üyeli bir geçiş durumu içerir (De Graauw 1994). Creyghton ve grubu son zamanlarda yaptıkları çalışmalarda MPV mekanizmasının, zeolit beta gibi heterojen katalizörler üzerinde de alkol ve ketonun aynı Lewis asidi merkezine koordine olduğu “6 üyeli geçiş durumu” içerdiğini öne sürmüşlerdir (Creyghton 1997). Şekil 3.22.  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 varlığında karbonil bileşiklerinin MPV indirgenmesi için önerilen mekanizmayı gösterir. İlk olarak karbonil bileşiği bor alkoksit'in bor merkezine koordine olur. Reaksiyon, bor merkezine alkoksit olarak bağlı alkolden karbonil bileşiğine hidrür transferi ile ilerler. İndirgeme tersinir olduğundan dolayı, aseton yavaş azot akımı ile ortamdan uzaklaştırılır. Reaksiyon çözeltisinden asetonun uzaklaştırılması, reaksiyonun sağ tarafa ilerlemesini sağlar (Şekil 3.22.).



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = doymamış alkil grubu, R<sub>4</sub> = H veya alkil grubu )

Şekil 3.22. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü üzerinde MPV indirgenmesi için önerilen mekanizma

### 3.3.7 Özet

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün 7 farklı α, β-doymamış karbonil bileşiği ile MPV indirgenme reaksiyonu çalışılmıştır. Heterojen katalizör varlığında, çalışılan her bir aldehit ve ketonun yüksek kimyasal seçimliliklerle (%97-100) tekabül eden allilik alkollere indirgendiği ve bunun sonucu olarak hazırlanan B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörünün MPV indirgenme reaksiyonunda etkin bir katalizör olarak kullanılabilceği söylenilebilir.

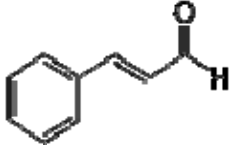
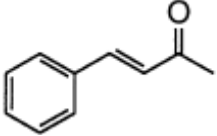


Katalizör'ün 6 kez yeniden kullanılabilirliğinin olduğu belirlenmiştir. Katalitik aktivitenin tamamıyla katalizör üzerine aşılana B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>'ten kaynaklandığı, indirgenme reaksiyonu süresince reaksiyon çözeltisine B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>'in geçmediği bulunmuştur. Bu da bor alkoksit'in MCM-41 üzerine kuvvetli olarak tutunduğunu kanıtlamıştır.

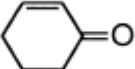
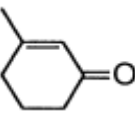
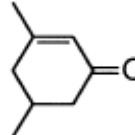
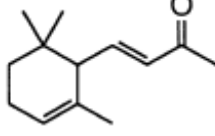
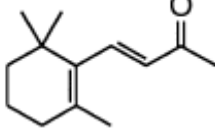
### 3.4. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü varlığında $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların seçimli MPV indirgenme reaksiyonunun literatür verileri ile karşılaştırılması

Çizelge 3.7 de B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41, Zr(O-*n*-Pr)<sub>n</sub>-MCM-41 ve kobalt (II)-süstitüe hegzagonal mezogözenekli alümino fosfat (CoHMA) moleküler elek katalizörleri (Selvam vd 2004) varlığında, seçilen bazı  $\alpha, \beta$ -doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi sonucu elde edilen ürün alkol verimleri ve reaksiyon sürelerinin karşılaştırılması verilmiştir. Zr(O-*n*-Pr)<sub>n</sub>-MCM-41 katalizörü varlığında MPV reaksiyonu 75 °C' de (Bruyn vd 2002), CoHMA katalizörü varlığında 83 °C' de ve B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü varlığında 80 °C' de ilerlemiştir.

Çizelge 3. 7. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 (B) katalizörünün, Zr(O-*n*-Pr)<sub>n</sub>-MCM-41 (Zr) ve CoHMA (C) katalizörü ile karşılaştırılması

Substrat	<sup>[c]</sup> t (h)		<sup>[b]</sup> Verim (%)			
	(B)	(Zr)	(C)	(B)	(Zr)	(C)
1. 	8	- <sup>[a]</sup>	2	84,53	- <sup>[a]</sup>	75
2. 	9	4	3	82,66	94	66

Çizelge 3.7. nin devamı

3.		6	4	3,5	87,03	89	73
4.		7	5	- [a]	72,30	68	- [a]
5.		7	5	- [a]	59,2	52	- [a]
6.		9	9	- [a]	81,4	89	- [a]
7.		9	9	- [a]	77,1	80	- [a]

[a] Seçilen aldehit/keton'un MPV indirgenme reaksiyonu çalışılmamıştır.

[b] Katalizör varlığında, seçilen karbonil grubunun indirgenme süresi (reaksiyon süresi)

[c] MPV indirgenme reaksiyonu sonucu oluşan  $\alpha,\beta$ -doymamış alkol verimi

Çizelge 3.7. den görüldüğü gibi  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 heterojen katalizörünün aktivitesi  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların seçimli MPV indirgenme reaksiyonuna karşı literatürde bulunan benzer katalizörlere yakındır.

İndirgenme reaksiyonu sürelerinde ise bazı farklılıklar gözlenmiştir.  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü varlığında 2-siklohekzen-1-on, 3-metil-2-siklohekzen-1-on, 3,5-dimetil-2-siklohekzen-1-on ve benzalaseton için MPV indirgenme reaksiyonu süreleri  $Zr(O-n-Pr)_n$ -MCM-41 ve CoHMA katalizörü varlığındaki MPV indirgenme reaksiyonu

sürelerine göre biraz daha fazladır. Bu farklılığın merkez atomların elektronegativite farklılığından ve dolayısıyla ligant değiş-tokuşunun farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

MPV reaksiyonunun başlatılabilmesi için kullanılan MPV katalizörlerinin lewis asiditesi önemlidir. Yeterli lewis asiditesi, karbonil grubunun koordine olmasını sağlarken, doğru polarizasyonuna da yardım eder (Corma 2002).  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41,  $Zr(O-n-Pr)_n$ -MCM-41 ve CoHMA katalizörlerinin merkez atomlarının elektronegativiteleri (e.n) sırasıyla B: 2,04; Zr: 1,33; Co: 1,88'dir. B atomunun elektronegativitesinin Zr atomuna göre büyük olmasından dolayı, B atomu üzerindeki elektron yoğunluğu daha fazladır. Buna göre  $Zr(O-n-Pr)_n$ ,  $B(O^iPr)_3$ 'e göre daha kuvvetli lewis asididir.  $Zr(O-n-Pr)_n$ -MCM-41 katalizörü C=O grubunun polarizasyonunu kolaylaştırarak reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlar. Bunun yanı sıra; Bor'un atom yarıçapının Zr ve Co atomlarına göre küçük olması, büyük hacimli karbonil gruplarının mezogözenekli yüzey üzerine aşılana  $B(O^iPr)_3$ 'e yaklaşmasını kolaylaştırarak seçimliliği artırır. Çizelge 3.5. den görüldüğü  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü varlığında tekabül eden allilik alkollere seçimlilik % 97-100 aralığında değişmektedir.

Katalizörün seçimliliğinin yanı sıra, yeniden kullanılabilirliğide önemli bir parametredir. Selvam ve arkadaşları tarafından, CoHMA heterojen katalizörünün yeniden kullanılabilirliği, sinnemaldehit'in MPV indirgenme reaksiyonu ile çalışılmıştır. Yapılan çalışma ile CoHMA katalizörünün 6 kez yeniden kullanılabilirliğinin olduğu, sinnemalkol veriminin neredeyse aynı kaldığı ve bu sonuçlar ışığında katalizörün heterojen katalizör olarak ümit verici olduğu rapor edilmiştir (Selvam vd 2004).

$B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü ile yapılan çalışmada heterojen katalizörün yeniden kullanılabilirliği, literatür ile uyumlu olarak sinnemaldehit'in MPV indirgenme reaksiyonu ile çalışılmıştır.  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörünün 6. kez yeniden kullanılmasına rağmen sinnemalkol veriminin (%78,68) katalizörün ilk kez kullanıldığı reaksiyonda elde edilen sinnemalkol verimine (%84,53) göre hemen hemen aynı kaldığı

görülmüştür. CoHMA heterojen katalizörünün 6. kez yeniden kullanıldığında sinnemalkol veriminin %73, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörünün 6. kez yeniden kullanıldığında sinnemalkol veriminin %78,68 olması B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörünün heterojen katalizör olarak çok daha ümit verici olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü gibi mezogözenekli yüzeyler üzerine MPV katalizörlerinin aşılması ile hazırlanan heterojen katalizörler ile elde edilen sonuçlar, Al-beta, Zr-beta and Sn- beta zeolitler ile yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında, indirgenme reaksiyonlarında MPV katalizörleri aşlanmış mezogözenekli yüzeylerin kullanılması seçicilik ve istenmeyen yan reaksiyonlar açısından daha avantajlıdır. Kalsinasyon prosesinden sonra oluşan Lewis ve Bronsted asiditesinden dolayı, zeolit katalizörlerin istenmeyen yan reaksiyonları arttırdığı görülmüştür (Zhu vd 2004, Lopez vd 2002).

Bununla birlikte, bor alkoksit aşlanmış mezogözenekli materyaller için, 11 saat sonunda istenmeyen yan reaksiyonların yokluğu, Lewis asit sitelerinde karbonil gruplarının polarizasyonunun arttığını veya lewis asit sitelerinin aktif katalitik siteler olduğunu göstermiştir.

### **3.5. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 varlığında 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un MPV indirgenme kinetiğinin çalışılması: GC-MS kromatogramının yorumlanması**

Gaz kromatografisi yöntemi, öncelikle ayırma amacı ile ikinci olarak ayrılan maddelerin teşhisini ve kantitatif tayinini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Kalitatif analiz için alıkonma zamanları kullanılırken, pik yükseklikleri veya alanları ise kantitatif amaçla değerlendirilir (Skoog vd 1998). Buna Göre;

3-metil-2-siklohekzen-1-on'un B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü varlığında MPV indirgenme kinetiği çalışılmış, 1'er saatlik zaman dilimlerinde reaksiyon karışımından alınan numuler GC-MS ile kalitatif ve kantitatif olarak analiz edilmiştir.

Öncelikle 2-Propanol içerisinde 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm ve 1000 ppm olarak 4 farklı 3-metil-2-siklohekzen-1-on ve aynı konsantrasyonlarda 4 farklı 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standartları hazırlanmıştır. Her bir standart GC-MS cihazında analiz edilmiş ve elde edilen kromatogramlardan yararlanılarak 3-metil-2-siklohekzen-1-on ve 3-metil-2-siklohekzen-1-ol'ün alıkonma zamanları bulunmuştur. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 3-metil-2-siklohekzen-1-on ve 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standartlarına ait pik alanları ve alıkonma zamanları sırasıyla Çizelge 3. 8. ve Çizelge 3.9.'da gösterilmiştir. Çizelgelerde görüldüğü gibi piklerin alanları derişimle orantılı olarak artmaktadır.

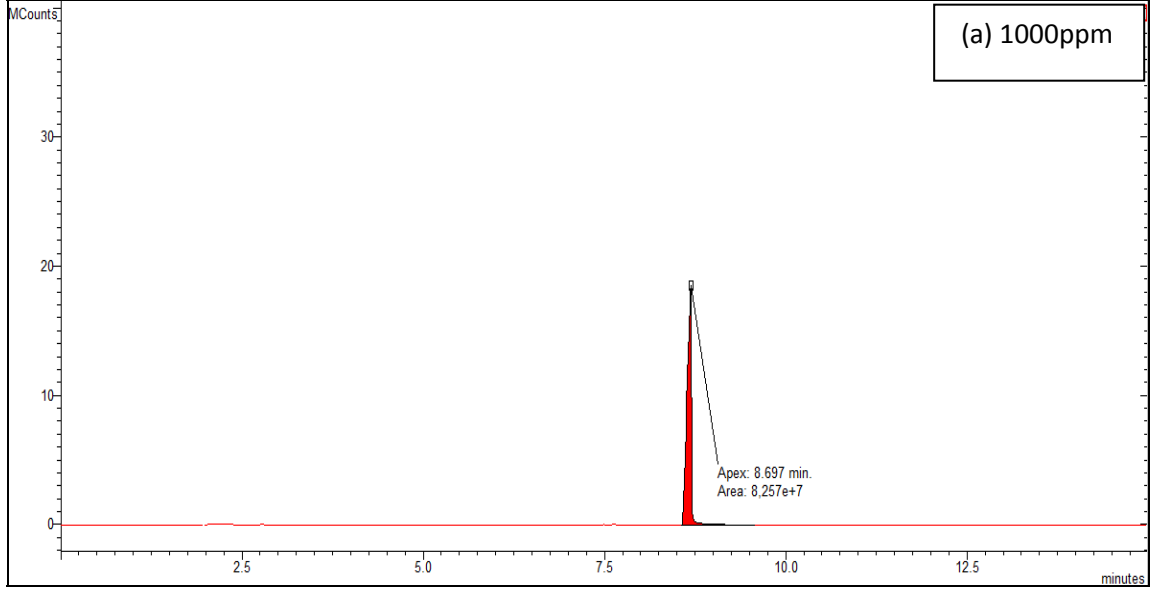
Çizelge 3.8. Farklı konsantrasyonlardaki 3-metil-2-siklohekzen-1-on standartları için alıkonma zamanları ve pik alanları

Standart konsantrasyonu (ppm)	Alıkonma zamanı (dk)	3-metil-2-siklohekzen-1-on pikinin altında kalan alan
100	8,602	8273000
250	8,623	20590000
500	8,656	42070000
1000	8,602	82590000

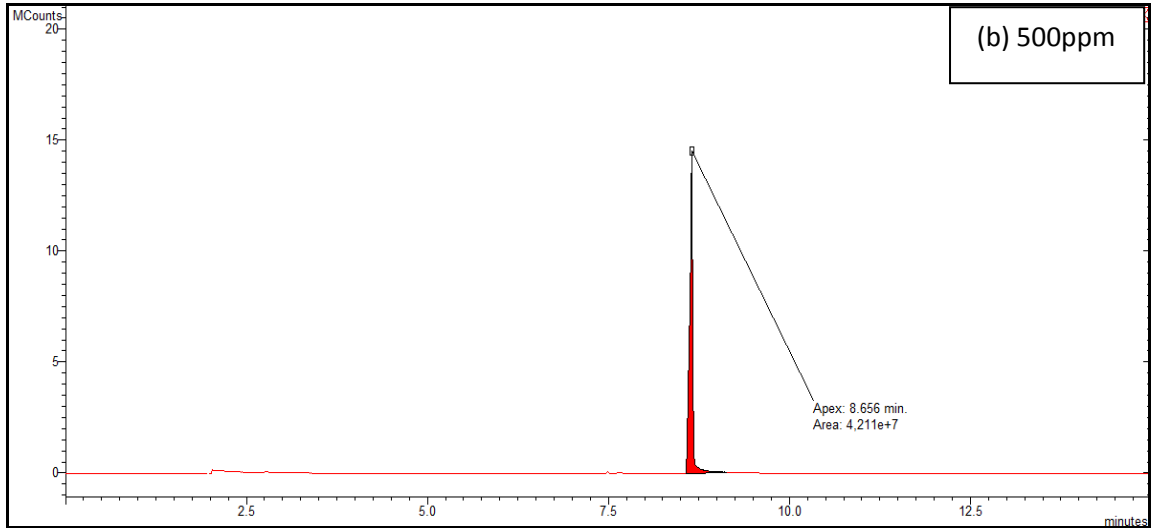
Çizelge 3.9. Farklı konsantrasyonlardaki 3-metil-2-siklohekzen-1-ol satandardları için alıkonma zamanları ve pik alanları

Standart konsantrasyonu (ppm)	Alıkonma zamanı (dk)	3-metil-2-siklohekzen-1-ol pikinin altında kalan alan
100	7,534	7777000
250	7,573	20980000
500	7,606	39530000
1000	7,681	83960000

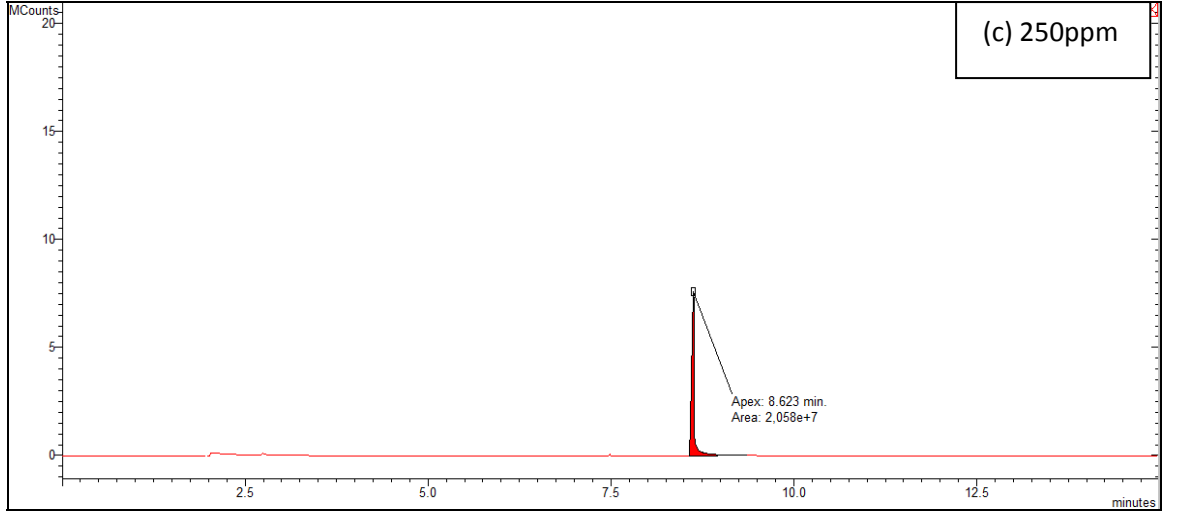
Şekil 3.23-3.26’da farklı konsantrasyonlarda 3-metil-2-sikloheksen-1-on standartlarına ait GC kromatogramları, Şekil 3.27-30.’da 3-metil-2-sikloheksen-1-ol standartlarına ait GC kromatogramları gösterilmektedir.



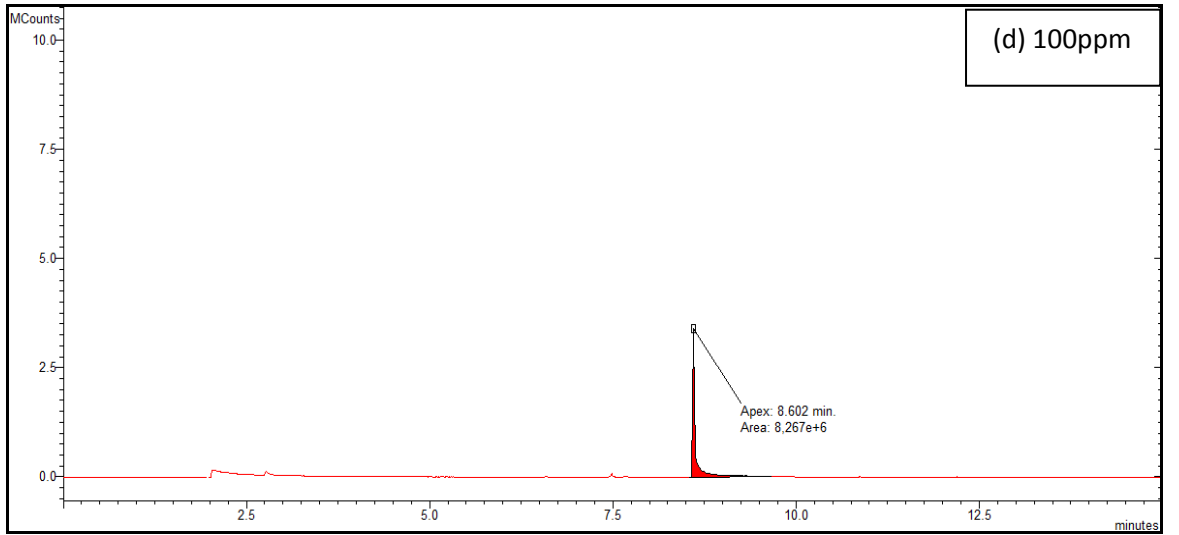
Şekil 3. 23. 1000 ppm’lik 3-metil-2-sikloheksen-1-on standardına ait GC kromatogramı



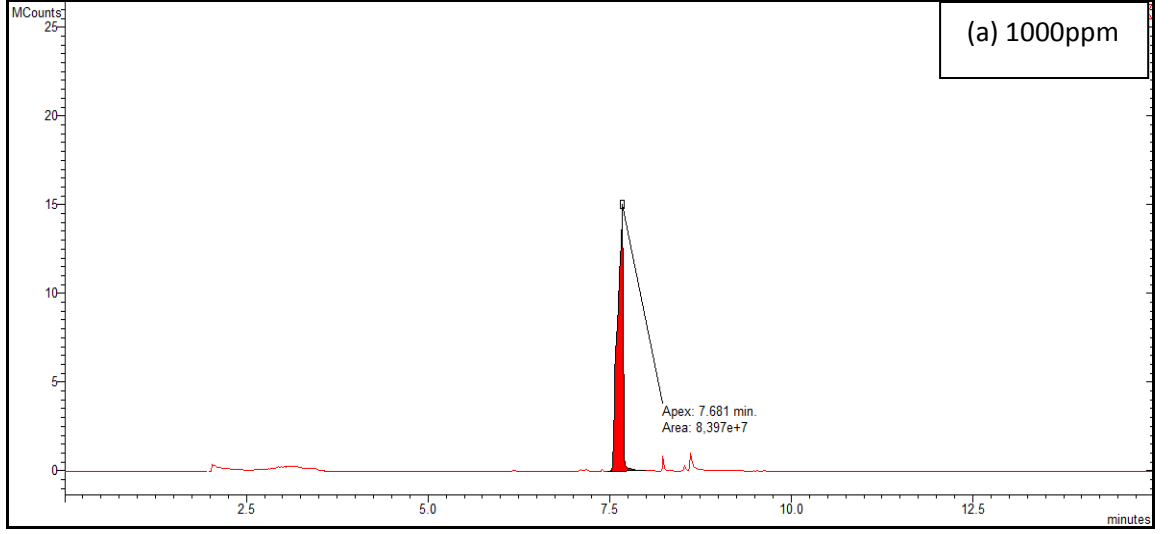
Şekil 3. 24. 500 ppm’lik 3-metil-2-sikloheksen-1-on standardına ait GC kromatogramı



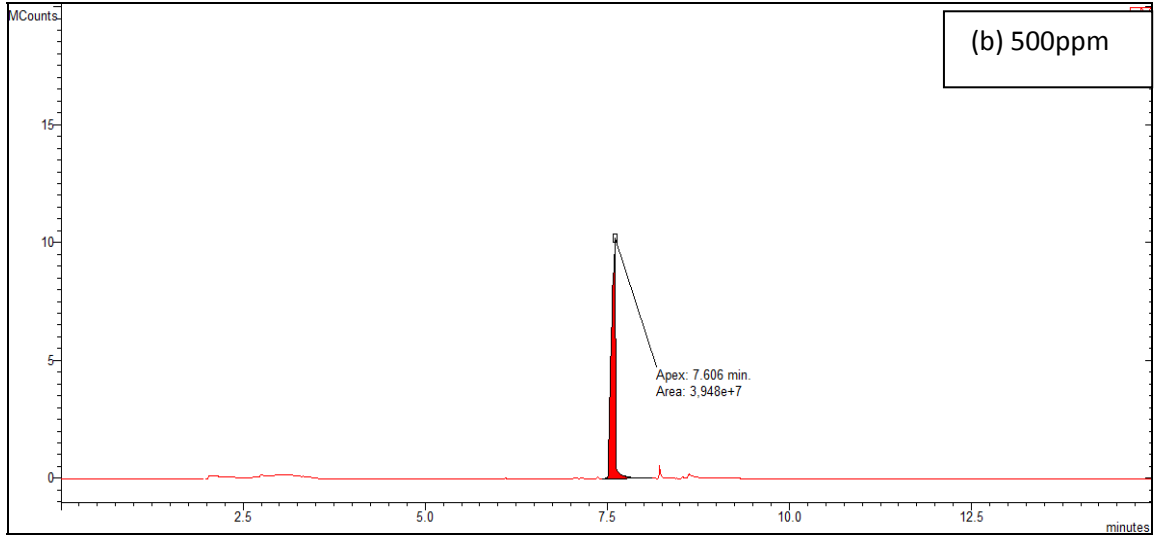
Şekil 3. 25. 250 ppm'lik 3-metil-2-sikloheksen-1-on standardına ait GC kromatogramı



Şekil 3. 26. 100 ppm'lik 3-metil-2-sikloheksen-1-on standardına ait GC kromatogramı

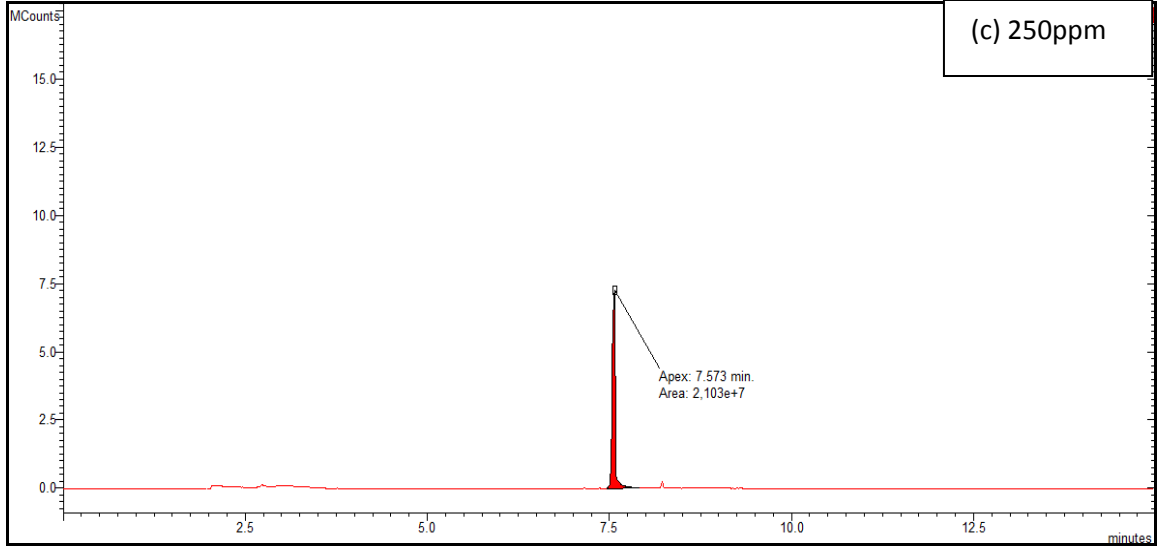


Şekil 3. 27. 1000 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standardına ait GC kromatogramı

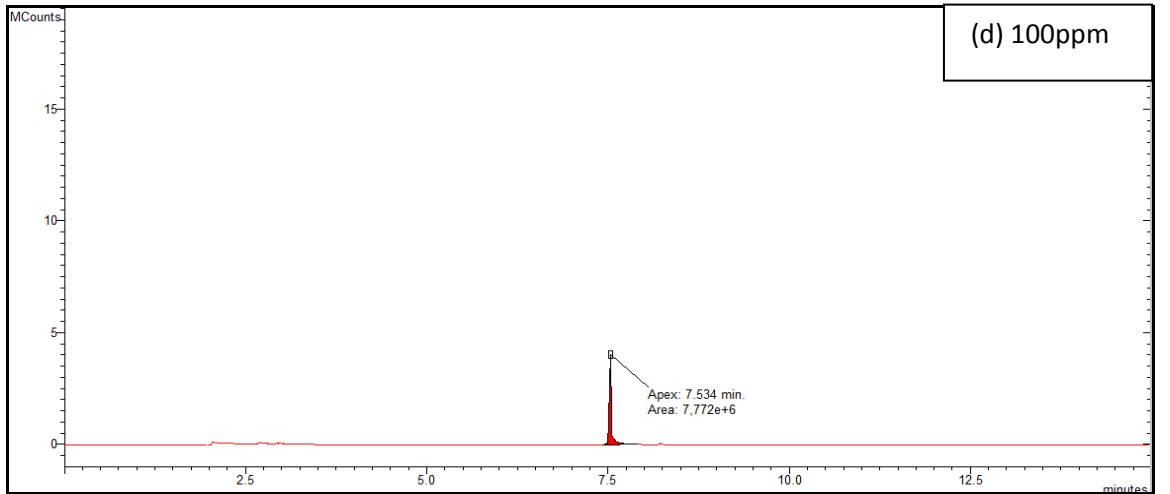


Şekil 3. 28. 500 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standardına ait GC kromatogramı





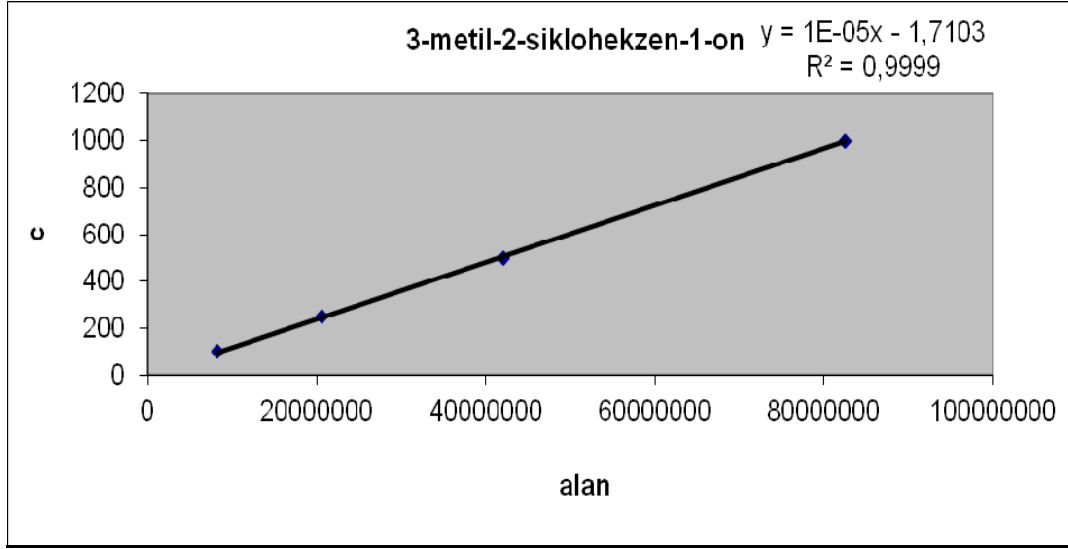
Şekil 3. 29. 250 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standardına ait GC kromatogramı



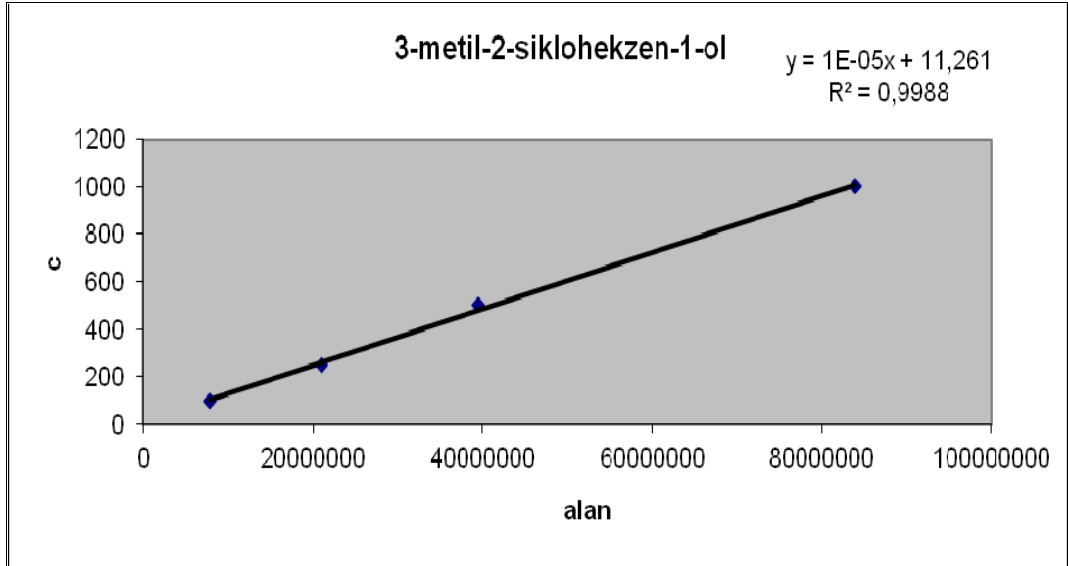
Şekil 3.30. 100 ppm'lik 3-metil-2-siklohekzen-1-ol standardına ait GC kromatogramı

Şekil 3.23-3.26 ve Şekil 3.27-3.30 daki GC kromatogramlarından yararlanılarak 3-metil 2-siklohekzen-1-on için alıkonma zamanı  $\sim 8,6$  dk, 3-metil 2-siklohekzen-1-ol için alıkonma zamanı  $\sim 7,6$  dak. olarak bulunmuştur. Aldehit ve ketonun kolondan çıkma süresi arasında (alıkonma zamanları arasında) yaklaşık 1 dak. vardır.

Standartların pik alanlarından yararlanılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. 3-metil-2-siklohekzen-1-on ve 3-metil-2-siklohekzen-1-ol için çizilen kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 3.31. ve Şekil 3.32. de gösterilmiştir.



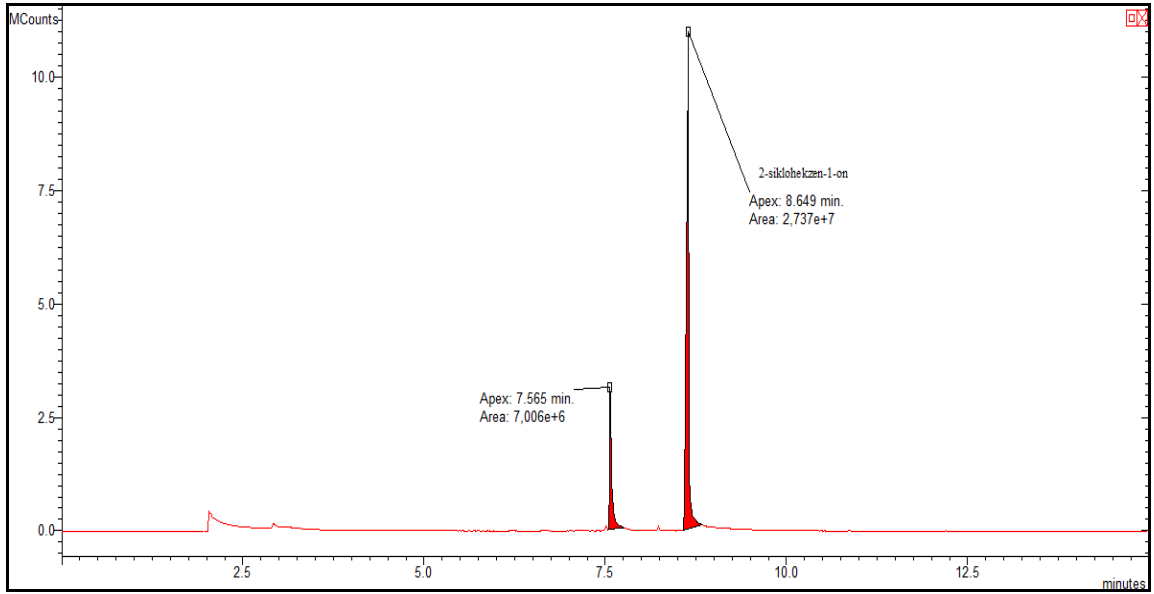
Şekil 3.31. 3-metil 2-sikloheksen-1-on için kalibrasyon eğrisi



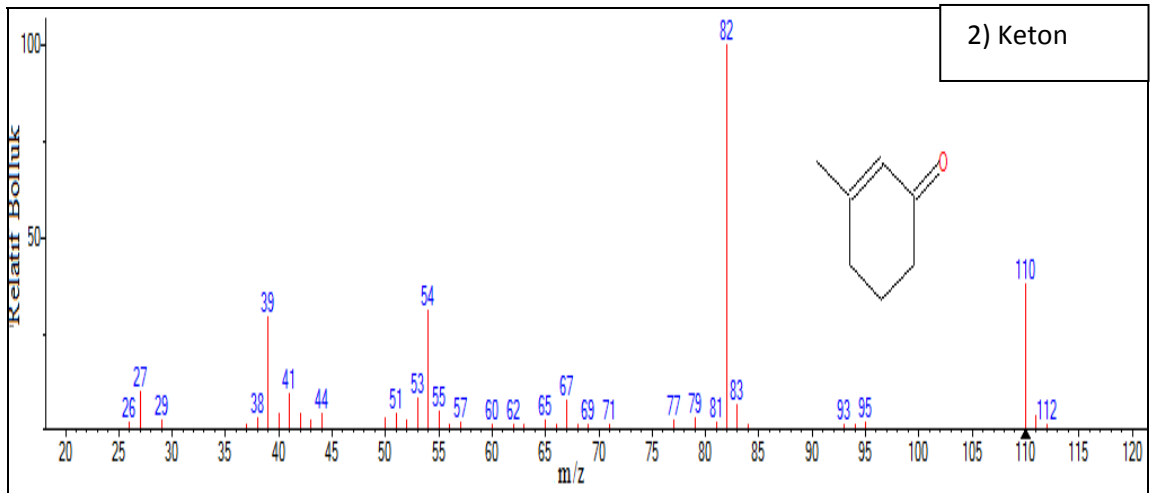
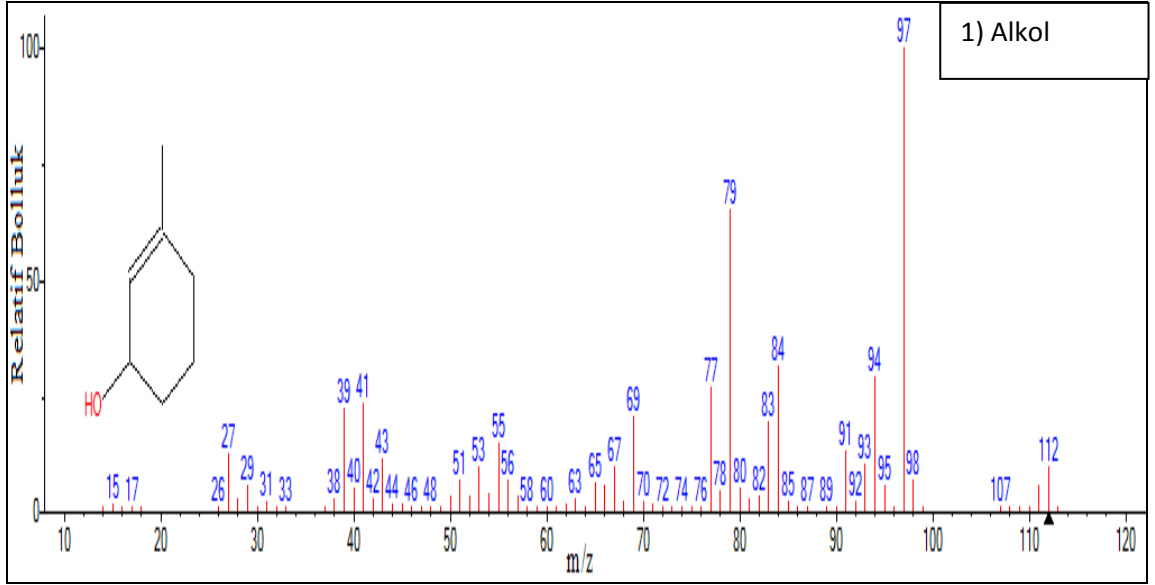
Şekil 3.32. 3-metil 2-sikloheksen-1-ol için kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon eğrilerinden yararlanılarak 3-metil-2-sikloheksen-1-ol ve 3-metil-2-sikloheksen-1-on'un herhangi bir zamanda reaksiyon çözeltisi içerisindeki konsantrasyonları kolaylıkla hesaplanmıştır. Yine standartların alıkonma zamanlarından yararlanılarak alkol ve keton için kalitatif tayinler yapılmıştır. Kalitatif olarak ikinci bir kontrol, NIST kütüphane verilerinden yararlanılarak yapılmıştır.

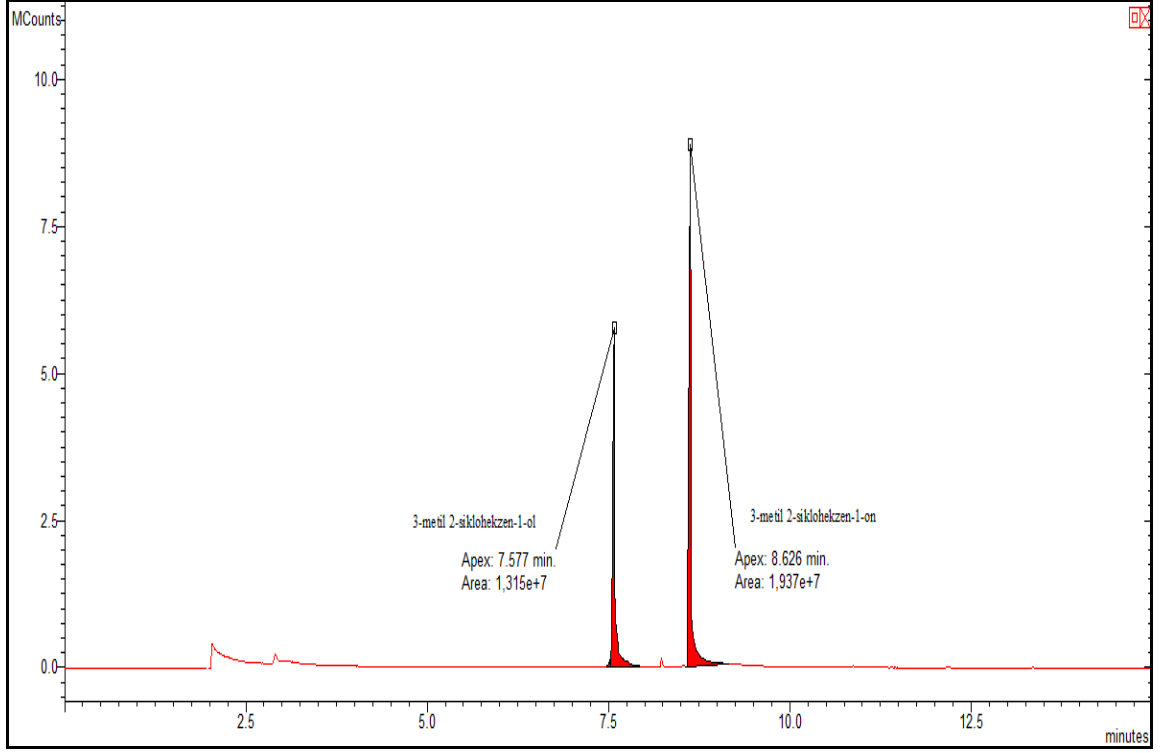
Şekil 3.33 ve Şekil 3.34 de sırasıyla 2 saatlik süre sonunda, reaksiyon karışımından alınarak analiz edilen numunelere ait GC kromatogramı ve MS spektrumları, Şekil 3.35 ve Şekil 3.36 da ise sırasıyla 4 saatlik süre sonunda, aynı reaksiyon karışımından alınarak analiz edilen numunelere ait GC kromatogramı ve MS spektrumları verilmiştir. (3-metil-2-siklohekzen-1-on için; 1, 3, 5, 6 ve 7 saatlik süreler sonunda reaksiyon karışımından alınarak analiz edilen numunelere ait GC kromatogramları EK-2’de verilmiştir.)



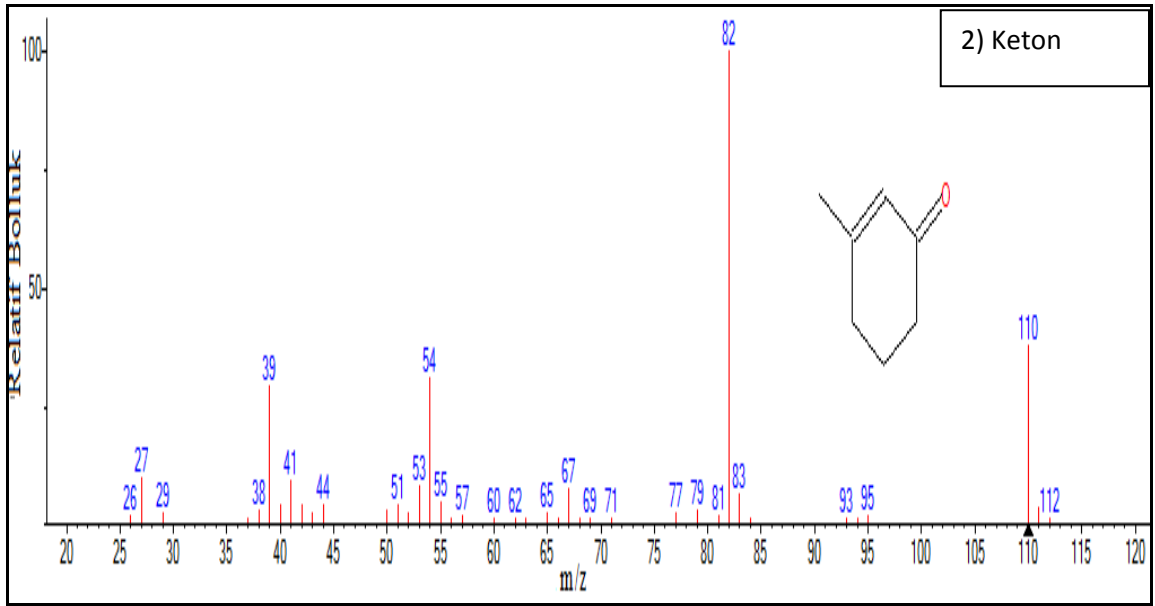
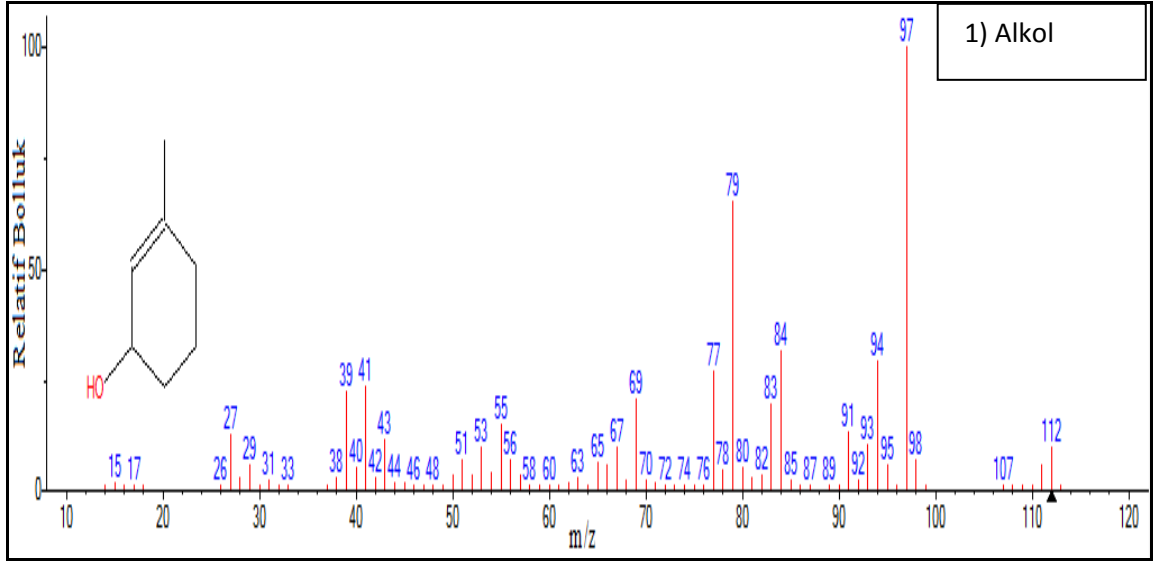
Şekil 3.33. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un  $B(OPr)_3$ -MCM-41 varlığında MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen piklere ait GC kromatogramı (2 saatlik süre sonunda)



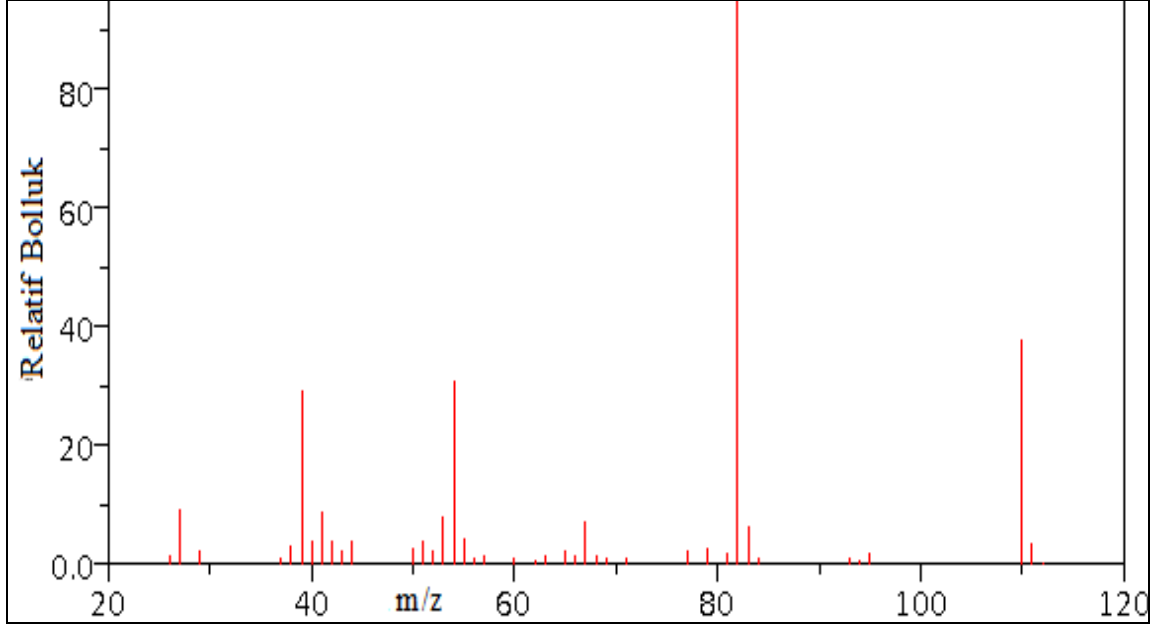
Şekil 3.34. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un  $B(OPr)_3$ -MCM-41 varlığında MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen piklere ait kütle kromatogramları 1) alkol 2 ) keton (2 saatlik süre sonunda)



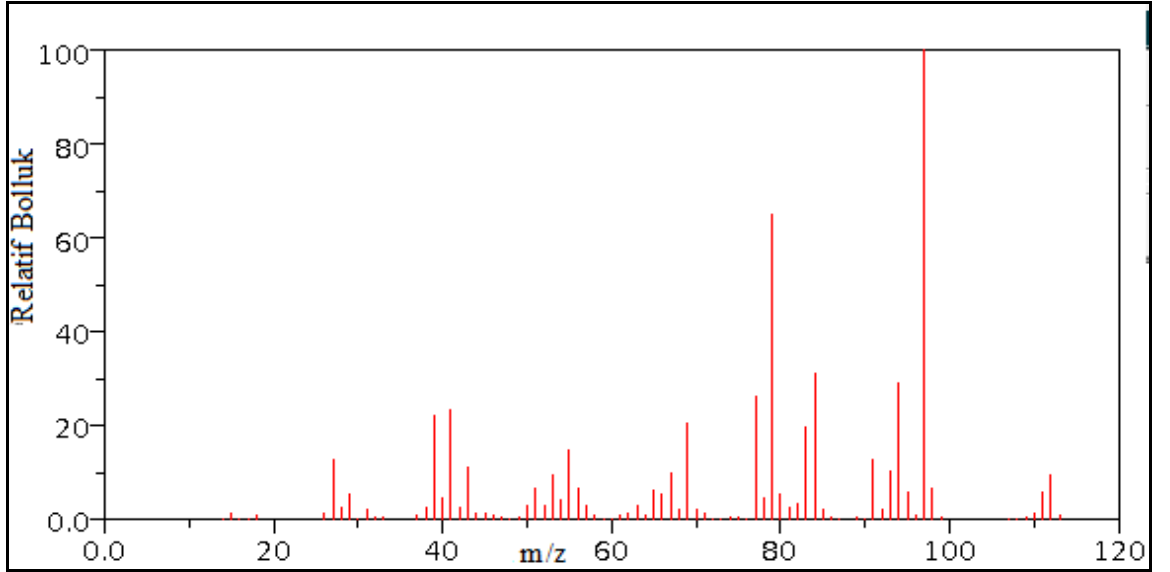
Şekil 3.35. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un  $B(OPr)_3$ -MCM-41 varlığında MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen piklere ait GC kromatogramı (4 saatlik süre sonunda)



Şekil 3.36. 3-metil-2-sikloheksen-1-on'un  $B(OPr)_3$ -MCMC-41 varlığında MPV indirgenme reaksiyonu sonucu elde edilen piklere ait kütle kromatogramları 1) alkol 2) keton (4 saatlik süre sonunda)



Şekil 3.37. 3-metil 2-siklohekzen-1-on'a ait kütle kromatogramı (NIST kütüphane datası)



Şekil 3.38. 3-metil 2-siklohekzen-1-ol'e ait kütle kromatogramı (NIST kütüphane datası)

Reaksiyon çözeltisinin 2. ve 4. saatin sonunda yapılan GC-MS analizi ile elde edilen kütle spektrumları, NIST kütüphanesi verileriyle (Bkz. Şekil 3.37, Şekil 3.38) ve standartlara ait kütle spektrumlarıyla karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmektedir. Buna göre, 3-metil-2-siklohekzen-1-on'un  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 varlığında indirgenmesiyle oluşan numunenin GC-MS analizi sonucu elde edilen Şekil 3.33.'deki GC-MS kromatogramı incelendiğinde (2 saatlik süre sonunda alınan numune) 7,565.

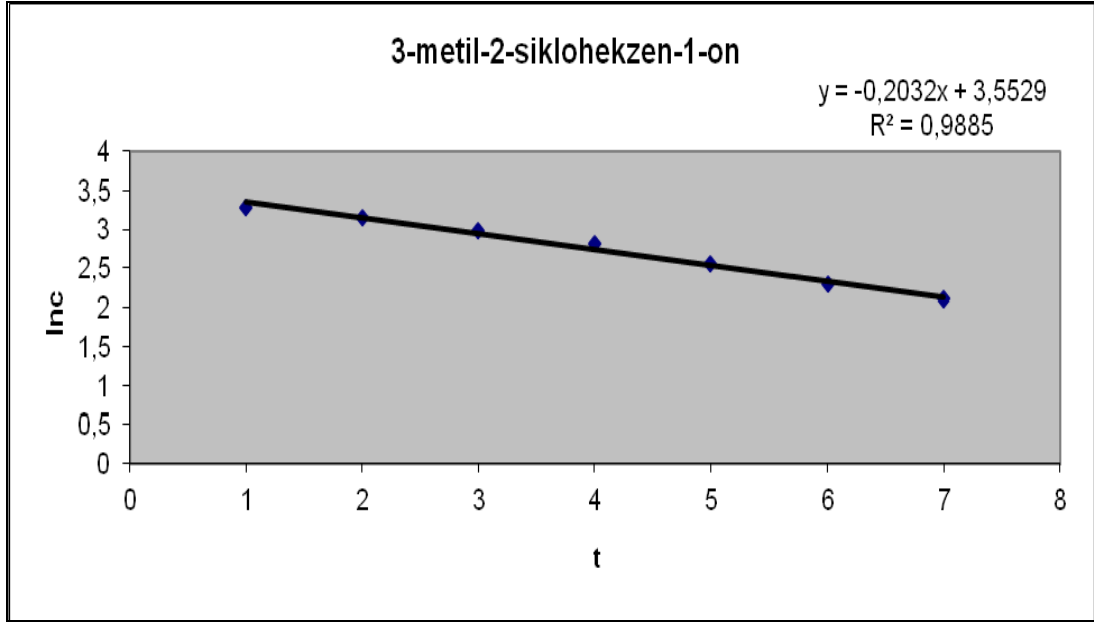
dakikada gözlenen pik 3-metil 2-siklohekzen-1-ol'e, 8,645. dakikada gözlenen pik 3-metil 2-siklohekzen-1-on'a ait piktir. Şekil 3.35.'deki GC-MS kromatogramı incelendiğinde (4 saatlik süre sonunda alınan numune) 7,577. dakikada gözlenen pik 3-metil 2-siklohekzen-1-ol'e, 8,626. dakikada gözlenen pik 3-metil-2-siklohekzen-1-on'a ait piktir.

Şekil 3.33. ve Şekil 3.35. deki GC kromatogramları karşılaştırıldığında, 4. saat sonunda reaksiyon karışımında, 3-metil-2-siklohekzen-1-ol konsantrasyonu artarken, 3-metil-2-siklohekzen-1-on konsantrasyonu azalmıştır. 2 ve 4 saatlik süreler sonunda yapılan GC-MS analizleri, 1'er saatlik sürelerde de aynen yapılmış, her saat dilimi için, indirgenen keton ve oluşan alkol verimleri hesaplanmıştır. Çizelge 3.10'da 3-metil-2-siklohekzen-1on' a ait t(saate), lnc ve c değerleri verilmiştir. lnc'nin t'ye karşı çizilen grafiğinden (Bkz. Şekil 3.39) 3-metil-2-siklohekzen-1on için k (hız sabiti) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.10. 3-metil-2-siklohekzen-1-on'a ait t, lnc ve c değerleri

<b>c</b>	<b>lnc</b>	<b>t (saat)</b>
26,45	3,28	1
23,46	3,16	2
19,68	2,98	3
16,61	2,81	4
12,87	2,55	5
10,02	2,3	6
8,3	2,1	7





Şekil 3.39. 3-metil-2-sikloheksen-1-on'a ait ln(c)'ye karşı t grafiği.

3-metil-2-sikloheksen-1-on'un indirgenme süresi 7 saat olarak belirlenmiş ve %72,38 verimle 3-metil 2-sikloheksen-1-ol'e indirgendiği bulunmuştur.

3-metil-2-sikloheksen-1-on için k (hız sabiti) = 0,2032 sa<sup>-1</sup> ( 3,389x10<sup>-3</sup>dk<sup>-1</sup> )

Yapılan tüm kalitatif ve kantitatif analizler, eksiksiz olarak gerek homojen katalizörler gerekse heterojen katalizör varlığında, seçilen tüm karbonil bileşikleri için aynen uygulanmıştır.

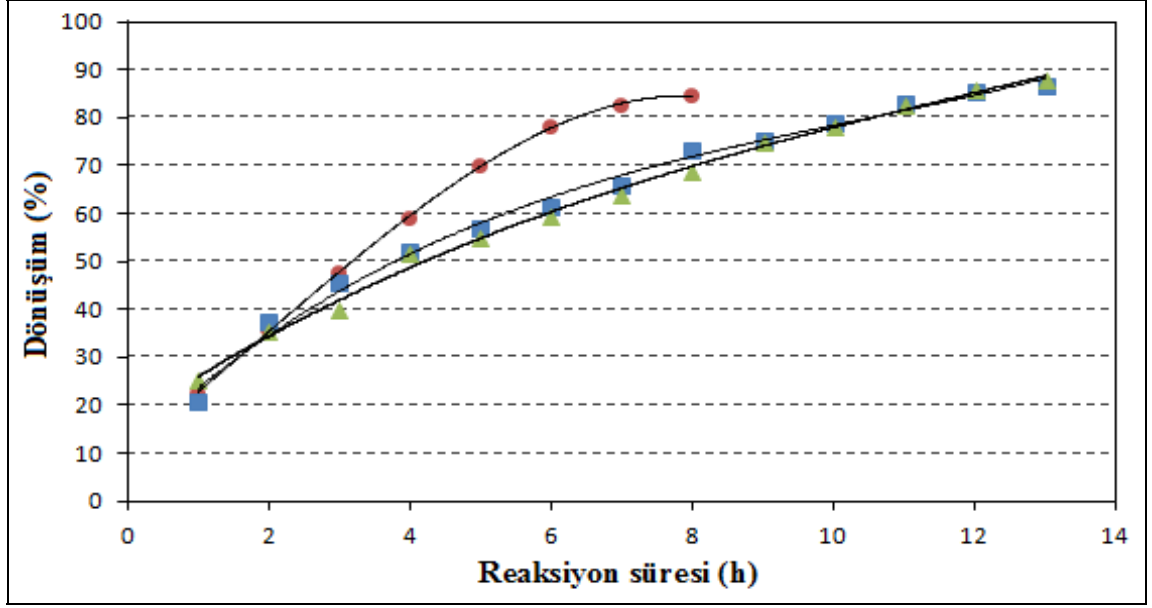
### 3.6. Heterojen B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 ve homojen B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve B(OEt)<sub>3</sub> katalizörleri varlığında α, β-doymamış aldehit ve ketonların tekabül eden allilik alkollere MPV indirgenme reaksiyonlarının karşılaştırılması

B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve B(OEt)<sub>3</sub> katalizörleri homojen fazda aldehit ve ketonların kimyasal olarak seçimli MPV indirgenme reaksiyonları için oldukça iyi katalizörler olarak bulunmuşlardır. Özellikle B(OEt)<sub>3</sub> varlığında gerçekleşen indirgenme reaksiyonları ile B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>'e kıyasla daha yüksek alkol verimleri ve daha büyük hız sabitleri gözlenmiştir.

Homojen fazda gerçekleşen indirgenme reaksiyonları oda koşullarında gerçekleşirken, heterojen  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü varlığında MPV indirgenme reaksiyonları 80 °C'de gerçekleşmiştir. Çizelge 3.11'e bakıldığında, her iki katalizör türü varlığında gerçekleşen indirgenme reaksiyonları için tekabül eden ürün alkollere dönüşüm verimlerinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu durum homojen fazda katalizlenen reaksiyonlarda, katalizör ve reaktiflerin aynı fazda olması ile reaktiflere ulaşımın kolaylaşması, bundan dolayı daha iyi aktivite sağlanırken, daha ılımlı reaksiyon koşullarının gerekmesi ile açıklanabilir.

Çizelge 3. 11. den görüldüğü gibi, heterojen  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü varlığında MPV indirgenme reaksiyonları daha kısa sürelerde gerçekleşirken, her bir karbonil bileşiği için elde edilen hız sabitleri de daha büyüktür. Homojen bor alkoksit bileşikleri varlığında MPV indirgenme reaksiyonlarının daha uzun sürelerde gerçekleşmesinin önemli bir nedeni, homojen alkoksitlerin kendiliğinden birleşmesi (self association)'dir. Bu olay genel olarak metal merkezin Lewis asiditesini düşürürken, ulaşılabilir serbest koordinasyon sitelerinin sayısını da azaltır (Bruyn vd 2002). Bor tri-izopropoksit'in MCM-41 üzerine aşılması ulaşılabilir bor merkezlerinin sayısını artırır, bunun yanı sıra, MCM-41'in hekzagonal gözenek yapısı, reaktantların bor merkezine kolay ulaşabilmesine izin verir, böylece reaksiyon hızı artarken indirgenme süresi belirgin olarak azalır.

Heterojen  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 ve homojen bor alkoksit katalizörlerinin katalitik aktivitelerini karşılaştırmak üzere, sinnemaldehit için zaman ile dönüşümün değişimi Şekil 3.40. da verilmiştir. Şekil 3.40. da görüldüğü gibi sinnemaldehit'in MPV indirgenmesi için  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 heterojen katalizörünün katalitik aktivitesi homojen bor alkoksit katalizörleri ile hemen hemen aynıdır. Buna ilaveten,  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 katalizörü ile indirgenmiş reaksiyon süresi de oldukça ilgi çekicidir.

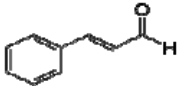
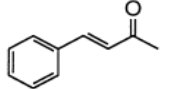
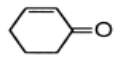
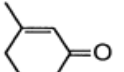
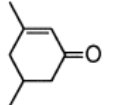
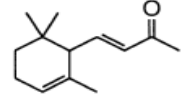
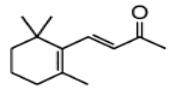


Şekil 3.40. Sınnamaldehyit için zaman ile dönüşümün değışimi. Koşullar: (●) 500mg B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü, 200 mmol <sup>i</sup>PrOH, 30 mmol sınnemaldehit; (■) 10 mmol B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>, 30 mmol <sup>i</sup>PrOH, 30 mmol sınnemaldehit ve (▲) 10 mmol B(OEt)<sub>3</sub>, 30 mmol EtOH, 30 mmol sınnemaldehit.

İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında aranan en önemli özelliklerden birisi kimyasal olarak seçimliliğın olmasıdır. Homojen bor alkoksit katalizörleri varlığında gerçekleşen indirgenme reaksiyonlarında görülen kimyasal seçimlilik, heterojen katalizör varlığında da aynen korunmuştur. C=C çifte bağları inaktif olarak kalırken, C=O bağları alkol fonksiyonuna dönüşmüştür. Çizelge 3. 11. den görüldüğü gibi, heterojen katalizörler varlığında, α,β-doymamış aldehit ve ketonlar yüksek verimlerde tekabül eden allilik alkollere dönüşmüştür.

Homojen katalizörlerin yeniden kullanılabilirliğinin olmaması endüstriyel uygulamalarının sınırlı olmasına yol açar. Heterojen katalizörün yeniden kullanılabilirliği gibi göz ardı edilemeyen avantajıda düşünülüğünde, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü şüphesiz homojen bor alkoksit katalizörlerine göre endüstriyel kullanım amacıyla çok daha avantajlıdır.

Çizelge 3.11. Heterojen B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41, homojen B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve B(OEt)<sub>3</sub> katalizörleri varlığında çeşitli α,β- doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenmesi sonucu elde edilen alkol verimleri, reaksiyon süreleri ve hız sabitleri

Entry	Bileşik	Reaksiyon süresi			Alkol verimi (%)			kx10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )		
		B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 <sup>a</sup>	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	B(OEt) <sub>3</sub>	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 <sup>a</sup>	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	B(OEt) <sub>3</sub>	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> -MCM-41 <sup>a</sup>	B(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	B(OEt) <sub>3</sub>
1.	 Sinnemaldehyd	8	13	13	84,53	86,8	87,9	4,137	2,43	2,487
2.	 Benzalaseton	9	14	14	82,66	86,5	87	3,403	2,258	2,318
3.	 2-sikloheksen-1-on	6	9	9	87,03	88,7	89,5	6,152	4,155	4,278
4.	 3-metil-2-sikloheksen-1-on	7	10	10	72,30	73,6	74,8	3,389	2,41	2,553
5.	 3,5-dimetil-2-sikloheksen-1-on	7	10	10	59,2	62,6	64,8	2,492	1,775	1,883
6.	 α-ionon	9	13	13	81,4	83,5	86,5	3,397	2,175	2,268
7.	 β-ionon	9	13	13	77,1	80,2	83,4	3,038	2,032	2,196

<sup>[a]</sup> Reaksiyon koşulları: 30 mmol substrat, 200 mmol 2-propanol, 500 mg katalizör, reaksiyon sıcaklığı: 80 °C

### 3.7. GC-MS verilerinden yararlanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yapılması, MPV indirgenme kinetiğinin çalışılması

Homojen ve heterojen katalizörler varlığında, seçilen karbonil bileşiklerinin MPV indirgenme reaksiyon kinetiği GC-MS ile izlenmiştir. Bölüm 3.5’de B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü varlığında 3-metil-2-siklohekzen-1-on için, indirgenme kinetiğinin çalışılması, kalitatif ve kantitatif analizlerin yapılması ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Aynı analizler, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve B(OEt)<sub>3</sub> homojen katalizörleri ve B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörü varlığında seçilen aldehit ve ketonlar için yapılmıştır. Öncelikle farklı konsantrasyonlarda hazırlanan standartlardan yararlanılarak her bir karbonil bileşiğine ve indirgenme ürünü olana alkole ait alıkonma zamanları bulunmuş (Bkz. Çizelge 3.12), yine piklerin altında kalan alanlardan yararlanılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir.

Kalibrasyon eğrileri ve alıkonma zamanlarından yararlanılarak her bir aldehit ve ketonun indirgenme kinetiği çalışılmıştır. Her bir karbonil bileşiği için, lnc’ye karşı t grafiği çizilerek hız sabitleri (k) hesaplanmıştır. EK-1 de B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü varlığında indirgenme kinetiği çalışılan  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış aldehit ve ketonlar için çizilen lnc’ye karşı t grafikleri verilmiştir.

Çizelge 3.12. MPV indirgenme reaksiyonu çalışılan karbonil bileşiklerine ve indirgenme ürünü olan alkollere ait alıkonma zamanları

Entry	Aldehit/Keton	Alıkonma zamanı (dk)	İndirgenme ürünü alkol	Alıkonma zamanı (dk)
1	1-hekzanal	3,7	1-hekzanol	5,7
2	1-pentanal	3,5	1-pentanol	3,3
3	2-pentanon	8,4	2-pentanol	7,6
4	2-butanon	7,7	2-butanol	5,7
5	siklopentanon	3,8	siklopentanol	3,2

6	citral (geranial)	11,3	geraniol	11,1
7	citral (neral)	11,0	nerol	10,8
8	3-metil-2-bütenal	3,6	3-metil-2-bütenol	3,4
9	2-sikloheksen-1-on	6,4	2-sikloheksen-1-ol	5,8
10	3-metil-2-sikloheksen-1-on	8,6	3-metil-2-sikloheksen-1-ol	7,6
11	3,5-dimetil-2-sikloheksen-1-on	9,6	3,5-dimetil-2-sikloheksen-1-ol	8,7
12	<i>Trans</i> -4-fenil-3-büten-2-on (benzaseton)	11,6	<i>Trans</i> -4-fenil-3-büten-2-ol	10,8
13	sinnemaldehit	10,9	sinnemalkol	11,2
14	$\beta$ -ionon	12,5	$\beta$ -ionol	11,9
15	$\alpha$ -ionon	12,1	$\alpha$ -ionol	11,6
16	salisilaldehit	8,7	salisilalkol	10,7
17	asetofenon	9,1	-	-
18	benzaldehit	7,5	-	-
19	2-klorobenzaldehit	9,8	-	-
20	4-nitro-asetofenon	13,2	-	-

#### 4. SONUÇ

1.  $B(O^iPr)_3$  ve  $B(OEt)_3$  katalizörlerinin homojen reaksiyon koşullarında süstitüe, aromatik, siklik, doymamış aldehit ve ketonların MPV indirgenme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri çalışılmıştır.
2. Lewis asitleri olan  $B(O^iPr)_3$  ve  $B(OEt)_3$  literatür ile uyumlu olarak farklı alifatik aldehit ve ketonların indirgenmesini yüksek verimlerde katalizlemişlerdir. Aromatik aldehit ve ketonlar ise bor alkoksit katalizörleri varlığında indirgenmeden kalmıştır. Bu da bor alkoksitlerin alifatik aldehit ve ketonlara seçimli olduğunu göstermiştir.
3. Literatür ile uyumlu olarak, homojen reaksiyon ortamında, bor alkoksitlerin alifatik aldehit ve ketonları 6 üyeli siklik geçiş durumu üzerinden MPV mekanizması ile indirgediği önerilmiştir.
4. Bor alkoksitleri heterojen hale getirmek üzere uygun bir destek yüzey olarak “MCM-41” seçilmiştir.
5. Düzenli gözenek yapısına sahip, silisli materyal “MCM-41” hazırlanmış ve farklı teknikler kullanılarak (FTIR spektroskopisi, XRD, TEM, SEM,  $^{13}C$  NMR,  $^{29}Si$  NMR,  $^{11}B$  NMR ve  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ) analiz edilmiştir.
6. Literatürde ilk kez, Bor tri-izopropoksit’in  $B(O^iPr)_3$  düzenli gözenek yapısına sahip mezogözenekli materyal “MCM-41” üzerine aşılması ile “ $B(O^iPr)_3$ -MCM-41” olarak ifade edilen yeni bir heterojen katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41 heterojen katalizörünün yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve  $B(O^iPr)_3$ ’in MCM-41 desteği üzerine aşılması sonucu yapının aydınlatılması için  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, FTIR spektroskopisi, ICP-OES, XRD, TEM, SEM, SEM/EDX,  $^{13}C$  NMR,  $^{29}Si$  NMR ve  $^{11}B$  NMR teknikleri kullanılmıştır.
7.  $B(O^iPr)_3$ -MCM-41’in heterojen katalizör olarak katalitik aktivitesini incelemek üzere indirgenmesi zor olan farklı doymamış aldehit ve ketonlar seçilmiş, tekabül eden allilik alkollere indirgenme reaksiyonu çalışılmıştır.

8. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında ve indirgen olarak uygun bir alkol'ün kullanılması ile yeni hazırlanan materyal "B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41" farklı doymamış aldehit ve ketonların, 2-siklohekzen-1-on, 3-metil-2-siklohekzen-1-on, 3,5-dimetil-2-siklohekzen-1-on, α-ionon, β-ionon, sinnemaldehit ve benzaaseton, tekabül eden allilik alkollere kimyasal olarak seçimli indirgenmesini katalizlemiştir.

9. Her ne kadar C=C bağları etkilenmeksizin, C=O bağlarının indirgenmesi oldukça zor olsa da, yapılan çalışmada B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü varlığında seçilen karbonil bileşiklerinin C=O bağları kolaylıkla indirgenmiştir.

10. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün alifatik aldehit ve ketonları "MPV mekanizması" ile indirgediği önerilmiştir.

11. Dikkati çekecek bir şekilde, α-ionon ve β-ionon'un sadece enon grubundaki C=C çifte bağı değil, ayrıca endosiklik C=C bağlarında tamamiyle etkilenmeden kalmıştır. α, β-doymamış aldehit ve ketonların tekabül eden allilik alkollere dönüşüm verimi %59,2-87,03 aralığında, 6-9 saatlik reaksiyon süreleride değişmiştir.

12. MCM-41 tipi materyallerde gözenekler büyük moleküllerin ulaşmasına izin verdiğinden dolayı, 2-siklohekzen-1-on, 3-metil-2-siklohekzen-1-on, 3,5-dimetil-2-siklohekzen-1-on, α-ionon, β-ionon, sinnemaldehit ve benzaaseton gibi kompleks moleküller oldukça iyi verimlerle ve seçimliliklerde tekabül eden alkollere indirgenmiştir.

13. Mezogözenekli destek materyal, MCM-41, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> MPV katalizörünün dispersiyonunu oldukça iyi sağlamış ve bu da katalitik aktiviteyi arttırmıştır. Her ne kadar doymamış ketonların kimyasal olarak seçimli indirgenmesi zor olsa da, bu çalışmada yüksek verimlerde tekabül eden allilik alkollere indirgenmişlerdir.



14. Tüm MPV indirgenme reaksiyonlarının birinci-mertebe kinetiğini takip ettiği bulunmuştur.

15. B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 heterojen katalizörünün 6 kez yeniden kullanılabilirliği olduğu bulunmuştur.

16. Homojen fazda B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> ve B(OEt)<sub>3</sub> katalizörleri varlığında gerçekleşen MPV indirgenme reaksiyonları ile B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 varlığında gerçekleşen MPV indirgenme reaksiyonları karşılaştırıldığında, C=C çifte bağının korunarak C=O çifte bağının indirgenmesi ortak olmakla beraber, heterojen katalizör kullanıldığında, daha kısa reaksiyon süreleri ve daha büyük “k” hız sabiti değerleri elde edilmiştir. Heterojen katalizörün avantajları düşünüldüğünde, hazırlanan heterojen katalizörün homojen bor alkoksit katalizörlerine göre daha üstün olduğu söylenilebilir.

17. Sonuç olarak, ilk defa, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> aşılınmış MCM-41 katalizörü çeşitli  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehit ve ketonların kimyasal olarak seçimli indirgenmesi için önerilmiştir. Katalizör, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41, oldukça seçimlidir ve seçimlilik 97-100% arasındadır. Verim ve reaksiyon süresi oldukça heyecan vericidir. Ayrıca heterojen B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü yeniden kullanılabilme ve reaksiyon karışımından ayrılabilme avantajlarını sunmuştur.

Yapılan çalışmada literatüre yeni bir hibrit materyal kazandırılması yanında, endüstride de uygulanabilirliği olan yeni bir katalizör kazandırılmıştır. Bu yeni hibrit materyal ile, daha ileri çalışmalar ve denemeler yapılabilir. Katalizör’ün çalışma koşulları optimize edilerek daha yüksek verim alınması sağlanabilir. Diğer aromatik ve özellikle süstitüe karbonil bileşiklerinin bu katalizör varlığında indirgenme reaksiyonları hatta oksidasyon reaksiyonları da çalışılabilir. MCM-41 materyali gerçekten pratik bir yöntemle hazırlanmış ve ileri teknikler kullanılarak oldukça iyi bir şekilde karakterize edilmiştir. Hazırlanan MCM-41 materyali destek olarak kullanılarak farklı tür heterojen katalizörler hazırlanıp etkinlikleri çalışılabilir. Bu kapsamda çalışma konusunun oldukça geniş olduğu düşünülmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- ADJDIR, M., ALI-DAHMANE, T. and WEIDLER, P.G. 2009. The Structural Comparison between Al-MCM-41 and B-MCM-41. *Comptes Rendus Chimie*, 12:793–800.
- ANWANDER, R., RUNTE, O., EPPINGER, J., GERSTBERGER, G., HERDTWECK, E. and SPIEGLER, M. 1998. Synthesis and structural characterisation of rare earth bis (dimethylsilyl)amides and their surface organometallic chemistry on mesoporous MCM-41. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 5:847-858.
- ARAMENDIA, M.A., BORAU, V., JIMENEZ, C., MARINAS, J.M., RUIZ, J.R. and URBANO, F.J. 2001. Catalytic transfer hydrogenation of citral on calcined layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General*, 206: 95–101
- BAILEY, J.E., BOHNET, M. and BRINKER, J. 2000, Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, ed: Bohnet M., 6th edition, Wiley-VCH
- BAUER, K., GARBE, D. and SURBURG, H. 1997, Common Fragrance and Flavor Materials, Wiley-VCH, Weinheim
- BAUER, K., GARBE, L. and GERHERTZ, W., Editor, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A11 VCH, Weinheim (1988), p. 185.
- BAEZA-BACHILLER, B.; RODRIQUEZ-RAMOS, L. and GUERRERO RUIZ, A. 2001. Influence of Mg and Ce addition to ruthenium based catalysts used in the selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ - unsaturated aldehydes. *Applied Catalysis A: General*, 205:227-237.
- BECK, J.S., KRESGE, C.T., LEONOWICZ, M.E., ROTH, W.J. and VARTULI, J.C. 1992b. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by Liquid Crystal Templating Mechanism. *Nature*, 359:710-712.
- BECK, J.S., VARTULI, J.C., ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C.T., SCHMITT, K.D., CHU, C.T-W, OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W., McCULLEN, S.B., HIGGINS, J.B. and SCHLENKER, J.L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. 1992a. *Journal of American Chemical Society*, 114: 10834-10843.
- BRUYN, M. De., LIMBOURG, M., DENAYER, J., BARON, G. V., PARVULESCU, V., GROBET, P. J., VOS, D. E. D. and JACOBS, P. A. 2003. Mesoporous Zr and Hf catalysts for chemoselective MPV reductions of unsaturated ketones. *Applied Catalysis A: General*, 254:189–201.

- BRUYN, M. De., DE VOS, D.E. and JACOBS, P.A. 2002. Chemoselective Hydrogen Transfer Reduction of Unsaturated Ketones to Allylic Alcohols with Solid Zr and Hf Catalysts. *Advanced Synthesis Catalysis*. 2002, 344:1120-1125
- BLACKMOND, D.G., OUKACI, R., BLANC and B., GALLEZOT, P. 1991. Geometric and electronic effects in the selective hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes over zeolite-supported metals. *Journal of Catalysis*, 131:401-411.
- CHA, J.S. and PARK, J. H. 2002. Reaction of Aldehydes and Ketones with Boron Triisopropoxide. The Meerwein—Ponndorf—Verley Type Reduction of Boron Alkoxides. Part 1. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23:1051-1052.
- CHEN, L.Y., JAENICKE, S. and CHUAH, G.K. 1997. Thermal and Hydrothermal Stability of Framework-Substituted MCM-41 Mesoporous Materials. *Microporous Material*, 12: 323-330.
- CHRISTOFFEL, E.G. 1989. Laboratory Studies of Heterogenous Catalytic Processes. Amsterdam: Elsevier Science Publisher.
- CHIOLA, V., RITSKO, J.E. and VANDERPOOL, C.D. 1971. *Process For Producing Low Bulk Density Silica*. U.S. Patent 3,556,725.
- CHUAH, G. K., JAENICKE, S., ZHU, Y. Z. and LIU, S. H. 2006. Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts. *Current Organic Chemistry*, 10:1639-1654
- CREYGTON, E. J., GANESHIE, S. D., DOWNING, R. S. and VAN BEKKUM, H. 1997. Stereoselective Meerwein-Ponndorf-Verley and oppenauer reactions catalysed by zeolite BEA. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 115: 457-472.
- CORMA, A. 1997a. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, 97: 2373-2419.
- CORMA, A. 1997b. Solid Acid Catalysts. *Solid State and Materials Science*, 2: 63-75.
- CORMA, A., DOMINE, M.E., NEMETH, L. and VALENCIA, S. 2002. Al-free Sn-Beta zeolite as a catalyst for the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein–Ponndorf–Verley reaction). *J. Am. Chem. Soc.* 124:3194–3195.
- COX, P.A. 2004, Inorganic Chemistry, 2nd Edition, Taylor & Francis, ISBN 1-85996-289-0.
- CREYGHTON, E.J., HUSKENS, J., VAN DER WAAL, J.C. and VAN BEKKUM, H., 1997. In Heterogeneous catalysis and fine chemicals IV; BLASER, H.U., BAIKER, A., . Elsevier, Amsterdam, 531.

- DELBECQ, F. and SAUTET, P. 2002. Competitive C=C and C=O adsorption of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: A Theoretical approach. *Journal of Catalysis*, 152:217-236.
- DE GRAAUW, C. F., PETERS, J. A., VAN BEKKUM., H. and HUSKENS. J.1994. Meerwein-Ponndorf-Verley reductions and Oppenauer oxidations: an integrated approach. *Synthesis*, 10: 1007-1017.
- GALLEZOT, P.1997. in Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol.5, (ed: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley- VCH, Weinheim, p. 2209.
- GRAHAM, T.W. 1996. Organic Chemistry. University of South Florida, United States of America, 466 pp
- GEMAL, A.L. and LUCHE, J.L. 1981. Lanthanides in Organic Synthesis. The Reduction of Enones by Borohydride in the Presence of Lanthanoid Chlorides: Synthetic and Mechanistic Aspects. *Journal of American Chemical Society*, 103:5454-5459.
- GREENWOOD, N. N. And EARNSHAW, A. 1997. *Chemistry of the Elements*, 2nd, Oxford: Butterworth-Heinemann.
- FLEETING, A.K., O'BRIEN, P., JONES, C.A., OTWAY, J.D., WHITE, J.P.A. and WILLIAMS, J.D. 1999. Zirconium mixed ligand isopropoxide /aminoalkoxide complexes : crystal structures of  $[\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)^6(\text{L})_2]$  and  $[\text{Zr}_2(\text{OBU}^+)_3(\text{bdmap})_4^-(\text{OH})]$  {where L=dmap, 1-dimethyl aminopropan-2-olate and bdmap, 1,1-bis(dimethylamino) propan-2- olate}. *Journal of Chemical Society*, 2853-2859.
- FURNISS, B.S., HANNAFORD, A.J., SMITH, P.W.G. and TATCHELL, A.R. 1989. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. Bath Pres, Great Britain, 418pp.
- GEMAL, A. L. and LUCHE, J. L. 1981. Lanthanoids in Organic Synthesis. 6. The Reduction of  $\alpha$ -Enones by Sodium Borohydride in the Presence of Lanthanoid Chlorides: Synthetic and Mechanistic Aspects. *Journal of American Chemical Society*, 103, 5454-5459.
- HAYES, K. and DRAKE, G. 1950. The reduction of some aliphatic beta-amino aldehydes. *Journal of Organic Chemistry*, 15:873-876.
- ISHII, Y., NAKANO, T., INADA, A., KISHIGAMI, Y., SAKURAI, K. and OGAWA, M.1986. Meerwein-Ponndorf-Verley Type Reduction Of Ketones and Oppenauer Type Oxidation Of Alcohols Under The Influence Of bis(cyclopentadienyl) zirconium dihydride, CP2ZRH2, *Journal of Organic Chemistry*, 51 (2): 240-242.

- INADA, K., SHIBAGAKI, M., NAKANISHI, Y. and MATSUSHITA, H. 1993. The Catalytic Reduction of Aldehydes and Ketones with 2-Propanol over Silica-Supported Zirconium Catalyst, *Chemistry Letters*, 10:1795-1798.
- JEMPTY, T. C., GOGINS, K. A. Z., MAZUR, Y. and MILLER, L. L. 1981. FeCl<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Reacts as Oxidant or Lewis Acid with Phenol Ethers. *Journal of Organic Chemistry*, 46:4545-4551
- KHEDHER, I. and GHORBEL, A. 2010. The oxidation of sulfide to sulfoxide on Ti-complex/MCM-41 catalyst. *Journal of Porous Materials*, 17: 501-507.
- KRESGE, C.T., VARTULI, J.C, ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E, BECK, J.S., SCHIMITT, K.D., CHU, C.T.W., OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W., MCCULLEN, S.B, HIGGINS, J.B. and SCHLENKER, J.L. 1992a. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of American Chemical Society*, 114:10834-10843.
- KRESGE C.T., LEONOWICZ, M.E., ROTH, W.J., VARTADI, J.C. and BECK, J.S. 1992b. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359:710-712
- KOSSLICK, H., LISCHKE, G., WALTHER, G., STOREK, W., MARTIN, A. and FRICKE, R. PHYSICO. 1997. Chemical and Catalytic Properties of Al-, Ga-, And Fe- Substituted Mesoporous Materials Related to MCM-41. *Microporous Material*, 9:13-33.
- KNAUER, B. and KROHN, K. 1995. A reinvestigation of the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction A highly efficient variation using zirconium catalysts, *Liebigs Annalen*, 4:677-683.
- KLOMP, D., MASCHMEYER, T., HANEFELD, U. and PETERS, J.A. 2004. Mechanism of homogeneously and heterogeneously catalysed Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer reactions for the racemisation of secondary alcohols. *Chemistry-A European Journal*, 10:2088-2093.
- KUMBHAR, P.S., VALENTE, J.S., LOPEZ, J. and FIGUERAS, F. 1998. Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of carbonyl compounds catalysed by Mg-Al hydrotalcite. *Chemical Communications*, 535-536
- KINSKI, I., GIES, H. and MARLOW, F. 1997. Ordered and disordered pNA molecules in mesoporous MCM-41. *Zeolites*, 19: 375-381.
- LAUGHLIN, R.B. and JOANNOPOULOS, J.D. 1977. Phonons in amorphous silica. *Physical Review B*. 16: 2942-2952.

- LAXMI, Y.R.S. and BACKVALL, J. E. 2000. Mechanistic studies on ruthenium-catalyzed hydrogen transfer reactions. *Chemical Communications*, 7: 611-612.
- LEYRIT, P., MCGILL, C., QUIGNARD, F. and CHOPLIN, A. 1996. A novel heterogeneous molecular catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions. *Journal of Molecular Catalysis. A General*, 112: 395-400.
- LIU, S.H., JAENICKE, S. and CHUAH, G.K. 2002. Hydrous zirconia as a selective catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of cinnamaldehyde. *Journal of Catalysis*, 206:321-330.
- LOPEZ, J., VALENTE, J.S., CLACENS, J.M. and FIGUERA, F. 2002. Hydrogen Transfer Reduction of 4-tert-Butylcyclohexanone and Aldol Condensation of Benzaldehyde with Acetophenone on Basic Solids *Journal of Catalysis*. 208: 30-37.
- MARCH, J. 1992. *Advanced Organic Chemistry*. John Wiley&Sons, New York, 1206pp.
- MEERWEIN, H. and SCHMIDT, R., 1925, Einneues verfahren zur reduktion von aldehyden und ketonen. *Justus Liebigs Ann.Chem*, 39:221-238.
- MOREY, M.S., STUCKY, G. D., SCHWARZ, S. and FROBA, M. 1999. Isomorphic substitution and postsynthesis incorporation of zirconium into MCM-48 mesoporous silica. *Journal of Physical Chemistry A*, 103: 2037 –2041.
- McKILLOP, A. and YOUNG, D. W. 1979. Organic-Synthesis Using Supported Reagents. *Synthesis*, 6: 401-422.
- NAKANO, T., UMANO, S., KINO, Y., ISHII, Y. and OGAWA, M. 1988. Meerwein-Ponndorf-Verley-type reduction of dicarbonyl compounds to hydroxy carbonyl compounds and .alpha.,.beta.-unsaturated carbonyl compounds to allylic alcohols catalyzed by zirconocene and hafnocene complexes. *Journal of Organic Chemistry*, 53:3752-3757.
- NAMY, J. L., SOUPPE, J., COLLIN, J. and KAGAN, H. B. 1984. New preparations of lanthanide alkoxides and their catalytic activity in Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer reactions. *Journal of Organic Chemistry*, 49:2045-2049.
- NORMAN, R.O.C. 1978. *Principles of Organic Synthesis*. Chapman and Hall Ltd, London, 633pp.
- OHKUMA, T., OOKA, H., IKARIYA, T. and NOYORI, R. 1995. Preferential Hydrogenation of Aldehydes and Ketones. *Journal of American Chemical Society*, 117:10417-10418.

- OHKUMA, T., OOKA, H., IKARIYA, T. and NOYORI, R. 1997. Ketones to Chiral Allylic Alcohol. *Synlett*, 5:467-468.
- OTHMER, K. 2000. Boric Acid Esters. *Encyclopedia of Chemical Technology*. (Edward L.Docks )John Wiley&Sons
- OYE, G., SJÖBLOM, J. and STÖCKER, M. 2001. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in mesoporous range, *Adv. In Coll. and Inter. Sci*, 90:439-466.
- O'BRIEN, S., TUDOR, J., BARLOW, S., DREWITT, M. J., HEYES, S. J. and O'HARE, D. 1997. Modification of MCM-41 via ring opening of a strained [1] ferrocenophane. *Chemical Communications*, 6:641-642.
- OBERHAGEMANN, U., JESCHKE, M. and PAPP, H. 1999. Synthesis of highly ordered boron-containing B-MCM-41 and pure silica MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials*. 33: 165-172
- PRATT, C. 1985. Modified aluminum tri-alkoxide compounds-replacing part of isopropyl alcohol of aluminum triisopropoxide with a higher alcohol, storage stability. US Patent 4, 525, 307
- PARK, S.E., KIM, D.S., CHANG, J.S. and KIM, W.Y. 1998. Synthesis of MCM-41 using microwave heating with ethylene glycol. *Catalysis Today*, 44:301-308
- POLTARZEWSKI, Z., GALVAGNO, S., PIETROPAOLO, R. and STAITI, P. 1986. Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes over Pt--Sn/Nylon. *Journal of Catalysis*. 102:190-198.
- PRATT, C. 1985. Modified aluminum tri-alkoxide compounds-replacing part of isopropyl alcohol of aluminum triisopropoxide with a higher alcohol, storage stability. US Patent 4, 525, 307.
- QUIGNARD, F., GRAZIANI, O. and CHOPLIN, A., 1999. Group 4 alkyl complexes as precursors of silica anchored molecular catalysts for the reduction of ketones by hydrogen transfer. *Applied Catalysis A: General*, 182:29-40.
- ROTH, J.F. 1998. Future Catalysis for the Production of Chemicals. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 113:925-934.
- SANTOSH LAXMI Y.R. and BACKVALL, J.E. 2000. Mechanistic studies on ruthenium-catalyzed hydrogen transfer reactions. *Chemical Communications*. 7: 611-612
- SAMUEL, P.P., SHYLES, S. and SINGH, A.P. 2007. Catalytic properties of tin-containing mesoporous molecular sieves in the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reaction). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 266:11-20.

- SELVAM, P., SONAVANE, S.U., MOHAPATRA, S.K. and JAYARAM, R.V. 2004. Chemoselective Reduction of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyls over Novel Mesoporous CoHMA Molecular Sieves under Hydrogen Transfer Conditions, *Advanced Synthesis Catalysis*, 346:542- 544
- SHANKAR, H., RAJASUDHA, G., KARTHIKEYAN, A., NARAYANAN, V. and STEPHEN A. 2008. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of nanotitania loaded W-MCM-41. *Nanotechnology*, 19:1-6
- STEINBERG, H and HUNTER, D.L. 1957. Preparation and rate of hydrolysis of boric acid esters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49: 174-181.
- THOMAS, J.M. 1994. Turning Point in Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33: 913-937.
- TANEV, P.T. and PINNAVAIA, T.J. 1996. Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. *Chem. Mater.* 8: 2068-2079.
- TRINDADE, F.J., QUEIRUGA REY, J.F. and BROCHSZTAIN, S. 2012. Modification of molecular sieves MCM-41 and SBA-15 with covalently grafted pyromellitimide and 1,4,5,8-naphthalenediimide. *Journal of Colloid and Interface Science* 368: 34-40.
- TORRES, G.C., LEDESMA, S.D., JABLONSKI, E.L., DE MIGUEL, S.R. and SCELZA, O.A. 1999. Hydrogenation of carvone on Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 48:65-72.
- TRONG-On Do., JOSHI, P.N. and KALIAGUINE, S. 1996. Synthesis, Stability and State of Boron in Boron Substituted MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves, *Journal of Physical Chemistry*. 100:6743–6748.
- URBANO, F. J., ARAMENDIA, M.A., MARINAS, A. and MARINAS, J.M. 2009. An insight into the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds: Tuning the acid–base properties of modified zirconia catalysts. *Journal of Catalysis*, 268:79-88.
- UYSAL, B. and BUYUKTAS, B.S. 2007. Chemoselective reduction of aldehydes and ketones to alcohols using boron tri-isopropoxide, B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> and boron tri-secondary butoxide, B(O<sup>s</sup>Bu)<sub>3</sub> as catalysts. *Arkivoc*, 14:134-140.
- UYSAL B. and BUYUKTAS, B.S. 2010. Kinetics of catalytic Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of aldehydes and ketones using boron triethoxide. *Chemical Papers*, 64:123-126.

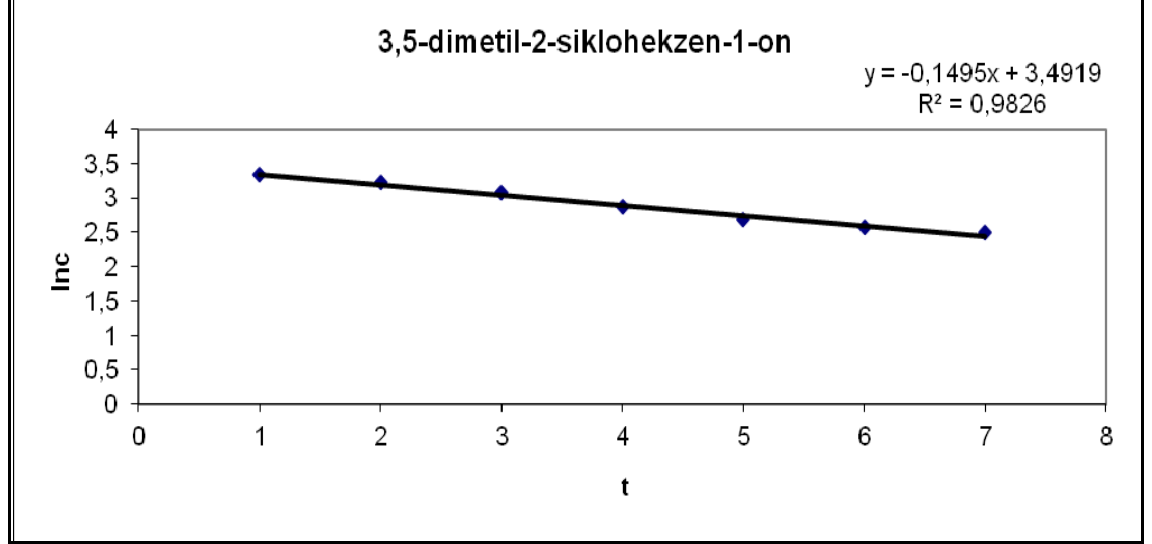


- VAN DER WAAL, J.C., KUNKELER, P.J., TAN, K. and VAN BEKKUM, H. 1998. Zeolite titanium beta. *Journal of Catalysis*, 173: 74-83.
- ZHU, Y., JAENICKE, S. and Chuah, G. K. 2003. Supported zirconium propoxide—a versatile heterogeneous catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction. *Journal of Catalysis*, 218:396-404.
- ZHU, Y., LIU, S., JAENICKE, S. and CHUAH, G. 2004. Zirconia catalysts in Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of citral. *Catalysis Today*, 7: 249-255
- ZHU, Y., CHUAH, G.K. and JAENICKE, S. 2006. Selective Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes over Zr-zeolite beta, *Journal of Catalysis*, 241: 25-33

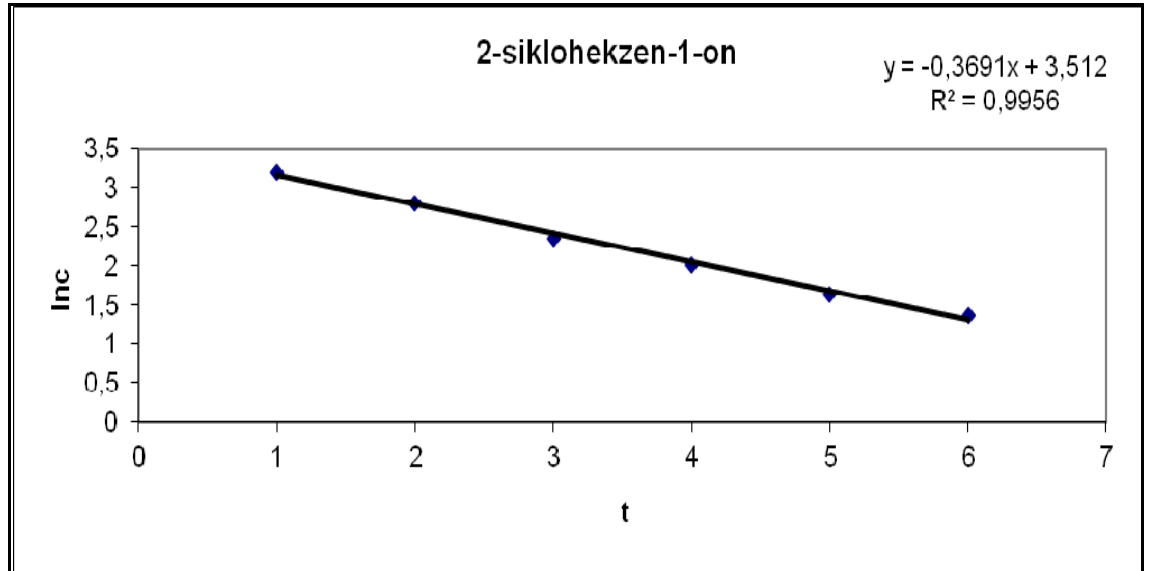
## 6. EKLER

### 6.1. EK-1 B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü varlığında indirgenme kinetiği çalışılan $\alpha$ , $\beta$ -doymamış aldehit ve ketonlar için çizilen Inc'ye karşı t grafikleri

#### 3,5-dimetil-2-siklohekzen-1-on

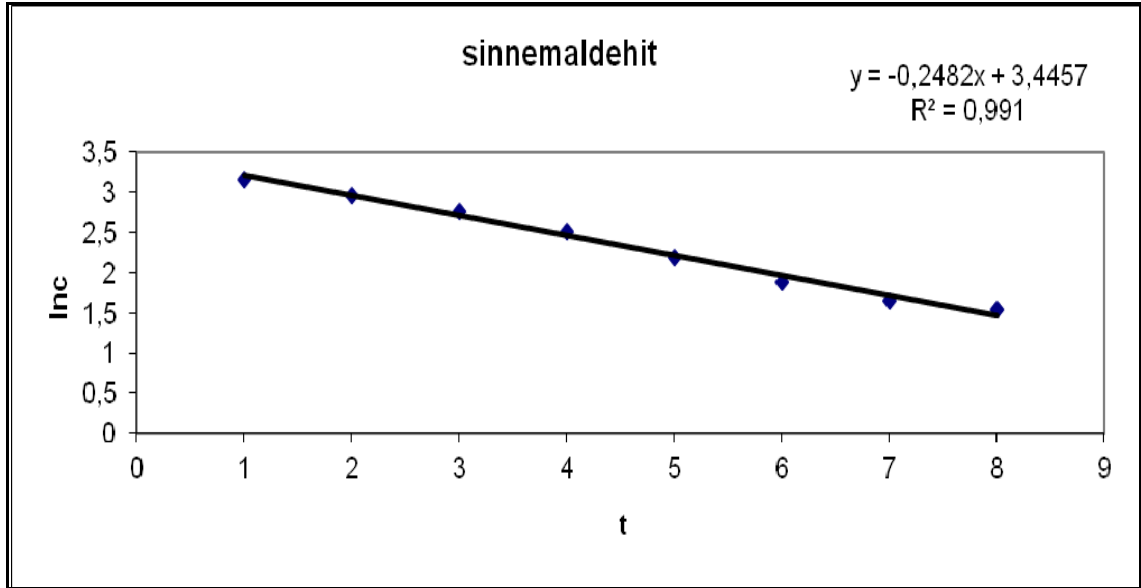


#### 2-siklohekzen-1-on

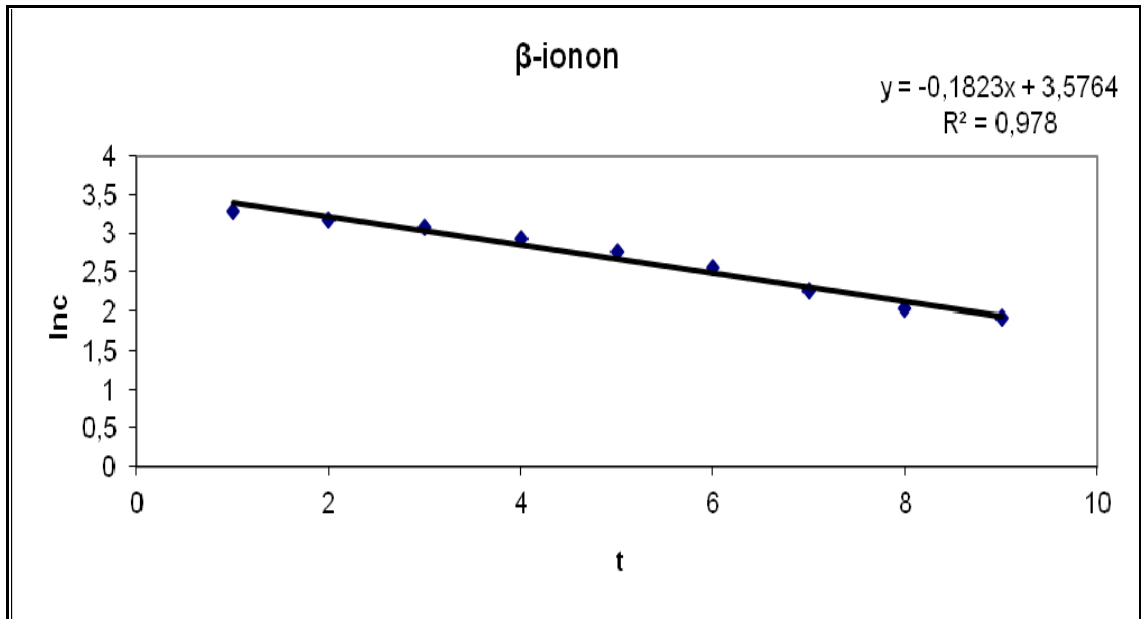


## EK-1'in devamı

### Sinnemaldehit

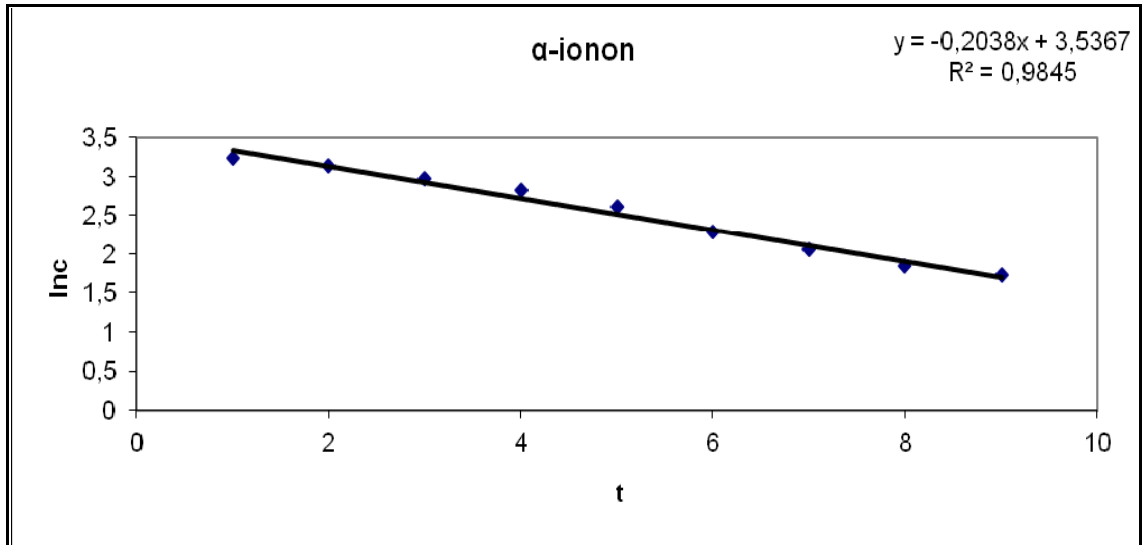


### $\beta$ -ionon

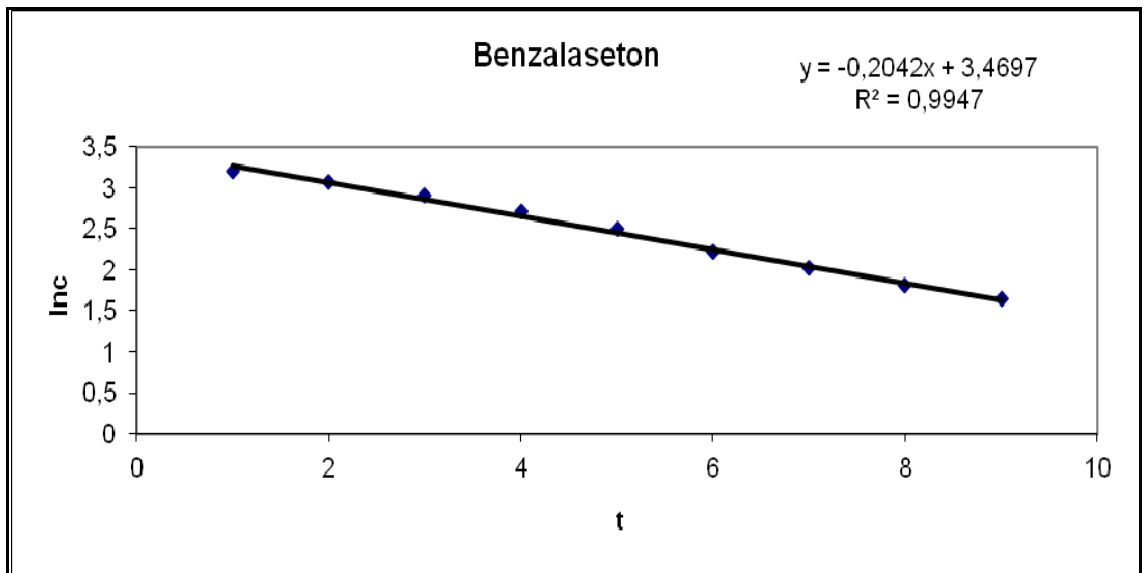


## EK-1'in devamı

### $\alpha$ -ionon

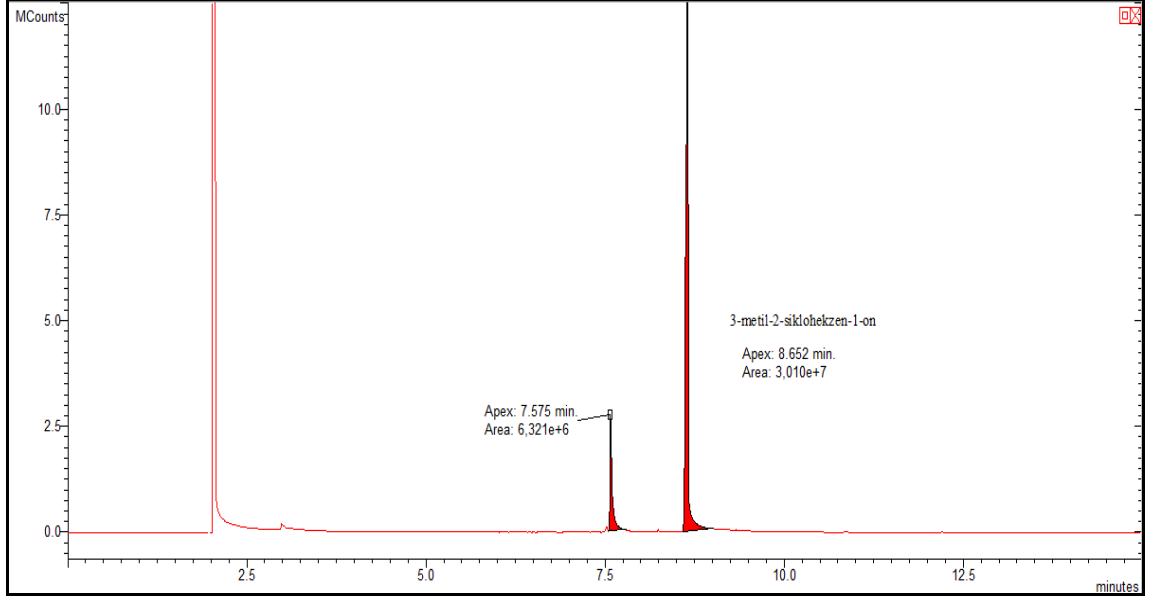


### Benzalaseton

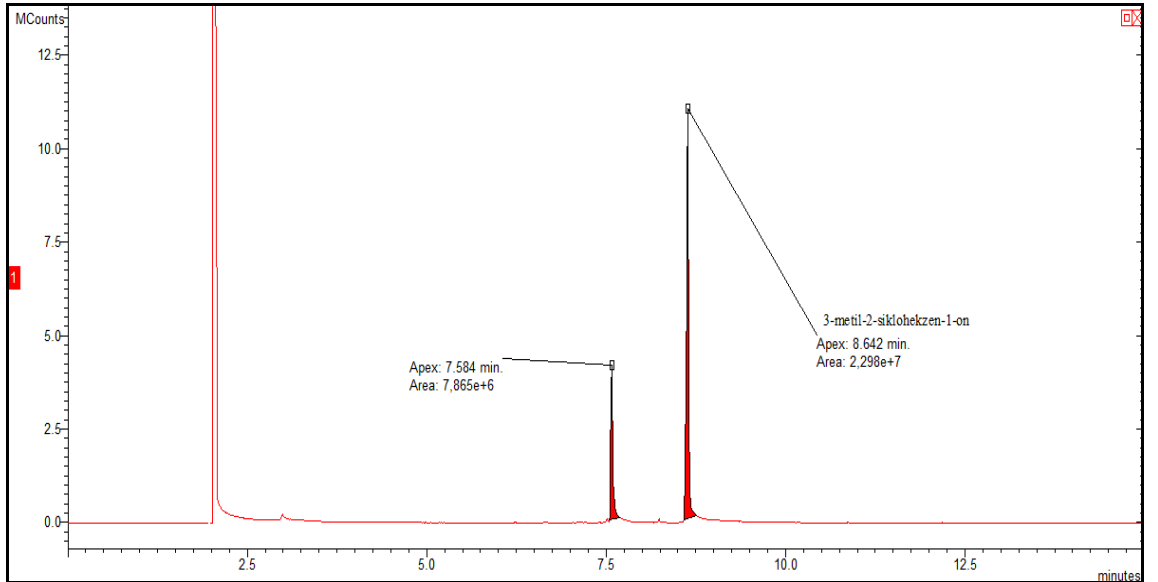


**6.2. EK-2 3-metil-2-sikloheksen-1-on'un B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>-MCM-41 katalizörü varlığında MPV indirgenme reaksiyonu için; 1, 3, 5, 6 ve 7 saatlik süreler sonunda reaksiyon karışımından alınarak analiz edilen numunelere ait GC kromatogramları**

**1 saatlik süre sonunda**

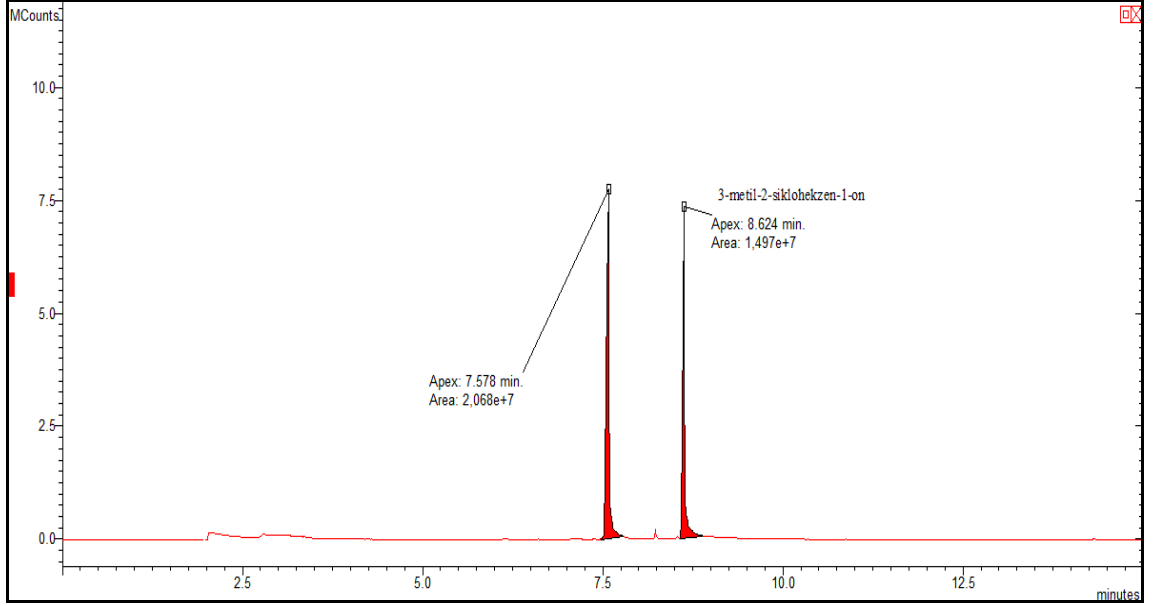


**3 saatlik süre sonun**

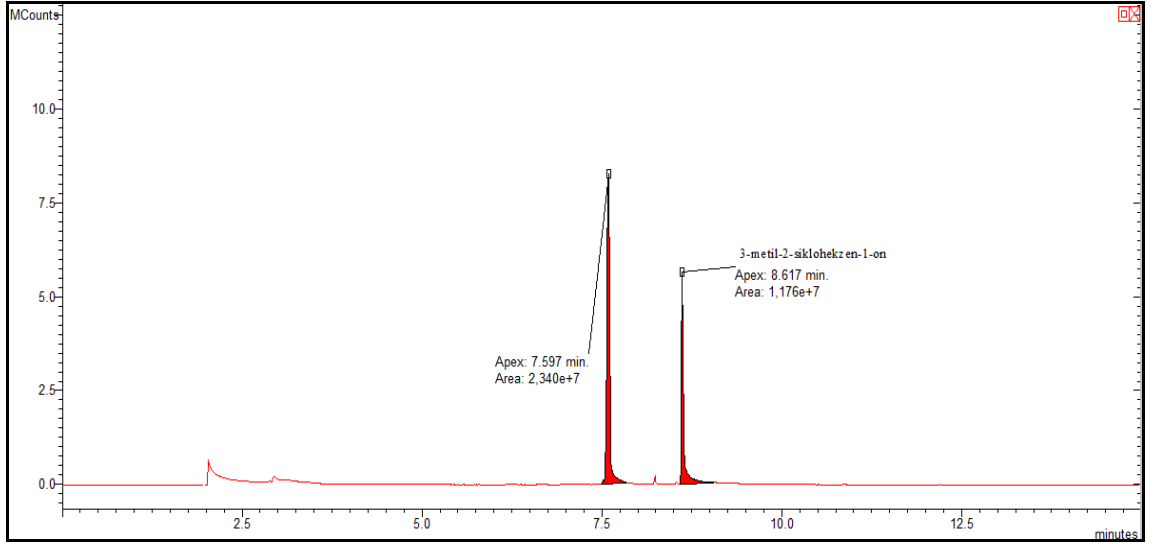


## EK-2'nin devamı

### 5 saatlik süre sonunda

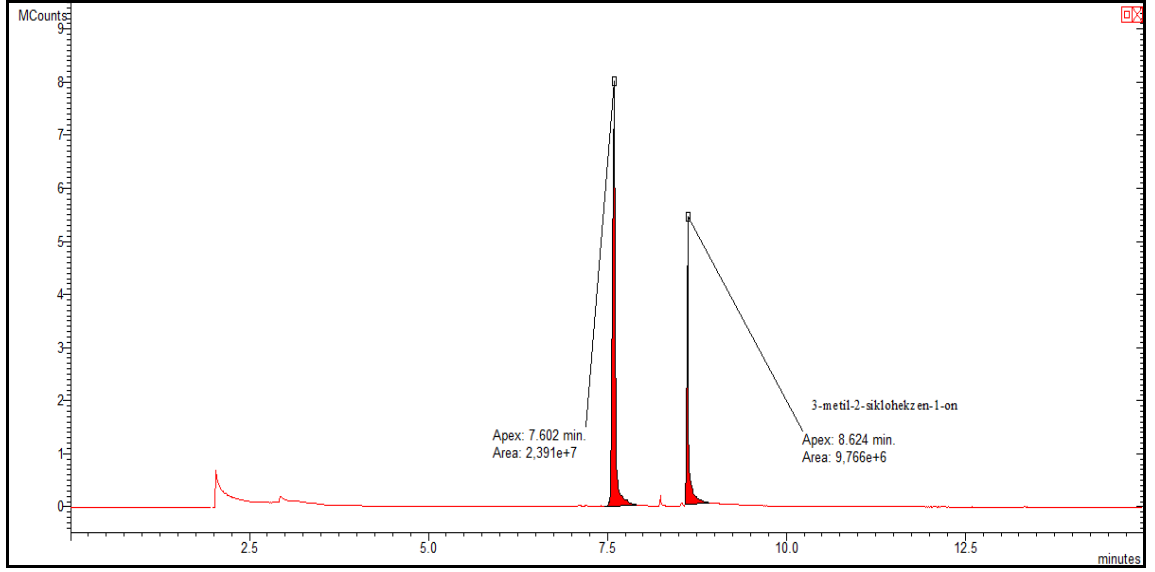


### 6 saatlik süre sonunda



## EK-2'nin devamı

### 7 saatlik süre sonunda



## ÖZGEÇMİŞ

Burcu UYSAL 1980 yılında Manisa’da doğdu. İlkokul öğrenimini Kastamonu, Elazığ ve Antalya’nın Finike ilçesinde, orta ve lise öğrenimini yine Antalya’nın Finike ilçesinde tamamladı. Lisans öğrenimini 1998-2002 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nde tamamladı. Eylül-2002 tarihinde başladığı yüksek lisans öğrenimini Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL danışmanlığında 2005 yılında tamamladı. Şubat-2006 tarihinde Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL danışmanlığında doktora öğrenimine başladı. Aralık-2002 tarihinde Akdeniz Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir. Burcu UYSAL’ın Temmuz-2012 tarihine kadar SCI tarafından taranan, uluslar arası hakemli degilerde yayınlanmış 13 adet makalesi bulunmaktadır.