



**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BENZOİLTİYOÜRE TÜREVLERİYLE
FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ MEZO GÖZENEKLİ
MCM-41 HAZIRLANMASI VE KATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Fatih DEMİR

BURDUR, 2019

T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BENZOİLTİYOÜRE TÜREVLERİYLE
FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ MEZO GÖZENEKLİ
MCM-41 HAZIRLANMASI VE KATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Fatih DEMİR

Danışman: Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

BURDUR, 2019

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Fatih DEMİR tarafından Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN yönetiminde hazırlanan “Benzoiltiyöre Türevleriyle Fonksiyonelleştirilmiş Mezo Gözenekli MCM-41 Hazırlanması ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 24/10/2019

Prof. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY

(Başkan)

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi.....

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

(Jüri Üyesi)

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi.....

Dr. Öğr. Üyesi Ruken Esra DEMİRDÖĞEN

(Jüri Üyesi)

Çankırı Karatekin Üniversitesi.....

ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

Prof. Dr. Ayşe Gül MUTLU GÜLMEMİŞ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Benzoiltiyöüre Türevleriyle Fonksiyonelleştirilmiş Mezo Gözenekli MCM-41 Hazırlanması ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

24 /10 / 2019

Fatih DEMİR

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan, deneysel çalışmalarımı yapmam için laboratuvarlarını bana açan ve araştırmalarımnda hiçbir yardımı esirgemeyen değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN'e teşekkürlerimi sunarım. Bölüm imkânlarından faydalanmamızı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER'e ve onun şahsında kimya bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Katalitik aktivite çalışmalarının gerçekleştirilmesinde yardımcı olan Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN'a ve Suzan ÇEKİRDEK ÖZSÖZLÜ'ye, XRD ve FT-IR çalışmalarında Uzm. Mahmut DOĞANTÜRK'e, teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım Derya KILIÇ ve Ali İhsan KARAÇOLAK'a teşekkür ederim.

2017-YL-0472 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen eşim Ayşegül DEMİR, çocuklarım Ali Kerem DEMİR ve Ahmet Metehan DEMİR'e sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ekim, 2019

Öğrencinin Adı Soyadı

Fatih DEMİR

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGE DİZİNİ	vii
ŞİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Katalizörler.....	3
2.2.1. Homojen Katalizör	6
2.2.2. Heterojen Katalizör	9
2.3. Mezogözenekli Malzemeler.....	11
2.3.1. Gözeneklilik	13
2.3.2. Gözenekli Malzemeler.....	14
2.3.3. Mezogözenekli Silika Sentezi	15
2.3.4. Silika Yüzeylerin Modifikasyonu.....	21
2.4. TİYOÜRE TÜREVLİ MEZOGÖZENEKLİ YAPILAR	25
2.4.1. Tiyöüre Türevlerinin Özellikleri.....	28
2.4.2. Tiyöüre Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	29
2.5. Aromatik Nitro Bileşiklerinin Katalitik Olarak Aromatik Amin Bileşiklerine Dönüşmesi.....	30
2.5.1. Aromatik Nitro Bileşiklerinin Aromatik Amin Bileşiklerine İndirgenme Tepkimeleri	32
2.6. Literatür Araştırması.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	50
3.1. Materyal.....	50
3.2. Aletler ve Cihazlar.....	50
3.3. Yöntem	50
3.3.1. MCM-41 Sentezi	50
3.3.2. Amin Fonksiyonlu MCM-41 Sentezi (MCM-41-NH ₂).....	50
3.3.3. İzotiyosiyonür Türevlerinin Sentezi	51
3.3.4. Tiyöüre Türevleriyle Modifiye Edilmiş MCM-41 Hazırlanması	52
3.3.5. Kalay Komplekslerinin Sentezi	55
3.3.6. Tiyöüre ile Modifiye Edilmiş MCM-41'in Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	59
4.1. MCM-41'in XRD Sonuçları.....	59
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	60
4.3. Mezogözenekli Yapılarının FT-IR Sonuçları.....	64
4.4. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon Çalışmaları (BET, BJH).....	66
4.5. Katı hal ¹ H-NMR Çalışmaları	71
4.6. Katalizör Aktivitesi ve Sonuçları	73
5. SONUÇ.....	83

KAYNAKÇA	85
EKLER	100
EK-1. Mezogözenekli Yapılarının FT-IR Spektrumları	100
ÖZGEÇMİŞ	107



ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Homojen katalizin temel adımları.....	8
Şekil 2.2. Küçük tanecikler (solda) veya gözenekli (sağda) malzemeler.....	12
Şekil 2.3. Gözenekli bir katının kesiti	13
Şekil 2.4. MCM-41 (solda), MCM-50 (ortada) ve MCM-48'in (sağda) gözenek yapısının şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.5. Kresge tarafından uyarlanan OMS'nin oluşum mekanizması.....	16
Şekil 2.6. Chen tarafından uyarlanan OMS'nin oluşum mekanizması.....	17
Şekil 2.7. Farklı silanol gruplarını gösteren gözenekli yüzey, kesikli çizgiler hidrojen bağlarını ve kalın çizgiler oksijene bağları temsil eder	21
Şekil 2.8. Çeşitli organosilisyum değiştiricilerin bir silis yüzeyi (gri) ile reaksiyonunun şematik gösterimi; X bir çıkış grubudur ve RR "kovalent olarak bağlı radikallerdir.	22
Şekil 2.9. Tiyöüre genel formülü.....	26
Şekil 2.10. Hidrojen bağı yapmış tiyöüre bileşikleri.....	27
Şekil 2.11. Tiyöürenin su ile yaptığı hidrojen bağları.....	27
Şekil 2.12. Tiyöürelerin tautomer formları	28
Şekil 2.13. Tiyöüre türevi ligandlarının genel formülü.....	28
Şekil 2.14. Hidrazin hidrat ile nitroaromatiklerin katalitik indirgenmesi	31
Şekil 2.15. Nitroaromatik bileşiklerin demir ile indirgenmesi.....	32
Şekil 2.16. Nitroaromatik bileşiklerin sodyum sülfür ile indirgenmesi	33
Şekil 2.17. Nitroaromatiklerin elektrokimyasal indirgenmesinin yarı hücresi	34
Şekil 2.18 Nitroaromatik bileşiklerin katalitik hidrojenlenmesi	35
Şekil 2.19. Silika jelin katı desteğe tutturulmuş grupların tepkime şeması	36
Şekil.2.20. Kimyasal modifiye edilmiş silika jelin oluşumu.....	37
Şekil 2.21. 2,4-diklorofenoksiasetik asitin (2,4-D) silika jele immobilizasyon tepkimeleri	38
Şekil 2.22. Silika jele tutturulmuş fonksiyonel grupların metal kompleksleri.....	38
Şekil 2.23. MCM-41- 1-benzoil-3-propiltiyöürenin şematik gösterimi	39
Şekil 2.24. Silikanın aminopropilsilan ile modifikasyon türleri	40
Şekil 2.25. N-[3-(trimetoksi)propil]etilendiamin ile modifiye edilmiş silika jel	41
Şekil 2.26. Silika katı destekli Rutenyum kompleksi.....	41
Şekil 2.27. Mezogözenekli silika işlevselleştirilmesinde yoğunlaşma ve aşılama yolları	42
Şekil 2.29. (a) MCM-41 APTES, (b) MCM-41 MPTMS ve (c) MCM-41 CPTES'nin modifikasyonu için olası mekanizmalar	44
Şekil 2.30. Cu-AA-MCM-41 ve Cu-AN-MCM-41 örneklerinin hazırlanmasının şematik gösterimi	46
Şekil 2.31. MCM-41 / TMSPEETA üzerine Pb (II) ve Ni (II) emiliminin mekanizmaları	48
Şekil 3.1. Amin fonksiyonlu MCM-41 sentezi	51
Şekil 3.2. İzotiyosiyonür türevlerinin sentez tepkimeleri.....	52
Şekil 3.3. BT-MCM-41'in sentez tepkimesi	53
Şekil 3.4. 2-Cl-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi.....	53
Şekil 3.5. 3-Me-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi	54
Şekil 3.6. 2-FT- MCM-41'in sentez tepkimesi	54
Şekil 3.7. 2-TF-MCM-41'in sentez tepkimesi	55

Şekil 3.8. Sn (IV)-2-FT-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi	56
Şekil 3.9. Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi.....	56
Şekil 3.10. Sn (IV)-2-TF-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi	57
Şekil 3.11. Sn (IV)-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi.....	57
Şekil 3.12. Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi	58
Şekil 4.1. Mezogözenekli MCM-41'in XRD toz deseni	59
Şekil 4.2. MCM-41'in düşük açılı XRD toz deseni	59
Şekil 4.3. MCM-41'in SEM mikrografları.....	61
Şekil 4.4. Sn (IV)-BT- MCM-41'in SEM mikrografları	61
Şekil 4.5. Sn (IV)-2-Cl-BT- MCM-41'in SEM mikrografları.....	62
Şekil 4.6. Sn (IV)-3-Me-BT- MCM-41'in SEM mikrografları	62
Şekil 4.7. Sn (IV)-2-FT- MCM-41'in SEM mikrografları	63
Şekil 4.8. Sn (IV)-2-TF- MCM-41'in SEM mikrografları	63
Şekil 4.9. IUPAC adsorpsiyon izotermi.....	67
Şekil 4.10. MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi	68
Şekil 4.11. 2-Cl-BT-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi	68
Şekil 4.12. 3-Me-BT-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi.....	69
Şekil 4.13. 2-FT-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi	69
Şekil 4.14. BT-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi....	70
Şekil 4.15. 2-TF-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi	70
Şekil 4.16. BT- MCM-41'in ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 4.17. 2-Cl-BT-MCM-41'in ¹ H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.18. 2-TF-MCM-41'in ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 4.19. Nitrobenzenlerin anilinlere indirgenme genel reaksiyonu	73
Şekil 4.20. 4-Nitroanilin'in 1,4-Diaminobenzene İndirgenmesi reaksiyonu.....	73
Şekil 4.20. 2-nitroanilin'in 1,2-diaminobenzene indirgenmesi reaksiyonu.....	74
Şekil 4.21. nitrobenzenin aminobenzene indirgenmesi reaksiyonu	74
Şekil 4.22. Sn (IV)-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	74
Şekil 4.23. Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	75
Şekil 4.24. Sn (IV)-2-FT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	75
Şekil 4.25. Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği.....	75
Şekil 4.26. Sn (IV)-2-TF-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	76
Şekil 4.27. Sn (IV)-2-FT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	76
Şekil 4.28. Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği.....	76
Şekil 4.29. Sn (IV)-2-TF-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	77
Şekil 4.30. Sn (IV)-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği.....	77
Şekil 4.31. Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	77
Şekil 4.32. MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	78
Şekil 4.33. MCM-41-NH ₂ 'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği.....	78
Şekil 4.34. MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	78
Şekil 4.35. Sn (IV)-2-FT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	79
Şekil 4.36. Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği.....	79
Şekil 4.37. Sn (IV)-2-TF-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	79
Şekil 4.38. Sn (IV)-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	80
Şekil 4.39. Sn (IV)-3-Me-BT-MCM41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği	80
EK 1-Şekil 4.1. MCM-41'in FT-IR spektrumu	100
EK 1-Şekil 4.2. MCM-41-NH ₂ 'in FT-IR spektrumu.....	101
EK 1-Şekil 4.3. MCM-41-Benzoiltiyöre bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	101

EK 1-Şekil 4.4. MCM-41-2-Tiyofeniltiyöüre bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	102
EK 1-Şekil 4.5. MCM-41-2- froiltiyöüre bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	102
EK 1-Şekil 4.6. MCM-41-3- Metilbenzoiltiyöüre bileşiğinin FT-IR spektrumu	103
EK 1-Şekil 4.7. MCM-41-2- Klorobenzoiltiyöüre bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	103
EK 1-Şekil 4.8. MCM-41- 3- Metilbenzoiltiyosiyonür Sn ⁺⁴ bileşiğinin FT-IR spektrumu	104
EK 1-Şekil 4.9. MCM-41- 2- froiltiyöüre Sn ⁺⁴ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	104
EK 1-Şekil 4.10. MCM-41- 2- tiyofeniltiyöüre Sn ⁺⁴ bileşiğinin FT-IR spektrumu	105
EK 1-Şekil 4.11. MCM-41- Benzoiltiyöüre Sn ⁺⁴ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	105
EK 1-Şekil 4.12. MCM-41- 2- Klorobenzoiltiyöüre Sn ⁺⁴ bileşiğinin FT-IR spektrumu..	106



ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Tepkimelerde kullanılan bazı katalizörler	5
Tablo 2.2. Katalitik tepkimelerde kullanılan katalizörlere örnekler	6
Tablo 2.3. Mezofaz oluşumuna yol açan mekanizmaların listesi (Huo Q. vd., 1994).....	19
Tablo 2.4. Béchamp azaltma mekanizması (Schilling S.L., 1992; Groggins P.H.,1958)...	32
Tablo 4.1. SEM görüntülerinden minimum, maksimum ve ortalama çapları	60
Tablo 4.2. Hazırlanan mezogözenekli yapılarının seçilmiş FT-IR pikleri	65
Tablo 4.3. Adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümlerinden elde edilen morfolojik parametreler	71
Tablo 4.4. Katalizörlerin ve % dönüşüm değerleri	81
Tablo 4.4. Katalizörlerin ve % dönüşüm değerleri (Devamı).....	82



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

2-CI-BT	:2-Klorobenzoiltiyöüre
2-FT	:2-FroilTiyöüre
2-TF	:2-Tiyofentiyöüre
3-Me-BT	:3-Metil-benzoiltiyöüre
APTES	:(3-Aminopropil)trietoksisilan
BT	:Benzoilizotiyöüre
BET	:Brunauer, Emmett, Teller (Yüzey Alanı Ölçümü)
BT	:Benzoil Tiyöüre
CTAB	:Hekzadekiltrimetilamonyum bromür
DMF	:Dimetil Formamid
DMSO	:Dimetil Sülfoksit
FDU	:Fudan Üniversitesi
FSM	:Folded Sheets Material (Katlanmış Levha Malzemesi)
FTIR	:Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi)
HMS	:Hexagonal Mesoporous Silica (Hekzagonal Mezogözenekli Silika)
IBN	:Biyomühendislik ve Nanoteknoloji Enstitüsü
IUPAC	:International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
KIT	:Korea Advanced Institute of Science and Technology (Kore Teknoloji Enstitüsü)
MCM	:Mobil Composition of Matter(Maddenin Mobil Kompozisyonu)
MSU	:Michigan State University (Michigan Eyalet Üniversitesi)
OMS	:Ordered Mesoporous Silica (Düzenli Mesoporous Silika)
PMO	:Periodic Mesoporous Organosilica (Periyodik Mezogözenekli Organosilika)
SEM	:Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEOS	:Tetraetil Ortosilikat
THF	:Tetrahidrofur
XRD	:X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**Benzoiltiyöüre Türevleriyle Fonksiyonelleştirilmiş Mezo Gözenekli MCM-41
Hazırlanması Ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi**

Fatih DEMİR

**Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

10/2019

Bu çalışmada, tiyöüre türevi ligandlar ile fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli MCM-41 hibrit malzemeleri sentezlenmiş ve yüzeylerde Sn (IV) kompleksleri oluşturulmuştur. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyonunda FT-IR, , XRD, katı NMR ve SEM-EDX teknikleri kullanılmıştır. Bu çalışmada tiyöüre türevleri ile modifiye edilmiş MCM-41'in ilk defa asetofenon, p-kloroasetofenon, p-metoksiasetofenonun Katalitik Transfer Hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör etkinliği çalışılmıştır. Sentezlenen malzemelerin transfer hidrojenasyonda etkinliğini belirlemek için bir Schlenk tüpü içerisine rutenyum kompleksi, katalizör, izopropil alkol, KOH ve substrat (asetofenon, p-kloroasetofenon, p-metoksiasetofenon) konularak farklı reaksiyon süreleri, sıcaklık parametreleri değiştirilerek çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda benzoil tiyöüre, 2-klor benzoil tiyöüre, 3-metilbenzoiltiyöüre, 2-tiyofeniltiyöüre ve 2-froiltiyöürenin kalay(IV) klorür komplekleri katalizör olarak kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mezogözenekli yapılar, MCM-41, modifiye edilmiş MCM-41, katalizör

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından **0434-YL-17** proje numarası ile desteklenmiştir.

SUMMARY

M. Sc. Thesis

**The Synthesis of Preparation Of Functionalized Mezo Porous MCM-41 With
Benzothiourea Derivatives And Investigation Of Catalytic Activities**

Fatih DEMİR

**Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

October, 2019

In this study, mesoporous MCM-41 hybrid materials functionalized with thiourea derivatives were synthesized and on their surfaces Sn (IV) complexes were formed. Thus prepared materials were characterized via FT-IR, XRD, solid NMR and SEM-EDX techniques were used. The catalytic activity of thus synthesized MCM-41 functionalized with thiourea derivatives were studied for the first time in catalytic transfer hydrogenation reactions of acetophenone, p-chloroacetophenone and p-methoxyacetophenone. The activity of the synthesized materials in transfer hydrogenation reactions were determined via placing ruthenium complexes, catalyst, isopropyl alcohol, KOH and the substrate (acetophenone, p-chloroacetophenone and p-methoxyacetophenone) in a Schlenk tube and the reactions were carried out at different reaction times and temperatures. Sn (IV) chloride complexes of Benzoyl thiourea, 2-chloro benzoyl thiourea, 3-methylbenzoylthiourea, 2-thiophenylthiourea and 2-froylthiourea were used as catalyst.

Keywords: Mesoporous structures, MCM-41, modified MCM-41, catalyst

The present M.Sc.Thesis was supported by Mehmet Akif Ersoy University BAP Coordinator Under the Project number of **0434-YL-17**

1. GİRİŞ

Nitroarenlerin ilgili aminlere indirgenmesi boyaların, biyolojik aktif bileşiklerin, ilaçların ve tarımsal kimyasalların endüstriyel sentezi için önemli bir adımdır. Bu amaçla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Yaygın kullanılan indirgeme yöntemleri arasında tehlikeli moleküler hidrojen, Fe/HCl veya Sn/HCl yer almaktadır. Propan-2-ol gibi bir çözücüde hidrojen vericisi olarak rol oynayan katalitik transfer hidrojenasyonu (KTH), daha güvenli, daha seçici ve çevre dostudur. Konvansiyonel hidrojenasyon yönteminden farklı olarak KTH reaksiyonları ayrıntılı deney düzenekleri veya yüksek basınç reaktörleri gerektirmemektedir. Homojen metal kompleksleri katalitik transfer hidrojenasyonunda yaygın kullanılmaktadır ve çoğu çözeltide metal-katalizlenmiş hidrojenasyonlar, kompleks hidrürler veya metal iyonları içerir. Ancak, bu aktif katalizörlerle kontrollü indirgeme yapmak zordur. Diğer yandan heterojen katalizörlerin kullanılması istenmeyen toksik atıkların minimize edilmesi, katalizörün kolayca geri kazanımı ve yeniden kullanılması gibi avantajlar sunar. Ancak bu proses Raney Ni, Pd/C ve PtO₂ gibi neme duyarlı reaktifleri gerektirir. Bunlar arasında, Raney Ni katalizörleri KTH için hidrazin hidrat veya izopropil alkolle kullanılır. Ketonların indirgenmesi için Raney Ni kullanımı hidrojenolisize neden olur (Pavlic, A. A. ve Adkins, H., 1946; Chang, N. S. vd., 2000). Her ne kadar KTH reaksiyonları bu katalizörler üzerinde çok etkili olsalar da, -CO, -CX ve -NO₂ gibi fonksiyonel gruplara karşı seçici değildir ve reaksiyon koşullarında hemen hemen tüm kararsız fonksiyonel gruplar indirgenir. Ayrıca, Raney Ni katalizörü yanıcıdır ve kullanım sırasında önemli tehlikeler arz eder. Bu nedenle, nikel bazlı oksit ve nikel oksit destekli katalizörlerin tasarımına dikkat çekilmiştir. Bununla birlikte, bu katalizör sistemleri de tipik olarak daha uzun reaksiyon süreleri, nükleofilik saldırı, yan ürünler, düşük verim vb. Gibi birçok dezavantaja sahiptir. Ayrıca, bu katalizörlerin çoğunun aktivitesi daha sonraki geri dönüşümlerle azalır. Mezogözenekli malzemeler özellikle M41S zeolitler kararlı bal-peteği mezoyapıları, üstün özellikleri, büyük yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olmaları (>1000 m²/g), dar ve ayarlanabilir gözenek çapları (2–10 nm), kolayca modifiye edilen yüzey özellikleri nedeniyle pek çok fonksiyonel molekül için ideal ev sahibi olmalarını sağlamıştır ve heterojen katalizör olarak en iyi adaylardan birisidir. MCM-41 kendi başına katalizör olarak kullanılmakla birlikte seçiciliği ve verimi düşüktür. Çeşitli geçiş metallerinin (Cu, Co, Ni, Pt, Pd, Al vb) çözeltiden emdirme tekniği

ile mezogözeneklere yerleştirilmesiyle MCM-41'in katalitik aktivitesinin arttırıldığı çalışmalar literatürde yer almaktadır. Ek olarak, silikat malzemelerin asidik yüzeyleri imidazol, amino, iminodiasetik asit, EDTA, N-propilsalisilikaldimino gibi farklı organik bileşiklerin kovalent olarak bağlanmasıyla fonksiyonelleştirilmektedir. Fonksiyonelleştirilmiş MCM-41 ilaç taşıma sistemlerinden katalizörlere farklı alanlarda kullanılmaktadır. Tiyöüre türevi bileşikler -S ve -O uçlarıyla iki dişli ligandlar olarak davranmaktadır ve bir çok geçiş metali ile kararlı kompleks bileşik oluşturmaktadır. Tiyöüre türevi ligandların rutenyum, paladyum gibi metal komplekslerinin katalitik özellik gösterdiği bilinmektedir. MCM-41 yüzeylerinin tiyöüre türevi ligandlarla fonksiyonelleştirildiği az sayıda çalışma mevcuttur ve bu çalışmalar genelde sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması üzerine gerçekleştirilmiştir. Tiyöüre türevi bileşikleriyle fonksiyonelleştirilmiş MCM-41'in katalitik transfer hidrojenasyon tepkimeleri için potansiyel katalizör olması beklenmektedir.

Bu çalışmada, benzoiltiyöüre, 2-klorobenzoiltiyöüre, 3-metilbenzoiltiyöüre, 2-tiyofeniltiyöüre ve 2-furoiltiyöüre ligandları ile fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli MCM-41 hazırlanmış, MCM-41 yüzeylerinde Sn(IV) komplekslerine dönüştürülmüştür. Hazırlanan kompleksler asetofenon, p-kloroasetofenon ve p-metoksiasetofenonun katalitik transfer hidrojenasyon tepkimeleriyle ilgili amin bileşiklerine dönüşmesinde katalizör olarak denenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Katalizörler

Antik çağlardan beri, katalizörler yardımı ile kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilmektedir. İlk katalizörler peynir, ekmek şarap gibi yiyecek ve içecek hazırlanmasında kullanılmıştır. 1783 yılında, Joseph Priestley, ilk heterojen katalizör örneklerinden biri olan etanolün kil ile etilen ve suya ayrışmasını keşfetti. Martinus van Marum, 1796'da bakır gibi yüzeyi parlayan metaller üzerinde alkollerin aldehitlere katalitik dehidrojenasyonunu tarif etmiştir. Claude-Louis Berthollet tarafından demir katalizörler üzerinde azot ve hidrojene ayrılma ve hidrojen peroksitin gümüş, gümüş oksit ve mangan dioksit tarafından ayrışması gibi başka keşiflerin ardından, 1823'te Johann Wolfgang Döbere, kendi adıyla anılan çakmağı icat etmiştir. Bu çakmak büyük miktarlarda üretilmiş ve 19. yüzyılın ortalarına kadar kullanılmıştır (Kauffman, G. B., 1999; Von Goethe vd., 1914; Lemay, P. ve Oesper, R. E., 1946). 1835'te Jöns Jakob Berzelius, tepkimelerde girenlere ve ürünlere ek olarak, reaksiyonda görünüşte tüketilmeyen başka bir maddeye her zaman ihtiyaç duyulduğunu belirterek, kataliz terimini ilk defa kullanmıştır. 1894 yılında Wilhelm Ostwald, kataliz işlemini tanımladı: "Kataliz, yabancı bir maddenin varlığında yavaş bir kimyasal işlemin hızlandırılmasıdır" ve "Bir katalizör, bir kimyasal reaksiyonun hızını, tüketilmeden ve bu reaksiyonun termodinamik dengesinin son pozisyonunu değiştirmeden arttıran bir maddedir." Wilhelm Ostwald katalizör konusundaki çalışmalarıyla 1909'da Nobel Kimya Ödülü'ne layık görüldü. Kimya endüstrisinde, heterojen katalizör kullanarak sülfürik asit üretiminde ilk büyük ölçekli uygulama gerçekleştirilmiştir (URL-1, 2014. https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Heterogene_Katalyse, (Erişim Tarihi: 18.05.2019); Mousavi, A., 2012). 1901 yılında, katalizör olarak nikel kullanarak stearik asit ve oleik asidin hidrojen ile doyrulmasıyla katı yağlar elde edilmiştir. 1909 yılından beri margarin, büyük ölçekli sanayi üretimiyle üretilmektedir. 20. yüzyılın başlarında, kimya sanayiinde katalizör alanında gelişmeler başladı. 1910'da Fritz Haber, Carl Bosch ve Alwin Mittasch, Heterojen demir kontaklarında azot ve hidrojen elementlerinden amonyak sentezini gerçekleştirdi. Wilhelm Ostwald nitrik asit kullanarak platin ağlarda amonyak oksidasyonunu geliştirdi. 1923 yılında BASF'den Matthias, iskele heterojen çinko oksit krom oksit katalizörler üzerinde sentez gazından metanol sentezi için katalitik yüksek basınçlı işlemler geliştirmiştir (Abelshausen, 2002). Alüminyum temaslı heterojen katalizörlerle (platin

kalay ya da platin, renyum) yüksek oktan alkanlar reformasyon katalize edilir. Bu yöntemle, bugün yüksek oktanlı benzinler edilmektedir (Fonseca, A., vd., 2008).

1920'lerde ve 1930'larda, Irving Langmuir (Nobel Ödülü 1932) tarafından gazların adsorpsiyonu ve daha sonra Cyril Norman Hinshelwood'un (Nobel Ödülü 1956) kinetik çalışmalarında iki adet adsorbe edilmiş reaktifin Langmuir'in heterojen olarak katalizlenmiş reaksiyonlarının mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasını sağladığı belirtilmiştir (Hinshelwood mekanizması) (Chorkendorff vd., 2017). 1943'te Eley ve Rideal, reaktiflerden birinin adsorbe edildiği ve ikincisi gaz fazından reaksiyona girdiği reaksiyonlar için bir mekanizma geliştirmiştir (Harris, J., ve Kasemo, B., 1981). Çevre mühendisliğinde, 1957 yılında, indirgeyici bir ajan olarak amonyak ile azot oksitlerin seçici katalitik indirgeme (SCR) işlemi, Engelhard şirketi tarafından geliştirilmiştir. 1973 yılında, Carl D. Keith ve John J. Mooney üç yollu katalizörü geliştirerek havanın temizlenmesini sağlamıştır (Keith, C. D. vd., 1971; Keith, C. D. vd., 1972). 1972'de Mobil Oil çalışanları, pentasil adı verilen bir dizi yeni zeolit geliştirdi. Pentasillerin en önemli temsilcisi olan "ZSM-5" metanol'den benzine petrokimya işlemlerinde kullanılmaktadır (Phillips, S. D. vd., 2011).

Yunancada 'tümüyle' anlamına gelen 'kata' sözcüğü ile 'çözmek' anlamındaki 'lyein' sözcüklerinin birleştirilmesiyle 'katalizör' kelimesi türetilmiştir. Buna göre katalizör, çözmek, gevşetmek anlamına gelip, tepkimeyi rahat konuma getirip onu aktifleştirerek tepkimeye eklendiklerinde tepkimenin hızını değiştiren maddelerdir. Bu maddeler genellikle tepkime için farklı mekanizmalar (yollar) oluşturarak tepkime hızını etkiler. Tepkime hızını artıran maddelere pozitif katalizör (promotör veya aktivatör), tepkime hızını azaltan tepkimeyi önleyici duruma ise negatif katalizör (inhibitör ya da katalizör zehri), bu etkilere de kataliz denir. Yapılan çalışmalar katalizörlerin fiziksel aktivelere göre değiştiği halde kimyasal özelliğini değiştirmedeği yönündedir. Bredig'in diğer bir ifadesiyle; özellikle heterojen katalizörlerin reaksiyon boyunca kimyasal bozunmaya girmedeği ancak fiziksel yönden değişime ya da parçalanmaya uğrayabileceği dolayısıyla katalitik aktivitesinde belli ölçülerde kayıp olabileceği gerçeğini ortaya koymuştur (Bredig, G., 1907). Bazı tepkimelerde kullanılan katalizörleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Tepkimelerde kullanılan bazı katalizörler

Süreç	Ürün	Katalizatör	Durum	Reaktör
Amonyak Sentezi	NH ₃	α -demir / Al ₂ O ₃	T = 450-500 °C; p = 25-40 MPa	Sabit Yataklı Reaktör
Metanol Sentezi	CH ₃ OH	CuO/Cr ₂ O ₃ , ZnO / Cr ₂ O ₃ veya CuO / ZnO	T = 210-280 °C; p = 6 MPa	Sabit Yataklı Reaktör
Sülfürik Asit Sentezi	H ₂ SO ₄	V ₂ O ₅ / taşıyıcı	T = 400-500 °C	Sabit Yataklı Reaktör
Nitrik Asit Sentezi (Ostwald yöntemi)	HNO ₃	Platin / rodyum	T = 800 °C	-

Hidrojen molekülleri ve oksijen molekülleri gibi iki reaktant, ancak atomlarına ayrışması durumunda kimyasal bir reaksiyona girecektir. Ancak, bu moleküllerin bağını kırmak için gerekli aktivasyon enerjisinden yoksundur. Platin gibi bir katalizör eklendiğinde, hidrojen ve oksijen moleküllerindeki bağlar gevşetilir veya hatta kısmen kaldırılır ve bir geçiş durumuna geçirilir. Buda tepkimenin çok büyük bir hızla gerçekleşmesini sağlar. Katalizörler kendi aralarında 3'e ayrılırlar. Bunlar;

- 1- Homojen Katalizörler
 - Asit/baz Katalizörler
 - Geçiş Metal Bileşikler
- 2- Heterojenleştirilmiş Homojen Katalizör(biyokatalizörler)
- 3- Heterojen Katalizörler
 - Desteklenmiş Katalizör
 - Bulk Katalizör

Homojen, heterojen ve enzimlerde kullanılan bazı katalizörler aşağıdaki şekilde Tablo 2.2’de verilmektedir.

Tablo 2.2. Katalitik tepkimelerde kullanılan katalizörlere örnekler

KATALİTİK TEPKİMELERE ÖRNEKLER				
Tip	Tepk. Fazı	Tepkime	Katalizör	Tepkimenin adı
Homojen	g	ozon → oksijen	Klor atomu	ozon tabakasının incilmesi
Homojen	s	alkol + asit → ester	Sulfurik asit	Fischer esterleşmesi
Homojen	s	aren + asit klorür → keton	Alüminyum klorür	Friedel-Crafts açilemesi
Homojen	S	metanol+ CO → asetik asit	Rodyum(+1) tuzları	Monsanto prosesi
Heterojen	g-k	$N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Demir	Haber prosesi
Heterojen	g-s-k	alken + H ₂ → alkan	Pt, Pd, Ni	Katalitikhidrojlleme
Heterojen	g-k	Ham petrol → akaryakıt	Zeolit	Katalitikcracking
Heterojen	s-k	Atık su+ H ₂ O ₂ (O ₂) → temiz su	Titanyum dioksit	Fotokataliz
Enzim	Su	nişasta → D-glukoz	α-Glukosidaz	Hidroliz
Enzim	Su	seluloz → D-glukoz	β-Glukosidaz	Hidroliz

2.2.1. Homojen Katalizör

Homojen katalizör, kimyasal bir reaksiyonda, katalizör ve başlangıç malzemeleri (reaktantlar) aynı faz içerisinde kullanılırsa buna homojen kataliz denir. Bu terim, esas olarak teknik kimyada onu heterojen katalizlerden ayırmak için kullanılır. Esterleşmeler gibi asit/baz katalizli reaksiyonlar da homojen bir katalitik şekilde devam eder. Genellikle, geçiş metalleri homojen katalizde kullanılır. Bu durumda, merkezi metal atomu genellikle ligandlar tarafından kompleksleştirilir, burada katalizör, bir reaksiyonun seçiciliği ve dönüşümü üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Bunun büyük ölçekli bir örneği, propanın n / izo-bütanal ile hidroformilasyonudur. Burada, bir rodyum trifenilfosfin kompleksi, propanın n-butanal'e seçici dönüşümüne hizmet eder. Hidroksiyantasyonda, bir alkene HCN eklenmesi, bir nikel kompleksi tarafından katalizlenir. Homojen katalizörün heterojen katalize göre avantajları, genellikle daha az sert olan (basınç ve sıcaklık)

reaksiyon koşulları ve karşılaştırıldığında daha iyi seçiciliktir. Bununla birlikte dezavantajı her ikisi de aynı fazda olduğundan, katalizörün reaksiyon karışımından zor ayrılmasıdır. Daha iyi ayrılma sağlamak için, bazı kimyasal işlemlerde, homojen geçiş metali kompleksi, özel ligandların kullanımıyla heterojenleştirilir. Ruhrchemie-Rhone-Poulenc işleminde, propen bir rodyum trifenilfostan trisülfonat kompleksi (TPPTS) ile n-bütanal için hidro-formüle edilir, katalizör ve tepkenler aynı fazda mevcut değildir (Röper, M., 2006)

Homojen Katalizörlerin Kataliz Formları

Asit-Baz Kataliz

Bronsted Asit / Baz Katalizi

Brönsted asit / baz katalizinde, proton H^+ veya hidroksit iyonu OH^- bir katalizör görevi görür. Substratın aktivasyonu protonasyon / proton giderme ile gerçekleşir. Tipik Brönsted asit/baz katalizli reaksiyonlar esterleşmeler, transesterifikasyonlar veya aldol reaksiyonlarıdır (Steinborn D., 2007).

Lewis Asit / Baz Katalizi

Lewis asit / baz katalizinde, katalizörler genellikle titanyum katyonu Ti^{4+} veya metal katmanlar Sn^{4+} gibi metal iyonlarıdır, bunlar genellikle alkolatlar gibi organik tuzları formunda kullanılır. Tipik reaksiyonlar esterleşmelerdir (Steinborn D., 2007).

Metal Kompleks Kataliz

Redoks Kataliz

Redoks katalizinde, bir oksidan ile bir indirgeyici madde arasındaki elektron değişimini katalize eden metal kompleksleri bir katalizör görevi görür. Katalizör, substratı elektron transferi ile aktive eder (Steinborn D., 2007).

Karmaşık Kataliz

Karmaşık katalizde, metal kompleksleri katalizör görevi görür. Substratın aktivasyonu, koordinasyon etkileşimleri yoluyla gerçekleşir (Steinborn D., 2007).

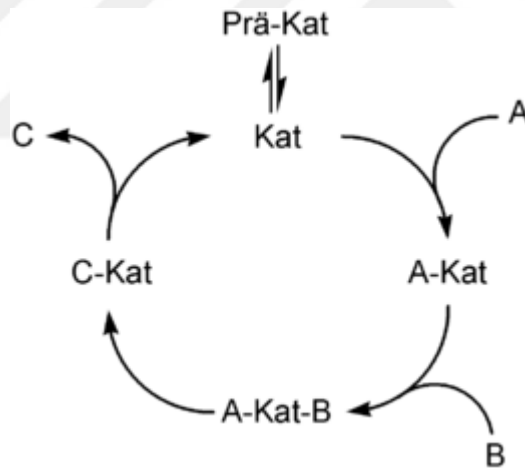
Organometalik Kompleks Katalizi

Genellikle, geçiş metalleri homojen katalizde kullanılır. Bu durumda, merkezi metal atomu ligandlar tarafından kompleksleştirilir, burada katalizör bir reaksiyonun seçiciliği ve dönüşümü üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir (Behr, A. vd., 2008).

Homojen Katalizin Temel Aşamaları

- Aktif katalizör türlerinin oluşumu (Pra-Cat → Cat)
- Katalizöre bir substratın oksidatif eklenmesi ($A + \text{Cat} \rightarrow A\text{-Kat}$)
- Katalizörle bir substratın kompleks oluşumu ($A\text{-Kat} + B \rightarrow A\text{-Kat-B}$)
- Bir substratın bir substrat katalizör bağına sokulması ($A\text{-Kat-B} \rightarrow C\text{-Kat}$)
- Yeniden düzenleme
- Katalizör ve ürünün salınması ile ürünün indirgeyici eliminasyonu ($C\text{-Kat} \rightarrow C + \text{cat}$)

şekil 2.1’de homojen kataliz temel adımları gösterilmiştir. (Behr, A. vd., 2008).



şekil 2.1. Homojen katalizin temel adımları (Behr, A., 2008)

Yeniden düzenleme ve yerleştirmeye ek olarak, oksidatif ekleme ve indirgeyici eliminasyon, homojen geçiş metali katalizinde en önemli iki temel adımdır. Gelen oksidatif ek bir metal koordinasyon alanında iki önceden kovalent bağlantılı gruplar alır. Bu, oksidasyon sayısını iki birim artırır. İlk kompleks, bu amaç için iki serbest koordinasyon boşluğuna sahip olmalıdır. İndirgenerek ortadan kaldırılması oksidatif ek tersidir. Burada,

iki molekül (A ve B) koordinasyon küresinden AB molekülü olarak uzaklaştırılır ve merkezi metal atomunun oksidasyon sayısı iki azaltılır (Behr, A. vd., 2008).

2.2.2. Heterojen Katalizör

Heterojen kataliz, içinde katalizörün ve bir kimyasal reaksiyonun reaktanlarının gaz ve katı veya karışmaz sıvılar gibi farklı fazlarda mevcut olduğu bir kataliz şeklidir. Endüstriyel işlemlerde, heterojen katalizör genellikle temas olarak adlandırılan bir katı olarak bulunur ve reaktanlar gaz veya sıvıdır. Sülfürik asit üretimi için temas işlemi, amonyak sentezi için Haber-Bosch işlemi veya metanol üretimi gibi temel kimyasalların üretimi için heterojen katalitik işlemler, kimya endüstrisinin ticari başarısında belirleyici bir rol oynadı. Fischer-Tropsch sentez gazının biyokütle, kömür veya doğal gazdan sentezi, kimya endüstrisi için sentetik yakıtların ve olefinik hammaddelerin elde edilmesi için kullanılabilir. Petrol rafinerilerinde, heterojen katalitik işlemler, yüksek oktanlı benzin yakıtlarının ve diğer değerli hidrokarbon bileşenlerinin üretiminde önemli bir katkı sağlar. Çevre teknolojisinde, heterojen kataliz, kirlenici maddeleri azaltarak ve gidererek havayı temiz tutmaya yarar. Üç yollu katalitik konvertörün geliştirilmesi ve kullanılması sayesinde, en uygun yanma havası oranıyla çalışırken benzinli araçların emisyonları önemli ölçüde azaltılmıştır.

Heterojen Katalizörlerin Formları

Şimdiye kadar en yaygın kullanılan heterojen katalizörler katı formundadır. Bu durumda, katalizör veya başka bir temas tamamen aktif bileşenden (katı katalizörler olarak adlandırılır) oluşur veya gerçekte aktif olan aktif bileşen bir taşıyıcı malzemeye uygulanır. Bu tip katı katalizörler genellikle iki fazlı (sadece sıvı veya sadece gazlı + katı katalizörle) veya üç fazlı (gazlı + sıvı + katı katalizörle) temas ettirilir. Katı katalizörler söz konusu olduğunda, toz, kalıplanmış ve monolit katalizörler arasında kabaca bir ayırım yapılabilir. Şekillendirilmiş gövdeli katalizörler genellikle aktif bileşen kaplı seramik parçacıklarından oluşur (buradaki tipik boyutlar, örneğin 3 x 3, 6 x 6 mm silindirler veya 2 ila 6 mm arasında çaplara sahip kürelerdir). Seramik malzemeler genellikle alümina, zeolitler ve silistir. Bu katalizörler genellikle, reaktiflerin sürekli olarak arttığı ve elde edilen ürünlerin çıkarıldığı sabit yataklı reaktörler olarak kullanılır. Buradaki önemli parametreler sadece katalitik etkinlik değil, aynı zamanda malzemenin kütle yoğunluğu ve basınç kaybı özellikleridir. Monolit katalizörleri söz konusu olduğunda, petek yapılı bir gövde yıkanarak bir katıyla kaplanır. Ana gövde çoğunlukla mineral seramikten (kordiyerit veya metal)

oluşur. Yıkama katmanı bir toz süspansiyonudur (genellikle alümina, silika ve diğer metal oksitlerin bir karışımıdır). Bu (çoğunlukla sulu) toz süspansiyonu bal peteği yapısına uygulanır, kurutulur ve daha sonra aktif bir metal bileşenle (örneğin, taşıt katalizörlerinde platin/rodyum/paladyum) emdirilir ve sonra kalsinasyonla aktive edilir. Yıkama işlemi, saf taşıyıcının genellikle aktif metal için yeterli emme kapasitesine sahip olmaması nedeniyle gerçekleşir. Buradaki önemli parametreler, katalitik aktiviteye ek olarak, hücre yoğunluğu (örneğin, akış yüzey birimi başına kanal sayısı) ve monolit basınç kaybıdır (Guile, D. L. ve Williams, J. L., 1998). Buna karşılık, toz katalizörler çoğunlukla ya da sadece yarı-sürekli karıştırılmış tank reaktörlerinde veya akışkan yataklı reaktörlerde kullanılır. Katalizör tozu, bir desteğin (örneğin aktif karbon, alümina, silika veya benzeri) metal bir tuz çözeltisi (aktif bileşen olan) ile adsorbe edilmesi veya emdirilmesiyle hazırlanır. Buradaki önemli parametreler, katalitik aktiviteye ek olarak, filtre edilebilirlik, aşınma direnci ve malzemenin yoğunluğudur (Schüth, F., 2006).

Katı Katalizörler

Katı katalizörler toz, şekil verilmiş gövde ve monolit katalizörlerde geniş bir şekilde ayırt edilebilir.

Toz Katalizörleri

Öte yandan, toz katalizörler çoğunlukla yarı-olmayan karıştırmalı tank reaktörlerinde veya akışkan yataklı reaktörlerde kullanılır. Katalizör tozu, örneğin aktif karbon, alümina, silika ve diğerlerinin bir desteğinin aktif bileşeni içeren bir metal tuzu çözeltisi ile adsorbe edilmesi veya emdirilmesiyle hazırlanır. Buradaki önemli parametreler, katalitik aktiviteye ek olarak, filtre edilebilirlik, aşınma direnci ve malzemenin yoğunluğudur (Auer, S. M. vd., 1999).

Gazlı Katalizörler

Amonyakın azot oksitlere katalitik yanması için Ostwald prosesi, bir platin rodyum alaşımından yapılan ağ katalizörlerini kullanır (Holzmann H., vd., 1967)

Homojen Katalizörlerin Heterojenleşmesi

Homojen katalizörlerin heterojenliği, katalitik olarak aktif türlerin yüksek seçiciliği ve tam olarak bulunabilmesi gibi homojen katalizörün avantajlarını, katalizör kolaylığı ve

reaktif ayrılabilirliği gibi heterojen katalizin avantajları ile birleştirmeye çalışılmıştır (Cornils, B. ve Herrmann, W. A., 1999).

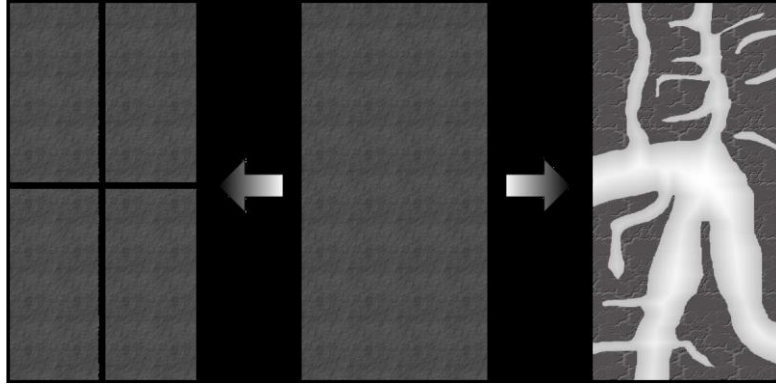
Katalizör Deaktivasyonu ve Yenilenmesi

Katalizör deaktivasyon mekanizmaları çeşitlidir. Kabaca, devre dışı bırakma, aşınma veya çürüme gibi, örneğin sinterleme ile termal veya aktif merkezlerin fiziksel blokajı ve ayrıca sülfid gibi aktif olmayan metal bileşenlerin oluşturulması ile kimyasal etkisizleştirme gibi mekanik olarak sınıflandırılabilir. Heterojen katalizde, örneğin rafineri işlemlerinde, koklaşabilir. Aktif yüzeyin sinterlenmesi veya katalizörün mekanik aşındırma ile bozunmasıdır (Le J.F., 1987). Yaşlanma işlemleriyle, katalitik olarak aktif yüzey azalabilir veya örneğin zeolitlerde gözenekler tıkanabilir. Genellikle geri dönüşümsüz olan, faz dönüşümleri tarafından devre dışı bırakılır. Örneğin, metanol sentezi için yüksek sıcaklıklara maruz kalan çinko-alüminyum katalizörlerinde bu durum gözlenir. Bir spinel fazın oluşması üzerine, katalizör devre dışı bırakılır ve yeniden kullanılamaz (Houteit, A. vd., 2006).

Rejenerasyon işlemleri arasında, örneğin, çatlama veya katalitik yeniden biçimlendirmede kullanılan temaslardan gelen kokun yakılması veya asit bölgelerini yenilemek için oksiklorinasyon yer alır. Katalizör, rejenerasyon artık anlamsız hale gelene kadar kullanıldıktan sonra işlemde boşaltılır. Soy metal katalizörlerinde, taşıyıcılar eritilir ve değerli metal eritme ve elektrokimyasal işlemlerle geri kazanılır (Barbier, J., 1986).

2.3. Mezogözenekli Malzemeler

Katıların yüzeyinde çeşitli fiziksel ve kimyasal etkileşimler meydana gelir. Bir yüzeyde akışkan taneciklerin birikimine adsorpsiyon denir. Bu fenomen teknik olarak maddeleri ayırmak için kullanılabilir. Ek olarak, adsorpsiyon, katalizörün yüzeyinde reaksiyonların gerçekleştiği, heterojen katalizin de ön şartıdır. Çoğu katı, sadece çok küçük boyutlara sahip olan dış yüzeye sahiptir. Yüzeyi arttırmak için iki strateji vardır. Bunlar öğütüp tanecik boyutunu küçülterek gözenekli malzeme elde etmektir. Bu da Şekil 2.2'de verilmektedir.

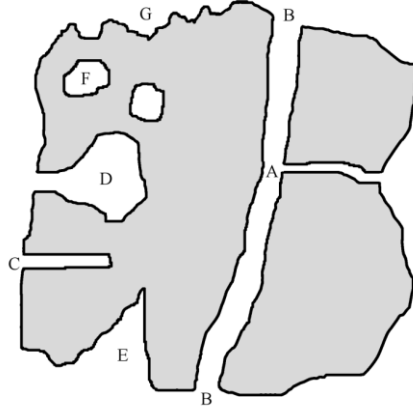


Şekil 2.2. Küçük tanecikler (solda) veya gözenekli (sağda) malzemeler (Rouquerol J. vd., 1994)

Bazı işlemlerde, parçacıkların belirli bir asgari boyutu gereklidir, böylece yeterli parçacık büyüklüğüne sahip yüksek yüzey alanlarına ulaşmak için sadece gözenekli malzemeler kullanılabilir. Bu tür gözeneklerin çapı geniş ölçüde değişebilir ve gözenekli malzemenin uygulanabilirliği üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Çok küçük gözenekler, tüm gözenek hacminde adsorptif ve gözenek duvarı arasında etkileşimler olması avantajına sahipken, çok büyük bir gözenek içindeki bir parçacık muhtemelen serbest akışkandaki gibi davranır ve gözenek duvarı ile etkileşime girmez. Ek olarak, küçük parçacıklar (küçük kinetik çap) küçük mikroporlara yayılabilir, fakat daha büyük olanları gözenek içine giremediklerinden yayılmazlar. Bu, kinetik çapa bağlı olarak maddelerin ayrılmasını sağlar. Bu durum nedeniyle, birçok biyolojik aktif maddeyi içeren daha büyük moleküller, ancak buna uygun olarak büyük gözeneklere ulaşabilir ve sonuç olarak, yalnızca büyük gözeneklere sahip malzemelerle ayrılabilir. Gözenek çapı ne kadar küçük olursa, parçacıkların gözeneklerin içinde ve içinden yayılma hızı o kadar yavaşlar. Adsorban ve kimyasal yüzey dokusu yüzeyinin boyutuna ek olarak önemli bir rol oynar. İkincisi, bazı yüzeylerin tercihen belirli yüzeylerde adsorbe olmasına ve diğer maddeleri zar zor adsorbe etmesine yol açar. Bu nedenle, bazı madde karışımlarının ayrılması için iyon değişim reçineleri kullanılır. Bununla birlikte, karşılık gelen organik grupları silikaya bağlamak ve böylece bu fonksiyonel grupların avantajlarını yüksek yüzey alanı ve silika malzemelerin mekanik ve termal stabilitesi ile birleştirmek de mümkündür (Rouquerol J. vd., 1994.)

2.3.1. Gözeneklilik

Gövdesinde boşluklar ve kanallar içeren katılara gözenekli denir. Genişliğinden daha derin olan herhangi bir girinti bir gözenek olarak kabul edilmektedir (Rouquerol J. vd., 1994). Ancak, derinlikten daha geniş olan yüzey girintileri, yüzey pürüzlülüğü olarak kabul edilir. Farklı gözenek tiplerini ve yüzey pürüzlülüğü Şekil 2.3'te göstermektedir.



Şekil 2.3. Gözenekli bir katının kesiti (Sing K. S. vd., 1985; Thommes, M. vd., 2015)

Çevredeki ortamdan (A-E) erişilebilen gözeneklere açık gözenekler denir. Bunlar ayrıca sürekli olarak açılabilir (A,B) veya sadece bir tarafta (C-E) olabilir. İkincisi kör gözenekler olarak adlandırılır. Dışa açılmayan gözeneklere (F) kapalı gözenekler denir. Ayrıca, gözenekler morfolojileri ile sınıflandırılabilirler: B ve C silindirik gözeneklerdir, D bir mürekkep şişesi ve E bir huni gözenegidir. Yarık benzeri gözenekler enine kesitte A, C ve E gibi görünebilir, G bir gözenek değildir, fakat yüzey pürüzlülüğü anlamına gelir.

IUPAC, gözenekleri çaplarına göre sınıflandırmaktadır. Çapı 2 nm'den küçük olan gözenekler mikro gözenekli, çapı 2-50 nm arasındaki gözenekler mezo ve çapı > 50 nm'lik malzemelerde makro gözenekli denir. Bir ölçü olarak ifade edilen gözeneklilik, bir numunenin boşluğunun oranıdır ve boşluk hacminin bölümünden ve numunenin toplam hacminden oluşur. Gözeneklilik, hem doğada (kemikler, yumurta kabukları, ponza taşı) hem de sentetik malzemelerde (plastik köpükler, aktif karbonlar, seramikler vb.) çok sık görülen bir madde özelliğidir. Gözenekler rastgele olabilir ve hatta katının geniş alanlarına bile dağılabilir. Üretilen gözenekli malzemelerin önde gelen temsilcileri, kristal kafes içinde benzersiz kanal yapıları oluşturan zeolitler ve kristalimsi alüminosilikatlardır.

Zeolitler, birkaç istisna dışında mikro gözeneklidir (Sing K. S., 1985; Thommes M. vd., 2015).

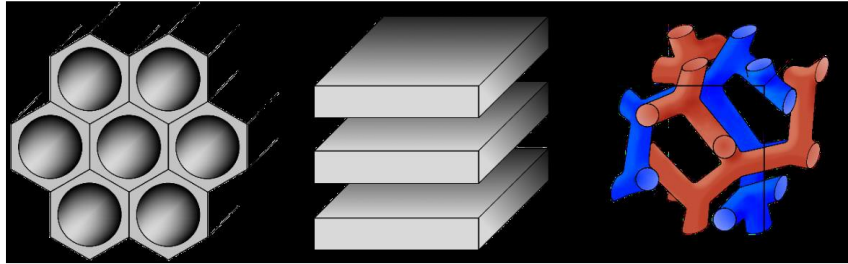
2.3.2. Gözenekli Malzemeler

Son yıllarda hem araştırma hem de endüstride moleküler eleklerin kullanımı katlanarak artmıştır. Özellikle, kataliz alanında, gözenekli moleküler eleklerle (2-50 nm arası gözenek çapı) özel dikkat gösterilmiştir. Bu malzemeler, yüksek yüzey alanları, büyük gözenek hacimleri ve iyi tanımlanmış gözenek yapısı nedeniyle adsorbanlar, katalizörler ve katalizör destekleri olarak yaygın şekilde kullanılır (Linas, M.C ve Sánchez, D. 2014). Mesoporoz silikatlar, eş-yoğunlaştırma ve / veya sentez sonrası aşılama yoluyla asitler, aminler, metalik nanopartiküller ve organometalik kompleksler gibi çok çeşitli fonksiyonel gruplarla kolayca türetilen çok yönlü malzemeler olarak kabul edilir. Bildirilen tüm MSN türleri (SBA-n (Santa Barbara amorf silika), MSU-n (Michigan Eyalet Üniversitesi silika), KIT-1 (Kore Teknoloji Enstitüsü), IBN (Biyomühendislik ve Nanoteknoloji Enstitüsü) ve FDU-n arasında (Fudan Üniversitesi)), MCM-n ailesi en çok çalışılanlardan biri olarak kabul edilebilir. Benzersiz özellikleri nedeniyle, MCM-41, ilaç salımı veya hücre görüntüleme, hücre etiketleme, katalizör, adsorpsiyon ve enzim immobilizasyonu için katalizör gibi birçok biyolojik uygulamada kullanım bulmuştur (Popat, A. vd., 2011).

1990'lı yılların başlarında, Mobile'dan araştırmacılar, gözenekli maddelerin yoğun bilimsel çalışmalarda kullanımının yolunu açan yeni gözenekli malzeme grubunun sentezini yayınladı. Yaklaşık olarak 25 yıl sonra, ilgili ilk yayın, uzman literatüründe 17.000 kez (2018 baharından itibaren) alıntılanmıştır ve trend artmaya devam etmektedir. Tüm MCM (Maddenin Mobil Kompozisyonu) malzemelerinin ait olduğu bu M41S grubuna ek olarak, sonraki yıllarda daha fazla değiştirilmiş sentetik yollar da bulundu. Örneğin, Inagaki ve diğ. (Inagaki, S. vd., 1993) kanemit çözelti içindeki alkiltrimetilamonyum tuzlarının eklenmesi yoluyla sıralı bir gözenekli malzemeyi sentezlemiştir. Tabakalı silikat kanemitinin silikat tabakaları alkiltrimetilamonyum tuzu misellerini deforme eder ve çevreler, bu da FSM (Folded Sheets Material) isimlendirmesiyle sonuçlanır. Bu çalışma kısmen 1990'da yayınlanan daha eski sonuçlara dayanıyordu (Yanagisawa, T. vd., 1990). 1994 yılında, Tanev ve arkadaşları mobil bilim adamları tarafından kullanılan amonyum şablonu yerine primer bir amin kullanan bir sentez bildirdi (Tanev P. T. vd., 1994). Elde edilen sıralı mezoporöz materyale HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) adı verildi. Bagshaw ve diğ. 1995 yılında, noniyonik bir

alkil-polietilen oksit şablonu kullanılarak sentezlenen MSU (Michigan State University) adlı bir gözenekli silika sentezi (Bagshaw S. A. vd., 1995) yayınladı. Ertesi yıl (1996), Ryoo ve arkadaşları MCM'ye benzer şekilde sentezlenen KIT (Kore Teknoloji Enstitüsü) adlı bir malzeme sentezledi (Ryoo R. vd., 1996). MCM'den farklı olarak, etilendiamintetraasetik asit sentez karışımına eklenir. 1998 yılında Zhao ve ark. bir şablon olarak polietilen oksit-polipropilen oksit-polietilen oksit gibi triblok kopolimerleri gerektiren SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) adında başka bir mezo gözenekli malzemeyi yayınladı (Zhao D. vd., 1998). Aynı grup, 1994'te SBA'nın asidik reaksiyon ortamında mesoporoz malzemeyi üretmeye başladı (Huo Q. vd., 1994).

Üretilen mesoporöz silikanın (OMS- Ordered Mesoporous Silica) gözenek yapısı geniş ölçüde değişebilir. OMS'nin sistematik olmayan bir şekilde adlandırılması nedeniyle, üçlü isim değil, malzemenin yapısı hakkında bilgi sağlayan isim ve izleyen sayısal kodun bir birleşimidir. MCM adlı üç malzeme için gözenek yapısı Şekil 2.4'te verilmektedir. MCM-41, bir boyutta genişleyen altıgen gözeneklere sahiptir. MCM-50, silis katmanları arasında iki boyutta uzanan yarık gözeneklere sahiptir. Bu malzeme kararlı değildir ve şablon çıkarılırsa gözenek duvarları yıkılır. Diğer yandan, MCM-48'in gözenekleri kübiktir ve üç uzamsal boyut boyunca uzanır. Sonucusu, temel hücrelerinde Şekil 2.4'te netlik sağlamak için iki renkli olarak gösterilmiştir. İlişkisiz iki kiral gözenek sistemine sahiptir.



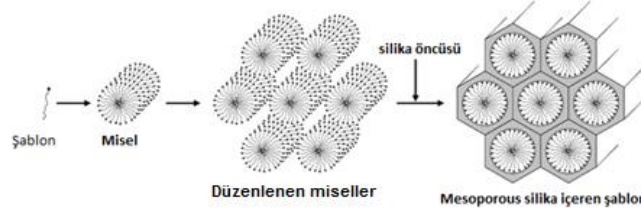
Şekil 2.4. MCM-41 (solda), MCM-50 (ortada) ve MCM-48'in (sağda) gözenek yapısının şematik gösterimi (Huo Q. vd., 1994).

2.3.3. Mezogözenekli Silika Sentezi

Prensip olarak, iki farklı sentez yolu kullanılır. FSM (Folded Sheets Material) sentezi için başlangıç matzemesi olarak katmanlı silikat kanemiti kullanılmıştır. İlk adımda, tabakalar arasına giren sodyum iyonları, pH 10-12.5 değerlerinde

alkiltrimetilamonyum iyonları ile değiştirilir. Düşük pH değerlerinde de gerçekleşebilen başka bir yolda silikatlar arasında miseller oluşur. Silikat tabakaları çubuk şeklindeki misellerin etrafından katlanmaya başlar ve ilgili üst ve alt tabakalarla temas eder ve temas noktalarında yoğunlaşır. Sıcaklığın 70°C civarında olması sulu ortamda gerçekleşen bu işlemi hızlandırır. Alkil radikalının uzunluğu, elde edilen malzemenin çapı üzerinde bir etkiye sahiptir (Inagaki S. vd., 1996).

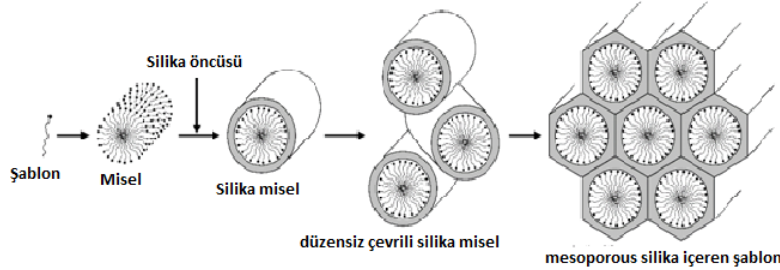
OMS için çok daha yaygın olan sentez yolu, tetraalkoksisilan, bitişik silika veya koloidal silika gibi çeşitli farklı silika öncüllerine dayanır. Sentez için, miselleri oluşturabilen organik şablon uygun bir çözücü içinde çözülür (genellikle su, etanol veya her ikisinin bir karışımı). Miseller, çözücü ile etkileşime girerek oluşur. Bir silika prekürsörünün sentez karışımına eklenmesi hidrolizine ve silisik asit türlerinin oluşumuna yol açar. Bu silisik asit türlerinin daha yüksek hidrofilikliğinden dolayı, bunlar nispeten daha fazla hidrofobik misellerin içinde değil, reaksiyon karışımının sulu kısmında konsantre olurlar. Silisik asit türlerinin başlangıçta yoğunlaşması, misellerin çevresinde şekilsiz bir silisik iskeletin oluşumuyla sonuçlanır. İşlem yavaş olduğundan, 100 °C ve üzeri sıcaklıklar ve 24 saatten uzun süren reaksiyon süreleri yaygındır(Corma A., 1997).



Şekil 2.5. Kresge tarafından uyarlanan OMS'nin oluşum mekanizması (Corma A., 1997)

Şekil 2.5'te 1992 Kresge ve arkadaşları (Kresge C.T. vd., 1992) çubuk şeklindeki misellerin altıgen olarak kendiliğinden birleştiği ve böylece bir sıvı-kristal fazı daha sonra yoğunlaşan silika aralarında oluşturduklarını belirtmiş, Chen ve arkadaşları (Chen C.Y. vd., 1993) ise bunun olası olmadığını ifade etmiştir. Kapsamlı XRD ve ¹⁴N NMR deneylerinde, tek çubuk şeklindeki misellerin sulu setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) çözeltilerinde bulunduğu gösterilmiştir, ancak bunlar üç boyutta sıralanmamıştır. Sadece silika öncülünün münferit misellerin etrafındaki yoğunlaşması, bu silika kaplı misellerin,

üç boyutlu olarak muntazam bir şekilde düzenlenmesine ve münferit çubukların silis tabakaları arasında köprü olmasına neden olur. Buda Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Chen tarafından uyarlanan OMS'nin oluşum mekanizması (Chen C.Y. vd., 1993)

Aynı yıl, Chmelka ve arkadaşları (Monnier A. vd., 1993) takip eden yıllarda aynı ve diğer çalışma grupları tarafından daha da desteklenmiş olan bir şarj eşleştirme mekanizma önermiştir (Huo Q. vd., 1994). Bu mekanizmaya göre, reaksiyon ortamında, yüzey aktif cisimlerinin katyonik baş gruplarının anyonik silika türleri ile koordine ettiği alanlar oluşur. Sürfaktanların organik kalıntılarının hidrofobikliği, birçok sürfaktan molekülünün ve buna karşılık gelen birkaç silika türünün mezofazının oluşumuna yol açar. Silika türlerinin negatif yükünü, sürfaktanların pozitif yükü ile dengelemek suretiyle, silika türlerinin birbirleri arasında itilmeleri, oluşan sıvı kristal fazında birbirleriyle yakın temas halinde olmaları için azaltılır (Huo Q. vd., 1994; Huo, Q vd., 1995; Bull L.M. vd., 1994). OMS sentezinde yüksek pH değerlerinde, monomerik silika bulunmadığı ve çok sayıda çok yüklü oligomerin yer aldığı mekanizma NMR ve XRD deneylerinde aydınlatılmıştır (Engelhardt G. vd., 1971; Prabakar S. ve Assink, R.A., 1997). Sadece yükün dengelendiği bu mezofazın oluşumu, silika oligomer-yüzey aktif cismi hibrit malzemesinin çökmesine neden olur. Yüklenmiş silika türlerinin daha sonra yavaş yoğuşması, şablonla doldurulmuş boşluklarla sert bir silika çerçevesine neden olur. Silika ve şablon fazları arasındaki arayüzlerde, SiO^- terminali ile şablonun pozitif yüklü kafa grupları arasında hala güçlü etkileşimler vardır. Bu ilişki nedeniyle mekanizma, S^+ katyonik yüzey aktif cismi (yüzey aktif cismi) ve I inorganik bileşen olduğu S^+I mekanizması olarak adlandırılır. İkinci yol ile aynı zamana denk gelen diğer mekanizmalar öne sürüldü ve gösterildi (Huo Q. vd., 1994), S^+I^+ , $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ ve $\text{S}^-\text{M}^+\text{I}^+$ olarak tanımlandı, burada X^- bir halojenür iyonu ve M^+ ara


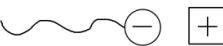






çözünmüş bir katyonu temsil etmektedir. $S^{-}I^{+}$ mekanizmasına göre, anyonik bir yüzey aktif cismi, pozitif yüklü metal oksit öncülleri ile koordine eder. Böylece, geçiş metal oksitlerinden ve p-blok elementlerinden alkil sülfonatlar, sülfatlar ve fosfatlar içeren çeşitli lamelli kompozit malzemeler hazırlanmıştır. $S^{+} X^{-}I^{+}$ mekanizması ise, çok düşük pH değerleri kullanan klasik MCM sentezinin bir modifikasyonudur. Kuvvetli asidik ortam nedeniyle, silika türleri protonlanmış formda bulunur. Bu, katyonik bir yüzey aktif cismi grubunun bir anyonik halojenür iyonu yoluyla bir katyonik silika öncüsüne dolaylı bir koordinasyonuna yol açar. $S^{-}M^{+}I$ mekanizması, yüzey aktif maddeler olarak alkilkarboksilik asitler ve fosfatlar, inorganik bileşen olarak çinkoat veya alüminat türleri ve bazik ortamda Na^{+} veya K^{+} iyonları ile gösterilebilir. Elde edilen ürün lamelli kompozit mezofazlardır (Feng, P. vd.,1994).

Bu mekanizmalar sayesinde, sıralı mezofazların, kritik misel konsantrasyonunun (cmc) altındaki çözeltilerde de oluşturulabildiği açıklanabilir (Huo Q. vd., 1994). Cmc, miselleri oluşturan çözeltideki en düşük yüzey aktif (sürfaktan) konsantrasyonudur. Sürfaktan konsantrasyonunun cmc'nin ötesindeki daha fazla artması, serbest çözücü sürfaktan moleküllerinin miktarını değiştirmez, fakat daha fazla veya daha büyük misellerin oluşmasına neden olur. Sürfaktan tipine, çözücüye, sıcaklığa ve ayrıca çözünmüş maddelere bağlıdır (Alexandridis P. ve Andersson, K. 1997).

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile sentezlenen yukarıda belirtilen gözenekli malzemeler HMS ve MSU için, uyarlanmış bir $S^{0}I^{0}$ mekanizması önerilmiştir (Bagshaw S.A. vd., 1995; Bagshaw, S. A. vd., 1998). Hem şablon hem de inorganik öncü, yüksüz olarak nötr bir ortamda bulunur ve hidrojen bağları gibi zayıf etkileşimlerden dolayı düzenlenir (Tanev P. T. ve Pinnavaia, T.J. 1995). İyonik olmayan yüzey aktif maddelere sahip OMS sentezleri için, $S^{0}I^{0}$ mekanizması asit ortamında (Zhao, D. vd., 1998) protonasyonu tanımlamak için ($S^{0}H^{+}$) ($X^{-}I^{+}$) ve alkali ortamında yük denkliliğini tanımlamak için ($S^{0}M^{+}I$) olarak yeniden düzenlendi (Bagshaw S.A. vd., 1998).

Bir başka mekanizma, yüzey aktif maddenin inorganik öncü maddeye kovalent olarak bağlandığı S-I'dir. Bu mekanizma ile, üretilen altıgen niyobyum oksit, 1996 yılında tetradesil kalıntısı bir şablon olarak görev yapan bir tetradesilamino (pentaetoksi) niyobyum kompleksinden hazırlandı (Antonelli D.M. ve Ying J.Y., 1996). Bu yaklaşım yalnızca 2005 yılında silislere uygulanmıştır ve hazırlık sürecinin fazla olması nedeniyle çok az kullanım alanı vardır (Voss R. vd., 2005). Bu arada, parti eşleştirme mekanizmaları bilimsel olarak kabul edilir; Tablo 2.3'te gösterilmiştir. Chen ve arkadaşları tarafından önerilen mekanizma bazı sentezler için uygundur (Chen C. vd., 1993).

Tablo 2.3. Mezofaz oluşumuna yol açan mekanizmaların listesi (Huo Q. vd., 1994)

Şematik Etkileşim	Koşullar	İsim	Kaynak
$S^+ \quad I^-$ 	Katyonik şablon Anyonik öncül madde Temel orta	$S+I^-$	(Q. Huo vd., 1994)
$S^- \quad I^+$ 	Anyonik şablon Katyonik öncü Nötr orta	$S-I^+$	(Q. Huo vd., 1994)
$S^+ \quad X^- \quad I^+$ 	Katyonik şablon Katyonik öncü Asit orta	$S^+X^-I^+$	(Q. Huo vd., 1994)
$S^- \quad M^+ \quad I^-$ 	Anyonik şablon Anyonik öncül madde Temel orta	$S^-M^+I^-$	(Q. Huo vd., 1994)
$S^0 \quad I^0$ 	Tarafsız şablon Nötr öncü Nötr orta	S^0I^0	(S. A. Bagshaw vd., 1995, P. T. Tanev vd., 1995)
$S^0 H^+ \quad X^- \quad I^+$ 	Tarafsız şablon (protonlu) Katyonik öncü Asit orta	$(S^0H^+)(X^-I^+)$	(D. Zhao vd., 1998)
$S^0 \quad M^+ \quad I^-$ 	Tarafsız şablon Anyonik öncül madde Temel orta	$S^0M^+I^-$	(S. A. Bagshaw vd., 1998)
$S-I$ 	Öncül kovalent olarak bağlı şablon Nötr orta	$S-I$	(D. M. Antonelli vd., 1996)

Yukarıda verilen sentez yolları, istenilen yapılandırılmış kompozit malzemelerin hazırlanmasında kullanılır. Bu, malzemelerin, aralıkları organik şablonla dolu inorganik çerçevelerden oluştuğu anlamına gelir. Buna göre, bu malzemeler göz ardı edilebilir gözenekliliğe sahiptir. Tarif edilen malzemelerin bazıları, özellikle silikatlar, şablon çıkarıldığında bile üç boyutlu yapıyı korur. Bu malzemeler şablonun çıkarılmasından sonra

OMS olarak adlandırılır ve yukarıda tarif edildiği gibi yüksek spesifik yüzey alanlarına, yüksek gözenek hacimlerine ve genellikle dar gözenek boyut dağılımlarına (PSD) sahiptir. Şablonu gözeneklerden çıkarmak için iki yöntem belirlenmiştir: kalsinasyon ve ekstraksiyon. İlk yöntem uzun zamandır burada tarif edilen gözenekli malzemelere çok benzeyen zeolitler üzerinde kullanılmıştır. OMS genellikle 450°C'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılır ve bu sıcaklıklarda birkaç saat tutulur. Oksidasyon işlemleri (oksijenin varlığında), şablonları gözenekleri bırakan uçucu bileşiklere dönüştürür. Kalsine etme avantajları kolay hazırlanabilmesi, şablonun tamamen çıkarılması ve daha yoğun bir silisik iskelettir. Öte yandan, kalsinasyon hemen hemen her zaman gözenek çapındaki bir azalmayla ilişkilendirilir ve şablonun tekrar kullanılması mümkün değildir. Ekstraksiyon sırasında, şablonlanmış OMS, yüzey aktif cismi için uygun bir çözücü içinde yüksek bir sıcaklıkta belirli bir süre karıştırılır. Filtreleme veya santrifüjleme ile, OMS daha sonra şablon çözüldükten ayrılabilir. Bu ekstraksiyonlar ayrıca art arda veya bir Soxhlet kurulumunda birkaç kez yapılabilir. Ekstraksiyonun avantajları bir yandan şablonun olası yeniden kullanılabilirliği ve diğer yandan düşük termal yüküdür, böylece ısı olarak stabil olmayan özellikleri korunabilir (Voss R. vd., 2005). Dezavantajı isteğe bağlı olarak şablonun gözeneklerde kalmasıdır. Böylece, sentez mekanizmasına bağlı olur. Örneğin, S⁺T mekanizmasındaki şablon ile silika arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle, çoğu zaman birkaç ekstraksiyon döngüsünden sonra bile şablonun tamamen çıkarılması mümkün değildir. Daha az sıklıkla, şablonlar ozon, plazma ile işleme tabi tutularak veya süperkritik bir çözücü ile ekstre edilerek çıkarılır (Kawi S., 1998).

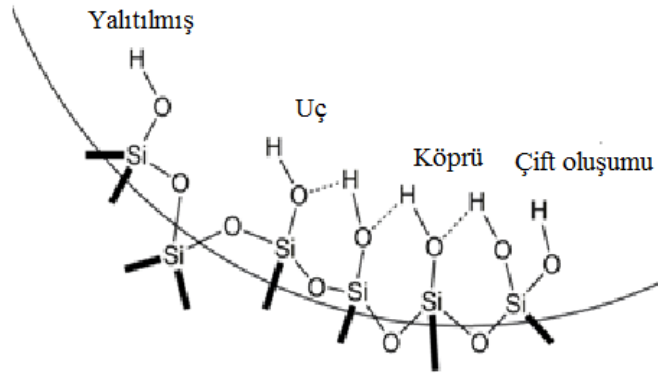
OMS gözeneklerinin çapı, yapı yönlendirme ajanı (SDA) olarak da adlandırılan şablona önemli ölçüde bağlıdır (Kruk M. vd., 2000). Ek olarak, bazı katkı maddeleri bir OMS'nin gözenek çapını artırabilir. Bu gözenek şişirme ajanları, reaksiyon karışımına eklenen hidrofobik organik bileşiklerdir. Örneğin 1,3,5-trimetilbenzen (Huo Q. vd., 1994; Bull L.M. vd., 1994; Beck J.S. vd., 1992; Bambrough C.M. vd., 1998), etilbenzen (Stucky G.D. vd., 1994) veya alkanlardır (Bambrough C.M. vd., 1998; Ulagappan, N. ve Rao, C. N. R., 1996). Mezofaz oluşumu sırasında, neredeyse yalnızca, misellerin iç (hidrofobik) bölümünde meydana gelirler, böylece miselin hacmini artırır. Bununla ilişkili olarak nihai OMS'deki daha büyük gözenekler elde edilir.

Ek olarak, yaşlanma veya hidrotermal bir işlemle, gözenek çapı artırılabilir. Yaşlanma, sentez karışımının uzun süre belirli bir sıcaklıkta bekletildiği anlamına gelir (Kruk M. vd., 2000; Bennadja Y. vd., 2001). Hidrotermal muamelede, taze sentezlenen kompozit malzeme reaksiyon çözüldükten ayrılır, su içinde dağıtılır ve birkaç gün

100°C'ye veya daha fazla bir sıcaklığa ısıtılır (Huo Q. vd., 1996; Morey M. S. vd., 2000). Bu zaman alan işlemler yalnızca gözenek çapını değil, aynı zamanda silisli iskeletin düzenlilik ve yoğunlaşma derecesini de artırır ve hatta bir faz dönüşümüne bile neden olabilir (Kruk M. vd., 2000).

2.3.4. Silika Yüzeylerin Modifikasyonu

Amorf silika yüzeyi, çok sayıda OH⁻ grubuna sahiptir. Bunlar arasında -Si(OH)₃, -Si(OH)₂ ve -SiOH grupları verilebilir. Bu SiOH grupları, karşılık gelen alkollere, silanollere dayanılarak adlandırılır. İzole, terminal, köprülü ve geminal silanol grupları arasında bir ayırım yapılabilir Şekil 2.7'de verilmiştir. (Zhao X.S. vd., 1997). Silika türleri kendileri Q⁴ (Si(OSi)₄), Q³ (SiOH(OSi)₃), Q² (Si(OH)₂(OSi)₂), Q¹ (Si(OH)₃OSi), T³ (Si(CR₃)(OSi)₃) T² (SiOH(CR₃)(OSi)₂) vb. dönüştürülür (Engelhardt G. vd., 1971).

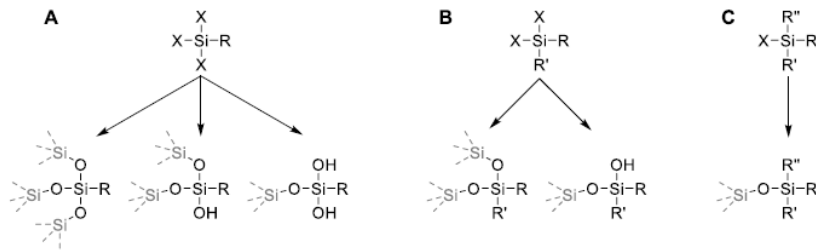


Şekil 2.7. Farklı silanol gruplarını gösteren gözenekli yüzey, kesikli çizgiler hidrojen bağlarını ve kalın çizgiler oksijene bağları temsil eder (Engelhardt G. vd., 1971)

Mevcut bileşiklerin -OH grupları her biri bir asit grubuna karşılık gelen polisilik asitler olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte, silanol terimi, bundan sonra SiOH grupları için kullanılmaktadır. Yüzeydeki silanol gruplarından dolayı, saf silika veya aluminosilika OMS, asit olarak davranır. Bu asidik özellikleri malzemeye geniş bir uygulama alanı açar, ancak OMS'nin potansiyelinden tam olarak yararlanamamaktadır. Silika yüzeyinin, özellikle de OMS'nin kimyasal özelliklerini genişleten yollar mevcuttur (Clark J. ve Macquarrie D., 1998).

2.3.4.1. Sentez Sonrası Modifikasyon

Aşılama olarak da adlandırılan sentez sonrası modifikasyonda, yüzey ve erişilebilir silanol grupları kovalent bağlar oluşturmak için uygun maddelerle reaksiyona sokulur. Si-O-Si bağları oluşturmak için genellikle organosilisyum bileşikleri kullanılır. Bunlar, serbest silanol grupları ile yoğunlaşabilen bir ile üç ayrılma grubuna (X) sahip olabilir. Ayrılma gruplarının (X) ortak temsilcileri, bir veya daha fazla istenen organik radikal R'yi taşıyan silisyum atomundaki halojenür veya alkoksi grupları Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Çeşitli organosilisyum değiştiricilerin bir silis yüzeyi (gri) ile reaksiyonunun şematik gösterimi; X bir çıkış grubudur ve RR "kovalent olarak bağlı radikallerdir. (Salmio H. ve Brühwiler D., 2007; Vrancken K.C. vd., 1992)

Değiştiricinin ayrılma gruplarının sayısına ve yüzeyin mevcut silanol gruplarına bağlı olarak, yüzeyde farklı sayıda Si-O-Si bağı oluşturulabilir (Şekil 2.8.). Bu, özellikle üç ayrılan grup için ihmal edilemez, çünkü değiştirici başka değiştirici moleküller ile kolayca yoğunlaşabilir ve bu nedenle silisyum yüzeyi üzerinde polimerleşebilir veya kümeler oluşturabilir (Salmio H. ve Brühwiler D., 2007; Vrancken K.C. vd., 1992). Sık kullanılan değiştiriciler, organik radikal R, bir 3-aminopropil grubu, oktil veya oktadesil grubu veya sadece bir ile üç metil grubunu taşır. Aminopropil, oktil ve oktadesil grupları HPLC'de sabit fazlar olarak sıkça kullanılır. Metil grupları genellikle yüzeyi hidrofobize etmek için kullanılır. Bahsedilen ayrılma gruplarına ek olarak, organometalik silisyum bileşiklerinde olduğu gibi yüksek oranda reaktif gruplar da kullanılabilir (Angloher S. ve Bein T. 2006; Angloher S. vd., 2008).

Değişikliğin yapıldığı çözücü seçimi, sonuçtaki malzeme üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Sharma ve arkadaşları polar ve protik (1-propanol, etanol, metanol), dipolar ve aprotik (THF, aseton, DMF, DMSO, asetonitril) ve apolar (tolüen, etil asetat, kloroform) içinde çeşitli çözücüler çalışmıştır (Sharma K.K. vd., 2008). Çözücünün yüksek

polaritesinin, araştırılan değiştiricilerin gcl bir şekilde czlmesine yol atığıda belirtilmektedir. Bir yandan czlme kabuğu ve değiştiricinin nkleofilikliğinin polar czcler tarafından düşürülmesi, apolar czcler kullanıldığında olduğundan daha düşük derecelerde modifikasyona neden olmuştur. 3-aminopropiltiletoksisilan (APTES) içeren bir aşılama maddesi olarak kuru etanol ve kuru tolüen arasındaki karşılaştırmaalı çalışmalarda, toluenin daha az yoğunlaştırılmış bir malzemeyele sonuçlandığını ve daha az silanol grubu ile etanolde modifiye edilmiş malzemeye göre daha yüksek bir yükleme ile sonuçlandığı doğrulandı. Ek olarak, etanolde aşılama işleminden sonra, silanol gruplarının etanol ile esterleştirilmesiyle meydana gelen etoksi grupları tespit edildi (Sharma, K.K. vd.,2008). Bu reaksiyon davranışı daha önce etanol (Miyata K., 1966) ve diğer alkollerle (Miyata K., 1966; Utsugi, H. vd., 1975) silika tozları için tarif edilmiş ve bu esterifikasyon üzerinde aminopropil grupları (aminopropan) tarafından katalize edici bir etki ne sürülmüştür (Utsugi H. vd., 1975). Ek olarak, toluende modifiye edilmiş malzemelerde karşılık gelen etoksi grupları da belirlenebilir (Brunel, D. vd., 1995). Sutra ve arkadaşları benzer deneyler yaptılar ve su varlığında ya da yokluğunda etoksi gruplarına yol açabilecek olası mekanizmaları önerdiler (Sutra, P. vd., 1999). Kuru tolüen içerisinde APTES ile modifiye edilmiş silika jelin detaylı NMR çalışmalarında, etoksi gruplarının, sadece reaksiyonda oluşan etanolden değil, reaksiyona girmemiş ayrılan gruplardan elde edildiği gösterilmiştir. Ayrıca, amino grubu ile silanol grupları arasındaki etkileşimi temsil eden yedi yüzey türü önermiştir (Caravajal G.S. vd., 1988).

Toluen, metanol, su ve gcl bir şekilde farklı polariteye sahip czclerin karşılaştırılması yapılmış, son yıllarda toluolenin, gözenek çapının eş zamanlı olarak azaltılmasıyla en yüksek modifikasyon derecesine yol açtığı, oysa suyun hızlı hidroliz nedeniyle modifiye edici kümelerin oluşumuna yol açtığı doğrulanmıştır (Borodina vd., 2015). Ayrıca, toluen içindeki su içeriğinin etkisi, birkaç çalışma grubu tarafından incelenmiştir; bunun sonucunda, az miktarda su bile, modifiye edicinin hızlı hidrolizine ve dolayısıyla muhtemelen gözenek açıklıklarının tıkanmasına neden olmaktadır (Vrancken K.C. vd., 1992; Blitz J.P. vd., 1987; Gartmann N. vd., 2009).

APTES'in silika jele aşılanması üzerine yapılan kapsamlı alışmalar, APTES moleküllerinin, silanol ve amino grupları arasındaki hidrojen bağlı iki grubun proton transferi veya yoğunlaştırma (Si-O-Si) ile farklı şekilde silika yüzeyine bağlanabileceğini göstermiştir. Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları, daha uzun reaksiyon süreleri ve daha yüksek sıcaklıklarda modifikasyondan sonra sözde bir iyileşme, daha fazla sayıda kovalent bağlı değiştiricinin bağlanmasıyla sonuçlanır (Vrancken K.C. vd., 1995).

Silika jeli (Vrancken K.C. vd., 1992; Boudreau S.P. ve Cooper W.T., 1989; Kelly D.J. ve Leyden D.E., 1991), kaynaşık silika, oksitlenmiş silisyum katmanlar (Moon J.H. vd., 1996) ve gözenekli cam gibi birçok farklı silika, 3-aminopropiltetoksilan (APTES) ile sentetik olarak modifiye edilmiş olduğundan, mukabil modifiye OMS ile karşılaştırmalar yapılmıştır (Shapilov O.D. vd., 1983). Nispeten düşük fiyat ve yüksek APTES kullanılabilirliği, onu en yaygın kullanılan OMS değiştiricilerden biri yapmaya devam etmektedir. Aşılamanın avantajları, önceden işlenmiş silikaların kullanılabilmesi ve sunulan işlevsel grupların sadece yüzeyde (iç veya dış) mevcut olmasıdır. Dezavantajları, değiştiricinin muhtemelen eksik bir dönüşümünü ve aşılama gruplarının düzensiz dağılımını içerir, bu da gözeneklerin tıkanmasına neden olabilir (Gartmann N. vd., 2009).

2.3.4.2. Birlikte Yoğunlaşma Yoluyla Modifikasyon

Birlikte yoğunlaşma için, OMS'nin sentez karışımına bir organosilisyum bileşiği ilave edilir ve ardından sentez değişmeden gerçekleştirilir. Kullanılabilir organosilisyum bileşikler aşılama grubuna sahiptir, su içinde kendiliğinden ve kuvvetli hidrolizlerinden dolayı halojenür grupları daha az kullanılmaktadır. Organosilisyum bileşiği silis öncüsü ile yoğunlaşır ve bu nedenle gözenek duvarının malzemesine sıkıca tutturulur. Organosilisyum-silisyum oranını seçerek, nihai üründe istenen fonksiyonel grup yüklemesi uyarlanabilir. Bu, en azından belirli bir yükleme aralığında mümkündür. Çünkü sentez karışımındaki yüksek oranda organosilisyum bileşiğinin değiştiricisine bağlı olarak, sadece amorf, düzensiz ve daha az gözenekli silika oluşur (Burkett S.L. vd., 1996; Chong M. vd., 2003). Birlikte-yoğunlaşma ile erken OMS'ye katılan organik gruplar, oktil, fenil, (Burkett S.L. vd., 1996), siyanoetil ve aminopropil gruplarıdır (Macquarrie D.J., 1996; Macquarrie D.J. ve Jackson D.B., 1997).

Yöntemin avantajları, organik grupların malzeme boyunca homojen olarak dağılması ve diğer modifikasyon metotları için gerekli olan ilave proses adımlarının ortadan kaldırılmasıdır.

Dezavantajları, organik grupların kısmen duvar malzemesinin içine tamamen yerleştirilmiş olmaları ve bu nedenle gözeneklerden erişilmemeleri, ancak duvarın dengesini azaltmalarıdır. Ek olarak, şablonun modifiye edilmiş malzemedan çıkarılması zahmetli olabilir.

2.3.4.3. Diğer Değişiklikler

Silikayı organik gruplarla değiştirmenin bir yolu, organosilikanın yüzeysel gaz fazı birikmesidir. Bu amaç için, silis numuneleri, organosilisyum bileşiklerinin buharı ile belirli bir süre boyunca etkinleştirir. Değiştiriciler kararlı siloksan grupları oluşturmak için silanol gruplarıyla reaksiyona girer (Ritter, H. vd., 2009). Değiştirici olarak yukarıda tarif edildiği gibi, bir ila üç ayrılan gruba sahip organosilisyum bileşikleri kullanılır. (Haukka ve Root, A., 1994; Ek, S. vd., 2003)

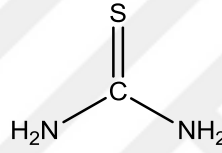
Eş yoğunlaşma sürecinde çok benzer olan ancak farklı ürünler sunan başka bir yöntem, Periyodik Olarak Modifiye Edilmiş Organosilikaların (PMO) hazırlanmasıdır. Bu amaçla, her biri üç ayrılan gruba sahip iki silisyum atomunun ($X_3Si-R-SiX_3$) bağlı olduğu organik bir bağlayıcıdan oluşan moleküller ya saf halde ya da başka silis öncülerinin eklenmesiyle yoğunlaştırılmıştır. Bir şablonun varlığı, sıralı mezoporların oluşumuna yol açar, ancak duvarları bir organik-inorganik hibrit malzemeden oluşur (Inagaki, vd., 1999, Inagaki vd., 2000). Ayarlamak için, saf silisik OMS sentezi için uygun olan mekanizmalar da kullanılabilir (Voss, R. vd., 2005; Muth, O. vd., 2001; Hu, Y. vd., 2011). Bu bis (trimetoksisilil) organo öncüllerinin bir sentezi ve bunların şekilsiz bir malzemeye yoğunlaşması 1992'de tarif edilmiştir (Corriu, R.J. vd., 1992). Birçok organik bileşik literatürde, üniteler olarak adlandırılır (Yoshina-Ishii vd., 1999; Yang, Q vd., 2009). Organik bağlayıcılar gözenek alanı mevcuttur ve bu sülfonasyon (Inagaki S. vd., 2002) ve brominasyon gibi kimyasal reaksiyonlara maruz kalabilir (Asefa, T. vd., 1999; Asefa, T. vd., 2001). Şablon, ko-kondense örnekteki gibi ekstre ile çıkarılır (Muth, T. vd., 2001; Asefa, T. vd., 2000; Vercaemst, C. vd., 2008).

2.4. TIYOÜRE TÜREVLİ MEZOGÖZENEKLİ YAPILAR

Tiyöüre bileşiklerinin sentezi Neucki'nin ilk kez 1873 yılında N-karbamotiyoilasetamid'i sentezi ile başlamıştır (Neucki, M., 1873). Şekil 2.9. tiyöüre genel formülü gösterilmiştir. Tiyöüre türevlerinin geniş bir kullanım alanına sahip olmasının yanında, kolay ve yüksek verimlerle iki basamakta sentezlenebilmesi ve tiyöüre bileşiğindeki hidrojenlerin farklı gruplarla değiştirilmesiyle çok sayıda farklı özelliklere sahip tiyöüre türevi bileşikler elde edilmektedir (Koch, K.R. vd., 2002). Günümüze kadar, birçok tiyöüre türevleri ve tiyöüre türevlerine ait metal kompleksleri sentezlenmiş olup bu bileşiklerle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmış ve günümüzde de yeni tiyöüre türevleri sentezlenmekte ve literatüre kazandırılmaktadır. Koordinasyon kimyasının gelişimi ile

tiyoüre bileşiklerinin koordinasyon kimyası üzerine çeşitli araştırmalar yapılmaya başlamış ve Kurnakow, bu konudaki ilk araştırmayı 1898 yılında yapmıştır (Kurnakow, N., 1894; Kurnakow, N., 1895). Kurnakow, bu araştırmayı, tiyoüre ve substitute grupların bağlı olduğu tiyoürelerin koordinasyon kimyalarının benzer olabileceği fikrinden yola çıkarak gerçekleştirmiştir.

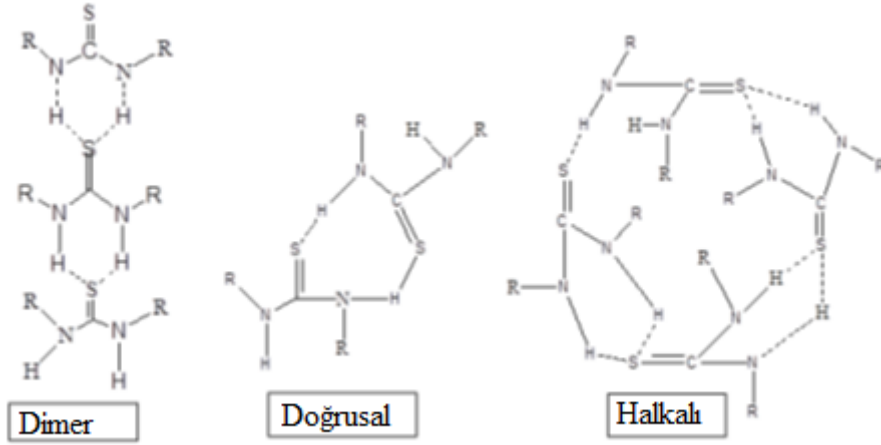
Beyer ve arkadaşları tarafından tiyoüre türevi ligandlarının geçiş metalleri ile koordinasyonu ise ilk kez 1975 yılında yapılan araştırmalar ile başlatılmıştır (Bayer, O., 1975; Szargan R. vd., 1979). Tiyoürenin genel formülü Şekil 2.9’da verilmiştir. Tiyoüre ve türevleri, özellikle de açıl-tiyoüre bileşikleri, tıp, ayırma, özütleme, analitik kimya ve ziraat alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Hu J.H. vd., 2006). Günümüzde de tiyoüre bu özelliklerinden ve geniş kullanım alanlarından dolayı her geçen gün yeni tiyoüre bileşikleri sentezlenmektedir.



Şekil 2.9. Tiyoüre genel formülü

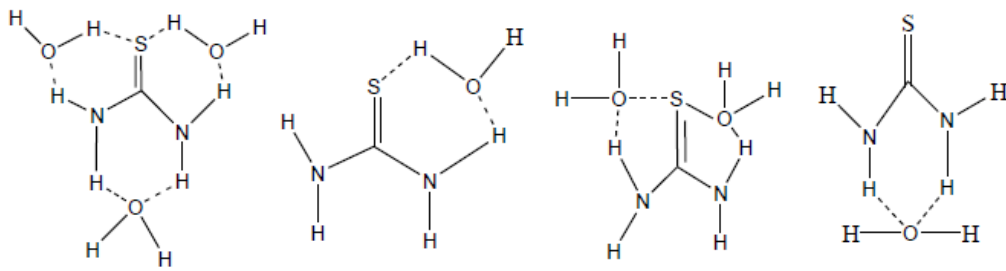
Tiyoüreler, geniş kullanım alanları ve önemli uygulamaları olan organik bileşiklerdir. Üre yapısındaki oksijen yerine kükürt gelmiştir. Elektronegatiflikleri farklı olan kükürt ve oksijen atomlarından dolayı üre ve tiyoürenin özellikleri arasında çeşitli farklılıklar vardır (Alkan C. vd., , 2011).

Ayrıca tiyoüreler sahip oldukları kükürt ve azot donör atomlarından dolayı hidrojen bağı yapabilme yeteneğine sahip moleküllerdir (Zhou, W. vd., 2004). Hidrojen bağı yapmış haliyle, doğrusal, halkalı ve dimer olarak üç farklı yapısı Şekil 2.10’da gösterilmiştir (Custelcean, R. vd., 2005; Smith J. vd., 1996).



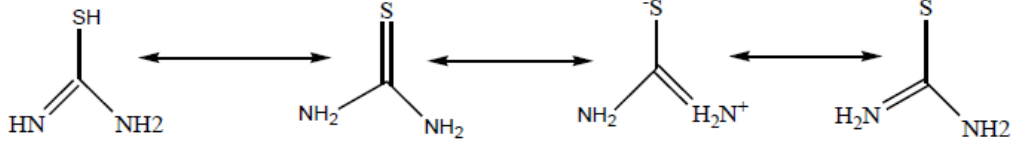
Şekil 2.10. Hidrojen bağı yapmış tiyoüre bileşikleri (Custelcean R. vd., 2005; Smith J. vd., 1996)

Tiyoürenin hidrojen bağı yapabilme özelliği bu bileşiklerin su ve çözücü içerisindeki davranışlarını etkilemektedir. Tiyoürenin su ile yaptığı hidrojen bağları Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Tiyoüreler kendi arasında oluşturduğu hidrojen bağlarına ilaveten, su ve karboksil grubu gibi yapısında elektronegatif atomlar bulunduran moleküller ile de hidrojen bağı oluşturabilmektedirler. Bu tür zayıf etkileşimler protonlanma ve deprotonasyon gibi reaksiyonlar için önemli bir faktördür (Weiqun, Z. vd., 2005).



Şekil 2.11. Tiyoürenin su ile yaptığı hidrojen bağları (Weiqun, Z. vd., 2005)

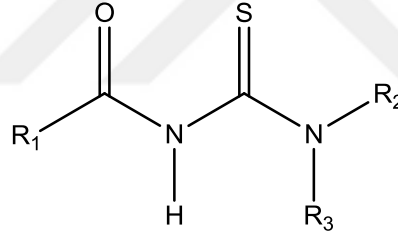
Tiyoürelerin yapısında bulunan N ve S atomlarında bulunan ortaklaşmamış elektron çiftlerinin elektron delokalizasyonu sonucu oluşan tautomer yapıları Şekil 2.12’de verilmektedir (Weiqun, Z. vd., 2005).



Şekil 2.12. Tiyöüelerin tautomer formları (Weiqun Z. vd., 2005)

2.4.1. Tiyöüre Türevlerinin Özellikleri

Tiyöüre bileşiğinde yer alan hidrojenlerin birinin veya hepsinin başka gruplar ile yer değiştirmesiyle farklı özelliklere sahip birçok tiyöüre türevi bileşik elde edilebilmektedir. Tiyöüelerin reaksiyonlardaki organik grupların yapıya dâhil edilmesiyle davranışlarında ve analitik ölçümlerde değişiklikler oluşturmaktadır. Tiyöüre türevi ligandlarının Şekil 2.13'te genel formülü gösterilmiştir. Tiyöüre türevi ligandları R1, R2 ve R3 substitüentlerine bağlı olarak çeşitlendirilebilir (Shakeel, A. vd., 2016).



Şekil 2.13. Tiyöüre türevi ligandlarının genel formülü (Shakeel, A. vd., 2016)

Tiyöüre türevleri ile yapılan metal komplekslerin kararlılıkları, elektron yoğunluğunu arttırıcı ya da azaltıcı grupların (alkil ya da aril) bağlı olarak değişmektedir. Alkil gruplarının sayısındaki artış moleküle bağlı olan molekül içindeki elektron yoğunluğunu da değiştirerek artırır. Böylece N-H bağının bazikliği artar ve böylece ligand ile metal arasında bağ yapma isteği değişerek artar. Elektron yoğunluğunu artıran faktörler kararlılık sabitini de artırır ve böylece kompleks oluşumunu daha küçük pH değerlerine kaydırır (Arslan, H. vd., 2003; Koch, K.R. vd., 1995; Saeed, A. ve Flörke, U., 2007; Su B.Q., 2007).

Tiyöüre türevlerinin iki aşamada sentezlenebilmeleri, kolay ve yüksek verimlilikte eldesi en önemli özelliklerinden birisidir. Elektron verme özelliği yüksek üç atoma (N, O

ve S) sahip olmaları, tiyoüre türevleri ağır metaller için seçici özellik göstermesine neden olur. Bu bileşiklerin doğası, amin azotuna bağlanan süstitüentlerdeki değişkenlik, geometrisi ve redoks davranışları üzerinde de etkiye sahip olmuştur. Benzoil grubu üzerinde bulunan bir süstitüentün bulunması ligantlardaki elektron dağılımını etkileyerek, metal komplekslerinin redoks davranışlarında büyük bir değişikliğe sebebiyet vermektedir (Koch K.R. vd., 2002).

2.4.2. Tiyoüre Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Tiyoüre türevlerinin kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

- N,N-dialkil-N'-benzoiltiyoüre türevlerinin platin kompleksleri, bazı kanser türlerinin tedavisinde anti-tümör ajanları olarak kullanılmaktadırlar. Kemoterapötik ilaç olarak kullanılan bir anti-tümör ajanıdır (Sacht, C. ve Datt M.S., 2000).

- Tiyoüre türevleri, hipertiroidizm tedavisinde kullanılmakta ve antitiroid ilaçların içinde önemli bir yere sahiptir. Antitiroid ilaçlarında kullanılan tiyoüre türevlerinden, en önemli iki tanesi propiltiourasil ve metimazoldur (ÜZÜM, A. K. ve ÖZBEY, N., 2007).

- Tedavi edici olarak tıpta patolojik maya ve mantarlara karşı antifungal (Mantar enfeksiyonlarında kullanılan farmakolojik ajanlar) etkisi nedeniyle kullanılmaktadır (Binzet G. vd., 2006; Arslan H. vd., 2006).

- Madencilikte çeşitli metallerin kazanılmasında özellikle cevherlerden altın ve gümüş ile kompleks yapabilen bir reaktif olan siyanür ve tiyoüre liçi yüzyıllardır kullanılmaktadır. Tiyoüre liçi, asidik ortamda altını çözmektedir ve tiyoüre liçinin bakır, arsenik veya antimona karşı duyarlı olmadığından dolayı bu mineralleri içeren cevherler de siyanürlemeyle altının elde edilmesinde kullanılmaktadır.

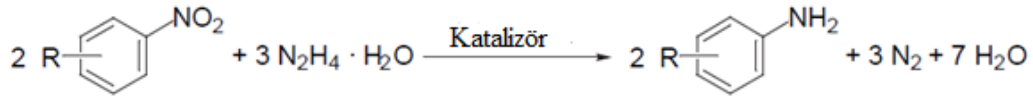
- Çevre kirliliğine sebep olan metallerin nicel ve nitel analizlerinin yapılmasında, N,N-dialkil-N'-benzoiltiyoüre türevi ligandlar kullanılmaktadır (König K.H. vd., 1985; König K.H. vd., 1984).

- Çeşitli matrikslerde bulunan çok az miktarda bulunan geçiş metallerinin, bu ligandlar vasıtasıyla çöktürülmesi ve zenginleştirilmesi çalışmalarında kullanılmaktadır. Metaller zenginleştirildikten sonra özütleme yöntemi ile ppb düzeyindeki metaller dahi belirlenebilmektedir. Metal komplekslerinin, özütlenen uygun pH değerlerinde kromatografik yöntemlerle birbirlerinden ayrıştırılabilmektedir (König K.H. vd., 1984; König K.H. vd., 1985; König K.H. vd 1986).

2.5. Aromatik Nitro Bileşiklerinin Katalitik Olarak Aromatik Amin Bileşiklerine Dönüşmesi

Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi, 150 yıldan uzun bir süredir bilinmektedir ve günümüz kimya endüstrisinde hala çok önemli bir rol oynamaktadır. Aromatik aminler, boyalar, optik parlaticılar, plastikler, farmasötikler, fotokimyasallar, antioksidanlar ve yaşlanma karşıtı maddeler için başlangıç maddelerindedir. Azo boyaları en önemli boya sınıfını temsil eder. Bununla birlikte, aminler sadece azo boyaları için önemli ara maddeler değildir. Ayrıca antrakinin boyaların, polimetren ve diazopolimetin boyalarının üretiminde ve ayrıca çeşitli optik parlaticıların üretiminde kullanım alanı bulmaktadır. Plastikler söz konusu olduğunda, özellikle aromatik diaminler, alifatik diaminlere ek olarak önemlidir. Fosgen ile reaksiyon, poliüretan üretimi için monomer olan izosiyanatları verirken, bir diaminin bir dikarboksilik asit ile yoğunlaştırılması poliamitlerle dönüşümünü sağlar. Sülfonamidler ve lokal anestezipler, aromatik aminlerin kullanıldığı iki önemli ilaç örneğidir. Sekonder arilaminler ve fenilendiaminler, antioksidanlar ve yaşlanma karşıtı ajanlar olarak işlev görür. Halen üretim işleminde kullanılan nitro bileşiklerindeki indirgenmeleri, Béchamp indirgenmesi (Béchamp A., 1854) ve Zinin indirgenmesi (Zinin N., 1842), çoğu durumda yüksek verimlerle devam eder ve çok çeşitli organik nitro bileşiklerine uygulanabilir. Bununla birlikte, bu işlemlerde, temiz hava, toprak ve su kirliliği için yasal düzenlemelere uygun olarak atılması gereken, bir atık ürün olarak oksitlenmiş indirgeme ajanı büyük miktarlarda oluşmaktadır ve bu atığın yok edilmesi önemli bir sorundur. Çünkü maliyetleri yüksektir. Bu sorunu çözümlen olası bir yolu, alternatif indirgeyici bileşikler ve indirgeme yöntemlerinin araştırılmasıdır. Aromatik nitro bileşiklerinin katalitik hidrojenlenmesi, son yıllarda, çok çeşitli farklı katalizörlerin geliştirilmesiyle büyük ölçüde desteklenmiş ve böylece daha geniş uygulanabilirlik alanı sağlanmıştır. Bununla birlikte, bu alandaki tüm çabalara rağmen, bu reaksiyonun verimi ve seçiciliği birçok durumda diğer katalitik olmayan indirgeme yöntemlerinden önemli ölçüde kötüdür. Buna ek olarak, özellikle gelişmiş teknoloji ve yüksek yatırım maliyetleri nedeniyle hidrojen ile katalitik hidrojenasyon, sadece büyük miktarlarda üretim için ekonomik olarak kullanılabilir. Hidrojenasyon katalizörleri ile kataliz altında hidrazin veya hidrazin hidrat ile aromatik Nitro bileşiklerinin indirgenmesi, hidrazin hidratın nispeten yüksek fiyatı, pahalı katalizörler ve hidrazinin toksisitesi nedeniyle yaygın şekilde kullanılmamıştır (Velavendan, P., vd., 2012; Sabbioni, G. ve Richter, E. 1999).

Béchamp işleminin aksine, burada tepkimenin yan ürünleri sadece su ve azot olduğu için büyük miktarda atık ürün oluşmaz Şekil 2.14'te hidrazin hidrat ile nitroaromatiklerin katalitik indirgenmesi verilmektedir.



Şekil 2.14. Hidrazin hidrat ile nitroaromatiklerin katalitik indirgenmesi (Pehlivan, L. vd., 2010)

Aromatik aminlerin sentezi için kimyasal reaksiyonlar temel olarak üç gruba ayrılabilir: redüksiyonlar, nükleofilik yerdeğişiklikler ve yeniden düzenlenmeleridir. Sadece ilk iki reaksiyon grubu, endüstriyel ölçekte aminler üretmek için kullanılmaktadırlar. Çünkü kimyasal düzenlemeler nadiren seçici ve yüksek verimlerde tek bir reaksiyon ürününe yol açarlar. Amonyak ile yerdeğiştirebilecek en önemli gruplar (primer aminlerin hazırlanması) aromatik halkaya, hidroksi ve sülfü gruplarına bağlı halojen atomlarıdır. Sulu süspansiyonlarda veya organik çözeltilerde, 100 ile 250°C arasındaki sıcaklıklarda basınç altında amonyaklı halojenler bir amino grubu ile değiştirilir. Aril halojenür bileşiğinin reaktivitesine bağlı olarak, katalizörler, özellikle bakır tuzları ve bunların amino kompleksleri kullanılır. Bu hazırlama yöntemi için en yaygın kullanılan substratlar aril klorürlerdir (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Downing R.S. vd., 1997). Bir amino grubu için hidroksi gruplarının kullanılması, fenoller, kresoller ve naftallerin yanı sıra kinolin ve izokinolin serisi ile mümkündür. Reaksiyonlar, çözelti içinde veya gaz fazında gerçekleştirilir. Gaz fazındaki reaksiyonlar 250 ile 430 °C arasında sıcaklık gerektirir ve sadece metal oksit veya metal olmayan oksit katalizörleri sayesinde gerçekleşir. Böyle bir örnek, Bucherer reaksiyonudur. 1- veya 2-naftaller, katalizör olarak hidrojen sülfid varlığında, amonyaklı naftilaminlere dönüştürülür (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Rieche, A. ve Seeböth, H., 1960; Sabbioni, G. ve Richter, E. 1999). Sülfü grubunun eklenmesi, yalnızca antrakinon türevleriyle teknik uygulama bulmaktadır. Elde edilen hidrojen sülfid hidrojen sülfata oksitlenmesi gerekir (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985). Burada iki yer değiştirilmeden bahsedilir. Seyreltik sülfürik asit (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Downing R.S. vd., 1997; Zoran A. vd., 1994) aminofenollere ve 4,4'-

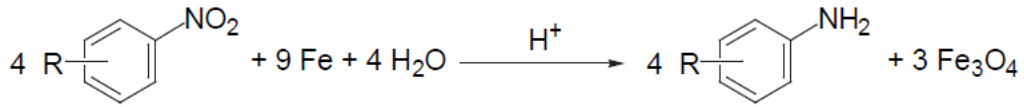
Diaminobifenil (benzidin) Hidrazobenlerden elde edilebilen benzidin yeniden düzenlenmesine yol açan Arilhidroksilaminlerin Bamberger yeniden düzenlenmesidir (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985).

2.5.1. Aromatik Nitro Bileşiklerinin Aromatik Amin Bileşiklerine İndirgenme Tepkimeleri

Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi, anilinlerin sentezlenmesinde ana yöntemdir, çünkü nitroaromatikler çok kolay bulunabilen bir maddelerdir. Genellikle karşılık gelen aromatik bileşiğin bir nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile nitratlanmasıyla hazırlanır (Olah G.A. vd., 1989).

2.5.1.1. Béchamp işlemi

Bu reaksiyon Béchamp tarafından 1854'te açıklanmıştır (Béchamp A., 1854). Şekil 2.15'te nitroaromatik bileşiklerin demir ile indirgenmesi verilmiştir.



Şekil 2.15. Nitroaromatik bileşiklerin demir ile indirgenmesi (Béchamp, A., 1854; Schilling S.L., 1992)

İndirgeme maddesi, seyreltilmiş asit ve indirgeyici madde olarak demir içeren suda gerçekleştirilir ve Tablo 2.4'te gösterilen kademeli mekanizmaya göre ilerler (Schilling S.L., 1992; Groggins P.H., 1958).

Tablo 2.4. Béchamp azaltma mekanizması (Schilling S.L., 1992; Groggins P.H., 1958)

$2 \text{ R-NO}_2 + \text{FeCl}_2 + 6 \text{ Fe} + 10 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ R-NH}_3^+ + 2 \text{ Cl}^- + 7 \text{ Fe(OH)}_2$
$\text{R-NO}_2 + 6 \text{ Fe(OH)}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-NH}_2 + 6 \text{ Fe(OH)}_3$
$\text{Fe(OH)}_2 + 2 \text{ Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$

İlk aşamada ortaya çıkan demir klorür ilk olarak reaksiyon karışımındaki demir ve hidroklorik asitten oluşur. İndirgeme hafif yüksek sıcaklıkta ve atmosferik basınçta gerçekleştirilir ve işlemin verimi çok iyidir. Yan ürünler yalnızca kolayca indirgenebilir gruplar mevcut olduğunda oluşur. Buna karşılık, aminin demir oksit çamurundan ayrılması problemlidir: çözücünün uzaklaştırılmasından sonra, ürünün önemli bir kısmı demir okside yapışmaya devam eder ve damıtılarak ya da tekrar tekrar yıkama ile geri kazanılması gerekir. Elde edilen demir oksit için bir pigment olarak kullanım haricinde herhangi bir kullanım olmadığından, büyük bir elden çıkarma problemi vardır (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Schilling S.L., 1992; Owsley, D.C. ve J.J. Bloomfield, 1977).

2.5.1.2. Diğer Metallerle İndirgemesi

Aromatik nitro grupları ayrıca demir dışındaki metallerle indirgenebilirler. Örneğin, kalay, çinko ve alüminyum asidik, nötr veya bazik bir ortamda indirgeme için uygundur. Nitro grupları için bir başka indirgeyici madde metanolde ve amonyum klorür varlığındaki tellürdür. Ancak, bu indirgeme yöntemleri büyük ölçekli uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır. (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Groggins, P.H., 1958; Khan R.H., 2000)

2.5.1.3. Sülfür ve Sülfürlerle İndirgemesi

Nitro gruplarının sülfürlerle indirgenmesi, Zinin Redüksiyonu olarak bilinmektedir. Şekil 2.16'da nitroaromatik bileşiklerin sodyum sülfür ile indirgenmesi gösterilmektedir. Her ne kadar bu değişken demirdeki indirgemenin daha pahalı olsada, nispeten hafif reaksiyon koşulları veya yüksek seçicilik gerektiğinde kullanılır. Polinitro bileşiklerinde veya nitroazo bileşiklerinde bir nitro grubunun seçici indirgenmesi, çinko indirgemesinin tipik uygulamalarıdır. Sodyum sülfür, sodyum hidrosülfür, amonyum sülfür ve polisülfürler, çinko indirgenliğinde indirgeyici bir madde olarak kullanılır (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Zinin N., 1842; Schilling S.L., 1992; Groggins, P.H., 1958).



Şekil 2.16. Nitroaromatik bileşiklerin sodyum sülfür ile indirgenmesi (Zinin N., 1842)

Sülfür veya hidrojen sülfür ile indirgenme, Piria reaksiyonu olarak bilinir. Bu indirgeme işlemi aromatik aminler ve aminosülfonik asitlerin bir karışımını verir (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Schilling S.L., 1992; Groggins, P.H., 1958; Brunnett J.F. ve Zahler, R.E., 1958).

2.5.1.4. Elektrokimyasal İndirgemesi

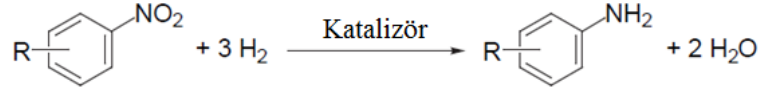
Elektrokimyasal indirgeme yöntemleri Şekil 2.17’de verilmektedir. İndirgenmiş bir madde olarak inorganik bir madde kullanır; okside edilmiş formu katotta tekrar eski durumuna getirilir. Kullanılan elektrot malzemesi kurşun, kalay, nikel veya bakırdır. Her ne kadar elektrokimyasal indirgenme temiz bir işlem olsada, yüksek enerji tüketimi bir dezavantajdır, bu nedenle daha az önem taşır (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Schilling S.L., 1992; Groggins, P.H., 1958; Lund H. ve Baizer, M.M., 1991; Bracht J., 1981).



Şekil 2.17. Nitroaromatiklerin elektrokimyasal indirgenmesinin yarı hücresi (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Schilling S.L., 1992)

2.5.1.5. Hidrojen ile Hidrojenasyon

Aromatik nitro bileşiklerinin hidrojenle katalitik hidrojenlenmesi Şekil 2.18’de verilmektedir. Aromatik aminlerin hazırlanmasında uygun bir yöntemdir ve bu nedenle giderek daha önemli hale gelmiştir. Günümüzde anilin, toluidin ve toluendiamin gibi birçok teknik ürün büyük ölçüde katalitik hidrojenleme ile üretilmektedir (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985; Groggins, P.H., 1958; Rylander P.N., 1967; Saytzeff M., 1873; Coq, B. vd., 1991,1992; Coq, B. vd., 1993; Benedetti, A. vd., 1991).



Şekil 2.18 Nitroaromatik bileşiklerin katalitik hidrojenlenmesi (Vogt, P.F. ve Gerulius, J.J., 1985)

Reaksiyon, gaz fazında veya paladyum, platin, nikel, kobalt, bakır ve rutenyum gibi çeşitli katalizörlerle çözelti içinde gerçekleştirilebilir. Hidrojen ile katalitik indirgeme oldukça ekzotermiktir ve kullanılan azot bileşiğinin termal ayrışmasını önlemek için açığa çıkan ısı dikkatlice uzaklaştırılmalıdır. 10 ile 300 bar arasındaki hidrojen basınçlarında ve 100 ile 170 °C reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilir. Bununla birlikte, bu yöntem, daha küçük üretim hacimleri için değerli metallere yapılan pahalı katalizörler kullanıldığı için büyük yatırım gerektirmektedir (Coq, B. vd., 1993; Coq, B. vd., 1991; Benedetti, A. vd., 1991; Knifton J.F., 1976; Carturan G. vd., 1983).

2.5.1.6. Hidrazin İndirgemesi

Nitro gruplarının hidrazin veya hidrazin hidrat ile indirgenmesi yaygın bir yöntem olmamakla birlikte, anilinlerin nitroaromatik bileşiklerden hazırlanmasında çeşitli yöntemler bilinmektedir. İndirgeme kısmen, ancak genellikle heterojen bir katalizör varlığında gerçekleştirilir. İndirgeyici madde olarak hidrazin önemli avantajlar sunar. Çünkü oksidasyon ürünü olarak sadece gaz halinde azot oluşur ve çözüldüğü ortamdan uzaklaşır. Bu nedenle ürünlerin ayrılmasında herhangi bir soruna neden olmaz ve oksitlenmiş indirgeyici maddenin bertaraf edilmesini sağlar. Aynı zamanda, azot, ortaya çıkan amino bileşiğinin istenmeyen oksidasyonuna neden olan oksijene karşı korur. İndirgenmenin hidrazinli farklı katalizörlerin varlığında reaksiyon koşulları genellikle hafiftir ve verimler bazen çok iyidir (Furst A. vd., 1965).

Katalizörsüz İndirgenme

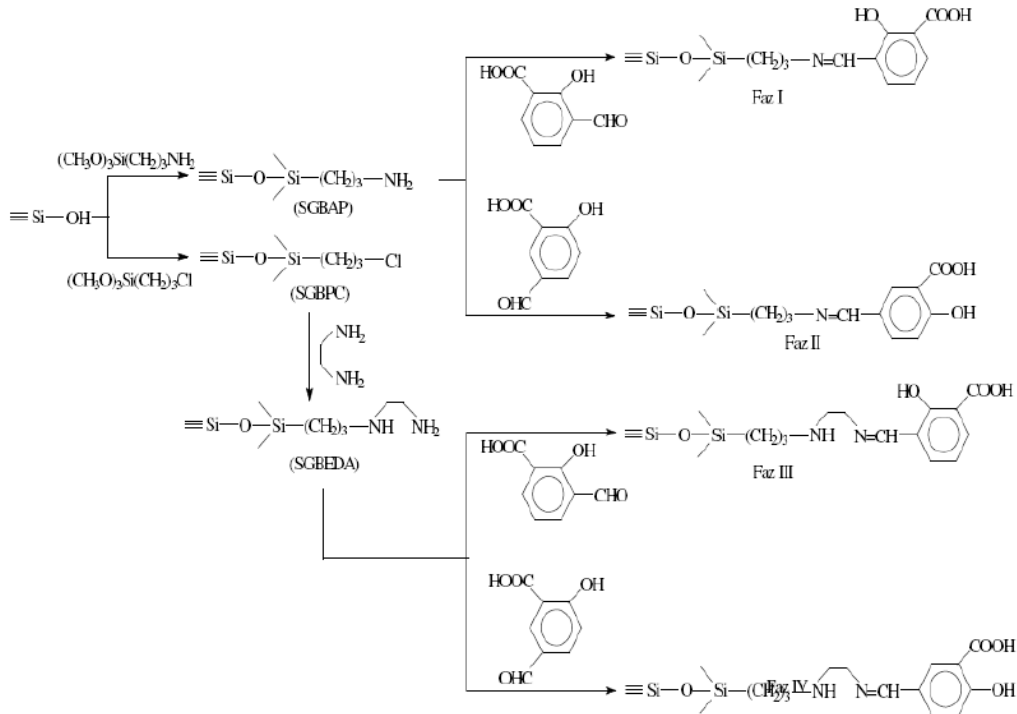
Aromatik nitro bileşikleri Von Rothenburg, 1893 yılında nitrobenzen üzerindeki ilk indirgeme deneyinden bahsetmiştir (Rothenburg von R., 1893). 1907'de Curtius (Curtius T., 1907) ve beş yıl sonra Möhlau ve arkadaşları (Möhlau R. vd., 1912) yayınladı. Bununla birlikte, katalizlenmemiş indirgenme, endüstriyel uygulamada hiçbir zaman başarılı olmamıştır. Yüksek aktivasyon enerjileri, aşırı basınç veya yüksek sıcaklıklar gibi sert

reaksiyon koşulları aşılammıştır (Shirley D.A., 1951; Muller E. ve Zimmermann, G., 1925).

2.6. Literatür Araştırması

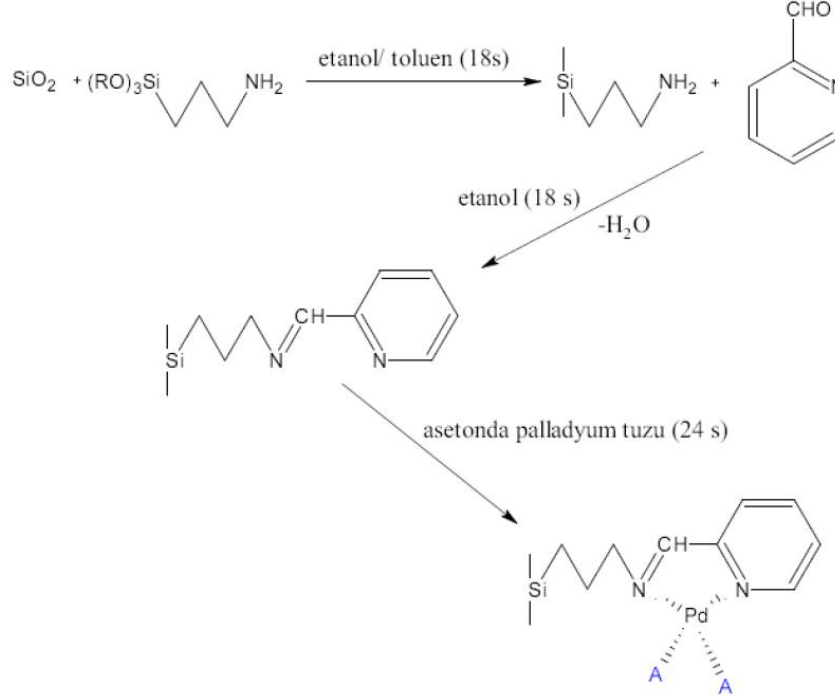
Sarkar ve ark (1996), modifiye edilmiş silika jelin ile salisilaldoksim sulardaki metallerin ekstraksiyonunu çalışmıştır. Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), ve Fe (III) metal iyonlarının hem kesikli hem de kolon metodu ile ekstraksiyonunu çalışmış ve uygun değer koşullarını belirlemişlerdir.

Mahmoud ve Soliman (1997), yüzeyinde amino grubu bulunduran silika jele tutturulmuş formilsalisilik asidin Fe (III) iyonu ekstraksiyonunu ve ekstraksiyon kapasitesini çalışmıştır. Şekil 2.19’da silika jelin katı desteye tutturulmuş grupların tepkime şeması verilmiştir. Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) gibi iyonlara nazaran Fe (III) iyonunun daha yüksek değerlerde (Ör: 0,95–0,96 mmol g⁻¹) ekstrakte edildiğini ifade etmiştir. Ayrıca organofonksiyonel gruplar ile modifiye edilmiş silika katı desteklerin metal ekstraksiyonunda tekrar kullanılabilirliklerini göstermiştir.



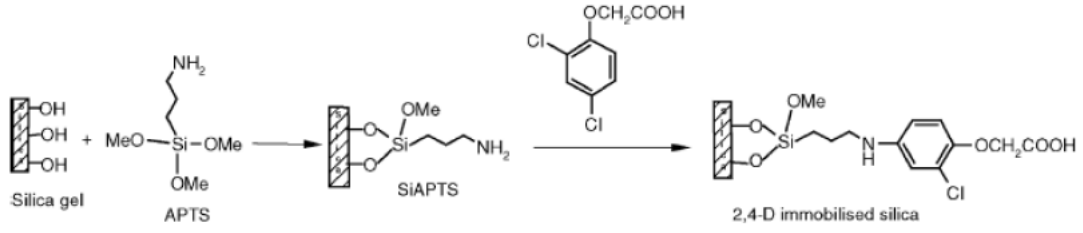
Şekil 2.19. Silika jelin katı desteye tutturulmuş grupların tepkime şeması (Mahmoud ve Soliman 1997)

Clark ve ark (2000), kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel üzerinde katalizör etkisi gösteren bir seri paladyum katalizörü hazırlamış ve aril iyodürler ile olefinlerin Heck reaksiyonlarında yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiklerini tespit etmiştir. Şekil 2.20’de kimyasal modifiye edilmiş silika jelin oluşumu verilmiştir. Katalizörlerin birçok kez bu reaksiyonlarda aktivite ve seçicilikten bir şey kaybetmeden kullanıldığını bildirmiştir.

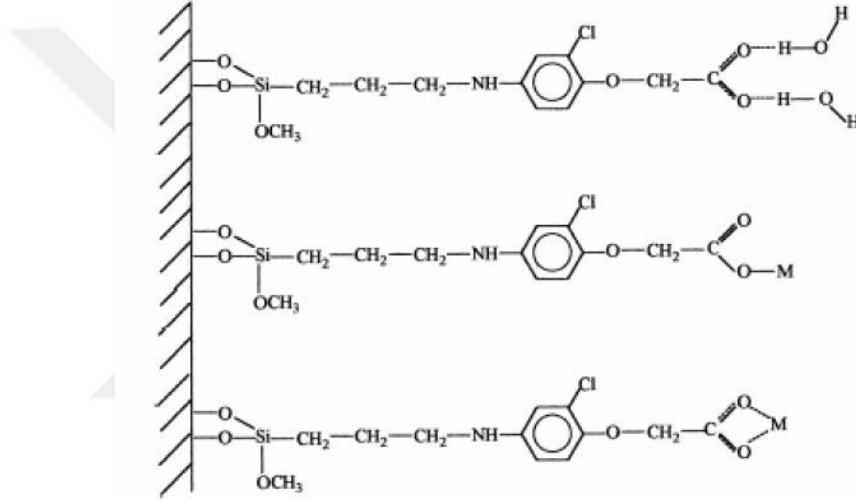


Şekil.2.20. Kimyasal modifiye edilmiş silika jelin oluşumu (Clark ve ark 2000)

Prado ve Airoidi (2000), 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) silika jel ve 2,4-diklorofenoksiasetik (Herbisit, 2,4-D) asit bileşimini ile aktifleştirilmiş silika jel üzerine tutturmuştur. Şekil 2.21’de 2,4-diklorofenoksiasetik asitin (2,4-D) silika jele immobilizasyon tepkimesi verilmiştir. Bu yapıyı FT-IR, elementel analiz ve ^{13}C CP/MAS NMR teknikleriyle aydınlatmıştır. Modifiye ettikleri bu katı destek ile Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) gibi metal iyonlarının sulu ve etanollü ortamdan oda koşullarında adsorpsiyonunu incelemiş, bu katı desteğin ayırma kolonunda özellikle bu dört metal iyonu için kullanılabileceği sonucuna ulaşmıştır. Şekil 2.22’de silika jele tutturulmuş fonksiyonel grupların metal kompleksleri verilmektedir.



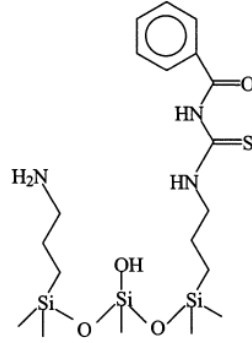
Şekil 2.21. 2,4-diklorofenoksiasetik asitin (2,4-D) silika jele immobilizasyon tepkimeleri (Prado ve Airoidi 2000)



Şekil 2.22. Silika jele tutturulmuş fonksiyonel grupların metal kompleksleri (Prado ve Airoidi 2000)

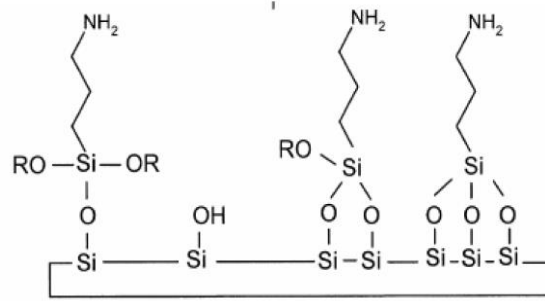
Munoz B. ve arkadaşları (2003), İbuprofenin silisli matristen salım hızını kontrol etmek amacıyla, farklı gözenek ebatlarına sahip farklı zincir ebatlarına sahip trimetilalkilamonyum yüzey aktif maddelerden MCM-41 elde etmişlerdir. MCM-41'in aminopropil grubu ile organik modifikasyonunu yapmışlardır. Sentezlenen numuneler, XRD, TG, FTIR, ²⁹Si MAS NMR, element analizi, N₂ adsorpsiyon ve TEM ile karakterize edilmiştir. Hekzan çözeltisinden adsorbe edilen ibuprofen miktarı, C₁₂ türevi materyaller için daha düşük olduğunu, gözenek boyutunun salım hızı üzerinde küçük bir etkisi olduğunu söylemişlerdir.

Antochshuk, V. ve arkadaşları (2003), 1-benzoil-3-propiltiyöüre gruplarının MCM-41'in silisli mezogözeneklere dahil edilmesi, açık gözenekli ve düzenlenmiş malzeme verdiğini göstermişlerdir. Bu malzeme, bir aminopropil işlevselliğinin eklenmesi ve ardından bir tiyöüre ligandına dönüştürülerek elde etmişlerdir. Şekil 2.23'te MCM-41- 1-benzoil-3-propiltiyöürenin şematik gösterimi verilmiştir. Metal iyonlarını koordine edebilen tiyöüre yapısında çeşitli fonksiyonel grupların varlığı, bu malzemenin cıva iyonlarına karşı maksimum kapasitesinde önemli bir artışa neden olduğunu söylemiştir. Cıva adsorpsiyon izoterminin iki terimli bir Langmuir-Freundlich denklemi ile uyması, farklı adsorpsiyon sabitleri ile karakterize edilen iki aşamalı bir adsorpsiyon işlemi olduğunu göstermiştir. 1-benzoil-3-propiltiyöüre ligandları ile göreceli olarak zayıf bir cıva etkileşimi, cıva yüklü numuneleri hafifçe asitlenmiş sulu tiyöüre çözeltisi ile yıkayarak hafif şartlar altında adsorban rejenerasyonunu mümkün olabileceğini söylemişlerdir. Yenilenen materyal, ilk adsorpsiyon kapasitesinin % 70'inden fazlasını koruduğunu göstermişlerdir.



Şekil 2.23. MCM-41- 1-benzoil-3-propiltiyöürenin şematik gösterimi

Iiskola ve ark (2003), Aminopropilalkoksisilanları silika jel ile etkilestirdiklerinde alkoksi gruplarının alkole dönüştüğünü ve silanların silika jel yüzeyine üç farklı şekilde bağlanabildiğini belirtmiştir. Şekil 2.24'te silikanın aminopropilsilan ile modifikasyon türleri verilmiştir.

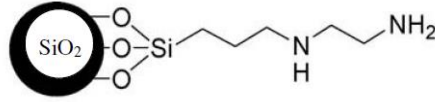


Şekil 2.24. Silikanın aminopropilsilan ile modifikasyon türleri (Iiskola ve ark 2003)

Olkhovyk, O ve arkadaşları (2004), Kübik yapılı, MCM-48 mesopoz silikayı benzoiltiyöre ile modifiye edilmiş ve sulu çözeltilerden cıva iyonları için potansiyel bir adsorban olarak incelemiştir. MCM-48'in mesopore yüzeyi, iki aşamalı bir sentez sonrası modifikasyonu yoluyla çok fonksiyonlu bir ligand, yani 1-benzoil-3-propiltiyöre modifiye etmişlerdir. Rejene materyalin Hg^{2+} iyonları için yüksek adsorpsiyon performansı, sadece başlangıç adsorpsiyon kapasitesindeki önemsiz bir düşüşle yansıttığını ilk adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %90'ı, 0-3 mmol Hg^{2+} /L konsantrasyon aralığında 0.05M HCl'de adsorbanın %10 tiyöre ile yenilenmesinden sonra olduğunu söylemişlerdir.

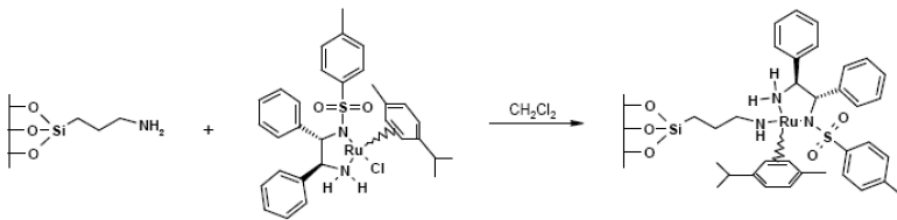
Olkhovyk O ve arkadaşları (2005), Yüksek çözünürlüklü termogravimetri (HR TG), modifiye edilmiş MCM-41 malzemesi ile cıva (II) iyonlarının adsorpsiyonunu ve yüklenen adsorbanın cıva iyonları ile farklı elüanlar kullanılarak yenilenmesini incelemek için kullanılmışlardır. Ağırlık değişim eğrileri, cıva iyonlarıyla yüklü 1-benzoil-3-propiltiyöre ligandı ile modifiye edilmiş MCM-41 numuneleri için ölçmüşler, diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrilerini işlevli ligand tarafından cıva iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmak ve metal-ligand komplekslerinin ayrışmasını izlemek için analiz etmişlerdir. Farklı Hg^{2+} için yapılan bir dizi deneyde ligand oranları, UV spektrofotometrisi ile ölçülen cıva iyonları için adsorpsiyon verilerini HR TG analizi ile elde edilenlerle ilişkilendirmişlerdir. DTG sonuçları, cıva-ligand etkileşimlerinin yanı sıra cıva-ligand komplekslerinin termal stabilitesi hakkında ek bilgi vermiştir. Bu çalışma HR TG'nin cıva iyonlarının modifiye edilmiş mesopoz silislerde adsorpsiyonunu incelemek ve yenilenmelerini izlemek için çok çekici bir teknik olduğunu göstermişlerdir.

Phan ve Jones (2006) yaptıkları çalışmada; silikayı (MCM-41) toluen ortamında *N*-[3-(trimetoksi)propil]etilendiamin ile kimyasal olarak modifiye etmiştir. Şekil 2.25'te *N*-[3-(trimetoksi)propil]etilendiamin ile modifiye edilmiş silika jel verilmiştir. Bileşiğin karakterizasyonunu TG, DSC, TEM ve FT-IR metodları ile çalışmıştır. Ayrıca benzaldehit ile malononitrilin kondenzasyon tepkimesi (Knoevenagel) üzerindeki katalitik aktivitesi incelenmiştir.



Şekil 2.25. *N*-[3-(trimetoksi)propil]etilendiamin ile modifiye edilmiş silika jel (Phan ve Jones 2006)

Siklova ve ark (2007), silikayı kloroform ortamında (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES) ile modifiye etmiş ve elde ettikleri Si-APTES bileşiğine diklorometan ortamında RuCl[(1*S*,2*S*)-*N*-*p*-tosyl-1,2-diphenylethylenediamine]*p*-cymene kompleksini tutturmuştur. Şekil 2.26'da silika katı destekli Rutenyum kompleks sentez tepkimesi verilmiştir. Sentezledikleri bu bileşiğin yapısını XRD, FT-IR ve AAS ile aydınlatmıştır. Ayrıca heterojen katalizör olarak kullandıkları bileşiğin 1-methyl-3,4 dihydroisoquinoline'nin asimetrik hidrojenasyonu üzerindeki etkinliğini incelemiştir.

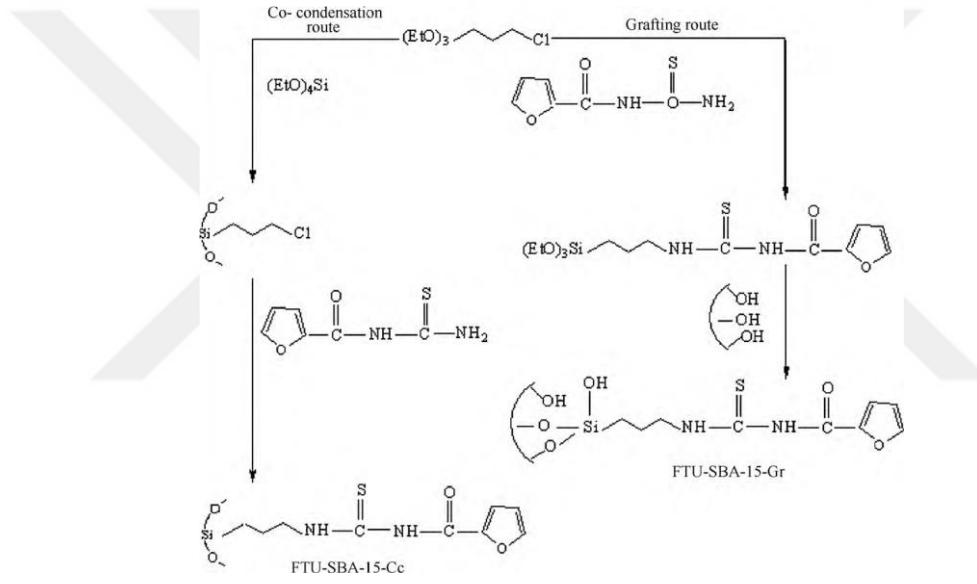


Şekil 2.26. Silika katı destekli Rutenyum kompleksi (Siklova ve ark 2007)

Dong ve ark (2008), orta büyüklükte gözeneklere sahip silikaya merkaptotrimetoksisilan bağladıklarını ve bileşiği, TEM, TG, AFM, X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve

AAS yöntemleri ile karakterize ettiklerini bildirmiştir. Bileşiğin sulu ortamlardan Hg iyonlarının ekstraksiyonu için etkili bir bileşik olduğunu belirtmiştir.

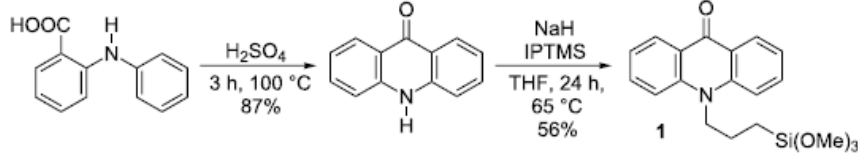
Mureseanu M. ve arkadaşları (2010), Yeni organik-inorganik hibrit malzemeler, 1-furoil tiyüüre kovalent olarak mezogözenekli silika üzerine tutturularak hazırlanmış (SBA-15) ve çeşitli karakterizasyon teknikleri (X-ışını difraksiyonu, azot adsorpsiyon-desorpsiyon, termogravimetrik analiz ve FTIR spektroskopisi) kullanılarak yapısı aydınlatılmıştır. Organik grupların SBA-15 yüzeylerine başarılı bir şekilde tutturulduğu ve inorganik desteğin düzenli yapısının korunduğu tespit edilmiştir. Şekil 2.27’de mezogözenekli silika işlevselleştirilmesinde yoğunlaşma ve aşılama yolları gösterilmiştir.



Şekil 2.27. Mezogözenekli silika işlevselleştirilmesinde yoğunlaşma ve aşılama yolları

Hemgesberg, M ve arkadaşları (2011), N-propilakridon grupları içeren bir MCM-41 tipi mezoporöz silika malzemesinin bileşimi, uygun bir organik tetraetil ortosilinat (TEOS) ile alkali çözelti koşulları altında birlikte yoğunlaştırılmasıyla hazırlamışlar elde edilen malzeme, X-ışını difraksiyonu (XRD), N₂-adsorpsiyon-desorpsiyon, transmisyon elektron mikroskobu (TEM), IR, UV-spektroskopisi ile ²⁹Si ve ¹³C CP-MAS NMR teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip trialkoksisilanlar, 3-iyodopropiltrimetoksisilan (IPTMS) veya 3-bromopropiltrimetoksisilan (BPTMS), sülfamidasyon ile imid kullanılarak, aminlerin N-alkilasyonu ile hazırlamışlardır. Şekil

2.28'de sol-gel öncüsü sentezi verilmiştir. İmin oluşturma reaksiyonları ile 3-aminopropiltietoksilan (APTES) kullanılarak yüksek dereceli MCM malzemelerinin birlikte yoğunlaşma yoluyla başarılı bir şekilde sentezlenmesinin farklı öncüllerin kimyasal etkileşimlerine bağlı olduğunu söylemişlerdir. Skandiyum kompleksi oluşumu yoluyla kovalent olmayan bir şekilde modifiye edildiğinde floresans özelliklerinde bir değişiklik olduğunu göstermişlerdir.

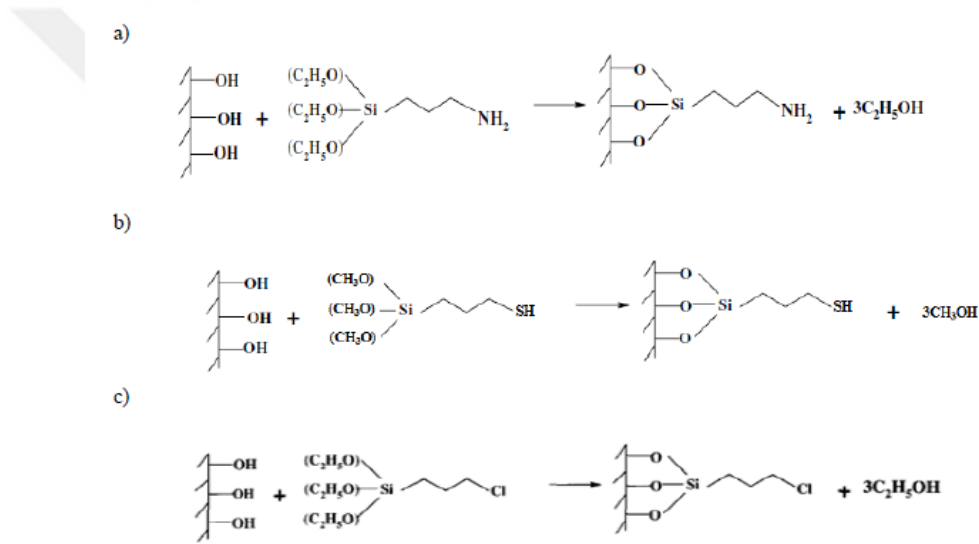


Şekil 2.28. Sol-gel öncüsü sentezi

Ahmad A arkadaşları (2012), işlevselleştirilmiş MCM41 içine alınmış tiyöüre kompleksi dört aşamada araştırmıştır. Birinci aşama MCM-41, silika kaynağı olarak Ludox ve yüzey aktif madde olarak Setiltrimetilamonyum bromür kullanarak sentezlenir. İkinci aşama, MCM-41 yüzeyi 3-aminopropiltietoksilan ile modifiye edilmiş, bir sonraki aşamada ise 2-tioürasilin işlevselleştirilmiş MCM41 içine kapsüllenmesidir ve daha sonra, tiyöüre kompleksi üretmek için bakır asetat monohidrat ile birleştirmiştir. Cu (OAC) 2-Thio-APS-MCM41 katalizörü, X-ışını difraksiyonu (XRD), azot desorpsiyon-adsorpsiyon izotermi, tek noktalı BET, Fourier Transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) ile karakterize edilmiştir. Cu (OAC) 2-Thio-APS-MCM41 katalizörünün katalitik potansiyeli, sikloheksenin tert-butilhidroperoksit ile oksidasyonunda araştırıldı. Oksidasyon reaksiyonu, gaz kromatografisiyle izlendi. Cu (OAC) 2-Thio-APS-MCM41 katalizörünün, yüksek yüzdede sikloheksenin dönüşümü ve 2 sikloheksen-1'in seçiciliği vererek katalizörün iyi özelliklerini sergilediği görülmüştür. Katalitik aktivite, katalizörsüz reaksiyon ile karşılaştırmıştır.

Hamzah Zaini ve arkadaşları (2012), tarafından 2-10 nm aralığında üniform altıgen düzenlenmiş gözenekli gözenekli malzeme MCM-41 hidrotermal yöntemle sentezlendi. Sentez, yapı yönlendirme ajanı olarak organik yüzey aktif madde (CTABr) varlığında aktif bir silika kaynağı olarak işlev gören Ludox olarak bilinen oldukça saf silika kaynağından başlamıştır. MCM-41, 3-aminopropiltietoksilan (APTES), 3-

merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTMS) ve kloropropiltiletoksisilan (CPTES) olarak bilinen organik grup ile işlevselleştirildi. Şekil 2.29'da (a) MCM-41 APTES, (b) MCM-41 MPTMS ve (c) MCM-41 CPTES'nin modifikasyonu için olası mekanizmaları verilmiştir. Elde edilen malzemeler, PXRD, FTIR, NMR, Elemental Analiz ve AAS olan çeşitli tekniklerle karakterize edildi. Sentezlenen malzemelerin düzgün altıgen çerçevesinin oluşumu PXRD sonuçlarında gösterilmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş modifiye MCM-41 grupları, FTIR ve ¹³C-NMR sonuçları ile karakterize edilebilir. Element Analizi, MCM-41 ve işlevselleştirilmiş MCM-41'deki azot, karbon, hidrojen ve kükürt yüzdesini gösterir. AAS'dan MCM-41 MPTMS, sulu çözeltideki Cu (II) 'nin diğerlerine kıyasla çıkarılması için yüksek yeteneğe sahiptir.

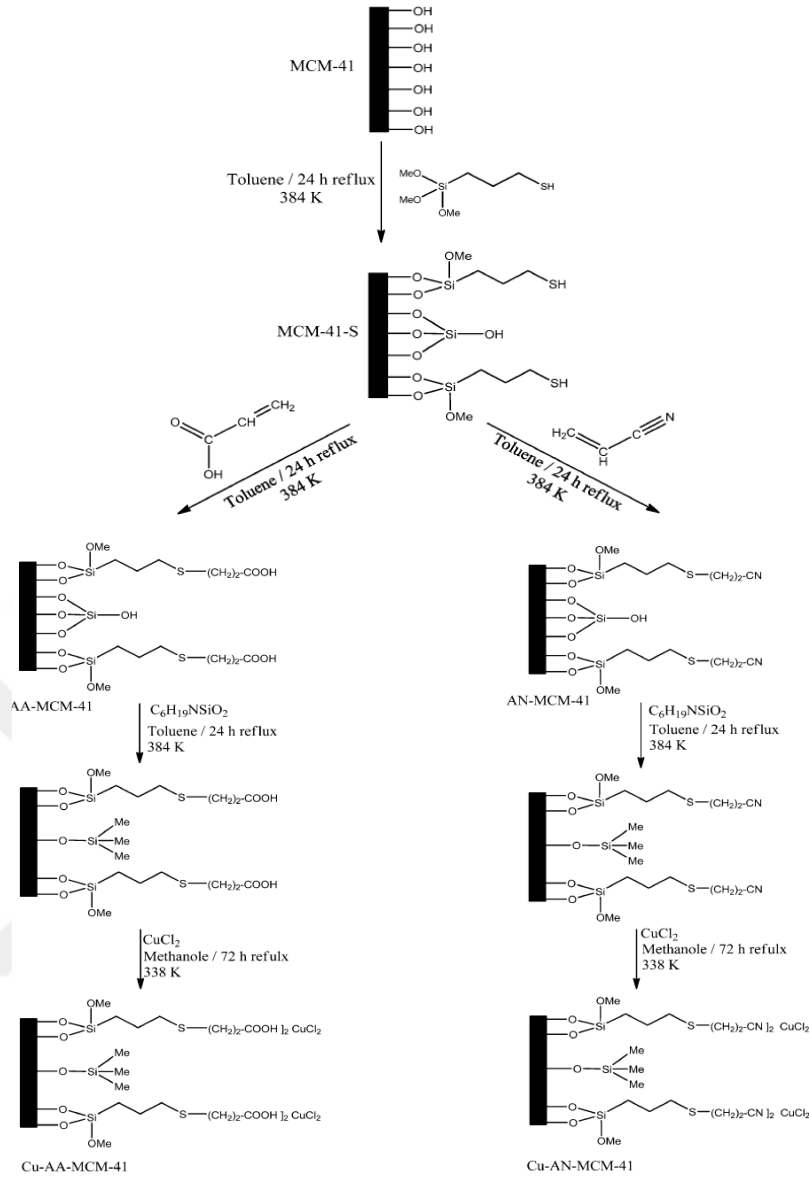


Şekil 2.29. (a) MCM-41 APTES, (b) MCM-41 MPTMS ve (c) MCM-41 CPTES'nin modifikasyonu için olası mekanizmalar

Ahmad, A. ve arkadaşları (2012), tiyoüre kompleksi ile fonksiyonelleştirilmiş MCM-41 sentezini dört aşamada gerçekleştirmiştir. Birinci aşama MCM-41'i silika kaynağı olarak Ludox ve yüzey aktif madde olarak Setiltrimetilamonyum bromür kullanarak sentezlenmiş, ikinci aşamada MCM-41 yüzeyinin 3-aminopropiltrioksisilan ile fonksiyonelleştirilmesi bir sonraki aşamada, 2-tiyourasilin işlevselleştirilmiş MCM41 içine kapsülasyonu ve daha sonra, tiyoüre kompleksi üretmek için bakır asetat monohidrat ile birleştirilmesidir. Cu (OAC)₂-Thio-APS-MCM41 katalizörü, X-ışını difraksiyonu (XRD), azot desorpsiyon-adsorpsiyon izotermi, tek noktalı BET, Fourier Transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

ve alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) ile karakterize edilmiş, Cu (OAC)₂-Tiyolo-APS-MCM41 katalizörünün katalitik potansiyeli, sikloheksenin tert-bütillhidroperoksit ile oksidasyonunda araştırılmıştır. Oksidasyon reaksiyonu, gaz kromatografisiyle, Cu (OAC)₂-Thio-APS-MCM-41 katalizörünün, yüksek oranda sikloheksen dönüşümü ve 2-sikloheksen-1'in seçiciliğini sağlayarak, oksidasyon reaksiyonu için iyi katalizör özellikleri sergilediği gözlemlenmiş katalitik aktivite, katalizörsüz reaksiyon ile karşılaştırılmıştır.

Kalami S. ve arkadaşları (2013), çalışmalarında MCM-41 içindeki kapsüllenmiş bakır (II) komplekslerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve katalitik etkinliği incelemişlerdir. MCM-41 sentezlenmiş ve tiyol ile modifiye edilmiş bir materyal (MCM-41-S) verecek şekilde 3- (trimetoksisilil) -1-propanetil ile aşılamışlardır. Hazırlanan malzeme sırasıyla AA-MCM-41 ve AN-MCM-41'i vermek üzere akrilik asit (AA) ve akrilonitril (AN) ile reaksiyona modifiye etmişlerdir. Hekzametildisilan ve bakır (II) klorür kullanılarak, MCM-41 (Cu-AA-MCM-41 ve Cu-AN-MCM-41) boşluklarındaki bakır (II) kompleksleri hazırlamışlardır. Konak matrisinin yüzeylerinde bakır (II) kompleksinin varlığı ve hazırlanan katalizörün yapısı FT-IR, indüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), toz X-ışını difraksiyonu (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve BET ile yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri, olefinlerin epoksidasyonunda incelenmiş, sonuçlar hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin (Cu-AA-MCM-41 ve Cu-AN-MCM-41) ve bunların karşılık gelen epoksitlere seçiciliğinin MCM-41'inkilerden daha fazla olduğunu, sentezlenen heterojen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğini söylemişleridir. Şekil 2.30'da Cu-AA-MCM-41 ve Cu-AN-MCM-41 örneklerinin hazırlanmasının şematik gösterimi verilmiştir.



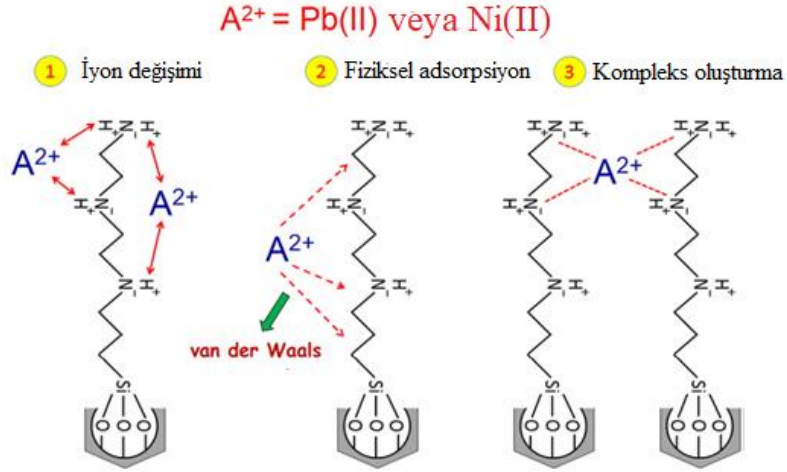
Şekil 2.30. Cu-AA-MCM-41 ve Cu-AN-MCM-41 örneklerinin hazırlanmasının şematik gösterimi

Samiey B ve arkadaşları (2014), tarafından organik kirleticilerin atık sudan adsorpsiyonu ve katı hal ayrıştırılmalarını içeren organik inorganik hibrit polimerler farklı alanlara uygulanmıştır. Bu çalışmada, öncelikle, bu bileşikler sınıflandırılmıştır. Bu bileşikler sol-jel metodu, kendi kendine montaj işlemi (mesoporlar), nano yapı bloklarının birleştirilmesi (örneğin tabakalı veya maça-kabuk bileşikleri) ve iç içe geçme ağları ve hiyerarşik yapılar olarak hazırlamışlar, farklı tipteki fonksiyonel grupları içeren ağır metallerin adsorpsiyon özellikleri, ağır metaller (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+}) için seçiciliği, pH ve

sentez koşullarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, SEM analizi ile karakterize etmişlerdir.

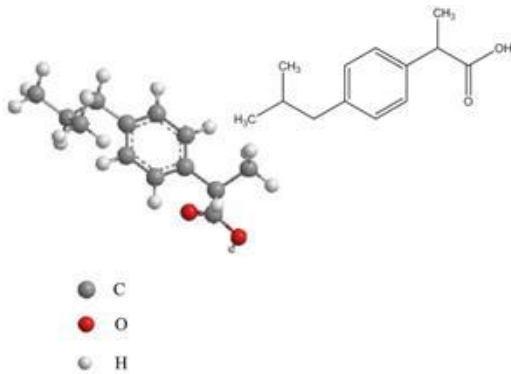
Faghihian H. ve Naghavi M. (2014), araştırmalarında, ağır metallerin sulu çözeltilerden giderilmesi için etkili adsorbanlar geliştirmek amacıyla [amino-etilamino]-propiltrimetoksisilan ile fonksiyonelleştirilmiş MCM-41 ve MCM-48 malzemeleri hazırlamıştır. Adsorbanlar, XRD, FTIR ve TG-DTG teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezledikleri adsorbanları, Cu (II), Co (II), Cd (II) ve Pb (II) 'nin ilk kez sulu çözeltilerden giderilmesi için kullanmışlardır. Konsantrasyon, başlangıç pH'ı da dahil olmak üzere temas süresi, sıcaklık parametrelerini çalışıp ve optimize etmişlerdir. Düşük konsantrasyonlarda önemli adsorpsiyon kapasiteleri olduğunu, kinetik çalışmalarının adsorpsiyon işleminin hızlı olduğunu ve 60 dakika içinde denge kapasitesinin% 90'ından fazlasının elde edildiğini söylemişlerdir.

Ghorbani, M. ve arkadaşları (2016), araştırmalarında, MCM-41 / N- (3-trimetoksisilil) -propil) dietiletriainin (MCM-41 / TMSPDETA) adsorban, birlikte ortak yoğunlaştırma yöntemiyle hazırlamışlardır. FTIR, BET, XRD, TEM, SEM ve DLS analitik teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Sistemindeki pH, adsorban dozajı, temas süresi, ilk ağır metal iyonlarının konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığı gibi farklı emilim parametrelerinin etkisini araştırmak için deneyler yapmışlardır. Şekil 2.31'de MCM-41 / TMSPDETA üzerine Pb (II) ve Ni (II) emiliminin mekanizmaları verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi, denge emilimini tanımlamak için kullanmışlardır. Emme işlemlerinin yapısını fiziksel veya kimyasal olarak doğrulamak için, denge verileri de Dubinin-Radushkevitch (D-R) modeline yerleştirilmişler ve D-R izoterm sonuçlarına dayanarak adsorbent üzerine kurşun ve nikel emiliminin seçicilik sırası, Pb (II) > Ni (II) olarak bulmuşlardır.

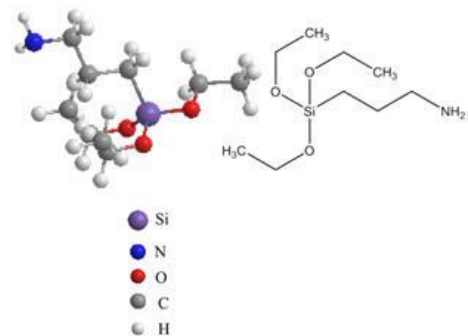


Şekil 2.31. MCM-41 / TMSPDETA üzerine Pb (II) ve Ni (II) emiliminin mekanizmaları

Mortazavi Y. ve S. M. Ghoreishi (2016), araştırmalarında, ilaç salım sistemi olarak 3-aminopropiltrietoksisilan ile fonksiyonelleştirilmiş mezoporöz silika nanopartikülleri hazırlanmış ve FT-IR, XRD ve TEM teknikleri ile karakterize etmişler ve ibuprofenin salım çalışmalarını yapmışlardır. Şekil 2.32’de ibuprofen’in yapısı ve Şekil 2.33’te APTMS’in yapısı verilmiştir. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi sonucu, organik grubun mezogözenekli silika nanoparçacıkları üzerinde başarıyla işlevselleştirildiğini gösterdiğini, sonuç olarak, fonksiyonel örnek ile ilaç için yüksek adsorpsiyon kapasitesinin ve daha yavaş ilaç salım oranının elde edildiğini göstermişlerdir.



Şekil 2.32. ibuprofen'in yapısı



Şekil 2.33. APTMS'in Yapısı

Hamzehloo M. ve arkadaşları (2018), azitromisin (AZT) MCM-41 tarafından yüklenmesinin ve serbest bırakılmasının fizibilitesini amaçlamışlardır. MCM-41 mezopor, hidrotermal (MCMH) ve mikrodalga (MCM-M) metotları kullanılarak hazırlanmış ve ilaç dağıtım için AZT'nin taşıyıcıları olarak kullanmışlardır. MCM-41 silisinin suda çözünmeyen AZT kabul edilmesi ve iletilmesi kabiliyetinin sağlam bir ilaç dağıtım sistemi olduğu rapor etmişlerdir. XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, FT-IR ve TGA analizi ile karakterize etmişlerdir. Genel olarak, AZT'deki karboksil ve hidroksil grupları ile MCM-41'deki bir siloksan köprüler ağı arasındaki hidrojen bağı etkileşimi ile verimli bir pH duyarlı taşıyıcı sistemi oluşturduğunu, MCM-41'in ilaç dağıtımından atık su filtrasyonuna kadar farklı uygulamalarla AZT adsorpsiyonu matris olduğunu söylemişlerdir.

,

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çözücü olarak toluen, hekzan ve %96'lık etanol, silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS), türevlendirme ajanı olarak 3- aminopropiltrioksilan (APTES), şablon olarak hegzadesiltrimetilamonyumbromür (CTAB), tiyöre türevlerinin sentezi için 2-kloro benzoil klorür, benzoil klorür, 3-metil benzoil klorür, 2-furan klorür, 2-tiyofenil klorür, potasyum tiyosiyaniür, kompleks sentezi için kalay (IV) klorür temin edildi.

3.2. Aletler ve Cihazlar

Hazırlanan mezogözenekli malzemelerin yapılarının belirlenmesinde Perkin Elmer Frontier FT-IR cihazı kullanılmıştır. Ölçümler KBr kullanılarak 400-4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Faz analizleri için Bruker AXS D8 Advance XRD cihazı kullanılmıştır. SEM ölçümleri, Jeol Sem-7100-EDX model SEM-EDX, BET analizleri Quantachrome Quadrasorb SI, ve katı NMR ölçümleri Bruker Superconducting FT-NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB cihazlarıyla gerçekleştirildi.

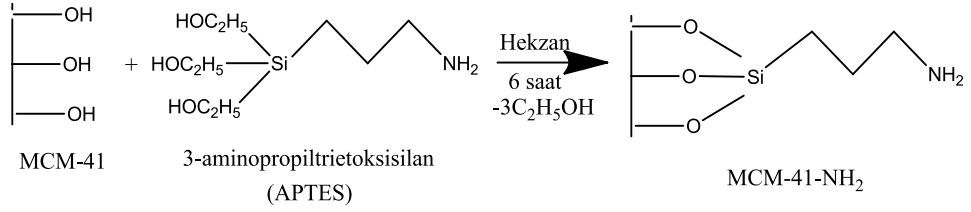
3.3. Yöntem

3.3.1. MCM-41 Sentezi

0.5 g hegzadesiltrimetilamonyumbromür (CTAB) 96 mL suda çözüldükten sonra üzerine sırasıyla 34 mL etanol ve 10 mL NH_3 ilave edildi ve ardından 5 dakika karıştırıldı ve üzerine 2 mL tetraetilortosilikat (TEOS) eklenip oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Daha sonra kül fırınında 550 $^{\circ}\text{C}$ 'da 10 saat ısıtıldı.

3.3.2. Amin Fonksiyonlu MCM-41 Sentezi (MCM-41- NH_2)

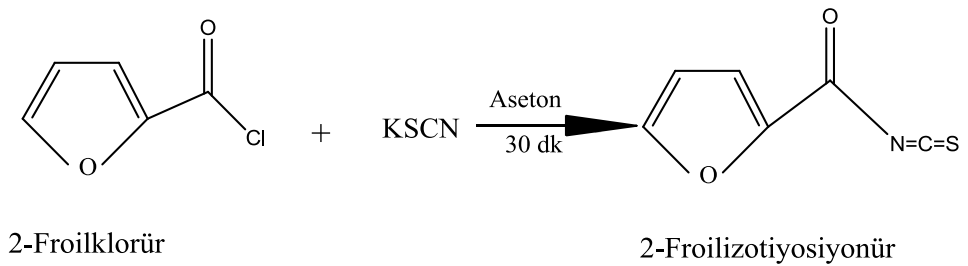
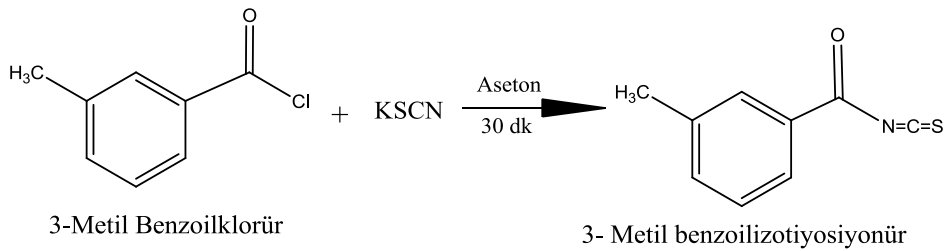
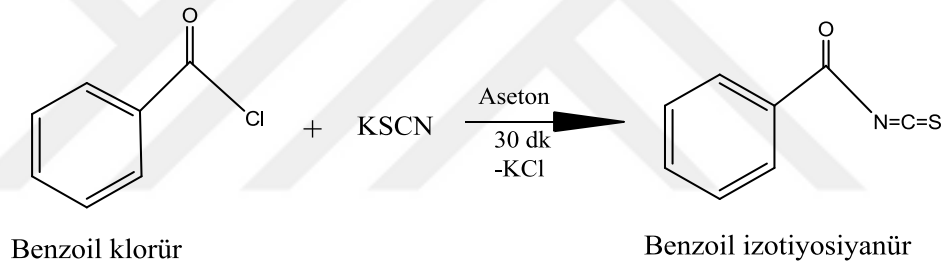
250 mL'lik bir balonda 100 mL toluendeki 1 gram MCM-41 süspansiyonu üzerine 2,2 mL 3-aminopropiltrioksilan (APTES) eklendi ve 24 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Soğutulan MCM-41- NH_2 filtre edildi ve fazla miktarda modifiye edici ve olası hidroliz ürünlerini ayırmak için birkaç kez kuru toluen ve 1-propanol ile yıkandı. Son olarak, MCM-41- NH_2 gece boyunca bir vakum altında 95-100 $^{\circ}\text{C}$ 'de bir etüvde kurutuldu. Sentez tepkimesi Şekil 3.1'de verilmiştir.

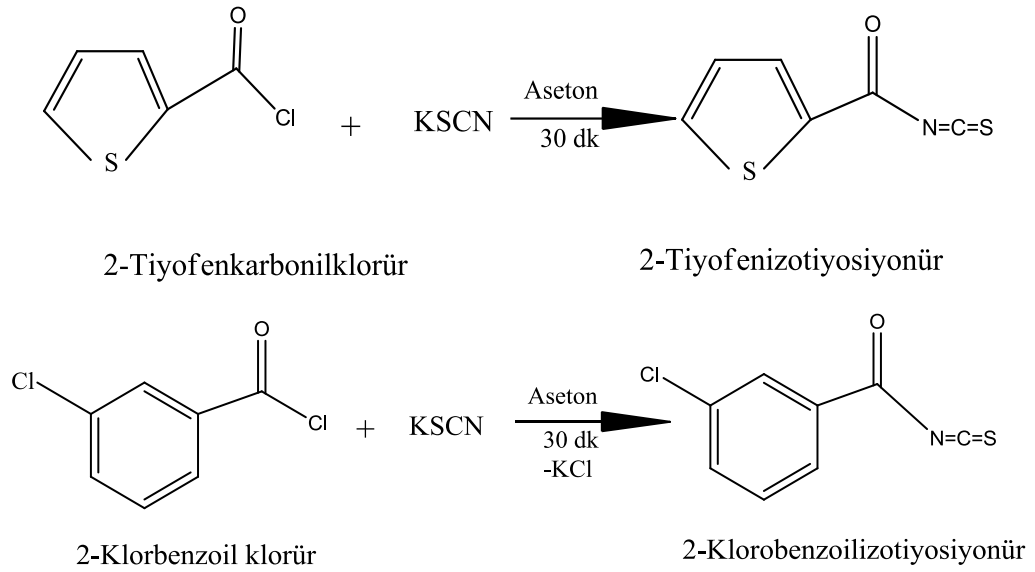


Şekil 3.1. Amin fonksiyonlu MCM-41 sentezi

3.3.3. İzotiyosiyonür Türevlerinin Sentezi

Arilklorür türevi bileşiklerinin (Benzoilklorür, 2-furanklorür, 3-metilbenzoilklorür, 2-klorobenzoil klörür, 2-tiyofenklörür) 0,05 molü 50 mL asetonda çözündü ve 30 mL asetonda çözünmüş 0,05 mol potasyum tiyosiyonür üzerine damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 30 dakika ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına soğuldu. İzotiyosiyonür türevlerinin sentez tepkimeleri Şekil 3.2’de verilmektedir.



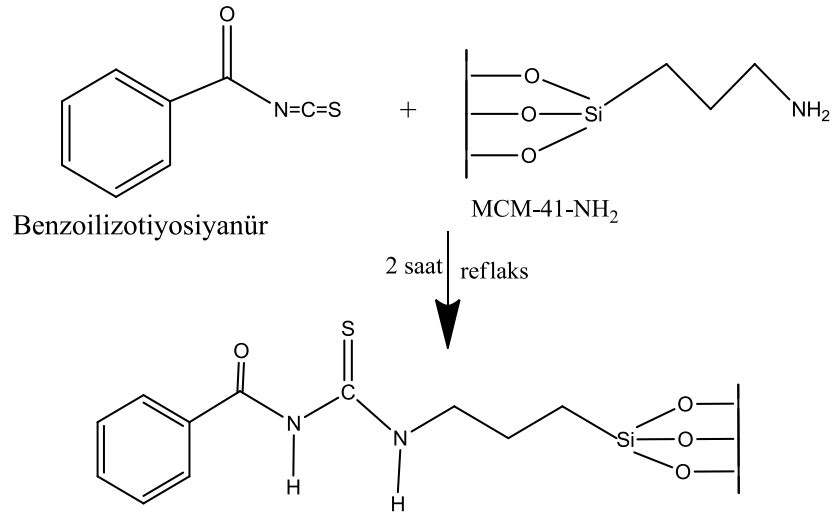


Şekil 3.2. İzotiyosiyonür türevlerinin sentez tepkimeleri

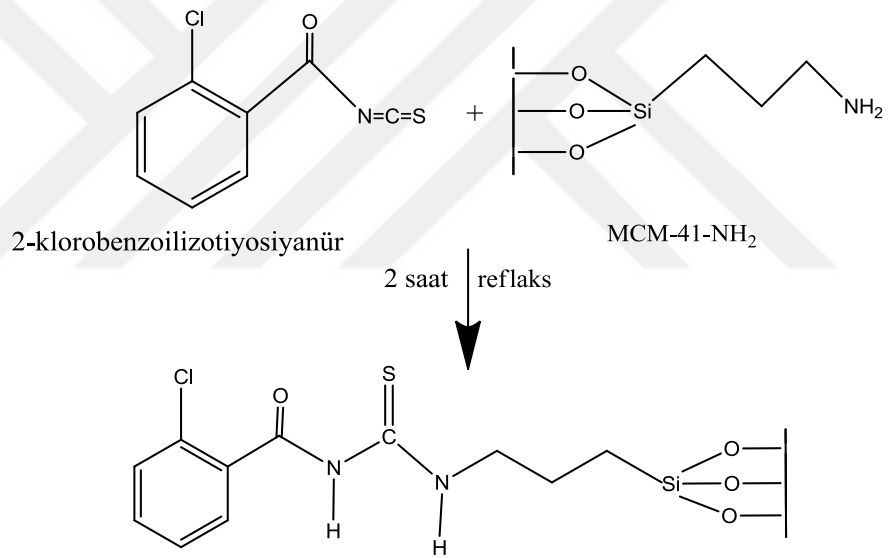
3.3.4. Tiyöüre Türevleriyle Modifiye Edilmiş MCM-41 Hazırlanması

Daha önce hazırlanmış olan MCM-41-NH₂ asetonda süspansiyon edildi ve bu süspansiyon üzerine asetonda hazırlanmış izotiyosiyonür bileşiklerinden (benzoilizotiyosiyonür, 3-metilbenzoilizotiyosiyonür, 2-furoilizotiyosiyonür, 2-tiyofenilizotiyosiyonür, 2-klorbenzoilizotiyosiyonür) $9,4 \cdot 10^{-3}$ mol eklenerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzülerek tiyöüre türevleriyle modifiye edilmiş bileşikler ayrıldı. Asetonla birkaç defa yıkandı ve kurutuldu.

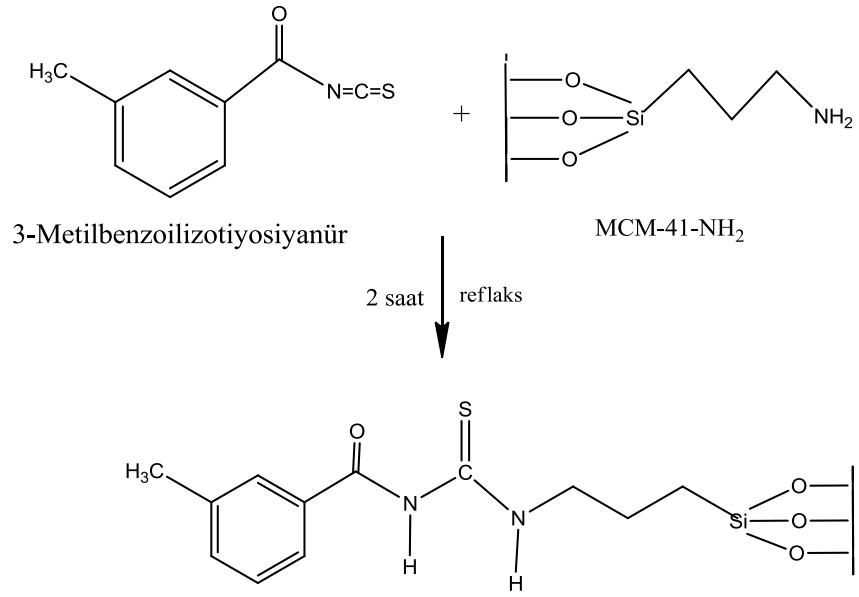
Tiyöüre ile modifiye edilmiş MCM-41'in [benzoitiyöüre (BT-MCM-41), 3-metilbenzoiltiyöüre (3-Me-BT-MCM-41), 2-furoiltiyöüre (2-FT-MCM-41), 2-tiyofenilbenzoiltiyöüre (2-TF-MCM-41), 2-klorbenzoiltiyöüre (2-Cl-BT-MCM-41)] sentez tepkimeleri Şekil 3.3- 3.7'de verilmiştir.



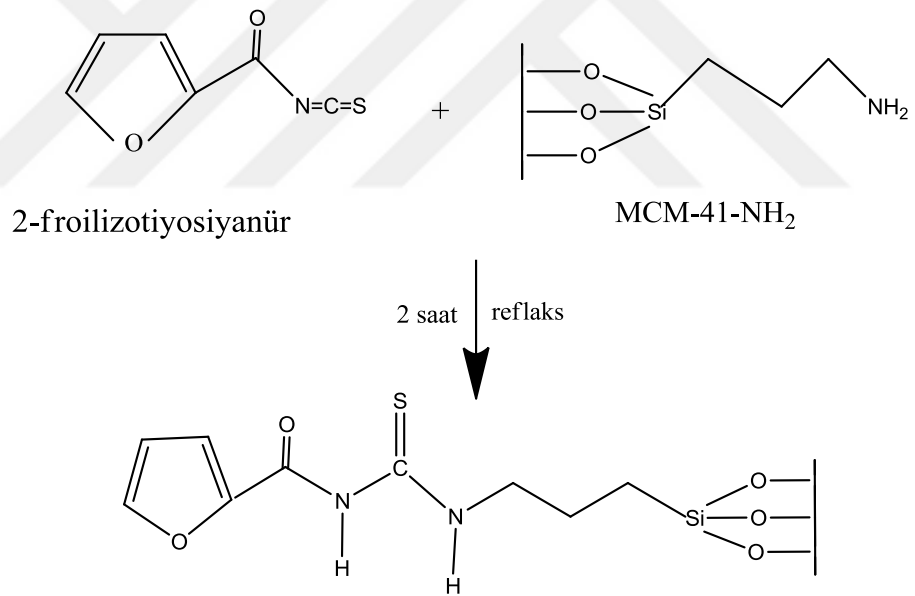
Şekil 3.3. BT-MCM-41'in sentez tepkimesi



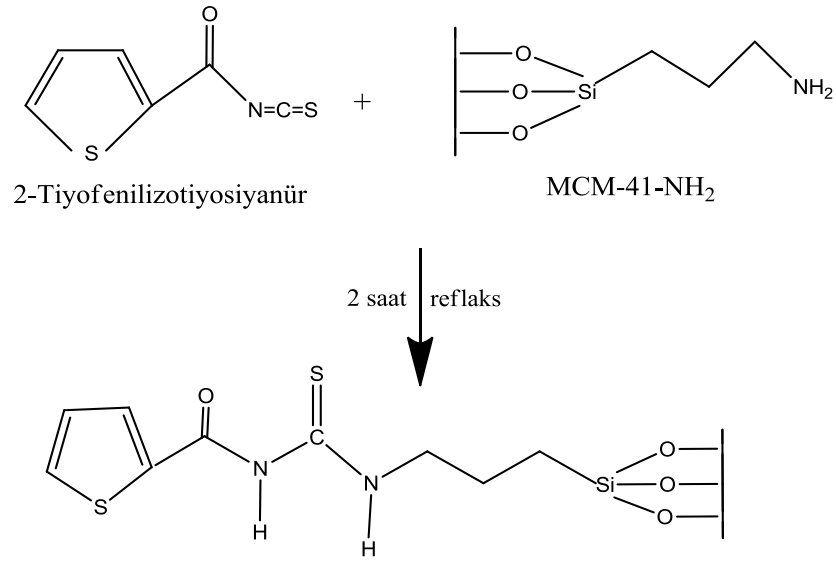
Şekil 3.4. 2-Cl-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi



Şekil 3.5. 3-Me-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi



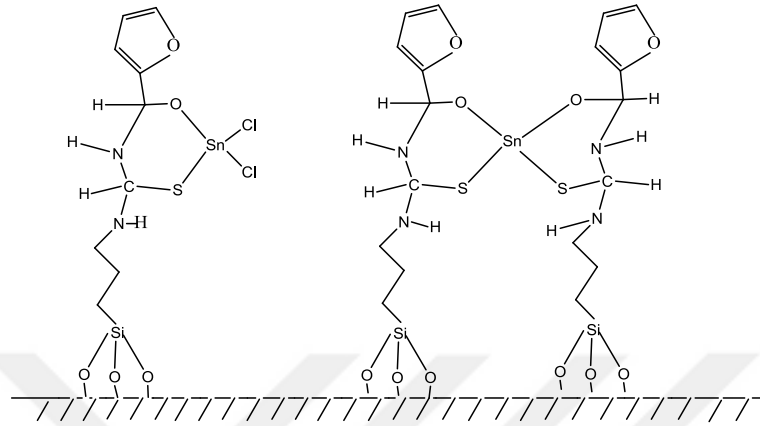
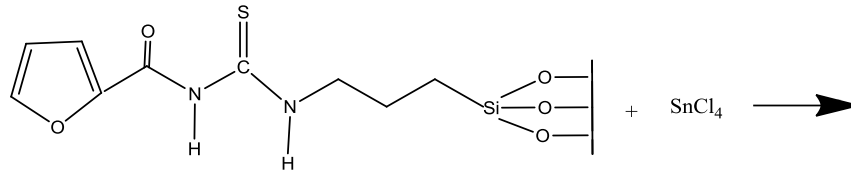
Şekil 3.6. 2-FT- MCM-41'in sentez tepkimesi



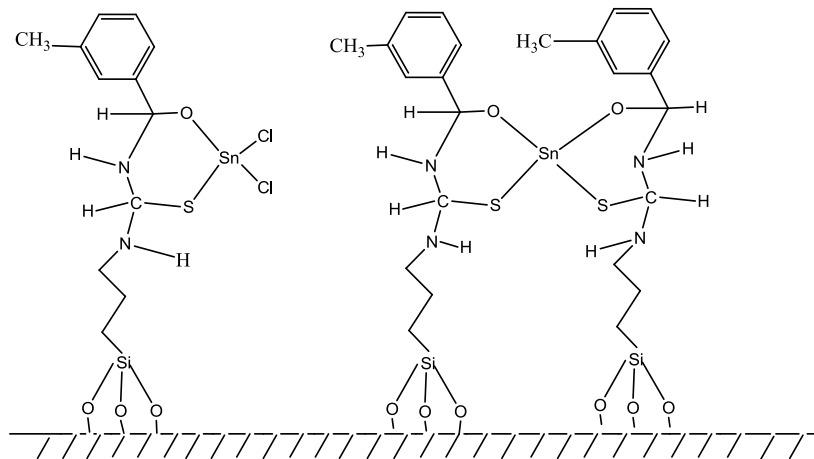
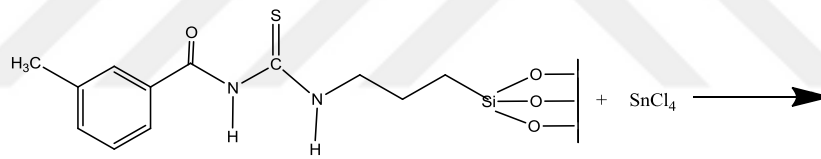
Şekil 3.7. 2-TF-MCM-41'in sentez tepkimesi

3.3.5. Kalay Komplekslerinin Sentezi

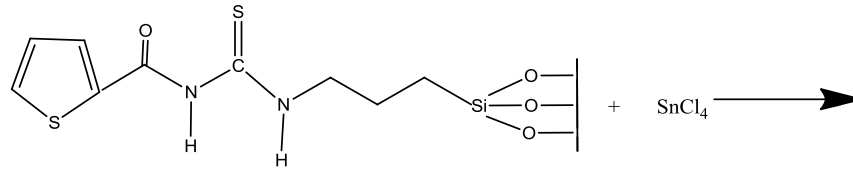
9.39.10⁻³ mol SnCl₄'ün eterdeki çözeltisi 18,78.10⁻³ mol tiyoüre türevleriyle modifiye edilmiş MCM-41'in (2-Cl-BT-MCM-41, 2-Me-BT-MCM-41, 2-FT-MCM-41, 2-TF-MCM-41 ve BT-MCM-41) eterdeki süspansiyonu üzerine eklenerek geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Elde edilen Sn (IV) kompleksleri süzülerek kurutuldu. Komplekslerin sentez tepkimelerin denklemleri Şekil 3.8-3.12'de verilmektedir.



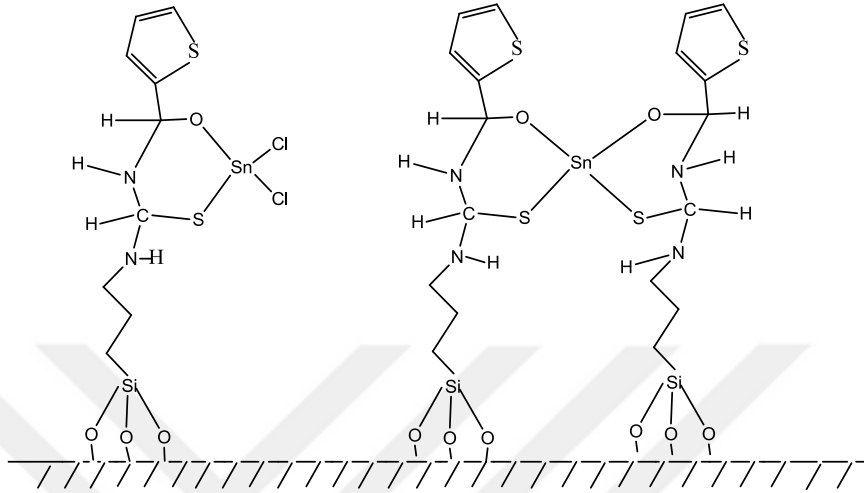
Şekil 3.8. Sn (IV)-2-FT-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi



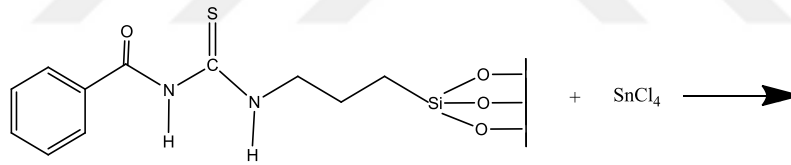
Şekil 3.9. Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi



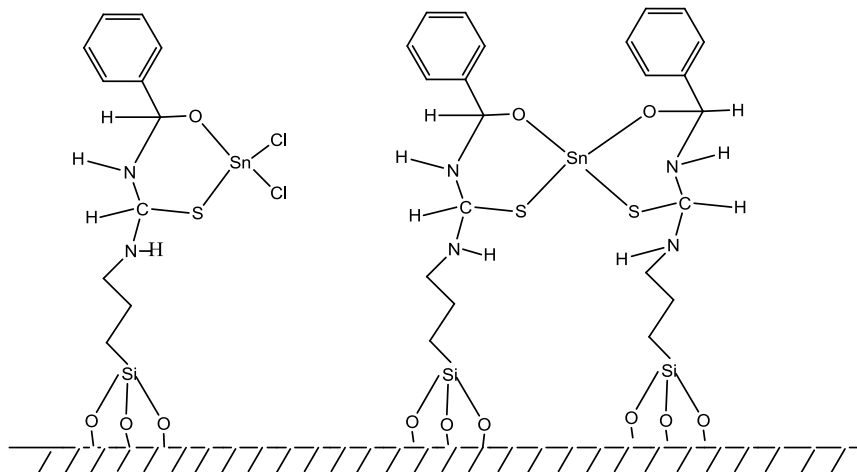
2-TF-MCM-41



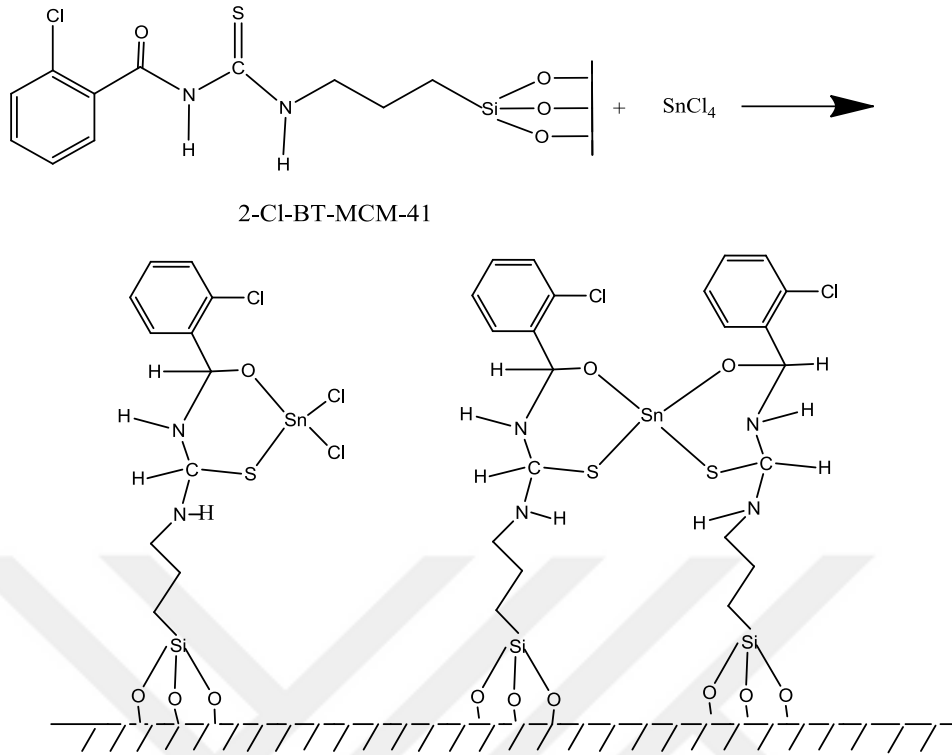
Şekil 3.10. Sn (IV)-2-TF-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi



BT-MCM-41



Şekil 3.11. Sn (IV)-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi



Şekil 3.12. Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in sentez tepkimesi

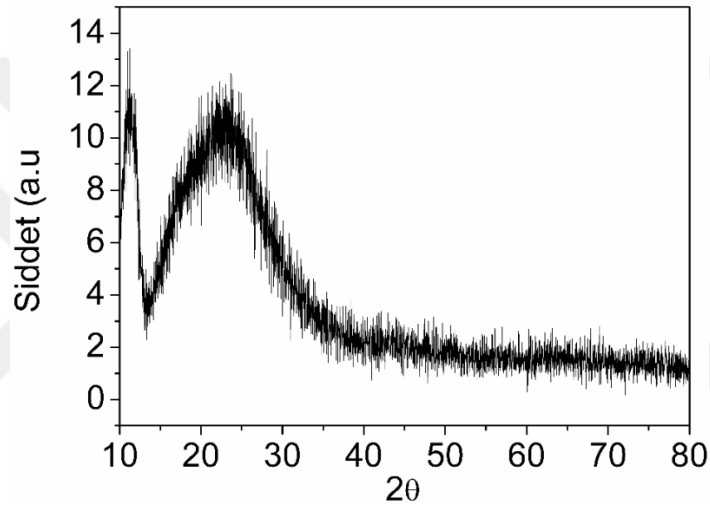
3.3.6. Tiyöre ile Modifiye Edilmiş MCM-41'in Katalitik Aktivite Çalışmaları

Tipik reaksiyon için katalizör olarak 2 mg tiyöre ile modifiye edilmiş MCM-41'lerin (Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41, Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41, Sn (IV)-2-FT-MCM-41, Sn (IV)-2-TF-MCM-41 ve Sn (IV)-BT-MCM-41) ve nitrobenzen türevlerinin (2-nitroanilin, 4-nitroanilin ve nitrobenzen) $2,5 \times 10^{-4}$ M sulu çözeltisi ve NaBH_4 'ün 0,03M sulu çözeltisi 10 ml saf su içerisinde farklı sürelerde (1, 3 ve 5 dk) karıştırıldı, numune hızlıca bir mini kolondan süzüldü ve ardından UV-vis spektroskopisinde absorbansları okunarak katalitik dönüşüm tayin edildi.

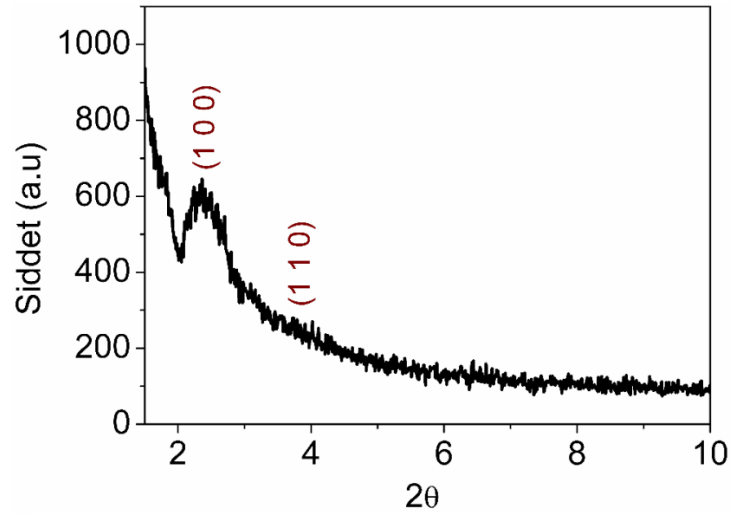
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. MCM-41'in XRD Sonuçları

MCM-41'in yapısal karakterizasyonu, düşük açı XRD ve XRD ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. XRD toz deseni Şekil 4.1'de, düşük açı toz deseni ise Şekil 4.2'de verilmektedir. XRD toz deseninde 15-40° aralığında gözlenen yayvan band amorf SiO₂ yapısını göstermektedir. Düşük açı XRD toz deseninde 2.5°'de gözlenen (1 0 0) ve (1 1 0) yansımaları düzenli mezogözenekli MCM-41 yapısının oluştuğunu göstermektedir (Monshi, A. vd., 2012).



Şekil 4.1. Mezogözenekli MCM-41'in XRD toz deseni



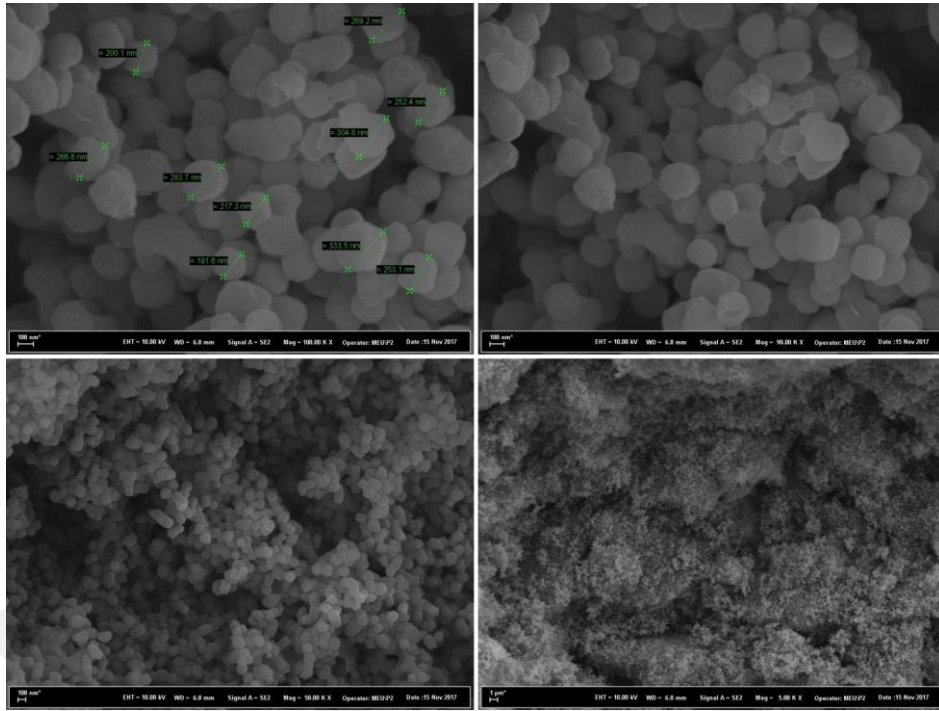
Şekil 4.2. MCM-41'in düşük açı XRD toz deseni

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

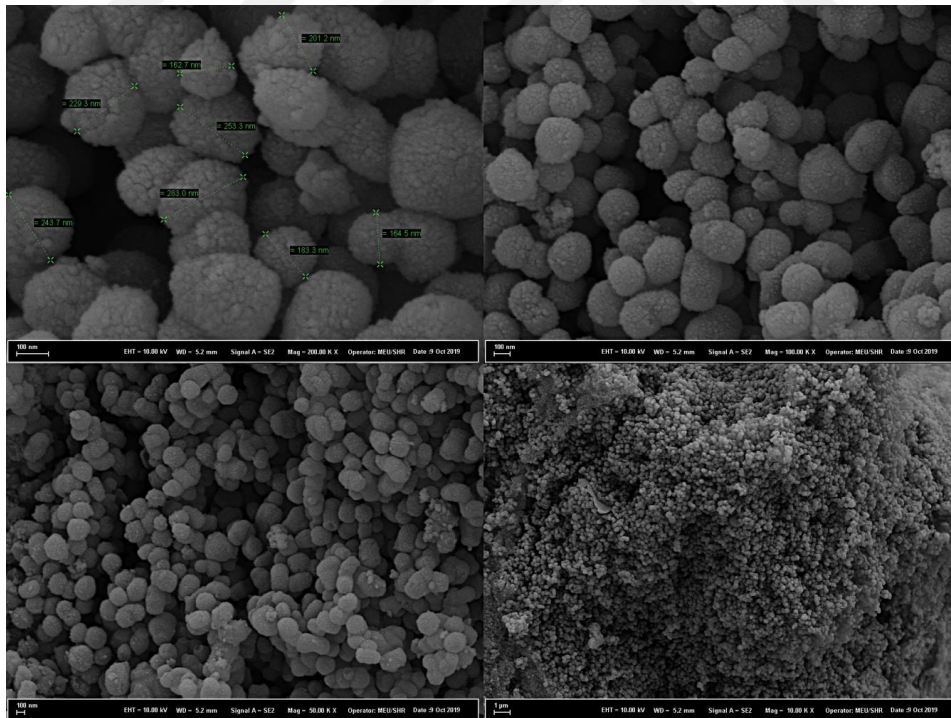
Hazırlanan mezogözenekli MCM-41, Sn (IV)-BT-MCM-41, Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41, Sn (IV)-2-FT-MCM-41, Sn (IV)-2-TF-MCM-41 ve Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in yüzey incelemeleri FE-SEM cihazıyla yapılmıştır. SEM mikrografları Şekil 4.3.-4.8'de verilmektedir. SEM görüntülerinden tespit edilen minimum, maksimum ve ortalama tanecik çapları Tablo 4.1'de verilmiştir. Kopleks oluşumu küre çapını azalmıştır. Numunelerin SEM görüntülerinden düzgün olmayan küreler gözlemlenmiştir. Kürelerin üzerindeki çatlaklar ısıtma esnasında gaz ürünlerin açığa çıkması sırasında oluşmuştur.

Tablo 4.1. SEM görüntülerinden minimum, maksimum ve ortalama çapları

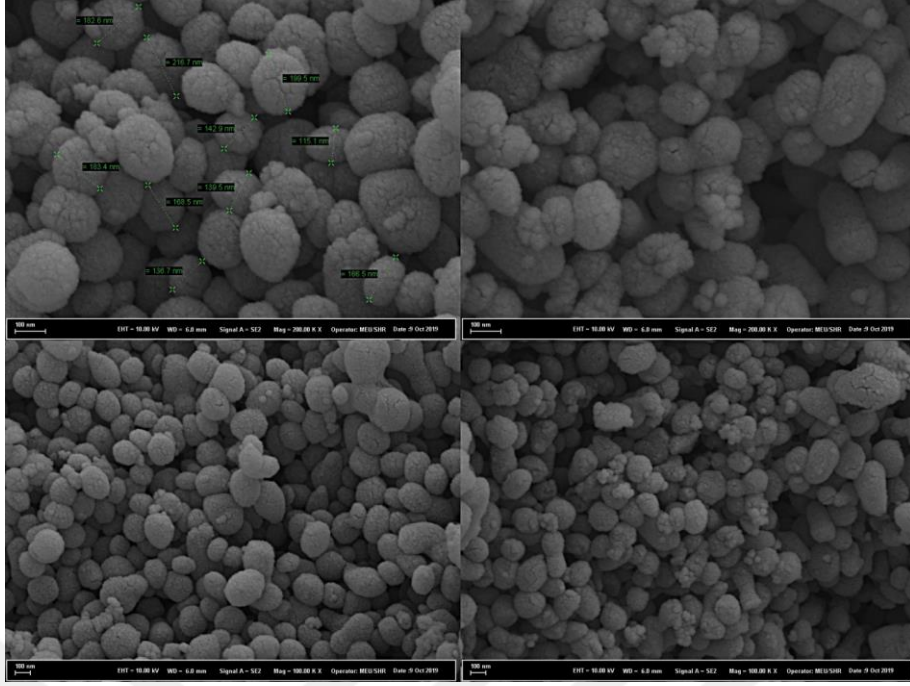
Madde	Tanecik capı(min) nm	Tanecik capı(max) nm	Tanecik capı(ort) nm
MCM-41	191.6	333.5	257.2
Sn (IV)-BT-MCM-41	174.3	233	209.8
Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41	115.4	201.5	163,2
Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41	162.7	283	215.1
Sn (IV)-2-FT-MCM-41	158.7	245.4	217.3
Sn (IV)-2-TF-MCM-41	115.1	216.7	165.1



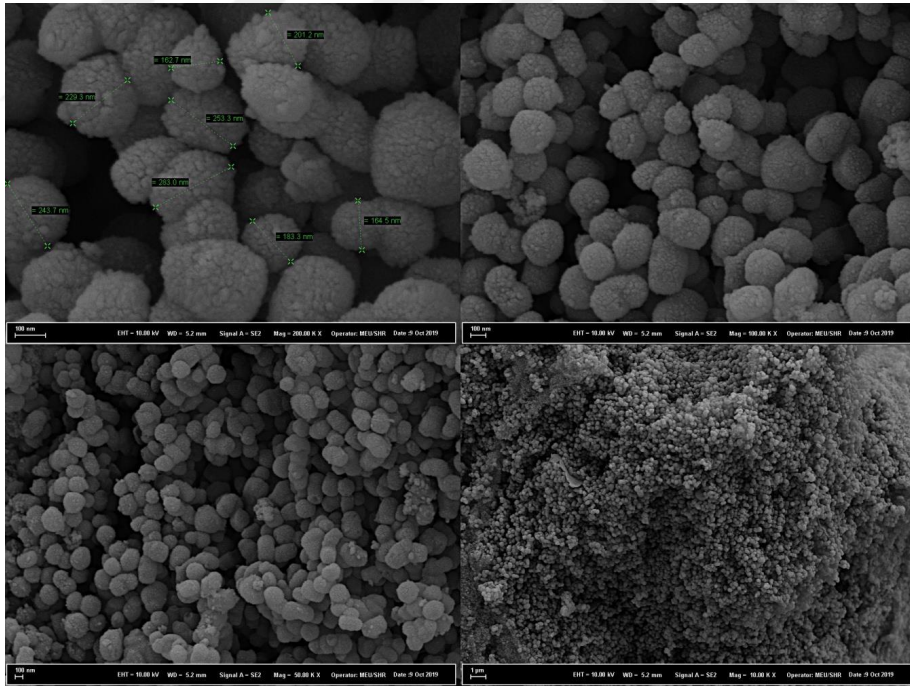
Şekil 4.3. MCM-41'in SEM mikrografları



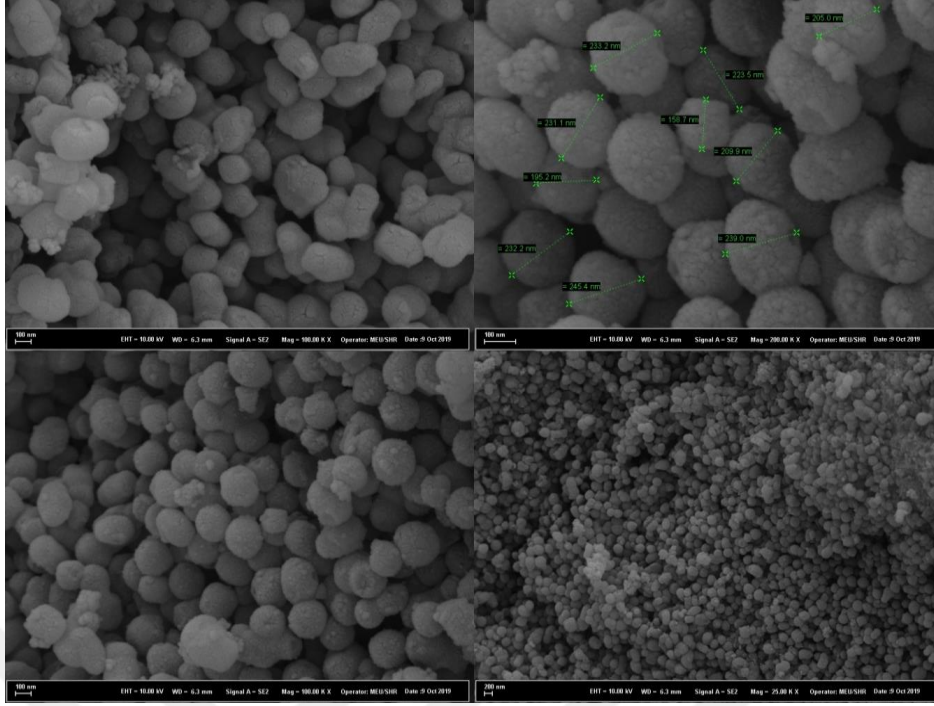
Şekil 4.4. Sn(IV)-BT- MCM-41'in SEM mikrografları



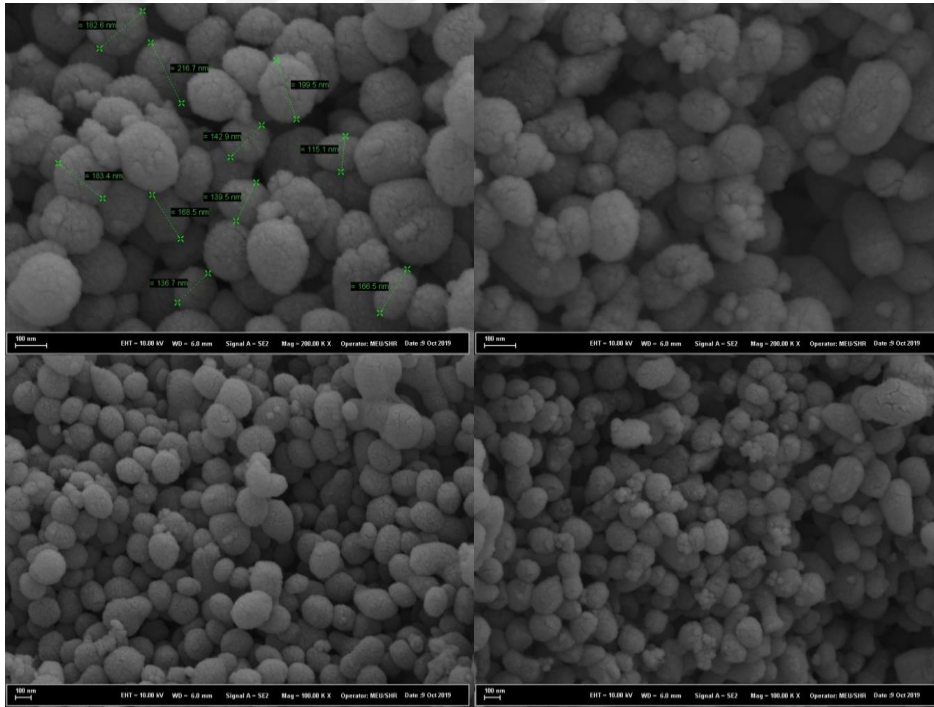
Şekil 4.5. Sn (IV)-2-Cl-BT- MCM-41'in SEM mikrografları



Şekil 4.6. Sn (IV)-3-Me-BT- MCM-41'in SEM mikrografları



Şekil 4.7. Sn (IV)-2-FT- MCM-41'in SEM mikrografları



Şekil 4.8. Sn (IV)-2-TF- MCM-41'in SEM mikrografları

4.3. Mezogözenekli Yapılarının FT-IR Sonuçları

Hazırlanan mezogözenekli yapıların FT-IR spektrumları KBr pellet hazırlanarak 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} aralığında alındı.

FT-IR spektrumunda mezogözenekli SiO_2 yapısı olan MCM-41'in gözenek ve yüzeylerinde su molekülleri adsorplanmakta ve aktif Si-OH gruplarıyla hidrojen etkileşimleri yaparak kuvvetle tutunmaktadır. MCM-41'in FT-IR spektrumunda 3400 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan bant O-H gerilme titreşimlenleri ve hidrojen bağlarına aittir. FT-IR spektrumunda 1100 cm^{-1} 'de gözlenen pik Si-O titreşimlerine aittir. MCM-41, amin fonksiyonlu MCM-41 (MCM-41-NH₂) ve tiyoüretürevli MCM-41 (BT-MCM-41, 3-Me-BT-MCM-41, 2-Cl-BT-MCM-41, 2-FE-BT-MCM-41, 2-TF-BT-MCM-41) bileşiklerinin FT-IR spektrumları Ek -1'de (bkz. 100-107 s.) kısmında verilmektedir. MCM-41-NH₂'in FT-IR spektrumunda 3200 cm^{-1} 'de gözlenen band -N-H titreşimlerine karşılık gelmektedir. MCM-41 tiyotürevli bileşiklerinin spektrumlarında 3000 cm^{-1} 'de araomatik halka titreşimleri gözlenirken aynı zamanda 1700 cm^{-1} civarında karbonil gruplarının gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Şablon olarak kullanılan CTAB'a (hekzadesiltrimetilamonyumbromit) ait piklerin gözlenmemiş olması, CTAB'ın yapıdan tamamen uzaklaştığını göstermektedir. MCM-41 tiyoüretürevli bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında 2933 cm^{-1} ve 2812 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik alifatik C-H gerilme modlarına aittir (Liang D. vd., 2015). 1630 cm^{-1} 'deki C=C gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 3265 - 3046 cm^{-1} 'de gözlenen pikler araomatik C-H titreşimlerini göstermektedir. 1553 - 1531 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C=N titreşimlerine, 795 - 710 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-Cl titreşimlerine, 1710 - 1630 cm^{-1} 'de pikler ise C=O titreşimlerine aittir. FT-IR spektrumlarında 1085 cm^{-1} - 455 cm^{-1} görülen pikler ise Sn-O ve Sn-Cl gerilmelerine aittir. 1226 - 1078 cm^{-1} civarında Si-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Evangelista S. vd., 2007; Grigoropoulou G vd., 2008). C-N gerilme titreşim normalde 1200 - 1000 cm^{-1} civarındadır, ancak bu bant, Si-O-Si'nin 1300 - 1000 cm^{-1} aralığında ve Si-CH₂-R'nin ise 1250 - 1200 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimleriyle örtüşür. 689 cm^{-1} civarında N-H bükülme titreşiminin varlığı, amino gruplarının MCM-41'e dâhil olduğunu doğrular (Benhamou A vd., 2009) FT-IR spektrumları önerilen yapıların oluştuğunu doğrulamaktadır. Tablo 4.2'de hazırlanan mezogözenekli yapılarının seçilmiş FT-IR pikleri verilmektedir.

Tablo 4.2. Hazırlanan mezogözenekli yapılarının seçilmiş FT-IR pikleri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-H}_{\text{al}})$	$\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$	$\nu(\text{C-Cl})$	$\nu(\text{Sn-O})$	$\pi(\text{Si-O})$	$\nu(\text{C=S})$
MCM-41	3406	-	-	-	-	-	-	958	-
MCM-41-NH ₂	3435	3150	-	2925	-	-	-	954	-
BT-MCM-41	3407	3074	1630	2933	3082	-	-	943	1234
2-Cl-BT-MCM-41	3414	3082	1630	2940	3158	745	-	950	1234
2-FT-MCM-41	3407	3158	1623	2925	3069	-	-	958	1226
3-Me-BT-MCM-41	3265	3069	1601	2925	3024	-	-	958	1220
2-TF-BT-MCM-41	3301	3024	1651	2925	3166	795	1078	958	1226
Sn ⁺⁴ 2-FT-MCM-41	3428	3166	1637	3021	3145	753	1078	958	1221
Sn ⁺⁴ 2-Cl-BT-MCM-41	3414	3145	1637	3046	3159	796	1057	950	1220
Sn ⁺⁴ BT-MCM-41	3428	3159	1630	2946	3166	695	1078	943	1226
Sn ⁺⁴ 2-TF-MCM-41	3400	3166	1637	2919	3173	795	1078	964	1220
Sn ⁺⁴ 3-Me-BT-MCM-41	3414	3173	1637	2918	3074	795	1085	960	1205

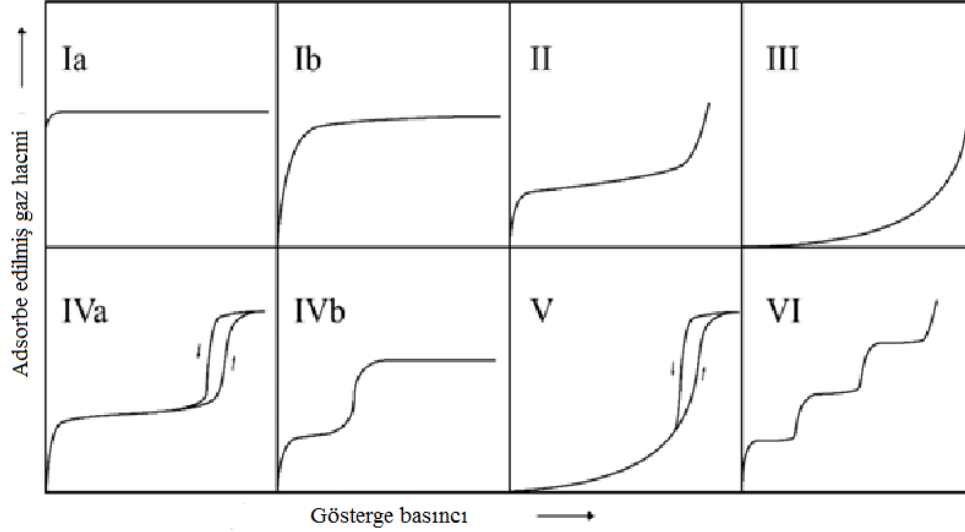
4.4. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon Çalışmaları (BET, BJH)

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniğinde elde edilen izoterm çeşitleri IUPAC'a göre altı şekilde sınıflandırılmaktadır. IUPAC adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması Şekil 4.9'da verilmektedir. I. Tip izoterm genellikle mikro gözenekli katılarda, II. Tip izoterm makro gözenekli ve gözeneksiz yapılarda, IV. Tip izoterm ise mezogözenekli malzemeleri göstermektedir. III, V ve VI. tip izotermeler ise çok sık görülmemektedir. BET (Brunauer – Emmett-Teller) teorisi, gözenekli bir malzemenin yüzey ve gözenek özelliklerini incelemeyi amaçlamaktadır. Katı yüzeyde adsorblanan gazın hacmi, sabit sıcaklıkta ve farklı basınçlarda ölçülür. Bu sayede gözenekli malzemenin yüzey alanı, gözeneklerin hacmi ve çapı hakkında bilgi verir.

Mezogözenekli malzemelerin gözenek boyutları, gözenek hacimleri ve yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılarak belirlenmektedir.

Ia ve Ib tipindeki izotermeler, nispeten küçük dış yüzey alanına sahip mikro gözenekli maddelerde ortaya çıkar. Ia, düşük mezopor aralığına ($d_p < 2.5$ nm) ulaşabilen tek tip, küçük mikroporlar ($d_p < 1$ nm) ve Ib tek tip olmayan mikroporlar için tipiktir. Tip II izotermeleri yaygındır ve çeşitli gazların gözeneksiz ve makro gözenekli malzemelerde adsorpsiyonunda ortaya çıkar. Tip III izotermelerde, adsorban ve numune gazı arasında sadece çok zayıf etkileşimler vardır, böylece adsorpsiyon sadece izole edilmiş yerlerde gerçekleşir. Mevcut adsorbat adsorpsiyonu kolaylaştırır, bu yüzden yüksek nispi basınçlarda izoterm büyük ölçüde artar. Tip IV izotermeler, gözenekli adsorbanların karakteristiğidir. Adsorbe edilmiş gaz hacminin belirli bir nispi basınçta ani artışına, mezoporlarda yoğunlaşmasına neden olur. Tip IVa, gözenek boşalmasının, adsorpsiyon sırasındaki gözenek dolgusu dışındaki diğer nispi iticilerde desorpsiyon sırasında gerçekleştiği geri dönüşümsüz bir izotermal yolu temsil eder ve histerezis yaratır. Bu, ancak kritik gözenek çapının üstünde bir çapa sahip gözeneklerde meydana gelebilir. Bu, adsorbana bağlıdır ve örneğin azot için $p/p_0 = 0,4$ 'dir ve IVb izotermeleri gözlemlenir. Tip V, Tip III ve IVa arasındaki bir karışımı temsil eder Düşük nispi basınçlarda adsorpsiyon, zayıf adsorban-adsorban etkileşimlerinden etkilenir. Gözenek çapına göre, mezoporlar belli bir nispi basınçta doldurulur. Nadiren tip VI izotermi, genellikle sadece çok düzgün yüzeylerde meydana gelen sıralı adsorbat tabakalarının oluşumunda gözlenir (Kruk vd., 2001).

Bu çalışmada tiyoüre bileşikleriyle modifiye edilmiş MCM-41'in yüzey alanı ve gözenek boyutları üzerindeki etkisi incelenmiştir.



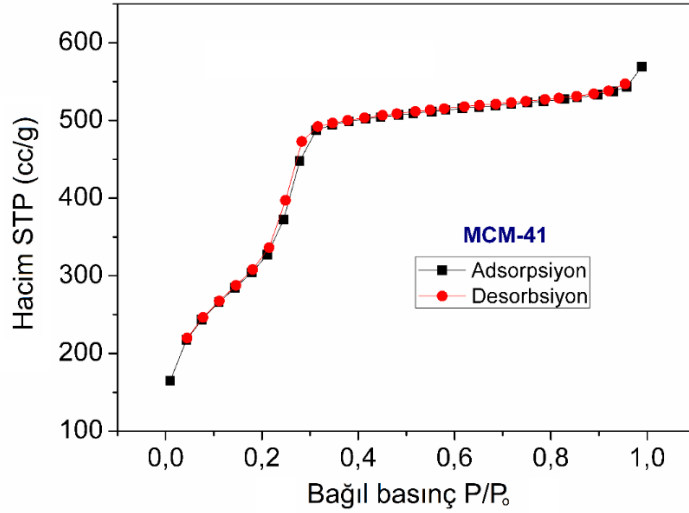
Şekil 4.9. IUPAC adsorpsiyon izotermi (Sing K. S. vd., 1985)

Tiyoüre ile modifiye edilmiş BT-MCM-41, 3-Me-BT-MCM-41, 2-FT-MCM-41, 2-TF-MCM-41 ve 2-Cl-BT-MCM-41'in azot adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları, gözenekli malzemelerin varlığını gösteren IV tipi izotermi sergiledi. Tip IV izoterm için, düşük bağıl basınçlarda, gaz, $P/P_0 = 0.3$ civarında keskin bir artış olana kadar mezoporları doldurur. Tek tabakalı adsorpsiyonun ardından çok tabakalı azot oluşumu, 0.3 ve 0.9'da nispi basınç arasında daha düz bölgede meydana gelir. Bu noktadan sonra, azot doygunluk basıncının altındaki basınçlarda gözenekli malzemenin kılcal gözeneklerinde yoğunlaşmaya başlar. Basıncıdaki yaklaşık 0.9 olan keskin artış, dar gözenek boyutu dağılımını ve yüksek derecede düzenli yapıyı gösterir (Song S.W. vd., 2005).

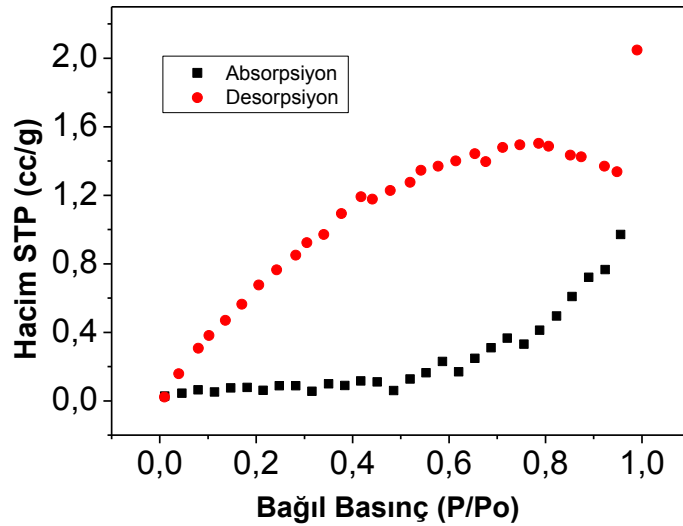
BT-MCM-41, 3-Me-BT-MCM-41, 2-FT-MCM-41, 2-TF-MCM-41 ve 2-Cl-BT-MCM-41'in azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde, tüm adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinin geri dönüşümlü olduğu anlaşılmaktadır. Bu alanda yapılan farklı çalışmalara göre, histerezis halkasının genişliği, homojenlik gibi gözenekli malzemenin kalitesi hakkında birçok bilgi vermektedir. Düzgün olmayan gözenekler yoğunlaştırılmış azot içerir ve farklı kısımlardan kılcal buharlaşmayı önler. Bu BET izotermelerinde büyük histerezis döngülerinin oluşmasına ve geri dönüşümsüzlüğe neden olur. Bu analizde histerezis döngüleri dar olup, BT-MCM-41, 3-Me-BT-MCM-41, 2-FT-MCM-41, 2-TF-MCM-41 ve 2-Cl-BT-MCM-41'inde gözeneklerin ve kanalların homojenliği ile açıklanabilir. (Kruk, M. vd., 1997; Antochshuk, V. Vd., 2003; Olkhovik, O vd., 2004).

Ravikovitch ve arkadaşlarına göre (Ravikovitch, P vd., 1995) histerezis döngüsünün büyüklüğü, gözenek büyüklüğü azaldıkça azalmaktadır.

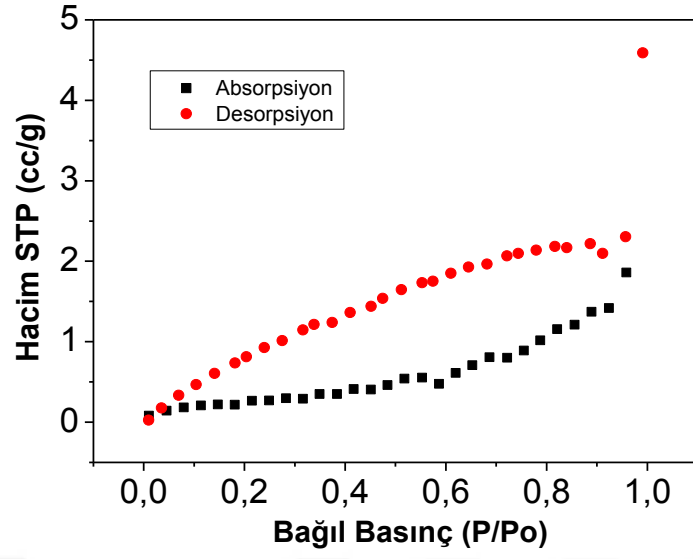
BT-MCM-41, 3-Me-BT-MCM-41, 2-FT-MCM-41, 2-TF-MCM-41 ve 2-Cl-BT-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi Şekil 4.10-4.15'de verilmektedir.



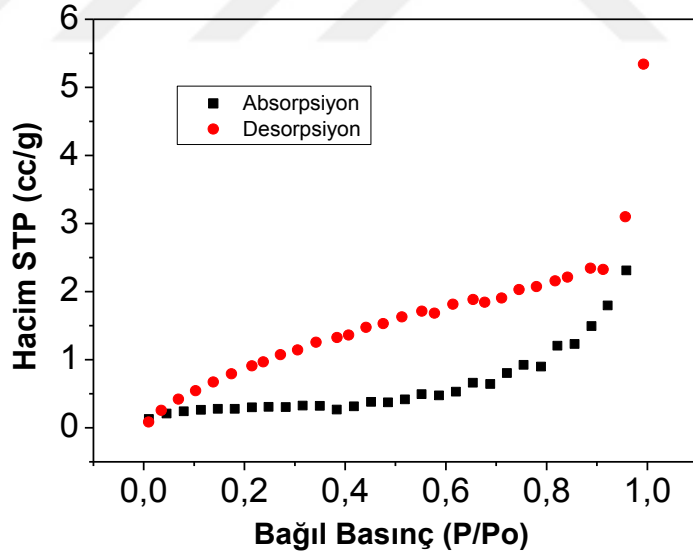
Şekil 4.10. MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi



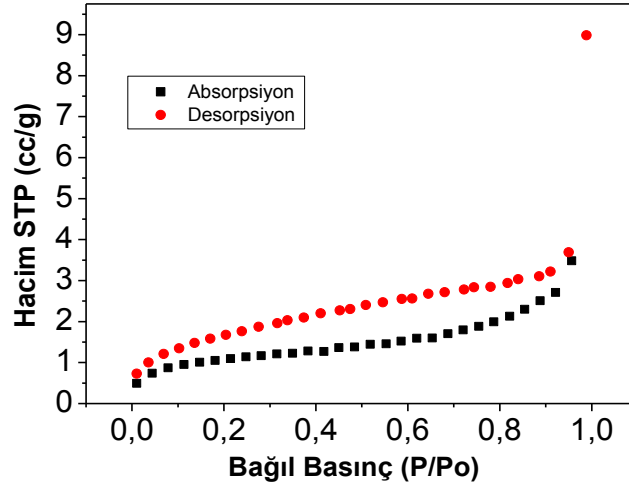
Şekil 4.11. 2-Cl-BT-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi



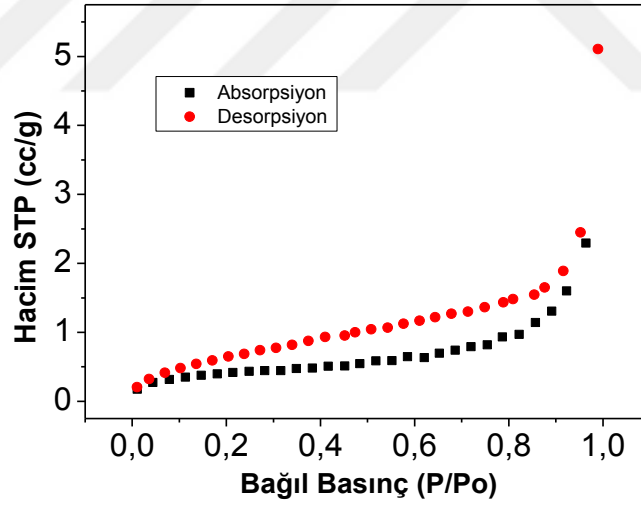
Şekil 4.12. 3-Me-BT-MCM-41 'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi



Şekil 4.13. 2-FT-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi



Şekil 4.14. BT-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi



Şekil 4.15. 2-TF-MCM-41'in azot adsorpsiyon (siyah) desorpsiyon (kırmızı) izotermi

İzotermi IUPAC'ın IV. Tip izotermine benzemektedir. Yapıların içinde mezogözenekler ağırlıkta olmakla birlikte mikro ve daha büyük gözeneklerin varlığı da söz konusudur. Adsorpsiyon/desorpsiyon analizlerinden elde edilen veriler Tablo 4.3'de verilmektedir. BT-MCM-41, 3-Me-BT-MCM-41, 2-FT-MCM-41, 2-TF-MCM-41 ve 2-Cl-

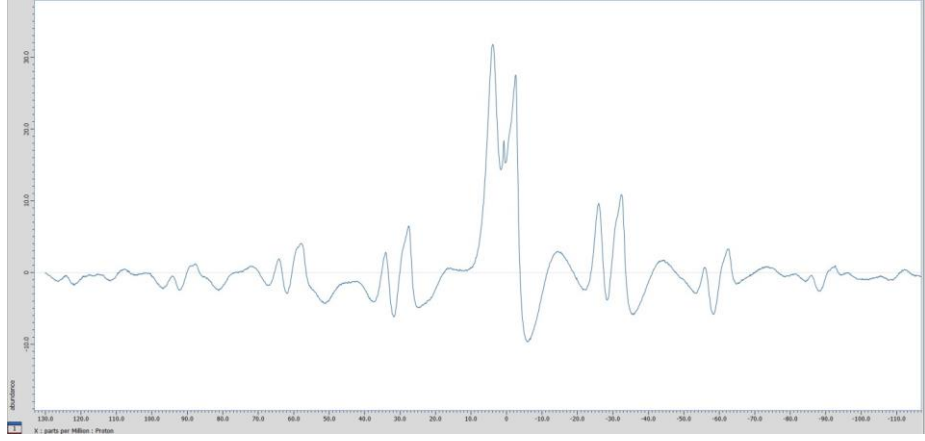
BT-MCM-41'in ortalama gözenek çapları mezogözenek aralığında (1.58 nm-1.85 nm) tespit edilmiştir.

Tablo 4.3. Adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümlerinden elde edilen morfolojik parametreler

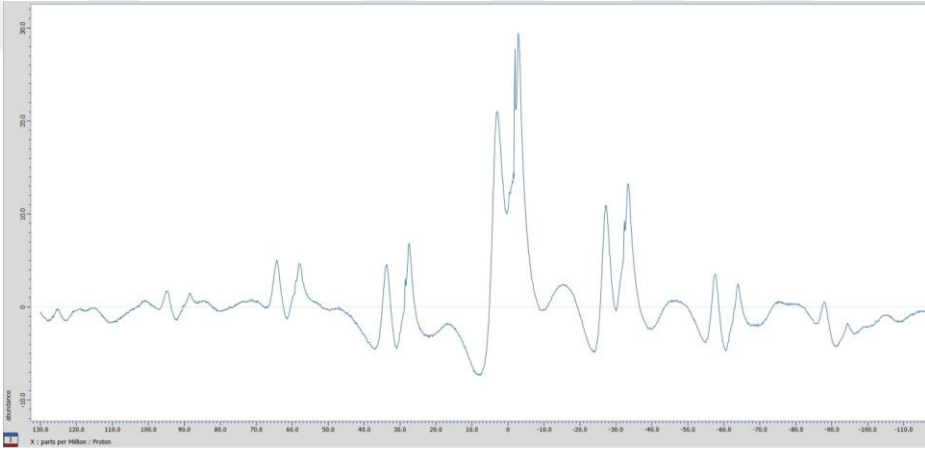
Örnek	Yüzey Özellikleri				
	Yüzey alan (m ² /g)		Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)	
	S _{BET}	S _{BJH}	V _t	d _{ort}	d _{BJH}
MCM-41	1506	81	0.880	2.3	2.97
2-Cl-BT-MCM-41	2.759	12.291	0.031	22.94	1.60
3-Me-BT-MCM-41	9.833	23.174	0.070	14.43	1.85
2-FT-MCM-41	10.985	20.656	0.082	15.03	1.70
BT-MCM-41	39.085	21.056	0.013	71.52	1.58
2-TF-MCM-41	15.024	13.571	0.079	10.52	1.85

4.5. Katı Hal ¹H-NMR Çalışmaları

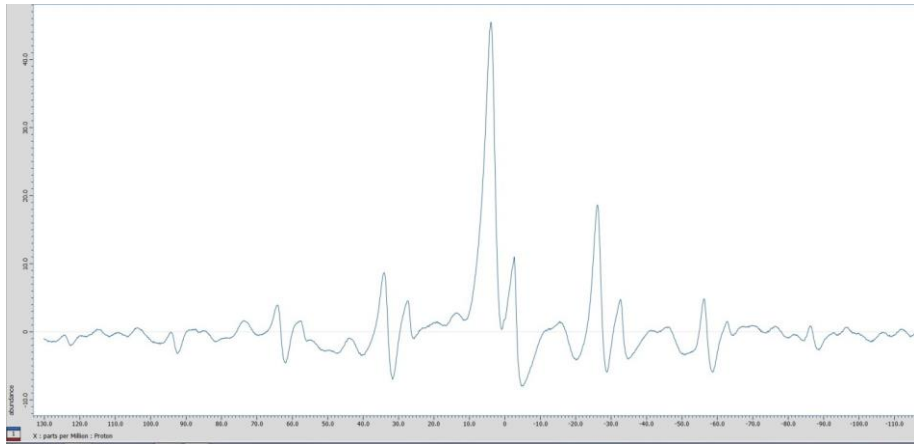
BT-MCM-41, 2-TF-MCM-41 ve 2-Cl-BT-MCM-41'in katı hal ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.16-4.18'de verilmektedir. Spektrumlarda 6-8 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halkadaki protonlara aittir.



Şekil 4.16. BT- MCM-41'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.17. 2-Cl-BT-MCM-41'in ^1H -NMR spektrumu

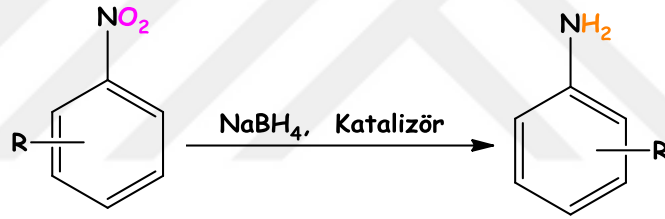


Şekil 4.18. 2-TF-MCM-41'in ^1H -NMR spektrumu

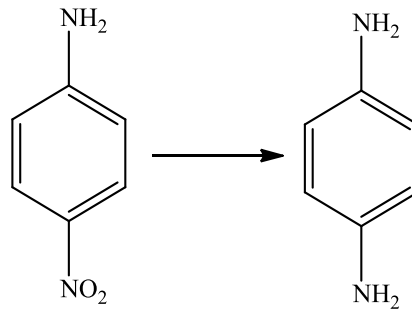
4.6. Katalizör Aktivitesi ve Sonuçları

Nitro bileşikleri, atık suda yaygın olarak bulunan bir organik kirleticidir. Bu nedenle, nitroarenlerin dönüşümü (indirgenmesi) önemli bir konudur. Bunun için adsorpsiyon, fotokataliz, elektrokimyasal işlem, elektro-Fenton yöntemi, elektrokoagülasyon, katalitik hidrojenasyon vb. olmak üzere çeşitli işlemler geliştirilmiştir.

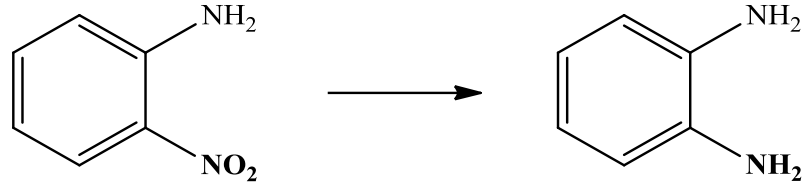
Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41, Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41, Sn (IV)-2-FT-MCM-41, Sn (IV)-2-TF-MCM-41 ve Sn (IV)-BT-MCM-41 katalizörlerinin mevcudiyetinde 4-nitroanilin, 2-nitroanilin ve nitrobenzenin indirgenerek sırasıyla 1,4 diaminobenzen, 1,2 diaminobenzen ve aminobenzene dönüştürülmesi ve katalizörlerin karşılık gelen 2-nitroanilin, 4-nitroanilin ve nitrobenzen seçiciliği, MCM-41'in katalitik etkinliği ile karşılaştırıldı. 1,3 ve 5. dakika için dönüşüm zamanının etkisi araştırıldı. Bileşiklerin indirgenme reaksiyonları Şekil 4.19-4.20'de verilmektedir.



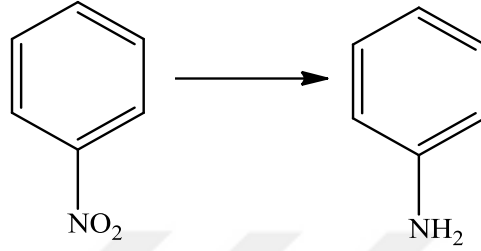
Şekil 4.19. Nitrobenzenlerin anilinlere indirgenme genel reaksiyonu



Şekil 4.20. 4-Nitroanilin'in 1,4-Diaminobenzene İndirgenmesi reaksiyonu

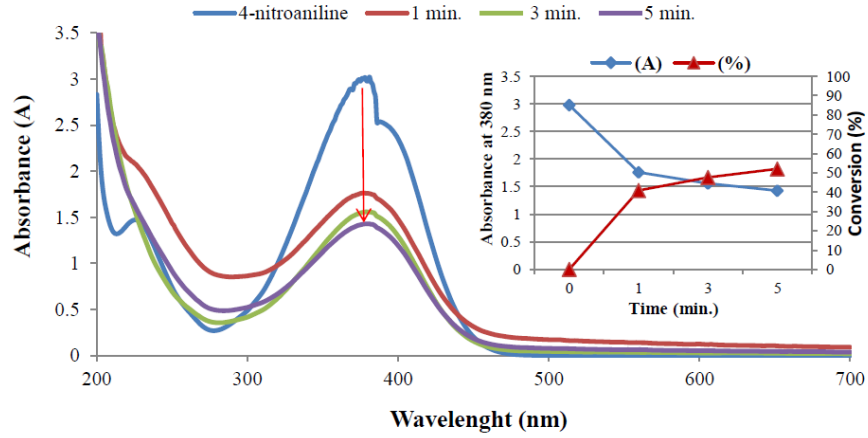


Şekil 4.20. 2-nitroanilinın 1,2-diaminobenzene indirgenmesi reaksiyonu

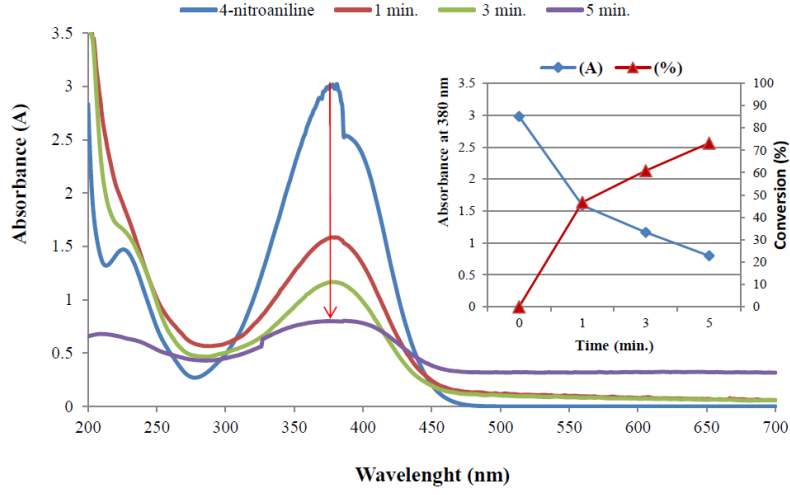


Şekil 4.21. nitrobenzenin aminobenzene indirgenmesi reaksiyonu

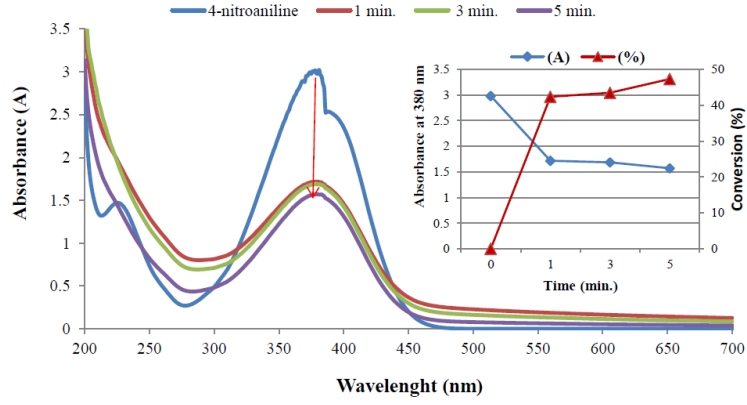
Tiyoüre türevi Sn(IV)-MCM-41 komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı katalitik transfer hidrojenasyon tepkimelerinin UV-VİS spektrumları Şekil 4.22-4.30'da verilmektedir.



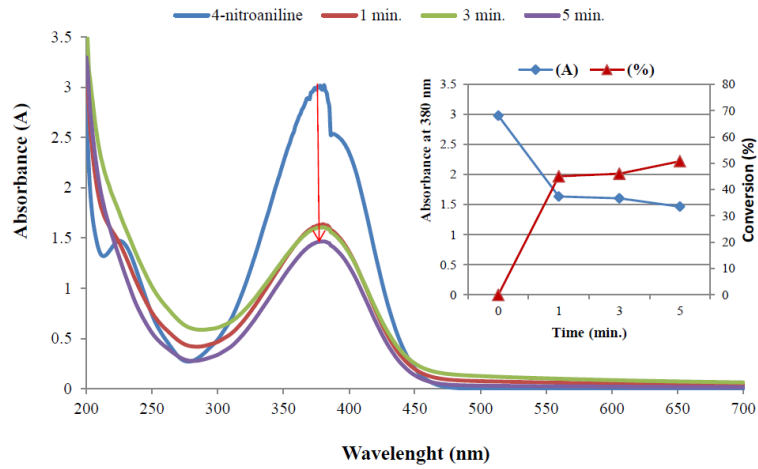
Şekil 4.22. Sn (IV)-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



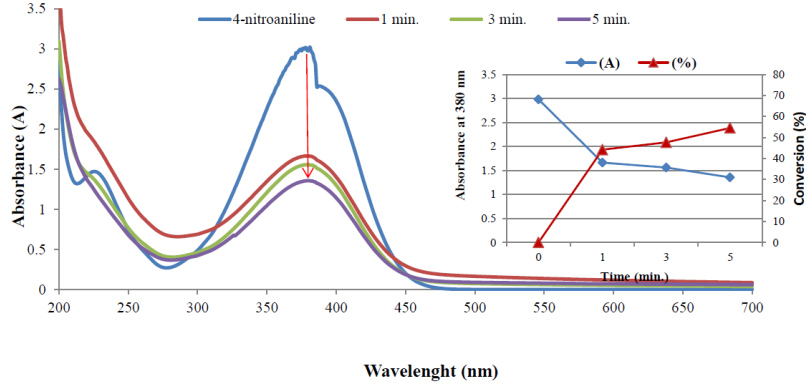
Şekil 4.23. Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



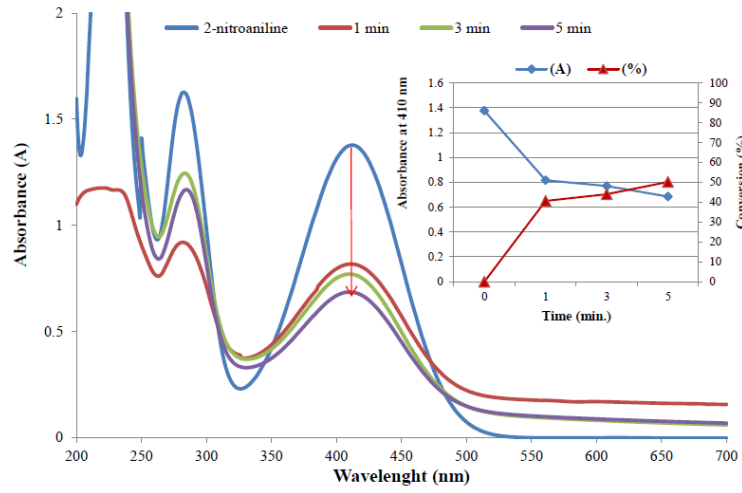
Şekil 4.24. Sn (IV)-2-FT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



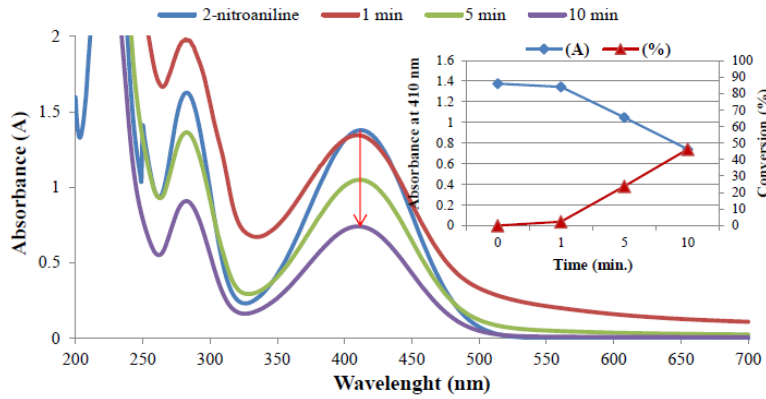
Şekil 4.25. Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



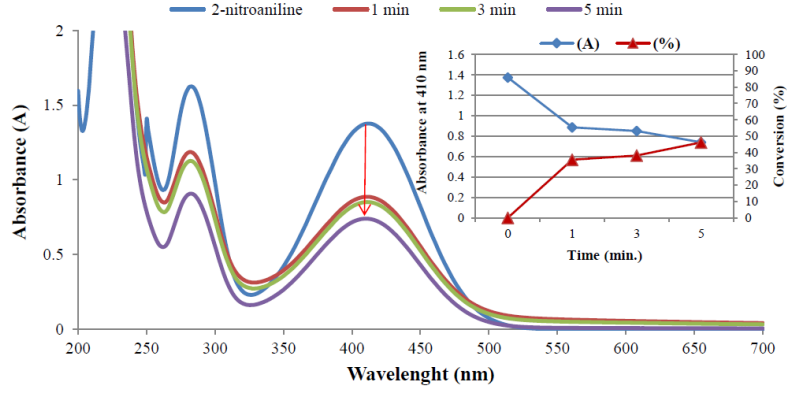
Şekil 4.26. Sn (IV)-2-TF-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



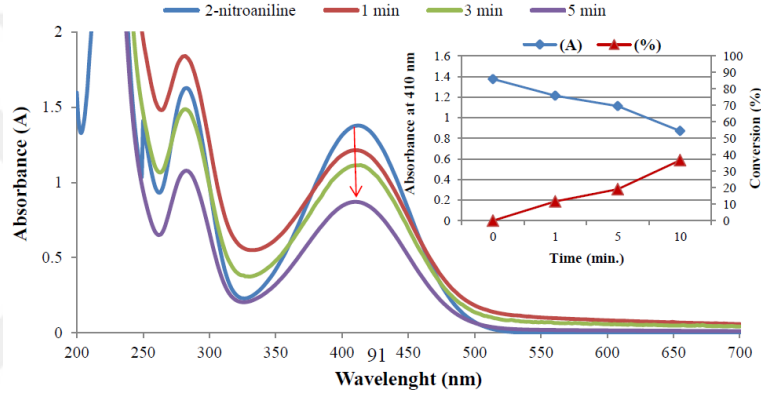
Şekil 4.27. Sn (IV)-2-FT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



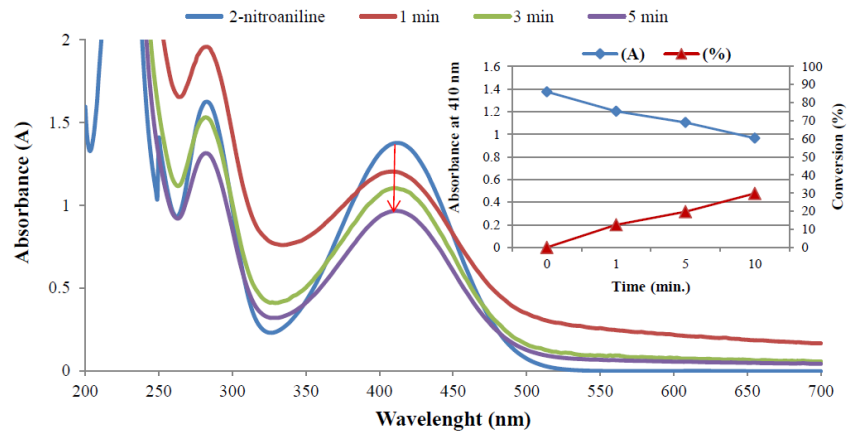
Şekil 4.28. Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



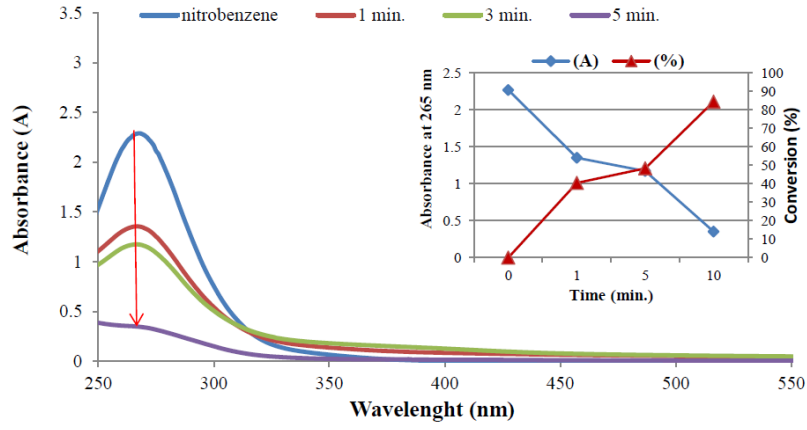
Şekil 4.29. Sn (IV)-2-TF-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



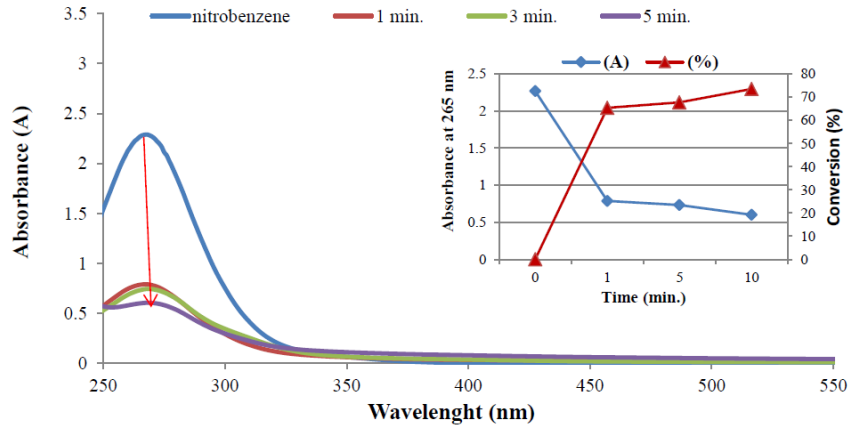
4.30. Sn (IV)-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



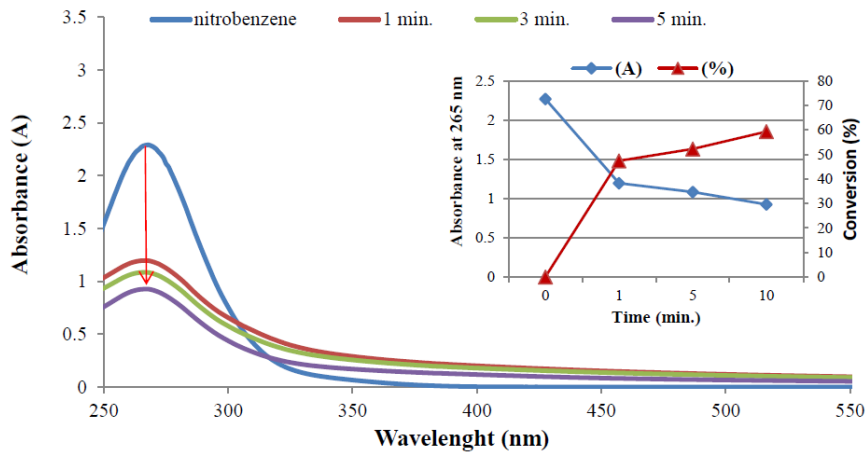
Şekil 4.31. Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



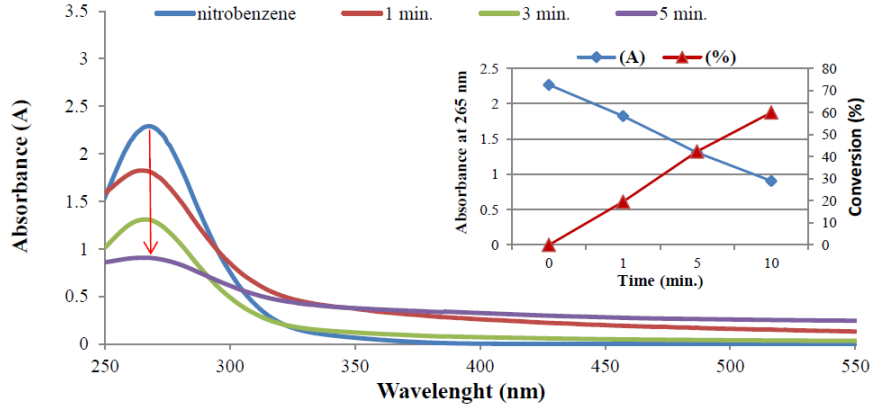
Şekil 4.32. MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



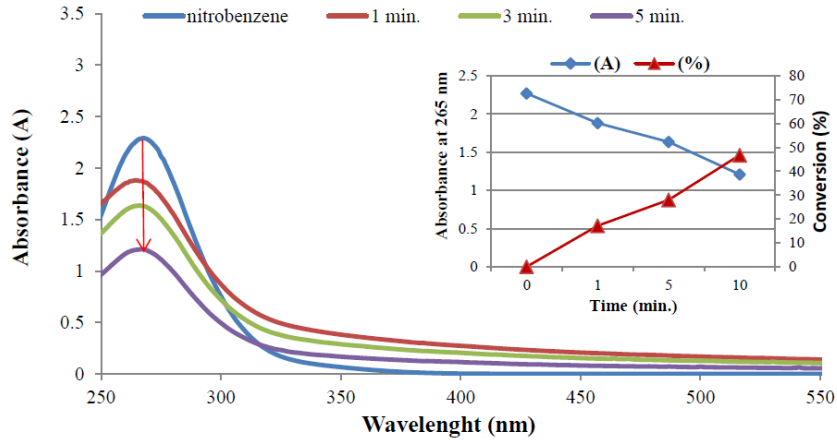
Şekil 4.33. MCM-41-NH₂'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



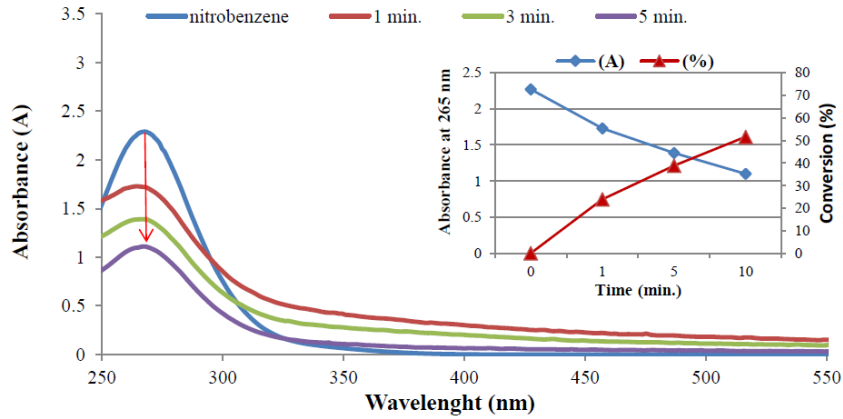
Şekil 4.34. MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



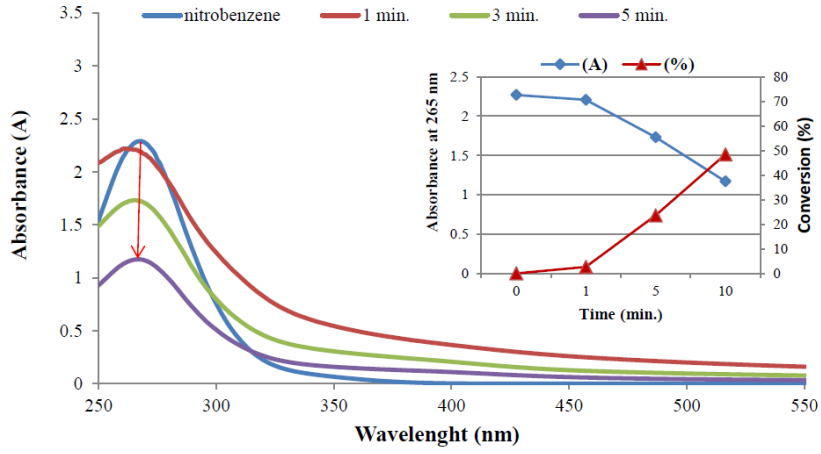
Şekil 4.35. Sn (IV)-2-FT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



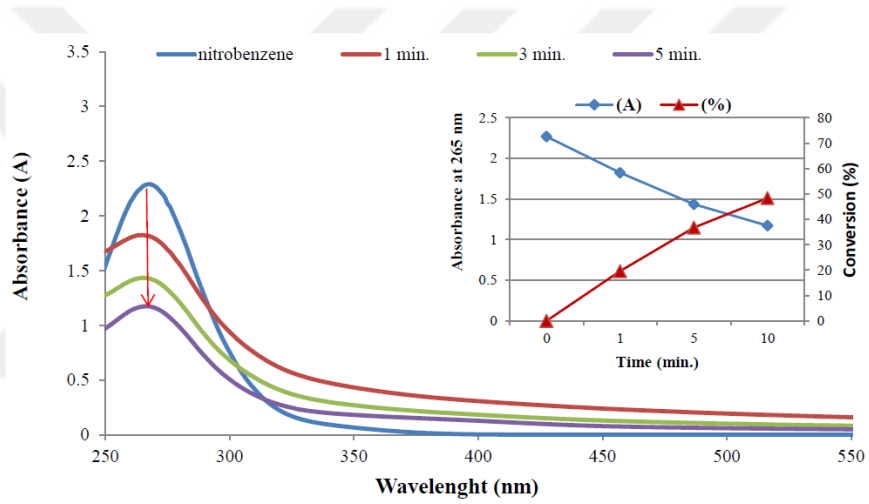
Şekil 4.36. Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



Şekil 4.37. Sn (IV)-2-TF-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



Şekil 4.38. Sn (IV)-BT-MCM-41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği



Şekil. 4.39. Sn (IV)-3-Me-BT-MCM41'in UV-VİS spektrumu, % dönüşüm grafiği

Tablo 4.4.'de katalizörler ve % dönüşüm değerleri verilmektedir. Hazırlanan katalizörler, karşılık gelen 2-nitroanilin, 4-nitroanilin ve nitrobenzen reaksiyonu için seçici ve aktiftir. Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41, Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41, Sn (IV)-2-FT-MCM-41, Sn (IV)-2-TF-MCM-41 ve Sn (IV)-BT-MCM-41 katalizörleri kullanıldığında dönüşüm yüzdesi büyük ölçüde artmıştır.

Hazırlanan katalizörün stabilitesi ve yeniden kullanılabilirliği, geri kazanılan katalizörün geri dönüştürülmesiyle incelenmiştir. Bu sonuçlar hazırlanan katalizörlerin tekrar kullanılabilir olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar hazırlanan katalizörlerin tekrar kullanılabilir olduğunu ortaya koymaktadır. Tiyoüre türevleriyle modifiye edilmiş MCM-41 katalizörleri kullanarak 2-nitroanilin, 4-nitroanilin ve nitrobenzen seçici olarak

1,4 diaminobenzen, 1,2 diaminobenzen ve aminobenzene dönüşüm yüzdeleri Tablo 4.4'de verilmektedir.

Tablo 4.4. Katalizörlerin ve % dönüşüm değerleri

Katalizör	Substrat	Dönüşüm (%) Olarak		
		1.Dakika	3. Dakika	5.Dakika
MCM-41	Nitrobenzen	40	48	84
MCM-41-NH₂	Nitrobenzen	65	67	73
MCM-41	Nitrobenzen	47	52	59
Sn (IV)-2-FT-MCM-41	Nitrobenzen	19	42	60
Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41	Nitrobenzen	17	28	46
Sn (IV)-2-TF-MCM-41	Nitrobenzen	23	38	51
Sn (IV)-BT-MCM-41	Nitrobenzen	2	23	48
Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41	Nitrobenzen	19	36	48
Sn (IV)-BT-MCM-41	4-Nitroalanin	40	47	52
Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41	4-Nitroalanin	46	60	73
Sn (IV)-2-FT-BT-MCM41	4-Nitroalanin	42	43	47
Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41	4-Nitroalanin	45	46	50
Sn (IV)-2-TF-MCM-41	4-Nitroalanin	44	47	54
Sn (IV)-2-FT-MCM-41	2-Nitroalanin	40	44	50
Sn (IV)-2-Cl-MCM-41	2-Nitroalanin	2	23	46

Tablo 4.4. Katalizörlerin ve % dönüşüm değerleri (Devamı)

Katalizör	Substrat	Dönüşüm (%) Olarak		
		1.Dakika	3. Dakika	5.Dakika
Sn (IV)-2-TF-MCM-41	2-Nitroalanin	35	38	46
Sn (IV)-BT-MCM-41	2-Nitroalanin	11	19	36
Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41	2-Nitroalanin	12	19	29

Nitrobenzen ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda nitrobenzenin aminobenzene indirgenmesi sonucundaki dönüşüm tayin edildi. Burada 265 nm de 5.dakikanın sonunda % 84'lük dönüşüm ile en iyi dönüşümü gösteren madde MCM-41 oldu.

4-nitroanilin ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene indirgenmesi sonucundaki dönüşüm tayin edildi. Burada 380 nm de 5.dakikanın sonunda % 73'lük dönüşüm ile en iyi dönüşümü gösteren madde Sn (IV)-3-Me BT-MCM-41 oldu.

2-nitroanilin ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesi sonucundaki dönüşüm tayin edildi. Burada 410 nm de 5.dakikanın sonunda %50 lik dönüşüm ile en iyi dönüşümü gösteren madde Sn (IV)-2-FT-MCM-41 oldu.

Sn (IV)-2-FT-MCM-41, Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41, Sn (IV)-2-TF-MCM-41, Sn (IV)-BT-MCM-41, Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41, MCM-41-NH₂ ve MCM-41 maddeleri ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda en iyi sonuç nitrobenzenin aminobenzene dönüşümünde 5. dakika sonucunda gözlemlendi. Yine aynı maddeler ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene indirgenmesi sonucu elde edilen dönüşüm, 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesi sonucu elde edilen dönüşüme göre daha iyi sonuçlar ortaya çıkardı.

5. SONUÇ

Bu çalışmanın hedefi doğrultusunda, mezogözenekli bir yapıya sahip MCM-41 ve MCM-41-NH₂ sentezlendi. MCM-41-NH₂ ile izotiyosiyonür bileşikleri (2-tiyofenizotiyosiyonür, 2-klorobenzoilzotiyosiyonür, 3-metilbenzoilzotiyosiyonür, benzoilzotiyosiyonür ve 2-froilzotiyosiyonür) tepkimeye sokularak mezogözenekli MCM-41 yüzeyleri ve gözenekler tiyoüre türevi bileşiklerle modifiye edildi. Ayrıca silikat yüzeylerindeki tiyoüre türevleri SnCl₄ ile muamele edilerek Sn (IV) kompleksleri oluşturuldu. Sentezlenen tüm mezogözenekli yapıların karakterizasyonları için FT-IR, XRD, SEM kullanıldı. Gözenek hacimleri ve çaplarının hesaplanması azot adsorpsiyon desorpsiyon tekniği (BET) ile gerçekleştirildi. Literatürde tiyoüre türevleri kullanılarak hazırlanmış birkaç çalışmaya rastlanmıştır (Antochshuk, V. vd., 2003; Olkhoviyk, O vd., 2004). Ancak tiyoüre türevli kalay komplekslerinin (Sn (IV)-2Cl-BT-MCM-41, Sn (IV)-3Me-BT-MCM-41, Sn (IV)-BT-MCM-41, Sn (IV)-2-FT-MCM-41 ve Sn (IV)-2-TF-MCM-41) Transfer Hidrojenasyon Tepkimelerinde katalitik aktiviteleri ilk defa bu çalışmada incelenmiştir.

Hazırlanan mezogözenekli yapıların FT-IR spektrumları KBr pellet hazırlanarak 4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹ aralığında alındı. Mezogözenekli SiO₂ yapısı olan MCM-41'in FT-IR spektrumunda 3400 cm⁻¹'de gözlenen geniş bir bant O-H gerilme titreşimlerini ve absorplanan su molekülleri arasındaki hidrojen etkileşimlerine aittir. 1100 cm⁻¹'de gözlenen pik ise Si-O titreşimlerine aittir. MCM-41-NH₂ bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2900 cm⁻¹ civarında gözlenen dublet alifatik -C-H titreşimlerine karşılık gelmektedir. Tiyotürevli MCM-41 bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında 3000 cm⁻¹'de aromatik halka titreşimleri gözlenmektedir. 2933 cm⁻¹ ve 2812 cm⁻¹'de gözlenen pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik alifatik C-H gerilme modlarına aittir. 1630 cm⁻¹'de C=C gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 1700-1630 cm⁻¹'de piklerinde ise C=O titreşimleri görülmektedir. Tiyoaüre türevli-MCM-41 kalay komplekslerinin FT-IR spektrumlarında 1085cm⁻¹-455cm⁻¹ görülen pikler Sn-O ve Sn-Cl gerilmelerine aittir. FT-IR spektrumları önerilen yapıların oluştuğunu doğrulamaktadır.

MCM-41'nin düşük açı XRD toz deseninde gözlenen (100) ve (110) yansımalar, gözenekli SiO₂ yapısını göstermektedir. XRD toz deseninde 2 teta = 20°'da gözlenen geniş bant, amorf SiO₂'ye aittir.

MCM-41, Sn (IV)-BT-MCM-41, Sn (IV)-3-Me-BT-MCM-41, Sn (IV)-2-FT-MCM-41 Sn (IV)-2-TF-MCM-41 ve Sn (IV)-2-Cl-BT-MCM-41'in yüzey incelemeleri FE-SEM

cihazıyla yapılmıştır. MCM-41'in ortalama tanecik çapı 260 nm olarak belirlenmiştir. Komplekslerin SEM mikrograflarından tanecik çapının azaldığı tespit edilmiş ve ortalama tanecik çapları 163-215 nm olarak hesaplanmıştır.

N₂ adsorpsiyon- desorpsiyon sonuçlarına göre, BT-MCM-41, 3-Me-BT-MCM-41, 2-FT-MCM-41, 2-TF-MCM-41 ve 2-Cl-BT-MCM-41'in azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi IUPAC'ın IV. Tip izotermine benzemektedir. Yapıların içinde mezogözenekler ağırlıkta olmakla birlikte mikro ve daha büyük gözeneklerin varlığı da söz konusudur. BT-MCM-41, 3-Me-BT-MCM-41, 2-FT-MCM-41, 2-TF-MCM-41 ve 2-Cl-BT-MCM-41'in ortalama gözenek çapları mezogözenek aralığında (1.58 nm-1.85 nm) tespit edilmiştir.

Hazırlanan kalay komplekslerinin katalitik çalışmaları sırasında nitrobenzen türevlerinin aminoanilinlere indirgenmesi tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Burada aktiviteyi belirlemek amacıyla substrat olarak 2-nitroanilin, 4-nitroanilin ve nitrobenzen kullanıldı. Katalitik çalışmalar sırasında 1., 3. ve 5. dakikalardaki dönüşüm miktarı UV-VIS spektrofotometre kullanılarak tayin edildi.

Nitrobenzen ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda nitrobenzenin aminobenzene indirgenmesi sonucundaki dönüşüm tayin edildi. Burada 265 nm de 5.dakikanın sonunda %84 lük dönüşüm ile en iyi dönüşümü gösteren madde MCM-41 oldu. 4-nitroanilin ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene indirgenmesi sonucundaki dönüşüm tayin edildi. Burada 380 nm de 5.dakikanın sonunda %73 lük dönüşüm ile en iyi dönüşümü gösteren madde 3-Me BT-MCM-41 oldu. 2-nitroanilin ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesi sonucundaki dönüşüm tayin edildi. Burada 410 nm de 5.dakikanın sonunda %50 lik dönüşüm ile en iyi dönüşümü gösteren madde 2-FT-MCM-41 oldu.

2-FT-MCM-41, 2-Cl-BT-MCM-41, 2-TF-MCM-41, BT-MCM-41, 3-Me-BT-MCM-41, MCM-41:Eu, MCM-41-NH₂ ve MCM-41 maddeleri ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda en iyi sonuç nitrobenzenin aminobenzene dönüşümünde 5. dakika sonucunda gözlemlendi. Yine aynı maddeler ile yapılan katalitik çalışmalar sonucunda 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene indirgenmesi sonucu elde edilen dönüşüm, 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesi sonucu elde edilen dönüşüme göre daha iyi sonuçlar ortaya çıkardı.

İlk defa tiyoüre türevli MCM-41 kalay kompleksleri transfer hidrojenasyon tepkimelerinde heterojen katalizör olarak denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatüre yenilik getirmiş olup bundan sonra yapılacak çalışmalara da ışık tutulacaktır.

KAYNAKÇA

- Abelshauser, W. (Ed.). 2002. *Die BASF: Eine Unternehmensgeschichte*. CH Beck. 13,14 s.
- Ahmad, A., Kassim, K., Rasid, H. M., 2012. Synthesis and characterization of thiourea complex encapsulated into functionalized-MCM41 and their catalytic activities for oxidation reaction. In *2012 IEEE Colloquium on Humanities, Science and Engineering (CHUSER)* (pp. 832-837). IEEE.
- Alexandridis, P., Andersson, K., 1997. Effect of solvent quality on reverse micelle formation and water solubilization by poly (ethylene oxide)/poly (propylene oxide) and poly (ethylene oxide)/poly (butylene oxide) block copolymers in xylene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 194(1), 166-173.
- Alkan, C., Tek, Y., Kahraman, D., 2011. Preparation and characterization of a series of thiourea derivatives as phase change materials for thermal energy storage. *Turkish Journal of Chemistry*, 35(5), 769-777.
- Angloher, S., Kecht, J., Bein, T., 2008. Mesoporous ordered silica structures modified by metal organic reagents and their application in catalytic Michael additions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 629-633.
- Angloher, S., Bein, T., 2006. Metalorganic modification of periodic mesoporous silica: aromatic nitrogen functionalities. *Journal of Materials Chemistry*, 16(36), 3629-3634.
- Antochshuk, V., Olkhovyk, O., Jaroniec, M., Park, I. S., Ryoo, R., 2003. Benzoylthiourea-modified mesoporous silica for mercury (II) removal. *Langmuir*, 19(7), 3031-3034.
- Antonelli, D. M., Ying, J. Y., 1996. Synthese von stabilen, hexagonal gepackten, mesoporösen Molekularsieben aus Nioboxid mittels eines neuartigen, Ligand-unterstützten Templatmechanismus. *Angewandte Chemie*, 108(4), 461-464.
- Arslan, H., Duran, N., Sahin, N. O., Kulcu, N., 2006. Thermal behaviour and antimicrobial activity of novel series of benzoylthiourea derivatives. *Asian Journal of Chemistry*, 18(3), 1710.
- Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N., 2003. Synthesis, characterization, and crystal structure of 1-(4-chloro-benzoyl)-3-naphthalen-1-yl-thiourea. *Journal of Chemical Crystallography*, 33(12), 919-924.
- Asefa, T., Kruk, M., MacLachlan, M. J., Coombs, N., Grondy, H., Jaroniec, M., Ozin, G. A., 2001. Novel bifunctional periodic mesoporous organosilicas, bpmos: synthesis, characterization, properties and in-situ selective hydroboration– alcoholysis reactions of functional groups. *Journal of the American Chemical Society*, 123(35), 8520-8530.
- Asefa, T., MacLachlan, M. J., Coombs, N., Ozin, G. A., 1999. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature*, 402(6764), 867.

- Asefa, T., MacLachlan, M. J., Grondey, H., Coombs, N., Ozin, G. A., 2000. Metamorphic channels in periodic mesoporous methylenesilica. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(10), 1808-1811.
- Auer, S. M., Grunwaldt, J. D., Köppel, R. A., Baiker, A. (1999). Reduction of 4-nitrotoluene over Fe–Mg–Al lamellar double hydroxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 139(2-3), 305-313.
- Bagshaw, S. A., Kemmitt, T., Milestone, N. B., 1998. Mesoporous [M]-MSU-x metallo-silicate catalysts by non-ionic polyethylene oxide surfactant templating: Acid [N⁺ X⁻ I⁺] and base (N⁰M⁺ I⁻) catalysed pathways. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22(1-3), 419-433.
- Bagshaw, S. A., Prouzet, E., Pinnavaia, T. J., 1995. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 269(5228), 1242-1244.
- Bambrough, C. M., Slade, R. C., Williams, R. T., 1998. Synthesis of a large pore phenyl-modified mesoporous silica and its characterization by nitrogen and benzene sorption. *Journal of Materials Chemistry*, 8(3), 569-571.
- Bambrough, C. M., Slade, R. C., Williams, R. T., Burkett, S. L., Sims, S. D., Mann, S. 1998. Sorption of nitrogen, water vapor, and benzene by a phenyl-modified MCM-41 sorbent. *Journal of colloid and interface science*, 201(2), 220-222.
- Bayer, O., 1975. The Odyssey of an Invention Charles Goodyear Medal Address—1975. *Rubber Chemistry and Technology*, 48(3), 73-81.
- Béchamp, A., 1854. Bechamp reduction. *Ann. J. Am. Chem. Phys.* 42, 186.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Higgins J. B., 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834-10843.
- Behr, A., Westfechtel, A., Pérez Gomes, J. 2008. Catalytic processes for the technical use of natural fats and oils. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry- Plant Equipment- Process Engineering- Biotechnology*, 31(5), 700-714.
- Benedetti, A., Fagherazzi, G., Pinna F., Rampazzo, G., Selva, M., Strukul, G., 1991. The influence of a second metal component (Cu, Sn, Fe) on Pd/SiO₂ activity in the hydrogenation of 2, 4-dinitrotoluene. *Catalysis Letters*, 10(3-4), 215-223.
- Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z., Basly, J. P., 2009. Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1001-1008.
- Binzet, G., Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N., Duran, N., 2006. Synthesis, characterization and antimicrobial activities of transition metal complexes of N, N-dialkyl-N'-(2-

- chlorobenzoyl) thiourea derivatives. *Journal of Coordination Chemistry*, 59(12), 1395-1406.
- Blitz, J. P., Murthy, R. S., Leyden, D. E., 1987. Ammonia-catalyzed silylation reactions of Cab-O-Sil with methoxymethylsilanes. *Journal of the American Chemical Society*, 109(23), 7141-7145.
- Boudreau, S. P., Cooper, W. T., 1989. Analysis of thermally and chemically modified silica gels by heterogeneous gas-solid chromatography and infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 61(1), 41-47.
- Bracht, J., 1981. 'Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie', 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Vol. 4/1d, pp. 681-696 s.
- Bredig, G., 1907. Über Katalyse. *Angewandte Chemie*, 20(8), 308-312.
- Brunel, D., Cauvel, A., Fajula, F., DiRenzo, F., 1995. MCM-41 type silicas as supports for immobilized catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 97, pp. 173-180). Elsevier.
- Burkett, S. L., Sims, S. D., Mann, S., 1996. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chemical Communications*, (11), 1367-1368.
- Caravajal, G. S., Leyden, D. E., Quinting, G. R., Maciel, G. E., 1988. Structural characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance. *Analytical Chemistry*, 60(17), 1776-1786.
- Carturan, G., Facchin, G., Cocco, G., Navazio, G., Gubitosa, G., 1983. Hydrogenation of nitrocompounds with supported palladium catalysts: Influence of metal dispersion and nitrocompound nature. *Journal of Catalysis*, 82(1), 56-65.
- Chang, N. S., Aldrett, S., Holtzapple, M. T., Davison, R. R., 2000. Kinetic studies of ketone hydrogenation over Raney nickel catalyst. *Chemical engineering science*, 55(23), 5721-5732.
- Chen, C. Y., Burkett, S. L., Li, H. X., Davis, M. E., 1993. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Materials*, 2(1), 27-34.
- Chen, C. Y., Li, H. X., Davis, M. E., 1993. Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous Materials*, 2(1), 17-26.
- Chong Maria, A. S., Zhao, X. S., 2003. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(46), 12650-12657.
- Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W., 2017. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. John Wiley & Sons. 56 s.

- Clark, J., Macquarrie, D., 1998. Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids. *Chemical Communications*, (8), 853-860.
- Clark, J. H., Macquarrie, D. J., Mubofu, E. B., 2000. Preparation of a novel silica-supported palladium catalyst and its use in the Heck reaction. *Green Chemistry*, 2(2), 53-56.
- Coq, B., Tijani, A., Dutartre, R., Figuéras, F., 1993. Influence of support and metallic precursor on the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over supported platinum catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 79(1-3), 253-264.
- Coq, B., Tijani, A., Figuéras, F., 1991. Particle size effect on the kinetics of p-chloronitrobenzene hydrogenation over platinum/alumina catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 68(3), 331-345.
- Coq, B., Tijani, A., Figuéras, F., 1992. Influence of alloying platinum for the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over PtM/Al₂O₃ catalysts with Mn, Sn, Pb, Ge, Al, Zn. *Journal of Molecular catalysis*, 71(3), 317-333.
- Corma, A., 1997. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, 97(6), 2373-2420.
- Cornils, B., Herrmann, W. A., 1999. Aqueous- Phase Organometallic Catalysis. *Chemie Ingenieur Technik*, 71(1- 2), 168-169.
- Corriu, R. J., Moreau, J. J., Thepot, P., Man, M. W. C., 1992. New mixed organic-inorganic polymers: hydrolysis and polycondensation of bis (trimethoxysilyl) organometallic precursors. *Chemistry of Materials*, 4(6), 1217-1224.
- Curtius, T., 1907. Announcements from the chemical institute of the University of Heidelberg-72. The effect of hydrazine hydrates on nitrocompounds. *J.Prakt. Chem*, 76, 233-237.
- Custelcean, R., Gorbunova, M. G., Bonnesen, P. V., 2005. Steric Control over Hydrogen Bonding in Crystalline Organic Solids: A Structural Study of N, N'-Dialkylthioureas. *Chemistry—A European Journal*, 11(5), 1459-1466.
- Delaude, L., Laszlo, P., Smith, K., 1993. Heightened selectivity in aromatic nitrations and chlorinations by the use of solid supports and catalysts. *Accounts of Chemical Research*, 26(12), 607-613.
- Dong, J., Xu, Z., Wang, F., 2008. Engineering and characterization of mesoporous silica-coated magnetic particles for mercury removal from industrial effluents. *Applied Surface Science*, 254(11), 3522-3530.
- Downing, R. S., Kunkeler, P. J., Van Bekkum, H., 1997. Catalytic syntheses of aromatic amines. *Catalysis Today*, 37(2), 121-136.

- Ek, S., Iiskola, E. I., Niinistö, L., Pakkanen, T. T., Root, A., 2003. New bonding modes of gas-phase deposited γ -aminopropyltriethoxysilane on silica studied by ^{29}Si CP/MAS NMR. *Chemical Communications*, (16), 2032-2033.
- Ek, S., Iiskola, E. I., Niinistö, L., Vaittinen, J., Pakkanen, T. T., Keränen, J., Auroux, A., 2003. Atomic layer deposition of a high-density aminopropylsiloxane network on silica through sequential reactions of γ -aminopropyltrialkoxysilanes and water. *Langmuir*, 19(25), 10601-10609.
- Engelhardt, G., Jancke, H., Mägi, M., Pehk, T., Lippmaa, E., 1971. Über die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen einiger linearer, verzweigter und cyclischer Methylsiloxan-Verbindungen. *Journal of Organometallic Chemistry*, 28(3), 293-300.
- Evangelista, S. M., DeOliveira, E., Castro, G. R., Zara, L. F., Prado, A. G., 2007. Hexagonal mesoporous silica modified with 2-mercaptothiazoline for removing mercury from water solution. *Surface Science*, 601(10), 2194-2202.
- Faghihian, H., Naghavi, M., 2014. Synthesis of Amine-Functionalized MCM-41 and MCM-48 for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 49(2), 214-220.
- Feng, P., Gier, I. T. E., Peter Sieger, S., Chmelka, B. F., Schuth, F., Stucky, J. G. D., 1994. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays?. *Chem. Mater*, 6(8), 1176-1191.
- Fonseca, A., Sá, V., Bento, H., Tavares, M. L., Pinto, G., Gomes, L. A., 2008. Hydrogen distribution network optimization: a refinery case study. *Journal of Cleaner Production*, 16(16), 1755-1763.
- Furst, A., Berlo, R. C., Hooton, S., 1965. Hydrazine as a reducing agent for organic compounds (catalytic hydrazine reductions). *Chemical Reviews*, 65(1), 51-68.
- Gartmann, N., Schütze, C., Ritter, H., Brühwiler, D., 2009. The effect of water on the functionalization of mesoporous silica with 3-aminopropyltriethoxysilane. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(1), 379-382.
- Ghorbani, M., Nowee, S. M., Ramezani, N., Raji, F., 2016. A new nanostructured material amino functionalized mesoporous silica synthesized via co-condensation method for Pb (II) and Ni (II) ion sorption from aqueous solution. *Hydrometallurgy*, 161, 117-126.
- Guile, D. L., Williams, J. L. 1998. U.S. Patent No. 5,716,899. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Grigoropoulou G., P. Stathi, M.A. Karakassides, M.Louloudi, Y.Deligiannakis, 2008. *Functionalized SiO₂ with N-, S-containing ligands for Pb(II) and Cd(II) adsorption, Colloids, Surf. A* 320 25-35
- Groggins, P. H., Groggins, P. H., 1958. Unit processes in organic synthesis.

- Hamzah, Z., Narawi, N., Rasid, H. M., Yusoff, A. N. M. 2012. Synthesis and characterization of mesoporous material functionalized with different silylating agent and their capability to remove Cu^{2+} . *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 16(3), 290-296.
- Harris, J., Kasemo, B., (1981). On precursor mechanisms for surface reactions. *Surface Science Letters*, 105(2-3), L281-L287.
- Haukka, S., Root, A., 1994. The reaction of hexamethyldisilazane and subsequent oxidation of trimethylsilyl groups on silica studied by solid-state NMR and FTIR. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(6), 1695-1703.
- Hemgesberg, M., Dörr, G., Schmitt, Y., Seifert, A., Zhou, Z., Taylor, R. K., Thiel, W. R., 2011. Novel acridone-modified MCM-41 type silica: Synthesis, characterization and fluorescence tuning. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2(1), 284-292.
- Holzmann H., 1967. Über die katalytische Oxidation von Ammoniak bei der industriellen Salpetersäure- Herstellung. *Chemie Ingenieur Technik*, 39(2), 89-95.
- Houteit A., Mahzoul H., Ehrburger P., Bernhardt P., Légaré P., Garin F., 2006. Production of hydrogen by steam reforming of methanol over copper-based catalysts: The effect of cesium doping. *Applied Catalysis A: General*, 306, 22-28.
- Hu J. H., Wang L. C., Liu H., Wei T. B., 2006. Biological activities studies and phase transfer catalysts promoting the one-pot synthesis of N-Aryl-N'-(4-ethoxy benzoyl)-thiourea derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181(12), 2691-2698.
- Hu Y., Qian, K., Yuan P., Wang Y., Yu C., 2011. Synthesis of large-pore periodic mesoporous organosilica. *Materials Letters*, 65(1), 21-23.
- Huo, Q., Leon, R., Petroff, P. M., Stucky, G. D., 1995. Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array. *Science*, 268(5215), 1324-1327.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Stucky, G. D., 1996. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chemistry of Materials*, 8(5), 1147-1160.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Stucky, G. D., 1994. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 368(6469), 317.
- Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., 1993. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (8), 680-682.
- Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T., 2000. Novel ordered mesoporous materials with hybrid organic-inorganic network in the frameworks. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 129, pp. 155-162). Elsevier.

- Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T., Terasaki, O., 1999. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 121(41), 9611-9614.
- Inagaki, S., Guan, S., Ohsuna, T., Terasaki, O. 2002. An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure. *Nature*, 416(6878), 304.
- Inagaki, S., Koiwai, A., Suzuki, N., Fukushima, Y., Kuroda, K., 1996. Syntheses of highly ordered mesoporous materials, FSM-16, derived from kanemite. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69(5), 1449-1457.
- Kauffman, G. B., 1999. From triads to catalysis: Johann Wolfgang Döbereiner (1780–1849) on the 150th anniversary of his death. *The Chemical Educator*, 4(5), 186-197.
- Kalami, S., Aghabozorg, H. R., Ashtiani, B. G., 2013. Synthesis and investigation of anchored copper (II) complexes within MCM-41 as selective catalysts for epoxidation of olefins. *Journal of Porous Materials*, 20(4), 821-826.
- Keith, C. D., Mooney, J. J., Blamble, K. W., 1971. *U.S. Patent No. 3,597,165*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Keith, C. D., Mooney, J. J., Vanmansart, L. J. (1972). *U.S. Patent No. 3,692,497*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Kelly, D. J., Leyden, D. E., 1991. Thermodynamic and kinetic investigation of the protonation of silica-immobilized 3-aminopropylsilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(1), 213-224.
- Knifton, J. F., 1976. Linear carboxylic acid esters from. alpha. olefins. 2. Catalysis by homogeneous palladium complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 41(17), 2885-2890.
- Koch, K. R., Sacht, C., Bourne, S., 1995. Hydrophilic platinum complexes of N-2-hydroxyethyl-and N, N-di (2-hydroxyethyl)-N'-benzoylthiourea ligands. Crystal and molecular structure of N, N-di (2-hydroxyethyl)-N'-benzoylthiourea. *Inorganica Chimica Acta*, 232(1-2), 109-115.
- Koch, K. R., Miller, J.D.S., Seidelmann, O., 2002. Determination of the nucleophilic reactivity constants for a series of N-(n-propyl)-N'-(para-R-benzoyl) thioureas towards trans-[Pt (pyridine) 2Cl₂]. *Inorganica Chimica Acta*, 331(1), 136-142.
- König, K. H., Pletsch, H. J., Schuster, M., 1986. N, N-Dialkyl-N'-benzoylarnstoffe als Fällungs-und Extraktionsreagentien. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 325(7), 621-624.
- König, K. H., Schuster, M., Schneeweis, G., Steinbrech, B., 1984. Zur chromatographie von metallchelaten. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 319(1), 66-69.

- König, K. H., Schuster, M., Steinbrech, B., Schneeweis, G., Schlodder, R., 1985. N, N-Dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffe als selektive Extraktionsmittel zur Abtrennung und Anreicherung von Platinmetallen. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 321(5), 457-460.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Ryoo, R., Ko, C. H., 2000. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(2), 292-301.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., Ryoo, R., 2000. Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12(7), 1961-1968.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Yang, Y., Sayari, A., 2000. Determination of the lamellar phase content in MCM-41 using X-ray diffraction, nitrogen adsorption, and thermogravimetry. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(7), 1581-1589.
- Kruk, M., Jaroniec, M., 2001. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3169-3183.
- Kruk, M., Jaroniec, M., 2001. Characterization of modified mesoporous silicas using argon and nitrogen adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44, 725-732.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Guan, S., Inagaki, S., 2001. Adsorption and thermogravimetric characterization of mesoporous materials with uniform organic-inorganic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(3), 681-689.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A., 1997. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*, 13(23), 6267-6273.
- Kurnakow, N., 1895. Ueber complex Metallbasen. Erste Abhandlung. *Journal für Praktische Chemie*, 51(1), 234-256.
- Kurnakow, N., 1894. Ueber complexe Metallbasen; Erste Abhandlung. *Journal für Praktische Chemie*, 50(1), 481-507.
- Le J. F., 1987. Page: *Applied Heterogeneous Catalysis, Design, Manufacture: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts*, 515 Seiten, Editions Technip, ISBN 2-7108-0531-6, S. 79, 117, 427 s.
- Lemay, P., Oesper, R. E., 1946. Claude Louis Berthollet (1748-1822). *Journal of Chemical Education*, 23(4), 158.

- Liang, D., Yue, W., Sun, G., Zheng, D., Ooi, K., Yang, X., 2015. Direct Synthesis of Unilamellar MgAl-LDH Nanosheets and Stacking in Aqueous Solution. *Langmuir*. 31 (45), 12464–12471.
- Liskola Ek, S., , E. I., Niinistö, L., Vaittinen, J., Pakkanen, T. T., Keränen, J., Auroux, A., 2003. Atomic layer deposition of a high-density aminopropylsiloxane network on silica through sequential reactions of γ -aminopropyltrialkoxysilanes and water. *Langmuir*, 19(25), 10601-10609.
- Llinàs, M. C., Sánchez-García, D., 2014. Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina. *Afinidad*, 71(565).
- Lund H., M.M. Baizer, 1991. ‘*Organic Electrochemistry*’, 3. Auflage, Marcel Dekker, New York, pp. 411–424 s.
- Macquarrie, D. J., 1996. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl–MCM and 2-cyanoethyl–MCM. *Chemical Communications*, (16), 1961-1962.
- Macquarrie, D. J., Jackson, D. B., 1997. Aminopropylated MCMs as base catalysts: a comparison with aminopropylated silica. *Chemical Communications*, (18), 1781-1782.
- Mahmoud, M. E., Soliman, E. M., 1997. Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron (III). *Talanta*, 44(1), 15-22.
- Miyata K., 1966. Esterification of Silica Fine Powder by Ethanol, *Nippon Kagaku Zasshi*, , 87(2), 114–116. [Originalsprache: Japanisch]
- Moon, J. H., Shin, J. W., Kim, S. Y., Park, J. W., 1996. Formation of uniform aminosilane thin layers: an imine formation to measure relative surface density of the amine group. *Langmuir*, 12(20), 4621-4624.
- Morey, M. S., O'Brien, S., Schwarz, S., Stucky, G. D., 2000. Hydrothermal and postsynthesis surface modification of cubic, MCM-48, and ultralarge pore SBA-15 mesoporous silica with titanium. *Chemistry of Materials*, 12(4), 898-911.
- Mortazavi, Y., Ghoreishi, S. M., 2016. Synthesis of mesoporous silica and modified as a drug delivery system of ibuprofen. *Journal of Nanostructures*, 6(1), 86-89.
- Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World journal of nano science and engineering*, 2(3), 154-160.
- Mousavi, A., 2012. ‘Geber’s method’ and ‘greener’ synthesis of sulfuric acid. *J Mater Environ Sci*, 3, 391-394.
- Möhlau, R., Beyschlag, H., Köhres, H., 1912. Zur Kenntnis der Thiazine. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 45(1), 131-137.

- Muller, E., Zimmermann, G., 1925. Action of hydrazine hydrate upon several nitro and chloronitro compounds. *J Prakt Chem*, 111, 277-292.
- Munoz, B., Ramila, A., Perez-Pariente, J., Diaz, I., Vallet-Regi, M., 2003. MCM-41 organic modification as drug delivery rate regulator. *Chemistry of Materials*, 15(2), 500-503.
- Mureseanu, M., Reiss, A., Cioatera, N., Trandafir, I., Hulea, V., 2010. Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg (II) adsorption from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 197-203.
- Muth, O., Schellbach, C., Fröba, M., 2001. Triblock copolymer assisted synthesis of periodic mesoporous organosilicas (PMOs) with large pores. Electronic supplementary information (ESI) available: TG/DTA/MS data. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b106636f>. *Chemical Communications*, (19), 2032-2033.
- Nencki, M., 1873. Zur kenntniss des sulfoharnstoffs. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 6(1), 598-600.
- Olah, G. A., Malhotra, R., Narang, S. C., 1989. Nitration. *Structure and Mechanisms (VCH, New York)*.
- Olkhovyk, O., Antochshuk, V., Jaroniec, M., 2004. Benzoylthiourea-modified MCM-48 mesoporous silica for mercury (II) adsorption from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 236(1-3), 69-72.
- Olkhovyk, O., Antochshuk, V., Jaroniec, M., 2005. Thermogravimetric studies of benzoylthiourea-modified MCM-41 after adsorption of mercury ions from aqueous solutions. *Analyst*, 130(1), 104-108.
- Owsley, D. C., Bloomfield, J. J., 1977. The reduction of nitroarenes with iron/acetic acid. *Synthesis*, 1977(02), 118-120.
- Pavlic, A. A., Adkins, H., 1946. Preparation of a Raney nickel catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 68(8), 1471-1471.
- Phan, N. T., Jones, C. W., 2006. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous silica catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 253(1-2), 123-131.
- Pehlivan, L., Méty, E., Laval, S., Dayoub, W., Demonchaux, P., Mignani, G., Lemaire, M., 2010. Iron-catalyzed selective reduction of nitro compounds to amines. *Tetrahedron Letters*, 51(15), 1939-1941.
- Phillips, S. D., Tarud, J. K., Bidy, M. J., Dutta, A., 2011. Gasoline from woody biomass via thermochemical gasification, methanol synthesis, and methanol-to-gasoline technologies: A techno-economic analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(20), 11734-11745.

- Popat, A., Hartono, S. B., Stahr, F., Liu, J., Qiao, S. Z., Lu, G. Q. M., 2011. Mesoporous silica nanoparticles for bioadsorption, enzyme immobilisation, and delivery carriers. *Nanoscale*, 3(7), 2801-2818.
- Prabakar, S., Assink, R. A., 1997. Hydrolysis and condensation kinetics of two component organically modified silica sols. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 211(1-2), 39-48.
- Prado, A. G. S., Airoidi, C., 2000. Immobilization of the pesticide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on a silica gel surface. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 56(5), 419-424.
- Ravikovitch, P. I., Domhnaill, S. Ó., Neimark, A. V., Schüth, F., Unger, K. K., 1995. Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41. *Langmuir*, 11(12), 4765-4772.
- Rieche, A., Seeboth, H., 1960. Über Reaktionen von Naphtholen und Naphthylaminen unter dem Einfluß von Hydrogensulfit (Bucherer- Reaktion), I Eigenschaften und Struktur von Zwischenverbindungen der Bucherer- Reaktion. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 638(1), 43-56.
- Ritter, H., Nieminen, M., Karppinen, M., Brühwiler, D., 2009. A comparative study of the functionalization of mesoporous silica MCM-41 by deposition of 3-aminopropyltrimethoxysilane from toluene and from the vapor phase. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121(1-3), 79-83.
- Rothenburg, V. R. (1893). Pyrazolon aus Acetylendicarbon- säureester. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 26(2), 1719-1722.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Unger, K. K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758.
- Röper, M., 2006. Homogene Katalyse in der Chemischen Industrie. Selektivität, Aktivität und Standzeit. *Chemie in Unserer Zeit*, 40(2), 126-135.
- Rylander, P. 2012. *Catalytic hydrogenation over platinum metals*. Elsevier. 38,169,170,172 s.
- Ryoo, R., Kim, J. M., Ko, C. H., Shin, C. H., 1996. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(45), 17718-17721.
- Sabbioni, G., Richter, E. (1999). Aromatic amines, nitroarenes, and heterocyclic aromatic amines. In *Toxicology* (pp. 729-741). Academic Press.
- Sacht, C., Datt, M. S., 2000. Synthesis and characterisation of mixed-ligand platinum (II)-sulfoxide complexes, [PtCl (DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents (HL= N, N-dialkyl-N'-(3-R-benzoyl) thiourea). *Polyhedron*, 19(11), 1347-1354.

- Saeed, A., Flörke, U., 2007. 1-(3-Methylbenzoyl)-3-(2-methylphenyl) thiourea. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63(3), o1390-o1392.
- Salmio, H., Brühwiler, D., 2007. Distribution of amino groups on a mesoporous silica surface after submonolayer deposition of aminopropylsilanes from an anhydrous liquid phase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2), 923-929.
- Samiey, B., Cheng, C. H., Wu, J., 2014. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: a review. *Materials*, 7(2), 673-726.
- Sarkar, A. R., Datta, P. K., Sarkar, M., 1996. Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicylaldehyde. *Talanta*, 43(11), 1857-1862.
- Saytzeff, M., 1873. Ueber die Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf einige organische Verbindungen. *Journal für Praktische Chemie*, 6(1), 128-135.
- Schilling S.L., 1992. 'Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*', 4. Auflage, John Wiley Sons, New York, ISBN: 978-0-471-48519-3, Vol. 2, pp. 482-503 s.
- Schüth, F., 2006. Heterogene katalyse. schlüsseltechnologie der chemischen industrie. *Chemie in Unserer Zeit*, 40(2), 92-103.
- Shakeel, A., Altaf, A. A., Qureshi, A. M., Badshah, A., 2016. Thiourea derivatives in drug design and medicinal chemistry: A short review. *J. Drug Des. Med. Chem*, 2, 10-20.
- Shapilov O. D., V. G. Kayumov, A. I. Krashenyuk, 1983. Spectrophotometric Determination of Amino Groups in Porous Silicate Sorbents by Means of Ninhydrin, *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, 38(3), 436-438.
- Sharma, K. K., Anan, A., Buckley, R. P., Ouellette, W., Asefa, T., 2008. Toward efficient nanoporous catalysts: controlling site-isolation and concentration of grafted catalytic sites on nanoporous materials with solvents and colorimetric elucidation of their site-isolation. *Journal of the American Chemical Society*, 130(1), 218-228.
- Sharma, K. K., Buckley, R. P., Asefa, T., 2008. Optimizing Acid-Base Bifunctional Mesoporous Catalysts for the Henry Reaction: Effects of the Surface Density and Site Isolation of Functional Groups. *Langmuir*, 24(24), 14306-14320.
- Shirley D.A., 1951. 'Preparation of organic intermediates', John Wiley Sons, New York, 1951, p. 51s.
- Šiklová, H., Leitmannová, E., Kačer, P., Červený, L., 2007. Immobilization of Ru—TsDPEN catalyst on functionalized MCM—41. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 92(1), 129-136.
- Sing, K. S., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.

- Smith, J., Liras, J. L., Schneider, S. E., Anslyn, E. V., 1996. Solid and solution phase organic syntheses of oligomeric thioureas. *The Journal of Organic Chemistry*, 61(25), 8811-8818.
- Song, S. W., Hidajat, K., Kawi, S., 2005. Functionalized SBA-15 materials as carriers for controlled drug delivery: Influence of surface properties on matrix– drug interactions. *Langmuir*, 21(21), 9568-9575.
- Steinborn, Dirk. *Grundlagen der Metallorganischen Komplexkatalyse*. Wiesbaden: Teubner, Springer-Verlag GmbH Deutschland. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 2007. 9-414 s.
- Stucky, G. D., Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Margolese, D., Kumar, D., Chmelka, B. F., 1994. Molecular and atomic arrays in nano- and mesoporous materials synthesis. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 240(1), 187-200.
- Song, S. W., Hidajat, K., Kawi, S., 2005. Functionalized SBA-15 materials as carriers for controlled drug delivery: Influence of surface properties on matrix– drug interactions. *Langmuir*, 21(21), 9568-9575.
- Su, B. Q., 2007. Synthesis, characterization, and crystal structure of N-p-nitrobenzoyl-N'-p-chlorophenylthiourea. *Journal of Chemical Crystallography*, 37(2), 87-90.
- Sutra, P., Fajula, F., Brunel, D., Lentz, P., Daelen, G., Nagy, J. B., 1999. ²⁹Si and ¹³C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 158(1-2), 21-27.
- Szargan, R., Scheibe, R., Beyer, L., Salyn, Y. V., Nefedov, V. I., 1979. Esca investigation of charge distribution in alkylated thiourea derivatives and related thiocarbonyl compounds. *Chemischer Informationsdienst*, 10(16), 35(1): 59-62.
- Tanev, P. T., Chibwe, M., Pinnavaia, T. J., 1994. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*, 368(6469), 321-323.
- Tanev, P. T., Pinnavaia, T. J., 1995. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 267(5199), 865-867.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Ulagappan, N., Rao, C. N. R., 1996. Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica. *Chemical Communications*, (24), 2759-2760.

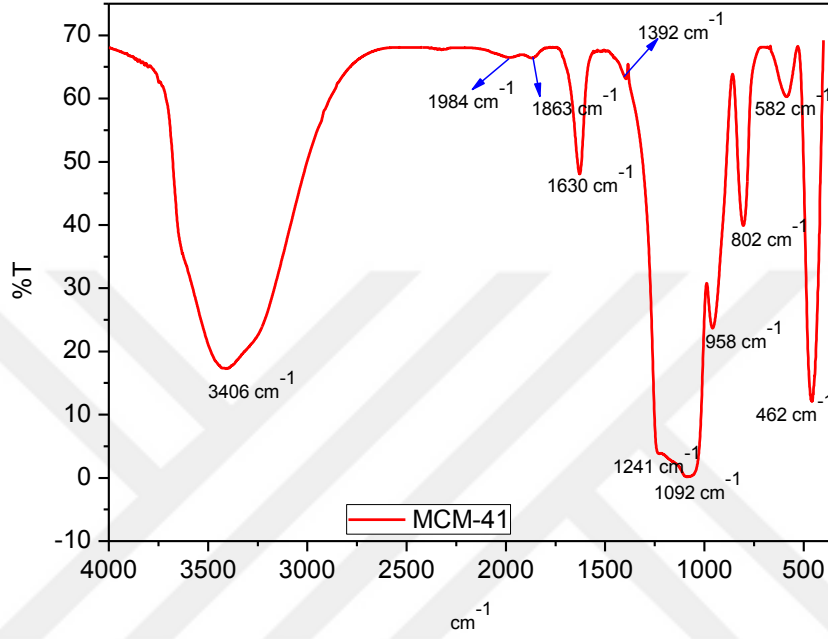
- URL-1, 2014. https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Heterogene_Katalyse, (Erişim Tarihi: 18.05.2019)
- Utsugi H., T. Matsuzawa, A. Akoshima, 1975. The Catalytic Actions of Lewis Base on the Esterification of Surface Silanols and on the Hydrolysis of the Esterified Silica Gels, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, 48(6), 372–377. [Originalsprache: Japanisch].
- Utsugi, H., Horikoshi, H., Matsuzawa, T., 1975. Mechanism of esterification of alcohols with surface silanols and hydrolysis of surface esters on silica gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(1), 154-161.
- ÜZÜM, A. K., ÖZBEY, N., 2007. Endokrin Sorunlarda Perioperatif Hazırlık ve Yoğun Bakım Takibi. *Turkiye Klinikleri Journal of Medical Sciences*, 27(3), 419-425.
- Van Santen, R. A., Neurock, M., 2009. *Molecular Heterogeneous Catalysis: a Conceptual and Computational Approach*. John Wiley & Sons.
- Velavendan, P., S Ganesh, N. K., Pandey, N. K., Mudali, U. K., Natarajan, R., 2012. Flow injection analysis of hydrazine in the aqueous streams of purex process by liquid chromatography system coupled with UV-visible detector. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 2(03), 156.
- Vrancken, K. C., Possemiers, K., Van Der Voort, P., Vansant, E. F., 1995. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 98(3), 235-241.
- Vrancken, K. C., Van Der Voort, P., Gillis-D'Hamers, I., Vansant, E. F., Grobet, P., 1992. Influence of water in the reaction of γ -aminopropyltriethoxysilane with silica gel. A Fourier-transform infrared and cross-polarisation magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 88(21), 3197-3200.
- Vercaemst, C., Ide, M., Verpoort, F., Van Der Voort, P., 2008. Ultra-fast hydrothermal synthesis of diastereoselective pure ethylene-bridged periodic mesoporous organosilicas. In *Nanoporous Materials* (pp. 117-128).
- Von Goethe, J. W., Döbereiner, J. W., Schiff, J., 1914. *Briefwechsel zwischen Goethe und Johann Wolfgang Döbereiner (1810-1830)*. H. Böhlaus.
- Vogt, P. F., Gerulius, J. J., 1985. Amines, aromatic. In "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*," 5th ed., Vol A2 (W. Gerhartz et al., eds.), Wiley-VCH, Weinheim. pp. 37-53 s.
- Voss, R., Thomas, A., Antonietti, M., Ozin, G. A., 2005. Synthesis and characterization of highly amine functionalized mesoporous organosilicas by an "all-in-one" approach. *Journal of Materials Chemistry*, 15(37), 4010-4014.
- Vrancken, K. C., Van Der Voort, P., Gillis-D'Hamers, I., Vansant, E. F., Grobet, P., 1992. Influence of water in the reaction of γ -aminopropyltriethoxysilane with silica gel. A

Fourier-transform infrared and cross-polarisation magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 88(21), 3197-3200.

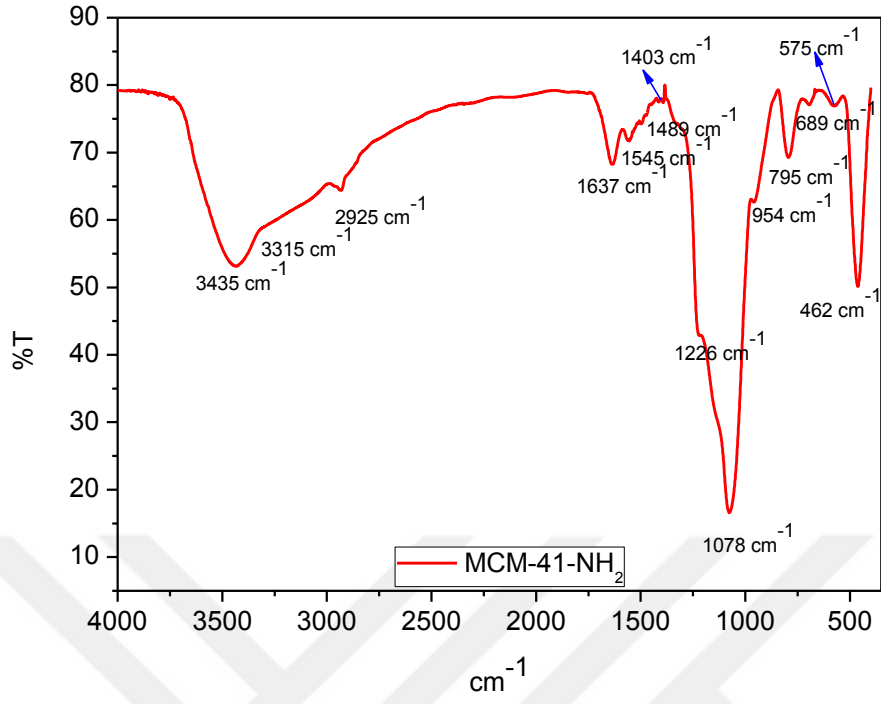
- Weiqun, Z., Wen, Y., Lihua, Q., 2005. Structure and stability of thiourea with water, DFT and MP2 calculations. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 730(1-3), 133-141.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C., 1990. The preparation of alkyltriethylammonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(4), 988-992.
- Yang, Q., Liu, J., Zhang, L., Li, C., 2009. Functionalized periodic mesoporous organosilicas for catalysis. *Journal of Materials Chemistry*, 19(14), 1945-1955.
- Yoshina-Ishii, C., Asefa, T., Coombs, N., MacLachlan, M. J., Ozin, G. A., 1999. Periodic mesoporous organosilicas, PMOs: fusion of organic and inorganic chemistry 'inside' the channel walls of hexagonal mesoporous silica. *Chemical Communications*, (24), 2539-2540.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., 1998. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024-6036.
- Zhao, X. S., Lu, G. Q., Whittaker, A. K., Millar, G. J., Zhu, H. Y., 1997. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(33), 6525-6531.
- Zhou, W., Lu, J., Zhang, Z., Zhang, Y., Cao, Y., Lu, L., Yang, X., 2004. Structure and vibration spectra of N-4-chlorobenzoyl–N'-4-methoxyphenylthiourea. *Vibrational spectroscopy*, 34(2), 199-204.
- Zinin, N., 1842. Beschreibung einiger neuer organischer Basen, dargestellt durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure. *Journal für praktische Chemie*, 27(1), 140-153.
- Zoran, A., Khodzhaev, O., Sasson, Y., 1994. Phosphinic acid as a bifunctional reagent in the catalytic bamberger rearrangement of nitrobenzene to para-aminophenol. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (19), 2239-2240.

EKLER

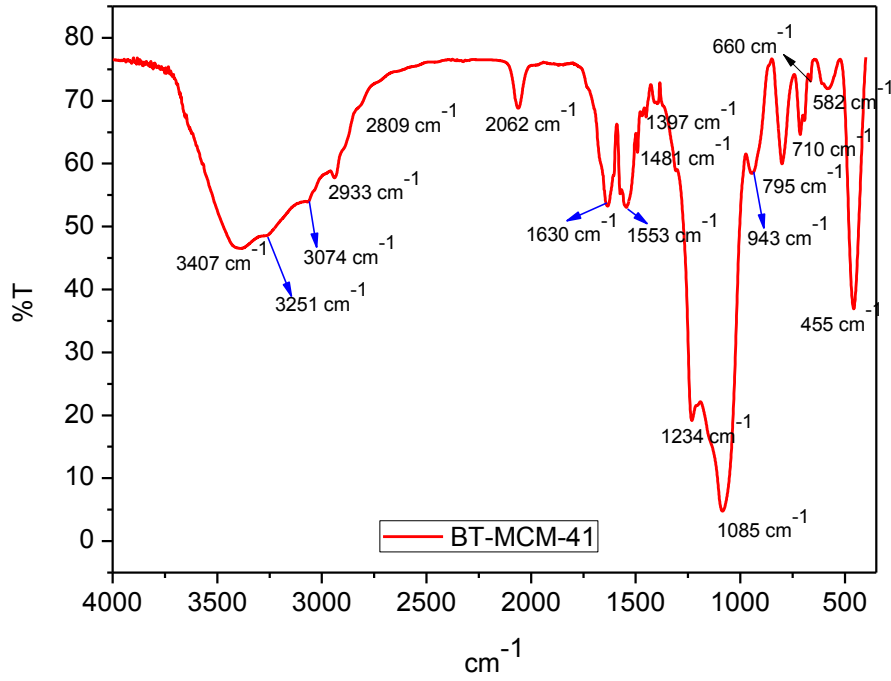
EK-1. Mezogözenekli Yapılarının FT-IR Spektrumları



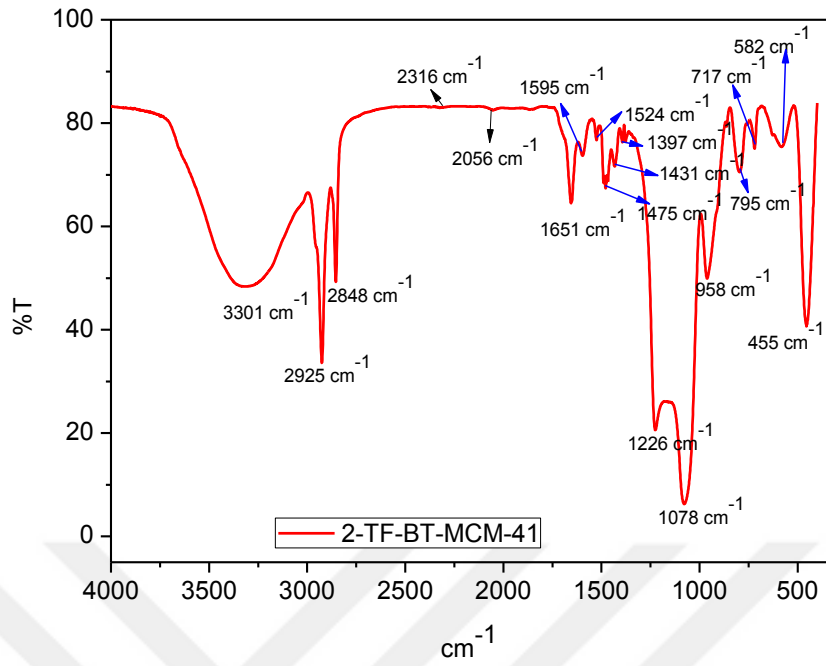
EK 1-Şekil 4.1. MCM-41'in FT-IR spektrumu



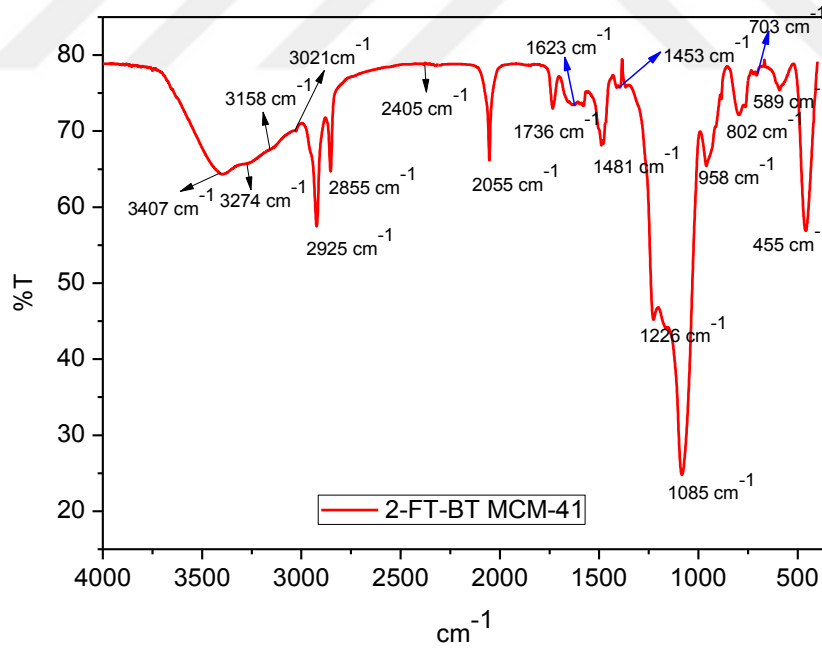
EK 1-Şekil 4.2. MCM-41-NH₂'in FT-IR spektrumu



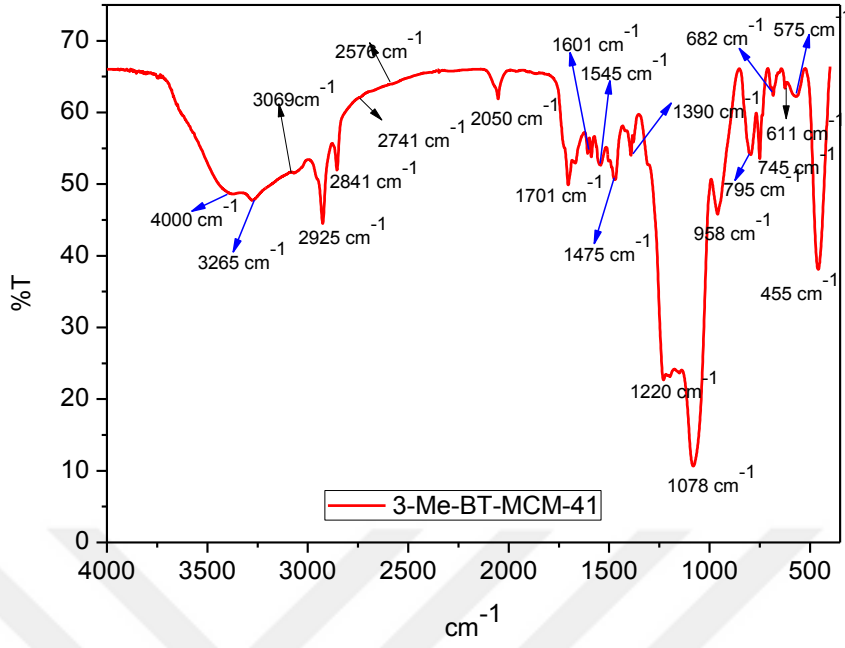
EK 1-Şekil 4.3. MCM-41-Benzoiltiyöre bileşiğinin FT-IR spektrumu



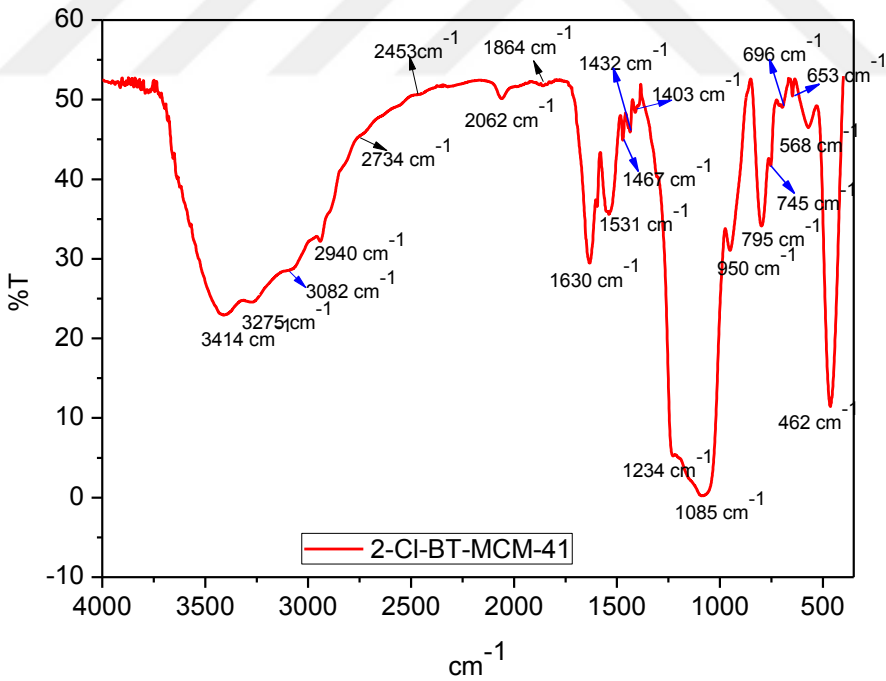
EK 1-Şekil 4.4. MCM-41-2-Tiyofeniltiyöre bileşğinin FT-IR spektrumu



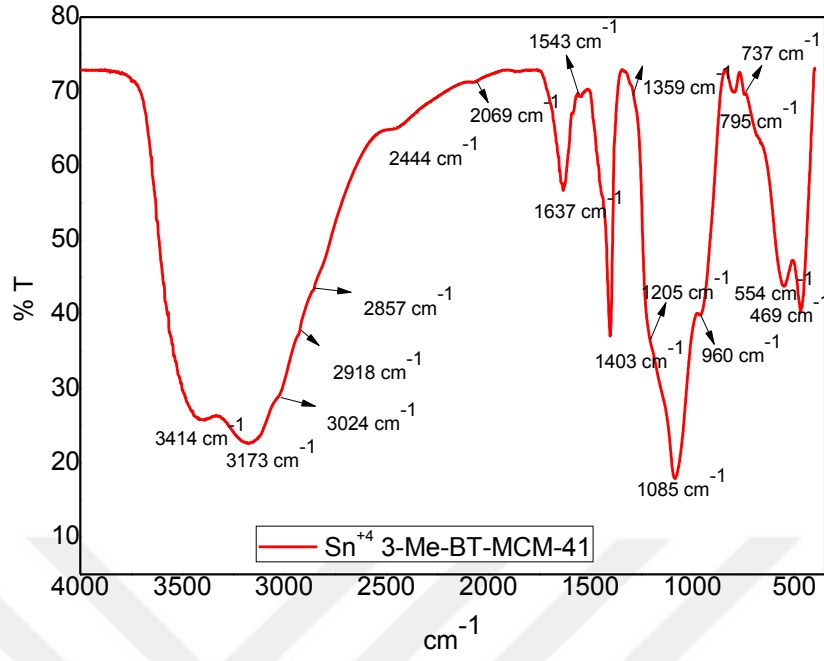
EK 1-Şekil 4.5. MCM-41-2- froiltiyöre bileşğinin FT-IR spektrumu



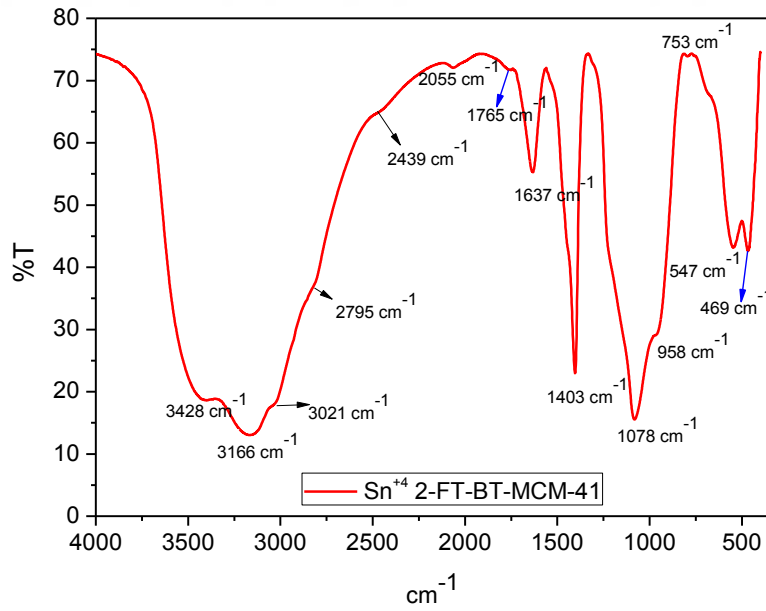
EK 1-Şekil 4.6. MCM-41-3- Metilbenzoiltiyöre bileşğinin FT-IR spektrumu



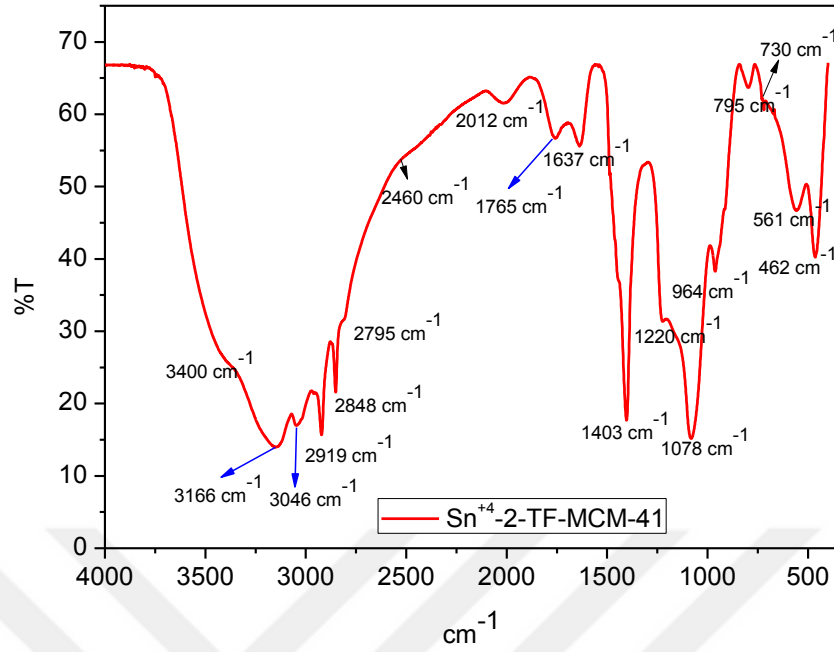
EK 1-Şekil 4.7. MCM-41-2- Klorobenzoiltiyöre bileşğinin FT-IR spektrumu



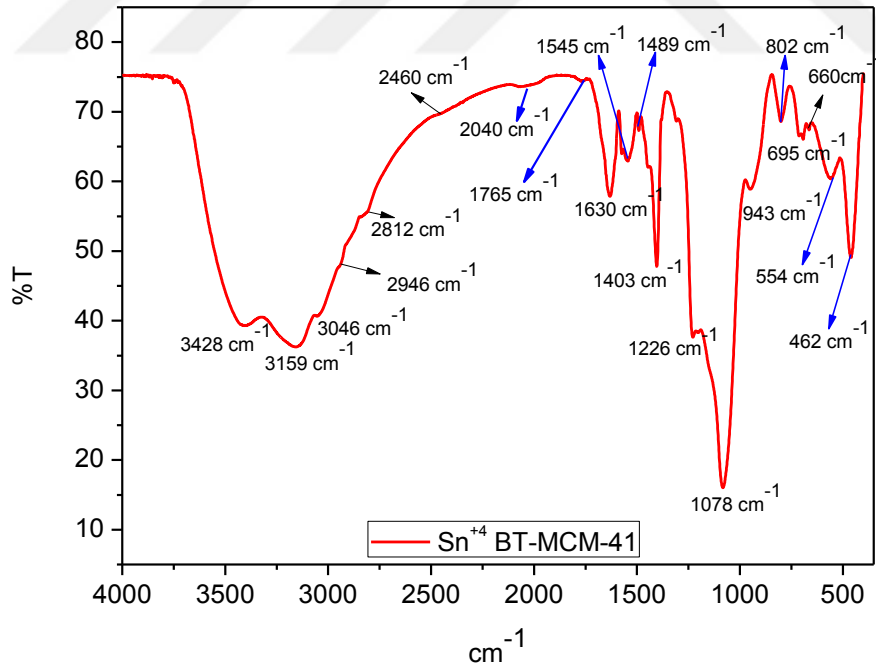
EK 1-Şekil 4.8. MCM-41- 3- Metilbenzoiltiyosiyonür Sn⁴⁺ bileşiğinin FT-IR spektrumu



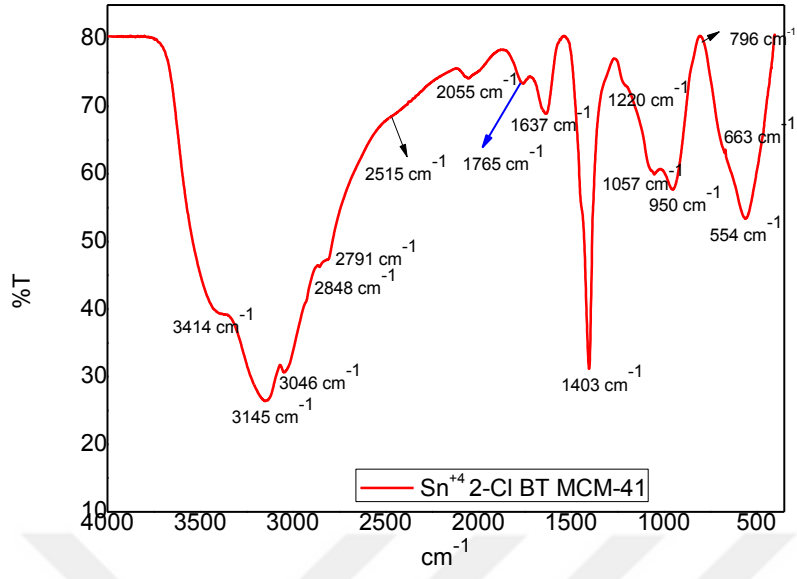
EK 1-Şekil 4.9. MCM-41- 2- froiltiyöüre Sn⁴⁺ bileşiğinin FT-IR spektrumu



EK 1-Şekil 4.10. MCM-41- 2- tiyofeniltiyöüre Sn⁴⁺ bileşğinin FT-IR spektrumu



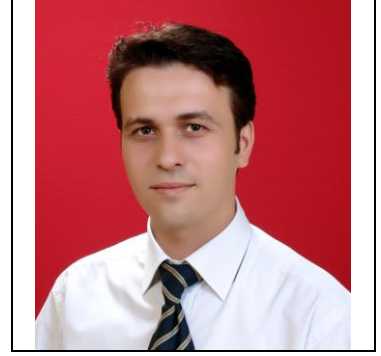
EK 1-Şekil 4.11. MCM-41- Benzoiltiyöüre Sn⁴⁺ bileşğinin FT-IR spektrumu



EK 1-Şekil 4.12. MCM-41- 2- Klorobenzoiltiyöre Sn⁺⁴ bileşiğinin FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Fatih DEMİR
Doğum Yeri ve Yılı :Burdur 1975



<u>Eğitim Durumu</u>	<u>Yıl</u>
Lise :Burdur Lisesi	1989-1992
Lisans :Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	1995-2000
Yüksek Lisans :Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2015-2019

<u>Çalıştığı Kurum / Kurumlar</u>	<u>Yıl</u>
1- - Değişim Dershanesi	2003-2018
2- -Final Dergisi Dershanesi	2008-2015
3- Milli Eğitim Bakanlığı	2015-

Yayınları (SCI ve diğer makaleler)

TEZ TESLİM KONTROL LİSTESİ

1. Tez metni 21x29,7cm boyutlarında standart, birinci hamur beyaz A4 kağıdına (80-120 gram) hazırlandı mı?
2. Tezin dış kapağı **Ek-1**'e göre hazırlandı mı?
3. Tez dış kapağına 2,5 cm ölçülerinde üniversitenin amblemi yerleştirildi mi?
4. Tez sayfaları lazer yazıcı kullanılarak yalnızca kağıdın tek yüzüne basıldı mı?
5. Tez metninin yazılmasında yazı karakteri olarak **Times New Roman** kullanıldı mı?
6. Yazımda her sayfanın sol kenarında 3cm, diğer kenarlarda 2,5cm boşluk bırakıldı mı?
7. Yazım kurallarında belirtilen satır ve paragraf aralıklarına uyuldu mu?
8. Ana ve ara başlıklar uygun puntoda ve belirtilen özelliklerde yazıldı mı?
9. Sayfa numaralandırılması belirtilen şekilde yapıldı mı?
10. Tezin dış kapağı sonrası boş sayfa konuldu mu?
11. Tezin iç kapağı **Ek-2**'ye göre hazırlandı mı?
12. Jüri onay sayfası **Ek-3**' e uygun olarak yazıldı mı?
13. Etik kurallara uygunluk beyanı **Ek-4**'e uygun olarak hazırlandı mı?
14. Önsöz ve/veya Teşekkür sayfası **Ek-5**' e uygun olarak yazıldı mı?
15. İçindekiler sayfası **Ek-6**' ya uygun olarak hazırlandı mı?
16. Şekil ve Çizelge dizinleri **Ek-7**'ye uygun olarak hazırlandı mı?
17. Simgeler ve kısaltmalar **Ek-8**'e uygun olarak yazıldı mı?
18. Türkçe özet tezin içeriğini yansıtıyor mu?
19. Türkçe özet sayfası **Ek-9**'a göre hazırlandı mı?
20. Türkçe özete önerilen şekilde anahtar kelimeler konuldu mu?
21. Türkçe ve İngilizce özet birbiri ile uyumlu mu?
22. İngilizce özet sayfası **Ek-10**'a göre hazırlandı mı?
23. İngilizce özete anahtar kelimeler konuldu mu?
24. Şekil ve çizelgeler uygun şekilde hazırlandı mı?
25. Şekil ve çizelgelerin üst, alt başlık ve açıklamaları uygun şekilde yazıldı mı?
26. Tez içinde varsa, alıntılar belirtilen şekilde yazıldı mı?
27. Tez içinde varsa, dipnotlar belirtilen şekilde yazıldı mı?
28. Kaynaklar metin içinde doğru şekilde kullanıldı mı?
29. Metin içerisinde kullanılan kaynakların tamamı kaynaklar listesine yazıldı mı?
30. Kaynaklar **Ek-11**'de belirtilen şekilde yazıldı mı?
31. Ekler uygun başlık seçilerek, tez içindeki sunuş sırasına göre ve her biri ayrı sayfadan başlamak üzere, tez arkasında verildi mi?
32. Özgeçmiş sayfası **Ek-12**'ye göre hazırlandı mı?
33. Tez çalışmasından yayın yapıldı mı?

Tez Enstitü'ye teslim için UYGUNDUR.

Öğrenci

Adı Soyadı

Danışman

Unvanı, Adı Soyadı