

**MEZOGÖZENEKLİ MCM-48 DESTEKLİ, N,N-DİALKİL-
N'BENZİLTİYÖRE TÜREVİ LİGANDLARIN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HİDROJENASYON
TEPKİMELERİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DERYA YÜKSEL

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
EYLÜL - 2019**

**MEZOGÖZENEKLİ MCM-48 DESTEKLİ, N,N-DİALKİL-
N'BENZOİLTİYOÜRE TÜREVİ LİGANDLARIN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HİDROJENASYON
TEPKİMELERİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DERYA YÜKSEL

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

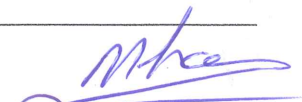


**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. Göktürk Avşar**

**MERSİN
EYLÜL - 2019**

ONAY

Derya YÜKSEL tarafından Doç.Dr. Göktürk AVŞAR danışmanlığında hazırlanan 'Mezogözenekli MCM-48 Destekli, N,N-dialkil-N'benzoiltiyöre Türevi Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi ve Hidrojenasyon Tepkimelerinde Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi' başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 9 Eylül 2019 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği/çokluğu ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU	
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Pelin EROĞLU	
Üye	Doç. Dr. Göktürk AVŞAR	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.../10.../2019 tarih ve 2019.33/1607 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

09./09/ 2019

İmza / Signature

Derya YÜKSEL
Öğrenci Adı ve Soyadı / Student Name and Surname

ÖZET

MEZOGÖZENEKLİ MCM-48 DESTEKLİ, *N,N*-DİALKİL-*N'*-BENZİLTİYOÜRE TÜREVİ LİGANDLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HİDROJENASYON TEPKİMELERİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Homojen katalizörlerin seçiciliğinin ve aktifliğinin yüksek olmasının aksine, geri kazanımlarında ve tekrar kullanımlarında dezavantajları vardır. Yalnızca yüzeyde aktif atomlara sahip olan ve geri kazanılması kolay olduğu için, katalizör alanında kısmen heterojen katalizörler tercih edilmektedir. Son yıllarda, etkinlik, seçicilik ve geri kazanılabilirlik gibi önemli özellikleri nedeniyle heterojenleştirilmiş homojen katalizörler üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır. Bu tez çalışmasında *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre, *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre, *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ve *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ligandları ve bunların Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Tiyoüre türevi bileşiklerin metal kompleksleri MCM-48'e emdirme yöntemiyle desteklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Mezogözenekli MCM-48 yapıları IR spektroskopisi ve XRD teknikleriyle, yüzey ve elementel analizleri SEM-EDX, yüzey alanı ve gözenek hacimleri BET yöntemleri ile belirlenmiştir. MCM-48 için BET yüzey analizi sonuçlarına göre, yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi sırasıyla 1260 m²/g, çapı 2.18 nm ve 0.92 cm³/g olarak hesaplanmıştır. MCM-48 destekli katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek hacimlerinde beklenildiği gibi azalma gözlenmiştir. En iyi iki yükleme miktarının olduğu yüzey alanları sırasıyla; 70.91 m²/g ve 76.06 m²/g ile MCM-48-[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreto]bakır(II) ve MCM-48-bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreto]nikel(II) bileşiklerine aittir. Katalitik aktiflik çalışmaları stirenin hidrojenasyon tepkimelerinde 50 °C sıcaklıkta, 10 bar H₂ basıncında ve substrat/katalizör oranı 250 olacak şekilde 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Stirenin etilbenzene dönüşüm yüzdeleri belirlenerek çevrim sayısı (turnover number, TON) ve çevrim frekansı (turnover frequency, TOF) değerleri hesaplanmıştır. Gözlenen en yüksek dönüşüm gösteren katalizörler MCM48-bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreto]bakır(II), MCM48-bis[*N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreto]bakır(II) ve MCM48-bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreto]nikel(II) bileşikler olup dönüşüm değerleri sırasıyla, % 58, %46 ve %45 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: MCM-48, hidrojenasyon, katalizör, benzoiltiyoüre, mezogözenekli yapılar

Danışman: Doç.Dr. Göktürk AVŞAR, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF *N,N*-DIALKYL-*N'*-BENZOYLTHIOUREA LIGAND DERIVATIVES AND THEIR METAL COMPLEXES SUPPORTED BY MESOPOROUS MCM-48 AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITIES ON HYDROGENATION REACTIONS

Contrary to the high selectivity and activity of the homogeneous catalysts, they have disadvantages in their recovery and reusage. Since they have active atoms only on the surface and they are easy to recover, heterogeneous catalysts are partially preferred in the field of catalysts. In recent years, studies on heterogenised homogeneous catalysts were increased because of their significant properties such as activity, selectivity and recyclable. In this thesis, *N,N*-dimethyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thiourea, *N,N*-diethyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thiourea, *N,N*-dimethyl-*N'*-(4-chlorobenzoyl)thiourea and *N,N*-diethyl-*N'*-(4-chlorobenzoyl)thiourea ligands and their Ni (II) and Cu (II) complexes were synthesized. Metal complexes of thiourea derivative compounds have been supported with MCM-48 by impregnation method. The catalytic activities on hydrogenation reactions of the synthesized catalysts were investigated. The structures of the synthesized compounds were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and ¹H and ¹³C NMR spectroscopy techniques. The structure of mesoporous MCM-48 was characterized by IR spectroscopy and XRD techniques. The surface analysis were performed by SEM-EDX and surface area and pore volumes were determined by BET methods. According to the results of BET surface area analysis for MCM-48, the surface area, pore diameter and pore volume were calculated as 1260 m²/g, 2.18 nm and 0.92 cm³/g, respectively. Surface areas and pore volumes of MCM-48 supported catalysts were decreased as expected. The surface areas of the best two loads were obtained as 70.91 m²/g and 76.06 m²/g for MCM-48-bis[*N,N*-dimethyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thioureatho]copper(II) and MCM-48-bis[*N,N*-dimethyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thioureatho]nickel(II), respectively. The catalytic activity studies of catalysts were carried out on hydrogenation reactions of styrene at 50 °C, 10 bar H₂ pressure and Substrat/Catalyst ratio of 250 for 6 hours. Conversion values of styrene to ethylbenzene were determined and turnover number (TON), turnover frequency (TOF) values were calculated. MCM48-bis[*N,N*-dimethyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thioureatho]copper(II), MCM-48-bis[*N,N*-diethyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thioureatho]copper(II) and MCM-48-bis[*N,N*-dimethyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thioureatho]nickel(II) catalysts have showed the best conversion values as 58%, 46%, and 45%, respectively.

Keywords: MCM-48, hydrogenation, catalyst, benzoilthiourea, mesoporous structures

Advisor: Assoc. Prof.Dr. Gokturk AVSAR, Department of Chemistry, University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam süresince, her türlü desteğini gördüğüm, bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen, hep yol gösterip yardımcı olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Göktürk AVŞAR'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım, tecrübe ve yardımlarıyla destek olan Sayın Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN'e teşekkür ederim.

Bu tez kapsamındaki çalışmalarına maddi destek sağlayan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi'ne (Proje No: 2017-1-TP2-2271) teşekkür ederim.

Araştırmalarım ve deneysel çalışmalarım benden yardımlarını esirgemeyen ve manevi desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım Abdulcemal KAŞDAN, Fuat ARACI, ve Öğr. Gör. Nazım ÖZKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında, beni her kararımda destekleyip yanımda olan annem Sennur PEKEL ve babam Nurettin YÜKSEL'e, hayatımdaki en değerli varlığım kardeşim Evren YÜKSEL'e ve bugüne kadar hep yanımda olduklarını bildiğim aile büyüklerim ve arkadaşlarıma sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR ve SİMGELER	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Katalizör	3
2.1.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması	5
2.1.1.1. Homojen Katalizör	5
2.1.1.2. Heterojen Katalizör	6
2.1.1.3. Heterojenleştirilmiş Homojen Katalizörler	7
2.1.1.3.1. Kovalent Bağlanma	8
2.1.1.3.2. Adsorpsiyon	8
2.1.1.3.3. Elektrostatik Etkileşim	8
2.1.1.3.4. Kapsülleme	8
2.1.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	9
2.1.2.1. Emdirme Yöntemi	9
2.1.2.2. Sol- Jel Yöntemi	11
2.1.2.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi	12
2.1.3. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri ve Katalitik Etkileri	12
2.2. Tiyoriye Bileşikleri	13
2.2.1. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre (DABT) Bileşiklerinin Özellikleri	14
2.3. Mezogözenekli Yapılar ve MCM Üyeleri	16
2.3.1. MCM-41	18
2.3.2. MCM-48	18
2.3.3. MCM-50	20
2.4. Literatür Araştırması	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM	22
3.1. Materyal	22
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	23
3.2. Yöntem	23
3.2.1. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre (DABT) Türevi Bileşiklerin Sentezi	23
3.2.1.1. N,N-dimetil-N'-(2-klorobenzoil)tiyöüre Ligandının Sentezi (2K-DMBT)	23
3.2.1.2. N,N-dietil-N'-(2-klorobenzoil)tiyöüre Ligandının Sentezi (2K-DEBT)	25
3.2.1.3. N,N-dimetil-N'-(4-klorobenzoil)tiyöüre Ligandının Sentezi (4K-DMBT)	26
3.2.1.4. N,N-dietil-N'-(4-klorobenzoil)tiyöüre Ligandının Sentezi (4K-DEBT)	27
3.2.2. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre (DABT) Türevi Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezi	28
3.2.2.1. Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi	28
3.2.2.1.1. N,N-dimetil-N'-(2-klorobenzoil)tiyöüre Cu(II) Kompleksi (2K-DMBT-Cu(II))	28
3.2.2.1.2. N,N-dietil-N'-(2-klorobenzoil)tiyöüre Cu(II) Kompleksi (2K-DEBT-Cu(II))	29

	Sayfa
3.2.2.1.3. N,N-dimetil-N'-(4-klorobenzoil)tiyoüre Cu(II) Kompleksi (4K-DMBT-Cu(II))	30
3.2.2.1.4. N,N-dietil-N'-(4-klorobenzoil)tiyoüre Cu(II) Kompleksi (4K-DEBT-Cu(II))	30
3.2.2.2. Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi	31
3.2.2.2.1. N,N-dimetil-N'-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (2K-DMBT-Ni(II))	31
3.2.2.2.2. N,N-dietil-N'-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (2K-DEBT-Ni(II))	32
3.2.2.2.3. N,N-dimetil-N'-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (4K-DMBT-Ni(II))	33
3.2.2.2.4. N,N-dietil-N'-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (4K-DEBT-Ni(II))	34
3.2.3. MCM-48 Sentezi	35
3.2.4. Metal Komplekslerin MCM-48'e Emdirilmesi	36
3.2.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları	36
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	37
4.1. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	37
4.1.1. N,N-dimetil-N'-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı (2K-DMBT) ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyon Çalışmaları	37
4.1.2. N,N-dietil-N'-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı (2K-DEBT) ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyon Çalışmaları	40
4.1.3. N,N-dimetil-N'-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı (4K-DMBT) ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyon Çalışmaları	44
4.1.4. N,N-dietil-N'-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı (4K-DEBT) ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyon Çalışmaları	48
4.2. MCM-48 Yapı Aydınlatma Çalışmaları	51
4.2.1. XRD Çalışmaları	51
4.2.2. FT-IR Çalışmaları	52
4.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Çalışmaları	54
4.2.4. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon Çalışmaları (BET, BJH)	55
4.3. MCM-48 Destekli Metal Komplekslerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	58
4.3.1. FT-IR Çalışmaları	58
4.3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları (BET)	64
4.4. Katalitik Aktivite Bulguları	70
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	76
EKLER	83
ÖZGEÇMİŞ	97

TABLolar DİZİNİ

		Sayfa
Tablo 2.1.	Homojen ve heterojen sistemlerin karşılaştırılması	7
Tablo 4.1	MCM-48 ve MCM-48 destekli kompleks bileşiklerinin BET yüzey analiz sonuçları	68
Tablo 4.2.	Komplekslerin stirenin hidrojenlenme tepkimesinde katalitik etkinlikleri	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa	
Şekil 2.1.	Akrilaldehit hidrojenasyonunda kimyasal seçicilik	3
Şekil 2.2.	Stiren hidroformilasyonunda bölgesel seçicilik	4
Şekil 2.3.	Kiral olmayan bir bileşiğin hidrojenasyon tepkimesi (enantiyo seçicilik)	4
Şekil 2.4.	Enantiyomer olmayan bir bileşiğin hidrojenasyon tepkimesi (diastereo seçicilik)	5
Şekil 2.5.	Homojen katalizörlerin heterojenleştirilmesi için immobilizasyon yöntemleri	7
Şekil 2.6.	Emdirme yönteminin hazırlanma aşamalarının şematik gösterimi	10
Şekil 2.7.	Sol-jel yöntemi aşamalarının şematik gösterimi	11
Şekil 2.8.	Tiyöüre bileşiklerinin genel yapısı	13
Şekil 2.9.	Tiyöüre türevi ligandların genel yapısı	14
Şekil 2.10.	<i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> benzoiltiyöüre türevleri (R = Alkil grupları)	14
Şekil 2.11.	<i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> benzoiltiyöüre bileşiklerinin genel sentez yöntemi (R = Alkil grupları)	15
Şekil 2.12.	MCM ailesi üyeleri; a) hegzagonal yapıda olan MCM-41, b) kübik yapıda olan MCM-48, c) tabakalı yapıda olan MCM-50	17
Şekil 2.13.	Yüzey aktif madde oranının artmasına bağlı olarak oluşan yapılar	17
Şekil 2.14.	MCM-41 için önerilen moleküler yapısı	18
Şekil 2.15.	MCM-48 için önerilen moleküler yapısı	19
Şekil 2.16.	MCM-50 için önerilen moleküler yapısı	19
Şekil 3.1.	2-kloro-benzoilzotiyosiyanatın sentezi	24
Şekil 3.2.	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyöüre ligandı sentez tepkimesi (2K-DMBT)	24
Şekil 3.3.	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyöüre ligandı sentez tepkimesi (2K-DEBT)	25
Şekil 3.4.	4-kloro-benzoilzotiyosiyanatın sentezi	26
Şekil 3.5.	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandı sentez tepkimesi (4K-DMBT)	26
Şekil 3.6.	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandı sentez tepkimesi (4K-DEBT)	27
Şekil 3.7.	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyöüre ligandının Cu(II) kompleks sentez tepkimesi (2K-DMBT-Cu(II))	28
Şekil 3.8.	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyöüre ligandının Cu(II) kompleks sentez tepkimesi (2K-DEBT-Cu(II))	29
Şekil 3.9.	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandının Cu(II) kompleks sentez tepkimesi (4K-DMBT-Cu(II))	30
Şekil 3.10.	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandının Cu(II) kompleks sentez tepkimesi (4K-DEBT-Cu(II))	31
Şekil 3.11.	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyöüre ligandının Ni(II) kompleks sentez tepkimesi (2K-DMBT-Ni(II))	32
Şekil 3.12.	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyöüre ligandının Ni(II) kompleks sentez tepkimesi (2K-DEBT-Ni(II))	33
Şekil 3.13.	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandının Ni(II) kompleks sentez tepkimesi (4K-DMBT-Ni(II))	34
Şekil 3.14.	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandının Ni(II) kompleks sentez tepkimesi (4K-DEBT-Ni(II))	35
Şekil 3.15.	Stiren bileşiğinin hidrojenasyon reaksiyonu	36

	Sayfa	
Şekil 4.1.	2K-DMBT ligandına ait ¹ H NMR spektrumu	37
Şekil 4.2.	2K-DMBT ligandına ait ¹³ C NMR spektrumu	38
Şekil 4.3.	2K-DMBT ligandına ait FT-IR spektrumu	39
Şekil 4.4.	2K-DMBT-Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	39
Şekil 4.5.	2K-DMBT-Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	40
Şekil 4.6.	2K-DEBT ligandına ait ¹ H NMR spektrumu	41
Şekil 4.7.	2K-DEBT ligandına ait ¹³ C NMR spektrumu	42
Şekil 4.8.	2K-DEBT ligandına ait FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.9.	2K-DEBT-Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.10.	2K-DEBT-Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.11.	4K-DMBT ligandına ait ¹ H NMR spektrumu	45
Şekil 4.12.	4K-DMBT ligandına ait ¹³ C NMR spektrumu	46
Şekil 4.13.	4K-DMBT ligandına ait FT-IR spektrumu	46
Şekil 4.14.	4K-DMBT-Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.15.	4K-DMBT-Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.16.	4K-DEBT ligandına ait ¹ H NMR spektrumu	48
Şekil 4.17.	4K-DEBT ligandına ait ¹³ C NMR spektrumu	49
Şekil 4.18.	4K-DEBT ligandına ait FT-IR spektrumu	50
Şekil 4.19.	4K-DEBT-Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	50
Şekil 4.20.	4K-DEBT-Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	51
Şekil 4.21.	MCM-48'in XRD toz deseni	52
Şekil 4.22.	MCM-48'e ait FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.23.	MCM-48'in SEM görüntüleri	54
Şekil 4.24.	MCM-48'in EDX spektrumu	54
Şekil 4.25.	IUPAC izoterm çeşitleri	55
Şekil 4.26.	MCM-48'in azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	57
Şekil 4.27.	MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	58
Şekil 4.28.	MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.29.	MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	60
Şekil 4.30.	MCM-48-2K-DEBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.31.	MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	62
Şekil 4.32.	MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	62
Şekil 4.33.	MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	63
Şekil 4.34.	MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	64
Şekil 4.35.	MCM-48 destekli, Cl atomunun -orto pozisyonunda olan metal komplekslerinin azot adsorpsiyon izotermi	65
Şekil 4.36.	MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) ve MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) bileşiklerinin azot adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi	65
Şekil 4.37.	MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-2K-DEBT-Ni(II) bileşiklerinin azot adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi	66
Şekil 4.38.	MCM-48 destekli, Cl atomunun -para pozisyonunda olan metal komplekslerinin azot adsorpsiyon izotermi	67
Şekil 4.39.	MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) ve MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) bileşiklerinin azot adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi	67
Şekil 4.40.	MCM-48-4K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-4K-DEBT-Ni(II) bileşiklerinin azot adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi	68
Şekil 4.41.	Stirenin hidrojenasyon tepkimesi	70
Şekil 4.42.	Bileşiklerin stiren hidrojenasyonunda katalitik etkinlik eğrileri.	71

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
2K-DMBT	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre
2K-DEBT	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre
4K-DMBT	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre
4K-DEBT	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre
2K-DMBT-Cu(II)	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre bakır(II) kompleksi
2K-DMBT-Ni(II)	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre nikel(II) kompleksi
2K-DEBT-Cu(II)	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre bakır(II) kompleksi
2K-DEBT-Ni(II)	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre nikel(II) kompleksi
4K-DMBT-Cu(II)	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre bakır(II) kompleksi
4K-DMBT-Ni(II)	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre nikel(II) kompleksi
4K-DEBT-Cu(II)	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre bakır(II) kompleksi
4K-DEBT-Ni(II)	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre nikel(II) kompleksi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
δ	Kimyasal kayma
BET	Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon Yöntemi (Brunauer – Emmet – Teller)
CDCl ₃	Dötero-kloroform
cm ⁻¹	Dalga sayısı
CTMABr	Setiltrimetilamonyumbromür
d	Dublet
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi
m	Multiplet
MCM	Mezo gözenekli yapı (Mobil Composition of Matter)
MCM-48-2K-DMBT-Cu(II)	MCM-48 destekli <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre bakır(II) kompleksi
MCM-48-2K-DMBT-Ni(II)	MCM-48 destekli <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre nikel(II) kompleksi
MCM-48-2K-DEBT-Cu(II)	MCM-48 destekli <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre bakır(II) kompleksi
MCM-48-2K-DEBT-Ni(II)	MCM-48 destekli <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüre nikel(II) kompleksi
MCM-48-4K-DMBT-Cu(II)	MCM-48 destekli <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre bakır(II) kompleksi
MCM-48-4K-DMBT-Ni(II)	MCM-48 destekli <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre nikel(II) kompleksi
MCM-48-4K-DEBT-Cu(II)	MCM-48 destekli <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre bakır(II) kompleksi
MCM-48-4K-DEBT-Ni(II)	MCM-48 destekli <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyoüre nikel(II) kompleksi
s	Singlet
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope)
t	Triplet
TEOS	Tetraortosilikat
TOF	Çevrim Frekansı (Turnover frequency)
TON	Çevrim Sayısı (turnover number)
XRD	X-ışınları Kırınımı

1. GİRİŞ

Hızla gelişen teknoloji, ozon tabakasının incilmesi, küresel ısınma, baca gazları, insan sağlığını tehdit eden kanserojenler gibi birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Karşı karşıya kalınan bu sorunların kaynağı kimya olmakla birlikte çözüm yolları da kimya biliminde saklıdır. Bu sebeplerden dolayı geleneksel kimya yöntemleri ile meydana gelen sorunların kaynağının yok edilmesi için 'yeşil kimya' kavramı karşımıza çıkmaktadır [1]. Tanım gereği yeşil kimya insan sağlığına ve çevreye zararlı ham maddelerin, ürünlerin, yan ürünlerin, çözüngenlerin, reaktiflerin veya kimyasal proseslerin olumsuz etkilerini azaltma veya ortadan kaldırma faaliyetleridir. Bu faaliyetlerin geliştirilebilmesi için yeşil kimyanın 12 temel ilkesi belirlenmiştir. Bunların en önemlileri;

- Kazaları önlemek için güvenli kimya,
- Tehlikeli kimyasalların azaltılması,
- Güvenli kimyasalların tasarımı,
- Yenilenebilir ham madde kullanımı,
- Enerji tasarrufu,
- Katalizörler olarak sıralanabilir.

Katalizörler, kimyasal proseslerde enerji ihtiyacını azaltmak ve tepkimelerin daha verimli ve hızlı olmasını sağlamak amacıyla kullanılarak istenen etkiyi en az kimyasal kullanarak elde etmeyi sağlar. Bu bağlamda yeni yapıların elde edilmesi, verimliliğin artırılması, ham madde ve enerji tüketiminin azaltılması, atık üretiminin en aza indirilmesi ve daha iyi bir çevre elde edilmesi için katalizörlerin kullanılması kaçınılmazdır [2].

Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin katalizör ile düşürülmesinin nedeni, tepkimeye giren maddelerin katalizör yapısında bulunan metale koordine olmasındandır. Bu etkileşime metal-ligand etkileşimi diyebiliriz. Katalizör bileşiklerinde en çok kullanılan metaller Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt metalleridir [3]. Katalizör çalışmalarında düşük maliyet ve en çok tercih edilen ligand türleri arasında ise tiyoüre türevi bileşikler yer almaktadır. Birçok araştırmacı tarafından tiyoüre türevi ligandlar ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış ve ziraat, tıp ve kimya alanlarında kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

Katalitik uygulamalarda katalizörlerin aktif ve verimli olabilmeleri için yüksek yüzey alanlarına, düzgün gözenek dağılımlarına, yüksek ısı, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olmaları gerekmektedir [4]. Bu özelliklerden yola çıkılarak 1992 yılında "Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı" araştırmacıları mezogözenekli silika yapılı MCM ailesi sentezlemiştir. MCM ailesi MCM-41, MCM-48 ve MCM-50 üyelerinden oluşmaktadır. Mikrogözenekli malzemeler

sınıfına olan üstünlüğü ve gözenek çapları daha büyük olduğu için sentez sırasında ya da sonrasında modifikasyon ile daha geniş kullanım alanlarına sahiptir [4, 5]. Bu tarihten itibaren, bu yeni malzemelerin katalizör, katalizör öncü maddesi veya katalizör desteği olarak incelenmesi yönündeki çalışmalar artmaya devam etmiştir.

Bu bilgiler ışığında yapılan bu tez çalışmasında tiyoüre türevi bileşiklerinin Ni(II) ve Cu(II) metal kompleksleri, mezogözenekli yapıda olan MCM-48 desteğine tutturularak katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Tiyoüre türevleri olarak *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre (2K-DMBT), *N,N*-dietyl-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre (2K-DEBT), *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4K-DMBT) ve *N,N*-dietyl-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4K-DEBT) ligandları ve bunların Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Mezogözenekli MCM-48'e emdirme yöntemiyle tutturulan tiyoüre komplekslerinin yapıları IR spektroskopisi, yüzey ve elementel analizleri SEM-EDX, gözenek hacimleri BET, yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen ve karakterize edilen bileşiklerin katalitik etkinlik çalışmaları stirenin hidrojenasyon tepkimelerinde 50 °C sıcaklıkta, 10 bar H₂ basıncında ve substrat/katalizör oranı 250 olacak şekilde 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Farklı sürelerde örnekler alınarak stirenin benzene dönüşüm yüzdeleri belirlenerek çevrim sayısı (turnover number, TON) ve çevrim frekansı (turnover frequency, TOF) değerleri hesaplanarak % dönüşüm oranları hesaplanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

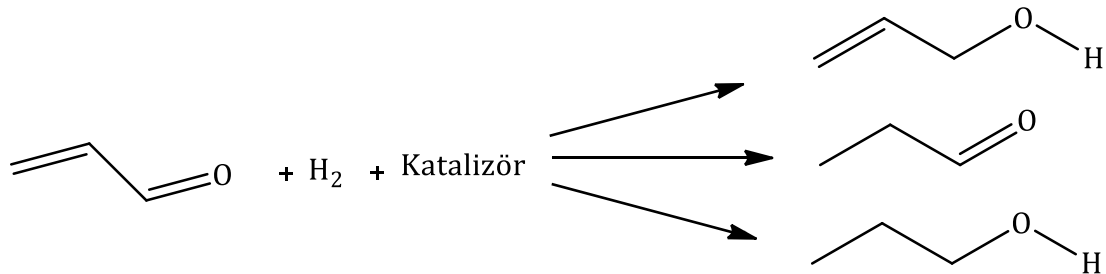
2.1. KATALİZÖR

Kimyasal bir tepkimenin başlaması için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonunda yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelere katalizör denir [6]. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu işleme de kataliz denilmektedir. Katalizör varlığında, tepkimeye girecek maddelerin, aktivasyon enerjisini aşabilecek tanecik sayısı artar. Buda etkin çarpışma sayısını arttırarak tepkimenin daha kısa bir sürede gerçekleşmesini sağlar [7].

Katalizörlerin çok küçük miktarları, kendisinin binlerce katı ağırlığındaki maddelerin tepkimelerinde oldukça yüksek katalitik etki edebilirler. Katalizörler tersinir tepkimelerde dengeye etki etmez. Ancak tepkimenin kısa bir sürede dengeye gelmesini sağlar ve tepkimeye giren maddelerin bağıl konsantrasyonunu değiştirmez [8]. Yani, katalizör olmadan gerçekleşen bir tepkimenin dengeye ulaştığı haldeki mevcut madde miktarı, aynı tepkimenin katalizör varlığında dengeye ulaştığı haldeki mevcut madde miktarına eşittir.

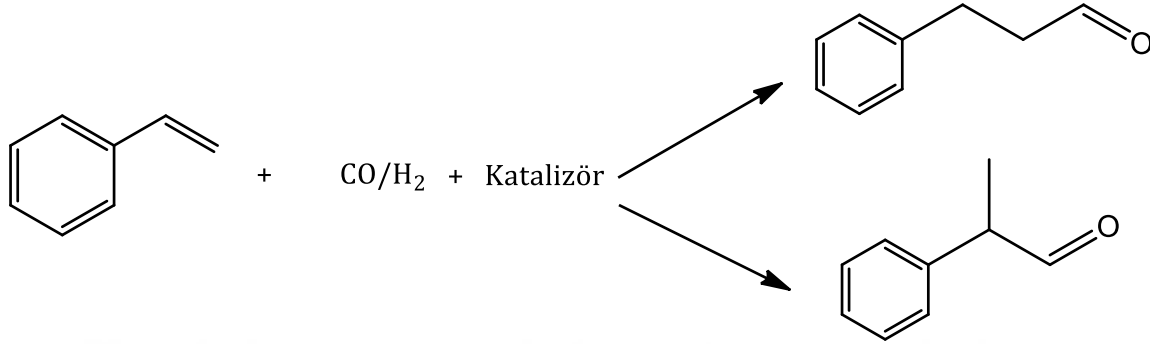
Katalizörler, aynı maddelerden yola çıktığında, termodinamik olarak yürümesi mümkün olan iki tepkimeden sadece birini katalizleyebilir. Bu olguya katalizör seçiciliği denir. Kimyasal sentez reaksiyonlarında hedeflenen ürünlerde istenmeyen yan ürünlerin oluşmaması için kullanılması en uygun katalizör tercih edilmelidir [7,8]. Bu bağlamda kimyasal reaksiyonlardaki seçicilik türleri genel olarak dört gruba ayrılır [3,8];

- *Kimyasal Seçicilik*: İki farklı fonksiyonel grup içeren yapılarda rastlanan seçicilik türüdür. Örneğin; akrilaldehitin hidrojenasyon tepkimesi için belirlenen uygun katalizör, alken, aldehit veya her iki fonksiyonel grubun hidrojenlenmesi için kullanılabilir (Şekil 2.1).



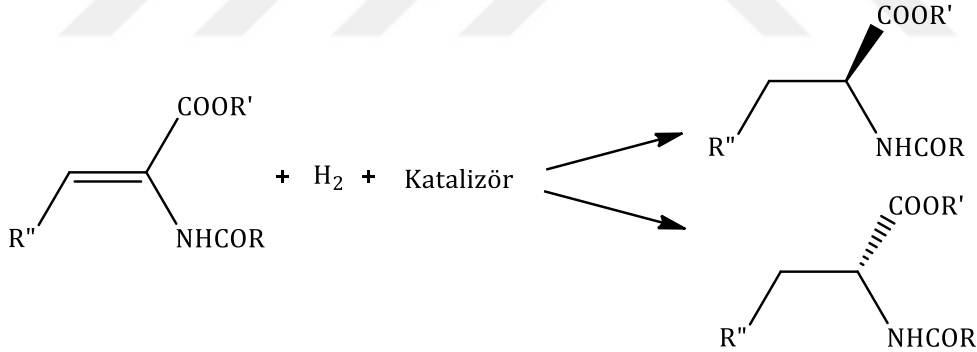
Şekil 2.1. Akrilaldehit hidrojenasyonunda kimyasal seçicilik [8].

- *Bölgesel Seçicilik*: Şekil 2.2'de verilen stirenin hidroformilasyon tepkimesinde uç karbon atomuna ya da iç karbon atomuna formil grubunun katılmasıyla doğrusal ya da dallanmış tepkime ürünleri meydana gelmektedir. İşte bu seçicilik türü bölgesel seçicilik olarak ifade edilir.



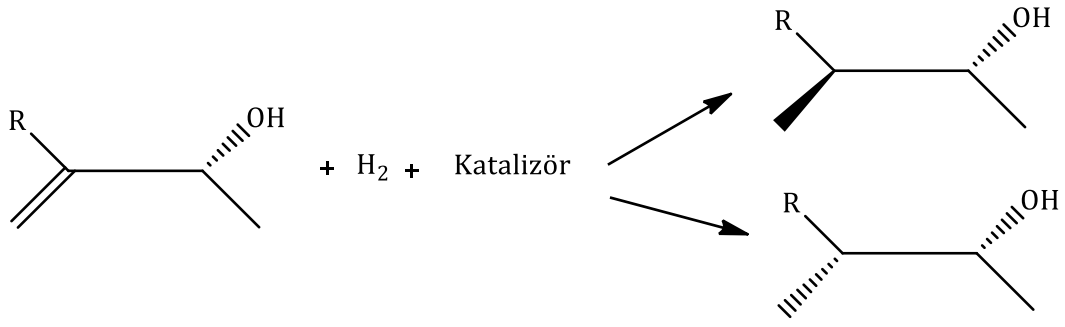
Şekil 2.2. Stiren hidroformilasyonunda bölgesel seçicilik [8].

- *Enantiyo Seçicilik*: Enantiyomerler birbirinin ayna görüntüsü olan yapılardır. Kiral moleküller enantiyomerlik gösterir. Kiral olmayan bir bileşiğin uygun katalizör kullanılarak hidrojenasyon tepkimesi sonucunda enantiyomer bileşikler meydana gelmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Kiral olmayan bir bileşiğin hidrojenasyon tepkimesi (enantiyo seçicilik) [8].

- *Diastereo Seçicilik*: Ayna görüntüleri aynı olmayan stereoizomere diastereo izomerler denir. Uygun katalizör varlığında gerçekleştirilen bir tepkimede enantiyomer olmayan bir bileşiğe H₂'nin katılmasıyla iki diastereo izomer elde edilebilir (Şekil 2.4). Bu tür tepkimelerdeki seçiciliğe diastereo seçicilik denir.



Şekil 2.4. Enantiyomer olmayan bir bileşiğin hidrojenasyon tepkimesi (diastereo seçicilik) [8].

Katalizörlerde en önemli diğer bir parametre ise bir katalizörün tepkimeyi hızlandırma ölçüsü olan katalizör aktifliğidir. Bir katalizörün verimini anlamak için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder. Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON (*turnover number*) değeri (1) numaralı eşitlik ile katalitik etkinliğinin derecesi olan TOF (*turnover frequency*) değeri (2) numaralı eşitlik ile hesaplanabilir. [8].

$$\text{TON} = \text{Oluşan ürünün mol sayısı} / \text{Katalizörün mol sayısı} \quad (1)$$

$$\text{TOF} = \text{Oluşan ürünün mol sayısı} / (\text{Katalizörün mol sayısı} \times \text{Zaman}) \quad (2)$$

2.1.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Kimyasal reaksiyonlarda ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan katalizörler genel olarak homojen, heterojen ve heterojenleştirilmiş homojen katalizör olmak üzere üç grup da incelenebilir [9,10].

2.1.1.1. Homojen Katalizörler

Homojen katalizörler, tepkimeye giren ve ürünler ile aynı fazda bulunan katalizörlerdir [11]. Asit ve bazlar, metal tuzları, organometalik kompleksler ve enzimler homojen katalizöre örnek olarak verilmektedir. Homojen katalizörler moleküler yapıdadır. Reaktanlar katalizöre koordine olarak çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürün oluşur. Katalizörlere

bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik arttırılabilmemesinin yanı sıra istenilen farklı özelliklerde kazandırılabilir [12].

Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassastır ve genellikle 150 °C'nin üzerinde bozunurlar. Bu katalizörler reaksiyon ortamında aynı fazda bulunduğundan dolayı tüm katalitik bölgeler aktiftir. Bu sebeple hedeflenen ürünleri katalizörden ayırmak için maliyeti yüksek ayırma ve saflaştırma işlemi gerektiği için endüstriyel alan çok sık tercih edilmemektedir. Ancak özel kimyasalların üretiminde, ilaç üretiminde nadir olarak da asetik asit üretiminde kullanılır [12,13].

Katalizörün ayrımı, tekrar kullanılabilirliği ile ilgili problemlerin üstesinden gelmek için homojen katalizörleri "heterojenize" edebilmek üzerine çalışmalar günümüzde devam etmektedir [14].

2.1.1.2. Heterojen Katalizörler

Heterojen kataliz sistemlerinde katalizör ve reaktantlar farklı fazlarda buldukları için tepkime sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Bu sebepten dolayı endüstriyel alanda tercih edilen katalizör çeşitleri arasındadır [8].

Heterojen katalizörlerin büyük bir kısmı metaller, metal oksitleri ve asitlerden oluşurlar. Fe, Pd, Co, Pt, Ni, Pd, Cr, W, Mn, Ag ve Cu metalleri en çok tercih edilen metal katalizördendir. Heterojen katalizör olarak metallerin tercih edilmesinin nedeni ise genelinin d orbitallerinin kısmen boş olmasından dolayı tepkimeye giren maddeleri oldukça kolay bir şekilde adsorplayabilmeleridir. Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO ve Fe_2O_3 , asit katalizörleri en çok kullanılan metal oksit katalizörleridir. Katalizör seçimi yapılırken reaktifleri kendi yüzeyinde tepkimenin gerçekleşebileceği kadar güçlü, fakat ürünlerin yüzeyden kolaylıkla geri alınabileceği kadar zayıf bir şekilde tutması beklenir [15].

Heterojen katalizörler yüzeylerinde katalitik olarak aktif bölgelere sahiptir. Reaktanlar bu bölgelere adsorplanarak sadece yüzeye temas eder ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Örneğin odun kömürü, zararlı gazlar için kullanılan gaz maskelerinde adsorban olarak kullanılır. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki türlü adsorpsiyon vardır; fiziksel adsorpsiyon yüzeye London kuvvetleriyle tutunarak, kimyasal adsorpsiyonda ise moleküller yüzeyde kimyasal bileşiklerdeki bağlara benzer bağlarla tutunur. Heterojen kataliz sistemlerinde genellikle kimyasal adsorpsiyon olur. Yüzeyde bu bağlar oluştuğu zaman adsorplanmış moleküllerin elektronlarının düzenlenmesi değişiklik göstererek bazı bağlar gerilir, zayıflar ya da kopar [6,16].

Endüstriyel alanda tercih edilen homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması Tablo 2. 1'de verilmiştir.

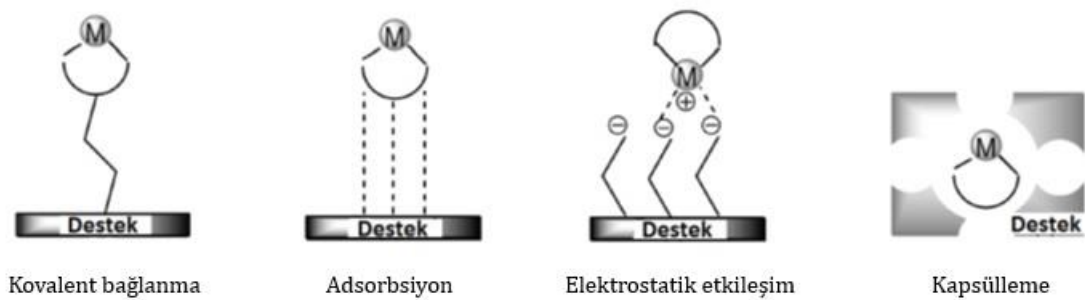
Tablo 2.1. Homojen ve heterojen sistemlerin karşılaştırılması.

Özellikler / katalizör sistemleri	Homojen Katalizör	Heterojen katalizör
Aktif Merkezler	Bütün atomlar	Yüzey atomları
Seçicilik	Yüksek	Düşük
Reaksiyon Koşulları	50-200 °C	Genellikle > 250 °C
Katalizör Ömrü	Değişken	Uzun ömürlü
Geri Kazanım	Maliyeti yüksek	Yüksek oranda
Uygulanabilirlik	Sınırlı	Geniş

2.1.1.3. Heterojenleştirilmiş Homojen Katalizörler

Homojen katalizörlerin seçiciliğinin yüksek olması, katalitik bölgelerinin etkin olmasının aksine, tekrar kullanılabilirliği ve geri kazanımı oldukça güçtür. Heterojen katalizörlerde ise seçiciliğin düşük ve sadece yüzey atomlarının aktif olmasının yanı sıra, geri kazanımı kolaydır. Bu sebeplerden dolayı homojen katalizörlerin katı bir destek üzerine heterojenize edilmesi ile hem istenilen aktiflik ve seçicilik özellikleri sağlanabilir hem de geri kazanımı kolaylaştırılabilir [17].

Homojen katalizörlerin katı destek üzerine heterojenleştirilmesi için kullanılan yöntemlerden biri olan immobilizasyon işlemi için son yıllarda çalışmalar oldukça artmaktadır. Katalizör ve destek materyal arasındaki etkileşime dayanan bu yöntemler Şekil 2.5' de görüldüğü üzere kovalent bağlanma, adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim ve kapsülleme şeklinde sıralanabilir [18,19].

**Şekil 2.5.** Homojen katalizörlerin heterojenleştirilmesi için immobilizasyon yöntemleri [17].

2.1.1.3.1. Kovalent Bağlanma

Bu yöntemin verimli olabilmesi için kullanılan katı destek materyalinin fonksiyonelleştirilmesi gerekir. Kovalent bağlanma, fonksiyonelleştirilmiş desteğe ligandların ya da metal komplekslerinin desteğe tutturulması ile gerçekleşir. Bu yöntem için kullanılan destekler arasında mezogözenekli silikat yapılar bulunmaktadır. Mezogözeneklerin yapısında bulunan silanol gruplarından dolayı homojen katalizörlerin kovalent bağla immobilize olmasına olanak sağlarlar. Bu nedenle modifikasyon için uygun reaktif uçlar veya ayarlanabilir yüzey yapılarına göre aktiflik ve seçicilik özellikleri artırılmış olur [20,21].

2.1.1.3.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemdeki immobilizasyon temeli çoğunlukla van der Waals etkileşimine dayanmaktadır. Böylece katalizör kullanım sırasında kolayca reaksiyon ortamına sızabilecektir. Katalizör ve kullanılan katı desteğin hidrojen bağı oluşturacak şekilde modifiye edilmesiyle birlikte immobilize edilen katalizörün kararlılığı artırılabilir. Bu yöntemin en önemli avantajı, fonksiyonelleştirmeye gerek kalmadan doğrudan heterojenize katalizör hazırlanmasıdır [19].

2.1.1.3.3. Elektrostatik Etkileşim

Bu yöntemin temeli katalizör ile katı destek arasındaki iyonik etkileşimle immobilize edilmesine dayanır. Tek aşamadan oluşan ve oldukça kolay olan elektrostatik etkileşim yönteminde kullanılan katı destek anyonik veya katyonik olabilir ve zıt yüklü iyonik katalizörü adsorplar. Bu desteklerden en sık kullanılan, düzenli mezopor silikalar, zeolitler ve iyon değiştirici reçinelerdir [17,19].

2.1.1.3.4. Kapsülleme

Kapsülleme yöntemi, katalizör ve kullanılan destek arasında herhangi bir etkileşime gerek yoktur. Bu nedenle homojen katalizör kullanılan tepkime sürecine benzeyen tek yöntemdir. Diğer yöntemlerde katalizörde değişikliğe neden olabilir. Örneğin, kovalent bağlanma yönteminde ligandın fonksiyonelleştirilmesi, ligandın konfigürasyonunu etkileyebilir. Adsorpsiyon ve elektrostatik etkileşim yöntemlerinde de aynı durum söz konusu olabilir. Kapsülleme yönteminin en önemli noktası, tepkime sırasında çözelti içerisindeki katalizör kaybını önlemek amacıyla, katalizör boyutunun destek materyalin gözeneklerinden daha büyük olmasıdır. Kapsülleme immobilizasyon işlemi, katalizör katı desteğin gözeneklerine veya

etrafına tutturularak hazırlanabilir. Eğer katalizör katı desteğin gözeneklerine tutturulacaksa, desteğin belirlenen reaksiyon koşulları altında stabil olması gerekir. Fakat kullanılan katı destek maddelerin çoğu inert olma eğiliminde oldukları için genellikle bu durum sorun değildir. Katalizör eğer gözeneklerin etrafına tutturulursa, bu desteğin sentez koşullarına karşı kararlı olması gerekir. Dolayısıyla eğer katalizör az miktarda ve kolayca yapılabilirse gözenek içine, yapılması zor ancak kararlı ise katalizörün gözenek etrafına tutturulması gerekir. Sonuç olarak bunun için izlenen yol, katı destek ile katalizörün kimyasına bağlı olarak belirlenir [18].

Katalizörlerin immobilizasyon işlemleri farklı amaçlara yöneliktir. Bunların en önemlisi, kullanılan desteğin yapısına bağlı olarak filtrasyon veya santrifüj yoluyla katalizörün kolay ayrımı ve geri kazanımı ile yeniden kullanılabilirliğinin sağlanmasıdır. Katalizörlerde istenen yüksek aktivitenin sağlanabilmesi için yüzey alanı ve gözenek boyutu reaktan moleküllerine izin verecek büyüklükte olması gerekir. Bunun yanı sıra, kullanılan destek materyallerinin en önemli özellikleri, düzenli, inert, kimyasal, fiziksel ve ısı olarak kararlı, kontrollü ve etkin bir kapasiteye sahip olmalıdır [22].

2.1.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizörlerin hazırlanması birçok farklı aşama ya da temel işlemler içermektedir. Bu aşamalar hazırlanacak katalizörün türüne göre çeşitlilik göstermektedir. Katalizör hazırlama yöntemleri katalizörün ve destek maddede istenen özelliklere göre belirlenir.

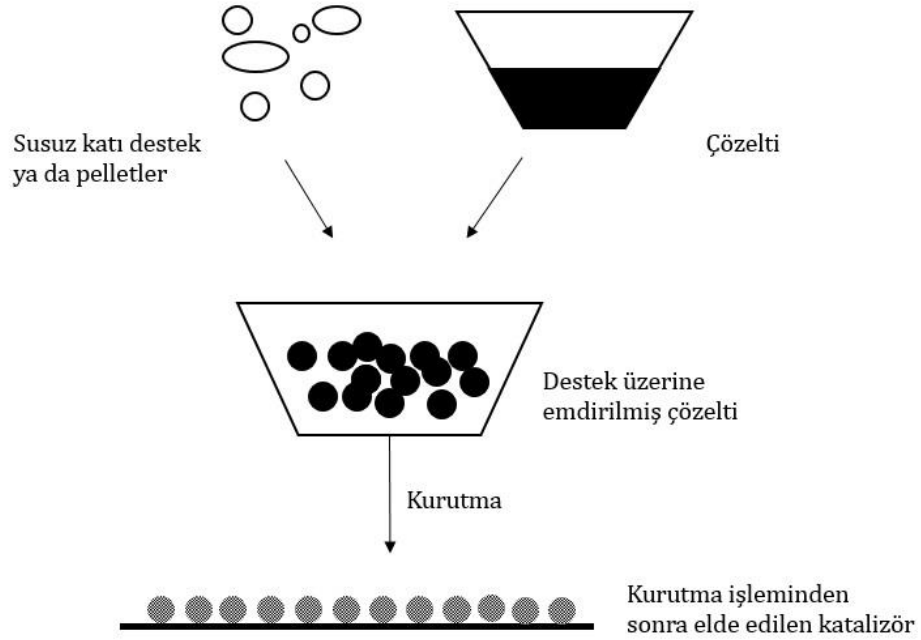
Heterojen veya heterojenize edilmiş katalizörlerin en yaygın alana sahip olan destekli katalizörler, özellikle rafineri ve kimyasal üretim yapan sanayilerde oldukça büyük ekonomik öneme sahiptir. Destekli katalizörler denilince akla gelen destek maddesi, genellikle inert katıların gözenek yüzeylerine uygulanmış az miktarda katalitik aktif maddelerin (özellikle metal ve metal kompleksleri) bulunduğu heterojen katalizörlerdir. Bu destekler, pelletler, halkalar, granüller veya toz gibi şekillerde bulunabilirler [10].

Katalizör hazırlama yöntemleri en yaygın olarak, emdirme, sol-jel yöntemi ve birlikte çöktürme olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir [23].

2.1.2.1. Emdirme Yöntemi

Emdirme yöntemi, katalizör hazırlama yöntemlerinin en basit ve en yaygın kullanılan yöntemidir. Bu yöntemde temel amaç destek maddesinin gözeneklerini mümkün olduğunca metal tuzları veya metal kompleks çözeltileriyle doldurmaktır. Çözelti miktarı katı desteği tamamen içene alacak şekilde ve gözenekleri dolduracak kadar olmalıdır.

Şekil 2.6’da verilen aşamalara göre, katalitik aktiflik gösteren metal tuzları veya metal kompleks çözeltisi gözenekleri dolduracak şekilde hazırlanır ve kuru katı destek materyaline eklendikten sonra süzülüp, kurutulur.

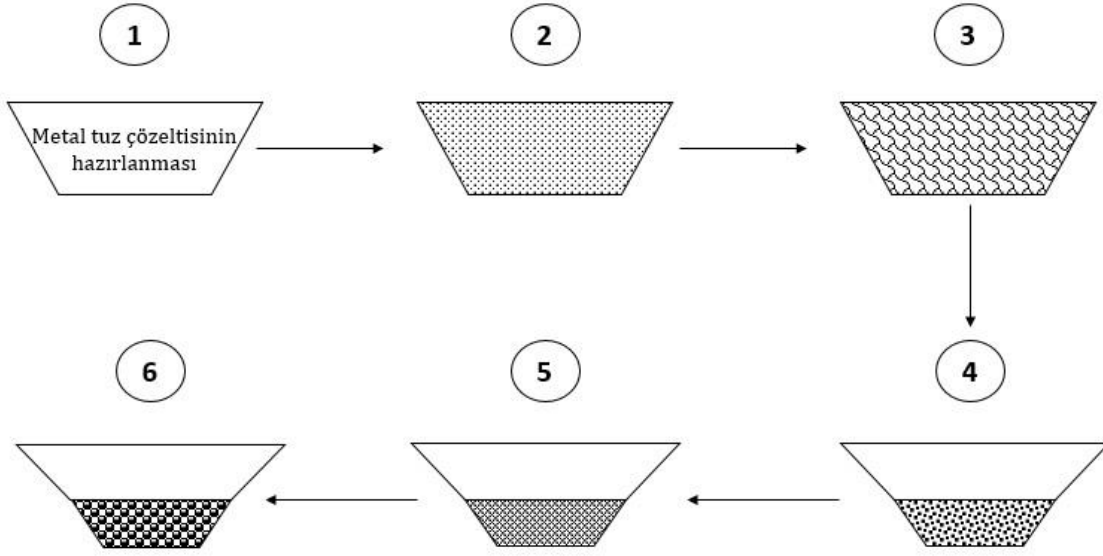


Şekil 2.6. Emdirme yönteminin hazırlanma aşamalarının şematik gösterimi.

Bu yöntemin diğer önemli adımı da kurutma işlemidir. Katalizörün hava, inert atmosfer, gaz ya da vakum ortamında 80-150 °C’ de kurutulması ile aktif maddenin katalizörün gözeneklerinde tutunmasını sağlar. Kurutma işlemi için kontrollü sıcaklık ve hız ayarları yapılmalıdır. Gaz akış hızı ve sıcaklığı ile belirlenen kurutma hızı gözeneklerdeki aktif maddenin depolanmasını etkiler [10].

2.1.2.2. Sol-Jel Yöntemi

Yüksek yüzey alanına sahip katalizör ve destek maddesi sentezlerinde kullanılan sol-jel yöntemi genel olarak altı basamaktan oluşur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Sol-jel yöntemi aşamalarının şematik gösterimi.

1. basamak; metal tuz çözeltisi hazırlanır,
2. basamak; pH ayarı yapıldıktan sonra, 10^{-3} mm çapında koloidal parçalar (sol) üretmek için kontrollü çöktürme işlemi yapılır,
3. basamak; aglomerasyon (küçük parçaların bir araya gelerek daha büyük parçalar oluşturması) ve jelleşme basamağıdır,
4. basamak; yıkama ve filtreleme işlemleridir,
5. basamak; kurutma işlemidir. Aglomerasyon sonucu jeldeki nemi uzaklaştırmak için kurutma işlemi uygulanır,
6. basamak; kalsinasyon işlemidir. Kurutmadan sonra gerçekleşen kalsinasyon işleminin amacı katalizördeki su veya çözücünün tamamen uzaklaştırmaktır [9,23].

2.1.2.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi iki ya da daha fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Metal tuzu-destek bulamacının pH'sı bazik çözeltilerle ayarlanır ve katalizör öncüsü hidroksit veya karbonat formunda gözeneklerde veya destek yüzeyine çöktürülür.

Çöktürme yöntemi ile destekli katalizör hazırlamada genellikle pellet ya da toz halindeki destek, tuz çözeltisine eklenir. Daha sonra bazik çözelti, tuzu-destek bulamacına damla damla eklenerek hızla karıştırılır. Yeterli bazik çözeltinin eklenmesi ile katalizör gözeneklerde çökeler veya katalizör desteğin iç yüzeyinde kimyasal bağlanma ile tutunur [10].

2.1.3. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri ve Katalitik Etkileri

Geçiş metalleri, periyodik cetvelde 2A ve 3A grupları arasında yer alan elementlerdir. Elektronik yapılarına bakıldığında geçiş metalleri d orbital elementleri diye adlandırılır. İç geçiş metalleri, f orbitalleri diye bilinen ve periyodik cetvelin en altından yer alan gruplardır. Çünkü geçiş metallerinde sırasıyla 3d, 4d ve 5d orbitalleri, iç geçiş metallerinde sırasıyla 4f ve 5f orbitallerini doldurmaya başlarlar [24].

Periyodik cetvelin büyük bir kısmını oluşturan geçiş metallerinin kısmen dolu olan d ve f orbitalleri, bu elementlere metalik özellik katar ve kolay bir biçimde kompleks oluşturabilirler. Bu bileşiklerin çoğu renklidir [24].

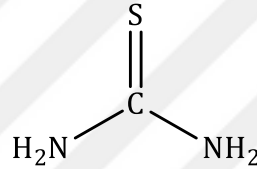
Her geçiş metal birden fazla değerlikte (yükseltgenme basamağı) bulunabildiğinden dolayı, geçiş metali iyonları bazı yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde katalitik etki gösterirler. Katalizde önemli bir diğer rol üstlenen kompleks iyon oluşumunda geçiş metalleri, merkeze bağlı olan ligandların tepkimelerde aktifleşmesini sağlayacak şekilde bağlanmalarına izin verir [6,11].

Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin katalizör varlığında düşmesinin nedeni, katalizör ile tepkimeye giren maddeler arasındaki etkileşimle yani bu maddelerin katalizörün yapısında bulunan metale koordine olmasındandır. Bu etkileşime metal-ligand etkileşimi diyebiliriz. Katalizleme olayında ligandın metalden ayrılma basamakları, bağ birleşmesi, bağ oluşumu ve bağların kırılmasının tamamı bir devirlik dönüşte tamamlanır. Her çevrim boyunca, katalizör çevirime katılmak için yeniden oluşur. Katalizörün etkili olabilmesi için, bu işlem yüzlerce kez tekrarlanır ve ürün oluşur [3].

2.2. Tiyöüre Bileşikleri

Koordinasyon bileşiklerinde ligand moleküllerinin büyük bir kısmını tiyöüre bileşikleri oluşturmaktadır. Tiyöüre türevi ligand ve komplekslerde değişen metallere ve substitue gruplara bağlı olarak çok sayıda yeni yapı elde edilebilmektedir. Bu özelliğin getirdiği en büyük avantaj ise çeşitli çözünürlük ve kararlılıkta ligand ve komplekslerin elde edilebilir olmasıdır [25].

Tiyöüre bileşikleri yapısında C, N ve S atomlarını bulunduran ve CSN_2H_4 genel formülüne sahip yapılarıdır (Şekil 2.8). Tiyöüreler sahip oldukları S ve N atomlarından dolayı hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiplerdir. Bu özelliklerinden dolayı tiyöüre bileşiklerinin çözücü içerisindeki davranışları değişmektedir. Tiyöürelerin kendi içinde oluşturduğu hidrojen bağlarının yanı sıra su ve karboksil grubu gibi yapısında elektronegatif atomlar bulunduran moleküller ile de etkileşime girerek protonlanma ve deprotonasyona uğrayarak reaksiyonlar üzerinde etkili olmaktadır [26].

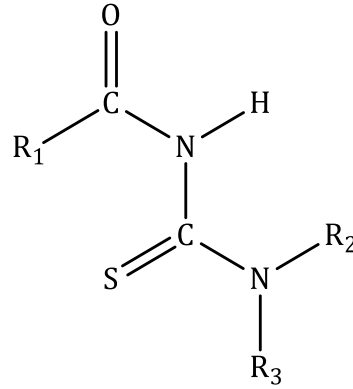


Şekil 2.8. Tiyöüre bileşiklerinin genel yapısı.

Tiyöüre bileşiklerinin sentezleri genel olarak, uygun bir primer ya da sekonder amin bileşiğinin amonyum/ potasyum izotiyosiyanatlarla uygun bir solvent ortamındaki reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Genellikle reaksiyon ortamında, etanol, benzen, dimetilformamid, eter, toluen, aseton ve tetrahidrofuran gibi solvent veya solvent karışımlarının tercih edildiği bilinmektedir [27-35]. Bu bileşiklerin olası reaksiyon mekanizması, tercih edilen amin bileşikleri ile izotiyosiyanatlar arasında doymamış bir karbona nükleofilik katılma esasına dayanmaktadır [36].

Metallerin sıvı-sıvı özütleme işlemlerinde bazı tiyöüre türevleri kullanılabilir. Çünkü istenen özütleme özelliğine sahip tiyöüre türevlerinin sentezi kolay ve maliyeti düşüktür. Tiyöüre türevleri, hidroliz ve yükseltgenmeye karşı dayanıklıdır, sulu ya da asidik çözeltilerdeki çözünürlükleri düşüktür, kompleksleri pH değerine bağlı olarak asidik çözeltilerde oluşur [36, 37].

Tiyöüre türevi ligandların ve komplekslerin özellikleri fonksiyonel gruplara (amin veya açil/aril) bağlı olarak değiştirilebilmektedir. Bu sayede R_1 , R_2 ve R_3 değişkenlerine bağlı olarak tiyöüre türevi ligandlar oldukça fazla sayıda türevlendirilebilirler (Şekil 2.9).

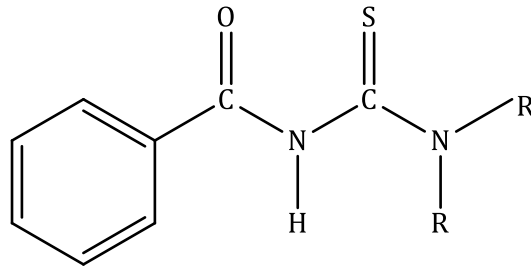


Şekil 2.9. Tiyöüre türevi ligandların genel yapısı.

Tiyöüre türevleri, kolay ve yüksek verimlerde [38] iki basamakta sentezlenebilmesi en önemli özelliklerinden birisidir. Tiyöüre türevleri ağır metaller için seçici özellik gösterirler ve elektron verme özelliği yüksek üç atoma (N, O ve S) sahiptir [39].

2.2.1. *N,N*-dialkil-*N'*benzoiltiyöüre (DABT) Bileşiklerinin Özellikleri

Tiyöüre ligandlarının türevlerinden biri olan *N,N*-dialkil-*N'*benzoiltiyöüre bileşiklerinin kolay sentezlenmesi ve yapılarında (Şekil 2.10) N, O ve S atomları bulunması ve birçok metale karşı seçicilik gösterdiklerinden dolayı, katalitik çalışmalarda sıkça kullanılan ligand türüdür.



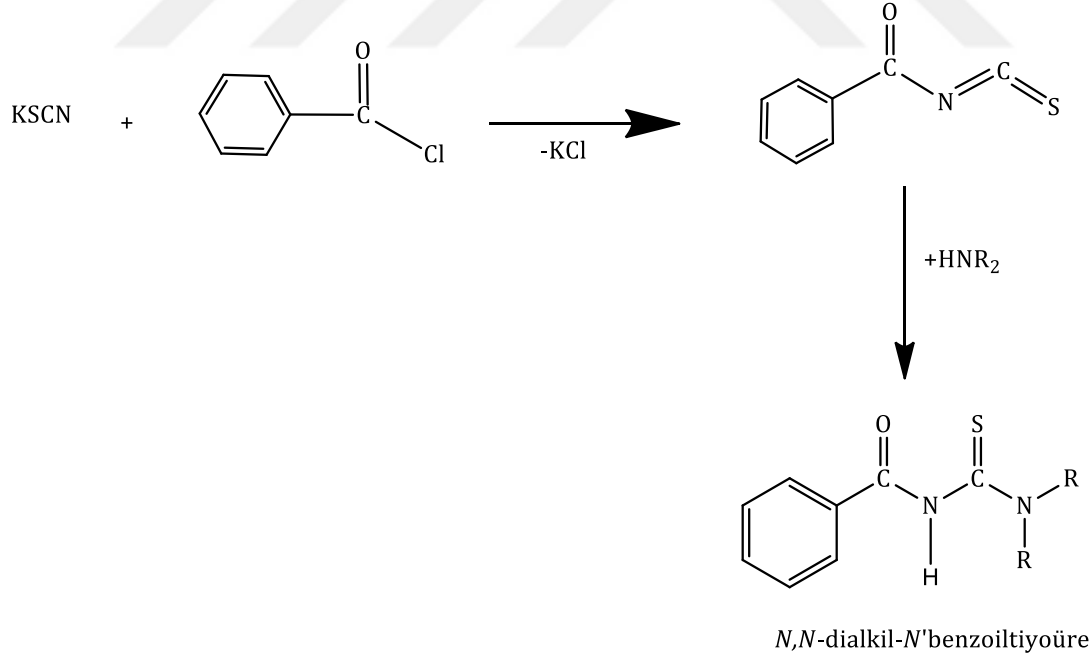
Şekil 2.10. *N,N*-dialkil-*N'*benzoiltiyöüre türevleri (R = Alkil grupları).

Tiyöüre türevi komplekslerin kararlılıklarını, elektron yoğunluğunu artırıcı ya da azaltıcı etki gösteren grupların (alkil ya da aril) bağlı olması etkilemektedir. Örneğin, moleküle bağlı alkil gruplarının sayısının artmasına bağlı olarak molekül içindeki elektron yoğunluğu artar, N-H bağının asidikliği azalır ve ligandla metal arasında bağ yapma eğilimi artar. Elektron yoğunluğunu artıran etkiler kararlılık sabitini de artırır ve kompleks oluşumunu daha düşük pH değerlerine kaydırır [39,40].

N,N-dialkil-*N'*benzoiltiyöüre ligandları geçiş metalleriyle kararlı ve nötral şelatlar oluşturmaktadır. Tiyöüre türevlerinin ligandları iki dişlidir ve oksijen ile kükürt atomları üzerinden metal atomunu koordine etmektedir. Tiyöüre türevleri; genellikle +2 yüklü metallerle kare düzlem (ML_2), +3 yüklü metallerle ise oktahedral (ML_3) yapıda kompleksler oluştururlar [40,41].

N,N-dialkil-*N'*benzoiltiyöürelerin yükseltgenme kararlılıkları yüksektir ve organik çözücülerdeki çözeltileri de havanın yükseltgeyici etkisine karşı dayanıklıdır. Komplekslerin, alkil zincirlerinin artmasına bağlı olarak kararlılıkları artmaktadır. Yapılarında azota bağlı substituentlerin bileşiklerin doğası, geometrisi ve redoks davranışları üzerinde küçükte olsa bir etkiye sahiptir. *N,N*-dialkil-*N'*benzoiltiyöüre türevlerinde, benzoil grubunun meta-, orto- ve para- konumundaki bir substituent, ligandın elektron dağılımını etkiler ve redoks davranışlarında büyük bir değişikliğe neden olur [40].

N,N-dialkil-*N'*benzoiltiyöürelerin genel sentez yöntemi; susuz asetondaki potasyumtiyosiyanat çözeltisine benzoilklorür eklenmesiyle oluşan benzoilizotiyosiyanat üzerine ikincil aminin damlatılarak ilave edilmesi sonucunda *N,N*-dialkil-*N'*benzoiltiyöüre türevleri sentezlenir (Şekil 2.11). Farklı amin ve alkil klorürlerin kullanılmasıyla çeşitli alkiltiyöüre türevleri sentezlenebilmektedir [39,41].



Şekil 2.11. *N,N*-dialkil-*N'*benzoiltiyöüre bileşiklerinin genel sentez yöntemi (R = Alkil grupları).

N,N-dialkil-*N'*benzoiltiyöüre türevi bileşikleri, antifungal [42,43], kemoterapik ajan [44], anti HIV virüsü [45] ve kimyasal tepkimelerde katalizör olarak [3] birçok alanda kullanılmaktadır.

2.3. Mezogözenekli Yapılar ve MCM Üyeleri

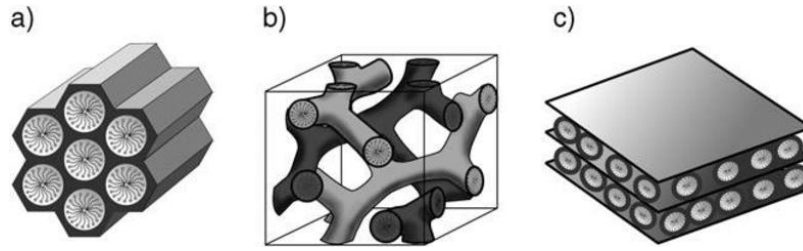
Gözenekli malzemeler, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) kurallarına göre gözenek boyutları (gözenek çapı) esas alınarak sınıflandırılır. Buna göre gözenekli malzemeler üç gruba ayrılır. Gözenek çapı 20 Å (2nm)'nin altında olanlar mikrogözenekli, gözenek çapı 20-500 Å (2-50 nm) arasında olanlar mezogözenekli, gözenek çapı 500 Å (50 nm)'den büyük olanlar ise makrogözenekli malzemeler olarak adlandırılır [46,47].

Mikro yapılardaki geniş iç yüzeyler, boşluklara moleküllerin ulaşmasına izin vermekte, bu sayede, katalitik aktiviteyi ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır [4]. Mikrogözenekli malzemeler sınıfının önemli üyelerinden olan zeolitler endüstriyel alanlarda geniş katalitik uygulamalara sahiptir. Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen bulunduran gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikrogözenekli kristal yapılardır. Bu malzemeler katalizör olarak kullanılacaksa eğer kimyasal etkilere ve ısıya karşı dayanıklı olmalıdır. Bu gereksinimleri karşılayacak oldukça kararlı zeolitlerin sentezi mümkün olmakla birlikte bu malzemelerin gözenek duvarlarının amorf olmaması kısıtlayıcı bir etkidir. Ayrıca proses molekülleri zeolitlerin gözenek çapından daha büyükse bu malzemelerin verimliliğinden söz edilemez [48-50].

Bu özelliklerden yola çıkılarak 1992 yılında “Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı” araştırmacıları mezogözenekli silika yapılı MCM ailesini sentezlemiştir [51]. Bu tarihten itibaren, bu yeni malzemelerin katalizör, katalizör öncü maddesi veya katalizör desteği olarak incelenmesi yönündeki çalışmalar artmaya devam etmiştir.

MCM ailesi gözenek boyutu 15 ile 100 Å (2-10 nm) aralığında ayarlanabilen, düzgün gözenek dağılımına ve 1000 m²/g üzerinde BET (Brunauer - Emmet - Teller) yüzey alanı değerine sahiptir. Mikrogözenekli malzemeler sınıfına olan üstünlüğü gözenek çapları daha büyük olduğu için sentez sırasında ya da sonrasında modifikasyon ile asidik veya bazik özelliklere sahip olabildikleri için daha geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca moleküler elek özelliği taşımaları, yüksek sıcaklıklarda (~900 °C) yapı kararlılıklarını korumaları, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları ve çok sayıda aktif bölge buldukları için birçok reaksiyonda kullanılabilir [52,53].

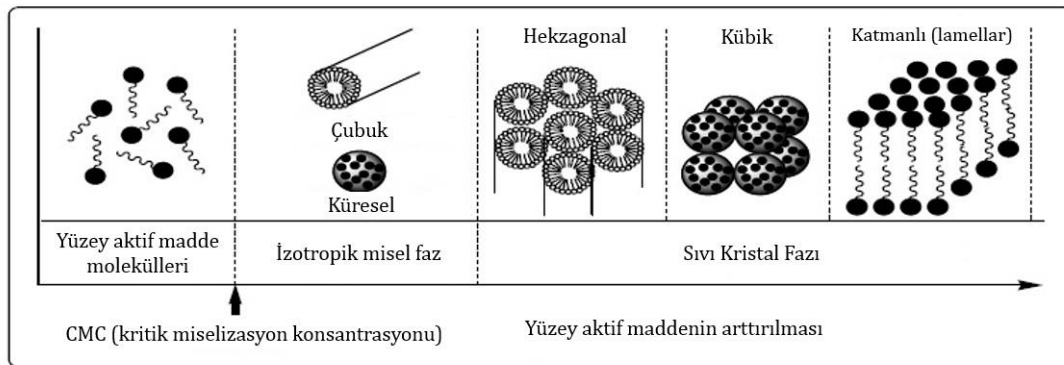
MCM ailesinin, MCM-41, MCM-48 ve MCM-50 olmak üzere üç ana üyesi vardır. MCM-41 tek boyutlu ve hekzagonal (altıgen) gözenek yapısına sahiptir (Şekil 2.12). M41S ailesinden olan MCM-48 üç boyutlu ve kübik gözenek yapısına sahip, MCM-50 ise yüksek sıcaklıkta kararsız ve tabakalı (lamelar) bir gözenek yapısına sahiptir [54].



Şekil 2.12. MCM ailesi üyeleri; a) hegzagonal yapıda olan MCM-41, b) kübik yapıda olan MCM-48, c) tabakalı yapıda olan MCM-50 [54].

MCM malzemelerinin sentezinde dört ana madde kullanılmaktadır. Bunlar yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör olarak kullanılan asit veya bazlardır. Genel olarak silika kaynağı olarak tetraortosilikat (TEOS), sodyum silikat ve fumed silikat kullanılmaktadır [55-62]. Yüzey aktif madde kaynağı olarak setiltrimetilamonyumbromür (CTMABr), setiltrimetilamonyumklorür (CTMACl) ve N-hekzadesiltrimetil-amonyumbromür olarak sıralanabilir [63-70]. Sodyum hidroksit (NaOH), amonyak çözeltisi ve sülfirik asit ise katalizör olarak kullanılan asit ve bazlar arasındadır [71-74].

MCM-41, MCM-48 ve MCM-50 mezogözenekli yapıların birbirinden farklı olmasının nedeni sentez çözeltisindeki yüzey aktif madde ve silikat oranıdır. Gözenekli malzemelerin yapısal fazı (Şekil 2.13), yüzey aktif madde moleküllerinin artan konsantrasyona bağlı olarak değişken yapıya sahip aktif bileşen olmalarına dayanır.



Şekil 2.13. Yüzey aktif madde oranının artmasına bağlı olarak oluşan yapılar [75].

Düşük konsantrasyonlarda, yüzey aktif madde molekülleri, enerjisel olarak monomoleküller haldedir. Artan konsantrasyonla birlikte yüzey aktif madde molekülleri sistemin entropisini azaltmak için miseller oluşturmak üzere bir araya gelirler. İlk konsantrasyon eşliğinin altında, monomoleküller kritik miselizasyon konsantrasyonu (CMC) olarak adlandırılan izotropik miseller oluşturmak üzere toplanır. Sıvı hidrokarbon olan misel

çekirdeğinde, hareket serbestliği daha fazladır ve dolayısıyla hidrokarbon kuyruklarıyla birlikte entropi de artar. Yüzey aktif moleküllerin yüzey veya ara yüzey gerilimini azaltması kabileyetinin doğrudan CMC ile ilişkisi olduğu düşünülmektedir. Konsantrasyon artmaya devam ederken, altıgen faz yapıları bir araya gelerek bir dizi oluştururlar. Kübik yapılar ise çubuk şeklinli yığınların iç içe geçmiş ve dallanmış ağlarından oluşmaktadır. Konsantrasyon arttıkça katmanlı (lamellar) yapı fazı oluşması için karşılıklı bitişik paralel silindirler birleşmektedir [75].

Bunlara ek olarak faz oluşumu, yüzey aktif maddenin konsantrasyonu ile birlikte aynı zamanda, pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, çözücü ve diğer katkı maddeler gibi parametrelere de bağlıdır.

2.3.1. MCM 41

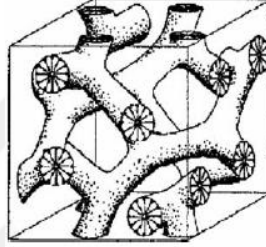
MCM-41 tek boyutlu hegzagonal yapıya sahip ve dar gözenek boyutlu mezogözenekli bir yapıdır. Ayarlanabilen yüzey alanı $900-1000 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek boyutları $1,5-2 \text{ nm}$ aralığında ve gözenek hacmi $0,6-0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ aralığında değişen MCM-41'in seçicilik, ısı ve mekanik kararlılık gibi özellikleri mezogözenekli malzemelerin en önemli özellikleri arasındadır. Bu malzemeler düzensiz ve amorf olmasına rağmen; içerisindeki kanallar düzenli olarak sıralanmış ve gözenek çapları dar boyutta dağılmıştır [4,75].



Şekil 2.14. MCM-41 için önerilen moleküler yapısı [4].

2.3.2. MCM-48

MCM-48 üç boyutlu kübik yapıya sahip ve MCM-41'e göre daha geniş gözenek boyutuna sahip mezogözenekli bir yapıdır. MCM-48'in, yüzey alanı 900-1600 m²/g civarında, gözenek boyutları 2-3 nm aralığında ve gözenek hacmi 0,7-0,9 cm³/g aralığında değişmektedir [76,77]. MCM-48'in gözenek hacmi ve yapısının geniş olmasından dolayı MCM-41'e göre daha sık kullanılması tercih edilmektedir. MCM-48'in büyük ölçüde birbiri içine geçmiş ve dallanmış gözenek yapısına sahip olmasına rağmen, MCM-41 tek yönlü gözeneklerin altıgen dizilişiyile oluşmaktadır. Bu özelliğinden dolayı katalizör uygulamalarında MCM-41'den daha çok tercih edilmektedir [4].



Şekil 2.15. MCM-48 için önerilen moleküler yapısı [51].

2.3.3. MCM-50

MCM ailesinin üçüncü üyesi olan MCM-50 katmanlı (lamellar) bir yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklık değerlerinde kararsız bir yapıya sahip olduğundan dolayı katalizör çalışmalarında tercih edilen bir malzeme değildir [53].



Şekil 2.16. MCM-50'in önerilen moleküler yapısı [53].

2.4. Literatür Araştırması

Abrokwah ve ark. [78] yüksek yüzey alanına sahip M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn ve Sn) nanokatalizörlerini direkt hidrotermal sentez yöntemine göre üretmişlerdir. Kütlece %10 farklı metal içeren M-MCM-41 nanokatalizörler metanolün buhar dönüşümünde kullanılarak katalitik aktivitelerini ve seçiciliklerini incelemiştir. Katalitik aktivite ve seçicilik açısından en iyi performansı Cu-MCM-41 katalizörünün verdiğini görmüşlerdir. Metanolün dönüşümünde farklı metal içeren katalizörlerin reaktivitelerini belirlenerek ve sırasıyla Cu-MCM-41 > Pd-MCM-41 > Sn-MCM-41 > Ni-MCM-41 ~ Zn-MCM-41 > Co-MCM-41 olarak kıyaslamışlardır.

Lim ve ark. [79] tek duvarlı karbon nanotüplerin üretiminde katalitik şablon olarak kullanılmak üzere Co-MCM-41 katalizörünü sentezlemişler ve karakterizasyonunu çalışmışlardır. Co-MCM-41 katalizörleri hidrotermal yöntemle farklı karbon zincir uzunluğunda alkil şablonlar (yüzey aktif madde) $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr; n: 10, 12, 14, 16 \text{ ve } 18]$ kullanılarak üretmişlerdir. Buna bağlı olarak gözenek boyutunu ve gözenek hacmini tamamen kontrol edebilmişlerdir. Co-MCM-41 katalizörleri, kütlece % 4 karbon yüklemesiyle tek duvarlı karbon nanotüplerin seçiciliğini %90'nın üzerine çıkardığını tespit etmişlerdir.

Parvulescu ve ark. [80] tarafından yapılan çalışmada, vanadyum ile modifiye edilmiş mezogözenekli katalizörler, farklı sentez koşullarında doğrudan hidrotermal sentez ve emdirme yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Farklı jel kompozisyonlarından hegzagonal ve kübik mezoyapılar elde etmişlerdir. Sentez sırasında tetraetilortosilikat (TEOS), sodyum silikat gibi farklı silisyum kaynakları kullanılmıştır. Hazırlanan tüm V-MCM-41 katalizörleri hidrojen peroksitin varlığında aromatik hidrokarbonların (stiren ve benzen) ve alkollerin (hekzanol, siklohekzanol ve 1,3-hekzadiol) oksidasyonunda test edilmiştir. V-MCM-41 katalizörlerinin, alkollerin oksidasyonunda düşük aktivite gösterirken stiren ve benzenin oksidasyonunda yüksek aktivite ve seçimlilik gösterdiği belirlenmiştir.

Yao ve ark. [81] siklohekzanın sıvı faz oksidasyonu için doğrudan hidrotermal yöntemle Ce-MCM-41 katalizörü sentezlemişlerdir. Sentez aşamasında silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS), yüzey aktif madde olarak ise setiltrimetilamonyum bromid (CTMABr) kullanmışlardır. Karakterizasyon çalışmaları N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, UV-Vis ve FT-IR analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite çalışmalarının sonucuna göre siklohekzanın sıvı faz oksidasyonu için Ce-MCM-41 (94,6%) katalizörünün, Co-MCM-41 (8,1%) ve Fe-MCM-41 (58,4%) katalizörlerine göre yüksek dönüşüm ve seçicilik gösterirken sadece MCM-41 mezogözenekli yapı kullanıldığında herhangi bir dönüşüm ve seçicilik göstermediğini tespit etmişlerdir.

Gleizes ve ark. [82], yaptıkları bir çalışmada yaş emdirme (WI) ve kimyasal buhar infiltrasyonu (CVI) yöntemiyle MCM-41 mezogözenekli Eu katkılı ışıltar malzeme üretmişlerdir.

Elde ettikleri sonuçlara göre, MCM-41 BET yüzey alanı 1000 m²/g olarak bulunmuştur. Yaş emdirme ve kimyasal buhar infiltrasyonu metoduyla elde ettikleri Eu ışıldar mazlemelerin BET yüzey alanları sırasıyla; 810 m²/g ve 587 m²/g'a düşmüştür. Ancak yaş emdirme yöntemiyle elde ettikleri Eu katkılı MCM-41 ışıldar maddenin daha yüksek verimde ışıldama ve termal stabiliteye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Gogoi ve ark. [83] yaptıkları bir çalışmada, mezogözenekli MCM-48'e farklı çözücülerle sentezlediği tetrabütülamonyum tribromid bileşiğini emdirme yöntemiyle katkılayıp, oksidasyon tepkimelerinde katalitik etkinliklerini incelemiştir. Elde ettiği adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçlarına göre; IUPAC 5. Tip izotermine uyduğunu ve tetrabütülamonyum tribromid katkılı MCM-48'lerin BET yüzey alanları 1600 m²/g'dan 1000-1300 m²/g 'a kadar düştüğünü rapor etmiştir. Oksidasyon tepkimesi için altı saat sonunda elde ettiği sonuçlara göre ise emdirme yöntemiyle tetrabütülamonyum tribromid destekli MCM-48 örneklerinin, %80-90 arasında katalitik etkinlik gösterdiğini belirtmişlerdir.

Jang ve ark. [84]. Yaptıkları bir çalışmada Pt emdirilmiş MCM-41 ve MCM-48 katalizlerinin NO_x reaksiyonlarında katalitik etkinliklerini incelemiştir. Her iki katalizörde indirgeme reaktifi (propilen) yanmasıyla 250 °C'de NO azalması meydana gelmiştir. Dönüşüm Pt-MCM-41 katalizörü varlığında 300 °C'de maksimum (%60) seviyesine ulaşmıştır. Ancak Pt-MCM-48 katalizör varlığında herhangi bir dönüşüm düşüşü olmadan 550 °C'de sıcaklıkta tutulmuştur. Ayrıca Pt-MCM-41 katalizörü varlığında NO_x tepkimelerinin, indirgeme maddesinin kısmi oksidasyonu ile sonuçlanmıştır. Ancak Pt-MCM-48 katalizörü varlığında oluşan NCO ve C_xH_yO_z ara ürünlerinin üretimiyle tamamen oksidasyon ve indirgenme olduğu görülmüştür.

Meng ve ark. [85] yaptıkları bir çalışmada emdirme yöntemiyle mezogözenekli MCM-48'e farklı oranlarda Eu katkılayıp ışıldar özelliklerinin yüksek verimde gerçekleşmesini incelemiştir. Elde ettikleri sonuca göre MCM-48'in BET yüzey alanı 1488 m²/g'dan, katkıladıkları farklı oranlardaki Eu maddelerine göre bu değer düşüğünü rapor etmişlerdir. Eu katkılı MCM-48 maddelerinin IR spektrumunda Si-O ve O-H bandları ve Eu içeren bileşiklerin 1650-1240 cm⁻¹ arasında görülen sinyali ise emdirme yöntemiyle Eu katkılı MCM-48 sentezini başarıyla gerçekleştirdiklerini rapor etmişlerdir.

Pouretedal ve Ahmadi [86] yaptıkları bir çalışmada, emdirme yöntemiyle Ce katkılı MCM-48 materyalinin foto-aktivitesini (Kongo kırmızısının bozulma derecesi) incelemiştir. Elde ettikleri sonuca göre MCM-48 yüzey alanı 895 m²/g'dan 680.9 m²/g'a düşmüştür. Gözenek hacmi 0.850 cm³/g'dan 0.398 cm³/g'a ve gözenek boyutu ise 2.23 nm'den 1.64 nm'ye düştüğünü rapor etmişlerdir. Foto-aktivite çalışmalarında Ce katkılı MCM-48 yapısının % 93.1 oranında etkinlik gösterdiğini belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Aseton (C_3H_6O), Merck firmasından % 99.8 saflıkta temin edilmiştir. Çözücü olarak kullanılmıştır.

Etil alkol (C_2H_5OH), Merck firmasından % 99.8 saflıkta temin edilmiştir. Çözücü olarak kullanılmıştır.

$CuCl_2$, Merck firmasından % 99 saflıkta temin edilmiştir. Komplekslerin sentezinde kullanılmıştır.

$NiCl_2$, Merck firmasından % 99 saflıkta temin edilmiştir. Komplekslerin sentezinde kullanılmıştır.

Dietilamin ($C_4H_{11}N$), Merck firmasından % 99.8 saflıkta temin edilmiştir. Ligand sentezinde kullanılmıştır.

Dimetilamin (C_2H_7N), Merck firmasından % 40 saflıkta temin edilmiştir. Ligand sentezinde kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit (HCl), Merck firmasından % 37 saflıkta temin edilmiştir. pH ayarlaması için kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit (NaOH), Merck firmasından temin edilmiştir. pH ayarlaması için kullanılmıştır.

2-klorobenzoil klorür ($C_7H_4Cl_2$), Merck firmasından % 99.8 saflıkta temin edilmiştir. Ligand sentezinde kullanılmıştır.

4-klorobenzoil klorür ($C_7H_4Cl_2$), Merck firmasından % 99.8 saflıkta temin edilmiştir. Ligand sentezinde kullanılmıştır.

Potasyumtiyosiyanyür (KSCN), Merck firmasından temin edilmiştir. Ligand sentezinde kullanılmıştır.

Tetraortosilikat (TEOS), Merck firmasından temin edilmiştir. MCM-48 sentezinde kullanılmıştır.

Hekzadesiltrimetilamonyumbromit (CTAB), Merck firmasından temin edilmiştir. MCM-48 sentezinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

¹H ve ¹³C- NMR, Ligand ve komplekslerin yapıları BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN (AVANCE III 400 MHz NaNoBay FT-NMR) marka cihaz ile aydınlatılmıştır.

FT-IR, Sentezlenen maddelerdeki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Perkin Elmer Frontier marka cihaz kullanılmıştır. Ölçümler 400-4000 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir.

XRD Analizleri, BRUKER AXS D8 ADVANCE MODEL X-Işını Toz Difraktometresi (XRD) cihazı ile mezogözeneklerin yapılarının aydınlatılması için kullanıldı.

SEM-EDX Analizi, Yüzey analizleri için QUANTA 400F Field Emission SEM marka cihaz kullanılmıştır.

BET Analizi, QUANTACHROME marka NOVA TOUCH LX4 model cihaz gözenek boyutlarının analizi için kullanılmıştır.

GC Analiz, AGILENT marka AGILENT 5975 C AGILENT 7890A GC AGILENT 7697A model cihaz kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

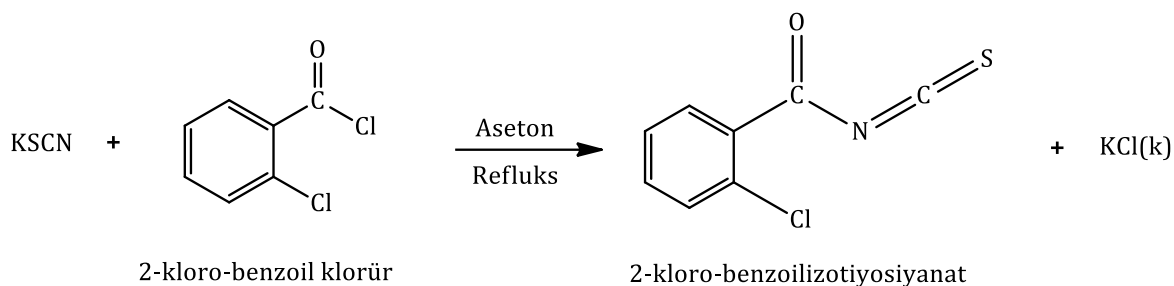
3.2.1. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre (DABT) Türevi Bileşiklerin Sentezi

DABT türevlerinin sentezi literatürde verilen yöntemle göre gerçekleştirilmiştir [87].

3.2.1.1. N,N-dimetil-N'-(2-klorobenzoil)tiyöüre Bileşiğinin Sentezi (2K-DMBT)

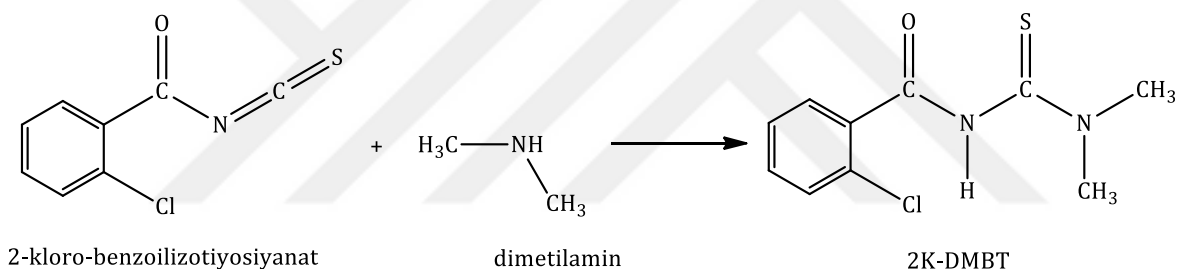
2K-DMBT ligandı sentezlenirken şu yol izlendi:

İlk olarak KSCN bileşiği 1 gece boyunca vakumlu etüvde 80 °C'de bekletilerek kurutuldu. Daha sonra 2.429 g KSCN, 70 mL susuz aseton içerisinde 40 °C'de geri soğutucu altında reflüks edilerek çözüldü. Isıtma durdurulduktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığında KSCN'in aseton içerisindeki çözeltisi üzerine, 3.246 mL 2-kloro-benzoilklorür 10 mL aseton içerisinde çözümlenerek damla/dakika olacak şekilde ilave edildi. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, tepkime sonunda ortamda çöken KCl bileşiği, su pompasına bağlı nuçe erleni ve buchner hunisi yardımıyla süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı.



Şekil 3.1. 2-kloro-benzoilzotiyosiyanatın sentezi.

Elde edilen sarı renkli 2-kloro-benzoilzotiyosiyanat süzüntüsü üzerine, oda sıcaklığında 3.14 mL dimetil amin 10 mL aseton içerisinde çözülerek damla damla ilave edildi. Çözelti yaklaşık üç saat boyunca karıştırılmada devam edildi. Süre sonunda reaksiyon balonundaki karışım 500 mL soğuk 1 M HCl çözeltisi üzerine hızlıca döküldü. Sonuç olarak tepkime ürünü olan 2K-DMBT ligandı Şekil 3.2’de gösterilen tepkimeye uygun olarak kabın dibine çöktü.



Şekil 3.2. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ligandı sentez tepkimesi (2K-DMBT).

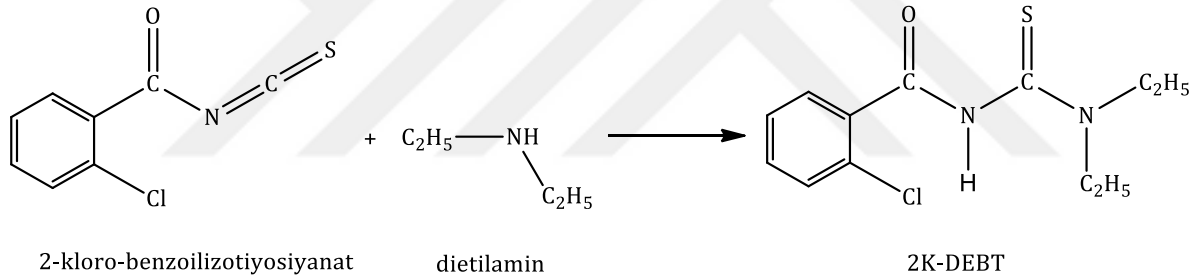
Süzme işlemi yapılarak ligand sulu fazdan ayrıldı. Sarı-beyaz renkte ayrılan ligand diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve beyaz renkli 2K-DMBT kristalleri saf olarak elde edildi. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C’ de kurutuldu. Verim %86. Beyaz. Kimyasal Formül: C₁₀H₁₁ClN₂OS. Molekül Ağırlığı: 247.73 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 49.48; H, 4.57; Cl, 14.61; N, 11.54; O, 6.59; S, 13.21. Bulunan (%):C, 49.44; H, 4.55; Cl, 14.60; N, 11.53; O, 6.57; S, 13.20. FT-IR (cm⁻¹): ν(N-H) 3165, ν(=C-H) 3010, ν(C-H) 2924, ν(C=O) 1713, ν(C=S) 1126, ν(C-Cl) 753. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 8.52 (s, 1H), 7.67-7.65 (m, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.38 (ddd, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.33 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ ppm: 179.11 (C=S), 162.30 (C=O), 133.54 (C-Cl), 132.44 (C-Cq), 131.21 (CH), 130.61 (CH), 130.27 (CH), 127.29 (CH), 44.22 (CH₃), 43.34 (CH₃).

3.2.1.2. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Bileşiğinin (2K-DEBT)

2K-DEBT ligandı sentezlenirken şu yol izlendi:

2K-DEBT ligandı sentezlenirken, 2K-DMBT ligandının sentez aşamaları izlendi. Susuz olan 2.235 g KSCN, 70 mL susuz aseton içerisinde 40 °C'de geri soğutucu altında refluks edilerek çözüldü. Isıtma durdurulduktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığında KSCN'ın aseton içerisindeki çözeltisi üzerine, 2.987 mL 2-kloro-benzoilchlorür 10 mL aseton içerisinde çözülerek damla/dakika olacak şekilde ilave edildi. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, tepkime sonunda ortamda çöken KCl bileşiği, su trompuna bağlı nuçe erleni ve buchner hunisi yardımıyla süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı.

Elde edilen sarı renkli 2-kloro-benzoilizotiyosiyanat süzüntüsü üzerine, oda sıcaklığında 2.466 mL dietil amin 10 mL aseton içerisinde çözülerek damla damla ilave edildi. Çözelti yaklaşık üç saat boyunca karıştırılmada devam edildi. Süre sonunda reaksiyon balonundaki karışım 500 mL soğuk 1 M HCl çözeltisi üzerine hızlıca döküldü. Sonuç olarak tepkime ürünü olan 2K-DEBT ligandı Şekil 3.3'de gösterilen tepkimeye uygun olarak kabın dibine çöktü.



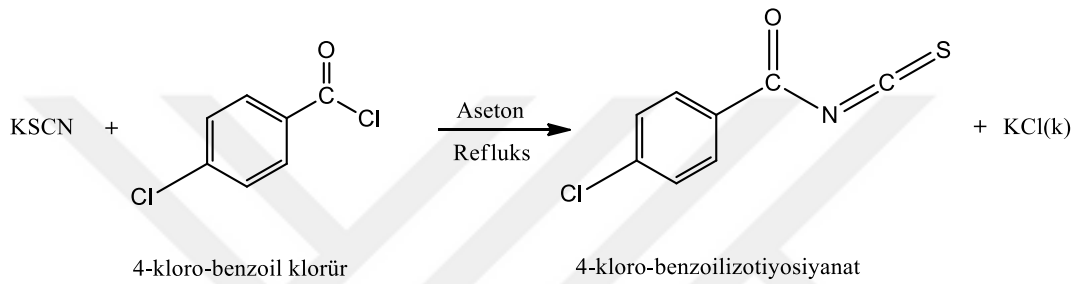
Şekil 3.3. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ligandı sentez tepkimesi (2K-DEBT).

Süzme işlemi yapılarak ligand sulu fazdan ayrıldı. Açık sarı renkte ayrılan ligand diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve beyaz renkli 2K-DEBT kristalleri saf olarak elde edildi. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %84. Beyaz. Kimyasal formül: C₁₂H₁₅ClN₂OS. Molekül Ağırlığı: 270.78 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 53.23; H, 5.58; Cl, 13.09; N, 10.35; O, 5.91; S, 11.84. Bulunan (%):C, 53.22; H, 5.58; Cl, 13.08; N, 10.36; O, 5.92; S, 11.84. FT-IR (cm⁻¹): ν(N-H) 3238, ν(C-H) 3060, ν(C-H) 2965, ν(C=O) 1654, ν(C=S) 1224, ν(C-Cl) 751. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 8.43 (s, 1H), 7.69-7.62 (m, 2H), 7.43-7.36 (m, 2H), 3.99-3.68 (d, J= 121.8 Hz, 4H), 1.36-1.32 (t, J= 6.9 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ ppm: 178.51 (C=S), 163.01 (C=O), 133.75 (C-Cl), 132.28 (C-Cq), 131.17 (CH), 130.53 (CH), 130.24 (CH), 127.25 (CH), 48.05 (CH₂), 47.89 (CH₂), 13.28 (CH₃), 11.43 (CH₃).

3.2.1.3. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Bileşiğinin Sentezi (4K-DMBT)

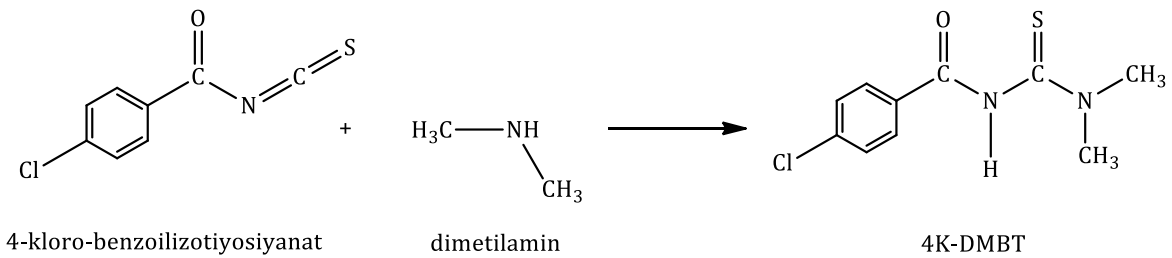
4K-DMBT ligandı sentezlenirken şu yol izlendi:

Susuz olan 2.429 g KSCN, 70 mL susuz aseton içerisinde 40 °C'de geri soğutucu altında reflüks edilerek çözüldü. Isıtma durdurulduktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığında KSCN'ın aseton içerisindeki çözeltisi üzerine, 3.246 mL 4-kloro-benzoilklorür 10 mL aseton içerisinde çözülerek damla/dakika olacak şekilde ilave edildi. Şekil 3.4'de gösterildiği gibi, tepkime sonunda ortamda çöken KCl bileşiği, su trompuna bağlı nuçe erleni ve buchner hunisi yardımıyla süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı.



Şekil 3.4. 4-kloro-benzoilizotiyosiyanatın sentezi.

Elde edilen sarı renkli 4-kloro-benzoilizotiyosiyanat süzüntüsü üzerine, oda sıcaklığında 3.14 mL dimetil amin 10 mL aseton içerisinde çözülerek damla damla ilave edildi. Çözelti yaklaşık üç saat boyunca karıştırılmada devam edildi. Süre sonunda reaksiyon balonundaki karışım 500 mL soğuk 1 M HCl çözeltisi üzerine hızlıca döküldü. Sonuç olarak tepkime ürünü olan 4K-DMBT ligandı Şekil 3.5'de gösterilen tepkimeye uygun olarak kabın dibine çöktü.



Şekil 3.5. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ligandı sentez tepkimesi (4K-DMBT).

Süzme işlemi yapılarak ligand sulu fazdan ayrıldı. Sarı-beyaz renkte ayrılan ligand diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve beyaz renkli 2K-DMBT kristalleri saf olarak elde edildi. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %82. Beyaz. Kimyasal Formül: C₁₀H₁₁ClN₂OS. Molekül Ağırlığı: 247.73 g/mol.

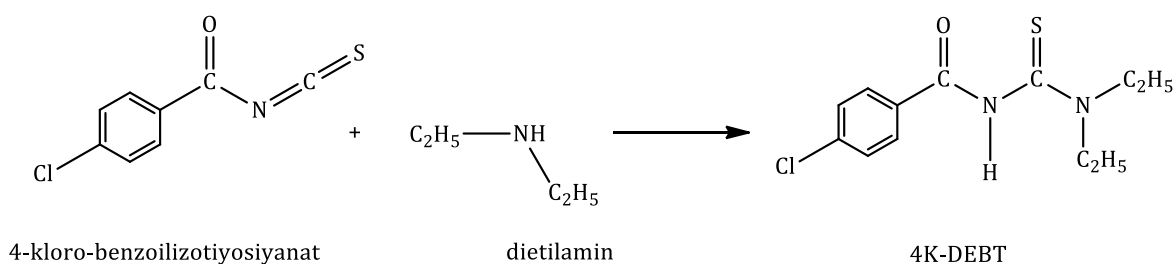
Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 49.48; H, 4.57; Cl, 14.61; N, 11.54; O, 6.59; S, 13.21. Bulunan (%):C, 49.44; H, 4.55; Cl, 14.60; N, 11.53; O, 6.57; S, 13.20. FT-IR (cm⁻¹): ν (N-H) 3210 ν (=C-H) 3087, ν (C-H) 2928, ν (C=O) 1697, ν (C=S) 1238, ν (C-Cl) 749. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 8.73 (s, 1H), 7.82-7.75 (m, 2H), 7.48-7.41 (m, 2H), 3.50 (s, 3H), 3.24 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ ppm: 176.96 (C=S), 162.53 (C=O), 139.46 (C-Cl), 130.84 (C-Cq), 129.38 (CH), 129.17 (CH), 44.30 (CH₃), 43.08 (CH₃).

3.2.1.4. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Bileşiğinin Sentezi (4K-DEBT)

4K-DEBT ligandı sentezlenirken şu yol izlendi:

4K-DEBT ligandı sentezlenirken, 4K-DMBT ligandının sentez aşamaları izlendi. Susuz olan 2.235 g KSCN, 70 mL susuz aseton içerisinde 40 °C'de geri soğutucu altında refluks edilerek çözüldü. Isıtma durdurulduktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığında KSCN'ın aseton içerisindeki çözeltisi üzerine, 2.987 mL 4-kloro-benzoilklorür 10 mL aseton içerisinde çözümlenerek damla/dakika olacak şekilde ilave edildi. Şekil 3.4'de gösterildiği gibi, tepkime sonunda ortamda çöken KCl bileşiği, su trompuna bağlı nuçe erleni ve buchner hunisi yardımıyla süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı.

Elde edilen sarı renkli 4-kloro-benzoilizotiyosiyanat süzüntüsü üzerine, oda sıcaklığında 2.466 mL dietyl amin 10 mL aseton içerisinde çözümlenerek damla damla ilave edildi. Çözelti yaklaşık üç saat boyunca karıştırılmada devam edildi. Süre sonunda reaksiyon balonundaki karışım 500 mL soğuk 1 M HCl çözeltisi üzerine hızlıca döküldü. Sonuç olarak tepkime ürünü olan 4K-DEBT ligandı Şekil 3.6'de gösterilen tepkimeye uygun olarak kabın dibine çöktü.



Şekil 3.6. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ligandı sentez tepkimesi (4K-DEBT).

Süzme işlemi yapılarak ligand sulu fazdan ayrıldı. Açık sarı renkte ayrılan ligand diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve beyaz renkli 4K-DEBT kristalleri saf olarak elde edildi. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %88. Beyaz. Kimyasal formül: C₁₂H₁₅ClN₂OS. Molekül Ağırlığı: 270.78 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 53.23; H, 5.58; Cl, 13.09; N, 10.35; O, 5.91; S, 11.84.

Bulunan (%):C, 53.22; H, 5.58; Cl, 13.08; N, 10.36; O, 5.92; S, 11.84. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3279, $\nu(\text{C-H})$ 3060, $\nu(\text{C-H})$ 2974, $\nu(\text{C=O})$ 1645, $\nu(\text{C=S})$ 1233, $\nu(\text{C-Cl})$ 756. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ ppm: 8.49 (s, 1H), 7.77 (t, $J=10.1$ Hz, 2H), 7.48-7.39 (m, 2H), 4.01 (s, 2H), 3.59 (s, 2H), 1.45-1.18 (m, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 179.20 (C=S), 162.91 (C=O), 139.31 (C-Cl), 131.30 (C-Cq), 129.32 (CH), 129.11 (CH), 128.89 (CH), 128.81 (CH), 47.83 (CH_2), 47.73 (CH_2), 13.26 (CH_3), 11.48 (CH_3).

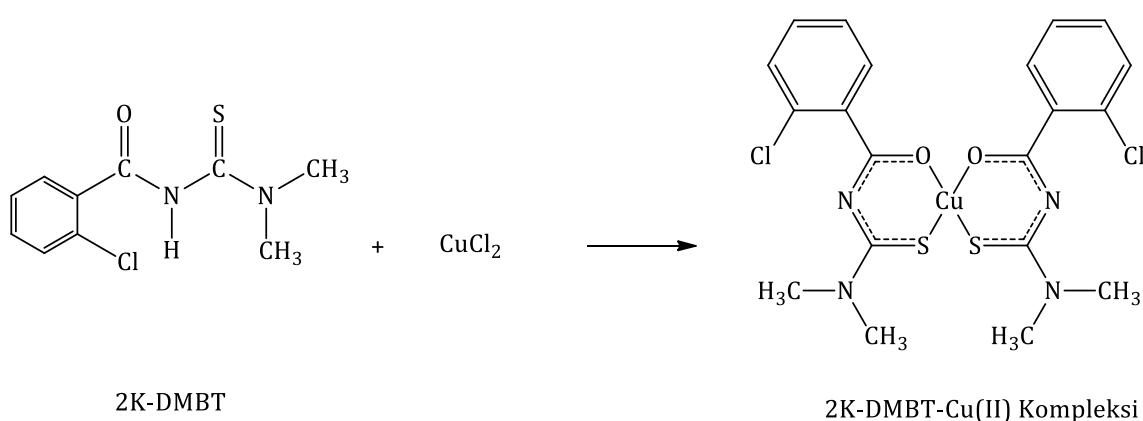
3.2.2. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre (DABT) Türevi Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezi

DABT türevi bileşiklerin bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri literatüre göre sentezlenmiştir [87,88].

3.2.2.1. Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi

3.2.2.1.1. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyöüre Cu(II) Kompleksi (2K-DMBT-Cu(II))

2K-DMBT-Cu(II) sentezi için (Şekil 3.7), 2 mol (0.888 g) *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyöüre (2K-DEBT) ligandı 20 mL etanolde çözüldü. Daha sonra 1 mol (0.245 g) CuCl_2 metal tuzu 10 mL distile suda çözümlenerek ligand çözeltisine eklendi. Oluşan çözeltinin pH derecesini 5.5'e ayarlamak için 1 M HCl ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak metal komplekslerinin çökmesi sağlandı.

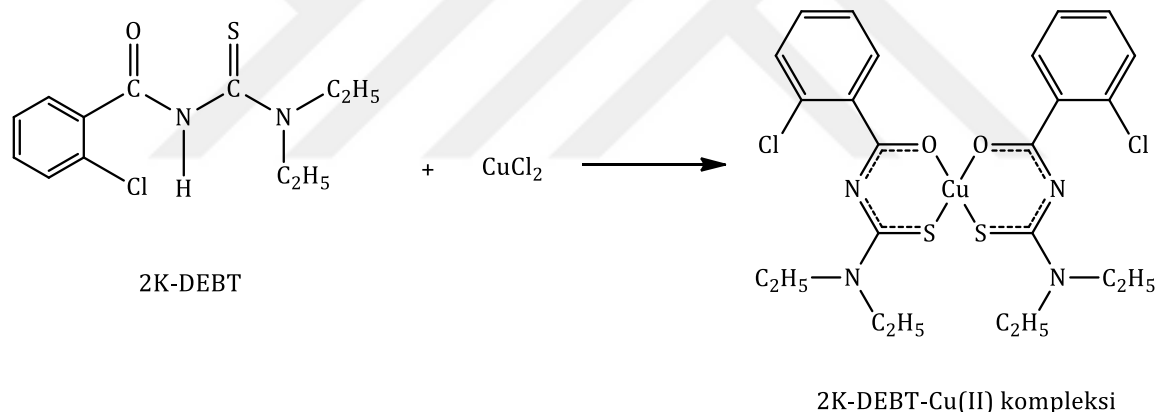


Şekil 3.7. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyöüre ligandının Cu(II) kompleks sentez tepkimesi (2K-DMBT-Cu(II)).

Süzme işlemi yapılarak çöktürülen metal kompleksleri çözeltilerinden ayrıldı. Ayrılan kompleksler diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %84. Koyu yeşil. Kimyasal formül: $C_{20}H_{20}Cl_2CuN_4O_2S_2$. Molekül Ağırlığı: 546.98 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 43.92; H, 3.69; Cl, 12.96; Cu, 11.62; N, 10.24; O, 5.85; S, 11.72. Bulunan (%): C, 43.89; H, 3.65; Cl, 12.86; Cu, 11.57; N, 10.23; O, 5.89; S, 11.68. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(C-H)$ 3060, $\nu(C-H)$ 2942, $\nu(C=N)$ 1570, $\nu(C-Cl)$ 756.

3.2.2.1.2. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Cu(II) Kompleksi (2K-DEBT-Cu(II))

2K-DEBT-Cu(II) sentezi için (Şekil 3.8), 2 mol (0.898 g) *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre (2K-DEBT) ligandı 20 mL etanolde çözüldü. Daha sonra 1 mol (0.222 g) $CuCl_2$ metal tuzu 10 mL distile suda çözülerek ligand çözeltisine eklendi. Oluşan çözeltinin pH derecesini 5.5'e ayarlamak için 1 M HCl ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak metal komplekslerinin çökmesi sağlandı.

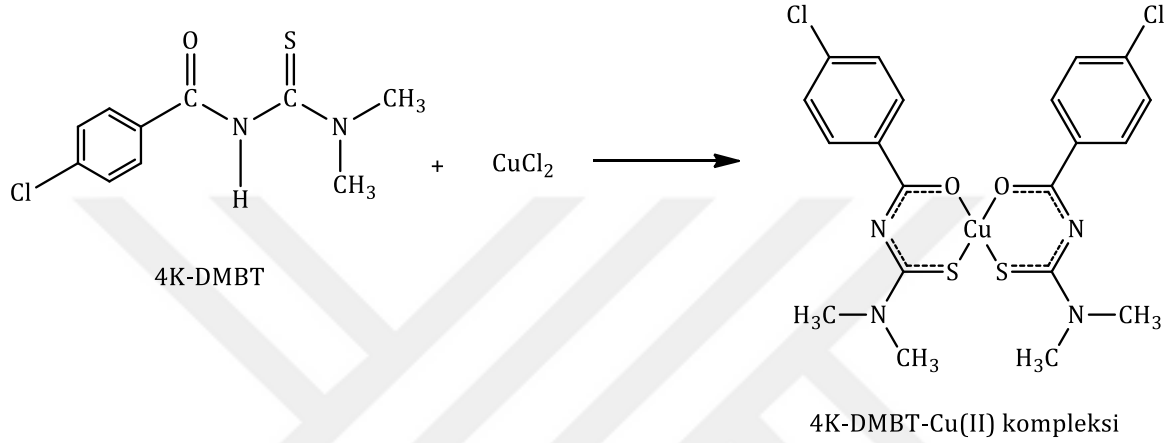


Şekil 3.8. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ligandının Cu(II) kompleks sentez tepkimesi (2K-DEBT-Cu(II)).

Süzme işlemi yapılarak çöktürülen metal kompleksleri çözeltilerinden ayrıldı. Ayrılan kompleksler diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %85. Koyu yeşil. Kimyasal formül: $C_{24}H_{28}Cl_2CuN_4O_2S_2$. Molekül Ağırlığı: 603.09 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 47.80; H, 4.68; Cl, 11.76; Cu, 10.54; N, 9.29; O, 5.31; S, 10.63. Bulunan (%): C, 47.63; H, 4.57; Cl, 11.74; Cu, 10.48; N, 9.26; O, 5.23; S, 10.59. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(C-H)$ 3065, $\nu(C-H)$ 2978, $\nu(C=N)$ 1570, $\nu(C-Cl)$ 751.

3.2.2.1.3. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Cu(II) Kompleksi (4K-DMBT-Cu(II))

4K-DMBT-Cu(II) sentezi için (Şekil 3.9), 2 mol (0.888 g) *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4K-DMBT) ligandı 20 mL etanolde çözüldü. Daha sonra 2 mol (0.245 g) CuCl₂ metal tuzu 10 mL distile suda çözülerek ligand çözeltisine eklendi. Oluşan çözeltinin pH derecesini 5.5'e ayarlamak için 1 M HCl ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak metal komplekslerinin çökmesi sağlandı.

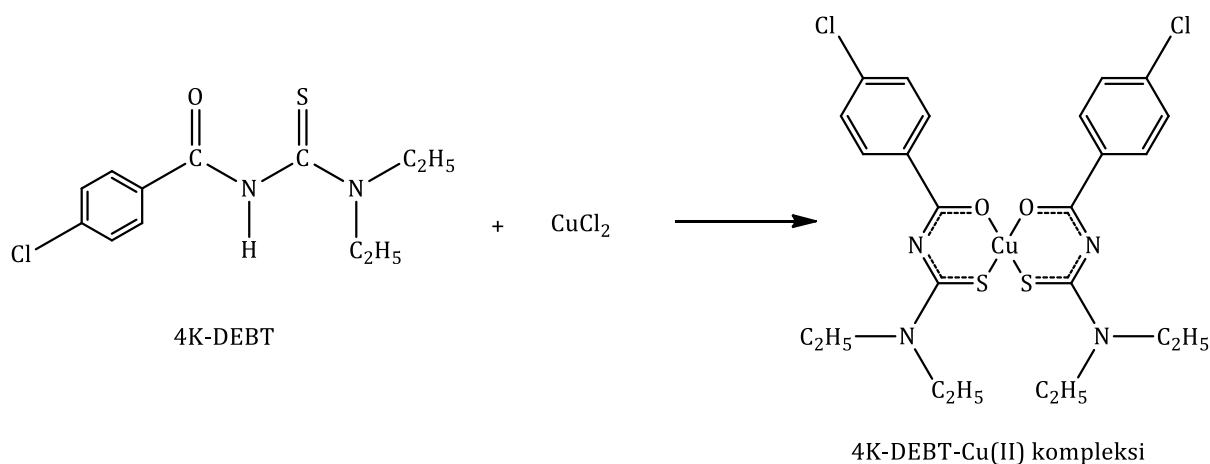


Şekil 3.9. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ligandının Cu(II) kompleks sentez tepkimesi (4K-DMBT-Cu(II)).

Süzme işlemi yapılarak çöktürülen metal kompleksleri çözeltilerinden ayrıldı. Ayrılan kompleksler diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %83. Koyu yeşil. Kimyasal formül: C₂₀H₂₀Cl₂CuN₄O₂S₂. Molekül Ağırlığı: 546.98 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 43.92; H, 3.69; Cl, 12.96; Cu, 11.62; N, 10.24; O, 5.85; S, 11.72. Bulunan (%): C, 43.90; H, 3.67; Cl, 12.90; Cu, 11.61; N, 10.19; O, 5.78; S, 11.70. FT-IR (cm⁻¹): ν(=C-H) 3069, ν(C-H) 2924, ν(C=N) 1588, ν(C-Cl) 758.

3.2.2.1.4. *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Cu(II) Kompleksi (4K-DEBT-Cu(II))

4K-DEBT-Cu(II) sentezi için (Şekil 3.10), 2 mol (0.898 g) *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4K-DEBT) ligandı 20 mL etanolde çözüldü. Daha sonra 1 mol (0.222 g) CuCl₂ metal tuzu 10 mL distile suda çözülerek ligand çözeltisine eklendi. Oluşan çözeltinin pH derecesini 5.5'e ayarlamak için 1 M HCl ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak metal komplekslerinin çökmesi sağlandı.



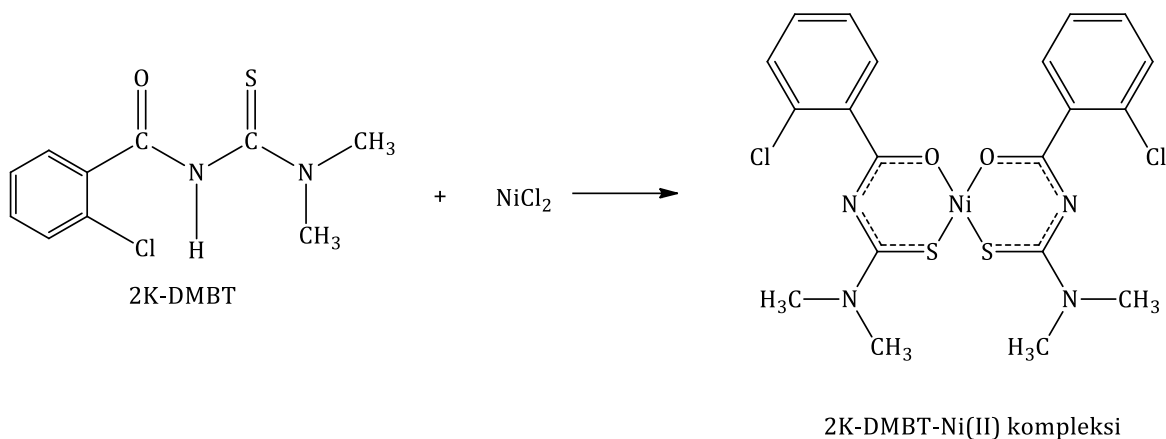
Şekil 3.10. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ligandının Cu(II) kompleks sentez tepkimesi (4K-DEBT-Cu(II)).

Süzme işlemi yapılarak çöktürülen metal kompleksleri çözeltilerinden ayrıldı. Ayrılan kompleksler diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %88. Koyu yeşil. Kimyasal formül: C₂₄H₂₈Cl₂CuN₄O₂S₂. Molekül Ağırlığı: 603.09 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 47.80; H, 4.68; Cl, 11.76; Cu, 10.54; N, 9.29; O, 5.31; S, 10.63. Bulunan (%): C, 47.61; H, 4.58; Cl, 11.73; Cu, 10.50; N, 9.25; O, 5.28; S, 10.57. FT-IR (cm⁻¹): ν(=C-H) 3069, ν(C-H) 2974, ν(C=N) 1581, ν(C-Cl) 760.

3.2.2.2. Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi

3.2.2.2.1. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (2K-DMBT-Ni(II))

2K-DMBT-Ni(II) sentezi için (Şekil 3.11), 2 mol (0.896 g) *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre (2K-DMBT) ligandı 20 mL etanolde çözüldü. Daha sonra 1 mol (0.238 g) NiCl₂ metal tuzu 10 mL distile suda çözülerek ligand çözeltisine eklendi. Oluşan çözeltinin pH derecesini 5.5'e ayarlamak için 1 M HCl ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak metal komplekslerinin çökmesi sağlandı.

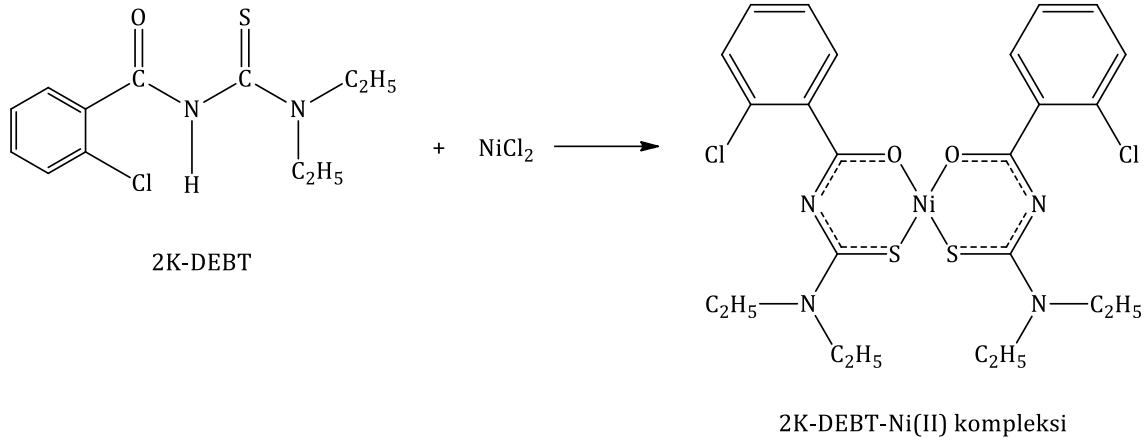


Şekil 3.11. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ligandının Ni(II) kompleks sentez tepkimesi (2K-DMBT-Ni(II)).

Süzme işlemi yapılarak çöktürülen metal kompleksleri çözeltilerinden ayrıldı. Ayrılan kompleksler diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %86. Mor. Kimyasal formül: $C_{20}H_{20}Cl_2N_4NiO_2S_2$. Molekül Ağırlığı: 542.13 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 44.31; H, 3.72; Cl, 13.08; N, 10.33; Ni, 10.83; O, 5.90; S, 11.83. Bulunan (%): C, 44.03; H, 3.70; Cl, 12.98; N, 10.29; Ni, 10.76; O, 5.78; S, 11.80. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(C-H)$ 3051, $\nu(C-H)$ 2924, $\nu(C=N)$ 1570, $\nu(C-Cl)$ 756.

3.2.2.2.2. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (2K-DEBT-Ni(II))

2K-DEBT-Ni(II) sentezi için (Şekil 3.12), 2 mol (0.905 g) *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre (2K-DEBT) ligandı 20 mL etanolde çözüldü. Daha sonra 1 mol (0.216 g) $NiCl_2$ metal tuzu 10 mL distile suda çözülerek ligand çözeltisine eklendi. Oluşan çözeltinin pH derecesini 5.5'e ayarlamak için 1 M HCl ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak metal komplekslerinin çökmesi sağlandı.

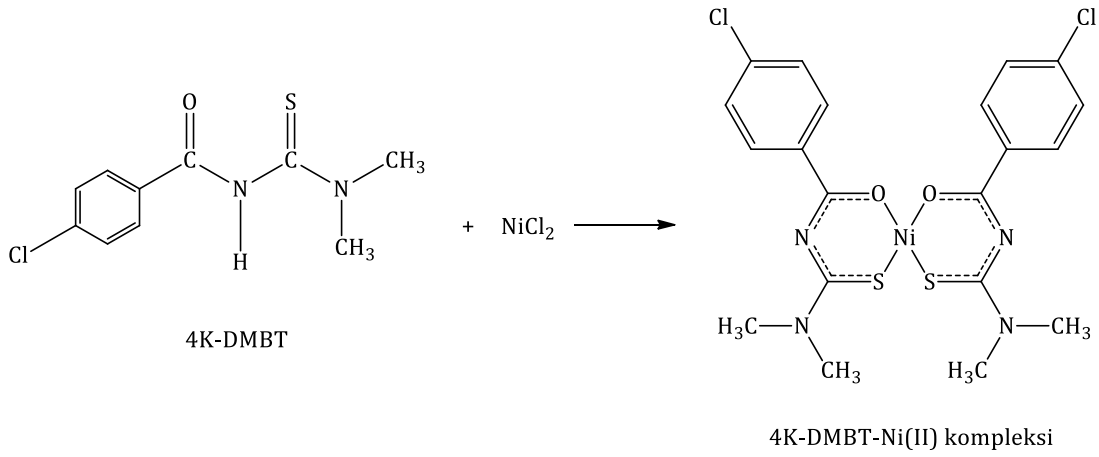


Şekil 3.12. *N,N*-dietyl-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ligandının Ni(II) kompleks sentez tepkimesi (2K-DEBT-Ni(II)).

Süzme işlemi yapılarak çöktürülen metal kompleksleri çözeltilerinden ayrıldı. Ayrılan kompleksler diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %86. Mor. Kimyasal formül: $C_{24}H_{28}Cl_2N_4NiO_2S_2$. Molekül Ağırlığı: 598.12 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 48.18; H, 4.72; Cl, 11.85; N, 9.37; Ni, 9.81; O, 5.35; S, 10.72. Bulunan (%): C, 47.96; H, 4.70; Cl, 11.79; N, 9.29; Ni, 9.60; O, 5.27; S, 10.65. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(C-H)$ 3069, $\nu(C-H)$ 2978, $\nu(C=N)$ 1572, $\nu(C-Cl)$ 751.

3.2.2.2.3. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (4K-DMBT-Ni(II))

4K-DMBT-Ni(II) sentezi için (Şekil 3.13), 2 mol (0.896 g) *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4K-DMBT) ligandı 20 mL etanolde çözüldü. Daha sonra 1 mol (0.238 g) $NiCl_2$ metal tuzu 10 mL distile suda çözümlenerek ligand çözeltisine eklendi. Oluşan çözeltinin pH derecesini 5.5'e ayarlamak için 1 M HCl ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak metal komplekslerinin çökmesi sağlandı.

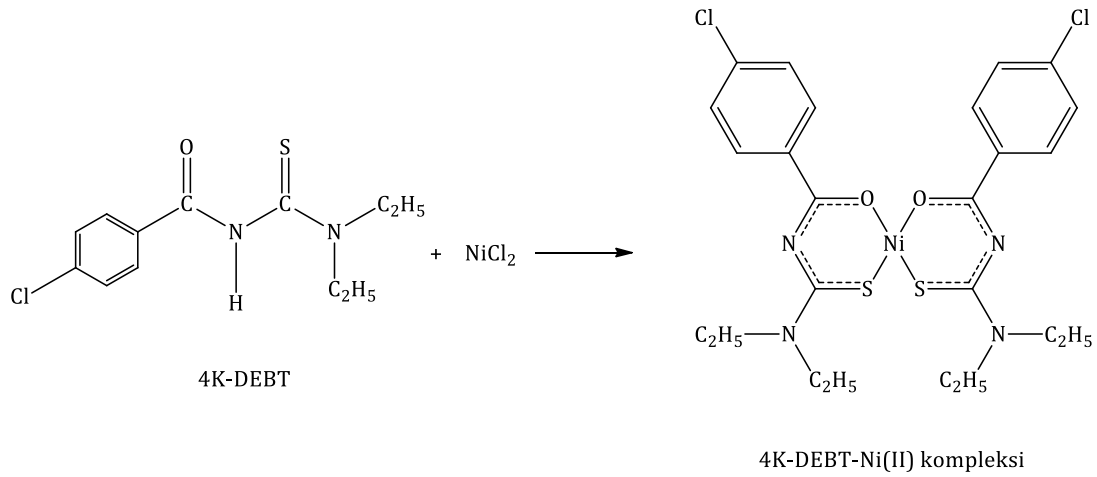


Şekil 3.13. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ligandının Ni(II) kompleks sentez tepkimesi (4K-DMBT-Ni(II)).

Süzme işlemi yapılarak çöktürülen metal kompleksleri çözeltilerinden ayrıldı. Ayrılan kompleksler diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %87. Mor. Kimyasal formül: C₂₀H₂₀Cl₂N₄NiO₂S₂. Molekül Ağırlığı: 542.13 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 44.31; H, 3.72; Cl, 13.08; N, 10.33; Ni, 10.83; O, 5.90; S, 11.83. Bulunan (%): C, 44.01; H, 3.97; Cl, 123.01; N, 10.30; Ni, 10.81; O, 5.86; S, 11.81. FT-IR (cm⁻¹): ν(=C-H) 3069, ν(C-H) 2942, ν(C=N) 1584, ν(C-Cl) 753.

3.2.2.2.4. *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (4K-DEBT-Ni(II))

4K-DEBT-Ni(II) sentezi için (Şekil 3.14), 2 mol (0.905 g) *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4K-DEBT) ligandı 20 mL etanolde çözüldü. Daha sonra 1 mol (0.216 g) NiCl₂ metal tuzu 10 mL distile suda çözülerek ligand çözeltisine eklendi. Oluşan çözeltinin pH derecesini 5.5'e ayarlamak için 1 M HCl ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak metal komplekslerinin çökmesi sağlandı.



Şekil 3.14. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ligandının Ni(II) kompleks sentez tepkimesi (4K-DEBT-Ni(II)).

Süzme işlemi yapılarak çöktürülen metal kompleksleri çözeltilerinden ayrıldı. Ayrılan kompleksler diklorometan/etanol karışımında 3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen kristaller vakumlu etüvde bir gece 80 °C' de kurutuldu. Verim %85. Mor. Kimyasal formül: C₂₄H₂₈Cl₂N₄NiO₂S₂. Molekül Ağırlığı: 598.12 g/mol. Elementel Analiz Hesaplanan (%): C, 48.18; H, 4.72; Cl, 11.85; N, 9.37; Ni, 9.81; O, 5.35; S, 10.72. Bulunan (%): C, 48.12; H, 4.69; Cl, 11.84; N, 9.26; Ni, 9.76; O, 5.29; S, 10.71. FT-IR (cm⁻¹): ν(=C-H) 3069, ν(C-H) 2978, ν(C=N) 1577, ν(C-Cl) 756.

3.2.3. MCM-48 Sentezi

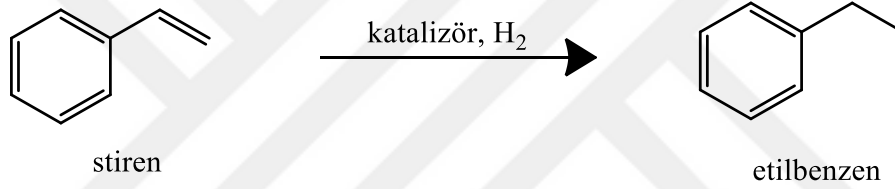
MCM-48 sentezi literatürde verilen yöntemle göre gerçekleştirilmiştir [89]. Silikat kaynağı tetraortosilikat (TEOS), yüzey aktif madde setiltrimetilamonyumbromür (CTMABr), baz olarak amonyum hidroksit (NH₄OH), çözücü olarak distile su ve etanol (EtOH), kullanıldı. MCM-48 sentezi için stokiyometrik oran 1M TEOS: 12.5M NH₄OH: 54 M EtOH: 0.4M CTMABr: 174 H₂O olarak belirlenmiştir. CTMABr su-etanol karışımında çözülüp, sonra bu çözeltiliye %32'lik amonyak çözeltisi (NH₃) eklenerek 10 dakika karıştırıldı. Üzerine tetraetilortosilikat (TEOS) eklenen karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra oluşan ürün filtrelendi ve distile su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Kurutulan ürün, 550°C de 6 saat kalsine edildi.

3.2.4. Metal Komplekslerin MCM-48'e Emdirilmesi

Metal komplekslerinin MCM-48'e emdirilme çalışmaları literatürde verilen yönteme göre gerçekleştirilmiştir [67]. Hazırlanan metal kompleksleri 0.0125 gram tartılarak 50 mL etanol de çözüldü. 180 °C' de 4 saat vakum altında aktive edilen 0.1 g MCM-48 üzerine metal kompleks çözeltileri eklendi ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra elde edilen ürün filtrelenerek, 45 °C' sıcaklıkta kurutuldu.

3.2.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin hidrojenasyon etkinlikleri, model bileşik olarak seçilen stiren üzerinde denenmiştir (Şekil 3.15). Hidrojenlenme tepkimeleri; 50 °C sıcaklıkta, 10 bar H₂ basıncında ve Substrat/Katalizör oranı 250 olacak şekilde 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.15. Stiren bileşiğinin hidrojenasyon reaksiyonu.

Farklı sürelerde örnekler alınarak GC cihazı ile stirenin etil benzene dönüşüm yüzdeleri belirlenerek çevrim sayısı (turnover number, TON) ve çevrim frekansı (turnover frequency, TOF) değerleri hesaplandı.

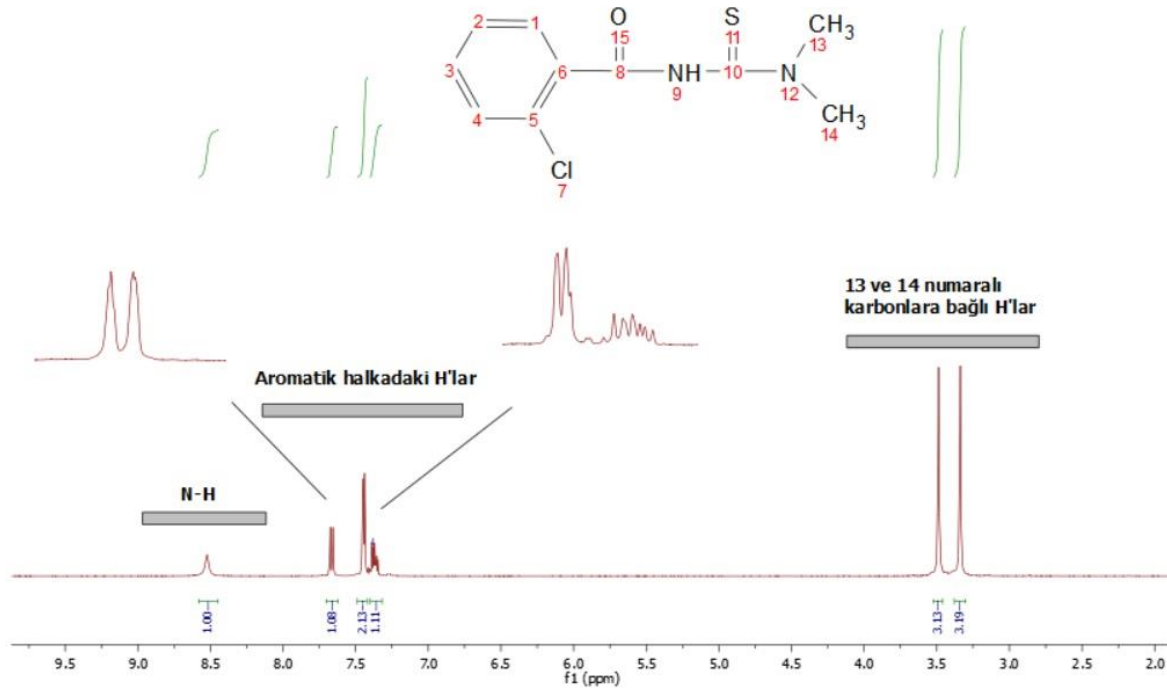
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

4.1.1. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı (2K-DMBT) ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyon Çalışmaları

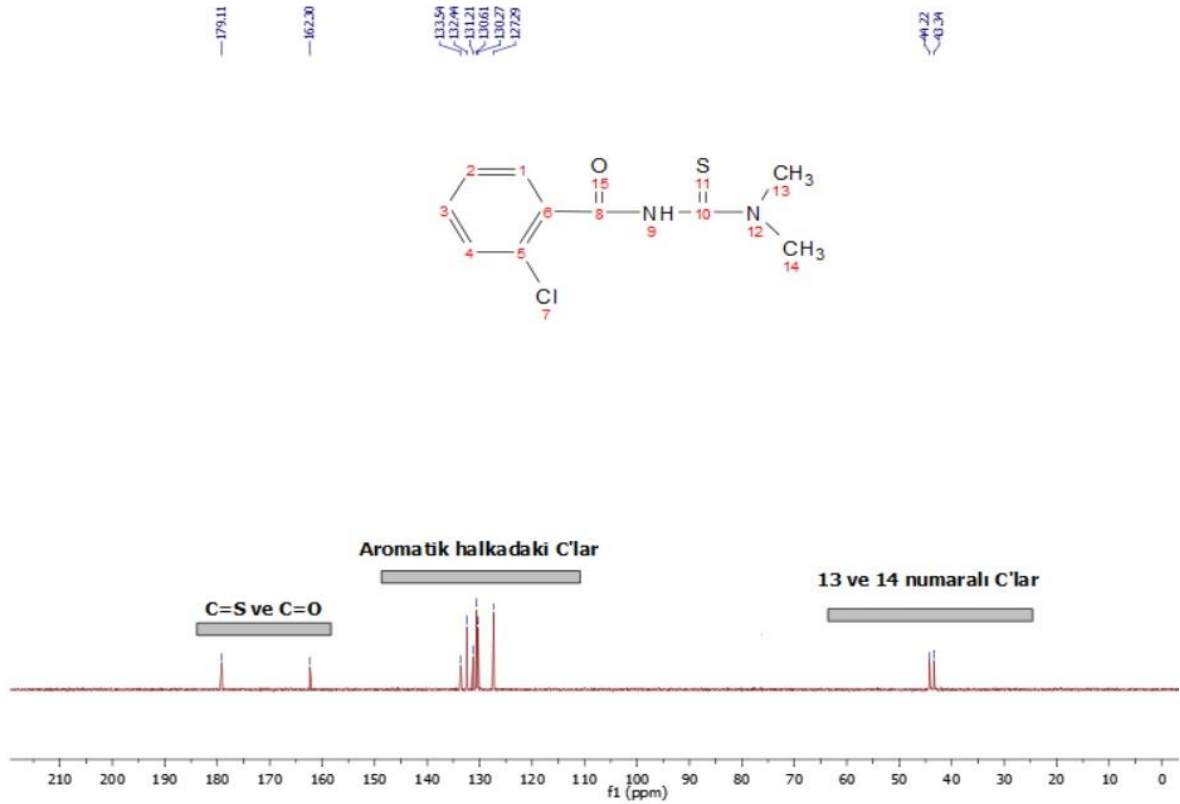
Sentezlenen bileşiklerinin karakterizasyon çalışmaları NMR ve FT-IR teknikleriyle yapılmıştır. Sentezlenen benzoiltiyoüre ligandları ve metal komplekslerine ait veriler incelendiğinde, sonuçların literatürde var olan benzer ligandlarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür [90,91]. Bileşiklere ait spektrumlara EK kısmında yer verilmiştir.

Şekil 4.1'deki 2K-DMBT ligandına ait ^1H NMR verileri incelendiğinde, 8.52 ppm'de görülen kısa singlet pik benzoiltiyoüre ligandındaki -NH pikine karşılık gelmektedir. 7.67-7.38 ppm aralığında yer alan 4H, aromatik halkanın 2 pozisyonunda klor bağlı olduğu durumda 3, 4, 5 ve 6 pozisyonlarındaki protonlara karşılık gelmektedir. Piklerdeki yarılmalar yapıdaki hidrojenlerin konumlarıyla örtüşmektedir. Spektrumdaki 3.48 ppm'de ve 3.33 ppm'de görülen singlet pikler (s, 3H) yapıdaki -CH₃ gruplarına aittir. Bu grupların kimyasal çevresinde başka hidrojen bulunmadığından singlet pik vermiştir.



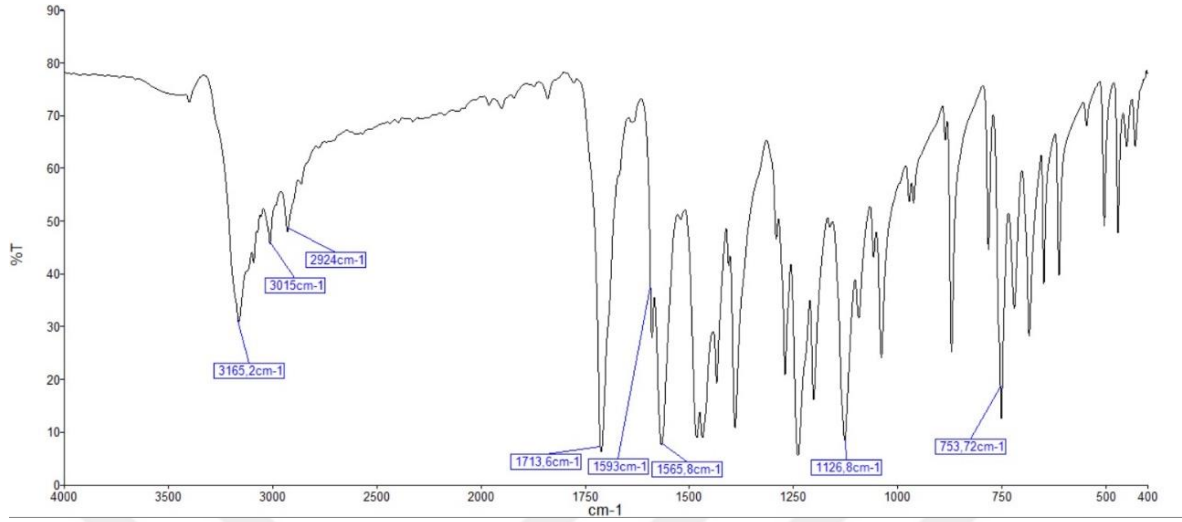
Şekil 4.1. 2K-DMBT ligandına ait ^1H NMR spektrumu.

Şekil 4.2'deki 2K-DMBT ligandına ait ^{13}C NMR verileri incelendiğinde ise, 179.11 ppm'de C=S, 162.30 ppm'de C=O gruplarına ait karbon atomlarının pikleri görülmektedir. 133.54 ppm'de aromatik halkanın 2 pozisyonunda bulunan C-Cl, 132.44 ppm'de yine aromatik halkadaki quarterner C, 131.21-127.29 ppm aralığında ise aromatik halkadaki CH'ların karbon pikleri mevcuttur. 44.22 ve 43.34 ppm'deki pikler ise alifatik CH_3 gruplarındaki karbonlara aittir.



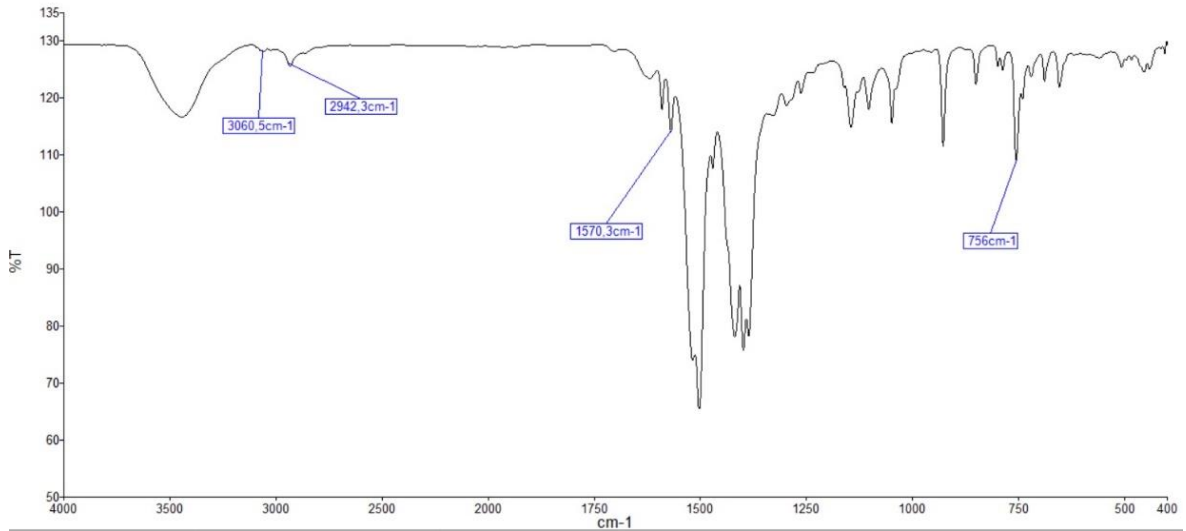
Şekil 4.2. 2K-DMBT ligandına ait ^{13}C NMR spektrumu.

Şekil 4.3'deki 2K-DMBT ligandına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3165 cm^{-1} -NH esneme titreşimini, 3010 cm^{-1} aromatik halkadaki CH esneme titreşimlerini ve 2924 cm^{-1} ise alifatik CH esneme titreşimlerini vermektedir. 1713 cm^{-1} benzamid grubundaki C=O grubunu, 1126 cm^{-1} C=S grubunu temsil etmektedir. Yapının aromatik grup içerdiği 1593 ve 1565 cm^{-1} deki çift sinyal ile doğrulanmaktadır. 753 cm^{-1} sinyali ise aromatik halkada Cl atomunun orto pozisyonunda bağlı bulunmasından dolayı yapıda 4 komşu hidrojen bulunduğunu gösterir. Görüldüğü gibi NMR ve IR spektrum sonuçları birbiri ile uyum içerisindedir.

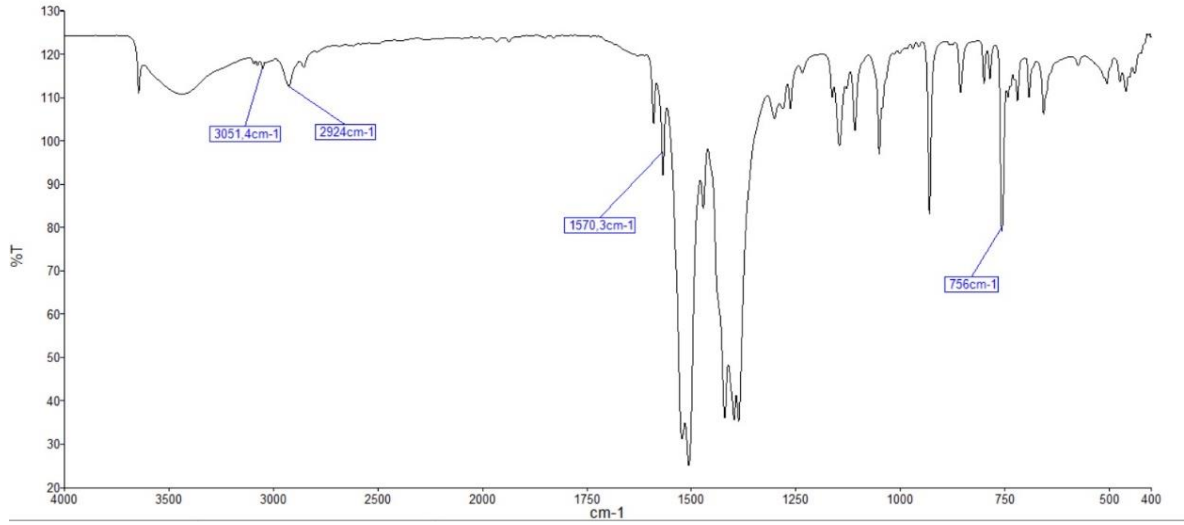


Şekil 4.3. 2K-DMBT ligandına ait FT-IR spektrumu.

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'deki 2K-DMBT ligandının metal komplekslerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; -NH esneme titreşiminin yok olduğu tespit edilmiştir. Aromatik halkadaki CH ve alifatik CH titreşimleri ise düşük şiddette ve 2K-DMBT ligandına benzer şekildedir. Ayrıca ligand yapısında gözlenmeyen C=N esneme titreşim bandları, Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinde 1570 cm^{-1} 'de görülmüştür. Her iki komplekse ait spektrumlarda 3500-4000 cm^{-1} 'de görülen yayvan bandın, kompleksleri kristallendirmek için kullanılan etanol çözücüsüne ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.4. 2K-DMBT-Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

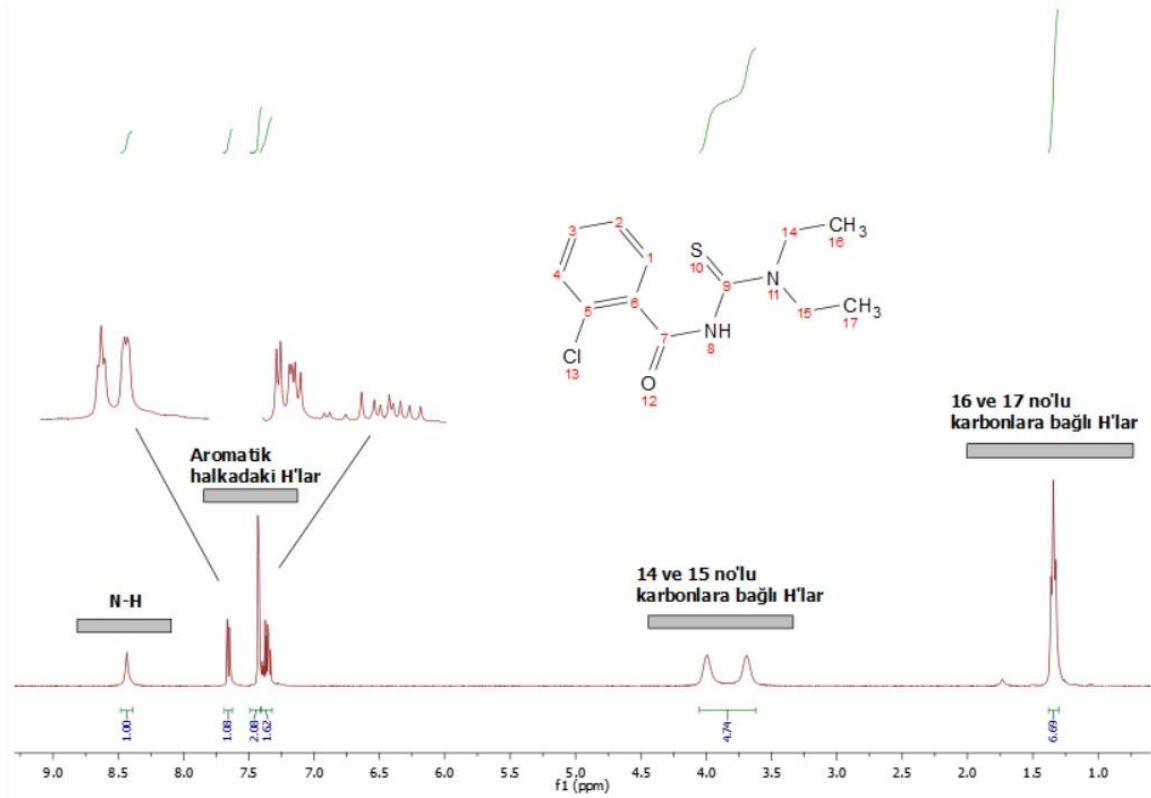


Şekil 4.5. 2K-DMBT-Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

Görüldüğü gibi NMR ve IR spektrum sonuçları hem birbiri ile hem de literatüre göre uyum içerisindedir.

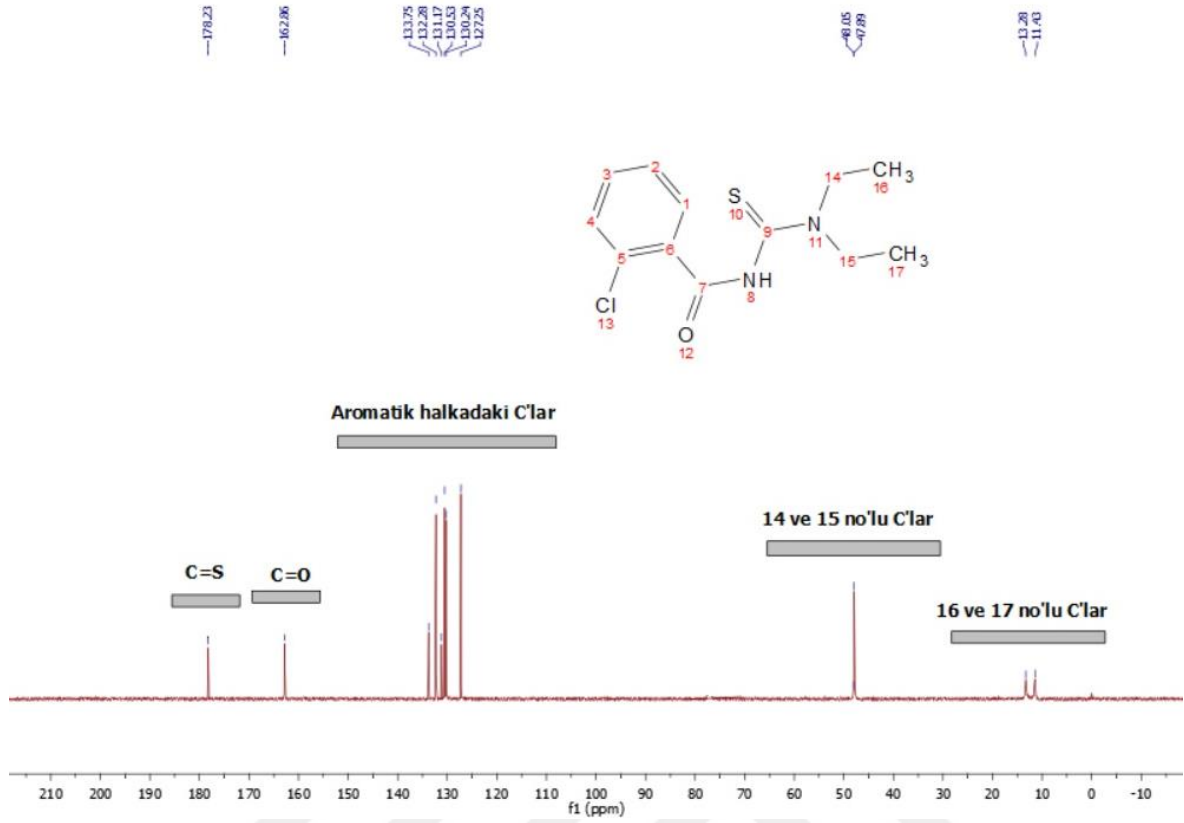
4.1.2. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı (2K-DEBT) ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyon Çalışmaları

Şekil 4.6'daki 2K-DEBT ligandına ait ^1H NMR verileri incelendiğinde, 8.43 ppm'de görülen kısa singlet pik benzoiltiyoüre ligandındaki $-\text{NH}$ pikine karşılık gelmektedir. 7.69-7.36 ppm aralığında yer alan 4H, aromatik halkanın 2 pozisyonunda klor bağlı olduğu durumda 3, 4, 5 ve 6 pozisyonlarındaki protonlara karşılık gelmektedir. Yapıdaki $-\text{CH}_2$ grupları amin azotuna bağlı olduğundan 3.99-3.68 ppm (d, $J= 121.8$ Hz, 4H), aralığında, $-\text{CH}_3$ grupları ise 1.36-1.32 (t, $J= 6.9$ Hz, 6H) aralığında görülmektedir. Dietilaminin yapısı simetrik olduğundan karşılıklı grupların pikleri çakışık durumdadır.



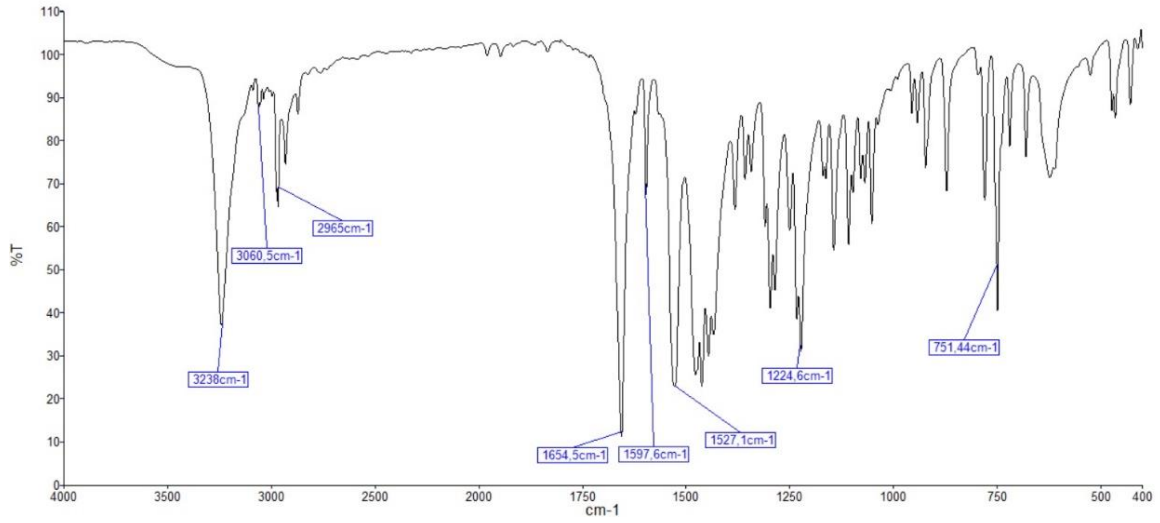
Şekil 4.6. 2K-DEBT ligandına ait ¹H NMR spektrumu.

Şekil 4.7'deki 2K-DEBT ligandına ait ¹³C NMR verileri incelendiğinde ise, 178.51 ppm'de C=S, 163.01 ppm'de C=O gruplarına ait karbon atomlarının pikleri görülmektedir. 133.75 ppm'de aromatik halkanın 2 pozisyonunda bulunan C-Cl, 132.28 ppm'de yine aromatik halkadaki quarterner C, 131.17-127.25 ppm aralığında ise aromatik halkadaki CH'ların karbon pikleri mevcuttur. 48.05 ve 47.89 ppm'deki pikler dietilamin bileşiğinde bulunan -CH₂, 44.22 ve 43.34 ppm'deki pikler ise alifatik CH₃ gruplarındaki karbonlara aittir.



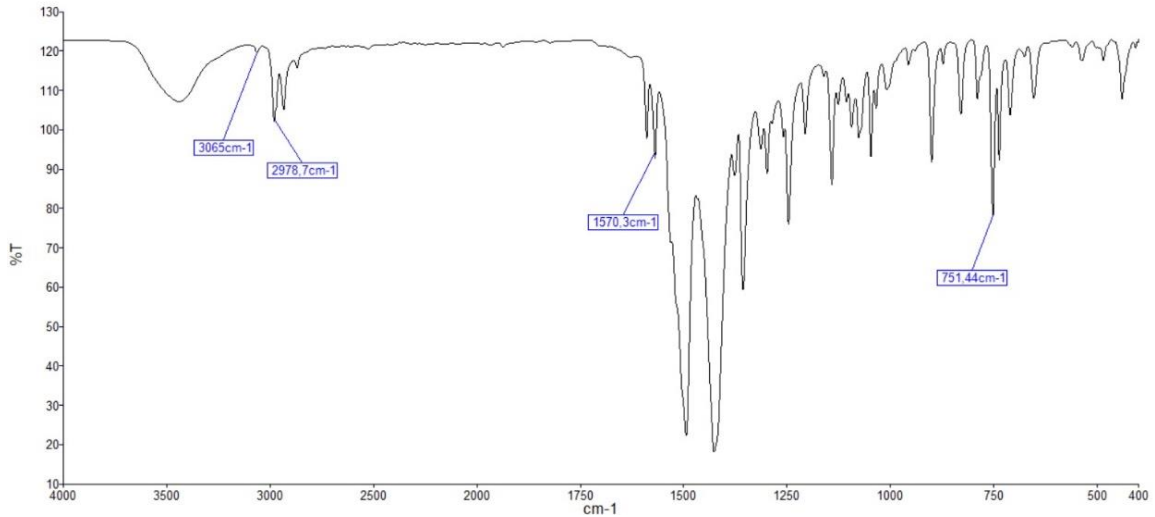
Şekil 4.7. 2K-DEBT ligandına ait ^{13}C NMR spektrumu.

Şekil 4.8'deki 2K-DEBT ligandına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3238 cm^{-1} -NH esneme titreşimini, 3060.5 cm^{-1} aromatik halkadaki CH esneme titreşimlerini ve 2965 cm^{-1} ise alifatik CH esneme titreşimlerini vermektedir. 1654 cm^{-1} benzamid grubundaki C=O grubunu, 1124 cm^{-1} C=S grubunu temsil etmektedir. Yapının aromatik grup içerdiği 1597 ve 1527 cm^{-1} deki çift sinyal ile doğrulanmaktadır. 751.44 cm^{-1} sinyali ise 2K-DMBT ligandına benzer şekilde aromatik halkada Cl atomunun orto pozisyonunda bağlı bulunmasından dolayı yapıda 4 komşu hidrojen bulunduğunu gösterir.

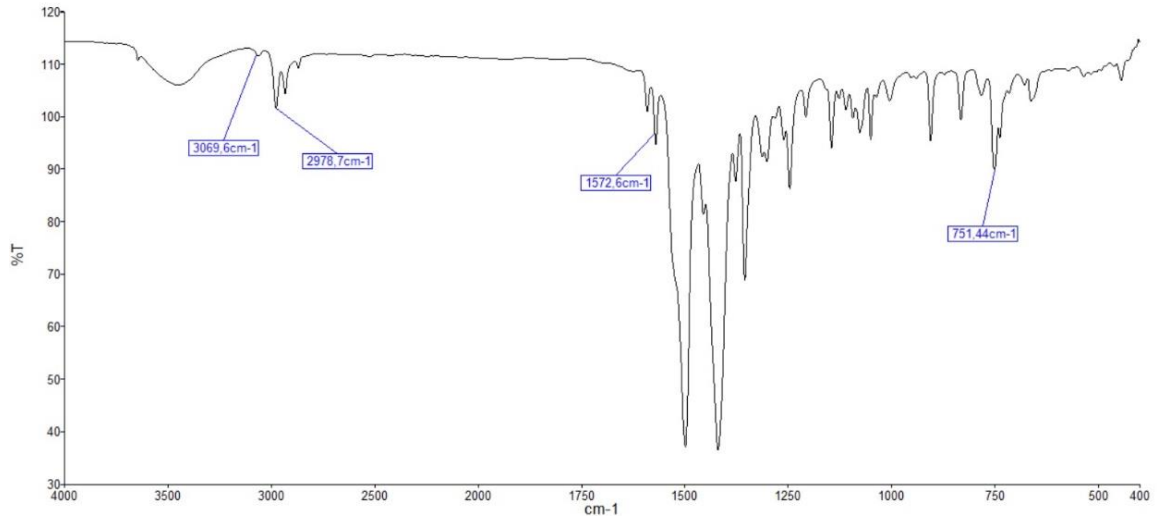


Şekil 4.8. 2K-DEBT ligandına ait FT-IR spektrumu.

2K-DEBT-Cu(II) (Şekil 4.9) ve 2K-DEBT-Ni(II) (Şekil 4.10) komplekslerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; ligand yapısında gözlenen, benzamid grubundaki C=O esneme, N-H eğilme ve C=S esneme bandları komplekslerde görülmemektedir. Aromatik halkadaki CH ve alifatik CH titreşimleri ise düşük şiddette ve 2K-DEBT ligandına benzer şekildedir. Her iki komplekse ait spektrumlarında 3500-4000 cm^{-1} 'de görülen yayvan bandın, kompleksleri kristallendirmek için kullanılan etanol çözücüsüne ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.9. 2K-DEBT-Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

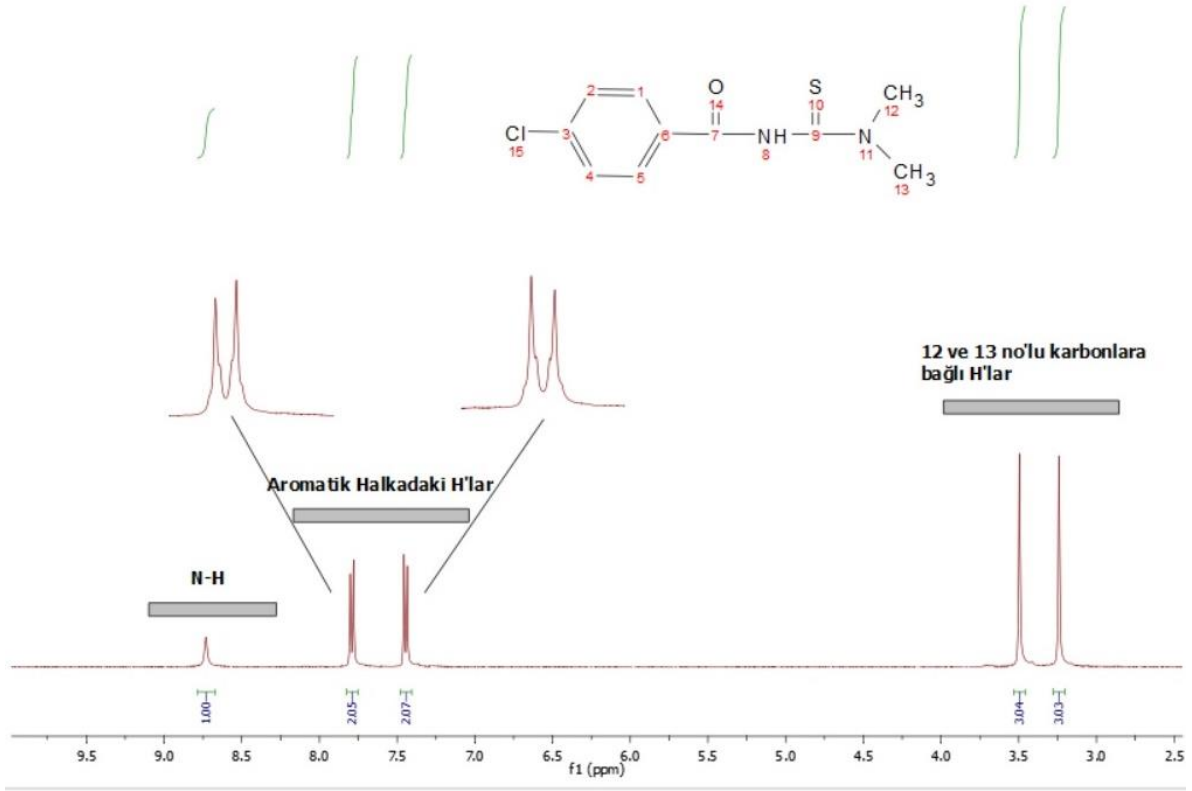


Şekil 4.10. 2K-DMBT-Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen bileşiklerin NMR ve IR spektrum sonuçları hem birbiri ile hem de literatüre göre uyum içerisindedir.

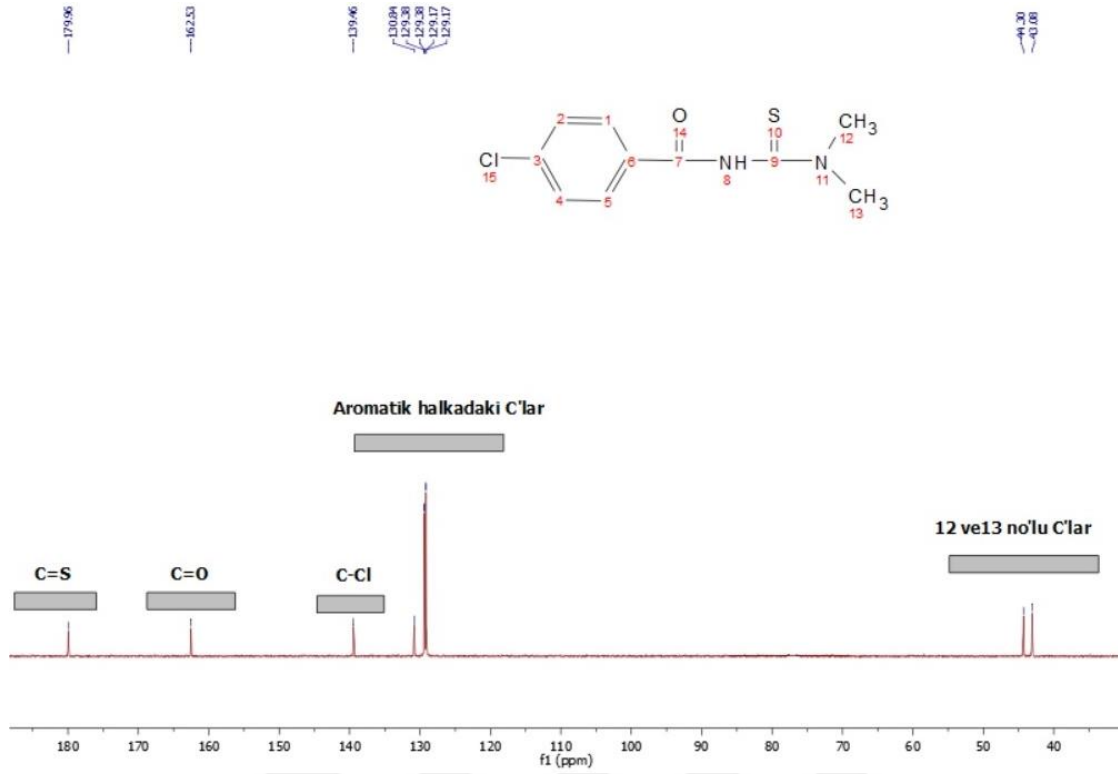
4.1.3. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı (4K-DMBT) ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyon Çalışmaları

4K-DMBT ligandına ait ^1H NMR verileri incelendiğinde (Şekil 4.11) 8.73 ppm'de görülen singlet pik benzoiltiyoüre ligandındaki $-\text{NH}$ pikine karşılık gelmektedir. Aromatik halkadaki pikler 2K-DMBT ligandından farklı olarak klor atomunun $-\text{para}$ pozisyonunda bulunduğu için, 2, 3 ve 5, 6 pozisyonlarında bulunan hidrojenler birbirine simetrik ve sinyaller 7.82 ppm'de (m, 2H) ve 7.48 ppm'de (m, 2H) görülmektedir. Spektrumdaki 3.50 ppm'de ve 3.24 ppm'de görülen singlet pikler (s, 3H) yapıdaki $-\text{CH}_3$ gruplarına aittir. Bu grupların kimyasal çevresinde başka hidrojen bulunmadığından singlet pik vermiştir.



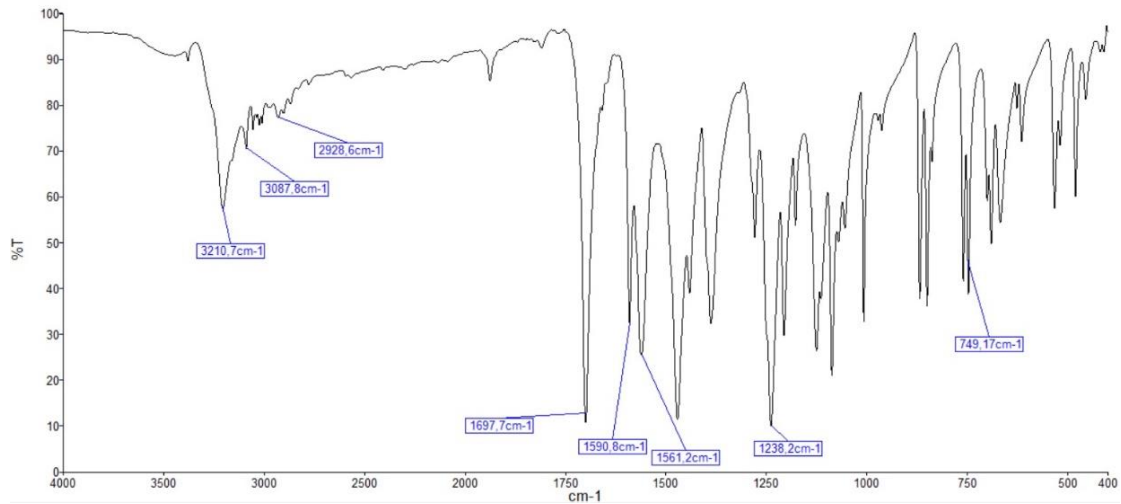
Şekil 4.11. 4K-DMBT ligandına ait ¹H NMR spektrumu.

Şekil 4.12'de verilen 4K-DMBT ligandına ait ¹³C NMR verileri incelendiğinde 2K-DMBT ligandına benzer şekilde, 176.96 ppm'de C=S, 162.53 ppm'de C=O gruplarına ait karbon atomlarının pikleri görülmektedir. 133.54 ppm'de aromatik halkanın 4 pozisyonunda bulunan C-Cl, 139.46 ppm'de yine aromatik halkadaki quarterner C, 130.84-127.17 ppm aralığında ise aromatik halkadaki CH'ların karbon pikleri mevcuttur. 44.30 ve 43.08 ppm'deki pikler ise CH₃ gruplarındaki karbonlara aittir.



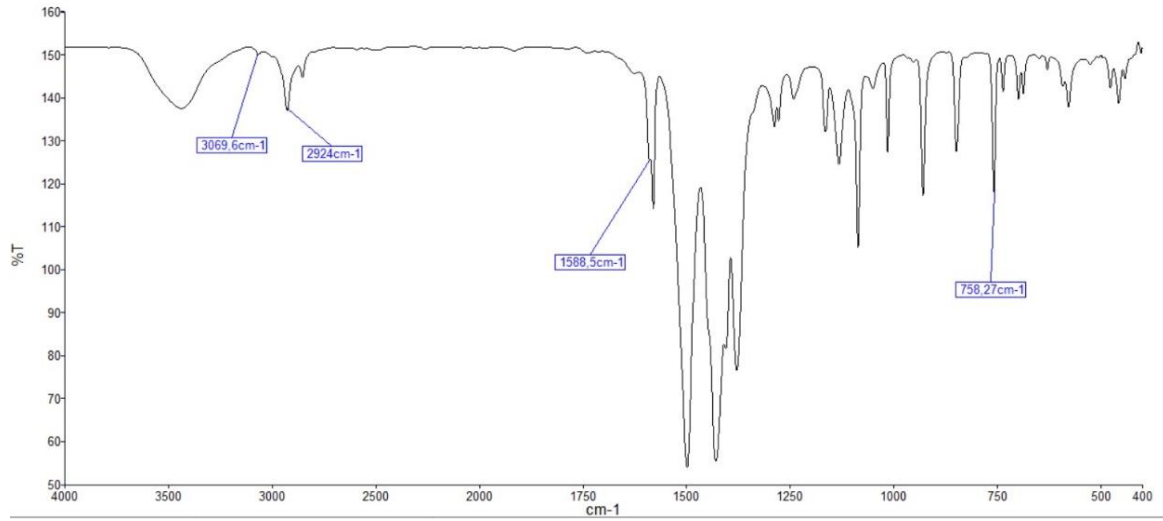
Şekil 4.12. 4K-DMBT ligandına ait ¹³C NMR spektrumu.

Şekil 4.13'de verilen 4K-DMBT ligandına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3210 cm⁻¹ -NH esneme titreşimini, 3087 cm⁻¹ aromatik halkadaki CH esneme titreşimlerini ve 2928 cm⁻¹ ise alifatik CH esneme titreşimlerini vermektedir. 1697 cm⁻¹ benzamid grubundaki C=O grubunu, 1238 cm⁻¹ C=S grubunu temsil etmektedir. Yapının aromatik grup içerdiği 1590 ve 1561 cm⁻¹ deki çift sinyal ile doğrulanmaktadır. Aromatik halkada Cl atomunun para pozisyonunda bağlı bulunmasından dolayı yapıda bulunan hidrojenlerin 749 cm⁻¹'de sinyal verdiği tespit edilmiştir.

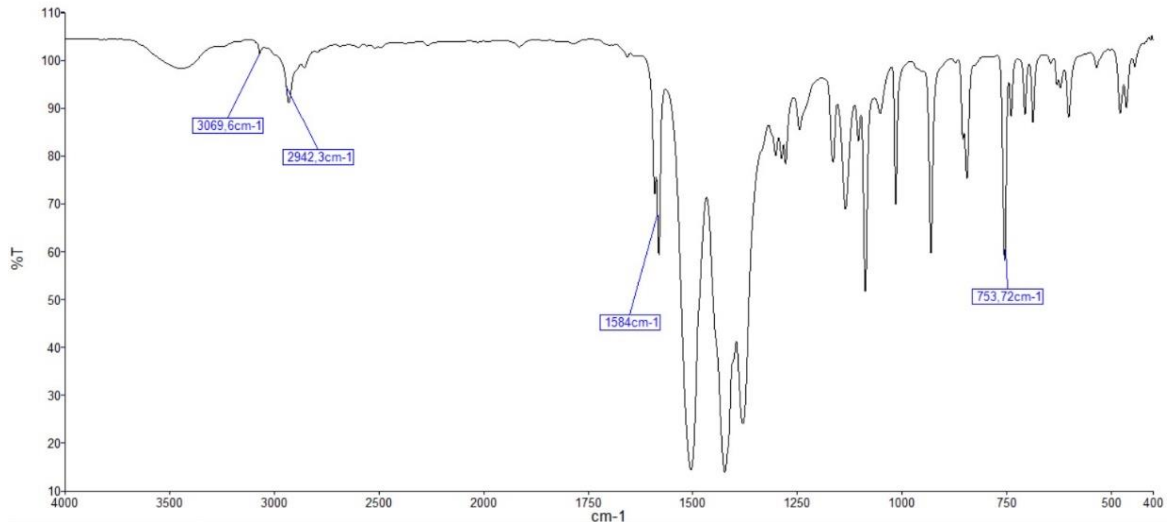


Şekil 4.13. 4K-DMBT ligandına ait FT-IR spektrumu.

4K-DMBT ligandının metal komplekslerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; -NH esneme titreşiminin yok olduğu tespit edilmiştir. Aromatik halkadaki CH ve alifatik CH titreşimleri ise düşük şiddette ve 4K-DMBT ligandına benzer şekildedir. Ayrıca ligand yapısında gözlenmeyen C=N esneme titreşim bandları, Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinde sırasıyla, 1588 ve 1584 cm^{-1} 'de görülmüştür. Diğer komplekslerde olduğu gibi her iki komplekse ait spektrumlarda 3500-4000 cm^{-1} 'de görülen yayvan bandın, kompleksleri kristallendirmek için kullanılan etanol çözücüsüne ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.14. 4K-DMBT-Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

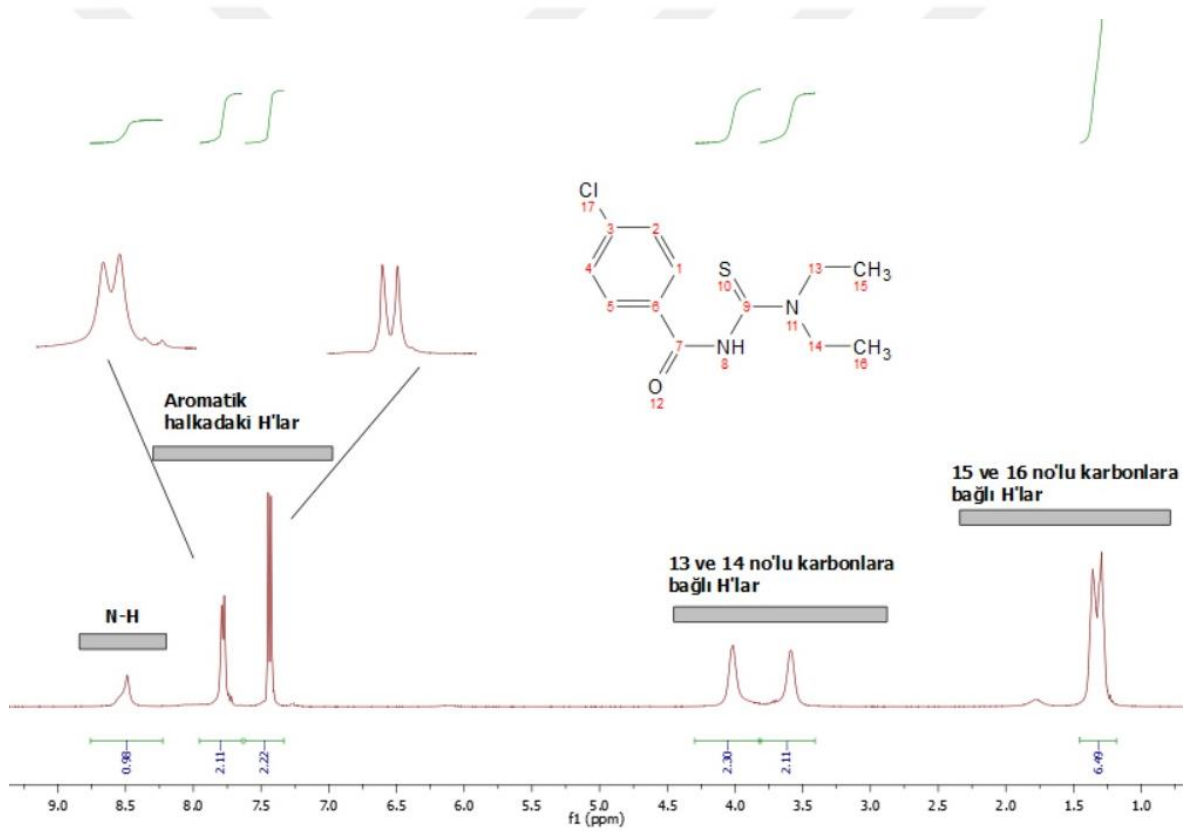


Şekil 4.15. 4K-DMBT-Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen bileşiklerin NMR ve IR spektrum sonuçları hem birbiri ile hem de literatüre göre uyum içerisindedir.

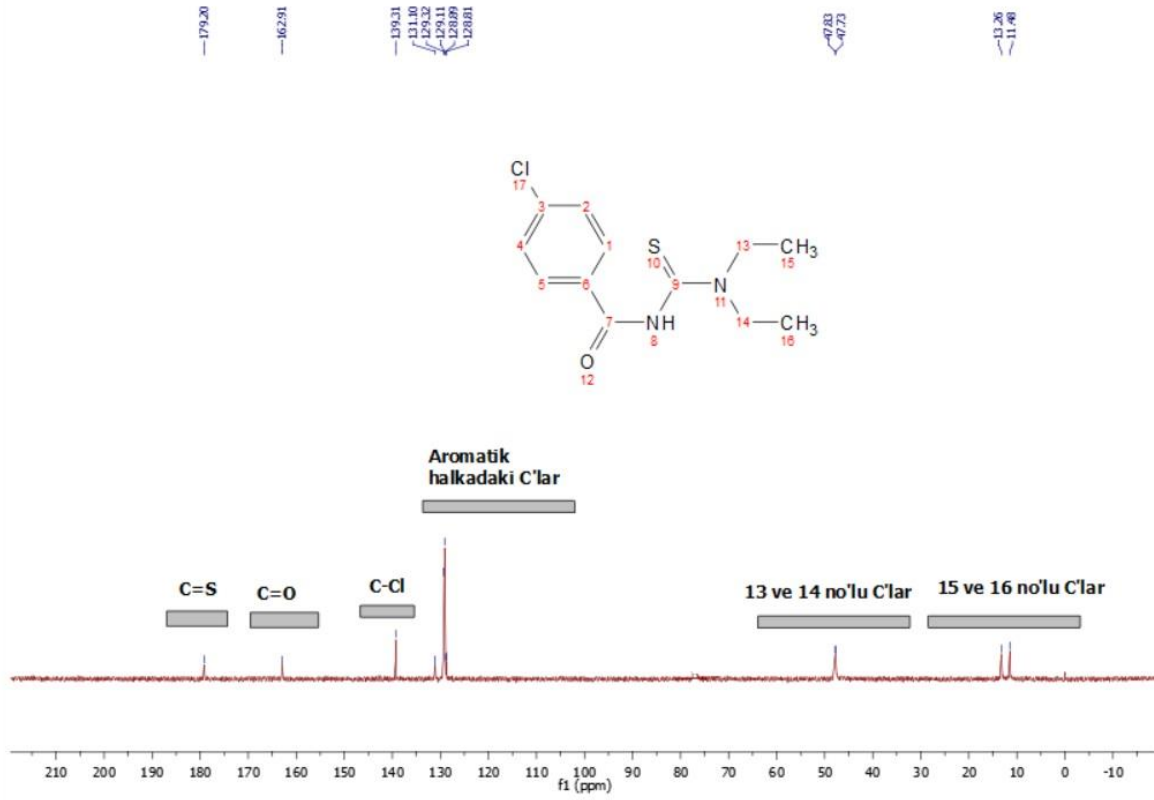
4.1.4. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı (4K-DEBT) ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyon Çalışmaları

4K-DEBT ligandına ait ^1H NMR verileri incelendiğinde (Şekil 4.16), 8.49 ppm'de görülen kısa singlet pik benzoiltiyoüre ligandındaki $-\text{NH}$ pikine karşılık gelmektedir. Aromatik halkadaki klor atomunun $-\text{para}$ pozisyonunda bulunduğu için, 2, 3 ve 5, 6 pozisyonlarında bulunan hidrojenler birbirine simetriktir ve sinyaller 7.77 ppm'de (d, 2H) ve 7.48 ppm'de (d, 2H) görülmektedir. Yapıdaki $-\text{CH}_2$ grupları amin azotuna bağlı olduğundan 4.01-3.59 ppm (s, 2H), aralığında, $-\text{CH}_3$ grupları ise 1.45-1.18 (d, 6H) aralığında görülmektedir. Dietilaminin yapısı simetrik olduğundan karşılıklı grupların pikleri çakışık durumdadır.



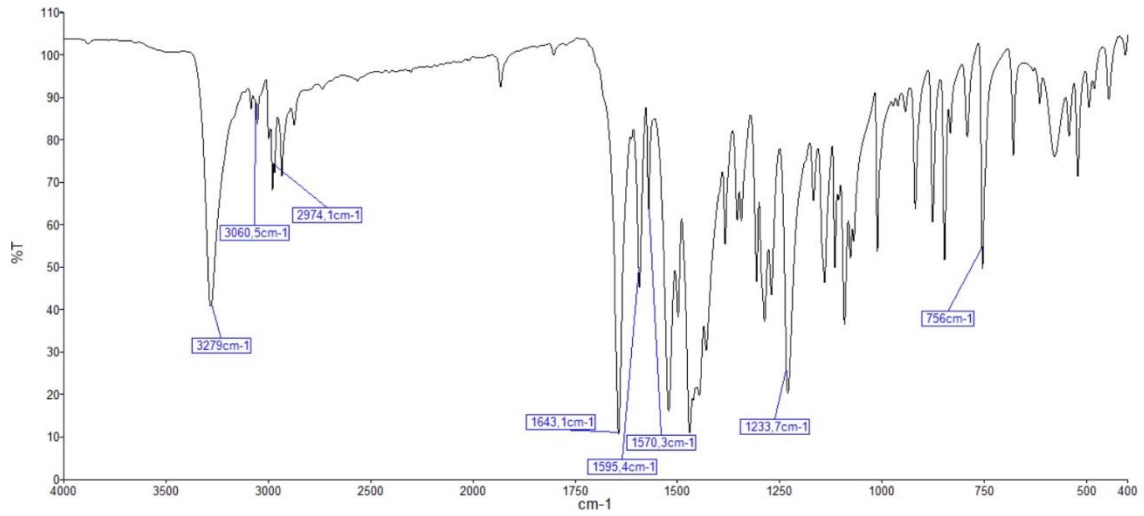
Şekil 4.16. 4K-DEBT ligandına ait ^1H NMR spektrumu.

Şekil 4.17'deki 4K-DEBT ligandına ait ^{13}C NMR verileri incelendiğinde ise, 179.20 ppm'de $\text{C}=\text{S}$, 162.91 ppm'de $\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait karbon atomlarının pikleri görülmektedir. 139.31 ppm'de aromatik halkanın 4 pozisyonunda bulunan $\text{C}-\text{Cl}$, 131.30 ppm'de yine aromatik halkadaki quarterner C, 129.32-128.81 ppm aralığında ise aromatik halkadaki CH 'ların karbon pikleri mevcuttur. 47.83 ve 47.73 ppm'deki pikler dietilamin bileşiğinde bulunan $-\text{CH}_2$, 13.26 ve 11.48 ppm'deki pikler ise CH_3 gruplarındaki karbonlara aittir.



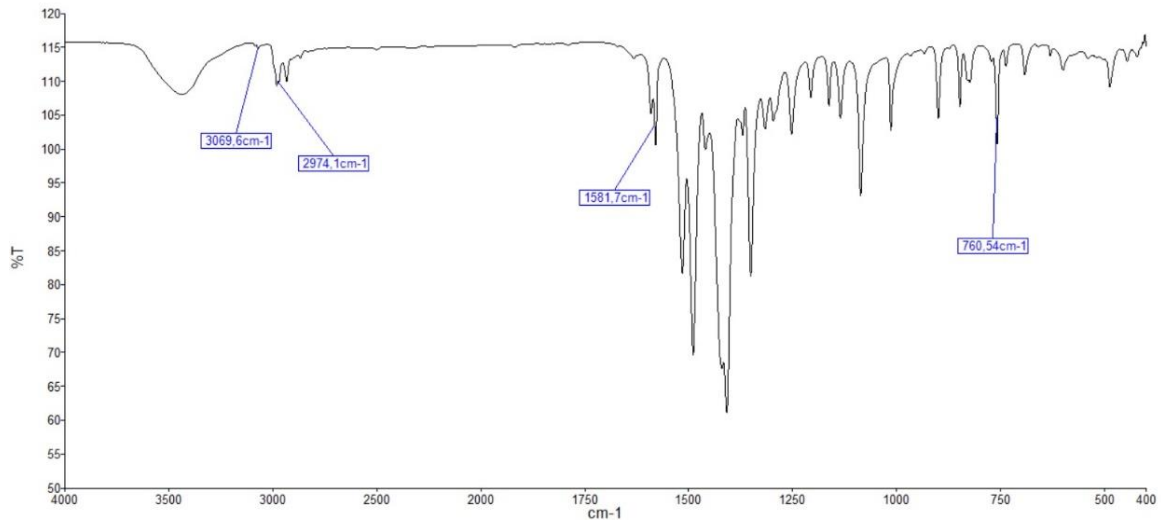
Şekil 4.17. 4K-DEBT ligandına ait ^{13}C NMR spektrumu.

Şekil 4.18'deki 4K-DEBT ligandına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3279 cm^{-1} -NH esneme titreşimini, 3060 cm^{-1} aromatik halkadaki CH esneme titreşimlerini ve 2974 cm^{-1} ise alifatik CH esneme titreşimlerini vermektedir. 1641 cm^{-1} benzamid grubundaki C=O grubunu, 1233 cm^{-1} C=S grubunu temsil etmektedir. Yapının aromatik grup içerdiği 1595 ve 1570 cm^{-1} deki çift sinyal ile doğrulanmaktadır. 4K-DMBT ligandına benzer şekilde aromatik halkada Cl atomunun para pozisyonunda bağlı bulunmasından dolayı yapıda bulunan hidrojenlerin 756 cm^{-1} 'de sinyal verdiği tespit edilmiştir.

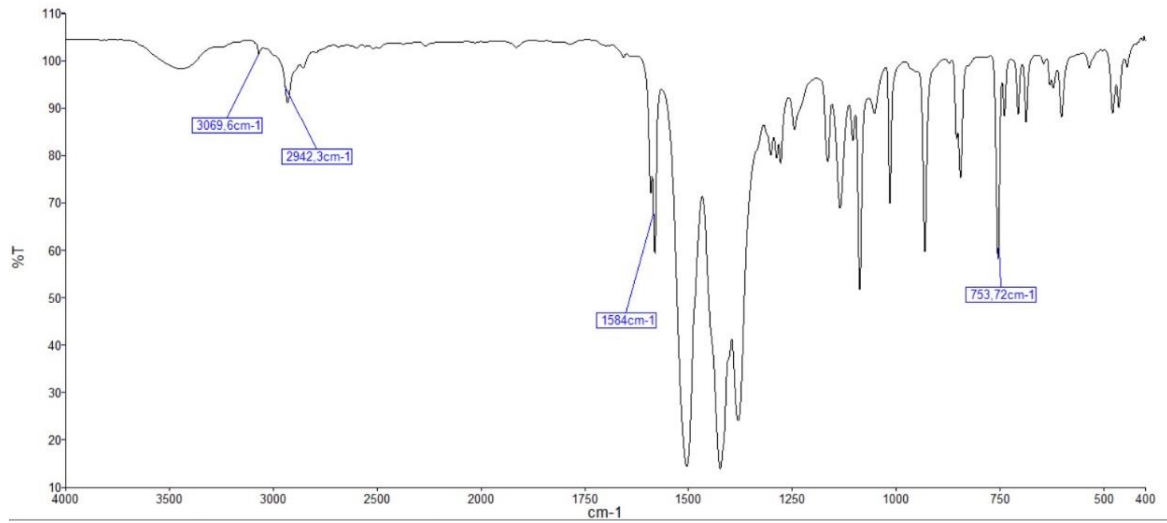


Şekil 4.18. 4K-DEBT ligandına ait FT-IR spektrumu.

4K-DEBT-Cu(II) (Şekil 4.19) ve 4K-DEBT-Ni(II) (Şekil 4.20) komplekslerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; diğer sonuçlarla benzer şekilde ligand yapısında gözlenen, benzamid grubundaki C=O esneme, N-H eğilme ve C=S esneme bandları komplekslerde görülmemektedir. Aromatik halkadaki CH ve alifatik CH titreşimleri ise düşük şiddette ve 4K-DEBT ligandına benzer şekildedir. Diğer kompleks bileşikleriyle aynı şekilde spektrumlarda 3500-4000 cm^{-1} 'de görülen yayvan bandın, kompleksleri kristallendirmek için kullanılan etanol çözücüsüne ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.19. 4K-DEBT-Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.20. 4K-DEBT-Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

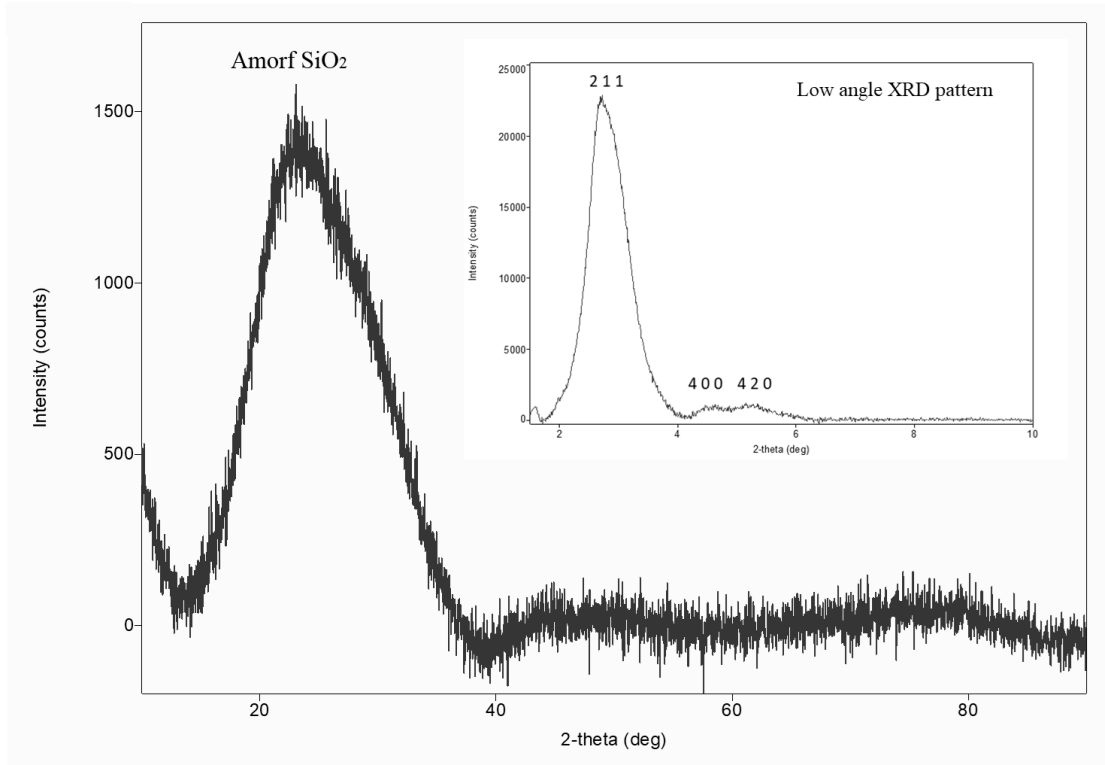
Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen bileşiklerin NMR ve IR spektrum sonuçları hem birbiri ile hem de literatüre göre uyum içerisindedir.

4.2. MCM-48 Yapı Aydınlatma Çalışmaları

Mezogözenekli MCM-48'in yapı aydınlatma çalışmaları FT-IR spektroskopisi ve XRD, yüzey ve elementel analizleri SEM-EDX, gözenek hacimleri ise BET teknikleriyle yapılmıştır. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [92].

4.2.1. XRD Çalışmaları

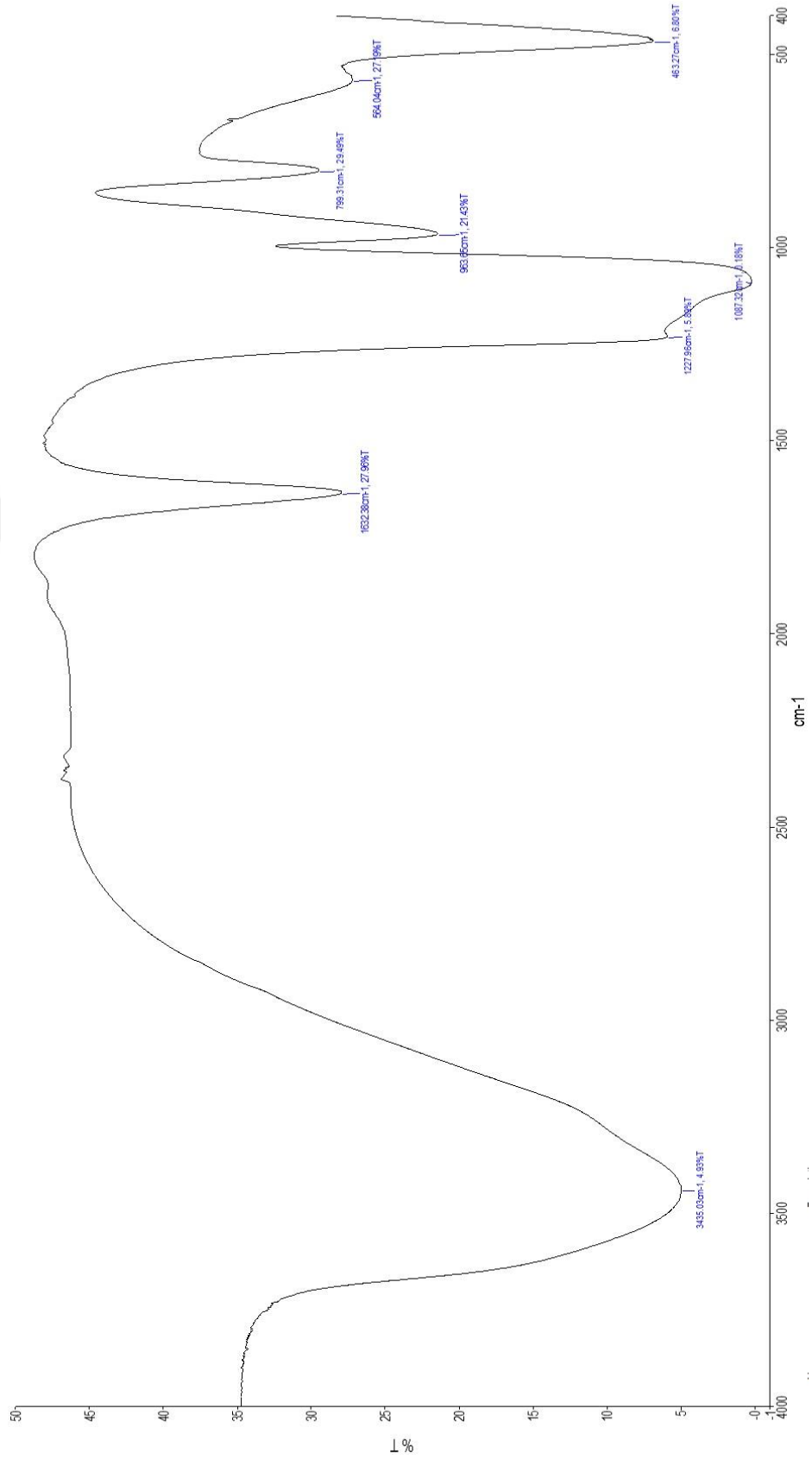
MCM-48'in karakterizasyonu XRD ve düşük açı XRD toz deseni ölçümleriyle gerçekleştirilmiş olup toz desenleri Şekil 4.21'de verilmektedir. XRD toz deseni amorf SiO₂ yapısını göstermektedir. Düşük açı toz deseninde 3°'de gözlenen (2 1 1) yansıması düzenli mezogözenekli MCM-48 yapısını göstermektedir.



Şekil 4.21. MCM-48'in XRD toz deseni.

4.2.2. FT-IR Çalışmaları

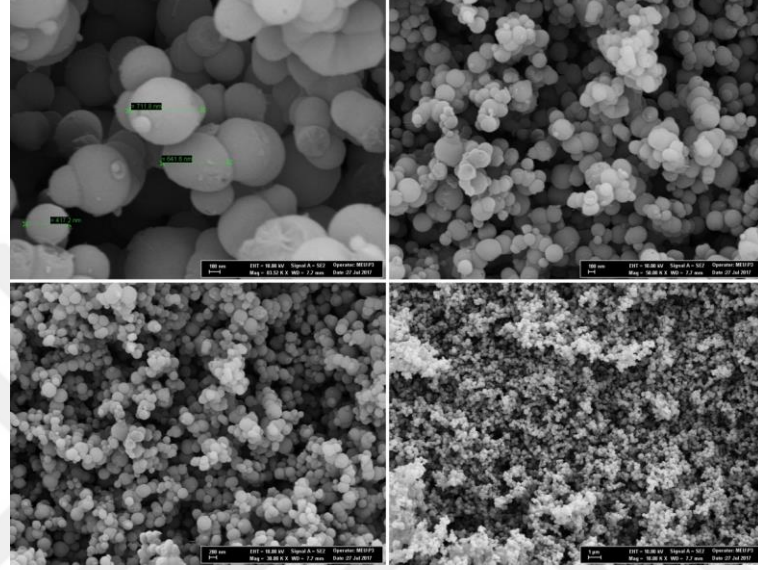
MCM-48'e ait FT-IR spektrumu Şekil 4.22'de verilmiştir. Mezogözenekli SiO₂ yapısı olan MCM-48'in gözenek ve yüzeylerinde su molekülleri adsorplanmakta ve aktif Si-OH gruplarıyla hidrojen etkileşimleri yaparak kuvvetle tutunmaktadır. FT-IR spektrumunda 3435 cm⁻¹'de görülen yayvan band H-O-H grubunun asimetrik titreşimlerine aittir. 1632 cm⁻¹'de görülen band ise adsorplanana su moleküllerinde H-O-H bükülme titreşimine karşılık gelmektedir. 1087 cm⁻¹ ve 1227 cm⁻¹'de gözlenen pikler ise siloksan (Si-O-Si) köprülerine ait gerilme titreşimleridir. Si-O-Si köprülerine ait bükülme titreşimleri ise 799 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 459 cm⁻¹'de görülen sinyal Si-O-Si esneme titreşimleri ve 961 cm⁻¹'de görülen bandlar ise Si-OH gerilme titreşimleri olduğu düşünülmektedir. MCM-48 yapısında bulunan CTAMBr'ın 1480, 2854 ve 2925 cm⁻¹ beklenen C-H gerilme bandları kalsinasyonla sürfaktanların uzaklaştırılması nedeniyle görülmemektedir. Elde edilen FT-IR sonuçları önerilen yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.22. MCM-48'e ait FT-IR spektrumu.

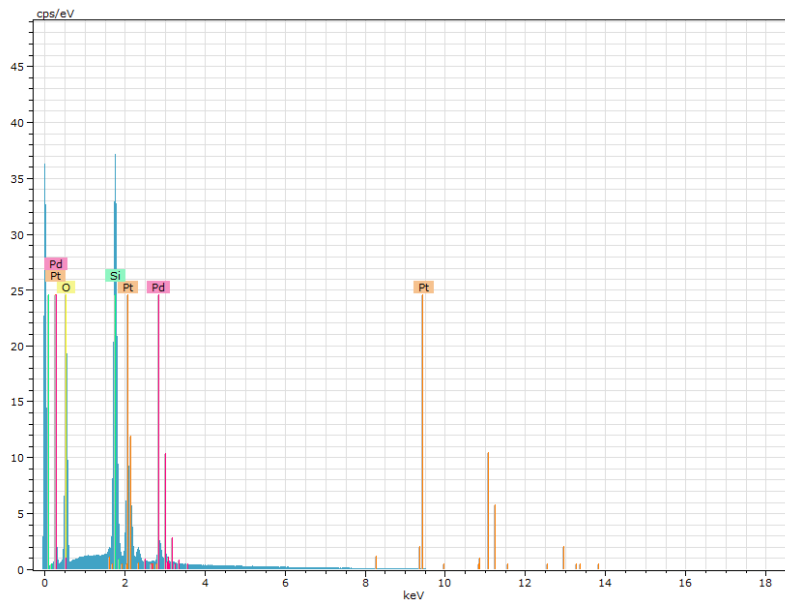
4.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Çalışmaları

MCM-48'in SEM görüntüleri Şekil 4.23'de, EDX spektrumu ise Şekil 4.24'de verilmektedir. SEM ölçümleri için palet haline getirilen MCM-48 tozları Pt kaplama yapılarak görüntüler alınmıştır. MCM-48 in küresel yapıda elde edildiği ve tanecik boyutlarının homojen dağıldığı gözlenmektedir. Ortalama tanecik çapı 590 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.23. MCM-48'in SEM görüntüleri.

MCM 48'in elementel analizi EDX çalışmalarıyla yapılmıştır. EDX spektrumunda Si ve O atomları sırasıyla % 32 ve %24 olarak tespit edilmiştir.

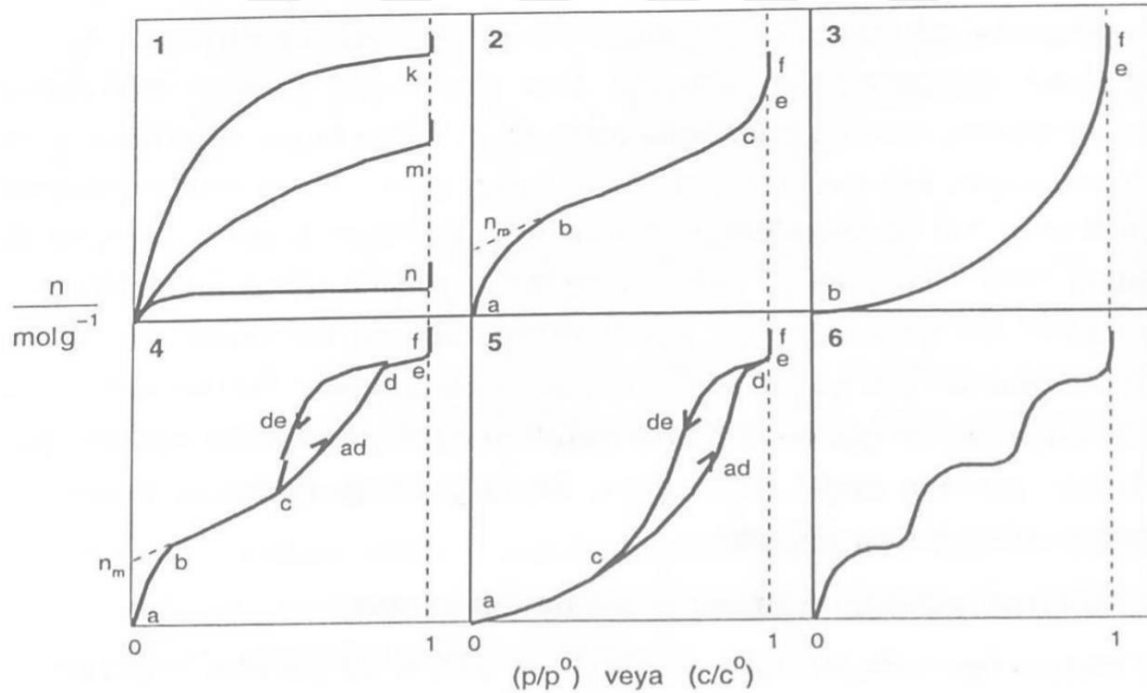


Şekil 4.24. MCM-48'in EDX spektrumu.

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

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar genellikle gözenekli yapıya sahiptirler. Bir katının adsorplama gücü bu katının yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Yüzey alanı, katının bir gramında bulunan gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyidir. Gözenek hacmi, katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmidir. Gözenek boyut dağılımı ise gözeneklerin büyüklük dağılımına denir. Yüzey alanının büyüklüğü, gözenek hacminden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından yüzey alanı da artar.

Azot adsorpsiyon tekniğinde elde edilen izoterm çeşitleri IUPAC sınıflandırmasına göre altı farklı kategoriye ayrılmıştır (Şekil 4.34). Burada; p = denge basıncı p^0 = doygun buhar basıncı p/p^0 = bağıl denge basıncı ve c = denge derişimi c^0 = doygun çözelti derişimi, c/c^0 = bağıl denge derişimi olarak bilinmektedir. Ayrıca, $p/p^0 = 1$ ya da $c/c^0 = 1$ üst limittir ve adsorpsiyon tamamlanmış demektir. İzoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır.



Şekil 4.25. IUPAC izoterm çeşitleri.

Şekil 4.25'deki IUPAC izoterm grafikleri incelendiğinde;

-Tip 1 izotermle; monomoleküler yani tek tabakalı olan adsorpsiyon izotermidir. 1(k), mikrogözenekli katılarda görülen adsorpsiyon izoterm, 1(m), mezogözenekli katılarda görülen adsorpsiyon izoterm ve 1(n) makrogözenekli katılarda görülen adsorpsiyon izoterm olarak yorumlanmaktadır.

-Tip 2 izoterm; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın (sıvıların yüzeydeki mikroskobik çatlak ve gözeneklerde yoğunlaşması) az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. 2(ab): Tek tabakalı adsorpsiyon, 2(bc): Çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma ve 3(ef): Doygunluk noktası, madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır şeklinde yorumlanmaktadır.

-Tip 3 izoterm; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Adsorplama gücü düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

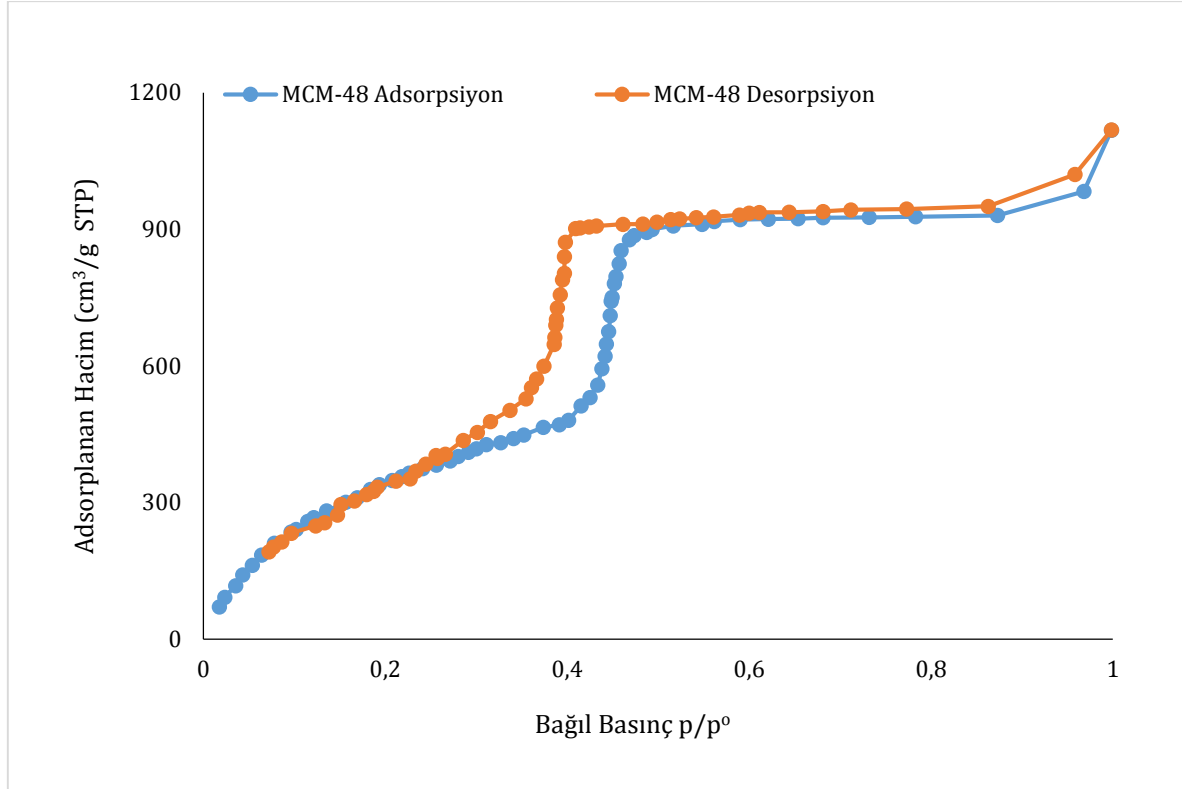
-Tip 4 izoterm; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. 4(ab): Tek tabakalı adsorpsiyon, 4(bc): Çok tabakalı adsorpsiyon, 4(cd): Kılcal yoğunlaşma, 5(ef): Madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Gözenekli malzemelerin kanallarında azotun kapiler yoğunlaşması nedeniyle 4. ve 5. Tip izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri aynı yolu izlemez ve histerezis (Şekil 4.25 4(de, ad)) oluşmaktadır. Kapiler yoğunlaşmanın histerezis düğümü verdiği basınç değerinden daha düşük bir değerde gözenek içine adsorplanmış azot buharlaşmaktadır. Histerezisin nedeni, kapiler yoğunlaşma sırasında oluşan menisküsün, buharlaşma sırasında denge durumuna gelmesidir.

-Tip 5 izoterm; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. 5(bc): Tek veya çok tabakalı adsorpsiyon, 5(cd): Kılcal yoğunlaşma şeklinde yorumlanmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

-Tip 6 izoterm; Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

MCM-48 in azot adsorpsiyon (mavi) desorpsiyon (kırmızı) izotermi Şekil 4.26'de verilmektedir. İzoterm IUPAC'ın 4. Tip izotermine benzemektedir. Düşük bağıl basınçlarda (p/p^0) mezogözenek duvarlarında adsorplanan azot ince bir tabaka halinde olmaktadır. Mezogözenekli malzemeler gözenek boyutlarına bağlı olarak 0.3-0.5 p/p^0 aralığında keskin bir kıvrım gösterirler. Bu keskin kıvrım 0.4 bağıl basınçta (p/p^0) mezogözenekler içinde kapiler yoğunlaşmasının gerçekleştiğini ifade eden karakteristik özelliştir. Azot ile yapılan analizlerde

azotun kaynama noktasında adsorpsiyon/desorpsiyon bölgeleri arasındaki histerezisin dar olması 4. Tip izotermin ikinci karakteristik özelliğidir. Bu izoterm, yapısında mezogözenek içeren mikrogözenekli katılara ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermdir. Kıvrımın keskinliği gözenek boyutlarının gözenek boyutlarının düzenli olduğunu, kıvrımın yüksekliği ise gözenek hacmi ile orantılıdır. Histerezis oluşumu yüzeye tutunan adsorbant, gözenek çapı ve sıcaklığa bağlıdır.



Şekil 4.26. MCM-48'in azot adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi.

MCM-41 numunesine ait adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden (Şekil 4.26) görüldüğü gibi p/p^0 'ın 0,96 olduğu değerde adsorplanan gaz hacmi $983.23 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ve p/p^0 'ın 0,01 olduğu bölge de adsorplanan gaz hacmi $92.45 \text{ cm}^3 / \text{g}$ olarak belirlenmiştir. Mikrogözenek bölgesinde ($p/p^0 < 0.01$) adsorplanan gaz hacim değeri, izotermin genel davranışına bakıldığında, yapıda mikrogözenekliliğin varlığını da desteklemektedir.

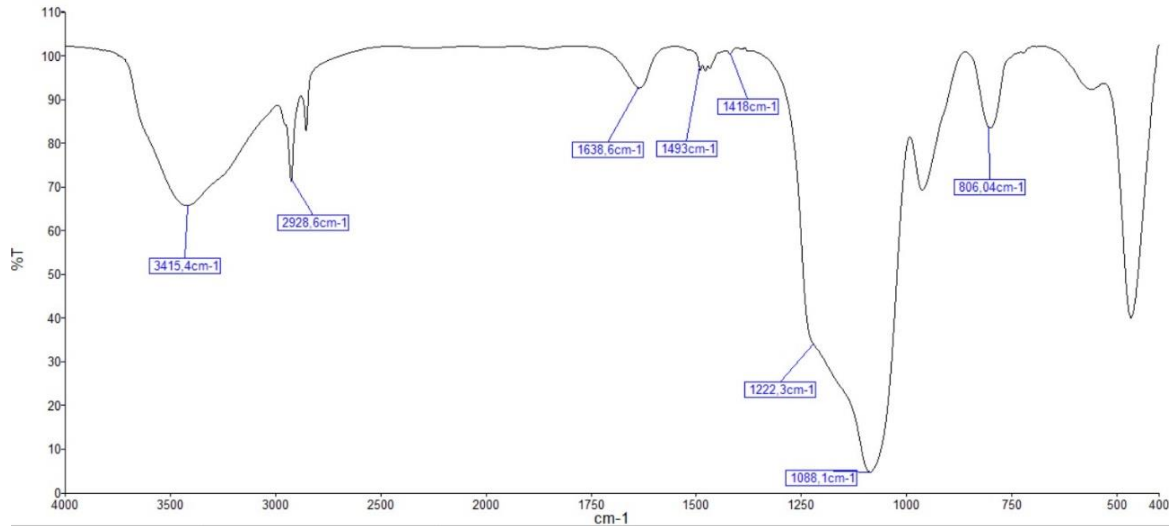
MCM-48 için BET yüzey alanı $1260 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmış olup, ortalama gözenek çapı 2.18 nm ve toplam gözenek hacmi $0.92 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak literatüre uygun olarak bulunmuştur.

4.3. MCM-48 Destekli Metal Komplekslerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

MCM-48 destekli metal komplekslerinin yapı aydınlatmaları FT-IR ve BET teknikleriyle yapılmıştır.

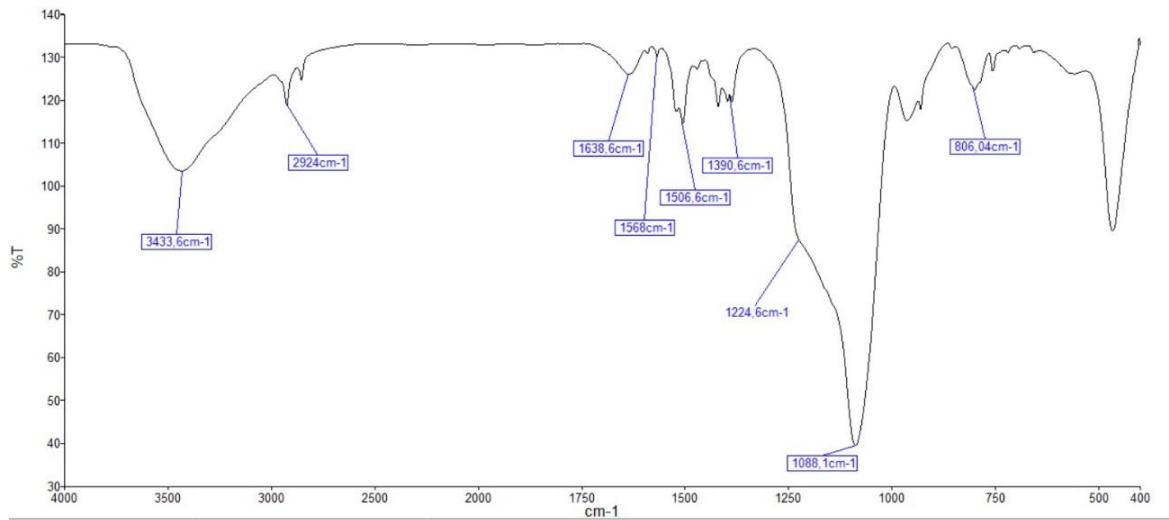
4.3.1. FT-IR Çalışmaları

MCM-48'e emdirilen 2K-DMBT-Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.26); 3415 cm^{-1} 'de görülen yayvan band MCM-48'e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1638 cm^{-1} 'de görülen band ise H-O-H grubunun esneme titreşimine denk geldiğinden, yapıyı desteklemektedir. 1088 cm^{-1} ve 1222 cm^{-1} 'de görülen bandlar yine MCM-48 yapısında bulunan Si-O bağına ait gerilme titreşimleridir. Aynı şekilde 806 cm^{-1} 'de görülen Si-O bükülme titreşiminin MCM-48 yapısını desteklediği görülmektedir. 2928 cm^{-1} 'de görülen gerilme titreşimleri ve bunu destekleyen 1418 cm^{-1} 'de düşük şiddetli esneme titreşimleri 2K-DMBT-Cu(II) kompleksinde bulunan alifatik C-H grubunu temsil etmektedir. Kompleks yapısında bulunan aromatik C-H grupları 3000 cm^{-1} 'de sinyal verdiğinden, MCM-48'e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir. Ancak 1493 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli gerilme titreşimleri yapıda aromatik C=C gerilme titreşimlerinin olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde 2K-DMBT-Cu(II) kompleks yapısında 1568 cm^{-1} 'de görülmesi beklenen C=N titreşimlerinin, MCM-48 yapısında görülen H-O-H grubunun esneme titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.27. MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

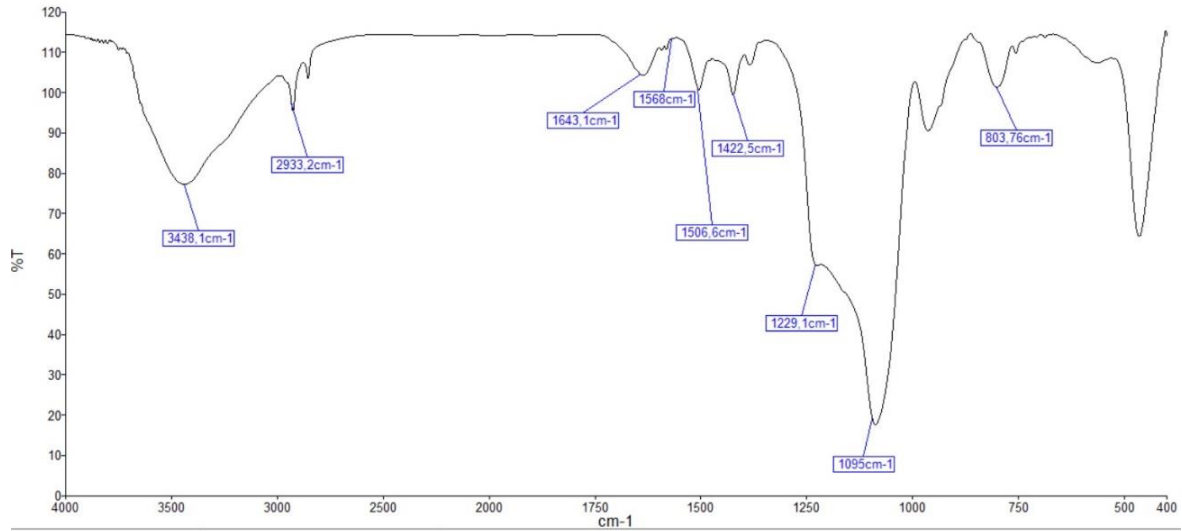
Şekil 4.27’de verilen MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3433 cm^{-1} ’de görülen yayvan band MCM-48’e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1638 cm^{-1} ’de görülen band ise H-O-H grubunun esneme titreşimine denk geldiğinden, yapıyı desteklemektedir. 1088 cm^{-1} ve 1224 cm^{-1} ’de görülen bandlar yine MCM-48 yapısında bulunan Si-O bağına ait gerilme titreşimleridir. Aynı şekilde 806 cm^{-1} ’de görülen Si-O bükülme titreşimininde MCM-48 yapısını desteklediği görülmektedir. Düşük şiddetli 2924 cm^{-1} ’de görülen gerilme titreşimleri ve bunu destekleyen 1390 cm^{-1} ’deki esneme titreşimleri 2K-DMBT-Ni(II) kompleksinde bulunan alifatik C-H grubunu temsil etmektedir. Yine benzer şekilde kompleks yapısında bulunan aromatik C-H grupları MCM-48’e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir. Ancak 1506 cm^{-1} ’deki gerilme titreşimleri yapıda aromatik C=C gerilme titreşimlerinin olduğunu göstermektedir. Kompleks yapısında bulunan C=N titreşimlerinin ise 1568 cm^{-1} düşük şiddetli sinyal verdiği görülmektedir.



Şekil 4.28. MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

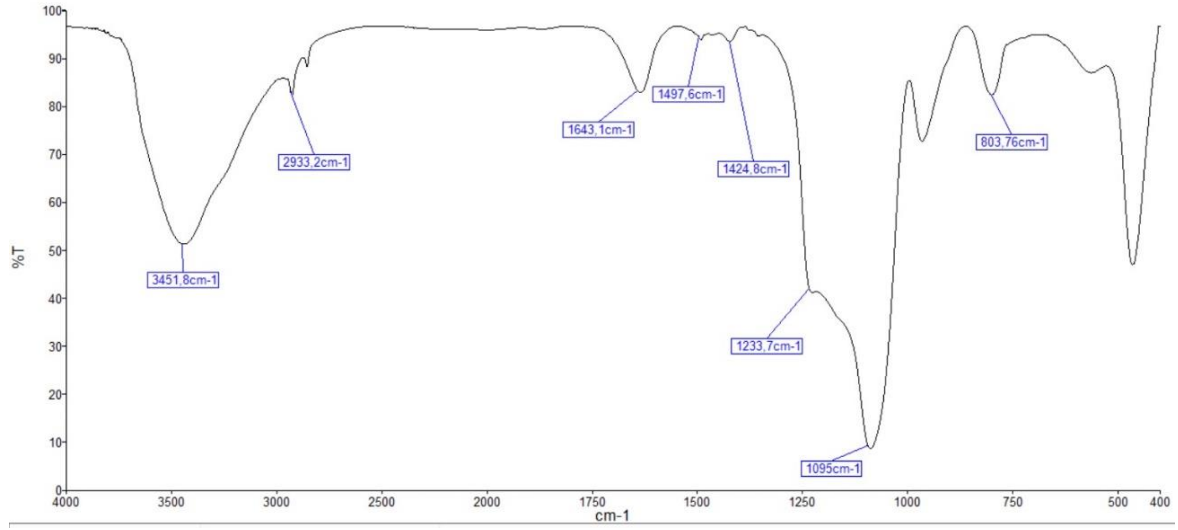
Şekil 4.28’de verilen MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrum verileri incelendiğinde; 3438 cm^{-1} ’de görülen yayvan band MCM-48’e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1643 cm^{-1} ’de görülen band ise H-O-H grubunun esneme titreşimine denk geldiğinden, yapıyı desteklemektedir. 1095 cm^{-1} ve 1229 cm^{-1} ’de görülen bandlar yine MCM-48 yapısında bulunan Si-O bağına ait gerilme titreşimleridir. 803 cm^{-1} ’de görülen Si-O bükülme titreşimininde MCM-48 yapısını desteklediği görülmektedir. Kompleks yapısında bulunan aromatik C-H grupları MCM-48’e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir. Düşük şiddetli 2933 cm^{-1} ’de görülen gerilme titreşimleri ve bunu destekleyen 1422 cm^{-1} ’deki esneme titreşimleri 2K-DEBT-Cu(II)

kompleksinde bulunan alifatik C-H grubunu temsil etmektedir. Yine aynı şekilde düşük şiddetli 1568 cm^{-1} 'de görülen C=N ve 1506 cm^{-1} 'de görülen aromatik C=C bandları yapıdaki kompleksi ifade eder.



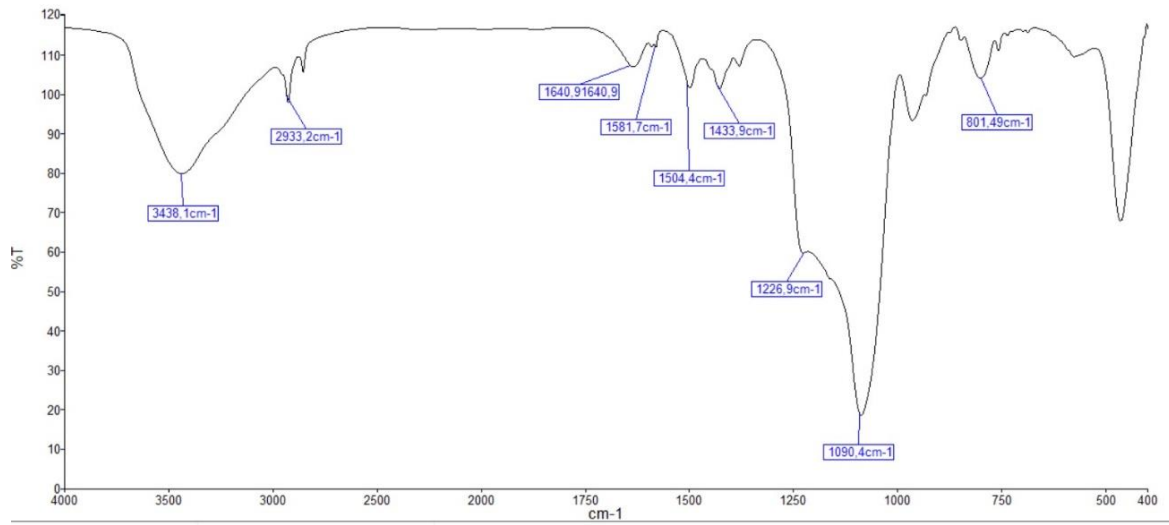
Şekil 4.29. MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

MCM-48-2K-DEBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.29); diğer bileşiklerle benzer şekilde 3451 cm^{-1} 'de görülen yayvan band, MCM-48 yapısında bulunan H-O-H asimetrik titreşimine aittir. 1643 cm^{-1} 'de görülen H-O-H esneme titreşimide bu yapıyı desteklemektedir. 1095 cm^{-1} ve 1233 cm^{-1} 'de görülen bandlar yine MCM-48 yapısında bulunan Si-O bağına ait gerilme titreşimleridir. 803 cm^{-1} 'de görülen Si-O bükülme titreşimininde MCM-48 yapısını desteklediği görülmektedir. 2933 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli gerilme titreşimleri ve bunu destekleyen 1424 cm^{-1} 'deki esneme titreşimleri 2K-DEBT-Ni(II) kompleksinde bulunan alifatik C-H grubunu temsil etmektedir. Yine kompleks yapısında bulunan aromatik C-H grupları MCM-48'e ait H-O-H grubunun asimetrik titreşimleriyle, örtüştüğünden dolayı, 1497 cm^{-1} 'deki düşük şiddetli gerilme titreşimleri yapıda aromatik C=C gerilme titreşimlerinin olduğunu göstermektedir.



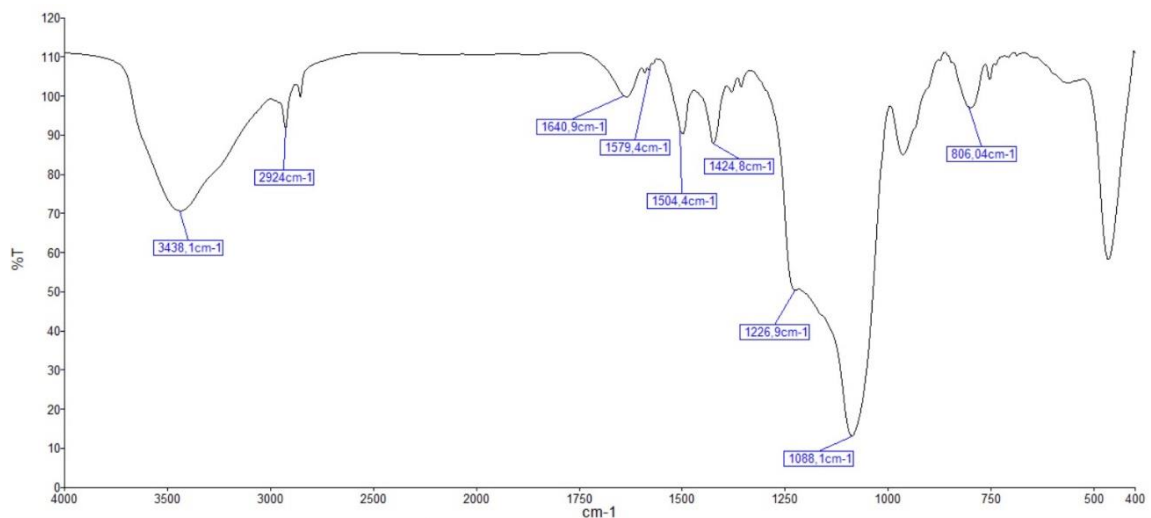
Şekil 4.30. MCM-48-2K-DEBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Şekil 4.30'da verilen MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3438 cm^{-1} 'de görülen yayvan band, MCM-48 yapısında bulunan H-O-H asimetrik titreşimine aittir. 1640 cm^{-1} 'de görülen H-O-H esneme titreşimide bu yapıyı desteklemektedir. 1090 cm^{-1} ve 1236 cm^{-1} 'de görülen bandlar yine MCM-48 yapısında bulunan Si-O bağına ait gerilme titreşimleridir. 801 cm^{-1} 'de görülen Si-O bükülme titreşimininde MCM-48 yapısını desteklediği görülmektedir. 2933 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli gerilme titreşimleri ve bunu destekleyen 1433 cm^{-1} 'deki esneme titreşimleri 4K-DMBT-Cu(II) kompleksinde bulunan alifatik C-H grubunu temsil etmektedir. Kompleks yapısında bulunan aromatik C-H grupları MCM-48'e ait H-O-H grubunun asimetrik titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir. Ancak 1506 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimleri yapıda aromatik C=C gerilme titreşimlerinin olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda 1579 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli titreşim ise kompleks yapısındaki C=N grubunu temsil etmektedir.



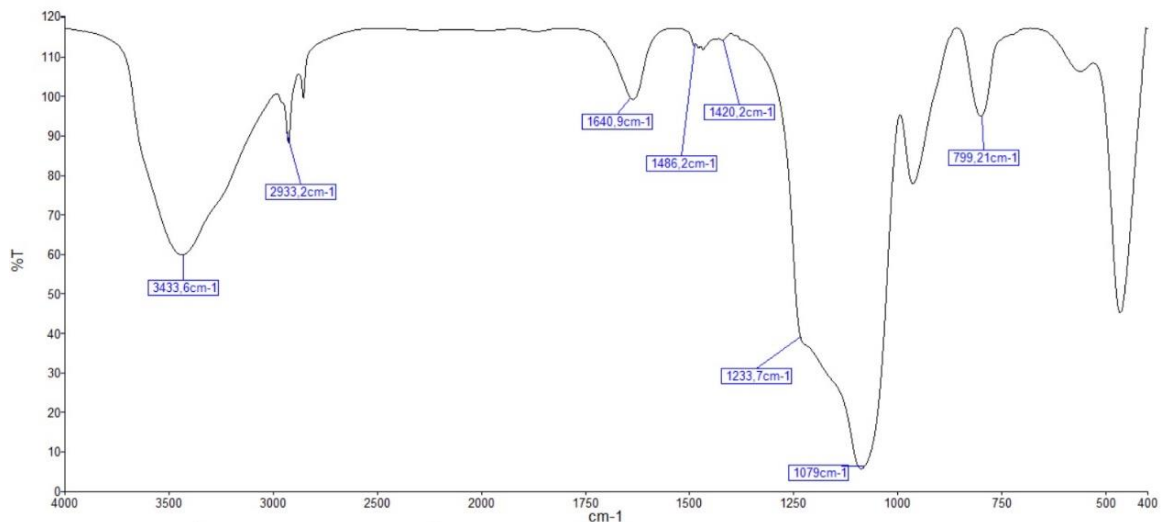
Şekil 4.31. MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.31); 3438 cm^{-1} 'de görülen yayvan band ve 1640 cm^{-1} 'de görülen bükülme titreşimleri MCM-48 yapısında bulunan H-O-H yapısını göstermektedir. Aynı şekilde 1226 cm^{-1} ve 1088 cm^{-1} 'de görülen bandlar yine MCM-48 yapısında bulunan Si-O yapısını göstermektedir. 2924 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli gerilme titreşimi ve bunu destekleyen 1424 cm^{-1} 'deki esneme titreşimleri 4K-DMBT-Ni(II) kompleksinde bulunan alifatik C-H yapısını göstermektedir. Ayrıca kompleks yapısında bulunan aromatik C-H grupları MCM-48'e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir. Ancak 1504 cm^{-1} 'deki düşük şiddetli gerilme titreşimleri yapıda aromatik C=C gerilme titreşimlerinin olduğunu göstermektedir. Kompleks yapısında bulunan C=N titreşimlerinin ise 1579 cm^{-1} 'de sinyal verdiği görülmektedir.



Şekil 4.32. MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

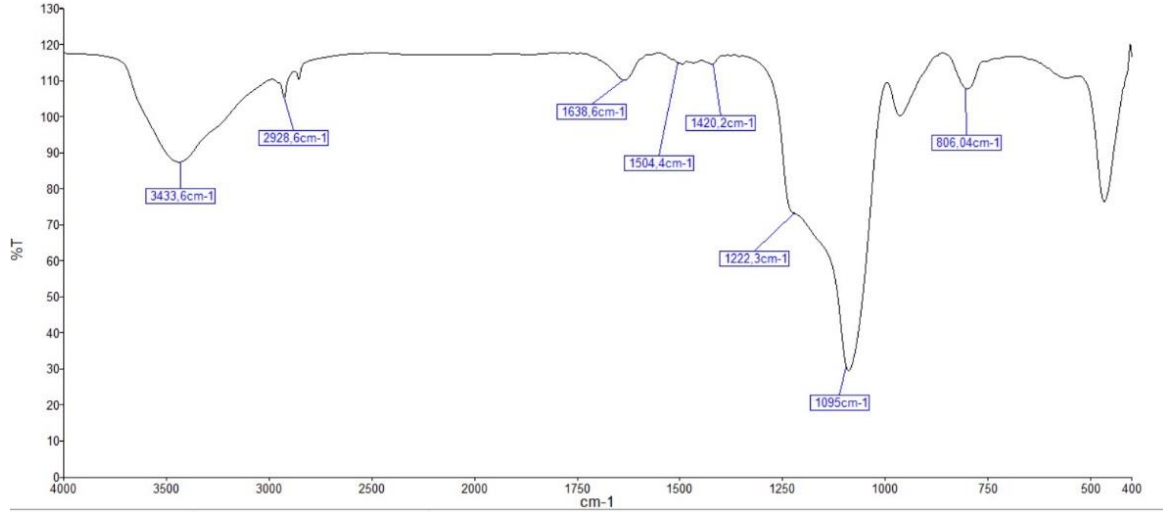
Şekil 4.32’de görülen MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3433 cm^{-1} ’de görülen yayvan band MCM-48’e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1640 cm^{-1} ’de görülen band ise H-O-H grubunun esneme titreşimine denk geldiğinden, yapıyı desteklemektedir. 1079 cm^{-1} ve 1233 cm^{-1} ’de görülen bandlar yine MCM-48 yapısında bulunan Si-O bağına ait gerilme titreşimleridir. Aynı şekilde 799 cm^{-1} ’de görülen Si-O bükülme titreşimininde MCM-48 yapısını desteklediği görülmektedir. 2933 cm^{-1} ’de görülen düşük şiddetli gerilme titreşimleri ve bunu destekleyen 1420 cm^{-1} ’deki esneme titreşimleri 4K-DEBT-Cu(II) kompleksinde bulunan alifatik C-H grubunu temsil etmektedir. Kompleks yapısında bulunan aromatik C-H grupları 3000 cm^{-1} ’de sinyal verdiğinden, MCM-48’e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir. Ancak 1486 cm^{-1} ’deki düşük şiddetli gerilme titreşimleri yapıda aromatik C=C gerilme titreşimlerinin olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde 4K-DEBT-Cu(II) kompleks yapısında 1568 cm^{-1} ’de görülmesi beklenen C=N titreşimlerinde, MCM-48 yapısında görülen H-O-H grubunun esneme titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.33. MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.33); diğer bileşiklerle benzer şekilde 3433 cm^{-1} ’de görülen yayvan band, MCM-48 yapısında bulunan H-O-H asimetric titreşimine aittir. 1638 cm^{-1} ’de görülen H-O-H esneme titreşimide bu yapıyı desteklemektedir. 1095 cm^{-1} ve 1222 cm^{-1} ’de görülen bandlar yine MCM-48 yapısında bulunan Si-O bağına ait gerilme titreşimleridir. 806 cm^{-1} ’de görülen Si-O bükülme titreşimininde MCM-48 yapısını desteklediği görülmektedir. 2928 cm^{-1} ’de görülen düşük şiddetli gerilme titreşimleri ve bunu destekleyen 1420 cm^{-1} ’deki esneme titreşimleri 2K-DEBT-Ni(II) kompleksinde bulunan alifatik C-H grubunu temsil etmektedir. Yine kompleks yapısında bulunan aromatik C-H grupları

MCM-48'e ait H-O-H grubunun asimetric titreşimleriyle, örtüştiğünden dolayı, 1504 cm^{-1} 'deki düşük şiddetli gerilme titreşimleri yapıda aromatik C=C gerilme titreşimlerinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.34. MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

4.3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları (BET/BJH)

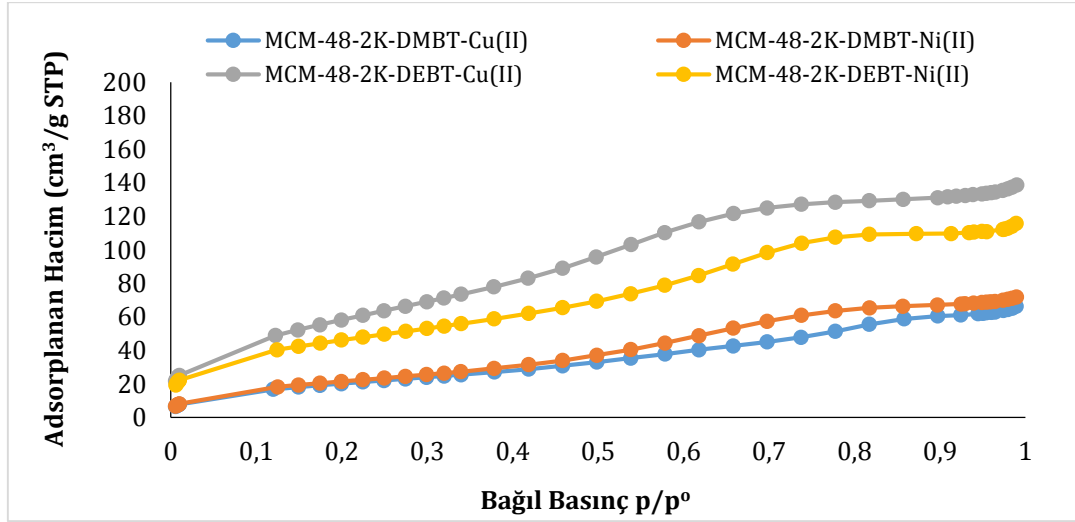
MCM-48 destekli, Cl atomunun -orto pozisyonunda olan metal komplekslerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde (Şekil 4.36 ve Şekil 4.37); IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 4 histeresizlerin oluştuğu görülmektedir. MCM-48'de homojen gözenek dağılımı gözlenirken, emdirilen -orto pozisyonunda Cl atomu bağlı olan metal komplekslerinin adsorpsiyon izotermelerinde gözenek dağılımının simetriği bozulmuştur ve adsorplama miktarı artış göstermiştir (Şekil 4.35).

MCM -48'in hesaplanan BET yüzey alanı $1260\text{ m}^2/\text{g}$ olan değeri, emdirilen kompleks sonuçlarına göre (Tablo 4.1); MCM-48-2K-DMBT-Cu(II), MCM-48-2K-DMBT-Ni(II), MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-2K-DEBT-Ni(II) katalizörlerinde sırasıyla, 70.91, 76.06, 162.84 ve $202.60\text{ m}^2/\text{g}$ olarak azaldığı görülmüştür.

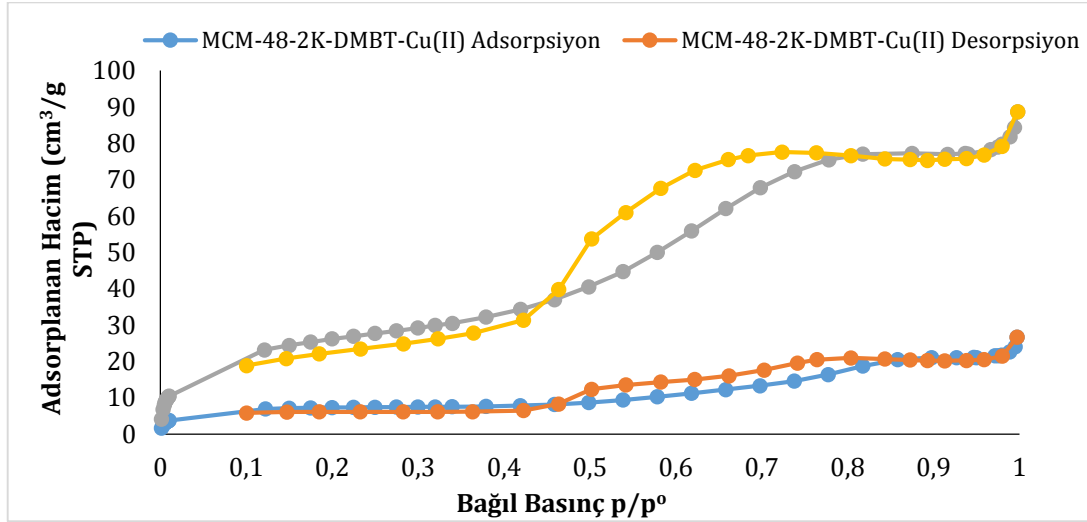
MCM-48 için BJH yöntemiyle hesaplanan ortalama gözenek hacminin $0.92\text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan, MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) için 0.11 ve MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) $0.12\text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düştüğü görülmüştür. Benzer şekilde MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-2K-DEBT-Ni(II) katalizörlerinde sırasıyla 0.18 ve $0.24\text{ cm}^3/\text{g}$ olarak azaldığı görülmüştür.

MCM-48 yapısına yüklenen metal komplekslerinin emdirilmesiyle mevcut gözeneklerin azalması ve buna bağlı olarak adsorplanan gaz hacminin azalması ve yüzey alan değerlerinin düşmesi beklenen bir davranıştır.

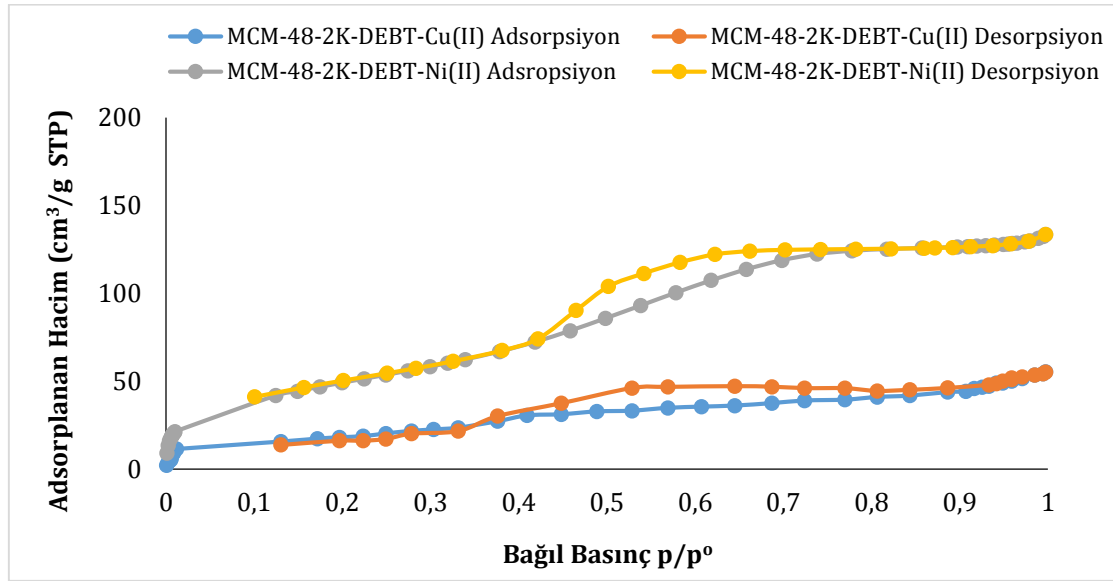
BJH metodu ile belirlenen ortalama gözenek çap değerleri; saf MCM-48 için 2.18 nm olarak hesaplanırken, MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) için 5.26 nm ve MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) için 5.15 nm olarak bulunmuştur. Benzer şekilde MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-2K-DEBT-Ni(II) katalizörlerinde sırasıyla 4.69 nm ve 4.01 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuç doğrultusunda MCM-48 yapısına emdirilen metal komplekslerinin, ortalama mikro ve mezogözenek çap değerlerini arttırdığı belirlenmiştir.



Şekil 4.35. MCM-48 destekli, Cl atomunun -orto pozisyonunda olan metal komplekslerinin azot adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.36. MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) ve MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) bileşiklerinin azot adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi.



Şekil 4.37. MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-2K-DEBT-Ni(II) bileşiklerinin azot adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi.

MCM-48 destekli, Cl atomunun -para pozisyonunda olan metal komplekslerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde (Şekil 4.39 ve Şekil 4.40); IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 4 histerezislerin olduğu görülmektedir. MCM-48'de homojen gözenek dağılımı gözlenirken, emdirilen -para pozisyonunda Cl atomu bağlı olan metal komplekslerinin adsorpsiyon izotermi gözenek dağılımının simetriği bozulmuştur ve adsorplama miktarı artış göstermiştir (Şekil 4.35).

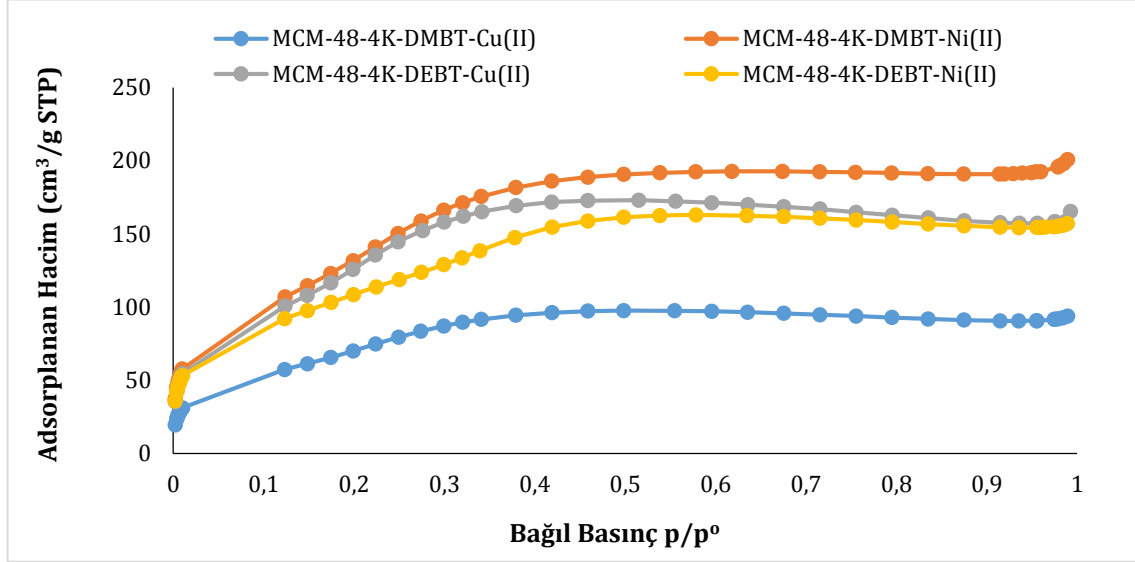
MCM -48'in hesaplanan BET yüzey alanı $1260 \text{ m}^2/\text{g}$ olan değeri, emdirilen kompleks sonuçlarına göre (Tablo 4.1); MCM-48-4K-DMBT-Cu(II), MCM-48-4K-DMBT-Ni(II), MCM-48-4K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-4K-DEBT-Ni(II) katalizörlerinde sırasıyla, 236.95, 418.82 ve 373.59, 443.06 m^2/g olarak azaldığı görülmüştür.

MCM-48 için BJH yöntemiyle hesaplanan ortalama gözenek hacminin $0.92 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan, MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) için 0.15 ve MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düştüğü görülmüştür. Benzer şekilde MCM-48-4K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-4K-DEBT-Ni(II) katalizörlerinde sırasıyla 0.25 ve $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak azaldığı görülmüştür.

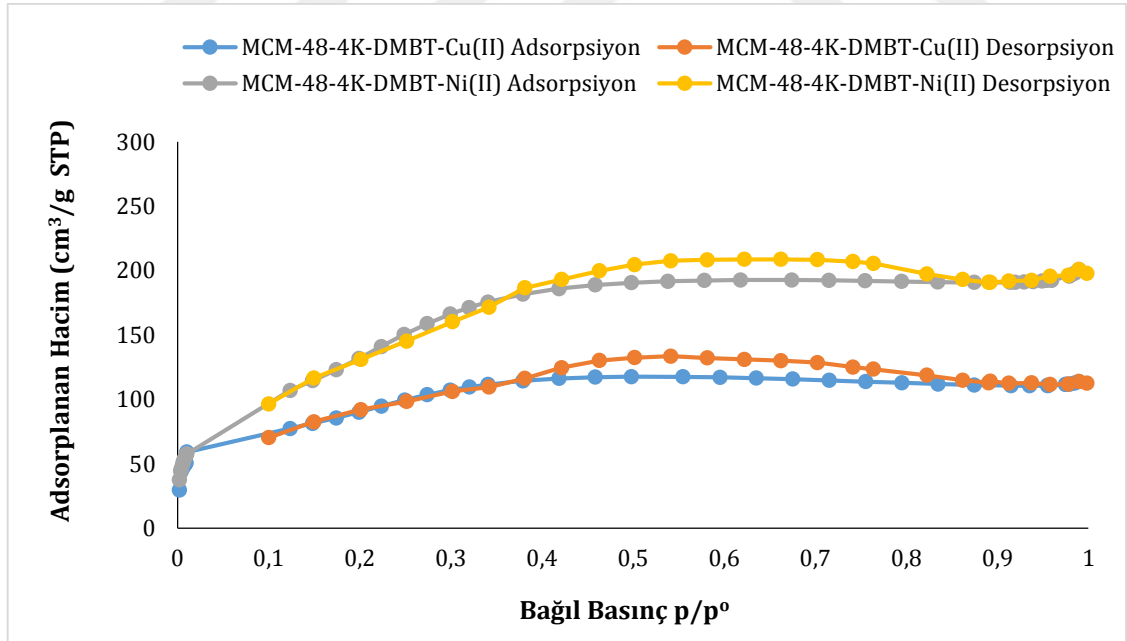
MCM-48 yapısına yüklenen metal komplekslerinin emdirilmesiyle mevcut gözeneklerin azalması ve buna bağlı olarak adsorplanan gaz hacminin azalması ve yüzey alan değerlerinin düşmesi beklenen bir davranıştır.

BJH metodu ile belirlenen ortalama gözenek çap değerleri; saf MCM-48 için 2.18 nm olarak hesaplanırken, MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) için 2.51 nm ve MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) için 2.47 nm olarak bulunmuştur. Benzer şekilde MCM-48-4K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-4K-DEBT-

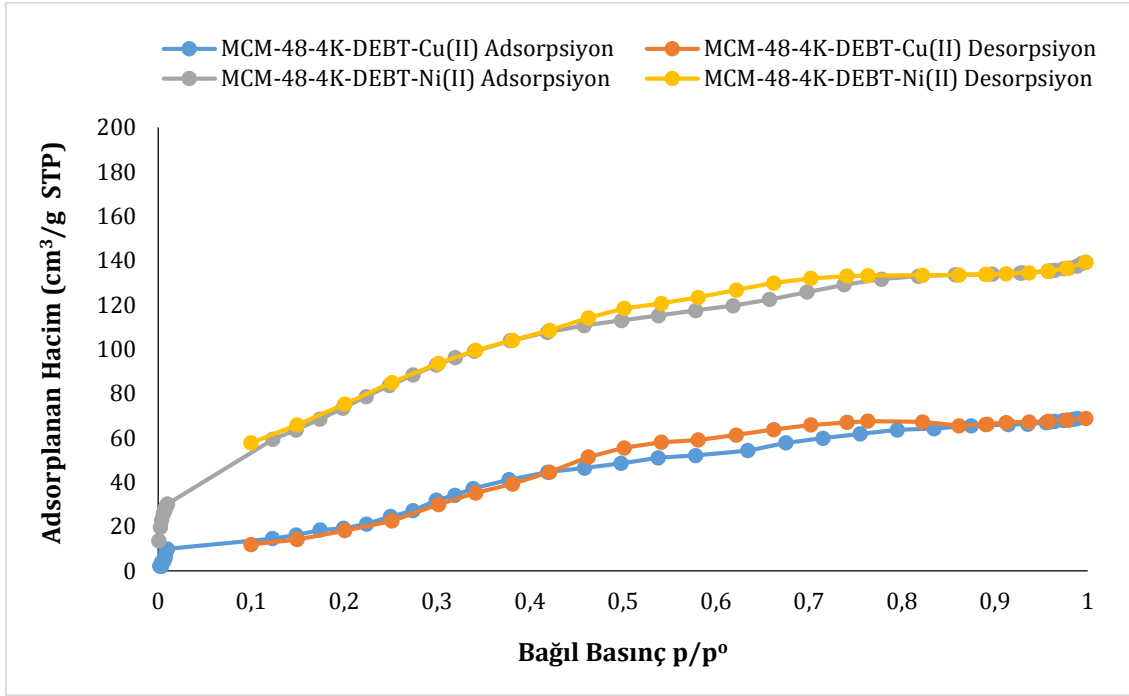
Ni(II) katalizörlerinde sırasıyla 2.72 nm ve 2.70 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuç doğrultusunda MCM-48 yapısına emdirilen metal komplekslerinin, ortalama mikro ve mezogözenek çap değerlerini arttırdığı belirlenmiştir.



Şekil 4.38. MCM-48 destekli, Cl atomunun -para pozisyonunda olan metal komplekslerinin azot adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.39. MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) ve MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) bileşiklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 4.40. MCM-48-4K-DEBT-Cu(II) ve MCM-48-4K-DEBT-Ni(II) bileşiklerinin azot adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi.

Tablo 4.1. MCM-48 ve MCM-48 destekli kompleks bileşiklerinin BET yüzey analiz sonuçları.

Katalizör	Yüzey alanı ¹ (m ² /g)	Toplam Gözenek hacmi ² (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek çapı ² (nm)
MCM-48	1260	0.92	2.18
MCM-48-2K-DMBT-Cu(II)	70.91	0.11	5.26
MCM-48-2K-DMBT-Ni(II)	76.06	0.12	5.15
MCM-48-2K-DEBT-Cu(II)	162.84	0.18	4.69
MCM-48-2K-DEBT-Ni(II)	202.60	0.24	4.01
MCM-48-4K-DMBT-Cu(II)	236.95	0.15	2.51
MCM-48-4K-DMBT-Ni(II)	418.82	0.28	2.47
MCM-48-4K-DEBT-Cu(II)	373.59	0.25	2.72
MCM-48-4K-DEBT-Ni(II)	443.06	0.36	2.70

¹ Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemi, ² Barrett, Joyner, ve Halenda (BJH) yöntemi ve adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.1'de verilen sonuçlara göre; MCM-48'e en fazla yüklenen bileşik MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) , en az yüklenen bileşik MCM-48-4K-DMBT-Ni(II)'dir.

Kompleks yapısındaki Cl atomunun -orto pozisyonuna göre;

- MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) > MCM-48-4K-DMBT-Cu(II)
- MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) > MCM-48-4K-DMBT-Ni(II)
- MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) > MCM-48-4K-DEBT-Cu(II)
- MCM-48-2K-DEBT-Ni(II) > MCM-48-4K-DEBT-Ni(II)

şeklinde kıyaslandığında; Cl atomunun -orto pozisyonunda olan metal komplekslerinin gözeneklere daha fazla yüklendiği görülmektedir.

Kompleks yapısındaki bulunan metal atomlarına göre;

- MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) > MCM-48-2K-DMBT-Ni(II)
- MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) > MCM-48-2K-DEBT-Ni(II)
- MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) > MCM-48-4K-DMBT-Ni(II)
- MCM-48-4K-DEBT-Cu(II) > MCM-48-4K-DEBT-Ni(II)

şeklinde kıyaslandığında; Cu(II) atomu içeren komplekslerin, Ni(II) atomu içeren komplekslere göre gözeneklere daha fazla yüklendiği görülmektedir.

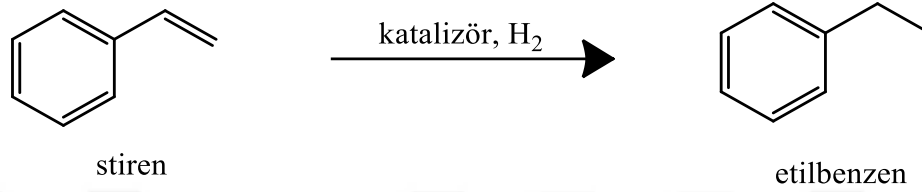
Ligandlarda bulunan amin yapısına bağlı alkil guruplarına göre;

- MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) > MCM-48-2K-DEBT-Cu(II)
- MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) > MCM-48-2K-DEBT-Ni(II)
- MCM-48-4K-DMBT-Cu(II) > MCM-48-4K-DEBT-Cu(II)
- MCM-48-4K-DMBT-Ni(II) > MCM-48-4K-DEBT-Ni(II)

şeklinde kıyaslandığında, metil grubu (DABT) içeren bileşiklerin, etil grubu (DEBT) içeren bileşiklere göre gözeneklere daha fazla yüklendiği görülmektedir.

4.4. Katalitik Aktivite Bulguları

Sentezlenen katalizörlerin stirenin hidrijenasyon reaksiyonunda katalitik aktiflikleri incelenmiştir. Substratın hidrojensasyon tepkimesi Şekil 4.41’de verilmiştir. Hidrojensasyon tepkimeleri; 90 °C sıcaklıkta, 10 bar H₂ basıncında ve S/C oranı 250 olacak şekilde 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Hidrojensasyon reaksiyonu sonucunda stiren molekülünün halka dışında bulunan vinilik çift bağın indirgendiği ve etilbenzen oluşumu tespit edilmiştir.



Şekil 4.41. Stirenin hidrojensasyon tepkimesi.

Hidrojensasyon reaksiyonu sonucunda hesaplanan TON ve TOF değerleri Tablo 4.2’ de verilmiştir. Katalitik etkinlik sonuçlarına göre elde edilen grafik ise Şekil 4.42’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Komplekslerin stirenin hidrojensasyon tepkimesinde katalitik etkinlikleri^a.

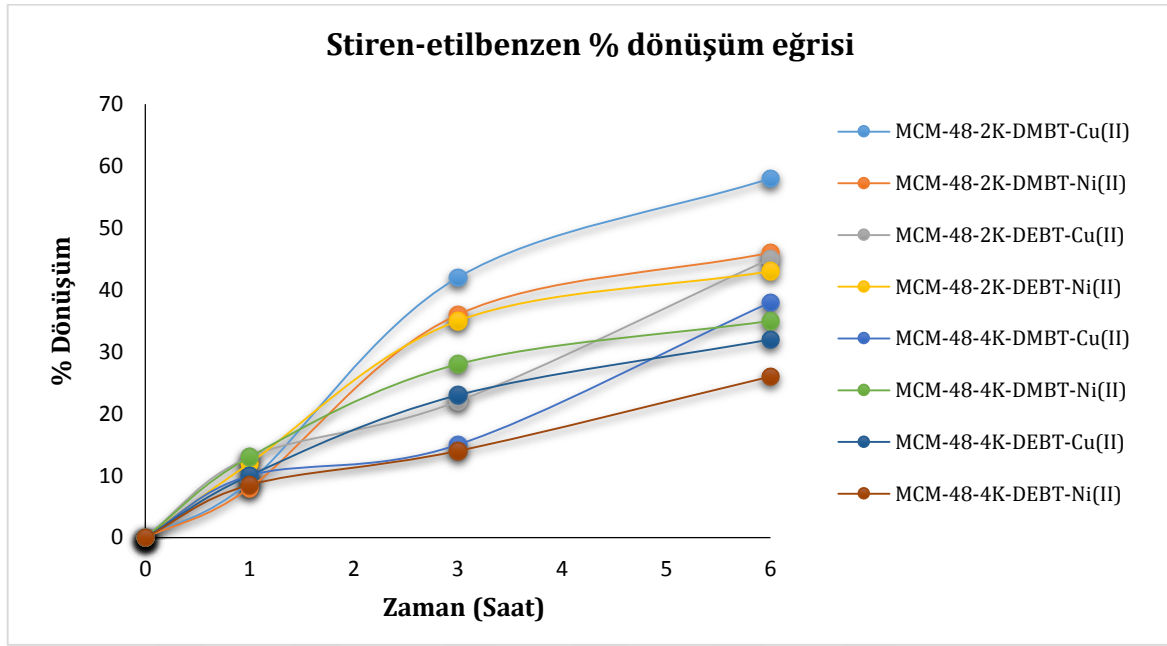
Katalizör	% Dönüşüm ^b	TON ^c	TOF ^d (s ⁻¹)
MCM-48-2K-DMBT-Cu(II)	58	144,9	24,16
MCM-48-2K-DMBT-Ni(II)	46	114,78	19,13
MCM-48-2K-DEBT-Cu(II)	45	112,4	18,73
MCM-48-2K-DEBT-Ni(II)	43	107,30	17,88
MCM-48-4K-DMBT-Cu(II)	38	94,93	15,82
MCM-48-4K-DMBT-Ni(II)	35	87,45	14,57
MCM-48-4K-DEBT-Cu(II)	32	79,97	13,32
MCM-48-4K-DEBT-Ni(II)	26	64,72	10,78

^a Tepkime koşulları: T: 90 °C, p_{H₂}: 10 bar, Süre: 6 s, Substrat/katalizör = 250

^b 6 s sonunda stirenin dönüşüm yüzdesi

^c ürün molü / katalizör molü

^d 6 s sonunda TOF⁻¹ değeri



Şekil 4.42. Bileşiklerin stiren hidrojenasyonunda katalitik etkinlik eğrileri.

Tablo 4.2’de ve Şekil 4.42’de elde edilen değerlere göre; en yüksek katalitik etkinlik, %58 ve %46 dönüşüm ile MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) ve MCM-48-2K-DMBT-Ni(II) katalizörüne ait olduğu görülmüştür. En düşük katalitik etkinlik gösteren %26 dönüşüm oranında MCM-48-4K-DEBT-Ni(II) katalizörü olduğu görülmektedir.

Yapılarda bulunan benzen halkasındaki Cl atomunun -orto konumuna (2K) bağlı katalizörlerin katalitik etkinlikleri, -para konumuna (4K) bağlı katalizörlerin katalitik etkinliklerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, kompleks yapısında bulunan Cu(II) atomu içeren bileşiklerin, Ni(II) atomu içeren bileşklere göre katalitik etkinliklerinin yüksek olduğu görülmektedir. Aynı şekilde, ligandlarda bulunan amin yapısına bağlı alkil guruplarından metil grubu (DABT) içeren katalizörlerin katalitik etkinlikleri, etil grubu (DEBT) içeren katalizörlerin katalitik etkinliklerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Sentezlenen kompleks bileşiklerinin, MCM-48’e yüklenme miktarına bağlı olarak, beklenen katalitik etkinliğin uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışması beş aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama olarak *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre türevi ligandlar sentezlenmiştir. Bunlar;

- *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre (2K-DMBT)
- *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre (2K-DEBT)
- *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4K-DMBT)
- *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4K-DEBT) ligandlarıdır.

Sentezlenen liganların karakterizasyon çalışmaları FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. FT-IR spektrumlarına göre, sentezlenen ligand bileşiklerinde beklenen titreşim bandları birbirine benzer şekildedir. Ligandların yapısında bulunan N-H esneme titreşimlerinin yaklaşık 3150-3300 cm⁻¹ arasında, aromatik halkadaki CH titreşimlerinin 3000-3100 cm⁻¹ arasında, alifatik CH titreşimlerinin 2900 cm⁻¹lerde, C=O gruplarının titreşimlerinin 1600-1700 cm⁻¹ arasında ve aromatik halkada bulunan C-Cl grubunun bağlı olduğu pozisyona göre yaklaşık 750 cm⁻¹lerde sinyal vermiştir. Ligandların ¹H NMR spektrumları incelendiğinde 8-9 ppm aralığında görülen N-H pikleri, 7-8 ppm arasında görülen aromatik hidrojen pikleri ve 1-4 ppm arasında görülen alifatik hidrojen pikleri ligand yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Aynı şekilde ligandların ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde 180 ve 160 ppm'lerde görülen C=S ve C=O piklerinin, 120-140 ppm arasında görülen aromatik karbon piklerinin ve 10-50 ppm arasında görülen alifatik karbon piklerinin yapıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen ligandların NMR ve IR spektrum sonuçları hem birbiri ile hem de literatüre göre uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında ligand bileşiklerinin bakır(II) ve nikel (II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapı aydınlatma çalışmaları FT-IR spektroskopisi yöntemiyle yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; benzamid grubundaki C=O esneme, N-H eğilme ve C=S esneme bandları komplekslerde görülmemiştir. Alifatik CH titreşimleri, aromatik halkada bulunan CH ve C-Cl bağının titreşimleri ise düşük şiddette ve ligandlarla benzer şekilde olduğu görülmüştür. Ayrıca ligand yapısında gözlenmeyen C=N esneme titreşim bandları, Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinde 1570 cm⁻¹'de görülmüştür.

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında mezogözenekli MCM-48 sentezlenmiştir. MCM-48'in yapı aydınlatma çalışmaları IR spektroskopisi ve XRD, yüzey ve elementel analizleri SEM-EDX, gözenek hacimleri BET-BJH teknikleriyle yapılmıştır. Elde edilen XRD sonuçlarına göre; XRD ve düşük açı XRD toz deseni amorf SiO₂ yapısını göstermektedir. Düşük açı toz deseninde 3^o'de gözlenen (2 1 1) yansıması düzenli mezogözenekli MCM-48 yapısını göstermektedir. FT-IR

sonuçlarına göre; FT-IR spektrumunda 3450 cm^{-1} 'de görülen yayvan band H-O-H grubunun asimetrik titreşimlerine ait olduğu görülmüştür. 1632 cm^{-1} 'de görülen band ise adsorplanana su moleküllerinde H-O-H bükülme titreşimine karşılık gelmektedir. 1087 cm^{-1} ve 1227 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise siloksan (Si-O-Si) köprülerine ait gerilme titreşimleridir. Si-O-Si köprülerine ait bükülme titreşimleri ise 799 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. MCM-48 yapısında bulunan CTAMBr'ın 1480, 2854 ve 2925 cm^{-1} beklenen C-H gerilme bandları kalsinasyonla sürfaktanların uzaklaştırılması nedeniyle görülmemektedir. Elde edilen FT-IR sonuçları önerilen yapının oluştuğunu göstermektedir. SEM-EDX sonuçlarına göre; . MCM-48 in küresel yapıda elde edildiği ve tanecik boyutlarının homojen dağıldığı gözlenmektedir. Ortalama tanecik çapı 590 nm olarak tespit edilmiştir. EDX spektrumunda Si ve O atomları sırasıyla % 32 ve %24 olarak tespit edilmiştir. MCM-48 in azot adsorpsiyon (mavi) desorpsiyon (kırmızı) izotermi IUPAC'ın IV. Tip izotermine benzemektedir. Yapıların içinde mezo gözenekler ağırlıkta olmakla birlikte mikro ve daha büyük gözeneklerin varlığı da söz konusudur. Hazırlanan MCM-48 için BET yüzey alanı 1260 m^2/g olarak hesaplanmış olup, ortalama gözenek çapı 2.18 nm ve toplam gözenek hacmi 0.92 cm^3/g olarak literatüre uygun olarak bulunmuştur.

Tez çalışmasının dördüncü aşamasında, emdirme yöntemiyle MCM-48 destekli metal kompleksleri elde edilmiştir. Yapı aydınlatmaları FT-IR ve BET teknikleriyle yapılmıştır. Elde edilen katalizörlerin FT-IR sonuçlarına göre; 3400 cm^{-1} 'lerde görülen yayvan band MCM-48'e ait H-O-H grubunun asimetrik titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1638 cm^{-1} 'lerde görülen band ise H-O-H grubunun esneme titreşimine denk geldiğinden, yapıyı desteklemektedir. 1088 cm^{-1} ve 1220 cm^{-1} 'lerde görülen bandlar yine MCM-48 yapısında bulunan Si-O bağına ait gerilme titreşimleridir. Aynı şekilde 800 cm^{-1} 'lerde görülen Si-O bükülme titreşimininde MCM-48 yapısını desteklediği görülmektedir. 2900 cm^{-1} 'lerde görülen gerilme titreşimleri ve bunu destekleyen 1420 cm^{-1} 'lerde düşük şiddetli esneme titreşimleri komplekslerde bulunan alifatik C-H grubunu temsil etmektedir. Kompleks yapısında bulunan aromatik C-H grupları 3000 cm^{-1} 'de sinyal verdiğinden, MCM-48'e ait H-O-H grubunun asimetrik titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir. Ancak 1490 cm^{-1} 'lerde görülen düşük şiddetli gerilme titreşimleri yapıda aromatik C=C gerilme titreşimlerinin olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde bazı kompleks yapılarında 1568 cm^{-1} 'de görülmesi beklenen C=N titreşimlerinde, MCM-48 yapısında görülen H-O-H grubunun esneme titreşimleriyle örtüştüğü görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre FT-IR spektrum sonuçlarının birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, MCM-48'de homojen gözenek dağılımı gözlenirken, emdirilen -orto ve -para pozisyonunda Cl atomu bağlı olan metal komplekslerinin adsorpsiyon izotermelerinde gözenek dağılımının simetriği bozulmuş ve adsorplama miktarı lineer bir artış göstermiştir. Gözlenen en yüksek dönüşüm gösteren katalizörler sırasıyla; 70.91 m^2/g ve 76.06 m^2/g yüzey alanı ile MCM-48-[N,N-dimetil-N'-(2-klorobenzoil)tiyoüreto]bakır(II) ve MCM-48-

bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreto]nikel(II)'dir. Diğer bileşiklerin yükleme miktarları değerlendirildiğinde; mezogözenekli saf MCM-48 yapısına, Cl atomunun -orto pozisyonunda olan Cu(II) atomu ve dimetilamin (DMBT) içeren komplekslerin gözeneklere daha fazla yüklendiği görülmektedir. Sonuç olarak; yüzey alanları ile birlikte gözenek hacimlerinin azalması ve FT-IR sonuçlarına uyumlu olması ile metal komplekslerinin MCM-48'in gözeneklerine yüklendiği görülmüştür.

Tezin çalışmasının beşinci ve son aşamasında, elde edilen katalizörlerin stirenin hidrojenasyon reaksiyonunda katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Hidrojenasyon tepkimeleri; 90 °C sıcaklıkta, 10 bar H₂ basıncında ve S/C oranı 250 olacak şekilde altı saat süreyle gerçekleştirilmiştir. En yüksek katalitik etkinlik, %58 ve %46 dönüşüm ile MCM-48-2K-DMBT-Cu(II) ve MCM-48-2K-DEBT-Cu(II) katalizörlerine ait olduğu görülmüştür. Diğer katalizörlerin dönüşüm oranları değerlendirildiğinde; Cl atomunun -orto pozisyonunda olan, Cu(II) atomu ve dimetilamin (DMBT) içeren komplekslerin yüksek katalitik etkinlik gösterdiği görülmüştür.

Cu(II) komplekslerinin MCM-48'e yüklenme miktarları ve katalitik etkinliği Ni(II) komplekslerine göre yüksektir. Cu(II)'nin elektron konfigürasyonu, çift bağın metale koordinasyonunu kolaylaştırır. Bakır atomlarının en dış elektron kabuklarında sadece 1 elektron bulunduğundan dolayı elektron dizilişi farklıdır. Bu farklılık, koordine olacak d orbitali elektronlarının perdelenmesini zayıflatır. Bu nedenle etkin çekirdek yükünün yüksek olması değerlik elektronlarını çekme gücünü arttıracığından yarıçapın küçülmesine neden olur, dolayısıyla değerlik elektron sayısını artırır. Bir metalin değerlik elektron sayısının artması da birden fazla yükseltgenme basamağına sahip olmasını sağlayarak etkinliklerini artırır [93]. Bu sebeple Cu(II) kompleksi içeren katalizörlerin, Ni(II) kompleksi içeren katalizörlere göre MCM-48' yüklenme ve hidrojenasyon reaksiyonunda çift bağa koordine olmasının daha kolay olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde komplekslerin MCM-48'e yüklenme miktarları ve yüksek katalitik etkinlik değerlerinde, Cl atomunun -orto pozisyonunda olmasının gözeneklere yüklenme ve aktiflik üzerine olumlu etki yaptığı düşünülmektedir. Kompleks yapısında bulunan benzen halkasındaki elektronegatifliği yüksek Cl atomunun -orto pozisyonunda olması, lokalizasyonu artırarak metalin daha kolay koordine olmasını sağlar. Hidrojenasyon sırasında metalin çift bağa koordinasyonunun kolaylaşmasından dolayı katalitik etkinliğinin yüksek olduğu düşünülmektedir. Cl atomunun -para pozisyonunda olması elektron geçişini zorlaştırdığından, hidrojenasyon sırasında metalin çift bağa koordinasyonunun sınırladığı düşünülmektedir. Elde edilen katalizörlerin yüklenme ve katalitik aktifliğini etkileyen diğer bir parametrede, ligand yapısında bulunan amin gruplarına bağlı alkil gruplarının oluşturacağı sterik engeldir. Amin yapısına bağlı alkil guruplarından metil grubu (DMBT) içeren katalizörlerin MCM-48'e yüklenme miktarları ve katalitik etkinlikleri, etil grubu (DEBT) içeren katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Sentezlenen kompleks bileşiklerinin,

MCM-48'e yüklenme miktarına bağlı olarak, beklenen katalitik etkinliğin uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Homojen katalizörlerin seçiciliğinin ve aktifliğinin yüksek olmasının yanısıra, tekrar kullanılabilirliği ve geri kazanımının zor ve yüksek maliyet gerektirdiğinden dolayı uygulama alanı endüstride oldukça sınırlıdır. Heterojen katalizörlerin ise seçiciliğin düşük ve sadece yüzey atomlarının aktif olmasının yanı sıra, geri kazanımı kolaydır. Bu sebeplerden dolayı homojen katalizörlerin katı bir destek üzerine heterojenize edilmesi ile hem istenilen aktiflik ve seçicilik özellikleri sağlanabilir hem de geri kazanımı kolaylaştırılabilir. Yapılan bu tez çalışmasında, katı destek olarak MCM-48'in tercih edilmesinin sebebi yüzey alanının, gözenek hacminin ve gözenek çapının MCM-41 ve MCM-50'ye göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. MCM-48'in büyük ölçüde birbiri içine geçmiş ve dallanmış gözenek yapısına sahip olmasına rağmen, MCM-41 tek yönlü gözeneklerin altıgen dizilişle oluşmaktadır. Bu özelliğinden dolayı katalizör uygulamalarında MCM-41'den daha çok tercih edilmektedir. Elde edilen katı destek üzerine immobilize homojen katalizörlerle; hem geri kazanılabilir, hem de beklenen aktiflik ve seçicilik özelliklerine sahip katalizörler elde edilmiştir. Bu bilgilerden yola çıkarak elde edilen katalizör bileşlerinin endüstriyel alanda kullanılması uygun ve maliyeti düşürecek özellikte katalizörler olduğu öngörülmektedir. Geri kazanım ve tekrar kullanılabilirliği ayrıca bir araştırma konusudur.

Yapılan bu çalışma sonucunda; bileşiklerin sentezinden katalitik etkinlik uygulamalarına kadar olan her aşamanın, ileride yapılacak benzer çalışmalara ışık tutacağı ve bu anlamda bu tez çalışmasının faydalı bir kaynak olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Gerçek, Z. (2012). Kimya'nın rengi; yeşil kimya. *Yüksek Öğretim ve Bilim Dergisi*, 2 (1), 50-53.
- [2]. Barrault, J., Clacens, J.M., Vanhove, C. ve Bancquart, S. (2002). Catalysis and fine chemistry. *Catal. Today*, 75, 117-18.
- [3]. Topallar, S. (2014). *Yeni PhosDABT türevi bileşiklerinin sentezi ve bazı hidrojenlenme tepkimelerinde katalitik aktifliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [4]. Yargıç, Ş.A. (2011). *Heteropoli asit içerikli MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [5]. Liu, Y.L., Lee, W.Z., Shen, J.L. (2004). Time-resolved photoluminescence in Mobil Composition of Matter-48. *Applied Physics Letters*, 85 (26), 6350-6352.
- [6]. Ay, B. (2011). *Dikarboksilik asit grupları içeren geçiş metal komplekslerinin hidrotermal sentezi, UV etkileşimlerinin ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [7]. Summak, M.M. (2014). *Manyetik katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
- [8]. Avşar, G. (2008). *Orijinal nitelikte florlanmış fosfin ve Rodyum(I) komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımı*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [9]. Kılınç, Y.S. (2013). *Rh ve Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve seçici co metanlaşması için aktivitelerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [10]. Akyalçın, S. (2010). *Heterojen katalizörler varlığında etilin oksit-su tepkimesinin kinetik incelenmesi*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [11]. Şenol, N. (2010). *Doğal gazdan hidrojen üretimi için katalizör geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [12]. Aras-Servan, M. (2011). *Bazı alkali (baz) katalizörlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve bu katalizörler varlığında yağlardan transesterleşme tepkimesi ile biyodizel üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [13]. Çınar, T. (2016). *Metanın kısmi oksidasyonu için CeO₂, Al₂O₃ ve ZrO₂ destekli Ni katalizörlerinin hazırlanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- [14]. Karabulut, D. (2018). *Heterojen katalizör varlığında benzil alkol ile benzenin benzilasyon tepkimesinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [15]. Yavuz-Şişman, F. (2007). *Süperkritik CO₂ ortamında çözünebilen katalizör sentezi ve kimyasal tepkimelerde uygulanması*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

- [16]. Hagen, Jens. (2005). *Industrial catalysis*. Germany.
- [17]. Karaağaç, Y. (2013). Süperkritik CO₂ ortamında heterojenize perflorotiyofen Pd(II) ve Rh (I) katalizörlerinin sentezi ve hidrojenasyon tepkimelerinde etkinliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [18]. McMorn, P., Hutchings, G.J. (2003). Heterogeneous enantioselective catalysts: strategies for the immobilisation of homogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 33, 108-122.
- [19]. Zhao, X.S., Bao, X.Y., Guo, W., Lee, F.Y. (2006). Immobilizing catalysts on porous materials. *Materials Today*, 9, 3, 32-39.
- [20]. 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 ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. *J. Phys. Chem. B.*, 101, 6525-6531.
- [21]. Raynar, A.S., Thomas, J.M., Raja, R., Johnson, B.F.G., Bell, R.G., Mantle, M.D. (2000). A one-step, enantioselective reduction of ethyl nicotinate to ethyl nipecotinate using a constrained, chiral, heterogeneous catalyst. *Chem. Commun*, 1925-1926.
- [22]. Demetgül, C. (2008). *Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [23]. Ay, İ. (2016). *Üç boyutlu düzenli makrogözenekli malzeme destekli Nikel içeren katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [24]. Akgündüz, E. (2015). *Bazı organometalik bileşiklerin optiksel özellikleri üzerinde ısı etkisinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- [25]. Sezgin-Mansuroğlu, D. (2007). *Yeni tiyoüre türevi ligand ve metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [26]. Sarıbiyık, O.Y. (2008). *Oksim içeren tiyoüre bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [27]. Abosadiya, H.M., Anouar, E.H., Hasbullah, S.A., Yamin, B.M. (2015). Synthesis, X-ray, NMR, FT-IR, UV/vis, DFT and TD-DFT studies of N-(4-chlorobutanoyl)-N'-(2-, 3-and 4-methylphenyl)thiourea derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1-10.
- [28]. Yılmaz, U. (2007). *4-Amino-3,5-dimetilpirazol'den türeyen bazı tiyoüre bileşiklerinin in vivo metabolizması*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- [29]. Circu, V., Ilie, M., Dumitraşcu, F., Neagoe, I., Pasculescu, S. (2009). Luminescent cyclometallated platinum(II) complexes with N-benzoyl thiourea derivatives as ancillary ligands. *Polyhedron*, 28, 3739-3746.

- [30]. Estévez-Hernández, O., Duque, J., Rodríguez-Hernández, J., Reguera, E. (2015). Dinuclear and polymeric Hg(II) complexes with 1-(2-furoyl)thiourea derivatives: Their crystal structure and related properties. *Polyhedron*, 97, 148–156.
- [31]. Kodomari, M., Suzuki, M., Tanigawa, K., Aoyama, T. (2005). A convenient and efficient method for the synthesis of monoand N,N-disubstituted thioureas. *Tetrahedron Letters*, 46, 5841–5843.
- [32]. König, K.H., Schuster, M., Steinbrech, B. (1984). Zur Chromatographie von Metallchelaten XIV. Diinnschicht-Chromatographie von N,N-Dialkyl-N'-benzoylthioharnstoff-Chelaten. *Fresenius Z Anal Chem.*, 319, 66-69.
- [33]. Sardohan-Koseoglu, T. Ogul, U.B., Kır, E., Karipcin, F. (2015). Chemical modification of expanded glass aggregate with N-Benzoyl-N0-(4-methylphenyl) thiourea (TTU) for the adsorptive removal of Cr(III) ion. *Arabian Journal of Chemistry*, 1-8.
- [34]. Yoon, T.P., Jacobsen, E.N. (2005). Highly enantioselective thiourea-catalyzed Nitro-Mannich Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 466 –468.
- [35]. Li, Z-F., Cheng, X-X., Li, G., Lu, H-J., Zhang, H-F. (2010). Syntheses, structures, fluorescence and thermal properties of three lanthanide coordination polymers built by N-benzoyl-N0-(4-benzoxy)thiourea. *Journal of Luminescence*, 130, 2192–2200.
- [36]. Yılmaz, U. (2007). *4-Amino-3,5-dimetilpirazol'den türeyen bazı tiyoüre bileşiklerinin in vivo metabolizması*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- [37]. Çelik, H. (2014). *Çok dişli tiyoüre türevi ligamdların ve bunların metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacıbektas Veli Üniversitesi, Nevşehir.
- [38]. 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, 136–142.
- [39]. Özer, C.K. (2008). *Çeşitli tiyoüre türevlerinin geçiş grubu metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [40]. Kurt, Ü. (2014). *Tiyoüre türevi paladyum komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [41]. Dechamps-Oliver, I., Guillon, E., Mohamadou, A., Barbier, J-P. (1996). Coordination of nickel and cobalt with N-morpholine or N,N-diethyl, N'-monosubstituted benzoyl thioureas. *Polyhedron*, 15, 20, 3617 3622.
- [42]. del Campo, R., Criado, J.J., Gheorghe, R., Gonzalez, F.J., Hermosa, M.R., Sanz, F., Manzano, J.L., Monte, E., Rodriguez-Fernandez, E. (2004). N-benzoyl-N0-alkylthioureas and their complexes with Ni(II), Co(III) and Pt(II) – crystal structure of 3-benzoyl-1-butyl-1-methyl-thiourea: activity against fungi and yeast. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98, 1307–1314.

- [43]. Weiqun, Z., Wen, Y., Lihua, Q., Yong, Z., Zhengfeng, Y. (2005). Structures and vibrational spectra of the N-benzoyl N0-dialkylthiourea derivative and their complexes with Hg(II). *Journal of Molecular Structure*, 749, 89–95.
- [44]. Sacht, C., Datt, M.S. (2000). platinum(II)–sulfoxide complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents (HL-N,N-dialkyl-N%-(3-R-benzoyl)thiourea). *Polyhedron*, 19, 1347–1354
- [45]. Uckum, F.M. (2001). Phenethyl-thiourea compounds and use. United States Patent, Patent No: US 6,207,688 B1.
- [46]. Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. (2001). Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in Colloid and Interface Science*, 89-90, 439-466.
- [47]. Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F. (2007). Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 104, 26–38.
- [48]. Selvam, P., Bhatia, S.K., Sonwane, C.G. (2001). Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3237-3261.
- [49]. Gündüz, S. (2011). *Sorption enhanced ethanol reforming over cobalt, nickel incorporated MCM-41 for hydrogen production*. Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [50]. Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, 170–223.
- [51]. Solmaz, A. (2007). *Vanadyum, molibden ve niobyum ile aktifleştirilmiş MCM-41 katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [52]. Koprıman, E. (2010). *Al-MCM-41 destekli Fe-Zr katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [53]. Özyayın, Z. (2007). *Mezogözenekli Cu-MCM-41 ile yüksek sıcaklıkta proses gazı desülfürizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [54]. Iheaturu, N.C. (2014). *Synthesis, preparation and characterization of nanoporous core-shell clay epoxy composites*. Germany.
- [55]. Zheng, Y., Li, Z., Zheng, Y., Shen, X., Lin, L. (2006). Synthesis and characterization of Fe–Ce–MCM-41. *Materials Letters*, 60, 5, 3221–3223.
- [56]. Gaydhankar, T.R., Taraklar, U.S., Jha, R.K., Joshi, P.N., Kumar, R. (2005). Textural/structural, stability and morphological properties of mesostructured silicas (MCM-41 and MCM-48) prepared using different silica sources. *Catalysis Communications*, 6, 5, 361–366.

- [57]. Özaydın, Z., Yasyerli, S., Doğu, G. (2008). Synthesis and activity comparison of copper-incorporated MCM-41-type sorbents prepared by one-pot and impregnation procedures for H₂S removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3, 1035-1042.
- [58]. Zhai, Q-Z., Wang, P. (2008). preparation, characterization and optical properties of lanthanum-(nanometer MCM-41) composite material. *J. Iran. Chem. Soc.*, 5, 2, 268-273.
- [59]. Loebick, C.Z., Abanulo, D., Majewska, M., Haller, G.L., Pfefferle, L.D. (2010). Effect of reaction temperature in the selective synthesis of single wall carbon nanotubes (SWNT) on a bimetallic CoCr-MCM-41 catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 374, 213–220.
- [60]. Parangi, T.F., Patel, R.M., Chudasama, U.V. (2014). Synthesis and characterization of mesoporous Si-MCM-41 materials and their application as solid acid catalysts in some esterification reactions. *Bull. Mater. Sci.*, 37, 3, 609–615.
- [61]. Chen, I., Horiuchi, T., Mori, T., Maeda, K. (1999). postsynthesis hydrothermal restructuring of M41S mesoporous molecular sieves in water. *J. Phys. Chem. B.*, 103, 1216-1222.
- [62]. Singh, L.P., Bhattacharyya, S.K., Mishra, G., Ahalawat, S. (2011). Functional role of cationic surfactant to control the nano size of silica powder. *Appl. Nanosci*, 1, 117–122.
- [63]. Diaz, I., Perez-Pariente, J. and Terasaki, O. (2004). Structural study by transmission and scanning electron microscopy of the time-dependent structural change in M41S mesoporous silica (MCM-41 to MCM-48, and MCM-50). *J. Mater. Chem.*, 14, 3, 48–53.
- [64]. Alfredsson, V. and Anderson, M.W. (1996). Structure of MCM-48 revealed by transmission electron microscopy. *Chem. Mater.*, 8, 2, 1141-1146.
- [65]. Carniato, F., Secco, A., Gatti, G., Marchese, L., Sappa, E. (2009). Reaction of the novel Ru₃(CO)₁₀[Ph₂P(CH₂)₂Si(OEt₃)₂]₂ complex on SBA-15 and MCM-41 mesoporous silicas. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 52, 5, 235–241.
- [66]. Joseph, T., Kumar, K.V., Ramaswamy, A.V., Halligudi, S.B. (2007). Au–Pt nanoparticles in amine functionalized MCM-41: Catalytic evaluation in hydrogenation reactions. *Catalysis Communications*, 8, 629–634.
- [67]. Carniato, F., Secco, A., Gatti, G., Marchese, L., Sappa, E. (2009). Reaction of the novel Ru₃(CO)₁₀[Ph₂P(CH₂)₂Si(OEt₃)₂]₂ complex on SBA-15 and MCM-41 mesoporous silicas. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 52, 235–241.
- [68]. Vartuli, J.C., Kresge, C.T., Roth, W.J, McCullen, S.B., Beck, J.S., Schmitt, K. D., Leonowicz, M.E., Lutner, J.D., Sheppard, E.W. (1996). Designed synthesis of mesoporous molecular sieve systems using surfactant-directing agents. *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, 1-19.
- [69]. Melendez-Ortiz, H.I., Garcia-Cerda, L.A., Olivares-Maldonado, Y., Castruita, G., Mercado Silva, J.A., Perera-Mercado, Y.A. (2012). Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature: Influence of the synthesis conditions in the structural properties. *Ceramics International*, 38, 6353–6358.

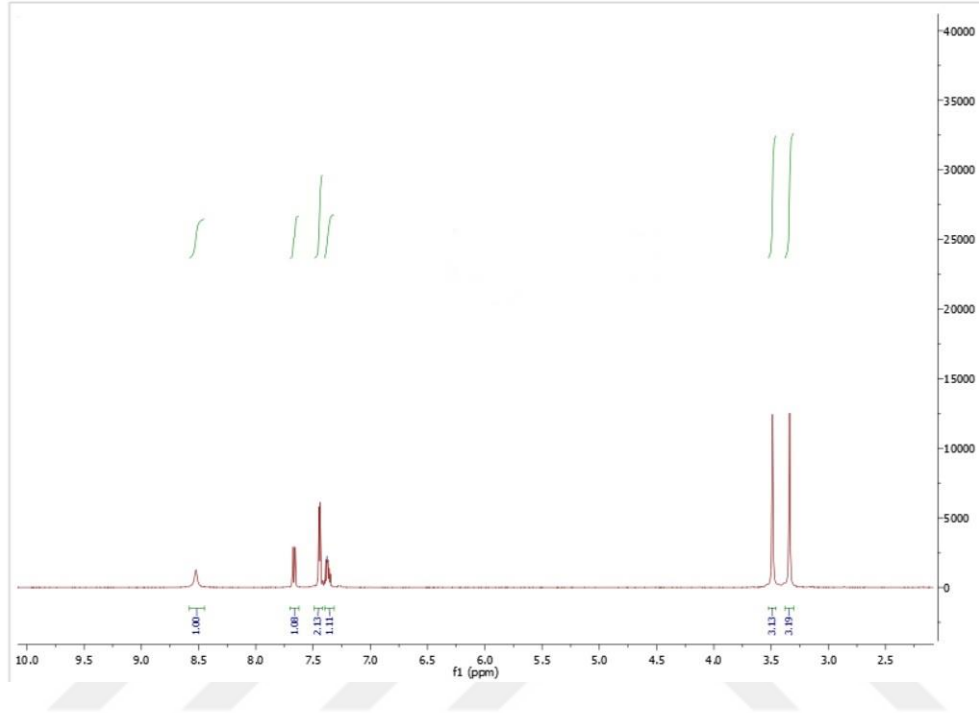
- [70]. Shao, Y., Wang, X., Kang, Y., Shu, Y., Sun, Q., Li, L. (2014). Application of Mn/MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 429, 25–33.
- [71]. Doyle, A., Hodnett, B.K. (2003). Stability of MCM-48 in aqueous solution as a function of pH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 63, 53–57.
- [72]. Zhu, J. Liu, R., Xu, J., Meng, J. (2011). Preparation and characterization of mesoporous silicon spheres directly from MCM-48 and their response to ammonia. *J. Mater Sci.*, 46, 7223–7227.
- [73]. Zhao, Q., Jiang, T., Li, C., Yin, H. (2011). Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by Ni-substituted (loading) MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyzed pyrolysis of ethanol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 4, 218–222.
- [74]. Grün, M., Unger, K.K., Matsumoto, A., Tsutsumi, K. (1999). Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 207–216.
- [75]. AlOthman, Z.A. (2012). A Review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5, 2874-2902.
- [76]. Li, H., Wang, S., Ling, F. and Li, J. (2006). Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 33–40.
- [77]. Bandyopadhyay, M. and Gies, H. (2005). Synthesis of MCM-48 by microwave-hydrothermal process. *Comptes Rendus Chimie*, 8, 621-626.
- [78]. Abrokwah, R.Y., Deshmane, V.G., Kuila, D. (2016). Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 10–20.
- [79]. Lim, S., Ciuparu, D., Pak, C., Dobek, F., Chen, Y., Harding, D., Pfefferle L. and Haller G. (2003). Synthesis and Characterization of Highly Ordered Co-MCM-41 for Production of Aligned Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT). *J. Phys. Chem. B.*, 107, 11048-11056.
- [80]. Parvulescu, V., Anastasescu, C., Su, B.L. (2003). Vanadium incorporated mesoporous silicates as catalysts for oxidation of alcohols and aromatics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 198, 249–261.
- [81]. Yao, W., Chen, Y., Min, L., Fang, H., Yan, Z., Wang, H., Wang, J. (2006). Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246, 162–166.
- [82]. Gleizes, A.N., Fernandes, A., Dexpert, J.D. (2004). Grafting 4f and 3d metal complexes into mesoporous MCM-41 silica by wet impregnation and by chemical vapour infiltration. *Journal of Alloys and Compounds*, 374, 303–306.

- [83]. Gogoi, P., Hazarika, S., Barman, P. (2015). Tetrabutylammonium tribromide impregnated MCM-48 as a heterogeneous catalyst for selective oxidation of sulfides. *RSC Adv.*, 1-4.
- [84]. Jang, H-H., Lee, S-C., Kim, D-J., Kang, M., Chung, S-J. (2005). Characterization of Pt-impregnated MCM-41 and MCM-48 and their catalytic performances in selective catalytic reduction for NOx. *Applied Catalysis A: General*, 286, 36–43.
- [85]. Meng, Q.G., Boutinaud, P., Franville, A-C., Zhang, H.J., Mahiou, R. (2003). Preparation and characterization of luminescent cubic MCM-48 impregnated with an Eu³⁺ b-diketonate complex. *Microporous and Mesoporous Materials*, 65, 127–136.
- [86]. Pouretedal, H.R., Ahmadi, M. (2012). Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of MCM-41 and MCM-48 impregnated with CeO₂ nanoparticles. *International Nano Letters*, 2-10.
- [87]. Avşar, G. (1999). *Bazı 3d-geçiş Metallerinin N,N-dimetil-N'-benzoil tiyoüre Ligandı ile Yaptığı Komplekslerin Termal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [88]. 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.
- [89]. Kumar, D., Schumacher, K., du Fresne von Hohenesche, C., Grün, M. and Unger, K.K. (2001). MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 187-188, 109-116.
- [90]. Gedik, H. (2012). *Değişik üre benzeri bileşiklerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [91]. Emen, F.M. (2002). *3-d geçiş metallerinin yeni tiyoüre türevleri ile şelat bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [92]. Karaçolak, A.İ. (2018). *Kontrollü ilaç salınımı yapan lüminesans özellikli M₂MoO₅:Eu³⁺-MCM-41 (M: Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) nanoyapıların sentezi*. Yüksek Lisans Tezi, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Burdur.
- [93]. Tunalı, N.K., Özkar, S. (2011). *Anorganik Kimya*. Ankara.

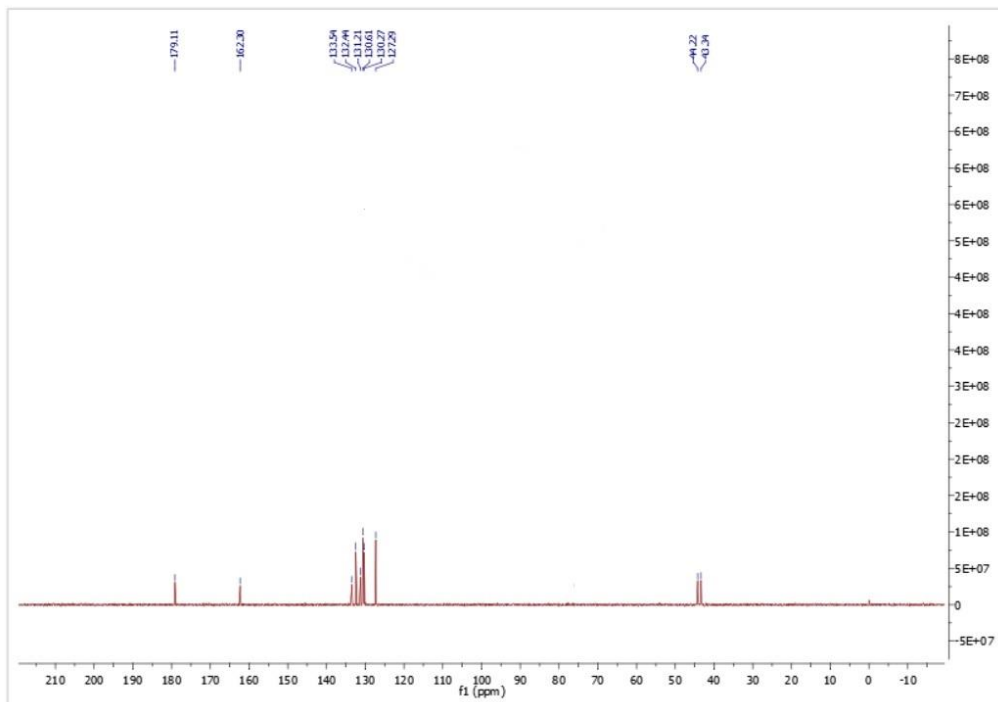
EKLER

EK 1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN NMR SPEKTRUMLARI

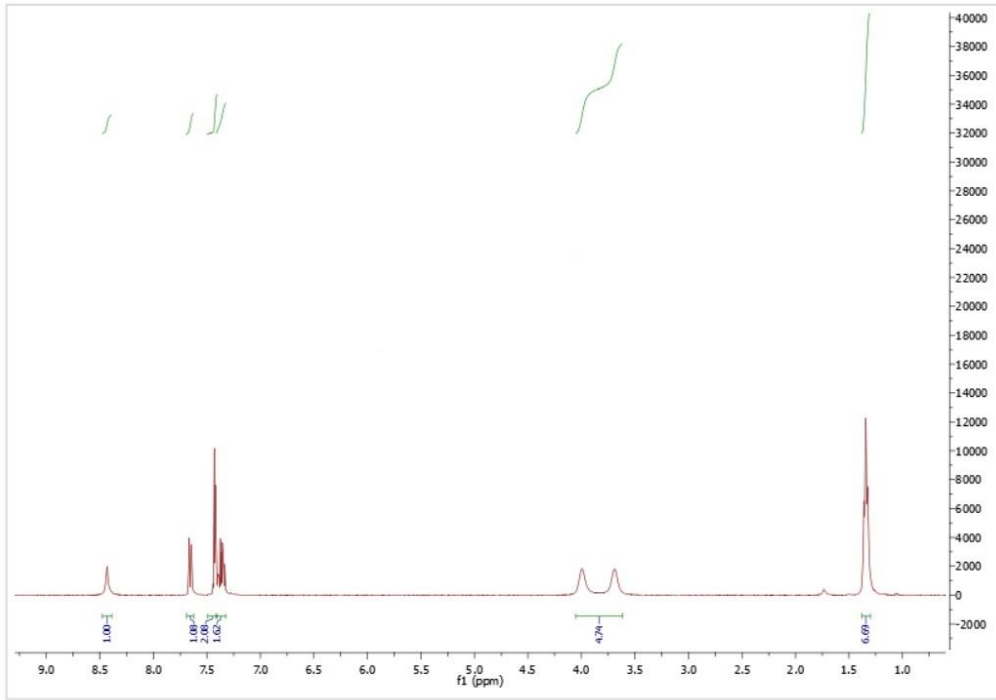
EK 1.1. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı ¹H NMR Spektrumu (2K-DMBT)



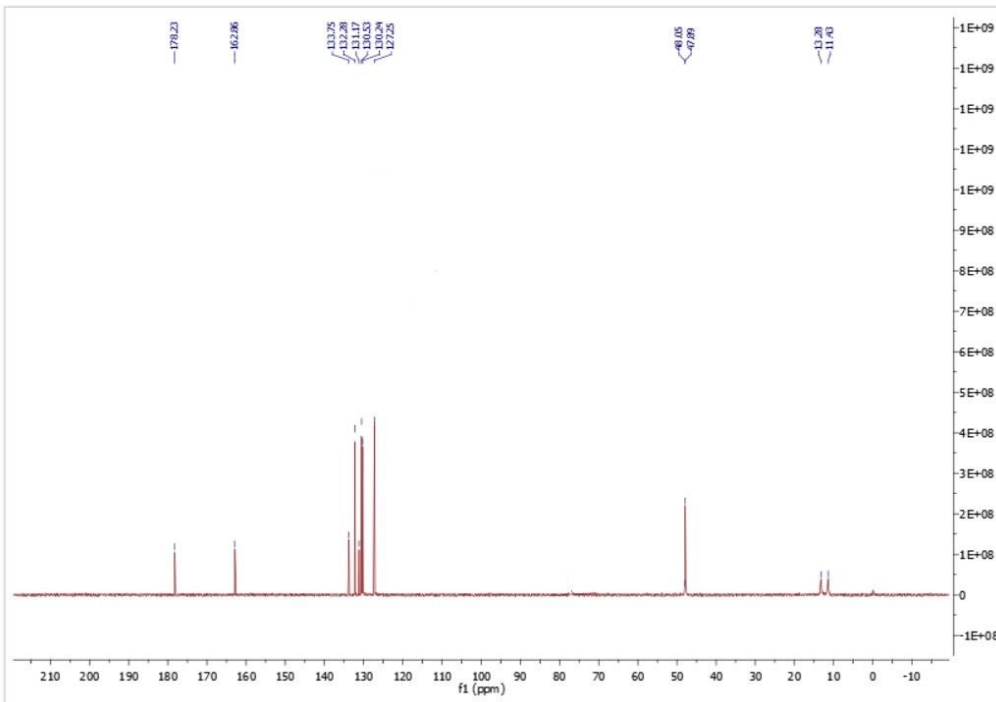
EK 1.2. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı ¹³C NMR Spektrumu (2K-DMBT)



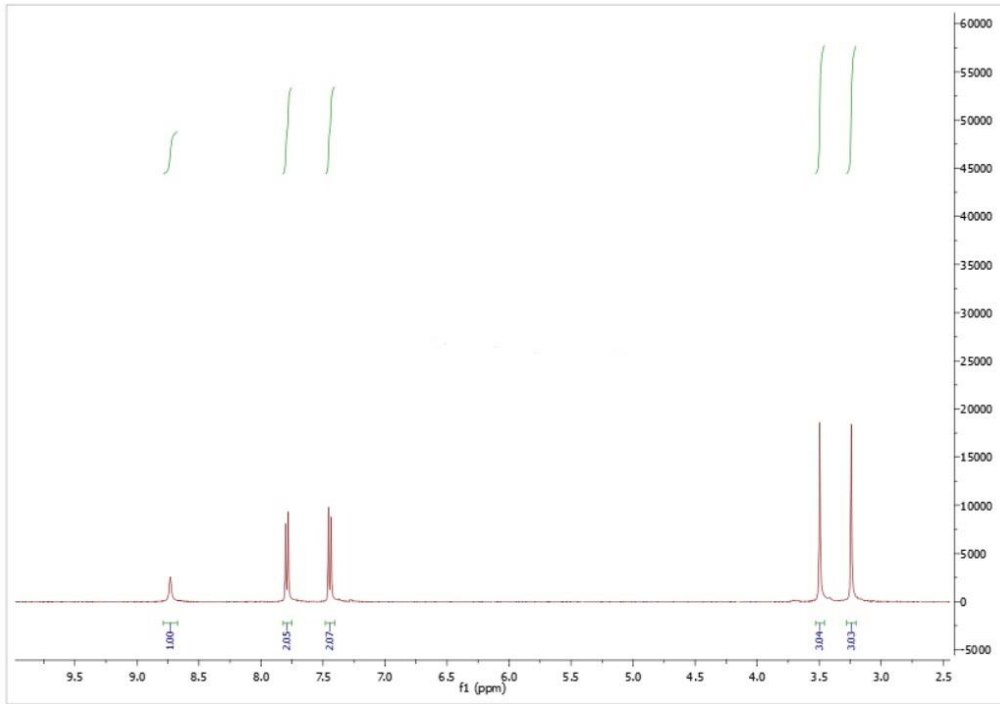
EK 1.3. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı ^1H NMR Spektrumu (2K-DEBT)



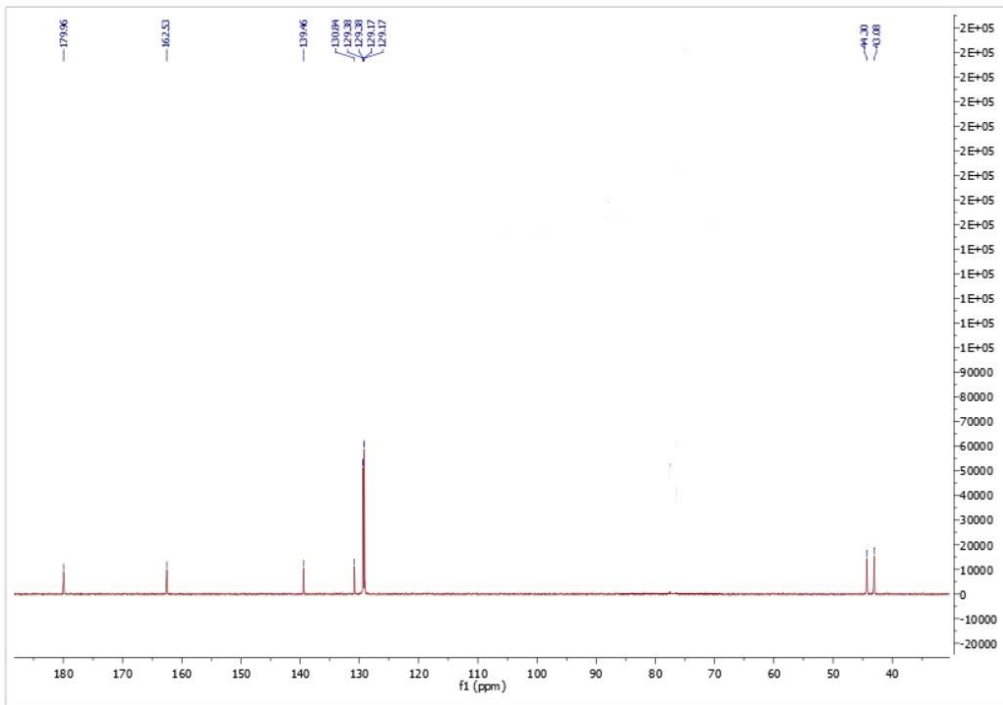
EK 1.4. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı ^{13}C NMR Spektrumu (2K-DEBT)



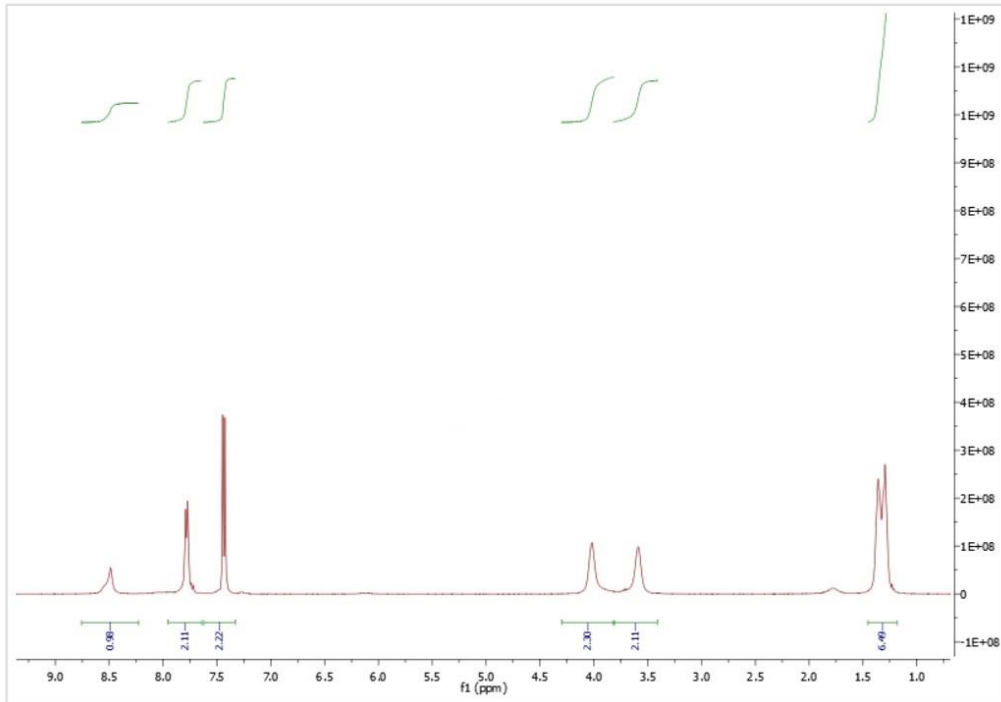
EK 1.5. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı ¹H NMR Spektrumu (4K-DMBT)



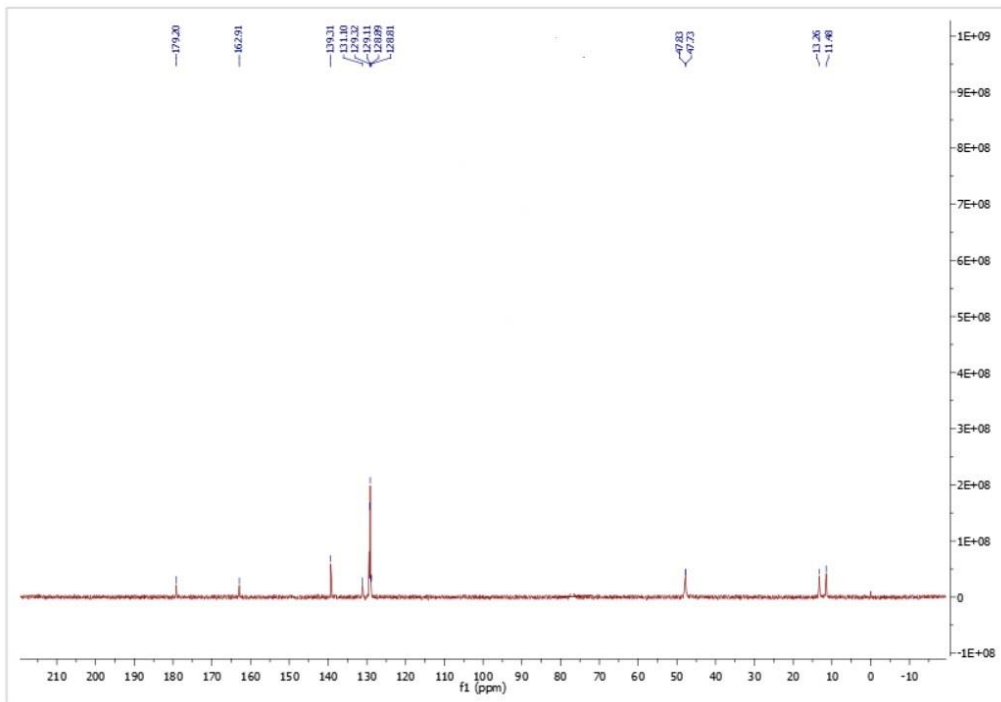
EK 1.6. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı ¹³C NMR Spektrumu (4K-DMBT)



EK 1.7. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı ^1H NMR Spektrumu (4K-DEBT)

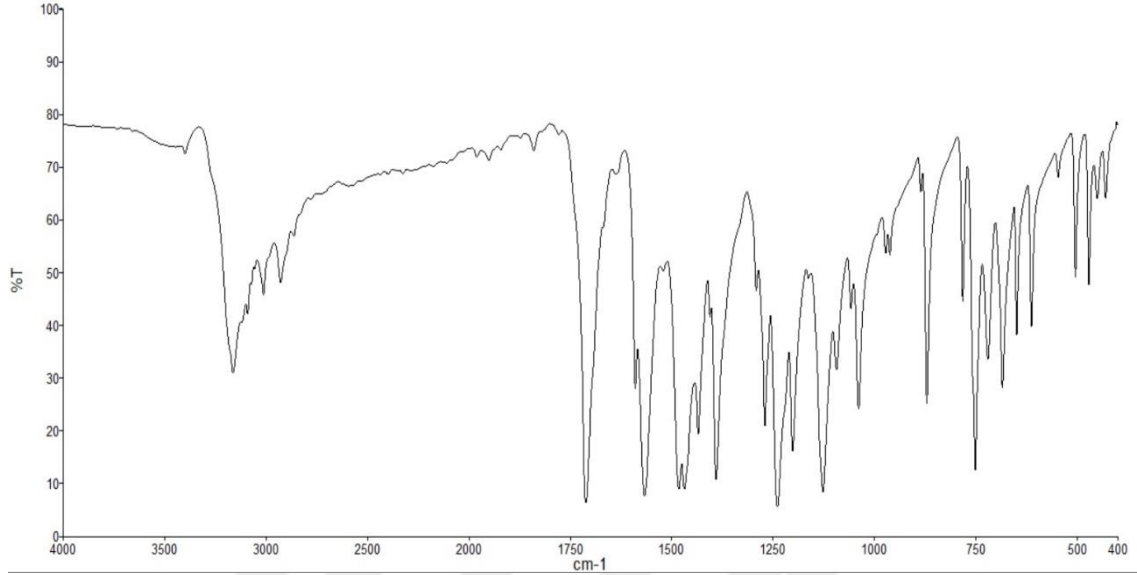


EK 1.8. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı ^{13}C NMR Spektrumu (4K-DEBT)

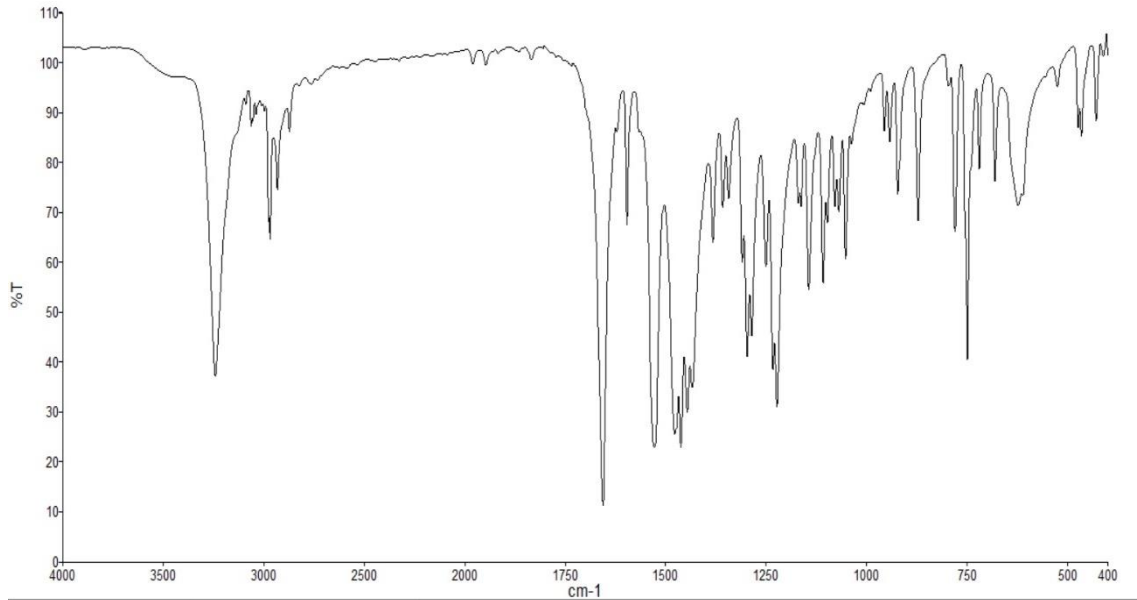


EK 2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI

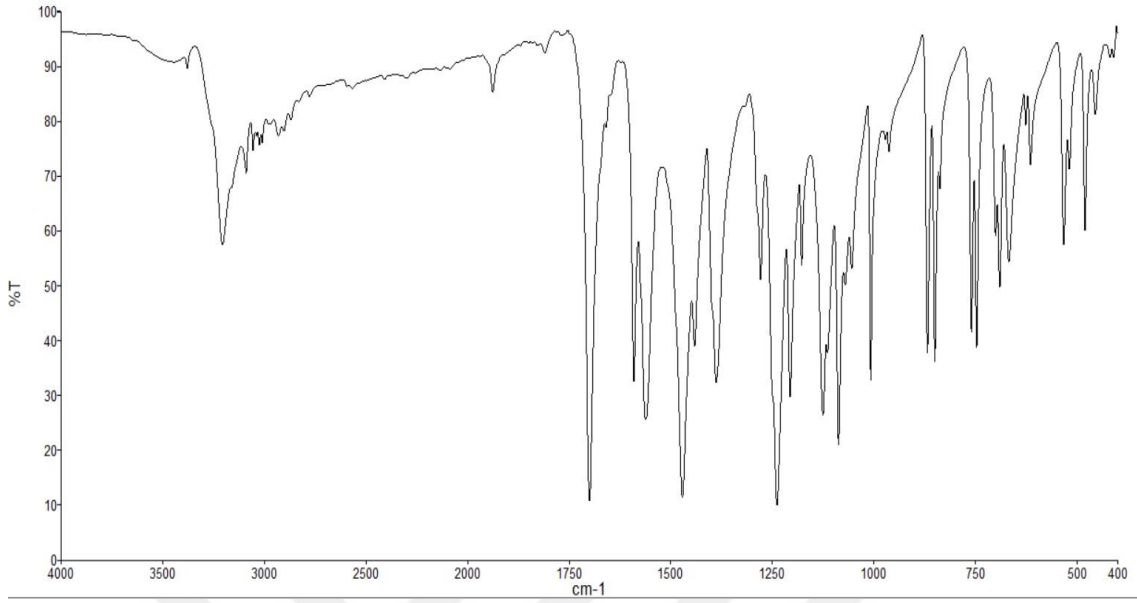
EK 2.1. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı FT-IR Spektrumu (2K-DMBT)



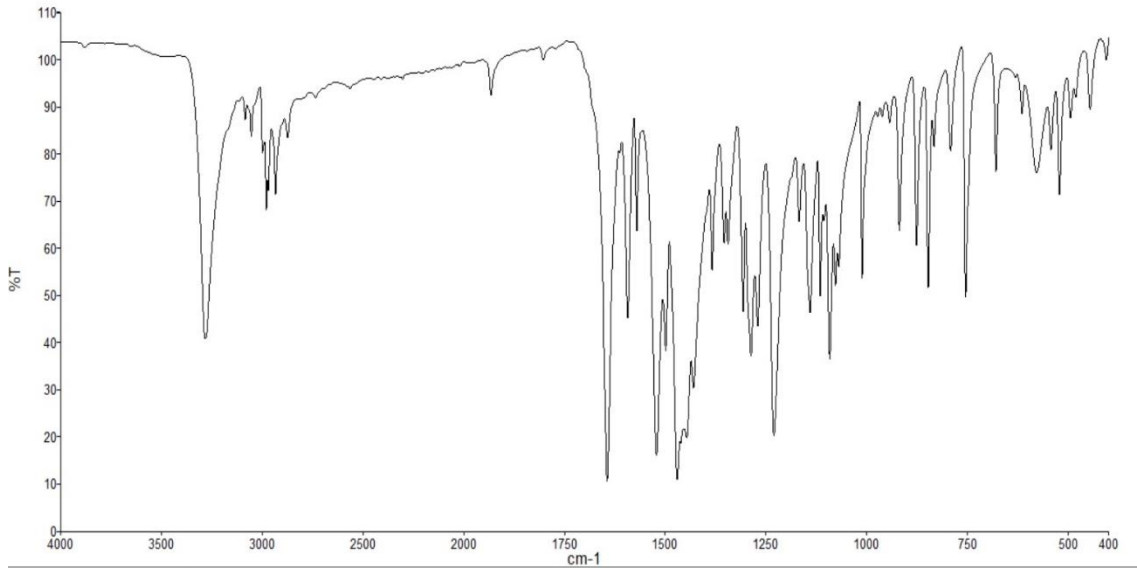
EK 2.1. *N,N*-dietyl-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı FT-IR Spektrumu (2K-DEBT)



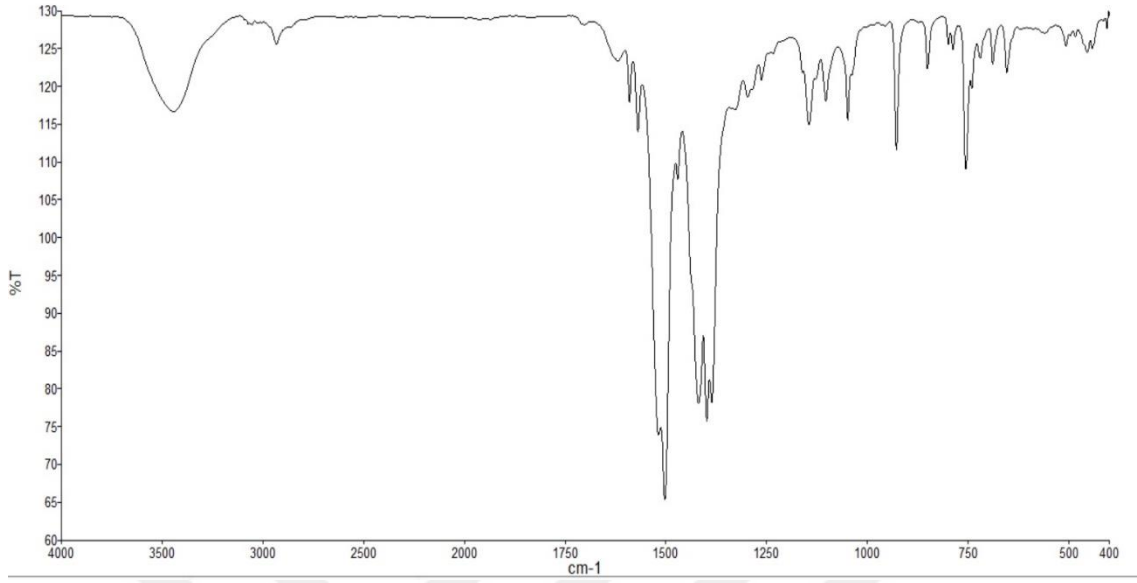
EK 2.3. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı FT-IR Spektrumu (4K-DMBT)



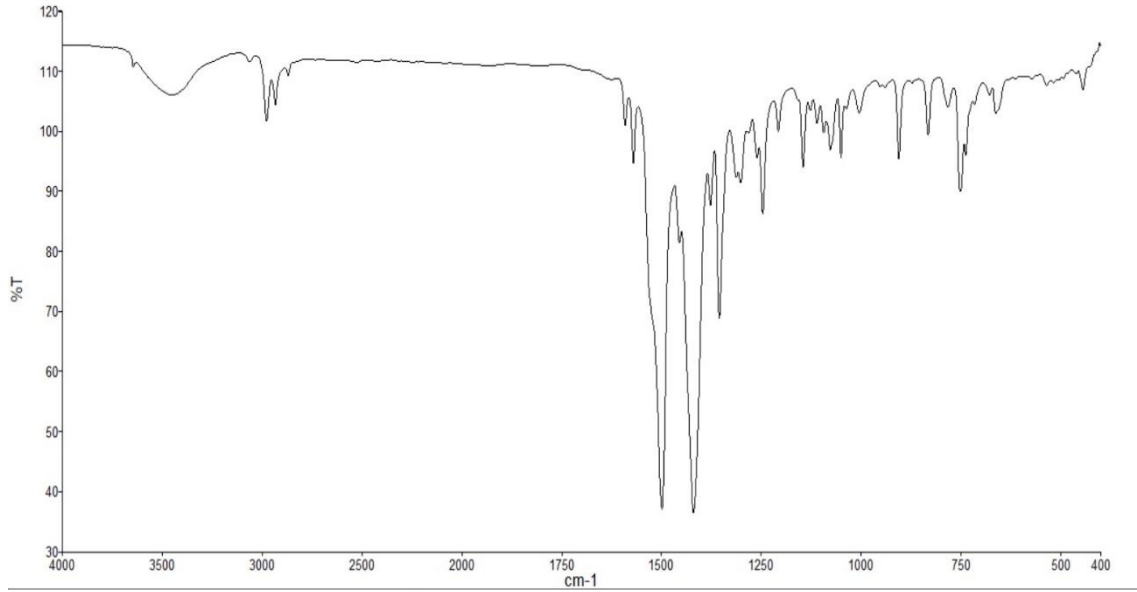
EK 2.4. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ligandı FT-IR Spektrumu (4K-DEBT)



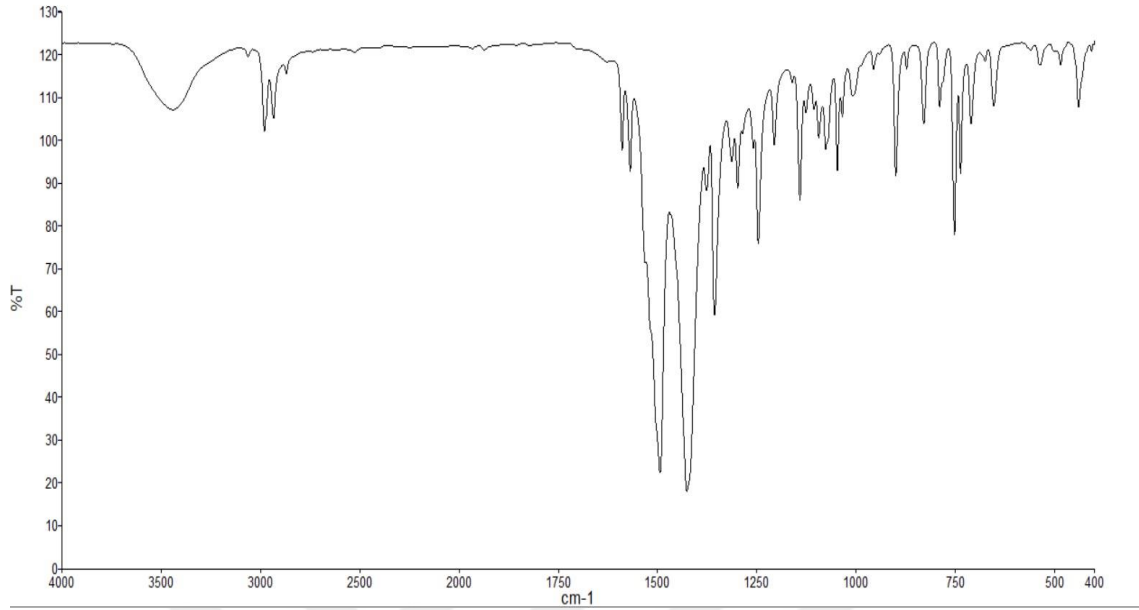
EK 2.5. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Cu(II) Kompleksi (2K-DMBT-Cu(II))



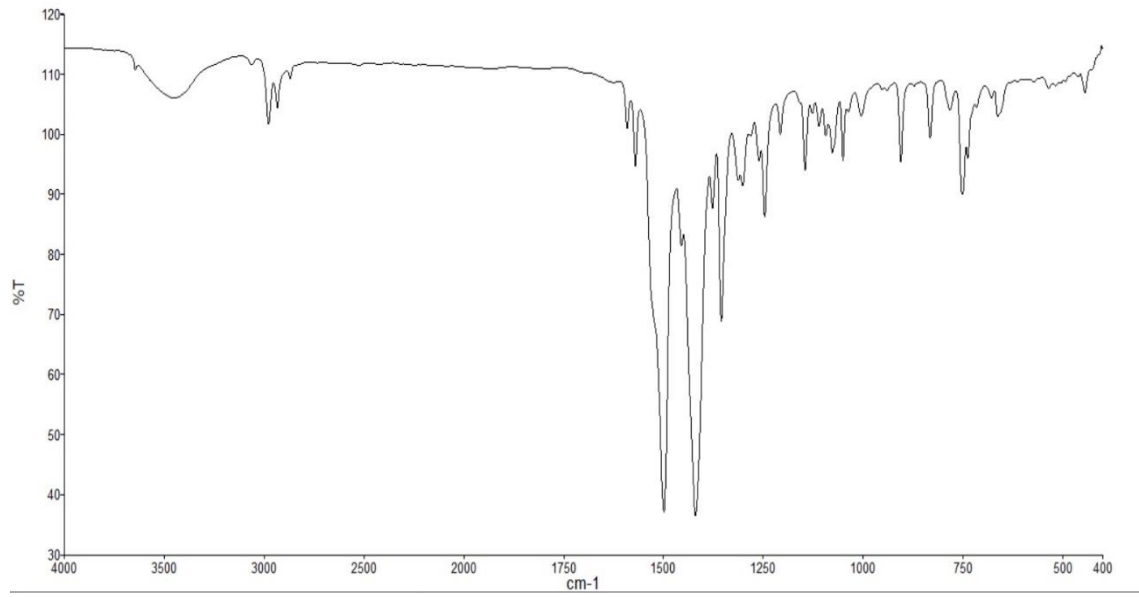
EK 2.6. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (2K-DMBT-Ni(II))



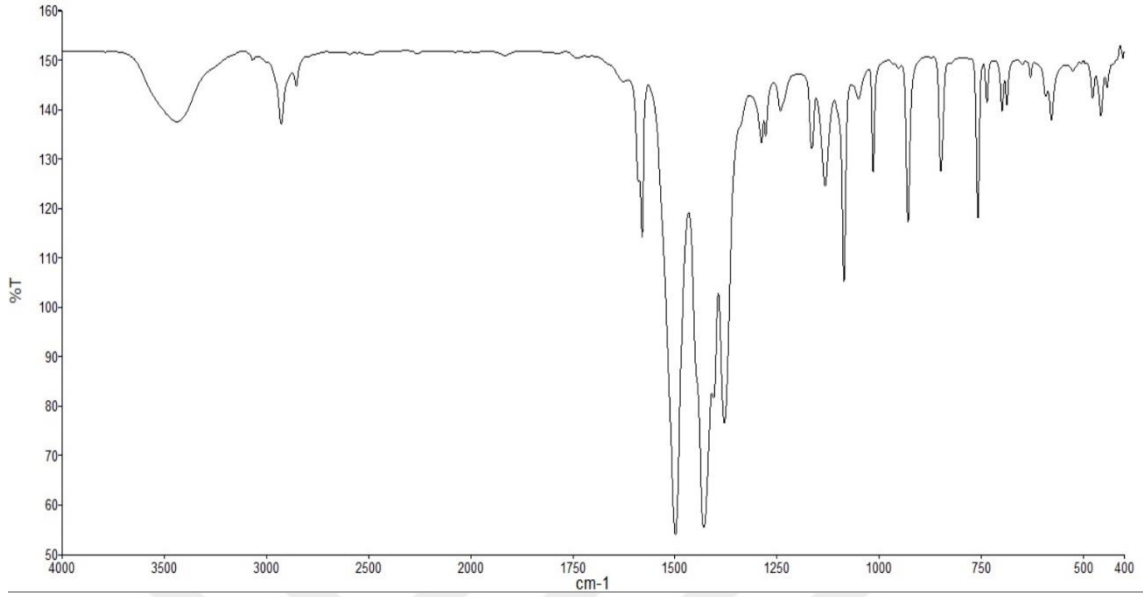
EK 2.7. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Cu(II) Kompleksi (2K-DEBT-Cu(II))



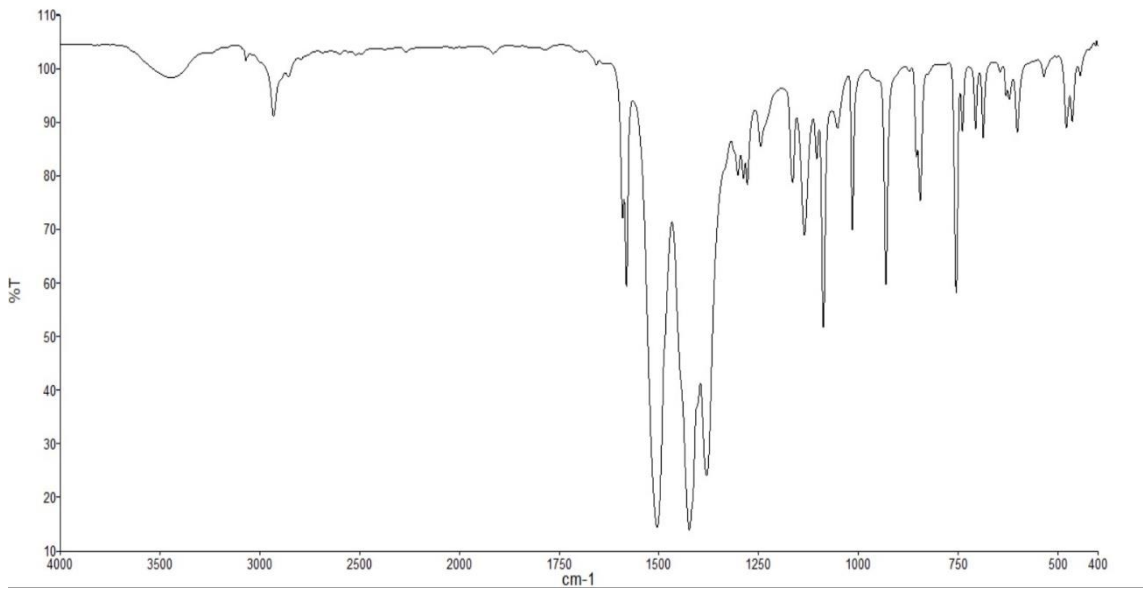
EK 2.8. *N,N*-dietil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (2K-DEBT-Ni(II))



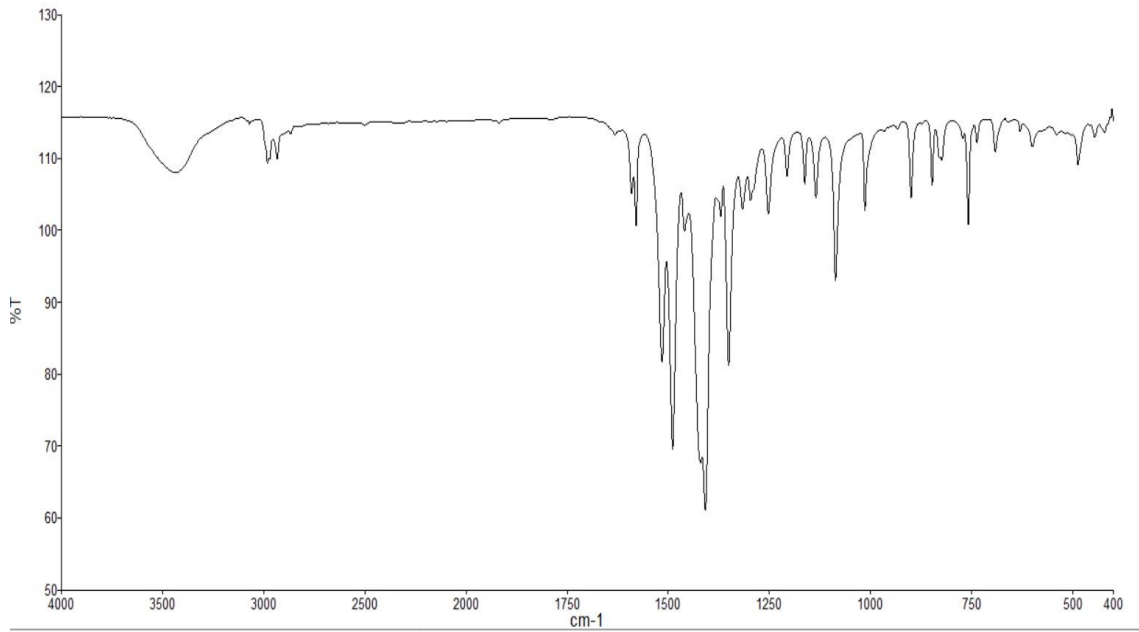
EK 2.9. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Cu(II) Kompleksi (4K-DMBT-Cu(II))



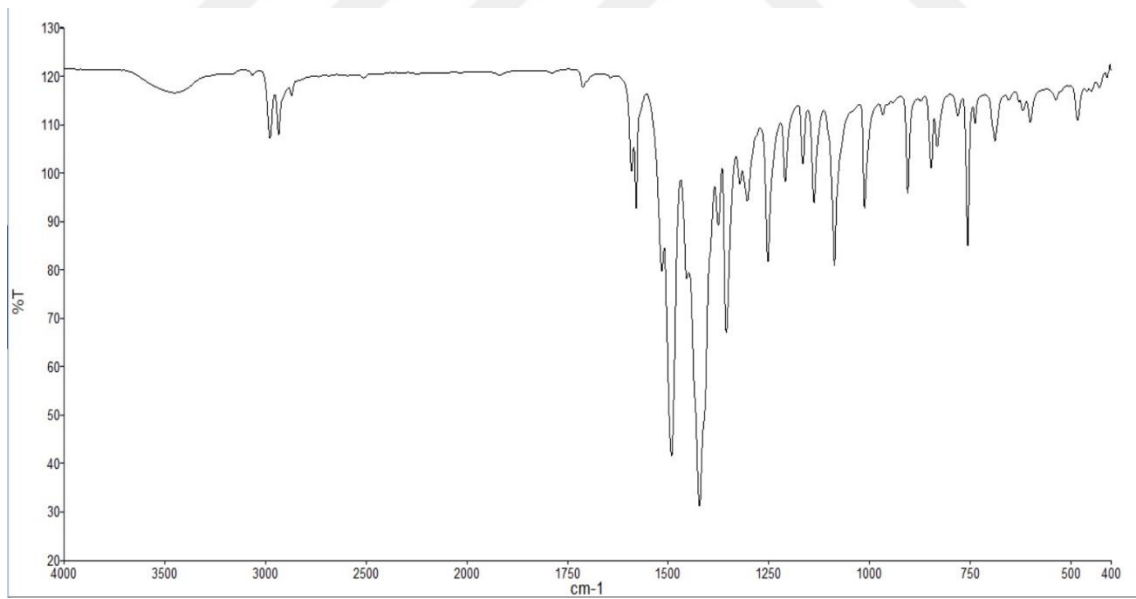
EK 2.10. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (4K-DMBT-Ni(II))



EK 2.11. *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Cu(II) Kompleksi (4K-DEBT-Cu(II))

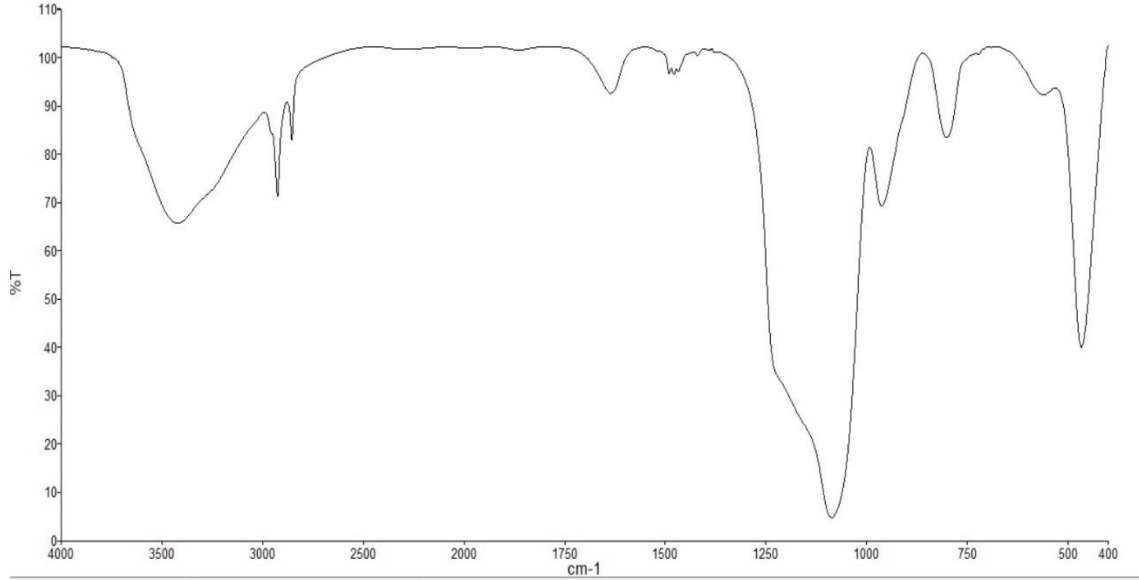


EK 2.12. *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre Ni(II) Kompleksi (4K-DEBT-Ni(II))

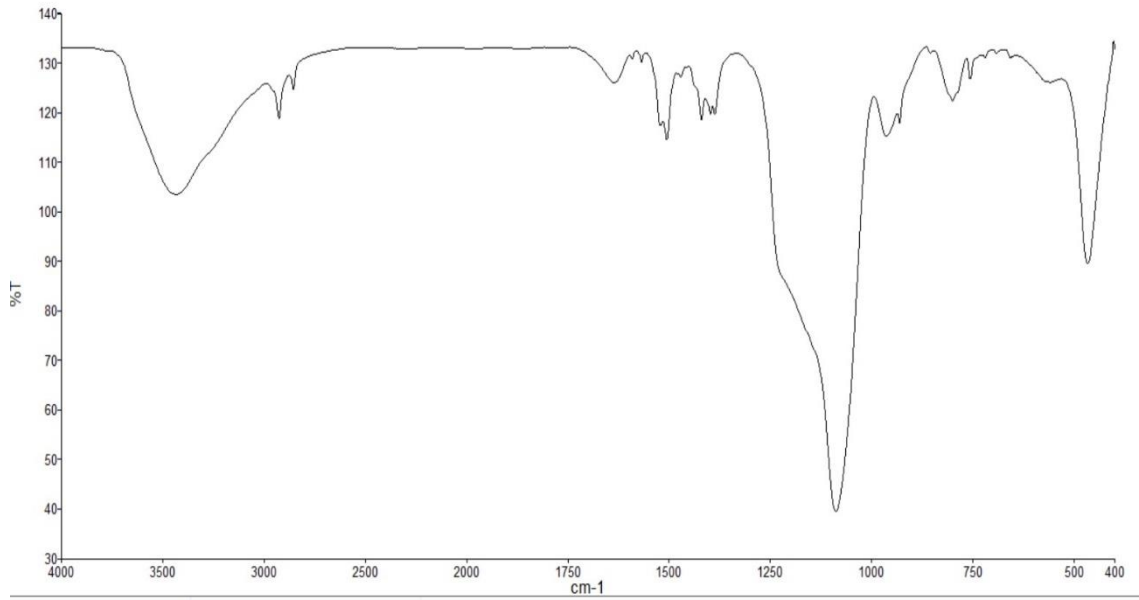


EK 3. MCM-48 DESTEKLİ METAL KOMPLEKSLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI

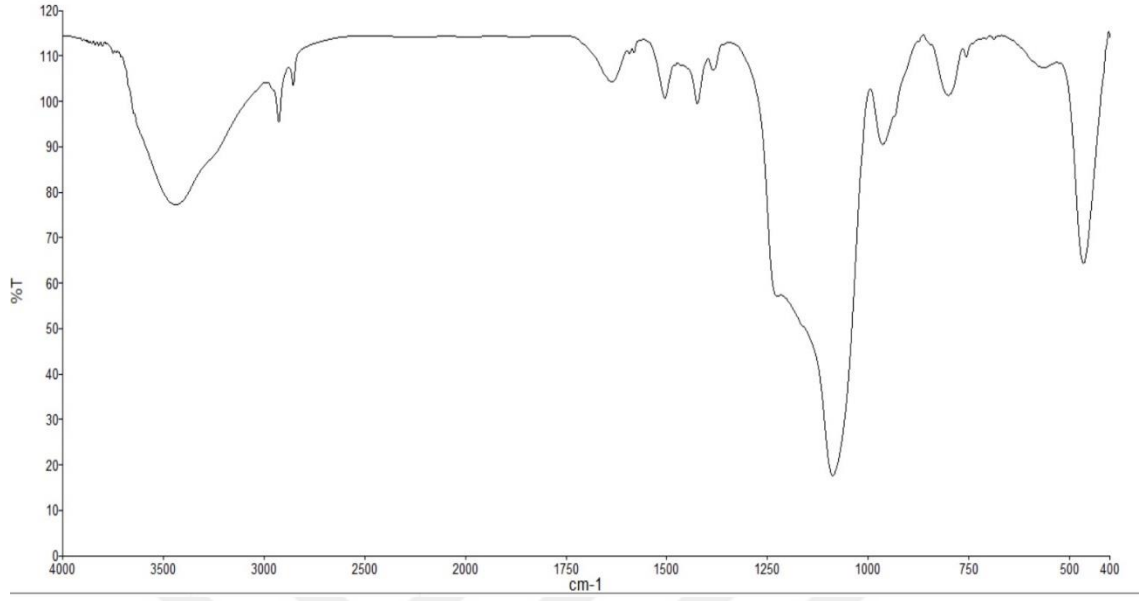
EK 3.1. MCM-48 DESTEKLİ 2K-DMBT-Cu(II)



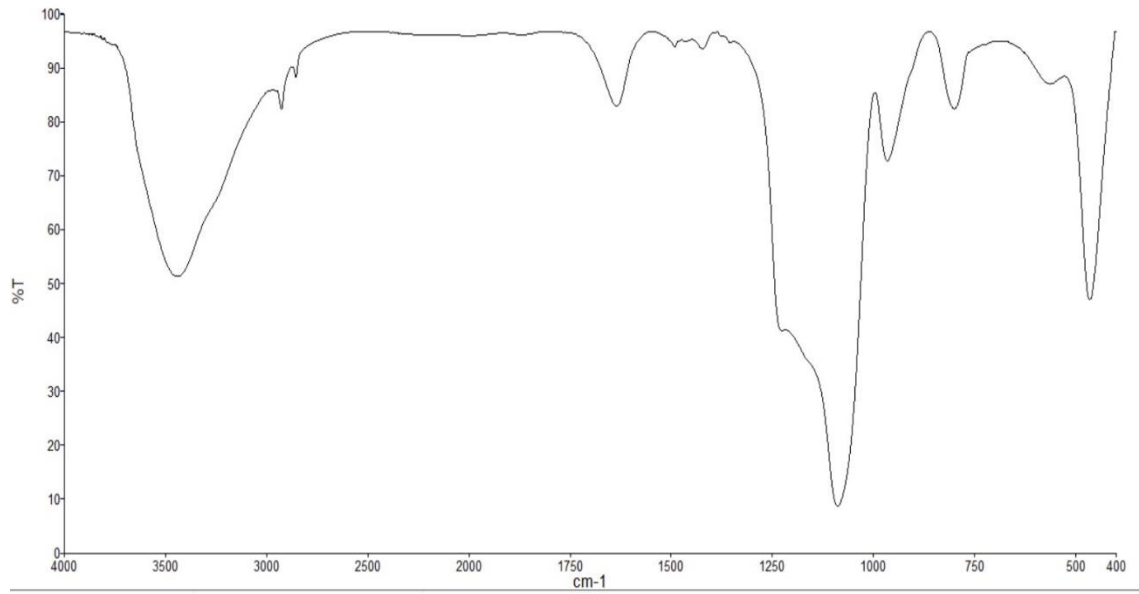
EK 3.2. MCM-48 DESTEKLİ 2K-DMBT-Ni(II)



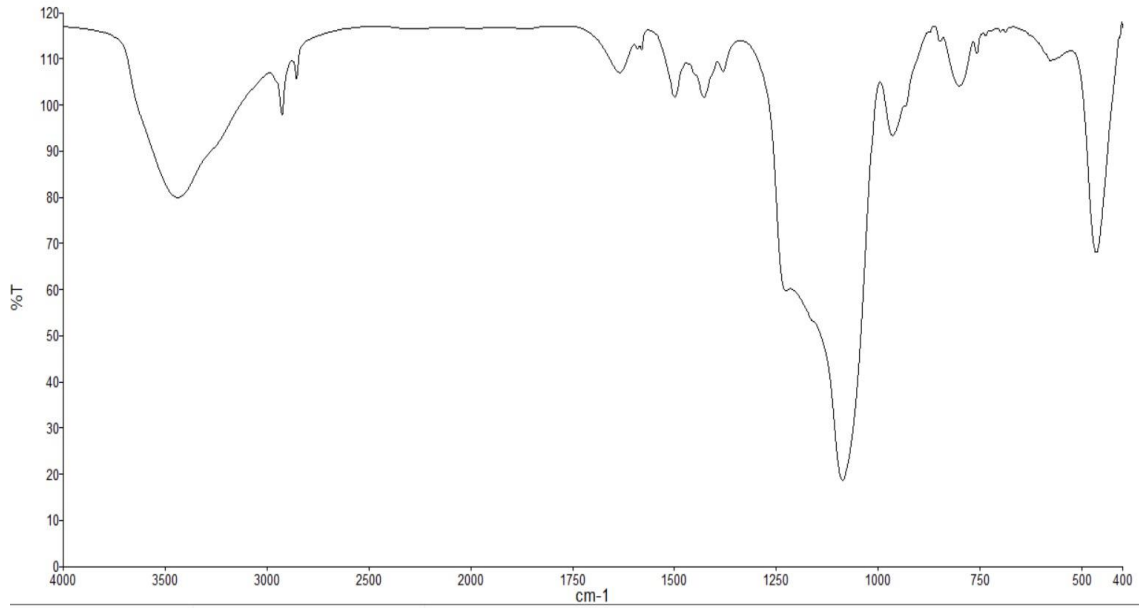
EK 3.3. MCM-48 DESTEKLİ 2K-DEBT-Cu(II)



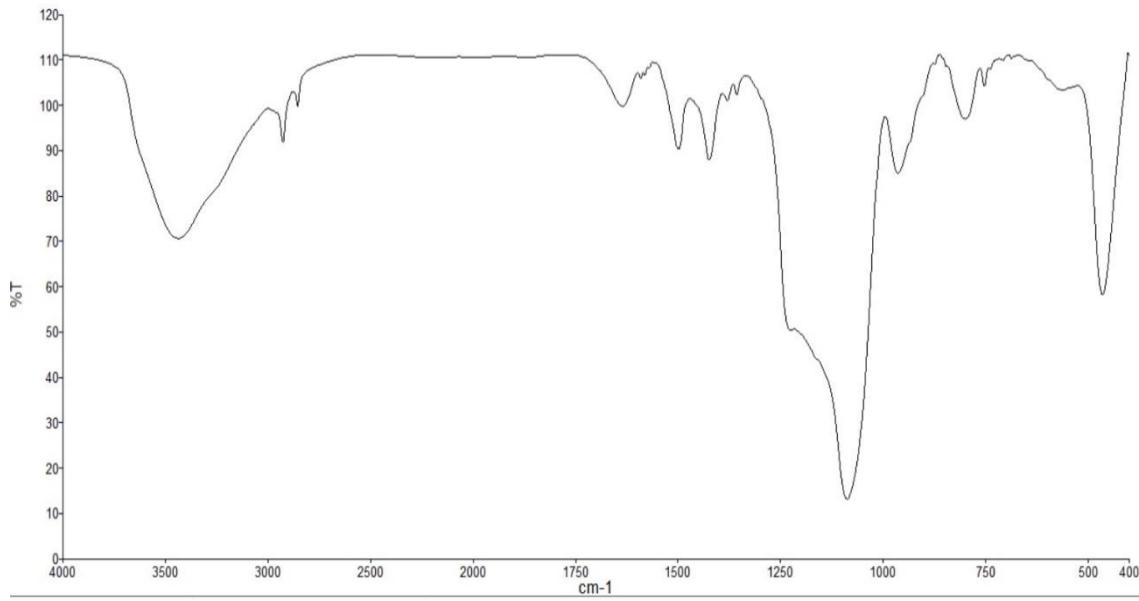
EK 3.4. MCM-48 DESTEKLİ 2K-DEBT-Ni(II)



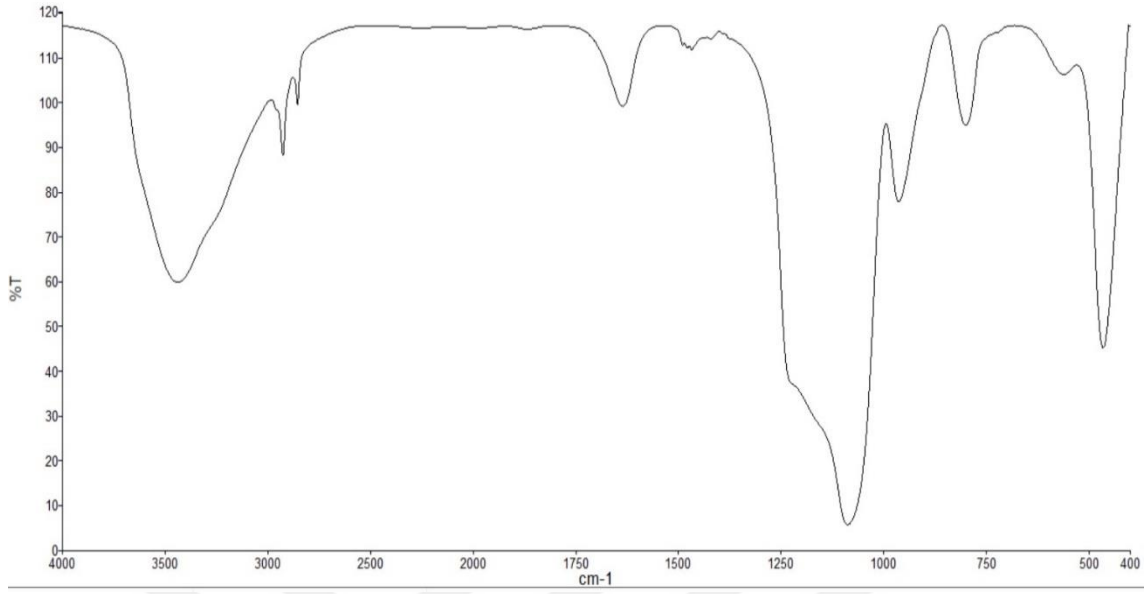
EK 3.5. MCM-48 DESTEKLİ 4K-DMBT-Cu(II)



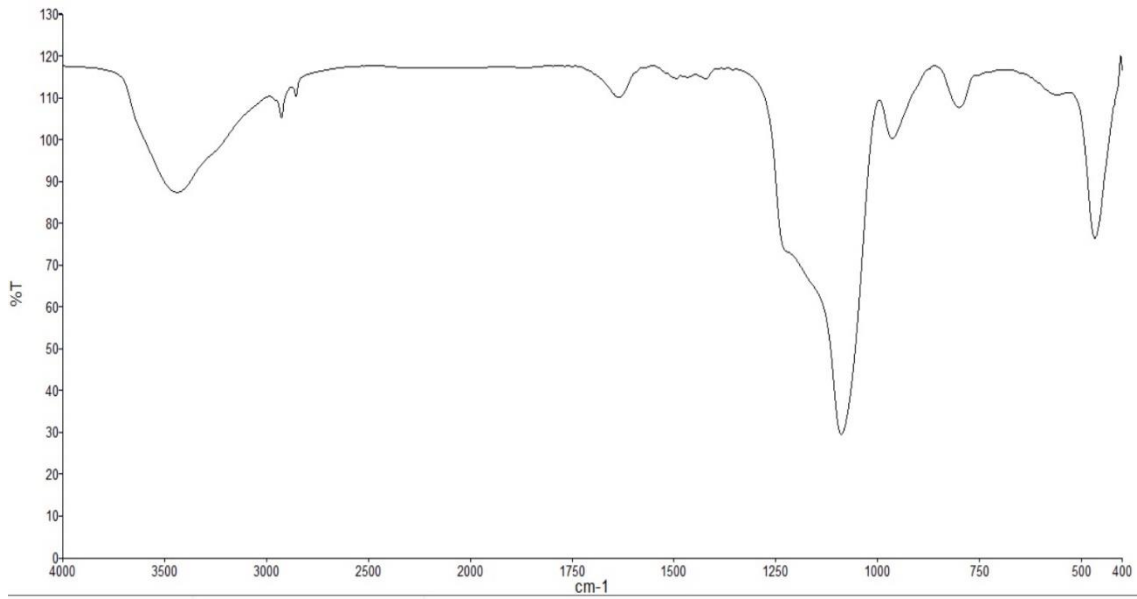
EK 3.6. MCM-48 DESTEKLİ 4K-DMBT-Ni(II)



EK 3.7. MCM-48 DESTEKLİ 4K-DEBT-Cu(II)



EK 3.8. MCM-48 DESTEKLİ 4K-DEBT-Ni(II)



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Derya YÜKSEL

Doğum Tarihi : 10.10.1992

E-mail : derya.yksl@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2011-2016
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2016-2019

ESERLER

Makaleler

1. Avsar, G., **Yuksel, D.**, Emen, F.M., Demirdogen, R.E., Yesilkaynak, T., Kahrıman, L., Supercritical Carbondioxide Extraction of Lavandula Officinalis (Lavender) and Hypericum Perforatum (Centaury) Plants Grown in Mersin Region: Investigation of Antioxidant and Antibacterial Activities of Extracts and Usage as Cosmetic Preservatives in Creams, JOTCSA, 2018, 5(3): 1215-1220.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Avsar, G., Adıguzel, A.O., Eroglu, P., Emen, F.M., **Yuksel, D.**, Gul, C., Demirdogen, R.E., Yesilkaynak, T., *Extraction of Lavender (Lavandula Officinalis), Gentian (Hypericum Perforatum) and Stinging Nettle (Urtica Dioica) Plants Grown in Mersin Region and Investigation of the Antioxidant and Antibacterial Activity of Their Extracts*, International Congress on Medicinal and Aromatic Plants, 10-12 Mayıs 2017, Konya, ss, 1598. (Poster Bildiri)

2. Eroglu, P., Avsar, G., Adıguzel, A.O., Demirdogen, R.E., Emen, F.M., Yesilkaynak, T., **Yuksel, D.**, Saclı, B., *Determination of Antioxidant Content of Turkish Pine (Pinus Brutia Ten.) Peel Extract*,

International Congress on Medicinal and Aromatic Plants, 10-12 Mayıs 2017, Konya, ss, 1591.
(Poster Bildiri)

3. Avsar, G., **Yuksel, D.**, Gul, C., Emen, F.M., Demirdogen, R.E., Yesilkaynak, T., *Supercritical Carbondioxide Extraction of Lavender (Lavandula officinalis) and Centaury (Hypericum perforatum) Plants Grown in Mersin Region: Investigation of Antioxidant and Antibacterial Activities*, International Chemistry & Biology Conference'18 (CHEM.BIO.CON'18), Sharm El Sheikh- Egypt, 11-14 July 2018, ss, 188. (Poster Bildiri)

4. Avsar, G., **Yuksel, D.**, Ozkaya, N., Kasdan, A., Emen, F.M., Demirdogen, R.E., Dal, H., Kulcu, N., *Catalytic Activity of New Type of Carbamothionyl Ligand Derivatives and Their Metal (CuII, NiII) Complexes on Hydrogenation Reactions in Supercritical Carbondioxide Media*, International Chemistry & Biology Conference'18 (CHEM.BIO.CON'18), Sharm El Sheikh- Egypt, 11-14 July 2018, ss, 189. (Poster Bildiri)

5. Avsar, G., **Yuksel, D.**, Kasdan, A., Izci, S., Sadak, Y.S., Adıguzel, A.O., Mazmancı, B., Cesur Turgut, A., Emen, F.M., *Investigation of the Antioxidant and Antibacterial Activity of The Extract of Juniper (Juniperus communis L.) Plant Grown in Mersin Region*, 2. Uluslararası Kozmetik Kongresi, Antalya, 28-30 Ekim 2018, ss, 122. (Poster Bildiri)

6. Avsar, G., **Yuksel, D.**, Kasdan, A., Izci, S., Emen, F.M., Kahrıman, L., Eker, B., *Investigation of the Antioxidant and Antibacterial Activity of The Extract of Tomato (Solanum lycopersicum L.) Plant Grown in Mersin Region*, 2. Uluslararası Kozmetik Kongresi, Antalya, 28-30 Ekim 2018, ss, 104. (Poster Bildiri)

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Kaya, Y., **Yuksel, D.**, Adıgüzel, A.O., Kaşdan, A., Eroğlu, P., Avşar, G., Emen, F.M., Demirdögen, R.E., Karaçolak, A.İ., Tunçer, M., *Çörek Otu (Nigella Sativa), Yasemin (Jasminum Nudiflorum), Tarçın (Cinnamomum), Karanfil (Dianthus Caryophyllus), Portakal (Citrus Sinensis) Ve Limon (Citrus Limon) Bitkilerinin Ekstraksiyonu ve Kozmetik Amaçlı Kremlerde Antimikrobiyal Etkilerinin İncelenmesi*, 1. Uluslararası Katılımlı Kozmetik Kongresi, Antalya, 26-28 Ekim 2017, ss, 47. (Poster Bildiri)

2. Yüksel, D., Yüksel, Z., Avşar, G., Emen, F.M., Kılıç, D., Yeşilkaynak, T., Demirdöğen, R.E., Külcü, N., *MCM-48 Destekli Bazı Sekonderamin Benzoiltiyöüre Tipi Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi; Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi*, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Burdur, 18-21 Mayıs 2017. (Poster Bildiri)

3. Yüksel, Z., Yüksel, D., Avşar, G., Emen, F.M., Yeşilkaynak, T., Demirdöğen, R.E., Kutlu, E., Külcü, N., *Bazı Salen Tipi Ligandların Cu ve Pd Komplekslerinin Sentezi; Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi*, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Burdur, 18-21 Mayıs 2017. (Poster Bildiri)

4. Eroğlu, P., Adıgüzel, A.O., Yüksel, D., Avşar, G., Emen, F.M., Yeşilkaynak, T., Demirdöğen, R.E., Yüksel, Z., Kaya, Y., Tunçer, M., *Mersin Bölgesinde Yetişen, Yasemin (Jasminum officinale), Çörekotu (Nigella sativa), Kantaron (Hypericum perforatum), Tarçın (Cinnamomum verum), Karanfil (Syzygium aromaticum) Bitkilerinden Elde Edilen Özütlerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi*, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Burdur, 18-21 Mayıs 2017. (Sözlü Bildiri)

5. Gül, Ç., Yüksel, D., Adıgüzel, A.O., Kaşdan, A., Avşar, G., Emen, F.M., Demirdöğen, R.E., Kılıç, D., Yıldırım, Z., Tunçer, M., *Kantaron (Hypericum perforatum), Isırgan Otu (Urtica Dioica) Ve Lavanta (Lavandula Officinalis) Bitkilerin Ekstraksiyonu ve Kremler Üzerinde Antimikrobiyal Etkilerinin İncelenmesi*, 1. Uluslararası Katılımlı Kozmetik Kongresi, Antalya, 26-28 Ekim 2017, ss, 48. (Poster Bildiri)

6. Avşar, G., Yüksel, D., Emen, F.M., Kaşdan, A., Özkaya, N., İzci, S., Demirdöğen, R.E., Külcü, N., *Yeni Tip Karbamotiyonil Ligand Türevleri ve Metal (NII) Komplekslerinin Sentezi: Süperkritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi*, 30. Ulusal Kimya Kongresi, KKTC, 5-8 Kasım 2018, ss, 225. (Poster Bildiri)