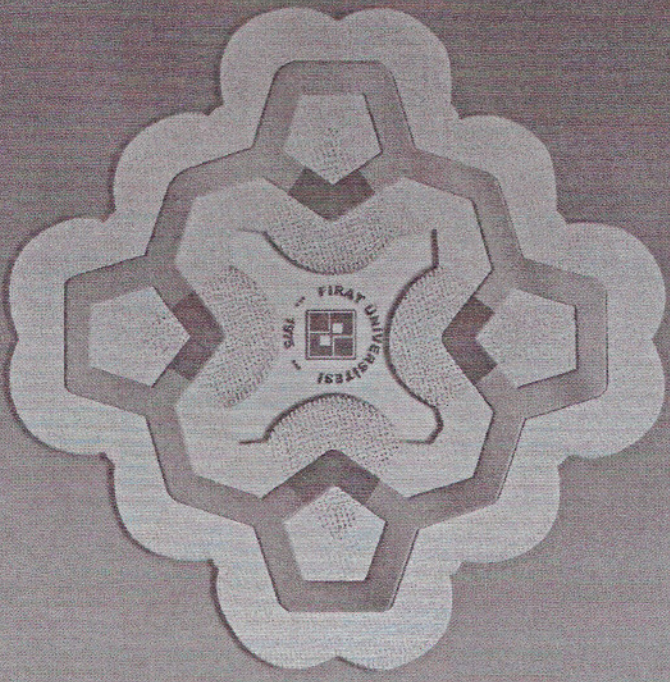




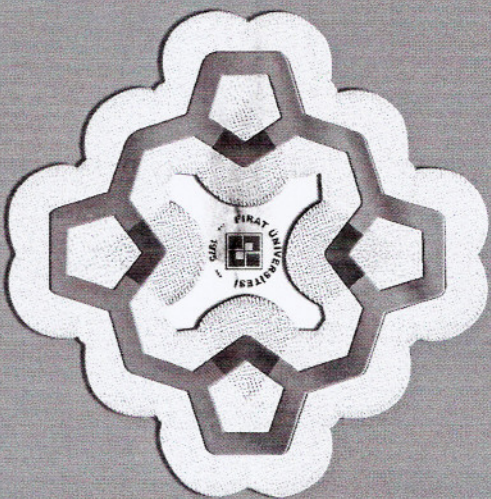
Doç. Dr. Selami B. Gökyay



II. ULUSAL ANORGANİK KİMYA KONGRESİ
16-19 MAYIS 2009

II. ULUSAL ANORGANİK
KİMYA KONGRESİ

16-19 MAYIS 2009



Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

ELAZIĞ

- P 27 **YENİ ARİLSÜLFONİLHİDRAZON BİLEŞİKLERİ İLE Ni (II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ** 57
Ayşegül Altuntaş, Ümmühan Özdemir Özmen
- P 28 **SEFALOSPORİN GRUBU ANTİBİYOTİKLERİNDEN SEFAKLOR'UN BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN ANTİMİKROBİYAL DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI** 58
Mustafa Çeşme, Derya Tarıncı, Mustafa Dolaz, Ayşegül Gölcü
- P 29 **TETRAKİS-(4-(2-METOKSİ-4-(2-NİTROVİNİL)-FENOKSİ))FTALOSİYANİN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU** 59
Feheda Yılmaz, Ayşegül Yazıcı, Özer Bekaroğlu
- P 30 **BENZOİK ASİT (2-HİDROKSİMİNO-1-FENİL-ETHİLİDEN)-HİDRAZİD LİGANTININ NİKEL(II) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ, KRİSTAL YAPISI, SPEKTROSKOPİK VE TERMİK ÖZELLİKLERİ** 60
Ayşin Zülfikaroğlu, Hümevra Batı
- P 31 **TAMAMEN SÜBSTİTÜE *spiro*-SİKLOFOSFAZENİK LARİAT (PNP-PİVOT) ETER TÜREVLERİ** 61
Aytuğ Okumuş, Selen Bilge, Zeynel Kılıç, Aslı Öztürk, Tuncer Hökelek
- P 32 **NÜKLEOBAZ İÇEREN KARIŞIK LİGANDLI METAL FOSFİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ** 62
Belkız Akkuş, Osman Serindağ, Mustafa Keleş, Tuğba Keleş
- P 33 **2-HİDROKSİ ASETOFENON S-ALLİL-4-FENİL TİYOSEMİKARBAZONUN MOLİBDEN KOMPLEKSLERİ** 63
Berat İlhan Ceylan, Yasemin Daşdemir Kurt Ve Bahri Ülküseven
- P 34 **YENİ PALLADYUM N-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU** 64
Beyhan Yiğit, Murat Yiğit, İsmail Özdemir, Bekir Çetinkaya
- P 35 **PİKOLİL GRUBU İÇEREN TETRAHİDROPİRİMİDİNYUM TUZLARININ C-C BAĞ OLUŞUMUNDAKİ KATALİTİK ETKİSİ** 65
Beyhan Yiğit, Murat Yiğit, İsmail Özdemir, Bekir Çetinkaya
- P 36 **YENİ SCHİFF BAZI-AZO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE GENOTOKSİK ÖZELLİĞİ** 66
Beyza Toraman, Esin İspir, Ahmet Kayraldız ve Mükerrerem Kurtoğlu
- P 37 **YENİ AZO-AZOMETİN METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE GENOTOKSİTE ÖZELLİĞİ** 67
Beyza Toraman, Esin İspir, Ahmet Kayraldız ve Mükerrerem Kurtoğlu
- P 38 **CO₂ ÇÖZÜNÜR PNP TİPİ LİGAND İÇEREN KATALİZÖRLER: SENTEZİ, STİRENİN HİDROJENASYONUNDA ETKİNLİĞİ, REAKSİYON KİNETİĞİ** 68
Göktürk Avşar, Hüseyin Altınel, Sevilay Arıkaner,
- P 39 **MİKRODALGA ve KONVANSİYONEL YÖNTEMLERİN Ru(III) KOMPLEKS SENTEZLERİNE UYGULANMASI** 69

CO₂ ÇÖZÜNÜR PNNP TİPİ LİGAND İÇEREN KATALİZÖRLER: SENTEZİ, STİRENİN HİDROJENASYONUNDA ETKİNLİĞİ, REAKSİYON KİNETİĞİ

Göktürk Avşar^a, Hüseyin Altınel^b, Sevilay Arıkaner^b, Bilgehan Güzel^b

^aMersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Mersin.

^bÇukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adana.

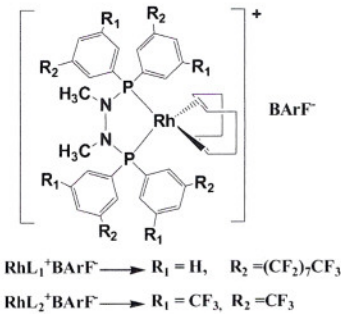
bilgehan@cu.edu.tr

PNP tipi ligandlar ile ilgili çalışmaların sayısı oldukça fazla olmasına rağmen, iki fosfor atomunun dinitrojen köprüsü ile bağlı olduğu bisfosfinohidrazin (PNNP) tipi bileşikler ile ilgili çok az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Sentez güçlüğü ve havada kararsız olmaları, bis-fosfinohidrazin tipi ligandların dezavantajlarındandır.^[1] Organik reaksiyonlarda reaksiyon ortamı olarak süperkritik karbondioksit (scCO₂) kullanımının avantajları çok iyi bilinmektedir. Ancak, sentezlenen ligandların scCO₂ ortamında çözünmeme yada az çözünme problemleriyle sıkça karşılaşmaktadır. Bu çalışmada bis-fosfinohidrazin tipi ligandlara, scCO₂'de çözünürlüğü artırıcı etkileri bilinen florlu gruplar takılarak yeni türevleri sentezlenmiş ve scCO₂'de çözünürlük ve hidrojenasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.^[2] Yapılan ölçümler sonucunda katalitik etkinliği en yüksek olan katalizörle, [(1,2-bis(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)-1,2-dimetilhidrazin)rodium(I)(siklo oktadien)]⁺ BArF⁻ (RhL₂⁺BArF⁻, BArF⁻ = tetrakis(3,5-bis(bis-triflorometil)fenil)borat) (Şekil 1), stirenin hidrojenasyon reaksiyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon hızına katalizör, stiren derişimleri ve H₂ basıncının etkisi incelenmiştir. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için üç farklı sıcaklıkta (343, 353 ve 363 K) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık çalışmaları sırasında stiren, katalizör derişimleri ve H₂ basıncı sabit tutulmuştur. Aşağıda verilen deneysel hız denkleminde, (1), göre reaksiyonun derecesi hesaplanmış ve (2) denkleminde göre ln k'nın 1/T'ye karşı grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden (Şekil 2), reaksiyon aktivasyon enerjisi (E_a) 44,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

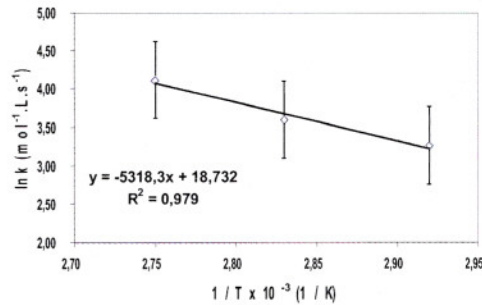
$$\text{Hız} = k_{\text{kat}} \cdot [\text{stiren}]^a \cdot [\text{katalizör}]^b [\text{H}_2]^c \quad (1)$$

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (2)$$

Kinetik çalışmalar, scCO₂'de 1450-2000 psi basınçta, 343 - 363 K sıcaklık aralığında 100 mL'lik silindirik paslanmaz çelik reaktörler içinde gerçekleştirilmiştir. Substrat/katalizör oranı 250-450-650 olarak seçilmiş, 5-10-15 bar hidrojen basınçlarında üçer tekrarlı çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 1. Komplekslerin şematik gösterimi



Şekil 2. Stirenin hidrojenasyonunda sıcaklığa bağlı hız sabiti değişimi

Kaynaklar:

- Reddy, V. S., Katti, K. V., *Inorg. Chem.*, **33**, 2695-2696, 1994.
- Güzel, B., Omary, M. A., Fackler, J. P., Akgerman, A., *Inorg. Chem. Acta*, **325**, 45-50, 2001.