TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MONTMORİLLONİT KİLİNİN DEĞİŞİK METALLER İLE DESTEKLENMESİ VE OLUŞAN KATALİZÖRÜN KULLANIM ALANLARININARAŞTIRILMASI

NAZLI İDİZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Yrd. Doç. Dr. HAKAN KOLANCILAR
EDİRNE-2008

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MONTMORİLLONİT KİLİNİN DEĞİŞİK METALLER İLE DESTEKLENMESİ VE OLUŞAN KATALİZÖRÜN KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Nazlı İDİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Hakan KOLANCILAR

EDİRNE-2008

ÖZET

Ilımlı reaksiyon şartları altında çalışılabilen çevre dostu heterojen asit katalizörlerinin araştırılması son zamanlarda önem kazanmaktadır. Katyon yüklü killer dahil birçok katı katalizör seçici organik dönüşümlerin meydana gelmesi için kullanılmaktadır. Bu, yeşil kimyanın sentetik tekniklerinin bir parçasıdır.

Bazı metal tuzlarının hidrolizi ile oluşan hacimli inorganik poliokso katyonlar ile MMT K-10'un iç tabakalarında bulunan katyonların değiştirilmesi ve ardından kalsinasyon ile sütunlanmış killeri hazırladık. Elde edilen materyal Pechmann Kondenzasyonu ile kumarin sentezlemek için asit katalizörü olarak kullanıldı.

Ayrıca, Cu(II)-amino asit kompleksleri MMT K-10 üzerine bağlandı ve 2-naftolün oksidatif kenetlenmesinde kullanıldı.

ABSTRACT

The search for environment friendly heterogeneous acid catalysts that can work under mild reaction conditions is gaining importance in recent times. Many solid catalysts, including cation-exchanged clays, are being tried out to bring about selective organic transformations. This is an aspect of synthetic techniques under Green Chemistry.

We have prepared the pillared clays by exchanging the cations present in the interlamellar space of MMT K-10 with bulky inorganic polyoxocations formed by hydrolysis of some metal salts and followed by calcination. The obtained material used as acid catalyst to synthesize the coumarin with the Pechmann condensation.

Also, the copper-amino acid complexes immobilized on MMT K-10 and used for the oxidative coupling of 2-naphthol.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Bir tetrahedron ve silika tabakası 6
Şekil 2.2: Bir oktahedron ve alümina tabakası 6
Şekil 2.3: Montmorillonit kil minerali örneği 8
Şekil 2.4: Montmorillonitin kristal yapısı 9
Şekil 2.5: Sıcaklık artışı ile asitlik değişimi 10
Şekil 2.6: Fe^{+3} yüklü kil ile Friedel-Crafts Alkilasyonu 12
Şekil 2.7: Killerin asit ile aktifleştirilmesi 13
Şekil 2.8: Sütunlama işlemi 15
Şekil 2.9: Ti-Sütunlanmış MMT ile anilinin oksidasyonu 17
Şekil 2.10: Bazı kumarin bileşikleri 18
Şekil 2.11: Perkin Reaksiyonu 19
Şekil 2.12: Pechmann-Duisberg Reaksiyonu 19
Şekil 2.13: Knoevenagel Reaksiyonu 20
Şekil 2.14: m-Sübstitüe fenol ve rezorsinol 21
Şekil 2.15: 2-naftol, (R)-(+)-BINOL ve (S)-(-)-BINOL bileşikleri 22
Şekil 2.16: 2-naftolün oksidasyon mekanizması 23
Şekil 2.17: 2-naftolün oksidasyonu 23
Şekil 2.18: 2-naftolün enzimatik oksidasyonu 24
Şekil 2.19: BINOL'ün enantiyoseçici sentezi 24
Şekil 2.20: BINOL'ün yüksek enantiyoseçici sentezi 25
Şekil 3.1: Pechmann Kondenzasyonu ile kumarin sentezi 37
Şekil 3.2: 2-Naftolün kenetlenme reaksiyonu ile BINOL eldesi 41
Şekil-5.1: MMT K-10'un IR spektrumu 46
Şekil-5.2: 500°C'de sütunlanmış Al-MMT K-10'un IR spektrumu 47
Şekil-5.3: 500°C'de sütunlanmış Fe-MMT K-10'un IR spektrumu 48
Şekil-5.4: 500°C'de sütunlanmış Ti-MMT K-10'un IR spektrumu 49
Şekil-5.5: 500°C'de sütunlanmış Zr-MMT K-10'un IR spektrumu 50
Şekil-5.6: Cu (II)- yüklü MMT K-10''un IR spektrumu 51
Şekil-5.7: Cu (II)-L-Aspartik asit yüklü MMT K-10''un IR spektrumu 52

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Sütunlanmış killerin özellikleri 15
Tablo 3.1: MMT K-10'a alüminyum iyonu yüklendikten sonraki kil miktarları 29
Tablo 3.2: MMT K-10'a demir iyonu yüklendikten sonraki kil miktarları 31
Tablo 3.3: MMT K-10'a titanyum iyonu yüklendikten sonraki kil miktarları 33
Tablo 3.4: MMT K-10'a zirkonyum iyonu yüklendikten sonraki kil miktarları 34
Tablo 3.5: Seçilen alüminyum sütunlanmış kil katalizörleri 35
Tablo 3.6: Seçilen demir sütunlanmış kil katalizörleri 35
Tablo 3.7: Seçilen titanyum sütunlanmış kil katalizörleri 36
Tablo 3.8: Seçilen zirkonyum sütunlanmış kil katalizörleri 36
Tablo 3.9: Sadece iyon yüklenmiş olarak kullanılan killer 37
Tablo 3.10: İyon yüklenmiş ve 150°C'de aktive edilmiş killer 37
Tablo 3.11: Pechmann Kondenzasyonunda 500 °C'de sütunlanmış killerin reaksiyon verimleri 38
Tablo 3.12: İyon yüklenmiş killer ile Pechmann Kondenzasyonu reaksiyon verimleri 39
Tablo 3.13: İyon yüklenmiş ve 150 °C'de aktive edlmiş killer ile Pechmann Kondenzasyonu reaksiyon verimleri 40
Tablo 3.14: 2-Naftolün kenetlenme reaksiyonu denemeleri ve reaksiyon verimleri 42
Tablo 3.15: L-Aspartik asit-Cu (II) iyonu yüklü MMT K-10 ile 2-naftolün kenetlenmesi 43

SİMGELER DİZİNİ

MMT	Montmorillonit
MMT.K-10	Asitle aktifleştirilmiş montmorillonit
KDK	Katyon değişim kapasitesi
acac	Asetilaseton
BİNOL	1,1'-binaftil-2,2'-diol
ee	Enantiyomerik fazlalık
W	Watt
sn	Saniye
ekiv.	Ekivalent
APS	Amonyum peroksi sülfat
M	Molar
N	Normal
m	meta
p	para
o	orto
s	Saat
o.s.	Oda sıcaklığı

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR 2

2.1. Katalizörler ve Kataliz 2

2.1.1. Homojen Katalizörler 3

2.1.2. Heterojen Katalizörler 4

2.2. Killerin Genel Özellikleri 5

2.2.1. Killerin Özellikleri 5

2.2.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması 7

2.2.3. Montmorillonit Kil Minerali 8

2.2.4. Kil Katalizörlerinin Avantajları 10

2.2.5. Modifiye Kil Çeşitleri 11

2.2.6. İyon Değiştirilmiş (yüklenmiş) Killer 11

2.2.7. Asitle Aktifleştirilmiş Killer 12

2.2.8. Desteklenmiş (Sütunlanmış) Killer 14

2.3. Kumarinler ve Pechmann Kondenzasyonu 17

2.3.1. Kumarinlerin Yapısı 17

2.3.2. Kumarinlerin Sentez Yöntemleri 18

2.3.3. Perkin Reaksiyonu 19

2.3.4. Pechmann-Duisberg Reaksiyonu 19

2.3.5. Knoevenagel Reaksiyonu 20

2.3.6. Pechmann Kondenzasonuna Etki Eden Faktörler 20

2.3.6.1. Fenol Yapısının Etkileri 20

2.3.6.2. β-Ketonik Esterin Yapısının Etkileri 21

2.3.6.3. Kondenzasyon Aracı 21

2.4. BINOL (1,1'-binaftil-2,2'-diol) 22

2.4.1. BINOL Bileşiğinin Sentezi 22

2.4.2. 2-Naftolün Oksidatif Kenetlenmesi ile BINOL 'ün Enantiyoseçici Sentezi 24

2.5. Killere Kirallik Kazandırılması 25

3. MATERYALLER VE METOTLAR 26
3.1. Kullanılan Kimyasallar 26
3.2. Kullanılan Başlıca Alet ve Cihazlar 27
3.3. Deneyler 28
3.3.1. MMT-K10 Kiline Alüminyum İyonunun Yüklenmesi 28
3.3.1.1. Alüminyum Sütunlama Çözeltsinin Hazırlanması 28
3.3.1.1.1. Yöntem 1 28
3.3.1.1.2. Yöntem 2 28
3.3.2. MMT-K10 Kiline Demir İyonunun Yüklenmesi 30
3.3.2.1. Demir Sütunlama Çözeltsinin Hazırlanması 30
3.3.3. MMT-K10 Kiline Titanyum İyonunun Yüklenmesi 32
3.3.3.1. Titanyum Sütunlama Çözeltsinin Hazırlanması 32
3.3.3.1.1. Yöntem 3 32
3.3.3.1.2. Yöntem 4 32
3.3.4. MMT-K10 Kiline Zirkonyum İyonunun Yüklenmesi 34
3.3.4.1. Zirkonyum Sütunlama Çözeltsinin Hazırlanması 34
3.3.5. Killerin Sütunlanması 35
3.3.6. Pechmann Kondenzasyonu ile Kumarin Sentezi 37
3.3.7. MMT K-10'a Cu (II) İyonu ve Amino asit Yüklenmesi 39
3.3.7.1. MMT K-10'a Cu (II) İyonunun Yüklenmesi 39
3.3.7.1.1. Yöntem 5 39
3.3.7.1.2. Yöntem 6 40
3.3.7.1.3. Yöntem 7 40
3.3.7.1.4. Yöntem 8 40
3.3.7.2. Cu (II) İyonu Yüklü MMT K-10'a L-Aspartik asit Yüklenmesi 40
3.3.8. 2-Naftolün Kenetlenme Reaksiyonu 41
3.3.8.1. Yöntem 9 41
3.3.8.2. Yöntem 10 41
3.3.9. MMT K-10'a Aminoasit ve Cu (II) İyonu Yüklenmesi 43
4. SONUÇ VE TARTIŞMA 44
5. EK A 46
KAYNAKLAR

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, kil ve zeolit gibi katı asidik katalizörlerin kullanılması, organik sentezlerin farklı alanlarında dikkat çekmektedir. Çeşitli organik reaksiyonlarda, H_2SO_4, HF, HCl gibi geleneksel Bronsted asitleri kullanıldığı zaman birçok olumsuzluk ortaya çıkmaktadır. Bunlar; zararlı ve korozif doğaları, ürünleri elde etme ve ayırma işlemlerindeki zorluklar ve atıklarıdır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, zeolitler, metal oksitler ve killer gibi bazı çevre dostu heterojenik katı asit katalizörleri kullanılmaktadır. Katı asitler basit bir süzme işlemi ile reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilirler ve aktivasyondan sonra tekrar kullanılabilirler. Bu sayede proses ekonomik hale gelir. Özellikle de kil katalizörleri çevre dostu, ucuz, yüksek seçici, tekrar kullanılabilir olmaları ve işlem kolaylığından dolayı farklı organik sentezlerdeki kullanımları dikkat çekmektedir.

Asit aktifleştirilmiş ve iyon değiştirilmiş şekillerde MMT'ler hem Levis hem de Bronsted asitliğine sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı, regio ve stereo seçicilik ile yüksek verimlerle organik dönüşümleri sağlarlar. Smektit killer ve türevleri, karboksilik asitler ve alkenlerin esterifikasyon reaksiyonunda katalitik aktivite gösterir. Al-yüklü MMT killerinin, çeşitli reaksiyonlar için, örneğin; etilen oksidin dioksijen heterosikliklere dimerizasyonu, α,ω-dikarboksilli asitlerin siklik anhidritlere dönüşümü, eter sentezi gibi reaksiyonlarda çok etkili asit katalizörleri olduğu belirtilmektedir (Ravindra vd., 2004).

Bu çalışmada, çeşitli reaksiyon şartları altında MMT'e demir, titanyum, zirkonyum, alüminyum poli katyonları yüklenerek sütunlama çözeltileri hazırlandı. Bunların bir kısmı 150°C'de aktive edildi ve bir kısmı da 500°C'de kalsine edildi. Çeşitli asitlik özelliklerine sahip kil katalizörleri elde edildi. Bunlar Pechmann Kondenzasyonu ile kumarin sentezinde kullanıldı ve reaksiyonların verimleri karşılaştırıldı.

Ayrıca bu çalışmada, MMT'e Cu^{+2} ve L-aminoasit yüklendi. Elde edilen katalizörler 2-naftolün kenetlenme reaksiyonunda kullanıldı. Kile Cu (II) iyonu ve L-amino asit yükleyerek bu reaksiyonda tek enantiyomer oluşması amaçlandı.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

2.1. Katalizörler ve Kataliz

Atık madde yönetim tekniklerinin hiyerarşisinde, geri kazanım ve en az atık oluşturulması son derece arzulanan bir şeydir. "Temiz üretim" atık önleme-azaltma hedef ve prensiplerini benimser.

Temiz proseslerde kaynaklardan atık azaltma ve geri kazanma işlemlerinden birine uygun teknolojik değişikliklerin hesaba katılması zorunludur. Kaynaklarda atık azaltma ayrıca ürün ve materyal değişikliklerini de kapsar. Kimyasalların kullanımında "Yeşil Kimya" terimi, kimyasallar ve kimya proseslerinin çevreye etkilerinin azaltılması ve kaynaklarda atık azaltma metotlarının birleştirilmesini içerir.

Kimyasalların saf olarak sentezi için, uluslarası anlaşmalar ile zehirliliğin azaltılması, emisyon miktarı, proseslerde değişiklikler gibi faktörleri sağlamak için aşağıdaki kurallara uymak gerekmektedir:

-Katalizörün en iyi şekilde kullanımı,

-İşlenecek stoklar ve toksik çözücülerin kullanımından kaçınan alternatif sentez yolları,

-Sentetik basamak sayısında azalma,

-Yeni ekonomik enerji kullanan metodlar geliştirmek.

Katalizörler, termodinamik olarak mümkün reaksiyonlara direkt olarak etki eden ve hızlandıran, reaksiyon sonunda değişmeden kalan maddelerdir. Katalizörler reaksiyonların termodinamik dengesini değiştirmezler.

Bir katalizörün performansı çoğunlukla onun reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi ile ölçülür. Ayrıca katalizörler reaksiyonun seçiciliği üzerine etkisi özellikle de tek reaksiyon ürününü verme yeteneği üzerindeki etkisine göre de değerlendirilebilir.

Katalizörler bu hususta ilk olarak yüksek aktiviteden ziyade yüksek reaksiyon seçiciliği elde etmede kullanılmaktadır. Katalizörlerin diğer önemli özelliği kararlılıktır. Artan kullanım ile aktiflik ve seçiciliğin kaybolması beklenmektedir. Bu da katalizörlerin yeteneğinin bir ölçüsü olan aktiflik ve/veya seçiciliğin bazı yenileme prosesleri ile yeniden geri kazanılmasını sağlayan "yenilenebilirliğe" yol açar.

Katalitik prosesler, kimyasal reaksiyonlarda katalizörlerin kullanılmasıdır. Kimyasalların üretiminde geniş bir dizi ürünün (ağır kimyasallar, ticari kimyasallar, saf ve hassas kimyasallar) elde edilmesinde kataliz işlemi uygulanmaktadır. Katalitik prosesler; yakıt proseslerinin tamamında, petrolün rafinasyonunda, gaz ($CO + H_2$) dönüşüm sentezinde ve kömür dönüşümünde kullanılmaktadır. Son zamanlarda temiz teknoloji yeni gelişmelere yönelmiştir. Birçok emisyon azaltma prosesi katalitiktir. Katalitik proseslerde biyokatalizör kullanımı artmaktadır. İmmobilize enzim prosesleri çoğunlukla yaygındır.

2.1.1. Homojen Katalizörler

Katalizör reaksiyon ortamında çözünebildiğinde 'homojen kataliz', katalizör reaksiyon ortamında reaksiyon fazından farklı bir fazda bulunduğunda ise 'heterojen kataliz' olarak tanımlanmaktadır.

Homojen katalitik proseslerin hemen hemen tamamı sıvı fazdadır ve ılımlı sıcaklıklar (<150°C) ve basınçlarda (<20 atm) kullanılırlar. Burada; katalizör çözeltileri ile reaksiyon kaplarının korozyonu ve zor ve pahalı ayırma prosesleri genel problemlerdir. Geleneksel olarak en çok kullanılan homojen katalizörler; pahalı olmayan mineral asitler (önemli derecede H_2SO_4), sulu KOH çözeltisi gibi bazlardır. $AlCl_3$ ve BF_3 gibi asidik katalizörler, ticari kimyasalların klasik organik reaksiyonlar (esterifikasyonlar, yeniden düzenlemeler, alkilasyonlar, açilasyonlar, hidrasyonlar, dehidrasyonlar, kondenzasyonlar gibi) yolu ile üretiminde kullanılmaktadır. Son zamanlarda bu reaksiyonlarda organometalik katalizörler de kullanılmaktadır (Clark ve Rhodes, 2000).

2.1.2. Heterojen Katalizörler

Normalde; heterojen katalizde gaz fazlı ya da sıvı fazlı reaksiyon ortamında temas halinde bulunan ancak çözünmeyen katı bir katalizör karıştırılır. Heterojen katalizi tanımlamada alternatif bir kullanım ifadesi de "Kontakt Katalizör" dür. Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre avantajları şöyledir:

-Katı katalizörler nadir olarak koroziftir

-Prosesler geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında uygulanabilir (zor ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar katı katalizörler kullanılarak uygulanabilir)

-Substrat ve ürünlerin katalizörlerden ayrılması kolay ve ucuzdur.

Katı katalizörlerin çoğu gözenekli inorganik katılardır. Bu materyallerin önemli fiziksel özellikleri;

-Yüzey alanı (çok geniş ve gram başına yüzlerce metrekare ile ölçülen),

-Gözenek hacmi,

-Gözenek boyutu dağılımı (çok dar ya da çok geniş olabilir),

-Tanecik şekli ve gücüdür.

Katı katalizörler geniş bir yüzeye sahiptirler ve substratlar burada adsorplanarak reaksiyon meydana gelir. Bununla birlikte yüzeyin yüzey karakteristikleri temel performansını gösterir.

Geniş bir dizi endüstriyel proseste kullanılan tipik heterojen katalizörler bileşimleri ve yapılarıyla kompleks materyallerdir. Katalitik olarak aktif fazlar, destekler, bağlayıcılar ve ilerleticiler genel bileşenlerdir. Onlar, tipik olarak kullanılmadan önce bazı yollar ile çoğunlukla da kalsinasyon ile aktive edilmektedir. Heterojen katalizörler uzun yıllardır endüstride hazırlanan prosesler kullanılarak hazırlanmaktadır. Genel olarak, destek materyalleri kullanılmadan önce katalitik türler ile aktive edilir ya da hazırlanırlar. Daha sonra öncü bileşiklerin sulu çözeltisi eklenir. Son olarak son bir muamele basamağı ile (kalsinasyon gibi) destek materyali değişikliğe uğratılarak aktif forma dönüştürülür. Heterojen katalizörlerin aktif yerleri çoğunlukla metal merkezleridir. Bunların yüzeyleri; ligand çevreleri ve koordinasyon

geometrilerindeki değişiklikten dolayı çok farklı olabilmektedir. Genellikle metal yüzeyleri, metal komplekslerine karşı yüksek termal kararlılık avantajı sunarlar. Örneğin; desteklenmiş paladyum, vinil asetatların üretiminde büyük bir ölçüde çözünebilir paladyum bileşiklerinin yerini almıştır (Clark ve Rhodes, 2000).

2.2. Killerin Genel Özellikleri

2.2.1. Killerin Özellikleri

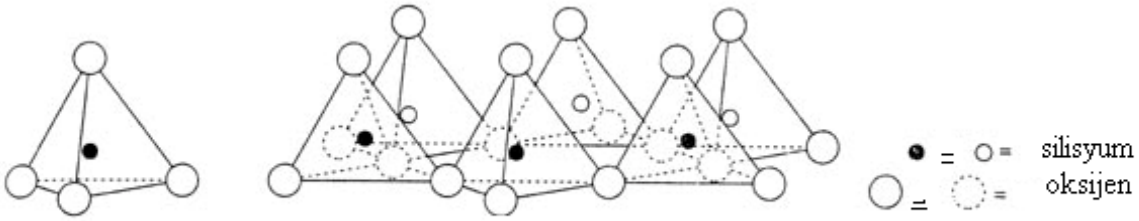
Killer, taşların fiziksel nedenlerden dolayı en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan, 2μ veya daha küçük boyutlu tanecikler içeren tortul kayaçlardır. Killer, kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle oluşurlar. Killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini bu kil mineralleri belirler.

Kil mineralleri, sulu alümina silikatlardır. Bununla beraber kil fraksiyonunda az miktarda allofan gibi kristal olmayan alüminosilikatlar, amorf organik kolloidler, Fe, Al, ve Si'un hidrate oksitleri ve hidroksitleri ile primer kaya ve mineral parçacıkları da bulunur.

Kil mineralleri toprakta su, anyon ve özellikle katyonların tutulmaları ile ilgilidir. Killerin fiziksel ve kimyasal aktiflikleri, spesifik yüzeylerinin büyüklüğü ve taşıdıkları negatif elektrik yükü ile ilgilidir. Parçacığın büyüklüğü azaldıkça, spesifik yüzey artar. Örneğin, parçacıkları büyük olan kaolinit kil mineralinde spesifik yüzey 10-20 m^2/g iken parçacıkları çok küçük olan montmorillonit kil minerali için bu değer 600-800 m^2/g arasında değişmektedir.

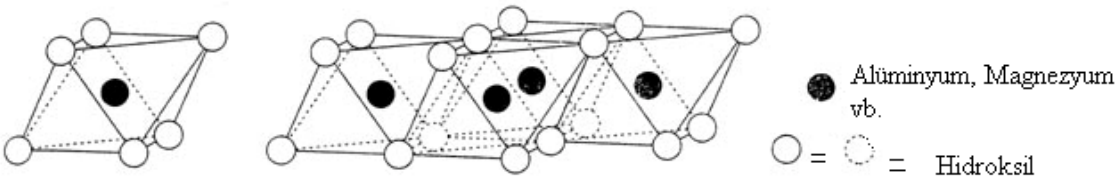
Killerin esas yapı taşları, Si, Al, Fe, Mg gibi iyonları ile, oksijen atomları ve hidroksil gruplarıdır. Değişik iklim koşulları altında ayrışma ve parçalanma olaylarına bağlı olarak ortaya çıkan değişik kil tiplerinin yapı şekilleri başlıca iki temel üniteden kaynaklanmaktadır. Bunlardan birincisi, bir Si atomunun etrafına dizilmiş dört oksijen atomunun (yapı dengesi için bazen hidroksil olabilir) oluşturduğu Si tetrahedronudur.

İdeal bir yapı içinde bu tetrahedronlar, elektronlarını aralarında ortaklaşarak ya da iyonik ve kovalent bağ kombinasyonlarıyla bağlanarak bir tabaka oluştururlar. Bu tabakaya silika tabakası veya tetrahedral tabaka denilmektedir. Burada tetrahedronun tabanını oluşturan üç oksijen atomu üç tetrahedron tarafından ortaklaşa kullanılır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Bir tetrahedron ve silika tabakası

İkinci ünite, bir Al atomu etrafında eşit uzaklıkta dizilmiş altı hidroksil iyonu ve/veya oksijen atomunun oluşturduğu Al-oktahedronudur. Bu oktahedronlar elektronlarını kendi aralarında ve tetrahedronlarla ortaklaşarak veya iyonik ve kovalent bağ kombinasyonu ile bağlanarak bir tabaka meydana getirirler. Oluşan bu üniteye de alümina tabakası veya oktahedral tabaka denilmektedir. Oktahedron tabakasındaki her hidroksil iyonu bitişik üç oktahedron tarafından kullanılmaktadır (Şekil 2.2) (Şeren, 2000).



Şekil 2.2: Bir oktahedron ve alümina tabakası

2.2.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kristal yapı gösteren kil mineralleri genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

a) 1:1 Tipi kafes yapılı kil mineralleri
b) 2:1 Tipi kafes yapılı kil mineralleri
    b-1) Genişleyen kafes yapılı killer
    b-2) Genişlemeyen kafes yapılı killer
c) 2:1:1 veya 2:2 Kafes yapılı kil mineralleri
d) Lifli yapılı kil mineralleri

a) 1:1 Tipi Kafes Yapılı Kil Mineralleri

Kaolin grubu kil mineralleri diye de adlandırılırlar. Bu grubun en önemli mineralleri: kaolinit, hallosit, diksit, naksit ve anoksittir.

b) 2:1 Tipi Kafes Yapılı Kil Mineralleri

b-1) Genişleyen Kafes Yapılı Killer

Smektit grubu kil mineralleri diye adlandırılırlar. Bu grubun en önemli mineralleri: montmorillonit, biedelit ve nontronittir.

b-2) Genişlemeyen Kafes Yapılı Killer

Hidrate Mika veya İllit grubu diye de adlandırılmaktadırlar. Kristal ünitelerinde iki silika ve bir alümina tabakası içeren bu grubun en önemli minerali illittir.

c) 2:1:1 veya 2:2 Kafes Yapılı Kil Mineralleri

Bu tip kil minerallerinin en önemli üyesi klorittir.

d) Lifli Yapılı Kil Mineralleri

Varlıkları son yıllarda ortaya çıkan bu grup kil minerallerinin iki üyesi vardır. Bunlar. Paligorskit ve sepiyonittir (Şeren, 2000).

2.2.3. Montmorillonit Kil Minerali

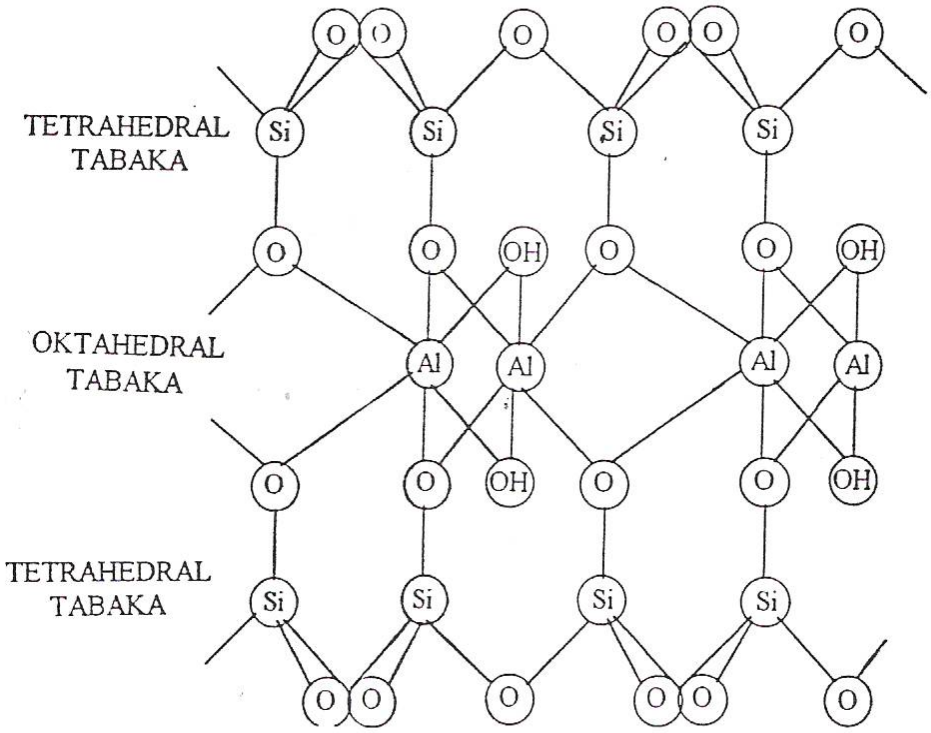
Montmorillonit (MMT), bentonit kilinin bir minerali olup, smektit ailesinin (genişleyen kafes yapılı killer) bir üyesidir. Bazı bentonitlerin MMT oranı %90'a kadar çıkmaktadır. Şekil 2.3'de MMT kil minerali örneği görülmektedir.



Şekil 2.3: Montmorillonit kil minerali örneği

MMT'in genel formülü, $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2\ nH_2O$ şeklindedir. Montmorillonitin kimyasal yapısını alüminyum hidrosilikatlar oluşturmaktadır. MMT kil mineralinde, bir yapısal ünite 3 tabakadan meydana gelir. Ortada alüminyum iyonlarının yer aldığı oktahedral tabaka, her iki uçta, silisyum dioksidin oluşturduğu tetrahedral tabakalar tarafından sandviçlenmiştir (Şekil 2.4). Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, kil minerallerinin üst üste gelmesiyle oluşan birim tabakalar birbirlerine zayıf bağlarla bağlanmıştır (Şeren, 2000).

Bir MMT mineral taneciği, suyu giderilmiş halde yaklaşık 20 tane birim ünite içerir. MMT, negatif yüklü silikat tabakaları arasında değiştirilebilir katyonik türleri içeren tabakalı bir yapıya sahiptir. MMT'in negatif yükü, tabakalardaki Si atomunun Al atomuyla ya da Al atomunun Mg atomuyla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu negatif yük tabakalar arası bölgede bulunan katyonik türlerle (Ca^{+2}, Na^{+} gibi) dengelenmektedir (Clark ve Rhodes, 2000).

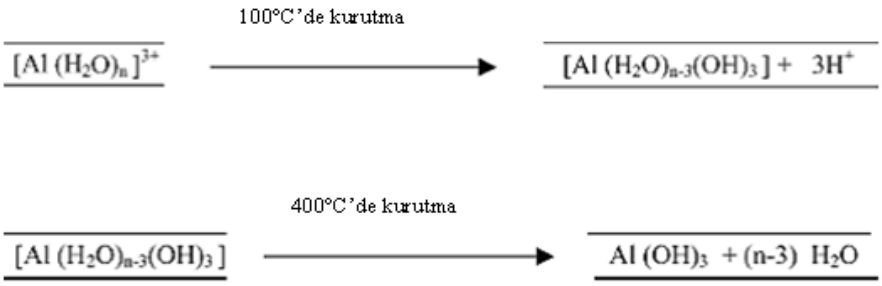


Şekil 2.4: Montmorillonitin kristal yapısı

Killer, yüksek yüzey alanlarıyla adsorplama, negatif elektrik yükleri ile katyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. Bir değişikliğe uğratılmamış kilin termal kararlığı 200ºC'ye kadar, yüzey alanı 30-70 m^2/g, tabakalar arası uzaklık 10-20 Aº, asitlik 30 mmol/100 g'dır (Bahranowski vd.,2000).

Killer ısıtıldıklarında Bronsted asitlikleri azalırken, Levis asitlikleri artar. Killer düşük sıcaklıklarda ısıtıldıklarında, sahip oldukları suyun bir kısmı uzaklaşır ve yapıdaki protonlardan ötürü Bronsted asitlikleri iyidir. Yüksek sıcaklıklarda

ısıtıldıklarında ise suyun tamamı uzaklaşır ve metal hidroksitlerine dönüşerek Levis asitliği gösterirler (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Sıcaklık artışı ile asitlik değişimi

MMT, sahip olduğu hidrasyon durumu ile Brønsted asitliğine, değiştirilebilir katyon çeşitleri ile de Levis asitliğine sahiptir. Bu yüzden katalitik uygulamalarda her iki tipte uygulama alanı bulmuştur.

2.2.4. Kil Katalizörlerinin Avantajları

Çeşitli heterojenik katalizörler arasında killer birçok avantaja sahiptirler. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz:

-Yeniden kullanılabilir olmaları,

-Ucuz olmaları,

-Zehirli olmamaları,

-Korozif olmamaları,

-Yüksek seçicilikleri,

-İşlemsel basitlikleri,

-Reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilmeleri,

-Yüksek termal kararlılıkları.

Bütün bu özellikler killerin çevre dostu teknolojilerde kullanılmasına yol açmıştır (Yadav vd., 2004).

2.2.5. Modifiye Kil Çeşitleri

Killer doğadaki halleriyle direkt reaksiyonlarda kullanılmamaktadır. Killer, reaksiyonlarda kullanılmadan önce çeşitli işlemler uygulanarak aktif hale getirilirler. Çeşitli işlemlere mahruz bırakılan killerin özellikleri son derece iyileşmektedir. Bu reaksiyonların daha yüksek verim ve seçicilikle gerçekleşmesini sağlar. Killere uygulanan bu işlemleri 3 başlık altında toplayabiliriz:

1. İyon değiştirilmiş (yüklenmiş) killer,
2. Asitle aktifleştirilmiş killer ,
3. Desteklenmiş (sütunlanmış) killer.

2.2.6. İyon Değiştirilmiş (yüklenmiş) Killer

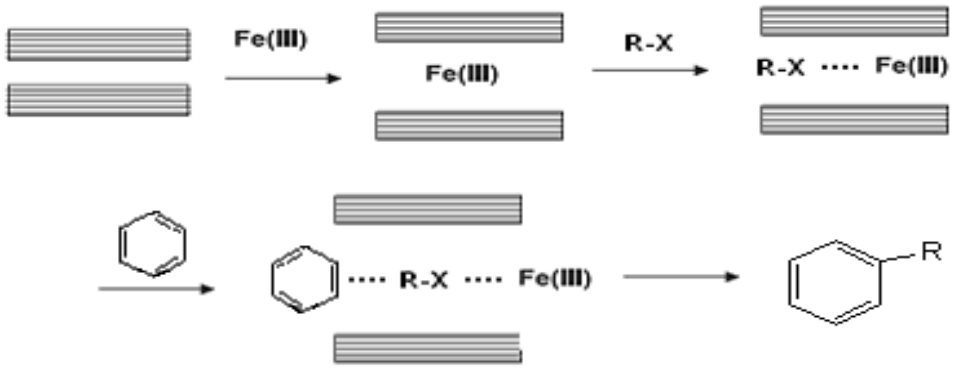
MMT'in tabakaları arasındaki değiştirilebilir iyonlar değiştirilerek, asit özelliği kolayca değiştirilebilir. İyon değiştirmede, Al^{+3} (Reddy vd., 2003), Fe^{+2}, Fe^{+3} (Pillai ve Demessie, 2002), Zn^{+2} (Khaorapapong ve Ogawa, 2006), Sn^{+2}(Hachemaoui ve Belbachir, 2005) gibi katyonlar ile Mn-salen (salen=N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin) (Boricha vd,2005) gibi kompleksler de kullanılabilir. Bu iyonlarla, MMT'in tabakaları arasında değiştirilebilir K^+ ve Na^+ gibi iyonlarının yer değiştirmesi, kilin asitliğinin yükselmesine yol açar.

Killere metal iyonu yükleme işlemi, yüklenecek metalin tuzunu içeren çözeltiyle kilin belirli sürelerde karıştırılmasıyla yapılabilir.

Kil minerallerindeki tabakalar arasına dışarıdan katılan bileşikler, tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonlarla yer değiştirerek ya da silikat tabakalarının yüzey oksijen atomları ile hidrojen bağı yaparak bağlanabilmektedir.

MMT üzerinde uygun yüklenmiş metal katyonları ile kilin asitliği arttığından, iyon yüklenmiş killer, Friedel-Crafts reaksiyonları (Shinde, 2004), aldol reaksiyonları Michael reaksiyonları (Hachemaoui ve Belbachir, 2005) gibi reaksiyonlarda asit katalizörü olarak kullanılmaktadır.

İyon yüklenmiş kilin reaksiyonlarda nasıl davrandığı sembolik olarak Şekil 2.6'da görülmektedir. Burada kile Fe^{+3} iyonu yüklenmiş olup Friedel-Crafts reaksiyonu şematize edilmektedir. Kil tabakaları arasına ilk önce iyon yüklenmekte, bu metal katyonunun Levis asit katalizörlüğü sayesinde Friedel-Crafts reaksiyonu tabakalar arasında basamaklar halinde gerçekleşmektedir (Shinde vd., 2004).



Şekil 2.6: Fe^{+3} yüklü kil ile Friedel-Crafts Alkilasyonu

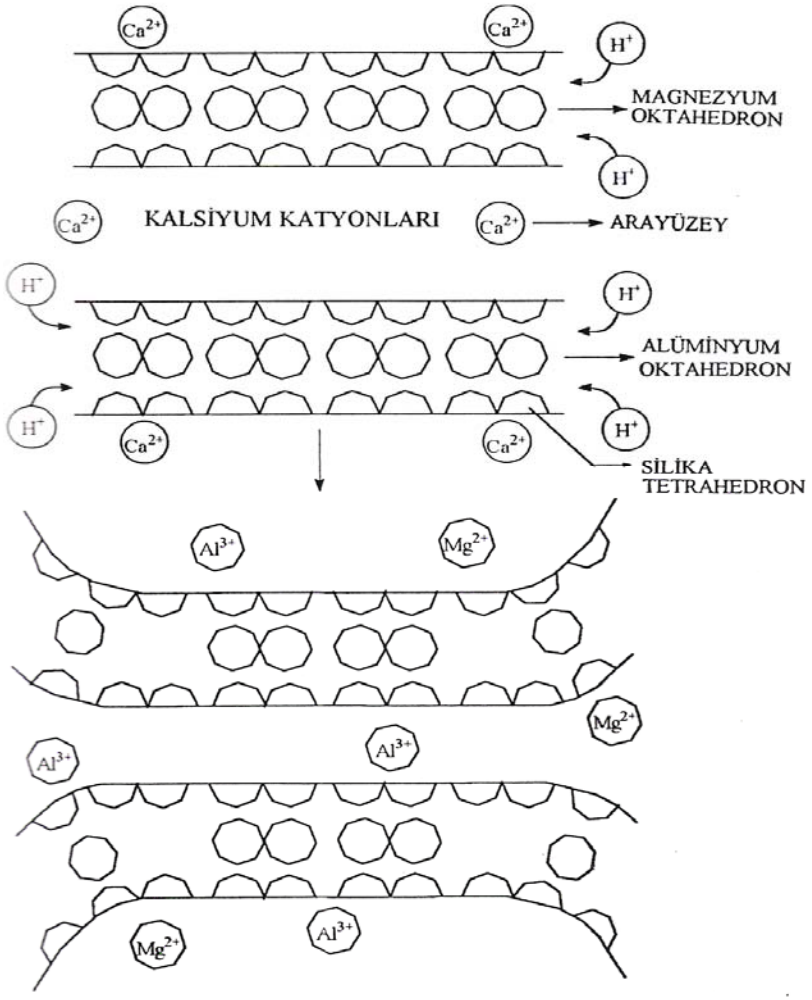
Yapılan bazı çalışmalarda değişik metallerle yüklenen killerin reaksiyon verimi üzerindeki etkisi ve bunun nedeni araştırılmıştır. Komadel tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre Co, Cd, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sb ve Bi ile yüklü MMT ler ılımlı, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba ile yüklü killer düşük verimli ürünler verirken La, Cr, Ce, Al, Zn, Zr ve H yüklü killer yüksek verimli ürünler verdiği görülür. Aktivite sırası değişen metal iyonlar için kabul edilen iyonik potansiyel (yük / çap oranı) ile çizgi halindedir ve bu da katyonların koordine olmuş su moleküllerini polarize etme yeteneğini yansıtır (Jankovič ve Komadel, 2003).

2.2.7. Asitle Aktifleştirilmiş Killer

Asitler ile MMT'in muamelesi killerin katalitik özelliklerini belirleyen yüzey asitliliğini verir. Asit merkezlerinin sayısı ve gücüne dayanarak yüzey asitlik kil mineralinin katalitik özelliğini etkiler. Tercih edilen organik dönüşümlerin tipine dayanarak farklı yüzey asitliğe sahip killere talep vardır. Bu yüzden asit merkezlerinin gücü, sayısı ve doğasına dayanarak, özel reaksiyonlar için gerekli olan yüzey asitliğe sahip, asitle muamele edilmiş killeri geliştirmek önemlidir.

Killerin asitle aktifleştirilmesi, sıcak mineral asitlerin (H_2SO_4, HCl vs.) uygun konsantrasyonlarının, belirli sürede kil ile muamele edilmesi işlemini içerir.

Asit ile killerin muamelesi H^+ iyonları ile tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonların yer değiştirmesi, oktahedral merkezlerin dışına Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonlarının çıkarılmasıdır. Fakat burada SiO_4 gruplarına hiçbir şey olmamaktadır (Şekil 2.7). Bu şekilde asitle muamele edilmiş killerin kısmi olarak tabakalarından metaller çıkarılmıştır ve genişçe yüzey alanı, boşluk hacmi ve boşluk çapına sahip olur iken KDK (katyon değiştirebilme kapasitesi) ilgili kilden daha azdır. Örneğin; piyasada satılan asitle aktifleştirilmiş MMT-K10 kilinin yüzey alanı 220-270 m^2/g'dır. Oysa normal kilde bu değer 30-70 m^2/g'dır (Ahmed ve Dutta, 2005).



Şekil 2.7: Killerin asit ile aktifleştirilmesi

Kilin tabakaları arasındaki boşlukta ve yüzeyinde protonların ve koordinatif olarak doymamış katyonik merkezlerin bulunması kile Brønsted ve Levis asitliği kazandırır. Böylece kilin katalitik özellikleri ve adsorpsiyonunda iyileşmeler görülür. Hammet skalasında; doğal killerin yüzey asitliği (+1.5)-(-3) arasındadır. Asit aktifleştirilmiş kilin yüzey asitliği bu skalada (-8)-(-6)'ya denk gelir. Hammet skalasında konsantre HNO_3 :(-5), konsantre H_2SO_4:(-12) değerlerine sahiptir. Killerin asitle muamelesinin onlara oldukça asitlik kazandırdığı buradan da açıkça görülmektedir (Joseph vd. 2006).

Asit aktifleştirilmiş MMT killeri, kağıt, kimyasal üretimi, yiyecek, içecek endüstrilerinde çeşitli uygulamalarda kullanılır. Bu killer, açilasyon, alkilasyon, izomerizasyon vs. gibi reaksiyonlarda katı asit katalizörü olarak ta kullanılırlar.

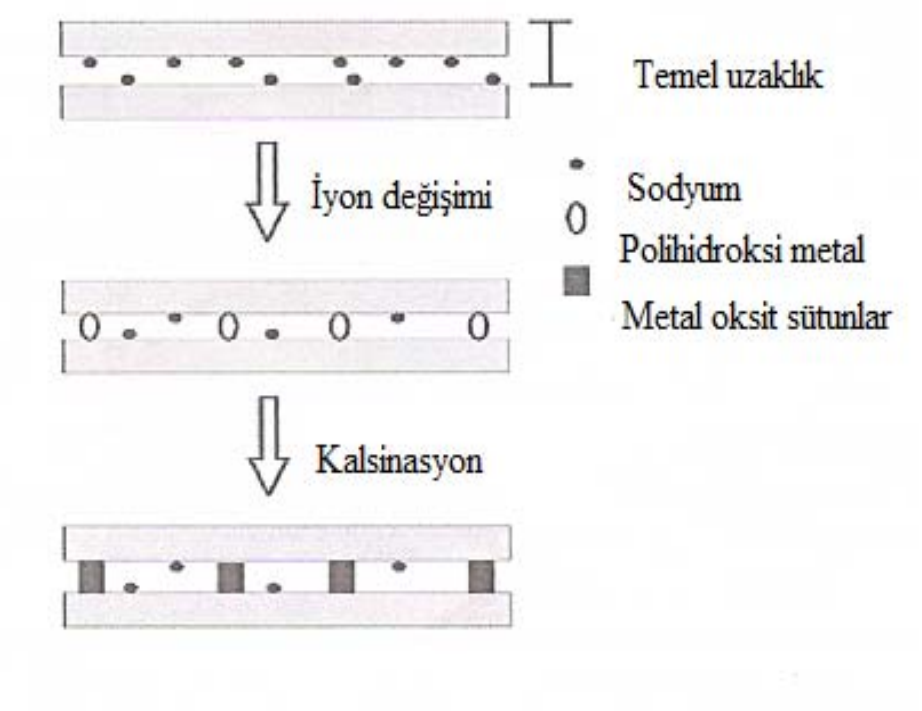
2.2.8. Desteklenmiş (Sütunlanmış) Killer

Sütunlama, hidroksi metal katyonları ile kil tabakalarını destekler ve bu tabakaları birbirinden ayırır. Sütunlama işlemi için en yaygın kullanılan metaller; Al, Zr, Ti, Cr, Ga, Nb ve Fe'dir. Genelde sütunlama seyreltik sistemlerde yapılır. Sütunlama çözeltisinin konsantrasyonu 0.5 M'ın üzerine çıkmamakta, kil süspansiyonu da ağırlıkça %2'den daha fazla olmamaktadır (Macias vd., 2006).

Sütunlanmış killer, hem Levis hem de Bronsted asitliğine sahiptir. Levis asitliği metal oksid sütunlarından ileri gelir. Bronsted asitliği ise kil matriksinden ileri gelir.

Desteklenmiş killer, kilin dağıldığı çözeltideki hidroksimetal katyonları ile kildeki alkali katyonlar arasında katyon değişimi ile elde edilir. Hidroksimetal katyonlar, bir metal tuzuyla ($AlCl_3.6H_2O$ gibi), NaOH çözeltisinin karıştırılmasıyla elde edilebilmektedir. Hidroksimetal katyonlar, alkali metal katyonlarından çok büyük oldukları için tabakalar arasına girmeleri, tabaka mesafesinde bir artışa neden olur. Böylece kil tabakaları birbirinden ayrılır. Tabakalar arasına hidroksimetal katyonları girmiş killerin kalsinasyonu (bir maddenin ısıtılarak suyunun uzaklaştırılması) esnasında (400-500ºC), hidroksimetal katyonlarının dehidrasyonu ve dehidroksilasyonu

meydana gelir. Sonuç olarak da, kil tabakaları kararlı metal oksit sütunları ile ayrılırlar. **Şekil 2.8**'da sütunlama işlemi gösterilmektedir:



Şekil 2.8: Sütunlama işlemi

Killerin sütunlanması ile, yüzey alan, tabakalar arası uzaklık, mikrogözeneklilik, asitlik, termal kararlılık artar. Bu olay **Tablo 2.2**'de açıkça görülmektedir (Bahranowski vd., 200).

Tablo 2.1: Sütunlanmış killerin özellikleri

Özellik	**Doğal kil**	**Sütunlanmış kil**
Yüzey alanı	30-70 m^2/g	200-800 m^2/g
Tabakalar arası uzaklık	10-20 Aº	60-90 Aº
Mikrogözeneklilik	0.020 cm^3/g	0.150-0.300 cm^3/g
Asitlik	30 mmol/100g	40-50 mmol/100g
Termal kararlılık	200 ºC	600-700 ºC

Sütunlanmış killerin **Tablo 2.1**'deki özellikleri, sütunlama işleminin metodlarına ve sütunlamada kullanılan metal türlerine bağlıdır. Sütunlanmış killerde kurutma metodunun bile gözenek yapısı üzerinde etkili olduğu görülür. Havada kurutulan örnekler düzenli bir mikrogözenek yapısına sahiptir. İyon değişim işlemi yavaş yapıldığı zaman sütunların homojen dağılımı sağlanır. Zaten mevcut olan oldukça yüklü tabakalar arası katyonlar ve sütunlama katyonları arasında bir yarış olduğu zaman iyon değişim işlemi yavaş gerçekleşir. Yine alümina ile sütunlanmış killerin Levis asit merkezleri fazlayken, zirkonyum ile sütunlanmış killer Bronsted asitliğince zengin, titanyum ile sütunlaşmış killer ise büyük gözeneklere sahiptir. Ayrıca alüminyum ile sütunlama kil yapısına zarar vermeksizin kolayca oluşturulur. Silisyum ile desteklenen killer de yüksek yüzey alanı, uygun termal özellikler ve iyi asidik özelliklere sahip olmaktadır (Molina vd., 2005).

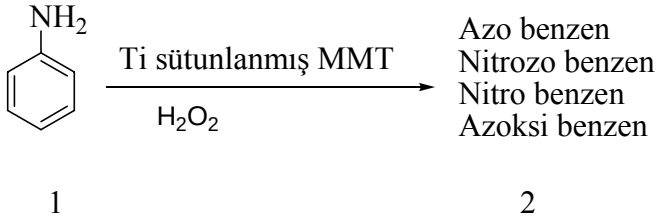
Sütunlama işlemi, tabakalar arasında kovalent bağlar oluşturduğundan geri dönüşümü olmayan bir olaydır. Tabakalar arası ve sütunlar arası boşluklardan dolayı iki yönlü gözenek yapısına sahip kararlı bir materyal elde edilmektedir.

Sütunlanmış killer son 25 yılda ortaya çıkmış katalizörlerin yeni bir sınıfıdır. Sütunlanmış killerin tam yapısı, özellikle yerleşmesi ve oksit sütunlarının kil tabakalarına bağlanması hala tam bilinmez.

Sütunlanmış killer, alkollerin dehidrasyonu, oligomerizasyon, alkilasyon, yağ krakingi, hidrokarbonların dehidrojenasyonu, aromatik bileşiklerin oksidasyonu gibi çeşitli reaksiyonlarda kullanılmaktadır.

Şekil 2.9'da Ti ile sütunlanmış MMT ile seçici bir şekilde gerçekleştirilen anilinin oksidasyonu gösterilmektedir. Burada reaksiyonlar seçici olarak %99'a varan verimlerle elde edilmektedir. Bu reaksiyonda, değişik katalizör miktarları kullanıldığında reaksiyonların farklı seçicilikle gerçekleştiği kaydedilmiştir.

Reaksiyon şartları: çözücü: 10 ml; anilin=3mmol; anilin/H_2O_2=1 (mol oran); çözücü:metanol; sıcaklık 300K; kil katalizörü:1-30 mg/g anilin,reaksiyon süresi:7-24 saat (Shimizu vd., 2002).



Şekil 2.9: Ti-Sütunlanmış MMT ile anilinin oksidasyonu

Son zamanlarda sütunlanmış killer üzerine yapılan araştırmalarda temel yönelimlerden biri alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonları ile sütunlanmış killerin yüklenmesidir. Bu yol kullanılarak yeni katalitik özellikler geliştirileceği umulmaktadır. Sütunlanmış killer, metal katyonu içeren bir çözelti içine bir kil örneğinin dispersiyonu ile iyon yüklenebilir.

Ayrıca asit aktifleştirilmiş kile sütunlama işlemi de yapılabilir. Böyle elde edilen kile; "sütunlanmış asit aktif kil" adı verilir. Bu sayede kilin asiditesi artar ve kararlı bir kil oluşur.

2.3. Kumarinler ve Pechmann Kondenzasyonu

2.3.1. Kumarinlerin Yapısı

Bir tane oksijen atomu içeren altı üyeli halkalara piran denir. İki çeşit piran vardır:



3

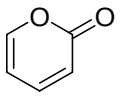
1,2-piran (α-piran)



4

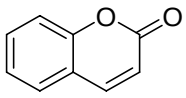
1,4-piran (γ-piran)

α-piranın ikinci karbonundaki metilen grubunun karbonil grubuna yükseltgenmesiyle α-piron yapısı elde edilir. Karbonil grubu içeren bu yapı benzen halkasıyla kaynaştığında benzo-2-piron yani kumarin yapısı elde edilir.



5

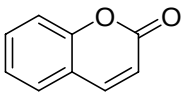
2-piron (α-piron)



6

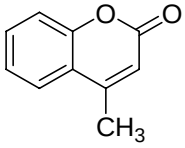
Benzo-2-piron (kumarin)

Kumarinler ve türevleri, doğada ve sentetik organik kimyada önemli bir yere sahip bileşik sınıfıdır. Onlar birçok biyolojik aktiviteye sahiptir (insektisit, antikoagülant vs.). Aşağıda bazı temel kumarin bileşikleri gösterilmiştir (Kolancılar, 1999).



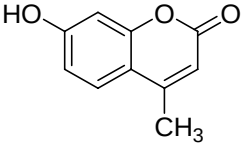
6

Kumarin



7

4-metil kumarin



8

7-hidroksi-4-metil kumarin

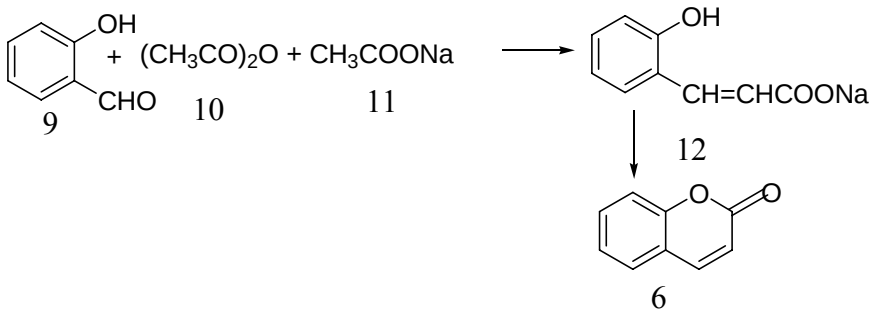
Şekil 2.10: Bazı kumarin bileşikleri

2.3.2. Kumarinlerin Sentez Yöntemleri

Kumarinler birçok yöntemle sentezlenebilmektedir. En temel yöntemler aşağıda verilmiştir.

2.3.3. Perkin Reaksiyonu

Bu klasik metod birçok organik kimya ders kitabında bulunur. Perkin (1868), ilk defa asetik anhidrid ve susuz sodyum asetat ile salisilaldehiti ısıtarak kumarini sentezledi.

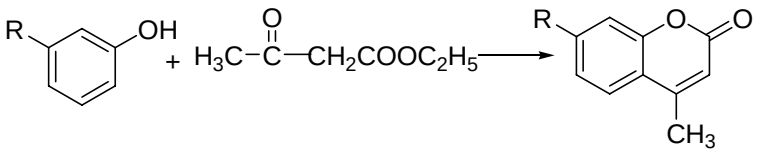


Şekil 2.11: Perkin Reaksiyonu

Bu metodun bazı sınırlamaları vardır. Başlangıçtaki o-hidroksi aldehitleri bazı sübstitüe fenollerden elde etmek oldukça zordur. Bu metod piron halkasında sübstitüent içermeyen kumarinleri verir. Ayrıca elde edilen verimler düşüktür.

2.3.4. Pechmann-Duisberg Reaksiyonu

Fenoller, der. H_2SO_4 yanında β-ketonik ester ile kondenze edilerek kumarin türevleri elde edilmiştir (1883).

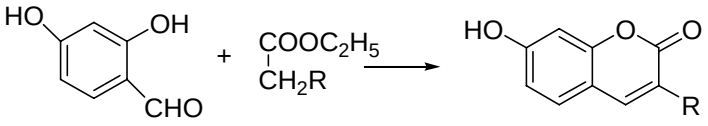


Şekil 2.12: Pechmann-Duisberg Reaksiyonu

Bu reaksiyonla, piron halkasında sübstitüe kumarinler elde edilmiştir.

2.3.5. Knoevenagel Reaksiyonu

Piperidin, piridin gibi bazlar varlığında o-hidroksialdehitlerin, etil malonat, etil asetoasetat, etil siyanoasetat gibi maddelerle kondenzasyonundan kumarin türevlerini sentezlemek için bu metod geliştirilmiştir.



16 17 18

(R= $COOC_2H_5$, $COCH_3$)

Şekil 2.13: Knoevenagel Reaksiyonu

2.3.6. Pechmann Kondenzasyonuna Etki Eden Faktörler

Pechmann reaksiyonunun akışını aşağıdaki faktörler etkileyebilir:

-Fenol yapısının etkileri

-β-Ketonik esterin yapısının etkileri

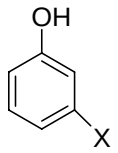
-Kondenzasyon aracı

2.3.6.1. Fenol Yapısının Etkileri

Yapılan çalışmalarda, fenolün m-pozisyonunda elektron verici gruplar (-CH_3, -OH, -OCH_3, -NH_2) reaksiyonu kolaylaştırırken, elektron çekici gruplar (-NO_2, -SO_3H, -COOH, -$COOCH_3$, -CHO) reaksiyonu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu grupların azalan etkinlik sırası aşağıda verilmiştir:

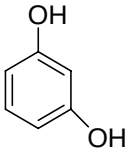
$CN>CHO>SO_3H>COCH_3>NO_2>COOH>COOCH_3$

Şunu rahatlıkla söyleyebiliriz ki; fenolün m-pozisyonuna bağlanan grubun, p-pozisyonundaki karbonla önemli bir ilişkisi vardır. Buradaki grubun elektron vermesi veya çekmesiyle reaksiyon kolay ya da zor olmaktadır.



19

m-sübstitüe fenol



20

rezorsinol (m-hidroksi fenol)

Şekil 2.14: m-Sübstitüe fenol ve rezorsinol

Rezorsinolün yapısına baktığımızda yine meta etkisi görmekteyiz. Yani 1 pozisyonunda bulunan –OH grubu 4 pozisyonundaki karbona elektron vererek kumarin kondenzasyonunu oldukça kolaylaştırır. 4 pozisyonundaki bu aktivasyon oldukça büyüktür ki 2 veya 6 pozisyonlarında elektron çeken bir grubun bulunması bile bu gücü azaltmaz (Kolancılar, 1999).

2.3.6.2. β-Ketonik Esterin Yapısının Etkileri

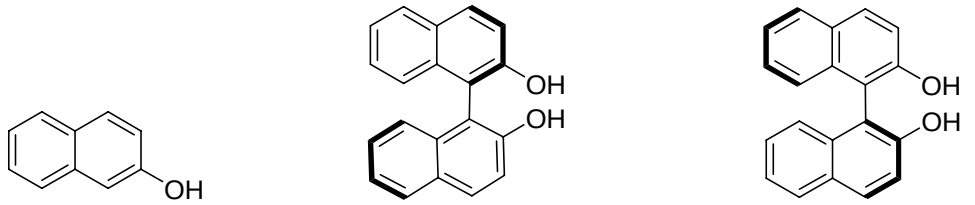
Çeşitli basit alkil gruplu α-sübstitüentli asetoasetatların reaksiyonları nasıl etkiledikleri zaman zaman araştırıldı. Rezorsinol, pirogallol, orsinol ve α-naftol gibi reaktif fenollerle kullanılan esterlerlerdeki sübstitüentlerin etkisi ile daha kolay veya daha zor kumarin elde edilmiştir. m-krezol durumunda sübstitüe olmamış ester kumarin verir ama ester molekülündeki α-sübstitüentlerin etkisi ile verim düşmeye başlar. α-Allil asetoasetat kolayca m-krezolle reaksiyon verir. Daha az reaktif fenoller durumunda, sübstitüe olmamış asetoasetat zayıf verimlerde kumarin verirler. α-Alkil grubu ilave edildiğinde kumarin oluşumu azalma yönüne kayar (Kolancılar, 1999).

2.3.6.3. Kondenzasyon aracı

Kondenzasyon aracı olarak kullanılan sülfürik asit daima kumarin türevi oluşturur. Bununla birlikte sülfürik asit varlığında kumarin ve kromon veren β-naftol bu genelleme dışındadır. Sülfürik asit ile zayıf verimlerde kumarin oluşturan veya hiç oluşturmayan fenoller P_2O_5 varlığında Simonis reaksiyonunda da kumarin verirler (Kolancılar, 1999).

2.4. BINOL (BINOL: 1,1'-binaftil-2,2'-diol)

2-naftollerin, 1,1'-bi-2-naftollere oksidatif kenetlenmesi, sentetik organik kimyada kiral bileşiklerin oluşturulmasında geniş olarak kullanılan önemli bir sentetik dönüşümdür. Bu dönüşümler için, $FeCl_3$, $K_3Fe(CN)_6$, $Mn(acac)_3$, Cu(II)-amin kompleksleri gibi stokiyometrik reaktifler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu metodlar pahalı bir oksidant kullanımı (AgCl), bol miktarda ağır metal atığı üretimi ve yüksek sıcaklıklar gerektirme gibi şeylere ihtiyaç duyar. Son zamanlarda, kiral diamin-bakır kompleksleri, $CuSO_4/Al_2O_3$, $VO(acac)_2$ (acac=asetil aseton), CuCl ve moleküler elek gibi katalizörler ve primer oksidant olarak moleküler oksijenin kullanıldığı çeşitli katalitik metodlar literatürlerde anlatılmaktadır (Sharma vd., 2004).



21 22 23

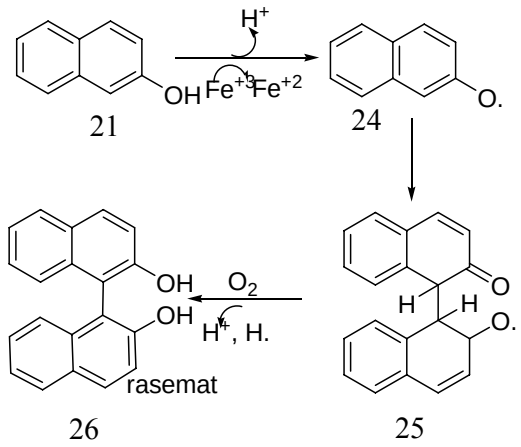
2-naftol (R)-(+)-BINOL **1** (S)-(-)-BINOL **1**

Şekil 2.15: 2-naftol, (R)-(+)-BINOL ve (S)-(-)-BINOL bileşikleri

2.4.1. BINOL Bileşiğinin Sentezi

BINOL, bilinen en iyi aksiyel kiral moleküllerin bir temsilcisidir ve ilk defa 1873 yılında von Richter tarafından rasemat olarak hazırlanmıştır. Bu tarihten beri, rasemik BINOL'ün hazırlanması geniş olarak çalışılmıştır. Kenetleme ajanları olarak; $FeCl_3$, $K_3Fe(CN)_6$, $Mn(acac)_3$ (acac=asetil aseton), Cu(II)-amin kompleksleri ya da $TiCl_4$ kompleksleri kullanılarak, 2-naftolün oksidatif kenetlenmesi en çok kullanılan metoddur ve %90'a varan verimlerle gerçekleştirilmektedir. Mekanistik bir oran olarak **26**'nın tek molekülünün oluşması için 1 ekivalent Fe^{+3}'e ihtiyaç duyduğu öne sürülmektedir. Burada önerilen mekanizma şöyledir: radikal türleri **24**'ün, Fe^{+3} ile **21**'in tek bir

elektronun oksidasyonundan oluştuğu, başka bir nötral **21**'e katılarak yeni bir C-C bağı ve karbinil radikali **25**'i meydana getirdiği, H radikalinin eliminasyonu ve O radikali ile oksidize olarak H^+'nın serbest bırakılması ile aromatikliğin yeniden kazanılmasıdır (Brunel, 2005).



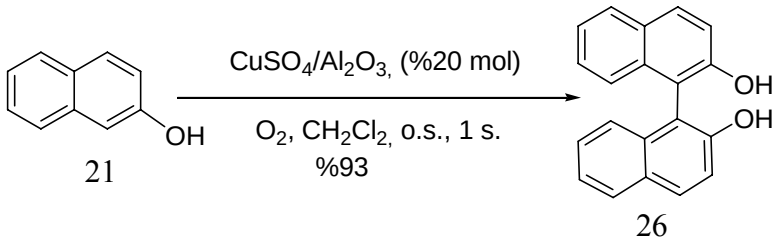
Şekil 2.16: 2-naftolün oksidasyon mekanizması

Bu kenetlenme reaksiyonları katalitik prosesler değildir ve metal tuzlarının stokiyometrik miktarlarından fazlasına ihtiyaç duyarlar. Bu kenetlenme reaksiyonlarının katalitik olarak ilerlediği birkaç istisna vardır. Bunlar:

-2-naftol ve $FeCl_3.6H_2O$ (%2 mol) toz karışımının 50°C'de, içinden hava geçirilerek ve ultrasonik ışık altında reaksiyonu,

-$FeCl_3/Al_2O_3$, Cu(II)-amin komplekslerinin (%1 mol), $VO(acac)_2$, metiltriokso renyum, alümina destekli bakır(II) sülfat katalizörünün (%20 mol), reaksiyondan hava geçirilerek kullanılması,

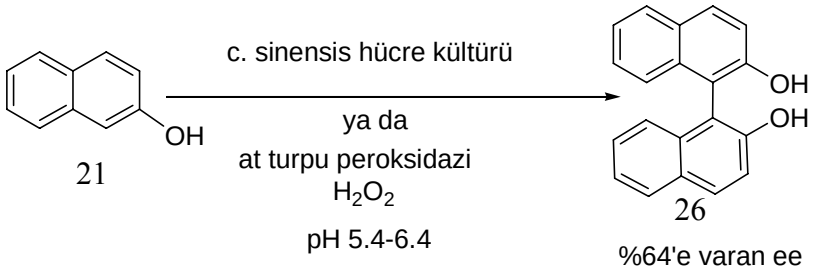
-Bir vanadil fosfat (VOPC) ve moleküler eleklerin kullanımıdır (Brunel, 2005).



Şekil 2.17: 2-naftolün oksidasyonu

Diğer taraftan, rasemik BINOL'ün enantiyoseçici yarılma ve desimetrizasyonu için, Pseudomonas sp. ve Pseudomonas fluorescens'den lipoprotein lipaz enzimleri kullanılarak %80'e varan ee enantiyoseçicilikle en iyi sonuçlar elde edilmektedir (Brunel, 2005).

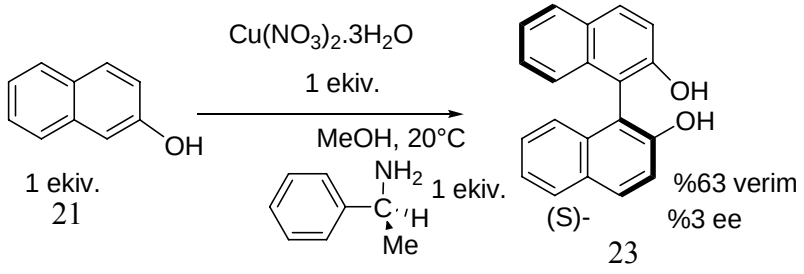
Son zamanlarda çoğunlukla, optikçe aktif 1,1'-binaftil-2,2'-diol **26**, Camellia sinensis hücre kültürü ya da at turpu peroksidazının kullanıldığı katalitik sistemler ile 2-naftolün oksidatif kenetlenmesi sonucu sentezlenmektedir. Bu durumda, enantiyomerik fazlalık %64 ee'e ulaşmaktadır (Brunel, 2005).



Şekil 2.18: 2-naftolün enzimatik oksidasyonu

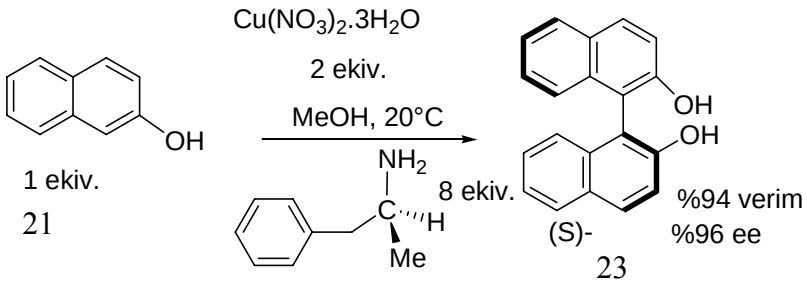
2.4.2. 2-Naftolün Oksidatif Kenetlenmesi ile BINOL 'ün Enantiyoseçici Sentezi

Kiral katalizörler ile 2-naftolün enantiyoseçici oksidatif kenetlenmesinin, optikçe aktif BINOL'e dönüşümü kolay yollarla sağlanabildiği halde, sadece birkaç girişim denenmiş ve rapor edilmiştir. İlk olarak Wynberg ve diğerleri, 2-naftolün oksidatif kenetlenmesini, bakır-(S)-feniletilamin kompleksinin bir karışımını 2-naftol **21**'in ekimolar miktarlarıyla karıştırarak oda sıcaklığında ve azot gazı atmosferinde gerçekleştirmiştir. BINOL, %63 verimle elde edildiği halde, sadece %3ee sağlanabilmiştir (Brunel, 2005).



Şekil 2.19: BINOL'ün enantiyoseçici sentezi

Bu sonuçlardan sonra Bussee ve diğerleri, (S)-feniletilamin yerine (S)-α-metil-feniletilamin (amfetamin) kullanarak enantiyoseçiciliği arttırmışlardır. Aynı şartlar altında, (S)-BINOL %94 verimle elde edilmiştir ve %96 ee sağlanmıştır (Brunel, 2005).



Şekil 2.20: BINOL'ün yüksek enantiyoseçici sentezi

2.5. Killere Kirallik Kazandırılması

Sütunlanmış killerde, eğer sütunlar kiralse bu kil sadece büyük gözenekli bir yapı değil, kiral bir çevreye sahip optikçe aktif sütunlara da sahip bir yapıdır. Enantiyoseçici katalizde, kiral ayırma işlemlerinde bu materyaller kolay olarak bulunup kullanılmaktadır. Temel araştırmalar, aynı bileşiği kullanarak hem anyonik hem katyonik ara tabakalar yaratmak üzerinedir. Bunu sağlamak için amino asit bileşikleri tercih edilmektedir. Onlar pH'a bağlı olarak katyon ya da anyon formunda hazırlanabilmektedir. Ayrıca amino asitlerin L-enantiyomerlerine kolayca ulaşılabilmektedir (Fudala vd., 1999).

Biz de bunu düşünerek Al-sütunlanmış MMT'e Cu(II) iyonu ve L-amino asitleri yükleyerek, kiral Cu(II)-amino asit kompleksi elde etmeye çalıştık. Bu kiral kil katalizörünü, uygun şartlarda 2-naftolün oksidatif kenetlenmesi için kullanarak, oluşacak BINOL'ün sadece tek enantiyomerini elde etmeyi hedefledik. Yani enantiyoseçici kataliz yapmak istedik.

3. MATERYAL VE METOTLAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

$AlCl_3.6H_2O$ (Merck)
$FeCl_3.6H_2O$ (Merck)
$ZrOCl_2.8H_2O$ (Aldrich)
$Ti(OC_3H_7)_4$ (Aldrich)
$CuCl_2.2H_2O$ (Merck)
L-Aspartik asit (Aldrich)
MMT-K10 (Fluka)
2-Naftol (Merck)
Etil asetoasetat (Aldrich)
Metanol (Merck)
Rezorsinol (Merck)
Hekzan (Akkimya)
Etil asetat (Akkimya)
Piridin (Merck)
Sodyum hidroksit (Teknik)
HCl (Merck)
$AgNO_3$ (Teknik)
APS (Merck)
Silica gel (0.063-0.200 mm) (Merck)
Aseton (Teknik)
Etanol (Teknik)
$CaCl_2.6H_2O$ (Merck)
Toluen (Akkimya)

3.2. Kullanılan Başlıca Alet ve Cihazlar

1. ETÜV: Nüve FN 500 termostatlı (0-300°C)
2. VAKUM ETÜVÜ: Nüve EV 0180 (-760 mm Hg) vakummetre (250°C)
3. ROTEVAPORATÖR: Buchi B-480 (0-100°C)
4. FTIR: Mattson 1000 FTIR spektrofotometre
5. TERAZİ: Gec Avery (0.0001 hassasiyet)
6. NMR SPEKTROFOTOMETRE: Varian Mercury Plus 300 Mhz. Seri No: 163866
7. ISITICILI MANYETİK KARIŞTIRICI: ARE 10 kademeli karıştırma (0-350°C)
8. SOĞUTMALI SANTRİFÜJ: Heraeus/Biofuge Stratos

3.3. Deneyler

3.3.1. MMT-K10 Kiline Alüminyum İyonunun Yüklenmesi

%1'lik 100 ml MMT K-10 (kil kullanılmadan önce 80°C'de bir gece kurutuldu, tüm deneylerde bu kil kullanıldı) kil süspansiyonu 24 saat süre boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Burada amaç kilin şişmesini sağlamaktı. Yöntem 1 ya da Yöntem 2'ye göre hazırlanan sütunlama çözeltisi, kil süspansiyonuna oda sıcaklığında damla damla katıldı. Metalin (mmol) kile (g) oranları, 5, 10, 20, 30, 40 olarak alındı. Karışım, 2 saat boyunca 80°C'de karıştırıldı. Su trompunda süzüldü ve klorür iyonları giderilinceye kadar destile su ile yıkandı (klorür testi %1'lik $AgNO_3$ ile yapıldı). Vakum etüvünde (2 mmHg) 12 saat boyunca kurutuldu. Alüminyum iyonu yüklenmiş kil katalizörleri elde edildi.

3.3.1.1. Alüminyum Sütunlama Çözeltsinin Hazırlanması

3.3.1.1.1. Yöntem 1: 0.5 M NaOH çözeltisi, 0.5 M $AlCl_3.6H_2O$ çözeltisine oda sıcaklığında damla damla 1 saat boyunca karıştırılarak katılır. Bu esnada çözeltinin pH'ı 3-4 arasıdır. Karışım, 80°C'de 2 saat boyunca karıştırılır. Katılan bazın miktarı OH/Al molar oranı 2.0, 2.2, 2.4 olacak şekilde kullanılarak sütunlama çözeltileri elde edilir.

3.3.1.1.2. Yöntem 2: 0.5 M NaOH çözeltisi, 0.5 M $AlCl_3.6H_2O$ çözeltisine oda sıcaklığında damla damla 1 saat boyunca karıştırılarak katılır. Bu esnada çözeltinin pH'ı 3-4 arasıdır. Karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır. Katılan bazın miktarı OH/Al molar oranı 2.0, 2.2, 2.4 olacak şekilde kullanılarak sütunlama çözeltileri elde edilir.

Tablo 3.1: MMT K-10'a alüminyum iyonu yüklendikten sonraki kil miktarları

Denemeler	OH/Al	mmol Al/g kil	Kil miktarı (g)
1	2,0	5	1.070[a]
2	2,0	10	1.117[a]
3	2,0	20	1.057[a]
4	2,0	5	1.204[b]
5	2,0	10	1.098[b]
6	2,0	20	1.120[b]
7	2,0	30	1.112[b]
8	2,0	40	1.080[b]
9	2,2	5	1.116[a]
10	2,2	10	1.140[a]
11	2,2	20	1.120[a]
12	2,2	30	1.080[a]
13	2,2	40	1.080[a]
14	2,4	5	1.130[a]
15	2,4	10	1.110[a]
16	2,4	20	1.170[a]

(Başlangıç MMT K-10 kil miktarı = 1.00 g,

a = sütunlama çözeltisi yöntem 1'e göre,

b = sütunlama çözeltisi yöntem 2'ye göre hazırlandı).

3.3.2. MMT-K10 Kiline Demir İyonunun Yüklenmesi

%1'lik 100 ml MMT K-10 kil süspansiyonu 24 saat süre boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Demir sütunlama çözeltisi hazırlanarak, kil süspansiyonuna oda sıcaklığında, damla damla ve karıştırılarak katıldı. Metalin (mmol) kile (g) oranları, 1, 3, 5, 10 olarak alındı. Karışım, oda sıcaklığında 12 saat süre boyunca karıştırıldı. Su trompunda süzüldü ya da santrifüjlendi. Klorür iyonları giderilinceye kadar vakum altında ya da santrifüjle, destile su ile yıkandı (klorür testi %1'lik $AgNO_3$ ile yapıldı). Vakum etüvünde 12 saat boyunca kurutuldu. Demir iyonu yüklenmiş kil katalizörleri elde edildi.

3.3.2.1. Demir Sütunlama Çözeltisinin Hazırlanması

0.5 M NaOH çözeltisi, 0.4 M $FeCl_3.6H_2O$ çözeltisine oda sıcaklığında damla damla karıştırılarak katılır. Karışım, 4 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Sütunlama çözeltisi elde edilir. Katılan bazın miktarı OH/Fe molar oranı 2.0, 2.2, 2.4 2.6, 3.0 olacak şekilde kullanılarak sütunlama çözeltileri elde edilir.

Tablo 3.2: MMT K-10'a demir iyonu yüklendikten sonraki kil miktarları

Denemeler	OH/Fe	mmol Fe/g kil	Kil miktarı (g)
1	2,0	1	1.04[a]
2	2,0	3	1.06[a]
3	2,0	5	1.17[a]
4	2,0	10	1.03[a]
5	2,0	1	1.05[b]
6	2,0	3	1.03[b]
7	2,0	5	1.07[b]
8	2,2	5	1.04[a]
9	2,2	1	1.02[b]
10	2,2	3	1.05[b]
11	2,2	5	1.07[b]
12	2,4	1	1.02[b]
13	2,4	3	1.09[b]
14	2,4	5	1.03[b]
15	2,6	3	1.06[b]
16	2,6	5	1.05[b]
17	3,0	1	1.04[b]
18	3,0	3	1.11[b]

(Başlangıç MMT K-10 kil miktarı = 1.00 g,

a = kil, karışımdan süzme ile,

b = kil, karışımdan santrifüj ile ayrıldı).

3.3.3. MMT-K10 Kiline Titanyum İyonunun Yüklenmesi

%2'lik 50 ml MMT K-10 kil süspansiyonu 24 saat süre boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Yöntem 3 ya da yöntem 4'e göre hazırlanan sütunlama çözeltisi oda sıcaklığında, damla damla kil süspansiyonuna katıldı. Metalin (mmol) kile (g) oranları, 1, 3, 5, 10 olarak alındı. Karışım, 12 saat süre boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Santrifüjlendi ve klorür iyonları giderilinceye kadar destile su ile yıkandı (klorür testi %1'lik $AgNO_3$ ile yapıldı). Vakum etüvünde 12 saat boyunca kurutuldu. Titanyum iyonu yüklenmiş kil katalizörleri elde edildi.

3.3.3.1. Titanyum Sütunlama Çözeltsinin Hazırlanması

3.3.3.1.1. Yöntem 3: $Ti(OC_3H_7)_4$, 5 M ya da 1 M HCl çözeltisine oda sıcaklığında damla damla karıştırılarak katılır. Bu esnada çözeltinin pH'ı 0-1 arasıdır. Karışım, 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Katılan asidin miktarı HCl/Ti molar oranı 2.0, 2.2, 2.4, 2.6 olacak şekilde kullanılarak sütunlama çözeltileri elde edilir.

3.3.3.1.2. Yöntem 4: $Ti(OC_3H_7)_4$, 5 M ya da 1 M HCl çözeltisine oda sıcaklığında damla damla karıştırılarak katılır. Bu esnada çözeltinin pH'ı 0-1 arasıdır. Karışım, 3 saat boyunca 60°C'de karıştırılır. Katılan asidin miktarı HCl/Ti molar oranı 2.0, 2.2, 2.4, 2.6 olacak şekilde kullanılarak sütunlama çözeltileri elde edilir.

Tablo 3.3: MMT K-10'a titanyum iyonu yüklendikten sonraki kil miktarları

Denemeler	HCl/Ti	mmol Ti/g kil	Kil miktarı (g)
1	2,0	5	1.21[a]
2	2,0	5	1.06[a,c]
3	2,0	5	1.19[b]
4	2,0	5	1.09[b,c]
5	2,0	10	1.15[a]
6	2,0	10	1.39[b]
7	2,0	3	1.22[a]
8	2,0	1	1.05[a]
9	2,2	3	1.25[a]
10	2,2	5	1.30[a]
11	2,2	10	1.28[a]
12	2,4	3	1.21[a]
13	2,4	5	1.26[a]
14	2,4	10	1.31[a]
15	2,6	1	1.08[a]
16	2,6	3	1.20[a]
17	2,6	5	1.40[a]
18	2,6	10	1.35[a]

(Başlangıç MMT K-10 kil miktarı = 1.00 g,

a = sütunlama çözeltisi yöntem 3'e,

b = sütunlama çözeltisi yöntem 4'ye göre hazırlandı.

c = 1 M HCl kullanıldı, diğer denemelerde 5 M HCl kullanıldı).

3.3.4. MMT-K10 Kiline Zirkonyum İyonunun Yüklenmesi

%1'lik 100 ml MMT K-10 kil süspansiyonu 24 saat süre boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Zirkonyum sütunlama çözeltisi hazırlanarak, oda sıcaklığında kil süspansiyonuna damla damla ve karıştırılarak katıldı. Metalin (mmol) kile (g) oranları, 1, 3, 5, 10 olarak alındı. Karışım, oda sıcaklığında 12 saat süre boyunca karıştırıldı. Su trompunda süzüldü ve klorür iyonları giderilinceye kadar destile su ile yıkandı (klorür testi %1'lik $AgNO_3$ ile yapıldı). Vakum etüvünde 12 saat boyunca kurutuldu. Zirkonyum iyonu yüklenmiş kil katalizörleri elde edildi.

3.3.4.1. Zirkonyum Sütunlama Çözeltsinin Hazırlanması

0.05, 0.1 veya 0.2 M $ZrOCl_2.8H_2O$ çözeltilerinden hesaplanan hacimlerde alınarak, 2 saat 80°C'de karıştırılır. Sütunlama çözeltisi elde edilir.

Tablo 3.4: MMT K-10'a zirkonyum iyonu yüklendikten sonraki kil miktarları

Denemeler	$ZrOCl_2.8H_2O$ kons (M)	mmol Zr/g kil	Kil miktarı (g)
1	0,05	3	1.13
2	0,05	5	1.12
3	0,10	1	1.07
4	0,10	3	1.11
5	0,10	5	1.12
6	0,10	10	1.09
7	0,20	5	1.10

(Başlangıç MMT K-10 kil miktarı = 1.00 g)

3.3.5. Killerin Sütunlanması

Alüminyum, demir, titanyum ve zirkonyum yüklenmiş killerin her birinden beşer tane kil katalizörü seçildi. Seçilen killerin tamamı grafit fırında 500°C'de 2 saat boyunca kalsine edildi. Desikatörde soğutuldu. Böylece kararlı metal oksit sütunlarına sahip kil katalizörleri elde edildi. Aşağıdaki tablolarda sütunlama işlemi için seçilen kil katalizörleri verilmiştir.

Tablo 3.5: Seçilen alüminyum sütunlanmış kil katalizörleri

Killer	OH/Al	mmol Al/g kil	Yöntem
Kil 1	2.2	20	Yöntem 1
Kil 2	2.2	30	Yöntem 1
Kil 3	2.2	40	Yöntem 1
Kil 4	2.2	5	Yöntem 1
Kil 5	2.2	10	Yöntem 1

(Yöntem 1: Sütunlama çözeltisi 2 saat 80°C'de karıştırılarak hazırlandı).

Tablo 3.6: Seçilen demir sütunlanmış kil katalizörleri

Killer	OH/Fe	mmol Fe/g kil
Kil 6	2.0	5
Kil 7	2.0	1
Kil 8	2.0	3
Kil 9	2.0	1
Kil 10	2.0	5

(Kil 9 ve kil 10 santrifüj ile; kil 6, kil 7, ve kil 8 süzme ile ayrıldı).

Tablo 3.7: Seçilen titanyum sütunlanmış kil katalizörleri

Killer	HCl/Ti	mmol Ti/g kil	HCl (M)	Yöntem
Kil 11	2.0	5	5	Yöntem 4
Kil 12	2.0	5	1	Yöntem 4
Kil 13	2.0	10	5	Yöntem 3
Kil 14	2.0	10	5	Yöntem 4
Kil 15	2.0	3	5	Yöntem 3

(Yöntem 3: Sütunlama çözeltisi oda sıcaklığında 3 saat karıştırıdı.
Yöntem 4: Sütunlama çözeltisi 60°C'de 3 saat karıştırıldı).

Tablo 3.8: Seçilen zirkonyum sütunlanmış kil katalizörleri

Killer	$ZrOCl_2.8H_2O$ (M)	mmol Zr/g kil
Killer 16	0.1	10
Killer 17	0.1	5
Killer 18	0.1	1
Killer 19	0.1	3
Killer 20	0.1	3

(Kil 20 süzme işlemi ile ayrıldı).

Sütunlama işlemi gerçekleştirilen killer, Pechmann Kondenzasyonu ile kumarin sentezinde asit katalizörü olarak kullanıldı. Elde edilen reaksiyon verimlerini karşılaştırabilmek için, iyon yüklenmiş killer ısı ile aktifleştirilmeden ve etüvde 150°C'de 2 saat aktive edilerek kumarin sentezi gerçekleştirildi. Tüm bu killerin reaksiyon verimi üzerindeki etkileri karşılaştırıldı. Aşağıdaki tablolarda bu amaçla seçilen kil katalizörleri verilmiştir.

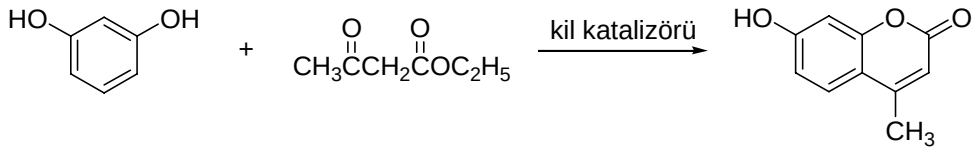
Tablo 3.9: Sadece Polikatyon yüklenmiş olarak kullanılan killer

Kil 21	Fe yüklü kil	OH/Fe=2.2	5 mmol Fe/g kil
Kil 22	Ti yüklü kil	HCl/Ti=2.2	5 mmol Ti/g kil
Kil 23	Zr yüklü kil	0.05 M $ZrOCl_2.8H_2O$	5 mmol Zr/g kil
Kil 24	Al yüklü kil	OH/Al=2.4	20 mmol Al/g kil

Tablo 3.10: Polikatyon yüklenmiş ve 150°C'de aktive edilmiş killer

Kil 25	Fe yüklü kil	OH/Fe=2.2	5 mmol Fe/g kil
Kil 26	Ti yüklü kil	HCl/Ti=2.2	5 mmol Ti/g kil
Kil 27	Zr yüklü kil	0.05 M $ZrOCl_2.8H_2O$	5 mmol Zr/g kil
Kil 28	Al yüklü kil	OH/Al=2.4	20 mmol Al/g kil

3.3.6. Pechmann Kondenzasyonu ile Kumarin Sentezi



20 14 8

Rezorsinol Etil asetoasetat 4-Metil-7-hidroksi kumarin

Şekil 3.1: Pechmann Kondenzasyonu ile kumarin sentezi

4.5 mmol rezorsinol (0.5 g), 9 mmol (1.18 g, 1.16 ml) etil asetoasetat ve 150 mg (ağırlıkça rezorsinolün %30'u) kil katalizörü 25 ml'lik tek boyunlu balonda 150 °C'de 6 saat boyunca karıştırılır. Bu süre sonunda karışıma 10 ml su dökülür. Karışım bir gece bekletilir, süzülerek katı kısım ayrılır ve oda sıcaklığında kurutulur. Katı kısım 10 ml asetonla karıştırılır ve süzülür. Rotevaporatörde çözücü uçurulur. Kalan katı kısım etanol-su karışımında kristallendirilerek kumarin ayrılır (beyaz kristal, e.n. 145 °C).

Tablo 3.11: Pechmann Kondenzasyonunda 500 °C'de sütunlanmış killerin reaksiyon verimleri

Denemeler	Kullanılan Sütunlanmış Killer	Verim (%)
1	Kil 1 (Al-MMT)	35
2	Kil 2 (Al-MMT)	30
3	Kil 3 (Al-MMT)	51
4	Kil 4 (Al-MMT)	34
5	Kil 5 (Al-MMT)	34
6	Kil 6 (Fe-MMT)	35
7	Kil 7 (Fe-MMT)	39
8	Kil 8 (Fe-MMT)	35
9	Kil 9 (Fe-MMT)	56
10	Kil 10 (Fe-MMT)	64
11	Kil 11 (Ti-MMT)	69
12	Kil 12 (Ti-MMT)	66
13	Kil 13 (Ti-MMT)	61
14	Kil 14 (Ti-MMT)	74
15	Kil 15 (Ti-MMT)	75
16	Kil 16 (Zr-MMT)	48
17	Kil 17 (Zr-MMT)	36
18	Kil 18 (Zr-MMT)	75
19	Kil 19 (Zr-MMT)	46
20	Kil 20 (Zr-MMT)	66

Tablo 3.12: Polikatyon yüklenmiş killer ile Pechmann Kondenzasyon reaksiyon verimleri

Denemeler	İyon Yüklenmiş Kil	Verim (%)
1	Kil 21 (Fe-MMT)	25
2	Kil 22 (Ti-MMT)	64
3	Kil 23 (Zr-MMT)	50
4	Kil 24 (Al-MMT)	40

Tablo 3.13: Polikatyon yüklenmiş ve 150 °C'de aktive edilmiş killer ile Pechmann Kondenzasyon reaksiyon verimleri

Denemeler	İyon Yüklenmiş Kil	Verim (%)
1	Kil 25 (Fe-MMT)	56
2	Kil 26 (Ti-MMT)	74
3	Kil 27 (Zr-MMT)	76
4	Kil 28 (Al-MMT)	61

3.3.7. MMT K-10'a Cu (II) İyonu ve amino asit Yüklenmesi

3.3.7.1. MMT K-10'a Cu (II) İyonunun Yüklenmesi

3.3.7.1.1. Yöntem 5: %1'lik 100 ml MMT K-10 kil süspansiyonu 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak kilin şişmesi sağlanır. 0.1 M 100 ml $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi eklenerek, 2 N HCl çözeltisiyle pH =3'e ayarlanır. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Su trompu ile süzülür ve destile su ile ($AgNO_3$ ile negatif klorür testi verinceye kadar) yıkanır. Vakum etüvünde 1 gece kurutulur. Cu (II) iyonu yüklenmiş kil katalizörü elde edilir.

3.3.7.1.2. Yöntem 6: %1'lik 100 ml Al yüklü MMT K-10 kil süspansiyonu 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. 0.1 M 100 ml $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi eklenerek, 2 N HCl çözeltisiyle pH =3'e ayarlanır. Karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Karışım dekante edilerek 0.1 M 100 ml $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi eklenir ve oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Aynı işlem bir kez daha tekrarlanır. Su trompunda süzülür ve destile su ile klorür iyonları giderilinceye kadar yıkanır. Vakum etüvünde 1 gece kurutulur. Cu (II) iyonu yüklenmiş kil katalizörü elde edilir.

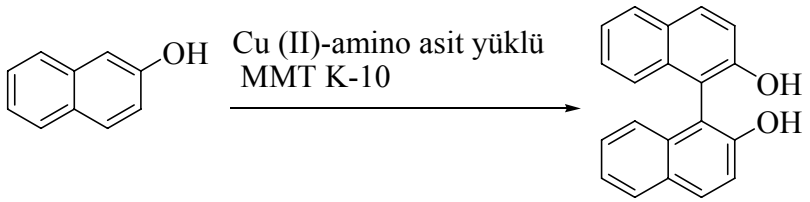
3.3.7.1.3. Yöntem 7: %1'lik 100 ml Al yüklü MMT K-10 kil süspansiyonu 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. . 0.1 M 100 ml $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi eklenerek, 2 N HCl çözeltisiyle pH =3'e ayarlanır. Karışım 2 saat 80°C'de karıştırılır. Sıvı kısım dekante edilerek 0.1 M 100 ml $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi eklenir ve 2 saat 80°C'de karıştırılır. Aynı işlem bir kez daha tekrarlanır. Su trompunda süzülür ve destile su ile klorür iyonları giderilinceye kadar yıkanır. Vakum etüvünde 1 gece kurutulur. Cu (II) iyonu yüklenmiş kil katalizörü elde edilir.

3.3.7.1.4. Yöntem 8: %1'lik 100 ml Al sütunlanmış MMT K-10 kil süspansiyonu kullanılır. Yöntem 6'ya göre yapılır.

3.3.7.2. Cu (II) İyonu Yüklü MMT K-10'a L-Aspartik asit Yüklenmesi

1 g Cu (II) iyonu yüklü MMT K-10 kili tartılıp, 0.05 M 100 ml L-Aspartik asit çözeltisi eklenir (pH = 2.5-3). Karışım 48 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Su trompunda süzülür ve destile su ile yıkanır. Vakum etüvünde 1 gece kurutulur. Cu (II)-L-Aspartik asit yüklü kil katalizörleri elde edilir.

3.3.8. 2-Naftolün Kenetlenme Reaksiyonu



21 — 2-naftol

26 — 1,1'-binaftil-2,2'-diol (BINOL)

Şekil 3.2: 2-Naftolün kenetlenme reaksiyonu ile BINOL eldesi

3.3.8.1. Yöntem 9: 1 mmol (0.144 g) 2-naftol, 0.100, 0.150 veya 0.200 g kil katalizörü ve 10 ml su karışımı bir cam balonda 100-110°C'de 2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü ve kurultuldu. Katı kısımdan sıcak toluen geçirilerek ürün kil katalizöründen ayrıldı. Çözücü uçuruldu ve kalan madde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak (etil asetat:heksan, 1:6) beyaz katı elde edildi (e.n. = 121-123°C).

3.3.8.2. Yöntem 10: 1 mmol (0.144 g) 2-naftol, 0.100, 0.150 veya 0.200 g kil katalizörü, 0.25 mmol (0.06 g) APS (amonyum peroksi sülfat) ve 10 ml metanol karışımı bir cam balonda, N_2 gazı atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü ve kurultuldu. Katı kısımdan sıcak toluen geçirilerek ürün kil katalizöründen ayrıldı. Çözücü uçuruldu ve kalan madde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak (etil asetat:heksan, 1:6) beyaz katı elde edildi.

Tablo 3.14: 2-Naftolün kenetlenme reaksiyonu denemeleri ve reaksiyon verimleri

Denemeler	Kile Cu(II) Yükleme Yöntemi	Katalizör Miktarı (g)	Kullanılan Deney Yöntemi	APS	Hava	Verim (%)
1	Yömtem 5	0.100	Yömtem 9	Var	Yok	11
2	Yok	Yok	Yömtem 9	Var	Yok	-
3	Yömtem 7	0.100	Yömtem 9	Yok	Yok	3.5
4	Yömtem 6	0.100	Yömtem 9	Yok	Yok	-
5	Yömtem 7	0.100	Yömtem 9	Yok	Yok	-
6	Yömtem 6	0.100	Yömtem 9	Var	Yok	11
7	Yömtem 7	0.100	Yömtem 9	Var	Yok	Eser
8	Yömtem 8	0.100	Yömtem 9	Var	Yok	Eser
9	Yömtem 6	0.100	Yömtem 9	Var	Var	Eser
10	Yömtem 7	0.100	Yömtem 9	Var	Var	11
11	Yömtem 6	0.100	Yömtem 9	Yok	Var	Eser
12	Yömtem 6	0.100	Yömtem 10	Var	Yok	Eser
13	Yömtem 6	0.150	Yömtem 10	Var	Yok	Eser
14	Yömtem 8	0.200	Yömtem 10	Var	Yok	Eser
15	Yömtem 8	0.200	Yömtem 10	Yok	Yok	-
16	Yömtem 8	0.200	Yömtem 9	Var	Yok	14
17	Yömtem 7	0.200	Yömtem 10	Var	Yok	Eser
18	Yömtem 6	0.200	Yömtem 9	Var	Yok	11

3.3.9. MMT K-10'a Aminoasit ve Cu (II) İyonu Yüklenmesi

%1'lik 100 ml MMT K-10 kil süspansiyonu 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. 0.05 M 100 ml L-Aspartik asit çözeltisi eklenerek 48 saat karıştırılır (pH = 2.5-3). Su trompunda süzülür ve destile su ile yıkanır. Vakum etüvünde 1 gece kurutulur. Kuruyan kile 0.1 M 100 ml $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi eklenir ve karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Karışım dekante edilerek 0.1 M 100 ml $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi eklenir ve oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Aynı işlem bir kez daha tekrarlanır. Su trompunda süzülür ve destile su ile klorür iyonları giderilinceye kadar yıkanır. Vakum etüvünde 1 gece kurutulur. L-Aspartik asit-Cu (II) iyonu yüklenmiş kil katalizörü elde edilir.

Elde edilen kil katalizörü, yöntem 9 ve yöntem 10'a göre 2-naftolün kenetlenme reaksiyonunda kullanıldı. Reaksiyon verimleri **Tablo 3.15**'de gösterilmektedir:

Tablo 3.15: L-Aspartik asit-Cu (II) iyonu yüklü MMT K-10 ile 2-naftolün kenetlenmesi

Denemeler	Kullanılan Deney Yöntemi	Katalizör Miktarı (g)	Verim (%)
1	Yöntem 9	0.200	11
2	Yöntem 10	0.200	3.5

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

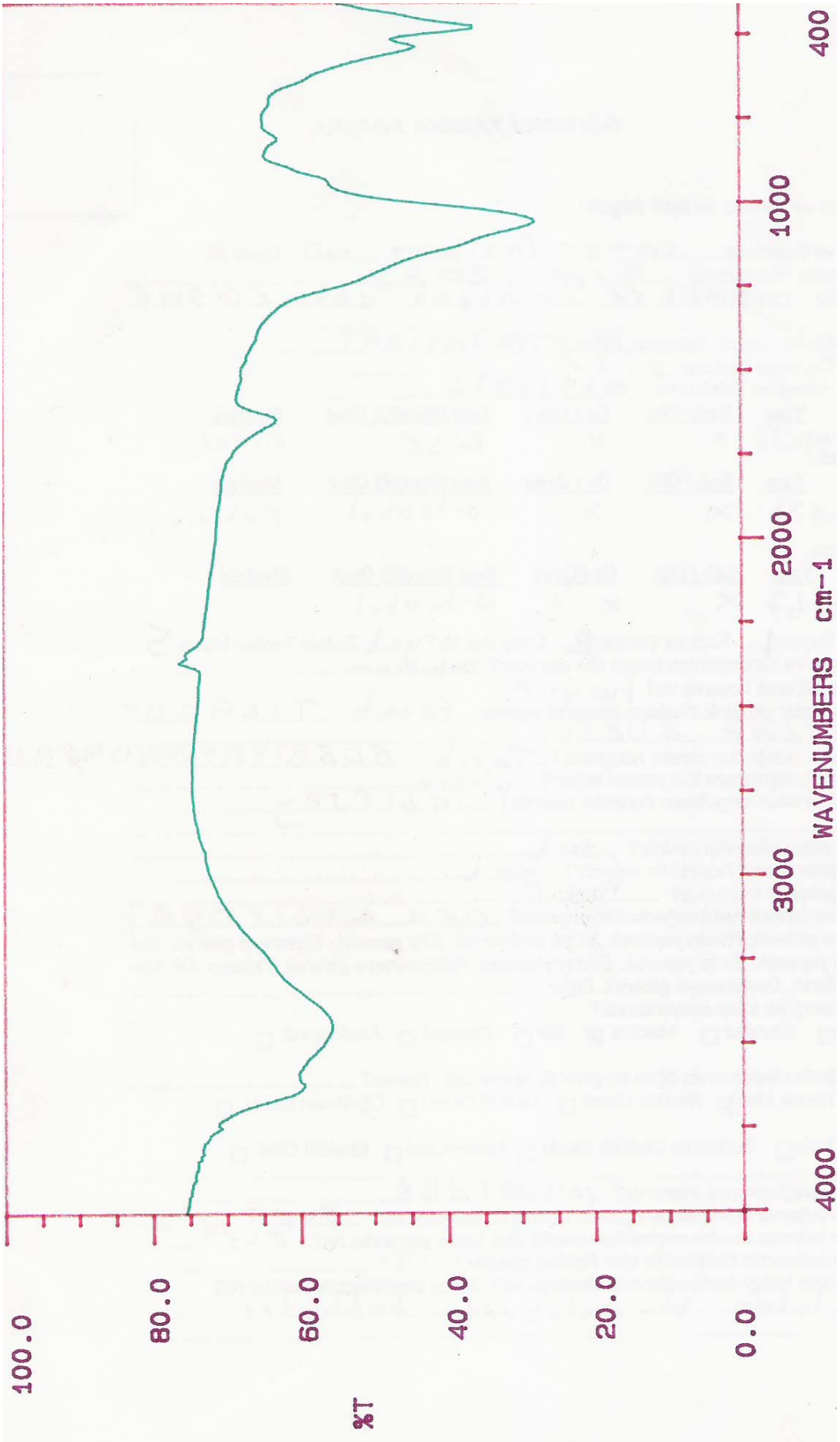
Uzun yıllardan beri birçok kil katalizörü çeşitli organik reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Son zamanlarda bilim insanlarının, 'yeşil kimya' adıyla anılan çevreyi daha az kirleten yöntemler geliştirmeye çalışması, kil katalizörlerine olan ilgiyi daha da arttırmıştır.

Biz de buradan yola çıkarak, bir kil minerali olan MMT'i bu amaçla Pechmann Kondenzasyonunda kullandık. Kil katalizörleri, reaksiyonlarda kullanılmadan önce bazı yöntemlerle aktif hale getirilmektedir. Deneylerimizde MMT K-10'u (asitle aktifleştirilmiş MMT) kullandık. Bu kile çeşitli yöntemlerle alüminyum, demir, zirkonyum, titanyum metal polikatyonlarını yükledik. Deneylerin sonunda kil miktarlarına bakarak en iyi titanyumun yüklendiğini gördük.

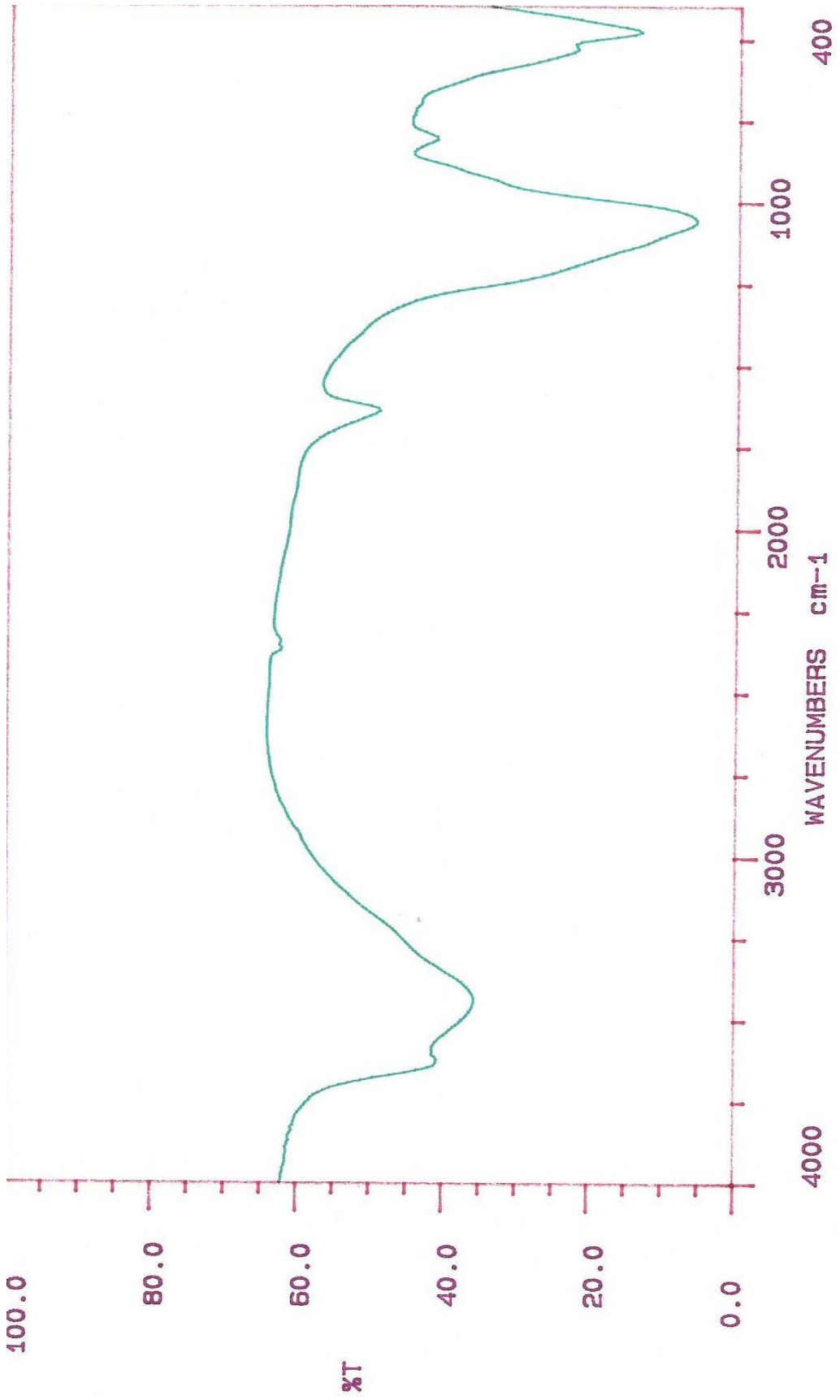
İyon yüklediğimiz bu killerin bir kısmına 500°C'de sütunlama işlemi uyguladık. Bir kısmını da 150°C'de aktive ettik. Her bir metal katyonu için 3 farklı tip katalizör elde ettik (Bunun nedeni killerin farklı sıcaklıklarda aktifleştirilmelerinin, farklı asit tiplerine sahip olmasıdır. Killer düşük sıcaklıklarda aktive edildiklerinde daha çok Brosted asitliğine sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda kalsine edildiklerinde ise yapılarındaki suyun tamamı uzaklaşır ve Levis asitliği gösterirler). Bunları Pechmann Kondenzasyonu ile kumarin sentezinde asit katalizörü olarak kullandık. Reaksiyon verimlerine bakarak, hem bu 3 tip kil katalizörünü hem de metal katyonlarının etkisini karşılaştırdık.

Polikatyon yüklenmiş, 150°C'de aktive edilmiş ve sütunlanmış killerin hepsinde en iyi sonuçları titanyum katyonunun kullanıldığı killerden elde ettik (sırasıyla; %64, 74, 74). Alüminyum ve demir katyonunun kullanıldığı killerde daha düşük sonuçlar elde ederken (sırasıyla; Al: %40, 61, 51 ve Fe: %25; 56, 64), Zirkonyum ile en iyi sonucu, 150°C'de aktive edilmiş kil ile elde ettik (%76). Pechmann Kondenzasyonunda bu şartlar altında en iyi kil katalizörünün titanyum katyonunun kullanılmasıyla elde edilebileceğini söyleyebiliriz.

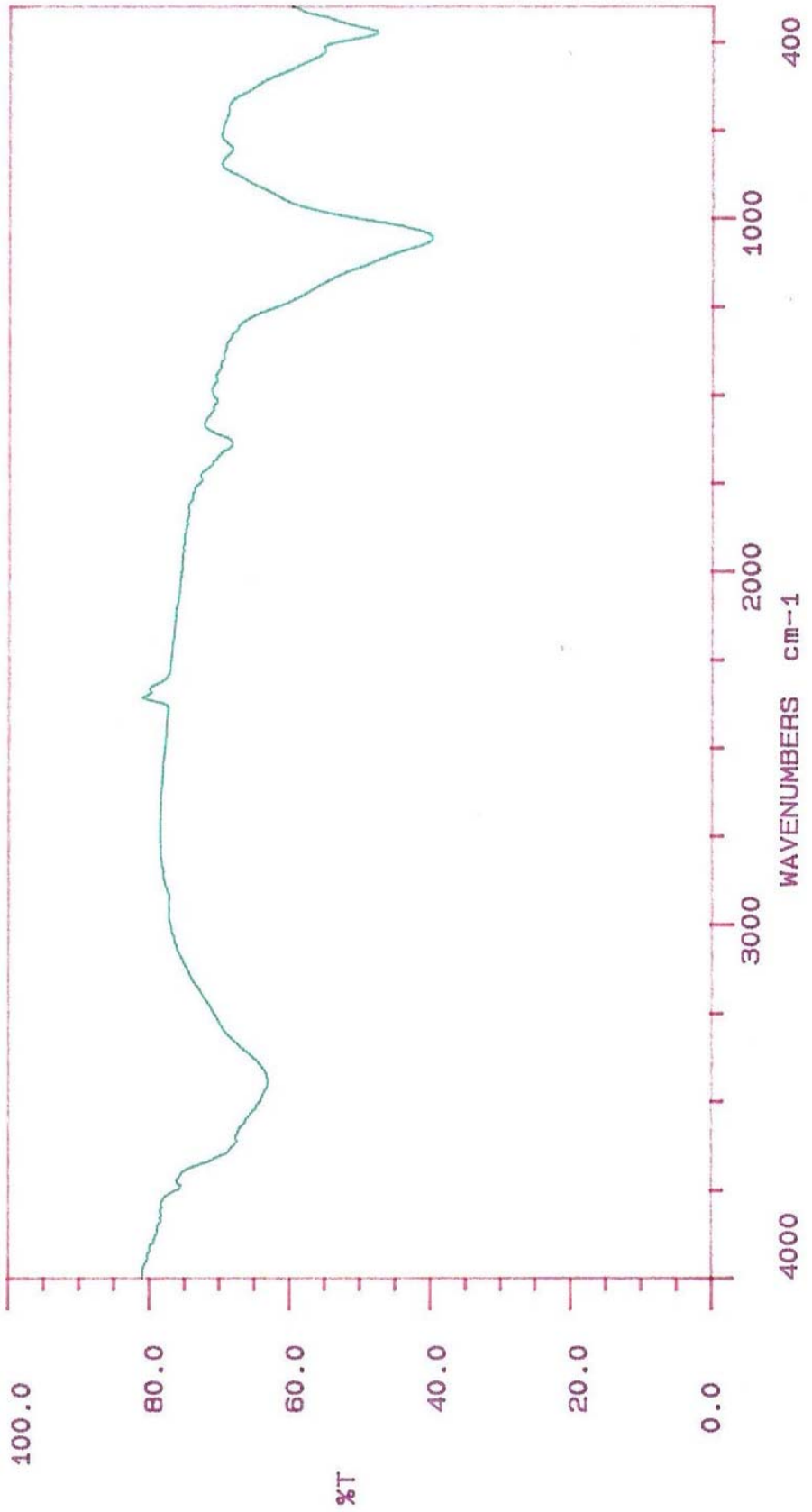
Çalışmamızın ikinci kısmı olarak, MMT K-10'a Cu (II) iyonu ve L-amino asit yükledik. Bu kil katalizörünü ise 2-naftolün kenetlenme reaksiyonunda kullandık. Burada bakırı değişken değerlikli bir metal olduğu için kullandık. 2-naftolün kenetlenmesi sonucu oluşan BINOL bileşiği R- ve S- olmak üzere 2 izomere sahiptir. Normal şartlarda 2-naftolün kenetlenmesi ile rasemat elde edilmektedir. Biz de kile bakırın yanında L-amino asit bağlayarak, bakır ile kompleks oluşturmasını sağladık. Amacımız, L-amino asidin ürün oluşumunu yönlendirerek, R- ve S- izomerinden sadece birini seçmesini sağlamaktı. Yani seçici bir reaksiyon gerçekleştirmeyi istedik. 2-naftolün oksidasyonu için, birçok deneme yaptık. Ancak düşük verimlerle ürün sentezledik.



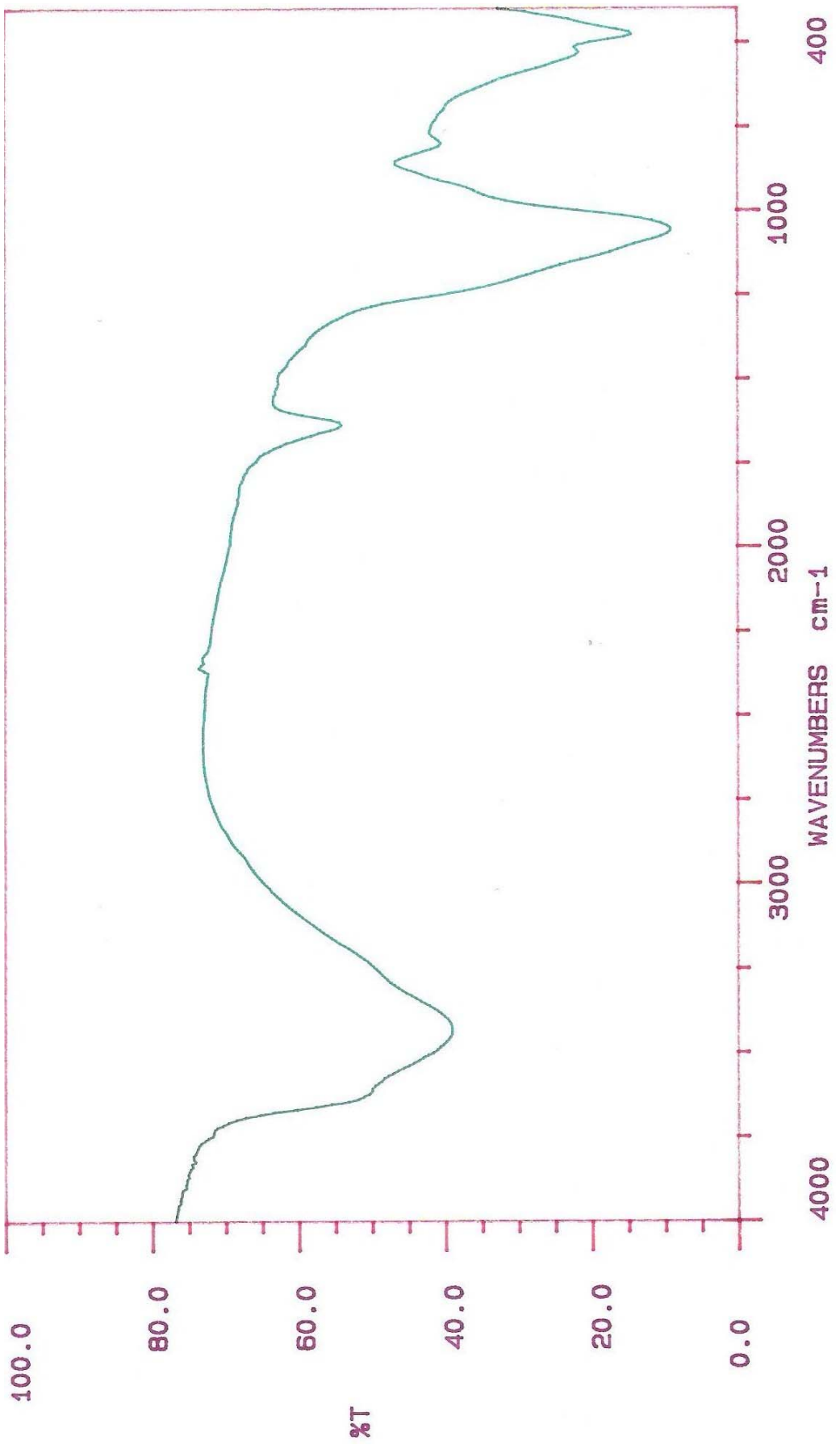
Şekil-5.1: MMT K-10'un IR spektrumu



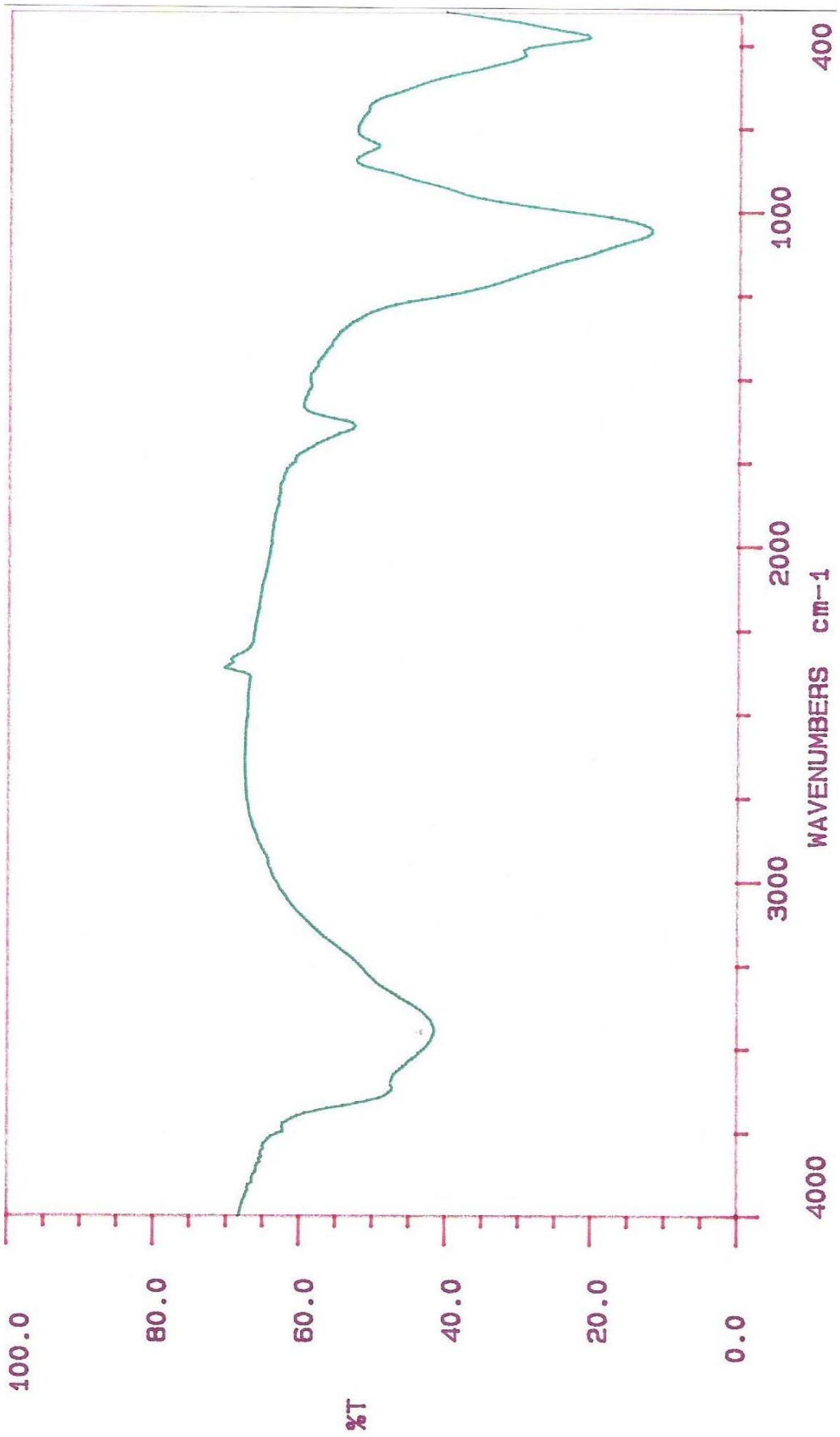
Şekil-5.2: 500°C'de sütunlanmış Al-MMT K-10'un IR spektrumu



Şekil-5.3: 500°C'de sütunlanmış Fe-MMT K-10'un IR spektrumu



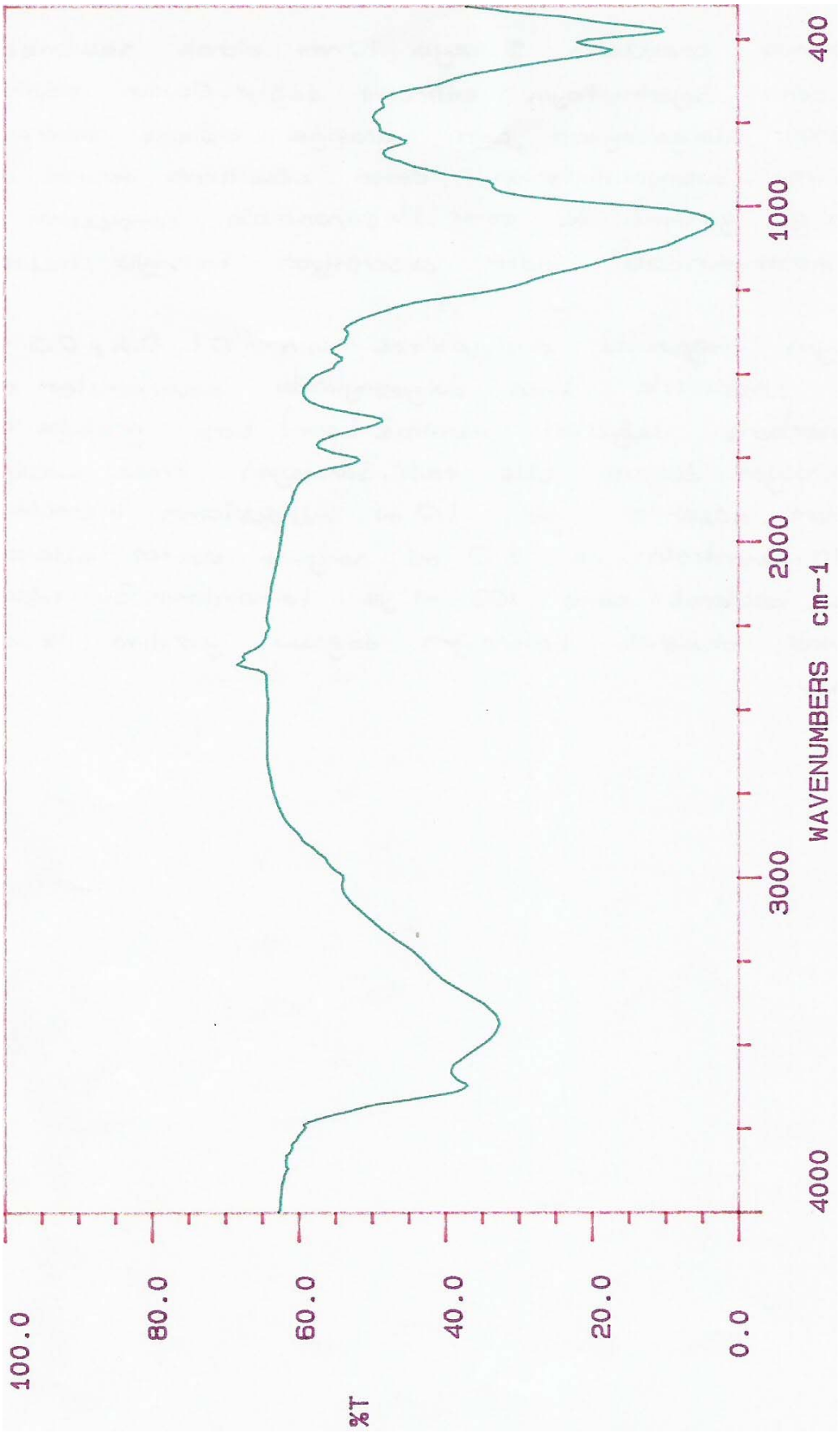
Şekil-5.4: 500°C'de sütunlanmış Ti-MMT K-10'un IR spektrumu



Şekil-5.5: 500°C'de sütunlanmış Zr-MMT K-10'un IR spektrumu



Şekil-5.6: Cu (II)- yüklü MMT K-10'un IR spektrumu



Şekil-5.7: Cu (II)-L-Aspartik asit yüklü MMT K-10'un IR spektrumu

KAYNAKLAR

Ahmed O. S., Dutta D. K., 2005 'Friedel-Crafts benzylation of benzene using Zn and Cd ions exchanged clay compozites' Journal of Molecular Catalysis, 229, 227-231

Bahranowski K., Kielski A., Sewicka E. M., Wisla-Walsh E., 2000, 'Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts' Microporous and Mesoporous Materials, 41, 201-215

Belkhadem F., Maldonado A., Siebenhaar B., Clacens J:-M., Zyrita M. J. P., Bengueddach A., Figueeras F., 2007, "Microcalorimetric measurement of yhe acid properties ef pillared clays prepared by competitive cation exchange" Applied Clay Science

Boricha A. B., Mody H. M., Bajaj H. C., Jasra R. V., 2006, "Hydrogenation of benzene over ruthenium-exchanged montmorillonite in the presence of thiophene" Applied Clay Science, 31, 120-125

Brigatti M. F., Colonna S., Malferrari D., Medici L., 2004, "Characterization of Cu-complexes in smectite with different layer cherge location: Chemical, thermal and EXAFS studies" Geochimica et Cosmochimica Acta, 68, 781-788

Brunel J. M.,2005, 'BINOL: A versatile chiral reagent' Chem.Rev., 105, 857-897

Brown D. R., Rhodes C. N., 1997, "Brønsted and Lewis acid catalysis with ion exchanged clays" Catalysis Letters,45, 35-40

Clark J. H., Rhodes C. N., 2000, 'Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents'

Czimerová A., Bujdák J., Dohrmann R., 2006, "Traditional and novel methodes for estimating the layer charge of smectites" Applied Clay Science, 34, 2-13

Fudala Á ., Pálinkó I., Kiricsi I., 1999, “Amino acids, precursors for cationic and anionic intercalation synthesis and characterization of amino acid pillared materials” Journal of Molecular Structure, 482-483, 33-37

Hachemaoui A., Belbachir M., 2005, ‘Ring opening polymerization of lactones catalyzed by ion-exchanged clay montmorillonite and the application to well-defined block copolymer synthesis with seven-membered cyclic carbonate’ Materials Letters, 59, 3904-3908

Jakab I. N., Hernadi K., Mehn D., Kollar T., Palinko I., 2003 “Anchoring copper-amino acid complexes on silica or montmorillonite-an FT-IR study” Journal of Molecular Structure, 651-653, 109-114

Jankovič L., Komadel P., 2003, “Metal cation-exchanged montmorillonite catalyzed protection of aromatic aldehydes with Ac_2O” Jurnol of Catalysis, 218, 227-233

Joseph T., Shanbhag G. V., Sawant D. P., Halligudi S. B., 2006, ‘Chemoselective anti-Markovnikov hydroamination of α,β-ethylenic compounds with amines using montmorillonite clay’ Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 250, 210-217

Kameyama H., Narumi F. Hattori T., Kameyama H., 2006, “Oxidation of cyclohexene with molecular oxygen catalyzed by cobalt porphyrin complexes immobilized on montmorillonite” Journal of Molecular Catalysis, 258,12-177

Khaorapapong N., Ogawa M., 2006, ‘Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II)- and Mn(II)- montmorillonites’ Applied Clay Science

Kolancılar H., 1999, ‘Benzokromon ve benzokumarin sistemlerinin incelenmesi ve Bi ve Bis yapılarının sentezi, Doktora tezi

Kollár T., Pálinkó I., Kónya Z., Kiricsi I., 2003, “Intercalating amino acid gueste into montmorillonite host” Journal of Molecular Structure, 651-653, 335-340

Macias O., Largo J., Pesquera C., Blanco C., Gonzáles F, 2006, 'Characterization and catalytic properties of montmorillonite pillared with aluminum/lanthanum' Applied Catalysis A: General, 314, 23-31

Mishra T., Parida K. M., 2006, "Effect of sulfate on the surface and catalytic properties of iron-chromium mixed oxide pillared clay" Journal of Colloid and Interface Science, 301, 554-559

Molina M. F., Molina R., Moreno S., 2005, 'Hydroconversion of heptane over aColombian montmorillonite modified with mixed pillars of Al-Zr and Al-Si' Catalysis Today, 107-108, 426-430

Pillai U. R., Sahle-Demessie E., 2003, "Oxidation of alcohols over Fe^{3+}/montmorillonite-K10 using hydrogen peroxide" Applied Catalysis, 245, 103-109

Reddy C.R., Vijayakumar B., Iyengar P., Nagendrappa G., Prakash B. S. J., 2004, 'Synthesis of phenylacetates using aluminum-exchanged montmorillonite clay catalyst' Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 223, 117-122

Sharma V. B., Jain S. L., Sain B., 2004, 'Copper (II) schiff base catalysed aerobic oxidative coupling of 2-naphthols: an efficient and simple synthesis of binaphthols' Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 219, 61-64

Shimizu K., Kaneko T., Fujishima T., Kodama T., Yoshida H., Kitayama Y., 2002, "Selective oxidation of Liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO_2 pillared clays" Applied Catalysis, 225, 185-191

Shinde A. B., Shrigadi N. B., Samant S. D., 2004, 'tert-Butylation of phenols using tert-butyl alcohol in the precence of $FeCl_3$-montmorillonite K10' Applied Catalysis A: General, 276, 5-8

Şeren G., 2000, " Bazı eser elementlerin bentonit üzerinde zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini, Doktora Tezi

Tabet D., Saidi M., Houari M., Pichat P., Khalaf H., 2006, “Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation” Journal of Environmental Management, 80, 342-346

Yadav J. S., Reddy B. V. S. ,Sunitha V., Reddy K. S., Ramakrishna K. V. S., 2004, ‘Montmorillonite KSF-catalyzed one-pot synthesis of hexahydro-1H-pyrrolo[3,2-c]quinoline derivatives’ Tetrahedron Letters, 45, 7947-7950

Zagorevskii D. V., Aldresley M. F., Ferris J. P., 2006, “MALDI Analysis of Oligonucleotides Directly from Montmorillonite” J Am Soc Mass Spectrom, 17, 1265-1270

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Hayrabolu'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Hayrabolu'da tamamladıktan sonra 2000 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladım. 2004'de mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezsiz Yüksek Lisans Programına başladım. 2006 yılında mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında okumaya hak kazandım. Halen yüksek lisans eğitimime devam etmekteyim.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma boyunca bilgilerini ve manevi desteğini esirgemeyen T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Hakan KOLANCILAR'a ve bölümdeki diğer hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her konuda her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme, dostlarıma ve tüm yüksek lisans arkadaşlarıma da sonsuz teşekkürler.