



**AMONYAK BORAN SENTEZİ, DEHİDROJENASYONU VE KİNETİK
PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ**

Derya ÖZGÜR

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2014

Derya ÖZGÜR tarafından hazırlanan “AMONYAK BORAN SENTEZİ, DEHİDROJENASYONU VE KİNETİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan : Prof.Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Yrd.Doç.Dr. Hasan NAZIR

Kimya Bölümü Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 18/12/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Derya ÖZGÜR

15.12.2014

AMONYAK BORAN SENTEZİ, DEHİDROJENASYONU VE KİNETİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

(Doktora Tezi)

Derya ÖZGÜR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2014

ÖZET

Alternatif çevre dostu enerji taşıyıcı kaynakların başında gelen hidrojen (H_2) üzerindeki önemli sorunların başında üretim maliyetleri, depolama ve güvenli kullanma teknikleri gelmektedir. Son yıllarda, amonyak boran (NH_3BH_3 , AB) bileşiği diğer borlu hidrürlerle göre daha yüksek H_2 depolama (teorik kütlece %19,6) kapasitesine sahip olması, oda koşullarında oldukça kararlı olması ve düşük sıcaklıklarda hidrolizi gibi özelliklerinden dolayı kimyasal H_2 depolama malzemesi için potansiyel aday olmuş ve bu yönde araştırmalar artmıştır. İki ana aşamada yürütülen bu tez çalışmasında, amonyak boranın yüksek saflıkta sentezi için yöntem geliştirme çalışmaları yürütülmüş ve iki yöntem geliştirilmiştir. İlk yöntemde, tetrahidrofuran (THF) çözücüsü ortamında sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) ve amonyum sülfat $((NH_4)_2SO_4)$ reaksiyona sokularak AB elde edilmiştir. Bu çalışmada AB ürün dönüşümü üzerine sıcaklık, çözücü miktarı ve reaktif maddelerin etkisi incelenerek reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. Sıcaklık değeri $25^\circ C$ 'den $50^\circ C$ 'ye çıktığında ürün dönüşüm veriminin %99,6'e arttırdığı, reaksiyon süresinin 2 saate azaldığı ve ürün saflığının %100'e kadar çıktığı tespit edilmiştir. Ürün dönüşümü üzerine çözücü (THF) ve reaktif derişimi etkisinin incelendiği çalışmalarda; çözücü miktarı ile ürüne dönüşümün arttığı ve $NaBH_4$ miktarının daha etkin davrandığı görülmüştür. İkinci aşamada ise amonyak boran maddesinin daha ucuz teknik ve reaktif malzemelerden sentezini gerçekleştirmek amacıyla literatürde yer almayan iki aşamalı AB üretim prosesi olarak adlandırılmış deneysel bir metot geliştirilmiştir. Bu çalışmada; reaktiflerden biri olan $NaBH_4$ yerine, bu maddenin üretiminde hammadde olarak kullanılan trimetil boratın- $(B(OCH_3)_3)$ kullanılması esas alınmıştır. İlk aşamada trimetil borat, sodyum hidrür ile katalizörlü ($AlCl_3$) ve katalizörsüz ortamda reaksiyona sokulmuş ve açığa çıkan diboranın ortamda bulunan trifenilfosfine (PPh_3) tutulması sağlanarak trifenilfosfin-boran kompleksi ($PPh_3:BH_3$) elde edilmiştir. İkinci basamakta ise elde edilen trifenilfosfin-boran, amonyak ile reaksiyona sokularak ~%100 saflıkta ve % 99 verimde amonyak boran elde edilmiştir. Her iki aşamada üretilen AB örneklerinin temel yapı ve saflıklarının belirlenmesi amacıyla FTIR, XRD, ^{11}B NMR ve kantitatif analiz teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca üretilen AB'lerin katalitik dehidrojenasyonu için %1'lik Pt/Al_2O_3 katalizörü üretilmiş, hidrojen üretim verimleri incelenmiş ve bu yöntem aynı zamanda AB saflığının belirlenmesinde de uygulanmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.094
Anahtar Sözcükler : Amonyak Boran Sentezi, Trifenilfosfin-boran Sentezi, Kinetik İfade
Sayfa Numarası : 235
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

SYNTHESIS AND DEHYDROGENATION OF AMMONIA BORANE AND DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS

(Ph. D. Thesis)

Derya ÖZGÜR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2014

ABSTRACT

The main issues on hydrogen (H_2), the leading alternative and environmentally friendly energy carrier, is known that production costs, storages and safe handling techniques. In recent years, ammonia borane (NH_3BH_3 , AB) have become potential candidate for chemical H_2 storage material due to having higher H_2 storage capacity (up to 19% by weight) than other boron hydrides, relatively stable under ambient conditions and hydrolysis at lower temperature, and so has lead to increase in research in this area. In this thesis, method development studies were conducted to sythesize high purity AB and two methods were developed. According to first method, AB was obtained from the reaction of $NaBH_4$ and $(NH_4)_2SO_4$ in THF. The effect of reaction temperature, solvent and reactive inlet concentrations on the conversion into AB were examined. Also, experiments were performed to determine the kinetic parameters. As a result of parametrical experiments, it has been determined that product conversion yield is increased from 95.3% to 99.6% and reaction period is decreased by up to 2 hours and product purity value is increased to 100% when reaction temperature is increased from 25°C to 50°C. It was found that conversion declines with the reduction of the THF solvent quantity and $NaBH_4$ concentration has the highest influence on reaction rate. An experimental method which does not exist in the literature was developed to sythesize AB using more appropriate techniques and cost- effective reactive matearials and it was used as second metod in AB production. Synthesis of the AB was completed in two stages based on this method. Trimethyl borate ($B(OCH_3)_3$) was used instead of $NaBH_4$ which is used as a reactive material and higher in cost. In the first stage, $B(OCH_3)_3$ was put into reaction with NaH in a media with and without catalyst ($AlCl_3$). Triphenylphospine-borane ($PPh_3:BH_3$) complex has been obtained through bonding between the liberating diborane and triphenylphospine. In the second stage, obtained $PPh_3:BH_3$ was put into reaction with ammonia and AB was obtained in high purity (100%) and efficiency (99%). FTIR, XRD, ^{11}B NMR and quantitative analysis techniques were used to determine the structures and purities of the all samples produced AB in both stages. 1 wt-% Pt/Al_2O_3 catalyst was sythesized for catalytic dehydrogenation of produced AB and also catalytic dehydrogenation was applied for determination purities of produced AB.

Science Code : 912.1.094

Key Words : Ammonia Borane Sythesis, Triphenylphospine-borane Sythesis,
Kinetic Expression

Page Number : 235

Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca çok değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, teorik ve laboratuvar çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve her türlü yardımlarını benden esirgemeyen hocam Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a ve bugünlere gelmemde emeği olan tüm hocalarıma teşekkür ederim. Tez çalışmalarım boyunca yaptıkları katkılardan dolayı hocalarım sayın Prof. Dr. İrfan AR ve Yrd.Doç.Dr. Hasan NAZIR'a, TAEK'de çalışan Dr. Haydar Dişbudak ve Erhan AKSU'ya çok teşekkür ederim. Hayatta yaptığım her işin arkasında sonucu ne olursa olsun hep yanımda olan, bana güç ve güven veren, kucacı bu dünyadaki en güvenli sığınağım olan çok değerli annem Halime ÖNCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Manevi desteklerinden dolayı babama ve kardeşlerim Cennet ve Mehmet'e teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan, o güzel kalpleriyle bana huzur veren Tayyibe ŞİMŞEK ve Esra İnce ÖZSOY'a, üniversite lisans eğitiminden beri dostluğun anlamını paylaştığım ve onun olmadığı günlerde eksiliğini çok hissettiğim canım arkadaşım Arş.Gör. Dolunay KOYUNCU'ya, bölümümüzden gitmiş olmasına rağmen manevi desteğini hep hissettiğim Fatma DURAN'a, dertlerimizi, sıkıntılarımızı ve aynı odayı paylaştığımız Dr. Filiz AKTI ve Duygu YILMAZ AYDIN'a, kahvesini, sohbetini ve tecrübelerini paylaştığımız Öğr. Gör. Dr. Müjgan OKUR'a, yardıma her ihtiyacımız olduğunda yanımda olan Arş.Gör. Hüseyin ARBAĞ'a ve Kimya Mühendisliği Bölümünün yükünü birlikte omuzladığım tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Lisans eğitimi sırasında tanıştığım, yüksek lisans eğitiminde evlendiğim ve doktora eğitiminin biteceğine en çok sevinecek, tüm zorlu çalışmalarım sırasında neşesiyle, bilgisayar becerisiyle her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, hayattaki en büyük şansım, mutluluk ve huzur kaynağım biricik eşim Salim ÖZGÜR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmaları sırasında doğan, varlığıyla yeniden güç bularak çalışmalarına devam edebildiğim moral ve neşe kaynağım canım oğlum Meriç Ali'ye çok teşekkür ederim. Çalışmalarına BİDEB 2211 Yurtiçi Doktora Bursiyer Programı ile destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve 2011.Ç0294 proje numarası ile destek veren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'ne (BOREN) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN DEPOLAMA VE YÖNTEMLERİ	5
2.1. Fiziksel Hidrojen Depolama	5
2.2.1. Azot bazlı kimyasal hidrojen depolama malzemeleri	6
2.2.2. Bor bazlı kimyasal hidrojen depolama malzemeleri	8
3. AMONYAK BORAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	11
4. AMONYAK BORANDAN HİDROJEN ÜRETİMİ	15
4.1. Borlu Bileşiklerin Hidrojen Üretim ve Depolama Kapasitelerinin Karşılaştırılması	15
4.2. AB'nin Termolizi	16
4.3. AB'nin Hidrolizi	17
4.4. Diğer Yöntemler	22
4.4.1. AB'nin hidrotermolizi	22
4.4.2. AB'nin yüksek sıcaklıkta hidrolizi	22
4.4.3. AB'nin alkolizi	23

Sayfa

4.4.4. Katkı maddesi ile AB'den hidrojen üretimi	23
5. KAYNAK ARAŞTIRMASI	25
5.1. AB'nin Dehidrojenasyonuna Yönelik Kaynak Araştırması	25
5.2. AB Sentezine Yönelik Kaynak Araştırması	28
5.2.1. Bor hidrürlerden ve amonyum tuzlarından amonyak boran sentezine yönelik çalışmalar	29
6.1. Deneysel Verilerden Matematiksel Model Geliştirilmesi	37
6.2. Deneysel Tasarım	38
7. KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ	39
7.1. Amonyak Boran Karakterizasyon Yöntemleri	39
7.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)	39
7.1.2. X-ışını kırınımı (XRD)	42
7.1.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR)	44
7.2. Amonyak Boran Kantitatif Analiz Yöntemi	46
8.1. Materyal ve Metod	49
8.2. Amonyum Tuzu ve NaBH ₄ 'ten (I. Metod) AB Sentez Deneyleri	52
8.2.1. Deneyin yapılışı	52
8.2.2. AB'nin saflaştırılması deneyleri	55
8.3. Diboran veya Boran Komplekslerinden AB Sentez Deneyleri (II. Metod)	56
8.3.1. Deneylerin yapılışı	57
8.4.1. Trifenilfosfin-boran kompleksi sentezi ön deneylerin yapılışı	60
8.4.2. Trimetil borattan AB üretimi için geliştirilen deneysel metot	63
8.4.3. Trifenilfosfin-boran (PPh ₃ :BH ₃) sentezi deneyleri	63
8.4.4. Amonyak boran sentez deneyleri	67

Sayfa

8.5. AB Karakterizasyon Deneyleri	70
8.5.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)	70
8.5.2. X-ışını kırınımı (XRD).....	71
8.5.3. Nükleer manyetik rezonans (^{11}B NMR).....	71
8.5.4. Katalitik hidroliz deneyleri	71
9. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	75
9.1. Amonyum Tuzu ve NaBH_4 'ten (I. Metod) AB Üretimi Deney Sonuçları.....	75
9.1.1. Sıcaklığın etkisi	77
9.1.2. Çözücü veya başlangıç NaBH_4 derişiminin etkisi	78
9.1.3. Reaktif mol oranının etkisi ($\text{NaBH}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	79
9.1.4. Sentezlenen amonyak boranın karakterizasyon sonuçları.....	80
9.1.5. Reaksiyon hız ifadesinin bulunması	96
9.2. Diboran veya Boran Komplekslerinden (II.Metod) AB Üretimi Deney Sonuçları	104
9.3. Trimetil Borattan Amonyak Boran Üretimi (III.Metod-Geliştirilen Yöntem) Deney Sonuçları	111
9.3.1. Trifenilfosfin-boran kompleksi sentezi ön deney sonuçları.....	112
9.3.2. Trifenilfosfin-boran kompleksinin optimum sentez koşullarının belirlenmesi	115
9.3.3. Trifenilfosfin-borandan AB sentez sonuçları.....	137
10. MALİYET ANALİZİ	151
11. SONUÇLAR.....	155
KAYNAKLAR	159
EKLER	163
EK-1. X-ışını kırınımı-bragg kanunu	164

Sayfa

EK-2.	Xrd grafikleri	166
EK-3.	¹¹ B NMR Pikleri	172
EK-4.	Reaksiyon hız ifadesinin bulunmasına yönelik geliştirilen denklemler	175
EK-5.	a ve b katsayılarının bulunması	179
EK-6.	Kinetik hız ifadesini bulmaya yönelik yapılan diğer hesaplamalar	180
EK-7.	Trifenilfosfin-boran sentezinin modellenmesine ilişkin istatistiksel analizler	195
EK-8.	Trifenilfosfin-boran saflığının tespiti için kalibrasyon grafiği	198
EK-9.	Kalibrasyon grafiği -FTIR spektrumları	199
EK-10.	XDR pik analizi	217
EK-11.	Deneysel olarak üretilen trifenilfosfin-boran saflığının tespit edilmesi amacıyla çekilen ftr analiz pikleri	219
EK-12.	Ürün içerisindeki trifenilfosfin-boran miktarı ve elde edilebilecek maksimum AB miktarının belirlenmesi	226
EK-13.	1 g AB üretmek için gerekli olan reaktif miktarlarının hesabı	227
EK-14.	Reaktiflerin aldrich-sigma kataloğ fiyatları	232
ÖZGEÇMİŞ		233

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kimyasal hidrojen depolayıcı bileşikler.....	6
Çizelge 3.1. AB sentez reaksiyonları ve AB üretim verimlerinin karşılaştırılması	13
Çizelge 4.1. Soy ve soy olmayan metal katalizörlerin AB'nin hidrolizi reaksiyonundaki performansları	19
Çizelge 4.2. Soy metal olmayan katalizörlerin AB'nin hidrolizi reaksiyonundaki performanslarının birim kataliz başına dönüşüm hızı (TOF- turnover frequency) değerleri açısından karşılaştırılması	20
Çizelge 5.1. AB'nin hidrolizinde kullanılan katalizörlerin aktivasyon enerjileri	26
Çizelge 5.2. Tetrahidrofuran (THF) ^a içerisindeki amonyum tuzlarından ve sodyum bor hidrürden AB sentezi	30
Çizelge 5.3. AB sentezi: Çözücü etkisi ^a	31
Çizelge 5.4. Bazı bileşiklerin pKa değerleri	35
Çizelge 7.1. IR spektrum bölgeleri	40
Çizelge 7.2. NMR spektroskopisi- spin kuantum sayısı.....	46
Çizelge 8.1. Reaktif malzemeler ve özellikleri	50
Çizelge 8.2. I. metod için seçilen deneysel parametreler ve değerleri	56
Çizelge 8.3. Trimetilboratın hidrojenle yüksek basınçta reaksiyon deneyleri	61
Çizelge 8.4. Trimetilboratın H ₂ ile olan reaksiyon deneylerine NaH ilavesinin etkisi	62
Çizelge 8.5. Design expert programı deneysel plan	64
Çizelge 9.1. Amonyak boranın FTIR dalga sayıları ve titreşim türleri	81
Çizelge 9.2. Amonyak boranın XRD analizi	86
Çizelge 9.3. Kinetik hız ifadesinin belirlenmesi için diferansiyel denklem çözümü yapılan eşitlikler	98

Çizelge	Sayfa
Çizelge 9.4. 40°C’de, $C_0=0,5$ olduğu sentez koşullarında, reaksiyon hız parametreleri için $(m+n)=1$ kabulü yapıldığında bulunan sonuçlar (Eş. 9.7’e göre)	100
Çizelge 9.5. Reaksiyon hız ifadesi için, $m=0,3$ ve $n=0,7$ kabulü yapıldığında bulunan R^2 değerleri (Eş. 9.9’a göre).....	102
Çizelge 9.6. 40°C’deki farklı reaktif mol oranlarında hesaplanan k değerleri	103
Çizelge 9.7. Farklı sıcaklıklardaki k değerleri.....	103
Çizelge 9.8. AB sentezi için yapılan ön deneyler	104
Çizelge 9.9. Diboranın bölünme davranışına dielektrik sabitinin etkisi	107
Çizelge.9.10. Trimetilboratın hidrojenle yüksek basınçta reaksiyonu ön deney sonuçları *PPh ₃ reaktör içine başlangıçta ilave edilmi.....	113
Çizelge 9.11. Trimetilboratın H ₂ ile olan reaksiyonuna NaH ilave etkisinin ön deney sonuçları	114
Çizelge 9.12. Bağımlı-bağımsız değişkenler ve değişim aralıkları	117
Çizelge 9.13. Trifenilfosfin-boran sentezi deney sonuçları.....	118
Çizelge 9.14. Trifenilfosfin-boran sentezi optimizasyonunda kullanılan modelin F değeri	119
Çizelge 9.15. Stokiyometrik B(OCH ₃) ₃ /NaH ve AlCl ₃ /NaH mol oran değerleri	122
Çizelge 9.16. %100’lük trifenilfosfin-boran karışımı için bulunan kalibrasyon değeri	128
Çizelge 9.17. ¹¹ B NMR spektrumuna göre oluşabilecek diğer yan ürünler	133
Çizelge 9.18. ³¹ P NMR spektrumuna göre oluşabilecek diğer yan ürünler	136
Çizelge 9.19. Trifenilfosfin-borandan üretilen AB’lerin deneysel miktarları ve üretilebilecek maksimum AB değerleri.....	145
Çizelge 9.20. Trifenilfosfin-borandan üretilen AB’lerin katalitik dehidrojenasyon deneyi ile bulunan % saflık değerleri	146
Çizelge 9.21. AB sentezi deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması	148
Çizelge 10.1. NaBH ₄ reaktif olarak kullanıldığında AB üretim maliyeti.....	151

Çizelge	Sayfa
Çizelge 10.2. NaH ve B(OCH ₃) ₃ reaktif olarak kullanıldığında AB üretim maliyet B(OCH ₃) ₃ /NaH=0,2 ve AlCl ₃ /NaH=0,3)	152
Çizelge 10.3. NaH ve B(OCH ₃) ₃ reaktif olarak kullanıldığında AB üretim maliyeti B(OCH ₃) ₃ /NaH=3 ve AlCl ₃ /NaH=0)	153

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.	AB'nin oda sıcaklığında kristal yapısı 9
Şekil 4.1.	Hidrojen üretim yöntemi ve depolama malzemelerinin karşılaştırılması 15
Şekil 4.2.	AB'nin termal bozunma reaksiyonunun şematik gösterimi 16
Şekil 4.3.	AB sentezi ve AB'den hidrojen üretim teknikleri 21
Şekil 4.4.	80°C'de katı AB'den katkı maddelerin H ₂ ayrışma zamanına etkisi A: NH ₃ BH ₃ /NH ₄ Cl (kütlece %5); B: NH ₃ BH ₃ /DADB (kütlece %5); C: NH ₃ BH ₃ ; D: NH ₃ BH ₃ /NaBH ₄ (kütlece %5) 24
Şekil 7.1.	Elektromagnetik spektrumun infrared (IR) bölgesi 39
Şekil 7.2.	IR spektroskopisi-parmak izi bölgesi 41
Şekil 8.1.	Deneysel prosedür akım şeması 51
Şekil 8.2.	I. metod amonyak boran sentezi blok diyagramı 53
Şekil 8.3.	I. metod AB üretim sistemi akış şeması, Ekipmanlar: 1-Reaktör, 2,5-Vakum filtresi, 3-Rotary evaporatör, 4-Eksraktör, 6-Kurutucu 54
Şekil 8.4.	Diboran ve amonyak gazından AB sentezi deney sistemi 58
Şekil 8.5.	Boran kompleksleri ve amonyak gazından AB sentezi deney sistemi 59
Şekil 8.6.	Trifenilfosfin-boran üretimi deneysel sistem Ekipmanlar: 1-Reaktör, 2-Rotary evaporatör, 3- Eksraktör, 4- Vakum filtresi, 5-Kurutucu 65
Şekil 8.7.	Trifenilfosfin-boran üretim akım şeması 66
Şekil 8.8.	Geliştirilen yönteme göre AB üretim deneysel sistemi 1- Otoklav Reaktörü, 2-Rotary evaporatör, 3-Eksraktör, 4-Vakum filtresi, 5-Kurutucu 69
Şekil 8.9.	Geliştirilen yönteme göre AB üretim akım şeması 70
Şekil 8.10.	Katalitik hidroliz deney düzeneğinin şematik gösterimi (1) ısıtıcı-karıştırıcı plaka, (2) üçboyunlu reaktör, (3) basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı, (4) geri soğutucu, (5) soğutma suyu giriş çıkışı, (6) yıkama şişesi, (7) gaz büret sistemi, (8) damlatma hunisi 73

Şekil	Sayfa
Şekil 9.1. Karakterizasyon aşamalarından önce I. yöntem için öngörülen deneysel sistemin akım şeması.....	76
Şekil 9.2. NaBH_4 :1,261 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,405 g, THF=200 mL şartlarında gerçekleşen deneylere sıcaklığın etkisi	78
Şekil 9.3. 40°C’de, NaBH_4 :1,261 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,405 g, reaksiyon süresi:2 saat şartlarında gerçekleşen deneylere çözücü THF’in etkisi.....	79
Şekil 9.4. 40°C’de, THF:200 mL olduğu şartlarda reaktif miktarlarının AB ürün dönüşüm verimine etkisi	80
Şekil 9.5. Referans amonyak boranın FTIR pikleri.....	81
Şekil 9.6. 25°C’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL ve reaksiyon süresi=5 saat olan numunenin FTIR pikleri	82
Şekil 9.7. 40°C’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL ve reaksiyon süresi=3 saat olan numunenin FTIR pikleri	83
Şekil 9.8. 55°C’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL ve reaksiyon süresi=1 saat olan numunenin FTIR pikleri	83
Şekil 9.9. 40°C’de, NaBH_4 :2,6 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:2,25 g, THF=200 mL ve reaksiyon süresi=2 saat olan numunenin FTIR pikleri	84
Şekil 9.10. 40°C’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=100 mL ve reaksiyon süresi=2 saat olan numunenin FTIR pikleri	84
Şekil 9.11. Referans amonyak boranın XRD açıları; [1]-24, [2]-24,55, [3]-34,2, [4]-35,7, [5]-42,55, [6]-43,5, [7]-49,15, [8]-50,25, [9]-55,45, [10]-57,7, [11]-68,8.....	85
Şekil 9.12. 25°C’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 60°C’de gerçekleşen vakum evarosyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri	87
Şekil 9.13. 40°C’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 30°C’de gerçekleşen vakum evarosyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri	88
Şekil 9.14. Dietil eter ile yeniden kristallendirme yapılmadan elde edilen ürün AB’nin XRD analizi sonucunda görülen safsızlıkları, ● :safsızlık, (Ürün AB: 25°C’de, NaBH_4 :0,6305 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:2,2023 g, THF=100 mL, reaksiyon süresi=30 dak.ve vakum evaporasyon: 30°C).....	90

Şekil	Sayfa
Şekil 9.15.	Referans amonyak boranın ^{11}B NMR pikleri 90
Şekil 9.16.	25°C 'de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 60°C 'de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin ^{11}B NMR pikleri 91
Şekil 9.17.	40°C 'de, NaBH_4 :1,261 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,405 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 30°C 'de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin ^{11}B NMR pikleri 92
Şekil 9.18.	40°C 'de, NaBH_4 :1,261 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,405 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=3 saat ve 30°C 'de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi ve dietil eter ile yeniden kristallendirme işlemi sonucunda elde edilen numunenin ^{11}B NMR pikleri 93
Şekil 9.19.	25°C sentez sıcaklığında ve farklı reaksiyon sürelerinde üretilen AB'lerin katalitik dehidrojenasyon deneyleri 94
Şekil 9.20.	40°C sentez sıcaklığında ve farklı reaktif mol oranlarında üretilen AB'lerin katalitik dehidrojenasyon deneyleri 95
Şekil 9.21.	50°C sentez sıcaklığında üretilen AB'lerin katalitik dehidrojenasyon deneyleri 96
Şekil 9.22.	40°C 'de, $C_0=0,5$ olduğu deney koşullarında ve $(m+n)=1$ olduğu durumda $\ln(1-X_A) - t$ grafiği (Eş. 9.7'e göre)..... 100
Şekil 9.23.	$\ln k - 1/T$ grafiği 104
Şekil 9.24.	DADB ve AB oluşum mekanizmaları..... 109
Şekil 9.25.	Geliştirilen yöntemde (III. Metod) AB üretim döngüsü 112
Şekil 9.26.	Hidrojen basıncının trifenilfosfin-boran sentezine olan etkisi (25°C)..... 115
Şekil 9.27.	Trifenilfosfin-boran sentezi için deneysel olarak gözlenen (actual) ve modelden hesaplanan (predicted) verim değerleri 120
Şekil 9.28.	Trifenilfosfin-boran sentezi deneylerinin optimizasyon grafiği ($\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,3$) 120
Şekil 9.29.	Trifenilfosfin-boran sentezinde ürün verimine sıcaklığın etkisi 121
Şekil 9.30.	Trifenilfosfin-boran sentezinde ürün verimine katalizör miktarının etkisi (20°C) 123

Şekil	Sayfa
Şekil 9.31. Trifenilfosfin-boran sentezine sıcaklık ve $B(OCH_3)_3/NaH$ etkisi ($AlCl_3/NaH=0,3$)	123
Şekil 9.32. Trifenilfosfin-boran sentezine sıcaklık ve $B(OCH_3)_3/NaH$ etkisi ($AlCl_3/NaH=0,15$)	124
Şekil 9.33. Trifenilfosfin-boran sentezine sıcaklık ve $B(OCH_3)_3/NaH$ etkisi ($AlCl_3/NaH=0$)	124
Şekil 9.34. Trifenilfosfin-boran sentezine THF miktarının etkisi ($20^\circ C$, $B(OCH_3)_3/NaH=0,2$, $AlCl_3/NaH=0,3$)	126
Şekil 9.35. Trifenilfosfin-boran ve trifenilfosfin'in FTIR spektrumları.....	127
Şekil 9.36. %97'lik trifenilfosfin-boran karışımı için FTIR spektrumundan seçilen kalibrasyon pikleri.....	128
Şekil 9.37. Deneysel olarak üretilen trifenilfosfin-boran FTIR piki ($20^\circ C$, $B(OCH_3)_3/NaH=0,2$, $AlCl_3/NaH=0,3$)	129
Şekil 9.38. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek yan ürünlerin FTIR spektrumları.....	130
Şekil 9.39. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek yan ürünlerin XRD spektrumları.....	131
Şekil 9.40. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{11}B NMR spektrumları ($B(OCH_3)_3/NaH=2,8$ ve $AlCl_3/NaH=0$).....	132
Şekil 9.41. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{11}B NMR spektrumları ($B(OCH_3)_3/NaH=0,8$ ve $AlCl_3/NaH=0,15$).....	132
Şekil 9.42. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{31}P NMR spektrumları ($B(OCH_3)_3/NaH=2,8$ ve $AlCl_3/NaH=0$).....	134
Şekil 9.43. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{31}P NMR spektrumları ($B(OCH_3)_3/NaH=0,8$ ve $AlCl_3/NaH=0,15$).....	134
Şekil 9.44. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{31}P NMR spektrumları ($B(OCH_3)_3/NaH=0,2$ ve $AlCl_3/NaH=0,3$).....	134
Şekil 9.45. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumları ($B(OCH_3)_3/NaH=2,8$ ve $AlCl_3/NaH=0$).....	135
Şekil 9.46. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumları ($B(OCH_3)_3/NaH=0,8$ ve $AlCl_3/NaH=0,15$).....	135

Şekil	Sayfa
Şekil 9.47. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,2$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,3$).....	135
Şekil 9.48. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^1H NMR spektrumları $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=2,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0$)	136
Şekil 9.49. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^1H NMR spektrumları $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,15$)	137
Şekil 9.50. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^1H NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,2$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,3$).....	137
Şekil 9.51. Sıcaklığın AB üretim verimi üzerine etkisi (THF:75 mL, 5 bar NH_3).....	138
Şekil 9.52. Çözücünün AB üretim verimi üzerine etkisi (60°C, 5 bar NH_3).....	139
Şekil 9.53. Amonyak basıncının AB üretim verimi üzerine etkisi (60°C, 75 mL THF).....	140
Şekil 9.54. Trifenilfosfin-borandan AB sentezinin FTIR spektrumu	141
Şekil 9.55. Trifenilfosfin-borandan AB sentezinin XRD spektrumu	141
Şekil 9.56. Trifenilfosfin-borandan AB sentezinin ^{11}B NMR spektrumu a. [25 mL THF,60°C, 5 bar NH_3], b. [75 mL THF,40°C, 5 bar NH_3], c. [75 mL THF,60°C, 1,5 bar NH_3].....	142
Şekil 9.57. Trifenilfosfin-borandan üretilen AB'lerin katalitik dehidrojenasyon deney grafikleri	147

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 8.1. Katalitik hidroliz dehidrojenasyon deney düzeneğinin fotoğrafı	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
a	Diferansiyel denk. kısmi integrasyon ile çözümünden gelen katsayı
b	Diferansiyel denk. kısmi integrasyon ile çözümünden gelen katsayı
C_A	NaBH ₄ derişim değeri, mol.(cm ³) ⁻¹
C_B	(NH ₄) ₂ SO ₄ derişim değeri, mol.(cm ³) ⁻¹
Co	Başlangıç molar derişimlerinin oranı, $\left[\left(\frac{C_{Bo}}{C_{Ao}}\right)\right]$
k	Reaksiyon hız sabiti, h ⁻¹
m	[(NH ₄) ₂ SO ₄]’e bağlı reaksiyon mertebesi
n	[NaBH ₄]’e bağlı reaksiyon mertebesi
R	İdeal gaz sabiti, 8,314, J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Sıcaklık, °C veya K
x_A	Dönüşüm oranı
λ	X-ışını dalga boyu, Å
θ	Kırınım açısı

Kısaltmalar	Açıklama
AB	Amonyak Boran
AaDB	Amonyak Diboran
DADB	Diamonyak Diboran
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PEMFC	Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleri
PSSS-co-MA	poly (4-stiren sülfonik asit-co-maleik asit)
PVP	poly (N-vinil-2-pirolidon)

Kısaltmalar	Açıklama
PPh₃	Trifenilfosfin
PPh₃:BH₃	Trifenilfosfin-boran
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopi
THF	Tetrahidrofuran
TMB	Trimetil borat
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde, tüm dünyada alternatif enerji kaynaklarından enerji elde etmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, fosil kaynaklara göre oldukça az olmasına karşın, kullanım alanlarının yaygınlaşmaması, sınırlı kullanılabilirliklerinden ve teknolojilerinin tam olarak gelişmemiş olması gibi nedenlerle, enerji arzı açısından bazı kısıtlamalara sahiptirler. Yenilenebilir kaynaklardaki bu kısıtlamaların ise tüm alanlarda hidrojen enerji sistemleri kullanılarak çözülebileceği düşünülmektedir. Hidrojen fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi su, biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından da temiz bir şekilde elde edilebilmektedir.

Hidrojen başlıca içten yanmalı motorlar ve yakıt hücrelerinde yakıt olarak ve amonyak, metanol üretimi gibi pek çok inorganik ve organik proseslerde hammadde olarak kullanılmaktadır. Hidrojenin çevre dostu olması ve geleneksel yakıtlara göre avantajlarının bulunması, yakın gelecekte en gözde enerji kaynağı olarak öngörülmesine neden olmaktadır. Fakat hidrojen enerjisi üzerindeki en önemli sorunların başında hidrojen depolama teknikleri gelmektedir. Bu konuda yoğun çalışmalar yapılmakta ve hidrojen depolama için en uygun malzeme ve teknikler aranmaktadır.

Hidrojenin gaz, sıvı veya katı fazda fiziksel ve kimyasal olarak iki yöntemle depolandığı bilinmektedir. Kimyasal hidrojen depolama genellikle yapılarında H_2 içeren inorganik veya organik kimyasal maddelerden (NH_3 , alkoller, metal hidrürler, alanatlar vb gibi) hidrojeninin uygun yöntem ve prosesler yardımıyla alınması esasına dayanır. Kimyasal hidrojen depolama materyalleri, yüksek hidrojen içeriğine sahip olmalarından dolayı yakıt hücreleri için potansiyel hidrojen kaynağı olarak görülmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda amonyak boranı da içeren N-B-H kompleks bileşiklerin (özellikle amin boranlar) hidrojen için çok iyi bir depo olduğu görülmüştür. Amonyak boran kompleksi hidrojen depolama kapasitesi ile amin boran kompleksleri içerisinde en yüksek kapasite ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Öte yandan amonyak boran oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta beyaz kristal yapılı, katı formda, su ve hava ortamında kararlı bir bileşiktir.

Amonyak boran (NH_3BH_3 , AB) yapısında ağırlıkça % 19,6 oranında hidrojen bulundurmaktadır. Bu da şu anda pahalı fiyatına rağmen yakıt hücreleri için etkin bir

hidrojen depo kaynağı olduğunu göstermektedir. Ayrıca AB toksik özellik taşımayan, çevre dostu, hidrojen kaybı olmadan güvenli bir şekilde taşınabilen bir kimyasal hidrojen depolama maddesidir. Özellikle proton değişim membranlı yakıt pillerinde ve şarj edilebilir bataryalarda kullanılabilecek taşınabilir katı mükemmel bir hidrojen kaynağı olarak öngörülmektedir. Örneğin otomobillerde, cep telefonlarında, ısınma amaçlı cihazlarda, diz üstü bilgisayarlarda, askeri amaçlı taşınabilir cihazlarda vb. doğrudan ve/veya dolaylı olarak kullanılabilecek adaylardan biri olarak görülmektedir. AB aynı zamanda sentetik organik kimya uygulamalarında önemli bir kimyasaldır.

Özellikle hidrojen üretiminde ve yakıt hücrelerinde amonyak boranın yaygın olarak kullanımını arttırabilmek için uygun ve daha ekonomik yöntemlerle AB üretimi şarttır. Bu kapsamda amonyak boranı da içine alan bor bazlı yüksek hidrojen içeriğine sahip bileşiklerin sentezi ve yeni üretim proseslerinin geliştirilmesi çalışmaları önem kazanmaktadır.

Dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahip olan Türkiye bor rezervlerinin kalitesi ve miktarı ile dünyanın en önde gelen ülkesidir. Türkiye'de zengin bor yataklarının yaygın olarak kullanılabilmesi ve yeni enerji sistemlerinin değerlendirilmesine olanak sağlanması için, ülkemizde de amonyak boran gibi teknolojik pahalı kimyasalların üretilmesi önemlidir. Bor rezervlerimizden uygun olan bor kaynağının kullanımıyla, amonyak boran üretimi ve ülkemizde gelişmekte olan alternatif hidrojen depolama veya üretim teknolojisinde kullanılması bu çalışmanın temel amaçlarından birini oluşturmaktadır. Böylece, bor cevherlerinin yeni enerji sistemlerinin geliştirilmesinde de kullanımı için olanak sağlanacaktır.

Amonyak boran ilk olarak 1950'li yıllarda amonyağın diboran gazı ile olan reaksiyonunda yan ürün olarak açığa çıkmıştır. Günümüzde ise yüksek hidrojen depolama özelliği ve yakıt hücreleri için umut verici olması nedeniyle sentezi üzerine çalışmalar yeniden hız kazanmıştır. Amonyak boranın verimini arttırmak ve üretim yöntemini basitleştirmek için alternatif üretim yolları aranmaktadır.

Birkaç üretim yöntemlerine sahip olan amonyak boranın özellikle enerji ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engel üretim maliyetidir. Amonyak boran üretim maliyeti, sentezinde kullanılan reaktif materyallerin fiyatlarıyla doğru

orantılıdır. AB maliyeti, üretiminde hammadde olarak kullanılan NaBH_4 , LiBH_4 , NH_4BH_4 veya LiAlH_4 gibi metal bor hidrürlerin veya boran komplekslerinin yaklaşık iki katıdır. Boran komplekslerinin oluşum reaksiyonunda da metal hidrür bileşikler kullanıldığı için, AB üretim yöntemlerindeki temel hammadde metal hidrür bileşiklerine dayanmaktadır. Kendileri de hidrojen depolama malzemesi olan metal hidrürlerin, başka bir hidrojen depolama malzemesi olan AB sentezinde kullanılması AB'yi hidrojen depolama malzemesi olarak kullanmada engel teşkil etmektedir.

Amonyak boranın, etkin ve daha düşük maliyetli bir üretim prosesi ile üretilmesi halinde hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabilirliği artacak ve hidrojen ekonomisine katkı sağlayacaktır. Bu çalışmanın önemli amaçlarından biri pahalı olan bor bileşiklerini kullanmak yerine, daha ucuz bor bileşikleri (B_2O_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, BX_3 (X: Cl, F, I, Br) gibi) ile metal hidrürleri (NaH , LiH , MgH_2 gibi) kullanarak boran komplekslerinin ve amonyak boran sentezinin gerçekleştirilmesidir. Böylece ülkemizde bulunan bor kaynakları önemli bir kimyasal bileşik olan amonyak boranın üretiminde kullanılacaktır. Ayrıca hâlihazırda var olan üretim proseslerine alternatif olacak daha ekonomik bir metodun geliştirilerek literatüre katkı sağlaması bu çalışmanın diğer hedefini oluşturmaktadır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların ilk aşamasında, amonyak boran metal hidrür bileşiği kullanarak (NaBH_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) elde edilmiştir. Literatürde yer alan bu metoda göre sentezlenen AB bileşiğin, karakterizasyonu, dehidrojenasyonu ve kinetik hız ifadesi bulunmuştur. Bu çalışmaların bulguları, AB sentezi konusunda literatürde yer almayan bir metodu geliştirmemize ışık tutmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasını ise, literatürde yer almayan bir metodun geliştirilmesine yönelik ön deneyler ve geliştirilen metodun deneyleri oluşturmaktadır. Geliştirilen metotta AB'nin üretimi boran komplekslerine dayanmaktadır. Bu metotta amonyak boran üretiminde daha önce hiç kullanılmamış trifenilfosfin-boran bileşiği kullanılmıştır. Geliştirilen metot iki basamaktan oluşturulmuştur. İlk basamakta trifenilfosfin-boran bileşiğinin üretimi ikinci basamakta ise birinci aşamada elde edilen trifenilfosfin-borandan amonyak boran üretimi gerçekleştirilmiştir.

2. HİDROJEN DEPOLAMA VE YÖNTEMLERİ

Hidrojen dünya çapında temiz enerji kaynağı olarak kabul edilmiştir. Portatif elektronik aletlerde ve araçlarda hidrojen yakıt hücrelerinin kullanımı hafif hidrojen depolamayı veya yerleşik hidrojen üretimini gerektirmektedir [1]. Hidrojen fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekilde depolanabilmektedir.

Kimyasal ve fiziksel depolama teknikleri üzerine yapılan araştırmalar dört yöntem üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu yöntemler:

- (1) Basit metal hidrürler şeklinde depolama. Örneğin MgH_2 gibi.
- (2) Karbon nano tüpler de dahil olmak üzere karbon maddesinde depolama.
- (3) Kompleks metal hidrürlerde depolama. Örneğin $NaAlH_4$.
- (4) Kimyasal hidrojen depolama. Örneğin NH_xBH_x , $x=1-4$.

2.1. Fiziksel Hidrojen Depolama

Fiziksel hidrojen depolama, hidrojenin sıkıştırılmış gaz halinde veya sıvı halinde depolanması içermektedir. Hidrojen günümüzde daha çok gaz halinde basınçlı tanklarda ve tüplerde sıkıştırılmış olarak saklanmaktadır. Fakat düşük yoğunluklu olduğundan çok yer kaplamaktadır. Tank malzemelerinin hafiflik ve güvenlik açılarından geliştirilmesine yönelik araştırmaların artan biçimde devam ettiği bilinmektedir.

Sıvı hidrojen daha az yer kaplaması nedeni ile özellikle uzay araçlarında kullanılabilecek kriyojenik tankların geliştirilmesine yönelik araştırmalarda hala yürütülmektedir. Fakat hidrojenin sıvılaştırılması için çok yüksek enerji (sıvılaştırılan hidrojenin enerji değerinin 1/3'ü kadar) gerektiği için henüz yaygın kullanım alanı bulmamıştır.

2.2. Kimyasal Hidrojen Depolama

Yapısında H içeren organik veya inorganik kimyasal maddelerden uygun bir yöntemle hidrojenini kolaylıkla salabilen ve genellikle tekrar geri kazanılabilen malzemeler kimyasal

hidrojen depolamada kullanılmaktadır. Hidrojenin kimyasal depolandığı ve endüstride kullanım alanı bulan bazı bileşikler Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Kimyasal hidrojen depolayıcı bazı bileşikler

Formül	% H ₂ miktarı, (w/w)	Formül	% H ₂ miktarı, (w/w)
CH ₄	25,0	CH ₃ OH	12,5
H ₃ BNH ₃	19,6	H ₂ O	11,2
LiBH ₄	18,3	LiAlH ₄	10,6
(CH ₃) ₄ NBH ₄	18,0	NaBH ₄	10,6
NH ₃	17,7	AlH ₃	10,0
Al(BH ₄) ₃	16,8	MgH ₂	7,6
Mg(BH ₄) ₂	14,8	NaAlH ₄	7,4
LiH	12,6		

Kimyasal hidrojen depolama materyalleri, yüksek hidrojen içeriğine sahip olmalarından dolayı yakıt hücreleri için potansiyel hidrojen kaynağı olarak görülmektedir. Hidrojen depolama materyalleri literatürde yoğun olarak metal hidrojen, azot ve bor bazlı kaynaklar üzerine yoğunlaşmaktadır [1].

2.2.1. Azot bazlı kimyasal hidrojen depolama malzemeleri

Metal-N-H sistemleri, amonyak ve hidrazin gibi azot bazlı kimyasal hidrojen depolama malzemeleri yüksek hidrojen içeriğine sahip olmalarından dolayı hidrojen depolama için potansiyel maddeleri oluşturmaktadırlar.

Metal-N-H sistemleri

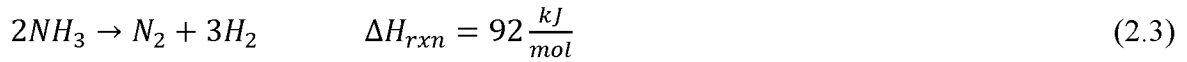
Bunlara örnek olarak, Li-N-H hidrojen depolama sistemlerinden olan lityum amid (LiNH₂) verilebilmektedir. Kütlece % 6,5 hidrojenin tersinir olarak desorplandığı ve 255 °C’de absorplandığı (Eş. 2.1 ve 2.2) aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmiştir.



Metal-N-H sistemleri yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahip olmalarına karşın nispeten yüksek sıcaklıklarda (150-350°C) H₂ saldıkları için pratik uygulamalarda daha düşük sıcaklıklarda çalışılan sistemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Ayrıca metal-N-H sistemlerinde yan ürün olarak açığa çıkan amonyak gibi gazların PEM gibi yakıt hücrelerinde elektrot katalizörlerini zehirlemesinden dolayı miktarının azaltılması veya tamamen yok edilmesi gerekmektedir [1].

Amonyak

Amonyak (NH₃) kütlece % 17,7 oranında hidrojen içermektedir ve aşağıdaki reaksiyona göre (Eş. 2.3) H₂ açığa çıkarmaktadır.



Bu reaksiyon endotermik olup, etkin hidrojen üretimi için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. NH₃'den hidrojen üretiminde diğer bir yol ise metal hidrürlerle birlikte kullanımıdır. LiH ve NH₃'den kütlece % 8,1'lik hidrojen oda sıcaklığında ve 0,5 MPa basınç altında Eş. 2.4'e göre üretilmektedir.



Bu reaksiyonda tersinirdir ve 0,5 MPa'lık hidrojen akışı altında ve 300 °C'de LiNH₂ kütlece %8,1'lik hidrojen depolayabilmektedir [1].

Hidrazin

Hidrazin kütlece % 12,6 oranında hidrojen içermektedir. Su ya da inert gaz içerisindeki seyreltik hidrazin stabil iken, hidrazinin ayrışma reaksiyonu katalizör ortamında kontrol edilebilmektedir. Ayrışma reaksiyonu 250 °C'de Eş. 2.5 göre olmaktadır.



Bir sonraki aşama ise amonyaktan hidrojen üretim reaksiyonunun (Eş. 2.3) devreye girmesidir. Ayrıca uygun katalizör kullanılarak hidrazinden oda sıcaklığında hidrojen, azot ve yan ürün olan NH_3 üretimi konusunda da araştırmalar devam etmektedir [1].

2.2.2. Bor bazlı kimyasal hidrojen depolama malzemeleri

Bor bazlı kimyasal hidrojen depolama malzemeleri, bor hidrürler (LiBH_4 , NaBH_4 vb. gibi) ve amonyak boran (NH_3BH_3) gibi yüksek hidrojen kapasitelerinden dolayı oldukça umut verici bileşiklerdir. Bu tip hidrojen depolama malzemelerinin pratik uygulamalarında kinetik ve/veya termodinamik limitlerden dolayı problemler hala tamamen aşılamamıştır. Dehidrojenasyon, hidrojenasyon sıcaklığını düşürmek ve reaksiyon hızını arttırmak için birçok yaklaşım mevcuttur [1].

Bor hidrürler

Bor hidrürler arasından, LiBH_4 ve NaBH_4 en çok ilgi çeken hidrojen depolama malzemeleridir. LiBH_4 'ün hidrojen içeriği kütlece %18,3'e ulaşmaktadır. NaBH_4 'in hidrojen içeriği ise kütlece % 10,6'dır. LiBH_4 , 10 atm basınçta ve 680°C 'de sahip olduğu 4 hidrojen atomundan 3'ünü ayrıştırmaktadır. Ayrıca dehidrojenasyon reaksiyonu tersinir bir reaksiyon olup termodinamik denge ile sınırlıdır.

LiBH_4 ile karşılaştırıldığında NaBH_4 hidrojen üretiminde daha güvenli ve daha az maliyetli olmasından dolayı çalışmalarda daha çok tercih edilmektedir. NaBH_4 'ün hidrolizi tersinir bir reaksiyon olmayıp borat yan ürünü üretilmektedir. NaBH_4 kendiliğinden su ile reaksiyona girerken, alkali çözeltiler kullanılarak ani hidroliz azaltılabilmektedir. Bu çözelti uygun bir katalizör ortamında ve oda sıcaklığında Eş. 2.6'ya göre etkin bir şekilde hidrojenini bırakabilmektedir.

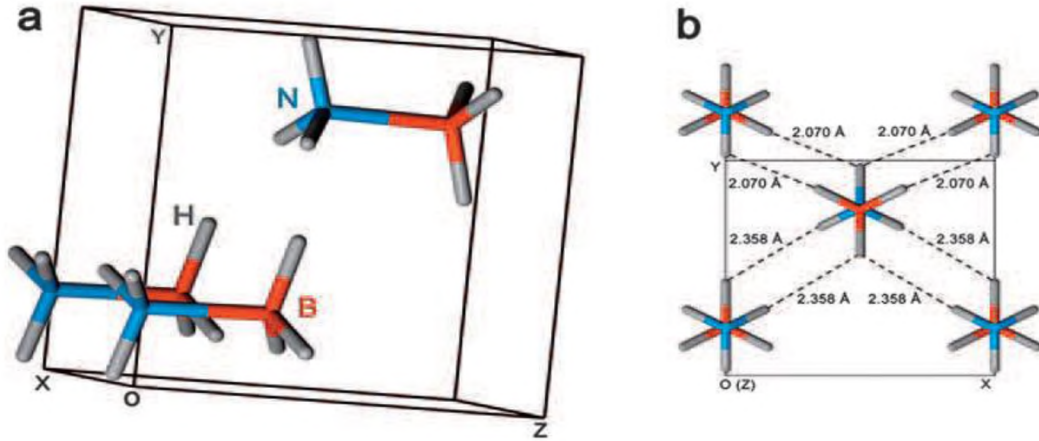


Bu sisteminde etkin olması için atık olarak açığa çıkan borat maddesinin geri NaBH_4 'e kazanımının sağlanması gerekmektedir [1].

Amonyak boran

Amonyak boran (NH_3BH_3) kütlege %19,6 yüksek hidrojen içeriğine, düşük moleküler ağırlığa ($30,7 \text{ g mol}^{-1}$) ve oda sıcaklığında kristal yapıya sahiptir (Şekil 2.1) [2]. Aynı molekül içerisinde protik N-H ve hidritik B-H hidrojene sahiptir. AB laboratuvar ölçekli çalışmalarda 2 farklı metoda göre sentezlenmektedir.

- Amonyum tuzları ile bor hidrürlerin tepkimeye girmesiyle yüksek verimle AB elde edilmektedir.
- Diboran ya da tetrahidrofuran-boran kompleksi ($\text{BH}_3\cdot\text{THF}$), dimetilsülfür boran kompleksi ($\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$) gibi boran kompleks bileşiklerinin amonyak gazı ile doğrudan tepkimeye girmesiyle elde edilebilmektedir.



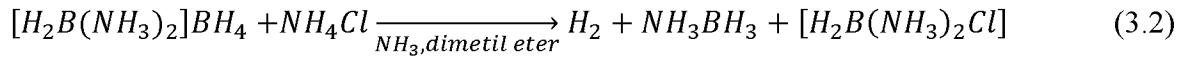
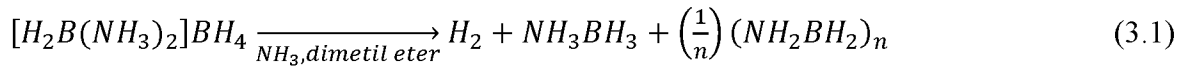
Şekil 2.1. AB'nin oda sıcaklığında kristal yapısı

AB'den hidrojen üretimi ise termoliz, hidroliz ve metanoliz olmak üzere başlıca üç yöntemle gerçekleştirilmektedir. AB'nin sentez metotları ve AB'den hidrojen üretim yöntemleri Bölüm 3 ve 4'de detaylı olarak ele alınmıştır.

3. AMONYAK BORAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

AB'i oluşturan temel elementler azot, hidrojen ve bor'dür. Bunlardan azot ve hidrojen hava ve su örneklerinde olduğu gibi doğada bol miktarlarda bulunmaktadır. Borun dünya üzerindeki bilinen rezervleri B_2O_3 baz alındığında 369 milyon tondur ve 807 milyon ton ise muhtemel bor rezervlerin olabileceği varsayılmaktadır. Tüm bu elementler doğada bol miktarda olmasına rağmen, ilk defa Shore ve ark. tarafından 1955 yılında monomerik bileşik AB'nin sentezi gerçekleştirilmiştir [2].

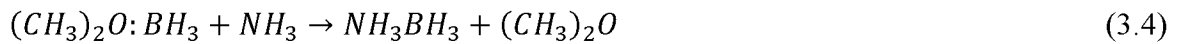
Amonyak boran uzun yıllar boyunca dihidridodiamin boron (III) bor hidrür'den amonyak ve dimetil eter ortamında Eş. 3.1 veya NH_4Cl ilavesi ile de Eş. 3.2'e göre üretilmekteydi. Fakat bu reaksiyonlara göre $(NH_2BH_2)_n$ ve $[H_2B(NH_3)_2Cl]$ yan ürünleri ile birlikte H_2 gazı da açığa çıkmaktadır [3].



Ayrıca Shore ve ark. 2 farklı yöntem üzerinde de durmuşlardır. Bunlardan birincisi, dietil eter çözeltisi içerisinde sodyum bor hidrür veya lityum bor hidrür gibi bileşiklerin amonyum tuzları ile reaksiyonuyla AB'yi ancak %50 verimle sentezleyebilmişlerdir (Eş. 3.3) [4].



Diğer bir çalışmalarında ise AB'yi, $-78^\circ C$ 'de dimetil etil çözeltisi içerisinde bulunan dimetil eter-boran ve fazla miktardaki amonyak ile (Eş. 3.4) %70 verimle elde edebilmişlerdir [4].



Mayer 1973 yılında yüksek saflıktaki AB sentezini daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirmiştir (50 °C ve 13 gün). Yapılan çalışmada polieter çözeltisi içerisinde düşük miktarlarda B_2H_6 ve $[H_2B(NH_3)_2]BH_4$ ile H_2 yan ürünü üretilmeden AB'nin elde edilebildiği gösterilmiştir [3].



Yapılan bu çalışmalarla birlikte AB kompleksinin maliyeti pratik uygulamalar için oldukça pahalıdır. Bugün bile Aldrich kataloğuna göre %90 saflıktaki 10 gr maddenin fiyatı 150 \$, %97 saflıktaki 10 gr maddenin fiyatı ise 325 \$'dır. Daha geniş uygulama alanlarında AB'nin kullanılması için etkin ve ekonomik bir sentez yönteminin bulunması oldukça önemlidir [2].

Genellikle amonyak boran; biri tuzlarla, diğeri doğrudan reaksiyon yoluyla olmak üzere iki yöntemle laboratuvar ortamında sentezlenebilmiştir. Amonyak boran; amonyum tuzları ve bor hidrürler kullanılarak organik bir çözücü (örneğin THF) içerisinde yüksek verimle elde edilmiştir. Doğrudan reaksiyonla çalışılabilir bir verimle NH_3BH_3 sentezlenmesinde ise $NH_{3(g)}$ gazının $BH_3:THF$, $BH_3:SMe_2$ kompleksleri veya diboran gazı ile reaksiyonu sonucunda gerçekleştirilmiştir. Tüm bu reaksiyonların özeti ve üretim verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 3.1'de verilmiştir [5].

Çizelge 3.1. AB sentez reaksiyonları ve AB üretim verimlerinin karşılaştırılması

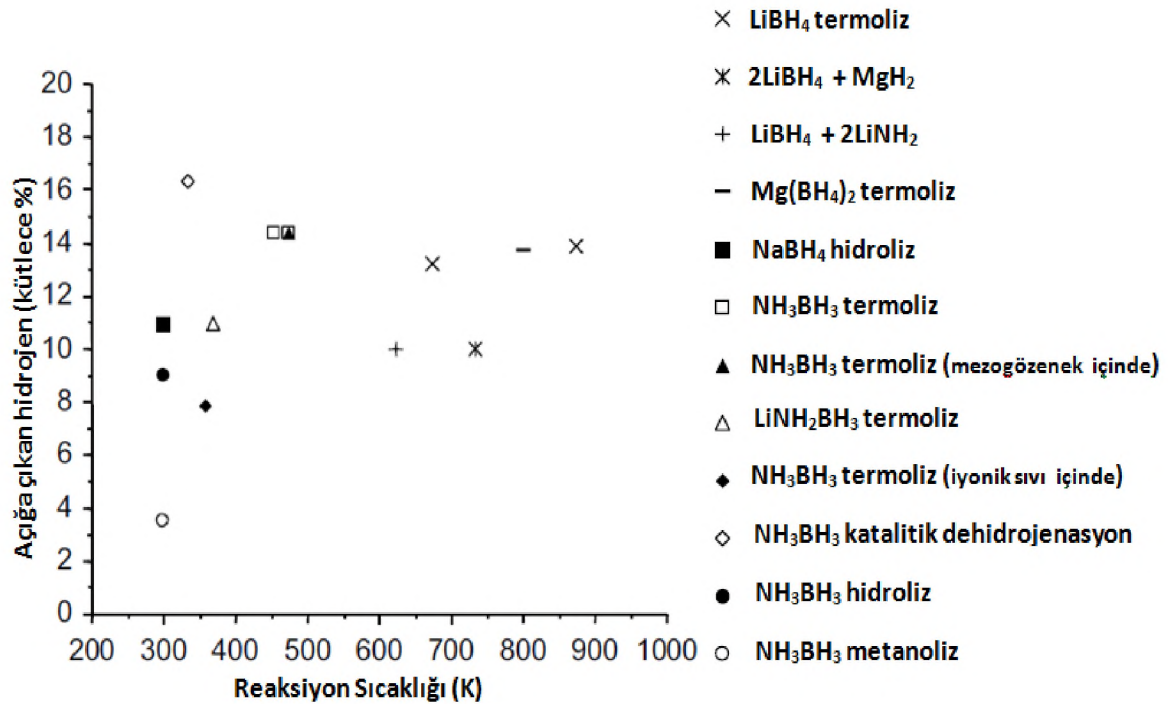
	Reaksiyon	Çözücü	Verim, %
1	$NH_4Cl + LiBH_4 \rightarrow NH_3.BH_3 + LiCl + H_2$	THF, az miktarda	45
	$(NH_4)_2SO_4 + 2LiBH_4 \rightarrow 2NH_3.BH_3 + Li_2SO_4 + 2H_2$	NH ₃	45
2	$NH_4HCO_2 + NaBH_4 \rightarrow NH_3.BH_3 + NaHCO_2 + 2H_2$	THF yada dioksan	95
	$(NH_4)_2SO_4 + 2NaBH_4 \rightarrow 2NH_3.BH_3 + Na_2SO_4 + 2H_2$	Et ₂ O	96
3	$NH_4Cl + NaBH_4 \rightarrow NH_4BH_4 + NaCl$	Susuz NH ₃ /THF NH ₃ /THF	99
	$\rightarrow NH_3.BH_3 + NaCl + H_2$		99
	$NH_4F + LiBH_4 \rightarrow NH_3.BH_3 + LiF + H_2$		
4	$(NH_4)_2CO_3 + 2NaBH_4 \rightarrow 2NH_3.BH_3 + Na_2CO_2 + 2H_2$	THF	60-80
5	$BH_3:THF + NH_3 \rightarrow NH_3.BH_3$	THF, fazla miktarda amonyak	50
6	$B_2H_6 + 2NH_3 \rightarrow 2NH_3.BH_3$	Et ₂ O	45
7	$BH_3:SMe_2 + NH_3 \rightarrow NH_3.BH_3 + SMe_2$	Et ₂ O	86
8	$[H_2B(NH_3)_2]BH_4 \rightarrow NH_3BH_3$	Diglyme, az miktarda B ₂ H ₆	80-91

Çizelge 3.1'deki reaksiyonlara göre üretilen AB'lerin karakterizasyonunda bazı spektroskopik teknikler ve analiz yöntemleri kullanılmıştır.

4. AMONYAK BORANDAN HİDROJEN ÜRETİMİ

4.1. Borlu Bileşiklerin Hidrojen Üretim ve Depolama Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Kimyasal hidrojen depolayıcı bor bazlı malzemeler ve AB'nin hidrojen salma kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi üzerine literatürden alınan veriler Şekil 4.1'de grafiğe geçirilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi katalitik dehidrojenasyon sıcaklığı 300 K civarında olan AB hidrojen depolama kapasitesi açısından diğer borlu bileşiklerinden daha önde gözükmemektedir. Dehidrasyon sıcaklığı LiBH_4 sistemlerinde yüksekken ($> 700 \text{ K}$), NaBH_4 hidrolizi, NH_3BH_3 termolizi ve hidrolizinde bu değer daha düşüktür ($< 500 \text{ K}$) [1].



Şekil 4.1. Hidrojen üretim yöntemi ve depolama malzemelerinin karşılaştırılması

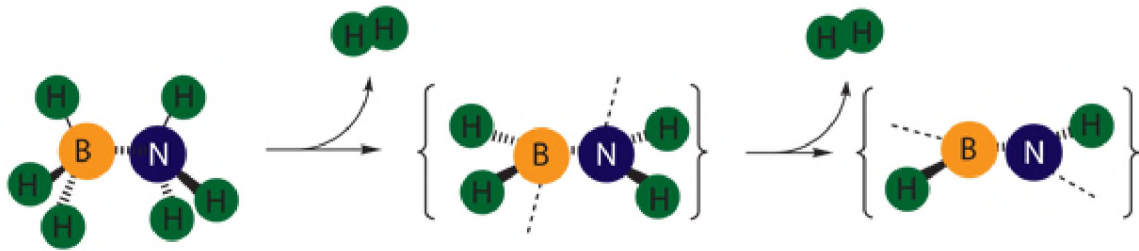
AB ve pek çok borlu bileşiklerden hidrojen üretiminde genellikle termoliz ve hidroliz yöntemleri kullanılmaktadır. Bunların yanında geliştirilen hidrotermoliz, alkoliz vb. gibi diğer metotlarda bulunmaktadır.

4.2. AB'nin Termolizi

Maddelerin sıcaklıkla termal bozunma reaksiyonlarıyla yapılarındaki bileşenleri alma yöntemlerinden biri olan termoliz, AB ve bor hidrür bileşiklerinde de kullanılan yöntemlerdendir. AB'nin ilk termal bozunma basamağı ~ 100 °C'de başlamakta ve 107-117 °C sıcaklık aralığına kadar ulaşabilmektedir. Bu basamakta, AB erimekte ve stokiyometrik reaksiyonla 1 mol H_2 ve beraberinde polimerik aminoboran $(NH_2BH_2)_x$ meydana gelmektedir (Eş. 4.1).



İkinci bozunma basamağı, merkez sıcaklığı ~ 150 °C'de olmakla birlikte daha geniş bir sıcaklık aralığına (± 40 °C) dağılmakta ve $(NH_2BH_2)_x$ 'den diğer 1 mol H_2 daha oluşmaktadır. Böylece bu sıcaklığa kadar AB'nin termal ısıtılması ile toplam 2 mol H_2 ve polyiminoboran $(NHBH)_x$ açığa çıkmaktadır (Eş. 4.2).



Şekil 4.2. AB'nin termal bozunma reaksiyonunun şematik gösterimi

Benzenin inorganik eşdeğeri olan borazin, $c-(NHBH)_3$, bu 2. basamakta yan ürün olarak gaz formunda elde edilebilmektedir. Borazin yakıt hücrelerinde istenmeyen toksik bir maddedir.

AB içerisindeki tüm hidrojenin (3 mol H_2) açığa çıkması için 500 °C' nin üzerine çıkılması gerekmektedir. Bu sıcaklıkta, AB bor nitrür ve hidrojene ayrışır (Eş. 4.3.).



Son araştırmalara göre, AB'nin ilk termoliz basamağında $1,1 \pm 0,1$ mol H_2 , ilk ve ikinci basamakla birlikte $2,2 \pm 0,1$ mol H_2 açığa çıkabilmektedir. Bu düzeltmelerden sonra yukarıdaki Eş. 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilen reaksiyonlardan sırasıyla kütlece % 7,2, 14,4 ve 19,6 hidrojen verimi elde edilebilmektedir. Bu ise AB termolizinin araç uygulamaları için umut verici hale getirmektedir [6].

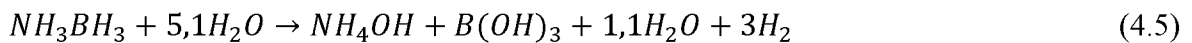
AB'nin termal ayrışmasından $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar 2,2 mol hidrojen elde edilebilmektedir. AB'nin termal bozunma sıcaklığı organik çözeltiler (asetonitril, diglim, glim, 2-metil tetrahidrofuran, piridin, tetrahidrofuran, vb. [2]) veya iyonik sıvılar (bmim Cl=1-butyl-3-methylimidazolium) içerisinde düşürülebildiği çalışmalara rastlanmıştır. Ayrıca AB'nin mezogözenekli silika, SBA-15, gibi nano malzemeler içerisine yüklenmesi de termal bozunma için faydalı diğer bir alternatiftir. $Ni_{0,88}Pt_{0,12}$ içi boş küresel katalizörü kullanılarak $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 2,2 mol H_2 AB'den elde edilebilmiştir. Metal hidrürler (LiH, NaH) ve AB'den elde edilen $LiNH_2BH_3$ gibi metal amidoboranlardan oldukça düşük emisyon değerlerinde borazın yan ürünü ile kütlece % 11 H_2 üretilebilmektedir. Özellikle $LiNH_2BH_3$ ve $NaNH_2BH_3$ $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında yan ürün olan borazın üretilmeden hidrojen ayrışabilmektedir [1].

4.3. AB'nin Hidrolizi

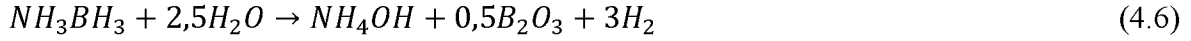
AB'den hidrojen üretimine alternatif olan diğer bir metot ise hidrolizdir. AB'nin sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir ($33,6\text{ g}/100\text{ mL}$). Ayrıca oda sıcaklığındaki sulu çözeltisi kararlıdır ve bu açıdan sodyum bor hidrüre benzememektedir. Çevre sıcaklığında ve basıncında, katı asit veya metal katalizör ortamında AB'nin hidrolizi Eş. 4.4'te verilen reaksiyona göre olmaktadır.



Eş. 4.4 ekzotermiktir ve reaksiyona giren su ve AB baz alındığında hidrojen verimi kütlece % 9,1 olmaktadır. AB ve başlangıçtaki tüm su miktarı (33,6:100 kütlece çözünürlük limiti) baz alındığında maksimum H_2 verimi kütlece % 4,9'dur (Eş. 4.5).



Bununla birlikte ürün çözeltisindeki suyun yeniden sisteme verilmesi ile Eş. 4.6'a göre kütlece % 8,0'lik bir H₂ verimi sağlanmaktadır.



Bu reaksiyonda amonyak oluşumundan kaçınmak için ise borik asitin bozunduğu, amonyum hidroksitin ise bozunmadığı esas alınmaktadır. Denklemin sol tarafındaki 2,5 mol H₂O teorik olarak yakıt hücresinde ortaya çıkan ve geri kazanılan % 83,3 su miktarına eşittir. Hidrojen depolama malzemesi olan AB, sadece bu koşullar altında hidroliz edildiğinde hidrojen verimi kütlece %19,6 olmaktadır [6].

AB'nin asidik çözelti içerisindeki hidrolizi daha hızlı ilerlerken, nötral su ve alkol içerisinde daha kararlıdır. Hidrojen yakıtının kesikli kullanım problemini çözmek için, AB'nin hidrolizinde katı ve gaz asitleri önerilmektedir. Hidroliz hızlarını kontrol etmek için metal katalizörlerde kullanılabilir.

Bunlardan alkanların dehidrojenasyonunda kullanılan (POCOP)Ir(H)₂ (POCOP = [η^3 -1,3-(OP-*tert*-Bu₂)₂C₆H₃]) homojen katalizörü AB'nin hidrolizi reaksiyonunda denenmiş ve çevre sıcaklığında, % 0,5 mol katalizör ortamında 14 dakikada yaklaşık olarak 1 eqv. H₂ açığa çıkmıştır [2].

Çizelge 4.1 ve 4.2'de AB'nin hidrolizi için kullanılan çeşitli katalizörlerin performansları özetlenmiştir. Reaksiyon hızının metal katalizörlerin tipi ve bileşimlerine göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Eş. 4.4 için Pt bazlı katalizörlerin en yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon bittikten sonra elde edilen katalizörün TEM görüntüleri, Pt katalizör için reaksiyondan sonra da yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Pratik kullanımda, ucuz maliyetli soy olmayan metal katalizör tercih edilmektedir. Yine çizelgeden görüldüğü gibi soy olmayan metal (Ni ya da Co) katalizörler yüksek aktivite sergilemişler, AB çözeltisinden 55-70 dakika içerisinde hemen hemen stokiometrik miktarlarda hidrojen açığa çıkarmışlardır. Son zamanlarda amorf demir nanopartiküllerin oda sıcaklığında AB'den hidrojen üretiminde yüksek katalitik aktiviteye (8 dak. H₂/NH₃BH₃=3) sahip olduğu bulunmuştur [1,7].

Çizelge 4.1. Soy ve soy olmayan metal katalizörlerin AB'nin hidrolizi reaksiyonundaki performansları [1,7].

Katalizör	Metal/NH ₃ BH ₃ oranı (mol/mol)	Maksimum H ₂ /NH ₃ BH ₃ oranı ^b (mol/mol)	Reaksiyonun tamamlanması için gerekli süre (min)
2 wt.% Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0,018	3,0	3,0
2 wt.% Rh/ γ -Al ₂ O ₃		3,0	1,3
[Rh(1,5-COD)(μ -Cl)] ₂		2,6	15,0
2 wt.% Pd/ γ -Al ₂ O ₃		2,9	120,0
Pd siyahı		2,6	250,0
2 wt.% Pt/ γ -Al ₂ O ₃		3,0	0,8
2 wt.% Pt/C		3,0	1,5
2 wt.% Pt/SiO ₂		3,0	3,0
PtO ₂		3,0	8,0
Pt siyahı		3,0	12,0
2 wt.% Au/ γ -Al ₂ O ₃		1,9	610,0
10 wt.% Co/ γ -Al ₂ O ₃	0,018	2,9	70,0
10 wt.% Co/SiO ₂		2,9	70,0
10 wt.% Co/C		2,9	55,0
10 wt.% Ni/ γ -Al ₂ O ₃		2,9	65,0
10 wt.% Cu/ γ -Al ₂ O ₃		2,9	590,0
10 wt.% Fe/ γ -Al ₂ O ₃		— ^c	— ^c
Fe parçacıkları ^a	0,12	3,0	8,0
Ni tozu	0,025	— ^c	— ^c
Ni içi boş küre		0,6	120,0
Ni _{0,88} Pt _{0,12} içi boş küre	0,020	3,0	30,0

^a NH₃BH₃ ortamında NaBH₄'ün indirgenmesi ile sentezlenmiştir.

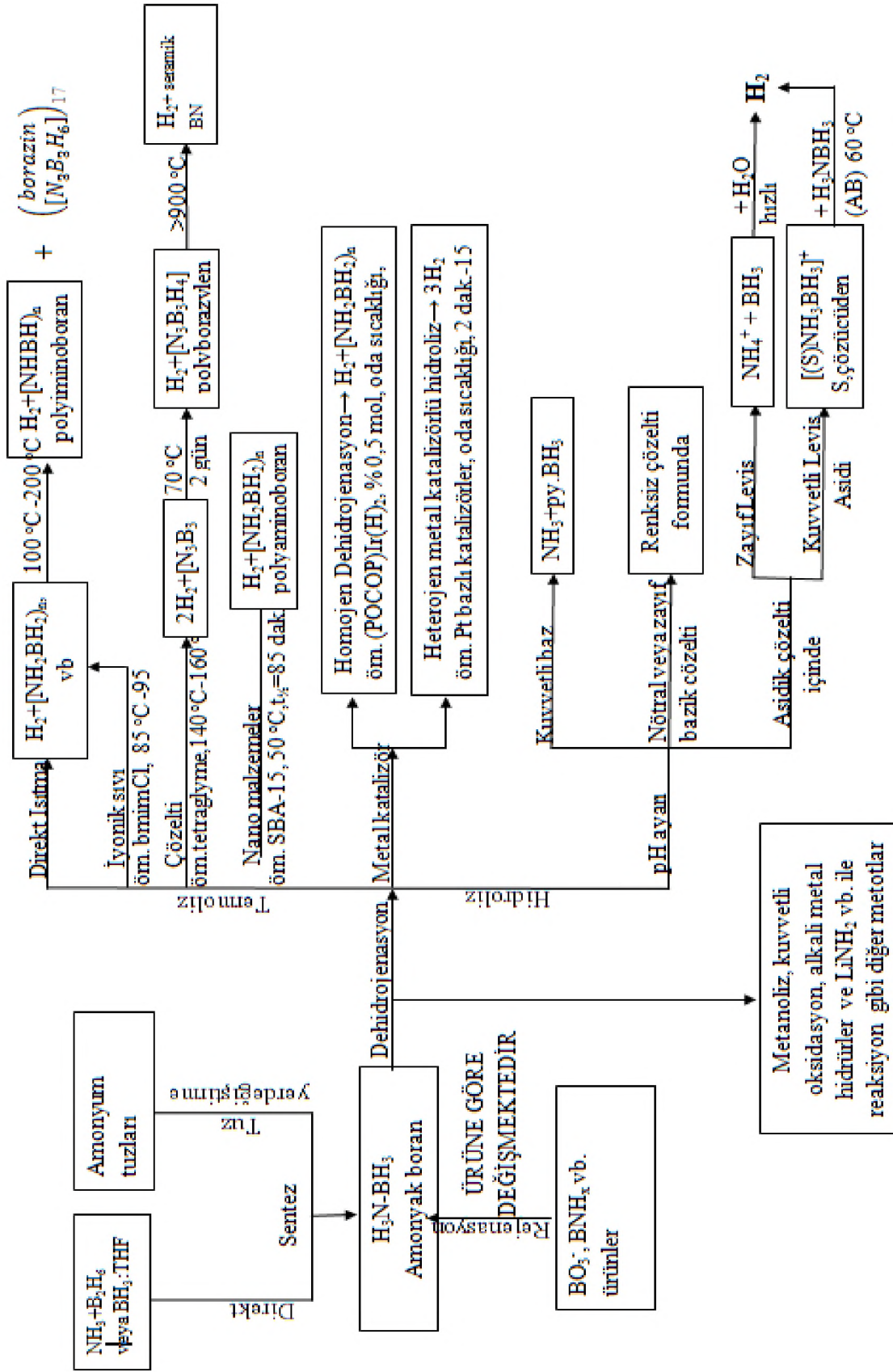
^b Reaksiyonun tamamlanması durumundaki H₂/NH₃BH₃ oranı

^c Reaksiyon yok

Çizelge 4.2. Soy metal olmayan katalizörlerin AB'nin hidrolizi reaksiyonundaki performanslarının birim kataliz başına dönüşüm hızı (TOF- turnover frequency) değerleri açısından karşılaştırılması [1,7]

Katalizör	Birim kataliz başına dönüşüm hızı ($\text{mol H}_2 \cdot \text{mol katalizör}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
Co(0) nanoparçacıklar	39,8
Co/PSSA-co-MA nano partikül kümeleri	25,7
Au@Co çekirdek kabuk	13,7
Fe _{1-x} Ni _x nano parçacıklar	10,9
Ni/PSSA-co-MA nano partikül kümeleri	10,1
Co-P (Electroplated)	10,0
Bimetalik Au-Ni	9,8
3.2 nm Ni/C	8,8
Ni/nişasta nano parçacıklar	6,6
AuCo alaşımı	6,0
Ni/PVP nano parçacıklar	4,5
İçi boş-Ni nano parçacıklar	4,3
Ni-SiO ₂ içi boş nano küre	3,5
Fe(0) nano parçacıklar	3,4
Intrazeolite Cobalt(0) nano partikül kümeleri	2,4
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	1,7
Co/ γ -Al ₂ O ₃	1,5
Ni/SiO ₂	0,5
NiCl ₂	0,40
Cu@Cu ₂ O	0,22

AB'nin sentezi ve AB'den hidrojen elde etme teknikleri için oluşturulan şematik gösterim Şekil 4.3'de özetlenmiştir.



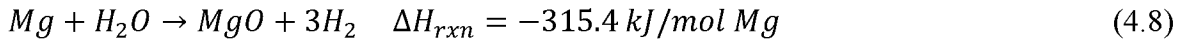
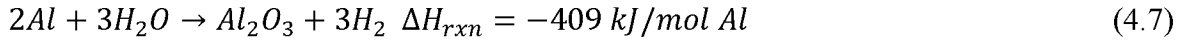
Şekil 4.3. AB sentezi ve AB'den hidrojen üretim teknikleri

4.4. Diğer Yöntemler

4.4.1. AB'nin hidrotermolizi

AB'nin hidroliz reaksiyonların çoğunda katalizör kullanılmaktadır. Hidroliz reaksiyonlarında katı asitler ve soy olmayan metaller tercih edilmesine rağmen, nano boyutta üretilen platin gibi öncelikli metal katalizörlerden en hızlı kinetik sonuçlar elde edilmiştir. Sulu reaksiyonda bunlara alternatif olarak, katalizör yerine termal enerji kullanılabilir (Hidrotermoliz).

Bu amaçla AB/Al/H₂O karışımının termal hidrolizi denenmiştir. Al partiküllerinin sedimentasyonuna engel olabilmek için su jelleştirilmiştir. Yapılan deneme sonucunda AB'nin termolizindeki ilk iki basamak (Eş. 4.1 ve 4.2) hafif ekzotermik, (ilk basamak için, $\Delta H_{rxn} = -21.7 \text{ kJ/mol}$) ve AB (-178 kJ/mol) ve BN'nin (-251 kJ/mol) oluşum entalpilerine dayalı olan toplam bozunma reaksiyonun da (Eş. 4.3) ekzotermik olduğu görülmüştür. ($\Delta H_{rxn} = -73 \text{ kJ/mol}$).



Oldukça ekzotermik reaksiyon olan Eş. 4.7 ve 4.8'e göre AB'ye az miktarlarda eklenen Mg veya Al ve suyun indirgenebilen karışım oluşturduğu sonucuna varılmıştır [6]. Eş. 4.7 ve 4.8'de açığa çıkan enerji AB'nin termolizi için kullanılmıştır.

4.4.2. AB'nin yüksek sıcaklıkta hidrolizi

Diğer metod ise basınç altında yüksek sıcaklığa çıkılarak hidroliz reaksiyonun gerçekleştirilmesidir. AB'nin belirli bozunması 100-170 °C'de olmaktadır. Sulu AB çözeltisinin bu sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekmektedir ve en büyük engel suyun kaynamasıdır. Yapılan bir çalışmada AB'nin hidrolizi argon gazı ile yüksek basınçta yapılmıştır. Su 8 atm'de 170 °C'de kaynadığı için, deneydeki minimum basınç ~11 atm'de tutulmuş basıncın reaksiyon üzerine etkisini görmek için 18 atm'e kadar çıkılmış

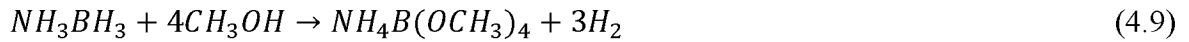
ayrıca AB'nin yüksek sıcaklıkta hidrolizinin reaksiyon mekanizmasını anlamak için, H₂O yerine D₂O kullanılarak isotropik deneyler de yapılmıştır [6].

4.4.3. AB'nin alkolizi

AB'den hidrojen üretiminde diğer bir seçenek ise alkoliz diye adlandırılan AB'nin alkol ile reaksiyona girmesidir. Bunların en yaygını ise AB'nin metanol ile reaksiyona girmesidir. Alkoliz hızlarını kontrol etmek için genellikle metal katalizörler denenmiştir [1].

AB'nin metanol ile olan reaksiyonu yakıt hücresi uygulamalarında iki önemli husus dikkate alındığında daha avantajlı görülmektedir.

- (i) Yüksek AB derişimlerinde bile amonyak oluşmaması
- (ii) Reaksiyon sonucu ürünlerden amonyum tetra metoksi boranın oluşması ve bunun Eş. 4.9 ile verilen reaksiyon ile hidroliz reaksiyonuna göre geri kazanımının daha kolay olmasıdır [8].



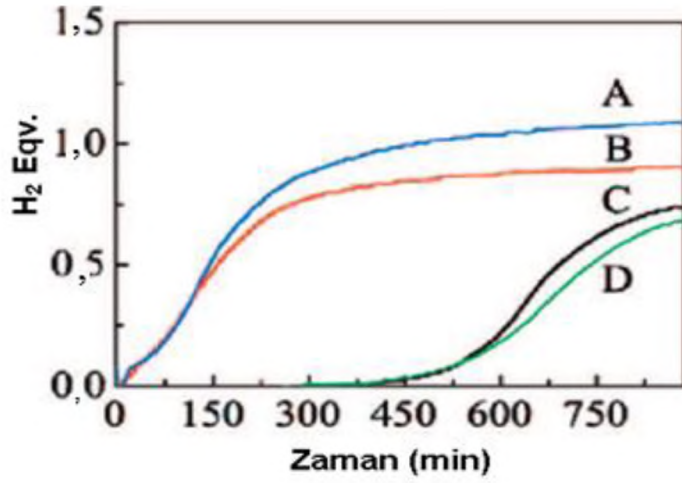
4.4.4. Katkı maddesi ile AB'den hidrojen üretimi

Amonyum nitrat gibi oksitleyici maddeler ile AB'den hidrojen üretmenin mümkün olduğu görülmüş ve daha sonra bu konuda yapılan kinetik çalışmalarda ise oksitleyici maddelerin bozunma kinetiğini çok fazla değiştirmediği, fakat TGA ölçümlerinden gaz fazındaki yan ürünlerin sayısının çok fazla olmasından, bu yöntemin yakıt hücresi uygulamaları için uygun olmadığı anlaşılmıştır [5].

Katı fazda ve sabit sıcaklıkta (75-90°C) amonyum klorür, sodyum bor hidrür veya DADB ([H₂B(NH₃)₂]BH₄ =diamonyak diboran) gibi bileşiklerle bozunma reaksiyonu incelenmiş, DADB ve amonyum klorürün hidrojen ayrıştırma zamanını düşürdüğü buna karşılık sodyum bor hidrürde düşük etki gösterdiğiği (Şekil 4.4) belirtilmiştir [5].

Lityum imit (Li₂NH) ve lityum nitrür (Li₃N) gibi bileşiklerde çözelti içindeki AB'den hidrojen üretiminde denenmiştir. Bu maddelerin THF ortamında, oda sıcaklığında hidrojen

açığa çıkmadığı (H_2 salınımı katı fazda oldukça yüksek olmasına rağmen), 45 °C’de ilk olarak NH_3 açığa çıkmakla birlikte kütlece %10 H_2 ayrışabildiği rapor edilmiştir [5].



Şekil 4.4. 80°C’de katı AB’den katkı maddelerin H_2 ayrışma zamanına etkisi A: NH_3BH_3/NH_4Cl (kütlece %5); B: $NH_3BH_3/DADB$ (kütlece %5); C: NH_3BH_3 ; D: $NH_3BH_3/NaBH_4$ (kütlece %5)

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI

AB sentez yöntemleri ve AB'den hidrojen açığa çıkarma yöntemleri ayrı ayrı ele alınmıştır.

5.1. AB'nin Dehidrojenasyonuna Yönelik Kaynak Araştırması

Literatürde AB ile ilgili çalışmaların çoğu AB'nin hidroliz reaksiyonu için katalizör geliştirmeye yöneliktir. Bu çalışmalarda öncelikle Pt ve Ru gibi pahalı soy metal katalizörler ile ilgi çalışmalara yoğunlaşılmıştır. Daha sonra maliyet açısından daha uygun olan geçiş metali katalizörleri, geçiş metalleri ve soy metal katalizörlerin birlikte kullanıldığı çalışmalara rastlanmıştır. Bu çalışmaların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Chandra ve ark. tarafından $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, C ve SiO_2 destekli Ru, Rh, Pd, Pt ve Au soy metal nanopartiküllerin AB'nin hidrolizi reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu katalizörler arasından Ru, Rh ve Pt hızlı reaksiyon ile stokiyometrik miktarda hidrojen üreterek yüksek aktivite sergilerlerken, Pd ve Au katalizörlerin daha az aktif olduğu görülmüştür. Destek malzemelerin etkisi ise $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Vulcan[®] karbon ve SiO_2 destekli Pt metali hidrojen üretimi reaksiyonunda denenmiş ve en küçük partikül boyutuna sahip Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörün en aktif olduğu belirtilmiştir. Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 23, 21 ve 21 kJ mol⁻¹ olarak verilmiştir. Ayrıca AB derişiminin hidrojen üretim hızı (mL H₂ min⁻¹) üzerine etkisi incelenmiş ve AB derişiminin artmasının hidrojen üretim hızında önemli bir değişime neden olmadığı gösterilmiştir [9].

Basu ve ark. yapmış olduğu çalışma ise yine soy metal olan karbon destekli rutenyum katalizörü ile seyreltik AB çözeltisinin hidrolizinden hidrojen üretimi üzerinedir. Bu katalizör kullanıldığında aktivasyon enerjisi 76±0,1 kJ mol⁻¹ ve adsorpsiyon enerjisi -42,3±0,33 kJ mol⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Hidrojen üretim hızı ise 25 °C'de 843 mL H₂ min⁻¹ (g katalizör)⁻¹ ve 55 °C'de 8327 mL H₂ min⁻¹ (g katalizör)⁻¹ olarak rapor etmişlerdir. AB'den hidrojen üretiminde karbon destekli rutenyum katalizörünün alümina destekli kobalt katalizöründen daha hızlı olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca AB hidrolizi ile

hidrojen üretim kinetik hızının, sodyum bor hidrür hidrolizine göre çok daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [10].

Farklı destek malzemesi ile hazırlanan diğer bir çalışma ise oda sıcaklığında AB'nin hidrolizi esnasında rutenyum(III) klorür ve potasyum tetrakloropalladat(II)'ın indirgenmesi ile suda çözünabilen poly (4-stiren sülfonik asit-co-maleik asit), PSSS-co-MA, rutenyum (0) ve paladyum(0) nano partikülleri hazırlanması üzerinedir. PSSS-co-MA, rutenyum (0) ve paladyum(0) nano partikülleri düşük sıcaklıklarda AB'nin hidrolizi ile hidrojen açığa çıkarma reaksiyonunda oldukça aktif olduğu gösterilmiştir. Aynı çalışmada farklı destek ve aktif madde içeren katalizörlerin aktivasyon enerjileri karşılaştırılmış ve Çizelge 5.1'de özetlenmiştir. PSSS-co-MA, rutenyum (0) ve paladyum(0) nano partiküllerinin diğer katalizörlere göre daha düşük aktivasyon enerjilerine sahip olduğu gösterilmiştir [11].

Çizelge 5.1. AB'nin hidrolizinde kullanılan katalizörlerin aktivasyon enerjileri [11].

Katalizör	Aktivasyon enerjisi (kJ mol ⁻¹)
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	21
Pd/PSSA-co-MA	44
Ru/PSSA-co-MA	54
Ni _{0,97} -Pt _{0,03}	57
Co/Al ₂ O ₃	62
Rh/Zeolit	67
Nikel	70
Ru/C	76

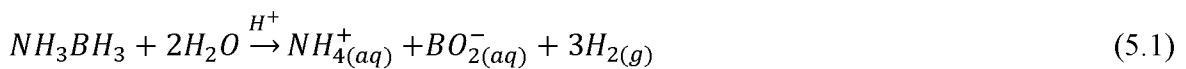
Erdoğan ve ark. tarafından ise 2,4±1,2 nm ortalama partikül büyüklüğüne sahip poly (N-vinil-2-pirolidon-PVP) rutenyum(0) nanopartikülleri AB'nin metanolizinde denenmiştir. PVP-rutenyum(0) nanopartikülü oda sıcaklığında, PVP ortamında ve AB'nin metanolizi esnasında rutenyum(III) klorürün indirgenmesi ile üretilmiştir. Bu çalışma sonucunda

PVP-rutenyum(0) nanopartikülünün AB'den metanoliz ile hidrojen üretiminde oldukça aktif ve kararlı olduğu belirtilmiştir [8].

Soy metal olmayan katalizörlere örnek olan bir çalışmada Metin ve ark. poly 4-stiren sülfonik asit-co-maleik asit (PSSA-co-MA), nikel (0) ve kobalt(0) nanopartiküllerinin aktivitelerini AB'nin hidrolizi reaksiyonunda denemişlerdir. Katalizörleri NaBH_4/AB sulu çözeltisi içerisinde nikel(II) klorür veya kobalt(II) klorürü indirgeyerek hazırlamışlardır. PSSA-Ni katalizörü için aktivasyon enerjisini 32 kJ mol^{-1} , PSSA-Co katalizörü için aktivasyon enerjisini 34 kJ mol^{-1} olarak rapor etmişlerdir. PSSA-Ni ve PSSA-Co katalizörlerinin AB'nin hidrolizi ile hidrojen açığa çıkarma reaksiyonunda oldukça aktif katalizör olduğu belirtilmiştir [7].

Yang ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmada ise kobalt-tungsten-bor-fosfor (Co-W-B-P/Ni) içeren gözenekli Ni destekli partiküller amonyak borandan hidroliz ile hidrojen üretimde katalizör olarak incelenmiştir. Ni destekli Co-B ve Co-W-B katalizörleri karşılaştırılmış ve sentezlenen Co-W-B-P/Ni katalizöründe daha yüksek hidrojen üretim hızı olduğu belirtilmiştir. Kinetik çalışmaların sonucunda AB'nin katalitik hidrolizi, katalizör ve AB derişimine göre birinci dereceden bulunmuştur. 30°C 'de kütlece % 0,5'lik AB derişimi ve katalizör kullanılarak hidrojen üretim hızı $4,0 \text{ L min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ bulunmuştur. Ayrıca katalizör için diğer soy metal-katalizörlere benzer olarak aktivasyon enerjisi $29,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak verilmiştir. Bu sonuçlar Co-W-B-P/Ni katalizörünün AB'den hidrojen üretiminde umut verici ve uygun maliyetli olduğunu göstermiştir [12].

Chandra ve ark. soy metal katalizörlerin tersine pratik uygulamalar için etkin ve maliyeti düşük olan zeolitler veya katyon değişim reçineleri gibi asidik katılar (Dowex, Amberlist, Nafyon ve H-zeolit) ve CO_2 'i, AB'nin hidrolizinde (Eş. 5.1, 5.2) denemişlerdir. Oda sıcaklığında $\text{H}_2/\text{NH}_3\text{BH}_3$ oranı hidroliz reaksiyonu sonucunda 3'e kadar çıkmıştır.



Kullanılan asidik katının özelliğine göre elde edilen sonuçlar farklılık göstermiştir. Dowex ve Amberlist soy metal katalizörlere oranla daha yüksek reaksiyon kinetiği sergilemişlerdir. CO₂'in de yüksek saflıkta H₂ üretimi için aktif olduğu belirtilmiştir [13].

Literatürde AB'nin hidrolizine yönelik olmayan birkaç çalışma ise aşağıda özetlenmiştir.

Diwan ve ark. AB'nin hidrolizinden hidrojen üretiminde herhangi bir katalizör gerektirmeyen iki yeni metot denemiştir. Nano boyutta alüminyum tozu ve jel halinde su içeren AB karışımının termolizi ilk metodu oluşturmuştur. Çalışmalar sonucunda hidrojen verimini kütlece % 7,7 ölçmüşler, ulaşılan sonucun NaBH₄/Al/H₂O karışımından (kütlece % 6,7) ve Al/H₂O karışımından (kütlece % 5,6) daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. İkinci metotta suyun kaynama olayından kaçınmak için deneyleri argon basıncında yapmışlar ve 120 °C ve üzerindeki sıcaklıklara AB çözeltisini dışarıdan ısıtmışlardır. Reaksiyon mekanizmasını açığa çıkarmak için H₂O yerine D₂O kullanılarak isotropik deneyler yapılmıştır. Bu metotta ise AB/D₂O çözeltisinin 117-170 °C'ye ısıtılması ile 3 eqv. H₂ / mol AB açığa çıkmıştır. Bunun 2-2,1 eqv. kısmı AB'den 0,9-1 eqv. kısmı ise sudan gelmiştir. AB'nin katalitik hidrolizinde ise 3 eqv. H₂ elde edilmekte fakat bunun 1,5 eqv. AB'den (Eş. 4.4) gelmektedir. Benzer şekilde, AB'nin 135 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kuru termolizinde 1,1±0,1 eqv. H₂ elde etmişlerdir [6].

Baitalow ve ark. ise AB'nin termal bozunma reaksiyonunu 500 K'e kadar FTIR ve kütle spektroskopisi ile kombine olarak çalıştırdıkları termogravimetri ve diferansiyel taramalı kalorimetri ile incelemişlerdir. 340 K'den sonra sıcaklığın arttırılması ile AB aşamalı olarak ayrılmış ve ekzotermik yürüyen reaksiyonla yaklaşık 2,2 mol H₂ / mol AB açığa çıktığını belirtmişlerdir. Bu da AB'nin kütlesi baz alındığında %14,3'lük hidrojen depolama kapasitesi ile kaydedeğer bir rakam oluşturmaktadır. H₂ gazının yanında monomerik aminoboran (BH₂NH₂), borazin (BHNH)₃ ve diboran (B₂H₆) gazlarının da açığa çıktığı, 400 K'nin üzerinde ise önemli miktarlarda borazin çıktığını gözlemlemişlerdir [14].

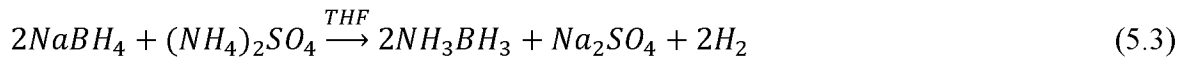
5.2. AB Sentezine Yönelik Kaynak Araştırması

AB sentezine yönelik çalışmalar 1950'li yıllara dayanmaktadır. Günümüzde hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabilirliği ve yüksek hidrojen depolama özelliği nedeni

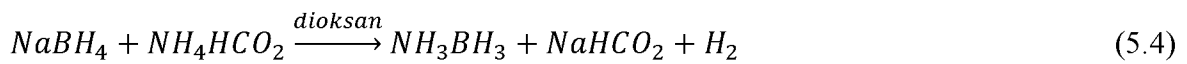
ile yeniden gündeme gelmiş olup, sentezine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Günümüze kadar olan gelişimi AB üretim metodları kısmında (Bölüm 3) anlatılmış olup, bu kısımda son çalışmalardan bahsedilecektir. AB sentezine yönelik çalışmalar çok fazla olmamakla birlikte iki alt başlıkta ele alınacaktır. AB'den hidrojen eldesine yönelik çalışmalar ise son yıllarda oldukça artmıştır.

5.2.1. Bor hidrürlerden ve amonyum tuzlarından amonyak boran sentezine yönelik çalışmalar

Ramachandran ve Gargare, sodyum bor hidrür ve amonyum tuzlarından AB üretmişlerdir. Farklı amonyum tuzlarının AB üretimi üzerine etkisini incelemişler ve üretim verimlerini Çizelge 5.2'de özetlemişlerdir. Çizelgeden de görüldüğü gibi THF çözeltisi içerisindeki amonyum sülfat ve amonyum formatın sodyum bor hidrür ile reaksiyonu sonucunda (Eş. 5.3 ve 5.4) elde edilen AB dönüşüm verimi, diğer amonyum tuzları ile kıyaslandığında daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca bu iki amonyum tuzunda 40 °C'deki verimler 20 °C'dekinden daha yüksek çıkmıştır. NaBH₄'ün reaksiyon ortamında derişiminin artmasının da verimi düşürdüğünü göstermişlerdir [15].



Çizelge 5.3'de de farklı çözücülerin etkileri rapor edilmiş. 40°C'de amonyum format tuzu ile sodyum bor hidrürün dioksan çözücüsü içerisindeki AB dönüşüm reaksiyonunda (Eş. 5.4) %95 ile en yüksek verimi elde etmişlerdir [15].



Heldebrant ve ark. NH₄BH₄'den AB'nin sentezini gerçekleştirdikleri deneysel çalışmada önce -78°C'de NH₄Cl ve NaBH₄'ü sıvı amonyak içine ilave ederek 2 saat karışma sonucunda NH₄BH₄ bileşimini elde etmişlerdir. Daha sonra ortamda bulunan amonyak vakum ile uzaklaştırılmış geride ise NH₄BH₄ ve NaCl kalmıştır. Bu iki bileşiğin üzerine -78 °C'de 100 mL THF eklenmiş ve 30 dak. karıştırıldıktan sonra yavaşca oda sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Reaksiyon sonunda % 99 dönüşümle AB elde edildiği gösterilmiştir [16].

Çizelge 5.2. Tetrahidrofuran (THF)^a içerisindeki amonyum tuzlarından ve sodyum bor hidrürden AB sentezi [15].

Amonyum Tuzları	Reaksiyon koşulları		Verim (%)
	Sıcaklık(°C)	Süre (h)	
NH ₄ Cl	25	24	45
NH ₄ Cl	40	11	40
(NH ₄) ₂ CO ₃	25	4	80
(NH ₄) ₂ CO ₃	40	3	85
NH ₄ OAc	25	4	75
NH ₄ OAc	40	10	81
NH ₄ F	25	3	85
NH ₄ F	40	15	78
(NH ₄) ₂ SO ₄	25	5	93
(NH₄)₂SO₄	40	2	96
NH ₄ NO ₃ ^b	25	3	83
NH ₄ NO ₃	40	5	76
NH ₄ HCO ₂	25	5	93
NH₄HCO₂	40	2	95
(NH ₄) ₂ SO ₄ ^c	40	5	94
(NH ₄) ₂ SO ₄ ^d	40	12	90
(NH ₄) ₂ SO ₄ ^e	40	20	88

a: THF içerisindeki NaBH₄ derişimi 0,165 M

b:Amonyum nitrat ve sodyum bor hidrürün reaksiyonu potansiyelde patlayıcıdır.

c: THF içerisindeki NaBH₄ derişimi 0,2 M

d: THF içerisindeki NaBH₄ derişimi 0,4 M

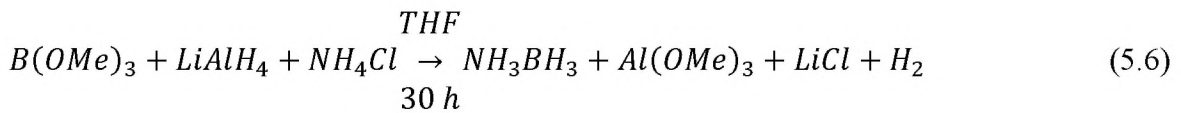
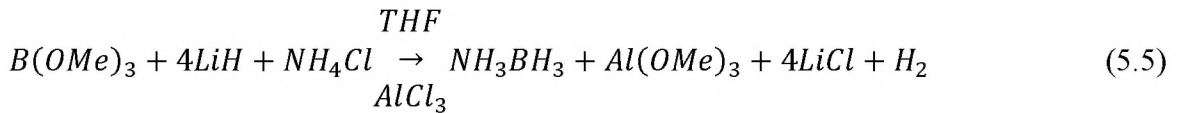
e: THF içerisindeki NaBH₄ derişimi 0,6 M

Çizelge 5.3. AB sentezi: Çözücü etkisi^a [15]

Çözücüler	Amonyum Tuzları	Süre (h)	Verim (%)
EtOAc	(NH ₄) ₂ SO ₄	8	70
EtOAc	NH ₄ HCO ₂	9,5	61
CH ₂ Cl ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	12	52
CH ₂ Cl ₂	NH ₄ HCO ₂	15	45
DMF	(NH ₄) ₂ SO ₄	7	56
DMF	NH ₄ HCO ₂	8	62
diglim	(NH ₄) ₂ SO ₄	4	70
diglim	NH ₄ HCO ₂	4	76
CCl ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	10	39
CCl ₄	NH ₄ HCO ₂	13	48
toluen	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	40
toluen	NH ₄ HCO ₂	7	46
dioksan	(NH ₄) ₂ SO ₄	10	82
dioksan	NH₄HCO₂	2	95
THF	(NH ₄) ₂ SO ₄	20	72
THF	NH ₄ HCO ₂	25	76

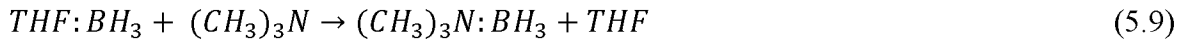
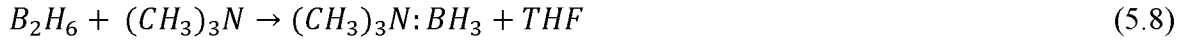
a:Reaksiyon 1M çözelti derişimi ve 40 °C’de yapılmıştır.

Ramanchandran ve ark. amonyak boranın sentezini AlCl₃ katalizörü eşliğinde ve tek aşamada, B(OCH₃)₃ ve LiH veya LiAlH₄ reaktiflerinden elde etmişlerdir. Bu çalışma bor kaynağı olarak B(OCH₃)₃ kullanılması açısından önemlidir. Ancak bu yöntemlerde LiH kullanıldığı durumda (Eş. 5.5) oda sıcaklığında 8 saatlik reaksiyon sonucunda verim %68 değerini aşamamıştır. LiAlH₄ kullanıldığı durumda (Eş. 5.6) ise 0°C’de ve üç saatlik reaksiyon sonucunda verim %46 değerini aşamamıştır [17].



Yukarıda özetlenen yöntemlerde genellikle kullanılan ham maddeler sodyum bor hidrür, lityum bor hidrür gibi metal hidrür bileşikleridir. Bu maddeler ile üretim reaksiyonunda verim yüksektir. Ancak sodyum bor hidrür, lityum bor hidrür gibi bor hidrürlerin kendileri de birer hidrojen depolama malzemesi olmaları nedeni ile AB'nin üretim maliyetlerinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

Metal hidrür bileşiklerin dışında kullanılan hammaddelerin genellikle boran kompleksleri olduğu görülmüştür. Boran kompleksleri şu anda sodyum bor hidrürden üretilen diboran (Eş. 5.7-5.8) veya metil sulfit-boran ve THF-boran komplekslerinin aminler ile olan Lewis baz yer değiştirme reaksiyonu ile üretilmektedir (Eş. 5.9). Her iki yöntemde temel madde pahalı olan sodyum bor hidrür malzemesine dayanmaktadır.



Boran komplekslerinin üretim prosedürünün uygulanabilir olmasına rağmen, amonyak boranın pahalı fiyatını azaltabilecek etkin ve ekonomik bir proses arzu edilmektedir. Bu da başlangıç reaktif malzemeleri ile doğrudan ilgilidir. Bu tezde asıl amaç verimli ve ekonomik bir yöntem geliştirerek amonyak boran malzemesinin üretimidir.

5.2.2. Boran komplekslerinden amonyak boran üretimi

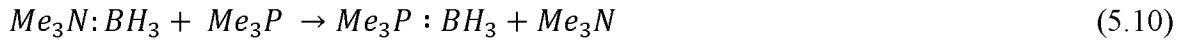
Daha önce Bölüm 3'de bahsedildiği üzere, ikinci bir yöntem olarak diboran ya da boran komplekslerinin, amonyak gazı ile doğrudan reaksiyonu sonucu amonyak boran elde edilmesi üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Son birkaç yılda boran komplekslerinden amonyak boran üretimi konusundaki tek çalışma Chen ve ark. aittir. Çalışmalarında amonyak boranın sentezinde $NaBH_4$ gibi metal hidrür bileşiklerinin yerine boran komplekslerini kullanmışlardır. Lewis-baz yer değiştirme reaksiyonuna göre boran kompleksleri amonyak gazı ile reaksiyona girerek AB elde edilmiştir. Boran kompleksleri olarak N,N dimetilanilin-boran, dimetil sülfid-boran kompleks bileşiklerini kullanmışlardır. Toluen ortamında ve oda sıcaklığında boran komplekslerinin amonyak gazı ile olan

reaksiyonunda, yüksek dönüşümlerde (% 91) ve saflıkta AB (% 95) bileşiğinin elde edildiğini görmüşlerdir [18].

Diboranın oda sıcaklığında kararlı olmamasından ve çok kolay yanıcı hale gelebilmesinden dolayı Lewis bazları ile boran kompleksleri hazırlama teknikleri üzerinde çalışmalar yürütülmüştür.

Boran kompleksleri incelendiğinde tetrahidrofuran-boran kompleksi (THF:BH₃) ticari olarak mevcuttur ancak sadece kütlece %1,5 derişim değerindedirler. Kararlı bir kompleks olmadıklarından raf ömürleri kısa olup oda sıcaklığında saklandığı koşullarda zamanla bozunmaya uğramaktadır [19]. Metil sülfid-boran kompleksi de ticari olarak bulunabilmesine karşın sülfür içeriği, toksisitesi ve reaksiyon çözücüsünü kontamine edebilmesinden dolayı geri kazanım işlemini zorlaştırmaktadır [20].

Yapılan bir çalışmada fosfor atomlarına bağlı boran bileşiğinin azota bağlı boran bileşiğine göre daha kuvvetli lewis bazı oluşturduğu görülmüş ve trimetil amin boran ile Eş. 5.10'da verilen yer değıştirme reaksiyonunu kolaylıkla verdiği görülmüştür [21].



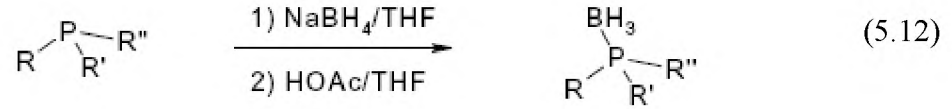
Trifenilfosfin-Boran Kompleksi

Son zamanlarda fosfin-boran komplekslerinin kullanımı gittikçe artmaktadır. Çünkü bu kompleksler oldukça kararlı, oksitleciyi birleşiklere karşı hassas olmayan ve organik sentezlerde kullanımı yaygın olan bileşiklerdir [22].

Fosfin-boran kompleksleri birçok kimyacının kalıcı P-B bağı ve özgün kimyasal özellikleri nedeni ile ilgisini çekmektedir. Bu kompleksler, olefinlerin hidroborasyonu reaksiyonunda kullanıldıkları kadar sentetik organik kimyada ve koordinasyon kimyasında da ara ürün olarak kullanılmaktadır [23]. Literatürde fosfin-boran sentezi, genellikle THF:BH₃ bileşiği kullanılarak yer değıştirme reaksiyonuna göre (Eş. 5.11) yapılmıştır.



Karşılaşılan bir diğer yöntemde ise NaBH_4 kullanılarak Eş. 5.12’de verilen reaksiyona göre üretilmiştir [24].



Fosfin-boran komplekslerinin zor reaksiyon koşullarına (oksijenli, nemli ve asidik ortama) karşı dayanıklı ve kararlı olmaları fosfin sentezlerinde boranı çok amaçlı (yapısını koruyan) reaktif yapmaktadır. Boran sadece bu amaçla kullanılmamakta aynı zamanda bazı bileşiklerle fosfor atomunu aktive etmek için de kullanılabilir. Bu nedenle fosfin-boran kompleksleri çok çeşitli kiral fosfinlerin sentezinde çok önemli bir rol oynamaktadır [25].

Literatür incelendiğinde üç farklı yönteme göre fosfin-boran bağı kırmanın mümkün olabildiği görülmüştür. Bunlar;

1. En genel metot olan nükleofilik amin kullanılmasıdır. Reflux altında, dietilamin veya morpholine ilavesi ile oldukça yüksek fosfin dönüşümü elde edilebilmektedir. Bu tip reaksiyonlar tersinir olmasından dolayı oldukça yüksek amin kullanmayı gerektirmektedir.
2. Asidik koşullar ile boranın, fosfinden ayrılması: HBF_4 ya da $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ gibi asitler kullanıldığında ve ardından NaHCO_3 ile nötrleştirme yapıldığında yüksek fosfin elde edilebilmektedir.
3. Fosfonyum tuzları sentezinde fosfin-boranların reaktif olarak kullanılması: Fosfonyum tuzları, THF/okten çözeltisi içerisinde fosfin-boranlar ile alkil halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmektedir. Bu yaklaşım fosfonyum tuzları üretilceği zaman nadir olarak kullanılmaktadır [26].

Bu çalışmada trifenilfosfin-boran bileşiği diğer boran komplekslerine göre daha kararlı ve amonyağa göre daha az bazik olduğu için (Çizelge 5.4) hedef boran kompleksi olarak tercih edilmiştir.

Çizelge 5.4. Bazı bileşiklerin pK_a değerleri [25,27].

	pK _a
THF	-2,0
Trifenilfosfin	2,73
N,N dimetilanilin	5,1
N,N dietilanilin	6,57
Amonyak	9,25
Trimetilamin	9,80
Trietilamin	10,8

Bu tez kapsamında geliştirdiğimiz metodun ilk aşamasını oluşturan, trifenilfosfin-boran bileşiğinin sentezi deneylerinin modellenmesinde cevap-yüzey yöntemi kullanılmıştır.

6. DENEYSEL SİSTEMLERİN OPTİMİZASYONU ve CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ

Yapılan araştırmalarda incelenen kimyasal reaksiyonun veya reaksiyon zincirinin mekanizmasının bilinip bilinmemesi önem arz eder. Mekanizması bilinen reaksiyonlar zincirinin girdileri ve koşulları bilindiğinde model oluşturularak sonuçlar tahmin edilebilir ve deneyler bu şekilde planlanabilir. Ancak daha önce mekanizması açığa çıkarılmamış (trifenilfosfin-boran sentezi vb.), kompleks, birden fazla reaksiyon zincirinin ve mekanizmasının aynı ortamda aynı zaman dilimi içinde farklı hızlarla geliştiği durumlarda deneylerin planlanması ve model oluşturulması daha güç bir iştir. Bu tarz deneylerin planlanması ve yürütülmesinde son yıllarda yaygınlaşarak kullanımı artan cevap-yüzey metodu (Response-Surface Methodology-RSM) geliştirilmiştir.

Bu metotta sistemin vereceği cevaba veya cevaplara uygun olarak matematiksel ve istatistiksel verileri bir algoritma ışığında düzenleyerek uygun bir yaklaşım fonksiyonuyla deney sonuçlarını modellemek ve genelleştirmek hedeflenmiştir. Son yıllarda bilimsel araştırmalarda ve sanayi uygulamalarında bu yöneme sıklıkla başvurulmaktadır.

İstenen cevap veya cevaplara uygun bir algoritma geliştiren bu yaklaşım ve bu yaklaşımla çalışan bilgisayar programları bağımsız değişkenler üzerinden deneylerin planlanması, yürütülmesi ve model oluşumunu sağlar.

Binomial olarak rastgele istenen cevap veya cevapların eldesinden sonra ise cevap-yüzey metodu ile tüm bağımlı ve bağımsız değişkenleri birbirine bağlayan ve aralarındaki ilişkiyi ortaya çıkartan bir matematiksel model geliştirilir. Modelin uygunluğunun istatistiksel olarak sınanmasından sonra öngörülen alanda cevapları elde etmek ve istenen optimizasyonu geliştirmek mümkündür [28].

6.1. Deneysel Verilerden Matematiksel Model Geliştirilmesi

Deneysel veriler sonucunda açığa çıkan ve incelenmekte olan etken tüm değişkenler metodik olarak bir araya getirilir ve çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç model oluşturulur. Bu analizler sonucunda deney koşullarındaki çalışma prensipleri ve yaklaşım fonksiyonu tanımlanarak sistem cevabı öngörülür [28].

6.2. Deneysel Tasarım

Model denklemin belirlenmesinin ardından optimum noktaya ulaşmak için kullanılan deneysel tasarım yönteminin seçilmesi gerekmektedir. RSM’de en çok kullanılan deneysel tasarımlara merkezi birleşik veya Box Behnken deney tasarımları örnek olarak gösterilebilir. Bu tasarımlar doğrusal ve doğrusal olmayan modeller içermektedirler.

İkinci dereceden terimler içeren modeller bağımsız değişkenler ile çıktı değerleri arasında doğrusal yaklaşımın ötesinde bir bağlantı ifade etmektedir. Bu modeller ile elde edilen sonuçlar cevap yüzey ve izdüşüm (contour) grafikleri ile gösterilerek yorumlanabilmektedir. Tüm bu tasarımlar ile optimizasyon için gerçekleştirilmesi gereken deneylerin koşulları ve deney sayıları belirlenmiş olmaktadır. Cevap yüzey ve izdüşüm grafiklerinde iki bağımsız değişkenin çeşitli seviyelerde elde edilen tepki değerleri y ekseninde gösterilmektedir. Bu şekilde optimizasyon için önemli bir veri olan iki faktörün çıktı üzerindeki etkileri bir cevap yüzeyi şeklinde gösterilmiş olmaktadır [29].

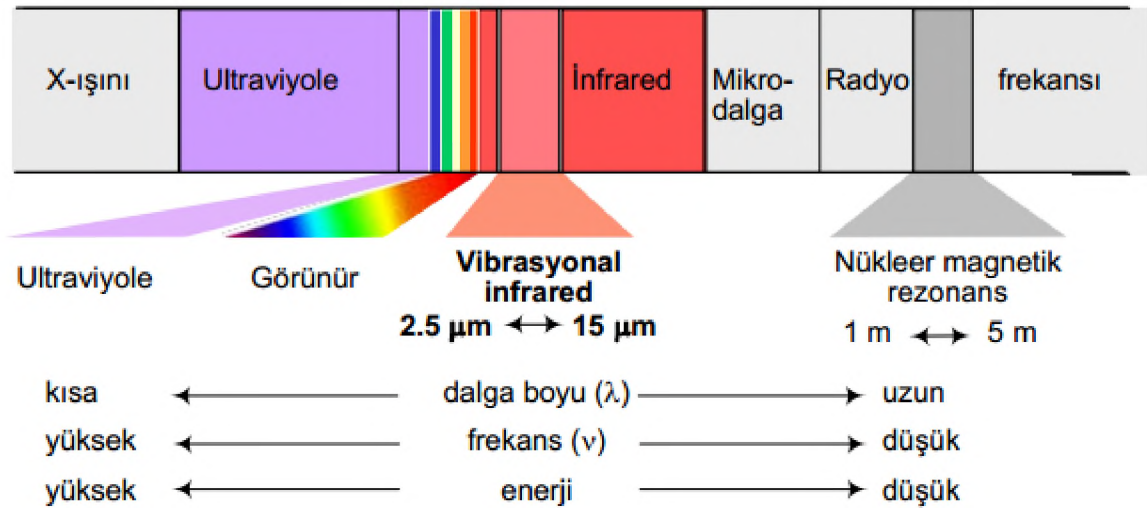
7. KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

7.1. Amonyak Boran Karakterizasyon Yöntemleri

Yapılan araştırmalarda amonyak boranın yapısal özelliklerinin belirlenmesinde bazı spektrofotometrik yöntemlerin kullanıldığı görülmüştür. AB yapı tayini ve karakterizasyonu için kullanılan yöntemlerin başında Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) gibi spektroskopik yöntemlerin geldiği görülmüş ve bu çalışmada da bu yöntemlerden yararlanılmıştır.

7.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Kırmızı ötesi ışınması (infrared), elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur (Şekil 7.1). Kırmızı ötesi ışınması, maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş bir spektroskopik yöntemdir. Homo nükleer moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verir [30,31].



Şekil 7.1. Elektromagnetik spektrumun infrared (IR) bölgesi

Elektromagnetik spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ veya dalga boyu $0,77\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$ aralığındaki ışını kapsar. Uygulama ve cihaz yönünden IR spektrumu 3 gruba bölünür:

Çizelge 7.1. IR spektrum bölgeleri

	Dalga boyu, μm	Dalga sayısı, cm^{-1}	Frekans, Hz
Yakın IR	0,78–2,5	12500–4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5–50	4000–200	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50–1000	200–10	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$

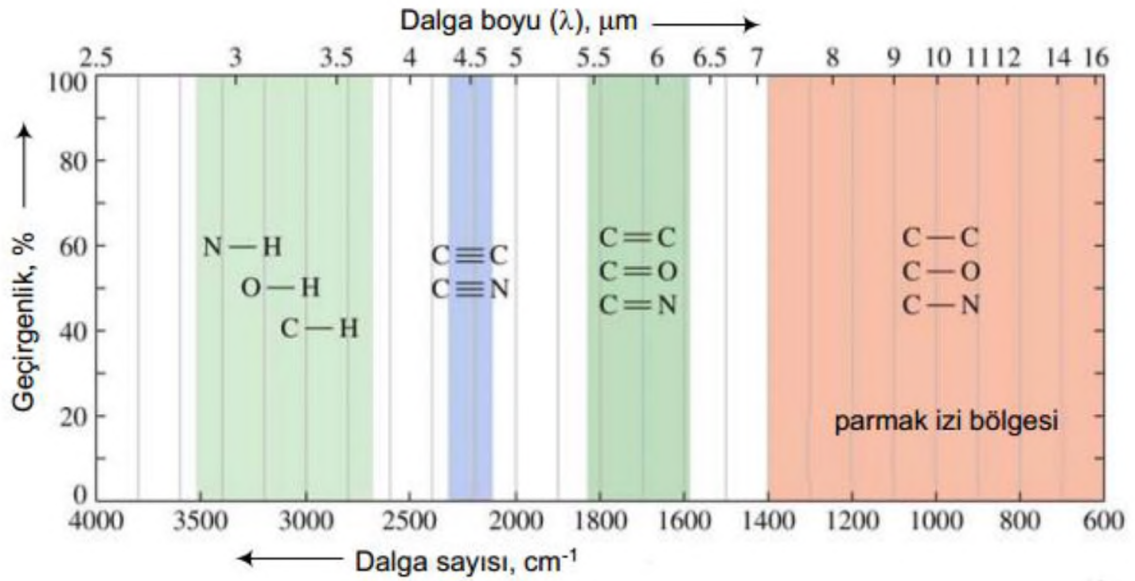
İnfrared spektrometresinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga sayısı $1/\lambda$ 'dır. Buna göre yukarıda bahsi geçen dalga boyları aralığına karşı gelen dalga sayıları $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Kırmızı ötesi spektrumlar yapı analizlerinde kullanılır ve iki türlü bilgi verir:

- Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur,
- İki bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır.

İçeriği bilinmeyen maddelerin kırmızı ötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği yüksek olan soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına ya da yokluğuna karar vermek gerekir. Bilinmeyen maddenin bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir. Basit gerilme titreşimleri: $1600\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Karmaşık gerilme titreşimleri : $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, aralığındadır. Bu bölgeye karakteristik gerilme titreşimlerini içerdiği için parmak izi bölgesi denir (Şekil 7.2). Böylece, bilinmeyen bir örneğin spektrası, standart spektralarla karşılaştırılarak parmak izi bölgesi (diğer bölgeler gibi) birbiri ile aynı olanlar saptanır ve bilinmeyen madde bu yöntemle tanımlanabilir [32].

Kırmızı ötesi spektroskopisi organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden birisidir. Böylelikle örnek içerisindeki fonksiyonel gruplar ve bunların yüzdeleri belirlenebilir.

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekül öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar.



Şekil 7.2. IR spektroskopisi-parmak izi bölgesi

Kızılötesi (Infrared- IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. Bunun nedeni IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmaktadır. Çünkü infrared ışıması UV ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilmektedir. Bir molekülün infrared ışımasını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir.

Molekül üzerine gönderilen infrared ışımasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilmektedir. Örneğin HCl bileşiğinde, Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından çekilecektir. Yani simetrik bir yük dağılımı olmayacak elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Bu nedenle HCl polardır ve net bir dipol momentten bahsedebiliriz. O₂, N₂, Cl₂ gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için infrared ışımasını absorplayamazlar.

Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ise ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak: katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel

gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir [33].

İnfrared spektroskopisi ile gaz, sıvı ve katı örnekler incelenebilir.

Gazlar: Gazların infrared ölçümleri, pencereleri uygun malzemeden yapılmış ve uzun silindirik biçimdeki kaplarda gerçekleştirilir. Işık yolunu arttırmak için bu silindirlerin içine ışığı yansıtarak ilerleten aynalarda yerleştirilebilir.

Sıvılar: Sıvı örnekler için spektrum almanın en basit yolu bir tuz diski üzerine bir iki damla sıvı damlatılarak, diğer diski bunun üstüne bastırarak ince bir sıvı filmi oluşturmak ve bir disk taşıyıcı içine koyarak cihazın örnek bölmesine yerleştirmektir. NaCl diskleri çok kullanılır, fakat hücre penceresi olarak da adlandırılan bu diskler aynı zamanda CaF_2 , KBr, AgCl, CsBr'den de yapılır.

Katılar: Katı örneklerin ölçümleri, çok ince toz haline getirilmiş bir örneğin, KBr ile karıştırıldıktan sonra basınç altında oluşturulmuş tabletleri ile yapılır. Birkaç mg ağırlığındaki katı örnek, birkaç yüz mg kuru KBr ile iyice karıştırılır ve bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak 0,5 mm kalınlığında bir tablet haline getirilir. KBr nem çekici olduğundan, bazen örnek AgCl tabletleri halinde hazırlanabilir. KBr tableti hazırlanması işlemi güç olduğu gibi düzgün ve geçirgen bir tablet elde etmek de zordur, ayrıca tablet presten örnek bölmesine alınırken kolayca kırılabilir [30-33].

7.1.2. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışınları kırınımının bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında Von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir. X-ışınları Kırınımı, XRD (X-Ray Diffraction) x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. X-ışınları kırınımı günümüzde malzeme karakterizasyonu için endüstriyel ve bilimsel araştırmalarda; fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme, metalurji, jeoloji, madencilik, çimento, seramik ve teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. X-ışınları kırınımı yöntemi ile

metallerin ve diğerkatıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması olanaklı olmuştur [33].

X-ışını spektroskopisi yöntemleri birkaç tiptir ve pek çok yönden optik spektroskopiye benzer. Bu bakımdan, X-ışınları emisyonu (yayımı), absorpsiyonu (soğurulması) ve difraksiyonuna (saçılması) dayanan analiz teknikleri olarak kimyasal analiz ve kristal yapı tayininde çok yaygın kullanılmaktadır. Bu teknikler;

1. X-ışınları girişimi teknikleri tek kristal kırınımı olarak moleköl yapısı, toz kırınımı olarak mineral yapısı ve miktar tayini,
2. X-ışınları absorpsiyonu (sınırlı),
3. X-ışınları emisyonu (anoda özgül olmalarından nitel ve nicel analizde), en çok mikroprob tekniğı olarak elektron mikroskopisiyle kullanılır.
4. X-ışınları floresans spektroskopisi kimyasal analizde en çok kullanılan tekniktir.

Her tip elektromagnetik ışının elektrik vektörü ile içinden geçtiğı maddenin elektronları arasındaki etkileşim sonunda saçılma olur. Bir kristale gönderilen X-ışınları kristalin düzenli yapısı tarafından saçılır; saçılan ışınlar birbirine şiddeti arttırıcı veya azaltıcı etkiler yaparlar; nedeni saçıcı merkezler arasındaki mesafenin, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır; bu durum ışının kırılmasıyla sonuçlanır [31-34]. Bir X-ışınları kırınım deseninden;

- Bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı,
- Tek kristalin ya da taneciğın yönelimi,
- Tanecik boyutu ve şekli,
- Bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), hakkında bilgi elde edilebilir.

XRD Uygulamaları;

- Kristal bir malzemenin karakterizasyonunda,
- Kimyasal kompozisyonu belirlemede,
- Malzemenin içerdığı fazları belirlemekte,
- Nicel faz analizinde,

- Sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde,
- Tanecik boyutu belirlemede,
- Tanecik yönelimi belirlemede,
- Örgü sabitlerini bulmak için kullanılabilir [34].

X- ışınlarının dalga boylarının atom çapı büyüklüğünde olması sonucu madde üzerine düşerek girişim yapmasına dayanarak Bragg bağıntısı yardımı ile kristal yapı tayinlerinde kullanılmaktadır. Bragg kanunu ile ilgili detaylı bilgiler EK-1’de verilmiştir.

X-ışınları kırınımı yöntemi kristal malzemelerin karakterizasyonu için oldukça önemli bir yöntemdir. Bu teknik yaygın bir şekilde araştırmalarda ve Ar-Ge uygulamalarında kullanılmaktadır.

7.1.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) de ultraviyole, görünür alan, infrared spektroskopileri gibi maddede bulunan iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için geliştirilmiş bir metottur. Ancak bu metotla ölçülen enerji farkı öteki metotlarla ölçülen enerji farkından binlerce defa daha küçüktür. Bu kadar küçük enerji farklarını ölçmek güç olduğundan, NMR spektroskopisi cihazları, diğer spektroskopi cihazlarından daha ayrıntılı, daha karışık ve pahalıdır. Bu metodun öteki spektroskopi metotlarından iki temel farkı vardır. Bunlar;

- ✚ Işın enerjisinin diğer metotlarda olduğu gibi elektronlar tarafından değil, çekirdekler tarafından absorplanması,
- ✚ Aralarındaki enerji farkı ölçülecek seviyelerin maddede normal olarak hazır olmaması, ancak madde üzerine dışarıdan uygulanan şiddetli bir manyetik alan tarafından ortaya çıkarılmasıdır.

NMR spektroskopisi metodu madde yapısının aydınlatılmasında kullanılan metotların en güçlülerinden birisi ve belki de en güçlüsüdür. Bundan dolayı metot organik, inorganik ve biyokimyacılar tarafından çok kullanılır.

Bu spektroskopinin teorisi, ilk defa 1924 yılında W. Pauli tarafından ortaya atılmıştır. Pauli “bazı atom çekirdeklerinin spin ve manyetik momentleri olmalı ve bu atomlar bir manyetik alana konulunca bunlarda farklı enerji seviyeleri ortaya çıkmalı” demiştir. Yaklaşık 20 yıl sonra, ileri sürdüklerinin doğru olduğu ve bazı çekirdeklerin şiddetli manyetik alanda uzun dalga boylu veya radyo frekanslı ışınları absorpladıkları, Purcell ve Bloch tarafından kanıtlanmıştır.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin keşfinden yaklaşık beş yıl sonra, kimyacılar tarafından bir ikinci keşif yapıldı ve uzun dalga boylu ışınların veya radyo frekanslarının manyetik alanlarda absorplanmasının büyük ölçüde çekirdeğin içinde bulunduğu molekülün yapısına bağlı olduğu gösterildi. Bununla sadece çekirdek hakkında değil, aynı zamanda çekirdeğin yakın çevresi hakkında da bilgi almak mümkün olabilmektedir.

NMR, bir atomik çekirdeğin manyetik momentin bir dış manyetik alanla etkileşiminden meydana gelen manyetik rezonansın izlenmesinde radyo dalgalarının kullanıldığı bir spektroskopik tekniktir. Bazı çekirdeklerin özelliklerini açıklayabilmek için bunların bir eksen etrafında döndüklerini ve dolayısıyla birer de spinlerinin olduğu kabul edilir. Spini olan çekirdekler çoktur. Ancak bunlardan NMR spektroskopisinde daha çok ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ve son yıllarda da ^{11}B çekirdeklerinden yararlanılır.

Atom numarası ve / veya kütle numarası tek sayı olan bütün atomlar nükleer spine sahiptir. Kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan) ve elektrik yüküne sahip çekirdek (proton, ^1H vb.) kendi alanını yaratır. Bir protonun spin kuantum sayısı, I , veya spin değeri $1/2$ dir. Ağır çekirdekler çeşitli elementer taneciklerin bir araya gelmesiyle oluştuğundan spin numaraları sıfırdan, $11/2$ ye kadar çıkabilir. Bir çekirdeğin spin numarası, içerdiği protonların ve nötronların relatif sayısına bağlıdır (Çizelge 4.2).

Çizelge 7.2. NMR spektroskopisi- spin kuantum sayısı

Protonların sayısı	Nötronların sayısı	Spin kuantum sayısı	Örnekler
Çift	Çift	0	^{12}C , ^{16}O , ^{32}S
Tek	Çift	1/2	^1H , ^{19}F , ^{31}P
		3/2	^{11}B , ^{79}Br
Çift	Tek	1/2	^{13}C
		3/2	^{127}I
Tek	Tek	1	^2H , ^{14}N

Spin kuantum sayısı 1/2 olan bir çekirdek için manyetik alanda $(2I+1)$ yani $2(1/2) + 1 = 2$ enerji düzeyi oluşur. Bunlardan daha kararlı yani daha düşük enerjili olanı spin hareketi yapan çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın dışarıdan uygulanan manyetik alan ile aynı yönde olduğu duruma karşı gelir. Daha az kararlı, yani daha yüksek enerjili olan ise iki manyetik alanın birbirine ters olduğu duruma karşı gelir. İki düzey arasındaki fark kadar bir enerjiyi absorplayan çekirdek, spininin dış manyetik alana ters olduğu yüksek enerjili konuma gelir. Manyetik alan içinde tutulan yüklü bir taneciğin oluşturduğu manyetik dipol, bu alan içinde Larmor dönmesi hareketini yapar.

Manyetik alan etkisinde olan, spin hareketi yapan ve net bir spini olan çekirdek, bir ışıma ile etkileşirse, bu ışımının frekansı larmor hareketinin frekansına eşit olduğunda rezonans koşulu sağlanmış olur ve ışık absorplanır.

Bir çekirdeğin absorpladığı radyo ışınları frekansı, çekirdeğin kimyasal çevresinde bulunan diğer çekirdeklerden büyük ölçüde etkilenir. Bu sayede de basit bir molekülden bile birçok bilgi alınır. Bunlarda molekülün kimyasal yapısını aydınlatmada kullanılır [31-34].

7.2. Amonyak Boran Kantitatif Analiz Yöntemi

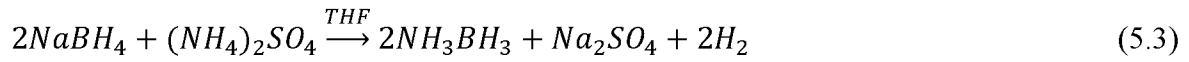
Bu çalışmada karakteristik analiz cihazlarının yanında amonyak boran tayini ve üretilen amonyak boranın saflığını bulmada farklı olarak amonyak boranın hidroliziyle üretilen hidrojen miktarı ile analiz yöntemi kullanılmıştır. Bazı araştırmalarda ise termoliz ile benzer kantitatif veriler elde edilmektedir.

Açığa çıkan H_2 gazı miktarı ile belirlenmesi: Ortam koşullarının elverişli olması durumunda (pH, sıcaklık gibi) amonyak boran termoliz, hidroliz ya da diğer yöntemlerle H_2 gazı açığa çıkartmaktadır. Açığa çıkan H_2 gazı miktarı da kullanılan amonyak boran miktarı ile stokiyometrik olarak doğru orantılı olduğundan H_2 gazı miktarından amonyak boran miktarına geçilebilir. Yöntemin hızlı sonuçlanması ve tepkime kontrolünün kolay olması bu metodun avantajlarındanır.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

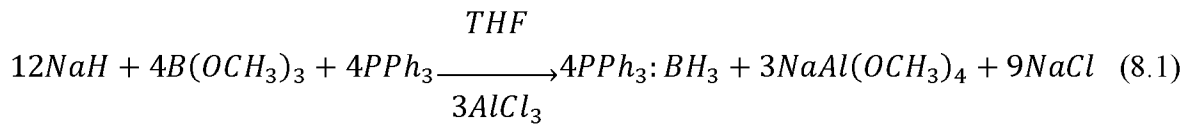
8.1. Materyal ve Metod

Amonyak boranın sentezi deneysel olarak üç farklı yöntemle göre gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi literatürde var olan bir metottur. Bu metoda göre AB'nin üretimi amonyum sülfat tuzu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve sodyum bor hidrür (NaBH_4) kullanılarak organik bir çözücü (THF) içerisinde stokiyometrisi Eş. 5.3'te verilen reaksiyona göre gerçekleştirilmiştir.



İkinci yöntemde ise amonyak boranın diboran veya boran komplekslerinden üretimi için farklı boran kompleksleri denenmiştir. Bu çalışmalar, reaksiyon mekanizmaları hakkında fikir edinilmesinde önemli katkı sağlamış ve literatürde yer almayan üçüncü yöntemin gelişmesine neden olan ön deney kısmını oluşturmuştur.

Üçüncüsü ise literatürde yer almayan ve bu çalışmada ilk defa geliştirilen bir metottur. Bu metoda göre amonyak boran üretimi iki aşamada Eş. 8.1 ve Eş. 8.2'ye göre gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak trimetil borat, sodyum hidrür ile katalizörlü (AlCl_3) ve katalizörsüz ortamda reaksiyona sokulmuştur. Açığa çıkan diboranın ortamda bulunan trifenilfosfine (PPh_3) tutulması sağlanmış ve böylece trifenilfosfin-boran kompleksi ($\text{PPh}_3:\text{BH}_3$) elde edilmiştir.



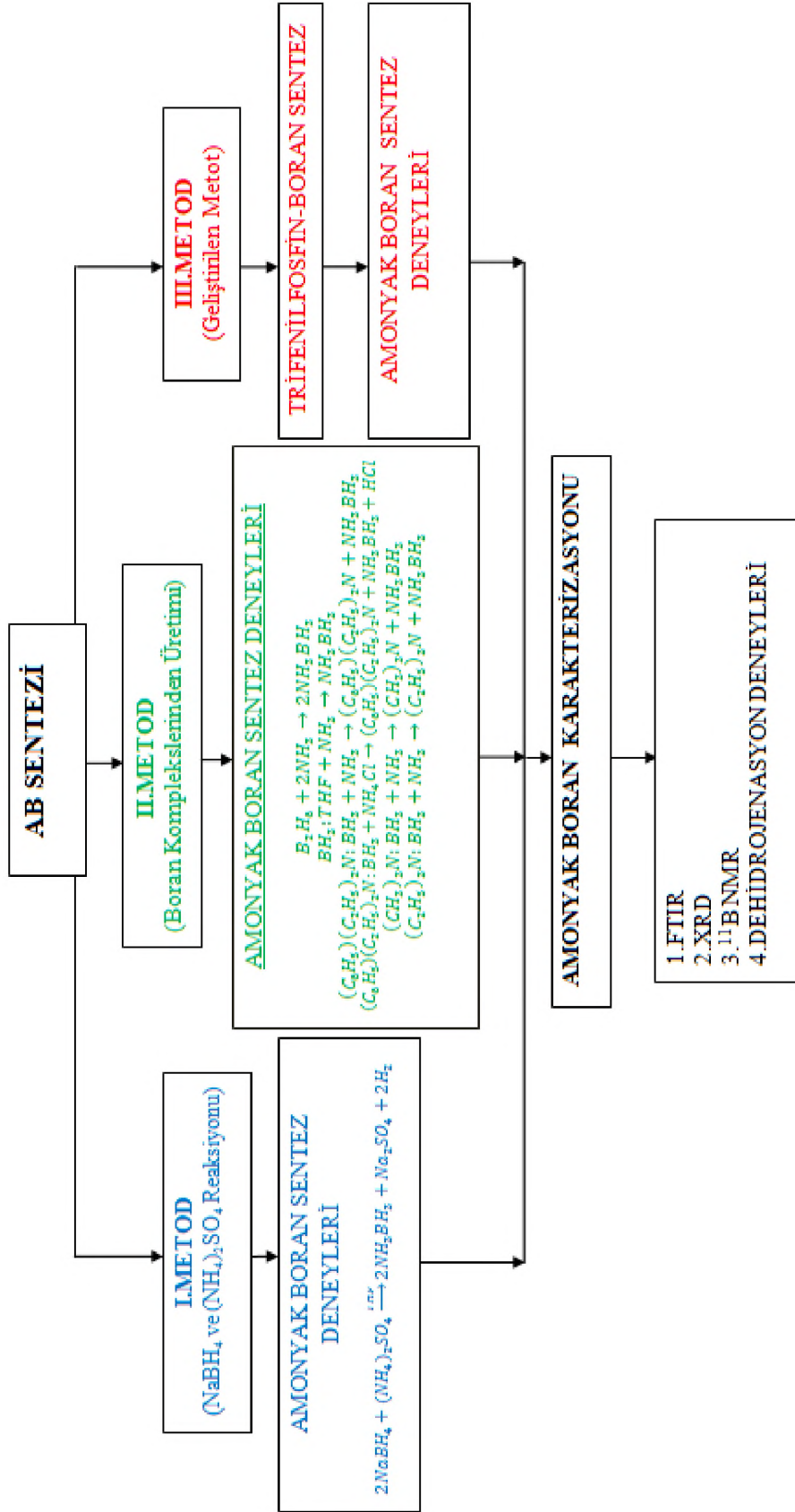
Daha sonra ise elde edilen trifenilfosfin-boran, amonyak ile reaksiyona sokularak amonyak boran elde edilmiştir.



Yapılan deneysel çalışmaların kapsamını içeren temel reaksiyon prosedürü Şekil 8.1’de verilmiştir. Deneylerde Çizelge 8.1’deki özelliklere sahip kimyasal malzemeler kullanılmıştır.

Çizelge 8.1. Reaktif malzemeler ve özellikleri

Reaktifler	Temin Edilen Firma	Saflık (%)
NaBH ₄	Fluka	>99
(NH ₄) ₂ SO ₄	Riedel-de Haen	>99
THF	Sigma-Aldrich	>99,8
NaH	Fluka	55-65 (gaz-volumetrik) toz (moistened with oil)
B(OCH ₃) ₃	Aldrich	>98
PPh ₃	Sigma-Aldrich	99
PPh ₃ :BH ₃	Aldrich	97
AlCl ₃	Fluka	>98
NH ₃	OKSAN (HABAŞ)	>99,5
NH ₃ BH ₃	Adrich	97



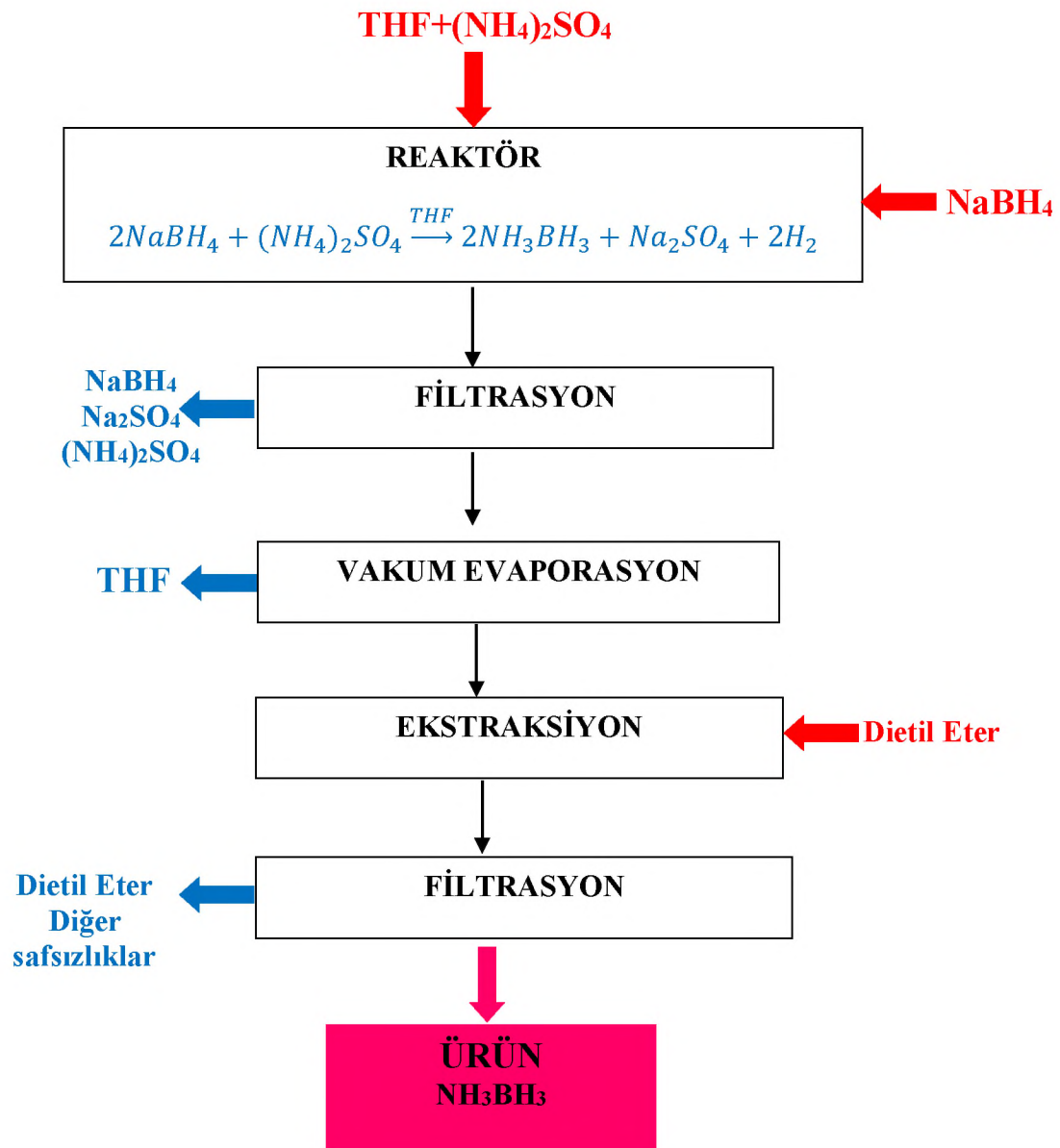
Şekil 8.1.1. Deneyel prosedür akım şeması

8.2. Amonyum Tuzu ve NaBH_4 'ten (I. Metod) AB Sentez Deneyleri

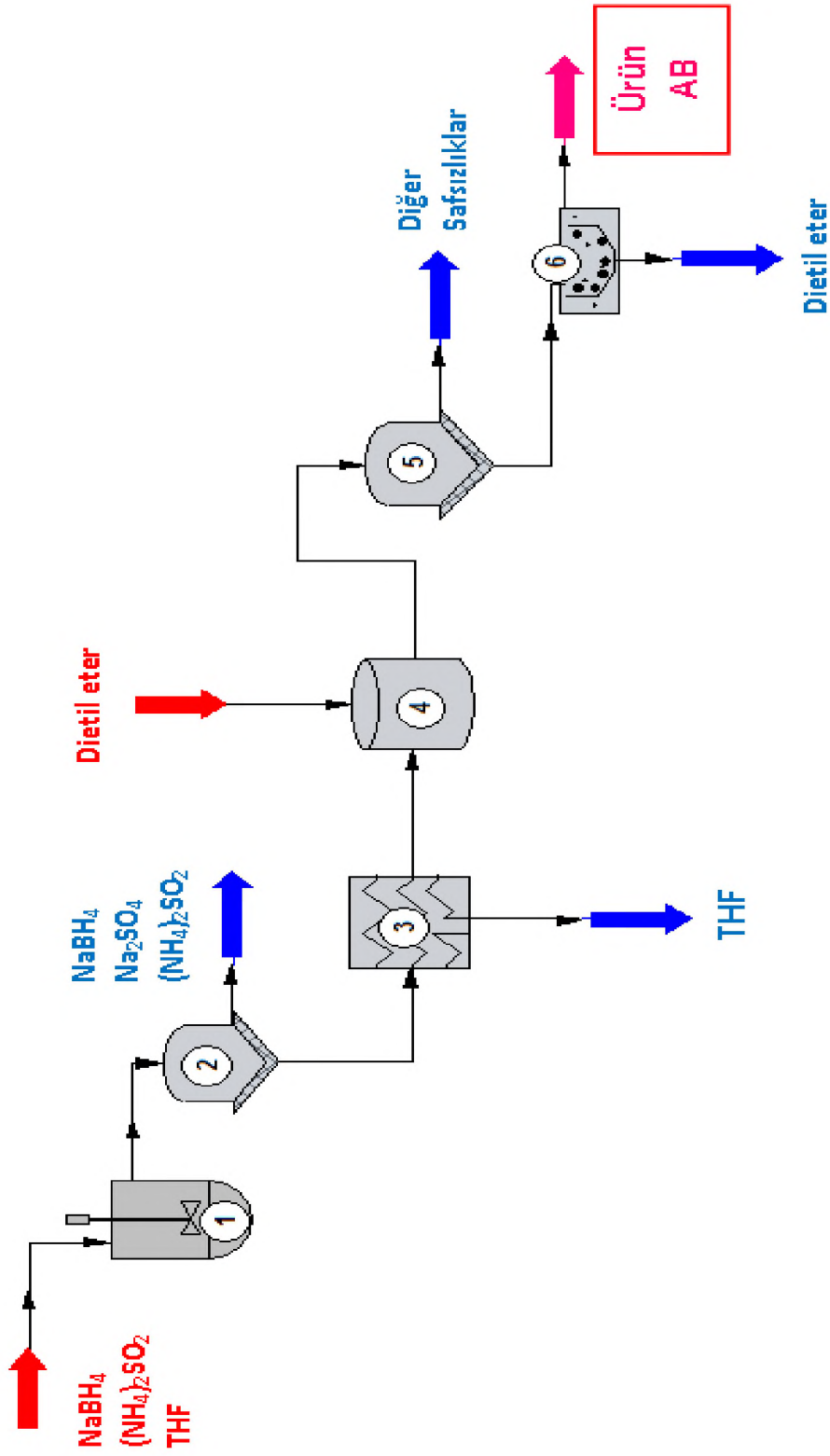
Deneyler üç boyunlu 500 mL'lik pyreks cam balon reaktörde gerçekleştirildi. Boyunlardan birine reaktör iç sıcaklığını göstermesi için termometre yerleştirildi. Deneyde kullanılan çözücü maddelerin kaynama noktalarının düşük olması sebebi ile çözücü madde kaybı yaşanmaması için boyunlardan birine geri soğutucu takıldı ve su giriş-çıkışı ile soğutma yapıldı. Sonuncu boyun ise numune almak ve reaktifleri koymak için kapak olarak tasarlandı. Reaktör magnetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerinde su banyosuna yerleştirilerek farklı koşullarda deneysel çalışmalar yürütüldü.

8.2.1. Deneyin yapılışı

Amonyum tuzu ve NaBH_4 'ün reaktan olarak kullanıldığı deneylerde, amonyum sülfat ve THF belirlenen miktarlarda balon reaktörün içerisine konuldu. Daha sonra çalışma sıcaklığı ve karıştırıcının hızı ayarlandı. Ortam sıcaklığı ayarlanan sıcaklığa geldikten sonra reaktörün içerisine diğer reaktif madde olan sodyum bor hidrür (NaBH_4) eklendi ve böylece reaksiyon süresi başlatılmış oldu. Deney süresi sonunda sistem kapatıldı ve soğumaya bırakıldı. Sıcaklık oda sıcaklığına düştüğünde vakum ortamındaki bir nuçe hunisine karışım alınarak filtrasyon yapıldı ve AB'nin diğer ürünler ile reaksiyona girmeyen reaktiflerden ayırımı yapıldı. Ayrılan süzüntü 500 mL'lik bir vakum evaporasyon sistemine alınarak THF ayrıldı ve elde edilen konsantre AB vakum kurutma işlemine tabi tutuldu. Daha sonra dietil eter ile yeniden çözülüp kristallendirme işlemi yapılarak AB katı olarak elde edildi ve kurutulduktan sonra analizi yapıldı (Şekil 8.2 ve 8.3).



Şekil 8.2. I.metod amonyak boran sentezi blok diyagramı



Şekil 8.3. I. metod AB üretim sistemi akış şeması, Ekipmanlar: 1-Reaktör, 2,5-Vakum filtresi, 3-Rotary evaporatör, 4-Ekstraktör, 6-Kurutucu

8.2.2. AB'nın saflaştırılması deneyleri

Amonyak boranı sentez aşamasından sonra saflaştırmak amacıyla filtrasyon, vakum evaporasyon ve dietil eter ile yeniden kristallendirme yöntemleri uygulanmıştır.

Filtrasyon

Reaksiyon sona erdikten sonra üretilen AB'nin diğer maddelerden (reaksiyona girmeyen reaktifler ve oluşan diğer ürünler) ayrılması için vakum filtrasyon işlemi yapıldı. Filtrasyon işlemi vakum ortamında, oda sıcaklığında ve nuçe hunisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AB, THF çözücü içinde çözünürken diğer maddeler THF içinde çözünmemektedir. Bu nedenle filtrasyon işleminin sonunda süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı maddeler safsızlıkları oluştururken, süzüntü içinde ise AB çözeltisi elde edilmiştir.

Vakum evaporasyon

Reaksiyona girmeyen reaktifler ve oluşan yan ürünlerden ayrılan AB'nin çözücünden uzaklaştırılması için vakum evaporasyon yöntemi uygulandı. Bu aşamadan sonra AB katı formda elde edilmiş, THF çözücüsü de yeniden kullanılmak üzere geri kazanılmıştır. Vakum evaporasyon işlemi, 500 mL'lik bir vakum evaporasyon sisteminde, 30°C'lıkta, konsantre AB elde edilene kadar uygulanmıştır.

Dietil eter ile yeniden kristallendirme

Vakum evaporasyon aşamasından sonra elde edilen AB'nin birtakım safsızlıkları içermesi ve önceki aşamalarda uzaklaştırılmamasından dolayı dietil eter ile yeniden kristallendirme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen ürün üzerine 20 mL dietil eter konulup 0°C'de yarım saat karıştırılmış ve bu süreç sonunda dietil eter içinde çözünmeyen kısım filtrasyon ile uzaklaştırılmış ve süzüntü içindeki AB ise kurumaya bırakılmıştır.

Yürütülen deneylerde AB üretimi üzerine sıcaklığın etkisi, reaktiflerin etkisi, çözücünün etkisi ve aynı zamanda reaksiyon hız ifadesinin elde edilebilmesi için Çizelge 8.2'de parametreleri özetlenen dört grup deneysel çalışma yapılmıştır.

Birinci grup altında yapılan deneylerde seçilen parametreler ve değerleri Çizelge 8.2’de verilmiştir. Birinci grup deneylerde reaktiflerin mol oranları ($\text{NaBH}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1$) ve çözücü miktarı sabit alınarak dört farklı sıcaklıkta (45°C - 60°C) deneyler yürütülmüştür.

İkinci grup deneylerde ise ürün miktarını arttırmak ve oda sıcaklığındaki dönüşümü de görebilmek amacıyla birinci grup deneylerde alınan reaktif ve çözücü miktarları iki katı artırılarak üç farklı sıcaklıkta (25°C - 50°C) deneyler gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü grup deneylerde ise reaktif madde miktarının etkisini görebilmek için sıcaklık ve çözücü derişimleri sabit tutularak üç farklı reaktif mol oranlarında (1-4) ($\text{NaBH}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) deneyler yapılmıştır (Çizelge 3a-3b-3c deneyleri).

Dördüncü grup deneylerde ise çözücü THF’in etkisini görebilmek için sıcaklık ve reaktif derişimleri sabit tutularak dört farklı çözücü miktarlarında (50 mL -300 mL) deneyler yapılmıştır.

Çizelge 8.2. I. metod için seçilen deneysel parametreler ve değerleri

Deney Grubu	Reaktif Miktarı		Mol Oranı	Parametreler		
	NaBH_4 , gmol	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gmol		Sıcaklık, $^\circ\text{C}$	Çözücü THF, mL	Zaman, h
1	0,01667	0,01667	1	45, 50,55,60	100	2
2	0,0333	0,0333	1	25, 40, 50	200	0,5-5
3a	0,0333	0,01667	2	40	200	0,5-5
3b	0,0333	0,0333	1	40	200	0,5-5
3c	0,0667	0,01667	4	40	200	0,5-5
4	0,0333	0,0333	1	40	50,100,200,300	2

8.3. Diboran veya Boran Komplekslerinden AB Sentez Deneyleri (II. Metod)

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında AB’nin diboran, $\text{BH}_3:\text{THF}$, N,N,dietilenanilin-boran ve trimetilamin-boran kompleksleri ile amonyak gazı veya amonyum tuzlarının reaksiyonuyla elde edilmesi deneyleri yürütülmüştür.

Bu deneyler aralarında küçük farklılıklar gösteren Şekil 8.4 ve Şekil 8.5’de şematik gösterimi verilen deney sistemlerinde yürütülmüştür.

Şekil 8.4’de verilen deney sistemi diborandan AB üretimi için tasarlandı. Deney sistemi seri bağlı 150 mL’lik üç boyunlu iki tane pyrex cam reaktörden oluşturuldu. Bu reaktörlerin inert N_2 gazı ortamında çalışması için I. reaktörün giriş boyunlarından biri basınçlı bir tüpten N_2 gazı besleme hattına bağlandı. Gaz besleme hattı 1/8” paslanmaz çelikten oluşturulup reaktör girişine plastik hortumla geçiş yapılmıştır. Gaz hızı bir iğne vana ve sabun akış ölçerle ayarlanmıştır. Benzer bir gaz hattı da II. reaktörün girişine NH_3 gazı için oluşturuldu (gaz hatları Şekil 8.4’de gösterilmemiştir).

Boran kompleks bileşiklerinden AB üretiminde kullanılan deney sistemi (Şekil 8.5) 100 mL’lik üç boyunlu pyrex cam reaktörden oluşturuldu. Boyunlardan birine reaktör iç sıcaklığını göstermesi için termometre yerleştirildi. Deneyde kullanılan çözücü maddelerin kaynama noktalarının düşük olması sebebi ile çözücü madde kaybı yaşanmaması için boyunlardan birine geri soğutucu takıldı ve su giriş-çıkışı ile soğutma yapıldı. Sonuncu boyun ise numune almak ve reaktifleri koymak için kapak olarak tasarlandı.

8.3.1. Deneylerin yapılışı

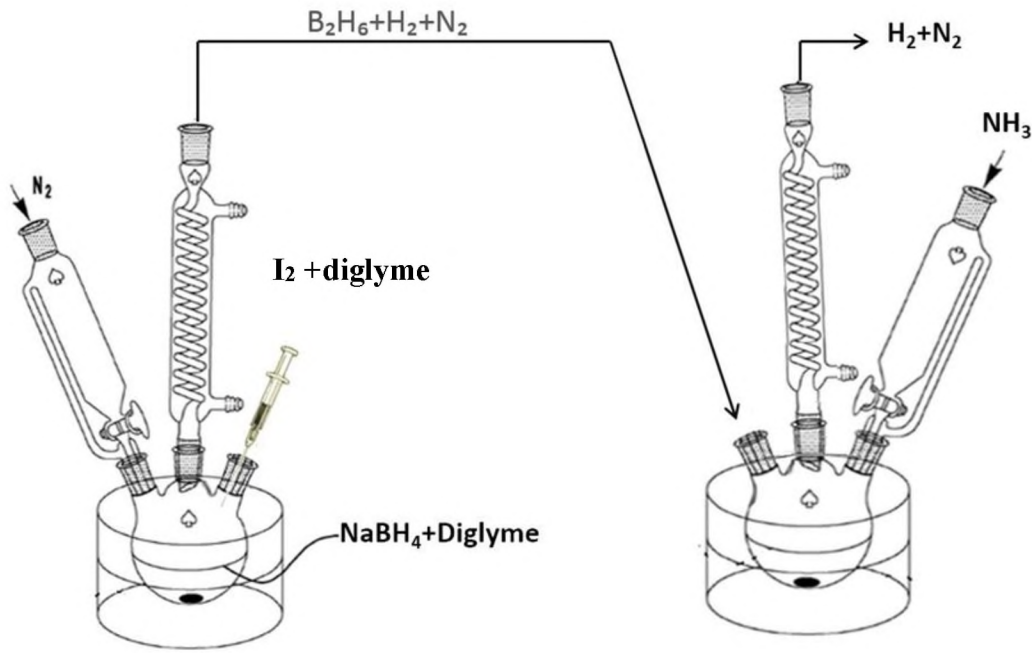
I. Diboran gazının kullanıldığı tepkime deneyleri

Diboran gazı ticari yollarla temin edilemediği için yürütülen deneyler seri bağlı iki reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.4). Bu deney sisteminde I. reaktörde Eş. 5.7’de verilen reaksiyon gerçekleştirilerek diboran gazı üretilmiş, II. reaktörde ise Eş. 8.3 reaksiyonu ile eş zamanlı çalışarak AB sentezi gerçekleştirilmiştir.

Diboran üretim deneyi, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisine 1,52 g $NaBH_4$ (0,04 mol) ve 25 mL diglim konulmuştur. 25 mL diglim içindeki 5,1 g iyodür (0,02 mol I_2) çözeltisi ise 1 saat süreyle aralıklı olarak 1. reaktöre enjekte edilmiştir.

II. reaktörde ise THF ve/veya toluen ortamında diboran ve amonyak gazı reaksiyona sokularak amonyak boran elde edilmeye çalışılmıştır. Deneylerin başında II. reaktörün banyosu buz-tuz sistemi ile $0^\circ C$ sabit sıcaklığa ayarlandı, çözücü kaçağı olmaması için geri

soğutucu sisteme bağlanarak düşük sıcaklıkta su geçirildi. Daha sonra magnetik karıştırıcı ortamında 30 mL çözücü ortamından 30 mL/dak NH_3 gazı 2 saat süre ile geçirildi.



Şekil 8.4. Diboran ve amonyak gazından AB sentezi deney sistemi

II. BH_3 :THF kompleksinin kullanıldığı tepkime deneyleri

$\text{THF}:\text{BH}_3$ ve amonyak gazının reaksiyonu basınçlı reaktör ortamında ve oda sıcaklığında Eş. 8.4'e göre gerçekleştirildi. Deneyler çapı 2,5 cm boyu 7,2 cm olan çelik reaktör yapıldı. Öncelikli olarak 3 mL BH_3 :THF sıvı çözeltisi reaktöre enjekte edildi. Üzerine regülatör çıkış basıncı 3 atm olan H_2 gazı 10 dak. beslendi. Daha sonra ise regülatör çıkış basıncı 4 atm olan amonyak gazı 30 dak. beslendi ve karıştırılarak 1,30 saat beklendi.

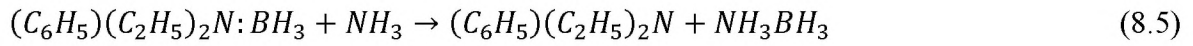


H_2 gazının reaksiyon üzerine etkili olup olmadığını test edebilmek için H_2 gazı kullanılmadan sadece amonyak basıncı altında bu deney prosedürü yeniden tekrarlandı.

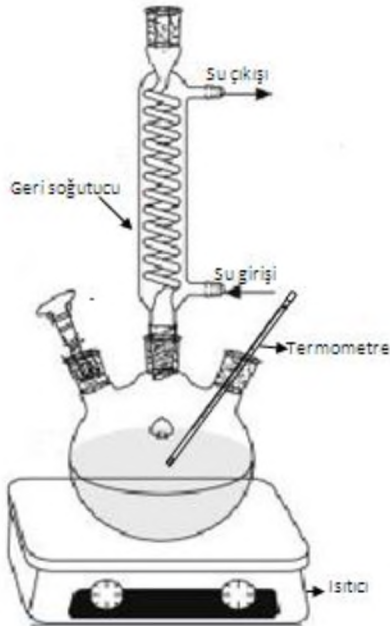
Ayrıca katalizör kullanıldığı durumda AB'ye dönüşümün artabileceği düşüncesiyle 0,2 g Ru/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak oda sıcaklığında, 400 rpm karıştırma hızında ve 4 bar amonyak basıncı altında aynı deney prosedürü tekrar edildi.

III. N,N,dietilenanilin-boran kompleksinin kullanıldığı tepkime deneyleri

N,N,dietilenanilin-boran kompleksi ve amonyak gazı oda sıcaklığında reaksiyona sokularak Eş. 8.5'e göre amonyak boran elde edilmeye çalışılmıştır.

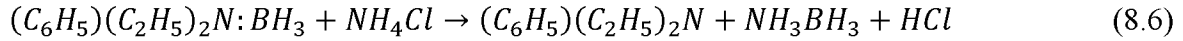


Deneylerde 20 mL THF veya toluen, 100 mL'lik üç boyunlu balon reaktöre konuldu (Şekil 8.5) ve sonra üzerine şırıngayla 3,5 mL N,N,dietilanilin-boran (0,02 mol) kompleksinden ilave edildi. Deney sisteminden 30 dakika boyunca, oda sıcaklığında amonyak gazı geçirildi.



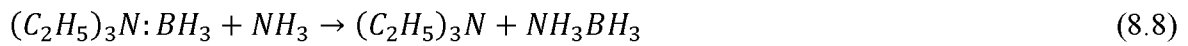
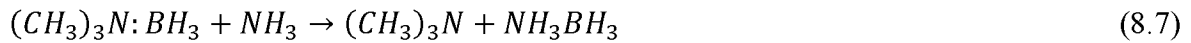
Şekil 8.5. Boran kompleksleri ve amonyak gazından AB sentezi deney sistemi

Aynı deney prosedürü aynı deney koşullarında N,N,dietilenanilin-boran kompleksi ve amonyum klorür (1,07 g, 0,02 mol) ile toluen ortamında tekrar edilerek amonyak gazı yerine amonyum klorür'ün kullanılabilirliği test edildi (Eş. 8.6).



IV. Trimetilamin-boran ve Trietilamin-boran kompleksinin kullanıldığı tepkime deneyleri

Trimetilamin-boran ve Trietilamin-boran komplekslerinin amonyak gazı ile reaksiyonu oda sıcaklığında Eş. 8.7 ve 8.8'e göre gerçekleştirilmiştir.



20 mL THF veya toluen, 100 mL'lik üç boyunlu balon reaktöre konuldu (Şekil 8.5) ve sonra üzerine 1,46 g trimetilamin-boran veya 2,96 mL trietilamin-boran (0,02 mol) kompleksinden ilave edildi. Deney sisteminden 30 dakika boyunca, oda sıcaklığında amonyak gazı geçirildi.

8.4. Trimetil Borattan Amonyak Boran Sentezi Deneyleri (III. Metod-Geliştirilen Yöntem)

Amonyak boranın daha ucuz bor bileşiklerinden olan trimetil borat ($B(OCH_3)_3$) reaktifi kullanarak iki aşamalı üretim metodu geliştirilmesine neden olan sentez deneyleri ön deneyler ve iki aşamalı sentez olmak üzere iki kısımda ele alınmıştır.

8.4.1. Trifenilfosfin-boran kompleksi sentezi ön deneylerin yapılışı

Boran komplekslerinden trifenilfosfin (PPh_3) ve boran kompleksinin ($PPh_3: BH_3$) oldukça kararlı bir bileşik olması, oda koşullarında saklanabilmesi, nispeten diğer komplekslerden ucuz olması ve PPh_3 'ün $B(OCH_3)_3$ ile kolay reaksiyon vererek boran kompleksini oluşturabileceği düşüncesiyle otoklav reaktörde bir seri ön deneyler yürütülmüştür.

Yapılan ön deneylerde kullanılan Parr marka 5522 model 450 mL'lik sıcaklık kontrollü otoklav reaktöründe ve seri bağlanarak oluşturulan ikinci cam reaktör veya yıkama sistemlerinden oluşturulan deney sistemlerinde deneyler yürütülmüştür. Ön deneylerin bazıları sadece otoklavda yürütülmüş, bazıları otoklavda ve otoklava bağlı ikinci bir reaktörde yapılmıştır.

Ön deneylerde $\text{PPh}_3\text{:BH}_3$ sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Önce $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 'ten diboran (B_2H_6) üretimine yönelik hidrojenasyon deneyleri yapılmış daha sonra diboran ile PPh_3 'ün birlikte kullanıldığı reaksiyon deneyleri yapılmıştır. $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ile H_2 'nin reaksiyon denemeleri Çizelge 8.3'de özetlenen sıcaklık, basınç, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ miktarları ve çözücü parametreleri değiştirilerek yapılmıştır. Bu deneylerin ikisinde (Deney 1,2) reaktör içinde önce diboranın üretimi yapılmak istenmiş ve $\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{H}_2$ katalitik ortamda çözücülü veya çözücsüz Al, AlCl_3 , Raney-Ni tipi katalizörler yardımıyla sentezlenip reaksiyon tamamandıktan sonra reaktör çıkışından alınan gaz içinde PPh_3 ve THF çözücüsü bulunan ikinci reaktöre beslenerek kompleks oluşumu sağlanmaya çalışılmıştır. Örneğin 1. deneyde reaktör içine 15 mL $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ve 2,5 gr Al + 1 g AlCl_3 partikülleri ilave edilerek otoklav kapatılmış daha sonra otoklavın 1/8" lik giriş bağlantı hattına H_2 gaz tüpünden 50 bar basınca kadar H_2 basılmıştır. Daha sonra vana kapatılıp reaktör sıcaklığı 200°C 'ye, ayarlanarak yaklaşık 2 saat beklenmiştir. Bu süre sonunda, reaktörün çıkış hattına bağlanan boru ile içinde 3,6 gr PPh_3 bulunan 100 mL'lik yıkama şişesi içine aradaki vana açılarak gaz yavaş yavaş gönderilmiştir. Otoklav içindeki gaz tamamen boşalıncaya kadar deneye devam edilmiş ve deney sonunda 2. reaktördeki ürün öncelikle kantitatif yöntemle daha sonra FTIR analiziyle test edilmiştir.

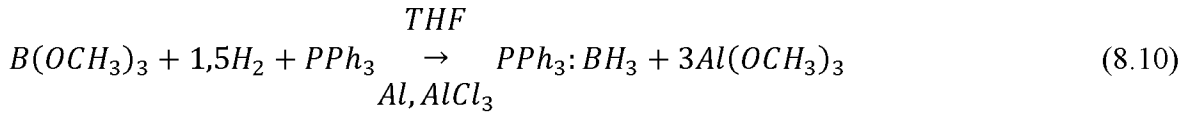
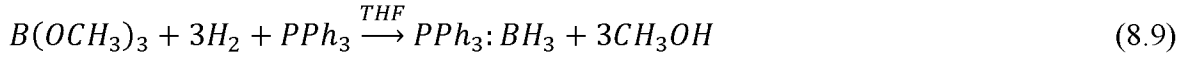
Diğer deneylerde ise (Deney 3,4,5) reaktör içinde önce diboranın üretimi yapılmak istenmiş ve $\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{H}_2$ çözücülü ortamda reaksiyona sokulup diboran oluşumu ardından reaktör ortamında bulunan PPh_3 'e tutunarak $\text{PPh}_3\text{:BH}_3$ kompleks oluşumu sağlanmaya çalışılmıştır. Bu deneylerde PPh_3 bileşiği reaktör içine deneyler başlamadan önce ilave edilmiştir.

Çizelge 8.3. Trimetilboratın hidrojenle yüksek basınçta reaksiyon deneyleri

* PPh_3 reaktör içine başlangıç aşamasında ilave edilen

	Sıcaklık, $^\circ\text{C}$	H_2 , bar	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, mL	PPh_3 , g	Katalizör	Çözücü
1	200	50	15	3,6	Al, AlCl_3	-
2	240	50	2	3,6	Ra-Ni	THF
3	50	10	2	3,6*	AlCl_3	THF
4	180	10	2	3,6*	AlCl_3	THF
5	200	50	2	3,6*	Al, AlCl_3	THF

Boran kompleksi deneylerin de reaktif olarak iki farklı hidrojen kaynağı kullanılmıştır. Bunlardan ilki hidrojen kaynağı olarak sadece H₂ gazının kullanıldığı Eş. 8.9 ve 8.10'dur.



Ön deneylerin ikinci bölümünde ise hidrojen kaynağı olarak sadece H₂ kullanmak yerine NaH ve hidrojen gazı birlikte kullanılmış ve deneylerin tümü otoklav reaktöründe yürütülmüştür. Bu deneylerde de sıcaklık, H₂ basıncı, NaH miktarı, PPh₃ miktarı değiştirilmiş ve her deneyin koşulları Çizelge 8.4'de özetlenmiştir. Deneylerin birinde ise çözücü olarak toluen denenmiştir.

Çizelge 8.4. Trimetil boratın H₂ ile olan reaksiyon deneylerine NaH ilavesinin etkisi

Sıcaklık, °C	H ₂ , bar	B(OCH ₃) ₃ , mL	NaH,g	PPh ₃ , g	Çözücü
200	10	2	0,6	1	THF
170	5	2	0,3	1	THF
100	10	2	0,3	1	THF
45	10	2	0,6	1	THF
40	5	2	0,3	1	THF
40	5	2	0,3	0,5	THF
25	15	2	0,3	0,5	THF
25	5	2	0,3	0,5	THF
25	2,5	2	0,3	0,5	THF
25	-	2	0,3	0,5	toluen

Deneylerde otoklavın reaktör bölümüne B(OCH₃)₃, NaH, PPh₃ ve çözücü THF konduktan sonra kapağı kapatılmış ve gerekli başlangıç hidrojen basıncı verilmiştir. Daha sonra vana kapatılıp reaktör sıcaklığı ve karıştırıcı hızı ayarlanarak yaklaşık 2 saat beklenmiştir. Daha sonra reaktörün çıkış hattına bağlanan boru ile aradaki vana açılarak gaz yavaş yavaş dışarı gönderilmiştir. Otoklav içindeki gaz tamamen boşalınca kadar deneye devam edilmiş ve

deney sonunda reaktördeki ürün öncelikle kantitatif yöntemle daha sonra FTIR analiziyle test edilmiştir.

8.4.2. Trimetil borattan AB üretimi için geliştirilen deneysel metot

Ön denemeler sonucunda (Bölüm 8.4.1) hidrojen kaynağı olarak H_2 gazının etkili olmadığı görülmüş ve bor kaynağı olarak $B(OCH_3)_3$, hidrojen kaynağı olarakta NaH kullanılarak önce trifenilfosfin-boran sentezi daha sonra sentezlenen kompleksin NH_3 ile reaksiyona sokulmasıyla yüksek saflıkta AB sentez deneyleri yürütülmüştür. AB üretim deneyleri başlıca iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada trifenilfosfin-boran sentezi, ikinci aşama ise amonyak boran sentezlenmiştir.

8.4.3. Trifenilfosfin-boran ($PPh_3:BH_3$) sentezi deneyleri

Trifenilfosfin-boran sentezi deneylerinde sıcaklık, reaktif oranları ve katalizör miktarının belirlenen sınır değerleri Design Expert 8.0.3.1 paket programına girilerek sistemin önerdiği deneyler Çizelge 8.5’de özetlenmiştir. Programın önerdiği plan, önerilen koşullarda deneysel olarak yapılmıştır. Her bir deneyden elde edilen verim değerleri programa girilerek optimizasyon prosedürü uygulanmıştır.

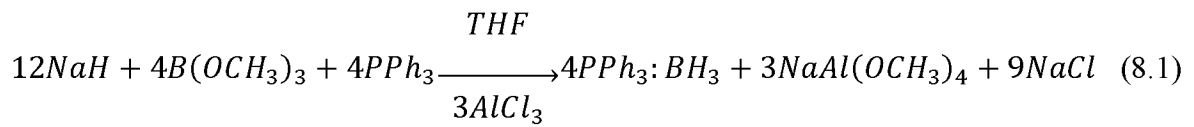
Deneyin Yapılışı

Deneyler 3 boyunlu 50 mL’lik balon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamının inert olmasını sağlamak amacıyla boyunlardan birinden helyum gazı geçirildi. Deneyde kullanılan çözücü maddelerin kaynama noktalarının düşük olması sebebi ile çözücü madde kaybı yaşanmaması için boyunlardan birine geri soğutucu takıldı ve su giriş-çıkışı ile soğutma yapıldı. Sonuncu boyun ise $AlCl_3$ katalizörünü koymak için kapak olarak tasarlandı.

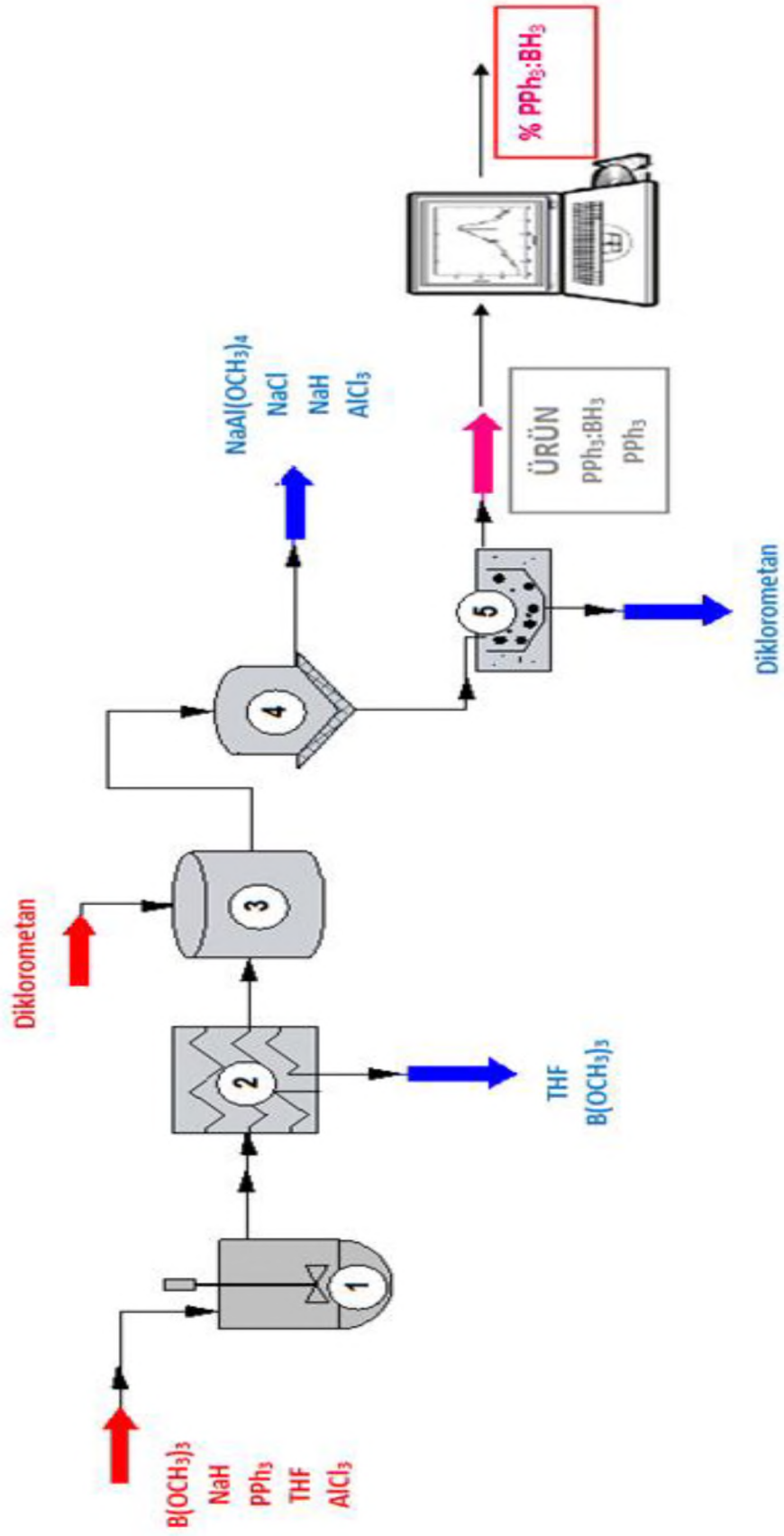
Deneysel çalışmada trifenilfosfin-boran ($P(C_6H_5)_3:BH_3-PPh_3:BH_3$), organik çözücü olan THF içerisinde trimetil borat ve sodyum hidrür’ün reaksiyona girmesi sonucu açığa çıkan diboranın $AlCl_3$ katalizörü eşliğinde ortamda bulunan trifenilfosfinle ($P(C_6H_5)_3-PPh_3$) kompleks oluşturması esasına göre gerçekleştirilmiştir (Eş. 8.1).

Çizelge 8.5. Design expert programı deneysel plan

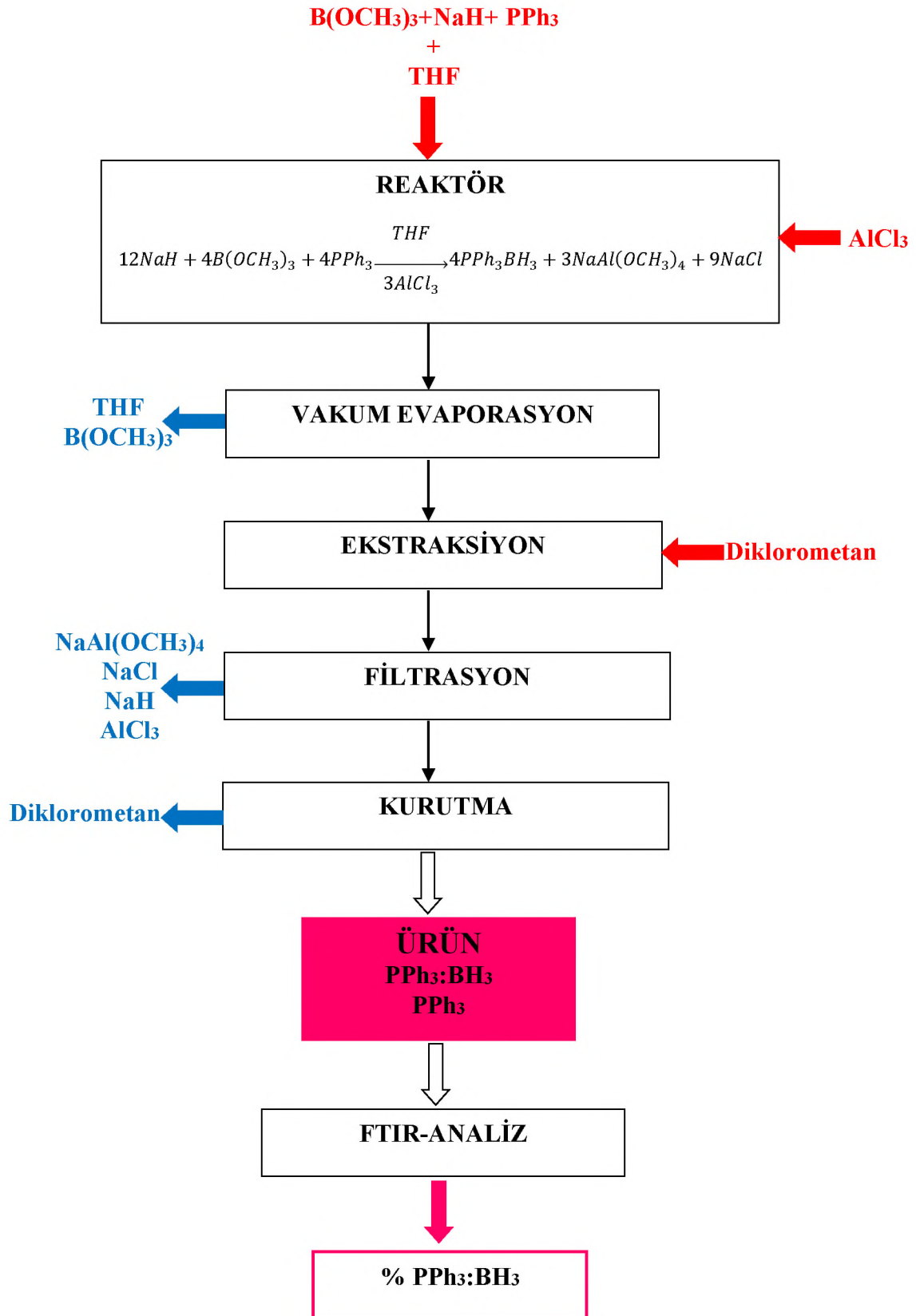
T, °C	B(OCH ₃) ₃ /NaH mol oranları	AlCl ₃ /NaH mol oranları
20	1,4	0
20	0,2	0,3
0	1,4	0,15
20	0,2	0
40	1,4	0,15
0	0,8	0,3
40	0,8	0
20	0,8	0,15
20	1,4	0,3
40	0,2	0,15
40	0,8	0,3
20	0,8	0,15
0	0,8	0
0	0,2	0,15



Deneylerde trimetil borat, sodyum hidrür ve THF balon reaktörün içerisine konuldu (0-40 °C). Bir saat reaktiflerin karışımı sağlandı. Bir saatlik karışımın sonunda reaksiyon ortamına AlCl₃ damla damla 1 saatlik zaman dilimi içerisinde eklendi. AlCl₃'ün eklenmesi bittikten sonra 2 saat daha beklendi. Deney süresi sonunda, sistem kapatıldı ve soğumaya bırakıldı. Reaksiyon aşamasından sonra elde edilen AB'nin saflaştırılması 2 basamakta gerçekleştirildi (Şekil 8.6 ve 8.7).



Şekil 8.6. Trifenilfosfin-boran üretimi deneysel sistem Ekipmanlar: 1-Reaktör, 2- Rotary evaporatör, 3- Ekstraktör, 4- Vakum filtresi, 5-Kurutucu



Şekil 8.7. Trifenilfosfin-boran üretim akım şeması

Saflaştırma Deneyleri

Vakum evaporasyon

Reaksiyon aşamasından sonra ortamda olabilecek olan sıvı maddelerin (THF, B(OCH₃)₃) vakum evaporasyon yöntemi ile uzaklaştırılması sağlandı.

Ekstraksiyon

Trifenilfosfin ve trifenilfosfin-boran bileşikler diklorometan çözücüsü kullanılarak ekstrakte edilmiş ve diğer katı ürünlerden ayrımı gerçekleştirilmiştir. Yan ürünlerin hepsi ve reaktif olarak kullanılan NaH diklorometanda çözünmeyip, trifenilfosfin ve trifenilfosfin-boran bileşikler diklorometan çözücüsünde çözündükleri için ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır.

8.4.4. Amonyak boran sentez deneyleri

AB sentezi deneyleri otoklav reaktöründe (Parr Instrument marka 5522 model) gerçekleştirilmiştir. Otoklav sistemi, 450 mL hacme sahip SS çelik bir reaktör ve sıcaklık-karıştırıcı hız kontrol paneli ile basınç göstergesi içeren iki ana kısımdan oluşmaktadır. Otoklav sisteminde, 350°C'ye ve 3000 psi'a kadar çalışılabilmektedir.

AB sentezi deneylerinin yapılışı

Deneysel çalışmada amonyak boranın sentezi, organik çözücü olan THF ortamında ticari trifenilfosfin-boran (Aldrich-243906) ve bu çalışmada ilk aşamada sentezlenen (Bölüm 8.4.3) trifenilfosfin-boran numunelerinin amonyak gazı ile reaksiyonlarıyla gerçekleştirilmiştir (Eş. 8.2).

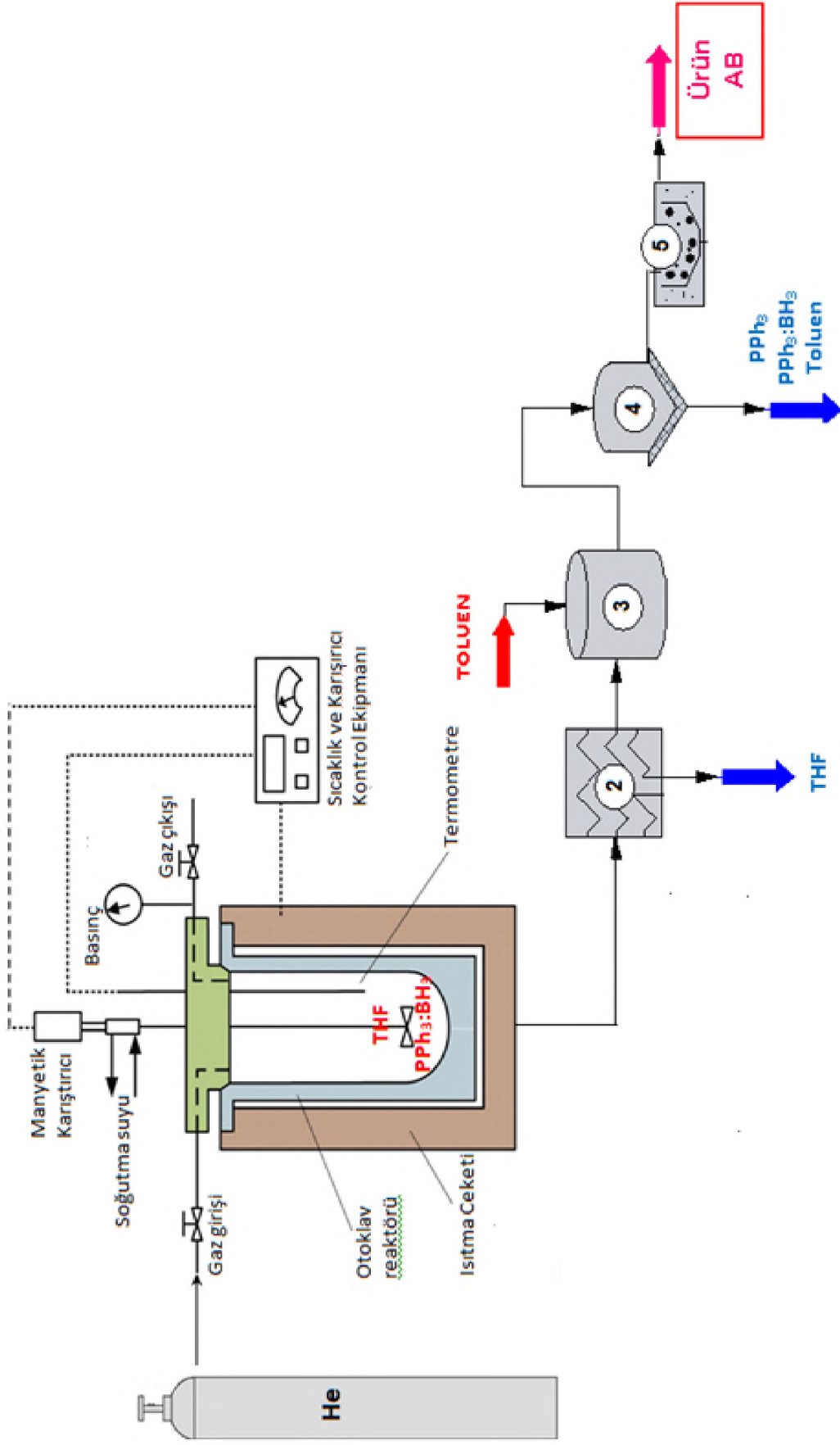


Trifenilfosfin-boran kompleks bileşiğinden AB üretilip-üretilemeyeceğine yönelik ön deneyler ve üretiminde etkili olan parametrik değerlerin belirlenmesinde ticari trifenilfosfin-boran kullanılmıştır. Ticari trifenilfosfin-boran kompleks bileşiği kullanılarak

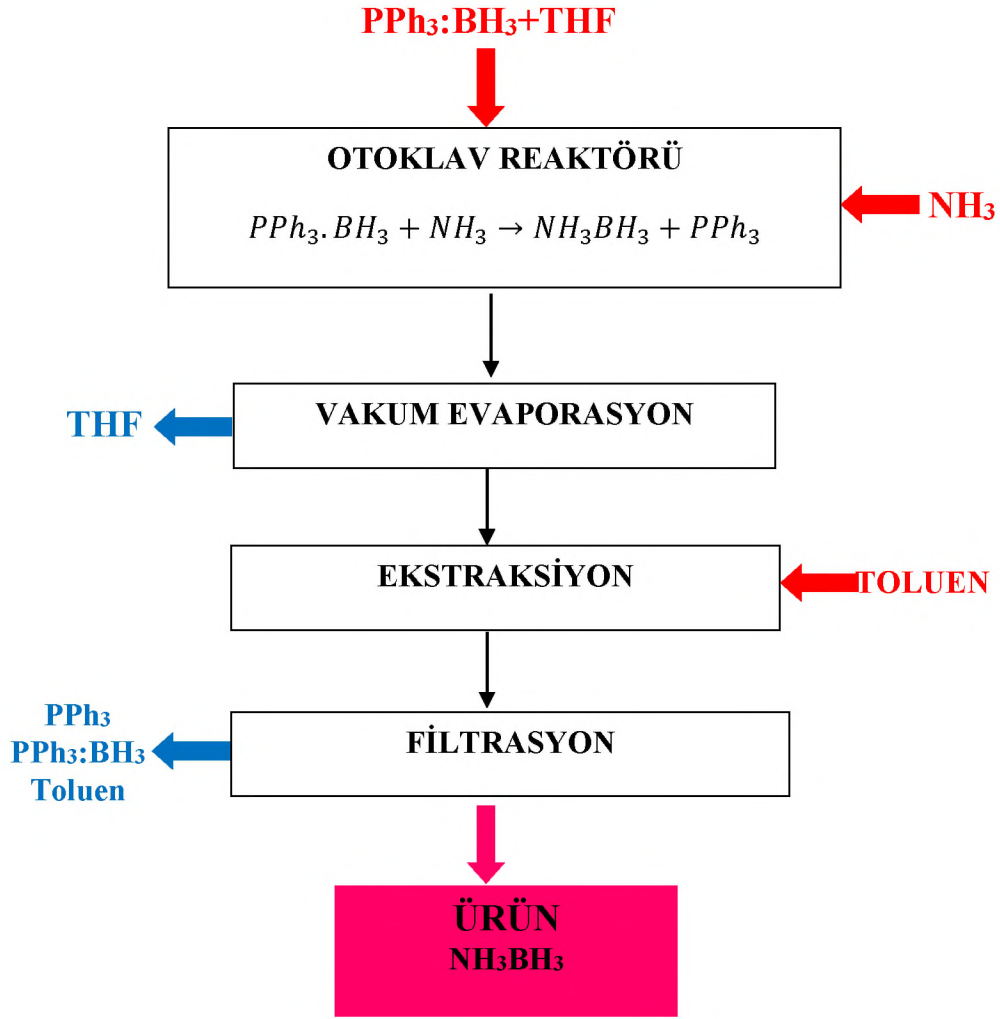
AB verimi üzerine sıcaklığın (25-60°C), amonyak basıncının (1,5-5 bar) ve çözücü THF miktarının (25-75 mL) etkisi incelenmiştir. Bu deneylerin sonucunda belirlenen optimum koşullarda, çalışmanın Bölüm 8.4.3’de sentezlenen trifenilfosfin-boran numuneleri AB üretimi deneylerinde kullanılmıştır.

Deneylerde $\text{PPh}_3\text{:BH}_3$ ve THF, otoklavın içine konuldu ve kapağı kapatıldı. Reaktöre istenen basınç değerinde gaz besleme sisteminden alınan amonyak gazı beslendi. Kontrol panelinden çalışma sıcaklığı ve karıştırıcının hızı ayarlandı. Reaktör ayarlanan sıcaklığa geldikten sonra 2 saat beklenildi. Deney süresi sonunda, sistem kapatıldı ve soğumaya bırakıldı. Sıcaklık oda sıcaklığına düştüğü zaman basınç kontrol edildi, reaktör basıncı tahliye vanası açılarak yavaş yavaş atmosferik basınca getirildi ve ardından reaktör kapağı açıldı. Reaktörden alınan ürün karışımı vakum evaporasyon ve ekstraksiyonla iki aşamada saflaştırıldı (Şekil 8.8 ve 8.9).

İlk aşamada; reaksiyon ortamında çözücü olarak kullanılan THF, oluşan ürünlerden ve reaksiyona girmeyen trifenilfosfin-borandan, vakum evaporasyon yöntemi ile uzaklaştırıldı. İkinci aşamada ise THF ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra, reaksiyona girmeyen $\text{PPh}_3\text{:BH}_3$ ve reaksiyon sonunda açığa çıkan PPh_3 ’ten AB, toluen çözücüsü kullanılarak ekstrakte edilmiştir. 60 mL ilave edilen toluen 60°C’ye kadar ısıtıldı ve filtre edildi. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan saflaştırılmış AB tekrar vakumda 30 °C’de kurutulup tartılarak saklama kabına alındı.



Şekil 8.8. Geliştirilen yöntemle göre AB üretim deneysel sistemi 1- Otoklav Reaktörü, 2-Rotary evaporatör, 3-Ekstraktör, 4-Vakum filtresi 5-Kurutucu



Şekil 8.9. Geliştirilen yönteme göre AB üretim akım şeması

8.5. AB Karakterizasyon Deneyleri

8.5.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Deneyler sonucu elde edilen katı ürünlerin ayrı ayrı FTIR analizleri yapılmıştır. Bu amaçla JASCO FTIR-480 plus model FTIR cihazı kullanılmıştır. FTIR analizi için katı ürünlerin Sigma-Aldrich marka spektroskopik toz KBr ile uygun oranlarda karıştırılarak pelletleri hazırlanmış ve analizler bu pelletler üzerinden yapılmıştır.

8.5.2. X-ışını kırınımı (XRD)

Sentezlenen katı ürünlerin karakterizasyonun yapılması amacıyla XRD analizleri, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma Merkezinde (SANAEM) bulunan XRD cihazında yaptırılmıştır. Cihazın X-ışını kaynağı $\text{CuK}\alpha$ 'dır ($\lambda = 1,5406$ angstrom).

8.5.3. Nükleer manyetik rezonans (^{11}B NMR)

^{11}B NMR analizleri FATİH Üniversitesi laboratuvarında bulunan 400 MHz /54 mm NMR özelliğine sahip cihazda gerçekleştirilmiştir. ^{11}B NMR analizlerinde çözücü olarak DMSO kullanılmıştır. Analizler sırasında $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ referans (0 ppm) madde olarak alınmıştır.

8.5.4. Katalitik hidroliz deneyleri

Ürün AB'lerin katalitik sıvı faz hidroliz deneyleri yapılmış ve böylece spektroskopik analizler yanında sentezlenen AB'lerin H_2 içerikleri kantitatif olarak belirlenerek % saflığı tespit edilebilmiş ve ayrıca H_2 salınımı incenmiştir.

Deney düzeneği

Amonyak borandan katalitik hidroliz yöntemiyle hidrojen üretiminin yapıldığı deneylerde temel olarak iki ana kısımdan meydana gelen reaksiyon sistemi oluşturuldu. Tümü pyrex camdan oluşturulan sistemin ilk bölümünde, ısıtıcı-karıştırıcı plaka, reaksiyon sıcaklığını sabit tutabilmek için su banyosu, 50 mL hacimli 3 boyunlu cam reaktör, 25 mL hacimli basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı, geri soğutucu, geri soğutucuya soğuk su beslemesi yapmak için pompa, ortam sıcaklığını kontrol altında tutmak için termometre ve bağlantı elemanları kullanılmıştır. İkinci bölümde ise, amonyak gazı gibi oluşan yan ürünleri tutmak maksadıyla 250 mL hacimli yıkama şişesi, oluşan hidrojeni ölçmek maksadıyla 50 mL ve 250 mL hacimli gaz büret sistemi ve gaz büret sisteminin su seviyesini ayarlamak için 250 mL hacimli damlatma hunisi kullanılmıştır.

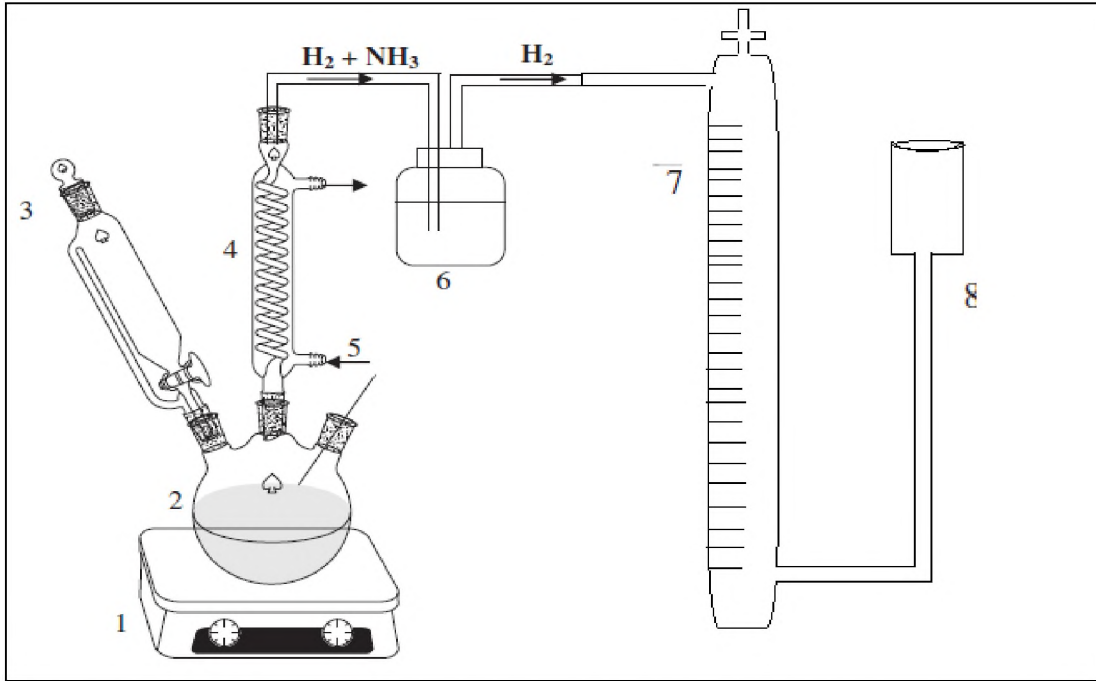
Deneye başlamadan önce gaz büret sistemi ile damlatma hunisi plastik bir hortum kullanılarak birbirine bağlandı. Damlatma hunisine su beslemesi yapıldı ve gaz büret sisteminin içerisine istenen seviyeye kadar su dolduruldu.

Karıştırıcı ve ısıtıcı plaka üzerinde bulunan su banyosunun içerisine yerleştirilen 3 boyunlu cam reaktörün içerisine ilk olarak teflon kaplı manyetik karıştırıcı yerleştirildi. Daha sonra reaktörün boyunlarından birine basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı bağlandı daha sonra orta kısmındaki boynuna geri soğutucu yerleştirildi ve geri soğutucuya bir pompa yardımıyla soğuk su beslemesi yapıldı, son boyuna ise termometre yerleştirildi.

Üretilen H_2 gazının reaktörden çıkacağı kısım olan geri soğutucu, boru yardımıyla içerisinde 0,1 N H_2SO_4 bulunan yıkama şişesine bağlandı. Yıkama şişesinin çıkış ucu ise yine bir boru yardımıyla gaz büret sistemine bağlandı. Hidrojen hacmindeki değişim, gaz büret sisteminde rahatlıkla gözlemlendi. Deney düzeneğinin fotoğrafı Resim 8.1’de, şematik gösterimi ise Şekil 8.10’da verilmiştir.



Resim 8.1. Katalitik hidroliz dehidrojenasyon deney düzeneğinin fotoğrafı



Şekil 8.10. Katalitik hidroliz deney düzeneğinin şematik gösterimi (1) ısıtıcı- karıştırıcı plaka,(2) üçboyunlu reaktör, (3) basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı, (4) geri soğutucu, (5) soğutma suyu giriş çıkışı, (6) yıkama şişesi, (7) gaz büret sistemi, (8) damlatma hunisi

Deneyleerin yapıılışı

Amonyak borandan katalitik hidroliz yöntemiyle hidrojen elde etmek maksadıyla literatürde ve deneylerde en etkili katalizör olduğu görülen %1'lik Pt/Al₂O₃ katalizörleri¹ kullanılmıştır. Hazırlanmış olan toz halindeki %1'lik Pt/Al₂O₃ katalizörler (0,3 g) hassas tartıda tartılarak bir huni yardımıyla, içerisinde teflon kaplı manyetik karıştırıcı bulunan 3 boyunlu cam reaktöre eklendi.

Toz formdaki katalizör reaktör içerisine eklendikten sonra reaktörün boyunlarına, içerisinde 15 mL kütlece %0,5 AB çözeltisi veya 10 mL kütlece %0,05 AB bulunan basınç dengeleyici çözelti besleme aparatı, geri soğutucu ve termometre yerleştirildi. III. metoda göre üretilen AB'lerin miktar açısından az olması nedeni ile 10 mL kütlece %0,05'lik AB çözeltisi kullanılmıştır.

¹ Katalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu Tayyibe ŞİMŞEK adlı yüksek lisans öğrencisi tarafından yapılmıştır.

Geri soğutucu ile içerisinde 0,1 N H₂SO₄ bulunan yıkama şişesi hortum yardımıyla birbirlerine bağlandı ve yıkama şişesi de gaz büret sistemine hortum yardımıyla bağlantısı yapıldı. Deneylerde IKA-RCT klasik model kontak termometreli bir ısıtıcı karıştırıcı kullanıldı ve tüm deneylerde karıştırıcının hızı 200 rpm’de sabit tutuldu. Su banyosunun sıcaklığı ise çalışılan sıcaklık hangi sıcaklık ise (örn. 40 °C) o sıcaklıkta sabitlendi.

Deney düzeneğindeki gaz büret sistemine su doldurulup damlatma hunisi aşağı çekilerek kaçak kontrolleri yapıldı ve su banyosunun sıcaklığı istenilen değere gelmesi sağlandıktan sonra karıştırıcı açıldı. Daha sonra sıvı besleme aparatında bulunan vana açıldı ve o an reaksiyonun başlama anı olarak alınıp kronometre çalıştırıldı. Gaz büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre okunarak kaydedildi. Gaz büret sistemindeki su seviyesinin sabitlenmesiyle deneyler tamamlandı.

9. DENEYSEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Amonyak boran sentezi deneysel olarak üç farklı metoda göre gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle deneysel bulgular ve tartışmalarda üç ayrı kısımda ele alınmıştır. I. metodu oluşturan sentez reaksiyonu literatürde var olan bir metot olup, burada asıl amaç amonyak boran malzemesinin yapısal özelliklerini tanımak, kararlı olmadığı ortamları ve şartları belirlemek, karakterizasyon yöntemlerini geliştirmek ve en önemlisi de bu bilgilerin III. metot olarak ilk defa bu tez kapsamında geliştirilen yönteme ışık tutmasını sağlamaktır. I. metod deneylerinde bu kapsamın dışında, literatüre katkı sağlaması amacıyla parametrik deney çalışmaları yürütülmüş, yine literatürden farklı olarak AB sentez reaksiyonunun kinetik hız ifadesi belirlenmiştir. Bu nedenle I. metotta karakterizasyon çalışmalarına daha çok ağırlık verilmiştir ve bulgular tartışılırken önce karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarından daha sonra parametrik deneylerin sonuçlarından bahsedilmiştir.

Deneysel çalışmaların II. metod altında verilen kısmında ise AB'nin kompleks boran bileşiklerinden elde edilebilirliği araştırılmıştır. Bu deneylerde parametrik çalışmalardan çok AB'nin alternatif üretilebileceği bir kompleks bileşik ve daha önemlisi daha ucuz bir kaynağı olan trimetil borattan üretimi için metod geliştirilmesine alt yapı oluşturmuştur.

III. metotta ise literatürden farklı yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yapılan II. metottaki deneyler neticesi doğrultusunda AB'nin bazı boran komplekslerinden yüksek verimde ve saflıkta üretilebildiği görülmüştür. Bu doğrultuda trifenilfosfin-boran kompleks birleşiminden AB üretilmesi deneyleri yürütülmüştür. Geliştirilen bu metod iki basamaktan oluşturulmuştur. Birinci basamakta, ucuz bir bor kaynağı olan trimetil borat hammaddesi kullanılarak trifenilfosfin-boran kompleksinin sentez deneyleri gerçekleştirilmiş, ikinci basamakta ise trifenilfosfin-boran kompleksinden AB sentezi deneyleri yürütülmüştür.

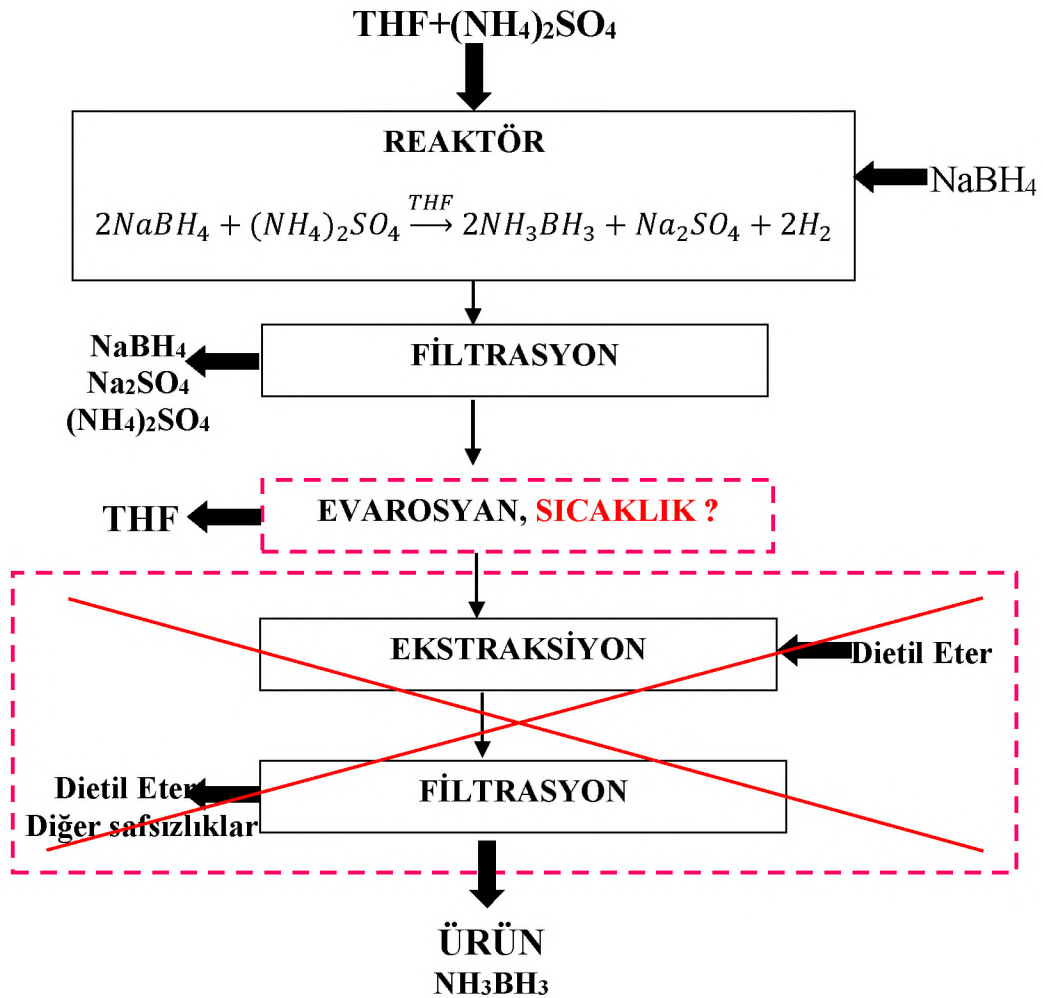
9.1. Amonyum Tuzu ve NaBH_4 'ten (I. Metod) AB Üretimi Deney Sonuçları

Bor kaynağı olarak NaBH_4 , amonyak kaynağı olarak amonyum tuzlarından $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün kullanıldığı deneyler THF çözücü ortamında yürütülmüştür. Deneylerde Şekil 9.1'de özetlenen prosedür takip edilmiş ve bu prosedürde üretilen ürünün ek saflaştırılması aşamasında gereken dietil eter ile saflaştırma prosedürüne gerek duyulmamıştır.

Literatürde aynı reaksiyonlarla %96 civarında dönüşüm verimi rapor edildiği için saflaştırma işlemine gerek duyulmamış, ancak yapılan çalışma sonucunda da buradan elde edilen ürünlerin de %100 saflığa kadar saflaştırılabildiği görülmüştür.

Yürütülen deneysel çalışmalarda literatürden farklı olarak ilgili reaksiyon üzerinde sıcaklık, reaktif maddelerin başlangıç mol oranları ve çözücü miktarının etkisi parametrik olarak çalışılmıştır. Elde edilen verilerden ayrıca AB oluşum reaksiyonunun kinetik parametreleri ve reaksiyon kinetiği belirlenmiştir.

Deneyler sonucu elde edilen ürünlerden özellikle AB'nin saflık ve üretim verimine yönelik FTIR, XRD, ^{11}B NMR analizleri ile kantitatif verimi incelemek amacıyla katalitik hidrolizi deney sonuçlarına başvurulmuştur.



Şekil 9.1. Karakterizasyon aşamalarından önce I. yöntem için öngörülen deneysel sistemin akım şeması

9.1.1. Sıcaklığın etkisi

Amonyak boran üretim verimi ve dönüşümü üzerine sıcaklığın etkisi iki farklı amaç için incelenmiştir. Bunlardan ilkinde amaç, AB'nin bir çözücü içinde hangi sıcaklığa kadar yapısını bozunmadan kalabileceğın belirlenmesi, ikincisinde ise reaksiyon kinetik parametrelerin belirlenmesidir. Özellikle 40°C ve üzerinde gerçekleşen reaksiyon sıcaklıklarının ürün yapısı üzerine etkisi araştırıldı ve Çizelge 8.2'deki deney setleri yapılarak sıcaklıkla ürünün bozulup bozulmadığı incelendi. Bu deneylerde reaktif ve çözücü derişimleri sabit tutulmuştur.

Deneyler sonucunda 60°C ve üzerinde reaksiyon sıcaklıklarının THF'in kaynama noktasına olan yakınlığından dolayı parametrik çalışmalar için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu sıcaklıkta gerçekleşen deneylerde THF'in geri soğutucu ile tam olarak geri kazanılmadığı ve bu etkinin de ürün dönüşümünü iki farklı şekilde etkilediğı sonucuna varılmıştır. Birinci olarak THF zamanla azaldığı için, daha düşük THF miktarlarında ürün verimi azalmıştır (Şekil 9.3). İkinci etkisi ise THF uzaklaşırken beraberinde taşıdığı AB'yi de reaksiyon ortamından uzaklaştırmıştır. Bunlardan farklı bir etki de 60°C'nin kaynama noktasına yakınlığından dolayı reaksiyon ortamında çözünmeyen reaktiflerde topaklanma gözlenmiş bu da reaktiflerin bir araya gelemeyerek ürüne dönüşümünü engellemiştir.

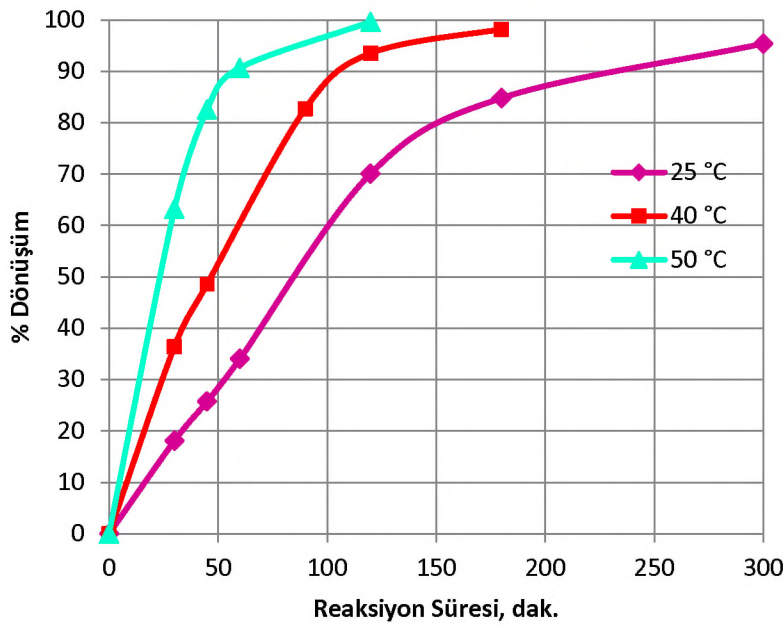
Deneyler sonucunda elde edilen AB'ye dönüşüm oranı ve % verim değerleri Eş.9.1 ve Eş.9.2'de verilen formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{üretilen AB miktarı, g}}{\text{teorik olarak üretilebilecek maksimum AB miktarı, g}} \times 100 \quad (9.1)$$

$$\text{Dönüşüm oranı} = \frac{\text{üretilen AB miktarı, gmol}}{\text{NaBH}_4 \text{ başlangıç mol değeri, gmol}} = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} = \frac{n_C}{n_{A_0}} \quad (9.2)$$

Gerçekleştirilen ön deneylerde AB'nin 60°C'de gerçekleştirilen vakum evaporasyon aşamasından sonra bozunmaya uğrayarak (NH₂BH₂)_n tipi başka polimerik ürünlere

dönüştüğü ve çözücünden ayrılması işleminde de sıcaklık üst sınırının 60 °C olması gerektiği sonucuna varılarak 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır; Reaktif ve çözücü derişimleri sabit tutularak deneyler aynı sıcaklıklarda tekrarlanmıştır. Sıcaklık arttıkça reaksiyon süresinin azaldığı (Şekil 9.2) görülmüştür. 25°C’de 5 saatlik reaksiyon süresi sonunda %95,3 dönüşüm değerine, 40°C’de 3 saat sonunda %98,2 dönüşüm değerine ulaşılırken 50°C’de 2 saat sonunda %99,6 AB ürün dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Eğrilerden de görüldüğü gibi çözücü ve reaktif oranı sabit iken sıcaklık arttıkça dönüşümün arttığı ve reaksiyon süresinin kısaldığı görülmüştür.

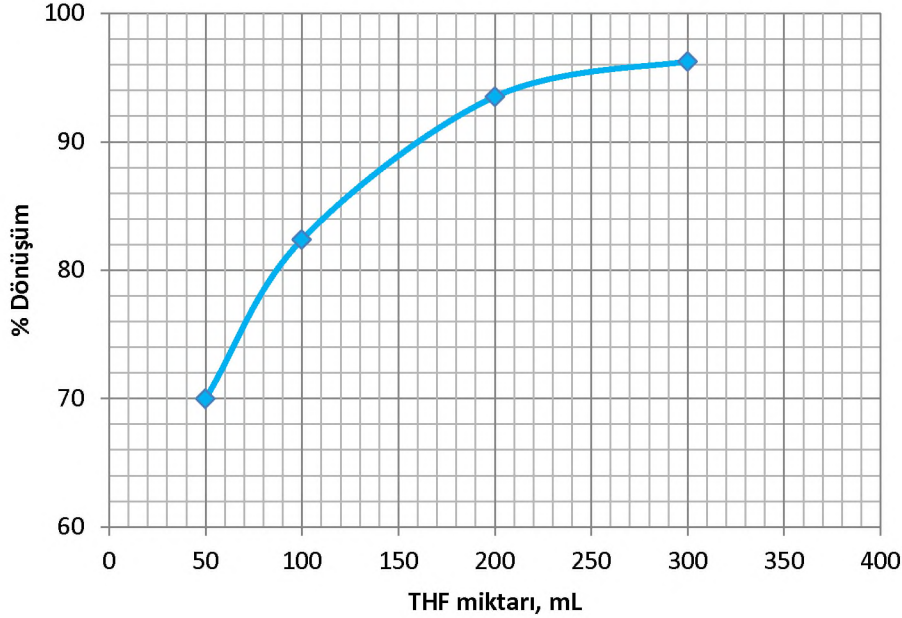


Şekil 9.2. NaBH₄:1,261 g, (NH₄)₂SO₄:4,405 g, THF=200 mL şartlarında gerçekleşen deneylere sıcaklığın etkisi

9.1.2. Çözücü veya başlangıç NaBH₄ derişiminin etkisi

Sabit sıcaklık (40°C’de), NaBH₄ (1,261 g), (NH₄)₂SO₄ miktarları (4,405 g) ve reaksiyon süresi 2 saat olan reaksiyon şartlarında ürüne dönüşüm verimi üzerine çözücünün etkisini incelemek amacıyla 50, 100, 200, 300 mL THF (THF içindeki başlangıç derişimleri sırasıyla 0,667, 0,333, 0,167, 0,111 M NaBH₄) kullanılarak AB sentez reaksiyonları tekrarlanmıştır. THF miktarlarına karşı ölçülen AB’ye dönüşüm yüzdeleri Şekil 9.3’de grafiğe geçirilmiştir. Eğriden de görüldüğü gibi çözücü miktarının da AB ürün dönüşüm değeri üzerine etkisinin önemli olduğu görülmüştür. Düşük THF değerlerinde dönüşümün

azaldığı ancak 200 mL’den daha fazla THF (veya çözücü) kullanımının dönüşüm üzerine çok etkisi olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 9.3. 40°C’de, NaBH₄:1,261 g, (NH₄)₂SO₄:4,405 g, reaksiyon süresi:2 saat şartlarında gerçekleşen deneylere çözücü THF’in etkisi

9.1.3. Reaktif mol oranının etkisi (NaBH₄/(NH₄)₂SO₄)

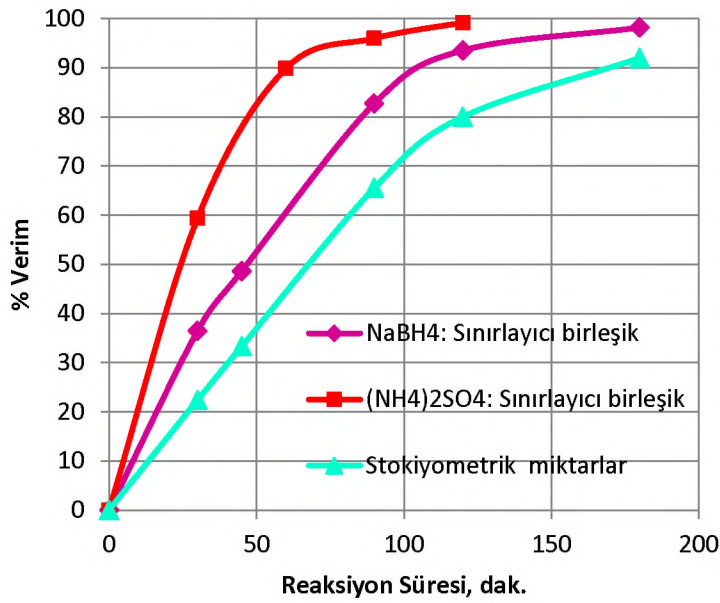
Reaktif madde miktarlarının etkisini görmek için üç farklı grup deney yürütülmüştür.

- I. Reaksiyon denklemine göre (Eş. 5.3) stokiyometrik miktarlarda; molar NaBH₄/(NH₄)₂SO₄ oranı 2,
- II. Eş. 5.3’e göre (NH₄)₂SO₄’ın ortamda stokiyometrik miktardan daha fazla miktarda bulunması, (NaBH₄ bileşiğinin sınırlayıcı bileşik olması); molar NaBH₄/(NH₄)₂SO₄ oranı 1,
- III. Eş. 5.3’e göre NaBH₄’ün ortamda stokiyometrik miktardan fazla miktarda bulunması, ((NH₄)₂SO₄ bileşiğinin sınırlayıcı bileşik olması); molar NaBH₄/(NH₄)₂SO₄ oranı 4,

Seçilerek 40 °C sabit sıcaklıkta, 200 mL THF çözücü miktarında üç farklı koşulda ve farklı reaksiyon sürelerinde yapılan deneyler sonucunda zamana karşı elde edilen AB’ye dönüşüm verimleri Şekil 9.4’de grafiğe geçirilmiştir.

Eğrilerden görüldüğü gibi her iki reaktif maddeden birinin ortamda stokiyometrik miktardan daha fazla bulunması halinde verim değerinin arttığı görülmüştür (Şekil 9.4). Stokiyometrik oranda maksimum verim değeri %91,9 olmuş ve bu değere 180 dakikada ulaşılmıştır. NaBH_4 bileşiğinin sınırlayıcı bileşik olması ve ortamda stokiyometrik orandan fazla miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bulunması halinde verim aynı sürede % 98,2'e artmıştır. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bileşiğinin sınırlayıcı bileşik seçilmesi ve ortamda stokiyometrik orandan fazla miktarda NaBH_4 bulunması halinde verim değeri % 99,1'e artmıştır ve bu süreye diğer iki durumdan daha da kısa süre olan 120 dakika da ulaşılmıştır.

Ortamda stokiyometrik değerinden fazla bulunan reaktifler, reaksiyon hızını arttırarak reaksiyon süresinin kısalmasına da neden olmuştur.



Şekil 9.4. 40°C'de, THF:200 mL olduğu şartlarda reaktif miktarlarının AB ürün dönüşüm verimine etkisi

9.1.4. Sentezlenen amonyak boranın karakterizasyon sonuçları

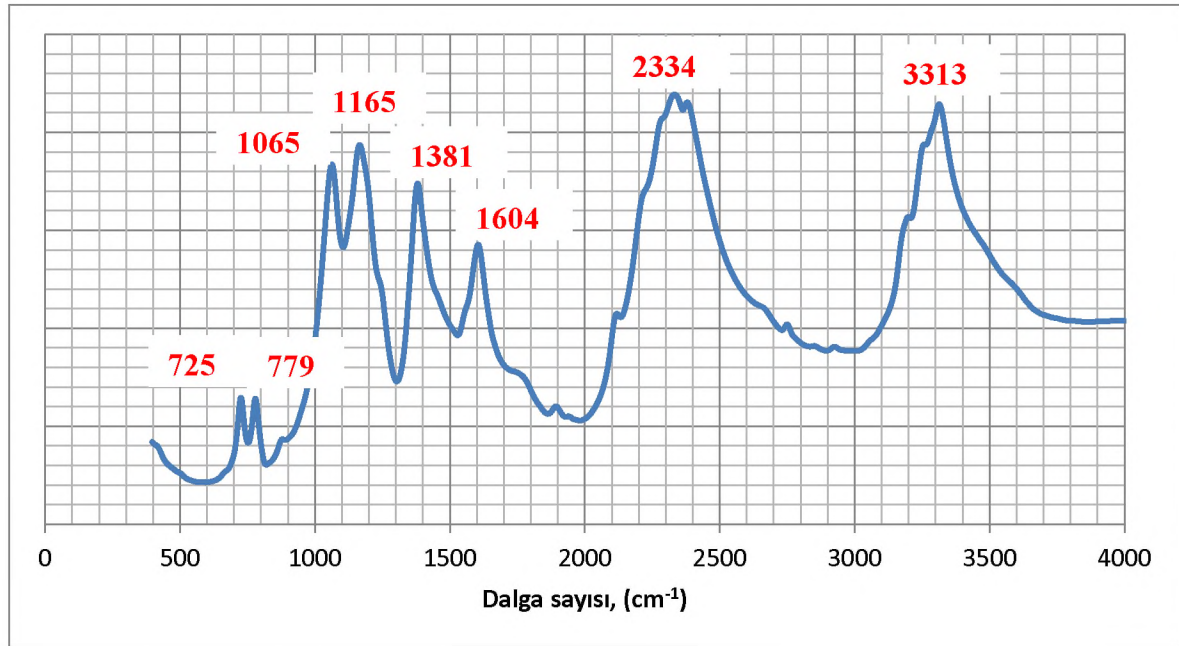
FTIR analiz sonuçları

Amonyak boranın karakteristik FTIR dalga sayıları hem literatürden alınmış [35,36], hem de kullanılan % 97 saflıktaki referans amonyak boranın (Adrich-682098) FTIR analizleri yapılmış ve belirlenen dalga sayıları ve titreşim türleri Çizelge 9.1 ile Şekil 9.5'de

verilmiştir. Deneyler sonucunda üretilen amonyak boranın FTIR pikleri, referans maddenin pikleri ile karşılaştırılarak değerlendirme yapılmıştır.

Çizelge 9.1. Amonyak boranın FTIR dalga sayıları ve titreşim türleri

(Dalga Sayısı) _{litaretür} (cm ⁻¹)	(Dalga sayısı) _{referans} (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3300	3313	N-H gerilme
2400	2334	B-H gerilme
1625	1604	N-H eğilme
1383	1381	N-H bükülme
1180	1165	B-H eğilme
1065	1065	
782	779	B-H bükülme
727	725	B-N gerilme

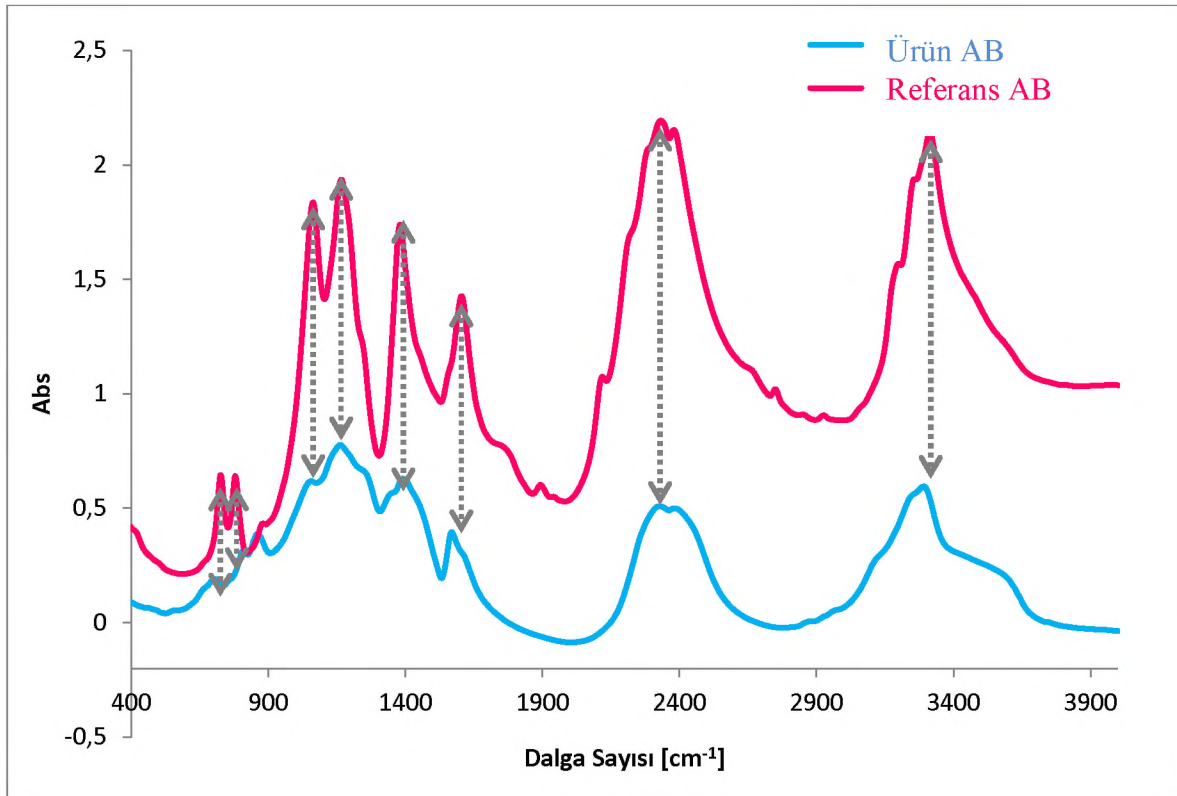


Şekil 9.5. Referans amonyak boranın FTIR pikleri

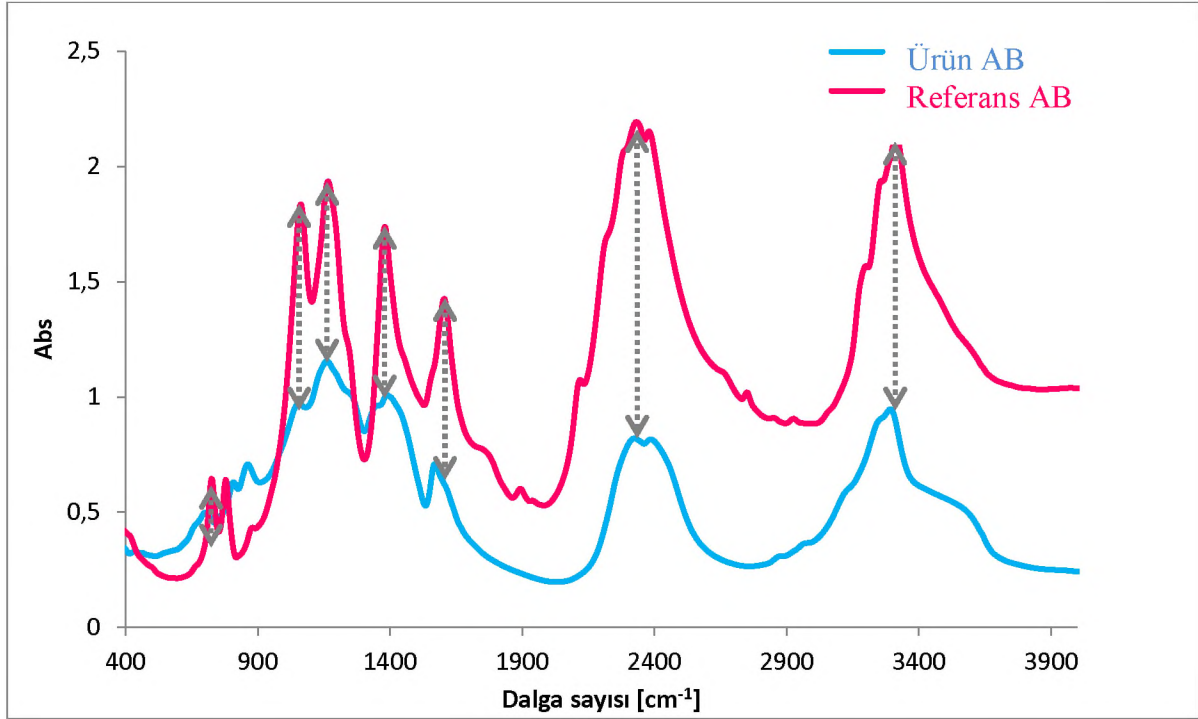
Şekil 9.1’de verilen prosedüre göre farklı sıcaklık, reaktif miktarları ve çözücü miktarlarında üretilen ürünlerin tümünün FTIR analizi yapılmış ve referans AB pikleri ile karşılaştırmalı spektrumları Şekil 9.6-9.10’da özetlenmiştir. Yapılan FTIR analizi sonucunda üretilen maddelerin spektrumları, referans AB’den elde edilen spektrumlarla

karşılaştırıldığında önemli bir kısmının eğrilerden de görüldüğü gibi aynı dalga sayılarında (cm^{-1}) çıktığı görülmüştür. Ürün AB’de , %97 saflıkta olan (Aldrich marka) referans AB’de olduğu gibi 3313 cm^{-1} ’de çıkan N-H pikini, 2334 cm^{-1} ’de çıkan B-H pikini, ve diğer N-H ve B-H’a ait olan pikleri ($1604, 1381, 1165, 1065, 779, 725 \text{ cm}^{-1}$) görülmüştür.

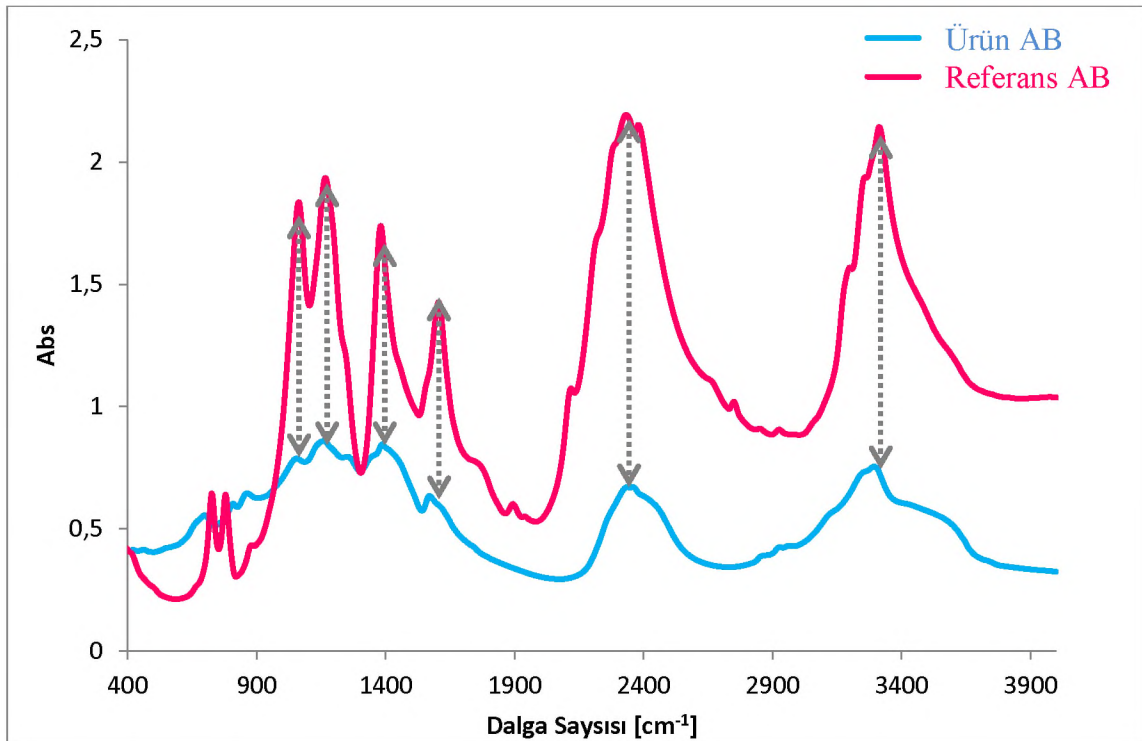
Şekil 9.6-9.10’da gerçekleştirilen deneylerin tümünde, Şekil 9.1’de gösterilen AB üretim metodu uygulanmış ancak evaporasyon aşamasının sıcaklığına dikkat edilmemiştir. Bu deneylerde evaporasyon sıcaklığı 40°C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Daha sonra yapılan XRD ve ^{11}B NMR analizlerinde elde edilen ürünü saflaştırmak amacıyla yapılan evaporasyon işleminin sıcaklık parametresinin çok önemli olduğu sonucuna varılmış ve bu aşamadaki deneylerden sonra, evaporasyon işlemi 30°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Üretilen ürüne ait olan FTIR spektrumların, referans AB ile benzer davranış sergilemesine rağmen, farklılıklarının temel nedeni de bu şekilde yorumlanmıştır.



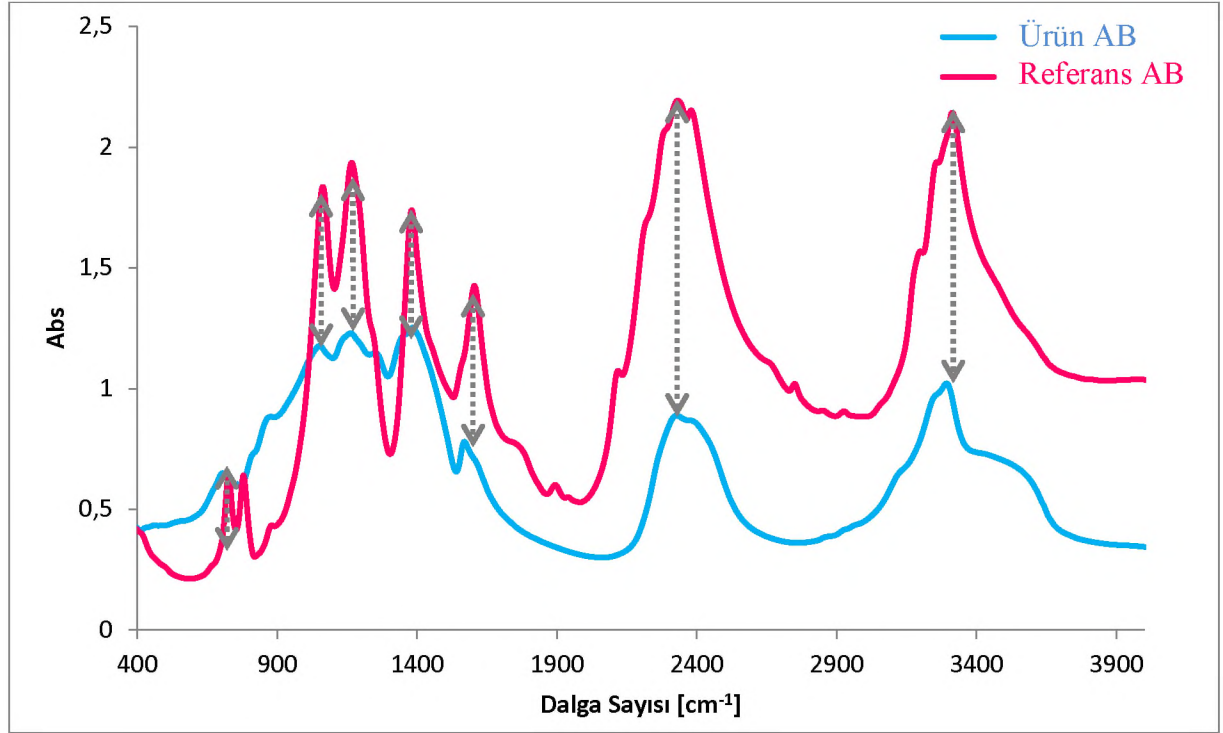
Şekil 9.6. 25°C ’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL ve reaksiyon süresi=5 saat olan numunenin FTIR pikleri



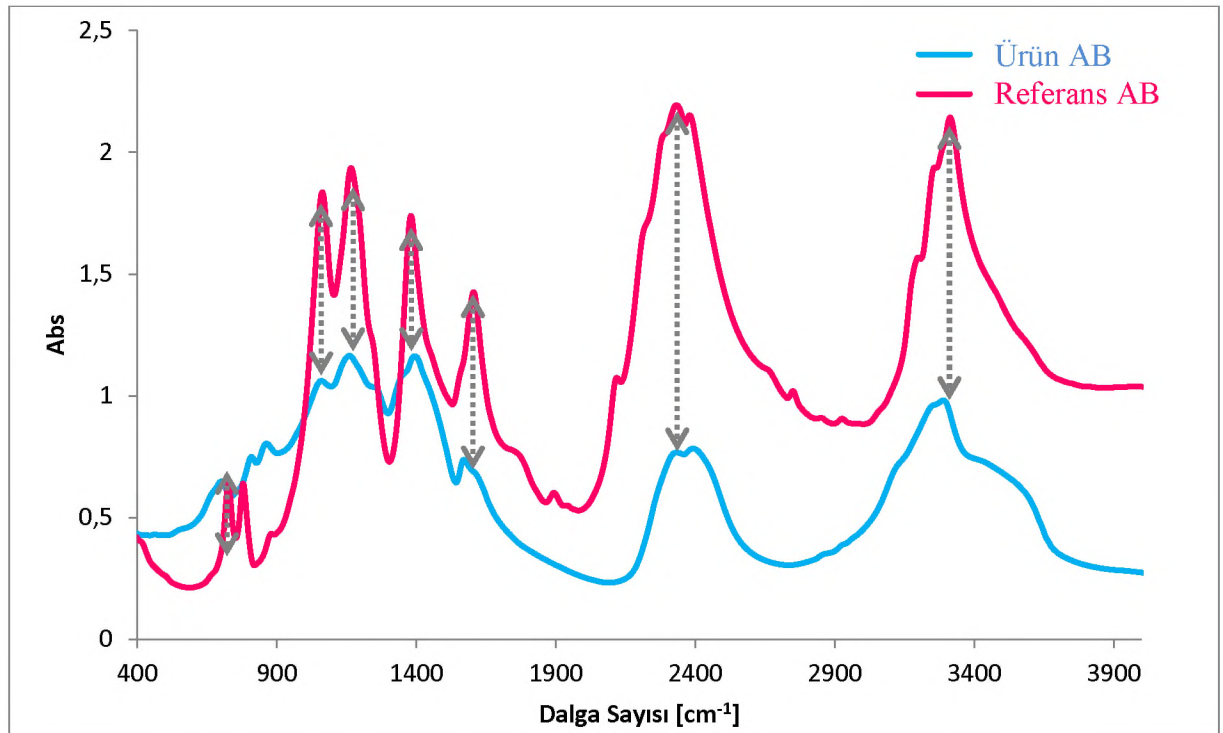
Şekil 9.7. 40°C’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL ve reaksiyon süresi=3 saat olan numunenin FTIR pikleri



Şekil 9.8. 55°C’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL ve reaksiyon süresi=1 saat olan numunenin FTIR pikleri



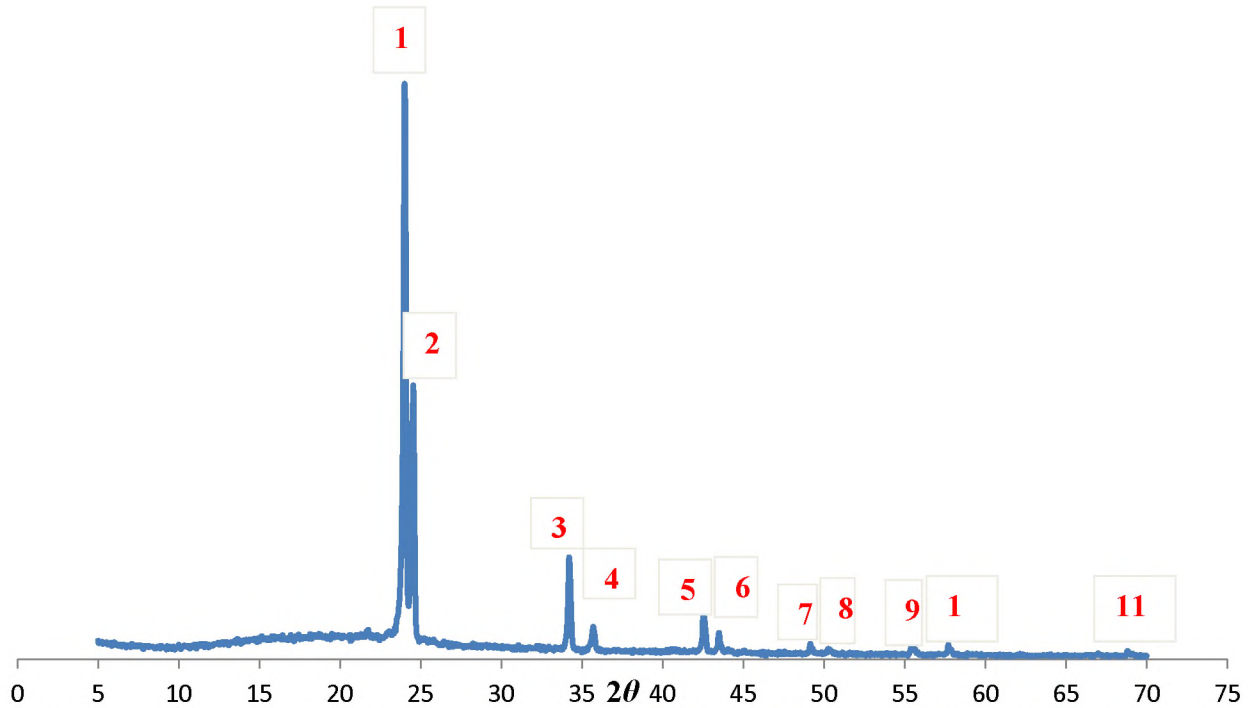
Şekil 9.9. 40°C’de, NaBH₄:2,6 g, (NH₄)₂SO₄:2,25 g, THF=200 mL ve reaksiyon süresi=2 saat olan numunenin FTIR pikleri



Şekil 9.10. 40°C’de, NaBH₄:1,3 g, (NH₄)₂SO₄:4,5 g, THF=100 mL ve reaksiyon süresi=2 saat olan numunenin FTIR pikleri

XRD analiz sonuçları

Referans amonyak boranın (Sigma-Aldrich, %97'lik) XRD analizi yapılarak hangi açılarda pik verdiği belirlenmiş (Şekil 9.11) daha sonra gerekli veriler hesaplanmıştır. Bragg yasası (EK-1) kullanılarak d_{referans} değeri bulunmuştur. En büyük pikin yüksekliği 100 kabul edilerek, diğer pik yüksekliklerinin, en büyük pike göre oransal değerleride I_{referans} değerlerini oluşturmuştur. Hesaplanan değerler Çizelge 9.2'de özetlenmiştir. Literatür ve referans maddenin XRD verileri karşılaştırıldığında birbiri ile tutarlı olduğu görülmüştür [37]. Deneyler sonucunda üretilen amonyak boranın XRD pikleri, referans maddenin pikleri ile karşılaştırılarak değerlendirme yapılmıştır.



Şekil 9.11. Referans amonyak boranın XRD açıları; [1]-24, [2]-24,55, [3]-34,2, [4]-35,7, [5]-42,55, [6]-43,5, [7]-49,15, [8]-50,25, [9]-55,45, [10]-57,7, [11]-68,8.

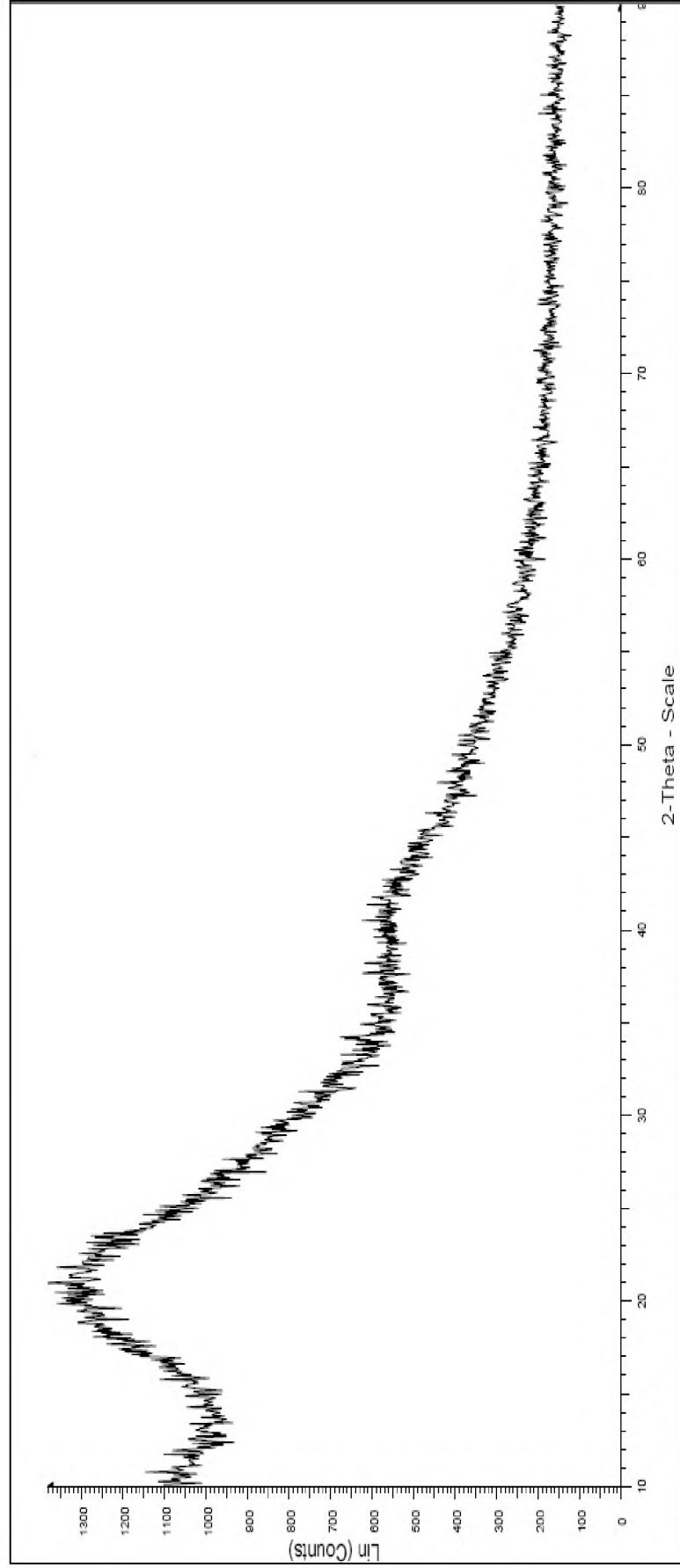
Çizelge 9.2. Amonyak boranın XRD analizi

$d_{\text{literatür}} (\text{Å})$	$I_{\text{literatür}} (\%)$	$d_{\text{referans}} (\text{Å})$	$I_{\text{referans}} (\%)$
3,72	100	3,70	100
3,64	26	2,62	47
2,63	7	2,62	18
2,52	3	2,51	6
2,13	3	2,12	8
2,09	3	2,08	4
1,86	2	1,85	3
1,82	3	1,81	2
1,66	2	1,66	3
1,65	6	-	-
1,60	2	1,60	3
1,50	2	-	-
1,40	1	1,36	1

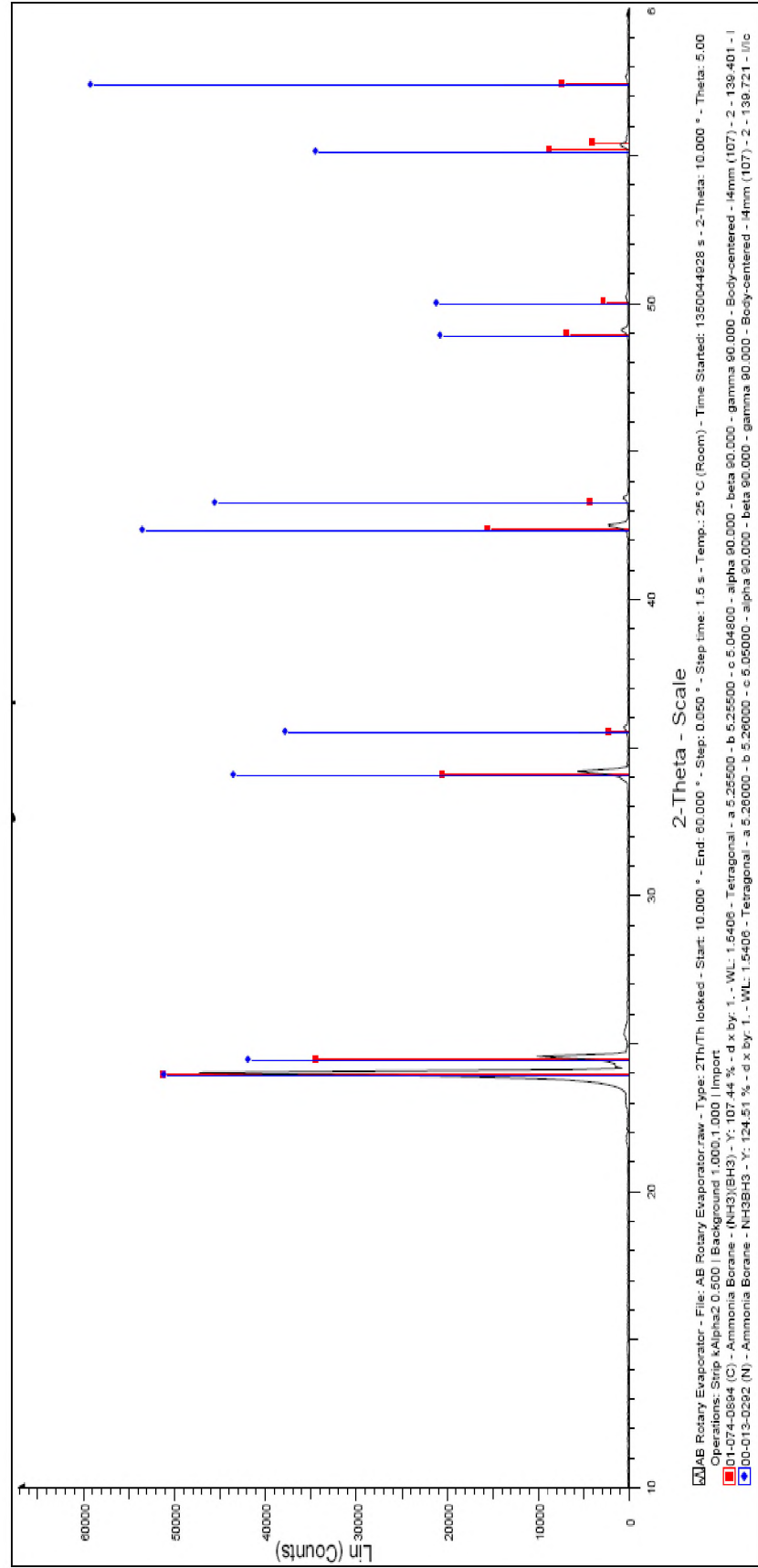
FTIR analizi sonucunda seçilen bazı numunelerin XRD analizi yapılmıştır. XRD analizi sonucunda reaksiyon aşamasından ve filtrasyon aşamasından sonra gelen THF'i, AB'den ayırmak için yapılan vakum evaporasyon işlemin çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır. 60°C'de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemlerinde Şekil 9.12'deki XRD pikleri elde edilmiştir. Şekil 9.12'den de görüldüğü gibi bu pikler kristal yapıya sahip olan AB'ye ait olmayıp, yapının bozunduğunu ve amorf bir ürün elde edildiğini göstermiştir.

Aynı deneyler benzer şartlarda sadece evaporasyon sıcaklığı 30°C'de tekrar edilmiş ve elde edilen ürünün XRD çekimi sonucunda kristalin yapıya sahip AB olduğu görülmüştür (Şekil 9.13).Yapılan XRD çekimleri ışığında, reaksiyon aşamasından sonra ürünü ayırmak amacıyla yapılan vakum evaporasyon sıcaklığının ürünün kalitesini ve yapısını etkilediği sonucuna varılmıştır.

Çeşitli koşullarda üretilen AB'nin saflığı ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan FTIR ve XRD analizleri yanında boran oluşumunu daha net aydınlatmak amacıyla ilave olarak ^{11}B NMR analizleri de yapılmıştır.



Şekil 9.12. 25°C’de, NaBH₄:1,3 g, (NH₄)₂SO₄:4,5 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 60°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri



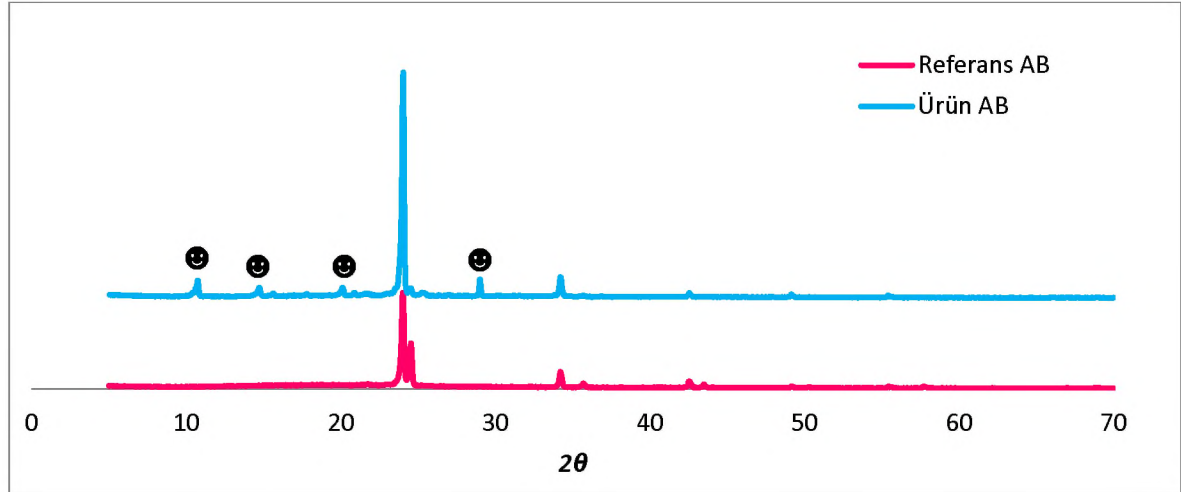
Şekil 9.13. 40°C'de, NaBH₄:1,3 g, (NH₄)₂SO₄:4,5 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 30°C'de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri

Üretilen AB'nin 60°C'de gerçekleşen evaporasyon aşamasından sonra bozunmaya uğrayarak başka polimerik ürünlere dönüşmesi; aynı olayın sentez aşamasında da önemli olabileceğini, özellikle 40°C ve üzerinde gerçekleşen reaksiyon sıcaklıklarında elde edilecek ürünün bozunup bozunmadığı şüphesini düşündürmüştür. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığın ürün yapısı üzerine etkisi araştırıldı ve 40°C ve üzerindeki sıcaklıkların ürün bozup bozmadığı incelenmiştir.

45°C, 50°C 55°C ve 60°C reaksiyon sıcaklığında ve 30°C vakum evaporasyon sıcaklığında gerçekleşen deneylerin XRD grafikleri EK-2'de verilmiştir. Bu grafiklerdeki sonuçlardan reaksiyon sıcaklığının AB'yi bozmadığı yani AB herhangi bir sıvı faz içinde olduğunda 40°C ve üzeri sıcaklıkların AB'nin yapısını değiştirmediğini ancak kuruma aşamasında 40°C ve üzeri sıcaklıkların yapısını bozduğu sonucuna varılmıştır (EK-2).

XRD analizi sonrasında, Şekil 9.1'deki yöntem geliştirilerek, yönteme aşağıdaki iki husus ilave edilmiştir.

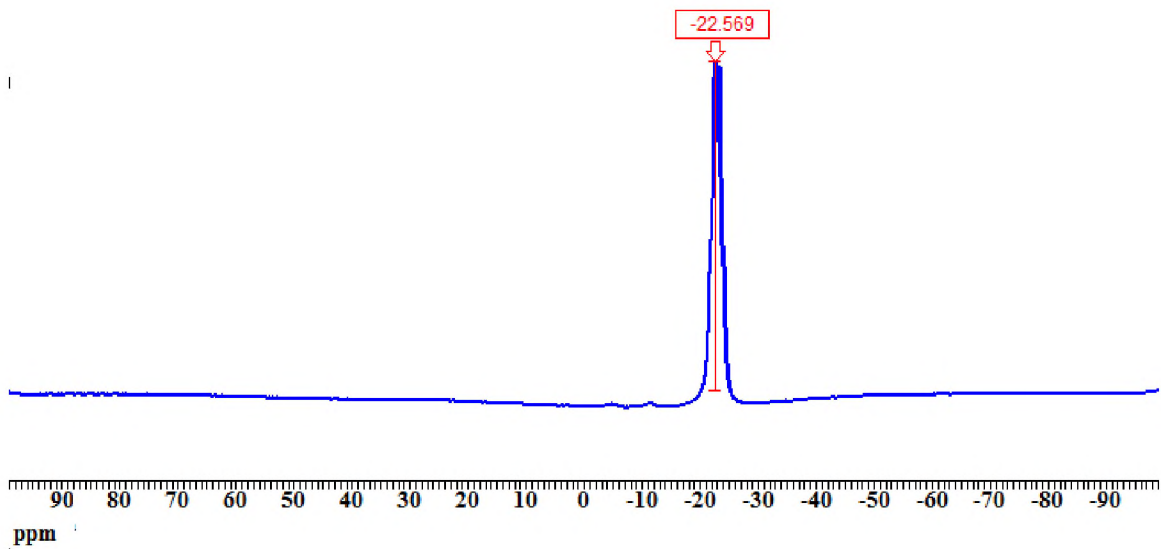
- I. Vakum evaporasyon sıcaklığın önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Çözücü THF'in kaynama noktasına yakın olan 60°C'ye kadar çıkılmasının ürün yapısında değişmelere neden olduğu dolayısıyla vakum evaporasyon sıcaklığın 30 °C'de sabit tutulması gerektiğine karar verilmiştir.
- II. Şekil 9.1'deki prosedüre sadece I. madde ilavesi ile yapılan deneylerde kristalin AB yapısı elde edilmesine rağmen, elde edilen ürün AB'lerin XRD pikleri referans AB ile karşılaştırıldığında bazı safsızlıklar ihtiva ettiği görülmüştür (Şekil 9.14 ve EK2). Dietil eter ile yeniden kristallendirme yöntemi ile bu safsızlıkların giderilebileceği düşünülmüş ve yönteme ilave edilen II. madde olmuştur. Dietil eter ile saflaştırma işlemin sonuçları ¹¹B NMR analizinde verilecektir.



Şekil 9.14. Dietil eter ile yeniden kristallendirme yapılmadan elde edilen ürün AB'nin XRD analizi sonucunda görülen safsızlıkları, ☺ :safsızlık, (Ürün AB: 25°C'de, NaBH₄:0,6305 g, (NH₄)₂SO₄:2,2023 g, THF=100 mL, reaksiyon süresi=30 dak.ve vakum evaporasyon: 30°C)

¹¹B NMR Sonuçları

Literatür incelendiğinde amonyak boranın -22,1'de pik verdiğini görebilmekteyiz [15]. Ayrıca %97'lik referans amonyak boranın ¹¹B NMR analizi yapılmış ve Şekil 9.15'de görüldüğü gibi -22,569 ppm'de pik vermiştir.

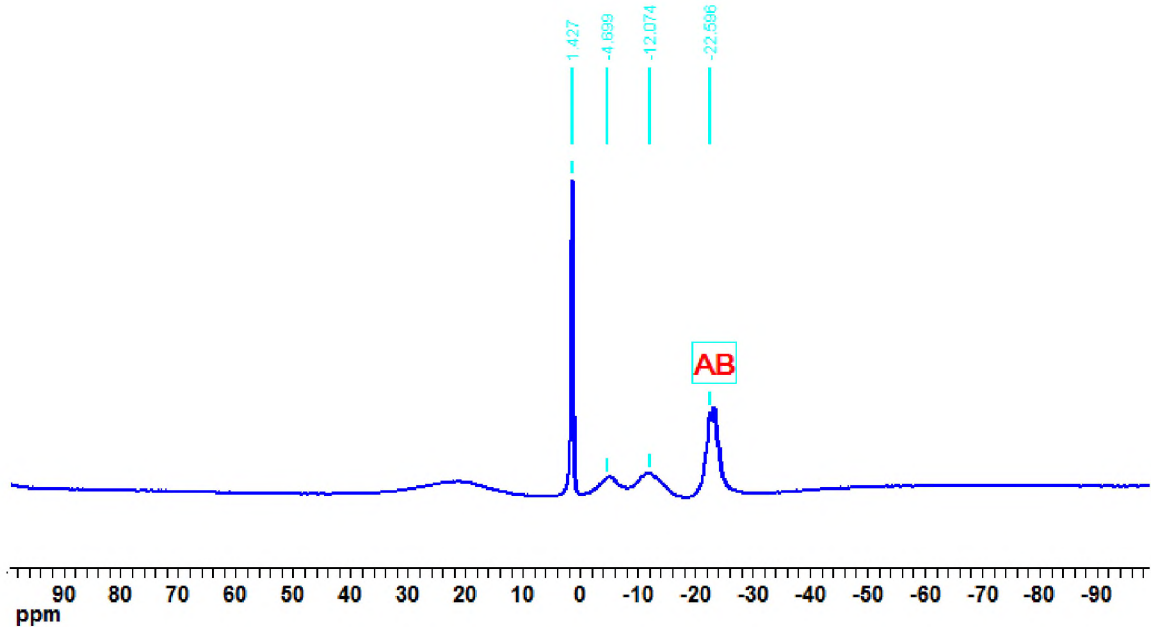


Şekil 9.15. Referans amonyak boranın ¹¹B NMR pikleri

^{11}B NMR analiz yöntemi, her üç grup deney setine ait ürün AB'ler için uygulanmıştır. Bu üç grup deney setini aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

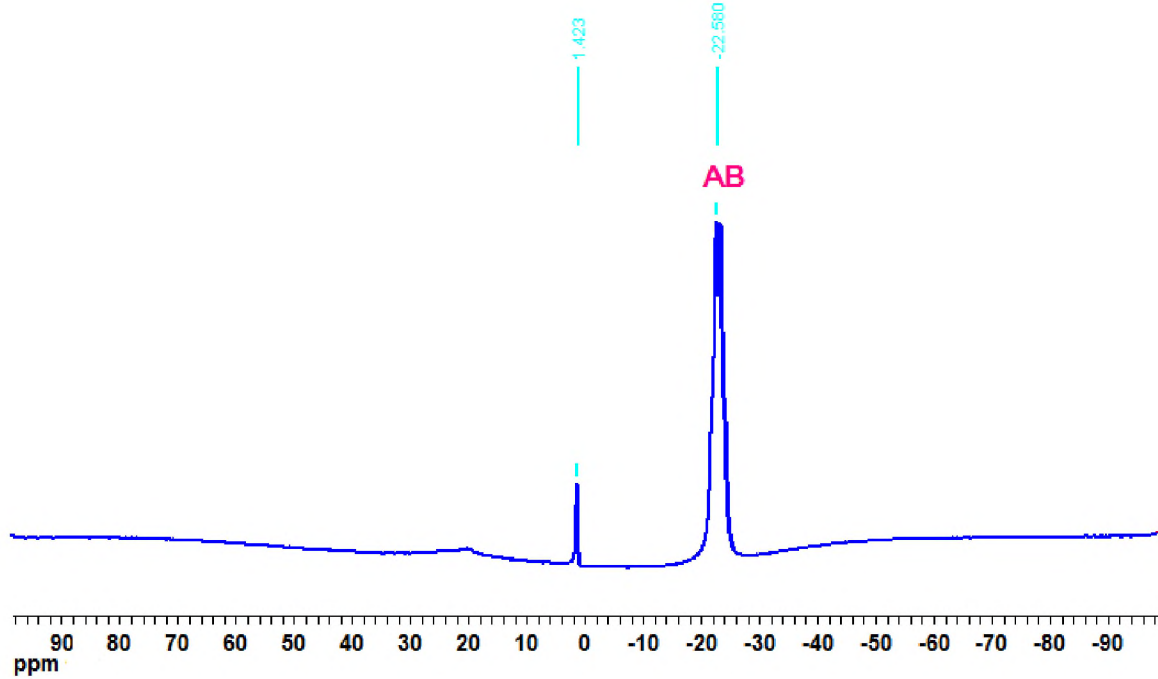
- i. 40 °C ve üzeri evaporasyon sıcaklığı ve dietil eter ile yeniden kristallendirme yöntemi ihtave etmeyen deneyler
- ii. 30 °C vakum evaporasyon sıcaklığı ve dietil eter ile yeniden kristallendirme yöntemi ihtave etmeyen deneyler
- iii. 30 °C vakum evaporasyon sıcaklığı ve dietil eter ile yeniden kristallendirme yöntemini içeren deneyler

İlk grupta yapılan deney setlerinde reaksiyon aşamasından sonra vakum evaporasyon sıcaklığı 40 °C- 60 °C arasında gerçekleşen ve dietil eterle yeniden kristallendirme yapılmadan elde edilen AB ürün karışımının piki Şekil 9.16'da verilmiştir. FTIR pikleri referans AB ile tutarlı olan ancak XRD sonucuna göre (tipik XRD analizi Şekil 9.12'de verilen) AB gibi kristal yapı sergilemeyen ürünlerin ^{11}B NMR analiz sonucu kısmen de olsa AB içerdiği ancak 1,472-12,074 ppm de üç farklı borlu ürünün de beraberinde oluştuğu görülmüştür.



Şekil 9.16. 25°C'de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 60°C'de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin ^{11}B NMR pikleri

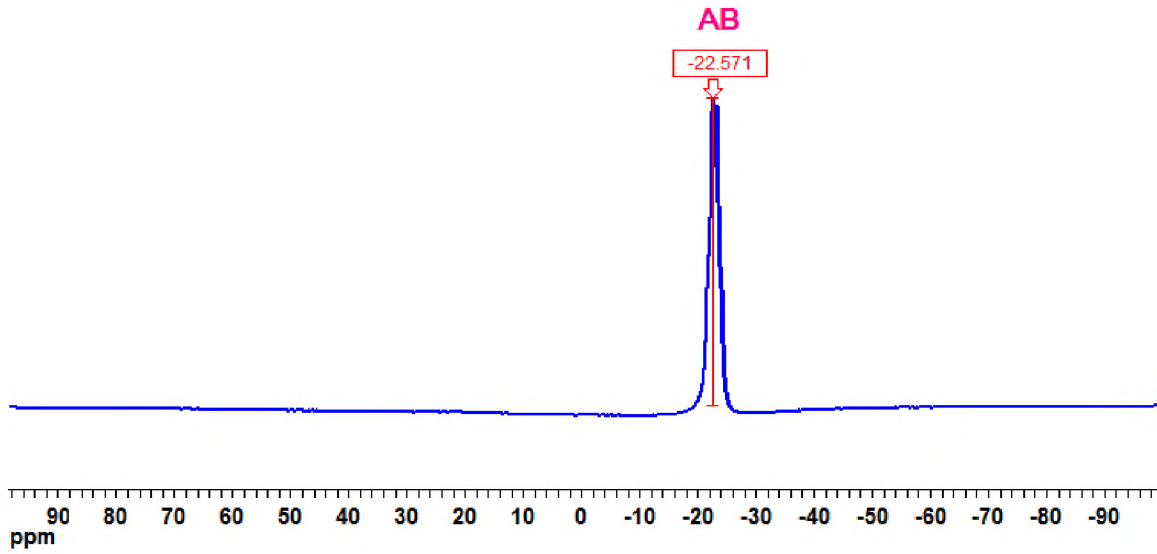
İkinci grup deneylerden elde edilen, 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi ve dietil eter ile yeniden kristalendirme yapılmayan ürünlerin ^{11}B NMR analizleri sonucunda bir takım safsızlıklar olduğu görülmüştür (Şekil 9.17). Fakat bu safsızlıklar ilk deney setlerinde olduğu gibi XRD sonuçlarındaki amorf yapıya neden olmamıştır.



Şekil 9.17. 40°C’de, NaBH_4 :1,261 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,405 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin ^{11}B NMR pikleri

Üçüncü grup deneylerde reaksiyondan sonra elde edilen ürünler 30°C’de vakum evaporasyon işleminden sonra dietil eter ile 0°C’de yeniden kristallendirildiğinde bu safsızlıkların uzaklaştırıldığını ve borlu birleşik olarak sadece AB elde edildiği görülmüştür (Şekil 9.18).

Elde edilen AB’lerin saflık yüzdesi katalitik hidroliz deneyleri ile tespit edilmiştir. Diğer numunelere ait olan ^{11}B NMR analiz sonuçları ise EK-3’de verilmiştir.



Şekil 9.18. 40°C’de, NaBH₄:1,261 g, (NH₄)₂SO₄:4,405 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=3 saat ve 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi ve dietil eter ile yeniden kristallendirme işlemi sonucunda elde edilen numunenin ¹¹B NMR pikleri

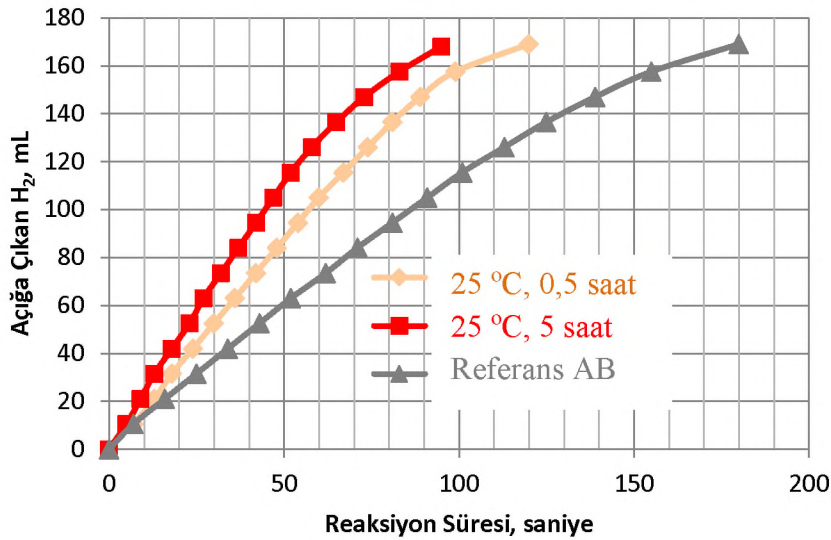
Katalitik hidroliz deney sonuçları:

Amonyak boran analiz yöntemlerinin en başında, açığa çıkan H₂ gazı miktarı ile belirlenmesi gelmektedir. AB’den H₂ gazı salınımı incelendiğinde en hızlı ve pratik olan yöntemin hidroliz olduğu görülmektedir. Deneysel aşamada elde edilen AB’nin analizinde ve saflık yüzdesinin tespit edilmesinde hidroliz yöntemi tercih edilmiş olup, en etkin katalizörlerden biri olan Pt/Al₂O₃ katalizörü kullanılmıştır.

Tüm saflaştırma ve dietil eter ile yeniden kristallendirme işleminden geçen AB’nin saflığı spektroskopik analiz yöntemlerine ilave olarak katalitik hidroliz deney sisteminde yapısındaki açığa çıkan H₂ ölçülerek de tespit edilmiştir. Öncelikli olarak % 97 saflıkta olan AB’nin dehidrojenasyon deneyi önceden hazırlanan %1’lik Pt/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak, 40°C sıcaklıkta ve kütlece % 0,5’lik AB çözeltisi ile yapılmış ve kaç mL H₂ açığa çıkardığı bulunmuştur. Daha sonra aynı koşullarda dehidrojenasyon deneyleri üretilen tüm AB örnekleri için aynı koşullarda uygulanmış ve referans değerle kıyaslanarak (Eş. 9.3) saflığı tespit edilmiştir.

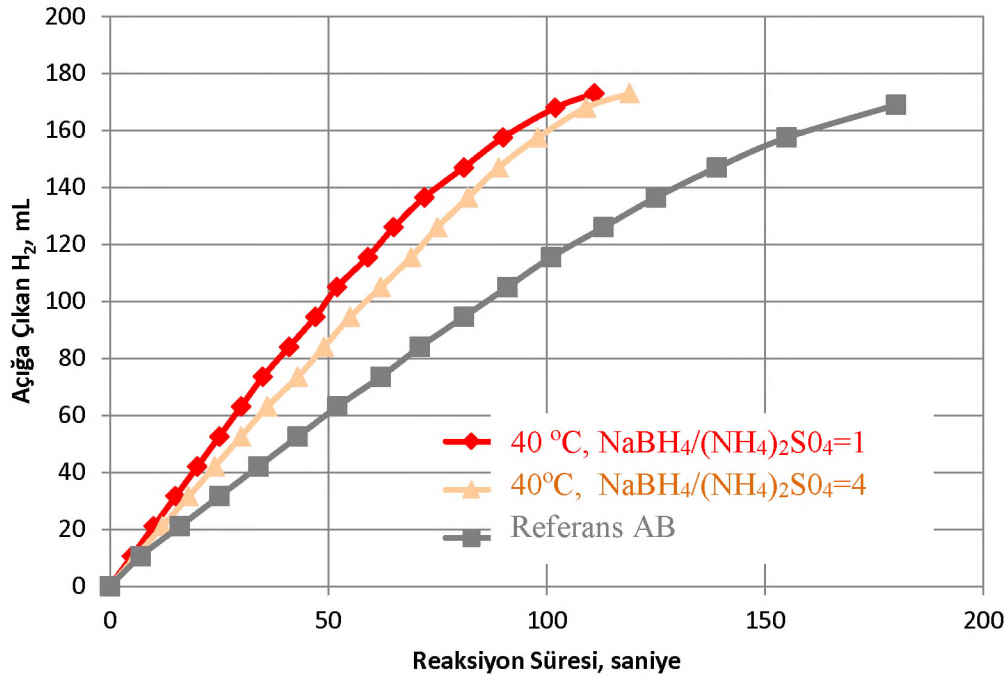
$$\% \text{ Saflık} = \frac{\text{Örnek numunenin } H_2 \text{ salınım değeri, mL}}{\text{Referans numunenin } H_2 \text{ salınım değeri, mL}} \times \text{Referans num. \% saflık değeri} \quad (9.3)$$

İlk olarak 25°C’de iki farklı reaksiyon süresinde elde edilen ürünlerin dehidrojenasyonu yapılarak, zamana karşı açığa çıkan H₂ miktarları ölçülmüştür. Şekil 9.19’dan da görüldüğü gibi %97 saflıktaki hazır AB 169 mL H₂ açığa çıkarırken, 25°C’de 5 saatlik reaksiyon sonucunda elde edilen AB’den 168 mL, 25°C’de 30 dakikalık reaksiyon sonucunda elde edilen AB’den 169 mL H₂ açığa çıkmıştır. Bu verilerden AB’nin sentez aşamasındaki reaksiyon süresinin AB saflığı üzerinde etkisinin bulunmadığı anlaşılmıştır. 25°C’de gerçekleşen deneylerde üretilen AB’lerin saflığı ise %96,7 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 9.19. 25°C sentez sıcaklığında ve farklı reaksiyon sürelerinde üretilen AB’lerin katalitik dehidrojenasyon deneyleri

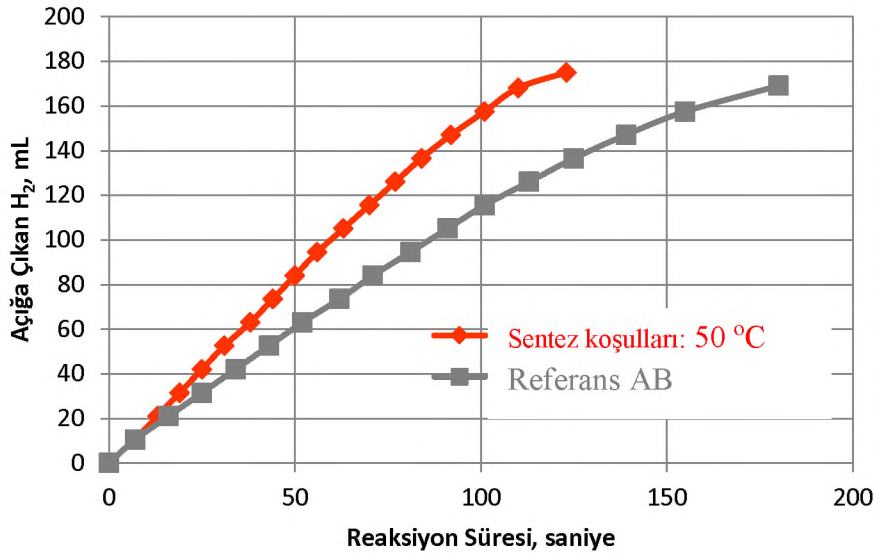
40°C’de gerçekleştirilen deneylerde üretilen AB örneğiyle yapılan deneyde 173 mL H₂ açığa çıkmıştır. Başlangıç derişim değerleri değiştirilerek (molar NaBH₄/(NH₄)₂SO₄ oranı) üretilen AB örneklerinin de H₂ salınım deneyleri yapılmış ve 40°C’de NaBH₄/(NH₄)₂SO₄ mol oranı 1 olduğunda ve 4 olduğunda üretilen AB numunelerinin her ikisinden de 173 mL H₂ çıkmıştır. Bu sonuçlardan giriş reaktif derişiminin AB ürün saflığı üzerinde etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 9.20’den de görüldüğü gibi 40°C’de gerçekleştirilen deneylerde 173 mL H₂ ölçülmüş ve bu değerden Eş. 9.3’e göre hesaplanan AB’nin saflık yüzdesi %99,3 olmuştur.



Şekil 9.20. 40°C sentez sıcaklığında ve farklı reaktif mol oranlarında üretilen AB'lerin katalitik dehidrojenasyon deneyleri

50°C sentez sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen ürün AB'lerden ise 175 mL H₂ açığa çıkmıştır; bu değerden hesaplanan ürün saflığı %100 değerine karşılık gelmiştir (Şekil 9.21).

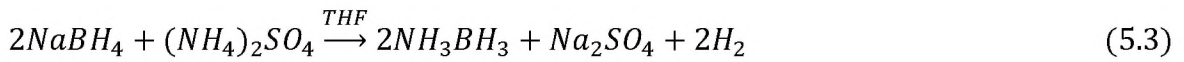
AB sentez sıcaklıkları (25-50 °C) açısından karşılaştırıldığında sentez sıcaklığı yüksek olan ürünlerin H₂ salınım kapasitesi yönüyle analizlerinde daha yüksek çıktığı görülmüştür (%96,7-%100). Bunun sebebi seçilen sabit bir sürede, sıcaklıkla AB'ye dönüşümün artmasına ve yan ürünlerin azalmasına bağlanmıştır.



Şekil 9.21. 50°C sentez sıcaklığında üretilen AB'lerin katalitik dehidrojenasyon deneyleri

9.1.5. Reaksiyon hız ifadesinin bulunması

İmetoda göre farklı sıcaklık ve reaktif mol oranlarında sentezlenen ve stokiyometrisi Eş.5.3'te verilen reaksiyonun kinetik parametreleri ve reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. Gözlenen reaksiyon hızı için Eş. 9.5 ile verilen üstel kinetik kabul edilmiştir. Reaksiyon sistemi kesikli olup sabit hacimli kabul edilerek madde denkliği yazılmış (Eş. 9.6) ve integral metotla kinetik parametrelerden reaksiyon mertebesi (n) ve (m) ve kinetik hız sabitleri belirlenmiştir.



Eş. 5.3. aşağıdaki Eş. 9.4 şeklinde simgelenmiştir.



Reaksiyon hız ifadesini üstel kinetik kabul ederek Eş. 9.5 şekilde yazılmıştır.

$$r_{gözlenen} = kC_A^n C_B^m \quad (9.5)$$

Sabit hacimli kesikli reaktörde A maddesi için madde denkliği (Eş. 9.6);

$$-r_A V = V \frac{d(C_A)}{dt} \quad (9.6)$$

Eş. 9.5 ve 9.6'nın ortak çözümü C_o 'ın $\left[C_o = \left(\frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right) \right]$ alacağı değere göre iki farklı şekilde ifade edilmiştir. Analitik çözümleri yapılan denklemlerin ve intagrellerinin çözümü EK-4'de gösterilmiştir. Çizelge 9.3'de çözümler sonucu m, n ve C_o 'ın aldığı değerlerde ortaya çıkan denklemler özetlenmiştir.

Çizelge 9.3. Kinetik hız ifadesinin belirlenmesi için diferansiyel denklem çözümü yapılan eşitlikler

$C_s = \left[\frac{C_{A_0}}{C_{A_0}} \right]$	m ve n durumu	DENKLEMLER	Denklemler numarası
$C_s = 1/2$	$(m+n)=1$	$\ln(1 - X_A) = -k \left(\frac{1}{2} \right)^m C_{A_0}^{(n+m-1)} t$	9.7
	$(m+n) \neq 1$	$(1 - X_A)^{(1-n-m)} = 1 - k \left(\frac{1}{2} \right)^m (1 - n - m) C_{A_0}^{(n+m-1)} t$	9.8
Genel Çözüm Denklemi (Tüm durumlarda geçerli)		$a^* (1 - m)(1 - X_A)^{(1-n)} + 2b^* (1 - n) \left(C_0 - \frac{1}{2} X_A \right)^{(1-m)} = [a(1 - m) + 2b(1 - n)(C_0)^{(1-m)}] - k(1 - n)(1 - m) C_{A_0}^{(n+m-1)} t$	9.9

a ve b katsayıları diferansiyel denklemin kısmi integrasyon yöntemi ile çözümünden gelen katsayılardır. Bu katsayılar için EXCEL'e program yazılmış ve SOLVER komutu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu program EK-5'de verilmiştir.

Eş. 9.7, 9.8 ve 9.9'daki eşitliklerin sol tarafındaki dönüşümle ilgili fonksiyon değerleri hesaplanarak zamana karşı grafiğe geçirilmesi sonucunda eğim ve kayma değerleri bulunarak n, m ve k değerleri hesaplanmıştır.

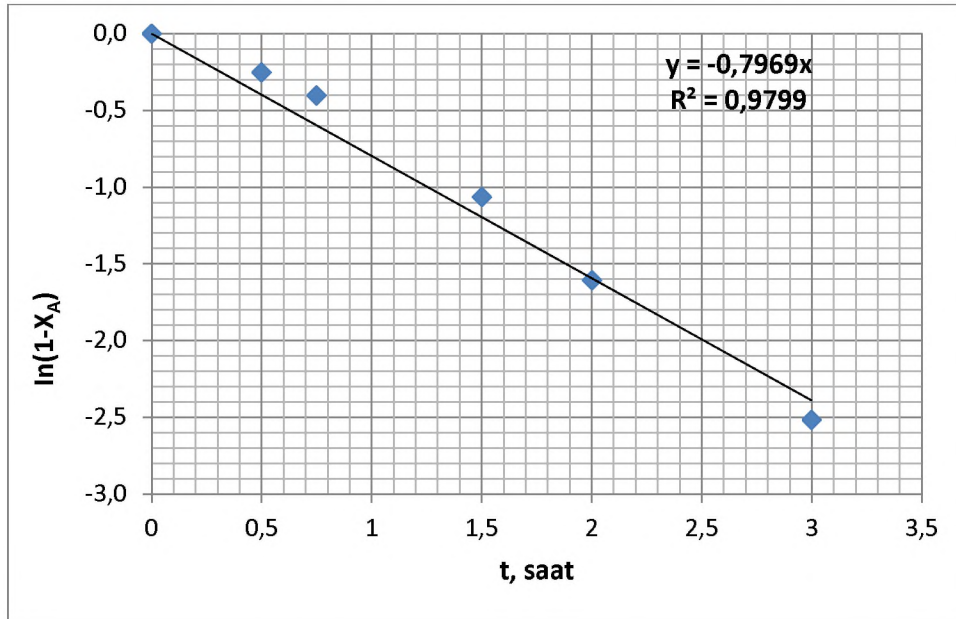
Öncelikli olarak eşitliğin daha basit olmasından dolayı 40°C 'de $C_o = \frac{1}{2}$ olduğu ($\text{NaBH}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2$) yani stokiyometrik oranlardaki deneysel veriler kullanılarak Eş. 9.7'e ve 9.8'e göre hesaplamalar yapılarak ilk iteratif $(m+n)$ 'in toplam değeri bulunmuştur. Bunun için aşağıdaki hesaplama prosedürünün basamakları izlenmiştir.

- i. Öncelikli olarak, $(m+n)$ alacağı değer için bir kabul yapıldı.
- ii. $(m+n)$ 'in kabul edilen değeri 1 ise Eş. 9.7, 1'den farklı bir değer ise Eş. 9.8 kullanıldı.
- iii. Eş. 9.7 kullanıldığında deneysel datalardan $\ln(1 - X_A)$ değeri hesaplandı, Eş. 9.8 kullanıldığında deneysel datalardan $(1 - X_A)^{(1-n-m)}$ değeri hesaplandı.
- iv. Hesaplanan değerler t 'ye karşı grafiğe geçirildi.
- v. Grafiğin R^2 değeri 1 değerine ne kadar yakınsa, $(m+n)$ için yapılan kabul o kadar doğru sayıldı. Grafiğin R^2 değeri 1'den çok uzak bir değerse $(m+n)$ kabulünün yanlış olduğunu gösterdi ve yeniden hesaplamaların yapılması için başa dönüldü.

Tüm yukarıdaki basamaklar farklı $(m+n)$ değerleri için yapılmıştır. Çizelge 9.4'de deneysel verilerden hesaplanan $\ln(1 - X_A)$ değerleri ve bu değerlerin t 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğri ise Şekil 9.22'de verilmiştir. $(m+n)$ değeri 1 kabulü yapıldığında elde edilen eğrinin R^2 değeri 0,9799 olarak bulunmuştur. Bu değer yapılan kabuller arasındaki en yüksek R^2 değerini teşkil ettiği için toplam reaksiyon hız mertebesi yani $(m+n)$ 'in değeri 1 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 9.4. 40°C’de, $C_0=0,5$ olduğu sentez koşullarında, reaksiyon hız parametreleri için $(m+n)=1$ kabulü yapıldığında bulunan sonuçlar (Eş. 9.7’e göre)

Deneysel veriler		Deneysel verilerden hesaplanan datalar			Eş. 9.7 için
t,saat	AB, gram	AB,gmol (n_c)	Dönüşüm, X_a $\left(\frac{n_c}{n_{A_0}}\right)$	(1- X_a)	$\ln(1 - X_A)$
0	0	0,000	0,000	1,000	0,000
0,5	0,2300	0,007	0,224	0,776	-0,253
0,75	0,3423	0,011	0,333	0,667	-0,404
1,5	0,6743	0,022	0,655	0,345	-1,065
2	0,8229	0,027	0,800	0,200	-1,608
3	0,9461	0,031	0,919	0,081	-2,519



Şekil 9.22. 40°C’de, $C_0=0,5$ olduğu deney koşullarında ve $(m+n)= 1$ olduğu durumda $\ln(1-X_A)$ - t grafiği (Eş. 9.7’e göre)

$(m+n)$ toplam değerinin 1 olduğu bulunduktan sonra m ve n değerlerinin ayrı ayrı ne olduğunu belirlendi. Bunun için tüm deneysel verilere, aşağıdaki prosedür uygulandı.

Hesaplama prosedürü bir önceki aşama ile benzer olup, aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

- i. Öncelikli olarak, m'in alacağı değer için bir kabul yapıldı.
- ii. n değeri belirlendi; $n=1-m$
- iii. Tüm deneysel veriler için Eş. 9.9 kullanıldı.
- iv. Eş. 9.9'un kullanılabilmesi için, a ve b katsayılarının bulunması gerekmektedir. Burada a ve b katsayıları belirli integralin çözümünde kullanılan kısmi integrasyon katsayılarıdır. Kısmi integrasyonun sonucunda ortaya çıkan denklemlerin ortak çözümü sonucunda bulunabilmektedir.
- v. Deneysel datalardan $a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n)\left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^{(1-m)}$ değeri hesaplandı.
- vi. Hesaplanan değerler t'ye karşı grafiğe geçirildi.
- vii. Grafiğin R^2 değeri 1 değerine ne kadar yakınsa, m ve n için yapılan kabul o kadar doğru demektir. Grafiğin R^2 değeri 1'den çok uzak bir değerse m ve n kabulünün yanlış olduğunu gösterir ve yeniden hesaplamaların yapılması için başa dönüldü.

Tüm bu işlemler her bir grup deney set verileri için tekrarlanmıştır. Ayrıntılı hesaplar EK-6'da verilmiştir. Her bir deney setinde $m=0,3$ ve $n=0,7$ olduğunda R^2 değeri yüksek çıkmıştır, Çizelge 9.5'de R^2 değerleri verilmiştir. Tüm deney set gruplarında bulunan R^2 değerinin yüksek olması (1 değerine oldukça yakın olması) ve sonuçların birbiri ile tutarlı olması sonucundan reaksiyonun NaBH_4 'e göre $n=0,7$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'e göre $m=0,3$ 'üncü mertebeden olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 9.5'deki hesaplama yöntemlerinin hepsinde Eş. 9.9'da verilen genel denklik kullanılmıştır. Daha önce de belirtildiği üzere $C_o=0,5$ olduğu deneysel şartlarda hem Eş. 9.7 hem de Eş. 9.9'u kullanmak mümkün olmuştur. Genel denklik ifadesi (Eş. 9.9) ve denklikteki a ve b katsayıların doğru belirlenip belirlenmediği aynı deneysel verilerin her iki denklik kullanılarak çözümü ve bulunan R^2 değerlerinin karşılaştırılması ile değerlendirilebilmiştir. 40°C , $C_o=0,5$ olduğu deneysel şartlarda, Eş. 9.7 kullanıldığında bulunan R^2 değeri 0,9799 iken, Eş. 9.9 kullanıldığında bulunan R^2 değeri 0,9932'dir. Bu iki R^2 değerinin birbirine yakın olması a, b katsayılarının belirlenmesi ve genel denklik uygulamasının doğruluğunu göstermiştir.

Çizelge 9.5. Reaksiyon hız ifadesi için, m=0,3 ve n=0,7 kabulü yapıldığında bulunan R² değerleri (Eş. 9.9'a göre)

Deneysel Koşullar		R ² değerleri
Sıcaklık,°C	C _o = $\left[\left(\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}\right)\right]$	
25	1	0,9848
40	0,25	0,9852
40	0,5	0,9932
40	1	0,9846
50	1	0,9818

Benzer karşılaştırma reaksiyon hız sabitlerinden, k'nın belirlenmesinde yapılmıştır. k her iki yöntemle de hesaplanmış ve sonuçlar birbiri ile uyumlu çıkmıştır.

Aktivasyon enerjisi ve reaksiyon hız sabitlerinin bulunması

Aktivasyon enerjisi, E_a, Eş. 9.10-9.11 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9.10)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (9.11)$$

Aktivasyon enerjisinin bulunması için, 25°C- 50°C sıcaklıklarda her bir sıcaklık için k değerleri Şekil 9.22 ve EK-6'da çizilen eğrilerin eğim değerlerinden belirlenmiştir. k değerleri için örnek hesaplamalar EK-6'da, bulunan sonuçlarda Çizelge 9.6 ve 9.7'de verilmiştir.

40°C'de farklı reaksiyon koşullarında ve iki denkleme göre hesaplanan k değerleri Çizelge 9.6'da verilmiş ve çizelgeden de görüldüğü gibi k değerlerinin birbirlerine yakın olduğu ve kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca C_o=0,5 olduğunda iki farklı denkleme (Eş. 9.7 ve 9.9) göre hesaplama yapılabileceğinden denklemlerin birbiri ile tutarlılığı bir kez daha test edilmiş oldu. Hesaplanan k değerlerinin birbirine oldukça yakın

olduğu yani Eş. 9.9'da gerekli olan a ve b katsayıların EXCEL'in solver komutu ile doğru bir şekilde bulunduğunu anlaşıldı.

Çizelge 9.6. 40°C'deki farklı reaktif mol oranlarında hesaplanan k değerleri

T,°C	$k, \frac{1}{\text{saat}}$
40 (C ₀ =0,5 Eş. 9.7)	0,981
40 (C ₀ =0,5 Eş. 9.9)	0,994
40 (C ₀ =1, Eş. 9.9)	0,937
40 (C ₀ =0,25 Eş. 9.9)	0,947

40°C'de geçerli k değeri için; dört farklı şekilde hesaplanan k değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak $k_{40^\circ\text{C}} = 0,965 \text{ h}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Diğer sıcaklıklarda (25 °C ve 50 °C) benzer yaklaşımla hesaplanan k değerleri Çizelge 9.7 'de özetlenmiştir.

Çizelge 9.7. Farklı sıcaklıklardaki k değerleri

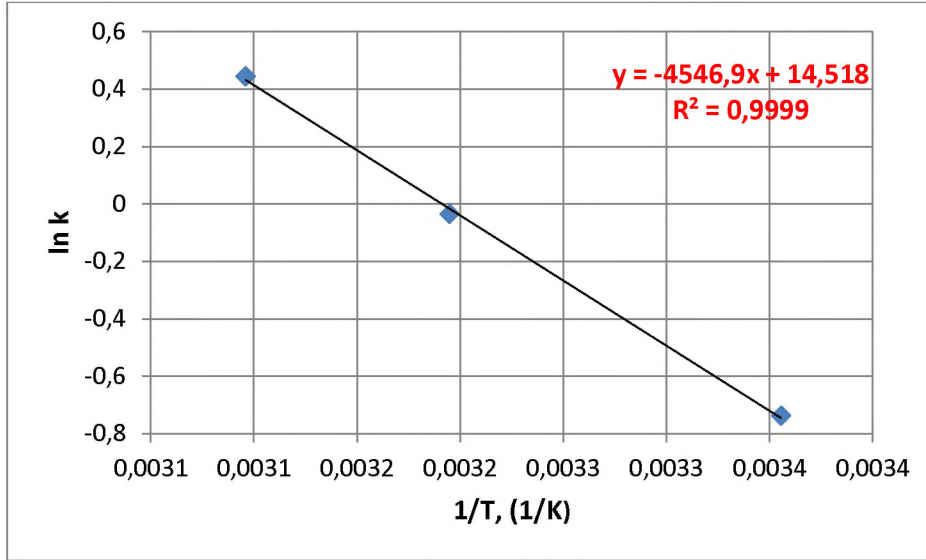
T,°C	$k, \frac{1}{\text{saat}}$
25	0,478
40	0,965
50	1,559

Eş. 9.11'e göre 1/T'ye karşı lnk değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğim değerinden aktivasyon enerjisi, $E_a = 37,8 \text{ kJ/gmol}$, frekans sabiti, $k = 2,02 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 9.23).

Hesaplanan tüm değerler Eş. 9.5'de yerine konulduğunda AB'nin oluşum reaksiyon hız ifadesi Eş. 9.12'deki gibi belirlenmiştir.

$$r_{g\ddot{u}zlenen} = 2,02 \times 10^6 e^{-\frac{37800}{RT}} C_A^{0,7} C_B^{0,3} \quad (9.12)$$

Başlangıç NaBH₄/(NH₄)₂SO₄ mol oranının etkisi incelendiğinde reaksiyon hızı ve ürün verimi üzerine NaBH₄ miktarının daha çok etkili olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 9.23. $\ln k$ - $1/T$ grafiği

9.2. Diboran veya Boran Komplekslerinden (II.Metod) AB Üretimi Deney Sonuçları

Bu kısımda yeni bir yöntem geliştirmemize neden olan ön deneylerinin sonuçları ele alınacaktır. Ön deneme deneyleri olarak Çizelge 9.8’de gösterilen reaksiyonlar üzerinde çalışılmış ve başarı kıstasları incelenmiştir.

Çizelge 9.8. AB sentezi için yapılan ön deneyler

No	Reaksiyonlar
1	$BF_3 + NH_3 \rightarrow NH_3BF_3$ $NH_3BF_3 + 3H_2 \rightarrow NH_3BH_3 + 3HF$
2	$B_2H_6 + 2NH_3 \rightarrow 2NH_3BH_3$
3	$BH_3:THF + NH_3 \rightarrow NH_3BH_3$
4	$(C_6H_5)(C_2H_5)_2N: BH_3 + NH_3 \rightarrow (C_6H_5)(C_2H_5)_2N + NH_3BH_3$
5	$(C_6H_5)(C_2H_5)_2N: BH_3 + NH_4Cl \rightarrow (C_6H_5)(C_2H_5)_2N + NH_3BH_3 + HCl$
6	$(CH_3)_3N: BH_3 + NH_3 \rightarrow (CH_3)_3N + NH_3BH_3$
7	$(C_2H_5)_3N: BH_3 + NH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3N + NH_3BH_3$

Pahalı olan bor hidrür bileşiklerinden AB elde etmek yerine, bor oksitten çıkılarak elde edilen BF_3 ’ün ($B_2O_3 + 6HF \rightarrow 2BF_3 + 3H_2O$) bor kaynağı olarak kullanılması planlandı. Bu metota göre ilk olarak BF_3 ve amonyak/amonyum tuzu ile NH_3BF_3 kompleksinin oluşturulması düşünülmüştür.



Daha sonra ise elde edilen amonyak trifloro boran katalitik olarak hidrojenasyona tabi tutularak AB'nin elde edilmesi hedeflenmiştir.



İlk reaksiyon deneyleri olarak düşünülen AB'nin BF_3 reaktifi kullanılarak üretiminde ara ürün olan amonyum trifloraboranın katalitik hidrojenasyon reaksiyon aşamasının yüksek sıcaklık gerektirmesi, AB'nin bu sıcaklıklarda bozunmaya uğramasının muhtemel olması ve/veya reaksiyon eşitliğine göre amonyak boran maddesinin sentezlenmesinin zor olacağı düşüncesiyle bu yöntemden ön deneyler yapılmadan vazgeçilmiştir.

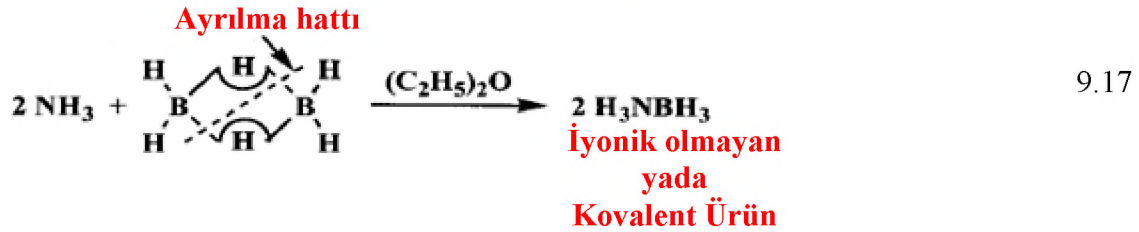
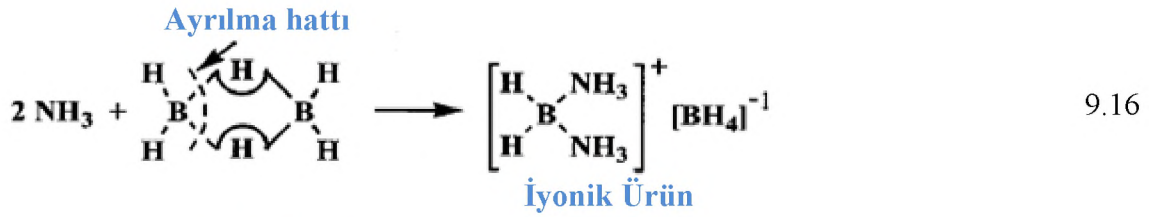
İkinci aşamada bor kaynağı olarak bir çok uygulamada yaygın olarak kullanılan diboran gazının, amonyak boran üretiminde kullanılması düşünülmüştür. Diboran gazının, amonyak gazı ile olan literatürdeki çalışmaları düşük sıcaklıklarda ($-78^\circ C$) ve düşük verimlerde ($\sim 45\%$) gerçekleşmiştir (5). Yapılan ön denemelerin asıl amacı, daha yüksek sıcaklıklarda ve verimlerde amonyak boran sentezinin gerçekleştirilebileceğinin araştırılması olmuştur. Ön deneme çalışmasında önce $NaBH_4$, iyot ile reaksiyona sokularak diboran gazı üretilmiş ve bu gazın amonyak gazı ile oda sıcaklığında reaksiyona sokulması sonucunda beklenen AB bileşiği elde edilememiştir. Bunun sebebi başlıca diamonyak diboran (Diammoniate of diborane-DADB) birleşiminin oluşma olasılığına bağlanmıştır. Ayrıca diboran gazının oksijenli ve nemli ortamda hemen oksijenle reaksiyona girerek başka oksijenli birleşiklerin oluşumu da olası diğer bir neden olarak düşünülmüştür.

Reaksiyonda DABD ürününe karşı seçiciliği artırarak ürünleri amonyak boran yönüne kaydırabileceği düşünülen Ru/Al_2O_3 katalizörü varlığında deney yapıldığında da AB ürünü üretilenmiş ya da reaksiyon sonucuna göre amonyak boran bile elde edilmiş olsa dehidrojenasyona maruz kaldığı düşünülmüştür.

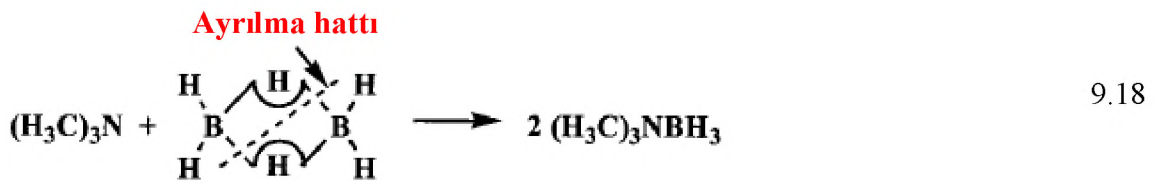
Diboran gazı ile ön deneme çalışmalarına devam edilip-edilmemesine karar verebilmek için, diboran gazının reaksiyonlardaki davranışını ve bölünmesini (simetrik-asimetrik) anlamak için iki farklı reaksiyon karşılaştırılmıştır.

- Diboranın, amonyakla olan reaksiyonu (Ön deneme deneyi yapılmış)
- Diboranın, trimetilaminle olan reaksiyonu (Ön deneme deneyi yapılmamış)

Her iki reaksiyon sonucunun ise benzer olmadığı bulunmuştur. Diboran, amonyak gazı ile reaksiyona girdiğinde, ön deneyler sonucuna göre iyonik ürün olmayan amonyak boran üretilmemiştir. Zayıf bağ yapısına sahip diboranın Eş. 9.16'daki gibi hemen simetrik olmayan bölünmesi sonucunda iyonik ürün olan DADB oluştuğu başka bir araştırmada da vurgulanmıştır [18,38].



Diboranın, trimetilamin ile olan reaksiyonu sonucu iyonik ürün olan $\text{H}_2\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2^+ [\text{BH}_4]^-$ rastlanmamış Eş. 9.18'deki gibi sadece iyonik olmayan trimetilamin-boran bileşiği elde edilmiştir. Diboranın amonyakla reaksiyonu sonucu başlıca iyonik ürün olan DADB bileşiği oluşurken, trimetilaminle reaksiyonu sonucu iyonik olmayan trimetilamin-boran kompleksi oluşmaktadır.



İki çalışma incelendiğinde, diboranın bölünmesine etkileyen iki önemli faktör olduğu tespit edilmiştir.

- Diboranla reaksiyona giren bu iki farklı bazın (NH_3 ve $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$), ilk dikkat çekici farklılığını molekül büyüklükleri oluşturmaktadır. Amonyaktan molekül yapısı olarak daha büyük bir baz olan trimetilaminin, diboranın simetrik veya asimetrik bölünmesini etkileyebileceği sonucuna varılmıştır.
- Sterik etkiden başka ikinci bir faktör ise çözücü etkisidir. Çözücü etkisi başka bir ifadeyle çözücü ya da kullanılan bazın dielektrik sabiti ürünlerin iyonik ya da kovalent dönüşüm farklılığına neden olabilmektedir. Yüksek dielektrik sabiti olan bir ortamda reaksiyon gerçekleştirildiğinde iyonik ürünler oluşabilmekte ve kararlı olarak kalabilmektedirler. Düşük dielektrik sabiti olan reaksiyon ortamında ise başlıca iyonik olmayan ürünler oluşmaktadır, düşük dielektrik sabitli ortamda iyonlar kararlı kalamamaktadır (Çizelge 9.9).

Çizelge 9.9. Diboranın bölünme davranışına dielektrik sabitinin etkisi [38]

Reaktifler	Çözücü	Sıcaklık,T, °C	Dielektrik sabiti	Ürünler
$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3$	NH_3	m.pt.<T<-77	25, (-77°C)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{B} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]^+ [\text{BH}_4]^-$
$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{NCH}_3$	$(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	m.pt.-92<T<-77	18, (-78°C)	Çoğunlukla $\{\text{H}_2\text{B}[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]_2\}^+$ Çok az iyonik olmayan ürün
$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{HN}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	m.pt.-96<T<-77	8, (-78°C)	Çoğunlukla $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_3$ Çok az iyonik ürün
$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	25	2.55, (25°C)	$(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$
$\text{LiBH}_4 + [\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ veya $\text{LiBH}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$	Dietileter	~25	4.3 (25°C)	H_3NBH_3

Yapılan ön deneme çalışmasında literatürden farklı olarak amonyak ve diboran reaksiyonu oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Amonyakın -77 °C’de sıvı halde dielektrik sabiti 25 iken; 0 °C’de gaz halinde dielektrik katsayısı 1,0072’dir [39-40]. Düşük dielektrik sabitli

ortamda iyonlar kararlı kalabildiği halde bizim diboran ve amonyakla olan deneylerimizde, beklenen amonyak boran elde edilememiştir; bu da sterik etkinin, çözücü etkisinden daha baskın olduğu sonucuna dayandırılmıştır.

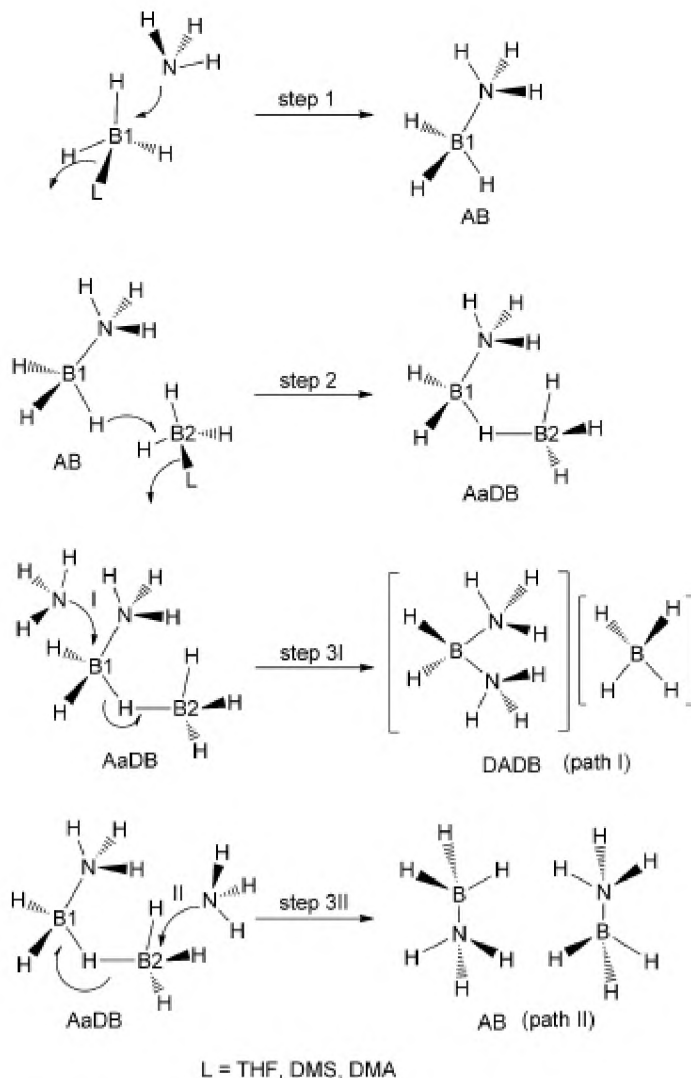
Ön denemelerin bu aşamasında bor kaynağı olarak diboran kullanmaktan vazgeçilmiş ve diboran yerine boran kompleksleri kullanılmaya karar verilmiştir, sonra bu doğrultuda denemelere devam edilmiştir.

Daha sonraki ön deneylerde diboranı saf gaz olarak kullanmak yerine boran kompleksi olarak kullanılmasının denemeleri yapılmıştır. İlk olarak diboran yerine ticari olarak ve yaygın olarak kullanılan $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ birleşigi kullanılmıştır. Fakat bu kompleks birleşigin çok kararlı olmayıp ortam sıcaklığında bile boran kısmını bıraktığı görülmüştür. Diboran gazını saf kullanımına engel olan problemler $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ kompleksinde de geçerli olmuştur. Literatürde $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ile yapılan deneylerde de benzer sonuçlar bulunmuş, daha çok iyonik ürün olan DADB bileşiminin elde edildiği vurgulanmıştır [18].

$\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ kompleksinden sonra hangi boran kompleksi ile devam edilmesi gerektiğine $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ve amonyak, reaksiyon mekanizmaları incelenerek karar verilmiştir. $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ 'li reaksiyon mekanizmasının en önemli kilit noktasının reaksiyonda ara ürün olarak amonyak diboranın (AaDB), oluşması öngörülmüştür. İlk olarak NH_3 , $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ 'den gelen THF ile yer değiştirerek AB oluşmuştur (Şekil 9.24-step I). AB içindeki hidritik hidrojenlerden biri $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ 'den gelen THF ile yer değiştirerek AaDB oluşmuştur (Şekil 9.24-step II). NH_3 , birincil bor kaynağı (B1) ile reaksiyona girerek DADB'yi oluşturmuş ya da ikinci bor kaynağı (B2) ile reaksiyona girerek 2 molekül AB'yi oluşturduğu kabul edilmiştir. Birinci adımda oluşan AB'nin hemen ortamdan uzaklaştırılması veya boran taşıyıcısının ($\text{L}\cdot\text{BH}_3$) yani baz L'nin kuvvetinin artırılması saf AB üretme prosedürlerinden iki farklı konsepti oluşturmaktadır [18].

2. basamakta (Step II) AB içindeki hidritik hidrojen atomunun Lewis bazı gibi görev yapabildiği düşünülmüştür. Örneğin; AB'nin HCl ile reaksiyonunda, hidritik hidrojen HCl 'den gelen protonik hidrojen ile birleşerek $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{Cl}$ oluşmaktadır. AB içindeki hidrojen atomu $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ 'deki THF ile yer değiştirerek AaDB oluşturduğuna göre AB içindeki hidrojen atomların lewis bazlık değeri kısmen daha kuvvetli ya da en azından THF ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu yüzden Step II'nin

oluşmaması isteniyorsa boran taşıyıcısı olarak THF'den daha kuvvetli bir baz seçilmesi gerektiği düşünülmüştür [18].



Şekil 9.24. DADB ve AB oluşum mekanizmaları

Bu nedenlerden dolayı dördüncü aşamada boran kompleksleri denenmeye devam edilmiş THF'den daha kuvvetli bir baz olan N,N-dimetilanilin-boran ile de benzer deneyler gerçekleştirilmiştir. Buradaki deneylerde çözücü olarak THF kullanıldığında düşük dönüşüm söz konusu iken çözücü olarak toluen kullanıldığında %100 dönüşüm değerine ulaşılmıştır ve reaksiyon sonucu elde edilen AB'nin dehidrojenasyon deneyi ile bulunan saflığı %100 olarak tespit edilmiştir. Bu ön deneme sonrasında da boran kompleksi L'nin bazlık değeri yanında, çözücünün de önemli olduğu görülmüştür.

THF'in dielektrik sabiti 7,58 iken, toluenin dielektrik sabiti 2,38'dir [39]. Düşük dielektrik sabitine sahip olması nedeniyle çözücü olarak toluen kullanıldığında daha çok iyonik ürün olmayan AB üretimi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca reaksiyon mekanizması incelendiğinde (Şekil 9.24) toluen, 1. aşamada oluşan amonyak boran bileşiğini ortamdaki uzaklaştırarak AaDB bileşiği dönüşümüne engel olup daha yüksek dönüşümde ve saflıkta AB elde edilmesini sağladığı yönündeki kanaatimizi güçlendirmiştir.

Beşinci ön denemeye kadar hep bor kaynağını değiştirme yolunda çalışmalara devam edilmiş, ikinci reaktif malzeme olan amonyak gazı ile ilgili herhangi bir alternatif düşünülmemiştir. Dördüncü aşamada, oldukça yüksek verimlerde AB bileşiği elde edilebildiği için, amonyak gazı yerine amonyum klorür bileşiğinin kullanılıp kullanılmayacağı beşinci aşamada denenmiştir. N,N-dimetilanilin-boran, amonyum klorür ile reaksiyona sokulmuş ve %16 verim değeri bulunmuştur. Amonyum klorür bileşiğinin amonyak ile aynı etkiyi göstermediği anlaşılmıştır.

Altıncı ve yedinci denemelerde boran taşıyıcı L'nin bazlık değeri biraz daha arttırılarak, benzer deneyler trimetilamin-boran ve trietilamin-boran ile de denenmiş ancak AB'ye dönüşüm gözlemlenememiştir. Trimetilamin ve trietilamin-boran sterik yapı olarak büyük olmasına rağmen yer değiştirme reaksiyonu ile AB oluşumu gözlenmemiştir. Lewis baz yer değiştirme prensibi esas alındığında, boran (BH_3) daha zayıf bazdan daha kuvvetli baza transfer olmaktadır. Trimetilamin ve trietilamin amonyağa göre daha bazik oldukları için BH_3 'ün trimetilamin ve trietilaminden amonyağa transferi gerçekleşmezken amonyaktan daha az bazik olan N,N-dietilanilin'e transferi gerçekleşerek AB elde edilebildiği sonucunu çıkarmamıza yardımcı olmuştur.

Özet olarak boran kompleksleri olarak $BH_3:THF$, N,N-dimetilanilin-boran, trimetilamin-boran ve trietilamin-boran kompleksleri, amonyak boran üretiminde bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Ön deneyler sonucunda iki önemli sonuca ulaşılabilmektedir;

- Boran komplekslerinde ($L:BH_3$) boran taşıyıcısı L'nin, relatif bazlık değeri oldukça önemlidir. L'nin bazlık değeri, THF'den daha yüksek, amonyak'dan daha az bazik olmalıdır.

- Kullanılan çözücü türü de önem kazanmaktadır. Eğer toluen gibi AB'nin çözünmediği bir çözücü türü kullanılırsa reaksiyon mekanizmasına göre ilk aşamada oluşan AB bileşiğini ortamdan uzaklaştırarak, reaksiyon mekanizmasındaki sonraki basamakların oluşumuna engel olabilmektedir. Eğer THF gibi AB'nin çözündüğü bir çözücü türü kullanılırsa reaksiyon mekanizmasına göre ilk aşamada oluşan AB bileşiği ortamda kaldığı için reaksiyon mekanizmasının sonraki adımları olan AaDB ve DADB bileşiklerin oluşumu söz konusu olabilmektedir.

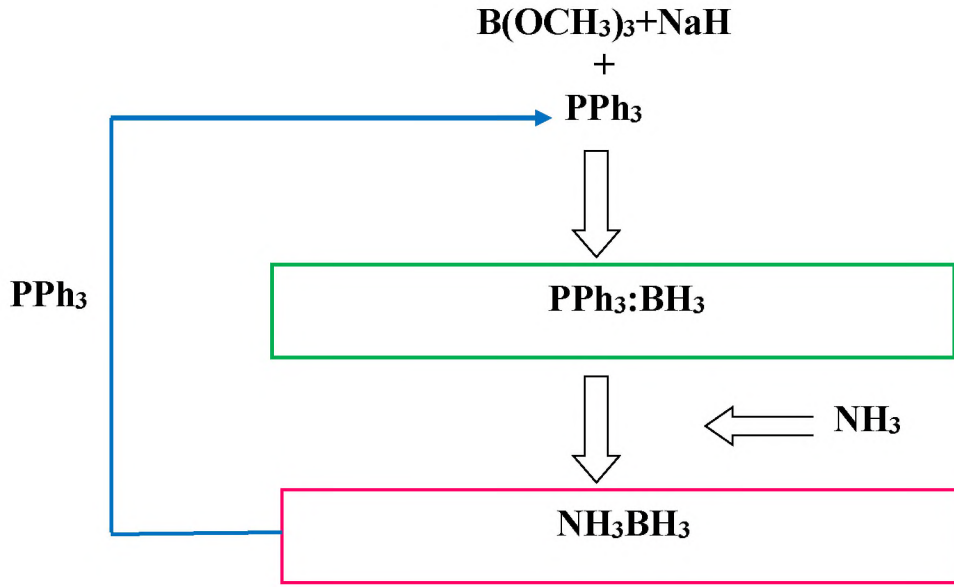
9.3. Trimetil Borattan Amonyak Boran Üretimi (III. Metod-Geliştirilen Yöntem)

Deney Sonuçları

İlk kısım deneylerden çıkan sonuçlara göre bu aşamada diboran yerine boran kompleksi kullanılmaya karar verilmiştir. Boran kompleksleri arasından da trifenilfosfin-boran seçilmiştir. Trifenilfosfin-boran ön deneme deneylerinde yer almamasına rağmen diğer boran kompleksleri ile yapılan ön deneylerin sonucunda; trifenilfosfin-borandan AB elde edilebileceği yönünde bulgular saptanmıştır. Deneysel olarak trifenilfosfin-boran kompleksinden AB üretiminin potansiyel olarak mümkün olmasının yanı sıra aşağıdaki kriterler de esas alınarak trifenilfosfin-boran kompleksinin reaktif madde olarak kullanılabileceği düşünülmüştür.

- ✓ Oda sıcaklığında katı halde bulunması; diğer boran kompleksleri ile kıyaslandığında pozitif bir özellik oluşturmaktadır. Örneğin THF:BH₃ ticari olarak en fazla kütleye % 1,5 derişim değerinde ve sıvı kararsız formdadır.
- ✓ Boran kompleksleri arasında en kararlı olması; bir çok ortamda (asidik, nemli vb.) kolay kolay BH₃ kısmını bırakmaması, oda sıcaklığında bozunmadan saklanabilmesi,
- ✓ Boran kısmının taşıyıcısı olan trifenilfosfinin nispeten bol ve ucuz olması,
- ✓ Literatürde AB sentez deneylerinde reaktif madde olarak trifenilfosfin-boran kompleksine rastlanmamış olması; trifenilfosfin-boran kompleks bileşiğinin de alternatiflerden biri olabileceğinin gösterilmesidir.

Tüm bu öngörü ve ön deneylerden elde edilen bulgular ışığında tarafımızca geliştirilen AB üretim metodu deneysel döngüsü Şekil 9.5'de ki gibi şematize edilmiştir.

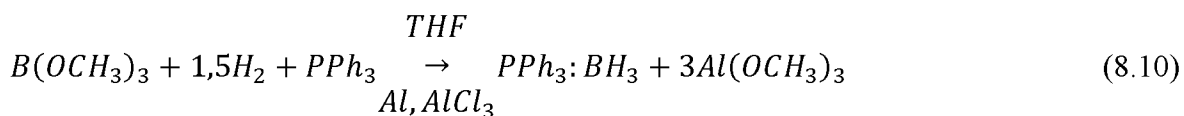
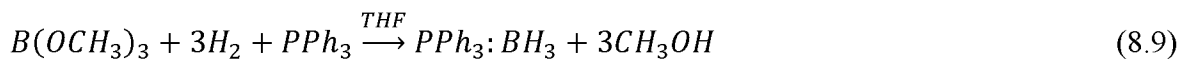


Şekil 9.25. Geliştirilen yöntemde (III. Metod) AB üretim döngüsü

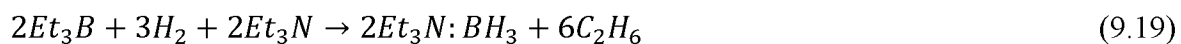
AB üretim döngüsü başlıca iki aşamadan oluşturulmuştur. Bunlardan ilki trifenilfosfin-boran sentezi, ikinci aşama ise amonyak boran sentezidir.

9.3.1. Trifenilfosfin-boran kompleksi sentezi ön deney sonuçları

Trimetil boratın hidrojenle yüksek basınçta ve sıcaklıkta olan deneylerinde (Eş. 8.9 ve 8.10) denenen parametreler ve bulunan sonuçlar Çizelge 9.10'da özetlenmiştir. Sıcaklık 240°C ve hidrojenin başlangıç basıncı 50 bara kadar artırılmış ancak trifenilfosfin-boran kompleksi elde edilememiştir. Yine bu sıcaklık ve basınç aralığında Ra-Ni ya da Al ile AlCl_3 katalizörleri de reaksiyon verimi üzerine etkili olamamıştır. Trifenilfosfinin reaksiyon ortamına baştan veya reaksiyon bittikten sonra oluşan diboran gazını tutmak için yıkama şişesinden geçirilmesi de verim üzerine etki yapmamıştır. Yapılan bu çalışmalardan sıcaklık ve basıncın Eş. 8.9 ve 8.10 için yeterli olmadığı eğer hidrojen kaynağı olarak hidrojen gazı kullanılacaksa daha yüksek basınçlara gereksinim olduğu düşünülmüştür.



Zhao ve ark.'nın çalışmalarından yola çıkılarak trimetil borat ve hidrojen reaktifleri kullanılarak trifenilfosfin-boran elde edebilmek için 130 bar veya daha yüksek hidrojen başlangıç basıncına ihtiyaç olduğu ileri sürülmüştür. Zhao ve arkadaşları tarafından trietilborat yüksek basınçta hidrojen ile reaksiyona sokulmuş (Eş. 9.19) ve trietilamin-boran sentezi gerçekleştirilmiştir. Trietilamin-boran sentezi, 220°C ve yaklaşık 130 bar'lık başlangıç hidrojen basıncında gerçekleştirilmiş ve %92 verimle trietilamin-boran değerine ulaşıldığı belirtilmiştir [41].



Ancak bu koşulların hem deneysel hem de büyük ölçekli çalışmalarda gerçekleştirmenin çok zor ve maliyetli olmasından dolayı bu yöntemden vazgeçilmiştir.

Çizelge 9.10. Trimetil boratın hidrojenle yüksek basınçta reaksiyonu ön deney sonuçları
*PPh₃ reaktör içine başlangıçta ilave edilmiş

	Sıcaklık° C	H ₂ , bar	B(OCH ₃) ₃ mL	PPh ₃ , g	Katalizör	Çözücü	Verim
1	200	50	15	3,6	Al,AlCl ₃	-	-
2	240	50	2	3,6	Ra-Ni	THF	-
3	50	10	2	3,6*	AlCl ₃	THF	-
4	180	10	2	3,6*	AlCl ₃	THF	-
5	200	50	2	3,6*	Al,AlCl ₃	THF	-

Trifenilfosfin-boran sentezine yönelik ön çalışmalarda hidrojen kaynağı olarak hidrojen gazı kullanıldığında oldukça yüksek basınçlara ihtiyaç duyulduğundan, bir sonraki aşamada hidrojen kaynağı olarak NaH ve hidrojenin birlikte kullanımı esas alınmıştır. Boran sentezinde gerekli olan 3 mol hidrojenin; 2 molü hidrojen gazından, 1 molü ise NaH'den geleceği düşünülmüştür. NaH ve H₂ gazının birlikte kullanıldığı reaksiyonlarda;

verim üzerine sıcaklık, hidrojen basıncı, NaH miktarı ve trifenilfosfin miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiş ve üretilen trifenilfosfin-boran ürünlerinin Eş. 9.20'e göre üretim verimleri özetlenmiştir.

% Verim

$$= \frac{\text{üretilen } PPh_3:BH_3 \text{ miktarı, g}}{\text{teorik olarak üretililebilecek maks. } PPh_3:BH_3 \text{ miktarı, g}} \times 100 \quad (9.20)$$

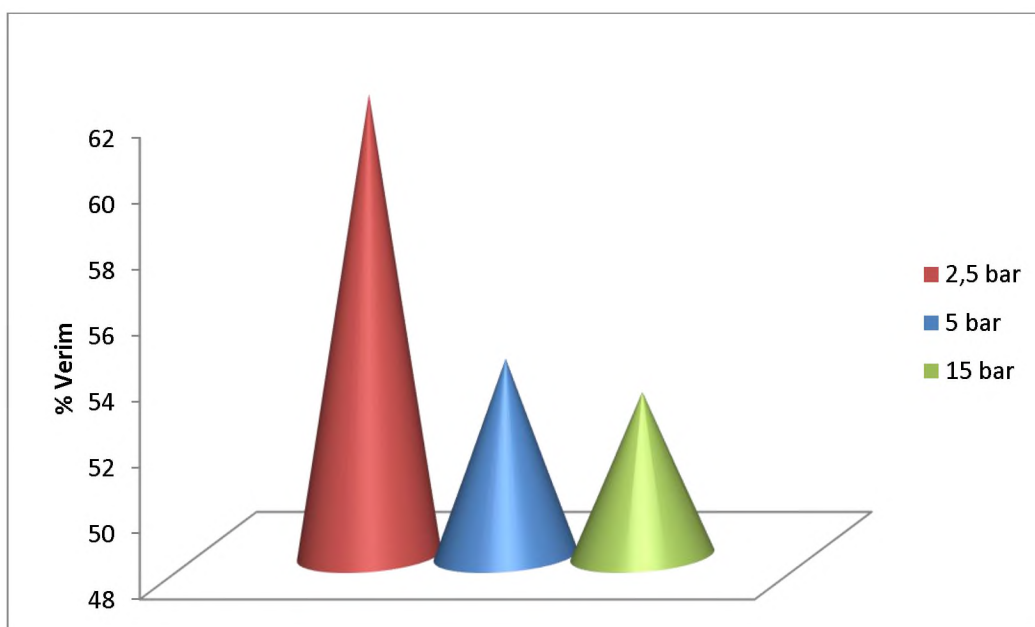
100°C'den daha yüksek sıcaklıklarda trifenilfosfin-boran dönüşümü gerçekleşmemiş, sıcaklık 100°C'den 25°C'ye düştüğünde verim artmıştır. Boran kompleksi sentezlerinde sıcaklıkla verim arasında ters orantı olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi diboran bileşiğinin kararsız yapısına bağlanmıştır. Çizelge 9.11'den de görüldüğü gibi boran kompleksi sentezlerinde uygun çalışma sıcaklığının 25-40°C olduğu sonucuna varılmıştır. Trifenilfosfin-boran sentezi deneylerine çözücü parametresinin etkili olup-olmadığını incelemek için benzer deneyler toluen kullanılarak tekrar edilmiştir (Çizelge 9.11, 10. deney). Çözücü olarak THF kullanıldığında (Çizelge 9.11, 3-9. deneyler) boran kompleksinin sentezi gerçekleşirken çözücü olarak toluen kullanıldığında trifenilfosfin-boran kompleksi elde edilememiştir.

Çizelge 9.11. Trimetil boratın H₂ ile olan reaksiyonuna NaH ilave etkisinin ön deney sonuçları

No	Sıcaklık, °C	H ₂ bar	B(OCH ₃) ₃ mL	NaH,g	PPh ₃ g	Çözücü	Verim,%
1	200	10	2	0,6	1	THF	-
2	170	5	2	0,3	1	THF	-
3	100	10	2	0,3	1	THF	6
4	45	10	2	0,6	1	THF	13
5	40	5	2	0,3	1	THF	27
6	40	5	2	0,3	0,5	THF	49
7	25	15	2	0,3	0,5	THF	53
8	25	5	2	0,3	0,5	THF	54
9	25	2,5	2	0,3	0,5	THF	62
10	25	-	2	0,3	0,5	toluen	-

Hidrojen basıncı etkisinin olup olmadığını belirlemek için 25°C’ta üç farklı basınç için elde edilen sonuçlar Şekil 9.26’da grafiğe geçirilmiştir (Çizelge 9.11- 7,8,9. deneyler). Hidrojen basıncı 15 bardan 2,5 bar’a azaltıldığında verimin %53’ten %62’ye çıktığı görülmüştür. 5 bar ve üzeri basınçlardaki sonuçların aynı olduğu, basıncın artmasının 5 bardan sonra verimi değiştirmedığı sonucuna ulaşılmıştır.

Hidrojen basıncı arttıkça trifenilfosfin-boran kompleksine dönüşümün artmaması aksine azalması boran sentezinde gerekli olan 3 mol hidrojenin NaH’den geldiği, H₂ gazının ise etkili olmadığı sonucuna bağlanmıştır. Bu nedenle de trifenilfosfin-boran sentezi deneylerinde hidrojen gazı kullanılmadan inert helyum ortamında deneyler yapılmıştır.



Şekil 9.26. Hidrojen basıncının trifenilfosfin-boran sentezine olan etkisi (25°C)

9.3.2. Trifenilfosfin-boran kompleksinin optimum sentez koşullarının belirlenmesi

Yürütülen ön deneyler sonucunda boran (BH₃) daha zayıf bazdan daha kuvvetli baza transfer olması, amonyağa göre daha az bazık olması ve trifenilfosfin-boran kompleksinin asidik, nemli ve oksijenli ortamlarda bile oldukça kararlı olmasından dolayı boran kompleksi olarak trifenilfosfin-boran sentezine karar verilmiştir.

Deney sayısının ve bağımsız değişkenlerin belirlenmesi-cevap yüzey metodu

Trifenilfosfin-boran sentezi gibi daha önce parametrik deneysel çalışmaları yapılmamış, reaksiyon mekanizması açığa çıkarılmamış kompleks, birden fazla reaksiyon zincirinin ve mekanizmasının aynı ortamda aynı zaman dilimi içinde farklı hızlarla geliştiği durumlarda deneylerin planlanması, minimum deney sayısının belirlenmesi ve model oluşturulması daha güç bir iştir. Bu nedenle trifenilfosfin-boran sentezi deneylerin planlanması ve planlanan deneyler doğrultusunda elde edilen sonuçların modellenmesinde son yıllarda yaygınlaşarak kullanımı artan cevap-yüzey metodu kullanılmıştır.

Cevap-yüzey metodu, Design-Expert 8.0.3.1 deneme programı sürümü altındaki Box Behnken yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. Bu program, deneysel sonuçlar kullanılarak bir matematiksel model oluşturmak ve seçilen kriterlere göre optimum üretim koşullarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu programın kullanılmasının ana nedeni en az sayıda deney yaparak sistemin bütünleşik cevabını fonksiyon olarak görebilmek ve optimizasyonu gerçekleştirebilmek olmuştur. Program uygulanırken ve etkin parametreler saptanırken aşağıda verilen temel kriterler izlenmiştir.

- a. Deney sayısını en aza indirmek için bağımsız değişken sayısı mümkün olan en az seviyeye düşürülmüştür.
- b. Deney sistemini etkilediği düşünülen ve araştırmacı tarafından bağımsız ve kolay olarak değiştirilebilen parametreler göz önüne alınmıştır. Bu parametreler seçilirken üretimi etkileyen kritik parametrelere karar verilmiştir.
- c. Bağımsız değişkenler için, değişim aralığına ön denemeler sonucuna ve literatüre göre karar verilmiştir [28].

Yukarıdaki kriterler göz önünde bulundurularak sıcaklık, reaktif maddelerin mol oranı ($B(OCH_3)_3/NaH$) ve katalizör miktarı ($AlCl_3/NaH$) bağımsız değişkenler olarak seçilmiş, bağımlı değişken ise AB'nin yüzde üretim verimi olarak belirlenmiştir. Seçilen bağımsız değişkenlerin değişim aralıkları, sonuçları Bölüm 9.3.1'de özetlenen ön deney sonuçlarına göre Çizelge 9.12'deki gibi öngörülmüştür.

Çizelge 9.12. Bağımlı-bağımsız değişkenler ve değişim aralıkları

Bağımlı Değişken	Bağımsız Değişken	Değişim Aralığı
% Verim	Sıcaklık	0-40 °C
	B(OCH ₃) ₃ /NaH	0,2-1,4
	AlCl ₃ /NaH	0-0,3

Ön deneyler sonucunda boran kompleksi sentezlerinde uygun çalışma sıcaklığının 25-40°C olduğu görülmüş ancak sıcaklık düşmesiyle dönüşüm verimi artan boran kompleksi nedeniyle trifenilfosfin-boran sentezlerinde sıcaklık alt sınırı 0°C'ye çekilmiştir.

Deneylerin planlanması ve sonuçlarının analizinde Design Expert 8.0.3.1 programından yararlanılmıştır. Trifenilfosfin-boran sentezinde verim üzerine seçilen üç sentez parametresine göre Design-Expert 8.0.3.1 deneme programı sürümü altındaki Box Behnken yöntemi uygulanarak minimum deney sayısı belirlenmiştir. Programın belirlediği koşullardaki deneyler yapılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar yine programa girilerek model denkleminin bulunması sağlanmıştır.

Oluşturulan deneysel parametrelere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürün verimi yüzdeleri Çizelge 9.13'de özetlenmiştir. Deneysel olarak en yüksek trifenilfosfin-boran dönüşüm değerine 20°C'de B(OCH₃)₃/NaH=0,2 ve AlCl₃/NaH=0,3 olduğu koşullarda %90 olarak ulaşılmıştır.

Çizelge 9.13. Trifenilfosfin-boran sentezi deney sonuçları

T, °C	B(OCH ₃) ₃ /NaH	AlCl ₃ /NaH	PPh ₃ :BH ₃ üretim verimi, %
20	1,4	0	45
20	0,2	0,3	90
0	1,4	0,15	37
20	0,2	0	0
40	1,4	0,15	58
0	0,8	0,3	27
40	0,8	0	18
20	0,8	0,15	50
20	1,4	0,3	45
40	0,2	0,15	60
40	0,8	0,3	58
20	0,8	0,15	51
0	0,8	0	15
0	0,2	0,15	36

Trifenilfosfin-boran sentezi deneylerinin optimizasyonu

Design Expert 8.0.3.1 paket programı yardımı ile gerçekleştirilen istatistiksel analizler sonucunda trifenilfosfin-boran sentezini tanımlayan modelin quadratik model olduğuna karar verilmiştir. Analizler sonucunda % verim değerini seçilen bağımsız parametrelere (sıcaklık-T, n_{TMB}/n_{NaH} ve n_{AlCl_3}/n_{NaH}) bağlayan matematiksel ifadeler Eşitlik 9.21’de gösterildiği gibi elde edilmiştir. Yöntemin doğruluğunun test edilmesi için varyans analizi (ANOVA) yapılmış ve elde edilen modelin F-testi sonucu 8,37 olarak bulunmuştur, bu değer kullanılan regresyon modelinin doğruluğunu gösteren bir program parametresidir (EK-7).

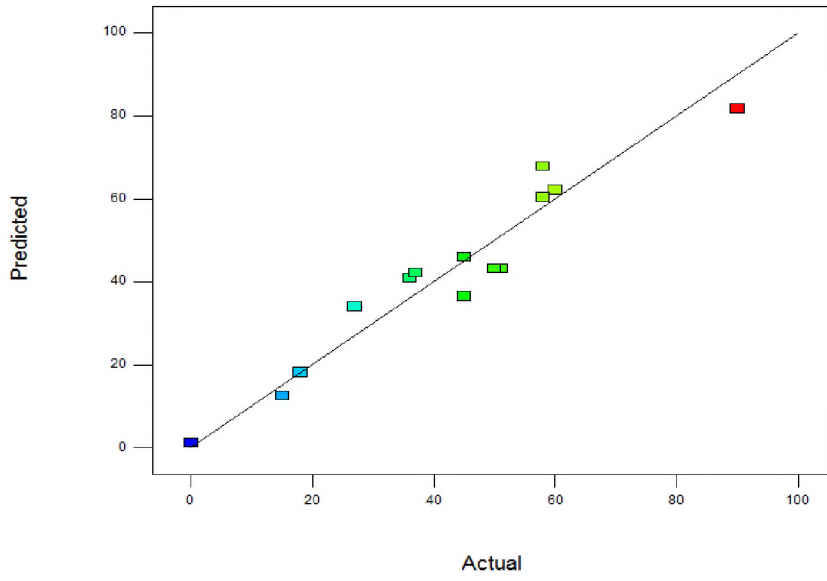
$$\begin{aligned} \% \text{Verim} = & -3,73 + 0,19 * T + 2,1 * \left(\frac{n_{TMB}}{n_{NaH}} \right) + 405,67 * \left(\frac{n_{AlCl_3}}{n_{NaH}} \right) - 0,06 * T * \left(\frac{n_{TMB}}{n_{NaH}} \right) + \\ & 2,33 * T * \left(\frac{n_{AlCl_3}}{n_{NaH}} \right) - 250 * \left(\frac{n_{TMB}}{n_{NaH}} \right) \left(\frac{n_{AlCl_3}}{n_{NaH}} \right) + 22,78 * \left(\frac{n_{TMB}}{n_{NaH}} \right)^2 - 446,67 * \left(\frac{n_{AlCl_3}}{n_{NaH}} \right)^2 \end{aligned} \quad (9.21)$$

Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olması ilgili model parametrelerinin önemini belirtir. Regrasyon analizi sonucu hesaplanan model katsayılarından (Çizelge 9.14) 0,05'ten küçük olan sıcaklık (A) ve AlCl_3/NaH oranının (B) ve ikili etkileşimlerden $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}]$ - $[\text{AlCl}_3/\text{NaH}]$ 'nin (BC) belirleyici olduğu görülmüştür. Diğer parametreler içinde etkinlik sırasıyla $[\text{AlCl}_3/\text{NaH}]$ 'in karesi (C^2 : $p=0,1148$), $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}]$ 'in karesi (B^2 : $p=0,1804$), sıcaklık- $[\text{AlCl}_3/\text{NaH}]$ (AC: $p=0,2053$), sıcaklık- $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}]$ (AB: $p=0,8822$), $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}]$ (B: $p=0,9721$) şeklinde belirlenmiştir.

Çizelge 9.14. Trifenilfosfin-boran sentezi optimizasyonunda kullanılan modelin F değeri

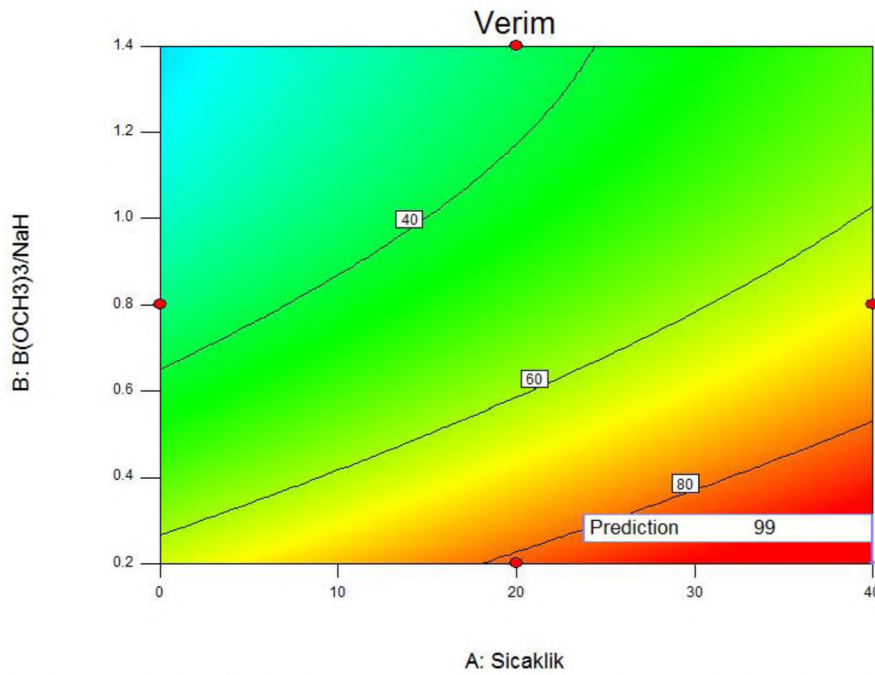
	F değeri	Prob>F
Model	8,368022	0,0158
A-Sıcaklık	8,430138	0,0337
B- $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}]$	0,001351	0,9721
C- $[\text{AlCl}_3/\text{NaH}]$	27,23687	0,0034
AB	0,024314	0,8822
AC	2,118003	0,2053
BC	21,88243	0,0054
B^2	2,422016	0,1804
C^2	3,638156	0,1148

Regresyon katsayısı ise $\text{R}^2=0,9305$ bulunmuştur. Bu sayının yüksek olması bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin model tarafından iyi şekilde ifade edildiğini göstermiş (Şekil 9.27). Ayrıca modelde 'doğru kesinlik' değeri (adequate precision), yanıtın hataya oranını göstermektedir ve 4'ten büyük bir değer olması istenir. Bu değer ise 10,437 olarak hesaplanmıştır. Trifenilfosfin-boran sentezinin modellenmesine ilişkin istatistiksel analizler EK-7'de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 9.27. Trifenilfosfin-boran sentezi için deneysel olarak gözlenen (actual) ve modelden hesaplanan (predicted) verim değerleri

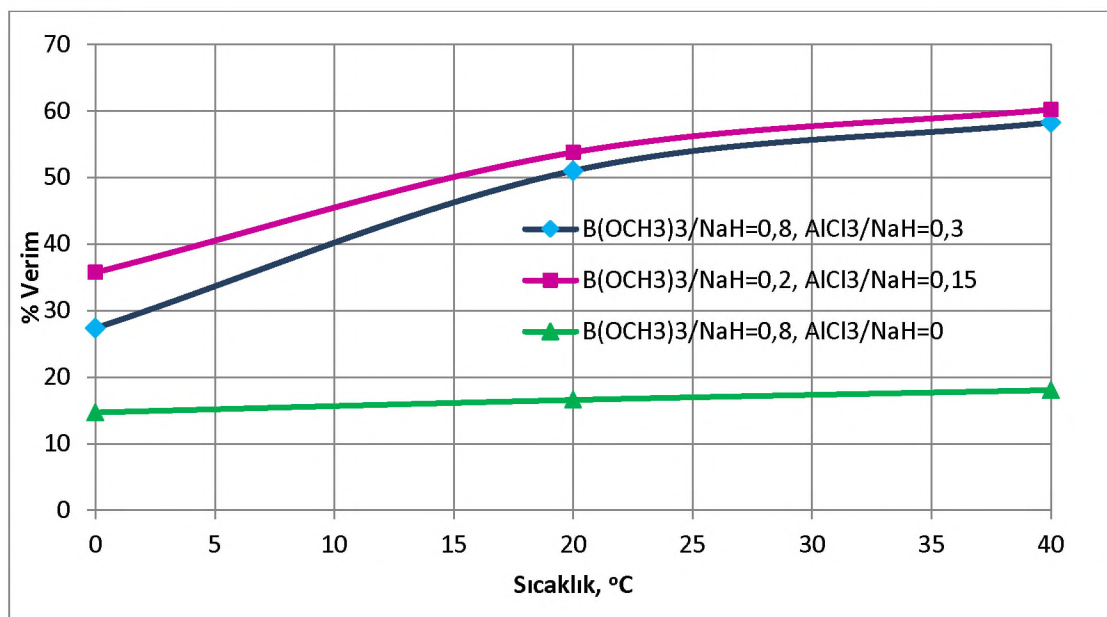
Sıcaklık:(0-40°C), $B(OCH_3)_3/NaH$:(0,2-1,4) ve $AlCl_3/NaH$: (0-0,3) arasında maksimum verim değerine ulaşmak için Eşitlik 9.21'e göre optimizasyon yapılmıştır. Programın önerdiği modele göre, sıcaklık 40°C, $B(OCH_3)_3/NaH$: 0,2 ve $AlCl_3/NaH$:0,3 olduğunda maksimum verim değeri % 99 olarak bulunmuştur (Şekil 9.28).



Şekil 9.28. Trifenilfosfin-boran sentezi deneylerinin optimizasyon grafiği ($AlCl_3/NaH=0,3$)

Sıcaklığın etkisi

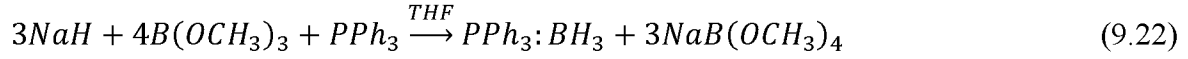
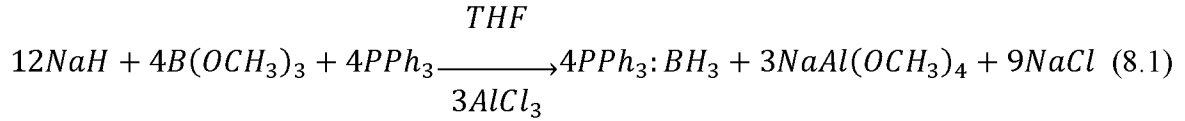
Reaksiyon sıcaklığının etkisi incelendiğinde (Şekil 9.29) katalizör kullanılmadan yapılan deneyler sonucunda sıcaklık arttıkça ürün veriminin arttığı ancak bu etkinin çok büyük olmadığı sonucuna varılmıştır. AlCl_3 katalizörü kullanıldığı durumda ise sıcaklık parametresinin daha etkili olduğu görülmüştür. Sıcaklığın katalizörün etkinliğini attırdığı ve bu sebeple de ürüne olan dönüşümün arttığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 9.29. Trifenilfosfin-boran sentezinde ürün verimine sıcaklığın etkisi

Reaktif maddelerin etkisi

Reaktif maddelerin etkisini inceleyebilmek için $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$ ve AlCl_3/NaH mol oranları parametre olarak seçilmiştir. Trifenilfosfin-boran üretiminin iki farklı reaksiyon mekanizmasına göre gerçekleşebileceği ön görülerek Reaksiyon 8.1 ve 9.22 esas alınmıştır. Reaksiyon 8.1 ve 9.22'e göre stokiometrik $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$ oranları sırasıyla 1,33 ve 0,33'tür (Çizelge 9.15). Bu iki değer baz alınarak $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$ oran değeri 0,2-1,4 arasında incelenmiştir. Aynı reaksiyonlar için stokiometrik AlCl_3/NaH mol oranları ise 0,25 ve 0 olarak belirlenmiştir. (Çizelge 9.15). Eş. 9.22 katalizör olmadan gerçekleşirken Eş. 8.1 katalizör varlığında gerçekleşmiştir. Bu nedenle AlCl_3/NaH mol oranı 0 ve Eş. 8.1'de stokiometrik miktarın biraz üstünde bir değer olan 0,3 olarak seçilmiştir.



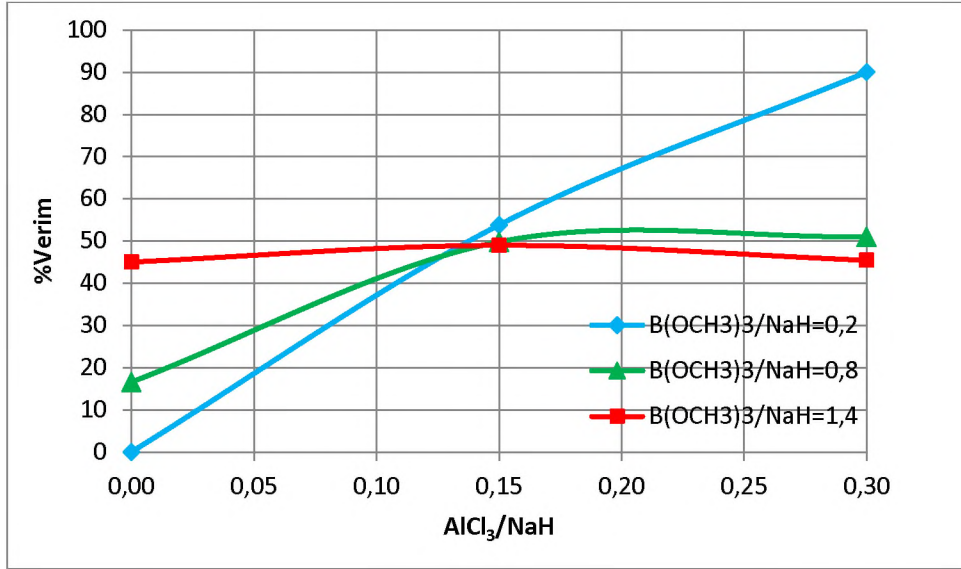
Çizelge 9.15. Stokiyometrik B(OCH₃)₃/NaH ve AlCl₃/NaH mol oran değerleri

	Stokiyometrik B(OCH ₃) ₃ /NaH mol oranı	Stokiyometrik AlCl ₃ /NaH mol oranı
Eş. 8.1	0,33	0,25
Eş. 9.22	1,33	0

Katalizör miktarının ürün verimi üzerine etkisinin belirlenmesi için sabit sıcaklık (20°C) ve sabit B(OCH₃)₃/NaH mol oranlarında yapılan deneyler sonucunda bulunan ürün verimleri Şekil 9.30'da grafiğe geçirilmiştir. Eğrilerden de görüldüğü gibi B(OCH₃)₃/NaH mol oranı=0,2 olduğunda katalizör miktarı arttıkça trifenilfosfin-boran verimi artmıştır. Ortamda trimetilborata göre fazla miktarda bulunan NaH, trifenilfosfin-boran üretim reaksiyonunun 8.1'e göre gerçekleşmesine neden olduğu ve katalizör miktarının artmasıyla da ürüne olan dönüşümün arttığı görülmüştür.

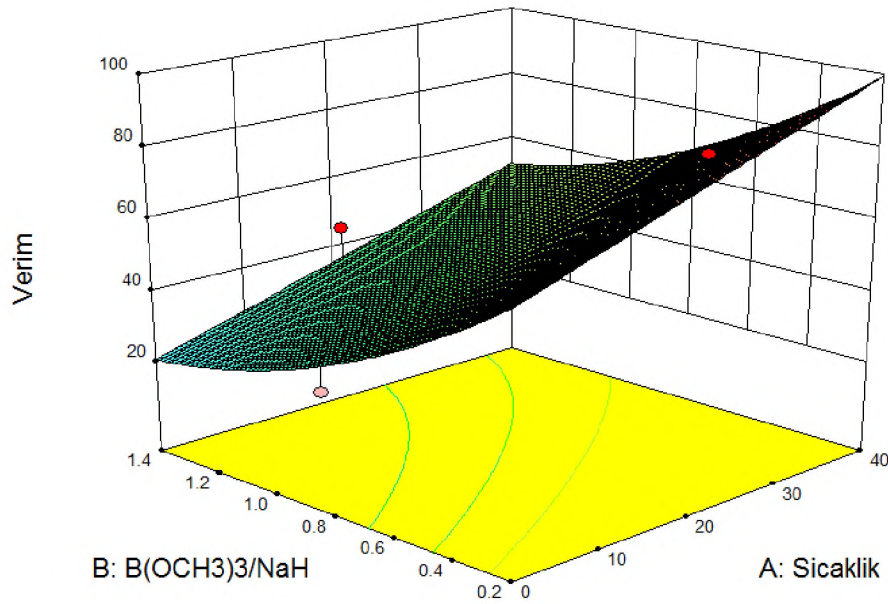
B(OCH₃)₃/NaH=1,4 olduğunda eğriden de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça trifenilfosfin-boran veriminde değişiklik olmamıştır. Ortamda NaH'e göre fazla miktarda bulunan trimetil boratın etkisiyle trifenilfosfin-boran üretiminin reaksiyon 9.22'e göre gerçekleştiği, bu nedenle de katalizör miktarının artmasının verimi değiştirmedeği şeklinde yorumlanmıştır.

B(OCH₃)₃/NaH=0,8 olduğunda katalizör miktarının artması %50 verim değerine kadar etkiliyken, bu değerden sonra etkilemediği, B(OCH₃)₃/NaH=1,4 olduğu duruma benzer bir davranış sergilediği görülmüştür.

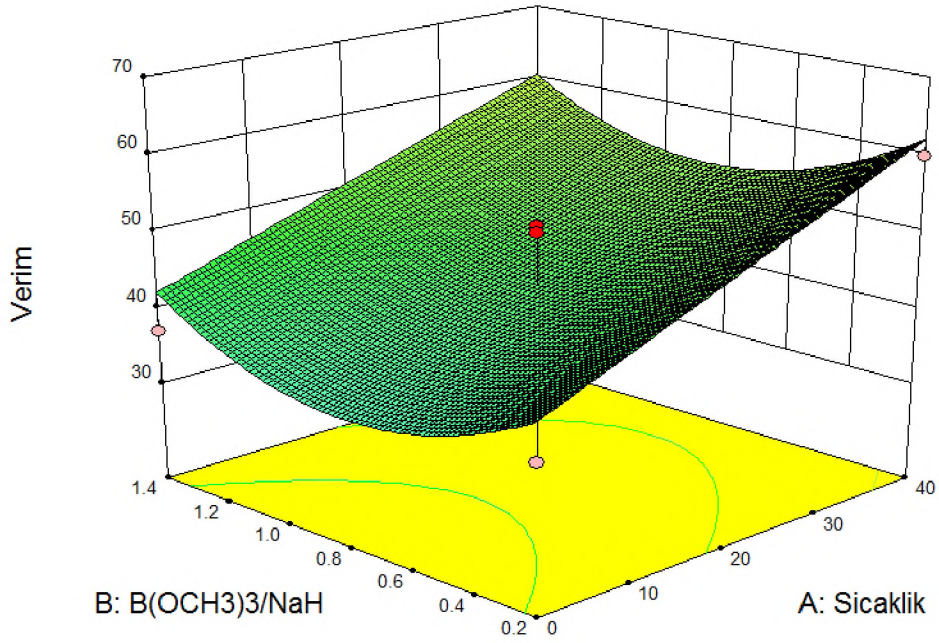


Şekil 9.30. Trifenilfosfin-boran sentezinde ürün verimine katalizör miktarının etkisi (20°C)

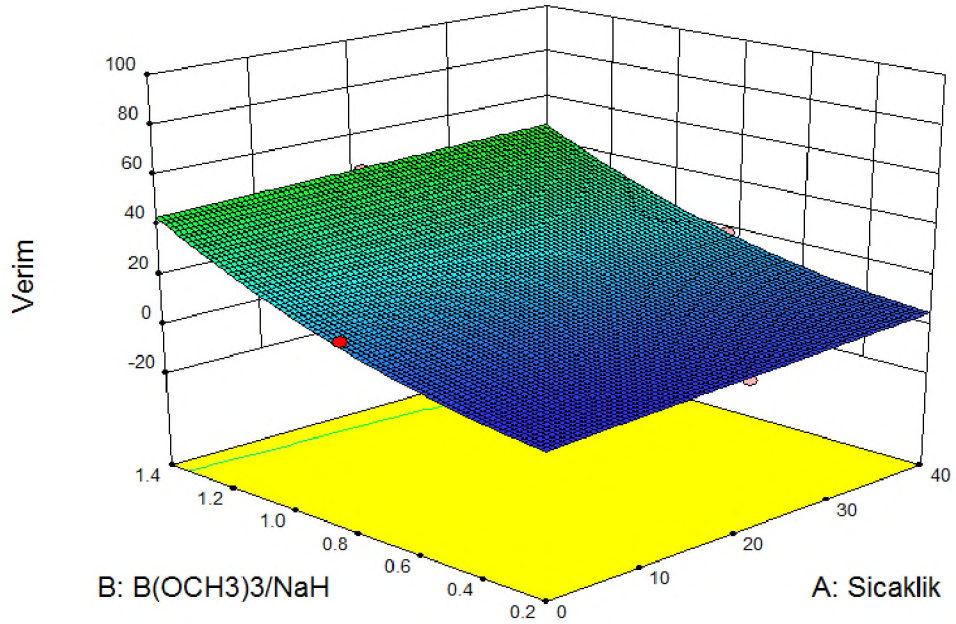
Tüm bu sonuçlardan kullanılan AlCl_3 katalizör etkisinin reaktif derişim oranına göre değişim göstermiş olduğu; $\text{B(OCH}_3)_3$ 'ün fazla olduğu durumlarda hemen hemen hiçbir etkisi bulunmazken, NaH 'ün fazla olduğu durumlarda tam tersi bir etki gösterdiği Şekil 9.31-9.33'den de daha net görölmüşür.



Şekil 9.31. Trifenilfosfin-boran sentezine sıcaklık ve $\text{B(OCH}_3)_3/\text{NaH}$ etkisi ($\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0.3$)



Şekil 9.32. Trifenilfosfin-boran sentezine sıcaklık ve B(OCH₃)₃/NaH etkisi (AlCl₃/NaH=0,15)



Şekil 9.33. Trifenilfosfin-boran sentezine sıcaklık ve B(OCH₃)₃/NaH etkisi (AlCl₃/NaH=0)

Daha çok sıcaklık ve reaktif mol oranlarının incelendiği bu grafiklerde katalizör miktarının yüksek olduğu durumda (Şekil 9.31) sabit reaktif mol oranlarında tüm bölgelerde (countour) sıcaklıkla ürün veriminin arttığı, bu artışın maksimum olduğu bölgenin düşük

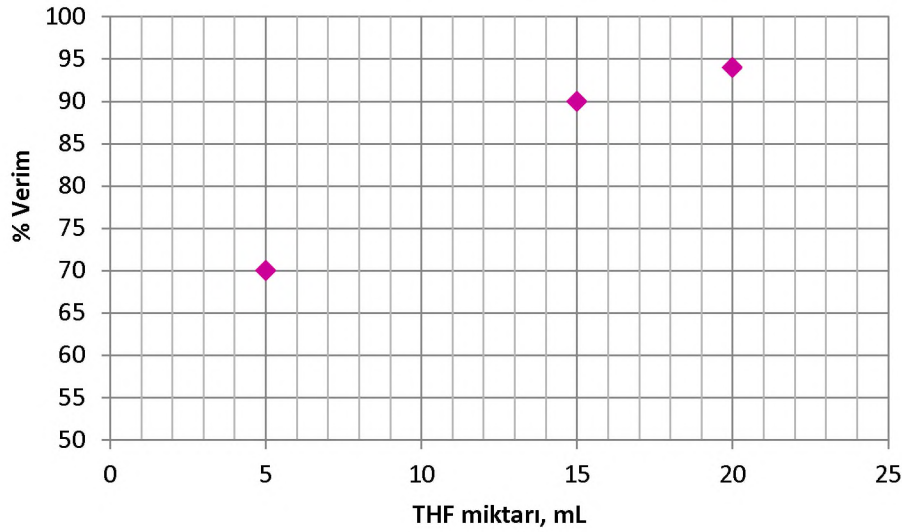
reaktif mol oranlarında gerçekleştiği ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$ mol oranı:0,2, verim: %99) görülmüştür. Kataliz miktarı yarı yarıya azaldığında (Şekil 9.32), sabit reaktif mol oranlarında tüm bölgelerde (countour) sıcaklıkla ürün veriminin arttığı görülmüş, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$ mol oranının değişmesinin ise sonuçları fazla etkilemediği, verim değerinin birbirine yakın olduğu (~% 40) gözlemlenmiştir. Katalizörsüz (Şekil 9.33) yapılan çalışma sonuçlarında sabit reaktif mol oranlarında sıcaklığın ürün verimini çok etkilemediği ancak yüksek reaktif mol oranlarında ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$ mol oranı:1,4, verim: %45), düşük reaktif mol oranlarına göre ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$ mol oranı:0,2, verim: 0), daha yüksek dönüşümlerde ürün elde edildiği görülmüştür.

Trimetil borat (TMB) miktarının etkisinin test edilmesi amacıyla TMB'nin daha fazla artırılmasıyla ürüne olan etkisi merak edilmiş olup Degin Expert 8.0.3.1 programı kapsamında en yüksek değer olarak seçilen $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=1,4$ değeri iki katı daha artırılarak, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=2,8$ olduğu koşullarda deneyler yapılmıştır. $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=2,8$, 20°C ve katalizörsüz ortamda yapılan deney sonucunda bulunan verim değeri %70 olmuştur. $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$ değeri 1,4'den 2,8'e artırıldığında, verim değeri %50'den %70'e artmıştır.

Çözücü (THF) Etkisi

Aynı reaksiyon şartlarında (20°C , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,2$, ($\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,3$)) çözücünün etkisi, 5, 15 ve 20 mL THF (sırasıyla THF içindeki NaH derişimi 3,5, 1,17, 0,875 M) kullanılarak tekrarlandı. Deneyler sonucu THF miktarına karşı trifenilfosfin-boran verimleri Şekil 9.34'de grafiğe geçirildi. Eğriden çözücü miktarının da AB ürün dönüşüm değeri üzerine etkisinin olduğu görülmüştür. Düşük THF değerlerinde dönüşümün azaldığı ancak belli bir değerden sonra 15 mL THF (1,17 M NaH) üzerindeki miktarlarda dönüşüm üzerine çok etkisi olmadığı görülmüştür (verim artışı % 4 civarında).

Çözücü olarak ön denemelerde toluende hiçbir dönüşüm elde edilememesi üzerine bu aşamada THF'ten başka bir çözücü uygulamasına gidilmemiştir.



Şekil 9.34. Trifenilfosfin-boran sentezine THF miktarının etkisi (20°C, $B(OCH_3)_3/NaH=0,2$, $AlCl_3/NaH=0,3$)

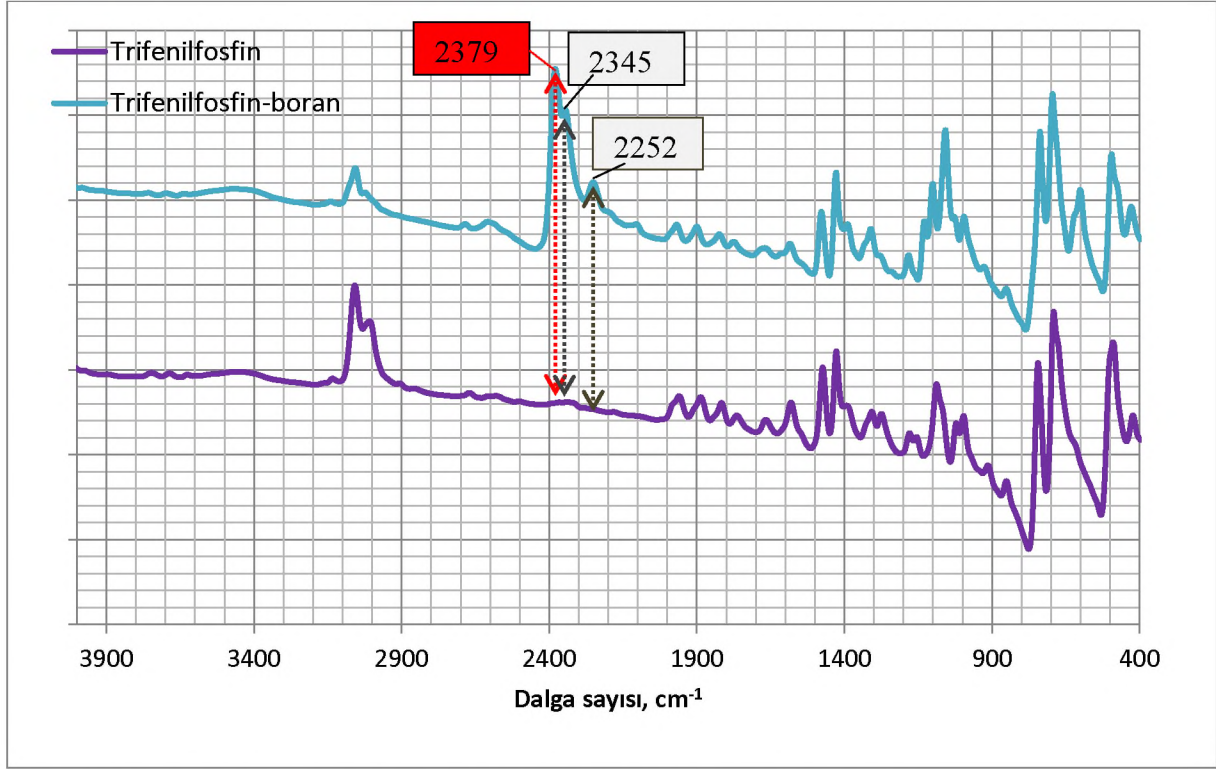
Ürünlerin Karakteristik Analizleri

Tüm saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen ürün içerisinde $PPh_3 \cdot BH_3$ ve reaksiyona girmemiş olan PPh_3 kalmıştır. Bu iki maddenin yapısal olarak benzer olmalarından dolayı birbirinden ayıracak bir çözücü bulunamadığından ikinci bir ekstraksiyon yöntemi ile bunların ayırımına gidilmemiştir. Elde edilen ürünün saflığının belirlenmesinde ise spektrofotometrik yöntemlere başvurulmuştur.

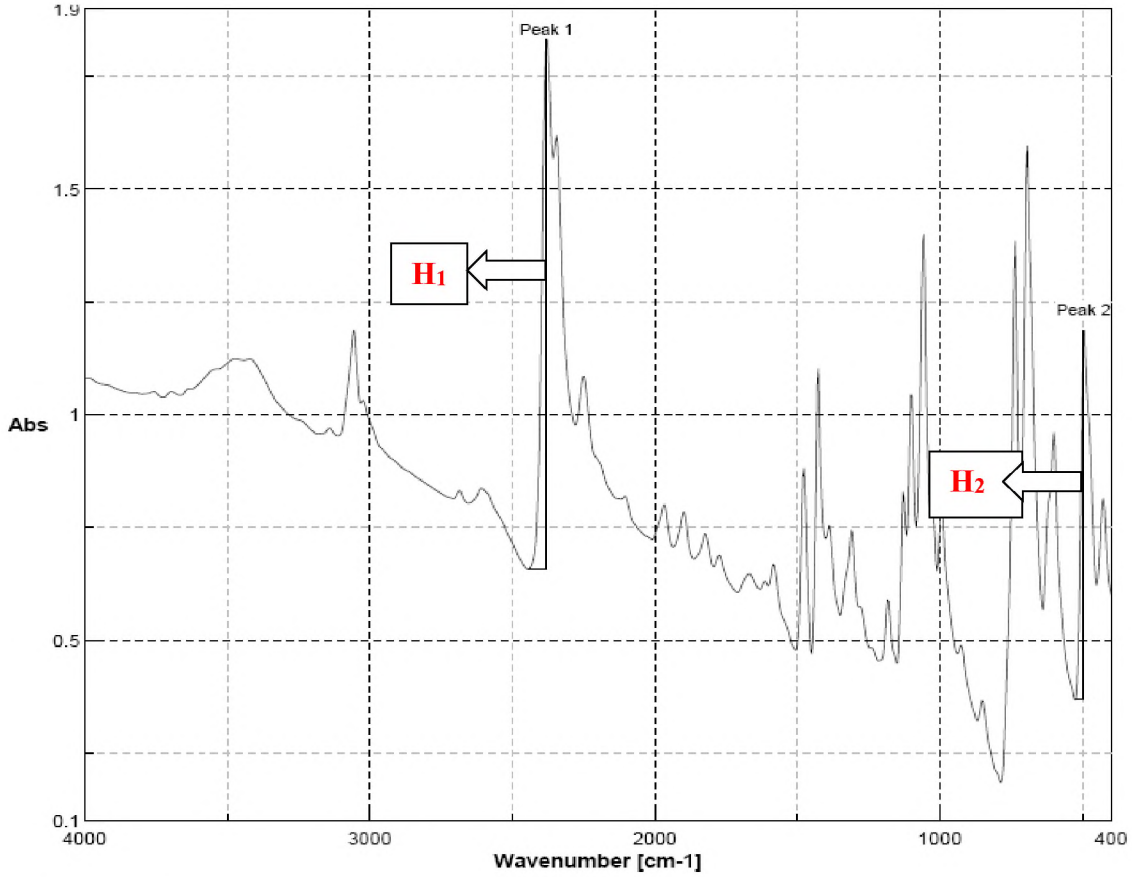
Spektrofotometrik yöntem olarak FTIR tercih edilmiştir. Trifenilfosfin ve trifenilfosfin-boran'ın FTIR spektrumları Şekil 9.35'de ki gibidir. Bu spektrumlar incelendiğinde trifenilfosfin-boranın, trifenilfosfin'den farkı 2252, 2345 ve 2379 cm^{-1} 'de çıkan borana ait piklerdir. Boran pikine ait bu farklılık esas alınarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

Kalibrasyon değerleri, trifenilfosfin-borana ait olan ve 2379 cm^{-1} 'de çıkan pik yüksekliğinin, her iki birleşimin (PPh_3 ve $PPh_3 \cdot BH_3$) FTIR spektrumunda da ortak olan ve 497 cm^{-1} 'de parmak izi bölgesinde yer alan pik yüksekliğine oranlanması ile bulunmuştur. Kütlece %25, %33, %50, %67, %75 ve %97'lik hazırlanan trifenilfosfin-boran karışımları için kalibrasyon değerleri bulunmuştur. Örnek olarak %97'lik karışım için kalibrasyon oranı 1,4433 olarak bulunmuştur (Şekil 9.36, Çizelge 9.16). Her bir deney için 0,0032 g malzeme karışımdan, 0,0968 g KBr alınarak toplamda 0,1 g olmak üzere pelletler hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir trifenilfosfin-boran karışımları için üç defa pelet

hazırlanmış ve her biri için ayrı ayrı kalibrasyon değeri bulunmuştur. Bunların ortalaması alınarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiği ve FTIR spektrumları EK-8 ve EK-9’da verilmiştir.



Şekil 9.35. Triphenilfosfin-boran ve triphenilfosfin’in FTIR spektrumları



Şekil 9.36. %97'lik trifenilfosfin-boran karışımı için FTIR spektrumundan seçilen kalibrasyon pikleri

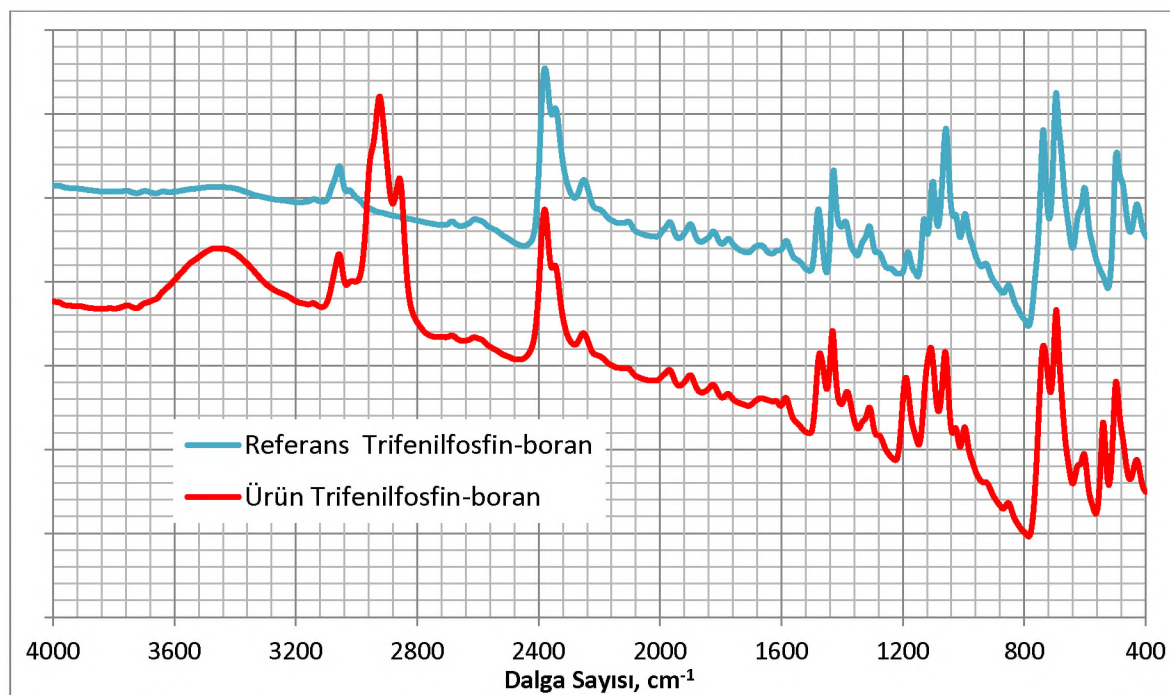
Çizelge 9.16. %97'lik trifenilfosfin-boran karışımı için FTIR spektrumundan seçilen kalibrasyon pik değerleri ve oranı

	Pik	Yükseklik	Oran= H_1/H_2
Pik 1	2379,73	1,17907- H_1	1,4433
Pik 2	497,544	0,816951- H_2	

Trifenilfosfin-boran karakterizasyonu

Reaksiyon aşamasından sonra üretilen trifenilfosfin-boran sentezinin karakterizasyonu FTIR analiz sonuçlarına göre yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla %97 saflıkta (Sigma Aldric-243906) ticari ürün spektrumları ile tipik olarak 20°C, $B(OCH_3)_3/NaH=0,2$, $AlCl_3/NaH=0,3$ deneyinden elde edilen ürünün FTIR spektrumları çekilmiş ve Şekil 9.37'de verilmiştir. Deneyisel olarak üretilen trifenilfosfin-boran'da ticari trifenilfosfin-boran'dan farklı olarak 2857 cm^{-1} ve 2923 cm^{-1} 'de (C-H stretch) çıkan pikleri görülmüştür.

Bu piklerin reaktanlardan NaH içindeki mineral oil'e (kullanılan NaH'de % 30 mineral oil bulunmaktadır) ait olduğu tespit edilmiştir. Mineral oil reaksiyon ve tüm saflaştırma aşamalarında trifenilfosfin-boran fazından ayırlanamamış ve ürünle birlikte çıkmıştır. FTIR analiz sonuçlarına göre diğer piklerin aynı açılarda olduğu ve saflık mertebesinde üretildiği sonucuna varılmıştır.



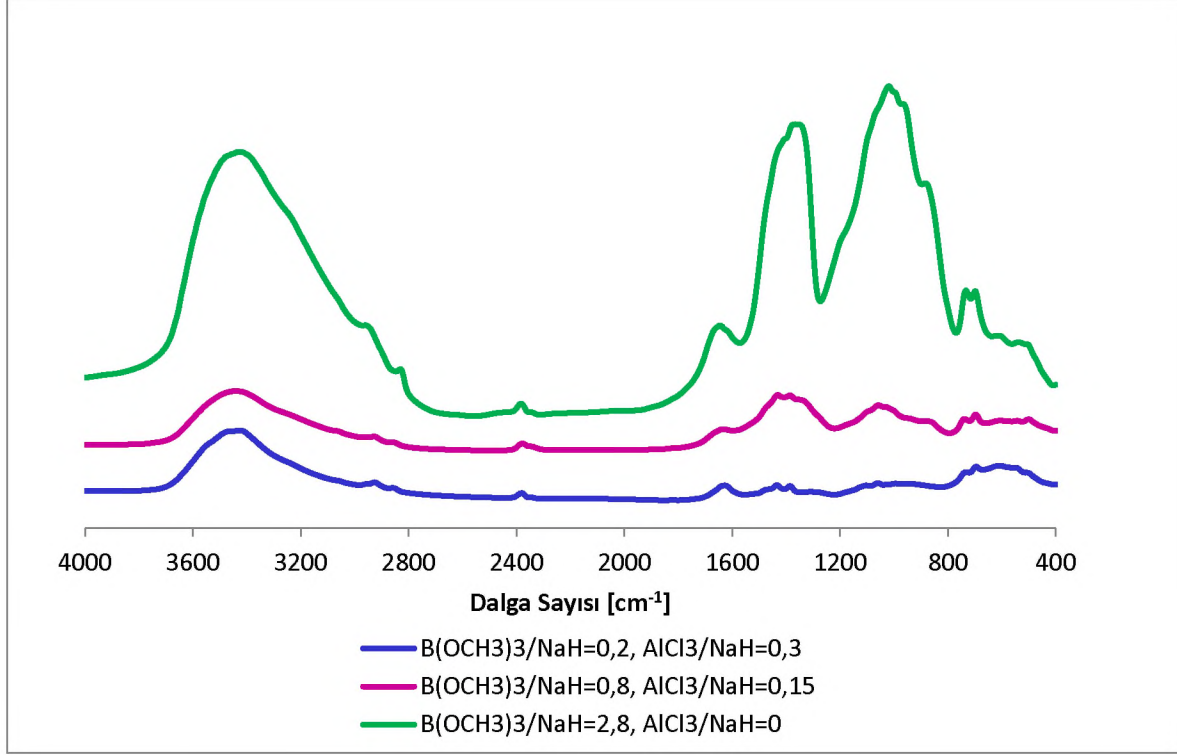
Şekil 9.37. Deneysel olarak üretilen trifenilfosfin-boran FTIR piki (20°C, $B(OCH_3)_3/NaH=0,2$, $AlCl_3/NaH=0,3$)

Reaksiyon Mekanizması

Reaksiyon mekanizmasını anlayabilmek ve trifenilfosfin-boran sentezinde öngörüldüğü üzere başlıca reaksiyon 8.1 ve 9.22'e göre trifenilfosfin-boran sentezinin gerçekleşip-gerçekleşmediğini anlayabilmek için, trifenilfosfin-boran dışında oluşan diğer ürünlerin neler olduğu tespit edilmeye çalışıldı. Bunun için oluşan yan ürünlerin 1H , ^{31}P , ^{11}B NMR, XRD ve FTIR spektrumları çekilmiştir.

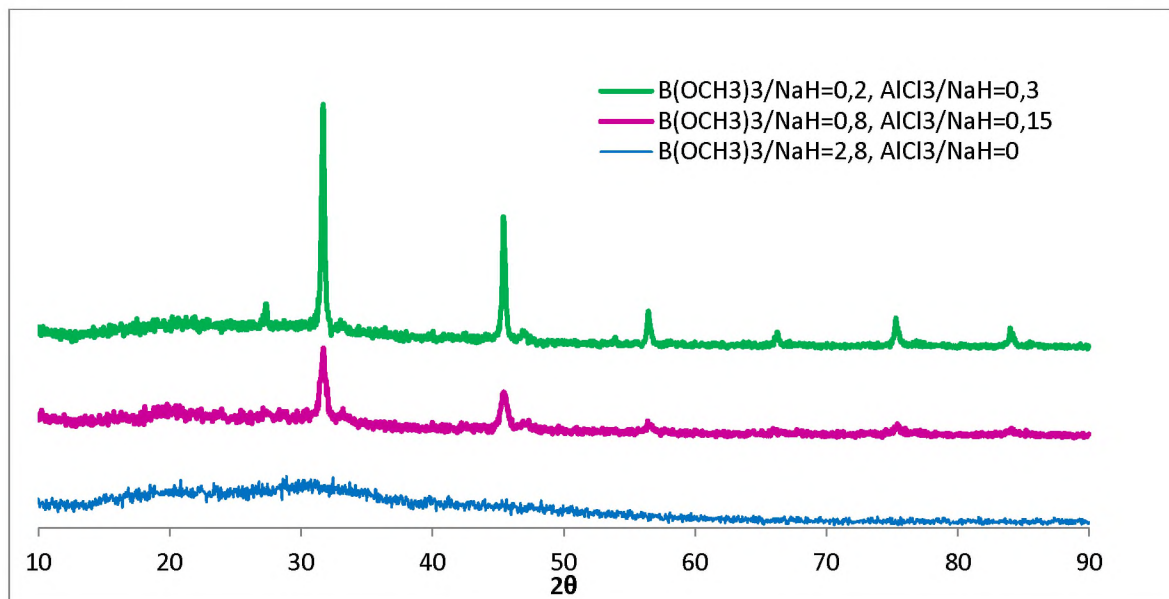
20°C deney sıcaklığında, farklı reaktif mol oranlarında ve katalizör miktarlarında gerçekleşen deneyler sonucunda elde edilen trifenilfosfin-boran dışındaki diğer ürünlerin FTIR spektrumları Şekil 9.38'de verilmiştir. Tüm pikler benzer davranış sergilemiş olup

sadece AlCl_3 katalizörünün kullanıldığı durum ve katalizörsüz gerçekleşen deneylerde farklı pikler elde edilmiştir.



Şekil 9.38. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek yan ürünlerin FTIR spektrumları

Trifenilfosfin-boran sentezinde, trifenilfosfin-boran dışında oluşan diğer yan ürünlerin incelenmesinde XRD analizleri de kullanılmıştır. Katalizör kullanıldığı durumda kristalin pikler görülürken, katalizör kullanılmadığı ve trimetil boratın NaH'e göre fazla olduğu durumlarda amorf pik elde edilmiştir (Şekil 9.39). Bu da bize iki farklı reaksiyon mekanizmasına göre trifenilfosfin-boran bileşiğinin oluştuğunu göstermiştir. Kristalin piklerin NaCl bileşiğine ait olduğu tespit edilmiş (EK-10) ve AlCl_3 varlığında deney yapıldığında Eş. 8.1'nin gerçekleştiği düşünülmüştür. Katalizör varlığında $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$ oranı azaldıkça Eş. 8.1'nin Eş. 9.22'e göre daha baskın olacağı da ulaşılan bir diğer sonuç olmuştur.

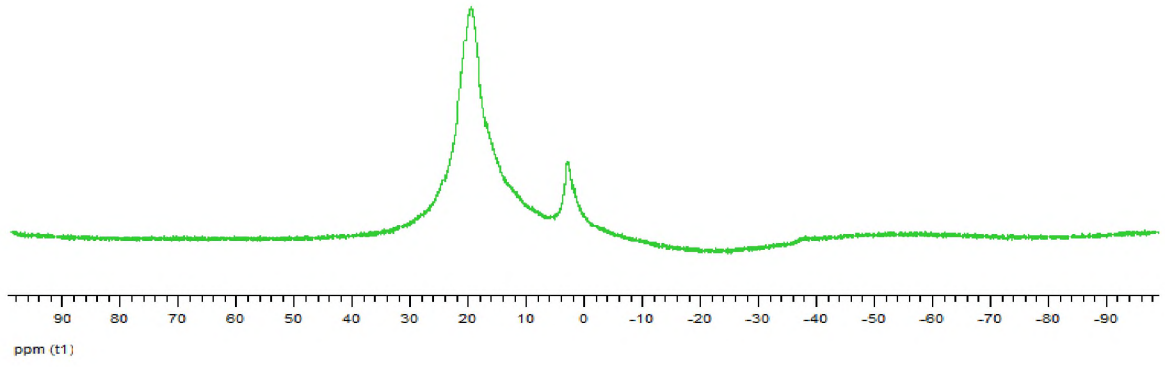


Şekil 9.39. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek yan ürünlerin XRD spektrumları

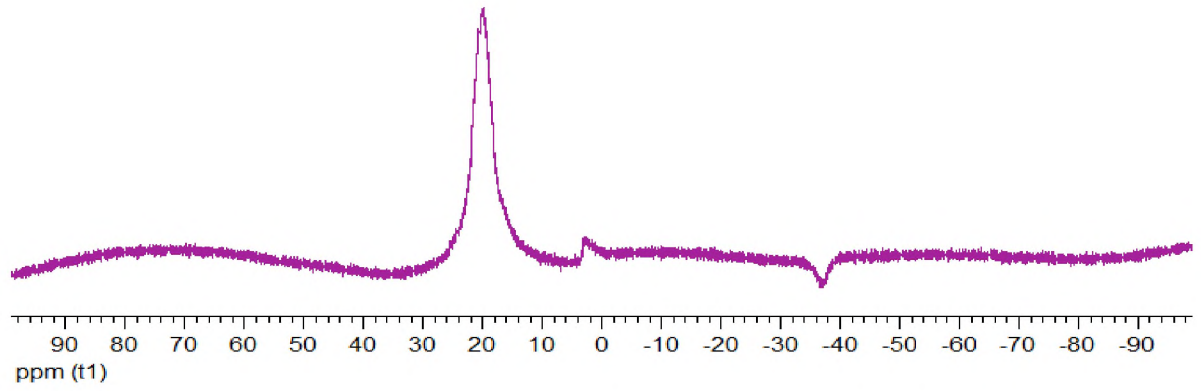
Reaksiyon esnasında oluşabilecek diğer ürünlerin ^{11}B NMR spektrumları incelendiğinde trimetil boratın ortamda NaH'e göre fazla olduğu durumda (Şekil 9.40 ve 9.41) 2,57 ppm'de $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ piki görülmüştür. Literatürde de $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ pikinin 2,57 ppm'de çıktığı belirtilmiştir [42]. 20 ppm'de çıkan borlu bileşiğin ise Çizelge 9.17'deki bileşiklerden biri olabileceği sonucuna varılmıştır. NaH ortamda daha fazla olduğu durumda herhangi bir borlu bileşiğe rastlanmamış olup muhtemel ürünün $\text{NaAl}(\text{OCH}_3)_3$ olduğu düşünülmüştür. Tüm NMR spektrumları incelendiğinde reaktif madde derişim durumlarına göre iki önemli reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Bunlardan NaH ortamda fazla olduğunda; NaH ile trimetil borat bileşiği reaksiyona girerek ilk olarak literatürden de yararlanıldığında $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ ara ürününün oluştuğu sonucuna varılmıştır (43). Daha sonra AlCl_3 katalizörü ilave edildikçe $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ ara ürünün $\text{NaAl}(\text{OCH}_3)_3$ bileşiğine dönüşümü gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

Diğer bir açıdan trimetil borat ortamda fazla olduğunda ve katalizör kullanılmadığı durumda NaH, trimetilborat bileşiği ile reaksiyona girerek ilk olarak $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ ara ürününü oluşturmaktadır (45). Daha sonra ortamda fazla miktarda bulunan trimetil borat sayesinde $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ ve Çizelge 9.17'deki ürünlerden birine dönüşüm gerçekleşmektedir.

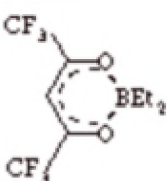
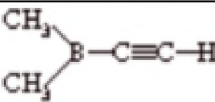


Şekil 9.40. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{11}B NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=2,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0$)



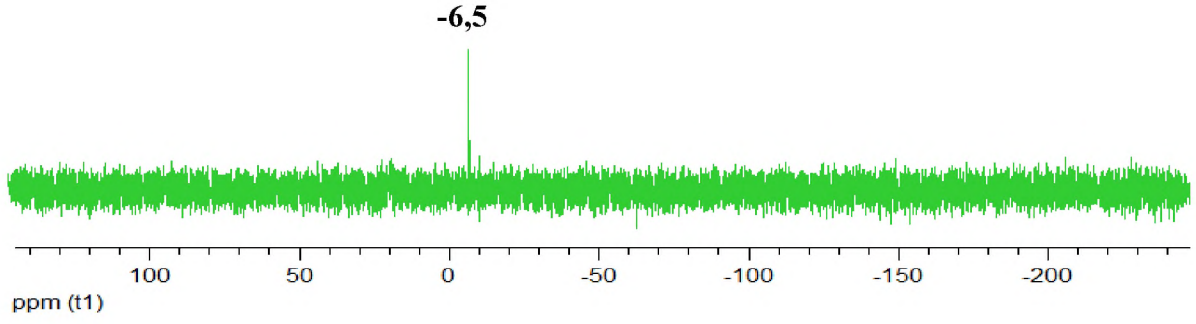
Şekil 9.41. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{11}B NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,15$)

Çizelge 9.17. ^{11}B NMR spektrumuna göre oluşabilecek diğer yan ürünler [44]

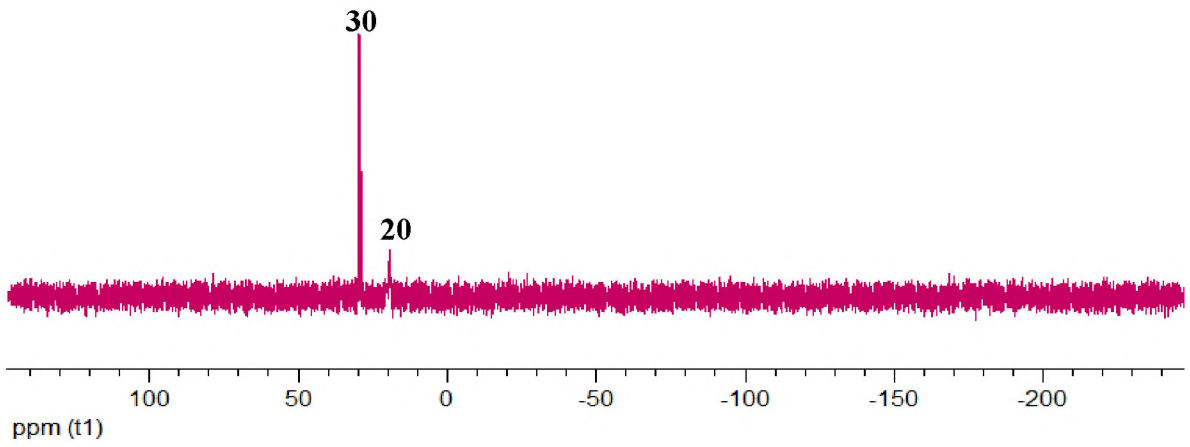
Oluşabilecek ürünler	^{11}B NMR, δ ppm
HBF_2	22,0
BF_2Cl	20,0
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	18,1
$(\text{t-BuCO}_2)_2\text{BH}$	20,6
$\text{B}(\text{OH})_3$	19,8
	20,3
	21,6
MeBH_2	22,1
tri- <i>n</i> -butylborane	23,9

Oluşabilecek diğer yan ürünlerin daha iyi analiz edilebilmesi için ayrıca ^{31}P NMR spektrumları çekilmiş ve Şekil 9.42-9.47’de verilmiştir.

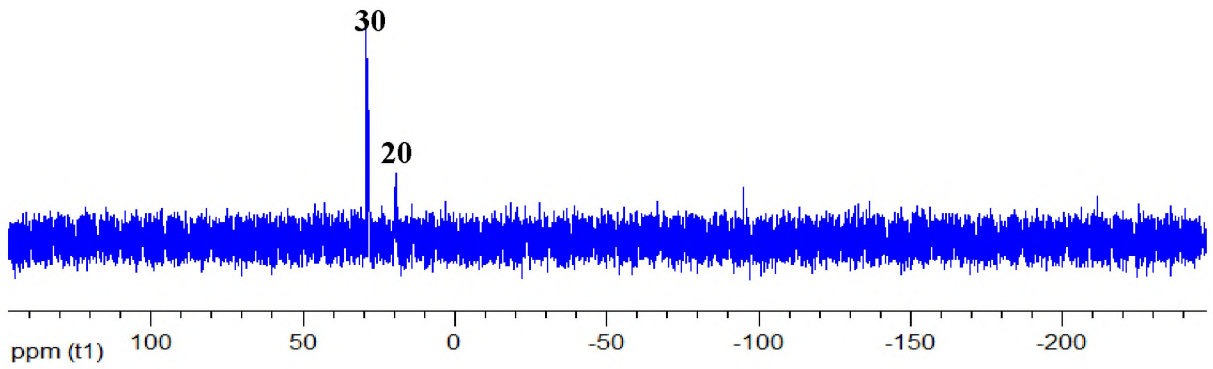
Katalizör kullanıldığı ve kullanılmadığı her iki durum içinde ortamda bulunan trifenilfosfin bileşiklerinin, başka fosfinli bileşiklere dönüştüğü ^{31}P NMR’ları sonucunda görülmüştür. Bu bileşiklerden -6,5 ppm’de çıkan pikin phenyl-di-p-tolylphospine, 20 ppm’de çıkan pikin ise phenyl-di-p-tolylphospine-borane olduğu değerlendirilmiştir. FTIR analizlerinde 2379 ve 2345 cm^{-1} ’de oldukça küçük çıkan ve boran bölgesini temsil eden pikler bu düşüncüyü kuvvetlendirmiştir (Şekil 9.38). 30 ppm’de çıkan fosforlu bileşiğin ise Çizelge 9.18’de verilen bileşiklerden biri olduğu sanılmaktadır. ^{31}P NMR analizleri esnasında çözücü olarak trifloraasetik asit kullanıldığı için, ürünlerin çözücü ile reaksiyona girebilme ihtimaline karşı florlu bileşiklerde listeye alınmıştır.



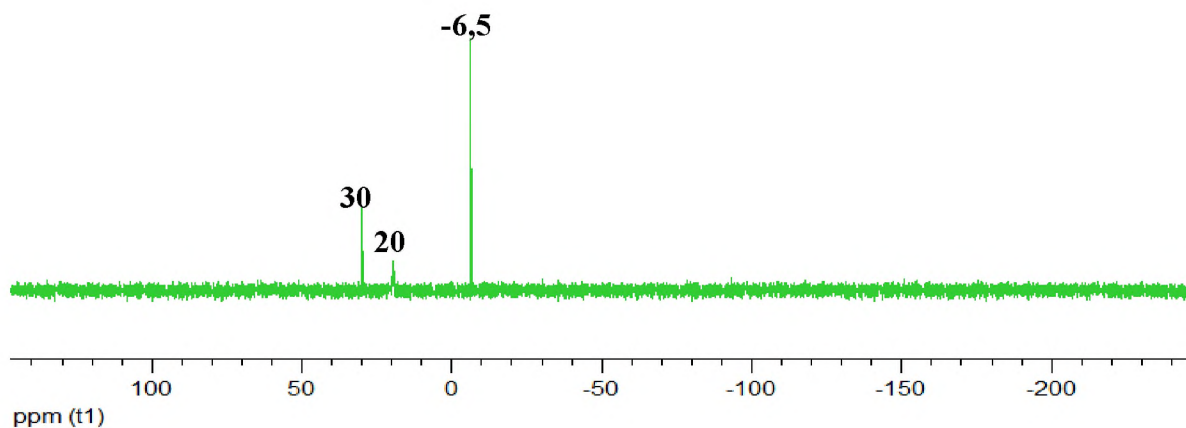
Şekil 9.42. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{31}P NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=2,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0$)



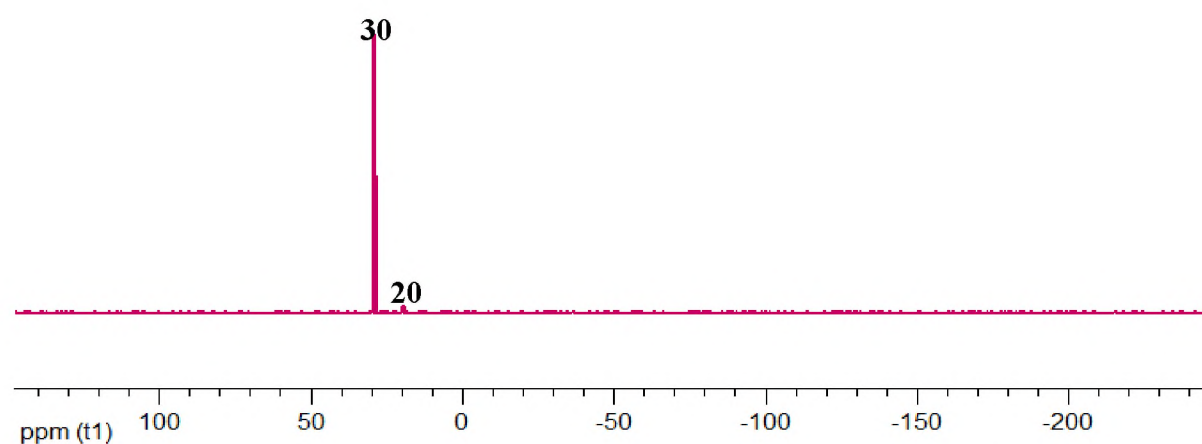
Şekil 9.43. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{31}P NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,15$)



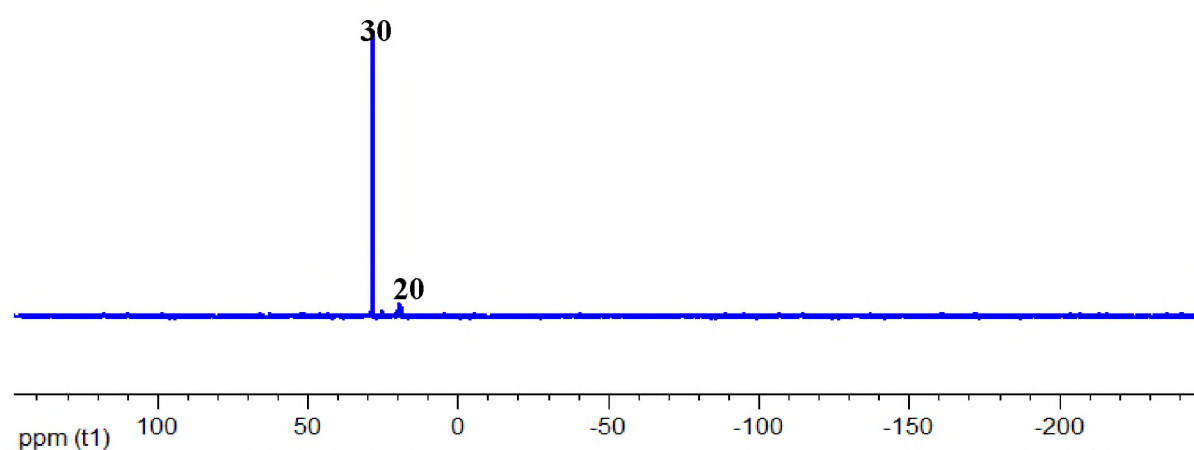
Şekil 9.44. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^{31}P NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,2$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,3$)



Şekil 9.45. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=2,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0$)



Şekil 9.46. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,15$)

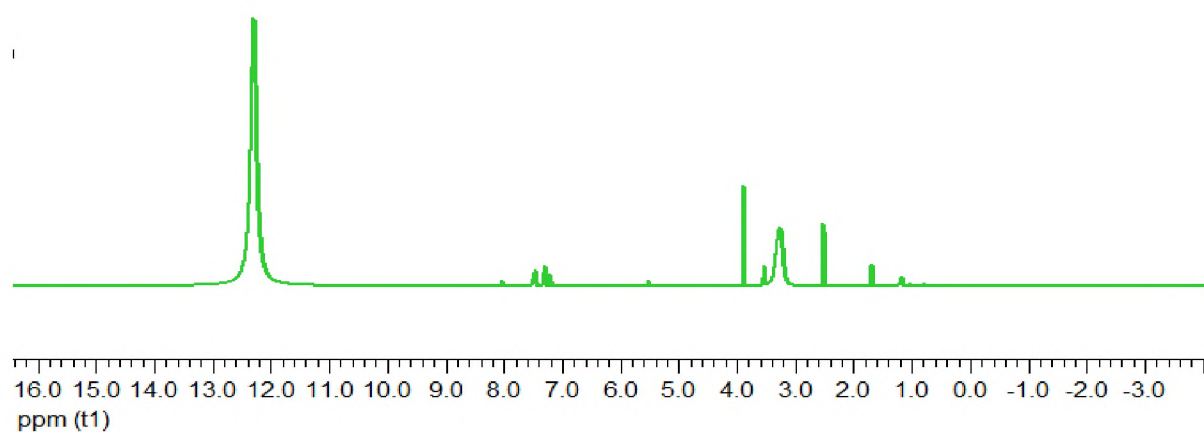


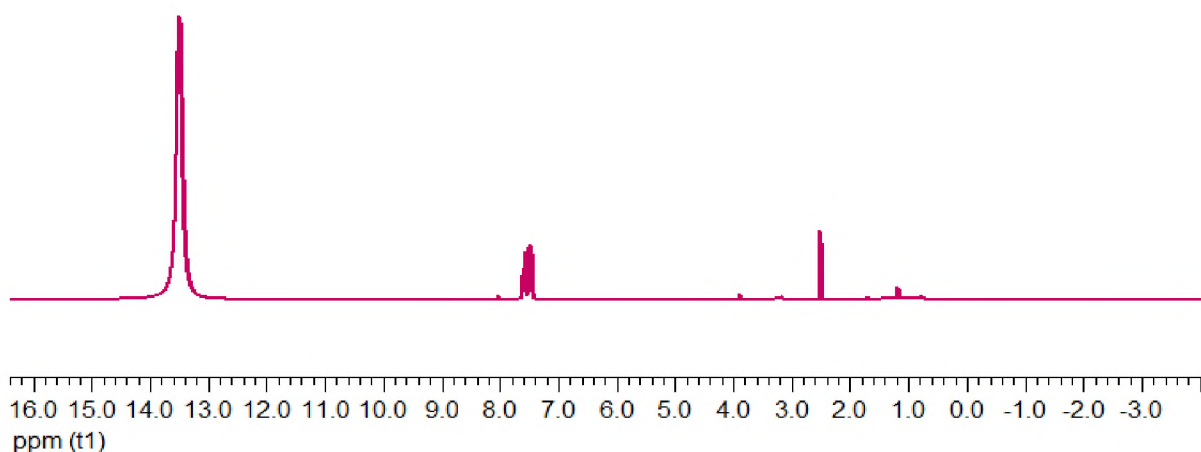
Şekil 9.47. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,2$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,3$)

Çizelge 9.18. ^{31}P NMR spektrumuna göre oluşabilecek diğer yan ürünler [45-47]

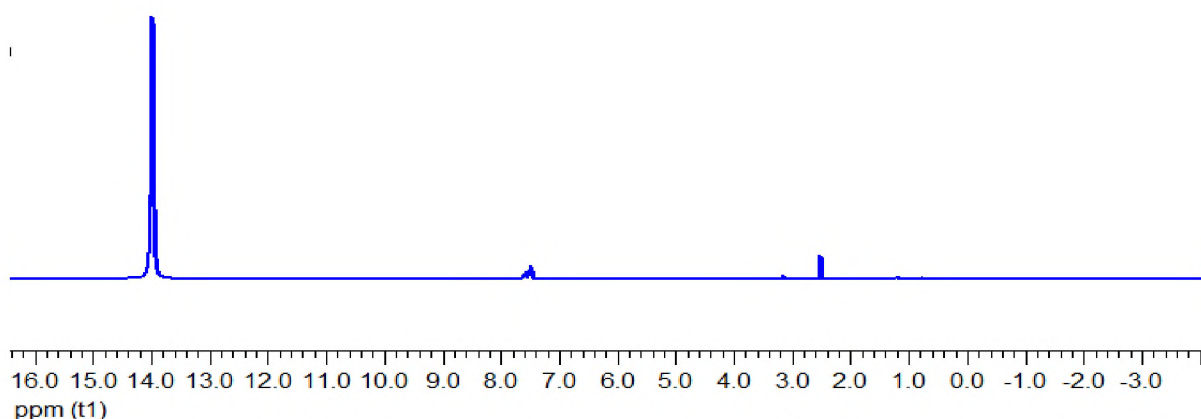
Oluşabilecek ürünler	^{31}P NMR, δ ppm
Methyl diphenylphosphine oxide	30,4
Benzl diphenylphospine oxide	29,7
2-methoxybenzyl diphenylphospine oxide	30,55
Allyl-t-butylphenylphospine-borane	30,36
$\bar{\text{F}}$ -tert-butylphenylphospine-borane	31
Triphenylphospine-borane	21,5
Phenyl-di-p-tolyphospine-borane	20,1
Phenyl(o-toly)phospine-borane	-6,3
Phenyl-di-p-tolyphospine	-6,2

Ayrıca çekilen ^1H NMR'ları sonucunda 10-14 ppm arasında karboksilik asit protonunun çıktığı, 6,3-8,7 ppm arasında aromatik protonun çıktığı görülmüştür (Şekil 9.48-9.50) [48]. Ancak bu değerlerden herhangi bir sonuç çıkarılamamıştır. Bunun sebebi NMR analizi yapılırken yan ürünleri çözebilmek için trifloraasedik asit kullanılmasıdır. Kullanılan çözücünün pikleri ya da yan ürünlerin trifloraasedik asit ile reaksiyona girmesi sonucu oluşabilecek ürünlere ait piklerin tüm NMR analizlerine yansiyabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Şekil 9.48. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^1H NMR spektrumları $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=2,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0$



Şekil 9.49. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^1H NMR spektrumları $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,8$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,15$



Şekil 9.50. Trifenilfosfin-boran sentezinde oluşabilecek diğer yan ürünlerin ^1H NMR spektrumları $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,2$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,3$

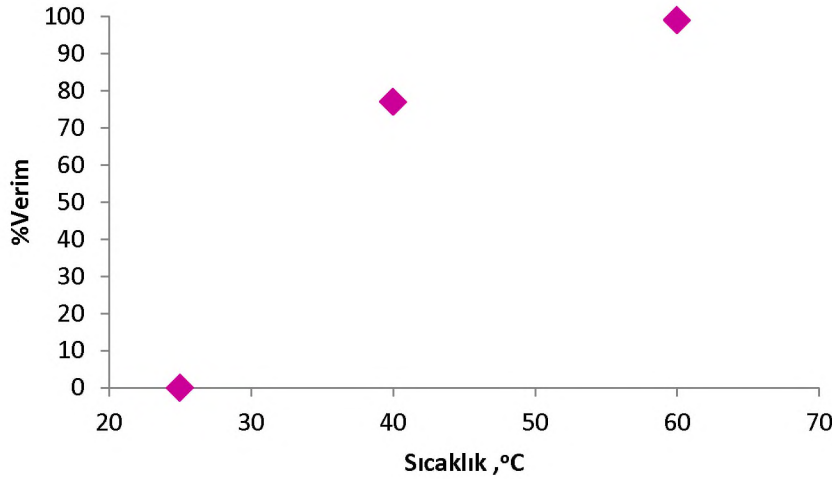
9.3.3. Trifenilfosfin-borandan AB sentez sonuçları

Amonyak boran, otoklav reaktöründe ticari trifenilfosfin-boran (Aldrich-243906) ve bu çalışmada sentezlenen trifenilfosfin-boranın THF içinde amonyakla reaksiyona girmesi sonucunda elde edilmiştir. AB sentezine etki edebileceği düşünülen sıcaklık, amonyak basıncı ve çözücü miktarının verim üzerine etkisi, ticari trifenilfosfin-boran kullanılarak incelenmiştir. Bu deneylerin sonucunda belirlenen en uygun koşullarda, bu çalışmada sentezlenen trifenilfosfin-boran bileşiklerinden AB üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen AB'lerin karakterizasyonu FTIR, XRD ve ^{11}B NMR kullanılarak yapılmıştır.

Sıcaklığın etkisi

Aynı reaksiyon şartlarında sıcaklığın etkisini incelemek için deneyler 25°C, 40°C ve 60°C’de tekrarlanmıştır. Yapılan üç ayrı deney 2,7 g $\text{PPh}_3\text{:BH}_3$, 75 mL THF, 5 bar NH_3 basıncı altında ve 2 h yürütülmüş ve üretilen AB ürün verimleri hesaplanarak (Eş.9.1) sonuçları Şekil 9.51’de verilmiştir. Sıcaklığın AB ürün dönüşümü üzerine önemli bir etkisinin olduğu Şekil 9.51’den de görülmüştür. Oda sıcaklığında (25°C) hiç AB ürünü elde edilemez iken, 40°C ve üzeri sıcaklıklarda AB ürünü elde edilebilmiştir. Sıcaklık 60°C iken %99 verimle AB ürünü üretilmiş, elde edilen AB’nin ise dehidrojenasyon deneyi ile bulunan saflığı %100 olarak ölçülmüştür.

Oda sıcaklığında trifenilfosfin-boranın kompleksinin oluşmaması bu bileşiğin asidik ve oksijenli ortamlarda bile kararlı olmasına bağlanmıştır. Ancak trifenilfosfin-boran belli bir sıcaklık üzerinde (tahminen >40 °C) kuvvetli bir baza karşı reaktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır.



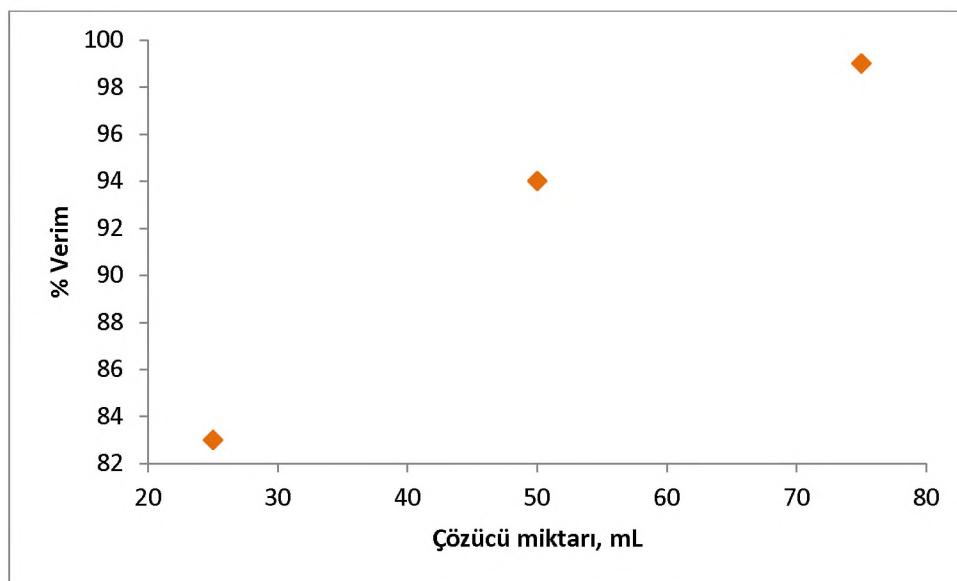
Şekil 9.51. Sıcaklığın AB üretim verimi üzerine etkisi (THF:75 mL, 5 bar NH_3)

Çözücü miktarının veya başlangıç $\text{PPh}_3\text{:BH}_3$ derişiminin etkisi

Aynı reaksiyon şartlarında çözücünün etkisi 25, 50 ve 75 mL THF (sırasıyla THF içindeki trifenilfosfin-boran derişim değerleri 0,4, 0,2, 0,13 M) kullanılarak tekrarlanmıştır. Deneyler sonucunda hesaplanan AB verimleri Şekil 9.52’de verilmiştir. Çözücü miktarının da AB ürün dönüşüm değeri üzerine önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür. Düşük THF

değerlerinde dönüşümün %83'de iken 50 mL THF değerinde (0,2 M trifenilfosfin-boran) dönüşüm %94'e çıkmış ve bunun üzerinde artış oranı azalarak %98'e kadar çıkmıştır.

Çözücü olarak THF'ten başka bir çözücü denemesi olarak toluen denenmiştir. Ancak 60°C, 5 bar amonyak basıncı altında ve 75 mL toluen çözücüsü kullanılarak gerçekleşen deneylerde hiçbir sonuç elde edilememiştir.



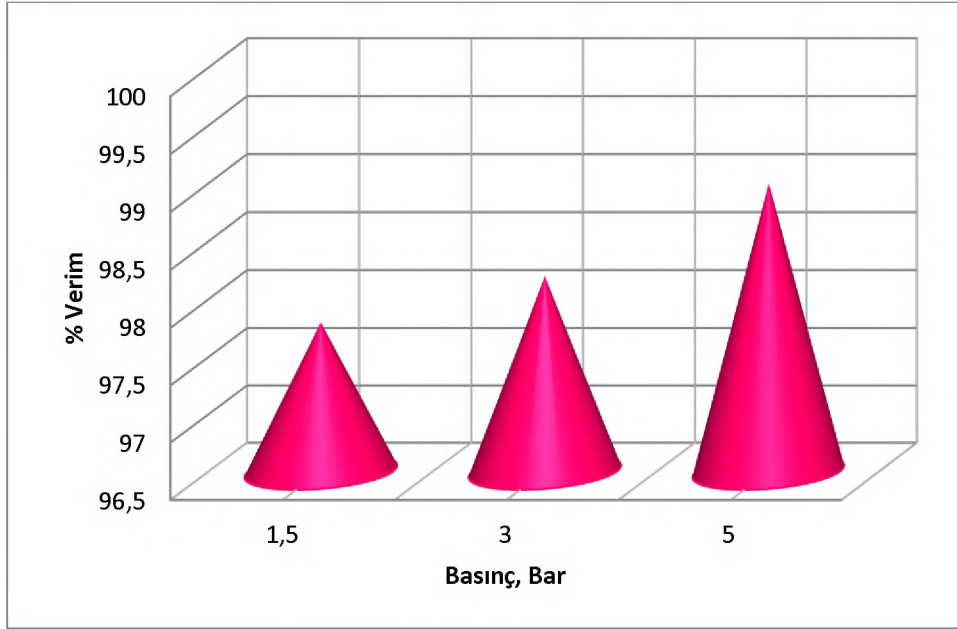
Şekil 9.52. Çözücünün AB üretim verimi üzerine etkisi (60°C, 5 bar NH₃)

Trifenilfosfin-boran bileşiğin sterik yapısının diğer boran bileşiklerinden büyük olması, BH₃ bırakmasını zorlaştırmaktadır. Diğer boran komplekslerinde (N,Ndietilanilin-boran, THF:BH₃ vb.) daha protik çözücü olan THF kullanıldığında hızla BH₃ kısmından ayrılıp, ya iyonik ürünü ya da iyonik olmayan ürünü (istenilen ürün) meydana getirebilmektedir. Bu tip boran komplekslerinde daha çok iyonik olmayan ürün istendiği için çözücü olarak THF'ten daha az protik olan toluen kullanılması ürünleri iyonik olmayan kısma kaydırmaktadır. Farklı olarak trifenilfosfin-boran bileşiğinden BH₃ ayrımını gerçekleştirebilmek için toluenden daha protik çözücü olan THF kullanmak gerekmiştir.

Amonyak basıncının etkisi

Sabit sıcaklıkta (60°C) ve sabit THF miktarında (75 mL) yapılan sentez deneylerinde amonyak basıncının etkisi 1,3 ve 5 bar basınçlarda tekrarlanmıştır. Üç basınçta üretilen AB verimleri Şekil 9.53'de verilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi basınç ile AB verimin

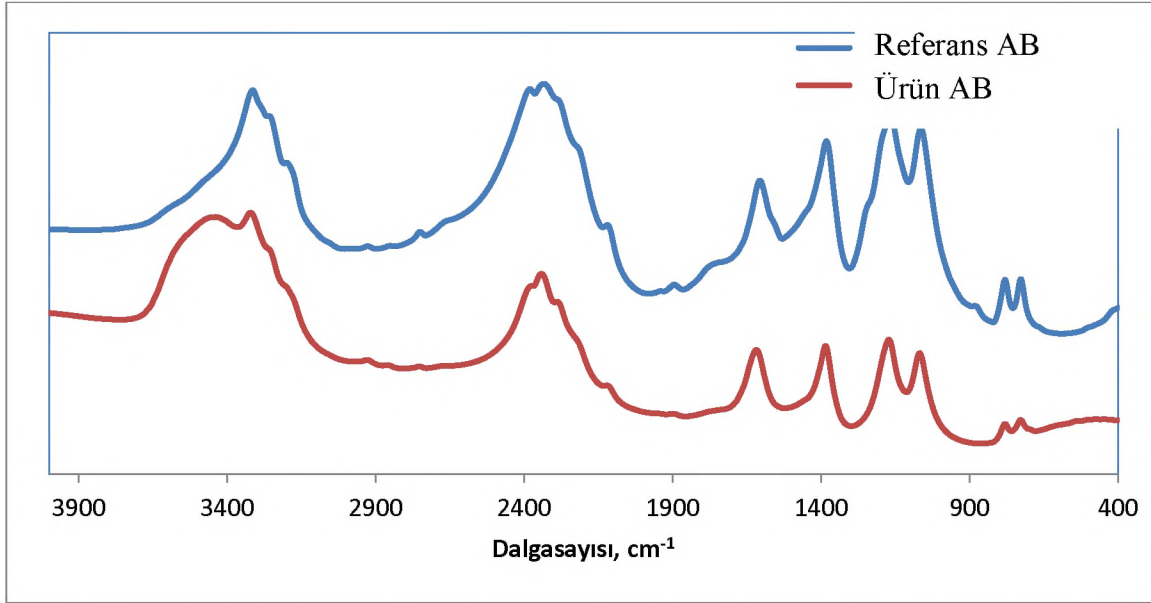
arttığı; ancak verimdeki bu artış seviyesinin %97,8- 99,1 arasında olması, amonyak basıncının AB ürün verimi üzerine etkisinin düşük olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 9.53. Amonyak basıncının AB üretim verimi üzerine etkisi (60°C, 75 mL THF)

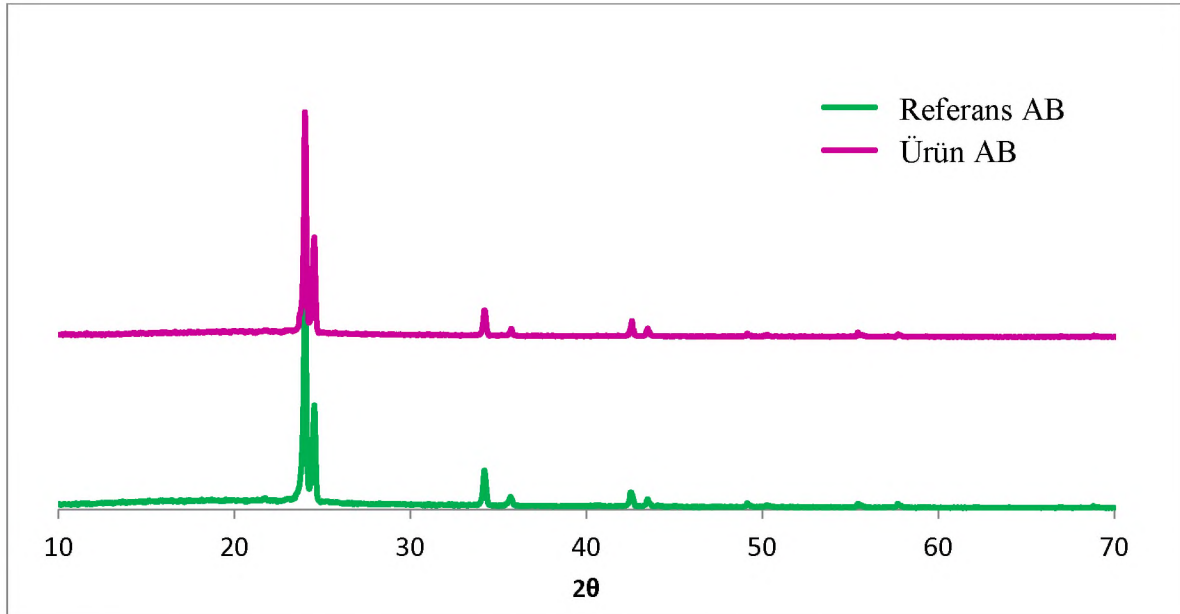
Trifenilfosfin-boran kompleksi ile üretilen AB'nin karakterizasyonu

Sentezlenen AB örneklerinin karakterizasyonu FTIR, XRD ve ^{11}B NMR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her üç analiz yönteminde de trifenilfosfin-boran bileşiğin amonyakla reaksiyona girmesi sonucunda AB üretilebildiği görülmüştür. Ticari % 97'lik trifenilfosfin-boran ile 60 °C, 75 mL THF ve 5 bar NH_3 basıncı altında sentezlenen AB örneğinin FTIR spektrumları Şekil 9.54'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi hem parmak izi bölgesinde hem de 3313 cm^{-1} 'de çıkan N-H pikini, 2334 cm^{-1} 'de çıkan B-H pikini, ve diğer N-H ve B-H'a ait olan piklerin ($1604, 1381, 1165, 1065, 779, 725\text{ cm}^{-1}$) bire bir uyumlu olduğu farklı bir pikin gözlenmediği görülmüştür.



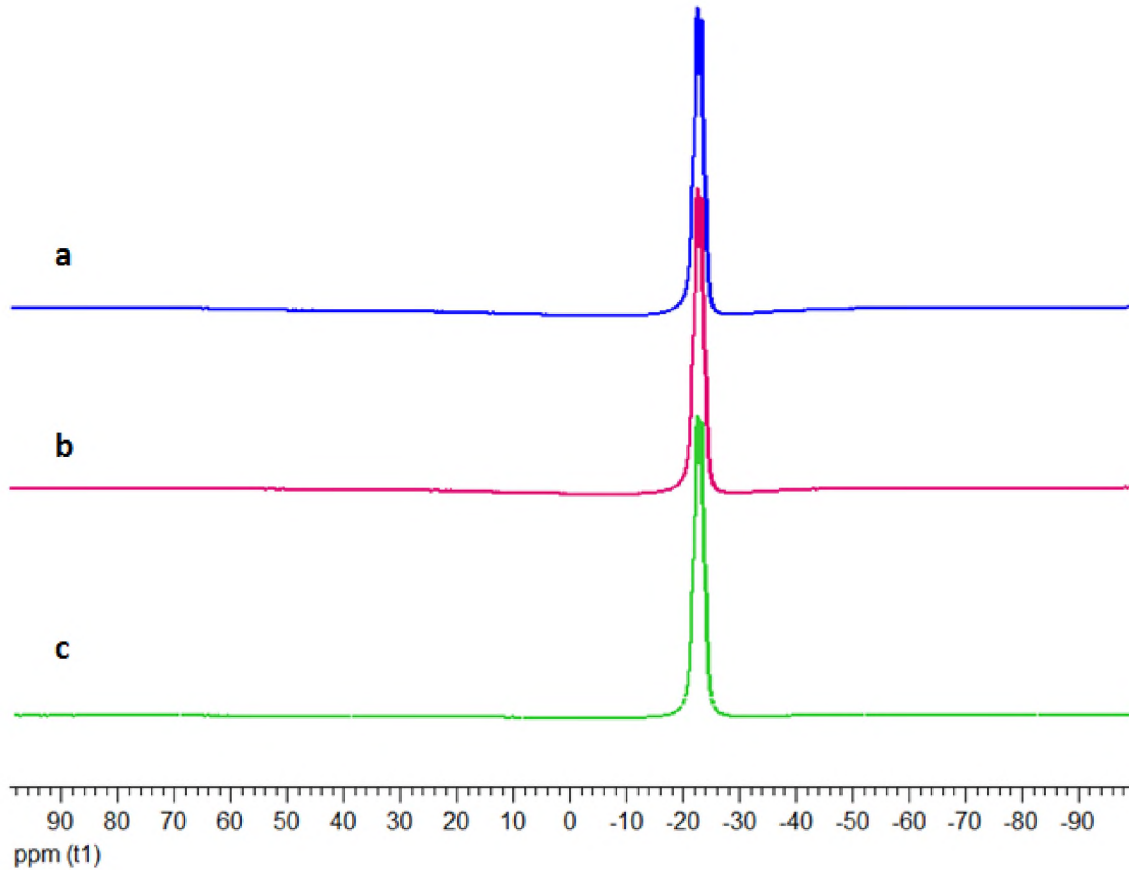
Şekil 9.54. Trifenilfosfin-borandan AB sentezinin FTIR spektrumu

Diğer taraftan ticari % 97'lik trifenilfosfin-boran ile 60 °C, 75 mL THF ve 5 bar NH_3 basıncı altında sentezlenen AB örneğinin XRD spektrumları çekilmiş ve Şekil 9.55'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Her iki örneğin de aynı açılarda eşdeğer şiddetlerde pikler verdiği görülmüştür.



Şekil 9.55. Trifenilfosfin-borandan AB sentezinin XRD spektrumu

Son olarak üç farklı koşulda sentezlenmiş AB örneklerinin ^{11}B NMR spektrumları çekilmiş ve Şekil 9.56'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Her üç örneğin de aynı -22,6 ppm'de pikler verdiği ve bunun %97 saflıktaki ticari AB değeri ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 9.56. Trifenilfosfin-borandan AB sentezinin ^{11}B NMR spektrumu **a.**[25 mL THF, 60°C, 5 bar NH_3], **b.** [75 mL THF, 40°C, 5 bar NH_3], **c.**[75 mL THF, 60°C, 1,5 bar NH_3]

Sentezlenen trifenilfosfin-boran'dan AB üretimi ve dehidrojenasyon deneyleri

AB sentezi için literatürde ilk defa bu tezde geliştirilenin yöntemin iki aşamadan oluşturulduğu yukarıda belirtilmişti. Bunun ilk aşamasını trifenilfosfin-boran sentezi, ikinci aşamasını ise ilk aşamada sentezlenen trifenilfosfin-boran bileşiğinden AB üretimi oluşturmaktadır. Bu doğrultuda daha önce sentezlenen trifenilfosfin-boran bileşiklerinden seçilen bazı numuneler AB üretim reaksiyonunda denenmiştir. Deneyler 60°C sıcaklık, 5

bar NH_3 basıncı ve THF içindeki trifenilfosfin-boran derişim değerleri 0,13 M olduğu şartlarda yürütölmüştür.

İlk aşamada sentezlenen trifenilfosfin-boran bileşiklerinin, ticari olan trifenilfosfin-boran'dan tek farkı, bünyesinde reaksiyona girmemiş olan trifenilfosfini ve NaH'den gelen mineral yağ barındırması olmuştur. Ancak bu bileşiklerin ortamda bulunması sonuçları değıştirmemiştir. Zira ticari olan trifenilfosfin-boran bileşığının amonyakla reaksiyonu sonucu amonyak boran bileşığı oluşurken, yan ürün olarak trifenilfosfin açığa çıkmakta böylece reaksiyon ortamında bulunmaktadır.

Bu deneylerin bir diğer amacıda, trifenilfosfin-boran sentezi deneylerinde karakterizasyon aşamasında ve kantitatif analizde kullanılan FTIR'ın doğru sonuçlar verip-vermediğini araştırmak olmuştur. Üretilen trifenilfosfin-boran bileşığının içerisinde reaksiyona girmemiş trifenilfosfin ve mineral yağ bulunmaktadır. Toplam üretilen ürün içerisindeki gerçek trifenilfosfin-boran yüzdesinin tayini FTIR analizi ile yapılmıştır. Burada da üretilen AB miktarından yola çıkılarak FTIR analizinin doğruluğı bir kez daha test edilmiştir.

Sentez aşamasında kullanılan trifenilfosfin-boran miktarına göre, elde edilebilecek AB değeri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

- ✓ Trifenilfosfin-boran sentezi reaksiyonunda üretilen ürünün içeriğinde; trifenilfosfin-boran, trifenilfosfin ve mineral yağ bulunmaktadır.
- ✓ Öncelikli olarak numunenin ne kadar mineral yağ, ve ne kadar reaksiyona girmemiş trifenilfosfin içerdiği hesaplanmıştır.

Mineral yağ yüzdesi: Tüm trifenilfosfin-boran sentezi deneylerde 0,6 g NaH kullanmıştır, NaH bünyesinde %30 mineral yağ yapılan deneyler sonucunda bulunmuştur. Belirli bir miktar alınan orjinal numune (NaH+mineral yağ) toluen ve THF olmak üzere iki farklı çözücü içine alınarak, mineral yağ ve NaH'ün ayrılması sağlanmıştır. NaH ortamdan süzölerek ayrıldıktan ve çözücü bileşik uçurulduktan sonra geride mineral yağ miktarı kalmıştır. Tespit edilen mineral yağ miktarından % mineral yağ'a geçilmiş ve 2 farklı çözücü içinde bu değeri %30 olarak tespit edilmiştir. Bu deney ikinci kere tekrarlandığında aynı sonuçlar elde edilmiştir. Dolayısıyla deneylerde üretilen

trifenilfosfin-boran numunelerinde 0,18 gram mineral yağ bulunması gerektiği ve mineral yağın inert kaldığı tahmin edilmiştir ve üretilen $\text{PPh}_3:\text{BH}_3$ içinde mineral yağın kütlece yüzdesi Eş.9.23'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Mineral yağ} = \frac{0,18 \text{ g mineral yağ}}{\text{toplam ürün miktarı,g}} * 100 \quad (9.23)$$

Trifenilfosfin-boran yüzdesi: Daha önce kalibrasyon eğrisi oluşturulan FTIR analizi tekniği ile tespit edilmiştir.

- ✓ Reaksiyona giren gerçek trifenilfosfin-boran miktarı toplam ürün miktarından, mineral yağ ve reaksiyona girmemiş trifenilfosfin çıkarılarak bulunmuştur.
- ✓ Reaksiyon denklemine göre (Eş. 8.2), reaksiyona giren trifenilfosfin-boran miktarı esas alınarak en fazla ne kadar AB elde edilebileceği hesaplanmış ve deneysel olarak üretilen AB miktarı ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 9.19, AB sentezi sonrasında deneysel olarak elde edilen AB değerini ve başlangıçtaki trifenilfosfin-boran numunesinden yola çıkılarak elde edilebilecek maksimum AB miktarını (Eş. 8.2'ye göre teorik) göstermektedir. Bu hesaplamalarla ilgili FTIR analizleri EK-11'de örnek hesaplama EK-12'de verilmiştir.

Çizelge 9.19. Trifenilfosfin-borandan üretilen AB'lerin deneysel miktarları ve üretilebilecek maksimum AB değerleri

Trifenilfosfin-boranda sentez şartları*	AB sentezi için alınan numune (Sentezlenen PPh ₃ :BH ₃ ürün karışımı) miktarı (g)	Mineral oil yüzdesi (%)	Sentezlenen ürün karışımı içerisindeki FTIR ile tespit edilen PPh ₃ :BH ₃ yüzdesi (%)	Net reaksiyona giren PPh ₃ :BH ₃ miktarı (g)	Maksimum elde edilebilecek AB (mg)	Sentez sonucunda üretilen AB ürün karışımı (mg)
40-0,2-0,15	0,8319	82,8	66,9	0,46	51	63
20-0,2-0,3 [■]	0,7819	82,8	100	0,65	72	71
20-0,2-0,3	0,7299	82,9	100	0,61	68	66
20-2,8-0	1,0071	89,5	73,2	0,66	74	78
40-1,4-0,15	1,0628	87,2	76,4	0,71	79	98
20-0,8-0,15	1,0140	85,7	74,3	0,65	72	90
0-1,4-0,15	1,066	85,0	58	0,53	59	74

*40-0,2-0,15: Deneyler 40°C'de, B(OCH₃)₃/NaH=0,2 ve AlCl₃/NaH=0,15 olduğu şartlarda gerçekleştirilmiştir.

■ Deneyde kullanılan THF miktarının 20 mL'dir, diğer deneylerin tümünde 15 mL THF kullanılmıştır.

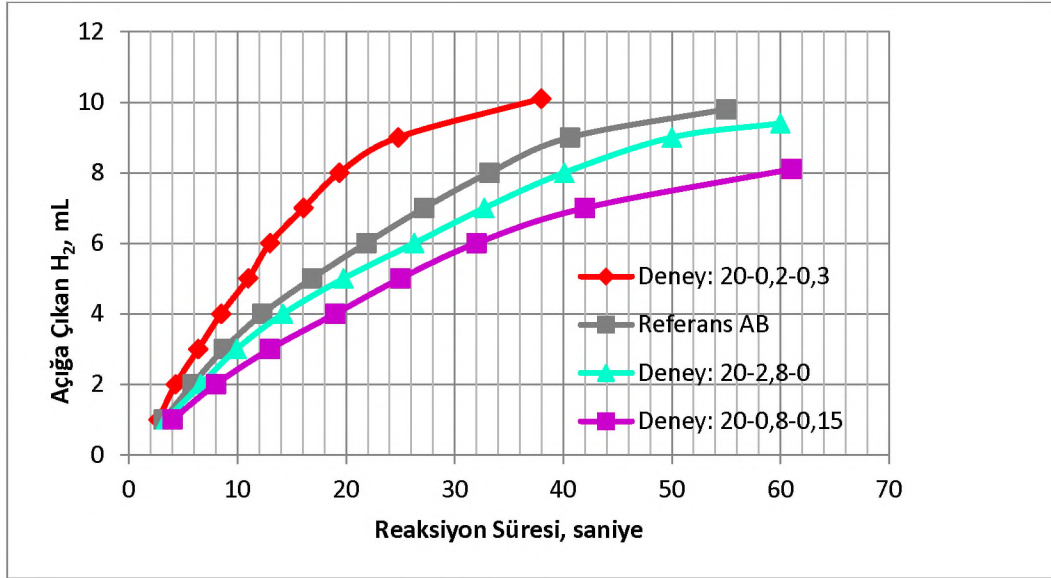
Deneysel olarak elde edilen AB ürün karışım değerleri ve numune trifenilfosfin-boran numunesinden yola çıkılarak elde edilebilecek maksimum AB değerleri karşılaştırıldığında, AlCl_3/NaH mol oranının aldığı değere göre farklılıklar gösterdiği görülmüştür. AlCl_3/NaH değeri 0,3 olduğunda iki sonuç birbirine yakınken, AlCl_3/NaH değeri 0,15 ve 0 olduğu durumda farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu farklılığın, üretilen numunelerin içinde bulunan safsızlıklardan kaynaklı olabileceği düşünülmüş, bu nedenle seçilen bazı numunelerin katalitik dehidrojenasyon deneyleri ile test edilerek saflığı tespit edilmiştir.

Dehidrojenasyon Deneyleri

Sentezlenen trifenilfosfin-borandan üretilen AB'nin saflık değerleri katalitik hidroliz deney sisteminde test edilerek tespit edilmiştir. Öncelikli olarak % 97 saflıkta olan AB'nin dehidrojenasyon deneyi hazırlanan %1'lik $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak (40°C ve % 0,05'lik AB) yapılmış ve kaç mL H_2 açığa çıkardığı bulunmuştur. Deneylerde 5 mg üretilen AB numunesi alınarak kütlece %0,05'lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. %97 saflıktaki referans AB numunesi ile yapılan deneyde 9,8 mL H_2 açığa çıkmıştır. Aynı koşullarda dehidrojenasyon deneyleri üretilen AB'lere uygulanmış ve referans değerle kıyaslanarak saflığı tespit edilmiştir. Yapılan deneylerde açığa çıkan H_2 miktarları ve bulunan saflık değerleri Çizelge 9.20'de özetlenmiş ve Şekil 9.57'de de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 9.20. Trifenilfosfin-borandan üretilen AB'lerin katalitik dehidrojenasyon deneyi ile bulunan % saflık değerleri

Deney	mL H_2	Saflık (%)
Referans AB	9,8	97
20-0,2-0,3	10,1	~100
20-2,8-0	9,4	93
20-0,8-0,15	8,1	80



Şekil 9.57. Trifenilfosfin-borandan üretilen AB'lerin katalitik dehidrojenasyon deney grafikleri

Şekil 9.57'den de görüldüğü üzere referans AB'den daha saf olan numunelerin katalitik dehidrojenasyon süreleri daha kısa iken, safsızlık arttıkça dehidrojenasyon süresinin de arttığı görülmüştür.

AlCl_3/NaH değeri 0,3 olduğunda dehidrojenasyon deney sonucuna göre ~100 saflıkta AB üretilmekte ve Çizelge 9.19'daki değerleri (maksimum elde edilebilecek AB ve sentez sonucunda üretilen AB ürün karışımı) birbirine oldukça yakın olmaktadır. AlCl_3/NaH değeri 0 ve 0,15 olduğunda dehidrojenasyon deney sonucuna göre sırasıyla %93 ve % 80 saflıkta AB üretilebilmiştir. Safsızlık değeri arttıkça deneysel olarak üretilen AB değeri, maksimum üretilebilecek AB değerinden fazla çıkmaktadır. Katalitik hidroliz deneyleri, sentezlenen AB bileşiklerinin içerisinde başka ürün karışımlarının olduğunu, bu nedenle de Çizelge 9.19'daki deneysel olarak üretilen AB değerlerinin, maksimum olarak üretilebilecek AB değerinden daha fazla çıkma nedenini açıklamaktadır.

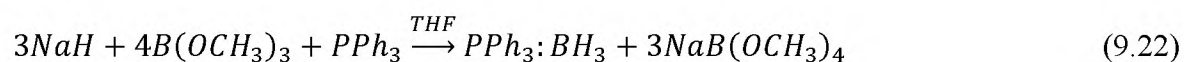
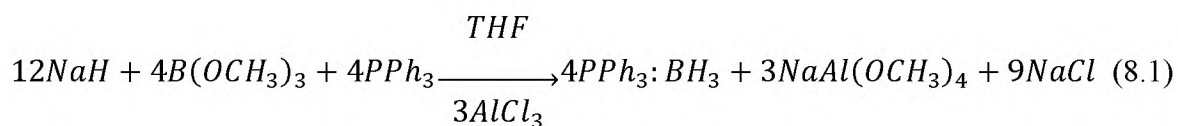
Eğer deneysel olarak üretilen miktar, katalitik dehidrojenasyon deneyi sonucunda bulunan % saflık değeri ile çarpılırsa, elde edilebilecek maksimum AB ile tutarlı sonuçlar elde edilebilmektedir. Örneğin 20-2,8-0 deneyi için deneysel olarak üretilen AB miktarı 78 mg'dır. Üretilen AB'nin katalitik dehidrojenasyon deneyi ile bulunan saflığı %93'tür. Bu durumda gerçekte deneysel olarak üretilen AB değeri $78 \times 0,93 = 72,5$ gramdır. Maksimum elde edilebilecek AB değeri ise 74 g olarak hesaplanmıştır. Sonuçların tutarlılığı test

edildikten sonra (Çizelge 9.21) FTIR ile yapılan analiz tekniği ile maksimum elde edilebilecek AB, reaksiyona net olarak giren trifenilfosfin-boran miktarı baz alınarak hesaplanmış ve trifenilfosfin-boranın sentezi sonrasında ürünün saflığının belirlenmesinde kullanılmıştır. Çizelge 9.21 incelendiğinde sonuçların tutarlı olması, trifenilfosfin-boran saflığının doğru olarak tespit edildiğini göstermiştir.

Çizelge 9.21. AB sentezi deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması

Trifenilfosfin-boran sentez şartları*	Sentez sonucunda üretilen AB ürün karışımı (mg)	Dehidrojenasyon ile bulunan % Saflık	Düzeltilmiş AB miktarları	Maksimum elde edilebilecek AB (mg)
40-0,2-0,15	63	80	50,4	51
20-0,2-0,3 ^a	71	100	71	72
20-0,2-0,3	66	100	66	68
20-2,8-0	78	93	72,5	74
40-1,4-0,15	98	80	78,4	79
20-0,8-0,15	90	80	72	72
0-1,4-0,15	74	80	59,2	59

AlCl₃/NaH değeri 0,15 olduğunda üretilen AB'lerin saflık değerleri, AlCl₃/NaH değeri 0 olduğu duruma göre daha düşüktür. Bu sonuç olası iki reaksiyon (Eş. 8.1 ve 9.22) dikkate alınarak ve karakteristik analizler sonunda aşağıda sıralanan üç madde altında değerlendirilmiştir. Ortamda bulunan NaH, B(OCH₃)₃ ve AlCl₃ reaktiflerinin miktarları ve birbirlerine göre molar oran değerleri oldukça önem kazandığı ortaya çıkmıştır.



- AlCl_3/NaH değeri 0,3 olduğunda daha çok Eş. 8.1'ye göre $\text{PPh}_3:\text{BH}_3$ üretildiği,
- AlCl_3/NaH değeri 0 olduğunda ve $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ miktarı NaH 'e göre fazla olduğunda $\text{PPh}_3:\text{BH}_3$ üretimi daha çok Eş. 9.22'e göre gerçekleştiği,
- AlCl_3/NaH değeri 0,15 olduğunda reaksiyon denklemin daha çok Eş. 8.1'e göre gerçekleşmeye çalıştığı ancak ortamda yeterli miktarda AlCl_3 olmadığı için ve $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ miktarı da çok fazla olmadığından, ortamdaki aktif NaH 'den dolayı farklı yan ürünler elde edildiği sonucuna bağlanmıştır.

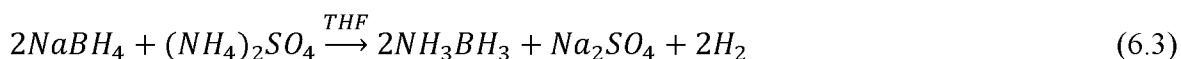
Sonuç olarak, trifenilfosfin-boran deneyleri 20°C 'de, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,2$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,3$ olduğu şartlarda gerçekleştiğinde (20-0,2-0,3) oldukça yüksek saflıkta ($\sim\%100$) sentezlenen $\text{PPh}_3:\text{BH}_3$ bileşiğinden dolayı, kendisinden üretilen AB ürün verimi ve saflığı da $\%100$ olmaktadır.

10. MALİYET ANALİZİ

Yapılan deneysel çalışmalarda, üç farklı metoda göre AB üretimi gerçekleştirilmiştir. Birinci metot, literatürde var olan ve üretiminde reaktif olarak kendisi de bir hidrojen depolama malzemesi olan NaBH_4 ile amonyum sülfat tuzunun kullanıldığı yöntemdir. İkinci metod, üçüncü metodun ön deneyleri niteliğinde olan boran komplekslerinden AB üretim deneylerini içeren aşamadır. Bu nedenle maliyet analizi kısmına dahil edilmemiştir. Üçüncü metod ise NaBH_4 'ün üretiminde hammadde olarak kullanılan trimetil borat ve NaH 'ün reaktif olarak kullanıldığı, literatürde yer almayan geliştirilen bir yöntemdir. Birinci ve üçüncü yöntemler de yüksek verimle AB üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak maliyet açısından karşılaştırma yapılmak istenmiştir. Her iki yöntemde de kullanılan ekipmaların (reaktör, evaporasyon ve filtrasyon) ve enerjinin aynı olmasından dolayı sadece hammadde maliyeti baz alınarak hesap yapılmıştır.

1.YÖNTEM

AB üretimi Eş. 5.3 'e göre gerçekleştirildiği I. metoda göre, 1 g AB üretmek için gerekli reaktif miktarları hesaplanmış (EK-13) ve gerekli reaktiflerin 1 g fiyatları Çizelge 10.1'de özetlenmiştir.



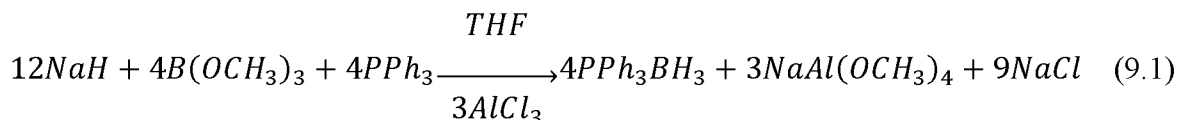
Reaktif fiyatları Sigma-Aldrich web sayfasından alınmıştır ve EK-14'te gösterilmiştir. 1 g AB üretmek için bu metoda göre gerekli maliyet 2,58 Euro olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 10.1. NaBH_4 reaktif olarak kullanıldığında AB üretim maliyeti

1.YÖNTEM			
	Miktar, g	Fiyatı, EUR/g	Miktar*Fiyat
NaBH_4	1,23	1,79	2,20
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,14	0,179	0,38
TOPLAM			2,58 Euro

3a. YÖNTEM

Bu çalışmada geliştirilen reaksiyon sistemine göre (Eş. 8.1) 1 g AB üretmek için gerekli reaktif miktarları hesaplanmış (EK-13) ve gerekli reaktiflerin 1 g fiyatları Çizelge 10.2’de özetlenmiştir.



Reaktif fiyatları Sigma-Aldrich web sayfasından alınmıştır ve EK-14’te gösterilmiştir. 1 g AB üretmek için bu metoda göre gerekli maliyet 1,31 Euro olarak hesaplanmıştır.

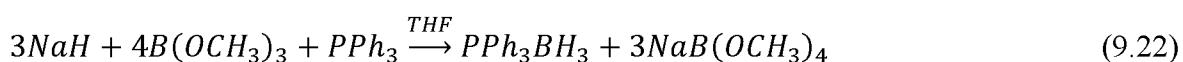
Çizelge 10.2. NaH ve B(OCH₃)₃ reaktif olarak kullanıldığında AB üretim maliyet B(OCH₃)₃/NaH=0,2 ve AlCl₃/NaH=0,3)

3a.YÖNTEM			
	Miktar, g	Fiyatı, EUR/g	Miktar*Fiyat
NaH	2,34	0,2821	0,66
B(OCH ₃) ₃	3,37	0,0992	0,33
AlCl ₃	3,24	0,0586	0,19
NH ₃	0,55	0,0034	0,002
**PPh ₃	0,85	0,15	0,127
TOPLAM			1,31 Euro

**PPh₃, üretim döngüsünde sürekli olmasından dolayı, sadece döngüde oluşabilecek kayıp miktarına karşı %10’luk kısmı esas alınmıştır.

3b.YÖNTEM

Geliştirilen metoda alternatif oluşan reaksiyona göre (Eş. 9.22) 1 g AB üretmek için gerekli reaktif miktarları hesaplanmış (EK-13) ve gerekli reaktiflerin 1 g fiyatları Çizelge 10.3’de özetlenmiştir.



1 g AB üretmek için bu metoda göre gerekli maliyet 3,8 Euro olmuştur. Bu çizelgede en dikkat çekici fiyat pahalılığı trimetil boratdan gelmektedir. Bunun ise başlıca iki nedeni vardır. Eş. 9.22'nin gerçekleşmesi için stokiometrik miktarın üzerinde trimetil borat kullanılması ($B(OCH_3)_3/NaH=3$) ilk nedendir. Diğer bir neden ise Aldrich-sigma fiyatı esas alınan trimetil boratın, piyasa fiyatının katolog fiyatına göre oldukça farklı olmasından kaynaklanmıştır. Trimetil borat fiyatı Aldrich-sigma değilde piyasalardan araştırıldığında 1 g fiyatı 0,011 Euro olmaktadır [49]. Eğer bu fiyat baz alınarak yeniden hesap yapılırsa 1 g AB üretmek için gerekli maliyet 1,12 Euro olmaktadır.

Çizelge 10.3. NaH ve $B(OCH_3)_3$ reaktif olarak kullanıldığında AB üretim maliyeti $B(OCH_3)_3/NaH=3$ ve $AlCl_3/NaH=0$)

3b.YÖNTEM			
	Miktar, g	Fiyatı, EUR/g	Miktar*Fiyat
NaH	2,34	0,2821	0,66
$B(OCH_3)_3$	30,34	0,0992/0,011	3,01/0,33
$AlCl_3$	0	0,0586	0
NH_3	0,55	0,0034	0,002
**PPh ₃	0,85	0,15	0,127
TOPLAM			3,8 /1,12Euro

**PPh₃, üretim döngüsünde sürekli olmasından dolayı, sadece döngüde oluşabilecek kayıp miktarına karşı %10'lık kısmı esas alınmıştır.

11. SONUÇLAR

Kimyasal hidrojen depolama materyalleri, yüksek hidrojen içeriğine sahip olmalarından dolayı yakıt hücreleri için potansiyel hidrojen kaynağı olarak ön görülmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda amonyak boranı da içeren N-B-H bileşiklerin hidrojen için çok iyi bir depo olduğu görülmüştür. Amonyak boran (H_3BNH_3) (AB) kompleksi hidrojen depolama kapasitesi ile amin boran kompleksleri içerisinde en yüksek kapasite (kütlece % 19,6) ve enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle kendisi gibi bor bileşiklerinden olan bor hidrürlerin (NaBH_4 , LiBH_4 gibi) önemli rakipleri arasında yer almaktadır. Şu anda pahalı fiyatına rağmen hidrojen kaybı olmadan güvenli bir şekilde taşınabilen, özellikle proton değişim membranlı yakıt pillerinde (PEMFC) ve şarj edilebilir bataryaların yerine geçecek taşınabilir katı mükemmel bir hidrojen kaynağı olarak öngörülmektedir.

Literatürde AB'nin üretim yöntemleri üzerine çok fazla çalışma olmamakla birlikte, genellikle iki yöntemle AB üretiminin gerçekleştirildiği görülmüştür [5]. Bunlardan ilkinde amonyak boran; amonyum tuzları ve bor hidrürler kullanılarak organik bir çözücü (örneğin THF) içerisinde yüksek verimle elde edilmektedir. Diğerisi ise direkt (doğrudan) reaksiyonla $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, diboran, amin boran gibi kompleks bileşiklerin NH_3 gazı ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilebilmektedir. Aynı zamanda stratejik bir madde olan AB'nin sentez koşullarının ve parametrelerinin belirlenmesini amaçlayan bu tez çalışmasında yukarıda belirtilen iki metod yanında geliştirilen üçüncü bir metod ile %100 saflıkta AB sentezlenmiştir.

Azot kaynağı olarak amonyum tuzlarından $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bor kaynağı olarak NaBH_4 kullanılan I. metodun uygulandığı sentez reaksiyonu daha önce çalışılmış ve %96 verimle üretilenmiştir [15]. Bu çalışmada ise önceki araştırmalardan farklı olarak aynı reaksiyonun kinetik parametrelerin belirlenmesi ve daha yüksek saflıkta üretimi için parametrik deneyler yapılmıştır. Ürün saflığı yönüyle incelenen aynı reaksiyonda yine literatürde verilen saflık değerinde ürün çıktığı (%95-96) görülmüş ve ürün saflığını artırmak amacıyla sentez sonucu elde edilen ürüne farklı bir çözücü ile (diethyl eter) yeniden kristallendirme işlemi uygulanarak %100 saflıkta AB üretimi gerçekleştirilmiştir. Yine bu

çalışmalarda kurutma ve evaporasyon sıcaklığının önemli olduğu ve 40°C'den düşük sıcaklıklarda kurutma yapılması gerektiği ortaya konmuştur.

I. metotda AB ürün verimi üzerine sıcaklık, çözücü miktarı ve reaktif maddelerin etkisi incelenerek reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. 25°C'de 5 saatlik reaksiyon süresi sonunda %95,3 dönüşüm değerine, 40°C'de 3 saat sonunda %98,2 dönüşüm değerine ulaşılırken 50°C'de 2 saat sonunda %99,6 AB ürün dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Elde edilen deneysel verilerle reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmış ve gözlenen reaksiyon hız ifadesi $r_{gözlenen} \left[\frac{mol}{saat.mL} \right] = 2,02 \times 10^6 e^{-\frac{37800}{RT}} C_A^{0,7} C_B^{0,3}$ (R=8,314 J/mol.K) olarak bulunmuştur.

İkinci metod olarak verilen bir seri sentez deneyinin yapıldığı çalışmalarda ise daha çok III. metoda yönelik ön bilgiler elde edilmiştir. Bu deneylerde bor kaynağı olarak diboran veya boran kompleksleri, azot kaynağı olarakta NH₃ gazı kullanılmıştır. Bu kapsamda Bölüm 9.2'de verilen yedi farklı reaksiyon değişik koşullarda gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bu deneylerin hemen hemen hepsinde literatürde 0 °C'nin altında çalışıldığı ve düşük verimlere ulaşıldığı görölmüş, bu çalışmalarda ise 0 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda çalışılmıştır.

Amonyak boran üretiminde boran kompleksleri olarak BH₃:THF, N,N-dimetilanilin-boran, trimetilamin-boran ve trietilamin-boran komplekslerinin bor kaynağı olarak kullanıldığı deneylerde iki önemli sonuca ulaşılmıştır.

Boran kompleklerinde (L:BH₃) boran taşıyıcısı L'nin, relatif bazlık değeri oldukça önemlidir. L'nin bazlık değeri, THF'den daha yüksek, amonyak'dan daha az bazik olmalıdır.

Kullanılan çözücü türü de önem kazanmaktadır. Eğer toluen gibi AB'nin çözünmediği bir çözücü türü kullanılırsa reaksiyon mekanizmasına göre ilk aşamada oluşan AB bileşiğini ortamdan uzaklaştırarak, reaksiyon mekanizmasındaki sonraki basamakların oluşumuna engel olabilmektedir. Eğer THF gibi AB'nin çözündüğü bir çözücü türü kullanılırsa reaksiyon mekanizmasına göre ilk aşamada oluşan AB bileşiği ortamda kaldığı için

reaksiyon mekanizmasındaki sonraki basamaklar olan AaDB ve DADB bileşiklerin oluşumu söz konusu olabilmektedir.

III. metod ise literatürde olmayıp bu çalışmada geliştirilmiştir. Bu metoda getirilen önemli farklılıklardan biri bor ve hidrojen kaynağı olarak kullanılan NaBH_4 yerine daha ucuz ve NaBH_4 'ün de reaktifi olan NaH kullanılması, bor kaynağı olarak ise B_2O_3 'ten kolaylıkla elde edilebilen trimetil boratın ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) kullanılmış olmasıdır. Literatürde bu reaktiflerle AB sentezine yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yine önemli farklılıklardan biri de oldukça kararlı boran kompleksi olan trifenil fosfinin kullanılmış olmasıdır.

Geliştirilen metoda göre, AB üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki NaH ve trimetil boratın reaktif olarak kullanıldığı trifenilfosfin-boran sentezidir. İkinci aşama da ise elde edilen trifenilfosfin-boranın amonyak ile yer değiştirme reaksiyonu sonucunda AB üretimi gerçekleştirilmiştir. Literatür incelendiğinde $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, diboran gibi bileşiklerin NH_3 gazı ile doğrudan reaksiyona girmesi sonucu AB elde edilmesi çalışmalarına az rastlanmaktadır. Bunlardan çoğu düşük sıcaklıklarda (-78°C) ve $\sim\%45$ verimle gerçekleşen reaksiyonları oluşturmaktadır (5).

Chen ve ark. tarafından $\text{DMS}:\text{BH}_3$ ($(\text{CH}_3)_2\text{S}:\text{BH}_3$) ve $\text{DMA}:\text{BH}_3$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2:\text{BH}_3$) bileşikleri ile amonyakın yer değiştirme reaksiyonu sonucunda yüksek verimle AB üretilmiştir (18). Ancak literatür incelendiğinde trifenilfosfin-boran ile amonyakın yer değiştirme reaksiyonu sonucu AB üretim deneylerine rastlanmamıştır [5,15]. Ayrıca trifenilfosfin-boran diğer tüm boran komplekslerinden daha kararlı olup asidik, nemli ve oksijenli ortamlarda oldukça kararlıdır ve bu nedenle de birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada bir diğer hususta trifenilfosfin-boran sentezidir. Trifenilfosfin-boran bir çok alanda kullanılmasına rağmen, sentezine yönelik çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Genellikle kendiside boran kompleksi olan $\text{BH}_3\cdot\text{THF}_3$ 'den üretilmektedir. Trifenilfosfinin kendisi ucuz olmasına rağmen, trifenilfosfin-boran kompleksi de diğer boran kompleksleri gibi pahalıdır. Trifenilfosfin'in 1 kg fiyatı 150 Euro iken, trifenilfosfin-boranın 25 g fiyatı 85 EUR'dur (Aldrich-sigma).

Yine literatürde rastlanmayan bir çalışma olarak trifenilfosfin-boran sentezinde verim üzerine sıcaklık, reaktif maddelerin mol oranları ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}$) ve katalizör miktarının mol oranı (AlCl_3/NaH) olmak üzere üç sentez parametresine Design-Expert 8.0.3.1 deneme programı sürümü altındaki Box Behnken yöntemi uygulanarak deney parametrelerinin etkinliği belirlenmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar yine programa girilerek bir model denkleminin bulunması sağlanmıştır. İlave olarak optimum sentez koşullarının 20°C , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3/\text{NaH}=0,2$ ve $\text{AlCl}_3/\text{NaH}=0,3$ mol oranları olduğu belirlenmiştir.

Reaksiyon aşamasından sonra üretilen trifenilfosfin-boran sentezinin karakterizasyonu FTIR analiz sonuçlarına göre yapılmıştır. Oluşturulan kalibrasyon grafiği ile trifenilfosfin-boranın FTIR tekniği ile % saflığı öğrenilmiştir. Özellikle reaksiyona girmeyen trifenilfosfinin ürün olan trifenilfosfin-borana yapısal olarak benzemesi, benzer çözücülerde çözünmeleri nedeni ile birbirinden fiziksel olarak ayrımı gerçekleştirilemediği için alternatif bir metot oluşturmuştur. Bu metod ile belirlenen sonuçların desteklenebilmesi amacıyla kantitatif analize yönelik daha çok dehidrojenasyon çalışmalarında kullanılan nihayi ürün AB'nin katalitik hidroliz tekniği ile de ürün saflığı test edilmiştir.

AB'nin üretiminde hammadde olarak NaBH_4 kullanıldığında veya boran-kompleksleri kullanıldığında AB'nin üretim maliyeti artmaktadır. Kesin bir sonuç olmayıp daha çok fikir edinilmesine yönelik yapılan maliyet analizi sonucunda da 1 g AB'yi NaBH_4 'den üretmek için gerekli maliyet 2,58 Euro iken geliştirilen metotla (hammadde olarak NaH ve trimetil boratdan yola çıkılarak önce boran kompleksi sentezleyip ardından AB sentezi gerçekleştiğinde) bu maliyet 1,31 Euro'a düşmektedir. Belirlenen maliyetlerde geliştirilen metodda diğer yöntemlere göre maliyetin büyüklüğünü belirleyici hammadde fiyatlarından trimetil boratın fiyatının önemli faktör olduğu düşünülmektedir. Yapılan bu çalışmalar ışığında iki aşamalı olarak gerçekleştirilen deneysel metottan yüksek verim ve saflıkta AB üretimi gerçekleştirilmiş ve düşük maliyette AB üretilbildiği kanıtlanmıştır. Geliştirilen metodun, AB'nin sentez çalışmalarında ilk yöntemi teşkil eden NaBH_4 reaktifi kullanılarak üretim metoduna alternatif olabileceği ve trifenilfosfin-boran kompleksinin AB üretiminde de kullanılabileceği kanıtlanmış ve literatüre yeni bir yöntem olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Umegaki, T., Yan, J., Zhang, X., Shioyama, H., Kuriyama, N., and Xu, Q.(2009). Boron-and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2303-2311.
2. Peng, B., and Chen, J.(2008) Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium, *Energy & Environmental Science*, 1,479-483.
3. Mayer, E. (1973). Conversion of dihydridodiammineboron(III) borohydride to ammonia-borane without hydrogen evolution, *Inorganic Chemistry*, 12(8),1954-1955.
4. Shore, S.G., and Parry, R.W. (1958). Chemical evidence for the structure of the "Diammoniate of diborane" II. The preparation of Ammonia-Borane, *Journal of the American Chemical Society*, 80(1), 8-12.
5. Staubitz, A., Robertson, A.P.M., and Manners, L. (2010). Ammonia-Borane and related compounds as dihydrogen sources, *Chemical Reviews*, 110, 4079-4124.
6. Diwan, M., Diakov, V., Shafirovich, E., Varma, A. (2008) Noncatalytic hydrothermolysis of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1135-1141.
7. Metin, Ö., and Özkar, S. (2011). Water-soluble nickel(0) and cobalt(0) nanoclusters stabilized by poly (4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid): Highly active, durable and cost effective catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1424-1432.
8. Erdoğan, H., Metin, Ö., and Özkar S. (2010). Hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane catalyzed by in situ generated, polymer stabilized ruthenium(0) nanoclusters. *Catalysis Today*, 170 (1), 93-98.
9. Chandra, M., and Xu, Q. (2007). Room temperature hydrogen generation from aqueous ammonia-borane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts. *Journal of Power Sources*, 168, 135-142.
10. Basu, S., Brockman, A., Gagare, P., Zheng, Y., Ramachandran, P.V., Delgass, W.N., and Gore, J.P.(2009). Chemical kinetics of Ru-catalyzed ammonia borane hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 188, 238-243.
11. Metin, Ö., Şahin, Ş.,and Özkar, S. (2009). Water-soluble poly (4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6304-6313.

12. Yang, J., Cheng, F., Liang, J., and Chen, J. (2011). Hydrogen generation by hydrolysis of ammonia borane with a nanoporous cobalt-tungsten-boron-phosphorus catalyst supported on Ni foam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1411-1417.
13. Chandra, M., and Xu, Q. (2006). Dissociation and hydrolysis of ammonia-borane with solid acids and carbon dioxide: An efficient hydrogen generation system. *Journal of Power Sources*, 159, 855-860.
14. Baitalow, F., Baumann, J., Wolf, G., Jaenicke-Rößler, K., and Leitner, G. (2002). Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods. *Thermochimica Acta*, 391, 159-168.
15. Ramachandran, P. V., and Gagare, P.D. (2007). Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis and Regeneration. *Inorganic Chemistry*, 46, 7810-7817.
16. Idebrant, D.J., Karkamkar, A.J. , Linehan, J.C., and Autrey, T. (2008). Synthesis of Ammonia Borane for Hydrogen Storage Applications. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 156-160.
17. Ramachandran, P.V., Raju, B.C., and Gagare, P.D. (2012). One-pot synthesis of ammonia-borane and trialkylamine-boranes from trimethyl borate. *Organic Letters*, 14(24), 6119-6121.
18. Chen, X., Bao, X., Billet, B., Shore, S.G., and Zhao, J. (2012). Large-scale and facile preparation of pure ammonia borane through displacement reactions. *Chemistry: A European Journal*, 18(38), 11994-11999.
19. Adams, R.M., Berens, J., Dodds, A., Morabito, A.J. (1971). Dimethyl sulfide-borane as a borane carrier. *Inorganic Chemistry*, 10(9), 2072-2074.
20. Medina, J., Huertas, R., Soderquist, J., and Huang, S. (1998). Structure and spectroscopic properties of borane-1-trimethylsilylpiperisine. *Journal of Chemical Crystallography*, 28(4), 309-311.
21. Coyle, T.D., Kaesz, H.D., and Stone, F.G.A. (1959). Molecular Addition compounds of boron. II. Thiophane-borane and related adducts. *Journal of the American Chemical Society*, 81(12), 2989-2994.
22. Brisset, H., Gourdel, Y., and Pellon, P. (1993). Phospine-borane complexes; direct use in asymmetric catalysis. *Tetrahedron Letters*, 34(28), 4523-4526.
23. Imamoto, T., Oshiki, T., Onozawa, T., Kusumoto, T., and Sato, K. (1990). Synthesis and reactions of phosphine-boranes. Synthesis of new bidentate ligands with homochiral phosphine centers via optically pure phosphine-boranes. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 5244-5252.

24. McNulty, J., and Zhou, Y. (2004). A highly efficient general synthesis of phosphine-borane complexes. *Tetrahedron Letters*, 45, 407-409.
25. Bod H. (2003). *Synthesis and application of polar phosphine ligands*, Ph.D thesis, Rand Afrikaans University, 105-117.
26. Streuu, C.A. (1960). Determination of basicity of substituted phosphines by nonaqueous titrimetry. *Analytical Chemistry*, 32 (8), 985-986.
27. Lide, D.R. (2007). *Handbook of chemistry and physics* (87th edition), London New York: CRC Press Taylor&Francis, 8-43 and 8-51.
28. Akın, B.A. (2010). *Şeker Endüstrisi Atık Sularının Kimyasal Koagülasyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin incelenmesi ve optimum işletim koşullarının belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 39-42.
29. İlhan, Y. (2012). *Baca gazı kükürt gidermede doğal soda külü üretim süreci atığının kullanımının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 50-56.
30. Erdik, E. (1998). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 82-133.
31. Gündüz, T.(2002). *İnstrümantal Analiz* (6.Baskı), Ankara: Gazi Kitabevi, 122-134 ve 1034-1089.
32. İnternet: NMR teorisi. URL: http://www.bayar.edu.tr/besergil/1_NMR.pdf, Son Erişim Tarihi:15.07.2014 (b)İnternet:X-Işını spektroskopisi. URL:http://www.bayar.edu.tr/besergil/15_BOLUM_12.pdf, Son Erişim Tarihi:15.07.2014
33. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. (1997). *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 129-149 ve 177-201.
34. Kayacan İ. (2009). *Magnezyum varlığında susuz boraksın yüksek sıcaklık ve basınçta hidrojenlenmesiyle sodyum bor hidrür üretimi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 57-60.
35. Hu, M.G., Van Paasschen, J.M., and Geanangel, R.A. (1977). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39, 2147-2150.
36. Stuart, B.H. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley and Sons Ltd, 71-113.
37. Bengel, K.R. (2008). *Hybrid Solid-State Hydrogen Storage Materials*, Master of Science, University of Waikato, 30-35.

38. Parry, R.W. (2000). Symmetric and asymmetric cleavage of the lighter boron hydrides and of metal salts-the role of the dielectric constant. *Journal of Organometallic Chemistry*, 614-615, 5-9.
39. İnternet: Dielectric constants of various materials. <http://www.deltacnt.com/99-00032.pdf> , Son Erişim Tarihi: 15.07.2014
40. İnternet: Dielectric constants.
[http://depts.washington.edu/eo optic/linkfiles/dielectric_chart\[1\].pdf](http://depts.washington.edu/eo optic/linkfiles/dielectric_chart[1].pdf), Son Erişim Tarihi: 15.07.2014
41. Zhao, C., Gu, Y., Rui, Z., Lin, Z., Yin, H., Lu, G., and Tao, Y. (1992). A novel method for the preparation of diborane from aluminum, ethyl chloride, boron oxide and hydrogen, *Heteroatom Chemistry*, 3(3), 271-274.
42. Ivanov, S.V., and Casas, B. (2010). *Process for producing boranes*, Patent US7718154B2.
43. Bayer, A.G. (1977). Sodium Borohydride and amine-boranes, commercially important reducing agents. *Pure and Applied Chemistry*, 49, 733-743.
44. İnternet: ^{11}B Chemical Shifts.
<http://www.chemistry.sdsu.edu/research/BNMR/>, Son Erişim Tarihi: 15.07.2014
45. Williams, D.B.G., Kotze, P.D.R., Ferreira, A.C., and Holzapfel, C.W. (2011). Phospine-Borane complexes:in situ Deprotection and Application as Ligands in the Rh- or Pd-Catalysed Hydroformylation Reaction. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 8 (1) , 240-246.
46. Stankevic, M., Siek, M., and Pietrusiewicz, K.M. (2011). Reactivity of allyl anions of allylphospine-boranes towards electrophiles. *Arkivoc*, 102-126.
47. Rajendran, K.V., and Gilheany, D.G. (2012). Simple unprecedented conversion of phosphine oxides and sulfides to phosphine boranes using sodium borohydride, electronic supplementary material for chemical communications. *Chemical Communications*, 48, 817-819.
48. İnternet: ^1H NMR chemical shifts.
[http://pages.towson.edu/jdiscord/www/Paperwork%20Fall%202013/Spectroscopy Values.pdf](http://pages.towson.edu/jdiscord/www/Paperwork%20Fall%202013/Spectroscopy%20Values.pdf), Son Erişim Tarihi: 13.01.2014
49. İnternet: Trimethyl borate.
http://www.alibaba.com/product-gs/1400089054/121_43_7_trimethyl_borate.html, Son Erişim Tarihi: 15.07.2014

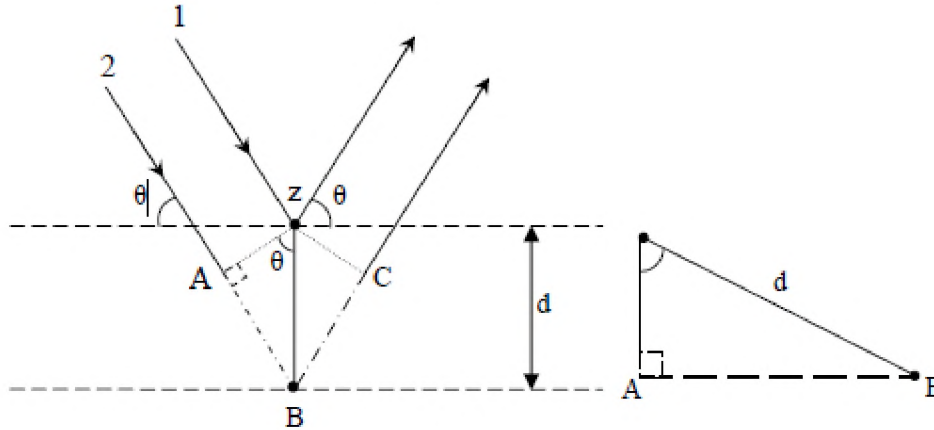
EKLER

EK-1. X-Işını Kırınımı-Bragg Kanunu

Bragg Kanunu

X- ışınlarının dalga boylarının atom çapı büyüklüğünde olması sonucu madde üzerine düşerek girişim yapmasına dayanarak Bragg bağıntısı yardımı ile kristal yapı tayinlerinde kullanılmaktadır.

Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışıma yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde, X-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınıma uğrar. X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışımanın bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Şekil 5.1’de görülen bu olaya X-ışınları kırınımı adı verilir. Kristal yüzeyine θ geliş açısı ile gönderilen ışıma z ve B noktalarındaki atomlar tarafından saçılmaya uğratılmaktadır [33].



Şekil E1.1. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı

n, bir tam sayıyı göstermek koşulu ile,

$$AB + BC = n\lambda \quad (E1.1)$$

ise, 1 ve 2 ile gösterilen ışımlar arasında kuvvetlendirici girişim olayı gözlenir. Şekil 5.1’de görüldüğü gibi kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık “d” ise,

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (E1.2)$$

dır. Yukarıdaki iki eşitliğin birleştirilmesi ile Bragg eşitliği olarak bilinen eşitliğine ulaşılır.

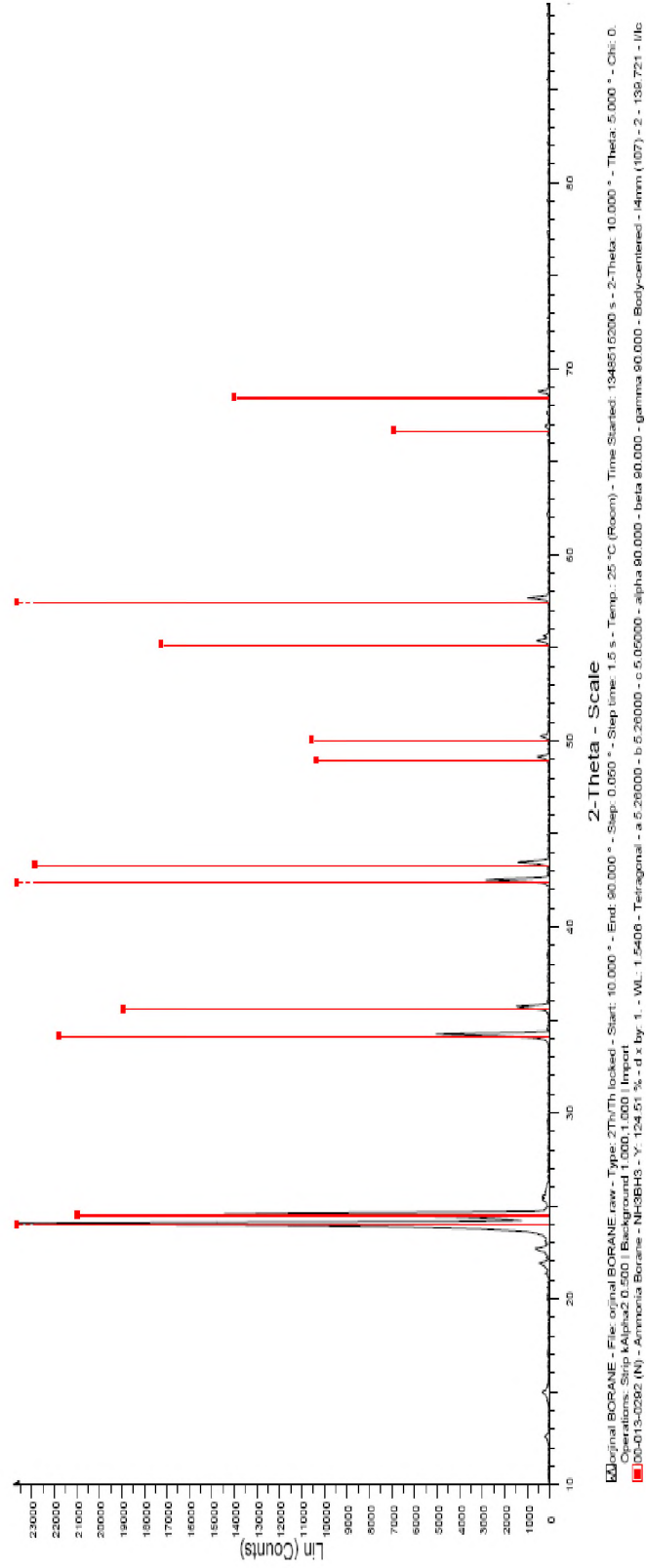
EK-1. (devam) X-Işını Kırınımı-Bragg Kanunu

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (E1.3)$$

Verilen d aralığı ve verilen λ değeri için refleksiyon ancak bu eşitliği sağlayan θ açılarında meydana gelir. $n = 1, 2, 3, 4, 5$ v.s olabilir. Sabit d ve λ değeri için çeşitli θ açılarında yansımalar elde edilir. Bunlara 1, 2, 3,... derece refleksiyonlar denir. $\sin \theta$ nın maksimum değeri 1'dir. $n\lambda / 2d = \sin \theta < 1$ bundan dolayı $n \cdot \lambda < 2d$, $n = 1$ dersek $\lambda < 2d$ olmalıdır. Bu takdirde kırınım meydana gelir.

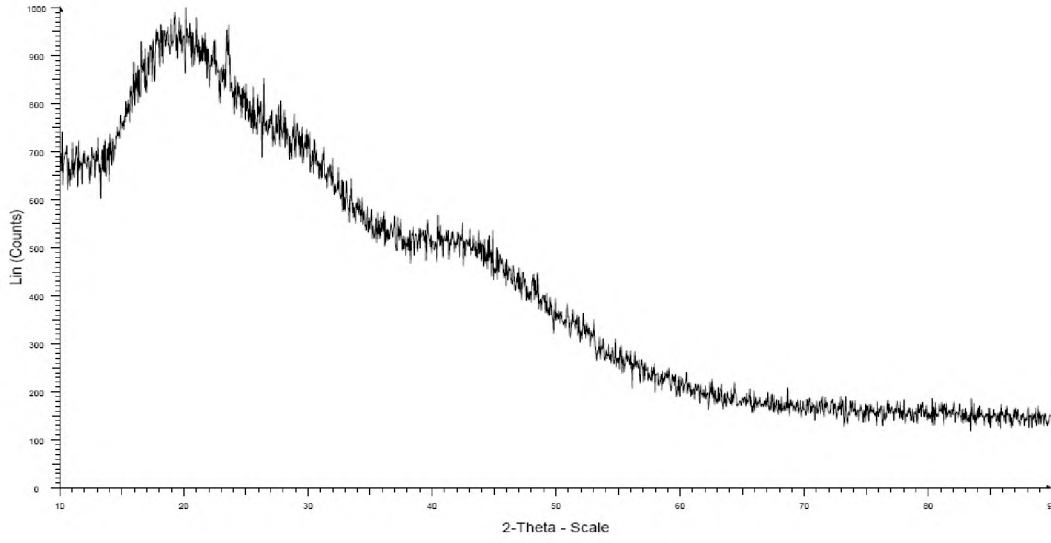
Kristal yapıların X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak tanımlanmasında kullanılan iki yöntem vardır. Laue yöntemi adı verilen birinci teknikte X-ışınları demeti bir “tek kristal” üzerine düşürülür. Bu ışınların Bragg eşitliğini sağlayarak kırınıma uğrayan bölümü düzenekte dedektör olarak kullanılan fotoğraf filmi üzerinde Laue noktalarını oluşturur. Tek kristalin kullanıldığı bu yöntemde her bir düzlemin ayrı ayrı incelenmesinin gerekli olması çok büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle toz yöntemi olarak adlandırılan Debye-Scherrer yöntemi daha uygulama alanı bulan bir tekniktir. İnce toz haline getirilen örnek 0,3-0,5 mm çapında bir tüp içine doldurulur. Böylece örnek üzerine gönderilen x-ışınları demeti ile etkileştiğinde Bragg eşitliğini sağlayan tanecik sayısı artırılmış olur. Yöntemde genellikle Cu ya da Mo $K\alpha$ hattı gibi monokromatik X-ışınları kullanıldığından Bragg eşitliğindeki tabakalar arasındaki uzaklığı belirten d , ölçülen θ açıları ile bulunabilir [33].

EK-2. XRD Grafikleri

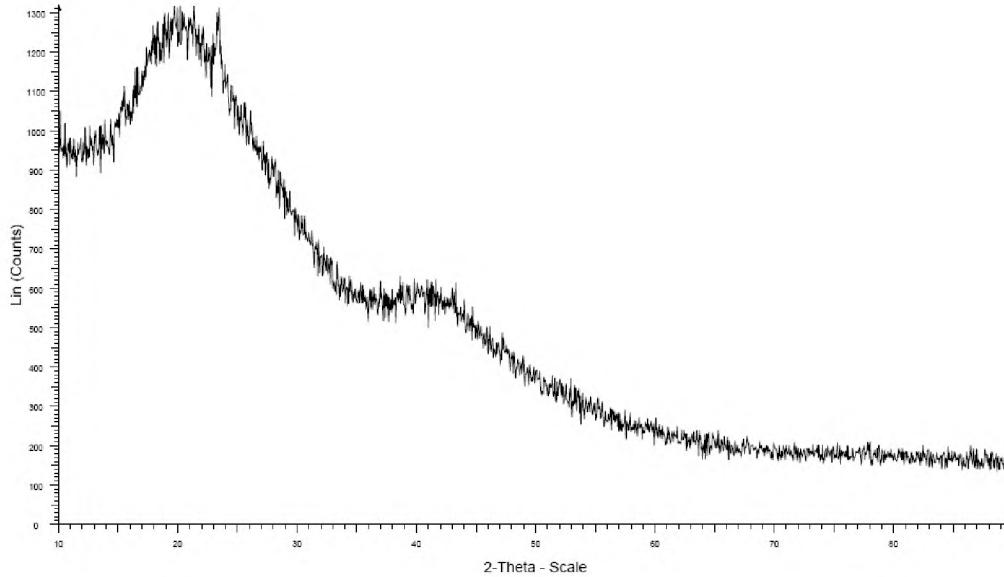


Şekil E2.1. %97 Safıktaki orijinal AB'nin XRD pikleri

EK-2. (devam) XRD Grafikleri

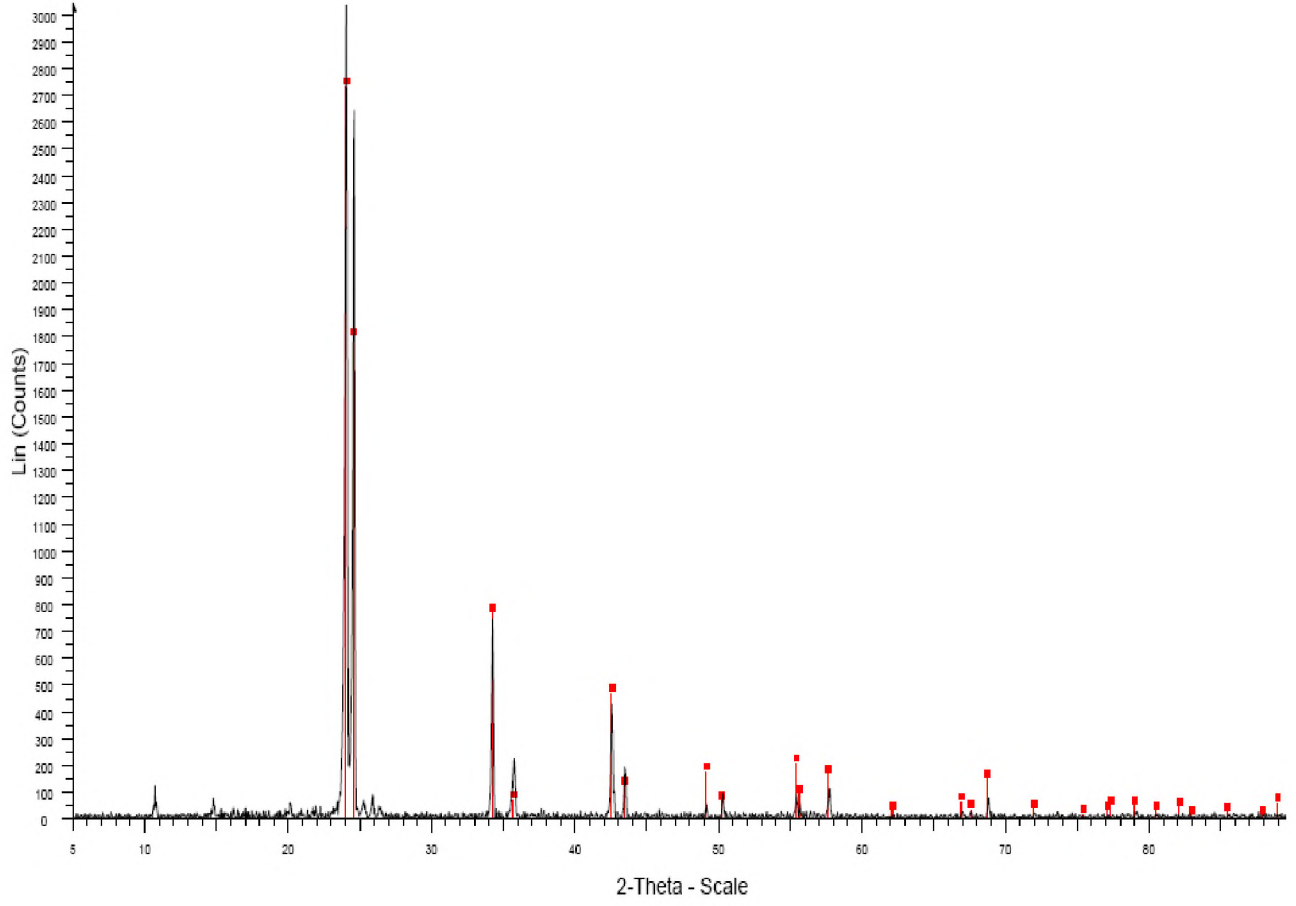


Şekil E2.2. 40°C’de, NaBH₄:2,6 g, (NH₄)₂SO₄:2,2751 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 60°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri



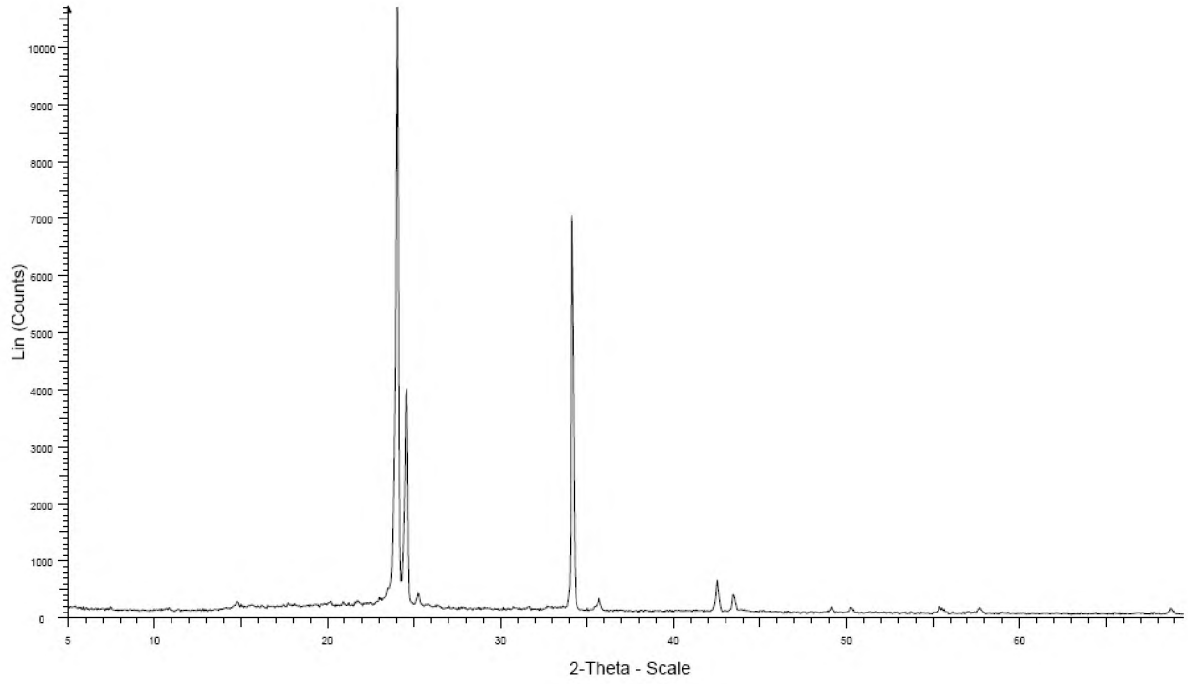
Şekil E2.3. 40°C’de, NaBH₄:1,3 g, (NH₄)₂SO₄:2,2751 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 60°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri

EK-2. (devam) XRD Grafikleri

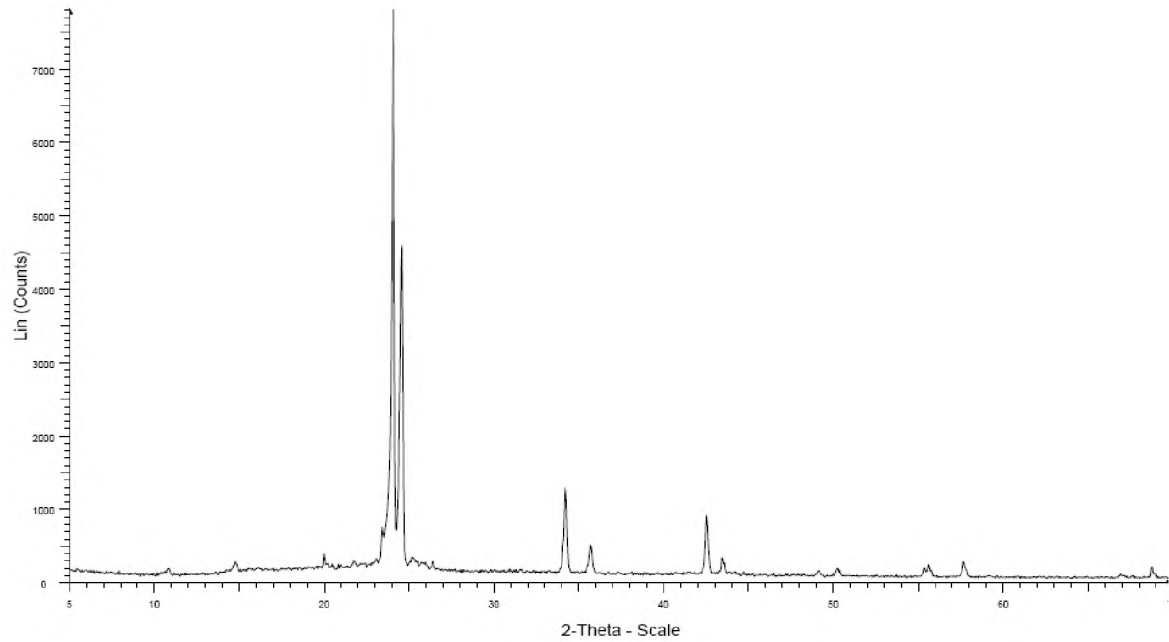


Şekil E2.4. 45°C’de, NaBH₄:0,6305 g, (NH₄)₂SO₄:2,2023 g, THF=100 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri

EK-2. (devam) XRD Grafikleri

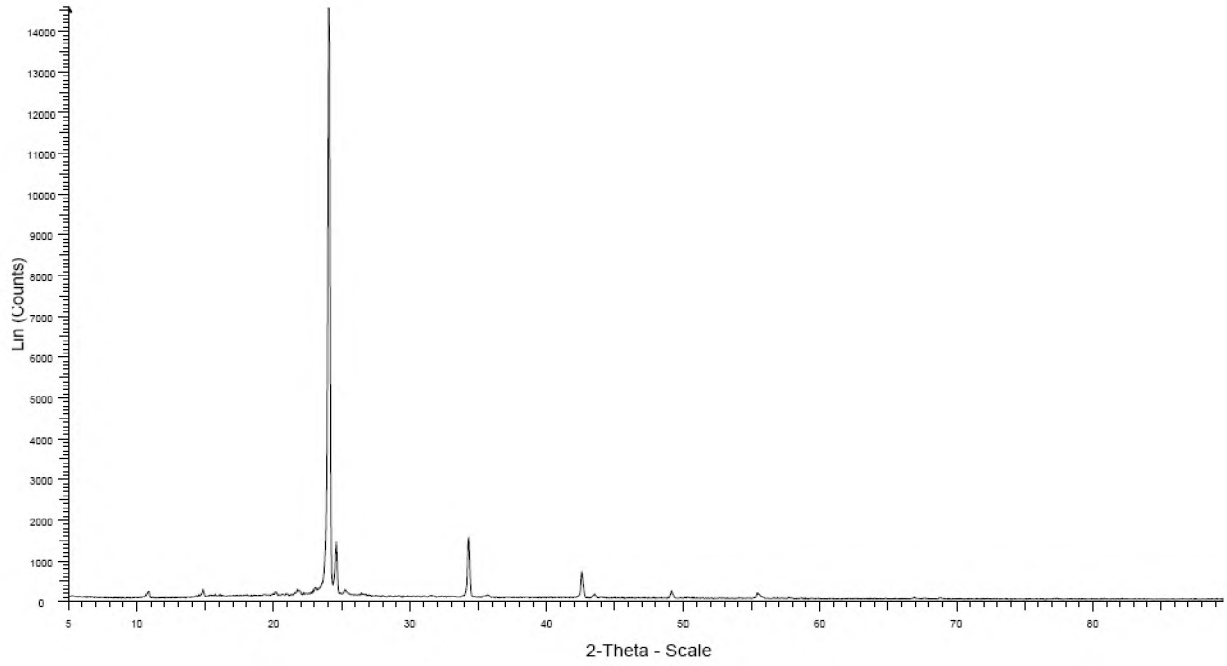


Şekil E2.5. 50°C’de, NaBH_4 :0,6305 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:2,2023 g, THF=100 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri

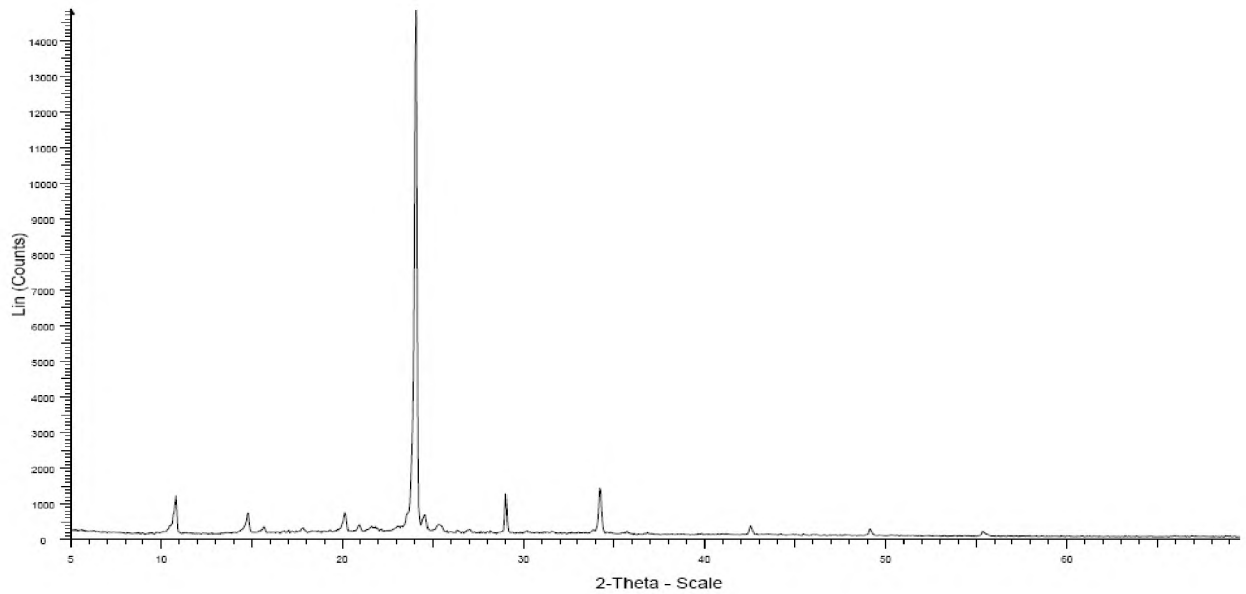


Şekil E2.6. 55°C’de, NaBH_4 :0,6305 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:2,2023 g, THF=100 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri

EK-2. (devam) XRD Grafikleri

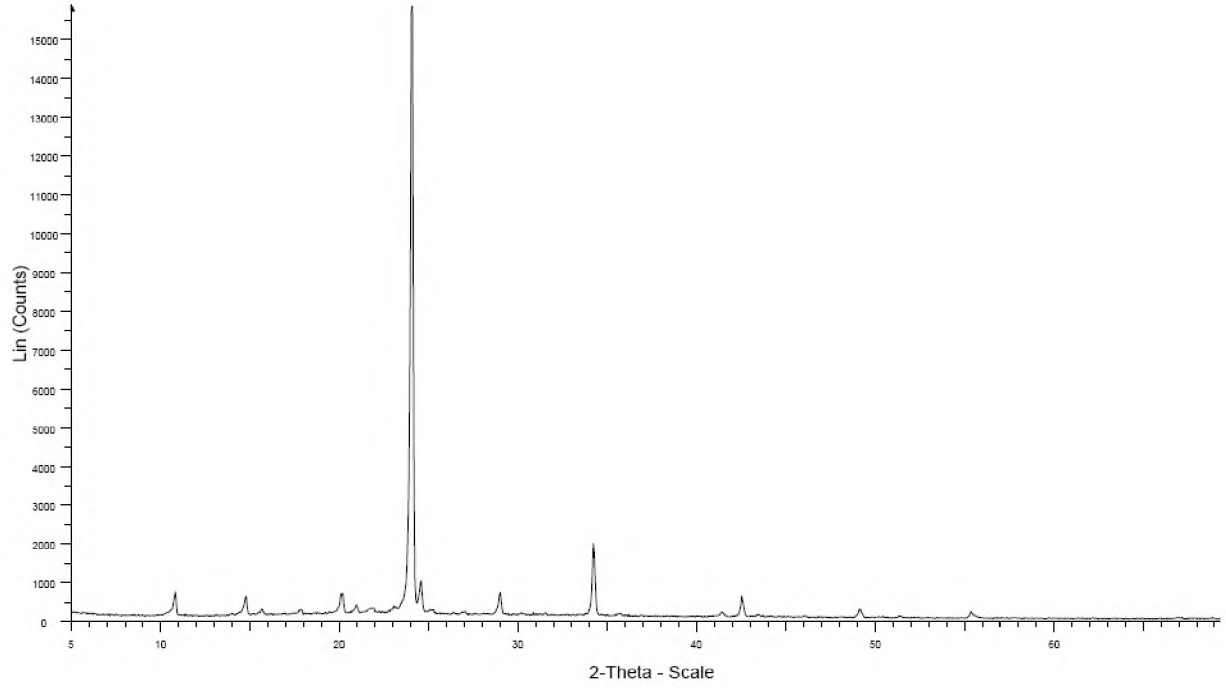


Şekil E2.7. 60°C’de, NaBH_4 :0,6305 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:2,2023 g, THF=100 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri

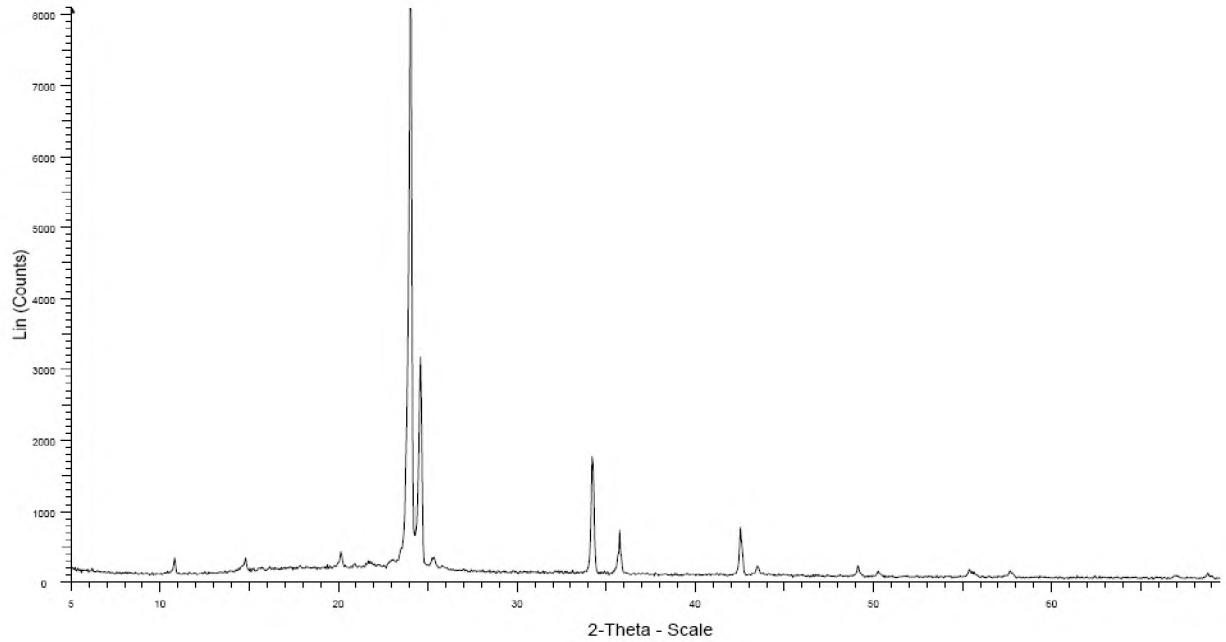


Şekil E2.8. 25°C’de, NaBH_4 :0,6305 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:2,2023 g, THF=100 mL, reaksiyon süresi=30 dak.ve 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri

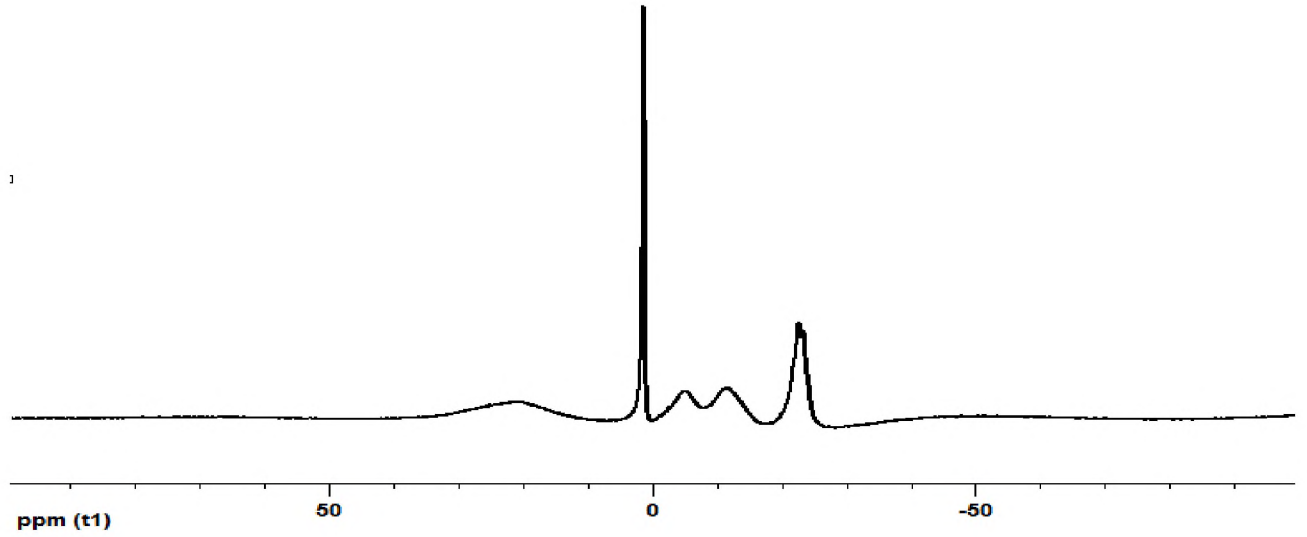
EK-2. (devam) XRD Grafikleri



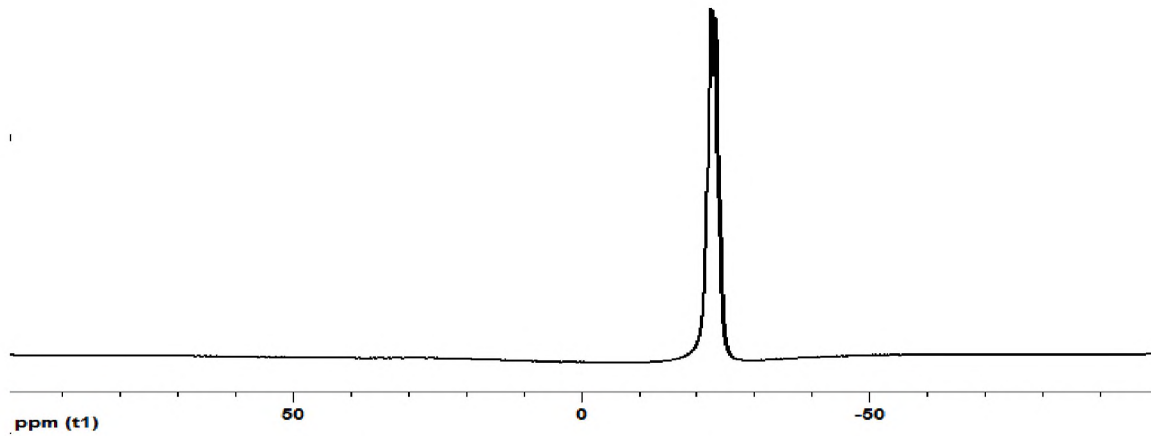
Şekil E2.9. 25°C’de, NaBH_4 :0,6305 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:2,2023 g, THF=100 mL, reaksiyon süresi=45 dak. ve 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri



Şekil E2.10. 40°C’de, NaBH_4 :0,6305 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:2,2023 g, THF=100 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin XRD pikleri

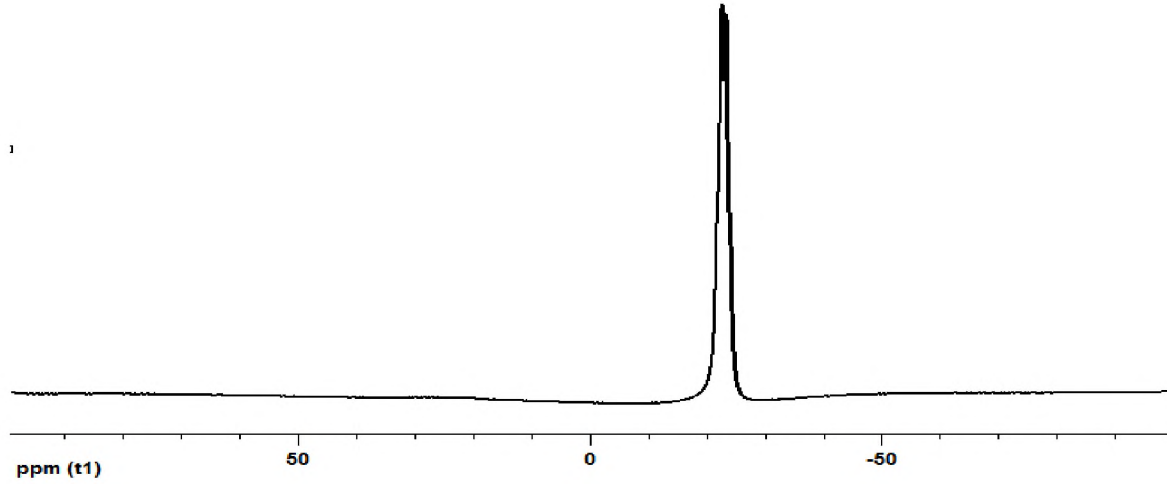
EK-3. ^{11}B NMR Pikleri

Şekil E3.1. 40°C’de, NaBH_4 :1,3 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,5 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat ve 60°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin B^{11} NMR pikleri

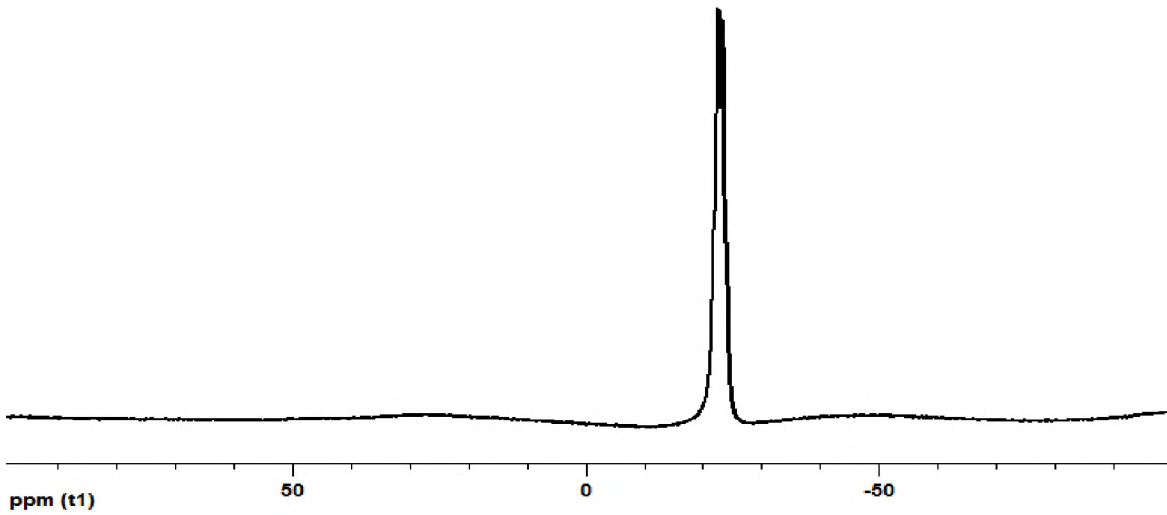


Şekil E3.2. 25°C’de, NaBH_4 :1,261 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,405 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=5 saat, 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi ve dietil eter ile yeniden kristallendirme işlemi sonucunda elde edilen numunenin B^{11} NMR pikleri

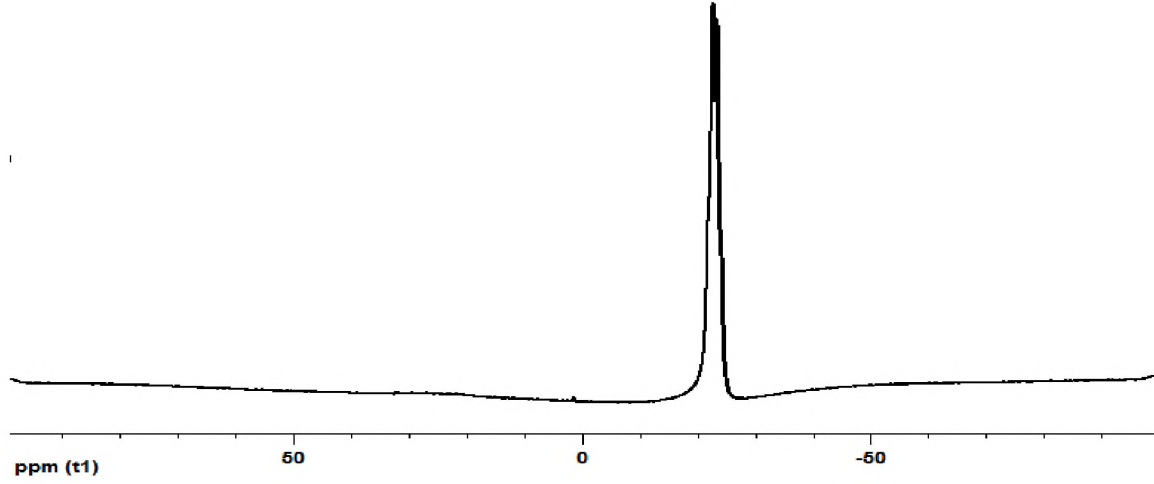
EK-3. (devam) ^{11}B NMR Pikleri



Şekil E3.3. 40°C’de, NaBH_4 :2,522 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:2,2025 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat, 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi ve dietil eter ile yeniden kristallendirme işlemi sonucunda elde edilen numunenin B^{11} NMR pikleri

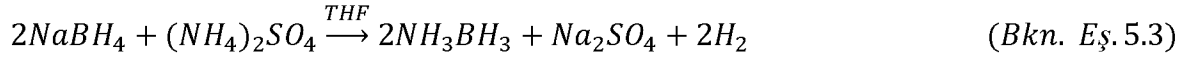


Şekil E3.4. 50°C’de, NaBH_4 :1,261 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,405 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=2 saat, 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi ve dietil eter ile yeniden kristallendirme işlemi sonucunda elde edilen numunenin B^{11} NMR pikleri

EK-3. (devam) ^{11}B NMR Pikleri

Şekil E3.5. 25°C’de, NaBH_4 :1,261 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:4,405 g, THF=200 mL, reaksiyon süresi=30 dak, 30°C’de gerçekleşen vakum evaporasyon işlemi ve dietil eter ile yeniden kristallendirme işlemi sonucunda elde edilen numunenin B^{11} NMR pikleri

EK-4. Reaksiyon Hız İfadesinin Bulunmasına Yönelik Geliştirilen Denklemler



Denklem aşağıdaki şekilde simgelenmiştir.



Reaksiyon hız ifadesini üstel kinetik kabul ederek aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$r = kC_A^n C_B^m$$

A maddesine göre reaksiyon hızı;

$$r = \frac{r_A}{\gamma_A}$$

$$\gamma_A = -1$$

$$r_A = -kC_A^n C_B^m \quad (Bkn. Eş. 9.5)$$

Kesikli reaktörde 'A'ya göre madde denkliği yazılırsa;

$$r_A V = \frac{d(n_A)}{dt} \quad (E4.1)$$

Reaksiyon süresi boyunca hacim sabit olduğu için;

$$r_A V = \frac{d(V \cdot C_A)}{dt} \quad (E4.2)$$

$$r_A = \frac{d(C_A)}{dt} \quad (E4.3)$$

Eş. E4.3 ve Eş. 9.5 birleştirilse;

$$\frac{d(C_A)}{dt} = -kC_A^n C_B^m \quad (E4.4)$$

EK-4. (devam) Reaksiyon Hız İfadesinin Bulunmasına Yönelik Geliştirilen Denklemler

A ve B'nin derişimleri Eş. E4.5 ve Eş. E4.6 gibi yazılabilir.

$$C_A = C_{A_o} - C_{A_o} X_A = C_{A_o} (1 - X_A) \quad (E4.5)$$

$$C_B = C_{B_o} - \frac{1}{2} C_{A_o} X_A \quad (E4.6)$$

C_{B_o}, C_{A_o} 'in C_o katı olsun; $C_{B_o} = C_o C_{A_o}$

$$C_B = C_{A_o} C_o - \frac{1}{2} C_{A_o} X_A = C_{A_o} \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right) \quad (E4.7)$$

“Eş. E4.4”de C_A ve C_B yerine “Eş. E4.5” ve “Eş. E4.7” deki ifadeler yazılırsa;

$$\frac{dC_{A_o}(1-X_A)}{dt} = -k [C_{A_o}(1 - X_A)]^n \left[C_{A_o} \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right) \right]^m \quad (E4.8)$$

Terimler düzenlenirse “Eş. E4.9” elde edilir.

$$\begin{aligned} \frac{C_{A_o} dX_A}{dt} &= k C_{A_o}^{(n+m)} (1 - X_A)^n \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^m \\ \frac{dX_A}{(1-X_A)^n \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^m} &= k C_{A_o}^{(n+m-1)} dt \end{aligned} \quad (E4.9)$$

C_o 'nin aldığı değere göre “Eş. E4.9” u iki farklı şekilde çözmek mümkündür.

$$1) \quad C_o = \frac{1}{2} \text{ ise ;}$$

“Eş. E4.9” da C_o yerine $\frac{1}{2}$ yazılırsa;

$$\begin{aligned} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^n \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} X_A \right)^m} &= k C_{A_o}^{(n+m-1)} dt \\ \frac{dX_A}{(1 - X_A)^n \left(\frac{1}{2} \right)^m (1 - X_A)^m} &= k C_{A_o}^{(n+m-1)} dt \end{aligned}$$

EK-4. (devam) Reaksiyon Hız İfadesinin Bulunmasına Yönelik Geliştirilen Denklemler

İfadenin düzenlenmiş hali;

$$\frac{dX_A}{(1-X_A)^{(n+m)}} = k \left(\frac{1}{2}\right)^m C_{A_o}^{(n+m-1)} dt$$

(E4.10)

(m+n)’nin aldığı değere göre “Eş. E4.10” un iki farklı şekilde integrali alınabilmektedir.

a. (m + n) = 1 ise;

$$[-\ln(1 - X_A)]_0^{X_A} = k \left(\frac{1}{2}\right)^m C_{A_o}^{(n+m-1)} t$$

$$\ln(1 - X_A) = -k \left(\frac{1}{2}\right)^m C_{A_o}^{(n+m-1)} t \quad (Bkn. Eş. 9.7)$$

b. (m + n) ≠ 1 ise;

“Eş. E4.10” un integrali alındığında;

$$\left[-\frac{(1 - X_A)^{(-n-m+1)}}{(-n - m + 1)} \right]_0^{X_A} = \left[k \left(\frac{1}{2}\right)^m C_{A_o}^{(n+m-1)} \right]_0^t$$

$$[(1 - X_A)^{(1-n-m)}]_0^{X_A} = -k \left(\frac{1}{2}\right)^m (1 - n - m) C_{A_o}^{(n+m-1)} t$$

Sınır şartları yerine yazıldığında;

$$(1 - X_A)^{(1-n-m)} = 1 - k \left(\frac{1}{2}\right)^m (1 - n - m) C_{A_o}^{(n+m-1)} t \quad (Bkn. Eş. 9.8)$$

EK-4. (devam) Reaksiyon Hız İfadesinin Bulunmasına Yönelik Geliştirilen Denklemler

$$2) \quad C_o \neq \frac{1}{2} \text{ ise ;}$$

“Eş. E4.9” kısmi integrasyon yöntemi ile çözülürse “Eş. E4.11” gibi yazılabilir.

$$\left(\frac{a}{(1 - X_A)^n} + \frac{b}{\left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^m} \right) dX_A = kC_{A_o}^{(n+m-1)} dt \quad (E4.11)$$

“Eş. E4.11”in integrali alınırsa;

$$\left[-\frac{a(1 - X_A)^{(-n+1)}}{(-n + 1)} - \frac{2b \left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^{(-m+1)}}{(-m + 1)} \right]_0^{X_A} = \left[kC_{A_o}^{(n+m-1)} t \right]_0^t$$

$$\left[\frac{a(1 - X_A)^{(1-n)}}{(1 - n)} + \frac{2b \left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^{(1-m)}}{(1 - m)} \right]_0^{X_A} = \left[-kC_{A_o}^{(n+m-1)} t \right]_0^t$$

Terimler düzenlenirse;

$$\left[a(1 - m)(1 - X_A)^{(1-n)} + 2b(1 - n) \left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^{(1-m)} \right]_0^{X_A} = -k(1 - n)(1 - m)C_{A_o}^{(n+m-1)} t$$

Sınır şartları yerine yazıldığında;

$$\left[a(1 - m)(1 - X_A)^{(1-n)} + 2b(1 - n) \left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^{(1-m)} - a(1 - m) - 2b(1 - n)(C_o)^{(1-m)} \right] = -k(1 - n)(1 - m)C_{A_o}^{(n+m-1)} t$$

$$\left[a(1 - m)(1 - X_A)^{(1-n)} + 2b(1 - n) \left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^{(1-m)} \right] = \left[a(1 - m) + 2b(1 - n)(C_o)^{(1-m)} \right] - k(1 - n)(1 - m)C_{A_o}^{(n+m-1)} t \quad (\text{Bkn. Eş. 9.9})$$

EK-5. a ve b Katsayılarının Bulunması

a ve b katsayıları (Bkz. Eş. 9.9) Excel'in SOLVER komutu kullanılarak bulunmuştur.

“Eş. E4.10” ve “Eş. E4.11” birleştirilse;

$$\frac{dX_A}{(1 - X_A)^n \left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^m} = \left(\frac{a}{(1 - X_A)^n} + \frac{b}{\left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^m} \right) dX_A$$

Denklem aşağıdaki gibi sadeleşir ve buda solver komutunda fonksiyon denklemini oluşturur.

$$1 = a \left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^m + b(1 - X_A)^n \quad (E5.1)$$

“Eş.E4.12” de X_A 'lı terimler dışında kalan diğer terimler 1'e eşittir ve buda solver komutunda kısıt denklemini oluşturur.

$$1 = a(C_o)^m + b \quad (E5.2)$$

m= değer ver (0-1 arası)

n=1-m

X_A= değer ver (0-1 arası)

a=bulunacak değerler

b= bulunacak değerler

Fonkiyon denklemleri $\rightarrow 0 = 1 - a \left(C_o - \frac{1}{2}X_A\right)^m + b(1 - X_A)^n$

Kısıt denklemleri $\rightarrow 0 = 1 - a(C_o)^m + b$

Programın çalışması;

m'e değer verilerek tüm X_A değerlerinde (0-1 arası) fonksiyon denklemini ve kısıt denklemini sıfır yapan a ve b katsayılarını bulunmuştur. Verilen m değerinin doğruluğu ise “Eş. 9.9” deki eşitliğin sol tarafındaki değerlerin t'ye karşı çizilen grafiğinden elde edilen R^2 değerleri ile kıyaslanmıştır.

EK-6. Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

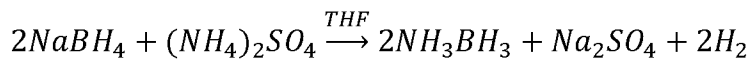
40°C, sınırlayıcı bileşik: NaBH₄ olduğunda yapılan hesaplamalar

Reaktif I-A : 1,261 g sodyum bor hidrür

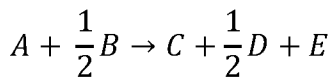
Reaktif II-B : 4,405 g amonyum sülfat

Çözücü : 200 mL Tetrahydrofuran

Sıcaklık : 40 °C



Denklem aşağıdaki şekilde simgelenmiştir.



$$M_A = 37,83 \frac{g}{gmol}$$

$$M_B = 132,14 \frac{g}{gmol}$$

$$M_C = 30,87 \frac{g}{gmol}$$

$$n_{A_o} = 1,261 g \times \frac{gmol}{37,83 g} = 0,0333 gmol$$

$$n_{B_o} = 4,405 g \times \frac{gmol}{132,14 g} = 0,0333 gmol$$

$$C_{B_o} = C_o C_{A_o}$$

$$n_{B_o} V = C_o n_{A_o} V$$

$$n_{B_o} = C_o x n_{A_o}$$

$$0,0333 = C_o x 0,0333$$

$$C_o = 1$$

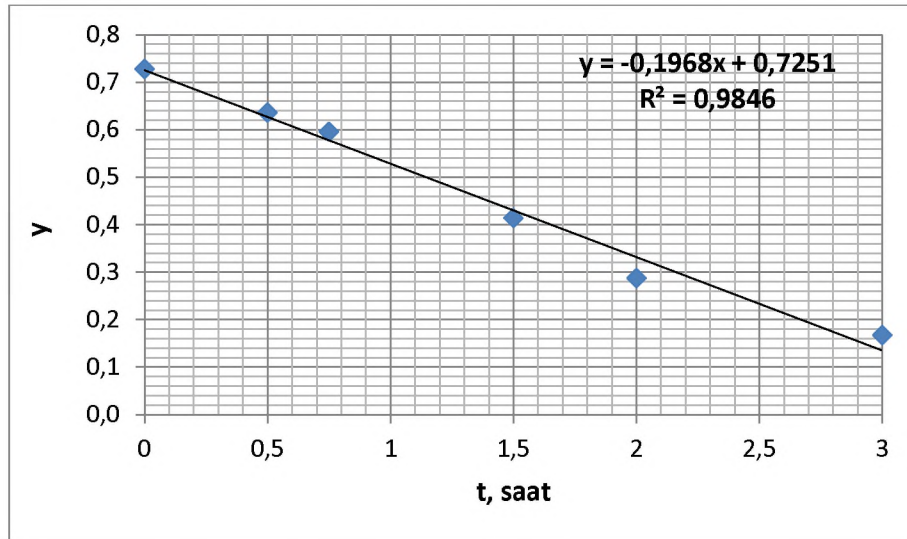
EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

Bu durumda geçerli “Eş.9.9” kullanılırsa; Çizelge E6.1’de deneysel datalardan hesaplanan $\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^{(1-m)} \right]$ değerleri, bu değerlerin t’ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik ise Şekil E8.1’de görülmektedir.

a ve b, EXCEL’in solver komutu kullanılarak yapılan çözümünden (EK-5) m=0,3, n=0,7 kabulü yapıldığında; a= 1,274, b= -0,274 olarak bulunmuştur.

Çizelge E6.1. 40°C’de, $C_o=1$ olduğu deney koşullarında, reaksiyon hız ifadesi için m=0,3 & n=0,7 kabulü yapıldığında bulunan sonuçlar (Eş. 9.9’a göre)

t,saat	AB, gram	AB,gmol (n_c)	Dönüşüm, X_A $\left(\frac{n_c}{n_{A_0}} \right)$	$\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^{(1-m)} \right]$
0	0	0,000	0,000	0,727
0,5	0,3746	0,012	0,364	0,636
0,75	0,5000	0,016	0,486	0,595
1,5	0,8510	0,028	0,827	0,414
2	0,9621	0,031	0,935	0,287
3	1,0100	0,033	0,982	0,167



Şekil E6.1. 40°C’de, $C_o=1$ olduğu deney koşullarında ve m=0,3 & n=0,7 olduğunda bulunan doğru denklemi ve R^2 değeri

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

R^2 değeri 0,9846 ile $m=0,3$ & $n=0,7$ kabulünün doğru olduğunu gösteriyor.

Grafiğin eğim değeri : $eğim=0,1968$

$$eğim = k(1 - n)(1 - m)C_{A_o}^{(n+m-1)}$$

$$0,1968 = k(1 - 0,7)(1 - 0,3)C_{A_o}^{(1-1)}$$

$$k = 0,937 \frac{1}{saat}$$

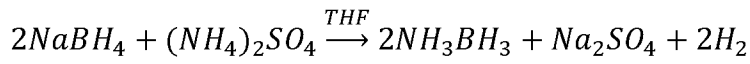
EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar
40°C, sınırlayıcı bileşik: $(NH_4)_2SO_4$ olduğunda yapılan hesaplamalar

Reaktif I-A : 2,522 g sodyum bor hidrür

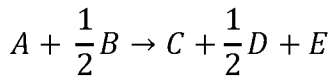
Reaktif II-B : 2,2025 g amonyum sülfat

Çözücü : 200 mL Tetrahydrofuran

Sıcaklık : 40 °C



Denklem aşağıdaki şekilde simgelenmiştir.



$$M_A = 37,83 \frac{g}{gmol}$$

$$M_B = 132,14 \frac{g}{gmol}$$

$$M_C = 30,87 \frac{g}{gmol}$$

$$n_{A_o} = 2,522 g \times \frac{gmol}{37,83 g} = 0,0667 gmol$$

$$n_{B_o} = 2,2025 g \times \frac{gmol}{132,14 g} = 0,0167 gmol$$

$$C_{B_o} = C_o C_{A_o}$$

$$n_{B_o} V = C_o n_{A_o} V$$

$$n_{B_o} = C_o x n_{A_o}$$

$$0,0167 = C_o x 0,0667$$

$$C_o = 0,25$$

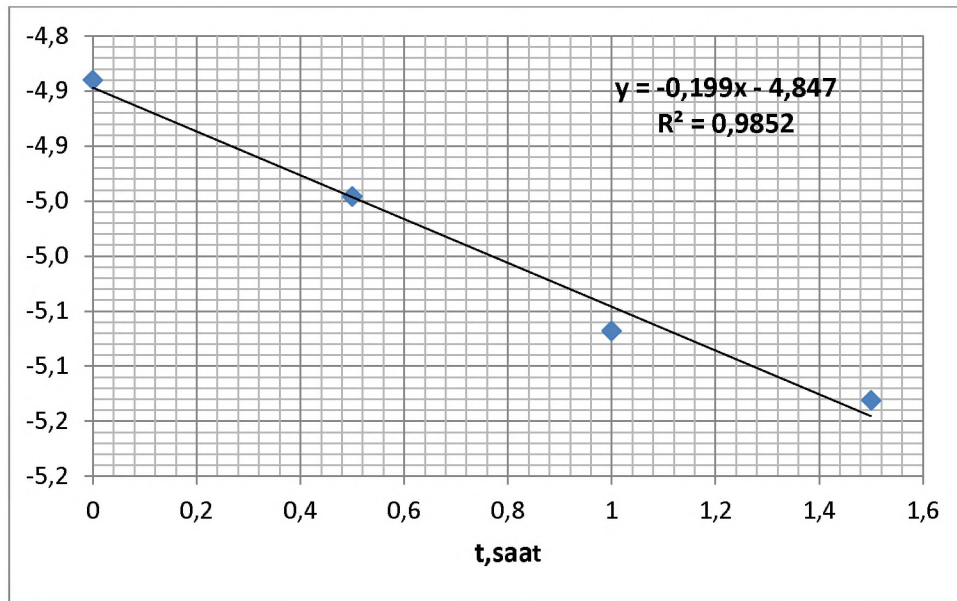
EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

Bu durumda geçerli “Eş.9.9” kullanılırsa; Çizelge E6.2’de deneysel datalardan hesaplanan $\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^{(1-m)} \right]$ değerleri, bu değerlerin t’ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik ise Şekil E8.2’de görülmektedir.

a ve b EXCEL’in solver komutu kullanılarak yapılan çözümünden (EK-5) $m=0,3$ & $n=0,7$ kabulü yapıldığında; $a= -9,213$, $b= 7,0786$ olarak bulunmuştur.

Çizelge E6.2. 40°C’de, $C_o=0,25$ olduğu deney koşullarında, reaksiyon hız ifadesi için $m=0,3$ & $n=0,7$ kabulü yapıldığında bulunan sonuçlar (Eş. 9.9’a göre)

t,saat	AB, gram	AB,gmol (n_c)	Dönüşüm, X_a $\left(\frac{n_c}{n_{A_o}} \right)$	$\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^{(1-m)} \right]$
0	0	0,000	0,000	-4,840
0,5	0,6105	0,020	0,297	-4,946
1	0,9243	0,030	0,449	-5,068
1,5	0,9875	0,032	0,480	-5,131
2	1,0201	0,033	0,496	-5,194



Şekil E6.2. 40°C’de, $C_o=0,25$ olduğu deney koşullarında ve $m=0,3$ & $n=0,7$ olduğunda bulunan doğru denklemi ve R^2 değeri

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

R^2 değeri 0.9852 ile $m=0,3$ & $n=0,7$ kabulünün doğru olduğunu gösteriyor.

Grafiğin eğim değeri : $eğim=0,199$

$$eğim = k(1 - n)(1 - m)C_{A_o}^{(n+m-1)}$$

$$0,199 = k(1 - 0,7)(1 - 0,3)C_{A_o}^{(1-1)}$$

$$k = 0,947 \frac{1}{saat}$$

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

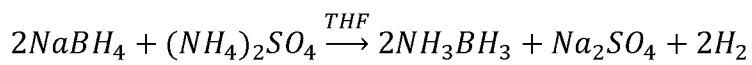
40 °C, Stokiyometrik Miktarlar (Eş. 9.9'a göre) Yapılan Hesaplamalar

Reaktif I-A : 1,261 g sodyum bor hidrür

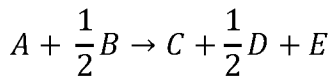
Reaktif II-B : 2,2025 g amonyum sülfat

Çözücü : 200 mL Tetrahydrofuran

Sıcaklık : 40 °C



Denkem aşağıdaki şekilde simgelenmiştir.



$$M_A = 37,83 \frac{g}{gmol}$$

$$M_B = 132,14 \frac{g}{gmol}$$

$$M_C = 30,87 \frac{g}{gmol}$$

$$n_{A_o} = 1,261 g \times \frac{gmol}{37,83 g} = 0,0333 gmol$$

$$n_{B_o} = 2,2025 g \times \frac{gmol}{132,14 g} = 0,0167 gmol$$

$$C_{B_o} = C_o C_{A_o}$$

$$n_{B_o} V = C_o n_{A_o} V$$

$$n_{B_o} = C_o x n_{A_o}$$

$$0,0167 = y x 0,0333$$

$$C_o = \frac{1}{2}$$

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

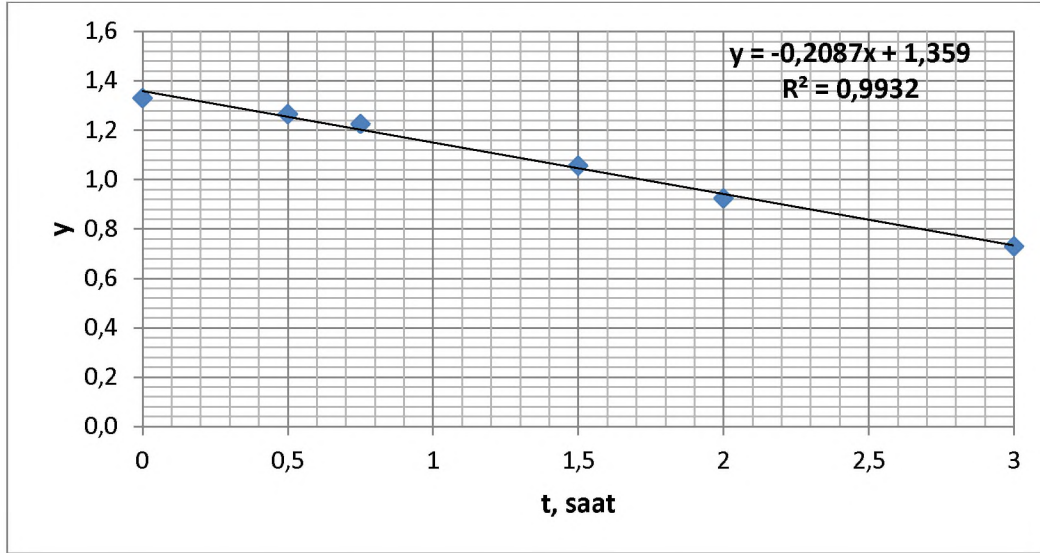
Bu durumda geçerli “Eş.9.9” kullanılırsa; Çizelge E6.3’de deneysel datalardan hesaplanan $\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^{(1-m)} \right]$ değerleri, bu değerlerin t’ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik ise Şekil E6.3’de görülmektedir.

a ve b EXCEL’in solver komutu kullanılarak yapılan çözümünden (EK-5); m=0,3 & n=0,7 kabulü yapıldığında; a= 2,406, b= -0,955 olarak bulunmuştur.

Çizelge E6.3. 40°C’de, $C_o=0,5$ olduğu deney koşullarında, reaksiyon hız ifadesi için m=0,3 & n=0,7 kabulü yapıldığında bulunan sonuçlar (Eş. 9.9’a göre)

t,saat	AB, gram	AB,gmol (n_c)	Dönüşüm, X_a $\left(\frac{n_c}{n_{A_o}} \right)$	$\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^{(1-m)} \right]$
0	0	0,000	0,000	1,332
0,5	0,2300	0,007	0,224	1,266
0,75	0,3423	0,011	0,333	1,226
1,5	0,6743	0,022	0,655	1,056
2	0,8229	0,027	0,800	0,925
3	0,9461	0,031	0,919	0,731

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar



Şekil E6.3. 40°C’de, $C_0=0.5$ olduğu deney koşullarında ve $m=0,3$ & $n=0,7$ olduğunda bulunan doğru denklemi ve R^2 değeri

Grafiğin eğim değeri: $\text{eğim}=0,2087$

$$\text{eğim} = k(1 - n)(1 - m)C_{A_0}^{(n+m-1)}$$

$$0,2087 = k(1 - 0,7)(1 - 0,3)C_{A_0}^{(1-1)}$$

$$k = 0,994 \frac{1}{\text{saat}}$$

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

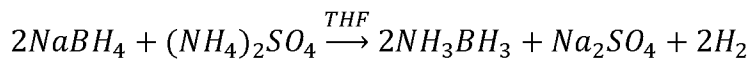
25 °C Sıcaklık, Sınırlayıcı Bileşik: NaBH₄ Olduğunda Yapılan Hesaplamalar

Reaktif I-A : 1,261 g sodyum bor hidrür

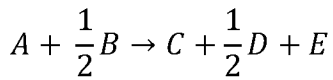
Reaktif II-B : 4,405 g amonyum sülfat

Çözücü : 200 mL Tetrahydrofuran

Sıcaklık : 25 °C



Denklem aşağıdaki şekilde simgelenmiştir.



$$M_A = 37,83 \frac{g}{gmol}$$

$$M_B = 132,14 \frac{g}{gmol}$$

$$M_C = 30,87 \frac{g}{gmol}$$

$$n_{A_o} = 1,261 g \times \frac{gmol}{37,83 g} = 0,0333 gmol$$

$$n_{B_o} = 4,405 g \times \frac{gmol}{132,14 g} = 0,0333 gmol$$

$$C_{B_o} = C_o C_{A_o}$$

$$n_{B_o} V = C_o n_{A_o} V$$

$$n_{B_o} = C_o x n_{A_o}$$

$$0,0333 = y x 0,0333$$

$$C_o = 1$$

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

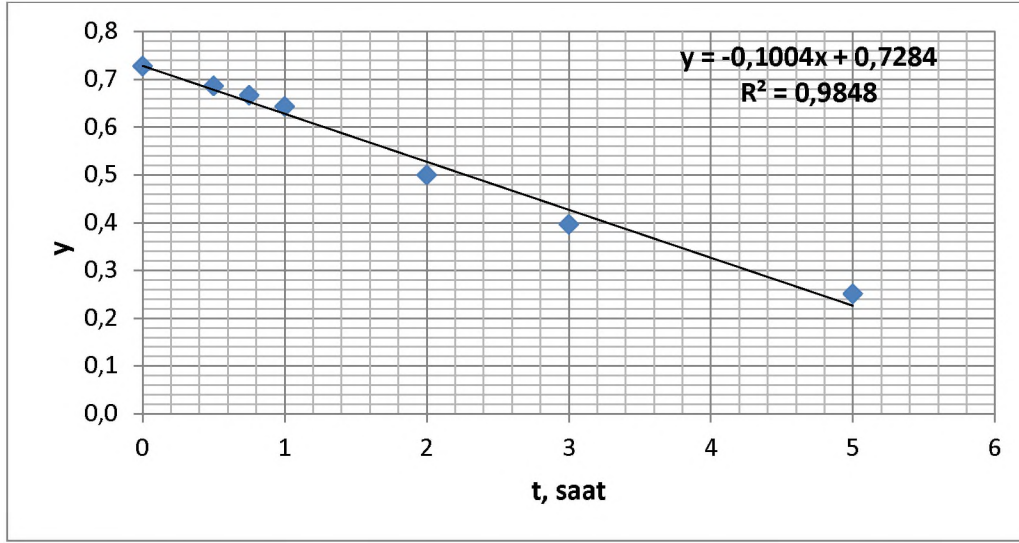
Bu durumda geçerli “Eş.9.9” kullanılırsa; Çizelge E6.4’de deneysel datalardan hesaplanan $\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2}X_A \right)^{(1-m)} \right]$ değerleri, bu değerlerin t’ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik ise Şekil E8.4’de görülmektedir.

a ve b EXCEL’in solver komutu kullanılarak yapılan çözümünden (EK-5); m=0,3 & n=0,7 kabulü yapıldığında; a= 1,274, b= -0,274 olarak bulunmuştur.

Çizelge E6.4. 25°C’de, $C_o=1$ olduğu deney koşullarında, reaksiyon hız ifadesi için m=0,3 & n=0,7 kabulü yapıldığında bulunan sonuçlar (Eş. 9.9’a göre)

t,saat	AB, gram	AB,gmol (n_c)	Dönüşüm,Xa $\left(\frac{n_c}{n_{A_o}} \right)$	$\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2}X_A \right)^{(1-m)} \right]$
0	0	0,000	0,000	0,727
0,5	0,1860	0,006	0,181	0,686
0,75	0,2648	0,009	0,257	0,666
1	0,3500	0,011	0,340	0,643
2	0,7210	0,023	0,701	0,499
3	0,8722	0,028	0,848	0,395
5	0,9811	0,032	0,953	0,251

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar



Şekil E6.4. 25°C’de, $C_0=1$ olduğu deney koşullarında ve $m=0,3$ & $n=0,7$ olduğunda bulunan doğru denklemi ve R^2 değeri

Grafiğin eğim değeri: $\text{eğim}=0,1004$

$$\text{eğim} = k(1 - n)(1 - m)C_{A_0}^{(n+m-1)}$$

$$0,1004 = k(1 - 0,7)(1 - 0,3)C_{A_0}^{(1-1)}$$

$$k = 0,478 \frac{1}{\text{saat}}$$

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

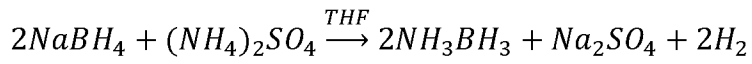
50°C Sıcaklık, Sınırlayıcı Bileşik: NaBH₄ Olduğunda Yapılan Hesaplamalar

Reaktif I-A : 1,261 g sodyum bor hidrür

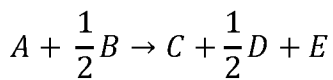
Reaktif II-B : 4,405 g amonyum sülfat

Çözücü : 200 mL Tetrahydrofuran

Sıcaklık : 50 °C



Denklem aşağıdaki şekilde simgelenmiştir.



$$M_A = 37,83 \frac{g}{gmol}$$

$$M_B = 132,14 \frac{g}{gmol}$$

$$M_C = 30,87 \frac{g}{gmol}$$

$$n_{A_o} = 1,261 g \times \frac{gmol}{37,83 g} = 0,0333 gmol$$

$$n_{B_o} = 4,405 g \times \frac{gmol}{132,14 g} = 0,0333 gmol$$

$$C_{B_o} = C_o C_{A_o}$$

$$n_{B_o} V = C_o n_{A_o} V$$

$$n_{B_o} = C_o x n_{A_o}$$

$$0,0333 = C_o x 0,0333$$

$$C_o = 1$$

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar

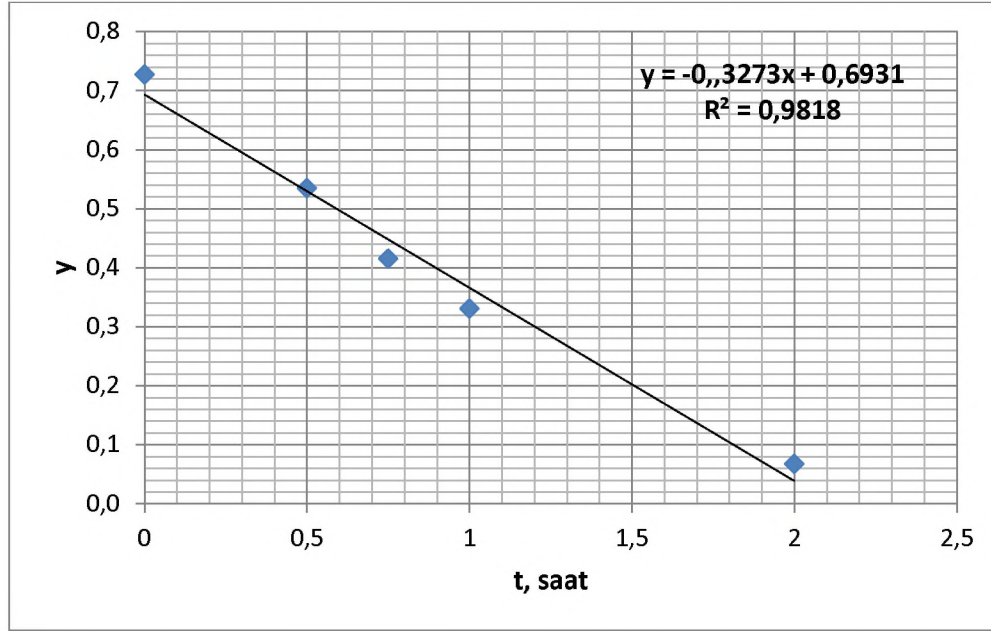
Bu durumda geçerli “Eş.9.9” kullanılırsa; Çizelge E6.5’de deneysel datalardan hesaplanan $\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^{(1-m)} \right]$ değerleri, bu değerlerin t’ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik ise Şekil E8.5’de görülmektedir.

a ve b EXCEL’in solver komutu kullanılarak yapılan çözümünden (EK-5) m=0,3, n=0,7 kabulü yapıldığında; a= 1,274, b= -0,274 olarak bulunmuştur.

Çizelge E6.5. 50°C’de, $C_o=1$ olduğu deney koşullarında, reaksiyon hız ifadesi için m=0,3 & n=0,7 kabulü yapıldığında bulunan sonuçlar (Eş. 9.9’a göre)

t,saat	AB, gram	AB,gmol (n_c)	Dönüşüm,Xa $\left(\frac{n_c}{n_{A_0}} \right)$	$\left[a(1-m)(1-X_A)^{(1-n)} + 2b(1-n) \left(C_o - \frac{1}{2} X_A \right)^{(1-m)} \right]$		
0	0	0,000	0,000	1,000	1,000	0,727
0,5	0,6501	0,021	0,632	0,368	0,684	0,535
0,75	0,8496	0,028	0,826	0,174	0,587	0,415
1	0,9328	0,030	0,907	0,093	0,547	0,330
2	1,0250	0,033	0,996	0,004	0,502	0,067

EK-6. (devam) Kinetik Hız İfadesini Bulmaya Yönelik Yapılan Diğer Hesaplamalar



Şekil E6.5. 50°C’de, $C_0=1$ olduğu deney koşullarında ve $m=0,3$ & $n=0,7$ olduğunda bulunan doğru denklemi ve R^2 değeri

Grafiğin eğim değeri: $\text{eğim}=0,3273$

$$\text{eğim} = k(1 - n)(1 - m)C_{A_0}^{(n+m-1)}$$

$$0,3273 = k(1 - 0,7)(1 - 0,3)C_{A_0}^{(1-1)}$$

$$k = 1,559 \frac{1}{\text{saat}}$$

EK-7. Trifenilfosfin-Boran Sentezinin Modellenmesine İlişkin İstatistiksel Analizler

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

Response 1 Verim

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	6195.01	8	774.38	8.37	0.0158	significant
<i>A-Sıcaklık</i>	780.12	1	780.12	8.43	0.0337	
<i>B-B(OCH₃)₃</i>	0.13	1	0.13	1.351E-003	0.9721	
<i>C-AlCl₃/NaH</i>	2520.50	1	2520.50	27.24	0.0034	
<i>AB</i>	2.25	1	2.25	0.024	0.8822	
<i>AC</i>	196.00	1	196.00	2.12	0.2053	
<i>BC</i>	2025.00	1	2025.00	21.88	0.0054	
<i>B²</i>	224.13	1	224.13	2.42	0.1804	
<i>C²</i>	336.68	1	336.68	3.64	0.1148	
Residual	462.70	5	92.54			
<i>Lack of Fit</i>	462.20	4	115.55	231.10	0.0493	significant
<i>Pure Error</i>	0.50	1	0.50			
Cor Total	6657.71	13				

The Model F-value of 8.37 implies the model is significant. There is only a 1.58% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

EK-7. (devam) Trifenilfosfin-Boran Sentezinin Modellenmesine İlişkin İstatistiksel Analizler

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, C, BC are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 231.10 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 4.93% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

Significant lack of fit is bad — we want the model to fit.

Std. Dev.	9.62	R-Squared	0.9305
Mean	42.14	Adj R-Squared	0.8193
C.V. %	22.83	Pred R-Square	0.3737
PRESS	4169.86	Adeq Precisor	10.437

The "Pred R-Squared" of 0.3737 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.8193 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response transformation, outliers, etc.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 10.437 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient	df	Standard	95% CI		VIF
	Estimate		Error	Low	High	
Intercept	43.20	1	5.27	29.66	56.74	
A-Sıcaklık	9.88	1	3.40	1.13	18.62	1.00
B-B(OCH ₃) ₃ /N	-0.13	1	3.40	-8.87	8.62	1.00
C-AlCl ₃ /NaH	17.75	1	3.40	9.01	26.49	1.00
AB	-0.75	1	4.81	-13.11	11.61	1.00
AC	7.00	1	4.81	-5.36	19.36	1.00
BC	-22.50	1	4.81	-34.86	-10.14	1.00
B ²	8.20	1	5.27	-5.34	21.74	1.03
C ²	-10.05	1	5.27	-23.59	3.49	1.03

EK-7. (devam) Trifenilfosfin-Boran Sentezinin Modellenmesine İlişkin İstatistiksel Analizler

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \text{Verim} = & \\ & +43.20 \\ & +9.88 * A \\ & -0.13 * B \\ & +17.75 * C \\ & -0.75 * A * B \\ & +7.00 * A * C \\ & -22.50 * B * C \\ & +8.20 * B^2 \\ & -10.05 * C^2 \end{aligned}$$

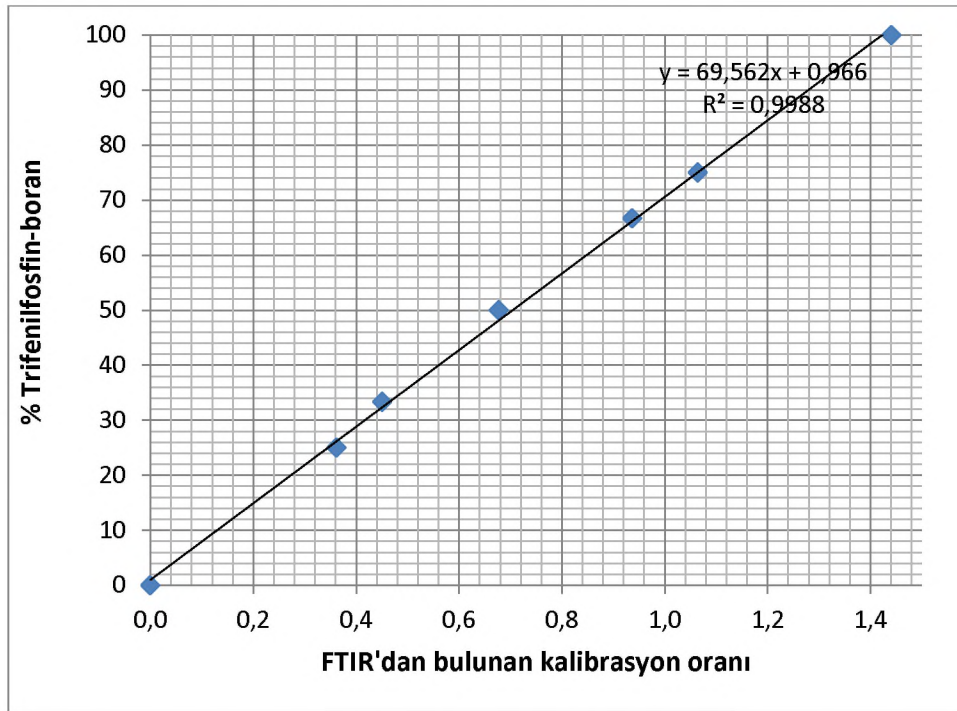
Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \text{Verim} = & \\ & -3.73056 \\ & +0.19375 * \text{Sıcaklık} \\ & +2.09722 * \text{B(OCH}_3\text{)}_3/\text{NaH} \\ & +405.66667 * \text{AlCl}_3/\text{NaH} \\ & -0.062500 * \text{Sıcaklık} * \text{B(OCH}_3\text{)}_3/\text{NaH} \\ & +2.33333 * \text{Sıcaklık} * \text{AlCl}_3/\text{NaH} \\ & -250.00000 * \text{B(OCH}_3\text{)}_3/\text{NaH} * \text{AlCl}_3/\text{NaH} \\ & +22.77778 * \text{B(OCH}_3\text{)}_3/\text{NaH}^2 \\ & -446.66667 * \text{AlCl}_3/\text{NaH}^2 \end{aligned}$$

EK-8. Trifenilfosfin-Boran Saflılığının Tespiti İçin Kalibrasyon Grafiği

Çizelge E8.1 . Kalibrasyon için bulunan ortalama değerler

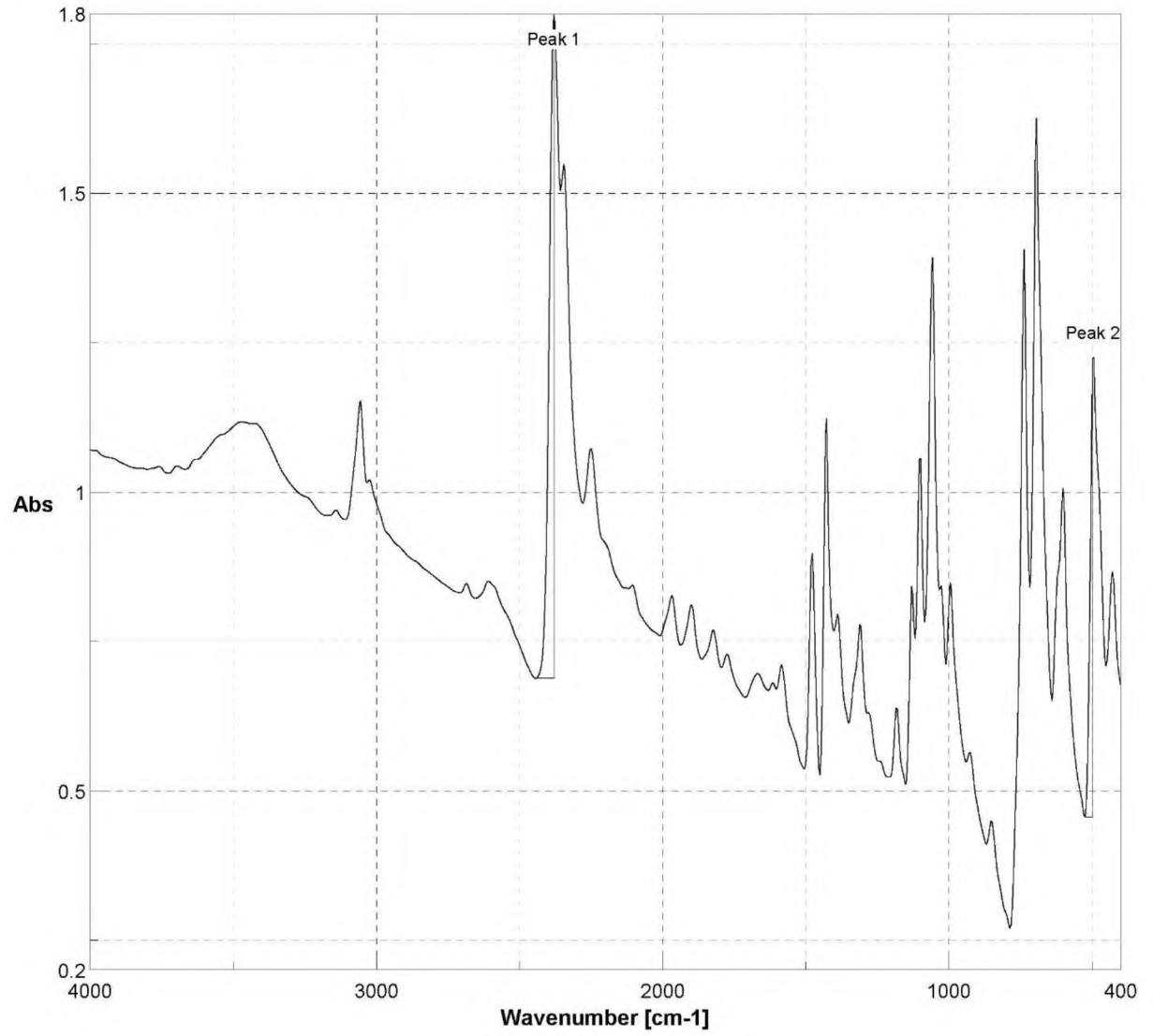
Kalibrasyon oranları (FTIR ile bulunan)	%Trifenilfosfin-boran
1,4413	97
1,0644	75
0,9374	67
0,6781	50
0,4510	33
0,3621	25
0,0000	0



Şekil E8.1. Trifenilfosfin-boran saflılığının tespiti için kalibrasyon grafiği

EK-9.Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

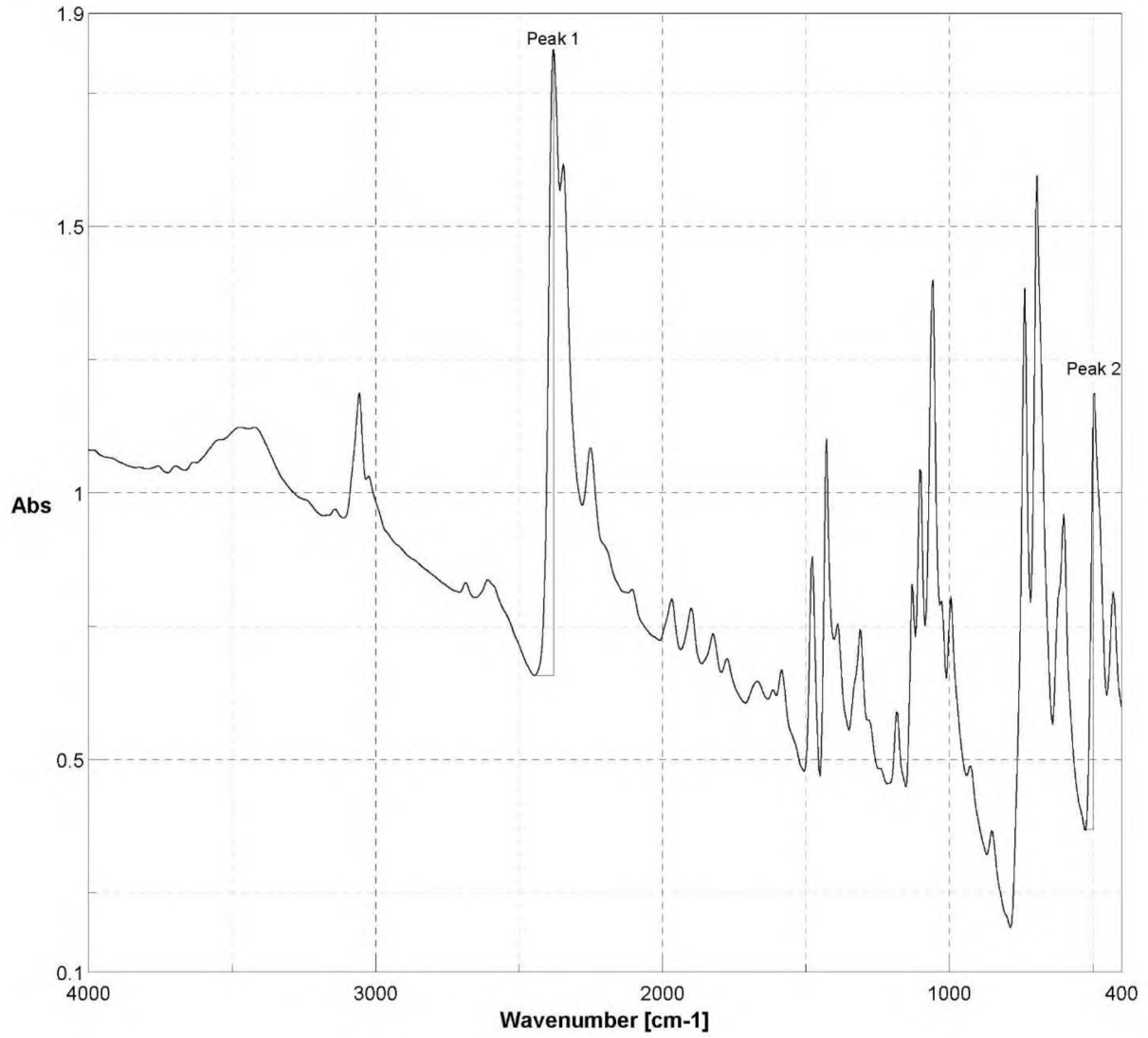
% 97'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-1.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2445.3	----	1.1104	1.4480
Peak 2	497.544	524.543	----	0.766864	0.6906

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

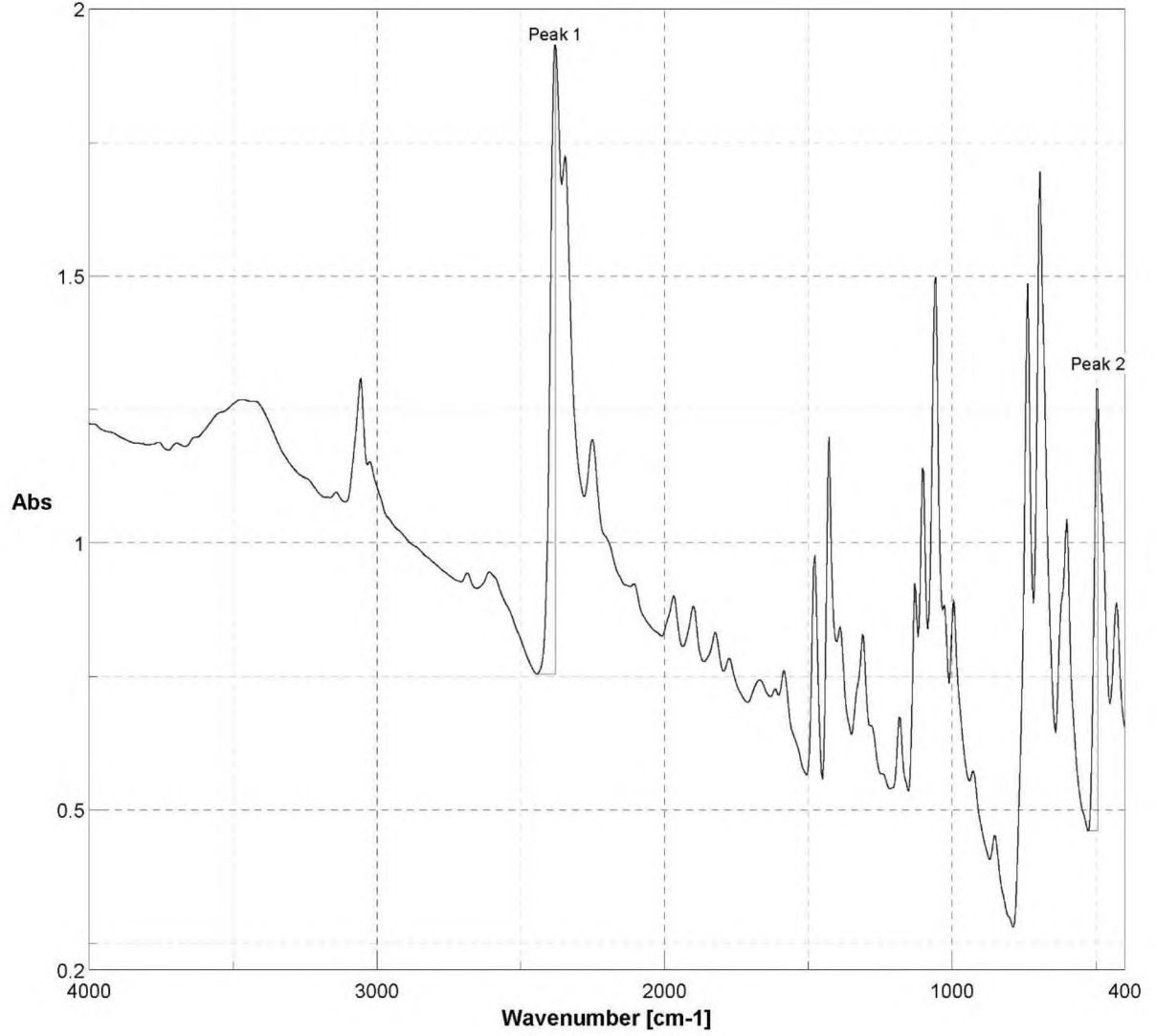
% 97'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-2.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2445.3	----	1.17907	1.4433
Peak 2	497.544	528.4	----	0.816951	0.6929

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

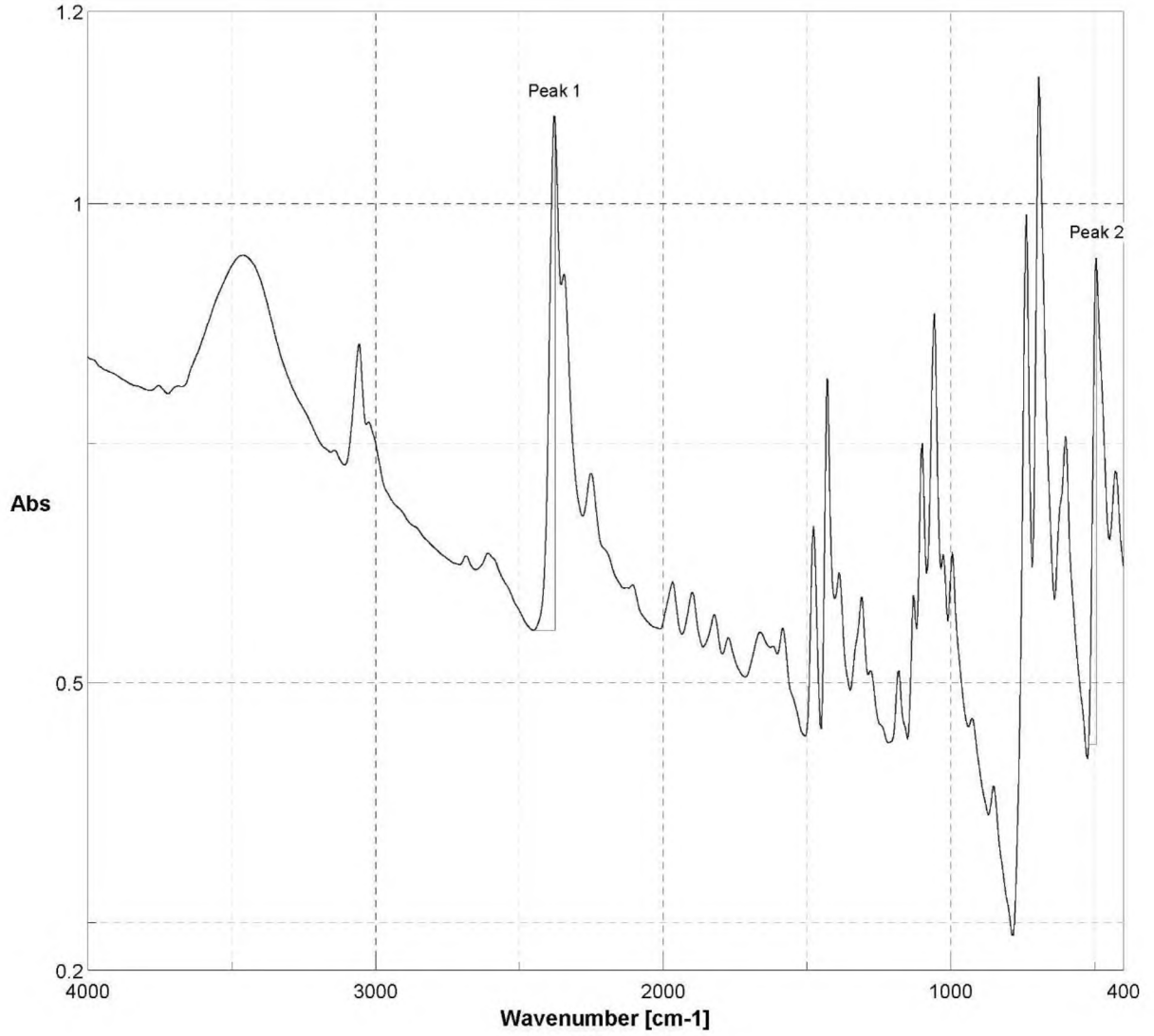
% 97'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-3.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2445.3	----	1.18412	1.4327
Peak 2	493.688	528.4	----	0.826478	0.6980

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

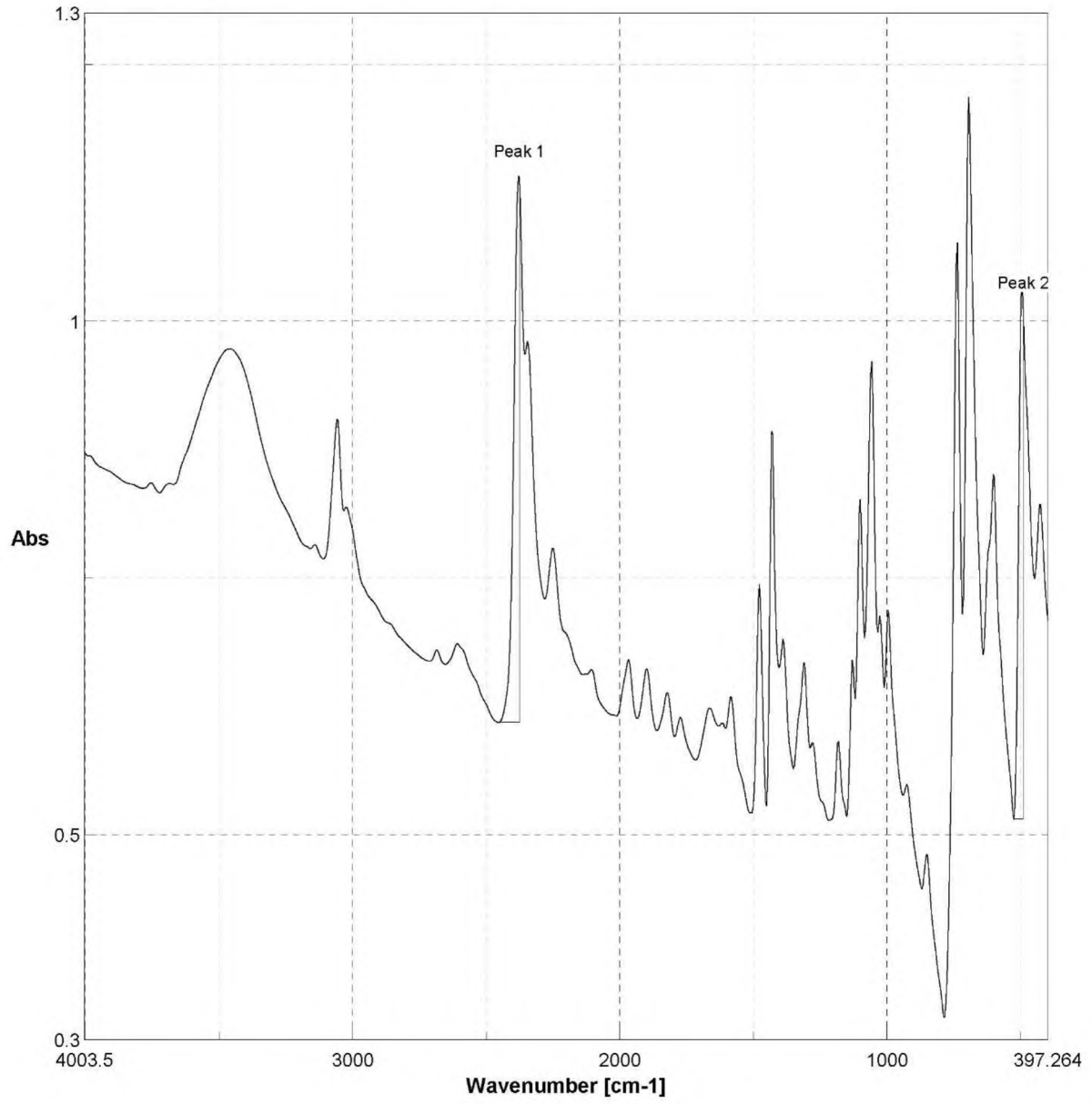
% 75'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-1.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2375.87	2453.01	----	0.535759	1.0546
Peak 2	493.688	520.686	----	0.50801	0.9482

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

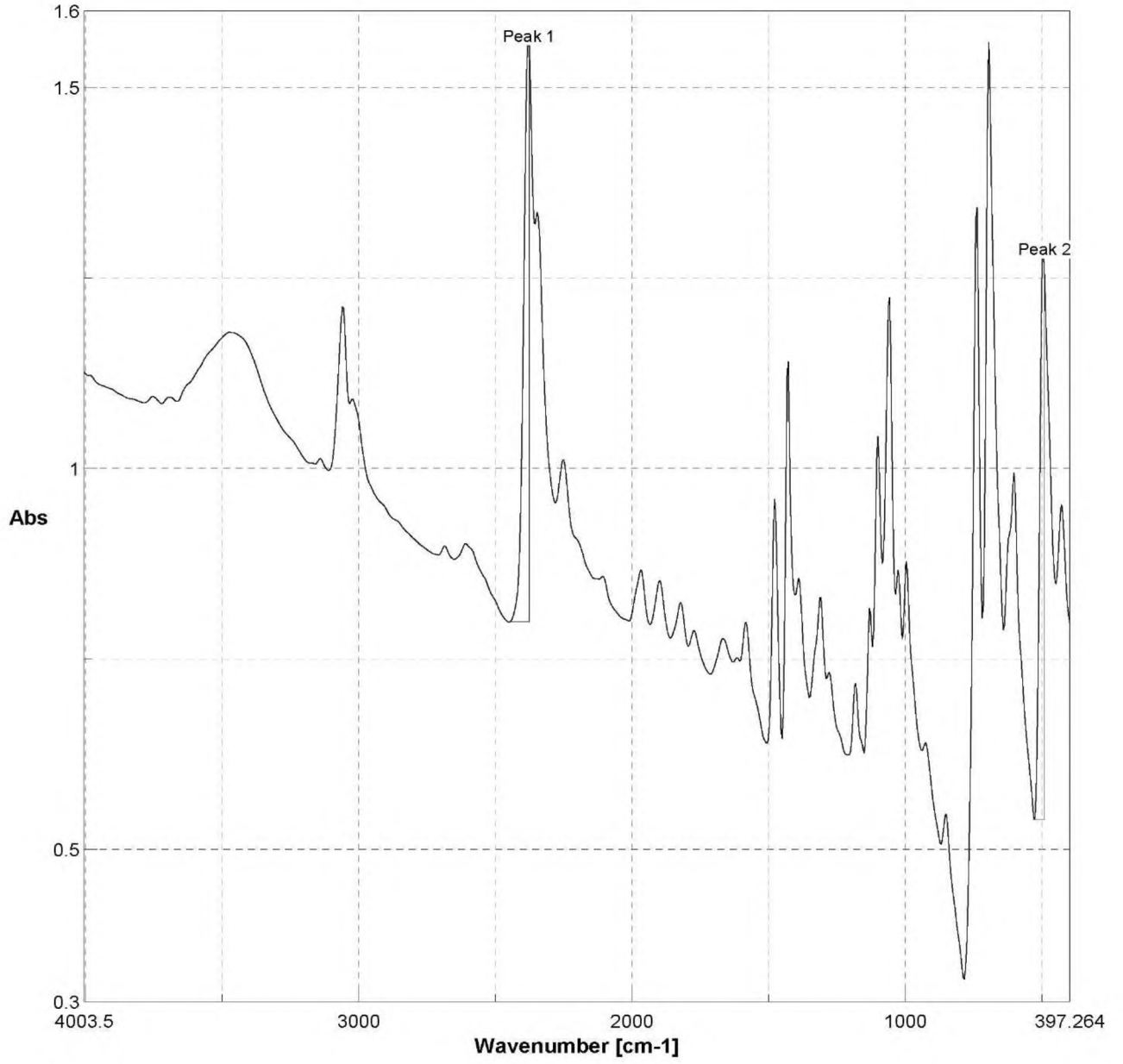
% 75'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-2.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2375.87	2456.86	----	0.530942	1.0682
Peak 2	489.831	524.543	----	0.497028	0.9361

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

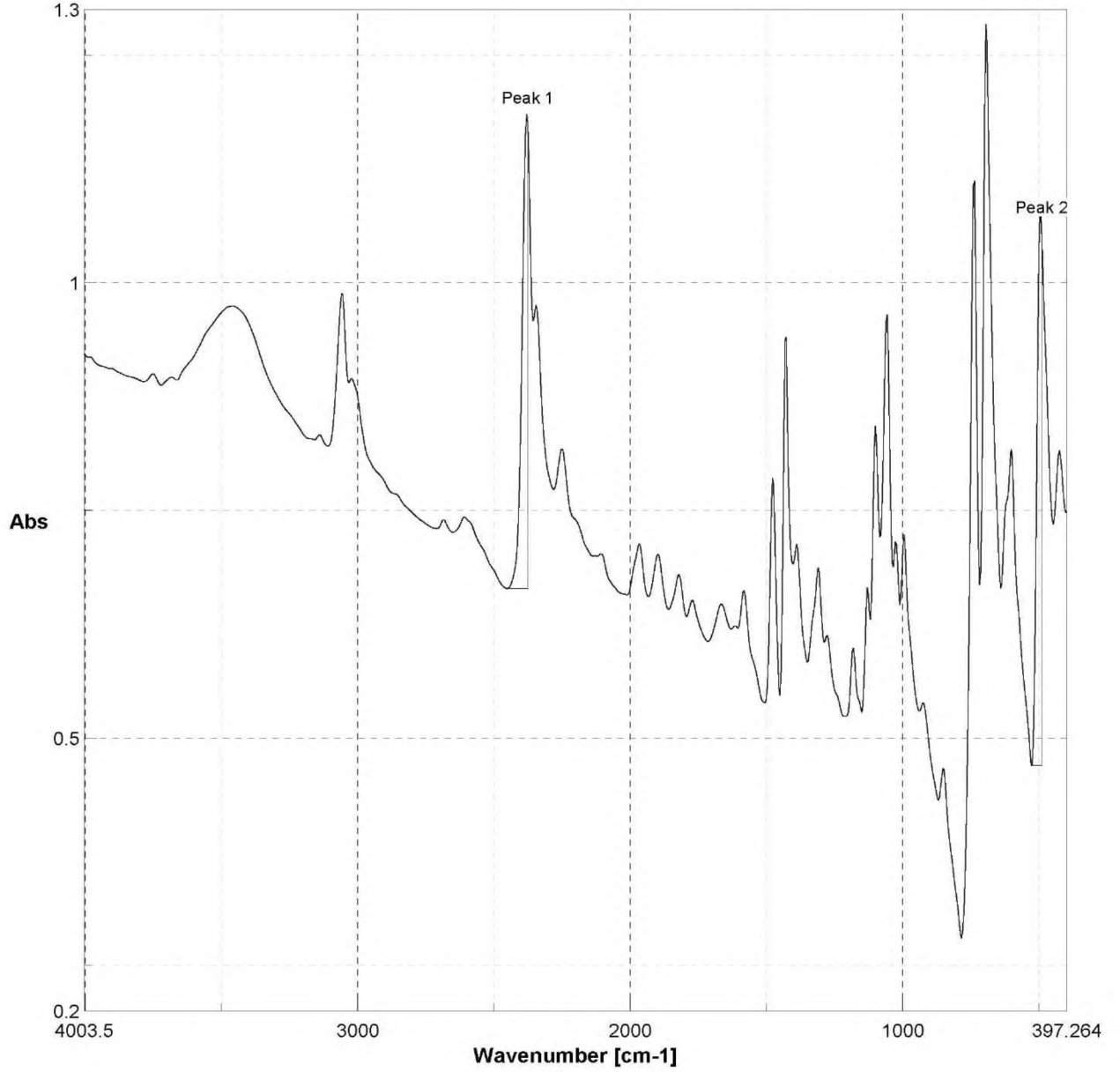
% 75'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-3.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2375.87	2445.29	----	0.765633	1.0704
Peak 2	489.831	528.4	----	0.715293	0.9343

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

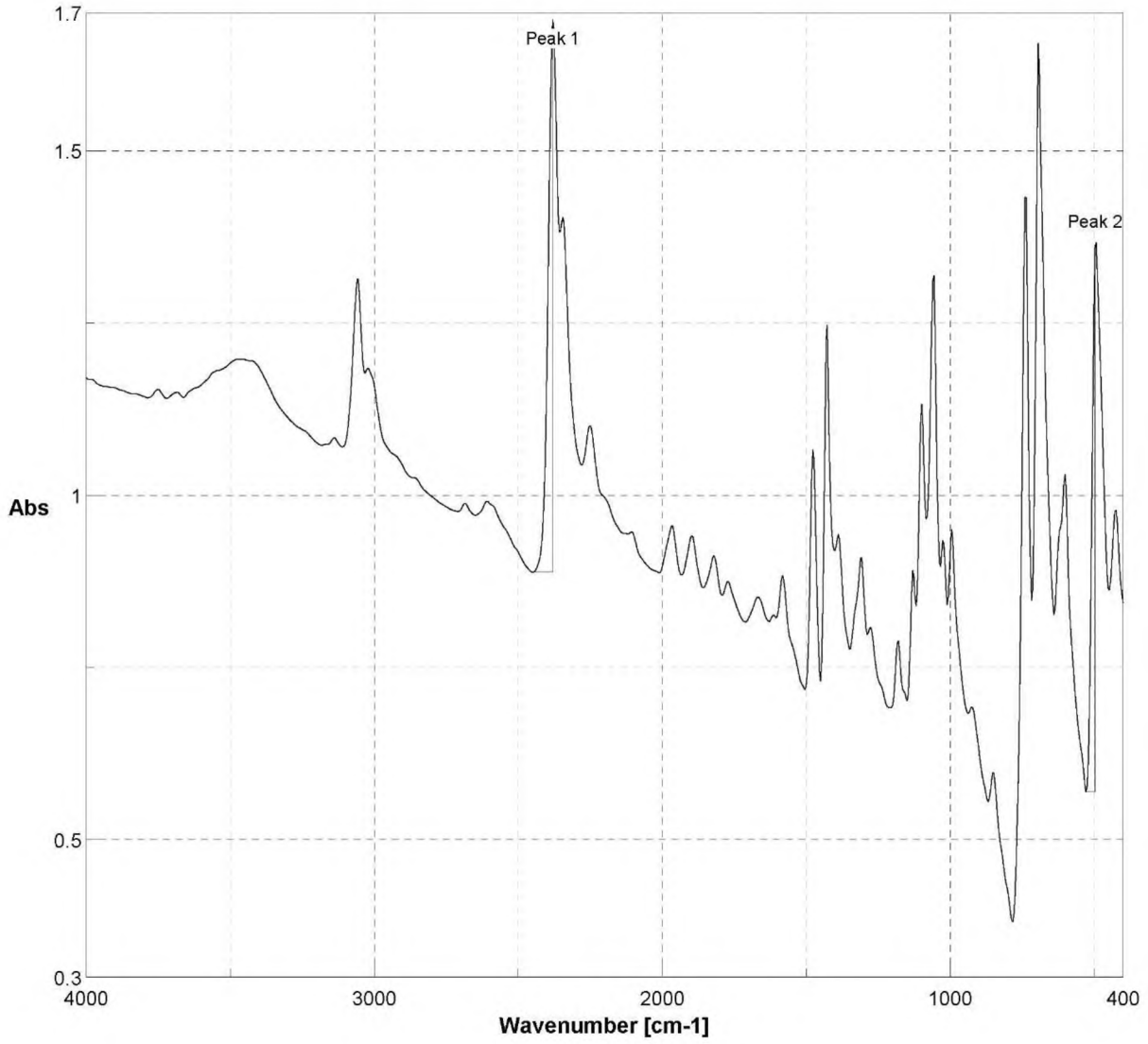
% 67'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-1.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2375.87	2449.15	----	0.511036	0.8738
Peak 2	489.831	528.4	----	0.584875	1.1445

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

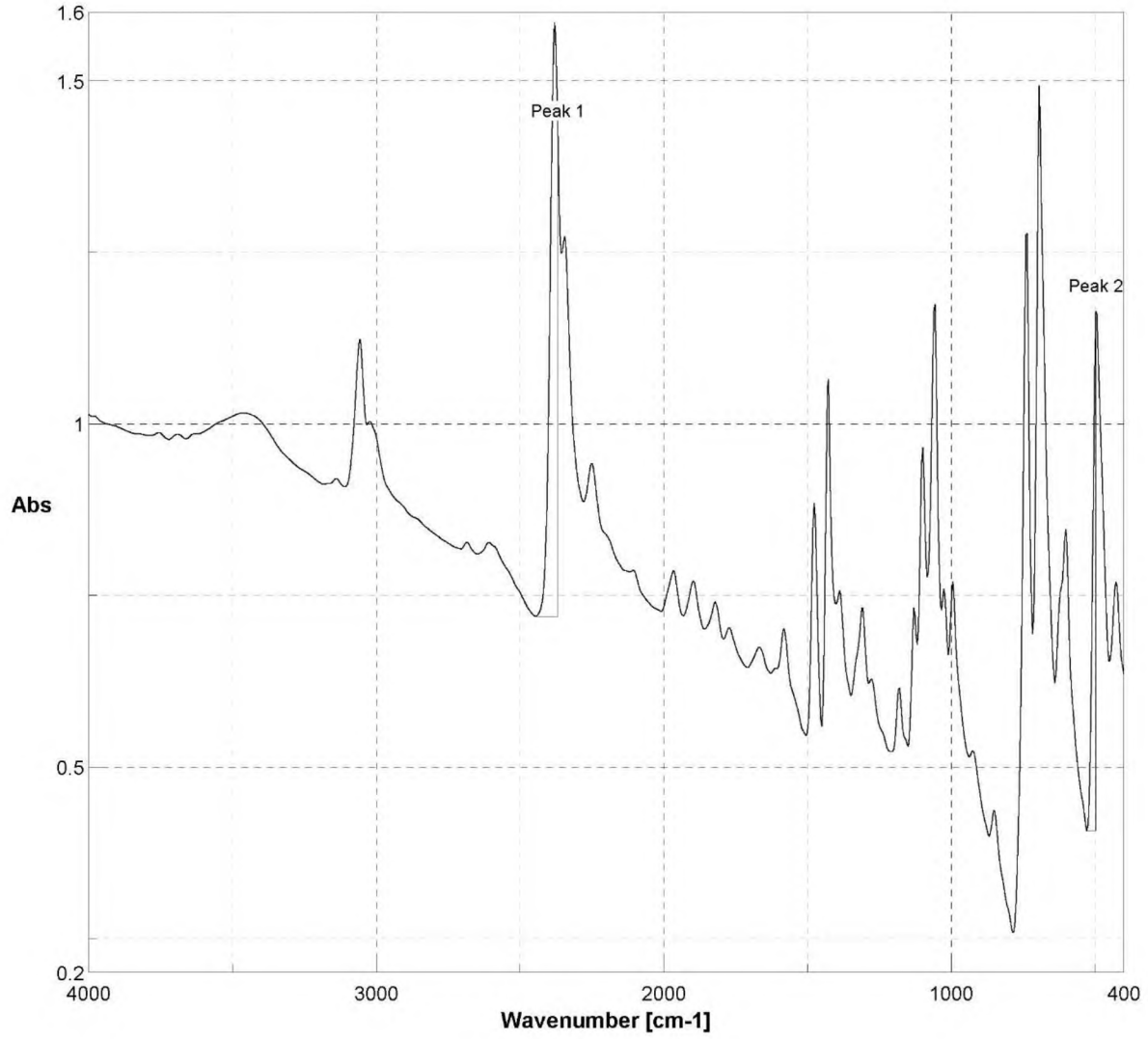
% 67'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-2.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2453.01	----	0.801266	1.0141
Peak 2	497.544	528.4	----	0.790106	0.9861

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

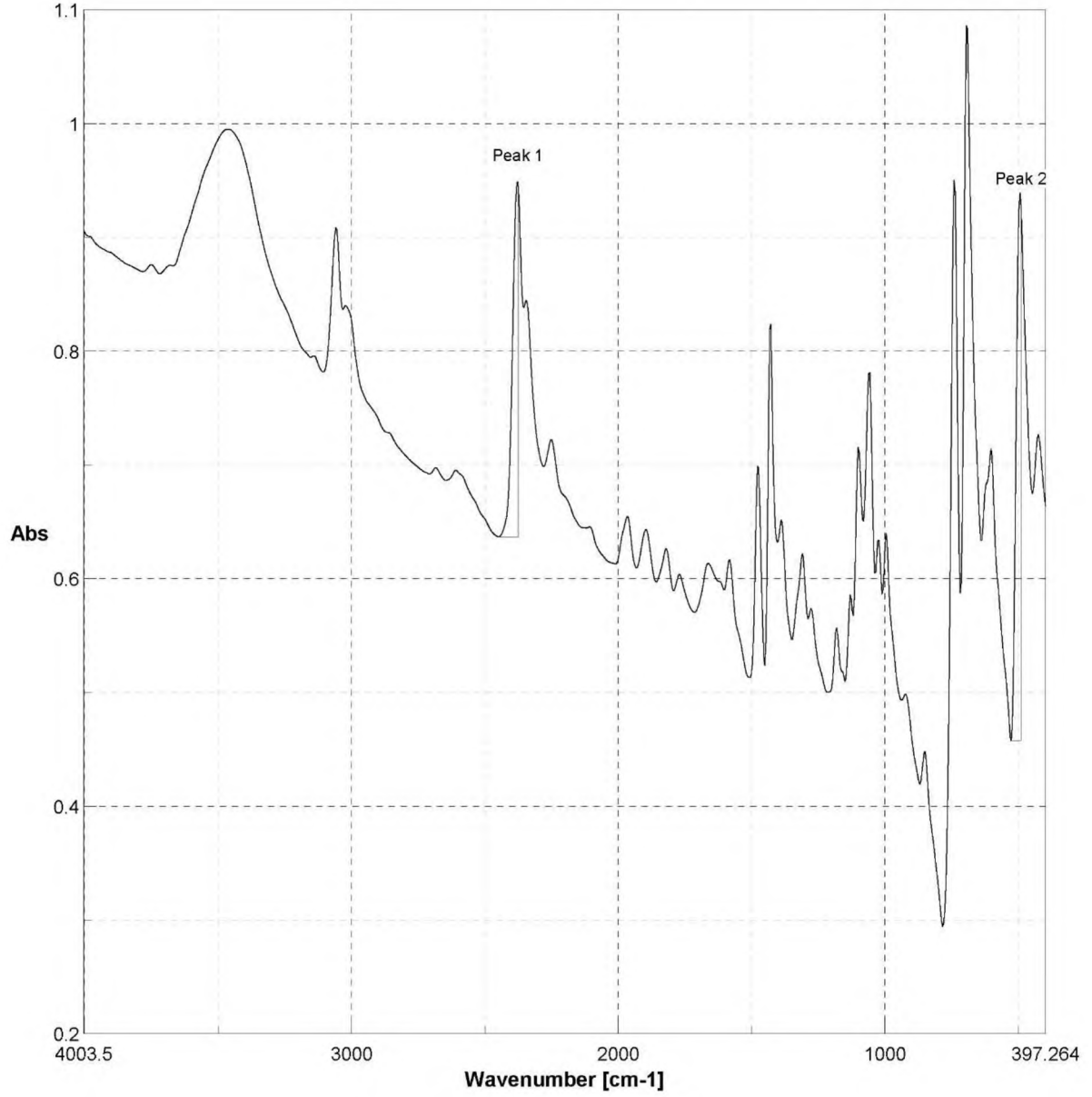
% 67'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-3.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2368.16	2445.3	----	0.699285	0.9242
Peak 2	497.544	528.4	----	0.756653	1.0820

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

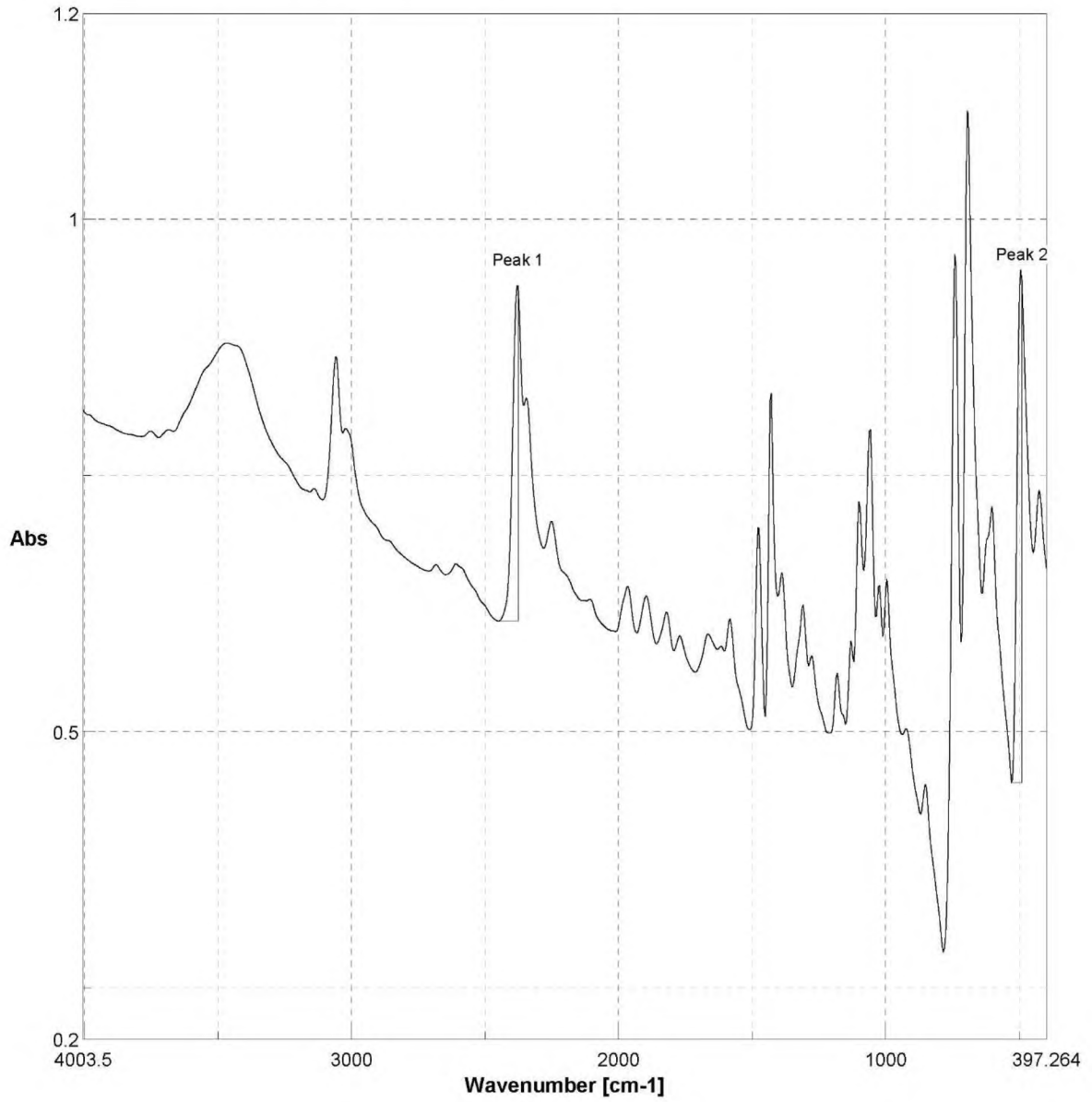
% 50'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-1.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2375.87	2449.15	----	0.312147	0.6630
Peak 2	489.831	528.4	----	0.470825	1.5083

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

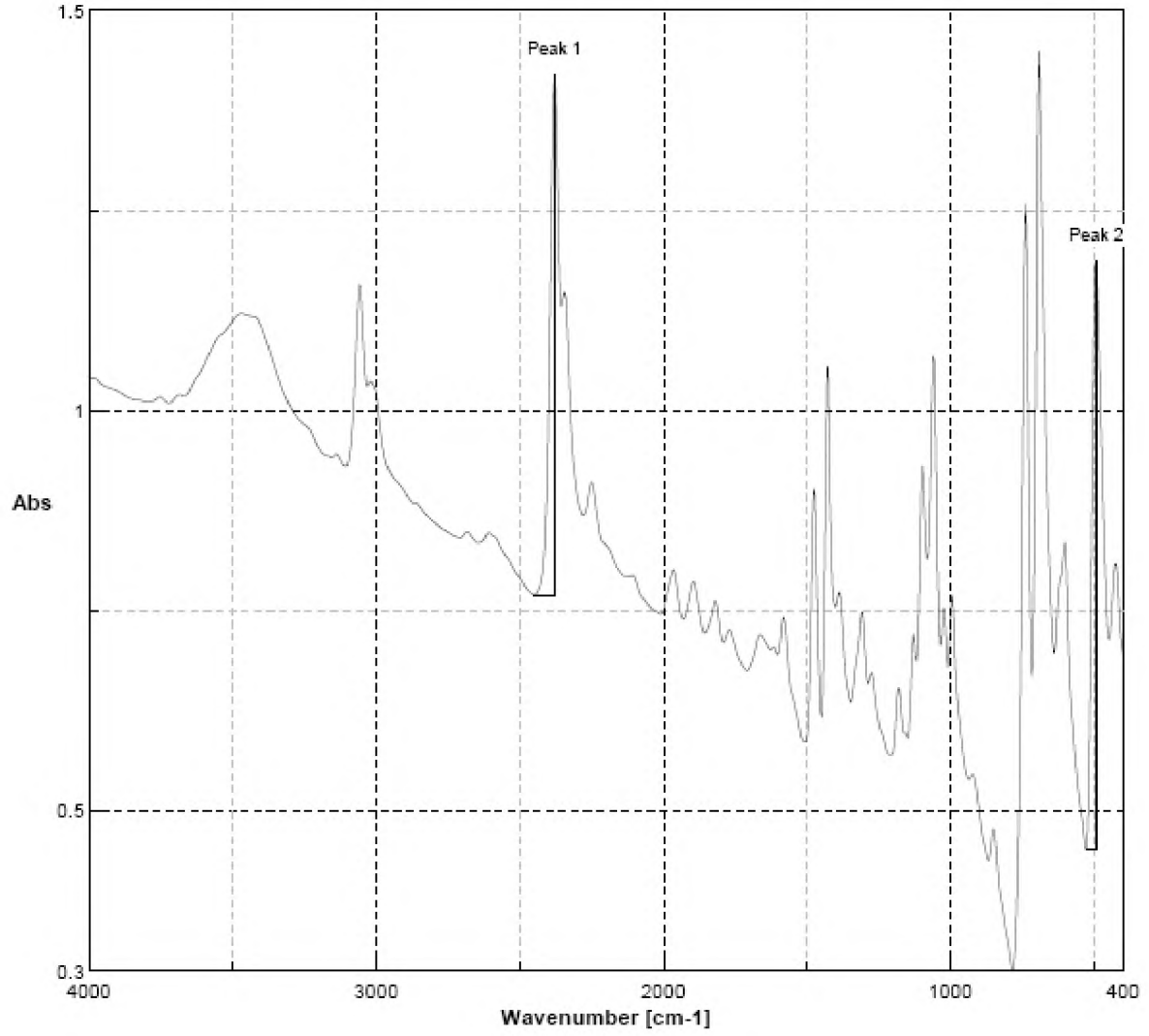
% 50'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-2.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2375.87	2449.15	----	0.326684	0.6678
Peak 2	489.831	528.4	----	0.489218	1.4975

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

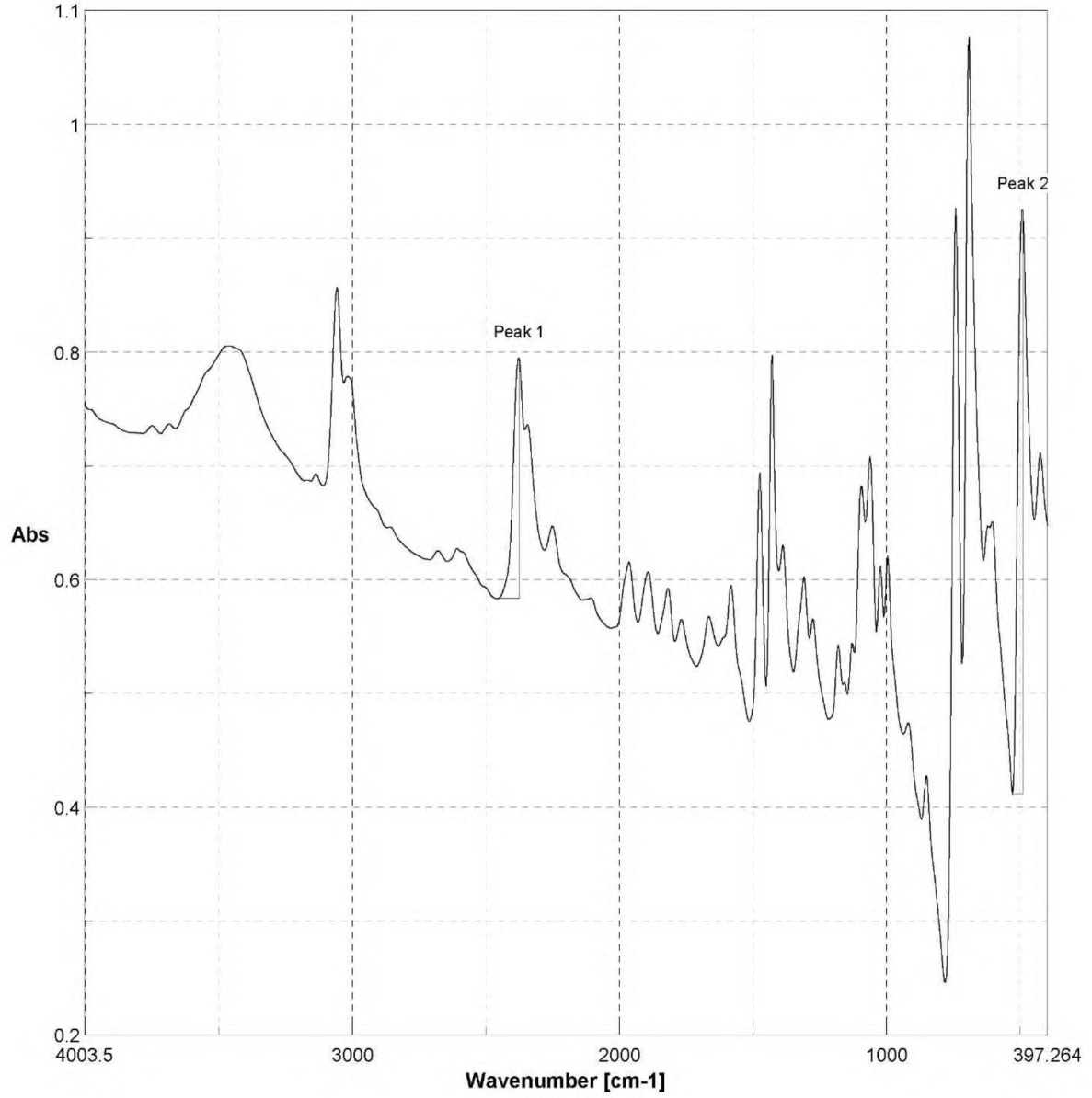
% 50'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-3.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2453.01	----	0.650216	0.7036
Peak 2	736.674	782.958	----	0.924119	1.4212

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

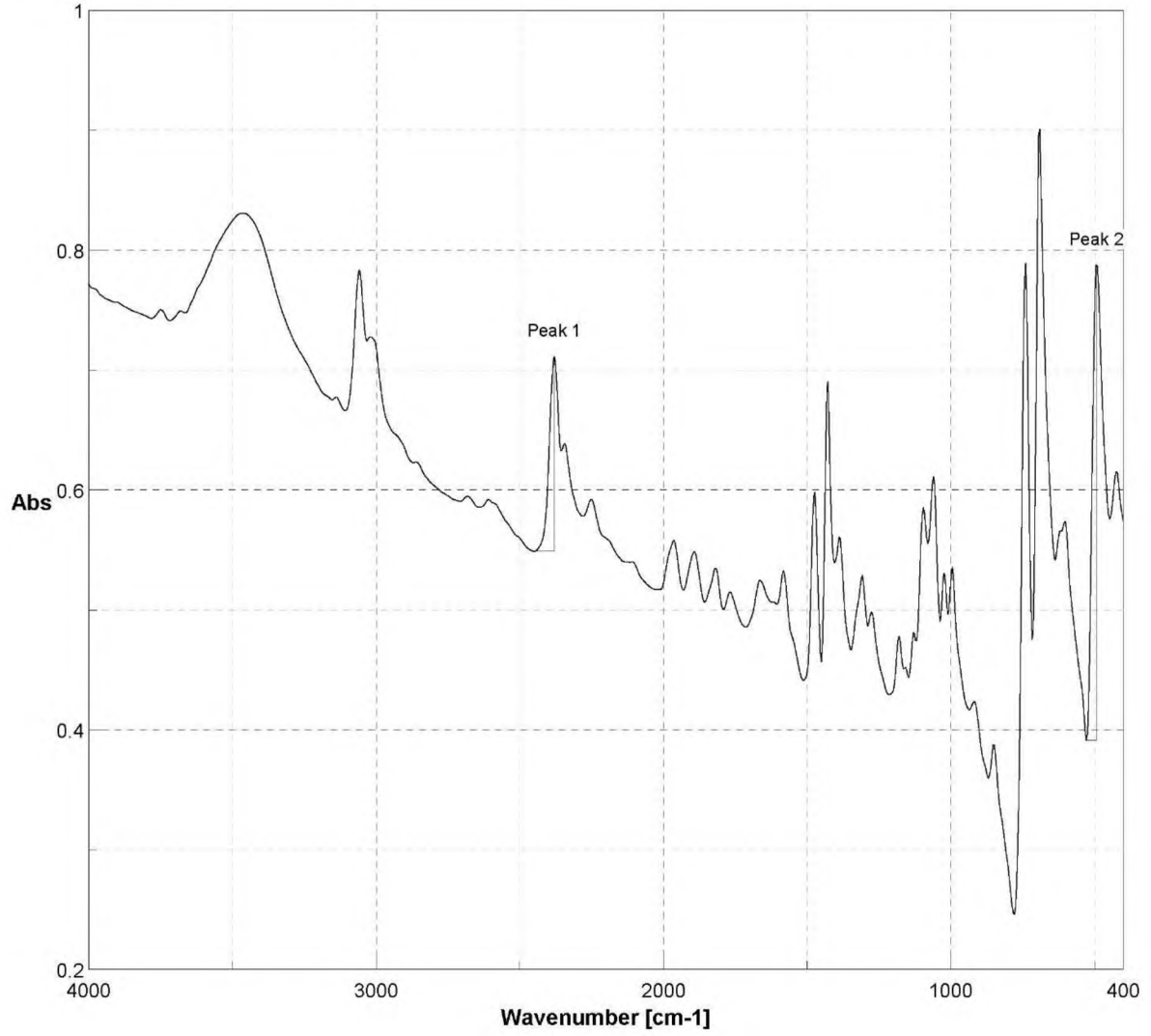
% 33'lük Trifenilfosfin-boran karışımı-1.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2375.87	2464.58	----	0.211044	0.4109
Peak 2	489.831	528.4	----	0.513664	2.4339

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

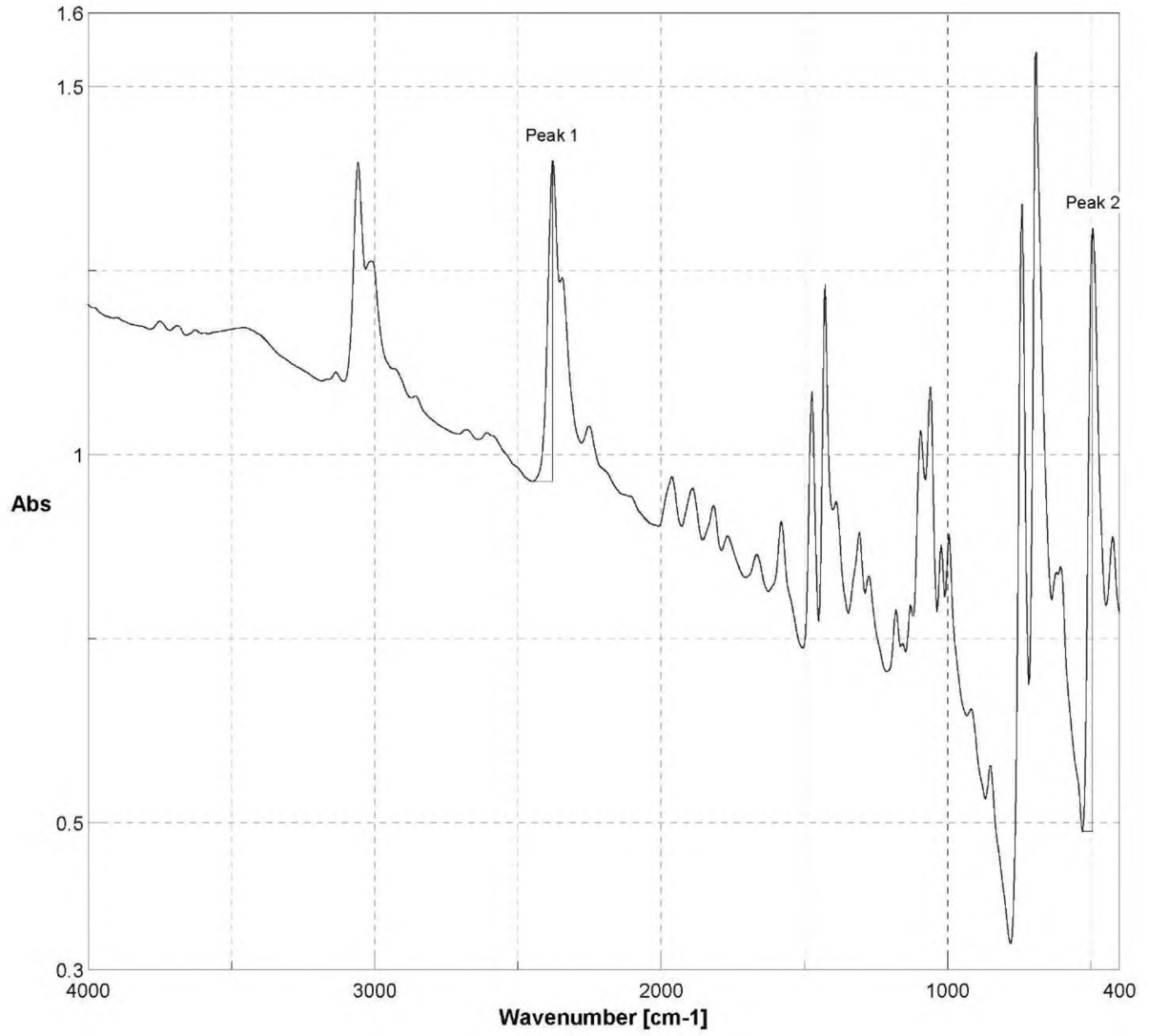
% 33'lük Trifenilfosfin-boran karışımı-2.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2449.15	----	0.162641	0.4105
Peak 2	493.688	528.4	----	0.396235	2.4363

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

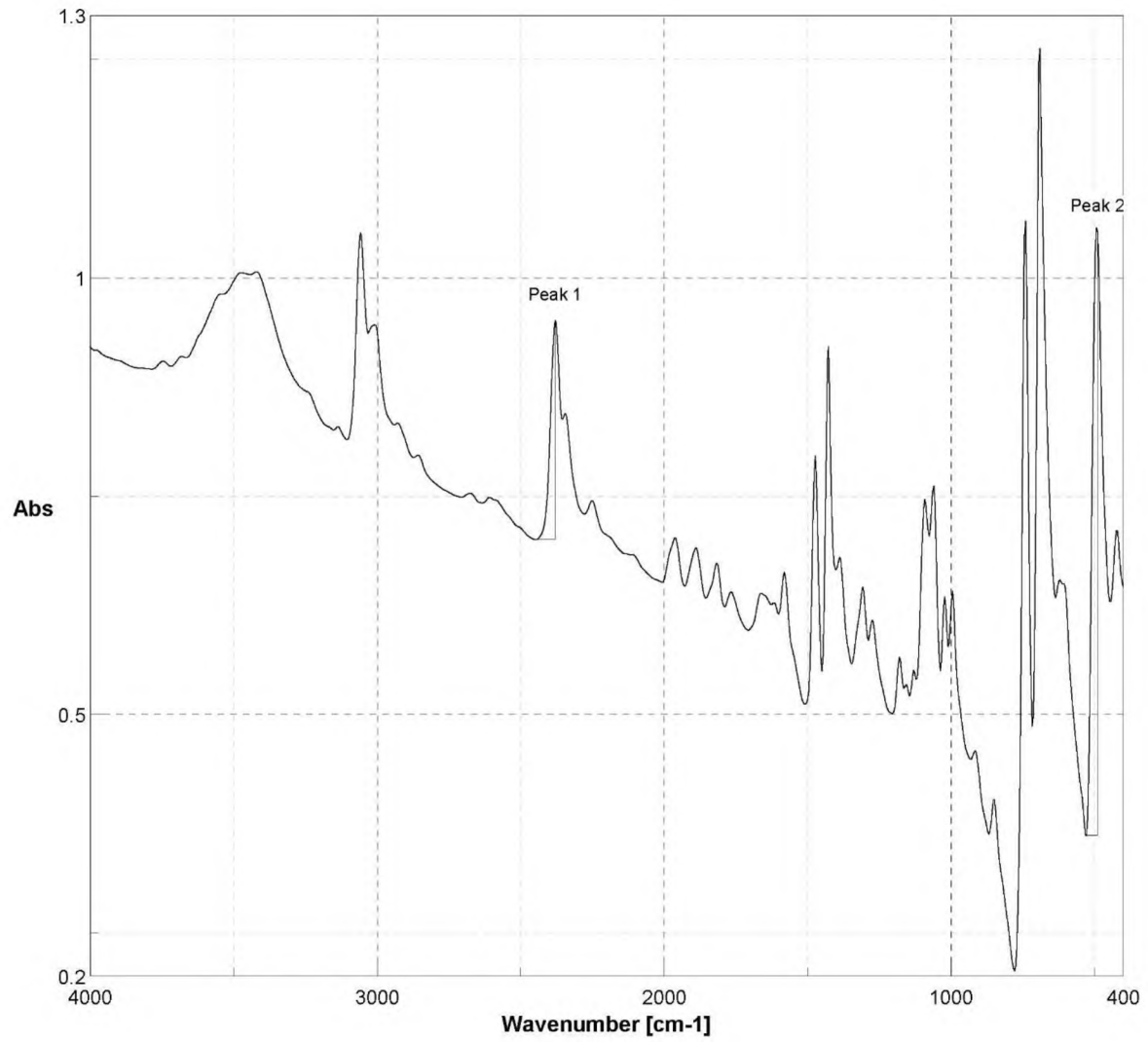
% 33'lük Trifenilfosfin-boran karışımı-3.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2449.15	----	0.435853	0.5317
Peak 2	493.688	528.4	----	0.819744	1.8808

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

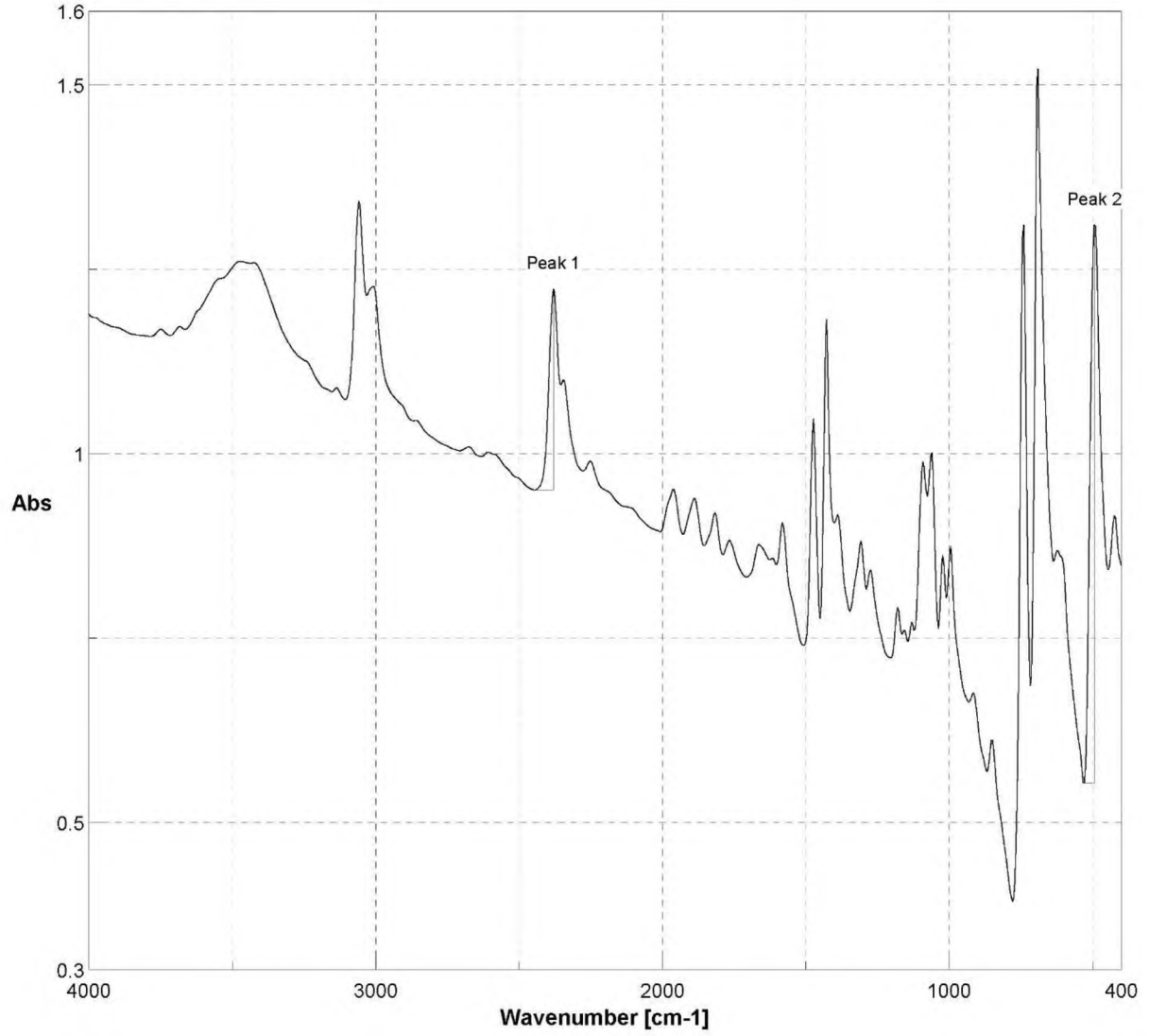
% 25'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-1.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2445.3	----	0.251187	0.3630
Peak 2	489.831	528.4	----	0.691969	2.7548

EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

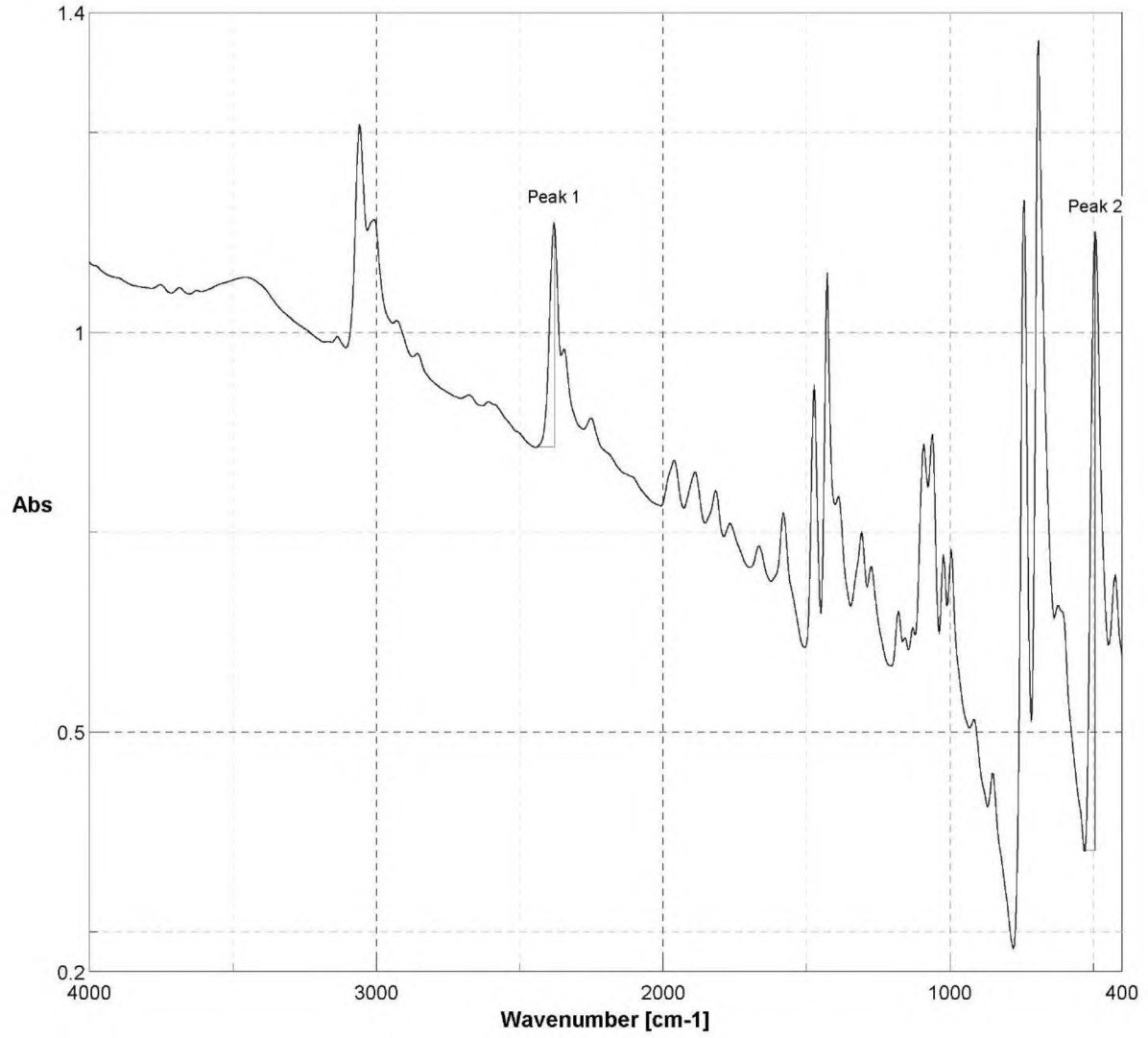
% 25'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-2.pelet



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2445.3	----	0.272829	0.3606
Peak 2	493.688	532.257	----	0.756616	2.7732

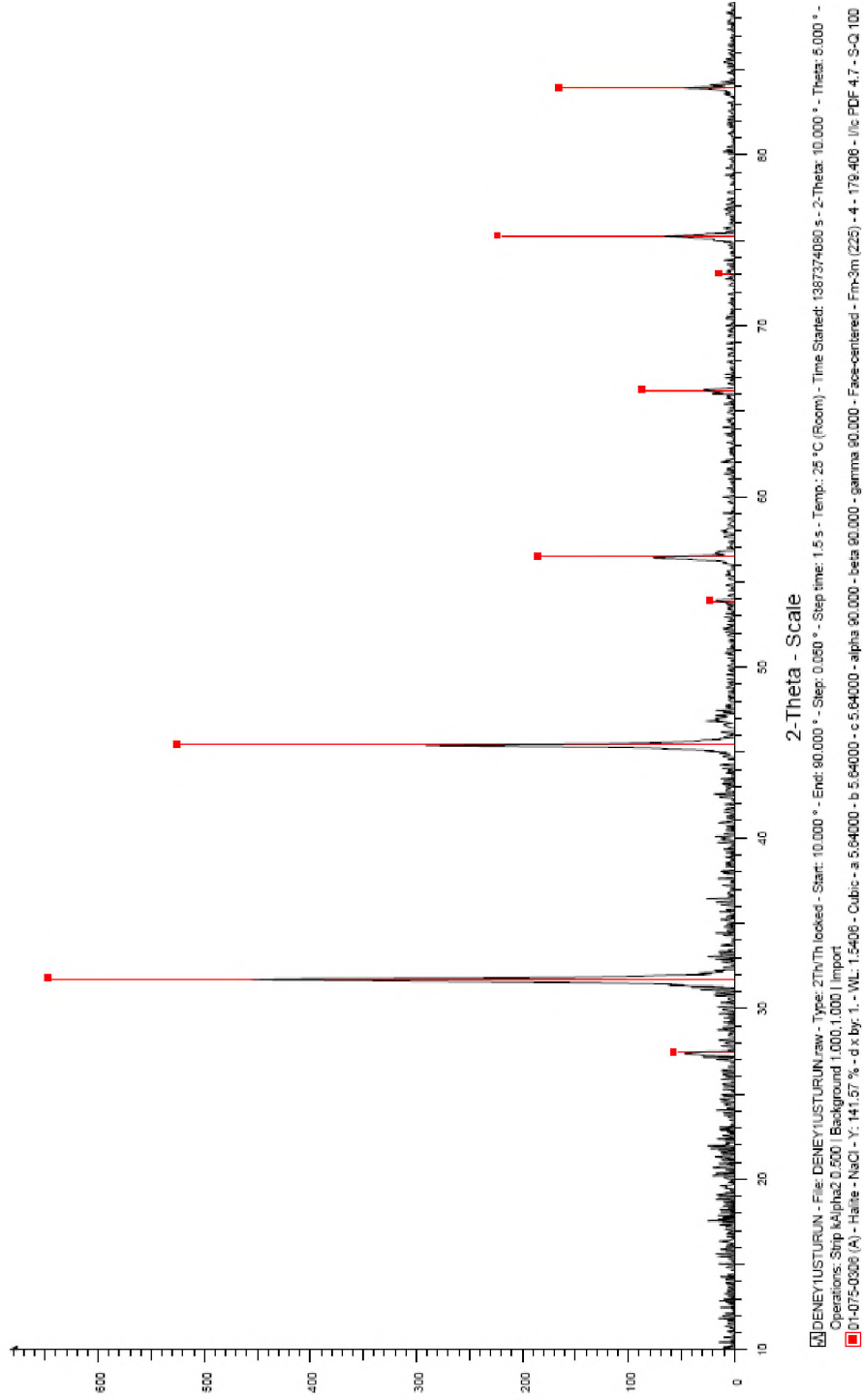
EK-9.(devam) Kalibrasyon Grafiği -FTIR Spektrumları

% 25'lik Trifenilfosfin-boran karışımı-3.pelet

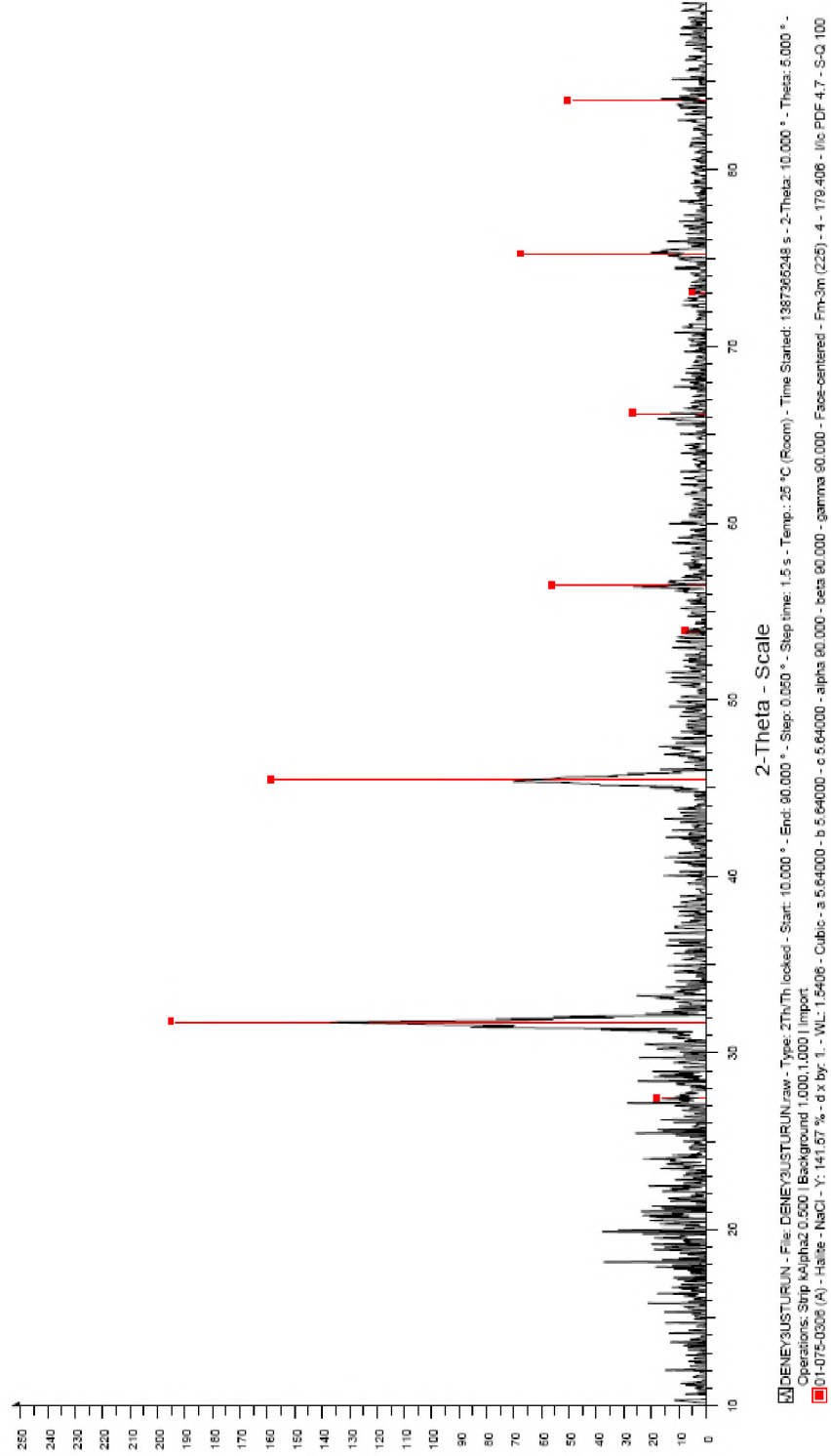


	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2449.15	----	0.280733	0.3628
Peak 2	493.688	532.257	----	0.773775	2.7563

EK-10. XDR Pik Analizi

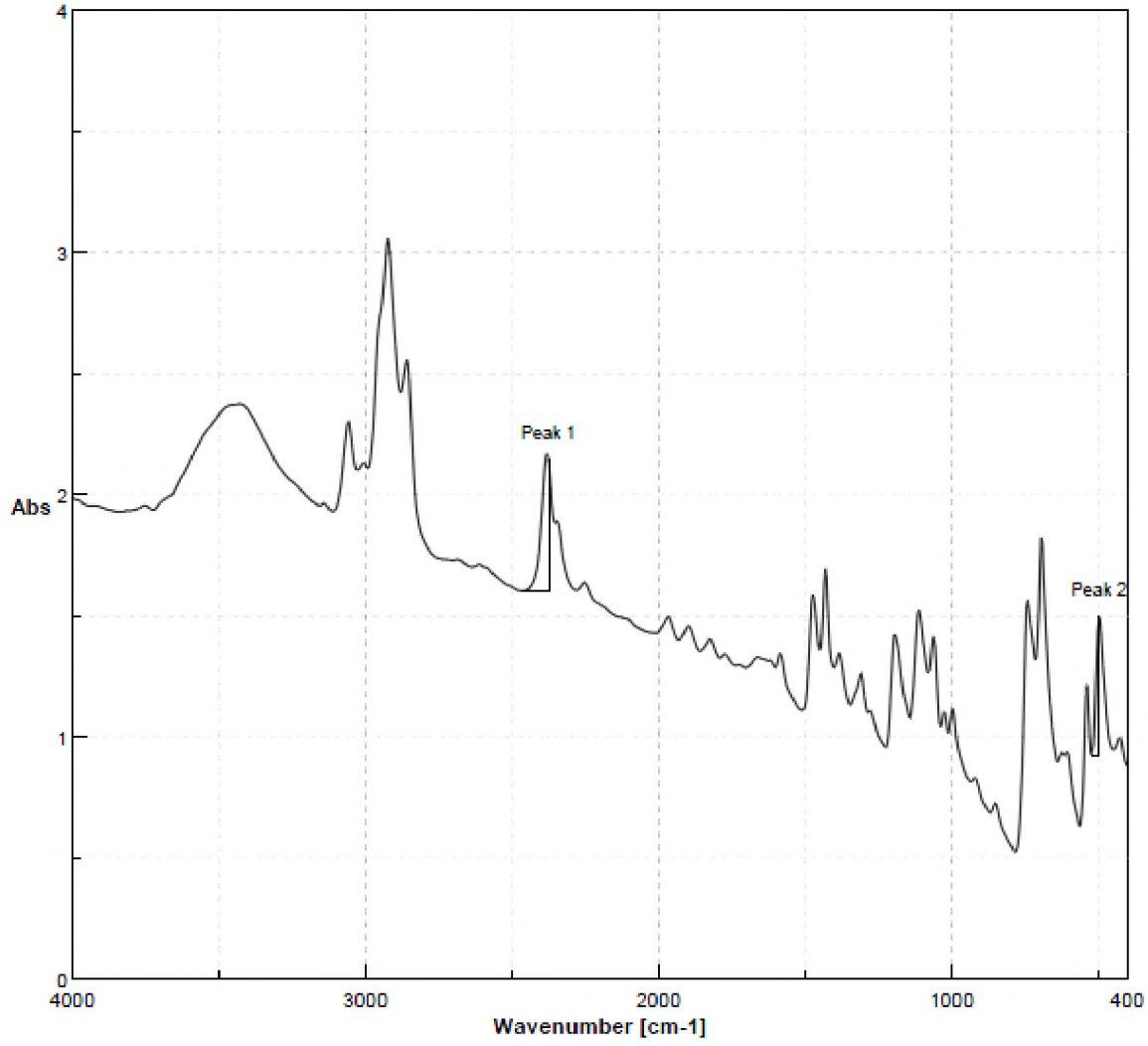
Şekil E10.1. B(OCH₃)₃/NaH=0,2 ve AlCl₃/NaH=0,3 olduğu durumda XRD pik analizi

EK-10. (devam) XDR Pik Analizi

Şekil E10.2. B(OCH₃)₃/NaH=0,8 ve AlCl₃/NaH=0,15 olduğu durumda XRD pik analizi

EK-11. Deneysel Olarak Üretilen Trifenilfosfin-Boran Saflığının Tespit Edilmesi Amacıyla Çekilen FTIR Analiz Pikleri

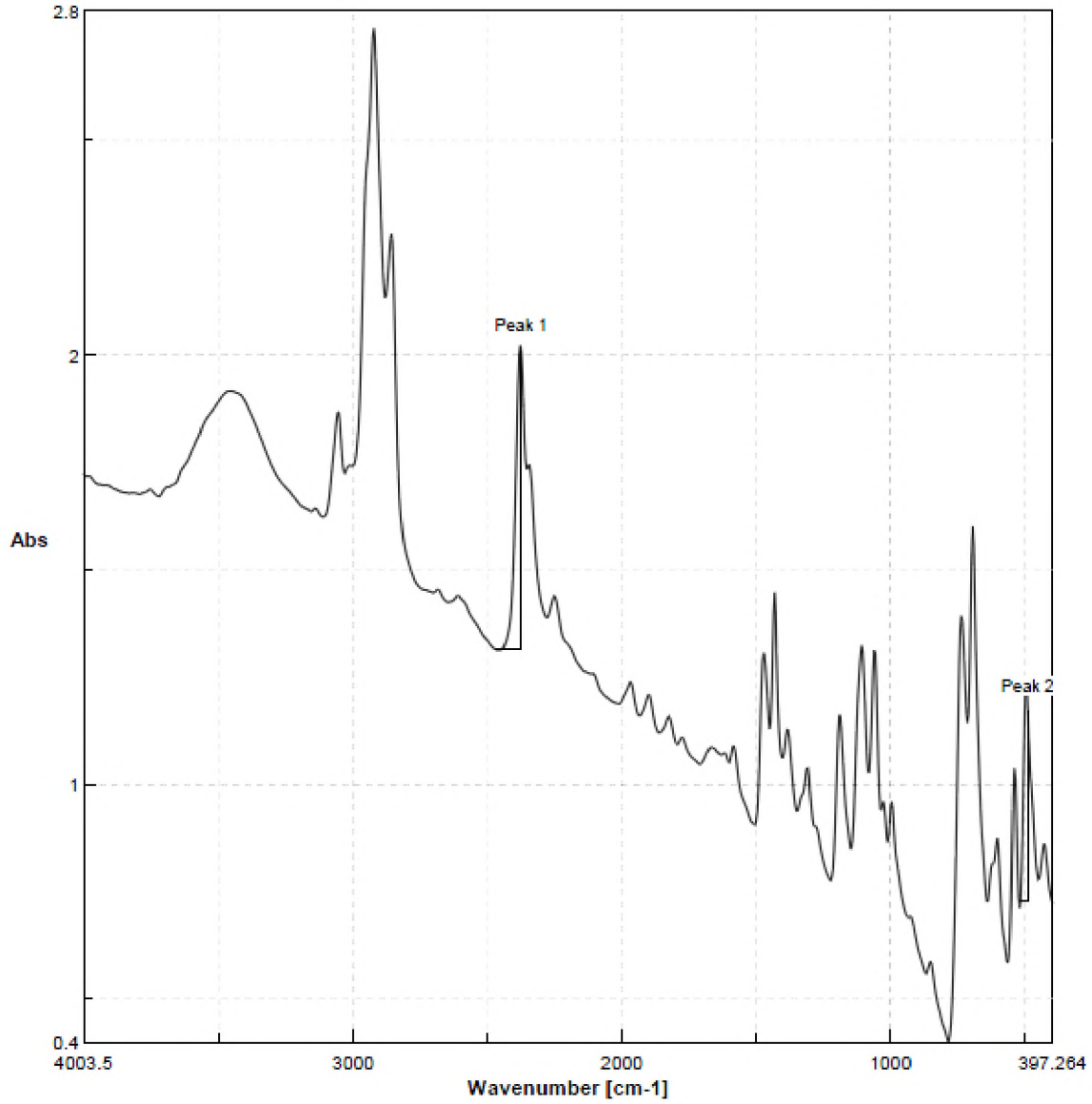
Deney: 40-0,2-0,15



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2375.87	2464.58	----	0.543252	0.9484
Peak 2	497.544	520.686	----	0.572785	1.0544

EK-11. (devam) Deneysel Olarak Üretilen Trifenilfosfin-Boran Saflığının Tespit Edilmesi
Amacıyla Çekilen FTIR Analiz Pikleri

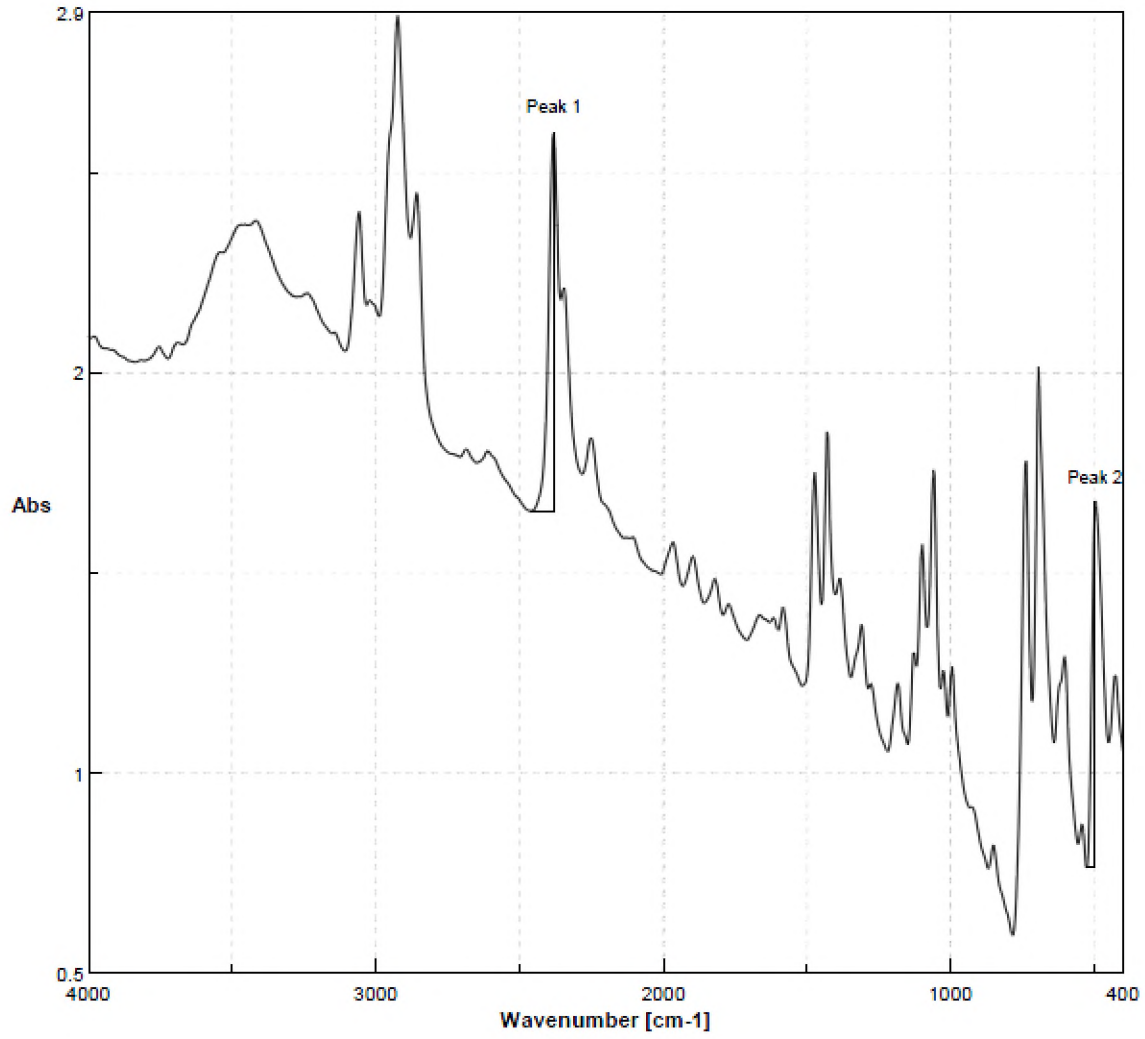
Deney: 20-0,2-0,3 (THF miktarı 20 mL'dir)



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2375.87	2464.58	----	0.69431	1.5844
Peak 2	489.831	516.829	----	0.438222	0.6312

EK-11. (devam) Deneysel Olarak Üretilen Trifenilfosfin-Boran Saflığının Tespit Edilmesi
Amacıyla Çekilen FTIR Analiz Pikleri

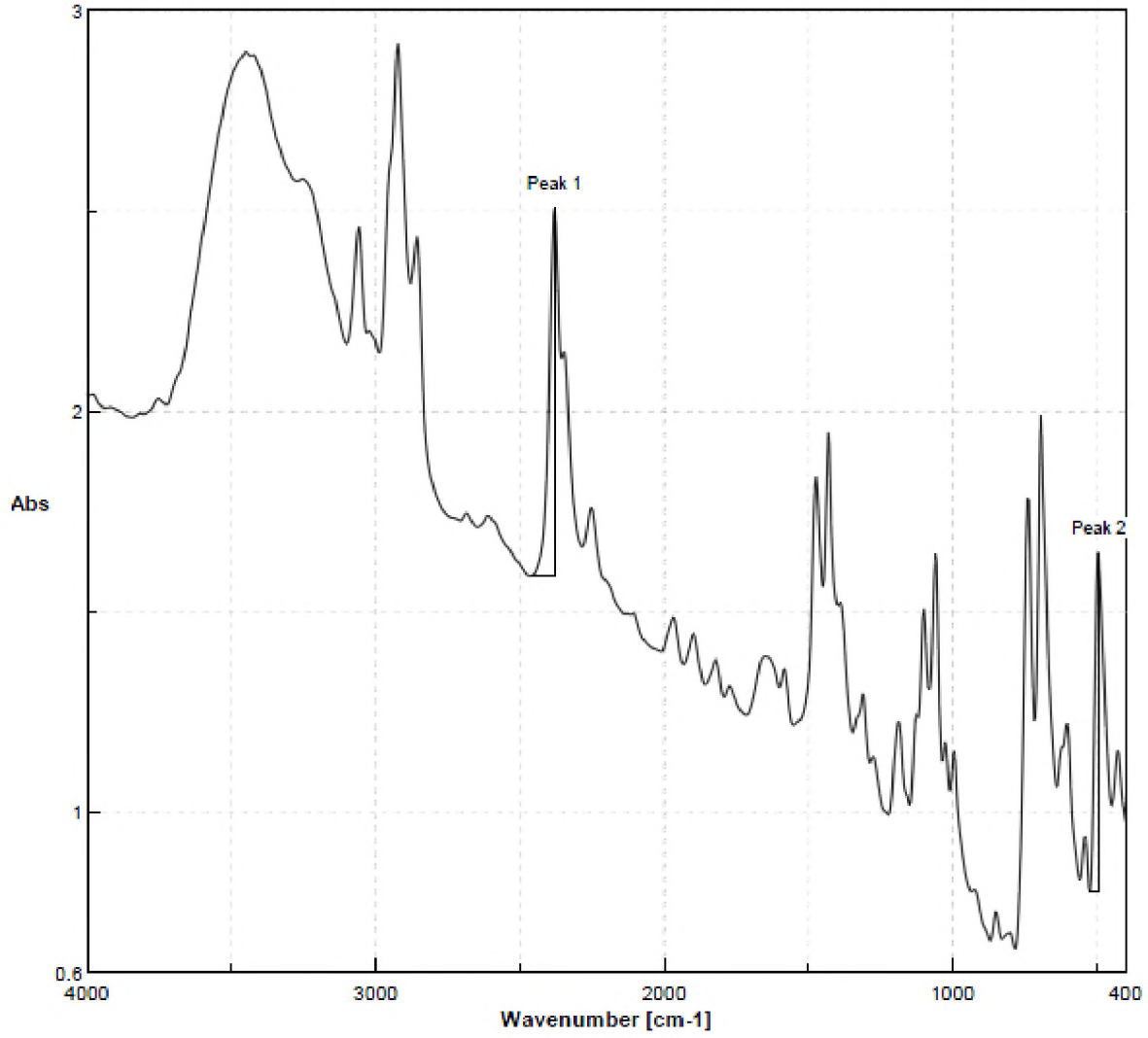
Deney: 20-2,8-0



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2460.72	---	0.945985	1.0371
Peak 2	497.544	524.543	---	0.912126	0.9642

EK-11. (devam) Deneysel Olarak Üretilen Trifenilfosfin-Boran Saflığının Tespit Edilmesi
Amacıyla Çekilen FTIR Analiz Pikleri

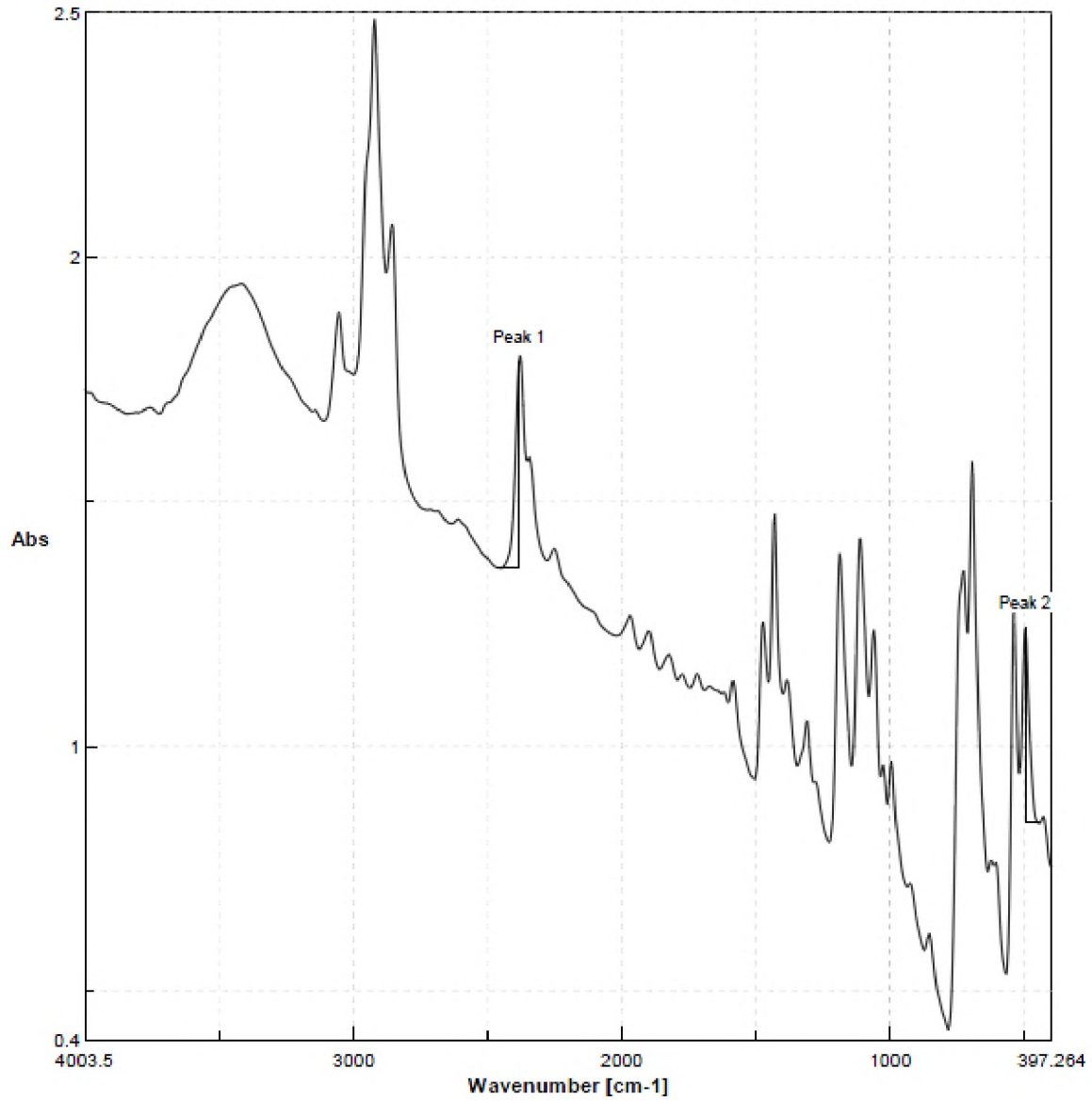
Deney: 40-1,4-0,15



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2456.87	----	0.914848	1.0828
Peak 2	493.688	524.543	----	0.844869	0.9235

EK-11. (devam) Deneysel Olarak Üretilen Trifenilfosfin-Boran Saflığının Tespit Edilmesi
Amacıyla Çekilen FTIR Analiz Pikleri

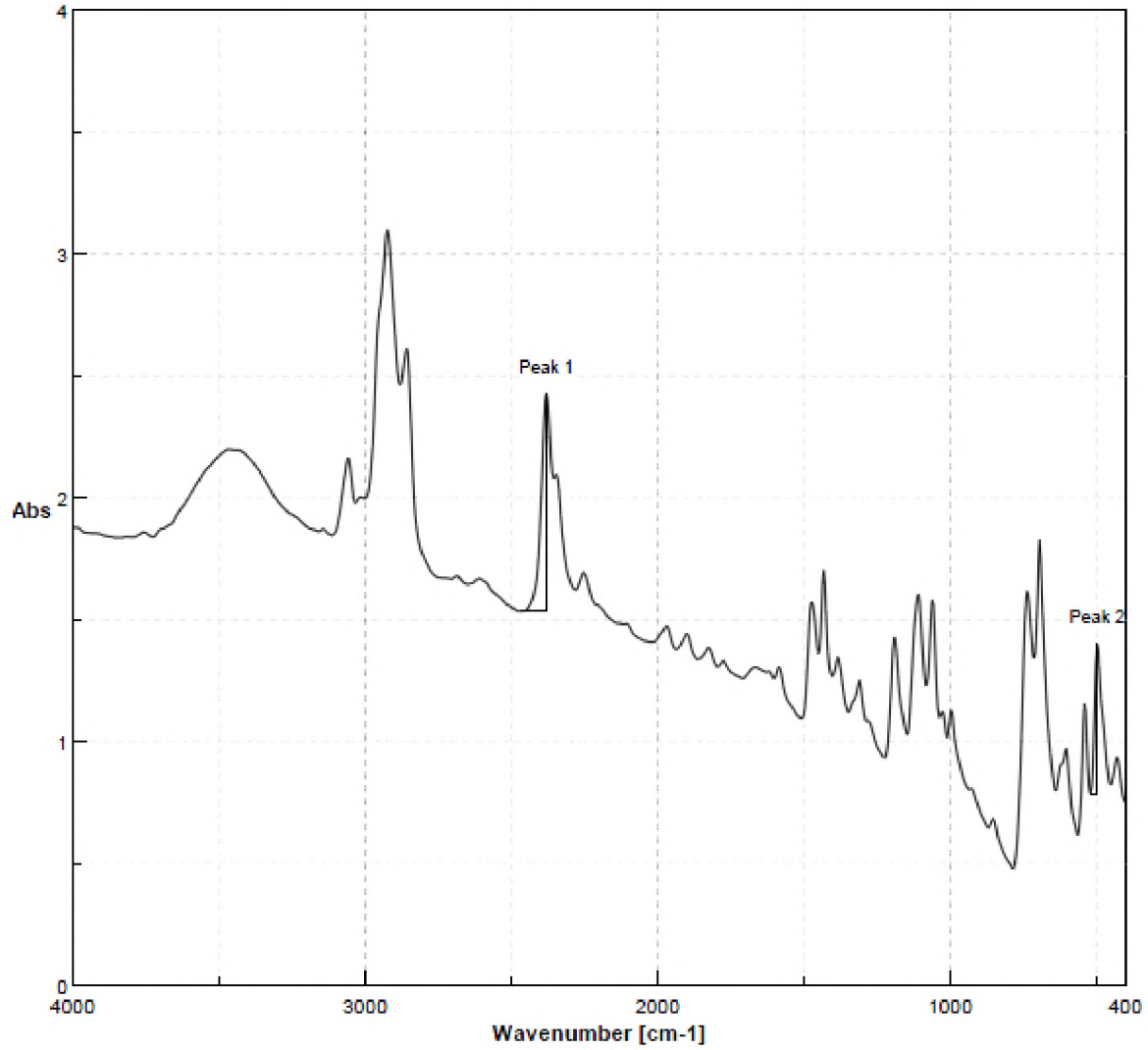
Deney: 20-0,8-0,15



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2383.58	2464.58	----	0.41932	1.0537
Peak 2	497.544	447.404	----	0.397966	0.9491

EK-11. (devam) Deneysel Olarak Üretilen Trifenilfosfin-Boran Saflığının Tespit Edilmesi
Amacıyla Çekilen FTIR Analiz Pikleri

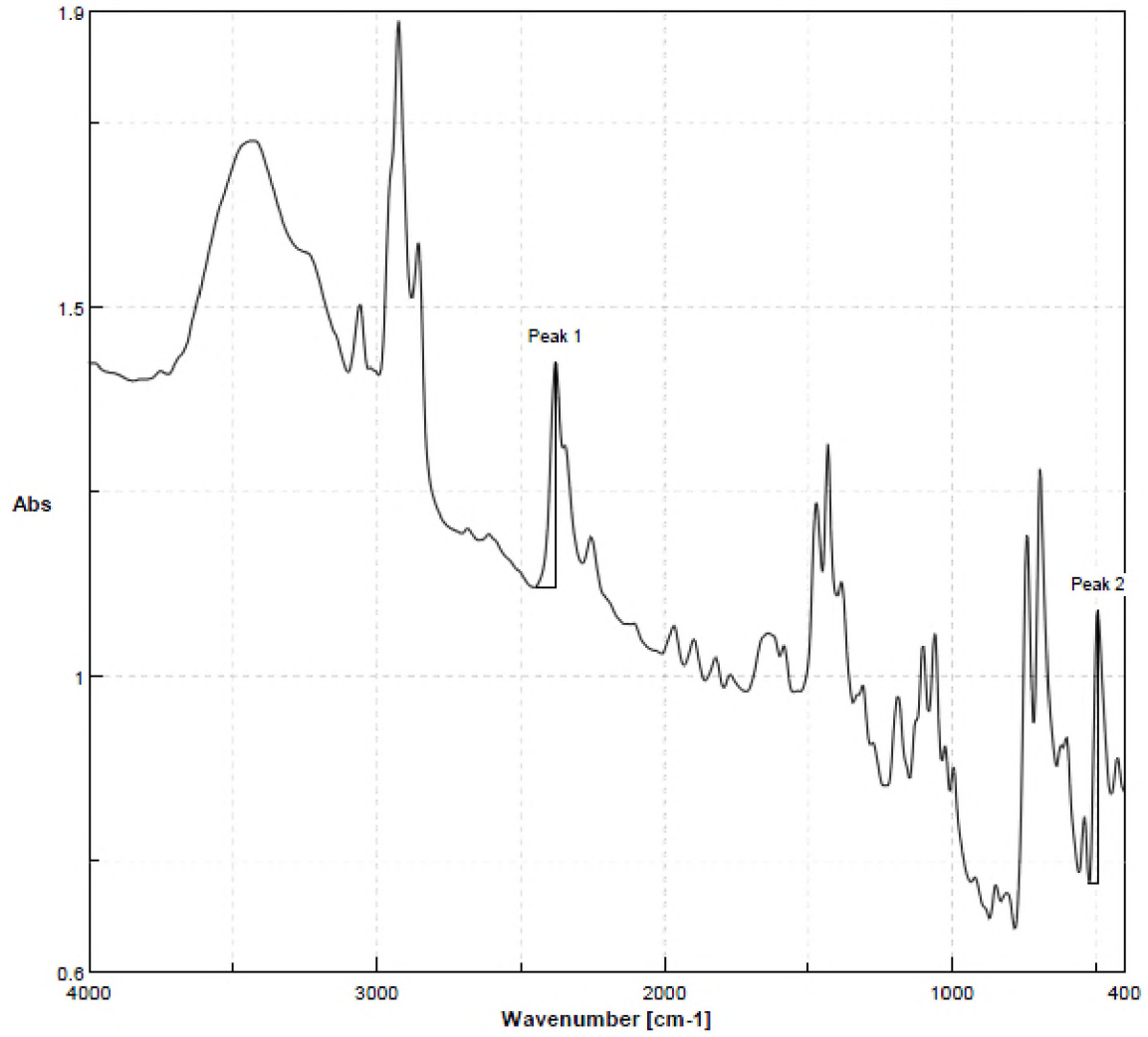
Deney: 20-0,2-0,3



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2468.44	---	0.893838	1.4550
Peak 2	497.544	520.686	---	0.614339	0.6873

EK-11. (devam) Deneysel Olarak Üretilen Trifenilfosfin-Boran Saflığının Tespit Edilmesi
Amacıyla Çekilen FTIR Analiz Pikleri

Deney: 0-1,4-0,15



	Peak	Base 1	Base 2	Height	Ratio
Peak 1	2379.73	2449.15	---	0.304243	0.8223
Peak 2	493.688	524.543	---	0.369979	1.2161

EK-12. Ürün İçerisindeki Trifenilfosfin-Boran Miktarı Ve Elde Edilebilecek Maksimum AB Miktarının Belirlenmesi

Örnek hesaplama 40-0,2-0,15² için yapılmıştır.

Bu şartlarda gerçekleşen trifenilfosfin-boran sentezi sonucunda elde edilen toplam ürün miktarı 1,0461 g'dır.

Mineral oil yüzdesi: Tüm trifenilfosfin-boran sentezi deneylerde 0,6 g NaH kullanmıştır, NaH bünyesinde %30 mineral yağ bulundurmaktadır. Üretilen trifenilfosfin-boran numuneleri 0,18 gram mineral yağ içermektedir.

$$\% \text{ Mineral yağ} = \frac{0,18, g}{\text{toplam ürün miktarı, g}} * 100$$

$$\% \text{ Mineral yağ} = \frac{0,18}{1,0461} * 100 = \% 17,207$$

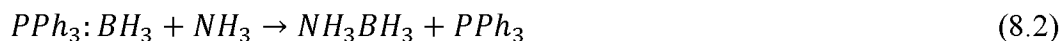
Elde edilen ürün %17,207 mineral yağ içermektedir.

Trifenilfosfin-boran yüzdesi: FTIR analizi sonucunda elde edilen kalibrasyon oran değeri 0,9484.'tür (FTIR analiz sonuçları EK-11'de verilmiştir). Kalibrasyon oran değeri 0,9484 olduğunda, kalibrasyon denklemine göre trifenilfosfin-boran saflık yüzdesi %66,9 olmaktadır (EK-8). FTIR analizi ile tespit edilen trifenilfosfin-boran yüzdesi % 66,9 dur.

- Toplam ürün içerisinden 0,8319 gram ürün alınarak AB sentezinde kullanılmıştır.
- 0,8319 gram ürün içerisindeki gerçek trifenilfosfin-boran (PPh₃:BH₃) miktarı:
=0,8319x(1-0,17207)x0,669=0,46 g

$$PPh_3:BH_3 \text{ mol miktarı} = \frac{0,46}{276,12} = 1,667 \text{ gmol}$$

- Eş. 9.2'e göre, 1 mol PPh₃:BH₃ olduğunda 1 mol AB üretilebilmektedir.



Bu durumda 1,667 gmol AB üretilebilecektir.

- Maksimum üretilebilecek AB miktarı: 1,667x30,865=**51,45** mg

Moleküler Ağırlıklar:

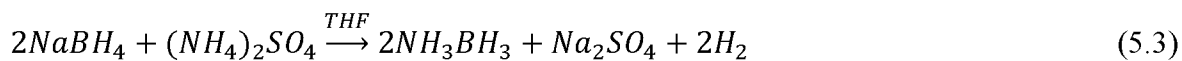
PPh₃:BH₃: 276,12 g/gmol

AB :30,865 g/gmol

² Deneyler 40°C'de, B(OCH₃)₃/NaH=0,2 ve AlCl₃/NaH=0,15 olduğu şartlarda gerçekleşmiştir.

EK-13. 1 g AB Üretmek İçin Gerekli Olan Reaktif Miktarlarının Hesabı

Eş. 5.3 için gerekli reaktif miktarların hesabı;



Reaktiflerin moleküler ağırlıkları;

	Moleküler Ağırlık, g/gmol
NaBH_4	37,83
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,14
NH_3BH_3	30,82

1 mol AB üretmek için gerekli stokiyometrik katsayılar

	Stokiyometrik katsayılar
NaBH_4	1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5
NH_3BH_3	1

$$1 \text{ g AB} = 1 \text{ g} \times \frac{\text{gmol}}{30,82 \text{ g}} = 0,032446 \text{ gmol}$$

1 g AB üretmek için gerekli reaktif miktarları;

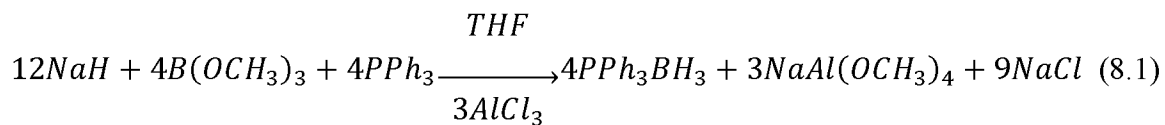
Gerekli Reaktif Mikatları=0.032446 x Stokiyometrik Katsayı x Moleküler Ağırlık

$$\text{NaBH}_4 = 0,032446 \times 1 \times 37,83 = \mathbf{1,23 \text{ g}}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,032446 \times 0,5 \times 132,14 = \mathbf{2,14 \text{ g}}$$

EK-13. (devam) 1 g AB Üretmek İçin Gerekli Olan Reaktif Miktarlarının Hesabı

Eş. 8.1 için gerekli reaktif miktarların hesabı;



Reaktiflerin moleküler ağırlıkları;

	Moleküler Ağırlık, g/gmol	Yoğunluk, g/mL
NaH	23,99771	
B(OCH ₃) ₃	103,91	0,932
AlCl ₃	133,34	
NH ₃	17,031	
PPh ₃	262,29	
NH ₃ BH ₃	30,82	

1 mol AB üretmek için gerekli stokiyometrik katsayılar

	Stokiyometrik katsayılar
NaH	3
B(OCH ₃) ₃	1
AlCl ₃	0,75
NH ₃	1
PPh ₃	1
NH ₃ BH ₃	1

$$1 \text{ g AB} = 1 \text{ g} \times \frac{gmol}{30,82 \text{ g}} = 0,032446 \text{ gmol}$$

EK-13. (devam) 1 g AB Üretmek İçin Gerekli Olan Reaktif Miktarlarının Hesabı

1 g AB üretmek için gerekli reaktif miktarları;

Gerekli Reaktif Mikarları=0,032446 x Stokiyometrik Katsayı x Moleküler Ağırlık

$$\text{NaH} = 0,032446 \times 3 \times 23,99771 = \mathbf{2,34 \text{ g}}$$

$$\text{B(OCH}_3)_3 = 0,032446 \times 1 \times 103,91 = \mathbf{3,37 \text{ g}}$$

$$\text{AlCl}_3 = 0,032446 \times 0,75 \times 133,34 = \mathbf{3,24 \text{ g}}$$

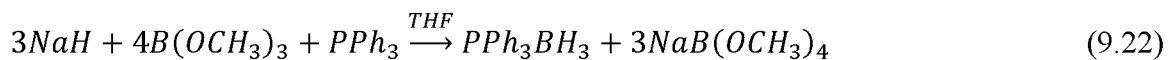
$$\text{NH}_3 = 0,032446 \times 1 \times 17,031 = \mathbf{0,55 \text{ g}}$$

$$\mathbf{**PPh_3 = 0,1x(0,032446 \times 1 \times 262,29) = 0,85 \text{ g}}$$

**PPh₃, üretim döngüsünde sürekli olmasından dolayı, sadece döngüde oluşabilecek kayıp miktarına karşı %10'luk kısmı esas alınmıştır.

EK-13. (devam) 1 g AB Üretmek İçin Gerekli Olan Reaktif Miktarlarının Hesabı

Eş. 9.22 için gerekli reaktif miktarların hesabı;



Reaktiflerin moleküler ağırlıkları;

	Moleküler Ağırlık, g/gmol	Yoğunluk, g/mL
NaH	23,99771	
B(OCH ₃) ₃	103,91	0,932
AlCl ₃	133,34	
NH ₃	17,031	0,73
PPh ₃	262,29	
NH ₃ BH ₃	30,82	

1 mol AB üretmek için gerekli stokiyometrik katsayılar

	Stokiyometrik katsayılar
NaH	3
*B(OCH ₃) ₃	9
AlCl ₃	0
NH ₃	1
PPh ₃	1
NH ₃ BH ₃	1

*B(OCH₃)₃ için stokiyometrik katsayı 4'tür (Bkz. Eş. 9.22) Ancak Eş. 9.22 B(OCH₃)₃/NaH fazla olduğu durumda daha yüksek verimle gerçekleşmesi nedeni ile B(OCH₃)₃/NaH=3 olarak alınmış B(OCH₃)₃ için stokiyometrik katsayıda 9 olmuştur.

EK-13. (devam) 1 g AB Üretmek İçin Gerekli Olan Reaktif Miktarlarının Hesabı

$$1 \text{ g AB} = 1 \text{ g} \times \frac{\text{gmol}}{30,82 \text{ g}} = 0,032446 \text{ gmol}$$

1 g AB üretmek için gerekli reaktif miktarları;

Gerekli Reaktif Miktarları=0.032446 x Stokiyometrik Katsayı x Moleküler Ağırlık

$$\text{NaH} = 0,032446 \times 3 \times 23,99771 = \mathbf{2,34 \text{ g}}$$

$$\text{B(OCH}_3)_3 = 0,032446 \times 9 \times 103,91 = \mathbf{30,34 \text{ g}}$$

$$\text{AlCl}_3 = 0,032446 \times 0 \times 133,34 = \mathbf{0 \text{ g}}$$

$$\text{NH}_3 = 0,032446 \times 1 \times 17,031 = \mathbf{0,55 \text{ g}}$$

$$\mathbf{**PPh_3 = 0,1x(0,032446 \times 1 \times 262,29) = 0,85 \text{ g}}$$

**PPh₃, üretim döngüsünde sürekli olmasından dolayı, sadece döngüde oluşabilecek kayıp miktarına karşı %10'luk kısmı esas alınmıştır.

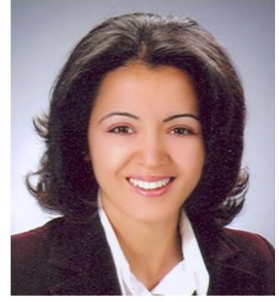
EK-14. Reaktiflerin Aldrich-Sigma Kataloğ Fiyatları

Çizelge E14.1. Reaktiflerin Aldrich-Sigma Katalog Fiyatları

REAKTİFLER	Katalog Numarası	Fiyatı, EUR
*Sodium borohydride	71321-100G	179
Ammonium sulfate	A3920-500G	89,5
Sodium hydride	71620-500G	108,5
Trimethyl borate	452920-2L	185
Aluminum chloride	06220-2,5KG	146,5
Triphenylphosphine	93092-1KG	150
Amonyak Gazı	OKSAN-10 L	70 TL

*Sodium borohydride % 30 mineral oil barındırdığı için, maliyet hesabı yapılırken fiyatı 179*1,3 olarak alınmıştır.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZGÜR, Derya
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27/02/1983 Ankara
 Medeni Hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 582 3502
 Fax : 0 (312) 230 8434
 e-posta : deryaoncel@gazi.edu.tr

<i>Derece</i>	<i>Eğitim Birimi</i>	<i>Mezuniyet tarihi</i>
Doktora	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2008-
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği (4.00/4.00)	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/Endüstri Mühendisliği (3.94/4.00)	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği (4.00/4.00)	2005

İş Deneyimi,Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2005-devam ediyor	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce (ÜDS: 80, KPDS:79, TOEFL:79)

Patent

2014/05018 sayılı patent başvurusu: Özkan G, **Özgür D.Ö.**, İKİ AŞAMALI YÜKSEK SAFLIKTA AMONYAK BORAN (NH_3BH_3) ÜRETİM METODU, inceleme aşamasında.

Sci Tarafından Taranan Hakemli Dergilerdeki Makaleler

1. **Özgür D.Ö.**, Uysal B.Z., Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine, Biomass and Bioenergy, 35 (2), 822-826, 2011.

PROJELER
1. Uysal B.Z., Özgür D.Ö. , “Gliserinden Buhar Reforming Yöntemi ile Hidrojen Üretimi”, G.Ü. Bilim. Araşt. Projesi (BAP), Proje No: 06/2009-09 Yardımcı Araştırmacı, 2011.
2. Özkan G., Özgür D.Ö. , Dişbudak H., Eken M., Hidrojen Üretimi İçin Polimer Destekli Katı Faz Katalitik Amonyum Boran Üretim Koşulları ve Kinetiğinin Belirlenmesi, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN), Proje No: 2011.Ç0294, Yardımcı Araştırmacı, 2013.

Katılman Etkinlikler :

1. Türkiye Kazaların Çevresel ve Teknik Araştırması Ulusal Çalıştayı, Gazi Üniversitesi MMF Kongre Merkezi, Ankara, 13–15 Haziran 2007.
2. International Center for Hydrogen Energy Technologies, UNIDO-ICHET, "Basic Information on hydrogen and fuel cells", First Workshop, İstanbul, 5-6 Mart 2008.
3. Leonardo De Vinci Hareketlilik Projesi, Kömür Gazlaştırma Teknolojisi Eğitimi, Almanya, 4-17 Nisan 2010.
4. Ekserji ve Uygulamaları Yaz Kursu”, Gazi Üniversitesi Gölbaşı Sosyal Tesisleri Ankara, 23-25 Haziran 2014.

Kongreler

1. **Özgür D.Ö**, Uysal B.Z., “ Sıvı Faz Katalitik Reforming Yöntemi İle Gliserinden Hidrojen Üretimi” 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Malatya, 2008.
2. Bıyıkoglu A, Kasnakoğlu C., Özbayoğlu M., Güngör A, **Özgür D.Ö**, Uysal B.Z “Sentez Gazi Üretimine Yönelik Kömür Gazlaştırma Parametrelerinin Tayini” 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara, 2010.
3. Şimşek T., **Özgür D.Ö**, Özkan Göksel, Özkan Gülay “Alumina Supported Catalyst For Hydrogen Production From Ammonia Borane In Liquid Phase” 13th International Conference on Clean Energy, İstanbul, 8-12 Haziran 2014.
4. **Özgür D.Ö**, Özkan Göksel, The Effect Of Temperature And Initial Concentration On Synthesis Of Ammonia Borane, 13th International Conference on Clean Energy, İstanbul, 8-12 Haziran 2014.

Burslar

Alınan Burslar ve Ödüller

2011-2014	Tübitak- Yurt içi Doktora Lisans Bursu
2005-2008	Tübitak- Yurt içi Yüksek Lisans Bursu
2000-2004	Gazi Üniversitesi Başarı Bursu
2004-2005	Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Birinciliği



GAZİ GELECEKTİR...