

**AMFİFİLİK POLİMER TABANLI TABLET KATALİZÖR
SİSTEMLERİ: π - π İSTİFLENMESİ İLE ALTIN-NHC
KOMPLEKSLERİNİ İÇEREN YENİ NESİL NANO-
REAKTÖRLERİN HAZIRLANMASI**

**AMPHIPHILIC POLYMER BASED TABLET CATALYST
SYSTEMS: THE PREPARATION OF NEW GENERATION
NANO-REACTOR SYSTEMS BEARING GOLD-NHC
COMPLEXES THROUGH π - π STACKING**

HİLAL ACAR

Prof. Dr. SOLMAZ KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Tez Danışmanı

Doç. Dr. BENGİ ÖZGÜN ÖZTÜRK

Eş Danışman

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024



Canım Aileme,

ÖZET

AMFİFİLİK POLİMER TABANLI TABLET KATALİZÖR SİSTEMLERİ: π - π İSTİFLENMESİ İLE ALTIN-NHC KOMPLEKSLERİNİ İÇEREN YENİ NESİL NANO- REAKTÖRLERİN HAZIRLANMASI

Hilal ACAR

Yüksek Lisans, KİMYA Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Eş Danışman: Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

Haziran 2024, 80 sayfa

Sulu ortamda gerçekleşen organik reaksiyonlarda kullanılan organometalik katalizörlerin, hidrofobik özelliğe sahip olmaları kullanımlarını sınırlandırırken reaksiyonlarda kullanılan komplekslerin neme ve suya karşı duyarlı olmaları reaksiyonların gerçekleşmesini zorlaştırmaktadır. Bu sorun, iyonik veya iyonik olmayan hidrofobik özelliğe sahip grupların katalizör yapılarına bağlanması ile çözülmektedir. Fakat bu çözüm yöntemi oldukça zor olup, ekonomik açıdan da uygun değildir. Katalizör yapısına grupların ilave edilmesi ile hidrofilik substratların kullanıldığı reaksiyonlar başarılı bir şekilde gerçekleştirilirken, hidrofobik substratların kullanıldığı reaksiyonlar için bu katalizörler yüksek katalitik aktivite göstermemektedir. Yapılan çalışmalar moleküller arasında gerçekleşen π - π istiflenme etkileşimi ile elde edilen sistemlerin başarılı olabileceğini göstermiştir. Bu tez çalışmasında kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden olan ATRP yöntemi ile piren grubu bulunduran ve suda misel oluşturan amfifilik polimerler sentezlenmiştir. Sonrasında piren grubu içeren Au(I)-NHC

kompleksleri elde edilmiş ve bu kompleks amfifilik polimerin hidrofobik merkezinde kararlı olabildiği görülmüştür. Au(I)-NHC kompleksi ve amfifilik polimer ile suda 40-50 nm boyutunda misel yapıları oluşturan tablet katalizör elde edilmiştir. Elde edilen tablet katalizörler alkin hidrasyon reaksiyonlarında denenmiş ve başarılı sonuçlar vermiştir. Ayrıca katalizörün altı tura kadar yüksek katalitik aktivitede tekrar kullanılabildiği ve hem azot hem de hava ortamında muhafaza edilmesi ile de altı aya kadar aktivitesini koruduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alkin Hidrasyon, Piren, Floresans, π - π İstiflenmesi, Altın



ABSTRACT

AMPHIPHILIC POLYMER BASED TABLET CATALYST SYSTEMS: THE PREPARATION OF NEW GENERATION NANO- REACTOR SYSTEMS BEARING GOLD-NHC COMPLEXES THROUGH π - π STACKING

Hilal ACAR

Master of Science, Department of CHEMISTRY

Supervisor: Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Co- Supervisor: Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

June 2024, 80 pages

The hydrophobic nature of organometallic catalysts used in organic reactions in aqueous environment limits their use, while the complexes used in the reactions are sensitive to moisture and water, making reactions difficult. This problem is solved by attaching ionic or nonionic hydrophobic groups to the catalyst structures. However, this solution method is very difficult and not economically viable. While reactions using hydrophilic substrates are successfully carried out by adding groups to the catalyst structure, these catalysts do not show high catalytic activity for reactions using hydrophobic substrates. Studies have shown that systems obtained by π - π stacking interaction between molecules can be successful. In this thesis, amphiphilic polymers containing pyrene group and forming micelles in water were synthesized by ATRP method, which is one of the controlled polymerization methods. Afterwards, Au(I)-NHC complexes containing pyrene group were obtained and it was observed that this complex could be stable in the hydrophobic center of the amphiphilic polymer. Tablet catalyst forming 40-50 nm micellar structures in water was obtained with Au(I)-NHC complex and amphiphilic polymer. The obtained

tablet catalysts were tested in alkyne hydration reactions and gave successful results. In addition, it has been determined that the catalyst can be reused up to six cycles with high catalytic activity and maintains its activity for up to six months when stored in both nitrogen and air.

Keywords: Alkyne hydration, Pyrene, Fluorescence, π - π Stacking, Gold



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca bana kalbinin ve laboratuvarlarının kapısını sonuna kadar açan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU'na,

Bu süreçte destek ve yardımlarını esirgemeyen, bana benden daha çok inanan çok değerli hocam Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim.

MALDI-ToF-MS ve ESI-MS analizlerinde yardımları için Prof. Dr. Bekir SALİH, Doç. Dr. Mehmet ATAKAY'a ve Hacettepe Üniversitesi HUNITEK birimine,

Floresans spektroskopisi ölçümlerinde destek olan sayın hocam Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU'na ve Dr. Efdal TEKNİKEL'e,

Dinamik ışık saçınım ölçümleri için ise Prof. Dr. Adil DENİZLİ ve Öğr. Gör. Dr. Semra AKGÖNÜLLÜ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans sürecim boyunca yanımda olup, desteklerini esirgemeyen dostlarım Mina AŞKUN, Zeynep TUNALI, Aleyna HİLLİK, Ayşegül BALCI, Suzan CİHNİOĞLU ve Yaren KÖSE'ye çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan, beni destekleyen aileme teşekkür ederim.

Bu çalışmayı TÜRKİYE BİLİMSEL ve TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU (TÜBİTAK) 1002 programı kapsamında (proje no:121Z876) desteklediği için teşekkürlerimi sunarım.

Hilal ACAR

Haziran 2024, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER.....	ix
TABLolar	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER	8
2.1.Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	8
2.1.1.ATRP Başlatıcıları.....	9
2.1.2.ATRP Katalizörleri	10
2.1.3.ATRP Çözücüler.....	10
2.1.4.ATRP Monomerleri	10
2.1.5.ATRP Ligandları.....	11
2.2. π - π İstiflenme	12
2.3.Floresans Spektroskopisi.....	16
2.3.1.Elektronik Geçişler	17
2.3.2.Floresans Spektrofotometresinin Bileşenleri	18
2.4.Karben İçeren Yapılar	20
2.4.1.Karben Kompleksleri.....	20
2.4.2.N-Heterosiklik Karben Kompleksleri.....	21
2.4.2.1.N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi.....	22

2.4.2.2.Au (I)N-Heterosiklik Karben Kompleksleri	23
2.5.Amfifilik Polimerler.....	26
2.6.Tablet Katalizörler	31
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
3.1.Kimyasallar	33
3.2.Analiz Ekipmanları	33
3.3.Monomerlerin Sentezlenmesi	34
3.3.1.M ₁ Hidrofilik Monomerinin Sentezlenmesi	34
3.3.2.M ₂ Hidrofobik Monomerinin Sentezlenmesi.....	34
3.4.Amfifilik ATRP Polimerlerinin Sentez Reaksiyonları	35
3.4.1.Blok ATRP Polimerin Sentezi.....	35
3.4.2.Karışık ATRP Polimerin Sentezi.....	35
3.5.Piren İçeren Au(I) Kompleksinin Sentezlenmesi.....	35
3.5.1.N-Heterosiklik Karben Öncüsünün (L ₁) Sentezlenmesi.....	35
3.5.2.Au(I) Kompleksinin Sentezlenmesi.....	36
3.6.Alkin Hidrasyon Reaksiyonları.....	36
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
4.1.Piren Türevlerinin Sentezlenmesi	50
4.2.Au-1 Bileşiği İle Amfifilik Polimer Arasındaki Etkileşimin Fotofiziksel Olarak İncelenmesi	60
4.3.Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	64
5.YORUM.....	71
6.KAYNAKLAR	72
EKLER.....	77
EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar	77
EK 2 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	78

ÖZGEÇMİŞ	79
----------------	----



ŞEKİLLER

Şekil 1. Silika jel üzerine desteklenmiş katalizörün reaksiyonda gösterdiği aktivite.....	1
Şekil 2. Katalitik olarak aktif geçiş metali komplekslerinin a) çevreye b) çekirdeğe c) bir kamanın odak noktasına d) bir kamanın çevresine bağlanması. (Daire şekli ile gösterilen katalizörü temsil etmektedir.)	2
Şekil 3. Bazı kafes tipi sistemlerin gösterimi.	4
Şekil 4. İyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif madde örnekleri. (a) Katyonik, (b) Anyonik, (c) Nötr yüzey aktif madde.	5
Şekil 5. N-heterosiklik karben bileşiğinin bir bölümünü oluşturan yapı ile elde edilmiş yeni sürfaktan yapısı.	5
Şekil 6. PEG grubu içeren nitrojen ligandı ve amfifilik yapının gösterimi.	6
Şekil 7. (a) Monomer ve (b) dimer piren moleküllerinin floresans emisyon spektroskopisinde gösterimi.	7
Şekil 8. Geçiş metalinin kullanıldığı ATRP. (Ka: Aktivasyon hız sabiti. Kd: Deaktivasyon hız sabiti).....	8
Şekil 9. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar.....	9
Şekil 10. Katalizör olarak kullanılan Bakır Kompleksleri.....	10
Şekil 11. ATRP için monomer örnekleri.	11
Şekil 12. ATRP için N-bazlı ligand örnekleri.....	11
Şekil 13. ATRP yöntemi ile blok kopolimerlerinin sentezi ve dönüşümleri.	12
Şekil 14. Ligand etkileşim türleri. (a) Ligand-Ligand etkileşimi. (b) Ligand-Katkı maddesi etkileşimi. (c) Ligand-substrat etkileşimi.	13
Şekil 15. Yapısında piren grubu bulunan metal komplekslerin indirgenmiş grafen türevi üzerine desteklenmesi ile elde edilen hibrid katalizörün gösterimi.	14
Şekil 16. Yapısında piren ve altın içeren komplekslerin fenil asetilen hidroaminasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanımı.	15
Şekil 17. Singlet uyarılmış hal (S_1) ve singlet temel hal (S_0) seviyesi arası geçişler.	16
Şekil 18. Elektronik geçişler.	18
Şekil 19. Floresans spektrofotometresinin şematik gösterimi.	18
Şekil 20. Monokromatör örnekleri.....	19
Şekil 21. Fischer (a) ve Schrock (b) karben sistemlerinin metal-ligand etkileşimi ve kompleks örnekleri.	20

Şekil 22.Beş üyeli N-heterosiklik karben yapıları.	21
Şekil 23.C-C atomlarının kenetlenme reaksiyonu için paladyum metali içeren N-heterosiklik karben kompleksinin kullanımı.....	21
Şekil 24.Rutenyum metali içeren N-heterosiklik karben komplekslerinin N-alkilasyon aminlerde kullanımı. (R', R'': Alkil, benzil).	21
Şekil 25.N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezi.	22
Şekil 26.a) Altın katalizli Furan sentezi. b) Altın katalizli Piyrol sentezi. c) Altın katalizli propargil hidroarilasyonu.....	23
Şekil 27.Aynı veya farklı metal atomu içeren N-heterosiklik karben komplekslerinin 1-İndol bileşiğin eterleşme reaksiyonunda kullanımı.	23
Şekil 28.a) Altın katalizör kullanımı ile moleküler arası anti nükleofilik katılma. b) Önerilen sistem. c) Alkin hidrasyon reaksiyonlarında altın katalizör kullanımı. ...	24
Şekil 29.Au(I)-N-Heterosiklik karben kompleksinin sentezi.	25
Şekil 30.Au-Bis NHC kompleksinin sentezi.	25
Şekil 31.Eş değer farklı imidazolyum tuzlarından elde edilen ürün örnekleri.	25
Şekil 32.Alkin hidrasyon reaksiyonunda Au(I)-N-heterosiklik karben bileşiklerinin kullanımı.	26
Şekil 33.Amfifilik kopolimerin moleküler arası kendiliğinden birleşme/katlanma davranışı.....	27
Şekil 34.ATRP yöntemi ile blok kopolimer sentezi.	27
Şekil 35.ATRP ile amfifilik di- tri- blok ve karışık kopolimerlerin sentezi.	29
Şekil 36.TPS2nPt-I a) ve TPS2nPt-II b) ATRP ile sentezi.....	30
Şekil 37.Amfifilik polimerlerin özellikleri ve oluşturdukları çiçek benzeri misel yapısı.	31
Şekil 38. Au-1@Syn tablet katalizör (Kaynak: 45).	32
Şekil 39. M ₁ hidrofilik monomerin sentez reaksiyonu.	34
Şekil 40. M ₂ hidrofobik monomerin sentez reaksiyonu.	34
Şekil 41.M ₁ hidrofilik monomerin sentez reaksiyonu.....	37
Şekil 42. M ₁ monomerine ait ¹ H NMR spektrumu. (400 MHz, CDCl ₃)	37
Şekil 43. M ₁ monomeri (2000 Da) ait MALDI ToF MS spektrumu.	38
Şekil 44. M ₁ monomeri (5000 Da) ait MALDI ToF MS spektrumu.	39
Şekil 45. M ₂ hidrofobik monomerin sentez reaksiyonu.	40
Şekil 46. M ₂ monomerinin ¹ H NMR spektrumu. (400 MHz, CDCl ₃).....	40

Şekil 47. M ₂ monomerinin ¹³ C NMR spektrumu. (400 MHz, CDCl ₃).....	40
Şekil 48. M ₂ monomerine ait kütle spektrumu. (EI-MS).....	41
Şekil 49. Amfifilik blok kopolimer yapısının ATRP reaksiyonları ile sentezi. (Blok-P1)	42
Şekil 50. M ₁ (PEG5000) ve M ₂ kullanılarak sentezlenen Blok ATRP polimerine ait ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	42
Şekil 51. Blok ATRP polimerine ait NMR hesaplamaları. (M ₂ -PEG5000)	43
Şekil 52. M ₁ (PEG2000) ve M ₂ kullanılarak sentezlenen Blok ATRP polimerine ait ¹ H NMR spektrumu. (400 MHz, CDCl ₃).....	43
Şekil 53. Blok ATRP polimerine ait NMR hesaplamaları. (M ₂ -PEG2000)	44
Şekil 54. M ₁ ve M ₂ kullanılarak sentezlenen Karışık ATRP polimerine ait ¹ H NMR spektrumu. (400 MHz, CDCl ₃).....	44
Şekil 55. Blok ATRP polimerinin gün ışığı ve UV ışık altında görünümü.	45
Şekil 56. M ₁ monomerinin ATRP reaksiyonuna ilişkin SEC kromatogramları.	46
Şekil 57. M ₂ monomerinin eklenme reaksiyonlarına ilişkin SEC kromatogramları.	47
Şekil 58. Blok ATRP polimeri (P1) bileşiğine ait yüksek kontrastlı TEM görüntüleri-1.	48
Şekil 59. Blok ATRP polimeri (P1) bileşiğine ait yüksek kontrastlı TEM görüntüleri-2.	48
Şekil 60. Blok ATRP polimeri (P1) bileşiğine ait DLS spektrumu.....	49
Şekil 61. Blok ATRP polimerine (P1) ait DSC termogramı.....	49
Şekil 62. 1-pirenmetanol sentez reaksiyonu.	50
Şekil 63. 1-pirenmetanol bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu. (400 MHz, d6-DMSO)	50
Şekil 64. 1-pirenmetanol bileşiğine ait kütle spektrumu. (EI-MS).....	51
Şekil 65. 1-klorometilpiren bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	51
Şekil 66. 1-klorometil piren bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu. (400 MHz, d6-DMSO)	52
Şekil 67. 1-klorometil piren bileşiğine ait kütle spektrumu. (EI-MS)	52
Şekil 68. L1 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	53
Şekil 69. L1 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu. (400 MHz, d6-DMSO)	53
Şekil 70. L1 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu. (100 MHz, d6-DMSO)	54
Şekil 71. L1 bileşiğine ait ESI-MS spektrumu.	55
Şekil 72. Au-1 kompleksinin sentez reaksiyonu.....	55
Şekil 73. Au-1 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu. (400 MHz, d6-DMSO)	56

Şekil 74. Au-1 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu. (400 MHz, CDCl_3).....	56
Şekil 75. Au-1 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu. (100 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$)	57
Şekil 76. Au-1 bileşiğine ait pozitif modda kaydedilmiş ESI-MS spektrumu.....	58
Şekil 77. Katalizör tablet üretim şeması.	58
Şekil 78. Tablet katalizöre ait DSC termogramı.	59
Şekil 79. Tablet katalizöre ait yüksek kontrastlı TEM görüntüleri.....	59
Şekil 80. Tablet katalizöre ait DLS spektrumu.	60
Şekil 81. Amfifilik polimerin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	61
Şekil 82. Amfifilik polimerin farklı çözücülerdeki floresans emisyon spektrumları.	62
Şekil 83. Au-1 ve amfifilik polimer varlığında $\pi\text{-}\pi$ istiflenmesinin floresans spektroskopisi ile excimer ve monomer sinyal değişimlerinin incelenmesi.....	62
Şekil 84. Au-1 konsantrasyonuna bağlı excimer ve monomer sinyallerinin değişimi. ..	63
Şekil 85. Farklı Au-1 ve P1 varlığında su ortamında misel boyutundaki değişim (DLS).	63
Şekil 86. Au-1 eklenmesini takriben parçacık boyutundaki değişim (DLS).	64
Şekil 87. Au-1 kompleksinin asit ortamında olası aktivasyonu.....	65
Şekil 88. Alkin hidrasyon mekanizmaları.....	67
Şekil 89. Farklı substratlar varlığında alkin hidrasyon reaksiyonları.	68
Şekil 90. Yedinci tur sonrası katalizörün yüksek kontrastlı TEM görüntüleri.....	69
Şekil 91. Tablet katalizörlerinin raf ömür çalışmaları	70

TABLÖLAR

Tablo 1. M ₁ monomerinin ATRP polimerizasyon reaksiyonu.	46
Tablo 2. Amfifilik polimerin farklı çözücülerdeki UV-Vis absorbanans değeri.....	61
Tablo 3. Amfifilik polimerin farklı çözücülerdeki floresans emisyon değeri.	61
Tablo 4. Au-1@P1 tablet katalizörü varlığında alkin hidrasyon reaksiyonları.	65
Tablo 5. Alkin hidrasyon optimizasyon çalışmaları.	66
Tablo 6. Farklı altın yüklemelerinde alkin hidrasyon reaksiyonları.	66
Tablo 7. Alkin hidrasyon reaksiyonları (Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları).....	69



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

M_n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı

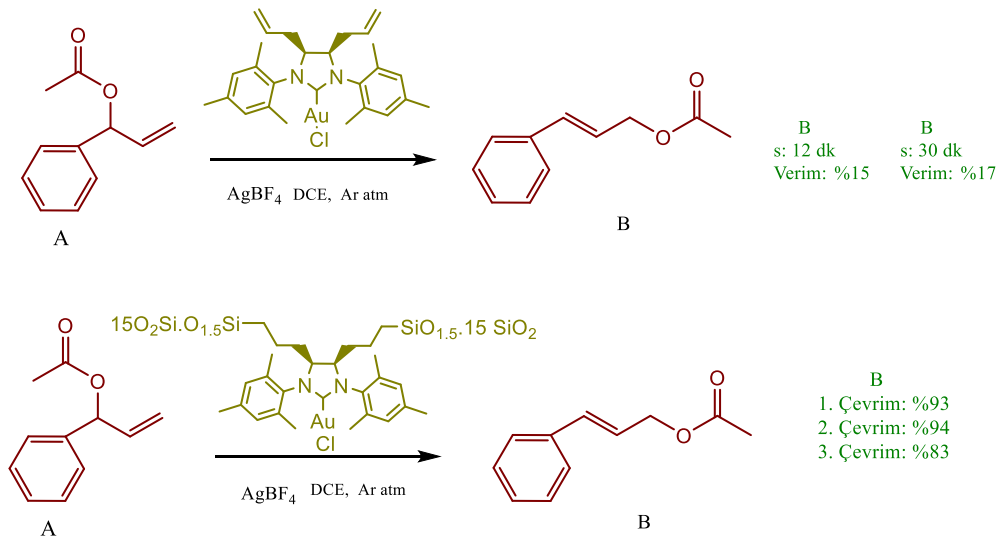
Kısaltmalar

ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
DLS	Dinamik Işık Saçılımı Spektrometresi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ESI-MS	Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi
MALDI-ToF MS	Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Kütle Spektrometresi
NHC	N-Heterosiklik Karben
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PAH	Poli Aromatik Hidrakerbon
PDI	Polidispersite İndeksi
PEG	Polietilen Glikol
SEC	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TON	Çevrim Sayısı
UV-Vis	Morötesi ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi

1. GİRİŞ

İnsan yaşamı için gerekli olan katalizörlerin kullanımı çok eskiye dayanmakla birlikte gelişen teknoloji ve zamanla ihtiyaçlar ve isteklerin artması, çalışmalarını daha iyisini keşfetme yönüne yöneltmiştir. Farklı çalışma alanları bulunan katalizörler: Homojen, heterojen ve enzim olarak ayrılırken, tek başlarına kullanımlarının yeterli olmayışı bilim insanlarını katalitik kimya alanında yeni yöntemler bulma arayışına itmiştir [1]. Katalizörlerin endüstriyel süreçlere dahil edilmesi ise yıllar önce şans eseri olarak bulunan “olefin metatez” reaksiyonları ile gerçekleşmiştir [2].

Organometalik katalizörlerin gelişimi ile kataliz alanında önemli gelişmelere neden olan bu katalizörlerin üretim aşamalarının karışık olması, yapılarında geçiş metali bulundurmaları ve elde edilen ürünün de metal içerme olasılığından dolayı çok tercih edilmemişlerdir. Kullanımlarının az olmasının bir diğer sebebi geri dönüşümlerinin çok mümkün olmamasıdır. Bu katalizörlerin kullanımlarını yaygınlaştırmak ve geri dönüşüm ile ilgili sıkıntıları çözmek için “heterojenleştirmek” yöntemi kullanılmıştır [3]. Bunun literatürde bulunan örneklerinden biri, Sol-Jel yöntemi kullanılarak altın metali katı silika üzerine sabitlendirilerek nem ve havadan etkilenmeyen hibrid özellikte heterojenleştirilmiş bir destek malzemesi elde edilmesidir. Farkın görülebilmesi için önce homojen Au (I) katalizörü gümüş tuzları ile muamele edilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve dönüşüm değerlerinin az olduğu, verimin ise %20'lere bile çıkamadığı görülmüştür [4].

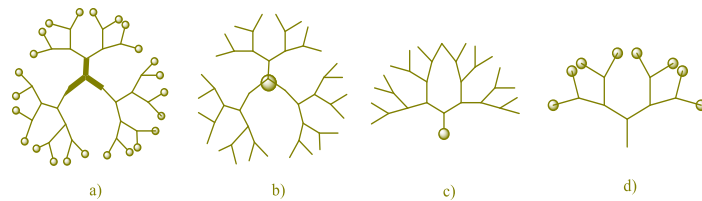


Şekil 1. Silika jel üzerine desteklenmiş katalizörün reaksiyonda gösterdiği aktivite.

Elde edilen katalizörün de çeşitli reaksiyonlardaki aktivitesi, geri kazanımı gibi özellikleri incelenmiş, aktivitesi iyi olan katalizörün yapısında herhangi bir değişiklik gözlenmeden su gibi yeşil çözücüler ortamında kullanılabildiği gözlemlenmiştir. Bunun yanında zararlı etkisi olan, ekonomik olarak uygun olmayan gümüş tuzları olmadan da reaksiyonun iyi bir verimle gerçekleştiği ve reaksiyon sonrası aktivitesinde bir değişiklik olmadan tekrar kullanılabildiği görülmüştür [4].

Katalizörler, benzer özelliklere sahip olmalarına rağmen çalışma koşullarının farklı olması ve birbirlerine göre bazı konularda üstünlük (katalitik aktivite, seçicilik) göstermeleri, çalışmaların bu avantajları bir araya getiren “hibrit katalizör” elde etmeye yönelik olmuştur. Hibrit katalizörler bu üstün nitelikleri bir araya toplayarak katalitik aktivite, dönüşüm ve seçicilik gibi özellikleri iyileştirmektedir [1].

Homojen katalizörlerin avantajlarının olması yanında reaksiyon ortamından uzaklaşması zor olabilmektedir. Bu dezavantajından dolayı homojen katalizörler bazı destek malzemeleri (organik, inorganik, hibrit) üzerine desteklenmiştir. İnorganik yapılar özellikleri gereği heterojen katalizörler için daha uygun bir destek malzemesi olarak bilinmektedir. Fakat iyi aktivite performansı gösterememeleri ve kütle transferi konusundaki kısıtlamaları gibi sorunları bulunmaktadır. Bu durumda ilgileri kendi üzerine toplayan büyük polimer yapıları moleküller, çözünebilir özellikli destek malzemesi görevi görerek daha iyileştirilmiş katalizör tasarımı imkanı sunmaktadır. Dendrimer olarak adlandırılan bu yapılarının konumu, sayısı ayarlanarak yüksek aktivite gösteren katalizörler geliştirilebilmektedir. Dendrimer yapılarında geçiş metali kompleksleri çevreye, çekirdeğe, kamanın odak noktası veya çevresine bağlanabilmektedir. Ayrıca şekillerinin küresel olması reaksiyon ortamından katalizörü uzaklaştırma da kolaylık oluşturmaktadır [5].



Şekil 2. Katalitik olarak aktif geçiş metali komplekslerinin a) çevreye b) çekirdeğe c) bir kamanın odak noktasına d) bir kamanın çevresine bağlanması. (Daire şekli ile gösterilen katalizörü temsil etmektedir.)

Çekirdek ya da odak noktasına bağlanan yapının çevreye bağlanan yapıya göre maliyeti daha yüksek olup bazı uygulamalar da sınırlandırılabilir. Genel olarak birçok avantajı bulunan bu yöntemin ekonomik olmaması ve birçok teknik gerektirerek uzun süren saflaştırma işlemi bulundurması dezavantajlarındandır [5].

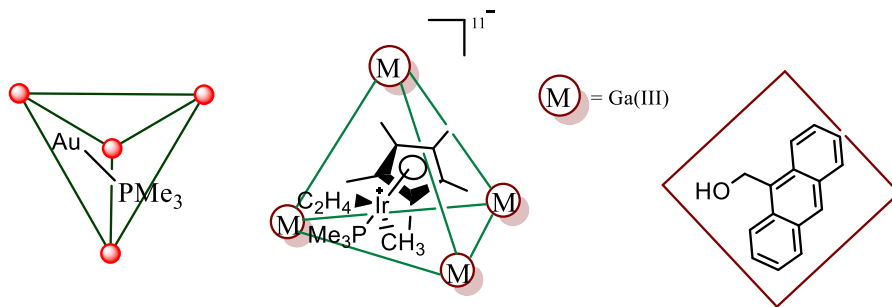
Katalizörlerin iyileştirilmesi konusunda yapılan bir diğer çalışma ise “nano-reaktör” olarak adlandırılan ve reaksiyonların nano seviyesinde kovalent ve kovalent olmayan bağlarla (hidrojen bağları, π - π istiflenme ve metal-ligand arasındaki etkileşimlerle) oluşturulan boşluklarda gerçekleştirilmesine dayanmaktadır. Nano-reaktör uygulaması olan bu boşluklar kapsül boşluğu, misel veya kafes yapıları olabilmektedir. Kapsüllerin içinin boş olması nano-reaktör olarak kullanabilirliğini gösterirken kovalent olmayan bağları içeren kapsüller supramoleküler kapsül olarak adlandırılmaktadır [6]. Literatürde misafir görevinde kullanılan maddelerin kapsüllenme işleminin başarıyla gerçekleştiği bilinmektedir. Bundan yola çıkarak geçiş metali içeren komplekslerin de yüksek verimle kapsüllenebileceği düşünülmüştür [7]. Kovalent bağları içeren kapsüllerin oluşturulması daha zordur. Kendiliğinden oluşan supramoleküler kapsüllerin sentez aşamalarının daha az ve konuk değişiminin daha kolay olması uygulamasını daha mümkün kılmaktadır. π - π istiflenme, boşluk içerisine misafir olarak alınan organik ve organometalik yapıların yönelimini etkileyen birçok faktörden biri olmakla birlikte boşluğun hidrofobik özellikte olması kapsülleme işlemini ve misafirlerin hareketini daha kolaylaştırmaktadır [6].

Yapılan çalışmalarda rodyum metalini içeren komplekslerin izomerizasyon reaksiyonlarında iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bu reaksiyon üzerinde kapsüllenmiş ve kapsüllenmemiş supramoleküler katalizörün etkisi incelendiğinde konak boşluğuna her substratın giremediği dolayısıyla reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Bu durum supramoleküler katalizörün yüksek seçiciliğe sahip olduğunu ve katalitik reaktiviteyi etkilediğini gösterirken [7] reaksiyon hızında azalma gözlenmiştir. Ama bu azalmaya rağmen kapsül içerisindeki katalizörün aktifliği korunmuştur [8]. Literatürde Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise kapsülleme işleminin katalizörün ömrünü, tekrar kullanımını ve katalitik aktiviteyi arttırdığı görülmüştür [9]. Pauly ve arkadaşlarının rapor ettikleri bir çalışmada Grubbs’ın 2. Nesil katalizörüne enkapsülasyon

işlemi yapılmış ve reaksiyon sonucunda kapsülleme işlemi ile yüksek geri dönüştürülebilirlik elde edildiği bulunmuştur [10].

Hidrojen bağlı kapsüller, yapıları gereği zayıf ikincil etkileşimleri içermelerinden bu uygulama için avantajlı görünse de çözücü ve misafir boyut kısıtlamaları olması kapsülün ayrışması gibi olumsuz sonuçlara sebep olmaktadır. Ayrıca bu kapsüllerin içerdiği bağ miktarlarına göre ömürlerinin çok kısa olması uygulamasını zorlaştırmaktadır. Literatürde silindirik şekline sahip kapsül geliştirilmiş ve birbirinden ayrı iki organik yapıyı misafiri birlikte kapsülleyebildiği ve bunu yaparken kapsül ayrışması gerçekleşmediği gözlenmiştir [6].

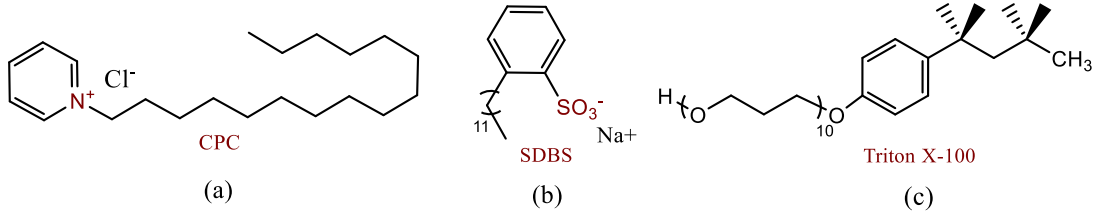
Metal-ligand etkileşimlerine dayanan kapsüllerin en önemli avantajlarından biri kapsülün zarar görmeden misafir değişimi yapabilmesidir. Yapıları gereği sağlam ve bağın kuvvetli oluşu kafes tipi boşluklar oluşturulmasına sebep olmaktadır. Literatürde Raymond ve arkadaşlarının tetrahedral geometriye sahip anyonik kafes tipi kapsül geliştirdikleri bilinmektedir. Suda homojen olarak dağılan bu yapının hidrofobik ve negatif özelliğe sahip olması pozitif yüke sahip yapıların kapsülleme işlemini gerçekleştirmektedir. Fujita ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışma ise oktahedral geometriye sahip kafes tipi kapsül üzerine olmuştur. Katyonik özellik gösteren bu kafes, yüksüz ve negatif yüklü yapıların kapsülleme işlemine izin vermektedir. Bu literatür örnekleri incelendiğinde nano-reaktör olarak isimlendirilen yöntemin boşluk içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonları hızlandırabildiği ve boşluk yapısı, boyutu ile substrat seçiciliğine sahip olduğu anlaşılmıştır [6].



Şekil 3. Bazı kafes tipi sistemlerin gösterimi.

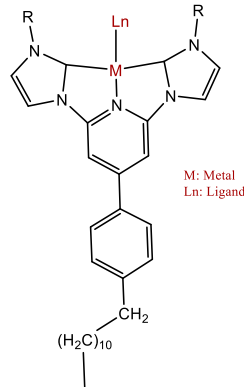
Nano-reaktör olarak davranan başka bir nano boyutlu reaksiyon ortamı, bazı yapıların suda oluşturdukları misellerdir [11]. Misel yapıları iyonik ve iyonik olmayan özellikte

olabilmektedir. Düz uzun bir zincir ve negatif yüklü bir grup içeren misel yapılar, anyonik misel olarak adlandırılırken pozitif yüklü bir segment bulunduran yapılar katyonik misel olarak adlandırılmaktadır. Anyonik misel yapılarına katalizörlerin ilgisi olduğu ve misel içerisinde kararlılığını koruduğu bilinmektedir [12].



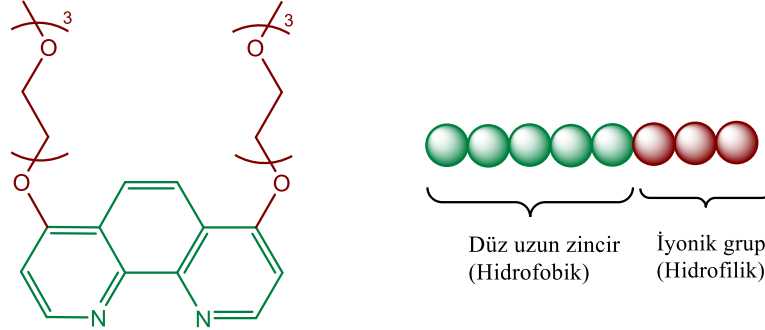
Şekil 4. İyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif madde örnekleri. (a) Katyonik, (b) Anyonik, (c) Nötr yüzey aktif madde.

Özellikle amfifilik özellik gösteren polimerlerin suda hidrofobik segmentinin kendiliğinden birleşme veya katlanma ile misel yapıları oluşturabilmekte ve bu yapıların boyutu polimerlerin özelliklerinden yararlanarak ayarlanabilmektedir [11]. Reaksiyon ortamında reaktant ve katalizör etkileşimi için misel boyutları önemli olmakla beraber sudan uzak duran birimin sayıca artması misel boyutunu da arttırmaktadır [12]. Amfifilik polimerlerin hidrofilik birimini genelde polietilen glikol (PEG) oluşturur [12]. PEG grubu içeren misel yapıların kullanım kolaylığı ve emniyetli olması da tercih edilmesinin bir sebebidir. Katalizör görevinde kullanılan metal komplekslerin reaksiyonları katalize etmesi için miseller ile etkileşmesi gerektiğinden bu etkileşim ligandlar ile sağlanmaktadır. Literatürde bununla ilgili Sebastian ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada reaksiyonlarda kullanıldığında yüksek aktiviteye ulaşan N-heterosiklik karben bileşiklerinin bir bölümünü içeren ligand rapor edilmiştir [12].



Şekil 5. N-heterosiklik karben bileşiğinin bir bölümünü oluşturan yapı ile elde edilmiş yeni sürfaktan yapısı.

Organik substrat olarak uç alkinlerin oksijen molekülü ile birleşmesi sonucu gerçekleşen oksidasyon reaksiyonunda PEG yapısından kaynaklı oluşan misellerin katalitik aktiviteyi arttırdığı görülmüş ve miseller bu olayda nano-reaktör olarak davranmıştır [12].



Şekil 6. PEG grubu içeren nitrojen ligandı ve amfifilik yapının gösterimi.

Altın metali, Au(I) ve Au (III) oksidasyon seviyelerinde klor atomu ile birleşerek oluşturduğu inorganik tuzların (AuCl ve AuCl₃) katalizör işlevi görmeleriyle dikkatleri üzerine çekmiştir. Bilim insanları seçicilik ve kararlılık gibi özelliklerinin ayarlanması için yeni ligandlar bulma arayışına girmişlerdir [13]. Katalitik kimyada önemli bir yeri olan altın metali, kataliz alanında ilk kez 1986 yılında rapor edilmiştir. Geçen uzun yılların ardından alkinlerin aktivasyonu için altın (I)'in kullanılması organik kimya alanında da dikkatleri üzerine toplamasına sebep olmuştur [14].

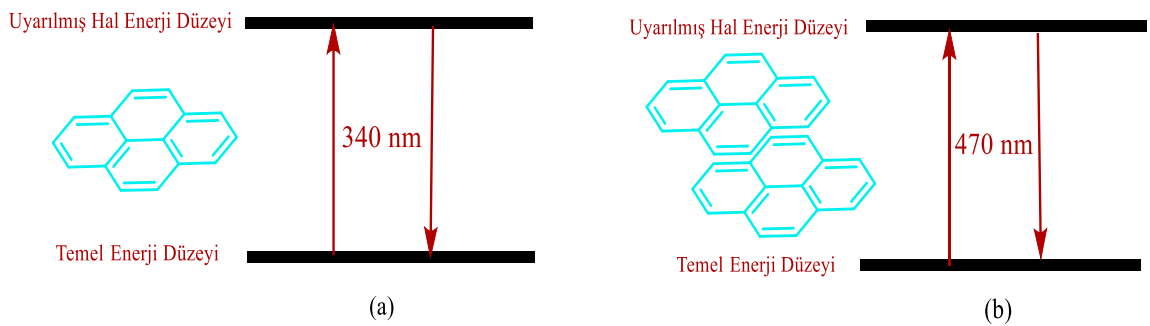
Alkinlerin aktive edilmesinde yüksüz ve negatif yüklü altın komplekslerinin daha başarılı oldukları bilinmektedir. Yüksüz altın komplekslerinin aktivitesini artırmakla bilinen gümüş tuzları, kendini oluşturan gümüş metalinin zararlı olmasından, ekonomik olarak uygun olmamasından ve çözünürlük özelliğinin düşük olmasından dolayı altın komplekslerinin aktive edilmesinde kullanımı sınırlıdır [14].

Literatürde fosfin ligandlarının altın metali ile kullanımı sonucu yüksek dönüşümler elde edildiği bilinmektedir. Altın geçiş metali içeren ve yapısında fosfin ligandları bulunduran komplekslerin katalizör olarak kullanıldığı alkinlere su ve alkol katılması reaksiyonlarında yüksek verim değeri elde edilmiş fakat bu reaksiyonların fazla miktarda katalizör ilavesi gerektirmesi ve güçlü asitlerin varlığında gerçekleşiyor olması [14] çalışmaları ligand olarak N-heterosiklik karben yapılarına çevirmiştir [13]. N-heterosiklik karben ligandlar, σ -verici yapılar olmaları, düşük miktarlarda katalizör ilavesi ile

reaksiyonları yüksek verimlerle gerçekleştirdiği ve simetrik yapıda olmayan alkinlerin bölgesel seçiciliğini de sağladığı bilinmektedir. Fakat reaksiyon koşulları gereği sıcaklık değeri yüksek olmalıdır [14].

Homojen katalizörlerin katı bir malzeme üzerine desteklenmesi ve bu aşamada kovalent bağlanmanın gerekmesi katalizörlerde difüzyon sorununa neden olmaktadır. Bu sorun polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) yapılarıyla çözülmektedir [1]. Bir PAH örneği olan piren bileşiği özellikle floresans spektroskopisinde aktif olması ve π - π istiflenme özelliği bulundurmasından dolayı literatürde başarıyla kullanılmıştır [15]. Kısa olmayan singlet ömrü ve eksimer oluşturma yönüyle çalışmalarda çokça tercih edilen bir bileşik olmuştur [16].

Abd-El-Aziz ve arkadaşlarının dendrimer üzerine yaptıkları çalışmada piren yapısının ilavesi ile elde edilen dendrimer yapılarının özellikleri incelenmiştir. Piren bileşiğinin yaklaşık 340 nm’de floresans emisyon spektroskopisinde sinyal verdiği bilinmektedir. π - π istiflenme özelliğinin etkisi incelenmesi üzere iki tane piren bileşiğinden elde edilen sinyalin 470 nm’de çıktığı gözlenmiştir. Bu durum π - π istiflenme özelliği ile spektrumun kırmızıya kaydığını aynı zamanda spektrumdaki tek piren molekülü ve birden fazla piren molekülünün sinyal şiddetlerinin oranlanmasıyla bu özelliğe gidilebileceğini göstermiştir. Aynı zamanda organik ve organik/su karışımı çözücülerde de incelenmiş ve çözücü içerisinde su miktarının artması ile sinyal şiddet oranlarının arttığı gözlemlenmiştir [15].



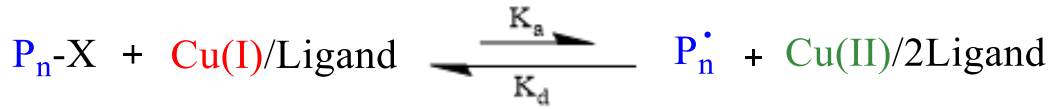
Şekil 7. (a) Monomer ve (b) dimer piren moleküllerinin floresans emisyon spektroskopisinde gösterimi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden biri olan ATRP, tersinir-deaktivasyon polimerizasyonu olarak da bilinir. İstenilen niteliklerde (molekül ağırlığı, mimari...) polimerlerin sentezlenebiliyor olması en büyük avantajıdır. Bu avantajından dolayı polimer alanının gelişmesinde önemli rol oynamıştır [17].

Bir başlatıcı, bir ligand, bir monomer ve katalizör içeren bu polimerizasyonda katalizör olarak halojen içeren bir alkil bileşiği kullanılır. Kullanılan geçiş metali genellikle Cu (I)'dir. Yapısında amin fonksiyonel grubu bulunduran bileşikler ise ligand olarak kullanılmaktadır. Katalizör ile ligandın oluşturduğu kompleks, alkil halojenür yapısındaki halojenin ayrılmasını sağlayarak monomerin polimer zincirine eklenmesini kolaylaştırır. Bu reaksiyon sonucunda aktif bir radikal ile Cu (II)/2Ligand kompleksi meydana gelir. Deaktivasyon ile polimer zinciri ilk haline gelirken, Cu (II)/2Ligand kompleksi de tekrar indirgenerek ilk halini oluşturur [17].

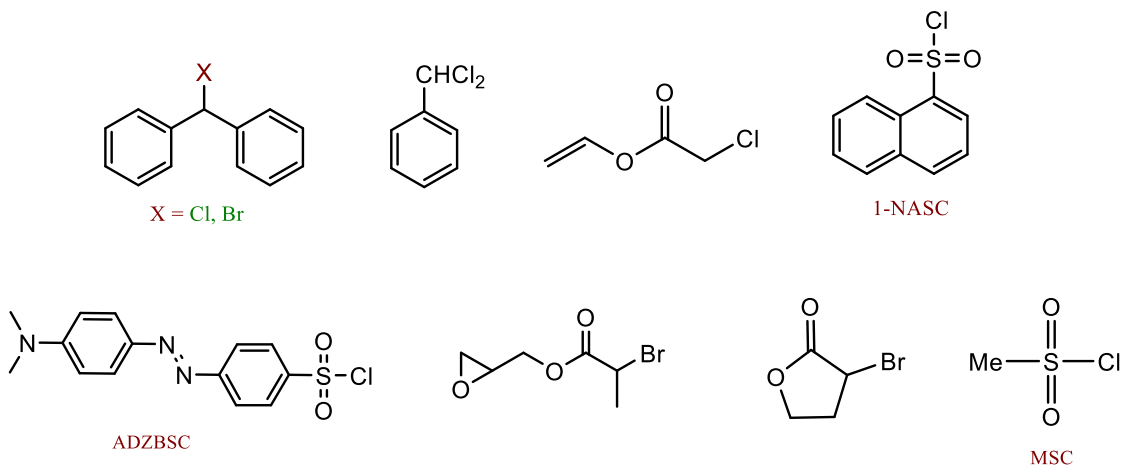


Şekil 8. Geçiş metalinin kullanıldığı ATRP. (Ka: Aktivasyon hız sabiti. Kd: Deaktivasyon hız sabiti).

Polimerizasyonun bilinen sonlanma basamaklarıyla (Birleşme ve Orantısız Sonlanma) ve yan tepkimelerle sonlanması söz konusu olmadığında denge sabitinin değeri polimerizasyon hızına etki eden faktör olmaktadır. Bu değer düşük olduğunda polimerizasyon hızı yavaşlarken değerin yüksek olması sonucu radikal konsantrasyonu artacağından büyük bir sonlanma meydana gelmektedir. İyi bir polimerizasyon, radikallerin derişimi ve reaktive hızları uygun olduğunda gerçekleşmektedir. Bunun sebebi monomerlerde farklılık gösteren radikal yayılma hızıdır. Diğer bir sebebi ise ATRP'nin tersinir reaksiyon olması ve bir geçiş metali ile katalizlenmesidir. Dolayısıyla katalizör miktarı ve reaktivitesinin kontrolü de önemlidir [18].

2.1.1. ATRP Başlatıcıları

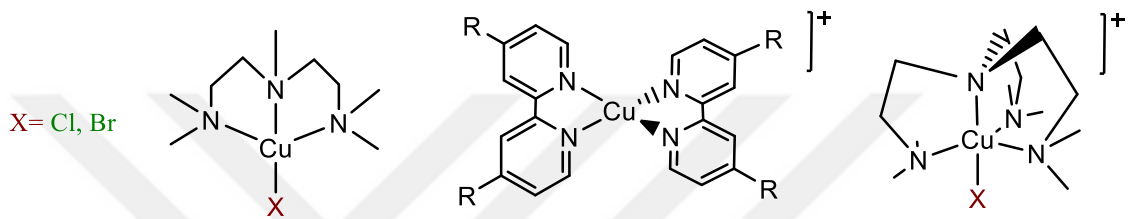
ATRP’de başlatıcı görevi alkil halojenür bileşiklerine aittir. Polimerizasyonla oluşan zincirlerin sayısı alkil halojenür bileşikleri ile tespit edilmektedir. Zincirlerin sayısının sabit kalması, başlama basamağının hızlı gerçekleştiği, transfer ve sonlanma basamağının önemli olmadığı durumlarda ortaya çıkmaktadır. Böyle bir durumda alkil halojenürlerin ilk durumdaki derişimi ile zincirlerin derişimi eş değer olmaktadır. Polimerizasyonla istenen, polimerlerin düşük molekül ağırlık dağılımlı olmasıdır. Bunun için başlatıcı olarak kullanılan bileşiklerde bulunan halojenin yüksek seçicilik göstererek, kolaylıkla alkil halojenür yapısından ayrılıp katalizörle bağlanması gerekir. Halojenlerin arasından ise buna en uygun olanlar klor ve bromdur. Bakır (I)’in katalizör olarak tercih edildiği akrilat polimerizasyonunda halojen olarak kullanılan iyot güzel sonuçlar vermiştir. Stiren polimerizasyonu için geçiş metali olarak rutenyum ve renyum kullanılması da polimerizasyonun kontrolünü sağlamıştır. ATRP’de halojen olarak flor tercih edilmemektedir. Bunun sebebi flor ve karbon arasındaki bağın güçlü olması ve bundan dolayı bağın kopması sonucu radikallerin oluşamamasıdır. ATRP’de başlatıcı görevinde kullanılan alkil halojenürlerin alkil grubu bir aril, karbonil gibi yapı içerebilirken çok sayıda halojen içeren bileşiklerde (CCl_4 gibi) başlatıcı görevinde olabilmektedir. Birden fazla monomerin bir araya gelerek oluşturduğu kopolimerlerin (blok gibi) elde edilmesi için başlatıcıların büyük moleküllü yapılara bağlanması ile meydana gelen makro başlatıcılar kullanılmaktadır. Alkil halojenür yapısının iyonlar oluşturarak ayrılma olasılığı da bulunmaktadır. Bunun sonucunda istenmeyen yan reaksiyonlar gerçekleşebilir. Dolayısıyla polimerizasyon için uygun bir başlatıcı ve geçiş metali seçimi önemlidir [18].



Şekil 9. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar.

2.1.2. ATRP Katalizörleri

ATRP, tersinir-deaktivasyon polimerizasyonu olarak da bilinip, bir denge içerdiğinden burada en önemli rolü oynayan katalizörler, dengenin konumunun tespit edilmesinden sorumludur. İyi bir katalizör seçimi için dikkat edilmesi gereken hususlar bulunmaktadır. Bunlar; Katalizör, halojene ilgisi bulunan bir geçiş metali içermeli ve bu metal rahatlıkla yükseltgenebilen bir metal olmalıdır. Ligand görevinde kullanılan bileşik, metal ile kompleks oluşturmali ve oluşturulan bu kompleksin koordinasyon küresinin yükseltgenme durumunda genişletilebilir özelliğe sahip olmasıdır. Böylelikle halojeni içerisine dahil edebilmektedir [18].



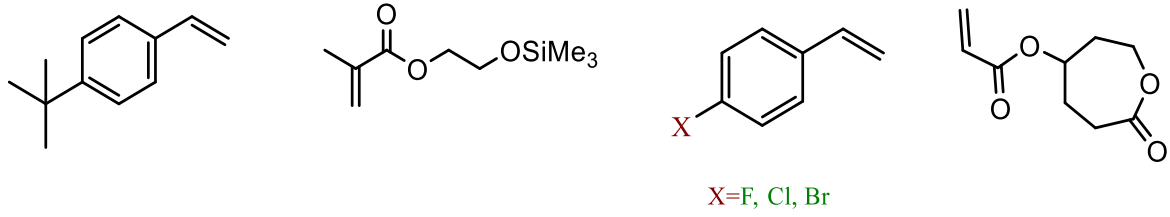
Şekil 10. Katalizör olarak kullanılan Bakır Kompleksleri.

2.1.3. ATRP Çözücüler

ATRP'de çözücü seçimi önemlidir. Çünkü her zaman polimerizasyonla sentezlenen polimer, sentezi esnasında kullanılan monomerde çözünmek zorunda değildir. Böyle bir durumda çeşitli çözücülerden seçim yaparken bazı noktalara dikkat etmek gerekir. Seçilen çözücüye zincir transfer reaksiyonlarının olmaması istenmektedir. Bunun dışında çözücü ile kullanılan katalizörün etkileşmesi de istenen bir durum değildir. Çünkü etkileşim ile katalizör aktivitesini kaybedebilir [18].

2.1.4. ATRP Monomerleri

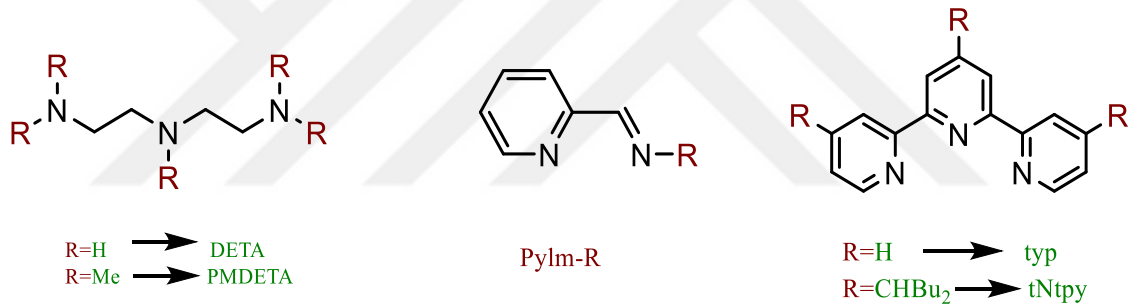
Stiren, akrilonitril, akriloamid gibi monomerler ATRP için oldukça yaygın kullanılmaktadır. Fakat her monomer uygun koşullar altında polimerizasyona maruz bırakıldığında aynı sonucu vermemektedir. Bunun sebebi her monomerin kendine ait bir denge sabitinin olmasıdır. ATRP, aktivasyon ve deaktivasyon sabitleri içerdiğinden bu oran polimerizasyonun hızı için önemli bir faktördür. Yapısında en az bir tane çift bağ içeren alkenlerin reaktivitesi yüksek değildir. Bu sebeple olefinlerin kullanıldığı polimerizasyon yavaş gerçekleşir. Vinil asetat monomeri kullanıldığında güzel sonuçlar elde edilemediği için polimerizasyonda tercih edilen bir monomer değildir [18].



Şekil 11. ATRP için monomer örnekleri.

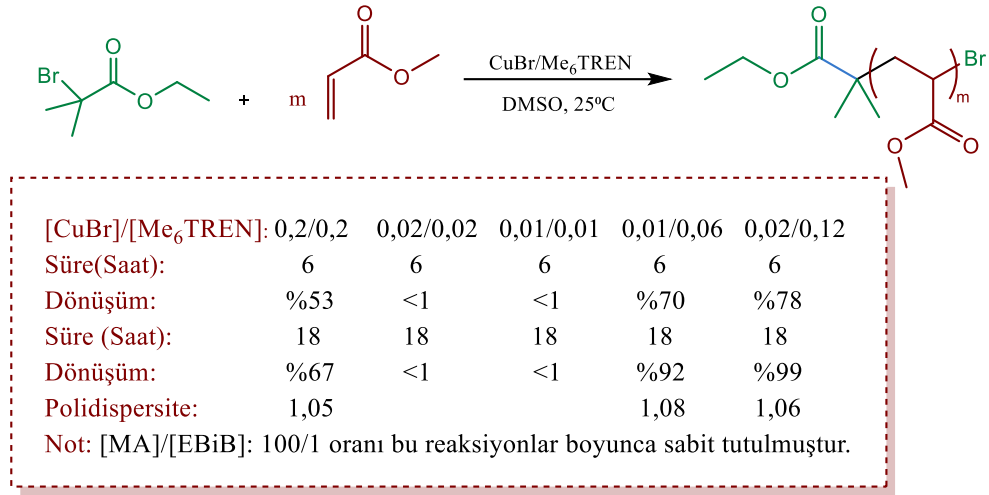
2.1.5. ATRP Ligandları

Ligandlar, ATRP için büyük öneme sahiptir. Çünkü bakır tuzlarının çözünmesinde ve katalizörün aktivitesinin belirlenmesinde rol oynar. Katalizör olarak bakır metalinin kullanıldığı durumlarda ligand olarak yapısında azot bulunduran bileşikler tercih edilir. Bunun sebebi ATRP’de iyi sonuçlar vermesidir. Azot bazlı ligandlar ile katalizörün oluşturduğu kompleksler nötr, anyonik ya da katyonik olabilmektedir [18].



Şekil 12. ATRP için N-bazlı ligand örnekleri.

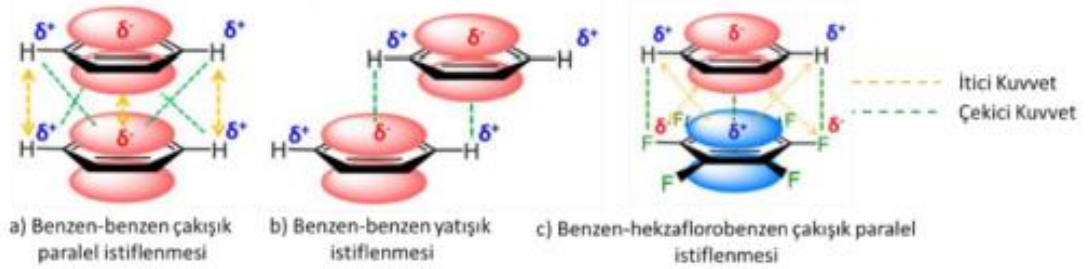
Yüksek sıcaklık ve fazla katalizör miktarı ile ATRP’nin gerçekleştiği bilinirken literatürde yapılan bir çalışmada daha düşük sıcaklık ve az miktarda geçiş metali kullanımı ile polimerizasyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği araştırılmış ve çalışma sonucunda düşük miktarda bakır kullanımı ile yüksek verimler elde edilmiştir. Aynı zamanda monomer miktarının arttırılmasıyla başlatıcıya saflaştırma işlemi gerekmeksizin moleküler ağırlık dağılımı küçük ve dönüşüm değerleri yüksek blok kopolimerler elde edilebildiği görülmüştür [18].



Şekil 13. ATRP yöntemi ile blok kopolimerlerinin sentezi ve dönüşümleri.

2.2. π - π İstiflenme

İkincil etkileşimlerden biri olan π - π istiflenme etkileşimi aromatik bileşiklerde gözlemlenmektedir. Aromatik bileşiklerde bulunan delokalize elektronların düzlemsel etkileşimi ile ortaya çıkan bu ikincil etkileşimler ilaç tasarımı gibi birçok alanda önem taşımaktadır. Aromatik bileşiklerdeki elektronlar ve bu bileşiklere bağlı grupların özellikleri sebebiyle kısmi negatif ve kısmi pozitif kutuplar oluşmaktadır. π - π istiflenme etkileşimleri dimer benzen molekülleri üzerinden incelenmiştir [45].



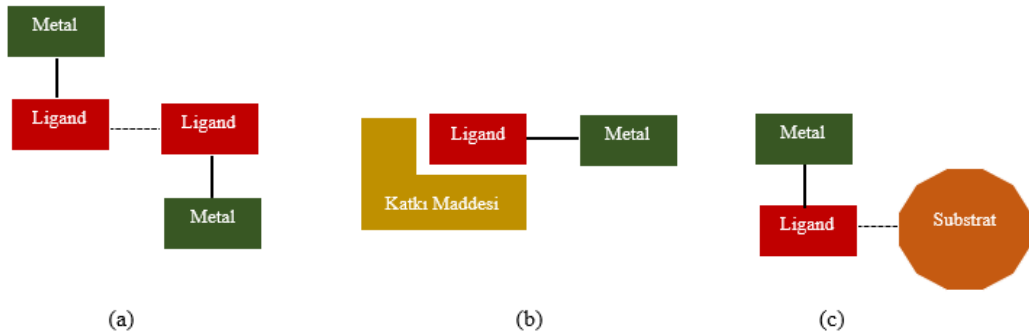
Şekil 14. π - π İstiflenme Modelleri.

Benzen-benzen çakışık paralel istiflenme modeli “sandviç” geometrisine sahiptir. Benzen bileşiği içindeki elektronlar kısmi negatif kutup oluştururken halkada bulunan protonlar kısmi pozitif kutup oluşturmaktadır ve Coulomb yasası gereği aynı yüklerin birbirini itmesi ile etkileşim azalmaktadır. Benzen-benzen yatışık istiflenme modelinde zıt yükler arasında gözlemlenen çekici kuvvet etkileşimi artırmaktadır. Benzen-hekzaflorobenzen çakışık paralel istiflenme modeline göre flor atomunun elektronegatif atom olmasından

dolayı kısmi negatif, benzen halkasının içi ise kısmi pozitif kutup oluşturmaktadır ve zıt yüklerin çekici kuvvet oluşturmaları ile etkileşim artmaktadır [45].

2008 yılında dikkatleri üzerine çeken “supramoleküler kataliz” kavramı üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bilim insanlarını bu kavrama yönlendiren sebep tersinir kovalent olmayan etkileşimlerin kompleks tasarımı için kullanılabilirliğinin merak edilmesidir. Kompleks tasarımında metale bağlanan ligandların önemi büyüktür. Çünkü ligandların özellikleri ve yapılarında bulunan çeşitli fonksiyonel grupların etkileri ile istenen özelliklerde metal kompleksler tasarlanabilmektedir [19].

Supramoleküler kataliz, reaksiyonun herhangi bir bölümünü oluşturmayan ancak reaksiyonu etkileyen etkileşimlere dayanır. Bu etkileşimler hidrojen bağları ve π -istifleme olup katalizör tasarımını güçleştirmektedir. Elde edilen supramoleküler katalizöre hidrojen bağlarının ve π -istiflemenin etkilerinin incelenmesi hiç kolay olmamaktadır. Etkileşimler, bir ligandın sırayla başka bir ligand, substrat ve katkı maddesi arasındaki etkileşimleri kapsayarak katalitik sonuçları etkilemektedir [20].

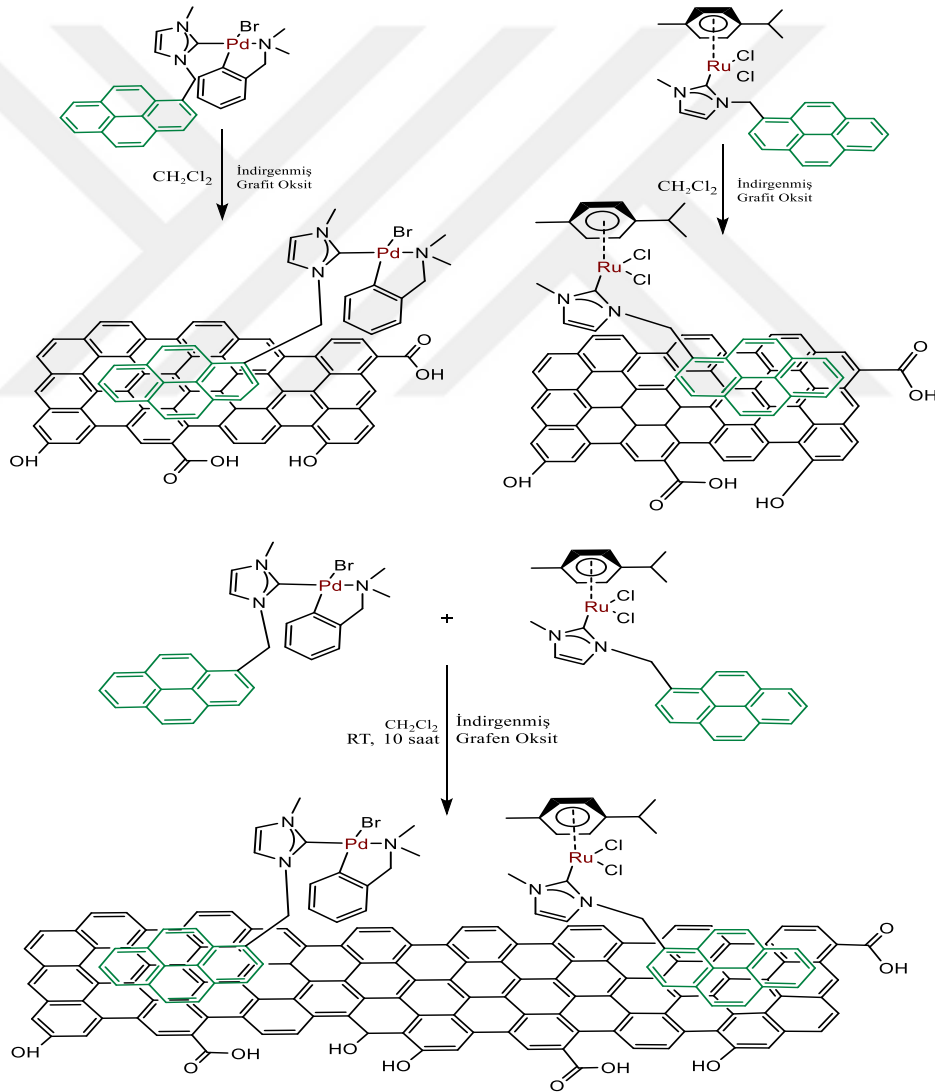


Şekil 15. Ligand etkileşim türleri. (a) Ligand-Ligand etkileşimi. (b) Ligand-Katkı maddesi etkileşimi. (c) Ligand-substrat etkileşimi.

Ligandların etkileşiminde katalitik özellikleri farklı olan bir dimer yapısı oluşurken, ligandın substrat ile etkileşimi sonucu substrat metal ile daha rahat etkileşime girebilecek bir duruma gelmektedir. Reaksiyon ortamına ilave edilen katkı maddesi ligandın sterik özelliğini etkilediğinden katalitik aktivite değişmektedir [19].

Organik ve organometalik kimya alanında önemli bir yere sahip olan supramoleküler kataliz, ev sahibi-misafir benzetmesi ile enzim-substrat ilişkisindeki anahtar-kilit uyumu yaklaşımı ile gerçekleşmektedir [9]. Ayrıca supramoleküler katalizi kapsayan diğer etkileşim çeşitlerinden biri kafes veya kümelerde belirlenen boşluklarda kapsüllenmesini

içerir [19]. Organometalik kompleksin kapsüllenmesi ile katalizörlerde görülen difüzyon kısıtlamalarının da önüne geçilebileceği bilinmektedir [1]. Difüzyon kısıtlamalarının önlenmesi amacıyla geliştirilen diğer bir yöntem kovalent olmayan etkileşimlerde polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) türevlerinin π - π istiflenme özellikleri kullanılarak artırılan etkileşime dayanır. Literatürde bir PAH türevi olan piren yapısının bulunduğu metal komplekslerin indirgenmiş grafen oksitleriyle olan etkileşimi incelenmiş, aktivitelerinde bir düşüş gözlenmeyen yapıların geri kullanımlarına bakıldığında artış gözlemlenmiştir. Bu yapıların katı bir malzemeye desteklenerek elde edilen hibrid yapısı ise geri dönüştürülebilirlik açısından çok iyi olduğu ve aktivitesinde düşüş gözlemlenmediği rapor edilmiştir [19].

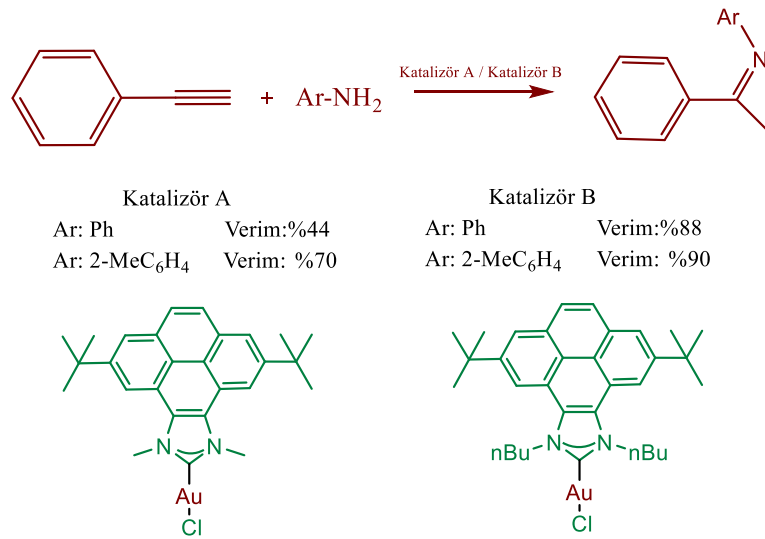


Şekil 16. Yapısında piren grubu bulunan metal komplekslerin indirgenmiş grafen türevi üzerine desteklenmesi ile elde edilen hibrid katalizörün gösterimi.

PAH türevi olan piren grubunun π - π istiflenme özelliklerinin katalitik aktiviteye olan etkisinin incelenmesi üzerine Peris'in yaptığı bir çalışmada yapısında bir piren grubu içeren kompleks ve iki piren grubu içeren kompleks katı bir malzemeye desteklenmiş ve katalitik aktivitelerin iki piren grubu bulunan kompleks de daha fazla olduğu ve geri dönüştürülebilirliğin ise bir piren grubu içeren komplekse göre 4 kat fazla olduğu gözlemlenmiştir [19].

Peris'in yaptığı çalışmaya benzer başka bir örnek ise Espinosa ve arkadaşlarının çalıştığı altın içeren yapıların aktiviteyi nasıl etkilediğini araştırmak amacıyla yapısında altın ve piren grubunun bulunduğu N-heterosiklik karben ligandlarının grafen yapıları ile etkileştirilmesinin incelenmesidir. Bu çalışmaya göre bir malzemeye desteklenerek elde edilen katalizörlerde gözlenen difüzyon kısıtlamaları grafen yapısından dolayı gözlenmemiş, piren grubunun π - π istiflenme özelliği ile reaksiyon hızında ve aktivitesinde artış olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda hibrit katalizörlerle elde edilen yüksek aktivitenin uzun bir süre devamlılığı koruduğu tespit edilmiştir [21].

Literatürde fenil asetilenin hidroaminasyon reaksiyonunda katalitik performansın incelenmesi için altın içeren N-heterosiklik karben ligandları kullanılmış ve güzel performans gösterdiği gözlenmiştir. Elde edilen komplekse piren bileşiği eklenmiş ve farklı miktarlarda katalizör ilavesi ile katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Piren bileşiğinin π - π istiflenme özelliğinden kaynaklı yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür [22].



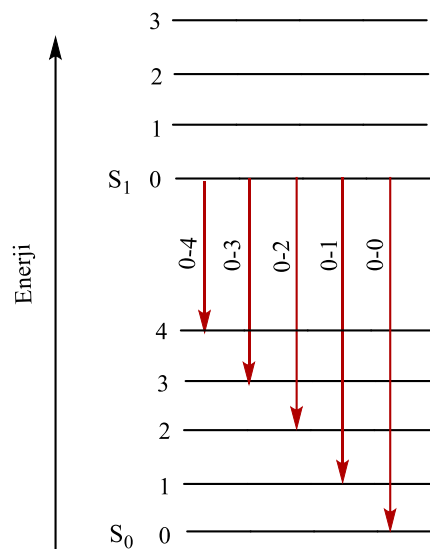
Şekil 17. Yapısında piren ve altın içeren komplekslerin fenil asetilen hidroaminasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanımı.

Peris ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada iridyum ve rodyum içeren kompleksler sentezlenmiş, bu komplekslerin katalitik aktivitesi incelenmiştir. Rodyum komplekslerinin iridyum komplekslerine göre katalitik aktivitesinin düşük olduğu belirlenmiştir. Monometalik ve dimetalik iridyum kompleksleri elde edilerek katalitik aktiviteleri kıyaslandığında dimetalik komplekslerin aktivitesinin fazla olduğu görülmüştür [20].

Katalitik aktiviteyi değiştiren bir madde olarak bilinen piren molekülü, reaksiyon ortamına ilave edilerek katalitik aktivitenin π -istiflenme açısından incelenmesi üzerine yapılan bir çalışmada piren molekülünün varlığı ile katalitik aktivitenin arttığı bulunmuştur [20]. Literatürde yapılan bir çalışmada ise metil ve 1-metilpiren substituentlerine sahip N-heterosiklik karbenlerin Au(I) kompleksleri sentezlenmiş ve grafen yüzeyinde π - π istiflenmesi ile kararlı yapılar elde edilmişlerdir [21].

2.3. Floresans Spektroskopisi

Bir molekül, belirli bir enerji ile temel enerji seviyesinden uyarılmış enerji seviyesine geçmektedir. Uyarılmış hal durumunda molekül, kararsız olması ve yüksek enerjiye sahip olması sonucu temel enerji seviyesine geri dönmek istemektedir. Molekülün singlet uyarılmış hal durumundan singlet temel hal durumuna geçerken yaydığı ışığa **FLORESANS** denmektedir [23].



Şekil 18. Singlet uyarılmış hal (S₁) ve singlet temel hal (S₀) seviyesi arası geçişler.

Molekölün enerjisi, titreşim, dönme ve elektronik enerjilerin toplamı ile verilmektedir [23].

$$E_t = E_k + E_e + E_d$$

E_t : Toplam enerji

E_k : Kinetik enerji

E_e : Elektronik enerji

E_d : Dönme enerjisi

Bir molekülün temel enerji seviyesi ile uyarılmış enerji seviyesi arasındaki fark kadar enerjiye sahip olması sonucu uyarılmış hal meydana gelmektedir. Fotonun enerjisi;

$$E = hf = (hc)/\lambda$$

İle gösterilir.

E : Fotonun enerjisi

h : Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ Js)

f : Frekans (s^{-1})

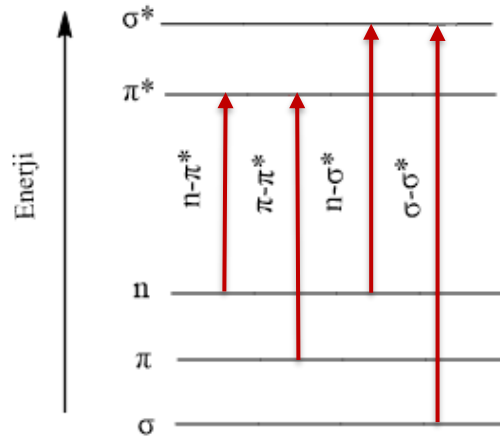
c : ışık hızı ($2,998 \times 10^8$ m/s)

λ : Dalga boyu (m)

Dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler fotonlar ile gerçekleşmektedir. Elektronik seviyeler arasındaki geçişlere kızılötesi ve morötesi bölgesindeki ışıklar, titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişlere ise kızılötesi bölgesindeki ışıklar sebep olmaktadır [23].

2.3.1. Elektronik Geçişler

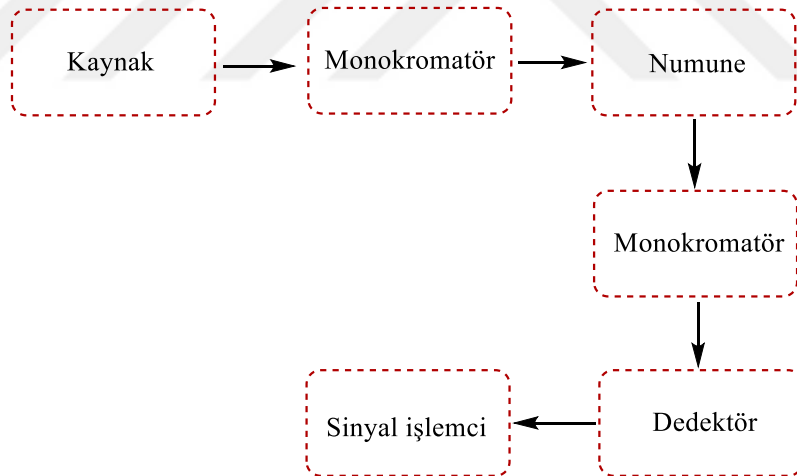
Elektronik geçişlerden en yüksek enerjiye sahip olanlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleridir. Enerjinin artması ile dalga boyu azalacağından uyarılmış durumda sönüm gerçekleşmektedir. Bu sebeple nadiren gözlenir. Bu geçişler yapısında tek bağ içeren moleküller için geçerlidir. En yaygın gözlenen geçişler orta enerjiye sahip $n \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Bu geçişler düşük enerjili olup 150-200 nm ve 200-700 nm arasında gözlenir, yapısında ortaklanmamış elektron bulunan karbonil (C=O) ve nitro (N-O) grubu içeren moleküllerde gerçekleşir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise 200-700 nm arasında aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde gözlemlenmektedir [24].



Şekil 19. Elektronik geçişler.

2.3.2. Floresans Spektrofotometresinin Bileşenleri

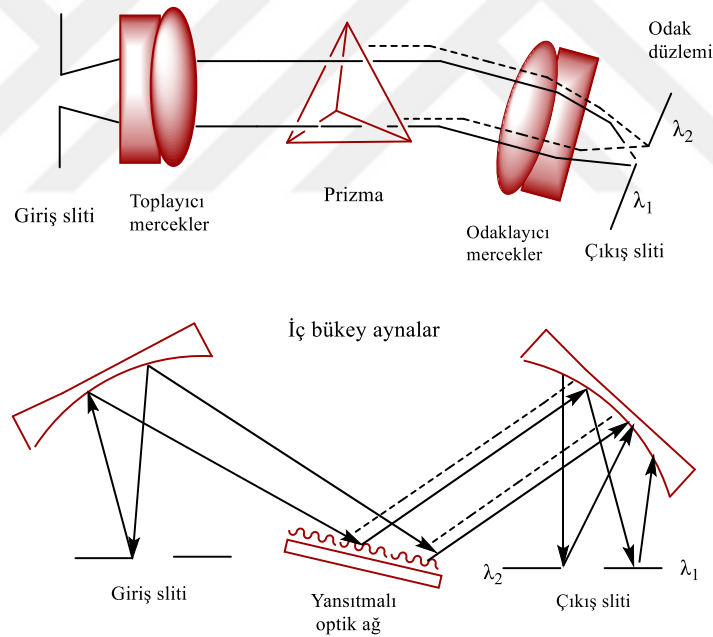
Bir floresans spektrofotometresinin bileşenleri, kaynak, monokromatör, numune kabı, dedektör ve sinyal işlemcidir. Analiz edilecek numunenin dalga boyuna veya istenen diğer bilgilere göre dedektör, monokromatör seçimi yapılmaktadır [24].



Şekil 20. Floresans spektrofotometresinin şematik gösterimi.

Floresans spektrofotometresinde kullanılan kaynaklar mor ötesi ve görünür bölgeye karşılık gelmektedir. Fakat kızıl ötesi bölgesinde ışık yayan kaynaklarda kullanılmaktadır. Kaynağın asıl görevi numuneyi uyarılmış hal durumuna geçirmektir. Kaynak olarak ksenon lambaları, ömrünün kısa olmamasından dolayı tercih edilen basıncı düşük cıva lambaları, çinko, kadminyum lambaları, ekonomik olarak uygun olan cıva-fosfor ve akkor lambaları da kullanılmaktadır [24].

Dalga boyu ayırıcı cihazlar numuneye göre seçilmektedir. Tek bir dalga boyunda çalışılmak isteniyorsa filtreler (optik, girişim) ve monokromatörler kullanılır. Optik Filtreler, kuvars veya cam malzemeden oluşan ve bazı dalga boylarını absorplarken bazılarını geçirmeyi sağlar, girişim filtreleri ise kısmen saydam kısmen opak özellik gösteren filmler arasına yerleştirilen ve dielektrik ayırıcının buharlaşması sonucu oluşan kaplamalardan meydana gelmektedir. 90°'lik açı ile gelen ışınlar filmler arasında yansıtılır. Monokromatörler ise aynalar, yarıklar ve ışını dağıtmayı sağlayan bir bileşenden meydana gelmektedir. İlk zamanlarda kullanılan prizmanın yerini günümüzde kırınım ızgarası almıştır. Kırınım ızgarası, parlak alüminyum malzemeden oluşan ve çok sayıda yarık bulunan monokromatör çeşididir. Buna gelen ışınlar dalga boylarına göre yapıcı ve yıkıcı girişim oluşturmaktadır. Yapıcı girişimde sonuç aydınlık yıkıcı girişimde ise karanlık olmaktadır. Yarıkların görevi ise oluşan bant genişliğinin belirlenmesidir. Yarık seçimi önemlidir. Çünkü yarık genişliği ile doğru orantılı olarak istenmeyen dalga boyundaki ışınlar da geçirilmektedir [24].



Şekil 21. Monokromatör örnekleri.

Dedektör olarak daha çok tercih edileni fotoçoğaltıcılardır. Bunlar yapısında dinot ve fotoaktif madde bulundurmaktadır. Fotoaktif maddeler akım oluşturmak için kullanılırken dinotlar sinyali artırmakla görevlidir. Spektrofotometrede genellikle 300 nm ile 600 nm arasındaki dalga boylarında çalışan dedektörler kullanılmaktadır [24]. Numunelerin analizi için kuvvetler kullanılmaktadır. En uygun olanı 10 mm'lik kare

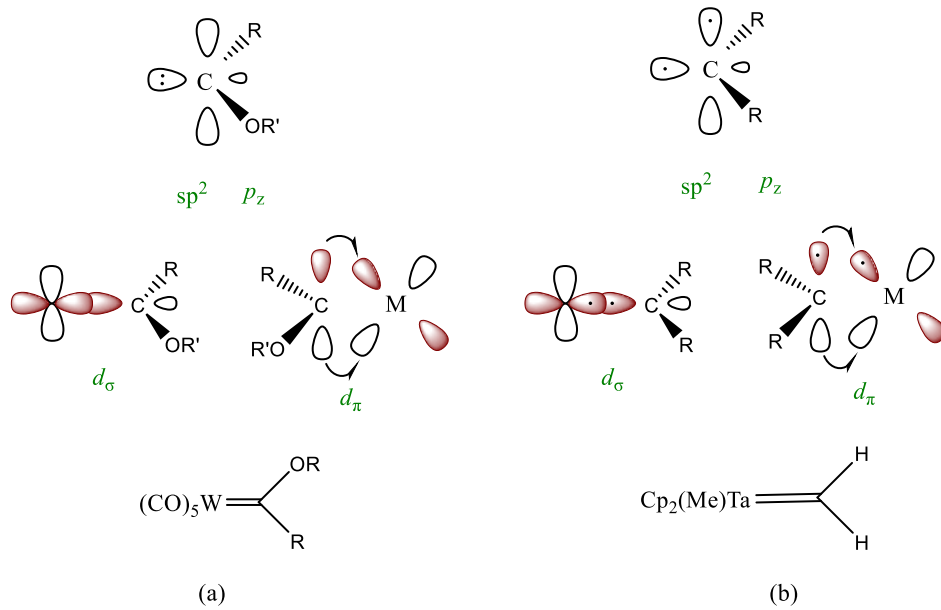
şekline sahip kaplardır. Küvetlerin fazla ışığı geçirmemesi için küvetlerin zarar görmemesi ve temiz olması gerekmektedir [24].

Floresans spektroskopisi büyük moleküllü yapıların karakterizasyonu için hızlı bir gelişme gösterirken birçok avantajının olmasından dolayı da oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Bunun sebebi floresans spektroskopisinin yüksek duyarlılığa sahip olması, az miktarlarda numune kullanımının analiz için yeterli olmasıdır. Ayrıca floresansın 10^{-10} - 10^{-6} s gibi kısa sürede gerçekleşmesi, ekonomik olarak uygun olması ve farklılık gösteren koşullardan etkilenmemesi de tercih edilme sebepleridir [23].

2.4. Karben İçeren Yapılar

2.4.1. Karben Kompleksleri

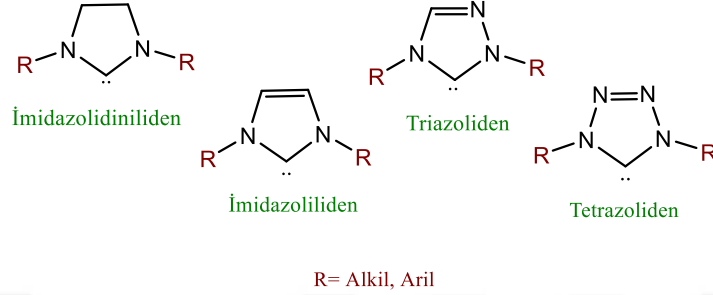
Fischer (singlet) ve Schrock (triplet) olarak iki tipi bulunan, toplamda 6 elektrona sahip ve en az bir tane $M=C$ bağı içeren komplekslere karben kompleksleri adı verilmektedir. 2 elektron eşleşmiş ise singlet, eşleşmemiş ise triplet karben olarak adlandırılmaktadır. Fischer tipi elektrofilik, Schrock tipi nükleofilik olarak davranırken, ikisi de sp^2 hibriti yapmaktadır. Birbirinden ayıran diğer özellik ise singlet karben de karbon atomuna azot, oksijen gibi atomlar bağlanmaktadır [25].



Şekil 22. Fischer (a) ve Schrock (b) karben sistemlerinin metal-ligand etkileşimi ve kompleks örnekleri.

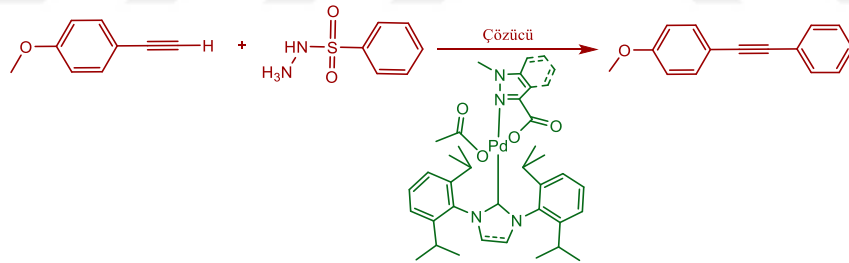
2.4.2. N-Heterosiklik Karben Kompleksleri

Karben bileşikleri yapılarında en az bir tane azot atomu içermesi ve singlet halde bulunması durumunda N-heterosiklik karben olarak adlandırılmaktadır. En yaygın olarak beşli heterosiklik yapılar bulunmaktadır. Fakat beşli dışında dört, altı, yedi üyeli ve çoklu heterosiklik karben bileşikleri de literatürde yer almaktadır [26].

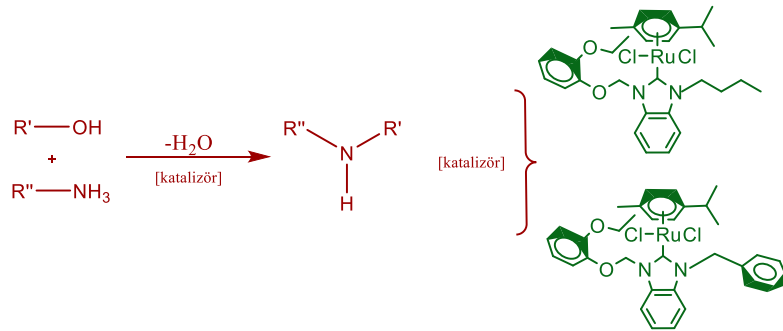


Şekil 23. Beş üyeli N-heterosiklik karben yapıları.

Literatürde N-heterosiklik karben ligandlarının geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerin katalizör olarak kullanımı mevcuttur. Bunun üzerine yapılan bir çalışmada ligand ile çeşitli geçiş metallere oluşan komplekslerin birçok reaksiyonda kullanımı gösterilmiştir [27].



Şekil 24. C-C atomlarının kenetlenme reaksiyonu için paladyum metali içeren N-heterosiklik karben kompleksinin kullanımı.

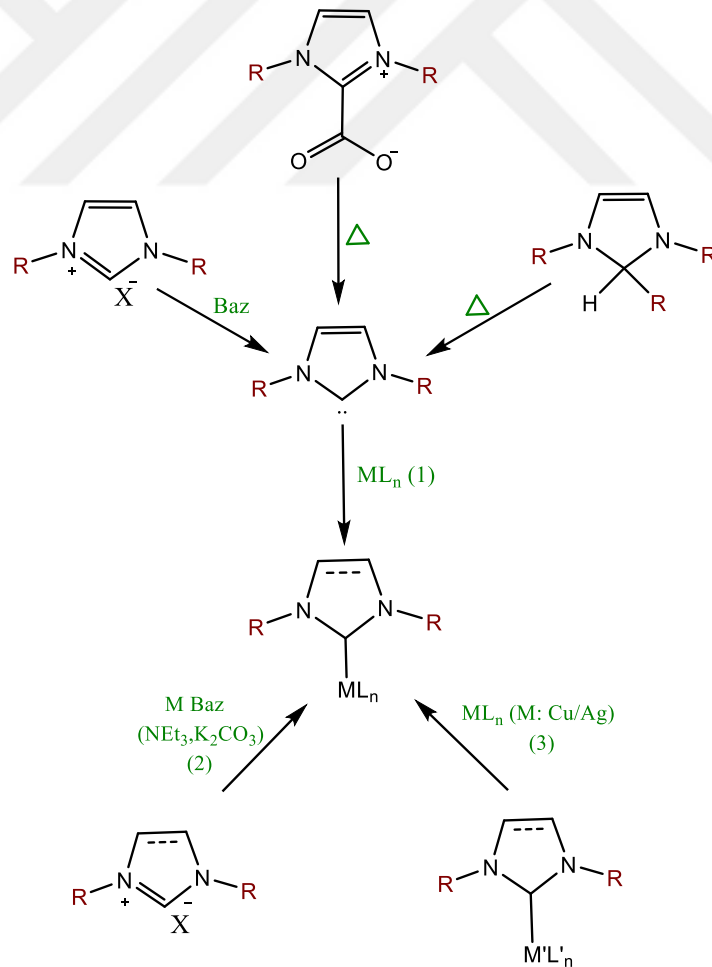


Şekil 25. Rutenyum metali içeren N-heterosiklik karben komplekslerinin N-alkilasyon aminlerde kullanımı. (R', R'': Alkil, benzil).

Yapılan çalışmalarda geçiş metali içeren N-heterosiklik karben komplekslerinin katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanıldığı görülmüş, düşük miktarlarda kullanımında bile katalitik performansının yüksek olduğu gözlemlenmiştir [27].

2.4.2.1. N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

Sentezi için en çok tercih edilen yöntemler 1,2 ve 3 ile gösterilen yöntemlerdir. 1 ile gösterilen yöntem serbest karben yapısından eldesidir. Bunun dışında 2 ile gösterilen baz içeren kompleks oluşum reaksiyonu ve 3 ile gösterilen bir metil kökünün transfer reaksiyonudur. Serbest karben yapısından eldesinde genelde bu yapıya karşılık gelen tuzun indirgeyici sülfür arındırma işlemi ile proton uzaklaştırılması ve ardından metal merkeze kordinasyonu ile gerçekleşir. 2 ile gösterilen yöntem de ise ligand olarak bir baz kullanılmasına dayanır. 3 ile gösterilen yöntem de bir karben transfer reaktifi kullanımına dayanır. Genellikle reaktif olarak gümüş kompleksleri tercih edilir [26].

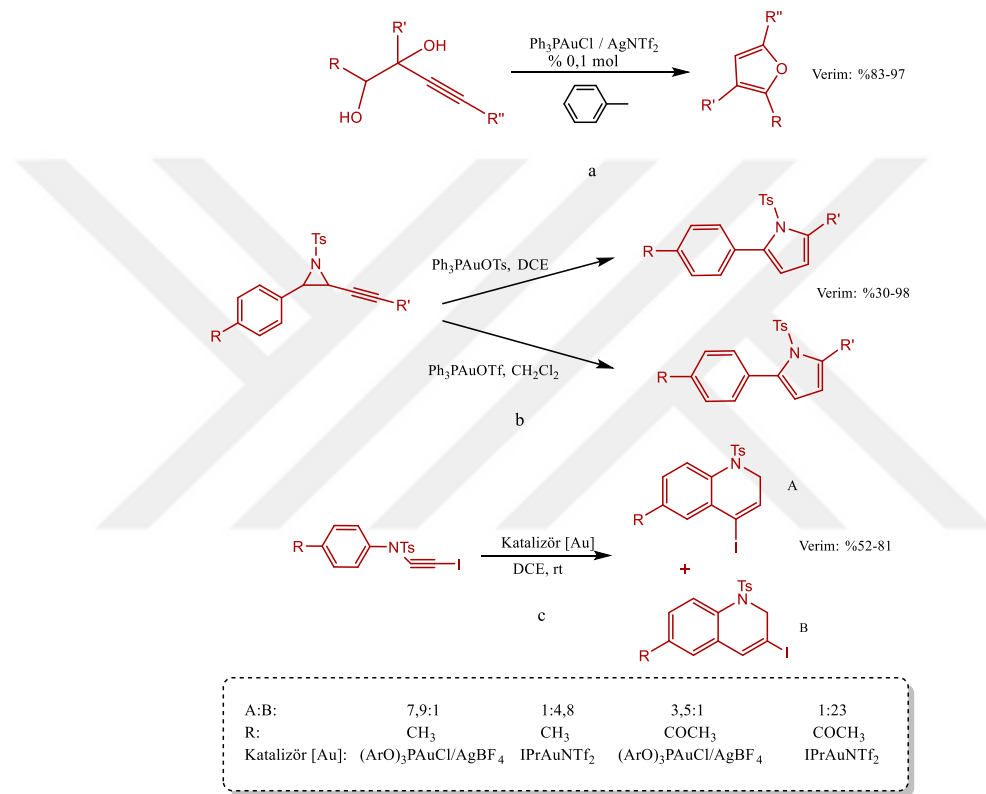


Şekil 26. N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezi.

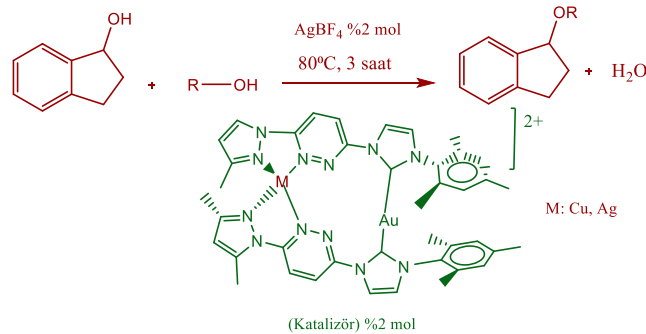
2.4.2.2. Au (I)N-Heterosiklik Karben Kompleksleri

Metal-N-heterosiklik karben bileşikleri arasında kuvvetli bağların olması bu yapıların başta katalitik kimya olmak üzere birçok alanda kullanılmalarını sağlamıştır [28]. Au (I) içeren yapılar üzerine olan çalışmaların Au (III) içeren yapılara göre daha fazla olduğu bilinmektedir [29].

Literatürde birçok reaksiyonda altın metali içeren kompleksler katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır [30].



Şekil 27. a) Altın katalizli Furan sentezi. b) Altın katalizli Pirol sentezi. c) Altın katalizli propargil hidroarilasyonu.

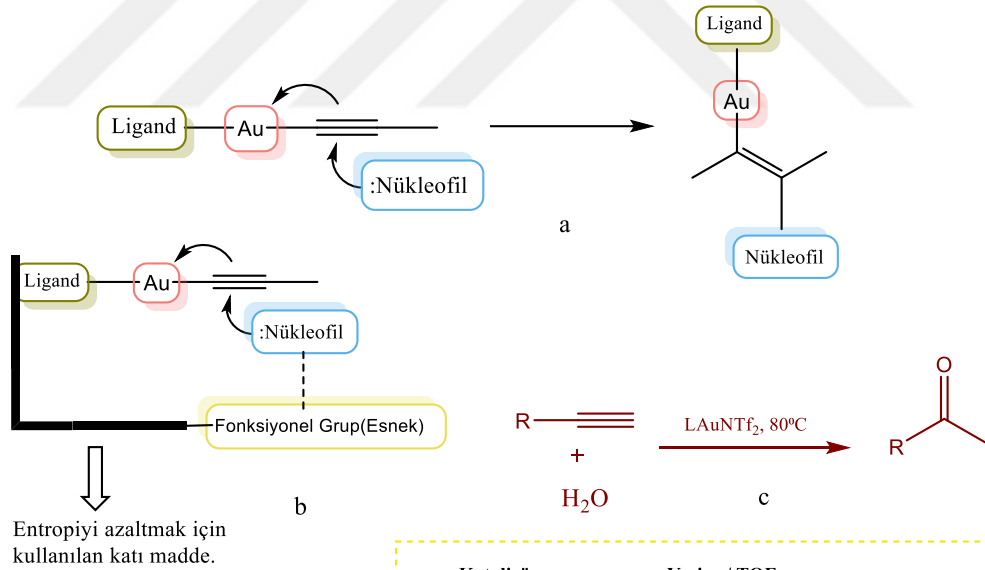


Şekil 28. Aynı veya farklı metal atomu içeren N-heterosiklik karben komplekslerinin 1-İndol bileşiğin eterleşme reaksiyonunda kullanımı.

1-indol yapısının eterleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan kompleks yüksek aktivite göstermiştir [27].

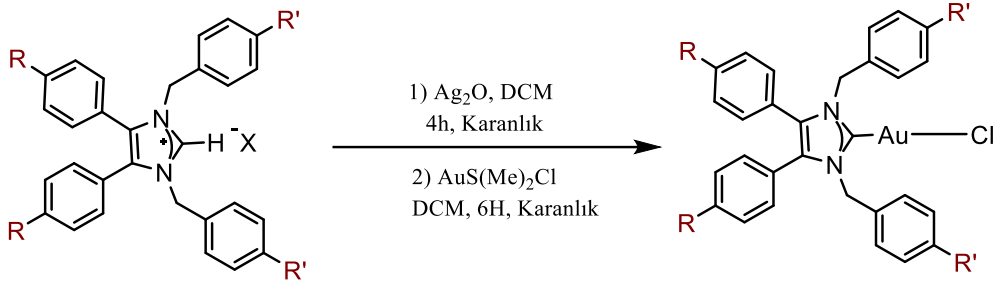
Altın metalinin indirgenme-yükseltgenme gücü yüksek olduğundan kolayca Au (III), Au(I) ve Au (0)'a dönüşmek üzere elektron kaybedebilmektedir. İndirgenme sonucunda katalitik kimyada inaktif olarak davranmaktadır [29].

Wang ve arkadaşlarının ligand tasarımı üzerine yaptıkları çalışmada doğrusal olarak bulunan ligand- Au(I) kompleksine anti yönden yapılan nükleofilik atak mesafenin fazla olması ve reaksiyonun kolay olmaması sebebiyle esnek bir fonksiyonel grup ile nükleofilin üçlü bağa olan yönlendirmesini kolaylaştıracağını düşünmüşler ve bunun için çeşitli ligandları alkin bileşiklerine asit eklenmesi reaksiyonunda kullanılmışlardır. En uygun ligand tespit edildikten sonra altın katalizli olarak gerçekleştirilen alkin hidrasyon reaksiyonlarda TON ve verim değerleri yüksek bulunmuştur. 10 ppm gibi düşük katalizör ilavesi ile yüksek TON ve verim değerleri elde edilmiştir. Bu çalışma ile altın katalizli reaksiyonların iyileştirileceği anlaşılmıştır [31].



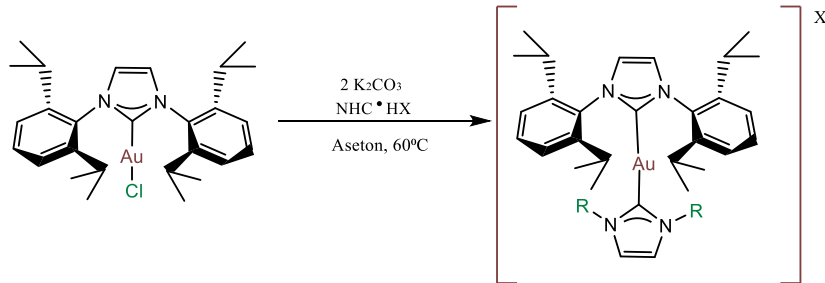
Katalizör	Verim / TOF	
JohnPhosAuNTf ₂	%8 / 160	R:n-desil, [Au] (500 ppm) Toluen
IPrAuNTf ₂	%9 / 180	
LAuNTf ₂	%38 / 760	
Katalizör	Verim / TOF	
JohnPhosAuNTf ₂	%44 / 4,400	R:n-butil, [Au] (100 ppm) Metil alkol
IPrAuNTf ₂	%69 / 6,900	
LAuNTf ₂	%100 / 10,000	

Şekil 29. a) Altın katalizör kullanımı ile moleküler arası anti nükleofilik katılma. b) Önerilen sistem. c) Alkin hidrasyon reaksiyonlarında altın katalizör kullanımı.

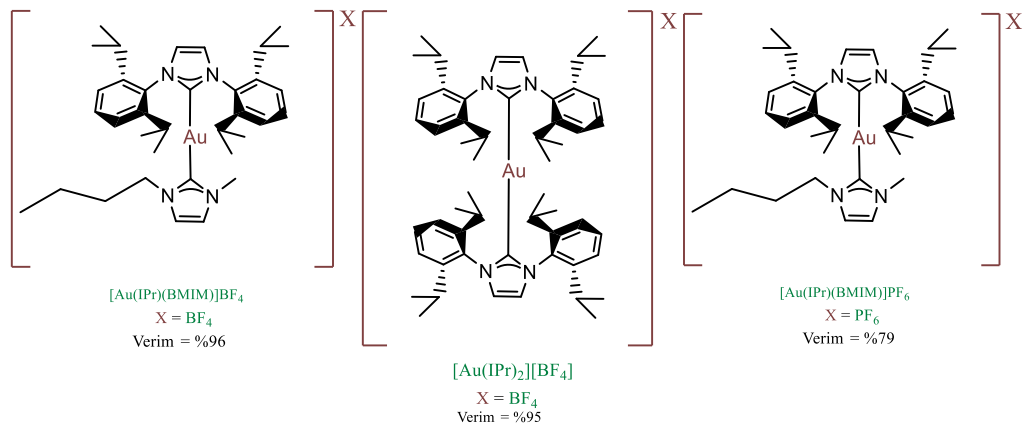


Şekil 30. Au(I)-N-Heterosiklik karben kompleksinin sentezi.

Au(I)-bis NHC kompleksleri, yapısında hidroksil grubu bulunduran Au-NHC komplekslerinden sentezlenebilmektedir. Yapıda bulunan -OH grubu bir baz gibi davranarak imidazol (idin) yum tuzundan bir proton uzaklaştırıp Au (I) NHC kompleksini verir. Yapılan bir çalışmada komplekslerin sentezi için reaksiyon aseton içerisinde gerçekleştirilmiş ve baz olarak K_2CO_3 kullanılmıştır. Bu yöntemle reaksiyon ortamına eş değer bir imidazolyum tuzu ilavesiyle de katyonik özellikte kompleks elde edilebileceği düşünülmüştür. Bunun üzerine eş değer farklı imidazolyum tuzu ile reaksiyon gerçekleştirildiğinde %91 oranında verimle ürün elde edilebildiği ve bu komplekslerin NMR verilerinin literatür verileriyle uygun olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar öngörüü doğrulamıştır [29].

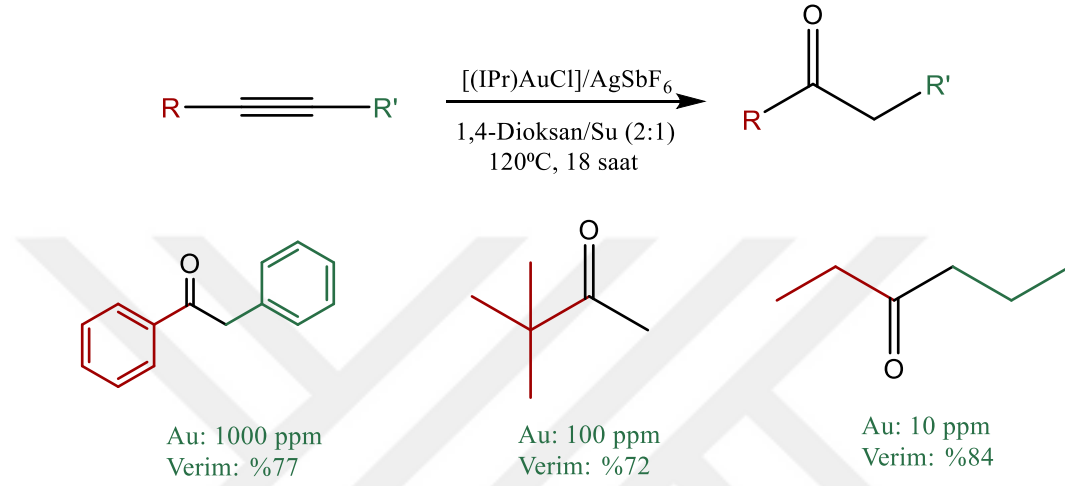


Şekil 31. Au-Bis NHC kompleksinin sentezi.



Şekil 32. Eş değer farklı imidazolyum tuzlarından elde edilen ürün örnekleri.

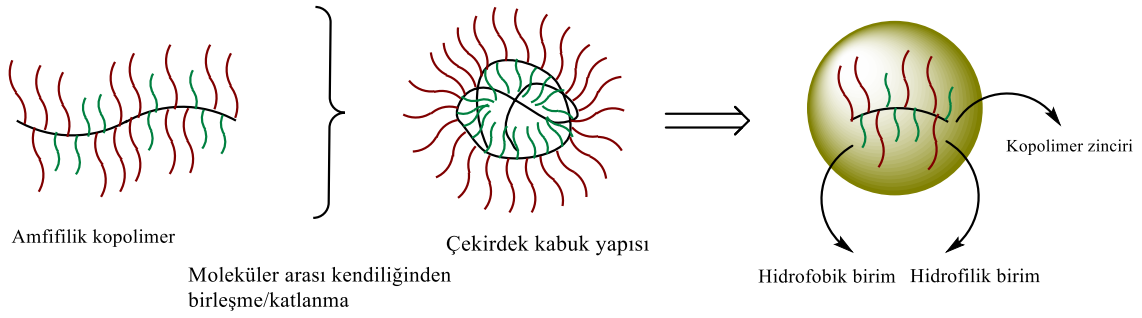
Literatürde N-heterosiklik karben ligandı içeren altın komplekslerinin özellikle uç alkinlerin hidrasyon reaksiyonunda başarılı oldukları bilinmektedir. Bununla ilgili düşük miktarlarda yüksek dönüşümler elde edilmesi için çalışmalar yapılmış ve birçok farklı bileşik denenmiştir. Bu çalışma sonucunda az miktarda katalizör kullanımı ile yüksek dönüşümler elde edildiği ve geliştirilen bu sistemlerin sıcaklık konusunda da başarılı olduğu görülmüştür [32].



Şekil 33. Alkin hidrasyon reaksiyonunda Au(I)-N-heterosiklik karben bileşiklerinin kullanımı.

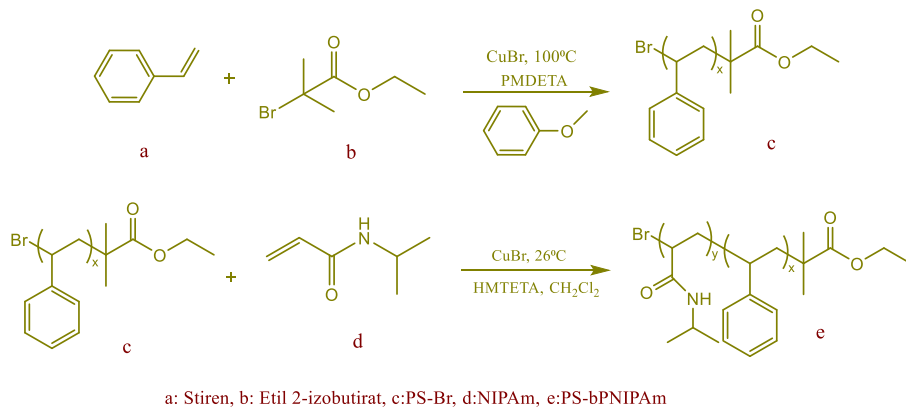
2.5. Amfifilik Polimerler

Amfifilik, hidrofilik ve hidrofobik özelliği bulunan demektir. Bu özellikte polimer elde edebilmek için en az iki farklı (suya ilgi duyan ve duymayan) monomerden kopolimer oluşturulmalıdır. Kontrollü polimerizasyon yöntemleri kullanılarak farklı özellikleri bulunan yıldız, blok, gelişigüzel gibi çeşitli kopolimerler elde edilmiştir [33]. Blok kopolimer türünde en az iki farklı homopolimer belirli bir sıralamayla birleşirken gelişigüzel kopolimerlerde belirli bir sıra ve düzen olmaksızın birleşmelerinden elde edilir [34]. Canlı radikal polimerizasyon yöntemleri ile elde edilen kopolimerlerin suya ilgisi olan ve olmayan kısımlarından meydana gelen suda kendiliğinden birleşme veya katlanma davranışı gerçekleştirerek çekirdek ve kabuk yapısında miseller oluşturabilmektedir [11]. Bunun sebebi ortamda su olması ve kopolimerde suya ilgisi olmayan birimin etkileşiminin çok düşük olmasıdır [34].



Şekil 34. Amfifilik kopolimerin moleküler arası kendiliğinden birleşme/katlanma davranışı.

Suda misel oluşturarak birçok uygulama için küçük boyutlarda malzemeler elde edilebilirken [33], yüzey aktif maddelerde kullanımı da mevcuttur [12]. Suyu ilgisi bulunmayan yapıların su ortamında çözünmesini sağladığı gerekçesi yüzey aktif maddelerin bu alanda ilk kullanımı gerçekleşmiştir [12]. Bunun dışında biyomalzemeler olarak enkapsülasyon işleminde kullanımı birçok uygulama için önemlidir [35]. Amfifilik kopolimerlerin elde edilmesinde kullanılan kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden en çok tercih edileni Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) tekniğidir. Bunun sebebi ATRP'nin safsızlık konusunda diğer yöntemlere göre üstünlüğünün olması ve elde edilen kopolimerin molekül ağırlığı ile moleküler kütle dağılımı üzerine daha kolay müdahale edilebilmesidir [11]. Literatürde Shinde ve arkadaşları ATRP yöntemini kullanarak stiren monomerinin polimerizasyonunu bakır geçiş metali varlığında gerçekleştirmeyi denemiş, bu polimerizasyon sonucu başarılı bir şekilde ısı hassasiyetine ve amfifilik özelliğe sahip blok kopolimer sentezlemişlerdir. [36].

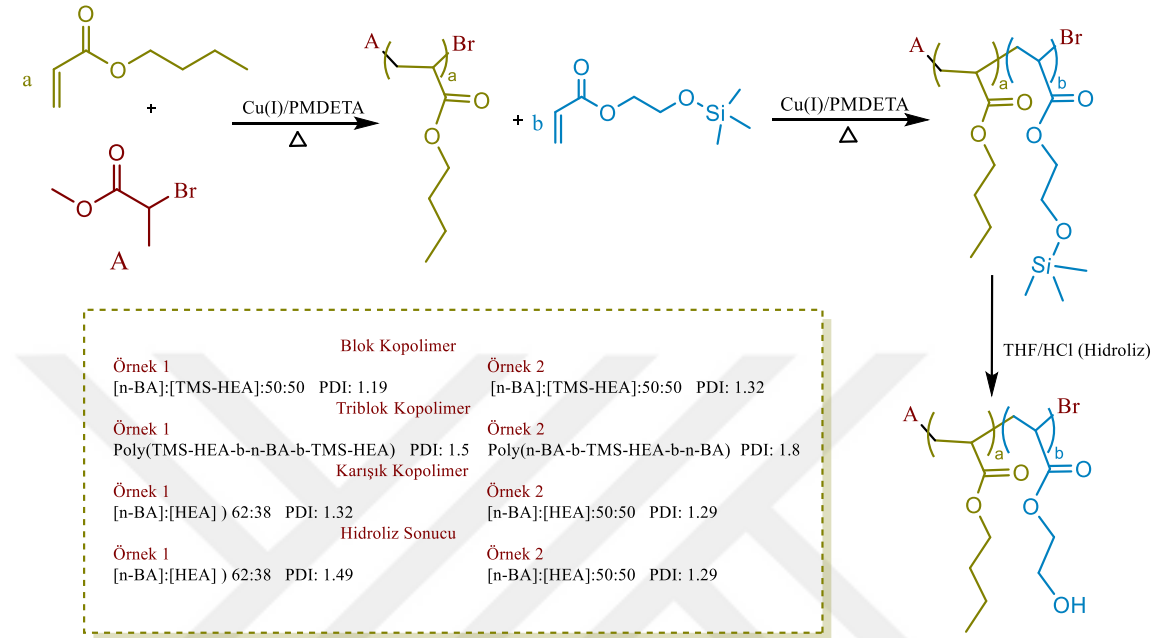


Şekil 35. ATRP yöntemi ile blok kopolimer sentezi.

Yapılan alışmalar sonucu misellerin, katalitik kimya alanına yapmış olduğu önemli katkılar organik kimya alanındaki gelişimini hızlandırmıştır [12]. Gelişigüzel kopolimerlerde “moleküler içi”, blok tipi kopolimerlerde ise “moleküler arası” kendiliğinden katlanma/birleşme davranışı sergiledikleri gözlenir [33]. Kullanılan kontrollü polimerizasyon yöntemleri ile polimerlerin zincir uzunluğu, moleküler ağırlığı gibi özellikleri ayarlanabildiğinden seçici olarak miseller elde edilebilmektedir. Çünkü polimer özelliklerinin kontrol edilebilir olması oluşturulan misellerin özellikleri için büyük önem taşıtmaktadır [37]. Bazı kopolimerlerden tek tür misel elde edilebilmesi için polimer özelliklerinin kontrol edilebilir olması şart değildir. Bu durum kendiliğinden birleşmenin aynı zamanda olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda birleşme gelişigüzel kopolimerlerin, polimerizasyon eşik derecesinin altında bir uzunluğu sahip olduğu durumlarda gerçekleşir [35]. Katalizör ve reaktantların etkileşimi ile reaksiyonun gerçekleşmesi için misel boyutları önemli olmakla beraber 10-100 nm aralığında değerlere sahip olmalıdır [12]. Ayrıca amfifilik polimerin polimerizasyon derecesi, bulutlanma noktası sıcaklığını etkilemezken, hidrofobik kısmın artması ile bu sıcaklık düşmektedir. Bunun sebebi çeşitli hidrofilik kısmın faz ayrımı, dehidrasyon işlemi ile meydana gelirken bu süreci hidrofobik bölgede bulunan grupların hızlandırmasına bağlanmaktadır. Yani gelişigüzel kopolimerlerin bulutlanma noktasını etkileyen faktör, hidrofilik birimin miseller içi ve dışındaki oranıdır. Bunların yanında Imai ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hidrofobik ve hidrofilik birimlerin bileşimi, sayısı ve türü birbirinden ayrı olan kopolimerlerin karışımı ile elde edilen misellerin su ortamında kendiliğinden faz ayrımı gerçekleştirmesine sebep olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkarak ısıya karşı hassasiyeti olan küçük boyutlara sahip malzemelerin elde edilebileceği ve farklı alanlarda uygulamaları olabileceği düşünülmektedir [35]. Yine Imai ve arkadaşları eklenen alkil gruplarının kopolimerlerin suda polidispersitesini nasıl etkilediğini araştırmak için yaptıkları bir çalışmada misellerin boyutunun yapıda hidrofobik özellik gösteren birimin fazla olması ile arttığını ve suda dar polidispersite gösterdiğini gözlemlemişler ve bu sonuç boyutun bileşim faktörü tarafından etkilendiğini açıkça göstermektedir [35].

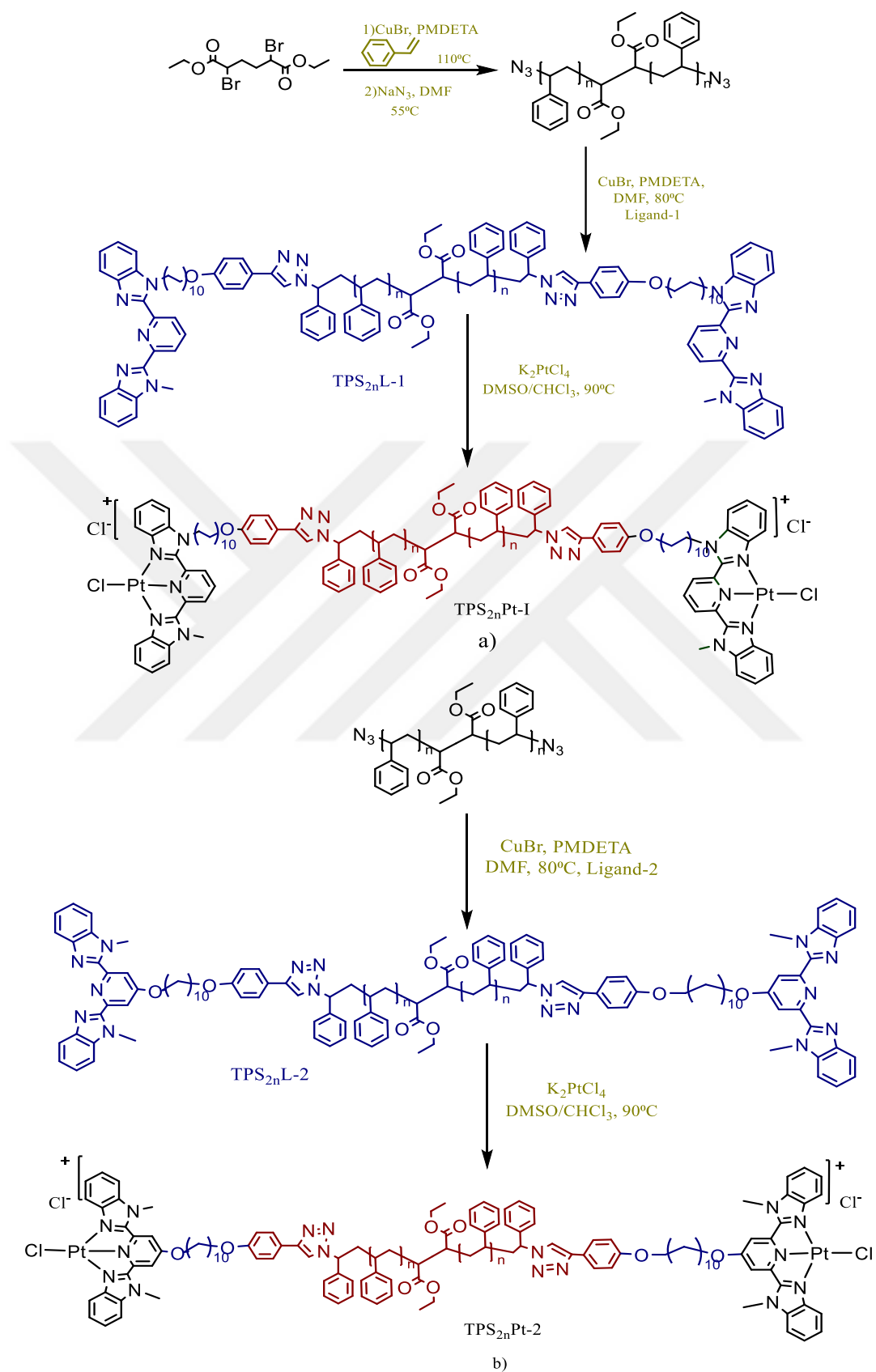
Mühlebach ve arkadaşları kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden olan ATRP ile amfifilik di-, tri- blok ve karışık kopolimerleri sentezlemiş, bunların su içerisinde davranışları incelenmiştir. ATRP yöntemi ile hidrofobik özelliğe sahip n-butil akrilat monomeri ve hidrofilik olarak 2-hidroksietil akrilat monomeri kullanılarak daha kısa

sürede, PDI değerleri düşük kopolimerler elde edilmiştir. Kopolimerlerin, su içerisinde davranışları incelendiğinde karışık kopolimerlerin yağ meydana getirdiği, blok kopolimerlerin ise blokların sayısı ile ilişkili olarak farklı boyutlarda dağılım sergilediği gözlemlenmiştir [38].

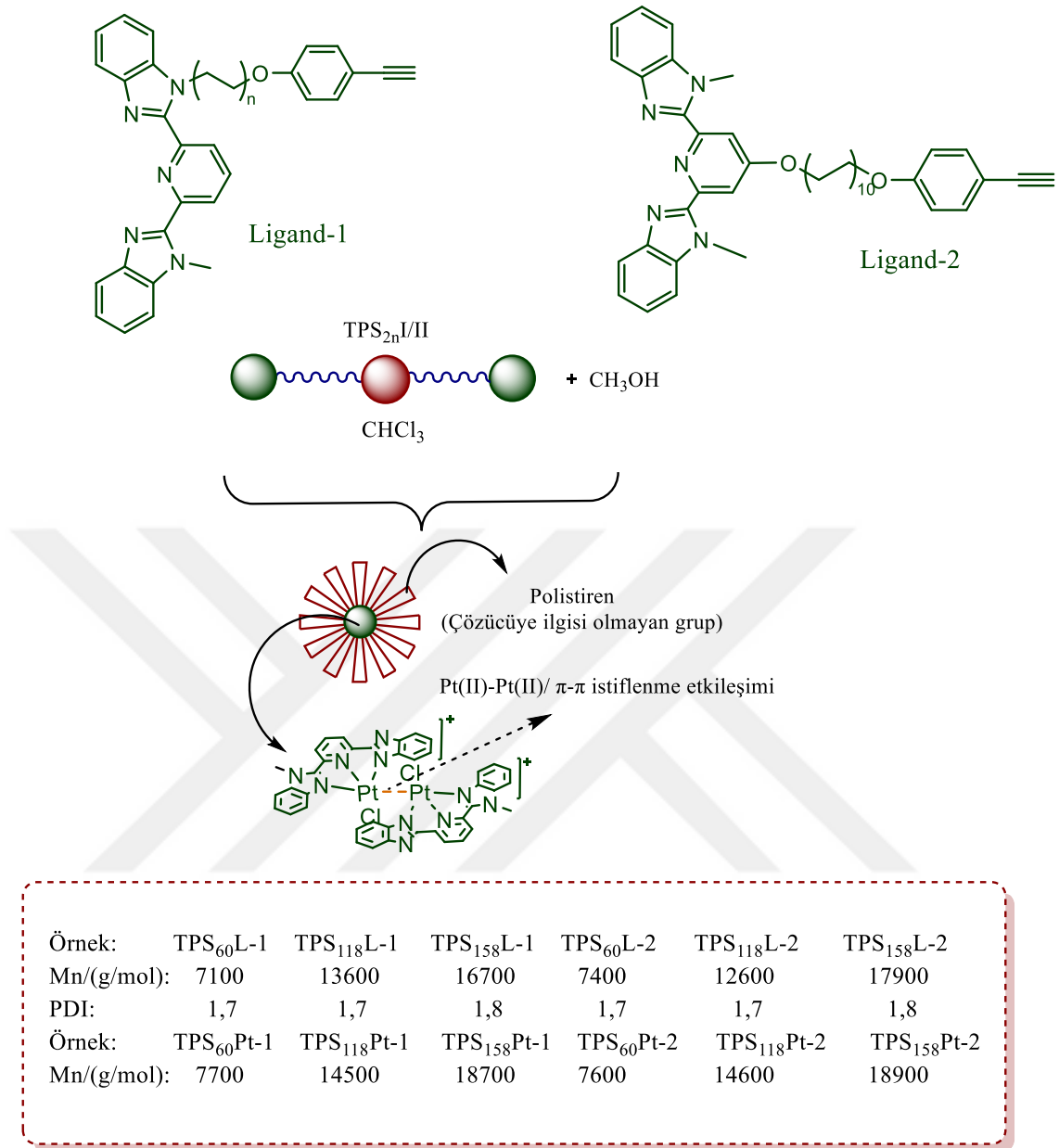


Şekil 36. ATRP ile amfifilik di- tri- blok ve karışık kopolimerlerin sentezi.

Literatürde çözücü içerisinde kendiliğinden katlanma/birleşme davranışlarının araştırılması üzerine yapılan bir çalışmada metal içeren ve merkezde çözücüye ilgisi olan bir zincir ile uç tarafta çözücüye ilgisi olmayan iki gruptan oluşan amfifilik polimer tercih edilmiştir. $\text{TPS}_{2n}\text{Pt-I}$, $\text{TPS}_{2n}\text{Pt-II}$ ve stiren ATRP yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yapıların kloroform/metanol içerisindeki davranışları incelenmiş ve çiçek şekline benzeyen miseller oluşturdıkları gözlenmiştir. Merkeze $[\text{Pt}(\text{bzimpy})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ kompleksi (çözücüye ilgisi olan) ilave edilmiş ve misellerin taç kısmını oluşturmak üzere kapandığı gözlenmiştir. UV-vis emisyon spektroskopisinde 420 nm’de uyarılan bu yapıların metal kompleksler arasında gerçekleşen π - π etkileşimlere bağlı olarak 620 nm ve 603 nm’de sinyal verdiği spektrumu kırmızıya kaydırıldığı görülmüştür. Aynı zamanda π - π etkileşimlerinin çözücü konsantrasyonlarına bağlı olarak arttığı da gözlemlenmiştir [39].



Şekil 37. TPS_{2n}Pt-I a) ve TPS_{2n}Pt-II b) ATRP ile sentezi.



Şekil 38. Amfifilik polimerlerin özellikleri ve oluşturdukları çiçek benzeri misel yapısı.

2.6. Tablet Katalizörler

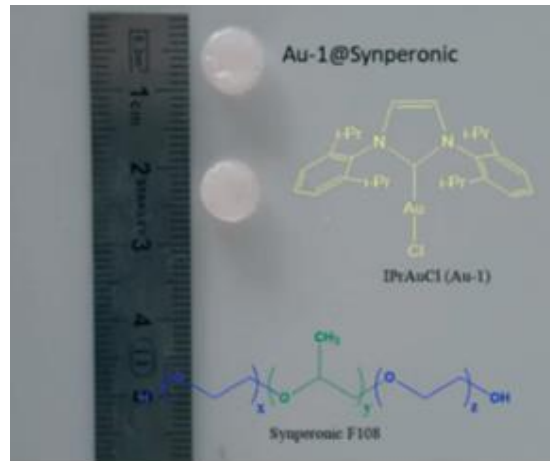
Grubbs katalizörünün reaksiyonlarda başarılı olarak kullanıldığı bilinmektedir. Fakat katalizörün havaya ve neme karşı duyarlı olması inert bir ortamda saklanması gerektirmektedir. Yapılan çalışmalarda rutenyum içeren komplekslerin polimerik malzemelere desteklenmesi ile reaksiyonlardaki katalitik performansının arttığı gözlemlenmiştir. Bundan yola çıkarak katalizörün uzun süre bozulmadan kalması amacıyla parafin mum içerisinde homojen olarak dağılması sağlanmış ve soğutma işlemi

sonrasında katalizör tablet formunda elde edilmiştir. Taber ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada metatez reaksiyonlarında katalizörün tablet formunda ve yalın haliyle kullanımı incelenmiş, tablet formunda kullanımının da aynı katalitik aktiviteyi gösterdiği görülmüştür. Aynı zamanda az miktarlarda kullanılan katalizörlerin bu şekilde kullanımı daha kolaylaşmış ve inert bir ortama gerek kalmadan uzun süre bozulmadan kalabildiği de belirlenmiştir [40].

Literatürde Lun ve arkadaşlar da tablet katalizörü ile CO Termoelektrik Gaz Sensörü tasarımı geliştirmişler ve altın içeren Co_3O_4 katalizörü çöktürme ve sıkıştırma yöntemi ile tablet haline getirmişlerdir. Bu tablet katalizörün katalitik aktivitesi incelendiğinde yüksek performans sergilediği gözlemlenmiştir [41].

Rule ve arkadaşlarının kendi kendini onarabilen malzemeler için tablet katalizörün etkisi üzerinde yaptıkları çalışmada az miktarlarda katalizör ilavesi ile onarımını gerçekleştiremeyeceği görülmüştür. Aynı zamanda parafinin çözünmesi ve katalizörün serbest hale geçerek polimerleşmesi ile onarım gerçekleşmektedir. Parafinin organik yapıli çözücülerde çözünmüyor oluşu sulu sistemlerde kullanımı kısıtlamaktadır. Katalizörün de parafin içerisinde çözünmeme durumu bu tablet katalizörlerin kullanımını sınırlamaktadır [42].

Durmuş ve Öztürk, iyonik olmayan yüzey aktif madde bazlı altın(I) N-heterosiklik karben katalizörü elde ederek bunu tablet formunda alkin hidrasyon reaksiyonlarında kullanımını incelemişlerdir. Bu çalışma sonunda kısa sürede reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiş tekrar kullanım çalışmaları sonucunda ise birkaç defa kullanılabileceği ve bozulmadan uzun süre saklanabileceği görülmüştür [43].



Şekil 39. Au-1@Syn tablet katalizör (Kaynak: 43).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar aksi belirtilmedikçe ticari firmalardan (Sigma-Aldrich) temin edilmiştir. Çözücü olarak kullanılan dimetilformamit 80 mmHg'dan daha düşük bir basınç ortamında, moleküler elek 4 Å ile ve 45°C'da damıtma işlemi gerçekleştirilerek kurutulmuş ve inert gaz (N_2 (g)) ortamında korunmuştur. Diklorometan (CH_2Cl_2) çözücüsü, fosforpentaoksit (P_2O_5) kullanılarak kurutulmuş ve inert gaz (N_2 (g)) ortamında damıtılmıştır. Tetrahidrofur (THF) ise ilk olarak kalsiyum hidrit (CaH_2) ile kurutma işlemi yapıp, damıtılmış ve ardından inert gaz (N_2 (g)) ortamında moleküler elek yardımı ile damıtma işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2. Analiz Ekipmanları

^{13}C ve 1H NMR spektrumları Bruker marka 400MHz'lik FT-NMR cihazı kullanılarak elde edilmiştir. NMR ölçümleri, tetrametilsilan (TMS) içeren $CDCl_3$ ve d_6 -DMSO çözücüleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) analizleri Shimadzu GC-MS 2010 Plus cihazı ile, kolon olarak Restek Rxi-5Sil (30mx 0.25 mmx 0.25 μ M) kullanılarak, split oranı 1/10 ve sıcaklık aralığı 50-320 °C olarak ayarlanarak, sabit helyum akışı (1 mL/dk) altında yapılmıştır. Yüksek Konstrastlı Geçirgenli Elektron Mikroskopisi (HC-TEM) görüntüleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında FEI Tecnai G2 Spirit Bio (TWIN) 600 TEM (120 kV) cihazı ile etanol içerisine dağıtılarak hazırlanan karışımlardan karbon kaplı bakır gridlere 1 μ L eklenmesi ile TEM görüntüleri elde edilmiştir. UV-Vis spektrometrik ölçümleri için Thermo UV-Vis spektrometresi kullanılmış ve floresans ölçümleri Thermo-Scientific Lumina floresans spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sayıca ortalama molar kütleleri (Mn), SIL-20A otomatik örnekleyici, RID-10A ve bir kırılma indisi dedektörü ile donatılmış Shimadzu'nun LC-20A büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanılarak yapılmıştır. Dinamik ışık saçılımı (DLS) analizi, Malvern Seta-Sizer Nano-ZS90 kullanılarak yapılmıştır. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmıştır.

3.3. Monomerlerin Sentezlenmesi

3.3.1. M₁ Hidrofilik Monomerinin Sentezlenmesi

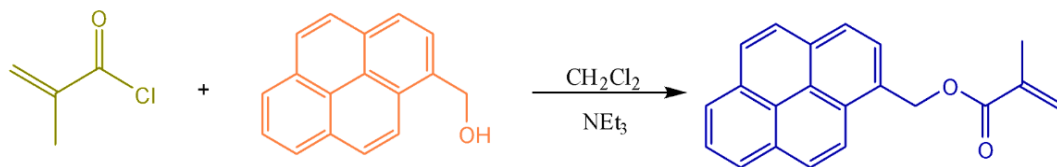
2.2 mol eşdeğer metakrilil klorür ve 1 mol eşdeğer polietilen glikol metil eter (M_n: 500 Da, 2000 Da veya 5000 Da) bileşikleri üzerine diklorometan eklenmiştir. Reaksiyon ortamına 2 mol eşdeğer trietilamin buz banyosunda eklenerek yaklaşık 15 dakika karıştırılmıştır. Sonra 25°C’da N₂ gazı geçirilmiş ve reaksiyon karışmaya bırakılmıştır. 24 saat sonunda reaksiyon karışımı -24°C’da dietil eter içerisinde çöktürülerek süzildikten sonra vakum altında gece boyunca kurutulmuştur. Elde edilen beyaz katı monomer, ¹H NMR ve MALDI-ToF MS yöntemleri ile analizi yapılmıştır.



Şekil 40. M₁ hidrofilik monomerin sentez reaksiyonu.

3.3.2. M₂ Hidrofobik Monomerinin Sentezlenmesi

2,5 mol eşdeğer metakrilil klorür ve 1 mol eşdeğer piren-1-metanol üzerine 15 mL kuru diklorometan eklenmiştir. Reaksiyon ortamına 2,5 mol eşdeğer trietilamin buz banyosunda eklenerek yaklaşık 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra 25°C’da N₂ (g) geçirilir ve reaksiyon karanlık ortamda karışmaya bırakılmıştır. 12 saat sonunda reaksiyon karışımı süzülerek doygun NaCl çözeltisi ile iki kere yıkandıktan sonra iki kere de saf su (50 mL x 2) ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında içerisinde diklorometan bulunan organik faz ayrılarak MgSO₄ ilavesi ile kurutularak süzülmüştür. Döner buharlaştırıcı kullanılarak çözücüsü uzaklaştırılan sarımsı katı etanol içerisinde kristallendirilmiştir. Elde edilen beyaz-sarı katı %80 değerinde verimle saflaştırılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR, GC-MS yöntemleri kullanılarak analizi yapılmıştır.



Şekil 41. M₂ hidrofobik monomerin sentez reaksiyonu.

3.4.Amfifilik ATRP Polimerlerinin Sentez Reaksiyonları

3.4.1. Blok ATRP Polimerin Sentezi

2.0 g, 6.7 mmol M_2 monomeri ve 2 mL tolüen 25°C’da azot reaktörü içerisinde çözünmüş ve ortama 0.067 mmol, 0.012 g metil- α -bromoisobutirat bileşiği ilave edilerek 10 dakika N_2 (g) ile degaze edilmiştir. Bu işlemin ardından inert gaz (N_2 (g)) ortamında 4.0 mg, 0.067 mmol $[RuCl_2(PCy_3)(p\text{-simen})]$ katalizörü ilavesi ile 110°C’lık yağ banyosu içerisine yerleştirilen reaksiyon karışımı inert gaz (N_2 (g)) ortamında karışmaya bırakılmıştır. İlk monomerin tükendiği noktada (M_n değerinde artışın durması) reaksiyon ortamına M_1 (hidrofilik) monomeri (0.67 mmol, 3.35 g PEG 5000 için, 0.67 mmol, 1.34 g PEG 2000 için) ilave edilerek reaksiyon 12 saat devam ettirilmiş ve sonra reaksiyon karışımı yağ banyosunda soğumaya bırakılmıştır. Karışım soğuduktan sonra ATRP reaksiyonu durdurulmuştur. Elde edilen polimer -24 °C’daki n-hekzan içerisinde çöktürülerek çökme sonucu oluşan katı süzülerek ayrılmış ve vakum etüvünde gece boyunca kurutulmuştur.

3.4.2. Karışık ATRP Polimerin Sentezi

2.0 g, 6.7 mmol M_2 monomeri ve 0.67 mmol, 3.35 g PEG 5000 için, 0.67 mmol, 1.34 g PEG 2000 için M_1 monomeri ve 2 mL tolüen 25°C’da schlenk reaktörü içerisinde çözünmüş ve ortama 0.067 mmol, 0.012 g metil- α -bromoisobutirat bileşiği ilave edilerek 10 dakika N_2 (g) ile degaze edilmiştir. Bu işlemin ardından inert gaz (N_2 (g)) ortamında 4.0 mg, 0.067 mmol $[RuCl_2(PCy_3)(p\text{-simen})]$ katalizörü ilavesi ile 110°C’lık yağ banyosu içerisine yerleştirilen reaksiyon karışımı inert gaz (N_2 (g)) ortamında 12 saat karışmaya bırakılmıştır. 12 saat sonrasında reaksiyon karışımı yağ banyosunda soğumaya bırakılmıştır. Karışım soğuduktan sonra ATRP reaksiyonu durdurulmuştur. Elde edilen polimer -24 °C’daki n-hekzan içerisinde çöktürülerek çökme sonucu oluşan katı süzülerek ayrılmış ve vakum etüvünde gece boyunca kurutulmuştur.

3.5. Piren İçeren Au(I) Kompleksinin Sentezlenmesi

3.5.1. N-Heterosiklik Karben Öncüsünün (L_1) Sentezlenmesi

0.22 g, 2.70 mmol 1-metilimidazol ve 0.61 g, 2.44 mmol 1-klorometil piren bileşiği iki ağızlı 100 mL’lik bir cam balon içerisine eklenmiştir (Şekil 69). Daha sonra inert gaz (N_2

(g)) ortamında 5 mL DMF eklenmiş ve reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 24 saat boyuna karışmaya bırakılmıştır. 24 saat sonunda reaksiyon karışımı 25°C'a soğutulmuş ve çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sarımsı-beyaz katı ürün etanol ile yıkanarak vakum etüvünde 25°C'da gece boyunca kurutulmuştur.

3.5.2. Au(I) Kompleksinin Sentezlenmesi

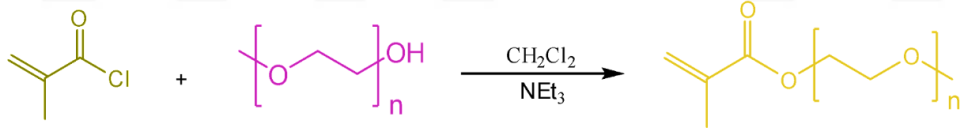
Au(I) kompleksinin sentezlenmesi için ilk olarak önceden sentezlenen piren içeren NHC yapısı ile gümüş (I) kompleksi elde edilmiş ve ardından klorodimetilsülfid altın(I) bileşiği ilavesi ile Au(I) kompleksi sentezlenmiştir. Altın kompleksi için iki ağzılı cam bir balon içerisine inert gaz (N_2 (g)) ortamında 0.10 g, 0.30 mmol Piren-NHC öncüsü L_1 ve 5 mL kuru diklorometan eklenmiş ve inert gaz (N_2 (g)) ortamında çözünmeye bırakılmıştır. Daha sonra karanlık bir ortamda reaksiyona 0.037 g, 0.16 mmol Ag_2O bileşiği eklenmiş ve inert gaz (N_2 (g)) ortamında 25°C'da 24 saat karışmaya bırakılmıştır. Sonrasında reaksiyon karışımı 1 cm'lik bir silika kolon üzerinden süzölmüş ve kolon 5 mL diklorometan ile yıkanmıştır. Sonrasında süzölen diklorometan fazı üzerine inert gaz (N_2 (g)) ortamında 88 mg, 0.30 mmol klorodimetilsülfid altın (I) bileşiği ilave edilerek inert gaz (N_2 (g)) ortamında 25°C'da 12 saat karıştırılmıştır. (Şekil 73). 12 saat sonunda çözücü yüksek vakumda uzaklaştırılmış ve oluşan sarımsı beyaz katı -24°C'daki n-pentan ile üç kere yıkanmıştır. Au-I kompleksi yüksek vakum altında 1 gece kurutulduktan sonra 1H ve ^{13}C NMR ve ESI-MS yöntemleri ile analizi yapılmıştır.

3.6. Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

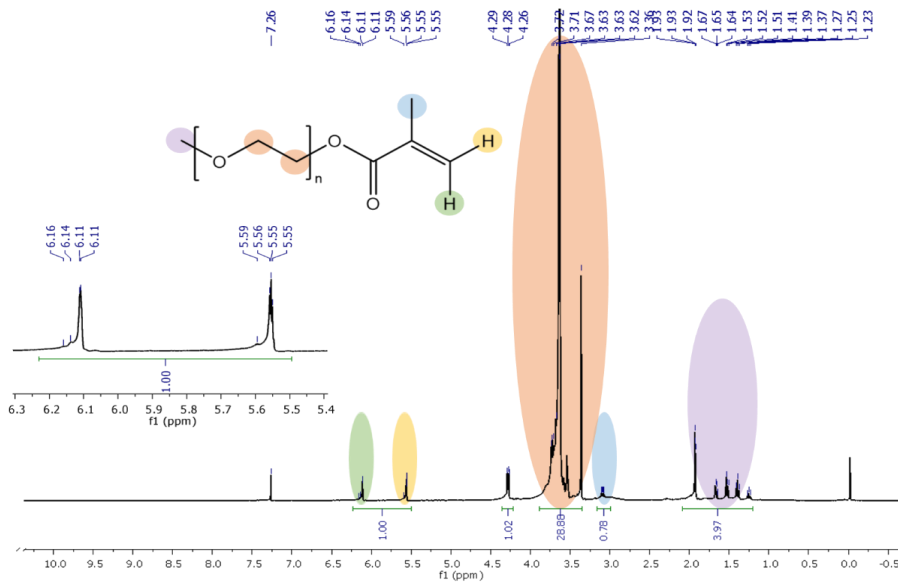
47.3 ± 4.7 μ mol Au/g Au-I@P1 tablet formundaki katalizör bir azot reaktörü içerisine 20 mg'lık porsiyon (0.946 μ mol Au) alınmış ve 1 mL MeOH ile 1 mL saf su içerisinde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 1000 rpm hızında karıştırılmıştır. Sonrasında reaktör önceden 80 °C'ye ısıtılmış yağ banyosu içerisine alınmıştır. Reaksiyon karışımı 1000 rpm değerinde karışıyor iken reaksiyon ortamına 94.6 μ mol Au, 10 μ L fenilasetilen ve 5 μ L derişik sülfirik asit ilave edilerek reaksiyon karışımı yağ banyosuna tekrar daldırılmıştır. Reaksiyon ortamından belirli aralıklarla çekilen örnekler dietileter ile ekstrakte edildikten sonra GC-MS yöntemi ile analiz edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında amaçlanan, π - π istiflenme özelliği yardımıyla katalizörün kararlı hale getirilerek su ortamında nano-reaktör oluşturulmasıdır. Bu doğrultuda amfifilik polimerlerin hidrofobik özelliğe sahip segmenti ile bir poliaromatik hidrokarbon türevi olan piren bileşiğinin bağlanması ve başka bir piren bileşiğinin Au(I) kompleksine ilavesi sonucu katalizör ve polimer arasında gerçekleşen π - π istiflenme etkileşimi ile su ortamında kararlı nano-reaktör oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada ilk olarak amfifilik polimerin sentezlenebilmesi için hidrofilik ve hidrofobik özelliğe sahip monomerler elde edilmiştir. Polimerlerin sentezi için Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) yöntemi kullanılmış ve ilk olarak hidrofilik özelliği sağlayan M_1 monomeri elde edilmiştir. Metakriloil klorür ve polietilen glikol metil eter (M_n : 500 Da, 2000 Da veya 5000 Da) bileşikleri üzerine diklorometan eklenmiş ve sonrasında reaksiyon ortamına trietilamin buz banyosunda eklenerek yaklaşık 15 dakika karıştırılmıştır. 25°C’da $N_2(g)$ geçirilen reaksiyon karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra karışım -24°C’da dietil eter içerisinde çöktürülerek süzildükten sonra vakum altında bir gece kurutulmuştur. Elde edilen beyaz katı monomerin 1H NMR ve MALDI-ToF MS yöntemleri ile analizi yapılmıştır.



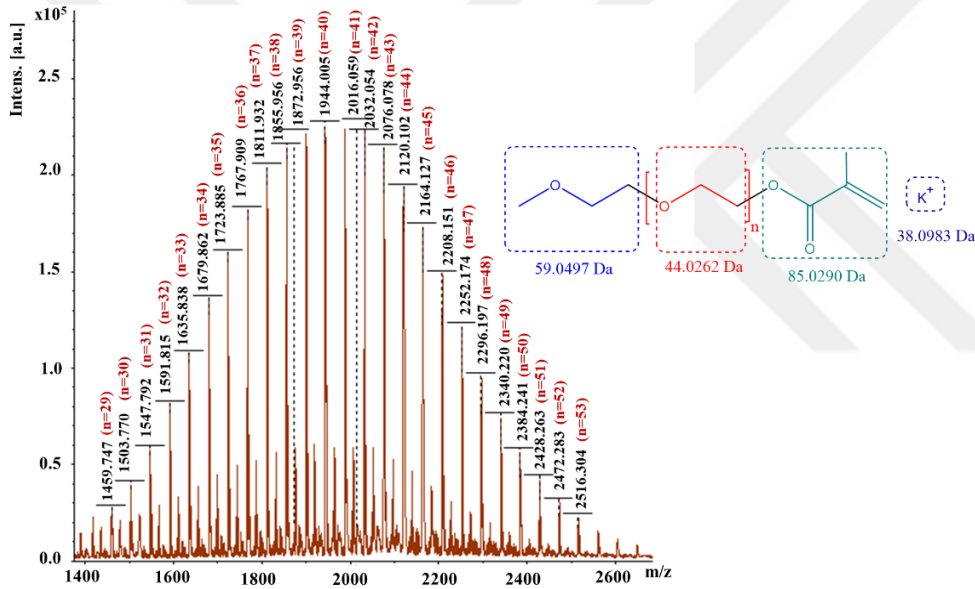
Şekil 42. M_1 hidrofilik monomerin sentez reaksiyonu.



Şekil 43. M_1 monomerine ait 1H NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$).

^1H NMR spektrumu incelendiğinde 3.56-3.65 ppm aralığında gözlenen sinyaller polimer yapısında tekrar eden $-\text{O}-\text{CH}_2-$ protonlarına aittir (Şekil 43). 6.14 ve 5.55 ppm değerlerindeki dubletler olefinik protonlara karşılık gelmektedir. Polimerin zincir sonu modifikasyon işlemleri MALDI-ToF MS yöntemi ile incelenmesi amacıyla elde edilen kütle spektrumu Şekil 44-45’de verilmiştir.

MALDI ToF MS analizleri için matriks DHB (3,4-dihidroksi benzoik asit) (10 mg/mL, su:ACN 70/30,0.1%TFA) olarak seçilmiş, iyonlaştırıcı ajan ise KTFA (Potasyum trifloraasetik asit) (1 mg/mL su) olarak kullanılmıştır. Polimer, 2 mg/mL derişimde 0.1%TFA’da çözülmüştür. Matriks:polimer:iyonlaştırıcı ajan 1:2:1 (v/v) oranında karıştırılarak hedef (target) üzerine damlatılarak kurutulmuştur.

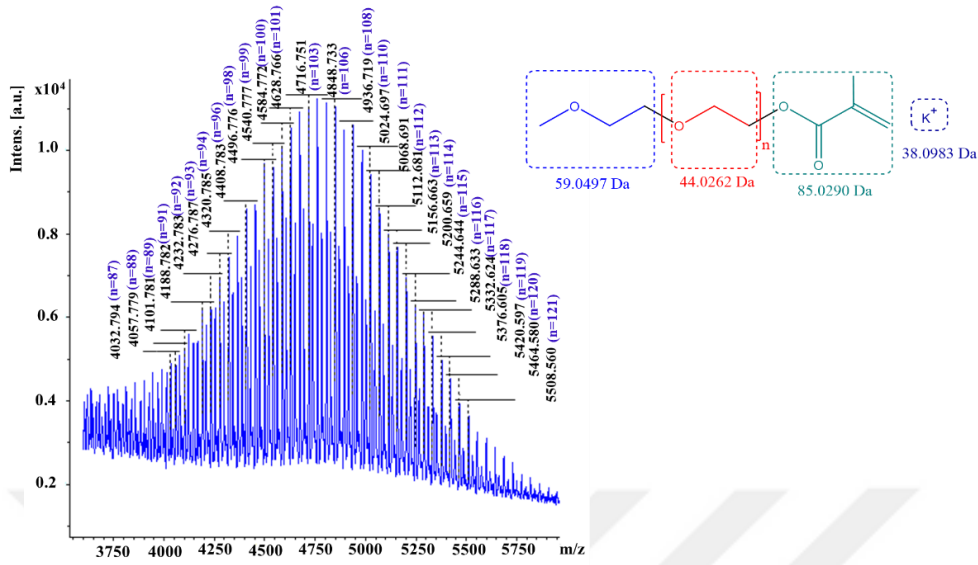


Şekil 44. M_1 monomeri (2000 Da) ait MALDI ToF MS spektrumu.

Kütle spektrumu bir bileşiğin kütle dağılımını verirken, bu spektrumdan yapıda tekrar eden birim sayısı da bulunabilmektedir. Tekrar eden birimin kütlesi spektrumdaki pikler arasındaki farka eşit olmaktadır. Yapıda tekrar eden birimin sayısı için aşağıda verilen formül kullanılır:

$$\begin{aligned} \text{Hedef kütle} &= 1. \text{Zincir sonu kütlesi} \\ &+ (\text{Tekrar eden birim sayısı } (n) \times \text{Tekrar eden birimin kütlesi}) \\ &+ 2. \text{Zincir sonu kütlesi} + \text{İyon kütlesi} \end{aligned}$$

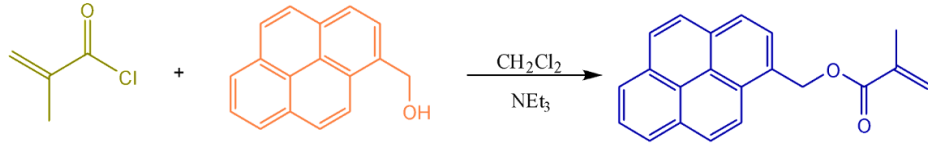
Formül ile bulunan tekrar eden birim sayısının (n) tam sayı çıkması sonucun uygun olduğunu göstermektedir.



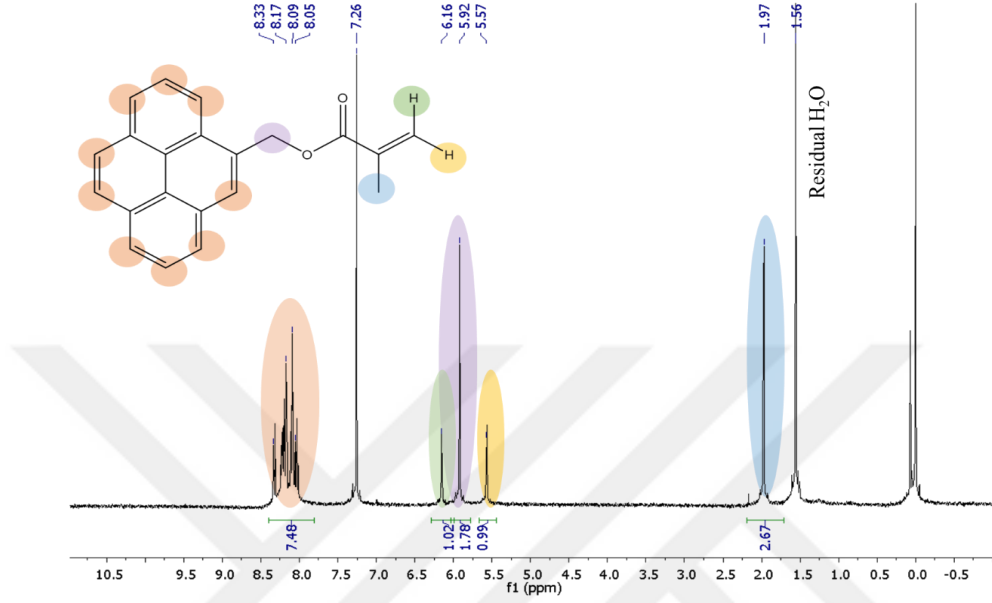
Şekil 45. M₁ monomeri (5000 Da) ait MALDI ToF MS spektrumu.

Aynı deneysel işlemler moleküler ağırlığı 5000 Da olan polietilenglikol bileşiği ile de yapılmış ve bulunan sonucun uygun olduğu, hedeflenen yapının elde edildiği gözlemlenmiştir.

Amfifilik polimerin ikinci kısmı olan hidrofobik özelliğe sahip M₂ monomerinin sentezi için metakriloil klorür ve piren-1-metanol üzerine diklorometan eklenmiş (Şekil 46). Sonrasında reaksiyon ortamına trietilamin buz banyosunda eklenerek yaklaşık 15 dakika karıştırılmıştır. 25°C’da N₂ (g) geçirilen reaksiyon karanlık ortamda karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra karışım süzölmüştür. Doygun NaCl çözeltisi ve saf su ile yıkanarak organik fazın ayrılması sağlanmıştır. Ayrılan organik faz MgSO₄ ile kurutularak süzölmüş ve döner buharlaştırıcı ile çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır. Bu işlemler sonrasında sarımsı renkte katı olarak elde edilen ürün etanol ile kristallendirilmiştir. Kristallendirme işlemi sonrasında beyaz-sarı renkli katı %80 değerinde verimle saflaştırılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR, GC-MS yöntemleri kullanılarak analizi yapılmıştır.

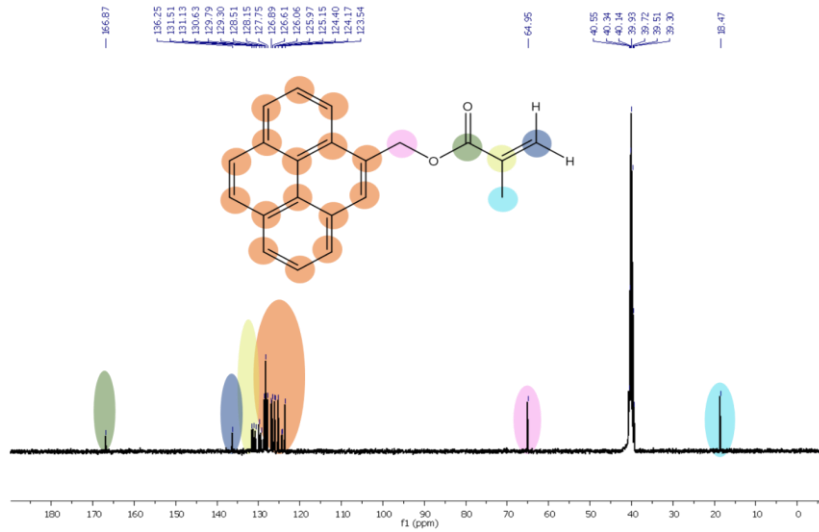


Şekil 46. M₂ hidroforbik monomerin sentez reaksiyonu.



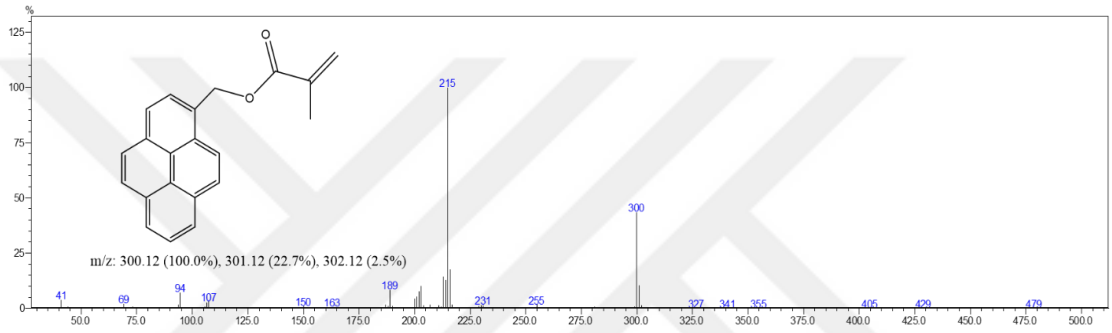
Şekil 47. M₂ monomerinin ¹H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃).

M₂ monomerine ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 8.05-8.33 ppm aralığında piren halkasına ait proton sinyalleri çoklu olarak gözlemlenmiştir. 5.92 ppm’de çıkan tekli sinyal Piren (Py)-CH₂-O- grubuna aittir. 5.57 ve 6.16 ppm’de ikili olarak çıkan sinyaller olefinik protonlarına karşılık gelirken metil akrilat yapısındaki -CH₃ grubuna ait tekli sinyal ise 1.97 ppm’de gözlemlenmiştir.



Şekil 48. M₂ monomerinin ¹³C NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃).

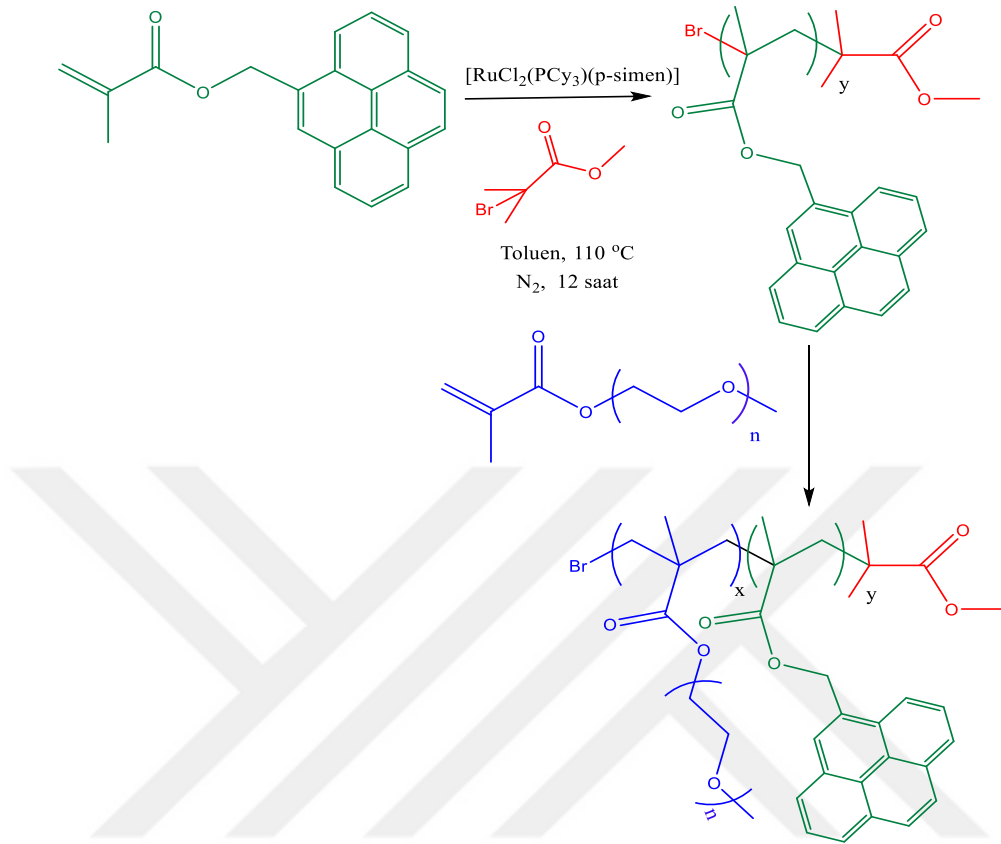
M₂ monomerinin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde karbonil grubuna ait (-C=O-) sinyal 166.87 ppm'de çıkmıştır (Şekil 48). 136.21 ve 124.6 ppm değerinde gözlemlenen pikler olefinik karbona ait sinyallerdir. 122.84-128.04 ppm aralığında gözlemlenen sinyaller piren yapısındaki karbonlara karşılık gelmektedir. Piren halkasını ve metil akrilat grubunu birbirine bağlayan -CH₂ grubu 64.93 ppm'de sinyal vermiştir. 18.27 ppm'de görülen sinyal ise metil akrilat grubundaki -CH₃ grubuna ait sinyaldir. M₂ monomerine ait ESI-MS spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki [M⁺]=300 m/z oranında gözlemlenmiştir. Yapıdan ayrılan akrilat grubu sonucu piren metil grubuna ait kütle piki ise 215 m/z oranında gözlemlenmiştir (Şekil 49).



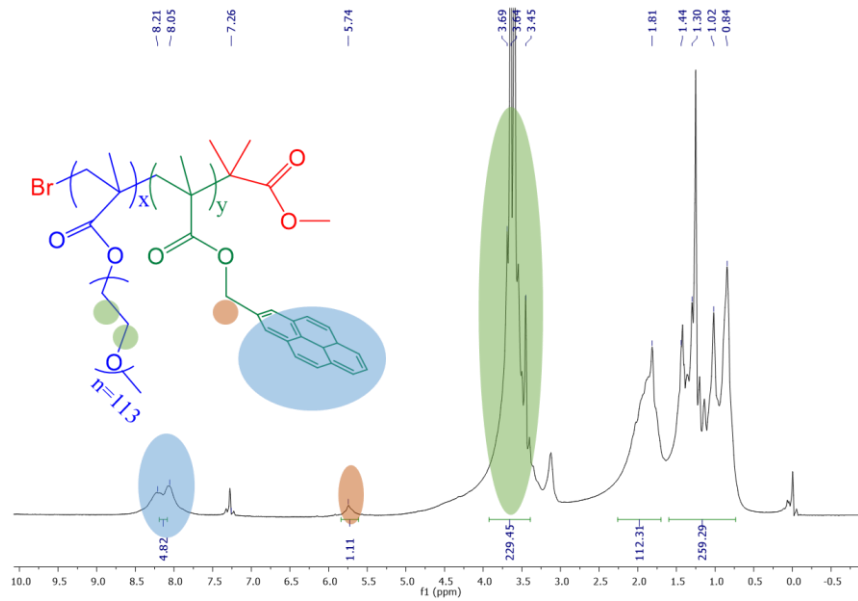
Şekil 49. M₂ monomerine ait kütle spektrumu (ESI-MS).

Amfifilik polimer sentezi için gerekli olan hidrofilik (M₁) ve hidrofobik (M₂) monomerlerinin başarıyla elde edilmesinden sonra ATRP yöntemi ile amfifilik polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için [RuCl₂(PCy₃)(p-simen)] kompleksi katalizör görevinde metil- α -bromoisobutirat bileşiği ise ATRP başlatıcısı görevinde kullanılmıştır. Reaksiyon azot ortamında gerçekleştirilmiş olup reaksiyon koşulları olarak sıcaklık 110 °C, çözücü ise kuru tolüen olarak seçilmiştir. Amfifilik polimerlerin ilk basamağı olarak blok kopolimer elde edilmeye çalışılmıştır. (Şekil 49). Bunun için M₁/M₂/Ru/Başlatıcı oranları 10/100/1/5 (mol/mol/mol/mol) olacak şekilde seçilmiştir. Daha sonra bir azot reaktörü içerisinde M₂ monomeri alınmış ve tolüen içerisinde 25°C'da çözünmüştür. Çözünme işlemi sonrasında ortama başlatıcı ilave edilerek N₂ (g) ile 10 dakika degaze edilmiştir. Daha sonra ortama azot atmosferi altında katalizör ilave edilerek reaktör sıcaklığı 110 °C olan yağ banyosuna yerleştirilmiş ve reaksiyon karışmaya bırakılmıştır. M₂ monomerin tükendiği noktada (M_n değerinde artışın durması) ortama hidrofilik monomer olan M₁ eklenerek 12 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımı 12 saat sonrasında yağ banyosu içerisinde soğumaya bırakılmış, soğuduktan sonra ise reaktör açılmış ve reaksiyon durdurulmuştur. Reaksiyon karışımı -24 °C'daki soğuk n-hekzan içerisinde polimer çöktürülerek

elde edilen katı süzölmüş ve vakum etüvde 1 gece kurutulmuştur. (Şekil 50). Elde edilen ürünün ^1H NMR yöntemi ile analiz edilmiştir

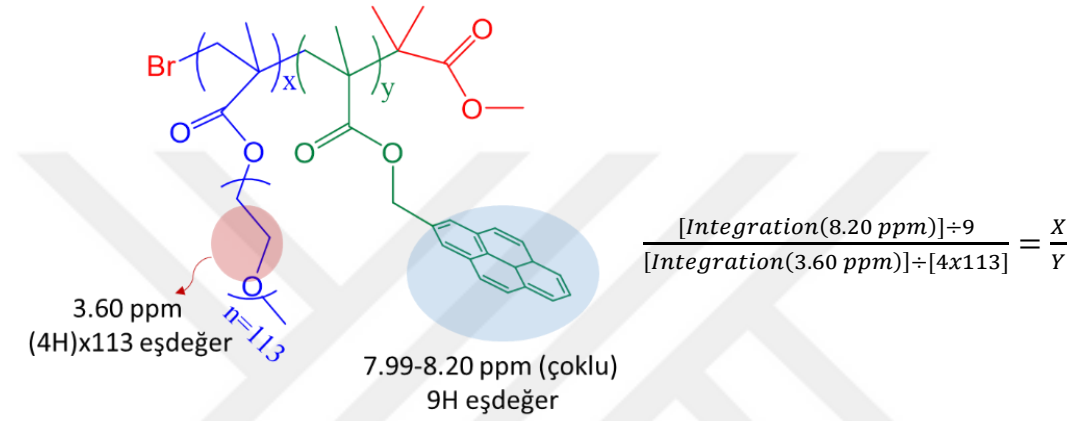


Şekil 50. Amfifilik blok kopolimer yapısının ATRP reaksiyonları ile sentezi (Blok-P1).

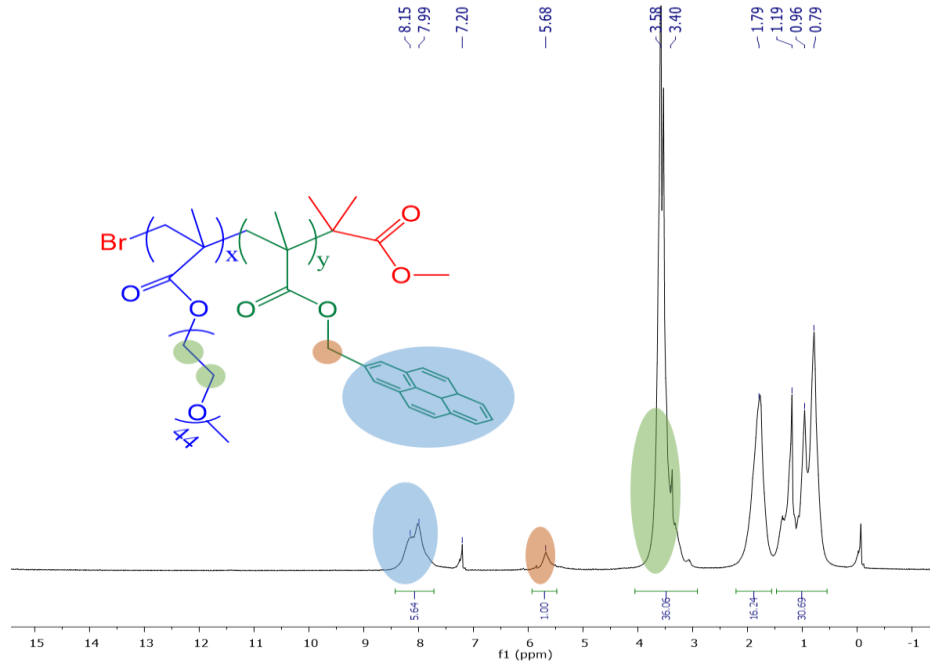


Şekil 51. M_1 (PEG5000) ve M_2 kullanılarak sentezlenen Blok ATRP polimerine ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).

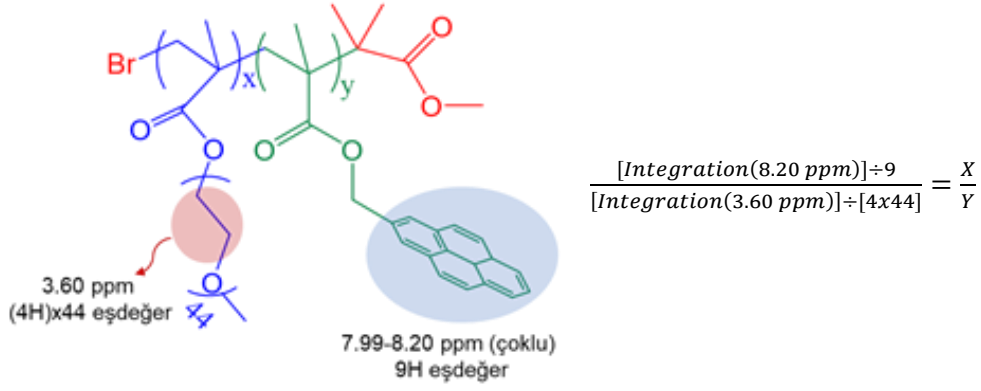
Blok ATRP polimerine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 8.15-7.99 ppm değerleri arasında polimerleşme sonucu gözlemlenen yayvan pikler, piren halkasındaki proton sinyallerine karşılık gelmektedir. 5.68 ppm’de çıkan geniş pik oksijen grubu ve piren halkası arasındaki $-\text{CH}_2-$ grubuna aittir. 3.58 ppm’de gözlemlenen keskin, geniş pikler PEG grubunda bulunan $-\text{OCH}_2-$ protonlarına karşılık gelmektedir. M_1 ve M_2 monomerlerinin tekrar eden birim sayısını temsil eden x ve y sayıları Piren (7.99-8.15 ppm) ve PEG (3.58 ppm) grubunun integrasyon oranları ile bulunabilmektedir.



Şekil 52. Blok ATRP polimerine ait NMR hesaplamaları (M_2 -PEG5000).

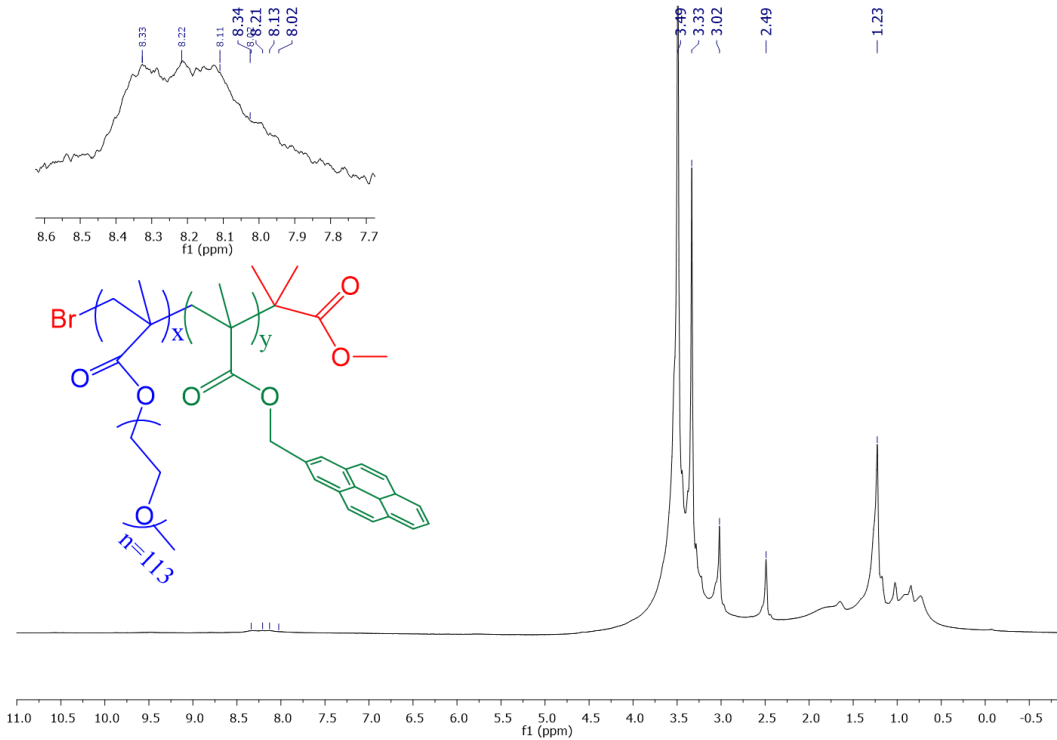


Şekil 53. M_1 (PEG2000) ve M_2 kullanılarak sentezlenen Blok ATRP polimerine ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).



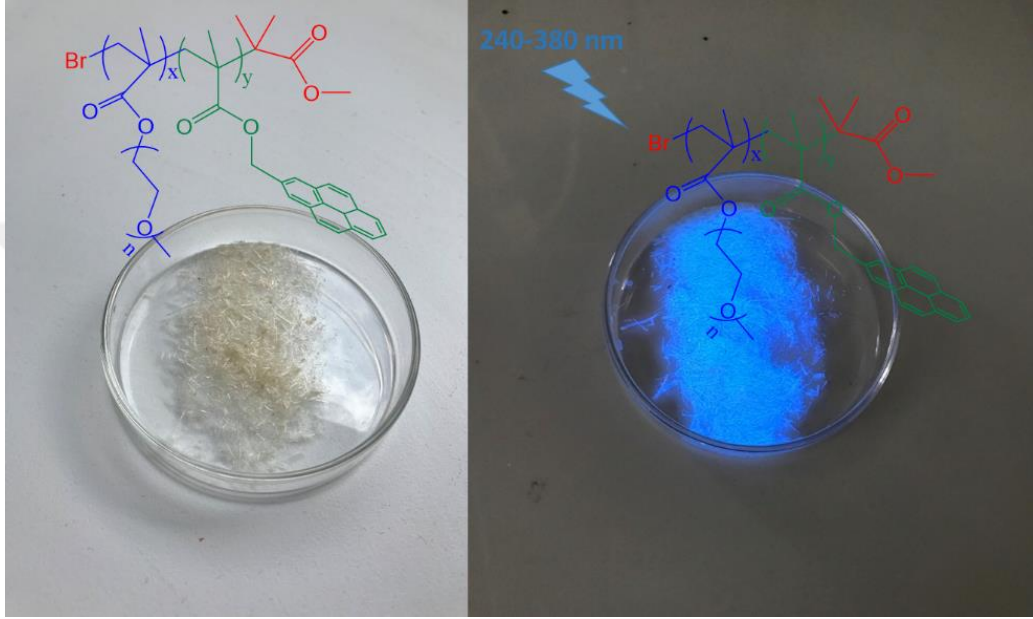
Şekil 54. Blok ATRP polimerine ait NMR hesaplamaları (M₂-PEG2000).

PEG 5000 ve PEG 2000 ile yapılan deneyler sonucu elde edilen blok kopolimerlerin x/y oranları sırası ile 1.05 ve 2.94 olarak bulunmuştur. Bu değerler yapıda eşit miktarlarda hidrofilik ve hidrofobik monomerlerin olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Amfifilik polimerlerin eldesi için ilk olarak monomerlerin aynı anda ortama eklenmesiyle sentezlenen blok kopolimer sonrasında monomerlerin ortama sırayla eklenmesi ile karışık kopolimer elde edilmeye çalışılmıştır. Karışık kopolimer sentezi için ise ATRP reaksiyonları optimum koşullar ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 55. M₁ ve M₂ kullanılarak sentezlenen Karışık ATRP polimerine ait ¹H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃).

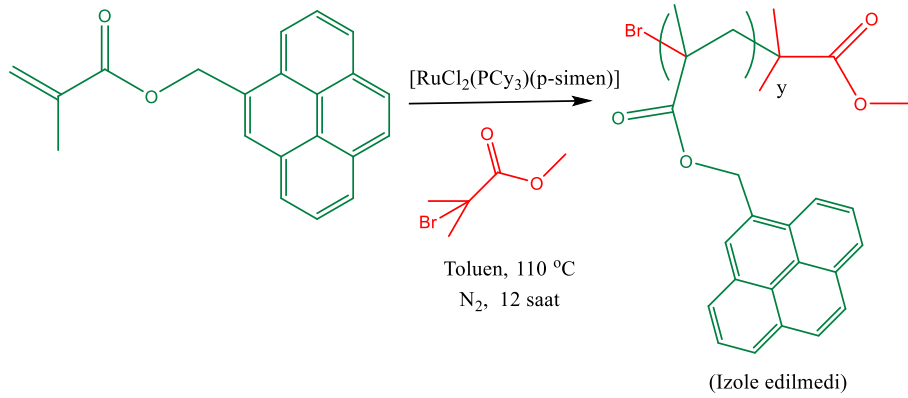
Karışık ATRP polimerine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde polimere hidrofobik özelliği veren piren halkasına ait sinyaller polimerde piren miktarının az olduğunu göstermiştir. Bu durum iki monomer için bakıldığında hidrofobik monomerin polimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirme olasılığının hidrofilik monomere göre daha az olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Dolayısıyla yapılacak diğer çalışmalarda blok polimerler kullanılmıştır.



Şekil 56. Blok ATRP polimerinin gün ışığı ve UV ışık altında görünümü.

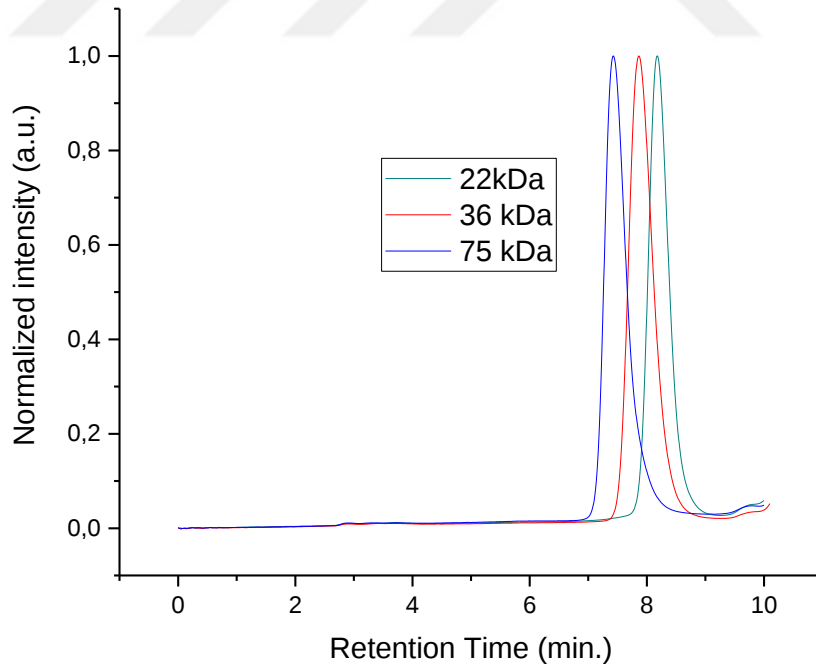
Elde edilen blok polimer, gün ışığı ve UV ışık altında incelenmiş ve kristal yapıda olduğu görülmüştür. Polimerin kristal yapısının sebebi polimerde bulunan piren bileşiğinin π - π istiflenme özelliğine sahip olmasıdır. Blok polimerin ayrıntılı olarak incelenmesi amacıyla ortama M_1 monomeri eklenmiş ve zamanla molekül ağırlığındaki değişim (M_n) gözlemlenmiştir. Molekül ağırlığındaki değişim (M_n) için büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanılmış olup, değerler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. M₁ monomerinin ATRP polimerizasyon reaksiyonu.



Metot	Süre (Saat)	%Verim	M _n (PDI) ^a
Blok	2	90	22 kDa (1.2)
Blok	8	95	36 kDa (1.1)
Blok	12	90	75 kDa (1.3)

a: Polimerlerin M_n değerleri büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanılarak hareketli faz olarak THF (1 mL/dk.) kullanılmıştır. SEC cihazı M_n değerleri 1000 Da – 1000 kDa lineer poli(metilmetakrilat) kullanılarak kalibre edilmiştir.

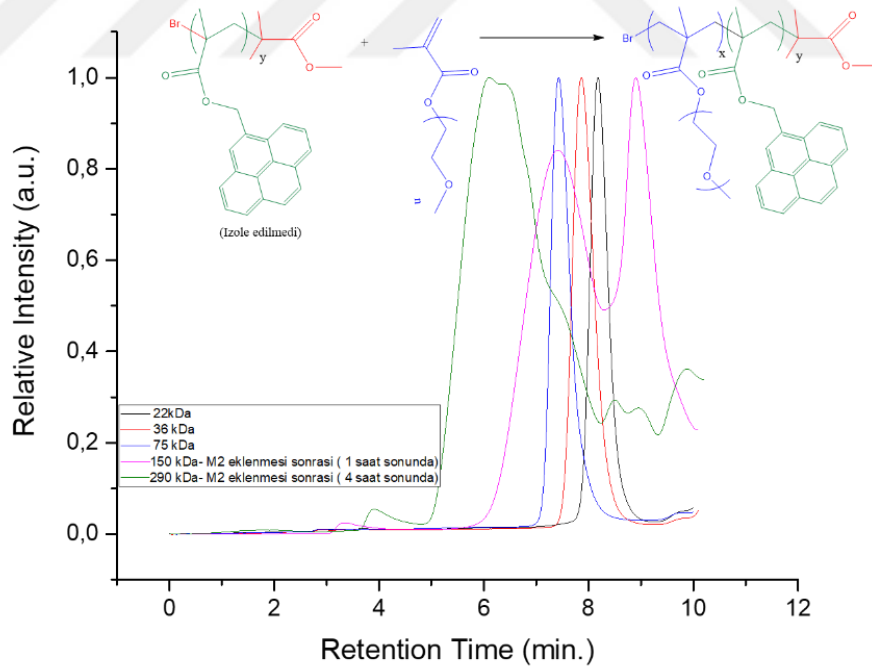


Şekil 57. M₁ monomerinin ATRP reaksiyonuna ilişkin SEC kromatogramları.

Reaksiyon ortamına hidrofobik monomer olan M₁ eklenerek zincir büyümesi, polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve heterojenlik indeks değerleri

(PDI) SEC yöntemi ile incelenmiştir. SEC yönteminde THF hareketli faz olarak seçilerek polimerlerin analizi 3 mg/mL THF çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Polistiren bazlı liner THF uyumlu GPC kolonları kullanılırken, cihaz linear poli(metilmetakrilat) (PMMA) standartlarına göre 1000 Da- 1000 kDa aralığında kalibre edilmiştir. PDI değerlerinin düşük olması polimerizasyon sonucu elde edilen polimerlerin dar moleküler ağırlık dağılımı gösterdiği ve SEC kromatogramları da ATRP reaksiyonlarının kontrollü gerçekleştiği sonucuna ulaştırmıştır. Ayrıca moleküler ağırlığı (M_n) düzenli olarak artmış ve 75 kDa değerine çıktığı gözlemlenmiştir.

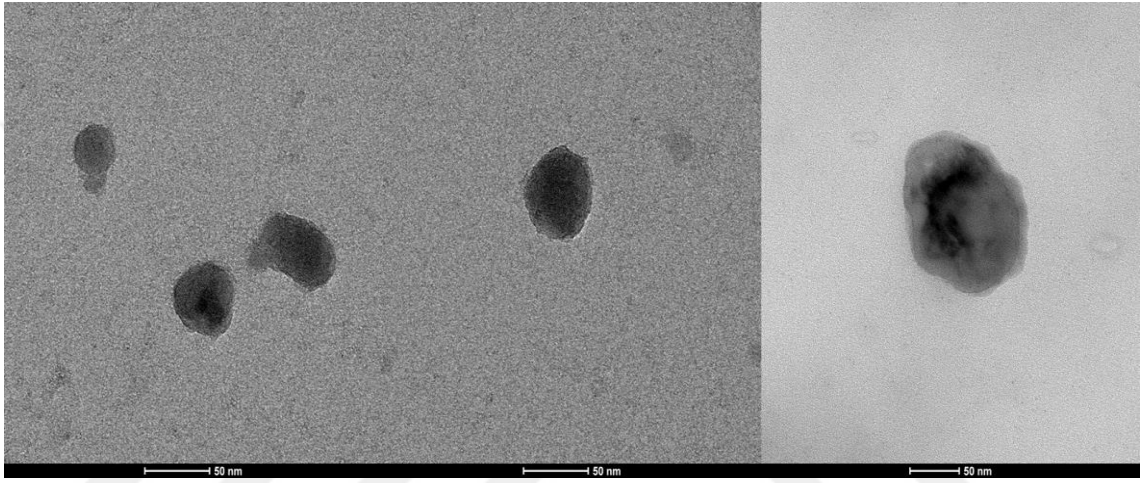
Blok polimerin eldesinde ortama hidrofilik M_2 monomeri molekül ağırlığı sabit değere ulaştığında eklenmiştir. Zincir büyümesi ve Molekül ağırlığı (M_n) değişimi SEC yöntemi ile takip edilmiş ve reaksiyon ortamına M_2 monomerinin eklenmesi ile zincir büyümesi devam ederken molekül ağırlığında da artış olmaya devam etmiştir. Ancak M_2 monomerine ait SEC kromatogramı incelendiğinde makromonomer olan M_2 monomerinin ortama ilave edilmesinden dolayı piklerin genişlediği ve polimerin heterojenliğinin değiştiği gözlemlenmiştir.



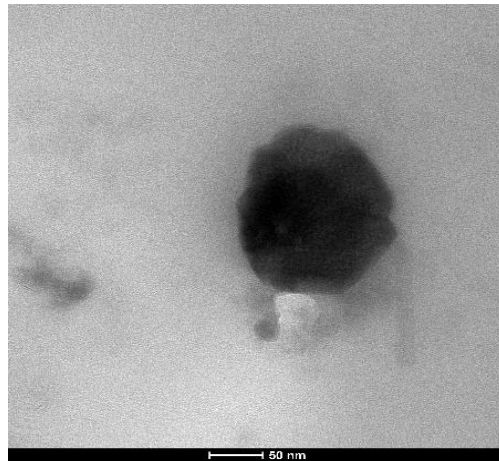
Şekil 58. M_2 monomerinin eklenme reaksiyonlarına ilişkin SEC kromatogramları.

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen polimer, yüksek kontrastlı geçirgenli elektron mikroskopisi (CT-TEM) yöntemi ile de incelenmiş, bunun için yapılan deneysel

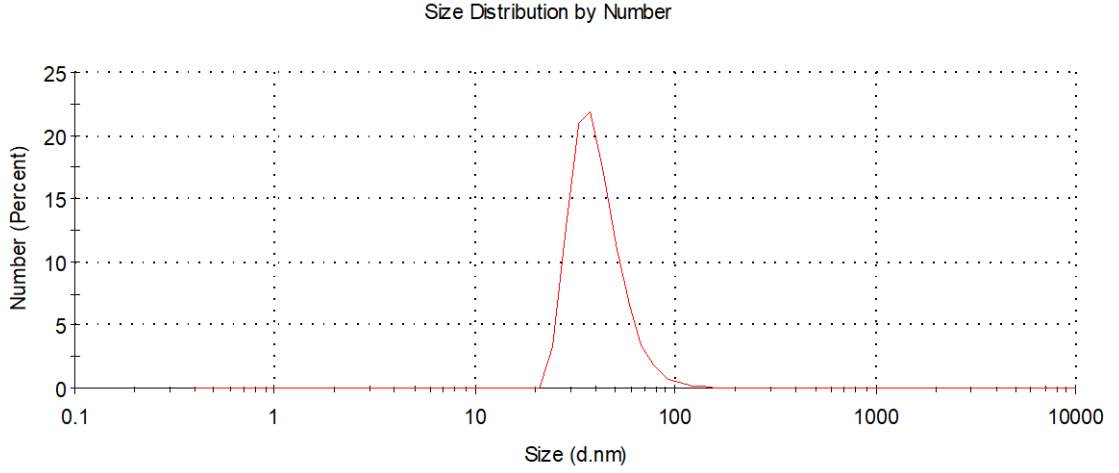
Çalışmalardan en başarılı olan 290 kDa değerine ulaşmış polimer seçilmiştir. Analiz için amfifilik polimerler metanol/su (0.05 mg/mL) içerisinde çözeltileri hazırlanarak karbon ile kaplanmış TEM gritleri üzerine eklenmiş ve TEM görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler incelendiğinde sentezlenen blok polimerin küresel dağılıma sahip misel yapıları oluşturduğu ve ortalama parçacık boyutunun 42.2 ± 9.2 nm olduğu bulunmuştur (şekil 59-60). Analiz için dinamik ışık saçınımı (DLS) metodu da kullanılmış ve elde edilen sonuçların TEM görüntülerinde elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu göstermiştir (şekil 61).



şekil 59. Blok ATRP polimeri (P1) bileşiğine ait yüksek kontrastlı TEM görüntüleri-1.

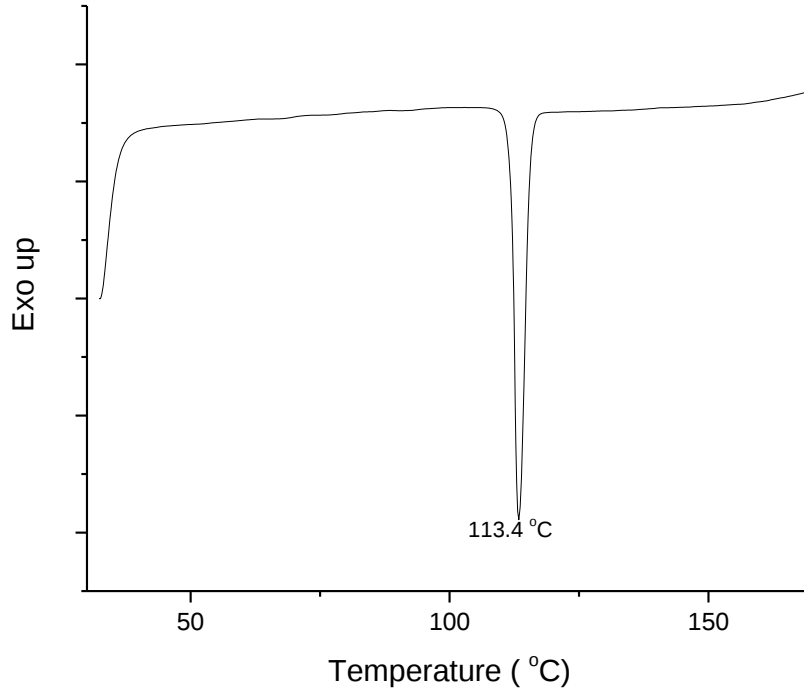


şekil 60. Blok ATRP polimeri (P1) bileşiğine ait yüksek kontrastlı TEM görüntüleri-2.



Şekil 61. Blok ATRP polimeri (P1) bileşiğine ait DLS spektrumu.

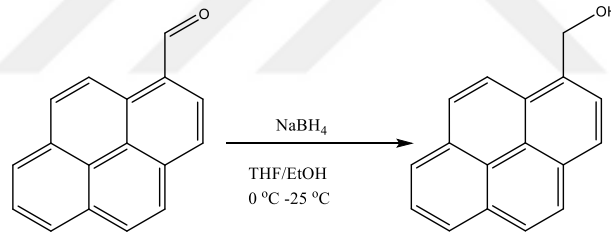
Blok polimerin (290 kDa) termal özelliklerinin incelenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) metodu kullanılmış ve bunun için örnek azot atmosferi altında 10 °C/dk. ısıtma hızı ile ısıtılarak termogram elde edilmiştir. Termograma göre blok polimer belirgin bir camısı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olmamakla birlikte erime noktasının 113.4 °C’da olduğu tespit edilmiştir (Şekil 62).



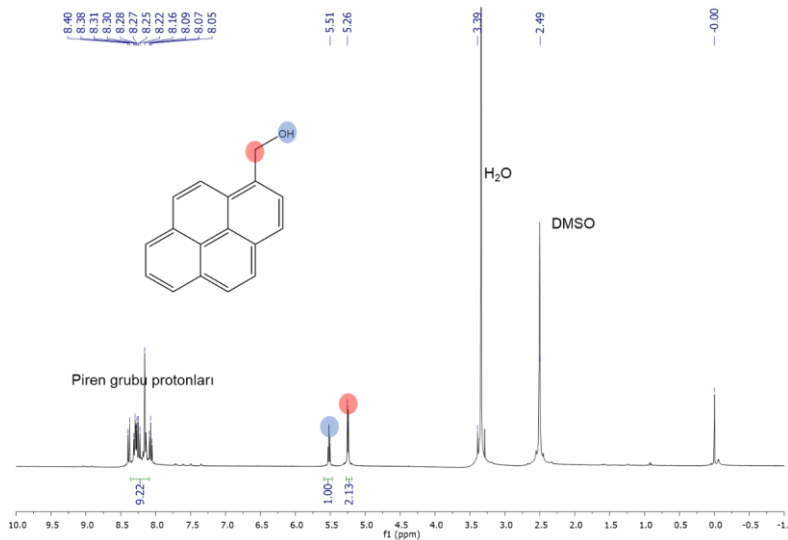
Şekil 62. Blok ATRP polimerine (P1) ait DSC termogramı.

4.1. Piren Türevlerinin Sentezlenmesi

Piren grubu içeren Au(I) kompleksi için ilk olarak piren türevleri elde edilmeye çalışılmıştır. Piren türevlerinden biri olan 1-piren metanol bileşiği için 1-piren karboksialdehit bileşiği THF/su ortamında sodyumborhidrür ile indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve istenilen ürün sentezlenmiştir. İki boyunlu 100 mL bir cam balon içerisine 1.0 g, 4.34 mmol 1-pirenkarboksialdehit eklenmiş ve üzerine 50 mL kuru THF ilave edilerek manyetik karıştırıcı ve sonikatör aracılığıyla çözünmesi sağlanmıştır. 25 mL etanol, 0.49 g 13.0 mmol NaBH₄ ve 34.0 mg, 0.86 mmol NaOH ayrı bir kaptaki disperse edilmiştir. Cam balon içerisindeki reaksiyon karışımı buz banyosuna yerleştirilmiş ve karıştırılırken üzerine damla damla NaBH₄ çözeltisi ilave edilerek azot ortamında 1 saat daha karışmaya bırakılmıştır. 1 saat karışan reaksiyon 25°C sıcaklığa alınarak 1 gün daha karıştırılmıştır. Nötralleştirme amacıyla reaksiyon karışımı ayırma hunisi içerisinde 0.1 M HCl çözeltisi ile yıkanmış, nötrleştirme işleminden sonra ortama 20 mL diklorometan ilave edilmiştir. Organik faz doygun potasyum karbonat (K₂CO₃) çözeltisi ile yıkanmış, MgSO₄ ile kurutularak süzölmüştür. Döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılan ürün %80 verim ile beyaz renkli katı olarak elde edilmiştir.

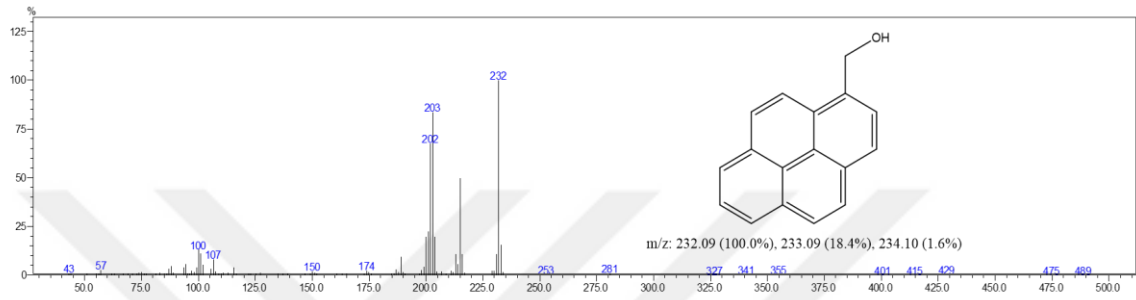


Şekil 63. 1-pirenmetanol sentez reaksiyonu.



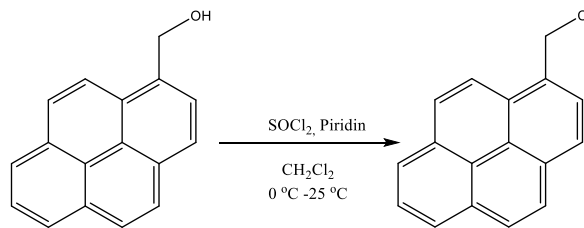
Şekil 64.1-pirenmetanol bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (400 MHz, d₆-DMSO).

1-pirenmetanol bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 1 proton eşdeğerinde 8.39 ppm’de gözlenen dublet sinyali ile 8.07 ppm’de 1 proton eşdeğerinde gözlemlenen triplet sinyaller ve 8.35-8.16 ppm aralığında çıkan çoklu pikler yapıda piren grubunun olduğunu göstermiştir. 5.51 ppm’de çıkan üçlü pikler yapıdaki -OH protonuna karşılık gelirken O-CH₂-Py grubundaki -CH₂ protonları 5.25 ppm’de ikili pik olarak çıkmıştır. 1-pirenmetanol bileşiğinin ESI-MS spektrumu elde edilmiş ve spektrumda moleküler iyon piki $[\text{M}^+]=232$ Da olarak çıkmıştır (Şekil 65).

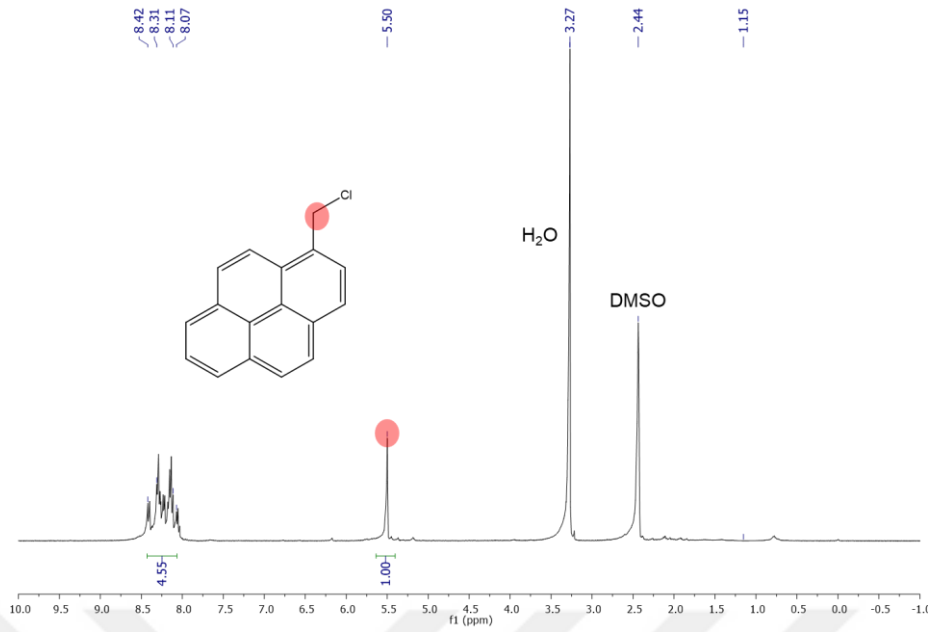


Şekil 65.1-pirenmetanol bileşiğine ait kütle spektrumu (ESI-MS).

1-pirenmetanol bileşiği başarılı olarak elde edildikten sonra N-heteroksiklik karben ligant öncüsünün sentezi için piren türevi olan 1-klorometil piren bileşiği sentezlenmiştir. (Şekil 65). Bunun için cam bir balon içerisine azot atmosferi altında 6 mmol, 1.39 g 1-piren metanol alınarak üzerine 50 mL kuru diklorometan eklenerek çözündürülmüştür. Sonrasında reaksiyon ortamına ilave edilen 6 mmol, 1.39 g tiyonil klorür (SOCl_2) ile 5 dakika karışmaya bırakılmıştır. Sonrasında reaksiyon ortamına 6.1 mmol, 0.482 g piridin eklenerek reaksiyon 25°C’da 1 gün karıştırılmıştır. 24 saatin sonunda su ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ekstrakte işlemi sonrasında 20 mL diklorometan ile sulu faz yıkanmıştır. Organik faz MgSO_4 ile kurutulmuş ve süzme işlemi yapılmıştır. Süzme işleminden sonra döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uzaklaştırılan ürün %80 değerinde verimle koyu sarı renkli katı olarak elde edilmiş ve ^1H NMR ile GC-MS metodları ile karakterize edilmiştir.



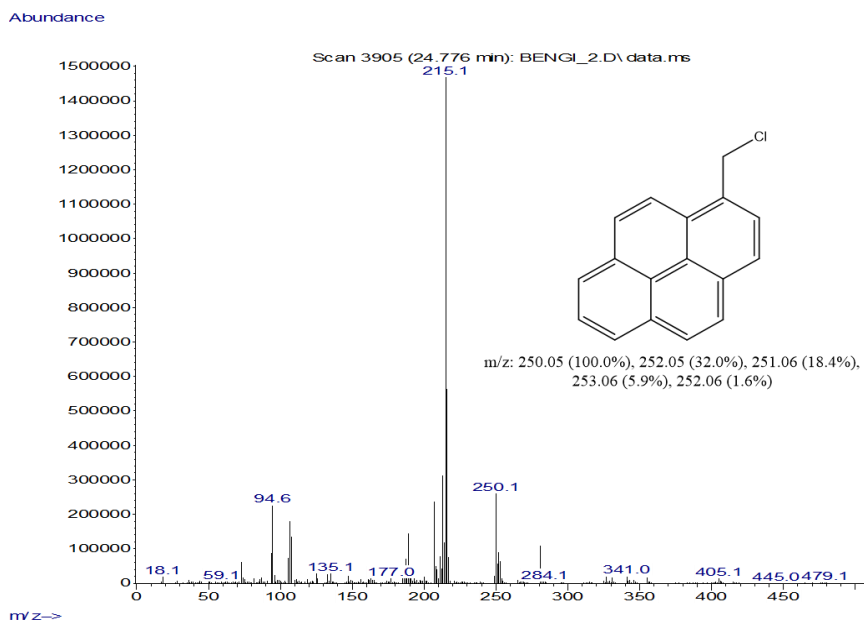
Şekil 66.1-klorometilpiren bileşiğinin sentez reaksiyonu.



Şekil 67.1-klorometil piren bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$).

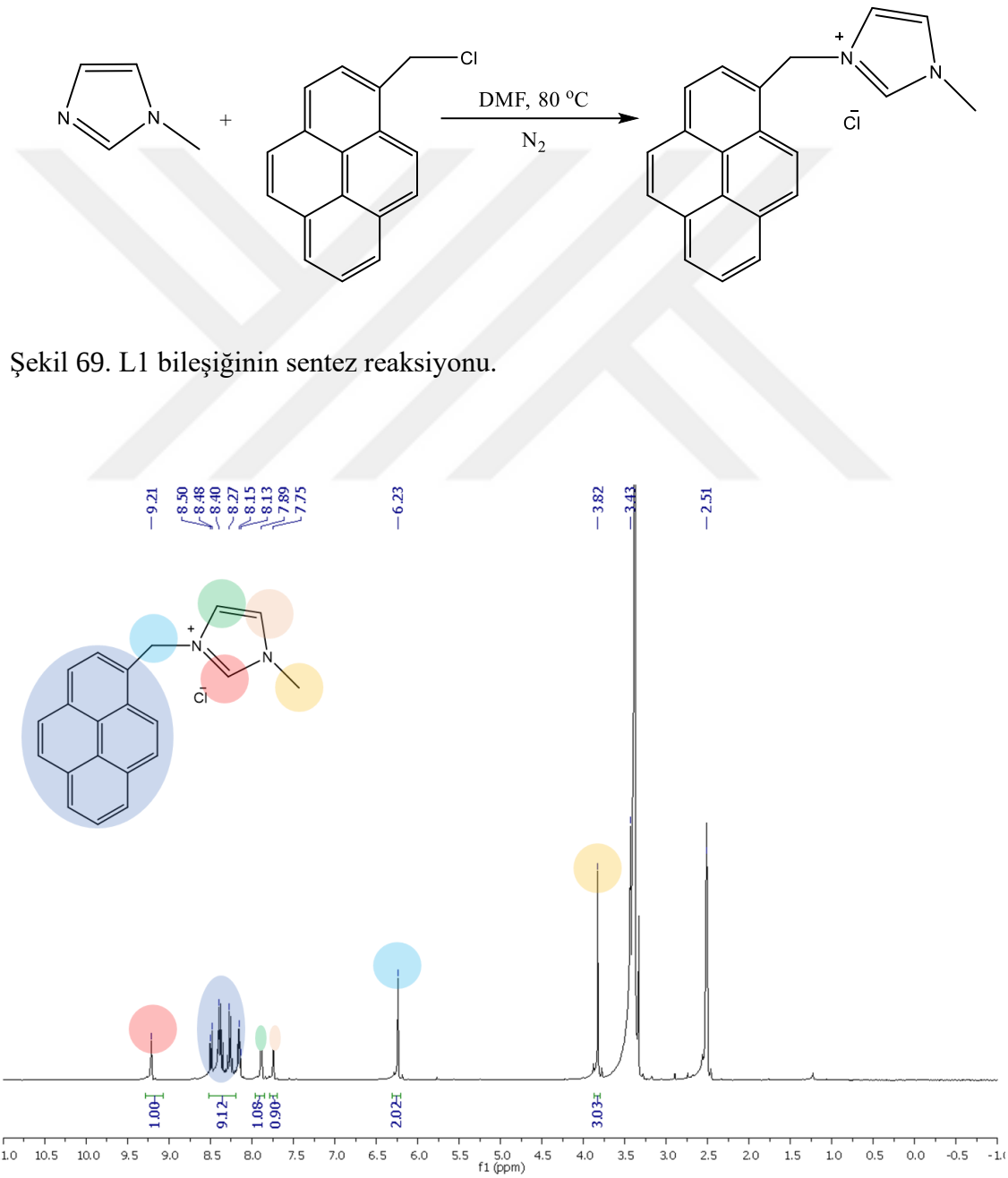
1-klorometil piren bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $-\text{CH}_2$ grubuna bağlı proton sinyali tekli sinyal olarak 5.50 ppm'de çıkmıştır. Piren halkasındaki protonlar 8.07-8.42 ppm arasında çakışık çoklu pikler olarak gözlemlenmiş olup, $-\text{OH}$ protonuna ait sinyal kaybolmuştur.

Bileşiğin ESI-MS metoduyla kütle spektrumu elde edilmiş ve moleküler iyon piki $[\text{M}^+]$ = 250.1 olarak çıkmıştır (Şekil 68).

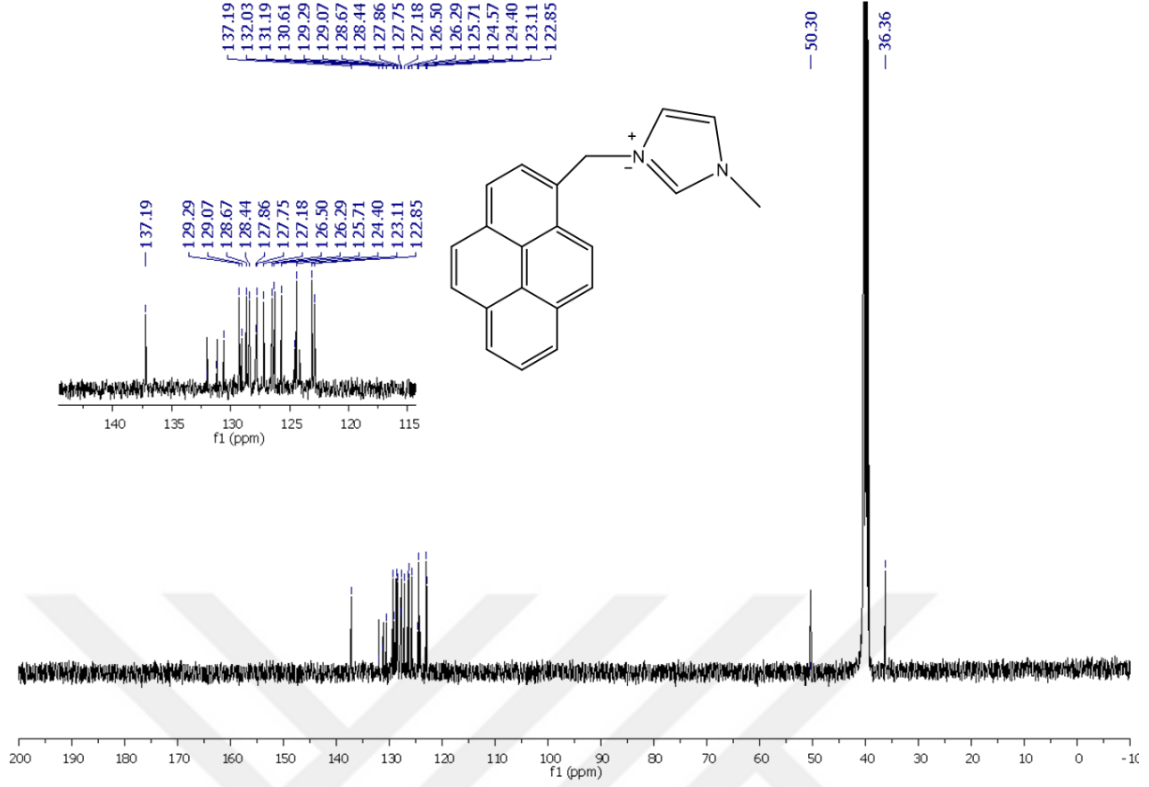


Şekil 68.1-klorometil piren bileşiğine ait kütle spektrumu (ESI-MS).

1-klorometil piren bileşiğinin sentezlenmesinden sonra N-heterosiklik karben ligand öncüsünün sentezi üzerine çalışılmıştır. Bunun için 100 mL'lik 2 boyunlu bir balona 0.22 g, 2.70 mmol 1-metilimidazol ve 0.61 g, 2.44 mmol 1-klorometil piren bileşikler alınarak azot atmosferi altında 5 mL DMF ilave edilir ve reaksiyon geri soğutucu altında 1 gün boyunca karıştırılır. 1 gün sonra 25°C'da soğumaya bırakılan karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılır. Elde edilen sarımsı-beyaz renkli katı etil alkol ile yıkandıktan sonra vakum etüvünden 25 °C'da 1 gece kurumaya bırakılmıştır.

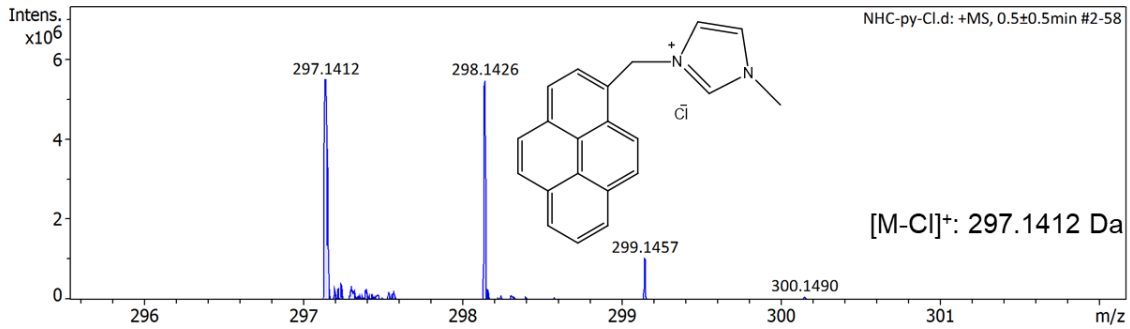


Şekil 70. L1 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (400 MHz, d₆-DMSO).



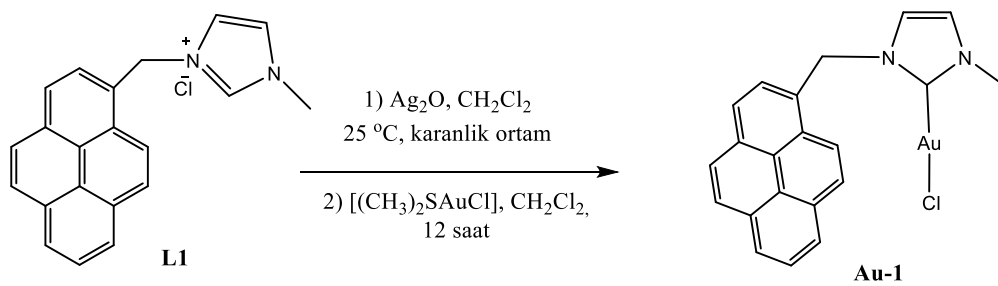
Şekil 71. L1 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$).

L1 bileşiğine ait ^1H NMR incelendiğinde 9.21 ppm’de gözlemlenen tekli sinyal imidazol halkasında bulunan $-\text{N}=\text{CH}-\text{N}$ protonuna karşılık gelmektedir. 8.50-8.13 ppm aralığında gözlenen çoklu sinyaller piren halkasına aittir. 7.89 ve 7.75 ppm’de dublet olarak çıkan sinyaller imidazol halkasındaki olefinik protonlar $-\text{HC}=\text{CH}-$ temsil ederken piren grubu ile imidazol halkası arasında kalan $-\text{CH}_2$ grubunun protonları 6.23 ppm’de çıkmıştır. 3.82 ppm’de tekli pik olarak çıkan sinyal ise imidazol halkasındaki azota bağlı $-\text{CH}_3$ grubunun protonlarına aittir. ^{13}C NMR spektrumu dikkate alındığında 137.19 ppm’de çıkan sinyal imidazol halkasında bulunan azot gruplarının arasındaki karbon atomuna karşılık gelmektedir. Piren grubundaki karbonlar ise 122.85-129.29 ppm aralığında gözlemlenmiştir. 50.30 ppm’de $-\text{CH}_2$ karbonu belirirken 36.36 ppm’de de imidazol halkasına bağlı $-\text{CH}_3$ karbonu sinyal vermiştir (Şekil 71).

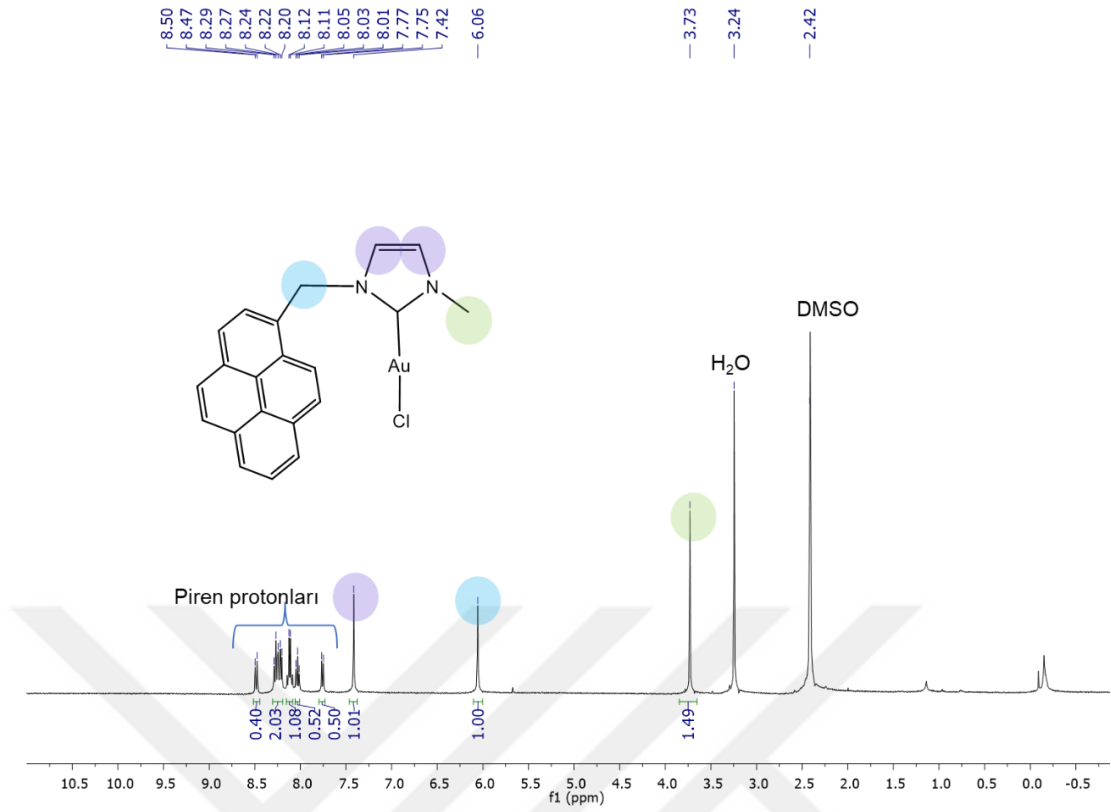


Şekil 72. L1 bileşiğine ait ESI-MS spektrumu.

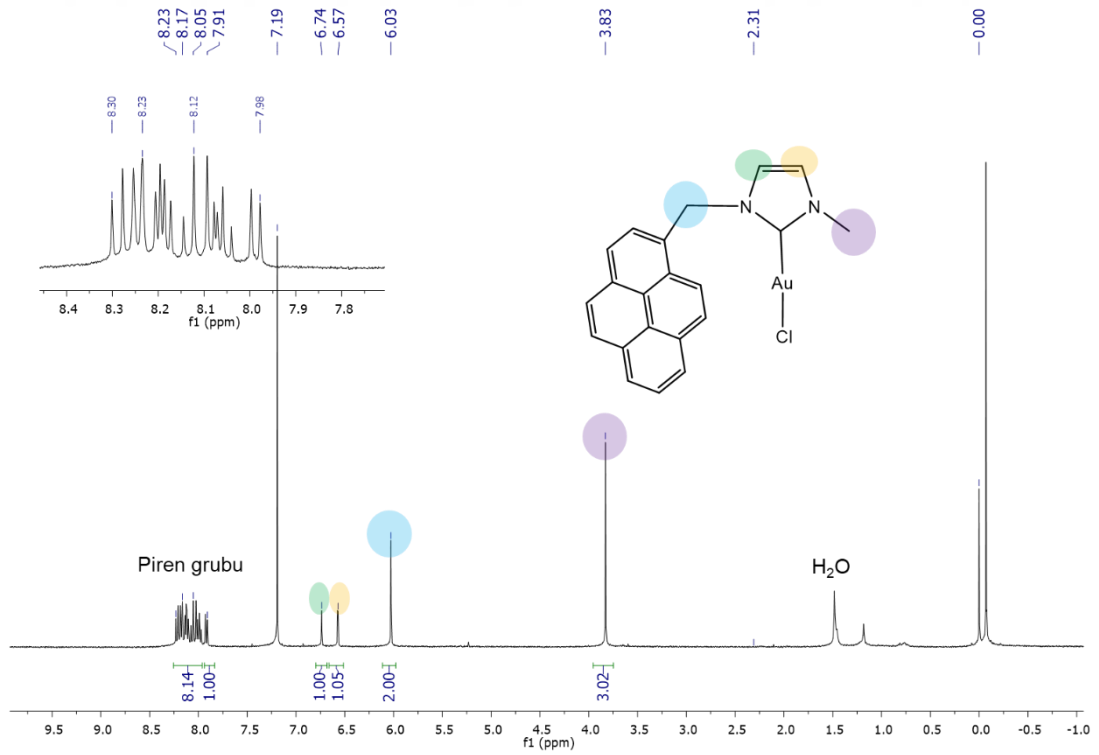
Sentezlenen L1 bileşiğinin analizi için negatif modda kütle spektrumu elde edilmiştir. Spektrum incelendiğinde moleküler iyon pikinin $[M-Cl]^+=297.1412$ Da değerinde klor atomunun yapıdan ayrılmış hali ile çıktığı görülmüştür. L1 bileşiğinin başarıyla elde edilmesinin ardından N-heterosiklik karben yapısı içeren Au (I) kompleksi elde edilmeye çalışılmıştır. İki aşamalı olarak sentezlenecek kompleks için ilk olarak gümüş (I) kompleksi elde edilmiş daha sonra ortama klorodimetilsülfid altın(I) bileşiği ilavesi ile hedeflenen Au (I) kompleksi elde edilmiştir. Bunun için 2 boyunlu cam bir balona azot atmosferi altında 0.10 g, 0.30 mmol Piren-NHC öncüsü (L1) alınmış, üzerine 5 mL kuru diklorometan eklenmiş ve çözülmüştür. Çözünen karışım karanlık bir ortama alınarak 0.037 g, 0.16 mmol Ag_2O bileşiği eklenmiş ve azot atmosferi altında 1 gün karışmaya bırakılmıştır. 1 gün sonra alınan reaksiyon karışımı 1 cm'lik kısa bir silika kolon ile süzölmüş, süzme işlemi sonrası kolon 5 mL diklorometan ile yıkanmıştır. Sonrasında süzülen diklorometan fazı üzerine azot atmosferi varlığında 88 mg, 0.30 mmol klorodimetilsülfid altın (I) bileşiği ilave edilerek, azot atmosferi altında 25°C'da 12 saat karışmaya bırakılmıştır. 12 saat sonra yüksek vakumda çözücüsü uzaklaştırılarak elde edilen sarımsı-beyaz renkli katı -24 °C'daki n-pentan ile üç kere yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında 1 gece yüksek vakumda kurutulan ürün 1H ve ^{13}C NMR ve ESI-MS yöntemleri ile analiz edilmiştir.



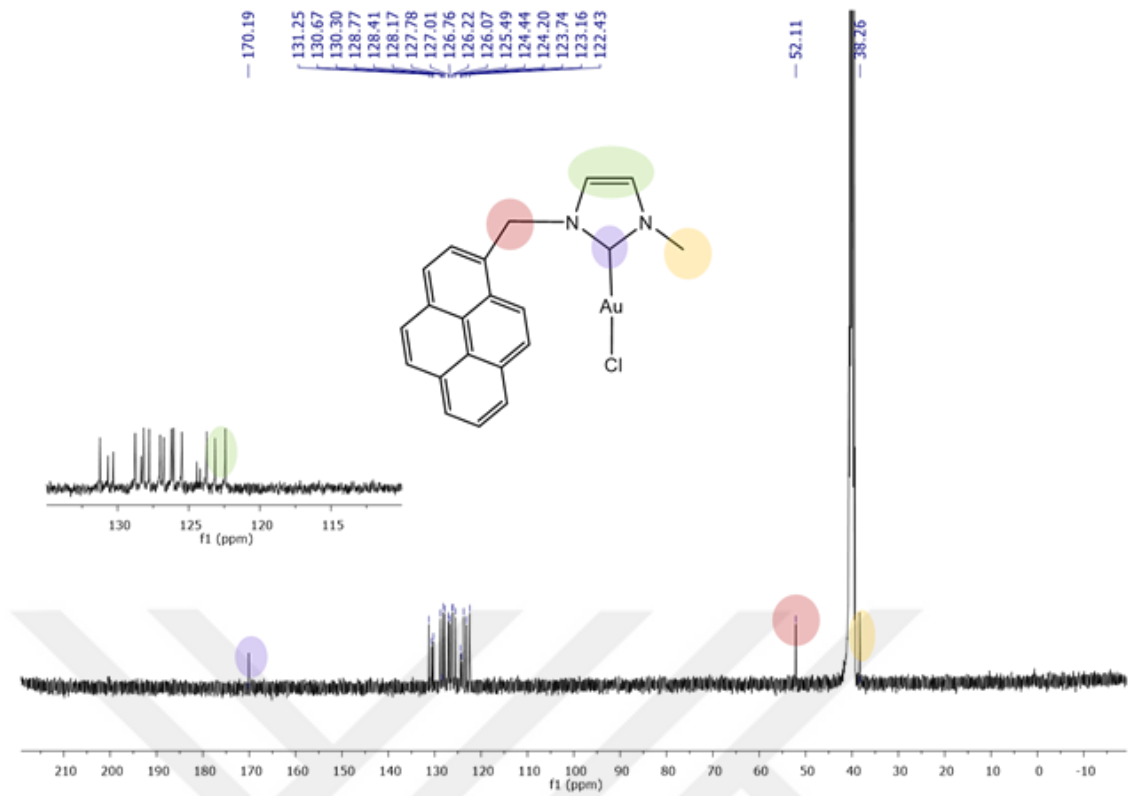
Şekil 73. Au-1 kompleksinin sentez reaksiyonu.



Şekil 74. Au-1 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (400 MHz, d₆-DMSO).



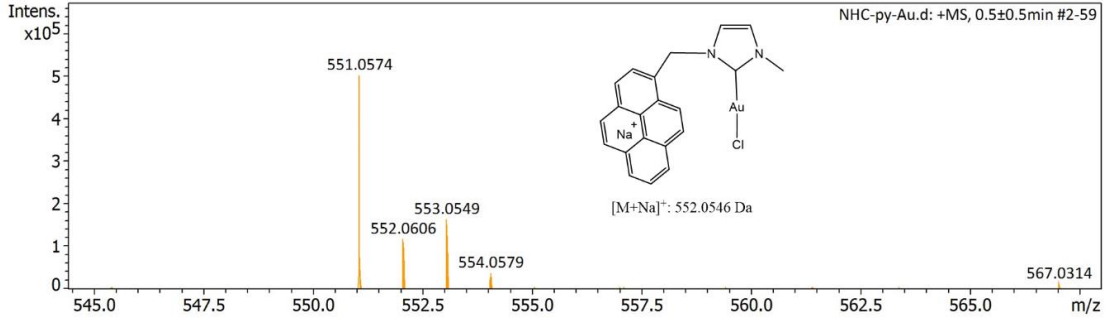
Şekil 75. Au-1 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃).



Şekil 76. Au-1 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$).

Au-1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu hem CDCl_3 hem de $\text{d}_6\text{-DMSO}$ içerisinde elde edilmiştir. Literatür incelendiğinde Ventura-Espinosa ve arkadaşlarının Au-1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunu CDCl_3 içerisinde kaydettikleri görülmüştür [26]. İki spektrum incelenmiş ve birbirleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. CDCl_3 içerisinde kaydedilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde piren halkasına ait protonlar 7.91-8.23 ppm aralığında çoklu pikler olarak çıkmıştır. 6.74 ve 6.57 ppm’de dubletler olarak görünen sinyaller imidazol yapısındaki $-\text{HC}=\text{CH}-$ protonlara aittir. 6.03 ppm değerinde çıkan tekli sinyal $-\text{CH}_2$ protonlarını temsil etmektedir. 3.83 ppm gözlemlenen tekli pik $-\text{CH}_3$ grubu protonlarına aittir.

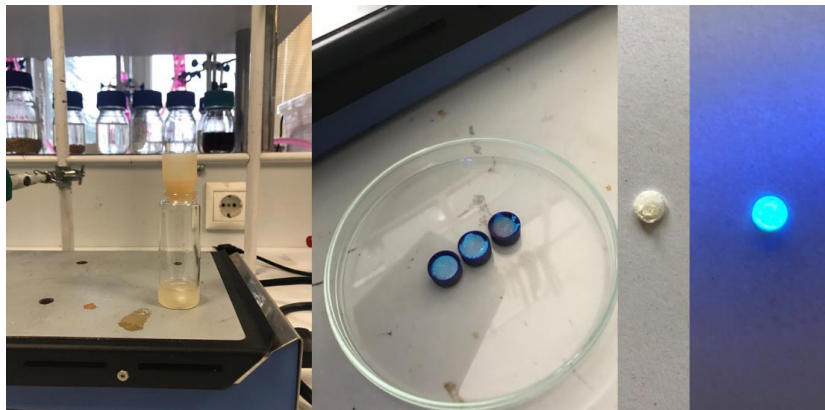
^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde ise 170.19 ppm değerinde çıkan pik karben karbonuna (Au-C) karşılık gelmektedir. Piren yapısındaki karbonlar 122.43-131.25 ppm aralığında gözlemlenmiştir. 52.11 ve 38.26 ppm’de gözlemlenen sinyaller $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarındaki karbonlara aittir. Spektrumda karben yapısına ait sinyallerin varlığı hedeflenen ürünün başarıyla elde edildiğini göstermektedir.



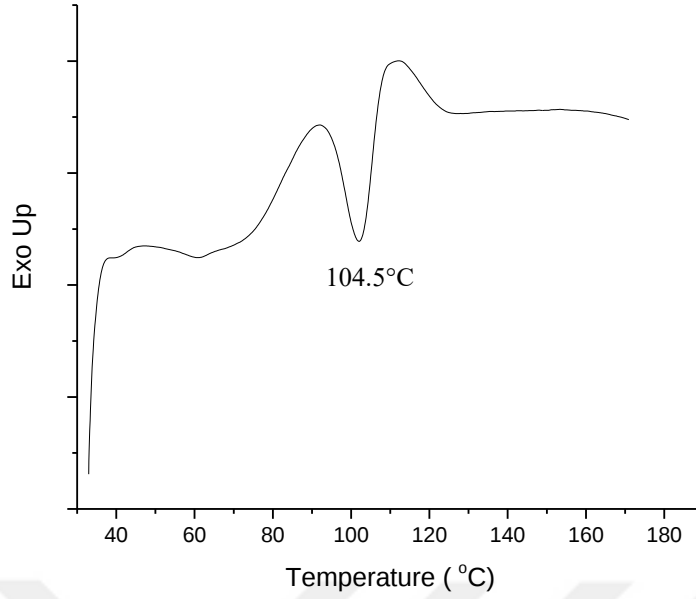
Şekil 77. Au-1 bileşiğine ait pozitif modda kaydedilmiş ESI-MS spektrumu.

Sentezlenen Au-1 bileşiğinin analizi için pozitif modda kütle spektrumu elde edilmiştir. Spektrum incelendiğinde moleküler iyon pikinin sodyum iyonu varlığında iyonlaşarak $[M+Na]^+$ 552.0606 Da değerinde çıktığı görülmüştür.

Au-1 bileşiği elde edildikten sonra daha önceden sentezlenen amfifilik polimerler ile Au-1 bileşiği tablet formunda katalizör elde edilmesi için kullanılmıştır. Tablet hazırlıkları için CH_2Cl_2 çözücü olarak kullanılmıştır. Çünkü yapılan DSC analizler sonucu polimerin erime sıcaklığı $113.4^\circ C$ olarak tespit edilmiş olup, erime sıcaklığının yüksek olduğu düşünülerek çözücü kullanımı tercih edilmiştir. Bu doğrultuda ilk olarak 0.20 g P1 (Mn: 290 kDa) bileşiği üzerine 2 mL CH_2Cl_2 eklenerek çözülmüştür. Çözünen karışıma 5 mg Au-1 kompleksi (2 mL CH_2Cl_2) ilave edilerek homojen bir karışım olması amacıyla 5 dakika karıştırılmıştır. Viskoz olarak elde edilen karışımdan 50 mg alınarak silikon yuvarlak kalıplara dökülmüş ve $25^\circ C$ 'da hafif vakum varlığında çözücü uzaklaştırılmıştır. Kullanılan polimerlerin konsantrasyon oranları sırayla 0.05 g/mL, 0.02 g/mL ve 0.01 g/mL olarak hazırlanmış ve Şekil 78'de verilmiştir.

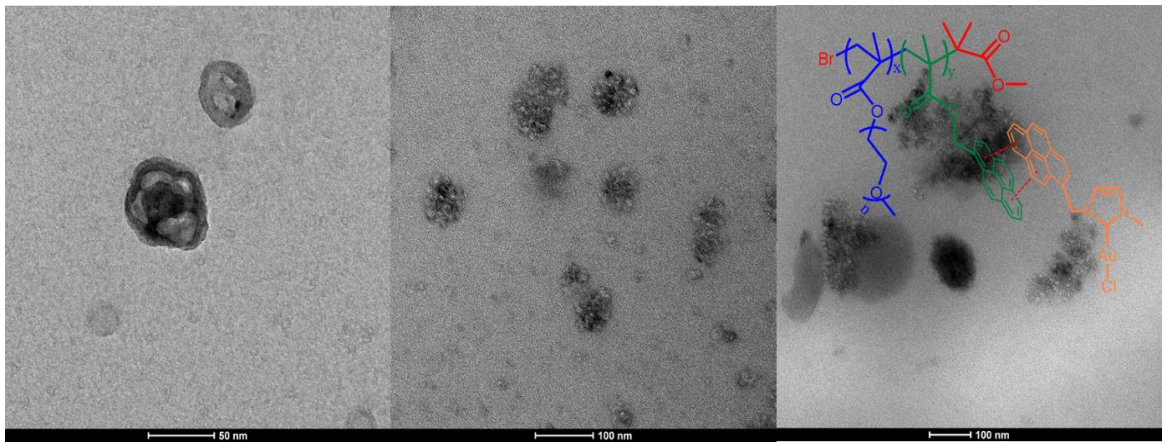


Şekil 78. Katalizör tablet üretim şeması.



Şekil 79. Tablet katalizöre ait DSC termogramı.

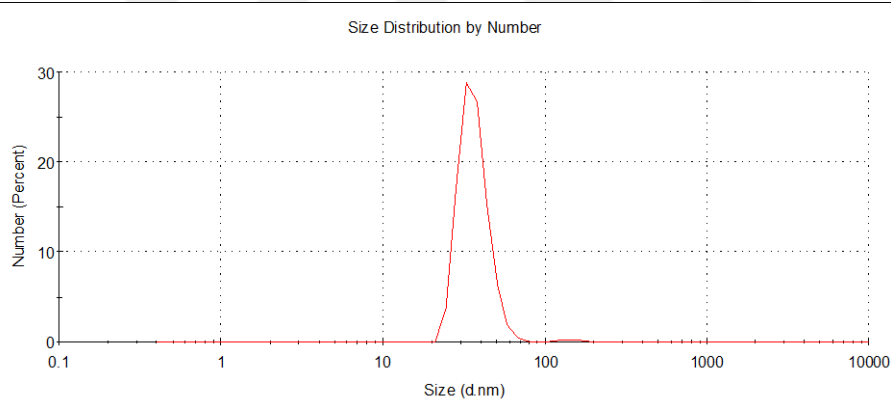
Tablet formu için 0.05 g/mL konsantrasyon oranının diğerlerine göre daha uygun olduğu gözlemlenmiştir. Çünkü konsantrasyon miktarı azaldıkça ürünlerin polimer filmi oluşturduğu görülmüştür. Hazırlanan tablet formundaki ürünlerin DSC termogramı elde edilmiştir. Termogram incelendiğinde termal geçişler olduğu, bu geçişlerin termogramda 50-80 °C aralığına karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Polimer matriksinin içerisinde bulunan Au-1 ve polimer arasında ısı alışverişi olduğu da görülmektedir. Ayrıca π - π istiflenme özelliği sayesinde Au-1'in yapıya katılması ve çözücü uzaklaştırılırken polimerin amorf/kristal faz dağılımının değişmesi polimerin erime noktasının 113.4 °C'dan 104.5 °C değerine düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 80. Tablet katalizöre ait yüksek kontrastlı TEM görüntüleri.

Tablet çalışmaları sonucu 50 ± 5 mg ağırlığında tablet katalizörler elde edilirken, altın miktarı 47.3 ± 4.7 $\mu\text{mol Au/g}$ olarak bulunmuştur. Az miktarda tablet katalizör, metanol/su (v:v; 1/1) içerisine eklenerek çözünmesi sağlanmış, misel oluşturma yeteneği ile Au-1 kompleksini kararlı kılma durumu incelenmiş ve TEM görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 80).

Au-1 ve polimerin TEM analizi ile sadece polimerin kendisinden elde edilen TEM görüntüleri karşılaştırıldığında Au-1 ve polimere ait TEM görüntülerinde hidrofobik boşluklar olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi Au-1 ve polimer arasında gerçekleşen π - π etkileşiminden dolayı hidrofobik merkezin genişlemesidir. Ayrıca Au-1 kompleksinin hidrofobik merkezde bulunduğunu küresel misel merkezlerinin içine dağılan bu yapılardan anlaşılmıştır. Bileşiğin DLS yöntemi ile de analizi yapılmış, parçacık boyutu incelenmiştir. DLS analizleri sonucu parçacık boyutunda bir koagülasyon olmadığı ve homojen olduğu görülmüştür (Şekil 81).

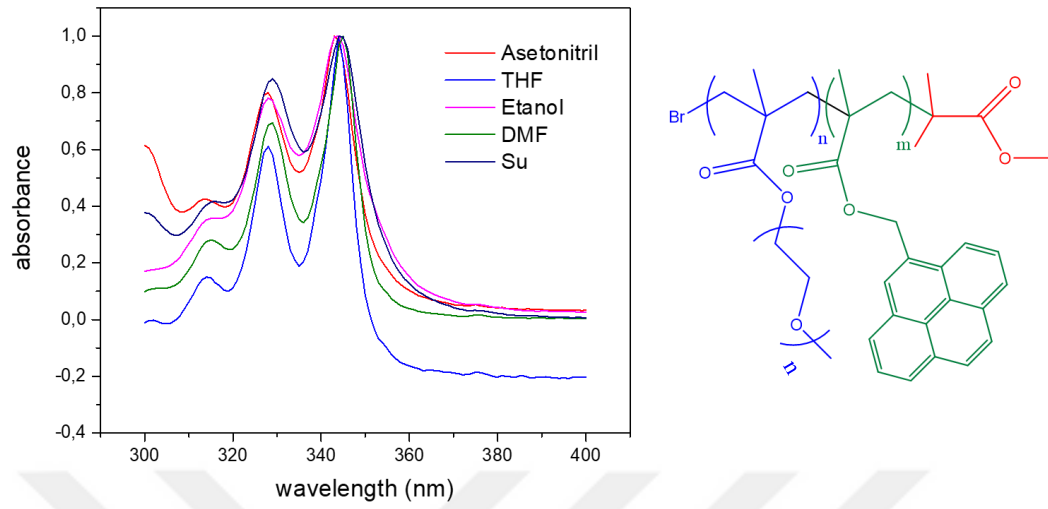


Şekil 81. Tablet katalizöre ait DLS spektrumu.

4.2. Au-1 Bileşiği İle Amfifilik Polimer Arasındaki Etkileşimin Fotofiziksel Olarak İncelenmesi

Elde edilen bileşiklerdeki piren gruplarının π - π etkileşimleri incelenmesi UV-Vis ve floresans spektrometresi ile yapılmıştır. Ayrıca misel boyutu DLS yöntemi ile analiz edilmiştir. Blok polimerin beş farklı çözücü içerisinde (Asetonitril, THF, etanol, dimetilformamit (DMF) ve su) 0.1 mg/mL konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu elde edilmiş, maksimum absorbans değerleri Tablo 2’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde

su, etanol gibi çözücüler içerisinde absorbands değerleri birbirine benzer iken DMF gibi aprotik polar çözücülerde kayma olduğu görülmüştür.



Şekil 82. Amfifilik polimerin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.

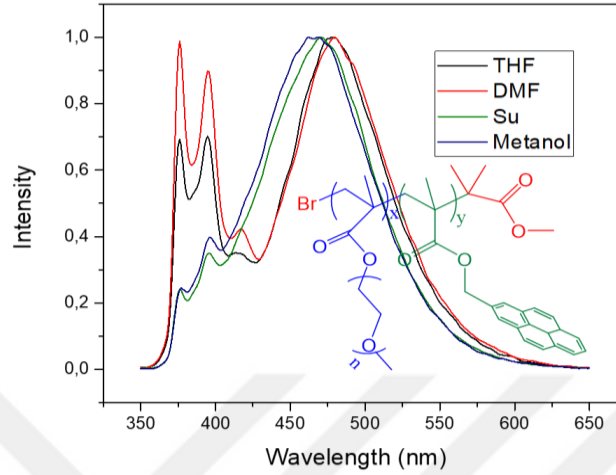
Tablo 2. Amfifilik polimerin farklı çözücülerdeki UV-Vis absorbands değerleri.

Çözücü	$\lambda_{\text{mak.}}(\text{nm})$	$\lambda_2(\text{nm})$
Asetonitril	343.0	327.9
Etanol	343.5	327.9
THF	343.9	328.0
Su	344.2	328.0
DMF	345.1	328.9

Tablo 3. Amfifilik polimerin farklı çözücülerdeki floresans emisyon değerleri.

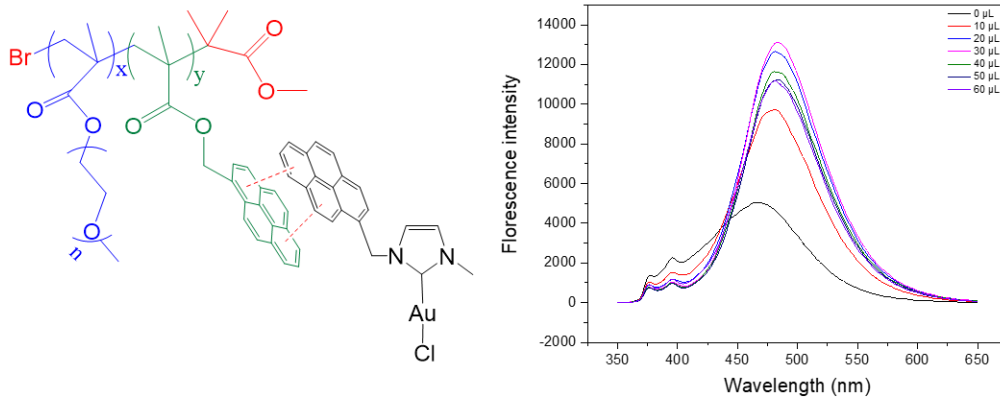
Çözücü	$\lambda_{\text{monomer}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{monomer}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{excimer}}(\text{nm})$	$I_{\text{excimer}}/I_{\text{monomer}}$
DMF	376	395	479	1,02
THF	376	395	478	1,45
H ₂ O	376	396	469	4,0
MeOH	377	395	465	4,16

Blok polimer 0.1 mg/mL konsantrasyonda alınarak ilgili çözücülerde çözündürülmüş ve manyetik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırılmıştır. Analiz öncesi 1 dakika sonikatör içerisine bırakılan örneklerin 343-345 nm dalgaboyu aralığında floresans spektrumları elde edilmiştir (Şekil 83).



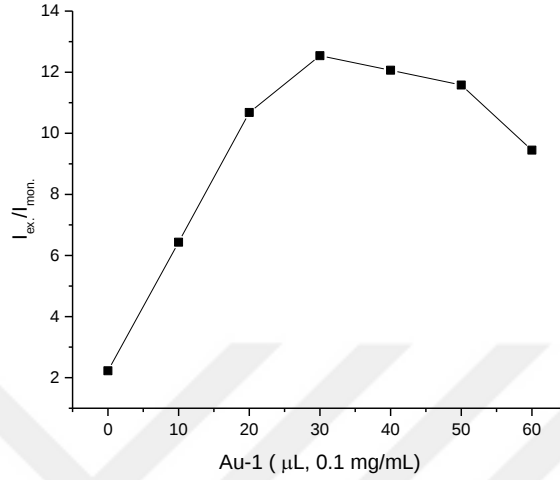
Şekil 83. Amfifilik polimerin farklı çözücülerdeki floresans emisyon spektrumları.

Floresans emisyon spektrumu incelendiğinde amfifilik polimerin su ve alkol gibi çözücülerde misel olarak istiflenmesi sonucu excimer sinyalinde artış gözlemlenmiştir. Fakat THF ve DMF gibi çözücülerin amfifilik polimer için iyi bir çözücü olmaları excimer sinyallerinin azalmasına sebep olmuştur. Yapılan çalışmalar incelendiğinde polimer konsantrasyonu ile $I_{\text{excimer}}/I_{\text{monomer}}$ oranının değiştiği görülmüştür [34]. Bundan dolayı polimer konsantrasyonu ile $I_{\text{excimer}}/I_{\text{monomer}}$ oranındaki değişiklik incelenmiştir. 0.1 mg/mL alınan blok polimer su/MeOH (v/v; 1/1) çözeltisi içerisine artan miktarda Au-1 (0.1 mg/mL, DMF) katalizörü de eklenerek spektrum incelenmiştir.



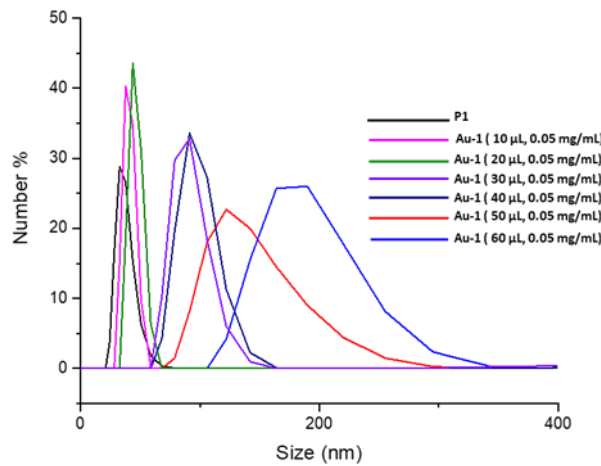
Şekil 84. Au-1 ve amfifilik polimer varlığında π - π istiflenmesinin floresans spektroskopisi ile excimer ve monomer sinyal değişimlerinin incelenmesi.

Amfifilik polimerin elde edilen floresans spektrumuna göre excimer sinyali 469 nm’de gözlemlenmiştir. Au-1 bileşiğinin ilave edilmesi sonucu spektrum tekrar incelenmiş ve sinyalin 479 nm değerinde çıktığı görülmüştür. Bu spektrumlar, Au-1 kompleksinin varlığı ile excimer sinyalinin arttığını göstermektedir.

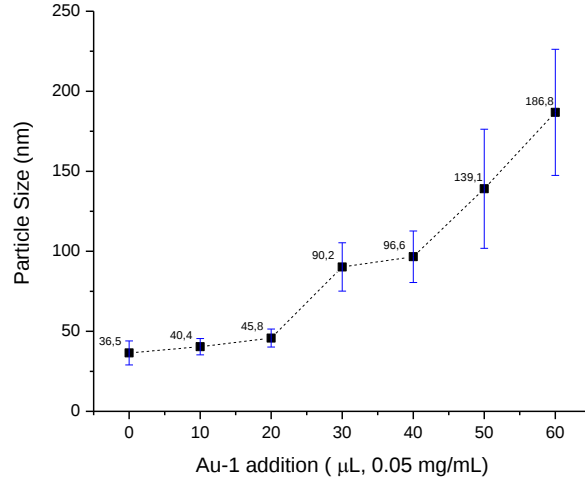


Şekil 85. Au-1 konsantrasyonuna bağlı excimer ve monomer sinyallerinin değişimi.

Au-1 bileşiğinin konsantrasyonu ile $I_{excimer}/I_{monomer}$ oranının değişimi incelendiğinde, oranın Au-1 konsantrasyonunun artması ile önce arttığı maksimum değere geldikten sonra ise azaldığı gözlemlenmiştir. Orandaki bu değişimin sebebi olarak piren grupları arasındaki istiflenme etkileşiminin maksimum seviyeye gelmesi ve Au-1 bileşiğinin hidrofobik misel merkezde bulunmasından dolayı merkezi doygun hale getirmiş olduğu düşünülmüştür. Ayrıca DLS yöntemi ile de analizi yapılmış ve sonuçların bu düşüncüyü doğruladığı görülmüştür.



Şekil 86. Farklı Au-1 ve P1 varlığında su ortamında misel boyutundaki değişim (DLS).



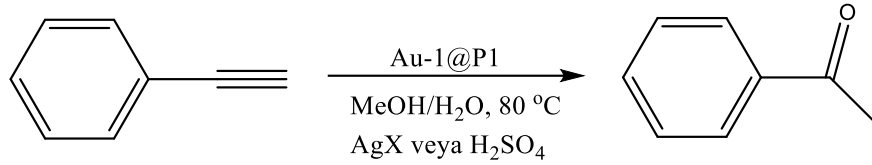
Şekil 87. Au-1 eklenmesini takriben parçacık boyutundaki değişim (DLS).

Yapılan DLS analizine göre amfifilik polimerin yapısında bulunan piren grubu ile Au-1 bileşiğinin yapısında bulunan piren grubu arasında gerçekleşen π - π istiflenmeden dolayı ilk aşamada Au-1 kompleksi ortama fazla miktarda eklense de parçacık boyutunda büyük bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Fakat sonra Au-1 bileşiği ilave edildikçe Au-1 varlığı ve yokluğu ile elde edilen parçacık boyutları karşılaştırıldığında ilk duruma göre boyutta artış olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak su/metanol ortamında Au-1 ilave edildiğinde hidrofobik merkeze yerleşmesi ve merkezi genişletmesinden kaynaklı olduğu düşünülmüştür.

4.3. Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

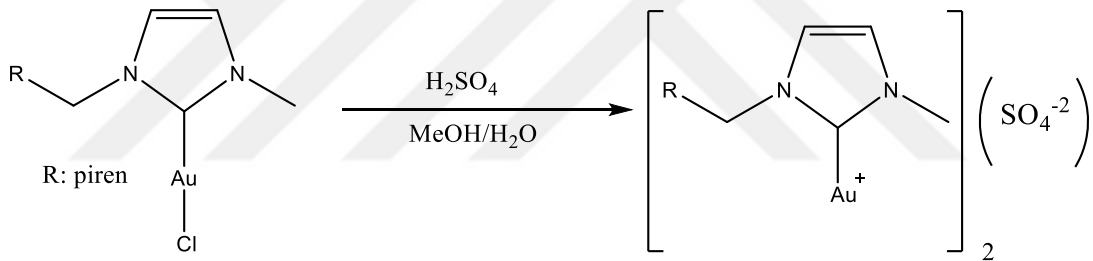
Elde edilen bu tablet katalizörün (Au-1@P1), etkisinin incelenmesi için alkin hidrasyon reaksiyonlarında denenmiştir. Fenilasetilen bileşiği substrat olarak seçilmiştir. Ayrıca aktivitelerinin karşılaştırılması amacıyla tablet katalizör yanında homojen Au-1 kompleksi de kullanılmıştır (Tablo 4). Reaksiyon ortamına AgOTf, AgBF₄, AgSbF₆ gibi gümüş(I) tuzları ya da H₃PO₄ ve H₂SO₄ gibi asitler ilave edilmiştir. Ek maddelerin kullanılmasındaki amaç reaksiyonun gerçekleşmesi ve altın merkezinde koordinasyon boşluğu oluşturulmasıdır. Nahra ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada asit kullanımı ile aktivitede artış olduğunu göstermişlerdir [44]. Yapılan ilk çalışmalarda mineral asit olarak derişik sülfirik asit tercih edilmiştir. MeOH/H₂O oranının etkisi incelenmiştir.

Tablo 4. Au-1@P1 tablet katalizörü varlığında alkin hidrasyon reaksiyonları.



MeOH/H ₂ O (v/v)	% Au-1 (% mol)	Ek Madde	Süre (saat)	% Dönüşüm ^a	% Verim
1/1	1 (Au-1)	H ₂ SO ₄	24	80	75
1/1	1	H ₂ SO ₄	18	99	95
½	1	H ₂ SO ₄	24	99	94
¼	1	H ₂ SO ₄	24	35	-
1/10	1	H ₂ SO ₄	36	16	-

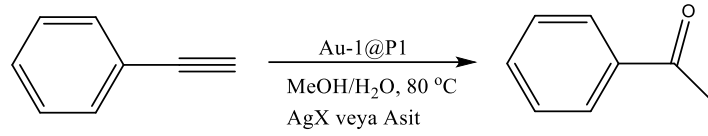
a: GC-MS analizleri ile tespit edilmiştir.



Şekil 88. Au-1 kompleksinin asit ortamında olası aktivasyonu.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum koşullar belirlenmiştir. Bunun için %99 dönüşüm değerini veren v/v: 1/1 olan MeOH/H₂O oranı ile reaksiyon süresi 18 saat olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra dietil eter ile ekstrakte edilmiştir. Katalizör sulu faza, alkin hidrasyon sonucu elde edilen asetofenon bileşiği ise organik faza (dietil eter) geçmiştir. Dietil eter vakum altında uzaklaştırılmıştır. Ürün izole edilerek verim değeri gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda mineral asit kullanımı sonucu Au-NHC komplekslerinin iyonik türler meydana getirdiği bilinmektedir (Şekil 88). Nahra ve arkadaşları yaptıkları çalışmada anyonik türlerin katalitik aktiviteye olan etkisini incelemiş ve artırdığını gözlemlemişlerdir [44].

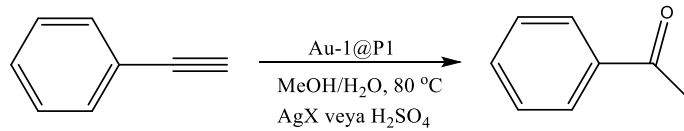
Tablo 5. Alkin hidrasyon optimizasyon çalışmaları.



% Au-1 (% mol)	Ek Madde	Süre (saat)	% Dönüşüm
1	H ₂ SO ₄	18	99
1	H ₃ PO ₄	24	75
1	AgBF ₄	12	75
1	AgOTf	12	99
1	AgSbF ₆	12	99

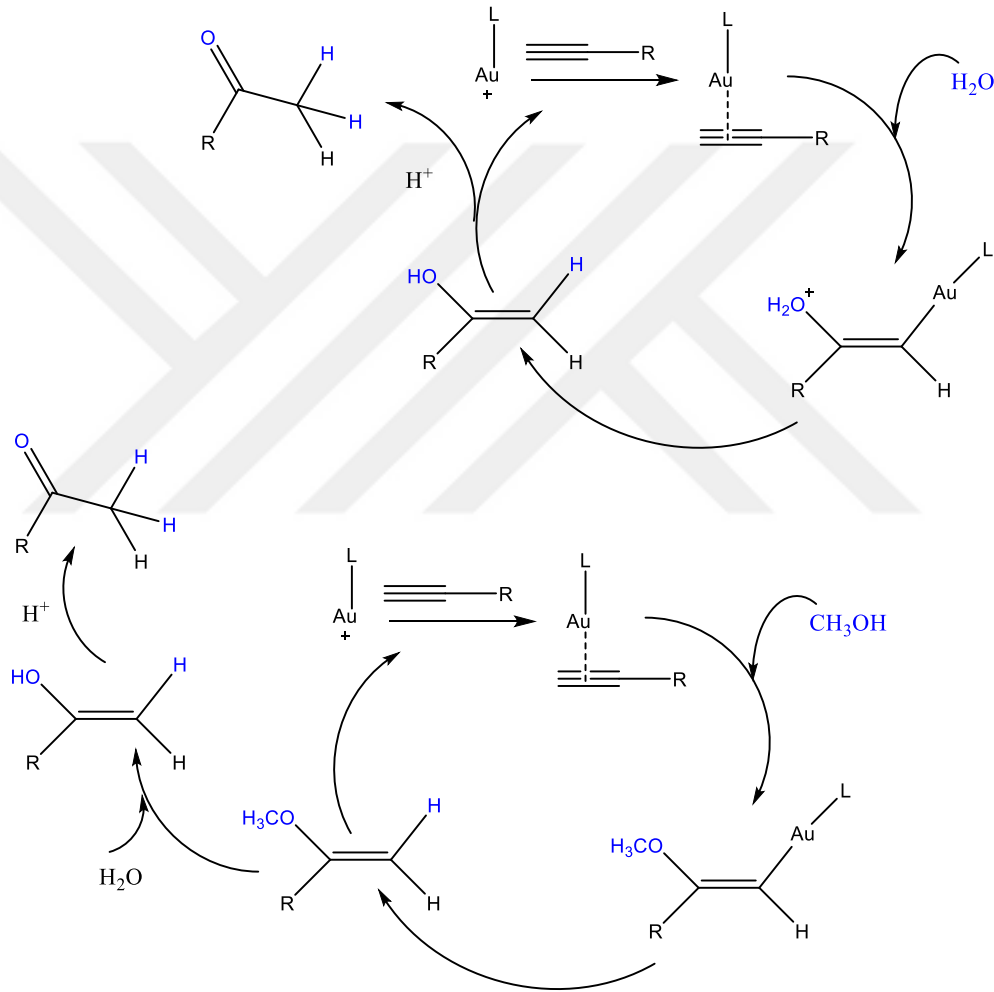
Çözücü optimizasyonun ardından çeşitli gümüş (I) tuzları ile asitler reaksiyonlarda kullanılmış ve uygunluğu incelenerek Tablo 5’te verilmiştir. Bu sonuçlara göre AgOTf ve AgSbF₆ %99 dönüşüm değerine ulaştığı deneyde %1 Au ve %1 gümüş(I) tuzu kullanılmış ve 12 saatte reaksiyon gerçekleşmiştir. H₃PO₄ kullanılan reaksiyonda %75 dönüşüm elde edilmiş ve 24 saatte hedeflenen ürün elde edilmiştir. 24 saat sonra dönüşüm değeri incelendiğinde sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar derişik sülfirik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi gümüş(I) tuzlarının ekonomik açıdan çok uygun olmamasıdır. Daha sonra Au (I) miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla optimum koşullarda molce %0.1-1 arasında Au(I) ilave edilerek deneyler yapılmış ve sonuçlar Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6. Farklı altın yüklemelerinde alkin hidrasyon reaksiyonları.



MeOH/H ₂ O (v/v)	% Au-1 (% mol)	Ek Madde (% 1 mol)	Süre (saat)	% Dönüşüm
1/1	1	H ₂ SO ₄	18	99
1/2	0.5	H ₂ SO ₄	24	55
1/4	0.2	H ₂ SO ₄	36	35
1/10	0.1	H ₂ SO ₄	48	16

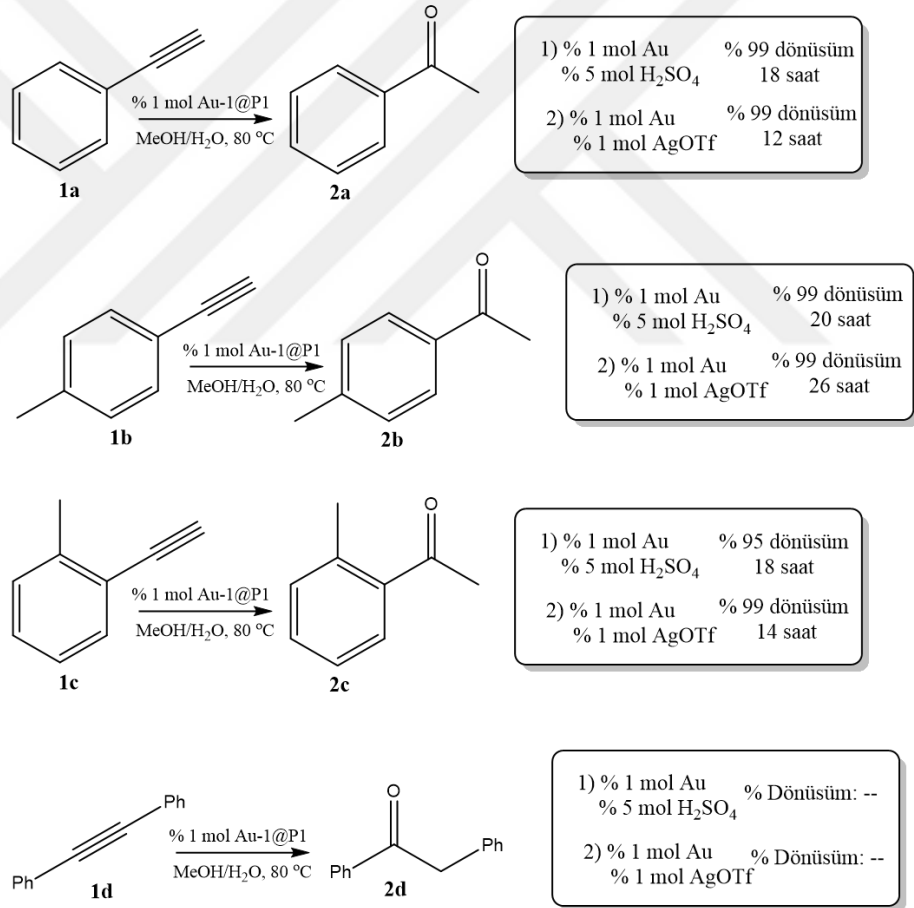
Tablo 6 incelendiğinde substrat/katalizör oranının azalması ile % dönüşüm değeri de azalmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda IPrAuCl kompleksinin düşük miktarlarda ilavesi ile alkin hidrasyon reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. IPr (1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-yliden) ligantında bulunan 2,6-diisopropilfenil gruplarının, beşli NHC yapısındaki azot gruplarına bağlı olması NHC yapısının elektron yoğunluğunu etkilemektedir. Dolayısıyla Au(I) bileşiğinde bulunan NHC yapısına bağlı metil ve metil-piren gruplarının varlığı da substituent etkisi olarak aktiviteyi etkilemektedir.



Şekil 89. Alkin hidrasyon mekanizmaları.

Alkin hidrasyon mekanizmalarında su ya da metil alkol nükleofil görevinde kullanılarak birbirine benzer reaksiyonlar sonrası son ürün olarak keton oluşturmaktadır. İlk olarak nükleofil görevinde su kullanımı ile alkin bileşiği ve Au(I) bileşiği arasında Au- π bağı oluşturularak keton elde edilirken metil alkolün kullanımı ile de mekanizma benzer şekilde yürümektedir. Fakat son aşamada nükleofil değişimi söz konusudur. Dört çeşit

alkin substratları alkin hidrasyon reaksiyonlarında denenmiştir. Bunun için fenilasetilen (1a), 4-etinil tolüen (1b), 2-etinil tolüen (1c) ve difenilasetilen (1d) bileşikleri seçilmiş ve molce % 1 Au, % 5 H₂SO₄ veya % 1 AgOTf ilavesi ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Alkin hidrasyon reaksiyonlarına metil grubunun substituent etkisi ve -orto, -para konumlarında bulunma durumunda oluşan sterik etkisi incelenmiştir. Yapılan deneylerde en iyi dönüşüm değerine ulaşan alkin substrat 4-etinil tolüen (1b) iken bir iç alkin olan difenilasetilenin (1d) reaksiyonlara molce %5 H₂SO₄ ve %1 AgOTf ilave edilmesine rağmen reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. 2-etinil tolüen (1c) ise düşük dönüşüm değerine sahipken ortama molce %5 H₂SO₄ eklenmesi ile dönüşüm değeri %95 olmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 110 °C'a ve altın miktarının molce %2.5'a arttırılarak denendiğinde yine aynı sonuçların elde edildiği görülmüştür.



Şekil 90. Farklı substratlar varlığında alkin hidrasyon reaksiyonları.

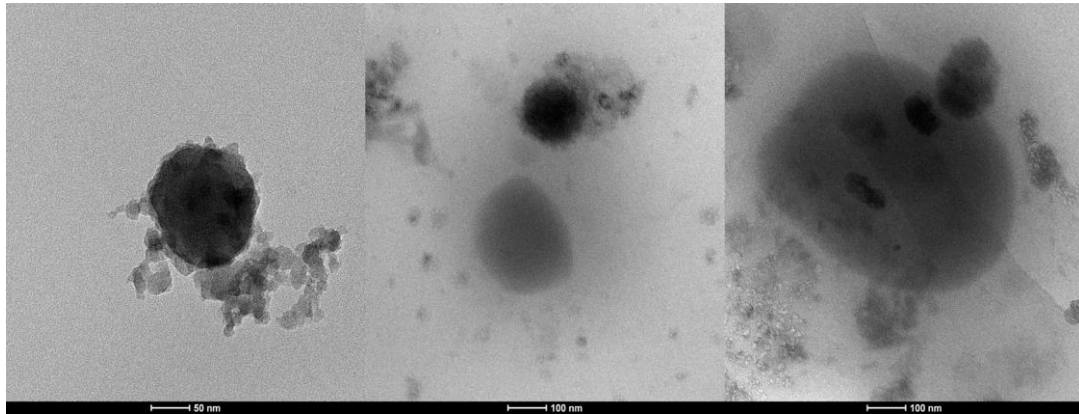
Elde edilen tablet katalizörün kararlılık ve tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi için reaksiyonlar molce %2 Au ilave edilerek optimum koşullarda yürütülmüştür. Reaksiyonlarda substrat olarak fenilasetilen kullanılmış, molce %1 Au-1 ilavesi ile

MeOH/Su (v/v: 1/1, 2 mL) ortamında 80 °C’da reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. GC-MS yöntemi ile takibi yapılan reaksiyonlarda substrat dönüşümü sabit kaldığında ortama dietil eter ilave edilerek ürünün organik faza geçmesi sağlanmıştır. Dietil eter fazına metanol geçerken, sulu ortamda ise amfifilik polimer ve katalizörün misel halinde kararlılığını koruduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyonlar ortama metil alkol ilave edilerek tekrar yürütülmüş ve sonuçlar Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. Alkin hidrasyon reaksiyonları (Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları).

Tur 1
Tur 2
Tur 3
Tur 4
Tur 5
Tur 6
Tur 7

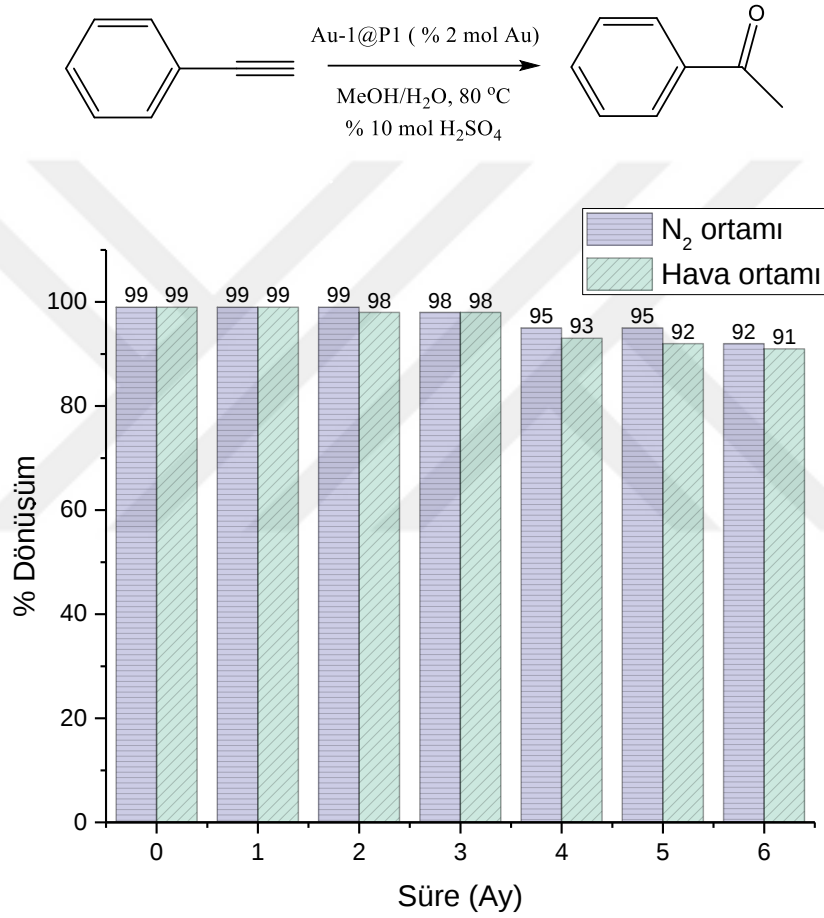
%Dönüşüm	99	99	95	80	78	55	20
Süre (Saat)	12	12	16	24	24	48	48
%Au (wt.) kaybı	-	-	-	-	-	-	%10



Şekil 91. Yedinci tur sonrası katalizörün yüksek kontrastlı TEM görüntüleri.

Reaksiyonlar yedi kez tekrar edilmiş su ortamda kalan katalizör miktarı (Au-1@P1) ICP-MS yöntemi ile analiz edilmiştir. Yedinci turdan sonra yapılan analizlerde kütlece % 10’luk bir katalizör akıtması olduğu tespit edilmiştir. Yedinci turdan sonra katalizörün elde edilen TEM görüntüleri incelendiğinde nano-boyutlu misel parçacıkları dışında tek

bir monolit olarak küme halinde bulunan parçacıklar olduğu gözlemlenmiştir. Raf ömür çalışmaları için bir tablet iki parçaya ayrılmış ve bir parçası bir cam şişede hava ortamında diğer parçası ise azot gazı varlığında bırakılmıştır. Her iki parçadan da yaklaşık 10 mg alınmış ve 30 gün arayla optimum koşullarda alkin hidrasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre katalizör tabletlerin katalitik aktivitelerinde bir azalma gözlemlenmezken 6 aya kadar da başarıyla kullanılabildiğini göstermiştir.



Şekil 92. Tablet katalizörlerinin raf ömür çalışmaları.

5. YORUM

Bu tez çalışmasında literatürde ilk kez π - π istiflenmesine dayalı misel bazlı bir nano-reaktör sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu sistem su ortamında alkin hidrasyon reaksiyonlarında denenmiştir. Bu doğrultuda ilk olarak hidrofilik ve hidrofobik monomerleri sentezlenmiştir. Daha sonra monomerler kullanılarak yapısında piren grubu bulunan amfifilik ATRP polimeri elde edilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Sonrasında N-heterosiklik karben ligand öncüsü olan 1-metilpiren grubunu içeren Au(I)-N-heterosiklik karben kompleksi sentezlenmiştir. Amfifilik polimer ve Au(I)-NHC kompleksi ile suda 40-50 nm boyutunda misel yapıları oluşturan tablet katalizör elde edilmiştir. Poliaromatik hidrokarbon türevi olan piren bileşiğinin π - π istiflenme özelliğinden yararlanarak hiçbir iyonik ya da kovalent bağlanmaya gerek duymayan Au(I) bileşiği hidrofobik misel merkezde dengelenmiştir. Au(I)-NHC kompleksindeki piren grubu ile amfifilik polimerin yapısındaki piren grubunun π - π istiflenme etkileşimi floresans spektroskopisi ile incelenmiş ve istiflenme ile excimer sinyalinin arttığı gözlemlenirken istiflenmenin azalması ile monomer sinyalinde artış olduğu görülmüştür. Alkin hidrasyon reaksiyonları için molce %1 Au yüklemesi ile fenilasetilen bileşiğinden yüksek dönüşüm değerinde hedeflenen ürün elde edilmiştir. Ayrıca tablet katalizörün tekrar kullanım ve raf ömrü çalışmaları yapılmış, altı tura kadar tekrar kullanılabilirdiği ve altı aya kadar da katalitik aktivitesi azalmadan yüksek performans gösterdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak amfifilik polimer tabanlı nano-reaktör sistemlerinin, herhangi bir kısıtlamaya bağlı kalmadan birçok organik dönüşüm reaksiyonunu çevre dostu çözücüler (su veya su/metanol) varlığında katalizleyebildiği görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- [1] Ye R., Zhao J., Wickemeyer B. B., Toste F. D., Somorjai, G. A., Foundations and strategies of the construction of hybrid catalysts for optimized performances, *Nature Catalysis*, 1, (2018) 318-325.
- [2] Mol J. C., Industrial applications of olefin metathesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213, **(2004)** 39-45.
- [3] Wang W., Zheng A., Zhao P., Xia C., Li F., Au-NHC@Porous Organic Polymers: Synthetic Control and Its Catalytic Application in Alkyne Hydration Reactions, *ACS Catalysis*, 4, **(2014)** 321-327.
- [4] Ferre M., Cattoen X., Man M. W. C., Pleixats R., Sol–Gel Immobilized N-Heterocyclic Carbene Gold Complex as a Recyclable Catalyst for the Rearrangement of Allylic Esters and the Cycloisomerization of g-Alkynoic Acids, *ChemCatChem*, 8, **(2016)** 2824-2831.
- [5] Heerbeek R., Kamer P. C. J., Leeuwen P. W. N., Reek R. N. H., Dendrimers as Support for Recoverable Catalysts and Reagents, *Chemical Reviews*, 102, **(2002)** 3717-3756.
- [6] Koblenz T. S., Wassenaar J., Reek N. H. J., Reactivity within a confined self-assembled nanospace, *Chemical Reviews*, 102, **(2008)** 3717-3756.
- [7] Leung D. H., Bergman R. G., Raymond K. N., Highly Selective Supramolecular Catalyzed Allylic Alcohol Isomerization, *Journal of American Chemical Society*, 129, **(2007)** 2746-2747.
- [8] Brown C. J., Miller G. M., Johnson M. W., Bergman R. G., K. N. Raymond, High-Turnover Supramolecular Catalysis by a Protected Ruthenium (II) Complex in Aqueous Solution, *Journal of American Chemical Society*, 133, **(2011)** 11964-11966.
- [9] Wang Z. J., Brown C. J., Bergman R. G., Raymond K. N., Toste F. D., Hydroalkoxylation Catalyzed by a Gold(I) Complex Encapsulated in a Supramolecular Host, *Journal of American Chemical Society*, 133, **(2011)** 7358-7360.
- [10] Pauly J., Gröger H., Patel A. V., Metathesis in Water Conducted by Tailor-made Encapsulated Grubbs' Catalyst, *Green Chemistry*, 20, **(2018)** 5179-5187.

- [11] Bas S. and Soucek M., D., Synthesis, Characterization And Properties of Amphiphilic Block Copolymers of 2-Hydroxyethyl Methacrylate And Polydimethylsiloxane Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization, *Polymer Journal* 44, **(2012)** 1087–1097.
- [12] Shen T., Zhou S., Ruan J., Chen X., Liu X., Ge X., Qian C., Recent Advances On Micellar Catalysis In Water, *Advances In Colloid And Interface Science*, 287, **(2021)** 102299.
- [13] Nolan P. S., The Development and Catalytic Uses of N-Heterocyclic Carbene Gold, *Account of Chemical Research*, 44:2 **(2011)** 91-100.
- [14] Dorel R., Echavarren A. M., Gold(I)-Catalyzed Activation of Alkynes for the Construction of Molecular Complexity, *Chemical Reviews*, 115, **(2015)** 9028-9072.
- [15] Abd-El-Aziz A.S., Abdelghani A. A., Wagner B. D., Abdelrehim E. M., Aggregation Enhanced Excimer Emission (AEEE) With Efficient Blue Emission Based On Pyrene Dendrimers, *Polymer Chemistry*, 7, **(2016)** 3277-3299.
- [16] Morales-Espinoza Eric G., Castrellón-Urbe J., Fuentes-Pérez M., Nicho M.E., Synthesis And Characterization Of Thermochromic Thiophene Copolymers Containing Pyrene Groups, *Materials Today Communications*, 24, 101166 **(2020)** 1.
- [17] R. Whitfield, K. Parkatzidis, K. G. E. Bradford, N. P. Truong, D. Konkolewicz, A. Anastasaki, Low ppm CuBr-Triggered Atom Transfer Radical Polymerization under Mild Conditions: *Macromolecules*, 54 **(2021)** 3075.
- [18] K. Matyjaszewski, J. Xia, Atom Transfer Radical Polymerization, Vol. 101, *Chemical Reviews*, **2001**.
- [19] E. Peris, Polyaromatic N-Heterocyclic Carbene Ligands and π -Stacking. Catalytic Consequences, 52 **(2016)** 5777.
- [20] S. Ruiz-Botella and E. Peris, Unveiling the Importance of π -Stacking in Borrowing-Hydrogen Processes Catalysed by Iridium Complexes with Pyrene Tags, 21 **(2015)** 15263.

- [21] Espinosa D. V., Sabater S., Mata J. A., Enhancement Of Gold Catalytic Activity And Stability By Immobilization On The Surface Of Graphene, *Journal Of Catalysis*, 352, **(2017)** 498-504.
- [22] Ibanez S., Peris E., Gold Catalysts With Polyaromatic-NHC Ligands. Enhancement Of Activity By Addition Of Pyrene, *Organometallics*, 36, **(2017)** 1447-1451.
- [23] Itaki H., *Experimental Methods in Polymer Science Modern Methods in Polymer Resercharch and Technology*, Toyohichi, T., (Eds.), Elsevier, San Diego, Bölüm 3, 2000.
- [24] George G. G., *Practical Fluoresence*, New York, Bölüm 2-3, 1990.
- [25] M. S. Balakrishna & Prasenjit Ghosh, *Introduction To Organometallic Chemistry*, LibreTexts, **2022**.
- [26] C. Bianchini, D.J. Cole-Hamilton, P.W.N.M. van Leeuwen, *N-heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Catherine C. J. Sazin (ed.) Springer, New York, **2011**.
- [27] Jalal M., Hammouti B., Touzani R., Aouniti A., Özdemir İ., *Metal-NHC Heterocycle Complexes In Catalysis And Biological Applications: Systematic Review*, *Materials Today: Proceedings*, 31, **(2020)** 122-129.
- [28] F. Hackenberg, H. Müller-Bunz, R. Smith, W. Streciwilk, X. Zhu, and M. Tacke, *Novel Ruthenium (II) and Gold (I) NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Evaluation of Their Anticancer Properties*, 32 **(2013)**, 5551.
- [29] A. Collado, J. Bohnenberger, M. J. Oliva-Madrid, P. Nun, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, and S. P. Nolan, *Synthesis of AuI- and AuIII-Bis (NHC) Complexes: Ligand Influence on Oxidative Addition to AuISpecies*, *ChemPubSoc Europe*, **(2016)**, 4441.
- [30] Hashmi A. S. K., *Gold-Catalyzed Organic Reactions*, *Chemical Reviews*, 107, **(2007)** 3180.
- [31] Wang Y., Wang Z., Li Y., Wu G., Cao Z., & Zhang L., *A General Ligand Design For Gold Catalysis Allowing Ligand-Directed Anti-Nucleophilic Attack Of Alkynes*, *Nature Communications*, 5, **(2014)** 3470.
- [32] Marion N., Ramon R. S., Nolan S. P., *[(NHC)Au]-Catalyzed Acid-Free Alkyne Hydration At Part-Per-Million Catalyst Loadings*, *Journal Of American Chemical Society*, 131, **(2009)** 448-449.

- [33] Kimura Y., Terashima T., and Sawamoto M., Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolyacrylamides into Uniform and Necklace Micelles in Water, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 218 **(2017)** 1700230.
- [34] Alexandridis P., Amphiphilic Copolymers And Their Applications, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1:4 **(1996)** 490-501.
- [35] Imai S., Hirai Y., Nagao C., Sawamoto M., Terashima T., Programmed Self-Assembly Systems of Amphiphilic Random Copolymers into Size-Controlled and Thermoresponsive Micelles in Water, *Macromolecules*, 51 **(2018)** 398-409.
- [36] Shinde S. V., Girme M. R. & Pawar U. V., Thermoresponsive Polystyrene-*b*-Poly(*N*-Isopropylacrylamide) Copolymers By Atom Transfer Radical Polymerization, *Indian Journal of Chemistry*, 50A, **(2011)** 781-787.
- [37] Matsumoto M., Sawamoto M., Terashima T., Orthogonal Folding of Amphiphilic/Fluorous Random Block Copolymers for Double and Multicompartment Micelles in Water, *ACS Macroletters*, 8, **(2019)** 320-325.
- [38] Mühlebach, A., Gaynor, SC G. and Matyjaszewski K. Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), *Macromolecules*, 31, **(1998)** 6046-6052.
- [39] Qiu X., Xue H., Xu L., Wang R., Qiu S., Hea Q. And Bu W., Synthesis And Hierarchical Self-Assembly Of Luminescent Platinum (II)-Containing Telechelic Metallopolymers, *The Royal Society of Chemistry*, 133 **(2021)** 12136-12143.
- [40] Taber D. F., Frankowski K. J., Grubbs 39; Catalyst in Paraffin: An Air-Stable Preparation for Alkene Metathesis, *Journal of Organic Chemistry*, 68, **(2003)** 6047-6048.
- [41] L Sun, W L Luan, T C Wang, W X Su and L X Zhang, Room-temperature CO Thermoelectric Gas Sensor based on Au/Co₃O₄ Catalyst Tablet, *Nanotechnology*, 28/7, **(2017)** 1-6.
- [42] Rule J. D., Brown E. N., Sottos N. R., White S. R., Moore J. S., Wax-Protected Catalyst Microspheres for Efficient Self-Healing Materials, *Advanced Materials*, 17, **(2005)** 205-208.

- [43] Durmuş B., Tunalı Z., and Öztürk B. Ö., A Non-Ionic Surfactant Based Catalyst Tablet: A Reusable Gold–NHC Catalyst System For Alkyne Hydration Reactions, *Catalysis Science & Technology*, 11, **(2021)** 3880-3884.
- [44] Brill M, Nahra F, Gómez-Herrera A, Zinser C, Cordes DB, Slawin AMZ, Nolan SP., Gold-N-Heterocyclic Carbene Complexes of Mineral Acids, *Chemcatchem*, 9: **(2016)** 117-120.
- [45] Carter-Fenk, K.; Herbet, J. M., Electrostatics does not dictate the slip-stacked arrangement of aromatic π – π interactions, *Chemical Science*, 11, **(2020)** 6758-6765.

EKLER

EK 1 – Tezden Türetilmiş Yayınlar

Öztürk B. Ö., Acar H., Balcı A., Cihnioğlu S., Aşkun M., Karabulut Şehitoğlu S., Amfifilik Polimer Tabanlı Tablet Katalizör Sistemleri: II-II İstiflenmesi İle Altın-NHC Komplekslerini İçeren Yeni Nesil Nano-Reaktörlerin Hazırlanması, Dalton Transactions. DOI: [10.1039/D3DT02178E](https://doi.org/10.1039/D3DT02178E)

