

**MANYETİK OLARAK AYRILABİLİR RUTENYUM
KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA UÇ ALKİNLERE
KARBOKSİLİK ASİT EKLENME REAKSİYONLARI**

**THE ADDITION OF TERMINAL ALKYNES TO
CARBOXYLIC ACIDS IN THE PRESENCE OF
MAGNETICALLY SEPARABLE RUTHENIUM
CATALYSTS**

YEGANE DİDAR GÜRCÜ

Prof. Dr. SOLMAZ KARABULUT ŞEHİTOĞLU
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.



Canım Aileme,

ÖZET

MANYETİK OLARAK AYRILABİLİR RUTENYUM KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA UÇ ALKİNLERE KARBOKSİLİK ASİT EKLENME REAKSİYONLARI

Yegane Didar GÜRCÜ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Aralık 2020, 101 sayfa

Enol ester yapıları sentetik organik kimyada oldukça önemli yapılardır. Enol-ester ara ürünleri, halo ketonların sentezinde, siklo-katılma ve siklo-propanasyon gibi reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Alkin ve karboksilik asitlerin geçiş metal kompleksleri varlığında C-O bağ oluşum reaksiyonları, Markovnikov eklenmesiyle enol-ester yapıları oluşturur. Rutenyum bazlı katalizörler, karboksilik asitlerin alkinlere eklenmesinde mükemmel seçicilik ve aktivite gösterir. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $(\text{arene})\text{RuCl}_2\text{PCy}_3$ gibi rutenyum öncüleri kullanıldığında Markovnikov eklenme reaksiyonu olmaktadır. Diğer taraftan $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMe=CH}_2)_2$ gibi katalizörler kullanıldığında ise reaksiyon mekanizmasına müdahale edilerek seçicilik ters yöne anti-Markovnikov eklenmesine çevrilebilir. Karboksilik asitlerin alkinlere eklenme reaksiyonlarında birçok farklı rutenyum bazlı katalizör kullanılıyor olsa da tekrar kullanılabilir katalitik sistemlerin sayısı son derece kısıtlıdır.

Bu çalışmada, manyetik olarak ayrılabilir çekirdek/kabuk yapısına sahip silika üzerine desteklenmiş amonyum etiketli Hoveyda-Grubbs katalizörünün terminal alkinlere karboksilik asit eklenmesi üzerinde aktivitesi rapor edilmiştir. Bu katalizörlerin aktiviteleri, uç alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Bu amaçla, destek malzemesi olarak manyetik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ekirdeęi Stöber metoduyla çift tabakalı SiO_2 katmanı ile kaplanmıştır. Elde edilen çekirdek/kabuk yapılı destek malzemesi zerine Hoveyda-Grubbs tipi katalizör desteklenmiş ve hazırlanan katalizör sisteminin aktivitesi, farklı alkin ve karboksilik asit türevleri kullanılarak test edilmiştir. Ek olarak, katalizörün, katalitik aktivitede önemli bir kayıp olmaksızın on bir defaya kadar yeniden kullanılabilir olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Rutenyum, ekirdek/Kabuk, Silika, Karboksilik Asit Eklenme, Alkin

ABSTRACT

THE ADDITION OF TERMINAL ALKYNES TO CARBOXYLIC ACIDS IN THE PRESENCE OF MAGNETICALLY SEPARABLE RUTHENIUM CATALYSTS

Yegane Didar GÜRCÜ

Post Graduate, Department of Chemistry

Supervisor: Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

December 2020, 101 pages

Enol ester structures are important building block in synthetic organic chemistry. These intermediates can be used in synthesis of halo ketones, cycloaddition and cyclopropanation reactions. The formation of C-O bonds using highly reactive alkynes and carboxylic acids catalyzed by transition metal complexes generates enol-ester derivatives via markovnikov addition. Ruthenium based catalysts show excellent selectivity and activity in carboxylic acid addition to alkynes. Ruthenium precursors such as $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $(\text{arene})\text{RuCl}_2\text{PCy}_3$ were used for markovnikov addition reactions. On the otherhand, the reaction mechanism can be manipulated to reverse the selectivity to anti-markovnikov addition using different initiators such as $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMe=CH}_2)_2$. Although several ruthenium based initiators were used for carboxylic acid addition reactions to alkynes, the number of studies that were focused on reusable catalytic systems for this reaction is limited.

In this study, we report the catalytic activity of ammonium tagged Hoveyda-Grubbs catalysts that were supported on magnetically separable core/shell silica supported on carboxylic acid addition to terminal alkynes. The support material was synthesized using Stöber method by coating magnetic α -Fe₂O₃ particles with a thin layer of SiO₂, followed by coating with a thick second SiO₂ layer. Ammonium tagged Hoveyda-Grubbs catalysts were supported on core/Shell support and showed excellent activity and selectivity on acetic acid addition to phenyl acetylene. In addition the catalyst was shown to be reusable up to eleven times without a significant loss in catalytic activity.

Keywords: Ruthenium, Core/Shell, Silica, Carboxylic Acid Addition, Alkynes

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca hep yanımda olan çok değerli danışman hocam **Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU**'na en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarımı yönlendiren, tez çalışmam süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen hocam ve çalışma arkadaşım **Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK**' e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince emeği geçen tüm hocalarıma,

Çalışmalarım süresince yanımda olan bütün arkadaşlarıma,

Bugüne kadar desteklerini esirgemeyen ve her koşulda yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar	ix
ŞEKİLLER.....	x
GRAFİKLER.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Karboksilik Asitlere Alkin Eklenme Reaksiyonları.....	3
2.2. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Görev Alan Metal Katalizörler	4
2.2.1. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Kullanılan Paladyum(Pd) Katalizörleri	5
2.2.2. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Görev Alan Rodyum (Rh) Katalizörleri.....	7
2.2.3. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Görev Alan Altın (Au) Katalizörleri	8
2.2.4. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Görev Alan Rutenyum (Ru) Katalizörleri.....	10
2.2.5. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Kullanılan Grubbs tipi Rutenyum (Ru) Katalizörleri	13
2.3. Katalizörlerin Geri Dönüşümü ve Tekrar Kullanılabilirliği	19
2.4. Stöber Metodu.....	21
2.4.1. Çekirdek-Kabuk Yapısına Sahip Katalizörler.....	23
2.4.2. Manyetik Olarak Ayrılabilir Katalizörler	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	31
3.1. Kimyasallar.....	31
3.2. Ekipman	31
3.3. γ -Fe ₂ O ₃ Çekirdeğinin Stöber Metodu kullanılarak SiO ₂ ile Birincil Kaplanması (SiO ₂ @ γ -Fe ₂ O ₃).....	32

3.4.	SiO ₂ @ γ-Fe ₂ O ₃ Bileşiğinin SiO ₂ ile İkinci Kaplanma Çalışması (SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃).....	32
3.5.	Amonyum Grubu içeren Ru-1 Katalizörünün SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ Üzerine Desteklenmesi (Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃)	33
3.6.	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ Katalizörünün Varlığında Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu	33
3.7.	Ru-1 Katalizörünün Varlığında Farklı Çözücülerde Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu	34
3.8.	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ Katalizörünün Varlığında Farklı Çözücülerde Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu	35
3.9.	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ Katalizörünün Varlığında Farklı Reaksiyon Ortamı Altında Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu	36
3.10.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ Katalizörleri Varlığında Arilasetilenlere Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları.....	38
3.11.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ Katalizörleri Varlığında Fenilasetilene Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları	39
3.12.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ Katalizörleri Varlığında Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonlarında Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği	41
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	42
4.1.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Çekirdek Kabuk Silika Yapısının Sentezlenmesi.....	42
4.2.	Hoveyda-Grubbs Tipi Katalizörlerin Manyetik Olarak Ayrılabilir Çekirdek Kabuk Silika Üzerine Desteklenmesi.....	48
4.3.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları.....	51
4.4.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Farklı Çözücü Kullanılarak Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları.....	53
4.5.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Farklı Reaksiyon Ortamları Altında Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları.....	55
4.6.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Arilasetilenlere Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları	55
4.7.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Fenilasetilenlere Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları.....	57

4.8.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörlerinin Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği....	60
5.	YORUM.....	63
6.	KAYNAKLAR.....	64
7.	EKLER	70
	EK 1 -Yardımcı Grafikler	70
	EK 2 - Tezden Türetilmiş Yayınlar	72



TABLÖLER

Tablo 1. Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu Deney Seti.....	34
Tablo 2. Farklı Çözücüler ile Homojen Ru-1 varlığında Gerçekleşen Eklenme Reaksiyonu Deney Seti	35
Tablo 3. Farklı Çözücüler ile Heterojen Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ varlığında Gerçekleşen Eklenme Reaksiyonu Deney Seti	36
Tablo 4. Farklı Çözücüler ve Farklı Atmosfer Altında Heterojen Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ varlığında Gerçekleşen Eklenme Reaksiyonu Deney Seti.....	37
Tablo 5. Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ Katalizörleri Varlığında Arilasetilenlere Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları Deney Seti	39
Tablo 6. Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ Katalizörleri Varlığında Fenilasetilene Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları Deney Seti.....	40
Tablo 7. BET yüzey alanı sonuçlar	46
Tablo 8. Katalizör içeren Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ bileşiğine ait BET analiz sonuçları.....	50
Tablo 9. Asit/alkin oranının karboksilik asit katılma reaksiyonu üzerindeki etkisi	52
Tablo 10. Farklı çözücüler kullanılarak fenilasetilene asetik asit ilavesi üzerinde Ru-1 ve Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ katalizörlerinin karşılaştırılması	54
Tablo 11. Farklı reaksiyon ortamları altında fenilasetilene asetik asit ilavesi	55
Tablo 12. Arilasetilenlere karboksilik asit ilavesi	56
Tablo 13. Fenilasetilene farklı karboksilik asit eklenme reaksiyonu.....	57

ŞEKİLLER

Şekil 1 . Uç alkine karboksilik asit eklenme reaksiyonu sonucu Markovnikov ve Anti-Markovnikov ara ürünlerin oluşumu	4
Şekil 2 . Küme kompleks yapının şekli	5
Şekil 3 . Uç alkine paladyum katalizörü varlığında karboksilik asit eklenmesi sonucu stereoselektif şekilde baskın Anti-Markovnikov ürünün oluşumu[1]	6
Şekil 4 . İç alkine paladyum katalizörü varlığında karboksilik asit eklenme reaksiyonu ve stereoselektif şekilde oluşan anti-Markovnikov ürünü	6
Şekil 5 . Uç alkine rodyum metal katalizörü varlığında karboksilik asit eklenmesi sonucu stereoselektif şekilde baskın anti-Markovnikov ürünün oluşumu	7
Şekil 6 a) Terminal alkine altın katalizörü varlığında karboksilik asit eklenme reaksiyonu	9
b) İç alkine altın katalizörü varlığında karboksilik asit eklenme reaksiyonu	9
Şekil 7 . Terminal alkinlere karboksilik asit eklenmesinde kullanılan bazı rutenyum bazlı katalizörler [13].....	10
Şekil 8 . $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ katalizörü varlığında iç alkinlere karboksilik asit eklenerek oluşan hidroksikarboksilasyon reaksiyonu [14].....	11
Şekil 9 . Uç alkine farklı rutenyum metal katalizörü varlığında karboksilik asit eklenmesi sonucu stereoselektif şekilde baskın Anti-Markovnikov ürünün oluşumu ve Markovnikov ürününün oluşumu	12
Şekil 10 . Rutenyum geçiş metali içeren metatez kompleksin sentezi	13
Şekil 11 . Birinci nesil Grubbs katalizörü sentezi	14
Şekil 12 . İkinci nesil Grubbs katalizörünün sentezlenmesi	14
Şekil 13 . Grubbs tipi rutenyum katalizörleri [34].....	15
Şekil 14 . Hoveyda grubbs tipi katalizör varlığında uç alkine karboksilik asit eklenme reaksiyonu sonucu regio ve stereo selektif ürün oluşumu.....	16
Şekil 15 . Hoveyda-Grubbs tip 1 (AquaMet) Katalizörü yapısı (Ru-1).....	17
Şekil 16 . AquaMet katalizörünün sentezi [38].....	18
Şekil 17 . Rutenyum katalizörü varlığında karboksilik asite uç alkin eklenmesi ve 6 defa tekrar kullanılabilirlik örneği	19

Şekil 18 . Rutenyum katalizörü varlığında karboksilik asite uç alkin eklenmesi ve 3 defa tekrar kullanılabilirlik örneği [39]	20
Şekil 19 . Silika ile desteklenmiş çekirdek kabuk rutenyum katalizörü varlığında halka kapama reaksiyonu [43]	21
Şekil 20 . Stöber sürecinde TEOS ($\text{Si}(\text{OH})_4$) hidrolizinin ve yoğunlaşmasının basitleştirilmiş gösterimi ve reaksiyonu	22
Şekil 21 . Çekirdek-kabuk (Core-Shell) yapısı	23
Şekil 22 . Örnek bir Katalizör $\text{Pd}/\text{SiO}_2@n\text{SiO}_2\text{-C}_x$ hazırlamak için kullanılan adımların şematik açıklanması a) amino grupların silika çekirdek yüzeyine aşılması; b) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile koordinasyon ve ardından NaBH_4 ile azaltma; c) Pd destekleyici silika çekirdeği çevresinde bir nanoporoz silika kabuğunun büyümesi; d) kabuk gözenek boyutunun sililasyon ile ayarlanması [47]	24
Şekil 23 . Sentezlenen bir örneğin SEM görüntüsü a) SiO_2 ; b) $\text{Pd}/\text{SiO}_2@n\text{SiO}_2\text{-C}_3$ Ölçek çubuğu 200nm'dir [47]	24
Şekil 24 . Sentezlenen örneklerin TEM görüntüleri a) SiO_2 ; b) Pd/SiO_2 ; c) ve d) $\text{Pd}/\text{SiO}_2@n\text{SiO}_2$ [47]	25
Şekil 25 . $\text{Pd}/\text{MS-C}_3 @ \text{MS-NH}_2$ katalizörünün sentez süreci [46]	25
Şekil 26 . Bir misel yapısından hidrofobik çekirdek-hidrofilik kabuk yapılı katı katalizörün gelişimi. Şekildeki kırmızı küreler metal nanoparçacıkları temsil etmektedir [49]	26
Şekil 27 . a) 200 nm, düşük büyütülmüş çekirdek@kabuk; b) 50 nm çekirdek@kabuk; c) paladyum desteklenmiş 20 nm çekirdek@kabuk; d) Platin desteklenmiş 20 nm çekirdek@kabuk [49]	27
Şekil 28 . a) Fe_3O_4 nanopartiküllerin TEM görüntüsü, b) Silika @ Fe_3O_4 çekirdek-kabuk yapısının TEM görüntüsü c) manyetik olarak ayrılabilir Pd nanokatalizörlerinin TEM görüntüsü [55]	29
Şekil 29 . a) silika kaplamadan önce; b) silika kaplamadan sonraki TEM görüntüleri [56]	29
Şekil 30 . Manyetik olarak ayrılabilir nanokatalizörlerin örneği [55]	30
Şekil 31 . Asetik Asite Fenilasetilen Eklenme sentez reaksiyonu	34
Şekil 32 . Karboksilik Asitlere Arilasetilen Eklenme sentez reaksiyonu	38
Şekil 33 . Karboksilik Asitlere Fenilasetilen Eklenme sentez reaksiyonu	40
Şekil 34 . Fenilasetilene $\text{Ru-1@SiO}_2(2)@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizörü varlığında Asetik Asit Eklenme Sentez Reaksiyonu	41

Şekil 35 . Fenilasetilene Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ katalizörü varlığında Benzoik Asit Eklenme Sentez Reaksiyonu.....	41
Şekil 36 . Manyetik parçacıkların SiO ₂ ile kaplanma reaksiyon şeması	42
Şekil 37 . Birinci kaplamaya ait TEM görüntüsü.....	43
Şekil 38 . γ-Fe ₂ O ₃ bileşiğinin FTIR spektrumu	43
Şekil 39 . SiO ₂ @ γ-Fe ₂ O ₃ bileşiğinin FTIR spektrumu	44
Şekil 40 . İkinci kaplama deneyleri.....	44
Şekil 41 . İkinci kaplamaya ait TEM görüntüleri	45
Şekil 42 . İkinci kaplamaya ait TEM görüntüleri	45
Şekil 43 . VSM analiz sonuçlar	46
Şekil 44 . SiO ₂ (2)@ γ-Fe ₂ O ₃ ve Ru@SiO ₂ (2)@ γ-Fe ₂ O ₃ bileşiğine ait TGA analiz sonuçları	47
Şekil 45 . Ru-1 katalizörünün destek malzemesi üzerinde desteklenmesi.....	49
Şekil 46 . Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ bileşiğine ait TEM görüntüleri	49
Şekil 47 . Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ bileşiğine ait FTIR spektrumu	51
Şekil 48 . CDCl ₃ içinde 2a/2b/2c 'in ¹ H NMR spektrumu.....	53
Şekil 49 . CDCl ₃ içinde <i>trans</i> -2-oktenoik asit ile fenilasetilen katılma ürününün ¹ H NMR spektrumu (400 MHz)	58
Şekil 50 . CDCl ₃ içinde <i>trans</i> -sinnamik asit ile fenilasetilen katılma ürününün ¹ H NMR spektrumu (400 MHz).....	58
Şekil 51 . CDCl ₃ içinde 4-siklookten-1-karboksilik asit ile fenilasetilen katılma ürününün ¹ H NMR spektrumu (400 MHz).....	59
Şekil 52 . Fenilasetilene Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ katalizörü varlığında asetik asit eklenme reaksiyon şeması	61
Şekil 53 . Fenilasetilene Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ katalizörü varlığında benzoik asit eklenme reaksiyon şeması	62
Şekil Ek 1-A. SiO ₂ (2)@Fe ₂ O ₃ bileşiğine ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	70
Şekil Ek 1-B. SiO ₂ (2)@Fe ₂ O ₃ bileşiğine ait gözenek boyut dağılım grafiği	70
Şekil Ek 1-C. CDCl ₃ içinde benzoik asit ile fenilasetilen katılma ürününün ¹ H NMR spektrumu (400 MHz).....	71

GRAFİKLER

Grafik 1. Ru-1@SiO₂-magn'nin fenilasetilene asetik asit ilavesi üzerinde tekrar kullanılabilirliği61

Grafik 2. Ru-1@SiO₂-magn'nin fenilasetilene benzoik asit ilavesi üzerinde tekrar kullanılabilirliği62



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

γ Gama

Kısaltmalar

G1	Grubbs Birinci Nesil Katalizörü
G2	Grubbs İkinci Nesil Katalizörü
HG1	Hoveyda Grubbs Birinci Nesil Katalizörü
HG2	Hoveyda Grubbs İkinci Nesil Katalizörü
TEOS	Tetraetil ortasilikat
AquaMet	Kuatoner Katyonik Amin Grubu İçeren Hoveyda-Grubbs Katalizörleri
Ru-1	Hoveyda-Grubbs Tip-1 Katalizörü
NHC	N-heterosiklik Karben
DTMAC	Dodesil Trimetil Amonyum Klorür
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
BET	N ₂ Adsorpsiyon/desorpsiyon
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
VSM	Titreşimli Numune Manyetometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Organik kimya'da kullanılan oldukça önemli yapı bloklarından bir tanesi de enol-ester bileşikleridir. Alkin ve karboksilik asitlerin geçiş metal bazlı katalizörler varlığında C-O bağ oluşum reaksiyonları ile enol-ester yapıları elde edilmektedir. C-O bağ oluşum reaksiyonları geçiş metal katalizörleri varlığında yürüyen etkin bir sentetik metottur. Son yıllarda karboksilik asitlerin alkin yapılarına eklenme reaksiyonları en çok ilgi çeken C-O bağ oluşum reaksiyonları arasında yer almaktadır. Bu ilginin sebebi kullanılan katalizörün yapısına bağlı olarak son ürünün Markovnikov veya anti-Markovnikov seçiciliği göstermesidir. Özellikle son on yılda rutenyum bazlı katalizörler bu alanda sıklıkla kullanılmıştır. Her ne kadar literatürde yüksek seçicilik gösteren rutenyum bazlı katalizör sistemleri rapor edilmiş olsa da tekrar kullanılabilirliğe sahip rutenyum katalizörleri sınırlıdır. Buna ek olarak Hoveyda-Grubbs tipi rutenyum metatez katalizörleri karboksilik asitlerin alkinlere eklenme reaksiyonlarında daha önce kullanılmamıştır. Bu katalizör sistemlerinin C-O bağ oluşum reaksiyon sistemlerine adaptasyonu ile sıralı olefin metatez ve C-O bağ oluşum reaksiyonlarının birlikte yürüyebilmesi için yeni katalitik protokollerin geliştirilmesi mümkün olacaktır. Yüksek silika jel afinitesi ve su ortamında çalışan Hoveyda-Grubbs tipi katalizörlerin çekirdek/kabuk yapılı destek malzemesi üzerine desteklenerek kullanılması çevre dostu katalizör sistemlerinin yaygınlaşmasına olanak sağlayacaktır.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında bu çalışmada manyetik γ -Fe₂O₃ bileşiği SiO₂ ile kaplanarak yüzey alanı yüksek, gözenek boyutu ayarlanabilir yeni bir destek malzemesi geliştirilmiş ve amonyum grubu içeren Hoveyda-Grubbs tipi katalizörler bu çekirdek/kabuk yapısına sahip malzemelerin üzerine desteklenmiştir. Manyetik olarak ayrılabilir çekirdek/kabuk yapısına sahip silika üzerine desteklenmiş amonyum grubu içeren Hoveyda-Grubbs katalizör sistemlerinin katalitik aktiviteleri, uç alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonları üzerinde test edilmiştir.

Çalışmada kullanılan destek malzemelerinin yüzey alanları, rutenyum yükleme miktarları, gözenek boyutları ve diğer parametreler taranarak optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Farklı alkin ve karboksilik asit, C-O bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılmış ve ürünlerin GC-MS ve ^1H NMR analizleri ile reaksiyonun cis (Z), trans (E) ve gem seçicilikleri belirlenmiştir. Buna ek olarak katalizör sisteminin termal ve kimyasal kararlılığının yanı sıra tekrar kullanım özellikleri araştırılmıştır. Literatür incelendiğinde her ne kadar yüksek aktivite gösteren rutenyum katalizörleri rapor edilmiş olsa da tekrar kullanılabilir katalizör sistemlerinin kısıtlı sayıda olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, eklenme (addition) reaksiyonlarında inert atmosfere ihtiyaç duymayan katalizör sistemlerinin kısıtlı sayıda olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda karboksilik asitlerin alkinlere eklenme reaksiyonlarına karşı yüksek aktivite gösteren, manyetik olarak ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir katalizör sistemleri geliştirilmiştir.

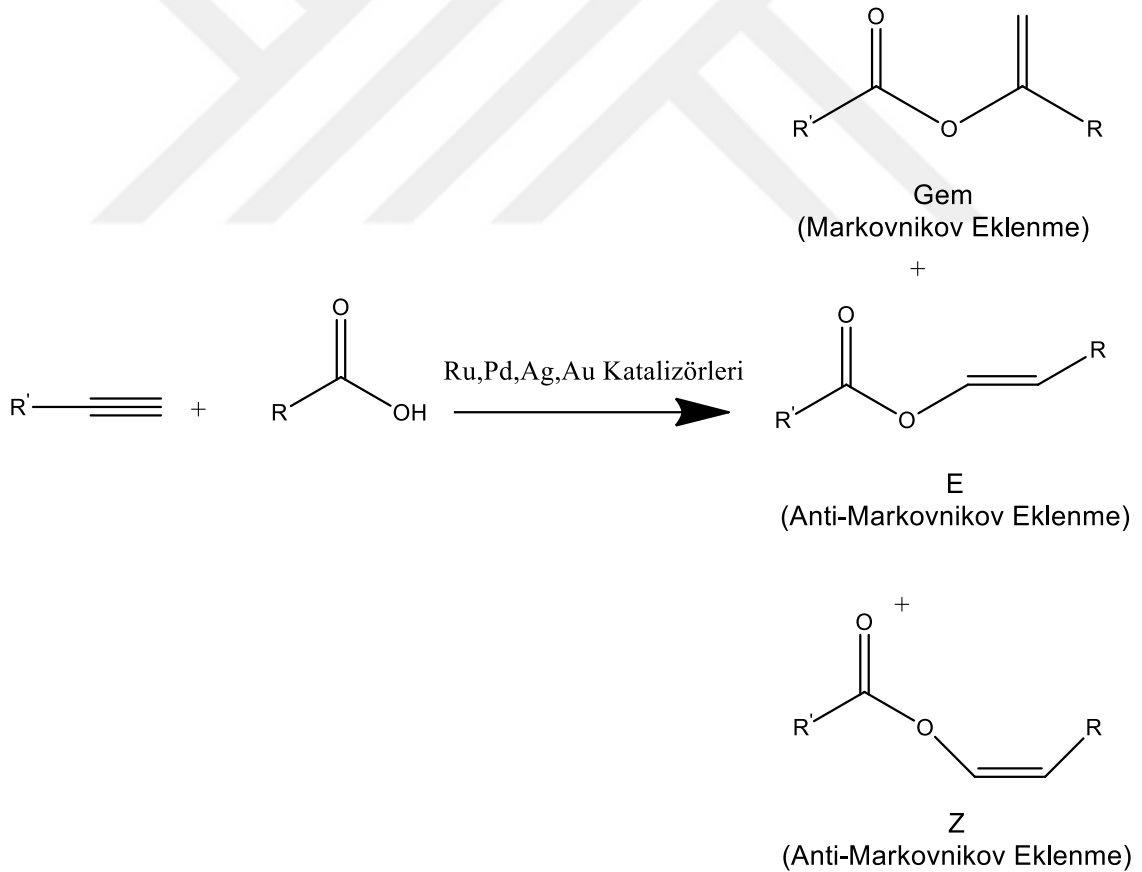
2. GENEL BİLGİ

2.1. Karboksilik Asitlere Alkin Eklenme Reaksiyonları

Sürdürülebilir kimyasal süreçler için yeni katalitik yöntemlerin geliştirilmesi konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalar sonucunda görülmüştür ki eklenme reaksiyonları % 100 atom verimi ile etkin şekilde ve herhangi bir atık üretmeden gerçekleşebilmekte ve yeşil kimyanın gereksinimlerini yerine getirebilmektedir [1]. Karboksilik asitlerin alkinlere katalitik olarak eklenmesi endüstriyel olarak faydalı basit bileşiklerin büyük ölçekli üretimi için büyük önem taşımaktadır [1]. Bununla birlikte, karboksilik asitler, hem doğal hem de sentetik kaynaklardan düşük maliyetle büyük yapısal çeşitlilikte mevcut olmaları, rahat depolanması ve kullanım kolaylığı açısından önemli bir substrattır [2]. Alkinler arasından terminal alkin yapılarının en önemli ve öne çıkaran özelliği reaktif alkin olmalarıdır. Alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonları, etkin bir şekilde ve tek basamakta C-O bağları oluşturma kabiliyetleri nedeniyle büyük önem taşımaktadır. En yaygın eklenme reaksiyonları terminal alkin ile karboksilik asit arasında meydana gelmektedir. Terminal alkinler içinde üçlü bağ ile bağlanmış bir karbon atomuna bağlı en az bir hidrojen atomu bulunduran çok daha reaktif alkin yapısıdır. Oldukça reaktif alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonları ile fonksiyonel grup içeren enol-ester yapıları sentezlenmektedir. Enol ester türevleri, yaygın olarak kullanılan farklı polimerlerin ve kopolimerlerin üretimi için monomer olarak, asimetrik hidrojenasyonda dahil olmak üzere çok çeşitli reaksiyonlarda başlangıç materyali olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Alkinlere karboksilik asitlerin eklenmesi, sentetik olarak faydalı enol esterlerin hazırlanmasında günümüzde mevcut olan en basit ve kullanışlı yöntemlerden biridir [3]. Enol ester ara maddeleri karbonil birleşiklerinin asilasyonunda, α -halo keton sentezinde, kiral alkollerin kinetik çözünmesinde ve siklopropanasyon ve siklo katılma reaksiyonlarında kullanılır.

2.2. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Görev Alan Metal Katalizörler

Alkinlere karboksilik asitlerin eklenmesinde kullanılan metal katalizörler karbonil grubu içeren doymuş ve doymamış organik bileşiklerin verimli bir şekilde sentezi için önemli bir araçtır. Bu katalizör sistemleri arasından geçiş metal bazlı katalizörler, enol-ester reaksiyonlarında yüksek seçicilik ve etkinlik göstermektedir. Ekleme reaksiyonları sayesinde çok çeşitli ve kullanılabilir enol esterler sentezlenebilmektedir. Geçiş metal kompleksleri metal küresi etrafındaki ligantların elektronik ve sterik çevresi değiştirilerek hedefe uygun, yüksek stereo-seçicilik gösteren katalizör sistemlerinde kullanılmaktadır [4]. Karboksilik asitlerin alkinlere seçici olarak intra ve inter moleküler eklenme reaksiyonlarında genellikle Ru, Rh, Ir, Re, Pd ve Au gibi farklı geçiş metal kompleksler tarafından katalizlenirler (Şekil 1) [5].

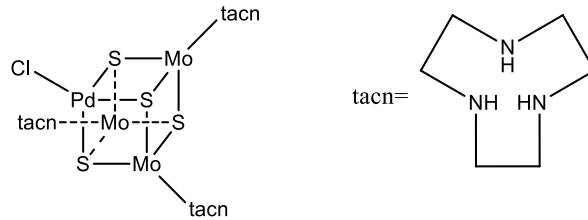


Şekil 1 . Uç alkine karboksilik asit eklenme reaksiyonu sonucu Markovnikov ve Anti-Markovnikov ara ürünlerin oluşumu

Karbon karbon çoklu bağa sahip alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonlarında en önemli kısım ürünlerin regio- ve stereo- seçiciliğini kontrol etmektir [2]. Kullanılan geçiş metali ve ligantların sterik çevrelerine bağlı olarak son ürünlerin regio- ve stereo- seçicilikleri değişkenlik göstermektedir.

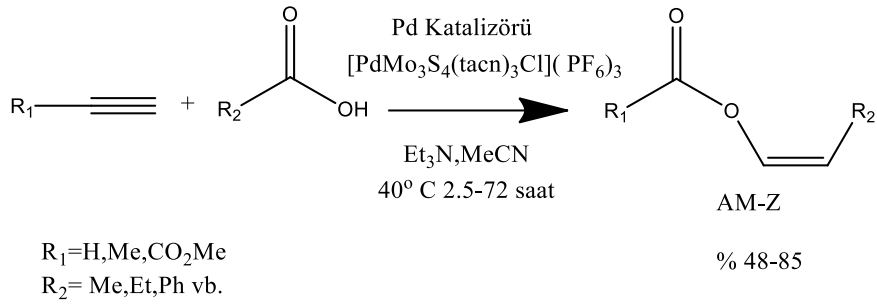
2.2.1. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Kullanılan Paladyum (Pd) Katalizörleri

Paladyum katalizörleri, alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonlarında sıklıkla kullanılan katalizörlerin başında gelmektedirler. Genellikle Pd (II) türevleri kullanılmaktadır. 90'lı yılların başında Lu ve arkadaşları oda sıcaklığında paladyum asetat varlığında gerçekleştirdiği karboksilik asite alkin eklenme reaksiyonu sonucunda C-C üçlü bağına trans eklenmesi sonucunda doymamış Z (*cis*) - ester yapısının oluştuğunu rapor etmişlerdir [1]. Üç yıl sonra Hidai ve arkadaşları elektron çekici gruplara sahip asetilen türevlerinin karboksilik asitlerin eklenmesi için yüksek etkin ve seçici bir katalizör olan karışık metal tipi küme kompleks $[PdMo_3S_4(tacn)_3Cl][PF_6]_3$ (TACN=1,4,7-triazasiklononan) yapısını rapor etmişlerdir (Şekil 2).



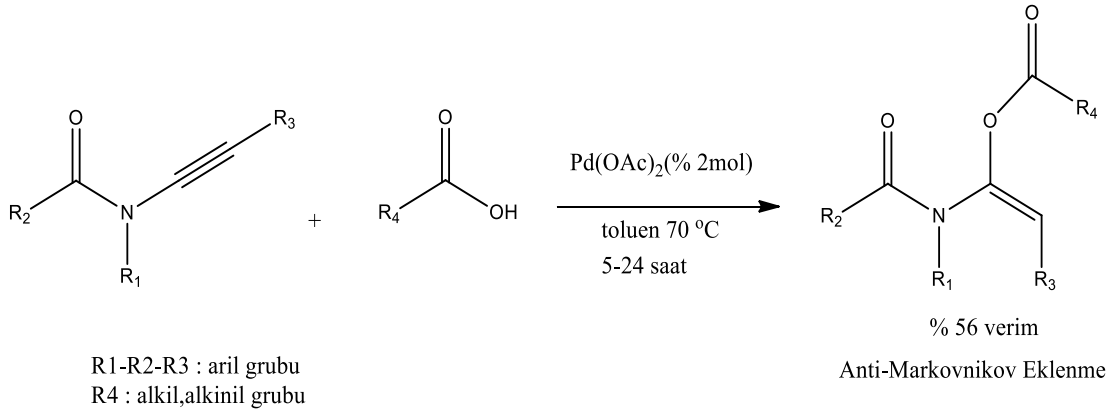
Şekil 2 . Küme kompleks yapının şekli

Lu ve arkadaşları uç alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonlarında paladyum katalizörü kullanmışlardır. Bu reaksiyon regio ve stereoselektif bir şekilde ilerlemiş ve anti-Markovnikov eklenmesi gerçekleşerek Z izomeri oluşmuştur. Ancak katalizör etkisinden dolayı ürün düşük verim değerlerinde izole edilmiştir (Şekil 3) [6].



Şekil 3 . Uç alkine paladyum katalizörü varlığında karboksilik asit eklenmesi sonucu stereoselektif şekilde baskın Anti-Markovnikov ürünün oluşumu[1]

Daha yakın bir zamanda Lam ve arkadaşları tarafından rapor edilen çalışmada Pd(OAc)₂ katalizörü varlığında hidroksikarbonilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Terminal alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonları yaygın olsa da iç alkinlere de eklenme reaksiyonlarında metal katalizörler aktif şekilde kullanılmaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi karboksilik asit grubunun karbon-karbon (-C≡C-) üçlü bağına eklenmesi tamamen regio ve stereoselektif bir şekilde ilerlemiş ve α-asiloksienamitler % 56 verim değerlerinde oluşmuştur (Şekil 4) [7].

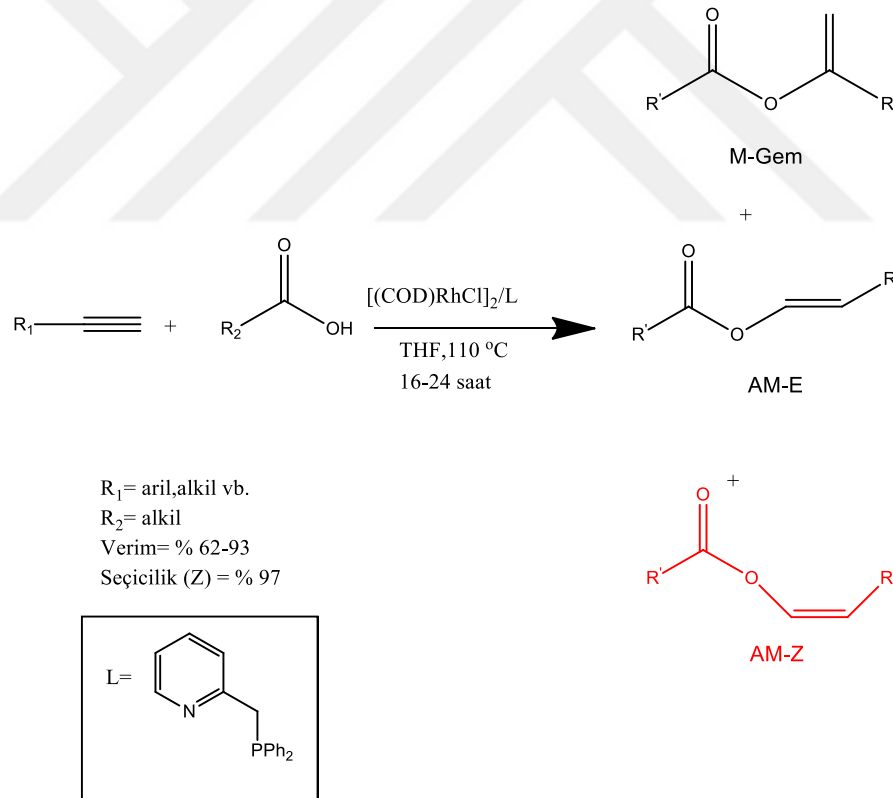


Şekil 4 . İç alkine paladyum katalizörü varlığında karboksilik asit eklenme reaksiyonu ve stereoselektif şekilde oluşan anti-Markovnikov ürünü

Ancak halihazırda kullanılan birçok paladyum katalizör sistemi; kullanım zorluğu, düşük tekrar kullanılabilirlik göstermesi, son ürün oluştuğunda kirliliğe sebebiyet vermesi nedeniyle tercih edilmemektedir.

2.2.2. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Görev Alan Rodyum (Rh) Katalizörleri

Terminal alkinlere geçiş metal katalizör varlığında karboksilik asit eklenmesi, polimerizasyon ve karbonil birleşiklerinin açılma için monomer olarak yaygın şekilde kullanılan enol esterlerinin hazırlanmasında etkili ve atom-ekonomik bir yöntemdir. Alexandre ve çalışma arkadaşları rodyum geçiş metali katalizörleri varlığında, seçici Z-enol esteri oluşturan terminal alkinlere karboksilik asitlerin eklenmesini sağlamıştır. Ardından ilerleyen yıllarda aynı ekip rodyum katalizörü kullanarak redoks-nötr propargil-CH aktivasyonu yoluyla ilerleyen terminal alkinlere karboksilik asit eklenmesi sonucu alilik esterlerin hazırlanması için yeni bir yöntem belirlemişleridir. Bu yöntemle gerçekleşen eklenme reaksiyonu sonucunda meydana gelen alilik ester yapısı (Anti-Markonikov) Z izomeri vermektedir (Şekil 5) [8].



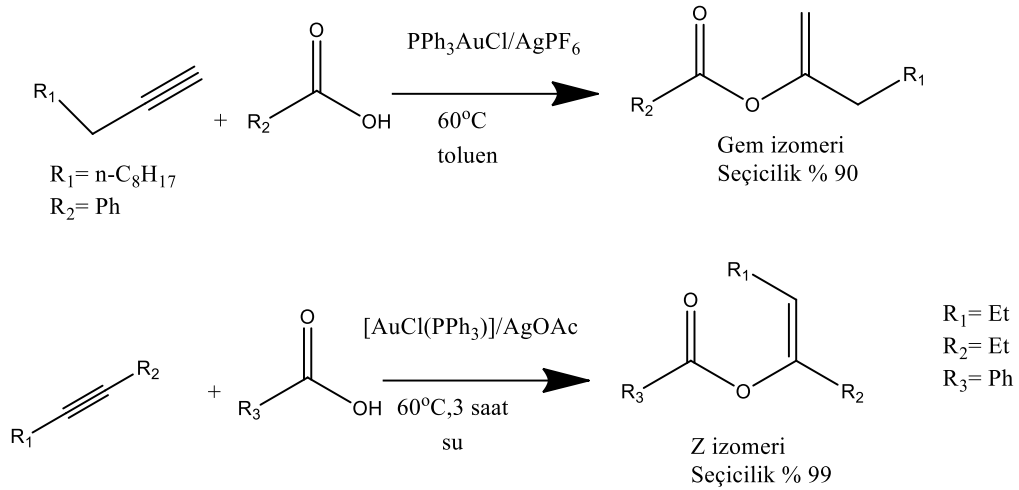
Şekil 5. Uç alkine rodyum metal katalizörü varlığında karboksilik asit eklenmesi sonucu stereoselektif şekilde baskın anti-Markovnikov ürünün oluşumu

2.2.3. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Görev Alan Altın (Au) Katalizörleri

Karboksilik asitlerin doğrudan alkinlere eklenmesi, karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağ oluşumu için önemli ara maddelerden biri olan ester yapılarını hazırlamak için kullanışlı, basit ve çevre dostu bir yöntem olduğu bilinmektedir [9]. Geçiş metal katalizörleri varlığında bu reaksiyon stereo-seçici şekilde yürümektedir. Altın katalizörü, karbon-karbon çoklu bağları ile ilişkili fonksiyonel grup dönüşümlerinde olağanüstü çok yönlülüğü nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi gören geçiş metali katalizörleri arasındadır [10]. Bununla birlikte son on yıl boyunca, diğer sentetik yaklaşımlar kullanılarak kolayca erişilemeyen kompleks moleküllerin sentezi için organik kimyada çok çekici bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır [9]. Ayrıca bir diğer ortaya çıkış ve kullanım nedeni de altın türevleri son yıllarda doymamış karbon-karbon bağlarının elektrofilik pi bağı (π) aktivasyonu için en etkili sistemler olmasıdır. Bu nedenle alkinlerin hidroksikarboksilasyonu için katalizör olarak da kullanılmaları bilim dünyasında şaşırtıcı olmamıştır. Alkinlerin çeşitli eklenme reaksiyonları arasında, alkinlere Au (I) katalizli karboksilik asit ilavelerinin sentetik olarak faydalı olduğu kanıtlanmıştır [10].

2004 yılında Schmidbaur ve ekip arkadaşları tarafından bildirilen ilk örnek, karboksilat-fosfin Au (I) kompleksi $[Au(O_2CC_2F_5)(PPh_3)]$ tarafından aktive edilen $EtC\equiv CEt$ bileşiğinin asetik asite anti-eklenmesini içermektedir [11]. Bununla birlikte 1 saat boyunca $60^\circ C$ 'de tetrahidrofuran içinde gerçekleştirilen reaksiyonun, çok düşük bir verimle anti-Markovnikov olarak eklenerek % 6 verimle (Z)- $EtCH=C(Et)(OAc)$ ürünü verdiğini raporlanmıştır.

2010 yılında, Kim ve arkadaşları, alkinlerin karboksilik asitlerle $PPh_3AuCl/AgPF_6$ ile katalize edilmiş hidroksikarbonilasyonu, yani eklenme reaksiyonu sonucu Markovnikov eklenmesiyle gem izomeri oluştuğunu açıklamıştır [10]. Bununla birlikte Pedro ve arkadaşları 2017 yılında iç alkinlere altın katalizörü $[AuCl(PPh_3)]/AgOAc$ varlığında karboksilik asit eklenmesi sonucu seçiciliğin Z-izomerinde baskın olduğunu raporlamıştır [9]. Katalizör yapısı aynı olsa dahi alkin yapısı değiştirilerek farklı regio ve stereoselektif bir enol ester oluşumuna zemin hazırlamaktadır. (Şekil 6).

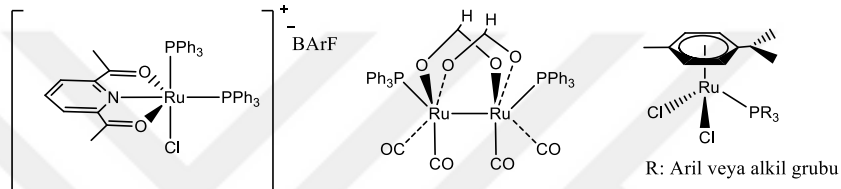


Şekil 6 a) Terminal alkine altın katalizörü varlığında karboksilik asit eklenme reaksiyonu
b) İç alkine altın katalizörü varlığında karboksilik asit eklenme reaksiyonu

Bir başka çalışma grubu $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ katalizör varlığında iç alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonlarını sulu ortamda yürütmüştür [12]. Bu alışma sonucunda anti-Markovnikov eklenmesi gerçekleşmiştir ancak verim çok düşük kalmıştır. Verim değerini artırmak için Zhang ve ekip arkadaşları NaBARF (sodyum tetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat) katkı maddesinden az miktarda yükleme yaparak, reaksiyon verimini 15-20 saat sonunda % 80 üzerine çıkarmayı başarmışlardır ve sonucunda anti-Markovnikov eklenme gerçekleşerek regioselektif bir ürün oluşmuştur. Altın katalizörü varlığında π -alkin-altın komplekslerinin kimyasında olduğu gibi daha önce bahsedilen örneklere benzer şekilde, karboksilik asitlerin alkinlere ilavesi bir anti-Markovnikov eklenme şeklinde ilerler. Yukarıdaki alışmalar incelendiğinde, bu reaksiyonların, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağında uygun aktive edici/yönlendirici sübstitüentleri seçerek veya reaktif geçiş metal katalizörleri kullanarak iyi bir regio ve stereoselektif ile enol ester oluşumuna zemin hazırlamaktadır.

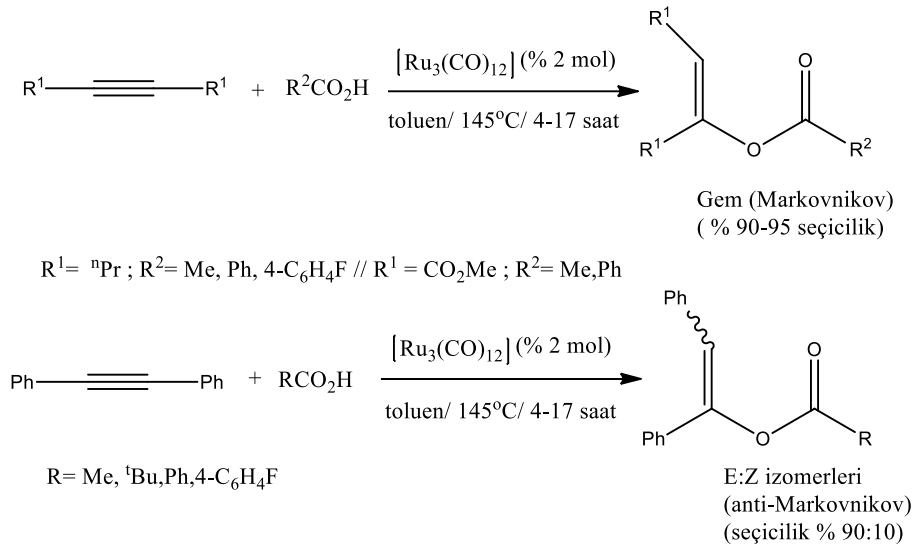
2.2.4. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Görev Alan Rutenyum (Ru) Katalizörleri

Terminal alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonları, etkin bir şekilde ve tek basamakta C-O bağları oluşturma kabiliyetleri nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Bu sentez reaksiyonları ile fonksiyonel grup içeren enol-ester yapıları sentezlenmektedir. Bu reaksiyonlar genellikle Ru, Rh, Ir, Re, Pd ve Au gibi farklı geçiş metali içeren kompleksler tarafından katalizlenir [5]. Bu geçiş metal bazlı katalizörler arasında rutenyum kompleksleri, terminal alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonlarına karşı yüksek aktivite ve seçicilik göstermektedir (Şekil 7) [13].



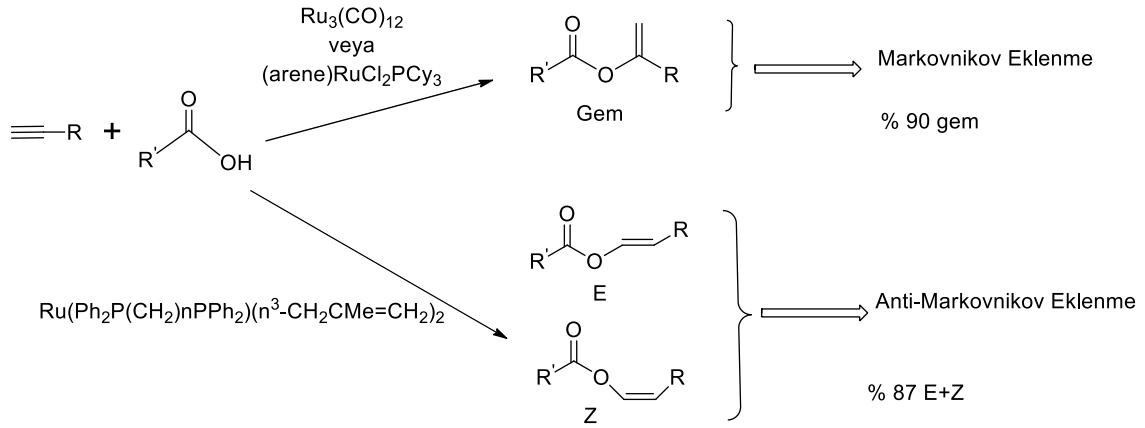
Şekil 7. Terminal alkinlere karboksilik asit eklenmesinde kullanılan bazı rutenyum bazlı katalizörler [13]

Bununla birlikte, büyük çoğunlukla sadece terminal alkinlerde etkilidir ve literatürde sadece iç alkin substratlarının hidroksikarboksilasyonunda aktif olan sınırlı sayıda örnek bulunabilir. Bu bağlamda, literatürde ilk olarak Shvo ve Rotem, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ katalizörü varlığında karboksilik asitlere iç alkinlerin (4-oktin, difenilasetilen ve dimetilasetilendikarboksilat vb.) eklenme reaksiyonu rapor edilmiştir (Şekil 8) [14]. Beklendiği gibi, toluen ortamında 145°C 'de gerçekleşen eklenme reaksiyonlarında, iç alkin substratları, terminal alkinlere kıyasla daha düşük hızlarda ilerlemiştir. Tepkimelerin sonucunda, 4-oktin ve DMAD (dimetilasetilendikarboksilat)'dan başlayarak Markovnikov enol esterleri, karboksilik asidin karbon-karbon üçlü bağına eşzamanlı eklenmesi sonucunda stereoselektif bir şekilde elde edildiği raporlanmıştır. Buna karşılık olarak difenilasetilenden başlayarak karşılık gelen enol esterler anti-Markovnikov olarak E/Z izomerlerinin karışımları olarak üretilmiştir.



Şekil 8 . $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ katalizörü varlığında iç alkinlere karboksilik asit eklenerek oluşan hidroksikarboksilasyon reaksiyonu [14]

Dixneuf ve araştırma grubu iç alkinlerin hidroksikarboksilasyonlarında rutenyum katalizörlerini kullanmışlardır [15]. Enol ester oluşum reaksiyonları için RuCl_2 (η^6 -aren)(PR_3) ve $[\{\text{Ru}(\mu\text{-O}_2\text{CH})\text{-(CO)}_2(\text{PPh}_3)\}_2]$ katalizörlerini kullanarak, katalizör yapısının seçicilik üzerindeki etkisini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmayı takiben $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, (aren) $\text{RuCl}_2\text{PCy}_3$ gibi rutenyum katalizörleri kullanıldığında karboksilik asitlerin alkinlere (eklenme reaksiyonunda benzoik asidin asimetrik alkinlere ilavesini içerir) eklenme reaksiyonlarında Markovnikov eklenme ürününün oluştuğu, diğer bir yandan $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMe=CH}_2)_2$ gibi katalizörler kullanıldığında ise reaksiyon mekanizması manipüle edilerek seçiciliğin anti-Markovnikov eklenmesine dönüştüğü raporlanmıştır (Şekil 9) [15][16]. Öte yandan 2010 yılında Karabulut ve çalışma grubu katalizör olarak $[\text{Ru}(=\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)(\text{IPr})]$ ($\text{IPr} = 1,3\text{-bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{-1,3-dihydro-2H-imidazo-2-ylidene}$) kullanarak çözücü içermeyen koşullar altında 4-oktin,1-heksin ve 2-heksin yapılarına trikloroasetik asit eklenmesini incelemişlerdir. % 4 Ru içeren katalizör ile reaksiyon 65°C 'de gerçekleştirilmiş ve istenilen enol esterler tüm olası izomerlerin karışımları olarak 9 saatte % 75 verimle üretilmiştir [17].



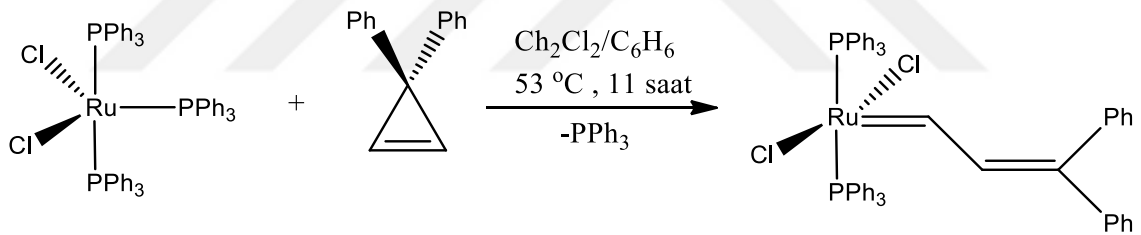
Şekil 9 . Uç alkine farklı rutenyum metal katalizörü varlığında karboksilik asit eklenmesi sonucu stereoselektif şekilde baskın Anti-Markovnikov ürünün oluşumu ve Markovnikov ürününün oluşumu

2016 yılında Lang grubu tarafından geliştirilen mononükleer rutenyum(II) kompleksi $[Ru(CO)_2\{P(4-C_6H_4CF_3)_3\}_2(O_2CPh)_2]$ katalizörü hidroksikarbonilasyon için en güçlü katalizör sistemi olarak ortaya çıkmıştır. Bunun sonucunda rutenyum bazlı katalizör sistemi baskın olarak E izomeri verecek şekilde hem aktif hem de aktif olmayan iç alkinlere farklı karboksilik asitlerin eklenmesini katalize etmiştir.

2018 yılında Stark ve arkadaşları katyonik bir rutenyum katalizörü olan $[RuCl(2,6-diasetilpiridin)(PPh_3)_2]BArF$ bileşiğinin alkinlere karboksilik asit ekleme reaksiyonlarında yüksek gem seçici olarak davrandığını raporlamışlardır [18]. Aromatik/alifatik karboksilik asitlerin mono ve difonksiyonel alkinlerle reaksiyonu için dimerik bis(alil)rutenyum(IV) ve mononükleer *trans*- $[RuCl_2(\eta^3-\eta^3-C_{10}H_{16})PPh_3]$ kompleksleri geliştirilmiştir [19]. $[Ru(dppe)_2(CH_3CN)Cl]BF_4$ kompleksinin, terminal alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonlarında yüksek anti-Markovnikov seçiciliği gösterdiği rapor edilmiştir [20]. 2016 yılında, $[Ru(CO)_2\{P(p-C_6H_4-X)_3\}_2(O_2CPh)_2]$ (1a, X = CF₃; 1b, X = Cl; 1c, X = H; 1d, X = Me; 1e, X = OMe) kullanılarak terminal alkin reaksiyonlarına karboksilik asit ilavesi sonucu yüksek oranda regioselektif % 99 Markovnikov ürünü oluştuğu bildirilmiştir [21].

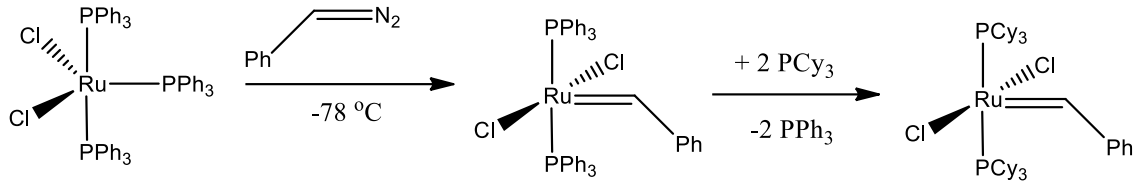
2.2.5. Karboksilik Asitlere Alkin Ekleme Reaksiyonlarında Kullanılan Grubbs tipi Rutenyum (Ru) Katalizörleri

Rutenyum bazlı kompleksler; molibden ve tungsten bazlı komplekslere oranla havaya, suya ve birçok fonksiyonel gruba karşı yüksek kararlılık göstermektedir. Bu sebeple rutenyum bazlı komplekslerin gelişimi bilim dünyasında büyük bir hız kazanmıştır [22]. Kararlı ve aktif rutenyum bazlı metatez katalizörlerinin tasarımı ile olefin metatez birçok önemli bileşiğin sentezinde kullanılmıştır. Fosfin içeren Grubbs-ikinci nesil, Umicore-M1 veya fosfin içermeyen Hoveyda-Grubbs ikinci nesil ve Grela katalizörleri dahil olmak üzere piyasada bulunabilen homojen kompleksler olefin metatez reaksiyonların yanı sıra bir çok non-metatezik reaksiyonda da katalizör olarak rol almaktadır [23]. Sentezlenen ilk rutenyum metatez katalizörü, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ bileşiğinin modifikasyonu sonucu sentezlenmiştir [24]. İlgili katalizör $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ve 3,3-difenilsiklopropenin diklorometan/benzen çözücü karışımı içerisinde 53°C 'de sentezlenmiştir. Beklendiği gibi, bu kompleks beşli koordine yapıda 16 elektronlu bir $\text{Ru}(\text{II})$ alkiliden türüdür (Şekil 10).



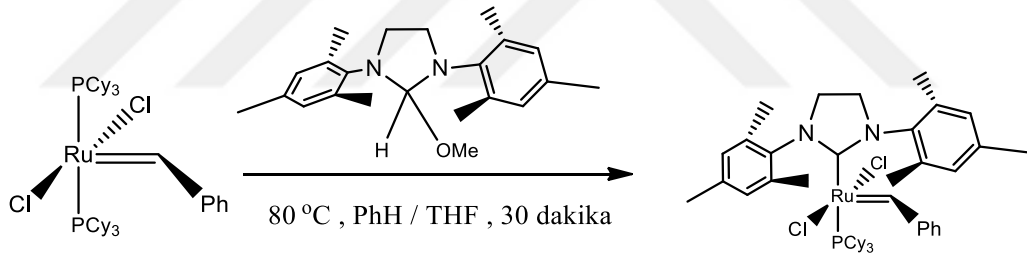
Şekil 10 . Rutenyum geçiş metali içeren metatez kompleksin sentezi

Rutenyum alkiliden katalizörlerinin büyük ölçekte sentezi için alkiliden yapısının öncüsü olan diazo alkanlar kullanılmıştır. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ve diazo alkanlar reaksiyona sokularak birinci nesil Grubbs katalizörü sentezlenmiştir (Şekil 11) [25]. Alkildiazometanlar kararsız olmasına rağmen, büyük ölçekte güvenli bir şekilde kullanılabilir bir yapıdır ve Grubbs birinci nesil kompleksinin sentezinde kullanılabildiği tespit edilmiştir.



Şekil 11 . Birinci nesil Grubbs katalizörü sentezi

Birinci nesil Grubbs kompleksinin üzerindeki fosfin ligantlarından birinin N-heterosiklik karben (NHC) ligandı ile değiştirilmesi ile aktif olefin metatez katalizörünün türevleri sentezlenebilmiştir [26]. Bu katalizörden ilki ikinci nesil Grubbs katalizörüdür (Şekil 12). İkinci nesil Grubbs katalizörü, birinci nesil Grubbs katalizörüne kıyasla daha yüksek termal kararlılığa sahiptir. Bunun yanında diğer avantajı ise olefin metatez reaksiyonlarında daha yüksek aktivite göstermesidir. İkinci nesil Grubbs katalizörü daha yüksek aktiviteye sahip olmasının nedeni NHC ligandının elektron verme yeteneği ve NHC ligandının sterik etkisidir.

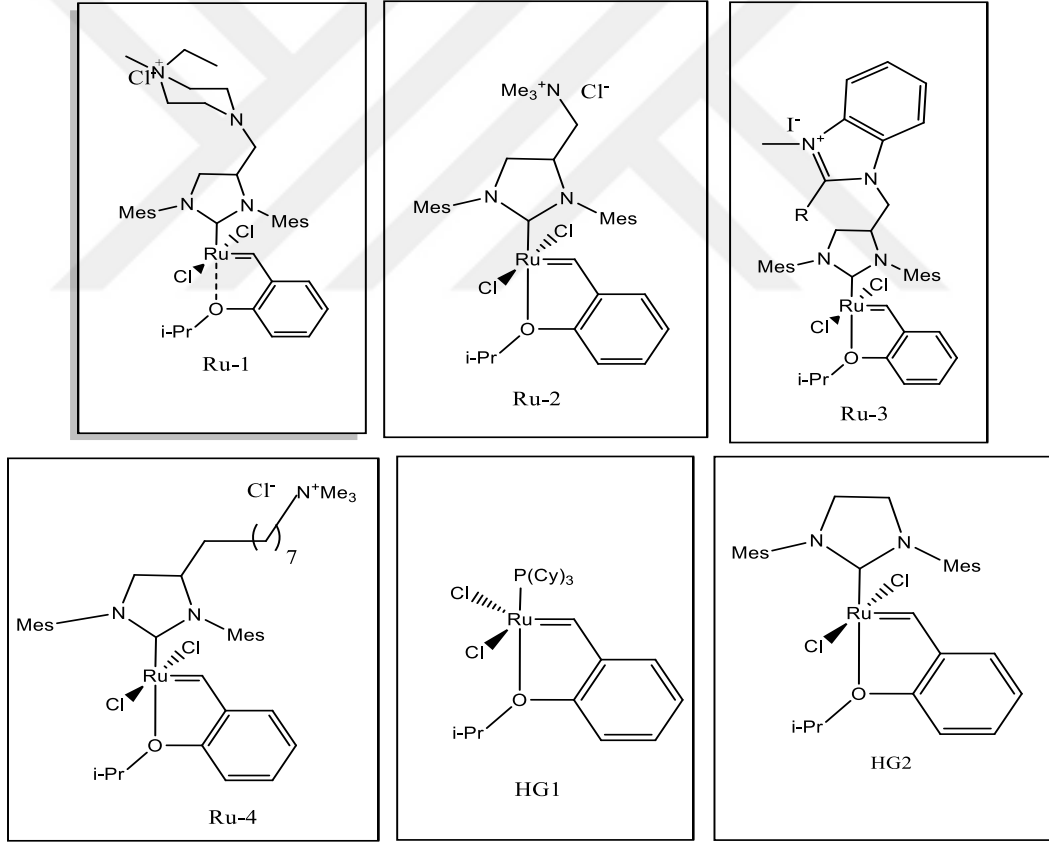


Şekil 12 . İkinci nesil Grubbs katalizörünün sentezlenmesi

Hoveyda-Grubbs katalizörlerinde, benziliden ligant yapısında substitüent olarak şelatlaşan bir orto-izopropoksi grubu vardır. Bu gruba Hoveyda şelat yapısı denir. Geleneksel birinci ve ikinci nesil Grubbs komplekslerinden farklı olarak Hoveyda-Grubbs tipi komplekslerde fosfin ligandının yerini şelatlayıcı oksijen atomu vardır. 1999 yılında Amir H. Hoveyda'nın grubu tarafından birinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü sentezlenmiş [27] ve ertesi yıl, ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü tanımlanmıştır [28-29].

Hoveyda-Grubbs katalizörleri, türetildikleri Grubbs katalizörüne kıyasla daha pahalıdır ve olefin metatez reaksiyonlarını daha yavaş başlatırlar ancak bunu yanında daha yüksek kararlılık gösterirler. Kompleks yapısındaki bu kararlılık Hoveyda-Grubbs katalizörünü birinci ve ikinci nesil Grubbs katalizörlerine göre daha tercih edilir hale getirmiştir [30]. Şelat yapısının sterik ve elektronik özelliklerini değiştirerek, katalizörün başlama hızı gibi özelliklerinde değişiklikler meydana getirilebilir [31].

Metatez reaksiyonları ile geliştirilen rutenyum içeren Grubbs ve Hoveyda-Grubbs tipi katalizörlerin, hava ortamında meydana gelen çeşitli non-metatezik katalitik dönüşüm reaksiyonlarında kararlı bir katalizör olması sebebiyle yaygın olarak kullanılabildiği görülmüştür (Şekil 13) [32].

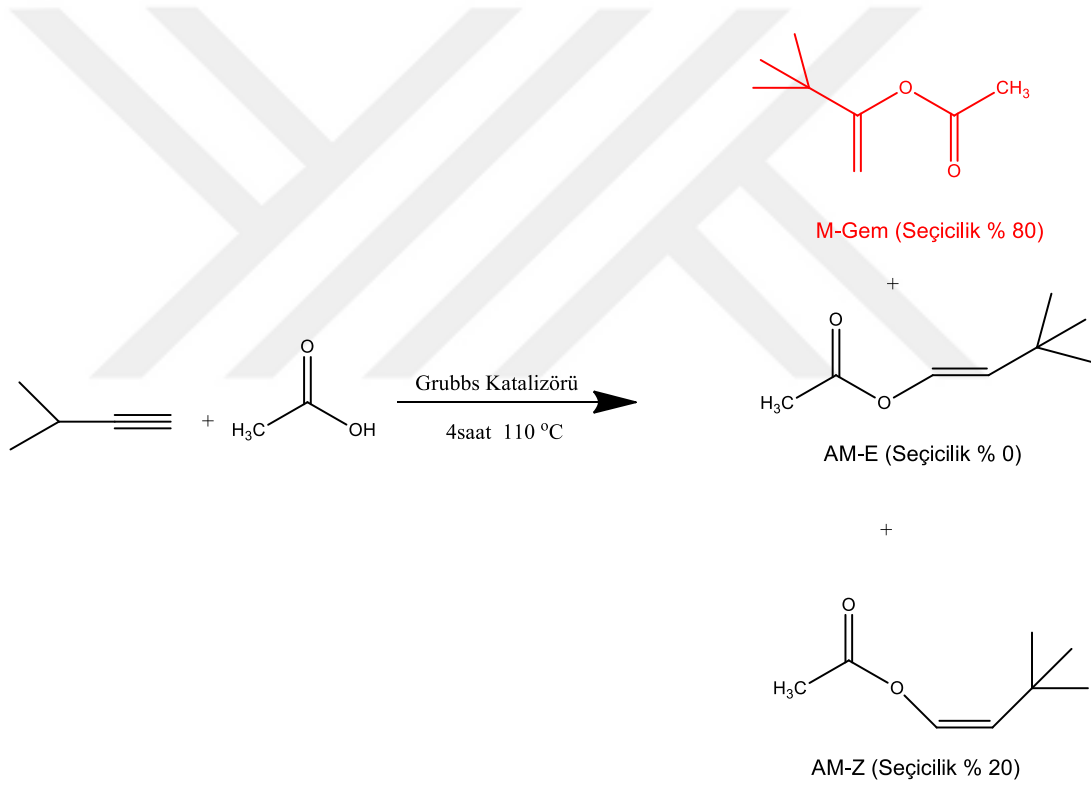


Şekil 13 . Grubbs tipi rutenyum katalizörleri [33]

Grubbs tipi rutenyum katalizörleri, fonksiyonel grup toleransı ve hava/nem kararlılıkları nedeniyle çeşitli organik, polimer, farmasötik ve doğal ürün sentez reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Örneğin havacılıkta en yaygın kullanılan kompozit malzemesinin kendi kendini onarabilen bir yapı haline gelmesi için yapılan çalışmalarda Hoveyda-Grubbs'ın ikinci nesil katalizörü kullanılmıştır. Bu katalizörün seçilmesindeki amaç reaksiyon sırasında katalizörün bozulmadan kalmasıdır [34].

Hoveyda-Grubbs tipi komplekslerin farklı türevleri çeşitli araştırma grupları tarafından geliştirilmiştir. Katalizörün kararlılığını artırmak için Hoveyda-Grubbs tipi katalizördeki ligantların değişimi, silika jel affinitesi gibi benzersiz özelliklere sahip yeni rutenyum katalizörünün keşfine yol açmıştır. Termolize edilmiş Grubbs tipi katalizörlerin, alkinlere karboksilik asit ilave reaksiyonlarında Markovnikov eklenme ürünleri veren etkili bir katalizör olduğu bulunmuştur (Şekil 14) [33].

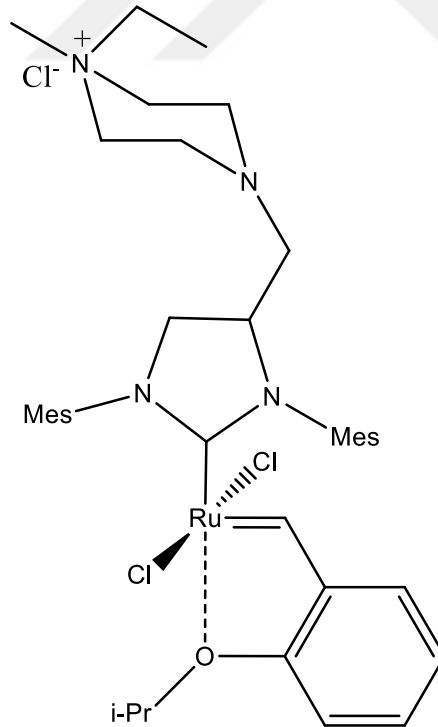


Şekil 14 . Hoveyda-Grubbs tipi katalizör varlığında uç alkine karboksilik asit eklenme reaksiyonu sonucu regio ve streo selektif ürün oluşumu

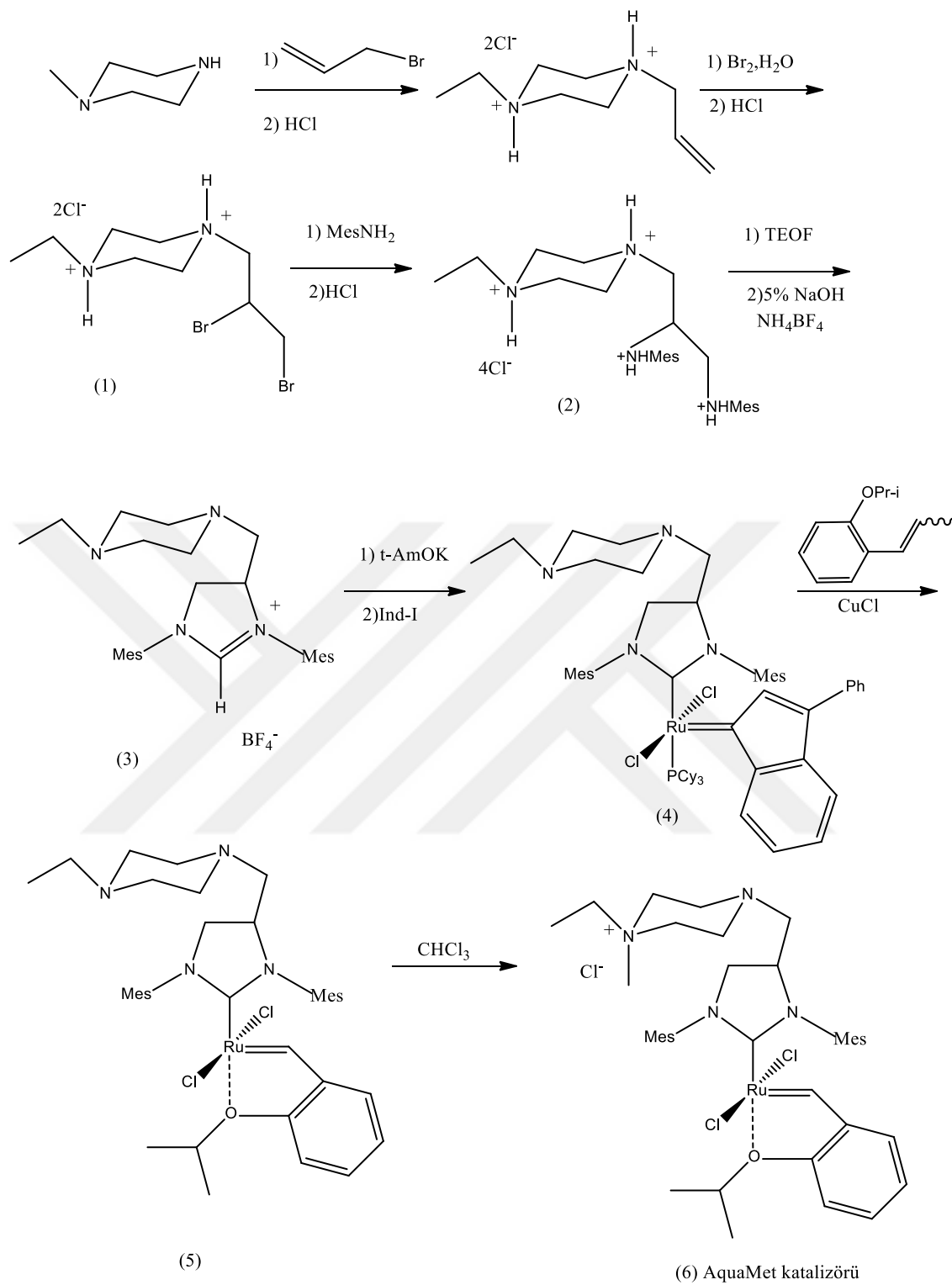
Son dönemde yaygın olarak kullanılan Hoveyda-Grubbs tipi katalizörlerin farklı bir sınıfı da AquaMet ticari adıyla bilinen kuataner katyonik amin grubu içeren Hoveyda-Grubbs katalizörleridir (Şekil 15-16).

AquaMet katalizörü hava ortamına yüksek uyumlu (suya/havaya karşı yüksek tolerans), tekrar kullanılabilir ve kolay ayrılabilir bir katalizör yapısıdır [35].

AquaMet katalizörü yüksek silika jel afinitesi ve iyileştirilmiş su uyumluluğu ile yeni çevre dostu katalizör olarak ortaya çıkmıştır. Hoveyda-Grubbs tipi katalizör yapılarının türevlendirilebilir olması ve yeşil kimyaya uygunluğu sayesinde birçok farklı uygulama alanında kullanım kolaylığı sağlamıştır. Wright ve ekibi iyi tanınmış misel polimer nanopartikülleri oluşturmak için sulu fazda halka açılım metatez polimerizasyonu tabanlı yapısal düzenlenmeyi bildirmişlerdir [36]. Bu, suda çözünür katyonik bir Hoveyda-Grubbs tipi ikinci nesil katalizörü olan AquaMet ile sağlanmıştır. Ayrıca AquaMet katalizörü sudaki olefin metatezi için oldukça aktif bir katalizör olduğundan, klasik organik çözücülerde suda çözünmeyen substratların matatezinde ve iyonik sıvıların bulunduğu reaksiyonlarda kullanılabilir. AquaMet katalizörleri katı olarak, çözelti şeklinde veya süspansiyon olarak reaksiyon karışımına eklenebilirler. Reaksiyonun zorluk düzeyine göre katalizör ekleme yöntemi genellikle önemli bir etkiye sahip olabilir ve bu bağlamda AquaMet katalizörleri işlevseldir ve ekonomik avantajlar sunar.



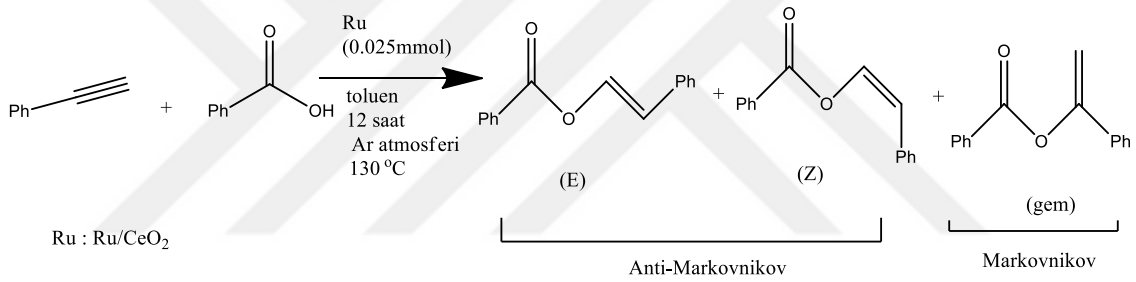
Şekil 15 . Hoveyda-Grubbs tip 1 (AquaMet) Katalizörü yapısı (Ru-1)



Şekil 16 . AquaMet katalizörünün sentezi [37]

2.3. Katalizörlerin Geri Dönüşümü ve Tekrar Kullanılabilirliği

Her ne kadar karboksilik asit ekleme reaksiyonlarında birkaç farklı katalizör kullanılmış olsa da, sadece birkaç katalitik sistemin tekrar kullanılabilir olduğu bulunmuştur [38]. Geri dönüştürülebilir katalizör sistemlerine ilk örnek Nishiumi ve arkadaşlarının çalışmaları olmuştur. Oluşturulan seryum oksit destekli rutenyum katalizörlerini kullanarak önce benzoik asit ve fenilasetilenin eklenme (addition) reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ardından oluşturulan katalizör sisteminin tekrar kullanılabilir olduğunu test etmişlerdir. Tekrar kullanılabilirlik için ise katalizör sistemini her eklenme reaksiyonundan sonra dietileter ile yıkama-kurutma ve 400°C de kalsine etme aşamalarından geçirerek tekrar kullanmışlardır [39]. Kalsine edilmediği takdirde katalitik aktivitenin azaldığı gözlemlenmiştir. Seryum oksit destekli katalizör aktivitesinde herhangi bir düşme olmadan altı tura kadar bu reaksiyonlarda kullanılmıştır (Şekil 17) [39][40].

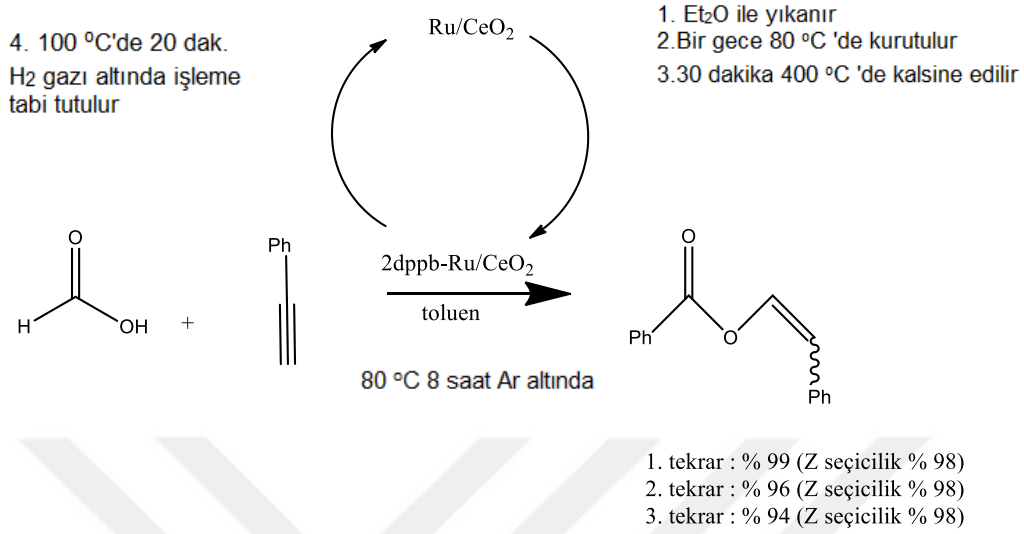


- 1.tekrar : Ürün Verimi : % 96 (E seçicilik % 74)
- 2.tekrar : Ürün Verimi : % 93 (E seçicilik % 75)
- 3.tekrar : Ürün Verimi : % 72 (E seçicilik % 72)
- 4.tekrar : Ürün Verimi : % 71 (E seçicilik % 71)
- 5.tekrar : Ürün Verimi : % 43 (E seçicilik % 70)
- 6.tekrar : Ürün Verimi : % 28 (E seçicilik % 70)

Şekil 17 . Rutenyum katalizörü varlığında karboksilik asite uç alkin eklenmesi ve 6 defa tekrar kullanılabilirlik örneği

Bu çalışmayı takiben Nishiumi ve arkadaşları, terminal alkinlere karboksilik asit ilave reaksiyonları için fosfin ile modifiye edilmiş Ru /CeO₂ bazlı yeniden kullanılabilir bir heterojen katalizör sistemi geliştirmiştir (Şekil 18). Ancak diğer araştırmalardan farklı olarak katalizörü bu işlemler dışında katalizörün aktivitesi H₂ ortamında artırılmaktadır.

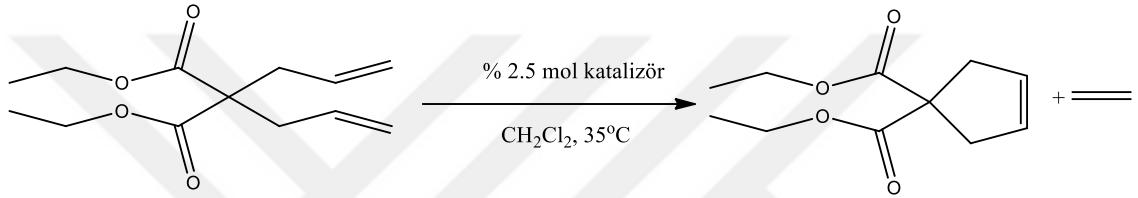
Katalizör sistemi üçüncü tekrarda bile % 90 üzerinde verim değeri ile karboksilik asit-alkin eklenme reaksiyonlarını katalizlemiştir [38].



Şekil 18 . Rutenyum katalizörü varlığında karboksilik asite uç alkin eklenmesi ve 3 defa tekrar kullanılabilirlik örneği [38]

Sürdürülebilir katalitik proseslerin geliştirilmesi için katalizörün üründen ayrılması ve tekrar kullanılabilirliği büyük önem arz etmektedir. Filtrasyon gibi ek ünite gerektiren ve maliyeti arttıran katalizör ayırma süreçlerine alternatif teknolojiler sunulmaktadır. Çekirdek kabuk yapısına sahip çok işlevli mezoporoz malzemeler konusunda araştırmalar ilerledikçe, çekirdek kabuk yapısına sahip rutenyum katalizörlerinde geri kazanımı ve sürdürülebilirliği üzerine bulgular ortaya çıkmıştır. Lee ve arkadaşları destekli katalizör konusundaki araştırmalarından sonra oluşturdukları silika ile desteklenmiş rutenyum (Hoveyda–Grubbs ikinci nesil) çekirdek kabuk yapısının tekrar kullanılabilirliği üzerine araştırmalarını sürdürmüşlerdir (Şekil 19) [41]. Bu araştırmalar sonucunda destekli rutenyum katalizörünü santrifüj ile oluşan reaksiyondan öncelikle ayrılmış ardından organik çözücü ile yıkama-vakum altında kurutma işleminden sonra doğrudan bir halka kapama metatez reaksiyon döngüsü içinde tekrar kullanılmıştır. Katalitik aktivite dördüncü tur reaksiyon döngüsünden azalmaya başlasa da dördüncü ve beşinci reaksiyon döngülerinde de % 60'ın üzerinde verim alınmıştır.

Ardından iyi dönüşümler için beşinci reaksiyon döngüsünden sonra reaksiyon süreleri uzamasına rağmen sekiz tekrara kadar % 50 oranında katalizör katalitik aktivitesini korumuştur. Hoveyda-Grubbs rutenyum katalizörünün tekrar kullanılabilir olmasındaki sebebin destekli çekirdek-kabuk yapısına dayandığını göstermek için ise desteklenmemiş katalizörde tekrar kullanılabilirlik denemiştir. Bu denemeler sonucunda silika ile desteklenmemiş Hoveyda-Grubbs katalizörü katalitik aktivitesini koruyarak reaksiyon döngüsünde sadece üç tekrar gerçekleştirebilmiştir. Böylelikle oluşturulan destekli Hoveyda-Grubbs katalizörünün destek sayesinde tekrar kullanılabilirliğinin ve sürdürülebilirliğinin arttığı rapor edilmiştir [42].



Reaksiyon Döngü Sayısı	1	2	3	4	5	6	7	8
Verim % *	99	96	91	87	66	69	64	50

*GC ile analiz edilmiştir.

Şekil 19 . Silika ile desteklenmiş çekirdek kabuk rutenyum katalizörü varlığında halka kapama reaksiyonu [41]

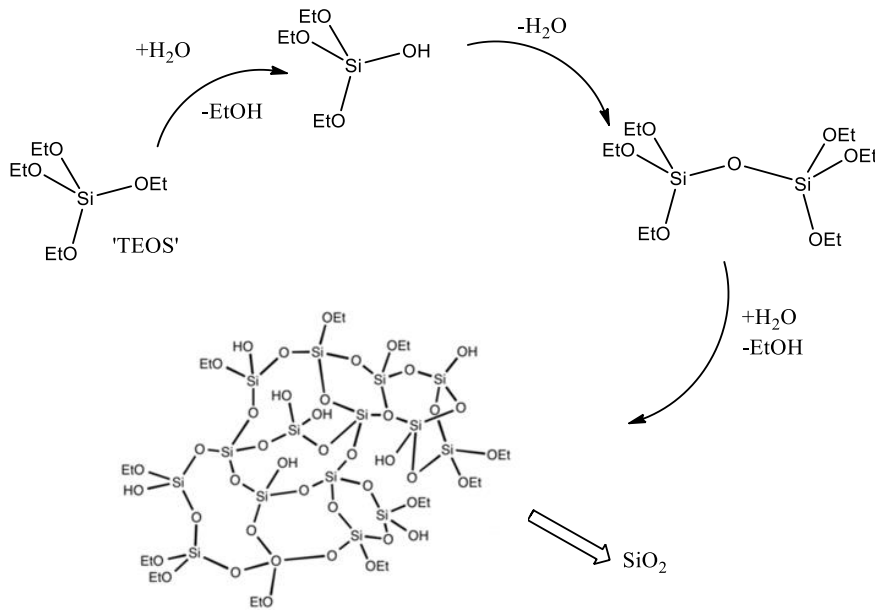
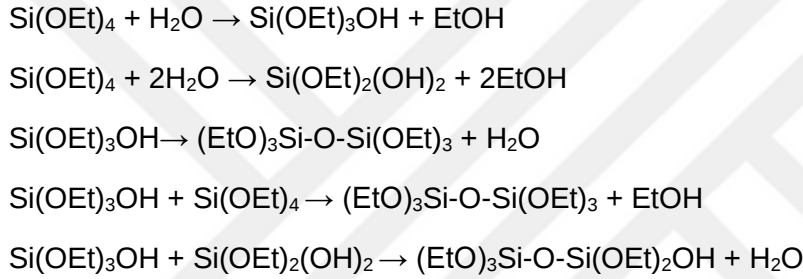
Ancak, literatürde bulunan sınırlı örneklerde görüldüğü gibi katalizör sistemini tekrar kullanabilmek için yıkama, kurutma, kalsinasyon gibi bir dizi işlemten geçmesi gerektiği vurgulanmıştır. Organometalik katalizör sistemlerinin daha kolay yollarla reaksiyon ortamından ayrılması ve tekrar kullanımına ilişkin literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

2.4. Stöber Metodu

1979 'da Iler'in monografisinde üniform silika parçacıkları hazırlamak için çeşitli yöntemler gösterilmiştir [43]. Tetraetilortosilikat (TEOS) hidrolizi ve yoğunlaşması yaygın olarak kabul edilen bir yöntemdir.

1956 yılında Kolbe'nin keşfinden bu yana çeşitli çalışmalar bu reaksiyon sistemine dayanarak tasarlanmıştır [44].

Bu yöntem Stöber metodu adıyla bilinmekte olup mikron boyut aralığında silika parçacık çaplarını kontrol etmek için sistematik bir yoldur. Stöber Metodu; su, amonyak ve etanol içerisinde TEOS bileşiğinin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının gerçekleştiği, sol-gel yöntemine dayalı olan mono-disperse kolloidal silika parçalarının hazırlanması için yaygın olarak kullanılan bir metottur. Sentez süreci sırasında silisyum kaynağı olan TEOS, katalizör olarak amonyum hidroksit, hidroliz için ultra saf su ve çözücü olarak da etanol kullanılır. Bir hidroliz tepkimesi sonucu meydana gelen ara ürün, kondenzasyon tepkimesi sonucunda silika nanopartikülleri oluşturur (Şekil 20). Bu yöntem silika küreleri hazırlamak için en basit ve en etkili yol olarak kabul edilmektedir çünkü Stöber metodunda reaksiyon koşulu kontrol edilebilir ve gerçekleştirilmesi kolaydır.



Şekil 20 . Stöber sürecinde TEOS (Si(OH)₄) hidrolizinin ve yoğunlaşmasının basitleştirilmiş gösterimi ve reaksiyonu

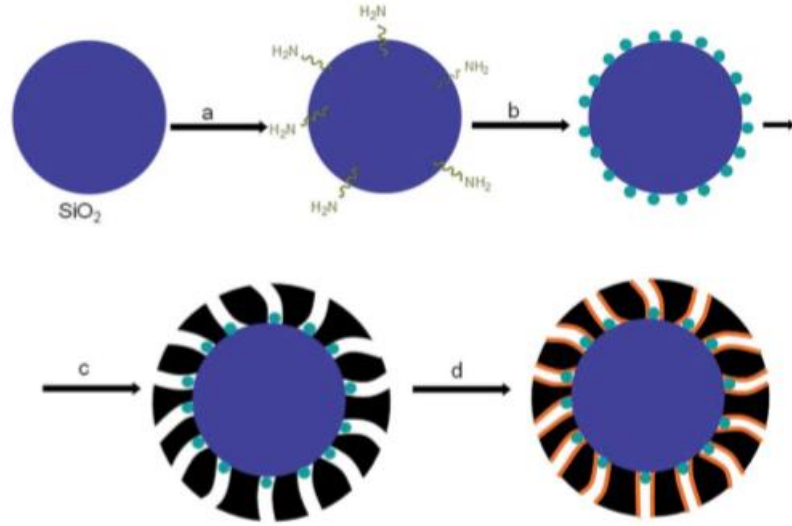
2.4.1. Çekirdek-Kabuk Yapısına Sahip Katalizörler

Araştırmacılar daha aktif, seçici ve kararlı heterojen katalizör geliştirmek için katalizörleri benzersiz fizikokimyasal özelliklere sahip çekirdek kabuk yapısı formunda üretmek için büyük çaba harcadılar (Şekil 21). Bunun başlıca sebebi, iyi tasarlanmış çekirdek-kabuk yapılı nanokatalizörlerin birçok organik transformasyon için katalitik aktivite ve seçiciliği artırdığı bildirilmiştir.

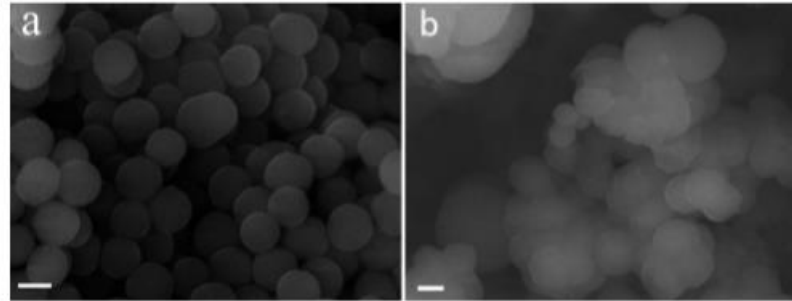


Şekil 21 . Çekirdek-kabuk (Core-Shell) yapısı

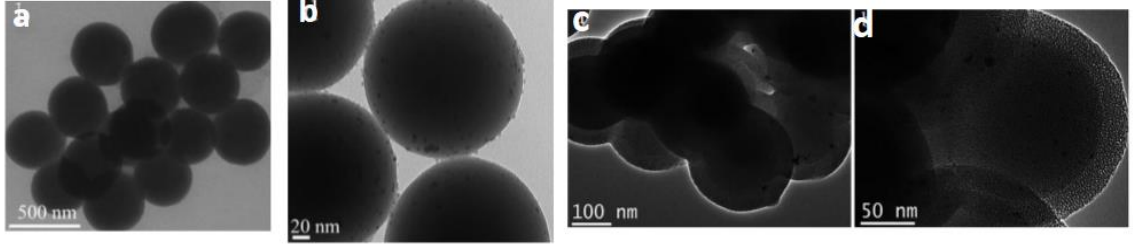
Çekirdek kabuk yapısına sahip çok işlevli mezoporoz malzemeler son zamanlarda, kendine özgü yüksek yüzey alanları, kontrol edilebilir gözenek yapısı, dar gözenek büyüklük dağılımı ve çok yönlü yüzey işlevselliği gibi benzersiz özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir. Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada basit, verimli ve geri kazanılabilir yüksek katalitik performansa sahip bir paladyum bazlı katalizör sistemi geliştirmişlerdir. Bu yapı paladyum nanoparçacıklarının hidrofobik çekirdek-hidrofilik kabuk yapılı mezoporoz silika mikro kürecikler üzerine immobilize edilmesiyle başarıyla hazırlanmıştır. Bunlarla birlikte katalizörlerin desteklenerek oluşturulan çekirdek kabuk yapıları organik dönüşümlerde yüksek katalitik aktivite, seçicilik ve stabilite göstermişlerdir (Şekil 22-23-24) [45].



Şekil 22 . Örnek bir Katalizör Pd/ $\text{SiO}_2@\text{nSiO}_2\text{-C}_x$ hazırlamak için kullanılan adımların şematik açıklanması a) amino grupların silika çekirdek yüzeyine aşılması; b) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile koordinasyon ve ardından NaBH_4 ile azaltma; c) Pd destekleyici silika çekirdeği çevresinde bir nanoporoz silika kabuğunun büyümesi; d) kabuk gözenek boyutunun sililasyon ile ayarlanması [46]



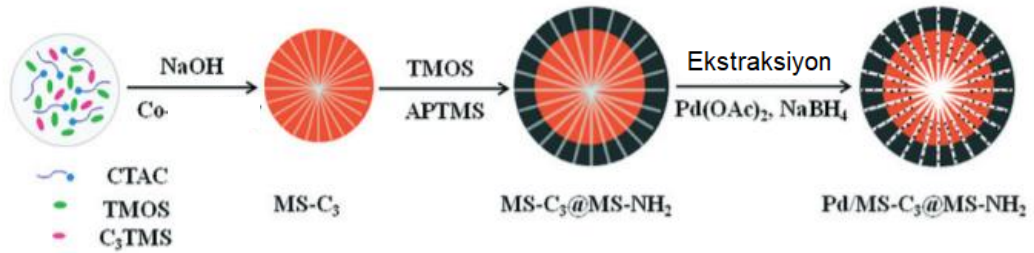
Şekil 23 . Sentezlenen bir örneğin SEM görüntüsü a) SiO_2 ; b) Pd/ $\text{SiO}_2@\text{nSiO}_2\text{-C}_3$ Ölçek çubuğu 200nm'dir [46]



Şekil 24 . Sentezlenen örneklerin TEM görüntüleri a) SiO₂; b) Pd/ SiO₂; c) ve d) Pd/ SiO₂@nSiO₂ [46]

Örneğin Suzuki ve arkadaşları ilk olarak 2-metilfuran ve asetonun kondenzasyon reaksiyonu için arttırılmış katalitik aktivite sergileyen SO₃H çekirdek-hidrofobik kabuk yapılı mezoporoz silika mikrokürelerini rapor etmişlerdir. Hidrofobik grupların dahil edilmesinden dolayı katalitik aktivitedeki bariz artışın daha çok çekirdek-kabuk yapısından kaynaklandığı gözlemlenmiştir [47].

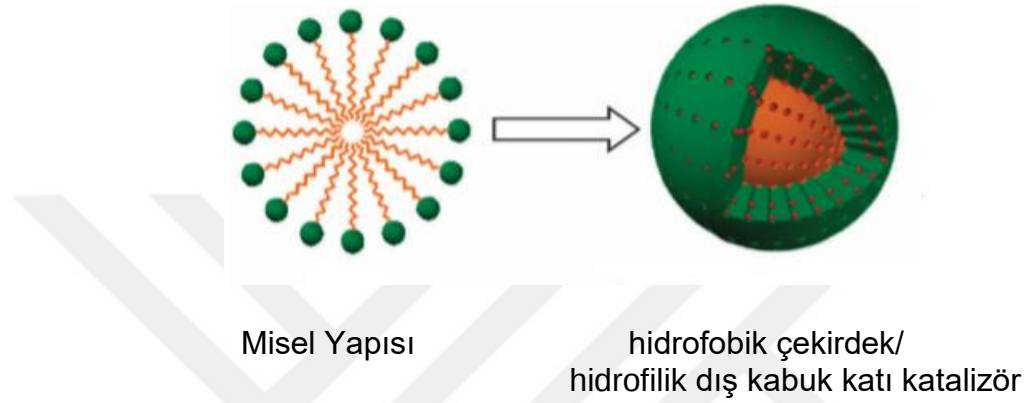
Bir diğer çalışmada ise hidrofobik çekirdek ve hidrofilik kabuk yapısına sahip, mezoporoz karbon(MCN)/hidrofilik mezoporoz silika (MS-NH₂) kabuk yapılı Pd/MCN@MS-NH₂ katalizörünün yüksek spesifik yüzey alanı, düzenli gözenekli yapı ve hidrofobik iç çekirdek nedeniyle sulu çözeltilerde fenol için mükemmel katalitik aktivite ve seçicilik göstermiştir (Şekil 25)[45].



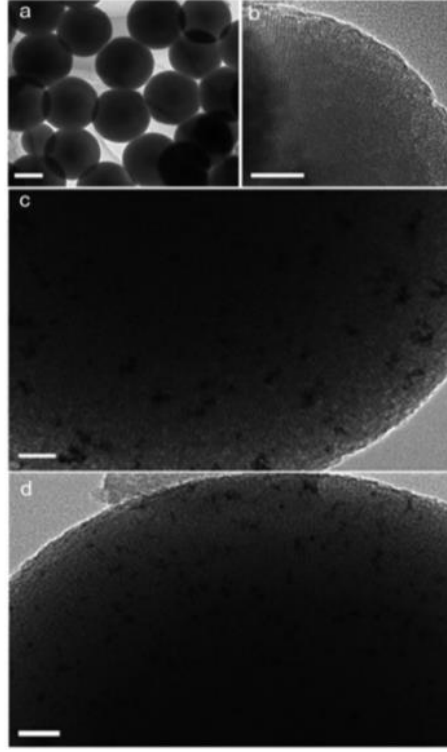
Şekil 25 . Pd/MS-C₃ @ MS-NH₂ katalizörünün sentez süreci [45]

Çekirdek kabuk yapılarında bahsedilecek bir husus ise Yang ve arkadaşlarının miseller yapısını referans alarak oluşturdukları paladyum katalizörlü hidrofobik çekirdek-hidrofilik kabuk yapısıdır (Şekil 26). Bu yapı sulu faz reaksiyonlarına yönelik olarak geliştirilmiştir. Bu yapıda katalizörler monodispers mezoporoz silika nanosferlerden meydana gelmiştir.

Her bir nanosfer, hidrofobik bir çekirdek ve hidrofilik bir kabuk içeren homojen bir şekilde dağılmış katalitik olarak aktif merkezler içerir. Hidrofilik kabuk, katı katalizörün suda iyi dağılmasını sağlarken, hidrofobik çekirdek organik reaktiflerin sudan adsorpsiyonunu sağlar. Organik substratlar katalitik olarak aktif bölgelere eriştiğinde kinetik bariyerler oluşur ve reaksiyon yavaşlar. Oluşturulan çekirdek-kabuk yapısı kullanıldığında bu katalitik etkinin azaldığı gözlemlenmiştir ve TEM görüntüleri ile bunu kanıtlamıştır (Şekil 27) [48].



Şekil 26 . Bir misel yapısından hidrofobik çekirdek-hidrofilik kabuk yapılı katı katalizörün gelişimi. Şekildeki kırmızı küreler metal nanoparçacıkları temsil etmektedir [48]



Şekil 27 . a) 200 nm, düşük büyütülmüş çekirdek@kabuk; b) 50 nm çekirdek@kabuk; c) paladyum desteklenmiş 20 nm çekirdek@kabuk; d) Platin desteklenmiş 20 nm çekirdek@kabuk [48]

Çekirdek-kabuk yapıları malzemeler, çekirdek ve kabuk yapı fonksiyonlarının ayarlanabilir olması ve hidrofobik/hidrofilik karakterlerinin ayarlanabilir olmasından dolayı kapsamlı bir şekilde araştırmalara dahil edilmektedir. Çekirdek-kabuk yapıları kataliz, ilaç salınımı, biyosensörler ve benzeri uygulamalarda büyük potansiyele sahip olabilecek yapılardır. Katalizör alanında yürütülen çalışmalarda, gözenekli kabukları olan yapılar özellikle dikkat çekmektedir. Bu gözenek yapıları, reaktif moleküllerin gömülü aktif alanlara ulaşmasına izin vermektedir. Dış kabukta gözenekli yapı oluşturmak için üç yaklaşım örnek verilebilir. Bunlardan ilki, OH^- (hidroksil) ile aşındırma, ikincisi TEOS ve oktadesiltrietoksisilanın kondenzasyonunun ardından yüksek sıcaklıkta kalsine edilmesi ve üçüncüsü de mikroemülsiyon işlemidir.

Yong ve arkadaşları CO oksidasyon reaksiyonunda kullanılması amacıyla gözenekli silika kaplı dış kabuğa sahip yüksek performanslı platin katalizörünü başarıyla hazırlamışlardır.

Bu hazırlanan çekirdek-kabuk katalizörleri 750 °C'lik ısıtma işleminin yanı sıra yaşam sürelerindeki uzama sayesinde avantajlı hale gelmişlerdir. Yin ve arkadaşları Au (altın) parçacıklarının gözenekli bir silika kabuğu içerisine enkapsülasyonu ile oldukça kararlı bir katalizör sistemi geliştirmişlerdir [35].

Çalışmalarda silika jel polimer gibi mükemmel destek maddeleri ile immobilizasyon işlemi yapılan çekirdek kabuk şeklinde metal katalizörler sistemlerini içermektedir. Bu destek malzemeleri metal katalizörünün stabilitesini ve fonksiyonel grup toleranslarını geliştirmektedir. Yin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda Hoveyda-Grubbs İkinci Nesil katalizörünü çekirdek-kabuk yapılı silika içine gözenek boyutu küçültme işlemi ile başarılı bir şekilde kapsüle etmişlerdir. Bu katalizör sistemi, halka kapanma metatezinde ve çapraz metatezde rapor edilmiş katalizörlerden çok daha yüksek aktivite sergiler [49].

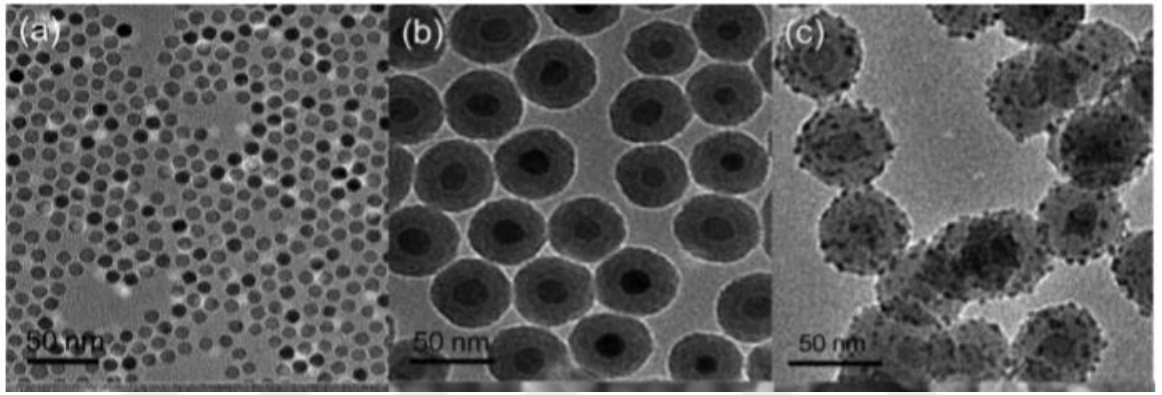
2.4.2. Manyetik Olarak Ayrılabilir Katalizörler

Geçmişte katalizör araştırmalarının ana odağı aktiviteyi ve seçiciliği artırmaktı. Katalizörlerin geri kazanılması ciddi bir endişe değildi. Bununla birlikte, katalitik reaksiyonlar için “yeşil kimya” yaklaşımlarında, katalizörlerin geri kazanılması ve tekrar kullanılması, sürdürülebilir ekolojik ve ekonomik sebepler nedeniyle çok önemli bir faktör haline geldi. Öncelerde homojen katalizörler reaksiyon ortamında kolayca çözünür olmaları sebebiyle aktif kullanılmaktaydı. Reaksiyonlarda yüksek seçicilik ve aktivite göstermeleri homojen katalizörleri ön plana çıkarmaktaydı. Ancak ürünün kirlenmesini (kontaminasyonunu) engellemek için reaksiyon karışımından homojen katalizörleri uzaklaştırmak pahalı ve uzun saflaştırma adımları gerektirdiği fark edildi. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için ise homojen katalizörlerin destek malzeme üzerine immobilizasyonu ile manyetik ayırma özelliği katarak reaksiyon ortamında kolaylıkla ayrıştırılan manyetik olarak ayrılabilir nanoparçacıklar geliştirildi. Geliştirilen bu manyetik olarak ayrılabilen katalizörler her alanda çevreye duyarlı sentezler ve sürdürülebilir bir döngüye imkan sağlamaktadır [50]-[51].

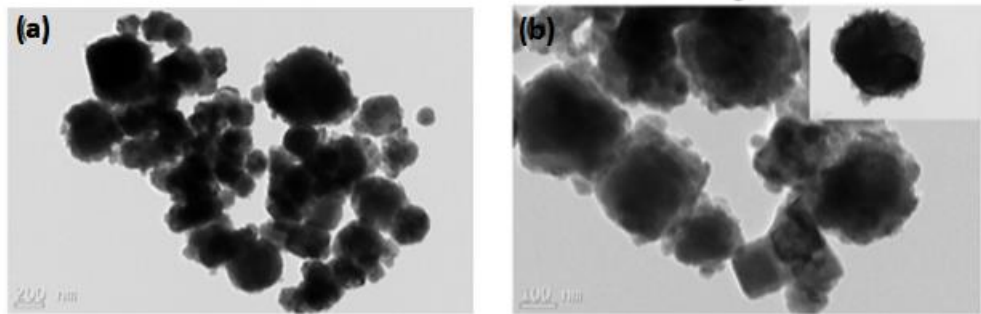
Son zamanlarda MNP (manyetik nanopartiküller) çok çeşitli geçiş metali katalizörlerini, organokatalizörlerini ve biyokatalizörleri immobilize hale getirmek için başarıyla kullanılmaktadır.

Bu katalizörler, olefin metatezi, karbon-karbon eşleşmesi, hidrojenasyon, oksidasyon, indirgeme gibi çeşitli reaksiyonlar için sürdürülebilir, çevresel olarak iyi huylu ve ekonomik karakterler gösterir [52].

Manyetik olarak ayrılabilir katalizörlerinin tasarımında farklı immobilizasyon stratejileri ve çeşitli destek malzemeleri kullanılmıştır. Bunlardan biri katalizörlerin manyetik geri kazanımını γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ ve çeşitli metal oksitler gibi manyetik nanopartikülleri destek yapısına entegre ederek elde edilenlerdir (Şekil 28). Diğerleri ise çeşitli inorganik malzemeler arasında kimyasal alanda geniş uygulama yelpazesinden dolayı silika malzemesi kullanılarak elde edilendir (Şekil 29) [53].



Şekil 28 . a) Fe₃O₄ nanopartiküllerin TEM görüntüsü, b) Silika @ Fe₃O₄ çekirdek-kabuk yapısının TEM görüntüsü c) manyetik olarak ayrılabilir Pd nanokatalizörlerinin TEM görüntüsü [54]



Şekil 29 . a) silika kaplamadan önce; b) silika kaplamadan sonraki TEM görüntüleri [55]

Manyetik olarak ayrılabilir katalizörler üzerine yapılan çalışmaların bazıları bilim dünyasında büyük önem arz etmektedir. Bilindiği gibi öncesinde metatez homojen katalizörlerinin geri kazanılması veya ayrılması için sadece birkaç yöntem araştırılmıştır ancak beklenen sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle, heterojen metatez katalizörler gittikçe daha fazla ilgi çekmiş ve rutenyum bazlı metatez katalizörleri çeşitli organik ve inorganik manyetik destek malzemeleri ile Yinghuai ve arkadaşları tarafından immobilize edilmiştir. Desteklenen katalizörün etkinliği, desteğin yapısına büyük ölçüde bağlı olmasına rağmen desteklenen katalizörlerde geri kazanım oranında iyileşme gözlemlenmiştir (Şekil 30) [56].



Şekil 30 . Manyetik olarak ayrılabilir nanokatalizörlerin örneği [54]

Bir diğer büyük avantajı ise heterojen katalizörün hazırlanması birçok diğer yöntemlere nazaran kolaydır ve işlevselliği çoktur. Son zamanlarda MNP (manyetik nanopartiküller) çok çeşitli geçiş metali katalizörlerini, organokatalizörlerini ve biyokatalizörleri hareketsiz hale getirmek için başarıyla kullanılmaktadır [54].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kimyasallar

Aksi belirtilmedikçe bütün kimyasallar ticari firmalardan tedarik edilmiştir. Manyetik olarak ayrılabilir çekirdek kabuk yapısı için γ -Fe₂O₃ (20-30 nm) çekirdekleri, etanol, Synperonic, amonyak, tetraetil ortosilakat (TEOS), dodesil trimetil amonyum klorür (DTMAC), hidroklorik asit ticari firmalardan satın alınmıştır. Katalizörün aktivitesinin test edilmesi için gerekli olan uç alkinlerden; fenilasetilen, 2-etiniltoluen, 4-etiniltoluen, 2-etinilanisol, 4-etinilanisol ticari olarak temin edilmiştir. Bunun yanında deneylerde kullanılan karboksilik asitlerden; asetik asit, *trans*-sinnamik asit, *trans*-2-oktenoik asit, 4-siklookten, benzoik asit kimyasal firmalarından temin edildiği gibi hiçbir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılmıştır. Farklı çözücü ortamında denemek için kullanılan toluen degaze edilmiştir ve kullanılmıştır.

3.2. Ekipman

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), termogravimetrik analiz (TGA) ve manyetik özelliklerin tespiti için titreşen örnek magnetometresi (VSM) ölçümleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. FTIR analizleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR analizleri 25 °C' de Bruker GmbH 400 MHz FT-NMR cihazında yapılmıştır. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizleri Shimadzu GC-MS 2010Plus cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GS-MS analizleri split modunda (1/5) hareketli faz olarak helyum gazı varlığında Restek-Rxi-5HT kolunu (uzunluk 30.0mm, boyutu 0.25mm, kalınlık 0.25 µm) kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık programı 65 °C başlangıç sıcaklığı olacak şekilde ayarlanmış ve kolon sıcaklığı 5 °C /dak olacak şekilde 310 °C'ye kadar arttırılmış ve kolon 310 °C'de 10 dak tutulmuştur.

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri yapılmadan evvel örnekler 150°C'de vakum altında 6 saat boyunca tutulmuş ve degaze edilmiştir. TEM ölçümleri için manyetik parçacıklar etanol içerisinde disperse edilerek, karbon grid üzerine

damlatılarak kurutulmuştur. TGA analizleri 30-950°C sıcaklık aralığında 10°C/dak ısıtma hızıyla azot atmosferi altında yapılmıştır.

3.3. γ -Fe₂O₃ Çekirdeğinin Stöber Metodu kullanılarak SiO₂ ile Birincil Kaplanması (SiO₂@ γ -Fe₂O₃)

Çalışma kapsamında kullanılan çekirdek kabuk yapısındaki bileşikler literatür protokolleri takip edilerek sentezlenmiştir [53]. γ -Fe₂O₃ (0.40 g) bileşiği alınarak üç ağızlı bir balon (500 ml) içerisine konur ve üzerine 160 ml etanol eklenerek sonikatör yardımıyla disperse edilir. Ardından bu karışımın üzerine 8 ml saf su ve 0.20 g yüzey aktif madde olan synperonic eklenir ve mekanik karıştırıcı ile 800 rpm hızında 1 saat boyunca karıştırılır. Bir saat sonunda karışıma 1ml derişik amonyak (NH₃) çözeltisi (kütlece % 25) ve 0.75 g TEOS eklenip oda sıcaklığında 24 saat mekanik karıştırıcıda karıştırılır. 24 saat sonunda mıknatıs yardımıyla kaplanan parçacıklar toplanır ve etil alkol (10 ml x 4) ile yıkanır. Yıkanan parçacıklar 100°C'de 24 saat boyunca kurutulur.

3.4. SiO₂@ γ -Fe₂O₃ Bileşiğinin SiO₂ ile İkinci Kaplama Çalışması (SiO₂(2)@ γ -Fe₂O₃)

Bir önceki aşamada sentezlenen SiO₂@ γ -Fe₂O₃ bileşiğinin yüzey alanını artırmak için üç ağızlı bir balon içerisine eklenir ve üzerine 50 ml etanol ve 40 ml saf su ilave edilerek sonikatör yardımıyla disperse edilir. Ardından üzerine katyonik yüzey aktif madde olarak dodesiltrimetil amonyum klorür (DTMAC) (0.20 g) ve non-iyonik yüzey aktif madde Synperonic (0.20 g) eklenir. Yüzey aktif maddeler eklendikten sonra mekanik karıştırıcı yardımıyla 800 rpm'de 1 saat karıştırılır. Bir saat sonunda 2 ml derişik amonyak (NH₃) çözeltisi (kütlece % 25) damla damla karışıma eklenir ve amonyak tamamen eklendikten sonra karışım 5 dakika daha karıştırılır. 5 dakikalık karıştırma işlemi tamamlandığında TEOS (3.0 g) damla damla eklenir ve 24 saat boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılır. Sonrasında mıknatıs yardımıyla çözücünden ayrıştırılır ve silika malzeme 50 ml etil alkol ve 1 ml derişik HCl içeren çözelti içerisinde geri soğutucu altında 8 saat ısıtılır. 8 saat geri soğutucu altında kaldıktan sonra mıknatıs yardımıyla madde ayrıştırılır ve 4 kere olmak şartıyla etanol ile (10 ml x 4) yıkanır. Yıkanan silika malzeme 100°C'de 12 saat kurutulur.

3.5. Amonyum Grubu içeren Ru-1 Katalizörünün $\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Üzerine Desteklenmesi ($\text{Ru-1}@\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Ru-1 (0.01 g, 0.0124 mmol) katalizörünün üzerine 5 ml CH_2Cl_2 ve 5 ml Toluen eklenerek katalizör çözülür. Ardından bu çözelti üzerine azot atmosferi altında $\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0.5 g) eklenir ve manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Karıştırmayı takiben bir dakika içerisinde çözeltinin katalizörden kaynaklı yeşil rengi azalarak çözelti renksiz hale gelir. Renkteki bu değişiminin sebebi Ru-1 katalizörünün silika malzemesi üzerine büyük ölçüde tutunmasıdır.

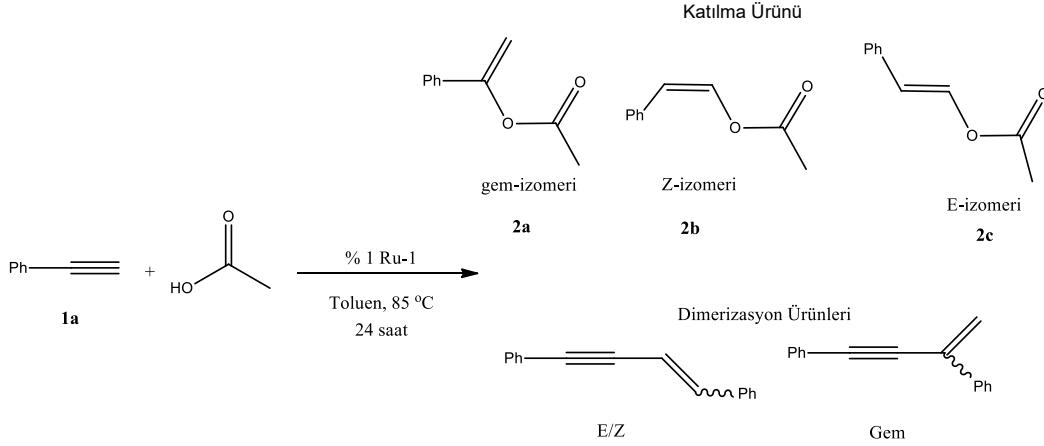
Katalizör çözeltisi yarım saat daha karıştırılır ve sonrasında mıknatıs yardımıyla katalizör izole edilir. İzole edilen katalizör CH_2Cl_2 (5 ml x 3) ile 3 defa yıkanır ve yüksek vakum altında 25°C 'de kurutulur. Elde edilen katalizör ($\text{Ru-1}@\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) TEM, BET, FTIR ve ICP-MS metotlarıyla karakterize edilmiştir.

3.6. $\text{Ru-1}@\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Katalizörünün Varlığında Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu

Gerçekleşen reaksiyonlar Schlenk reaktörü içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak hava atmosferinde yürütülmüştür. Reaktör içerisine kuru tolue (1 ml) ve 0.018 mmol heterojen katalizör $\text{Ru-1}@\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (% Ru mol oranı %1 olacak şekilde) eklenir. Katalizör/Alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklinde olmalıdır. Ardından asetik asit/ fenilasetilen (mol/mol) 1/1 olmak kaydı ile asetik asitten 1.8 mmol fenilasetilenden 1.8 mmol reaktöre eklenir. Reaksiyon 85°C 'de 24 saat yürütülür (Şekil 31). Schlenk tüpü içerisinde belirli aralıkta alınan örnekler diklorometan kullanılarak seyreltilir ve GC-MS ile analiz edilir.

Aynı süreç ile seçicilik gözlemlenmek amacıyla üç farklı deney daha yapılır. Bu deneylerdeki fark asetik asit/fenilasetilen (mol/mol) oranlarıdır. Deney 2'de asetik asit/fenilasetilen 2/1 (mol/mol) olarak diğer koşullar aynı kalacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney 3'de asetik asit/fenilasetilen 5/1 (mol/mol) olarak Schlenk tüpüne ilave edilmiştir. Deney setinin son deneyi olan Deney 4'de asetik asit/fenilasetilen 10/1 (mol/mol) eklenerek deney gerçekleştirilmiştir.

Deney koşullarında ve diğer parametrelerin miktarında hiçbir değişiklik gerçekleştirilmemiştir (Tablo 1).



Şekil 31 . Asetik Asite Fenilasetilen Eklenme sentez reaksiyonu

Tablo 1. Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu Deney Seti

Deney No ^a	Asit/Alkin (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Çözücü ^b	Süre	Katalizör
1	1/1	85	Toluen	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
2	2/1	85	Toluen	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
3	5/1	85	Toluen	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
4	10/1	85	Toluen	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃

a: Asit: Asetik Asit, Alkin: Fenilasetilen. b: Çözücü miktarı 1ml

3.7. Ru-1 Katalizörünün Varlığında Farklı Çözücülerde Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu

Bütün reaksiyonlar Schlenk tüpü içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak hava atmosferinde yürütülmüştür. Reaktör içerisine Tablo 2’de yer alan deney setinin ilk deneyi olan çözücü saf su’dan (1 ml) ve homojen Ru-1 (0.05 g) eklenir.

Homojen Katalizör/Alkin (mol/mol) oranı 1/36 şeklinde olmalıdır. Ardından asetik asit/ fenilasetilen (mol/mol) 10/1 olmak kaydı ile asetik asitten 18 mmol, fenilasetilenden 1.8 mmol tüpe eklenir.

Reaksiyon 85°C'de 24 saat yürütülür. Schlenk tüpü içerisinde belirli aralıklarla alınan örnekler diklorometan kullanılarak seyreltilir ve GC-MS ile analiz edilir.

Tablo 2'de yer alan iki nolu deney setinde çözücü haricinde hiçbir parametre değiştirilmemiştir. Çözücü olarak metanol/saf su tercih edilmiştir (v/v: 1/1) ve her ikisinden de 1 ml ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ardından üç nolu deney setinde çözücü olarak toluen tercih edilmiştir ve 1 ml ilave edilmiştir. Son deney olarak dört nolu deneyde çözücsüz ortam tercih edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Farklı Çözücüler ile Homojen Ru-1 varlığında Gerçekleşen Eklenme Reaksiyonu Deney Seti

Deney No ^a	Asit/Alkin (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Çözücü	Süre	Katalizör
1	10/1	85	Saf Su (1ml)	24s	Ru-1
2	10/1	85	Metanol/Saf Su (1ml/1ml)	24s	Ru-1
3	10/1	85	Toluen (1ml)	24s	Ru-1
4	10/1	85	Çözücsüz	24s	Ru-1

a: Asit: Asetik Asit, Alkin: Fenilasetilen

3.8. Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ Katalizörünün Varlığında Farklı Çözücülerde Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu

Tüm deneyler Schlenk tüpü içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak yürütülmüştür. Reaktör içerisine Tablo 3'de yer alan deney setinin ilk deneyi olan Deney 1'ye çözücü olarak saf su'dan (1 ml) ve heterojen Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ (0.018 mmol) (% Ru mol oranı % 1 olacak şekilde) eklenir. Katalizör/Alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklinde olmalıdır.

Ardından asetik asit/fenilasetilen (mol/mol) 10/1 olmak kaydı ile asetik asitten 18 mmol fenilasetilenden 1.8 mmol tüpe eklenir.

Reaksiyon 85°C'de 24 saat hava ortamında yürütülür. Schlenk tüpü içerisinde belirli aralıkta alınan örnekler dikolorometan kullanılarak seyreltilir ve GC-MS ile analiz edilir.

Tablo 3'de yer alan deney setinin 2, 3 ve 4 nolu deneylerde çözücü haricinde hiçbir parametre değiştirilmemiştir. Deney 2'de çözücü olarak metanol/saf su tercih edilmiştir ve (v/v:1/1) ve her ikisinden de 1 ml ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ardından deney setinin 3 nolu deneyinde çözücü olarak toluen tercih edilmiş ve 1 ml eklenmiştir. Son deney olarak Deney 4'de çözücüsüz ortam tercih edilmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. Farklı Çözücüler ile Heterojen Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ varlığında Gerçekleşen Eklenme Reaksiyonu Deney Seti

Deney No ^a	Asit/Alkin (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Çözücü	Süre	Katalizör
1	10/1	85	Saf Su (1ml)	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
2	10/1	85	Metanol/Saf Su (1ml/1ml)	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
3	10/1	85	Toluen (1ml)	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
4	10/1	85	Çözücüsüz	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃

a: Asit: Asetik Asit, Alkin: Fenilasetilen

3.9. Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ Katalizörünün Varlığında Farklı Reaksiyon Ortamı Altında Fenilasetilene Asetik Asit Eklenme Reaksiyonu

Farklı deney ortamı oluşturabilmek için tüm deneyler Schlenk tüpü içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak yürütülmüştür.

Bu deney setinde hem reaksiyonun gerçekleşeceği atmosfer ortamı değişmiş hem de buna ek olarak çözücü saflığı değiştirilmiştir.

Deneyler de değişmeyen parametreler olarak tüpe heterojen Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ (0.018 mmol) (% Ru mol oranı % 1 olacak şekilde) eklenir. Katalizör/Alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklinde olmalıdır.

Ardından asetik asit/fenilasetilen (mol/mol) 10/1 olmak kaydı ile asetik asitten 18 mmol fenilasetilenden 1.8 mmol tüpe eklenir. Reaksiyon 85°C'de 24 saat hava ortamında yürütülür. Çözücü olarak toluen ve degaze toluen kullanılmıştır ve deney setinde hangisi kullanılacak ise o çözücünden 2 ml olarak tüplere ilave edilmiştir. Atmosfer ortamı olarak hava ve azot (N₂) ortamı tercih edilmiştir (Tablo 4).

Schlenk tüpü içerisinden belirli aralıkta alınan örnekler dikolorometan kullanılarak seyreltilir ve GC-MS ile analiz edilir.

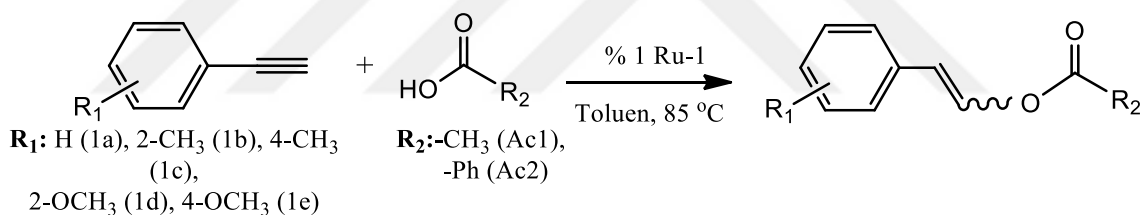
Tablo 4. Farklı Çözücüler ve Farklı Atmosfer Altında Heterojen Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ varlığında Gerçekleşen Eklenme Reaksiyonu Deney Seti

Deney No ^a	Asit/Alkin (mol/mol)	Atmosfer	Çözücü	Süre	Katalizör
1	10/1	N ₂	Degaze Toluene (2ml)	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
2	10/1	N ₂	Degaze edilmemiş Toluene (2ml)	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
3	10/1	Hava	Degaze edilmemiş Toluene (2ml)	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
4	10/1	Hava	Degaze edilmemiş Toluene (2ml)	24s	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃

a: Asit: Asetik Asit, Alkin: Fenilasetilen

3.10. Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ Katalizörleri Varlığında Arilasetilenlere Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları

Deney setinde gerçekleşen tüm deneyler Schlenk tüpü içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak hava atmosferi altında yürütülmüştür. Tüm reaksiyonlar 85°C'de 24 saat sürmüştür. Ardından reaksiyon bitirilmiştir. Katalizör olarak tüm deney setlerinde tüpe 0.018 mmol heterojen katalizör Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ (% Ru mol oranı % 1 olacak şekilde) eklenir. Katalizör/Alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklinde olmalıdır. Ardından tüm deneylere katı toz malzemelerin iyi derecede disperse olması için çözücü olarak 1 ml toluen ilave edilir. Asit olarak asetik asit ve benzoik asit tercih edilmiştir. Arilasetilen olarak da fenilasetilen (1a), 2-etiniltoluen (1b), 4-etiniltoluen (1c), 2-etinilanisol(1d) ve 4-etinilanisol (1e) deneylerde kullanılmıştır. Asit/alkin (mol/mol) oranı 10/1 şeklinde deney tüplerine ilave edilmiştir (Şekil 32) (Tablo 5).



Şekil 32 . Karboksilik Asitlere Arilasetilen Eklenme sentez reaksiyonu

Tablo 5. Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ Katalizörleri Varlığında Arilasetilenlere Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları Deney Seti

Deney No ^a	Alkin	Asit	Asit/Alkin (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Katalizör
1	1a		10/1	50	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
2	1a		10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
3	1a	Asetik	10/1	110	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
4	1b	Asit	10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
5	1c	(Ac1)	10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
6	1d		10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
7	1e		10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
8	1a		10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
9	1b	Benzoik	10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
10	1c	Asit	10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
11	1d	(Ac2)	10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
12	1e		10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃

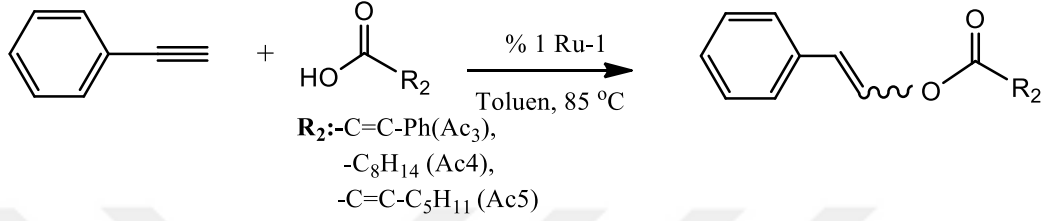
a: Çözücü: Toluene (1ml), Süre: 24 saat

3.11. Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ Katalizörleri Varlığında Fenilasetilene Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları

Deney setinde gerçekleşen tüm deneyler Schlenk tüpü içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak hava atmosferi altında yürütülmüştür. Tüm reaksiyonlar 85 °C'de 24 saat sürmüştür. Ardından reaksiyon bitirilmiştir. Katalizör olarak tüm deney setlerinde tüpe 0.018 mmol Ru içeren heterojen katalizör Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ (% Ru mol oranı % 1 olacak şekilde) eklenir. Katalizör/Alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklinde olmalıdır. Ardından tüm deneylere katı toz malzemelerin iyi derecede disperse olması için çözücü olarak 1 ml toluen ilave edilir. Asit olarak *trans*-sinnamik asit (Ac3), *trans*-2-oktenoik asit (Ac4) , 4-siklookten-1-karboksilik asit (Ac5) tercih edilmiştir.

Arilasetilen olarak da fenilasetilen deneylerde 1.8 mmol olarak kullanılmıştır. Asit/alkin (mol/mol) oranı 10/1 şeklinde deney tüplerine ilave edilmiştir (Şekil 33) (Tablo 6).

Schlenk tüpü içerisinde belirli aralıkta alınan örnekler diklorometan kullanılarak seyreltilir ve GC-MS ile analiz edilir.



Şekil 33 . Karboksilik Asitlere Fenilasetilen Eklenme sentez reaksiyonu

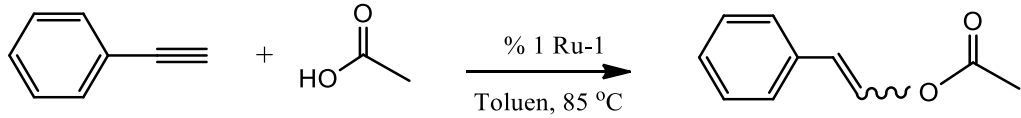
Tablo 6. Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ Katalizörleri Varlığında Fenilasetilene Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları Deney Seti

Deney No ^a	Alkin	Asit	Asit/Alkin (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Katalizör
1	Fenilasetilen	<i>trans</i> -sinnamik asit (Ac3)	10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
2		<i>trans</i> -2-oktenoik asit (Ac4)	10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃
3		4-siklookten-1-karboksilik asit (Ac5)	10/1	85	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃

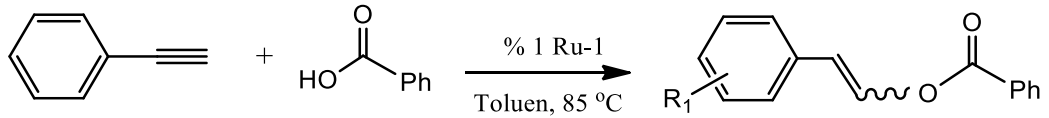
a: Çözücü: Toluene(1ml), Süre: 24 saat

3.12. Manyetik Olarak Ayrılabilir Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ Katalizörleri Varlığında Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonlarında Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

Deneyler Schlenk tüpü içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Tüm reaksiyonlar 85°C'de 24 saat sürdürülmüştür. Ardından reaksiyon bitirilmiştir. Katalizör olarak tüm deney setlerinde tüpe 0.018 mmol Ru içeren heterojen katalizör Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ (% Ru mol oranı %1 olacak şekilde) eklenir. Katalizör/Alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklinde olmalıdır. Ardından tüm deneylere katı toz malzemelerin iyi derecede disperse olması için çözücü olarak 1 ml toluen ilave edilir. Asit olarak asetik asit ve benzoik asit tercih edilmiştir. Arilasetilen olarak da fenilasetilen kullanılmıştır. Asit/Alkin (mol/mol) oranı 10/1 şeklinde deney tüplerine ilave edilmiştir (Şekil 34-35). Deney setinde tekrar kullanılabilirlik test etmek için 24 saat sonunda reaksiyon bitirildikten sonra mıknatıs yardımıyla Schlenk tüpünün içinden heterojen katalizör Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ toplanır ve ayrıştırılır. Ardından ayrıştırılan heterojen katalizör 2 kez 5 ml toluen ile yıkanır ve tekrar aynı deney setine katalizör olarak eklenir. Bu işlem 11 kez tekrarlanmıştır.



Şekil 34 . Fenilasetilene Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörü varlığında Asetik Asit Eklenme Sentez Reaksiyonu

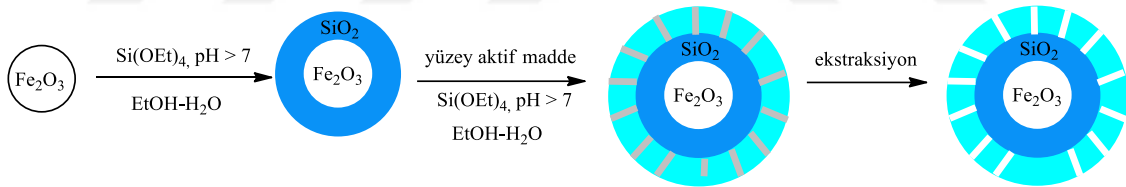


Şekil 35 . Fenilasetilene Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörü varlığında Benzoik Asit Eklenme Sentez Reaksiyonu

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

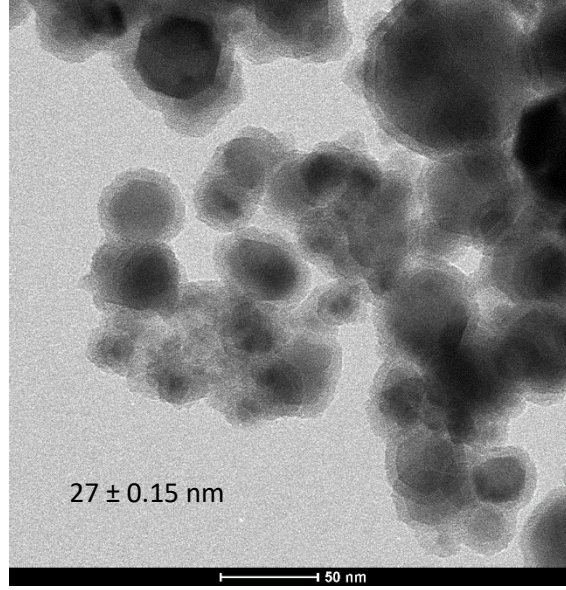
4.1. Manyetik Olarak Ayrılabilir Çekirdek Kabuk Silika Yapısının Sentezlenmesi

Yüksek yüzey alanına sahip mezoporoz SiO_2 yapılarını elde edilmesi için manyetik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bileşiği SiO_2 bileşiği ile iki kere kaplanmıştır. Kaplama işleminin ilkinde manyetik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ çekirdeğinin etrafında ince bir SiO_2 katmanı oluşturulmuştur. İlk yapılan katmanın amacı hem difüzyon bariyeri görevi görmesi hem de ikinci kaplamada manyetik çekirdeklerin küresel ve daha homojen dağılmasına olanak sağlamaktır. Çalışmanın bu aşamasında manyetik olarak ayrılabilir katalizör sistemlerinin geliştirilmesi için manyetik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ çekirdeği Stöber metodu kullanılarak SiO_2 ile kaplanmıştır. İlk kaplamada silika parçacıklarının koagülasyonunun önlenmesi ve homojen bir karışımın elde edilmesi için non-iyonik yüzey aktif madde, Synperonic F108 kullanılmıştır. Kaplama sonucunda yüzey alanı yüksek silika jel bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 36).



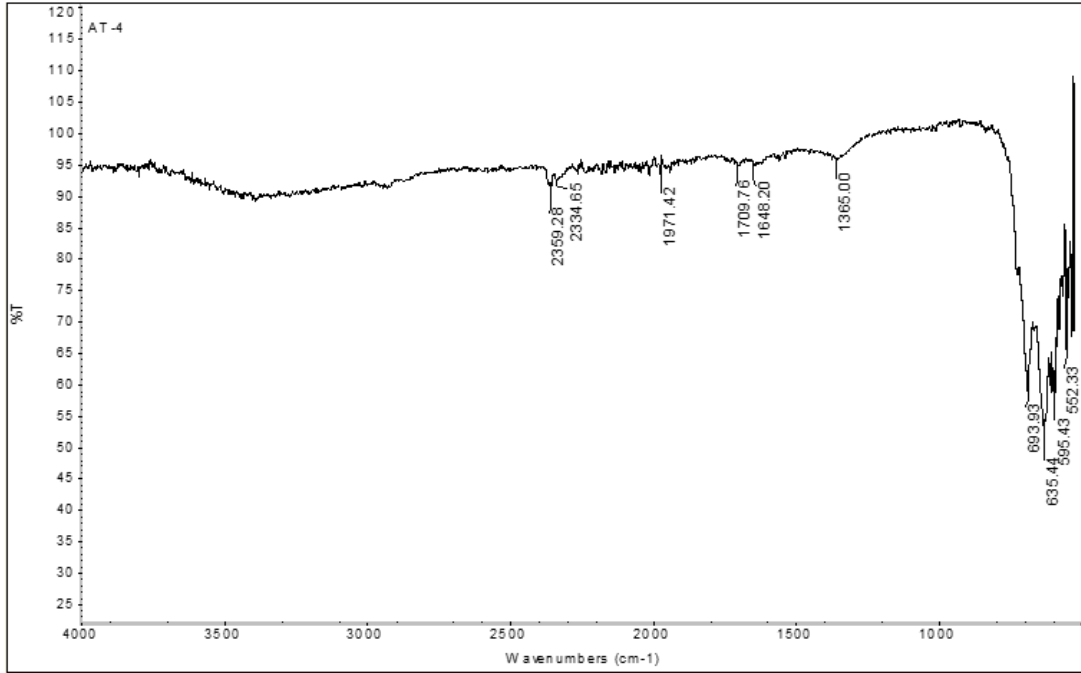
Şekil 36 . Manyetik parçacıkların SiO_2 ile kaplanma reaksiyon şeması

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ manyetik parçacıklarını (20-30 nm) ince bir SiO_2 katmanıyla sarılarak ilk kaplama gerçekleştirilmesinin amacı bir difüzyon bariyeri oluşturularak iki veya daha fazla ayrı tabakalar arasında uygun ara yüz sağlamaktır. Reaksiyon sonrasında elde edilen ve $\text{SiO}_2@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ olarak adlandırılan bileşiklerin TEM görüntüleri yüksek kontrastlı TEM ile kaydedilmiştir (Şekil 37).

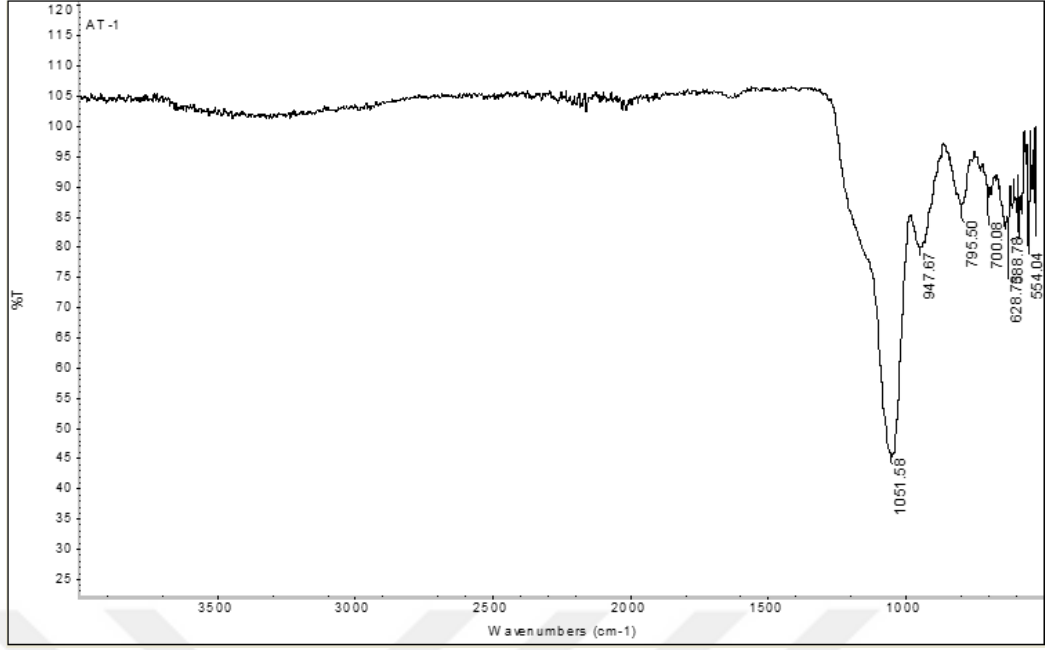


Şekil 37 . Birinci kaplamaya ait TEM görüntüsü

Şekil 37’de de görüldüğü gibi boyutları 20-30 nm aralığında değişen γ -Fe₂O₃ parçacıkları ortalama 2.40 nm kaplama kalınlığı ile SiO₂ ile kaplanmıştır. Parçacıklarda herhangi bir yapışma-birleşme görülmemektedir. Her bir nano-parçacık bağımsız olarak SiO₂ ile kaplanmıştır. Bu verilere ek olarak FTIR spektrumları ile SiO₂ katmanının varlığı ispat edilmiştir (Şekil 38-39).

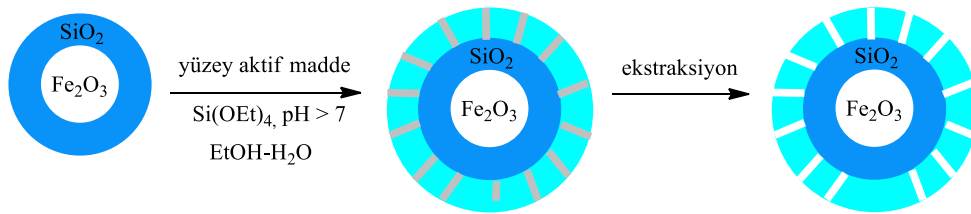


Şekil 38 . γ -Fe₂O₃ bileşiğinin FTIR spektrumu

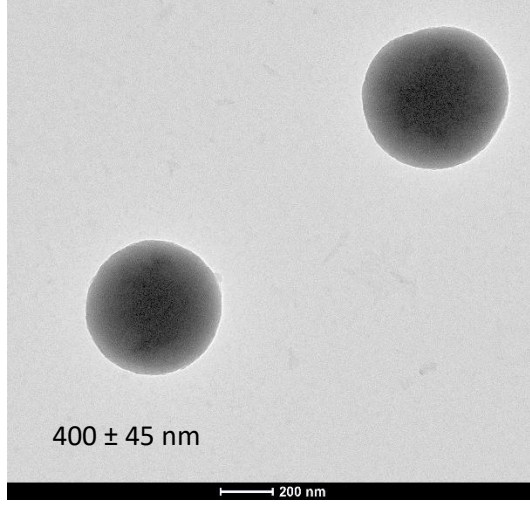


Şekil 39 . SiO₂@ γ-Fe₂O₃ bileşiğinin FTIR spektrumu

1051 ve 947 ve 795 cm⁻¹ değerlerinde gözlemlenen pikler Si-O-Si bağının titreşim hareketlerine aittir. İlk kısımda kaplanan bileşiklerin homojen olduğunun anlaşılması sonrasında ikinci kaplama deneylerine geçilmiştir. İkinci kaplamada gerek yüzey alanının artırılması gerek por boyutlarının belirli bir boyutta tutulması ve difüzyon kanallarının oluşturulması için katyonik yüzey aktif madde olarak dodesiltrimetilamonyum klorür (DTMAC) kullanılmıştır. Bununla birlikte yüzey aktif madde olan dodesiltrimetilamonyum klorür sayesinde boş gözenekler elde edilmiştir. Koagülasyonun önlenmesi için non-iyonik yüzey aktif madde olarak synperoic kullanılmıştır. Böylelikle topaklanma engellenmiştir (Şekil 40). TEM görüntüleri yüksek kontrastlı TEM ile kaydedilmiştir (Şekil 41).

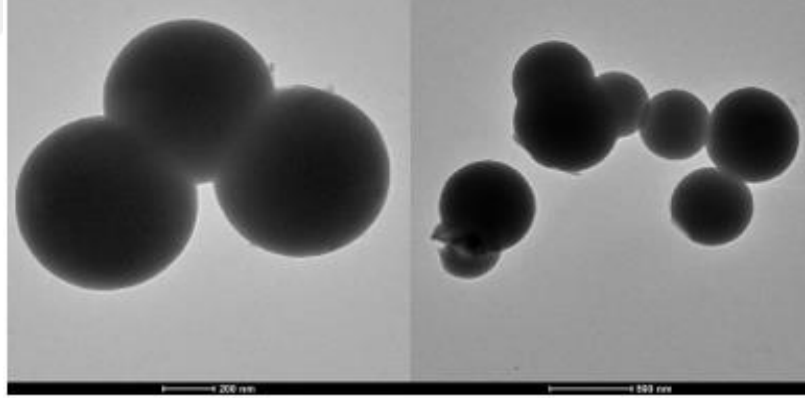


Şekil 40 . İkinci kaplama deneyleri



Şekil 41 . İkinci kaplamaya ait TEM görüntüleri

0.75 g TEOS kullanıldığında kaplama kalınlığının 2.40 nm'de kaldığı anlaşılmıştır. İkinci kaplamada yüzey alanını artırmak maksadı ile normalde kullanılan TEOS miktarı artırılmıştır (3.0 g). İkinci kaplama sonrası elde edilen parçacıkların TEM görüntüleri verilmiştir (Şekil 42).



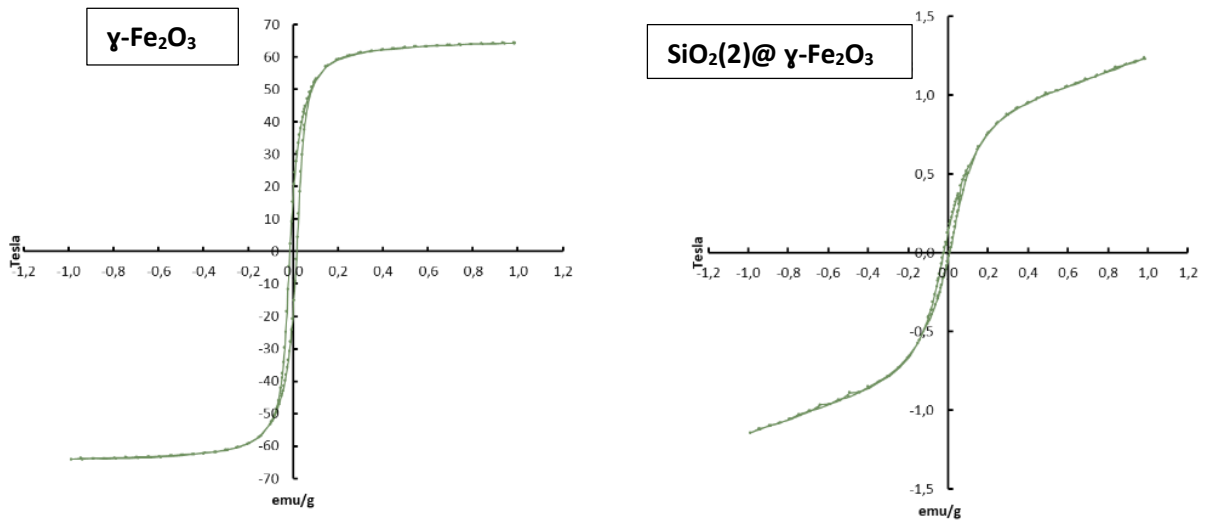
Şekil 42 . İkinci kaplamaya ait TEM görüntüleri

TEM analizinde görüldüğü gibi ortalama parçacık boyutu 400 ± 45 nm olarak belirlenmiştir. Yüzey alan ölçümleri BET analizleri ile yapılmıştır. Yüzey alanlarının kıyaslaması için $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve $\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bileşiklerinin yüzey alan (m^2/g), gözenek boyutu (nm) ve gözenek hacmi (cm^3/g) değerleri Tablo 7'de verilmiştir (Tablo 7).

Tablo 7. BET yüzey alanı sonuçlar

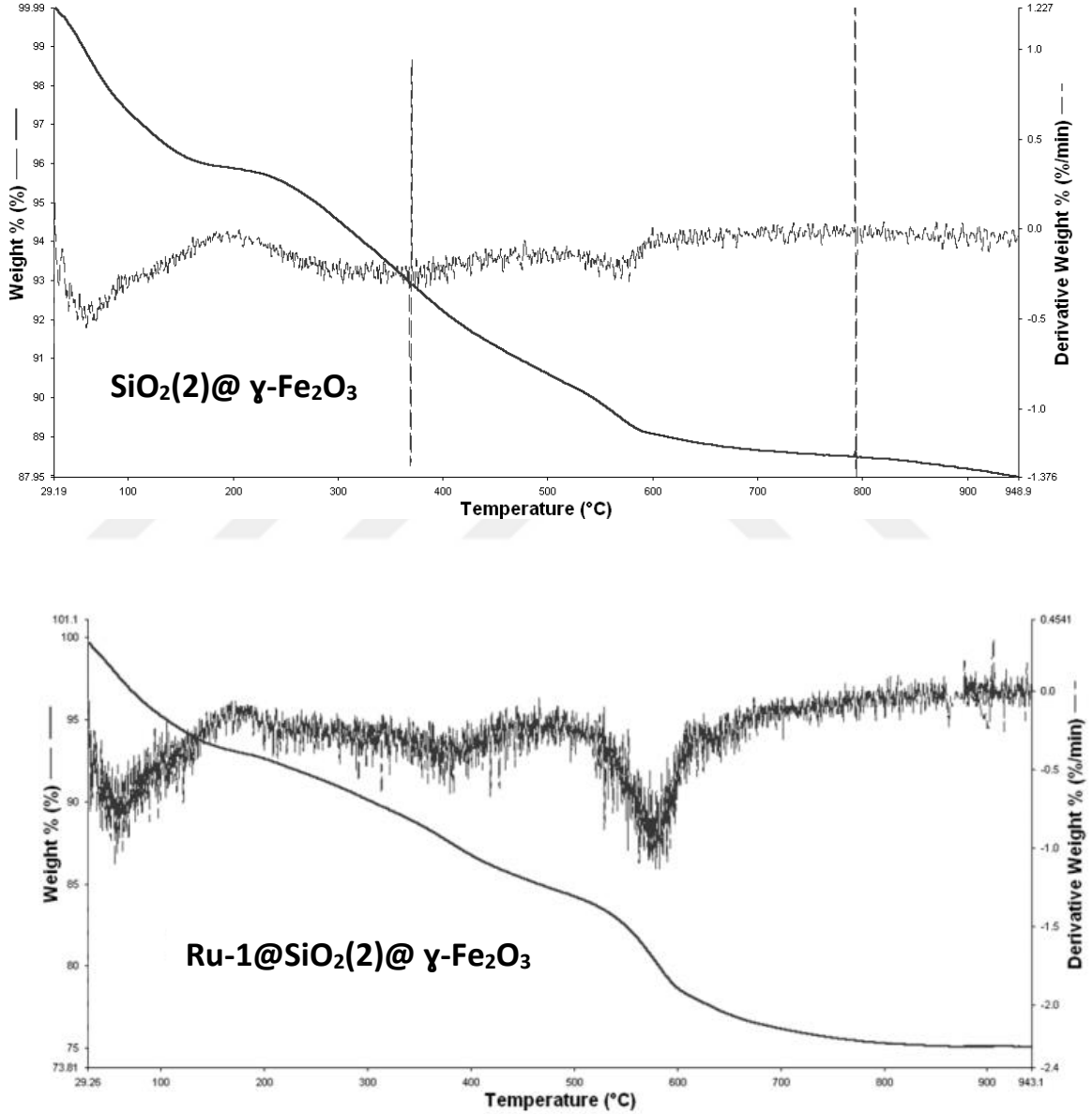
Örnek	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek boyutu (nm)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
γ -Fe ₂ O ₃	22.60	-	-
SiO ₂ @ γ -Fe ₂ O ₃	27.80	2.25	0.140
SiO ₂ (2)@ γ -Fe ₂ O ₃	630	2.88	0.393

BET analiz sonucunda beklendiği gibi katyonik yüzey aktif madde kullanılması ve sonrasında bu yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştırılmasıyla maddenin yüzey alanını arttığı ve 630 m²/g gibi yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçları tip 4 isoterminde ve H3 tipi histeresiz (hysteresis) döngüsüne sahiptir. Bu sonuçlar yapının mezoporoz yapıda olduğunu ve adsorpsiyon işleminin önce tek-tabakalı sonra çok tabaklı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil Ek 1-A ve Ek 1-B). Kaplama kalınlığının etkisinin incelenmesi için titreşen örnek manyetometrisi analizi (VSM), kaplanmamış γ -Fe₂O₃ ve ikinci kaplamalı SiO₂(2)@ γ -Fe₂O₃ üzerinde yapılmış ve sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 43).



Şekil 43 . VSM analiz sonuçlar

Kaplanmamış γ -Fe₂O₃ bileşiği manyetik alana karşı 64.0 emu/g değeri göstermektedir. İkinci kaplama sonucu elde edilen SiO₂(2)@ γ -Fe₂O₃ bileşiğinin emu/g değeri 64.0'dan 1.20 emu/g değerine düşmektedir. Kplama kalınlığının ortalama 400 nm olduğu göz önüne alındığında (γ -Fe₂O₃ ortalama boyut 20-30 nm) emu/g değeriindeki düşüş olağandır. VSM analizinde de gözlemlendiği gibi kaplama kalınlığı manyetik özelliğe etki etse bile tamamıyla yok olmayıp kaplama sonrasında bile etkisini sürdürmektedir.



Şekil 44 . SiO₂(2)@ γ -Fe₂O₃ ve Ru@SiO₂(2)@ γ -Fe₂O₃ bileşiğine ait TGA analiz sonuçları

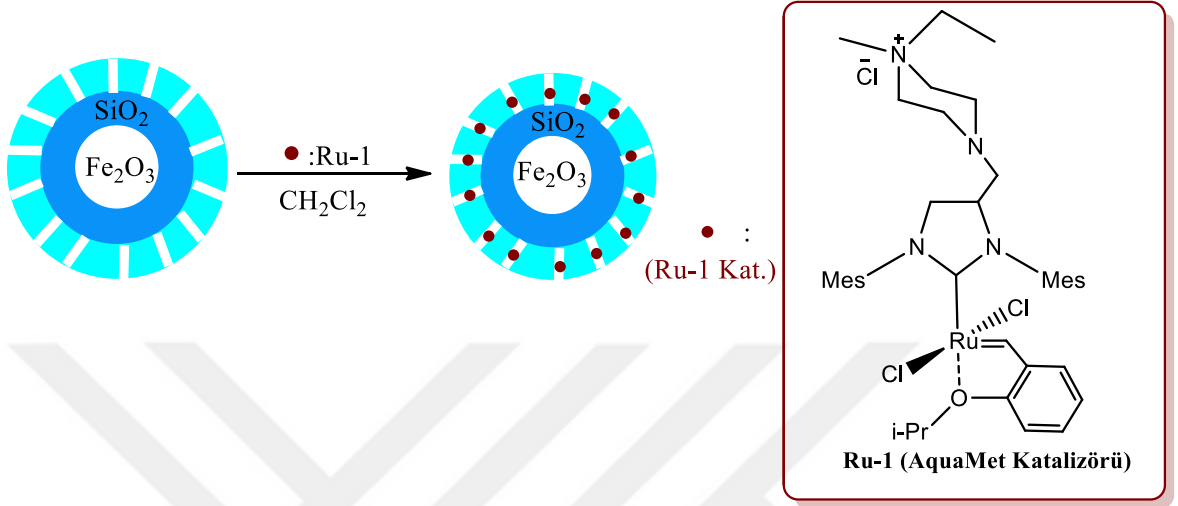
$\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısına ait TGA analiz sonucu incelendiğinde 30°C ve 150°C arasındaki % 4'lük kütle kaybı yapı içerisinde hapsolan nemin yapıdan uzaklaşması sonucu gözlemlenmiştir (Şekil 44). 280°C ve 600°C arasındaki % 7'lik kütle kaybı ise silika gözenekleri içerisinde kalan ve yapıdan uzaklaştırılamayan yüzey aktif maddelerin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu değerlendirmelere ek olarak kütle azalmasına katkısı olduğu düşünülen diğer kaynak ise Si-OH bağındaki -OH gruplarının hidrasyon sonucu yapıdan uzaklaşmasıdır. Ru-1@ $\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısına ait TGA analiz sonucu incelendiğinde ise 100°C ile 600°C arasında % 20'lik keskin bir ağırlık kaybı gözlemlendi. 200°C 'den sonra Ru-1@ $\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'deki ağırlık kaybındaki artış Ru-1 yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Toplam ağırlık kaybı 30°C - 950°C arasında % 24.77 olarak bulundu (Şekil 44).

4.2. Hoveyda-Grubbs Tipi Katalizörlerin Manyetik Olarak Ayrılabilir Çekirdek Kabuk Silika Üzerine Desteklenmesi

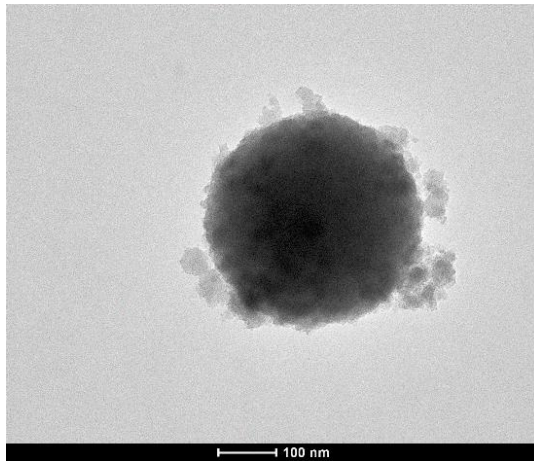
Sentezlenen manyetik olarak ayrılabilir çekirdek kabuk silika sentezinden sonra endüstriyel süreçlerin sürdürülebilirliğin arttıran, yeni nesil bir katalizör sistemi geliştirmek için Ru-1 (Hoveyda Grubbs tipi katalizör) katalizörünü sentezlenen çekirdek kabuk silika yapısı üzerine destekleme çalışmalarına geçilmiştir. Ru-1 olarak kodlandırılan; (4-((4-Etil-4-metilpiperazin-1-ium-1-il)metil)-1,3-dimesitilimidazolidin-2-yliden)dikloro(2-isopropoksibenziliden)rutenyum(II) klorür (0.01 g, 0.0124 mmol) 5 ml kuru CH_2Cl_2 içerisinde çözülür ve bu çözeltinin üzerine azot atmosferi altında $\text{SiO}_2(2)@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0.5 g) eklenir ve karıştırılır. Çözelti karıştırılmaya devam ederken birkaç dakika sonra çözeltinin renginde değişim gözlemlenir.

İlk başta katalizörün etkisi ile yeşil renk olan çözelti karıştırılmaya devam ettikçe rengi renksiz hale gelir. Renkteki bu değişim Ru-1 katalizörünün silika üzerinde büyük ölçüde tutunduğuna işaret etmektedir. Katalizör çözeltisi yarım saat daha karıştırılmaya devam edilir ve ardından mıknatıs yardımıyla katalizör çözeltiden izole edilir. En son aşama olarak da katalizör CH_2Cl_2 (5 ml x 3) ile yıkanır ve 25°C 'de yüksek vakum altında kurutulur.

Elde edilen manyetik olarak ayrılabilir çekirdek kabul silika üzerine desteklenerek ortaya çıkan Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörü TEM, BET, FTIR ve ICP-MS metotlarıyla karakterize edilmiştir (Şekil 45-46).



Şekil 45 . Ru-1 katalizörünün destek malzemesi üzerinde desteklenmesi

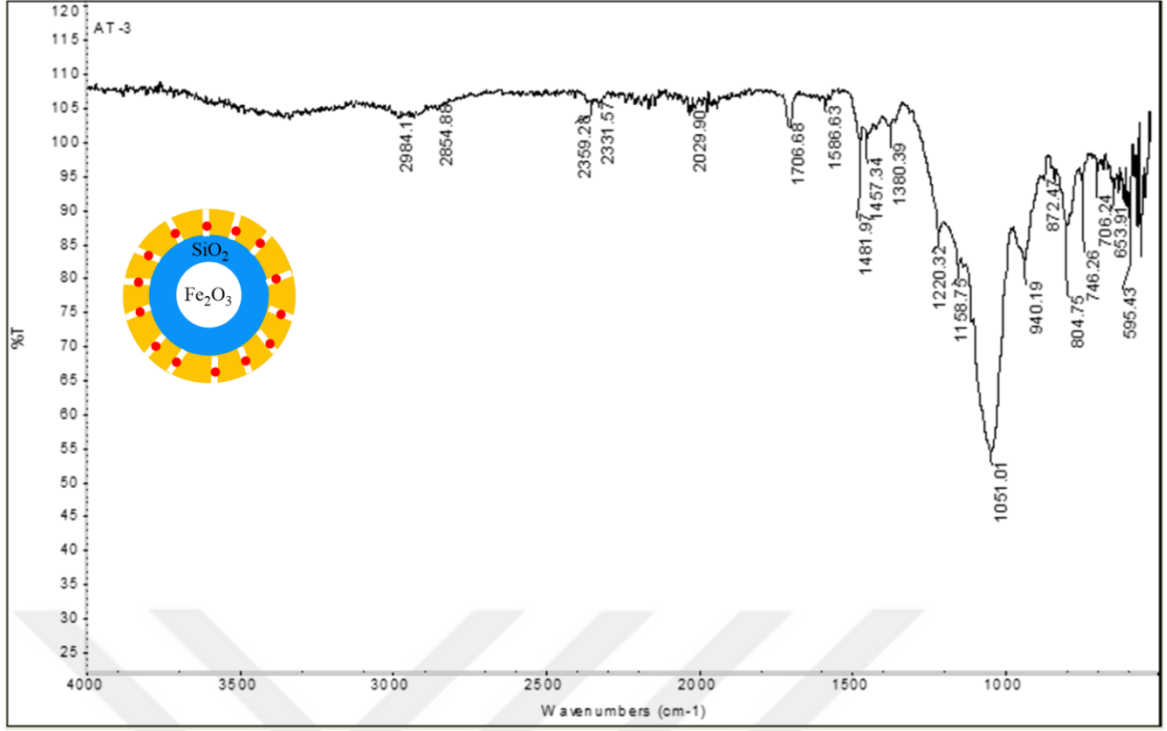


Şekil 46 . Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ bileşiğine ait TEM görüntüleri

Tablo 8. Katalizör içeren Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ bileşiğine ait BET analiz sonuçları

Örnek	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)
SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ (yüzey aktif madde varlığında)	228.2	0.284	2.90
SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃ (Yüzey aktif madde uzaklaştırıldıktan sonra)	630	0.393	2.88
Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃	297	0.313	1.73

SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ destek malzemesi üzerine Ru-1 katalizörünün yüklenmesi sonucunda yüzey alanındaki değişimler N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleriyle BET metoduyla karakterize edilmiştir (Tablo 8). Yüzey aktif maddenin gözenekler içerisinden çıkarılma işleminden sonra BET analizinde de gözlemlendiği gibi yüzey alanı 630 m²/g değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte gözenek hacmi 0.393 cm³/g iken gözenek boyutu 2.88 nm değerindedir. Ru-1 katalizörünün destek malzemesinin üzerine yüklenmesi sonucu yüzey alanı 630 m²/g'dan, 297 m²/g değerine düşmektedir. Gözenek hacmi ise azalmıştır ve 0.313 cm³/g değerine düşmüştür. Gözenek boyut değeri de gözenek hacmi gibi azalma göstermiş ve 1.73 nm olarak ölçülmüştür. ICP-MS analizleriyle yapıya tutunan rutenyum miktarı hesaplanmıştır. Katalizör yükleme işlemi sırasında ağırlıkça % 1 Ru katalizörü sisteme desteklenmeye çalışılmıştır. ICP-MS analizleri sonrası silika yüzeyine ağırlıkça % 0.94 Ru katalizörü yüklendiği bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen son yapının 0.093 mmol Ru/g içerdiği hesaplanmıştır. Ayrıca yapının Fe içeriğinin kütlece % 16.1 ±0.1 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 47 . Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ bileşiğine ait FTIR spektrumu

Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörüne ait FTIR spektrumu yukarıda verilmiştir (Şekil 47). Ru-1 yapısından kaynaklı C-H gerilme titreşim piki 2984 cm⁻¹ bölgesinde gözlemlenmiştir. 1457 cm⁻¹ ve 1481 cm⁻¹ değerinde gözlenen pikler N-heterosiklik karben ligantında bulunan aromatik C=C titreşim hareketlerine aittir. 1220 cm⁻¹ değerinde gözlemlenen pik ise C-N grubuna ait titreşim hareketi ile ilişkilendirilmiştir. 1158 cm⁻¹ değerinde gözlenen pik ise C-O titreşimine aittir.

4.3. Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları

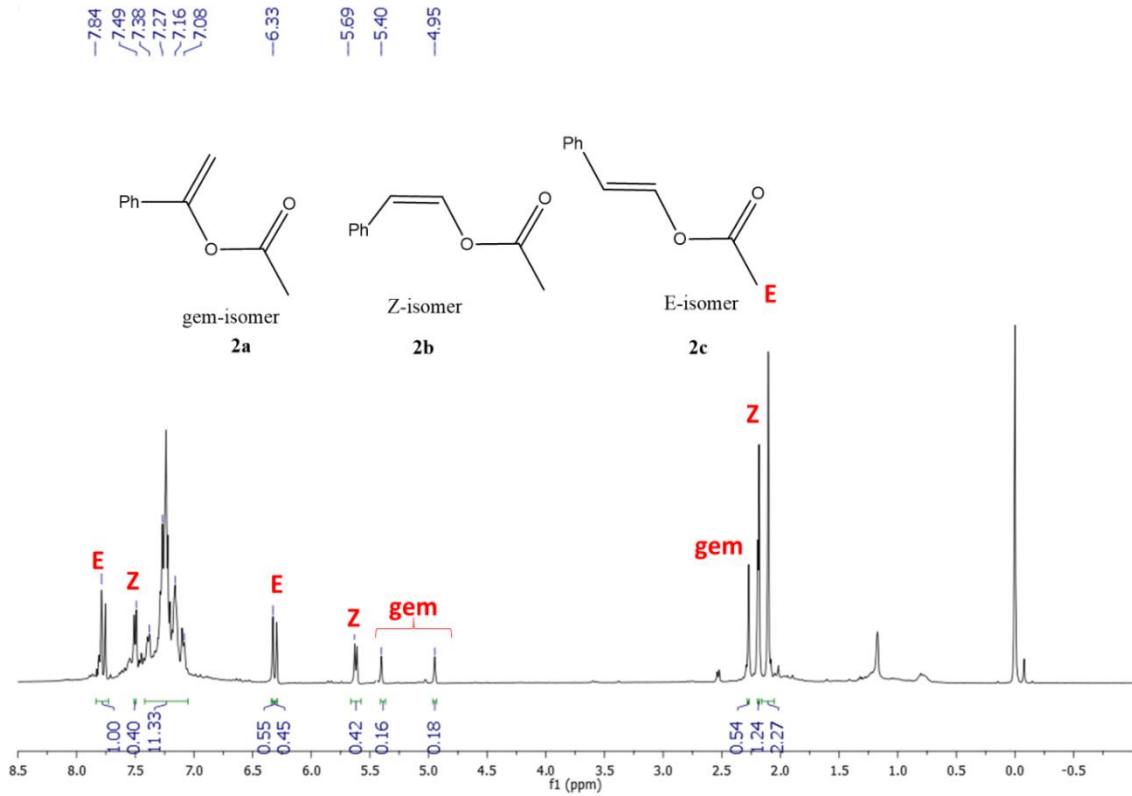
Hazırlanan Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörünün temel amacı, karboksilik asite uç alkinlerin eklenme reaksiyonunda az miktarda katalizör kullanarak verimli bir deney ortamı yaratmaktır. İlk deney uygulaması 85°C'de toluen içerisinde % 1'lik Ru katalitik yüklemesi ile fenilasetilen ve asetik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk denemede asetik asit / fenilasetilen (mol/mol) oranı 1/1, 2/1, 5/1, 10/1 arasında değiştirilmiş ve sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 9).

Tablo 9. Asit/alkin oranının karboksilik asit katılma reaksiyonu üzerindeki etkisi

Deney No ^a	Asit/ Alkin	Dönüşüm ^b (%)	Katılma Ürünü (%) (Gem/Z/E) ^{c,d}	Dimerizasyon Ürünü (%) ^c
1	1/1	90	36 (15/23/62)	54
2	2/1	95	66 (16/22/62)	29
3	5/1	99	84 (15/22/63)	15
4	10/1	99	99 (11/26/63)	-

a: Reaksiyon Süresi: 24 saat; b: İç standart olarak n-tetradekan kullanılarak GC-MS ile belirlenmiştir. c: GC-MS ile belirlenir d: İzomer oranları, karşılık gelen izomerlerin GC piklerinin entegrasyon değerleri kullanılarak belirlenmiştir. Alternatif olarak izomer oranı E, Z, gem izomerlerinin olefinik piklerinin entegrasyon değeri kullanılarak ¹H NMR ile de belirlendi. E% = (İntegrasyon E / (İntegrasyon E + İntegrasyon Z + İntegrasyon gem)) x 100

Tablo 9'da alkin dimerizasyon reaksiyonu, artan asit/alkin oranı ile dimerizasyon ürününde azalma gözlemlenmiştir. Asit/alkin oranı 1/1'den 10/1'e yükseltildiğinde dimerizasyon ürünü miktarı önemli ölçüde azalmıştır. Bununla birlikte dimerizasyon reaksiyonu 10/1 asit/alkin (mol/mol) oranında tamamen bastırılmıştır. Bir sonraki denemede, çözücünün karboksilik asit katılma reaksiyonları üzerindeki etkisi, hem homojen hem de desteklenen katalizörler kullanılarak test edilmiştir. Katalizör olarak Ru-1 ve Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ kullanılmıştır.



Şekil 48 . CDCl_3 içinde 2a/2b/2c 'in ^1H NMR spektrumu

En yüksek katılma ürününe sahip 4 nolu deneye ait ^1H NMR spektrumu ayrıca hem E,Z hem de Gem izomerlerinin varlığını doğrulanmıştır (Şekil 48). E ve Z izomerinin olefinik proton sinyalleri, eşler halinde 7.84, 7.49 ve 6.33, 5.69 ppm'de görünmüştür. Gem sinyalleri 5.40 ve 4.95 ppm'de tekli olarak gözlemlenmiştir. E,Z ve gem izomerlerinin CH_3COO -sinyalleri tekli olarak 2.20, 2.27, 2.36 ppm'de görüldü. Aromatik sinyaller 7.08-7.38 ppm bölgesinde üst üste binmiş halde gözlemlenmektedir.

4.4. Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Farklı Çözücü Kullanılarak Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları

Hazırlanan $\text{Ru-1@SiO}_2(2)\text{@}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizörünün temel amacı karboksilik asitlere uç alkinlerin katılma reaksiyonlarında düşük yükleme oranlarında verimli bir deney ortamı yaratmaktır ve bunu sağlarken çözücü ilavesi de önemli bir değişken parametresini oluşturmaktadır.

Deney setinde yukarıdaki Tablo 9’da verilen deneylere ek olarak çözücü ilave edilerek de denemeler yapılmıştır. Çözücü ortamı olarak su, metanol, metanol/su (h/h : 1/1), toluen içinde ve çözücsüz ortam kullanılmıştır. Aşağıdaki tabloda görüldüğü gibi karboksilik asit katılma reaksiyonu hem su hem de su/metanol karışımında katılma ürünleri olan gem/Z/E izomerleri bakımından hiçbir seçicilik sergilenmemiştir (Tablo 10). Katılma ürünleri olan Gem/Z/E ürünleri Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ desteklenen katalizör kullanılarak su içinde (%) 16/41/43 (su içinde dönüşüm % 74) ve metanol/su içerisinde 20/42/38 (%; metanol/su içerisinde % 60 dönüşüm) oranlarında elde edilmiştir. Bununla birlikte karboksilik asit katılma reaksiyonu hem çözücü olarak toluen içinde hem de çözücsüz ortamda daha seçici bir şekilde ilerleyerek % 99 ‘a kadar dönüşüm değerlerine ulaşmıştır. Bu reaksiyon sonucunda, Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörü kullanıldığında ana ürün olarak E katılma ürünü meydana gelmiştir (Tablo 10, Deney No 6, % 63 E izomeri). Homojen katalizör Ru-1, desteklenmiş Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ ile karşılaştırıldığında katılma reaksiyonlarında Ru-1 katalitik ortamda düşük seçicilik meydana geldiği gözlemlenmiştir (% Gem/Z/E, % 44/26/30).

Tablo 10. Farklı çözücüler kullanılarak fenilasetilene asetik asit ilavesi üzerinde Ru-1 ve Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörlerinin karşılaştırılması

Deney No ^a	Katalizör	Çözücü	Dönüşüm % ^b	Gem/Z/E %
1	Ru-1	su	94	38/47/15
2	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃	su	74	16/41/43
3	Ru-1	MeOH/su ^c	70	27/40/33
4	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃	MeOH/su ^c	60	20/42/38
5	Ru-1	Toluen	95	44/26/30
6	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃	Toluen	99	11/26/63
7	Ru-1	Çözücsüz	94	36/27/37
8	Ru-1@SiO ₂ (2)@γ-Fe ₂ O ₃	Çözücsüz	99	10/28/62

a: Reaksiyon koşulları aşağıdaki gibidir: Bir reaktöre, çözücü (1ml) içerisinde % 1 Ru (0.018 mmol), fenilasetilen (1.8 mmol) ve asetik asit (18 mmol) dolduruldu ve hava atmosferi altında 85 °C ‘de 24 saat reaksiyona sokuldu. b: Dimerizasyon ürünü gözlemlenmemiştir. c: Hacim oranı (v/v: 1/1), Asit/Alkin (mol/mol): 10/1

4.5. Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Farklı Reaksiyon Ortamları Altında Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları

Manyetik olarak ayrılabilir rutenyum katalizörleri varlığında uç alkinlere karboksilik asit ekleme reaksiyonlarını farklı reaksiyon ortamlarında deneyerek katalitik sistem performansına etkisi gözlemlenmek istenmiştir. Katalitik sistemin performansı, hem hava hem de azot atmosferi altında degaze edilmiş tolüen ve degaze edilmemiş kuru tolüen (non-degaze tolüen) ile 85 °C’de test edilmiştir ve sonuçları aşağıdaki tabloya eklenmiştir (Tablo 11). Reaksiyon hava ve azot atmosferi altında gerçekleştirildiğinde, dönüşüm değeri ve seçicilik açısından anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir.

Tablo 11. Farklı reaksiyon ortamları altında fenilasetilene asetik asit ilavesi

Deney No ^a	Atmosfer	Çözücü	Dönüşüm % ^b	Gem/Z/E%
1	N ₂	Degaze kuru tolüen	99	11/26/63
2	N ₂	Non-degaze tolüen	99	11/27/62
3	Hava	Non-degaze tolüen	99	11/26/63
4	Hava	Non-degaze tolüen	90	14/26/60

a: Reaksiyon koşulları şu şekildedir: çözücü (2ml) içerisinde % 1 Ru (0.018 mmol), fenilasetilen (1.8mmol) ve asetik asit (18 mmol) 24 saat boyunca 85 °C’de hava atmosferi altında. Asit/Alkin (mol/mol): 10/1

4.6. Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Arilasetilenlere Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları

Bu aşamada uç alkinler ve karboksilik asitlerin farklı türevleri denenerek reaksiyonun verim ve seçicilik değerleri araştırılmıştır. Asit olarak asetik asit ve benzoik asit tercih edilmiştir. Aril asetilen olarak da fenilasetilen (1a), 2-etiniltolüen (1b), 4-etiniltolüen (1c), 2-etinilanisol (1d) ve 4-etinilanisol (1e) deneylerde kullanılmıştır. Yapılan deneylerin sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 12).

Tablo 12. Arilasetilenlere karboksilik asit ilavesi

R_1: H (1a), 2-CH₃ (1b), 4-CH₃ (1c), 2-OCH₃ (1d), 4-OCH₃ (1e) R_2: -CH₃ (Ac1), -Ph (Ac2)					
Deney No ^a	Alkin	Sıcaklık (°C)	Asit	Dönüşüm % ^b	Gem/Z/E %
1	1a	50		20	12/25/63
2	1a	85		99	11/26/63
3	1a	110	Asetik	70	12/30/58
4	1b	85	Asit	90	10/23/67
5	1c	85	(Ac1)	99	7/24/69
6	1d	85		99	11/28/61
7	1e	85		99	9/27/64
8	1a	85		99	9/29/62
9	1b	85	Benzoik	99	15/26/59
10	1c	85	Asit	98	23/22/55
11	1d	85	(Ac2)	99	10/28/62
12	1e	85		99	9/27/64

a: Lütfen sentez kısmı için deneysel kısma bakınız. b: Dimerizasyon ürünü gözlemlenmedi.

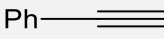
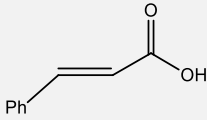
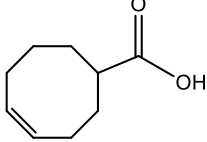
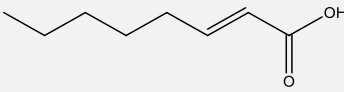
Asit/Alkin (mol/mol): 10/1

Fenilasetilen (1a), 2-etiniltoluen (1b), 4-etiniltoluen (1c), 2-etinilanol (1d) ve 4-etinilanol (1e), 85°C'de toluen çözücüsü içerisinde % 1 Ru'luk bir katalitik yükleme ile asetik asit (Ac1) ve benzoik asitle (Ac2) reaksiyona sokulmuştur (Tablo 6). Asetik asit ile benzoik asit kullanımı arasında seçicilik değerlerinde anlamlı bir fark gözlemlenememiştir. Kullanılan iki karboksilik asitte de E-izomeri seçicilik göstermiştir (Şekil Ek 1-C). Tüm durumlarda kullanılan karboksilik asit fark etmeksizin sterik olarak engellenmiş orto substitüentli alkinler (2-etiniltoluen (1b) ve 2-etinilanol (1d)) kullanıldığında bile yüksek dönüşüm değerleri elde edilmiştir (% 90-99 arası). Katılma reaksiyonu sırasında tablodaki sayısal verilerde gözlemlendiği gibi ana ürün olarak E-izomeri oluşmuştur. Reaksiyon sırasında herhangi bir dimerizasyon ürünü oluşmamıştır.

4.7. Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörleri Varlığında Fenilasetilenlere Farklı Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları

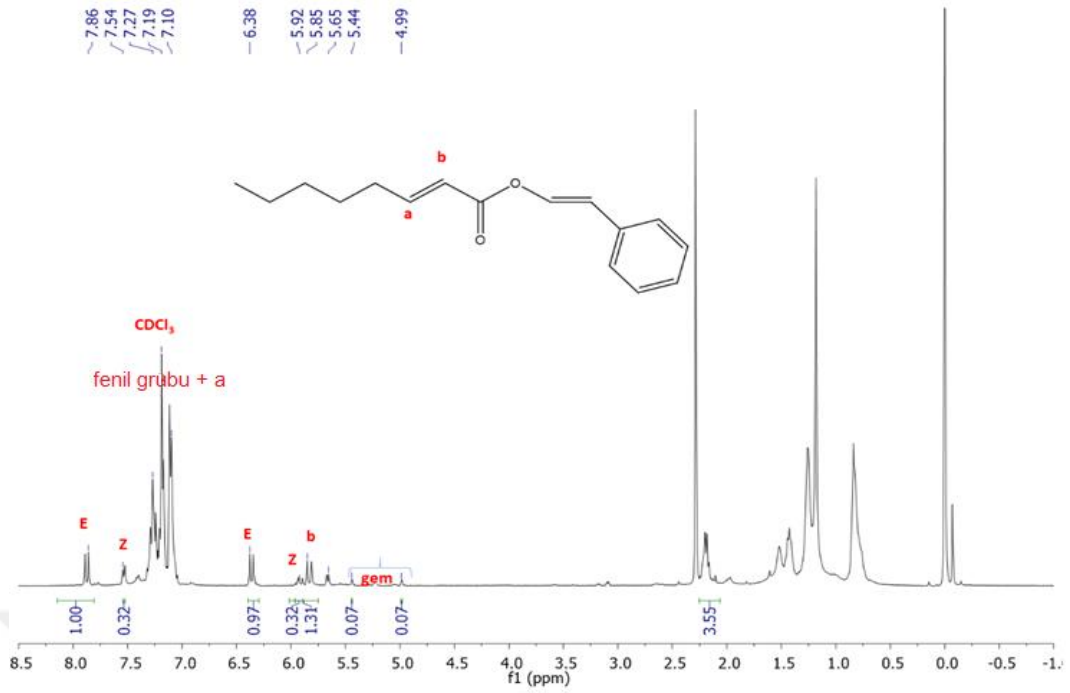
Tablo 6'da bulunan aynı reaksiyon koşulları altında farklı karboksilik asitlerin katılma reaksiyonundaki seçiciliğini gözlemlemek için fenilasetilen ile olefinik bağ içeren *trans*-sinnamik asit, *trans*-2-oktenoik asit, 4-siklookten-1-karboksilik asit reaksiyona sokulmuştur. Fenil asetilen ile reaksiyona giren üç farklı karboksilik asit katılma reaksiyonunda % 99'a varan dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır (Tablo 13).

Tablo 13. Fenilasetilene farklı karboksilik asit eklenme reaksiyonu

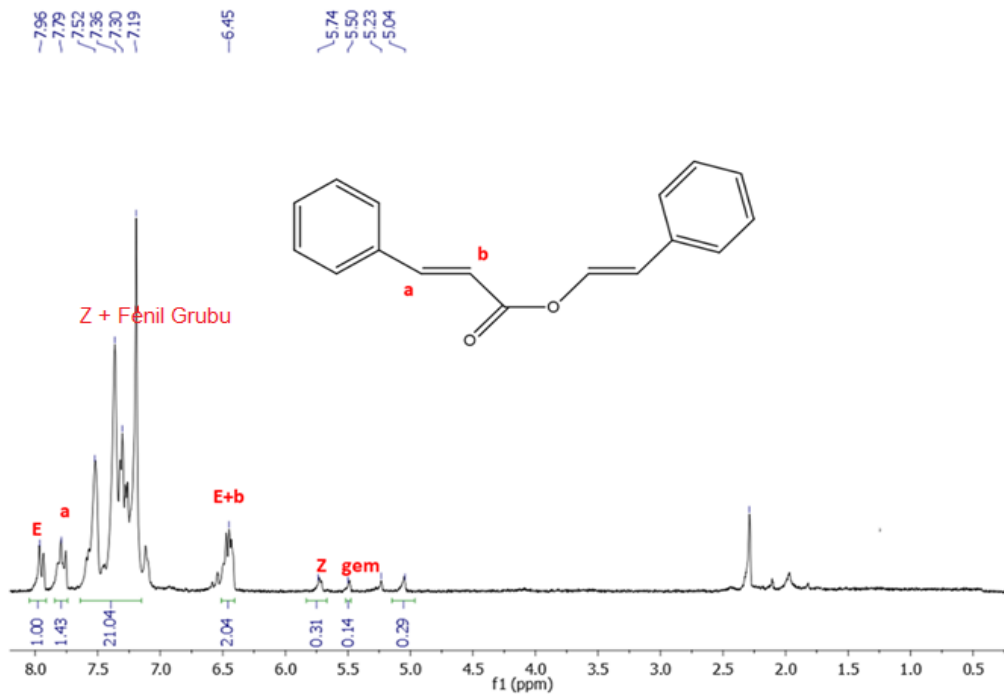
Alkin ^a	Asit	Dönüşüm % ^b	gem/Z/E (%) ^b
Fenilasetilen 	<i>Trans</i> -sinnamik asit (Ac3) 	99	9/17/74
	4-siklookten-1-karboksilik asit (Ac5) 	99	3/19/78
	<i>Trans</i> -2-oktenoik asit (Ac4) 	95	7/23/70

a: Reaksiyon koşulları şu şekildedir: Bir cam reaktöre, hava atmosferi altında toluen (2 ml) içerisinde % 1 Ru (0.018 mmol), fenilasetilen (1.8 mmol) ve karşılık gelen karboksilik asit (28.8 mmol) dolduruldu ve 24 saat 85 °C 'de karıştırıldı. b: Dahili standart olarak n-tetradekan kullanılarak GC-MS ile belirlenir. Asit/Alkin (mol/mol): 10/1

Trans-2-oktenoik asit ve *trans*-sinnamik asit, reaksiyon sırasında ¹H NMR ile teyit edilmiş ve trans konfigürasyonunu koruduğu NMR sonucunda gözlemlenmiştir (Şekil 49-50).

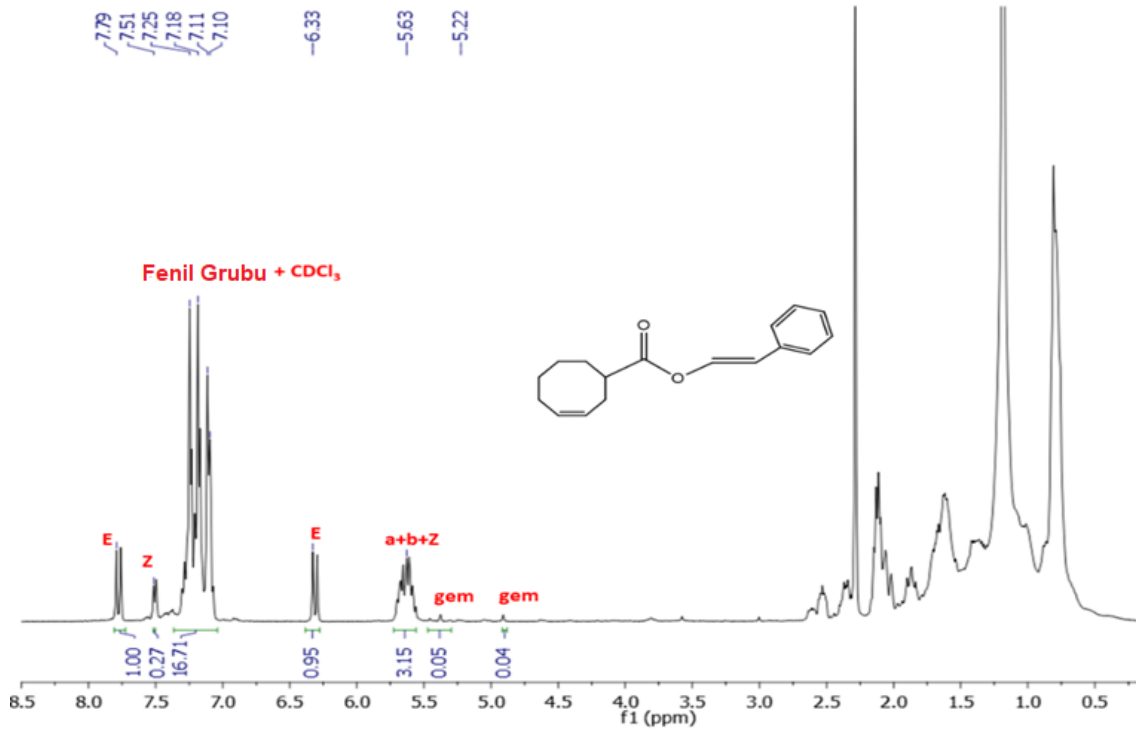


Şekil 49 . CDCl₃ içinde *trans*-2-oktenoik asit ile fenilasetilen katılma ürününün ¹H NMR spektrumu (400 MHz)



Şekil 50 . CDCl₃ içinde *trans*-sinnamik asit ile fenilasetilen katılma ürününün ¹H NMR spektrumu (400 MHz)

Siklookten türevleri, Grubbs tipi rutenyum alkiliden komplekslerinin varlığında halka açılma metatez polimerizasyon reaksiyonlarına girebilse de, 4-siklookten-1-karboksilik asit, karboksilik asit katılma reaksiyonları sırasında halka açılma reaksiyonuna girmemiştir (Şekil 51).



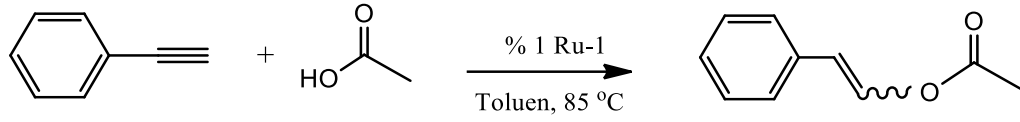
Şekil 51 . CDCl₃ içinde 4-siklookten-1-karboksilik asit ile fenilasetilen katılma ürününün ¹H NMR spektrumu (400 MHz)

Karboksilik asit ile fenil asetilen katılma reaksiyonu durumunda 4-siklookten-1-karboksilik asit ve *trans*-2-sinamik asit reaksiyon seçiciliğini arttırdığı Tablo 7 deki sonuçlarla ispatlanmıştır.

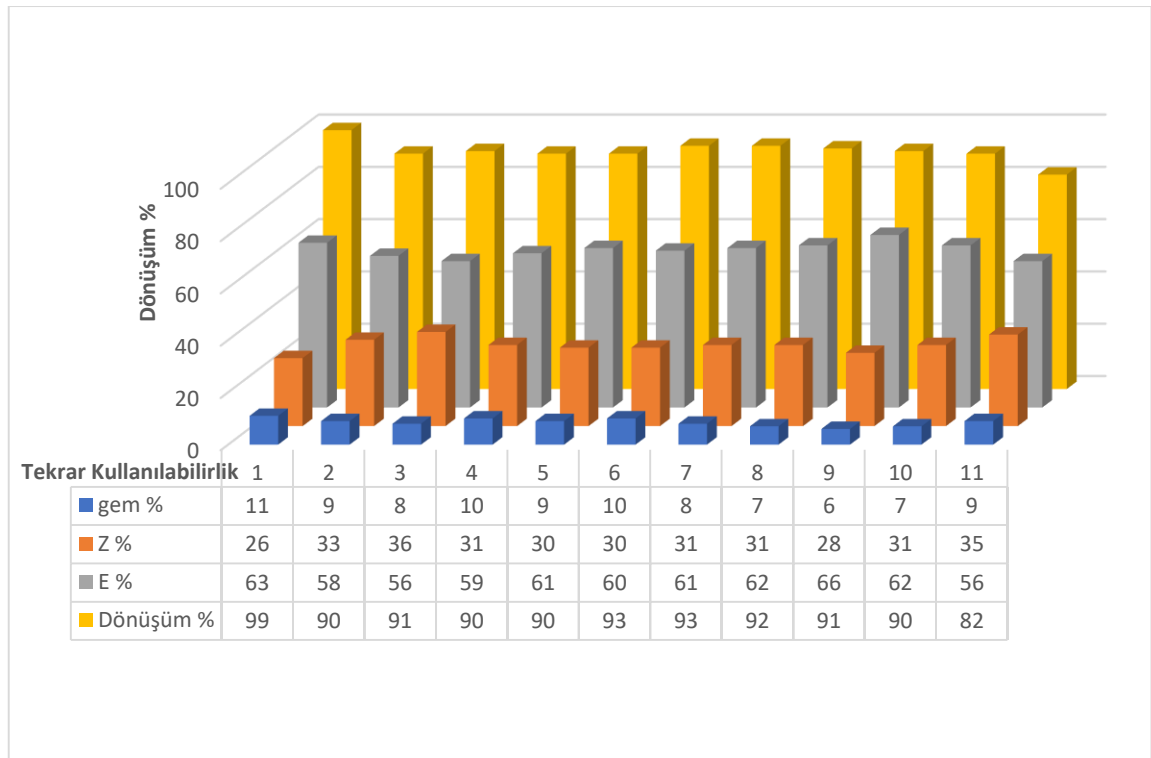
4.8. Manyetik Olarak Ayrılabilir Rutenyum Katalizörlerinin Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği

Katalizörün tekrar kullanılabilirliği, önceden belirlenmiş reaksiyon koşulları altında fenilasetilene hem benzoik asit hem de asetik asit ilave reaksiyonları üzerinde test edilmiştir (Şekil 52-53). Katalizör ilk katılma reaksiyonu gerçekleştikten sonra bir mıknatıs yardımı ile manyetik alan uygulanarak ayrılmıştır.

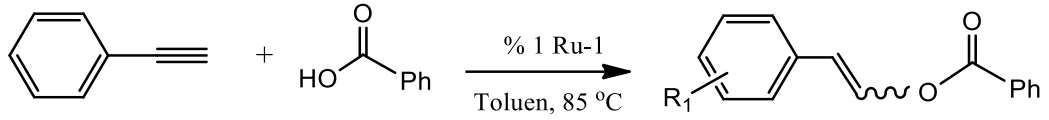
Mıknatıs yardımı ile ayrılmasının başlıca sebebi oluşturulan çekirdek kabuk katalizöründe merkezde manyetik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yer almasıdır. Katalizör sistemi demir oksit içerdiği için manyetik karaktere sahip ve manyetik alana tabii tutulduğunda katalizörü topladığı gözlemlenmiştir. Bu özellikten yararlanılıp destekli katalizörü mıknatıs yardımıyla toplanıp çözücü ile yıkadıktan sonra katalitik aktivitesini aynı reaksiyonda ne kadar koruyabileceği araştırılmıştır. Mıknatıs ile reaksiyondan ayrılan katalizör iki kez toluen ile yıkanmış ve daha sonra aynı katılma reaksiyonunda tekrar kullanılmıştır. Ardından dönüşüm değerlerinde bir artış gözlemlenmediğinde reaksiyon sona erdirilmiştir. Grafiklerde görüldüğü gibi $\text{Ru-1@SiO}_2(2)\text{@}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizörünün tekrar tekrar fenilasetilene asetik asit ve benzoik asit eklenme reaksiyonunda oldukça kullanılabilir olduğu gösterilmiştir. Her iki katılma reaksiyonunda da on birinci tura kadar önemli aktivite kaybı ve katalizör akıtması gözlemlenmemiştir (Grafik 1-2). ICP-MS ile belirlendiği üzere on birinci yani son turdan sonra % 1 oranında rutenyum akıtması olduğu gözlemlenmiştir.



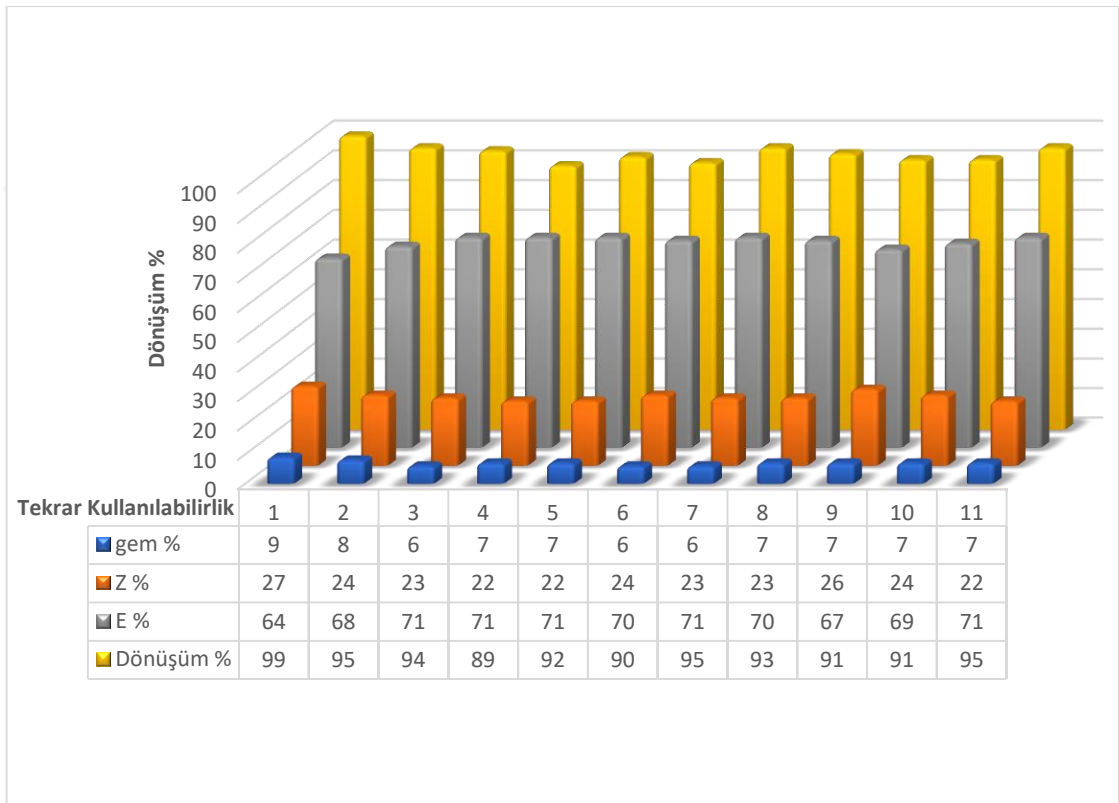
Şekil 52 . Fenilasetilene Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörü varlığında asetik asit eklenme reaksiyon şeması



Grafik 1. Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃'ün fenilasetilene asetik asit ilavesi üzerinde tekrar kullanılabilirliği



Şekil 53 . Fenilasetilene Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörü varlığında benzoik asit eklenme reaksiyon şeması



Grafik 2. Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃'nin fenilasetilene benzoik asit ilavesi üzerinde tekrar kullanılabilirliği

Grafik 1 ve 2'de sayısal olarak da gösterildiği gibi heterojen Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörü hiçbir kimyasal sürece maruz kalmadan sadece toluen ile yıkanarak katalitik aktivitesini 11.Deney serisine kadar yüksek verimle sürdürmüştür. Bu süreç göstermiştir ki oluşturulan katalizör sistemi hem yeşil kimya temellerine uygun hem de sürdürülebilirliğe katkı sağlayacaktır.

5. YORUM

Manyetik olarak ayrılabilir çekirdek-kabuk silika jelleri üzerine desteklenen amonyum etiketli Hoveyda-Grubbs katalizörü (Ru-1), terminal alkinlere karboksilik asit ilavesi için etkili, kararlı ve hava ortamına toleranslı bir katalitik sistem olduğu tespit edilmiştir.

Katılma reaksiyonunda, asetik asit, benzoik asit, *trans*-sinnamik asit, *trans*-2-oktenoik asit ve 4-siklookten-1-karboksilik asit gibi farklı karboksilik asitler ve arilasetilen türevleri kullanılarak eklenme reaksiyonu yüksek E seçiciliği gösterdiği tespit edilmiştir. *Trans*-sinnamik asit, *trans*-2-oktenoik asit ve 4-siklookten-1-karboksilik asit bileşiklerinin yapılarında bulunan olefinik grupları, eklenme reaksiyonu sırasında reaksiyona girmediği ve *trans* konfigürasyonunu koruduğu görülmüştür. Bu sonuç reaksiyonun seçici olarak eklenme reaksiyonu üzerinden yürüdüğünü ve ikili bağların yan reaksiyon olarak olefin metatez reaksiyonlarına girmediğini göstermektedir. Destek malzemesinin reaksiyonun seçiciliği üzerindeki etkisi, hem homojen katalizör Ru-1 hem de onun desteklenmiş analog Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃'nin seçiciliği karşılaştırılarak araştırılmıştır. Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃'nin eklenme reaksiyonları için E-seçici olduğu bulunmuştur. Ru-1@SiO₂(2)@γ-Fe₂O₃ katalizörünün varlığında gerçekleşen katılma reaksiyonlarında aktivite kaybı olmaksızın on birinci tura kadar katalize ettiği fenilasetilene asetik asit ve benzoik asit ilavesinde gösterilmiştir.

Bununla birlikte eklenme reaksiyonlarında inert atmosfere ihtiyaç duymayan katalizör sistemlerinin sayısı kısıtlıdır. Bu çalışmada inert atmosfer gerektirmeyen, havaya karşı kararlı manyetik olarak ayrılabilir çekirdek/kabuk silika yapısına sahip Hoveyda-Grubbs tipi katalizör sistemleri geliştirilmiştir.

Bu katalizörlerin tekrar kullanılabilir olması, düşük metal akıtması ve yüksek seçicilik göstermesi ile kimya endüstrisinin faydalanabileceği bir model katalizör ortaya çıkarılmıştır. Bu avantajlara ek olarak oluşturulan katalizör sistemi hem yeşil kimya temellerine uyduğunu hem de sürdürülebilirliğe destek olduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] F. Alonso, I. P. Beletskaya, ve M. Yus, "Transition-metal-catalyzed addition of heteroatom-hydrogen bonds to alkynes", *Chem. Rev.*, c. 104, sayı 6, ss. 3079–3159, 2004.
- [2] L. J. Gooßen, K. Gooßen, N. Rodríguez, M. Blanchot, C. Linder, ve B. Zimmermann, "New catalytic transformations of carboxylic acids", *Pure Appl. Chem.*, c. 80, sayı 8, ss. 1725–1733, 2008.
- [3] P. J. González-Liste, J. Francos, S. E. García-Garrido, ve V. Cadierno, "The intermolecular hydro-oxycarbonylation of internal alkynes: Current state of the art", *Arkivoc*, c. 2018, sayı 2, ss. 17–39, 2017.
- [4] C. BRUNEAU ve P. H. DIXNEUF, "ChemInform Abstract: Selective Transformations of Alkynes with Ruthenium Catalysts", *ChemInform*, c. 28, sayı 32, s. no-no, 2010.
- [5] J. Francos ve V. Cadierno, "Metal-Catalyzed Intra- and Intermolecular Addition of Carboxylic Acids to Alkynes in Aqueous Media: A Review", *Catalysts*, c. 7, sayı 11, s. 328, 2017.
- [6] L. Lu, P. Chellan, G. S. Smith, X. Zhang, H. Yan, ve J. Mao, "Thiosemicarbazone salicylaldiminato palladium(II)-catalyzed alkynylation couplings between arylboronic acids and alkynes or alkynyl carboxylic acids", *Tetrahedron*, c. 70, sayı 35, ss. 5980–5985, 2014.
- [7] D. L. Smith, W. R. F. Goundry, ve H. W. Lam, "Palladium-catalyzed hydroacyloxylation of ynamides", *Chem. Commun.*, c. 48, sayı 10, ss. 1505–1507, 2012.
- [8] A. Lumbroso, N. R. Vautravers, ve B. Breit, "Rhodium-catalyzed selective anti -markovnikov addition of carboxylic acids to alkynes", *Org. Lett.*, c. 12, sayı 23, ss. 5498–5501, 2010.
- [9] P. J. González-Liste, S. E. García-Garrido, ve V. Cadierno, "Gold(i)-catalyzed addition of carboxylic acids to internal alkynes in aqueous

- medium", *Org. Biomol. Chem.*, c. 15, sayı 7, ss. 1670–1679, 2017.
- [10] B. C. Chary ve S. Kim, "Gold(I)-catalyzed addition of carboxylic acids to alkynes", *J. Org. Chem.*, c. 75, sayı 22, ss. 7928–7931, 2010.
- [11] P. Roembke, H. Schmidbaur, S. Cronje, ve H. Raubenheimer, "Application of (phosphine)gold(I) carboxylates, sulfonates and related compounds as highly efficient catalysts for the hydration of alkynes", *J. Mol. Catal. A Chem.*, c. 212, sayı 1–2, ss. 35–42, 2004.
- [12] Y. Wang, Z. Wang, Y. Li, G. Wu, Z. Cao, ve L. Zhang, "A general ligand design for gold catalysis allowing ligand-directed anti-nucleophilic attack of alkynes", *Nat. Commun.*, c. 5, s. 3470, 2014.
- [13] M. Neveux, B. Seiller, F. Hagedorn, C. Bruneau, ve P. H. Dimeuf, "Novel ruthenium-catalyzed synthesis of 1,3-dioxolan-4-ones from α -hydroxy acids and terminal alkynes via enol esters", *J. Organomet. Chem.*, c. 451, sayı 1–2, ss. 133–138, 1993.
- [14] M. Rotem ve Y. Shvo, "Addition of carboxylic acids to alkynes catalysed by ruthenium complexes", *J. Organomet. Chem.*, c. 448, sayı 1–2, ss. 189–204, 1993.
- [15] C. Ruppın ve P. H. Dixneuf, "Synthesis of enol esters from terminal alkynes catalyzed by ruthenium complexes", *Tetrahedron Lett.*, c. 27, sayı 52, ss. 6323–6324, 1986.
- [16] H. Doucet, B. Martin-Vaca, C. Bruneau, ve P. H. Dixneuf, "General Synthesis of (Z)-Alk-1-en-1-yl Esters via Ruthenium-Catalyzed anti-Markovnikov trans-Addition of Carboxylic Acids to Terminal Alkynes", *J. Org. Chem.*, c. 60, sayı 22, ss. 7247–7255, 1995.
- [17] S. Karabulut, B. Ö. Öztürk, ve Y. Imamoğlu, "Ru-mediated selective addition reactions of carboxylic acids to internal and terminal alkynes", *J. Organomet. Chem.*, c. 695, sayı 19–20, ss. 2161–2166, 2010.
- [18] M. J. Stark, D. T. Tang, N. P. Rath, ve E. B. Bauer, "Cationic ruthenium complex of the formula $[\text{RuCl}(\text{2,6-diacetylpyridine})(\text{PPh}_3)_2]\text{BARf}$ and its catalytic activity in the formation of enol esters", *Tetrahedron Lett.*, c. 59,

sayı 10, ss. 873–877, 2018.

- [19] V. Cadierno, J. Francos, ve J. Gimeno, “Ruthenium(IV)-catalyzed markovnikov addition of carboxylic acids to terminal alkynes in aqueous medium”, *Organometallics*, c. 30, sayı 4, ss. 852–862, 2011.
- [20] U. K. Das ve M. Bhattacharjee, “Synthesis and structure of [Ru(dppe) 2(CH 3CN)Cl] [BPh 4] and its catalytic application to anti-Markovnikov addition of carboxylic acids to terminal alkynes”, *J. Organomet. Chem.*, c. 700, ss. 78–82, 2012.
- [21] J. Jeschke, C. Gäbler, ve H. Lang, “Regioselective Formation of Enol Esters from the Ruthenium-Catalyzed Markovnikov Addition of Carboxylic Acids to Alkynes”, *J. Org. Chem.*, c. 81, sayı 2, ss. 476–484, 2016.
- [22] P. H. Deshmukh ve S. Blechert, “Alkene metathesis: The search for better catalysts”, *Dalt. Trans.*, sayı 24, ss. 2479–2491, 2007.
- [23] K. Skowerski, J. Biatecki, S. J. Czarnocki, K. Zukowska, ve K. Grela, “Effective immobilisation of a metathesis catalyst bearing an ammonium-tagged NHC ligand on various solid supports”, *Beilstein J. Org. Chem.*, c. 12, ss. 5–15, 2016.
- [24] R. H. G. and E. Khosravi, *Handbook of Metathesis*, Second Edi. Germany, 2015.
- [25] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, ve J. W. Ziller, “Communications to the Editor”, c. 2, sayı 8, ss. 3974–3975, 1992.
- [26] G. Catalysts, “Origin of the High Activity of Second-Generation Grubbs Catalysts**”, ss. 5974–5978, 2005.
- [27] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, ve A. H. Hoveyda, “A recyclable Ru-based metathesis catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 121, sayı 4, ss. 791–799, 1999.
- [28] S. Gessler, S. Randl, ve S. Blechert, “Synthesis and metathesis reactions of a phosphine-free dihydroimidazole carbene ruthenium complex”, *Tetrahedron Lett.*, c. 41, sayı 51, ss. 9973–9976, 2000.

- [29] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, ve A. H. Hoveyda, "Efficient and recyclable monomeric and dendritic Ru-based metathesis catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, c. 122, sayı 34, ss. 8168–8179, 2000.
- [30] G. C. Vougioukalakis ve R. H. Grubbs, "Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts", *Chem. Rev.*, c. 110, sayı 3, ss. 1746–1787, 2010.
- [31] K. M. Engle *vd.*, "Origins of initiation rate differences in ruthenium olefin metathesis catalysts containing chelating benzylidenes", *J. Am. Chem. Soc.*, c. 137, sayı 17, ss. 5782–5792, 2015.
- [32] R. R. Schrock, "Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyzed by Well-Characterized Transition-Metal Alkylidene Complexes", *Acc. Chem. Res.*, c. 23, sayı 5, ss. 158–165, 1990.
- [33] K. Melis, T. Opstal, ve F. Verpoort, "Selective dimerisation and addition of carboxylic acids to terminal alkynes, catalysed by thermolysed Grubbs' catalyst: A novel synthesis of enynes and vinyl esters", *European J. Org. Chem.*, c. 281, sayı 22, ss. 3779–3784, 2002.
- [34] L. Guadagno *vd.*, "Composites : Part B Use of Hoveyda – Grubbs ' second generation catalyst in self-healing epoxy mixtures", c. 42, ss. 296–301, 2011.
- [35] G. Pareras ve D. Tiana, "MOF Encapsulation of Ru Olefin Metathesis Catalysts to Block Catalyst Decomposition", 2020.
- [36] D. B. Wright, M. T. Proetto, M. A. Touve, ve N. C. Gianneschi, "Ring-opening metathesis polymerization-induced self-assembly (ROMPISA) of a cisplatin analogue for high drug-loaded nanoparticles", c. 1, sayı c, 2019.
- [37] K. Skowerski, G. Szczepaniak, C. Wierzbička, Ł. Gułajski, M. Bieniek, ve K. Grela, "Highly active catalysts for olefin metathesis in water", *Catal. Sci. Technol.*, c. 2, sayı 12, ss. 2424–2427, 2012.
- [38] M. Nishiumi, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, ve M. Inoue, "Active ruthenium catalysts based on phosphine-modified Ru/CeO₂ for the selective addition of carboxylic acids to terminal alkynes", *ACS Catal.*, c. 2,

sayı 8, ss. 1753–1759, 2012.

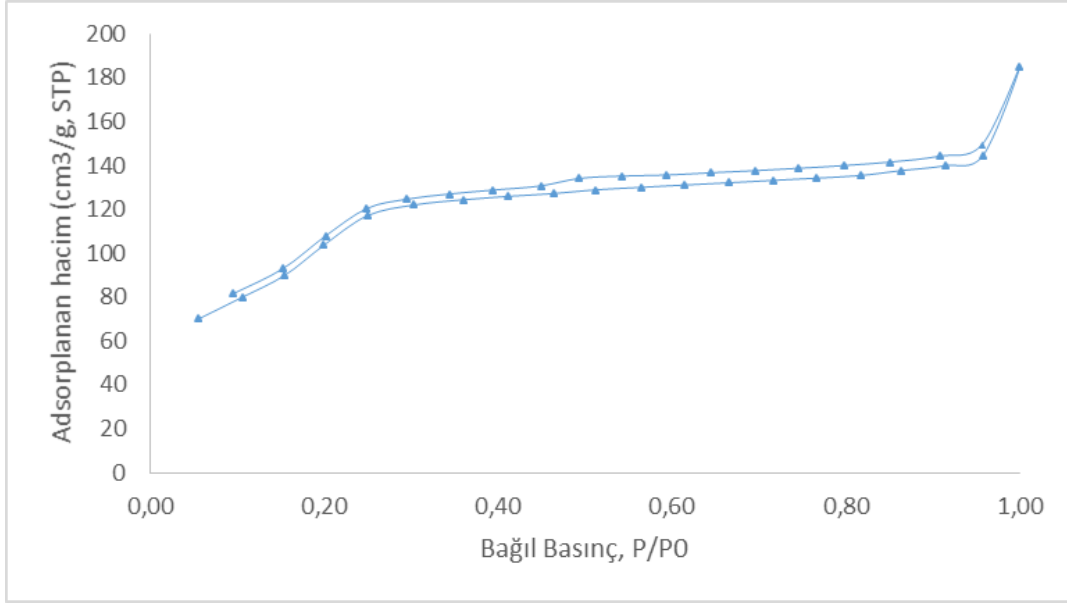
- [39] M. Nishiumi, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, ve M. Inoue, “Recyclable solid ruthenium catalysts supported on metal oxides for the addition of carboxylic acids to terminal alkynes”, *Adv. Synth. Catal.*, c. 352, sayı 17, ss. 3045–3052, 2010.
- [40] K. Wada, H. Miura, S. Hosokawa, ve M. Inoue, “Development of ceria-supported ruthenium catalysts for green organic transformation processes”, *J. Japan Pet. Inst.*, c. 56, sayı 2, ss. 69–79, 2013.
- [41] S. W. Chen, Z. C. Zhang, M. Ma, C. M. Zhong, ve S. G. Lee, “Supported ruthenium-carbene catalyst on ionic magnetic nanoparticles for olefin metathesis”, *Org. Lett.*, c. 16, sayı 19, ss. 4969–4971, 2014.
- [42] Q. Li, T. Zhou, ve H. Yang, “Encapsulation of Hoveyda-Grubbs2nd Catalyst within Yolk-Shell Structured Silica for Olefin Metathesis”, *ACS Catal.*, c. 5, sayı 4, ss. 2225–2231, 2015.
- [43] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica; Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, A Wiley-Ln. United States of America: A Wiley-Interscience Publication, 1979.
- [44] Y. Takeuchi, “Sagittal plane spinal mobility is associated with dynamic balance ability of community-dwelling elderly people”, *J. Phys. Ther. Sci.*, c. 29, sayı 1, ss. 112–114, 2017.
- [45] F. Zhang ve H. Yang, “Multifunctional mesoporous silica-supported palladium nanoparticles for selective phenol hydrogenation in the aqueous phase”, *Catal. Sci. Technol.*, c. 5, sayı 1, ss. 572–577, 2015.
- [46] H. Yang, Y. Chong, X. Li, H. Ge, W. Fan, ve J. Wang, “Encapsulation of a catalytically active core with a nanoporous shell: A new strategy for designing size-selective catalysts”, *J. Mater. Chem.*, c. 22, sayı 18, ss. 9069–9076, 2012.
- [47] H. Yang, G. Li, ve Z. Ma, “Magnetic core-shell-structured nanoporous organosilica microspheres for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides: Improved catalytic activity and facile catalyst recovery”, *J. Mater.*

Chem., c. 22, sayı 14, ss. 6639–6648, 2012.

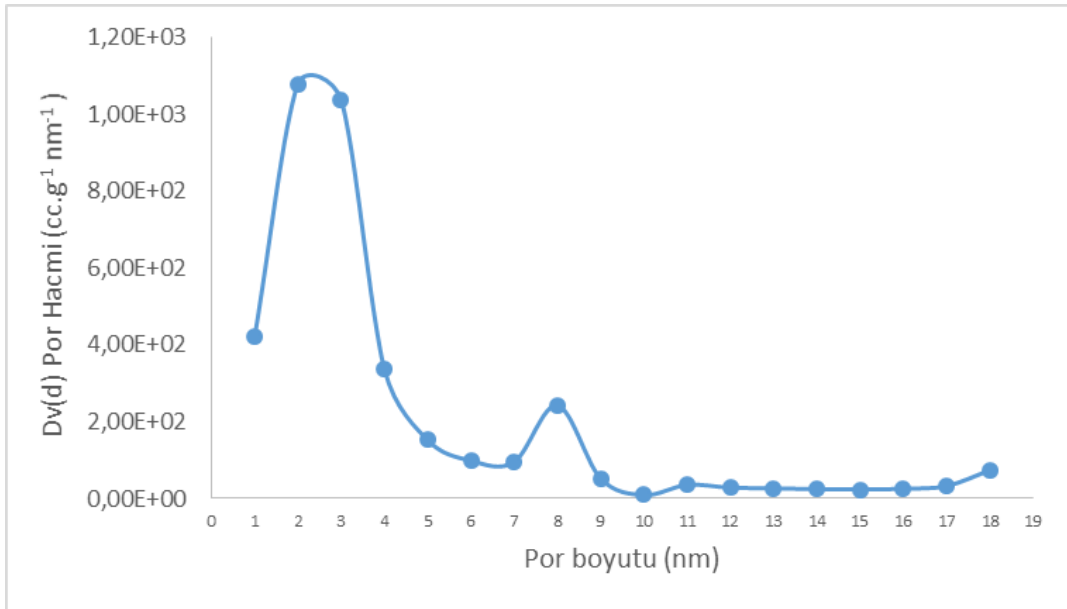
- [48] H. Yang, X. Jiao, ve S. Li, “Hydrophobic core-hydrophilic shell-structured catalysts: A general strategy for improving the reaction rate in water”, *Chem. Commun.*, c. 48, sayı 91, ss. 11217–11219, 2012.
- [49] Q. Z. and Y. Y. Jianping Ge, “Zuschriften Core – Satellite Nanocomposite Catalysts Protected by a Porous Silica”, ss. 9056–9060, 2008.
- [50] J. A. Gladysz, “Introduction: Recoverable catalysts and reagents - Perspective and prospective”, *Chem. Rev.*, c. 102, sayı 10, ss. 3215–3216, 2002.
- [51] J. Grunes, J. Zhu, ve G. A. Somorjai, “Catalysis and nanoscience”, *Chem. Commun.*, c. 3, sayı 18, ss. 2257–2260, 2003.
- [52] D. Wang ve D. Astruc, “Magnetically recoverable ruthenium catalysts in organic synthesis”, *Molecules*, c. 19, sayı 4, ss. 4635–4653, 2014.
- [53] B. Ö. Öztürk, “Ammonium tagged Hoveyda-Grubbs catalysts immobilized on magnetically separable core-shell silica supports for ring-closing metathesis reactions”, *Microporous Mesoporous Mater.*, c. 267, sayı April, ss. 249–256, 2018.
- [54] M. Shokouhimehr *vd.*, “Magnetically recyclable core-shell nanocatalysts for efficient heterogeneous oxidation of alcohols”, *J. Mater. Chem. A*, c. 2, sayı 20, ss. 7593–7599, 2014.
- [55] S. W. Chen, Z. C. Zhang, N. N. Zhai, C. M. Zhong, ve S. G. Lee, “The effect of silica-coating on catalyst recyclability in ionic magnetic nanoparticle-supported Grubbs-Hoveyda catalysts for ring-closing metathesis”, *Tetrahedron*, c. 71, sayı 4, ss. 648–653, 2015.
- [56] Z. Yinghuai *vd.*, “Magnetic nanoparticle supported second generation Hoveyda Grubbs catalyst for metathesis of unsaturated fatty acid esters”, *Adv. Synth. Catal.*, c. 351, sayı 16, ss. 2650–2656, 2009.

7. EKLER

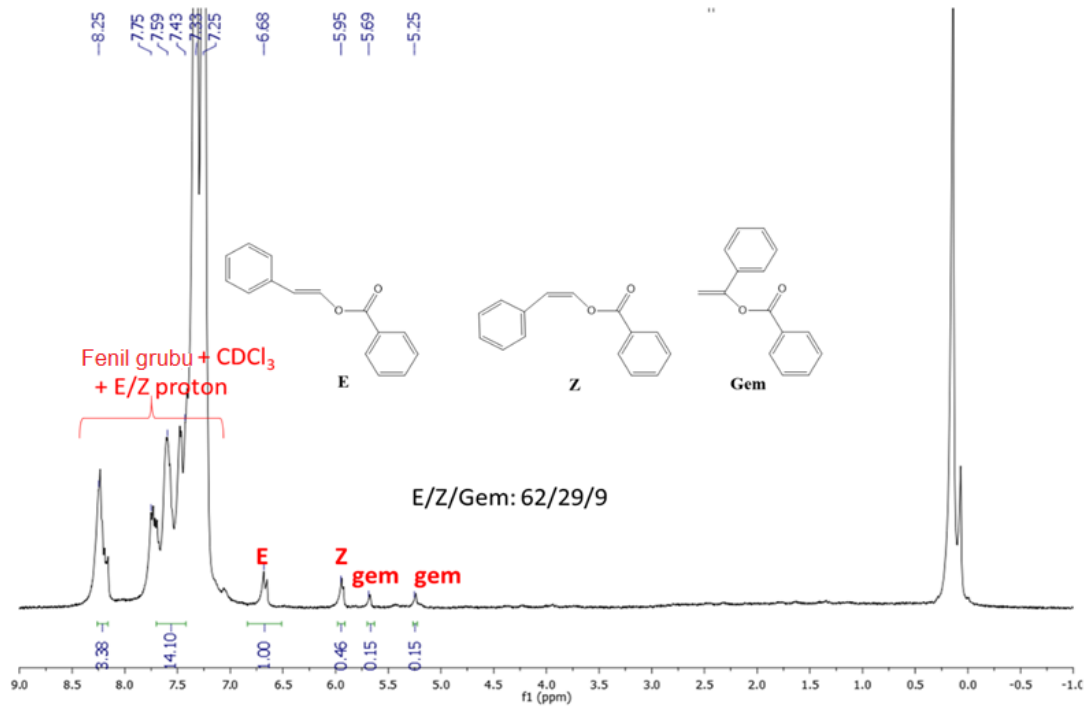
EK 1 -Yardımcı Grafikler



Şekil Ek 1-A. SiO₂(2)@Fe₂O₃ bileşiğine ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil Ek 1-B. SiO₂(2)@Fe₂O₃ bileşiğine ait gözenek boyut dağılım grafiği



Şekil Ek 1-C. CDCl_3 içinde benzoik asit ile fenilasetilen katılma ürününün ^1H NMR spektrumu (400 MHz)

EK 2 - Tezden Türetilmiş Yayınlar

B. Ö. Öztürk, Y. D. Gürcü, S. Karabulut Şehitoğlu, Carboxylic acid addition to terminal alkynes utilizing ammonium tagged Hoveyda-Grubbs catalyst supported on magnetically separable core/Shell silica : A highly reusable and air compatible catalytic system, Journal of Organometallic Chemistry, vol.883, pp. 11-16, 2019.



