

**ATIK BİTKİSEL YAĞLARIN ETENOLİZİ İÇİN  
MORFOLOJİK OLARAK FARKLI SİLİKA JELLER  
İÇERİSİNDE HOVEYDA-GRUBBS İKİNCİ NESİL  
KATALİZÖRÜNÜN ENKAPSÜLASYONU**

**ENCAPSULATION OF HOVEYDA-GRUBBS SECOND-  
GENERATION CATALYST WITHIN  
MORPHOLOGICALLY DIFFERENT SILICA GELS FOR  
ETHENOLYSIS OF WASTE VEGETABLE OILS**

**MİNA AŞKUN**

**Doç. Dr. BENGİ ÖZGÜN ÖZTÜRK**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

## ÖZET

# ATIK BİTKİSEL YAĞLARIN ETENOLİZİ İÇİN MORFOLOJİK OLARAK FARKLI SİLİKA JELLER İÇERİSİNDE HOVEYDA-GRUBBS İKİNCİ NESİL KATALİZÖRÜNÜN ENKAPSÜLASYONU

**Mina AŞKUN**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK**

**Haziran 2023, 91 sayfa**

Olefin metatez karbon-karbon ikili bağlarının oluştuğu etkin bir sentetik metottur. Kimya sektöründeki gelişmelere paralel olarak metatez kimyası son yirmi yıllık süreçte gerek endüstriyel gerek akademik alanda büyük ilgi çekmektedir. Petrokimyasal ürünlerin yanı sıra doymamış hidrokarbon içeriği yüksek bitkisel yağlar ve doğal ürünlerin hedef ürünlere dönüştürülmesinde rutenyum bazlı metatez katalizörleri büyük rol almaktadır. Özellikle fonksiyonel grup toleransı yüksek ve havaya/neme karşı kararlı Hoveyda-Grubbs birinci ve ikinci nesil rutenyum bazlı metatez katalizörlerinin geliştirilmesi ile metatez kimyası büyük bir ivme kazanmıştır. Her ne kadar homojen Hoveyda-Grubbs tipi katalizörler birçok metatetik ve non-metatetik reaksiyonda yüksek performans gösteriyor olsa da tekrar kullanımlarının olmaması ve reaksiyon ortamından zor ayrılma gibi

sorunları bulunmaktadır. Bu bağlamda HG2 (Hoveyda Grubbs 2. Nesil) katalizörünü çeşitli destek malzemeler üzerine desteklenmesi ile geri kazanım ve tekrar kullanım sorunu çözülmüş olsa da seçiciliğin azalması ve katalizör yapısının kovalent modifikasyonu gibi süreçler performansı kısıtlamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında literatürdeki katalitik sistemlere alternatif olarak homojen ve heterojen katalizör sistemlerinin avantajlarını bir araya getiren “hibrit” katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Bu bağlamda farklı morfolojilere sahip içi boş silika jel bileşikler sert-şablonlama metodu ile demir oksit türevlerinin Stöber metodu vasıtasıyla SiO<sub>2</sub> katmanı ile kaplanmıştır. İç şablonun çıkarılması ile yüksek yüzey alanına sahip içi boş silika jel malzemeleri geliştirilmiştir. Hoveyda-Grubbs ikinci nesil katalizörünün kare, fıstık-kabuğu ve kapsül morfolojisine sahip silika jel içerisine yüklenmesi ve por boyutunun organosilikon türevleri ile küçültülmesi ile katalizör yapı içerisine enkapsüle edilmiştir. Por boyut küçültme işlemi ile katalizörün dışarıya çıkışı engellenirken reaktantlarının boşluk yapısını girip çıkabilmesi sağlanmıştır. Elde edilen katalizör geçirgenli elektron mikroskopisi (TEM), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) metotlarıyla karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri halka kapanma metatez ve etenoliz reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Elde edilen katalizörler metatez reaksiyonlarda yüksek seçicilik ve performans göstermenin yanı sıra tıpkı bir heterojen katalizör gibi reaksiyon ortamından kolayca ayrılmış ve halka kapanma reaksiyonlarında onuncu tura kadar tekrar kullanım özelliği göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Rutenyum, Hoveyda-Grubbs, Etenoliz, İçi Boş Silika, Metatez

## **ABSTRACT**

# **ENCAPSULATION OF HOVEYDA-GRUBBS SECOND-GENERATION CATALYST WITHIN MORPHOLOGICALLY DIFFERENT SILICA GELS FOR ETHENOLYSIS OF WASTE VEGETABLE OILS**

**MİNA AŞKUN**

**Master of Science, Department of Chemistry**

**Supervisor: Associate Prof. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK**

**June 2023, 91 pages**

Olefin metathesis is an efficient synthetic method for forming carbon-carbon double bonds. In parallel to the progress in the chemical industry, metathesis chemistry has gained tremendous interest within industry and academia in the last twenty years. Ruthenium-based metathesis catalysts play an important role in the transformation of petrochemicals and vegetable oils with high unsaturated hydrocarbon content to the desired products. Metathesis chemistry has progressed with the invention of high functional group tolerance and air/moisture stable Hoveyda-Grubbs first and second-generation ruthenium-based metathesis catalysts. Although Hoveyda-Grubbs type homogenous catalyst showed high performance in both metathetic and non-metathetic transformation reactions, non-reusability and separation problems emerge as important problems. In this context, the immobilization of HG2 catalyst on various support materials solves

the reusability and recovery problems but the decrease in selectivity and the additional modification protocols such as covalent modification of catalyst structures limits performance.

In the context of this thesis study, hybrid catalyst systems are developed where the advantages of homogenous and heterogenous catalytic systems are combined as an alternative to the catalytic systems in the literature. In this regard, hollow silica gels were synthesized via the hard-template method through the coating of iron (III) oxide cores with silica gels using the Stöber method.

The hollow silica gel materials with higher surface area were obtained through etching the core template. Hoveyda-Grubbs second generation catalyst were loaded on silica gels with square, peanut and capsule morphology and encapsulated within the pore structures through post-pore size reduction using organosilicon derivatives. The pore size reduction allowed the reactants to diffuse easily through the pores while catalyst was confined within the pore structure. The obtained catalyst was characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms and scanning electron microscopy (SEM). The activity of the catalysts were tested on ring closing metathesis and ethenolysis reactions. The obtained catalysts showed high selectivity and performance in metathesis reactions and additionally, such as heterogenous system, the catalyst was separated easily from the reaction mixture and was used up to tenth turn in ring closing reactions.

**Keywords:** Ruthenium, Hoveyda-Grubbs, Ethenolysis, Hollow Silica Gel, Metathesis

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca gerek akademik gerek manevi desteği ile yanımda olan, başarılarıyla ve bilgileriyle her zaman örnek olup bu süreçte motivasyonumu hep yüksek tutan kıymetli danışmanım aynı zamanda çok değerli meslektaşım Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK'e en içten saygılarımı, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca desteğini ve bilgilerini eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Solmaz KARABULUT'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışma boyunca ürün karakterizasyonları konusunda bizlere destek veren İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi, Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Öğretim Üyesi Dr. Öğr. Üyesi Fatih İNCİ ve Kutay SAĞDIÇ'a,

Lisans ve yüksek lisans tez sürecimde yanımda olan bütün dostlarıma, sevdiklerime; ayrıca olefin metatez laboratuvarında çalışan değerli arkadaşlarıma,

Hayatımın her anında, her koşulda yanımda olan, bana her zaman destek verip güçlü olmayı öğreten sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak asıl başarının bilgi, kültür ve gerçek faziletle donanmak olduğunu her gün daha çok hatırlatan, ilkelerini her zaman benimseyeceğim cumhuriyetimizin kurucusu Ulu Önder Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'ü saygı ve minnetle anarak kendisine sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK 1001 programı kapsamında 120Z204 nolu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederiz.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar .....	ix
ŞEKİLLER.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ .....	2
2.1. Olefin Metatez.....	2
2.2. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	4
2.3. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu (RCM) .....	6
2.4. Çapraz Metatez Reaksiyonu (CM).....	7
2.4.1. Zincir Uzatma .....	9
2.4.2. Zincir Kısaltma .....	9
2.4.3. İşlevselleştirme .....	10
2.5. Enin Çapraz Metatez Reaksiyonu (EYCM) .....	11
2.6. Etilen Çapraz Metatezi (Etenoliz).....	11
2.7. Olefin Metatez Katalizörleri .....	13
2.8. Rutenyum Kompleksleri .....	13
2.9. İçi Boş Silika Yapıları .....	18
2.10. Sol-Jel Metodu .....	18
2.11. Stöber Metodu .....	20



2.12. Şablonlar ve Türleri.....	21
2.12.1. Yumuşak Şablon.....	21
2.12.2. Sert Şablon.....	22
2.12.3. Şablonsuz Yöntem.....	23
2.13. Sert Şablon Kullanılarak Sentezlenen İçi Boş Silika Yapıları .....	23
2.14. İçi Boş Yapıların Kataliz Kimyasında Uygulamaları .....	27
3.DENEYSEL ÇALIŞMA .....	29
3.1. Kimyasallar .....	29
3.2. Ekipman.....	29
3.3. Hematit Kolloidal Parçacıklarının Sentezi .....	30
3.3.1. Kare Şekilli Hematit Kolloidal Parçacıkların Sentezi .....	30
3.3.2. Fıstık Şekilli Hematit Kolloidal Parçacıkların Sentezi.....	31
3.3.3. Oval Şekilli Hematit Kolloidal Parçacıkların Sentezi .....	31
3.4. Hematit Kolloidal Parçacıkları SiO <sub>2</sub> ile Kaplama İşlemi.....	31
3.5. İçi Boşaltılmış (Hematit Kolloitsiz) SiO <sub>2</sub> Parçacıkları Sentezi .....	32
3.6. HG-2 Katalizörünün İçi Boş Silikaya Yüklenmesi ve Enkapsülasyonu ...	33
3.7. Farklı Rutenyum Katalizörleri Varlığında Metil Oleatın Etenoliz Reaksiyonu .....	34
3.8. Metil Oleatın Farklı Çözücülerde HG-2 Katalizörü ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu .....	35
3.9. HG-2@SiO <sub>2</sub> Katalizörü Varlığında Metil Oleatın Etenoliz Reaksiyonu...	36
3.10. Enkapsüle HG-2@SiO <sub>2</sub> Katalizörü Varlığında Farklı Çözücüler İçerisinde Dietildiallil Malonat (DEDAM)'ın Halka Kapanma Metatez (RCM) Reaksiyonu .....	38
4. SONUÇ VE TARTIŞMA .....	39
4.1. Hematit Kolloidal Parçacıklardan İçi Boşaltılmış Silika Yapılarının Sentezi .....	39
4.2. Farklı Morfolojiye Sahip Hematit Kolloidal Parçacıkların Sentezi.....	39

4.3. Oval Morfolojiye Sahip Hematit Parçacıkların Sentezi .....	40
4.4. Kare Morfolojiye Sahip Hematit Parçacıkların Sentezi .....	41
4.5. Fıstık Morfolojiye Sahip Hematit Parçacıkların Sentezi.....	42
4.6. Farklı Morfolojiye Sahip Hematit Kolloidal Parçacıkların SiO <sub>2</sub> ile Kaplanması .....	43
4.7. İçi Boşaltılmış Silika Parçacıkları Sentezi .....	46
4.8. İçi Boşaltılan Şablon Silika Yapıya HG-2 Katalizörü Enkapsülasyonu ...	53
4.9. DEDAM'ın Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu .....	70
4.10. Metil Oleat'ın Etenoliz Reaksiyonu.....	71
4.11. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Etenoliz Reaksiyonları .....	73
4.12. Dietil Diallilmalonatın RCM Reaksiyonlarındaki Yeniden Kullanılabilirliği .....	76
4.13. Dietil Diallilmalonatın RCM Reaksiyonlarında In-Filtrate Testi .....	78
5. YORUM.....	80
6. KAYNAKLAR.....	81
EKLER .....	87
ÖZGEÇMİŞ .....	92

## TABLULAR

Tablo 1. İçi Boş Silika Parçacıklarının Sentez Strateji Avantaj ve Dezavantajları .....	26
Tablo 2. Metil Oleatın Farklı Katalizörlerde Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti ..	35
Tablo 3. Metil Oleatın Farklı Çözücülerde HG-2 Katalizörü ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti .....	35
Tablo 4. Metil Oleatın Farklı Katalizör Oranlarındaki Yer Fıstığı Morfolojiye Sahip Enkapsüle HG-2@SiO <sub>2</sub> Katalizörü ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti .....	37
Tablo 5. Metil Oleatın Farklı Sürelerdeki Fıstık Morfolojisine Sahip Enkapsüle HG-2@SiO <sub>2</sub> Katalizörü ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti...	37
Tablo 6. Metil Oleatın Farklı Morfolojilere Sahip Enkapsüle HG-2@SiO <sub>2</sub> Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti .....	38
Tablo 7. BET Yüzey Alanı Sonuçları .....	67
Tablo 8. En-HG2@SiO <sub>2</sub> ile katalizlenen DEDAM (Dietildiallil Malonat)'ın RCM (Halka Kapanma Metatez) Reaksiyonları .....	70
Tablo 9. Metil Oleatın Farklı Morfolojideki Katalizör Sistemleri ile Etenoliz Reaksiyon Verim Tablosu .....	72
Tablo 10. Farklı kaynaklardan elde edilen yağ asidi metil ester (FAME) karışımlarının yüzde bileşimi .....	73
Tablo 11. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Farklı Katalizör Sistemlerinde Etenoliz Reaksiyonu .....	75
Tablo 12. En-HG2@Fıstık Katalizörünün dietil diallil malonatın RCM reaksiyonlarında tekrar kullanılabilirliği .....	76

## ŞEKİLLER

Şekil 1. Olefin Metatez Tepkimesi .....	2
Şekil 2. İlk Katalizli Metatez Reaksiyonu .....	2
Şekil 3. Chauvin Mekanizması .....	3
Şekil 4. Metal-Karben Chauvin Mekanizma Şeması .....	3
Şekil 5. Norbornenin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu .....	4
Şekil 6. ROMP'ta kullanılan monosiklik ve bisiklik monomerler .....	4
Şekil 7. ROMP Mekanizması.....	5
Şekil 8. Bazı Schrock Katalizörleri.....	6
Şekil 9. Dietil 2,2-diallilmalonat'ın Halka Kapanma Metatezi .....	7
Şekil 10. RCM Mekanizma Şeması.....	7
Şekil 11. a) Çapraz Metatez Reaksiyonu, b) Enin Çapraz Metatez Reaksiyonu, c) Alkin Çapraz Metatez Reaksiyonu .....	8
Şekil 12. Çapraz Metatez Reaksiyonu a) Çapraz Metatez Ürünleri b) Self-Çapraz Metatez Ürünleri.....	9
Şekil 13. 1-Oktenin Çapraz Metatezi.....	9
Şekil 14. Metil Oleatın Etenolizi.....	10
Şekil 15. Bir terminal Olefinin Metil Akrlat ile Çapraz Metatezi .....	10
Şekil 16. Çapraz Metatez Reaksiyon Mekanizması .....	10
Şekil 17. EYCM ve Yan Reaksiyonlarının Genel Şeması.....	11
Şekil 18. Lineer Olefinlerin Etenoliz Reaksiyonu .....	12
Şekil 19. Siklik Olefinlerin Etenoliz Reaksiyonu.....	12
Şekil 20. Metil Oleatın Etenolizi ile Oluşan a) Çapraz Metatez b) Self Metatez Ürünleri .....	12

Şekil 21. İlk Kararlı ve Aktif Rutenyum Karben Katalizörü .....	14
Şekil 22. Birinci Nesil Grubbs Katalizörünün Sentezi .....	14
Şekil 23. İkinci Nesil Grubbs Katalizörünün Sentezi.....	15
Şekil 24. Birinci Nesil Hoveyda-Grubbs Katalizörü Sentezi.....	16
Şekil 25. İkinci Nesil Hoveyda-Grubbs Katalizörü Sentezi .....	16
Şekil 26. Grubbs Katalizörleri .....	17
Şekil 27. Tipik Sol-Jel Prosesinin Akış Şeması .....	19
Şekil 28. Sol-Jel Prosesinde Silika Parçacıklarının Oluşumuna Yol Açan TEOS'un Genel Reaksiyonları .....	19
Şekil 29. Genel Stöber Metodunun Reaksiyon Basamakları .....	20
Şekil 30. Yumuşak Şablonun Şematik Gösterimi .....	22
Şekil 31. Sert Şablonun Şematik Gösterimi .....	23
Şekil 32. Farklı Şekillerdeki İçi Boş Silika Parçacıklarının FESEM ve TEM görüntüleri: (a-d) küpümsü, (e-h) elips, (i-l) kapsül, (m-p) yer fıstığı (Wang ve arkadaşları, 2013) .....	25
Şekil 33. a) Pt-PVP, b) Pt@SiO <sub>2</sub> -mSiO <sub>2</sub> ve c) Pt@hmc TEM görüntüleri ve Pt parçacık boyutu dağılım histogramları (Ikeda ve arkadaşları, 2006) .....	27
Şekil 34. Silika Kaplı Hematit Çekirdek Sentez Şeması .....	32
Şekil 35. İçi Boş Silika Sentez Şeması .....	33
Şekil 36. HG-2 Katalizörünün İçi Boş Silikaya Enkapsülasyon İşlemi Şeması .	34
Şekil 37. Metil Oleatın HG-2 Katalizörü ile Etenoliz Reaksiyonu a)Çapraz Metatez Ürünleri b)Self Metatez Ürünleri .....	35
Şekil 38. Metil Oleatın HG-2@SiO <sub>2</sub> Katalizörü ile Etenoliz Reaksiyonu a)Çapraz Metatez Ürünleri b)Self Metatez Ürünleri .....	36
Şekil 39. Hematit Kolloidal Parçacıkların Hazırlanma Şeması .....	39

Şekil 40. Oval Şekilli Hematit Kolloidal Parçacıkların SEM Görüntüsü.....	40
Şekil 41. Kare Şekilli Hematit Kolloidal Parçacıkların SEM Görüntüsü .....	41
Şekil 42. Fıstık Şekilli Hematit Kolloidal Parçacıkların SEM Görüntüleri .....	42
Şekil 43. Hematit Kolloidal Parçacıkların SiO <sub>2</sub> ile Kaplanma Reaksiyon Şeması.....	43
Şekil 44. SiO <sub>2</sub> Kaplı Kare Şekilli Hematit Parçacıkların SEM Görüntüsü .....	44
Şekil 45. SiO <sub>2</sub> Kaplı Oval Şekilli Hematit Parçacıkların SEM Görüntüsü.....	45
Şekil 46. SiO <sub>2</sub> Kaplı Fıstık Şekilli Hematit Parçacıkların SEM Görüntüsü .....	45
Şekil 47. Fıstık Şekilli Hematit Parçacıkların EDX Analizi Grafiği.....	46
Şekil 48. İçi Boşaltılmış SiO <sub>2</sub> Parçacıkların Hazırlanma Şeması.....	47
Şekil 49. İçi Boş Oval Silikaların Yüksek Kontrastlı TEM Görüntüleri.....	47
Şekil 50. Oval Şekilli İçi Boş SiO <sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Boyut Histogramı.....	48
Şekil 51. Oval Şekilli İçi Boş SiO <sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı.....	48
Şekil 52. Oval Şekilli İçi Boş SiO <sub>2</sub> Parçacıkların HR-TEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı.....	49
Şekil 53. İçi Boş Kare Silikaların Yüksek Kontrastlı TEM Görüntüleri.....	49
Şekil 54. Kare Şekilli İçi Boş SiO <sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Boyut Histogramı.....	50
Şekil 55. Kare Şekilli İçi Boş SiO <sub>2</sub> Parçacıkların HR-TEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı.....	50
Şekil 56. İçi Boş Fıstık Şekilli Silikaların Yüksek Kontrastlı (a) TEM Görüntüsü, (b) SEM Görüntüsü .....	51

Şekil 57. Fıstık Şekilli İçi Boş SiO <sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Boyut Histogramı.....	51
Şekil 58. Yer Fıstığı Şekilli İçi Boş SiO <sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı.....	52
Şekil 59. Fıstık Şekilli İçi Boş SiO <sub>2</sub> Parçacıkların HR-TEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı.....	52
Şekil 60. İçi Boş Silika Şablon İçerisine HG-2 Katalizör Enkapsülasyonu Şeması.....	53
Şekil 61. Enkapsülasyon Sonrası Fıstık Katalizörün (En-HG2@Fıstık) Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu (CTEM) Görüntüleri.....	54
Şekil 62. Enkapsülasyon Sonrası Kare Katalizörün (En-HG2@Kare) Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu (CTEM) Görüntüleri.....	54
Şekil 63. Enkapsülasyon Sonrası Oval Katalizörün (En-HG2@Kapsül) Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu (CTEM) Görüntüleri.....	55
Şekil 64. HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Oval Şekilli Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı.....	55
Şekil 65. HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Oval Şekilli Parçacıkların RTEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı.....	56
Şekil 66. HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Fıstık Şekilli Parçacıkların RTEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı.....	56
Şekil 67. HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Fıstık Şekilli Parçacıkların RTEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı.....	57
Şekil 68. HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Kare Şekilli Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı.....	57
Şekil 69. HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Kare Şekilli Parçacıkların HR-TEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı.....	58

Şekil 70. HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Fıstık Şekli Katalizörün (En-HG2@Fıstık) XPS Spektrumu.....	59
Şekil 71. HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Yer Fıstığı Şekli Parçacıkların Si <sub>2p</sub> 'ye ait kısmi XPS Spektrumu .....	59
Şekil 72. HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Fıstık Şekli Parçacıkların C <sub>1s</sub> 'e ait kısmi XPS Spektrumu .....	60
Şekil 73. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> İçerisinde HG-2 Katalizörü, HG2@Ticari SiO <sub>2</sub> , Enkapsüle HG2@ Fıstık Yapılarına Ait UV-Vis Spektrumları.....	61
Şekil 74. En-HG2@Fıstık Katalizörünün EDX Analizi .....	62
Şekil 75. En-HG2@Kapsül Katalizörünün EDX Analizi .....	62
Şekil 76. En-HG2@Kare Katalizörünün EDX Analizi.....	63
Şekil 77. Enkapsüle Fıstık Katalizörün Yüksek Çözünürlüklü TEM-Element Çizgi Analizi.....	63
Şekil 78. Enkapsüle Oval Katalizörün Yüksek Çözünürlüklü TEM-Element Çizgi Analizi.....	64
Şekil 79. Enkapsüle Kare Katalizörün Yüksek Çözünürlüklü TEM-Element Çizgi Analizi.....	64
Şekil 80. İçi Boş Fıstık SiO <sub>2</sub> , HG2@Fıstık, Enkapsüle HG2@Fıstık Yapılarına Ait a) N <sub>2</sub> Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi.....	65
Şekil 81. İçi Boş Oval SiO <sub>2</sub> , HG2@Oval, Enkapsüle HG2@Oval Yapılarına Ait a) N <sub>2</sub> Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi .....	66
Şekil 82. İçi Boş Kare SiO <sub>2</sub> , HG2@Kare, Enkapsüle HG2@Kare Yapılarına Ait a) N <sub>2</sub> Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi .....	66
Şekil 83. HG2 Yüklenen ve Enkapsüle Edilen Silika Jeller İçin (Fıstık, Kare, Kapsül) Gözenek Boyutu Dağılım Eğrileri .....	69
Şekil 84. DEDAM'ın farklı morfolojiye sahip katalizörlerdeki RCM reaksiyonu dönüşüm karşılaştırması .....	71



Şekil 85. En-HG2@Fıstık Katalizörünün Uzun Süreli Depolamadaki Katalitik Performansı.....	77
Şekil 86. 6. Tekrardan Sonra En-HG2@Fıstık Katalizörünün HC-TEM Görüntüleri .....	78
Şekil 87. Enkapsüle Edilmemiş Fıstık Morfolojili Katalizörün 1. Çalıştırmadan Sonraki TEM Görüntüleri.....	78
Şekil 88. En-HG2@Fıstık Katalizörü İle Yürütülen RCM Reaksiyonu In-Filtrate Testi .....	79

## SİMGELER VE KISALTMALAR

ROMP Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

RCM Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu

CM Çapraz Metatez Reaksiyonu

EYCM Enin Çapraz Metatez Reaksiyonu

SM Self metatez

NHC N-Heterosiklik Karben

HMSN İçi Boş Silika Nanoyapılar

TEOS Tetraetil Ortosilikat

PS Polistiren

PVP Polivinilpirolidon

TEM Geçirimli Elektron Mikroskobu

FE-SEM Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu

CTAB Hekzadesil Trimetil Amonyum Bromür

BET Brunauer-Emmett-Teller

HC-TEM Yüksek Kontrastlı-Geçirimli Elektron Mikroskobu

TGA Termogravimetrik Analiz

HR-TEM Yüksek Çözünürlük-Geçirimli Elektron Mikroskobu

SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi)

EDX Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

UNAM Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Laboratuvarı

GC-MS Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

HG-2 Hoveyda Grubbs 2. Nesil Katalizörü



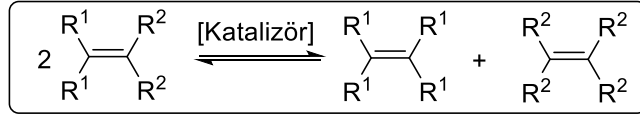
# 1. GİRİŞ

Bu çalışma kapsamında Hoveyda-Grubbs 2.Nesil katalizörü fıstık kabuğu, kare ve kapsül gibi farklı morfolojilere sahip içi boş mezoporoz silika jel yapıları içerisine mezoporoz kabuğun por boyutunun küçültülmesi ile enkapsüle edilmiştir. Elde edilen katalizör sistemi homojen ve heterojen katalizör sistemlerinin avantajlarını bir arada bulunduran hibrit bir yapıdadır. Bu bağlamda enkapsüle edilen HG2 katalizörü dietildialil malonat bileşiğinin halka kapanma metatez reaksiyonlarında yüksek performans göstermektedir. Buna ek olarak katalizörün aktivitesi bitkisel yağlardan elde edilen doymamış yağ asit ester karışımlarının etanoliz reaksiyonlarında yüksek performans göstermiştir. İçi boş silika yapısındaki merkez boşluğu hem katalizör hem de olefinik substrat için izole edilmiş bir alan sağlamakta ve metatez reaksiyonu bu nano boşluklar içerisinde etkin şekilde yürümektedir. Silika jel merkezindeki kısıtlı boşluk alanlarına enkapsüle edilen HG2 katalizörü silika kabuğundan geçerek dışarıya sızamamakta bunun bir sonucu olarak katalitik sistemin tekrar kullanım özelliği göstermektedir. Homojen HG2 katalizörü ile kıyaslandığında enkapsüle katalizör sistemi yüksek geri kazanım ve tekrar kullanım özelliği göstermektedir. Katalizör reaksiyon sonrası ortamdan kolaylıkla ayrılabilen ve dietildialil malonat bileşiğinin halka kapanma metatez reaksiyonunda on tura kadar etkin şekilde katalizlemektedir.

## 2. GENEL BİLGİ

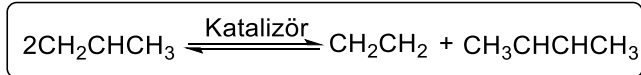
### 2.1. Olefin Metatez

Olefin metatezi; doymamış karbon-karbon bağlarının rejenasyonu ile alkenlerin (olefinlerin) parçalarının yeniden dağılımını veren, geri dönüşümlü önemli organik reaksiyonlardan biridir.



#### Şekil 1. Olefin Metatez Tepkimesi

Olefin metatez; birçok katalitik reaksiyonda olduğu gibi tesadüfi bir şekilde keşfedilerek organik, tıbbi, polimer ve malzeme kimyası dahil inorganik ve organometalik kimyadaki araştırma aşamasının ötesine geçmiştir. İlk metatez reaksiyonu, 1931 yılında propenin etilen ve 2-bütene vermesiyle gerçekleştirilmiştir.

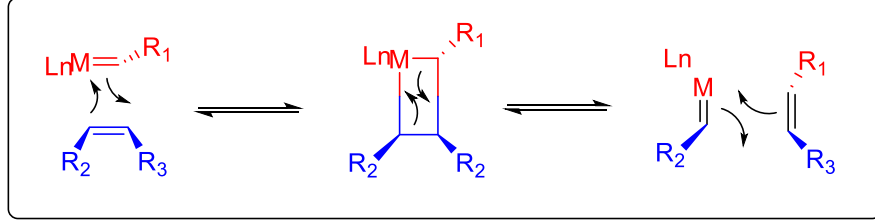


#### Şekil 2. İlk Katalizli Metatez Reaksiyonu

1950'lerin sonlarına doğru ilk katalizli metatez reaksiyonu, molibden ve tungsten bazlı katalizörlerle Şekil 2'ye göre propenin metatezi ile gerçekleştirilerek olefin metatezinin çeşitli homojen ve heterojen katalizörler vasıtasıyla olabileceği tespit edilmiştir [1].

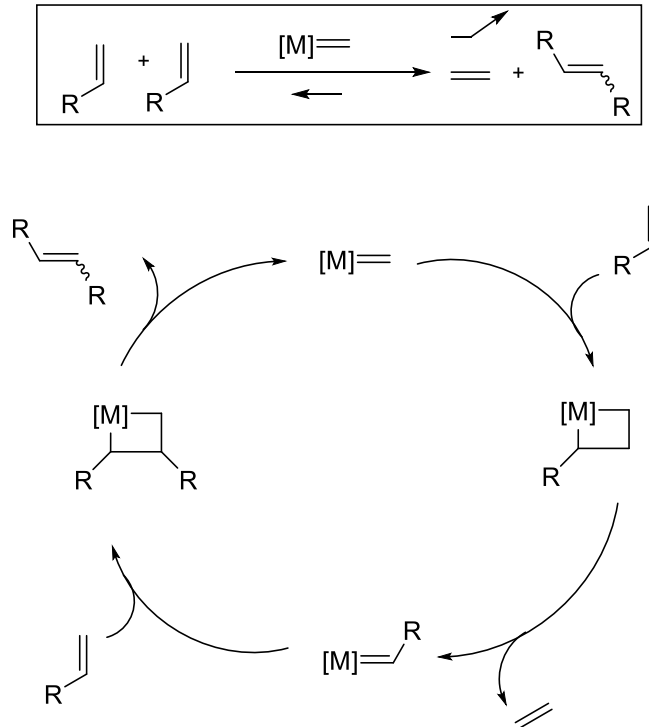
Olefin metatezin mekanizması Diels-Alder gibi perisiklik ve [2+2] reaksiyonları ile ilgili olup Chauvin mekanizması ile yürümektedir. Mekanizmada bir geçiş metali alkiliden kompleksi ile olefin arasında metalosiklobütan ara ürünü oluşturmak üzere reaksiyon üzerinden ilerler. Daha sonra bu oluşan halka yeni bir olefin ve

alkiliden elde etmek için tekrar açılır. Bu işlem yeterince tekrarlanırsa sonunda bir denge olefin karışımı oluşur.



**Şekil 3.** Chauvin Mekanizması

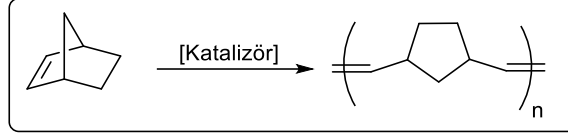
Richard Schrock tarafından metal alkilidinin keşfinden kısa bir süre sonra Grubbs'la beraber geliştirilen katalizörlerle beraber Chauvin'in bu mekanizmaya ilişkin önerisi kimya alanına 2005 yılında Nobel Ödülü kazandırmıştır [2].



**Şekil 4.** Metal-Karben Chauvin Mekanizma Şeması

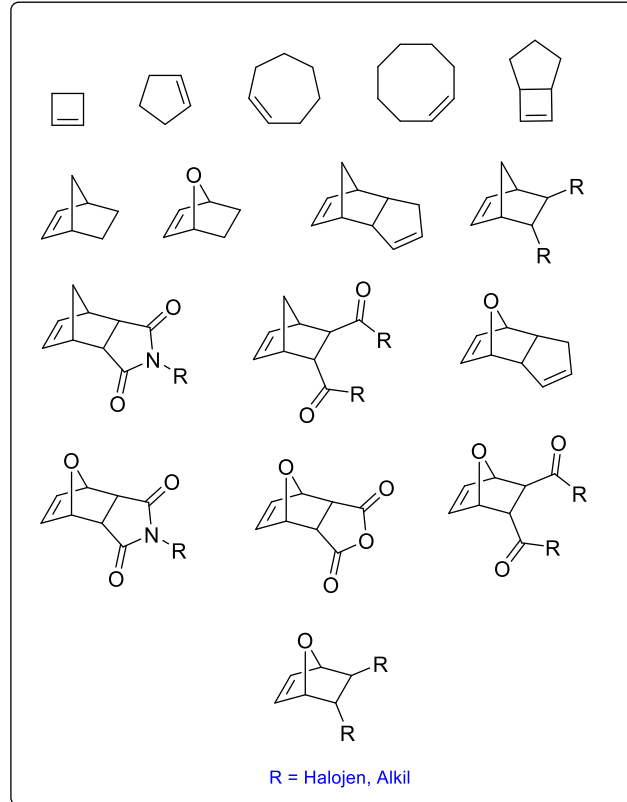
## 2.2. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Halka açılımı metatez polimerizasyonu; bir geçiş metali aracılığı ile gergin halkalı siklik olefinlerin halka gerilimini azaltarak lineer polimerlere dönüşme reaksiyonunu veren bir polimerizasyon türüdür [3].



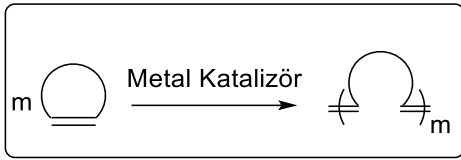
**Şekil 5.** Norbornenin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) sonucu oluşan polimerler (özellikle norbornen türevlerinin ROMP'u); poliakrilamidler gibi vinil polimerlere kıyasla oldukça doğrusal yapılara sahiptir. Bu yapılarla uç işlevsellik, polimer ana zincirinden çok etkilenmeyeceğinden yan zincirdeki ve polimer zincir ucundaki işlevselliğin doğasının daha iyi korunmasına katkıda bulunmaktadır [4].

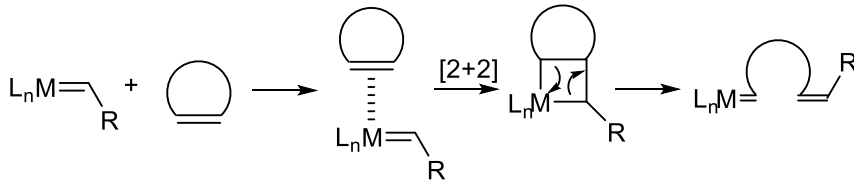


**Şekil 6.** ROMP'ta kullanılan monosiklik ve bisiklik monomerler

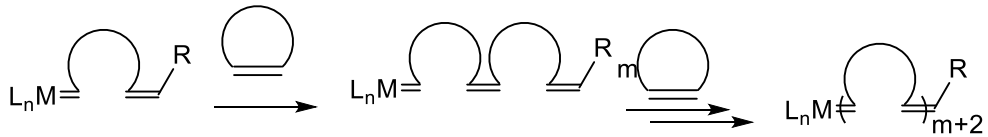
ROMP'ta kullanılmak üzere bir takım geçiş metali bazlı katalizörler arasında iki tip ön plana çıkmaktadır. İlk olarak tungsten veya molibden bazlı oldukça aktif Schrock tipi katalizörler çok iyi cis/trans seçicilik göstermektedir (Şekil 8). Bu katalizörler ROMP monomerlerinde bulunan fonksiyonel gruplara, oksijen ve neme duyarlıdır. İkincisi Grubbs tipi rutenyum katalizörleri fonksiyonel gruplara toleransları nedeniyle genellikle üstün kabul edilen katalizörlerdir (Şekil 26). Ancak bu katalizörler cis/trans kontrolünden yoksundur. Grubbs tipi katalizörlerinin 3 nesli de günümüzde çok ilgi görmektedir [5].



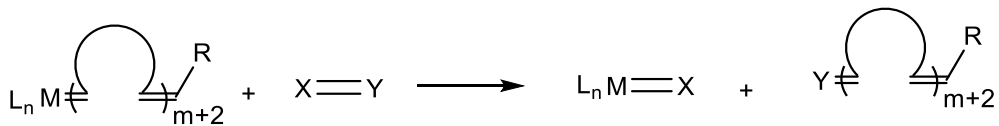
**Başlama:**



**Büyüme:**

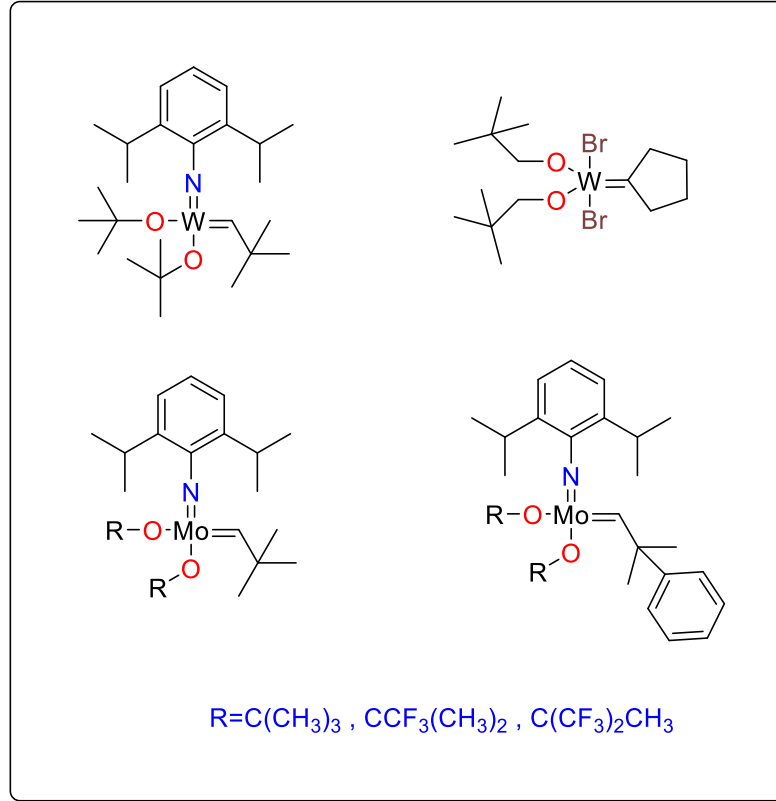


**Sonlanma:**



**Şekil 7.** ROMP Mekanizması





**Şekil 8.** Bazı Schrock Katalizörleri

### 2.3. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu (RCM)

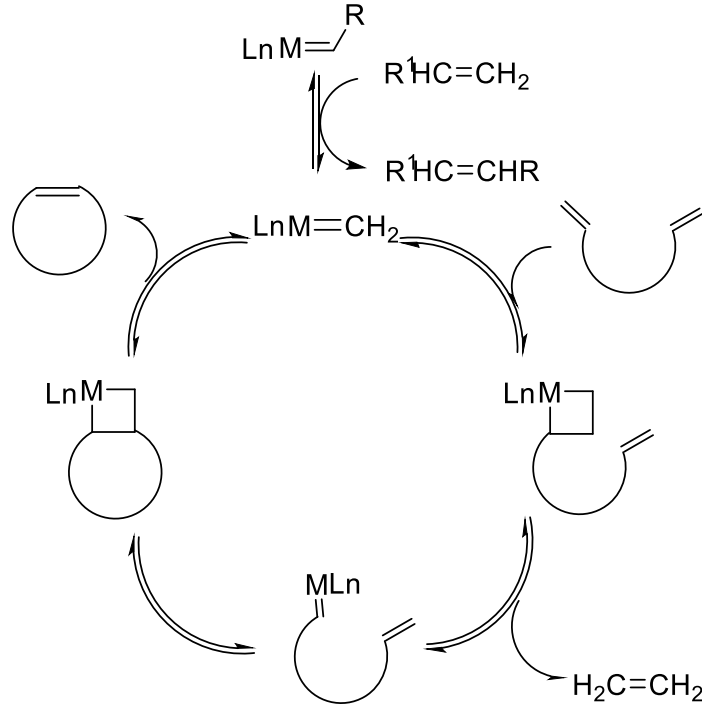
Dienlerin halka kapanma metatez reaksiyonu siklik organik bileşikler için önemli bir metodolojidir. 5 ila 30 üyeli siklik alkenlerin oluşumuna izin vermektedir. İlk olarak yaklaşık 30 yıl önce Villemin ve Tsuji tarafından kullanılan bir reaksiyon türüdür [6].

Halka kapanma metatezi 5 veya 6 üyeli halkaların sentezi için çok uygun bir reaksiyon tipidir. Bu durumda Z olefini oluşur, 10 veya daha fazla karbonlular için bir E veya Z olefini tercih edilip edilmediğini önceden belirlemek zordur. Buradaki E ve Z seçiciliği halka gerilimine bağlıdır [7].

Reaksiyonda kullanılan rutenyum katalizörleri bazı fonksiyonel grupları tolere edebilirler. Fakat molekülün katalizör için polar yan zincirlere sahip olması gerektiğinden ikinci nesil Grubbs katalizörleri daha çok yönlüdür.



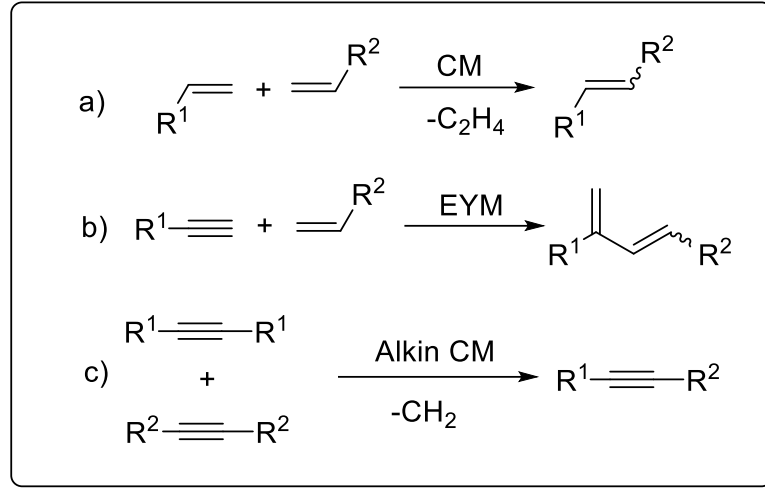
**Şekil 9.** Dietil 2,2-diallilmalonat'ın Halka Kapanma Metatezi



**Şekil 10.** RCM Mekanizma Şeması

#### 2.4. Çapraz Metatez Reaksiyonu (CM)

Çapraz metatez reaksiyonunun en geniş tanımı iki alkenin dönüşümüdür. Fakat çoklu bağların sayısına bağlı olarak alken, enin veya alkin çapraz metatez varyantları elde edilebilir (Şekil 11).

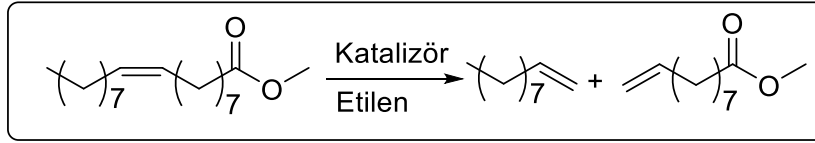


**Şekil 11.** a) Çapraz Metatez Reaksiyonu, b) Enin Çapraz Metatez Reaksiyonu, c) Alkin Çapraz Metatez Reaksiyonu

Çapraz metatez sırasında, olefinik substratların çift bağları kırılır ve ardından yeniden düzenlenir. İlk adım olefinik substratın geçiş metali katalitik merkezine koordinasyonu gerçekleşir ve bu da metalik bir siklobütan oluşumuna yol açar. Daha sonraki adımda, uçucu bir olefin (etilen, her iki substrat terminal olduğunda) oluşumuyla parçalanır. Serbest kalan karben kompleksi diğer substrat ile yeniden tepkimeye girerek döngüsel bir ara ürün oluşur. Bu ürünün ayrışmasıyla asıl ürün oluşur ve aynı zamanda karben metal kompleksini katalitik döngünün bir sonraki adımına taşır. Metatenik dönüşümlerin en önemli özelliklerinden biri tersinir olmalarıdır. Yani uçucu ürünün serbest kalmasının reaksiyonun tamamlanmasına olanak sağlar [8].

Çapraz metatez E ve Z seçiciliğinin Mo,W ve Ru katalizörleri ile gösterildiği ilk metatezdir. Çapraz metatez sonucu çapraz metatez ve self-çapraz metatez ürünleri ortaya çıkar. Burada substratların tam dönüşümüyle istenen ürün maksimum yüzdesel olarak %50 verimle elde edilebilir, self-çapraz metatez (literatürde homodimerizasyon veya homometatez olarakta geçer) ürünleri istenmeyen yan ürünlerdir ve yüzdesel olarak verimleri %25'tir (Şekil 12).

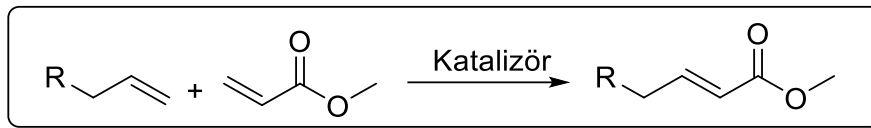




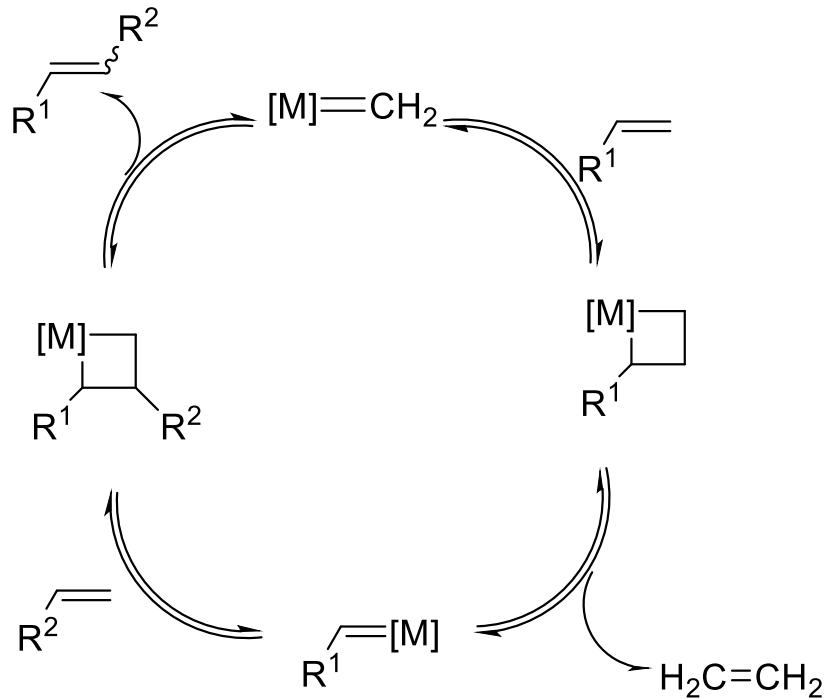
**Şekil 14.** Metil Oleatın Etenolizi

### 2.4.3. İşlevselleştirme

Bir terminal olefin, fonksiyonel bir olefin ile çapraz metatez reaksiyonuyla işlevselleştirilebilir.



**Şekil 15.** Bir terminal Olefinin Metil Akrlat ile Çapraz Metatezi



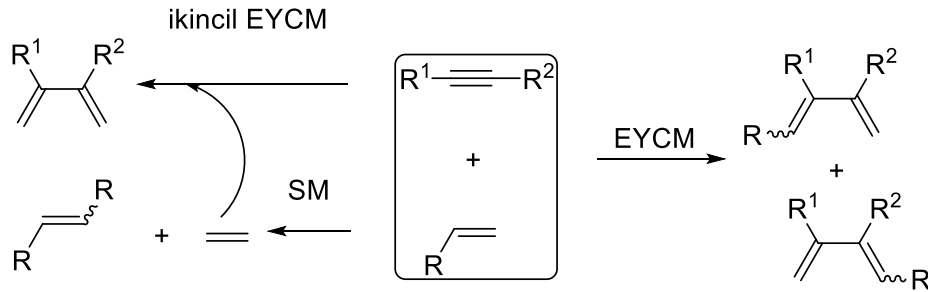
**Şekil 16.** Çapraz Metatez Reaksiyon Mekanizması

## 2.5. Enin Çapraz Metatez Reaksiyonu (EYCM)

Enin metatezi 1,3-dien yapısı oluşturmak için bir alken ve bir alkinin pi-sistemlerinin yeniden düzenlenmesini sağlayan bir metatez yöntemidir.

Enin metatezi hem molekül içi hem de moleküler arası uygulamalarda kullanılmıştır. Enin bağının yeniden düzenlenmesi molekül açısından uygundur. Üretilen konjuge 1,3-dienin entalpik kararlılığı tarafından yönlendirilmektedir. Stereoseçicilik molekül içi durumlarda kontrollüdür. Fakat moleküler arasında genellikle düşüktür.

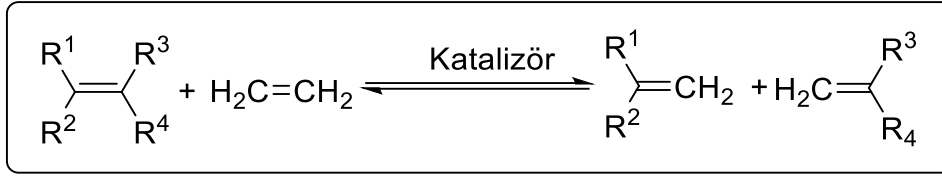
Enin metatezi, metal karbenler veya metal tuzları ile katalizlenebilir. Alken metatezini katalize eden metal karbenlerin birçoğu, enin metatezini de katalizler [9]. Bununla birlikte bu metatez reaksiyonu çeşitli stereoizomerlerin oluşumunun yanı sıra self metatez (SM) ve ikincil enin çapraz metatez (EYCM) nedeniyle çeşitli zorluklar içermektedir [10].



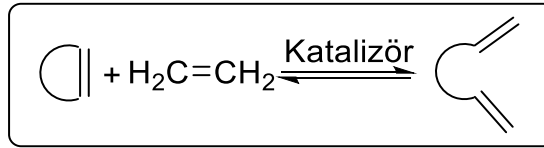
**Şekil 17.** EYCM ve Yan Reaksiyonlarının Genel Şeması

## 2.6. Etilen Çapraz Metatezi (Etenoliz)

Etilen çapraz metatezi, reaktanlardan biri olarak etilen kullanılan olefin metatez reaksiyonlarına dahil katalitik bir dönüşümdür. Etenoliz bir olefin ve etilen arasında, olefin metatez katalizörü varlığında gerçekleşerek iki terminal olefin vererek çift bağın kırılmasını sağlar. Bu çapraz metatez reaksiyonu, uzun zincirli doymamış moleküllerin daha kısa olefinlere bölünmesi ile örneklenebilir [11].

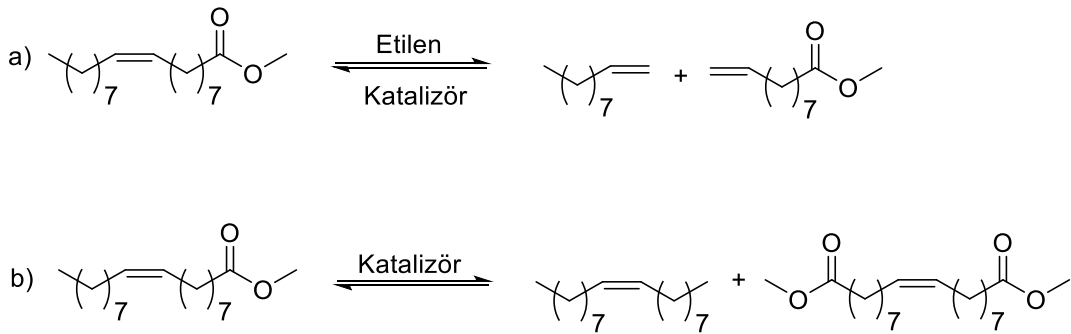


**Şekil 18.** Lineer Olefinlerin Etenoliz Reaksiyonu



**Şekil 19.** Siklik Olefinlerin Etenoliz Reaksiyonu

En reaktif basit olefin olan etilen, metatez reaksiyonlarının büyük bir kısmında ya bir reaktan (etenoliz reaksiyonları) ya da bir ürün olarak bulunur. Bu sebeple etilen içeren reaksiyonlar büyük ilgi görmektedir [12].



**Şekil 20.** Metil Oleatın Etenolizi ile Oluşan a) Çapraz Metatez b) Self Metatez Ürünleri

## 2.7. Olefin Metatez Katalizörleri

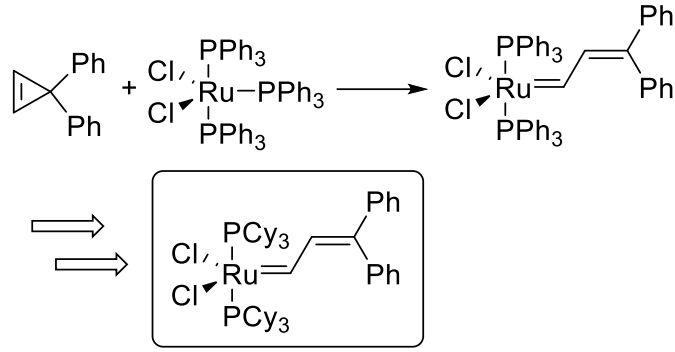
1950'lerin ortalarından beri metatez katalizörleri, ya silika üzerine aşılınmış ya da bir alkilleyici ajan ile birleştirilmiş geçiş metali serisinden elementlere dayanmaktadır. Örneğin tungsten katalizörleri  $WCl_6/EtAlCl_2$  gibi katalizörler siklopentadien polimerizasyonu için kullanılmaktadır. Ayrıca bu katalizör sistemleri arasında;  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $MoO_3/SiO_2$  ve  $Re_2O_7/Al_2O_3$  gibi sistemler de vardır. Bunlardan heterojen molibden bazlı katalizörler çeşitli endüstriyel proseslerde kullanıldığı bilinmektedir. Ancak bu katalizörlerin kullanımları; uzun reaksiyon başlatma süreleri ve zorlu reaksiyon koşulları nedeniyle sınırlıdır.

Organik reaksiyonlar katalizörlerin havaya, neme ve fonksiyonel gruplara; özellikle asidik proton taşıyanlara karşı hassas olmasından muzdariptir.

## 2.8. Rutenyum Kompleksleri

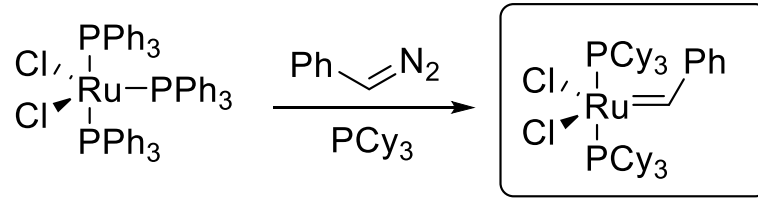
1980'lerin sonlarına doğru  $RuCl_3(H_2O)$  ve  $Ru[H_2O(tos)]_2$  gibi rutenyum katalizörler ve tosilatların değişen başlatma süreleriyle halka açılımı metatez polimerizasyonunu (ROMP) katalize ettiği tespit edilmiştir. Bu süre boyunca bilinen hiçbir rutenyum karben katalizörü alken metatez reaksiyonlarını katalize edememiştir. Ancak önemli metatez aktivitesi gösteren tungsten ve molibden alkilidenleri üzerinde yapılan çalışmalar, rutenyum ile benzer katalizörlerin geliştirilmesinin yolunu açmıştır. Bunun sonucunda ilk metatez aktif rutenyum karben sentezlenmiştir (Şekil 21). Bu katalizör norbornadieninin halka açılımı metatez polimerizasyon (ROMP) reaksiyonunda incelenen ilk aktif, güzel tanımlanmış metatez öncü-katalizörünü oluşturmuştur [13].





**Şekil 21.** İlk Kararlı ve Aktif Rutenyum Karben Katalizörü

Fakat asıl dönüşümler, Grubbs ve çalışma arkadaşlarının daha fazla rutenyum karben öncü-katalizörleri sentezi için karben kaynağı olarak diazoalkanları kullanmaları ile meydana gelmiştir. Bu da 1. nesil Grubbs katalizör sentezidir.

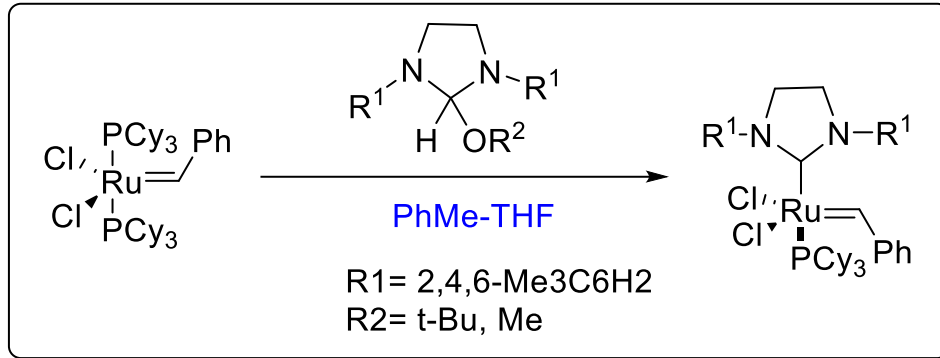


**Şekil 22.** Birinci Nesil Grubbs Katalizörünün Sentezi

Diğer rutenyum metatez katalizörlerinin çoğu için bir öncü katalizördür. Bu nedenle en düşük maliyetli ve uzun raf ömürlü katalizörlerdir. Daha aktif katalizörlerden daha az yan reaksiyona girme eğiliminde olduğundan kolay bir metatez reaksiyonu için iyi bir katalizör seçimidir.

Olefin metatez reaksiyonlarında daha yüksek aktivite göstermesi açısından ikinci nesil Grubbs katalizörleri sentezlenmiştir. Bunlar N-heterosiklik karben (NHC) taşımaktadır. NHC ligandları fosfin ligandlarından daha güçlü Lewis bazları olduğundan bu katalizörler, yüksek grup toleransı ile birlikte hava ve suya karşı daha stabilli olarak olefin metatez reaksiyonlarında daha iyi katalitik aktiviteye sahiplerdir.

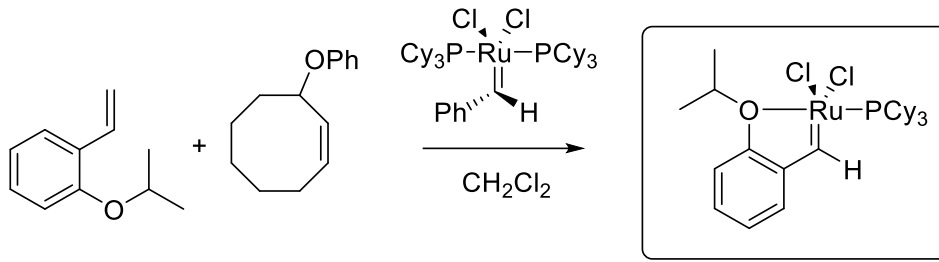
Bununla birlikte yapılan kinetik çalışmalar, ikinci nesil Grubbs katalizörlerinin birinci nesil Grubbs katalizörlerine göre başlatma hızının daha yavaş olduğunu göstermiştir. Bunun yerine artan reaktivitenin ikinci nesil katalizörün çok daha hızlı yayılmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Aslında deneyler, fosfin ayrışmasının ikinci nesil Grubbs katalizörleri için hız sınırlayıcı adım olduğunu birinci nesil katalizörler için ise yayılmanın hız sınırlayıcı olduğu gösterilmiştir. Bu çelişkili sonuçlar gelecekteki katalizör gelişimi için kritik olmaya devam ederken birçok deneysel ve teorik çalışmaların konusu olmaktadır [14].



**Şekil 23.** İkinci Nesil Grubbs Katalizörünün Sentezi

İlk kez 1997’de bazı stiren eterlerin Grubbs tipi sistemlerle iki dişli türde kararlı siklik rutenyum karbenler oluşturduğu gözlenmiştir. Daha sonra bir izopropoksistiren ligandı taşıyan hava ve nem toleransı ile birlikte iyi metatez aktivitesi gösteren katalizör geliştirilmiştir. 2000 yılında Hoveyda ve Blechert grupları fosfin içermeyen Hoveyda Grubbs katalizörü denilen katalizörü sentezlemiştir.

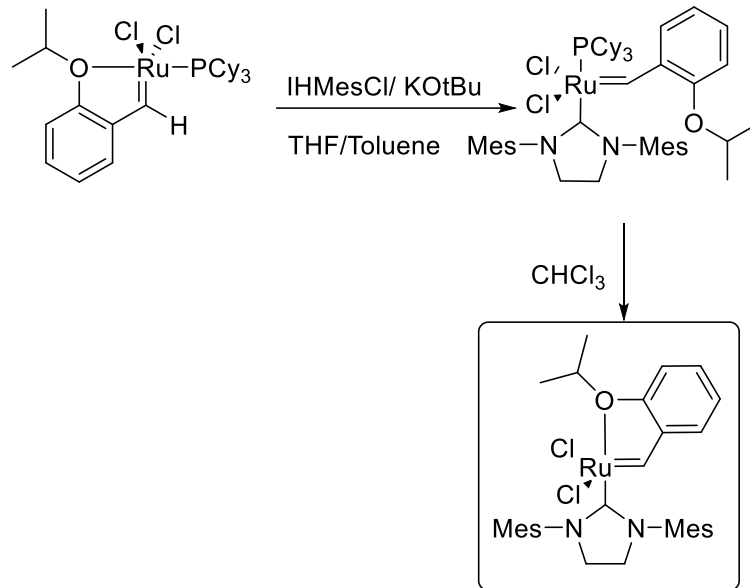
Genel olarak etkinliği birinci nesil Grubbs katalizörüne benzemektedir. Bu katalizör yüksek sıcaklıktaki RCM reaksiyonlarında birinci nesil Grubbs katalizöründen daha kararlı olma eğilimindedir [15].



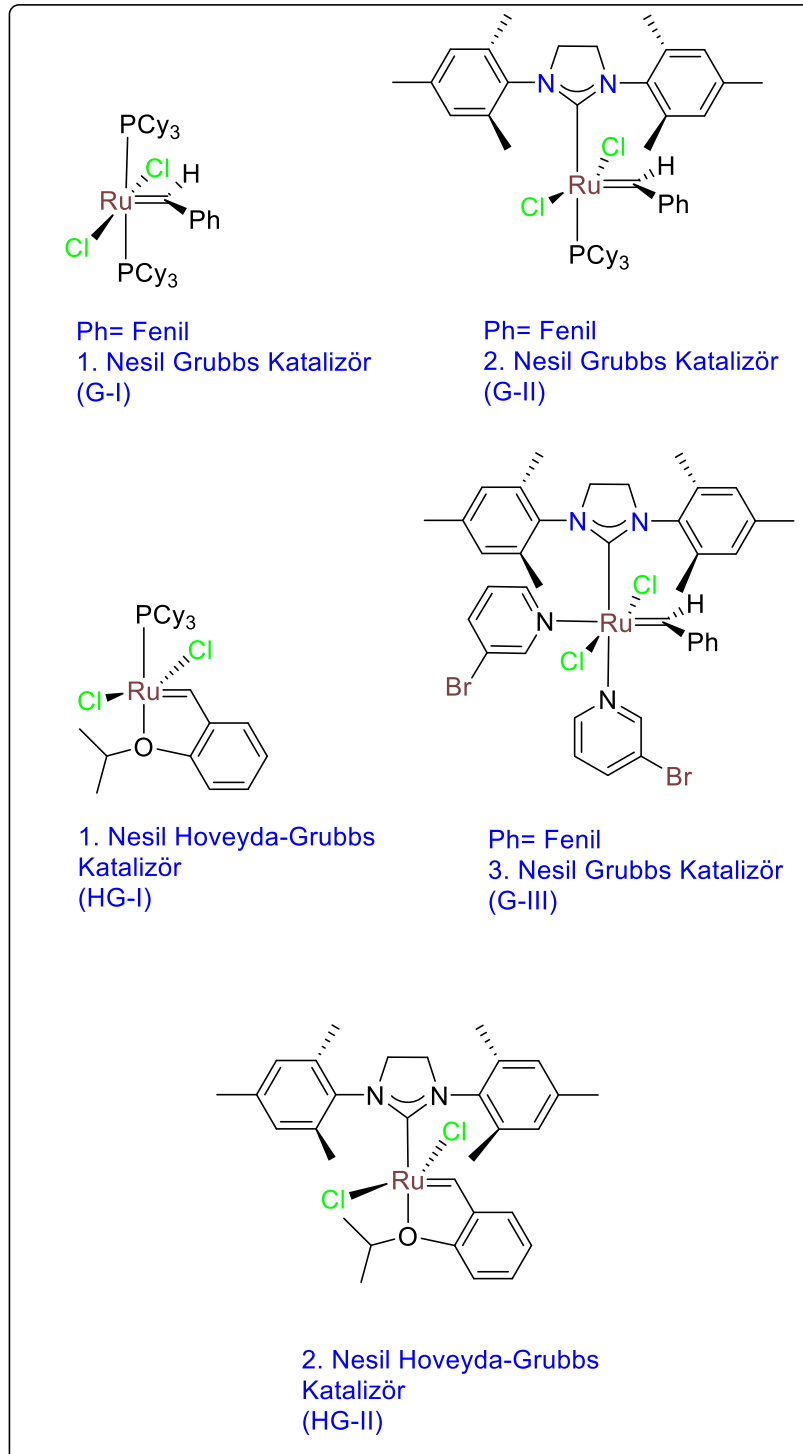
**Şekil 24.** Birinci Nesil Hoveyda-Grubbs Katalizörü Sentezi

Birinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü sentezinden hemen sonra 2000 yılında Hoveyda ve Blechert grupları tarafından bağımsız olarak sentezlenen ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü çok fazla reaksiyonda ve genellikle daha düşük sıcaklıklarda çalıştığından ve ikinci nesil Grubbs katalizöründen daha reaktif olduğundan çapraz metatez ve halka kapanma metatez reaksiyonları için en iyi katalizörlerden biri olarak kabul edilmektedir. [16].

İkinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü elektron eksikliği olan substratların iyi dönüşümlü metatezleri için kullanışlı bir katalizördür [17]. Bu katalizör, maliyeti nedeniyle ROMP reaksiyonları uygulamalarında kullanılmamaktadır. Genellikle başka bir metatez katalizöründen başlayarak sentezlenmektedir. Bundan dolayı yüksek maliyet ve iyi performanslı bir katalizör seçeneğidir [18].



**Şekil 25.** İkinci Nesil Hoveyda-Grubbs Katalizörü Sentezi



**Şekil 26.** Grubbs Katalizörleri

## 2.9. İçi Boş Silika Yapıları

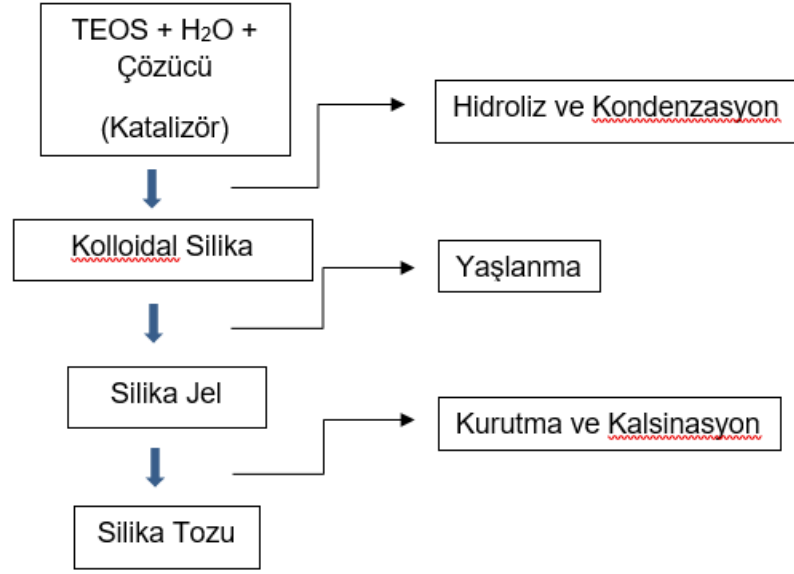
İçi boş silika nanoyapılar (HMSN); yüksek yüzey alanı, düşük yoğunlukları, biyo uyumlulukları, yüksek kararlılıkları aynı zamanda iyi adsorpsiyon yapabilen yapıları sebebiyle katalizör, nanoreaktör, ilaç salımı, elektrokimyasal hücreler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [19]. HMSN'daki boşluklu alanların varlığı katalitik reaksiyonlarda aktif türleri yüklemek için kullanılan benzersiz nanoreaktörler elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca bu mezo gözenekli silika partiküller moleküllerin kapsülmesi için konak yapı olarak kullanılabilirler [20].

HMSN'ler ayarlanabilir gözenek yapıları ve morfolojilerle isteğe bağlı olarak sentezlenmektedir. Uygulamalarda malzemenin morfolojisi en önemli yönlerinden biridir [21].

HMSN'leri elde etmek için en çok kullanılan yöntemlerden biri; nötr veya yüklü bir yüzey aktif madde olan ve yapıyı yönlendiren madde olarak işlev gören şablonlama maddelerinin kullanımına dayanmaktadır [22].

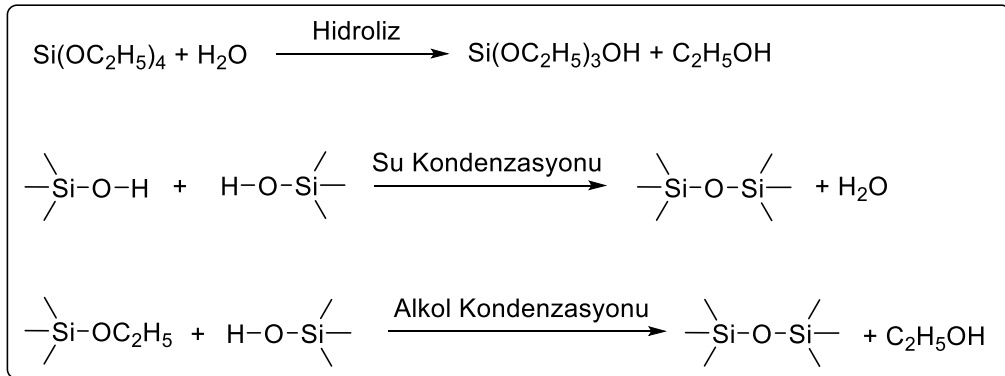
## 2.10. Sol-Jel Metodu

Sol-jel yöntemleri, metal alkoksitlerin veya bunların öncüllerinin kondenzasyonu ve hidroliz reaksiyonu ile nanoparçacıkların sentezi için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu metal alkoksitler van der Waals kuvvetleri veya H-bağlarıyla etkileşime giren, kimyasal reaksiyonlarla jelleşen, solvent içinde dağılan oksit parçacıkları oluşturmak için öncü reaktifler olarak görev alır. Bu reaksiyon için su iyi bir çözücüdür. Alkoksitler kolloidal jel veren bir baz veya asit varlığında hidrolize edilir. Oluşan ürünlerin yapıları kondenzasyon ve hidroliz hızlarına bağlıdır. Örneğin yavaş hidroliz hızlarında daha küçük boyutlu nanoparçacıklar elde edilir [23].



**Şekil 27.** Tipik Sol-Jel Prosesinin Akış Şeması

TEOS (tetraetil ortosilikat) moleküllerinin hidrolizi ile silanol grupları oluşur. Silanol grupları veya silanol ile etoksi grupları arasında ki kondenzasyon tüm silika yapısını oluşturan siloksan köprülerini (Si-O-Si) oluşturur [24].

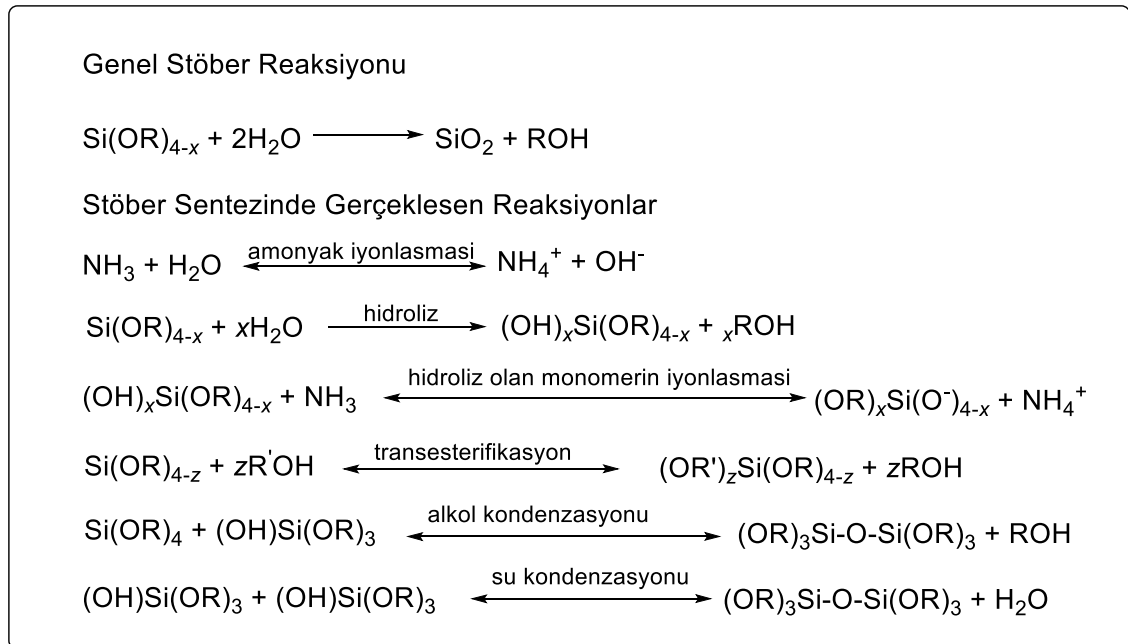


**Şekil 28.** Sol-Jel Prosesinde Silika Parçacıklarının Oluşumuna Yol Açan TEOS'un Genel Reaksiyonları

## 2.11. Stöber Metodu

İlk mezo gözenekli silika parçacıkları yumuşak şablon yöntemi kullanılarak Stöber metodunun modifikasyonu ile üretilmiştir [25]. Bu yöntemle kontrollü partikül boyutu ile sentezlenen monodispers küresel silika partikülleri çekirdek-kabuk malzemeleri için şablonlar olarak kullanılmaktadır. Monodispers küresel silika parçacıklar yaygın olarak bazik ortamda TEOS ile sentezlenmektedir [26].

Stöber yöntemi; kullanılan silikon alkoksit olan TEOS ile beraber su ve baz katalizörü (örneğin sulu amonyak çözeltisi) varlığında alkol çözücü (örneğin etanol) ile hidrolizi ve yoğunlaştırılmasıyla oluşturulmaktadır. Bu yöntem ile parçacık boyutu, boyut dağılımı; elde edilen silika, mikro ve mezo gözenekli silika parçacıklarının pürüzsüz küresel morfolojisi üzerinde kontrolü mümkündür [27,28]. Basitliği ve verimliliği nedeniyle silika nanoparçacıkların sentezinde en çok başvurulan metotlardan biridir.



**Şekil 29.** Genel Stöber Metodunun Reaksiyon Basamakları

## 2.12. Şablonlar ve Türleri

Şablonlar içi boş silikaların büyüklüklerinin ve içindeki boş alan hacminin belirlenmesinde en önemli etkidir. Şablonlar fiziksel hallerinden dolayı sert şablon ve yumuşak şablon olarak ikiye ayrılır. Sert şablonlar belirli bir sertliğe ve şekle sahiptir. İnorganik, polimerik, metalik bileşenler gibi maddeler sert şablonlar olarak kullanılmaktadır. Genellikle yumuşak şablonlar kaplama işlemi esnasında deformasyona uğramaya meyillidirler. Emülsiyon damlacıkları, yüzey aktif madde miselleri yaygın yumuşak şablonlardandır.

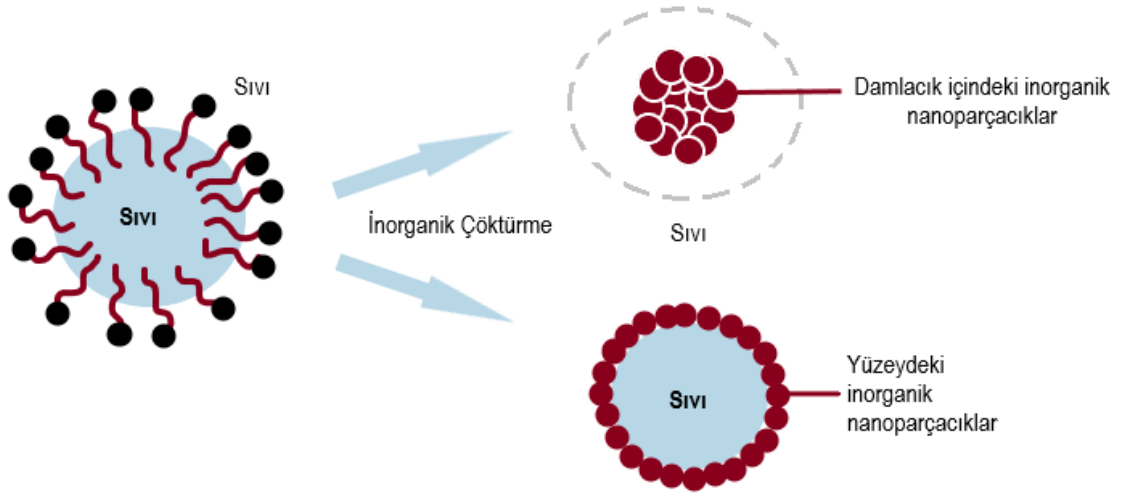
### 2.12.1. Yumuşak Şablon

Yumuşak şablonda genellikle sıvı maddeler; katyonik, anyonik, iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ve karışık yüzey aktif madde sistemlerini içermektedir. Amfifilik blok kopolimerler veya yüzey aktif maddeler tarafından indüklenen kendiliğinden düzenlenmeyi kullanarak yumuşak şablon sentezi yapılmaktadır. Burada izlenen yollar basittir. Çünkü önceden şablon üretimi aşamasına gerek duyulmamaktadır. Fakat bu yöntem kimyasal türler arasındaki etkileşimlerle ilişkili karmaşık sol-jel kimyasını içerir. Ayrıca deformasyona uğramaya meyillidirler [29].

Bu yumuşak şablonlama metodunda, yüzey aktif maddelerinin şablonun çıkarılmasından sonra ortaya çıkan düzenli mezo gözenekli yapı olarak bir araya getirilmesi amaçlanmaktadır. Zamanla bu yöntem, sıralı mezo gözenekli malzemeler için genel bir sentetik yol haline gelmiştir. Bu sentetik yolda iki farklı strateji vardır. Biri işbirlikçi kendi kendine montajdır. Bu stratejide inorganik türlerin yüzey aktif maddelerle; kovalent bağlar, elektrostatik kuvvetler veya H-bağı yoluyla etkileşimini içermektedir. İnorganik türlerin yüzey aktif maddelerle polimerizasyonu, çapraz bağlanması ara yüzeyde meydana gelmektedir [30]. Bir diğer strateji de “gerçek” sıvı kristal şablonlama stratejisidir. Bu alternatifte, yüzey aktif maddeler tarafından üretilen yarı-sıvı veya gerçek kristal mezofaz misellerinden elde edilen şablonların oluşumuna dayanmaktadır. Burada eklenen inorganik öncülerin büyümesi ve kondenzasyonu yüzey aktif maddelerin



etrafındaki sınırlı alan sebebiyle meydana gelerek çerçeveler oluşturur. Yumuşak şablonlama teknikleri, kabuğun önceden var olan nanoparçacıklar üzerinde değil, yüzey aktif madde molekülleri etrafında oluşturulduğu organik yüzey aktif maddeler kullanır. Kabuk öncüleri, genellikle amfifilik moleküllerden oluşan bir şablon etrafında biriktirilir ve bu şekilde elde edilen montaj ile hem son kabuğu hem de içi boş çekirdek-kabuk yapısını oluşturmak için bir veya daha fazla son işleme tabi tutulur [31].



**Şekil 30.** Yumuşak Şablonun Şematik Gösterimi

### 2.12.2. Sert Şablon

Sert şablon, kararlı yapısı parçacıkların boyut ve morfolojisini doğrudan etkileyen sert bir malzemedir. Sert şablon yönteminde, önceden şablonlanmış sert malzemeler ana şablon olarak kullanılıp kristalin büyümesini boşluk alanıyla sınırlayan yapısal malzeme olarak görev alıp sürekli büyümeye yol açmaktadır.

Bu teknikte önceden şablonlanan sert malzemeler; nanopartiküller, karbon veya mezo gözenekli silika agregatlarından yapılmaktadır. Sert şablonun kullanımı konuk türlerin hidrolizini, kondenzasyonunu ve bunların yüzey aktif maddelerle etkileşimlerini kontrol etme ihtiyacının üstesinden gelmektedir. Sert şablon yöntemi mezo kanalcıkların tamamen doldurulmasını sağlar. Bu nedenle bu yöntem yüksek sıcaklıklara karşı direnci nedeniyle yüksek kristalli hatta tek

kristalli malzemeler olmak üzere birçok çeşit malzemeler hazırlamaya olanak sağlamaktadır [32].

SiO<sub>2</sub>, karbon, polimer, metal ve metal oksit gibi sert şablonlar kullanıldığında elde edilen içi boş nanoparçacıklar genellikle şablonun yapısını kısmen korur.



**Şekil 31.** Sert Şablonun Şematik Gösterimi

### 2.12.3. Şablonsuz Yöntem

Şablonsuz yaklaşımlar, mezogözenekli malzemelerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kendi kendine montaj sırasında, nano ölçekte çalışan fiziksel kuvvetler, temel birimleri daha büyük kararlı yapılarda birleştirmek için kullanılır. Mezogözenek boşlukları nano ölçekli yapıların kümeleşmesinden meydana gelmektedir.

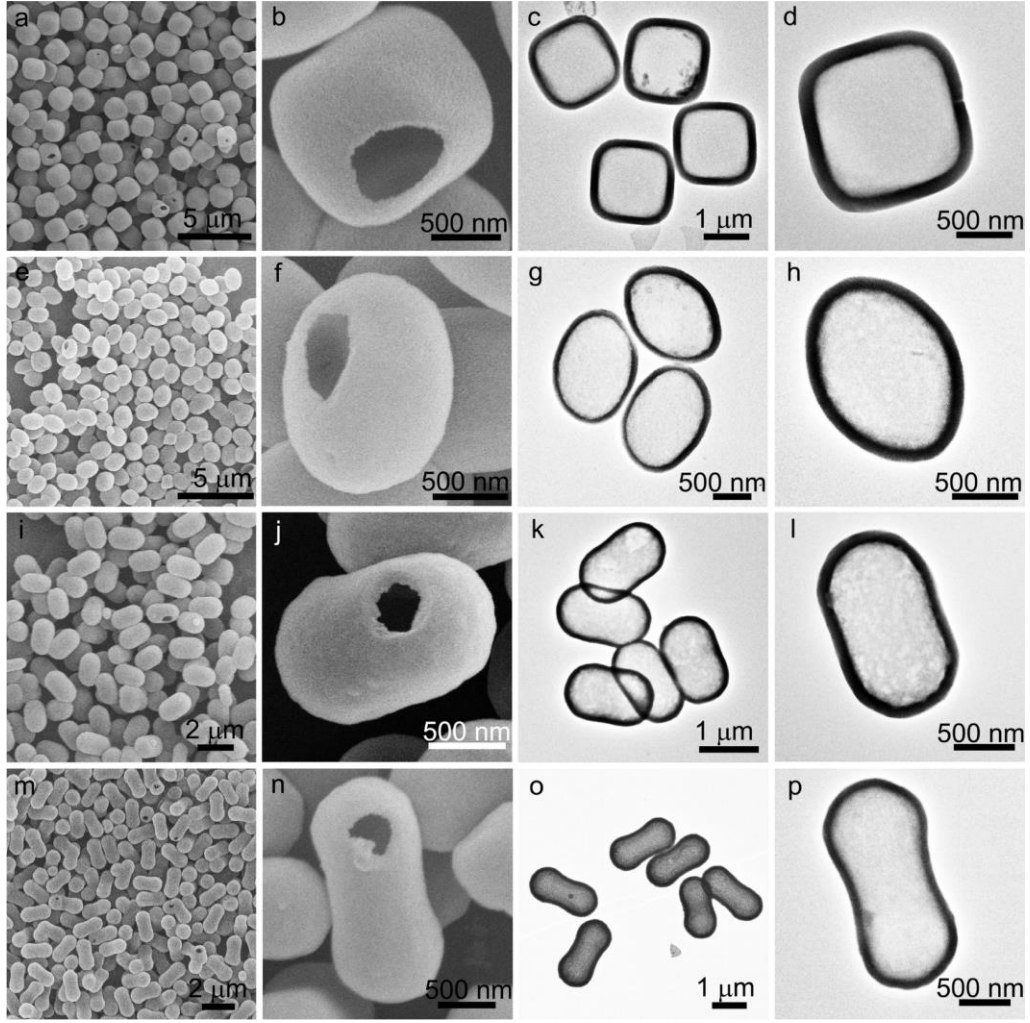
Şablonsuz işlemler iki türdür. İlkinde; şablonlar üretilir ve içi boş çekirdekli nanoparçacıkları üretmek için "kendi kendine üretilen ara şablon yolu" adı verilen bir reaksiyon işlemi sırasında otomatik olarak çıkarılır. İkincisinde; bir difüzyon çiftindeki bileşenlerin difüzyon hızlarının farkından yararlanarak, konsolide nanoparçacıklar içinde nano ölçekli gözenekler geliştirilir [33,34].

### 2.13. Sert Şablon Kullanılarak Sentezlenen İçi Boş Silika Yapıları

2008 yılında Zou ve çalışma arkadaşları monodispers içi boş silika parçacıklarının hazırlanması için basit ve düşük maliyetli bir yol olduğundan sert şablon kullanmışlardır. Bu çalışmada PVP (Polivinilprolidon), önce polistiren

lateks partiküllerinin yüzeyine dahil edilerek silika kabuklar amonyak katalizli hidrolizi ve TEOS'un kondenzasyonu ile PS (Polistiren) partikülleri üzerine kaplanmıştır. PVP, polimerizasyon reaksiyonuna yüzey aktif madde olarak katılarak kaplama işleminde bir bağlayıcı ajan rolü oynamıştır. Polimerizasyon sırasında kullanılan farklı PVP miktarları ile değişik ölçülerde çekirdek, kabuk ve içi boş parçacıklar hazırlanmıştır. Kürelerin kalınlığını kontrol etmek için TEOS miktarı ayarlanmıştır. Burada kullanılan  $\text{NH}_4\text{OH}$  miktarı, kürelerin ve içi boş kürelerin morfolojisi üzerinde doğrudan etkili olmuştur. En son yüksek sıcaklıkta kürelerin içini boşaltarak içi boş silika parçacıkları oluşturmuşlardır [35].

İçi boş silika yapılarının uygulamalarının farklı ihtiyaçlarını karşılamak için, değişik boyut ve şekillerde içi boş malzemelerin sentezinde kullanılan bir çalışma da 2013 yılında Wang ve çalışma arkadaşları tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada sentezlenen küpümsü, kapsül, elips ve yer fıstığı gibi farklı şekillerdeki hematit şablonları, reaksiyon sistemindeki  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarı değiştirilerek hazırlanıp HCl ile  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtıldıktan sonra hematit çekirdek-silika kabuk yapıları aşındırılarak değişik şekillerdeki şablonların içlerini boşaltılmıştır. Bu aşamada alınan TEM görüntülerini incelediklerinde içi boş silika parçacıklarının şekil ve boyutlarının hematit şablonlarıinkiyle aynı olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 32) [36].



**Şekil 32.** Farklı Şekillerdeki İçi Boş Silika Parçacıklarının FE-SEM ve TEM görüntüleri: (a-d) küpümsü, (e-h) elips, (i-l) kapsül, (m-p) yer fıstığı [36]

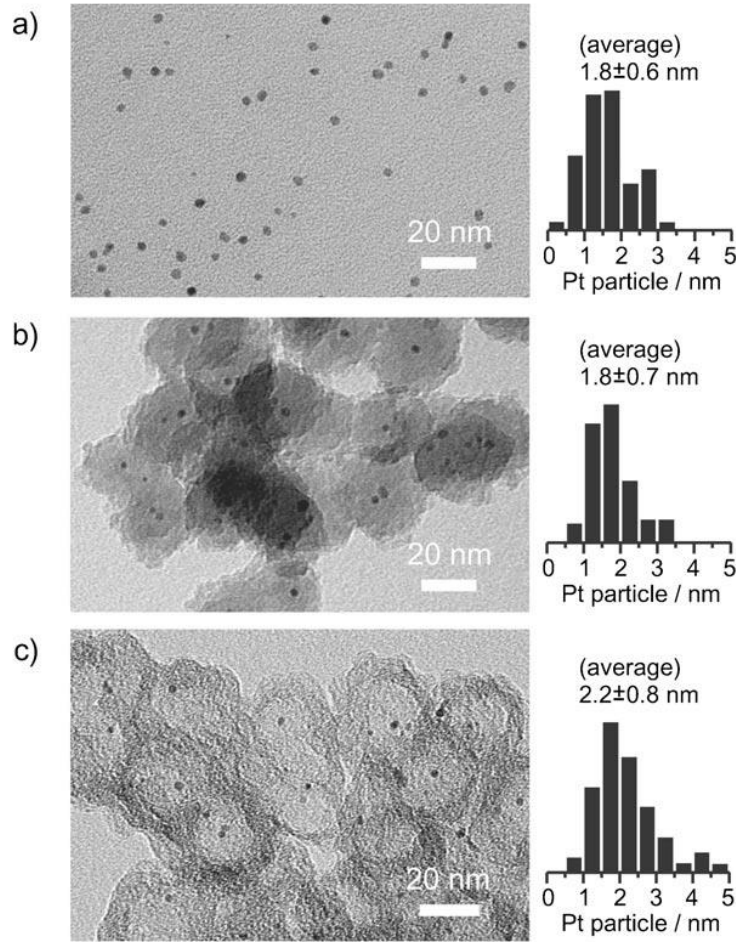
**Tablo 1.** İçi Boş Silika Parçacıklarının Sentez Strateji Avantaj ve Dezavantajları

Strateji	Avantajları	Dezavantajları
<b><u>Polimer miselleri/emülsiyonlar</u></b> Yüzey Aktif Madde Örneklere*: CTAB, PVP, PTMS	<ul style="list-style-type: none"><li>• Küçük içi boş silika sentezi için iyi</li><li>• İyi kurulmuş sentez süreci</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Parçacık boyutu kontrolü düşük</li><li>• Düşük verim</li></ul>
<b><u>Sablon Olarak İnorganik Parçacıklar</u></b> Örneklere: Karbon, kalsiyum karbonat ve hidroksiapatit	<ul style="list-style-type: none"><li>• İçi boş silika boyut kontrolü</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• İnorganik çekirdeğin eksik çözünmesi</li><li>• Zaman alıcı süreç</li><li>• Yüksek maliyet</li><li>• Düşük verim</li></ul>
<b><u>Sablon Olarak Polimer Parçacıklar</u></b> Örneklere: polistiren ve polyresorsinol	<ul style="list-style-type: none"><li>• İyi kurulmuş sentez süreci</li><li>• İçi boş silika boyut kontrolü</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Çözücü israfı</li><li>• Yüksek maliyet</li><li>• Düşük verim</li></ul>
<b><u>Katı silika parçacık aşındırma</u></b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• İyi tanımlanmış kimya</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• İçi boş boşluk boyutunun daha az kontrolü</li><li>• Zaman alıcı süreç</li></ul>
<b><u>Sprey kurutma</u></b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ölçek büyütme potansiyeli</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• İçi boş silika boyutunun az kontrolü</li><li>• Önceden oluşturulmuş silika nanopartiküllere ihtiyaç duyar</li></ul>
<b><u>Sprey Piroliz</u></b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ölçek büyütme potansiyeli</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Polidispers içi boş silikalar</li></ul>
<b><u>Bakteri/Virüs Şablonları</u></b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Çok çeşitli kullanılabilir şablon şekilleri</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Pahalı</li><li>• Daha az ölçeklenebilir</li><li>• İçi boş silika boyutunun az kontrolü</li></ul>

## 2.14. İçi Boş Yapıların Kataliz Kimyasında Uygulamaları

İçi boş parçacıkların sentezi, katalizde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Kim ve arkadaşları Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonları için heterojen katalizörler olarak içi boş paladyum nanoküreleri kullanmışlardır [37]. Bu çalışmadaki içi boş kürelerle oluşturulan katalizörler 7. tekrarlanabilirlik testine kadar %90 verimle yüksek katalitik aktivite ve çok az paladyum akıtması yapmıştır.

Başka bir çalışmada da Ikeda ve arkadaşları, nanoparçacıklarının platin enkapsülasyonu ile diğer platin katalizörlerine kıyasla önemli ölçüde daha yüksek verim ve iyi geri dönüştürülebilirlik elde ederek, olefinlerin heterojen katalizörlü hidrojenasyonu için bu katalizörü kullanmışlardır [38].



**Şekil 33.** a) Pt-PVP, b) Pt@SiO<sub>2</sub>-mSiO<sub>2</sub> ve c) Pt@hmC TEM görüntüleri ve Pt parçacık boyutu dağılım histogramları [38]

Homojen katalizörlerin gözenekli malzemeler içine enkapsüle edilmesi, immobilizasyon sınırlamalarını ortadan kaldıran homojen ve heterojen katalizörler arasındaki boşlukta ihtiyacı karşılamak için sıklıkla kullanılan bir metodolojidir. Bu kapsamda çeşitli homojen katalizörler ve nano boyutlu katalizörler, metal-organik çerçeveler, silika jeller, biyopolimerler, gözenekli polimerler ve kendi kendine birleşen moleküller veya polimerler gibi çeşitli destek malzemeleri içinde enkapsüle edilmiştir [39]. Örneğin, çeşitli geçiş metali komplekslerini ve destek malzemelerinin gözenek boyutlarını azaltmak için organosilis gruplarının kullanıldığı gözenek sonrası boyut küçültme prosedürü aracılığıyla mezogözenekli silika destek malzemelerinin nano kafeslerinde enkapsülasyon işlemi için basit bir strateji oluşturulmuştur [40]. Yang ve arkadaşları bir çalışmalarında Hoveyda Grubbs 2. nesil katalizörü, gözenek girişlerini hacimli difenil silan grupları ile uçtan kapatarak SBA-1 destek malzemelerinin nanokafesleri içine enkapsüle etmişlerdir [41].

Başka bir çalışmada Öztürk ve çalışma arkadaşları sulu ortamda olefin metatezini yürütmek için gözenekli karbon-aljinat jel porlarında Hoveyda Grubbs 2. Nesil katalizörünün enkapsülasyonu için hidrofobik çekirdek-hidrofilik kabuk yaklaşımı kullanmıştır [42].

## 3.DENEYSEL ÇALIŞMA

### 3.1. Kimyasallar

Aksi belirtilmedikçe bütün kimyasallar Sigma Aldrich firmasından Merck kaliteli olmak üzere tedarik edilmiştir. Hematit kolloidal parçacıklar için; FeCl<sub>3</sub>, saf su, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, synperonic, TEOS, saf su, etanol, amonyak, hekzadesil trimetil amonyum bromür (CTAB: C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr), hidroklorik asit; HG-2 katalizörü, kuru diklorometan enkapsülasyon işlemi ve halka kapanma metatez reaksiyonları sırasında kullanılmıştır. Etenoliz deneyleri için metil oleat, kuru toluen kullanılmıştır.

### 3.2. Ekipman

N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizleri, HC-TEM (Yüksek Kontrastlı-Geçirimli Elektron Mikroskobu) görüntüleri, TGA (Termogravimetrik Analiz) ODTÜ Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır. HR-TEM (Yüksek Çözünürlük-Geçirimli Elektron Mikroskobu), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi), EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi) analizleri Bilkent Üniversitesi UNAM (Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Laboratuvarı)'da yapılmıştır.

Gaz kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) analizleri Shimadzu GC-MS 2010 Plus cihazında split modunda (1/5) hareketli faz olarak helyum gazı varlığında Restek-Rxi-5HT kolonu (uzunluk 30.0 m, boyut 0.25 mm, kalınlık 0.25 µm) kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık programı; 85°C başlangıç sıcaklığı olup kolon sıcaklığı 200°C'ye kadar 10°C/dk, 310°C'ye kadar 20°C/dk olacak şekilde ayarlanarak kolon en son 310°C'de 10 dakika tutularak analiz sonuçları kaydedilmiştir.

Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu (HC-TEM) görüntüleri, FEI Tecnai G2 Spirit Bio(TWIN) 600 TEM ile 120 kV'de karbon film kaplı bakır ızgaralar kullanılarak EtOH ile seyreltilmiş ızgaralara 1 µL damlatılarak numuneler analiz edilmiştir.



İşlevselleştirilmiş parçacıkların yüzey kimyası ve içeriğini karakterize etmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) (K-Alpha XPS, ThermoFisher Scientific, ABD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri FEI Quanta 200 FEG ESEM cihazı kullanılarak kaydedilmiştir.

N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon BET analizleri yapılmadan önce numuneler 180°C'de vakum altında 6 saat boyunca tutularak ön ısıtmaları yapılır; çok noktalı yüzey alanı ve mezogözenek boyut dağılımları analizleri yapılmıştır.

HC-TEM (Yüksek Kontrastlı-Geçirimli Elektron Mikroskobu) aydınlık alan görüntüleri için numune formu etanol içerisinde disperse edilerek analize hazırlanmıştır.

TGA (Termogravimetrik Analiz) analizleri 25-811°C sıcaklıkları aralığında 10°C/dk ısıtma hızıyla azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

### **3.3. Hematit Kolloidal Parçacıklarının Sentezi**

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parçacıkları üç adet farklı şekillerde kare, oval, yer fıstığı olacak şekilde sentezlenmiştir. NaOH çözeltisinin FeCl<sub>3</sub> çözeltisine eklenip manyetik karıştırıcıda karıştırırken farklı morfolojiler için farklı miktarlarda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmesiyle 100°C'de etüvde 8 gün süren reaksiyon sonucunda kolloidal parçacıklar elde edilmiştir.

#### **3.3.1. Kare Şekilli Hematit Kolloidal Parçacıkların Sentezi**

Kare şeklindeki tipik bir hematit kolloidal parçacık sentezinde FeCl<sub>3</sub> çözeltisi (2M, 100 mL) ve NaOH çözeltisi (6M, 90 mL) oda sıcaklığında, yavaş yavaş ve sıralı olarak; 500 mL'lik, içinde balık olan kapaklı bir reaktif şişesine eklenerek 400 rpm'de 15 dakika olmak üzere karıştırılmaya başlanır. Sonrasında reaktif şişesindeki balık çıkartılarak kapağı kapatılır ve 100°C'ye ayarlanmış etüve atılır. 8 gün sonra reaktif şişesi etüvden alınarak reaksiyon durdurulur. Soğuyan parçacıklar 6000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenir. Daha sonra kare şekilli Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partikülleri distile su ve etanolde ikişer kere yıkanarak 80°C'de gece boyunca kurutulur.

### 3.3.2. Fıstık Şekilli Hematit Kolloidal Parçacıkların Sentezi

Fıstık şeklindeki tipik bir hematit kolloidal parçacık sentezinde  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi (2M, 100 mL),  $\text{NaOH}$  çözeltisi (6M, 90 mL) ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisi (0.6M, 12mL) oda sıcaklığında, yavaş yavaş ve sıralı olarak; 500 mL'lik, içinde balık olan kapaklı bir reaktif şişesine eklenerek 400 rpm'de 15 dakika olmak üzere karıştırılmaya başlanır. Sonrasında reaktif şişesindeki balık çıkartılarak kapağı kapatılır ve  $100^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüve atılır. 8 gün sonra reaktif şişesi etüvden alınarak reaksiyon durdurulur. Soğuyan parçacıklar 6000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenir. Daha sonra yer fıstığı şekilli  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  partikülleri distile su ve etanolde ikişer kere yıkanarak  $80^\circ\text{C}$ 'de gece boyunca kurutulur.

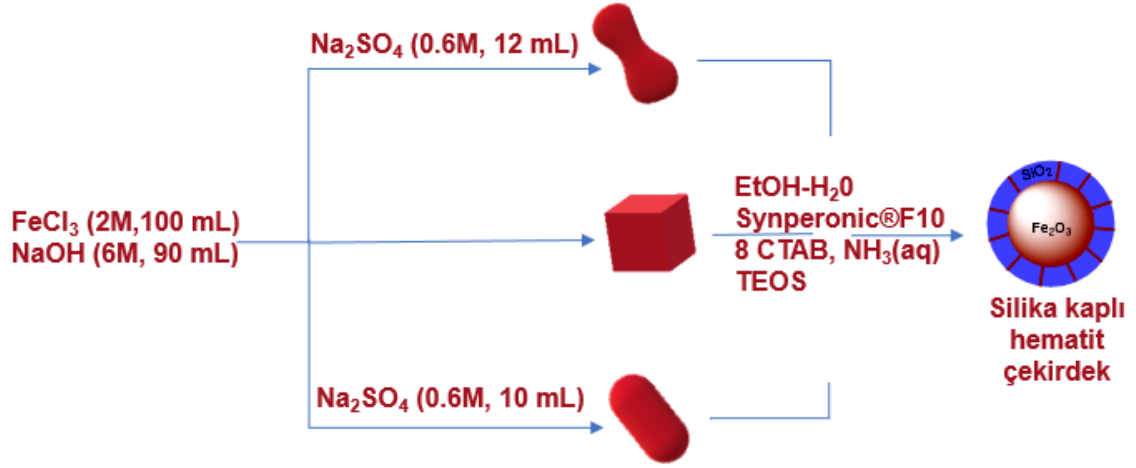
### 3.3.3. Oval Şekilli Hematit Kolloidal Parçacıkların Sentezi

Oval şeklindeki tipik bir hematit kolloidal parçacık sentezinde  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi (2M, 100 mL),  $\text{NaOH}$  çözeltisi (6M, 90 mL) ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisi (0.6M, 10mL) oda sıcaklığında, yavaş yavaş ve sıralı olarak; 500 mL'lik, içinde balık olan kapaklı bir reaktif şişesine eklenerek 400 rpm'de 15 dakika olmak üzere karıştırılmaya başlanır. Sonrasında reaktif şişesindeki balık çıkartılarak kapağı kapatılır ve  $100^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüve atılır. 8 gün sonra reaktif şişesi etüvden alınarak reaksiyon durdurulur. Soğuyan parçacıklar 6000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenir. Daha sonra oval şekilli  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  partikülleri distile su ve etanolde ikişer kere yıkanarak  $80^\circ\text{C}$ 'de gece boyunca kurutulur.

### 3.4. Hematit Kolloidal Parçacıkları $\text{SiO}_2$ ile Kaplama İşlemi

Farklı şekillerde sentezlenen silika kaplı hematit parçacıkları Stöber yöntemine dayanarak yapılır. 500 mL'lik altı yuvarlak 2 boyunlu bir balona hematit kolloidal partiküller (1.2g), etanol (200 mL), distile su (10 mL), synperonic (0.2 g) ve CTAB (0.2g) eklenerek 15 dakika boyunca sonike edilir. Ultrasonikasyon bittikten sonra balon mekanik karıştırıcıya yerleştirilir. Karışım mekanik karıştırıcıda (Range:1, Speed:8 ayarında) karışmaya başladıktan 30 dakika sonra mekanik karıştırıcı

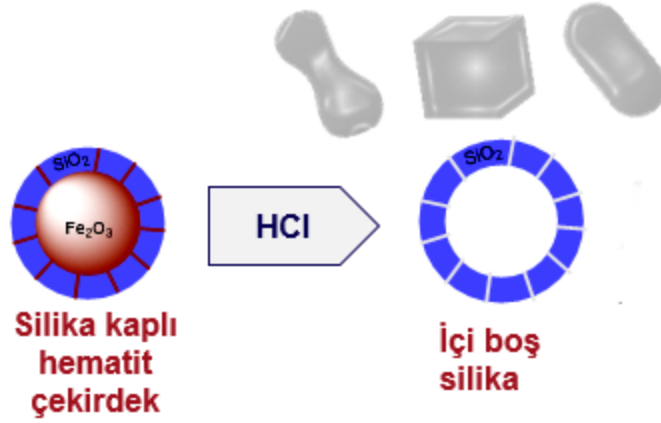
durdurulmadan, balonun ikinci boynundan  $\text{NH}_3(\text{aq})$  (0.28M, 2mL) eklenir. Karışıma 30 dakika daha sonra yine balonun ikinci boynundan TEOS (1mL) damla damla eklenir. 24 saat sonra mekanik karıştırıcı durdurularak reaksiyon sonlandırılır. Oluşan silika kaplı  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  partikülleri 6000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilerek saf su ve etanolle 3 kere yıkanır. Temizlenen partiküller  $80^\circ\text{C}$ 'de gece boyunca kurutulur.



**Şekil 34.** Silika Kaplı Hematit Çekirdek Sentez Şeması

### 3.5. İçi Boşaltılmış (Hematit Kolloitsiz) SiO<sub>2</sub> Parçacıkları Sentezi

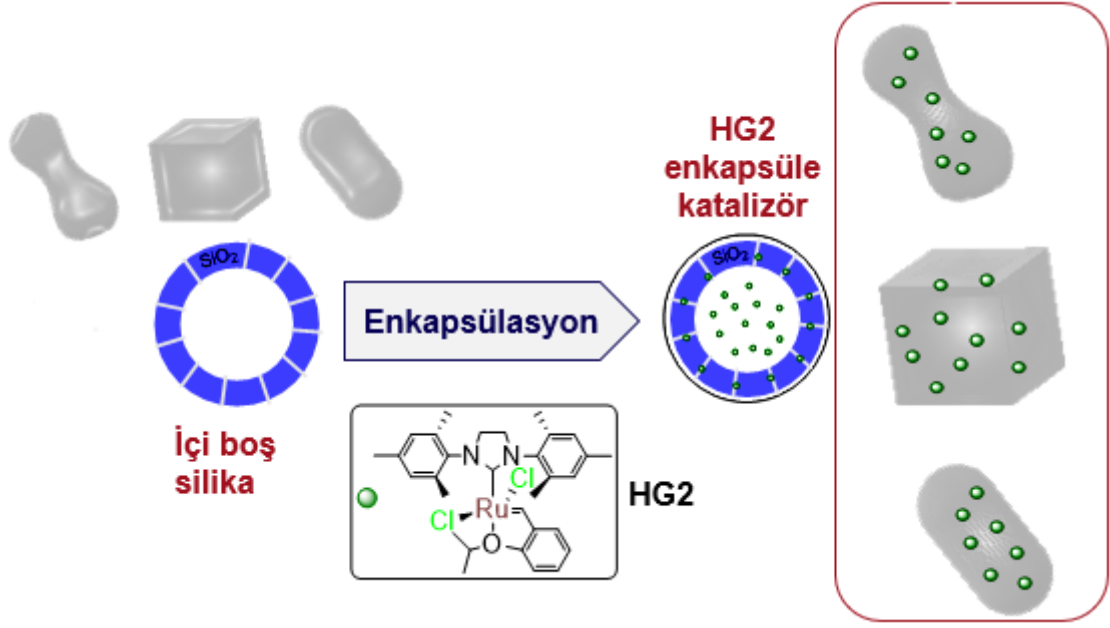
Silika kaplı hematit kolloidal parçacıklar, 24 saat boyunca bir geri soğutucu sisteminin altında HCl (6M) ile kaynatılmaya bırakılmıştır. İçi boşaltılan silika parçacıkları soğuduktan sonra 6000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilerek distile su ve etanolle hematit renginden (kırmızı) temizlenene kadar yıkanır. Tamamen temizlenen içi boşaltılan silika yapıları 1 gece boyunca  $80^\circ\text{C}$ 'de kurutulduktan sonra fırında kademeli olarak 1'er saat arayla sırasıyla  $100$ ,  $200$  ve  $300^\circ\text{C}$ 'de 20 saat süreyle kalsine edilmiştir.



**Şekil 35.** İçi Boş Silika Sentez Şeması

### 3.6. HG-2 Katalizörünün İçi Boş Silikaya Yüklenmesi ve Enkapsülasyonu

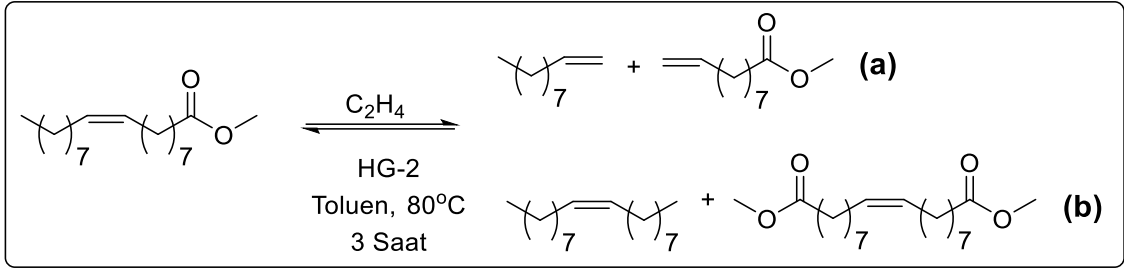
İçi boş silika (28 mg) ve diklorometan (2 mL) 10 mL'lik bir Schlenk reaktörüne eklenip 5 dakika boyunca sonike edilerek silikanın dağıtılması sağlanarak manyetik karıştırıcıda (200 rpm) oda sıcaklığında karıştırılır. Farklı bir şişede HG-2 katalizörü (5 mg, 0.080 mmol) diklorometan (1 mL) içerisinde çözülür. Ardından hazırlanan katalizör çözeltisi, içinde silikanın olduğu bir yandan da karıştırılan Schlenk reaktörüne azot gazı altında aktarılarak 12 saat süreyle reaksiyon devam ettirilmiştir. Ardından reaktöre hafif vakum uygulanarak diklorometanın uzaklaştırılması sağlanıp kalan yeşil toz görünümlü katalizör 2 mL diklorometan ile 3 set yıkanarak bir gece boyunca vakum altında kurutulmuştur. Yeşil toz halinde kuru katalizör (HG2@Fıstık, Kare, Oval) farklı bir reaktöre alınıp 2 mL kuru diklorometan altında karışmaya devam eden reaktöre azot gazı altında oda sıcaklığında por boyutu küçültücü olarak dikloro difenilsilan (10 µL, 0.048 mmol) eklenmiştir. 4 saat sonrasında diklorometan reaktörden uzaklaştırılarak katalizör 1 mL diklorometan ile 2 set olacak şekilde yıkanarak vakum etüvünde 25°C, 84 mbar'da 1 gün boyunca kurutulup şişelenmiştir.



**Şekil 36.** HG-2 Katalizörünün İçi Boş Silikaya Enkapsülasyon İşlemi Şeması

### 3.7. Farklı Rutenyum Katalizörleri Varlığında Metil Oleatın Etenoliz Reaksiyonu

Aquamet, HG-2, G1 katalizörleri ile yapılan etenoliz reaksiyonları Schlenk reaktörü içerisinde teknik dereceli metil oleat (%70) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir katalizör için ayrı deney konularak prosedür şu şekilde yürütülmüştür: Schlenk reaktörüne kuru toluen (2 mL) ve metil oleat; katalizör/metil oleat (mol/mol) 1/100 olacak şekilde her bir set için hesaplanıp eklendikten sonra oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda (200 rpm) karıştırılmaya başlatılır. Ardından etilen gazı (0.1 MPa) ile 5 dakika boyunca metil oleat çözeltisinin içinden geçirilir. Farklı bir kapta tartılan farklı rutenyum (2 mg) katalizörleri kuru toluende (1 mL) çözülerek damla damla etilen gazı varlığında Schlenk reaktörüne eklenir. Son olarak Schlenk reaktörü 80°C'ye daldırılıp çözeltinin içinden etilen gazı geçirilerek reaksiyon başlatılır. 20 dakika sonra etilen gazı kesilir. Schlenk reaktörü içerisinde belirli aralıklarla alınan örnekler metanolde seyreltilerek oluşan ürünler GC-MS ile analiz edilmiştir.



**Şekil 37.** Metil Oleatın HG-2 Katalizörü ile Etenoliz Reaksiyonu a)Çapraz Metatez Ürünleri b)Self Metatez Ürünleri

**Tablo 2.** Metil Oleatın Farklı Katalizörlerde Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti

Deney No	Katalizör	*MO/Katalizör Oranı	Çözücü <sup>a</sup>	Sıcaklık	Süre(saat)
1	Aquamet	100/1	Toluen	80°C	24
2	HG-2	100/1	Toluen	80°C	24
3	G1	100/1	Toluen	80°C	24

a: Çözücü miktarı 2 mL. \*MO: Metil Oleat

### 3.8. Metil Oleatın Farklı Çözücülerde HG-2 Katalizörü ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu

**Tablo 3.** Metil Oleatın Farklı Çözücülerde HG-2 Katalizörü ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti

Deney No	*MO/Katalizör Oranı	Çözücü <sup>a</sup>	Sıcaklık	Süre(saat)
1	100/1	Toluen	80°C	24
2	100/1	Ksilen	80°C	24
3	100/1	Diklorometan	50°C	24

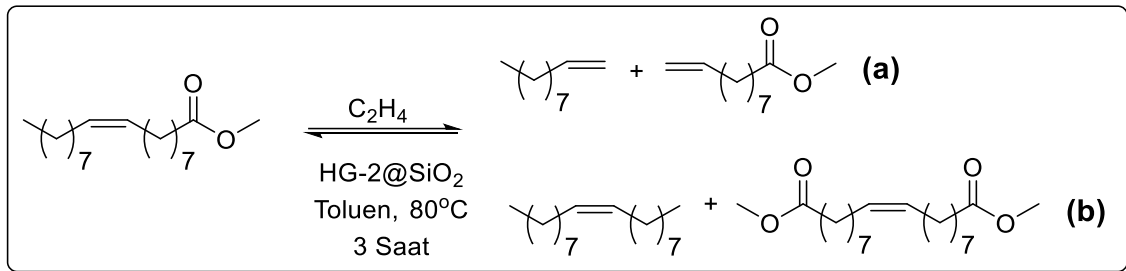
\*MO: Metil Oleat

Deneyleerin tamamı Schlenk Reaktörü içerisinde manyetik karıştırıcılı yağ banyosu kullanılarak yürütülmüştür. Tablo.3'te yer alan deney setinde 1 no'lu

deneyde çözücü olarak toluen'den (2 mL) ve metil oleat'tan katalizör substrat oranı 100/1 olacak şekilde (108 µL) eklenip C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gazı (0.1 MPa) 5 dakika boyunca metil oleat çözeltisi içinden geçirilir. Daha sonra reaktöre HG-2 katalizöründen (5 mg) eklenir. Schlenk tüpü 80°C'deki yağ banyosuna daldırılarak 20 dakika daha etilen gazı çözeltinin içerisinde geçirilir. Schlenk reaktörü içerisinde belirli aralıklarla alınan örnekler metanolde seyreltilerek oluşan ürünler GC-MS ile analiz edilmiştir.

Tablo.3'te yer alan deney setinden 2 ve 3 no'lu deneylerde çözücü dışındaki parametrelerin hiçbiri değiştirilmemiştir. 2 no'lu deneyde çözücü ksilen seçilmiştir ve yine 1 no'lu deneydeki miktarla aynı olacak şekilde Schlenk tüpüne eklenmiştir. 3 no'lu deneye de diklorometan diğerleriyle aynı miktarda eklenmiştir (Tablo 3).

### 3.9. HG-2@SiO<sub>2</sub> Katalizörü Varlığında Metil Oleatın Etenoliz Reaksiyonu



**Şekil 38.** Metil Oleatın HG-2@SiO<sub>2</sub> Katalizörü ile Etenoliz Reaksiyonu a)Çapraz Metatez Ürünleri b)Self Metatez Ürünleri

Etenoliz reaksiyonu Schlenk reaktörü içerisinde teknik dereceli metil oleat (%70) kullanılarak gerçekleştirmiştir. Schlenk reaktörüne kuru toluen (3 mL) ve metil oleat (21µL, 0.0604 mmol) konularak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda (200 rpm) karıştırılmaya başlatılır. Ardından etilen gazı (0.1 MPa) ile 5 dakika boyunca metil oleat çözeltisi içinden geçirilir. Daha sonra farklı bir şişede dağıtılan por boyutları küçültülmüş HG-2@SiO<sub>2</sub> katalizörü (5 mg, 2.241x10<sup>-4</sup> mmol), kuru toluen (1 mL) içerisinde dağıtılıp Schlenk reaktörüne etilen gazı altında eklenir. Son olarak Schlenk reaktörü 80°C'ye daldırılıp çözeltinin içinden etilen gazı geçirilerek reaksiyon başlatılır. 20 dakika sonra etilen gazı kesilir. Schlenk

reaktörü içerisinde belirli aralıklarla alınan örnekler metanolde seyreltilerek oluşan ürünler GC-MS ile analiz edilir.

**Tablo 4.** Metil Oleatın Farklı Katalizör Oranlarındaki Yer Fıstığı Morfolojiye Sahip Enkapsüle HG-2@SiO<sub>2</sub> Fıstık Katalizörü ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti

<b>Deney No</b>	<b>*MO/Katalizör Oranı</b>	<b>Çözücü<sup>a</sup></b>	<b>Sıcaklık</b>	<b>Süre (saat)</b>
1	100/0.5	Toluen	80°C	24
2	100/1	Toluen	80°C	24
3	100/2	Toluen	80°C	24

a: Çözücü miktarı 2 mL. \*MO: Metil Oleat

**Tablo 5.** Metil Oleatın Farklı Sürelerdeki Fıstık Morfolojisine Sahip Enkapsüle HG-2@SiO<sub>2</sub> Fıstık Katalizörü ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti

<b>Deney No</b>	<b>*MO/Katalizör Oranı</b>	<b>Çözücü<sup>a</sup></b>	<b>Sıcaklık</b>	<b>Süre (dk)</b>
1	100/0.5	Toluen	80°C	30
2	100/1	Toluen	80°C	60
3	100/2	Toluen	80°C	90
4	100/2	Toluen	80°C	120
5	100/2	Toluen	80°C	150
6	100/2	Toluen	80°C	180
7	100/2	Toluen	80°C	210

\*MO: Metil Oleat



**Tablo 6.** Metil Oleatın Farklı Morfolojilere Sahip Enkapsüle HG-2@SiO<sub>2</sub> Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Etenoliz Reaksiyonu Deney Seti

Deney No	Katalizör	*MO/Katalizör Oranı	Çözücü <sup>a</sup>	Sıcaklık	Süre (saat)
1	HG-2@SiO <sub>2</sub> Fıstık	100/2	Toluen	80°C	24
2	HG-2@SiO <sub>2</sub> Oval	100/2	Toluen	80°C	24
3	HG-2@SiO <sub>2</sub> Kare	100/2	Toluen	80°C	24

\*MO: Metil Oleat

### 3.10. Enkapsüle HG-2@SiO<sub>2</sub> Katalizörü Varlığında Farklı Çözücüler İçerisinde Dietildiallil Malonat (DEDAM)'ın Halka Kapanma Metatez (RCM) Reaksiyonu

Halka Kapanma Metatez reaksiyonu, bir Schlenk reaktörü içerisinde (10 mL) gerçekleştirildi. Substrat olarak dietil diallilmalonat (%98) ve çözücü olarak kuru diklorometan kullanıldı. Reaktöre sırasıyla azot atmosferi altında her bir morfoloji için ayrı ayrı (fıstık, kare, kapsül) enkapsüle edilmiş katalizör en-HG2@SiO<sub>2</sub> (4mg, 1.33x10<sup>-3</sup>mmol Ru) ve kuru diklorometan (1 mL) yüklendi. Daha sonra reaktöre dietil diallilmalonat (13µL, 0.0532 mmol) substratı yüklenerek reaksiyon 30°C'de 200 rpm altında reaksiyon başlatıldı. Halka Kapanma Metatez reaksiyon ürünleri GC-MS ile analiz edildi.

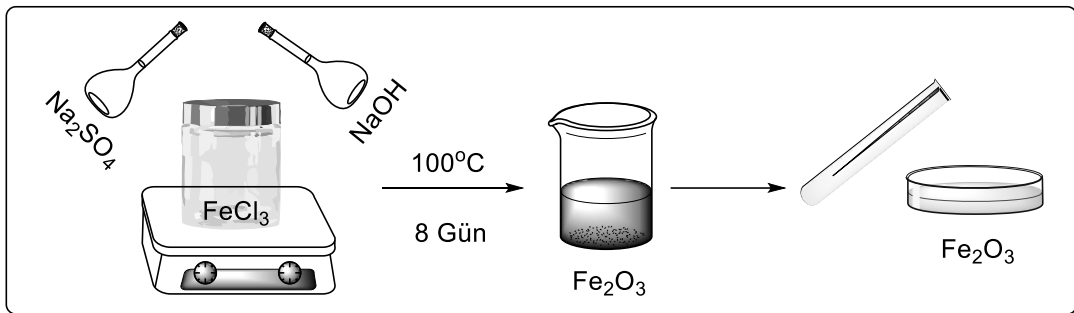
## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1. Hematit Kolloidal Parçacıklardan İçi Boşaltılmış Silika Yapılarının Sentezi

Deneylere katalizör desteklenmesinde kullanılacak olan farklı şekillerdeki SiO<sub>2</sub> sentezi ile başlanmıştır. Mezoporoz SiO<sub>2</sub> yapılarının eldesinde öncelikle Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kolloidal parçacıkları sentezlenmiştir. Bu farklı şekillerdeki hematit çekirdeklerin etrafında SiO<sub>2</sub> kaplaması Stöber yöntemi kullanılarak bir şablon çerçeve oluşturulmuştur. Bu kaplamayı yapmamızın amacı hematit parçacıkları ayırdığımızda elimizde şeklini koruyacak şablonların olmasını sağlamaktır. SiO<sub>2</sub> ile kaplama sırasında non-iyonik yapıda olan Synperonic F108 kullanılarak hem homojen bir karışım hedeflenmiştir hem de silika parçacıklarının koagülasyonunun engellenmesi sağlanmıştır. Aynı zamanda kullanılan katyonik yüzey aktif madde Setrimonyum Bromür (CTAB) [(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br] ile silikalar üzerinde şekil ve boyut kontrolü sağlanmıştır. Hematit kolloidal parçacıklarının silika ile kaplanmasıyla elde edilen yüksek yüzey alana sahip Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> silika yapıları sentezlenmiştir. Bu yapılar HR-TEM ve SEM görüntüleri ile desteklenmiştir.

### 4.2. Farklı Morfolojiye Sahip Hematit Kolloidal Parçacıkların Sentezi

Bu çalışmada sert şablon yöntemiyle kare, oval ve fıstık şekillerinde hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) parçacıklar sentezlenmiştir.

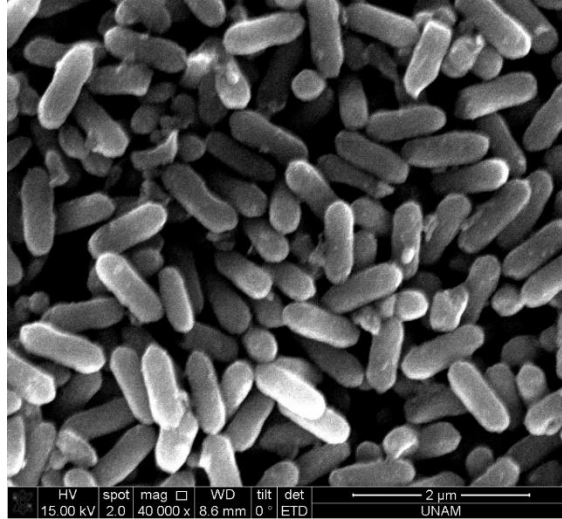


**Şekil 39.** Hematit Kolloidal Parçacıkların Hazırlanma Şeması

### 4.3. Oval Morfolojiye Sahip Hematit Parçacıkların Sentezi

Oval şeklindeki hematit parçacıkların sentezinde oda sıcaklığında  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi üzerine  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltileri eklenerek 8 gün reaksiyona girme suretiyle  $100^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüve bırakılmıştır. 8 gün sonunda reaksiyonu tamamlanan oval hematit parçacıkların soğuması beklenip ve santrifüj edilmiştir. Daha sonra oval şekilli  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  partikülleri distile su ve etanolde ikişer kere yıkanarak  $80^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde gece boyunca kurutulmuştur.

Sentezlenen bu oval şekilli  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hematit koloidal parçacıklar SEM görüntüleri ile desteklenmiştir.



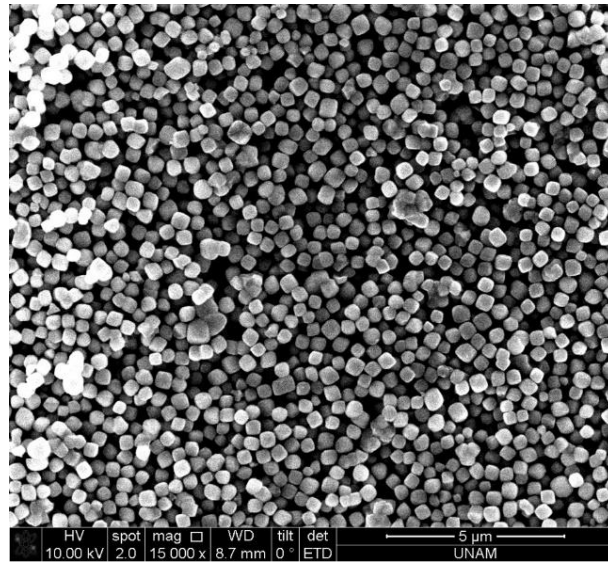
**Şekil 40.** Oval Şekilli Hematit Koloidal Parçacıkların SEM Görüntüsü

Şekil.40'ta verilen oval morfolojiye sahip hematit koloidal parçacıklarının SEM görüntüsü ImageJ programı ile boyut incelemesi yapıldığında uzunlukları ortalama  $900 \pm 10$  nm ve genişliği ortalama  $330 \pm 5$  nm'dir. Görüntüler incelendiğinde her bir nano parçacık birbirinden bağımsız olarak yapışma veya kümeleşme olmaksızın istenilen morfolojide başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

#### 4.4. Kare Morfolojiye Sahip Hematit Parçacıkların Sentezi

Kare şeklindeki hematit parçacıkların sentezinde oda sıcaklığında  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi üzerine oval morfolojiye sahip hematit yapı sentezinden farklı olarak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisi eklenmeden sadece  $\text{NaOH}$  çözeltisi eklenerek 8 gün reaksiyona girme suretiyle  $100^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüve bırakılmıştır. 8 gün sonunda reaksiyonu tamamlanan kare hematit parçacıkların soğuması beklenerek ve santrifüj edilmiştir. Daha sonra kare şekilli  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  partikülleri distile su ve etanolde ikişer kere yıkanarak  $80^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde gece boyunca kurutulmuştur.

Sentezlenen bu kare morfolojiye sahip  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hematit koloidal parçacıklar SEM görüntüleri ile desteklenmiştir.



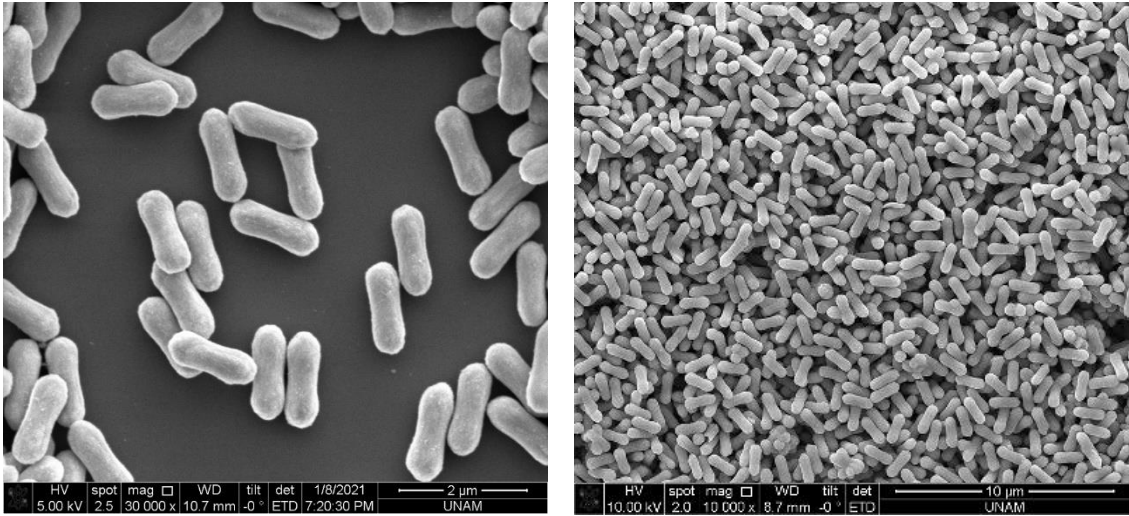
**Şekil 41.** Kare Şekilli Hematit Koloidal Parçacıkların SEM Görüntüsü

Şekil.41'de verilen kare morfolojiye sahip hematit koloidal parçacıklarının SEM görüntüleri ImageJ programı ile boyut incelemesi yapıldığında uzunlukları ortalama  $350 \pm 10$  nm'dir. Görüntüler incelendiğinde her bir nano parçacık birbirinden bağımsız olarak yapışma veya kümeleşme olmaksızın istenilen morfolojide başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

#### 4.5. Fıstık Morfolojiye Sahip Hematit Parçacıkların Sentezi

Fıstık şeklindeki hematit parçacıkların sentezinde oda sıcaklığında  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi üzerine  $\text{NaOH}$  ve oval morfolojiye sahip hematit parçacık hazırlarken kullandığımız  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözelti miktarından farklı miktarda  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltileri eklenerek 8 gün reaksiyona girme suretiyle  $100^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüve bırakılmıştır. 8 gün sonunda reaksiyonu tamamlanan fıstık şekilli hematit parçacıkların soğuması beklenmiş ve santrifüj edilmiştir. Daha sonra fıstık şekilli  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  partikülleri distile su ve etanolde ikişer kere yıkanarak  $80^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde gece boyunca kurutulmuştur.

Sentezlenen bu fıstık morfolojisine sahip  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hematit koloidal parçacıklar SEM görüntüleri ile desteklenmiştir.

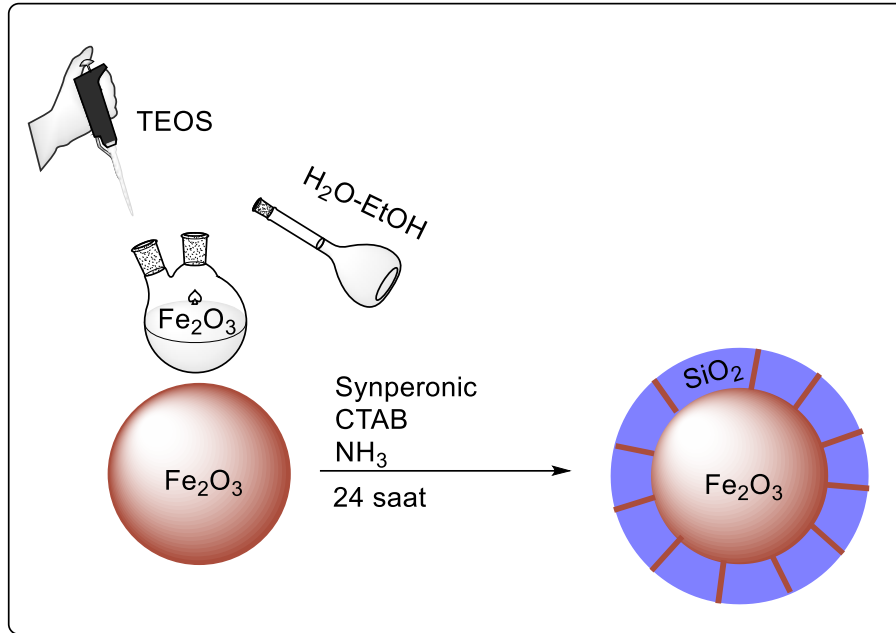


**Şekil 42.** Fıstık Şekilli Hematit Koloidal Parçacıkların SEM Görüntüleri

Şekil.42'de verilen fıstık morfolojiye sahip hematit koloidal parçacıklarının SEM görüntüleri ImageJ programı ile boyut incelemesi yapıldığında uzunlukları ortalama  $1300 \pm 100$  nm ve genişliği ortalama  $420 \pm 50$  nm'dir. Görüntüler incelendiğinde her bir nano parçacık birbirinden bağımsız olarak yapışma veya kümeleşme olmaksızın istenilen morfolojide başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

#### 4.6. Farklı Morfolojiye Sahip Hematit Kolloidal Parçacıkların SiO<sub>2</sub> ile Kaplanması

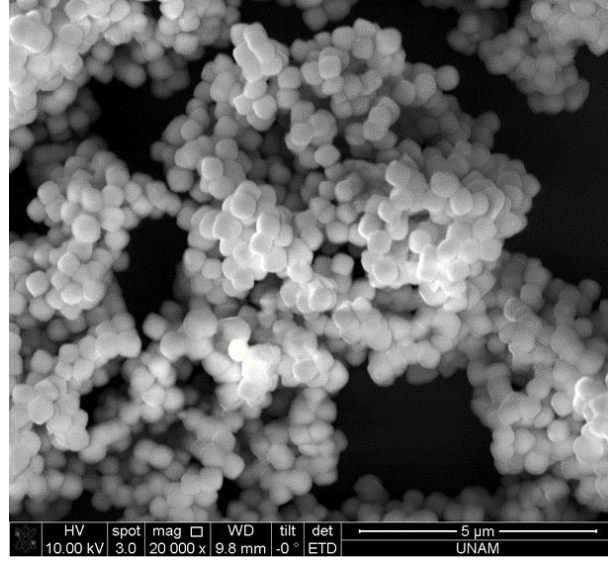
Çalışmanın devamında kare oval ve fıstık morfolojilerine sahip  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematit kolloidal parçacıkların etrafına Stöber yöntemi ile SiO<sub>2</sub> kaplaması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla morfoloji farkı gözlemeksizin oda sıcaklığında oktadesil trimetil amonyum bromür (CTAB) varlığında farklı morfolojilerde demir(III) oksit parçacıkları, etanol/su karışımı içinde dağıtılarak bazik ortama Synperonic®F108 ve tetraetoksisilan (TEOS) eklenmiştir. Reaksiyon 24 saat sonra sonlandırılarak sentezlenen silika kaplı Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partikülleri santrifüj edilip su ve etanolle üçer kere yıkanmıştır. Yıkama işlemi biten SiO<sub>2</sub> ile kaplanmış kolloid parçacıklar 80°C'de gece boyunca kurutulmuştur.



**Şekil 43.** Hematit Kolloidal Parçacıkların SiO<sub>2</sub> ile Kaplanma Reaksiyon Şeması

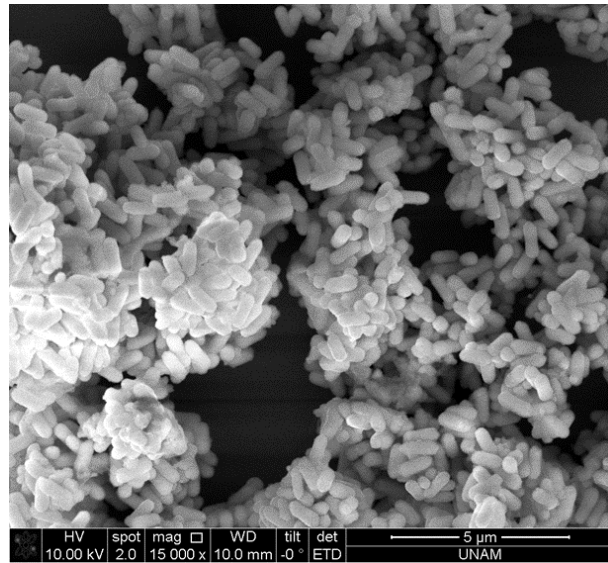
Kaplama yaparken kullanılan CTAB, mezo gözenekli kanallar oluşturmak için kullanılmıştır. Kaplama işlemi sırasında kullanılan iyonik olmayan yüzey aktif madde Synperonic®F108, silis jel parçacıklarının kolloidal çökmesini önlemek için kullanılmıştır.

Sentezlenen farklı morfolojiye sahip  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematit kolloidal parçacıkları SEM görüntüleri ile desteklenmiştir.



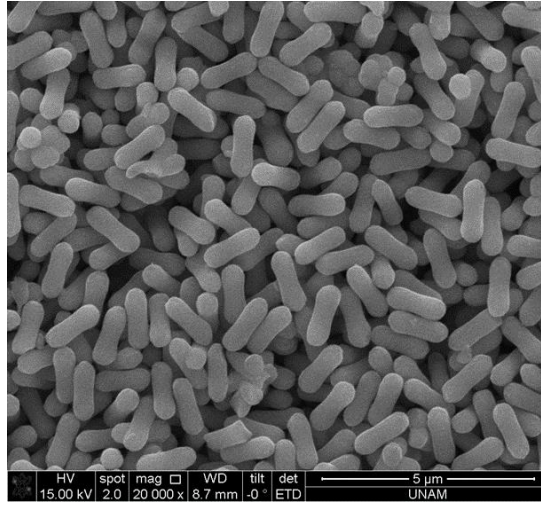
**Şekil 44.** SiO<sub>2</sub> Kaplı Kare Şekli Hematit Parçacıkların SEM Görüntüsü

Şekil.44'te verilen kare morfolojiye sahip hematit kolloidal parçacıkların SiO<sub>2</sub> ile kaplanan halinin SEM görüntüsü ImageJ programı ile boyut incelemesi yapıldığında parçacıkların uzunlukları ortalama  $440 \pm 10$  nm'dir. Görüntüler incelendiğinde her bir parçacık birbirinden bağımsız olarak SiO<sub>2</sub> ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır.



**Şekil 45.** SiO<sub>2</sub> Kaplı Oval Şekilli Hematit Parçacıkların SEM Görüntüsü

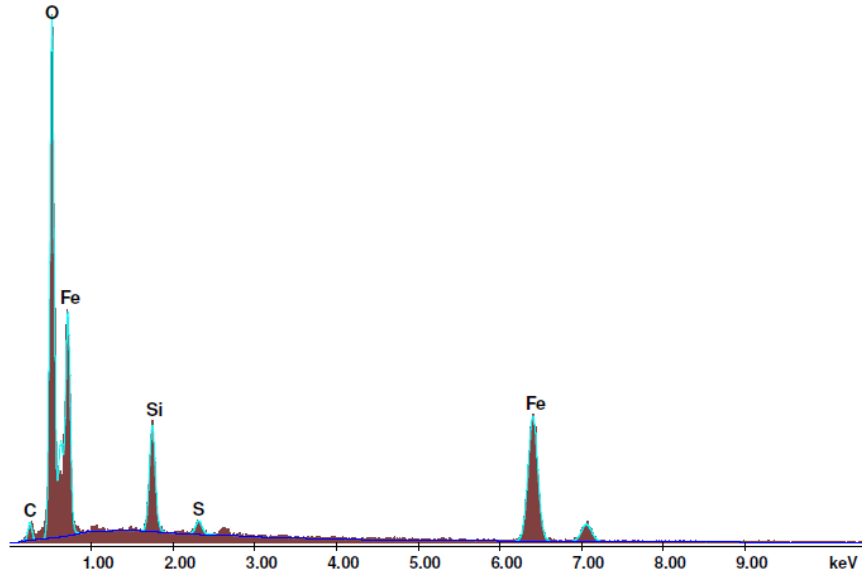
Şekil.45'te verilen oval morfolojiye sahip hematit koloidal parçacıkların SiO<sub>2</sub> ile kaplanan halinin SEM görüntüsü ImageJ programı ile boyut incelemesi yapıldığında parçacıkların uzunlukları ortalama  $950 \pm 50$  nm, genişlikleri ortalama  $380 \pm 5$  nm'dir. Görüntüler incelendiğinde her bir parçacık birbirinden bağımsız olarak SiO<sub>2</sub> ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır.



**Şekil 46.** SiO<sub>2</sub> Kaplı Fıstık Şekilli Hematit Parçacıkların SEM Görüntüsü

Şekil.46'da verilen fıstık morfolojiye sahip hematit koloidal parçacıkların SiO<sub>2</sub> ile kaplanan halinin SEM görüntüsü ImageJ programı ile boyut incelemesi yapıldığında parçacıkların uzunlukları ortalama  $1400 \pm 100$  nm, genişlikleri ortalama  $450 \pm 10$  nm'dir. Görüntüler incelendiğinde her bir parçacık birbirinden bağımsız olarak SiO<sub>2</sub> ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır.



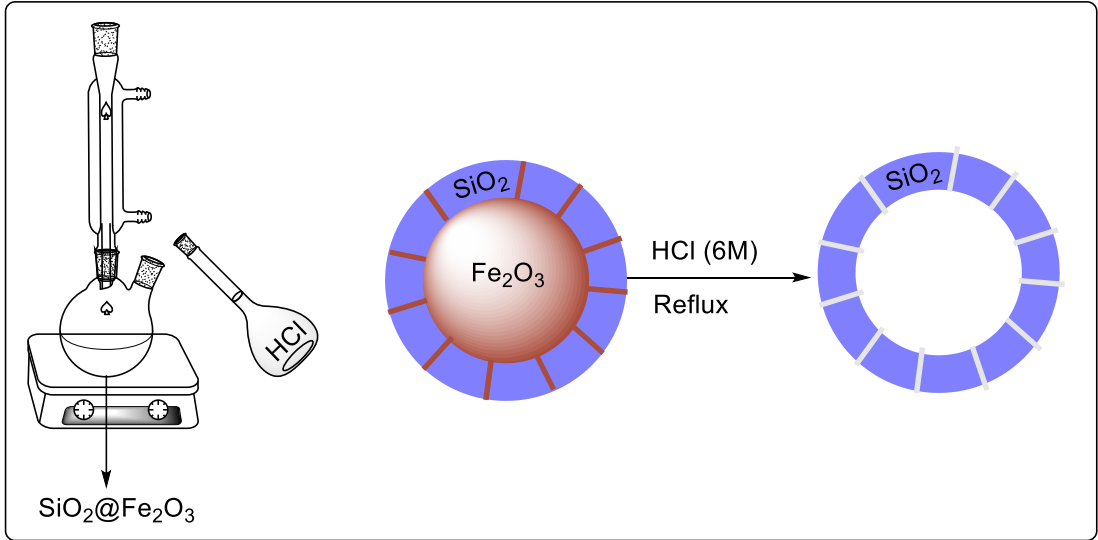


**Şekil 47.** Fıstık Şekli Hematit Parçacıkların EDX Analizi Grafiği

Fıstık, kare ve oval morfolojilere sahip hematit parçacıkların ayrıca EDX analizi incelendiğinde hematit varlığı başarılı bir şekilde gözlenerek kaydedilmiştir. Şekil.47’de tüm morfolojilere hitaben fıstık şekilli hematit parçacıkların EDX analiz grafiği verilmiştir.

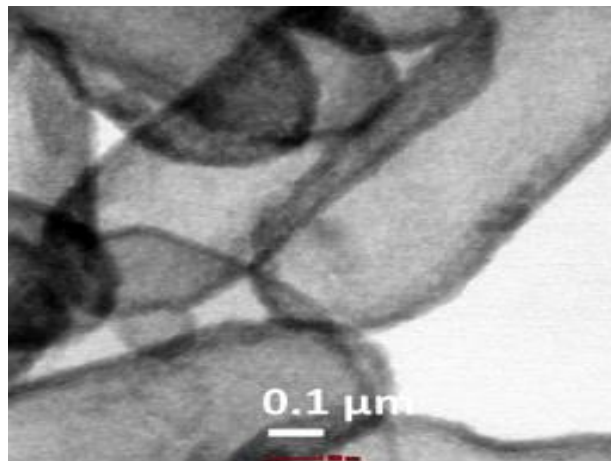
#### **4.7. İçi Boşaltılmış Silika Parçacıkları Sentezi**

İçi boş silika yapı sentezi için öncesinde sentezlenen yüksek yüzey alana sahip  $Fe_2O_3@SiO_2$  silika yapıları hidroklorik asit varlığında geri soğutucu altında 24 saat kaynatılarak hematitlerin silika yapılarının morfolojilerine ve şekillerine zarar vermeden ortamdan uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Silikalar soğuduktan sonra distile su ve etanolla hematit renginden (kırmızı) temizlenene kadar yıkanarak etüvde 1 gece boyunca  $80^{\circ}C$ ’de kurutulmuştur.



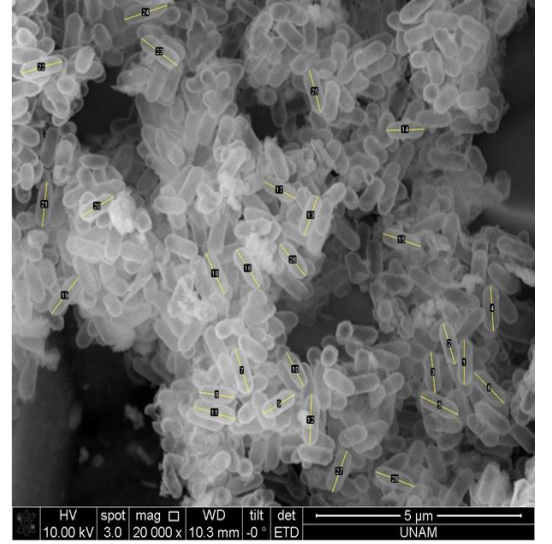
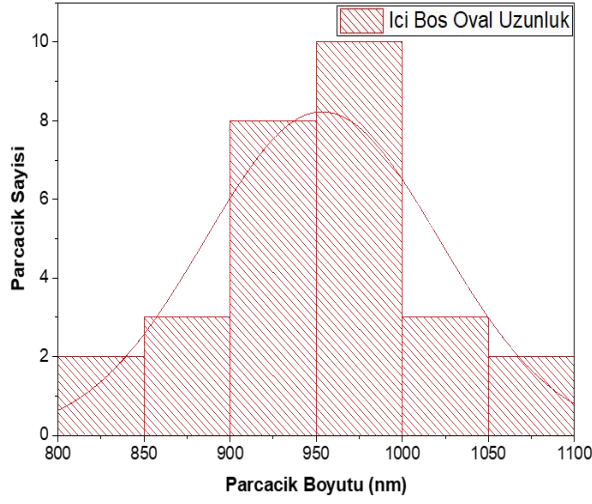
**Şekil 48.** İçi Boşaltılmış  $\text{SiO}_2$  Parçacıkların Hazırlanma Şeması

İçi boşaltılan silika parçacıklarının fırında 20 saat boyunca  $550^\circ\text{C}$ 'de kalsine edildikten sonra hematitin ortamdaki uzaklaşma ve uzaklaşmadığının teyiti için SEM-EDX ve HR-TEM analizi görüntülerinden faydalanılmıştır. İçi boşaltılan farklı morfolojilerdeki içi hematit dolu ve içi boşaltılmış silika şablonu  $\text{N}_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi BET metodu kullanılarak, SEM ve HR-TEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Bunlara ait kalınlık ve uzunluk histogramları çizilmiştir.

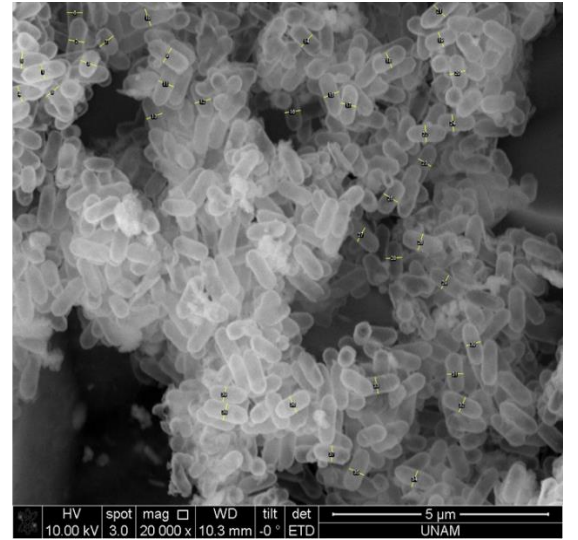
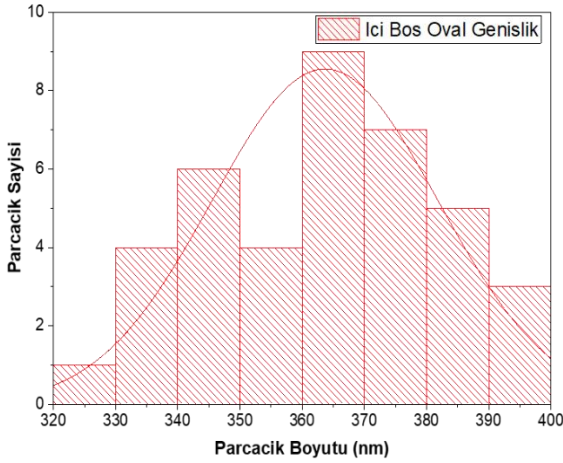


**Şekil 49.** İçi Boş Oval Silikaların Yüksek Kontrastlı TEM Görüntüleri

HR-TEM görüntüleri incelendiğinde içi boş oval şekilli silika parçacıkların morfolojisine zarar vermeden başarılı bir şekilde hematit merkezinden arındırıldığı gözlemlenmiştir.

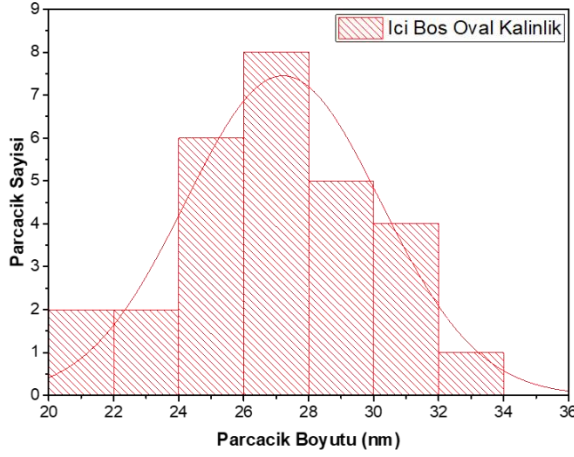


**Şekil 50.** Oval Şekilli İçi Boş SiO<sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Boyut Histogramı



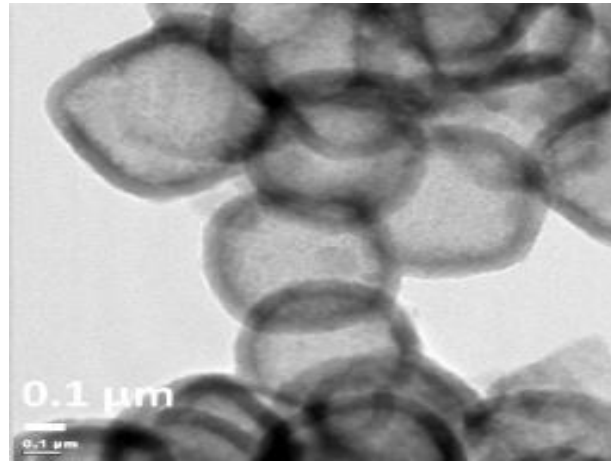
**Şekil 51.** Oval Şekilli İçi Boş SiO<sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı

Şekil 50 ve Şekil 51’de verilen SEM görüntülerine göre oval şeklindeki içi boş silikaların ImageJ programı ile boyut incelemesi yapıldığında ortalama parçacık boyutu  $975 \pm 145$  nm ve ortalama genişliği  $365 \pm 50$  nm bulunmuştur.



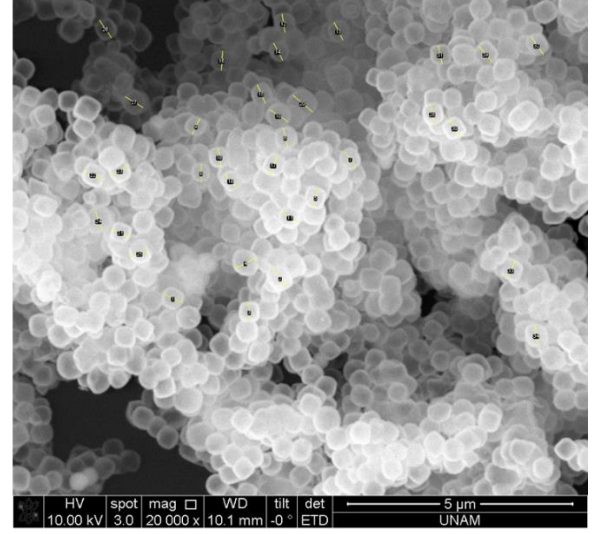
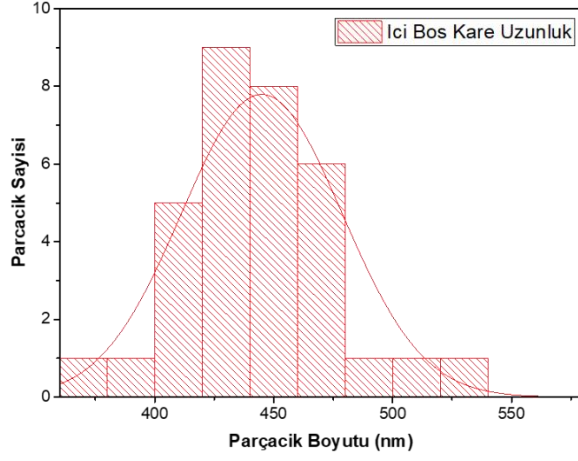
**Şekil 52.** Oval Şekilli İçi Boş SiO<sub>2</sub> Parçacıkların HR-TEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı

Şekil 52’de verilen HR-TEM görüntüsüne göre oval şeklindeki içi boş silikanın ortalama kabuk kalınlığı  $27 \pm 9$  nm’dir.

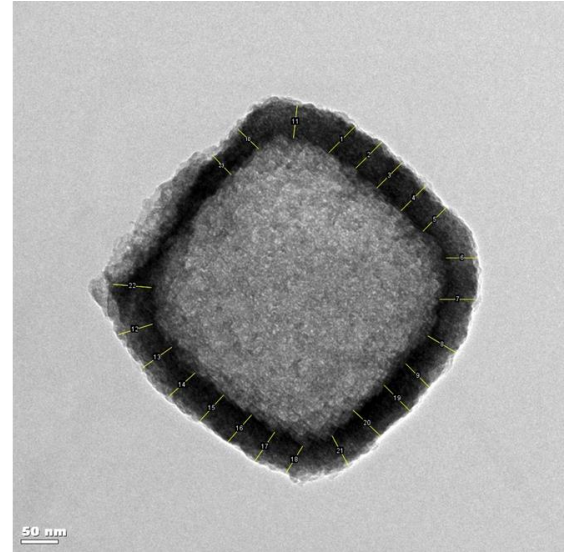
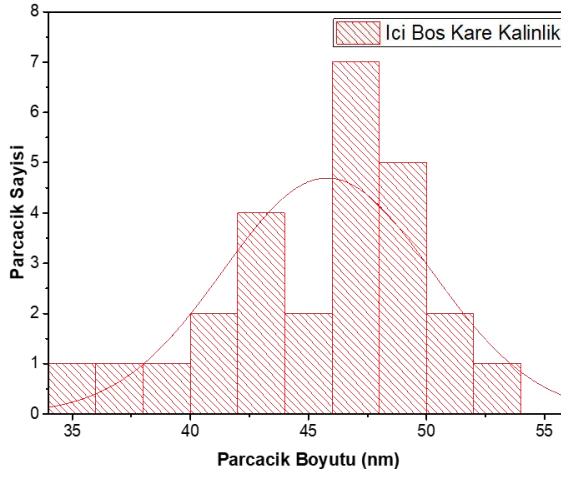


**Şekil 53.** İçi Boş Kare Silikaların Yüksek Kontrastlı TEM Görüntüleri

HR-TEM görüntüleri incelendiğinde içi boş kare şekilli silika parçacıkların morfolojisine zarar vermeden başarılı bir şekilde hematit merkezinden arındırıldığı gözlemlenmiştir.



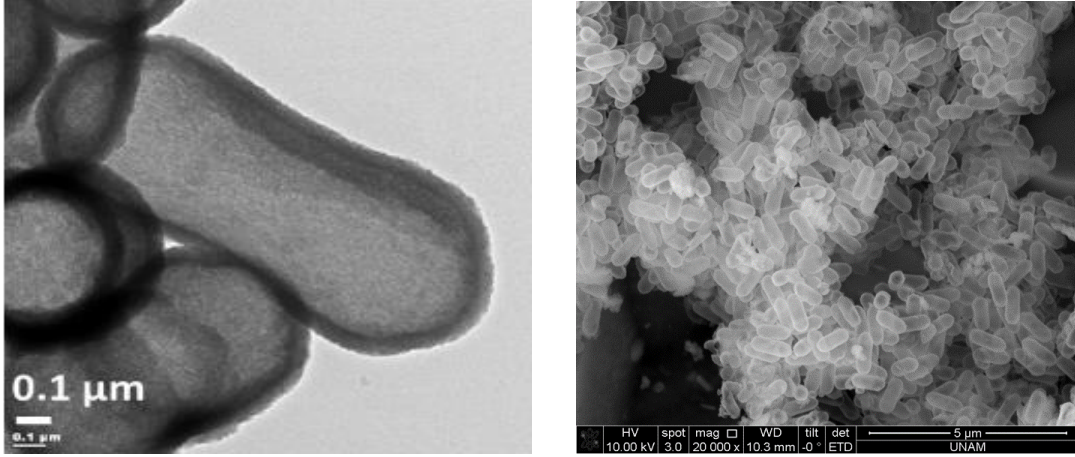
**Şekil 54.** Kare Şekilli İçi Boş SiO<sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Boyut Histogramı



**Şekil 55.** Kare Şekilli İçi Boş SiO<sub>2</sub> Parçacıkların HR-TEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı

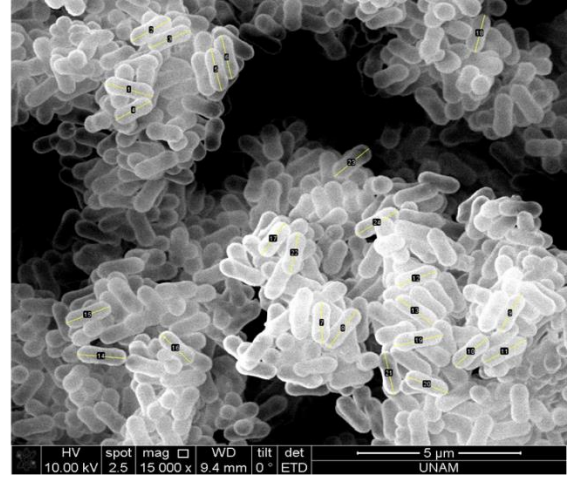
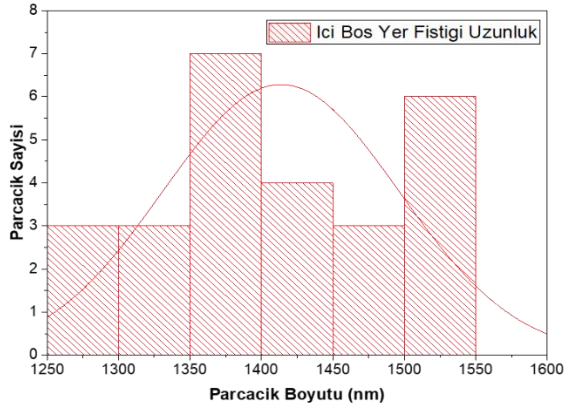
Şekil 54 ve Şekil 55'te verilen SEM ve HR-TEM Görüntülerine göre kare şeklindeki içi boş silikaların ImageJ programı ile boyut incelemesi yapıldığında ortalama parçacık boyutu  $430 \pm 65$  nm, ortalama kabuk kalınlıkları  $47 \pm 8$  nm olarak hesaplanmıştır.



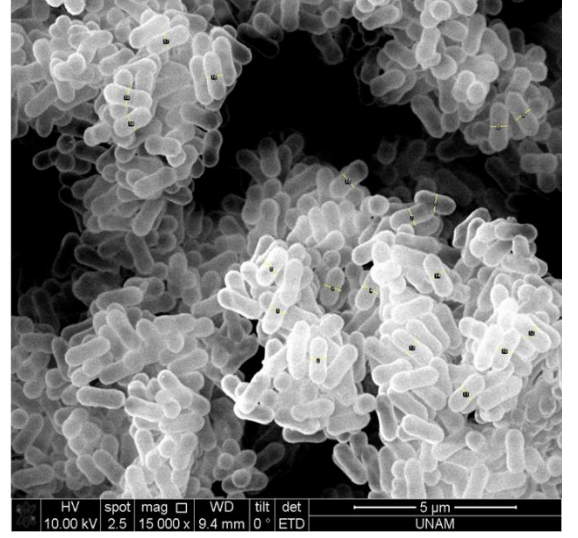
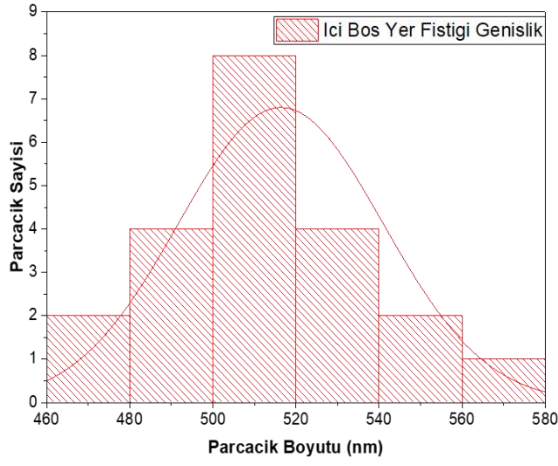


**Şekil 56.** İçi Boş Fıstık Şekilli Silikaların Yüksek Kontrastlı (a) TEM Görüntüsü, (b) SEM Görüntüsü

HR-TEM görüntüleri incelendiğinde içi boş fıstık şekilli silika parçacıkların morfolojisine zarar vermeden başarılı bir şekilde hematit merkezinden arındırıldığı gözlemlenmiştir.

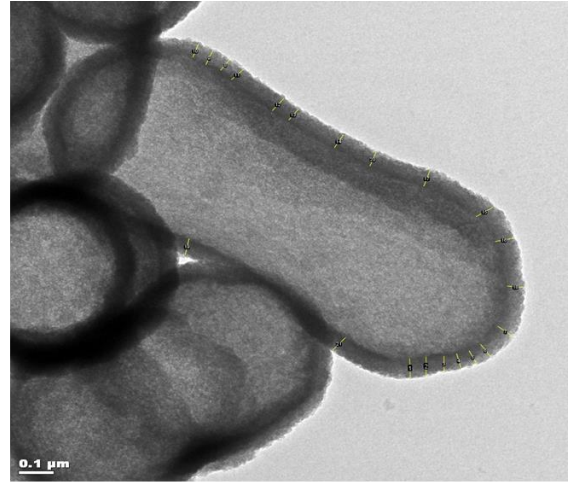
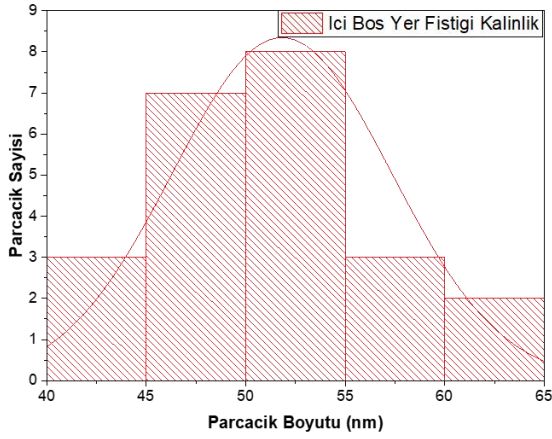


**Şekil 57.** Fıstık Şekilli İçi Boş SiO<sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Boyut Histogramı



**Şekil 58.** Yer Fıstığı Şekli İçi Boş SiO<sub>2</sub> Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı

Şekil 57 ve Şekil 58’de verilen SEM görüntülerine göre fıstık şekilli içi boş silikaların ImageJ programı ile boyut analizi yapıldığında ortalama parçacık boyutu  $1375 \pm 110$  nm, ortalama parçacık genişliği  $510 \pm 80$  nm olarak hesaplanmıştır.

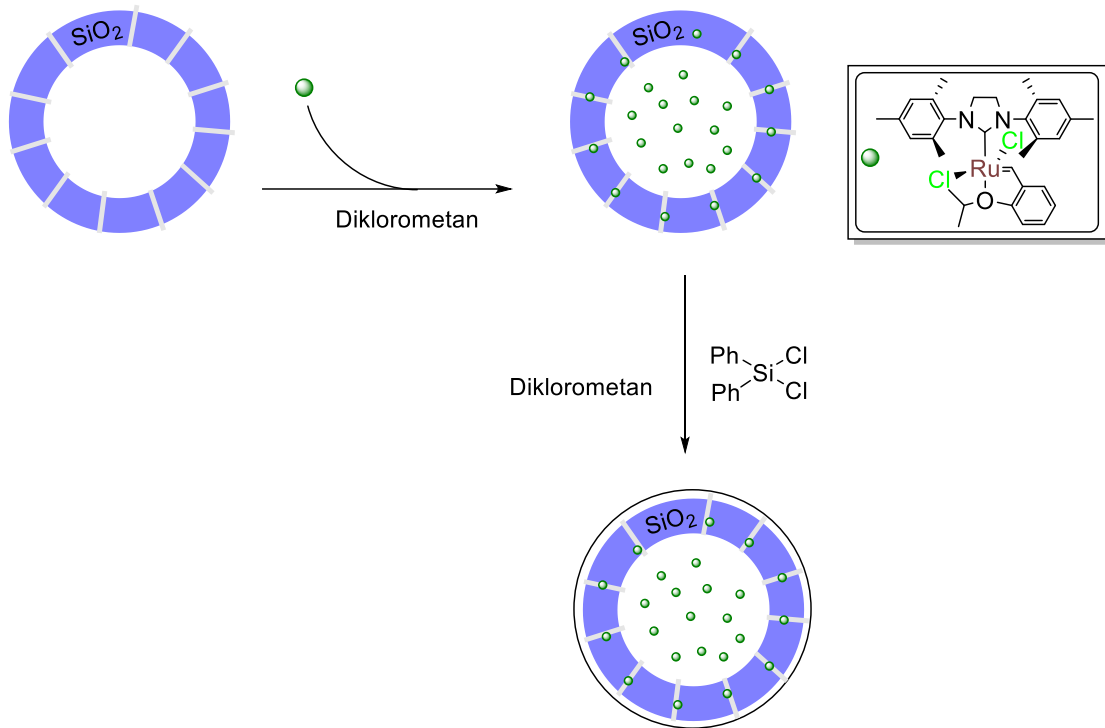


**Şekil 59.** Fıstık Şekli İçi Boş SiO<sub>2</sub> Parçacıkların HR-TEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı

Şekil 59’da verilen HR-TEM görüntüsüne göre fıstık şeklindeki içi boş silika parçacıkların ImageJ programı ile boyut incelemesi yapılarak ortalama kabuk kalınlığı  $53 \pm 6$  nm olarak hesaplanmıştır.

#### 4.8. İçi Boşaltılan Şablon Silika Yapıya HG-2 Katalizörü Enkapsülasyonu

İçi boşaltılan silika şablon yapılarının karakterizasyonları bittikten sonra bu parçacıkların porlu yapılarına ikinci nesil Hoveyda-Grubbs Katalizörü (HG-2) enkapsülasyon deneylerine geçilmiştir. Enkapsülasyon yapıldıktan sonra por boyutları küçültülerek her bir morfoloji için karakterizasyonları yapılmıştır. Şekil 60'ta içi boş farklı morfolojideki parçacıklara katalizör yüklemesi aşamalarını gösteren şema verilmiştir.

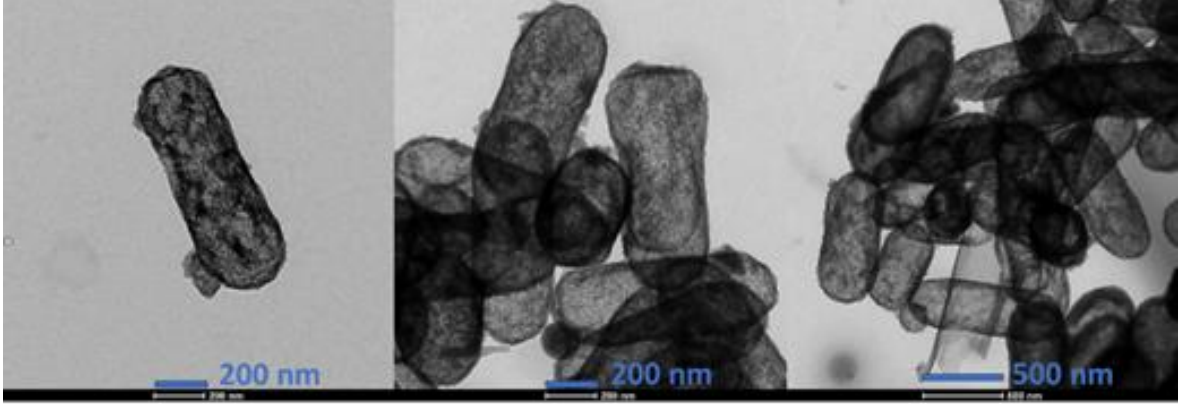


**Şekil 60.** İçi Boş Silika Şablon İçerisine HG-2 Katalizör Enkapsülasyonu Şeması

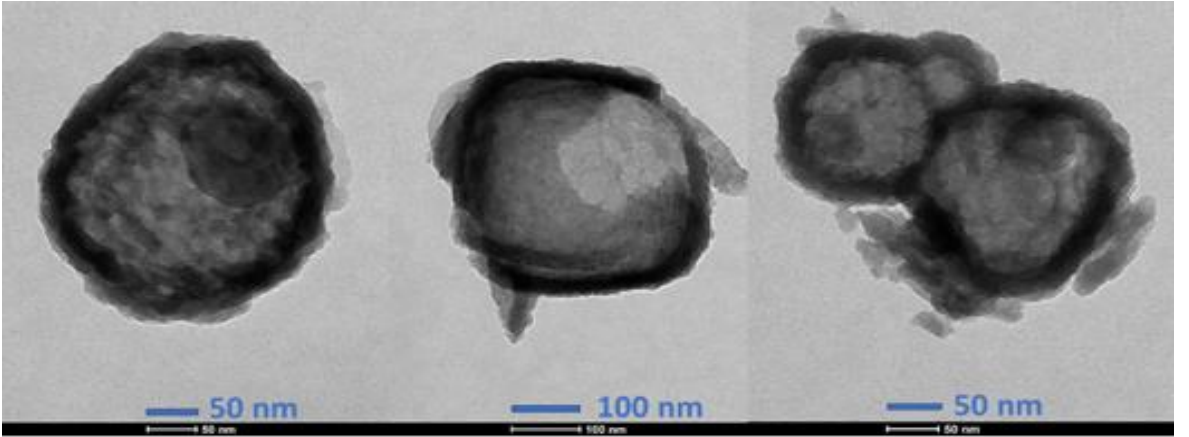
Morfoloji farkı gözetmeksizin içi boş silika jeller bir Schlenk reaktörü içerisinde diklorometan eklenerek sonike edildikten sonra farklı bir reaktöre HG-2 katalizörü yine diklorometan ile çözülüp Schlenk reaktörüne azot atmosfer altında katalizör çözeltisi eklenmiştir. 1 saat boyunca katalizör çözeltisiyle muamele edilen içi boş silikalara por boyutu küçültücü olarak dikloro difenilsilan eklenmiştir. 1 gün sonunda diklorometanı uzaklaştırılıp vakum etüvünde 25°C'de kurutulan ve porlarına katalizör hapsedilmiş olan silika jeller yeni katalizör sistemimiz olarak kaydedilip şişelenmiştir.



HG2 katalizörü farklı morfolojideki (fıstık, kare, kapsül) içi boş silika jellere yüklenerek, bu silikaların boş alanları doldurularak ve katalizör parçacıklarının porlarına enkapsüle edilerek katalizör konumu sınırlandırıldıktan sonra Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu (CTEM) analizi ile teyit edilmiştir. (Şekil.61)



**Şekil 61.** Enkapsülasyon Sonrası Fıstık Katalizörün (En-HG2@Fıstık) Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu (CTEM) Görüntüleri

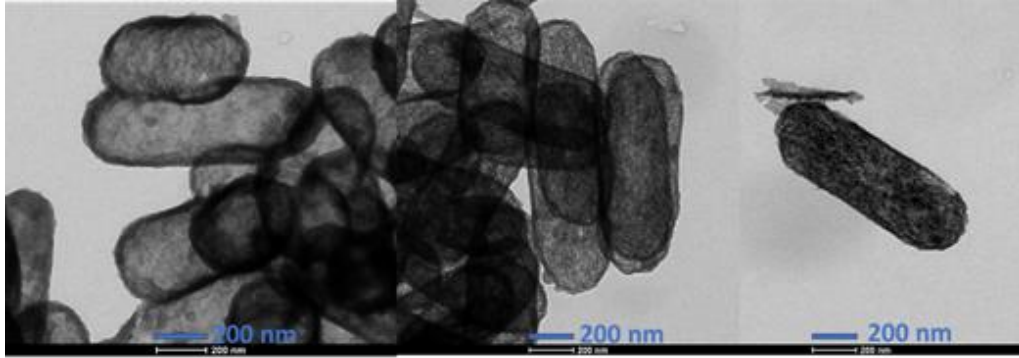


**Şekil 62.** Enkapsülasyon Sonrası Kare Katalizörün (En-HG2@Kare) Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu (CTEM) Görüntüleri

Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu (CTEM) ve Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskobu (HR-TEM) görüntülerini dikkatlice inceleyecek olursak, en-HG2@fıstık oluşturmak için fıstık şekilli silika jele HG2 enkapsülasyonundan sonra silika jelin genişlediğini ve fıstık morfolojisinin fıstık

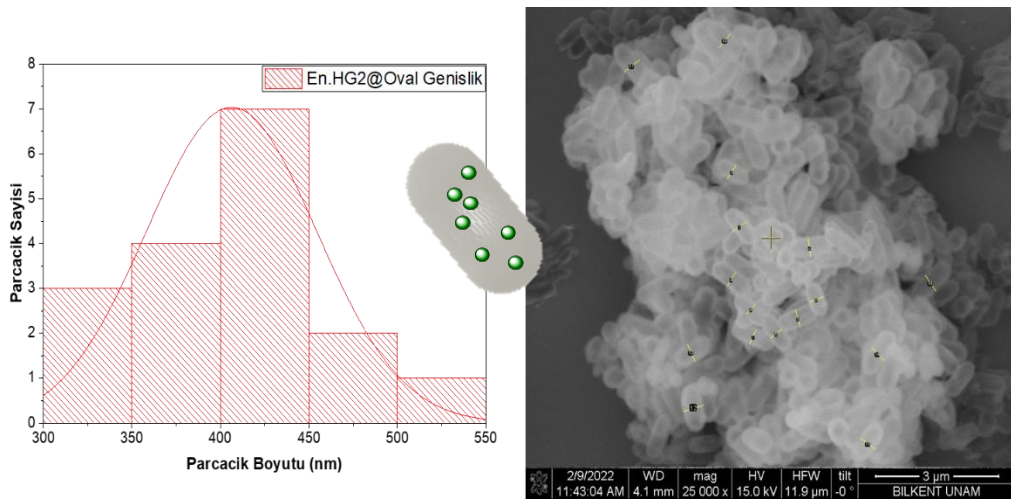
ve kapsül morfolojisi arasında kalan farklı bir şekle dönüştüğünü not etmek önemlidir.

Aynı prosedür en-HG2@kare oluşturmak için içi boş kare silika jellere uygulandığında HG2'nin boş porlara yüklenmesi nedeniyle kare şekilli silika jellerde de yine en-HG2@fıstık'ta olduğu gibi silikanın genişlediği gözlemlenmiştir. (Şekil.62)



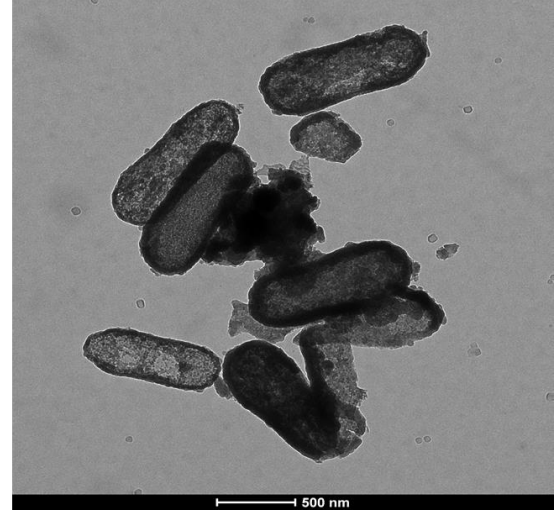
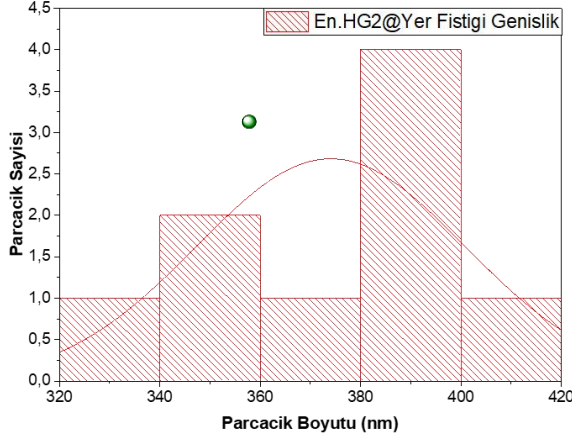
**Şekil 63.** Enkapsülasyon Sonrası Oval Katalizörün (En-HG2@Kapsül) Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu (CTEM) Görüntüleri

Enkapsüle edilen HG-2 katalizörü yüklü silika yapılarının kalınlık ve boyut analizleri yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu (HRTEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile yapılarak genişlik ve kalınlık histogramları çıkartılmıştır. (Şekil.63)



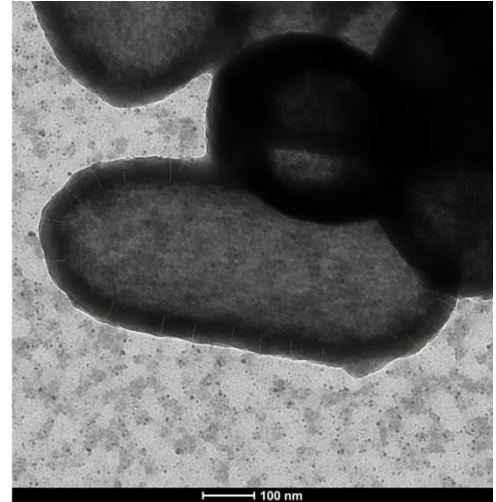
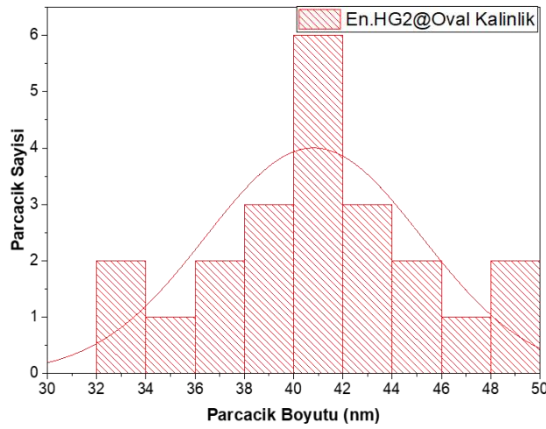
**Şekil 64.** HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Oval Şekilli Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı

Şekil 64'te verilen SEM görüntülerine göre oval şekilli HG-2 katalizörü enkapsüle edilmiş silikaların ImageJ programı ile boyut analizi yapıldığında ortalama genişliği  $400 \pm 50$  nm olarak hesaplanmıştır.



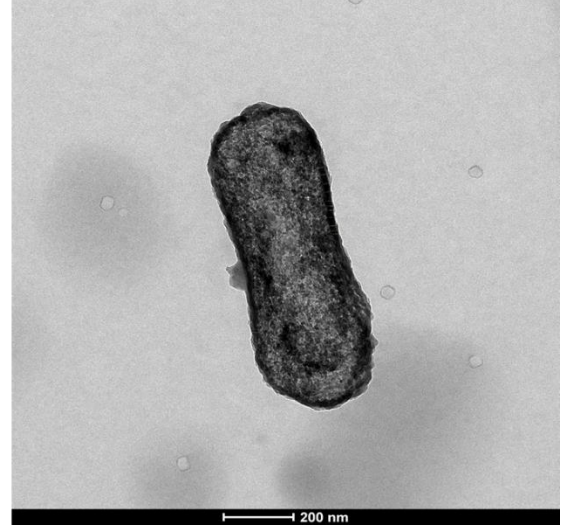
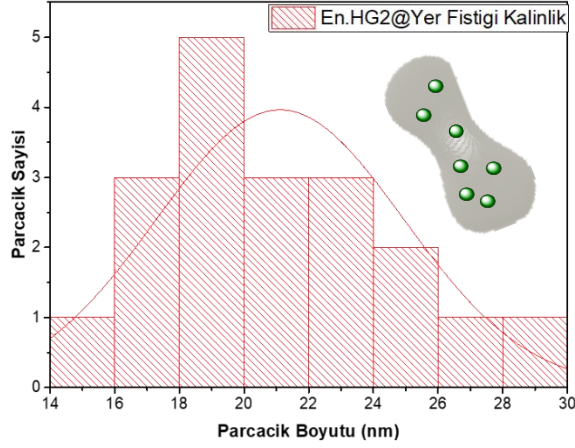
**Şekil 65.** HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Oval Şekilli Parçacıkların RTEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı

Şekil 65'te verilen SEM görüntülerine göre oval şekilli HG-2 katalizörü enkapsüle edilmiş silikaların ImageJ programı ile boyut analizi yapıldığında ortalama kalınlığı  $41 \pm 5$  nm olarak hesaplanmıştır.



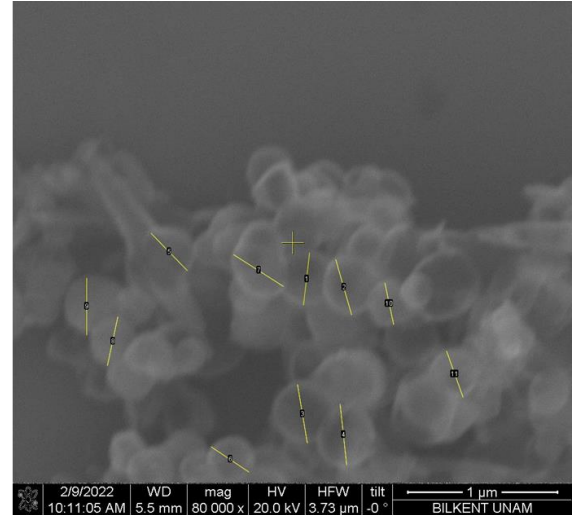
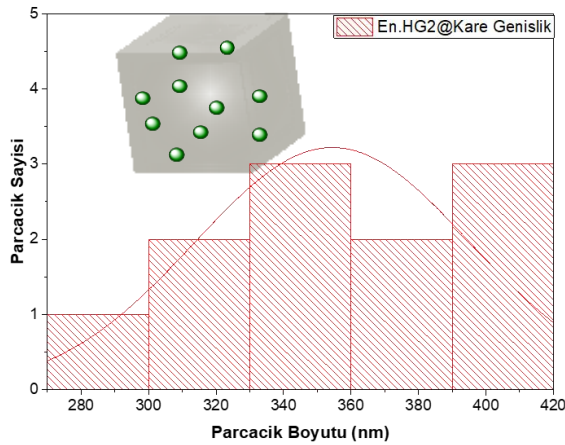
**Şekil 66.** HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Fıstık Şekilli Parçacıkların RTEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı (Tekrar kullanım sonrası)

Şekil 66'da verilen SEM görüntülerine göre fıstık şekilli HG-2 katalizörü enkapsüle edilmiş silikaların ImageJ programı ile boyut analizi yapıldığında ortalama genişliği  $380 \pm 40$  nm olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 67.** HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Fıstık Şekilli Parçacıkların RTEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı

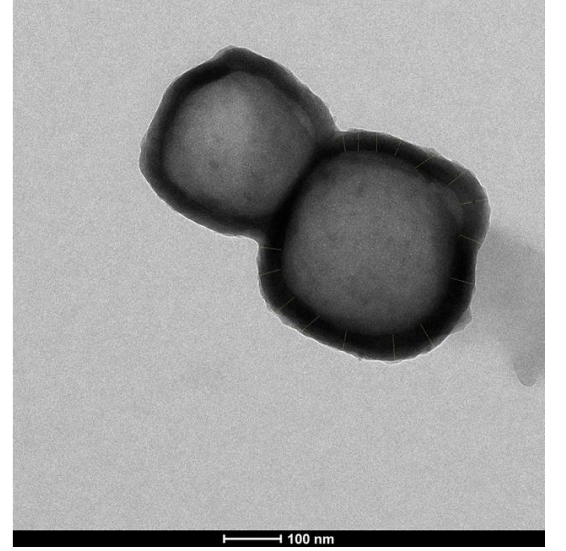
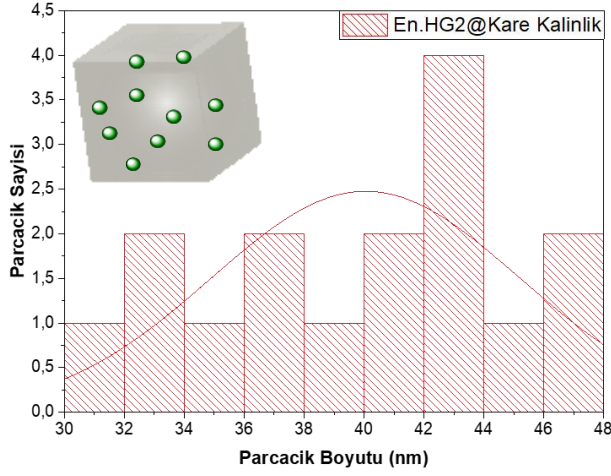
Şekil 67'de verilen SEM görüntülerine göre fıstık şekilli HG-2 katalizörü enkapsüle edilmiş silikaların ImageJ programı ile boyut analizi yapıldığında ortalama kalınlığı  $22 \pm 5$  nm olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 68.** HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Kare Şekilli Parçacıkların SEM Görüntüsü ve Genişlik Histogramı



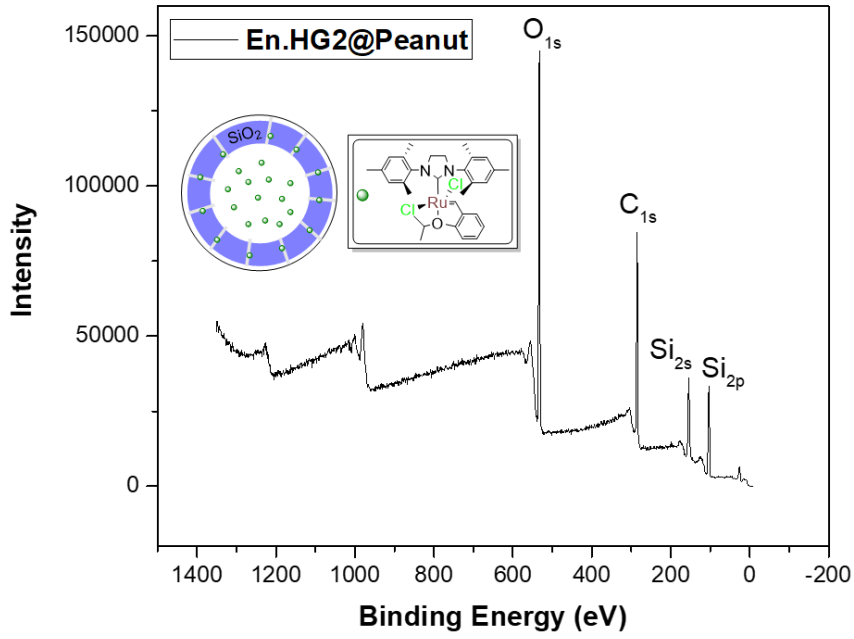
Şekil 68'de verilen SEM görüntülerine göre kare şekilli HG-2 katalizörü enkapsüle edilmiş silikaların ImageJ programı ile boyut analizi yapıldığında ortalama genişliği  $350 \pm 70$  nm olarak hesaplanmıştır.



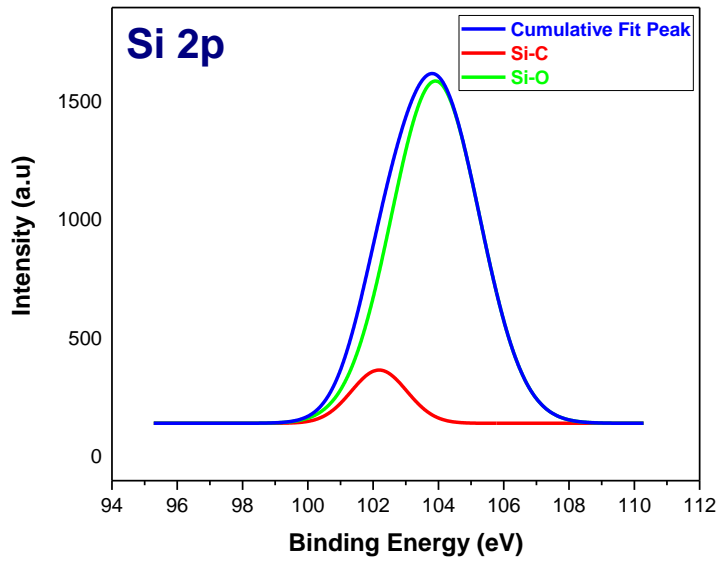
**Şekil 69.** HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Kare Şekilli Parçacıkların HR-TEM Görüntüsü ve Kalınlık Histogramı

Şekil 69'da verilen SEM görüntülerine göre kare şekilli HG-2 katalizörü enkapsüle edilmiş silikaların ImageJ programı ile boyut analizi yapıldığında ortalama kalınlığı  $40 \pm 10$  nm olarak hesaplanmıştır.

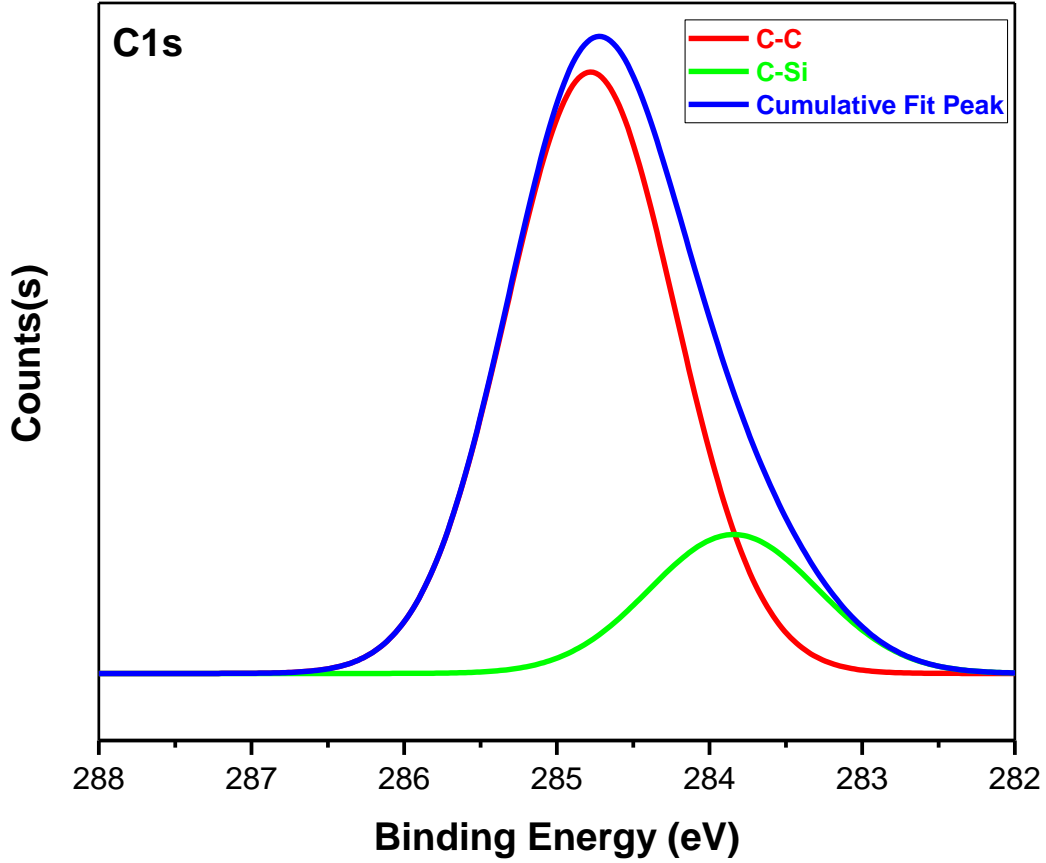
Enkapsülasyon işlemi sonrası sentezlenen yapının içerik analizi için X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.



**Şekil 70.** HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Fıstık Şekli Katalizörün (En-HG2@Fıstık) XPS Spektrumu

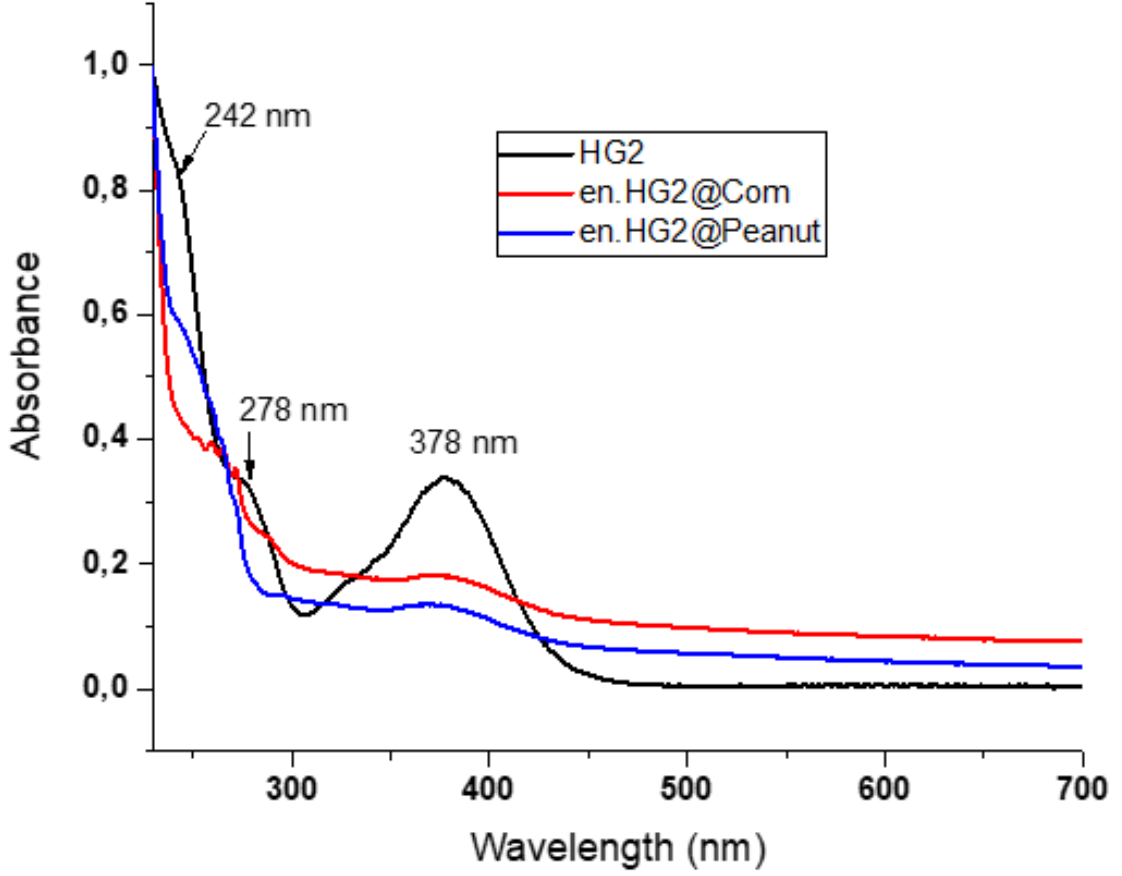


**Şekil 71.** HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Fıstık Şekli Parçacıkların Si<sub>2p</sub>'ye ait kısmi XPS Spektrumu



**Şekil 72.** HG-2 Katalizörü Enkapsüle Edilmiş Fıstık Şekli Parçacıkların C<sub>1s</sub>'e ait kısmi XPS Spektrumu

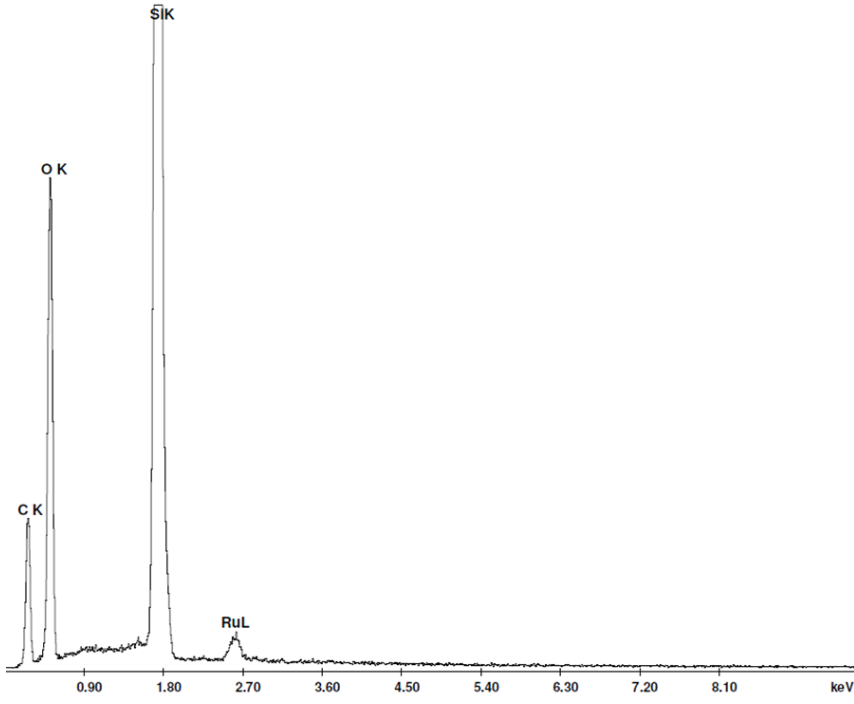
XPS analizi sonucunda final ürününde olması beklenen C<sub>1s</sub> ve Si<sub>2p</sub> pikleri gözlemlenmiştir. C<sub>1s</sub> 284.8 eV değerinde pik, Si<sub>2p</sub> 103.2 eV değerinde pik vermiştir. XPS analizi yaklaşık olarak 10 nm penetrasyon aralığına sahip olduğundan rutenyumun 280-282 eV aralığında Ru 3d<sub>5/2</sub> sinyali gözlemlenememiştir. Bu da bize katalizörün dış yüzeyinde kovalent olarak bağlanan rutenyum olmadığını göstermiştir. Öte yandan rutenyumun yapı içerisindeki varlığı, daha yüksek penetrasyon etkisine sahip olan Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ve UV-Vis analizleri ile doğrulanmıştır.



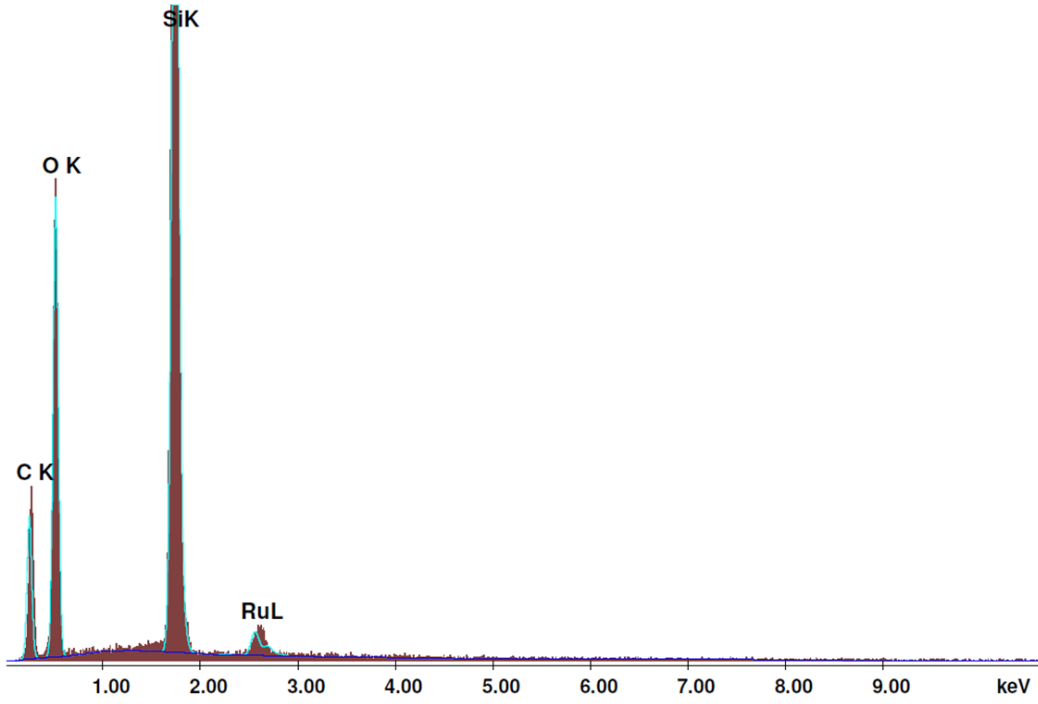
**Şekil 73.** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisinde HG-2 Katalizörü, HG2@Ticari SiO<sub>2</sub>, Enkapsüle HG2@ Fıstık Yapılarına Ait UV-Vis Spektrumları

Şekil 73'de verilen UV-Vis spektrumlarına göre 378-380 nm'de HG2 katalizöründe çıkan karakteristik  $\pi-\pi^*$  geçişleri, HG2 katalizörünün fıstık şekilli silika jele enkapsülasyonu sonucu yine aynı geçişleri görmemiz üzerine sentezlediğimiz silikanın porlarına HG2 katalizörünün başarıyla yüklendiğini göstermektedir.

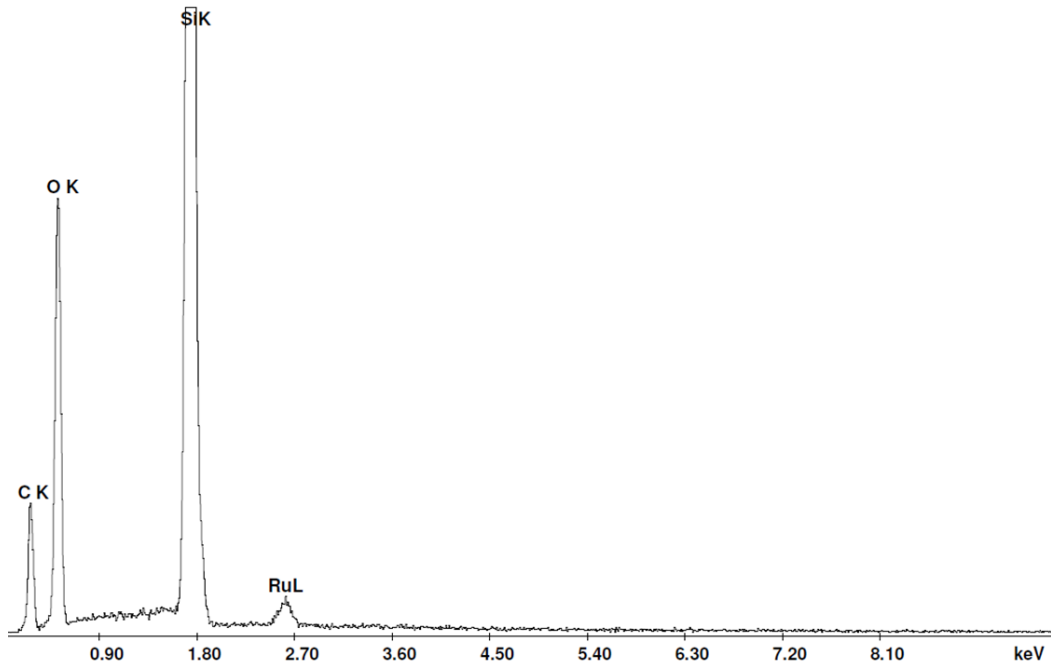




**Şekil 74.** En-HG2@Fıstık Katalizörünün EDX Analizi



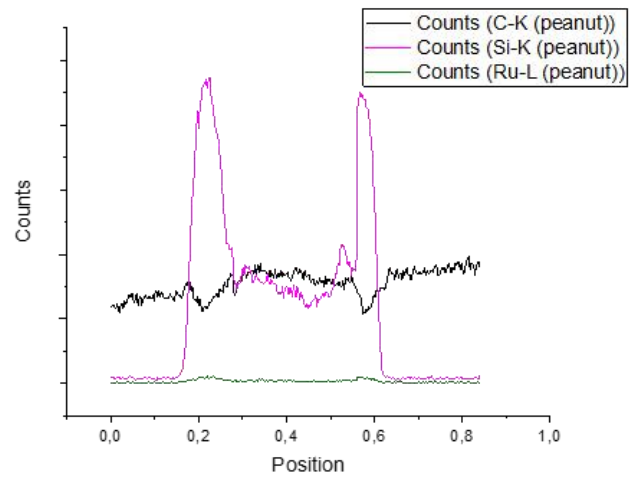
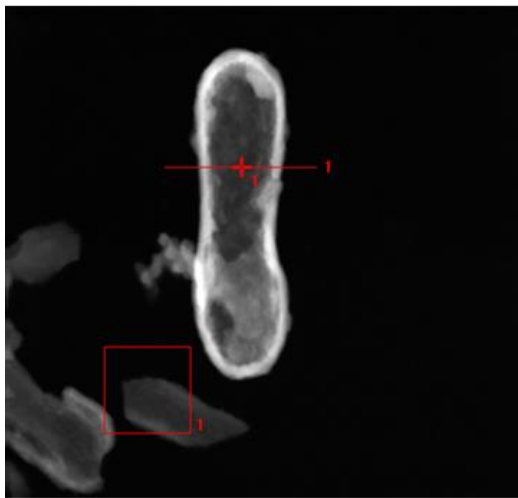
**Şekil 75.** En-HG2@Kapsül Katalizörünün EDX Analizi



**Şekil 76.** En-HG2@Kare Katalizörünün EDX Analizi

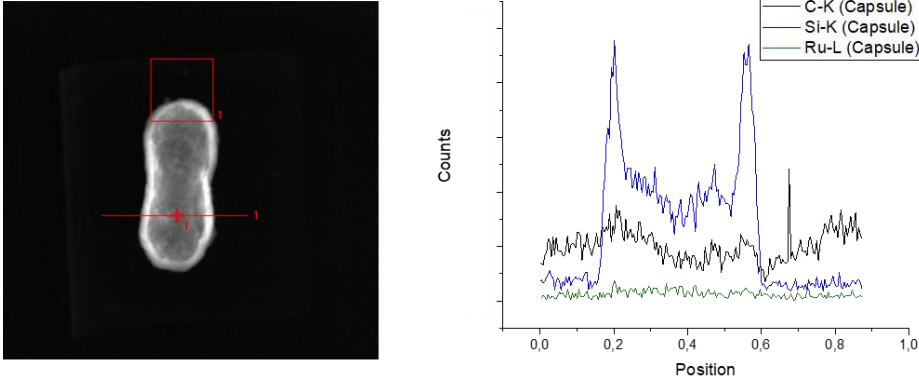
Enkapsülasyon işlemi sonrasında nihai yapının XPS analizi sonrasında göremediğimiz rutenyumun varlığını EDX analizi ile yaklaşık 2.70 keV'de her bir morfoloji için (kare, oval, fıstık) net olarak gözlemleyip enkapsülasyon işleminin başarılı olduğu teyit edilmiştir.

Nihai sentezlediğimiz farklı şekillerdeki katalizörlerin içerisindeki rutenyum içerikli HG-2 katalizörünün konumunu belirlemek için TEM-EDX analizine başvurulmuştur.



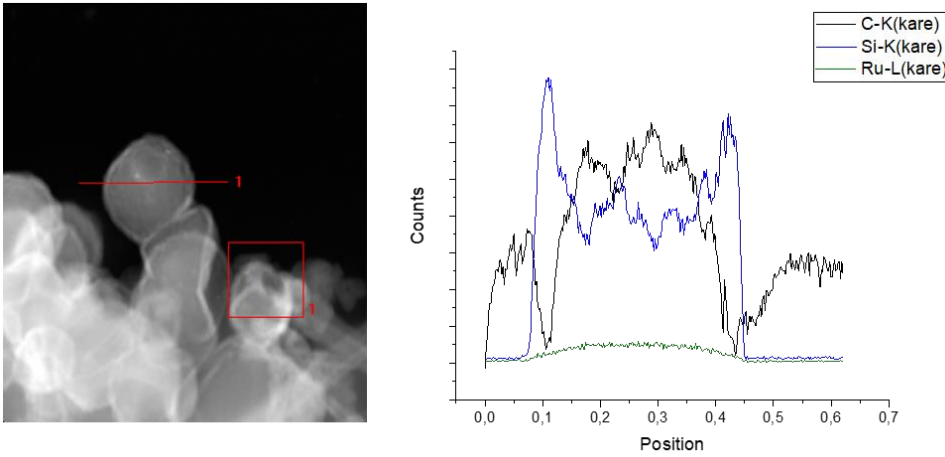
**Şekil 77.** Enkapsüle Fıstık Katalizörün Yüksek Çözünürlüklü TEM-Element Çizgi Analizi

TEM-EDX çizgi analizi fıstık morfolojisi için incelendiğinde dış kabuğun silika içeriğinin yüksek olduğu, kabuk sonrası boşluk yapısında ise silisyum miktarının minimum değere indiği buna karşın rutenyum miktarının arttığı (yeşil spektrum çizgisi) gözlemlenmiştir. Bağlı olarak silisyum miktarının fazla olmasından dolayı spektrumda rutenyum çizgisi düşük şiddetle gözlemlenmiştir.



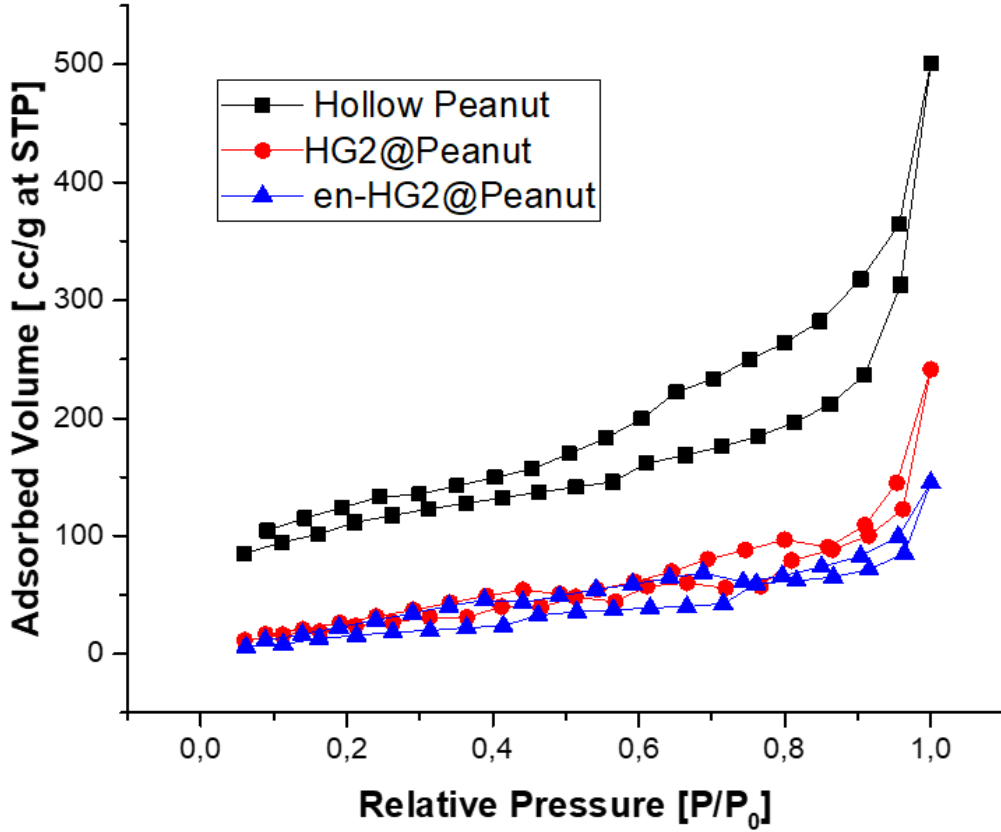
**Şekil 78.** Enkapsüle Oval Katalizörün Yüksek Çözünürlüklü TEM-Element Çizgi Analizi

TEM-EDX çizgi analizi oval morfolojisi için incelendiğinde yine fıstık morfolojisindeki gibi dış kabuğun silika içeriğinin yüksek olduğu, kabuk sonrası boşluk yapısında ise silisyum miktarının minimum değere indiği buna karşın rutenyum miktarının arttığı (yeşil spektrum çizgisi) gözlemlenmiştir. Bağlı olarak silisyum miktarının fazla olmasından dolayı spektrumda rutenyum çizgisi düşük şiddetle gözlemlenmiştir.



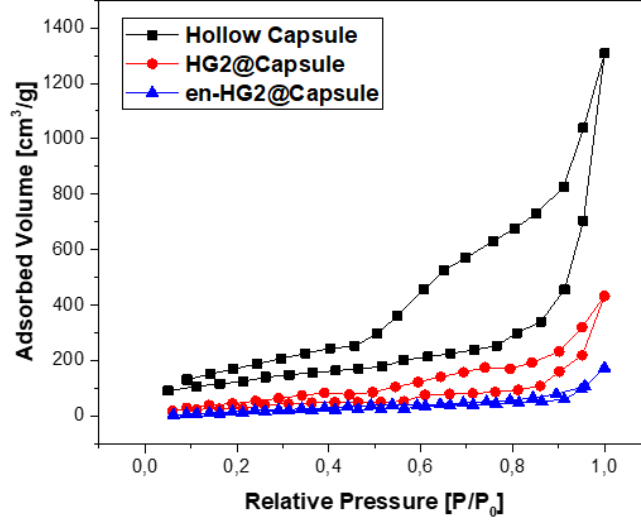
**Şekil 79.** Enkapsüle Kare Katalizörün Yüksek Çözünürlüklü TEM-Element Çizgi Analizi

TEM-EDX çizgi analizi kare morfolojisi için incelendiğinde geometrisinden dolayı oval ve fıstık şekillerine göre farklı sonuçlanarak dış kabuğun silika içeriğinin yüksek olduğu, kabuk sonrası boşluk yapısında; boşluğun merkez konumunda rutenyumun şiddeti diğer morfolojilere göre daha iyi gözlemlenmiştir.



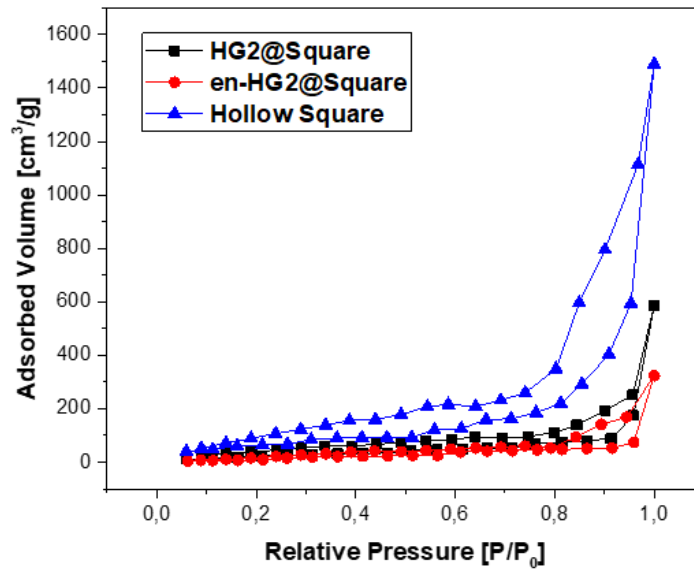
**Şekil 80.** İçi Boş Fıstık SiO<sub>2</sub>, HG2@Fıstık, Enkapsüle HG2@Fıstık Yapılarına Ait a) N<sub>2</sub> Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

Fıstık morfolojisine sahip içi boş silika, katalizör yüklemesi yapılmış silika ve katalizör enkapsüle edilmiş silika için N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile elde ettiğimiz sonuçların karşılaştırılması yapıldığında görülen göbekli yapı Tip IV-H3 izotermi ifade etmektedir. Tip IV mezogözenekli katı haldeki maddelerdeki adsorpsiyonunu gösterir. Ayrıca H3 tipi histerezis halkaları birbiri içine geçmiş ağ yapısına sahip bir mezogözenekli sistemi ifade etmektedir.



**Şekil 81.** İçi Boş Oval SiO<sub>2</sub>, HG2@Oval, Enkapsüle HG2@Oval Yapılarına Ait a) N<sub>2</sub> Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

Oval morfolojisine sahip içi boş silika, katalizör yüklemesi yapılmış silika ve katalizör enkapsüle edilmiş silika için N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile elde ettiğimiz sonuçların karşılaştırılması yapıldığında görülen göbekli yapı fıstık morfolojisindeki gibi Tip IV-H3 izotermi ifade etmektedir. Tip IV mezogözenekli katı haldeki maddelerdeki adsorpsiyonunu ifade etmektedir. Ayrıca H3 tipi histeresis halkaları birbiri içine geçmiş ağ yapısına sahip bir mezogözenekli sistemi göstermektedir.



**Şekil 82.** İçi Boş Kare SiO<sub>2</sub>, HG2@Kare, Enkapsüle HG2@Kare Yapılarına Ait a) N<sub>2</sub> Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

Kare morfolojisine sahip içi boş silika, katalizör yüklemesi yapılmış silika ve katalizör enkapsüle edilmiş silika için N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile elde ettiğimiz sonuçların karşılaştırılması yapıldığında görülen göbekli yapı fıstık ve oval morfolojilerindeki gibi Tip IV-H3 izotermi ifade etmektedir. Tip IV mezogözenekli katı haldeki maddelerdeki adsorpsiyonunu ifade etmektedir. Ayrıca H3 tipi histerezis halkaları birbiri içine geçmiş ağ yapısına sahip bir mezogözenekli sistemi göstermektedir.

**Tablo 7.** BET Yüzey Alanı Sonuçları

	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Por Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Por Boyutu <sup>b</sup> (nm)
İçi Boş Fıstık	380	1.94	7.1
HG2@Fıstık	245	0.64	5.1
En-HG2@Fıstık	183	0.26	4.7
İçi Boş Kare	780	2.67	15.6
HG2@Kare	285	0.93	11.4
En-HG2@Kare	190	0.22	9.2
İçi Boş Oval	460	2.03	7.4
HG2@Oval	102	0.72	5.6
En-HG2@Oval	52	0.29	4.6

*a: N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET) ile belirlendi.*

*b: Ortalama gözenek boyutu*

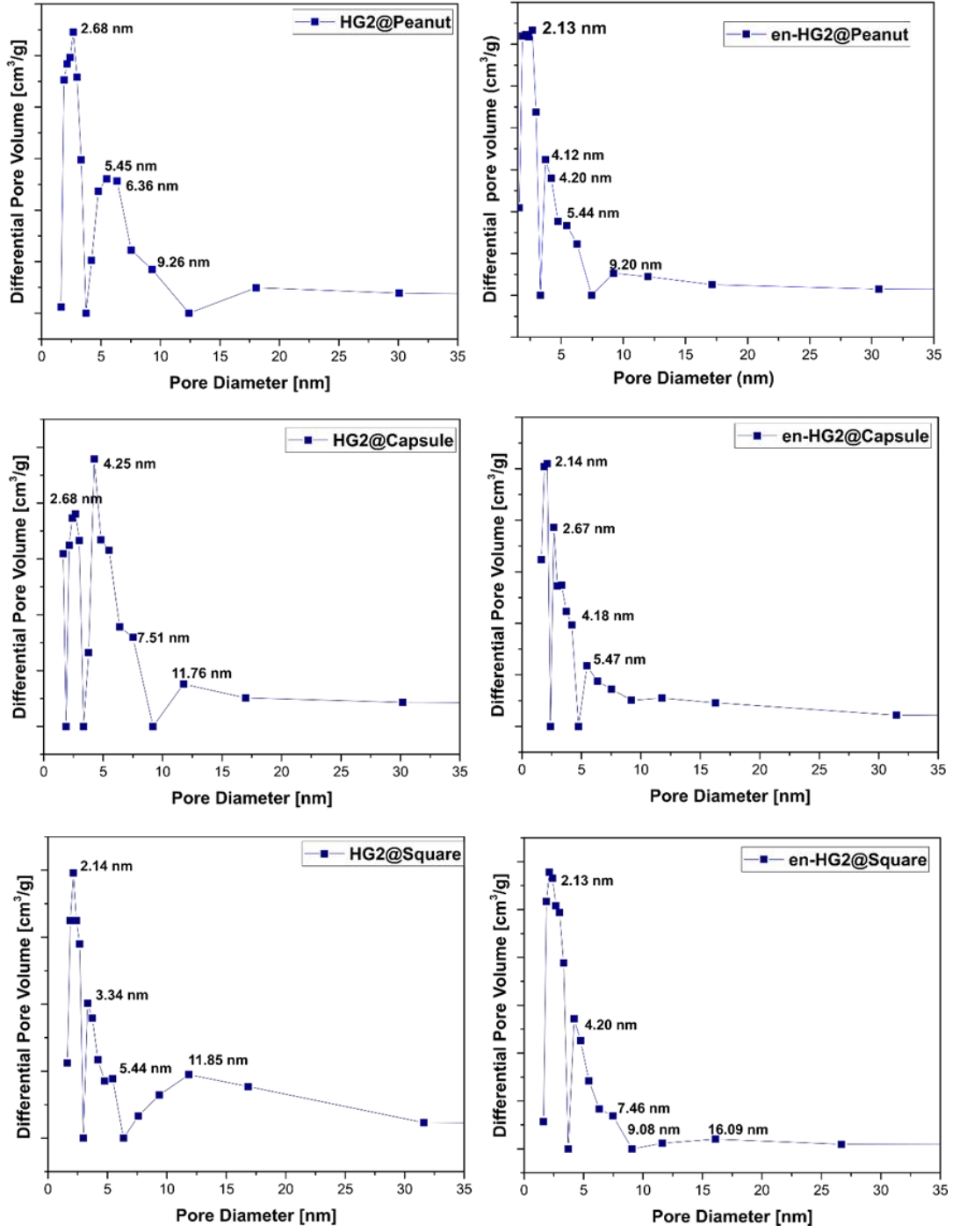
İçi boş silika jellerin (fıstık, kare ve oval morfolojili), HG2@SiO<sub>2</sub> ve en-HG2@SiO<sub>2</sub> yüzey alanları, gözenek boyutları ve gözenek hacmi, N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi BET metodu kullanılarak belirlendi.

Tablo.7'de verilen N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET) analiz sonuçlarına göre içi boş fıstık şekilli silika jel, 380 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> yüzey alanına, 1.94 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> gözenek hacmine ve 7.1 nm gözenek boyutuna sahipken, HG2 katalizörünün yüklenmesiyle silika jelin (HG2@fıstık) yüzey alanı 245 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>'e, gözenek hacmi 0.64 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> ve gözenek boyutu 5.1 nm'ye düşmüştür. Silika jelin por boyutu küçültücü madde (diklorodifenilsilan) ile muamelesinden sonra silika jelin (En-

HG2@fıstık) yüzey alanı  $183 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e, gözenek hacmi  $0.26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve gözenek boyutu  $4.7 \text{ nm}$ 'ye düşürülmüştür.

Diğer morfolojiler için de tabloyu inceleyecek olursak içi boş kare şekilli silika jel,  $780 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  yüzey alanına,  $2.67 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  gözenek hacmine ve  $15.6 \text{ nm}$  gözenek boyutuna sahipken, HG2 katalizörünün yüklenmesiyle silika jelin (HG2@kare) yüzey alanı  $285 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e, gözenek hacmi  $0.93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve gözenek boyutu  $11.4 \text{ nm}$ 'ye düşmüştür. Silika jelin por boyutu küçültücü madde (diklorodifenilsilan) ile muamelesinden sonra silika jelin (En-HG2@kare) yüzey alanı  $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e, gözenek hacmi  $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve gözenek boyutu  $9.2 \text{ nm}$ 'ye düşürülmüştür. Aynı zamanda yine benzer sonuçları içi boş kapsül şekilli silika jel içinde elde edilmiştir. İçi boş kapsül şekilli silika jel,  $460 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  yüzey alanına,  $2.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  gözenek hacmine ve  $7.4 \text{ nm}$  gözenek boyutuna sahipken, HG2 katalizörünün yüklenmesiyle silika jelin (HG2@kapsül) yüzey alanı  $102 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e, gözenek hacmi  $0.72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve gözenek boyutu  $5.6 \text{ nm}$ 'ye düşmüştür. Silika jelin por boyutu küçültücü madde (diklorodifenilsilan) ile muamelesinden sonra silika jelin (En-HG2@oval) yüzey alanı  $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e, gözenek hacmi  $0.29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve gözenek boyutu  $4.6 \text{ nm}$ 'ye düşürülmüştür.

Katalizör yüklemesi ve katalizörün silikaya enkapsülasyonu sonucu BET yöntemi ile elde edilen gözenek boyutu dağılım eğrileri Şekil.83'te görüleceği üzere karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Fıstık morfolojisi için por hacimlerine karşın verilen por boyutuna bakılacak olunursa enkapsülasyon sonrası gözenek boyutunun azaldığı, oval morfolojisi için karşılaştırma yapıldığında yine fıstık morfolojisindeki gibi por boyutunun enkapsülasyon işlemi sonrasında düştüğü ve kare morfolojisi incelendiğinde diğer iki morfolojide olduğu gibi gözenek boyutunun azaldığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak enkapsülasyon işlemiyle enkapsüle edilen katalizörleri silika gözeneklerini küçülterek katalizörün görevini bu boşluklarda tutarak yapabilmesi için bir alan oluşturulmuştur. Oluşturulan bu farklı morfolojiye sahip katalizör sistemleriyle dietildiallil malonat (DEDAM)'ın halka kapanma metatez reaksiyonu (RCM) ve metil oleatın etenoliz reaksiyonları katalizlenerek deney setleri hazırlanmıştır.



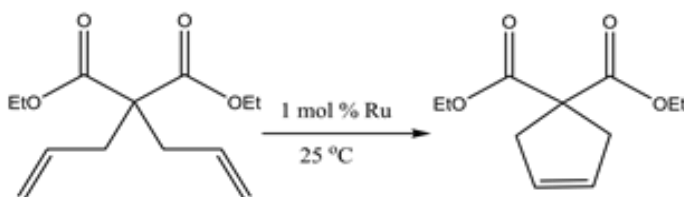
**Şekil 83.** HG2 Yüklenen ve Enkapsüle Edilen Silika Jeller İçin (Fıstık, Kare, Kapsül) Gözenek Boyutu Dağılım Eğrileri



#### 4.9. DEDAM'ın Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu

Bir Schlenk reaktöründe azot atmosferi altında her bir morfoloji için ayrı ayrı (fıstık, kare, oval) enkapsülasyon sonucu elde edilen katalizör sistemi %1 mol Ru katalitik yükleme ile optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında ve enkapsüle edilmeden sadece katalizör yüklenmiş olan destek malzemesi kullanılarak deney setleri kurulmuştur. Reaktöre sırasıyla bu katalizörler, çözücü olarak diklorometan ve substrat olarak dietil diallil malonat yüklenerek 30°C'de 200 rpm altında reaksiyonlar sürdürülmüştür. Belirli zamanlarda analiz için alınan reaksiyon ürünleri GC-MS ile analiz edilmiştir.

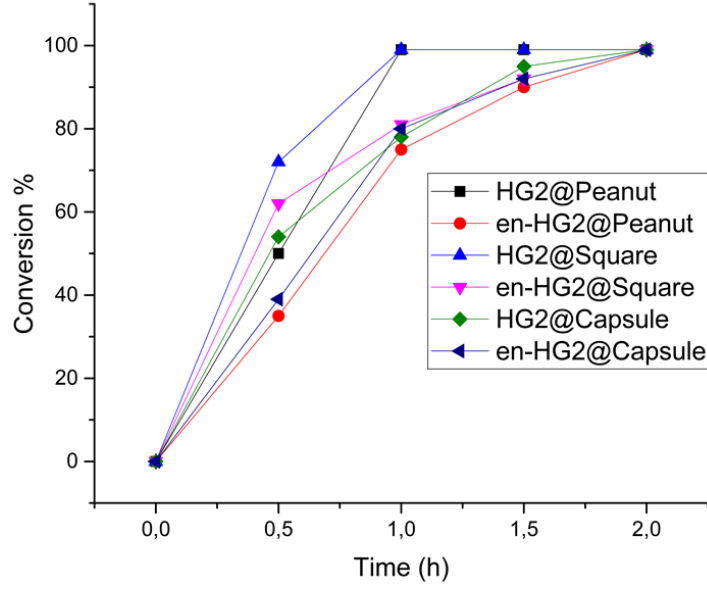
**Tablo 8.** En-HG2@SiO2 ile katalizlenen DEDAM (Dietildiallil Malonat)'ın RCM (Halka Kapanma Metatez) Reaksiyonları



Çözücü	Zaman(s)	%Dönüşüm <sup>a</sup>			%Ru Akıtması <sup>b</sup>
		Fıstık	Kare	Oval	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	99	99	99	-
Toluen	2	99	99	99	-
THF	12	15	12	13	-
Su	2	94	94	95	-

a) İç standart olarak n-tetradekan kullanılarak GC-MS ile belirlendi. b) ICP-MS ve UV-Vis analizleri ile belirlendi.

Reaksiyon çeşitli organik çözücülerde ve suda yürütülerek oluşturulan setlere göre en iyi performansın diklorometanda, THF'de polar bir çözücü olmasına bağlı olarak en kötü performansı elde ettiği izlenerek çözücüler arasında halka kapanma metatez reaksiyonları için diklorometan seçilmiştir.



**Şekil 84.** DEDAM'ın farklı morfolojiye sahip katalizörlerdeki RCM reaksiyonu dönüşüm karşılaştırması

Şekil 84'e göre halka kapanma metatez reaksiyonlarının kinetik dönüşüm- zaman grafiğinde görülebileceği gibi reaksiyon, destek malzemesinin şekilden bağımsız olarak enkapsüle edilmemiş katalizörlerde nispeten daha hızlı ilerlemiştir. Reaksiyon, silika yüzeyinde bulunan sterik olarak hacimli fenil grupları tarafından uygulanan difüzyon sınırlamaları nedeniyle enkapsüle edilmiş katalizörde nispeten daha yavaş ilerlemiştir.

Bir sonraki reaksiyon denemelerinde enkapsüle edilmemiş katalizörlerin performansları, bitkisel yağlardan elde edilen bir substrat olan metil oleatın etenoliz reaksiyonları üzerinde test edilmiştir.

#### 4.10. Metil Oleat'ın Etenoliz Reaksiyonu

Schlenk reaktörü içerisinde metil oleat (%70) kullanılarak etenoliz reaksiyonları yürütülmüştür. Schlenk reaktörüne sırasıyla kuru toluen ve metil oleat konularak oda sıcaklığında 200 rpm'de karıştırılmaya başlatılmıştır. Ardından etilen gazı 5 dakika boyunca metil oleat çözeltisi içinden geçirilmiştir. Daha sonra farklı bir şişede dağıtılan por boyutları küçültülmüş her bir morfoloji için ayrı ayrı hazırlanan , 1 mol %Ru HG-2@SiO<sub>2</sub> katalizörü, kuru toluen içerisinde dağıtılıp Schlenk

reaktörüne etilen gazı altında eklenmiştir. Son olarak Schlenk reaktörü 80°C'ye daldırılıp çözeltinin içinden etilen gazı geçirilerek reaksiyon başlatılmıştır. 20 dakika sonra etilen gazı kesilerek Schlenk reaktörü içerisinde belirli aralıklarla alınan örnekler ile ürünler GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir.

**Tablo 9.** Metil Oleatın Farklı Morfolojideki Katalizör Sistemleri ile Etenoliz Reaksiyon Verim Tablosu

Katalizör	%Ru	%Dönüşüm	Süre (saat)	% Verim			
				E1	E2	CM1	CM2
En-HG2 @Oval	1	95	1	90	90	-	5
	0.5	72	1.5	71	71	-	1
HG2@Oval	1	89	0.5	88	88	-	-
En-HG2 @Fıstık	1	93	1	91	91	-	2
	0.5	70	1.5	70	70	-	-
HG2@Fıstık	1	90	1	90	90	-	-
En-HG2 @Kare	1	98	1	94	94	-	4
	0.5	76	1.5	74	74	-	2
HG2@Kare	1	91	1	91	91	-	-
En-HG2 @Comm. <sup>c</sup>	1	89	4	83	83	-	6
HG2	1	98 <sup>d</sup>	1.5	92	92	-	-
G1 <sup>e</sup>	1	45	3	45	45	-	-

a) İç standart olarak n-tetradekan kullanılarak GC-MS ile belirlendi. b) GC verimi; c) Ticari silika jel; d) Reaksiyonun seçiciliğini azaltan eser miktarda olefin izomerizasyon yan ürünleri gözlemlendi. e) Birinci Nesil Grubbs Katalizörü

Reaksiyon, hazırlanan tüm katalizör sistemlerinde düzgün bir şekilde ilerleyerek etenoliz reaksiyonu, etenoliz ürünlerine karşı yüksek seçicilikle gerçekleşmiştir. Etenoliz reaksiyonu sırasında küçük miktarlarda çapraz metatez ürünleri gözlemlenmiştir. Bunların yanında küçük miktarlarda çapraz metatez ürünü olan 9-oktadesen ve diester bazlı çapraz metatez ürünü (CM1) gözlenmemiştir. Karşılık gelen metatez ürününü (CM2) oluşturmak için çapraz-self metatez geçiren 1-decene(E2) çapraz metatezin etenoliz ürününün oluşumundan sonra gerçekleştiğini göstermektedir. En-HG2@Kare katalizör sistemi, 1 saatlik

reaksiyon süresinden sonra %98'lik bir dönüşüm değerine ulaşan metil oleatın etenolizinde yüksek performans göstermiştir. Reaksiyon, etenoliz ürününün oluşumuna karşı yüksek seçicilik (%94'e kadar) sergilemiştir. Tüm katalizörler, aynı reaksiyon koşulları altında metil oleatın etenoliz reaksiyonlarında benzer performans ve seçicilik göstermiştir. İçi boş silika jel içerisine enkapsüle edilmiş HG2 katalizör sistemi ticari silika jel içerisine enkapsüle edilmiş HG2'nin performansına kıyasla daha iyi performans göstermiştir.

#### 4.11. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Etenoliz Reaksiyonları

Metil oleatın etenolizi için optimum reaksiyon koşulları metil oleat kullanılarak belirlendikten sonra, etenoliz substratları olarak mısır yağı, kanola yağı ve atık öğütülmüş kahve ekstraktından elde edilen yağ asidi metil esterleri kullanılmıştır. Her karışımın yağ asidi içeriği Tablo.10 'da verilmiştir. Buna göre Kanola yağı en yüksek oleik asit içeriğine sahipken, mısır yağı poli-doymamış asit (linoleik asit) açısından zengin olup atık kahve ekstraktından elde edilen yağ asidi metil esterleri %34 linoleik ve %11 oleik asit (mol yüzdesi) içermekte olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 10.** Farklı kaynaklardan elde edilen yağ asidi metil ester (FAME) karışımlarının yüzde bileşimi

	C16:0 (Palmitik Asit)	C18:1 (Oleik Asit)	C18:2 (Linoleik Asit)	C18:0 (Sterik Asit)	Diğer Yağ Asitleri
Mısır Yağı	11	30	51	2	6
Kanola Yağı	8	62	25	3	2
Atık Öğütülmüş Kahve Ekstraktı	43	11	34	8	8

a: GC-MS ile belirlendi ve yüzde değerleri mol kesri olarak verildi

Yağ asidi metil esterleri (FAME), Mısır ve kanola yağının sülfürik asit varlığında metanol ile transesterifikasyonu yoluyla elde edilmiştir. Daha sonrasında bu yağ asidi metil ester karışımları, istenmeyen self-metatez reaksiyonlarını engellemek için yüksek basınçlı etilen gazı atmosferik basınçta kullanılarak farklı metatez katalizörlerinin varlığında seçici olarak etenoliz reaksiyonlarına tabi tutulmuştur.

Bir metatez katalizörü varlığında etenoliz ve çapraz metatez reaksiyonlarına giren metil oleat (C18:1) ve metil linoleat (C18:2); mısır yağı ve kanola yağındaki başlıca doymamış yağ asidi metil esterleri olarak belirlenerek etenoliz ve çapraz metatez ürünleri Tablo 11'de özetlenmiştir.

Reaksiyon sonuçları incelendiğinde, farklı morfolojilerde enkapsüle edilmiş katalizörler kullanılan kanola ve mısır yağı yağ asidi metil ester karışımları reaksiyon süresinin 3 saati içinde kantitatif verime ulaşmıştır. Aynı zamanda tüm deney setlerinde etenoliz ürünleri olan metil-9-decenoate (E1) ve 1-decene (E2) oluşumlarına karşı reaksiyonlar yüksek seçicilik göstermiştir. Olefin izomerizasyon ürünlerinin oluşumunun, %9'a kadar izomerizasyon ürünü veren yağ asidi metil esterleri karışımlarının HG2 katalizli etenoliz reaksiyonları ile karşılaştırıldığında, morfoloji farkı gözetmeksizin enkapsüle edilmiş katalizörler kullanılarak önemli ölçüde engellenmiştir. Buna bağlı olarak HG2 katalizörünün içi boş fıstık, kare ve oval şeklindeki silika jelleri içerisinde enkapsüle edilmesi ve ardından gözenek boyutu küçültme işlemi yapılmasıyla, doğrudan Tablo.'te görülebileceği gibi, FAME karışımlarının etenolizinde katalizörün seçiciliğini geliştirmiştir. HG2 katalizli FAME etenoliz reaksiyonlarında metil linoleatın etenoliz ürünlerinin (E4 ve E5) gözlemlenmesi HG2 ve en HG2@Fıstık arasındaki seçicilik farkından kaynaklanmıştır; bu da enkapsüle edilmiş katalizörlerde E4 ve E5'in ikincil etenolizini tetikleyen silika jellerinin por boşlukları içinde hapsedilmiş fazla etilen gazının varlığıyla açıklanmıştır.

Katalizör sistemlerinin katalitik performansı, halka kapanma metatez ve etenoliz reaksiyonları ile değerlendirildikten sonra, katalizör sistemlerinin yeniden kullanılabilirliği, temsili katalizör olarak en-HG2@Fıstık kullanılarak dietil dialilmalonatın halka kapanma metatez reaksiyonu üzerinden test edilmiştir.

**Tablo 11.** Yağ Asidi Metil Esterlerinin Farklı Katalizör Sistemlerinde Etenoliz Reaksiyonu

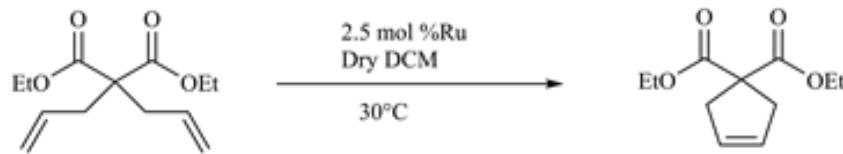
									%Verim <sup>b,c</sup>
Deney	Katalizör	FAME	%Dönüşüm <sup>a</sup>	Zaman(s)	E1	E2	CM1	CM2	
1	En-HG2 @Kapsül	Mısır	99	3	98	98	-	-	
2		Kanola	99	3	99	99	-	-	
3		Kahve	94	3	94	94	-	-	
4	En-HG2 @Fıstık	Mısır	99	3	97	97	-	2	
5		Kanola	99	3	98	98	-	1	
6		Kahve	96	3	96	96	-	-	
7	En-HG2 @Kare	Mısır	99	3	98	98	-	-	
8		Kanola	99	3	96	96	-	3	
9		Kahve	95	3	94	94	-	1	
10	HG2	Mısır	99	1	91 <sup>d</sup>	91	-	-	
11		Kanola	99	1	90 <sup>d</sup>	90	-	-	
12		Kahve	98	1	90 <sup>d</sup>	90	-	-	

a: İç standart olarak n-tetradekan kullanılarak GC-MS tarafından belirlenmiştir. Dönüşüm, metil oleat ve metil linoleat miktarlarına göre hesaplanmıştır. b: GC verimi. c: E3, E4 ve E5 GC analizinde tespit edilmemiştir. d: GC analizinde eser miktarda E4 ve E5 gözlenmiştir.

#### 4.12. En-HG2@Fıstık Katalizörünün Dietil Diallilmalonatın RCM Reaksiyonlarındaki Yeniden Kullanılabilirliği

En-HG2@Fıstık Katalizörünün dietil diallilmalonatın halka kapanma metatez reaksiyonlarındaki yeniden kullanılabilirlik testleri enkapsüle edilmiş fıstık morfolojiye sahip HG2 katalizör sistemiyle %2.5 mol katalitik yükleme ile 30°C'de azot atmosferi altında diklorometan çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımından düzenli olarak alınan numuneler GC-MS ile analiz edildi. Dietil diallilmalonatın dönüşümü yükselmeden sabit kalmaya başladığında alınan numune santrifüjlenerek organik katman ayrılıp katalizör diklorometan ile yıkanmıştır. Yıkanan katalizör ayrı bir Schlenk reaktörüne alınarak bir sonraki katalitik döngüde kullanılmak üzere yeni reaksiyon dietil diallil malonat aynı miktarda eklenerek yeniden başlatılmıştır. Bu test ile aynı zamanda katalizörün uzun vadeli kararlılığı (En-HG2@Fıstık); değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, En-HG2@Fıstık katalizörleri kapalı cam bir şişede hava atmosferi altında saklanmıştır. Tablo 13 incelendiğinde katalizör sistemi, reaksiyonun başlatılma süresinden 1 saat sonra %80-99 arasında bir dönüşüm değerine ulaşmış olup, 6. tekrara kadar yüksek performans göstermiştir. 6. tekrardan sonra, dönüşümün yaklaşık %10 azaldığı ve reaksiyon süresinin en az 2 katı sürede RCM ürününü verdiği gözlenmiştir.

**Tablo 12.** En-HG2@Fıstık Katalizörünün dietil diallil malonatın RCM reaksiyonlarında tekrar kullanılabilirliği

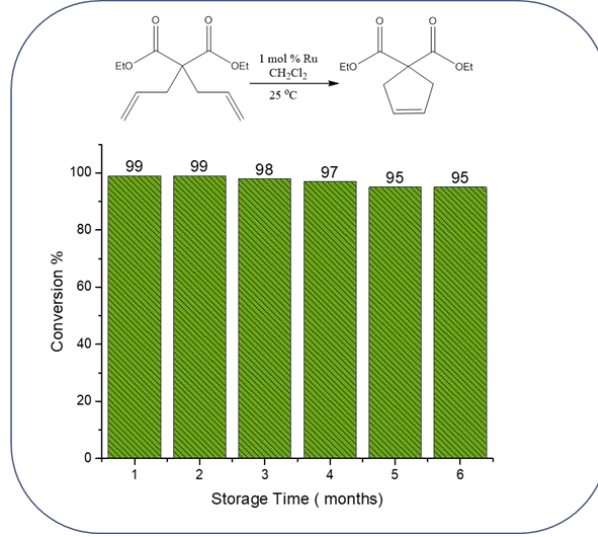


Tekrar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 <sup>b</sup>
%Dönüşüm <sup>a</sup>	99	90	90	90	85	80	70	60	56	52
Zaman(s)	1	1	1	1	1	1	2	2	4	4

a: İç standart olarak n-tetradekan kullanılarak GC-MS ile belirlenmiştir. b: 10. tekrardan sonra rutenyum akıtmasının ağırlıkça %2 olduğu ICP-MS analizi ile doğrulanmıştır.

10. tekrardan sonra rutenyum akıtmasının ICP-MS analizi ile ağırlıkça %2 olduğu saptanmıştır. Bu nedenle katalizörün performans düşüşünün nedeni HG2

katalizörünün bu hibrit katalizör sistemden ayrışması olarak yorumlanmıştır. Katalizörün aktivitesi, bir aylık aralıklarla düzenli olarak dietildialil malonatın RCM'si üzerinde test edilerek dietil dialilmalonatın RCM reaksiyonlarında 6 aylık depolama süresi içinde önemli bir performans kaybı gözlenmemiştir (Şekil. 85).

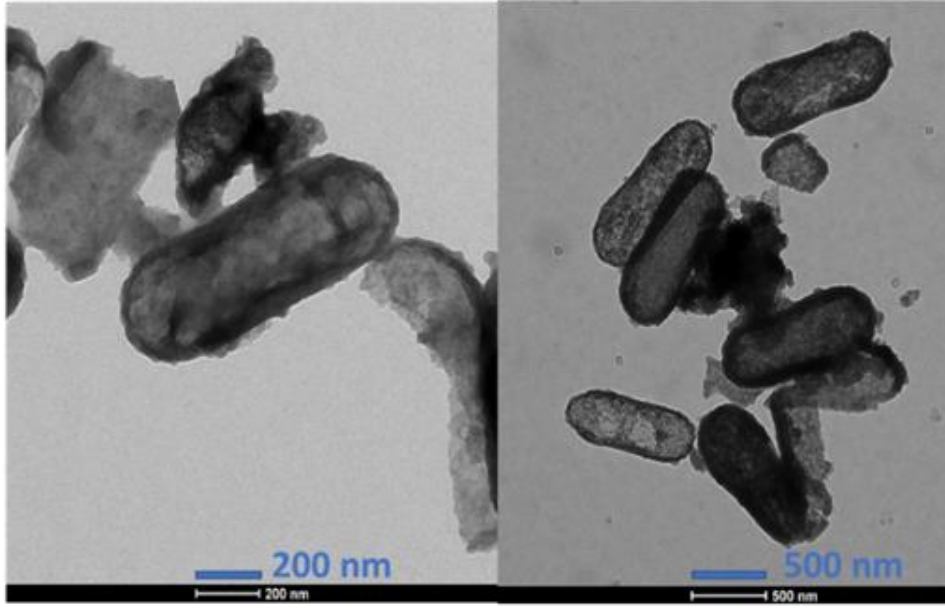


**Şekil 85.** En-HG2@Fıstık Katalizörünün Uzun Süreli Depolamadaki Katalitik Performansı

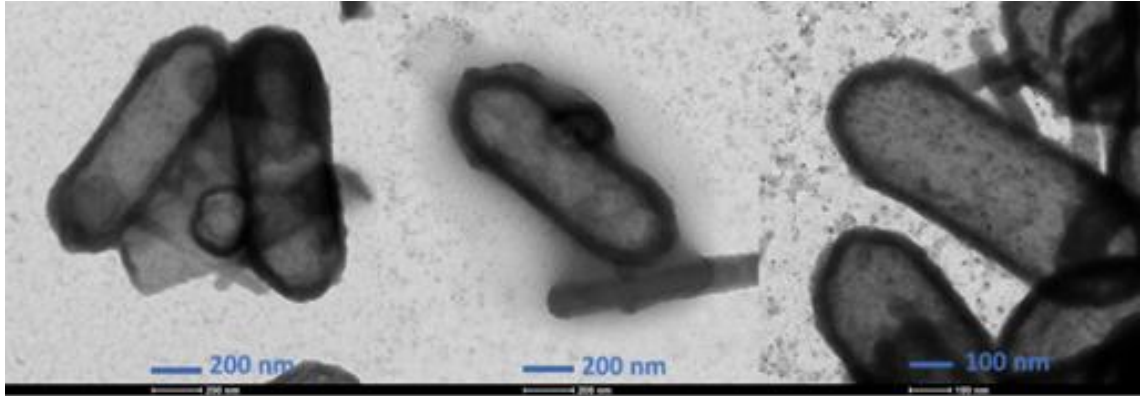
RCM reaksiyonlarında 6. tekrardan sonra izole edilen en-HG2@Fıstık katalizörünün Yüksek Kontrastlı TEM görüntüleri kaydedilerek ve Şekil 86'da verilmiştir. Mekanik faktörler (karıştırma, santrifüjleme, şişme/büzülme) nedeniyle metatez reaksiyon döngüleri sırasında silis parçacıklarının kısmen parçalandığı gözlenmiştir. Bununla birlikte fıstık şeklindeki silika jellerin sadece küçük bir kısmı kırılmış ve silis parçacıklarının büyük bir kısmı yapısal bütünlüklerini korumuş olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak aktivite kaybının ana nedeninin silika kabuğunun parçalanmasından dolayı olduğu yorumlanmıştır (10.tekrar sonrası Ru akıtması %2).

Rutenyum akıtmasını por boyutu küçültme işlemi sonrasında etkisini göstermek amacıyla enkapsüle edilmemiş katalizörün diklorometan içerisinde yürütülen halka kapanma metatez reaksiyonları ile katalizörlerin ilk çalıştırılmasında TEM görüntüleri kaydedilmiştir. Şekil.87'de görülebileceği gibi, silika jellerden nano-boyutlu daha küçük parçacıklar dağılmış olup, fıstık şeklindeki silika jellerin dış kabuğunda kümeleşmiş olarak gözlenmiştir.





**Şekil 86.** 6. Tekrardan Sonra En-HG2@Fıstık Katalizörünün HC-TEM Görüntüleri

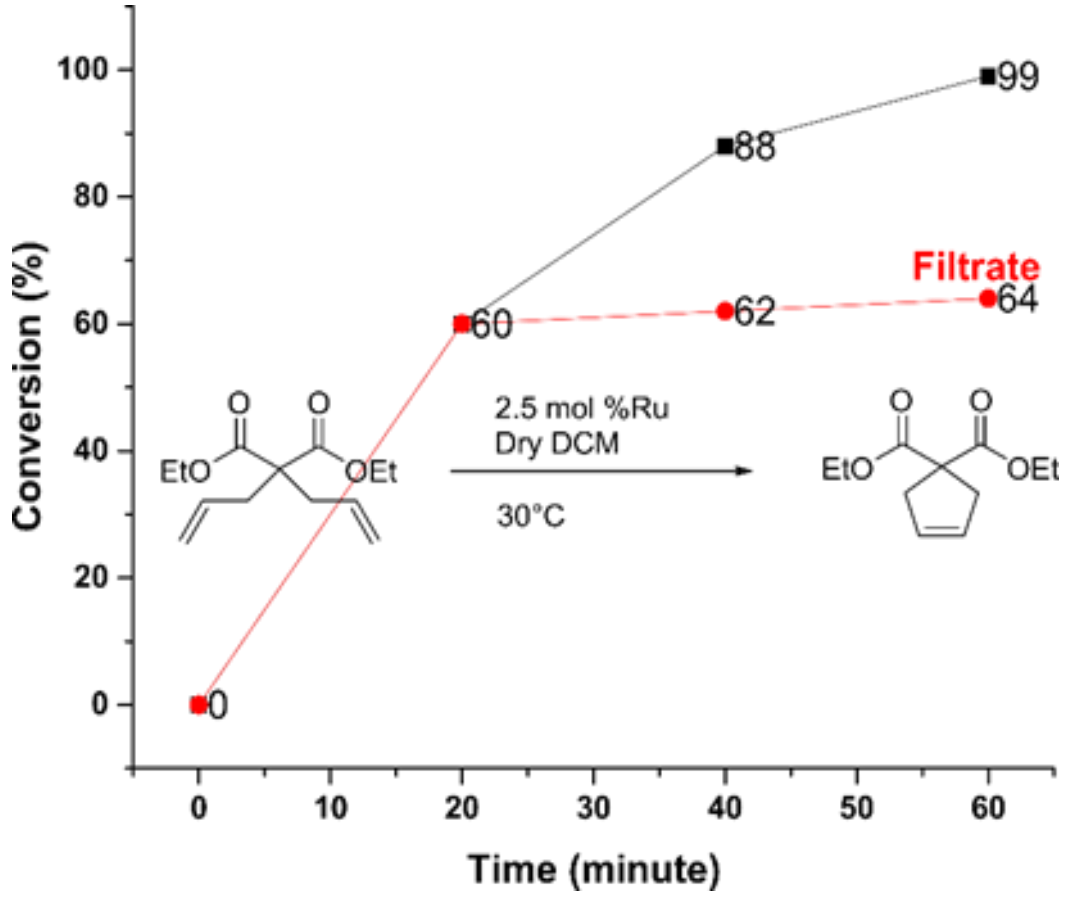


**Şekil 87.** Enkapsüle Edilmemiş Fıstık Morfolojili Katalizörün 1. Çalıştırmadan Sonraki TEM Görüntüleri

#### 4.13. Dietil Dialilmalonatın RCM Reaksiyonlarında In-Filtrate Testi

%60 dietil dialilmalonat dönüşümünün gerçekleştiği anda, reaksiyon karışımı santrifüjlenerek üst sıvı fazdan alınan numuneler başka bir Schlenk reaktörüne alınıp En HG2@Fıstık katalizörü ile doğrudan temas halinde olan çözeltinin alt

kısmı farklı bir Schlenk reaktörüne alınarak her iki reaksiyon karışımı 30°C'de yürütülmeye devam edilmiştir.



**Şekil 88.** En-HG2@Fıstık Katalizörü İle Yürütülen RCM Reaksiyonu In-Filtrate Testi

Şekil 88'de görülebileceği gibi katalizör yokluğunda dietil dialilmalonatın dönüşümü hafifçe yükselerek %64'e kadar düşerken, en-HG2@Fıstık katalizörü içeren reaksiyon reaktörü bir saat sonra %99 dönüşüme ulaşmıştır. Bu sonuçlar, reaksiyonun heterojen bir şekilde ilerlediğini göstermiştir.

## 5. YORUM

Bu çalışma kapsamında literatürde ilk kez içi boş silika jel yapıları içerisine Hoveyda-Grubbs tipi rutenyum katalizörü por boyutu küçültme işlemi ile enkapsüle edilmiştir. Yüzey alan değerleri 380-760 m<sup>2</sup>/g arasında değişen içi boş mezoporoz silika jel bileşikler sert şablon olarak demir (III) oksit çekirdeklerinin etrafının SiO<sub>2</sub> ile kaplanması ve sonrasında asit çözeltisinde merkez çekirdeğinin çıkarılması ile sentezlenmiştir. HG2 (Hoveyda Grubbs 2. Nesil) katalizörü silika jel içerisine yükleme sonrası mezoporların etrafı diklorodifenilsilan ile modifiye edilmiş ve por boyutu küçültülmüştür. Por boyutu küçültme işlemi sonrası katalizör boşluk içerisinde kalmakta ve mezoporları geçerek kabuk dışına difüze olamamaktadır. Bu durum reaksiyon sonrası katalizör kaybını azaltmakta ve katalizörün homojen karakterini koruyarak tekrar kullanımına olanak sağlamaktadır. Buna karşın olefinik substratlar ve ürünler mezoporlar içerisinden rahatlıkla geçebilmekte, halka kapanma metatez ve etenoliz gibi metatez reaksiyonlarının etkin şekilde yürütülmesine olanak sağlamaktadır.

Mısır yağı, kanola yağı ve atık kahve çekirdeklerinden izole edilen yağ asit esterleri etenoliz reaksiyonları için substratlar olarak kullanılmıştır. Metil oleat ve metil linoleat içeriği yüksek bu yağ asit ester karışımları 1 atmosfer basınç altında etilen gazı ile çapraz metatez (etenoliz) reaksiyonlarına sokulmuş ve %99'a varan dönüşüm değerlerinde hedef ürünler olan 1-desen ve metil-9-desenoat bileşikler izole edilmiştir. Enkapsüle katalizörlerin düşük basınçlı etilen gazı varlığında etenoliz reaksiyonları katalizleyebilmesi endüstriyel uygulamalar açısından oldukça önemlidir. Katalizörün on tura kadar halka kapanma metatez reaksiyonlarında tekrar kullanım özelliği göstermesi geliştirilen enkapsülayon stratejisinin etkinliğini ortaya koymaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Astruc, D. "The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments." *New Journal of Chemistry*, 29(1), 42, 2005 doi:10.1039/b412198h
- [2] *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. (1997). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-377045-5.X5000-9
- [3] Grubbs, R. H., Wenzel, A. G., O'Leary, D. J. ve Khosravi, E. (Ezat), 2014" *Handbook of metathesis TYPES OF OLEFIN METATHESIS REACTIONS*, Section 2, (s. 37- 83). doi: 10.1002/9781118711613.ch2
- [4] Chen, Y., Abdellatif, M. M. ve Nomura, K. (2018, 8 Şubat). Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET). *Tetrahedron*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.tet.2017.12.041
- [5] Tallon, M. A. (2016). Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using maleic anhydride-based monomers. *Handbook of Maleic Anhydride Based Materials: Syntheses, Properties and Applications* (s. 311-398). Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-29454-4\_6
- [6] Monfette, S. ve Fogg, D. E. (2009, Ağust). Equilibrium ring-closing metathesis. *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr800541y
- [7] Grubbs, R. H. (2004). "Olefin metathesis" *Tetrahedron* (C. 60, ss. 7117-7140). doi:10.1016/j.tet.2004.05.124
- [8] Żukowska, K. ve Grela, K. (2014). *Cross Metathesis. Olefin Metathesis içinde* (ss. 37-83). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/9781118711613.ch2
- [9] Diver, S. T. ve Giessert, A. J. (2004). "Enyne metathesis (enyne bond reorganization)." *Chemical Reviews*, 104(3), 1317-1382. doi:10.1021/cr020009e

- [10] Fischmeister, C. ve Bruneau, C. (2011, Feb). Ene-yne cross-metathesis with ruthenium carbene catalysts. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. doi:10.3762/bjoc.7.22
- [11] Bidange, J., Fischmeister, C. ve Bruneau, C. (2016, 22 Ağustos). Ethenolysis: A Green Catalytic Tool to Cleave Carbon–Carbon Double Bonds. *Chemistry - A European Journal*. Wiley-VCH Verlag. doi:10.1002/chem.201601052
- [12] Thomas, R. M., Keitz, B. K., Champagne, T. M. ve Grubbs, R. H. (2011). Highly selective ruthenium metathesis catalysts for ethenolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 133(19), 7490-7496. doi:10.1021/ja200246e
- [13] Deshmukh, P. H. ve Blechert, S. (2007). "Alkene metathesis: The search for better catalysts. *Dalton Transactions*", (24), 2479-2491. doi:10.1039/b703164p
- [14] Grubbs Catalyst 2nd Generation: Synthesis and Activity of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts. (2020). *Synfacts*, 16(05), 0563. doi:10.1055/s-0040-1707550
- [15] Kingsbury, J. S., Harrity, J. P. A., Bonitatebus, P. J. ve Hoveyda, A. H. (1999). A recyclable Ru-based metathesis catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 121(4), 791-799. doi:10.1021/ja983222u
- [16] Gessler, S., Randl, S. ve Blechert, S. (2000). Synthesis and metathesis reactions of a phosphine-free dihydroimidazole carbene ruthenium complex. *TETRAHEDRON LETTERS*, 41.
- [17] Vougioukalakis, G. C. ve Grubbs, R. H. (2010). Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. *Chemical Reviews*, 110(3), 1746-1787. doi:10.1021/cr9002424
- [18] Bieniek, M., Michrowska, A., Gułajski, Ł. ve Grela, K. (2007). A practical larger scale preparation of second-generation hoveyda-type catalysts. *Organometallics*, 26(4), 1096-1099. doi:10.1021/om0607651
- [19] Liu, Junjie, Luo, Z., Zhang, J., Luo, T., Zhou, J., Zhao, X. ve Cai, K. (2016). Hollow mesoporous silica nanoparticles facilitated drug delivery via cascade pH

stimuli in tumor microenvironment for tumor therapy. *Biomaterials*, 83, 51-65. doi:10.1016/j.biomaterials.2016.01.008

[20] Ghorbani, S., Parnian, R. ve Soleimani, E. (2021). Pd nanoparticles supported on pyrazolone-functionalized hollow mesoporous silica as an excellent heterogeneous nanocatalyst for the selective oxidation of benzyl alcohol. *Journal of Organometallic Chemistry*, 952. doi:10.1016/j.jorganchem.2021.122025

[21] Malvindi, M. A., de Matteis, V., Galeone, A., Brunetti, V., Anyfantis, G. C., Athanassiou, A., ... Pompa, P. P. (2014). Toxicity assessment of silica coated iron oxide nanoparticles and biocompatibility improvement by surface engineering, 9(1). doi:10.1371/journal.pone.0085835

[22] Vazquez, N. I., Gonzalez, Z., Ferrari, B. ve Castro, Y. (2017). Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol-gel as nanocontainer for future drug delivery applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(3), 139-145. doi:10.1016/j.bsecv.2017.03.002

[23] Rahim, S., Jan Iftikhar, F. ve Malik, M. I. (2019). Biomedical applications of magnetic nanoparticles. *Metal Nanoparticles for Drug Delivery and Diagnostic Applications içinde* (ss. 301-328). Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-816960-5.00016-1

[24] Rahman, I. A. ve Padavettan, V. (2012). Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocompositesa review. *Journal of Nanomaterials*. doi:10.1155/2012/132424

[25] Stober, W., Fink, A. ve Ernst Bohn, D. (1968). Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* (C. 26).

[26] Bazuła, P. A., Arnal, P. M., Galeano, C., Zibrowius, B., Schmidt, W. ve Schüth, F. (2014). Highly microporous monodisperse silica spheres synthesized by the Stöber process This paper is dedicated to Prof. Thomas Bein on the

occasion of his 60th Birthday. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 317-325. doi:10.1016/j.micromeso.2014.07.051

[27] Liu, Jian, Qiao, S. Z., Liu, H., Chen, J., Orpe, A., Zhao, D. ve Lu, G. Q. (2011). Extension of the stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(26), 5947-5951. doi:10.1002/anie.201102011

[28] Fernandes, R. S., Raimundo, I. M. ve Pimentel, M. F. (2019). Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577, 1-7. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.05.053

[29] Park, C., Jung, J., Lee, C. W. ve Cho, J. (2016). Synthesis of Mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles by Non-ionic Soft Template and Their Applications to Heavy Oil Upgrading. *Scientific Reports*, 6. doi:10.1038/srep39136

[30] Muñoz-Espí, R., Mastai, Y., Gross, S. ve Landfester, K. (2013). Colloidal systems for crystallization processes from liquid phase. *CrystEngComm* içinde (C. 15, ss. 2175-2191). doi:10.1039/c3ce26657e

[31] Marcos-Hernández, M. ve Villagrán, D. (2018). Mesoporous composite nanomaterials for dye removal and other applications. *Composite Nanoadsorbents* içinde (ss. 265-293). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-814132-8.00012-5

[32] Bao, Y., Shi, C., Wang, T., Li, X. ve Ma, J. (2016, 1 Haziran). Recent progress in hollow silica: Template synthesis, morphologies and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.micromeso.2016.02.040

[33] Adamiano, A., Iafisco, M. ve Tampieri, A. (2018). Magnetic core-shell nanoparticles. *Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics* içinde (ss. 259-296). Elsevier. doi:10.1016/b978-0-08-102198-9.00009-0

[34] Wan, M. (2008). A template-free method towards conducting polymer nanostructures. *Advanced Materials*, 20(15), 2926-2932. doi:10.1002/adma.200800466

- [35] Zou, H., Wu, S., Ran, Q. ve Shen, J. (2008). A simple and low-cost method for the preparation of monodisperse hollow silica spheres. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(31), 11623-11629. doi:10.1021/jp800557k
- [36] Wang, Y., Su, X., Ding, P., Lu, S. ve Yu, H. (2013). Shape-controlled synthesis of hollow silica colloids. *Langmuir*, 29(37), 11575-11581. doi:10.1021/la402769u
- [37] Kim, S. W., Kim, M., Lee, W. Y. ve Hyeon, T. (2002). Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for suzuki coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 124(26), 7642-7643. doi:10.1021/ja026032z
- [38] Ikeda, S., Ishino, S., Harada, T., Okamoto, N., Sakata, T., Mori, H., ... Matsumura, M. (2006). Ligand-free platinum nanoparticles encapsulated in a hollow porous carbon shell as a highly active heterogeneous hydrogenation catalyst. *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(42), 7063-7066. doi:10.1002/anie.200602700
- [39] (a) S. Zhang, B. Zhang, H. Liang, Y. Liu, Y. Qiao and Y. Qin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, 57, 1091–1095; (b) S. A. Dergunov, A. T. Khabiyev, S. N. Shmakov, M. D. Kim, N. Ehterami, M. C. Weiss, V. B. Birman and E. Pinkhassik, *ACS Nano*, 2016, 10, 11397–11406; (c) L. J. Jongkind, M. Rahimi, D. Poole III, S. J. Ton, D. E. Fogg and J. N. H. Reek, *ChemCatChem*, 2020, 12, 4019–4023; (d) Y. Shen, Z. F. Li, S. Y. Guo, Y. R. Shao and T. L. Hu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13, 12169–12180; (e) B. Ö. Öztürk, B. Çetinel and S. Karabulut Şehitoğlu, *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, 34, 5686; (f) D. Wang, S. Li, C. Wu and T. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144, 685–689; (g) G. Pareras, D. Tiana and A. Poater, *Catalysts*, 2020, 10, 687; D. Wang, S. Li, C. Wu and T. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144, 685–689.
- [40] (a) H. Yang, L. Zhang, L. Zhong, Q. Yang and C. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 6861–6865; (b) H. Q. Yang, L. Zhang, P. Wang, Q. H. Yang and C. Li, *Green Chem.*, 2009, 11, 257–264; (c) R. L. Oliveira, T. Nijholt, M. Shakeri, P. E. de Jongh, R. J. M. K. Gebbink and K. P. de Jong, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6,



5124–5133; (d) G. Purohit, D. S. Rawat and O. Reiser, *ChemCatChem*, 2020, 12, 569–575.

[41] H. Yang, Z. Ma, T. Zhou, W. Zhang, J. Chao and Y. Qin, *ChemCatChem*, 2013, 5, 2278–2287.

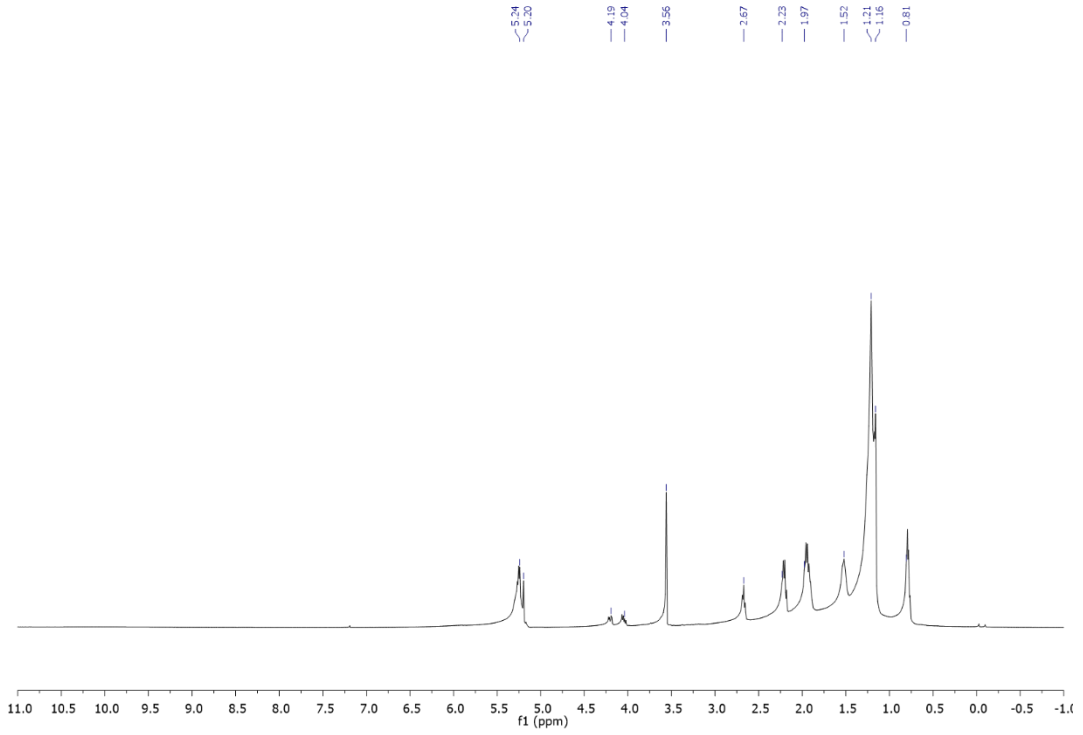
[42] Z. Tunalı, K. Sagdic, F. Inci and B. Ö. Öztürk, *React. Chem. Eng.*, 2022, 7, 1617–1625, doi: 10.1039/D2RE00058J

## EKLER

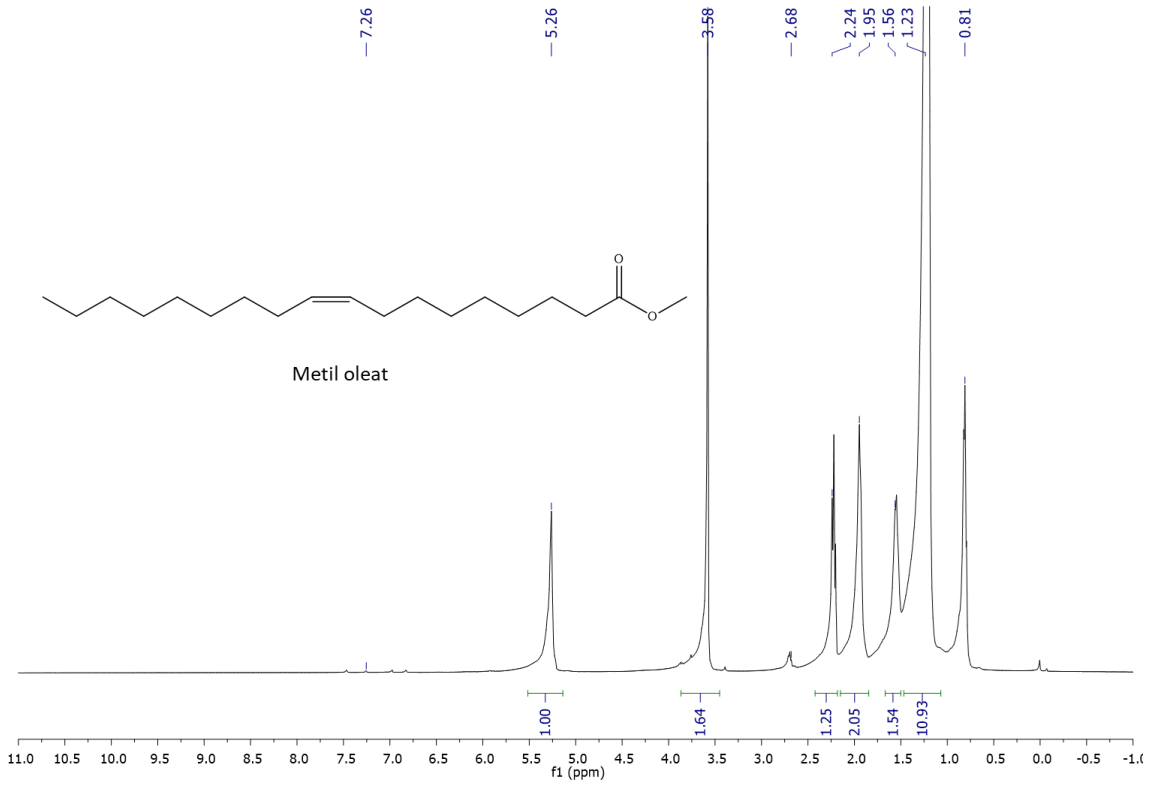
### EK 1. Tezden Türetilmiş Yayınlar

- 1) Askun M., Sagdic K., Inci F., Ozturk B., Olefin metathesis in confined spaces: the encapsulation of Hoveyda–Grubbs catalyst in peanut, square, and capsule shaped hollow silica gels, *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12, 6174-6183, doi: 10.1039/D2CY01291J

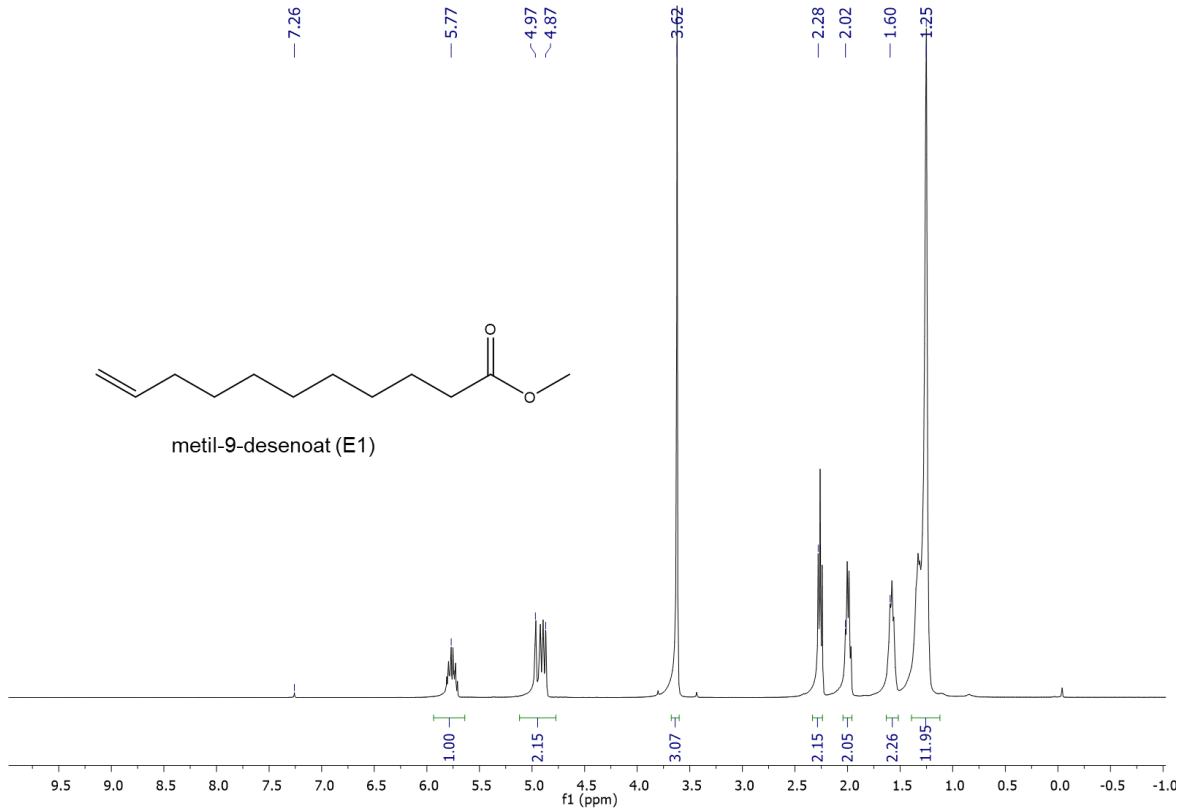
## EK2. Deneysel İlave Veriler



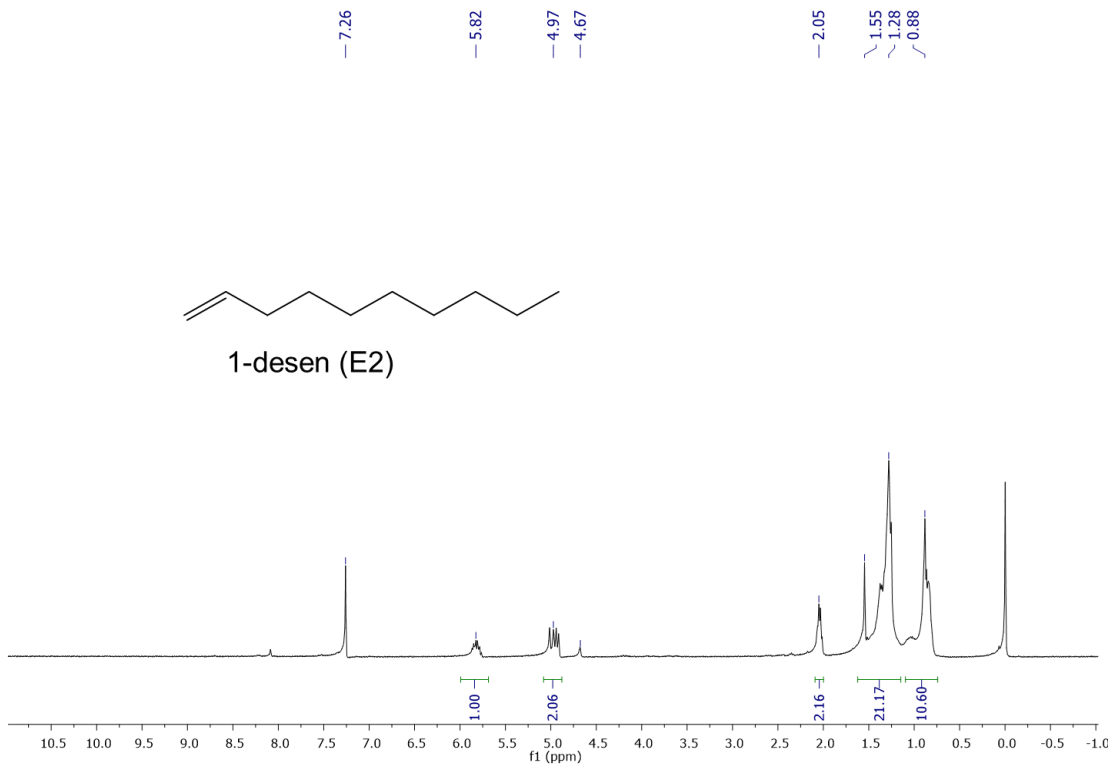
Şekil Ek2-1. Yağ asit ester karışımına ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )



Şekil Ek2-2. Metil oleat bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )



Şekil Ek2-3. Metil-9-desenoat bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )



Şekil Ek2-4. 1-desen bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )

Tablo Ek2-1. Gaz kromatografisi sıcaklık programı (RCM reaksiyonları için)

Sıra	Isıtma Hızı (°C/dk.)	Son Sıcaklık (°C)	Sıcaklık sabit kalma süresi (dk.)
0	-	65.0	3.0
1	10	200.0	2.0
2	20	310.0	10.0

Tablo Ek2-2. Etenoliz reaksiyonları için gaz kromatografisi sıcaklık programı

Sıra	Isıtma Hızı (°C/dk.)	Son Sıcaklık (°C)	Sıcaklık sabit kalma süresi (dk.)
0	-	100.0	3.0
1	10	200.0	2.0
2	20	310.0	10.0