

**ALTIN İÇEREN YENİ NESİL TABLET KATALİZÖR
SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**THE DEVELOPMENT OF NEW GENERATION TABLET
SYSTEMS BEARING GOLD**

ZEYNEP TUNALI

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.

ÖZET

ALTIN İÇEREN YENİ NESİL TABLET KATALİZÖR SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Zeynep TUNALI

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

Mayıs 2023, 135 sayfa

Geçiş metal katalizörleri varlığında yürüyen C-C ve C-O oluşum reaksiyonları geçiş metal bazlı organometalik kompleksler varlığında etkin şekilde yürümektedir. Son yıllarda altın bazlı geçiş metal kompleksleri fosfin ve N-heterosiklik karben (NHC) gibi σ -verici özellikli ligantlar ile dekore edilmiş olan bu etkin katalizörler organik dönüşüm reaksiyonlarında kullanılmıştır. Her ne kadar homojen altın katalizörleri alkin hidrasyon, alkin amidasyon ve halkalaşma reaksiyonlarında yüksek performans gösterse de bu katalizörlerin reaksiyon sonrası ortamdan ayrılması ve tekrar kullanımı oldukça güçtür. Buna ek olarak dünya genelinde azalan geçiş metal rezervlerine bağlı maliyet artışları bu katalizörlerin etkin kullanımını zorunlu kılmaktadır. Sürdürülebilir endüstriyel süreçlerin geliştirilmesi için altın katalizörlerinin etkin kullanılması için yeni katalitik protokollerin geliştirilmesi elzemdir.

Bu tez çalışmasında altın (I) NHC komplekslerinin etkinliklerinin artırılması ve etkin kullanım süreçlerinin geliştirilmesi için dozajlanabilir tablet tabanlı katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Tez kapsamında geliştirilen iki farklı sistemin ilkinde non-iyonik yüzey aktif maddeler tablet ana malzemesi olarak kullanılarak su/metanol ortamında çalışabilen ve nano boyutta misel oluşturma kapasitesine sahip tablet katalizör sistemleri geliştirilmiştir. İkinci sistemde ise katı fazda biyo-uyumlu ve inert özellik gösteren poli(dimetilsiloksan) bileşiği ana tablet gövdesi olarak kullanılarak katı fazda reaksiyon ortamından ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir katalizörler geliştirilmiştir. Geliştirilen her iki tablet sistemi alkin bileşiklerinin hidrasyon reaksiyonlarında yüksek tekrar kullanılabilirlik ve kararlılık göstermiştir. Buna ek olarak altın(I) komplekslerinin mikrogram mertebesinde dozajlanmasını sağlayarak maliyeti düşük, ulaşılabilir ve kolay saklanabilir tablet sistemler literatüre kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alkin Hidrasyon, Tablet Katalizör, Silikon, Au-NHC, PDMS, Synperonic

ABSTRACT

THE DEVELOPMENT OF NEW GENERATION TABLET SYSTEMS BEARING GOLD

Zeynep TUNALI

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Associate Prof. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

May 2023, 135 pages

C-C and C-O formation reactions in the presence of transition metal catalysts are efficiently carried out in the presence of transition metal-based organometallic complexes. In recent years, gold-based transition metal complexes decorated with highly σ -donating ligands such as phosphine and N-heterocyclic carbene (NHC) have been used as efficient catalysts for organic conversion reactions. Although homogeneous gold catalysts have shown high performance in alkyne hydration, alkyne amidation and ringing reactions, these catalysts are difficult to remove and reuse after the reaction. In addition, cost increases due to diminishing transition metal reserves worldwide necessitate the effective use of these catalysts. The development of new catalytic protocols for the efficient use of gold catalysts is essential for the development of sustainable industrial processes.

In this thesis, dosed tablet-based catalyst systems have been developed to increase the efficiency of gold (I) NHC complexes and develop effective utilization processes. In the first of the two different systems developed within the scope of the thesis, tablet catalyst systems that can work in water / methanol environment and have the capacity to form micelles in nano size were developed by using non-ionic surfactants as tablet base material. In the second system, poly(dimethylsiloxane) compound, which is biocompatible and inert in the solid phase, was used as the main tablet body to develop reusable catalysts that can be separated from the reaction medium in the solid phase. Both developed tablet systems showed high reusability and stability in hydration reactions of alkyne compounds. In addition, low cost, accessible and easy to store tablet systems have been introduced to the literature by enabling the dosing of gold(I) complexes in the order of micrograms.

Keywords: Alkyne Hydration, Tablet Catalyst, Silicon, Au-NHC, PDMS, Synperonic

TEŞEKKÜR

Tüm lisans ve yüksek lisans sürecimde beni bilime teşvik eden, her daim gösterdiği destek ve sonsuz sabrından dolayı çok kıymetli danışmanım Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygımı sunarım.

Tez sürecimde değerli görüşleriyle beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU'na en içten teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez çalışmalarına katkılarından dolayı Burcu DURMUŞ, Sidal DAĞISTANLI ve Şevval KUBALAS'a

Olefin Metatez Laboratuvarını ikinci evim ve ailem yapan arkadaşlarım Mina AŐKUN, Halenur ÖZER, Yaren KÖSE, Miray AKLAN ve Duygu AYDUGAN'a,

Desteđi ve sevgisiyle her koşulda yanımda olan yol arkadaşım Hakan HASKANLI'ya,

Neşe kaynağım ve yaşama sevincim biricik kardeşime,

Beni bugünlere sonsuz fedakârlıklarla getiren, hayattaki her başarımın asıl sahipleri sevgili anneme ve babama sonsuz kez teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında (Proje No: 120Z204) desteklenmiştir. TÜBİTAK'a desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER.....	x
TABLolar.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	2
2.1 Alkin Hidrasyon Reaksiyonları.....	2
2.2. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Metal Katalizörler.....	4
2.2.1. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Rutenyum (Ru) Katalizörleri 4	
2.2.2. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Rodyum (Rh) Katalizörleri ... 6	
2.2.3. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Palladyum (Pd) Katalizörleri 6	
2.2.4. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Bakır (Cu) Katalizörleri..... 7	
2.2.5. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Altın (Au) Katalizörleri 8	
2.3. N-heterosiklik Karben Altın (I) Kompleksleri.....	9
2.4. Altın Katalizli Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Asit Kullanımı.....	12
2.5. Altın Katalizli Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Su ve Alkol Kullanımı.....	13
2.6. Alkinlerin Altın Katalizli Hidrasyonunda Seçicilik.....	15
2.7. Alkinlerin Altın Katalizli Reaksiyonlarına Örnekler.....	17
2.7.1.Hidroklorinasyon Reaksiyonları.....	18
2.7.2.Asetilizasyon Reaksiyonları.....	18
2.7.3.Hidroaminasyon Reaksiyonları.....	19
2.7.4.Hidroarilasyon Reaksiyonları.....	20
2.7.5.Hidroalkoksilasyon Reaksiyonları.....	21
2.8. Tablet Katalizör Sistemlerinin Gelişimi.....	22

2.9. Silikon ve Polidimetilsiloksan	25
2.10. Tablet Katalizör Sistemlerinde Silikon Kullanımı.....	26
2.11. Yüzey Aktif Maddeler ve Poloksamerler	28
3.DENEYSEL ÇALIŞMA.....	30
3.1. Kimyasallar	30
3.2.Ekipmanlar.....	30
3.3. Au-1@PDMS Tabletlerinin Hazırlanması.....	31
3.4. Au-1@UPDMS Tabletlerinin Hazırlanması.....	31
3.5. Au-1@Pattex Tabletlerinin Hazırlanması.....	32
3.6. Au-1 içeren Polidimetilsiloksan Bazlı Katalizör Tabletleri Varlığında Alkinlerin Hidrasyon Reaksiyonlarında Uygulanan Yöntem.....	32
3.7. Au-1@UPDMS Tableti Varlığında Farklı Çözücülerde Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	33
3.8. Au-1@UPDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı Asit Katkılı Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	34
3.9. Au-1@PDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı Asit Katkılı Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	36
3.10. Au-2@PDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı Asit Katkılı Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	38
3.11. Au-1@UPDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleri ile Alkin Hidrasyon Reaksiyonları.....	39
3.12. Au-1@PDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleri ve Farklı Katkı Maddesi İlavesi ile Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	41
3.13. Au-2@PDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleri ve Farklı Katkı Maddesi İlavesi ile Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	42
3.14. Katalizör Tabletlerinde Kullanılan Polidimetilsiloksan Bazlı Ürünlerin Kararlılık Testleri	44
3.15. Altın içeren PDMS Katalizör Tabletinin Bir Uç Alkin Varlığında Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği	45
3.16. Altın İçeren PDMS Katalizör Tabletinin Bir İç Alkin Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği	45

3.17. Altın İçeren PDMS Katalizör Tabletlerinin Farklı Alkin Grupları Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	46
3.18. Altın İçeren PDMS Katalizör Tabletlerinin Kullanım Ömürleri ve Etkinliğinin İncelenmesi.....	47
3.19. Au-1@Syn Tabletlerinin Hazırlanması.....	47
3.20. Synperonic®F108 Bazlı Altın Katalizör Tableti Varlığında Alkinlerin Hidrasyon Reaksiyonlarında Uygulanan Prosedür	48
3.21. Au-1@Syn Katalizör Tableti Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleri ve Farklı Katkı Maddesi İlavesi ile Gerçekleştirilen Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	48
3.22. Altın İçeren Synperonic®F108 Katalizör Tabletlerinin Farklı Alkin Grupları Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	50
3.23. Altın içeren Synperonic®F108 Katalizör Tabletinin Bir Uç Alkin Varlığında Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği.....	50
3.24. Altın İçeren Synperonic®F108 Katalizör Tabletlerinin Kullanım Ömürleri ve Etkinliğinin İncelenmesi.....	51
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	52
4.1. Polidimetilsiloksan Bazlı Katalizör Tabletlerinin Sentezlenmesi.....	52
4.2. UPDMS ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında Farklı Çözücülerde Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	61
4.3. PDMS ve UPDMS ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörleri Varlığında Farklı Asit Katkılı Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	62
4.4. Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörleri Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleriyle Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	68
4.5. Polidimetilsiloksan ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında Uç Alkin Fenilasetilenin Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği	72
4.6. Polidimetilsiloksan ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında İç Alkin 4-Oktinin Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği.....	74
4.7. Polidimetilsiloksan ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörünün Farklı Alkin Grupları Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	75
4.8. Polidimetilsiloksan Bazlı Altın İçeren Katalizör Tabletlerinin Kullanım Ömürleri ve Etkinliğinin İncelenmesi.....	76

4.9. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Madde Bazlı Katalizör Tabletlerinin Sentezlenmesi.....	78
4.10. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Madde İle Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları.....	84
4.11. Synperonic®F108 ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörünün Farklı Alkin Grupları Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları	85
4.12. Synperonic®F108 ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında Uç Alkin Fenilasetilenin Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği.....	86
4.13. Synperonic®F108 Bazlı Altın İçeren Katalizör Tabletlerinin Kullanım Ömürleri ve Etkinliğinin İncelenmesi	88
5. YORUM.....	89
6. KAYNAKLAR	91
EKLER.....	96
EK 1-A Sentezlenen katalizör tabletleri	96
EK 1-B Ticari olarak satın alınan polidimetilsiloksan bazlı ürünler	96
EK 2 - Tezden Türetilmiş Yayınlar	99
EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	100
ÖZGEÇMİŞ	101

ŞEKİLLER

Şekil 1. Kucherov Reaksiyonu	2
Şekil 2. Berhelot'un asetilenin hidrasyonu reaksiyonu	3
Şekil 3. Fitting ve Schrohe'nin sulu sülfürik asit ile propinin hidrasyonu reaksiyonu	3
Şekil 4. Alkinlerin metal katalizör varlığındaki hidrasyonu	4
Şekil 5. Terminal alkinin fosfat ligandı varlığında rutenyum katalizli anti-Markovnikov hidrasyonu	5
Şekil 6. Terminal alkinin siklopentadilenil kompleksi varlığında anti-Markovnikov hidrasyonu	5
Şekil 7. Fenilasetilenin metanol-su ortamında bir Rh(I) katalizörü ile fotokimyasal hidrasyonu	6
Şekil 8. N-(2-(Feniletinil)fenil)asetamidin Pd(II) katalizörü ile hidrasyonu	7
Şekil 9. Propinin sülfid katkılı madde varlığında Cu(I) katalizörü ile hidrasyonu	8
Şekil 10. Difenilasetilenin metanol ortamındaki altın katalizli hidrasyon reaksiyonu	8
Şekil 11. Fenilasetilenin altın katalizör varlığında hidrasyonuna ait genel gösterim.....	9
Şekil 12. N-Heterosiklik karbenlere ait bazı genel gösterimler	10
Şekil 13. Altın-NHC komplekslerine ait bazı örnekler	11
Şekil 14. Fenilasetilenin altın katalizli hidrasyonunda asit kullanımı.....	12
Şekil 15. Fenilasetilenin Na [AuCl ₄] varlığında metanol-su ilaveli hidrasyon reaksiyonu	13
Şekil 16. 2-noninin Na [AuCl ₄] varlığında metanol-su ilaveli hidrasyon reaksiyonu....	14
Şekil 17. 3-hekzine metanol eklenmesi reaksiyonu	14
Şekil 18. 3-hekzine su eklenmesi reaksiyonu.....	15
Şekil 19.1-fenil-1-bütünün hidrasyon reaksiyonu.....	16
Şekil 20. 2-Heksinin farklı ligand varlığında hidrasyon reaksiyonuna etkisi	17
Şekil 21. Asetilenden vinil klorür eldesinde hidroklorinasyon reaksiyonu	18
Şekil 22. Fenilasetilenin diol varlığında altın katalizli asetilizasyon reaksiyonu	19
Şekil 23. Fenilasetilenin altın katalizli hidroaminasyon reaksiyonu.....	20
Şekil 24. Altın katalizli molekül içi hidroarilasyon reaksiyonu.....	21
Şekil 25. Altın katalizörü varlığında alkindiollerin spiroketalizasyon reaksiyonu	22

Şekil 26. Buchwald ve arkadaşlarının yapmış olduğu mum kapsüllerine ait örnek reaksiyon [45]	24
Şekil 27. Siloksan ve polidimetilsiloksanın genel gösterimi	26
Şekil 28. Enkapsüle edilmiş Pd katalizörüne ait görsel [50]	27
Şekil 29. Enkapsüle edilmiş Pd katalizörüne ait reaksiyon [50].....	27
Şekil 30. Enkapsüle edilmiş Au@Si katalizörüne ait görsel [50].....	28
Şekil 31. Enkapsüle edilmiş Au katalizörüne ait görsel [50].....	28
Şekil 32. Enkapsüle edilmiş Au katalizörüne ait reaksiyon [50]	28
Şekil 33. Fenilasetilenin Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında farklı çözücü ortamındaki hidrasyon reaksiyonu	33
Şekil 34. Fenilasetilenin Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında farklı asit katkılı hidrasyon reaksiyonu	35
Şekil 35. Fenilasetilenin Au-1@PDMS katalizör tableti varlığında farklı asit katkılı hidrasyon reaksiyonu	37
Şekil 36. Fenilasetilenin Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında farklı asit katkılı hidrasyon reaksiyonu	38
Şekil 37. Fenilasetilenin Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu	40
Şekil 38. Fenilasetilenin Au-1@PDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleri ve çeşitli katkı maddeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu	41
Şekil 39. Fenilasetilenin Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleri ve çeşitli katkı maddeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu	43
Şekil 40. Fenilasetilenin Au-1@Syn katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleri ve çeşitli katkı maddeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu	49
Şekil 41. N-Heterosiklik Karben Au(I) Kompleksleri.....	52
Şekil 42. Au@PDMS tablet katalizörlerin sentezlenmesine ait şema	53
Şekil 43. Tablet katalizörlerin sentezlenmesine ait genel gösterim.....	53
Şekil 44. Au-1 katalizörüne ait kısmi XPS taraması sonucu	54
Şekil 45. Au-1@UPDMS tablet katalizörüne ait kısmi XPS taraması sonucu.....	54
Şekil 46. Au-1@PDMS tablet katalizörüne ait kısmi XPS taraması sonucu.....	55
Şekil 47. Au-1@Pattex tablet katalizörüne ait kısmi XPS taraması sonucu.....	55
Şekil 48. Si2p'ye ait kısmi XPS taraması sonuçları (Grafik A, B, C)	57
Şekil 49. Au-1@UPDMS katalizör tabletine ait C1s XPS sonucu.....	57

Şekil 50. Au-1@PDMS katalizör tabletine ait C1s XPS sonucu	58
Şekil 51. Au-1@Pattex katalizör tabletine ait C1s XPS sonucu	58
Şekil 52. Katalizör tabletlerine ait parçacık boyutu dağılım grafiği sonuçları.....	59
Şekil 53. Katalizör tablet malzemesine ait ATR-FTIR sonuçları.....	60
Şekil 54. Tablet katalizör malzemelerine ait ATR-FTIR spektrumlarının analizi.....	60
Şekil 55. Au-1 içeren farklı tablet malzemelerinin varlığında zamana göre keton eldesi dönüşüm grafiği.....	67
Şekil 56. Polidimetilsiloksan içeren tabletin farklı katalizör varlığında zamana göre keton eldesi dönüşüm grafiği	68
Şekil 57. Au-1@PDMS katalizör tabletinin uç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları.....	73
Şekil 58. Au-1@PDMS katalizör tabletinin iç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları.....	75
Şekil 59. Farklı alkin türevleri kullanılarak Au-1@PDMS katalizli alkin hidrasyon reaksiyonları.....	76
Şekil 60. Au-1 ve Synperonic®F108 gösterimi	78
Şekil 61. Tablet katalizörlerin sentezlenmesine ait genel gösterim	79
Şekil 62. PEG2000'in ayrıntılı MALDI ToF-MS spektrumu	80
Şekil 63. Au-1@PEG2000'in ayrıntılı MALDI ToF-MS spektrumu	80
Şekil 64. Au-1@Syn katalizör tabletlerine ait TEM görüntüleri	82
Şekil 65. Au-1@Syn katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonuna ait DLS analizi	83
Şekil 66. Au-1@Syn tabletinin ilk tur kullanımını sonrası XPS analizi	83
Şekil 67. Farklı aril ve alkil asetlen türevlerinin varlığında Au-1@Syn katalizli alkin hidrasyon reaksiyonları	86
Şekil 68. 7 kez tekrar kullanım sonucu alınan Au-1@Syn'e ait TEM ve XPS analizi....	87

TABLULAR

Tablo 1. Farklı çözücüler ile Au-1@UPDMS tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti.....	34
Tablo 2. Farklı asit katkısı ile Au-1@UPDMS tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti.....	35
Tablo 3. Farklı asit katkısı ile Au-1@PDMS tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti.....	37
Tablo 4. Farklı asit katkısı ile Au-2@PDMS tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti.....	39
Tablo 5. Farklı %Au yüklemeleri ile Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti.....	40
Tablo 6. Farklı %Altın yüklemeleri ve farklı katkı maddesi ilavesi ile Au-1@PDMS katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti.....	42
Tablo 7. Farklı %Altın yüklemeleri ve farklı katkı maddesi ilavesi ile Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti.....	43
Tablo 8. Silikon örneklerinin kararlılık testine ait deney seti.....	44
Tablo 9. PDMS bazlı katalizör tabletlerinin raf ömrü deneylerine ait tablo.....	47
Tablo 10. Farklı %Altın yüklemeleri ve farklı katkı maddesi ilavesi ile Au-1@Syn katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti.....	49
Tablo 11. Synperonic®F108 bazlı katalizör tabletlerinin raf ömrü deneylerine ait tablo	51
Tablo 12. Farklı çözücü ortamlarında Au-1@UPDMS varlığında fenilasetilenin hidrasyon reaksiyonları.....	61
Tablo 13. Farklı asit ilaveleri ile Au-1@UPDMS varlığında fenilasetilenin hidrasyon reaksiyonları.....	63
Tablo 14. Farklı asit ilaveleri ile Au-1@PDMS varlığında fenilasetilenin hidrasyon reaksiyonları.....	65
Tablo 15. Farklı asit ilaveleri ile Au-2@PDMS varlığında fenilasetilenin hidrasyon reaksiyonları.....	66

Tablo 16. Fenilasetilenin Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu	69
Tablo 17. Farklı %Altın yüklemeleri ve farklı katkı maddesi ilavesi ile Au-1@PDMS katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti sonuçları	70
Tablo 18. Fenilasetilenin Au-1@Pattex katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu	71
Tablo 19. Fenilasetilenin Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleri ve çeşitli katkı maddeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu sonuçları	71
Tablo 20. Au-1@PDMS katalizör tabletinin uç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları.....	73
Tablo 21. Au-1@PDMS katalizör tabletinin iç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları.....	74
Tablo 22. Polidimetilsiloksan ile enkapsüle edilmiş altın katalizör tabletlerine ait kullanım ömrü ve etkinliği sonuçları	77
Tablo 23. Au-1, Au-1@Syn ve Au-1@PEG2000'e XPS analiz sonuçları	81
Tablo 24. İyonik olmayan yüzey aktif madde içeren katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti sonuçları.....	84
Tablo 25. Au-1@Syn katalizör tabletinin uç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları	87
Tablo 26. Synperonic®F108 bazlı katalizör tabletlerine ait kullanım ömrü ve etkinliği sonuçları	88

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	N-Heterosiklik Karben
PDMS	Polidimetilsiloksan
UPDMS	Evrensel Polidimetilsiloksan
SYN	Synperonic
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
SEC	Büyükölçü Ayırma Kromatografisi
MeOH	Metanol
IPrOH	İzopropil Alkol
p-TsOH	Para Toluen Sülfonik Asit

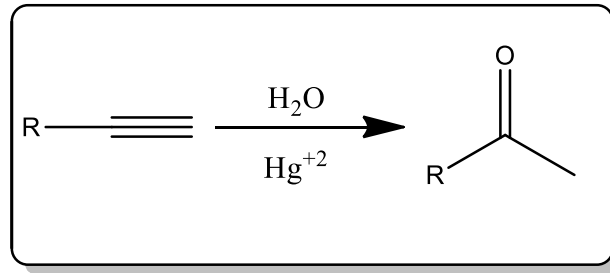
1. GİRİŞ

Bu tez çalışması kapsamında, ticari kloro[1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)imidazol-2-iliden]altın(I) ve türevleri kullanılarak literatürde ilk kez Au-NHC içeren tablet katalizör sistemleri için geliştirilmiştir. Tez kapsamında iki farklı strateji izlenmiştir. Bu stratejilerin ilkinde su veya su/metanol ortamında nano boyutta misel oluşturma yeteneğine sahip tablet katalizör sistemleri non-iyonik yüzey aktif madde olan Synperonic®F108 bileşiğinin tablet malzemesi olarak kullanılması ile elde edilmiştir. Elde edilen tabletler su ortamında 10.4 (± 3.3) nm boyutunda misel oluşturmada ve hidrofobik misel merkezinde hidrofobik alkin türevlerini ve Au(I) kompleksini stabilize ederek alkin hidrasyon reaksiyonlarını etkin şekilde yürütmektedir. Reaksiyon sonrası katalizör su içerisinde misel olarak ayrılmakta ve yedi çevrim sayısına kadar reaksiyonu tekrar katalizleyebilmektedir. Geliştirilen ikinci tablet katalizör sisteminde ise farklı bir yaklaşımla hidrofobik karakteri yüksek, biyouyumlu ve ucuz bir malzeme olarak öne çıkan çapraz bağlı poli(dimetilsiloksan) bileşikleri ana tablet gövdesi olarak kullanılmıştır. Çeşitli altın(I) NHC kompleksleri organik çözücüler vasıtasıyla bu tablet ana gövdesi içerisine emdirilmiştir. Tez kapsamında geliştirilen bütün tablet katalizör sistemlerinin yapıları geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), dinamik ışık saçılımı (DLS) ve benzeri ileri enstrümantal teknikler ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen tablet katalizörlerin aktiviteleri alkin hidrasyon reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Elde edilen tablet sistemler birçok farklı aril ve alkil asetilen türevini %99'a varan seçicilik ve dönüşüm değerlerinde hedef keton türevlerine etkin şekilde dönüştürdüğü gözlemlenmiştir. Buna ek olarak tablet katalizör 13.tura kadar fenilasetilen bileşiğinin hidrasyon reaksiyonunu katalizlemiştir.

2. GENEL BİLGİ

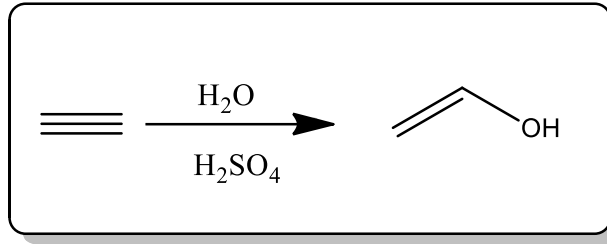
2.1 Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Alkinler organik, organometalik ve inorganik kimyayı kapsayan, doğal ürünlerden malzemelere veya yenilikçi teknolojilere kadar geniş kapsamlı çeşitli sentetik araştırmalar için önemli bir hammadde olmaya devam etmektedir. Alkinlerin hidrasyonu, bir geçiş metali kompleksi tarafından katalize edilen organik bir substratın ilk rapor edilmiş reaksiyonu arasındadır ve temeli 19.yy'a uzanmaktadır [1]. 1881 tarihinde alkinlerin ketonlara hidrasyonu ilk olarak Kucherov'un yapmış olduğu civa bileşiklerinin asidik ortamda katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 1). Kucherov'un bu gözlemi sentetik ve endüstriyel uygulamalarda çeşitli metal bazlı katalitik sistemlerin geliştirilmesinde rol oynamıştır [2].

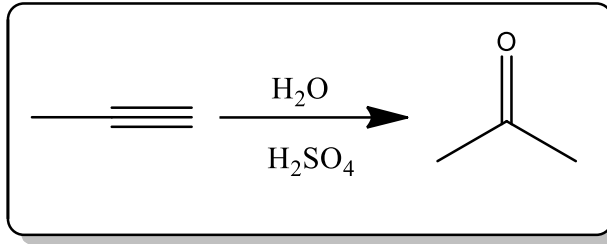


Şekil 1. Kucherov Reaksiyonu

Bununla beraber, Hg(II) tuzlarının yüksek toksisite nedeniyle alternatif yollar arayışına girilmiştir. Bu keşif, Berthelot'un asetilenin hidrasyonu ve Fitting ve Schrohe'nin sulu sülfürik asitte gerçekleştirilen propinin hidrasyonu üzerine önceki bulgularını takip etmiştir ve sonunda 1916'dan başlayarak endüstriyel ölçekte işlemlerin uygulanmasına neden olmuştur (Şekil 2 ve 3) [1].



Şekil 2. Berhelot'un asetilenin hidrasyonu reaksiyonu



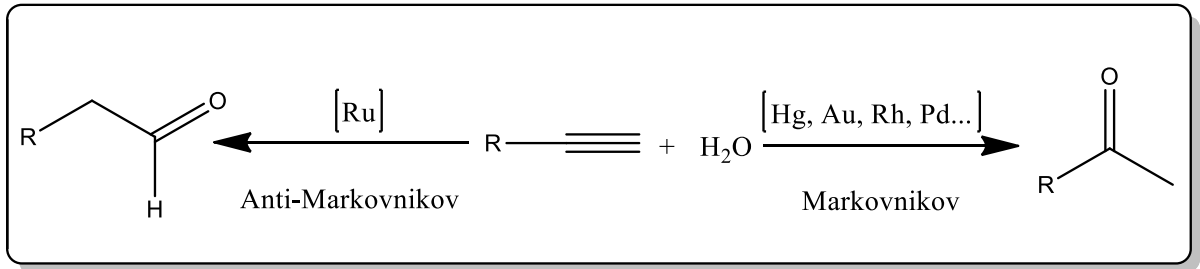
Şekil 3. Fitting ve Schrohe'nin sulu sülfürik asit ile propinin hidrasyonu reaksiyonu

Bu gelişmeleri Au, Rh , Ru, W, Ir, Pd, Ag, Cu, Sn gibi daha az zararlı geçiş metal kompleksi katalizörlerinin alkin hidrasyon reaksiyonlarında kullanımı takip etmiştir [2]. Daha sonra substrat kapsamı alifatik ve aromatik alkinlere genişletilmiştir. Substrat kapsamının ve seçiciliğinin tartışılması, büyük ölçüde cıva(II) katalizörleri ile elde edilen sonuçlara dayanmaktadır bunun sebebi geçmişte sıkça kullanılmış olmasıdır. Suda gerçekleştirilen alkin hidrasyon kuvvetli asit varlığında gerçekleşir ve genellikle derişik sülfürik asit tercih edilir. 1998'de, terminal alkinlerin aldehitlere katalitik anti-Markovnikov hidrasyonu keşfedilmiş ve 2002'de Markovnikov alkinlerin hidrasyonu için oldukça aktif altın (I) katalizörleri tanımlanmıştır [3]. Mekanistik olarak bir terminal alkinin hidrasyonu sonucu keton eldesinde Markovnikov katılmasını veya aldehit eldesinde anti-Markovnikov katılması yolunu izlemektedir. Ayrıca simetrik olmayan iç alkinler için her iki olası keton regio-izomerlerinin karışımlarına yol açmaktadır [4]. Bununla birlikte, alkinlerin hidrasyonu keton ürünleri verirken, alkenlerin hidrasyonu alkol ürünleri vermektedir ve iki reaksiyonda da Markovnikov kuralını takip etmektedir. Bir alkinin hidrasyonu sırasında başlangıç ürünü, keto-enol tautomerizasyonu adı verilen işlemlerle daha kararlı ketona yeniden düzenlenen bir enol ara maddesidir. Tautomerler, genellikle kararsız bir hidrojen atomu için farklı bir bağlanma yeri ve farklı şekilde yerleştirilmiş bir çift bağ ile ayırt edilen, hızlı bir şekilde dönüştürülmüş izomerler olarak

tanımlanır. %100 atom ekonomisine sahip metal-alkin kompleksine su katılmasıyla gerçekleşen bu reaksiyonda suyun çevresel kabul edilebilirliği ve ucuz maliyeti göz önüne alındığında sürdürülebilirlik açısından önem teşkil etmektedir.

2.2. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Metal Katalizörler

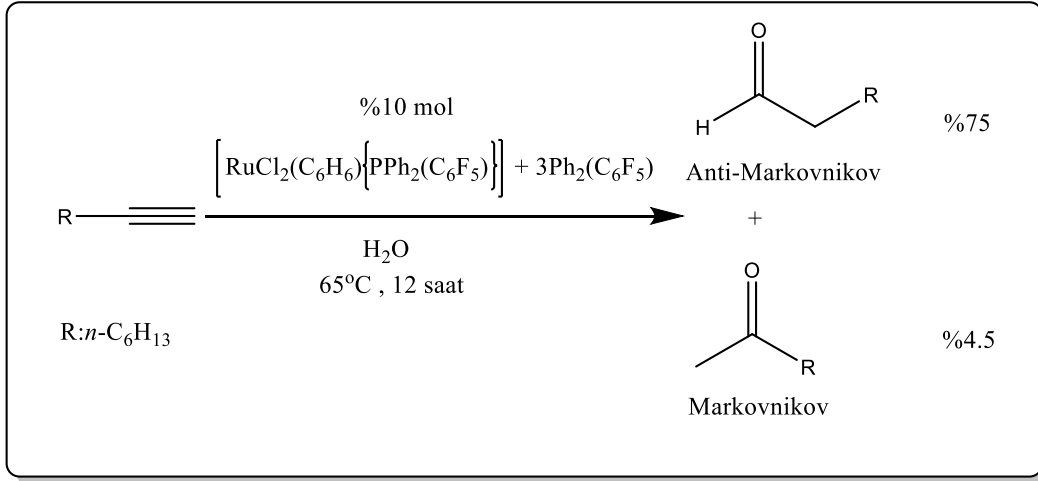
Alkinlere su katılması ile gerçekleşen alkin hidrasyon reaksiyonlarında alkinil substratların geniş mevcudiyeti ve organik sentezlerde kullanılabilirliği dikkate alındığında karbonil türevlerinin sentezlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Geleneksel cıva (II) katalizörleri, terminal alkinleri Markovnikov seçiciliği ile metil ketonlara dönüştürmektedir. Alkin hidrasyon reaksiyonlarında elde edilen keton türevlerinin Au, Rh, Ru, W, Ir, Pd, Ag, Cu, Sn gibi geçiş metali komplekslerinin varlığında seçici olarak katalizlendiği bilinmektedir (Şekil 4) [5]



Şekil 4. Alkinlerin metal katalizör varlığındaki hidrasyonu

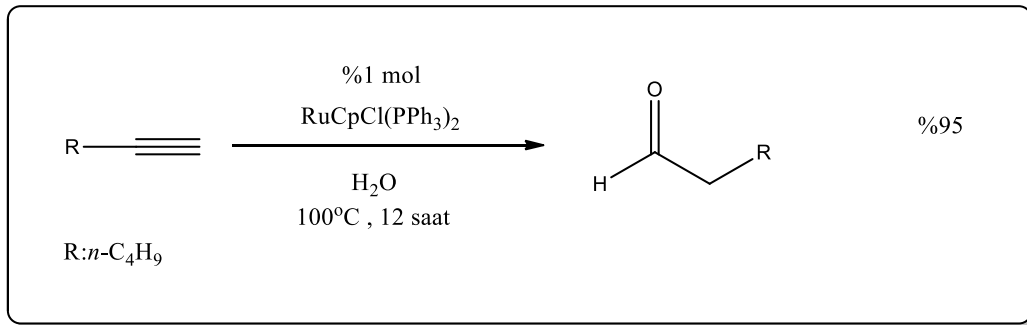
2.2.1. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Rutenyum (Ru) Katalizörleri

Terminal alkinlere su eklenmesi ile metal katalizli hidrasyon reaksiyonlarının Markovnikov kuralını takip ettiği ve sonucunda ketonların elde edildiği bilinmektedir. 1998 yılında ilk kez Tokunaga ve Wakatsuki'nin yapmış olduğu çalışmada uygun yardımcı fosfat ligandlarının varlığında ağırlıklı olarak anti-Markovnikov ürün oluşturulan ve sadece az miktarda keton içeren aldehytler veren Ru(II) kompleksleri tarafından katalize edilen terminal alkinlerin hidrasyonunu açıklamışlardır (Şekil 5) [6].



Şekil 5. Terminal alkinin fosfat ligandı varlığında rutenyum katalizli anti-Markovnikov hidrasyonu

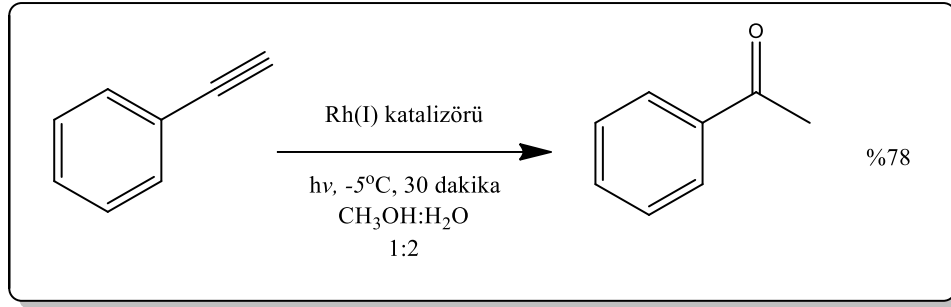
Devamında yüksek oranda regio-selektivite gösteren verimli bir anti-Markovnikov hidrasyonu için siklopentadienilrutenyum (RuCpCl) kompleksleri araştırılmıştır. Bu çalışmada RuCpCl (% 1 mol) %95 verimde heksanal vermek üzere 100 °C'de 1-heksine su ilavesini katalize etmiş olup 2-heksanon reaksiyon ortamında saptanmamıştır (Şekil 6) [7].



Şekil 6. Terminal alkinin siklopentadienil kompleksi varlığında anti-Markovnikov hidrasyonu

2.2.2. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Rodyum (Rh) Katalizörleri

Hidrasyon reaksiyonları için kullanılan suda çözünür Rh tuzları ve Rh komplekslerinden oluşan katalizörlerin her ikisi de düşük verimde terminal alkinlerden Markovnikov ürünleri ve iç alkinlerden regioizomerik karışımlar sağlamaktadır [3]. Bununla birlikte, bu yöntemlerin uzun reaksiyon süresi ve yüksek sıcaklıklarda uçucu alkinlerin kaybını içeren önemli sınırlamaları vardır. Bu dönüşümlerin verimini arttırmak için çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu kapsamda Rh(I) katalizörü kullanılarak, alkinlerin fotokimyasal hidrasyonu ile 30 dakika boyunca UV altında tutulduğunda metil ketonlar elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 7) [8].

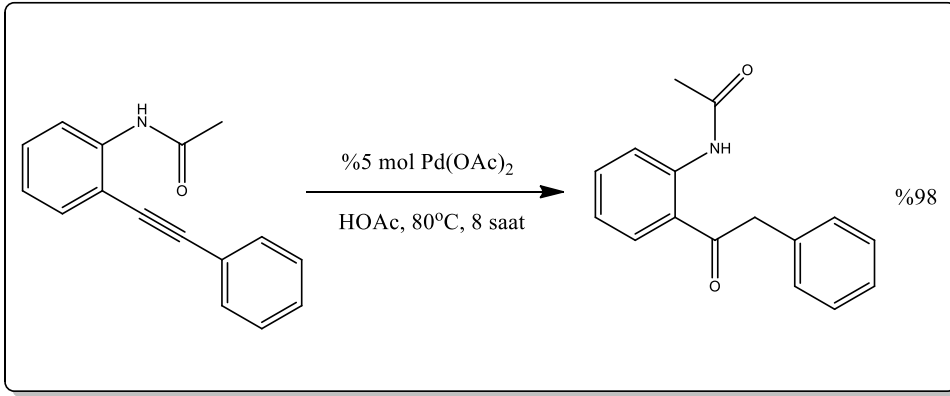


Şekil 7. Fenilasetilenin metanol-su ortamında bir Rh(I) katalizörü ile fotokimyasal hidrasyonu

2.2.3. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Palladyum (Pd) Katalizörleri

Palladyum(II) klorür katalizörü, komşu grup katılımı ile desteklenen hidrasyon için oldukça spesifik ve basit alkil asetilenler genellikle hidrasyona maruz kalmazlar. Jennings ve arkadaşları Zeise'in dimerinin [$\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$]₂ veya sadece platin (II) klorür ve diğer platin halojenürlerin olduğunu tespit etmiş ve oldukça düşük katalizör yüklemesinde terminal ve iç alkinlerin hidrasyonunda kullanılan katalizörler olduğunu göstermişlerdir [9][10]. Utimoto ve arkadaşları tarafından alkinollerin veya alkinil ketonların sikloizomerizasyonları için katalizör olarak palladyum (II) klorür kullanımı üzerine yapılan çalışmada substratların hidrasyonunda uygun mesafede iki alkolik grubu

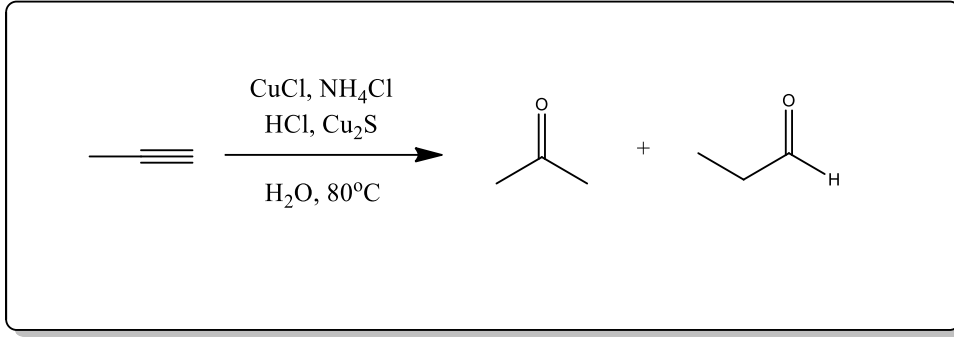
taşıyan iç alkinlerin spiro-asetal verdiği gözlenmiştir [11]. Zang ve arkadaşları ise alkinlerin oksipaladasyon reaksiyonlarının alkin hidrasyonun uygulanmasını genişletmek için bir yöntem sağlayabileceklerini öngörmüşlerdir. Bu yaklaşıma göre model substrat olarak N-(2-(feniletinil)fenil)asetamid seçilmiş ve orto-asilasetanilid türevini tek regio-selektivite ile sentezlemişlerdir. Bu bağlamda ılımlı koşullar altında bir oksipaladasyon ile alkinlerin amit oksijen destekli paladyum katalizli hidrasyonunu açıklamışlardır (Şekil 8) [12].



Şekil 8. N-(2-(Feniletinil)fenil)asetamidin Pd(II) katalizörü ile hidrasyonu

2.2.4. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Bakır (Cu) Katalizörleri

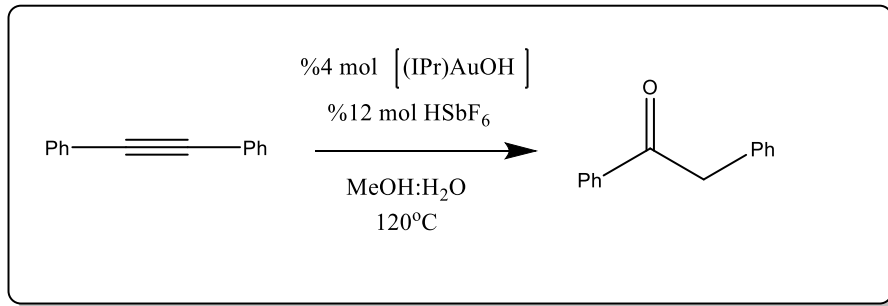
Vartanyan ve arkadaşları bakır (I) klorür (% 28-34), amonyum klorür (% 14-18), mineral asitler (örn. HCl, % 1-3) ve inorganik (hidrojen sülfid, sodyum sülfid veya ağır metal sülfidler) sülfid katkısından oluşan bir katalizör geliştirilmiştir. Propinin katalitik hidrasyonunun aseton / propanal karışımlarına yol açtığı gözlenmiştir (Şekil 9) [3]. Çeşitli bakır katalizörleri, asetilen veya propinin endüstriyel ölçekte hidrasyonunda cıva katalizörlerinin yerine geçen maddeler olarak araştırılmış olup, asetilenin bakır(I) katalizli hidrasyonunun kinetiği, hidrasyonun bir yan reaksiyon olduğu asetilenin vinilasetilene dimerizasyonu üzerine yapılan bir çalışma sırasında gözlenmiştir [13].



Şekil 9. Propinin sülfid katkılı madde varlığında Cu(I) katalizörü ile hidrasyonu

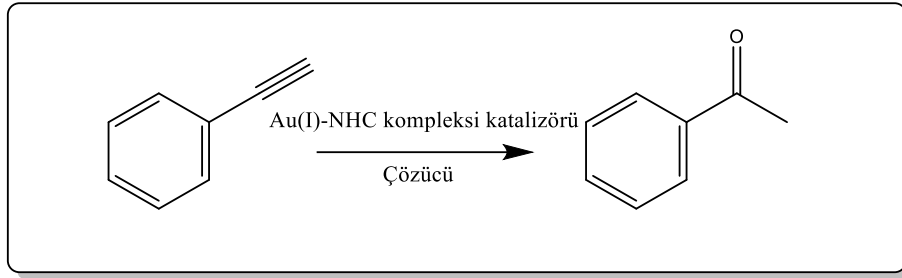
2.2.5. Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Altın (Au) Katalizörleri

Altın katalizli alkin hidrasyon reaksiyonları son on beş yılda birçok faydalı sentetik dönüşüm sağlayan güçlü bir araç olarak kullanılmaktadır [14]. Bu organik dönüşümler arasında, heteroatom içeren nükleofilleri içeren altın katalizli nükleofilik ilaveler sıklıkla bildirilmiştir [15]. Alkinin sahip olduğu üçlü bağlarına bir su molekülünün eklenmesi, altın kataliziyle gerçekleştirilen en basit moleküller arası ve atom-ekonomik reaksiyonlardan birisidir. Daha az toksik bir yöntem arayışı için yapılan çalışmalarda altın komplekslerinin kullanımı cazip hale gelmiştir. Tanaka ilk olarak [(PPh₃)AuMe] ile birlikte kuvvetli asit çözeltilerinin (H₂SO₃, H₃PW₁₂O₄₀, CF₃SO₃H) kullandığını bildirmiştir. Ayrıca, Nolan ve arkadaşları katalitik sistem olarak [(IPr)AuOH]/AgSbF₆'yı içeren bir yöntem geliştirerek katkıda bulunmuştur (Şekil 10) [16].



Şekil 10. Difenilasetilenin metanol ortamındaki altın katalizli hidrasyon reaksiyonu

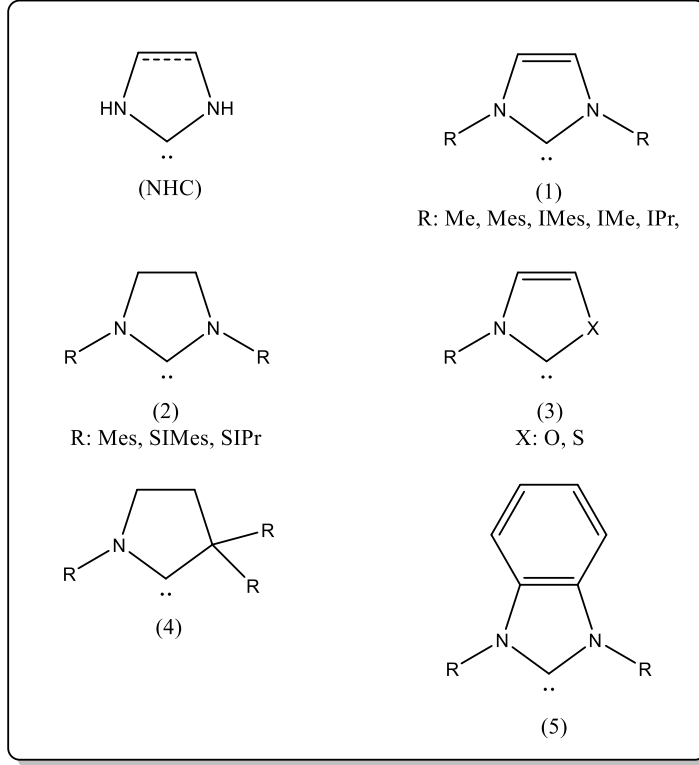
Altın komplekslerinin organik reaksiyonlarda kullanımı homojen ve heterojen sistemlere uyumlu olması, mükemmel katalitik aktivite göstermesi nedeniyle artış göstermektedir. Altın katalizörleri esas olarak oksidasyon, çapraz bağlanma reaksiyonları için kullanılmaktadır. Homojen sistemlerde altının Au(I) ve Au(III) olmak üzere iki oksidasyonu bulunmaktadır ve ko-katalizör görevi görmektedir. Au(I), Hg(II) ile izoelektroniktir. Au(I) ile koordine edilen fosfin ve azot heterosiklik karben ligandları alkin hidrasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Au(III) kolayca disproporsiyona uğrayarak Au(I) ve Au(0) oksidasyon basamaklarına geçebilir. Bu durum kararlı bir katalizör elde etmek için önemlidir. Altın katalizörlerin kullanılması katalizörün geri kazanımı için pratik ve verimli süreçleri beraberinde getirmesiyle beraber ekonomik ve ekolojik katkıları olduğu da bilinmektedir.



Şekil 11. Fenilasetilenin altın katalizör varlığında hidrasyonuna ait genel gösterim

2.3. N-heterosiklik Karben Altın (I) Kompleksleri

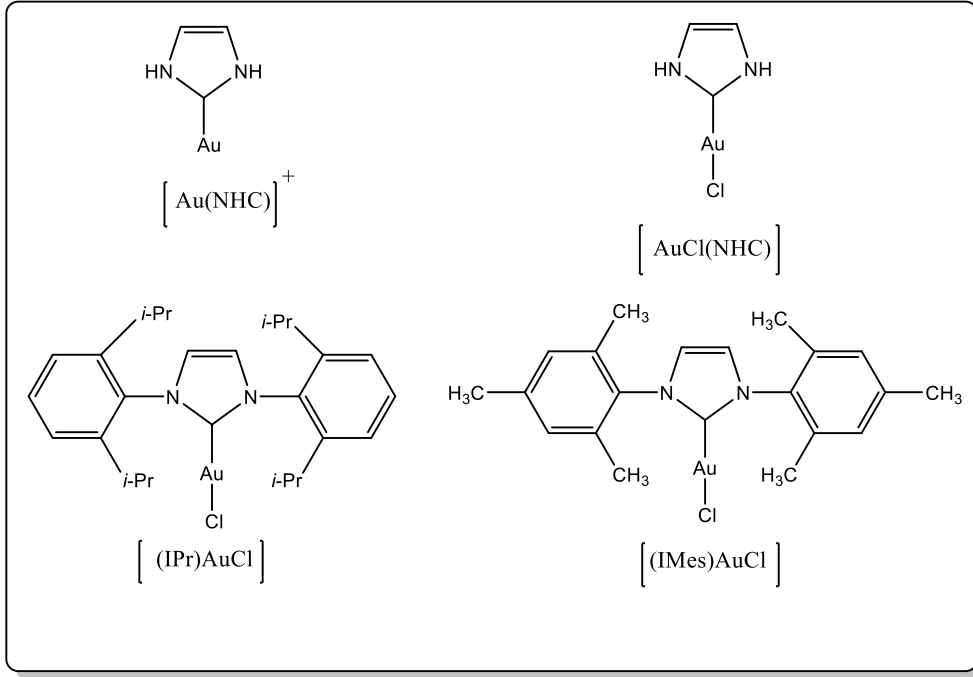
Altın, önceleri sadece değerli ve pahalı bir maden olarak görülürken malzeme bilimi, tıbbi kimya gibi alanlarda kullanılabilirliği ile dikkat çekmiştir. Metal-karbon bağı taşıyan kompleksler organometalik kimyanın temeli olduğu bilinmektedir [17]. N-heterosiklik karbenlerin uygulamalarının çoğunluğu geçiş metalleriyle koordinasyonlarını içermektedir [18]. N-heterosiklik karbenlerin (NHC), halka yapısı içinde bir karben karbonu ve en az bir azot atomu içeren heterosiklik türler olarak tanımlanmaktadır (Şekil 12).



Şekil 12. N-Heterosiklik karbenlere ait bazı genel gösterimler

NHC–metal komplekslerinin ilk örnekleri, Wanzlick ve Ofele tarafından 1968 yılında sırasıyla imidazol-2-iliden taşıyan cıva (II) ve krom (0) türlerinin bağımsız olarak sentezlenmesiyle ortaya çıkmıştır [19]. Fosfin ve N-heterosiklik karbenler (NHC) gibi ligandların kullanımı ve gelişimi bu alandaki ilerlemeleri hızlandırmada rol oynamıştır. Reaktivite ve seçiciliği kontrol etmenin anahtarı olan bu ligandlar çeşitli sistemlerin tasarımını da mümkün kılmaktadır. Buna bağlı olarak bir katalitik sistemin başarısı katalizörün erişilebilirliği ile doğrudan ilişkilidir. Moleküler yapı ve ligand olarak çeşitli altın–NHC komplekslerine rağmen, sentezlerin başlangıç noktasının temelde bir $[\text{AuCl}(\text{NHC})]$ kompleksi olduğu bilinmektedir. Mononükleer altın(I)-NHC klorür komplekslerinden, N,N'-bis-(2,6-diizopropilfenil) imidazol-2-iliden (IPr) taşıyan, hem organometalik sentezde hem de katalizde en yaygın kullanılan komplekstir. N,N'-bis-(2,4,6-trimetilfenil) imidazol-2-iliden (IMes) ligandı ise IPr'ye benzer fakat daha az sterik engellemesi olan mimarisi nedeniyle IPr'ye alternatif olarak birçok uygulamada kullanılmaktadır [18]. Bununla birlikte mononükleer altın(I)–NHC hidroksit komplekslerinden $[\text{Au}(\text{OH})(\text{IPr})]$ bir ön katalizör olarak ortaya çıkmıştır ve bu kompleks, bir Brønsted asidi varlığında protonoliz yoluyla $[(\text{IPr})\text{Au}]^+$ katalitik aktif türlerini kolayca

üretmek için kullanılmıştır [16][20]. Alkin hidrasyonu, (hetero) aromatiklerin CO₂ ile C-H karboksilasyonu ve alkinlerin hidrofosforiloksilasyonu dahil olmak üzere asit aktivasyonu olan veya olmayan çeşitli sentezlerde kullanılmıştır [18].



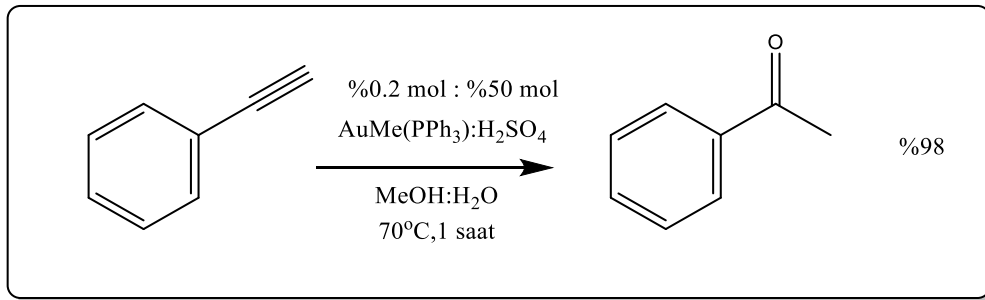
Şekil 13. Altın-NHC komplekslerine ait bazı örnekler

Altın(I) kompleksleri, homojen koşullar altında alkinlerin elektrofilik aktivasyonu için etkili katalizörlerdir ve alkinlerin π bağlarını seçici olarak aktive eder. Yüksek oranda elektrofilik Ga(III) ve In(III) tuzları da katalizör olarak kullanılmaktadır fakat bunun için daha yüksek katalizör yüklemesi gereklidir. $NaAuCl_4$ veya $AuCl$ gibi basit altın tuzları çeşitli dönüşümleri katalize edecek kadar aktif olmasına rağmen, ligand olarak fosfin veya N-heterosiklik karben taşıyan altın (I) komplekslerinin kullanımı daha geniş kapsamlı uygulamalar bulmuştur. Altın (I) komplekslerinin özellikleri, liganda bağlı olarak sterik veya elektronik olarak kolayca ayarlanabilmektedir ve buna bağlı olarak alkinlerin, alkenlerin ve allenlerin aktivasyonundaki reaktivitelerini değiştirip tekrardan düzenleyebilmektedir [21]. Altın (I) komplekslerinin alkinlerin moleküller arası veya moleküller içi O-nükleofilik saldırıya karşı aktivasyonu için etkinliği katyonik altın kompleksleri için yüksek π alıcı özelliğinin yanı sıra, düşük oksifilikliğe sahiptir ve bu nedenle su, alkol veya diğer oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığında doymamış

C–C bağlarını aktive edebilirler. Böylece, alkin aktive edildikten sonra, nükleofilik oksijenin yeni bir C–O bağı oluşturmaya imkân sağlar [21].

2.4. Altın Katalizli Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Asit Kullanımı

Alkenlerin aksine, alkinlerin asit katalizli hidrasyonunda geri dönüşüm yoktur. Bunun nedeni, alkinlerin hidrasyonu sırasında oluşan enol ara maddesinin kararsız olması ve hızlı bir şekilde daha kararlı bir keto formuna dönüşmesidir. C = O bağı, C = C bağından önemli ölçüde daha güçlü olduğundan, denge keto izomerini desteklemektedir. Asit katalizli tautomerizasyon iki aşamalı bir işlemdir: İlk olarak enol formunda çift bağ boyunca protonlanma gerçekleşir ve keto formunu elde etmek için bir proton kaybına uğrar. Asit katalizli hidrasyon, terminal ve simetrik iç alkinler için verimli bir süreçtir çünkü yalnızca bir nihai ürün oluştururlar. Buna karşılık, simetrik olmayan iç alkinlerde ayrılması gereken ürünlerin bir karışımını verdiği için verim düşmektedir. Simetrik olmayan alkinlerin C–C üçlü bağlarının, ikame edilmiş ketonlar veya aldehitler vermek üzere hidrasyonu, sentetik organik kimyada temel öneme sahiptir. Cıva, rutenyum, rodyum, paladyum, altın gibi geçiş metalleri ve Brønsted asitleri bu reaksiyonları katalize eder. Bu katalizörler alkinleri nükleofillere doğru aktive etmek için kullanılan katalizörlerdir [22]. 1998 yılında Teles ve arkadaşları, asidik ko-katalizörlerle birlikte Au(I) türleri tarafından katalize edilen alkinlere metanol eklendiğini bildirdi. Devamında, Tanaka ve arkadaşları sulu metanoldeki Au(I)-asit sistemlerinin, alkinlerin hidrasyonunu teşvik eden ve yüksek devir frekanslarına sahip yararlı katalizörler olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir (Şekil 14)[23].

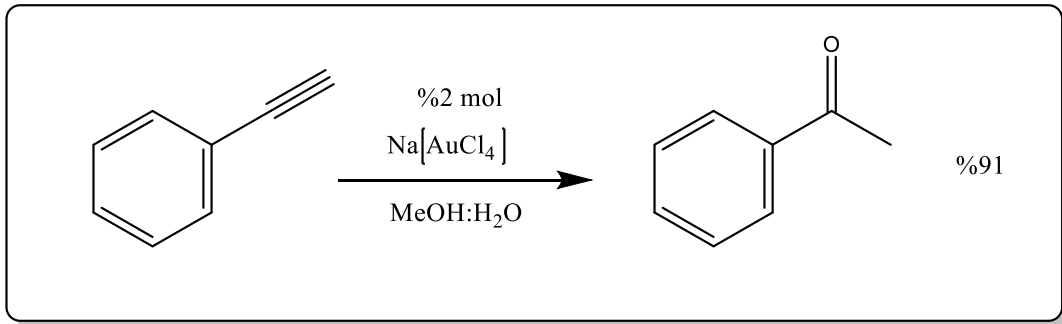


Şekil 14. Fenilasetilenin altın katalizli hidrasyonunda asit kullanımı

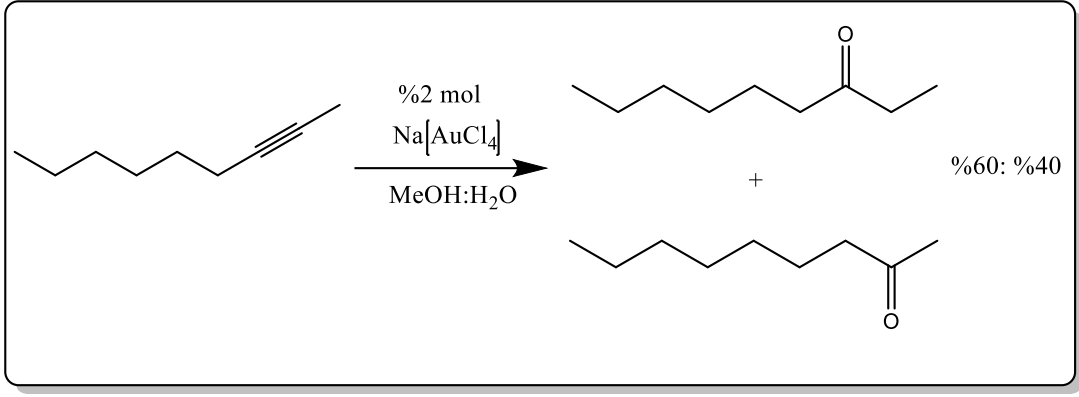
Katyonic altın katalizörlerde ligandların reaktifliğe etkisinde büyük bir rol oynadığı bilinmektedir ve birçok altın katalizli reaksiyonda asidik promotörlerin kullanımının reaksiyon koşullarını iyileştirdiği belirtilmiştir. Asidik promotör kullanımının sonucu olarak düşük altın yüklemelerinde dahi alkin hidrasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği bilinmektedir [24].

2.5. Altın Katalizli Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Su ve Alkol Kullanımı

Asetilene su ilavesi geçmişte asetaldehit üretimi için kullanılmıştır ancak etilenin Wacker oksidasyonunun gelişmesi ve cıva içeren bitki atık suları ile ilgili çevresel sorunlar nedeniyle, Çin'deki sadece birkaç küçük tesis hala bu teknolojiyi kullanmaktadır. Metanolün karbonilasyonuna dayanan asetik asit senteziyle beraber, asetaldehitten asetik asit sentezi aşamalı hale getirilmektedir. Bu dönüşüm sayesinde, asetaldehit üretimi endüstriyelde kapasitenin neredeyse %25'ini karşılamaktadır. Cıva katalizörleri, asetal üretmek için alkinlere alkollerin eklenmesini katalize edebilir. Bununla birlikte, suyun aksine, enol eterleri üretmek için güçlü temel koşullar altında alkinlere alkoller de eklenebilir. Cıva kullanımı toksisitelerine ek olarak, cıva katalizörleri metalik cıvaya indirgenerek hızla deaktive olma dezavantajına sahiptir [25]. Ultimate ve Fukuda, NaAuCl_4 'ün basit alkinlere su ve alkol eklenmesi için katalizör olarak kullanımı rapor etmiştir. Fakat bu yöntem simetrik olmayan iç alkinler için bölgesel seçicilik göstermemektedir (Şekil 15 ve 16).

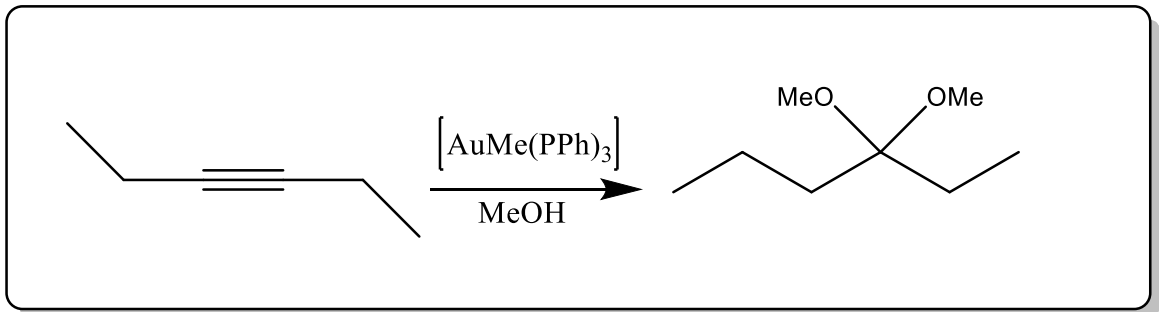


Şekil 15. Fenilasetilenin $\text{Na [AuCl}_4]$ varlığında metanol-su ilaveli hidrasyon reaksiyonu

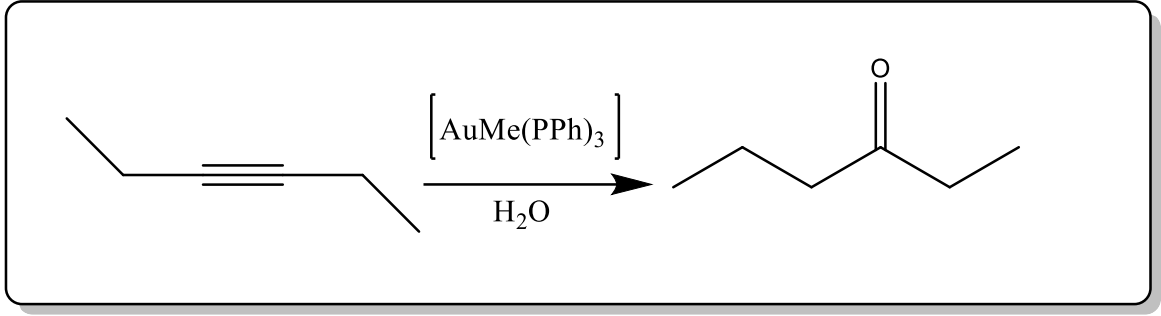


Şekil 16. 2-noninin Na [AuCl₄] varlığında metanol-su ilaveli hidrasyon reaksiyonu

Sulu metanol ortamında ürün olarak keton eldesi gözlenirken; su yokluğunda, metanol ile reaksiyonu sonucu dimetil asetaller elde edilmiştir (Şekil 17) [23]. Alkol yapısının etkisini incelemek için primer, sekonder ve tersiyer alkoller benzer oranlarda propin ile altın(I) katalizörü varlığında asidik ortamda reaksiyonları test edilmiştir. Bunun sonucunda metanol kullanımında %95 regio-selektivite ile Markovnikov ürünü vermiştir. Etanol kullanımında benzer sonuçlar gözlemlense de reaksiyon metanole kıyasla daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Sekonder alkol kullanımında reaksiyon primer alkollere kıyasla 100 kat daha yavaştı ve regio-selektivite %80 olarak bulundu. Tersiyer alkollerde ise herhangi bir dönüşüm sağlanamamıştır [25]. Alkinlere doğrudan su eklemesi mümkün olmakla birlikte katalizör hızlı şekilde devre dışı kalmaktadır (Şekil 18). Bu durum suyun stabilize etmede iyi bir ligand olmadığını göstermektedir. Hayashi ve iş arkadaşları tarafından yapılan yaklaşımda, su ilavesinin kuvvetli bir şekilde çözücüye bağımlı olduğunu bildirilmiştir [26].



Şekil 17. 3-hekzine metanol eklenmesi reaksiyonu

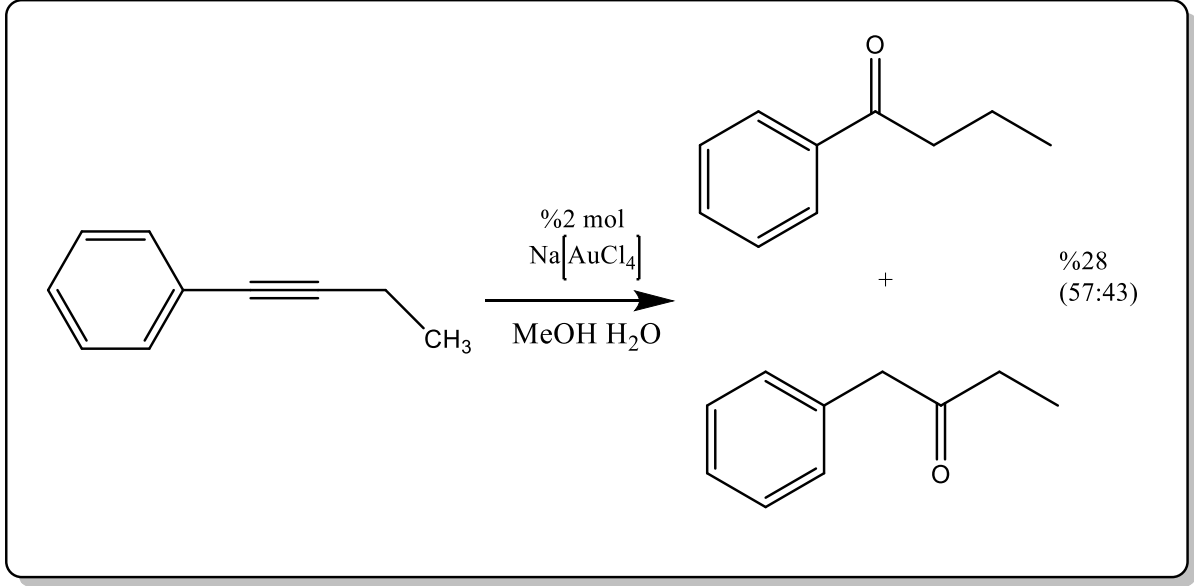


Şekil 18. 3-hekzine su eklenmesi reaksiyonu

2.6. Alkinlerin Altın Katalizli Hidrasyonunda Seçicilik

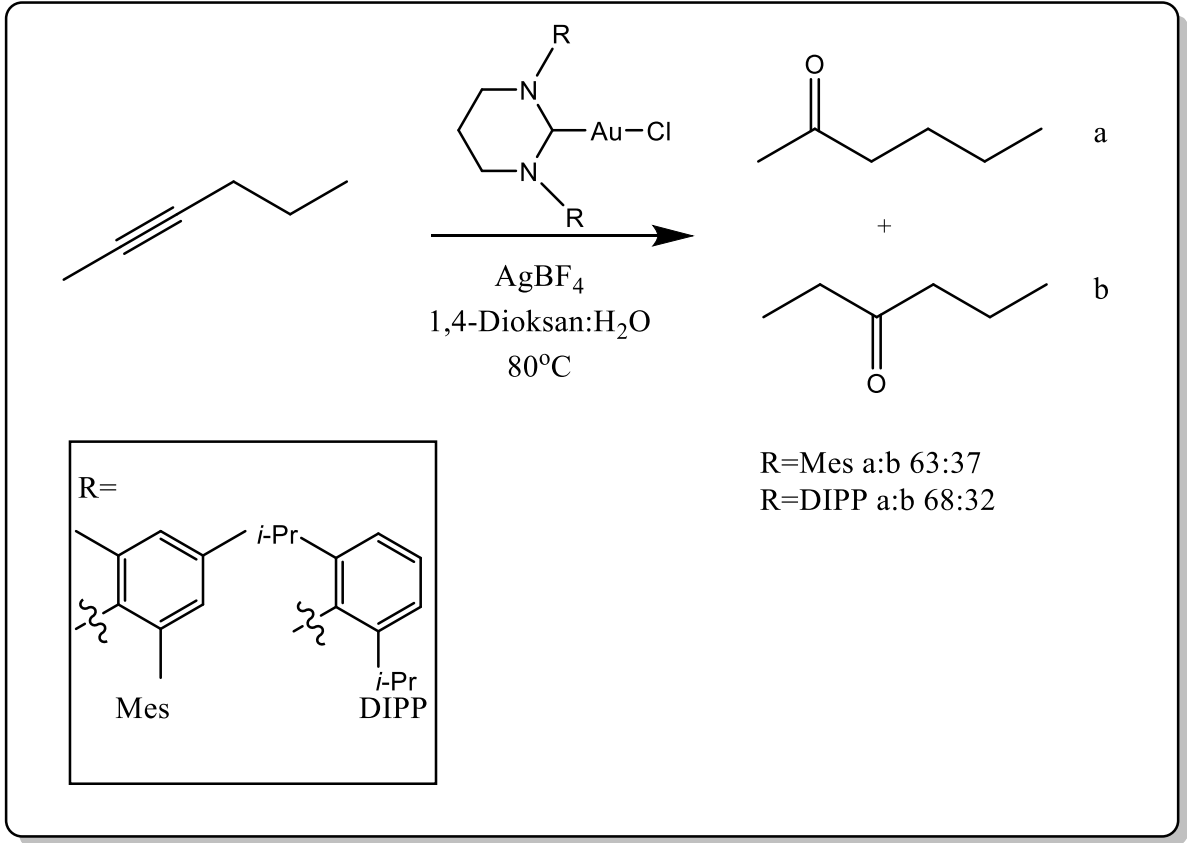
Karbon-karbon üçlü bağlarına oksijen nükleofillerinin eklenmesi, organik sentez için çok faydalı dönüşümler üreten klasik bir araştırma alanıdır. Alkin hidrasyon reaksiyonlarının farklı verim düzeylerine sahip çeşitli metal kompleksler tarafından kataliz edildiği bilinse de alkinlerin altın katalizli hidrasyonu organik sentezin ön saflarına getirilen iyi gelişmiş bir genel reaksiyon sınıfıdır. Yüksek atom ekonomisi ve yüksek fonksiyonel grup toleransı ile birleştiğinde, altın katalizli alkin ilavesini paha biçilmez bir sentetik araç olarak belirlemiştir. Çeşitli Au(I) ve Au(III) katalizör sistemlerinin dönüşümlerinin yüksek verimlilikle olması günümüzde alkin hidrasyon reaksiyonlarında altın kullanımını bir standart olarak kabul görmektedir. Terminal alkinlerin hidrasyonu yüksek düzeyde seçicilik ile ilerlediği bilinse de iç alkinlerin hidrasyonu genellikle regio-izomerik ürünlerin oluşumuna yol açar. Nolan ve arkadaşlarının raporunda, N-heterosiklik karben (NHC) ligandlarının kullanımı sayesinde, iç alkil ve aril alkinlere ilave edilmek üzere milyonda sadece parça yükleme gerektiren yüksek verimli bir katalizör sistemi geliştirdikleri bilinmektedir. Bu katalitik sistem, yüksek sıcaklıklara veya asit katkı maddelerine olan ihtiyacı ortadan kaldırdığı için önemli bir avantaj sağlamaktadır. İlerleyen raporlarında ise, reaksiyonun gümüş tuzu olmadan da gerçekleştirilebileceğini açıklamıştır. İkame edici grupların hem sterik hem de elektronik doğası dahil olmak üzere alkinin hangi pozisyonuna saldırıldığını etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır [27]. Utimoto ve arkadaşları iç alkinlerin molekül içi hidrasyonu için seçiciliğin düşük olduğunu ve yüksek oranda substrata bağlı olduğunu yaklaşımları yapmışlar ve 1-fenil-1-

butinin, keton karışımını sağlamak için su ve metanol içinde NaAuCl_4 ile hidrasyonu incelenmiştir. Fenil ile ikame edilmiş alkin karbonuna atağın hafif bir tercihle düşük verimde olduğu raporlanmıştır (Şekil 19)[28].



Şekil 19.1-fenil-1-bütinin hidrasyonu

Farklı ligandları araştıran Leyva ve Corma, iç alkin hidrasyonunda hem verimin hem de seçiciliğin değişen derecelerde artırılabilirliğini gözlemlemiş ve fosfin ligandları içeren kationik altın komplekslerini incelemiştir. Seçicilikteki artışın, fosfin ligandının artan sterik yığılmasından veya gelişmiş elektron bağışlama kabiliyetinden kaynaklanabileceği yaklaşımı yapılmıştır. Altın-NHC katalizör sistemi kullanan Nolan ve arkadaşları ise, iç alkinlerin hidrasyonu için daha yüksek seçicilik bildirmişlerdir. Buna bağlı olarak bir katalizör tasarımı yapılırken, sterik veya elektronik hususlara dayanarak regio-selektivite sağlayacak şekilde tasarlanabilirse daha genel bir yaklaşım yapılabilmektedir. Cavell ve arkadaşlarının daha hacimli NHC ligandları üzerinde yaptığı çalışmasında ise 2-heksinin hidrasyonu orta derece seçicilikte yüksek verimde elde edildiği rapor edilmiştir. Daha hacimli DIPP ligandının, daha az hacimli Mes ligandından biraz daha yüksek seçicilik sağladığı ve seçici yeni ligandların geliştirilmesinin regio-selektivite sorunlarını ele almak için etkili bir strateji olabileceğini öne sürmüştür (Şekil 20) [27].



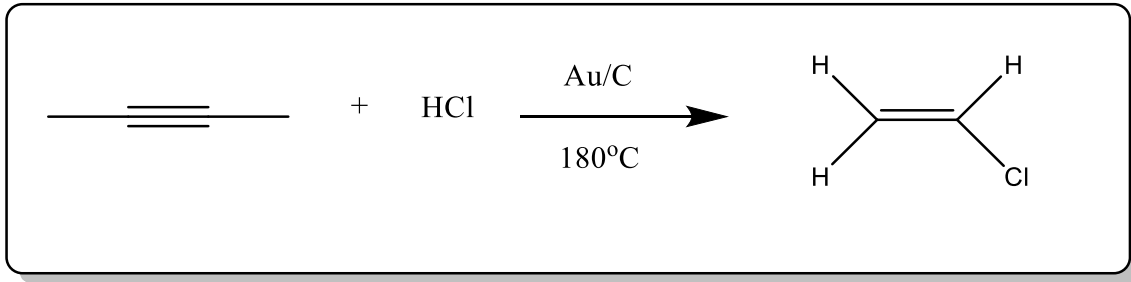
Şekil 20. 2-Heksinin farklı ligand varlığında hidrasyon reaksiyonuna etkisi

2.7. Alkinlerin Altın Katalizli Reaksiyonlarına Örnekler

Altının katalitik aktivitesinin keşfinden bu yana, alkinler çok çeşitli organik reaksiyonlara ve dönüşümlerde rol oynamıştır. Alkinlerin altın katalizli reaksiyonlarına; etinin vinil klorüre hidroklorinasyonu, heterosiklik azot bileşiklerinin sentezinde molekül içi hidroaminasyonu, karbonil bileşiklerinin eldesi için su ve alkol eklenmesi örnek verilebilir. Alkinleri bu noktada önemli kılan hem homojen hem de heterojen olan altın katalizörleri tarafından aktive edildikleri yüksek seçiciliğin eşlik ettiği yüksek reaktivitedir. N-heterosiklik karben (NHC) ligandlarının altın (I) ve altın (III) türevleri, çok yönlülükleri ve seçicilikleri nedeniyle homojen ve heterojen katalizde giderek daha fazla kullanılmaktadır [25].

2.7.1.Hidroklorinasyon Reaksiyonları

Hidroklorinasyon reaksiyonları önemli bir endüstriyel reaksiyondur ve dünyadaki yıllık vinil klorür üretiminin yaklaşık %6'sını üretmek için kullanılır [29]. Hidroklorinasyon reaksiyonlarına ilk yakın örnekler Thomas ve arkadaşlarının fenilasetilenin sulu metanolde HAuCl_4 varlığında oksidasyonunda gözlenmiştir ve devamında karbon üzerine desteklenmiş katyonik altının, asetilenin vinil klorüre hidroklorinasyonu için kullanılmasının keşfi, alkin bazlı substratları içeren altın tuzlarının uygulamalarının artmasına neden olmuştur. Hidroflorinasyon, hidrasyon, hidroksilasyon ve hidroaminasyon reaksiyonları bu uygulamalara örnek verilebilir. Katyonik altının kullanımı, asetilenin vinil klorür monomerine (VCM) hidroklorinasyon reaksiyonu için etkili bir katalizördür (Şekil 21) [25].

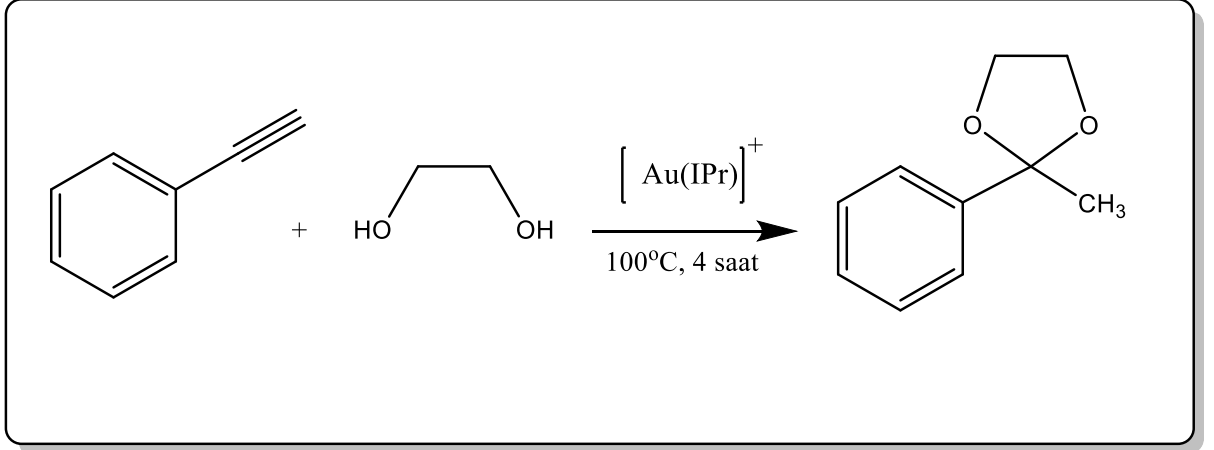


Şekil 21. Asetilenden vinil klorür eldeinde hidroklorinasyon reaksiyonu

2.7.2.Asetilizasyon Reaksiyonları

Siklik asetaller, birçok doğal biyolojik olarak aktif bileşikte bulunan önemli yapı taşlarıdır. Cordön ve arkadaşları farklı tipte $[\text{AuL}]^+$ katalizörleri (L = tersiyer fosfinler veya NHC karbenler) kullanarak, ilgili alkinlerden ve etilen glikolden siklik asetallerin altın katalizli sentezini incelemiştir. Bir altın (I) katalizörü varlığında alkinlere dioller eklendiğinde, siklik asetallerin regioselektif olarak oluştuğu gözlenmiştir. Bu reaksiyon, terminal alkinler durumunda tam regio-selektivite ve iç alkinler için orta derecede

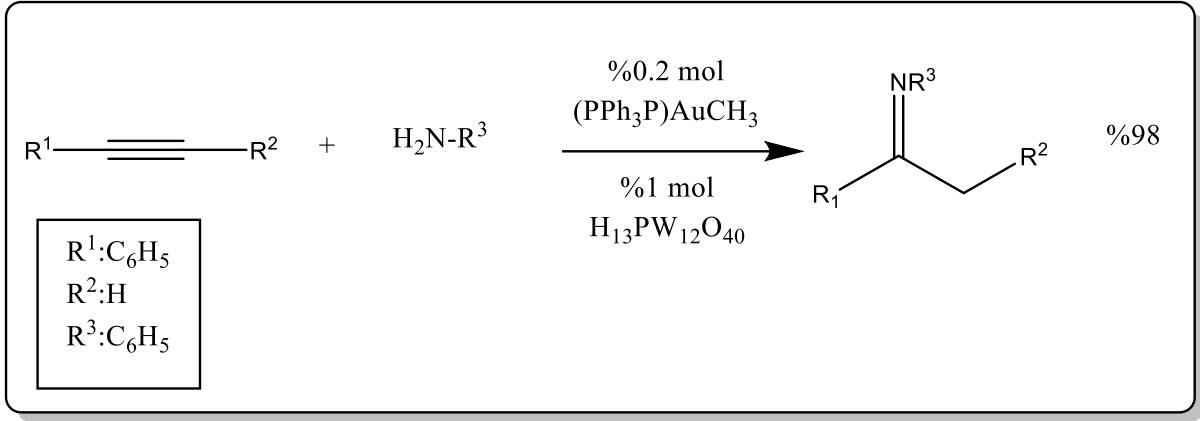
seçicilik ile ilerleyerek siklik asetallerin bir karışımını vermektedir. Altın (I)-NHC türevini kullanımında, tam dönüşümün (>% 99) elde edildiğini gözlemlenmiştir ve aynı reaksiyon koşulları altında 2-metil-2-fenil-1,3-dioksolan'ın oluşumunda çok iyi bir performans gösterdiği raporlanmıştır (Şekil 22) [30].



Şekil 22. Fenilasetilenin diol varlığında altın katalizli asetilizasyon reaksiyonu

2.7.3.Hidroaminasyon Reaksiyonları

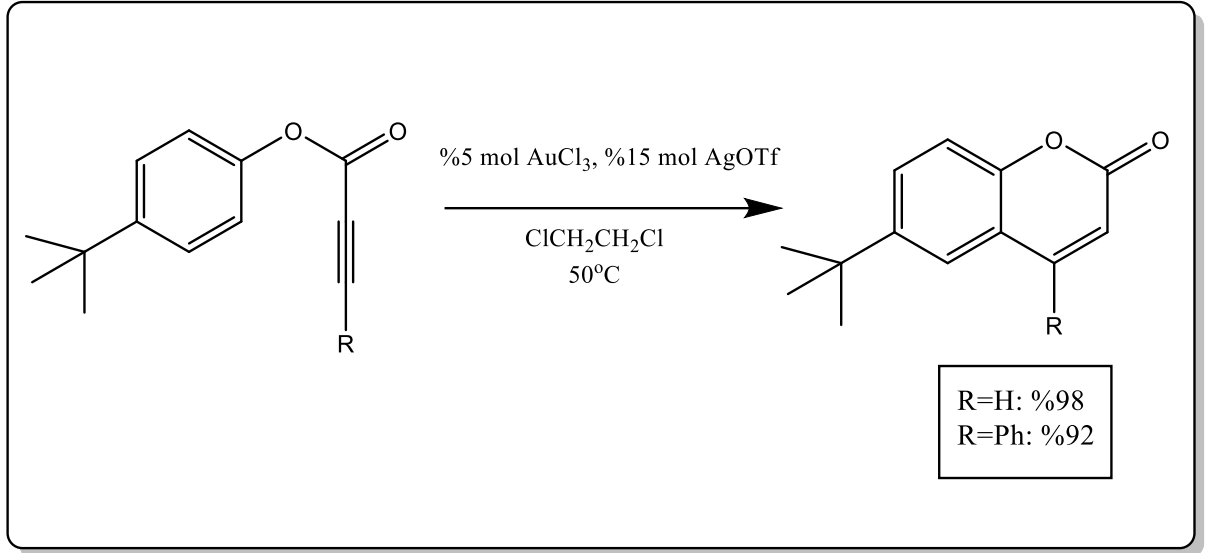
Alkinlerin hidroaminasyonu çevreye duyarlı alternatif bir yol olarak görülmektedir. Tanaka ve arkadaşları alkinlerin altın(I) katalizli moleküller arası hidroaminasyonunu incelemiş ve sonuç olarak (Ph₃P)AuCH₃ katalizörü kullanılarak asidik promotör varlığında alkinlerin anilinlerle hidroaminasyonunu etkili bir şekilde katalize ettiğini bildirmişlerdir (Şekil 23) [31]. Bununla birlikte Utimoto ve arkadaşları 1987'de, Au (III) komplekslerinin, aminlerin molekül içi eklenmesi için alkinlerin aktivasyonunda verimli olduğu yayınlanmıştır [32].



Şekil 23. Fenilasetilenin altın katalizli hidroaminasyon reaksiyonu

2.7.4.Hidroarilasyon Reaksiyonları

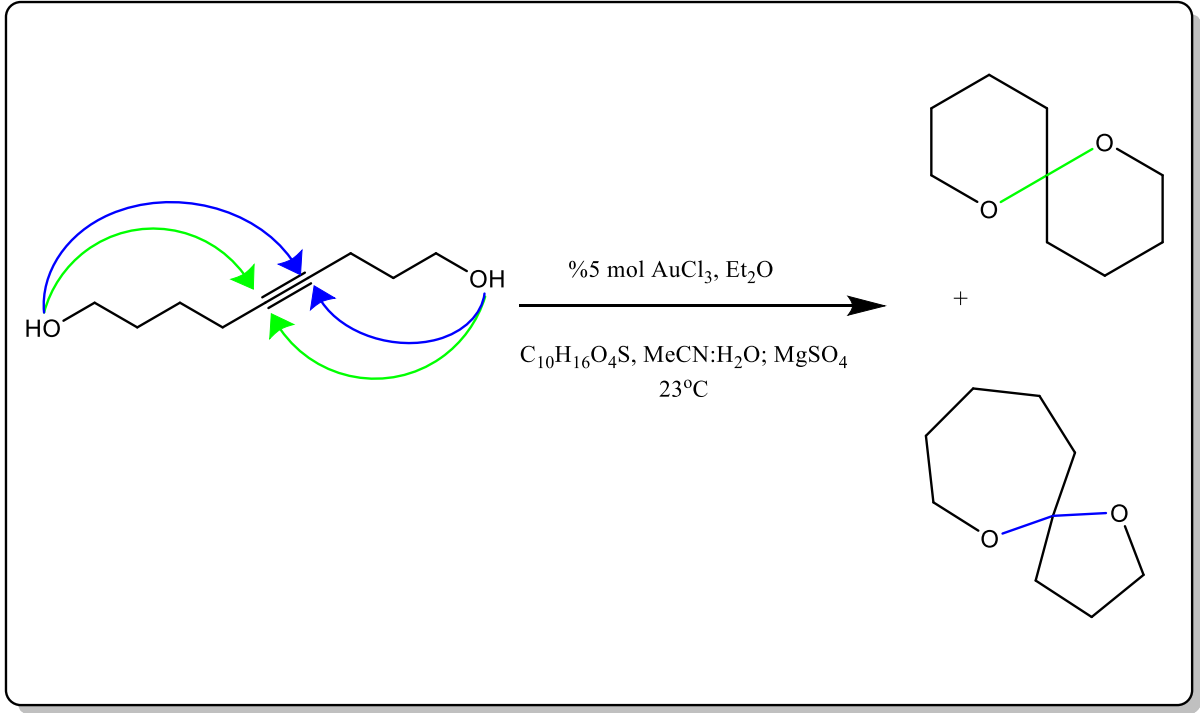
Alkinlerin hidroarilasyonu, elektrofilik metal tuzları veya kompleksleri tarafından katalize edilen bir reaksiyondur ve alkin boyunca aromatik bir bileşiğin eklenmesini içermektedir. Molekül içi altın katalizli hidroarilasyon reaksiyonu, altının belirgin alkinofilikliğinden yararlanır ve nispeten hafif koşullar altında çeşitli siklik sistemlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Molekül içi hidroarilasyon reaksiyonları, AuCl₃/AgOTf kullanılarak kumarinler oluşturmak üzere sorunsuz bir şekilde ilerlemektedir (Şekil 24). Bu reaksiyonun moleküller arası reaksiyonunda ise çözücü olmayan koşullar altında elde edilebilmektedir [33].



Şekil 24. Altın katalizli molekül içi hidroarilasyon reaksiyonu

2.7.5. Hidroalkoksilasyon Reaksiyonları

Alkinlerin altın katalizli aktivasyonu ve ardından moleküller arası veya moleküller içi nükleofilik atak sonucu çok sayıda farklı kimyasal yapıya ulaşılabilir. Özellikle, altın (I) katalizli hidroaminasyon ve hidroalkoksilasyon reaksiyonları, yeni heterosiklik yapılar oluşturmak için güçlü yöntemlerdir. Genel olarak, bir heteroatom tamamen ikame edilmiş bir karbon merkezine bağlandığında, engellenmiş sterik ortam nedeniyle reaktivitesi sınırlıdır ve yeni bir spirociklik merkez oluşumu için sert koşullar gereklidir [34]. Benzer bir reaksiyon sınıfı olan alkol nükleofillerinin alkinlere metal katalizli eklenmesi reaksiyonunun altın katalizli versiyonu ilk olarak 1991'de Utimoto tarafından bildirilmiştir. Terminal alkinlere eklenme reaksiyonu sonucu ketal veya enol eter ürünü verir. Buna karşılık, iç alkinler potansiyel olarak iki olası enol eter ürününü sağlayabilir [27]. İç Alkinlerin çift hidroalkoksilasyonunda regio-selektiviteyi kontrolünün sınırlı olması alkinlerin spiroketalere dönüşümünde çeşitli metal katalizli stratejilerin araştırılmasına neden olmuştur. İki nükleofilin altın katalizli ilavesinin spiroketal ürünlerinin karışımlarını verdiği gözlenmiştir (Şekil 25) [35].

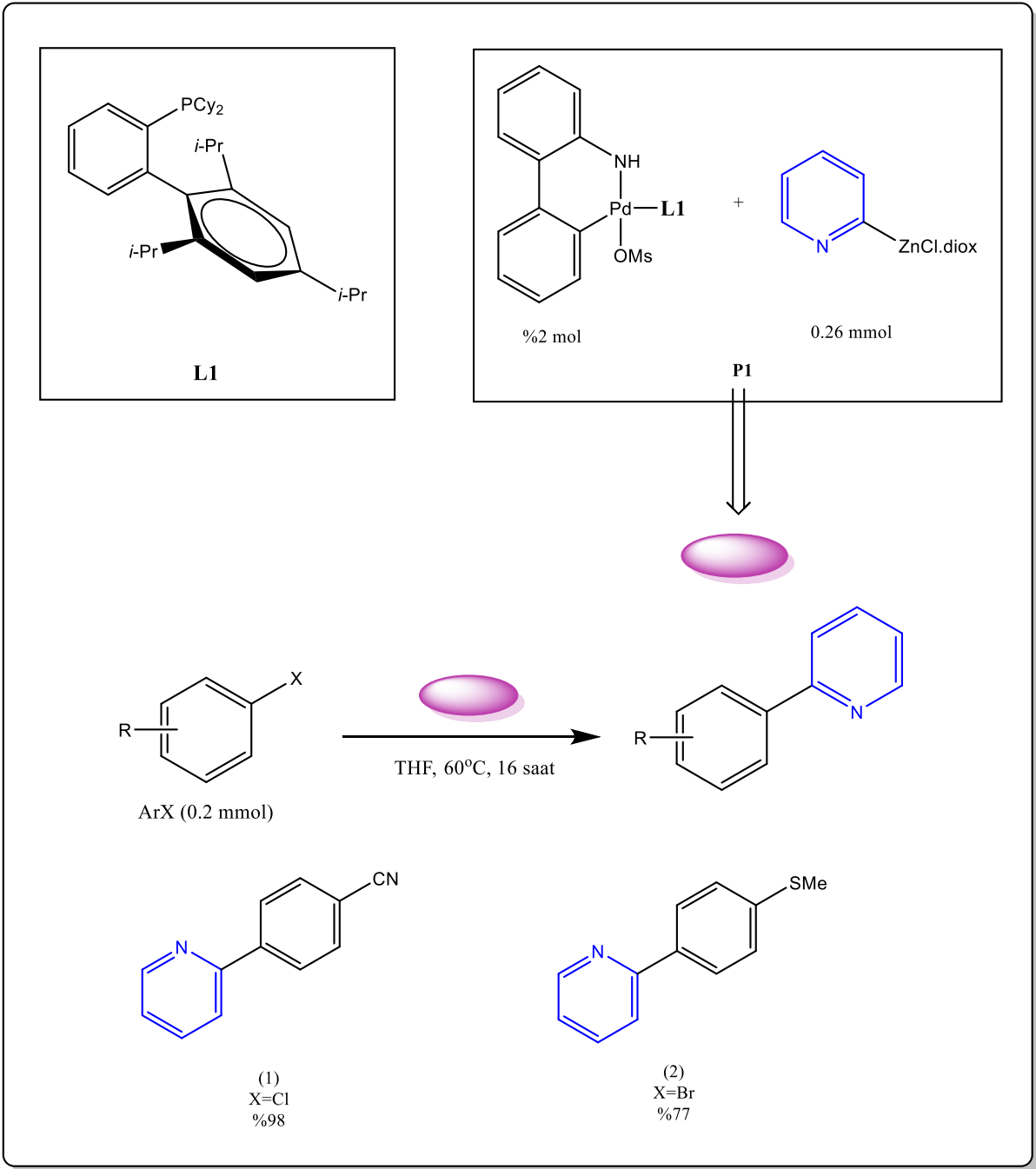


Şekil 25. Altın katalizörü varlığında alkendiollerin spiroketalizasyon reaksiyonu

2.8. Tablet Katalizör Sistemlerinin Gelişimi

Geçtiğimiz on yılda yüksek teknoloji uygulamalarının gelişmesiyle birlikte rutenyum, paladyum, iridyum ve rodyum gibi geçiş metallerine olan talepte artmaktadır. Endüstriyel ölçekteki talebin varlığı ve metal rezervlerinin gün geçtikçe azalmasının sonucu olarak maliyetli bir yöntem haline gelen kataliz uygulamalarında verimlilik önemli bir parametredir. Bunun bir sonucu olarak tablet, kapsül ya da pelet haline getirilmiş sistemlerin kullanımı önemli buluşlardan birisidir. Enkapsüle edilmiş sistemler eczacılıkta ilaçların dozajlı halde verilmesi ve bununla birlikte ilaçların stabilitesini koruması için tekrarlanabilir bir yöntemi temsil etmektedir. Bununla beraber tabletler enerji ve fonksiyonel malzemeler alanında da kullanılmaktadır [36]. Tablet, kapsül ve katı destekli katalizör sistemlerinin kullanılması tekrarlanabilir, yan ürün oluşturmayan, güvenli ve enerji tasarruflu süreçleri de beraberinde getirmesiyle sürdürülebilir kimyayı desteklemektedir. Metal komplekslerinin pahalı olması katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanımı için oldukça önem arz etmektedir. Bunun bir örneği olarak çeşitli olefin metatez reaksiyonlarında kullanılan molibden bazlı Schrock katalizörleri oldukça

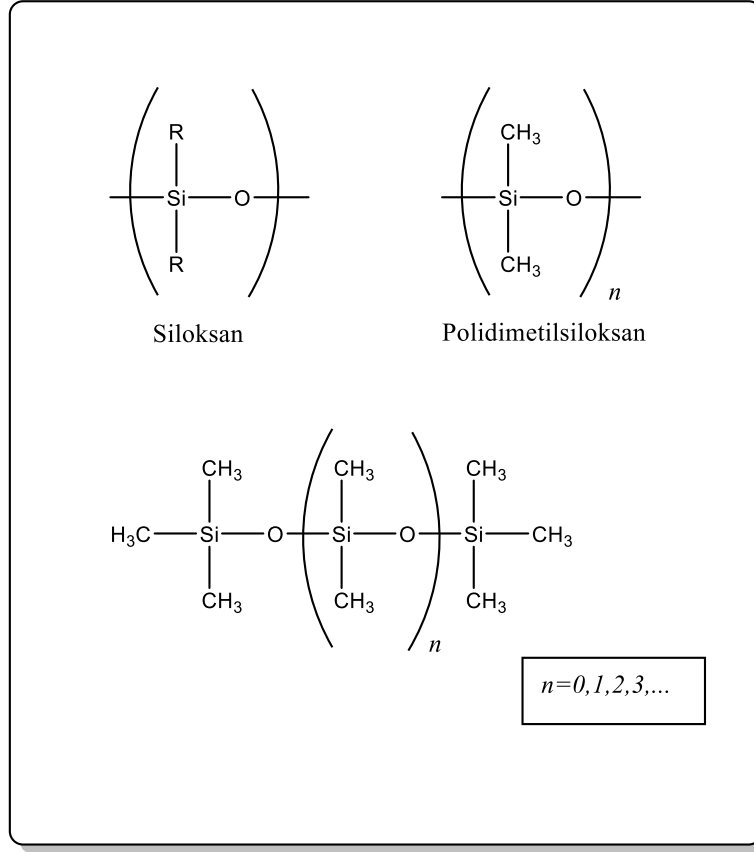
yüksek cis-seçiciliğine sahiptir fakat havaya karşı oldukça duyarlıdır [37]. Bu sebeple Glove-box ya da Schlenk tipi sistemlerin varlığında dikkatli kullanım gerektirir [38]. Schrock katalizörünün depolanmasını kolaylaştırmak için parafin bazlı tablet sistemleri geliştirilmiş ve havaya duyarlı molibden katalizörü herhangi bir özel laboratuvar ekipmanına ihtiyaç duyulmadan depolanması sağlanmıştır [39]. Zhang ve arkadaşları alkin metatez reaksiyonlarını hava atmosferi altında yürütmek için Schrock katalizörü içeren tablet tabanlı katalitik sistem geliştirmiştir [40]. Her ne kadar homojen katalizörler katalitik reaksiyonlarda yüksek ürün seçicilik gösterse de ortamdan geri ayırma zorluğundan dolayı geri dönüştürülebilirlikleri zayıftır. Homojen katalizlerde görülen bir başka sorun ise metal akıtmasıdır [41]. Nyugen ve Grubbs'ın polimer destekli katı faz katalizör sistemleri ise bu konu kapsamındaki ilk örneklerdendir. Desteklenen rutenyum komplekslerinin geri dönüşümü ve yeniden kullanımı yoluyla kullanım ömürlerinin arttığı raporlanmıştır [42]. Jafarpour ve Nolan'ın halka kapanma reaksiyonları için geri kazanılabilir ve geri dönüştürülebilir basit bir heterojen katalitik sistem geliştirmesi de örnekler arasındadır. Hava ve neme orta derece duyarlı Grubbs tipi katalizörleri için bir katalizör sistemi yaklaşımı yapılmış ve geçiş metali katalizörlerine destek olarak makro gözenekli polimerlerin kullanımı araştırılmıştır [43]. 2003 yılında ise Taber ve Frankowski Grubbs katalizörünün parafin içindeki homojen bir karışımının hava ortamında herhangi bir depolama önlemi olmaksızın 22 ay sonra kullanımında katalitik aktivitede herhangi bir kayıp gözlemediği rapor etmiştir [44]. Parafin mumu içeren kapsül sistemleri, depolama sorununa bir çözüm sunsa da, katalizörün geri dönüştürülebilirliği ve ayrılması sorun olmaya devam etmektedir. Parafin mumu kapsül sisteminin ana dezavantajı, parafin mumu çeşitli organik çözücüler içinde kolayca çözünebildiğinden, mum ve katalizörün organik üründen ayrılmasıdır. Buchwald ve arkadaşları oksijen ve suya duyarlı çapraz bağlama katalizörleri ve reaktifinin inert, hidrofobik mum kapsülleri içinde kapsüllenerak stabilize ettiğini bildirmiştir. Havaya ve neme duyarlı reaktif ve katalizörler için yapılan yaklaşımlarda tezgah üstü depolanmaya imkan sağlayan sistemler geliştirilmiş olup bu yaklaşım 2015'in en önemli kimya araştırma ve geliştirmelerinden biri olarak seçilmiştir (Şekil 26) [45].



Şekil 26. Buchwald ve arkadaşlarının yapmış olduğu mum kapsüllerine ait örnek reaksiyon [45]

2.9. Silikon ve Polidimetilsiloksan

Yerkabuğundaki en bol elementler oksijen (% 49.5) ve silisyum (% 25.7) olmasına rağmen yerkabuğunda serbest silisyum bulunmamaktadır. Silikonların adlandırılmasında ketonlara olan benzerliklerinden faydalanılmıştır [46]. Bir oksijen ve iki metil grubu için ortalama bir silisyum atomu bulunmaktadır. Daha sonra, bu materyaller ve uygulamaları geliştikçe, çeşitli isimlendirmeler de geliştirilmiştir. En temel haliyle silikon malzemeler organik gruplara sahip olup çeşitli inorganik silikon-oksijen içeren birimler içerir. Bu temel yinelenen birim “siloksan” olarak adlandırılır ve en yaygın silikonlar, PDMS olarak kısaltılmış trimetilsiloksi ile uç bloke edilmiş polidimetilsiloksanlardır (Şekil 27). Zincir boyunca metil grupları için fenil, vinil, trifloropropil gibi birçok farklı grup bulunabilir. İnorganik ve organik birimlerin birlikte varlığı farklı fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırıp bu özellikler üzerinde kontrol sağlamaktadır. Bu sayede farklı şekillerde formüle edilebilirler. Silikonlar düşük camı geçiş sıcaklığına sahiptir ve esnekliğini geniş bir sıcaklık aralığında muhafaza edebilirler. Düşük yüzey gerilimi ve kimyasal stabilitesi silikonun dikkat çekici özelliklerinden olup yüzey özellikleri nedeniyle birçok uygulamada kaplama veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [47]. Kaplamalar için fiziksel yapı önemlidir ve silikon polimer zincirlerinin çapraz bağlanması sıklıkla söz konusudur. Katkı maddeleri olarak, ara yüze difüzyon kritiktir ve bu nedenle sistemle uyumlu olması önemli bir noktadır. Çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak doğrusal akışkanlar, döngüsel, jeller ve reçineler veya dolgu maddeleri çapraz bağlı polimerlere dahil edildiğinde elastomerler olarak bulunurlar [48].

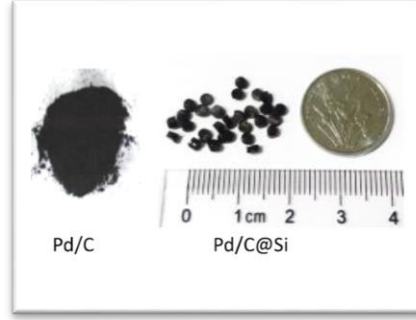


Şekil 27. Siloksan ve polidimetilsiloksanın genel gösterimi

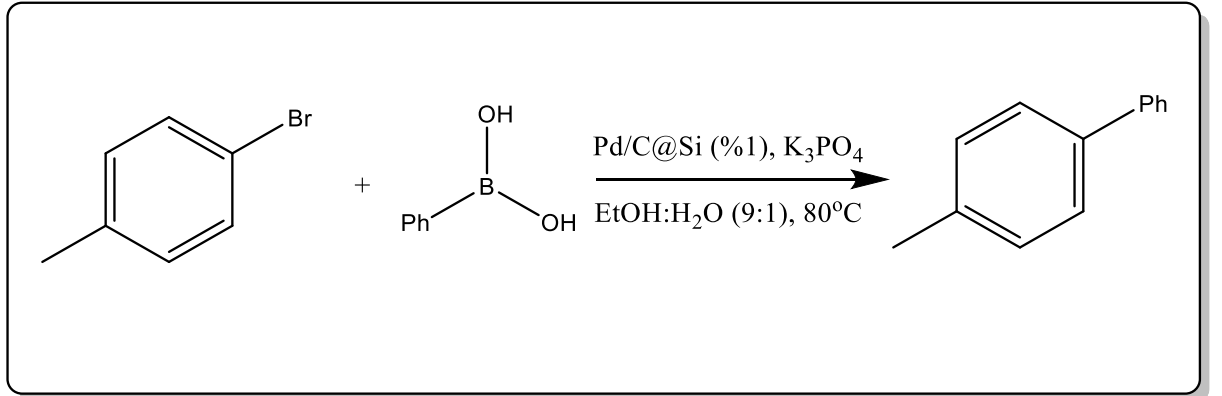
2.10. Tablet Katalizör Sistemlerinde Silikon Kullanımı

Silikonlar çapraz bağlanma reaksiyonu ile kolayca üç boyutlu bir ağa dönüştürülebilirler. Termal ve kimyasal stabilite, yüksek hidrofobiklik, biyoyumluluk gibi özellikleriyle birçok alanda kullanılmaktadır [49]. Tablet katalizör sistemlerinde silikonun düşük enerji maliyeti, düşük kirlilik ve kürlenmesi için yüksek sıcaklıklar ya da metal katalizöre ihtiyaç duyulmadan sadece havadaki neme ihtiyacı olması da kullanımına avantaj sağlamaktadır. Çoğu katı destekli katalizörlerde (moleküler elek ve TiO_2 gibi) gözlenen dezavantaj, bu katı desteklerin gözenekli ve sert bir yapıya sahip olması ve sıklıkla gerekli olan uzun karıştırma sürelerine dayanacak şekilde mekanik olarak güçlü olmamasıdır. Filtrasyon ile geri kazanım zorluğu, ağır metallerin süzülmesi ve ince katalizör parçacıklarının tehlikeli doğası gibi birçok soruna neden olduğundan bu soruna çözüm olarak katalizörlerin geçirgen bir kauçuk benzeri bir malzeme ile kapsülasyonu yaklaşımı

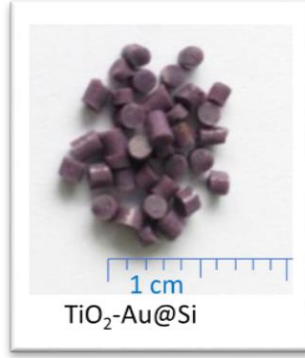
Lei ve Bo Xu tarafından yapılmıştır (Şekil 28 ve 29) [50]. Destekleyici malzemelerin doğru seçilmesi, dağılmalarını, katalitik bölgelere erişilebilirliklerini, geri kazanımlarını ve stabilitelerini büyük ölçüde artırmaktadır [51]. Gözlenen düşük metal akıtması ve tekrar kullanılabilirliğin olması da göz önünde bulundurulduğunda silikon destekli katalizör tabletlerinin gelişimi önemli bir yer tutmaktadır.



Şekil 28. Enkapsüle edilmiş Pd katalizörüne ait görsel [50]



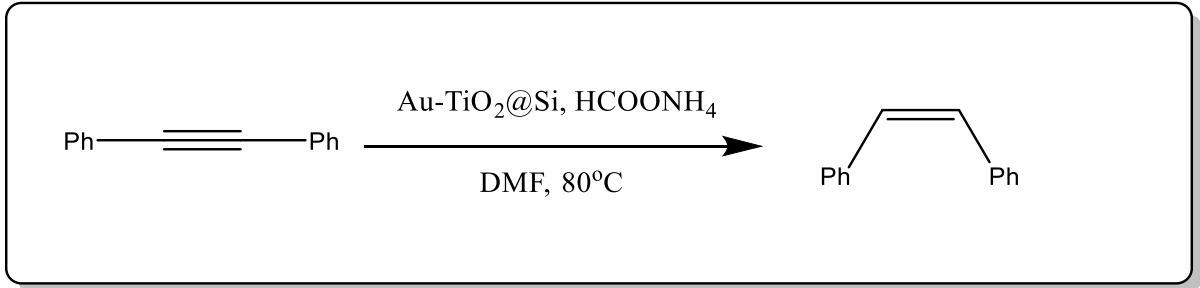
Şekil 29. Enkapsüle edilmiş Pd katalizörüne ait reaksiyon [50].



Şekil 30. Enkapsüle edilmiş Au@Si katalizörüne ait görsel [50]



Şekil 31. Enkapsüle edilmiş Au katalizörüne ait görsel [50]



Şekil 32. Enkapsüle edilmiş Au katalizörüne ait reaksiyon [50]

2.11. Yüzeysel Aktif Maddeler ve Poloksamerler

Genellikle yüzeysel aktif madde olarak adlandırılan moleküller yapısında 8-22 karbona sahip alkil zincirleri bulundurlar. Bu zincire suya afinite göstermeyen grup denir ve

hidrofobik kuyruk olarak adlandırılır. Yüzey aktif madde molekülleri ayrıca hidrofilik grup adı verilen fonksiyonel bir gruba sahiptir ve kısım baş kısmı olarak adlandırılır. İki karşıt fonksiyona sahip bu tür bir yapıya amfifilik yapı denir. Yüzey aktif maddeler iyonik yüzey aktif maddeler ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler olarak sınıflandırılır. İyonik yüzey aktif maddeler alt sınıflara ayrılır. Hidrofilik grubun sulu çözeltilerde anyonlara ayrıştığı anyonik yüzey aktif maddeler, katyonik yüzey aktif maddeler katyonlara ayrışan ve genellikle aşağıdakilere bağlı olarak anyonlara ve katyonlara ayrışan amfoterik yüzey aktif maddeler iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, sulu çözeltilerde iyonlara ayrışmayan yüzey aktif maddelerdir ve bunlar hidrofilik gruplarının türüne bağlı olarak alt sınıflandırılmaktadır. Yüzey aktif maddelerin önemli özelliği belirli bir konsantrasyona ulaştıklarında, yüzey aktif madde moleküllerinin kendi kendine monte edilmiş bir moleküler küme olan bir miseli oluşturmasıdır.

3.DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kimyasallar

Polidimetilsiloksan bazlı çubuklar, tek bileşenli evrensel sıvı silikon (oda sıcaklığında vulkanize edilebilir) ve Pattex® (One for All-Crystal; akrilonitril ve silikon bazlı hibrit malzeme) tedarikçilerden satın alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır. Diklorometan P₂O₅ kullanılarak kurutulmuş ve kullanımdan önce azot atmosferi altında damıtılmıştır. Synperonic®F108 (%20 polioksipropilen ve %80 polioksietilen içeriği, M_n: 16000 Da THF içinde PMMA standardına göre ölçülmüştür.), PEG2000 ve PEG5000 Sigma-Aldrich'ten satın alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır. Kloro[1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)imidazol-2-iliden]altın(I), [1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)imidazol-2-iliden] [bis(triflorometansülfonil)imid]altın(I) ve Kloro[1, 3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden]altın(I) Sigma-Aldrich'ten satın alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

3.2.Ekipmanlar

GC-MS analizleri Restek Rxi-5Sil kolon (30m x 0,25 mm x 0,25 µm) ile donatılmış Shimadzu GC-MS QP2010-Plus kullanılarak 1 ml/dak. sabit helyum akış hızı ile gerçekleştirilmiştir. N-Heterosiklik Karben Au(I) Kompleksleri ile polidimetilsiloksan bazlı malzeme arasındaki etkileşimi incelemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi gerçekleştirilmiştir. XPS analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. Polidimetilsiloksan türevlerine ait ATR-FTIR spektrumlarının ölçümleri Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır. Polokzamer bazlı katalizör tabletlerinin analizinde sayıca-ortalama molar kütleleri (M_n), SIL-20A otomatik örnekleyici, RID-10A ve bir kırılma indisi dedektörü ile donatılmış Shimadzu'nun LC-20A büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) sistemi ile belirlenmiştir. Analiz, 40°C'de THF (akış hızı 1 mL/dak) ile çalışan kolon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistem, ana kolon PSS SDV analitik (5 µm, 300 mm × 8,0 mm, 10.000 Å) ve bir PSS SDV analitik ön kolon (5 µm, 50 mm × 8,0 mm). Kalibrasyonu dar doğrusal

poli(metilmetakrilat) kullanılarak oluşturulmuştur. Dinamik ışık saçılımı (DLS) analizi, sabit saçılma açısı 90° olan bir Malvern Seta-Sizer Nano-ZS90 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında FEI Tecnai G2 Spirit Bio(TWIN) TEM ile 120 kV'da alınmıştır. Örnekler bakır bant üzerine sabitlendikten sonra Thermo K-alpha monokromatik yüksek performanslı X-ışını fotoelektron spektrometresi ile analiz edilmiştir.

3.3. Au-1@PDMS Tabletlerinin Hazırlanması

Ticari olarak temin edilen tek komponentli silikon çubuk parçalar halinde kesilir ve 1.5 g çubuk silikon bir vialine alınır. Vialin üzerine silikon örneğinin üzerini geçecek kadar (5 mL) diklorometan eklenir. Aynı bir vialine 5 mg Au-1 (Kloro[1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)imidazol-2-iliden]altın(I)) tartılır ve 1 mL diklorometanda çözülür. Daha sonra silikon örneğini içeren vialine diklorometanda çözülmüş olan Au-1 bir pastör pipeti yardımıyla damla damla eklenir. Karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı altında 24 saat boyunca karıştırılır. Daha sonra altın eklenmiş silikon örneğinin ağzı kapatılır ve 1 gece boyunca beklenir. Ardından çözücüyü ortamdan uzaklaşması için vialin ağzı açılır ve çözücü uçana kadar çekilerek tutulur. Silikon çubuklar 5 ml etanol ile 2 kez yıkanır. Elde edilen katı ürün 24 saat boyunca 25°C'de vakum etüvde kurutulur. Aynı işlemler diğer PDMS içeren katalizör tabletlerinin hazırlanmasında tekrarlanır.

3.4. Au-1@UPDMS Tabletlerinin Hazırlanması

Ticari olarak temin edilen tek komponentli universal sıvı silikon bir cam saatine parçalar halinde sıkılır ve kürleşmesi için oda sıcaklığında 24 saat boyunca çekilerek tutulur. Kürleşen silikon devamında 24 saat boyunca 25°C'de vakum etüvde kurutulur. Elde edilen katı silikon örneğinden 1.5 g bir vialine alınır ve üzerini geçecek kadar (5 mL) diklorometan eklenir. Aynı bir vialine 5 mg Au-1 tartılır ve 1 mL diklorometanda çözülür. Daha sonra silikon örneğini içeren vialine diklorometanda çözülmüş olan Au-1 bir pastör pipeti yardımıyla damla damla eklenir. Karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı altında karıştırılır. Vial

ağız kapalı şekilde 1 gece bekletilir ve ardından çözünün uzaklaşması için çekerocakta ağız açık halde tutulur. Çözücüsü uzaklaşmış altın yüklü silikon örneği 5 mL etanol ile 2 kez yıkanır ve ardından 24 saat boyunca 25°C’de vakum etüvde kurutulur.

3.5. Au-1@Pattex Tabletlerinin Hazırlanması

Ticari olarak temin edilmiş iki komponentli pattex isimli ürün suda çözünebilen selüloz kapsül içine parçalar halinde sıkılır ve kürleşmesi için oda sıcaklığında 24 saat boyunca çeker ocakta tutulur. Kürleşen katı pattex örneği 24 saat boyunca 25 °C ’de vakum etüvde kurutulur. Kurutulmuş pattex örneğinden parçalar halinde 1.5 g bir vial e alınır ve üzerini geçecek kadar (5 mL) diklorometan eklenir. Ayrı bir vial e 5 mg Au-1 tartılır ve 1 mL diklorometanda çözülür ve pattex içeren vial e bir pastör pipeti yardımıyla damla damla eklenir. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı altında karışım 24 saat boyunca karıştırılır. Vial ağız kapalı şekilde 1 gece tutulur ve ardından çözücünün uzaklaşması için vial in ağız açılır ve çeker ocakta tutulur. 5 mL etanol ile 2 kez yıkama işlemi gerçekleştirilir. Çözücüsü uzaklaşmış katı örnek 24 saat boyunca 25°C’de vakum etüvde kurutulur.

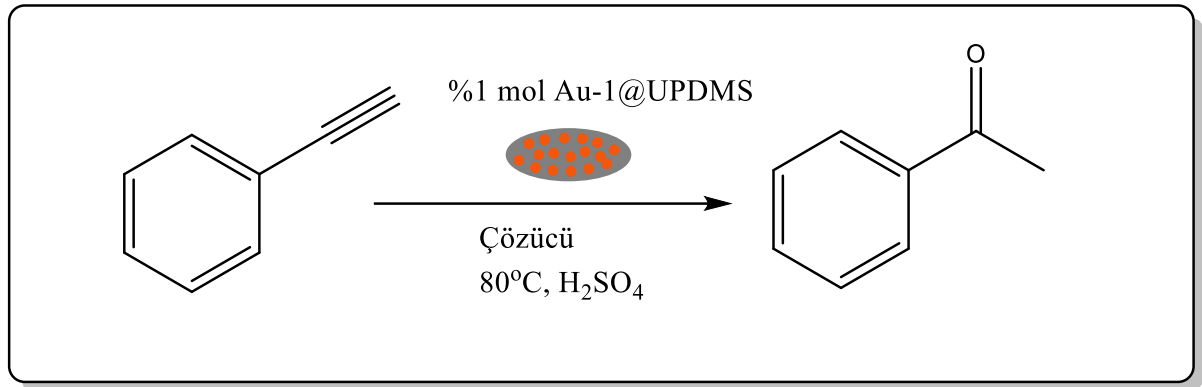
3.6. Au-1 içeren Polidimetilsiloksan Bazlı Katalizör Tabletleri Varlığında Alkinlerin Hidrasyon Reaksiyonlarında Uygulanan Yöntem

Alkin hidrasyon reaksiyonları Schlenk reaktörü içinde manyetik karıştırıcı kullanılarak hava ortamında yapılmıştır. Önceden hazırlanan altın katalizörü içeren tabletin 0.15 g’lık (0.88 µmol Au-1) kısmı schlenk reaktörüne alınır. Reaktörün üzerine 0.5 mL metanol ve 0.5 mL saf su ilave edilir. Reaktör 80 °C’de bir manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak 250 rpm’de karıştırılır. Ardından reaktöre bir mikropipet yardımıyla alkin (0.088 mmol) ilave edilir. Daha sonra ortama micropipet ile konsantre sülfürik asit (0.187 mmol, 10 µL) ilave edilir. İlgili alkinin hidrasyon reaksiyonu sonucu tükenen alkinin analizi için reaksiyon karışımından organik ürünü ayırılır. Bunun için karışımı içeren reaktör içine 5 mL dietil eter alınıp, 2 kez kuvvetlice çalkalanır ve ürünün organik faza geçmesi beklenir. Dietil eter fazı bir balona alınır ve çözücü oda sıcaklığında vakum altında buharlaştırılır. Elde edilen ürünün analizi GC-MS ile gerçekleştirilir. Reaksiyon sonrası şeklini koruyan katalizör tableti reaktörden bir spatül veya

pens yardımıyla çıkarılır. Tablet etanol ile yıkayıp sonraki katalitik reaksiyonlar için ayrı bir vialle alınıp oda sıcaklığında raf üstünde saklanır.

3.7. Au-1@UPDMS Tableti Varlığında Farklı Çözücülerde Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-1@UPDMS tabletlerinin farklı çözücülerdeki alkin hidrasyon reaksiyonlarında model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Bu deney setindeki deneylerin tamamı Schlenk reaktörü içinde manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de devamlı olarak karıştırılmıştır. Reaksiyon 80°C'de hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Au-1@UPDMS tableti 0.15 g (0.88 μ mol Au-1) bir schlenk reaktörüne alınır ve üzerine 0.088 mmol fenilasetilen eklenir. Ardından ortama konsantre sülfürik asit (0.187 mmol, 10 μ L) ilave edilir. Tüm deneylerde katalizör/alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklindedir. Kullanılan çözücü miktarı toplam hacim 1 mL olacak şekilde 1:1 olarak eklenmiştir. Reaksiyon ortamından 2.saat ve 24.saat olmak üzere örnekler alınıp metanol ile seyreltilmiştir ve reaksiyon takibi GC-MS ile yapılmıştır (Tablo 1).



Şekil 33. Fenilasetilenin Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında farklı çözücü ortamındaki hidrasyon reaksiyonu

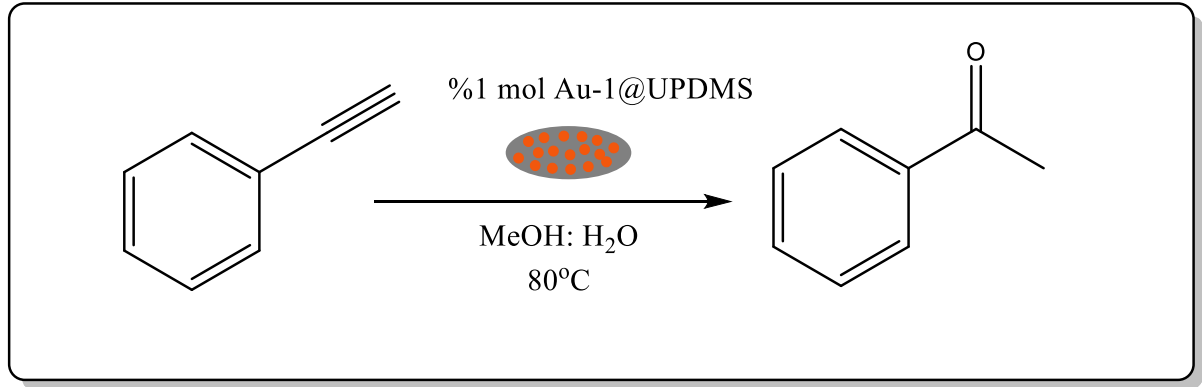
Tablo 1. Farklı çözücüler ile Au-1@UPDMS tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti

Deney No ^a	Çözücü ^b	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)
1	MeOH/H ₂ O	80	2
2	MeOH/H ₂ O	80	24
3	THF/H ₂ O	80	2
4	THF/H ₂ O	80	24
5	1,4-Dioksan/H ₂ O	80	2
6	1,4-Dioksan/H ₂ O	80	24
7	i-PrOH/H ₂ O	80	2
8	i-PrOH/H ₂ O	80	24
9	H ₂ O	80	24
10	MeOH	80	24

a: Katalizör: Au-1@UPDMS (%1 Au-1 yüklemesi), Substrat: Fenilasetilen, Asit: Sülfürik asit, b: Toplam Çözücü Hacmi:1 mL

3.8. Au-1@UPDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı Asit Katkılı Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-1@UPDMS tabletlerinin farklı asit katkılı alkin hidrasyon reaksiyonlarında model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Bu deney setindeki deneylerin tamamı schlenk reaktörü içinde manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de devamlı olarak karıştırılmıştır. Reaksiyon 80°C'de hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Au-1@UPDMS tableti 0.15 g (0.88 µmol Au-1) bir schlenk reaktörüne alınır ve üzerine metanol/su (1:1) ilavesi yapılır. 0.088 mmol fenilasetilen eklenir. Ardından ortama konsantre 0.187 mmol katkı maddesi ilave edilir. Tüm deneylerde katalizör/alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklindedir. Belirli zaman aralıklarında alınan örnekler metanol ile seyreltilip GC-MS ile analiz edilmiştir (Tablo 2).



Şekil 34. Fenilasetilenin Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında farklı asit katkılı hidrasyon reaksiyonu

Tablo 2. Farklı asit katkısı ile Au-1@UPDMS tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti

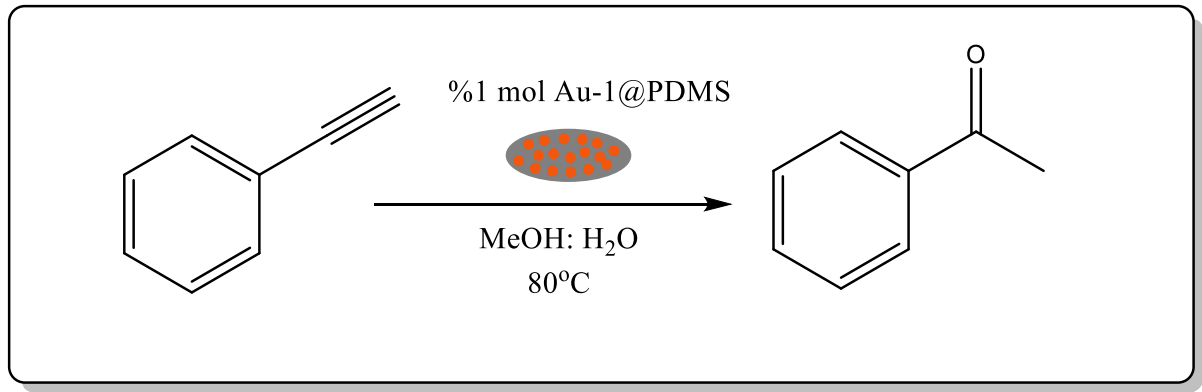
Deney No ^a	Katkı Maddesi	Süre (Saat)
1	H ₂ SO ₄	1
2	H ₂ SO ₄	2
3	p-TsOH	1
4	p-TsOH	2
5	H ₃ PO ₄	1
6	H ₃ PO ₄	2
7	H ₃ PO ₄	20
8	CH ₃ COOH	1
9	CH ₃ COOH	4
10	CH ₃ COOH	23
11	Cl ₃ CCOOH	1

12	Cl ₃ CCOOH	4
13	Cl ₃ CCOOH	23
14	C ₆ H ₅ COOH	1
15	C ₆ H ₅ COOH	4
16	C ₆ H ₅ COOH	23

a: Katalizör: Au-1@UPDMS (%1 Au-1 yüklemesi), Substrat: Fenilasetilen, Çözücü: Metanol/Su(1:1)

3.9. Au-1@PDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı Asit Katkılı Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-1@PDMS katalizör tabletinin farklı asit katkı alkin hidrasyon reaksiyonlarında model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Deney setindeki deneylerin tamamı Schlenk reaktörü içinde manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de devamlı olarak karıştırılmıştır. Reaksiyon 80°C'de hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Au-1@PDMS tableti 0.15 g (0.88 µmol Au-1) bir Schlenk reaktörüne alınır ve üzerine metanol/su (1:1) ilavesi yapılır. 0.088 mmol fenilasetilen eklenir. Ardından ortama 0.187 mmol katkı maddesi ilave edilir. Deney setinde gümüş tuzlarının ilavesi ile yapılan alkin hidrasyon reaksiyonlarında tartım zorluğundan dolayı 1 spatül ucu ile sınırlandırılmıştır. Tüm deneylerde katalizör/alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklindedir. Belirli zaman aralıklarında alınan örnekler metanol ile seyreltilip GC-MS ile analiz edilmiştir (Tablo 3).



Şekil 35. Fenilasetilenin Au-1@PDMS katalizör tableti varlığında farklı asit katkılı hidrasyon reaksiyonu

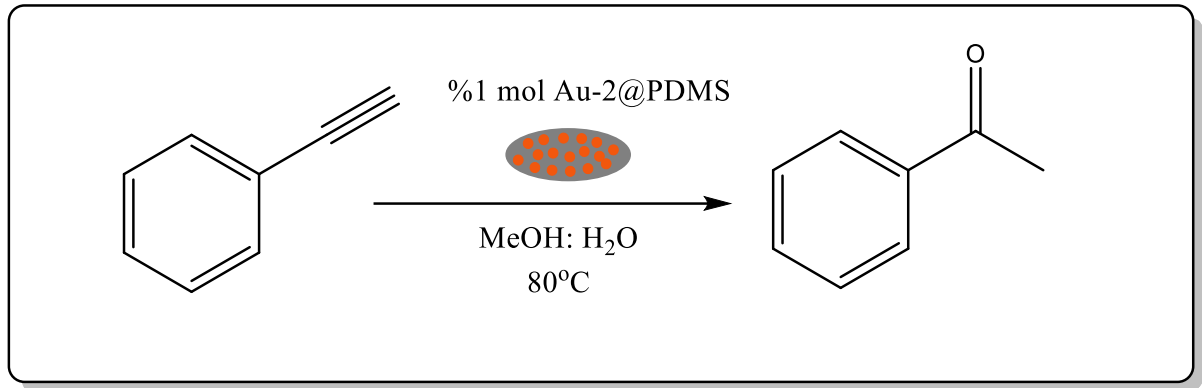
Tablo 3. Farklı asit katkısı ile Au-1@PDMS tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti

Deney No ^a	Katkı Maddesi ^b	Süre(Saat)
1	H ₂ SO ₄	1
2	H ₂ SO ₄	2
3	H ₃ PO ₄	1
4	H ₃ PO ₄	8
5	p-TsOH	1
6	p-TsOH	4
7	AgBF ₄ ^b	10
8	AgOTf ^b	6
9	AgSbF ₆ ^b	6

a: Katalizör: Au-1@UPDMS (%1 Au-1 yüklemesi), Substrat: Fenilasetilen, Çözücü: Metanol/Su(1:1) b: gümüş tuzu ilavesi 1 spatül ucu olarak şekildedir. Diğer asit ilaveleri 0.187 mmol yapılmıştır.

3.10. Au-2@PDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı Asit Katkılı Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-2@PDMS katalizör tabletinin farklı asit katkı alkin hidrasyon reaksiyonlarında model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Deney setindeki deneylerin tamamı Schlenk reaktörü içinde manyetik karıştırıcı altında 250 rpm’de devamlı olarak karıştırılmıştır. Reaksiyon 80°C’de hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Deney setinde izlenen yöntem önceden denenmiş farklı asit katkı alkin hidrasyon reaksiyonları ile aynıdır. Au-2@PDMS tableti 0.15 g (0.88 μ mol Au-2) bir Schlenk reaktörüne alınır ve üzerine metanol/su (1:1) ilavesi yapılır. 0.088 mmol fenilasetilen eklenir. Ardından ortama konsantre 0.187 mmol katkı maddesi ilave edilir. Gümüş tuzlarının ilavesi ile yapılan alkin hidrasyon reaksiyonlarında tartım zorluğundan dolayı 1 spatül ucu ile sınırlandırılmıştır. Tüm deneylerde katalizör/alkin (mol/mol) oranı 1/100 şeklindedir. Belirli zaman aralıklarında alınan örnekler metanol ile seyreltilip GC-MS ile analiz edilmiştir (Tablo 4).



Şekil 36. Fenilasetilenin Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında farklı asit katkılı hidrasyon reaksiyonu

Tablo 4. Farklı asit katkısı ile Au-2@PDMS tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti

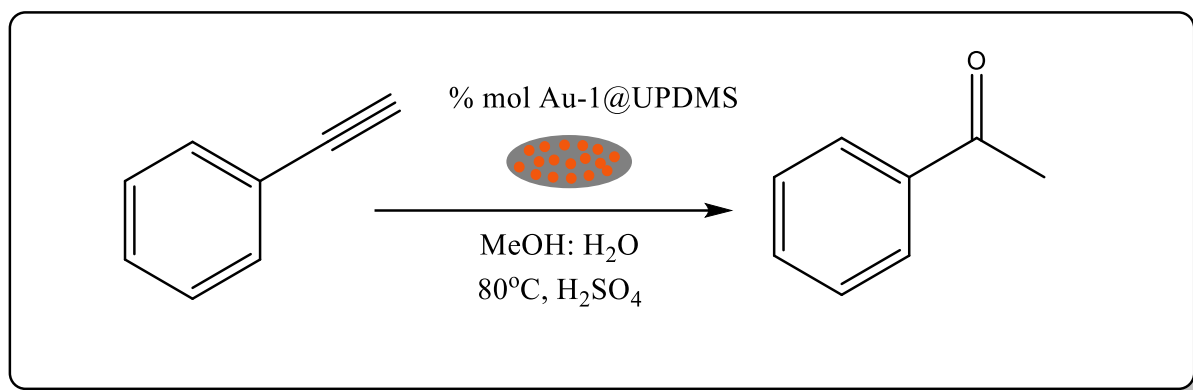
Deney No ^a	Katkı Maddesi ^b	Süre(Saat)
1	-	1
2	-	20
3	H ₂ SO ₄	11
4	H ₂ SO ₄	20
5	H ₃ PO ₄	1
6	H ₃ PO ₄	4
7	H ₃ PO ₄	6
8	p-TsOH	2
9	H ₃ PO ₄	2
10	H ₃ PO ₄	20
11	p-TsOH	2
12	p-TsOH	20
13	AgBF ₄	20
14	AgOTf	20

a:Katalizör: Au-2@UPDMS (%1 Au-1 yüklemesi), Substrat: Fenilasetilen, Çözücü: Metanol/Su(1:1) b: gümüş tuzu ilavesi 1 spatül ucu olarak şekildedir. Diğer asit ilaveleri 0.187 mmol yapılmıştır.

3.11. Au-1@UPDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleri ile Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında yapılan alkin hidrasyon reaksiyonunda model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Deney setindeki deneylerin tamamı Schlenk reaktöründe manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de devamlı karıştırılarak yapılmıştır.

Reaksiyonlar 80°C’de hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak metanol/su (1:1) kullanılmıştır. Katalizör/alkin oranları 1/100, 1/1000, 1/2000 ve 1/10000 şeklinde denenmiş ve belirli zaman aralıklarında reaktörden örnekler alınmıştır. Alınan örnekler metanol ile seyreltilip, GC-MS ile analiz edilmiştir. Tüm deney setinde konsantre sülfürik asit (0.187 mmol, 10 µL) ilave edilmiştir ve çözücü olarak metanol/su (1:1) kullanılmıştır (Tablo 5).



Şekil 37. Fenilasetilenin Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu

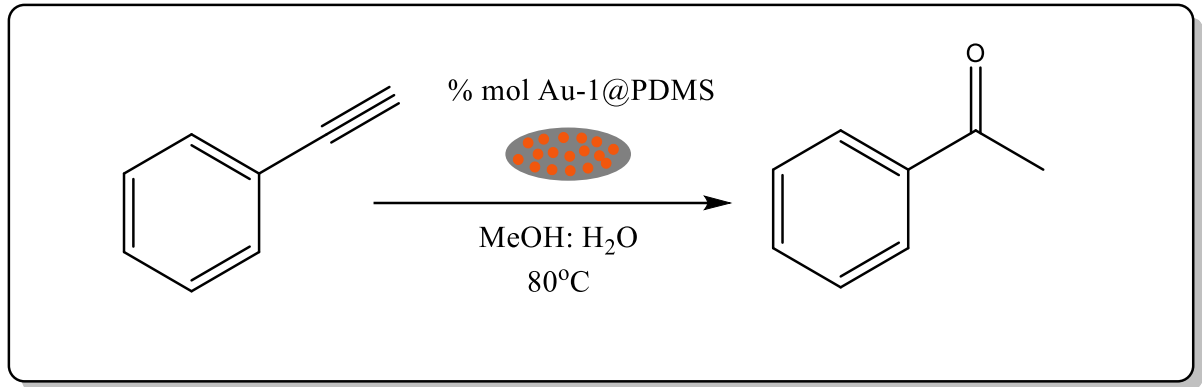
Tablo 5. Farklı %Au yüklemeleri ile Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti

Deney No ^a	%Au (mol)	Süre (Saat)
1	1	2
2	0.1	4
3	0.1	24
4	0.05	4
5	0.05	24
6	0.01	4
7	0.01	24

a: Katalizör: Au-1@UPDMS, Substrat: Fenilasetilen, Asit: Sülfürik asit, Çözücü: Metanol/Su

3.12. Au-1@PDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleri ve Farklı Katkı Maddesi İlavesi ile Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-1@PDMS katalizör tableti varlığında yapılan alkin hidrasyon reaksiyonunda model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Deney setindeki deneylerin tamamı Schlenk reaktöründe manyetik karıştırıcı altında 250 rpm’de devamlı karıştırılarak yapılmıştır. Reaksiyonlar 80°C’de hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Katalizör/alkin oranları 1/1000, 1/2000 ve 1/10000 şeklinde denenmiş ve belirli zaman aralıklarında schlenk reaktöründen örnekler alınmıştır. Alınan örnekler metanol ile seyreltilip, GC-MS ile analiz edilmiştir. Tüm deney setinde çözücü olarak metanol/su (1:1) kullanılmıştır. Değişen altın yüklemeleriyle beraber farklı katkı maddelerinin kullanımının etkisi araştırılmış olup her bir altın yüklemesinde konsantre sülfürik asit ve gümüş tuzunun kullanımı test edilmiştir. Deney 1, deney 3, deney 4 ve deney 7’de konsantre sülfürik asit (0.187 mmol, 10 µL) ilave edilmiştir. Deney 2, deney 5, deney 8’de ise gümüş tuzları reaktör içerisine 1 spatül ucu kadar eklenmiştir (Tablo 6).



Şekil 38. Fenilasetilenin Au-1@PDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleri ve çeşitli katkı maddeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu

Tablo 6. Farklı %Altın yüklemeleri ve farklı katkı maddesi ilavesi ile Au-1@PDMS katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti

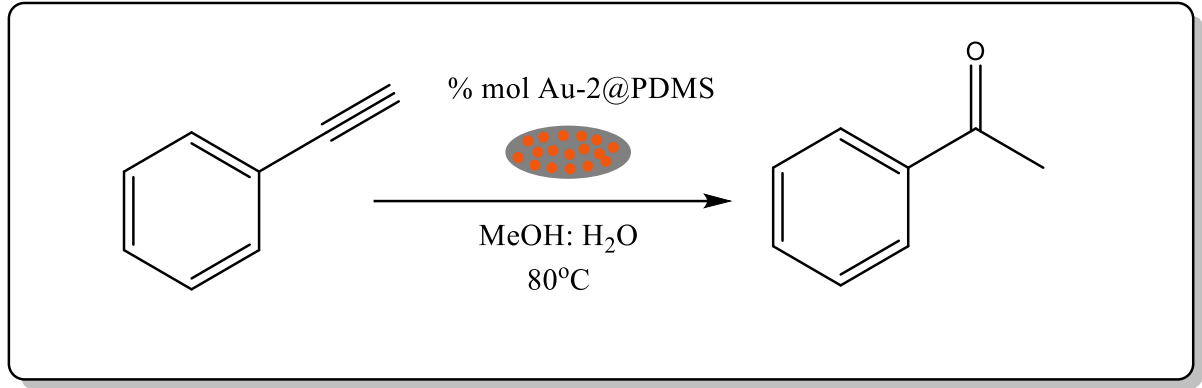
Deney No ^a	%Au (mol)	Katkı Maddesi ^{b,c}	Süre(Saat)
1	1	H ₂ SO ₄ ^b	2
2	0.1	AgSbF ₆ ^c	4
3	0.1	H ₂ SO ₄ ^b	12
4	0.05	H ₂ SO ₄ ^b	24
5	0.05	AgSbF ₆ ^c	20
6	0.01	AgSbF ₆ ^c	23
7	0.01	H ₂ SO ₄ ^b	23
8	0.01	AgSbF ₆ ^c	23

a: Katalizör: Au-1@PDMS, Substrat: Fenilasetilen, Çözücü: Metanol/Su (1:1), b: Asit: Sülfürik asit (0.187 mmol, 10 µL) , c: Gümüş tuzu miktarı 1 spatül ucu olarak belirlenmiştir.

3.13. Au-2@PDMS Katalizör Tableti Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleri ve Farklı Katkı Maddesi İlavesi ile Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında yapılan alkin hidrasyon reaksiyonunda model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Deney setindeki deneylerin tamamı Schlenk reaktöründe manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de devamlı karıştırılarak yapılmıştır. Reaksiyonlar 80°C'de hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Altın yüklemeleri katalizör/alkin oranları 0.1/100, 0.05/100 ve 0.01/100 olacak şekilde denenmiş ve bu farklı orandaki altın yüklemeleriyle birlikte farklı katkı maddesi kullanımının etkisi araştırılmıştır. Tüm deney setinde çözücü olarak metanol/su (1:1) kullanılmıştır. Deney 1, deney 3 ve deney 5'te konsantre

sülfürik asit (0.187 mmol, 10 µL) eklenmiştir. Deney 2, deney 4 ve deney 6’da ise AgSbF₆ (1 spatül ucu kadar) eklenmiştir. Belirli sürelerde Schlenk reaktöründen örnek alınmış ve alınan örnekler metanol ile seyreltildikten sonra GC-MS ile analiz edilmiştir (Tablo 7).



Şekil 39. Fenilasetilenin Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleri ve çeşitli katkı maddeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu

Tablo 7. Farklı %Altın yüklemeleri ve farklı katkı maddesi ilavesi ile Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti

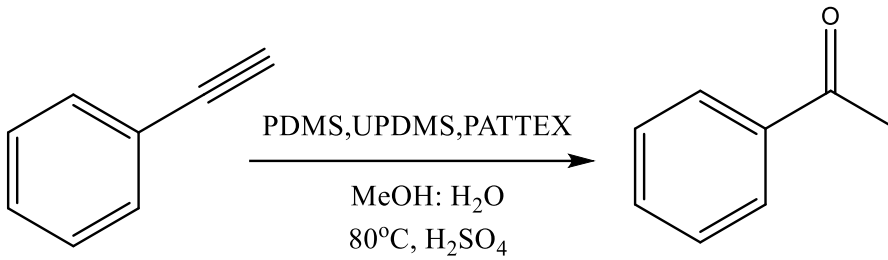
Deney No ^a	%Au (mol)	Katkı Maddesi ^{b,c}	Süre(Saat)
1	0.1	H ₂ SO ₄ ^b	22
2	0.1	AgSbF ₆ ^c	22
3	0.05	H ₂ SO ₄ ^b	20
4	0.05	AgSbF ₆ ^c	20
5	0.01	H ₂ SO ₄ ^b	23
6	0.01	AgSbF ₆ ^c	23

a: Katalizör: Au-2@PDMS, Substrat: Fenilasetilen, Çözücü: Metanol/Su (1:1), b: Asit: Sülfürik asit (0.187 mmol, 10 µL) , c: Gümüş tuzu miktarı 1 spatül ucu olarak belirlenmiştir.

3.14. Katalizör Tabletlerinde Kullanılan Polidimetilsiloksan Bazlı Ürünlerin Kararlılık Testleri

Tablet katalizör sisteminde kullanılan polidimetilsiloksan bazlı ürünlerin kararlılığın incelenmesi için katalizör içermeyen boş deney seti konulmuştur. Bu deney setinde numunelerden 0.15 g bir Schlenk reaktörüne alınır ve üzerine çözücü olarak metanol/su (1:1) eklenir. Substrat olarak fenilasetilen kullanılmış olup reaktöre 0.088 mmol fenilasetilen eklenmiştir. Ardından ortama konsantre sülfürik asit (0.187 mmol, 10 µL) ilave edilmiştir ve 80°C’de hava atmosferinde manyetik karıştırıcı altında 250 rpm’de devamlı olarak karıştırılmıştır. Reaksiyon 24.saatte sonlandırılmıştır ve her bir reaktörden örnekler alınıp metanol ile seyreltilmiştir. GC-MS ile örneklerin kararlılığı incelenmiştir (Tablo 8). 24 saat sonunda alınan örneklerle yapılan GC-MS analizinde herhangi bir ürün oluşumu gözlenmemiştir.

Tablo 8. Silikon örneklerinin kararlılık testine ait deney seti



Örnek Adı ^a	Katalizör	Katkı Maddesi	Süre (Saat)	Dönüşüm (%)
PDMS	-	H ₂ SO ₄	24	0
UPDMS	-	H ₂ SO ₄	24	0
PATTEX	-	H ₂ SO ₄	24	0

a: Substrat: Fenilasetilen, Çözücü: Metanol/Su (1:1), Asit: Sülfürik asit

3.15. Altın içeren PDMS Katalizör Tabletinin Bir Uç Alkin Varlığında Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği

Sentezlenen katalizör tabletlerinin alkin hidrasyon reaksiyonlarında tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi için yapılan deney setinin tamamı Schlenk reaktörü içerisinde manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de devamlı karıştırılarak yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 80°C olup hava atmosferinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik testlerinde alkin hidrasyon için kullanılan yöntem takip edilmiştir. Bir schlenk reaktörü içerisinde Au-1@PDMS katalizör tableti (0.15 g, 0.88 µmol Au-1) alınır ve reaktöre metanol/su (1:1) eklenir. Fenilasetilenin substrat olarak kullanıldığı bu deney setinde alkinden 0.088 mmol reaktöre eklenip ardından ortama konsantre sülfürik asit (10 µL, 0.187 mmol) ilave edilir. Tüm deney setinde altın yüklemesi %1'dir. Reaksiyon başlatıldıktan sonra belirli zaman aralıklarında reaktörden örnek çekilir ve metanol ile seyreltikten sonra GC-MS ile analiz edilir. Fenilasetilen tüketildikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve ürün bir pastör pipeti yardımıyla reaktörden çekilir. Daha sonra reaktör içinde bulunan katalizör tableti 2 kez 1 mL etanol ile yıkanır. Yıkanmış katalizör tabletinin üzerine tekrar aynı deney seti konulur. Fenilasetilenin dönüşümü bittiğinde, ürün ve katalizör yukarıda belirtilen yöntem kullanılarak tekrar ayrılır.

3.16. Altın İçeren PDMS Katalizör Tabletinin Bir İç Alkin Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği

Sentezlenen katalizör tabletlerinin alkin hidrasyon reaksiyonlarında tekrar kullanılabilirliğinin bir iç alkin grubu varlığında incelenmesi için yapılan deney setinin tamamı schlenk reaktörü içerisinde manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de devamlı karıştırılarak yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 80°C olup hava atmosferinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik testlerinde alkin hidrasyon için kullanılan prosedürün aynısı tekrarlanmıştır. Bir schlenk reaktörü içerisinde Au-1@PDMS katalizör tableti (0.15 g, 0.88 µmol Au-1) alınır ve reaktöre metanol/su (1:1) eklenir. Deney setinde her turda alkin olarak 4-oktin kullanılmıştır. Alkinden 0.088 mmol reaktöre eklenip ardından ortama konsantre sülfürik asit (10 µL, 0.187 mmol) ilave edilir. Tüm deney setinde altın yüklemesi %1'dir. Reaksiyon başlatıldıktan sonra belirli zaman aralıklarında reaktörden örnek çekilir ve metanol ile seyreltikten sonra GC-MS ile

analiz edilir. Alkinin tamamı tükendikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve ürün bir pastör pipeti yardımıyla reaktörden çekilir. Reaktör içinde bulunan katalizör tableti 2 kez 1 mL etanol ile yıkanır ve aynı katalizör tabletinin üzerine tekrar aynı deney seti seçilen alkinle tekrarlanır. Aynı katalizör tableti ile iç alkin varlığında 8 tur tekrarlanabilirlik konulmuştur. Kullanılan alkinin dönüşümü bittiğinde, ürün ve katalizör yukarıda bahsedilen yöntem ile tekrar kullanılmak üzere ayrılır.

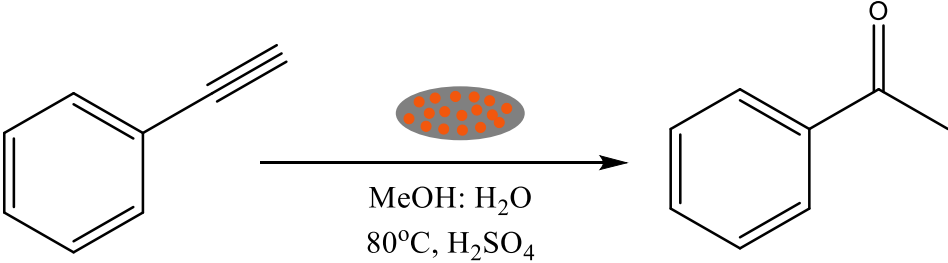
3.17. Altın İçeren PDMS Katalizör Tabletlerinin Farklı Alkin Grupları Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Bu deney setinde Au-1@PDMS içeren katalizör tableti optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında farklı aril ve alkil asetilen türevleri kullanıldığında tekrar kullanımı test edilmiştir. Başlangıç substrat olarak fenilasetilen kullanılmış olup, fenilasetilenin hidrasyonu sonunu asetofenon eldesi gözlendiği noktada reaksiyon durdurulur ve reaksiyon oda sıcaklığına getirilip, ürün bir pastör pipeti yardımıyla alınır. Reaktör içerisindeki tablet etanol ile yıkandıktan sonra reaktör içerisine farklı bir substrat kullanılarak hidrasyon reaksiyonları devam ettirilmiştir.

3.18. Altın İçeren PDMS Katalizör Tabletlerinin Kullanım Ömürleri ve Etkinliğinin İncelenmesi

Sentezlenen polidimetilsiloksan bazlı altın katalizör tabletleri için raf ömrünün uzun olması ve etkinliğini koruması önemli parametrelerdir. Bu amaçla sentezlenen katalizör tabletleri belirli sürelerde tezgah üstünde tutulmuştur. Oda sıcaklığında ve hava ortamında ağzı kapalı olarak muhafaza edilmiştir. 1 ile 6 ay süresince saklanan altın içeren katalizör tabletleri ile alkin hidrasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon koşulları daha önce belirtilen alkin hidrasyon prosedürü ile aynıdır. Substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Deney takibi GC-MS ile yapılmıştır.

Tablo 9. PDMS bazlı katalizör tabletlerinin raf ömrü deneylerine ait tablo

	
Depolama Süresi	Örnekler
6 Ay	Au-1@UPDMS, Au-1@PDMS, Au-1@Pattex

Reaksiyon koşulları: Katalizör: Au-1@UPDMS (%1 Au-1 yüklemesi), Substrat: Fenilasetilen, Çözücü: Metanol/Su(1:1), Sülfürik asit ilavesi 10 μ L (0.187 mmol), 80°C 'de hava ortamında yapılmıştır.

3.19. Au-1@Syn Tabletlerinin Hazırlanması

Bir Schlenk reaktörü içerine 1 g Synperonic®F108 alınır ve azot atmosferi altında 70°C'de eritilir. Daha sonra diklorometan (100 μ L) içerisinde çözülmüş 1,3-Bis(2,6-diizopropilfenilimidazol-2-iliden)altın(I) klorür [(IPr)AuCl] (0,01 g, 0,0161 mmol) damla damla reaktör içerisine ilave edilir. Diklorometan ortamdaki uzaklaşana kadar pozitif azot akışı altında 10

dakika boyunca manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de karıştırılır. Sıcak karışım plastik kalıplara dökülür ve 25°C'de vakum etüvde yavaşça soğutulur. Hidrasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere şişelenir.

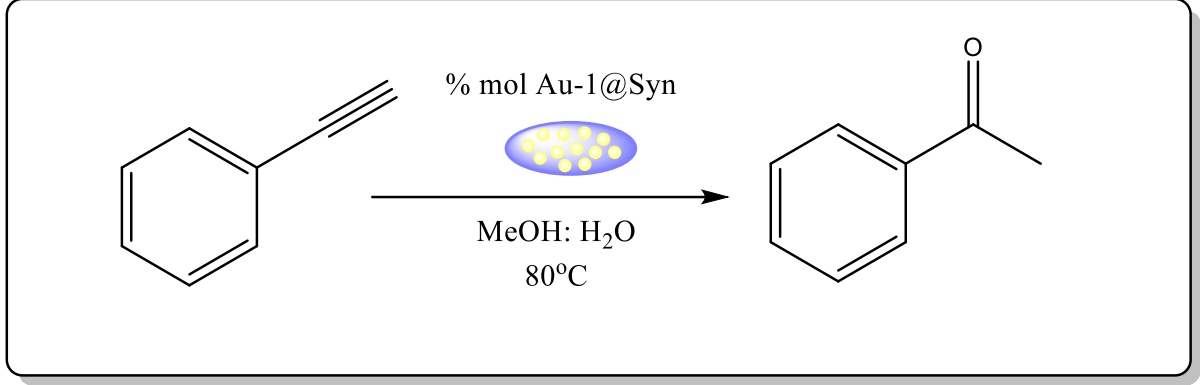
3.20. Synperonic®F108 Bazlı Altın Katalizör Tableti Varlığında Alkinlerin Hidrasyon Reaksiyonlarında Uygulanan Prosedür

0,325 µmol Au-1 içeren 20 mg Au-1@Syn tableti bir Schlenk reaktörüne alınır ve içerisine metanol/su (1:1) eklenir. Reaktör manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de homojen bir çözelti oluşana kadar karıştırılır. Ardından alkin substrat (0,325 mmol) reaktöre eklenir ve kararlı bir emülsiyon oluşana kadar 1000 rpm'de 5 dakika daha karıştırılır. Reaksiyonların tamamı 80 °C'de yürütülmüş ve reaksiyonun başlatılması için ortama konsantre sülfürik asit (0,094 mmol, 5 µL) eklenmiştir. Reaksiyon takibi GC-MS ile yapılmıştır. Alkin tüketildikten sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve ürün dietil eter ile ekstrakte edilir. Dietil eter fazı su ile yıkanır ve nihai ürünü izole etmek için organik çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır.

3.21. Au-1@Syn Katalizör Tableti Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleri ve Farklı Katkı Maddesi İlavesi ile Gerçekleştirilen Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-1@Syn katalizör tableti ile gerçekleştirilen alkin hidrasyon reaksiyonunda model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Deney setindeki deneylerin tamamı Schlenk reaktöründe manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de devamlı karıştırılarak yapılmıştır. Reaksiyonlar 80°C'de hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak metanol/su (1:1) kullanılmıştır. Katalizör/alkin oranları 1/100, 0.1/100, 0.2/100 ve 0.01/100 şeklindedir. Reaksiyon takibi GC-MS ile yapılmıştır. Örnekler analizden önce metanol ile seyreltilmiştir. Deney 1'de reaksiyon sadece H₂SO₄ ve Synperonic®F108 varlığında MeOH:H₂O içinde gerçekleştirilmiştir. Deney 2'de enkapsüle edilmemiş Au-1 katalizli hidrasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Deney 3 ve 4'te PEG türevleri denenmiş ve alkin hidrasyon reaksiyonu sonucu elde edilen keton dönüşümü incelenmiştir. Deney 1-5 setinde altın yüklemesi sabit tutulup (%0.1) farklı kapsül malzemesi

kullanımın verim üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bununla birlikte gümüş tuzu kullanımının alkin hidrasyonları üzerine etkisi incelenmiştir.



Şekil 40. Fenilasetilenin Au-1@Syn katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleri ve çeşitli katkı maddeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu

Tablo 10. Farklı %Altın yüklemeleri ve farklı katkı maddesi ilavesi ile Au-1@Syn katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti

Deney No	Katalizör	%Au (mol)	Katkı Maddesi ^a	Süre(Saat)
1 ^b	-	-	H ₂ SO ₄	24
2	Au-1	1	H ₂ SO ₄	12
3	Au-1@PEG2000	1	H ₂ SO ₄	4
4	Au-1@PEG5000	1	H ₂ SO ₄	4
5	Au-1@Syn	1	H ₂ SO ₄	1
6	Au-1@Syn	0.1	H ₂ SO ₄	1
7	Au-1@Syn	0.02	H ₂ SO ₄	4
8	Au-1@Syn	0.01	H ₂ SO ₄	4
9	Au-1@Syn	0.01	AgOTf	4

10	Au-1@Syn	0.01	AgSbF ₆	4
11	Au-1@Syn	0.01	AgBF ₄	8

a: AgX/Au (mol/mol): 10/1; H₂SO₄/Au (mol/mol): 300/1, b: Reaksiyon sadece H₂SO₄ ve Synperonic®F108 varlığında MeOH/H₂O içinde gerçekleştirilmiştir.

3.22. Altın İçeren Synperonic®F108 Katalizör Tabletlerinin Farklı Alkin Grupları Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Bu deney setinde Au-1@Syn içeren katalizör tabletleri aynı reaksiyon koşulları altında farklı aril ve alkil asetilen türevleri kullanımı test edilmiştir (%0.01 mol Au-1). Deney setindeki deneylerin tamamı schlenk reaktöründe manyetik karıştırıcı altında 250 rpm'de devamlı karıştırılarak yapılmıştır. Reaksiyon takibi GC-MS ile yapılmıştır. Organik faz dietil eter kullanılarak ekstraksiyon ile ayrılmış ve sulu katman ayrılarak bir sonraki katalitik kullanım için ayrı bir Schlenk reaktörüne alınmıştır.

3.23. Altın içeren Synperonic®F108 Katalizör Tabletinin Bir Uç Alkin Varlığında Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği

Au-1@Syn katalizör tabletinin 20 mg'lık kısmı (0.325 µmol Au) bir Schlenk reaktörüne alınır ve reaktör içerisinde metanol/su (1:1) eklenerek homojen bir çözelti oluşana kadar oda sıcaklığında manyetik bir karıştırma çubuğu ile sürekli karıştırılmıştır. Model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Reaktöre fenilasetilen (0,325 mmol, 36 µL) ilave edilir ve kararlı bir emülsiyon oluşana kadar 1000 rpm'de beş dakika karıştırılır. Reaksiyonu başlatmak için reaksiyon ortamına konsantre sülfürik asit (0,094 mmol, 5 µL) ilave edilmiştir. Reaksiyonların tamamı 80 °C'de gerçekleştirilmiş olup, reaksiyon takibi GC-MS ile yapılmıştır. Tüm alkin tüketildikten sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve ürünü ayırmak için dietil eter (5 mL) ile ekstrakte edilir. Ekstraksiyon karışımının su fazı ayrılır ve bir Schlenk reaktörüne alınır. Sulu karışım 1 mL metanol ile seyreltilir ve reaktöre tekrardan fenilasetilen (0,325 mmol, 36 µL) yüklenir ve reaksiyon karışımı 80°C'ye ısıtılır. Fenilasetilenin dönüşümü

bir platoya ulaştığında, ürün ve katalizör yukarıda belirtilen yöntem kullanılarak ayrılır ve tekrar kullanıma devam edilir. 8 tur tekrar kullanılabilirlik deneyi yapılmıştır.

3.24. Altın İçeren Synperonic®F108 Katalizör Tabletlerinin Kullanım Ömürleri ve Etkinliğinin İncelenmesi

Sentezlenen Synperonic®F108 bazlı altın katalizör tabletleri için tezgâh üstü depolama ve etkinlikleri incelenmiştir. Oda sıcaklığında ve hava ortamında ağzı kapalı şekilde muhafaza edilen tabletleri 1-6 ay süresince saklanmıştır. Belirli sürelerde alınıp alkin hidrasyonu gerçekleştirilen Au-1@Syn katalizör tabletinin deney takibi GC-MS ile yapılmıştır. Reaksiyon koşulları daha önce belirtilen prosedür izlenilerek gerçekleştirilmiştir. Substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır.

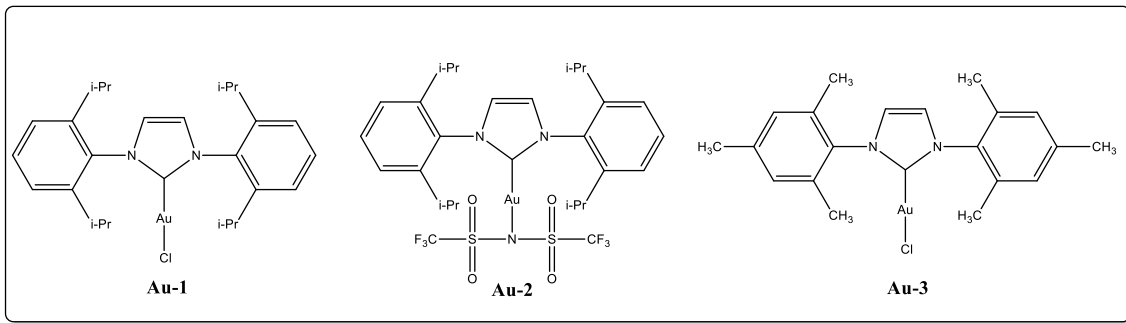
Tablo 11. Synperonic®F108 bazlı katalizör tabletlerinin raf ömrü deneylerine ait tablo

Depolama Süresi	Örnek
1,3 ve 6 Ay	Au-1@Syn

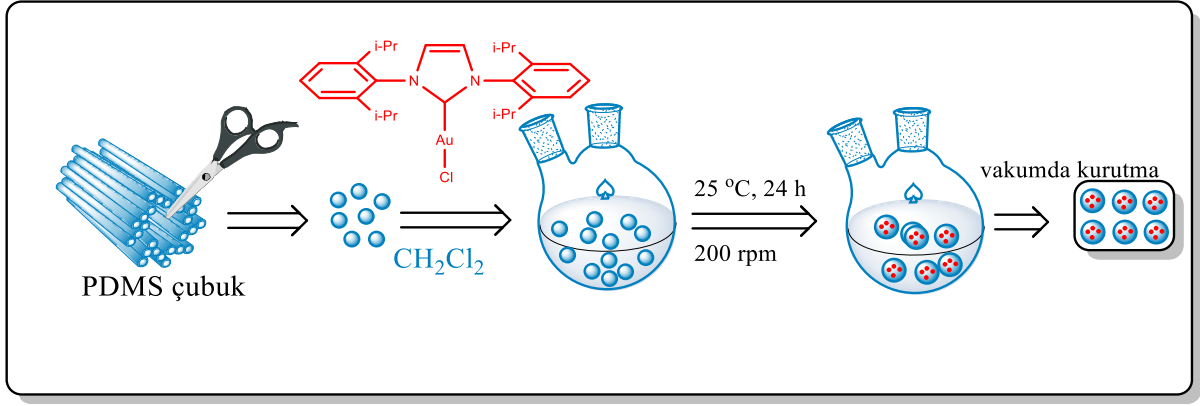
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Polidimetilsiloksan Bazlı Katalizör Tabletlerinin Sentezlenmesi

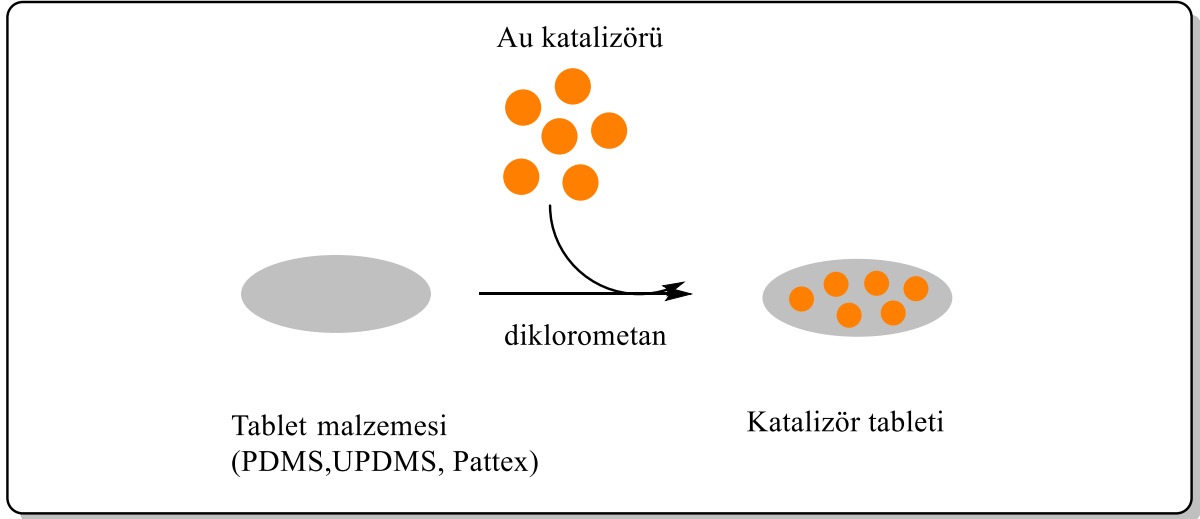
Polidimetilsiloksanlar, bir oksijen ve iki metil grubu için ortalama bir silisyum atomu içermekte olup tekrarlanan grubu siloksan olarak adlandırılmaktadır. Zincir sonu trimetilsiloksi ile uç bloke edilmiştir. Zincir boyunca bulunan metil grupları yerine fenil, vinil gibi çeşitli gruplar da bulunabilir. Farklı grupların varlığı fiziksel ve kimyasal özelliklerde kontrol sağlamaktadır. Çapraz bağlanma yoluyla 3 boyutlu ağ yapısı oluşturabilirler ve kürleşmesi için sadece havadaki neme ihtiyaç vardır. Termal ve kimyasal stabilitesinin yüksek olması, ulaşılabilirliği, ucuz olması, geri kazanım kolaylığı ve biyoyumlu bir bileşen olması nedeniyle polidimetilsiloksanın tablet malzemesi olarak işlev görmesi amaçlanmıştır. %100 polidimetilsiloksan içeren silikon örneklerine evrensel silikon denilmektedir ve bu çalışmada universal silikon olan mum silikon ve nemle kürleşebilen sıvı silikon kullanılmıştır. Bununla beraber ticari olarak satılan Pattex isimli ürün bir polidimetilsiloksan türevidir olup zincir yapısında epoksi birimleri bulundurmaktadır. Homojen ve heterojen sistemlerde kullanıma olanak veren, tablet katalizör görevi görmesi amaçlanan polidimetilsiloksana Au-1, Au-2, Au-3 yüklemesi yapılmıştır (Şekil 41).



Şekil 41. N-Heterosiklik Karben Au(I) Kompleksleri

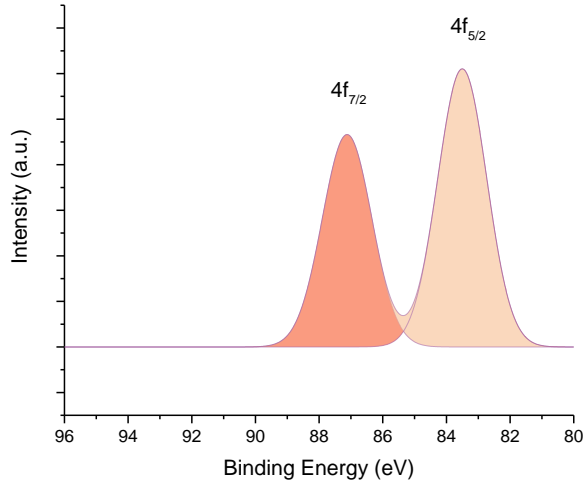


Şekil 42. Au@PDMS tablet katalizörlerin sentezlenmesine ait şema



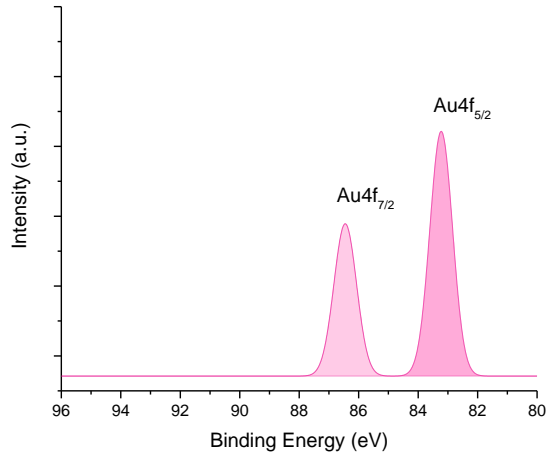
Şekil 43. Tablet katalizörlerin sentezlenmesine ait genel gösterim

Katalizörün seçilen tablet malzemesiyle birbirine uyumluluğu, alkin hidrasyon reaksiyonlarında uygulanabilirliği ve sentezlenen bu katalizör tabletlerinin bozulmadan tekrar kullanımı önemli parametrelerdir. Bu bağlamda sentezlenen tablet katalizörlerin X-ışınları fotoelektron spektrumları incelenmiş ve bağlanma enerjileri kıyaslanmıştır. Enkapsüle edilmemiş Au-1 katalizörü için yapılan kısmi Au 4f taramasında 4f_{5/2} ve 4f_{7/2} elektronuna ait sinyaller gözlenmiştir. Au-1 için 4f_{5/2} ve 4f_{7/2} enerjileri 83.52 ve 87.12 eV olarak ölçülmüştür (Şekil 44). Aynı taramalar polidimetilsiloksan bazlı Au-1 içeren katalizör tabletleri için de gerçekleştirilmiştir (Şekil 45, 46 ve 47).

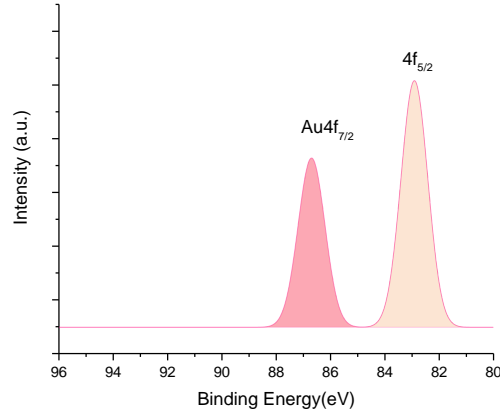


Şekil 44. Au-1 katalizörüne ait kısmi XPS taraması sonucu

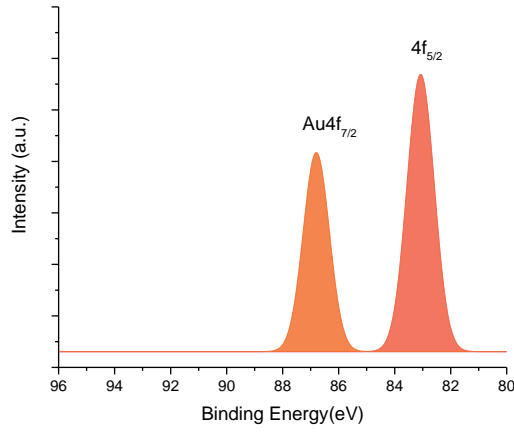
Au-1@UPDMS katalizör tabletine ait kısmi Au_{4f} taraması yapıldığında Au_{4f_{5/2}} ve Au_{4f_{7/2}} elektronlarına ait pikler sırasıyla 83.38 ve 86.97 eV olarak ölçülmüştür. Au-1@PDMS için Au_{4f} için kısmi XPS sonuçları ise Au_{4f_{5/2}} ve Au_{4f_{7/2}} için sırasıyla 82.36 ve 86.88 eV olarak ölçülmüştür. Yine aynı XPS ölçümleri Au-1@Pattex için yapıldığında bu değerler Au_{4f_{5/2}} ve Au_{4f_{7/2}} için sırasıyla 83.22 ve 86.80 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 45. Au-1@UPDMS tablet katalizörüne ait kısmi XPS taraması sonucu

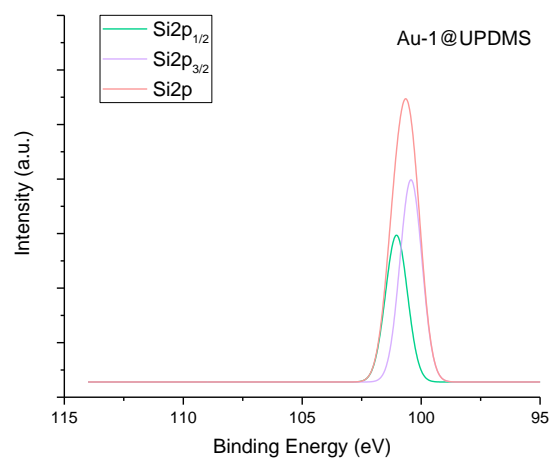


Şekil 46. Au-1@PDMS tablet katalizörüne ait kısmi XPS taraması sonucu

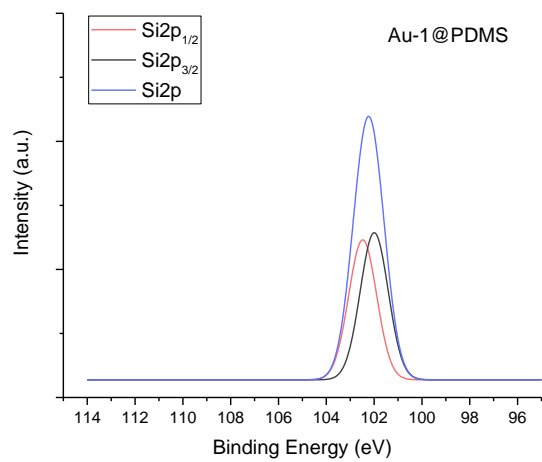


Şekil 47. Au-1@Pattex tablet katalizörüne ait kısmi XPS taraması sonucu

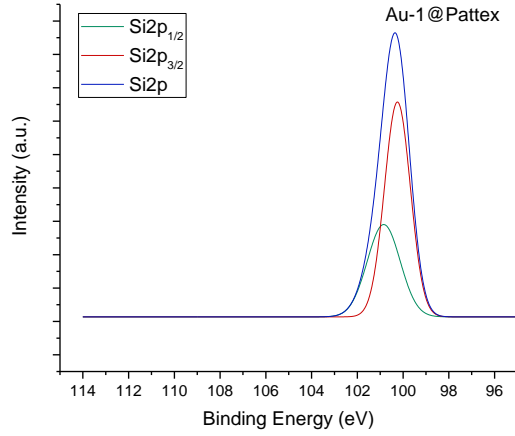
Polidimetilsiloksan yapısında bulunan Si için kısmi XPS taramasında Si_{2p} elektronlarına ait bağlanma enerjileri incelenmiştir. Si_{2p} taramasında Si_{2p_{3/2}} ve Si_{2p_{1/2}} sinyalleri düşük geçiş enerjisinde iki farklı simetrik bileşen gözlenirken, yüksek geçiş enerjisinde omuzlu asimetrik tek bir tepe gözlenir. İlgilenilen sinyalin pik çözülmesi yapıldığında Si_{2p}'ye ait değerler görülmektedir (Şekil 48).



A



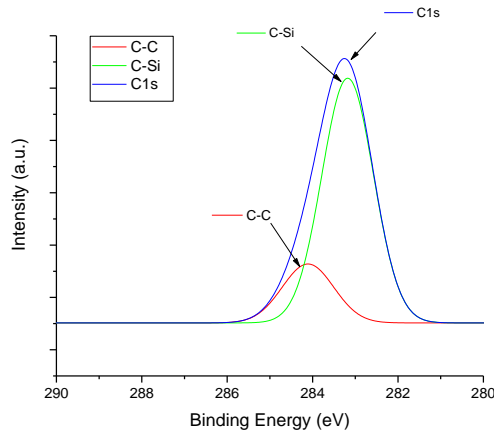
B



C

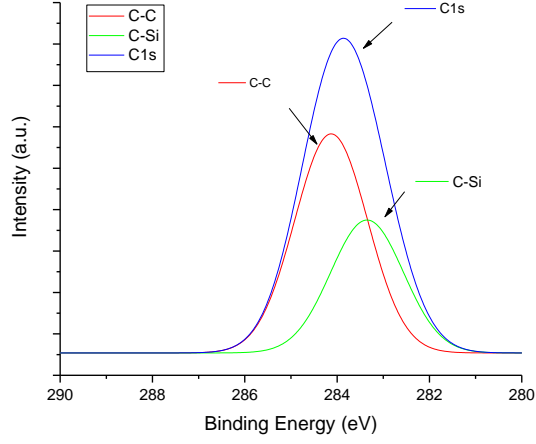
Şekil 48. Si2p'ye ait kısmi XPS taraması sonuçları (Grafik A, B, C)

Au-1@UPDMS tablet katalizörüne ait C_{1s} spektrumları incelendiğinde beklenen spektrum çizgileri Au-1'e ait C-C sinyalleri ve polidimetilsiloksanın yapısında bulunan C-Si sinyalleridir. İlgilenilen sinyalin çözülmesi yapıldığında Au-1'e ait C-C sinyali 284.20 eV ve polidimetilsiloksana ait C-Si 283.24 eV olarak ölçülmüştür (Şekil 49).



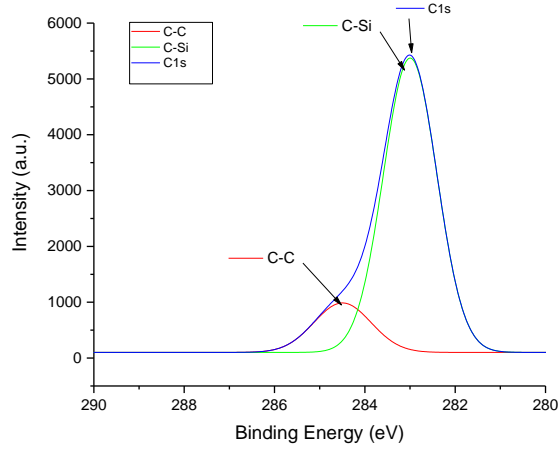
Şekil 49. Au-1@UPDMS katalizör tabletine ait C_{1s} XPS sonucu

Aynı XPS ölçümleri Au-1@PDMS katalizör tableti için yapıldığında C_{1s} kısmi taraması Au-1 varlığına ait C-C sinyalleri ve polidimetilsiloksana ait C-Si sinyalleri gözlenmiştir (Şekil 50).



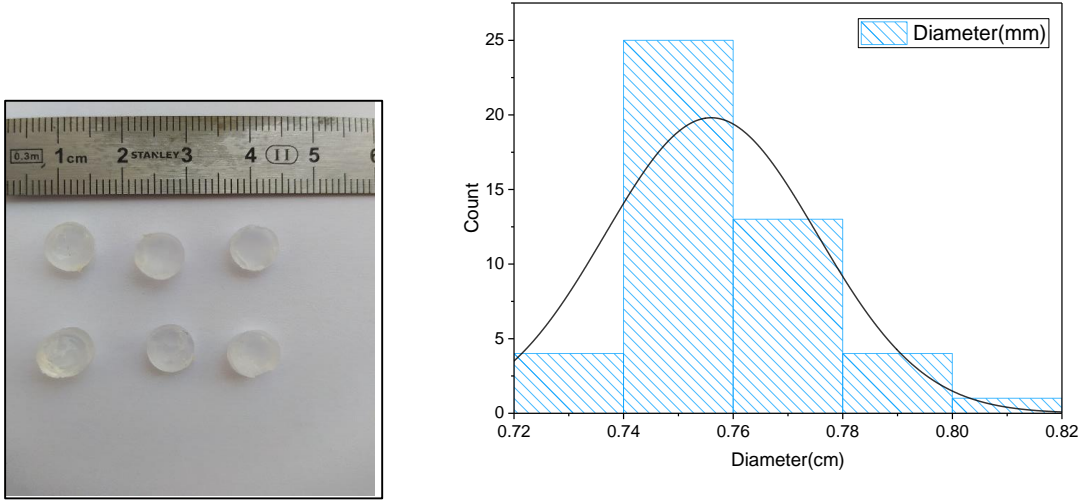
Şekil 50. Au-1@PDMS katalizör tabletine ait C1s XPS sonucu

Au-1@Pattex katalizör tabletine ait C_{1s} spektrumları incelendiğinde Au-1'e ait C-C sinyalleri ve polidimetilsiloksana ait C-Si sinyalleri gözlenmiştir. Au-1 için C-C 284.58 eV ve polidimetilsiloksana ait C-Si 283.10 eV olarak ölçülmüştür (Şekil 51).



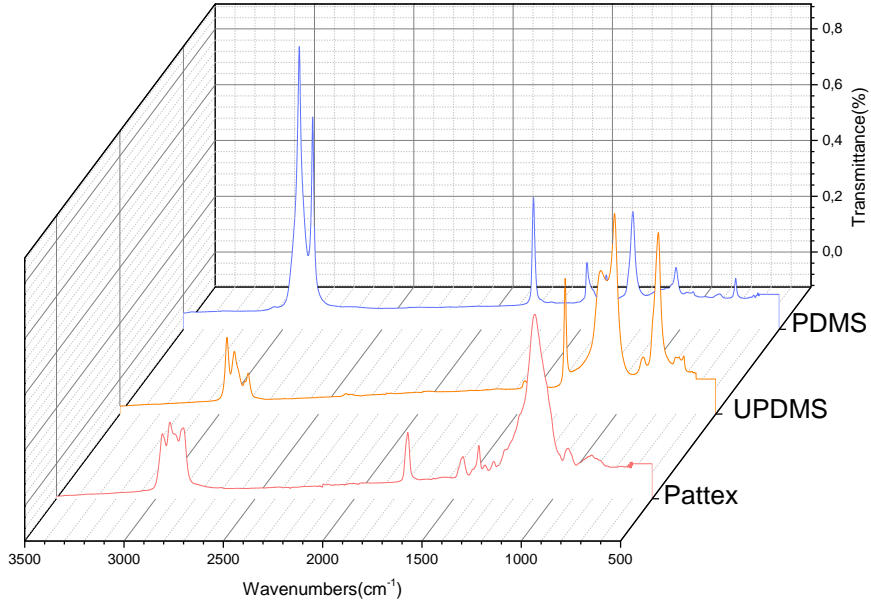
Şekil 51. Au-1@Pattex katalizör tabletine ait C1s XPS sonucu

Au(I) içeren katalizör tabletlerine yapılan XPS taramaları sonucunda Au(I)'in Au(0)'a indirgendiğine dair bir işaret gözlenmemiştir. Sentezlenen polidimetilsiloksan bazlı katalizör tabletlerinin parçacık boyutu incelendiğinde her bir tablet için rastgele alınan ölçümlere ait histogram grafiği aşağıdaki tabloda verilmiştir (Şekil 52). Bu ölçümler sonucunda 1 adet katalizör tabletinin ortalama çapı 75 mm olarak bulunmuştur.

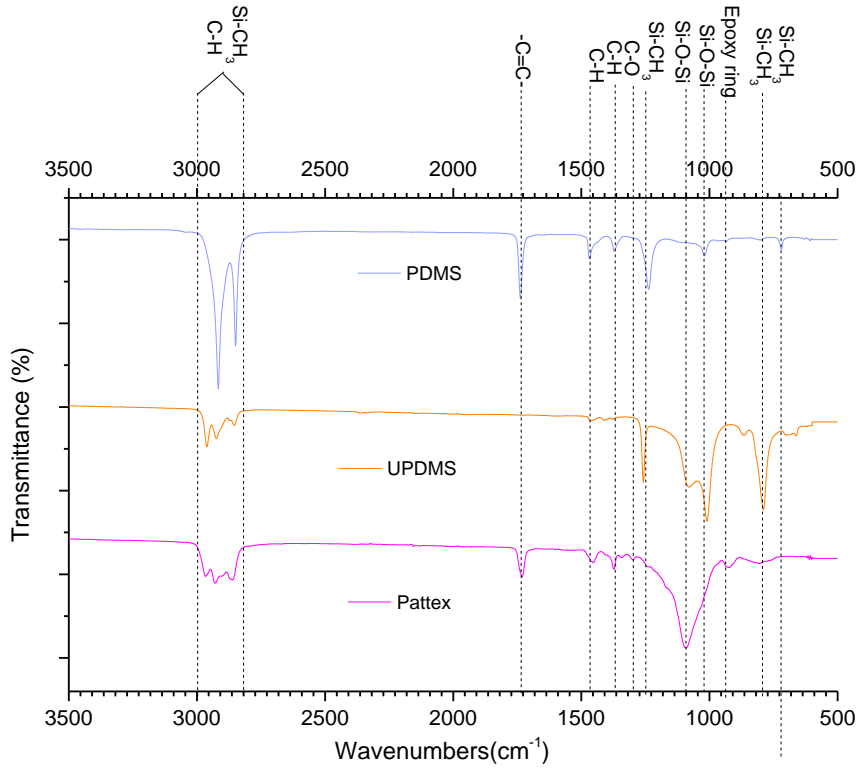


Şekil 52.Katalizör tabletlerine ait parçacık boyutu dağılım grafiği sonuçları

Polidimetilsiloksan türevlerine ait ATR-FTIR spektrumlarında Si-CH₃, Si-O-Si, C-H, C-O bağlarının sebep olduğu titreşim bantları incelenmiştir. PDMS ve UPDMS'nin 720 ve 789 cm⁻¹ bölgesinde Si-CH₃ için -CH₃ ve Si-C ait sinyaller gözlenmiştir. Pattex yapısında bulunan epoksi birimlerine ait bantlar ise 918 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir. Tüm polidimetilsiloksan türlerinde 1012-1081 cm⁻¹ bölgesinde görülen Si-O-Si ve 1240-1260 cm⁻¹ bölgesinde Si-CH₃ bantları gözlenmiştir. Pattex'te bulunan epoksiye ait C-O bağına ait titreşim bantları ise 1295 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir. 1360-1460 cm⁻¹ bölgesinde görülen sinyaller kullanılan polidimetilsiloksan türevlerinde Si-CH₃'e ait C-H bağının titreşim bantlarıdır. 3000 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen spektrumlar ise Si-CH₃'e ait -CH₃ olduğunu göstermektedir.



Şekil 53. Katalizör tablet malzemesine ait ATR-FTIR sonuçları



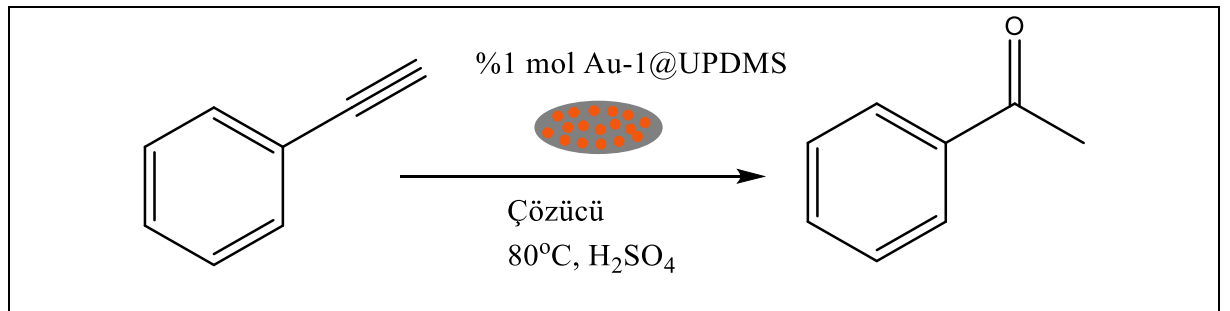
Şekil 54. Tablet katalizör malzemelerine ait ATR-FTIR spektrumlarının analizi

4.2. UPDMS ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında Farklı Çözücülerde Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Sentezlenen Au-1@UPDMS katalizör tabletlerinin tekrar kullanılabilirliği ve kolay izole edilebilmesinde reaksiyonun gerçekleştiği çözücü ortamı önemli bir parametredir. Bu deney setinde çözücü olarak metanol/su, tetrahidrofuran/su, 1,4-dioksan/su, izopropil alkol/su, su ve metanol kullanılmıştır. Çözücü miktarı toplam hacim 1 mL olacak şekilde 1:1 kullanılmıştır. Reaksiyonlar 24. saatte sonlandırılmıştır ve fenilasetilenin GC-MS ile yüzde dönüşümleri incelenmiştir. Fenilasetilenin asetofenona hidrasyonunda metanol/su (1:1) ortamında %99 dönüşüm gözlenmiştir. Sekonder alkol kullanımında ise izopropil alkol/su (1:1) ortamında reaksiyon sonunda %95 dönüşüm gözlenirse de reaksiyon hızı metanol/su ortamına göre yavaştır. 1,4-dioksan/su (1:1) ortamında %90, tetrahidrofuran/su (1:1) ortamında ise %61 keton eldesi gözlenmiştir. Sadece su ya da metanol kullanılan deneylerde herhangi bir keton eldesi gözlenmemiştir (Tablo 12).

Tablo 12. Farklı çözücü ortamlarında Au-1@UPDMS varlığında fenilasetilenin hidrasyon reaksiyonları

Deney No ^a	Çözücü ^b	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Dönüşüm (%)
1	MeOH/H ₂ O	80	2	87
2	MeOH/H ₂ O	80	24	99
3	THF/H ₂ O	80	2	-
4	THF/H ₂ O	80	24	61



5	1,4-Dioksan/H ₂ O	80	2	12
6	1,4-Dioksan/H ₂ O	80	24	90
7	I-PrOH/H ₂ O	80	2	31
8	I-PrOH/H ₂ O	80	24	95
9	H ₂ O	80	24	-
10	MeOH	80	24	-

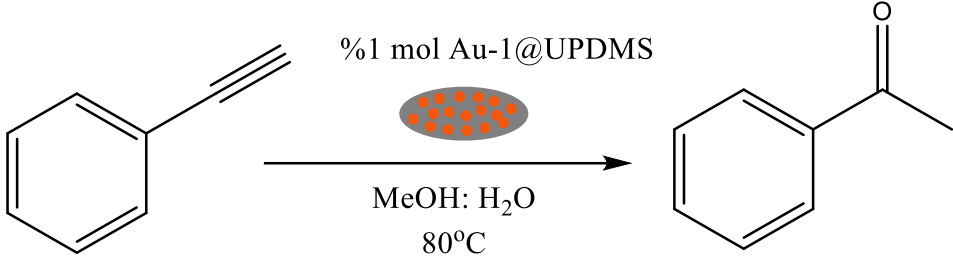
a: Reaksiyon koşulları şu şekildedir: Bir Schlenk reaktörüne hava ortamında 0.15 g Au-1@UPDMS (0.88 µmol Au-1) alınmış ve katalizör/alkin oranı 1/100 olacak şekilde 0.088 mmol fenilasetilen kullanılmıştır. 10 µL konsantre sülfürik asit (0.187 mmol) eklemesi yapılmıştır.

b: Kullanılan toplam çözücü miktarı 1:1 olacak şekilde 1 mililitredir.

4.3. PDMS ve UPDMS ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörleri Varlığında Farklı Asit Katkılı Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Bu deney setinde hazırlanan Au-1@UPDMS katalizör tabletleri varlığında %1 Au-1 yüklemesi yapılarak farklı asit eklemeleri sonucu alkin hidrasyon reaksiyonlarındaki dönüşümler ve bu dönüşümlerin hızları incelenmiştir. Asit katkılı hidrasyon reaksiyonlarının amacı düşük katalizör yüklemelerinde alkin hidrasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmektir. Reaksiyonların hepsi metanol/su (1:1) ortamında gerçekleştirilmiştir. Katkı maddesi olarak konsantre sülfürik asit, p-toluen sülfonik asit, fosforik asit, asetik asit, trikloroasetik asit ve benzoik asit kullanılmıştır. Kullanılan katkı maddesi miktarı 0.187 mmol'dür. Aşağıdaki asit katkılı hidrasyon reaksiyonları incelendiğinde nihai ürün hepsinde keton eldesidir. Konsantre sülfürik asit kullanımında 2.saatte %99 dönüşüm gözlenmiştir (Tablo 13).

Tablo 13. Farklı asit ilaveleri ile Au-1@UPDMS varlığında fenilasetilenin hidrasyon reaksiyonları

			
Deney No ^a	Katkı Maddesi ^b	Süre (Saat)	Dönüşüm (%)
1	H ₂ SO ₄	1	78
2	H ₂ SO ₄	2	99
3	p-TsOH	1	75
4	p-TsOH	2	97
5	H ₃ PO ₄	1	40
6	H ₃ PO ₄	2	62
7	H ₃ PO ₄	20	99
8	CH ₃ COOH	1	-
9	CH ₃ COOH	4	25
10	CH ₃ COOH	23	93
11	Cl ₃ CCOOH	1	46
12	Cl ₃ CCOOH	4	81
13	Cl ₃ CCOOH	23	98
14	C ₆ H ₅ COOH	1	3
15	C ₆ H ₅ COOH	4	29

16	C ₆ H ₅ COOH	23	89
----	------------------------------------	----	----

a: Reaksiyon koşulları şu şekildedir: Bir Schlenk reaktörüne hava ortamında 0.15 g Au-1@UPDMS (0.88 µmol Au-1) alınmış ve katalizör/alkin oranı 1/100 olacak şekilde 0.088 mmol fenilasetilen kullanılmıştır. Çözücü olarak metanol/su (1:1) kullanılmıştır. Reaksiyon 80°C'de gerçekleştirilmiştir. b: Kullanılan tüm asitlerin miktarı 0.187 mmol'dür.

Hazırlanan bir diğer Au-1@PDMS katalizör tabletleri ile %1 Au-1 yüklemesi yapılarak farklı asit eklemeleri sonucu alkin hidrasyon reaksiyonlarındaki dönüşümler ve bu dönüşümlerin hızları incelenmiştir. Bu deney setinde katkı maddesi olarak konsantre sülfürik asit, fosforik asit, p-toluensülfonik asit kullanılmıştır. Ek olarak gümüş tetrafloroborat, gümüş triflorometansülfonat ve gümüş hekzafloroantimonoatın kullanımının alkin hidrasyon reaksiyonlarına etkisi incelenmiştir. Alkin hidrasyon reaksiyonlarının başlaması için katyonik altın (I) kompleksinin oluşumu gereklidir ve Au(I) NHC komplekslerine H₂SO₄, H₃PO₄ ve gümüş tuzları gibi mineral asitlerin eklenmesi alkin oluşumunu teşvik etmektedir. Aşağıdaki tablodan da görülebileceği gibi asetofenon eldesinde en iyi sonuç konsantre sülfürik asit varlığında gözlenmiştir (%99).

Tablo 14. Farklı asit ilaveleri ile Au-1@PDMS varlığında fenilasetilenin hidrasyon reaksiyonları

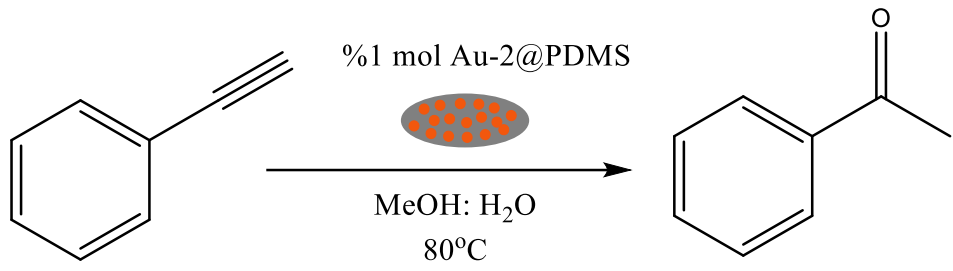
Deney No ^a	Katkı Maddesi ^b	Süre (Saat)	Dönüşüm (%)
1	H ₂ SO ₄	1	49
2	H ₂ SO ₄	2	99
3	H ₃ PO ₄	1	-
4	H ₃ PO ₄	8	99
5	p-TsOH	1	37
6	p-TsOH	4	97
7	AgBF ₄	10	92
8	AgOTf	6	99
9	AgSbF ₆	6	99

a: Reaksiyon koşulları şu şekildedir: Bir Schlenk reaktörüne hava ortamında 0.15 g Au-1@PDMS (0.88 μ mol Au-1) alınmış ve katalizör/alkin oranı 1/100 olacak şekilde 0.088 mmol fenilasetilen kullanılmıştır. Çözücü olarak metanol/su (1:1) kullanılmıştır. Reaksiyon 80°C'de gerçekleştirilmiştir. b: Kullanılan tüm asitlerin miktarı 0.187 mmol'dür. Gümüş ilavesi spatül ucu ile sınırlandırılmıştır.

Bu deney setine göre reaksiyon, %99 dönüşüme ulaşan H₂SO₄, H₃PO₄ ve CCl₃COOH varlığında benzer performanslar gösterdi. Ancak H₃PO₄ ve CCl₃COOH varlığında gerçekleştirilen alkin hidrasyon reaksiyonları, H₂SO₄ ilaveli alkin hidrasyon reaksiyonlarına (%99 dönüşüm, 2 saat) kıyasla daha yavaş ilerlemiştir. AgOTf ve AgSbF₆, fenilasetilen hidrasyonunda benzer performans göstererek 6 saatlik reaksiyon süresi içinde keton eldesi gözlenmiştir. Gümüş(I) tuzları poli-asitlere (H₂SO₄, H₃PO₄) göre daha pahalı olduğu için ileri çalışmalara sülfürik asit (H₂SO₄) ile devam edilmiştir.

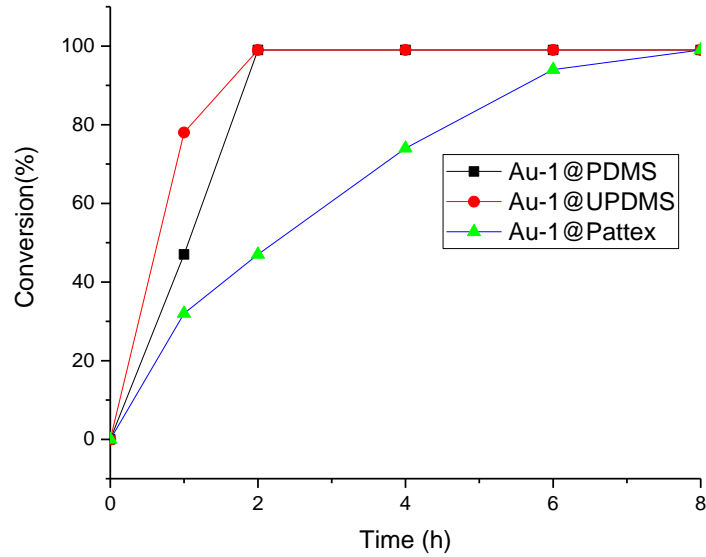
Buna benzer olarak farklı altın kullanımında Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında katkı maddesi eklenmesi sonucu alkin hidrasyon reaksiyonları da incelenmiştir. Katalizör yüklemesi %1 Au-2'dir. Belirli zaman aralıklarında alınan örnekler ile yapılan GC-MS sonuçları aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo 15. Farklı asit ilaveleri ile Au-2@PDMS varlığında fenilasetilenin hidrasyon reaksiyonları

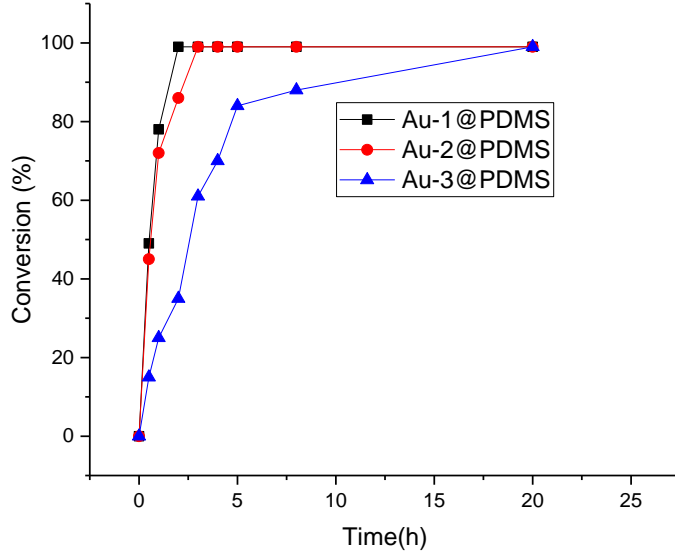
			
Deney No ^a	Katkı Maddesi ^b	Süre (Saat)	Dönüşüm (%)
1	-	1	-
2	-	20	-
3	H ₂ SO ₄	1	11
4	H ₂ SO ₄	20	99
5	H ₃ PO ₄	1	1
6	H ₃ PO ₄	4	56
7	H ₃ PO ₄	6	91
8	H ₃ PO ₄	20	99
9	p-TsOH	2	83
10	p-TsOH	20	99
11	AgBF ₄	20	96
12	AgOTf	20	95

a: Reaksiyon koşulları şu şekildedir: Bir Schlenk reaktörüne hava ortamında 0.15 g Au-2@PDMS (0.88 μ mol Au-1) alınmış ve katalizör/alkin oranı 1/100 olacak şekilde 0.088 mmol fenilasetilen kullanılmıştır. Çözücü olarak metanol/su (1:1) kullanılmıştır. Reaksiyon 80°C'de gerçekleştirilmiştir. b: Kullanılan tüm asitlerin miktarı 0.187 mmol'dür. Gümüş ilavesi spatül ucu ile sınırlandırılmıştır.

Au-1 içeren katalizör tabletleri ile optimize edilmiş koşullarda (molce %1 Au-1, 80°C, MeOH/H₂O) gerçekleştirilen alkin hidrasyon reaksiyonlarında Au-1@PDMS ve Au-1@UPDMS tabletlerinin benzer performans sergilediği gözlenmiştir. Difüzyon sınırlamaları Au-1@Pattex ile gerçekleştirilen alkin hidrasyon reaksiyonlarında önemli rol oynamaktadır. Bununla birlikte Pattex'te bulunan akrilonitril gruplarının varlığı nitrojen grubunun aktif Au(I) merkezine olası koordinasyonunda reaksiyonu inhibe edebilir veya yavaşlatabilmektedir. Şekil 55'e bakıldığında Pattex içeren katalizör tabletleriyle gerçekleştirilen alkin hidrasyon reaksiyonları yavaş ilerlemiştir. Farklı altın(I) NHC komplekslerinin performansı aynı reaksiyon koşulları altında test edildiğinde daha hacimli bir NHC grubuna (IPr) sahip Au-1 ve Au-2 komplekslerinin hidrasyon reaksiyonunu, daha az hacimli IMes ligandına sahip Au-3 kompleksine kıyasla daha sorunsuz katalize etmiştir (Şekil 56).



Şekil 55. Au-1 içeren farklı tablet malzemelerinin varlığında zamana göre keton eldesi dönüşüm grafiği

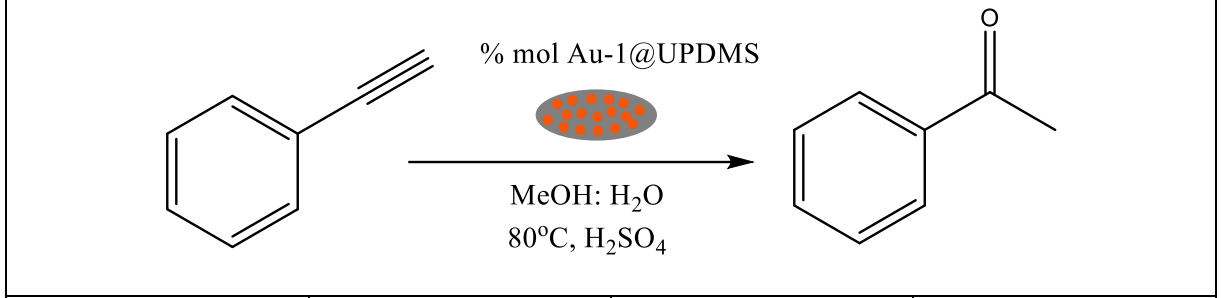


Şekil 56. Polidimetilsiloksan içeren tabletin farklı katalizör varlığında zamana göre keton eldesi dönüşüm grafiği

4.4. Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörleri Varlığında Farklı %Altın Yüklemeleriyle Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Polidimetilsiloksan bazlı silikon örneklerine enkapsüle edilmiş altın katalizörleri varlığında gerçekleştirilen alkin hidrasyon reaksiyonlarında farklı %altın yüklemeleri yapılarak tablet katalizörlerin etkinliği incelenmiştir. Katalizör/alkin oranları 1/100, 0.1/100, 0.05/100 ve 0.01/100 şeklinde denenmiş ve belirli zamanlarda reaktörden örnekler alınmıştır. Alınan bu örneklerin GC-MS ile dönüşüm yüzdelere bakıldığında %1 ve %0.1 altın yüklemesinde en iyi sonuçların alındığı gözlenmiştir (Tablo 16).

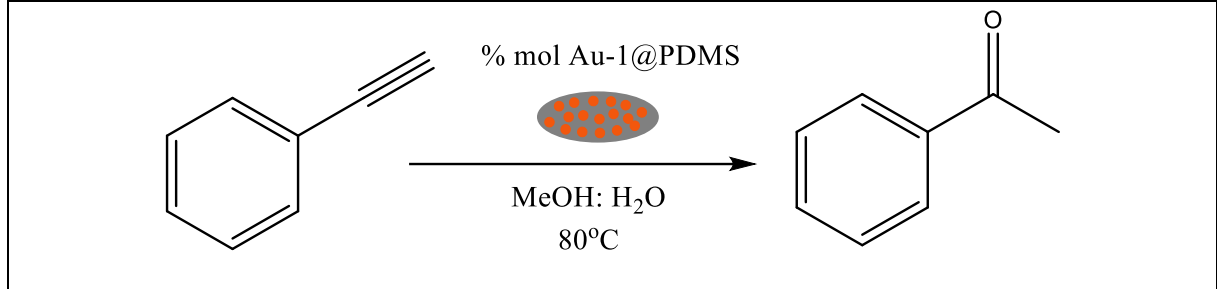
Tablo 16. Fenilasetilenin Au-1@UPDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu



Deney No	% Au-1 (mol)	Süre (Saat)	Dönüşüm (%)
1	1	2	99
2	0.1	4	70
3	0.1	24	99
4	0.05	4	24
5	0.05	24	45
6	0.01	4	4
7	0.01	24	25

Farklı katalizör/alkin oranlarıyla denenen alkin hidrasyon reaksiyonlarına ek olarak beraberinde katkı maddesi değiştirilerek alkin hidrasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bunun için farklı %altın yüklemeleri yapıp katkı maddesi olarak gümüş tuzları denenmiştir. Gümüş tuzu kullanımının reaksiyon verimini arttırıcı bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Tablo 17. Farklı %Altın yüklemeleri ve farklı katkı maddesi ilavesi ile Au-1@PDMS katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti sonuçları



Chemical reaction scheme showing the hydration of phenylacetylene to acetophenone. The reaction is catalyzed by Au-1@PDMS in a MeOH:H₂O solvent mixture at 80°C. The catalyst is represented by a grey oval containing orange dots.

Deney No	%Au-1 (mol)	Katkı Maddesi	Süre (Saat)	Dönüşüm (%)
1	1	H ₂ SO ₄	2	99
2	0.1	H ₂ SO ₄	12	99
3	0.05	H ₂ SO ₄	24	50
4	0.1	AgSbF ₆	4	36
5	0.05	AgSbF ₆	20	-
6	0.01	AgSbF ₆	23	-
7	0.01	H ₂ SO ₄	23	10
8	0.01	AgSbF ₆	23	5

Aynı zamanda farklı altın katalizörü kullanımı ile tablet katalizör sistemleri incelenmiş ve gerçekleştirilen alkin hidrasyon reaksiyonlarındaki verimi incelenmiştir. En iyi sonuç konstantre sülfürik asit katkılı deneyde gözlenmiştir. Altın yüklemesi %0.1 olup 12 saat sonunda alınan GC-MS örneğinde dönüşümün %99 olduğu gözlenmiştir.

Tablo 18. Fenilasetilenin Au-1@Pattex katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu

Deney No	% Au-1 (mol)	Katkı Maddesi	Süre (Saat)	Dönüşüm (%)
1	1	H ₂ SO ₄	2	99
2	0.1	H ₂ SO ₄	12	90
3	0.05	H ₂ SO ₄	24	32

Tablo 19. Fenilasetilenin Au-2@PDMS katalizör tableti varlığında farklı altın yüklemeleri ve çeşitli katkı maddeleriyle gerçekleştirilen hidrasyon reaksiyonu sonuçları

Deney No	% Au-2 (mol)	Katkı Maddesi	Süre (Saat)	Dönüşüm (%)
1	0.1	H ₂ SO ₄	22	99
2	0.1	AgSbF ₆	22	80
3	0.05	H ₂ SO ₄	20	96
4	0.05	AgSbF ₆	20	96

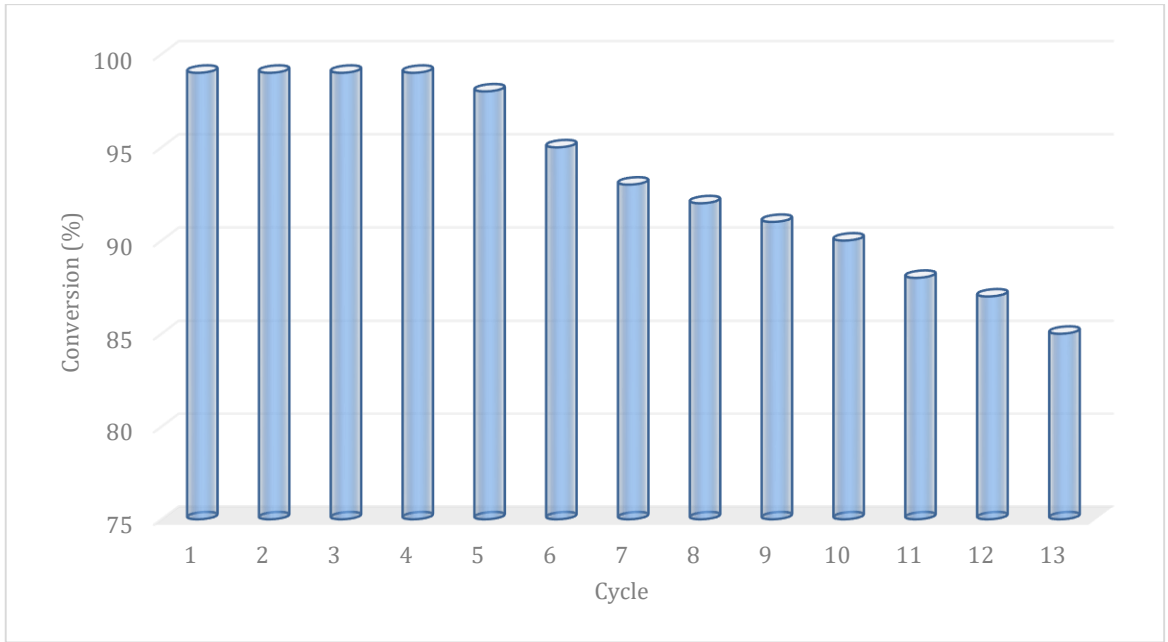
5	0.01	H ₂ SO ₄	23	14
6	0.01	AgSbF ₆	23	-

4.5. Polidimetilsiloksan ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında Uç Alkin Fenilasetilenin Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği

PDMS ile enkapsüle edilmiş Au-1 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği aynı reaksiyon koşullarında model substrat olarak fenilasetilen ile denenmiştir. Tekrar kullanılabilirlik testleri aynı Au-1@PDMS tableti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fenilasetilenin hidrasyon reaksiyonu GC-MS ile takibinde fenilasetilenin tükendiği noktada reaksiyon durdurulmuş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuştur. Reaksiyonun gerçekleştirildiği reaktörden reaksiyon sonucu elde edilen asetofenon bir pastör pipeti yardımıyla ortamdaki çekilmiştir. Ardından reaktör içerisindeki Au-1@PDMS tableti etanol ile yıkandıktan sonra aynı reaktör içerisinde fenilasetilen ilavesi yapılmış ve aynı koşullar altında hidrasyon reaksiyonu konulmuştur. PDMS ile enkapsüle edilmiş altın katalizör tabletinin kolay izolasyonu beraberinde tekrar kullanıma uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin GC-MS ile yapılan takibinde keton eldesi gözlenmeyinceye kadar reaksiyonlar devam ettirilmiştir. Tekrar kullanım 13.tura kadar başarıyla devam ettirilmiş olup verimin %85 altına düşmesiyle tekrar kullanım sona erdirilmiştir. Katalizör yüksek yeniden kullanılabilirlik göstermiş ve %85 dönüşüme ulaşarak 13. tura kadar aktivitesini korumuştur. 13. turdan sonra tablet katalizörün altın içeriği ölçülmüş ve sadece ağırlıkça %5 altın kaybı gözlenmiştir.

Tablo 20. Au-1@PDMS katalizör tabletinin uç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları

Tekrar Kullanılabilirlik	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Dönüşüm (%)	99	99	99	99	98	95	93	92	91	90	88	87	85

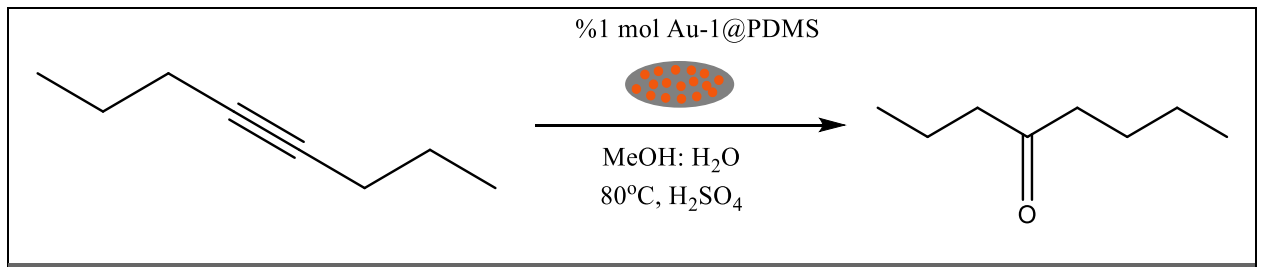


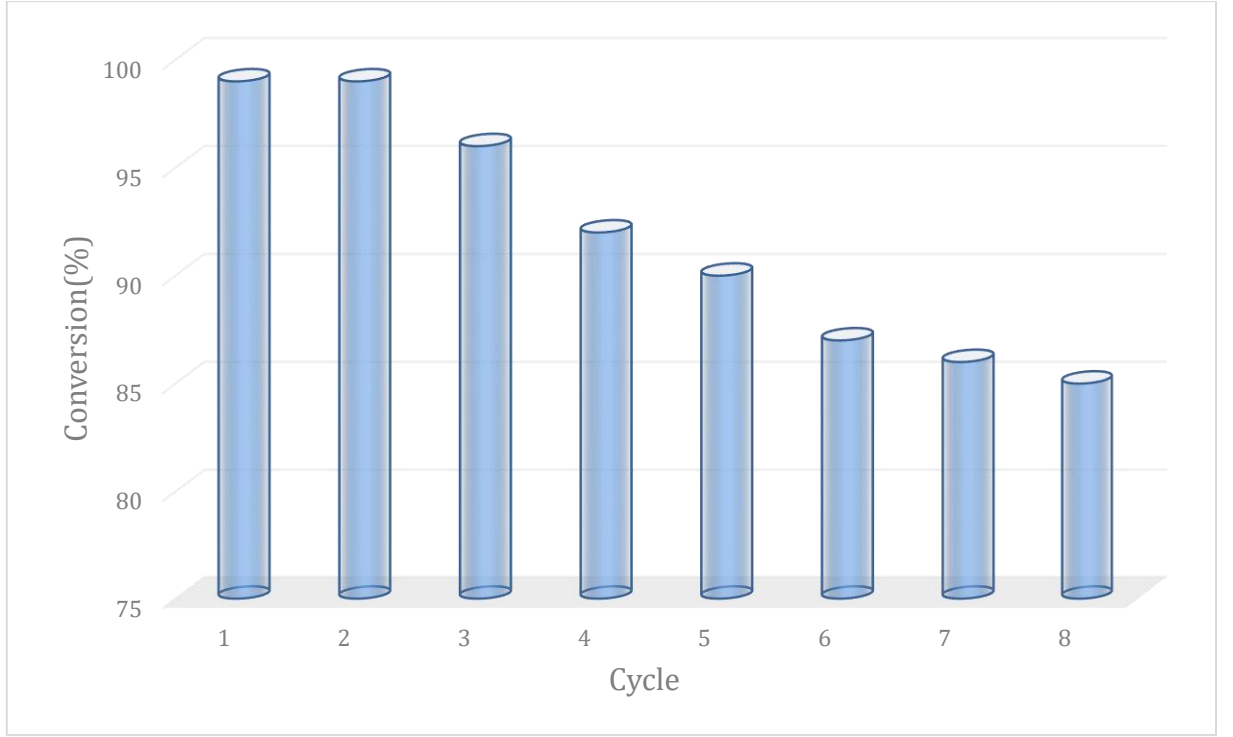
Şekil 57. Au-1@PDMS katalizör tabletinin uç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları

4.6. Polidimetilsiloksan ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında İç Alkin 4-Oktinin Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği

PDMS ile enkapsüle edilmiş Au-1 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği aynı reaksiyon koşullarında farklı alkin ile denenmiştir. Deney setinde alkin olarak 4-oktin kullanılmıştır. Tekrar kullanılabilirlik testleri aynı Au-1@PDMS tableti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan 4-oktinin hidrasyon reaksiyonu tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup ürün reaktörden pastör pipeti yardımıyla ortamdan çekilmiştir. Ardından reaktör içerisindeki Au-1@PDMS tableti etanol ile yıkandıktan sonra aynı reaktör içerisinde seçilen alkin ile aynı koşullar altında hidrasyon reaksiyonu konulmuştur. PDMS ile enkapsüle edilmiş altın katalizör tabletinin kolay izolasyonu beraberinde tekrar kullanıma uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin GC-MS ile yapılan takibinde keton eldesi gözlenmeyinceye kadar reaksiyonlar devam ettirilmiştir. Aşağıdaki tablo incelendiğinde farklı alkin varlığında 8 kullanıma kadar tekrarlanabilirlik gözlenmiştir.

Tablo 21. Au-1@PDMS katalizör tabletinin iç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları

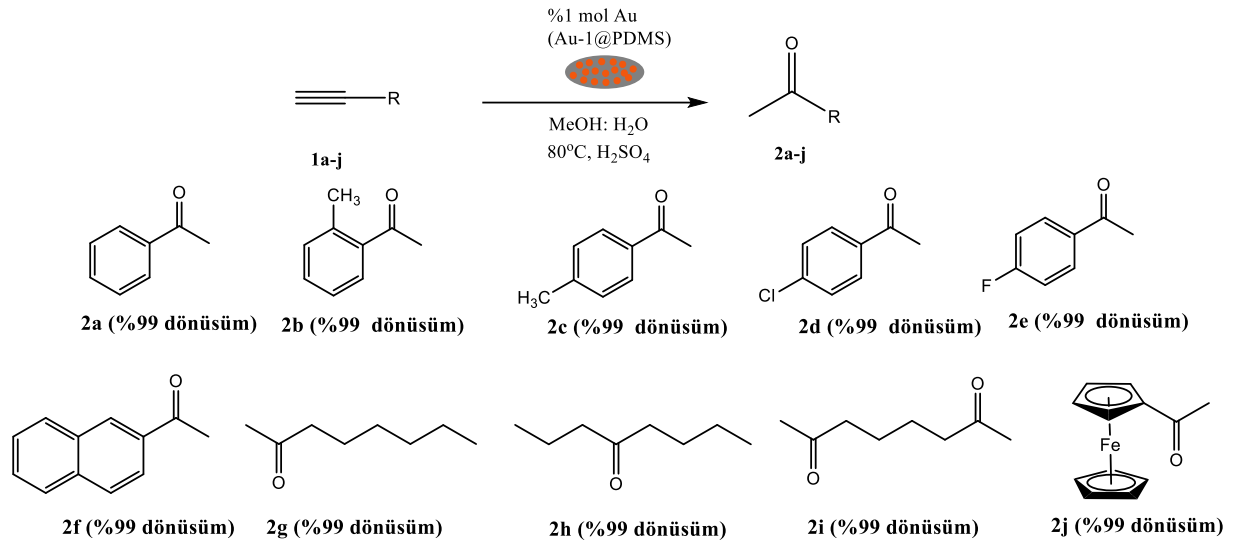
									
Tekrar Kullanılabilirlik		1	2	3	4	5	6	7	8
Dönüşüm (%)		99	99	96	92	90	87	86	85



Şekil 58. Au-1@PDMS katalizör tabletinin iç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları

4.7. Polidimetilsiloksan ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörünün Farklı Alkin Grupları Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-1@PDMS (%1 Au) varlığında optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında hidrasyon reaksiyonunda farklı aril ve alkil asetilen türevleri kullanılmıştır. Bu deney setinde başlangıç substrat olarak fenilasetilen ile başlanmış, deney takibi GC-MS ile yapılmıştır. 2.saatin sonunda fenilasetilenin tükenip asetofenon eldesi gözlemlendiği noktada reaksiyon durdurulmuştur. Reaksiyon oda sıcaklığına getirilip, ürün bir pastör pipeti yardımıyla alınmıştır. Reaktör içerisindeki katalizör tableti (Au-1@PDMS) etanol ile yıkanıp daha sonra aynı reaktör içerisinde farklı bir aril-alkil asetilen türevleriyle reaksiyon devam ettirilmiştir. Şekil 59'da görüldüğü üzere Au-1@PDMS katalizör tableti aril ve alkil asetilen gruplarını etkin bir biçimde keton türevlerine dönüşümünü sağlamıştır.

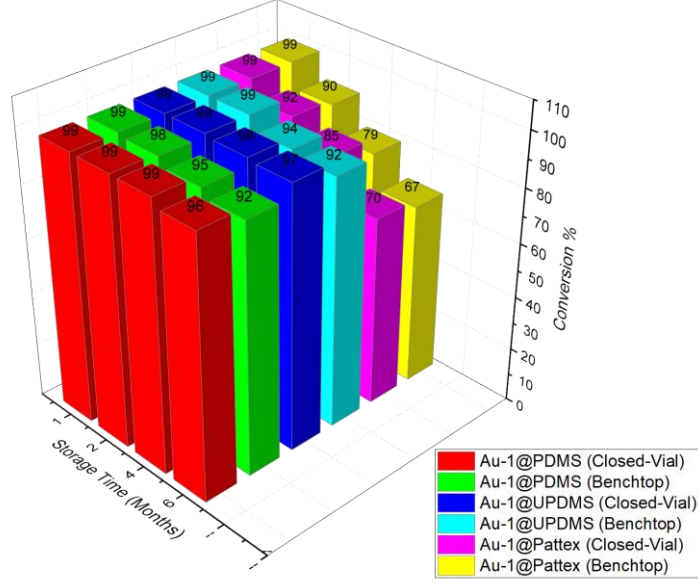


Şekil 59. Farklı alkin türevleri kullanılarak Au-1@PDMS katalizli alkin hidrasyon reaksiyonları

4.8. Polidimetilsiloksan Bazlı Altın İçeren Katalizör Tabletlerinin Kullanım Ömürleri ve Etkinliğinin İncelenmesi

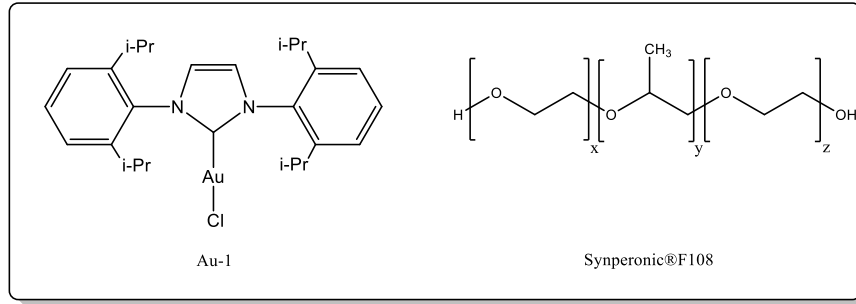
Tablet katalizörlerin uzun vadeli kararlılığı ve katalitik performansları, 80°C 'de MeOH/H₂O içinde %1 mol Au kullanılarak optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında fenilasetilenin hidrasyonu üzerinde test edilmiştir. Bu kapsamda katalizör tabletleri (Au-1@PDMS, Au-1@UPDMS ve Au-1@Pattex) hem kapalı cam şişelerde hem de tezgah üzerinde hava atmosferi altında altı aya kadar saklanmıştır. 1-6 ay boyunca hava ortamında ağzı kapalı şekilde depolanan tabletlerin alkin hidrasyon reaksiyonlarında etkinliği incelenmiştir. Reaksiyon takibi GC-MS ile yapılmıştır. Au-1@PDMS ve Au-1@UPDMS, altı aylık depolama süresinden sonra bile üstün performans göstererek karşılık gelen hidrasyon ürünü asetofenon elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, Au-1@Pattex tablet uzun süreli depolama koşullarında zayıf stabilite sergilemiştir. Katalizörün aktivitesi 6 aylık depolamadan sonra büyük ölçüde azalmıştır.

Tablo 22. Polidimetilsiloksan ile enkapsüle edilmiş altın katalizör tabletlerine ait kullanım ömrü ve etkinliği sonuçları

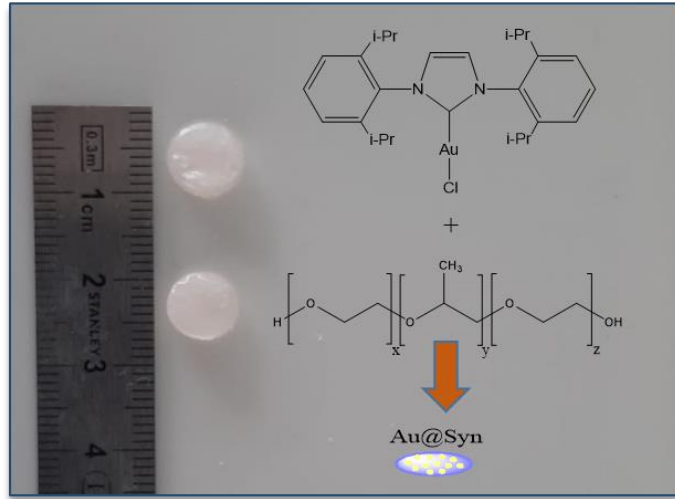


4.9. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Madde Bazlı Katalizör Tabletlerinin Sentezlenmesi

Polokzamerler genel adıyla Synperonic® olarak da bilinen iki hidrofilik poli(etilenglikol) ile çevrili ve merkezi hidrofobik poli(propilenglikol) birimi içeren üç bloklu kopolimerlerdir. Farklı blok uzunluklarıyla yani molekül ağırlıklarıyla özelleştirilebildiğinden farklı yapıda ve uzunlukta polokzamer türevleri görmek mümkündür. Etilenglikol ve propilenglikol oranlarının değişmesine karşılık sıvı, macun ya da pul yapısında bulunurlar. Polokzamerlerin bir diğer göze çarpan özelliği kritik misel konsantrasyonu olarak bilinen bir eşik değerin üzerine çıkıldığında sulu ortamlarda kendiliğinden misel yapılar inşa edebilmesidir. Bu özelliklerden yola çıkarak Synperonic®F108 (Syn) kullanımıyla hidrofobik alkinlerin sulu ortamda homojen bir şekilde dağılması ve uzun süreli depolamada ise tablet malzemesi olarak tekrar kullanılabilir olması amaçlanmıştır. Bu kapsamda Au-1 katalizörü Synperonic®F108 ile enkapsüle edilmiştir.

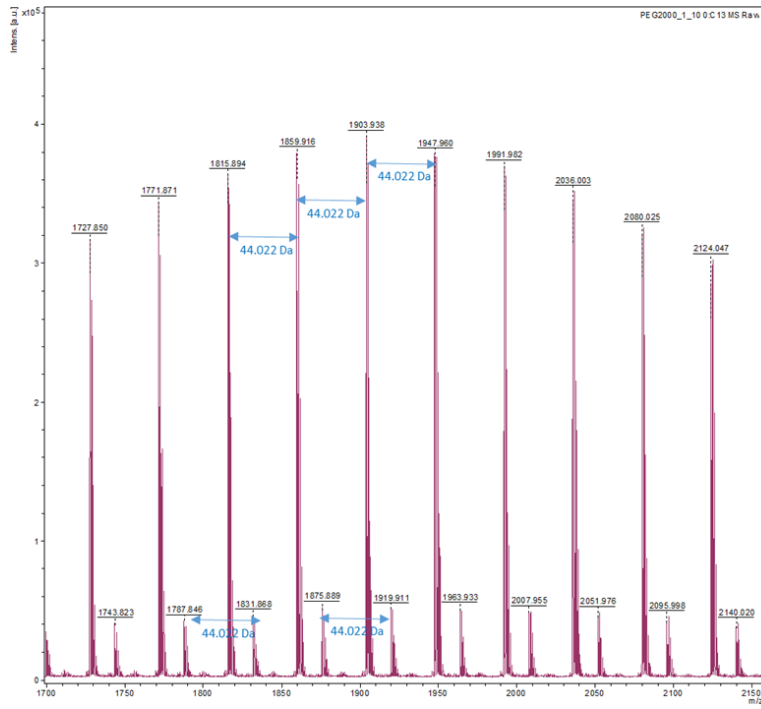


Şekil 60. Au-1 ve Synperonic®F108 gösterimi

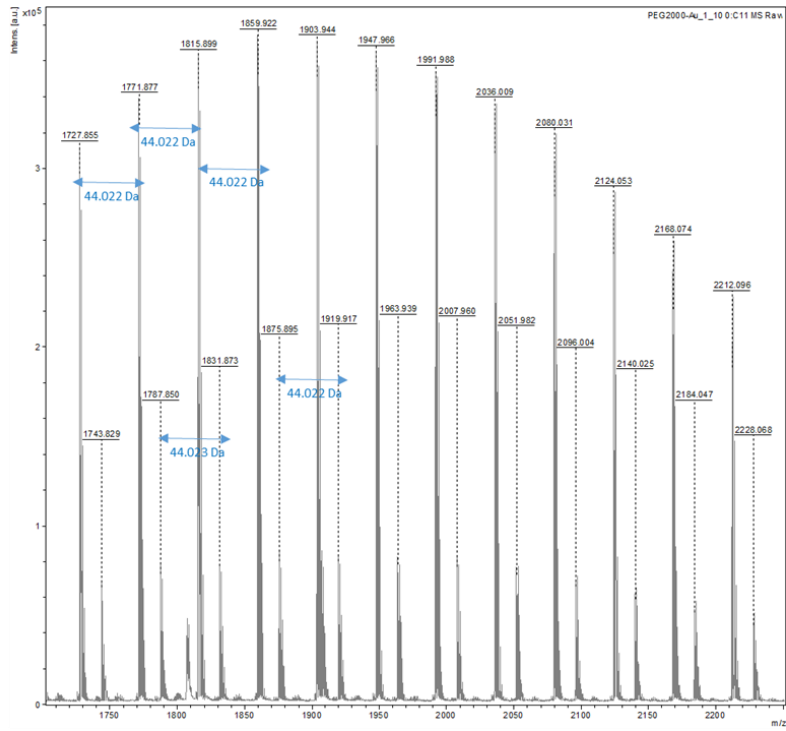


Şekil 61. Tablet katalizörlerin sentezlenmesine ait genel gösterim

Bir Schlenk reaktörü içerisinde azot atmosferi altında 70°C'de eritilmiş olan Synperonic®F108 (1,00 g) üzerine diklorometan içerisinde çözülmüş Au-1 (0,01 g, 0,0161 mmol) eklenmiştir. Devamında sabit bir azot akışı altında diklorometan uzaklaştırılmış ve plastik kalıplara dökülüp oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Sentezlenen Au-1@Syn katalizör tabletleri 80 (\pm 5.2) mg, 1.29 μ mol/g Au) Au-1@Syn olarak gösterilmiştir (Şekil 61). Çeşitli altın-hidroksit veya altın-alkoksit komplekslerinin literatür örnekleri incelendiğinde, hidroksil grupları bazik koşullar altında altın merkezine koordine olabilmektedir [52]. Bu nedenle, Synperonic®F108'in hidroksil uç grubunun ve su moleküllerinin Au(I) merkezine olası koordinasyonunun araştırılması amacıyla MALDI-TOF-MS ve XPS analizi yapılmıştır. PEG parçasının etkisini incelemek ve kütle spektrumu analizinin daha iyi gözlenebilmesi için poli(etilenglikol)metil eter (PEG; Mn: 2000 Da ve Mn: 5000 Da) bazlı ve ağırlıkça %1 Au-1 içeren Au-1@Syn kapsülleri hazırlanmıştır.



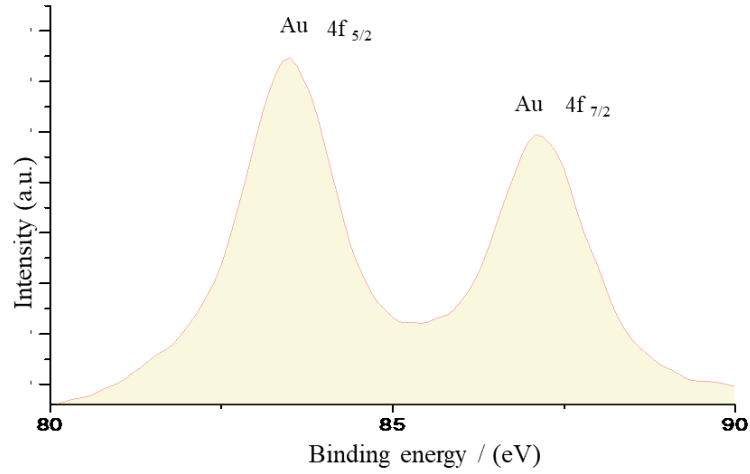
Şekil 62. PEG2000'in ayrıntılı MALDI ToF-MS spektrumu



Şekil 63. Au-1@PEG2000'in ayrıntılı MALDI ToF-MS spektrumu

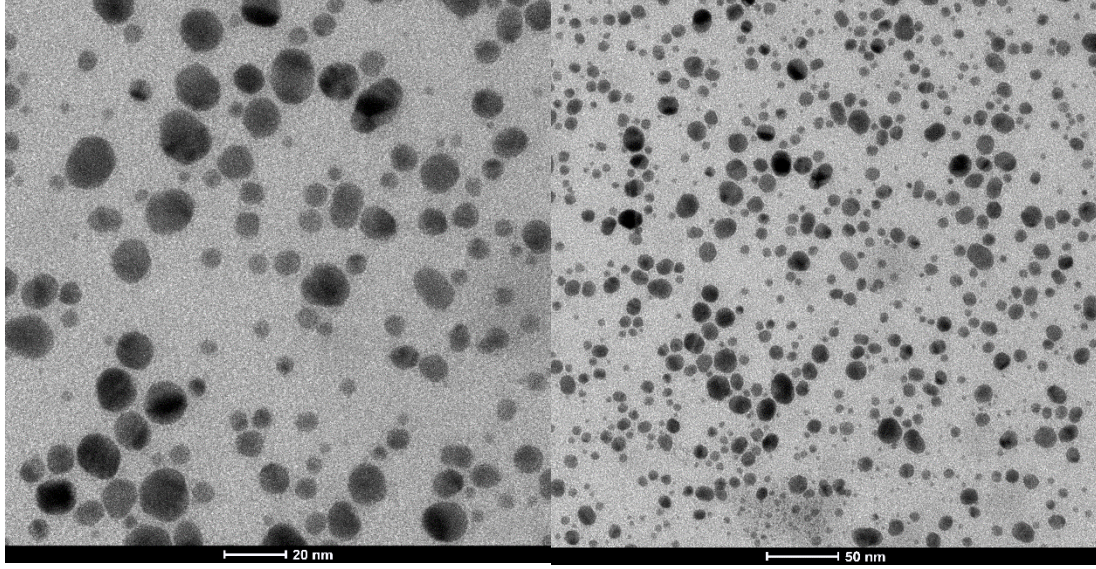
PEG2000 ve Au-1@PEG2000'in MALDI-ToF-MS spektrumları incelendiğinde, PEG zincirleri arasında bir etkileşim olduğuna dair bir sonuç gözlenmemiş ve her iki durumda da aynı kütle spektrumları elde edilmiştir. Sentezlenen Au-1@Syn ve Au-1@PEG2000 tabletlerinin X-ışınları fotoelektron spektrumları incelenmiş ve bağlanma enerjileri kıyaslanmıştır. Spektrumun kısmi Au 4f taraması yapıldığında $4f_{5/2}$ ve $4f_{7/2}$ elektronuna ait sinyaller gözlenmiştir. Au-1 için Au(I) $4f_{5/2}$ ve $4f_{7/2}$ enerjileri 83.50 ve 87.10 eV olarak ölçülmüştür. Au-1@Syn için bu değerler; $4f_{5/2}$ ve $4f_{7/2}$ için sırasıyla 83.40 ve 87.01 eV olmak üzere hafif kayma gözlenmiştir (Tablo 23).

Tablo 23. Au-1, Au-1@Syn ve Au-1@PEG2000'e XPS analiz sonuçları



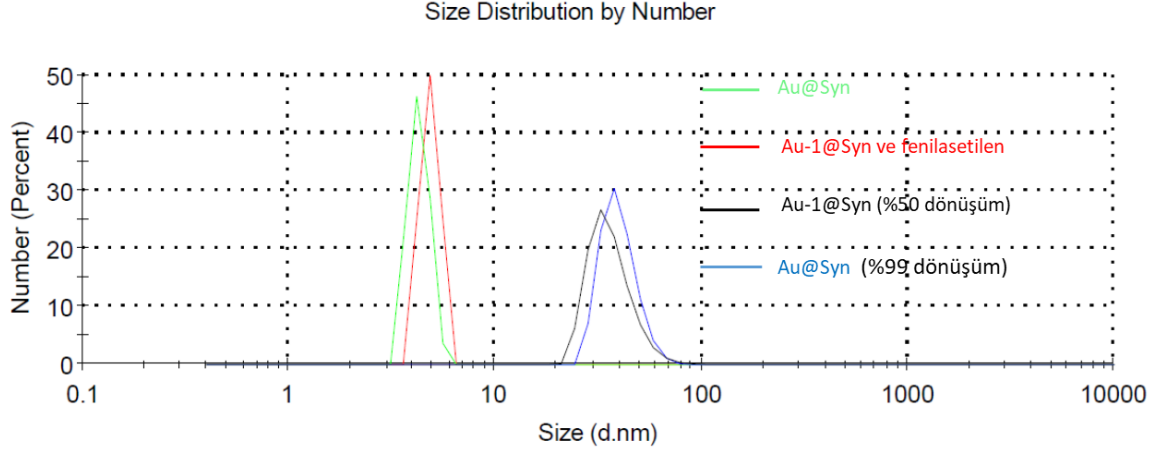
	Au 4f_{5/2} (eV)	Au 4f_{7/2} (eV)
Au-1	83.50	87.10
Au-1@Syn	83.40	87.01
Au-1@PEG2000	83.38	87.04

Au-1@Syn katalizör tabletlerinin metanol/su ortamındaki ortalama parçacık boyutlarının incelenmesi için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi yapılmıştır. Ortalama partikül boyutu 10,4 ($\pm 3,3$) nm olan küresel nano boyutlu partiküllerin oluşumu doğrulanmış olup Au-1'in iyonik olmayan yüzey aktif madde ortamında stabilize olduğunu göstermiştir (Şekil 64).



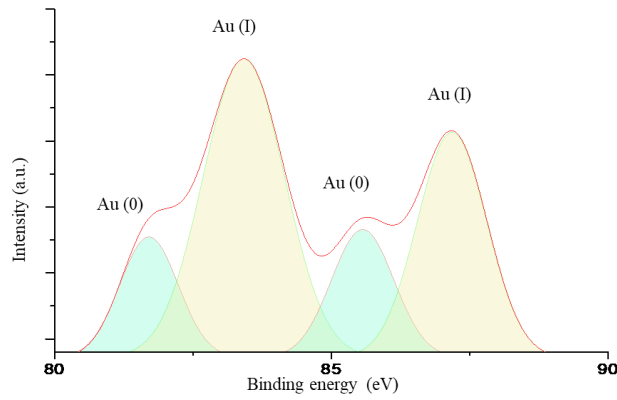
Şekil 64. Au-1@Syn katalizör tabletlerine ait TEM görüntüleri

Alkin Hidrasyon reaksiyonu sırasında oluşan misel yapısındaki boyut değişikliklerini izlemek için dinamik ışık saçılımı (DLS) analizi kullanılmıştır. Fenilasetilen eklenmeden önce Au-1@Syn'in misel boyutu metanol/su karışımında 4,9 ($\pm 0,5$) nm olarak ölçülmüştür. Reaksiyon karışımına fenilasetilen eklendikten sonra misel boyutu 9,1 (± 2) nm'ye yükselmiştir. Örnekler on dakika sonra reaksiyon karışımından çekilmiş ve DLS ile analiz edilmiştir. Hem hidrofobik reaktanların hem de ürünlerin varlığı nedeniyle hidrofobik misel merkezinin genişlemesine bağlı olarak emülsiyon boyutu 55,9 ($\pm 9,4$) nm'ye kadar artmıştır (%50 dönüşümde). 1 saat sonra fenilasetilen tamamen tüketilmiş ve misel boyutu 68.1 (± 12.5) nm olarak ölçülmüştür (Şekil 65).



Şekil 65. Au-1@Syn katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonuna ait DLS analizi

Reaksiyon sonucu elde edilen asetofenon, dietil eter ile ekstraksiyon yoluyla %98 verimle izole edilmiştir. Elde edilen sonuç, reaksiyonun misel yapısı içinde düzgün bir şekilde ilerlediğini göstermiştir. Au-1@Syn içeren su fazı XPS karakterize edilmiş ve sonuçlar Şekil 66'te verilmiştir. XPS analizi, reaksiyondan sonra Au(I)'nın Au(0)'a kısmi olarak indirgeniğini göstermiştir. Bununla beraber reaksiyon sırasında ve ekstraksiyon yoluyla izolasyon işleminden sonra herhangi bir renk değişimi gözlenmemiştir. Elde edilen sonuca paralel olarak eser miktarda su ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin (Tween80, P103, F127) varlığında Au(I) veya Au(III)'ün Au(0) nanopartiküllerine indirgeniği literatürde rapor edilmiştir [53-56] . (Şekil 66).

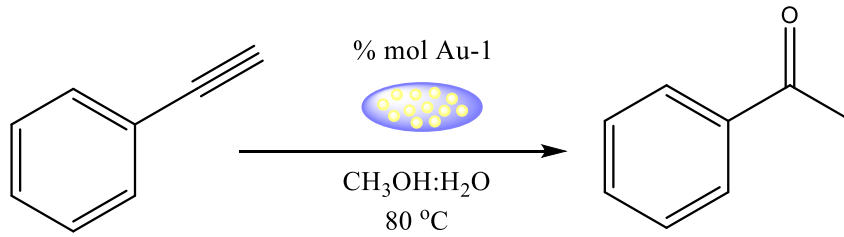


Şekil 66. Au-1@Syn tabletinin ilk tur kullanımı sonrası XPS analizi

4.10. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Madde İle Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

İyonik olmayan yüzey aktif madde varlığında enkapsülasyon işlemi sonucu sentezlenen tablet katalizörlerin katalitik etkinliğinin incelenmesi amacıyla alkin hidrasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Alkin hidrasyon reaksiyonunda model substrat olarak fenilasetilen kullanılmıştır. Au-1 yüklemesi 1/100, 1/1000, 1/2000 ve 1/10000 şeklinde gerçekleştirilmiş olup %0.02 Au-1 yüklemesinde bile %99 keton eldesi gözlemlendiği tespit edilmiştir. Bu sonuç herhangi bir enkapsülasyon işlemine uğramamış Au-1 katalizörünün hidrasyon reaksiyonu sonucu verdiği keton eldesiyle aynıdır (Deney 1 ve 7). Gümüş tuzu ile aktive edilmiş altın katalizli alkin hidrasyon reaksiyonlarına alternatif olarak, mineral asitlerin altın-NHC kompleksleri kullanılarak daha iyi performanslar elde edilmiştir [57-58]. Bu nedenle, Au-1@Syn katalizli alkin hidrasyon reaksiyonlarında alkin hidrasyon reaksiyonunda gümüş tuzları yerine sülfürik asit kullanılmıştır (Tablo 24).

Tablo 24. İyonik olmayan yüzey aktif madde içeren katalizör tableti varlığında alkin hidrasyon reaksiyonlarına ait deney seti sonuçları



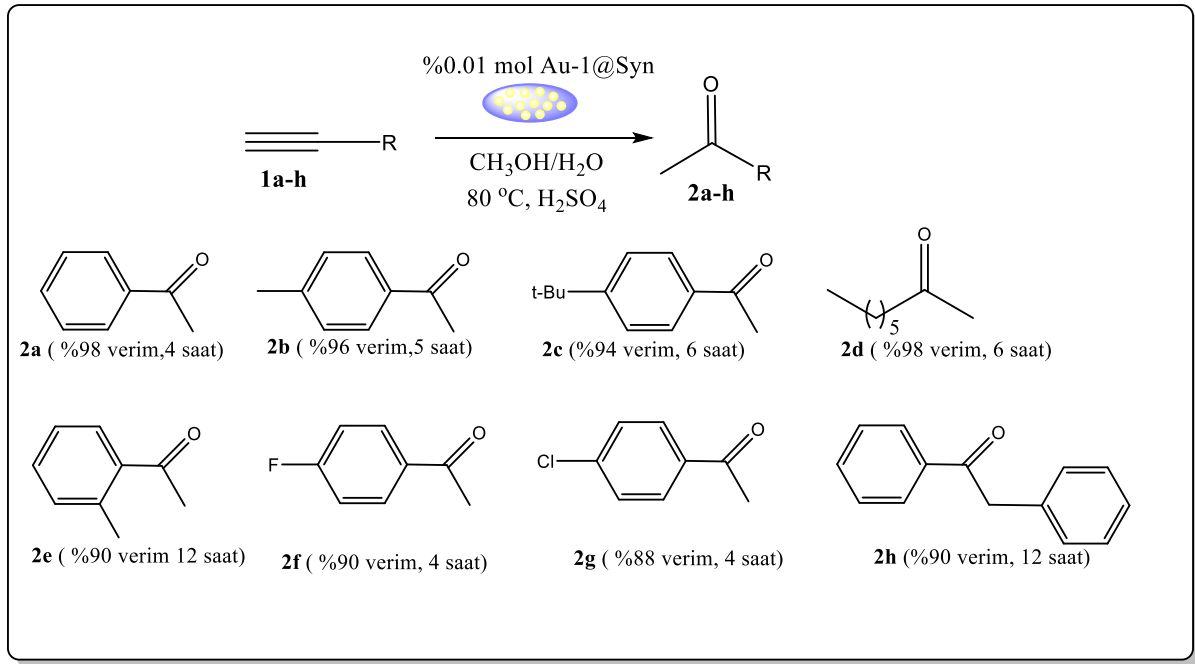
Deney No	Katalizör	%Au (mol)	Katkı Maddesi ^a	Süre(Saat)	Dönüşüm(%)
1 ^b	-	-	H ₂ SO ₄	24	10
2	Au-1	1	H ₂ SO ₄	12	99

3	Au- 1@PEG2000	1	H ₂ SO ₄	4	99
4	Au- 1@PEG5000	1	H ₂ SO ₄	4	99
5	Au-1@Syn	1	H ₂ SO ₄	1	99
6	Au-1@Syn	0.1	H ₂ SO ₄	1	99
7	Au-1@Syn	0.02	H ₂ SO ₄	4	99
8	Au-1@Syn	0.01	H ₂ SO ₄	4	95
9	Au-1@Syn	0.01	AgOTf	4	94
10	Au-1@Syn	0.01	AgSbF ₆	4	96
11	Au-1@Syn	0.01	AgBF ₄	8	78

a: AgX/Au (mol/mol): 10/1; H₂SO₄/Au (mol/mol): 300/1, b: Reaksiyon sadece H₂SO₄ ve Synperonic®F108 varlığında MeOH/H₂O içinde gerçekleştirilmiştir.

4.11. Synperonic®F108 ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörünün Farklı Alkin Grupları Varlığında Alkin Hidrasyon Reaksiyonları

Au-1@Syn katalizör tableti varlığında optimize edilmiş koşullar altında farklı alkin substratları (1a-h) aynı reaksiyon koşulları altında test edilmiştir ve reaksiyon takibi GC-MS ile yapılmıştır. Deney setindeki deneylerin tamamında %0.01 mol Au-1 yüklemesi yapılmıştır. Reaksiyon sonunda ürün olan organik faz dietil eter kullanılarak ekstraksiyon ile ayrılmış ve sulu faz ise ayrılarak bir sonraki katalitik kullanım için ayrı bir Schlenk reaktörüne aktarılmıştır. Şekil 67’te görüldüğü üzere Au-1@Syn katalizör tableti varlığında aril ve alkil asetilen gruplarından yüksek verimde keton eldesi gözlenmiştir.



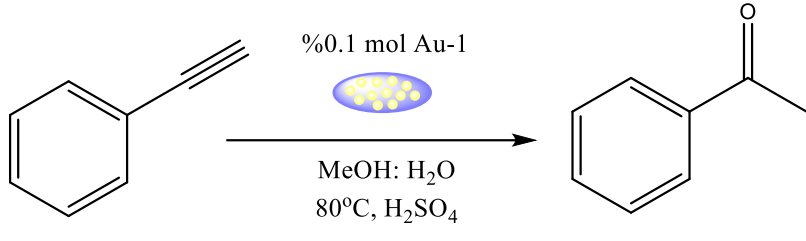
Şekil 67. Farklı aril ve alkil asetilen türevlerinin varlığında Au-1@Syn katalizli alkin hidrasyon reaksiyonları

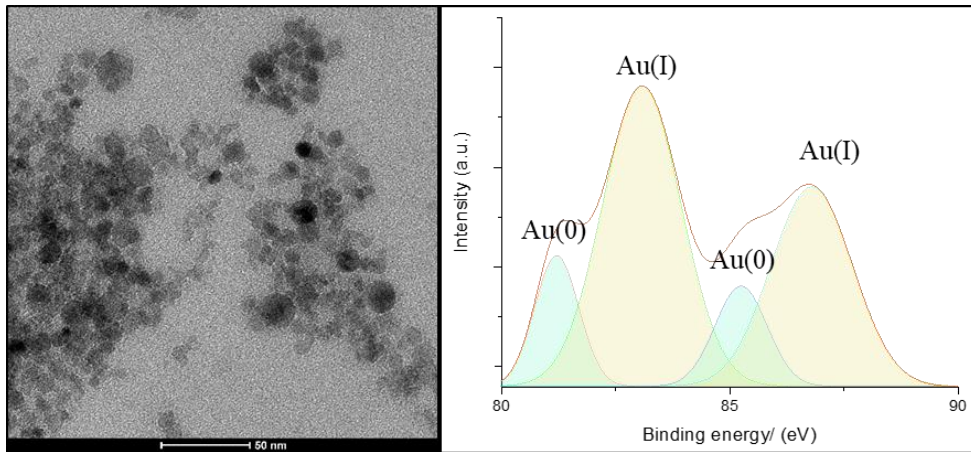
4.12. Synperonic®F108 ile Enkapsüle Edilmiş Altın Katalizörü Varlığında Uç Alkin Fenilasetilenin Hidrasyon Reaksiyonlarında Tekrar Kullanılabilirliği

Katalizörün yeniden kullanılabilirliği, reaksiyondan sonra çözeltinin sulu fazının ayrılmasıyla test edilmiştir. Homojen katalizör IPrAuCl ile katalizlenen alkin hidrasyon reaksiyonlarının bir dezavantajı olarak, ürünün organik fazdaki çözünürlüğü nedeniyle katalizörün ayrılması önemsizdir. Au-1@Syn durumunda, Au-1 hidrofobik misel merkezinin içinde hapsolmuştur. Au-1@Syn miseli içeren sulu faz metanol ile seyreltilmiş ve reaksiyon ortamına fenilasetilen eklenerek dönüşümü platoya ulaşana kadar 80 °C'de karıştırılmıştır. Organik faz dietil eter kullanılarak ekstraksiyon ile ayrılmış ve sulu katman ayrılarak bir sonraki katalitik döngü için Schlenk reaktörüne alınmıştır. Au-1@Syn katalizör tabletinin DLS analizi ile doğrulandığı üzere sulu fazda kalmıştır. 7.döngüden sonra Au-1@Syn sulu fazda ekstraksiyon ile reaksiyon karışımından ayrılmış ve metanol ile seyreltilerek TEM analizi ile analiz edilmiştir.

Partiküller toplanmaya başlamış ve Au(I)/Au(0) karışımının varlığı XPS analizi ile teyit edilmiştir (Şekil 68). Bu sonuçlar Au(I)'nın Au(0)'a kısmi indirgenmesinin katalizörün alkin hidrasyon reaksiyonları üzerindeki aktivitesini etkilemediğini göstermiştir.

Tablo 25. Au-1@Syn katalizör tabletinin uç alkinin hidrasyonunda tekrar kullanım deney sonuçları

								
Tekrar Kullanılabilirlik (%Dönüşüm)	1	2	3	4	5	6	7	8
Reaksiyon Süresi (saat)	1	1	2	4	4	12	24	24
Au-1@Syn	99	99	98	98	97	97	97	50
Au-1@PEG	99	99	96	96	95	95	93	48

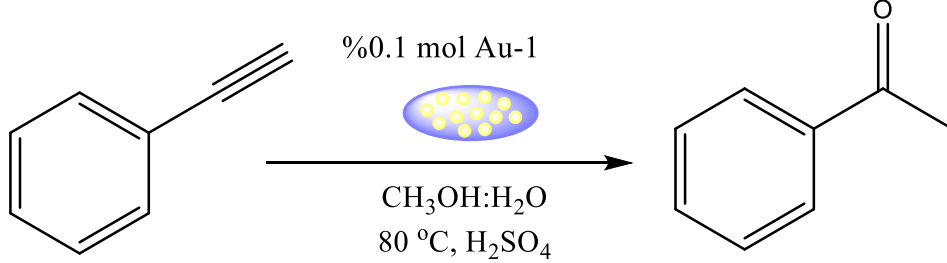


Şekil 68. 7 kez tekrar kullanım sonucu alınan Au-1@Syn'e ait TEM ve XPS analizi

4.13. Synperonic®F108 Bazlı Altın İçeren Katalizör Tabletlerinin Kullanım Ömürleri ve Etkinliğinin İncelenmesi

Synperonic®F108 bazlı tablet katalizörlerin uzun süre depolaması sonucu etkinliğinin incelenmesi için 80°C'de MeOH/H₂O içinde %0.1 mol Au-1 kullanılarak optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında fenilasetilenin hidrasyonu üzerinde test edilmiştir. Sentezlenen Synperonic®F108 bazlı altın katalizör tabletlerinin oda sıcaklığında tezgâh üstü depolama ve etkinlikleri incelendiğinde Au-1@Syn'nin fenilasetilenin alkin hidrasyon reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür. Tezgâh üzerinde 2 ve 6 aylık depolama sürelerinden sonra bile %97 ve %95 verimle asetofenon eldesi gözlenmiştir (Tablo 26).

Tablo 26. Synperonic®F108 bazlı katalizör tabletlerine ait kullanım ömrü ve etkinliği sonuçları



Kapsül Saklama Süresi	% Verim
1 Ay	% 98
2 Ay	% 97
6 Ay	% 95

5. YORUM

Tez kapsamında geliştirilen iki farklı tablet katalizör sistemi literatürde daha önce kullanılmayan bir yaklaşımı baz almaktadır. Geliştirilen ilk sistem literatürde ilk nano-reaktör özelliği gösteren tablet katalizör sistemidir ve literatürde tablet katalizörler için kullanılan petrokimyasal bazlı parafin tablet gövdelerine alternatif olarak suda çözünebilir non-iyonik yüzey aktif Synperonic®F108 bileşiğini kullanmaktadır. Literatürdeki mevcut parafin tablet sistemlerinde katalitik reaksiyon sonrası organik üründen parafin bileşiğinin ayrılması oldukça güçtür ve saf ürün eldesi için fazladan ayırma/saflaştırma işlemi gerekmektedir. Tez kapsamında geliştirilen Au-1@Syn kodlu tablet sistemi ise su ortamında misel oluşturduğu için reaksiyon sonrasında katalizör misel olarak su ortamında kalırken, basit bir dieter ekstraksiyonu ile ürün ayrılarak izole edilmektedir. Buna ek olarak su ortamında misel formunda ayrılan katalizör yedi tura kadar fenilasetilen bileşiğinin hidrasyon reaksiyonunu % 93-99'a varan verim ve dönüşüm değerlerinde katalizlemektedir. Yapılan XPS analizlerinde reaksiyon sırasında baskın türün Au(I) olduğu gözlemlense de eser miktarda bileşiğin ortamdaki non-iyonik maddeler nedeniyle Au (0) türüne dönüştüğü gözlemlenmiştir. Tablet katalizörünün su/metanol ortamında çözülmesi ile oluşturduğu misel yapının karakterizasyonu ise yüksek kontrastlı TEM analizleri ile yapılmış ve küresel morfolojiye sahip ortalama parçacık boyutu 10.4 (± 3.3) nm olan yapılar tespit edilmiştir. Her ne kadar geliştirilen sistem yüksek geri kazanım ve tekrar kullanım özelliği gösterse de katalizörün katı fazda reaksiyon ortamından ayrılması mümkün olmamaktadır. Bu eksiğin giderilmesi için ise tezin ikinci kısmında biyouyumlu, ucuz, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek poli(dimetilsiloksan) bileşikleri tablet ana gövdesi olarak tercih edilmiştir. PDMS kaynağı olarak üç farklı bileşik tercih edilmiştir. Elde edilen sistem alkin hidrasyon reaksiyonlarında yüksek performans göstermiş olup molce 1/1000 ve 1/10000 altın yüklemesi ile iki saat gibi kısa sürelerde %87-99'a varan dönüşüm değerleri gözlemlenmiştir. Sistemin substrat çeşitliliğinin artırılması için fenilasetilen bileşiğinin yanı sıra farklı aromatik pozisyonlarda metil, klor ve flor grubu içeren fenilasetilen türevlerinin yanı sıra 1-etinilnaftalen, 1-etinilferrosen ve 2-oktin ve 4-oktin gibi alifatik alkinler kullanılarak katalitik performans kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Katalitik

sistem on üç tura kadar tekrar kullanım özelliği göstermiştir. Reaksiyon sonrası tablet katalizör yapısal bütünlüğünü koruduğu ve katı olarak reaksiyon ortamından ayrılarak başka reaksiyonlarda tekrar kullanım özelliği göstermiştir. Buna ek olarak Au-1@PDMS ve türevleri laboratuvar ortamında açık havada saklanmış ve altı aya kadar bu koşullar altında aktivitesini koruduğu tespit edilmiştir. Tez kapsamında geliştirilen tablet katalizörler literatürde bir ilk gerçekleştirilmiş ve bilinen parafin tabanlı tabletlere alternatif olarak çevre dostu ve düşük maliyetli katalitik sistemlerin geliştirilmesini sağlamıştır. Tüm bu özelliklere ek olarak altın gibi pahalı bir geçiş metalleri için literatüre alternatif dozajlanabilir iki farklı sistem ortaya koymuştur.

6. KAYNAKLAR

- [1] R. Salvio and M. Bassetti, "Sustainable hydration of alkynes promoted by first row transition metal complexes. Background, highlights and perspectives," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 522, no. November 2020, p. 120288, 2021, doi: 10.1016/j.ica.2021.120288.
- [2] T. Tachinami, T. Nishimura, R. Ushimaru, R. Noyori, and H. Naka, "Hydration of terminal alkynes catalyzed by water-soluble cobalt porphyrin complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 1, pp. 50–53, 2013, doi: 10.1021/ja310282t.
- [3] A. L. Lukas Hintermann, "Catalytic Hydration of Alkynes and Its Application in Synthesis," *Synthesis (Stuttg.)*, vol. 7, pp. 10121–1050, 2007.
- [4] M. C. Giel, A. S. Barrow, C. J. Smedley, W. Lewis, and J. E. Moses, "Aminium cation-radical catalysed selective hydration of (E)-aryl enynes," *Chem. Commun.*, vol. 57, no. 57, pp. 6991–6994, 2021, doi: 10.1039/d1cc02257a.
- [5] M. M. Dutta and P. Phukan, "Hydration of alkynes to ketones using cobalt ferrite magnetic nanocatalyst encrusted with gold nanoparticles," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 133, no. September, p. 108964, 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108964.
- [6] M. Tokunaga and Y. Wakatsuki, "The First Anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes : Formation of Aldehydes Cata-," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, pp. 2867–2869, 1998.
- [7] T. Suzuki, M. Tokunaga, and Y. Wakatsuki, "Ruthenium complex-catalyzed anti-Markovnikov hydration of terminal alkynes," *Org. Lett.*, vol. 3, no. 5, pp. 735–736, 2001, doi: 10.1021/ol0003937.
- [8] M. Ali, A. K. Srivastava, S. Siangwata, G. S. Smith, and R. K. Joshi, "Photo induced alkyne hydration reactions mediated by a water soluble, reusable Rhodium (I) catalyst," *Catal. Commun.*, vol. 115, no. May, pp. 78–81, 2018, doi: 10.1016/j.catcom.2018.07.007.
- [9] W. Hiscox and P. W. Jennings, "Catalytic Hydration of Alkynes with Zeise's Dimer," *Organometallics*, vol. 9, no. 7, pp. 1997–1999, 1990, doi: 10.1021/om00157a005.
- [10] P. W. Jennings, "Platinum (II) Complexes Uvw __ j __ Products," no. Ii, pp. 7613–7614, 1993.
- [11] Utimoto, "Palladium-Catalyzed Synthesis of Heterocycles," *Pure Appl. Chem.*, vol. 55, pp. 1845–52, 1983.
- [12] Z. Zhang *et al.*, "Amide Oxygen-Assisted Palladium-Catalyzed Hydration of Alkynes," *J. Org. Chem.*, vol. 80, no. 15, pp. 7594–7603, 2015, doi:

10.1021/acs.joc.5b01178.

- [13] L. Yang, H. Chen, R. Su, C. Xu, and B. Dai, "Cu(I)-Catalyzed Acetylene Hydration Using S-Containing Organic Compounds as Ligands," *Catal. Letters*, vol. 148, no. 11, pp. 3370–3377, 2018, doi: 10.1007/s10562-018-2534-x.
- [14] Y. F. Yang, L. H. Li, Y. T. He, J. Y. Luo, and Y. M. Liang, "Gold(I)-catalyzed rearrangement of alkynylaziridine indoles for the synthesis of spiro-tetrahydro- β -carboline," *Tetrahedron*, vol. 70, no. 3, pp. 702–707, 2014, doi: 10.1016/j.tet.2013.11.084.
- [15] S. Díez-González, N. Marion, and S. P. Nolan, "N-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 8, pp. 3612–3676, 2009, doi: 10.1021/cr900074m.
- [16] P. Nun, R. S. Ramón, S. Gaillard, and S. P. Nolan, "Efficient silver-free gold(I)-catalyzed hydration of alkynes at low catalyst loading," *J. Organomet. Chem.*, vol. 696, no. 1, pp. 7–11, 2011, doi: 10.1016/j.jorganchem.2010.08.052.
- [17] N. V. Tzouras *et al.*, "Simple Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Gold(I)–Aryl Complexes: Expanded Scope and Reactivity," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 26, no. 24, pp. 5541–5551, 2020, doi: 10.1002/chem.202000876.
- [18] F. Nahra, N. V. Tzouras, A. Collado, and S. P. Nolan, "Synthesis of N-heterocyclic carbene gold(I) complexes," *Nat. Protoc.*, vol. 16, no. 3, pp. 1476–1493, 2021, doi: 10.1038/s41596-020-00461-6.
- [19] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, Ein Neuer Zugang Zur Carben-Chemie, *Angew. Chem.* 72 (14) (1960) 494–494, doi:10.1002/ange.19600721409
- [20] G. C. Fortman, A. M. Z. Slawin, and S. P. Nolan, "A versatile cuprous synthon: [Cu(IPr)(OH)] (IPr= 1,3 bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene)," *Organometallics*, vol. 29, no. 17, pp. 3966–3972, 2010, doi: 10.1021/om100733n.
- [21] R. Dorel and A. M. Echavarren, "Gold(I)-Catalyzed Activation of Alkynes for the Construction of Molecular Complexity," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 17, pp. 9028–9072, 2015, doi: 10.1021/cr500691k.
- [22] R. Mello, A. Alcalde-Aragonés, and M. E. González-Núñez, "Silica-supported HgSO₄/H₂SO₄: A convenient reagent for the hydration of alkynes under mild conditions," *Tetrahedron Lett.*, vol. 51, no. 32, pp. 4281–4283, 2010, doi: 10.1016/j.tetlet.2010.06.042.
- [23] D. T. Thompson *et al.*, "Organometallic gold(III) compounds as catalysts for the addition of water and methanol to terminal alkynes," *Org. Lett.*, vol. 38, no. 15, pp. 11925–11935, 2003, doi: 10.1021/ja036049x.
- [24] R. E. Ebule, D. Malhotra, G. B. Hammond, and B. Xu, "Ligand Effects in the Gold Catalyzed Hydration of Alkynes," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 358, no. 9, pp. 1478–1481, 2016, doi: 10.1002/adsc.201501079.

- [25] F. D. Toste, K. Hashmi, A. Stephen, Ed., *Modern Gold Catalyzed Synthesis*. 2012.
- [26] E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, and M. Tanaka, "Highly Efficient Au(I)-Catalyzed Hydration of Alkynes," *Angew. Chem.*, vol. 114, pp. 4745–4747, 2002.
- [27] J. A. Goodwin and A. Aponick, "Regioselectivity in the Au-catalyzed hydration and hydroalkoxylation of alkynes," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 42, pp. 8730–8741, 2015, doi: 10.1039/c5cc00120j.
- [28] K. U. Yukitoshi Fukudaf, "Effective Transformation of Unactivated Alkynes into Ketones or Acetals by Means of Au(III) Catalyst Yukitoshi," *J. Org. Chem.*, pp. 3729–3731, 1990.
- [29] D. T. Thompson, "An overview of gold-catalysed oxidation processes," *Top. Catal.*, vol. 38, no. 4, pp. 231–240, 2006, doi: 10.1007/s11244-006-0021-x.
- [30] J. Cordón, J. M. López-De-Luzuriaga, and M. Monge, "Experimental and Theoretical Study of the Effectiveness and Stability of Gold(I) Catalysts Used in the Synthesis of Cyclic Acetals," *Organometallics*, vol. 35, no. 5, pp. 732–740, 2016, doi: 10.1021/acs.organomet.5b01015.
- [31] E. Mizushima, T. Hayashi, and M. Tanaka, "Au(I)-catalyzed highly efficient intermolecular hydroamination of alkynes," *Org. Lett.*, vol. 5, no. 18, pp. 3349–3352, 2003, doi: 10.1021/ol0353159.
- [32] A. S. K. Hashmi, "Homogeneous catalysis by gold," *Gold Bull.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 51–65, 2004, doi: 10.1007/bf03215517.
- [33] D. M. Cui, D. W. Zhuang, Y. Chen, and C. Zhang, "Gold-catalyzed oxidation of arylallenes: Synthesis of quinoxalines and benzimidazoles," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, no. 1, pp. 860–865, 2011, doi: 10.3762/bjoc.7.98.
- [34] K. E. Soklou, H. Marzag, J. P. Bouillon, M. Marchivie, S. Routier, and K. Plé, "Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Hydroamination and Hydroalkoxylation of Alkynes: Access to Original Heterospirocycles," *Org. Lett.*, vol. 22, no. 15, pp. 5973–5977, 2020, doi: 10.1021/acs.orglett.0c02070.
- [35] B. Liu and J. K. De Brabander, "Metal-catalyzed regioselective oxyfunctionalization of internal alkynes: An entry into ketones, acetals, and spiroketals," *Org. Lett.*, vol. 8, no. 21, pp. 4907–4910, 2006, doi: 10.1021/ol0619819.
- [36] C. Shen, A. Spannenberg, and X. F. Wu, "Palladium-Catalyzed Carbonylative Four-Component Synthesis of Thiochromenones: The Advantages of a Reagent Capsule," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 16, pp. 5067–5070, 2016, doi: 10.1002/anie.201600953.
- [37] H. A. Koh MJ, Nguyen TT, Lam JK, Torker S, Hyvl J, Schrock RR, "Molybdenum chloride catalysts for Z-selective olefin metathesis reactions.," *Nature*, 2017.
- [38] A. H. H. P. D. Richard R. Schrock Prof. Dr., "Molybdenum and Tungsten Imido

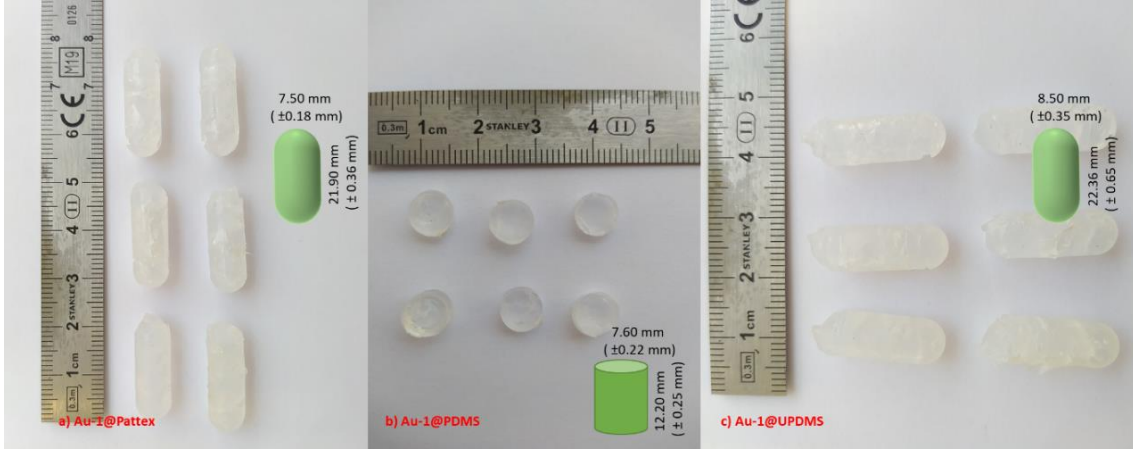
- Alkylidene Complexes as Efficient Olefin-Metathesis Catalysts,” *Angew. Chem.*, vol. 42, pp. 4592–4633, 2003.
- [39] G. E. Ondi, L.; Nagy, G. M.; Czirok, J. B.; Bucsay, A.; Frater, “From Box to Bench: Air-Stable Molybdenum Catalyst Tablets for Everyday Use in Olefin Metathesis,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 20, pp. 1709–1716, 2016.
- [40] W. Ge, Y.; Huang, S.; Hu, Y.; Zhang, L.; He, L.; Krajewski, S.; Ortiz, M.; Jin, Y.; Zhang, “Highly Active Multidentate Molybdenum-carbyne Complexes Catalyzing Alkyne Metathesis under Open Air Condition,” *Nat. Commun.*, vol. 12, p. 1136, 2021.
- [41] Jana, A.; Grela, K., “Forged and fashioned for faithfulness—ruthenium olefin metathesis catalysts bearing ammonium tags,” *Chem. Commun*, vol. 54, pp. 122–139, 2018.
- [42] S. B. T. Nguyen and R. H. Grubbs, “The syntheses and activities of polystyrene-supported olefin metathesis catalysts based on $\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2\text{Ru} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CPh}_2$,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 497, no. 1–2, pp. 195–200, 1995, doi: 10.1016/0022-328X(95)00122-7.
- [43] L. Jafarpour and S. P. Nolan, “Simply assembled and recyclable polymer-supported Olefin metathesis catalysts,” *Org. Lett.*, vol. 2, no. 25, pp. 4075–4078, 2000, doi: 10.1021/ol0067134.
- [44] D. F. Taber and K. J. Frankowski, “Grubbs’ catalyst in paraffin: An air-stable preparation for alkene metathesis,” *J. Org. Chem.*, vol. 68, no. 15, pp. 6047–6048, 2003, doi: 10.1021/jo030005p.
- [45] A. C. Sather, H. G. Lee, J. R. Colombe, A. Zhang, and S. L. Buchwald, “Dosage delivery of sensitive reagents enables glove-box-free synthesis,” *Nature*, vol. 524, no. 7564, pp. 208–211, 2015, doi: 10.1038/nature14654.
- [46] M. Salcman, “Dimethyldichlorosilane and the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes. The Key to the Silicones Industry†,” 2011. doi: 10.1227/NEU.0b013e3182283425.
- [47] J. Curtis and S. D. Steichen, “Silicones,” in *Biomaterials Science*, Elsevier, 2020, pp. 109–123.
- [48] Owen MJ, *Why silicones behave funny*. Chemtech, 1981.
- [49] Z. Fu *et al.*, “Elastic silicone encapsulation of n-hexadecyl bromide by microfluidic approach as novel microencapsulated phase change materials,” *Thermochim. Acta*, vol. 590, pp. 24–29, 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.06.008.
- [50] L. Xu and B. Xu, “Encapsulation of nano-catalysts in permeable silicone elastomers,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 58, no. 26, pp. 2542–2546, 2017, doi: 10.1016/j.tetlet.2017.05.041.
- [51] W. Jang, J. Yun, P. N. Eyimegwu, J. Hou, H. Byun, and J. H. Kim, “Controlling

the formation of encapsulated gold nanoparticles for highly reactive catalysts in the homocoupling of phenylboronic acid,” *Catal. Today*, vol. 388–389, no. February 2020, pp. 109–116, 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2020.09.028.

- [52] F. Nahra, S. R. Patrick, A. Collado, S. P. Nolan, *Polyhedron*, 2014, 84, 59-62
- [53] F. Dumur, A. Guerlin, E. Dumas, D. Bertin, D. Gimes, C. R. Mayer, *Gold Bull.*, 2011, 44, 119-137.
- [54] T. Premkumar, D. Kim, K. Lee, K. E. Geckeler, *Gold Bull.*, 2007, 40, 321
- [55] T. Sakai, P. Alexandridis, *Langmuir*, 2004, 20, 8426
- [56] T. Sakai, P. Alexandridis, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109, 7766
- [57] M. Brill, F. Nahra, A. Gómez-Herrera, C. Zinser, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chemcatchem*, 2017, 9, 117-120
- [58] B. Ö. Öztürk, B. Çetinel, S. Karabulut Şehitoğlu, *Applied Organomet. Chem.*, 2020, 34, 5686

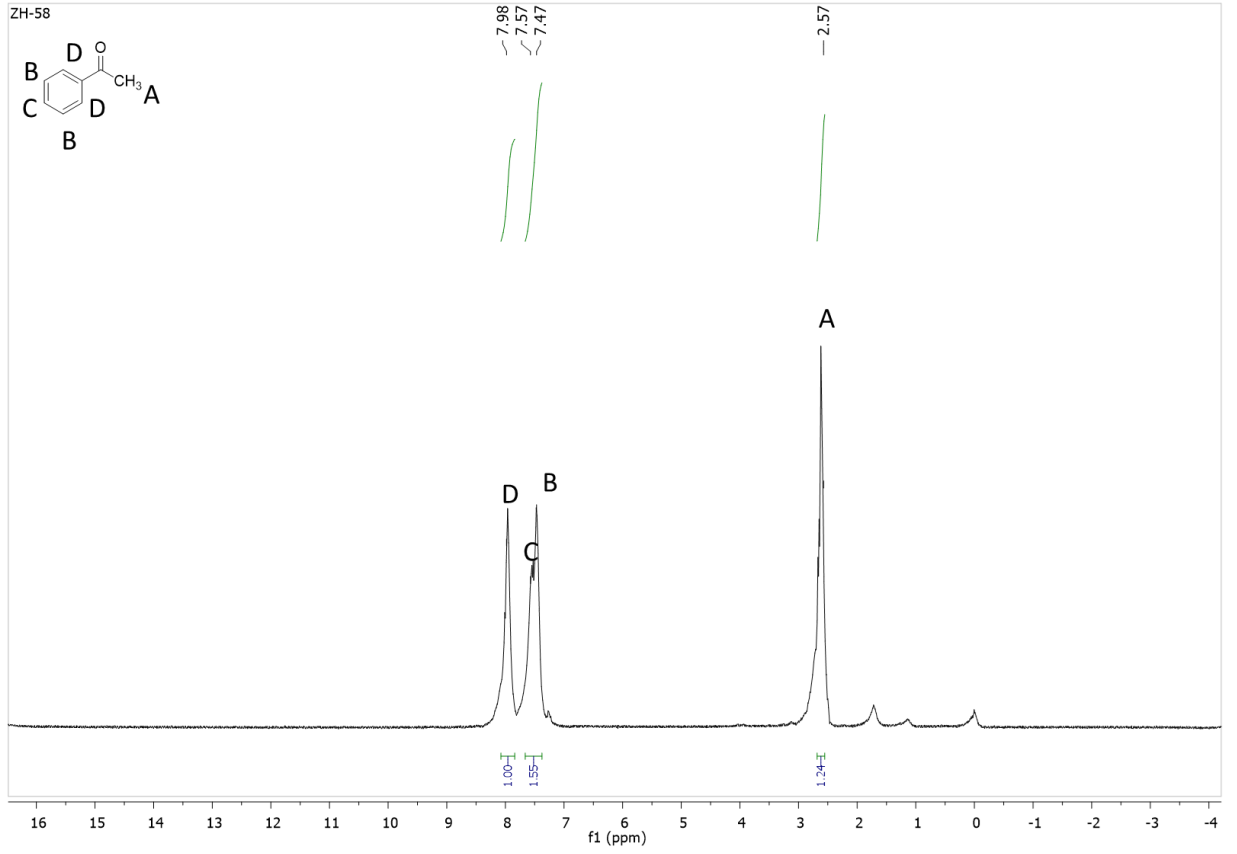
EKLER

EK 1-A Sentezlenen katalizör tabletleri

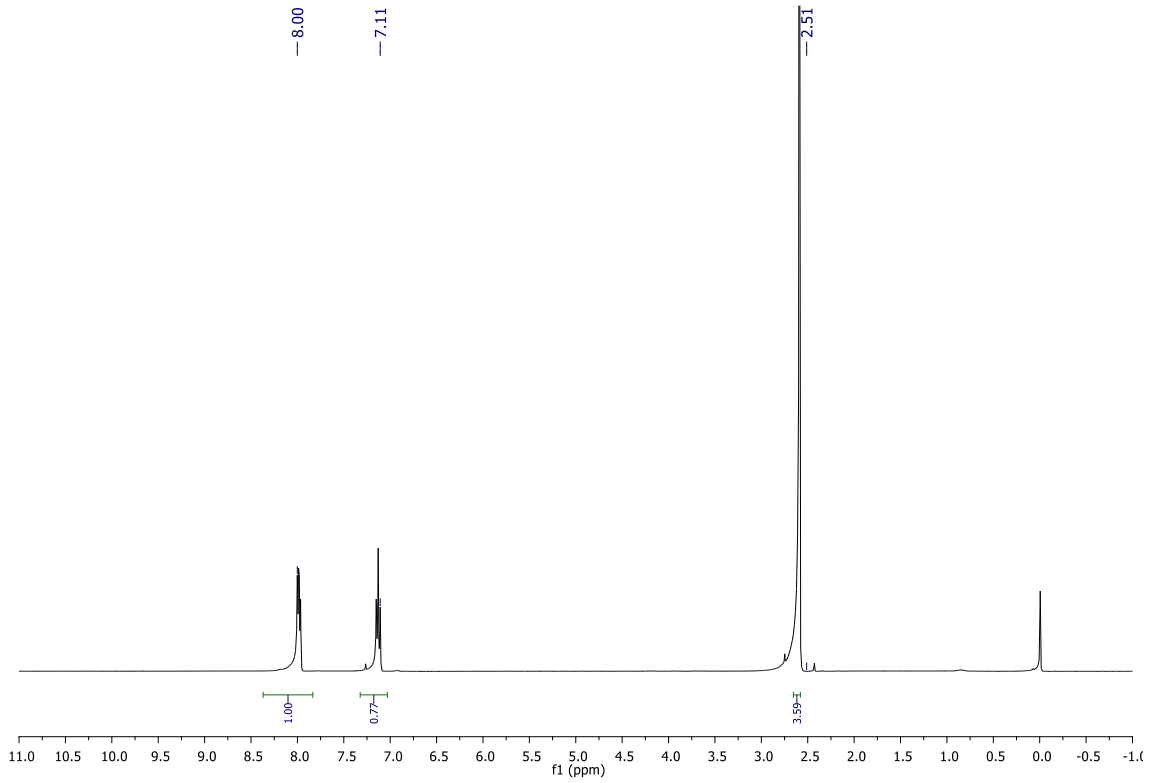


EK 1-B Ticari olarak satın alınan polidimetilsiloksan bazlı ürünler

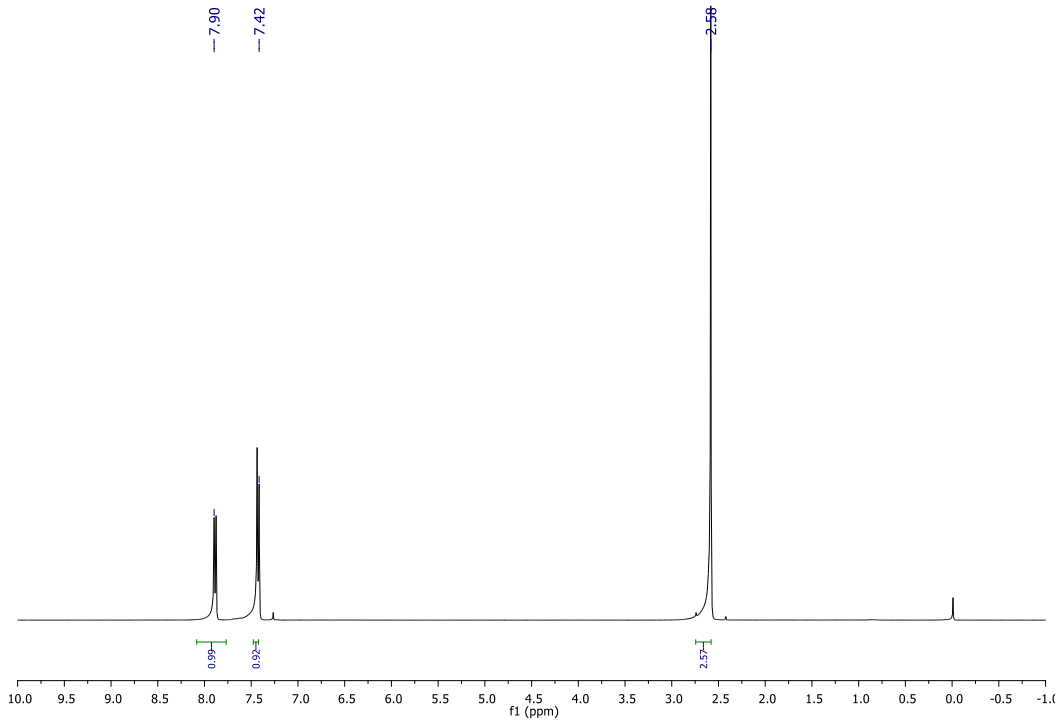




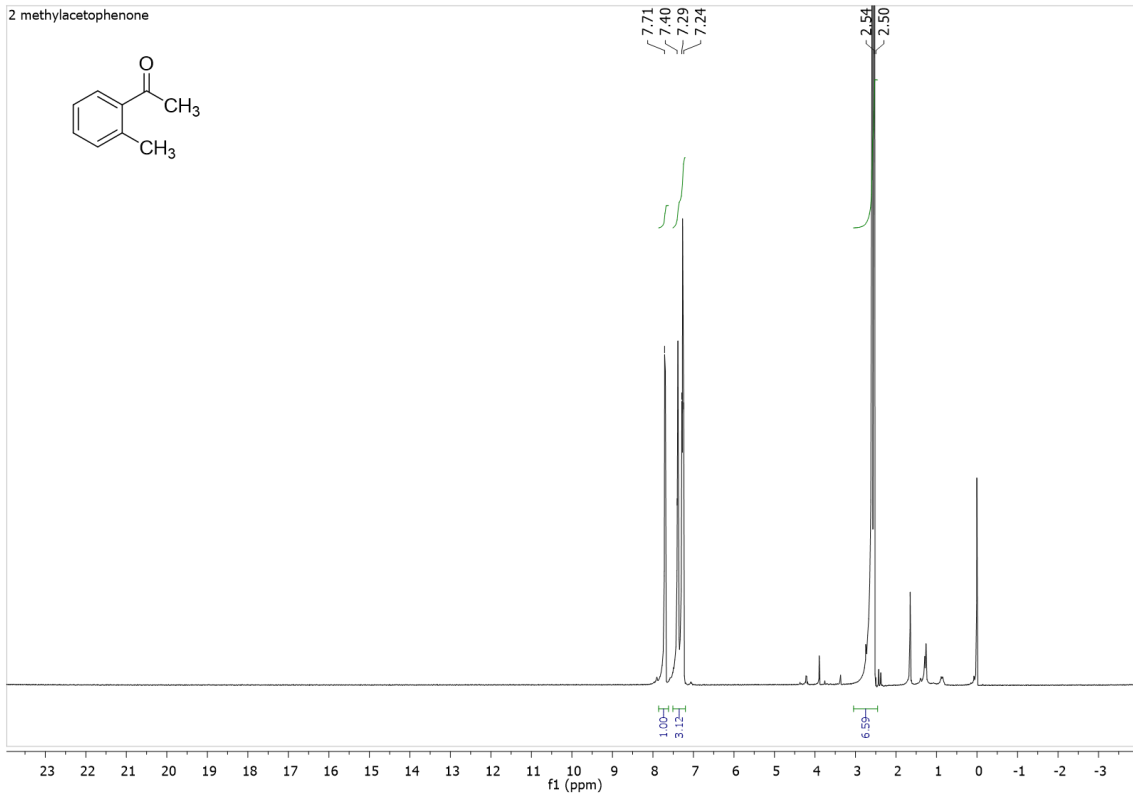
Şekil Ek1-1. Asetofenon bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



Şekil Ek1-2. 4-floroasetofenon bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



Şekil Ek1-3. 4-kloroasetofenon bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



Şekil Ek1-4. 2-metilasetofenon bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

EK 2 - Tezden Türetilmiş Yayınlar

Durmuş.B, Tunalı.Z, Öztürk.B (2021). A Non-ionic Surfactant Based Catalyst Tablet: A Reusable Gold-NHC catalyst system for alkyne hydration reactions. *Catalysis Science & Technology*. DOI: 10.1039/D1CY00540E

Tunalı.Z, Dağıstanlı.S, Kubalas.Ş, Öztürk.B (2023). PDMS-Based Recyclable Tablet Catalyst Systems: Dosage Delivery of Gold-NHC Catalysts for Alkyne Hydration Reactions (Değerlendirme Aşamasında).

