

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HOMOJEN KATALİZÖRLERİN HETEROJENLEŞTİRİLMESİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

CİHANGİR BOZTEPE

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2017

Tezin Başlığı: **Homojen Katalizörlerin Heterojenleştirilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi**

Tezi Hazırlayan: Cihangir BOZTEPE

Sınav Tarihi: 19.07.2017

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Asım KÜNKÜL**

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet BAYSAR

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Dursun ÖZER

Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Cevdet AKOSMAN

Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

Aileme...

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Homojen Katalizörlerin Heterojenleştirilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Cihangir BOZTEPE

ÖZET

Doktora Tezi

HOMOJEN KATALİZÖRLERİN HETEROJENLEŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cihangir BOZTEPE

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

168 + xiv sayfa

2017

Danışman: Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

İkinci Danışman: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

Bu çalışmada, Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında kullanılmak üzere yeni nesil, çevre dostu, özgün *N*-heterosiklik karben-Palladyum-piridin (NHC-Pd) kompleksi içeren polimer destekli katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin destek maddesine tutturulması işlemi, NHC-Pd komplekslerinin, AAm ve AMPS monomerleri ile çaprazbağlı olarak polimerleşmesiyle sağlanmıştır. Bütün polimerizasyon işlemlerinde çözeltide serbest radikal zincir polimerizasyon yöntemi uygulanarak, yığın halde jeller sentezlenmiştir. Sentezlenen NHC-Pd komplekslerin yapısal karakterizasyonu için NMR, polimer yapıların ve polimer-Pd katalitik sistemlerin karakterizasyonu için FT-IR, SEM-EDX, SEM-MAPPING, TEM ve TGA analiz teknikleri uygulanmıştır.

Sentezlenen katalizörlerin, sulu ortamda yürütülen arilbromürlerin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında yüksek aktiviteye sahip oldukları saptanmıştır. Bromasetofenon ve Bromanisol substratlarının heterojen Suzuki eşleşme reaksiyonu kinetik verileri incelenerek, deneysel verilerle uyumlu reaksiyon kinetik ifadesi türetilmiştir. Elde edilen katalizörler beş defa heterojen Suzuki eşleşme reaksiyonlarında aktivite kaybına uğramadan kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: NHC-Pd kompleksleri, Hidrojeller, Polimer destekli katalizörler, Suzuki reaksiyonu, Reaksiyon kinetiği, Heterojen Kataliz, Modelleme

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

HETEROGENIZATION OF HOMOGENEOUS CATALYSTS AND INVESTIGATION THEIR PROPERTIES

Cihangir BOZTEPE

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

168 + xiv pages

2017

Supervisor: Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Co-Supervisor: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

In this study, new generation, environmental safe, novel polymeric heterogeneous catalysts which included N-heterocyclic carbene-Palladium-Pyridine (NHC-Pd) complexes were prepared and used in Suzuki coupling reactions. These heterogeneous catalysts were synthesized by polymerization of NHC-Pd complexes (macro monomer) with AAm and AMPS monomers in the presence of crosslinker. Porous bulk hydrogels were prepared via free radical polymerization method. The structural characterization of NHC-Pd and crosslinked polymeric catalyst systems were made by using NMR and FT-IR, SEM-EDX, SEM-MAPPING, TEM and TGA analysis techniques, respectively.

It was detected that the synthesized polymer based catalysts have high catalytic activity in heterogeneous Suzuki reaction of aryl bromides. For the heterogeneous Suzuki coupling reactions of bromoacetophenone and bromoanisole substrates kinetic models were derived by via experimental reaction kinetic data. The polymeric hydrogel NHC-Pd catalysts exhibited good stability and could be reused at least five times without remarkable loss of its catalytic activity.

Keywords: NHC-Pd complexes, Hydrogels, polymer based catalysts, Suzuki reaction, Reaction kinetics, Heterogeneous Catalyst, Modelling

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince anlayış, özveri ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım değerli tez danışman hocam Prof. Dr. Asım KÜNKÜL'e sonsuz teşekkür ederim. Tez çalışmalarım süresince bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım ikinci danışman hocam Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince yön göstericilikleriyle, yapıcı eleştirileri ve yorumlarıyla gerekli bilgi ve önerilerini sunan tez izleme komitesi üyelerinden hocalarım Prof. Dr. Ahmet BAYSAR ve Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan, çalışmalarımınla büyük titizlikle ilgilenen, İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü Katalizör Araştırma Laboratuvarında çalışma imkânı sunan, bilgi, tecrübe, özveri ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Sedat YAŞAR'a çok teşekkür ederim. Deneylerimde bilgi ve tecrübesiyle hep yardımcı olan değerli hocam Dr. Emine Özge KARACA'ya çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışma sonuçlarından matematiksel model eşitlikleri kurabilmemde vermiş olduğu program desteği ile yardımcı olan, bilgi ve tecrübesinden faydalandığım, her zaman destek ve ilgisini gördüğüm Doç. Dr. A. Mehmet YÜCEER'e çok teşekkür ederim.

Sentezlenen numunelerin FT-IR ve TGA analizlerinde yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerini hoşgörüsüyle paylaşan değerli hocam Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye ve Fizikokimya Laboratuvarı çalışma ekibine çok teşekkür ederim. İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında çalışan, her zaman desteklerini gördüğüm özverili çalışma ekibine çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarımın bilgi, tecrübe ve hoşgörüsüyle her zaman desteklerini gördüğüm, doktora tez çalışmalarımın kullandığım destek malzemesinin sentezlenmesinde büyük katkıları olan Prof. Dr. Osman Sermet KABASAKAL'a ve Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER'e çok teşekkür ederim.

Her zaman desteğini ve ilgisini gördüğüm, hayatım boyunca yanımda olduklarını bana hissettiren, sevgi, yardım ve anlayışlarını benden esirgemeyen canım aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLOLAR DİZİNİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Kataliz.....	3
2.1.1. Katalizör Özellikleri	6
2.2. N-Heterosiklik karbenler	7
2.2.1. PEPPSI tipi N-Heterosiklik Karben-Pd-piridin (NHC-Pd-piridin) Kompleksleri.	10
2.3. Homojen Katalizörlerin Heterojenleştirilmesi	11
2.4. Polimerler.....	15
2.4.1. Kopolimerlerin Bileşimleri.....	16
2.4.2. Polimerlerin Sentezi.....	17
2.4.3. Polimerizasyon İşlemleri.....	20
2.4.4. Hidrojeller.....	24
2.5. Hidrojel Destekli Katalizörler.....	28
2.6. Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonları.....	31
2.6.1. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında palladyum katalizörleri.....	31
2.6.2. Suzuki reaksiyonuna etki eden faktörler.....	35
2.7. Reaksiyon Hız Kinetiği Modellenmesi ve Parametre Belirleme.....	35
2.7.1. Parametre tahmininde kullanılan optimizasyon yöntemleri.....	36
2.7.2. Model performansı.....	37
3. MATERYAL VE METOD.....	39
3.1. Vinilimidazol Tabanlı Tuzların Sentezlenmesi.....	39
3.1.1. 1-Vinil-3-(2,4,6-trimetil benzil)imidazolyum klorür, 1a.....	39
3.1.2. 1-Vinil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolyum klorür, 1b.....	40
3.2. Benzimidazol Tabanlı tuzların Sentezlenmesi.....	40
3.2.1. 1-(Vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1c.....	40
3.2.2. 1-(Vinilbenzil)-3-N-(2etil)ftalimitbenzimidazolyum klorür, 1d.....	41
3.3. 5,6-Dimetilbenzimidazol Tabanlı tuzların Sentezlenmesi.....	42
3.3.1. 1-(Vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 1e... ..	42
3.3.2. 1-(vinilbenzil)-3-(4,5,6-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 1f	43
3.4. PEPPSI tipi N-Heterosiklik Karben-Pd(II)-pidin (NHC-Pd-piridin) Komplekslerinin Sentezlenmesi.....	44
3.4.1. Dikloropiridin-1-(vinil)-3-(2,4,6-trimetil benzil)) imidazol -2-iliden palladyum (II), 2a.....	44
3.4.2. Dikloropiridin-1-(vinil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazol -2-iliden palladyum (II), 2b.....	45
3.5. Benzimidazol Esaslı N-Heterosiklik Karben-Pd(II)-piridin (PEPPSI) Komplekslerinin Sentezlenmesi.....	45
3.5.1. Dikloropridin-1-(4-vinil benzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-ilidenpalladyum (II), 2c	45
3.5.2. Dikloropiridin-1-(4-vinil benzil)-3-(N-(2brometil)ftalimid)benzimidazol-2-iliden palladyum (II), 2d	45
3.6. 4,5-Dimetil Benzimidazol Esaslı N-Heterosiklik Karben-Pd(II)-piridin (PEPPSI) Komplekslerinin Sentezlenmesi.....	46

3.6.1.	Dikloropiridin-1-(4-vinil benzil)-3-(2,4,6-trimetil benzil)-4,5-dimetilbenzimidazol -2-iliden palladyum (II), 2e.....	46
3.6.2.	Dikloropiridin-1-(4-vinil benzil)-3-(3,4,5-trimetoksi benzil)-4,5-dimetilbenzimidazol-2-iliden palladyum (II), 2f	46
3.7.	Akrilamid Esaslı Polimerik Destek Maddesinin Sentezlenmesi ve Şişme Özelliklerinin Belirlenmesi.....	47
3.7.1.	Çapraz Bağlayıcı Miktarının Hidrojel Şişme Özelliklerine Etkisi.....	47
3.7.2.	AMPS Miktarının Hidrojel Şişme Özelliklerine Etkisi.....	48
3.8.	NHC-Pd-piridin İçeren Hidrojellerin Sentezlenmesi.....	49
3.9.	Hidrojellerin Karakterizasyonu	51
3.9.1.	NMR Analizi.....	51
3.9.2.	FT-IR Analizi.....	51
3.9.3.	Yüzey Morfolojisi Karakterizasyonu	52
3.9.4.	TEM Analizi.....	52
3.9.5.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	52
3.10.	Homojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonu.....	52
3.11.	Schlenk Tekniği ile Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonu.....	53
3.11.1.	Farklı baz derişimine sahip Suzuki reaksiyonları.....	53
3.11.2.	Farklı fenilboronik derişimine sahip Suzuki reaksiyonları.....	53
3.11.3.	Farklı miktarda çözücü içeren Suzuki reaksiyonları.....	54
3.11.4.	Farklı karıştırma hızlarında yürütülen Suzuki reaksiyonları.....	54
3.11.5.	Farklı tipde NHC-Pd-piridin içeren katalizörlerin Suzuki reaksiyonlarındaki aktiviteleri	54
3.12.	Bromoasetofenon Substratlı Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonu Kinetiğinin İncelenmesi.....	54
3.12.1.	Farklı türde katalizör destek maddesi içeren heterojen Suzuki reaksiyonları.....	56
3.12.2.	Farklı baz derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları.....	56
3.12.3.	Farklı bromoasetofenon derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları.....	56
3.12.4.	Farklı fenilboronik derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları.....	56
3.12.5.	Farklı katalizör derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları.....	56
3.12.6.	Farklı sıcaklıklarda yürütülen bromoasetofenon substratlı heterojen Suzuki reaksiyonları.....	57
3.13.	Bromoanisol Substratlı Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonu Kinetiğinin İncelenmesi.....	57
3.13.1.	Farklı bromoanisol derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları.....	57
3.13.2.	Farklı fenilboronik derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları.....	57
3.13.3.	Farklı sıcaklıklarda yürütülen bromoanisol substratlı heterojen Suzuki reaksiyonları.....	57
3.14.	Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	58
3.15.	Heterojen Suzuki Reaksiyonu Kinetiğinin Model Parametre Değerlerinin Belirlenmesi.....	58
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	60
4.1.	PEPPSI tipi N-Heterosiklik Karben-Pd(II)-piridin Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu.....	60
4.2.	NHC-Pd-piridin İçeren Hidrojellerin Sentezlenmesi.....	61
4.3.	Poli(AAm-AMPS) Hidrojellerinin Şişme Karakterizasyonu.....	62
4.4.	NHC-Pd-piridin Komplekslerinin ve Hidrojel Destekli NHC-Pd-piridin Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	67
4.4.1.	NMR Analizi.....	61
4.4.2.	FT-IR Analizi.....	89

4.4.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	96
4.4.4.	Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi.....	101
4.4.5.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	105
4.5.	Suzuki Miyaura Eşleşme Reaksiyonları.....	111
4.5.1.	NHC-Pd-piridin komplekslerin homojen Suzuki-Miyaura reaksiyonları.....	111
4.5.2.	Schlenk tekniği ile heterojen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu.....	113
4.6.	Bromoasetofenon Substratlı Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	116
4.6.1.	Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna katalizör destek maddesi türünün etkisi.....	117
4.6.2.	Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna baz miktarının etkisi.....	118
4.6.3.	Bromoasetofenon miktarının Suzuki reaksiyonuna etkisi.....	121
4.6.4.	Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna fenilboronik asit miktarının etkisi.....	124
4.6.5.	Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna katalizör miktarının etkisi.....	126
4.6.6.	Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna reaksiyon sıcaklığının etkisi...	128
4.7.	Bromoanisol Substratının Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyon Kinetiği.....	130
4.7.1.	Bromoanisol miktarının Suzuki reaksiyonuna etkisi.....	130
4.7.2.	Bromoanisol substratlı Suzuki reaksiyonuna fenilboronik asit miktarının etkisi...	132
4.7.3.	Bromoanisol substratlı Suzuki reaksiyonuna reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	134
4.8.	Heterojen Katalitik Suzuki-Miyaura Reaksiyonu Mekanizması ve Modellemesi.	137
4.8.1.	Teorik Hız İfadesinin Türetilmesi.....	137
4.9.	Bromoasetofenon ve Bromoanisol Substratları İçin Heterojen Katalitik Suzuki Reaksiyonu Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması.....	143
4.10.	Bromoasetofenon ve Bromoanisol Substratlarının Farklı Sıcaklıklardaki Heterojen Katalitik Suzuki Reaksiyonu için Reaksiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması ve Deneysel Verilerin Model ile Uyumunu.....	146
4.11.	Katalizörlerin Yeniden Kullanımı.....	149
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	151
6.	KAYNAKLAR.....	155
	EKLER.....	166
	ÖZGEÇMİŞ.....	168

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon koordinatı.....	3
Şekil 2.2. Bir katalizör yüzeyine reaktanın kütle transferi ve reaksiyon basamakları.....	5
Şekil 2.3. NHC-Metal komplekslerinin sentez yöntemleri.....	8
Şekil 2.4. Benzimidazol tabanlı PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin komplekslerinin sentezlenmesi.....	10
Şekil 2.5. İmidazol tabanlı PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin komplekslerinin sentezlenmesi.....	11
Şekil 2.6. Tetradentat imidazolyum temelli tuz.....	12
Şekil 2.7. Silika destekli NHC-Pd-piridin kompleksinin hazırlanması.....	13
Şekil 2.8. Palladyum-imidazolin kompleksinin hazırlanması ve silika üzerine tutturulması.....	13
Şekil 2.9. Polistrien esaslı çaprazbağlı polimerik heterojen katalitik sistemin hazırlanması.....	14
Şekil 2.10. A: Reçine desteği; B ve C: Reçine destekli Rutenyum(II)- <i>N</i> - heterosiklik karben kompleksleri.	14
Şekil 2.11. Silika destekli <i>N</i> -heterosiklik karben-metal (II) kompleksleri.....	15
Şekil 2.12. Rastgele polimerizasyon ile oluşan kopolimer.....	16
Şekil 2.13. Ardışık polimerizasyon ile oluşan kopolimer.....	16
Şekil 2.14. Blok polimerizasyon ile oluşan kopolimer.....	16
Şekil 2.15. Aşılı (graft) polimerizasyon ile oluşan kopolimer.....	16
Şekil 2.16. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.....	17
Şekil 2.17. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi....	18
Şekil 2.18. Vinil gurubu içeren monomerler için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.....	19
Şekil 2.19. Kütle polimerizasyonu.....	20
Şekil 2.20. Çözelti polimerizasyonu.....	21
Şekil 2.21. Süspansiyon polimerizasyonu.....	22
Şekil 2.22. Emülsiyon polimerizasyonu.....	23
Şekil 2.23. Şişmiş bir hidrojeldaki suyun konumu.....	25
Şekil 2.24. Poli(<i>N</i> -izopropilakrilamit-ko-4-vinilpiridin) hidrojelinin hazırlanması.....	28
Şekil 2.25. Hidrojel içine Pd nano partiküllerinin immobilize edilmesi.....	28
Şekil 2.26. Pd metalinin hidrojel içine immobilizasyonu ve reaktanların hidrojel içinde reaksiyonu.....	29
Şekil 2.27. Poli(<i>N</i> İPAAm-co-PMA) hidrojellerinin sentezlenmesi ve palladyum nano metallerin immobilizasyonu.....	30
Şekil 2.28. Yapısında demir (Fe) ve vanadyum (W) metali bulunduran monomerler....	30
Şekil 2.29. Yapısında metal bulunan monomer (2-vinil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin-metal kompleksi)	31
Şekil 2.30. Palladyum katalizli Suzuki reaksiyonu genel gösterimi.....	32
Şekil 2.31. Suzuki eşleşme reaksiyonu için genel katalitik çevrim.....	33
Şekil 3.1. Vinilimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin kompleksinin AAm, AMPS ve MBA monomerleri ile çaprazbağlı polimerizasyonu.....	50
Şekil 3.2. Benzimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin kompleksinin AAm, AMPS ve MBA monomerleri ile çaprazbağlı polimerizasyonu.....	51
Şekil 3.3. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu.....	52
Şekil 3.4. Heterojen katalitik Suzuki reaksiyonu kinetik çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği.....	55
Şekil 3.5. Parametre belirlenmesinde kullanılan algoritma.....	59

Şekil 4.1. Vinil imidazol (1), benzimidazol (2) ve dimetil benzimidazol (3) tabanlı PEPPSI tipi NHC-(Pd)-Pridin komplekslerinin yapıları.....	60
Şekil. 4.2. Yüksek basınç tüpü içerisinde PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin komplekslerinin sentezlenmesi.....	61
Şekil 4.3. NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren hidrojenlerin görüntüleri.....	61
Şekil 4.4. NHC-Pd-piridin kompleksini içeren hidrojenin bir kısmının NaBH ₄ çözeltilisine batırılması ile palladyumun indirgenmesi.....	62
Şekil 4.5. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren poli(AAm-AMPS) hidrojenlerin şişme izotermi.....	62
Şekil 4.6. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren poli(AAm-AMPS) hidrojenlerine suyun difüzyon izotermi.....	63
Şekil 4.7. Farklı oranlarda AMSP içeren poli(AAm-AMPS) hidrojenlerin şişme izotermi.....	64
Şekil 4.8. Farklı oranlarda AMPS içeren poli(AAm-AMPS) hidrojenlerine suyun difüzyon izotermi.....	64
Şekil 4.9. 1a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	68
Şekil 4.10. 1b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	70
Şekil 4.11. 1c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	71
Şekil 4.12. 1d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	73
Şekil 4.13. 1e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	75
Şekil 4.14. 1f Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	77
Şekil 4.15. 2a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	79
Şekil 4.16. 2b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	80
Şekil 4.17. 2c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	83
Şekil 4.18. 2d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	85
Şekil 4.19. 2e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	87
Şekil 4.20. 2f Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	89
Şekil 4.21. (A): 2a türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-2a (3a) katalizörüne ait FT-IR spektrumları.....	91
Şekil 4.22. (A): 2b türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-2b (3b) katalizörüne ait FT-IR spektrumları.....	92
Şekil 4.23. (A): 2c türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-2c (3c) katalizörüne ait FT-IR spektrumları.....	93
Şekil 4.24. (A): 2d türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-2d (3d) katalizörüne ait FT-IR spektrumları.....	94
Şekil 4.25. (A): 2e türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-2e (3e) katalizörüne ait FT-IR spektrumları.....	95
Şekil 4.26. (A): 2f türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-2f (3f) katalizörüne ait FT-IR spektrumları.....	96
Şekil 4.27. Poli(AAm-AMPS) destekli NHC-Pd-piridin polimerik katalizörleri SEM görüntüleri. (A:3a, B:3b, C:3c, D:3d, E:3e, F:3f katalizörleri)..	97
Şekil 4.28. Yapısında 2a NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (3a) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu.....	98
Şekil 4.29. Yapısında 2b NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (3b) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu.....	98
Şekil 4.30. Yapısında 2c NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (3c) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu.....	99

Şekil 4.31. Yapısında 2d NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (3d) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu.....	99
Şekil 4.32. Yapısında 2e NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (3e) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu.....	100
Şekil 4.33. Yapısında 2f NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (3f) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu.....	100
Şekil. 4.34. Yapısında 2a NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3a katalizörün TEM görüntüsü.....	102
Şekil. 4.35. Yapısında 2b NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3b katalizörün TEM görüntüsü.....	102
Şekil. 4.36. Yapısında 2c NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3c katalizörün TEM görüntüsü.....	103
Şekil. 4.37. Yapısında 2d NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3d katalizörün TEM görüntüsü.....	103
Şekil. 4.38. Yapısında 2e NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3e katalizörün TEM görüntüsü.....	104
Şekil. 4.39. Yapısında 2f NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3f katalizörün TEM görüntüsü.....	104
Şekil 4.40. Yapısında 2a NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3a katalizörün termogram eğrisi.....	106
Şekil 4.41. Yapısında 2b NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3b katalizörün termogram eğrisi.....	107
Şekil 4.42. Yapısında 2c NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3c katalizörün termogram eğrisi.....	108
Şekil 4.43. Yapısında 2d NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3d katalizörün termogram eğrisi.....	109
Şekil 4.44. Yapısında 2e NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3e katalizörün termogram eğrisi.....	110
Şekil 4.45. Yapısında 2f NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli 3f katalizörün termogram eğrisi.....	111
Şekil 4.46. Baz miktarı değişiminin dönüşüm değerleri üzerine etkisi.....	113
Şekil 4.47. Fenilboronik asit miktarı değişiminin dönüşüm değerleri üzerine etkisi.....	114
Şekil.4.48. Su miktarı değişiminin dönüşüm değerleri üzerine etkisi.....	114
Şekil 4.49. Karıştırma hızı değişiminin dönüşüm değerleri üzerine etkisi.....	115
Şekil 4.50. Farklı özellikte destek maddesi içeren katalizörlerin Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.....	117
Şekil 4.51. Baz miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.....	119
Şekil 4.52. Farklı miktarda baz içeren Suzuki reaksiyonunun baz miktarı-ortalama reaksiyon hızı grafiği.....	121
Şekil 4.53. Bromoasetofenon miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.....	123
Şekil 4.54. Farklı miktarda bromoasetofenon içeren Suzuki reaksiyonunun bromoasetofenon miktarı-ortalama reaksiyon hız grafiği.....	123
Şekil 4.55. Fenilboronik asit miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.....	124
Şekil 4.56. Farklı miktarda fenilboronik asit içeren Suzuki reaksiyonunun FBA miktarı-ortalama reaksiyon hızı değişimi.....	125
Şekil 4.57. Katalizör miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.....	126

Şekil 4.58. Suzuki reaksiyonununda ortalama reaksiyon hızının katalizör miktarı ile değişimi.....	128
Şekil 4.59. Sıcaklığın Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.....	128
Şekil 4.60. Reaksiyon sıcaklık değişiminin ortalama reaksiyon hızı üzerine etkisi.....	130
Şekil 4.61. Bromoanisol miktarı değişiminin Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.....	131
Şekil 4.62. Suzuki reaksiyonununda ortalama reaksiyon hızının bromoanisol miktarı ile değişimi.....	132
Şekil 4.63. Fenilboronik miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.....	133
Şekil 4.64. Suzuki reaksiyonununda ortalama reaksiyon hızının fenilboronik asit miktarı ile değişimi.....	134
Şekil 4.65. Reaksiyon sıcaklığının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.....	136
Şekil 4.66. Suzuki reaksiyonununda ortalama reaksiyon hızının sıcaklık ile değişimi....	136
Şekil 4.67. Arilbromid substratı için heterojen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu katalitik çevrimi.....	137
Şekil 4.68. Bromoasetofenon substratı için reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	145
Şekil 4.69. Bromoanisol substratı için reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.	146
Şekil 4.70. Bromoasetofenon substratının farklı sıcaklıklardaki reaksiyonlardan elde edilen deneysel ile model dönüşüm değerlerinin uyumu.....	147
Şekil 4.71. Bromoanisol substratının farklı sıcaklıklardaki reaksiyonlardan elde edilen deneysel ile model dönüşüm değerlerinin uyumu.....	148
Şekil 4.72. Bromoasetofenon substratlı katalitik Suzuki reaksiyonunda katalizör kullanım sayısının dönüşüm üzerine etkisi.....	150
Şekil 4.73. Bromoanisol substratlı katalitik Suzuki reaksiyonunda katalizör kullanım sayısının dönüşüm üzerine etkisi.....	150

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1.	Farklı miktarlarda MBA çapraz bağlayıcısı içeren poli(AAm- AMPS) hidrojenlerinin bileşimleri.....	48
Tablo 3.2.	Farklı oranlarda AMPS komonomeri içeren poli(AAm-AMPS) hidrojenlerinin bileşimleri.....	48
Tablo 3.3.	Poli(AAm-AMPS) destekli katalizörlerin kimyasal bileşimi.....	49
Tablo 3.4.	Poli(AAm) destekli katalizörün kimyasal bileşimi.....	50
Tablo 4.1.	Farklı miktarlarda çaprazbağlayıcı MBA içeren poli(AAm-AMPS) hidrojenlerinin saf su içindeki difüzyon parametreleri.....	65
Tablo 4.2.	Farklı miktarlarda anyonik komonomer AMPS içeren poli(AAm-AMPS) hidrojenlerinin saf su içindeki difüzyon parametreleri.....	66
Tablo 4.3.	1a Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	68
Tablo 4.4.	1b Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	69
Tablo 4.5.	1c Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	73
Tablo 4.6.	1d Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	73
Tablo 4.7.	1e Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	75
Tablo 4.8.	1f Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	76
Tablo 4.9.	2a Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	79
Tablo 4.10.	2b Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	81
Tablo 4.11.	2c Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	82
Tablo 4.12.	2d Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	84
Tablo 4.13.	2e Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	86
Tablo 4.14.	2f Bileşimine ait 1H ve 13C NMR verileri.....	88
Tablo 4.15.	Arilbromür substratların homojen Suzuki reaksiyonu katalitik dönüşümleri..	112
Tablo 4.16.	Arilklorür substratların homojen Suzuki reaksiyonu katalitik dönüşümleri...	112
Tablo 4.17.	Poli(AAm-AMPS) destek maddeli NHC-Pd-piridin katalizörlerin katalitik aktiviteleri.....	116
Tablo 4.18.	Poli(AAm-AMPS) ve Poli(AAm) destek maddesinden oluşan katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonda zamanla substrat derişimi, reaksiyon hız verileri....	118
Tablo 4.19.	Farklı miktarlarda baz içeren Suzuki reaksiyonunda zamana karşı reaktant ve reaksiyon hız ($-r_{AN}$) değerleri.....	120
Tablo 4.20.	Farklı miktarlarda bromoasetofenon içeren Suzuki reaksiyonunda zamana karşı reaktant ve reaksiyon hız ($-r_{AS}$) değerleri.....	122
Tablo 4.21.	Farklı oranlarda fenilboronik asit içeren Suzuki reaksiyonunda zaman karşı bromoasetofenon derişimi ve reaksiyon hızı ($-r_{AS}$) değerleri.....	125
Tablo 4.22.	Farklı miktarlarda katalizör içeren Suzuki reaksiyonunda zamana karşı reaktant derişimi ve reaksiyon hızı ($-r_{AS}$) değerleri.....	127
Tablo 4.23.	Farklı sıcaklıklardaki Suzuki reaksiyonunda zamana karşı bromoasetofenon derişimi ve reaksiyon hızı ($-r_{AS}$) değerleri.....	129
Tablo 4.24.	Farklı miktarlarda bromoanisol içeren Suzuki reaksiyonunda reaktant ve reaksiyon hızı ($-r_{AN}$) değerlerinin zamana göre derişimi.....	131
Tablo 4.25.	Farklı oranlarda fenilboronik asit içeren Suzuki reaksiyonunda zamana karşı bromoanisol derişimi ve reaksiyon hızı ($-r_{AN}$) değerleri.....	133
Tablo 4.26.	Farklı sıcaklıklardaki Suzuki reaksiyonunda zamana karşı bromoanisol derişimi ve reaksiyon hızı ($-r_{AN}$) değerleri.....	135
Tablo 4.27.	Bromoasetofenon ve bromoanisol substratları için farklı sıcaklıklarda yürütülen heterojen Suzuki reaksiyonu hız sabiti değerleri	144
Tablo 4.28.	MATLAB yazılım programı kullanılarak bromoasetofenon substratının farklı sıcaklıklarda hesaplanan Suzuki reaksiyon hız sabitleri ve modelin istatistiksel değerleri.....	148

Tablo 4.29. MATLAB yazılım programı kullanılarak bromoanisol substratının farklı sıcaklıklarda hesaplanan Suzuki reaksiyon hız sabitleri ve modelin istatistiksel değerleri.....	149
--	-----

SİMGELER ve KISALTMALAR

AAm	: Akrilamid
AMPS	: 2-akrilamido-2-metil-1- propansülfonik asit
APS	: Amonyum persülfat
C	: Derişim (mol/L)
cm	: Santimetre
D	: Difüzyon katsayısı
DCM	: Diklorometan
dk	: Dakika
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
en	: Erime noktası
EDX	: <i>Energy dispersive X-ray</i> spektroskopisi
F	: Hidrojelin içerdiği çözücü miktarının dengedeki oranı
FBA	: Fenilboronik asit
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
k	: Hız sabiti (mol/L.dak)
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
KPS	: Potasyum persülfat
L	: Litre
MA.	: Molekül ağırlığı
MAPE	: Ortalama mutlak yüzde hata
mL	: mililitre
m ₀	: Başlangıç anındaki hidrojin kütlesi
MBA	: N,N'-metilenbisakrilamid
M _t	: t süre sonunda şişmiş polimerin kütlesi
n	: Çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli

NHC	: <i>N</i> -heterosiklik karben
NHC-Pd	: <i>N</i> -heterosiklik karben palladyum kompleksi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Pd	: Palladyum
PdCl ₂	: Palladyum klorür
R	: Korelasyon Katsayısı
RMSE	: Ortalama Kare Hata Karekökleri
<i>S</i>	: Şişme değeri
<i>s</i>	: Saniye
sa	: saat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
<i>t</i>	: Süre
T	: Sıcaklık
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TEMED	: <i>N, N, N', N'</i> -Tetrametiletildiamin
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
<i>v</i>	: Hacim
VI	: Vinil imidazol

1. GİRİŞ

Metal içeren malzemelerin sahip oldukları özgün ve çok yönlü özelliklerinden dolayı tasarımı ve geliştirilmesi bilimsel açıdan çok önemlidir. Bu malzemeler, metallerin yığın hallerine kıyasla daha geniş yüzey alanına sahip olması, ekonomik ve çevre dostu olmalarından dolayı fizik, kimya, biyoteknoloji ve nanoteknoloji alanlarında büyük ilgi uyandırmaktadırlar. Geleneksel taşıyıcı maddelerden farklı olarak polimerik hidrojeller, kendilerini oluşturan üç boyutlu ağ yapılar sayesinde, içlerinde bulundukları metallere çok geniş yüzey alanı sağlamakta, bu tür malzemeler; katalizör, sensör, antimikrobiyal malzeme, elektronik malzeme olarak kullanılmaktadır (Kim vd. 2012; Lee vd. 2014; Sarkar vd. 2011).

Katalizörler, organik sentezlerdeki en önemli unsurdur. Çevre bilincinin artması ve hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu, yeşil teknolojiye yönelmeye neden olarak katalizörlerin önemini arttırmıştır. Bu amaçla etkin, yeni, seçimli, tekrar kullanılabilen, çevre dostu katalizörlere ve katalitik sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Polimerik hidrojel destekli katalizörler, organik ve toksik çözücülere gerek olmadan sulu ortamda hidrojel içine hapsolmuş reaktanlara daha ucuz, çevre dostu tepkime ortamı oluşturmakta ve kendini kolay bir şekilde yenileyerek tekrar kullanılabilir (Bütün vd. 2011; Hong vd. 2012; Hapiot vd. 2013; Wang vd. 2009; Dinu vd. 2011; Şahiner vd. 2011).

C-C bağ oluşum tepkimeleri endüstride önemli tepkimelerdir. Başta ilaç ve tarım olmak üzere, gıda, boya, plastik, sanayiinde kullanılan birçok kimyasal madde C-C bağlarına sahiptir. Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenler (NHC) ve bunlardan sentezlenen geçiş metal kompleksleri, organometalik kimyada ve özellikle C-C bağ oluşum tepkimelerinde katalizör olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu bileşikler güçlü σ -donör, zayıf π -akseptör özelliklerinden ve N atomu üzerindeki süstitüentler ile sterik etkileri kontrol edilebilmelerinden dolayı analogları olan fosfin ligantlarından daha iyi katalitik aktivite ve seçicilik göstermektedir. Bu nedenlerden dolayı *N*-heterosiklik karbenler palladyum, rodyum, platin, rutenyum gibi geçiş metalleriyle oluşturulan homojen katalizlerde çok kullanışlı ligantlardır (Marcet vd. 2011, Natalie vd. 2015).

Homojen katalizörlerin tepkime ortamından kolay ayrılamamaları en büyük dezavantajlarından. Homojen ve heterojen katalizörlerin avantajlarını bir araya toplamının en iyi yolu uygun materyaller üzerine çözünür ve katalitik aktif metal komplekslerinin bağlanmasıdır. Bu nedenle bir matriks üzerine yerleştirilerek elde

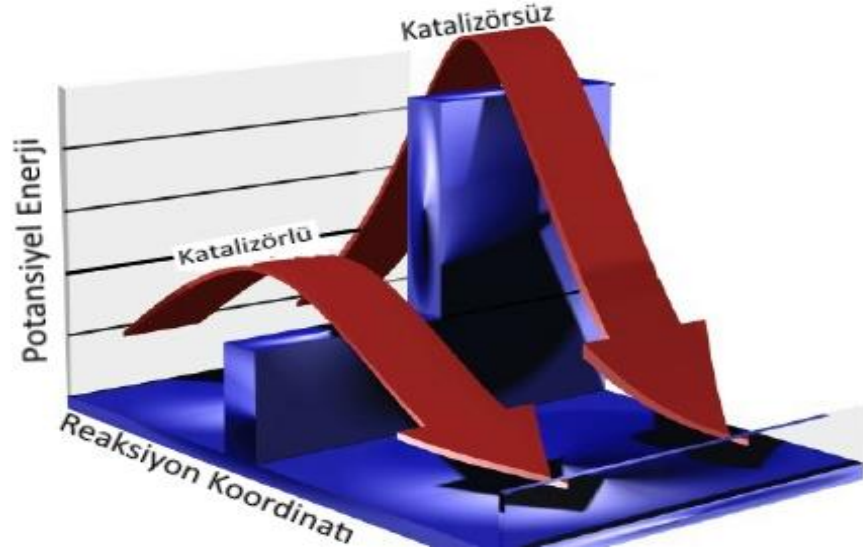
edilen polimer destekli katalizörler, homojen katalizördeki kimyasal aktiviteyi ve seçiciliği, heterojen katalizöre özgü kararlılık ve ayırma kolaylığını bir araya toplamaktadır. Bu tez kapsamında, homojen katalizörlere özgü etkinlik ve seçicilik; heterojen katalizörlere özgü uzun ömür ve ayırma kolaylığı avantajlarını bir araya toplayan yeni nesil, yüksek yüzey alanına sahip polimer destekli, heterojen NHC-Pd-piridin katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen bu yeni nesil katalizörlerin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenmiştir.

Homojen katalizör olarak kullanılan NHC-Pd-piridin kompleksinin hidrojele immobilize işlemlerinde, literatürde yer alan çalışmalardan farklı olarak, yeni bir yöntem olan monomer ile NHC-Pd-piridin kompleksinin polimerleşmesi yöntemi uygulanmıştır. Metal nano parçacıkların çaprazbağlı hidrojele yüklenmesinde kullanılan emdirme yöntemiyle elde edilen katalitik sistemlerin tekrar kullanımı sonrasında aktivite kaybı yaşanmakta, metalin katalitik sistemden ayrılarak reaktan ortamına geçtiği, dolayısıyla ekonomik ve ekolojik değerinin azaldığı bilinmektedir. Bu yöntem sayesinde, ekonomik olarak değerli ve ekolojik yönden tehlikeli olan homojen metal kompleksi hidrojele daha kararlı halde bağlanarak, çok kez kullanılabilen, pahalı ayırma işlemlerine, organik ve toksik çözücülere gerek duyulmadan, reaksiyon ortamından filtrasyon ile hızlı ayrılabilen, uzun ömürlü dolayısıyla ekonomik ve ekolojik katalizörler elde edilmiştir. Elde edilen katalizörlerin sulu ortamda arilbromür substratları kullanılarak heterojen Suzuki-Miyaura C-C bağ eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. En yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenen, yapısında vinilimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin kompleksi içeren poli(AAm-AMPS) katalizörleri kullanılarak, bromoasetofenon ve bromoanisol substratlarının heterojen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarındaki kinetik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar için matematiksel model eşitlikleri oluşturularak reaksiyon hız sabitlerinin ve aktivasyon enerjilerinin hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca bu katalizörün bromoasetofenon ve bromoanisol substratlarının heterojen Suzuki-Miyaura reaksiyonlarındaki tekrar kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kataliz

Birçok kimyasal maddenin sentezinde ve biyolojik reaksiyonlarda katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Reaksiyon hızı genel olarak sıcaklık yükseltilerek arttırılabilir. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrayan reaktan ve ürün varlığında tepkime hızı katalizör kullanılarak arttırılabilir. Katalizörler, bir reaksiyonun denge dönüşümünü değiştirmeyen fakat gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızını arttıran ve reaksiyon sonunda miktarında önemli değişiklik olmayan maddeler olarak tanımlanabilir (Atalay, 2005). Şekil 2.1’de, bir reaksiyonda katalizörün kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlar için tepime koordinatı temsilen gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon koordinatı

Katalitik bir reaksiyonun hız artışı önemlidir fakat tek ölçüt değildir. Yan ürünlerin en az düzeyde olması ve katalizör ömrünün uzun olması da aynı ölçüde önemlidir. Teorik olarak yapılan katalizör tanımlarında katalizörün reaksiyon süresince değişmediği ifade edilse de bu durum pratikte bu şekilde gerçekleşmemektedir. Katalizörün prostele kullanılmasıyla özellikleri değişebilmekte ve kullanım ömürleri yıllardan dakikalara kadar azalabilmektedir (Fogler, 1992; Levenspiel, vd. 1972).

Katalizörler temel olarak homojen ve heterojen olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Homojen Katalizörler: Reaksiyona giren reaktanlar ile katalizör aynı fazda ise bu tür katalizörlere homojen katalizör denir. Katalitik reaksiyon sıvı fazda gerçekleşiyorsa katalizör sıvı, gaz fazda gerçekleşiyorsa katalizör gaz fazda karışmış haldedir. Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlere göre bazı üstün tarafları bulunmaktadır. Bunlar;

- Bu tür reaksiyonlarda, reaktanlar ile katalizör arasında, kimyasal ve geometrik yapı tam olarak aydınlatılamamıştır ve homojen katalizörler belirli bir ürüne daha iyi seçicilik sağlamaktadır.
- Katalitik reaksiyonda katalizörün reaktanlarla aynı fazda ve karışmış olarak yer almasından dolayı reaksiyon yüksek aktivitede ve daha ılımlı şartlarda gerçekleşmektedir.
- Reaktanlarla aynı fazda olduğundan endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar için ısı aktarım problemi yoktur.
- Heterojen katalizörlere kıyasla daha az miktarları yeterli olabilmektedir.
- Reaksiyon mekanizması daha kolay anlaşılabilir.

Heterojen katalizörler: Bir katalitik reaksiyonda, katalizör ile reaktanlar farklı fazlarda bulunuyor ise bu tür katalizörlere heterojen katalizör denir. Heterojen katalitik reaksiyonlarda reaktanlar katalizör yüzeyine adsorplanarak reaksiyon katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyon işlemi fiziksel veya kimyasal olarak iki şekilde meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işlemi reaktanlar ile katalizör arasında oluşan zayıf fiziksel bağlar ile gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon işleminde ise reaktan molekülleri katalizör yüzeyinde kimyasal bileşikteki bağlar gibi kuvvetli bağlar ile tutulmaktadır. Heterojen katalitik reaksiyonlarda kataliz kimyasal adsorpsiyon işlemi ile gerçekleşmektedir. Katalizör yüzeyinde bu bağların oluşması durumunda adsorplanan reaktan moleküllerinin elektron yapısında değişiklikler meydana gelmektedir. Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre bazı üstün tarafları bulunmaktadır. Bunlar;

- Homojen katalizörlerin ortamdan ayrılmasında kullanılan ekstraksiyon, distilasyon gibi yüksek maliyetli yöntemlere gerek olmadan, (genelde katı olduklarından) süzme, filtrasyon gibi yöntemlerle kolay ve yüksek verimde ayrılımları mümkündür.

- Tekrar tekrar kullanılabilme avantajları ile daha ekonomik ve çevre dostudurlar. (Altiokka vd. 2003; Fogler, 1992; Uysal, 2012).

Heterojen katalitik bir reaksiyonun yürüdüğü proses, aşağıda basamaklar halinde tanımlanarak Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Buna göre heterojen bir reaksiyon 7 basamakta gerçekleşmektedir.

- (1) Reaktanının akışkan yığın faz içinden katalizör taneciğinin dış yüzeyine (film tabakasına) difüzyonu (fiziksel basamak).
- (2) Reaktanın katalizör içindeki gözenek girişinden katalizör iç yüzeyinin yakın çevresine difüzyonu (fiziksel basamak).
- (3) Reaktanın katalizör yüzeyine adsorpsiyonu (kimyasal basamak).
- (4) Katalizör yüzeyinde reaksiyon (kimyasal basamak).
- (5) Oluşan ürünün katalizör yüzeyinden desorpsiyonu (kimyasal basamak).
- (6) Ürünün katalizör tanesinin gözeneginden dış yüzeyindeki gözenek ağzına difüzyonu (fiziksel basamak).
- (7) Ürünün katalizör tanesinin dış yüzeyinden akışkan yığın faz içine difüzyonu (fiziksel basamak).



Şekil 2.2. Bir katalizör yüzeyine reaktanın kütle transferi ve reaksiyon basamakları (Fogler, 1992)

Bu basamaklar birbirini takip eden seri basamaklar olup, reaksiyonun toplam hızı mekanizmadaki en yavaş basamağın hızına eşittir. Difüzyon basamakları (1, 2, 6 ve 7) reaksiyon basamaklarına (3, 4 ve 5) oranla çok hızlı ise aktif merkez çevresindeki derişimler yığın derişimine yaklaşır. Bu durumda difüzyon basamakları reaksiyon hızını etkilemez. Diğer durumlarda, yani reaksiyon basamakları difüzyon basamaklarına göre çok hızlıysa kütle aktarım basamakları reaksiyon hızını belirler. Difüzyon basamaklarının toplam dönüşümü kontrol ettiği sistemlerde akış rejiminin değiştirilmesi ile reaksiyon hızı değişir. Öte yandan gözenek içi difüzyonun toplam dönüşüm hızını kontrol ettiği bir sistemde, dış akış koşullarının değiştirilmesi toplam hız üzerinde etkili olmayacaktır (Fogler, 1992; Gunther, 2008).

Heterojen katalitik reaksiyon, akışkan-katı ara yüzeyinde veya katı yüzeye çok yakın bir bölgede gerçekleşir. Heterojen katalitik reaksiyonun prensipleri, katalitik olan veya olmayan akışkan-katı tepkimelerine uygulanabilir. Katalitik tepkime katı-akışkan ara yüzeyinde gerçekleştiği için, büyük bir ara yüzey alanı daha büyük bir tepkime hızına ulaşmak için önemlidir. Pek çok katalizörde bu alan gözenekli yapıyla sağlanır. Katı katalizörler pek çok ince gözenek içerir ve bu gözeneklerin yüzeyi yüksek tepkime hızı için gerekli alanı sağlar (Hoşgün, 2005; Ruiz, 1992).

2.1.1. Katalizör Özellikleri

Katalizör özellikleri; fiziksel, kimyasal ve dinamik özellikler olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir.

- **Katalizörlerin fiziksel özellikleri**

Tanecik boyutu, yoğunluk, gözenek hacmi, gözeneklilik, gözenek büyüklüğü, aktif merkez derişimi ve aktif merkez dağılımı katalizörlerin fiziksel özellikleridir.

- **Katalizörlerin kimyasal özellikleri**

Katalizörün asitliğini, bileşimini, katalitik fazın oksitlenme halini ve yapısını içermektedir. Katalitik özellikler, yüzey bileşimi, yüzey oksitlenmesi ve katalitik fazın yüzey yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Bu yüzey özellikleri katalitik fazın yığın özellikleri ile ilişkilidir. Genellikle yığın fazın kimyasal özelliklerini karakterize etmek yüzey fazın kimyasal özelliklerini karakterize etmekten daha kolaydır. Katalizör asitliği, pek çok katalitik tepkimede önemli rol oynamaktadır. Asidik reçineler, zeolitler ve birçok oksit destekli aktif merkezli katalizörler; kraking,

izomerleşme, alkilasyon, polimerleşme, karbenium ve karbonium iyonlarının rol oynadığı tepkimelerde kullanılmaktadırlar (Ruiz, 1992; Hagen 2006).

- **Katalizörlerin dinamik (katalitik) özellikleri**

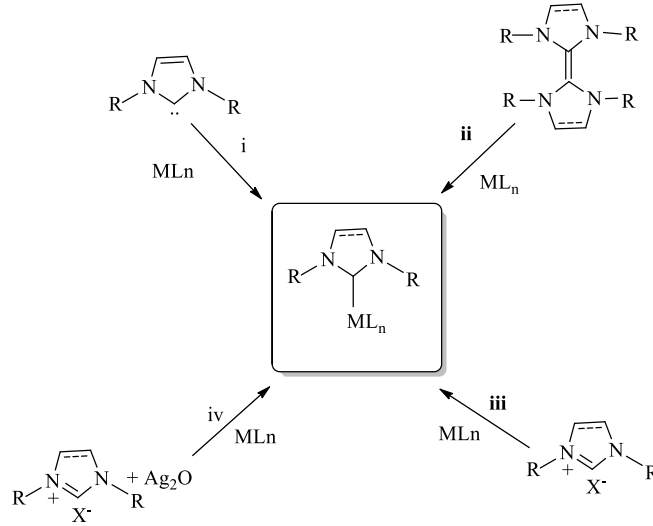
Katalizörlerin dinamik ya da katalitik özellikleri; aktivite, seçicilik ve kararlılığı içermektedir. Aktivite; katalitik olarak gerçekleşen bir ya da daha fazla reaksiyonun ne kadar hızlı gerçekleştiğinin bir ölçüsüdür. Aktivite kinetik terim olarak ifade edilir. Seçicilik; değişik şekillerde tanımlanmakla birlikte bu çalışmada istenilen ürün miktarının dönüşen reaktant miktarına oranı olarak verilmiştir. Uygun katalizör seçimi ile istenen reaksiyonu hızlandırmak ve seçiciliği yükseltmek mümkündür. Bir katalizörün kimyasal, ısıl ve mekanik kararlılığı endüstriyel reaktörlerde katalizörün ömrünü belirlemektedir. Katalizör aktivitesini bozunma, koklaşma ve zehirlenme gibi birçok faktör etkilemektedir. Katalizör deaktivasyonu, zamanın fonksiyonu olarak seçicilik ya da ölçülen aktivite ile takip edilebilir. Yeni hammadde ve enerji kaynakları oluşturmanın yanı sıra var olan prosesleri en ekonomik şekilde kullanmak gerekir. Bu sebeple; Seçicilik > Kararlılık > Aktivite sıralaması önemli hale gelmektedir (Akyalçın, 2010; Bartholomew ve Farrauto, 2006; Hagen, 2006).

2.2. N-Heterosiklik karbenler

N-Heterosiklik karbenler (NHC) son yıllarda organometalik kimyada geniş bir araştırma konusu olmaktadır. Güçlü σ -dönör, düşük π -akseptör özelliği göstermeleri, fosfin türlerine göre havaya ve neme karşı daha kararlı olmaları gibi nedenlerden dolayı C-C bağ oluşum reaksiyonları, furan sentezi, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidroformilasyon, polimerizasyon, arilasyon ve hidrosilasyon gibi birçok katalitik reaksiyonda geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Alıcı, 1995).

NHC-Metal komplekslerinin sentezlenmesi için dört temel yöntem belirtilmiştir (Şekil 2.3).

- (i) Serbest karbenlerin metal öncülleri ile reaksiyonu.
- (ii) Elektronca zengin olefin dimerlerinin organometalik bileşikleri ile reaksiyonu.
- (iii) imidazolyum tuzlarının uygun geçiş metal tuzları ile reaksiyonu.
- (iv) Ag(I)-NCH' ler ile transmetalasyonu.



Şekil 2.3. NHC-Metal komplekslerinin sentez yöntemleri

Bu yöntemler içinde en yaygın olanı metal tuzlarının veya koordinasyon bileşiklerinin azolyum öncülleriyle etkileştirilmesidir. İmidazolyum anyonun koordinasyon özellikleri, üründe karben kompleksinin koordinasyon küresine girip girmeyeceğini belirler. Azolyum iyodürleri normal olarak iyodür kompleksleri verir ki iyodür diğer ligantlarla yer değiştirir (örneğin Cl, Br, CO gibi). Fürstner, imidazolyum klorürlerin $Pd(PPh_3)_4$ kompleksine oksidatif katılımının Pd -NHC komplekslerinin hazırlanmasında uygun ve güvenilir bir metot olduğunu belirtmiştir (Fürstner vd. 1998, Marcet vd. 2011).

Geçiş metalleri ve kompleksleri homojen katalitik reaksiyonlarda başarılı biçimde kullanılmaktadır. Geçiş metal komplekslerini içeren bileşikler aktivitelerinden dolayı organometalik kimyada geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bileşikler eşleşme (C-C bağ oluşum) reaksiyonları, olefin metatezi, siklopropanasyon, hidrosilasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon, arilasyon, furan sentezi ve C-H aktivasyonu gibi birçok reaksiyonda etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu da bilinmektedir. Farnosötik ve tarımsal kimyada kullanılan birçok kimyasal madde C-C ve C-N bağlarına sahiptir. Bu nedenle bu bağların oluşum reaksiyonları endüstriyel öneme sahip birçok organik maddenin sentezinde oldukça önemlidir. Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Negishi, Sonogashira-Hagihara, Stille, Kumada-Tamao-Corriu ve Hiyama çapraz eşleşme reaksiyonları önemli eşleşme reaksiyonlarıdır ve bu tür reaksiyonlarda genellikle palladyum katalizörleri kullanılmaktadır (Özdemir vd., 2004a, 2005a; Bellina vd. 2004; Knochel vd. 2004).

Organoboran türevlerinin çapraz eşleşmesi (Suzuki-Miyaura reaksiyonu) çapraz eşleşme reaksiyonlarında en fazla çalışılan türdür. Ticari olarak rahat bulunması, havada kararlı olması, nemi tolere edebilme özelliklerinden dolayı boronik asit türevleri en fazla kullanılan bileşiklerdir. Ayrıca oluşan ürünlerin toksik olmamasının yanında reaksiyonun su ve alkol dâhil çok geniş bir çözücü yelpazesinde gerçekleşmesi önemlidir (Gürbüz vd., 2003, 2010).

Heck tepkimesi doymamış bir halojenür veya trifilatlarla bir alkenin baz varlığında palladyum (Pd) katalizörlüğünde süstitüye alkenleri oluşturma reaksiyonudur. Özdemir ve çalışma arkadaşları ılımlı koşullarda çeşitli azolyum tuzlarının Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir (Özdemir vd. 2004b).

Stille reaksiyonu bir organokalay bileşiği ile sp^3 hibriti yapmış organik bir halojenürün palladyum katalizörlüğünde eşleşme reaksiyonudur. Bu reaksiyon endüstriyel ve farmasötik açıdan önemlidir. Reaksiyon genellikle inert atmosferde ve kurutulmuş çözgenlerle yapılır. Çünkü havanın oksijeni palladyum katalizörünün oksidasyonuna neden olur ki bu da ürün veriminin düşmesine sebep olur. Organoçinko, organoalüminyum ya da organozirkonyum türevlerinin eşleşmeleri (Negishi reaksiyonu) çok yönlü reaksiyonlardır. Bunların reaktiviteleri analogları olan organomagnezyum bileşikleri kadar yüksektir. Çünkü gruplar oldukça geniş fonksiyonel grupları tolere edebilmektedir. Bu yüzden, Negishi reaksiyonu komplekslerin ve hassas substratların hazırlanmasında en iyi yöntemdir (Hahn vd. 2008). 2010 yılında Özdemir ve çalışma arkadaşları imidazol ve benzimidazol tuzlarından sentezlenen Pd komplekslerini aminasyonda (C-N bağ oluşum reaksiyonlarında) katalizör olarak kullanmış ve yüksek oranda verim elde etmişlerdir (Özdemir vd. 2010). Olefin metatezi; olefinik (alken) bağların yer değiştirme tepkimesidir. Bu tepkimenin keşfi, ilaç ve polimer gibi ürünlerin hazırlanmasında geniş bir uygulama alanı olmuştur. Yves Chauvin, Robert H. Grubbs ve Richard R. Schrock sentezledikleri katalizörleri metatezde kullanarak bu alanda başarılarından ötürü 2005 yılı Nobel kimya ödülünü almaya hak kazanmışlardır (Nobel ödülleri, 2005).

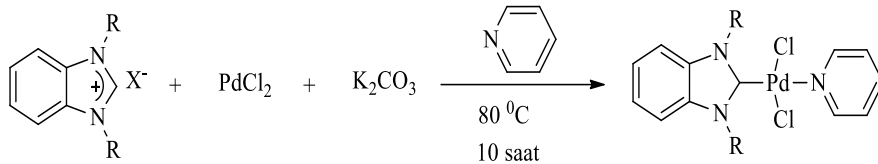
Metal-NHC bağı çok yüksek sıcaklıklarda bile kararlıdır ve kolay kolay bozunmaz. Bu ve buna benzer birçok özelliği düşünüldüğünde NHC'ler metal-karben komplekslerinin hazırlanmasında önemli bir yere sahiptir. NHC ligandı içeren metal kompleksleri birçok kimyasal reaksiyonda etkin katalizörler olarak

kullanılmaktadır ve benzerleri olan fosfin komplekslerine kıyasla daha iyi aktivite gösterdikleri bilinmektedir (Parshall vd. 1992).

2.2.1. PEPPSI tipi *N*-Heterosiklik Karben-Pd-piridin (NHC-Pd-piridin) Kompleksleri

N-Heterosiklik Karben-Pd-piridin (NHC-Pd-piridin) katalizörlerin hazırlanması aşamasında, türlerin ortamdaki serbest oksijen ve neme olan aşırı hassasiyetlerinden dolayı inert atmosfer şartları gerekmektedir. Organ ve arkadaşları, NHC ligandı taşıyan Pd(II) türlerini, PEPPSI (Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization (and) Initiation) metoduyla piridin gibi bir ligandla inert ortam gerektirmeyen şartlarda başarılı bir şekilde sentezlemiştir. (Organ vd. 2009). Son yıllarda, bu şekilde hazırlanan PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin katalizörlerin C-C bağ oluşum reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite gösteren çok fazla çalışma yer almaktadır (Çekirdek, vd. 2004; Fırıncı, 2016; Valente vd. 2010).

Yaşar ve arkadaşları 2015 yılında yayımlanan çalışmasında benzimidazol tabanlı tuzlardan piridin ligandlı PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin kompleksleri hazırlayarak (Şekil 2.4), bu homojen katalizörleri Suzuki eşleşme reaksiyonlarında yüksek katalitik aktiviteyle kullanmıştır (Yaşar vd. 2015).

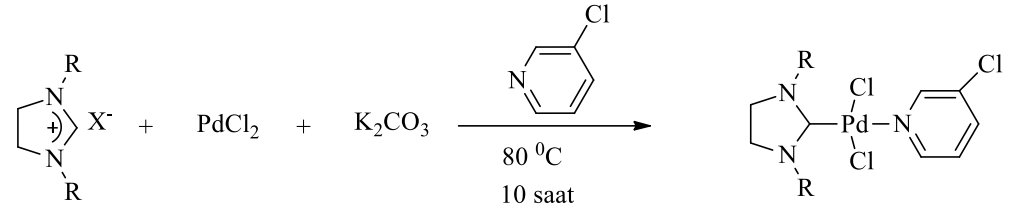


X: Br, Cl

R: CH₂(C₆H₄)CH₃-4, CH₂(C₆H₄)(OCH₃)_{3,4,5}, CH₂(C₆H₄)(CH₃)₂-3,5, CH₂CH₂N(CH₂CH₂)₂O

Şekil 2.4. Benzimidazol tabanlı PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin komplekslerinin sentezlenmesi

Christopher ve arkadaşları yaptıkları çalışmada imidazol tabanlı tuzlardan 3-klorpiridin ligandlı PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin kompleksleri hazırlayarak (Şekil 2.5), bu homojen katalizörleri farklı çözücü ortamlarında yüksek katalitik aktiviteyle kullanmışlardır.



X: Br, Cl

R: CH₂(C₆H₄)(CH₃)_{2-2,6} CH₂(C₆H₄)(OCH₃)_{3,4,5}

Şekil 2.5. İmidazol tabanlı PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin komplekslerinin sentezlenmesi

2.3. Homojen Katalizörlerin Heterojenleştirilmesi

Homojen katalizörler ılımlı koşullarda seçimli davrandıkları halde endüstriyel açıdan tercih edilmezler. Çünkü katalizörün ürünlerden ayrılması çok masraf ve emek gerektirir. Katalizör tekrar kullanılmadığı için ekonomik ve ekolojik yönden uygun değildir. Bu nedenle homojen katalizörün bir başka fazda sabitleştirilmesi gerekir. Son yıllarda homojen katalizörlerin heterojenizasyonu yöntemiyle elde edilen üçüncü tür katalizörler dikkate değer bir hale gelmiştir. Bu tür katalizörlere sabitlenmiş homojen katalizörler denildiği gibi hibrit veya sabit katalizörler de denir. Bu katalizörler homojen katalizördeki kimyasal aktiviteyi, seçiciliği ve heterojen katalizöre özgü kararlılık ve ayırma kolaylığını bir araya toplamakta, dolayısıyla çevre dostu ve ekonomik olmasıyla büyük avantajlar sunmaktadır (Gürbüz, 2002; Gürbüz vd. 2010).

Avantajları:

1. Ürün akımından katalizörlerin ayrılması ve geri kazanımı kolaydır. Bu durum heterojenleştirilmenin en büyük avantajıdır.
2. Taşıyıcı maddeye birden fazla aktif maddenin bağlanması ile çok fonksiyonlu katalizörler elde edilebilir.
3. Çözelti ortamında bulunması pek mümkün olmayan aktif doymamış koordinasyon maddelerini kararlı hale getirmek mümkün olmaktadır.

Dezavantajları:

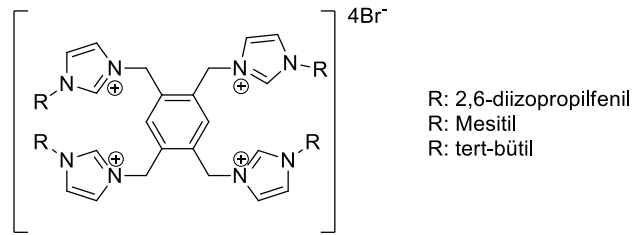
1. Destek maddesine tutturulmuş homojen katalizörler çok kararlı olamayabilirler. Katalizör üzerindeki değerli metaller reaksiyon ortamına geçer ve ortamdan taşınır.

2. Homojen katalizörlerde olduğu gibi, korozyona uğrama, katalizörün tamamen geri kazanılamaması ve aynı aktivitede tekrar kullanılamaması gibi problemler henüz yeterince çözülememiştir.

3. Reaktanların katalizör aktif merkezlerine ulaşabilme güçlüğü, destek maddesinin sterik etkileri, aktif merkezlerin deaktivasyonu, çözücü ve polimer maddelerin aktif merkezlere tutunması bu tür katalizörlerin homojen katalizörlere göre daha düşük aktiviteye sahip olmalarına neden olmaktadır.

4. Destek maddesi ile homojen katalitik komplekslerin arasında meydana gelen bağlanmanın düzensiz olarak gerçekleşmesi (homojen katalitik kompleksin destek maddesi üzerinde agrega olması) (Gunther, 2008; Hagen, 2006; Ruiz, 1992).

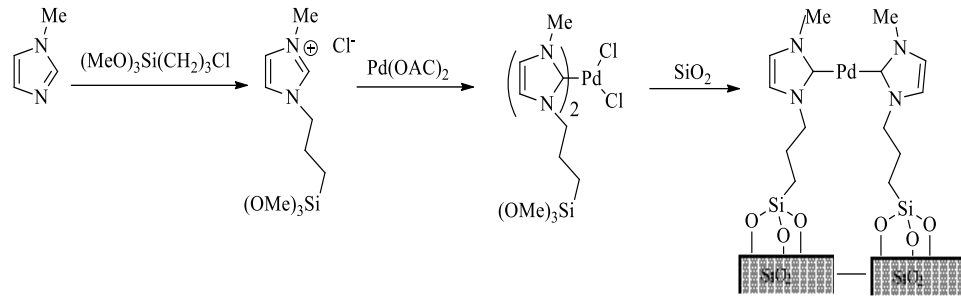
Literatürde silikanın, NHC-Pd-piridin komplekslerine destek maddesi olarak kullanıldığı birçok çalışma yer almaktadır. Zhao ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada NHC-Pd-piridin komplekslerinin silika ve alümina üzerine tutturulmasıyla yüksek katalitik aktiviteye sahip heterojen katalizörler sentezlediklerini ifade etmişlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Tetradentat imidazolyum temelli tuz

Yapılan çalışmada önce tetradentat imidazolyum tuzları sentezlenmiş ve bunların palladyum kompleksleri hazırlanmıştır. Silika ve alümina üzerine tutturulan katalitik sistemler sulu ortamda, Suzuki eşleşme reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermiştir (Zhao vd. 2003).

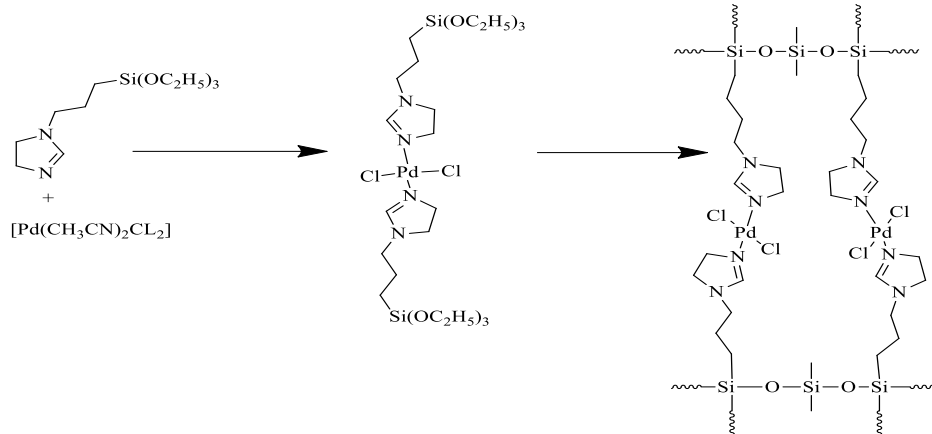
2006 yılında Karimi ve Enders N-3-(3-trimetoksilpropil)-3-metil imidazolyum tuzlarını sentezleyip, NHC-Pd-piridin komplekslerini hazırlamış ve bunlardan da silika destekli katalizörleri hazırlamıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Silika destekli NHC-Pd-piridin kompleksinin hazırlanması

Bu özgün kompleksler, Heck eşleşme reaksiyonlarında üç kez yüksek aktiviteyle kullanılmıştır (Karimi ve Enders, 2006).

Gürbüz ve arkadaşları, 3-4,5-dihidroimidazol-1-il-propiltrietoksilandikloro palladyum(II) komplekslerini mezo gözenekli silika kserojeller üzerine immobilize etmişlerdir (Şekil 2.8). Üç farklı yapısal özelliğe sahip olan silika kserojellere, NHC-Pd-piridin komplekslerinin immobilize edilmesiyle elde edilen heterojen katalizörlerin, Heck reaksiyonunda yüksek katalitik aktivitelere sahip oldukları belirtilmiştir (Gürbüz vd. 2003).

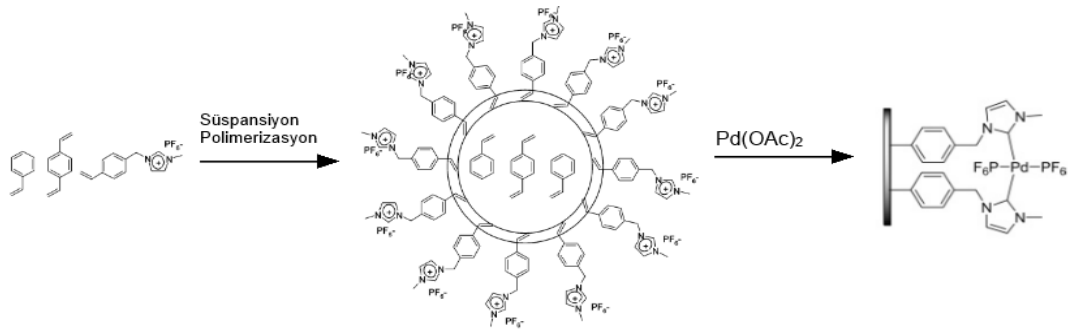


Şekil 2.8. Palladyum-imidazolin kompleksinin hazırlanması ve silika üzerine tutturulması

Yeni nesil katalizörlerin üretiminde, geleneksel taşıyıcı olarak kullanılan metal oksitler ve silika destek malzemelerinden farklı olarak son yıllarda polimerik taşıyıcı sistemlerin kullanımı yaygın hale gelmiştir. Polimere bağlanarak heterojen hale getirilen NHC komplekslerinin kazandırdığı avantajlar son yıllarda tespit edilmiştir. Geçiş metallerinin bu şekilde dönüşümü yaklaşık otuz yıldır araştırılmaktadır. Temel olarak polimerik bir matrikse homojen katalizörün bağlanması farklı yollarla yapılabilir. En sık rastlanan yöntem donör ligantların desteğe kovalent bağlanmasıdır ve genellikle Polistiren (PS)- Divinilbenzen (DVB) gibi hafif çapraz bağlı organik

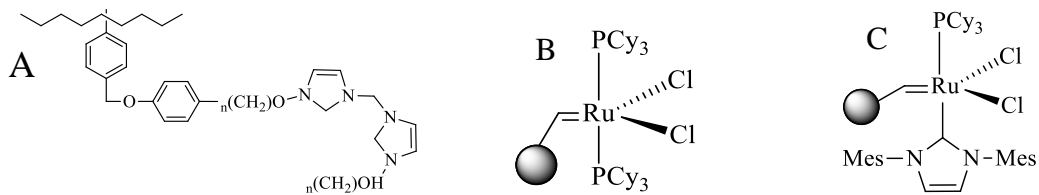
polimer kullanılır (Kim vd. 2005; Kang vd. 2005).

Polimer destek maddeli katalizörlerle ilgili araştırmaların başlangıcında polistiren ve stiren/divinilbenzen kopolimeri (Merrifield reçine) organik destek maddesi olarak çok kullanılmıştır. Genel olarak çapraz bağlı polistiren esaslı polimerik taşıyıcı sistemlerin sentezlenmesinde ve metalin tutturulmasında Şekil 2.9'daki yöntem uygulanmaktadır.



Şekil 2.9. Polistiren esaslı çaprazbağlı polimerik heterojen katalitik sistemin hazırlanması

Bu yöntemde ilk önce polimerleşebilir NHC kompleks tuzu (1-metilimidazoliummetilstiren) hazırlanır. Bu kompleks, stiren ve divinilbenzen ile polimerleştirilerek çaprazbağlı, metal ile NHC-metal kompleksi oluşturabilme yeteneğine sahip taşıyıcı sistemler hazırlanır. Genellikle bu sistemler palladyum asetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) ile uygun çözücü ortamında etkileşimde bulunarak, NHC-Pd-piridin heterojen kompleksi hazırlanır. Bu yöntemle hazırlanan katalitik sistemlerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarında tekrar kullanılabilir oldukları bilinmektedir.

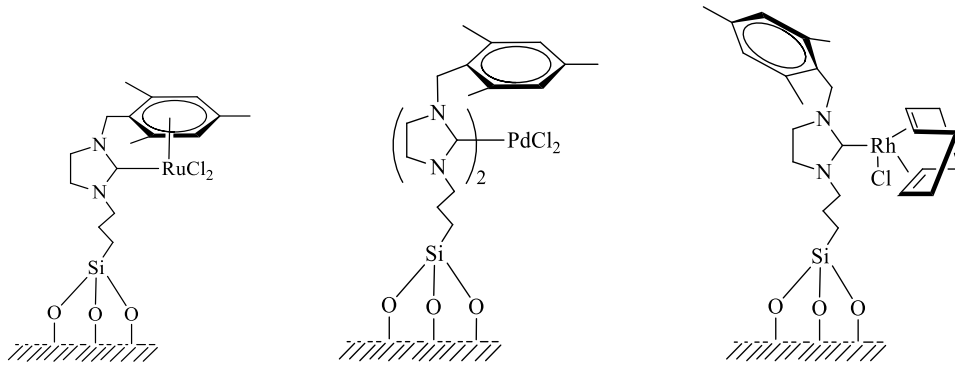


Şekil 2.10. A: Reçine desteği; B ve C: Reçine destekli Rutenyum(II)-N-heterosiklik karben kompleksleri

Bu türdeki heterojen katalizörlerin katalitik aktiviteleri homojen katalizörlerin aktiviteleri kadar yüksek değildir (Byun vd. 2004). Polimere bağlanarak heterojen hale getirilen N-heterosiklik karben komplekslerinin kazandırdığı avantajlar son

yıllarda ortaya çıkmıştır. Geri dönüşümlü “bumerang” polimer destekli katalizör (Şekil 2.10) halka kapanma metatezinde kullanılmıştır (Ahmed vd. 1999).

Destek maddesi olarak mineral katılar kullanılarak sol-jel yöntemiyle de karben kompleksleri immobilize edilmiş ve katalitik özellikleri incelenmiştir. Bu tür destekler organik çözümlerde çözünmedikleri gibi yüksek yüzey alanına da sahiplerdir. Bu şekilde silika destekli Ru, Rh ve Pd-NHC kompleksleri (Şekil 2.11) hazırlanmıştır (Çetinkaya vd. 2002; Gürbüz vd. 2004, Özdemir vd. 2005b).



Şekil 2.11. Silika destekli *N*-heterosiklik karben-metal (II) kompleksleri

Bu tür destek maddelerinden farklı olarak sonraki yıllarda literatürde poliviniller, poliakrilatlar, selülozlar gibi polimerik destek malzemeleri ile ilgili çalışmalara daha sık rastlanmaktadır. Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar incelendiğinde, hidrojeller sahip oldukları yüksek yüzey alanı, kimyasallara ve sıcaklığa karşı kararlılık, toksik olmayan reaksiyon ortamı (suda), tekrar kullanılabilirliği gibi özelliklerden dolayı diğer polimerik destek malzemelere alternatif hale gelmiştir (Sivudu vd. 2008; Şahiner vd. 2010).

2.4. Polimerler

Çok sayıda aynı veya farklı monomerlerin kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli biçimde birbirleri ile bağlanarak uzun zincirler oluşturmalarına polimerleşme, oluşan uzun zincirli yüksek mol kütleli bileşiklere ise polimer denir. Bir polimerleşme işlemi tek tür monomer kullanılmasıyla oluşan polimere homopolimer, daha fazla monomerin kullanılmasıyla oluşan polimerlere ise kopolimer adı verilir (Beşergil, 2008; Saçak, 2005).

2.4.1. Kopolimerlerin Bileşimleri

Kopolimeri oluşturan monomerlerin makromolekül zincirini oluştururken birbirleriyle bağlanma çeşitleri temel olarak dört tiptir.

(a) **Rastgele kopolimer:** A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında Şekil 2.12'deki gibi, belirli bir düzen olmadan rast gele birbirleriyle bağlanarak oluşan kopolimerlerdir.



Şekil 2.12. Rastgele polimerizasyon ile oluşan kopolimer

(b) **Ardışık kopolimer:** A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca Şekil 2.13'deki gibi bir A bir B olacak şekilde düzenli olarak sıralanmasıyla oluşan kopolimerlerdir.



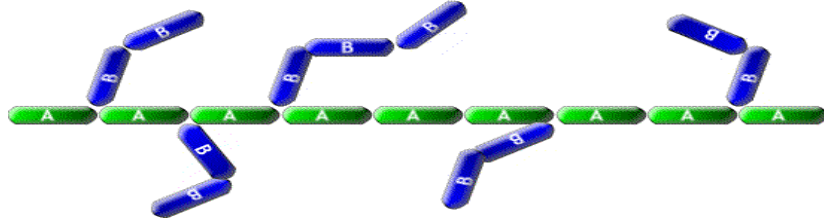
Şekil 2.13. Ardışık polimerizasyon ile oluşan kopolimer

(c) **Blok kopolimer:** Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından Şekil 2.14'deki gibi birbirine bağlanması ile oluşan kopolimerlerdir.



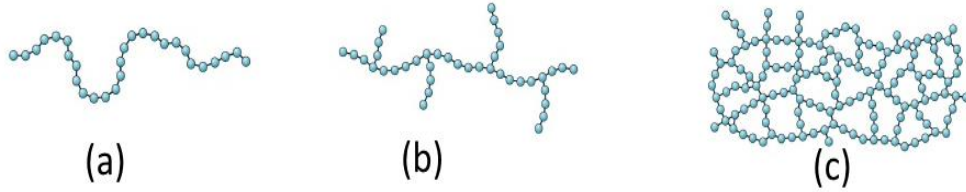
Şekil 2.14. Blok polimerizasyon ile oluşan kopolimer

(d) **Aşı (Graft) kopolimer:** Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, Şekil 2.15'deki gibi zincir sonları dışında bir yerden bağlanmasıyla oluşan kopolimerlerdir.



Şekil 2.15. Aşı (graft) polimerizasyon ile oluşan kopolimer

Polimerler (ister homopolimer isterse kopolimer olsun), doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıda olabilirler. Polimerlerin doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıları Şekil 2.16 'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri ((a): Lineer, (b): Dallanmış, (c): Çaprazbağlı)

(I) Doğrusal polimerler: Ana zincir üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

(II) Dallanmış polimerler: Polimer ana zincirinde kendi kimyasal yapılarına özdeş dal görüntüsünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması ile oluşmuş polimerlerdir. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde başka dallarda bulunabilir. Doğrusal polimerler gibi uygun çözücülerde çözünürler.

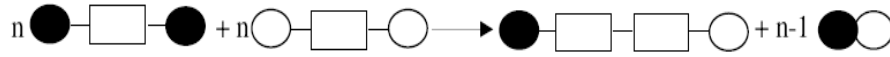
(III) Çapraz bağlı polimerler: Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan ağ yapılı polimerlerdir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır (Peacock ve Calhoun, 2006; Şaçak, 2005).

2.4.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerler farklı tepkime mekanizmaları açısından; basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın monomerler bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirine katılırlar.

- **Basamaklı (kondenzasyon) polimerleşme**

Basamaklı polimerleşme; fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde gerçekleşir. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmıdır ve kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde -OH, -COOH, -NH₂ türü fonksiyonel gruplar bulunur. Polimerleşme sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller ayrılır (Billmeyer, 2005; Pişkin 1987; Saçak 2005). Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 2.17’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

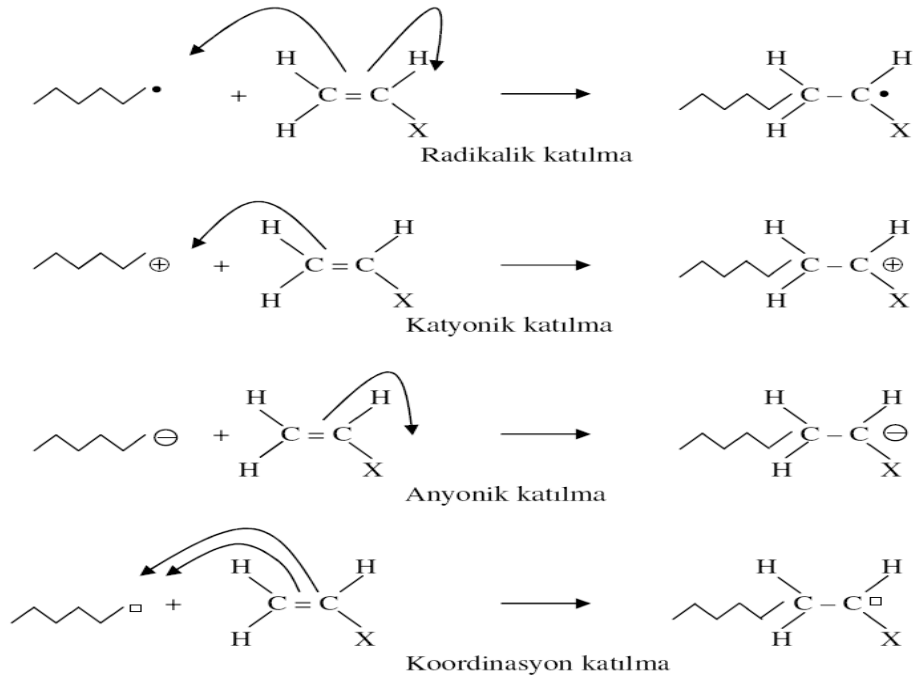
- **Katılma (zincir) polimerizasyon**

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Serbest radikal polimerleşmesi; radikallerle yürütülen zincir polimerleşmesi olup, başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gelişir. Bir vinil monomeri (CH₂=CH_x) için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.18’deki gibi gösterilebilir (Campel, 1994; Üzüm, 2008; Saçak, 2005).

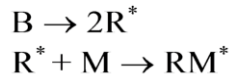
Katılma polimerizasyonu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (ortaklanmamış elektron bulunan bileşikler) yararlanmaktır. Kimyasal maddeler kullanarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar, ısı ile kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan maddelerdir. Başlatıcı olarak; inorganik ya da organik başlatıcılar (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, amonyum persülfat, vb), diazo bileşikleri (azobisisobutironitril, trifenil azo benzen, vb) ve redoks başlatıcıları (alkil peroksit,

aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları) kullanılmaktadır.



Şekil 2.18. Vinil gurubu içeren monomerler için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları (•: çiftlenmemiş elektron, □: Bir çift elektron boşluğunu göstermektedir)

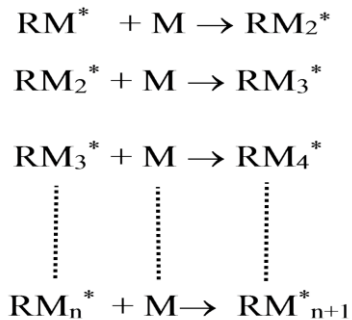
Başlama basamağı tepkimeleri;



biçiminde gösterilebilir. B; başlatıcıyı, R^{*}; radikali, M; monomeri ve RM^{*};

Monomer radikalini göstermektedir.

Büyüme basamağında, monomer radikaline çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerler katılır ve polimer zinciri hızla büyür;



Sonlanma basamağı, büyüyen polimer zincirinin etkinliğini yitirerek ölü polimer haline geçtiği basamaktır.



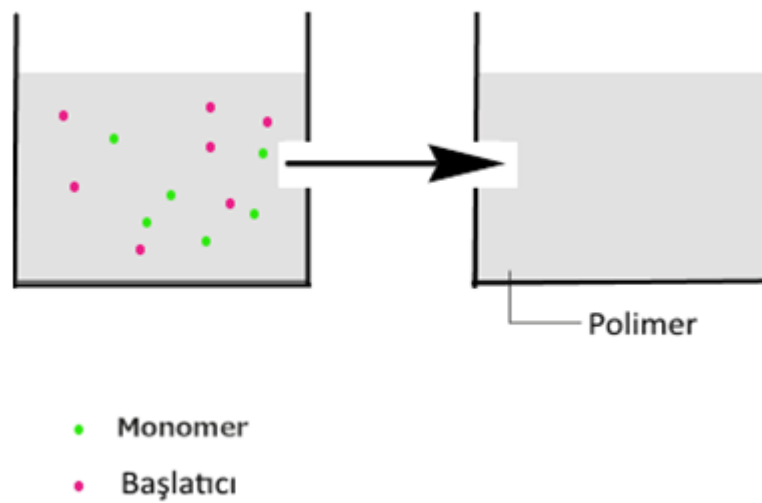
Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyon) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinyl monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise polimerleşme katyonik mekanizma üzerinden yürür. İyonik polimerleşme de serbest radikal polimerleşmesi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşmaktadır. İyonik polimerleşmeyi başlatmak üzere bazik ya da asidik başlatıcılar kullanılır (Braun vd. 2005; Goodman, 2004; Saçak, 2005).

2.4.3. Polimerizasyon İşlemleri

Polimerizasyon işlemleri aşağıda verilen başlıca dört grup altında incelenebilir.

- **Yığın (Kütle) polimerizasyonu**

Kütle polimerizasyon işlemlerinde monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, doğrudan polimerleştirilir (Şekil 2.19).

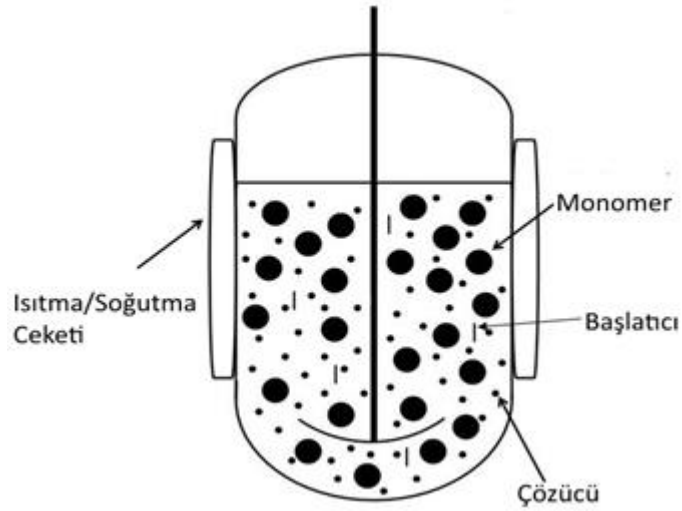


Şekil 2.19. Kütle polimerizasyonu

Bu işlemin en büyük avantajı oldukça saf polimerler üretilebilmesidir. Polimerizasyon işlemi kolay ve basit olmasının yanında oluşan ürün, genellikle doğrudan kullanılır. Bu işlemin en büyük dezavantajı polimerizasyon reaksiyon ısısının ortamdaki uzaklaştırılma zorluğudur. Yığın polimerizasyonu polikondenzasyon ürünlerinin elde edilmesi için uygun bir yaklaşımdır (Braun vd. 2005; Pişkin, 1987; Saçak, 2005).

- **Çözelti polimerizasyonu**

Bu işlem ile kütle polimerizasyonu işleminde meydana gelen sıcaklık kontrol zorluğu kolay bir şekilde ortadan kaldırılabilmektedir. Polimerizasyon işlemi uygun çözücü içinde yürütülür (Şekil 2.20).

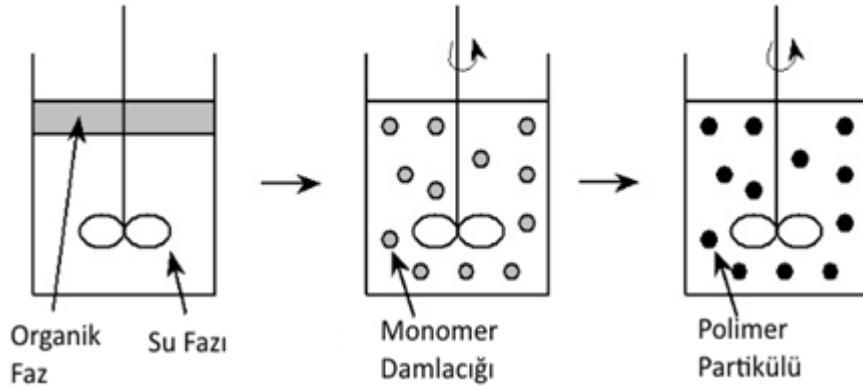


Şekil 2.20. Çözelti polimerizasyonu

Monomerin kendisi çoğu kez bir seyreltici gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Bu tür polimerizasyonda, polimerizasyon hızı yavaştır ve çözücüye zincir transferi nedeniyle oluşan polimer molekül ağırlığında önemli bir azalma görülür. Bu yöntemin dezavantajı çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak işlemler işletme yatırım maliyetlerini artırır (Braun vd. 2005; Pişkin, 1987; Saçak, 2005).

- **Süspansiyon polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonu (tane polimerizasyonu), günümüzde birçok önemli polimerin, yüksek kapasitede üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Bugün akrilik ve metakrilik asitler, vinil asetat, vinil klorür, tetrafloroetilen, klorotrifloroetilen, stiren ve komonomerleri gibi birçok doymamış monomer bu prosesle polimerleştirilmektedir. Bu işlemde monomer (organik faz) uygun bir dağıtma ortamında (genelde su fazında) süspansiyon haline getirilir. Başlatıcı; monomer damlacıkları içinde çözünür ve ortam sürekli olarak karıştırılarak süspansiyon devamlılığı sağlanır (Şekil 2.21).



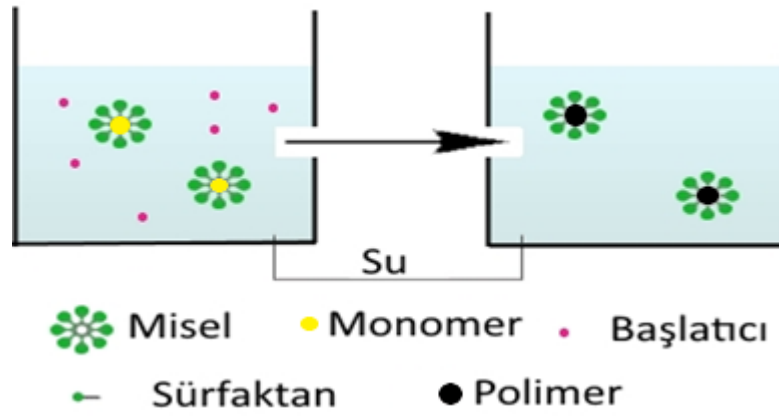
Şekil 2.21. Süspansiyon polimerizasyonu

Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon stabilizörleriyle oluşan süspansiyon sisteminin stabilitesi sağlanır. Sistemde uygun bir sıcaklıkta monomer damlacıklarının küresel polimer partikülleri haline dönüşmesi sağlanır. Süspansiyon polimerizasyonu ile 10µm'den 10 mm'ye kadar çok değişik boyut ve dağılımda polimerler üretilebilmektedir. Süspansiyon prosesi uygun bir ortam içerisinde yürütülen kütle polimerizasyonundan farklı bir işlem değildir. Süspansiyon polimerizasyon hızı kütle polimerizasyonuna göre yüksektir. Kütle polimerizasyon prosesine göre en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün çok iyi olmasıdır.

Kütle polimerizasyonuna göre dezavantajları ise, sürekli karıştırma gerektirmesi ve süzme, yıkama, kurutma gibi yardımcı işlemlere ihtiyaç duyulmasıdır (Pişkin, 1987; Saçak, 2005).

- **Emülsiyon polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonu gibi bu işlemde genellikle sulu ortamda yürütülen bir işlem olmasına rağmen emülsiyon polimerizasyon mekanizması süspansiyon polimerizasyonundan çok farklıdır. Polimerizasyon işlemi, emülsiyon yapıcı maddelerin oluşturduğu miseller içinde gerçekleşmektedir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Emülsiyon polimerizasyonu

Dispersiyon ortamındaki monomer damlacıklarından miseller içine difüzlener monomerler, dağıtma ortamında çözülmüş ve sıcaklığın artırılmasıyla aktif hale geçmiş başlatıcı moleküllerinin misel içine göç etmesiyle polimerleşir. Polimerizasyon monomer damlacıkları tamamen yok olana kadar devam eder. Sonuç ürün emülsiyon yapıcı maddeler tarafından yüzdürülen bir polimer lateksidir. Emülsiyon polimerizasyonunda en önemli husus emülsiyon yapıcı maddenin öncelikle polimerizasyon için uygun miselleri oluşturabilmesidir. Kritik misel konsantrasyonlarından daha düşük konsantrasyonlarda emülsiyon yapıcı madde kullanıldığında polimerizasyon olmayacağı kesindir. Burada karıştırma ve sıcaklık, kütle transferinin kontrol edilmesi bakımından önemlidir. Emülsiyon yapıcı madde türü, konsantrasyonu ve ortama verilmiş biçimi, sıcaklık değeri ve kontrolü, monomer/su oranı, kullanılan diğer katkı maddelerinin türleri ve miktarları, başlatıcı türü ve konsantrasyonu hem oluşan polimerin molekül ağırlığını hem de ortalama

boyut ve boyut dağılımını etkiler. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle 1μ 'dan daha küçük polimer küreler içeren lateksler elde edilir. Partikül boyut dağılımı süspansiyon polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında çok daha dardır. Sıcaklık kontrolü burada da önemlidir. Ancak, emülsiyon yapıcı maddeler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün daha kirlidir. Kuru polimer istendiğinde, uygulanması gereken ayırma işlemleri nedeniyle maliyet artar (Braun vd. 1984; Braun vd. 2005; Dowding ve Vincent, 2000).

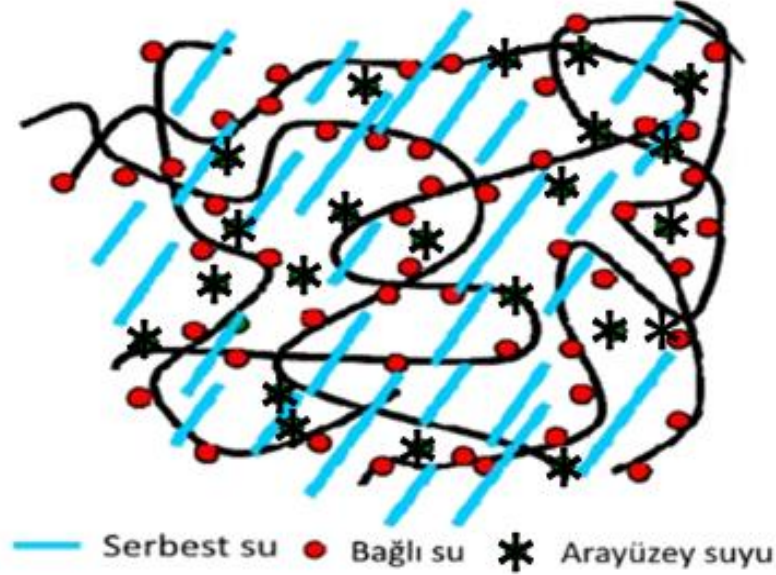
2.4.4. Hidrojeller

Günümüzde kullanılan polimerlerin yarıya yakını çapraz bağlı yapıdadır. Çapraz bağlı polimerler hiç bir çözücüde çözünmezler ancak sıvıları emerek şişerler ve bir jel oluştururlar. Kendi kütlelerinden daha fazla çözücü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip olan çapraz bağlı polimerler, çözücünün su olması durumunda "hidrojel" adını alırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir veya yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip su sever grupların bulunması gerekir. Bu gruplar sayesinde bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlar. Çapraz bağlı polimerdeki su sever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur (Melekaslan vd. 2004; Tuncaboşlu vd. 2012). İç içe geçmiş ağ yapılı (IPN) hidrojeller; çaprazbağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşmaktadır. Genellikle IPN, çaprazbağlı bir polimerin varlığında diğer bir polimerin çapraz bağlanmasıyla elde edilmektedir. Yarı-IPN (semi-IPN) hidrojellerde ise polimerlerden biri çapraz bağ içerirken, diğer polimerin çapraz bağlı olmayıp, birbirlerine kovalent bağlı veya kovalent bağısız olarak bağlanmasıyla oluşmaktadır (Dinu vd. 2011).

Şişmiş bir hidrojelde su üç şekilde bulunabilmektedir (Şekil 2.23);

- **Bağlı su:** Polimerin polar grupları ile hidrojen bağı yapan sudur.
- **Arayüzey suyu:** Polimerin su sevmez grupları çevresinde toplanan ve daha zayıf bağlı olan sudur.

- **Serbest su:** Polimer gözeneklerini dolduran, polimer zinciri ile bir bağ olmaksızın gözenek içinde yer alan sudur (Alvarez ve Concheiro, 2002; Karadağ, vd. 2004; Kundakçı, vd. 2009).



Şekil 2.23 Şişmiş bir hidrojeldeki suyun konumu (Pasqui vd. 2012)

Yüksek oranda şişebilen ve yapısında hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezlenmesi iki şekilde yapılabilmektedir. Çözelti halde homopolimer ya da kopolimerlerin çapraz bağlanmasıyla veya bir ya da daha çok fonksiyonel grup içeren monomerlerin birlikte polimerleşerek çapraz bağlanması şeklindedir. Hidrojel üretiminde kullanılan çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. En çok kullanılan başlatıcılar, amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir.

Çapraz bağlayıcı maddeler, çapraz bağ dönüşümünü hızlandırıcı ve arttırıcı etki yaparlar. Çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılan monomerler; N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), 1,4 bütandiol dimetakrilat (BDMA), gibi iki fonksiyonlu veya trimetilol propantriakrilat (TMPA) ve trimetilol propantrimetakrilat (TMPMA) gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcı monomerlerdir. Çapraz bağlayıcı jelin oluşmasında kilit bileşendir. Çapraz bağlayıcının olmadığı tepkimelerde jelleşmenin olmadığı, polimerin çözelti halde kaldığı gözlenmektedir.

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele

girme hızı ile çözücünün jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşılan denge durumudur.

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Dolbow vd. 2004; Kırıştı, 2008).

Şişme değeri, S ; aşağıdaki eşitlik 2.1 ile hesaplanır;

$$S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte m_0 ; başlangıç kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki sismiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında sismiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir.

Hidrojellerin şişme kinetik davranışlarının ve çözücü difüzyon türünün aydınlatılmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır (Eşitlik 2.2, 2.3).

$$F = \frac{M_t}{M_d} = k \cdot t^n \quad (2.2)$$

$$\ln(F) = \ln(k) + n \cdot \ln(t) \quad (2.3)$$

Bu eşitliklerde;

M_t : t anında hidrojin içerdiği çözücü kütlesi,

M_d : dengedeki hidrojin içerdiği çözücü kütlesi,

n : çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli,

k : hidrojin ağ yapısına bağlı olarak değişen sabit,

F : hidrojin t anında içerdiği çözücü miktarının dengede içerdiği çözücü miktarına oranıdır.

Difüzyon türünün bilinmesi için 'n' üstelinin bilinmesi gereklidir. Difüzyon üsteli 'n', hidrojin şişme süresinde ve çözücü kütlelerinin % 60' lık kısmının

($F < 0.6$) jele girmesi için geçen zamana kadar $\ln(t) - \ln(F)$ grafiğinin doğru eğiminden bulunmaktadır. Bu doğrunun kesim noktasından ise 'k' bulunmaktadır.

Hidrojele çözücünün difüzyon hızı ve çözücü-hidrojel sisteminin durulma hızı hidrojellerdeki şişme özelliğini kontrol eden önemli iki parametredir (Boztepe vd. 2015; Karadağ ve Saraydın, 2002; Karadağ vd. 2004; Peppas ve Mikos, 1986). Çözücü difüzyon türü, n' nin aldığı değerlere bağlı olarak aşağıdaki gibi değişmektedir.

Durum I (Fick tipi difüzyon): Difüzyon hızı kontrollü mekanizmadır. Bu durumdaki şişme difüzyon olayı ile denetlenir. $n=0.45-0.5$ arasındadır. Polimer zincirlerinin durulma hızı difüzyon hızından daha büyüktür.

Durum II (Süper Durum): Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu durumdur. Polimer şişme dengesine çabuk ulaşır. $n=1$ 'dir.

Durum III (Fick tipi olmayan-anormal tip difüzyon): Şişme üzerinde difüzyonun ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon tipidir. $n=0.5-1$ aralığında yer alır.

Silindirik yapıli hidrojellerin difüzyon katsayısının hesaplanmasında Eşitlik 2.4 kullanılabilir.

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte D, difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), r (cm) şişmiş hidrojelin yarıçapıdır (Boztepe, vd. 2015; Gerlach ve Arndt, 2009; Li, 2009).

Hidrojeller yapılarında çok yüksek oranda su tutabilme özelliklerinden dolayı başta tıp, tarım, gıda, çevre, kimya endüstrilerinde, kontrollü ilaç salım sistemleri, yapay organlar, sensör ajanları, kontakt lensler, adsorbanlar, biyoreatörler olarak uygulama alanları bulmakta, sahip oldukları benzersiz ve büyüleyici özellikleri sayesinde bu alanların sayısı gelişen teknoloji ile her geçen gün artmaktadır.

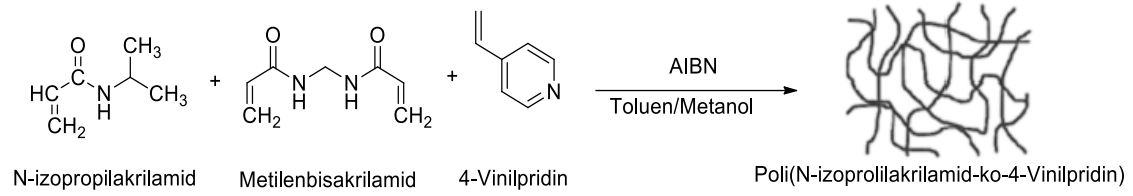
Polimerik hidrojeller üç boyutlu ağ yapılarıyla metalik komplekslere geniş yüzey alanı ve reaktanlara üç boyutta temas imkânı sunmaktadır. Ayrıca, organik ve toksik çözücülere gerek olmadan hidrojel içine hapsolmuş reaktanlara daha ucuz, çevre

dostu tepkime ortamı oluşturmakta, kendini kolay bir şekilde yenileyerek tekrar tekrar kullanılabilir.

2.5. Hidrojel Destekli Katalizörler

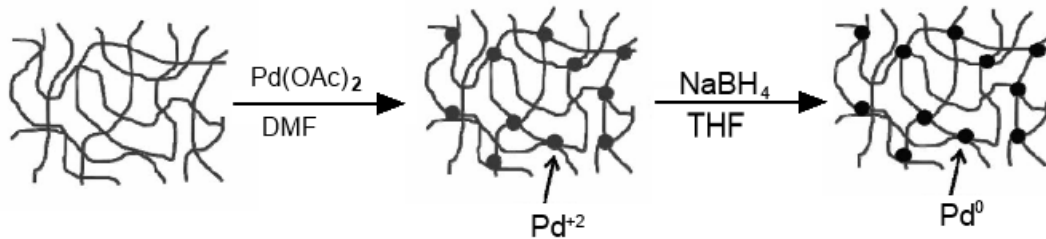
Son yıllarda farklı tür ve yapıya sahip hidrojellere metal çözeltilerinin emdirilmesiyle hazırlanan “Hidrojel-Metal” katalitik kompleksleri hazırlanmıştır ve bunların çeşitli reaksiyonlarda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir (Wang vd. 2009; Bütün ve Şahiner, 2011; Sarkar vd. 2011; Şahiner vd. 2011a; Hong vd. 2012; Haplot vd. 2013).

Hong ve ekibi, sıcaklığa duyarlı hidrojellere Pd nano partiküllerini immobilize ederek özgün katalizörler sentezlemişlerdir (Şekil 2.24). Polimerik taşıyıcı sistem, çözeltide serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır.



Şekil 2.24. Poli(N-izopropilakrilamid-ko-4-vinilpiridin) hidrojelinin hazırlanması.

4-Vinilpiridin yapısında bulunan elektron verici azotun, geçiş metallerine ligand davranışında bulunmasından dolayı, farklı oranlarda 4-vinilpiridin içeriğine sahip hidrojellere palladyum asetat çözeltisi emdirilip, NaBH₄ ile palladyum indirgenerek palladyum nano partikülleri hidrojel içine immobilize edilmiştir (Şekil 2.25).

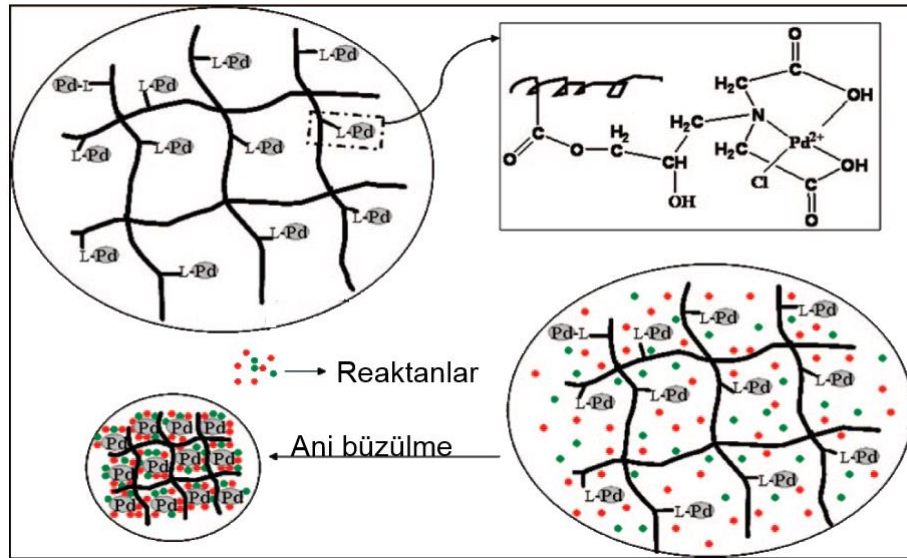


Şekil 2.25. Hidrojel içine Pd nano partiküllerinin immobilize edilmesi

Sentezlenen bu katalitik sistemin sulu ortamda Suzuki eşleşme reaksiyonlarında yüksek aktivite ile tekrar kullanılabilirdiği saptanmıştır (Hong vd. 2012). Yongwoo

Lee ve ekibi de aynı katalizörleri Suzuki, Heck ve Sonogashira eşleşme reaksiyonlarında, sulu ortamda yüksek aktiviteyle rejenere ederek yeniden kullanmışlardır (Lee vd. 2012).

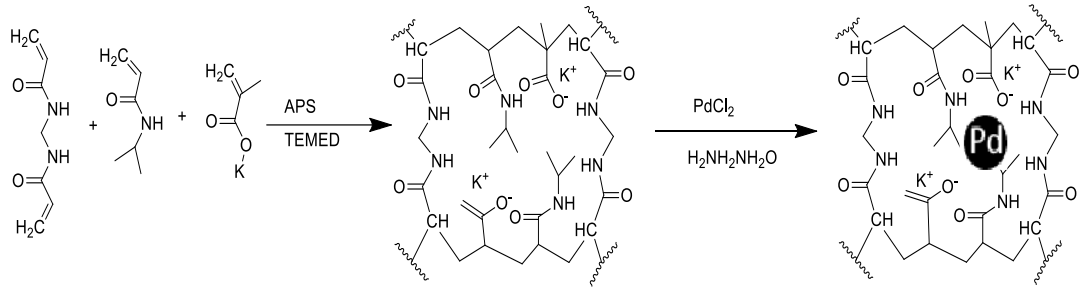
Başka bir çalışmada, Yao Wang ve arkadaşları sıcaklık ve pH' a duyarlı poli(N-izopropilakrilamit)-ko-poli[2-metakrilikasit-3-(biskarboksimetilamino)-2-hidroksi propil ester] (PNİPAAm-ko-PMACHE) hidrojelini sentezlemiştir. Bu hidrojinin yapısında bulunan iminodiasetik asit birimleri palladyum çözeltisindeki Pd^{2+} ye ligand gibi davranarak metalin hidrojel içinde immobilize olmasını sağlamaktadır. Sıcaklık ve pH değişimine bağlı olarak şişme büzülme davranışını gösteren hidrojel, bünyesine aldığı reaktanlara ani hacim değişimi ile reaksiyon ortamı sunmaktadır (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Pd metalinin hidrojel içine immobilizasyonu ve reaktanların hidrojel içinde reaksiyonu

Bu çalışmada sentezlenen sıcaklık ve pH' a duyarlı heterojen katalizörler Suzuki reaksiyonlarında aktivite kaybına uğramadan dört kez kullanılmıştır (Wang vd. 2009).

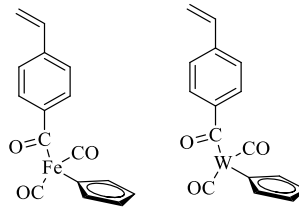
Sivudu ve ekibi yapısında farklı oranlarda potasyum metakrilat bulunan, Poli(N-izopropilakrilamit-ko-potasyummetakrilat) (Poli(NİPAAm-PMA)) hidrojellerini, metilenbisakrilamit (MBA) ile çaprazbağlı olarak serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlemiştir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Poli(NİPAAm-co-PMA) hidrojellerinin sentezlenmesi ve palladyum nano metallerin immobilizasyonu

Bu hidrojellere palladyum, metal çözeltisinden emdirme yöntemiyle immobilize edilip Suzuki reaksiyonlarında altı defa yüksek aktivite ile kullanılmıştır (Sivudu vd. 2008).

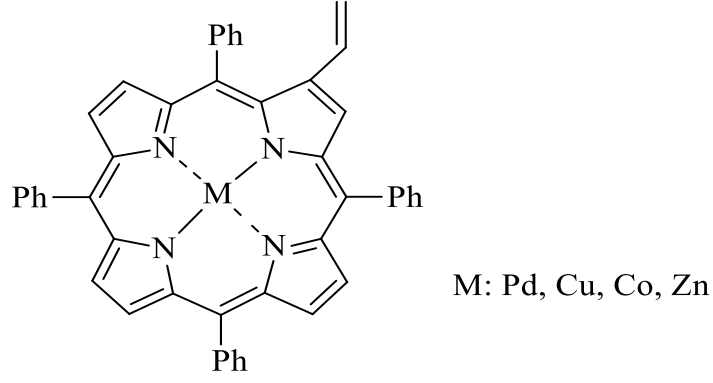
Literatürde, yapılarında metal bulunan monomerlerin sentezlenmesi ve bu monomerlerin polimerizasyonu ile katalitik sistemlerin hazırlanmasına yönelik çalışmaların sayısı oldukça kısıtlıdır. 1998 yılında Mapolie ve çalışma arkadaşları yapısında demir ve vanadyum gibi metal içeren vinil tabanlı monomerler sentezlemiş, bu monomerleri serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirmiştir (Mapolie vd. 1997) (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Yapısında demir (Fe) ve vanadyum (W) metali bulunduran monomerler

2007 yılında Berezovskii ve çalışma arkadaşları yapılarında palladyum, kobalt, bakır, çinko gibi metallerin vinil tabanlı monomerlerini hazırlamış, bu monomerleri stirenle serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirmiştir (Berezovskii vd. 2007) (Şekil 2.29).

2013 yılında Karimi ve arkadaşları, divinilbenzenaseton-palladyum monomerini hazırlamış, bu monomeri divinilbenzen ve stirenle çaprazbağlı olarak serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirmiştir. Elde edilen bu katalitik sistemi Suzuki eşleşme ve oksidasyon tepkimelerinde yüksek aktiviteyle beş defa kullanmıştır (Karimi vd. 2013).



Şekil 2.29. Yapısında metal bulunan monomer (2-vinil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin-metal kompleksi)

Literatürde, hidrojel destek maddeli katalizör çalışmalarında, palladyumun hidrojel destek maddesine tutturulması işlemleri, palladyum tuzlarının polimere emdirilmesi ile sağlanmakta fakat NHC-Pd-piridin kompleksini monomerle birlikte polimerleştirerek katalitik aktiviteye sahip hidrojel üretim yöntemleri ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

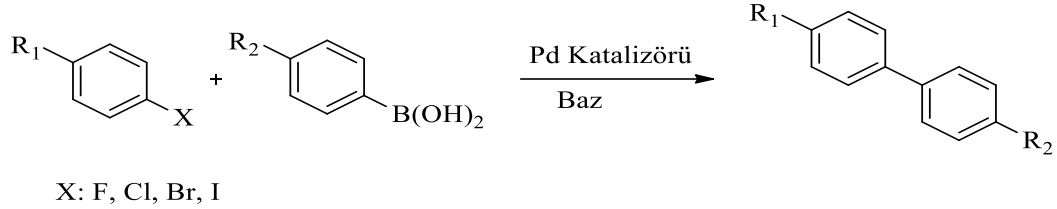
2.6. Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonları

2.6.1. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında palladyum katalizörleri

Palladyum (Pd) bir d^{10} elementi olarak periyodik tablonun 8. grubunda yer almaktadır. Palladyumun katalizör olarak kullanılmasının yanı sıra birçok kullanım alanları vardır. Organo palladyum bileşiklerinin geometrisi palladyumun yükseltgenme basamağına bağlıdır. Organopalladyum bileşiklerinde palladyum metali 0, +2, +3 ve +4 yükseltgenme değerini alabilir (Paşa, 2010).

Organopalladyum türleri karboksilik asitlere, alkollere, suya karşı hassas değildir ve kompleks moleküllerin sentezlenmesinde yer almaya izin veren karbonil, hidroksil gibi bir çok fonksiyonel grubu tolere eder. Bu yüzden palladyum katalizli reaksiyonlarda fonksiyonel grupları korumaya gerek yoktur. Toksisitesinde de hiçbir problem yoktur ve fosfor, oksijen ve azotlu organik ligandlarla geniş çeşitlilikte Pd kompleksleri oluşturur. Bu komplekslerin çoğu benzer şekilde kolaylıkla elde edilir. Tüm bu avantajlardan dolayı palladyum metali geçiş metalleri arasında katalitik uygulamaları için çok etkin bir özelliğe sahip olmuştur (Echavarren ve Homs, 2014).

Aril halojenürlerin organoboran türevleri ile palladyum katalizörü ve baz varlığında biaril türevlerini oluşturma reaksiyonuna Suzuki-Miyaura yada Suzuki reaksiyonları denilmektedir (Şekil 2.30).



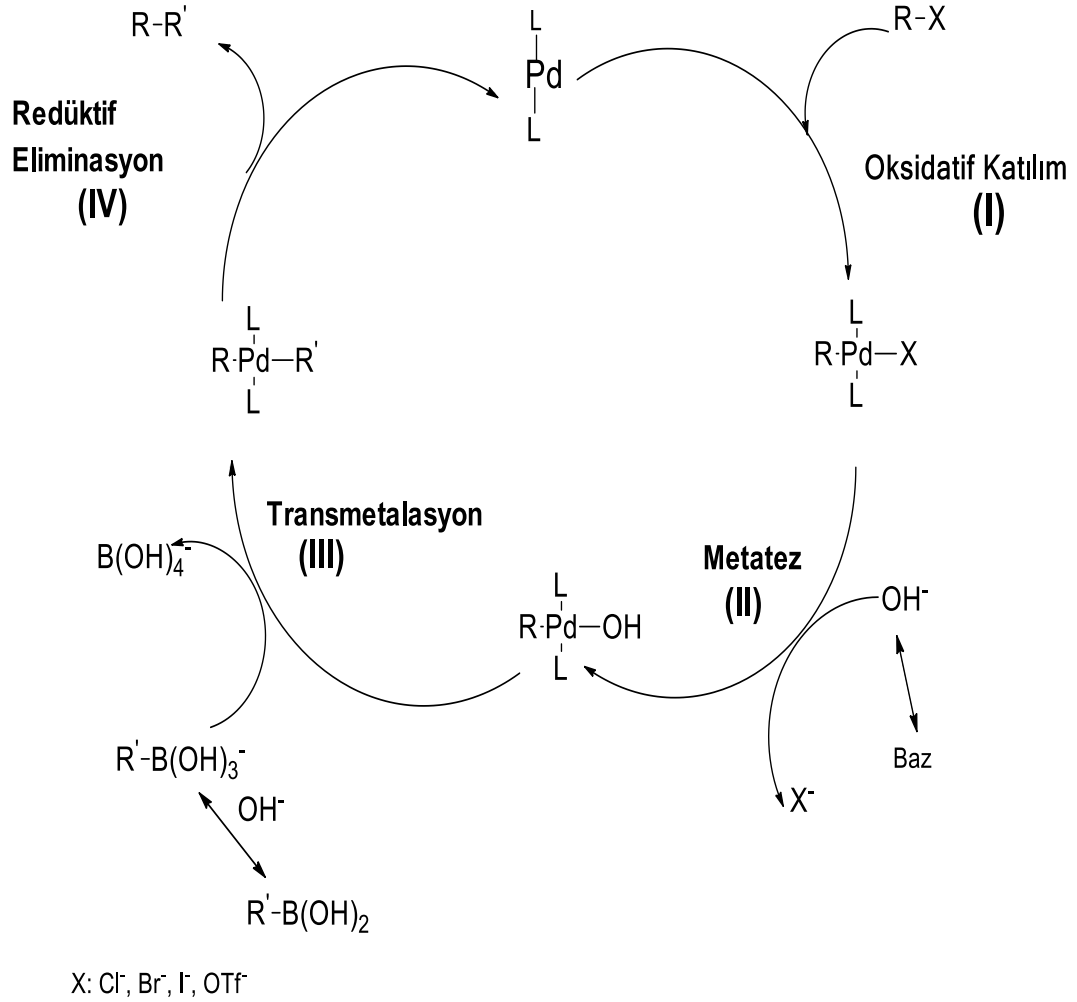
Şekil 2.30. Palladyum katalizli Suzuki reaksiyonu genel gösterimi

Suzuki eşleşme reaksiyonları biarillerin oluşumu için en yaygın reaksiyondur. Biariller birçok doğal ürünün alt birimleri ve yapı taşlarıdır. Dolayısıyla sentezlenmiş biariller çok sayıda tarım kimyasalları, ilaçlar, doğal ürünler, geliştirilmiş materyaller, sıvı kristaller, polimerler gibi değerli maddelerin sentezinde kullanılır. Biaril sentezinde Suzuki reaksiyonu diğer reaksiyon metotları ile karşılaştırıldığında endüstriyel olarak çok önemli bir yere sahiptir. (Bringman vd. 2001; Suzuki 1999; Stanforth 1998).

Suzuki reaksiyonlarının en önemli avantajı ılımlı koşullarda, geniş çözgen yelpazesinde gerçekleşmesi ve boronik asitlerin diğer organometalik türlere göre çevre dostu olmasıdır. Özellikle NHC-Pd-piridin katalizörlerinin çeşitli fonksiyonel gruplara karşı da geniş tolerans göstermesi dikkat çekmektedir (Blond, 2001; Yaşar, 2008).

Arilboronik asitler Suzuki reaksiyonunda en fazla kullanılan nükleofilik özellikteki bileşiklerdir. Arilboronik asitlerin NHC-Pd-piridin katalizli Suzuki reaksiyonlarında aktive edilmiş arilklorürler, arilbomürler ve ariliodürler yüksek aktivite gösteren substratlardır. Arilklorürler düşük fiyatları ve kolay temin edilebildiklerinden dolayı endüstriyel çapraz eşleşme reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat arilklorürlerin C-Cl bağ entalpisi (397 kJ/mol), arilbromür C-Br (280 kJ/mol) ve ariliodürün C-I (209 (kJ/mol) bağ entalpilerinden daha yüksek olduğu için arilklorürler daha az reaktiflerdir. NHC-Pd-piridin katalizörleri, arilklorürler ile boronik asitlerin çapraz eşleşme reaksiyonlarında oldukça yüksek aktivite göstermektedir (Duncan, 2007; Paşa, 2010).

Suzuki reaksiyonunun katalitik döngüsü 4 temel basamaktan oluşmaktadır (Soomro, 2009; Carrow, 2011) (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. Suzuki eşleşme reaksiyonu için genel katalitik çevrim

(I) Oksidatif Katılım: Aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği gibi, bu basamakta elektrofilik bileşik R-X metal komplekse katılmaktadır. Bu katılma sırasında R-X bağının kırılmasıyla oluşan -R ve -X metale bağlanarak R-M-X' i oluşturmaktadır. Bu durumda metalin değerliği ve koordinasyon sayısı 2 birim artmaktadır. Suzuki reaksiyonlarında oksidatif katılma bir aril halojenür bileşiğinde halojenür bağının kopması sonucu aril ile halojenür grubu arasında palladyum metalinin girmesini içerir. Karben ligandları çok iyi σ - vericidir ve metal üzerindeki elektron yoğunluğunu artırarak metali daha nükleofil hale getirir. Oksidatif katılımda sterik etkileşimler de en az elektronik etkileşimler kadar önemlidir. Elektron çekici grup içeren aril

halojenürler elektron verici grup içeren arilhalojenürlerden daha fazla oksidatif katılma reaktivitesine sahiptir (Blond, 2001; Chen, 2008).

(II) Metatez: Aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği üzere bu basamak, oksidatif katılım sonucu oluşan organopalladyum halejenür kompleksindeki halojenür ile hidroksil gruplarının yer değişiminin (anyon-anyon değişimi) olduğu kısımdır. Bu kısımda transmetalasyon aşamasında daha reaktif türler üretilir (Lindholm, 2011).

(III) Transmetalasyon: Transmetalasyon reaksiyonu, metatez aşamasında oluşan Ar-Pd-OH kompleksleri ile Zn, B, Mg, Sn, Si, Hg gibi ana grup metallerinin organik bileşikleri (M-R) veya hidrürlerinin (M-H) reaksiyonundan oluşur. Aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği gibi, transmetalasyon sonucu organik grup veya hidrür palladyuma aktarılır. Transmetalasyon olarak adlandırılan bu tepkime için itici güç iki metalin elektronegativitesinin farkıdır. Transmetalasyon reaksiyonunda kullanılan boronik asit türleri $[ArB(OH)_2]$ bu aşamada direkt olarak kullanılamazlar. Nedeni, bor atomu üzerindeki organik gurubun nükleofilik gücünün düşük olmasıdır. Reaksiyon öncesi bu türler ortamdaki bazın etkisiyle, üzerindeki organik gurubun nükleofilik gücünü artırarak, kendinden çok daha reaktif olan boronat $[ArB(OH)_3]^-$ türlerini oluştururlar. Transmetalasyon reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için ana grup metalin organometalden daha elektropozitif olması gerekmektedir. Arilbromür üzerindeki elektron çekici gruplar organopalladyum türlerini daha elektronegatif yapmaktadır. Ayrıca, arilboronik asit üzerindeki elektron verici gruplar boronu daha elektropozitif yapmaktadır. Bu durum iki metalin elektronegativite farkının artmasına neden olacağı için reaksiyon hızında artış meydana gelmektedir. Bu basamak denge reaksiyonu olmasına rağmen, bir sonraki basamak (redüktif eliminasyon) tarafından ürünler tersinmez olarak harcandığı için reaksiyon denge sabitinin (K) küçük değerlerinde bile reaksiyon tamamlanabilmektedir (Arvela, 2009; Blond, 2001; Paşa, 2010).

(IV) Redüktif eliminasyon: Basit olarak oksidatif katılımın tersidir. Aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği gibi, bu adımda organopalladyum bileşiğindeki iki karbon metal bağı kırılır ve eşleşme ürünü oluşur. Bu basamakta metalin elektronik basamağı iki birim azalarak indirgenmiş olur. Genellikle katalitik çevrimin bu basamağında reaksiyonlar çok hızlıdır (Tsuji, 1995).

2.6.2. Suzuki reaksiyonuna etki eden faktörler

Suzuki reaksiyonunu etkileyen birçok parametre vardır. Bunlar; ligand, substrat, çözücü türü gibi kullanılan kimyasallar ve sıcaklık, pH, basınç gibi reaksiyon koşullarıdır.

Reaksiyon aktivitesini belirleyen önemli parametrelerden biri substratın süstitüsyon grubudur. Yapısında $-NH_2$, $-CH_3$, $-OH$, $-OCH_3$ gibi elektron verici gurupları içeren arilhalojenürler, transmetalasyon aşamasında organopalladyumun elektropozitif özelliğini artırarak, bu basamakta itici güç olan iki metalin elektronegativite farkının küçülmesine doğal olarak da reaksiyon aktivitesinin azalmasına neden olurlar. Bu durumun tersi, substratın süstitüsyon grubunda $-CHO$, $-CN$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-COCH_3$, gibi elektron çekici guruplar içeren arilhalojenürler reaksiyon aktivitesinin artmasına neden olurlar. Sonuç olarak Suzuki eşleşme reaksiyonunda, süstitüsyon grubunda elektron çeken substratlar elektron veren substratlardan daha reaktiflerdir (Blond, 2001; Paşa, 2010).

Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanılan bazın türü ve miktarı çok önemlidir. Katalitik çevrimde, transmetalasyon basamağı oksidatif katılma ve redüktif eliminasyon kadar iyi aydınlatılmış olmasa da, bazın transmetalasyon basamağını hızlandırdığı bilinmektedir. Kullanılan bazın iki temel rolü vardır. Birincisi; metatez aşamasında aril palladyum halojenürden bir alkoksi pallatın oluşmasını sağlamak, ikincisi ise transmetalasyon aşaması için bor atomunun nükleofilik özelliğini artırmaktır (Conlon vd., 2003; Marcet vd., 2011). Organoboronik asitlerin, organik halojenürler veya triflatlarla çapraz eşleşme reaksiyonlarında sodyum veya potasyum karbonat, fosfat veya hidroksit gibi negatif yüklü bir baz gereklidir (Blond, 2001).

2.7. Reaksiyon Hız Kinetiği Modellenmesi ve Parametre Belirleme

Modellemenin amacı, tüm prosesi kapsayan gerçek performansı teorik bilgiler ışığında öngörmeye çalışmaktır. Prosesin daha iyi anlaşılması konusunda yardımcı olan modeller deneysel veriler kullanılarak test edilir. Deneysel veriler ile modelden elde edilen değerler arasında uyum sağlanıncaya kadar model parametreleri iyileştirilir. Böylece model, deneysel verilerle karşılaştırılarak prosesin tasarım, optimizasyon ve kontrolü için kullanılır (Türker, 2005).

Reaksiyon hız ifadelerinin tarif edilmesinde oluşturulan modellerin çoğu doğrusal olmayan diferansiyel denklem/denklemler içerir. Bu denklemlerin içerdiği bazı parametreler ortamın şartlarına göre sabit olabilir. Ancak gerçek proses sistemlerinde parametreler değişken olarak kabul edilir ve çeşitli optimizasyon yöntemleriyle belirlenmeye çalışılır (Yüceer, 2005).

Sistemi tanımlayan kinetik ifadeler için parametre belirleme yapılması prosesin kontrolü, optimizasyonu ve tasarımı için gereklidir. Parametrelerin belirlenmesindeki temel amaç modelden elde edilen değerler ile deneysel veriler arasındaki farkın (amaç fonksiyonu) minimize edilmesidir. İlk önce parametreler için uygun başlangıç değerleri verilir ve bu başlangıç değerlerinden yararlanılarak diferansiyel denklemlerden oluşan model, verilen zaman aralığında integre edilir. Ölçülen niceliklerin değeri bu aralıklar için hesaplanır (Yüceer, 2005).

Parametre belirlenmesinde kullanılan amaç fonksiyonu (J) olarak Eşitlik 2.5’de verilen tüm hal değişkenleri için tahmin ve deneysel veriler arasındaki hata farkının kareleri toplamı seçilmiştir.

$$J = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (x_{ij} - x_{d,ij})^2 \quad (2.5)$$

Burada x: modelden hesaplanan değerler, x_d ; deneysel veriler, n; toplam hal değişkeni sayısı ve m; toplam deney sayısıdır.

Seçilen optimizasyon algoritmasına göre amaç fonksiyonu minimize edilerek parametrelerin yeni değerleri hesaplanır.

2.7.1. Parametre tahmininde kullanılan optimizasyon yöntemleri

Oluşturulan modelde sınırlamaların olduğu durumlarda sınırlamalı optimizasyon yöntemi olan ‘*Sequential Quadratic Programming*’ (SQP) tercih edilen bir yöntemdir. Sınırlamasız problemler için Levenberg-Marquardt veya Gauss-Newton yöntemleri kullanılabilir. Bunlardan başka birçok sezgisel algoritmalar (genetik, kuş sürüsü, diferansiyel gelişim, tabu arama, tavlama benzetimi algoritmaları gibi) geliştirilmiş ve birçok çalışmada kullanılmıştır. Amaç fonksiyonu, hata farklarının karelerinin toplamı, standardize edilmiş verilerden hesaplanan hata farklarının karelerinin toplamı veya mutlak hata ortalaması olarak seçilebilir.

Parametrelerin başlangıç değerleri ile her bir ölçüm aralığı için modelin hal değişkenlerinin değerleri hesaplanır. Modelden elde edilen değerler ile deneysel değerlerin karşılaştırılmasında amaç fonksiyonu kullanılır. Optimizasyon algoritmasına göre amaç fonksiyonunu minimuma indirgeyen yeni parametreler hesaplanır. Amaç fonksiyonunun değişimine göre bu işlemler iteratif olarak tekrarlanır. İstenilen toleranslara ulaşıldığında optimizasyon işlemi sonlanır (Yüceer, 2005).

MATLAB® programının optimizasyon araç kutusu kısmında, sınırlandırılmış çok değişkenli fonksiyonların optimizasyonu için doğrusal olmayan programlama yöntemini kullanan *fmincon* fonksiyonu mevcuttur. *fmincon* algoritmasında doğrusal olmayan program oluşturma yöntemlerinden en gelişmiş olan SQP yöntemi kullanılmaktadır (The Mathworks, 2009). MATLAB® programındaki *fmincon*; doğrusal olmayan çok değişkenli bir fonksiyonda, bilinmeyen parametreler kullanılarak bunlardan belirli sınır şartları tanımlanıp, fonksiyonun minimum ya da maksimum değerinin çözümü için kullanılır. Bu yöntem ile parametre değerlerinin sınır şartlarına göre fonksiyonu minimum ya da maksimum yapan optimum parametre değerleri bulunabilir.

2.7.2. Model performansı

Bir model oluşturma işleminin performansı, oluşturulan modelin temsil ettiği gerçek değer ile modelden elde edilen değer arasındaki farkın yani hatanın esas alındığı farklı istatistiksel ölçütler kullanılarak belirlenmektedir. Yaygın olarak kullanılan ölçütlerin bazıları; Ortalama Hata Karelerinin Karekökü (*Root Mean Square Error- RMSE*), Ortalama Mutlak Yüzde Hata (*Mean Absolute Percentage Error – MAPE, %*) ve Korelasyon katsayısı (R) gibi istatistiksel ölçütlerdir.

- **Ortalama Mutlak Yüzde Hata (MAPE)**

% MAPE, tahmin hatalarını yüzde olarak ifade eder. Bu nedenle de tek başına bir anlamı vardır. MAPE değerleri;

- %10'un altında olan modeller: çok iyi,
- %10-%20 arasında olan modeller: iyi,
- %20 - %50 arasında olan modeller: kabul edilebilir,
- %50'nin üzerinde olan modeller ise: yanlış ve hatalı

olarak sınıflandırılır. % MAPE değerleri Eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanır.

$$\text{MAPE} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{f_i - y_i}{y_i} \right| \quad (2.6)$$

(f_i ; tahmini değer, y_i ; gerçek değer, N ; örnek sayısı)

- **Ortalama Hata Karelerinin Karekökü (RMSE)**

RMSE, elde edilen gerçek değerler ile modelin tahmin değerleri arasındaki hata oranını belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. RMSE değerinin sıfıra yakın olması modelin tahmin yeteneğinin yüksek olması anlamına gelmektedir. RMSE değerleri Eşitlik 2.7 kullanılarak hesaplanır.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f_i - y_i)^2}{N}} \quad (2.7)$$

- **Korelasyon Katsayısı (R)**

Elde edilen gerçek değerler ile modelin tahmin değerleri arasındaki ilişkinin düzeyi olan R'nin,

- 0,90 ile 1,00 arasında olması durumunda çok yüksek,
- 0,70 ile 0,89 arasında olması durumunda yüksek,
- 0,50 ile 0,69 arasında olması durumunda orta,
- 0,26 ile 0,49 arasında olması durumunda zayıf,
- 0 ile 0,25 arasında olması durumunda ilişki düzeyi çok zayıf

şeklinde yorumlanabilmektedir (Lewis, 1982; Toprak, 2011; Erdal, 2015). R değerleri Eşitlik 2.8 kullanılarak hesaplanır

$$R = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{(\sum (x - \bar{x})^2)(\sum (y - \bar{y})^2)}} \quad (2.8)$$

(x, y ; değişkenler)

3. MATERYAL VE METOD

Karben öncülleri ve NHC-Pd-piridin kompleksleri havanın nemine ve oksijene hassas oldukları için inert ortamda, Schlenk (şlenk) tekniği ile sentezlendi. Bu nedenle kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak havanın nemi ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler literatürdeki yöntemler esas alınarak kurutulup saflaştırıldı (Perin vd. 1980).

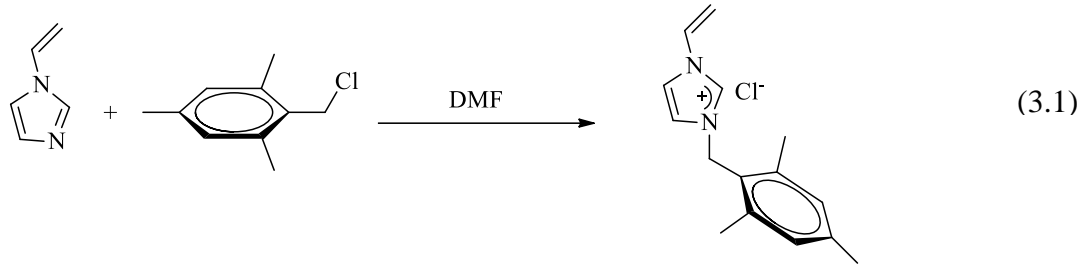
Tuzların, PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin kompleksleri ve polimerlerin sentezlenmesinde kullanılan reaktifler, monomerler, Suzuki-Miyaura reaksiyonunda kullanılan substratlar ve tüm çözücüler satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil bromür, N-klorometilftalimit, palladyum klorür ($PdCl_2$), N-vinilimidazol (VI), benzimidazol, dimetilbenzimidazol, potasyum karbonat (K_2CO_3), bromlu ve klorlu substratlar, fenilboronik asit, piridin, dimetilsülfoksit (DMSO), diklorometan (DCM), dietileter, hegzan, akrilamid (AAM), N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS), N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (TEMED), amonyumpersülfat' tır (APS). Bu kimyasallar Sigma-Aldrich, Merck ve Johnson-Matthey Sti.'den temin edildi.

Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System'de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0.25 μm ve sıcaklık aralığı 50 °C'den 300 °C'ye kadar olan HP-5 kolonu ile yapıldı.

3.1.Vinilimidazol Tabanlı Tuzların Sentezlenmesi

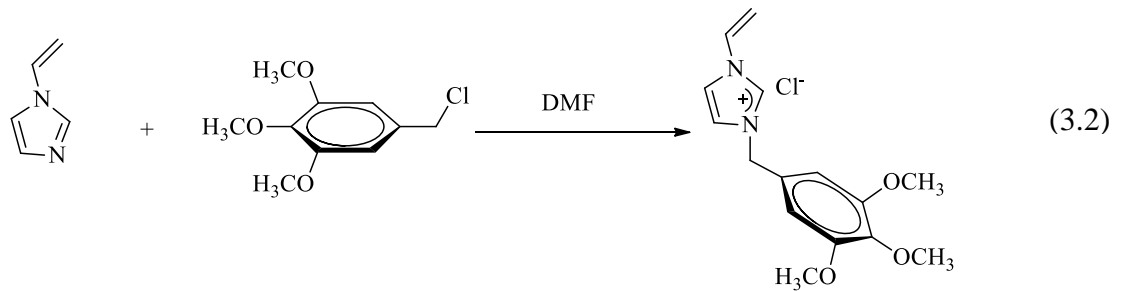
3.1.1-Vinil-3-(2,4,6-trimetil benzil)imidazolyum klorür, 1a

1a Tuzunu sentezlemek için, 1-vinilimidazol (0,94 g, 10 mmol) kurutulmuş DMF'de (5 mL) çözüldü ve üzerine 2,4,6-trimetilbenzil klorür (1.86 g, 11 mmol) yavaşça eklendi. 90 °C'de iki gün karıştırıldı. Kahve renkli katı ürün oluştu. Üzerine dietileter (20 mL) eklenerek çökmesi sağlandı. Etilalkol/dietileter (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. **1a** tuzunun sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.1'de gösterilmiştir. Verim: %84 (2,20 g), MA: 262,66 g/mol, e.n:189-190 °C; $\nu_{(CN)}$: 1634 cm^{-1} .



3.1.2. 1-Vinil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolyum klorür, 1b

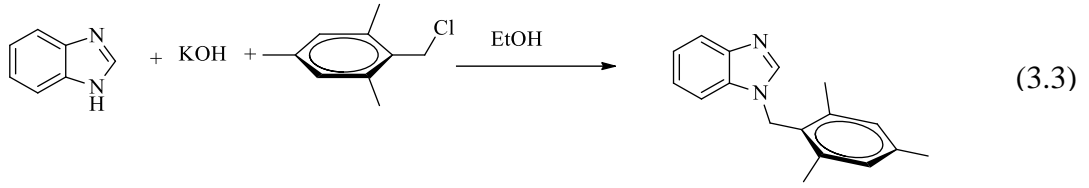
1b Tuzunu sentezlemek için, 1-vinilimidazol (0,94 g, 10 mmol) kurutulmuş DMF'de (5 mL) çözüldü ve üzerine 3,4,5-trimetoksibenzil klorür (2,38 g, 11 mmol) yavaşça eklendi. 90 °C'de iki gün karıştırıldı. Kahve renkli katı ürün oluştu. Üzerine dietileter (20 mL) eklenerek çökmesi sağlandı. Etilalkol/dietileter (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. **1b** tuzunun sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.2'de gösterilmiştir. Verim: %96 (3,17 g). MA: 310,66 g/mol, e.n.:151-152 °C; $\nu_{(CN)}$: 1624 cm^{-1} .



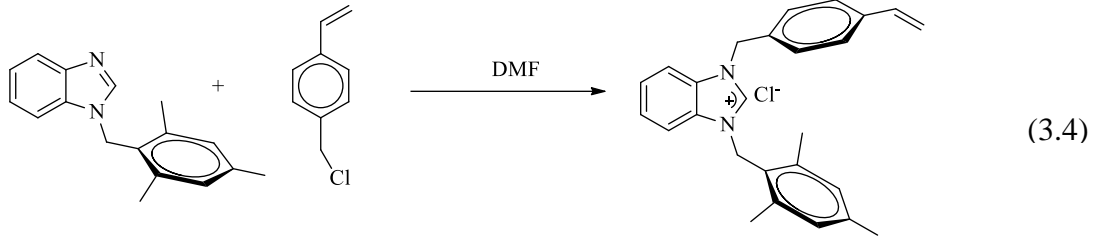
3.2. Benzimidazol Tabanlı tuzların Sentezlenmesi

3.2.1. 1-(Vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1c

1-(2,4,6-Trimetilbenzil)benzimidazol tuz öncülünü sentezlemek için, benzimidazol (1,5 g, 12,7 mmol) ve KOH (0,71 g, 12,7 mmol) cam balon içerisinde 50 mL etil alkolde çözüldü ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Üzerine 2,4,6-trimetilbenzil klorür (2,14 g, 12,7 mmol) yavaşça eklendi. Geri soğutucu sisteminde, 100 °C'deki yağ banyosunda iki gün karıştırıldı. Vakumda etanol uzaklaştırıldı ve kalan sıvı DCM-Su ile ekstraksiyon yapılarak ayrılan DCM fazı $MgSO_4$ karıştırılıp süzüldü. Vakumda DCM çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün DCM/dietileter (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. 1-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol tuz öncülünün sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.3'de gösterilmiştir. Verim: %95 (3,02 g).

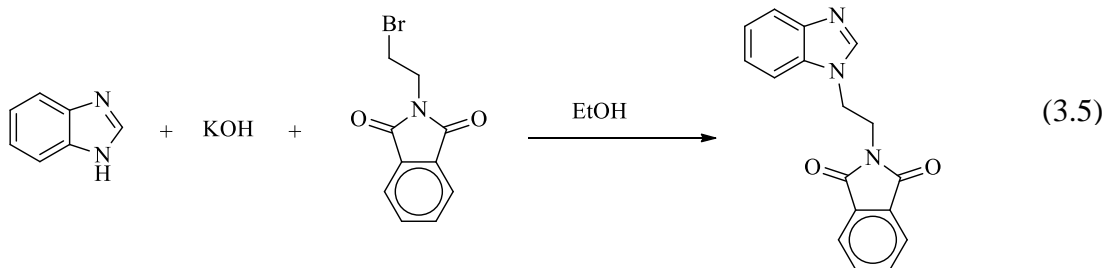


1c Tuzunu sentezlemek için, 1-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol tuz öncülü (2,26 g, 9 mmol) kurutulmuş DMF’de (5 mL) çözüldü ve üzerine 4-vinilbenzil klorür (1,38 g, 9 mmol) yavaşça eklendi. 90 °C’de iki gün karıştırıldı Beyaz renkli katı ürün oluştu. Üzerine dietileter (20 mL) eklenerek çökmesi sağlandı. Etilalkol/dietileter (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. **1c** tuzunun sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.4’ te verilmiştir. Verim: %87 (3,17 g), MA: 404.44 g/mol, e.n:194-195 °C; ν_{CN} : 1543 cm^{-1} .

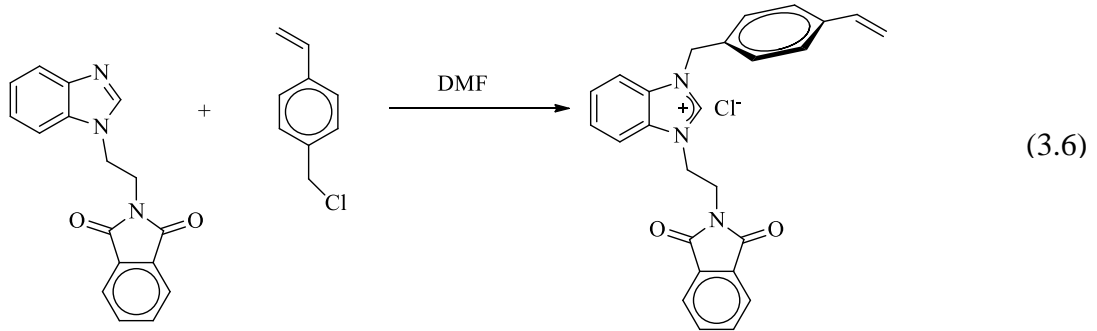


3.2.2. 1-(Vinilbenzil)-3-N-(2etil)ftalimitbenzimidazolyum klorür, **1d**

1-N-(2etil)ftalimitbenzimidazolyum tuz öncülünü sentezlemek için benzimidazol (1.5 g, 12.7 mmol) ve KOH (0.71 g, 12,7 mmol) cam balon içerisinde 50 mL etil alkolde çözüldü ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Üzerine N-(2etil)ftalimid (3,23 g, 12,7 mmol) yavaşça eklendi. Geri soğutucu sisteminde, 100 °C’deki yağ banyosunda iki gün karıştırıldı. Vakumda etanol uzaklaştırıldı ve kalan sıvı DCM-Su ile ekstraksiyon yapılarak ayrılan DCM fazı katı MgSO_4 ile karıştırılıp süzüldü. Vakumda DCM çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün DCM/dietileter (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. 1-N-(2etil)ftalimid benzimidazolyuma ait sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.5’de gösterilmiştir. Verim: %82 (3,13 g).



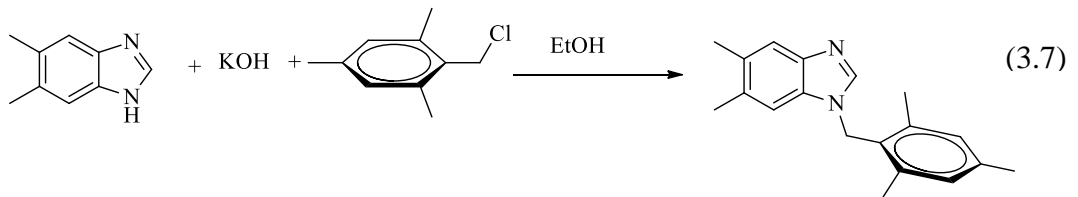
1d Tuzunu sentezlemek için, 1-(N-(2etil) ftalimit)benzimidazolyum tuz öncülü (2,72 g, 9 mmol) kurutulmuş DMF’de (5 mL) çözüldü ve üzerine 4-vinilbenzil klorür (1,38 g, 9 mmol) yavaşça eklendi ve 90 °C’de iki gün karıştırıldı. Beyaz renkli katı ürün oluştu. Üzerine dietileter (20 mL) eklenerek çökmesi sağlandı. Etilalkol/dietileter (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. **1d** tuzunun sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.6’da gösterilmiştir. Verim: 3.44 g; %84. MA: 455,55 g/mol, e.n:213-215 °C; $\nu_{(CN)}$: 1541 cm^{-1} .



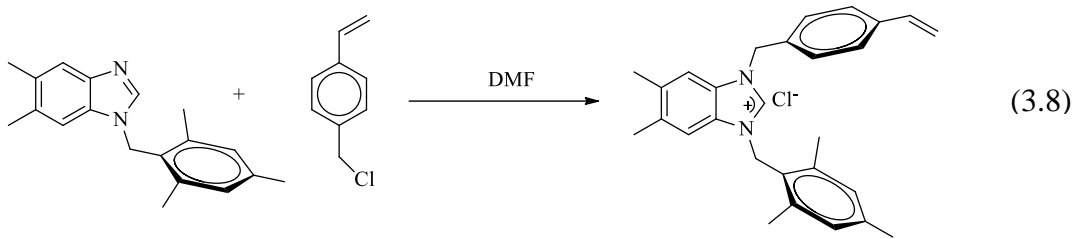
3.3. 5,6-Dimetilbenzimidazol Tabanlı tuzların Sentezlenmesi

3.3.1. 1-(Vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, **1e**

1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol tuz öncülünü sentezlemek için 5,6-dimetilbenzimidazol (1.86 g, 12.7 mmol) ve KOH (0,71 g, 12,7 mmol) cam balon içerisinde 50 mL etil alkolde çözüldü ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Üzerine 2,4,6-trimetilbenzilklorür (2,14 g, 12,7 mmol) yavaşça eklendi. Geri soğutucu sisteminde, 100 °C’deki yağ banyosunda iki gün karıştırıldı. Vakumda etanol uzaklaştırıldı ve kalan sıvı DCM-Su ile ekstraksiyon yapılarak ayrılan DCM fazı MgSO_4 karıştırılıp süzüldü. Vakumda DCM çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün DCM/dietileter (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazola ait sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.7’de verilmiştir. Verim: %84 (2,97 g).

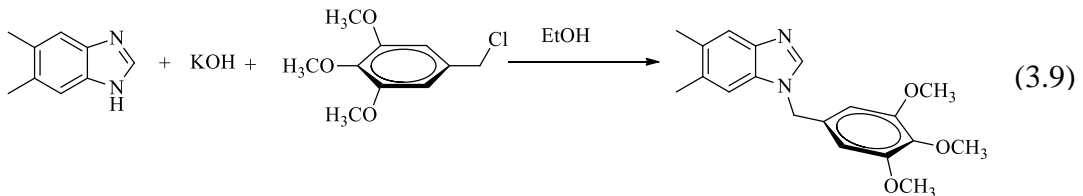


1e Tuzunu sentezlemek için, 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol tuz öncülü (2,51 g, 9 mmol) kurutulmuş DMF’de (5 mL) çözüldü ve üzerine 4-vinilbenzil klorür (1,38 g, 9 mmol) yavaşça eklendi. 90 °C’de iki gün karıştırıldı. Beyaz renkli katı ürün oluştu. Üzerine dietileter (20 mL) eklenerek çökmesi sağlandı. Etilalkol/dietileter (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. **1e** tuzunun sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.8’de verilmiştir. Verim: %83 (3.24 g), MA: 432,22 g/mol, e.n:236-237 °C; $\nu_{(CN)}$: 1574 cm^{-1} .



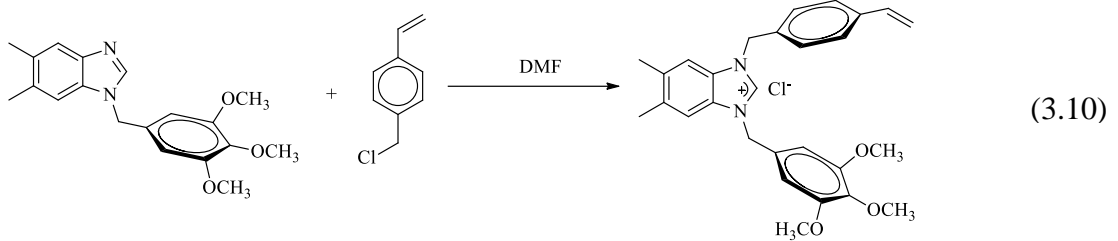
3.3.2. 1-(vinilbenzil)-3-(4,5,6-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, **1f**

1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol tuz öncülünü sentezlemek için 5,6-dimetilbenzimidazol (1.86 g, 12.7 mmol) ve KOH(0.71 g, 12.7 mmol) cam balon içerisinde 50 mL etil alkolde çözüldü ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Üzerine 4,5,6-trimetoksibenzil klorür (1.95 g, 12,7 mmol) yavaşça eklendi. Geri soğutucu sisteminde, 100 °C’deki yağ banyosunda iki gün karıştırıldı. Vakumda etanol uzaklaştırıldı ve kalan sıvı DCM-Su ile ekstraksiyon yapılarak ayrılan DCM fazı MgSO₄ karıştırılıp süzüldü. Vakumda DCM çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün DCM/dietileter (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. 1-(2,4,6-Trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol tuz öncülünün sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.9’da gösterilmiştir. Verim: %87 (3.58 g).



1f Tuzunu sentezlemek için, 1-(4,5,6-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol (2,93 g, 9 mmol) kurutulmuş DMF’de (5 mL) çözüldü ve üzerine 4-vinilbenzil klorür (1.38 g, 9 mmol) yavaşça eklendi. 90 °C’de iki gün karıştırıldı. Beyaz renkli katı ürün oluştu. Üzerine dietileter (20 mL) eklenerek çökmesi sağlandı.

Etilalkol/dietiler (1:2) ile kristallendirilip vakumda kurutuldu. **1f** tuzunun sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.10'da gösterilmiştir. Verim: %69 (2,98 g), MA: 478,88 g/mol, e.n:252-253 °C $\nu_{(CN)}$: 1597 cm^{-1}

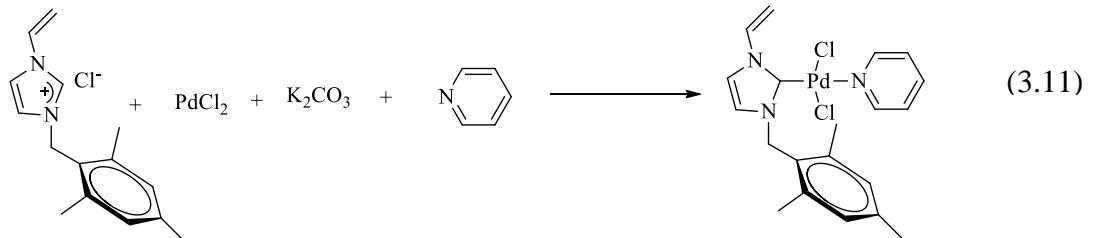


3.4. PEPPSI tipi N-Heterosiklik Karben-Pd(II)-piridin (NHC-Pd-piridin) Komplekslerinin Sentezlenmesi

PEPPSI tipi N-Heterosiklik Karben-palladyum kompleksleri, imidazol tuzlarının piridin, K_2CO_3 ve PdCl_2 varlığında ısıtılmasıyla hazırlanmıştır.

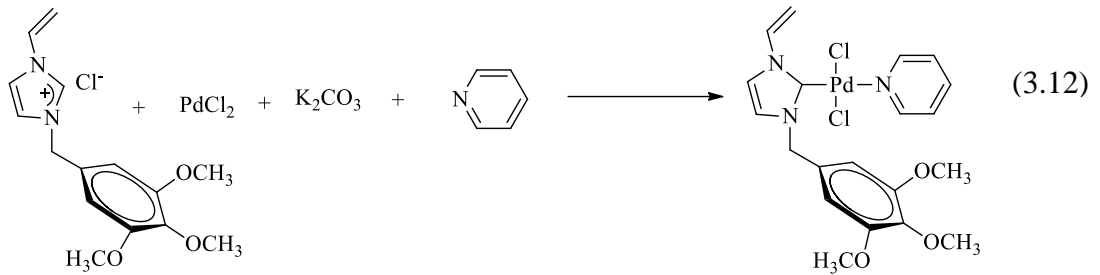
3.4.1. Dikloropiridin-1-(vinil)-3-(2,4,6-trimetil benzil)) imidazol -2-iliden palladyum (II), **2a**

2a Kompleksini sentezlemek için, 1-vinil-3-(2,4,6-trimetilbenzil) İmidazolyum klorür (0,304 g, 1,1mmol), K_2CO_3 (0,691 g, 5 mmol), PdCl_2 (0,177g, 1 mmol) ve 4 mL piridin, sıcak yağ banyosuna daldırılan 25 mL' lik kapaklı yüksek basınca dayanıklı tüp içerisinde, 80 °C'de, 16 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup DCM ile seyreltildi. Seyreltilen çözelti, silika jel ile doldurulmuş kolondan geçirilerek, sıvı içinde çözünen NHC-Pd-piridin kompleksi cam balona toplandı. Balon vakumlu evaporatöre takılarak DCM ve piridin uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı faz ikişer defa dietil eter ve hekzan ile yıkanıp, dekante edildikten sonra DCM:dietil eter (1:2) ile kristallendirildi. Beyaz renkli kristaller elde edildi. **2a** kompleksinin sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.11'de gösterilmiştir. Verim; %74 (0,42 g). MA:483 g/mol, e.n: 241 °C; $\nu_{(CN)}$: 1436 cm^{-1} .



3.4.2. Dikloropiridin-1-(vinil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazol -2-iliden palladyum (II), 2b

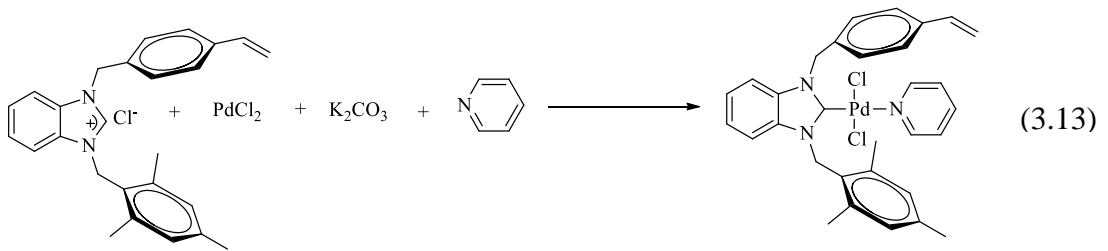
2b Kompleksi, (1-vinil-3-(3,4,5-trimetoksi benzil) İmidazolyum klorür) (0,342 g, 1,1 mmol), K_2CO_3 (0.691 g, 5 mmol), $PdCl_2$ (0,177g, 1 mmol) ve 4 mL piridin kullanılarak **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. **2b** kompleksinin sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.12’de gösterilmiştir. Verim; %76 (0,46 g). MA: 530 g/mol, e.n:237-238 °C $\nu_{(CN)}$: 1446 cm^{-1}



3.5. Benzimidazol Esaslı N-Heterosiklik Karben-Pd(II)-piridin (PEPPSI) Komplekslerinin Sentezlenmesi

3.5.1. Dikloropiridin-1-(4-vinil benzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-ilidenpalladyum (II), 2c

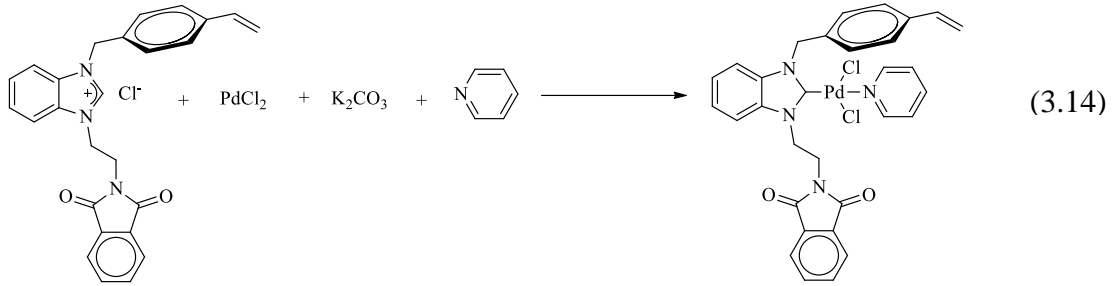
2c Kompleksi, (1-(vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil) benzimidazolyum klorür) (0.444 g, 1.1 mmol), K_2CO_3 (0.691 g, 5 mmol), $PdCl_2$ (0,177g, 1 mmol) ve 4 mL piridin kullanılarak **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. **2c** kompleksinin sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.13’de verilmiştir. Verim; %80 (0,556 g). M.A: 625 g/mol, e.n:232-233 °C; $\nu_{(CN)}$: 1406 cm^{-1} .



3.5.2. Dikloropiridin-1-(4-vinil benzil)-3-(N-(2brometil)ftalimid)benzimidazol-2-iliden palladyum (II), 2d

2d Kompleksi, (1-(vinilbenzil)-3-(N-(2etil)ftalimit)benzimidazolyum klorür) (0.523 g, 1.1 mmol), K_2CO_3 (0,691 g, 5 mmol), $PdCl_2$ (0,177g, 1 mmol) ve 4 mL piridin kullanılarak **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. **2d** kompleksinin

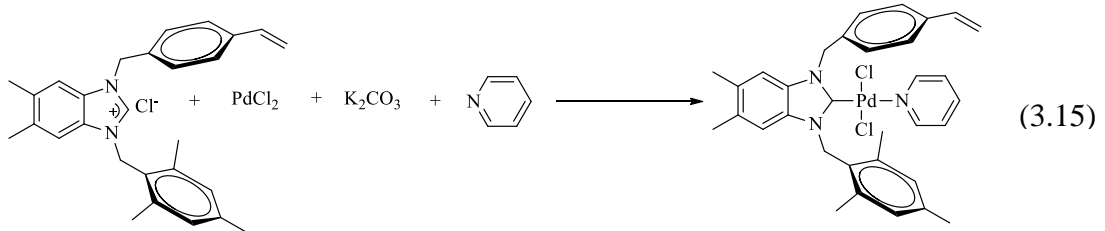
sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.14’de belirtilmiştir. Verim; %76 (0,588g). M.A: 652,5 g/mol, e.n:198-199 °C; $\nu_{(CN)}$: 1394 cm^{-1} .



3.6. 4,5-Dimetil Benzimidazol Esaslı N-Heterosiklik Karben-Pd(II)-piridin (PEPPSI) Komplekslerinin Sentezlenmesi

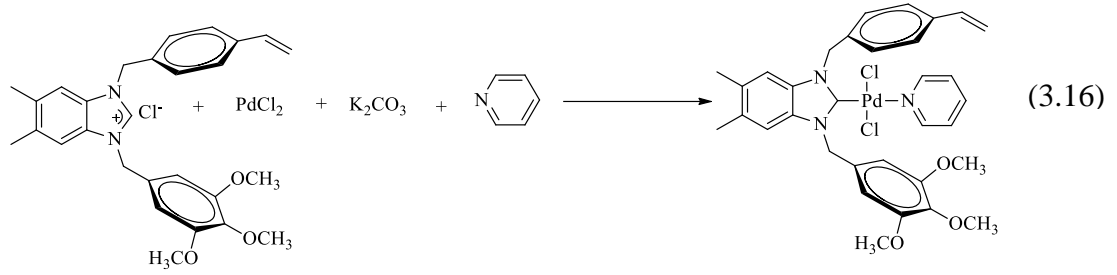
3.6.1. Dikloropiridin-1-(4-vinil benzil)-3-(2,4,6-trimetil benzil)-4,5-dimetilbenzimidazol -2-iliden palladyum (II), 2e

2e Kompleksi, (1-(Vinilbenzil)-3-(4,5,6-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür) (0,476 g, 1,1 mmol), K_2CO_3 (0.691 g, 5 mmol), PdCl_2 (0,177g, 1 mmol) ve 4 mL piridin kullanılarak **2a** kompleksine benzer yöntemle **2e** kompleksi sentezlendi. **2e** kompleksinin sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.15’de verilmiştir. Verim; %68 (0,492 g). MA: 655 g/mol, e.n:236-237 °C; $\nu_{(CN)}$: 1406 cm^{-1}



3.6.2. Dikloropiridin-1-(4-vinil benzil)-3-(3,4,5-trimetoksi benzil)-4,5-dimetilbenzimidazol-2-iliden palladyum (II), 2f

2f Kompleksi, (1-(vinilbenzil)-3-(4,5,6-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür) (0,511 g, 1,1 mmol), K_2CO_3 (0,691 g, 5 mmol), PdCl_2 (0,177g, 1 mmol) ve 4 mL piridin kullanarak **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. **2f** kompleksinin sentezlenme reaksiyonu Eşitlik 3.16’da gösterilmiştir. Verim; %74 (0,560 g). MA: 700 g/mol, e.n:252-253 °C; $\nu_{(CN)}$: 1415 cm^{-1} .



3.7. Akrilamid Esaslı Polimerik Destek Maddesinin Sentezlenmesi ve Şişme Özelliklerinin Belirlenmesi

Çaprazbağlı akrilamid esaslı poli(AAm-AMPS) hidrojelleri, sulu çözeltide radikal polimerizasyon yöntemiyle, 20 °C’de, 24 saat sürede sentezlendi. AAm ve AMPS monomerleri, çapraz bağlayıcı MBA ile sulu ortamda, APS radikal başlatıcısı kullanarak TEMED katalizörü varlığında polimerleştirildi. Sentezlenen hidrojeller silindirik yapıda kesilip, yıkama ve kurutma işlemi uygulandıktan sonra dinamik şişme testleri uygulandı. Hidrojeller, 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen Shimadzu Ax 200 elektronik terazi yardımıyla tartılarak, 25 ± 0,1 °C sabit sıcaklıkta, içerisinde damıtılmış su bulunan behere konularak şişmeye bırakıldı. Polimerik örneğin suya bırakıldığı an t=0 olarak alındı ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki su alınarak aynı duyarlılıkla tartıldı. Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilinceye kadar düzenli olarak tartıma devam edildi.

3.7.1. Çapraz Bağlayıcı Miktarının Hidrojel Şişme Özelliklerine Etkisi

Yapısında AAm monomerinin molca % 30’u AMPS monomeri içeren anyonik hidrojellerin şişme kapasitelerine çapraz bağlayıcı derişiminin etkisini incelemek amacıyla farklı oranlarda çapraz bağlayıcı MBA içeren poli(AAm-AMPS) hidrojelleri sentezlendi.

Tablo 3.1’de farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı MBA kullanılarak hazırlanan poli(AAm-AMPS) hidrojellerinin bileşimleri yer almaktadır. Hidrojellerin sentezlenmesi aşamasında, toplam monomer mol miktarının % 3’ ü kadar TEMED, % 2’ si kadar APS kullanıldı.

Tablo 3.1. Farklı miktarlarda MBA çapraz bağlayıcısı içeren poli(AAm-AMPS) hidrojellerinin bileşimleri

AAm (mmol)	AMPS (mmol)	MBA (mmol, %)
1,410	0,423	0,009, % 0,5
1,410	0,423	0,018, % 1,0
1,410	0,423	0,027, % 1,5
1,410	0,423	0,036, % 2,0
1,410	0,423	0,045, % 2,5
1,410	0,423	0,054, % 3,0

3.7.2. AMPS Miktarının Hidrojel Şişme Özelliklerine Etkisi

Hidrojellerin şişme kapasitelerine AMPS komonomer derişiminin etkisini incelemek amacıyla farklı miktarlarda AMPS içeren poli(AAm-AMPS) hidrojelleri sentezlendi. Benzer dinamik şişme testleri bu hidrojellere de uygulandı.

Tablo 3.2’de farklı oranlarda AMPS komonomeri kullanılarak hazırlanan poli(AAm-AMPS) hidrojellerinin bileşimleri yer almaktadır. Hidrojellerin sentezlenmesi aşamasında, toplam monomer mol miktarının % 3’ ü kadar TEMED, % 1,5’ i kadar MBA, % 2’ si kadar APS kullanıldı.

Tablo 3.2. Farklı oranlarda AMPS komonomeri içeren poli(AAm-AMPS) hidrojellerinin bileşimleri

AAm (mmol)	AMPS (mmol, %)	MBA (mmol)
1,410	0, % 0	0,021
1,410	0,141, % 10	0,023
1,410	0,282, % 20	0,025
1,410	0,423, % 30	0,027
1,410	0,564, % 40	0,030
1,410	0,705, % 50	0,032

3.8. NHC-Pd-piridin İçeren Hidrojellerin Sentezlenmesi

NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren hidrojeller çözeltide radikal polimerizasyon tekniği ile sentezlendi. 0,410 gram (5,77 mmol) AAm monomeri, 0,355 gram (1,71 mmol, AAm'nin molca % 30' u) AMPS komonomeri ve 0,5 mmol Pd içeren NHC-Pd-piridin kompleksi, 12 mm çapındaki cam tüp içerisinde, 3 mL DMSO'da çözüldü. Çözelti üzerine, DMSO'da hazırlanan 0,3 M MBA çözeltisinden 0,4 mL (monomerin molca % 1,5'i) ve 25 µL TEMED eklendi. Çözeltide bulunan oksijenin giderilmesi için çözeltiye 30 dakika süreyle azot gazı verildi. 75 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda, inert azot atmosferinde, monomer çözeltisine 0,2 M APS çözeltisinden 0,2 mL eklenerek polimerizasyon başlatıldı (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2). Polimerizasyon işlemine, önce 75 °C'de 8 saat daha sonra 50 °C'de 48 saat devam edildi. Sentezlenen NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren hidrojellerin bileşimi ve kodları Tablo 3.3'de verilmiştir. Elde edilen silindirik yapıdaki jeller, yaklaşık 5 mm kalınlıkta disk şeklinde kesilerek, 50 °C'deki ultrasonik banyoda önce 24 saat saf suyla sonra 24 saat DMSO ile ve tekrar 24 saat saf suyla yıkanarak tepkimeye girmeyen monomerlerin uzaklaşması sağlandı. Hidrojeller 48 saat, 60 °C'deki etüvde kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan polimerik katalizörlerin 1 gramında yaklaşık olarak 0,5 mmol (0,053 g) palladyum bulunmaktadır.

Tablo 3.3. Poli(AAm-AMPS) destekli katalizörlerin kimyasal bileşimi

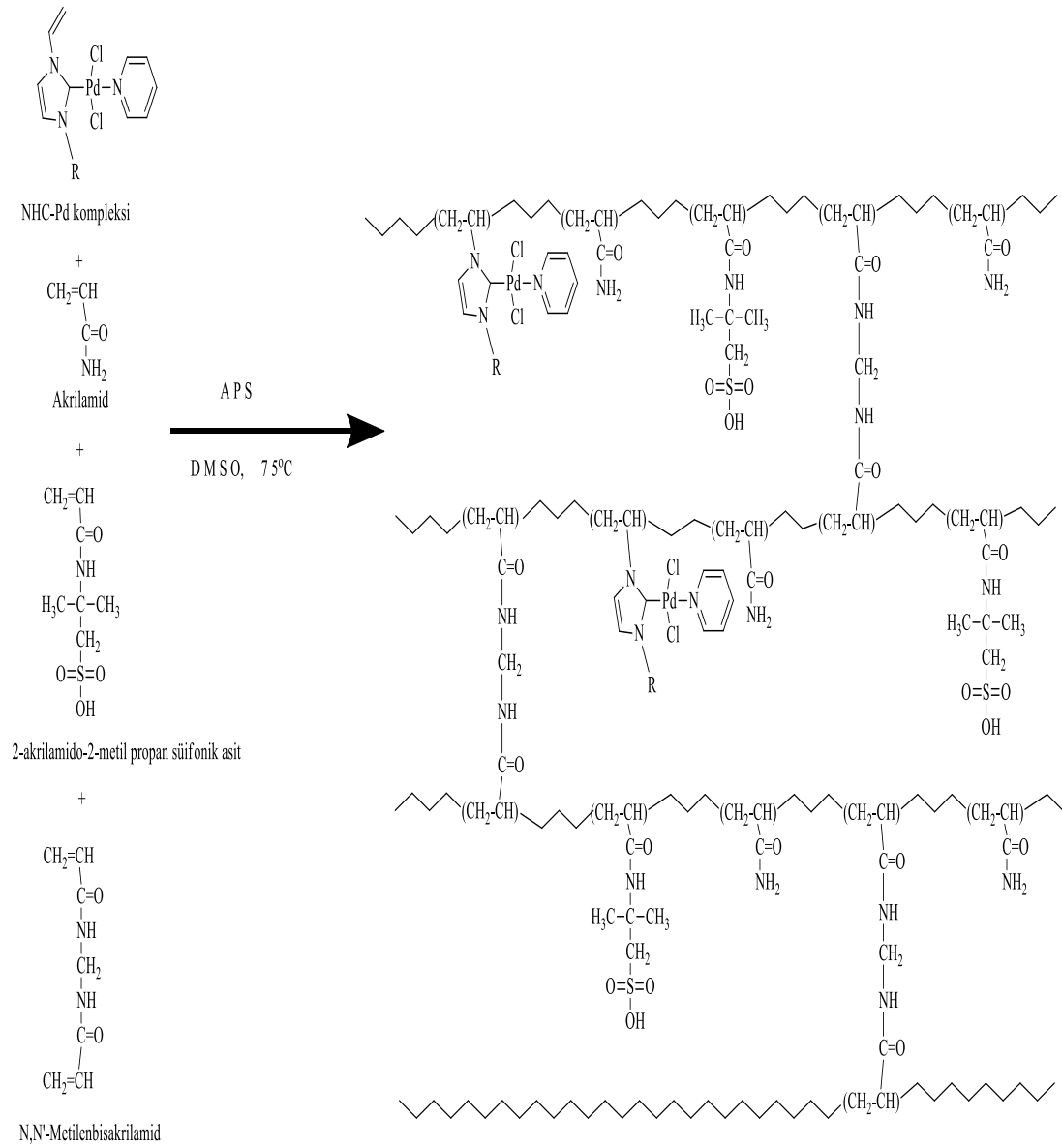
Katalizör Kodu	Katalizördeki NHC-Pd-piridin Tipi	AAm (g)	AMPS (g)	NHC-Pd-piridin (g)	MBA (g)	Temed (g)	APS (g)
3a	2a	0,410	0,355	0,241	0,022	0,019	0,01
3b	2b	0,410	0,355	0,265	0,022	0,019	0,01
3c	2c	0,410	0,355	0,326	0,022	0,019	0,01
3d	2d	0,410	0,355	0,312	0,022	0,019	0,01
3e	2e	0,410	0,355	0,327	0,022	0,019	0,01
3f	2f	0,410	0,355	0,350	0,022	0,019	0,01

2b tipi NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren Poli(AAm) hidrojelinin sentezlenmesinde ise Poli(AAm-AMPS) hidrojellerin aynı sentez yöntemi uygulanıp,

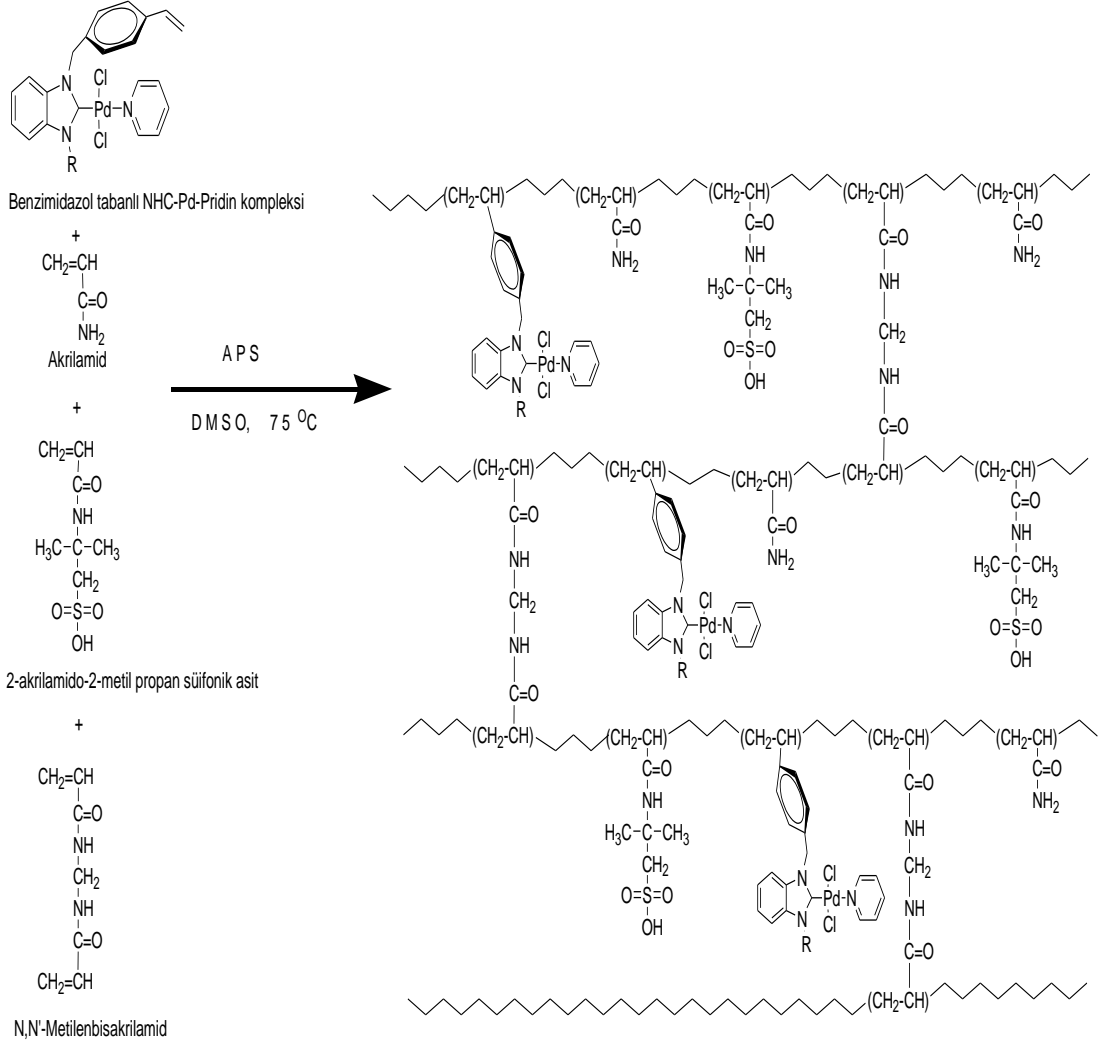
AMPS monomeri kullanmadan, elde edilen polimerik katalizörün 1 gramında 0,5 mmol Pd olacak şekilde sentez yapılmıştır (Tablo 3.4).

Tablo 3.4. Poli(AAm) destekli katalizörün kimyasal bileşimi

Katalizördeki NHC-Pd-piridin Tipi	AAm (g)	NHC-Pd-piridin (g)	MBA (g)	Temed (g)	APS (g)
2b	0,759	0,241	0,017	0,019	0,01



Şekil 3.1. Vinilimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin kompleksinin AAm, AMPS ve MBA monomerleri ile çaprazbağlı polimerizasyonu



Şekil 3.2. Benzimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin kompleksinin AAm, AMPS ve MBA monomerleri ile çaprazbağlı polimerizasyonu

3.9. Hidrojellerin Karakterizasyonu

3.9.1. NMR Analizi

Hidrojellerin sentezlenmesinde kullanılan ve onlara katalitik özellik kazandıran NHC-Pd-piridin komplekslerinin ve bunların tuzlarının NMR spektrumları, İnönü Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında bulunan Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR cihazı ile alındı.

3.9.2. FT-IR Analizi

Hidrojellerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spektrofotometre cihazı ile İnönü Üniversitesi Kimya bölümü anorganik kimya analiz laboratuvarında elde edilmiştir.

3.9.3. YüzeY Morfolojisi Karakterizasyonu

Hazırlanan hidroJellerin yüzeY morfolojisi, palladyum içeriği ve dağılımlı karakterizasyonları için İnönü Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında bulunan LEO Evo 40 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak SEM görüntüleme, SEM-EDX ve MAPPING analiz teknikleri uygulandı.

3.9.4. TEM Analizi

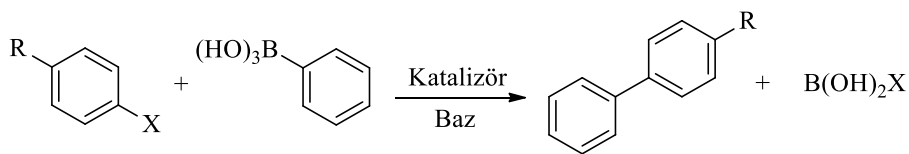
Hidrojel destekli katalizörlerde bulunan palladyumun görüntüleri ve ortalama boyut dağılımları Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Jeol JEM 1400 Plus marka geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscope) TEM ile alındı. 120 kV voltaj uygulanılarak alınan TEM fotoğraflarından, çapları yaklaşık 5-75 nm arasında değişen bazı Pd nanopartiküllerin boyutları ITEM yazılımı ile ölçüldü.

3.9.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimerik katalizörlerin termogravimetrik analizleri (TGA) İnönü Üniversitesi Kimya bölümü termal analiz laboratuvarında bulunan TGA-50 Shimadzu markalı TGA cihazı kullanılarak yapıldı. Bu yöntemde, sıcaklık artışına bağlı olarak numune kütleğinde meydana gelen değişim ölçülerek sıcaklık-% kütle eğrisi elde edildi. Termogravimetrik analiz hava ortamında ve 10°C/dk ısıtma hızıyla 0°C'den 600°C'ye ısıtılmasıyla meydana gelen kütle kayıpları izlenerek yapısal karakterizasyondaki değişimler incelendi.

3.10. Homojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonu

Homojen olarak yürütölen Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında (Şekil 3.3) Schlenk tekniği uygulanarak, literatürde yer alan NHC-Pd-piridin homojen katalizli Suzuki reaksiyonu şartları uygulandı (Çekirdek vd. 2014; Dunsford vd. 2014; O'Brain vd. 2006; Yaşar vd. 2015).



Şekil 3.3. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu

Aril bromür substratlarının Suzuki-Miyaura reaksiyon şartları; 0,25 mmol aril bromür, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,50 mmol K₂CO₃ ve substratın molca % 1'i (2.5 µmol) palladyum içeren katalizör, 5 mL çözücü (2,5 mL DMF/2,5 mL su), oda sıcaklığında 3 saat; Aril klorür substratlarının Suzuki-Miyaura reaksiyon şartları ise 0,25 mmol aril klorür, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,50 mmol K₂CO₃ ve substratın molca % 1'i (2.5 µmol) palladyum içeren katalizör, 5 mL çözücü (2,5 mL DMF/2,5 mL su), 90 °C'de 3 saat olarak belirlendi.

3.11. Schlenk Tekniği ile Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonu

Heterojen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında kullanılan tüm katalizörlerin katalitik aktivitelerinin incelenmesinde Schlenk tekniği uygulandı. Reaksiyon şartlarının optimizasyonu için reaktan miktarı, baz miktarı, katalizör miktarı, çözücü miktarı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri incelendi. Bu parametrelerin incelenmesinde poli(AAm-AMPS)-**2b** (**3b**) katalizörü kullanıldı.

Deney şartlarının optimizasyonu için başlangıç şartlarının seçilmesinde, literatürde yer alan, Schlenk tekniği ile sulu ortamda yürütülen hidrojel destekli palladyum katalizörlerin kullanıldığı heterojen katalitik Suzuki reaksiyonların şartlarından faydalanıldı (Hong vd. 2012; Karimi vd. 2013, Lee vd. 2014).

3.11.1. Farklı baz derişimine sahip Suzuki reaksiyonları

0.25 mmol bromoasetofenon, 0,375 mmol fenilboronik asit, substratın molca % 1'i (2.5 µmol) palladyum içeren katalizör, 5 mL suda 90 °C'de 2 saat süre ile yürütülen reaksiyonda 0,250, 0,375, 0,500, 0,625, 0,750, 0,875 ve 1,000 mmol olmak üzere yedi adet farklı K₂CO₃ miktarı kullanıldı.

3.11.2. Farklı fenilboronik derişimine sahip Suzuki reaksiyonları

0.25 mmol bromoasetofenon, kullanılan bromoasetofenon ve fenilboronik asit toplam miktarı kadar K₂CO₃, substratın molca % 1'i (2.5 µmol) palladyum içeren katalizör, 5 mL suda 90 °C'de 2 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonda 0.250, 0.312, 0,375, 0,440, 0,500 ve 0,750 mmol fenilboronik asit kullanıldı.

3.11.3. Farklı miktarda çözücü içeren Suzuki reaksiyonları

0,25 mmol bromoasetofenon, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,625 mmol K₂CO₃, substratın molca % 1'i (2,5 µmol) palladyum içeren katalizör, 90 °C'de 2 saat süre ile yürütülen reaksiyonda 2, 3, 4, 5, 6, ve 7 mL olmak üzere altı farklı hacimde su kullanıldı.

3.11.4. Farklı karıştırma hızlarında yürütülen Suzuki reaksiyonları

0,25 mmol bromoasetofenon, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,625 mmol K₂CO₃, substratın molca % 1'i (2,5 µmol) palladyum içeren katalizör, 90 °C'de 5 mL suda 2 saat süre ile yürütülen reaksiyon 100, 150, 200, 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızlarında gerçekleştirildi.

Şlenk tekniği ile yürütülen heterojen Suzuki reaksiyonu için optimum koşullarda reaktanların miktarı 0,25 mmol bromoasetofenon, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,625 mmol K₂CO₃; çözücü hacmi 5 mL ve karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlendi.

3.11.5. Farklı tipde NHC-Pd-piridin içeren katalizörlerin Suzuki

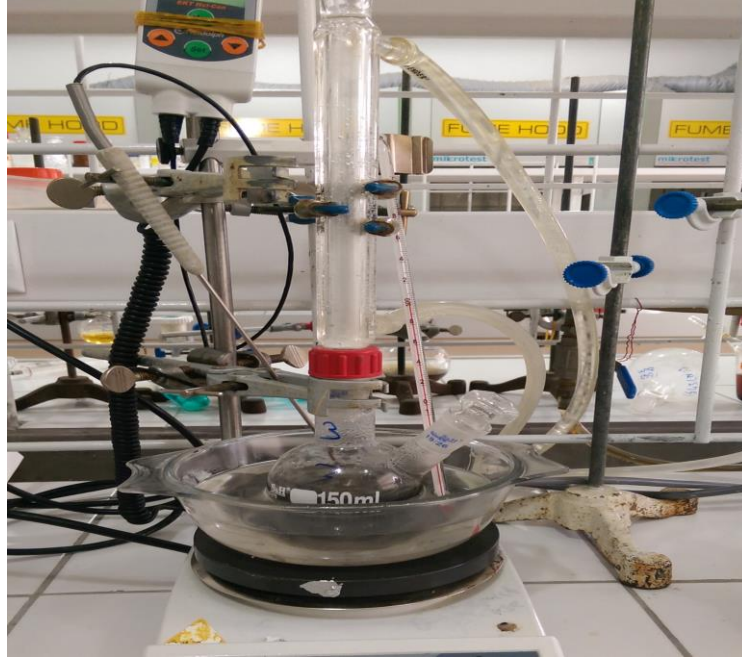
reaksiyonlarındaki aktiviteleri

0,25 mmol bromoasetofenon, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,625 mmol K₂CO₃, 90 °C'de 2 saat süre ve 5 mL suda gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör türlerinin reaksiyon dönüşümüne olan etkileri incelendi. Bunun için substratın molca % 1'i (2,5 µmol) palladyum içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e** ve **3f** katalizörleri kullanıldı.

3.12. Bromoasetofenon Substratlı Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme

Reaksiyonu Kinetiğinin İncelenmesi

Schlenk tekniği ile optimum reaksiyon koşulları belirlenip, Suzuki reaksiyonlarında kullanılan altı adet katalizör içinden en yüksek aktiviteye sahip olan poli(AAm-AMPS)-**2b** (**3b**) katalizörü kinetik çalışmalar için kullanıldı. Farklı sıcaklıklarda, kesikli olarak yürütülen Suzuki reaksiyonu kinetik çalışmalarında bromoasetofenon substratının zamanla dönüşümü belirlendi. Bunun için, yağ banyosu, manyetik karıştırıcı ve yoğunlaştırıcı düzeneğine yerleştirilen, 150 cm³ hacimli, iki boyunlu, yuvarlak tabanlı borosilikat cam reaktör kullanıldı (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Heterojen katalitik Suzuki reaksiyonu kinetik çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği

Farklı sıcaklıklardaki kinetik çalışmaların yürütüldüğü heterojen katalitik Suzuki reaksiyonu; 5,0 mmol bromoasetofenon, 7,5 mmol fenilboronik asit, 12,5 mmol K_2CO_3 ve substratın molca % 1'i (50 μ mol) palladyum içeren katalizör (0,1 g), 100 mL suda ve 500 rpm karıştırma hızında (Schlenk tekniği ile belirlenen optimum reaktan ve çözücü miktarlarının 20 katı büyük değerlerde) yürütüldü. Reaktörden farklı zamanlarda, 0,5 mL hacminde alınan numuneler etil asetat ile ekstrakte edilip gaz kromatografisi cihazına verilerek burada substratların ürüne olan dönüşümleri hesaplandı.

Heterojen katalitik Suzuki reaksiyon hızına sıcaklığın, katalizör miktarının ve reaktan derişiminin etkilerini incelemek için Suzuki reaksiyonunun zamana karşı dönüşüm değerleri hesaplandı. Reaktan derişimi etkilerinin incelenmesi için arilbromür substratları ile fenilboronik asitin farklı derişimlerinin heterojen katalitik Suzuki reaksiyonları gerçekleştirildi. Bromoasetofenon substratının Suzuki reaksiyonunda nötr ve anyonik yapıdaki katalizör destek maddeleri kullanılarak destek maddesi türünün etkileri incelendi.

3.12.1. Farklı türde katalizör destek maddesi içeren heterojen Suzuki reaksiyonları

5,0 mmol bromoasetofenon, 7,5 mmol fenilboronik asit ve 12,5 mmol K_2CO_3 ' ün kullanıldığı reaksiyonlar 100 mL suda, 90 °C'de, 0,1 g (substaratın molca % 1 palladyum içeren) poli(AAm)-**2b** ve poli(AAm-AMPS)-**2b** katalizörleri kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel verilerden Suzuki reaksiyonlarının zamana karşı dönüşüm değerleri hesaplandı.

3.12.2. Farklı baz derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları

5,0 mmol bromoasetofenon, 7,5 mmol fenilboronik asit ve 7,5, 10,0, 12,5, 15,0, 17,5 ve 20 mmol K_2CO_3 ' ün kullanıldığı reaksiyonlar 100 mL suda, 80 °C'de, 0,1 g katalizör kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlardan Suzuki reaksiyonlarının zamana karşı dönüşüm değerleri hesaplandı.

3.12.3. Farklı bromoasetofenon derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları

7,5 mmol fenilboronik asit, 5, 7,5 ve 10 mmol bromoasetofenon, molca fenilboronik asit ve bromoasetofenonun toplamı kadar K_2CO_3 ' un kullanıldığı reaksiyonlar 100 mL suda, 80 °C'de, 0,1 g katalizör kullanılarak gerçekleştirildi. Suzuki reaksiyonlarının zamana karşı dönüşüm değerleri belirlendi.

3.12.4. Farklı fenilboronik derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları

5,0 mmol bromoasetofenon, 5, 7,5, 10 ve 12,5 mmol fenilboronik asit, molca fenilboronik asit ve bromoasetofenonun toplamı kadar K_2CO_3 ' un kullanıldığı reaksiyonlar 100 mL suda, 80 °C'de, 0,1 g katalizör kullanılarak gerçekleştirildi. Suzuki reaksiyonlarının zamana karşı dönüşüm değerleri hesaplandı.

3.12.5. Farklı katalizör derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları

5,0 mmol bromoasetofenon, 7,5 mmol fenilboronik asit, 12,5 mmol K_2CO_3 ' un kullanıldığı reaksiyonlarda 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 ve 0,25 g (substratın molca % 0,5, %1,0, %1,5, %2,0 ve % 2,5 palladyum içeren) katalizörler kullanılarak reaksiyonlar 100 mL suda, 80 °C'de gerçekleştirildi. Suzuki reaksiyonlarının zamana karşı dönüşüm değerleri hesaplandı.

3.12.6. Farklı sıcaklıklarda yürütülen bromoasetofenon substratlı heterojen Suzuki reaksiyonları

5,0 mmol bromoasetofenon, 7,5 mmol fenilboronik asit, 12,5 mmol K_2CO_3 ' un kullanıldığı reaksiyonlarda 0,1 g (substratın molca % 1 palladyum içeren) katalizörler kullanılarak reaksiyonlar 100 mL suda, 25, 50, 60, 70, 80 ve 90 $^{\circ}C$ 'deki sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Suzuki reaksiyonlarının zamana karşı dönüşüm değerleri hesaplandı.

3.13. Bromoanisol Substratlı Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonu Kinetiğinin İncelenmesi

Bromoanisol substratının Heterojen Suzuki eşleşme reaksiyon kinetiği çalışmaları bromoasetofenon substratının reaksiyon kinetiği inceleme koşullarında gerçekleştirildi

3.13.1. Farklı bromoanisol derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları

7,5 mmol fenilboronik asit, 5, 7,5 ve 10 mmol bromoanisol, molca fenilboronik asit ve bromoanisol toplamı kadar K_2CO_3 ' un kullanıldığı reaksiyonlar 100 mL suda, 90 $^{\circ}C$ 'de, 0,1 g katalizör kullanılarak gerçekleştirildi. Suzuki reaksiyonlarının zamana karşı dönüşüm değerleri hesaplandı.

3.13.2. Farklı fenilboronik derişimine sahip heterojen Suzuki reaksiyonları

5,0 mmol bromoanisol, 2,5, 5, 7,5, 10 mmol fenilboronik asit, molca fenilboronik asit ve bromoanisol toplamı kadar K_2CO_3 ' un kullanıldığı reaksiyonlar 100 mL suda, 90 $^{\circ}C$ 'de, 0,1 g katalizör kullanılarak gerçekleştirildi. Suzuki reaksiyonlarının zamana karşı dönüşüm değerleri hesaplandı.

3.13.3. Farklı sıcaklıklarda yürütülen bromoanisol substratlı heterojen Suzuki reaksiyonları

5,0 mmol bromoanisol, 7,5 mmol fenilboronik asit, 12,5 mmol K_2CO_3 ' un kullanıldığı reaksiyonlarda 0,1 g (substratın molca % 1 palladyum içeren) katalizörler kullanılarak reaksiyonlar 100 mL suda, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 $^{\circ}C$ 'deki sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Suzuki reaksiyonlarının zamana karşı dönüşüm değerleri hesaplandı.

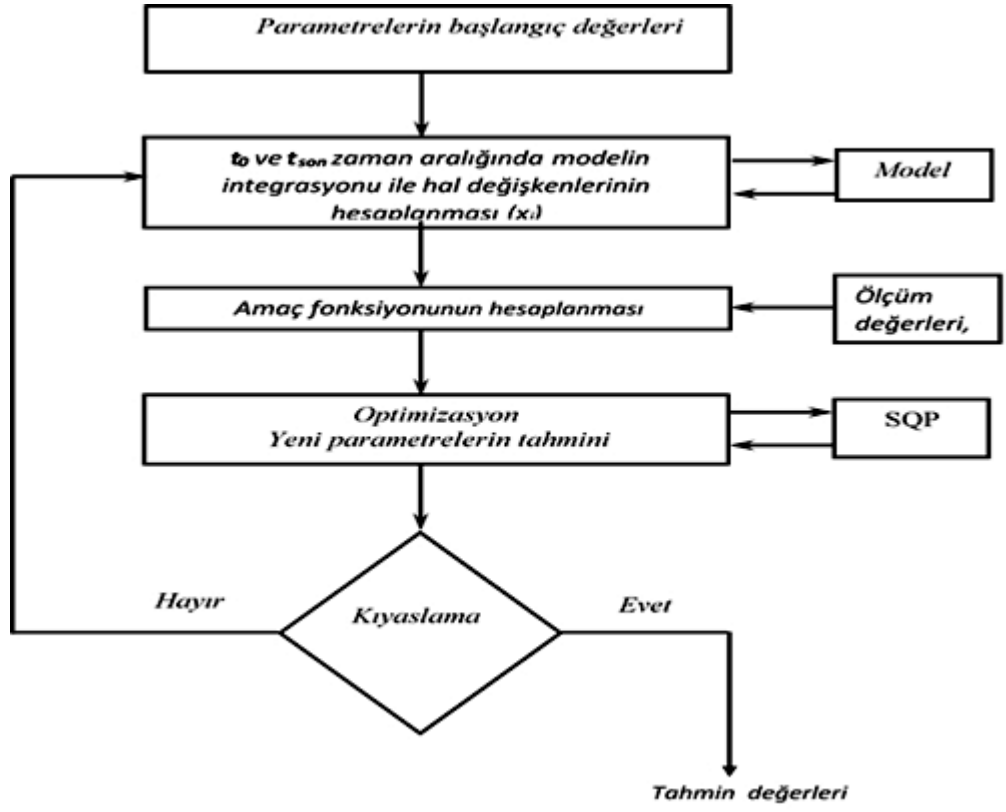
3.14. Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Katalizörlerin yeniden kullanım çalışmaları bromoasetofenon ve bromoanisol substratları için incelendi. 5 mmol arilbromür 7.5 mmol fenilboronik asit, 12.5 mmol K_2CO_3 , 0.1 g (substratın molca % 1 palladyum içeren) katalizör kullanılarak reaksiyonlar 100 mL suda, 3 saatte, 80 °C'deki sıcaklıkta gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda katalizör kaba süzgeç kâğıdı ile süzülerek, 100 mL etil alkol içerisinde 2 saat karıştırılarak yıkandı. Suda yürütülen reaksiyon sonucu şişmiş halde bulunan katalizörler etil alkol içerisinde aniden büzülme davranışı sergilediklerinden dolayı gözenek içerisinde kalmış reaktan ve ürün olabilme ihtimaline karşın, etil alkolden süzülerek ayrılan katalizörler 100 mL saf su içerisinde 3 saat ve tekrar 100 mL etil alkol içerisinde 2 saat karıştırıldı. Tekrardan süzülen katalizörler 60 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutularak tekrar kullanıma hazırlandı. Katalizörler her bir substrat için beş defa kullanılarak her kullanım sonunda bu yıkama ve kurutma işlemleri tekrarlandı.

3.15. Heterojen Suzuki Reaksiyonu Kinetiğinin Model Parametre Değerlerinin Belirlenmesi

Bu tez çalışmasında, bromoasetofenon ve bromoanisol substratları kullanılarak heterojen Suzuki reaksiyonu için değişken parametrelerden elde edilen veriler kullanılarak matematiksel model geliştirildi. Oluşturulan Eşitlik 4.34 içerisinde yer alan, transmetalasyon basamağına geri yöndeki hız sabiti k_{-3} ve redüktif eliminasyon basamağındaki hız sabiti k_4 sabitleri hesaplandı. Matematiksel model içerisinde yer alan bu sabitler SQP yöntemini temel alan MATLAB içerisindeki *fmincon* programı yardımıyla belirlendi. Parametre belirleme işlemi Şekil 3.5.'de gösterilen işlem basamaklarına göre yapılmıştır.

İşlem başlangıcında modelin amaç fonksiyonu ve parametrelerin sınırları belirlendi. Deneysel verilerle model uyumunu göz önünde bulundurarak istenilen toleranslara ulaşılması durumunda optimizasyon işlemi sonlandırılarak model parametrelerinin değerleri belirlendi. Çözüm için oluşturulan MATLAB kodları Ek 1, Ek 2, Ek 3 ve Ek 4'de verilmiştir. Bu matematiksel modelin deneysel verilerle uyumunu temsil eden model performansına ait istatistiksel değerler olan % MAPE, RMSE ve R^2 değerleri hesaplandı.

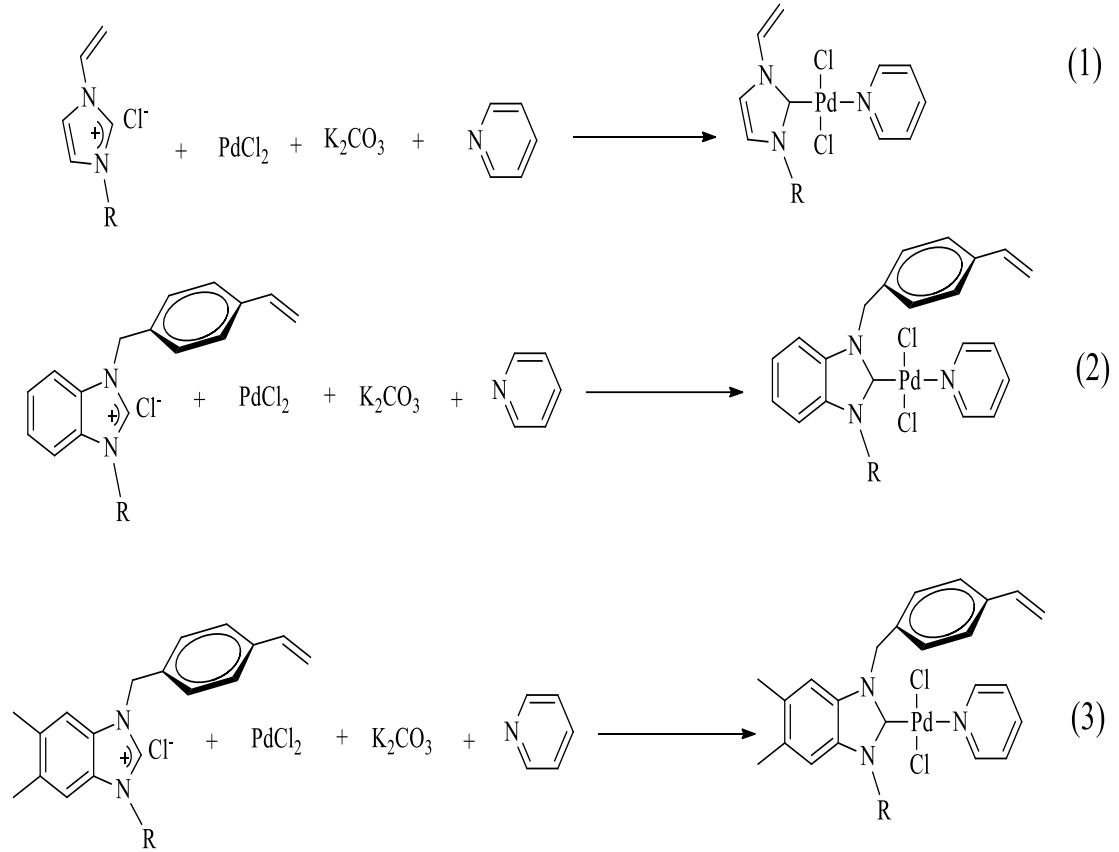


Şekil 3.5. Parametre belirlenmesinde kullanılan algoritma (Yüceer, 2005)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. PEPPSI tipi *N*-Heterosiklik Karben-Pd(II)-piridin Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Şekil 4.1’de vinil imidazol (1), benzimidazol (2) ve dimetil benzimidazol (3) tabanlı *N*-Heterosiklik Karben-Pd(II)-piridin (NHC-Pd-piridin) Komplekslerinin yapıları verilmiştir.



Şekil 4.1. Vinil imidazol (1), benzimidazol (2) ve dimetil benzimidazol (3) tabanlı PEPPSI tipi NHC-(Pd)-Pridin komplekslerinin yapıları

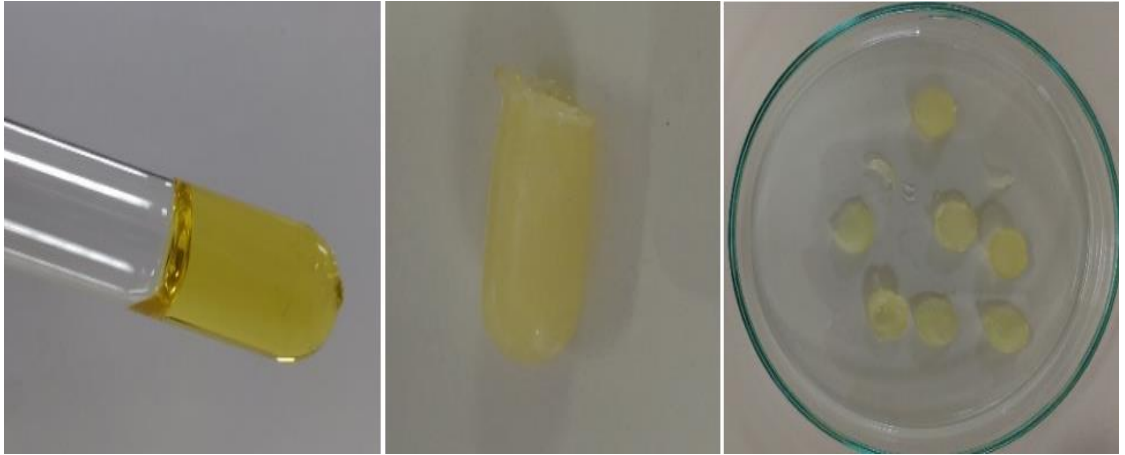
PEPPSI tipi *N*-Heterosiklik karben-palladyum kompleksleri, yüksek basınca dayanıklı cam tüp reaktör içerisinde, inert ortamda, imidazol tuzlarının piridin çözücüsü içerisinde K_2CO_3 ve $PdCl_2$ varlığında ısıtılmasıyla hazırlanmıştır (Şekil 4.2).



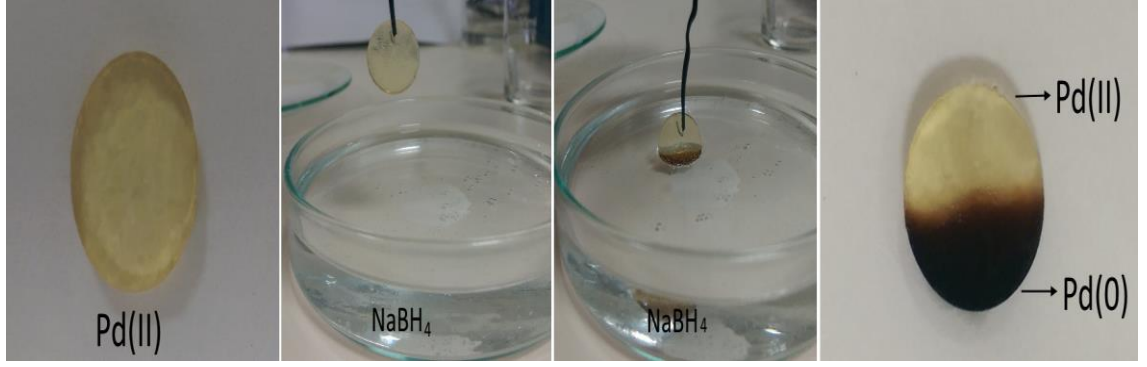
Şekil 4.2. Yüksek basınç tüpü içerisinde PEPPSI tipi NHC-Pd-piridin komplekslerinin sentezlenmesi

4.2. NHC-Pd-piridin İçeren Hidrojellerin Sentezlenmesi

NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren hidrojeller, DMSO çözücüsü kullanılarak çözeltide radikal polimerizasyon tekniği ile 75 °C sıcaklıkta cam tüp içerisinde inert N₂ ortamında sentezlendi. Sentezlenen NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren hidrojellerin fotoğrafı Şekil 4.3 ve 4.4’de görülmektedir.



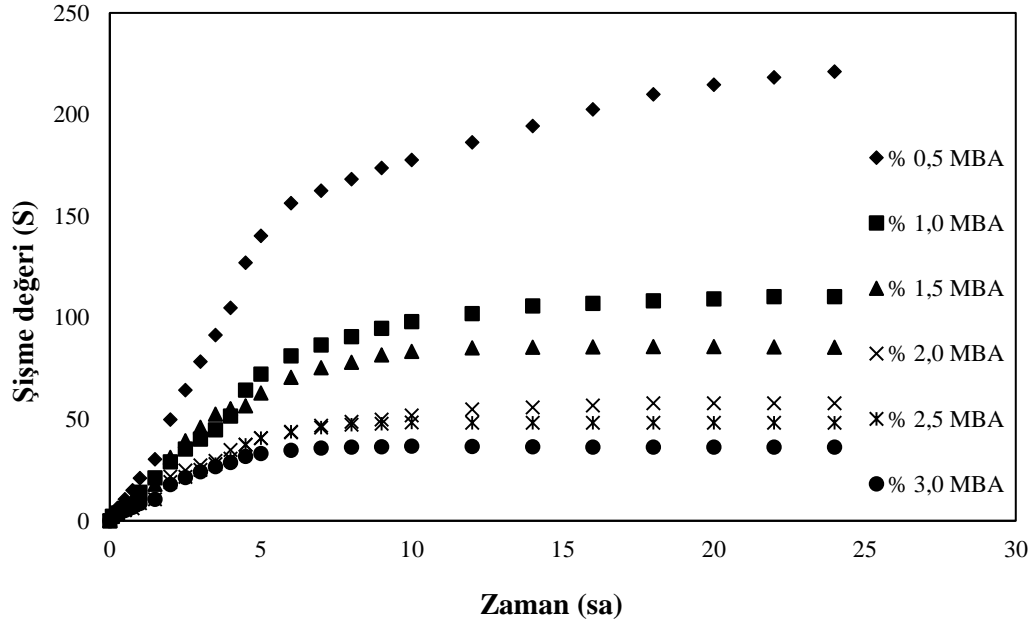
Şekil 4.3. NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren hidrojellerin görüntüleri.



Şekil 4.4. NHC-Pd-piridin kompleksini içeren hidrojel bir kısmının NaBH_4 çözeltisine batırılması ile palladyumun indirgenmesi

4.3. Poli(AAm-AMPS) Hidrojellerinin Şişme Karakterizasyonu

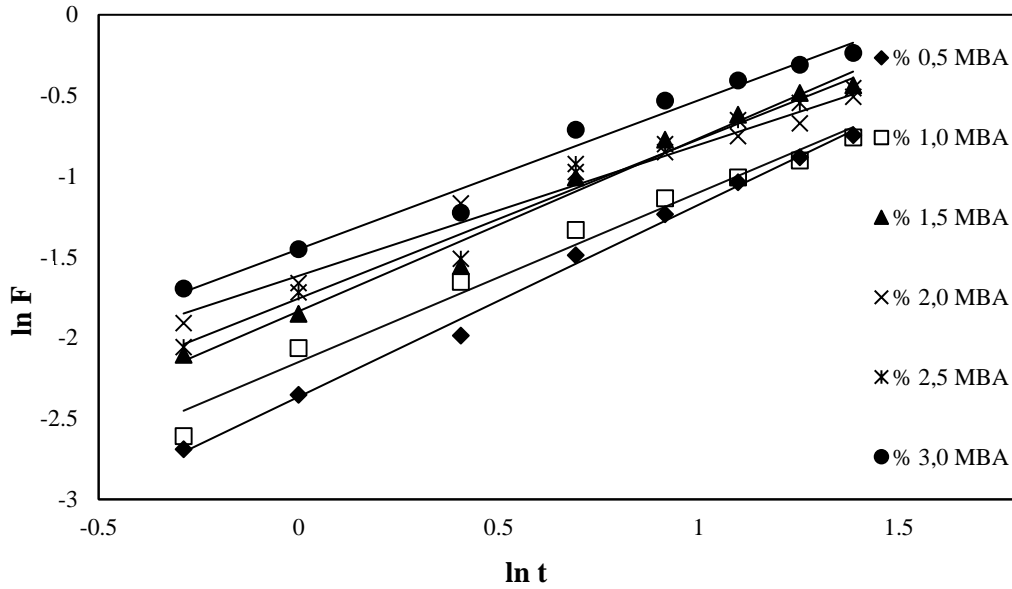
Çaprazbağlı akrilamid esaslı poli(AAm-AMPS) hidrojelleri, çözeltide radikal polimerizasyon yöntemiyle, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 24 saat sürede sentezlendi. Sentezlenen hidrojeller silindirik yapıda kesilip, yıkama ve kurutma işlemi uygulandıktan sonra yapılan dinamik şişme testleri sonunda elde edilen şişme verileri ile izoterm eğrileri oluşturulmuştur. Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı (MBA) içeren poli(AAm-AMPS) hidrojellerin şişme izotermi Şekil 4.5 verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren poli(AAm-AMPS) hidrojellerin şişme izotermi

Bu izotermi incelendiğinde; artan çapraz bağlayıcı derişimi ile denge şişme kapasitelerinin azaldığı fakat dengeye ulaşma hızının arttığı görülmektedir. Bu durumun nedeni, çapraz bağ derişiminin artmasıyla polimer zincirlerinin üç boyutta

birbirleri ile daha sıkı bağlanarak hidrojin sert hale gelmesi ve su absorpsiyonunun engellenmesi ile açıklanabilir (Calvent vd., 2004; Boztepe vd., 2015). Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen şişme verilerinden oluşturulan $\ln(t) - \ln(F)$ grafiği Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

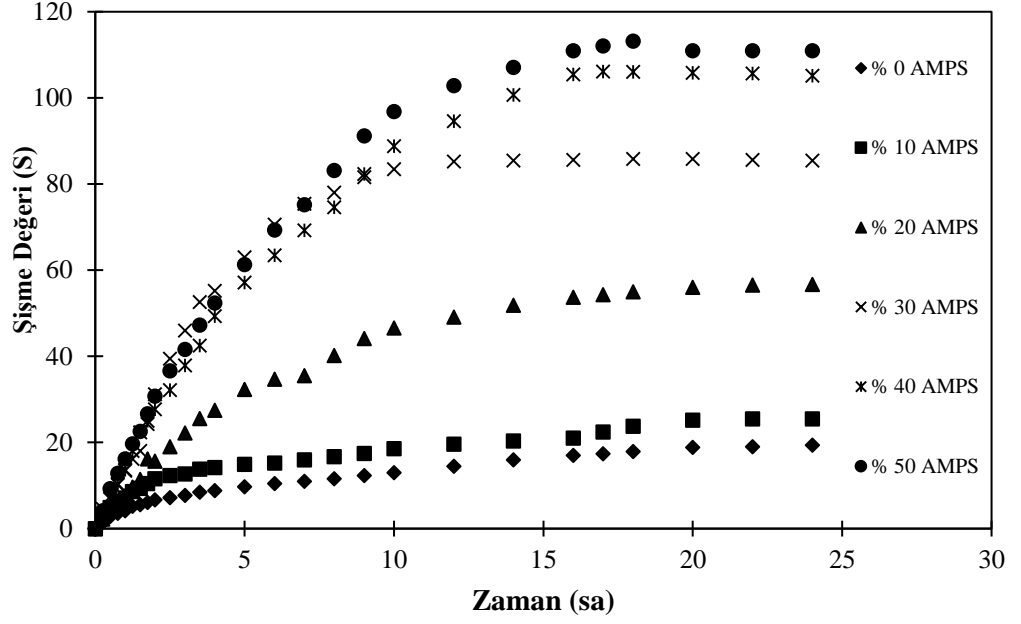


Şekil 4.6. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren poli(AAm-AMPS) hidrojellerine suyun difüzyon izotermi

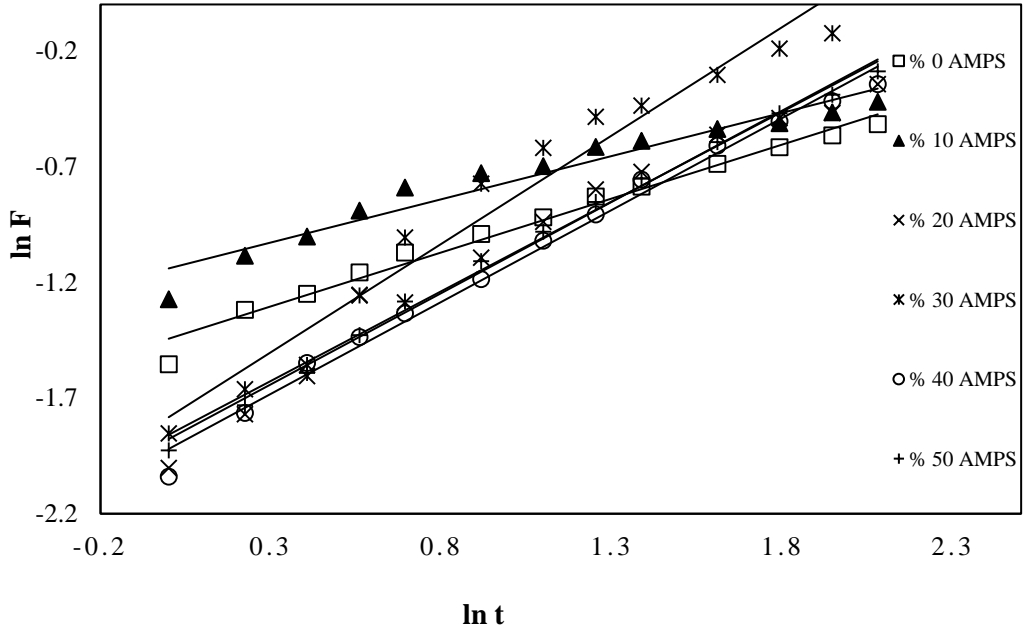
Şekil 4.7'de farklı oranlarda AMPS içeren poli(AAm-AMPS) hidrojellerin şişme izotermi verilmiştir. Bu izotermi incelendiğinde, hidrojel içinde bulunan AMPS miktarının artmasıyla hidrojel denge şişme değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. Bu durumun nedeni AMPS içeriğinde bulunan iyonik ve su sever $-OH$, $-NH$, $-SO_2$, $-C=O$ gruplarından dolayıdır. Diğer bir deyişle, İyonik yük miktarı arttıkça denge şişme değerlerinde artış meydana gelmektedir (Li vd. 2009; Ozay vd. 2010; Boztepe vd. 2015).

Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen şişme verileri kullanılarak Eşitlik 2.3'den oluşturulan $\ln(t) - \ln(F)$ grafiği Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Eşitlik 2.3 ve 2.4 yardımıyla hesaplanan difüzyon parametreleri Tablo 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.1 incelendiğinde poli(AAm-AMPS) hidrojellerinin artan çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak saf su içindeki difüzyon parametreleri olan difüzyon üsteli 'n' ve difüzyon katsayısı 'D' değerlerinde azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7. Farklı oranlarda AMSP içeren poli(AAm-AMPS) hidrojenlerin şişme izotermeleri



Şekil 4.8. Farklı oranlarda AMPS içeren poli(AAm-AMPS) hidrojenlerine suyun difüzyon izotermeleri

Bu duruma MBA içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzenen su miktarındaki azalmanın neden olduğu söylenebilir. Aynı iyonik şiddete sahip, farklı miktarlarda çapraz bağlanmış poli(AAm-AMPS) hidrojenlerinin 'n' değerleri 0,70-0,97 arasında değişmektedir. Bu değerler 0.5-1 arasında olduğundan dolayı

hidrojellerin şişme davranışının, difüzyon ve durulmanın aynı anda etkin olduğu Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girdiği görülmektedir. Bu hidrojellerde, çaprazbağ derişiminin artmasıyla difüzyon tipi değişmemekte ancak suyun difüzyon katsayısı azalmaktadır. Suyun hidrojele difüzyonunda, difüzyonal sabit 'k' değerlerinde artan çaprazbağ derişimine bağlı olarak artış meydana geldiği görülmektedir. Bu durum çaprazbağ derişiminin artmasıyla hidrojelin denge şişme değerine daha çabuk ulaşması olarak açıklanabilir.

Tablo 4.1. Farklı miktarlarda çaprazbağlayıcı MBA içeren poli(AAm-AMPS) hidrojellerinin saf su içindeki difüzyon parametreleri

Hidrojel Kodu	S _{denge} (g su/g polimer)	Yarıçap, r (cm)	Difüzyon Üsteli, n	Difüzyonal Sabit, k (sa ⁻¹)	Difüzyon Katsayısı, D x10 ³ (cm ² /sa)
% 0,5 MBA	221,16	3,03	0,97	0,11	709,16
% 1,0 MBA	110,33	2,67	0,87	0,13	439,24
% 1,5 MBA	85,40	2,08	0,85	0,19	370,06
% 2,0 MBA	57,91	1,76	0,77	0,20	201,44
% 2,5 MBA	48,33	1,05	0,76	0,20	69,67
% 3,0 MBA	36,33	0,66	0,70	0,27	29,84

Tablo 4.2'den aynı çapraz bağ yoğunluğuna sahip, nötral poli(AAm) hidrojelinin 'n' değeri 0,50 ve farklı oranlarda AMPS içeren poli(AAm-AMPS) hidrojellerinin 'n' değerleri 0.52-0,85 arasında değişmektedir. AMPS içeriği arttıkça difüzyon katsayısı 'D' değerlerinde artış meydana gelmektedir. Bu durumun nedeni, yapıdaki iyonik ve su sever grupların derişiminin artmasıyla hidrojelin iyonik yük şiddetinin artmasıdır ki buda yapıya difüzlenen su miktarında artışa neden olmaktadır. Yapısında iyonik AMPS komonomeri içermeyen nötral yapıdaki poli(AAm) hidrojeline suyun difüzyonu, durulma hızının difüzyon hızından büyük olduğu ve denge şişme değerine hızlı ulaşıldığı Fick tipi difüzyon türüne uymaktadır. Bu durumdaki hidrojelin şişme süreci difüzyon olayı ile denetlenmektedir. Yapısında AAm monomerinin molca % 10 ve daha fazla miktarlarda AMPS içeren hidrojellere

suyun difüzyonu Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon tipi olduğu deneysel verilerden anlaşılmaktadır.

Tablo 4.2. Farklı miktarlarda anyonik komonomer AMPS içeren poli(AAm-AMPS) hidrojjellerinin saf su içindeki difüzyon parametreleri

Hidrojel Kodu	S_{denge} (g su/g polimer)	Yarıçap, r (cm)	Difüzyon Üsteli, n	Difüzyonal Sabit, k (sa ⁻¹)	Difüzyon Katsayısı, D x10 ³ (cm ² /sa)
% 0 AMPS	19,36	0,95	0,50	0,23	9,45
% 10 AMPS	25,44	1,36	0,52	0,30	38,62
% 20 AMPS	56,65	1,64	0,74	0,17	113,62
% 30 AMPS	85,40	2,08	0,85	0,19	370,06
% 40 AMPS	105,11	2,80	0,79	0,14	372,70
% 50 AMPS	110,95	3,04	0,79	0,15	466,16

Düşük çaprazbağ derişimine sahip olan hidrojjeller çok yumuşak bir yapıya sahiptir ve artan çaprazbağ derişimine bağlı olarak bu yapı daha sert hale gelmektedir. Sabit çaprazbağ derişimine sahip hidrojjelerde ise, artan AMPS derişimine bağlı olarak şişme değerleri arttığı için elastik bir halden daha gevrek ve kırılğan bir hale geçiş söz konusudur (Durukan ve Okay, 2000, Okay ve Durukan, 2002). Bu değişimler ve deneysel veriler göz önüne alındığında, heterojen katalizörlerin sentezlenmesinde destek maddesi olarak kullanılan poli(AAm-AMPS) hidrojjelin içeriği toplam monomerin molca % 30' u AMPS komonomeri ve % 1.5 çaprazbağlayıcı MBA olacak şekilde tercih edilmiştir. Sentezlenen bu katalitik hidrojjeller uygulanan deformasyon kuvveti altında sağlam, dayanıklı ve yüksek şişme kapasitesi özelliklerine sahiptir.

4.4. NHC-Pd-piridin Komplekslerinin ve Hidrojel Destekli NHC-Pd-piridin Katalizörlerin Karakterizasyonu

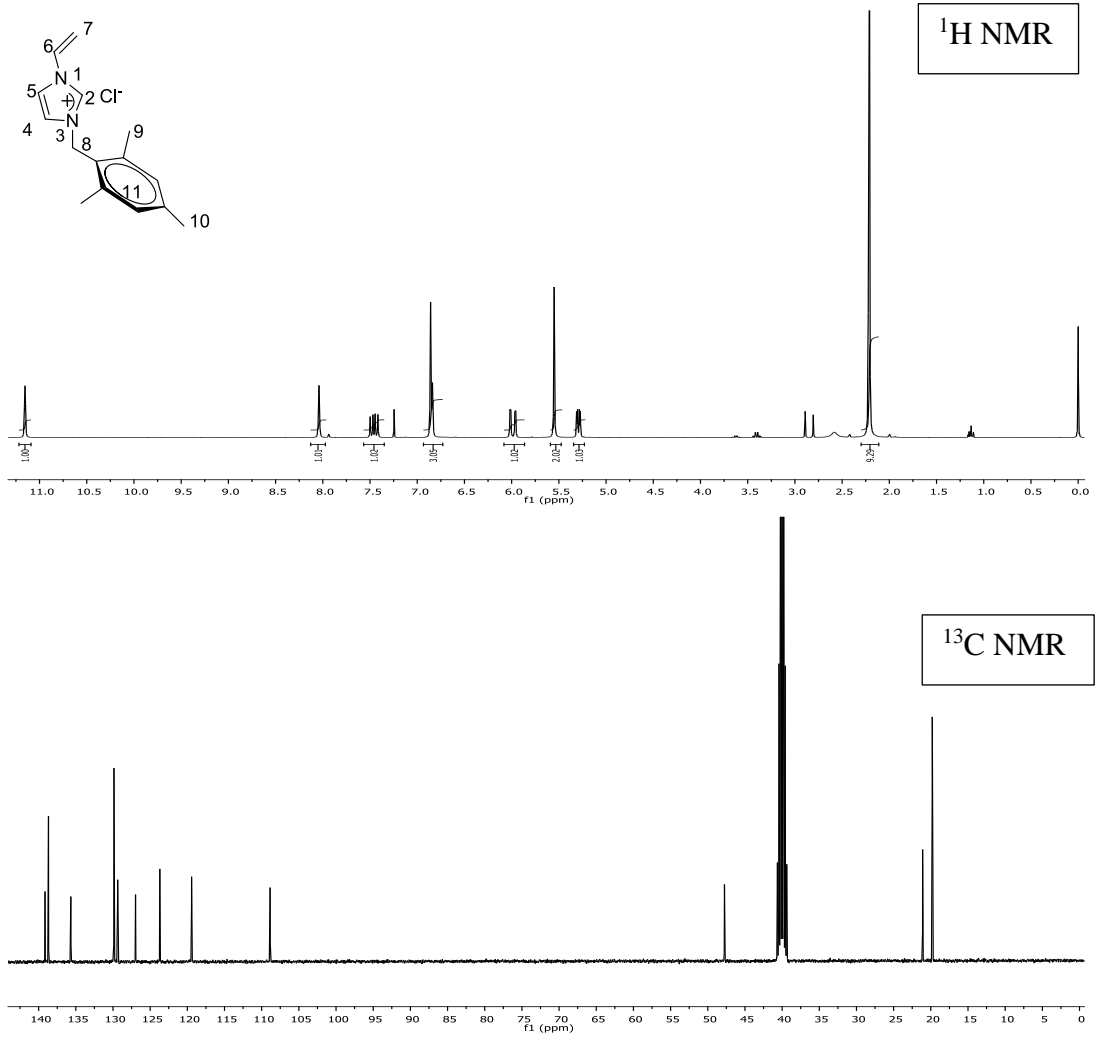
4.4.1. NMR Analizi

- Vinilimidazol ve Benzimidazol Tabanlı Tuzların NMR Analizleri

Sentezlenen vinil imidazol ve benzimidazol tabanlı tuzların ve komplekslerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.9-4.14'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen veriler doğrultusunda NMR bilgileri Tablo 4.3-4.8'de sunulmuştur. NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma (ppm) değerleri; Hz cinsinden tetrametilsilan sinyallerine göre kayma miktarının, MHz cinsinden spektrometre frekansının oranı olarak ifade edilmiştir.

1a tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.9), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11,15$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. İmidazole ait $\text{CH}=\text{CH}$ hidrojeni $\delta = 6,84$ ve $8,04$ ppm'de singlet; imidazole bağlı vinil grubuna ait $\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 7,43$ ve $7,49$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 9$ Hz), $\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 5,29$ ve $5,99$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 9$ Hz) olarak gözlenmektedir, 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri $\delta = 2,21$ ve $2,22$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri $\delta = 5,55$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri ise $\delta = 6,86$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

1a Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.9), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 138,7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazole ait $\text{CH}=\text{CH}$ karbonları $\delta = 119,4$ ve $135,7$ ppm'de; imidazole bağlı vinil grubuna ait $\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 129,9$ ppm'de, $\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 108,9$ ppm'de gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbonu $\delta = 19,8$ ve $21,1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbonu $\delta = 47,8$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbonları $\delta = 123,7, 127,0, 129,4$ ve $139,1$ ppm'de sinyal vermektedir (Baker vd. 2009).



Şekil 4.9. 1a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Tablo 4.3. 1a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

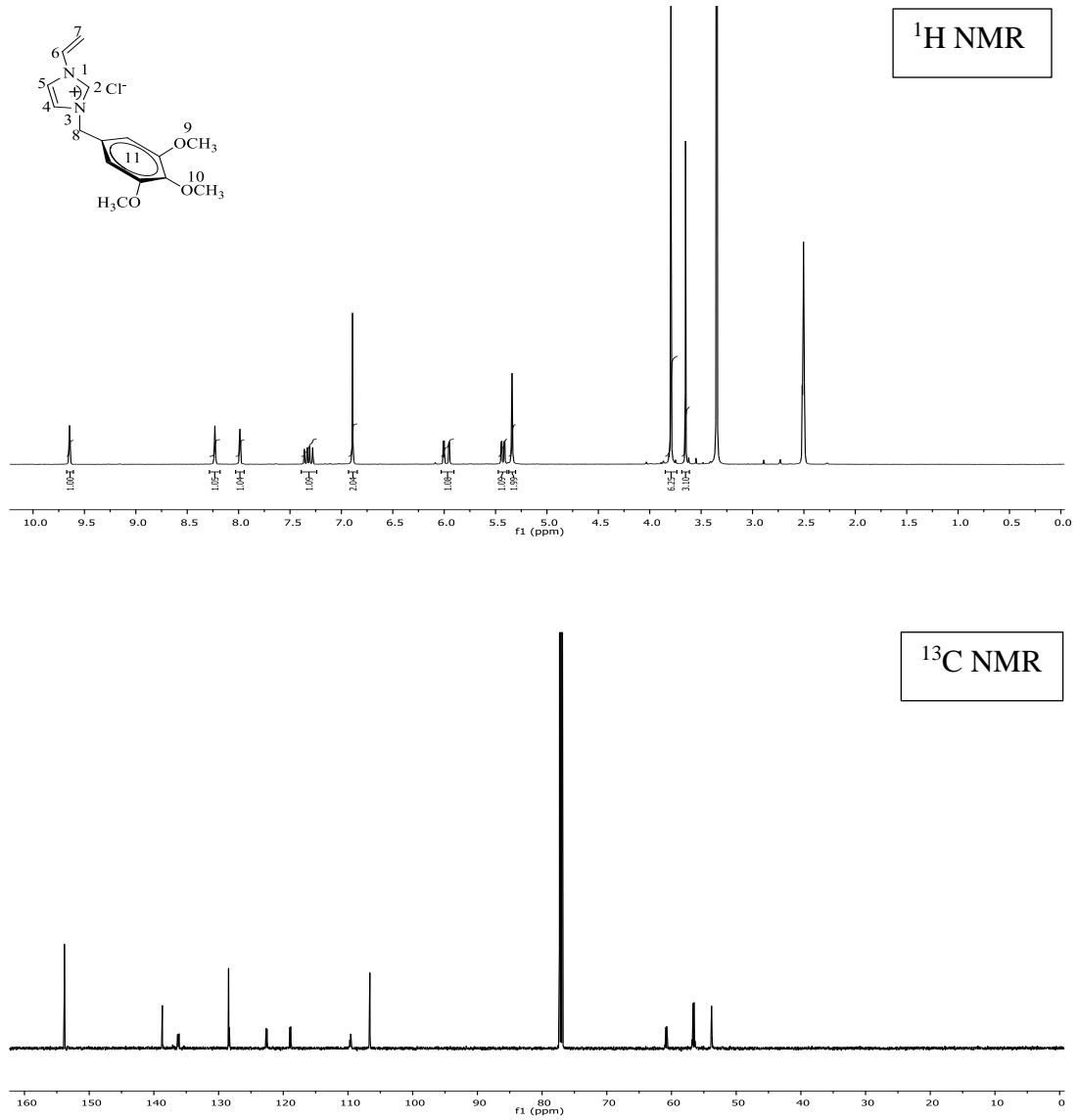
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11,15 (s, 1H)	138,7	-
4	6,84 (s, 1H)	135,7	-
5	8,04 (s, 1H)	119,4	-
6	7,43 ve 7,49 (dd, 1H)	129,9	9
7	5,29 ve 5,99 (dd, 2H)	108,9	9
8	5,55 (s, 2H)	47,8	-
9	2,21 (s, 6H)	19,8	-
10	2,22 (s, 3H)	21,1	-
11	6,86 (s, 2H)	123,7, 127,0, 129,4, 139,1	-

1b Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.10), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 9,64$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. İmidazole ait $\text{CH}=\text{CH}$ hidrojeni $\delta = 7,99$ ve $8,24$ ppm'de singlet; imidazole bağlı vinil grubuna ait $\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 7,30$ ve $7,35$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 9$ Hz), $\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 5,29$ ve $5,99$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 9$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 3,65$ ve $3,79$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 5,76$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri ise $\delta = 6,89$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

1b Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.10), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 137,7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazole ait $\text{CH}=\text{CH}$ karbonları $\delta = 119,3$ ve $135,5$ ppm'de; imidazole bağlı vinil grubuna ait $\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 129,9$ ppm'de, $\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 106,5$ ppm'de gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 56,7$ ve $60,7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 52,6$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonları $\delta = 106,7, 122,6, 136,33$ ve $153,8$ ppm'de sinyal vermektedir (Baker vd. 2009).

Tablo 4.4. **1b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9,64 (s, 1H)	137,7	-
4	7,99 (s, 1H)	135,45	-
5	8,24 (s, 1H)	119,3	-
6	7,30, 7,35 (dd, 1H)	128,9	9
7	5,29, 5,99 (dd, 2H)	106,5	9
8	5,34 (s, 2H)	52,6	-
9	3,79 (s, 6H)	56,7	-
10	3,65 (s, 3H)	60,7	-
11	6,89 (s, 2H)	106,7, 122,6, 136,33 153,8	-

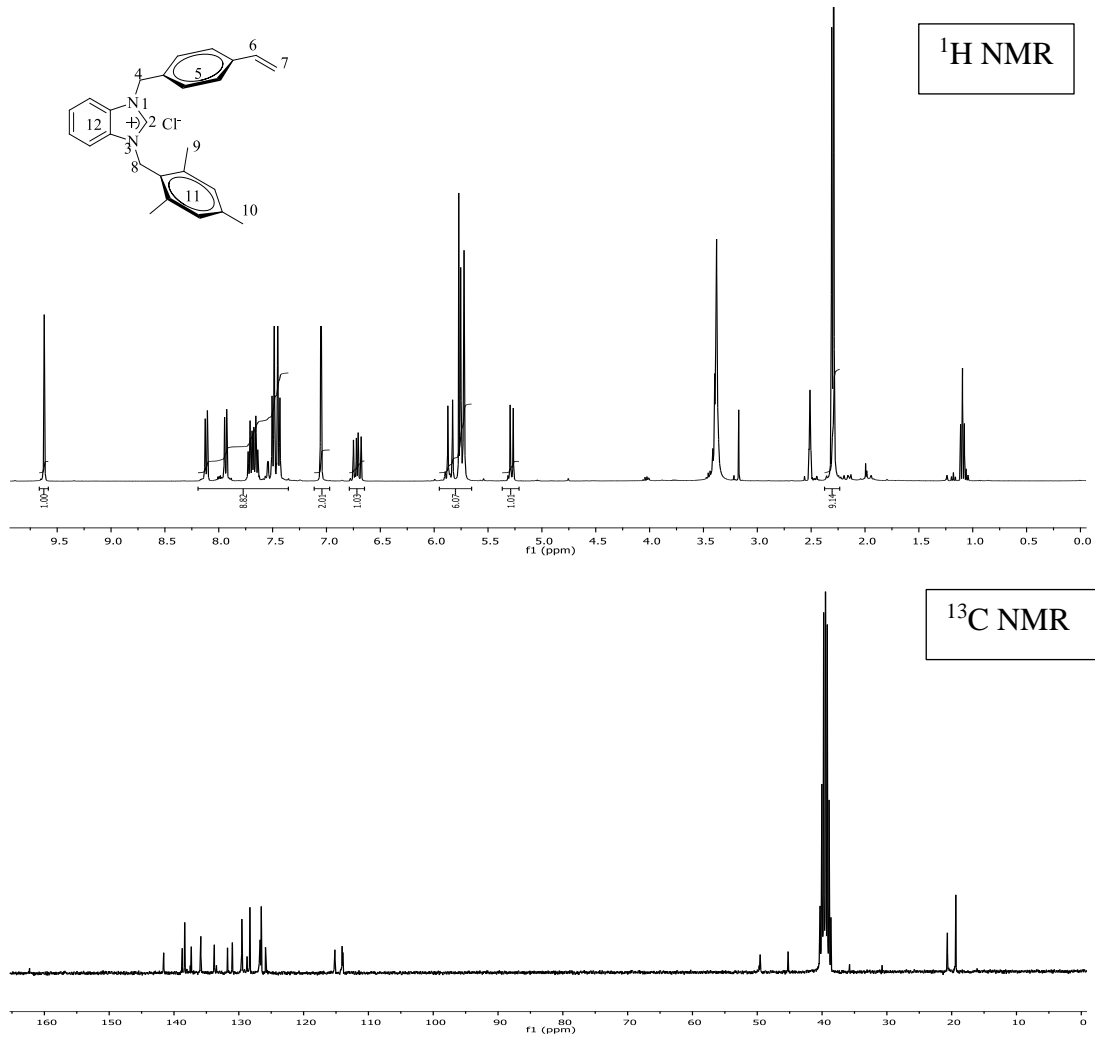


Şekil 4.10. 1b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

1c Tuzunun ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.11.), asidik karaktere sahip ²CH hidrojeninin $\delta = 9,66$ ppm’de singlet verdiği gözlenmektedir. Vinilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ hidrojeni $\delta = 6,68$ ve $6,74$ ppm’de dubletin dubleti ($J = 12$ Hz), $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ hidrojenleri $\delta = 5,27$ ve $5,83$ ppm’de dubletin dubleti ($J = 9$ Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 2,29$ ve $2,30$ ppm’de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 5,76$ ppm’de singlet olarak sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7,04$ ppm’de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7,72$ ve $7,95$

ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ hidrojenleri $\delta = 7,44$ ve $7,49$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir.

1c Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.11), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta=162,3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Vinilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ karbonu $\delta= 137,3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ karbonu $\delta= 114,1$ ppm'de olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonları $\delta= 19,4$ ve $20,7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonu $\delta= 45,2$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6, $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}$ karbonları ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ise $\delta= 126,5, 128,3, 128,7, 129,5, 131,1, 133,5, 133,8, 135,9, 137,3$ ppm'de sinyal vermektedir (Güven, 2000).



Şekil 4.11. **1c** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Tablo 4.5. 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

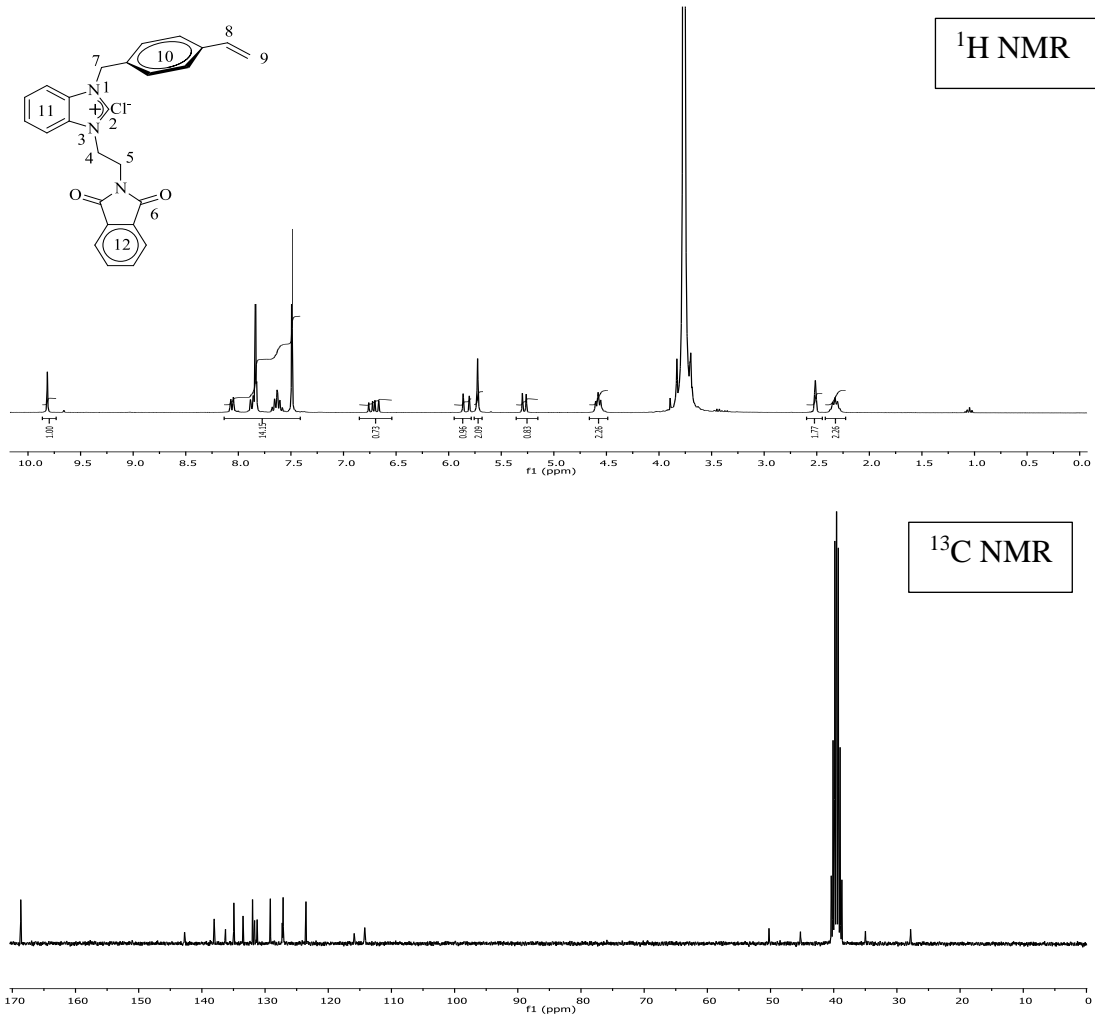
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9,66 (s, 1H)	162,3	-
4	5,73 (s, 2H)	49,6	-
6	6,68 ve 6,74 (dd, 1H)	137,3	12
7	5,27 ve 5,83 (dd, 2H)	114,1	9
8	5,76 (s, 2H)	45,2	-
9	2,29, (s, 6H)	20,7	-
10	2,30 (s, 3H)	19,4	-
5	7,44 ve 7,49 (d, 4H)	126,5, 128,3, 128,7, 129,5,	6
11	7,04-8,13 (m, 4H)	131, 133,5, 133,8, 135,9,	-
12	7,44 ve 7,49 (dd, 4H)	137,3, 138,4, 138,7	6

1d Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.12), ^2CH asidik hidrojeni $\delta = 10,1$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CHCH}_2\text{)-4}$ hidrojenleri $\delta = 6,68$ ve $6,74$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 5,7$ Hz), ftalimit $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ hidrojenleri $\delta = 2,33$ ppm'de triplet ($J = 6,75$ Hz), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CHCH}_2\text{)-4}$ hidrojenleri $\delta = 5,28$, $5,84$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 5,5$ Hz), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ hidrojenleri $\delta = 4,58$ ppm'de triplet ($J = 7,2$ Hz), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4$, C_6H_4 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CHCH}_2\text{)-4}$ hidrojenleri $\delta = 6,64\text{-}8,11$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

1d Bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.12), ftalimit $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ karakteristik karbonil karbonları $\delta = 168,7$, ftalimit $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ karbonu $\delta = 35,0$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ karbonu $\delta = 45,3$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CHCH}_2\text{)-4}$ karbonu $\delta = 27,8$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CHCH}_2\text{)-4}$ karbonu $\delta = 50,2$ ppm'de, benzimidazol C_6H_4 karbonları $\delta = 114,2$, $114,4$, $115,9$, $123,5$ ve $142,7$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ karbonları $\delta = 131,7$, $132,0$, $133,5$ ve $134,9$ ppm'de, ^2CH karbonu $\delta = 136,3$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CHCH}_2\text{)-4}$ karbonları $\delta = 123,4$, $127,3$, $128,2$ ve $131,3$ ppm'de, ppm'de sinyal vermektedir (Akkoç, 2015).

Tablo 4.6. 1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

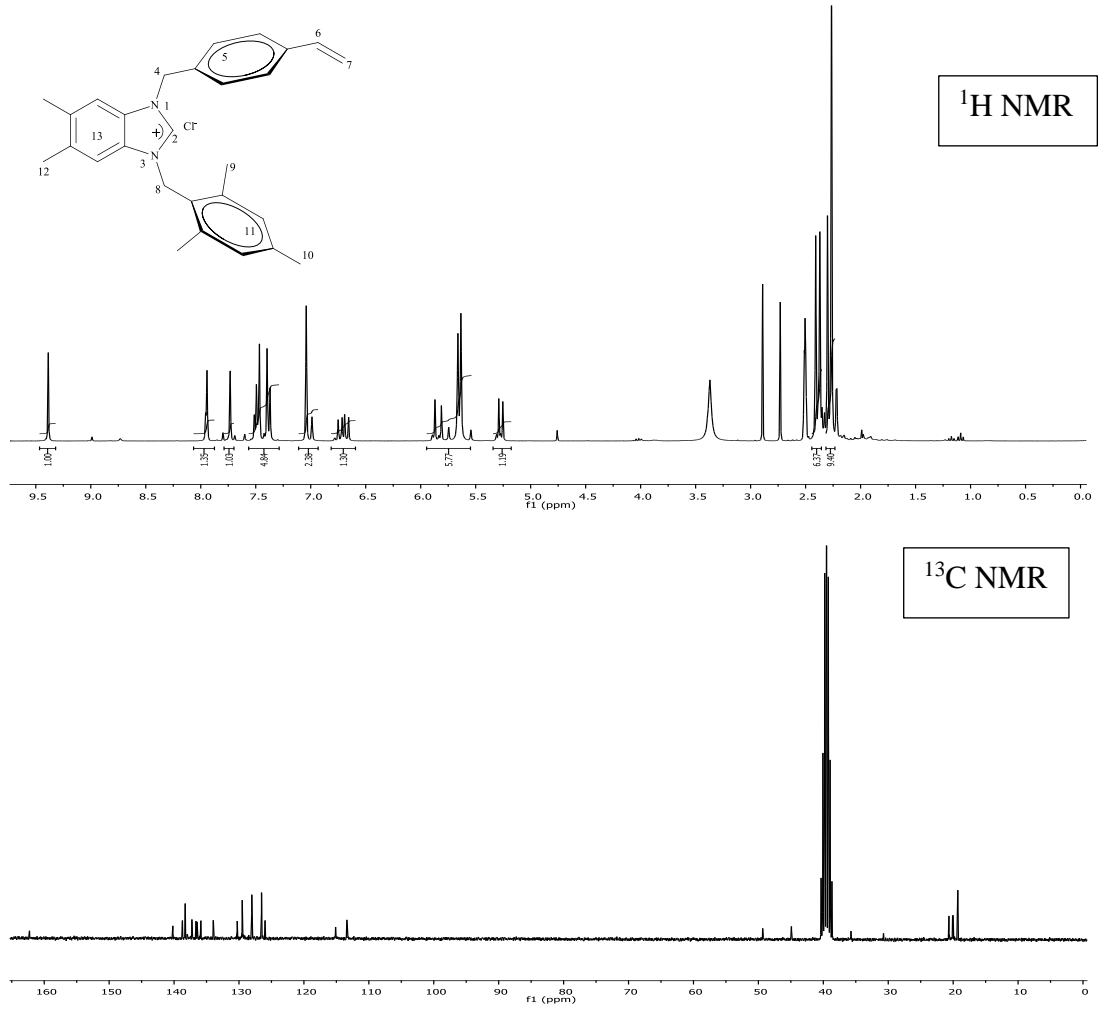
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9,82 (s, H)	136,3	-
4	2,33 (t, 2H)	45,3	6,8
5	4,58 (t, 2H)	35,0	7,2
6	-	168,7	-
7	5,72 (s, 2H)	50,2	-
8	6,68, 6,74 (dd, H)	138,1	5,5
9	5,28, 5,84 (dd, 2H)	27,8	5,7
10	6,64-8,11 (m, 4H)	127,1, 127,3, 129,2, 131,3	-
11	6,64-8,11 (m, 4H)	114,2, 114,4, 115,9, 123,5,	-
12	6,64-8,11 (m, 4H)	142,7 131,7, 132,0, 133,5,134,9	-



Şekil 4.12. 1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

1e Tuzunun ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.13), asidik karaktere sahip ²CH hidrojeninin $\delta = 9,39$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. Vinilbenzil grubuna ait NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) hidrojeni $\delta = 6,68$ ve $6,73$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ Hz), NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) hidrojenleri $\delta = 5,27$ ve $5,83$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} hidrojenleri $\delta = 2,37$ ve $2,30$ ppm'de singlet, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} hidrojenleri $\delta = 5,67$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazol grubuna ait 5,6-CH₃ hidrojenleri $\delta = 2,38$ ve $2,41$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7,01$ ppm'de singlet, NC₆H₂N grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7,73$ ve $7,94$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) hidrojenleri $\delta = 7,38$ ve $7,48$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir.

1e Tuzunun ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.13), asidik hidrojenin bağlı olduğu ²CH karbonunun $\delta = 162,3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Vinilbenzil grubuna ait NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) karbonu $\delta = 135,9$ ppm'de, NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) karbonu $\delta = 113,4$ ppm'de olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} karbonları $\delta = 19,3$ ve $20,0$ ppm'de, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} karbonu $\delta = 48,4$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazol grubuna ait 5,6-CH₃ karbonları $\delta = 20,1$ ve $20,7$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}, NC₆H₂N karbonları ve NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) ise $\delta = 126,0$, $126,5$, $128,0$, $129,5$, $130,3$, $134,0$, $136,5$, $136,7$, $137,3$, $138,0$, $138,3$, $138,7$ ve $140,2$ ppm'de sinyal vermektedir (Türkmen ve Çetinkaya 2016).



Şekil 4.13. 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Tablo 4.7. 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9,39 (s, 1H)	162,3	-
4	5,63 (s, 2H)	49,3	-
6	6,68, 6,73 (dd, 1H)	135,9	12
7	5,27, 5,83 (dd, 2H)	113,4	12
8	5,67 (s, 2H)	44,9	-
9	2,27 (s, 6H)	19,3	-
10	2,30 (s, 3H)	20,0	-
12	2,38, 2,41 (s, 6H)	20,1, 20,7	-
5	7,38, 7,48 (d, 4H)	125,9, 126,5, 128,0, 129,5, 130,3,	6
11	7,01 (s, 2H)	133,96, 136,5, 136,6, 137,3, 138,0	-
13	7,73, 7,94 (s, 2H)	138,3, 138,7, 140,2	-

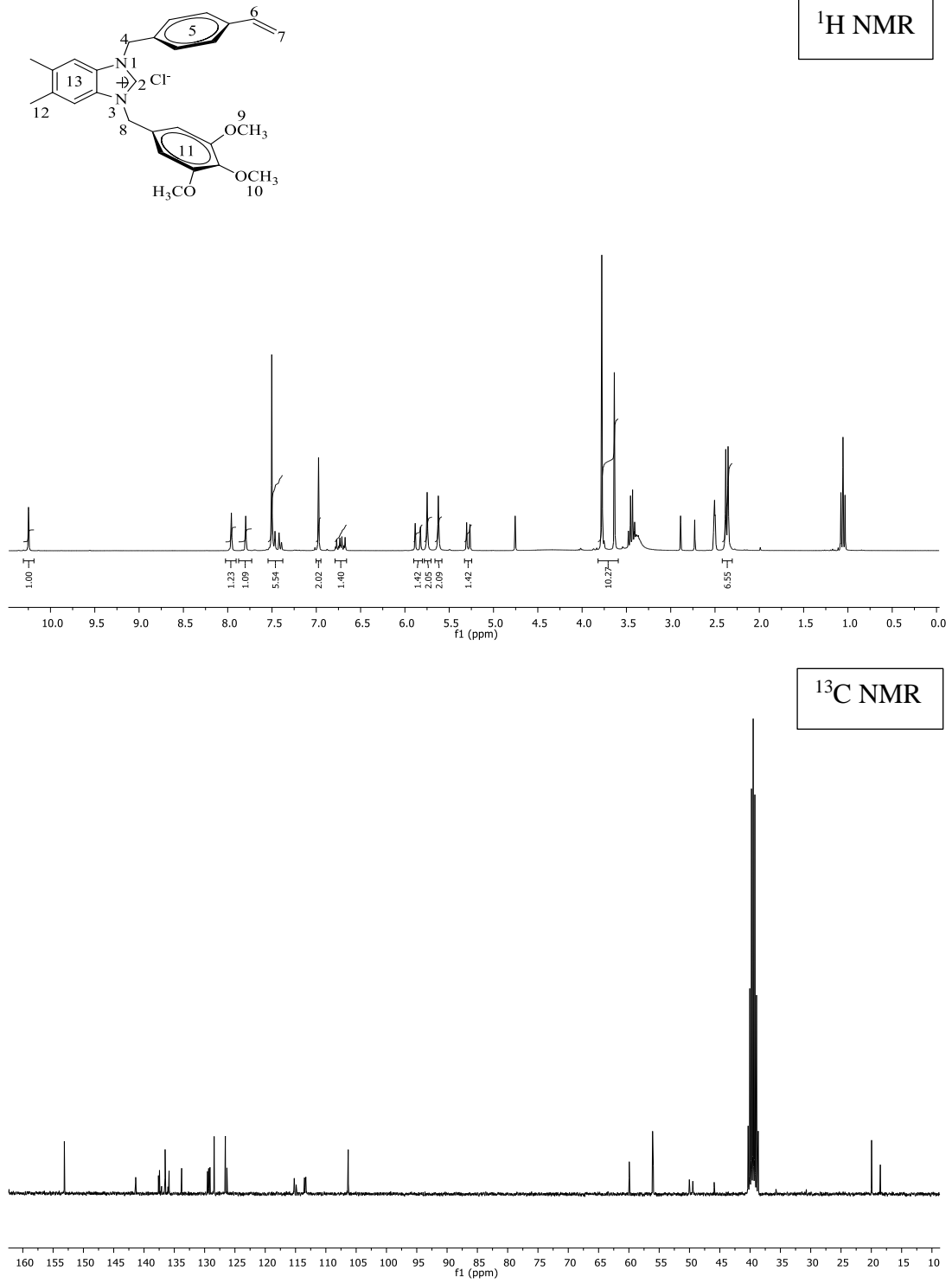
1f Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.14), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 10,25$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. Vinilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ hidrojeni $\delta = 6,70$ ve $6,75$ ppm'de

dubletin dubleti ($J = 12$ Hz), $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ hidrojenleri $\delta = 5,29$ ve $5,85$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 9$ ve 12 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 3,64$ ve $3,78$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 5,75$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazol grubuna ait 5,6- CH_3 hidrojenleri $\delta = 2,35$ ve $2,38$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7,50$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7,70$ ve $7,96$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ hidrojenleri $\delta = 7,38$ ve $7,48$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir.

1f Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.14), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 162,3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Vinilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ karbonu $\delta = 137,1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ karbonu $\delta = 113,3$ ppm'de olarak sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonları $\delta = 56,1$ ve $59,9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 49,5$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazol grubuna ait 5,6- CH_3 karbonları $\delta = 18,5$ ve $20,0$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}$ karbonları ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ise $\delta = 126,3$ $127,0$, $128,4$, $129,1$, $129,4$, $129,5$, $133,8$, $135,9$, $136,5$, $137,4$, $137,6$, $138,3$ ve $141,4$ ppm'de sinyal vermektedir (Özdemir vd. 2014a).

Tablo 4.8. **1f** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10,25 (s, 1H)	162,3	-
4	5,62 (s, 2H)	50,0	-
6	6,70, 6,75 (dd, 1H)	137,1	12
7	5,29, 5,85 (dd, 2H)	113,3	9; 18
8	5,75 (s, 2H)	49,5	-
9	3,78 (s, 6H)	56,1	-
10	3,64 (s, 3H)	59,9	-
12	2,35, 2,38 (s, 6H)	18,5, 20,0	-
5	7,50-7,96 (m, 4H)	126,3, 127, 128,4, 129,1 129,4,	9
11	7,50-7,96 (m, 4H)	129,5, 133,8, 135,9, 136,5, 137,4,	-
13	7,50-7,96 (m, 4H)	137,6, 141,4	-



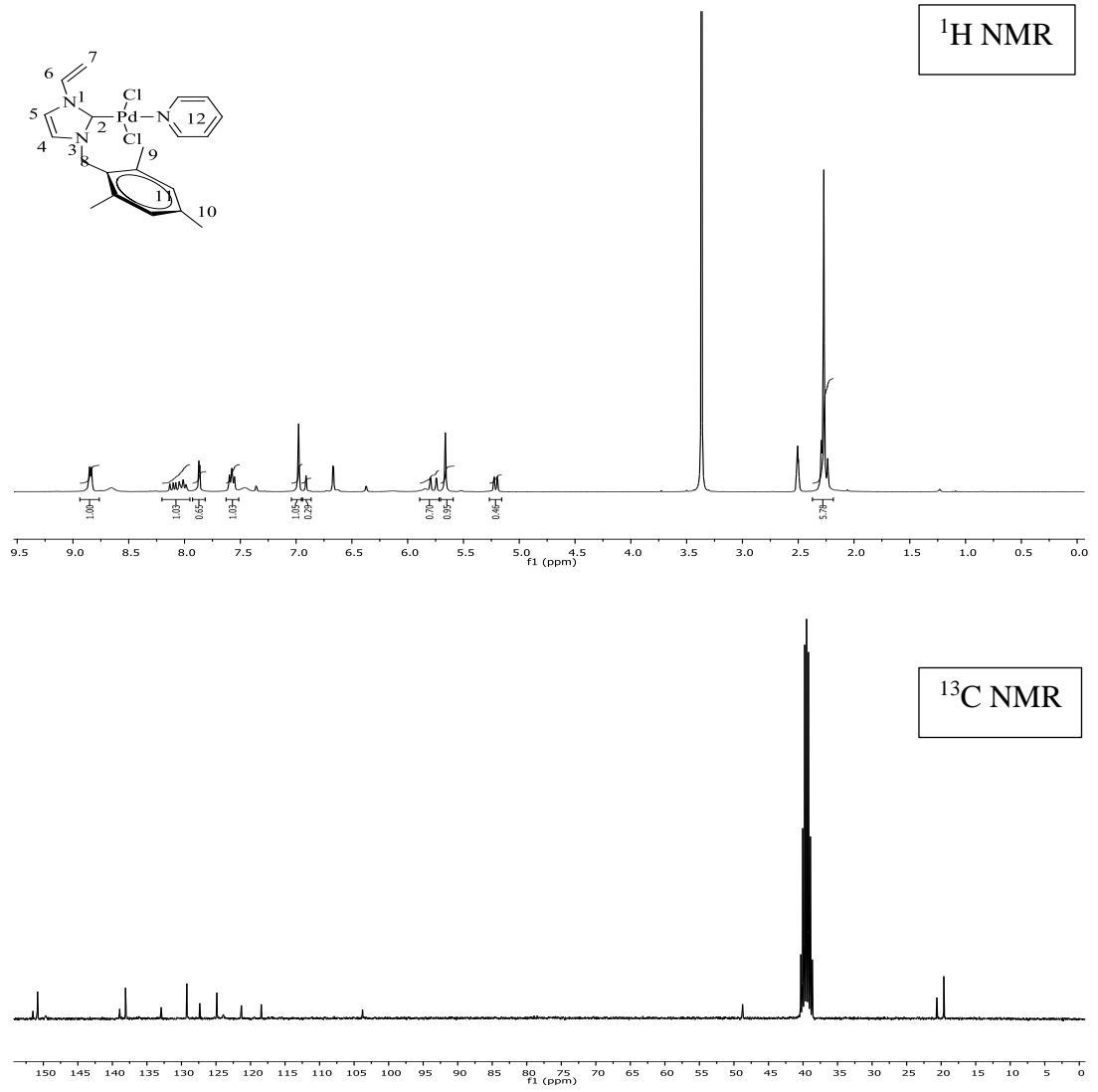
Şekil 4.14. 1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

- **Vinil imidazol ve Benzimidazol Tabanlı NHC-Pd-piridin Komplekslerin NMR Analizleri**

Sentezlenen vinil imidazol ve benzimidazol tabanlı tuzların ve komplekslerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 4.15 -4.20'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen veriler doğrultusunda NMR bilgileri Tablo 4.9 - 4.14'de sunulmuştur.

2a Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.15), $\delta = 11,15$ ppm'de gözlenen asidik karaktere sahip ^2CH hidrojenin kaybolması kompleks oluştuğunu göstermektedir. İmidazole ait $\text{CH}=\text{CH}$ hidrojeni $\delta = 7,36$ ve $7,87$ ppm'de dublet ($J = 3$ Hz); imidazole bağlı vinil grubuna ait $\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 8,07$ ve $8,12$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 9$ Hz), $\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 5,21$ ve $5,77$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 9$ ve 12 Hz) olarak gözlenmektedir, 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 2,27$ ve $2,24$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 5,66$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 6,98$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir, Piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenleri $\delta = 7,58$ ppm'de triplet, $8,01$ ppm'de triplet ve $8,84$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir.

2a Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.15), Pd- C_{karben} karbonu karbonunun $\delta = 151,5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazole ait $\text{CH}=\text{CH}$ karbonları $\delta = 118,4$ ve $138,4$ ppm'de; imidazole bağlı vinil grubuna ait $\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 132,9$ ppm'de, $\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 103,7$ ppm'de gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonu $\delta = 19,6$ ve $20,6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -2,4,6 karbonu $\delta = 48,8$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -2,4,6 karbonları ve piridine ait NC_5H_5 karbonları $\delta = 103,8, 121,3, 124,0, 124,9, 127,3, 129,2, 138,9, 150,8$ ppm'de sinyal vermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içerisindedir (Yaşar, vd. 2015).

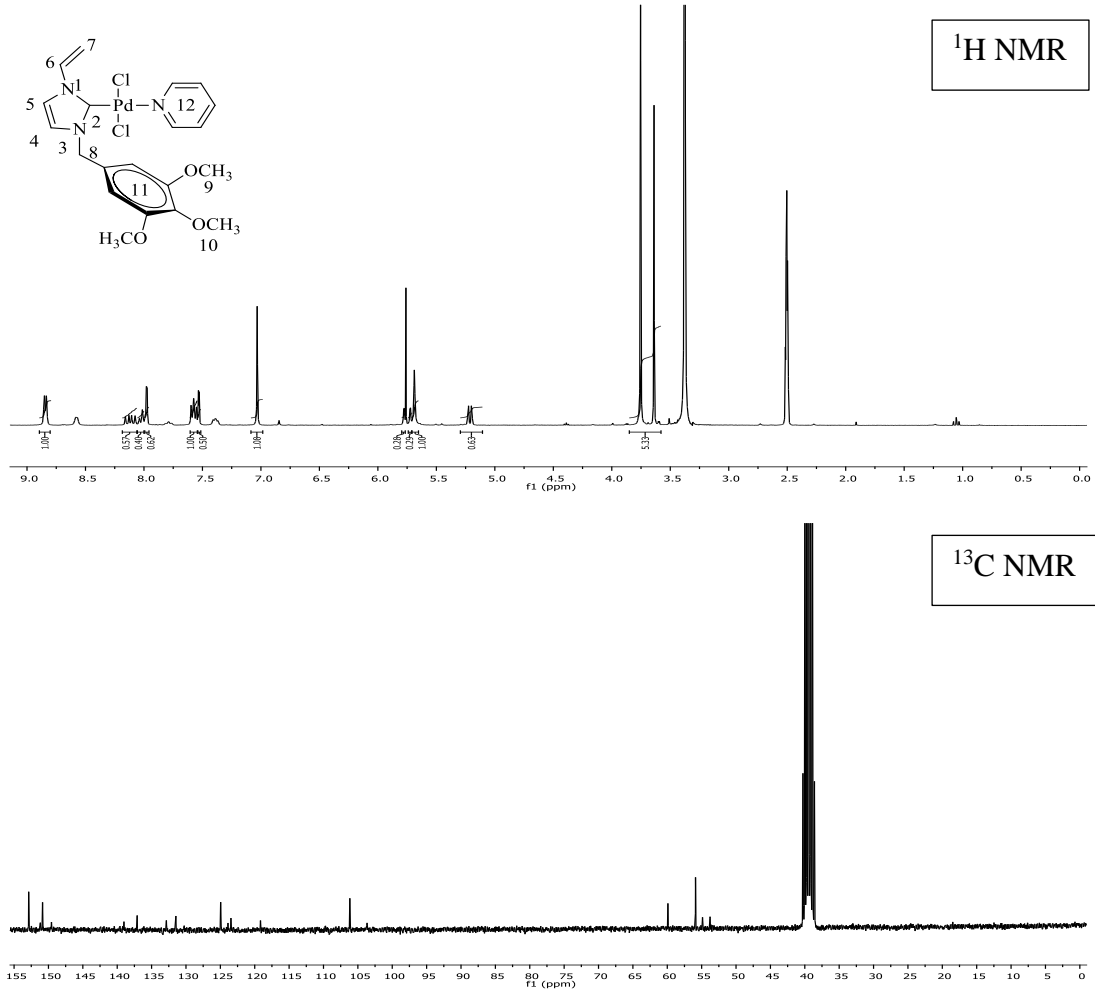


Şekil 4.15. 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Tablo 4.9. 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	151,5	-
4	7,36 (d, 1H)	138,4	3
5	7,87 (d, 1H)	118,4	6
6	8,07, 8,12 (dd, 1H)	132,9	9
7	5,21, 5,77 (dd, 2H)	103,7	9, 12
8	5,66 (s, 2H)	48,8	-
9	2,27 (s, 6H)	19,6	-
10	2,24 (s, 3H)	20,6	-
11	6,98 (s, 2H)	103,8, 121,3, 124,0, 124,9,	-
12	8,84 (d, 2H)	127,3, 129,2, 138,9, 150,8	6
	7,58 (t, 2H)		6
	8,01 (t, 1H)		6

2b Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.16), $\delta = 9,64$ ppm'de gözlenen asidik karaktere sahip ^2CH hidrojenin kaybolması kompleks oluştuğunu göstermektedir. İmidazole ait $\text{CH}=\text{CH}$ hidrojeni $\delta = 7,54$ ve $7,98$ ppm'de dublet ($J = 3$ Hz); imidazole bağlı vinil grubuna ait $\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 8,10$ ve $8,15$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 9$ Hz), $\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 5,22$ ve $5,75$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 9$ ve 12 Hz) olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 3,64$ ve $3,75$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 5,69$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 7,03$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenleri $\delta = 7,93$ ppm'de triplet, $8,01$ ppm'de triplet ve $8,84$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir.



Şekil 4.16. **2b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

2b Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.16), Pd-C_{karben} karbonu karbonunun $\delta = 151,1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazole ait CH=CH karbonları $\delta = 119,2$ ve $135,1$ ppm'de; imidazole bağlı vinil grubuna ait CH=CH₂ karbonu $\delta = 131,5$ ppm'de, CH=CH₂ karbonu $\delta = 106,2$ ppm'de gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} karbonu $\delta = 55,9$ ve $59,9$ ppm'de, NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} karbonu $\delta = 54,9$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} karbonları ve piridine ait NC₅H₅ karbonları $\delta = 103,7$, ppm'de sinyal vermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içerisindedir (Yaşar, vd. 2015).

Tablo 4.10. 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	151,1	-
4	7,54 (d, 1H)	137,1	3
5	7,98 (d, 1H)	119,2	3
6	8,10, 8,15 (dd, 1H)	131,5	9
7	5,22, 5,75 (dd, 2H)	106,2	9, 12
8	5,69 (s, 2H)	54,9	-
9	3,75 (s, 6H)	55,9	-
10	3,64 (s, 3H)	59,9	-
11	7,03 (s, 4H)	103,7, 123,5, 125,0,	-
12	7,93 (t, 2H)	132,9, 140,5, 149,6,	6
	8,01 (t, 1H)	150,9, 152,9	6
	8,84 (d, 2H)		6

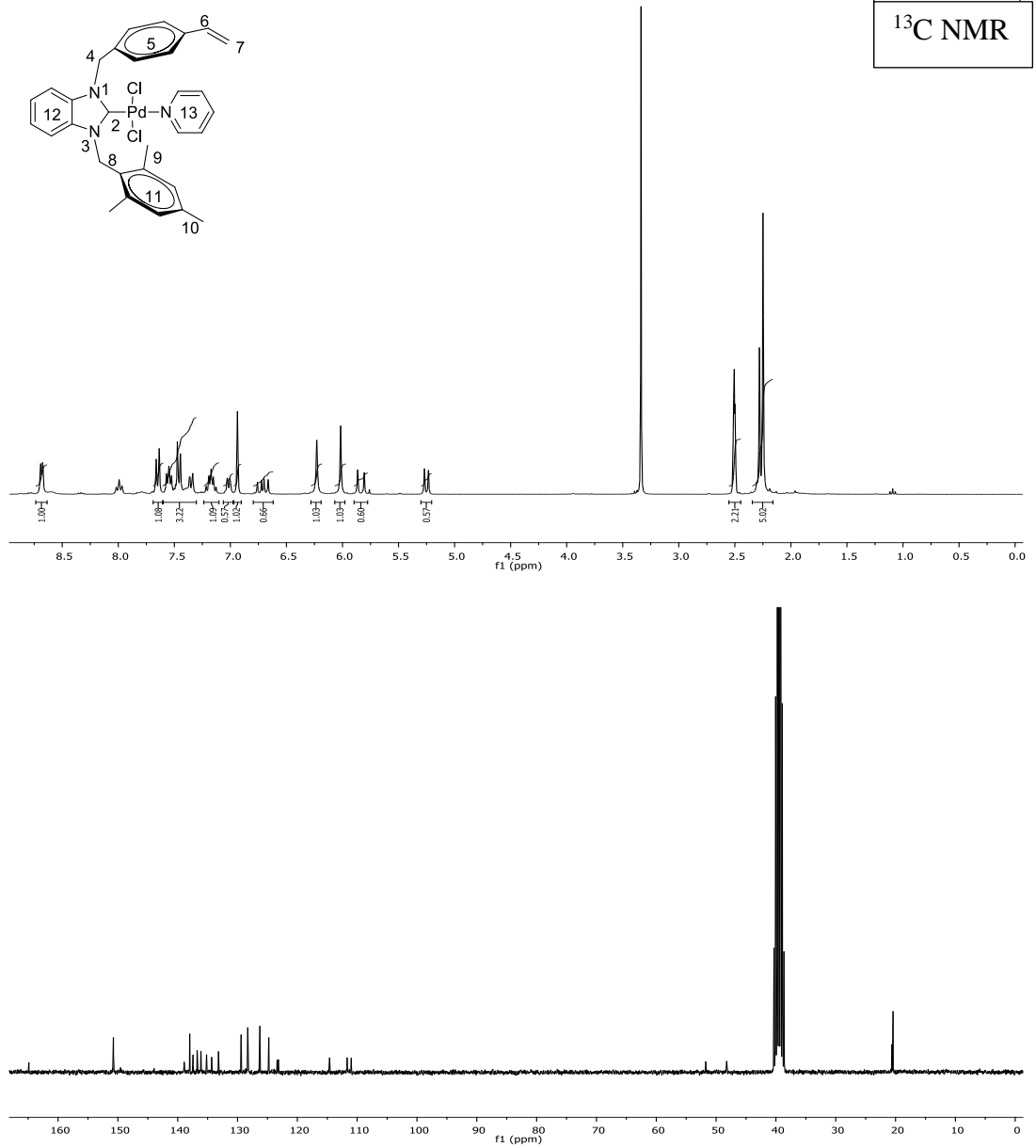
2c Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.17), $\delta = 9,66$ ppm'de gözlenen asidik karaktere sahip ^2CH hidrojenin kaybolması kompleks oluştuğunu göstermektedir. Vinilbenzil grubuna ait NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) hidrojeni $\delta = 6,68$ ve $6,74$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ Hz), NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) hidrojenleri $\delta = 5,25$ ve $5,84$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ ve 18 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} hidrojenleri $\delta = 2,28$ ve $2,29$ ppm'de singlet, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} hidrojenleri $\delta = 6,23$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6,94$ ppm'de singlet, NC₆H₂N grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 6,94-8,68$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Aromatik NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) hidrojenleri $\delta = 7,46$ ve $7,65$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak

sinyal vermektedir. Piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenleri $\delta = 7,55$ ppm'de triplet, 7,99 ppm'de triplet ve 8,79 ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir.

2c Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.17), Pd- C_{karben} karbonu karbonunun $\delta = 165,0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Vinilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ karbonu $\delta = 137,4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ karbonu $\delta = 111,0$ ppm'de olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonları $\delta = 20,4$ ve 20,6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonu $\delta = 48,4$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6, $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}$, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ve piridine ait NC_5H_5 karbonları $\delta = 111,7, 114,6, 123,2, 124,8, 128,3, 129,5, 133,2, 134,4, 135,2, 136,1, 136,8, 138,0, 138,9, 144,0$ ve 150,7 ppm'de sinyal vermektedir (Çekirdek, vd. 2014).

Tablo 4.11. **2c** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	165,0	-
4	6,02 (s, 2H)	51,7	-
6	6,68, 6,74 (dd, 1H)	137,4	12
7	5,25, 5,84 (dd, 2H)	111,0	12, 18
8	6,23 (s, 2H)	48,2	-
9	2,49 (s, 6H)	20,6	-
10	2,28 (s, 3H)	20,4	-
5	7,46, 7,65 (d, 2H)	111,7, 114,6, 123,2,	6
11	6,94 (s, 2H)	124,8, 128,3, 129,5,	-
12	7,03-7,37 (m, 4H)	133,2, 134,4, 135,2,	-
13	7,55 (d, 2H)	136,1, 136,8, 138,0,	6
	7,55 (t, 2H)	138,9, 144,0, 150,7	6
	7,99 (t, 1H)		6



Şekil 4.17. **2c** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

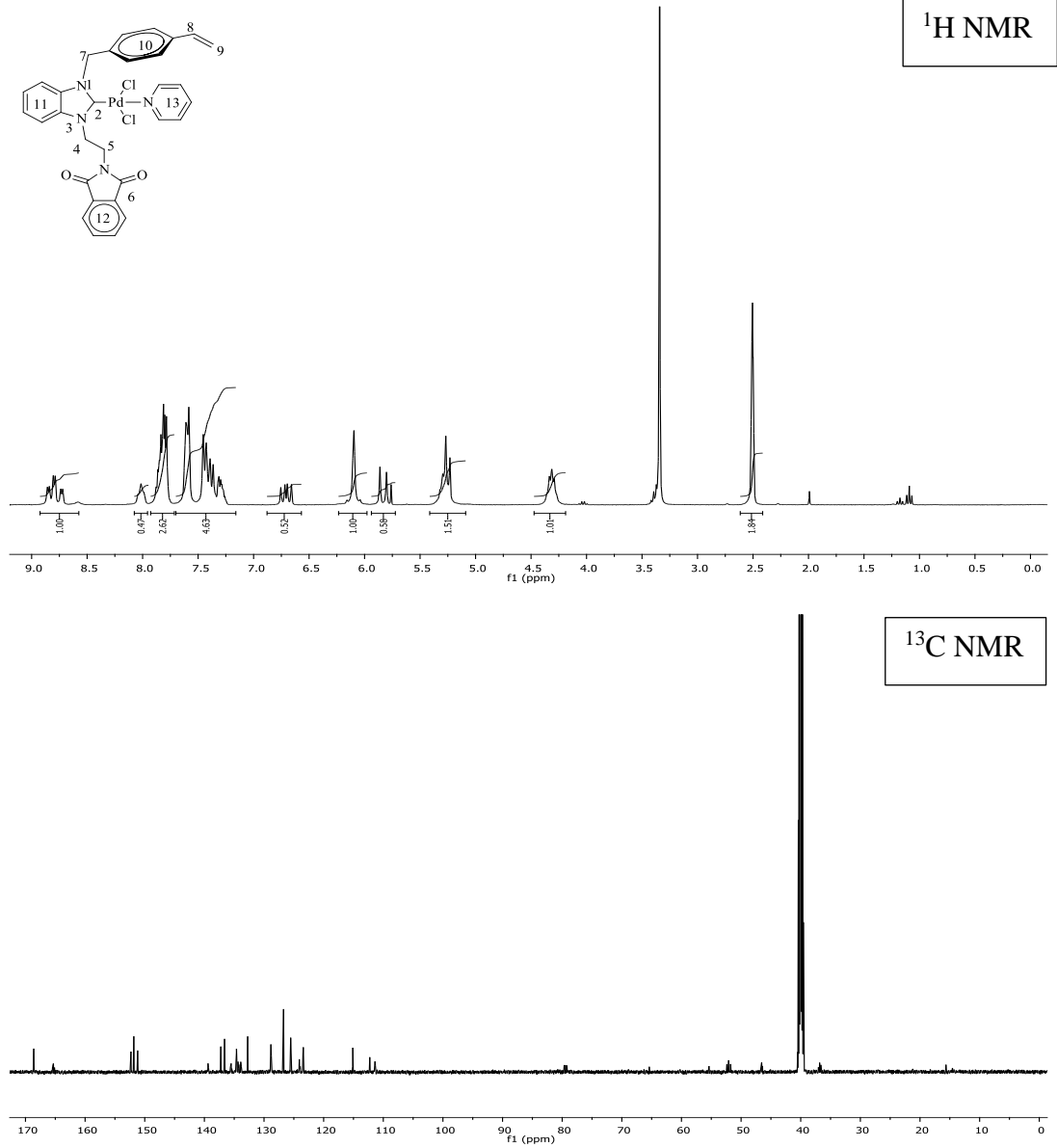
2d Kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.18), $\delta = 9,82$ ppm'de gözlenen asidik karaktere sahip ²CH hidrojenin kaybolması kompleks oluştuğunu göstermektedir. CH₂C₆H₄-(CH=CH₂) hidrojenleri $\delta = 6,68$ ve $6,74$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ Hz), ftalimit CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄ hidrojenleri $\delta = 2,50$ ppm'de triplet ($J = 3$ Hz), CH₂C₆H₄-(CH=CH₂) hidrojenleri $\delta = 5,25$ ve $5,83$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ ve 18 Hz), CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄ hidrojenleri $\delta = 4,31$ ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄, C₆H₄ ve CH₂C₆H₄-(CH=CH₂)

ve piridin grubuna ait NC₅H₅ hidrojenleri $\delta = 6,64-8,11$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

2d Bileşiği ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.18), Pd-C_{karben} karbonu karbonunun $\delta = 165,3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Ftalimit CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄ karakteristik karbonil karbonları $\delta = 168,6$, ftalimit CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄ karbonu $\delta = 36,8$ ppm'de, CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄ karbonu $\delta = 46,6$ ppm'de, CH₂C₆H₄-(CH=CH₂) karbonu $\delta = 111,4$ ppm'de, CH₂C₆H₄-(CH=CH₂) karbonu $\delta = 51,8$ ppm'de, benzimidazol C₆H₄ karbonları, CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄ karbonları, CH₂C₆H₄-(CH=CH₂) karbonları ve piridine ait NC₅H₅ karbonları $\delta = 112,8, 115,1, 123,4, 124,0, 125,6, 126,7, 128,8, 132,7, 134,0, 134,6, 135,6, 136,2, 139,2, 151,2, 151,8, 152,3$ ppm'de sinyal vermektedir (Çekirdek, vd. 2014).

Tablo 4.12. 2d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	165,3	-
4	2,50 (t, 2H)	46,6	3
5	4,31 (t, 2H)	36,8	6
6	-	168,6	-
7	5,76 (s, 2H)	51,8	-
8	6,68, 6,74 (dd, H)	137,3	12
9	5,25, 5,83 (dd, 2H)	111,4	12, 18
10, 11, 12, 13	7,25-8,8 (m, 12H)	112,8, 115,1, 123,4, 124,0, 125,6, 126,7, 128,8, 132,7, 134,0, 134,6, 135,6, 136,2, 139,2, 151,2, 151,8, 152,3	-



Şekil 4.18. 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

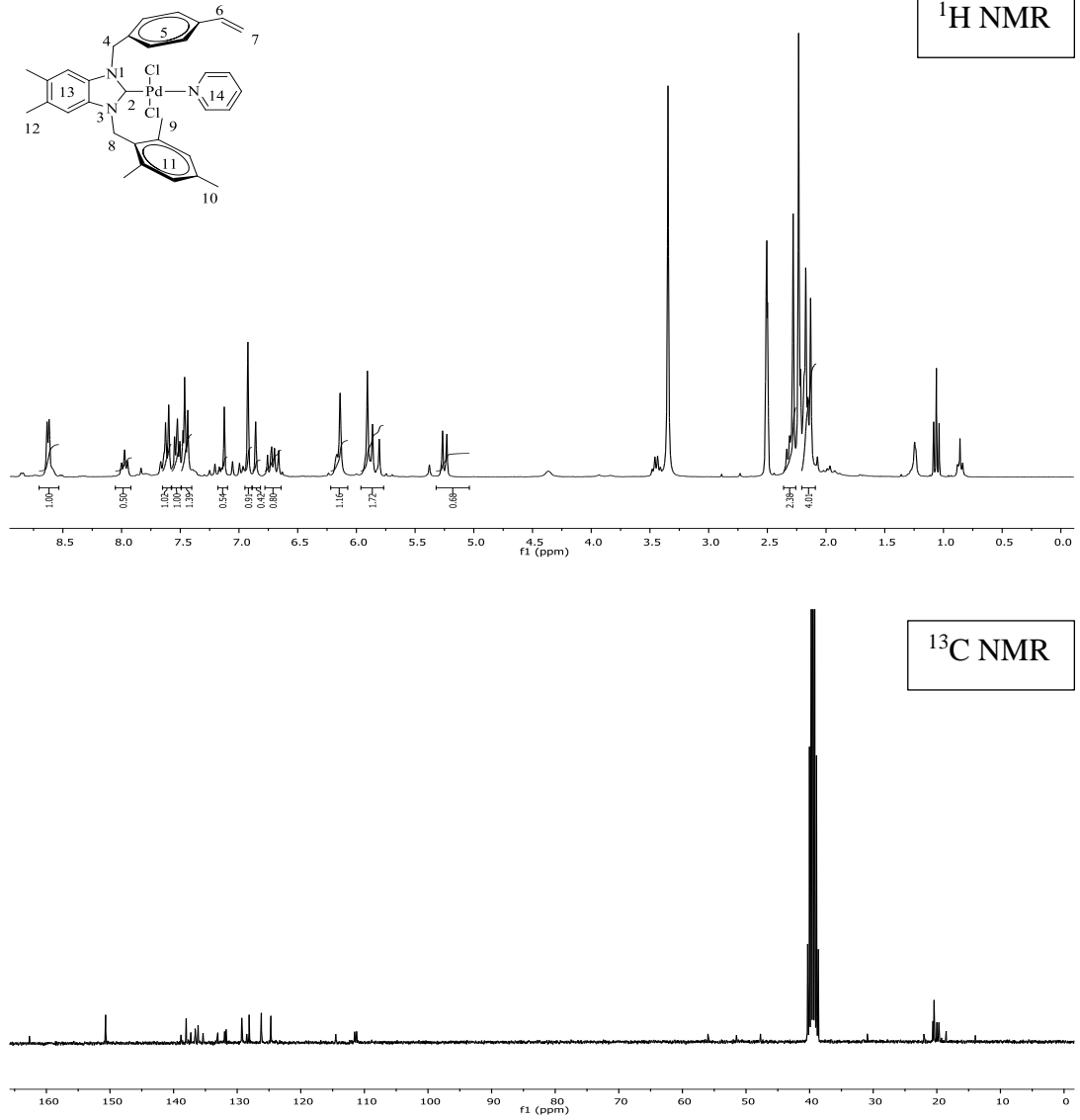
2e kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.19), $\delta = 9,39$ ppm'de gözlenen asidik karaktere sahip ^2CH hidrojenin kaybolması kompleks oluştuğunu göstermektedir. Vinilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ hidrojeni $\delta = 6,68$ ve $6,74$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ Hz), $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ hidrojenleri $\delta = 5,25$ ve $5,84$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ ve 15 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 2,23$ ve $2,28$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 6,14$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazol grubuna ait 5,6- CH_3 hidrojenleri $\delta = 2,23$ ve $2,28$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6,92$ ppm'de singlet, NC₆H₂N grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 6,86$ ve $7,13$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) hidrojenleri $\delta = 7,45$ ve $7,61$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Piridin grubuna ait NC₅H₅ hidrojenleri $\delta = 7,52$ ppm'de triplet, $7,97$ ppm'de triplet ve $8,62$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir.

2e kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.17), Pd-C_{karbon} karbonu karbonunun $\delta = 162,7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Vinilbenzil grubuna ait NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) karbonu $\delta = 135,4$ ppm'de, NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) karbonu $\delta = 114,5$ ppm'de olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} karbonları $\delta = 20,4$ ve $20,6$ ppm'de, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} karbonu $\delta = 47,7$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazol grubuna ait 5,6-CH₃ karbonları $\delta = 19,8$ ve $20,0$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}, NC₆H₂N, NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) ve piridine ait NC₅H₅ karbonları $\delta = 111,2, 111,5, 124,7, 126,2, 128,1, 128,5, 129,3, 131,7, 131,9, 132,1, 133,1, 136,1, 136,6, 137,3, 138,0, 138,8$ ve $150,7$ ppm'de sinyal vermektedir (Dunsford, vd. 2014).

Tablo 4.13. **2e** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)
2	-	162,7	-
4	5,91 (s, 2H)	51,6	-
6	6,68, 6,74 (dd, 1H)	135,4	12
7	5,25, 5,84 (dd, 2H)	114,5	12, 15
8	6,14 (s, 2H)	47,7	-
9	2,23 (s, 6H)	20,4	-
10	2,28 (s, 3H)	20,61	-
12	2,15 (s, 6H)	19,8, 20,0	-
5	7,45, 7,61 (d, 4H)	111,2, 111,5, 124,7,	6
11	6,92 (s, 2H)	126,2 128,1, 128,5,	-
13	6,86, 7,13 (s, 4H)	129,3, 131,7, 131,9,	-
14	7,52 (t, 2H)	132,1, 133,1, 136,1,	6
	7,97 (t, 1H)	136,6, 137,3, 138,0,	6
	8,62 (d, 2H)	138,8, 150,7	6



Şekil 4.19. 2e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

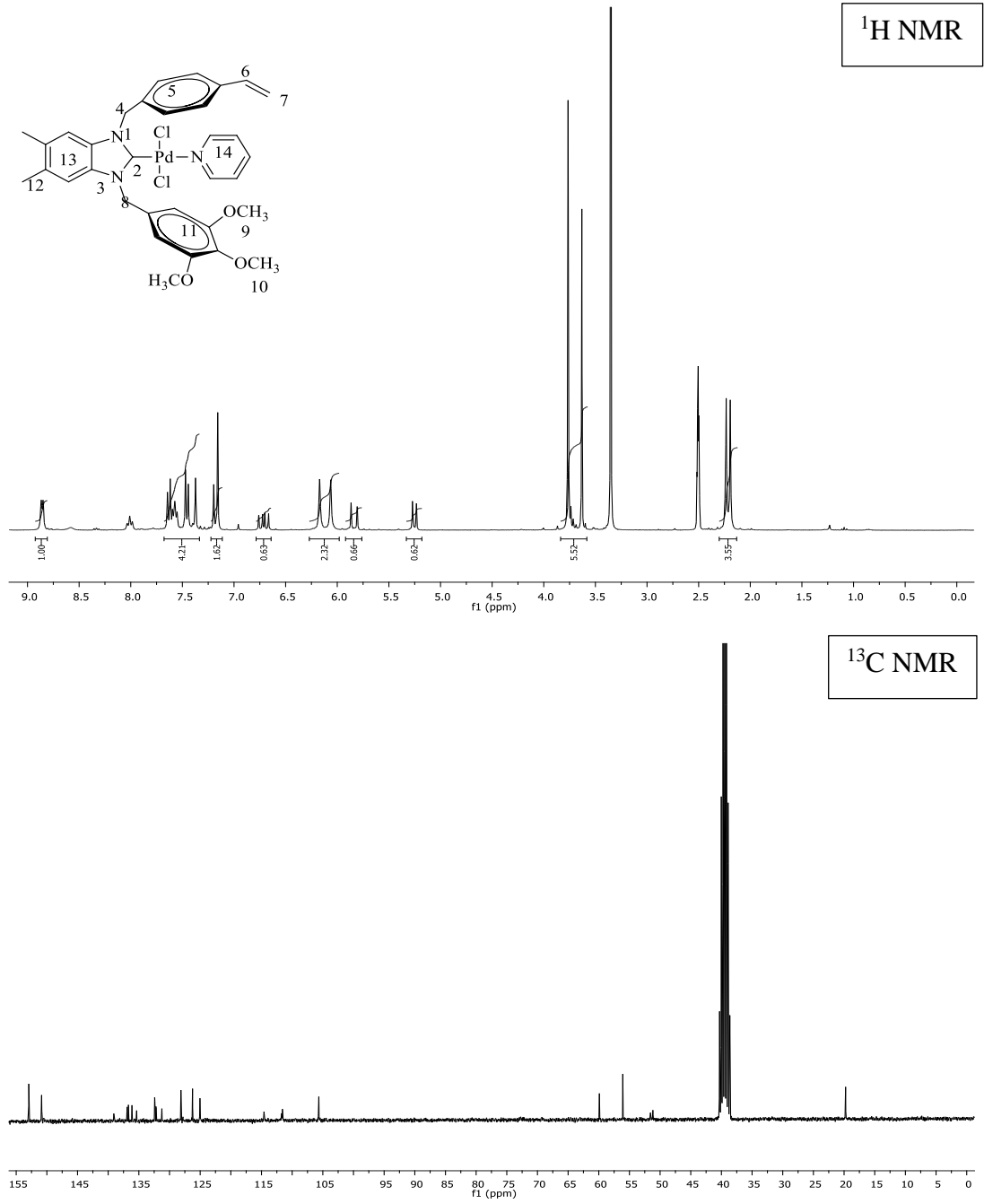
2f kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.20), $\delta = 10,25$ ppm'de gözlenen asidik karaktere sahip ²CH hidrojenin kaybolması kompleks oluştuğunu göstermektedir. Vinilbenzil grubuna ait NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) hidrojeni $\delta = 6,69$ ve $6,74$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ Hz), NCH₂C₆H₄(CH=CH₂) hidrojenleri $\delta = 5,25$ ve $5,84$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 12$ ve 15 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,4,5- Trimetoksibenzil grubuna ait NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} hidrojenleri $\delta = 3,63$ ve $3,77$ ppm'de singlet, NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} hidrojenleri $\delta = 6,06$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazol grubuna ait 5,6-CH₃ hidrojenleri $\delta = 2,19$ ve $2,23$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7,16$ ppm'de singlet, NC₆H₂N grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7,20$ ve $7,37$ ppm'de singlet olarak

gözlenmektedir. Aromatik $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ hidrojenleri $\delta = 7,45$ ve $7,64$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenleri $\delta = 7,57$ ppm'de triplet, $8,01$ ppm'de triplet ve $8,86$ ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir.

2f kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.17), Pd- C_{karben} karbonu karbonunun $\delta = 162,0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Vinilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ karbonu $\delta = 135,4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ karbonu $\delta = 105,7$ ppm'de olarak sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonları $\delta = 51,6$ ve $56,1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 51,6$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazol grubuna ait 5,6- CH_3 karbonları $\delta = 19,8$ ve $20,1$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$, $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}$, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ve piridine ait NC_5H_5 karbonları $\delta = 111,6$, $114,6$, $125,0$, $126,3$, $128,1$, $131,2$, $132,2$, $132,5$, $136,1$, $136,7$ ve $136,9$ ppm'de sinyal vermektedir (Dunsford, vd. 2014).

Tablo 4.14. **2f** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	162,0	-
4	6,17 (s, 2H)	51,2	-
6	6,69, 6,74 (dd, 1H)	135,4	12
7	5,25, 5,84 (dd, 2H)	105,7	12, 15
8	6,06 (s, 2H)	51,6	-
9	3,77 (s, 6H)	56,1	-
10	3,63 (s, 3H)	59,9	-
12	2,19, 2,23 (s, 6H)	20,1	-
5	7,45, 7,64 (dd, 4H)	111,6, 114,6, 125,0,	6
11	7,16 (s, 2H)	126,3, 128,1, 131,2,	-
13	7,20, 7,37 (s, 2H)	132,2, 132,5, 136,1,	-
14	7,57 (t, 2H)	136,7, 136,9	6
	8,01 (t, 1H)		6
	8,86 (d, 2H)		6



Şekil 4.20. 2f Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

4.4.2. FT-IR Analizi

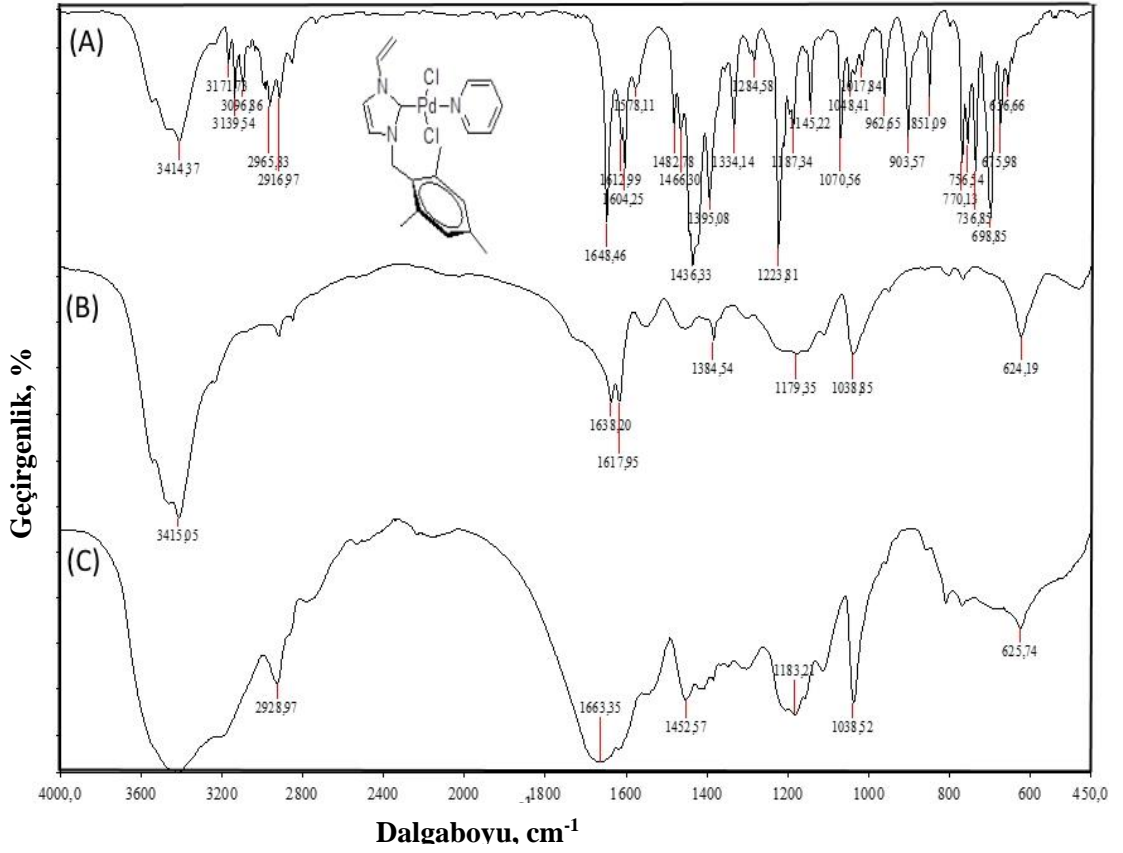
NHC-Pd-piridin komplekslerinin ve polimerik örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. NHC-Pd-piridin komplekslerinin, poli(AAm-AMPS) polimerlerinin ve yapısında NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren poli(AAm-AMPS) katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.21- 4.26'da verilmiştir.

Şekil 4.21’de, vinil imidazol tabanlı olan **2a** tipi NHC-Pd-piridin türüne ait spektrumda; 3414 cm^{-1} ’de alifatik –N-H grubuna ait gerilme titreşimi görülmektedir (Küçükyavuz vd., 1996). 3171 ve 3139 cm^{-1} ’de benzen grubuna ait C-H titreşimleri, 3096 cm^{-1} ’de terminal vinil grubuna ait C=C-H titreşimleri görülmektedir (Erdik, 1998). 2965 ve 2916 cm^{-1} ’deki pikler alifatik CH_2 ’ ye ait titreşimlerdir. 1648 cm^{-1} ’ de vinil grubuna ait C=C titreşimleri, 962, 903 ve 698 cm^{-1} ’ de vinil grubuna ait C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerini göstermektedir. İmidazol grubuna ait karakteristik pikler; 1436 cm^{-1} ’ de C-N titreşimleri ve 1223 cm^{-1} ’ de =C-N gerilme titreşimleri olarak karşımıza çıkmaktadır (Pekel, N. ve Güzen, O. 2002; Uzluk 2008). 1482 ve 1612 cm^{-1} arası pikler benzen halkasındaki C=C-C gerilme titreşimlerini, 770, 756 ve 736 cm^{-1} ’ deki titreşimler ise benzen halkasındaki C-H aromatik düzlem dışı eğilmeleri göstermektedir (Beşergil, 2009).

Polimerlere ait FT-IR spektrumları oldukça basittir. Bu basitliğin iki nedeni vardır. Birincisi; polimerlerin aynı tekrar eden birimlerden oluşmasından dolayı her tekrar eden birimin normal titreşimi polimer birimleri ile aynı frekansta olmasındandır. İkincisi; pekçok titreşimin seçim kuralları ile engellenerek absorpsiyonu gerçekleştirilememesidir. Bu nedenlerden dolayı şekil 4.21’ deki B ve C polimer spektrumları A spektrumuna kıyasla daha geniş band şeklindeki piklerden oluşmaktadır. Şekil 4.21’ de, poli(AAm-AMPS) polimerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3000-3600 cm^{-1} arasındaki geniş bandlar amid grubuna ait N-H gerilme titreşimi ile sülfonik asit grubuna ait –OH gerilmelerinin üst üste çakışmasından kaynaklanmaktadır. 2920 cm^{-1} ’ de gözlenen pik C-H gerilmelerine ait titreşimlerdir. 1638 ve 1617 cm^{-1} ’ de görülen pikler amid I ve amid II’ ye ait karakteristik karbonil bağ (–C=O) titreşimini göstermektedir (Karadağ vd., 1992; Rabek vd., 1980; Skoog ve Leary, 1992; Şenel vd. 2009). 1384 cm^{-1} ’ de CH_2 gerilme titreşimini göstermektedir. 1179 cm^{-1} ’ de alifatik C-N titreşim gerilmesidir. 1038 cm^{-1} ’ de gözlenen pik AMPS’ ye ait S=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Boztepe vd. 2017; Miller vd. 1972; Silverstain vd. 1984; Durukan 2007, Kundakçı vd. 2009).

Poli(AAm-AMPS)-**2a** katalizörüne ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıda bulunan NHC-Pd-piridin kompleksine ait C=C-H grupların (benzen grupları) eklenmesinden dolayı 3000-3600 cm^{-1} arasında bandın daha da genişlediği görülmektedir. Ayrıca, poli(AAm-AMPS) polimerine ait FT-IR spektrumundaki amid I ve amid II’ nin 1638 ve 1617 cm^{-1} ’ deki pikleri poli(AAm-AMPS)-1a

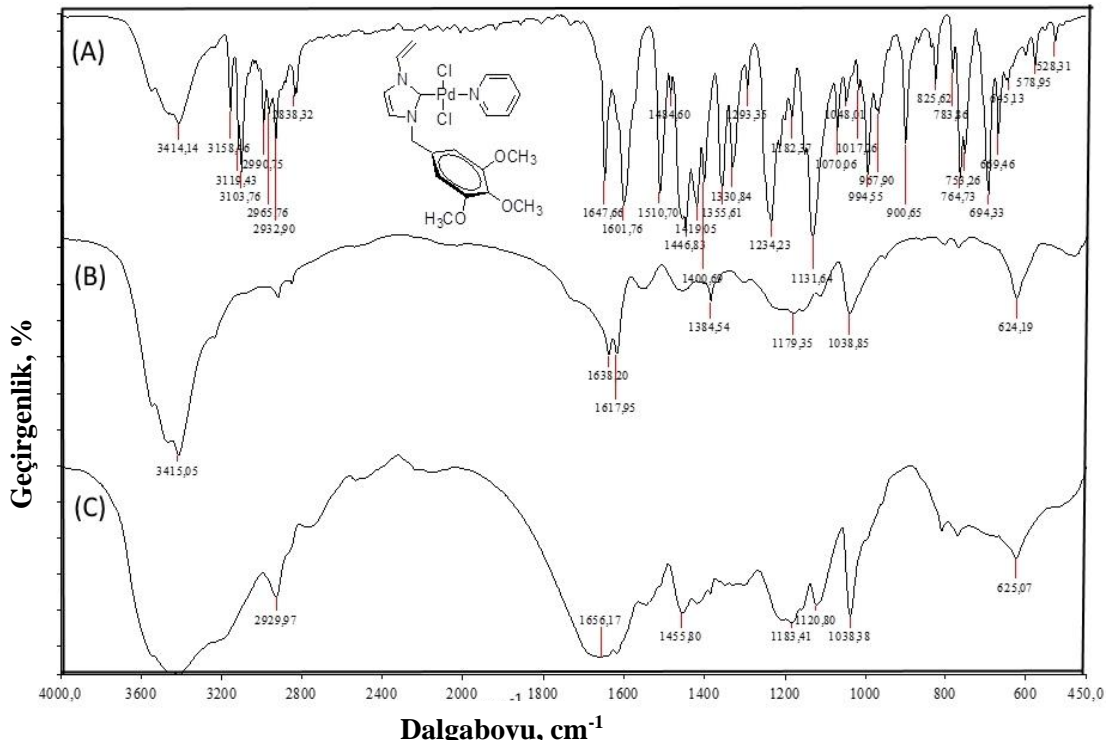
spektrumunda 1663 cm^{-1} ' de tek ve geniş band şeklinde pik oluşturmaktadır. Bu durumun nedeni karbonildeki oksijen atomu ile Pd arasında oluşan bağdan kaynaklanmaktadır (Strzelec vd, 2011). 1405 cm^{-1} ' de piridine ait C-N titreşimi olarak yeni pik görülmektedir. **2a** kompleksinin FT-IR spektrumunda imidazol grubuna ait 1436 cm^{-1} ' deki aromatik C-N gerilme titreşimi, palladyumun polimer zincirindeki karbonil gruplarıyla etkileşiminden dolayı 1452 cm^{-1} ' e kaymaktadır (Kim vd. 2005; Özay vd. 2010; Şahiner ve Özay 2011a,b).



Şekil 4.21. (A): **2a** türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-**2a** (**3a**) katalizörüne ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.22'de, vinil imidazol tabanlı olan **2b** tipi NHC-Pd-piridin türüne ait spektrumda; 3414 cm^{-1} ' de alifatik -N-H grubuna ait gerilme titreşimi, 3158 ve 3119 cm^{-1} ' de benzen grubuna ait C-H titreşimleri, 3096 cm^{-1} ' de terminal vinil grubuna ait C-H titreşimleri görülmektedir. 2990 , 2965 ve 2932 cm^{-1} 'deki pikler CH_2 ' ye ait titreşimlerdir. Bu spektrumda karakterisik olarak 2838 cm^{-1} ve 1131 cm^{-1} ' de metoksi grubuna ait pikler görülmektedir. 1647 cm^{-1} ' de vinil grubuna ait C=C titreşimleri, 994 , 967 ve 694 cm^{-1} ' de vinil grubuna ait C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerini

göstermektedir. İmidazol grubuna ait karakteristik pikler; 1446 cm^{-1} ' de C-N titreşimleri ve 1234 cm^{-1} ' de =C-N gerilme titreşimleri olarak karşımıza çıkmaktadır. 1510 ve 1601 cm^{-1} ' deki pikler benzen halkasındaki C=C-C gerilme titreşimlerini, 783 , 764 ve 753 ' daki titreşimler ise benzen halkasındaki C-H aromatik düzlem dışı eğilmeleri göstermektedir. Poli(AAm-AMPS)-**2b** katalizörüne ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, poli(AAm-AMPS)-**2a** katalizörüne ait FT-IR spektrumuna benzer pikler görülmektedir. Bu sepkrumda farklı olarak metoksi grubuna ait titreşim gerilimleri 1120 cm^{-1} ' de ortaya çıkmaktadır.

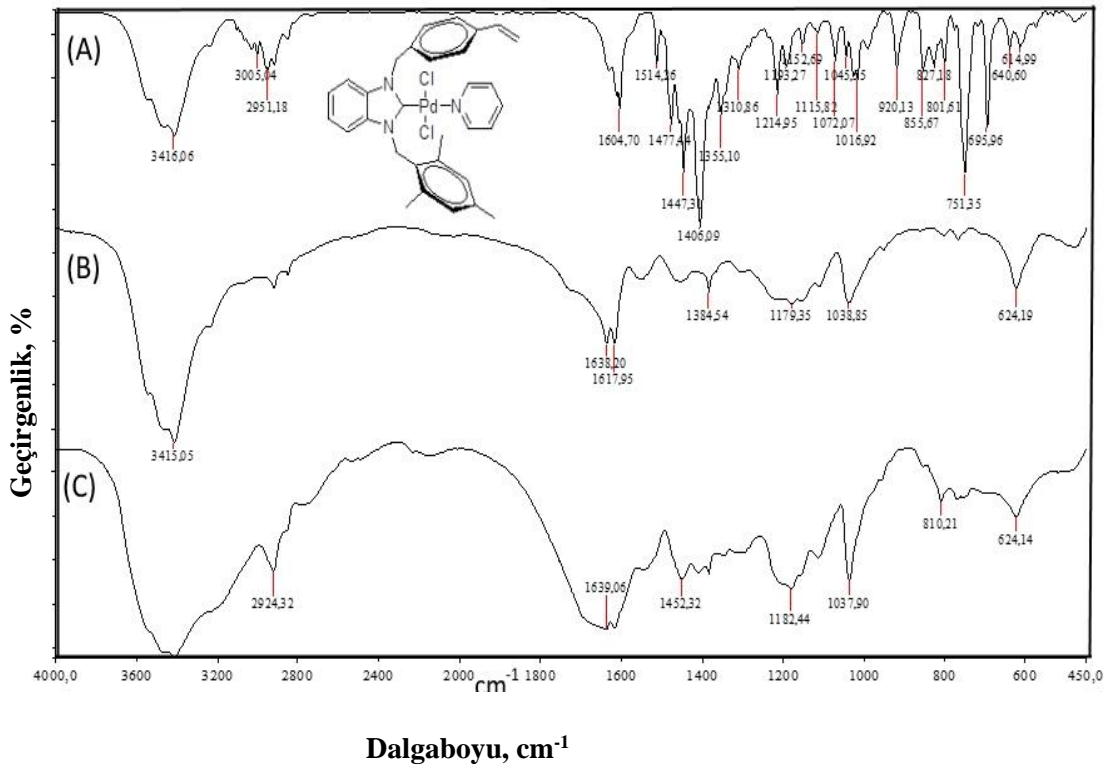


Şekil 4.22. (A): **2b** türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-**2b** (**3b**) katalizörüne ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.23 incelendiğinde, benzimidazol tabanlı olan **2c** tipi NHC-Pd-piridin türüne ait spektrumda; 3416 cm^{-1} ' de alifatik -N-H grubuan ait gerilme titreşimi, 3150 ve 3100 cm^{-1} ' arasında benzen grubuna ait C-H titreşimleri görülmektedir. 3005 cm^{-1} civarında terminal vinil grubuna ait C=C-H titreşimi, 920 ve 695 cm^{-1} ' de vinil grubuna ait C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerini göstermektedir. 2951 cm^{-1} civarında alifatik C-H titreşimleri görülmektedir. İmidazol grubuna ait karakteristik pikler; 1406 cm^{-1} ' de C-N titreşimleri ve 1214 cm^{-1} ' de =C-N gerilme titreşimleri olarak karşımıza çıkmaktadır. 1604 cm^{-1} ve 1447 ile 1514 cm^{-1} arası pikler benzen

halkasındaki C=C-C gerilme titreşimlerini, 751 ve 695 cm^{-1} ' deki titreşimler ise benzen halkasındaki C-H aromatik düzlem dışı eğilmeleri göstermektedir.

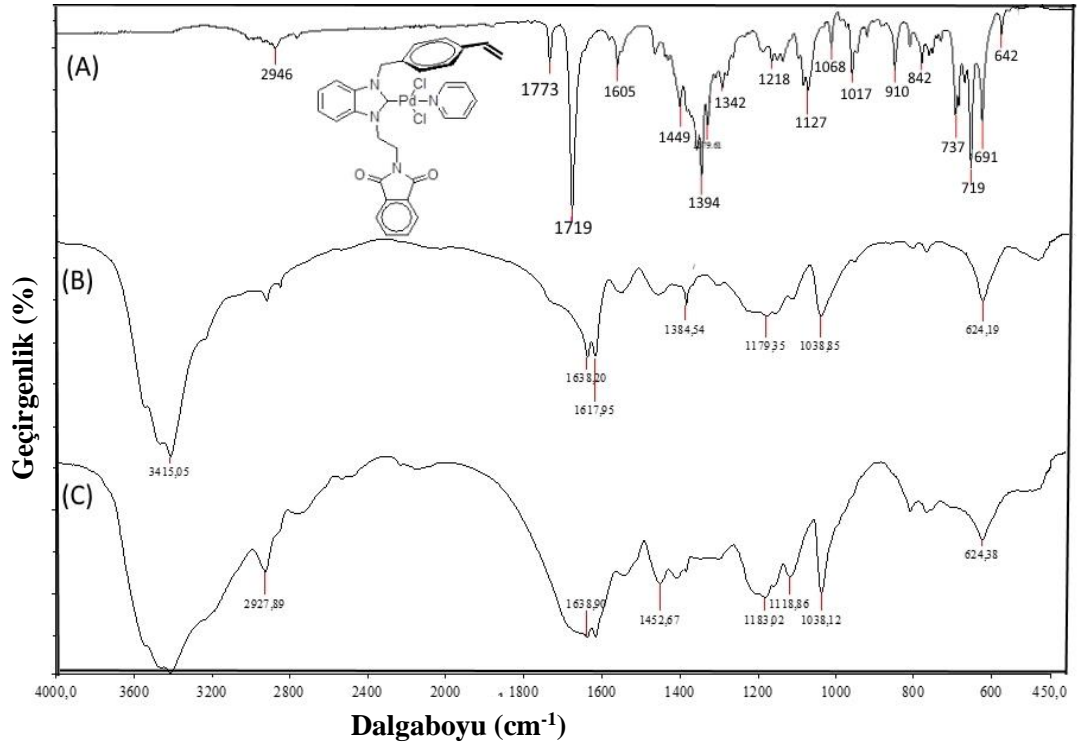
Poli(AAm-AMPS)-**2c** katalizörüne ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, poli(AAm-AMPS)-**2a** katalizörüne ait FT-IR spektrumuna benzer pikler görülmektedir. Bu sepktrumda farklı olarak, benzimidazol türü NHC-Pd-piridin kompleksi vinilimidazol türü kompleksten daha hacimli olmasından dolayı yapıdaki palladyum karbonil oksijeniyle bağ etkileşimi zayıf olmaktadır. Bunun sonucunda 1639 cm^{-1} civarında ikili pik medyana gelmektedir.



Şekil 4.23. (A): **2c** türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-**2c** (**3c**) katalizörüne ait FT-IR spektrumları

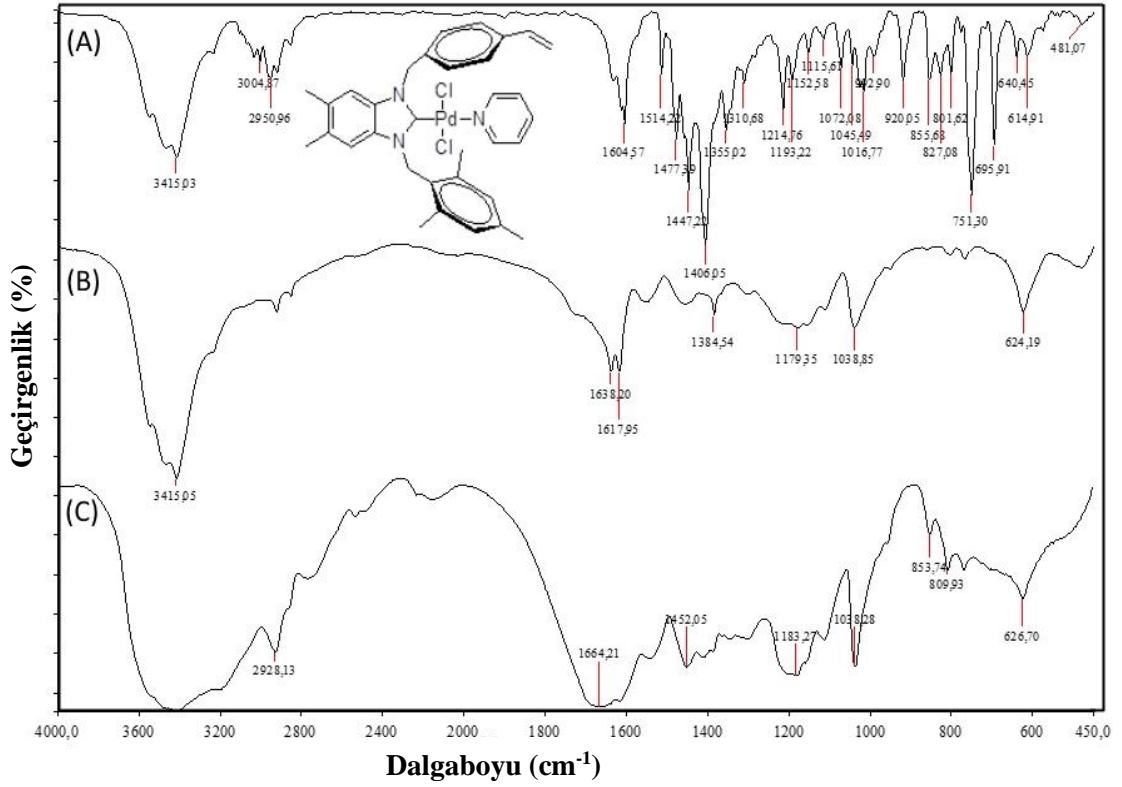
Şekil 4.24' de, benzimidazol tabanlı olan **2d** tipi NHC-Pd-piridin türüne ait spektrumda; şekil 4.23' deki **2c** kompleksinin spektrumundan farklı olarak, ftalimide bulunan C=O grubuna ait gerilme titreşimleri 1773 ve 1719 cm^{-1} ' de görülmektedir.

Poli(AAm-AMPS)-**2d** katalizörüne ait FT-IR spektrumu, poli(AAm-AMPS)-**2c** katalizörüne ait FT-IR spektrumuna benzer pikler vermektedir.



Şekil 4.24. (A): **2d** türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-**2d** (**3d**) katalizörüne ait FT-IR spektrumları

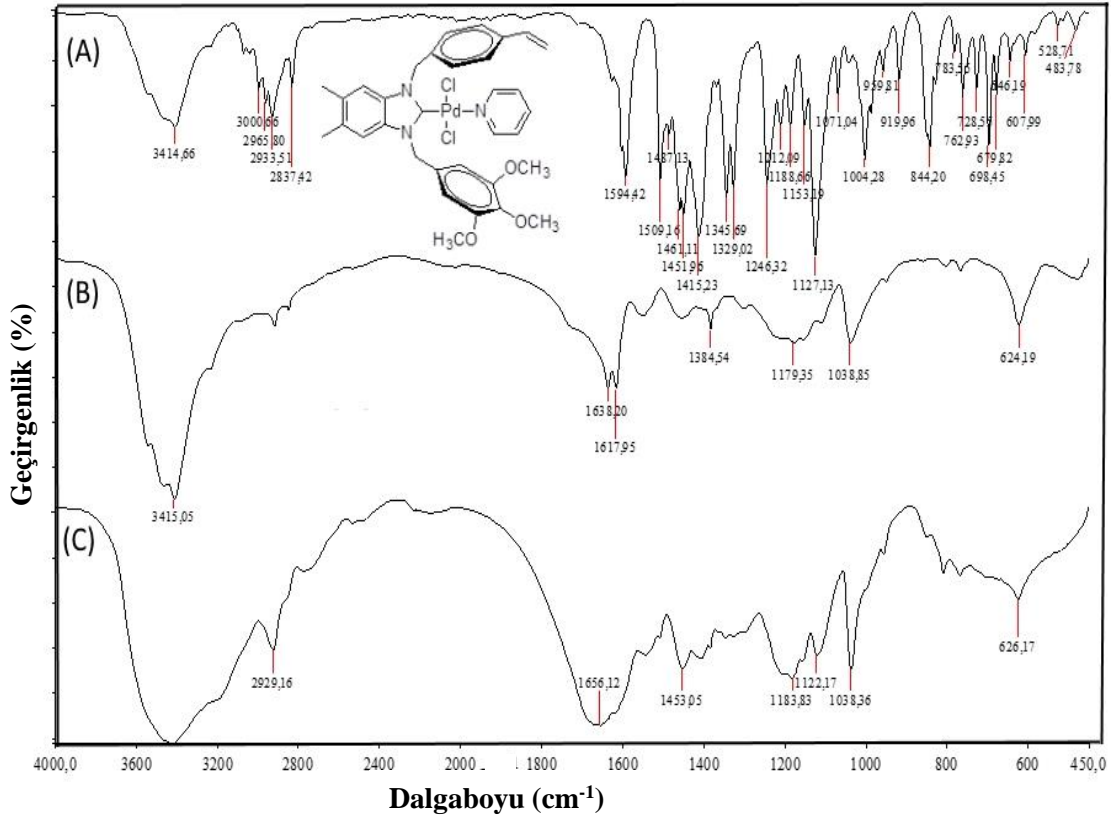
Şekil 4.25' de görüldüğü üzere, dimetilbenzimidazol tabanlı olan **2e** tipi NHC-Pd-piridin türüne ait spektrumda; 3415 cm^{-1} ' de alifatik -N-H grubuna ait gerilme titreşimi, 3004 cm^{-1} civarında terminal vinil grubuna ait C=C-H titreşimleri, 2950 cm^{-1} civarında alifatik C-H titreşimleri görülmektedir. 920 ve 695 cm^{-1} ' de vinil grubuna ait C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri ortaya çıkmaktadır. İmidazol grubuna ait karakteristik pikler; 1406 cm^{-1} ' de C-N titreşimleri ve 1214 cm^{-1} ' de =C-N gerilme titreşimleri olarak karşımıza çıkmaktadır. 1604 cm^{-1} ve 1447 ile 1514 cm^{-1} arası pikler benzen halkasındaki C=C-C gerilme titreşimlerini, 751 ve 695 cm^{-1} ' deki titreşimler ise benzen halkasındaki C-H aromatik düzlem dışı eğilmeleri göstermektedir.



Şekil 4.25. (A): **2e** türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-**2e** (**3e**) katalizörüne ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.26' da, **2f** türü NHC-Pd-piridin kompleksine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, **2e** türü NHC-Pd-piridin kompleksine ait FT-IR spektrumuna benzer pikler karşımıza çıkmaktadır. Bu sepkrumda farklı olarak metoksi grubuna ait titreşim gerilimleri 2837,1345 ve 1127 cm^{-1} ' de görülmektedir.

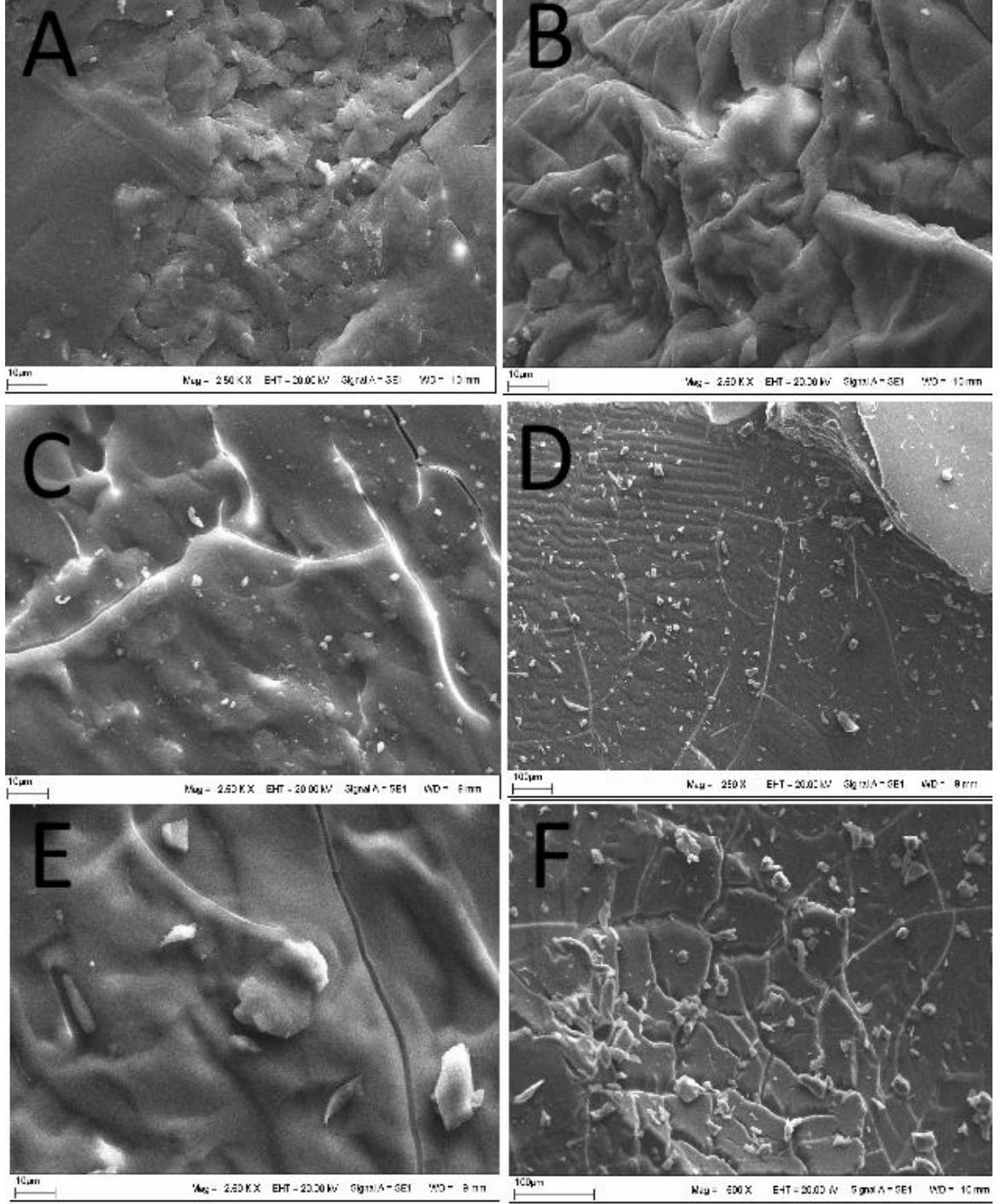
Poli(AAm-AMPS)-**2f** katalizörüne ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, poli(AAm-AMPS)-**2e** katalizörüne ait FT-IR spektrumuna benzer pikler görülmektedir. Bu sepkrumda farklı olarak metoksi grubuna ait titreşim gerilimleri 1122 cm^{-1} ' de açığa çıkmaktadır.



Şekil 4.26. (A): **2f** türü NHC-Pd-piridin kompleksi, (B): poli(AAm-AMPS) polimeri, (C): poli(AAm-AMPS)-**2f** (**3f**) katalizörüne ait FT-IR spektrumları

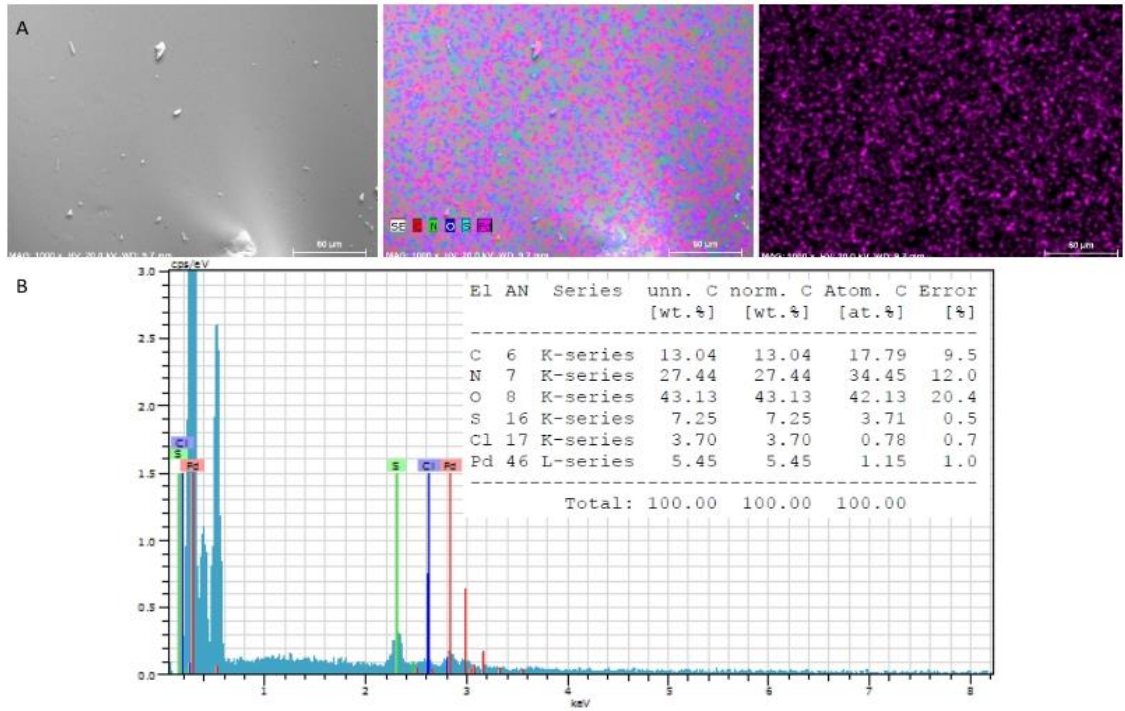
4.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Sentezlenen NHC-Pd-piridin İçeren hidrojellerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinebilmek için kurutulmuş numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.27’ da verilmiştir. Şekil 4.27 incelendiğinde, sentezlenen tüm katalizörlerin sıkı, dalgalı ve pütürlü bir yüzeye sahip oldukları görülmektedir. Genel olarak bu yüzey morfolojisine sahip hidrojeller sulu çözeltinin geçirgenliğini artırmaktadır. Bu durum adsorban ile adsorplanan etkileşimini kolaylaştırmaktadır.

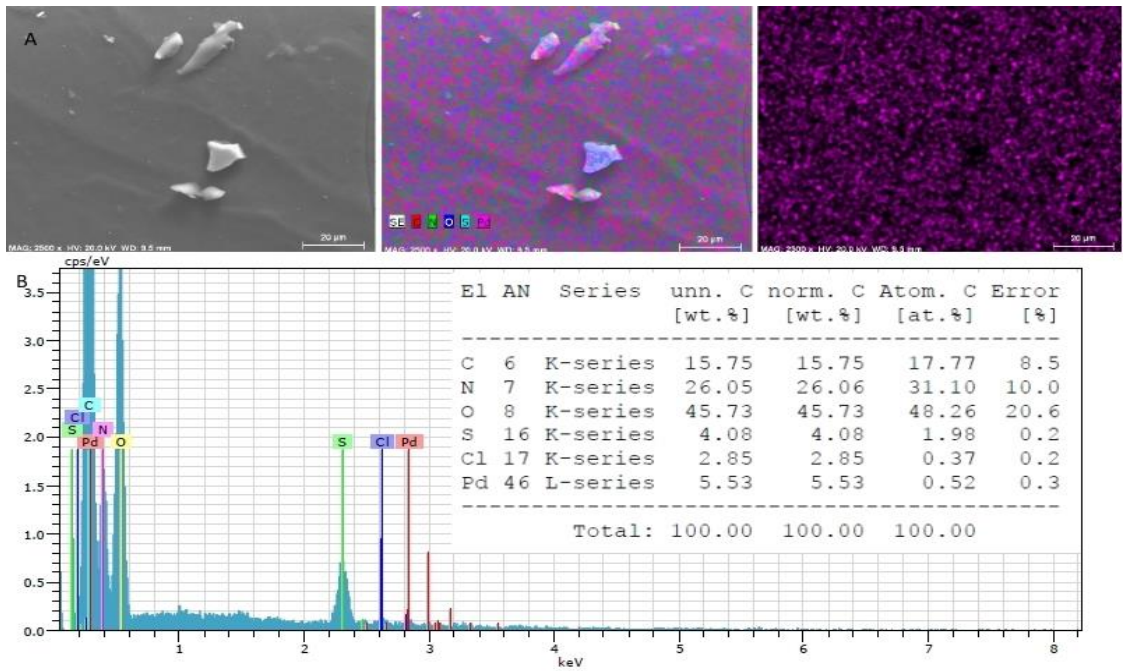


Şekil 4.27. Poli(AAm-AMPS) destekli NHC-Pd-piridin polimerik katalizörleri SEM görüntüleri. (A:3a, B:3b, C:3c, D:3d, E:3e, F:3f katalizörleri)

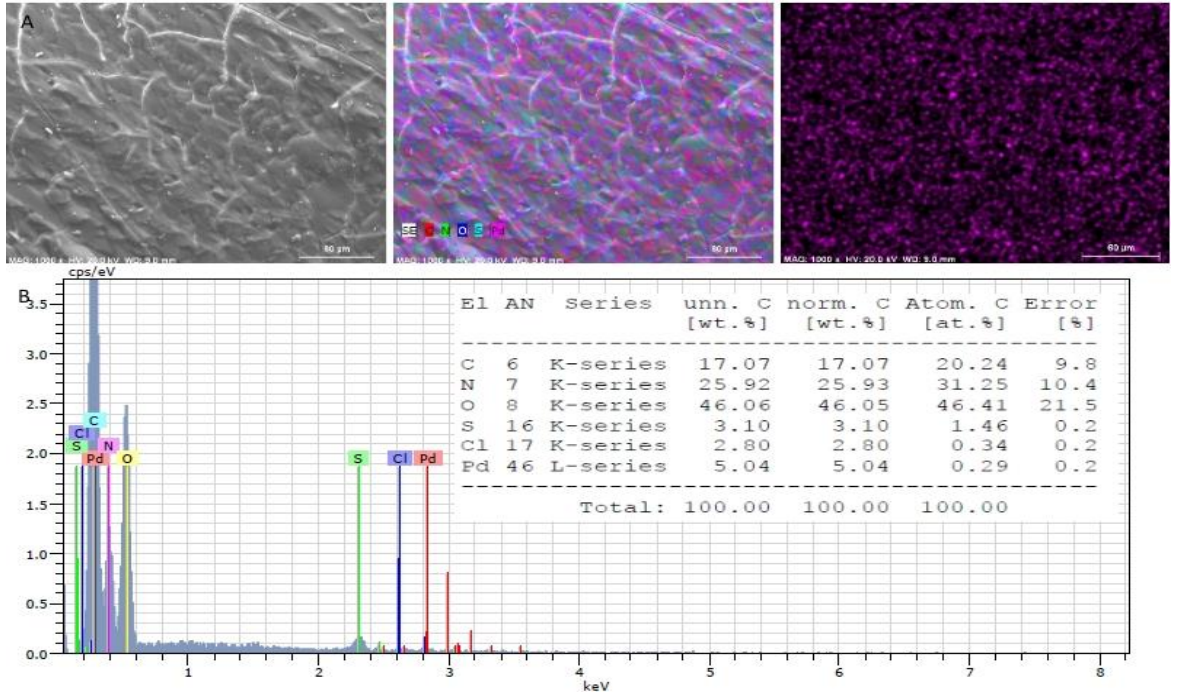
Şekil 4.28 – 4.33’ de yapısında NHC-Pd-piridin komplekslerini bulunduran poli(AAm-AMPS) katalizörlerinin SEM-Haritalama görüntüleri ve SEM-EDX spektrumları verilmiştir.



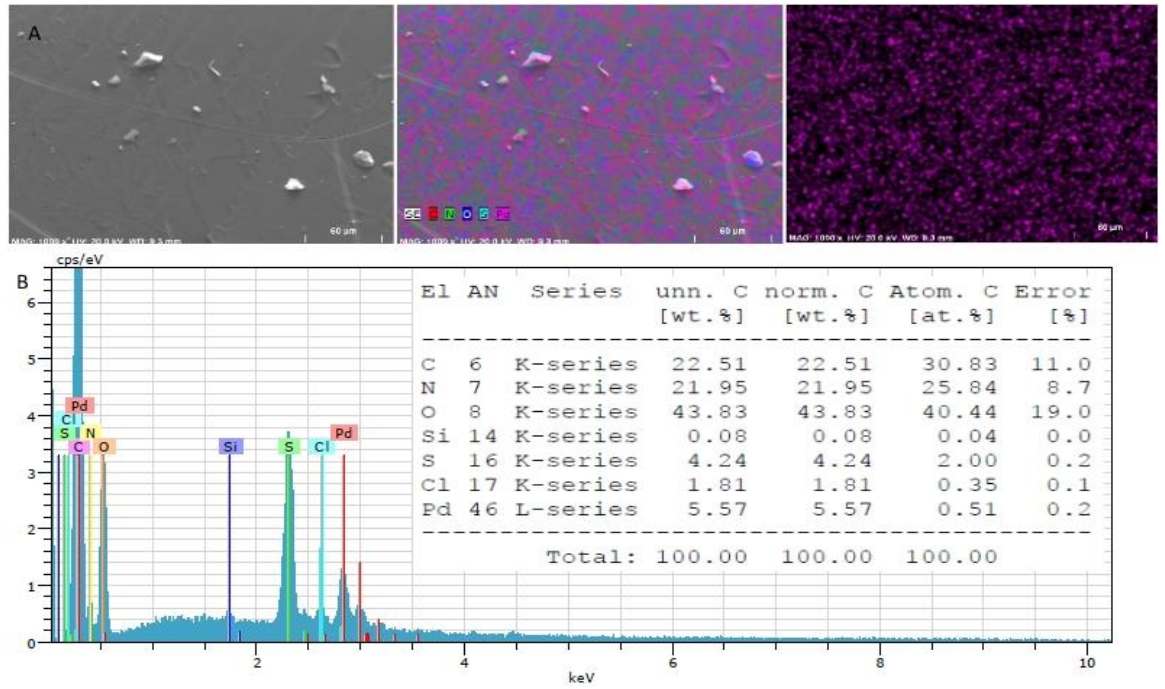
Şekil 4.28. Yapısında **2a** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (**3a**) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu



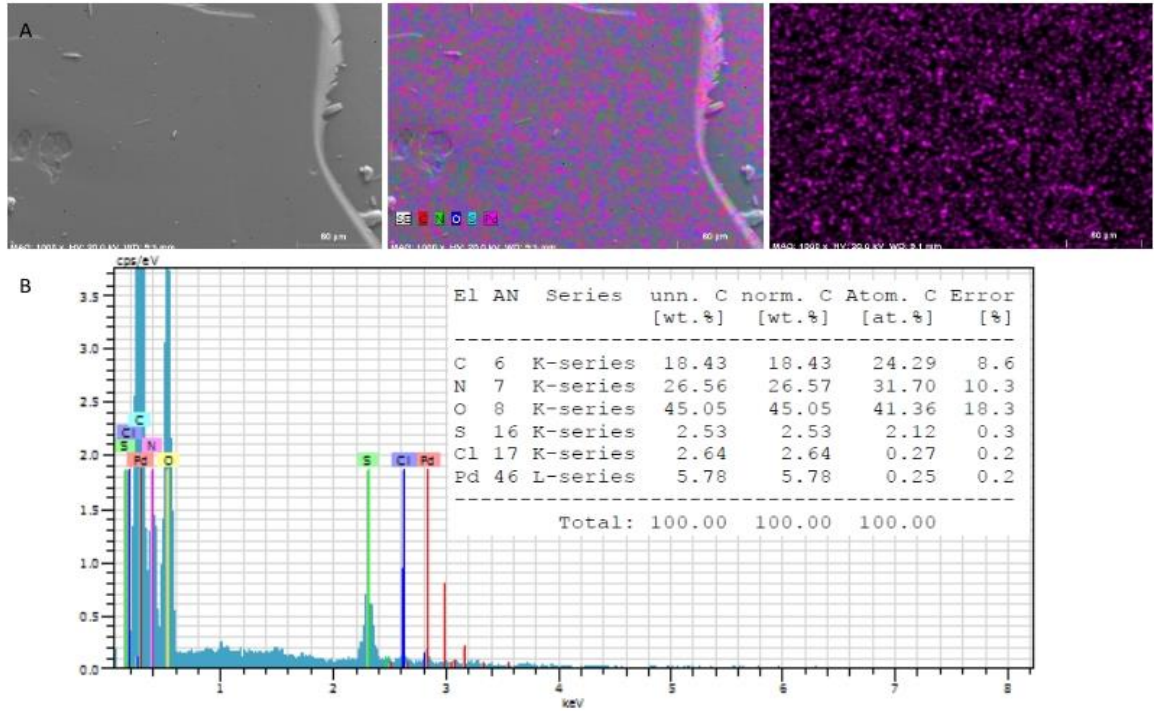
Şekil 4.29. Yapısında **2b** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (**3b**) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu



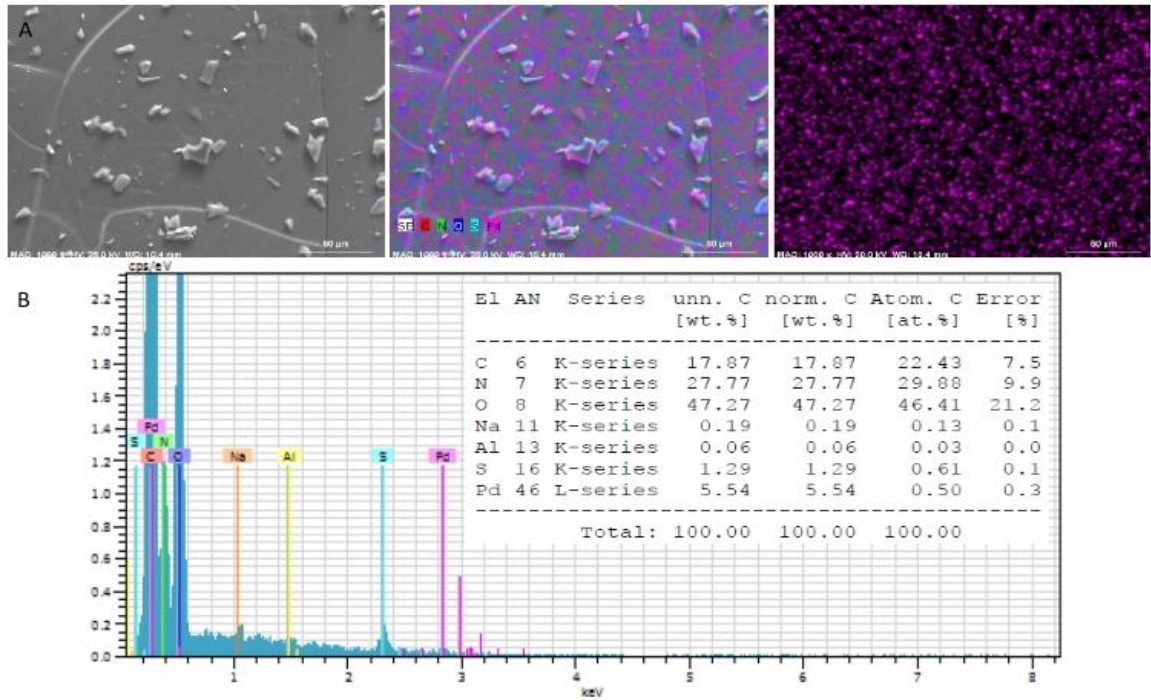
Şekil 4.30. Yapısında 2c NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (3c) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu



Şekil 4.31. Yapısında 2d NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (3d) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu



Şekil 4.32. Yapısında **2e** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (**3e**) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu



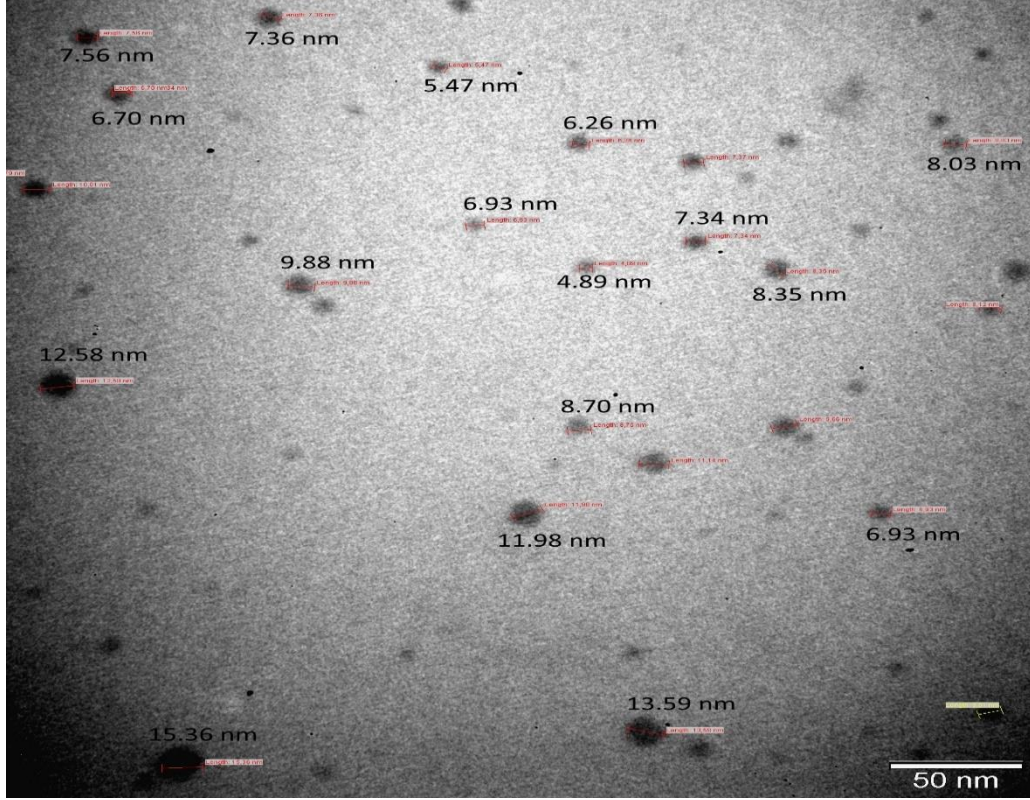
Şekil 4.33. Yapısında **2f** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) (**3f**) katalizörü için A: palladyum (eflatun renk) atom taraması SEM görüntüsü, B: SEM-EDX spektrumu

Şekil 4.28 - 4.33' deki görüntüler incelendiğinde, SEM-Haritalama çalışmalarından palladyumun (eflatun renklerin) homojen olarak tüm polimer desteği içerisine yayıldığı anlaşılmaktadır. Katalizörlerin EDX spektrumlarından kütlece palladyum içeriğinin %5,04 – 5,78 arasında değiştiği belirlenmiştir. Katalizörlerin sentezlenmesinde uygulanan yöntemde polimerizasyon işlemi sırasında teorik olarak katalizör yapısında ağırlıkça % 5,32 palladyum kullanılmıştır. Bu durum polimerizasyon işleminin yüksek verimle yapıldığının bir kanıtıdır.

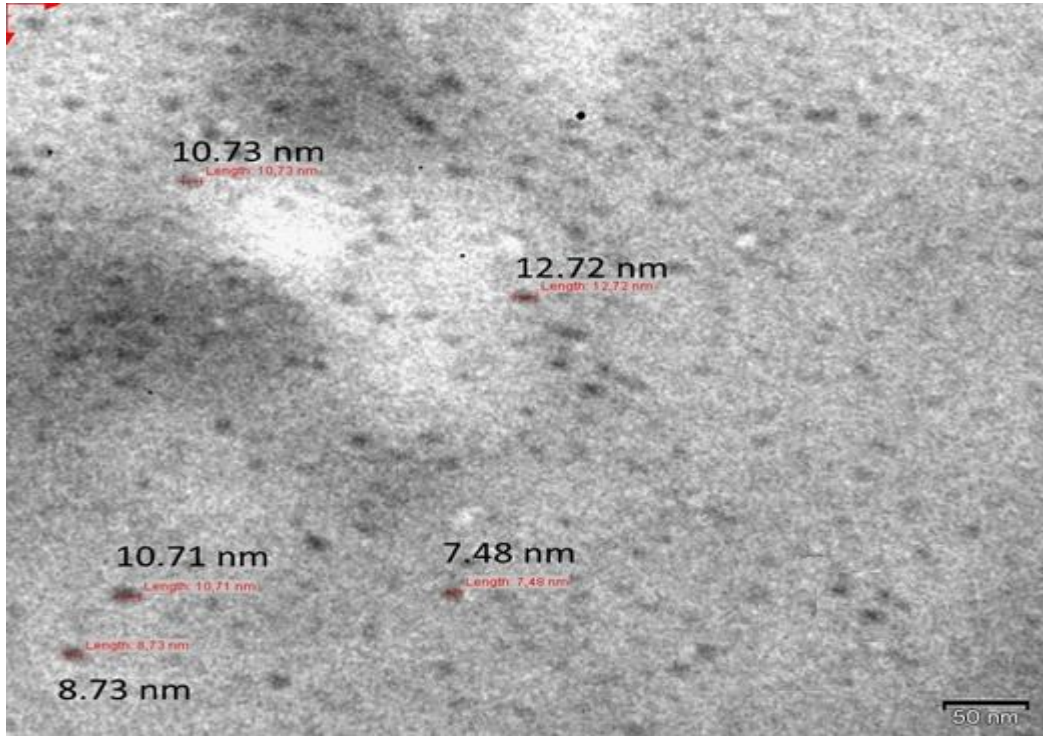
4.4.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

Yapılarında NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörlerin yapısında bulunan palladyumun boyutu ve dağılımı hakkında bilgi edinebilmek için alınan TEM görüntüleri Şekil 4.34 - 4.39' de verilmiştir.

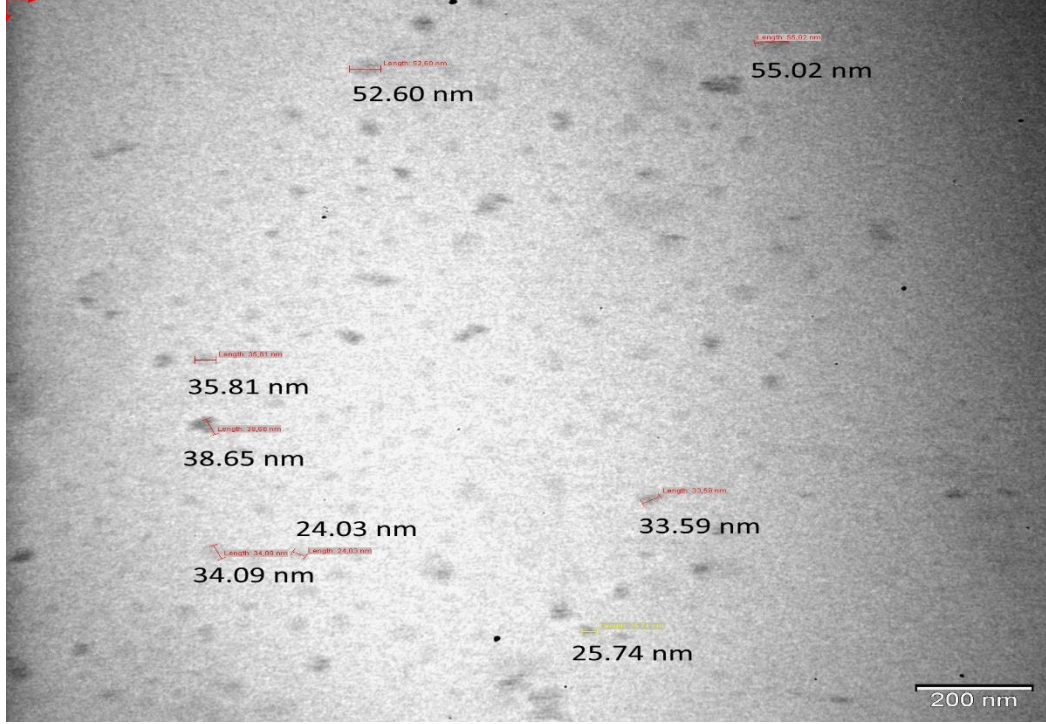
TEM görüntüleri incelendiğinde; Şekil 4.34 ve 4.35' de, yapısında vinilimidazol tabanlı olan **2a** ve **2b** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren katalizörlerde palladyumun homojen olarak dağıldığı ve ortalama boyut dağılımlarının yaklaşık olarak 5-15 nm arasında değiştiği görülmektedir. Şekil 4.36 ve 4.37' de, yapılarında benzimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin türlerini içeren katalizörlerde ve Şekil 4.38 ve 4.39' da, yapılarında dimetilbenzimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin türlerini içeren katalizörlerde bulunan palladyumun kısmi olarak agregaya uğramış olmasından dolayı palladyum ortalama boyut dağılımları artarak yaklaşık olarak 30-55 nm arasında değişmektedir. Elde edilen tüm katalizörlerin TEM görüntülerinden, katalizör destek maddesine palladyumun homojen olarak dağıldığı ve boyutlarının nanometre mertebesinde olduğu anlaşılmaktadır.



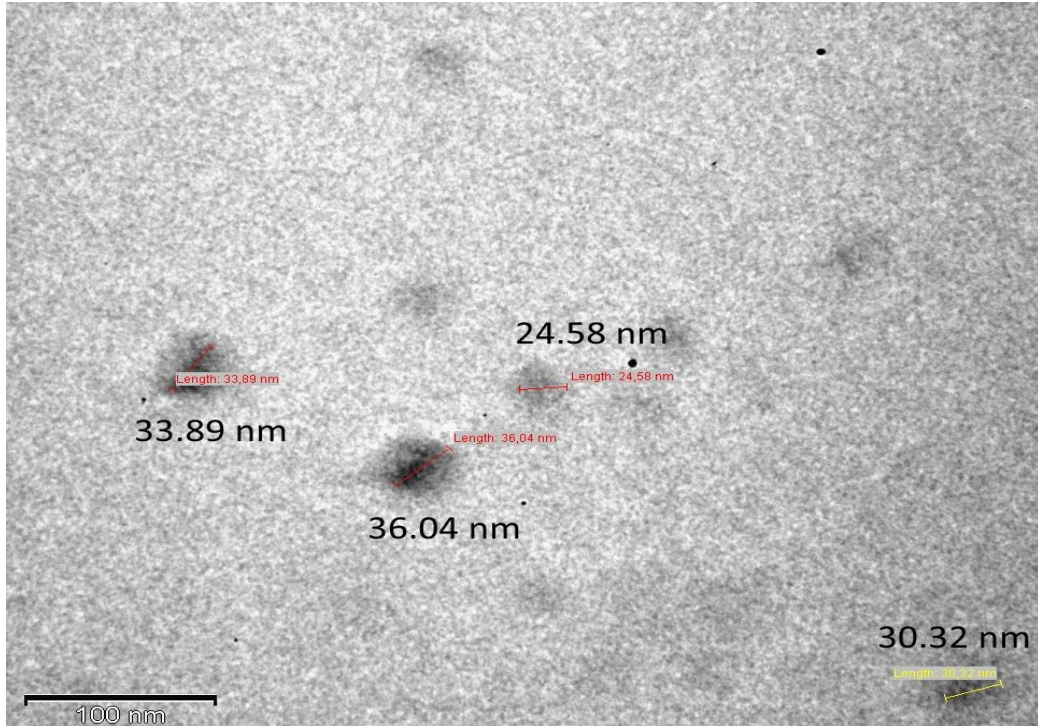
Şekil. 4.34. Yapısında **2a** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3a** katalizörün TEM görüntüsü



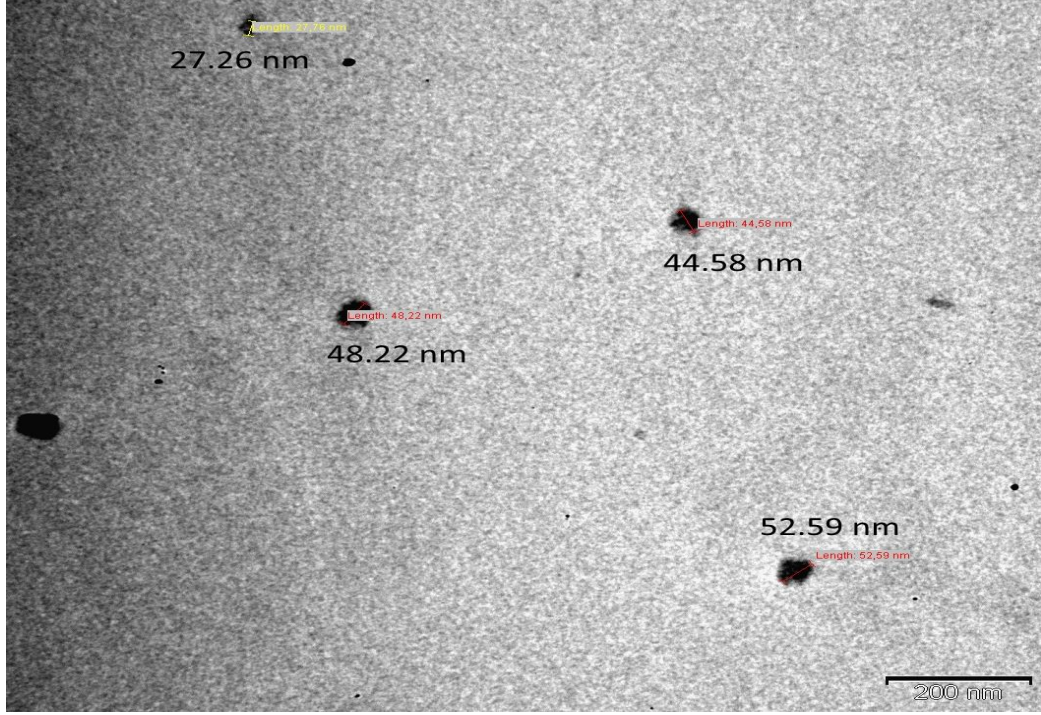
Şekil. 4.35. Yapısında **2b** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3b** katalizörün TEM görüntüsü



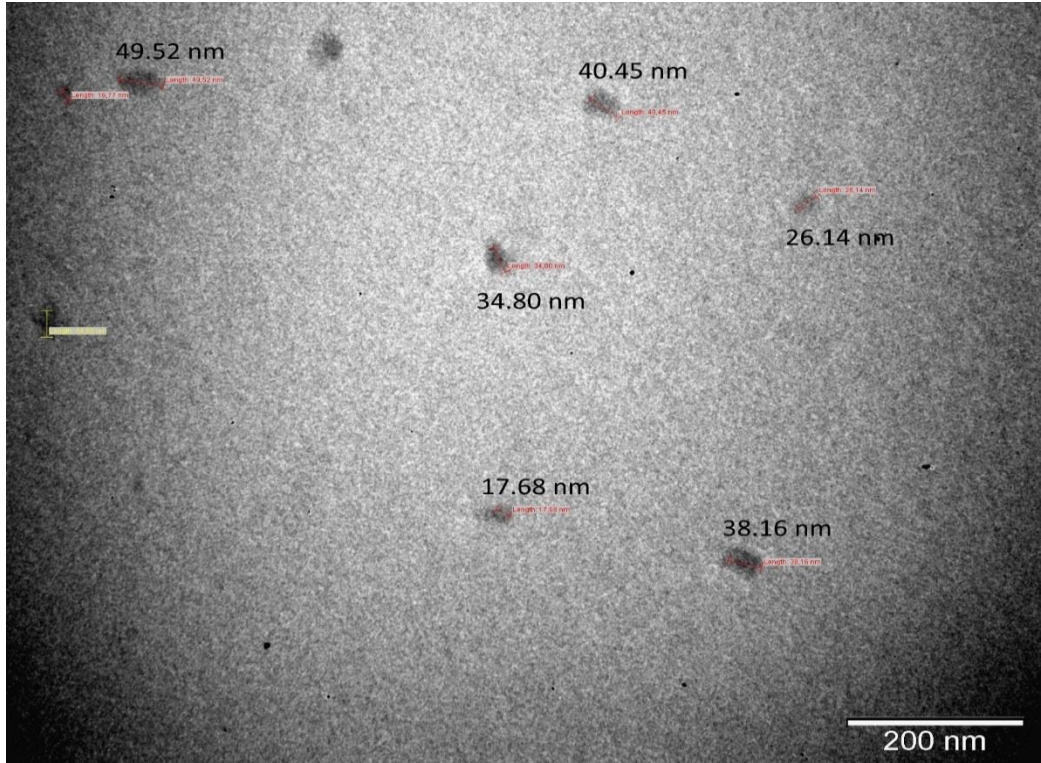
Şekil. 4.36. Yapısında **2c** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3c** katalizörün TEM görüntüsü



Şekil. 4.37. Yapısında **2d** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3d** katalizörün TEM görüntüsü



Şekil. 4.38. Yapısında **2e** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3e** katalizörün TEM görüntüsü



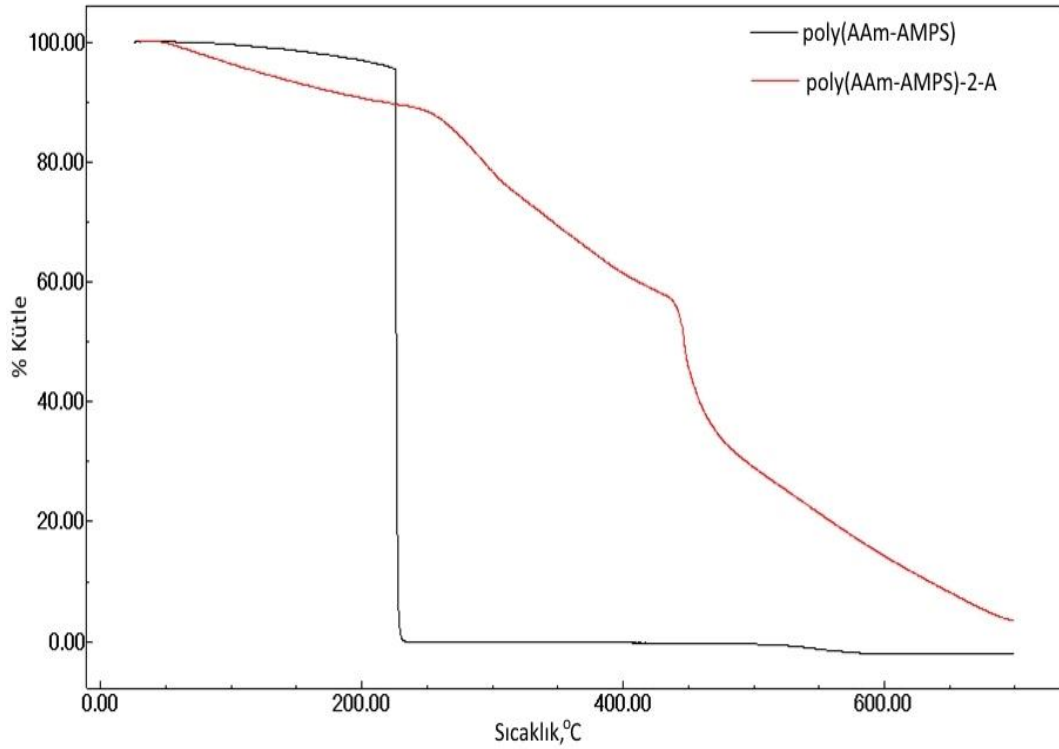
Şekil. 4.39. Yapısında **2f** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3f** katalizörün TEM görüntüsü

4.4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Yapılarında NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörlerin termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütledeki değişim ölçülmüştür. Her numunenin analizi sonucu sıcaklık-% kütle eğrisi elde edilmiştir ve elde edilen termogramlar Şekil 4.40-4.45' de verilmiştir.

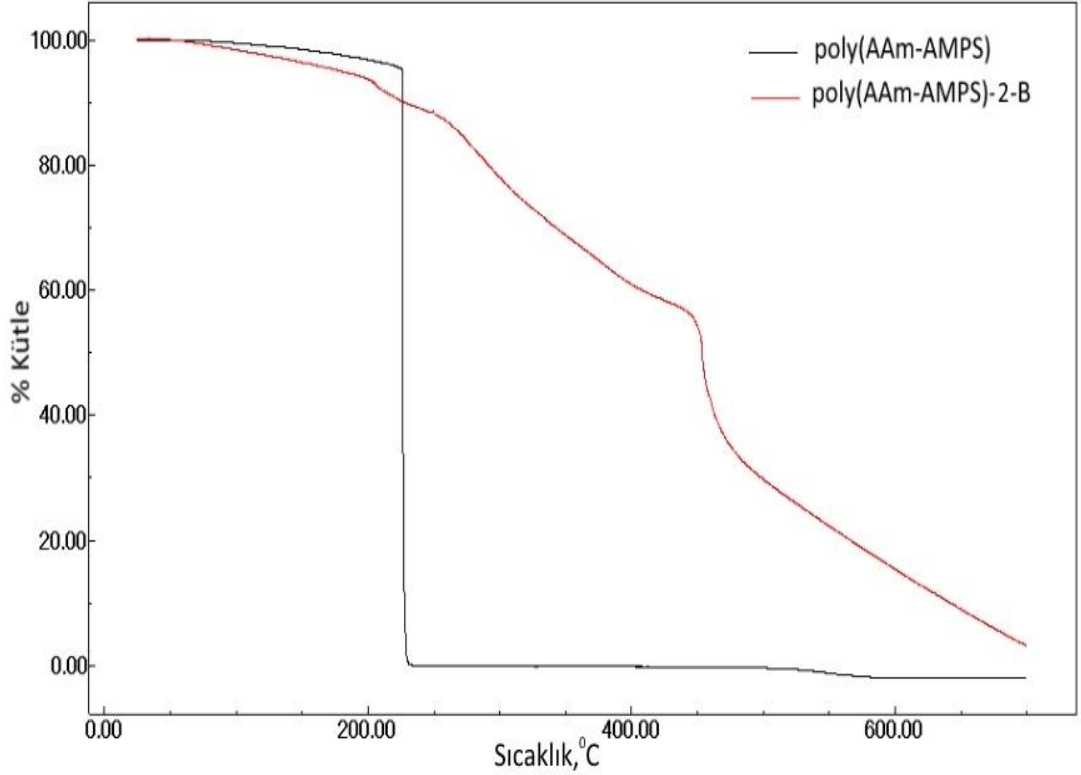
Şekil 4.40' da MBA ile çapraz bağlanmış poli(AAm-AMPS) polimeri ve bu çaprazbağlı polimer içinde bulunan vinilimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin kompleksinin termogram eğrileri görülmektedir. Her iki yapı çok farklı bir termogram eğrisi ortaya koymuştur. Poli(AAm-AMPS) polimerinin yapısında inorganik bir yapı bulunmadığından dolayı oluşan termogram eğrisinde meydana gelen kütle kaybı keskin ve net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bu kütle kaybı yaklaşık 225-240 °C arasında meydana gelmekte ve yapının tamamının termal bozunmaya uğradığı görülmektedir. 50-130 °C arasındaki basit kütle kaybı yaklaşık % 5' e karşılık gelmektedir ve bu kütle kaybı nemden kaynaklanmaktadır.

Yapısında **2a** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörün termogram eğrisinde; yapıya NHC-Pd-piridin kompleksinin girmesiyle termal kararlılığın arttığı görülmektedir. Bu değişimin nedeni organik bir yapıdan organometalik bir yapıya dönüşmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Yaklaşık 50-170 °C arasındaki sıcaklıkta meydana gelen % 6' lık kütle kaybı nemden kaynaklanmaktadır. Termal bozunmaya karşı dayanım yaklaşık 180 °C sıcaklığa kadar sürmektedir. Bu sıcaklık civarından sonra yapıda iki kademeli olarak kütle kaybı görülmektedir. Birinci kütle kaybının yaşandığı 180-310 °C sıcaklık aralığında meydana gelen bozunma çapraz bağlanmış alifatik yapılı zincirlerin bozunmasına karşılık gelmektedir. İkinci kütle kaybının yaşandığı 350-460 °C arasındaki sıcaklıkta aromatik yapılı grupların bozunmasına karşılık gelmektedir. Bu sıcaklık aralığında aromatik benzen yapıların ve hetero aromatik yapıda olan imidazol ve piridin gruplarının termal olarak bozunması meydana gelmektedir. % kalıntı miktarına baktığımız zaman, yaklaşık % 6 olduğu görülmektedir. Bu da yapıda kalan palladyum oksiti göstermektedir (Brown, 1998; Hatakeyama ve Quinn, 1994; Menczel ve Prime, 2009; Seçkin, 2008; Turi, 1997).



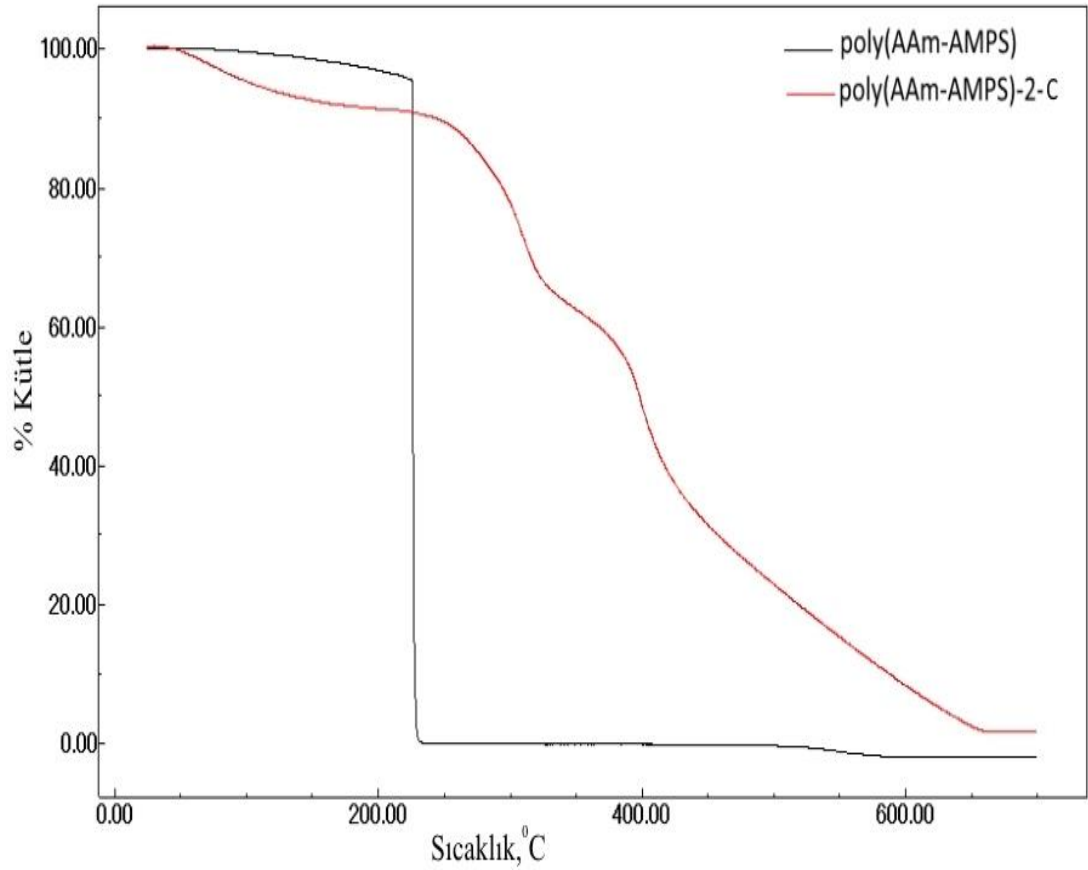
Şekil 4.40. Yapısında **2a** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3a** katalizörün termogram eğrisi

Yapısında **2b** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörün termogram eğrisi (Şekil 4.41), yapı benzerliğinden dolayı, şekil 4.40’ da yapısında **2a** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörün termogram eğrisine benzerlik göstermektedir. Yaklaşık 50-140 °C arasındaki sıcaklıkta meydana gelen % 5’ lik kütle kaybı nenden kaynaklanmaktadır. Termal bozunmaya karşı dayanım yaklaşık 180 °C sıcaklığa kadar sürmektedir. Bu sıcaklık civarından sonra yapıda iki kademeli olarak kütle kaybı yaşanmaktadır. Birinci kütle kaybının yaşandığı yaklaşık 200-290 °C sıcaklık arasında meydana gelen bozunma çapraz bağlanmış alifatik yapıli zincirlerin bozunmasına karşılık gelmektedir. İkinci kütle kaybının yaşandığı yaklaşık 360-470 °C arasındaki sıcaklıkta aromatik yapıli benzen halkaları, azot grubu taşıyan imidazol ve piridin gruplarından oluşan hetero halkalı yapıların bozunduğunu söyleyebiliriz. % kalıntı miktarına baktığımız zaman, yaklaşık % 6 olduğu görülmektedir. Bu da yapıda kalan palladyum oksiti göstermektedir.



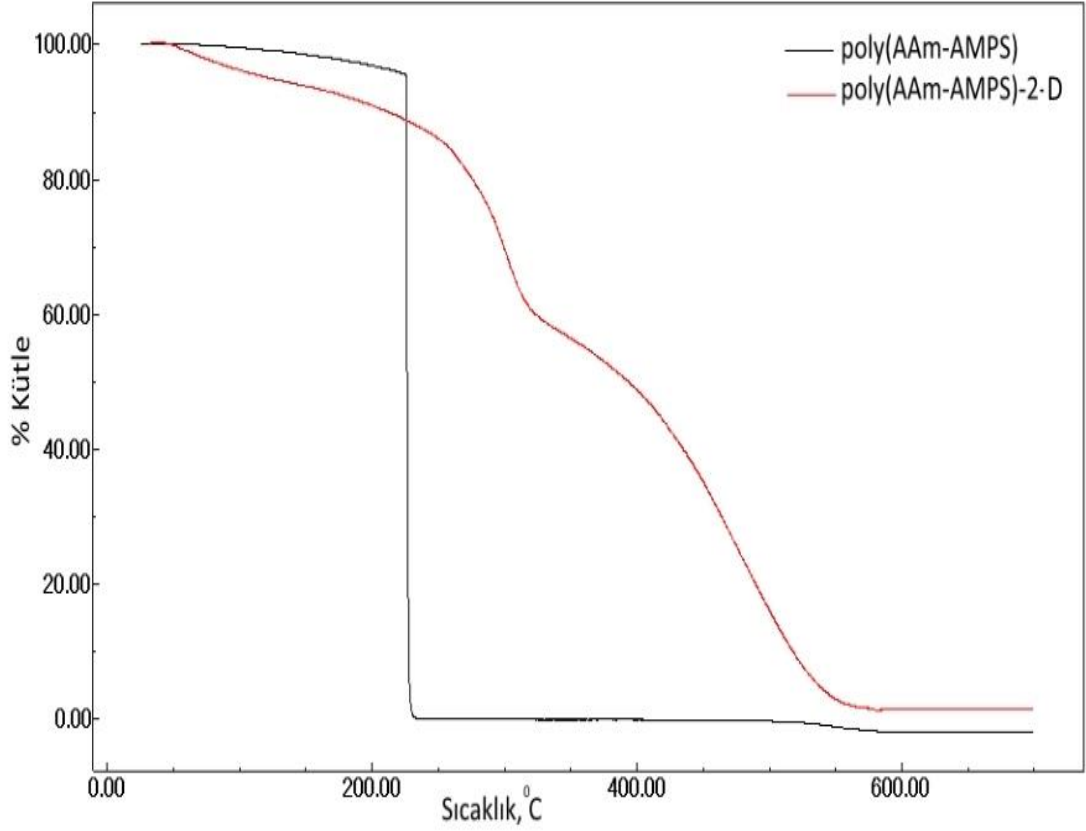
Şekil 4.41. Yapısında **2b** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3b** katalizörün termogram eğrisi

Yapısında **2c** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörün termogram eğrisinde (Şekil 4.42), yapıya NHC-Pd-piridin kompleksinin girmesiyle termal kararlılığın arttığı görülmektedir. Fakat vinilimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren katalizörlerle kıyaslandığında, termal kararlılıklarının daha zayıf olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, katalizör yapısına daha hacimli gruplar olan benzimidazol gruplarının girmesiyle zincirler arası mesafenin artması ve zincir üzerinde yer alan grupların etkileşimlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır. 50-140 °C sıcaklık aralığında yaklaşık % 10 nem kaybının olduğu görülmektedir. Termal kararlılık yaklaşık 170 °C' ye kadar devam etmektedir. Bu sıcaklıktan sonra yapıda iki kademeli olarak kütle kaybı yaşanmaktadır. Birinci kütle kaybının yaşandığı 170-310 °C sıcaklık arasında meydana gelen bozunma çapraz bağlanmış alifatik yapı zincirlerin bozunmasına karşılık gelmektedir. İkinci kütle kaybının yaşandığı 310-440 °C sıcaklık aralığında, benzen yapıların ve hetero aromatik yapıların bozunduğu görülmektedir. % kalıntı miktarına baktığımız zaman, yaklaşık % 5 olduğu görülmektedir. Bu da yapıda kalan palladyum oksiti göstermektedir.



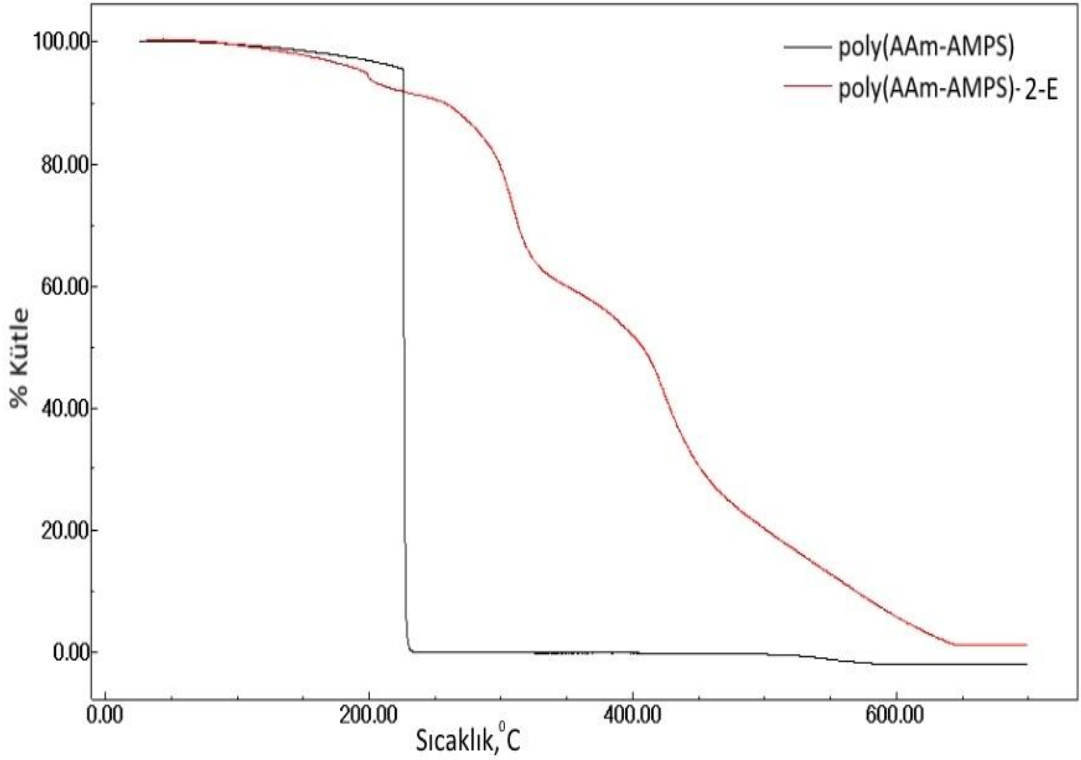
Şekil 4.42. Yapısında **2c** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3c** katalizörün termogram eğrisi

Yapısında **2d** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörün termogram eğrisi (Şekil 4.43), yapı benzerliğinden dolayı, Şekil 4.42’ de yapısında **2c** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörün termogram eğrisine benzer özellik göstermektedir. Bu katalizörün termogram eğrisinde **3c** katalizöründen farklı olarak yapıdaki benzen halkasına bağlı olan ftalimid gurubundan dolayı aromatik yapıların bozunma sıcaklık bölgesi olan yaklaşık 320-470 °C arasındaki sıcaklıkta tüm aromatik yapıları grupların net bir şekilde birlikte bozunmasına karşılık gelmektedir. % kalıntı miktarının yaklaşık olarak % 5 olduğu görülmektedir. Bu oran yapıda kalan palladyum oksiti göstermektedir.



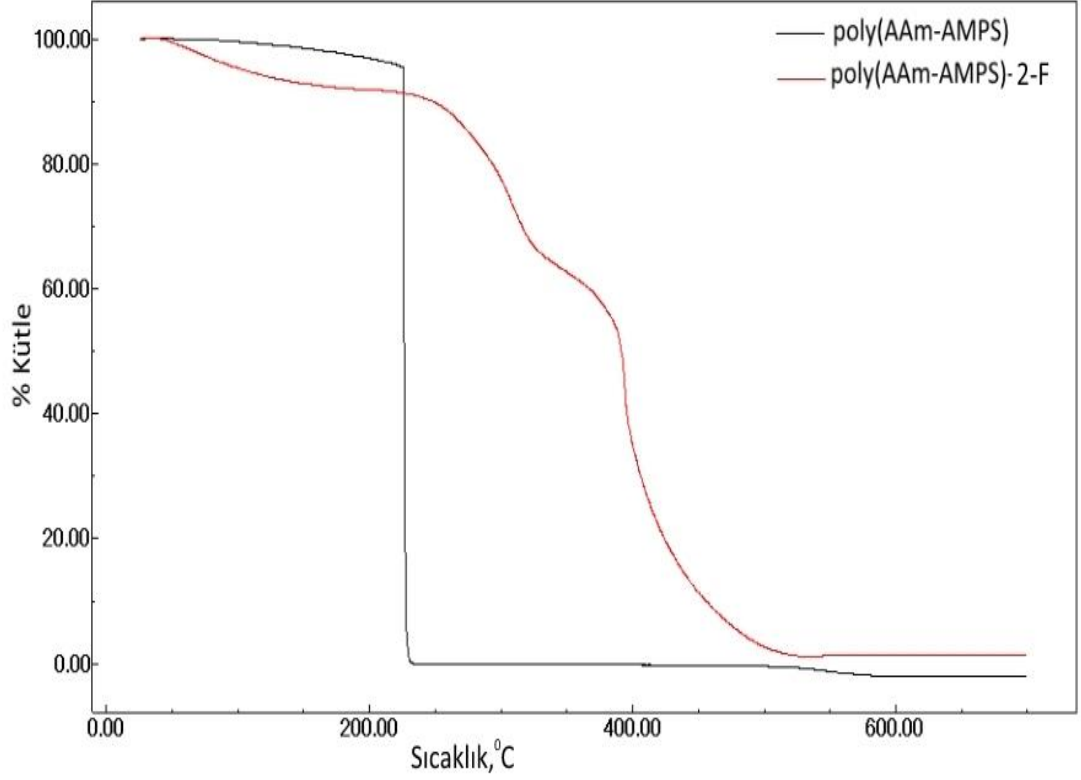
Şekil 4.43. Yapısında **2d** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3d** katalizörün termogram eğrisi

Şekil 4.44 incelendiğinde, yapısında **2e** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörün termogram eğrisinde, 50-160 °C arasındaki sıcaklıkta yaklaşık % 7 nem kaybının olduğu görülmektedir. Birinci kütle kaybının yaşandığı yaklaşık 210- 330 °C sıcaklık aralığında meydana gelen bozunma çapraz bağlanmış alifatik yapı zincirlerin bozunmasına karşılık gelmektedir. 330-450 °C arasındaki sıcaklık bölgesinde homo ve hetero aromatik yapıların bozunduğu söylenebilir. % kalıntı miktarına baktığımız zaman, yaklaşık % 5 olduğu görülmektedir. Bu oran yapıda kalan palladyum oksiti göstermektedir.



Şekil 4.44. Yapısında **2e** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3e** katalizörün termogram eğrisi

Yapısında **2f** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörün termogram eğrisi (Şekil 4.45), yapı benzerliğinden dolayı, şekil 4.44' de yapısında **3e** türü NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli katalizörün termogram eğrisine benzediği görülmektedir. Bu katalizörün termogram eğrisinde farklı olarak yapıdaki benzen halkasında bulunan metoksi gruplarından dolayı termal bozunma daha dar sıcaklık aralığında tamamlanmıştır. Yaklaşık olarak % 10' luk nem kaybı 50-160 °C arasındaki sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Birinci kütle kaybının yaşandığı 190- 320 °C sıcaklık arasında meydana gelen bozunma çapraz bağlanmış alifatik yapıli zincirlerin bozunmasına karşılık gelmektedir. Bundan sonraki sıcaklıkta tek kademeli olarak termal bozunma gerçekleşmektedir. 330-470 °C arasındaki sıcaklık bölgesinde, tüm aromatik gruplar tamamen bozunmuştur. % kalıntı miktarının yaklaşık % 5 olduğu görülmektedir. Bu da yapıda kalan palladyum oksiti göstermektedir (Brown, 1998; Hatakeyama ve Quinn, 1994; Menczel ve Prime, 2009; Seçkin, 2008; Turi, 1997).



Şekil 4.45. Yapısında **2f** NHC-Pd-piridin kompleksini içeren poli(AAm-AMPS) destekli **3f** katalizörün termogram eğrisi

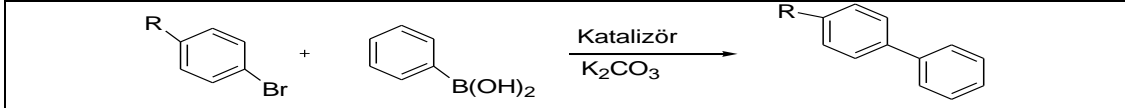
4.5. Suzuki Miyaura Eşleşme Reaksiyonları

4.5.1. NHC-Pd-piridin komplekslerin homojen Suzuki-Miyaura reaksiyonları

Hazırlanan NHC-Pd-piridin komplekslerinin Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Homojen katalitik reaksiyonlar sonucu her substratın birer oluşumunda tepkime dönüşümleri Tablo 4.15 ve Tablo 4.16' daki gibidir.

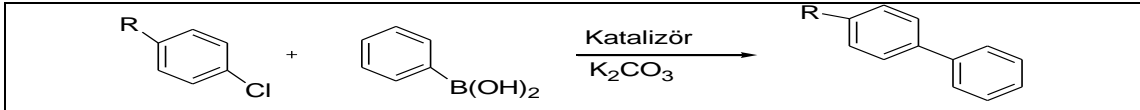
NHC-Pd-piridin komplekslerinin homojen katalitik Suzuki reaksiyonlarında oldukça aktif katalizör oldukları bilinmektedir. Tablo 4.15 incelendiğinde, tüm katalizörler, elektron çekici özellikte olan bromoasetofenon ve brombenzaldehit substratlarının birer dönüşüm tepkimelerinde % 99-100 değerlerinde katalitik dönüşüm sağladığı görülmektedir. Elektron sağlayıcı özellikte olan brombenzen, bromanisol ve bromtoluen substratlarının birer dönüşüm tepkimelerinde ise oldukça farklı dönüşüm değerleri olduğu görülmektedir. Bu substratların kullanıldığı birer dönüşüm tepkimelerinde katalizörlerin aktiflik sıralaması, benzimidazol tabanlı > dimetil benzimidazol tabanlı > vinil imidazol tabanlı katalizörler şeklinde yapılabilir.

Tablo 4.15. Arilbromür substratların homojen Suzuki reaksiyonu katalitik dönüşümleri

					
Katalizör Tipi	OHC-C ₆ H ₄ -Br Brombenzaldehit Dönüşüm (%)	H ₃ COC-C ₆ H ₄ -Br Bromoasetofenon Dönüşüm (%)	C ₆ H ₅ -Br Brombenzen Dönüşüm(%)	H ₃ CO-C ₆ H ₄ -Br Bromoanisol, Dönüşüm (%)	H ₃ C-C ₆ H ₄ -Br Bromtoluen, Dönüşüm (%)
2a	99	100	70	64	76
2b	100	100	74	65	78
2c	100	100	87	80	82
2d	100	100	88	84	91
2e	99	99	84	80	82
2f	100	100	86	79	84

Reaksiyon Şartları:0,25 mmol aril bromür, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,50 mmol K₂CO₃ ve substratın molca % 1'i (2,5 µmol) palladyum içeren katalizör, 5 mL çözücü (2,5 mL DMF/2,5 mL su), 22 °C, 3 saat.

Tablo 4.16. Arilklorür substratların homojen Suzuki reaksiyonu katalitik dönüşümleri

					
Katalizör Tipi	OHC-C ₆ H ₄ -Cl Klorobenzaldehit Dönüşüm (%)	H ₃ COC-C ₆ H ₄ -Cl Kloroasetofenon, Dönüşüm (%)	C ₆ H ₅ -Cl Klorobenzen, Dönüşüm(%)	H ₃ CO-C ₆ H ₄ -Cl Kloroanisol, Dönüşüm (%)	H ₃ C-C ₆ H ₄ -Cl Klorotoluen, Dönüşüm (%)
2a	95	95	76	73	74
2b	96	97	78	75	77
2c	99	100	93	94	92
2d	97	100	96	97	95
2e	99	99	80	79	83
2f	99	100	88	81	85

Reaksiyon Şartları:0,25 mmol aril klorür, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,50 mmol K₂CO₃ ve substratın molca % 1'i (2,5 µmol) palladyum içeren katalizör, 5 mL çözücü (2,5 mL DMF/2,5 mL su), 90 °C, 3 saat.

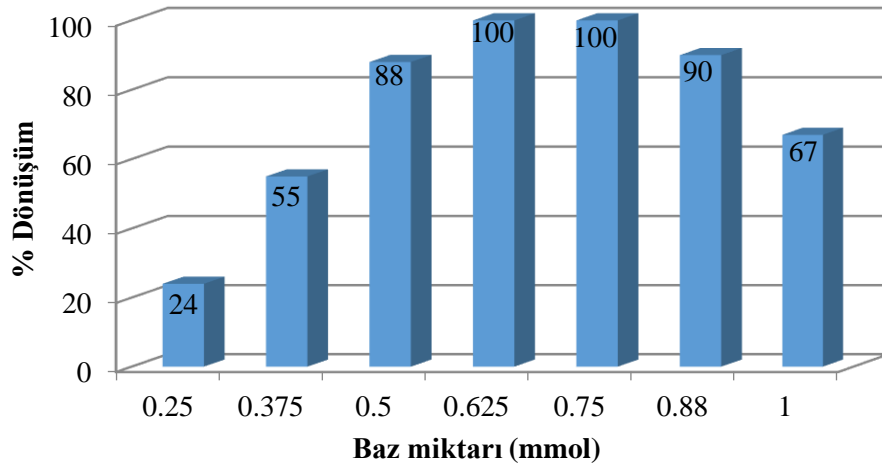
Tablo 4.16 incelendiğinde, tüm katalizörler, elektron çekici özellikte olan kloroasetofenon ve klorobenzaldehit substratlarının birarile dönüşüm tepkimelerinde yaklaşık %100 değerlerinde katalitik dönüşüm sağladığı görülmektedir. Elektron

sağlayıcı özellikte olan klorobenzen, kloroanisol ve klorotoluen substratlarının birarile dönüşüm tepkimelerinde ise oldukça farklı dönüşüm değerleri olduğu görülmektedir. Bu substratların kullanıldığı birarile dönüşüm tepkimelerinde katalizörlerin aktiflik sıralaması bromlu substratların kullanıldığı Suzuki reaksiyonlarında olduğu gibi benzimidazol tabanlı > dimetil benzimidazol tabanlı > vinil imidazol tabanlı katalizörler olarak ifade edilebilir.

4.5.2. Schlenk tekniği ile heterojen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu

NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren Poli(AAm-AMPS) hidrojellerinin, su çözücüsü ortamındaki heterojen Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Schlenk tekniği uygulanarak yürütülen Suzuki reaksiyonlarında, fenilboronik asit miktarı, baz (K_2CO_3) miktarı, çözücü miktarı, ve karıştırma hızının dönüşüme olan etkileri belirlenmiştir.

Şekil 4.46 ' da görüldüğü üzere, 90 °C' de iki saat sürdürülen reaksiyon sonunda, reaktanların molca toplamının 1-1,2 katı bazın kullanılması durumunda dönüşümün en yüksek olduğu, bu değerler aralığından az ya da fazla miktarda bazın kullanılması durumunda dönüşümün azaldığı anlaşılmaktadır.

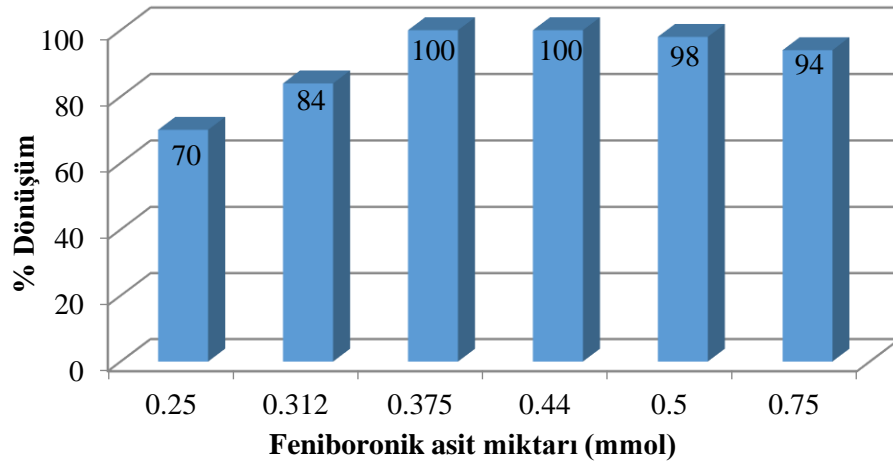


Şekil 4.46. Baz miktarı değişiminin dönüşüm değerleri üzerine etkisi

(Reaksiyon şartları: 0,250 mmol bromoasetofenon, 0,375 mmol fenilboronik asit, 5 mL su, substratın molca % 1'i Pd içeren katalizör, 90 °C, 2 saat)

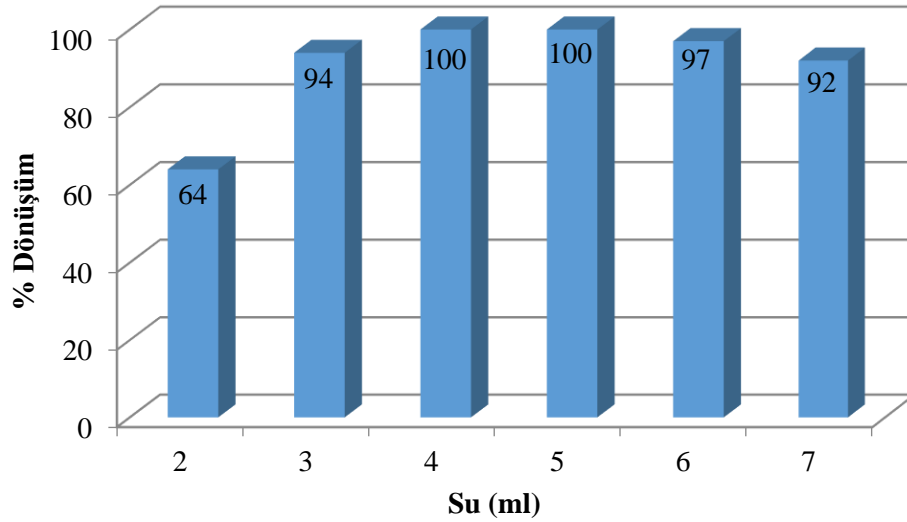
Şekil 4.47 incelendiğinde 90 °C' de iki saatlik reaksiyon sonunda bromoasetofenonun molca 1,5-1,75 katı kadar FBA içeren reaksiyonlarda

dönüşümün en yüksek, bu değerlerin altında ve üstünde fenilboronik asit kullanılması durumunda ise dönüşümün azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.47. Fenilboronik asit miktarı değişiminin dönüşüm değerleri üzerine etkisi (Reaksiyon şartları: 0,250 mmol bromoasetofenon, molca bromoasetofenon ve fenilboronik asit miktarı kadar baz, 5 mL su, substratın molca % 1'i Pd içeren katalizör, 90 °C, 2 saat)

Şekil 4.48'den görüldüğü üzere 4-5 mL suda dönüşümün en yüksek değerlerde olduğu, bu değerlerin altında ve üstündeki miktarlarda su kullanılması durumunda dönüşümün azaldığı görülmektedir.

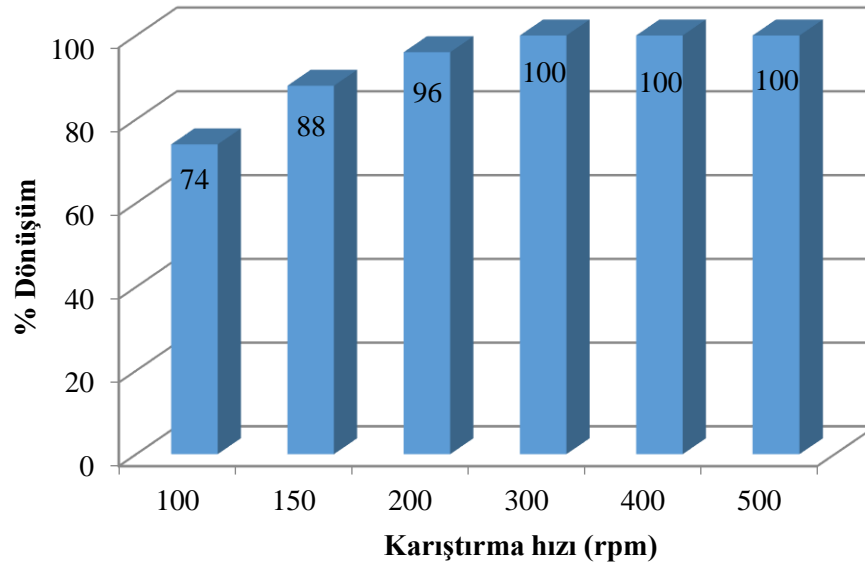


Şekil.4.48. Su miktarı değişiminin dönüşüm değerleri üzerine etkisi

(Reaksiyon şartları: 0,250 mmol bromoasetofenon, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,625 mmol K₂CO₃, substratın molca % 1'i Pd içeren katalizör, 90 °C, 2 saat)

Şekil 4.49 incelendiğinde 90 °C’ de 2 saat sürede gerçekleştirilen reaksiyonlarda, 300 rpm karıştırma hızına kadar artan karıştırma hızıyla dönüşümün arttığı, 300 rpm ve daha yüksek karıştırma hızlarında ise maksimum dönüşüme ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum; 300 rpm ve daha yüksek karıştırma hızlarında katalizör dış yüzeyinde oluşan film kalınlığının azalması ve difüzyona karşı direncin azalarak reaktanın katalizör yüzeyine daha kolay ulaşabileceği ile açıklanabilir.

En yüksek dönüşümün gözlemlendiği fenilboronik asit miktarı, çözücü miktarı, baz miktarı ve karıştırma hızı gibi reaksiyon şartlarının, literatürde şlenk tekniği ile yapılan heterojen Suzuki reaksiyon şartları ile benzer olduğu tespit edildi (Hong vd. 2012; Sivudu vd. 2008; Yang vd. 2013).



Şekil 4.49. Karıştırma hızı değişiminin dönüşüm değerleri üzerine etkisi

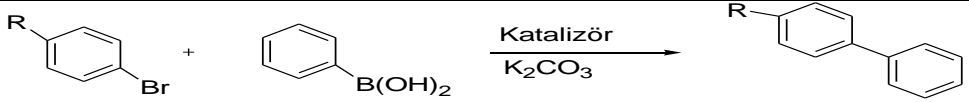
(Reaksiyon şartları: 0,250 mmol bromoasetofenon, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,625 mmol K₂CO₃, substratın molca % 1’i Pd içeren katalizör, 90 °C, 2 saat)

Yapılarında farklı türdeki NHC-Pd-piridin komplekslerini içeren Poli(AAm-AMPS) destekli katalizörlerin sulu ortamda yürütülen Suzuki reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri Tablo 4.17 ‘de verilmiştir.

Tablo 4.17 incelendiğinde, heterojen katalitik Suzuki reaksiyonlarında kullanılan Poli(AAm-AMPS) destek maddeli katalizörlerin elektron çekici substratların dönüşüm değerleri elektron verici özellikteki substratların dönüşüm değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca her grup içinde katalitik aktivite karşılaştırılması yapıldığında, yapısında imidazol grubuna bağlı benzen halkası üzerinde metoksi grubu bulunan katalizörlerin metil grubu bulunan katalizörlere

kıyasla daha fazla katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Poli(AAm-AMPS) destekli katalizörlerin katalitik aktivitelerini karşılaştırdığımızda, Vinilimidazol tabanlı katalizörlerin benzimidazol ve dimetil benzimidazol tabanlı katalizörlere kıyasla daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, polimer zinciri içerisindeki NHC-Pd-piridin komplekslerinin moleküler hacimlerinin artmasıyla katalitik aktivitelerinin azaldığını göstermektedir.

Tablo 4.17. Poli(AAm-AMPS) destek maddeli NHC-Pd-piridin katalizörlerin katalitik aktiviteleri

					
Katalizör Kodu	OHC-C6H4-Br Brombenzaldehit Dönüşüm (%)	H3COC-C6H4-Br Bromoasetofenon Dönüşüm (%)	C6H5-Br Brombenzen Dönüşüm (%)	H3CO-C6H4-Br Bromoanisol, Dönüşüm (%)	H3C-C6H4-Br Bromtoluen, Dönüşüm (%)
3a	94	99	93	91	92
3b	100	100	95	94	94
3c	84	85	79	83	78
3d	87	88	82	84	83
3e	79	80	72	71	72
3f	84	81	76	74	73

Reaksiyon Şartları: 0,25 mmol aril bromür, 0,375 mmol fenilboronik asit, 0,625 mmol K₂CO₃ ve substratın molca % 1'i (2,5 µmol) palladyum içeren katalizör, 5 mL su, 90 °C, 2 saat.

4.6. Bromoasetofenon Substratlı Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

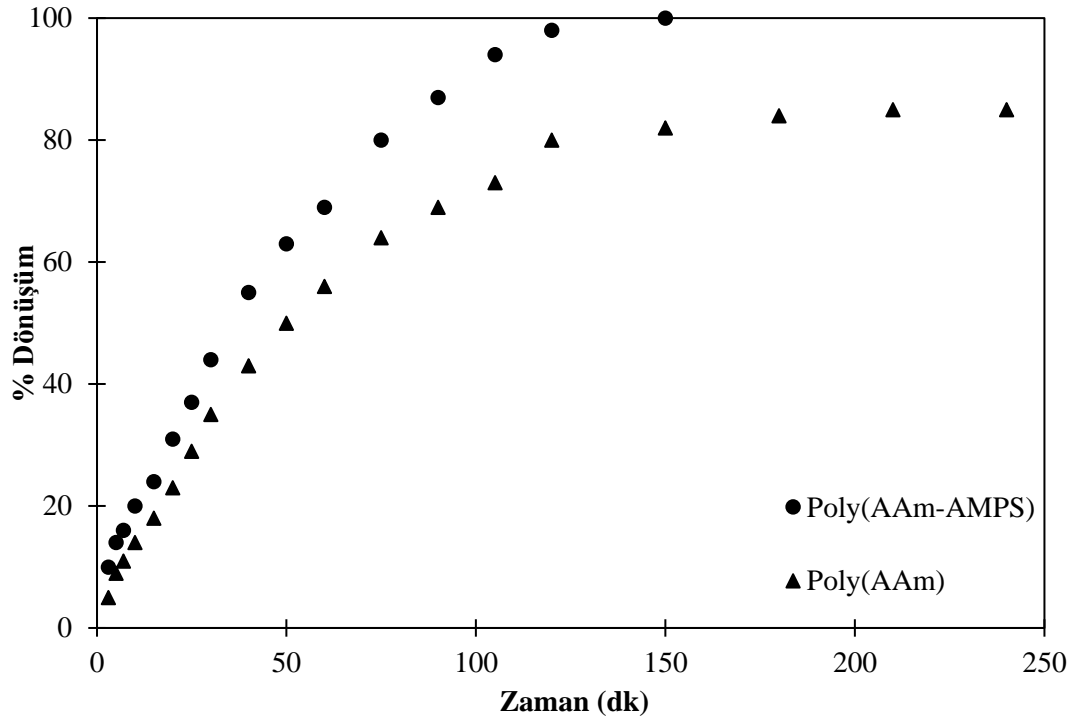
Heterojen katalitik ortamda yürütülen Suzuki Miyaura reaksiyonu, 150 cm³ hacimli, iki boyunlu, yuvarlak tabanlı borosilikat cam reaktöründe, 100 mL çözücü içinde, 500 rpm karıştırma hızında kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon koşullarının seçilmesinde Schlenk tekniği ile belirlenen şartlardan faydalanılmıştır.

Bromoasetofenon ve bromoanisol substratlarının kullanıldığı heterojen katalitik Suzuki reaksiyonlarındaki reaksiyon hız değerleri (-r, -(dC/dt)), substrat derişiminin (C) zamana göre grafiğinden elde edilen polinom denkleminin türevinden bulunmuştur. Derişimi zamanın bir fonksiyonu olarak ifade etmek için Excel programı kullanılmıştır. Oluşturulan eğri denklemlerinin hepsi üçüncü dereceden

polinom denklemi olup, R^2 değerleri en az 0.99' dur (Akyalçın, 2010; Fogler, 1992). Zamana karşı substrat derişimi (C_{AS} veya C_{AN}) ve reaksiyon hız değerleri ($-r_{AS}$ veya $-r_{AN}$) hesaplanmıştır.

4.6.1. Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna katalizör destek maddesi türünün etkisi

Heterojen katalizörlerde kullanılan polimerik katalizör destek maddelerinin sahip olduğu özgül yüzey alanı, üzerinde taşıdığı aktif merkezlere karşı kararlılığı, sahip olduğu yük özelliği ve şiddeti, hidrofil-hidrofob özellikte olması, dayanıklılığı, reaktanlara ve çözücüye karşı davranışları gibi özellikleri çok önemlidir (Gerlach ve Arndt, 2009; Gunther, 2008; Ruiz ve Delmon 1992). Yapısında **2b** tipi NHC-Pd-piridin kompleksi bulunan Poli(AAm) ve Poli(AAm-AMPS) destek maddeli katalizörler kullanılarak heterojen katalitik Suzuki reaksiyonu üzerine katalizör destek maddesinin etkileri belirlenmiştir. Zamana karşı yüzde dönüşüm grafiği Şekil 4.50'de, zamana karşı derişim ve reaksiyon hızı değerleri Tablo 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.50. Farklı özellikte destek maddesi içeren katalizörlerin Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi

(Reaksiyon Şartları: 5 mmol aril bromür, 7,5 mmol fenilboronik asit, 12,5 mmol K_2CO_3 ve substratın molca % 1'i palladyum içeren katalizör (0,1 g), 100 mL su, 90 °C)

Şekil 4.50 ve Tablo 18’den görüldüğü üzere, Poli(AAm-AMPS) destekli katalizörler kullanılarak yürütülen Suzuki reaksiyonun dönüşümü ve reaksiyon hızı, Poli(AAm) destek maddesi kullanılarak yürütülen reaksiyondan daha yüksektir. Bu durum yapısında su sever ve anyonik özellikteki grupları taşıyan AMPS komonomerinden kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir. AMPS komonomerinin destek yapısında bulunmasıyla katalizör şişme kapasitesinde ve şişme hızında artış meydana gelmektedir. Bu artış destek maddesinin içerisinde yer alan NHC-Pd-piridin kompleksinin reaktanlarla üç boyutta daha hızlı ve etkin temas alanı oluşmasını sağlamaktadır. Bu sayede Poli(AAm-AMPS) destekli katalizörler reaksiyon hızında ve katalitik aktivitede artışa neden olmaktadır.

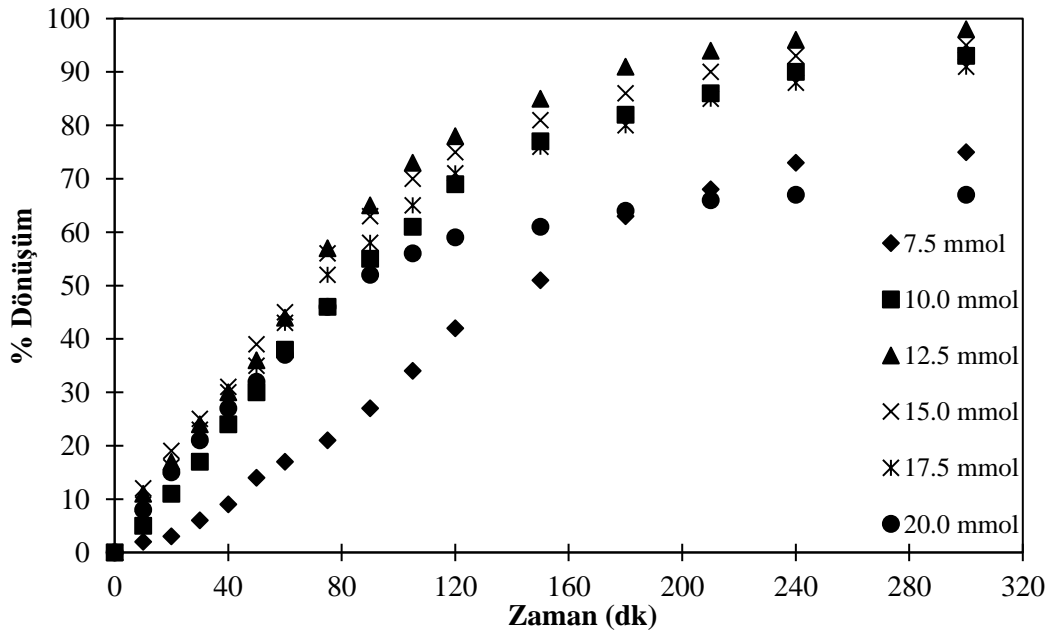
Tablo 4.18. Poli(AAm-AMPS) ve Poli(AAm) destek maddesinden oluşan katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonda zamanla substrat derişimi, reaksiyon hız verileri.

<i>Poli(AAm-AMPS) Destekli Katalizör</i>												
t, dk	0	5	10	15	20	30	40	50	60	90	120	150
C_{AS}x10³ mol/L	50	43	40	38	34,5	28	22,5	18,5	15,5	6,5	1	0
(-r_{AS}) x10³ mol/L. dk	0,797	0,750	0,705	0,662	0,620	0,543	0,472	0,408	0,352	0,637	0,158	0,157
<i>Poli(AAm) Destekli Katalizör</i>												
t, dk	0	5	10	15	20	30	40	50	60	90	120	150
C_{AS}x10³ mol/L	50	47	45	43	41	35	31	28	22,5	20	14	11,5
(-r_{AS}) x10³ mol/L. dk	0,561	0,532	0,536	0,479	0,453	0,404	0,359	0,316	0,277	0,179	0,109	0,07

4.6.2. Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna baz miktarının etkisi

Suzuki reaksiyonunda kullanılan bazın iki temel rolü vardır. Birincisi, metatez aşamasında Pd(II)ArBr bileşiğindeki halojeni kopararak Pd(II)ArOH (alkoksi pallat) oluşmasını sağlamaktır. İkincisi ise fenilboronik asidi (ArB(OH)₂) aktivite ederek palladyum kompleksi ile etkileşime giren boronatin (ArB(OH)₃) oluşmasını sağlamaktır. Katalitik çevrimde arilbromürün ve fenilboronik asitin molca toplamı kadar OH⁻ iyonu gerekmektedir. 7,5, 10,0, 12,5, 15,0, 17,5 ve 20,0 mmol K₂CO₃’ ün kullanıldığı altı adet Suzuki reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve bu reaksiyona ait zamana karşı yüzde dönüşüm değerleri Şekil 4.51’de gösterilmiştir. Dönüşüm değerlerinden hesaplanan derişim ve reaksiyon hız değerleri Tablo 4.19’de verilmiştir.

Şekilden 4.51 ve Tablo 4.19'dan, reaktanların toplam mol miktarı kadar K_2CO_3 kullanılması durumunda dönüşümün en yüksek ve en hızlı olduğu görülmektedir. Fenilboronik asitin ($C_6H_5B(OH)_2$) fenilboronata ($C_6H_5B(OH)_3^-$) olan iyonizasyonu çok hızlıdır ve 1 mol fenilboronik asitin iyonizasyonu için 1 mol OH^- iyonu gerekmektedir. 7,5 mmol K_2CO_3 'ün kullanıldığı reaksiyonda dönüşüm % 75, 10 mmol K_2CO_3 'ün kullanıldığı reaksiyonda dönüşüm % 93 dür. Dönüşüm değerlerinin baz miktarının az olmasına rağmen yüksek olmasının nedeni K_2CO_3 'ün ($K_{b1}=2,1 \times 10^{-4}$ ve $K_{b2}=8,3 \times 10^{-8}$) ayrışması sonucu açığa çıkan OH^- iyonlarına ilave olarak transmetalasyon sonucu oluşan $B(OH)_4^-$ 'ün suda $B(OH)_3$ ve OH^- moleküllerini oluşturan denge reaksiyonu ile oluşan OH^- iyonlarının açığa çıkmasından kaynaklanmaktadır (Chen, 2008). Reaktanların toplam mol miktarından daha yüksek miktarlarda K_2CO_3 kullanılması durumunda dönüşüm değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Bu durumun nedeni ortam pH'nın artmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 4.51. Baz miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi

(Reaksiyon şartları: bromoasetofenon: 5,0 mmol, Fenilboronik asit 7,5 mmol, 100 mL su, 80 °C)

Bazık bölgede belirli bir pH'tan sonra ortam pH'ının artmasıyla poli(AAM-AMPS) gibi anyonik hidrojenlerin şişme değerlerinde düşüş meydana geldiği bilinmektedir. Bu durum hidrojelün büzülmesine, doğal olarak yüzey alanının azalmasına neden olmaktadır. Etkin yüzey alanının azalması katalitik aktiviteye olumsuz yönde etki etmektedir (Brahima, vd. 2017; Hong, vd. 2012; Sivudu, vd. 2008, Yang, vd. 2013). Ayrıca katalitik reaksiyon döngüsünün üçüncü basamağı olan

transmetalasyon basamağında, ortamda bazın aşırısı bulunması durumunda bor ve palladyum atomları arasındaki elektronegativite farkı azalmaktadır. Bu durum katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemektedir (Arvela, 2009; Lindholm, 2011).

Tablo 4.19. Farklı miktarlarda baz içeren Suzuki reaksiyonunda zamana karşı reaktant ve reaksiyon hız ($-r_A$) değerleri

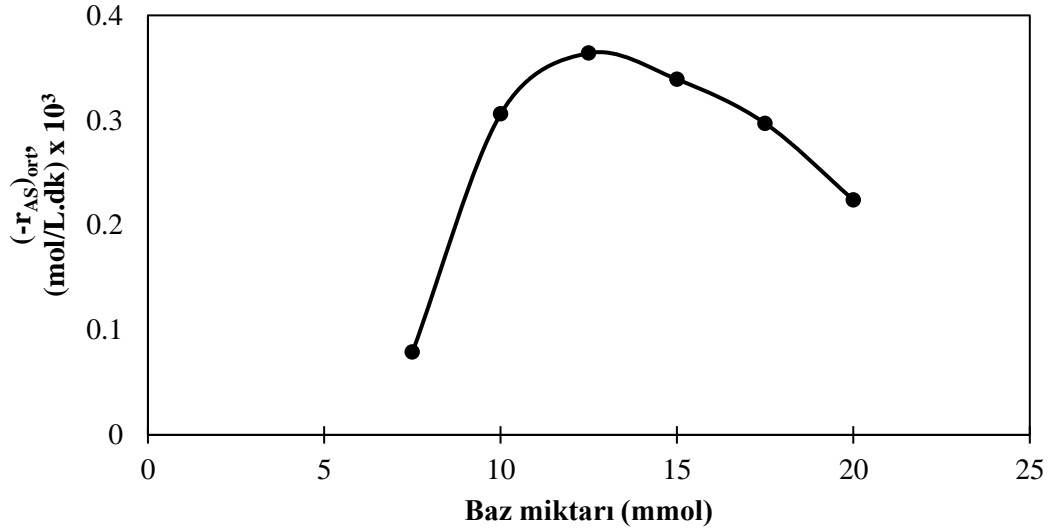
t, dk	0	10	20	30	40	50	60	75	90	105	120	150
7,5 mmol K₂CO₃												
C _{AS} x10 ³ mol/L	50	49	48,5	47	45,5	43	41,5	39,5	36,5	33	29	24,5
(-r _{AS}) x10 ³ mol/L. dk	0,111	0,110	0,109	0,106	0,101	0,096	0,089	0,077	0,063	0,045	0,025	0,001
10,0 mmol K₂CO₃												
C _{AS} x10 ³ mol/L. dk	50	47,5	44,5	41,5	38	35	31	27	22,5	19,5	15,5	11,5
(-r _{AS}) x10 ³ mol/L. dk	0,406	0,384	0,362	0,339	0,315	0,291	0,266	0,228	0,189	0,149	0,107	0,021
12,5 mmol K₂CO₃												
C _{AS} x10 ³ mol/L. dk	50	44,5	41,5	38	35	32	28	21,5	17,5	13,5	11	5
(-r _{AS}) x10 ³ mol/L. dk	0,484	0,453	0,424	0,396	0,369	0,344	0,319	0,285	0,253	0,224	0,198	0,153
15,0 mmol K₂CO₃												
C _{AS} x10 ³ mol/L	50	44	40,5	37,5	34,5	30,5	27,5	22	18,5	15	12,5	9,5
(-r _{AS}) x10 ³ mol/L. dk	0,477	0,444	0,412	0,382	0,352	0,324	0,297	0,259	0,224	0,191	0,162	0,111
17,5 mmol K₂CO₃												
C _{AS} x10 ³ mol/L	50	45,5	42	38,5	35	32,5	28,5	24	21	17,5	14,5	12
(-r _{AS}) x10 ³ mol/L. dk	0,455	0,423	0,393	0,363	0,335	0,308	0,282	0,246	0,212	0,181	0,153	0,106
20,0 mmol K₂CO₃												
C _{AS} x10 ³ mol/L	50	46	42,5	39,5	36,5	34	31,5	27	24	22	20,5	18
(-r _{AS}) x10 ³ mol/L. dk	0,432	0,393	0,358	0,324	0,293	0,263	0,234	0,195	0,159	0,128	0,100	0,054

Ortalama tepkime hızı literatürde eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır (Akyalçın, 2010).

$$(-r_A)_{\text{ort}} = \frac{\int_{C_A}^{C_{A0}} (-r_A) dC_A}{\Delta C_A} \quad (4.1)$$

Tablo 4.6.'daki veriler kullanılarak Eşitlik 4.1' in nümerik çözümünden, kullanılan baz miktarına göre bromoasetofenonun ortalama harcanma hızları Şekil 4.52'de verilmiştir. Elde edilen eğriden, 12,5 mmol (substratın 2,5 katı) bazın en optimum miktar olduğu, bu miktardan daha düşük veya daha yüksek miktarlarda

bazın kullanılması durumlarında, reaksiyon hızının ve dönüşümün düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.52. Farklı miktarda baz içeren Suzuki reaksiyonunun baz miktarı-ortalama reaksiyon hızı grafiği

4.6.3. Bromoasetofenon miktarının Suzuki reaksiyonuna etkisi

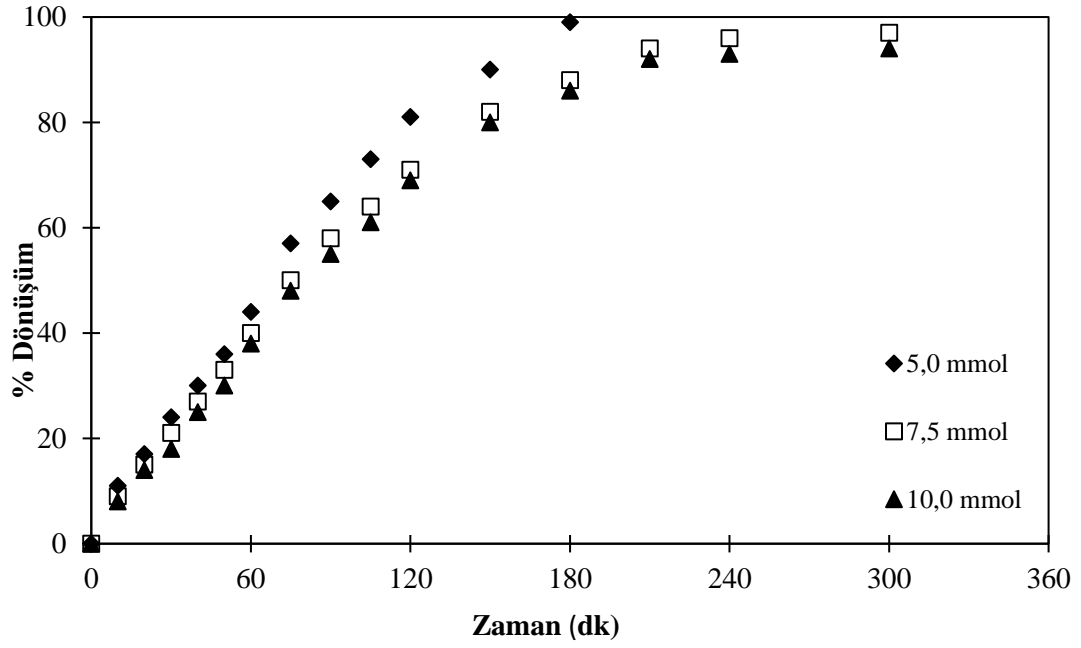
Bromoasetofenon miktarının reaksiyona etkisini incelemek için, 7,5 mmol FBA'nın kullanıldığı reaksiyonlarda 5,0, 7,5 ve 10,0 mmol bromoasetofenon içeren üç adet Suzuki reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. % Dönüşüm değerleri 5,0 ve 7,5 mmol bromoasetofenon kullanılan reaksiyonlarda bromoasetofenon üzerinden; 10,0 mmol bromoasetofenon kullanılan reaksiyonda ise FBA üzerinden hesaplanmış ve bu değerler Şekil 4.53'de verilmiştir. Dönüşüm değerlerinden hesaplanan derişim ve reaksiyon hız değerleri Tablo 4.20'de verilmiştir.

Şekil 4.53 ve Tablo 4.20'den görüldüğü üzere 5,0 ve 7,5 mmol bromoasetofenonun kullanıldığı reaksiyonlarda, bromoasetofenon derişiminin artmasıyla dönüşümünün azaldığı fakat reaksiyon hızının arttığı, 7,5 ve 10,0 mmol bromoasetofenonun kullanıldığı reaksiyonlarda ise bromoasetofenonun aşırısı kullanılması ile FBA dönüşümünün ve reaksiyon hızının azaldığı görülmektedir.

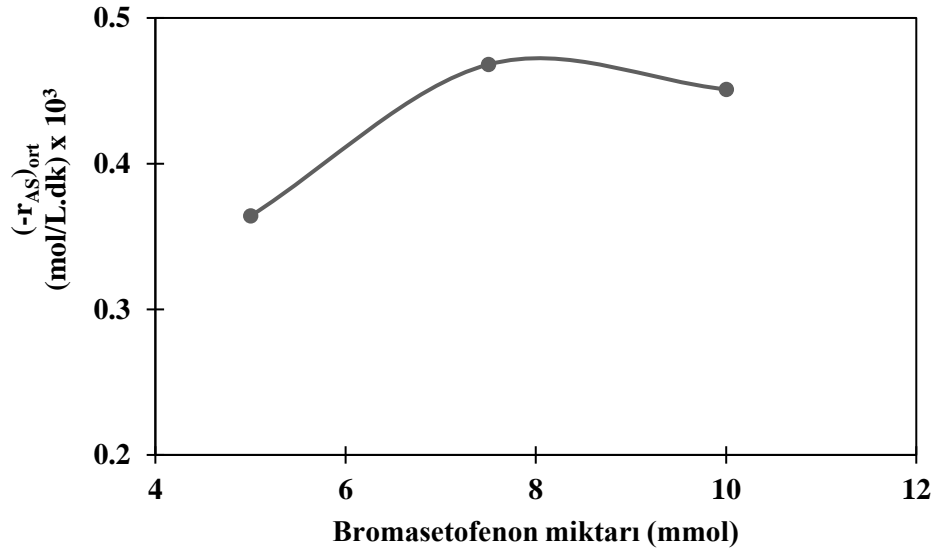
Tablo 4.20. Farklı miktarlarda bromoasetofenon içeren Suzuki reaksiyonunda zaman karşı reaktant ve reaksiyon hız ($-r_{AS}$) değerleri

t, dk	0	10	20	30	40	50	60	75	90	105	120	150
5,0 mmol bromoasetofenon												
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	50	44,5	41,5	38	35	32	28	21,5	17,5	13,5	11	5
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,484	0,453	0,424	0,396	0,369	0,344	0,319	0,285	0,253	0,224	0,198	0,153
7,5 mmol bromoasetofenon												
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	75	68,3	63,8	59,3	54,8	50,3	45	37,5	31,5	27	21,8	13,5
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,402	0,418	0,429	0,441	0,452	0,462	0,476	0,495	0,509	0,521	0,534	0,555
10,0 mmol bromoasetofenon												
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	75	69	64,5	61,5	56,3	52,5	46,5	39	33,8	29,3	23,3	15
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,396	0,409	0,418	0,425	0,436	0,444	0,456	0,472	0,483	0,492	0,505	0,522

Tablo 4.20'deki veriler kullanılarak Eşitlik 4.1' in nümerik çözümünden, kullanılan bromoasetofenon miktarına göre bromoasetofenonun ortalama harcama hızları Şekil 4.54'de verilmiştir. Şekil 4.54 değerlendirildiğinde, ortalama reaksiyon hızının bromoasetofenon derişiminin artmasıyla arttığı fakat bromoasetofenon miktarının aşırısı kullanılması durumunda azaldığı görülmektedir. Bromoasetofenon miktarının aşırısı reaksiyon hızında yavaşlatıcı etkiye ve reaksiyon dönüşüm değerlerinde azalmaya neden olmasından dolayı Suzuki reaksiyonunda oksidatif katılım aşamasının hız belirleyici basamak olmadığı bir kanıttır.



Şekil 4.53. Bromoasetofenon miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi
(Reaksiyon şartları; FBA: 7,5 mmol, molca toplam FBA ve bromoasetofenon kadar baz, 100 mL su, 80 °C)

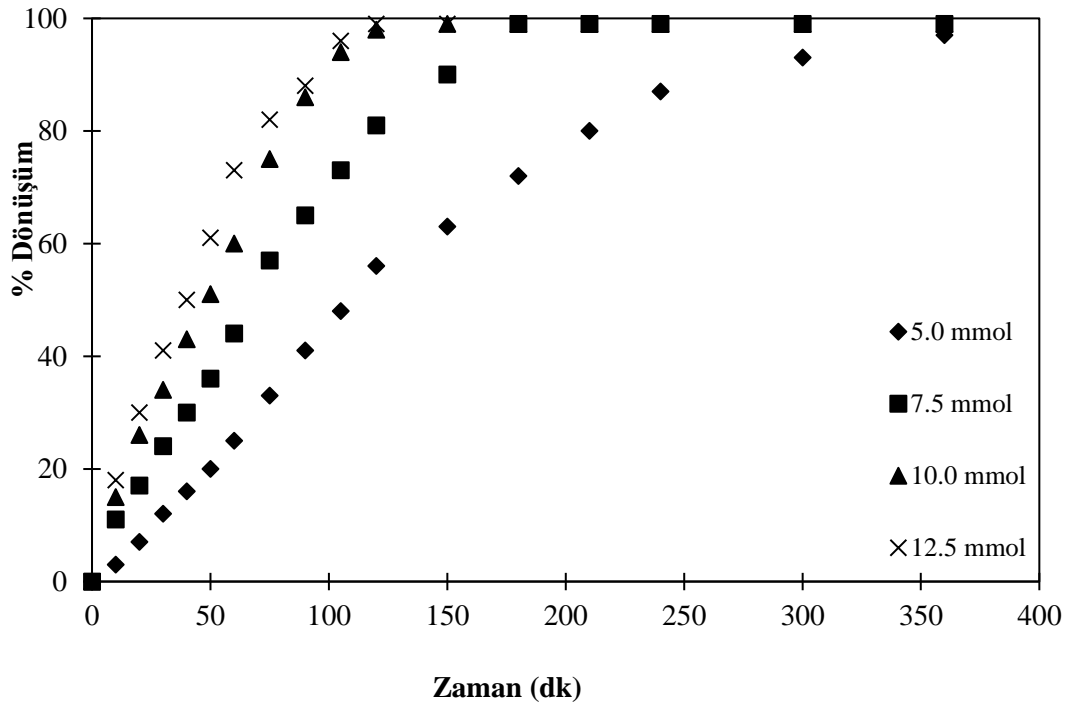


Şekil 4.54. Farklı miktarda bromoasetofenon içeren Suzuki reaksiyonunun bromoasetofenon miktarı-ortalama reaksiyon hız grafiği.

4.6.4. Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna fenilboronik asit miktarının etkisi

Fenilboronik asitin aktif türü olan fenil boronat transmetalasyon aşamasında palladyuma aktarılarak PdArAr' olmaktadır. Fenilboronik asit miktarının Suzuki reaksiyonuna etkisini incelemek için 5,0, 7,5, 10,0 ve 12,5 mmol fenilboronik asit kullanılarak dört ayrı reaksiyon gerçekleştirilmiş ve reaksiyon dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi şekil 4.55'de grafik edilmiştir. Dönüşüm değerlerinden hesaplanan derişim ve reaksiyon hız değerleri Tablo 4.21'de verilmiştir.

Şekil 4.55'den ve Tablo 4.21'den reaksiyon hızının fenilboronik asit derişimine bağlı olduğu, fenilboronik asit miktarındaki artışla reaksiyon hızında artış meydana geldiği görülmektedir. Bu durum, Suzuki reaksiyonunda transmetalasyon aşamasının hız belirleyici basamak olduğunun bir kanıtıdır.

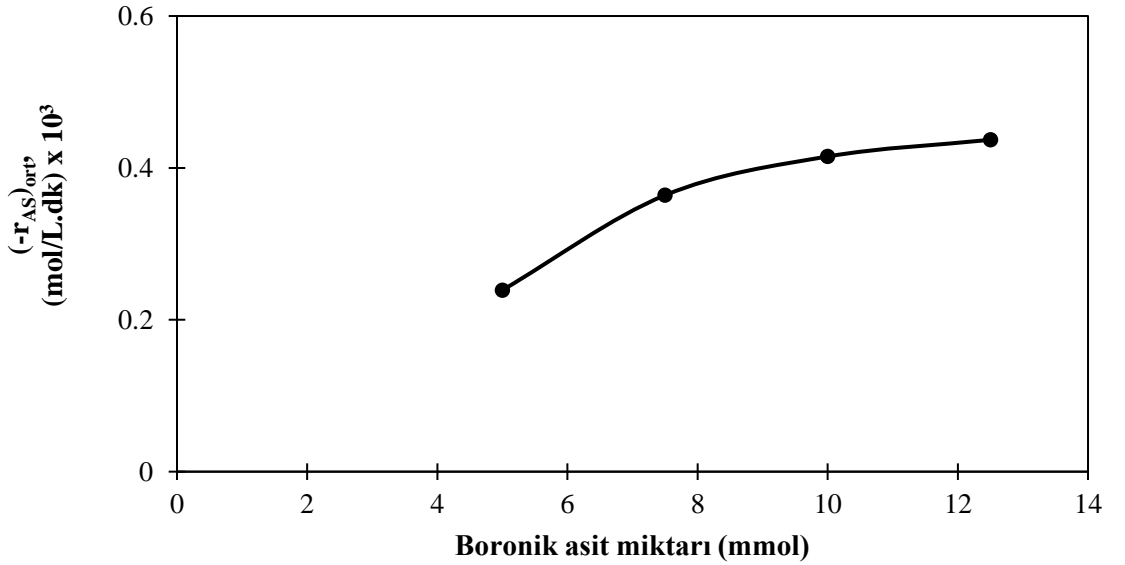


Şekil 4.55. Fenilboronik asit miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi
(Reaksiyon şartları; bromoasetofenon 5,0 mmol, molca toplam Fenilboronik asit ve bromoasetofenon kadar baz, 100 mL su, 80 °C)

Tablo 4.21. Farklı oranlarda fenilboronik asit içeren Suzuki reaksiyonunda zaman karşı bromoasetofenon derişimi ve reaksiyon hızı ($-r_{AS}$) değerleri

t, dk	0	10	20	30	40	50	60	75	90	105	120
5,0 mmol FBA											
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	50	48,5	46,5	44	42	40	37,5	33,5	29,5	26	22
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,164	0,183	0,200	0,214	0,226	0,236	0,243	0,250	0,251	0,246	0,237
7,5 mmol FBA											
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L. dk	50	44,5	41,5	38	35	32	28	21,5	17,5	13,5	11
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,484	0,453	0,424	0,396	0,369	0,344	0,319	0,285	0,253	0,224	0,198
10,0 mmol FBA											
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	50	42,5	37	33	28,5	24,5	20	12,5	7	3	1
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,533	0,528	0,518	0,503	0,483	0,459	0,429	0,377	0,313	0,238	0,153
12,5 mmol FBA											
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	50	41	35	29,5	25	19,5	13,5	9	6	2	0,5
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,764	0,698	0,633	0,567	0,502	0,436	0,370	0,271	0,171	0,071	0,028

Tablo 4.21'deki veriler kullanılarak Eşitlik 4.1' in nümerik çözümünden, kullanılan fenilboronik asit miktarına göre bromoasetofenonun ortalama harcama hızları Şekil 4.56'da' verilmiştir. Şekil 4.56'dan de görüldüğü üzere FBA derişiminin artmasıyla ortalama reaksiyon hızında artış meydana gelmektedir.

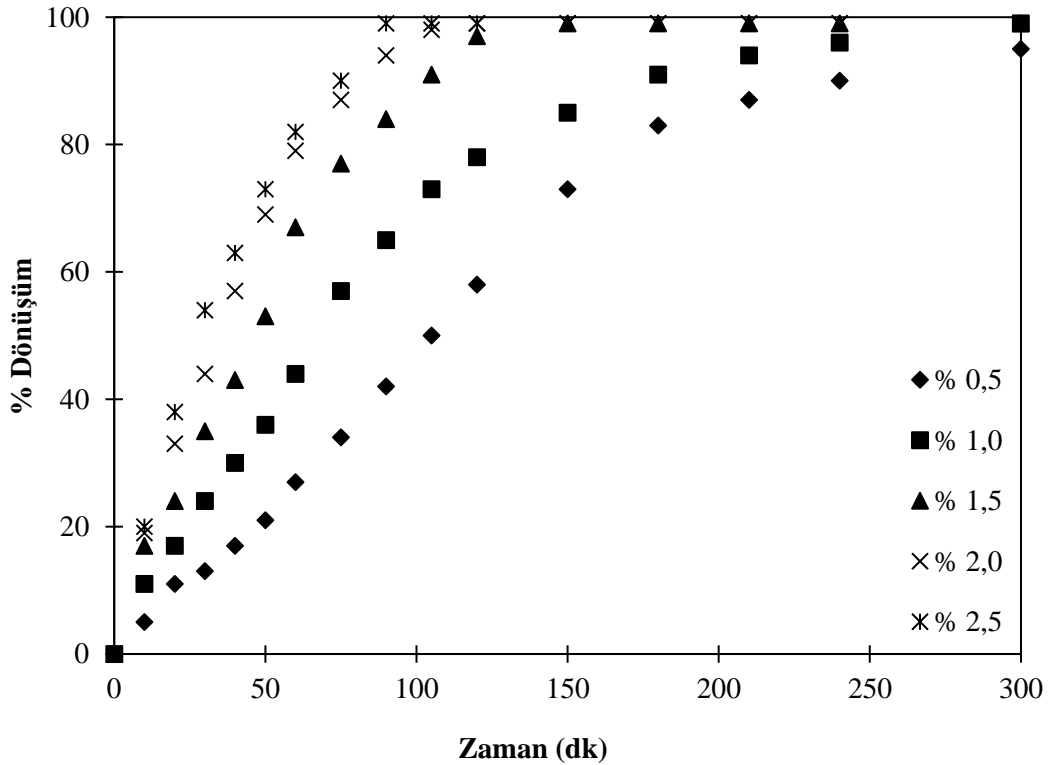


Şekil 4.56. Farklı miktarda fenilboronik asit içeren Suzuki reaksiyonunun FBA miktarı-ortalama reaksiyon hızı değişimi

4.6.5. Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna katalizör miktarının etkisi

Katalizör miktarının Suzuki reaksiyonuna etkisini incelemek için bromoasetofenonun molca % 0,5 % 1, % 1,5, % 2 ve % 2,5' i kadar palladyum içeren (0,05 g, 0,1 g, 0,15 g, 0,2 g ve 0,25 g katalizör) katalizör kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.57'de, zamana karşı dönüşüm değerlerinden hesaplanan derişim ve reaksiyon hız değerleri Tablo 4.22'de verilmiştir.

Katalizör miktarı arttıkça, katalizör üzerinde reaksiyonun gerçekleştiği aktif merkez sayısı artmaktadır. Şekil 4.57'den görüldüğü üzere katalizör miktarı reaksiyonun dönüşüm değerini etkilememekte fakat katalizör miktarının artması ile maksimum dönüşüm ulaşma süresi kısalmaktadır. Tablo 4.22'de katalizör miktarının artmasıyla reaksiyon hız değerlerinin arttığı görülmektedir.



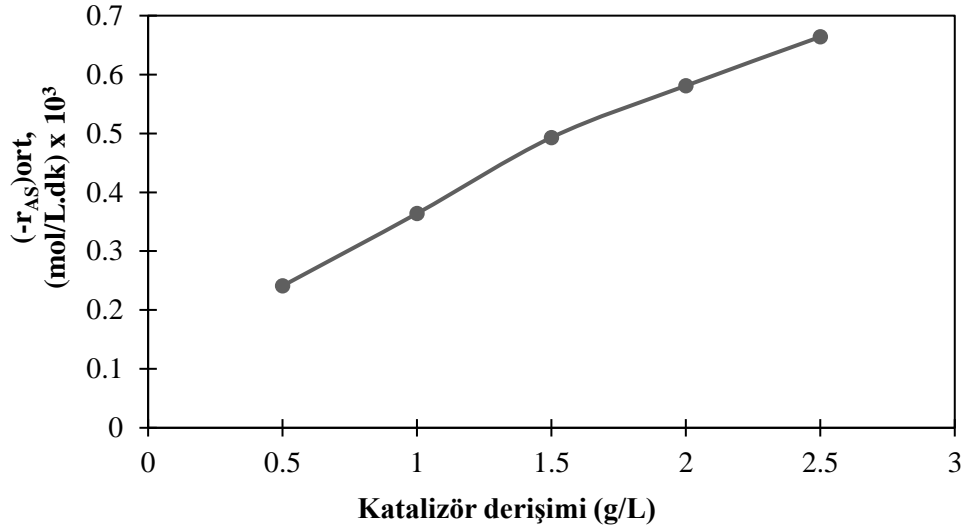
Şekil 4.57. Katalizör miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi

(Reaksiyon şartları; Fenilboronik asit: 7,5 mmol, bromoasetofenon: 5,0 mmol, Baz: 12,5 mmol, 100 mL su, 80 °C)

Tablo 4.22. Farklı miktarlarda katalizör içeren Suzuki reaksiyonunda zamana karşı reaktant derişimi ve reaksiyon hızı ($-r_{AS}$) değerleri.

t. dk	0	10	20	30	40	50	60	75	90	105	120
% 0,5 Katalizör											
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	50	47,5	44,5	43,5	41,5	39,5	36,5	33	29	25	21
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L.dk	0,204	0,207	0,211	0,216	0,222	0,229	0,238	0,253	0,271	0,292	0,315
% 1 Katalizör											
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	50	44,5	41,5	38	35	32	28	21,5	17,5	13,5	11
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L.dk	0,484	0,453	0,424	0,396	0,369	0,344	0,319	0,285	0,253	0,224	0,198
% 1,5 Katalizör											
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	50	41,5	38	32,5	28,5	23,5	16,5	11,5	8	4,5	1,5
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L.dk	0,584	0,575	0,561	0,543	0,520	0,493	0,461	0,405	0,338	0,261	0,173
% 2 Katalizör											
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	50	40,5	33,5	28	21,5	15,5	10,5	6,5	3	1	0,5
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L.dk	0,878	0,796	0,715	0,635	0,556	0,478	0,402	0,289	0,178	0,070	0,034
% 2,5 Katalizör											
$C_{AS} \times 10^3$ mol/L	50	40	31	23	18,5	13,5	9	5	0,5	0	0
$(-r_{AS}) \times 10^3$ mol/L.dk	1,053	0,978	0,895	0,803	0,703	0,594	0,477	0,285	0,074	0,155	-

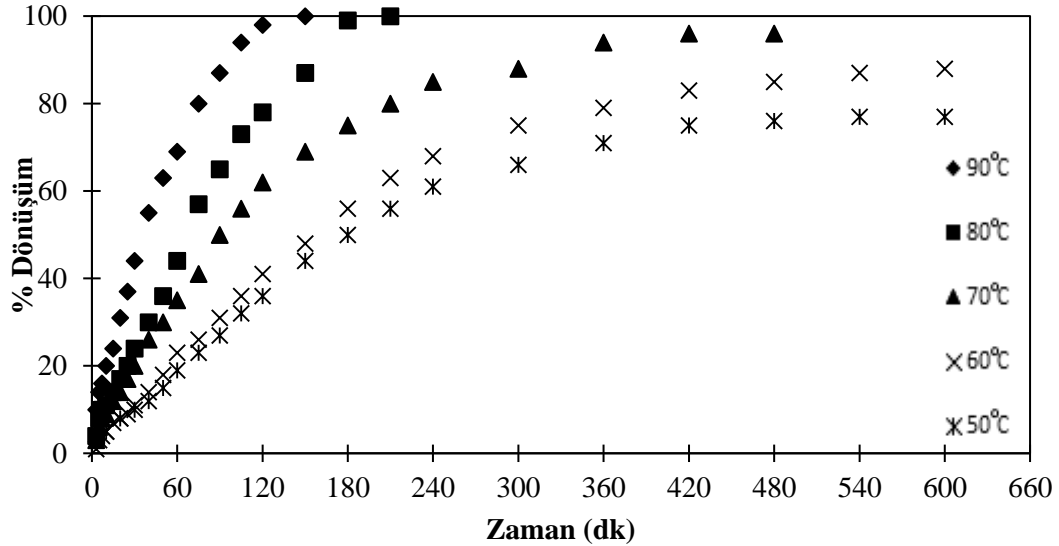
Tablo 4.22' deki değerler kullanılarak Eşitlik 4.1' in nümerik çözümünden, farklı miktarlarda katalizör kullanılan herbir reaksiyon için C_{AS} ' nin ortalama harcama hızları Şekil 4.58'de verilmiştir. Şekil 4.58 incelendiğinde, ortalama reaksiyon hızının katalizör miktarı ile arttığı görülmektedir. Birim hacimde gerçekleşen reaksiyon hızının katalizör miktarıyla artması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca bu durum, iç ve dış difüzyon etkilerinin ihmal edilebilir olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.58. Suzuki reaksiyonunun ortalama reaksiyon hızının katalizör miktarı ile değişimi

4.6.6. Bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonuna reaksiyon sıcaklığının etkisi

Suzuki reaksiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek için 50, 60, 70, 80 ve 90 °C sıcaklıklarda reaksiyon yürütülmüştür. Elde edilen verilerden dönüşümün zamanla değişimi Şekil 4.59’da grafik edilmiştir. Bu dönüşüm değerlerinden yararlanılarak hesaplanan zamana karşı derişim ve reaksiyon hızı verileri Tablo 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.59. Sıcaklığın Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi

(Reaksiyon şartları; Fenilboronik asit: 7,5 mmol, bromoasetofenon: 5,0 mmol, Baz: 12,5 mmol, 100 mL su)

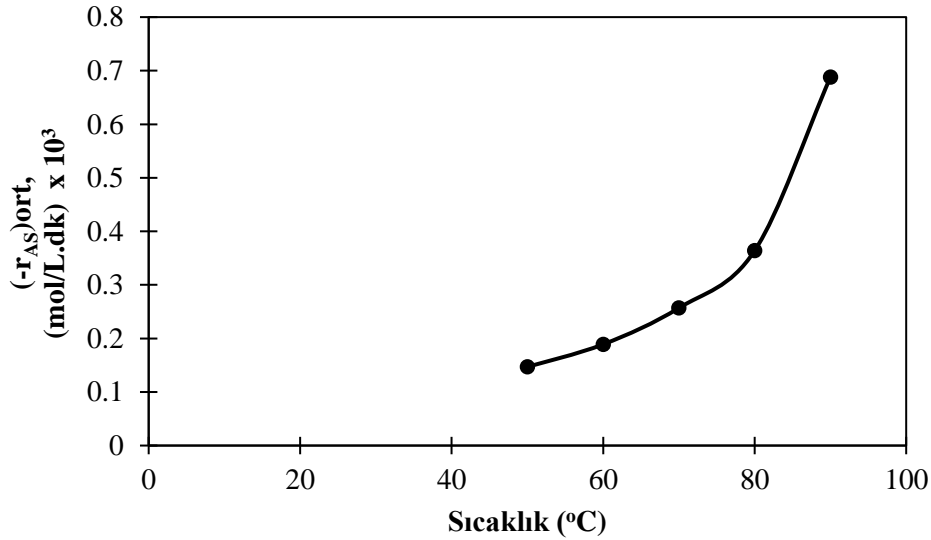
Tablo 4.23. Farklı sıcaklıklardaki Suzuki reaksiyonunda zamana karşı bromoasetofenon derişimi ve reaksiyon hızı ($-r_{AS}$) değerleri

90 °C											
t, dk	0	5	10	15	20	30	40	50	60	90	120
C_{AS} x10³ mol/L	50	43	40	38	34,5	28	22,5	18,5	15,5	6,5	1
(-r_{AS}) x10³ mol/L. dk	0,797	0,750	0,705	0,662	0,620	0,543	0,472	0,408	0,352	0,637	0,158
80 °C											
t, dk	0	10	20	30	40	50	60	75	90	105	120
C_{AS} x10³ mol/L	50	44,5	41,5	38	35	32	28	21,5	17,5	13,5	11
(-r_{AS}) x10³ mol/L. dk	0,484	0,453	0,424	0,396	0,369	0,344	0,319	0,285	0,253	0,224	0,198
70 °C											
t, dk	0	10	20	30	40	50	60	90	120	180	240
C_{AS} x10³ mol/L	50	45,5	43	40	37	35	32,5	25	19	12,5	7,5
(-r_{AS}) x10³ mol/L. dk	0,316	0,304	0,293	0,281	0,269	0,257	0,245	0,207	0,168	0,084	0,041
60 °C											
t, dk	0	10	30	60	90	120	180	240	300	360	420
C_{AS} x10³ mol/L	50	47,5	44,5	38,5	34,5	29,5	22	16	12,5	10,5	8,5
(-r_{AS}) x10³ mol/L. dk	0,179	0,177	0,173	0,166	0,156	0,145	0,116	0,080	0,036	0,015	0,075
50 °C											
t, dk	0	10	30	60	90	120	180	240	300	420	480
C_{AS} x10³ mol/L	50	47,5	45	40,5	36,5	32	25	21,5	18	15	13,5
(-r_{AS}) x10³ mol/L. dk	0,182	0,177	0,166	0,150	0,134	0,117	0,085	0,052	0,019	0,045	0,077

Şekil 4.59 ve Tablo 4.23'den görüldüğü üzere artan sıcaklıkla reaksiyon hızı ve dönüşüm değerleri artmaktadır. 80 ve 90 °C sıcaklıklarda % 100 dönüşüme ulaşılmıştır. 50, 60 ve 70 °C sıcaklıklarda ise denge dönüşümü sırasıyla % 77, % 88 ve % 96'dır.

Tablo 4.23'deki verileri kullanılarak Eşitlik 4.1' in nümerik çözümünden, sıcaklık değişimine göre bromoasetofenonun ortalama harcanma hızları Şekil 4.60'da grafik edilmiştir. Şekil 4.60 incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla ortalama reaksiyon hızındaki artış net bir şekilde görülmektedir. Kimyasal dönüşümlerin fiziksel dönüşümlere kıyasla sıcaklığa daha fazla duyarlı olmalarından dolayı, reaksiyonun iç

ve dış difüzyon kontrollü olmadığı, yüzey reaksiyon basamağının hız kontrol basamağı olduğunu söyleyebiliriz.



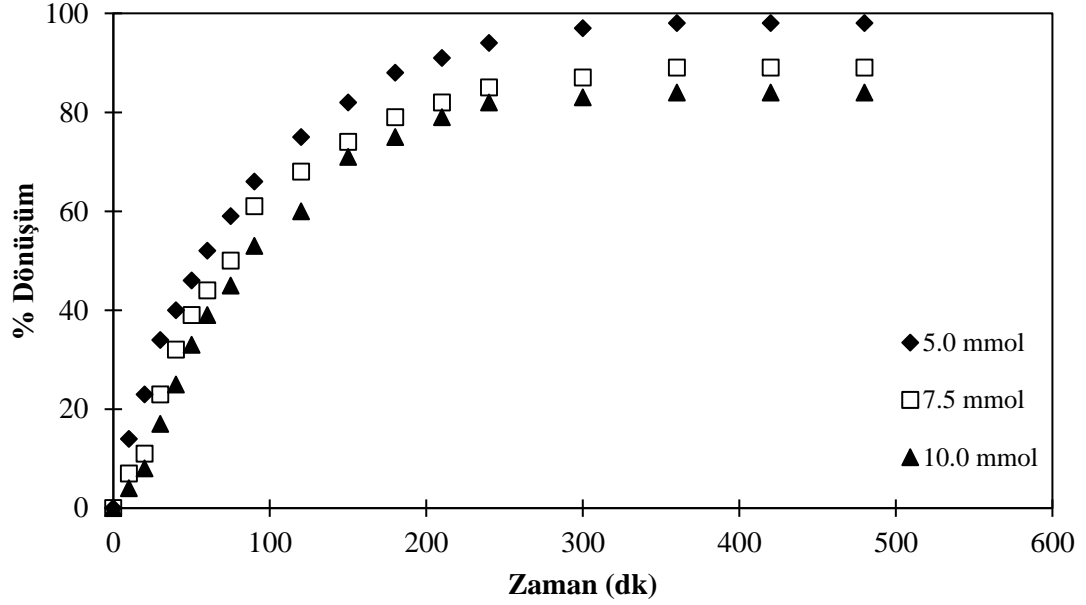
Şekil 4.60. Reaksiyon sıcaklık değişiminin ortalama reaksiyon hızı üzerine etkisi

4.7. Bromoanisol Substratının Heterojen Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyon Kinetiği

4.7.1. Bromoanisol miktarının Suzuki reaksiyonuna etkisi

Bromoanisol miktarının reaksiyona etkisini incelemek için, 7,5 mmol FBA' nın kullanıldığı reaksiyonlarda 5,0, 7,5 ve 10,0 mmol bromoanisol içeren üç adet Suzuki reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. % Dönüşüm değerleri 5,0 ve 7,5 mmol bromoanisol kullanılan reaksiyonlarda bromoanisol üzerinden; 10,0 mmol bromoanisol kullanılan reaksiyonda ise FBA üzerinden hesaplanmış ve bu değerler Şekil 4.61'de verilmiştir. Bu dönüşüm değerlerinden yararlanılarak hesaplanan zamana karşı derişim ve reaksiyon hızı verileri Tablo 4.24'de verilmiştir.

Şekil 6.61 ve Tablo 4.24'den görüldüğü üzere 5,0 ve 7,5 mmol bromoanisolün kullanıldığı reaksiyonlarda, derişimin artmasıyla bromoanisol dönüşümünün azaldığı fakat reaksiyon hızının arttığı, 7,5 ve 10,0 mmol bromoanisol kullanıldığı reaksiyonlarda ise ortamda bromoanisolün aşırısı kullanılması ile FBA dönüşümünün ve reaksiyon hızının azaldığı görülmektedir.



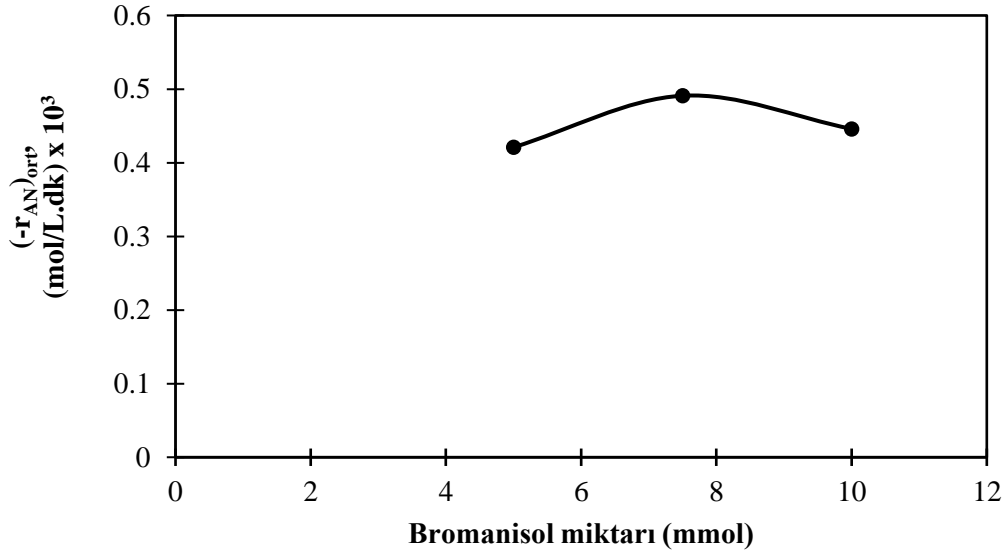
Şekil 4.61. Bromoanisol miktarı değişiminin Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi
(Reaksiyon şartları; Fenilboronik asit: 7,5 mmol, molca toplam Fenilboronik asit ve bromoanisol kadar baz, 100 mL su, 90 °C)

Tablo 4.24. Farklı miktarlarda bromoanisol içeren Suzuki reaksiyonunda reaktant ve reaksiyon hızı ($-r_{AN}$) değerlerinin zamana göre değişimi

t, dk	0	10	20	30	40	50	60	75	90	120	150	180
5,0 mmol bromoanisol												
$C_{AN} \times 10^3$ mol/L	50	43	38,5	33	30	27	24	20,5	17	12,5	9	6
$(-r_{AN}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,486	0,469	0,453	0,438	0,425	0,413	0,402	0,389	0,379	0,368	0,362	0,351
7,5 mmol bromoanisol												
$C_{AN} \times 10^3$ mol/L	75	69,7	66,7	57,7	51	45,7	42	37,5	29,2	24	19,5	15,7
$(-r_{AN}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,369	0,388	0,401	0,436	0,464	0,486	0,503	0,522	0,560	0,584	0,606	0,624
10,0 mmol bromoanisol												
$C_{AN} \times 10^3$ mol/L	75	72	69	62,2	56,2	50,2	45,7	41,2	35,2	30	21,7	18,7
$(-r_{AN}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,355	0,364	0,373	0,394	0,413	0,433	0,448	0,463	0,484	0,502	0,532	0,543

Tablo 4.24'deki veriler kullanılarak Eşitlik 4.1' in nümerik çözümünden, kullanılan bromoanisol miktarına göre bromoanisolün ortalama harcama hızları Şekil 4.62'de verilmiştir. Şekil 4.62 değerlendirildiğinde, ortalama reaksiyon hızının bromoanisol derişiminin artmasıyla arttığı fakat bromoanisol miktarının aşırısı

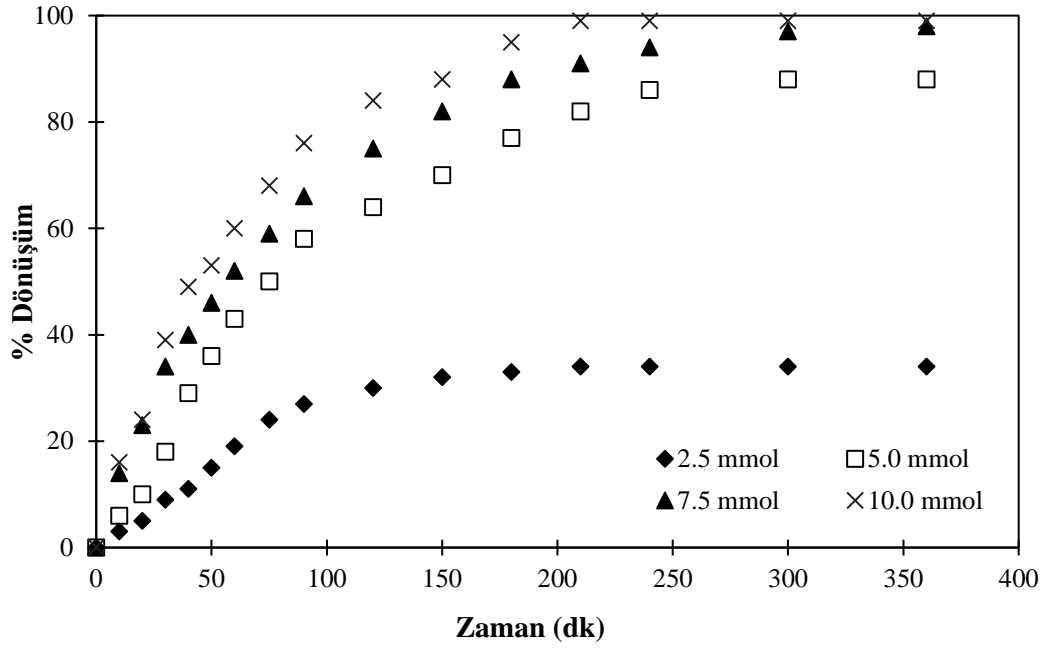
kullanılması durumunda azaldığı görülmektedir. Bromoanisol miktarının aşırısı reaksiyon hızında yavaşlatıcı etkiye ve reaksiyon dönüşüm değerlerinde azalmaya neden olmasından dolayı Suzuki reaksiyonunda oksidatif katılım aşamasının hız belirleyici basamak olmadığı bir kanıttır.



Şekil 4.62. Suzuki reaksiyonunun ortalama reaksiyon hızının bromoanisol miktarı ile değişimi

4.7.2. Bromoanisol substratlı Suzuki reaksiyonuna fenilboronik asit miktarının etkisi

Fenilboronik asit miktarının bromoanisol substratının Suzuki reaksiyonuna etkisini belirlemek için 2,5, 5,0, 7,5 ve 10,0 mmol fenilboronik asit kullanarak dört adet reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.63’de verilmiştir. Dönüşüm verilerinden yararlanılarak hesaplanan zamana karşı derişim ve reaksiyon hızı verileri Tablo 4.25’de verilmiştir. Şekil 4.63 ve Tablo 4.25’den görüldüğü üzere fenilboronik asit miktarının artması ile reaksiyon hızında artış meydana gelmektedir.

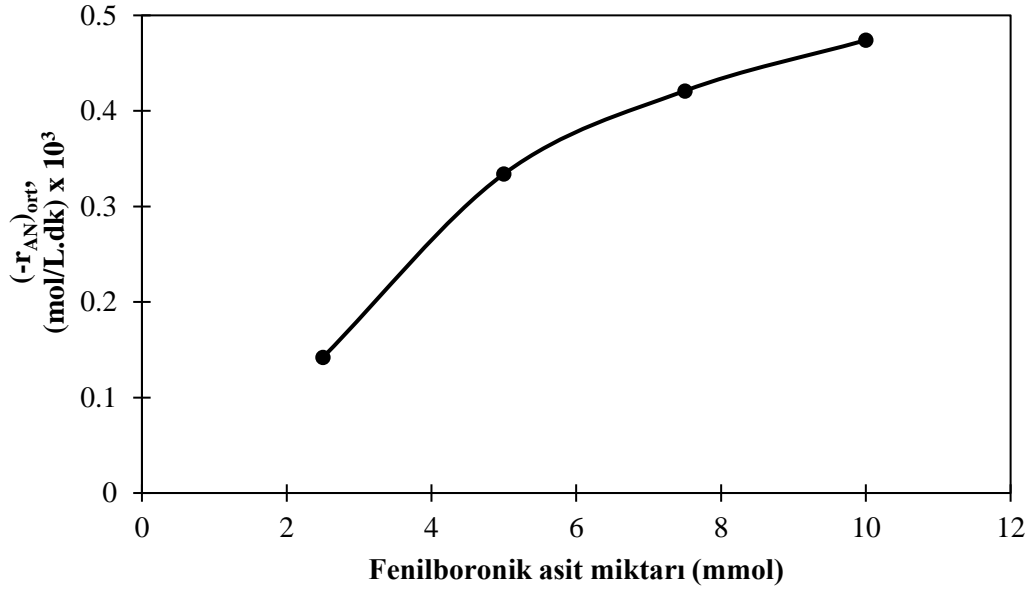


Şekil 4.63. Fenilboronik miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi
(Reaksiyon şartları; bromoanisol 5,0 mmol, molca toplam Fenilboronik asit ve bromoanisol kadar baz, 100 mL su, 90 °C)

Tablo 4.25. Farklı oranlarda fenilboronik asit içeren Suzuki reaksiyonunda zamana karşı bromoanisol derişimi ve reaksiyon hız ($-r_{AN}$) değerleri

t, dk	0	10	20	30	40	50	60	75	90	120	150	180
2,5 mmol FBA												
$C_{AN}, \times 10^3 \text{ mol/L}$	50	48,5	47,5	45,5	44,5	42,5	40,5	38	36,5	35	34	33,5
$(-r_{AN}) \times 10^3 \text{ mol/L. dk}$	0,213	0,198	0,182	0,168	0,154	0,140	0,127	0,108	0,091	0,060	0,034	0,012
5,0 mmol FBA												
$C_{AN}, \times 10^3 \text{ mol/L}$	50	47	45	41	35,5	32	28,5	25	21	18	15	11,5
$(-r_{AN}) \times 10^3 \text{ mol/L. dk}$	0,434	0,404	0,375	0,346	0,316	0,287	0,258	0,214	0,170	0,082	0,005	0,003
7,5 mmol FBA												
$C_{AN}, \times 10^3 \text{ mol/L}$	50	43	38,5	33	30	27	24	20,5	17	12,5	9	6
$(-r_{AN}) \times 10^3 \text{ mol/L. dk}$	0,486	0,469	0,453	0,438	0,425	0,413	0,402	0,389	0,379	0,368	0,362	0,351
10,0 mmol FBA												
$C_{AN}, \times 10^3 \text{ mol/L}$	50	43	38	30,5	25,5	23,5	20	16	12	8	6	2,5
$(-r_{AN}) \times 10^3 \text{ mol/L. dk}$	0,672	0,604	0,540	0,480	0,424	0,372	0,324	0,258	0,201	0,114	0,060	0,042

Eşitlik 4.1' in nümerik çözümünden, kullanılan bromoanisol miktarına göre bromoanisolün ortalama harcama hızları Şekil 4.64'de verilmiştir. Şekil 4.64'den, ortalama reaksiyon hızının fenilboronik asit derişimine bağılı olduğu görülmektedir. Fenilboronik asit miktarındaki artışla ortalama reaksiyon hızında artış meydana gelmektedir. Bu artış, Suzuki reaksiyonunda transmetalasyon aşamasının hız belirleyici basamak olduğunun bir kanıtıdır.



Şekil 4.64. Suzuki reaksiyonunun ortalama reaksiyon hızının fenilboronik asit miktarı ile değişimi

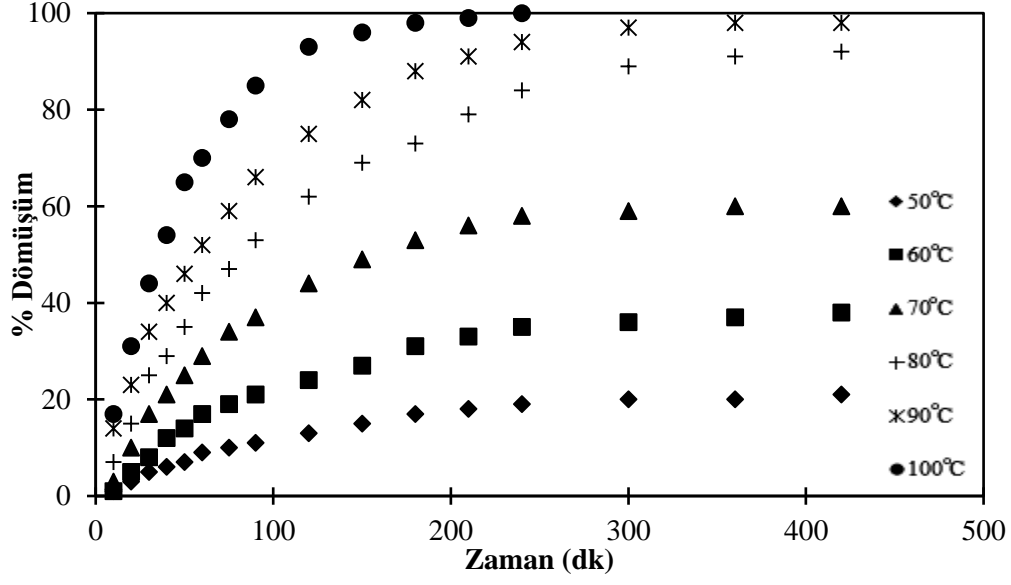
4.7.3. Bromoanisol substratlı Suzuki reaksiyonuna reaksiyon sıcaklığının etkisi

Suzuki reaksiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 °C sıcaklıklarda reaksiyon yürütülmüştür. Elde edilen verilerden dönüşümün sıcaklıkla değişimi Şekil 4.65'de gösterilmiştir. Dönüşüm değerlerinden hesaplanan zamana karşı derişim ve reaksiyon hızı verileri Tablo 4.26'da verilmiştir. Şekil 4.65 ve Tablo 4.26'dan görüldüğü üzere sıcaklık artışı ile reaksiyon hızı ve dönüşüm değerleri artmaktadır. 100 °C sıcaklıkta % 100 dönüşüme ulaşılmıştır. 50, 60, 70, 80 ve 90 °C sıcaklıklarda denge dönüşümü sırasıyla % 23, % 39 % 60, % 93 ve % 98'dir.

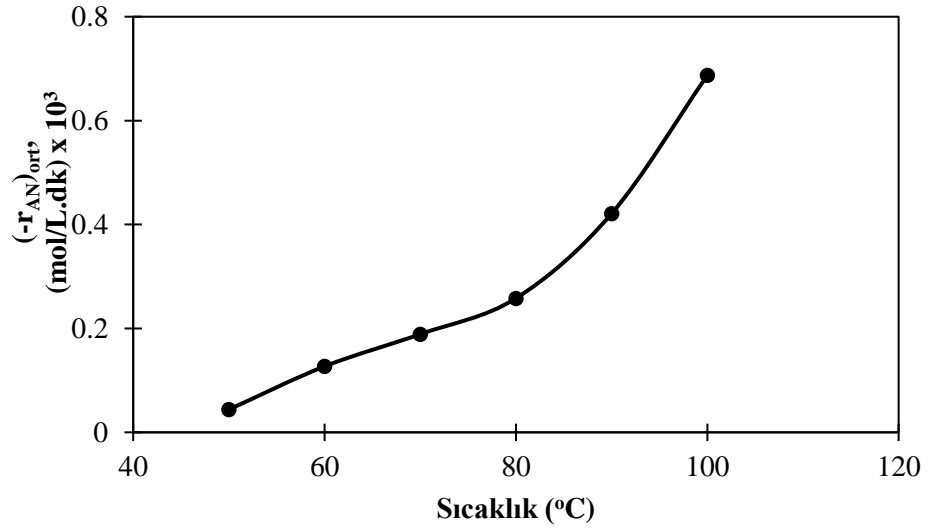
Tablo 4.26. Farklı sıcaklıklardaki Suzuki reaksiyonunda zamana karşı bromoanisol derişimi ve reaksiyon hız ($-r_{AN}$) değerleri

100 °C												
t, dk	0	10	20	30	40	50	60	75	90	120	150	180
$C_{AN} \times 10^3$ mol/L	50	43	34,5	28	21	17,5	13	10	7	4	2	1
$(-r_{AN}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,821	0,777	0,738	0,738	0,704	0,653	0,676	0,653	0,635	0,619	0,615	0,643
90 °C												
t, dk	0	10	20	30	40	50	60	75	90	120	150	180
$C_{AN} \times 10^3$ mol/L	50	43	38,5	33	30	27	24	20,5	17	12,5	9	6
$(-r_{AN}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,486	0,469	0,453	0,438	0,425	0,413	0,402	0,389	0,379	0,368	0,362	0,351
80 °C												
t, dk	0	20	40	60	90	120	150	180	210	240	300	360
$C_{AN} \times 10^3$ mol/L	50	42,5	35,5	29	23,5	19	15,5	13,5	10,5	8	5,5	4,5
$(-r_{AN}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,333	0,315	0,295	0,274	0,238	0,198	0,154	0,107	0,055	0,045	0,031	0,012
70 °C												
t, dk	0	30	60	90	120	150	180	210	240	300	360	420
$C_{AN} \times 10^3$ mol/L	50	43	38	32,5	29,5	28	26,5	25,5	24,5	24	23,5	23
$(-r_{AN}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,278	0,251	0,224	0,196	0,167	0,138	0,109	0,079	0,048	0,013	0,013	0,012
60 °C												
t, dk	0	30	60	90	120	150	180	240	300	360	420	480
$C_{AN} \times 10^3$ mol/L	50	44,5	41,5	39,5	38	35,5	34,5	32,5	32	31,5	31	30,5
$(-r_{AN}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,150	0,125	0,102	0,082	0,064	0,048	0,035	0,015	0,004	0,002	0,001	0,001
50 °C												
t, dk	0	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	540
$C_{AN} \times 10^3$ mol/L	50	47,5	45,5	43,5	42,5	41,5	40,5	40	40	39,5	39,5	39
$(-r_{AN}) \times 10^3$ mol/L. dk	0,075	0,064	0,051	0,038	0,024	0,005	0,038	0,025	0,014	0,128	0,012	0,011

Tablo 4.26'daki veriler kullanılarak Eşitlik 4.1' in nümerik çözümünden, reaksiyon sıcaklığı değişimine göre bromoanisolün ortalama harcama hız verileri Şekil 4.66'da grafik edilmiştir. Şekil 4.66 değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığının artması ile ortalama reaksiyon hızındaki artış net bir şekilde görülmektedir. Bromoanisol substratının heerojen katalitik Suzuki reaksiyonun için de reaksiyonun iç ve dış difüzyon kontrollü olmadığı, yüzey reaksiyon basamağının hız kontrol basamağı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.65. Reaksiyon sıcaklığının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi
(Reaksiyon şartları; Fenilboronik asit: 7,5 mmol, bromoanisol: 5,0 mmol, Baz: 12,5 mmol, 100 mL su)

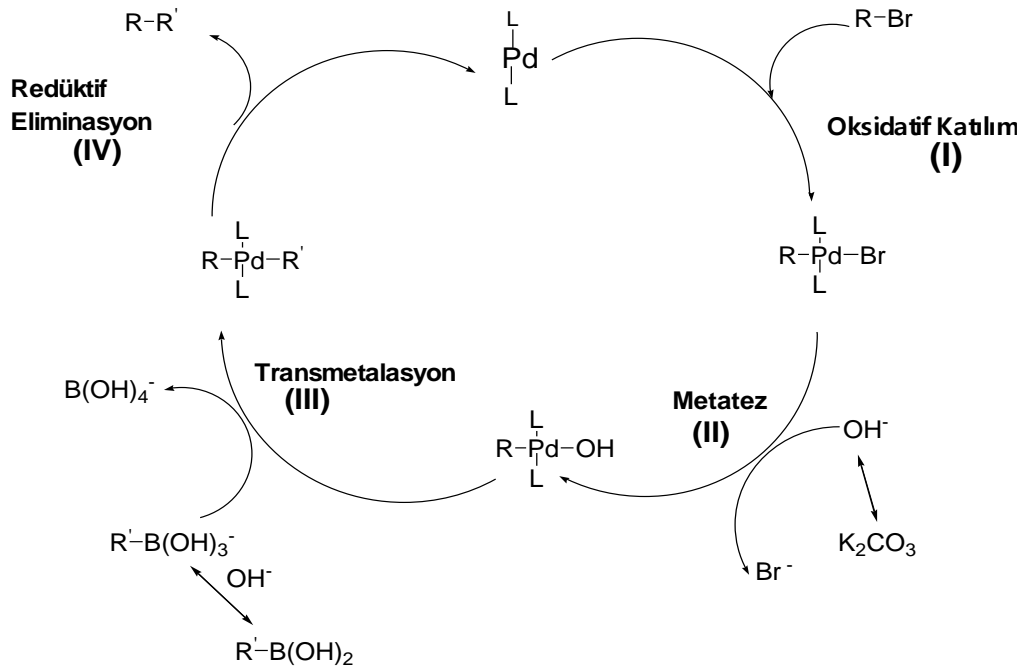


Şekil 4.66. Suzuki reaksiyonunun ortalama reaksiyon hızının sıcaklık ile değişimi

4.8. Heterojen Katalitik Suzuki-Miyaura Reaksiyonu Mekanizması ve Modellemesi

4.8.1. Teorik Hız İfadesinin Türetilmesi

Teorik olarak hız ifadesinin türetilmesi için heterojen katalitik olarak gerçekleşen reaksiyondaki adımları iyi belirlemek ve bazı kabuller yapmak gerekmektedir. Bromasetofenon ve bromannisol substratlarını kullanılarak gerçekleştirilen heterojen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarından elde edilen veriler bize katalitik çevrimde hız belirleyici basamak hakkında bilgiler vermektedir. Heterojen katalitik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarının sıcaklığa karşı aşırı duyarlı olması genel reaksiyonun “yüzey reaksiyon basamağı kontrollü” olabileceği ihtimalini kuvvetlendirmektedir (Fogler, 1992). Deneysel sonuçlar, Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyon hızının aril bromid substratlarına kıyasla fenilboronik asit derişiminden daha çok etkilendiğini, artan fenilboronik asit derişimi ile reaksiyon hızının arttığını göstermektedir. Elde edilen tüm deneysel verilerden, heterojen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarının hız kontrol basamağının Transmetalasyon basamağı olduğu söylenebilir. Arilbromür substratının genel olarak heterojen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu için katalitik çevrimi Şekil 4.67’deki gibidir (Chen, 2008; Blond, 2011).



Şekil 4.67. Arilbromid substratı için heterojen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu katalitik çevrimi

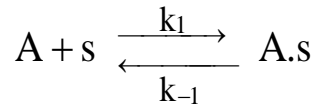
Reaksiyon mekanizmasının belirlenmesinde katalitik döngüde yer alan her bir türün kısaltmaları aşağıdaki gibi yapılabilir.

R-Br: A, R-Pd-Br: A.s, R-Pd-OH: B.s, R-Pd-R':C.s, R'-B(OH)₂: D, R'-B(OH)₃:E, B(OH)₄:F, HCO₃: H, B(OH)₃:I, R-R' : G, s:V, C: Pd

Yapılan bu kısaltmalardan katalitik döngü basamakları için reaksiyon eşitlikleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

Adım 1: Oksidatif Katılım

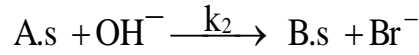
Arilbromürün palladyuma adsorpsiyonu



$$r_{\text{oks}} = k_1 \cdot C_A \cdot C_V - k_{-1} \cdot C_{AS} \quad (4.2)$$

Adım 2: Metatez

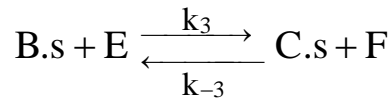
Adsorplanan arilbromürün OH⁻ iyonu ile tersinmez reaksiyonu sonucu yüzeyde daha reaktif arilhidroksitin oluşması.



$$r_{\text{met}} = k_2 \cdot C_{AS} \cdot C_{OH} \quad (4.3)$$

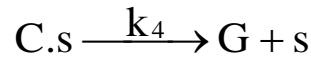
Adım 3: Transmetalasyon

Yüzeyde bulunan arilhidroksit ile arilboronatın tersinir olan reaksiyonu.



$$r_{\text{trans}} = k_3 \cdot C_{BS} \cdot C_E - k_{-3} \cdot C_{CS} \cdot C_F \quad (4.4)$$

Adım 4: Redüktif Eliminasyon



$$r_{\text{elim}} = k_4 \cdot C_{CS} \quad (4.5)$$

Heterojen Suzuki Reaksiyonu Transmetalasyon Kontrollü Olması Durumunda

Kabuller

- Katalizöre arilbromürün adsorbe olmasından dolayı oksidatif katılım tersinirdir.
- Ortamda bulunan fazla baz miktarının reaksiyonu yavaşlatmasından dolayı transmetalasyon tersinirdir.
- Hız belirleyici basamak Transmetalasyondur.
- k_1/k_{-1} , k_2 ve $k_4 \gg k_3/k_{-3}$

Kararlı hal yaklaşımı yapılırsa;

$$\frac{dC_V}{dt} = r_{elim} - r_{oks} = k_4 \cdot C_{CS} - k_1 C_A \cdot C_V + k_{-1} \cdot C_{AS} = 0 \quad (4.6)$$

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = r_{oks} - r_{met} = k_1 \cdot C_A \cdot C_V - k_{-1} C_{AS} - k_2 \cdot C_{AS} \cdot C_{OH} = 0 \quad (4.7)$$

$$\frac{dC_{BS}}{dt} = r_{met} - r_{trans} = k_2 \cdot C_{AS} \cdot C_{OH} - k_3 \cdot C_{BS} \cdot C_E + k_{-3} \cdot C_{CS} \cdot C_F = 0 \quad (4.8)$$

$$\frac{dC_{CS}}{dt} = r_{trans} - r_{elim} = k_3 \cdot C_{BS} \cdot C_E - k_{-3} \cdot C_{CS} \cdot C_F - k_4 \cdot C_{CS} = 0 \quad (4.9)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu eşitlikleri birbiri türünden yazarsak,

$$\text{Reaksiyon Hızı} = r_{trans} = k_3 \cdot C_{BS} \cdot C_E - k_{-3} \cdot C_{CS} \cdot C_F \quad (4.10)$$

Eşitlik 4.6'dan

$$C_V = \frac{k_4 \cdot C_{CS} + k_{-1} \cdot C_{AS}}{k_1 \cdot C_A} \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.7'den

$$C_{AS} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot C_V}{k_{-1} + k_2 \cdot C_{OH}} \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.9'dan

$$C_{CS} = \frac{k_3 \cdot C_{BS} \cdot C_E}{k_{-3} \cdot C_F + k_4} \quad (4.13)$$

Eşitlik 4.12’de C_V nin değeri eşitlikte yerine yazılırsa;

$$C_{AS} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot \left(\frac{k_4 \cdot C_{CS} + k_{-1} \cdot C_{AS}}{k_1 \cdot C_A} \right)}{k_{-1} + k_2 \cdot C_{OH}} = \frac{k_4 \cdot C_{CS} + k_{-1} \cdot C_{AS}}{k_{-1} + k_2 \cdot C_{OH}} \quad (4.14)$$

$$1 = \frac{\frac{k_4 \cdot C_{CS}}{C_{AS}} + k_{-1}}{k_{-1} + k_2 \cdot C_{OH}} \Rightarrow C_{AS} = \frac{k_4 \cdot C_{CS}}{k_2 \cdot C_{OH}} \quad (4.15)$$

Eşitlik 4.11’de C_{AS} değeri yerine yazılırsa;

$$C_V = \frac{k_4 \cdot C_{CS} + k_{-1} \cdot \left(\frac{k_4 \cdot C_{CS}}{k_2 \cdot C_{OH}} \right)}{k_1 \cdot C_A} \quad (4.16)$$

Eşitliği elde edilir. Boş ve adsorplanmış türler için yöre denkliği;

$$C_t = C_V + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} \quad (4.17)$$

Toplam yöre denkliğinde C_V , C_{AS} ve C_{CS} yerine konursa;

$$C_t = \frac{k_4 \cdot C_{CS} + k_{-1} \cdot \left(\frac{k_4 \cdot C_{CS}}{k_2 \cdot C_{OH}} \right)}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_4 \cdot C_{CS}}{k_2 \cdot C_{OH}} + C_{CS} + C_{BS} \quad (4.18)$$

$$C_t = C_{CS} \left(\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH}} + 1 \right) + C_{BS} \quad (4.19)$$

$$C_t = \left(\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH}} + 1 \right) \left(\frac{k_3 \cdot C_{BS} \cdot C_E}{k_{-3} \cdot C_F + k_4} \right) + C_{BS} \quad (4.20)$$

$$C_t = \left(\left(\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH}} + 1 \right) \cdot \left(\frac{k_3 \cdot C_E}{k_{-3} \cdot C_F + k_4} \right) + 1 \right) \cdot C_{BS} \quad (4.21)$$

$$C_t = \left(\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot (k_{-3} \cdot C_F + k_4)} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH} (k_{-3} \cdot C_F + k_4)} \right) \cdot C_{BS} \cdot C_E \cdot k_3 \quad (4.22)$$

$$+ \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH} (k_{-3} \cdot C_F + k_4)} + \frac{1}{(k_{-3} \cdot C_F + k_4)} + \frac{1}{k_3 \cdot C_E}$$

Transmetalasyon basamağının reaksiyon hız ifadesinin ilk tarafı $k_3 \cdot C_{BS} \cdot C_E$ olarak verilmiştir. Eşitlik 4.22’de $k_3 \cdot C_{BS} \cdot C_E$ değeri Eşitlik 4.23’deki gibi olur.

$$C_{BS} \cdot C_E \cdot k_3 = \frac{C_t \cdot (k_{-3} \cdot C_F + k_4)}{\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_{-3} \cdot C_F + k_4}{k_3 \cdot C_E} + 1} \quad (4.23)$$

Toplam yöreler denkliği kullanarak transmetalasyon basamağı hız ifadesinin ikinci kısmı olan $k_{-3} \cdot C_{CS} \cdot C_F$ değerini hesaplamak için;

Eşitlik 4.13’den C_{BS} eşitliği;

$$C_{BS} = \frac{C_{CS} (k_{-3} \cdot C_F + k_4)}{k_3 \cdot C_E} \quad (4.24)$$

Bu değer Eşitlik 4.21’de yerine konulursa C_t değeri aşağıdaki denklemdeki gibi olur.

$$C_t = C_{CS} \left(\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH}} + 1 \right) + \frac{C_{CS} (k_{-3} \cdot C_F + k_4)}{k_3 \cdot C_E} \quad (4.25)$$

$$C_t = C_{CS} \left(\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_{-3} \cdot C_F + k_4}{k_3 \cdot C_E} + 1 \right) \quad (4.26)$$

Eşitlik 4.26’nin her iki tarafı $k_{-3} \cdot C_F$ ile çarparsak,

$$C_{CS} \cdot k_{-3} \cdot C_F = \frac{C_t \cdot k_{-3} \cdot C_F}{\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_{-3} \cdot C_F + k_4}{k_3 \cdot C_E} + 1} \quad (4.27)$$

Eşitlik 4.10’da reaksiyon hızı; $r_{trans} = k_3 \cdot C_{BS} \cdot C_E - k_{-3} \cdot C_{CS} \cdot C_F$ şeklindedir.

Bu eşitlikteki değerler yerine yazılırsa;

$$r_{\text{trans}} = \frac{C_t(k_{-3} \cdot C_F + k_4) - C_t \cdot k_{-3} \cdot C_F}{\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_{-3} \cdot C_F + k_4}{k_3 \cdot C_E} + 1} \quad (4.28)$$

$$r_{\text{trans}} = \frac{C_t \cdot k_4}{\frac{k_4}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1} \cdot k_4}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_4}{k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_{-3} \cdot C_F + k_4}{k_3 \cdot C_E} + 1} \quad (4.29)$$

$$r_{\text{trans}} = \frac{C_t}{\frac{1}{k_1 \cdot C_A} + \frac{k_{-1}}{k_1 \cdot C_A \cdot k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{1}{k_2 \cdot C_{OH}} + \frac{k_{-3} \cdot C_F}{k_3 \cdot C_E \cdot k_4} + \frac{1}{k_3 \cdot C_E} + \frac{1}{k_4}} \quad (4.30)$$

olur. k_1, k_2 ve $k_4 \gg k_3$ olduğundan,

$$\frac{r_{\text{trans}}}{C_t} = \frac{1}{\frac{k_{-3} \cdot C_F}{k_3 \cdot C_E \cdot k_4} + \frac{1}{k_3 \cdot C_E}} \quad (4.31)$$

$$\frac{r_{\text{trans}}}{C_t} = \frac{k_3 \cdot C_E}{\frac{k_{-3} \cdot C_F}{k_4} + 1} \quad (4.32)$$

$k_4 \gg k_3/k_{-3}$ olduğu için $C_F = C_G$ kabul edilebilir.

Deneysel sonuçlara dayanarak yapılan kabuller doğrultusunda, heterojen katalitik Suzuki reaksiyon hız ifadesini Eşitlik 4.33 deki gibi yazabiliriz.

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_t \cdot k_3 \cdot C_E}{\frac{k_{-3} \cdot C_F}{k_4} + 1} = \frac{C_t \cdot k_3 \cdot [R' - B(OH)_3]}{\frac{k_{-3} \cdot [R - R']}{k_4} + 1} \quad (4.33)$$

Eşitlik 4.33, A türünün dönüşümü cinsinden ifade edilirse;

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C_t \cdot k_3 \cdot (C_{E0} - C_{A0} \cdot x)}{C_{A0} \left(\frac{k_{-3} \cdot C_{A0} \cdot x}{k_4} + 1 \right)} \quad (4.34)$$

eşitliği elde edilir.

Suzuki reaksiyonu katalitik döngüsünde yer alan ve hız belirleyici basamak olan transmetalasyon basamağının her ne kadar bir denge reaksiyonu basamağı

olduğu bilirse de, bu basamaktan sonra gelen ve katalitik döngünün tamamlandığı redüktif eliminasyon basamağındaki tersinmez reaksiyonun çok hızlı olması, küçük reaksiyon hız sabiti değerlerinde bile transmetalasyon basamağındaki reaksiyonun tamamlanabileceğini göstermektedir (Carrow, 2011; Chen 2008). Redüktif eliminasyon basamağına ait reaksiyon hız sabiti (k_4) değerleri, transmetalasyon basamağında yer alan geri yöndeki reaksiyon hız sabiti (k_3) değerlerinden çok büyük olduğu kabul edilerek Eşitlik 4.34’de yer alan $\left(\frac{k_{-3} \cdot C_{A0} \cdot x}{k_4}\right)$ ifadesinin değeri çok küçük olacağı için ihmal edilebilir. Böylece hız ifadesini Eşitlik 4.35’deki gibi yeniden düzenleyebiliriz.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C_t \cdot k_3 \cdot (C_{E0} - C_{A0} \cdot x)}{C_{A0}} \quad (4.35)$$

4.9. Bromoasetofenon ve Bromoanisol Substratları İçin Heterojen Katalitik Suzuki Reaksiyonu Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Farklı sıcaklıklarda yürütülen heterojen katalitik reaksiyonlarda FBA’nın başlangıç derişimi, arilbromürün başlangıç derişiminin 1,5 katıdır (C_{E0} :75 mmol/L, C_{A0} : 50 mmol/L). Bu değerler göz önüne alındığında Eşitlik 4.35 aşağıdaki eşitlik gibi yazılabilir.

$$\frac{dx}{dt} = C_t \cdot k_3 \cdot (1,5 - x) \quad (4.36)$$

Zaman-dönüşüm ilişkisini belirten Eşitlik 4.36 diferansiyel denklemi $t=0$ ’ da $x=0$ başlangıç koşuluna göre integre edilirse aşağıdaki cebirsel eşitlik elde edilir.

$$\ln\left(\frac{1,5 - x}{1,5}\right) = -C_t \cdot k_3 \cdot t \quad (4.37)$$

Eşitlik 4.37 yardımıyla, t ’ye karşı $\ln\left(\frac{1,5-x}{1,5}\right)$ değerleri grafiğe geçirilip oluşan doğrunun eğiminden k_3 sabitlerinin değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 4.27’de verilmiştir.

Tablo 4.27. Bromoasetofenon ve bromoanisol substratları için farklı sıcaklıklarda yürütülen heterojen Suzuki reaksiyonu hız sabiti değerleri

Sıcaklık, K	Bromoasetofenon k ₃ , L/g kat. dk	Bromoanisaol k ₃ , L/g kat. dk
323	2,20	0,82
333	2,63	1,63
343	4,09	3,09
353	5,91	4,73
363	8,80	5,68
373	-	9,01

Tablo 4.27’ den reaksiyon hız sabiti değerlerinin artan sıcaklıkla arttığı ve aynı sıcaklıkta yürütülen reaksiyonlarda bromoasetofenon substratlı Suzuki reaksiyonun hız sabiti değerleri bromoanisol substratlı reaksiyonun değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi denklem 4.38’ de belirtilen Arrhenius eşitliği ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikte yer alan “A” moleküllerin birbirine çarpışma hızı (frekans faktörü) ile ilgili sabit, “E_a” aktivasyon enerjisi (J/mol), “R” ideal gaz sabiti (J/mol.K), “T” mutlak sıcaklığı (°K) ifade etmektedir.

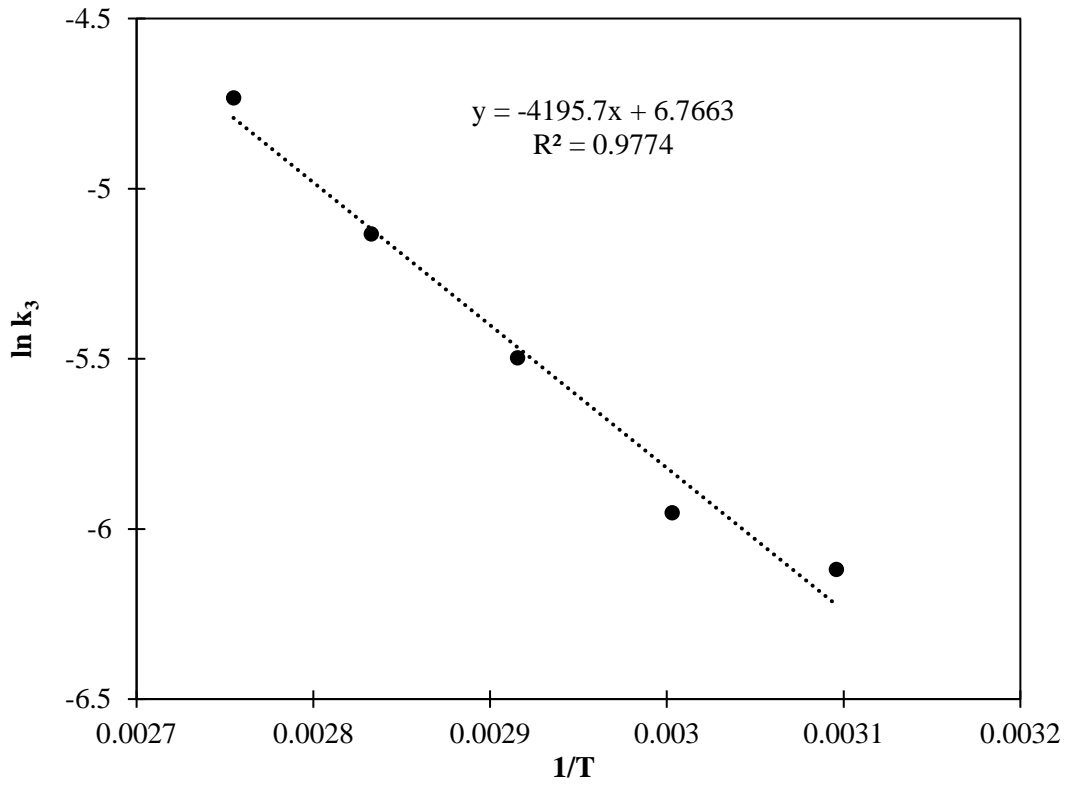
$$k = A. \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (4.38)$$

Bu eşitlik logaritmik formda yazılacak olursa;

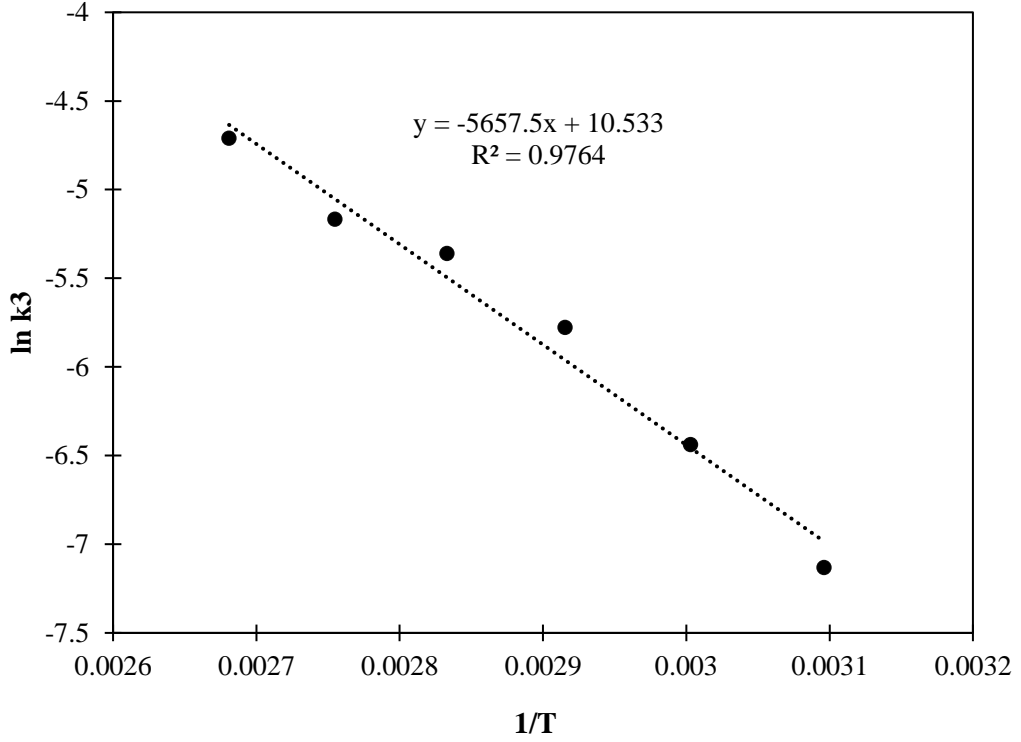
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \quad (4.39)$$

olarak ifade edilebilir. 1/T’ ye karşı ln k değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi ve kaymadan A değerleri hesaplanmaktadır (Fogler, 1992). Tablo 4.27’den, 1/T değerlerine karşı ln k₃ değerleri Şekil 4.68 ve 4.69’da grafik edilmiştir. Şekil 4.68’de elde edilen doğrunun eğiminden, bromasetofenon için aktivasyon enerjisi 34,88 kJ/mol ve doğrunun kaymasından da Arrhenius sabiti 862,64 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.69’da elde edilen doğrunun eğiminden ise bromanisol için aktivasyon enerjisi 47,03 kJ/mol ve doğrunun

kaymasından da Arrhenius sabiti 37421,47 olarak hesaplanmıştır. Transmetalasyon basamağında bor ve palladyum atomları arasındaki elektronegativite farkının artması, bu basamakta gerçekleşen reaksiyon hızını arttırmaktadır. Elektron çekici özelliğe sahip bromoasetofenon substratının aktivasyon enerjisinin, elektron verici özellikte olan bromanisol substratının aktivasyon enerjisinden küçük olması, aynı sıcaklıklarda bromoasetofenon substratının daha yüksek dönüşüm değerlerine sahip olmasını desteklemektedir.



Şekil 4.68. Bromoasetofenon substratı için reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



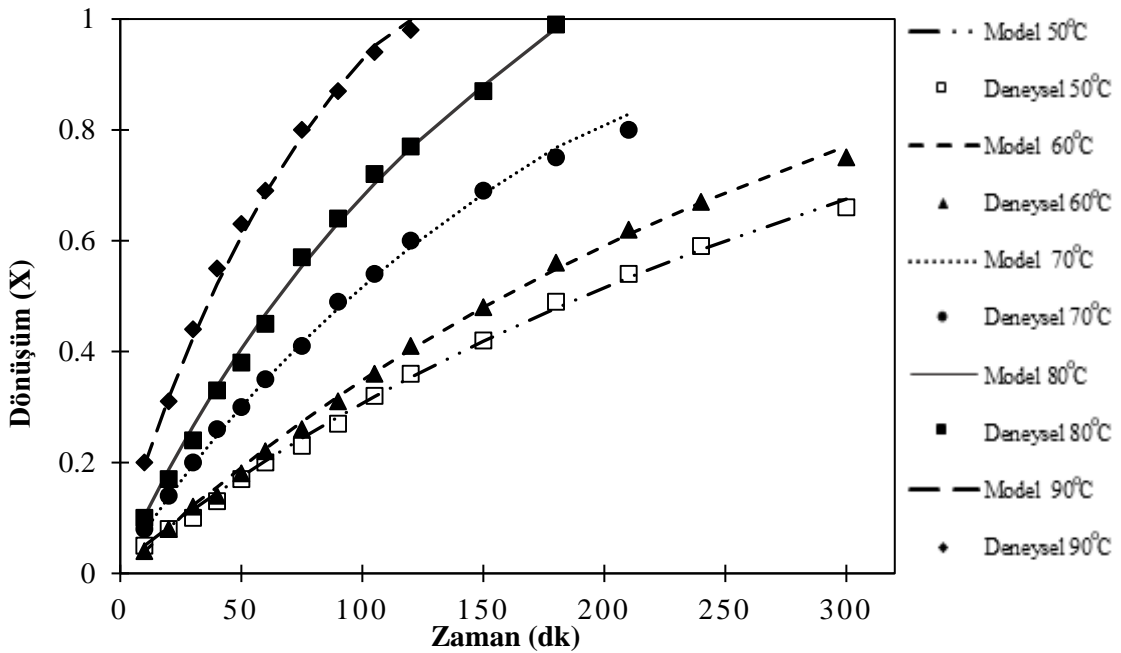
Şekil 4.69. Bromoanisol substratı için reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği

4.10. Bromoasetofenon ve Bromanisol Substratlarının Farklı Sıcaklıklardaki Heterojen Katalitik Suzuki Reaksiyonu için Reaksiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması ve Deneysel Verilerin Model ile Uyumu

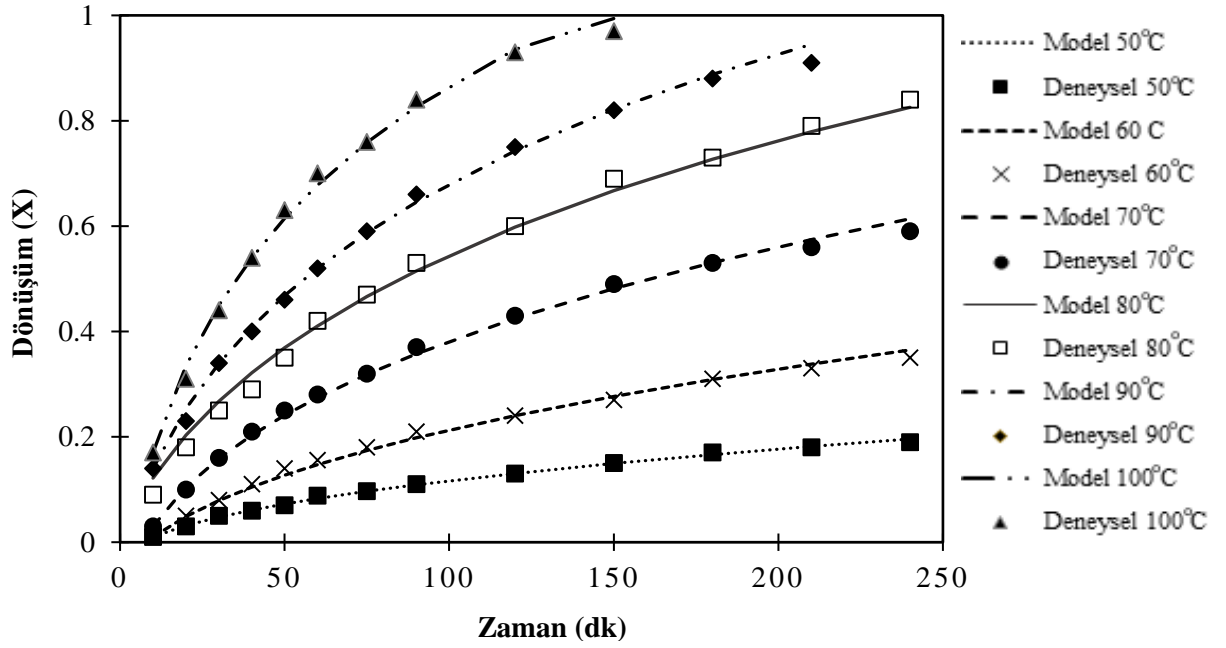
Literatürde, az sayıda matematiksel model eşitlikleriyle heterojen katalitik Suzuki reaksiyonu mekanizması tarif edilmiş olsa da, katalitik döngü içerisindeki reaksiyon basamaklarına ait hız sabiti değerlerinin hesaplanması için hiçbir çalışma yer almamaktadır. Suzuki reaksiyonunda genel olarak artan fenilboronik asit derişimi (fenil borat) ile reaksiyon hızında artış meydana gelmektedir. Bu durum, sulu ortamda yürütülen heterojen katalitik Suzuki reaksiyonunda transmetalasyon basamağının hız belirleyici basamak olduğunun kanıtıdır. Deneysel veriler kullanılarak Eşitlik 4.37'den hesaplanan k_3 değerleri kullanılarak, Eşitlik 4.34'deki diferansiyel denklemde transmetalasyon basamağının geri yöndeki hız sabiti k_{-3} ve redüktif eliminasyon basamağının reaksiyon hız sabiti k_4 sabitlerinin bulunması için MATLAB R2009b programındaki *fmincon* yöntemi kullanılmıştır. Çözüm için hazırlanan MATLAB kodları Ek 1'de sunulmuştur. Bu matematiksel modelin performansı ise, %MAPE, RMSE ve R değerleri ile ölçülmüştür.

Farklı sıcaklıklardaki heterojen katalitik Suzuki reaksiyonu; 5,0 mmol arilbromür (Bromasetofenon veya Bromanisol), 7,5 mmol FBA, 12,5 mmol K_2CO_3 ve substratın molca % 1'i palladyum içeren (0,1 g) katalizör kullanılarak 100 mL su içinde gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlardan elde edilen deneysel dönüşüm değerleri ile modelden elde edilen dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.70 ve 4.71'de grafik edilmiştir. Şekiller incelendiğinde, deneysel olarak elde edilen dönüşüm değerlerinin model ile hesaplanan değerlere çok yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.28 ve 4.29'da model yardımıyla hesaplanan Suzuki reaksiyonu katalitik döngüsünde yer alan transmetalasyon ve redüktif eliminasyon basamaklarına ait reaksiyon hız sabitleri ve deneysel verilerin model ile uyumunu gösteren istatistiksel değerler yer almaktadır. Bu tablolar incelendiğinde, arilbromür substratlarının heterojen katalitik Suzuki reaksiyonu çevriminde transmetalasyon basamağının ileri yöndeki reaksiyon hız sabiti k_3 değerlerinde olduğu gibi geri yöndeki reaksiyon hız sabiti k_{-3} ve redüktif eliminasyon basamağına ait reaksiyon hız sabiti k_4 değerlerinin de artan sıcaklıkla arttığı görülmektedir.



Şekil 4.70. Bromoasetofenon substratının farklı sıcaklıklardaki reaksiyonlardan elde edilen deneysel ile model dönüşüm değerlerinin uyumu



Şekil 4.71. Bromoanisol substratının farklı sıcaklıklardaki reaksiyonlardan elde edilen deneysel ile model dönüşüm değerlerinin uyumu

Deneysel sonuçlardan, artan sıcaklıkla reaksiyon hızı ve dönüşüm değerlerinin arttığı bilinmektedir. k_3 değerlerinin k_4 değerlerine kıyasla çok küçük olması Eşitlik 4.36'nın oluşturulmasında yapılan kabulün doğru olduğunu desteklemektedir. Ayrıca istatistiksel sonuçlar olan MAPE ve RMSE değerlerinin oldukça düşük olması ve R^2 değerlerinin ise 0,99 olması oluşturulan model ile deneysel sonuçların uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.28. MATLAB yazılım programı kullanılarak bromoasetofenon substratının farklı sıcaklıklarda hesaplanan Suzuki reaksiyon hız sabitleri ve modelin istatistiksel değerleri

Sıcaklık, K	$k_3 \cdot 10^3$, L/g kat. dk	$k_{-3} \cdot 10^3$, L/g kat. dk	k_4 , mol/g kat. dk	MAPE	RMSE	R^2
323	2,20	0,021	1,23	3,37	0,0113	0,99
333	2,63	0,024	1,58	6,64	0,0085	0,99
343	4,09	0,031	2,74	6,88	0,0193	0,99
353	5,91	0,035	3,51	2,21	0,0123	0,99
363	8,80	0,050	5,17	2,74	0,0222	0,99

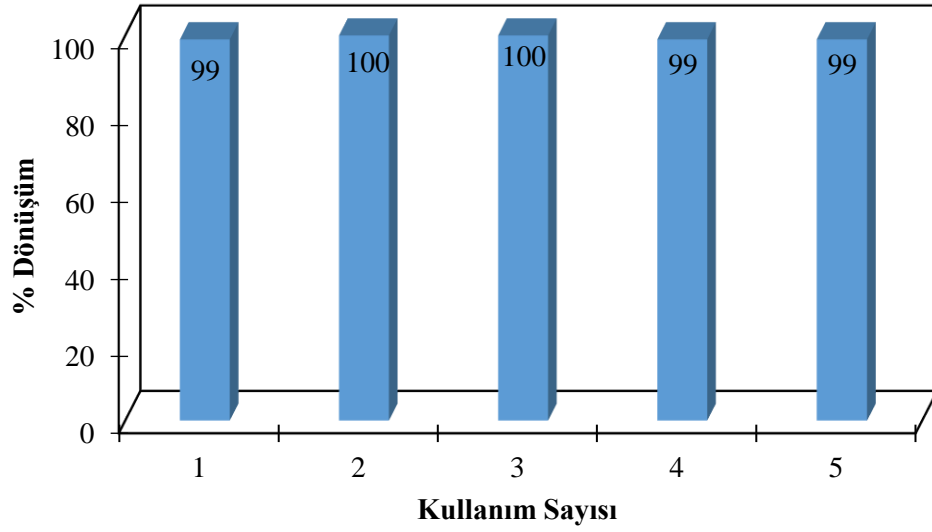
Tablo 4.29. MATLAB yazılım programı kullanılarak bromoanisol substratının farklı sıcaklıklarda hesaplanan Suzuki reaksiyon hız sabitleri ve modelin istatistiksel değerleri

Sıcaklık, K	$k_3 \cdot 10^3$, L/g kat. dk	$k_3 \cdot 10^3$, L/g kat. dk	k_4 , mol/g kat. dk	MAPE	RMSE	R ²
323	0,82	0,05	0,17	2,73	0,0025	0,99
333	1,63	0,09	0,25	4,25	0,0074	0,99
343	3,09	0,12	0,29	3,25	0,1093	0,99
353	4,73	0,17	0,36	1,13	0,0210	0,99
363	5,68	0,21	0,50	1,42	0,0085	0,99
373	9,01	0,30	0,73	2,13	0,0127	0,99

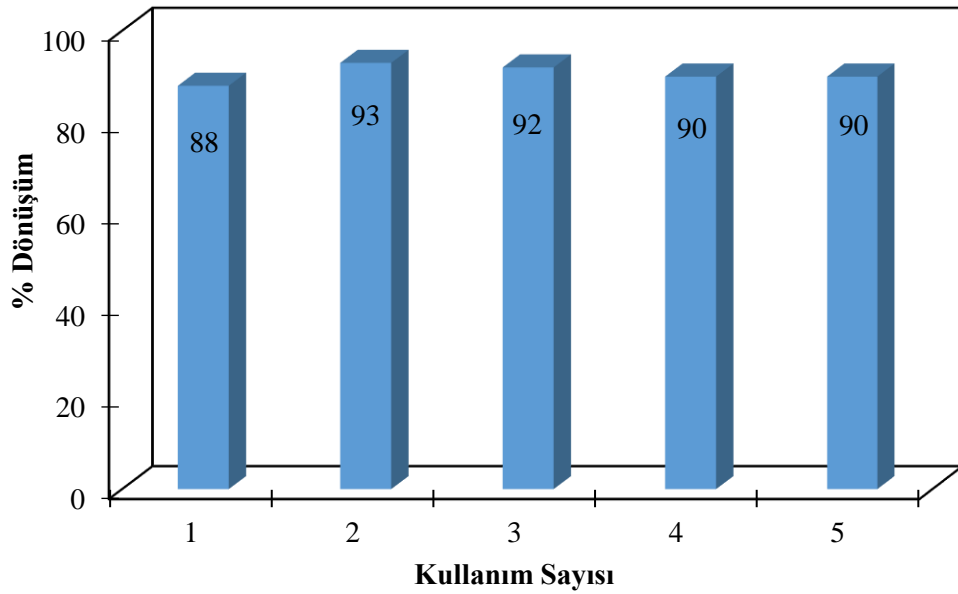
4.11. Katalizörlerin Yeniden Kullanımı

Heterojen katalitik reaksiyonlarda katalizörlerin tekrar kullanım sonrasında katalitik aktivite kaybına uğramaları ekonomik ve ekolojik açıdan çok önemlidir. Bromoasetofenon ve bromoanisol substratlarının heterojen katalitik Suzuki reaksiyonu için tekrar kullanımı incelenmiş ve kullanım sayısına karşılık yüzde dönüşüm grafikleri Şekil 4.72 ve Şekil 4.73’de verilmiştir.

Şekil 4.72 ve 4.73 incelendiğinde, katalizörün ilk kullanımdan sonra ikinci kez kullanılmasında daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni polimerik destek maddesi içinde yer alan NHC-Pd-piridin kompleksindeki Pd metalinin reaksiyon sonunda +2 değerlikten 0 değerliğine indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Suzuki reaksiyonlarında Pd(0) türlerinin Pd(+2) türlerinden daha aktif katalizörler olduğu bilinmektedir (Chen, 2008; Carrow, 2011). Katalizörün her iki reaksiyonda ikinci kullanımı sonrasında katalitik aktivitesinde az da olsa düşüş meydana gelmektedir. Gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda, reaksiyon ortamında palladyum türleri saptanmamıştır. Bu düşüşün nedeni destek maddesi üzerinde palladyumun kısmi olarak agregaya uğraması, yıkama işleminin yüksek verimle yapılamamasından dolayı reaktif ya da ürünlerin katalizör gözeneklerini tıkaması sonucu oluşan kirlilikler olabilir. Genel olarak bromoasetofenon ve bromoanisol substratlarının kullanıldığı heterojen katalitik Suzuki reaksiyonlarında katalizörün beş kez yüksek katalitik aktivite ile kullanıldığı görülmektedir.



Şekil 4.72. Bromoasetofenon substratlı katalitik Suzuki reaksiyonunda katalizör kullanım sayısının dönüşüm üzerine etkisi
(Reaksiyon şartları; Fenilboronik asit: 7,5 mmol, bromoasetofenon: 5,0 mmol, K_2CO_3 : 12,5 mmol, 100 ml, 80 °C, 3 saat)



Şekil 4.73. Bromoanisol substratlı katalitik Suzuki reaksiyonunda katalizör kullanım sayısının dönüşüm üzerine etkisi
(Reaksiyon şartları; Fenilboronik asit: 7,5 mmol, bromoasetofenon: 5,0 mmol, K_2CO_3 : 12,5 mmol, 100 mL, 90 °C, 3 saat)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında PEPPSI tipi *N*-Heterosiklik karben-palladyum (NHC-Pd-piridin) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen vinil imidazol, benzimidazol ve dimetil benzimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin komplekslerin (homojen katalizörlerin) yapısal karakterizasyonları NMR ve FT-IR analiz tekniği ile yapılmıştır. Sentezlenen altı adet NHC-Pd-piridin kompleks türleri Akrilamid (AAM) ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) monomerleri kullanılarak metilenbis akrilamid (MBA) çaprazbağlayıcı monomeri eşliğinde, serbest radikal polimerizasyon tekniği ile polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimer destekli NHC-Pd-piridin katalizörlerin (heterojen katalizörlerin) yapısal karakterizasyonları FT-IR, SEM, SEM-EDX, TEM ve TGA analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

Homojen katalizörlerin heterojenleştirilmesi işlemi için destek maddesi olarak poly(AAM-AMPS) hidrojel kullanılmıştır. Çaprazbağlı polimerik destek maddesinin su tutma ve soğurum özelliğini artırmak amacıyla komonomer olarak, yapısında çok sayıda hidrofilik grup içeren AMPS komonomeri kullanılmıştır. Kimyasal çapraz bağlı hidrojin su tutma ve suğurum özelliklerini karakterize edebilmek amacıyla farklı oranlarda çaprazbağ ve AMPS komonomeri içeren hidrojel sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojellerin şişme kinetiği ve çözücü difüzyon türünü belirleme çalışmaları yapılmıştır. Dinamik şişme testleri sonucunda; farklı oranlarda çapraz bağ içeren poli(AAM-AMPS) polimerlerinin şişme kapasitelerinin 36,33-221,16 g su/ g polimer arasında, difüzyon üsteli “n” değerlerinin 0,70-0,97 arasında ve difüzyon katsayısı “D” değerlerinin $29,84 \times 10^{-3}$ - $709,16 \times 10^{-3}$ cm²/sa arasında değiştiği saptanmıştır. Artan çapraz bağ oranına bağlı olarak hidrojellerin şişme kapasitesinde, difüzyon üsteli “n” değerlerinde ve difüzyon katsayısı “D” değerlerinde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. AMPS komonomeri içermeyen ve farklı oranlarda AMPS komonomeri içeren hidrojellerin ise şişme kapasitelerinin 19,36-110,95 g su/ g polimer arasında, difüzyon üsteli “n” değerlerinin 0,50-0,85 arasında ve difüzyon katsayısı “D” değerlerinin $9,45 \times 10^{-3}$ - $466,16 \times 10^{-3}$ cm²/sa arasında değiştiği belirlenmiştir. Artan AMPS içeriğine bağlı olarak hidrojellerin şişme kapasitesinde ve difüzyon katsayısı “D” değerlerinde artış meydana geldiği saptanmıştır.

Homojen ve heterojen katalizörlerin Suzuki eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri araştırılmış ve homojen katalizli reaksiyonlarda, farklı sübstituent

gruplarına sahip aril bromür ve aril klorür substratlarının Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki dönüşümleri incelenmiştir. Elektron çekici özellikteki substratların dönüşümünde % 100' e yakın değerlere ulaşılmıştır. Elektron sağlayıcı özellikteki substratların kullanıldığı reaksiyonlarda ise homojen katalizörlerin aktivite sıralamaları benzimidazol tabanlı katalizörler > dimetil benzimidazol tabanlı katalizörler > vinil imidazol tabanlı katalizörler olarak belirlenmiştir. Farklı sübstütient gruplarına sahip aril bromür substratlarının kullanıldığı heterojen Suzuki reaksiyonlarında vinil imidazol tabanlı NHC-Pd-piridin-pridin komplekslerini içeren polimerik katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda, benzimidazol ve dimetil benzimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin-pridin komplekslerini içeren katalizörlere kıyasla daha yüksek dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır.

Sentezlenen tüm heterojen katalizörler arasında en yüksek katalitik ativiteye sahip olduğu belirlenen ve yapısında dikloropridin-1-(vinil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil) imidazol -2-ilidenpalladyum (II) (**2b** kompleksi) içeren polimer destekli katalizörün katalitik aktivitesine destek maddesinin etkisini belirlemek için poli(AAm) ve poli(AAm-AMPS) destek malzemeleri kullanılarak poli(AAm)-**2b** ve poli(AAm-AMPS)-**2b** katalizörleri sentezlenmiştir. Bu katalizörler kullanılarak bromoasetofenon substratının heterojen Suzuki reaksiyonundaki dönüşümlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Anyonik ve daha hidrofilik yapıdaki poli(AAm-AMPS)-**2b** katalizörünün katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durumun nedeni poli(AAm-AMPS) katalizörün daha hızlı ve yüksek şişme kapasitesine sahip olmasından dolayı daha fazla reaktanın katalizör içine difüzyonu ve aktif merkezlerle temasın daha kolay olması ile açıklanabilir.

Heterojen Suzuki reaksiyonunun genel katalitik çevriminde hız belirleyici basamağı belirlemek için Poli(AAm-AMPS)-**2b** (**3b**) katalizörlüğünde, bromoasetofenon ve bromoanisol substratları kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki reaksiyonu kinetiği incelenmiştir. Farklı miktarlarda FBA ve bromlu substratların kullanıldığı reaksiyonlarda; artan bromlu substratların derişimi ile reaksiyon hızının biraz düştüğü fakat artan FBA derişimi ile reaksiyon hızında yüksek miktarda artış olduğu saptanmıştır. Bu durum hız belirleyici basamağın Transmetalasyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca aynı reaksiyon şartlarında, bromoasetofenon substratının üzerindeki elektron çeken $-\text{COCH}_3$ grubu sayesinde Suzuki reaksiyonundaki dönüşüm ve reaksiyon hız değerleri, elektron verici özellikte olan $-\text{OCH}_3$ grubu taşıyan bromoanisol substratına kıyasla daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sulu

ortamda ve aynı koşullarda gerçekleştirilen heterojen Suzuki reaksiyonlarında % 100 dönüşüme; bromoasetofenon için 80 °C’de, bromoanisol için 100 °C’de ulaşılmıştır.

Heterojen Suzuki reaksiyonu hız ifadesi, transmetalasyon kontrollü olduğu varsayımı yapılarak substratların derişimi cinsinden;

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_t \cdot k_3 \cdot C_E}{\frac{k_{-3} \cdot C_F}{k_4} + 1} = \frac{C_t \cdot k_3 \cdot [R' - B(OH)_3]}{\frac{k_{-3} \cdot [R - R']}{k_4} + 1} \quad (\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1})$$

olarak ifade edilebilir.

Bromoasetofenon ve bromoanisol substratlarının, suda gerçekleştirilen heterojen katalitik Suzuki reaksiyonu için transmetalasyon basamağına ait, Eşitlik 4.38 yardımıyla, t’ye karşı $\ln\left(\frac{1,5-x}{1,5}\right)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle hesaplanan reaksiyon hız sabiti (k_3) değerlerinden faydalanarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bromoasetofenon için Suzuki reaksiyonu aktivasyon enerjisi 34,88 kJ/mol, bromoanisol için ise 47,03 kJ/mol olarak saptanmıştır. Bromoasetofenon substratının aynı sıcaklıklarda bromoanisolle kıyasla daha yüksek ortalama reaksiyon hızı ve dönüşüm değerlerine ulaşması reaksiyon aktivasyon enerjisi değerinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Farklı sıcaklıklarda deneysel olarak elde edilen heterojen Suzuki reaksiyonu kinetik verileri kullanılarak, literatürdeki bilgiler doğrultusunda yapılan varsayımlar ile oluşturulan matematiksel model (Eşitlik 4.34) içerisinde yer alan transmetalasyon basamağına ait geri yöndeki hız sabiti k_{-3} , redüktif eliminasyon basamağındaki hız sabiti k_4 , SQP yöntemini temel alan MATLAB içerisindeki *fmincon* programı ile hesaplanmıştır. Parametre belirleme işlemi, hal değişkenleri için bulunan tahmin değerleri ile deneysel değerler arasındaki farkın kareleri toplamı olarak tanımlanan bir amaç fonksiyonunun minimum olmasını gerektirmektedir. Bu optimizasyon işlemi için de SQP yöntemini temel alan MATLAB programındaki *fmincon* optimizasyon yöntemi ile belirlenen modelden elde edilen değerler ile deneysel verilerin uyumlu olduğu MAPE, R^2 , RMSE değerlerinden anlaşılmaktadır.

Sentezlenen katalizörler, bromoasetofenon ve bromoanisol substratların kullanıldığı heterojen Suzuki reaksiyonunda beş defa önemli derecede katalitik aktivite kaybına uğramadan kullanılmıştır.

Bu çalışma doğrultusunda yapılabilecek öneriler aşağıda maddeler halinde sunulmaktadır.

- Elde edilen vinilimidazol ve benzimidazol tabanlı NHC-Pd-piridin komplekslerinden farklı olarak, yapısında farklı elektronik özellikte ve yapıda gruplardan oluşan NHC-Pd-piridin kompleksleri hazırlanıp, bunlardan polimerik heterojen katalizörler sentezlenebilir.
- Bu tür katalizörlerin Suzuki reaksiyonundan farklı olarak diğer C-C bağ oluşum reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenebilir.
- Palladyum metalinden farklı olarak rutenyum, iridyum, platin, gümüş, altın gibi diğer değerli geçiş metallerinin NHC-Metal komplekslerinden hidrojel destekli yeni ve özgün katalizörler hazırlanarak, birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilmenin yolu açılabilir.
- Geçiş metal komplekslerini içeren N-Heterosiklik karben komplekslerinin çaprazbağlı olarak polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerik yapıların katalizör olarak kullanımının yanı sıra antimikrobiyal ve antikanser biyokatalizörler, elektrik-elektronik sektöründe yarı iletken malzemeler, çevre koruma materyalleri, kontrollü ilaç salım sistemlerinde taşıyıcı materyaller, kimyasal ve biyolojik sensörler olarak üretilmeleri ve kullanılmalarının mümkün olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, M., Barrett, A.G:M., Braddock, D.C., Crampan, S.M., Procopiou, P.A.(1999). A recyclable 'boomerang' polymer-supported ruthenium catalyst for olefin metathesis. *Tetrahedron Lett.* **40**, 8657-8668.
- Akkoç, M. (2015). *İmidazol ve benzimidazol içeren N-Heterosiklik karbon öncüllerinin sentezi ve özellikleri*. Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Akyalçın, S. (2010). *Heterojen katalizörler varlığında etilen oksit-su tepkimesinin kinetik incelenmesi*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Alaa, S. ve Aziz, A. E. (2002). organometallic polymers of the transition metals. *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 995–1031.
- Alvarez L. C. ve Concheiro A. (2002). Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel. *Journal of Controlled Release.* **80**, 247-257.
- Alıcı, B. (1995). *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*. Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Altıokka, M. R. ve Çıtak, A. (2003). Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in presence of Amberlyst catalyst. *Applied Catalyst A: General*, **239**, 141-148.
- Arvela, R. K. (2009). *Palladium catalysed Carbon-Carbon coupling reactions*. Doktora tezi, Uppsala University, İngiltere.
- Atalay, T. (2005). *Kimyasal Kinetik*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, Türkiye.
- Baker, M. V., Brown, D. H., Simpson, P. V., Skelton, B. W., White, A. H. (2009). synthesis and characterisation of (alkoxybenzimidazolin-2-ylidene)palladium complexes: the effect of ancillary ligands on the behaviour of precatalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1977–1988.
- Bartholomew, C. ve Farrauto, R. (2006). *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Wiley, New York, 1-16 p.
- Basan, S. (2013). *Polimer Kimyası (2. Baskı)*. Gazi kitapevi, Ankara.
- Bellina, F., Carpita, A., Rossi, R. (2004). Palladium catalysyt for the Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances. *Synthesis*, 1, 2419-2440.
- Berezovskii, V. V., Wöhrle, D., Tsaryova, O., Makarov, S. G., Pomogailo, S. I., Glagolev, N. N., Zhilina, Z. I., Voloshanovskii, I. S., Roshchupkin, V. P., Pomogailo, A. D. (2007). Synthesis and reactivity of metal containing monomers. *Russian Chemical Bulletin*, **56**, 160-167.
- Beşergil, B. (2008) *Polimer Kimyası*. Gazi kitapevi, Ankara. 34 s.

- Beşergil, B. (2009). *Enstrümental Analiz Temel İlkeleri*. Gazi kitapevi, Ankara 94 s.
- Billmeyer, F.W. (2005). *Textbook of Polymer Science*. Wiley Interscience, New York. 64 s.
- Blond, C. L. (2011). *Scope and Mechanistic Studies of the Palladium on Carbon Catalyzed Suzuki Cross Coupling Reaction*. Doktora tezi, Seton Hall Üniversitesi, New Jersey.
- Boztepe, C., Solener M., Yuceer, M., Kunkul, A., Kabasakal, O. S. (2015). Modeling of Swelling Behaviors of Acrylamide-Based Polymeric Hydrogels by Intelligent System. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **36**,1647–1656.
- Boztepe, C., Tosun, E., Bilenler, T., Şişlioğlu, K. (2017). synthesis and characterization of acrylamide based copolymeric hydrogel-silver composites: antimicrobial activities and inhibition kinetics against *E.coli*. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. Basım aşamasında. doi.org/10.1080/00914037.2017.1291513.
- Brahima, S., Boztepe, C., Kunkul, A., Yuceer, A. M. (2017). Modeling of drug release behavior of pH and temperature sensitive poly(NIPAAm-co-AAc) IPN hydrogels using response surface methodology and artificial neural networks. *Mat. Sci. Eng. C*. **75**, 425-432.
- Braun, D. Cerdonron, H., Rehahn, M., Ritter, H., Voit, B. (2005). *Polymer Synthesis: Theory and Practice, Fourth edition*. Springer, New York.
- Braun, D. Cerdonron, H., Korn, W. (1984) *Practical macromolecular organic chemistry*. Harward Acedemic Publisher, New York.
- Bringman, G., Gunther, C., Ochse, M., Schupp, O., Tasler, S. (2001). In Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. Academic Press, New York.
- Brown, M. (1998). *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 1: Principles and Practice*. Elsevier published. London, U.K.
- Bütün, S. ve Şahiner, N., (2011). A versatile hydrogel template for metal nano particle preparation and their use in catalysis. *Polymer*, **52**,4834-4840.
- Byun, J. W. ve Lee, Y. S. (2004). Preparation of polymer-supported palladium/N-heterocyclic carbene complex for Suzuki cross-coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, **45**, 1837-1840.
- Calvent, D., Wong, J. Y., Giasson, S. (2004). Rheological monitoring of polyacrylamide gelation: importance of cross-link density and temperature. *Macromolecules*. **37**, 7762-7771.
- Campbell, I.M. (1994). *Introduction to Synthetic Polymers*. Oxford University Press, Inc., New York, USA.

- Carrow, B. P. (2011). *Mechanistic studies on palladium-catalyzed coupling reactions*. Doktora tezi. Illinois Üniversitesi, İngiltere.
- Chen, J. S. (2008). *Pd/c-catalyzed suzuki cross- and self- couplings & the development of a lab-scale hydrogenation system*. Doktora tezi, The State University of New Jersey. New Jersey.
- Christopher J. O'Brien, Eric A., Kantchev, B., Cory V., Niloufar H., Gregory A., Chass, A. L., Alan C. H., Michael G. O. (2006). Easily prepared air- and moisture-stable Pd–NHC (NHC=N-heterocyclic carbene) complexes: a reliable, user-friendly, highly active palladium precatalyst for the Suzuki–Miyaura reaction. *Chem. Eur. J.* **12**, 4743-4748.
- Conlon, D. A. Pipik, F., Blond, S. C., Sowa, J. R., Izzo, J., Clooins, P., Ho, G. J., Williams, J. M., Shi, Y. J., Sun, Y. K. (2003). Suzuki–Miyaura Cross-Coupling With Quasi-Heterogeneous Palladium, *Advanced Synthesis and Catalysis*. **345**, 931-935.
- Çekirdek, S., Yaşar, S., Özdemir, İ. (2014). Palladium(II)-N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, characterization and catalytic application. *Appl. Organometallic Chem.* **28**, 423-431.
- Çetinkaya, B., Gürbüz, N., Seçkin, T., Özdemir, İ. (2002). Synthesis and Immobilization of N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ru(II): Catalytic Activity and Recyclability for the Furan Formation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **184**, 31-42.
- Dinu, M. V., Perju, M. M., Dragan, E. S. (2011). Composite IPN ionic hydrogels based on polyacrylamide and dextran sulfate. *Reactive & Functional Polymer*. **71**, 881-890.
- Dolbow, J., Eliot, F., Ji, H. (2004). Chemically induced swelling of hydrogels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. **52**, 51-84.
- Dowding, P.J. ve Vincet, B. (2000). *Colloids and surfaces*. 160-261 s.
- Duncan, D. (2007), *Synthesis, catalysis and recycling studies of perfluoroalkylated palladium complexes*. Yüksek Lisans tezi, Leicestershire Üniversitesi, İngiltere.
- Dunsford, J. J. ve Cavell, K. J. (2014). Pd–PEPPSI-Type Expanded Ring N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Suzuki–Miyaura Cross Coupling. *Organometallics*. **33**, 2902-2905.
- Durmaz, S., Okay, O. (2000). Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization. *polymer*. **41**, 3693-3704.

- Durukan, H.B. (2007). *Kimyasal Capraz Bağlı Akrilamid/sitrokoni asit/sodyum akrilat termopolimerlerinin hazırlanışı, karakterizasyonu ve soğurum özelliklerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Mendres Üniversitesi, Aydın.
- Echavarren, A. M. ve Homs, A. (2014). *Mechanistic Aspects of Metal-Catalyzed C,C- and C,X-Bond Forming Reactions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Publisher, London.
- Erdal, H. (2015). Makine öğrenmesi yöntemlerinin inşaat sektörüne katkısı: basınç dayanımı tahminlemesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **21(3)**, 109-114.
- Erdik, E., (1998). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Gazi kitapevi. Ankara.
- Fırıncı, R. (2016). N-Butyl Substituted N-Heterocyclic Carbene-Pd(II)-Pyridine (PEPPSI) Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction. *JOTCS*. **3(3)**, 93-104.
- Fodor, A. (2015). *Heterogeneous metal-catalyzed C-C coupling reactions: Research & Development*. Doktora Tezi, Poitiers Üniversitesi, Almanya.
- Fogler, H.S. (1992), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall International Inc., 838 p.
- Fürstner, A., Seidel, G., Kremzow, D., Lehmann, C. W. (1998). Pre-ption of metal-imidazolidin-2-ylidene complexes by oxidative addition, *Organometallics*. **17**, 972-975.
- Gerlach. G. ve Arndt, K. F., (2009). *Hydrogels sensors and actuators*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 89 p.
- Goodman, M (2004). *Intoduction to polymer science*, Revelle Collage Universty of CaliforniaCalifornia, USA. 24 p.
- Gunther, M. B. (2008). *Heterogeneous catalysis research progress*. Nova science publishers, Inc. New York, 130 p.
- Gürbüz, N., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., Seçkin, T. (2003). Silica-supported 3-4,5-dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilanedichloropalladium(II) complex: Heck and Suzuki cross-coupling reactions. *Applied Organometallic Chemistry*. **17**, 760-787.
- Gürbüz, N. (2002). *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri*. Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Gürbüz, N., Özdemir, I., Seçkin, T., Çetinkaya, B. (2004). Surface modification of inorganic oxide particles with a carbene complex of palladium: A recyclable catalyst for the Suzuki reaction. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. **14**,149-159.

- Gürbüz, N., Vural, S., Yaşar, S., Özdemir, İ., Seçkin, T. (2010). Pd Functionalized MCM-41 Catalysts for Suzuki Reactionsç *J. Inorg. Organomet. Polym.* **20**, 19–25.
- Güven, M. (2000). *Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Hahn, F.E. ve Jahnke, M. C. (2008). Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3122-2172.
- Hapiot, F., Manuel, S., Monflier, E., (2013). Thermoresponsive hydrogels in catalysis. *ACS Catalysis*, **3**, 1006-1010.
- Hatekeyama, T. ve Quinn, F. X. (1994). *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. published by Wiley, New Jersey, ABD.
- Hong, C. M., Choi, M. C., Chang, Y. W., Lee, Y., Kim, J., Rhee, H., (2012). Palladium nanoparticles on thermoresponsive hydrogels and their application as recyclable suzuki–miyaura coupling reaction catalysts in water. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **354**, 1257 – 1263.
- Hoşgün, H. L. (2005). *Benzaldehit – metanoli tepkimesinin amberlit IR-120 katalizör varlığında kinetik incelenmesi*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Kang, T., Feng, Q., Luo, M. (2005). An active and recyclable polystyrene-supported n-heterocyclic carbene–palladium catalyst for the suzuki reaction of arylbromides with arylboronic acids under mild conditions. *Synthesis Letter*, **15**, 2305-2308.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. (2004). Cationic dye adsorption by acrylamide/itanconic acid hydrogels in aqueous solutions. *Polymer Bulletin*, **8**, 574-578.
- Karadag, E. ve Saraydın, D. (2002). Swelling studies of super water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylolpropane triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate. *Polymer Bulletin*, **48**, 299- 307.
- Karadağ; E., 1992. *Akrilamid-itakonik asit hidrojellerinin hazırlanması karakterizasyonu ve bazı su kirleticilerinin tutulmasında kullanımı*. Doktora Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- Karami, K., Ghasemi, M., Naeini, N. H. (2013). Palladium nanoparticles supported on polymer: An efficient and reusable heterogeneous catalyst for the Suzuki cross-coupling reactions and aerobic oxidation of alcohols. *Catalysis Communications*. **38**, 10-15.

- Karimi, B. Enders, D., (2006). New N-Heterocyclic Carbene Palladium Complex/Ionic Liquid Matrix Immobilized on Silica: Application as Recoverable Catalyst for the Heck Reaction, *Org. Lett.* **8**, 1237-1248.
- Kırıştı, T. (2008). *Sodyum metakrilat içeren çaprazbağlı akrilamid esashı hidrojellerin hazırlanışı, karakterizasyonu ve biyopotansiyel kullanım kapasitelerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
- Kim, J. H., Boote, B. W., Pham, J. A., Hu, J., Byun, H. (2012). Thermally tunable catalytic and optical properties of gold-hydrogel nanocomposites. *IOP Publishing, Nanotechnology.* **23**, 275606-275613.
- Kim, J. H., Kim, J. W., Shokouhimehr, M., Lee, Y. S. (2005). Polymer-Supported N-Heterocyclic Carbene-Palladium Complex for Heterogeneous Suzuki Cross-Coupling Reaction. *JOC Article.* **70**, 6714-6720.
- Knochel, P., Calaza, M.I., Hupe, E. (2004). In metal-catalyzed crosscoupling reactions. *Wiley-VCH, Weinheim.* **2(2)**, 619-670.
- Kundakçı, S., Üzüm, O. B., Karadağ, E. (2009). A New Composite for water and dye uptake: highly swollen Acrylamide/2acrlamido-2-Methyl-1-Propenesulfonic Acid/Clay hydrogels crosslinked by 1,4-Butandiol Dimethacrylate. *Polymer*, **16**, 282-294.
- Küçükyavuz, Z., Küçükyavuz, S., Abbasnejad N., (1996), Electrically Conductive Polymers from Poly(N-vinylimidazole). *Polymer.* **37(15)**, 3215-3218.
- Lee, Y., Hong, M. C., Ahn, H., Yu, J., Rhee, H. (2014). Pd nanoparticles immobilized on poly(NIPAM-co-4-VP) hydrogel: Highly active and reusable catalyst for carbon-carbon coupling reactions in water. *Journal of Organometallic Chemistry.* **769**, 80-93.
- Levenspiel, O. (1972). *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Canada. 34 p.
- Lewis, C.D. (1982). *Industrial and Business Forecasting Methods*. Butterworths Publishing: London, 40 p.
- Li, H. (2009). *Smart Hydrogel Modelling*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 32 s.
- Lindholm, P. (2011). *Cross-coupling reactions of organoborons with organic halides*. Yüksek Lisans tezi, Jyväskylä Üniversitesi, İsveç.
- Mapolie, F. M., Moss, J. R., Smith, G. S. (1997). The Polymerization of Metal-Containing Vinylic Monomers of Iron and Tungsten with Metal-Carbon σ Bonds. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **7**, 233-250.

- Marcet, A. M., Pleixats, R., Cattoen, X., Man, M. W. C. (2011). Imidazolium-derived organosilicas for catalytic applications. *Catal. Sci. Technol.* **1**, 1544–1563.
- Medler, J. G. (1972). *Stace B.C Laboratory methods in infrared spectroscopy* 82-182.
- Melekaslan, D., Okay, O. (2004). Kuvvetli anyonik hidrojellerin polimer çözeltileri içindeki şişme davranışı. *İTÜ dergisi/c*, **2(1)**, 61-71.
- Menczel, J. D. ve Prime, R. B. (2009). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Application*. Wiley, A Jhon Wiley & Sons., INC., Publication. S320-380.
- Natalie M. S., Reto, D., Edwin D., Stevens, A. C., Luigi C., Steven P. N. (2015). Interaction of a bulky N-heterocyclic carbene ligand with Rh(I) and Ir(I). Double C-H activation and isolation of bare 14-Electron Rh(III) and Ir(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3516-3526.
- Nobel ödülleri resmi sayfası, Chauvin, Y., Grubbs, R.H., Schrock, R.R. “The Nobel prize in Chemistry (2005)”.
http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/press.html.
- O’Brain, J. C., Kantchev, E. A. B., Valente, C., Hadei, N. (2006). Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction. *Chem. Eur. J.* **12**, 4743-4748.
- Okay, O. ve Durmaz, S. (2002). Charge density dependence of elastic modulus of strong polyelectrolyte hydrogels. *polymers*. **43**, 1211-1225.
- Organ, M.G., Çalimsiz, S., Sayah, M., Hoi, K.H., Lough, A.J. (2009). Pd-PEPPSI-IPent: an active, sterically demanding cross-coupling catalyst and its application in the synthesis of tetra-ortho-substituted biaryls. *Angewandte Chemie*. **48**, 2383-2387.
- Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Kubilay, S., Aktaş, N., Sahiner, N. (2010). Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination*. **260**, 57-64.
- Ozay, O., Aktas N., Sahiner N., (2010). Magnetik Hidrojeller ile Sulu Ortamlardan Metal Türlerinin Seçimli Uzaklaştırılması. *III. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 12-14 Mayıs, Kocaeli-Türkiye, PS-055.
- Özdemir, İ. Çetinkaya, B., Demir, S. (2004a) Synthesis of novel 1alkylimidazoline and 1- alkylbenzimidazole palladium(II) complexes as efficient catalysts for Heck and Suzuki reactions involving arylchlorides, *J. Mol. Cat.*, **208**, 109-114.
- Özdemir, İ., Denizci, A., Öztürk, H.T., Çetinkaya, B. (2004b). Synthetic and Antimicrobial Studies on New Gold(I) Complexes of Imidazolidin-2-ylidenes. *Appl Organomet Chem.* 18-27.

- Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B. (2005c). Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides. *Tetrahedron*. **61**, 9791-9798.
- Özdemir, İ., Demir, S., Gök, Y., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B. (2004d). Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **222**, 97-102.
- Özdemir, İ., Demir, S., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Çetinkaya, B. (2010). Palladium N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization and catalytic properties in amination. *J. Organomet. Chem.* **695**, 1555-1560.
- Özdemir, İ., Gürbüz, N., Seçkin T, Çetinkaya, B. (2005). Synthesis of Silica-Supported Rhodium Carbene Complex as Efficient Catalyst for the Addition of Phenylboronic Acid to Aldehydes. *Appl. Organometal. Chem.* **19**, 633-638.
- Parshall, G.W. ve Ittel, S.D. (1992). Homogeneous catalysis, second ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Pasqui, D., Cagna, M. D., Barbucci, R. (2012). Polysaccharide-Based Hydrogels: The Key Role of Water in Affecting Mechanical Properties, *Polymers*, **4(3)**, 1517-1534.
- Paşa, S. (2010). *Tiyo schiff bazları ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyot uygulamaları*. Yüksek Lisans tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- Peacock, A. J., Calhoun, A. (2006). Polymer Chemistry-Preparation and Application, Hanger Publishers, Munich.
- Pekel, N. and Güven, O., (2002). Synthesis and Characterization of Poly(N-vinyl imidazole) hydrogels crosslinked by gamma irradiation. *Polym. Int.* **12**, 1404-1410.
- Peppas, N.A. and Franson, N. M. (1983). The Swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers, Polymer Physics Edition. **21**, 983-997.
- Peppas, N.A. ve Mikos, A.G. (1986). Preparation methods and structure of hydrogels. Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Peppas NA (editor), vol:1, Fundamentals, CRC Press, Florida.
- Peppas, N.A., Merrill, E.W., (1977), Hydrogels as swollen elastic networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 1763-1770.
- Perin, D. D., Armerago, W. F. F., Perrin, D. R. (1980). *Purification of laboratory chemicals*, Pergamon Pres Ltd., Sec. Ed.

- Pişkin, E., (1987). *Polimer teknolojisine giriş*, Ankara Ofset A.Ş. İstanbul 199 s.
- Rabek, J. F., (1980). *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Ruiz, P. ve Delmon, B. (1992). *New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis*. Amsterdam, New York, Tokyo. 26 s.
- Saçak, M., (2005). *Polimer teknolojisi*. Gazi Kitabevi, Ankara 21 s.
- Sarkar, S., Guibal, E., Quignard, F., SenGupta, A. K. (2011). Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. *Journal of Nanopart Res.* **14**,715- 736.
- Schwarz, J., Böhm, V.P.W., Gardiener, M.G., Grosche, M., Herrmann, W.A., Raudaschl-Sieber, G. (2000). Polymer-Supported Carbene Complexes of Palladium: Well-Defined, Air-Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction. *Chem. Eur. J.* **6**, 1773-1788.
- Seçkin, T., Köytepe, S., Adıgüzel, H. A. (2008). Molecular design of POSS core star polyimides as a route to low- δ dielectric materials. *Materials Chemistry and Physics.* **112**, 1040-1046.
- Silverstain, R.M., Basslerand, G.C., Morrill T.C. (1984). *Spectrometric identification of Organic Compounds*, 3rd. Ed. P. 80-174 p.
- Sivudu, K. S., Reddy, N. M., Prosad, N. M., Raju, K. M., Mohan, Y. M., Yadav, J. S., Sabitha, G., Shailaja, D. (2008). Highly efficient and reusable hydrogel-supported nano-palladium catalyst: Evaluation for Suzuki–Miyaura reaction in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **295**, 10–17.
- Skoog, D. A. ve Leary, J. J. (1992). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, USA.
- Soomro, S. S. (2009). *C-C Coupling reactions catalyzed by supported palladium in liquid phase*. Doktora tezi. Münih Teknik Üniversitesi, Almanya.
- Stanforth, S.P. (1998). Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis. *Tetrahedron*, **54**, 263-303.
- Strzelec, K., Wasikowska, K., Cypryk, M., Pospiech, P. (2011). Terpolymers of N-vinylpyrrolidinone and 1-vinylimidazole as new supports for palladium nanocluster catalysts *e-Polymers.* **24**, 667-679.
- Suzuki, A. (1999). Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles. *J. Organomet. Chem.* **576**, 147-168.

- Şahiner, N., Ozay, H., Ozay, O., Aktaş, N. (2010). A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticle preparation and use in the reduction of nitrophenols. *Applied Catalysis B: Environmental*. **101**, 137–143.
- Şahiner, N., Bütün, S., Özay, Ö., Dibek, B. (2011a). Utilization of Smart Hydrogel–Metal Composites as Catalysis Media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **373**, 122-128.
- Şahiner N., Ozay O., Aktas N., (2011b). 4-Vinylpyridine-Based Smart Nanoparticles with N-Isopropylacrylamide, 2-Hydroxyethyl Methacrylate, Acrylic acid, and Methacrylic Acid for Potential Biomedical Applications. *Curr. Nanosci.* **7** (3), 453-462.
- Şahiner N., Ozay O., Inger E., Aktas N., (2011c). Controllable hydrogen generation by use smart hydrogel reactor containing Ru nano catalyst and magnetic iron nanoparticles. *J. Power Sources*, **196** (23), 10105-10111.
- Şahiner N., Ozay O., Inger E., Aktas N., (2011d). Superabsorbent hydrogels for cobalt nanoparticle synthesis and hydrogen production from hydrolysis of sodium boron hydride. *Appl. Catal., B*, **102** (2), 201-206.
- Şenel, M. (2009). Entrapment of Urease in Poly(1-vinyl imidazole)/Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) Network. *Journal of Applied Polymer Science*. **119**,1931-1939.
- The Mathworks, Inc. 2009. www.mathworks.com
- Toprak, S. (2011). *Çok değişkenli uyarlamalı regresyon eğrileri ve konik programlama ile zaman serilerinin modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- Tsuji, J. (1995). *Palladium Reagents and Catalysts; Innovations in Organic Synthesis*. Wiley: Chichester, U.K.
- Tuncaboylu, C. D., Şahin, M., Argun, A., Oppermann, W., Okay, O. (2012). Dynamics and Large Strain Behavior of Self-Healing Hydrogels with and without Surfactants. *Macromolecules*, **45**, 1991-2000.
- Turi, E. A. (1997). *Thermal characterization of polymeric materials*. Academic Press, New Jersey, ABD.
- Türker, M. (2005). *Biyoreaksiyon Mühendisliği: Biyolojik Proseslerin Kinetiği ve Modellenmesi*. Su Vakfı Yayınları, Kocaeli, 65-81.
- Türkmen, H. ve Çetinkaya, B. (2006). 1,3-diarylimidazolidin-2-ylidene (NHC) complexes of Pd(II): Electronic effects on cross-coupling reaction and thermal decompositions, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 3749–3759.

- Uysal, B. (2012). *Bor alkoksitlerin homojen ve heterojen katalizör olarak aldehit ve ketonların indirgenmesi üzerine etkileri ve indirgenme reaksiyon kinetiğinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Uzluk, E. (2008). *Bazı polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Üzüm, Ö. B. (2008). *Yeni akrilamid esaslı anyonik ipn'lerin sentezi, karakterizasyonu ve şişme/soğurum/denetimli salınım potansiyellerinin araştırılması*. Doktora tezi. Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
- Valente, C., Belowich, M. E., Hadei, N., Organ, M. G. (2010). Pd-PEPPSI coplexes and the Negishi reaction. *Eur. J. Org. Chem.* 4343-4354.
- Wang, Y., Zhang, J., Zhang, W., Zhang, M. (2009). Pd-Catalyzed C-C Cross-Coupling Reactions within a Thermoresponsive and pH-Responsive and Chelating Polymeric Hydrogel. *Journal of Organic Chemistry*, **74**, 1923–1931.
- Yang, J., Zhang, X., Yu, W., Liui W., Biang, F. (2013). Chelidamic acid functionalized stimuli-responsive hydrogel supported-palladium catalyst for copper-free Sonogashira reaction in aqueous media. *Reactive & Functional Polymers*. **73**, 710–718.
- Yaşar, S. (2008). *Karbon-halojenür bağlarının n-heterosiklik karben katalizörleri ile aktivasyonu*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Yaşar, S. Çağlar, Ş. Arslan, M. Özdemir, İ. (2015). Synthesis, characterization and the SuzukiMiyaura coupling reactions of N-heterocyclic carbene-Pd(II)-pyridine (PEPPSI) complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*. **776**, 107-112.
- Yüceer, M. (2005). *Akarsularda su kalitesinin belirlenmesine yönelik yeni bir dinamik benzetim yazılımı*. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Zhao, Y., Zhou, Y., Ma, D., Liu, J., Li, Zhang L., Tony, Y., Zhang, H., (2003). Suzuki crosscoupling mediated by tetradentate N-heterocyclic carbene (NHC)-palladium complexes in an environmentally benign solvent. *Org. Biomol. Chem.* **1**, 1643-1552.

EKLER

Ek 1. *fmincon* metodu ile çözüm için kullanılan MATLAB ana dosya kodlaması

```
clear
clc
warning off
global parm x t xd mm
cputime0=cputime;
TolerX=1e-18;
TolerFun=1e-18;
parlb =[0.000000 0.000000 0.0000];
baslangic=[0.025 0.000035 0.0500];
parub =[10.000 10.000 10.000];
options
=optimset('Display','iter','LargeScale','Off','MaxFunEvals',5000,'TolX',TolerX,'TolFun',TolerFun,'MaxIter',3000);
[pari,fval,exitflag,output] =
fmincon('objektiffonksiyon80',baslangic,[],[],[],[],parlb,parub,[],options)
plot(t,xd,'ro',t,x)
legend('Deneysel','Model')
o_1=pari(1)/pari(2)
o_2=pari(3)/pari(1)
RMSE=errperf(xd,x,'rmse')
MAPE=errperf(xd,x,'mape')
R=corrcoef(xd,x);
R_2=R(2)^2
```

Ek 2. *fmincon* metodu ile çözüm için kullanılan MATLAB model kodlaması

```
function F=modely80(t,x)
global x0 parm
CA0=50;
CB0=75;
CC0=125;
% WRITE YOUR EQUATIONS HERE (F=[.....])
F=(parm(1)*(CB0-CA0*x))/(CA0*((parm(2)/parm(3))*CA0*x+1));
```

Ek 3. *fmincon* metodu ile çözüm için kullanılan MATLAB objektif fonksiyon kodlaması

```
function [f]=objektiffonksiyon80(pari)
global x0 parm x xd t tstart tfinal tsample modelcb
parm=pari;
A=[ 3 0.04
```



```

7    0.07
10   0.10
15   0.14
20   0.17
25   0.2
30   0.24
40   0.3
50   0.38
60   0.45
75   0.57
90   0.65
105  0.73
120  0.78
150  0.87
180  0.99 ];
t=A(:,1);
xd=A(:,2);
x0=xd(1,:);
sayi=length(t);
for ii=1:sayi-1
    tilk=t(ii);
    tson=t(ii+1);
    deltat=(tson-tilk)/1000;
    [ta,x]=ode23('modely80',[tilk tson],x0);
    xa(ii,:)=x(length(x),:);
    x0=xa(ii,:);
end
x=[xd(1,:);xa];
vs=size(xd);
n=vs(1);
m=vs(2);
xdn=zscore(xd);
xn=zscore(x);
modelcb=0;
g=0;
mm=length(x);
for j=1:m
    for i=1:n
        modelcb=modelcb+((x(i,j)-xd(i,j)))^2;
    end
end
f=modelcb;

```

ÖZGEÇMİŞ

1. **Adı Soyadı:** Cihangir Boztepe
2. **Doğum Tarihi:** 23/06/1985
3. **Doğum Yeri:** KARTAL
4. **Öğrenim Durumu:**

Derece	Alan	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Mühendisliği	Cumhuriyet Üniversitesi	2003-2007
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi	2008-2010
Doktora	Kimya Mühendisliği	İnönü Üniversitesi	2011-2017

5. **Akademik Unvanlar:**
Araştırma Görevlisi : 2011-2017

6. **Yüksek Lisans Tezi**
Çapraz Bağlı Anyonik Poliakrilamid Hidrojellerinin Sentezi,
Karakterizasyonu ve Boyar Madde ile Etkileşimlerinin İncelenmesi