



**T.C.  
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİRAL MANYETİK MCM-41 NANOPARTİKÜL  
HAZIRLANMASI VE KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**İrem Tutkum AYKUT**

**BURDUR, 2020**

**T.C.  
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİRAL MANYETİK MCM-41 NANOPARTİKÜL  
HAZIRLANMASI VE KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**İrem Tutkum AYKUT**

**Danışman: Doç. Dr. Yaşar GÖK**

**II. Danışman: Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN**

**BURDUR, 2020**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

İrem Tutkum AYKUT tarafından Doç. Dr. Yaşar GÖK yönetiminde hazırlanan “Kiral Manyetik MCM-41 Nanopartikül Hazırlanması ve Katalitik Etkinliğinin Araştırılması” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 16/04/2020

**Doç.Dr. Yaşar GÖK**

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

**Prof.Dr. Sabri ULUKANLI**

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

**Prof.Dr. İsmail KAYAĞİL**

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

### ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun \_\_\_\_\_ Tarih ve \_\_\_\_\_ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

**Prof.Dr. Ayşe Gül MUTLU GÜLMEMİŞ**

Müdür  
Fen Bilimleri Enstitüsü

## ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Kiral Manyetik MCM-41 Nanopartikül Hazırlanması ve Katalitik Etkinliğinin Araştırılması”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

16 / 04 / 2020

İrem Tutkum AYKUT

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin her aşamasında bilgisi ve deneyimiyle yanımda olan, bilimsel çalışmaların ne kadar ciddiyet, sıkı çalışma ve titizlikle yapılması gerektiğini öğreten ve tecrübelerini her ayrıntısıyla aktaran Danışman Hocam Sayın Doç.Dr. Yaşar GÖK'e,

Sahip olduğu bilgi birikimini ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, karşılaştığımız sorunlarda bu birikimleri nasıl kullanmamız gerektiğini öğretmek için yılmadan emek harcayan hocam Sayın Prof.Dr. Halil Zeki GÖK'e,

Yüksek lisans derslerim sırasında keyifli bir bilgi aktarımı sağlayan ve akademik olarak deneyimlerini bizlere ulaştırarak desteklerini sunan hocalarım Sayın Prof.Dr. Fatih Mehmet EMEN ve Prof.Dr. Erdal KENDÜZLER'e

Bölüm arkadaşlarım Ali İhsan KARAÇOLAK, Zeynep YILDIRIM ve Derya KILIÇ'a

0551-YL-18 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne

115R015 ve 118Z523 No`lu projeler kapsamındaki yüksek lisans bursiyerliklerim için TÜBİTAK'a

Yüksek lisans tezimde dikkat etmem gereken önemli noktalara değindikleri için Sayın jüri üyeleri Prof.Dr. Sabri ULUKANLI ve Prof.Dr. İsmail KAYAĞİL'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımda maddi ve manevi her zaman arkamda duran, destek ve güvenlerini hiçbir zaman esirgemeyen annem Cemile AYKUT, babam Fikret AYKUT ve kardeşim Bensu AYKUT'a minnettarım.

**Nisan, 2020**

**İrem Tutkum AYKUT**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL DİZİNİ .....	iv
ÇİZELGE DİZİNİ .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
ÖZET .....	x
SUMMARY .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	2
2.1. Stereokimya .....	2
2.1.1. İzomerlik .....	2
2.1.2. Kirallik .....	3
2.1.3. Enantiyoseçimli Sentez .....	5
2.2. Kataliz .....	6
2.2.1. Homojen Kataliz .....	8
2.2.1.1. Biyokataliz .....	9
2.2.1.2. Organokataliz .....	9
2.2.1.3. Geçiş Metal Katalizi .....	10
2.2.2. Heterojen Kataliz .....	11
2.2.2.1. Enantiyoseçimli Heterojen Kataliz .....	13
2.3. Enantiyoseçimli Reaksiyonlar .....	21
2.3.1. Enantiyoseçimli Aldol Reaksiyonu .....	21
2.3.2. Enantiyoseçimli Michael Reaksiyonu .....	22
2.3.3. Enantiyoseçimli Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu .....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	24
3.1. Materyal .....	24
3.2. Aletler ve Cihazlar .....	24
3.3. Yöntem .....	25
3.3.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartiküllerin Sentezi .....	25
3.3.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MCM-41 Yapısının Sentezi .....	26
3.3.3. 3-(Trietoksisilil)propil İzosiyanat Sentezi .....	27
3.3.4. 1-((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-2-Amino-1,2-difeniletıl)-3-(3-(trietoksisilil)propil)üre (1) Bileşiminin Sentezi .....	28
3.3.5. Manyetik Özelliğe Sahip Silika Destekli Üre-primer Amin Birimi İçeren Kiral Heterojen Katalizör (2) Sentezi .....	30
3.3.6. Kiral Heterojen Katalizörün Enantiyoseçimli Aldol Reaksiyonundaki Katalitik Uygulaması .....	31
3.3.7. Kiral Heterojen Katalizörün Enantiyoseçimli Michael Reaksiyonundaki Katalitik Uygulaması .....	32
3.3.8. Kiral Heterojen Katalizörün Enantiyoseçimli Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Uygulaması .....	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	42
4.1. Manyetik Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartiküllerinin Sentezi ve MCM-41 Desteğine Tutturulması .....	42

4.1.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MCM-41 Yapılarının Analiz Sonuçları .....	42
4.2. 3-(Trietoksisilil)propil izosiyanat ve 1-((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-2-amino-1,2-difeniletıl)-3-(3-(trioksisilil)propil)üre (1) Sentezi.....	47
4.3. Kiral Ligand (1) Bileşğinin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MCM-41 ile Birleştirilerek Oluşturulan Manyetik Kiral Heterojen (2) Bileşğinin Sentezi .....	48
4.3.1. Kiral Heterojen Katalizör (2) Bileşğinin Analiz Sonuçları .....	49
4.4. (1) ve (2) Bileşiklerinin Enantiyoseçimli Aldol Reaksiyonundaki Katalitik Etkinlikleri .....	53
4.5. (1) ve (2) Bileşiklerinin Enantiyoseçimli Michael Reaksiyonundaki Katalitik Etkinlikleri .....	55
4.6. (1) ve (2) Bileşiklerinin Enantiyoseçimli Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Etkinlikleri.....	57
5. SONUÇ .....	67
KAYNAKLAR .....	70
EKLER .....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	98

## ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. İzomerlerin alt basamakları .....	2
Şekil 2.2. Bromokloroflorometanın enantiyomerleri.....	2
Şekil 2.3. 4-Fenil-2-oksazolidinon bileşiğinin enantiyomerleri.....	3
Şekil 2.4. Stereojenik C karbon atomu bulunan 2-metil-bütirik asit bileşiği.....	3
Şekil 2.5. Polarimetre cihazı .....	4
Şekil 2.6. Propranolol bileşiğinin enantiyomerleri.....	5
Şekil 2.7. Talidomit bileşiğinin enantiyomerleri.....	6
Şekil 2.8. Kataliz: 21. yüzyılın anahtar teknolojisi.....	7
Şekil 2.9. Enzimlerin substratı ürüne dönüştürme evresi .....	9
Şekil 2.10. Biyokataliz örneği .....	9
Şekil 2.11. İlk organokatalizörler .....	10
Şekil 2.12. Geçiş metal katalizi katalitik döngüsü .....	10
Şekil 2.13. Heterojen kataliz için genel katalitik döngü .....	11
Şekil 2.14. Kiral homojen katalizörlerin tutunma stratejileri.....	13
Şekil 2.15. Nanomalzemelerin gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması .....	14
Şekil 2.16. MCM grubu silika örnekleri .....	14
Şekil 2.17. MCM tipi malzemelerin yapı çeşitleri .....	15
Şekil 2.18. Kararlı sulu manyetik akışkanlar üretmek için iki tabakalı manyetik sıvıların sentezi .....	16
Şekil 2.19. ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -MCM-41-SO <sub>3</sub> H katalizörünün hazırlanması.....	17
Şekil 2.20. Hidrazinin elektrokatalitik oksidasyonu için tasarlanmış elektrokimyasal sensörlerin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.21. Heterojen organokatalizör kullanılan moleküller arası Aldol reaksiyonunun optimizasyonu .....	19
Şekil 2.22. Silika destekli organokatalizörün katalitik denemesi.....	19
Şekil 2.23. Silika destekli prolin bazlı peptid katalizörünün enantiyoseçimli Aldol reaksiyonu .....	20
Şekil 2.24. Sentezlenen hibrit malzeme katalizliğinde enantiyoseçimli Aldol reaksiyonu ..	21
Şekil 2.25. Katalitik enantiyoseçimli Aldol reaksiyonu .....	22



Şekil 2.26. Katalitik enantiyoseçimli Michael reaksiyonu .....	22
Şekil 2.27. Katalitik enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonu .....	23
Şekil 3.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartiküllerinin sentezi .....	25
Şekil 3.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartiküllerin sentez ve ürün görüntüleri.....	25
Şekil 3.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MCM-41 yapısının sentezi.....	26
Şekil 3.4. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MCM-41 yapısının sentez ve ürün görüntüleri.....	26
Şekil 3.5. 3-(Trietoksisisilil)propilamin (APTES) molekülünden 3-(tri- etoksisisilil)propil izosiyanat sentezi.....	27
Şekil 3.6. Kiral ligand 1 bileşiğinin sentezi .....	28
Şekil 3.7. Kiral ligand 1 bileşiğinin sentez ve saflaştırma görüntüleri.....	28
Şekil 3.8. Kiral heterojen katalizörün sentezi .....	30
Şekil 3.9. Kiral heterojen katalizör 2 yapısının sentez görüntüleri .....	30
Şekil 3.10. Enantiyoseçimli Aldol reaksiyonu .....	31
Şekil 3.11. Enantiyoseçimli Aldol test reaksiyonu sentez görüntüleri .....	31
Şekil 3.12. Enantiyoseçimli Michael reaksiyonu .....	32
Şekil 3.13. Enantiyoseçimli Michael test reaksiyonu sentez görüntüleri .....	33
Şekil 3.14. Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda <i>ras</i> -alkollerin sentezi.....	36
Şekil 3.15. Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon için genel sentez yöntemi .....	37
Şekil 3.16. Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonu a) katalizör 1 ve [Ru( <i>p</i> -cymene)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , b) katalizör 1 ve [Ru( <i>p</i> -cymene)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 'in kompleks oluşumu, c) komplekse keton ve baz ilave edildikten sonra .....	37
Şekil 4.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartiküllerinin geniş açı XRD yapısı .....	43
Şekil 4.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'in a) taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü ve elementel tarama haritalaması için seçilen alan, b) EDX analizi, c-e) EDX haritalama görüntüleri .....	44
Şekil 4.3. mMCM-41'in düşük açı ve yüksek açı XRD toz deseni.....	45
Şekil 4.4. mMCM-41'in adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (üstte) ve por genişliği dağılımı (altta).....	46
Şekil 4.5. mMCM-41'in TGA eğrisi .....	47
Şekil 4.6. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MCM-41 ve 2'nin FT-IR spektrumları .....	49
Şekil 4.7. Düşük açı XRD toz desenleri a) mMCM41, b) 2 .....	50
Şekil 4.8. mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör 2 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (üstte) ve por genişliği dağılımları (altta).....	51

<b>Şekil 4.9.</b> mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör 2 ve mMCM-41 için TGA eğrileri .....	53
<b>Şekil 4.10.</b> Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonu için genel gösterim .....	57



## ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
<b>Tablo 2.1.</b> Homojen ve heterojen katalizörün karşılaştırılması .....	12
<b>Tablo 4.1.</b> mMCM-41 ve mMCM-41 destekli üre-primer amin bazlı kiral heterojen katalizör 2'nin yapısal özellikleri .....	52
<b>Tablo 4.2.</b> Katalizörlerin enantiyoseçimli Aldol reaksiyonundaki katalitik etkinlikleri .....	54
<b>Tablo 4.3.</b> Kiral heterojen katalizör 2'nin enantiyoseçimli Aldol reaksiyonundaki tekrar kullanılabilirliği .....	55
<b>Tablo 4.4.</b> mMCM-41 ve mMCM-41@üre-primer amin kiral heterojen katalizörün enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda katalitik etkinlikleri .....	56
<b>Tablo 4.5.</b> Kiral heterojen katalizör 2'nin enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda tekrar kullanılabilirliği .....	57
<b>Tablo 4.6.</b> Homojen katalizör 1'in enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalitik etkinliği (substrat/katalizör/baz oranı belirleme çalışması) .....	58
<b>Tablo 4.7.</b> Homojen katalizör 1'in enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalitik etkinliği ve enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik etkisine baz etkisi çalışması .....	60
<b>Tablo 4.8.</b> Homojen katalizör 1'in enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik etkisine baz mmol ve katalizör oranının etkisi çalışması .....	61
<b>Tablo 4.9.</b> Kiral katalizör 1 ve 2 varlığında aromatik ketonların enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonu çalışmaları .....	62
<b>Tablo 4.10.</b> Heterojen katalizör 2'nin enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki substrat/katalizör çalışması .....	65
<b>Tablo 4.11.</b> Heterojen katalizör 2'nin enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki tekrarlanabilirliği .....	65

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>A</b>	: Absorbans
<b>APTES</b>	: (3-Aminopropil) trietoksisilan
<b>BET</b>	: Brunauer–Emmett–Teller (Azot absorpsiyon desorpsiyon)
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	: Dötero kloroform
<b>CTAB</b>	: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
<b>d</b>	: Dublet
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>dk</b>	: Dakika
<b>DMF</b>	: <i>N,N</i> -dimetilformamid
<b>e.n.</b>	: Erime noktası
<b>EDX</b>	: Enerji Dispersif X-ışını Kırınımı
<b>EI</b>	: Elektron etkisi
<b>Eq</b>	: Ekvivalent
<b>ES</b>	: Elektro sprey
<b>EtOAc</b>	: Etil asetat
<b>EtOH</b>	: Etil alkol
<b>FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	: Demir(II) klorür tetrahidrat
<b>FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	: Demir(III) klorür heksahidrat
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
<b>g</b>	: Gram
<b>GC</b>	: Gaz kromatografisi
<b>HPLC</b>	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
<b>Hz</b>	: Hertz
<b>İPA</b>	: İzopropil alkol
<b>J</b>	: Etkileşme sabiti
<b>M</b>	: Molarite
<b>m</b>	: multiplet
<b>MeOH</b>	: Metil alkol
<b>mg</b>	: Miligram
<b>MHz</b>	: Megahertz

<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mmol</b>	: Milimol
<b>MNP</b>	: Manyetik nanopartikül
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	: Sodyum bikarbonat
<b>NH<sub>3</sub></b>	: Amonyak
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	: Difosfor pentaoksit
<b>Ph</b>	: Fenil
<b>ppm</b>	: Milyonda bir birim
<b>ras</b>	: Rasemik
<b>Rf</b>	: Tutunma faktörü oranı
<b>s</b>	: Singlet
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>t</b>	: Triplet
<b>TEOS</b>	: Tetraetilortasilikat
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik analiz
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>TLC</b>	: İnce tabaka kromatografisi
<b>UV-Vis</b>	: Ultraviyole-Görünür Alan
<b>XRD</b>	: X-ışınları Kırınımı
<b>% ee</b>	: % Enantiyomerik fazlalık
<b>°C</b>	: Santigrat derece
<b>µL</b>	: Mikrolitre
<b>δ</b>	: Kimyasal kayma

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**Kiral Manyetik MCM-41 Nanopartikül Hazırlanması ve Katalitik Etkinliğinin  
Araştırılması**

**İrem Tutkum AYKUT**

**Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Yaşar GÖK  
II. Danışman: Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN**

**Nisan, 2020**

Bu tez çalışmasında, manyetik mezo-gözenekli silika ( $Fe_3O_4@MCM-41$ ) destekli üre-primer amin birimi içeren yeni bir kiral nanopartikül sentezi yapılmıştır. Elde edilen yapıların karakterizasyonu NMR, polarimetre, kütle, FT-IR, SEM, XRD, BET ve TGA spektroskopik ölçümleri kullanılarak yapılmıştır. Sentezleri yapılan kiral homojen ve heterojen katalizörlerin katalitik etkinlikleri Aldol, Michael ve Transfer Hidrojenasyon gibi çeşitli enantiyoseçimli reaksiyonlarda incelenmiştir. Aynı zamanda heterojen katalizörün geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliği bu reaksiyonlarda incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** kiral, enantiyoseçimli, manyetik mezogözenekli yapı, kataliz, heterojen katalizör

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi TÜBİTAK ve MAKÜ-BAP tarafından 118Z523 ve 0551-YL-18 proje numarası ile desteklenmiştir.

## **SUMMARY**

**M. Sc. Thesis**

**Preparation of Chiral Magnetic MCM-41 Nanoparticle and Investigation of Catalytic Effectiveness**

**İrem Tutkum AYKUT**

**Burdur Mehmet Akif Ersoy University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yaşar GÖK  
Co-Supervisor: Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN**

**April, 2020**

In this thesis, a new chiral nanoparticle containing magnetic mesoporous silica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$ ) supported urea-primary amine unit was synthesized. The structures obtained were characterized using spectroscopic measurements NMR, polarimeter, mass, FT-IR, SEM, XRD, BET and TGA. The catalytic effectiveness of the synthesized chiral homogeneous and heterogeneous catalysts was investigated in various enantioselective reactions such as Aldol, Micheal and Transfer Hydrogenation. At the same time, the recyclability and the reusability of the heterogeneous catalyst were investigated in these enantioselective reactions.

**Keywords:** chiral, enantioselective, magnetic mesoporous structure, catalysis, heterogeneous catalyst

The present M.Sc. thesis was supported by TUBITAK and MAKU-BAP under the project number of 118Z523 and 0551-YL-18.

# 1. GİRİŞ

Eczacılığa ve tarıma ait ilaçların çoğu bir veya birden fazla kiral merkez içermesi, enantiyomerik olarak saf bileşiklerin geliştirilmesinin oldukça büyük bir öneme sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bileşiklere ulaşmak için çeşitli yaklaşımlar vardır. Bu yaklaşımlar içerisinde en iyi olanı katalitik enantiyoseçimli reaksiyonlardır. Çünkü sadece çok az miktarlarda katalizör ile yüksek verimlerle hedeflenen kiral moleküller elde edilebilir. Kataliz ile enantiyomerce saf bileşikler çeşitli yollarla elde edilmektedir. Günümüzde çevresel faktörler nedeniyle kataliz önceki dönemlere göre daha önemli bir hale gelmiştir. Son yıllarda, çok fazla sayıda organik moleküllerin mükemmel derecede seçimli kiral katalizör olarak geliştirilmesine karşın, endüstriyel alanda yüksek maliyetleri, eser miktarda toksik metallerin uzaklaştırılması ile ilgili karşılaşılan zorluklar homojen enantiyoseçimli katalizörlerin uygulamalarında kısıtlamalar oluşturmaktadır. Homojen katalizörlerin heterojenleştirilmesi yöntemi, karşılaşılan problemlerin çözümünde bilim insanlarına dikkate değer bir yaklaşım sunmaktadır. Heterojen katalizörler homojen eşdeğerlerine benzer yapılara ve yüksek aktivite ve seçicilik sağlayan aktif bölgelere sahip olması ile birlikte reaksiyon karışımından kolay ayrılabilme, geri dönüşümlülük ve geniş kararlılık özellikleri ile çok geniş imkan ve avantajlar sunmaktadırlar. Bu kapsamda, heterojen destek olarak inorganik materyaller rijit yapılarının yığılmalara izin vermemesi, organik çözücülere karışmama, kararlı davranma ve çözünmez olmalarının yanında değişken yüzey alanları ile mükemmel avantajlar sunmaları onları ilgi odağı haline getirmektedir.

Bu veriler ışığında gerçekleştirilen tez çalışmasında, yapısal ve termal kararlılığının yanında değiştirilebilir gözenek boyutlarıyla öne çıkan silika destek olarak seçilmiş olup, üre-primer amin grubu içeren kiral nanopartikül yapı sentezlenerek enantiyoseçimli Aldol reaksiyonunda, enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda ve enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Heterojenleştirilmiş bir katalizör olduğundan dolayı kararlı bir yapısı olup, manyetik özelliğinden dolayı da kolayca geri kazanılarak aynı etkinliğiyle tekrar kullanılabilir. Ekonomik ve çevre dostu olan bu yeni katalizörün, enantiyoseçimli heterojen kataliz havuzuna katkı sağlaması planlanmaktadır.

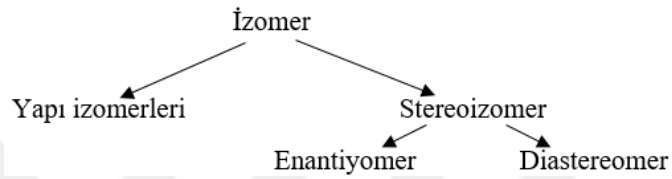


## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Stereokimya

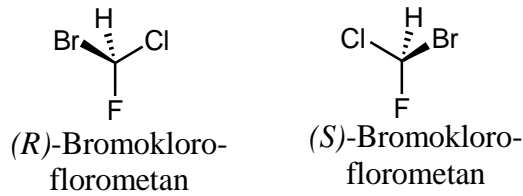
#### 2.1.1. İzomerlik

Kapalı formüllerine bakıldığında aynı olan iki farklı organik bileşik izomer olarak adlandırılırken, bileşiği oluşturan atomlar birbirlerine farklı sırayla bağlanıyorsa yapı izomerleri, aynı sırayla bağlanıp uzaydaki görünüm ve düzenleri farklıysa bunlara da stereoizomerler denmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. İzomerlerin alt basamakları

Şekil 2.2'deki bileşikler birbirlerinin ayna görüntüleridir. Aynı zamanda bu ayna görüntüleri birbirleri üzerine getirildiğinde çakışmazlar. Bu özelliklere sahip olan bileşikler enantiyomer olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. Bromokloroflorometanın enantiyomerleri

Atomların bağlantısı aynı sırayla, uzay boyutunda dizilişleri farklıysa bunlar stereoizomer olarak adlandırılır. Fakat diastereomerleri stereoizomerlerden ayıran özellik, iki bileşiğin moleküllerinin ayna görüntüsüne sahip olmamasıdır. Bu şekilde olan bileşikler ise diastereomer olarak adlandırılır.

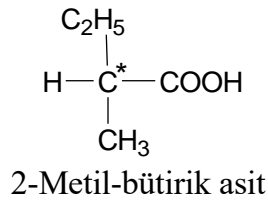
### 2.1.2. Kirallik

Stereokimya, moleküllerin uzay düzlemindeki diziliş ve düzenlenmeleri ile ilgilidir. Stereokimya denildiğinde akla ilk gelen ‘kirallik’ terimidir. Eller, ayaklar gibi makroskopik yapılarda veya enantiyomerlerde olduğu gibi birbirinin ayna görüntüsüne karşılık gelen moleküllerde kiralite mevcuttur. Eğer nesnelere veya moleküller ayna görüntüleri ile çakışıyorsa bu da ‘akiral’ terimini ifade eder. Kiral bir molekül ile onun ayna görüntüsüne karşılık gelen molekül birbirinin enantiyomeridir. Şekil 2.3’de olduğu gibi 4-fenil-2-oksazolidinon bileşikler birbirlerinin enantiyomerleridir. Kiralite, enantiyomerlerin varlığı için gereken koşulu ifade eder (Cahn vd., 1966). Adlandırmanın başında yer alan (*R*) ve (*S*) ifadeleri ise Latince sırasıyla sağ ve sol anlamına gelen ‘rectus’ ve ‘sinister’ sözcüklerinin baş harfleridir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 2.3. 4-Fenil-2-oksazolidinon bileşiğinin enantiyomerleri

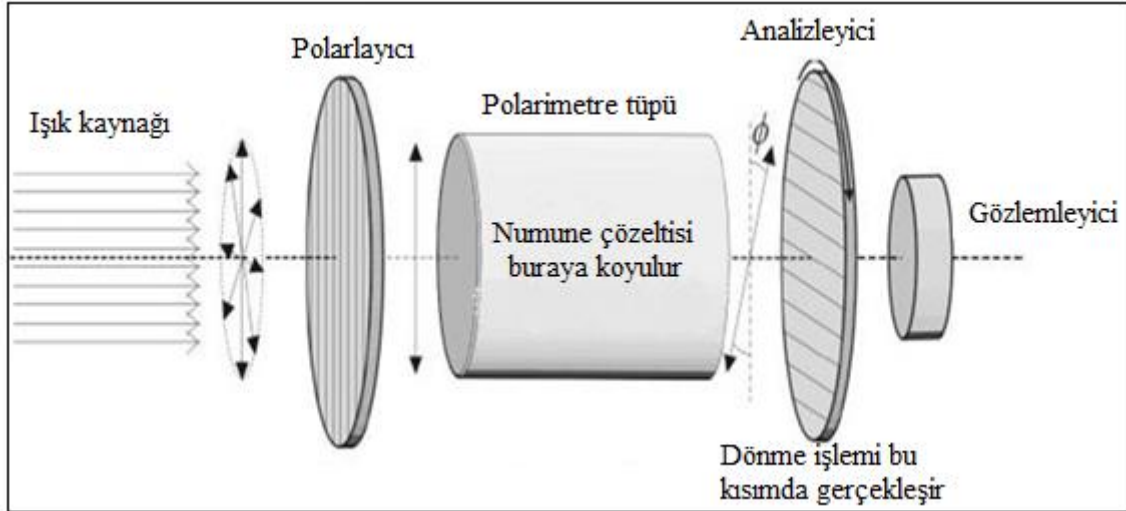
Karbon, silisyum ve bunun gibi merkez atom bulunduran kiral moleküller düzgün dörtüzlü (tetrahedral) yapılardır. Bu tetrahedral yapılar  $sp^3$  hibritleşmesi yapmışlardır. Bu atomların bulunduğu merkeze ise stereomerkez denmektedir (Carey ve Sundberg, 2006). Stereomerkezde bulunan atoma aynı zamanda stereojenik atom da denilebilmektedir. Stereomerkez tanımı ilk olarak 1984 yılında tanıtılarak günümüze kadar erişmiştir (Mislow ve Siegel, 1984). Şekil 2.4’de merkez karbon atomu, stereojenik atom olduğu için ‘\*’ ifadesiyle belirtilmiştir.



Şekil 2.4. Stereojenik C karbon atomu bulunan 2-metil-bütirik asit bileşiği

Kiralite sadece organik moleküllerde değil, inorganik ve kristal bileşiklerde de mevcuttur. İnorganik bileşiklerde merkezdeki iyonun etrafında bulunan ligandların düzeninden kaynaklanan koordinasyon metal komplekslerinde de bulunur (Utembe, 2019).

Kiral bileşiklerin (*R*) veya (*S*) enantiyomerlerinden birinin ne kadar saf olduğunu polarimetre cihazıyla ölçebiliriz (Şekil 2.5). Polarlayıcıdan geçirilip sonrasında çıkan bir ışık, elektriksel ve manyetik alanını tek bir düzlemde titreştiriyorsa buna düzlem-polarize ışık denmektedir. Enantiyomerler ise düzlem-polarize ışığı aynı miktarda, farklı yönlere çevirir. Bu etkilerden dolayı enantiyomerler, optikçe aktif bileşikler olarak adlandırılır (Solomons ve Fryhle, 2002). Optikçe aktif bileşiklerin düzlem-polarize ışığa etkisi polarimetre ile ölçülmektedir. Özgül çevrilmeyi; sıcaklık, kullanılan ışığın dalga boyu, ışığın içinden geçtiği hücrenin uzunluğu ve maddenin konsantrasyonu etkiler.



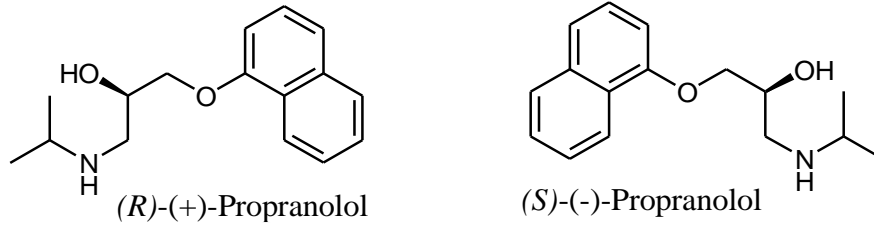
Şekil 2.5. Polarimetre cihazı

### 2.1.3. Enantiyoseçimli Sentez

Kiral moleküller, ilaç endüstrisinde öncü olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Üretilen ve üretilecek olan ilaçların gelişiminde kayda değer veriler sunmaktadır. İlaç etken maddelerin geliştirilmesinde vücudu nasıl etkileyeceği bilinmesi açısından her iki enantiyomer de karakterize edilmelidir. Farmakolojinin alt dalları olan farmakokinetik (alınan ilaçların zaman içinde vücuttaki konsantrasyon durumları) ve farmakodinamik (ilaçların biyolojik sisteme etkileri) özelliklerinin yanı sıra toksikolojik özellikler de (*R*) ve (*S*) enantiyomerlerinde farklılıklar göstermektedir (Abram vd., 2019).

Kiral bir molekülde (*R*) ve (*S*) oranı eşitse (%50 *R*, %50 *S*) bunlar rasemik olarak adlandırılır. İlaç endüstrisinde rasemik olarak sentezlenen ilaçlar olmasına karşın enantiyomerlerden sadece birinin işe yaraması durumunda rasemik eldesi yerine, ihtiyaç duyulan (*R*) veya (*S*) enantiyomerinin sentezlenmesi gerekmektedir.

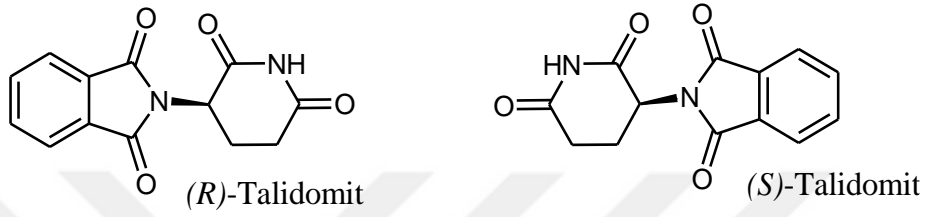
Ayrıca piyasaya rasemik olarak sürülmüş olan bir ilacın patent ve ürün ömrü uzatılmak istendiğinde tek enantiyomer olarak sentezlenir. Fakat sentezlenen enantiyomerin karakterizasyonu yapıp, iddia edilen tedaviyi doğrulamalı ve kanıtlamalıdır. Enantiyoseçimli sentez yapılmadıkça reaksiyon ürünü rasemik olacaktır. Bu rasemik bileşiği enantiyomerlerine ayırmak veya enantiyoseçimli bir reaksiyon ürünü elde etmek isteniyorsa kiral bir ajan kullanılmalıdır (Ager, 2006). İstenilen enantiyomerin elde edilmesine yönelik yapılan reaksiyonlar ise enantiyoseçimli olarak ifade edilir.



Şekil 2.6. Propranolol bileşiğinin enantiyomerleri

Şekil 2.6'da gösterilmiş olan propranolol bileşiğinin (*R*) enantiyomeri gebelik önleyici etki yaparken, (*S*) enantiyomeri hızlı kalp ritmi için  $\beta$ -bloker olarak etki göstermektedir. Rasemik karışım olan ilaçlardan bir enantiyomeri fayda sağlarken, diğeri başka rahatsızlıklara yol açabilmektedir. Örneğin benoksaprofen ilacı ağrı kesici olarak kullanılırken böbrek ve karaciğer hasarına yol açmaktadır. Pirenilamin ilacı ise koroner damar genişletici olarak kullanılırken kalp ventriküllerinde ritim düzensizliğini

doğurmaktadır. Bunun gibi ilaçların rasemik hali insanlar tarafından tüketilirken, zararlı etkileri nedeniyle piyasadan çekilmiştir (Kaya, 2017). Bunların başında gelen en kötü ilaç faciası ise ‘talidomit’ olarak literatüre geçmiştir. Talidomit, hamile kadınların tedavisinde bulantı önleyici olarak kullanılmıştır. Fakat ilaç kullanımı sonrasında doğum kusurlarıyla dünyaya gelen çocuklar olmuştur. Şekil 2.7’de gösterimi verilmiş olan ilacın (*R*) enantiyomeri gerçekten de bulantı önlemeye yarıyorken, (*S*) enantiyomeri doğan çocuklarda kusurlara, deformasyonlara ve hatta ölümlere yol açmıştır (Arlen ve Wells, 1996).



**Şekil 2.7.** Talidomit bileşiğinin enantiyomerleri

Tüm bunlar göz önüne alındığında enantioseçimli sentezin önemi açıkça görülmektedir. Tedavilerde kullanılan ilaçların çoğunun enantiyosaf moleküller tarafından oluşturulması kiralitenin önemini vurgular. Enantiyomerik olarak zengin ürünlerin sentezinde enantioseçimli katalizörler kullanılması ilaç kimyasında önemli bir yer tutmaktadır (Chen vd., 2004).

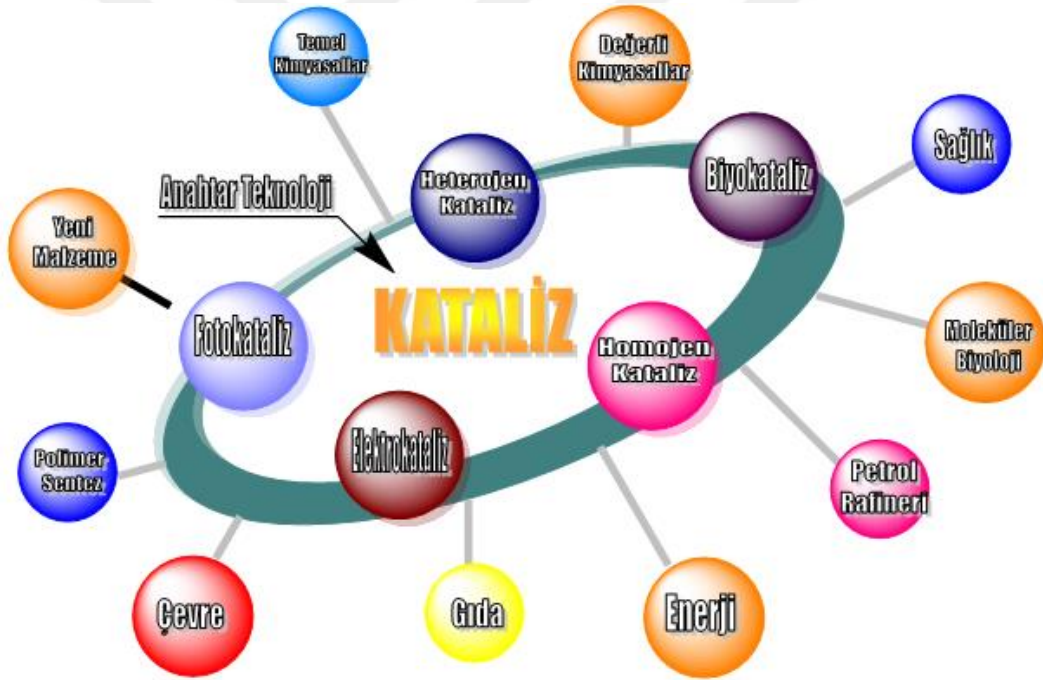
## 2.2. Kataliz

Kataliz genel olarak termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal reaksiyonun hızlandırılması işlemidir. Bu işlemde kullanılan maddeler ise IUPAC’ın tanımına göre bir reaksiyondaki toplam standart Gibbs serbest enerjisini değiştirmeksizin reaksiyonun hızını arttıran katalizör olarak tanımlanmaktadır. Kataliz işlemi esnasında kullanılan katalizörler, reaksiyon karışımlarına eklenerek reaksiyonun hızını arttıran ancak kendilerinde bu işlem sırasında tükenme ya da artma gözlenmeksizin, reaksiyonların aktivasyon enerjisi daha düşük başka bir basamak üzerinden gerçekleşmesine ve dolayısıyla daha kısa sürede sonlanmasına sebep olmaktadır. Aynı zamanda sadece çok az miktarlarda katalizör ile yüksek miktarlarda hedeflenen reaksiyon ürünleri elde edilebilir. Reaksiyonun başlaması için gerekli aktivasyon enerjisini düşürerek daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlayan katalizörler tersinir bir reaksiyonda dengeye etki etmez. Katalizörlerin olası reaksiyonlardan sadece birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir reaksiyonu hızlandırma ölçüsüne

ise katalizör aktifliği denir. Katalizörlerde seçicilik, sentez reaksiyonlarında hedeflenen ürünün elde edilmesi anlamında önemli bir parametreyi oluşturmaktadır.

Organik kimyada sentez reaksiyonlarında hedef ürünün yanında tercih edilmeyen birçok yan ürün elde edilmekte ve hedef ürünü reaksiyon ortamından ayırma ve saflaştırma problemleri yaşanmaktadır. Kimyasal reaksiyonlardaki seçicilik türlerinden kimyasal seçicilik, iki farklı fonksiyonel grup içeren yapılarda görülürken, bölgesel seçicilik de doğrusal veya dallanmış yapısal ürünlerin oluşu ile sonuçlanır. Stereojenik merkez içeren yapılarda gerçekleşen seçicilik ise enantiyo veya diastereoseçiciliktir.

Sentetik kimyasalların büyük bir çoğunluğunun sentez aşamasında kullanılan metotlarından en az birinin katalitik basamak içerdiği düşünülürse, katalizin malzeme ve kimyasalların üretiminde dikkate değer bir öneme sahip olduğu ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Kataliz: 21. yüzyılın anahtar teknolojisi

Katalizörün ne kadar verimli olduğu bilinmek istendiğinde TON denilen çevrim sayısı (ürün moleküllerine dönüşen substrat moleküllerinin toplamı) ve TOF denilen çevrim frekansı (çevrimin birim zamandaki miktarı) skalaları göz önüne alınmalıdır (Leeuwen, 2004).

$$\text{TON} : \frac{\text{Mol}_{\text{Oluşan ürün}}}{\text{Mol}_{\text{Katalizör}}} \quad \text{TOF} : \frac{\text{Mol}_{\text{Oluşan ürün}}}{(\text{Mol}_{\text{Katalizör}}) \times \text{Zaman}} \quad (2.1)$$

Endüstri alanında ihtiyaç duyulan kimyasal bileşiklerin üretimleri sonucunda ortaya çıkan toksik atıklar özellikle çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu sebeple, harcanan enerji ve atıkların en aza indirgenmesi doğrultusunda yapılan araştırmalar katalizin alt sınıflarından olan homojen ve heterojen sistemleri ön plana çıkarmıştır.

### 2.2.1. Homojen Kataliz

Homojen kataliz sistemini oluşturan birimler arasında yer alan katalizörler moleküler yapıya sahiptirler. Küçük miktarlarda iyi tasarlanmış bir katalizöre koordine olan reaktiflerin çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılması ve ürüne dönüşmesi ile katalitik döngü sonuçlanır. Reaktifler arasındaki koordinasyonu sağlayan katalizörün yapısı önemlidir. Katalizörlerin modifikasyonu ile katalitik etkinlik artırılabilir.

Homojen katalizde tepken, ürün ve katalizör homojen bir karışımda yani aynı çözelti içinde bulunur. Homojen katalizörlerde seçicilik yüksek, reaksiyon koşulları ise kolaydır. Fakat sıcaklığa karşı dirençli değildir. Ayrıca geri kazanımları zor ve pahalıdır. Geri kazanım sırasındaki zor şartlar yüzünden bozunma ihtimalleri de vardır. Homojen katalizör eşliğinde gerçekleştirilen tepkimelerde kullanılan çözücülerin atıkları ise doğaya zararlıdır. Yüksek seçicilikleri avantaj olmasına rağmen; çevreye zararı, ısıya karşı hassasiyeti ve geri kazanım maliyetleri göz önünde bulundurulmalıdır.

Homojen kataliz, yüksek seçicilik, katalitik aktivite ve hafif reaksiyon koşulları gibi birçok doğal avantaj sunsa da, kiral katalizörlerin geri kazanımdaki yüksek maliyeti, tekrar kullanımıyla ilgili zorluklar ve metal sızıntısının neden olduğu ürün kirlenmesi durumu pratik uygulamalarını önemli ölçüde engellemektedir. Bu durum özellikle de katma değerli kimyasalların sentezinde soruna yol açmaktadır (Guoa ve Ding, 2011).

Homojen kataliz metotları arasında, stereojenik merkez oluşturma yollarından en geniş kullanıma sahip olan enantiyoseçimli katalizdir. En büyük avantajı sadece katalitik miktarlarda kullanılacak olan kiral katalizör gerektirmesidir. Biyokataliz, organokataliz ve geçiş metal katalizi bu alanda uygulanan yöntemlerdir.

### 2.2.1.1. Biyokataliz

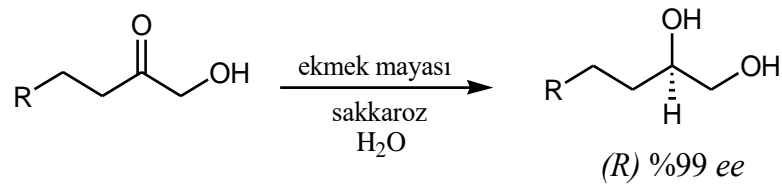
Enzimler, biyolojik katalizörler olarak adlandırılırlar. Enzim, hücrede bulunan farklı bileşiklerden doğru substratı tanıyarak ürüne dönüştürebilir. Bu özellik, enzimlerin özel yapılarından meydana gelir.



Şekil 2.9. Enzimlerin substratı ürüne dönüştürme evresi

Substrat, enzimin etkin kısmına bağlanır. Reaksiyon gerçekleşir ve ürün molekülleri oluşur. Enzim serbest kalarak etkin kısmına uygun bir substrat ile tekrar bağlanabilir (Şekil 2.9). Bunun gibi enzim tepkimeleri genel olarak vücut sıcaklığı olan 37 °C’de en yüksek hızda oluşur. Daha yüksek sıcaklıklarda enzim yapısı bozulabilir ve işlevini kaybedebilir (Petrucci vd., 2008).

Şekil 2.10’da verilen biyokataliz örneğinde olduğu gibi enzimlerin varlığında gerçekleşen bir tepkimede katalizör, enantiyoseçimli molekülün tek tarafıyla reaksiyona girdiğinden dolayı ürün yüksek seçicilikle oluşur (Fessenden ve Fessenden, 1990).



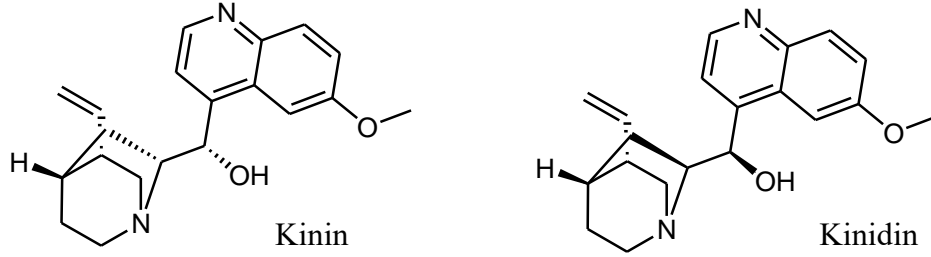
Şekil 2.10. Biyokataliz örneği

### 2.2.1.2. Organokataliz

Enantiyoseçimli organokataliz enantiyomerik olarak zenginleştirilmiş bileşiklerin stereoseçimli sentezi için güçlü bir araç olarak kabul edilmektedir (Monge-Marcet vd., 2012). Organokatalizde yeni kiral merkez veya merkezler oluşturmak amaçlanmıştır (Noyori, 2002). 1908’de Bredig tarafından enantiyoseçimli C-C bağı oluşumunun temelleri



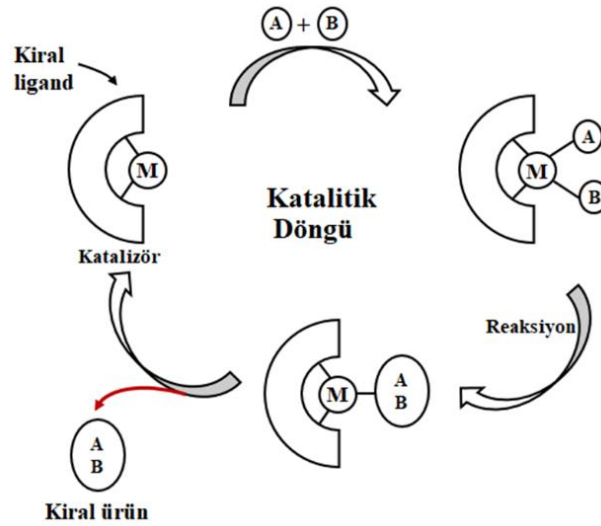
atılmıştır. Organokataliz ile enantiyoseçimli bir sentez gerçekleştirmiştir. Bu reaksiyonda ise Şekil 2.11’de gösterilen ilk kiral katalizörler olan kinin ve kinidin kullanılmıştır (Jacobsen vd., 1999).



Şekil 2.11. İlk organokatalizörler

### 2.2.1.3. Geçiş Metal Katalizi

1966 yılında H. Nozaki’nin Kyoto’da bulunan laboratuvarında yapısal olarak iyi tanımlanmış olan bir kiral geçiş metal kompleksi kullanarak ilk enantiyoseçimli kataliz örneği keşfedilmiştir (Nozaki vd., 1966; Nozaki vd., 1968).



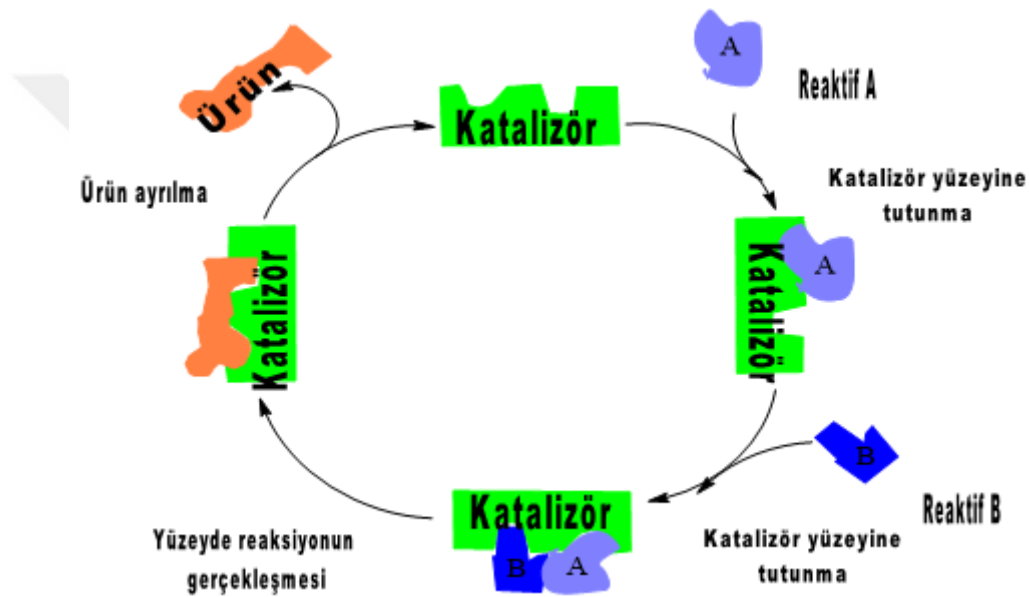
Şekil 2.12. Geçiş metal katalizi katalitik döngüsü

Geçiş metal katalizinde reaktif ve substrat, uyum sağlayarak (*R*) veya (*S*) enantiyomerlerine dönüşmektedir. Az miktarlarda katalizör kullanarak, yüksek verim ve

yüksek enantiyoseçicilikle Şekil 2.12’de görülen kiral AB ürünü oluşmaktadır (Kekeç, 2014).

## 2.2.2. Heterojen Kataliz

Heterojen katalizde, substratın katalizörün yüzeyine bağlandığı adsorpsiyon olayı gerçekleşen ilk basamaktır (Şekil 2.13). Katalizör yüzeyi ile reaktif moleküllerin arasında birçok küçük etkileşimler meydana gelerek reaktiflerin daha aktif hale gelerek reaksiyonun gerçekleşmesi ve ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması ile heterojen katalitik döngü tamamlanır.



Şekil 2.13. Heterojen kataliz için genel katalitik döngü

Heterojen katalizde katalizör, tepkenler ve ürünlerden farklı fazda bulunur. Heterojen katalizde tüm yüzey atomları kullanılmaz. Sadece belirli bölgeler aktif olarak kullanılabilir. Reaktantlar, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelere tutunduğunda aktifliği artar. Reaksiyon gerçekleştikten sonra ürün katalizör yüzeyinden ayrılır. Katalizör farklı fazda bulunduğu için ürünleri kendisinden ayırması daha kolaydır.

Heterojen katalizör, reaktifleri hem reaksiyonun gerçekleşebilmesi için sıkı, hem de reaksiyon sonunda kolayca ayrılabilmesi için zayıf tutmalıdır. Tutunma ve ayrılabilme arasındaki dengeyi sağlamalıdır (Şişman, 2007). Heterojen katalizördeki aktif bölgelerin yapısı kesikli veya parçalı olmadığından çözümlenmesi kolay değildir. Bu yüzden reaksiyon mekanizmasının da belirlenmesi oldukça zordur (Spessard ve Miessler, 1997). Yine de

yüzey atomlarında bulunan d orbitalleri veya elektronlarının önemli bir rolü olduğu düşünülmektedir (Petrucci vd., 2008).

Heterojen katalizörlerin hazırlanması kolay ve düşük maliyetlidir. Aynı zamanda atığı toksik olmadığı için çevreye de zararsızdır. Reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilir. Ayrıca tekrar kullanılabilirliği de endüstriyel anlamda düşünülürse oldukça karlı olmaktadır. Tüm bu avantajların yanında seçiciliğinin değişmekte olması bir dezavantajdır. Buna rağmen iyi tasarlanmış heterojen bir katalizör yüksek seçicilik özellikleri gösterebilir.

Heterojen katalizörler aktif bileşen, destek malzemesi ve diğer güçlendiricilerden oluşur. Aktif bileşen, katalizörün aktivitesini arttırmaya yarar. Destek malzemesi, katalizöre yüksek yüzey alanı sağlamaktadır. Güçlendiriciler ise katalizörün aktivite, seçicilik ve kararlılık değerlerini artırır (Deutschmann vd., 2009; Koç, 1997).

Homojen ve heterojen katalizörlerin birbirlerine karşı avantaj ve dezavantajları vardır. Homojen katalizörler yüksek seçicilikleriyle öne çıkarken, heterojen katalizörler ise kararlılık, geri dönüşüm ve çevre dostu olmasıyla homojen katalizörlerin önüne geçmiştir. Homojen katalizörlerin reaksiyon koşulları her ne kadar kolay olsa da katalizörün hazırlanma evresi oldukça zordur. Buna karşın heterojen katalizör basit yöntemlerle hazırlanmaktadır. Fakat heterojen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşir. Homojen katalizörler reaksiyonda tüm atomları kullanabilirken, heterojen katalizörler sadece aktif bölgelerdeki yüzey atomları kullanabilirler (Tablo 2.1).

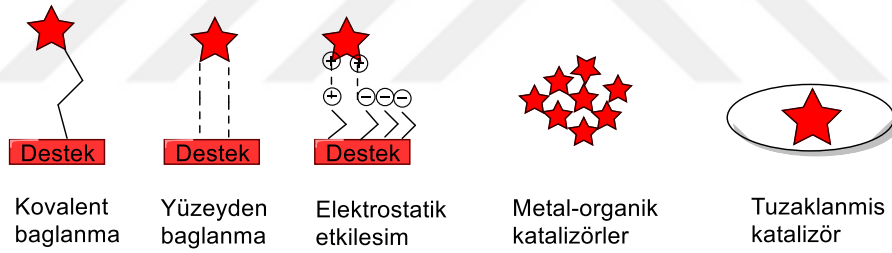
**Tablo 2.1.** Homojen ve heterojen katalizörün karşılaştırılması

<b>Özellikler</b>	<b>Homojen Katalizör</b>	<b>Heterojen Katalizör</b>
Seçicilik	Yüksek	Değişmekte
Hazırlama	Zor	Kolay
Kullanılan atomlar	Tüm atomlar	Yüzey atomlar
Reaksiyon koşulları	Kolay	Zor
Katalizör geri kazanımı	Zor, ekonomik değil	Kolay, çevreye zararsız

### 2.2.2.1. Enantiyoseçimli Heterojen Kataliz

Enantiyoseçimli heterojen kataliz üç temel katagoride incelenebilir. Bunlar, kiral homojen katalizörlerin tutturulmasıyla yapılan, kendileri kiral veya kiral tamamlayıcılarla modifiye olmuş yüzeylerde yapılan ve akiral katalizörlerin desteğiyle kiral substratların diastereoseçimli sentezi ile yapılan katalizdir. Kiral değiştiriciler ve peptitlerin kullanımı yeni tanımlanan mekanizmaların diğer reaksiyonlarla uyumluluk göstermemesinden dolayı ilgi çekmemektedir. Diastereoseçimli heterojen kataliz ise diğer enantiyoseçimli yöntemlerin başarısız olduğu durumlarda iyi sonuçlar vermesine karşın geliştirilmesi gereken eksiklikler bulunmaktadır. Bu kategoriler arasında hızla gelişen ve yenilikçi desteklerin araştırıldığı kiral homojen katalizörlerin tutturulmasıyla yapılan katalizdir.

Kiral homojen katalizörlerin tutturulmasıyla yapılan heterojen kataliz aynı kiral katalizörlerin homojen katalizdeki uygulamalarına göre daha kolay ayrılma, geri kullanım ve daha az metal atık içermesinden dolayı daha avantajlıdır. Kiral ligand, metal veya ön kompleksin yüzeye tutunması kovalent veya nonkovalent şekilde olabilir (Heitbaum vd., 2006, şekil 2.14). Uygun desteğin seçilmesi önemli bir rol oynar.



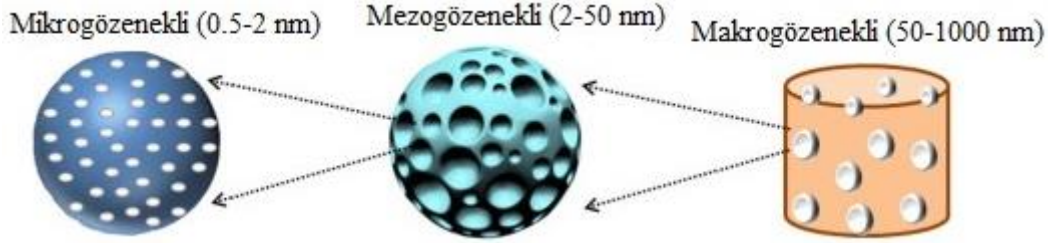
Şekil 2.14. Kiral homojen katalizörlerin tutunma stratejileri

### Katalizör Destek Malzemeleri

Alüminyum oksit, titanyum oksit, silika, zeolit gibi maddeler destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fakat heterojen katalizörlerde kullanılacak olan destek malzemeleri kararlılık, termal dayanıklılık ve aktif yüzey alanı gibi özelliklere sahip olmalıdır.

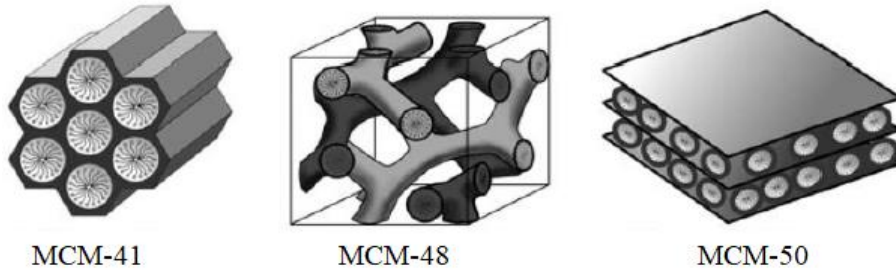
Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), 2 nm'den daha az gözenek çapına sahip olanları mikrogözenekli, 2 ile 50 nm arasında gözenek çapı olanları mezogözenekli, 50 nm'den daha fazla gözenek çapına sahip olanları ise makrogözenekli olarak sınıflandırmıştır (Öye vd., 2001). şekil 2.15'te destek malzemelerinin gözenek boyutlarına göre adlandırılması verilmiştir (Owens vd., 2016). Desteklerdeki gözenek

boyutu arttıkça kütle transferi kolaylaşacağı için mezogözenekli silika destekler dikkat çekmektedir. SBA-15, SBA-16 MCM-41 gibi inorganik destekler, yüksek yüzey alanına sahip olan mezogözenekli yapılardır (Satterfield, 1980).



Şekil 2.15. Nanomalzemelerin gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması

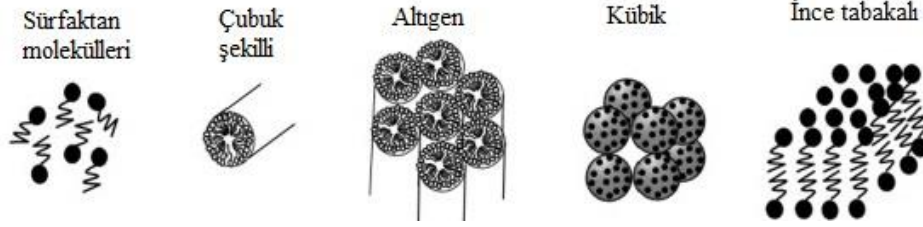
1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme grubu, M41S olarak adlandırılan mezogözenekli silika sınıfını bulmuştur. Bu sınıfa dahil olan silikalar; altıgen yapısıyla MCM-41, kübik yapısıyla MCM-48 ve laminer yapısıyla MCM-50'dir. Şekil 2.16'da MCM grubu malzemelerin gözenekli yapıları verilmiştir (Hoffmann vd., 2006). Bu sınıftaki destek türleri sentezlenirken temel olarak yüzey aktif madde, silika, asit/baz ve çözücü kullanılmaktadır (Ciesla ve Schüth, 1999).



Şekil 2.16. MCM grubu silika örnekleri

Yüzey aktif madde, molekülün etrafında bir iskelet oluşturur. Daha sonra enerjiyi en aza indirmek için küme oluşturan moleküler miselleri meydana getirir. Başta küresel olan miseller, çözücüdeki yüzey aktif maddenin arttırılmasıyla çubuk halini alır. Çubuk misellerin birleşmesiyle de altıgen yapı MCM-41 meydana gelmektedir. Yüzey aktif madde altıgen yapıdaki miktarından daha da arttırılırsa kübik halde olan MCM-48'i, daha sonra ise tabakalı yapıda olan MCM-50'yi meydana getirmektedir (Matthae vd., 1998;

Lensveld, 2003). Şekil 2.17’de MCM tipi malzemelerin yapı çeşitleri verilmektedir (Owens vd., 2016). MCM-41; 1000 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına, 3-4 nm arasında gözenek çapına, 0,8 mL/g gözenek hacmine sahiptir (Das vd., 2007).



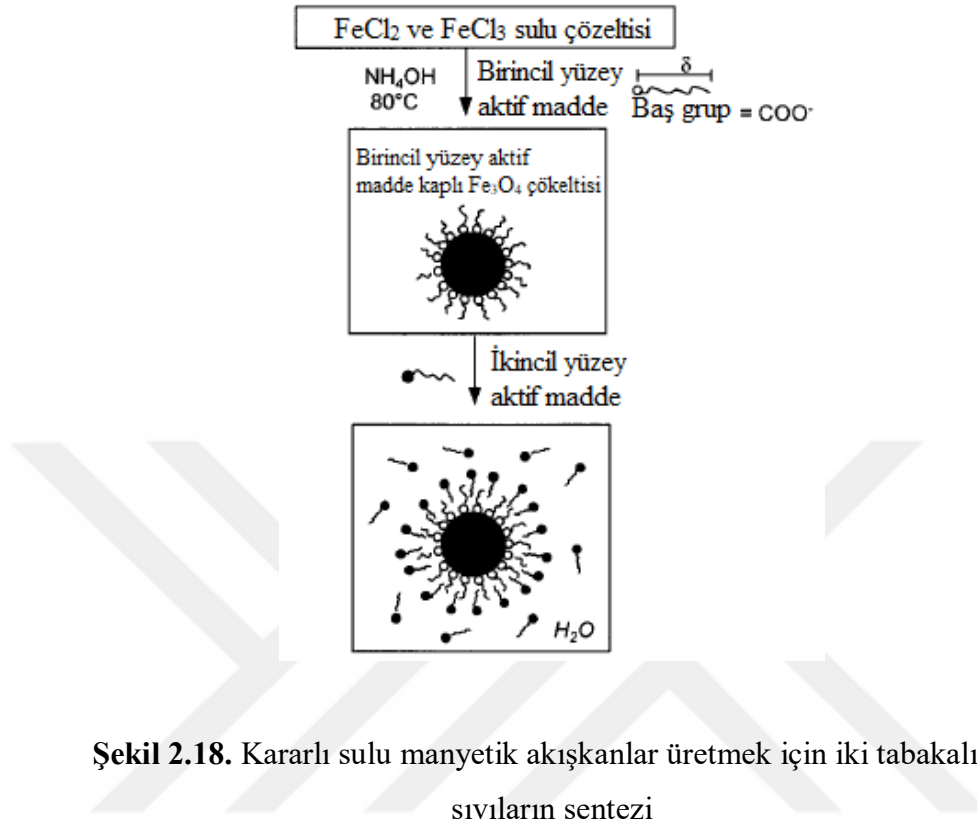
Şekil 2.17. MCM tipi malzemelerin yapı çeşitleri

Mezogözenekli malzemelerin sentezinde ve işlevselleştirilmesinde, geniş spesifik yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek boyutu, termal ve kimyasal stabilitesi, kolay modifikasyonları nedeniyle önemli bir yer tutar. Katalizör destekleri, adsorbanlar ve optik malzemeler gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Katalitik destek olarak mezogözenekli silika, katalizörlerde etkinlik ve seçicilikte önemli bir kayıp olmadan birkaç kez geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir. Mezogözenekli silika desteği olarak kullanılan katalizörler, reaktantların aktif bölgelere erişiminin artması ve katalitik işlem sırasında artan difüzyon hızından dolayı eşdeğer homojen katalizörlere göre daha yüksek etkinlikte reaksiyon verebilmektedir (Tang vd., 2018).

Bu desteklerin yanı sıra manyetik nanopartiküller (MNP) denilen yeni akıllı destekler de ortaya çıkmıştır. Bunlar katalizörün geri kazanımı için büyük potansiyele sahiptir (Chen vd., 2011). Manyetik nanopartiküller; manyetik sıvılar, manyetik rezonans görüntüleme, kataliz gibi birçok uygulamada kullanılan kullanışlı malzemelerden biri haline gelmiştir (Baharin vd., 2016). Santrifüj veya filtrasyon gibi işlemlere gerek kalmadan katalizör, çözelti ortamından manyetik özelliği sayesinde geri kazanılabilir.

Manyetik nanopartikül eldesi ve bu nanopartiküllerin silika desteklere tutturulmasıyla ilgili çalışmalar devam etmektedir. Shen ve çalışma grubu, iki katmanlı yüzey aktif maddeye sahip manyetik sıvıların sentezi üzerine çalışmışlardır. Birincil yüzey aktif maddeye kaplanacak olan demir oksit parçacıklarını hazırladıktan sonra birincil yüzey aktif maddeyle benzer kimyasal özelliklere sahip ikinci bir yüzey aktif madde kullanarak kararlı haldeki sulu manyetik sıvılar hazırlamışlardır (Şekil 2.18). Sentezledikleri manyetik akışkanların ispatını da süper iletken kuantum girişim cihazı manyetometrisi, transmisyon

elektron mikroskobu, termogravimetrik analiz ve diferansiyel tarama kalorimetrisi kullanarak yapmışlardır (Shen vd., 1999).



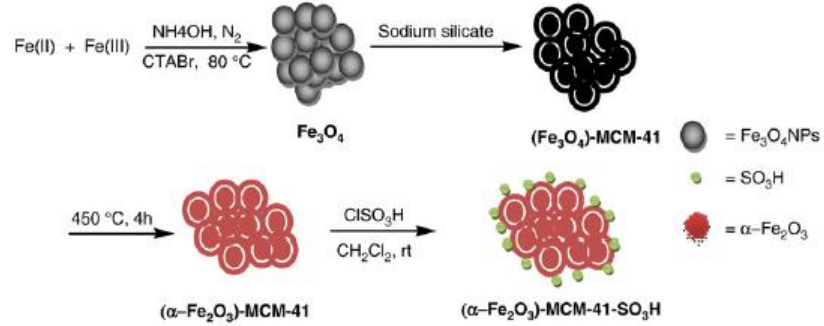
Şekil 2.18. Kararlı sulu manyetik akışkanlar üretmek için iki tabakalı manyetik sıvıların sentezi

Baharin ve çalışma grubu, ftalatların manyetik katı faz ekstraksiyonu için politiyofen kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküller üzerine çalışmışlardır. İlk adımda, 3-(6-bromoheksil)tiyofen ve 4-[(fenilimino)metil]fenol olan ara maddeleri hazırlamışlardır. İkinci adımda, iki ara ürünü Williamson eterifikasyon yöntemiyle birleştirmişlerdir. Daha sonra sentezledikleri Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerin yüzeyinde (fenil-(4-(6-tiyofen-3-il-heksiloksi)-benziliden)-amin) ve tiyofen monomerlerinin polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Titreşimli örnek manyetometrisi, FT-IR, BET, XRD, TEM ve SEM analizleri ile karakterize etmişlerdir (Baharin vd., 2016).

Rostamizadeh ve çalışma grubu, *N*-aril-2-amino-1,6-naftiridin türevlerinin sentezi için manyetik bir katalizör olarak ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) -MCM-41-SO<sub>3</sub>H kullanmıştır (Şekil 2.19). Ağırlıkça %10 demir oksit yüklü nanoparçacıklara sahip olan katalizör, reaksiyon karışımından harici bir mıknatıs ile geri kazanılabilir ve 5 çalışmadan sonra bile aktivitede önemli bir azalma olmadan tekrar kullanılabilir. Bu yeni hazırlanmış katalizör,

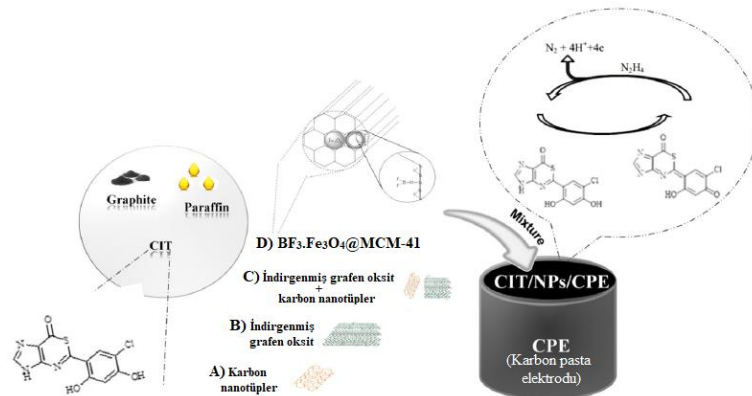


piyasada bulunan diğer sülfonik asit katalizörlerine göre daha iyi aktiviteler göstermiştir (Rostamizadeh vd., 2012).



**Şekil 2.19.** ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) -MCM-41-SO<sub>3</sub>H katalizörünün hazırlanması

Benvidi ve çalışma grubu, tasarladıkları çeşitli sensörler ile hidrazin tayini yapmışlardır. Silika ve karbon nanomalzemelerin, sensörler ile kullanıldığında elektrokimyasal davranışları üzerine nasıl etkileri olacağını araştırmışlardır. Optimum koşullar altında, hidrazin için elektron transfer katsayısı ve heterojen oran sabiti gibi bazı kinetik parametrelerin modifikasyonları elde edilmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanopartikülleri sentezlendikten sonra MCM-41 ile birleştirilmiş, daha sonra da BF<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 yapısı elde edilmiştir (Şekil 2.20). MCM-41 ve karbon nanomalzemelerinin kullanımının, karbon nano tüpler ve karbon nanomalzeme/karbon nanotüpler birleşiminde oksidasyon potansiyelini azaltmada, oksidasyon tepe akımlarını arttırmada ve daha geniş doğrusal aralık elde etmede önemli bir role sahip olduğu görülmüştür (Benvidi vd., 2017).



**Şekil 2.20.** Hidrazinin elektrokatalitik oksidasyonu için tasarlanmış elektrokimyasal sensörlerin şematik gösterimi

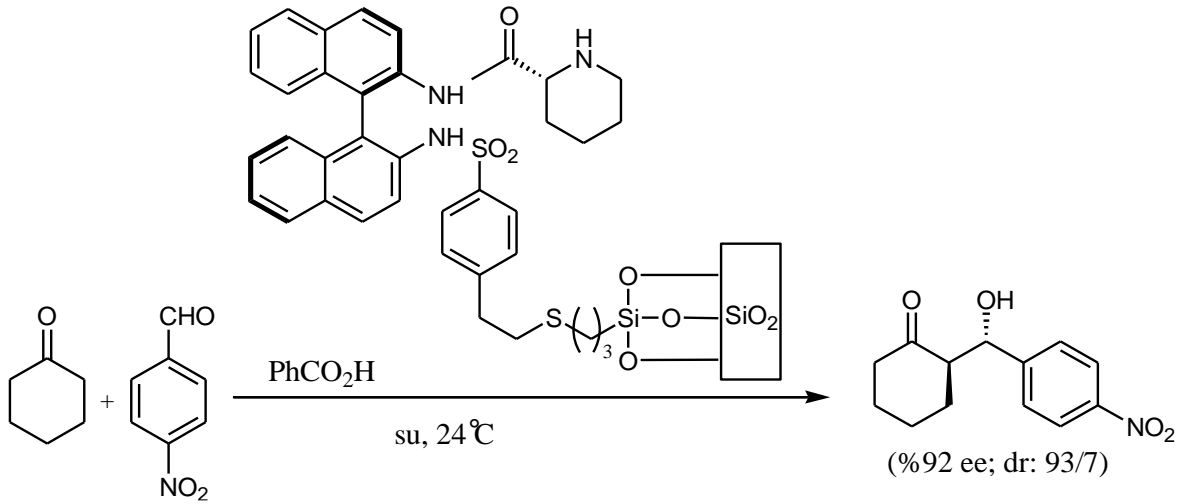


## **Katı Desteğe Tutturulmuş Kiral Heterojen Katalizörler**

Homojen katalizörleri reaksiyon ortamından ayırmak için damıtma veya ekstraksiyon gibi yöntemler vardır. Fakat bu yöntemler, enerji ve çözücülerin aşırı kullanımı nedeniyle ekonomik bir yol değildir. Heterojen katalitik işlemlerinde, heterojen katalizörler reaksiyon ortamından ayrılma kolaylığı nedeniyle belirli avantajlara sahiptir. Her iki katalitik yaklaşımın avantajlarını, homojen katalizörleri çözünmeyen bir destek üzerine tutturarak birleştirebilmektedir. Bu durumda homojen katalizörlerin seçiciliği ve aktivitesi ile heterojen katalizörün ayrılma kolaylığı ve tekrar kullanımı ile birleştirilerek hem çevreci hem de etkin ideal bir katalizör elde edilmektedir (Mehendale vd., 2007). Kiral heterojen katalizörün de amacı, hem homojen hem de heterojen katalizörün avantajlarını birleştirerek kullanışlı bir katalizör sağlamaktır. Enantiyoseçici, kararlı, geri kazanımı kolay ve tekrar kullanılabilirliği olan bu katalizörler; sağlık, tarım ve üretim sanayisi gibi birçok alanda faaliyet gösterebilmektedir.

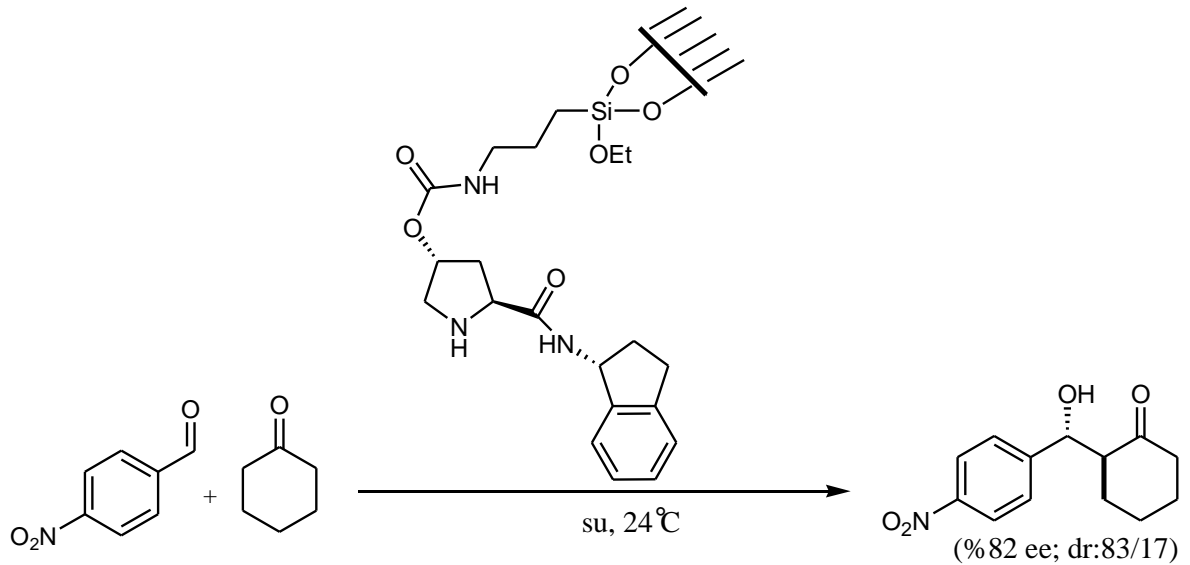
Katı destekli kiral heterojen katalizörler, kiral ligandın katı desteğe kovalent veya kovalent olmayan bir şekilde bağlanmasıyla elde edilir. Mezogözenekli yapılar, enantiyoseçimli katalizörlerin kovalent bağlanmasında başarıyla uygulanmıştır (Heitbaum vd., 2006). Kiral heterojen katalizörler geliştirmek için örnek olarak metal-ligand kompleksleri; kovalent, koordinatif bağlantı veya elektrostatik çekim yoluyla homojen katalizörlerin yüksek aktivite ve seçiciliklerini, heterojen katalizörlerin de geri kazanım ve yeniden kullanma özelliklerini birleştirmek amacıyla gözenekli destekler üzerine immobilize edilebilirler (Vetere vd., 2004). Katı desteklere tutturulduktan sonra uçucu olmayan, toksik özellikler taşımayan, kararlı ve etkili özellikte olmaları heterojen katalizörlerin başarılarından (Yu vd., 2008a).

Kiral ligandların, katı silika desteğe tutturulduktan sonra ortamda kiral heterojen katalizör görevinde enantiyoseçimli reaksiyonlarda katalitik etkinlikleri denenmektedir. Bañón-Caballero ve çalışma grubu, silika destekli binam ile türevlendirilmiş prolinamid heterojen organokatalizörlerini Aldol reaksiyonunda sadece 2 eq keton eklenerek kullanılmıştır ve yüksek verim, regio-, diastereo- ve enantiyoseçici (%92 *ee*) ürünler elde etmiştir (Şekil 2.21). Aynı zamanda katalizörler geri kazandırılmış ve benzer sonuçlar ile 9 kez daha kullanılabilirliği test edilmiştir. Çözücü olarak hekzan, dimetilformamid, diklorometan, metanol de denenmiştir fakat en iyi sonuçlar (%92 *ee*) suda görülmüştür (Bañón-Caballero vd., 2013).



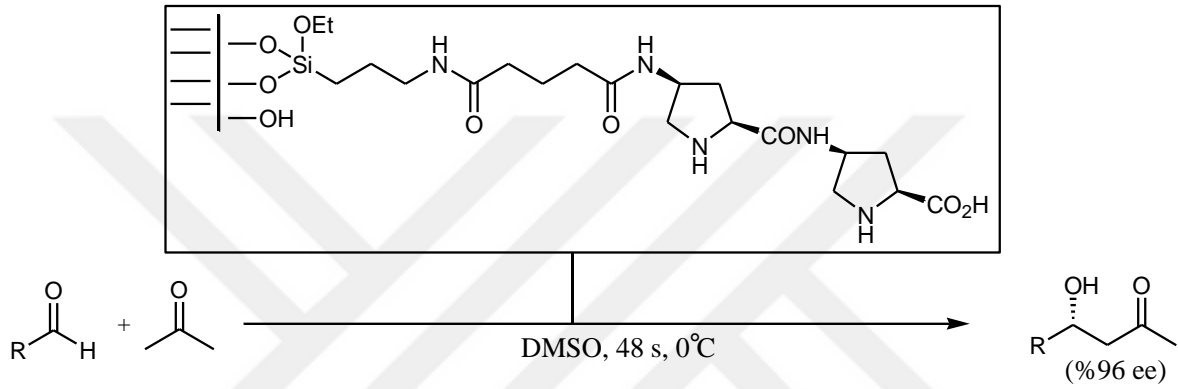
**Şekil 2.21.** Heterojen organokatalizör kullanılan moleküller arası Aldol reaksiyonunun optimizasyonu

Monge-Marcet ve çalışma grubu, sentezledikleri silika destekli prolinamid organokatalizörü basit koşullarda, oda sıcaklığı ve çevreci bir çözücü olan H<sub>2</sub>O içerisinde Aldol reaksiyonuna tabi tutmuşlardır (Şekil 2.22). 3 saatten 7 güne kadar çıkartılarak denemeler yapılmış fakat aralarındaki *ee* farkı (%4 *ee* kadar) fazla artmamıştır. Bu katalitik denemelerin sonucunda eşdeğer homojen katalizörlere göre daha iyi sonuçlar (%92 *ee* kadar) elde edilmiştir (Monge-Marcet vd., 2012).



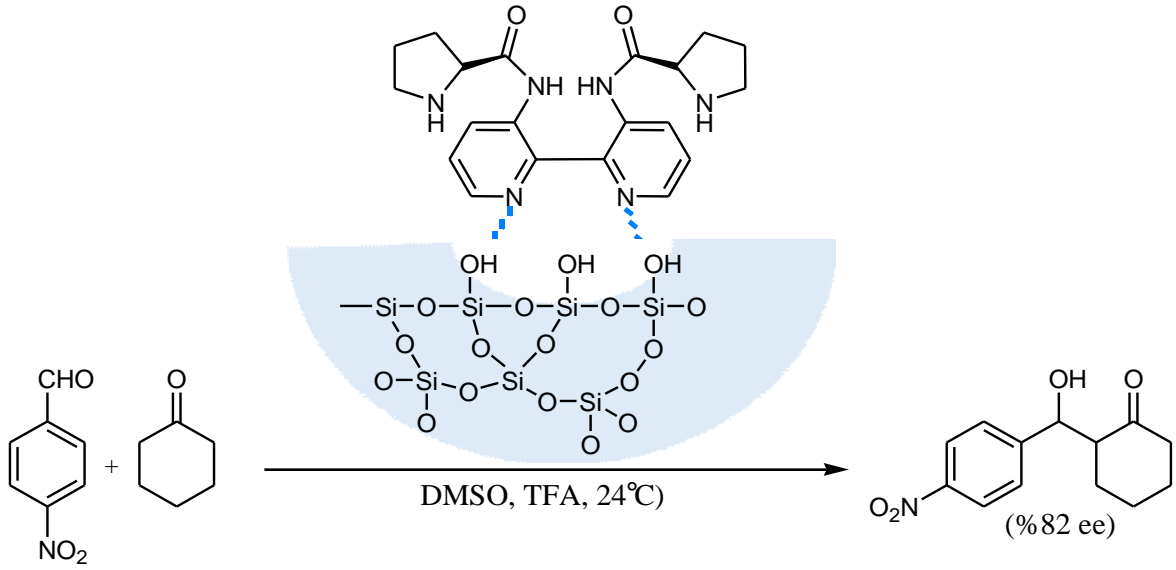
**Şekil 2.22.** Silika destekli organokatalizörün katalitik denemesi

Yan ve Wang takımı, sentezledikleri silika destekli prolin bazlı peptidi enantiyoseçimli Aldol reaksiyonları için katalizör olarak kullanmıştır. Bunlar arasında, iki *L*-prolin yapısına sahip bir peptidin, aseton ve aromatik aldehitler arasındaki enantiyoseçimli Aldol reaksiyonları için en etkili katalizör olduğu bulunmuştur. Reaksiyonlar, bu katalizör varlığında (%5 mol), iyi verimler (%97'ye kadar) ve enantiyoseçiciliklerle (%96 *ee*) ürün elde edilmiştir (Şekil 2.23). Ayrıca, silika destekli organokatalizör, filtrasyon ile basit bir şekilde geri kazanılabilir ve reaktivite kaybı olmadan 5 kez daha kullanılabilirdiği kanıtlanmıştır (Yan ve Wang, 2009).



**Şekil 2.23.** Silika destekli prolin bazlı peptid katalizörünün enantiyoseçimli Aldol reaksiyonu

Tang ve çalışma grubu, bimodal mezogözenekli yapıya (BMM), (2*S*,2'*S*)-*N,N'*-([2,2'-bipiridin]-3,3'-diil)bis(pirolidin-2-karboksamid) bağlayarak elde ettiği hibrit malzeme ile enantiyoseçimli Aldol reaksiyonunda katalitik performansı incelenmiştir. Reaksiyon; %20 mol katalizör, 104 µL sikloheksanon, 0,5 mL çözücü, 0,1 mmol 4-nitrobenzaldehit kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. İyi aktivite (%75'e varan verim) ve yüksek enantiyoseçicilik (%82 *ee* kadar) elde edilmiştir (Şekil 2.24). Aynı zamanda 2 defadan fazla kullanıldıklarında hızlı katalitik deaktivasyon göstermiştir (Tang vd., 2018).



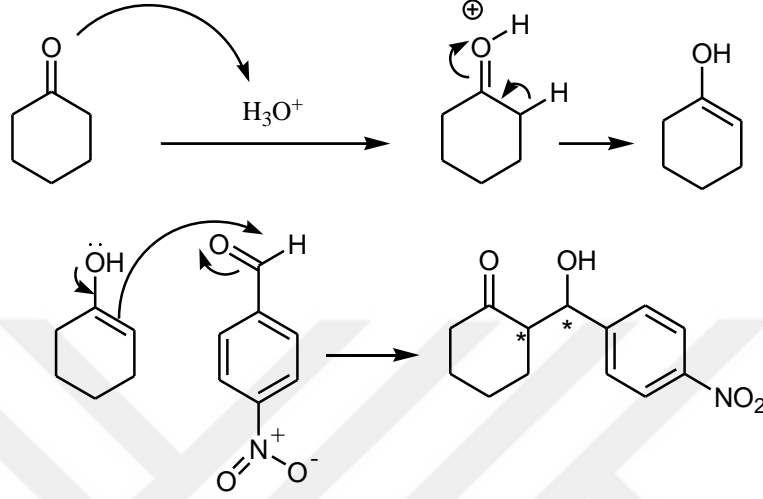
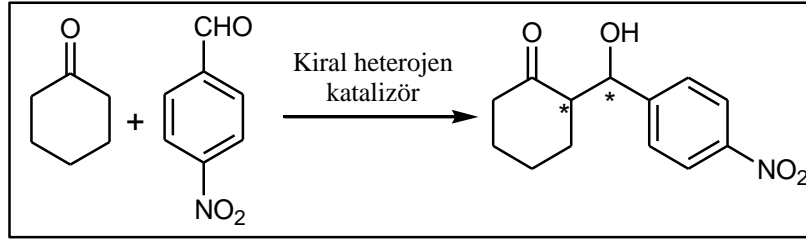
**Şekil 2.24.** Sentezlenen hibrit malzeme katalizliğinde enantiyoseçimli Aldol reaksiyonu

### 2.3. Enantiyoseçimli Reaksiyonlar

#### 2.3.1. Enantiyoseçimli Aldol Reaksiyonu

İnsan hayatının daha yaşanılabilir olmasına imkan sağlayan ilaç, plastik, boya, kozmetik, parfüm gibi unsurlar organik moleküllerden oluşmaktadır. Bu tarz organik moleküllerin temel iskeletini oluşturmak için kullanılan en önemli reaksiyonlar karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarıdır. Diğer taraftan, sürdürülebilir yeşil kimya gözünden bakıldığında ekonomik, çevreye duyarlı ve ılımlı şartlarda gerçekleştirilebilen reaksiyonlar dikkat çekmektedir. Az miktarlarda kullanılarak ılımlı şartlarda değerli ürünlerin elde edildiği kataliz, sürdürülebilir kimyanın en önemli unsurudur. Buna bağlı olarak katalitik karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları bu alanın en önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır.

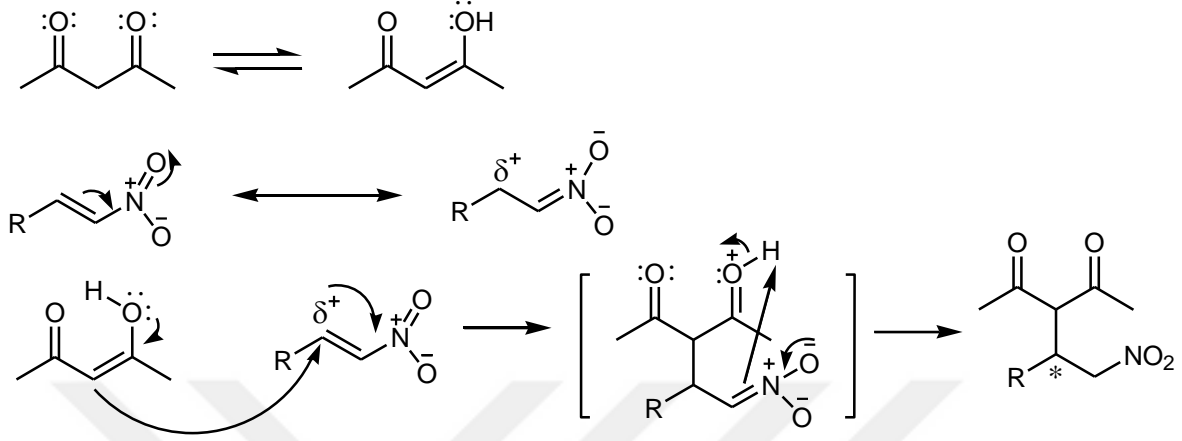
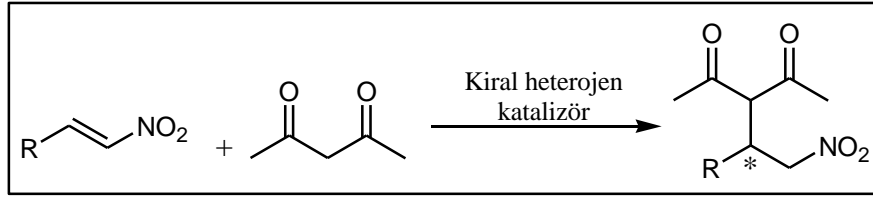
Aldol reaksiyonu  $\beta$ -hidroksi karbonil bileşiklerinin oluşumu ile sonuçlanan iki karbonil bileşiği arasında gerçekleşen bir karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonudur (Şekil 2.25). Stereoseçimli yolla karışık organik moleküllerin elde edilmesinde en sık kullanılan yöntemdir.



Şekil 2.25. Katalitik enantiyoseçimli Aldol reaksiyonu

### 2.3.2. Enantiyoseçimli Michael Reaksiyonu

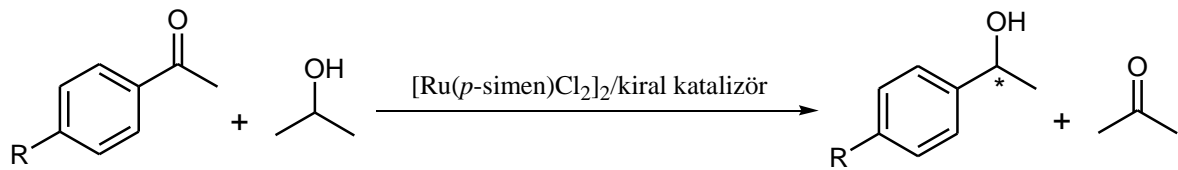
Aldehit veya ketonların nitroalkenlere enantiyoseçimli Michael katılma reaksiyonu karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları arasında en kuvvetli olanlarıdır (Şekil 2.26). Bu tip katılma reaksiyonlarında oluşan  $\gamma$ -nitrokarbonil bileşikleri kolaylıkla değerli yapı iskeletlerine dönüştürülebilen yapı blokları için en geniş kullanılanlardandır.



Şekil 2.26. Katalitik enantiyoseçimli Michael reaksiyonu

### 2.3.3. Enantiyoseçimli Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu

Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon organik kimyada çokça çalışılan bir alandır (Şekil 2.27). Bunun nedeni, düşük maliyet, hidrojen donörü olarak çevreye zararlı olmayan bir çözücünün kullanılması ve reaksiyonun yapılabilme kolaylığıdır. Karbonilleri, iminleri ve aktive olmuş olefinleri, tehlikeli reaktifler olmadan veya hidrojen gazı kullanmadan indirgemeyi sağlayan oldukça elverişli bir metottür (Gladiali ve Alberico, 2006; Hashiguchi vd, 1995; Mizushima vd, 1997).



Şekil 2.27. Katalitik enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonu

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Sentez ve test çalışmalarında; azot gazı, argon gazı, hidrojen gazı, helyum gazı, kuru hava, preparatif TLC, fosfor pentaoksit, trifosgen, sodyum bikarbonat, sodyum sülfat, silikajel, (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-difenil-1,2-etandiamin, demir(III) klorür, demir(II) korür, %25'lik amonyak, difosfor pentaoksit, (3-aminopropil)trimetoksisilan, hegzadesiltrimetilamonyum bromür, tetraetilortosilikat, 4-nitrobenzaldehit, benzoik asit, sikloheksanon, metanol, diklorometan, toluen, ultra saf su, etanol, eter, hekzan, trans- $\beta$ -nitrostiren, 4-metoksi- $\beta$ -nitrostiren, 2-metoksi- $\beta$ -nitrostiren, 4-bromo- $\beta$ -nitrostiren, 2-bromo- $\beta$ -nitrostiren, izopropil alkol, [Ru(*p*-cymene)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, sodyum hidroksit, trietilamin, formik asit, potasyum hidroksit, potasyum tert-bütoksit, asetofenon, 4'-metilasetofenon, 4'-metoksiasetofenon, 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon kullanıldı.

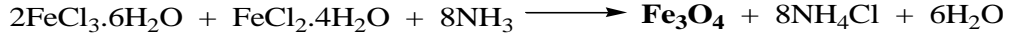
#### 3.2. Aletler ve Cihazlar

Sentez esnasında kullanılan aletler: Analitik terazi (RADWAG Wagi Elektroniczne), etüv (Memmert UNB 400), vakumlu etüv (Jeio Tech OV-11), evaporatör (IKA RV8 ve IKA HB10), kriyostat (PolyScience AD07R-40-A12E), kül fırını (Nükleon NKF 04), sonikatör (Elmasonic S40), manyetik karıştırıcı (IKA® RCT basic), gömleklili ısıtıcı (ISOTEX Heating Mantles 98-I-B), vakum pompası (KNF N840 Laboport), pH metre (OHAUS Starter 2100).

Analizler için kullanılan cihazlar: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (Shimadzu Prominence LC20), Gaz Kromatografisi (Shimadzu GC-2010), Polarimetre (Rudolph Autopol I), Infrared Spektrofotometresi (Perkin-Elmer Frontier FT-IR Spektrofotometresi), NMR Spektrofotometresi (Varian Mercury 400 MHz Spektrofotometresi), Kütle Spektrofotometresi (Agilent LC/MSD ve Bruker Daltonics MALDI-TOF), Fe-SEM-EDX (JEOL SEM-7100-EDX), BET (Micrometrics Surface Area and Porosity Tristar II), XRD (PANanalytical Empyrean), TGA (Seiko SII TG/DTA 7200).

### 3.3. Yöntem

#### 3.3.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopartiküllerin Sentezi



Şekil 3.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin sentezi

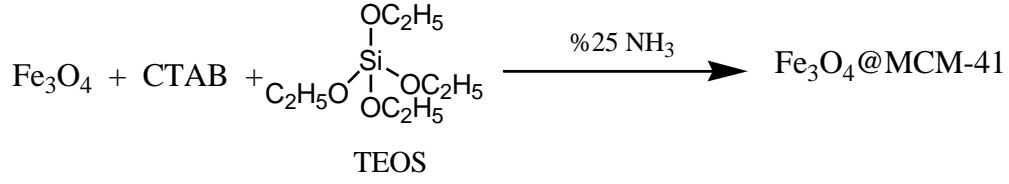
1000 mL'lik çift boyunlu balona FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (8,53 g; 52,6 mmol), FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (2,26 g; 17,9 mmol) ve 402 mL ultra saf su koyuldu ve manyetik karıştırıcıda 80 °C'de 15 dakika karıştı. Üzerine %25'lik amonyak (20,11 mL) damlatıldı. İlk başta koyu turuncu olan renk, amonyak ilavesinden sonra siyaha dönmeye başladı. Damlatma sonrası reaksiyon başladı ve 2 saat karıştı. Sonra reaksiyon durduruldu (Şekil 3.2). Manyetik nanopartiküller dekantasyon ile ayrıldı. Saf su ile yıkandı. İlk önce 80 °C'lik etüve 3 saat, daha sonra 70 °C'lik vakumlu etüve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varlığında 12 saat kuruması için bırakıldı. Siyah renkte 5,10 g manyetik nanopartikül ürün elde edildi (Baharin vd., 2016). Şekil 3.1'de reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 3.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerin sentez ve ürün görüntüleri

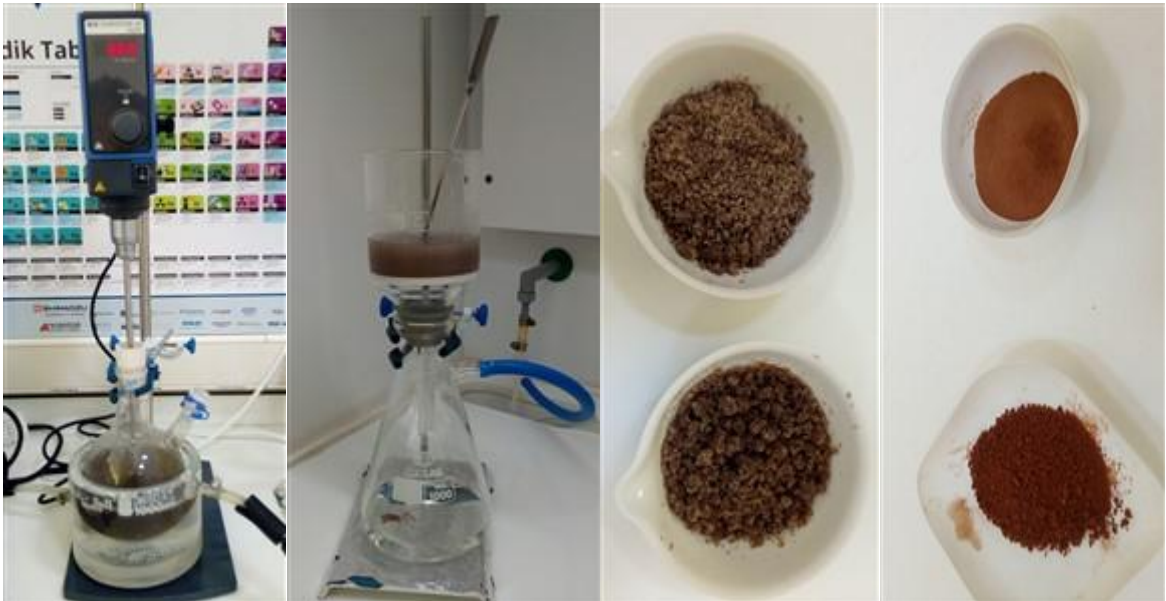


### 3.3.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 Yapısının Sentezi



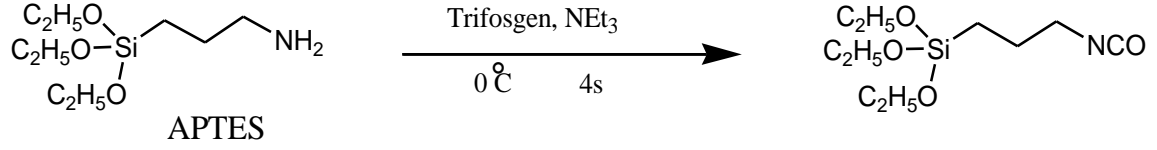
Şekil 3.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 yapısının sentezi

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partikülleri (0,393 g; 1,70 mmol) üzerine 600 mL saf su eklendi. Ultrasonik banyoda 10 dakika bekletildi. CTAB (3,12 g) 1000 mL'lik balona koyuldu ve üzerine ultrasonik banyodaki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partikülleri ve su karışımı ilave edildi. Daha sonra 70 °C'ye ısıtıldı. Yarım saat 70 °C'de karışıktan sonra üzerine 1,5 saatte TEOS (15 mL) damlatıldı. Damlatma bittikten sonra reaksiyon 20 °C'ye alındı. Oda sıcaklığına eriştikten sonra pH 10 oluncaya kadar amonyak damlatıldı. pH değeri istenilen değere geldikten sonra damlatma durduruldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat karışmaya bırakıldı. Süre sonunda katı kısım dekantasyon ile ayrıldı (Şekil 3.4). Manyetik MCM-41 nanopartikülleri nötralleşinceye kadar saf su ile yıkandı. Sonra etanol (2 x 50 mL) ile yıkandı. 120 °C'lik etüvde 2 saat kurutuldu. 450 °C'lik fırında 4 saat yakıldı. Kiremit kırmızısı renginde 4,20 g katı ürün elde edildi (Benvidi vd., 2017). Şekil 3.3'de reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 3.4. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 yapısının sentez ve ürün görüntüleri

### 3.3.3. 3-(Trietoksisilil)propil İzosiyanat Sentezi

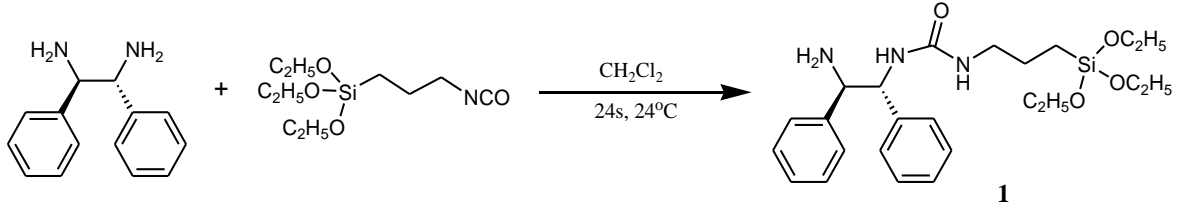


**Şekil 3.5.** 3-(Trietoksisilil)propilamin (APTES) molekülünden 3-(trietoksisilil)propil izosiyanat sentezi

Reaksiyon kabına azot gazı altında kuru THF (14,5 mL) eklendi ve kriyostat sistemine bağlanarak 0 °C'ye ayarlandı. Üzerine APTES (0,864 mL; 3,61 mmol) ilave edildi. Daha sonra kuru trietilamin (1,5 mL; 10,84 mmol) eklendi. Trifosgen (1,6 g; 5,42 mmol), kuru THF (3 mL) içinde çözüldükten sonra reaksiyon ortamına 1 saat boyunca damla damla ilave edildi. İlave bittikten sonra çözelti beyaz rengini aldı ve reaksiyon başladı. Reaksiyon içeriğinin sıcaklığı yarım saat aralıklarla 5 °C artırılarak oda sıcaklığına kadar getirildi. 4 saat daha oda sıcaklığında karıştırılan reaksiyon içeriği süre sonunda süzüldü, diklorometan ile yıkandı ve sıvı kısım alınarak çözücüsü düşük basınç altında evapore edildi. Kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden hekzan/etil asetat (5:95) sisteminde saflaştırma yapıldı. Şeffaf renkte 0,62 g (%65 verim) yağlımsı ürün 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate elde edildi (Chen vd., 2010a). Şekil 3.5'de reaksiyon şeması verilmiştir.

Formül	: C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> Si
Molekül ağırlığı	: 247,12 g/mol
R <sub>f</sub>	: 0,58 (SiO <sub>2</sub> , 95/5: Diklorometan/Metanol).
<sup>1</sup> H-NMR	: (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ 0,68-0,72 (m, 2H), 1,26 (t, J = 7,0 Hz, 9H), 1,72-1,79 (m, 2H), 3,32 (t, J = 6,7 Hz, 2H), 3,85 (q, J = 7,0 Hz, 6H) ppm.
<sup>13</sup> C-NMR	: (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ 7,6 (CH <sub>2</sub> ), 18,2 (CH <sub>3</sub> ), 25,1 (CH <sub>2</sub> ), 45,4 (CH <sub>2</sub> ), 58,4 (CH <sub>2</sub> ), 197,4 (C) ppm.
IR (KBr)	: 2975, 2928, 2887, 2265, 1725, 1443, 1390, 1364, 1295, 1190, 1165, 1100, 1073, 1017, 955, 875, 789, 765 cm <sup>-1</sup> .

### 3.3.4. 1-((1*R*,2*R*)-2-Amino-1,2-difeniletıl)-3-(3-(trietoksisilil)propil)üre (1) Bileşğinin Sentezi



Şekil 3.6. Kiral ligand 1 bileşğinin sentezi

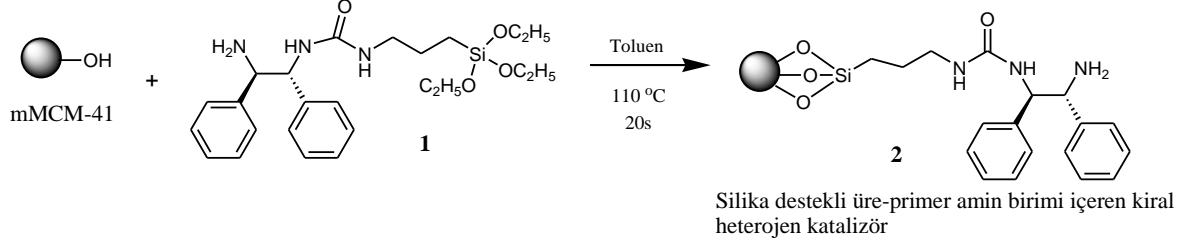
25 mL'lik çift boyunlu balona oda sıcaklığında (1*R*,2*R*)-difeniletilen-1,2-diamin (0,1 g; 0,47 mmol) eklendi. Üzerine kuru diklorometan (4 mL) ilave edildi. 10 mL'lik çift boyunlu balona da oda sıcaklığında 3-(trietoksisilil)propil izosiyanat (113 µL; 0,43 mmol) eklendi ve üzerine ise kuru diklorometan (6 mL) ilave edildi. 3-(Trietoksisilil)propil izosiyanat ve kuru diklorometan karışımı, (1*R*,2*R*)-difeniletilen-1,2-diamin ve kuru diklorometan bulunan balona 1 saatte damlatıldı. Damlatmanın bitmesiyle reaksiyon başladı. Belirli saat aralıklarıyla reaksiyon gidişatı TLC ile kontrol edildi ve 24 saat sonunda reaksiyon durduruldu. Reaksiyon ortamı balona alınarak çözücüsü evaporatörde uçuruldu. Daha sonra vakum altında 1,5 saat kurutuldu. Elde edilen ürün, diklorometan/metanol (97:3) sisteminde kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı (Şekil 3.7). %66 verimle 0,13 g şeffaf yağmsı ürün 1 elde edildi (Jiang vd., 2009). Şekil 3.6'da reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 3.7. Kiral ligand 1 bileşğinin sentez ve saflaştırma görüntüleri

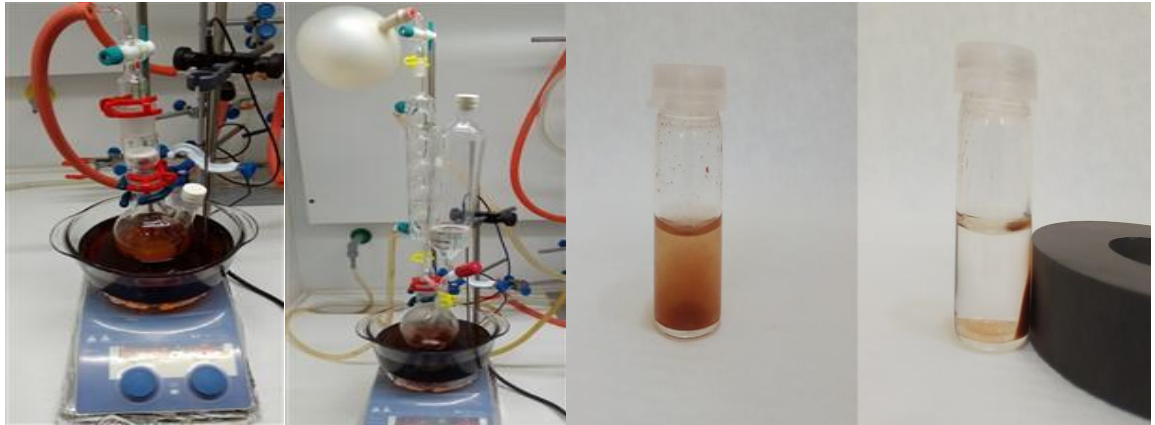
Formül	: $C_{24}H_{37}N_3O_4Si$
Molekül ağırlığı	: 459,26 g/mol
R <sub>f</sub>	: 0,21 (SiO <sub>2</sub> , 95/5: Diklorometan/Metanol).
<sup>1</sup> H-NMR	: (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ 0,43-0,47 (m, 2H), 1,14 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H), 1,41-1,46 (m, 2H), 1,92-2,04 (br, s, 2H), 2,98-3,03 (m, 2H), 3,71 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H), 4,53-4,56 (m, 1H), 5,65-5,67 (m, 1H), 7,03-7,06 (m, 2H), 7,13-7,18 (m, 3H), 7,20-7,25 (m, 7H) ppm.
<sup>13</sup> C-NMR	: (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ 7,5 (CH <sub>2</sub> ), 18,2 (CH <sub>3</sub> ), 23,4 (CH <sub>2</sub> ), 42,9 (CH <sub>2</sub> ), 58,4 (CH <sub>2</sub> ), 60,2 (CH), 60,4 (CH), 126,6 (CH), 126,7 (CH), 127,3 (CH), 127,4 (CH), 128,4 (CH), 128,5 (CH), 141,2 (C), 142,3 (C), 157,9 (C) ppm.
IR (KBr)	: 3317, 3065, 3028, 3006, 2974, 2925, 1632, 1559, 1494, 1453, 1390, 1242, 1216, 1193, 1165, 1100, 1073, 1029, 954 cm <sup>-1</sup> .
MS ( $m/z$ ) (ESI) <sup>+</sup>	: 460,20 [M+H] <sup>+</sup> , 482,20 [M+Na] <sup>+</sup>
Optik Çevirme	: $[\alpha]_D^{20} = +11$ (c, 1, CHCl <sub>3</sub> ).

### 3.3.5. Manyetik Özelliğe Sahip Silika Destekli Üre-primer Amin Birimi İçeren Kiral Heterojen Katalizör (2) Sentezi



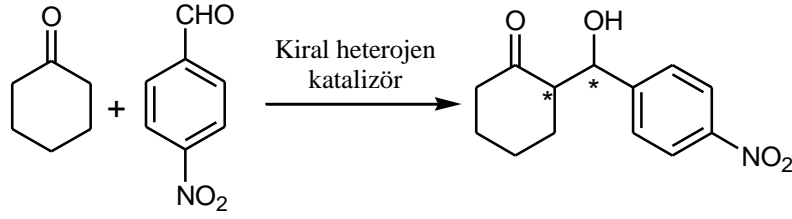
Şekil 3.8. Kiral heterojen katalizörün sentezi

250 mL çift boyunlu balona oda sıcaklığında  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$  (1 g) koyuldu ve 110 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca vakum altında tutuldu. Süre dolduktan sonra vakum altında soğumaya bırakıldı. 100 mL çift boyunlu balona gaz altında **1** (0,080 g) ve kuru toluen (40 mL) eklendi. **1** bileşiği toluen içinde çözüldükten sonra bu karışım damlatma hunisine aktarıldı.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$  balonunun üzerine damlatma hunisi yerleştirildi. Oda sıcaklığında 3 saat boyunca **1** bileşiğinin toluen içerisindeki çözeltisi,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$  üzerine damlatıldı. Damlatma bittikten sonra soğutucu takıldı. Reaksiyon ortamı 110 °C ayarlanarak, azot gazı altında reaksiyon başlatıldı. 20 saat sonunda reaksiyon durduruldu. Katı ürün dekantasyon ile ayrıldı (Şekil 3.9). Diklorometan ile yıkandı. Katı ürün, Soxhlet ekstraksiyon sistemine yerleştirilerek 70 °C’de 20 saat boyunca diklorometan ile yıkandı. Daha sonra elde edilen ürün vakumda 6 saat kurutuldu. ~1,08 g kahverengi-koyu kırmızı renkte katı madde **2** bileşiği elde edildi (Mehendale vd., 2007). Şekil 3.8’de reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 3.9. Kiral heterojen katalizör **2** yapısının sentez görüntüleri

### 3.3.6. Kiral Heterojen Katalizörün Enantiyoseçimli Aldol Reaksiyonundaki Katalitik Uygulaması



Şekil 3.10. Enantiyoseçimli Aldol reaksiyonu

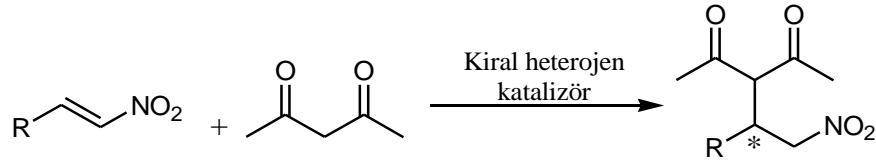
10 mL çift boyunlu balonlara oda sıcaklığında **1** bileşiği (0,007 mg; 0,015 mmol) veya **2** bileşiği (0,065 g; 0,03 mmol) katalizörü koyuldu ve üzerine benzoik asit (0,001 g; 0,008 mmol) eklendikten sonra bir süre vakum altında degaz edildi. Vakumdan çıkarıldıktan sonra inert gaz atmosferi altında sikloheksanon (31,5 µL; 0,3 mmol) ve kuru diklorometan (1 mL) eklendi. Oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra 4-nitrobenzaldehit (0,0225 g; 0,149 mmol) ilave edildi. TLC ile kontrol edilen reaksiyon, 48 saat sonunda durduruldu. İçinde **1** katalizörü bulunan reaksiyonlar balonlara alınarak çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra vakum altında kurutuldu. İçinde **2** katalizörü bulunan reaksiyonlar ise dekante edilerek katı kısmı ayrıldı. Çözücünün su olduğu durumlarda süzüntü ekstraksiyona tabi tutuldu ve sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Elde edilen katalizör, bir sonraki test reaksiyonunda tekrar kullanılmak üzere ayrılarak vakum altında kurutuldu. Süzüntü kısmının çözücüsü evaporatörde uçuruldu ve vakum altında kurutuldu (Monge-Marcet vd., 2012; Bañón-Caballero vd., 2013). Elde edilen ürünlerin dönüşümleri ve stereoseçimlilik oranları HPLC cihazında tayin edildi (Şekil 3.11). Şekil 3.10'da reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 3.11. Enantiyoseçimli Aldol test reaksiyonu sentez görüntüleri

Formül	: C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>
Molekül ağırlığı	: 249,27 g/mol.
R <sub>f</sub>	: 0,13 (SiO <sub>2</sub> , 60/40: Hekzan/Eter) 0,17 (SiO <sub>2</sub> , 60/40: Hekzan/Eter)
<sup>1</sup> H-NMR	: (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ 1,20-1,82 (m, 5H), 2,06-2,12 (m, 1H), 2,30-2,40 (m, 1H), 2,46-2,56 (m, 2H), 4,10 (s, 1H), 4,89 (d, <i>J</i> =6,4 Hz, 1H), 7,50 (d, <i>J</i> =9,4 Hz, 2H), 8,20 (d, <i>J</i> =9,4 Hz, 2H), ppm.
Optik Çevirme	: [α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +2,5 ( <i>c</i> , 0,4, CHCl <sub>3</sub> ).
Kiral HPLC	: YMC Kiral ART Amiloz-C kolon; çözücü: <i>n</i> - hekzan/izopropil alkol (90:10); akış hızı: 0,7 mL/dk; dalga boyu: 254 nm; T: 40 °C; geldiği zaman: <i>sin</i> : t <sub>1</sub> = 23,4 dk ( <i>R</i> ) ve t <sub>2</sub> = 31,5 dk ( <i>S</i> ); <i>anti</i> : t <sub>1</sub> = 32,8 dk ( <i>R</i> ) ve t <sub>2</sub> = 45,9 dk ( <i>S</i> ).

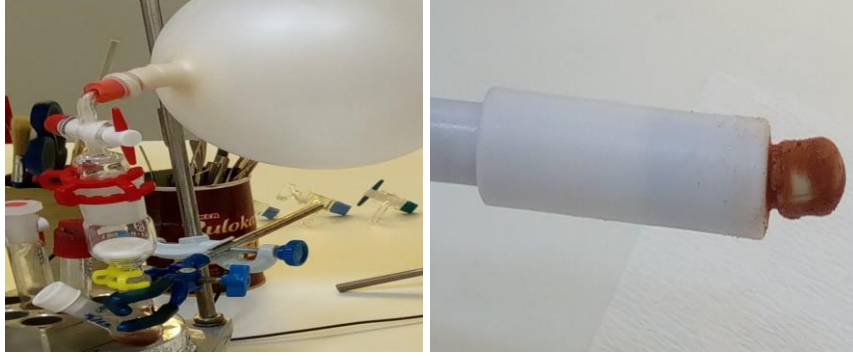
### 3.3.7. Kiral Heterojen Katalizörün Enantiyoseçimli Michael Reaksiyonundaki Katalitik Uygulaması



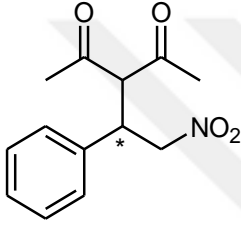
**Şekil 3.12.** Enantiyoseçimli Michael reaksiyonu

Kiral heterojen katalizör (0,083 g; 0,03 mmol) ve nitrostiren türevi (0,03 g; 0,2 mmol) su veya kuru çözücüler içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Reaksiyon ortamına asetilaseton (41 µL; 0,4 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında 48 saat reaksiyon devam ettirildi (Yao vd., 2018). Kiral heterojen katalizör reaksiyon ortamında dekante edilerek alındı. Reaksiyon içeriği, çözücünün su olduğu şartlarda diklorometan ile ekstrakte edilerek sodyum sülfat ile kurutuldu (Şekil 3.13). Şekil 3.12’de reaksiyon şeması verilmiştir.



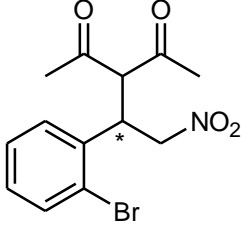


Şekil 3.13. Enantiyoseçimli Michael test reaksiyonu sentez görüntüleri



- Formül :  $C_{13}H_{15}NO_4$
- Molekül ağırlığı : 249,27 g/mol.
- $R_f$  : 0,18 (SiO<sub>2</sub>, 85/15: Hekzan/Etil asetat).
- <sup>1</sup>H-NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1,94 (s, 3H), 2,29 (s, 3H), 4,20-4,28 (m, 1H), 4,38 (d,  $J=10,8$  Hz, 1H), 4,58-4,69 (m, 2H), 7,19 (d,  $J=7,2$  Hz, 2H), 7,28-7,35 (m, 3H) ppm.
- Optik Çevirme :  $[\alpha]_D^{20} = +9$  (c, 1, CHCl<sub>3</sub>).
- Kiral HPLC : YMC Kiral ART Amiloz-C kolon; çözücü: *n*-hekzan/izopropil alkol (90:10); akış hızı: 1 mL/dk; dalga boyu: 210 nm; T: 40 °C; geldiği zaman:  $t_1 = 10,1$  dk (*R*) ve  $t_2 = 12,8$  dk (*S*).





Formül : C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>4</sub>

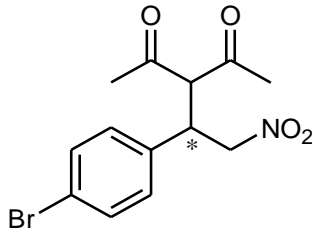
Molekül ağırlığı : 328,16 g/mol.

R<sub>f</sub> : 0,13 (SiO<sub>2</sub>, 85/15: Hekzan/Etil asetat).

<sup>1</sup>H-NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2,04 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 4,63 (d, *J*=9,8 Hz, 1H), 4,69 (m, 1H), 4,72-4,76 (m, 1H), 4,86 (m, 1H), 7,12-7,20 (m, 2H), 7,32 (m, 1H), 7,65 (d, *J*=7,9 Hz, 1H), ppm.

Optik Çevirme : [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -2 (*c*, 1, CHCl<sub>3</sub>).

Kiral HPLC : YMC Kiral ART Amiloz-C kolon; çözücü: *n*-hekzan/izopropil alkol (98:2); akış hızı: 1 mL/dk; dalga boyu: 210 nm; T: 40 °C; geldiği zaman: t<sub>1</sub>= 16,9 dk (*R*) ve t<sub>2</sub>= 18,0 dk (*S*).



Formül : C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>4</sub>

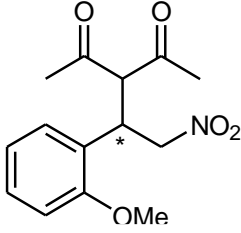
Molekül ağırlığı : 328,16 g/mol.

R<sub>f</sub> : 0,10 (SiO<sub>2</sub>, 85/15: Hekzan/Etil asetat).

<sup>1</sup>H-NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2,00 (s, 3H), 2,31 (s, 3H), 4,22 (m, 1H), 4,35 (d, *J*=10,7 Hz, 1H), 4,56-4,66 (m, 2H), 7,04-7,10 (m, 2H), 7,44-7,52 (m, 2H) ppm.

Optik Çevirme :  $[\alpha]_D^{20} = +1$  (*c*, 1, CHCl<sub>3</sub>).

Kiral HPLC : YMC Kiral ART Amiloz-C kolon; çözücü: *n*-hekzan/izopropil alkol (80:20); akış hızı: 1 mL/dk; dalga boyu: 210 nm; T: 40 °C; geldiği zaman: *t*<sub>1</sub>= 9,2 dk (*R*) ve *t*<sub>2</sub>= 20,0 dk (*S*).



Formül : C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>

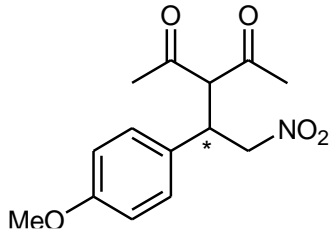
Molekül ağırlığı : 279,29 g/mol.

R<sub>f</sub> : 0,12 (SiO<sub>2</sub>, 85/15: Hekzan/Etil asetat).

<sup>1</sup>H-NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2,04 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,82 (s, 3H), 4,66 (m, 1H), 4,72-4,76 (m, 1H), 4,84 (m, 1H), 7,23-7,12 (m, 2H), 7,30 (m, 2H), 7,62 (d, *J*=7,9 Hz, 1H) ppm.

Optik Çevirme :  $[\alpha]_D^{20} = +2$  (*c*, 0,5, CHCl<sub>3</sub>).

Kiral HPLC : YMC Kiral ART Amiloz-C kolon; çözücü: *n*-hekzan/izopropil alkol (97:3); akış hızı: 0,5 mL/dk; dalga boyu: 210 nm; T: 40 °C; geldiği zaman: *t*<sub>1</sub>= 29,5 dk (*R*) ve *t*<sub>2</sub>= 31,5 dk (*S*).

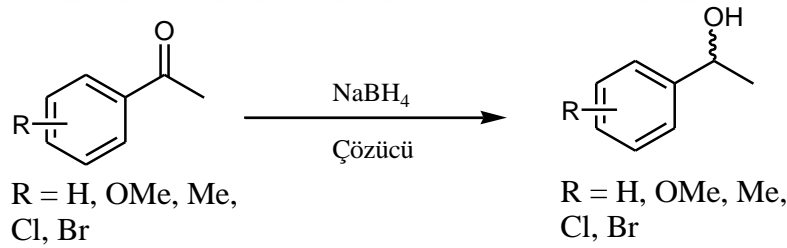


Formül : C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>

Molekül ağırlığı : 279,29 g/mol.

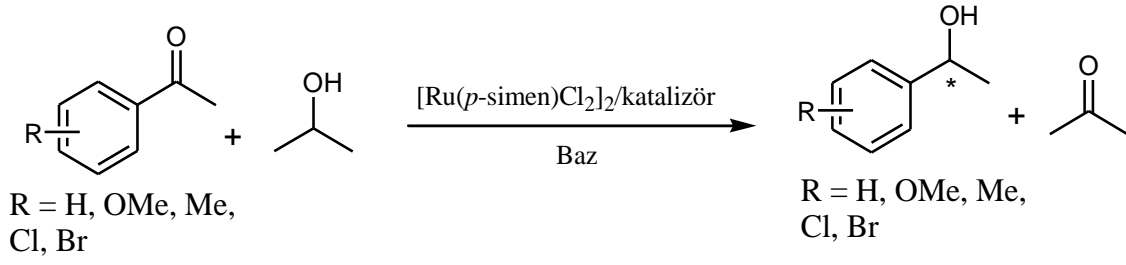
- R<sub>f</sub> : 0,10 (SiO<sub>2</sub>, 85/15: Hekzan/Etil asetat).
- <sup>1</sup>H-NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,90 (s, 3H), 2,25 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 4,16-4,20 (m, 1H), 4,32 (d, *J*=10,8 Hz, 1H), 4,56 (d, *J*=6,5 Hz, 2H), 6,80 (d, *J*=8,5 Hz, 2H), 7,08 (d, *J*=8,8 Hz, 2H) ppm.
- Optik Çevirme :  $[\alpha]_D^{20} = +3,3$  (c, 0,3, CHCl<sub>3</sub>).
- Kiral HPLC : YMC Kiral ART Amiloz-C kolon; çözücü: *n*-hekzan/izopropil alkol (90:10); akış hızı: 1 mL/dk; dalga boyu: 210 nm; T: 40 °C; geldiği zaman: t<sub>1</sub>= 13,4 dk (*R*) ve t<sub>2</sub>= 18,4 dk (*S*).

### 3.3.8. Kiral Heterojen Katalizörün Enantiyoseçimli Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Uygulaması



**Şekil 3.14.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda *ras*-alkollerin sentezi

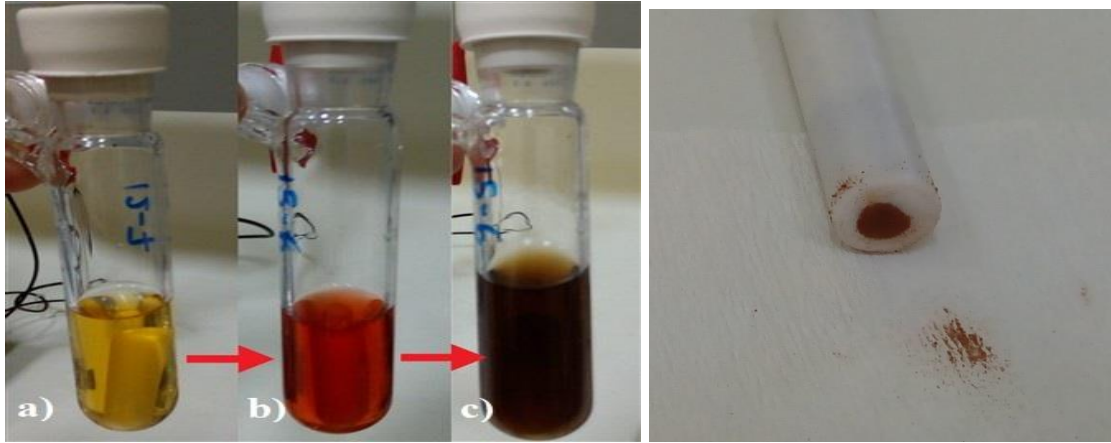
Rasemik sekonder alkol karışımları, ilgili ketonların (0,5 mmol) 2 mL metil alkol içerisinde oda sıcaklığında NaBH<sub>4</sub> (0,5 mmol) ile indirgenmesinden elde edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile hekzan/etil asetat (8:2) çözücü sistemi kullanılarak takip edilmiştir. Ortamda alkol oluşumu gözlemlendiğine ve keton tamamen tükenmeden reaksiyon içeriğinden uygun miktar alınıp izopropanol (İPA) ile seyreltilip filtre edildikten sonra keton-alkol dönüşümü, alıkonma zamanları ve enantiyoseçimlilik kiral kolonlu gaz kromatografisi cihazı ile belirlenmiştir (Şekil 3.14). Ketonların ve rasemik alkollerinin GC şartları her biri için aşağıdaki tabloda verilmiştir.



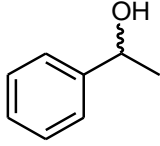
**Şekil 3.15.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon için genel sentez yöntemi

Kiral ligand **1** (0,004 mmol) ve  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$  (0,002 mmol) degaz edilmiş izopropanol çözücü içerisinde çözüldü ve 82 °C’de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma, keton (1 mmol) ve baz (0,4 mmol) eklendi (Şekil 3.15). Sıcaklık tekrar 82 °C’ye çıkarıldı. 24 saat sonunda reaksiyon içeriğindeki keton-alkol dönüşümü ve enantiyoseçimlilik kiral kolonlu gaz kromatografi cihazı ile belirlendi.

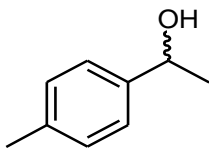
Heterojen katalizör **2** içerdiği kiral ligand miktarı 0,004 mmol’e karşılık gelecek şekilde 0,03 g tartım alınarak reaksiyonlarda kullanıldı. Bileşiklerinin ATH etkinlikleri incelenirken diğer reaktiflerin miktarları ve reaksiyon şartları kiral homojen ligand için verilen yöntemdeki şekilde uygulandı (Şekil 3.16).



**Şekil 3.16.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonu a) katalizör **1** ve  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ , b) katalizör **1** ve  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ ’in kompleks oluşumu, c) komplekse keton ve baz ilave edildikten sonra



- Formül : C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O
- Molekül ağırlığı : 122,16 g/mol.
- R<sub>f</sub> : 0,18 (SiO<sub>2</sub>, Diklorometan).
- <sup>1</sup>H-NMR : (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,49 (d, *J* = 6,5 Hz, 3 H), 1,83 (br, s, 1 H), 4,88 (q, *J* = 6,5 Hz, 1 H), 7,24-7,28 (m, 2 H), 7,32-7,38 ppm (m, 3 H).
- <sup>13</sup>C-NMR : (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25,5, 70,8, 125,8, 127,8, 128,9, 146,2 ppm.
- Optik Çevirme : [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 0 (*c*, 1, CHCl<sub>3</sub>).
- Kiral GC : HP-Chiral-20B (30m x 0,25mm x 0,25μm) kolon, 117,9 kPa basınç; taşıyıcı gaz: He; Enjeksiyon sıcaklığı: 240 °C; Kolon sıcaklığı: 120 °C; Dedektör sıcaklığı: 240 °C; Alıkonma zamanları: ipa: 1,68 dk; asetofenon: 8,34 dk; alkoller: 13,13 dk (*R*) ve 13,83 dk (*S*) (Gök vd., 2017).

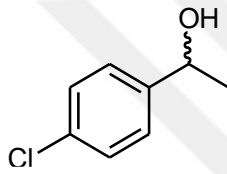


- Formül : C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O
- Molekül ağırlığı : 136,19 g/mol.
- R<sub>f</sub> : 0,16 (SiO<sub>2</sub>, Diklorometan).
- <sup>1</sup>H-NMR : (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,47 (d, *J* = 6,0 Hz, 3 H), 1,91 (br, s, 1 H), 2,35 (s, 3 H), 4,85 (q, *J* = 6,0 Hz, 1 H), 7,13-7,19 (m, 2 H), 7,24-7,28 ppm (m, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR : (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21,5, 25,5, 70,7, 125,8, 129,6, 137,6, 143,3 ppm.

Optik Çevirme :  $[\alpha]_D^{20} = 0$  (c, 1, CHCl<sub>3</sub>).

Kiral GC : HP-Chiral-20B (30m x 0,25mm x 0,25µm) kolon, 169,8 kPa basınç; taşıyıcı gaz: He; Enjeksiyon sıcaklığı: 240 °C; Kolon sıcaklığı: 130 °C; Dedektör sıcaklığı: 240 °C; Alıkonma zamanları: ipa: 1,27 dk; 4'-metilasetofenon: 7,65 dk; alkoller: 9,42 dk (*R*) ve 9,95 dk (*S*) (Gök vd., 2017).



Formül : C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ClO

Molekül ağırlığı : 156,61 g/mol.

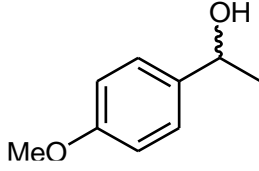
R<sub>f</sub> : 0,18 (SiO<sub>2</sub>, Diklorometan).

<sup>1</sup>H-NMR : (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,45 (d, *J* = 6,0 Hz, 3 H), 2,04 (br, s, 1 H), 4,85 (q, *J* = 6,0 Hz, 1 H), 7,26-7,32 ppm (m, 4 H).

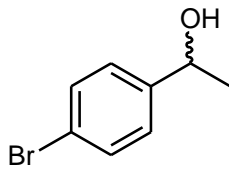
<sup>13</sup>C-NMR : (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25,7, 70,1, 125,8, 127,4, 129,0, 133,5, 144,6 ppm.

Optik Çevirme :  $[\alpha]_D^{20} = 0$  (c, 1, CHCl<sub>3</sub>).

Kiral GC : HP-Chiral-20B (30m x 0,25mm x 0,25µm) kolon, 178,8 kPa basınç; taşıyıcı gaz: He; Enjeksiyon sıcaklığı: 240 °C; Kolon sıcaklığı: 160 °C; Dedektör sıcaklığı: 240 °C; Alıkonma zamanları: ipa: 1,23 dk; 4'-kloroasetofenon: 4,40 dk; alkoller: 6,36 dk (*R*) ve 6,57 dk (*S*) (Gök vd., 2017).



- Formül : C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>
- Molekül ağırlığı : 152,19 g/mol.
- R<sub>f</sub> : 0,08 (SiO<sub>2</sub>, Diklorometan).
- <sup>1</sup>H-NMR : (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,5 (d, *J* = 6,4 Hz, 3 H), 2,39 (br, s, 1 H), 3,79 (s, 3 H), 4,83 (q, *J* = 6,4 Hz, 1 H), 6,87 (d, *J* = 8,7 Hz, 2 H), 7,28 ppm (d, *J* = 8,7 Hz, 2 H).
- <sup>13</sup>C-NMR : (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24,8, 55,2, 69,8, 127,8, 113,8, 126,5, 137,8, 159,0 ppm.
- Optik Çevirme : [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 0 (*c*, 1, CHCl<sub>3</sub>).
- Kiral GC : HP-Chiral-20B (30m x 0,25mm x 0,25μm) kolon, 174,1 kPa basınç; taşıyıcı gaz: He; Enjeksiyon sıcaklığı: 240 °C; Kolon sıcaklığı: 150 °C; Dedektör sıcaklığı: 240 °C; Alikonma zamanları: ipa: 1,26 dk; 4'-metoksiasetofenon: 10,09 dk; alkoller: 10,44 dk (*R*) ve 10,70 dk (*S*) (Gök vd., 2017).



- Formül : C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BrO
- Molekül ağırlığı : 201,06 g/mol.
- R<sub>f</sub> : 0,18 (SiO<sub>2</sub>, Diklorometan).

- <sup>1</sup>H-NMR : (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,43-7,40 (m, 2 H), 7,18-7,15 (m, 2 H), 4,75 (q,  $J$  = 6,5 Hz, 1 H), 2,93 (br, s, 1 H), 1,39 (d,  $J$  = 6,5 Hz, 3 H).
- <sup>13</sup>C-NMR : (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 144,7, 131,5, 127,2, 121,0, 69,6, 25,2 ppm.
- Optik Çevirme :  $[\alpha]_D^{20} = 0$  ( $c$ , 1, CHCl<sub>3</sub>).
- Kiral GC : HP-Chiral-20B (30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m) kolon, 178,8 kPa basınç; taşıyıcı gaz: He; Enjeksiyon sıcaklığı: 240 °C; Kolon sıcaklığı: 160 °C; Dedektör sıcaklığı: 240 °C; Alıkonma zamanları: ipa: 1,23 dk; 4'-bromoasetofenon: 6,65 dk; alkoller: 9,99 dk (*R*) ve 10,36 dk (*S*) (Gök vd., 2017).



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

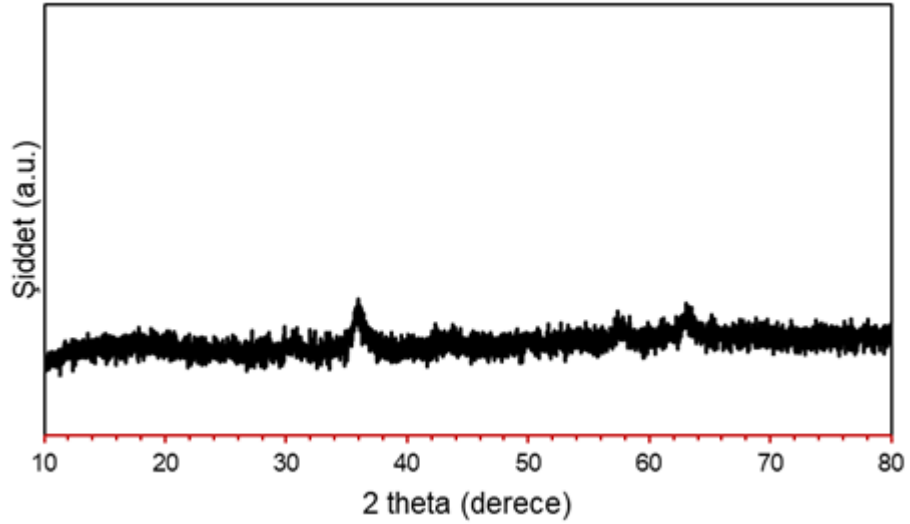
### 4.1. Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopartiküllerinin Sentezi ve MCM-41 Destegine Tutturulması

Kullanışlı olmasıyla öne çıkan nanomalzemelere manyetik özellik kazandırıldığında reaksiyon ortamından ayrılırken süzme, filtrasyon gibi işlemlere gerek kalmadan dekantasyon işlemiyle kolayca ayrılabilir.

FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ve FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O saf su ile 80 °C'de karıştırıldıktan sonra %25'lik amonyak ilave edilerek 2 saat karıştı. Reaksiyon bittikten sonra nanopartiküller dekantasyon ile ayrıldı. Saf su ile yıkanan nanopartiküller, etüv ve vakumlu etüvde kuruyuncaya kadar 70-80 °C'de kaldı. Siyah renkte manyetik nanopartiküller elde edildi (Baharin vd., 2016). Elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri, saf su ve CTAB ile balona eklendikten sonra üzerine 70 °C'de TEOS ilave edildi ve oda sıcaklığına alındı. pH'sı 10 olana kadar amonyak damlatılarak ilave edildi ve sonrasında oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Reaksiyon bittikten sonra dekante edilerek ayrıldı. Katı, nötral oluncaya kadar saf su ve sonrasında etanol ile yıkandı. 120 °C'de 2 saat etüvde kurutuldu. Daha sonra 450 °C'de 4 saat yakıldı. Manyetik MCM-41 nanopartikülleri (mMCM-41) kiremit kırmızısı renginde katı olarak elde edildi (Benvidi vd., 2017).

#### 4.1.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 Yapılarının Analiz Sonuçları

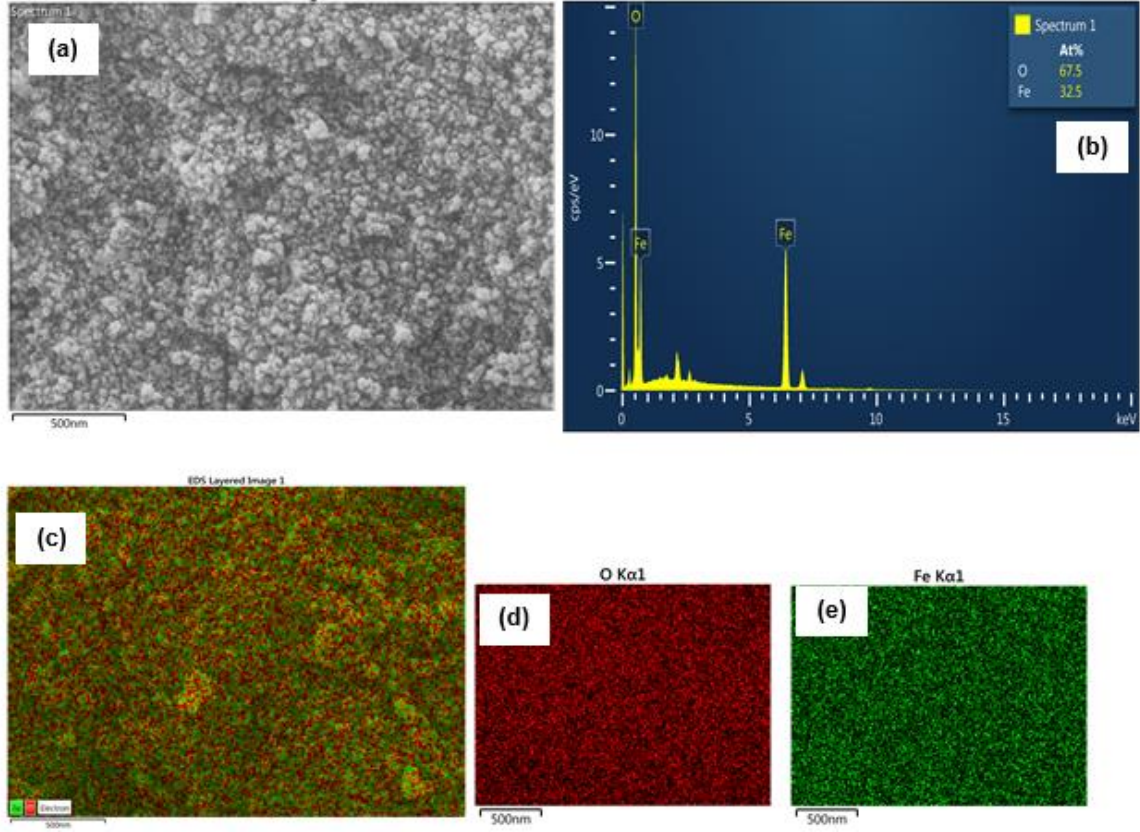
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin analizleri, FT-IR, toz X-ray kırınım deseni, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde Fe-O için spesifik absorpsiyon sinyalinin 583 cm<sup>-1</sup>'de ve O-H bağı için gerilme titreşiminin de 3389 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi literatür değerleri ile uyum içerisindedir (Abaezadeh vd., 2019). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin saflığının, faz ve kristal yapısının belirlenmesinde kullanılan en etkin teknik toz X-ray kırınım deseni tekniğidir. Şekil 4.1'de sentezlenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin yüksek açılı XRD yapısını göstermektedir.



**Şekil 4.1.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin geniş açılı XRD yapısı

Sentezi gerçekleştirilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin kırınım deseninde gözlenen ana pikler, JCPDS Card No: 19-0629 ters spinel kübik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri için verilen değerler ile örtüşmektedir. Elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerimizin yapısının ters spinel kübik yapıya sahip olduğu XRD ölçümleri ile belirlendikten sonra, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin morfolojisini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Mikroküresel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kontrol edildi. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerine ait SEM görüntüsü Şekil 4.2c'de gösterilmektedir. Bu görüntü, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin düzgün bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. EDX spektrumu ise Fe ve O atomlarının Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerindeki varlığını açık bir şekilde göstermektedir (Şekil 4.2b-e).

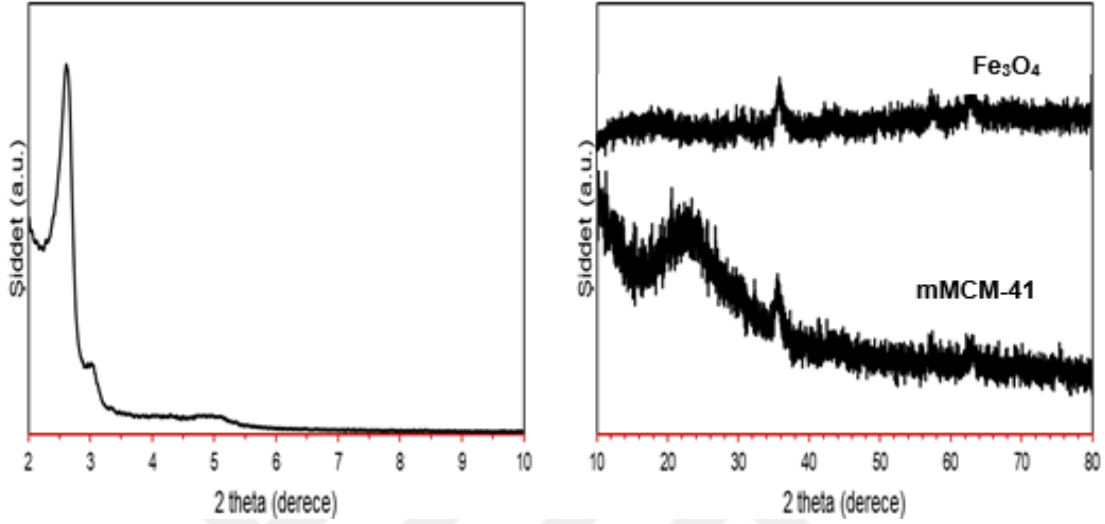


**Şekil 4.2.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'in a) taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü ve elementel tarama haritalaması için seçilen alan, b) EDX analizi, c-e) EDX haritalama görüntüleri

Manyetik MCM-41 (mMCM-41), Benvidi ve çalışma arkadaşlarının 2017 yılındaki çalışmasından yola çıkılarak hazırlanmıştır (Benvidi vd., 2017). Hazırlanan mMCM-41 mezogözenekli silikanın yapısal tayininde ilk adım olarak FT-IR tekniği uygulanmıştır. mMCM-41'in elde edilen FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 10),  $1087$  ve  $803\text{ cm}^{-1}$ 'de Si-O-Si ait gerilme titreşimleri ile  $963$  ve  $463\text{ cm}^{-1}$ 'de Si-O-Si'un bükülme titreşimlerinin gözlenmiş olması sentezlenmesi hedeflenen yapıyı desteklemektedir.  $3465$  ve  $1637\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantların ise mMCM-41 tarafından adsorbe edilen sudan dolayı O-H gerilim ve bükülme titreşimleri olarak belirlenmiştir (Hajian ve Ehsanikhah, 2018).

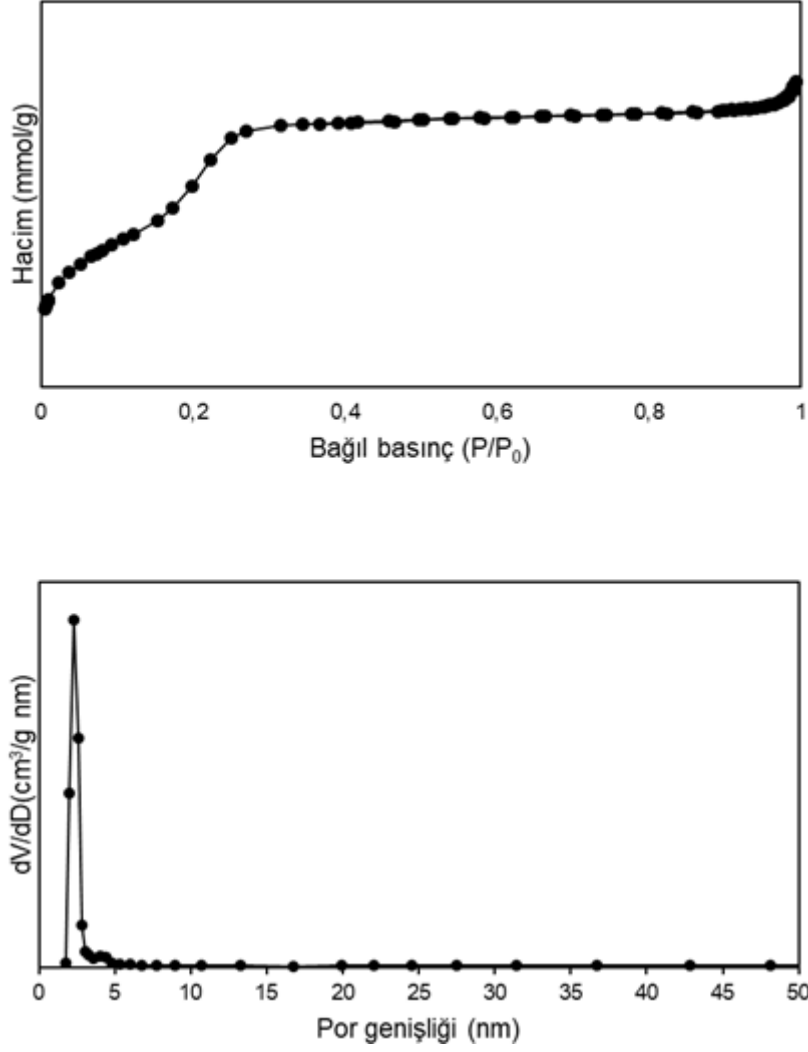
mMCM-41 için düşük açı toz X-ray kırınım deseni Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Elde edilen düşük açı XRD toz deseninde  $2\theta = 2,4^\circ$ 'de çok şiddetli bir sinyal ve düşük şiddetli iki sinyalin  $2\theta = 4,2$  ve  $4,7^\circ$ 'de ortaya çıkması mMCM-41 için hegzagonal düzenlenmenin olduğunu göstermektedir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanopartikül yüzeyinin MCM-41 ile modifikasyonundan sonra, mMCM-41'in yüksek açı XRD toz deseninde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

nanopartiküllerinden ötürü aynı sinyallerin gözleniyor olması  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin kristal yapısının değişmediğini göstermektedir. mMCM-41 kompozit yapısında  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin molar oran olarak daha az olmasından dolayı, mMCM-41'de  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinden ötürü gözlenen sinyallerin şiddeti daha düşük gözlenmiştir.



**Şekil 4.3.** mMCM-41'in düşük açı ve yüksek açı XRD toz deseni

mMCM-41 için absorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve por büyüklüğü dağılım eğrileri Şekil 4.4'de verilmiştir. Adsorpsiyon eğrisinden por büyüklüğü dağılımını hesaplamak için BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerden mMCM-41 için elde edilen, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ( $S_{BET}$ ), toplam por hacmi ( $V_{total}$ ) ve por çapı ( $D_{BJH}$ ) değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. mMCM-41 için elde edilen absorpsiyon-desorpsiyon izoterm IUPAC sınıflandırmasına göre bir H1 histeriz döngüsüne sahip tip IV izoterme karşılık gelmektedir. Bu tip izoterme sahip mMCM-41 mezogözenekli nanosilika yapısının gözenekleri adsorpsiyon fazı süresince  $p/p^0 = 0,2-0,3$  bağıl basınç değeri aralığında dolmuştur. mMCM-41 mezogözenekli silika yapısının BET yüzey alanı  $1129 \text{ m}^2/\text{g}$  ve ortalama por büyüklüğü ( $D_{BJH}$ )  $2,57 \text{ nm}$  olarak hesaplanmıştır. mMCM-41'in geniş yüzey alanına sahip olması katalitik uygulamalar için istenen bir özelliktir. BJH sonuçlarından elde edilen por büyüklüğü dağılım grafiğinin dar bir pike sahip olması, sentezi gerçekleştirilen mMCM-41 malzemesinin düzenli mezo kanallara sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.4).

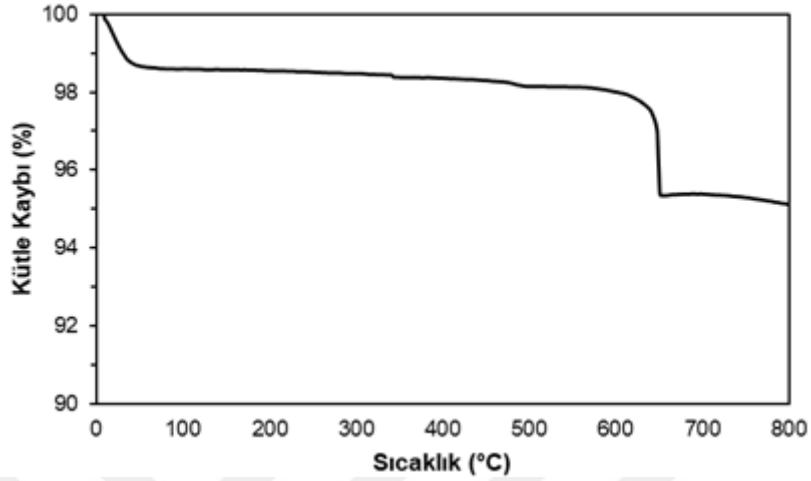


**Şekil 4.4.** mMCM-41'in adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (üstte) ve por genişliği dağılımı (altta)

mMCM-41'in morfolojisini belirlemek için taramalı eletron mikroskobu (SEM), ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlere ait görseller Ek Şekil 12'de verilmiştir. mMCM-41'in elde edilen SEM görüntüsü, mMCM-41 nanokürelerin düzgün bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu göstermektedir. EDX spektrumu ise mMCM-41'in yapısının yalnızca Fe, Si ve O içerdiğini göstermektedir. Elementel tarama haritalaması ölçümü de yapıda Fe, Si ve O atomlarının varlığını doğrulamaktadır.

Son olarak, mMCM-41'in alınan TGA eğrisi Şekil 4.5'de gösterilmektedir. TGA eğrisinde 200 °C'nin altında gözlenen ~%1,5'lik kütle kaybı, mMCM-41'in kanallarındaki porlar içerisine sıkışmış ve fiziksel olarak tutunmuş çözücülerden dolayıdır ve literatürle

uyumludur (Rohani vd., 2018). 600 °C üzerinde gözlenen ~%3'lik kütle kaybının mMCM-41'in yüzeyindeki serbest silanol gruplarının bu sıcaklık aralığında dehidratize olmasından dolayı meydana gelebilmektedir.



Şekil 4.5. mMCM-41'in TGA eğrisi

#### 4.2. 3-(Trietoksisisilil)propil izosiyanat ve 1-((1*R*,2*R*)-2-amino-1,2-difeniletıl)-3-(3-(tri-*o*ksisilil)propil)üre (1) Sentezi

Üre grupları; tarım ve tıp kimyasında önemli bir yer tutar. Ürelerin sıtma ilacı ajanları, kalp ilacına özgü miyozin aktivatörleri, kötü huylu lenfoma kinaz önleyiciler, diyabet tehdidi için eriyebilir epoksi hidrolaz önleyiciler gibi birçok faaliyet alanı vardır. Ayrıca üre türevlerinin, ara ürünler ve bifonksiyonel organokatalizörlerin organik sentezinde önemli fonksiyonları bulunur. Genellikle üre fonksiyonel grubunun verimli sentezi, bir aminin bir izosiyanat ile kondenzasyonu ya da aminlerin fosgen veya fosgen eşdeğeriyle bağlanmasıyla elde edilir. Fakat fosgenin toksik etkisi oldukça fazla olduğundan dolayı bunun yerine farklı alternatiflere yönelilmiştir. Oldukça zehirli bir gaz olan fosgene kıyasla trifosgen kullanımı daha güvenli bir alternatiftir. Reaktif olarak kullanılan trifosgen, çeşitli fonksiyonel grup dönüşümleri için özellikle de karbonil kısmının eklenmesinde kullanılmaktadır. Üre içeren bileşiklerin sentezlenmesi için trietil amin varlığında trifosgen ile simetrik diaril yapılarının oluşması için ılıman koşullarda ve hedef ürünlerin hızlı, verimli bir şekilde üretilmesi için yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler kullanılarak farklı

aromatik primer-aminler ile daha uygun koşullarda ve daha yüksek verimlerde üre grupları oluşturulabilmektedir (Zhou vd., 2013).

$Fe_3O_4@MCM-41$  desteğinin tutturulacağı kiral ligand için ilk aşama olan 3-(trietoksisilil)propil izosiyanat sentezi, APTES bileşiği ile başlanarak trifosgen ve trietil amin varlığında kuru THF içerisinde 0 °C'de gerçekleştirildi (Chen vd., 2010a). Elde edilen 3-(trietoksisilil)propil izosiyanat, oda sıcaklığında kuru diklorometan içerisinde (1*R*,2*R*)-difeniletilen-1,2-diamin üzerine damlatılarak üre primer-amin **1** yapısı oluşturuldu (Jiang vd., 2009).

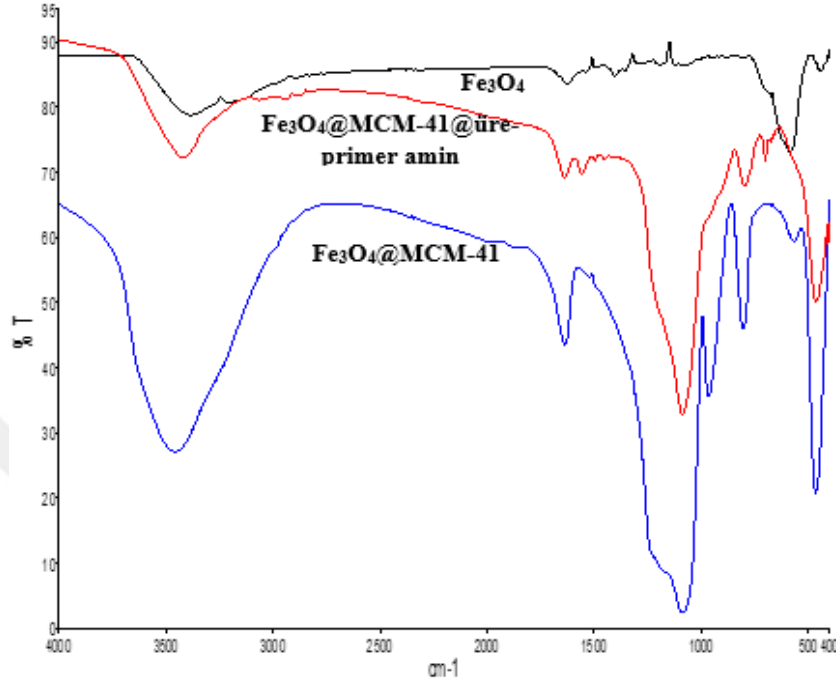
### **4.3. Kiral Ligand (1) Bileşiğinin $Fe_3O_4@MCM-41$ ile Birleştirilerek Oluşturulan Manyetik Kiral Heterojen (2) Bileşiğinin Sentezi**

Hidrojen bağı sağlayan katalizörlerin en önemli sınıfı üre-primer amin gruplarıdır. Bu gruplar bifonksiyonel, kiral veya akiral organokatalizörler arasında yer alır. Üre-primer amin grupları, dimerleşme veya zayıf termal kararlılığı ile reaksiyonda fazla miktarda katalizör kullanmak zorunda olmalarından, kalıntı bırakmalarından, geri kazanım ve tekrar kullanılabilirliği olmamasından dolayı enantiyoseçimli homojen katalizde uygulama alanları sınırlıdır. Bu yüzden katı desteğe tutturulma yoluna gidilmiştir (Yu vd., 2008b; Chen vd., 2010b; Borah vd., 2015). Homojen katalizör, çözünmeyen bir destek üstüne tutturularak hem homojen katalizörlerin seçiciliği ve aktivitesi, hem de heterojen katalizörün reaksiyon ortamından kolayca ayrılıp tekrar kullanılma özelliği birleştirilerek kullanışlı bir kiral heterojen katalizör elde edilebilmektedir (Mehendale vd., 2007).

**1** Bileşiğinin katı destek materyali  $Fe_3O_4@MCM-41$ 'e kovalent bağ ile tutturulması için Mehendale ve çalışma arkadaşlarının uyguladığı yöntem izlenmiştir (Mehendale vd., 2007). Yönteme göre,  $Fe_3O_4@MCM-41$  bileşiği 110 °C'de 2 saat vakumda kaldı. Daha sonra üzerine **1** bileşiğinin kuru toluendeki çözeltisi oda sıcaklığı ve azot gazı altında 3 saatte damlatıldı. Damlatma bittikten sonra 110 °C'de 20 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen katı madde 24 saat boyunca diklorometan ile sürekli ekstraksiyona (Soxhlet) tabi tutuldu. Bu işlem, destek malzemesine bağlanmadan ortamda serbest olarak kalmış olabilecek organik materyalleri uzaklaştırmak için yapıldı. Daha sonra ürün vakum altında kurutuldu ve ~1.08 g katı madde elde edildi. Üre-primer amin kiral ligandı TGA sonuçlarına göre ağırlıkça %7 olacak şekilde tutturulmuştur.

#### 4.3.1. Kiral Heterojen Katalizör (2) Bileşiminin Analiz Sonuçları

mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika 2'nin yapısal karakterizasyonunun ilk basamağı olarak FT-IR ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

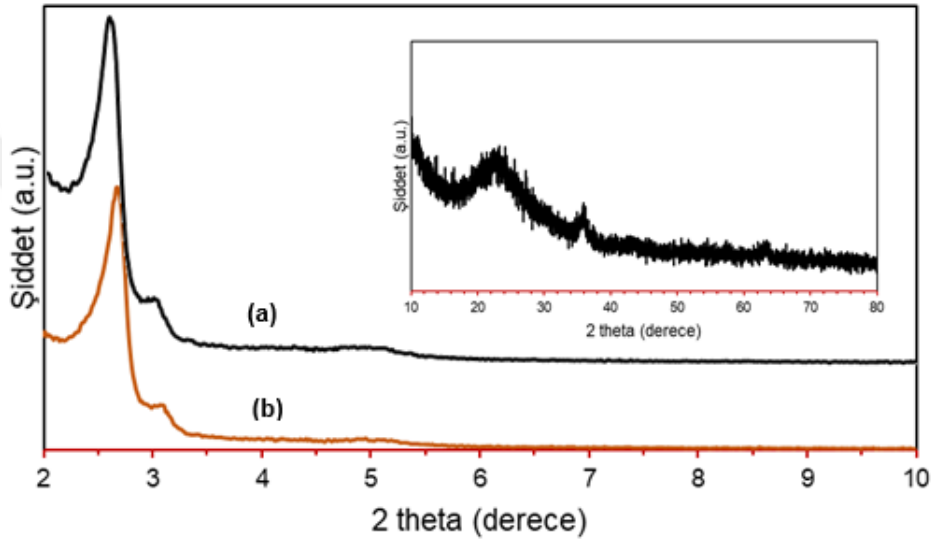


Şekil 4.6. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 ve 2'nin FT-IR spektrumları

Elde edilen spektrumda, mMCM-41 destek materyalinin yapısında var olan Si-O-Si bağlarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimlerine ait bantlarının, mMCM-41@üre-primer amin 2 nanokatalizörünün FT-IR spektrumunda 1087 ve 797 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiş olması destek malzemesi mMCM-41'in nanokatalizörün yapısında da yer aldığını göstermektedir. mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı 2'nin FT-IR spektrumunda, üre-primer amin yapısından dolayı -NH<sub>2</sub> ve -NH bağlarının gerilim titreşimleri ~3425 cm<sup>-1</sup> civarlarında gözlenmesi, aromatik benzen halkalarının sp<sup>2</sup> hibritize karbonlarının bulunduğu =C-H bağına ait gerilme titreşimlerinin 3065 ve 3034 cm<sup>-1</sup> gözlenmesi, sp<sup>3</sup> hibritize alifatik -C-H bağlarının 2938 ve 2881 cm<sup>-1</sup>'de gerilme titreşiminin ve 1496 ve 1465 cm<sup>-1</sup>'de bükülme titreşiminin ortaya çıkması, C=O yapısına ait gerilim titreşiminin 1638 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi monosilil üre-primer amin bileşiminin mMCM-41 destek materyali üzerine tutunduğu ve mMCM-41 malzemesinin başarılı bir şekilde fonksiyonlandırıldığını göstermektedir (Şekil 4.6).



mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı **2**'nin düşük açı toz X-ray kırınım desenleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir. mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı **2**'nin düşük açı toz X-ray kırınım deseni incelendiğinde,  $d_{100}$  yansımalarının şiddetinde bir azalma olsa da mezogözenekli silika yapısı **2**'nin XRD deseninde gözleniyor olması monosilil içeren üre-primer amin **1** bileşiğinin mezoyapılı mMCM-41 malzemesine yüklenebildiğini göstermektedir.  $2\theta = 2,4^\circ$ 'de sinyalin olması MCM-41 yapısına ait hegzagonal por düzenlenmesinin korunuyor olduğunu da göstermektedir.

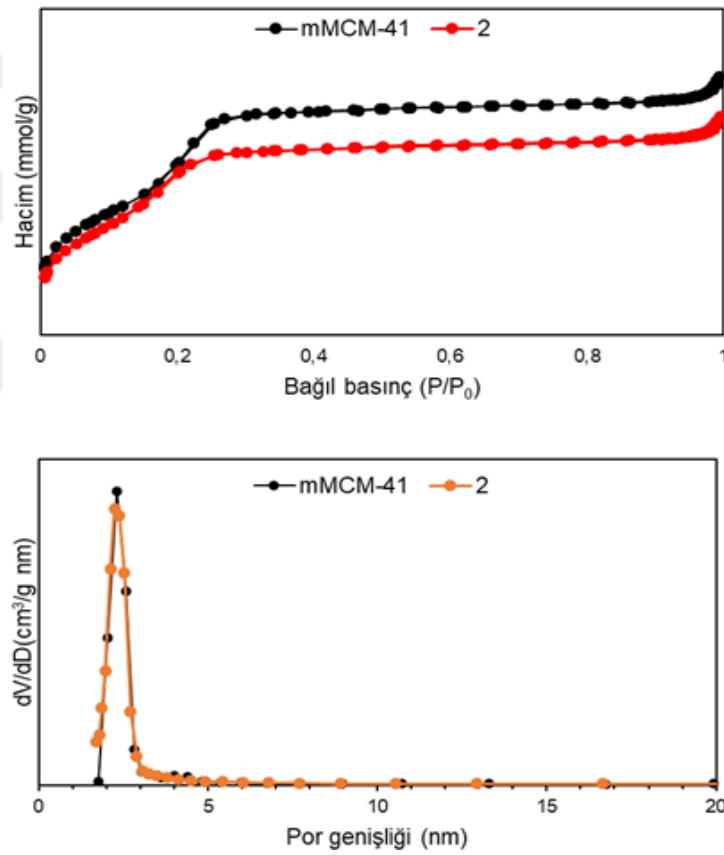


Şekil 4.7. Düşük açı XRD toz desenleri a) mMCM-41, b) **2**

mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı **2**'nin geniş açı XRD yapısı incelendiğinde,  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin XRD deseninde yer alan sinyallerin mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı **2**'nin geniş açı XRD yapısında da gözlenmesi **1** yapısını içeren manyetik mezogözenekli silika yapısı **2**'nin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika **2** yapısına ait geniş açı XRD yapısında  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerine ait sinyallerin şiddetinin düşük olması, bu partiküllerin **2**'deki molar oranının çok düşük olmasından dolayıdır.

mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı **2** için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve por büyüklüğü dağılım eğrileri Şekil 4.8'de verilmiştir. mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı **2** için elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, IUPAC sınıflandırmasına göre bir H1 histeriz döngüsüne sahip tip

IV izotermine karşılık gelmektedir. Yapılan ölçümlerden mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör 2 için elde edilen, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ( $S_{BET}$ ), toplam por hacmi ( $V_{total}$ ) ve por çapı ( $D_{BJH}$ ) değerleri Tablo 4.1’de verilmektedir. Tablo incelendiğinde, üre-primer amin ligandı 1’in mMCM-41 mezogözenekli malzemeye yüklenmesi ile elde edilen mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı 2 için por büyüklüğü, por hacmi ve toplam yüzey alanı değerlerinde mMCM-41’in değerleri ile kıyaslandığında bir azalma gözlenmiştir. Bu sonuçlar, manyetik mezogözenekli silika (mMCM-41) şebeke içerisine monosilil üre-primer amin ligandı 1’in yerleştiğini desteklemektedir.



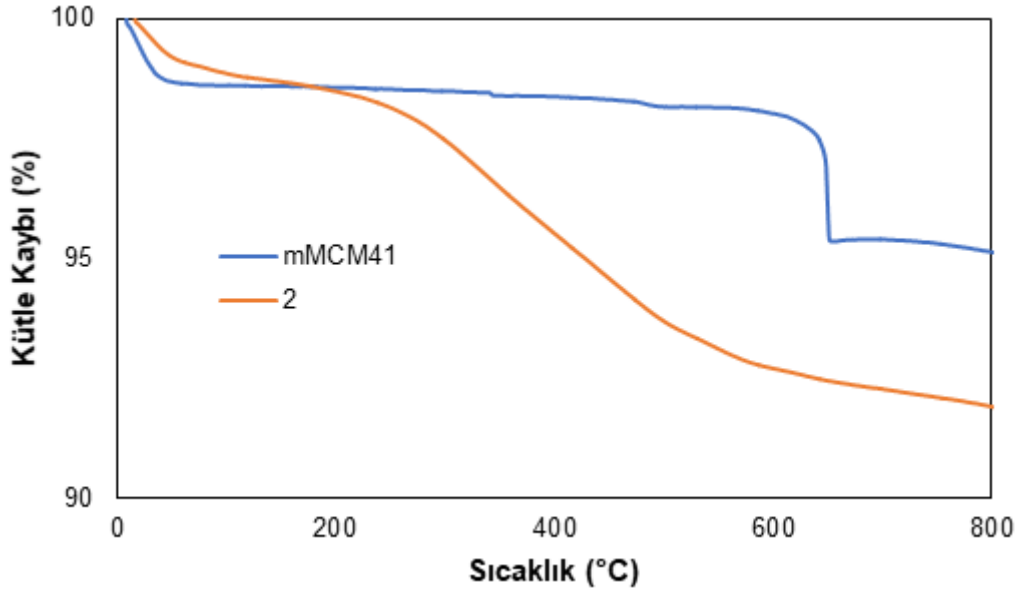
**Şekil 4.8.** mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör 2 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (üstte) ve por genişliği dağılımları (altta)

**Tablo 4.1.** mMCM-41 ve mMCM-41 destekli üre-primer amin bazlı kiral heterojen katalizör **2**'nin yapısal özellikleri

Malzeme	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_{BJH}$ (nm)	$V_{toplam}$ (cm <sup>3</sup> /g)
mMCM-41	1129	2,57	0,614
(2)	995	2,43	0,508

mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı **2**'nin morfolojisini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlere ait görseller Ek Şekil 13'de verilmiştir. Mezogözenekli silika yapısı **2**'nin EDX spektrumları, mMCM-41@üre-primer amin mezogözenekli silika yapısı **2** için, yapısında Fe, Si, O, N, C atomlarının varlığını açıkça göstermektedir. SEM ölçümlerinde seçilmiş alanlar üzerinden yapılan elementel tarama haritalama sonuçları Ek Şekil 13'de gösterilmektedir. Bu haritalar elementlerin (Fe, Si, C, O, N) dağılımlarını göstermektedir ki bu veriler monosilil üre primer amin ligandı **1**'in mMCM-41'e bağlandığını doğrulamaktadır.

mMCM-41 destek malzemesine ne kadar üre-primer amin ligandını yüklenebildiğini hesaplayabilmek için nanokatalizörler **2** için termogravimetrik analiz ölçümü gerçekleştirilmiştir. Alınan TGA eğrisi mMCM-41 TGA eğrisi ile kıyaslamalı şekilde Şekil 4.9'da gösterilmektedir. **2** mezogözenekli silika yapısı için TGA eğrisinde 200 °C'nin altında gözlenen kütle kaybı, mMCM-41'in TGA eğrisinde olduğu gibi mezogözenekli malzemenin kanallarındaki porlar içerisine sıkışmış ve fiziksel olarak tutunmuş çözücülerden olduğu anlaşılmıştır (Rohani vd., 2018). 200 °C ile 600 °C arasında gözlenen kütle kayıplarının, mezogözenekli silika yapısı **2**'de mezogözeneklere kovalent bağlar ile tutunmuş organik yapının bozunmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Bu bölge aralığında gözlenen kütle kayıpları mezogözenekli silika yapısı **2** için %7 şeklinde hesaplanmıştır. %7'lik kütle kaybı oranı, 0,16 mmol/g'lık kiral organik ligandın mMCM-41'e yüklenebildiğini göstermektedir. 600 °C üzerindeki ~%1-2'lik kütle kaybının gözlenmesi, silikat şebekenin dehidroksilasyonu ya da tam olarak hidroliz olmayan TEOS'dan dolayı kalıntı etoksi gruplarının ayrılması olarak da yorumlanabilmektedir (Rohani vd., 2018).



Şekil 4.9. mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör 2 ve mMCM-41 için TGA eğrileri

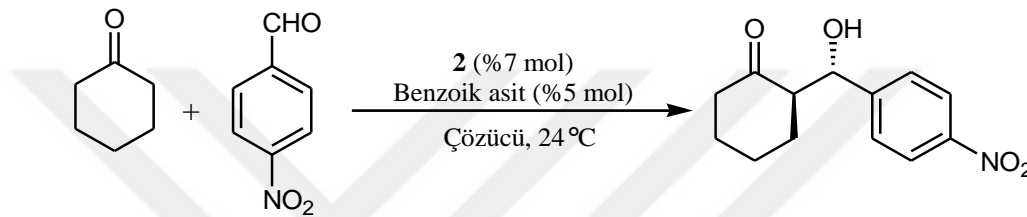
#### 4.4. (1) ve (2) Bileşiklerinin Enantiyoseçimli Aldol Reaksiyonundaki Katalitik Etkinlikleri

Aldol reaksiyonu, nükleofil görevindeki karbonil bileşiği enol/enolatının, elektrofil görevindeki aldehit veya ketona atağını içerir. Aldol reaksiyonunda en yaygın olarak uygulanan enolatlar; lityum, boron, titanyum ve silyenol eterlerdir. Ancak magnezyum, alüminyum, zirkonyum, rodyum, seryum, tungsten, molibden, renyum, kobalt, demir ve çinko enolatlar gibi diğer bazı enolat türevleri üzerinde de çalışılmıştır (Heathcock, 1991; Moon vd., 1991; Patterson, 1991; Rathke ve Weipert, 1991). (*E*)-Enolatlar genellikle diastereomer olarak anti ürünü verirken, (*Z*)-enolatlar sin ürününe yol açar.

Kiral manyetik MCM-41 nanopartikülleri, enantiyoseçimli Aldol reaksiyonunda heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Test reaksiyonları sonunda elde edilen ürün, HPLC cihazında yürütülerek başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümleri, diastereomerik oranları ve diastereomerlerin enantiyomerik fazlalıkları elde edilmiştir. Bu reaksiyon kapsamında test substratı olarak *p*-nitrobenzaldehit ve sikloheksanon kullanılmıştır. Yardımcı katalizör olarak katalitik miktarda (%5 mol) benzoik asit ilave edilerek kiral heterojen katalizörlerin katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Katalizörlerin katalitik etkinlikleri Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

**1** Katalizörü için (0,007 g; 0,015 mmol), **2** katalizörü için (0,065 g; 0,03 mmol) kullanıldı. Benzoik asit (0,001 g; 0,008 mmol), sikloheksanon (31,5  $\mu$ L; 0,3 mmol) ve çözücü (1 mL) eklendi. 10 Dakika bu şekilde karıştı. Sonra 4-nitrobenzaldehit (0,0225 g; 0,149 mmol) ilave edildi ve Aldol reaksiyonu başladı. Oda sıcaklığında devam eden reaksiyon, 48 saat sonunda durduruldu (Bañón-Caballero vd., 2013; Monge-Marcet vd., 2012).

**Tablo 4.2.** Katalizörlerin enantiyoseçimli Aldol reaksiyonundaki katalitik etkinlikleri



Deneme	Katalizör	Çözücü	Dönüşüm (%) <sup>a</sup>	dr <sup>b</sup> (anti/sin)	ee (sin) <sup>b</sup>	ee (anti) <sup>b</sup>
1	mMCM-41	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	-	-	-
2	mMCM-41	H <sub>2</sub> O	-	-	-	-
3	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15	48/52	%5	%47
4	1	H <sub>2</sub> O	25	49/51	%5	%16
5	2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8	47/53	ras	%5
6	2	H <sub>2</sub> O	10	42/58	%4	%15

<sup>a</sup>: Reaksiyona girmeyen aldehit baz alınarak hesaplanmıştır.

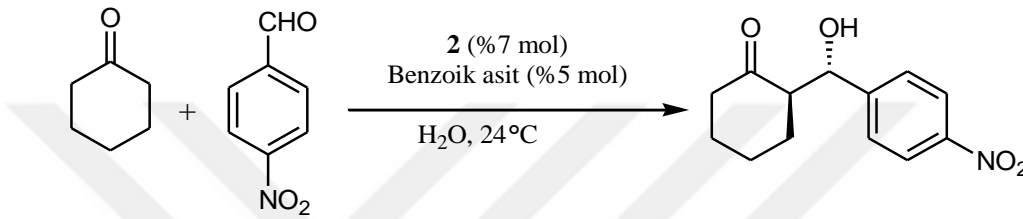
<sup>b</sup>: Kiral HPLC ile belirlenmiştir (YMC Kiral ART Amiloz-C), (Bañón-Caballero vd., 2013).

Katalitik etkinlik çalışmalarında öncelikle kör deneme olarak hazırlamış olduğumuz inorganik destek materyali mMCM katalizör olarak Aldol reaksiyonunda incelenmiştir (Tablo 4.2, deneme 1 ve 2). Beklenildiği üzere mMCM-41'in katalizör olarak kullanıldığı farklı çözücüler içerisinde etkinlik gözlenmemiştir. Genel olarak, kirial heterojen katalizörlerin (**1** ve **2**) kullanıldığı reaksiyonlar içerisinde en etkin sonuçlar çözücü olarak suyun kullanıldığı reaksiyonlar içerisinde alınmıştır. En yüksek dönüşüm ve orta seviyede seçicilik **1**'in katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlardır (Tablo 4.2, deneme 3 ve 4).

Katalizör olarak **2**'nin kullanıldığı su içerisinde gerçekleşen reaksiyonun (Tablo 4.2, deneme 6), diklorometan içerisinde gerçekleşen reaksiyona göre dönüşümü ve seçiciliği (düşük miktarda) daha fazladır (Tablo 4.2, deneme 5). Tablo 4.2'deki veriler doğrultusunda hazırlamış olduğumuz kirial heterojen katalizörün tekrar kullanımına ilişkin, dönüşümleri düşük olmasına karşın seçicilikleri yüksek olan su içerisinde yapılan reaksiyon şartları

seçilmiştir. Bu doğrultuda kiral heterojen katalizör **2**, reaksiyon ortamından geri kazanılıp kurutulduktan sonra 2. ve 3. kez tekrar kullanımları incelenmiştir (Tablo 4.3). Kiral heterojen katalizör **2**, reaksiyon ortamından ortalama %1 farkla geri kazanılmış ve tekrar bir sonraki reaksiyonda kullanılmıştır. Katalizörlerin etkinlikleri tekrar kullanımlarında çok değişkenlik göstermemiştir. Dönüşüm değerlerine bakıldığında her tekrar reaksiyonunda doğru orantılı olarak bir düşüş yaşanmaktadır.

**Tablo 4.3.** Kiral heterojen katalizör **2**'nin enantiyoseçimli Aldol reaksiyonundaki tekrar kullanabilirliği



Deneme	Katalizör	Dönüşüm (%) <sup>a</sup>	dr <sup>b</sup> (anti/sin)	ee (sin) <sup>b</sup>	ee (anti) <sup>b</sup>
1	1. kullanım	10	42/58	%4	%15
2	2. kullanım	7	42/58	%6	%16
3	3. kullanım	4	43/57	%6	%17

<sup>a</sup>: Reaksiyona girmeyen aldehit baz alınarak hesaplanmıştır.

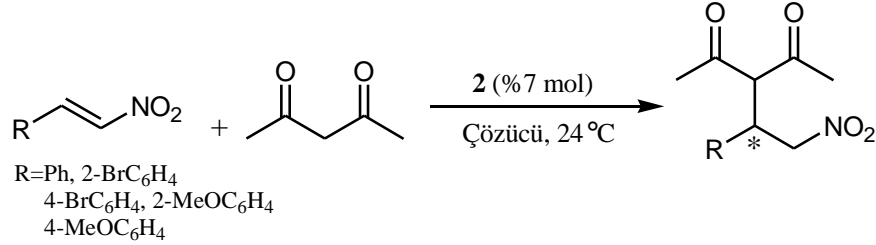
<sup>b</sup>: Kiral HPLC ile belirlenmiştir (YMC Kiral ART Amiloz-C), (Banon-Caballero vd., 2013).

#### 4.5. (1) ve (2) Bileşiklerinin Enantiyoseçimli Michael Reaksiyonundaki Katalitik Etkinlikleri

İnorganik destek materyali olarak mMCM-41 ile tutturulmuş kiral heterojen katalizörün (mMCM-41@üre-primer amin) katalitik etkinlikleri ikinci test reaksiyonu olarak enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda incelenmiştir. Yao ve çalışma arkadaşlarının kullandığı reaksiyon yöntemi ve değerleri dikkate alınmıştır (Yao vd., 2018). Bu reaksiyon kapsamında test substratı olarak trans-β-nitrostirenin asetilaseton ile reaksiyonu sonucu optimizasyon yapılarak, belirlenen şartlarda trans-β-nitrostiren türevleri ile asetilaseton reaksiyonunda kiral heterojen katalizörlerin katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Trans-β-nitrostirenin, asetilaseton ile reaksiyonunun optimizasyon çalışmaları Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Ayrıca mMCM-41 katalizör olarak kullanılmış ve katalitik etkinlik gözlenmemiştir (Tablo 4.4, deneme 1, 2, 3). Genel olarak, kiral heterojen katalizörün kullanıldığı reaksiyonlar içerisinde en etkin dönüşüm sonuçları (%93 ve %92) çözücü olarak suyun kullanıldığı reaksiyonlar içerisinde alınmıştır (Tablo 4.4, deneme 4 ve 7). Yapılan

denemelerde genel olarak düşük enantiyoseçimlilik gözlenmesine karşın iyi seviyede dönüşümler elde edilmiştir.

**Tablo 4.4.** mMCM-41 ve mMCM-41@üre-primer amin kirale heterojen katalizörün enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda katalitik etkinlikleri



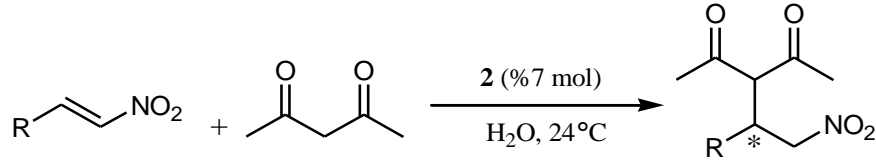
Deneme	Katalizör	Çözücü	R	Dönüşüm (%) <sup>a</sup>	ee (S) <sup>b</sup>
1	mMCM-41	H <sub>2</sub> O	Ph	-	-
2	mMCM-41	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ph	-	-
3	mMCM-41	Toluen	Ph	-	-
4	1	H <sub>2</sub> O	Ph	93	%5
5	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ph	15	%10
6	1	Toluen	Ph	28	%15
7	2	H <sub>2</sub> O	Ph	92	%5
8	2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ph	16	%5
9	2	Toluen	Ph	43	ras
10	2	H <sub>2</sub> O	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42	%6
11	2	Toluen	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	39	%7
12	2	H <sub>2</sub> O	2-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	56	%4
13	2	Toluen	2-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	33	%4
14	2	H <sub>2</sub> O	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63	%2
15	2	Toluen	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	ras
16	2	H <sub>2</sub> O	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	97	%2
17	2	Toluen	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	%9

<sup>a</sup>: Reaksiyona girmeyen aldehit baz alınarak hesaplanmıştır.

<sup>b</sup>: Kiral HPLC ile belirlenmiştir (YMC Kiral ART Amiloz-C), (Yao vd., 2018).

Enantiyoseçimli Michael reaksiyonu kapsamında optimizasyon şartları trans-β-nitrostirenin ve asetilaseton substratları ile belirlenmiştir. Bu şartlar doğrultusunda trans-β-nitrostirenin orto ve para konumlarında elektron çeken ve salan grupların bağlı olduğu türevleri ile asetilaseton substratları varlığında kirale heterojen katalizör 2'nin katalitik etkinliği incelenmiştir (Tablo 4.4). Genel olarak 4 farklı substratın ve farklı çözücülerin kullanıldığı reaksiyonlarda katalizör 2 su içerisinde en yüksek dönüşümleri vermiştir. Denenmiş olan substratların içinde mükemmel dönüşüm (%97), substrat olarak 2-metoksi-β-nitrostirenin kullanıldığı reaksiyondur (Tablo 4.4, deneme 16).

**Tablo 4.5.** Kiral heterojen katalizör **2**'nin enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda tekrar kullanılabilirliği



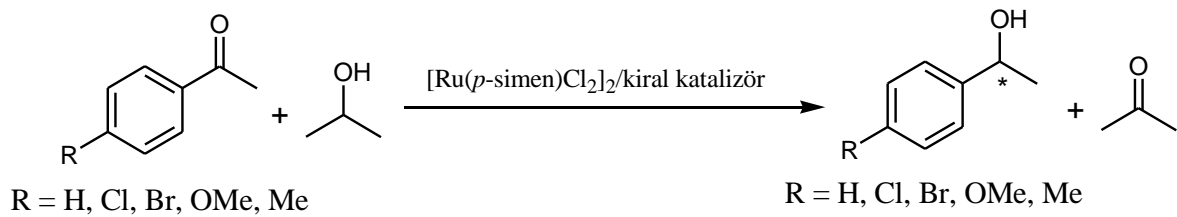
Deneme	Katalizör	Dönüşüm (%) <sup>a</sup>	ee (S) <sup>b</sup>
1	1. kullanım	92	%5
2	2. kullanım	65	%2
3	3. kullanım	46	%1

<sup>a</sup>: Reaksiyona girmeyen aldehit baz alınarak hesaplanmıştır.

<sup>b</sup>: Kiral HPLC ile belirlenmiştir (YMC Kiral ART Amiloz-C), (Yao vd., 2018).

Tablo 4.4'deki veriler doğrultusunda belirlenen şartlar doğrultusunda kiral heterojen katalizör **2**'nin tekrar kullanımına ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda kiral heterojen katalizör, reaksiyon ortamından geri kazanılıp kurutulduktan sonra 2. ve 3. kez tekrar kullanımları incelenmiştir (Tablo 4.5). Kiral heterojen katalizör **2** reaksiyon ortamından ortalama %1 farkla geri kazanılmış ve tekrar bir sonraki reaksiyonda kullanılmıştır. **2** No'lu üre-primer amin katalizörün tekrar kullanımında dönüşüm ve seçicilikte düşüş gözlenmiştir (Tablo 4.5, deneme 2 ve 3).

#### 4.6. (1) ve (2) Bileşiklerinin Enantiyoseçimli Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Etkinlikleri



**Şekil 4.10.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonu için genel gösterim

Elde edilen kiral homojen **1** ve kiral heterojen katalizör **2**'nin Ru(II) komplekslerinin katalitik etkinlikleri, aromatik ketonlar asetofenon, 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon, 4'-metoksiasetofenon ve 4'-metilasetofenon'un enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda (ATH) incelenmiştir (Şekil 4.10). Bu reaksiyonların gerçekleştirilmesi sırasında, kiral homojen **1** ve kiral heterojen **2** katalizörlerin Ru(II) kompleksleri *in situ* olarak hazırlanmıştır. Bunun için, kiral homojen ligand **1** veya kiral heterojen nanokatalizör **2** ile

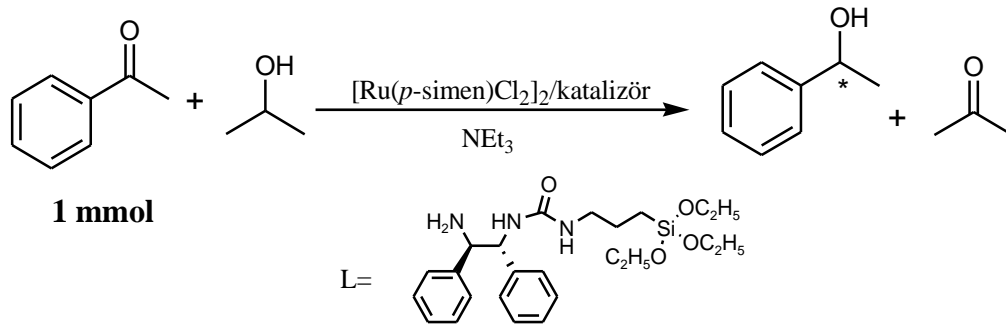


[RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> bileşiği izopropil alkol (İPA) içerisinde 82 °C’de 2 saat karıştırılmıştır. *In situ* olarak hazırlanan bu kompleks üzerine keton ve baz ilavesi yapılarak enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen kiral homojen **1** ve kiral heterojen **2** katalizörlerin aromatik ketonların ATH reaksiyonlarındaki en etkin olduğu şartları belirlemek için, ilk olarak substrat/katalizör oranı kiral ligand **1** için rastgele 250/1 seçilerek, İPA içerisinde NEt<sub>3</sub> bazının değişik mol oranları varlığında asetofenonun 82 °C’de 2 ve 24 saatlik süreleri için ATH denemeleri yapılmıştır. Asetofenonun ATH dönüşüm değerlerini yukarı çekebilmek ve katalizörlerin etkili çalışabileceği substrat/katalizör/baz (S/K/B) oranlarını bulabilmek için farklı S/K/B oranları kullanılarak bir seri test reaksiyonu yapılmıştır. Yapılan test reaksiyonlarında kullanılan S/K/B oranlarını ve elde edilen dönüşüm değerleri Tablo 4.6’da gösterilmektedir.

S/K oranı 250/1 iken NEt<sub>3</sub> bazının 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8 ve 1 mmol miktarlarının reaksiyon ortamına katılması durumunda, kiral ligand **1**’in rutenyum kompleksinin asetofenonun ATH reaksiyonundaki etkinlikleri GC analizi ile belirlenmiştir (deneme 1-6). Yapılan denemelerde reaksiyon ortamındaki bazın mol miktarının artması ile asetofenonun ilgili alkole dönüşüm oranınının 1, 2 ve 24 saatlik GC analizlerine göre baz miktarı 0,4 mmol oluncaya kadar sürdüğu belirlenmiştir. Baz miktarının 0,4 mmol değerinin üzerinde arttırılması durumunda 1, 2 ve 24 saatlik dönüşümlerde düşme eğilimi gözlenmiştir. Bu reaksiyonların enantiyoseçimlilik sonuçları incelendiğinde, bütün reaksiyonlarda 1, 2 ve 24 saatlik süreler sonunda yapılan GC analiz sonuçlarına göre elde edilen ürünün rasemik olduğu gözlenmiştir. 24 Saatlik reaksiyon süresi sonunda, asetofenonun ilgili alkole dönüşüm %’sinin en iyi olduğu NEt<sub>3</sub>’nin 0,4 mmol olarak kullanıldığı reaksiyon şartları en uygun koşul olarak seçilmiştir (Tablo 4.6, deneme 4). Yapılan kör denemelerde (Tablo 4.6, deneme 7-9), ortama [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> bileşiği eklenmediğinde (Tablo 4.6, deneme 8) asetofenonun ilgili alkole dönüşümü gerçekleşmemiştir. Ortama baz olarak NEt<sub>3</sub> eklenmediğinde (Tablo 4.6, deneme 7) ise 24 saatlik süre sonunda %47’lik bir dönüşüm elde edilmiştir. Elde edilen bu dönüşüm değeri ortama baz katıldığında reaksiyonun daha hızlı katalizlendiğini göstermektedir.

**Tablo 4.6.** Homojen katalizör **1**’in enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalitik etkinliği (substrat/katalizör/baz oranı belirleme çalışması)



Deneme	Katalizör	Kompleks mmol	Baz mmol	Zaman (saat)	%Dönüşüm <sup>a, b</sup>	%ee
<b>1</b>	<b>1</b>	0,004	0,05	1/2/24	49/66/89	<i>ras/ras/ras</i>
<b>2</b>		0,004	0,1	1/2/24	43/52/70	<i>ras/ras/ras</i>
<b>3</b>		0,004	0,2	1/2/24	38/45/55	<i>ras/ras/ras</i>
<b>4</b>		0,004	0,4	1/2/24	66/86/98	<i>ras/ras/ras</i>
<b>5</b>		0,004	0,8	1/2/24	28/31/56	<i>ras/ras/ras</i>
<b>6</b>		0,004	1	1/2/24	27/32/44	<i>ras/ras/ras</i>
<b>7<sup>c</sup></b>		0,004	-	1/2/24	4/7/47	<i>ras/ras/ras</i>
<b>8<sup>d</sup></b>		0,004	0,4	1/2/24	-	-
<b>9<sup>e</sup></b>	-	-	0,4	24	60	<i>ras</i>

<sup>a</sup>: GC analizleri HP-Chiral-20B, 30m x 0,25mm x 0,25µm; kolonu kullanılarak yapılmıştır.

<sup>b</sup>: İPA (7 mL), 82 °C,

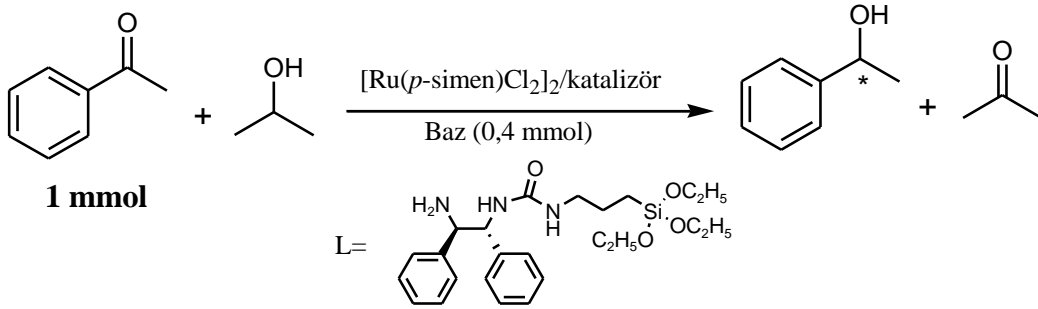
<sup>c</sup>: NEt<sub>3</sub> ilave edilmeden gerçekleştirilmiştir.

<sup>d</sup>: [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> bileşiği eklenmeden gerçekleştirilmiştir.

<sup>e</sup>: Kiral ligand **1** ilave edilmeden gerçekleştirilmiştir.

Bir sonraki aşamada 250/1/100 S/K/B oranı model reaksiyon şartları olarak belirlenerek, ortama ilave edilen bazın türünün dönüşüm ve enantioseçimlilik üzerine olan etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu aşamada NEt<sub>3</sub>'den farklı olarak NaOH, KOH ve *t*-BuOK bazları aynı reaksiyon şartlarında denenmiştir (Tablo 4.7, deneme 1-3). Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, her üç bazın da 24 saatlik reaksiyon süreleri sonunda NEt<sub>3</sub>'den daha düşük dönüşüm oranlarına sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak, NaOH, KOH ve *t*-BuOK bazları NEt<sub>3</sub>'den farklı olarak reaksiyonu enantioseçimli olarak katalizleyebilmiştir. 24 saatlik süre sonundaki reaksiyon sonuçları dikkate alındığında en iyi dönüşüm (%89) ve en iyi enantioseçimlilik değeri (%33 *ee*) NaOH bazı varlığında elde edilmiştir.

**Tablo 4.7.** Homojen katalizör **1**'in enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalitik etkinliği ve enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik etkisine baz etkisi çalışması



Deneme	Kompleks mmol	Baz	Zaman (saat)	%Dönüşüm <sup>a,b</sup>	%ee <sup>c</sup>
1	0,004	KOH	2/24	10/41	53/15 ( <i>R</i> )
2	0,004	<i>t</i> -BuOK	2/24	16/54	55/20 ( <i>R</i> )
3	0,004	NaOH	2/24	46/89	56/33 ( <i>R</i> )

<sup>a</sup>: GC analizleri HP-Chiral-20B, 30m x 0,25mm x 0,25µm; kolonu kullanılarak yapılmıştır.

<sup>b</sup>: İPA (7 mL), 82 °C.

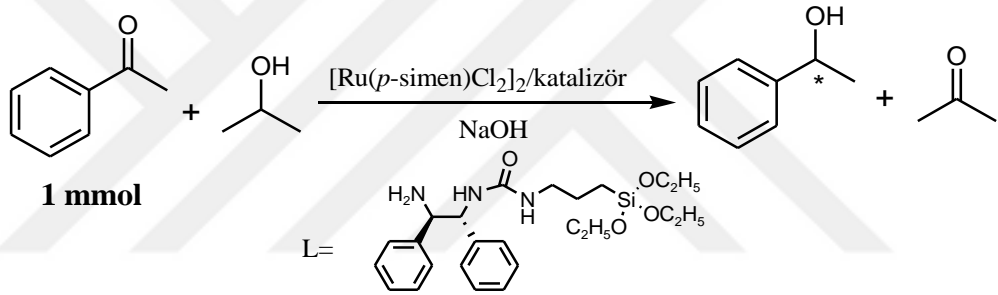
<sup>c</sup>: Mutlak konfigürasyonlar ilgili referans değerlerine göre belirlenmiştir.

Sonraki adım olarak, en iyi dönüşüm ve en iyi enantiyoseçimlilik oranlarının belirlenebilmesi için S/K oranı 250/1 tutularak NaOH bazının 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8 ve 1 mmol miktarlarının reaksiyon ortamına ilavesi ile, kiral ligand **1**'in rutenyum kompleksinin asetofenonun ATH reaksiyonundaki etkinlikleri GC analiz sonuçları ile incelenmiştir (Tablo 4.8, deneme 1-6). Yapılan denemelerde reaksiyon ortamındaki bazın mol miktarının artması ile asetofenonun ilgili alkole dönüşüm oranının 2 ve 24 saatlik GC analizlerine göre baz miktarı 0,8 mmol oluncaya kadar sürdüğü belirlenmiştir. Baz miktarının bu değer üstünde ilave edilmesi durumunda 2 ve 24 saatlik dönüşümlerde düşme eğilimi gözlenmiştir. Bu reaksiyonların enantiyoseçimlilik sonuçları incelendiğinde, bütün reaksiyonlarda 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen enantiyoseçimlilik değerlerinin 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen enantiyoseçimlilik değerlerinden daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu da reaksiyon süresince, ortamda var olan keto-enol tautomerik dengesinden dolayı bir enantiyomerin zaman içerisinde diğer enantiyomer alkole dönüşerek reaksiyondaki enantiyoseçimliliği düşürdüğünü göstermektedir (Hashiguchi vd., 1995). Yapılan denemelerde 2 ve 24 saatlik reaksiyon süreleri dikkate alındığında en iyi enantiyoseçimlilik değerlerinin elde edildiği şartlar NaOH'in 0,8 mmol'den daha düşük mol oranlarında elde

edilmiştir. 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda, asetofenonun ilgili alkole dönüşüm %'si ve kayda değer bir enantioseçimlilik %'sinin elde edilebildiği en uygun reaksiyon şartının NaOH'in 0,4 mmol olarak kullanıldığı reaksiyon şartı olduğu görülmüştür (Tablo 4.8, deneme 4).

Bir sonraki aşamada baz miktarı sabit tutularak, S/K oranlarının değişik değerleri için reaksiyon tekrarlanmıştır. Seçilen S/K oranları, 125/1, 500/1 ve 1000/1'dir. Bu reaksiyonlardan elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir (Tablo 4.8, deneme 7-9). Sonuçlar incelendiğinde, ortamdaki substrat miktarının artırılması veya azaltılması durumunda 0,4 mmol NaOH bazı varlığındaki reaksiyonlarda asetofenonun ilgili alkole dönüşüm ve enantioseçimlilik oranlarında kayda değer bir düşme belirlenmiştir.

**Tablo 4.8.** Homojen katalizör **1**'in enantioseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik etkisine baz ve katalizör oranının etkisi çalışması



Deneme	Kompleks mmol	Baz mmol	Zaman (saat)	%Dönüşüm <sup>a,b</sup>	%ee <sup>c</sup>
1	0,004	0,05	2/24	23/35	63/49 (R)
2	0,004	0,1	2/24	15/48	59/27 (R)
3	0,004	0,2	2/24	24/67	58/26 (R)
4	0,004	0,4	2/24	46/89	56/33 (R)
5	0,004	0,8	2/24	47/97	40/19 (R)
6	0,004	1	2/24	35/96	33/13 (R)
7	0,008	0,4	2/24	27/80	49/18 (R)
8	0,002	0,4	2/24	11/67	3/ras (R)
9	0,001	0,4	2/24	11/75	ras/ras/ras

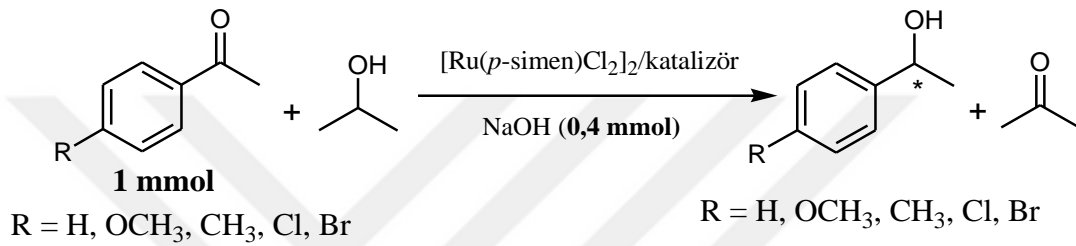
<sup>a</sup>: GC analizleri HP-Chiral-20B, 30m x 0,25mm x 0,25µm; kolonu kullanılarak yapılmıştır.

<sup>b</sup>: İPA (7 mL), 82 °C.

<sup>c</sup>: Mutlak konfigürasyonlar ilgili referans değerlerine göre belirlenmiştir.

Yapılan ilk 21 deneme (Tablo 4.6, tablo 4.7, tablo 4.8), en iyi katalitik şart olarak S/K/B oranının 250/1/100 ve kullanılacak bazın da NaOH olacağını ortaya koymuştur. Son aşama olarak, belirlenen bu reaksiyon şartlarında, kiral homojen katalizör **1** ve kiral heterojen nanokatalizör **2**'nin asetofenon, 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon, 4'-metoksiasetofenon ve 4'-metilasetofenon'un ATH reaksiyonundaki etkinlikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir.

**Tablo 4.9.** Kiral katalizör **1** ve **2** varlığında aromatik ketonların enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonu çalışmaları



Deneme	Keton (R)	Katalizör	Zaman (saat)	%Dönüşüm <sup>a,b</sup>	%ee
<b>1</b>	H	<b>1</b>	2/24	46/89	56/33 (R)
<b>2</b>		<b>2</b>	2/24	12/18	57/37 (R)
<b>3</b>	CH <sub>3</sub>	<b>1</b>	2/24	42/70	65/38 (R)
<b>4</b>		<b>2</b>	2/24	13/22	54/31 (R)
<b>5</b>	OCH <sub>3</sub>	<b>1</b>	2/24	26/46	57/25 (R)
<b>6</b>		<b>2</b>	2/24	6/11	36/5 (R)
<b>7</b>	Cl	<b>1</b>	2/24	62/99	32/18 (R)
<b>8</b>		<b>2</b>	2/24	30/56	47/20 (R)
<b>9</b>	Br	<b>1</b>	2/24	38/99	<i>ras/ras</i>
<b>10</b>		<b>2</b>	2/24	17/40	42/15 (R)

<sup>a</sup>: GC analizleri HP-Chiral-20B, 30m x 0,25mm x 0,25µm; kolonu kullanılarak yapılmıştır.

<sup>b</sup>: İPA (7 mL), 82 °C

250/1/100 substrat/katalizör/baz oranı ve baz olarak NaOH'ün seçildiği şartlarda, asetofenon, 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon, 4'-metoksiasetofenon ve 4'-metilasetofenon'un 82 °C'de İPA içerisindeki ATH reaksiyonunda 24 saatlik sürede elde edilen dönüşüm ve enantiyoseçimlilik oranları sentezleri gerçekleştirilen kiral ligand **1** için Tablo 4.9'da özetlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, asetofenonun *p*- pozisyonlarında Cl ve Br atomlarının bulunduğu 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenonun ilgili sekonder alkollerine dönüşümleri %99 iken enantiyomerik aşırılık oranları %18 *ee* ve *ras* olarak belirlenmiştir (Tablo 4.9, deneme 7 ve 9). Metil ve metoksi gruplarının asetofenonun *p*- pozisyonlarında bağlı olduğu 4'-metilasetofenon ve 4'-metoksiasetofenonun kiral ligand **1** varlığındaki ATH reaksiyonları sonucunda ilgili sekonder alkollerine dönüşme oranları, sırasıyla, %70 ve %46 iken enantiyomerik aşırılık oranları %38 ve %25 *ee* olarak belirlenmiştir (Tablo 4.9, deneme 3 ve 5). Asetofenonun ise kiral ligand **1** varlığındaki ATH reaksiyonu sonucu ilgili sekonder alkole dönüşümü %89 ve enantiyomerik aşırılık oranı %33 *ee* olarak belirlenmiştir. Aromatik ketonların kiral ligand **1** varlığında yapılan ATH reaksiyonlarından elde edilen sonuçlar ışığında, asetofenon yapısının *p*- pozisyonlarına elektron çekici gruplar bağlandığında ilgili sekonder alkollere dönüşüm oranları artmakta (%99) ve enantiyomerik aşırılık oranları düşmekte (*ras*) iken, asetofenonun *p*- pozisyonlarına elektron salıcı metil ve metoksi grupları bağlandığında ilgili sekonder alkollere dönüşüm oranlarının düştüğü (%46, tablo 4.9., deneme 5) fakat enantiyomerik aşırılık oranlarının yükseldiği (%38 *ee*, tablo 4.9., deneme 3) belirlenmiştir.

mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizörü **2**'nin rutenyum kompleksi, mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizörü **2** ile RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> bileşiğinin İPA içerisinde 82 °C'de 2 saat karıştırılması ile *in situ* olarak hazırlandıktan sonra, mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizörü **2**'nin ATH reaksiyonundaki katalitik etkinliği, aynı ketonlar ve aynı reaksiyon şartları kullanılarak test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir. Kiral heterojen nanokatalizör **2**'nin, katalitik etkinlik sonuçları incelediğinde, kiral homojen ligand **1** bileşiği ile benzer eğilim gösterdiği gözlenmiştir. Asetofenon bileşiğinin *p*- pozisyonuna elektron çekici grupların bağlanması durumunda yüksek dönüşüm ve düşük enantiyoseçimlilik değerleri elde edilirken (Tablo 4.9, deneme 8, %56 dönüşüm, %20 *ee*), elektron salıcı grupların bağlanması durumunda daha düşük dönüşüm ve yüksek enantiyoseçimlilik değerleri elde edilmiştir (Tablo 4.9, deneme 4, %22 dönüşüm, %31 *ee*).

Homojen katalizör **1** ve heterojen katalizör **2**'nin ATH reaksiyonundaki aromatik ketonları ilgili alkollerine dönüştürme performansları karşılaştırıldığında, aromatik

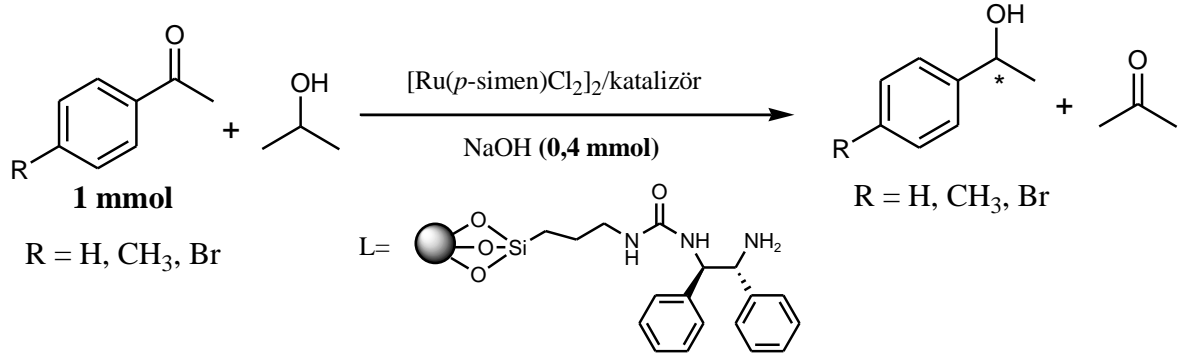
ketonların ilgili alkollerine dönüşümleri homojen katalizör **1** varlığında daha yüksek olarak belirlenmiştir. Kiral ligand **1** ve bunun heterojen katalizörü mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör **2**'nin ATH reaksiyonu ile aromatik ketonları ilgili alkollerine dönüştürmelerinde oluşan üründe enantiyomerilik aşırılık değerleri, elektron çekici grupların varlığında heterojen katalizör **2** homojen katalizör **1**'e kıyasla daha yüksek iken, asetofenon ve asetofenonun *p*- pozisyonlarına elektron salıcı gruplar bağlanması durumunda daha düşük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir.

mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör **2**'nin 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenonu ilgili sekonder alkollerine dönüşümlerinde heterojen katalizör olarak kullanılması sonucu elde edilen enantiyoseçimlilik değerlerinin, kiral ligand **1**'in homojen katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlardan daha iyi değerler verdiği gözlenmiştir (Tablo 4.9, deneme 8 ve deneme 10).

Katalizörler **1** ve **2**'nin aynı reaksiyon şartlarında genel olarak kiral ligand **1** katalizörü, kiral heterojen katalizör **2**'den daha etkili dönüşüm değerlerine sahip iken, enantiyoseçimlilik açısından genellikle kiral heterojen katalizör **2** daha iyi sonuçlar vermiştir. Aynı zamanda kiral heterojen katalizör **2** manyetik özelliğinden dolayı reaksiyon sonlandırma işlemlerinde mıknatıs yardımıyla kolayca uzaklaştırılmıştır. Daha yüksek enantiyoseçimlilik değerleri veren kiral heterojen katalizör **2**'nin, asetofenon, 4'-metoksiasetofenon ve 4'-bromoasetofenon'un ATH reaksiyonlarındaki dönüşüm oranlarının artan substrat/katalizör oranları artıp artmayacağını incelemek için reaksiyonlar tekrarlanmıştır (Tablo 4.10, deneme 1-4).

Yapılan denemeler tüm reaksiyon şartları önceki reaksiyonlarla aynı tutulmuş yalnızca reaksiyonlarda kullanılan katalizör miktarları değiştirilmiştir. Asetofenonun ATH reaksiyonu substrat/katalizör oranı 125/1 ve 90/1 olarak kiral heterojen katalizör **2** ile gerçekleştirildiğinde, katalizör oranı arttıkça dönüşüm değerlerinin de yükseldiği gözlenmiştir (%95, tablo 4.10., deneme 2). 4'-Metoksiasetofenon ve 4'-bromoasetofenon'un ATH reaksiyonları da katalizör miktarı artırılarak tekrar edildiğinde dönüşüm değerlerinde artış gözlenmiştir (Tablo 4.10, deneme 3 ve 4). Homojen katalizör **1**'in ATH reaksiyonlarında verdiği katalitik etkinlik değerlerine, heterojen katalizör **2** ile ancak daha yüksek miktarlarda katalizör kullanımı ve daha uzun reaksiyon sürelerinde ulaşılabilir olması, mezogözenekli yapıya sahip olan heterojen katalizör **2**'de, kiral merkezin mezogözenekli yapıda homojen dağılım göstermediği ve substratın mezogözeneklerde yer alan kiral merkeze daha zor ulaşabildiğini açıklamaktadır (Liu vd., 2010).

**Tablo 4.10.** Heterojen katalizör **2**'nin enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki substrat/katalizör çalışması

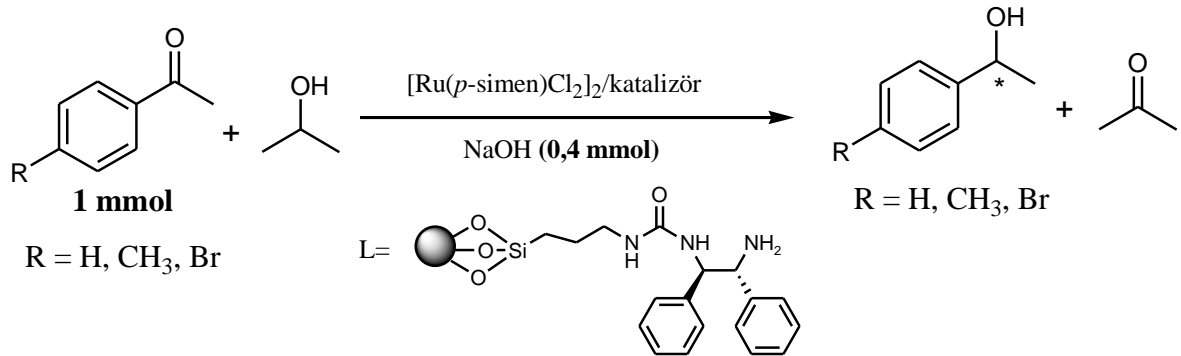


Deneme	Keton (R)	Kompleks mmol	Zaman (saat)	%Dönüşüm <sup>a, b</sup>	%ee
1	H	0,008	2/24	27/80	36/20 (R)
2		0,012	2/24/48	34/87/95	37/24/22 (R)
3	OCH <sub>3</sub>	0,008	2/24/48	19/46/55	50/14/10 (R)
4	Br	0,008	2/24/48	33/76/85	35/10/9 (R)

<sup>a</sup>: GC analizleri HP-Chiral-20B, 30m x 0,25mm x 0,25µm; kolonu kullanılarak yapılmıştır.

<sup>b</sup>: İPA (7 mL), 82 °C

**Tablo 4.11.** Heterojen katalizör **2**'nin enantiyoseçimli transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki tekrarlanabilirliği



Deneme	Keton	Katalizör	Kompleks mmol	Zaman (saat)	%Dönüşüm <sup>a, b</sup>	%ee
1		1. kullanım	0,008	2/24	27/80	36/20 (R)
2		2. kullanım	0,008	2/24	3/5	12/2 (R)
3		3. kullanım	0,008	2/24	3/5	ras/ras

<sup>a</sup>: GC analizleri HP-Chiral-20B, 30m x 0,25mm x 0,25µm; kolonu kullanılarak yapılmıştır.

<sup>b</sup>: İPA (7 mL), 82 °C



Kiral heterojen katalizör **2**'nin tekrar kullanılabilirliğini test etmek için, substrat/katalizör oranı 125/1 ve 0,4 mmol NaOH ile asetofenonun ATH reaksiyonu tekrar edilmiştir. Bu doğrultuda kiral heterojen katalizör, reaksiyon ortamından geri kazanılıp kurutulduktan sonra 2. ve 3. kez tekrar kullanımları incelenmiştir (Tablo 4.11). Kiral heterojen katalizörler reaksiyon ortamından ortalama %1 farkla geri kazanılmış ve tekrar bir sonraki reaksiyonda kullanılmıştır. **2** nolu üre-primer amin katalizörün tekrar kullanımında katalitik etkinlik değerlerinde büyük düşüşler gözlenmiştir (Tablo 4.11, deneme 2 ve 3).



## 5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, manyetik mezogözenekli silika ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$ ) destekli üre-primer amin birimi içeren yeni bir kiral nanopartikül yapısı sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kiral manyetik yapı çeşitli enantiyoseçimli reaksiyonlarda heterojen katalizör olarak kullanılmış ve katalitik etkinliği incelenmiştir. Katalizörün geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Aynı zamanda manyetik mezogözenekli MCM-41 desteği olmadan sentezi yapılan üre-primer amin bileşiği homojen katalizör olarak çeşitli enantiyoseçimli reaksiyonlarda katalitik etkinliği araştırılmıştır.

Öncelikle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  manyetik nanopartikülleri sentezlendi. Daha sonra MCM-41'e manyetik özellik verecek olan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$  bileşiğini elde etmek için kullanıldı.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$  yapısına bağlanan kiral ligand **1** iki aşamada sentezlendi. Öncelikle ticari bir madde olan 3-(trietoksisilil)propil izosiyanat laboratuvarımızda basit bir yöntem ile kısa sürede sentezlenerek kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ardından ticari olarak temin edilen (1*R*,2*R*)-difeniletilen-1,2-diamin bileşiği ile uygun şartlarda reaksiyona girerek üre-primer amin yapısı içeren kiral **1** bileşiği %66 verimle sentezlendi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. İlk defa sentezi yapılan kiral **1** bileşiğine, uygun şartlarda manyetik destek ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$ ) tutturuldu ve **2** bileşiği elde edildi. Oluşturulan kiral manyetik heterojen katalizör **2** ve homojen katalizör olan üre-primer amin birimi içeren kiral ligand **1** çeşitli katalitik reaksiyonlarda incelenmiştir.

Üre-primer amin yapıları kiral ligand **1** ve kiral heterojen katalizör **2**, enantiyoseçimli Aldol reaksiyonu, enantiyoseçimli Michael reaksiyonu ve enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonu olmak üzere üç farklı katalitik reaksiyondaki dönüşümleri ve stereoseçimlilikleri incelenmiştir. Kiral heterojen katalizörün katalitik etkinliklerini belirleme aşamasında farklı çözücüler denenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, enantiyoseçimli Aldol reaksiyonunda düşük seviyede enantiyoseçimlilik ve dönüşümler alınmıştır. Su içerisinde yapılan reaksiyonlar daha etkin sonuçlar vermiştir. Tekrar kullanımı ile ilgili yapılan çalışmada ise 3 kez tekrarlanan kiral heterojen katalizör **2** her defasında basitçe geri kazanılmıştır. Kiral heterojen katalizörün katalitik etkinlikleri tekrar kullanımlarında çok fazla değişim göstermemiştir. Enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda ise optimizasyon şartları trans- $\beta$ -nitrostirenin ve asetilaseton reaksiyonunda su içerisinde etkin sonuçlar alınmıştır. Bu şartlarda trans- $\beta$ -nitrostirenin farklı türevlerinin kullanıldığı reaksiyonlarda ise iyi dönüşümler alınmıştır. Fakat düşük enantiyoseçimlilikler gözlenmiştir. Kiral heterojen katalizör reaksiyon ortamından ortalama %1 farkla geri

kazanılmış ve tekrar bir sonraki reaksiyonda kullanılmıştır. **2** nolu katalizörün etkinliği tekrar kullanımlarında çok fazla değişim göstermemiş olup orta dönüşümler gözlemlenmiştir.

Sentezleri gerçekleştirilen kiral homojen ligand **1** ve mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör **2**'nin aromatik ketonların ATH reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Kiral ligand **1** ile yapılan ATH reaksiyonunda, elektron çekici grup içeren aromatik ketonların ilgili alkollere %99 gibi mükemmel değerler ile dönüşümü gerçekleşirken, elektron verici grup içeren aromatik ketonların ilgili alkollere dönüşümü ise %46-70 olarak elde edilmiştir. Enantiyomerik fazlalık değerlerinde ise dönüşümde gözlenen eğilimin tersi gözlenmiştir. Yüksek dönüşümlerin elde edildiği 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenonun, kiral ligand **1** katalizörlüğündeki ATH reaksiyonunda bu ketonlara karşılık gelen ilgili alkoller düşük enantiyomerik fazlalık ile (%18 ve *ras*) elde edilmiştir. Buna karşın 4'-metilasetofenon, 4'-metoksiasetofenonun ilgili sekonder alkollere dönüşümünde elde edilen %*ee* değerlerinin daha yüksek (%38, %31 *ee*) olduğu gözlenmiştir.

mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör **2** kullanılarak gerçekleştirilen aromatik ketonların ATH reaksiyonlarında elde edilen sonuçlar, kiral ligand **1** varlığında elde edilen sonuçlar ile paralellik göstermiştir. Yine asetofenonun *p*- pozisyonuna elektron çekici grup eklendiğinde dönüşümlerin arttığı ve enantiyomerik fazlalık değerlerinin azaldığı, elektron salıcı grupların bağlanması durumunda dönüşümlerin azaldığı ancak enantiyomerik fazlalık değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir. Kiral ligand **1**'den farklı olarak, mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör **2** ile gerçekleştirilen ATH reaksiyonlarında elektron çekici gruplar içeren 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenonun ilgili alkollere dönüşümleri daha yüksek enantiyomerik fazlalık değerleri ile gerçekleştirilmiştir. Kiral ligand **1** varlığında, 4'-bromoasetofenonun ATH reaksiyonunda ilgili alkol rasemik olarak elde edilirken, mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör **2** ile gerçekleştirilen 4'-bromoasetofenonun ATH reaksiyonunda %15 *ee* ile elde edilmiştir. Sonuç olarak, sentezleri gerçekleştirilen kiral üre-primer amin ligandı **1** ve mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizör **2**, ATH reaksiyonlarında iyi dönüşümler ve orta derecede enantiyomerik fazlalık değerleri ile aromatik ketonları ilgili sekonder alkollerine dönüştürebilmektedir. mMCM-41@üre-primer amin nanokatalizörün ATH reaksiyonlarındaki tekrar kullanılabilirlikleri incelenmiş ve bu heterojen katalizörün ATH reaksiyonlarda tekrar kullanılabilirlikleri düşük bulunmuştur.

Sentezlenmiş olan kiral manyetik MCM-41 nanopartikülleri enantiyoseçimli Aldol ve enantiyoseçimli Micheal reaksiyonlarında, çevre dostu çözücü olarak bilinen su içerisinde

ve oda sıcaklığında diğer çözücülere göre daha iyi dönüşümler göstermiştir. Basit yöntemlerle geri kazanılan katalizörün ise tekrar kullanımlarında hala işlev gösterebildiği gözlenmiştir. Sentezi ilk defa tarafımızca gerçekleştirilen manyetik özelliğe sahip olan kiral heterojen katalizörün çeşitli enantiyoseçimli reaksiyonlardaki kayda değer katalitik etkinliği, ilaç endüstrisinin alt basamağı olan enantiyoseçimli heterojen kataliz havuzuna katkı sağlayacağı öngörülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Abaezadeh, S., Elhamifar, D., Norouzi, M., Shaker, M., 2019. Magnetic nanoporous MCM-41 supported ionic liquid/palladium complex: An efficient nanocatalyst with high recoverability. *Applied Organometallic Chemistry*, 33, 4862.
- Abram, M., Jakubiec, M., Kaminski, K., 2019. Chirality as an important factor for the development of new antiepileptic drugs. *ChemMedChem*, 14, 1744-1761.
- Ager, D.J., 2006. *Handbook of Chemicals*, Second Edition. London, New York.
- Arlen, R.R., Wells, P.G., 1996. Inhibition of thalidomide teratogenicity by acetyl salicylic acid: Evidence for prostaglandin H synthase-catalyzed bioactivation of thalidomide to a teratogenic reactive intermediate. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 277(3), 1649-1658.
- Baharin, S.N.A., Sarih, N.M., Mohamad, S., 2016. Novel functionalized polythiophene-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for magnetic solid-phase extraction of phthalates. *Polymers*, 8, 117.
- Bañón-Caballero, A., Guillena, G., Najera, C., Faggi, E., Sebastián, R. M., Vallribera, A., 2013. Recoverable silica-gel supported binam-prolinamides as organocatalysts for the enantioselective solvent-free intra- and intermolecular Aldol reaction. *Tetrahedron*, 69, 1307 – 1315.
- Benvidi, A., Nikmanesh, M., Tezerjani, M. D., Jahanbani, S., Abdollahi, M., Akbari, A., Rezaeipoor-Anari, A., 2017. A comparative study of various electrochemical sensors for hydrazine detection based on imidazole derivative and different nano-materials of MCM-41, RGO and MWCNTs: using net analyte signal (NAS) for simultaneous determination of hydrazine and phenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 787, 145 – 157.
- Borah, P., Mondal, J., Zhao, Y., 2015. Urea-pyridine bridged periodic mesoporous organosilica: An efficient hydrogen-bond donating heterogeneous organocatalyst for Henry reaction. *Journal of Catalysis*, 330, 129 – 134.
- Cahn, R.S., Ingold, S.C., Prelog, V., 1966. Specification of molecular chirality. *Angewandte Chemie International Edition*, 5(4), 386.
- Carey, F.A., Sundberg, R.J., 2006. *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*, Fifth Edition. New York, 128-135.
- Chen, H. -T., Trewyn, B. G., Wiench, J. W., Pruski, M., Lin, V. S. -Y., 2010b. Urea and thiourea-functionalized mesoporous silica nanoparticle catalysts with enhanced catalytic activity for diels-alder reaction. *Topics in Catalysis*, 53, 187 – 191.
- Chen, J-R., Zou, Y-Q., Fu, L., Ren, F., Tan, F., Xiao, W-J., 2010a. Highly enantioselective Michael addition of aldehydes to nitroolefins catalyzed by primary amine thiourea organocatalysts. *Tetrahedron*, 66(29), 5367-5372.

- Chen, W., Li, P., Wang, L., 2011. Silica supported palladium-phosphine complex: Recyclable catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions at ambient temperature. *Tetrahedron*, 67, 318-325.
- Chen, Y.J., Lin, R.X., Chen, C.P., 2004. Synthesis of a C<sub>2</sub>-symmetric chiral bipyridyldiol ligand and its application in the enantioselective addition of diethylzinc to substituted benzaldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 15(22), 3561-3571.
- Ciesla, U., Schüth, F., 1999. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 131-149.
- Das, D.D., Harlick, P.J.E., Sayari, A., 2007. Applications of pore-expanded MCM-41 silica: 4. Synthesis of a highly active base catalyst. *Catalysis Communications*, 8(5), 829-833.
- Fessenden, J.R., Fessenden J.S., 1990. *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Brooks/Cole Publishing Company, California, 1170.
- Gladiali, S., Alberico, E., 2006. Asymmetric transfer hydrogenation: Chiral ligands and applications. *Chemical Society Reviews*, 35(3), 226-236.
- Gök, Y., Karayığit, İ.Ü., Gök, H.Z., 2017. Modular bisphosphine ligands: Preparation and application in enantioselective catalytic reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 846, 44-50.
- Guoa, H., Ding, K., 2011. Self-supported chiral catalysts for heterogeneous asymmetric catalysis. *Chimia*, 65(12), 932-938.
- Hajian, R., Ehsanikhah, A., 2018. Manganese porphyrin immobilized on magnetic MCM-41 nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for alkene oxidations with sodium periodate. *Chemical Physics Letters*, 691, 146-154.
- Hashiguchi, S., Fujii, A., Takehara, J., Ikariya, T., Noyori, R., 1995. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by chiral ruthenium(II) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 117, 7562-7563.
- Heathcock, C.H., 1991. *Comprehensive Organic Synthesis*, The Aldol Reaction: Group I and II Enolates. Pergamon Press, Oxford, 181-231.
- Heitbaum, M., Glorius, F., Escher, I., 2006. Asymmetric heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 4732-4762.
- Hoffmann, F., Maximilian, C., Morell, J., Fröba, M., 2006. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3216-3251.
- Jacobsen, E.N., Pfaltz, A., Yamamoto, H., 1999. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Springer-Verlag, Germany, 1483.

- Jiang, X., Zhang, Y., Chan, A. S. C., Wang, R., 2009. Highly enantioselective synthesis of  $\gamma$ -nitro heteroaromatic ketones in a double sterecontrolled manner catalyzed by bifunctional thiourea catalysts based on dehydroabiatic amine: A double sterecontrolled approach to pyrrolidine carboxylic acids. *Organic Letters*, 11, 153-156.
- Kaya, S., 2017. İlaçlarda İzomer Yapı: İlaçlarda Stereokimya ve Önemi. <http://sezaikaya.org/ilaclarda-izomer-yapi/> (Erişim Tarihi: 31.10.2019)
- Kekeç, L., 2014. Asimetrik Kataliz İçin Yeni Tip Kiral Dioller. Yüksek Lisans Tezi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Osmaniye, Türkiye
- Koç, S.N., 1997. Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- Leeuwen, P.V., 2004. *Homogeneous Catalysis*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Lensveld, D., 2003. On the preparation and characterization of MCM supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts. Universiteit Utrecht.
- Liu, X., Wang, P., Zhang, L. 2010. Chiral mesoporous organosilica nanospheres: Effect of pore structure on the performance in asymmetric catalysis. *Chemistry A European Journal*, 16, 12727-12735.
- Matthae, F.P., Genske, D., Minchev, Ch., Lechert, H., 1998. Synthesis and characterization of MCM-41 with different pore size and Si/Al-ratio. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 117, 223-230.
- Mehendale, N. C., Sietsma, J. R. A., Jong, K. P., Walree, C. A., Gebbink, R. J. M. K., Koten, G., 2007. PCP- and SCS-pincer palladium complexes immobilized on mesoporous silica: application in C-C bond formation reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349, 2619-2630.
- Mislow, K., Siegel, J., 1984. Stereoisomerism and local chirality. *Journal of the American Chemical Society*, 106(11), 3319-3328.
- Mizushima, E., Yamaguchi, M., Yamagishi, T., 1997. Effective catalysts for transfer hydrogenation of ketones and imines by propan-2-ol: Ruthenium-hydride or ruthenium-dihydride complexes. *Chemistry Letters*, 26(3), 237-238.
- Monge-Marcet, A., Cattoen, X., Alonso, D. A., Najera, C., Wong Chi Man, M., Pleixats, R., 2012. Recyclable silica-supported prolinamide organocatalysts for direct asymmetric Aldol reaction in water. *Green Chemistry*, 14, 1601 – 1610.
- Moon Kim, B., Williams, S.F., Masamune, S., 1991. *Comprehensive Organic Synthesis*, The Aldol reaction: Group III Enolates. Pergamon Press, Oxford, 239-275.
- Noyori, R., 2002. Asymmetric catalysis: Science and opportunities. *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2008- 2022.

- Nozaki, H., Moriuti, S., Takaya, H., Noyori, R., 1966. Asymmetric induction in carbenoid reaction by means of a dissymmetric copper chelate. *Tetrahedron Letters*, 7, 5239-5244.
- Nozaki, H., Takaya, H., Moriuti, S., Noyori, R., 1968. Homogeneous catalysis in the decomposition of diazo compounds by copper chelates : Asymmetric carbenoid reactions. *Tetrahedron*, 24, 3655-3669.
- Owens, G.J., Singh, R.K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C-M., Mahapatra, C., Kim, H-W., Knowles, C.J., 2016. Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 77, 1-79.
- Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M., 2001. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in Colloid and Interfaces Science*, 89-90, 439-466.
- Paterson, I., 1991. *Comprehensive Organic Synthesis*, The Aldol Reaction: Transition Metal Enolates. Pergamon Press, Oxford, 301-319.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G., 2008. *Genel Kimya 2 İlkeler ve Modern Uygulamalar*, 8. Baskı. Palme Yayıncılık, Ankara, 608-612.
- Rathke, M.W., Weipert, P., 1991. *Comprehensive Organic Synthesis*, Zinc Enolates: Reformatsky and Blasie Reaction. Pergamon Press, Oxford, 277-299.
- Rohani, S., Ziarani, G.M., Badiei, A., Ziarati, A., Jafari, M., Shayesteh, A., 2018. Palladium-anchored multidentate SBA-15/di-urea nanoreactor: A highly active catalyst for Suzuki coupling reaction. *Applied Organometallic Chemistry*, 32, 5553-5563.
- Rostamizadeh, S., Azad, M., Shadjou, N., Hasanzadeh, M., 2012. ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-MCM-41-SO<sub>3</sub>H as a novel magnetic nanocatalyst for the synthesis of N-aryl-2-amino-1,6-naphthyridine derivatives. *Catalysis Communications*, 25, 83-91.
- Satterfield, C.N., 1980. Heterogeneous catalysis in practise. *McGraw-Hill Book Company*, New York, 21-41.
- Shen, L., Laibinis, P.E., Hatton, T.A., 1999. Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces. *Langmuir*, 15, 447-453.
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 2002. *Organik Kimya*, 7. Baskı.
- Spessard, G.O., Miessler, G.L., 1997. *Organometallic Chemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, 246-298.
- Şişman F.Y., 2007. Süperkritik CO<sub>2</sub> Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye
- Tang, Z., Sun, J., Zhao, H., Bai, S., Wu, X., Panzai, H., 2018. Luminescent behaviors of bipyridine proline-grafted hybrid bimodal mesoporous silica and its catalytic



performance in asymmetric Aldol reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 260, 245-252.

Utembe, W., 2019. Chirality, a neglected physico-chemical of nanomaterials? A minireview on the occurrence and importance of chirality on their toxicity. *Toxicology Letters*, 311, 58-65.

Vetere, V., Faraoni, M.B., Gerardo, F.S., Podestá, J., Casella, M.L., Ferretti, O.A., 2004. New approach toward the synthesis of asymmetric heterogeneous catalysts for hydrogenation reactions. *Journal of Catalysis*, 226, 457-461.

Yan, J., Wang, L., 2009. Asymmetric Aldol reactions catalyzed by efficient and recyclable silica-supported proline-based peptides. *Chirality*, 21, 413-420.

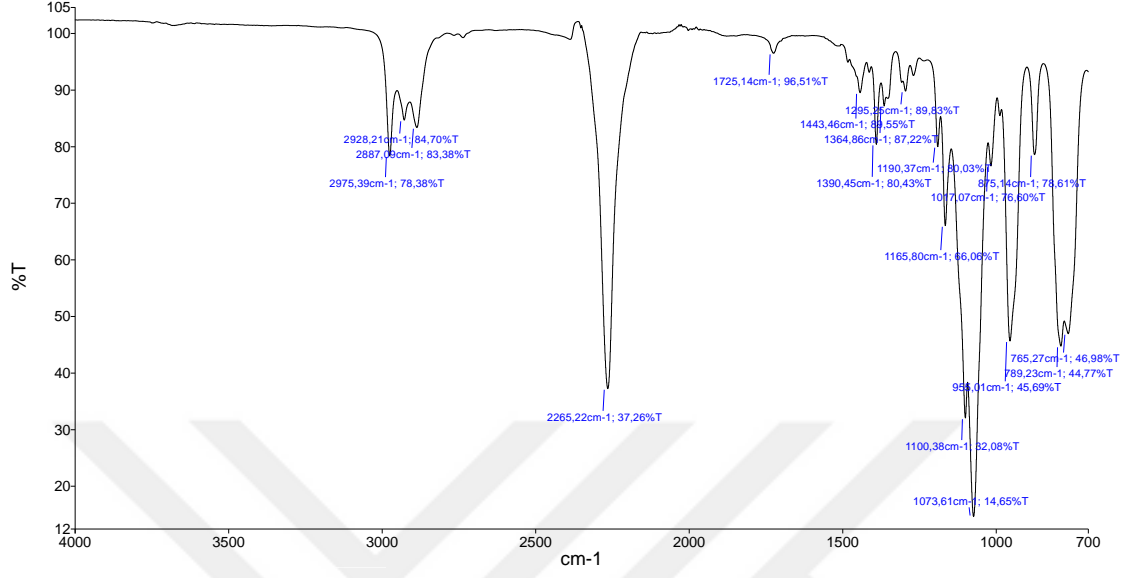
Yao, W., Zhu, J., Zhou, X., Jiang, R., Wang, P., Chen, W., 2018. Ferrocenophane-based bifunctional organocatalyst for highly enantioselective Michael reactions. *Tetrahedron*, 74, 4205-4210.

Yu, P., He, J., Guo, C., 2008a. 9-Thiourea cinchona alkaloid supported on mesoporous silica as a highly enantioselective, recyclable heterogeneous asymmetric catalyst. *Chemical Communications*, 2355-2357.

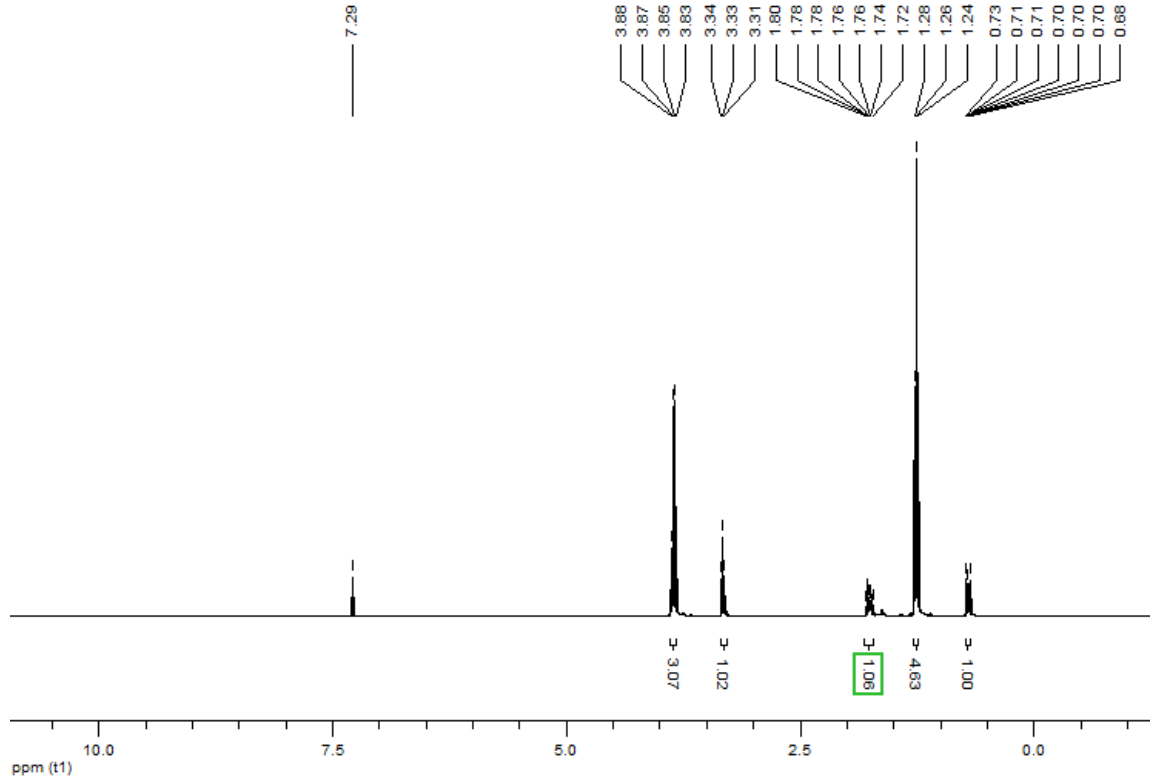
Yu, P., He, J., Yang, L., Pu, M., Guo, X., 2008b. Stepwise fabrication and architecture of heterogeneous 9-thiourea epiquinine catalyst with excellent enantioselectivity in the asymmetric Friedel-Crafts reaction of indoles with imines. *Journal of Catalysis*, 260, 81-85.

Zhou, S., Yao, T., Yi, J., Li, D., Xiong, J., 2013. A Simple and efficient synthesis of diaryl ureas with reduction of the intermediate isocyanate by triethylamine. *Journal of Chemical Research*, 37, 315-319.

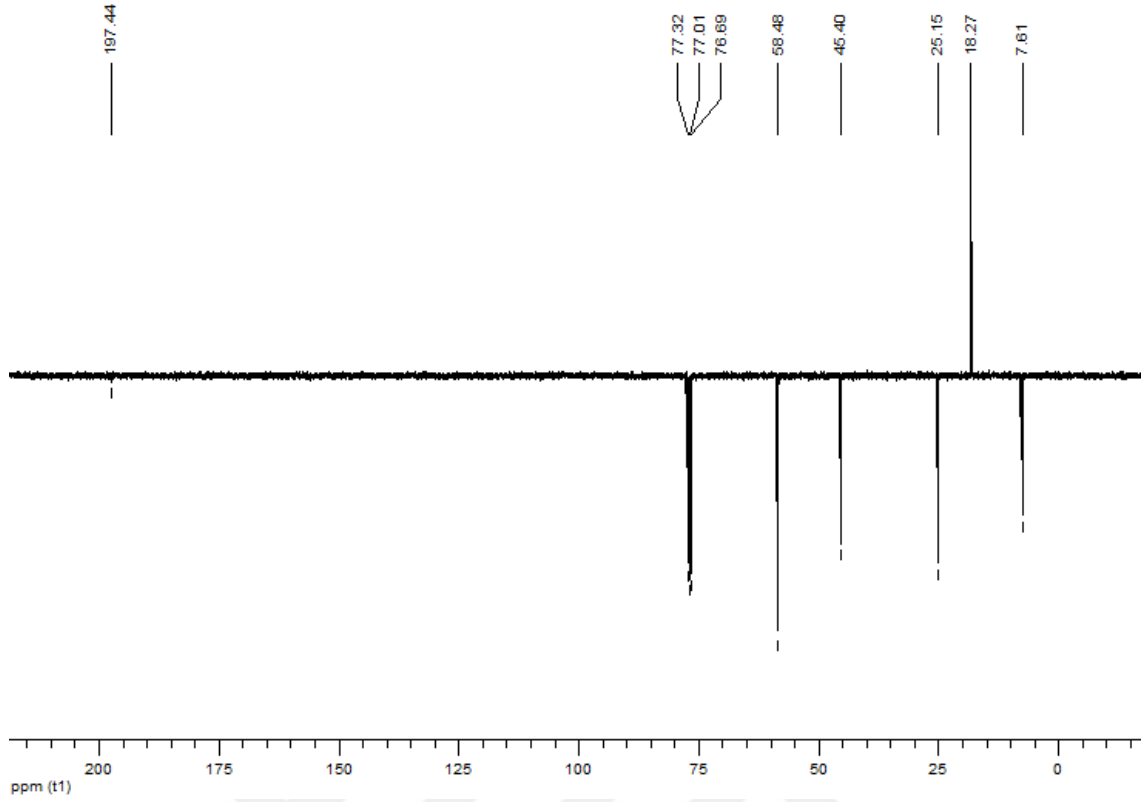
## EKLER



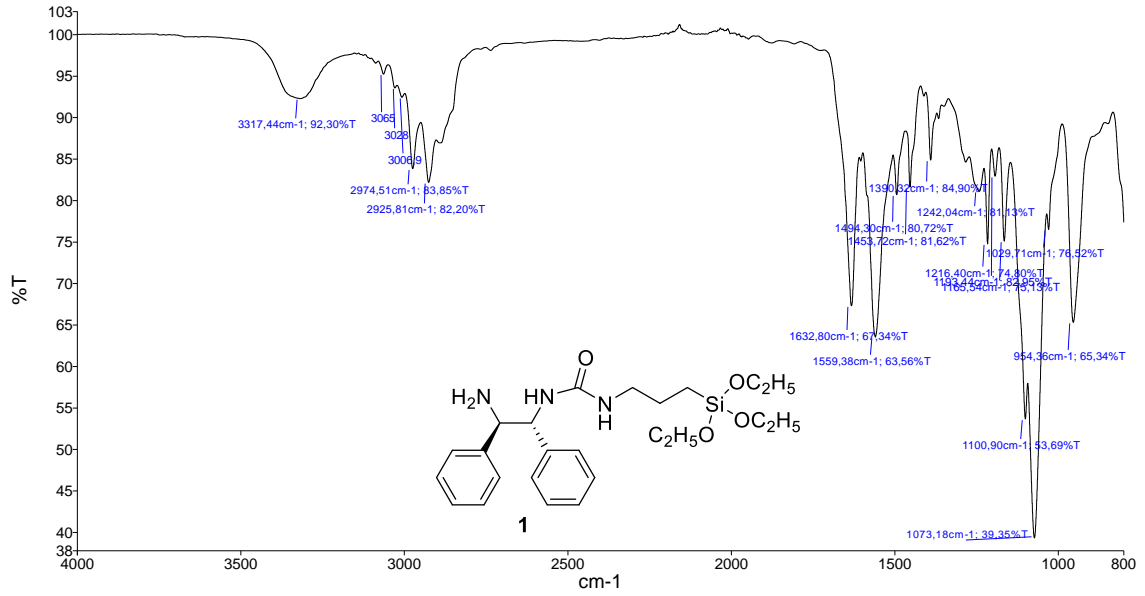
Ek Şekil 1. 3-(Trietoksisilil)propil izosiyanat bileşiğinin FT-IR spektrumu



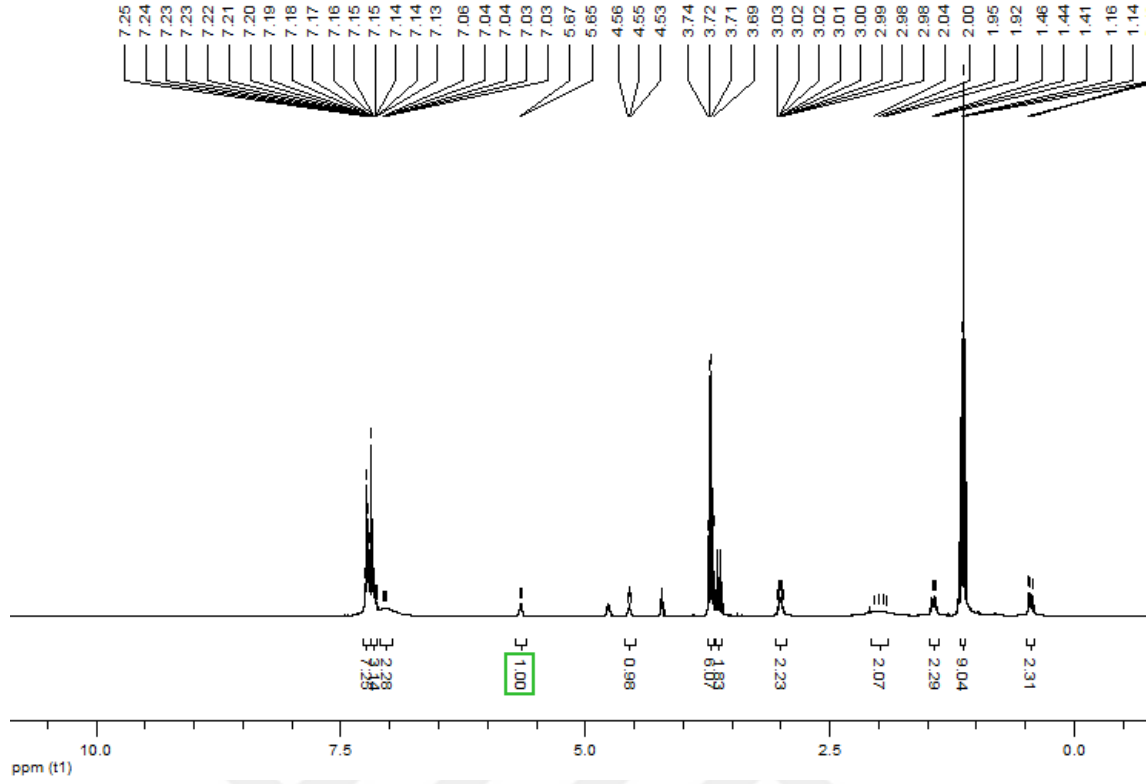
Ek Şekil 2. 3-(Trietoksisilil)propil izosiyanat bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



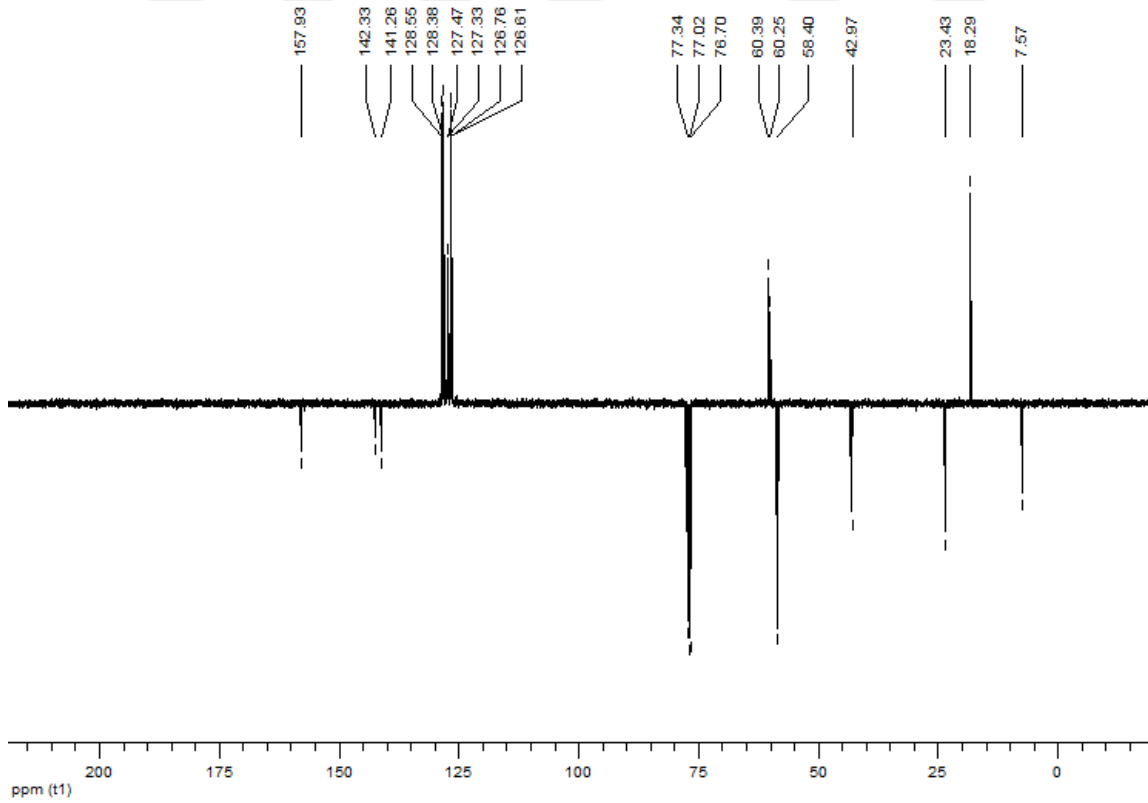
**Ek Şekil 3.** 3-(Trietoksisilil)propil izosiyanat bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



**Ek Şekil 4. 1** Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 5. 1 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



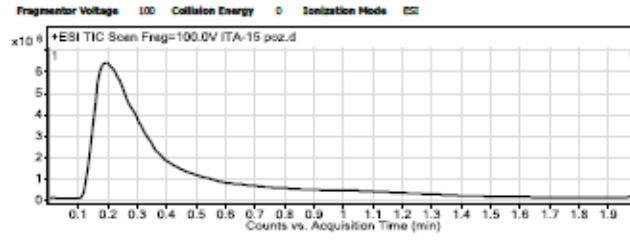
Ek Şekil 6. 1 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

## Qualitative Analysis Report

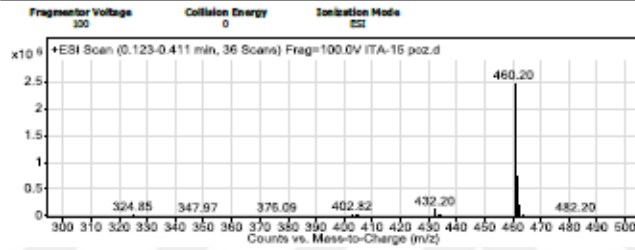
Data Filename	ITA-15 poz.d	Sample Name	ITA-15 poz
Sample Type	Sample	Position	P1-A2
Instrument Name	Instrument 1	User Name	
Acq Method		Acquired Time	9/5/2019 2:04:55 PM
IRM Calibration Status	Not Applicable	DA Method	Default.m
Comment			

Sample Group		Info.
Acquisition SW	6400 Series Triple	
Version	Quadrupole 8.05.00 (85027.0)	

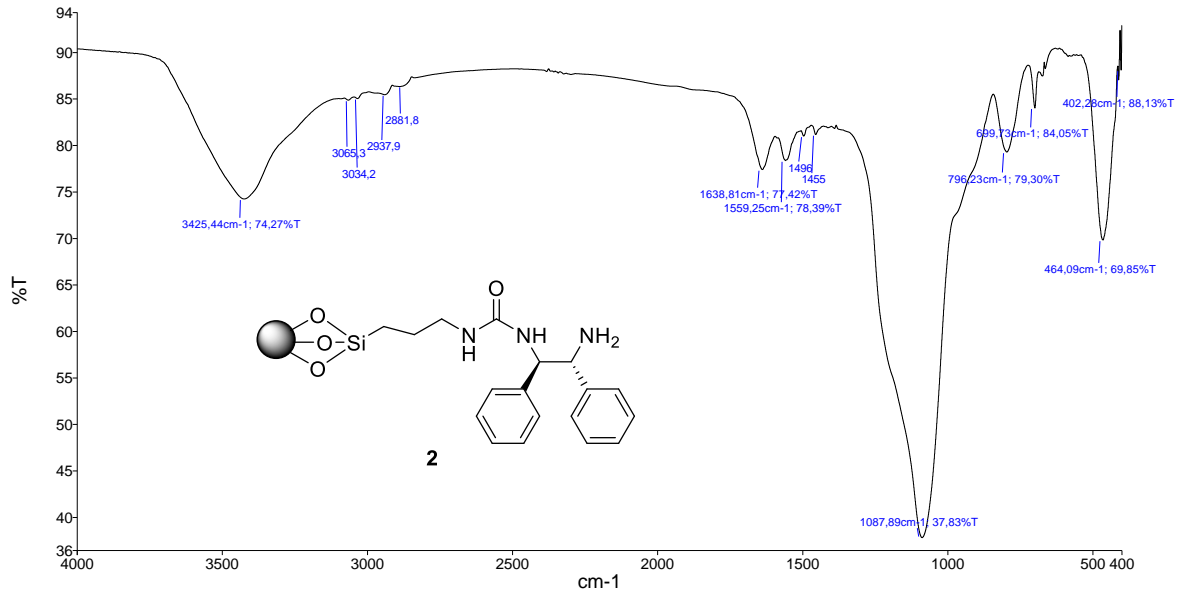
### User Chromatograms



### User Spectra

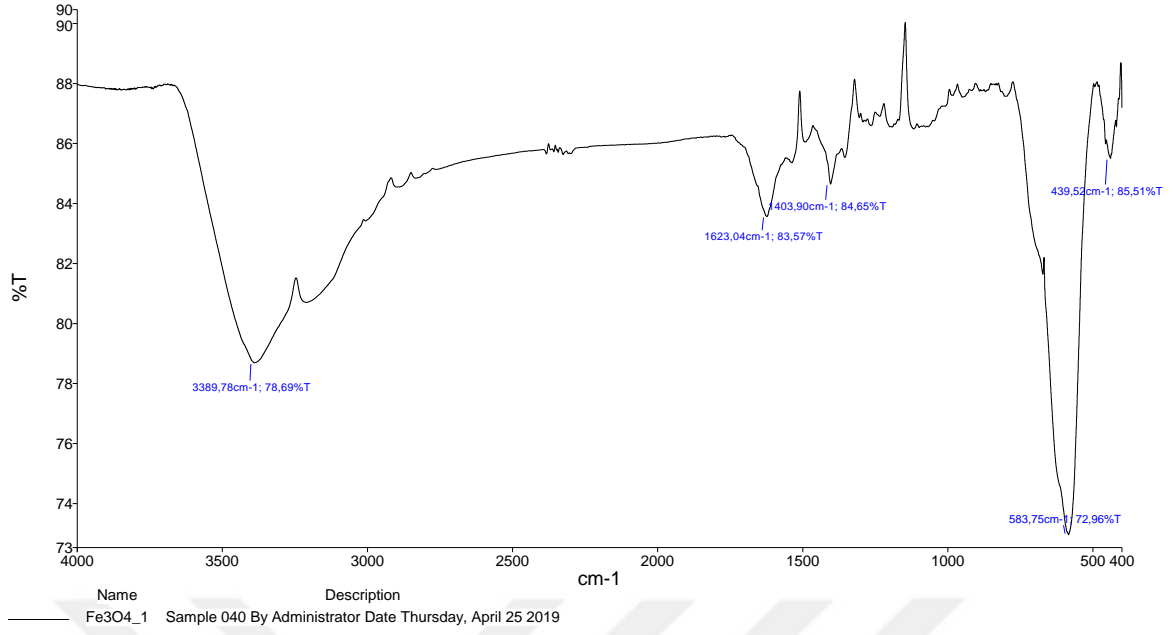


Ek Şekil 7. 1 Bileşiğinin MS spektrumu

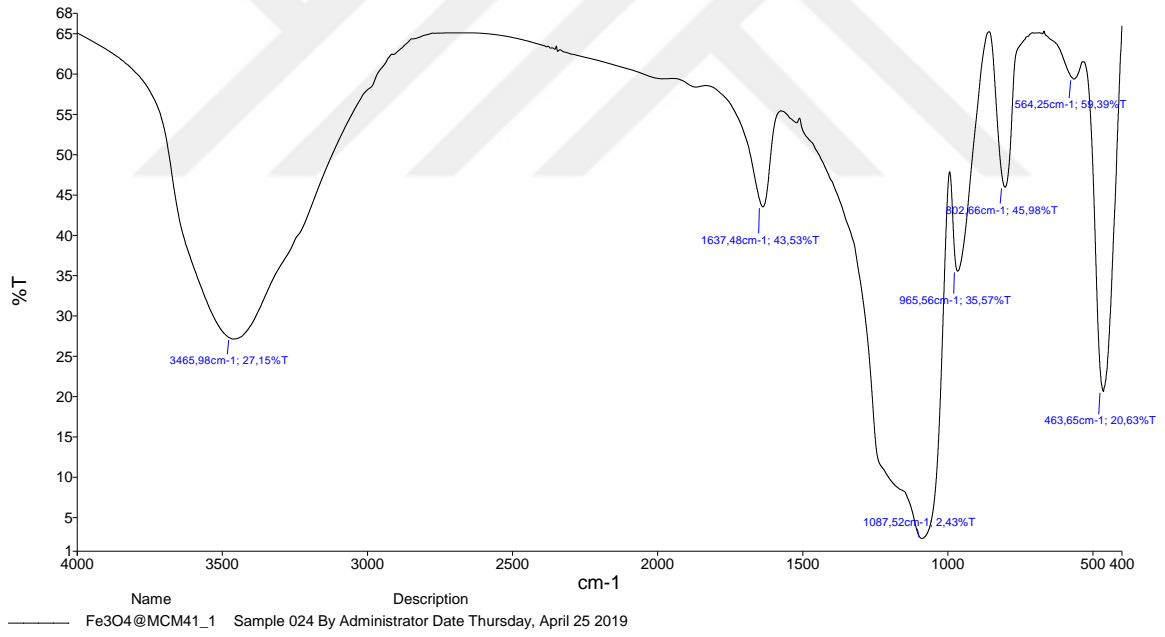


ita21\_1 Sample 053 By Administrator Date Thursday, October 17 2019

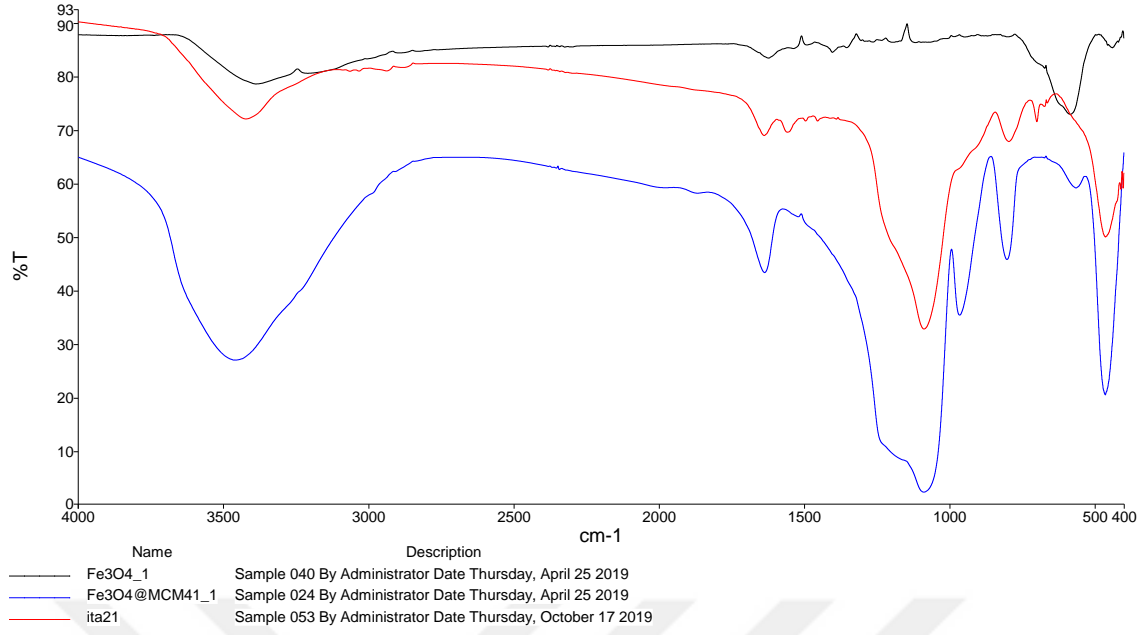
Ek Şekil 8. 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu



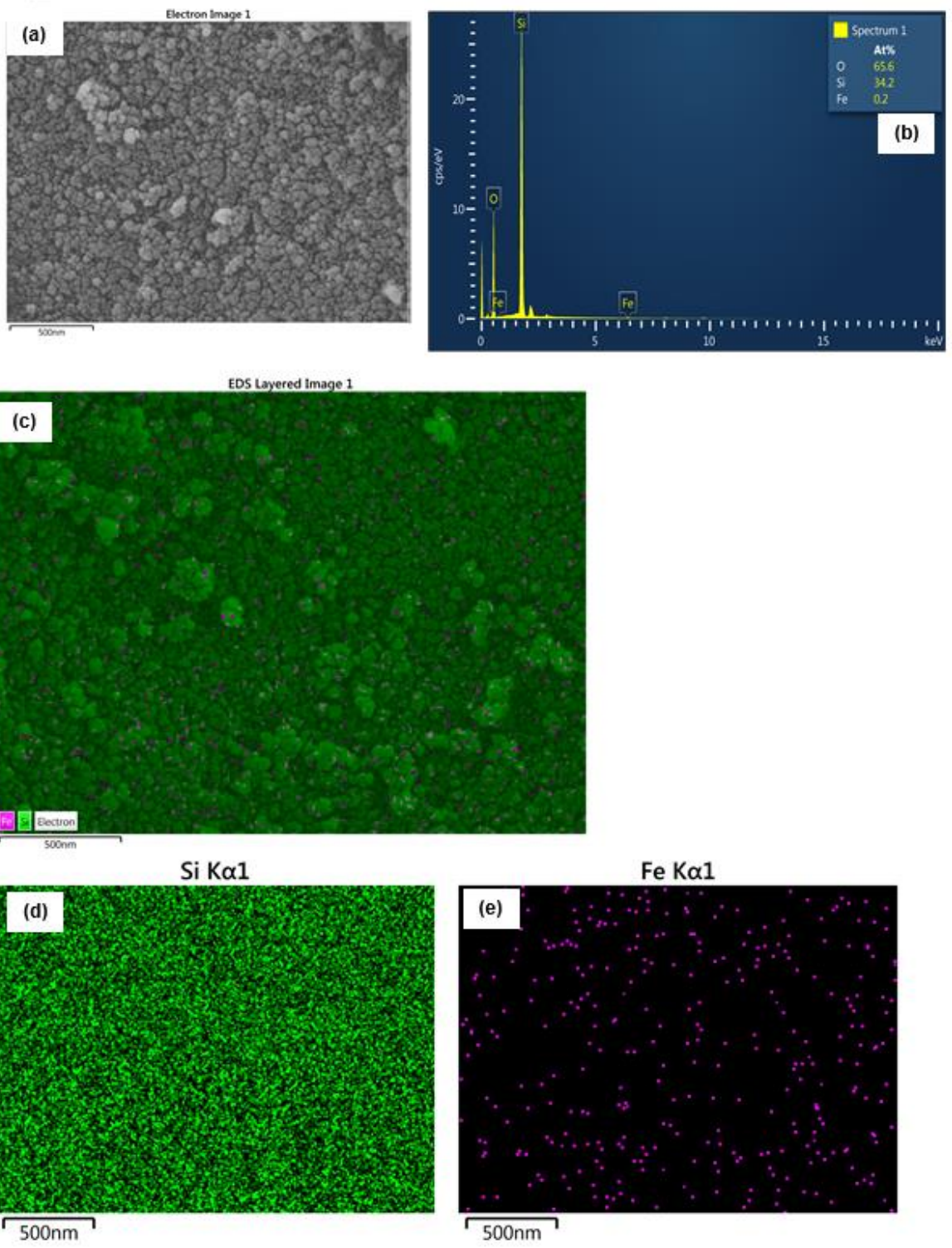
**Ek Şekil 9. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'in FT-IR spektrumu**



**Ek Şekil 10. mMCM-41'in FT-IR spektrumu**

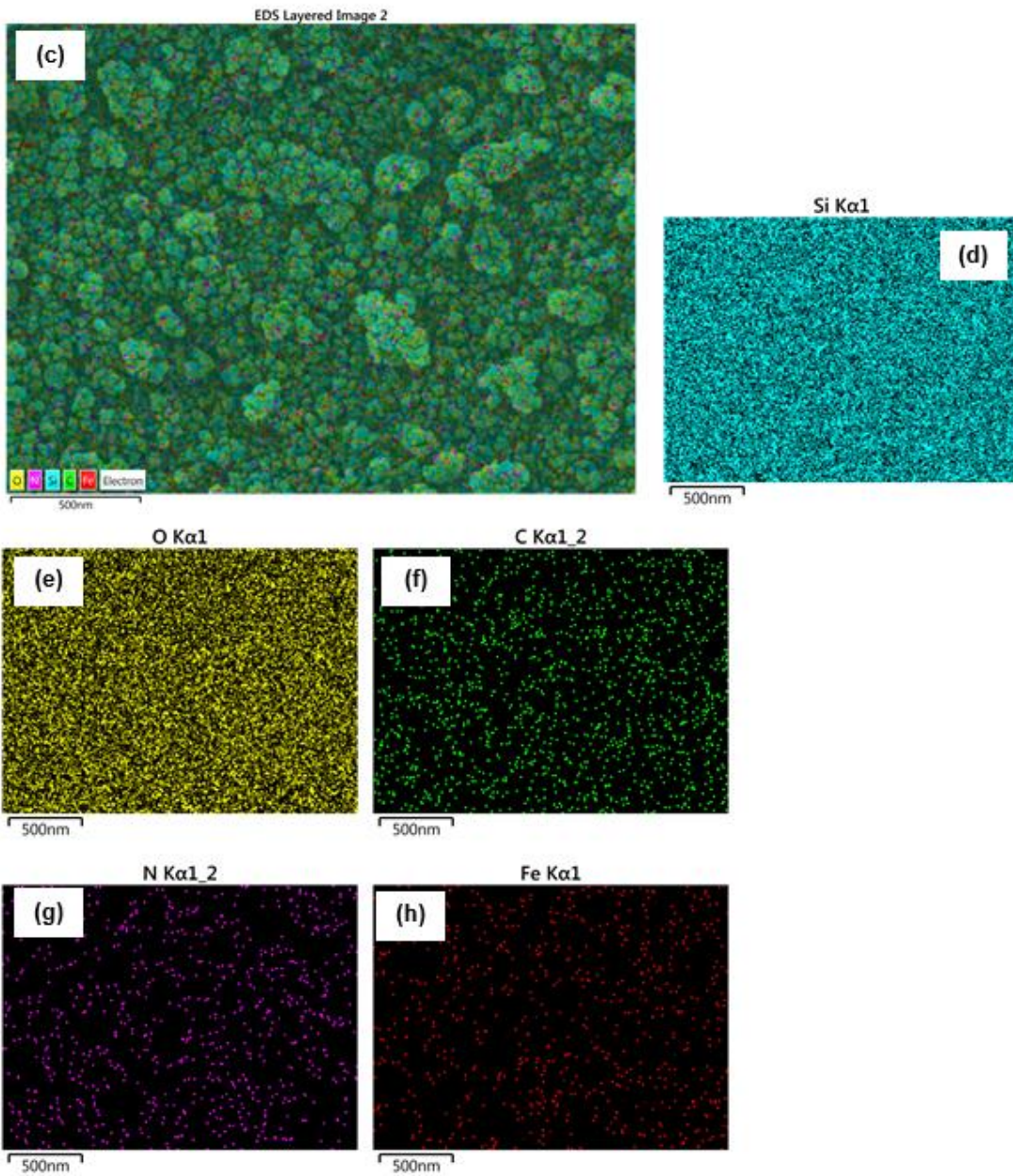
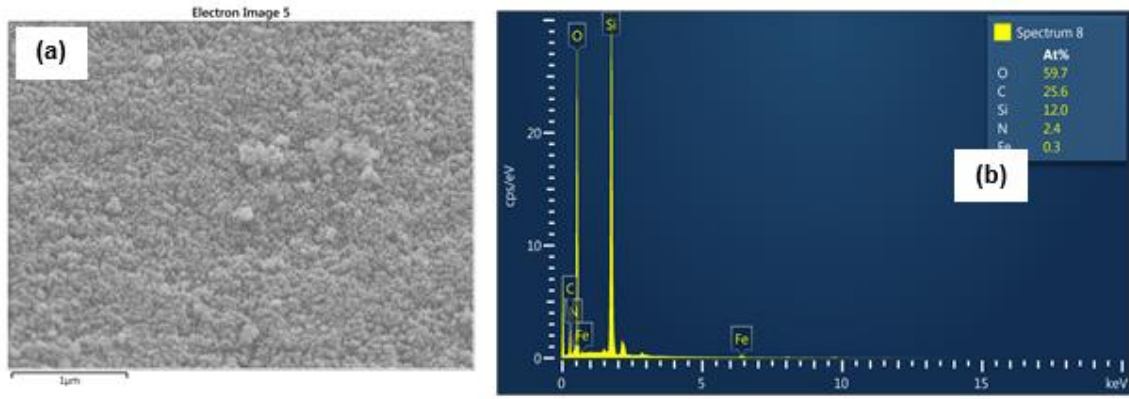


**Ek Şekil 11. mMCM-41'in FT-IR spektrumu**



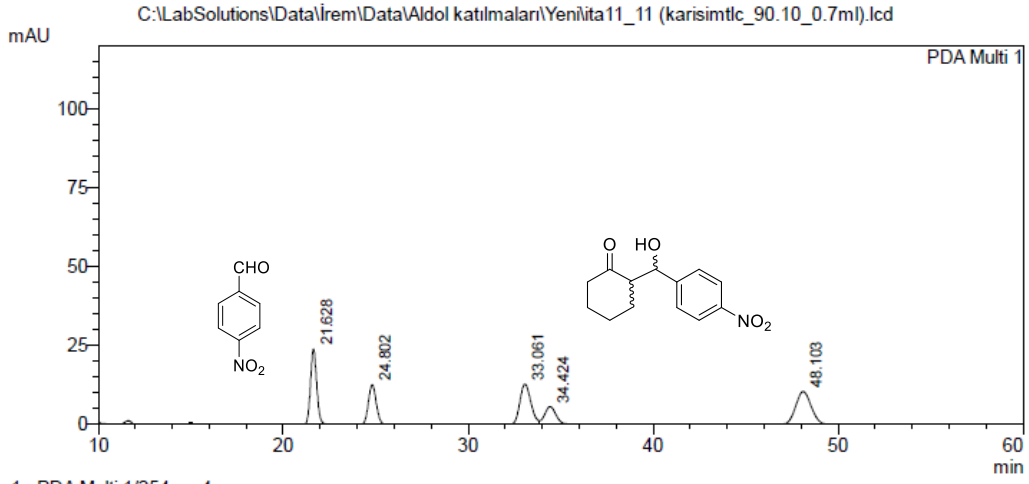
Ek Şekil 12. mMCM-41'in a) taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü ve elementel tarama haritalaması için seçilen alan, b) EDX analizi, c-e) EDX haritalama görüntüleri





Ek Şekil 13. Heterojen katalizör 2'nin a) taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü ve elementel tarama haritalaması için seçilen alan, b) EDX analizi, c-h) EDX haritalama görüntüleri

<Chromatogram>



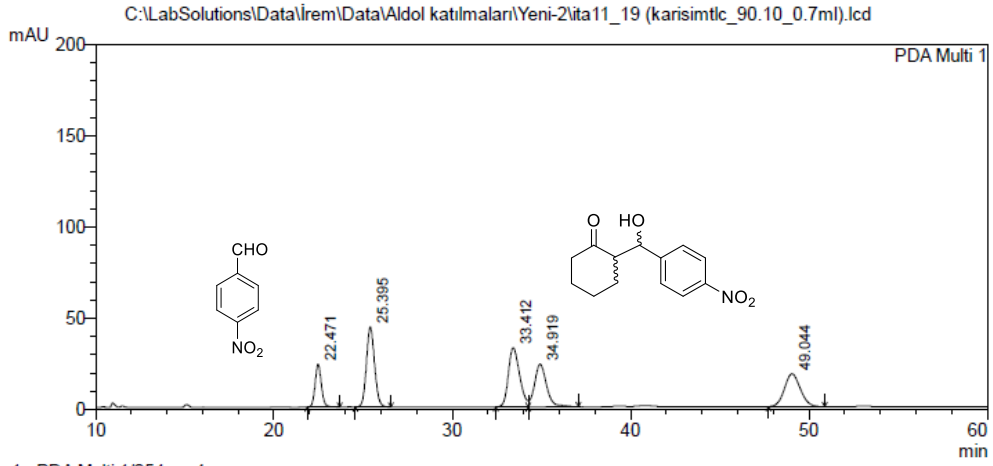
PeakTable

PDA Ch1 254nm 4nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	21.628	582020	24318	24.116	36.432
2	24.802	394646	12900	16.352	19.326
3	33.061	549421	13055	22.765	19.559
4	34.424	250742	5802	10.389	8.692
5	48.103	636639	10674	26.379	15.992
Total		2413469	66748	100.000	100.000

Ek Şekil 14. Enantiyoseçimli Aldol reaksiyonunda elde edilen aldehit ve diastereomerlerin HPLC kromatogramı

<Chromatogram>



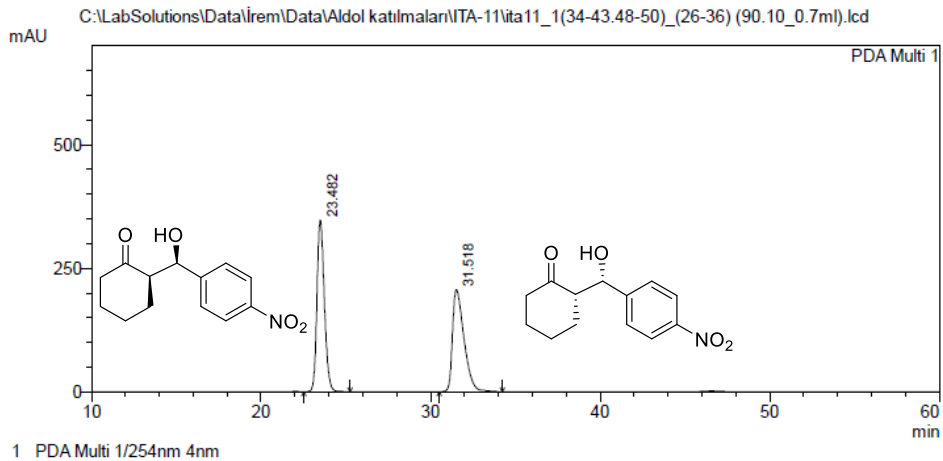
PeakTable

PDA Ch1 254nm 4nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	22.471	583522	23582	10.405	16.687
2	25.395	1395071	43918	24.875	31.078
3	33.412	1415323	32424	25.236	22.944
4	34.919	1102554	23439	19.659	16.586
5	49.044	1111787	17955	19.824	12.706
Total		5608256	141319	100.000	100.000

Ek Şekil 15. Enantiyoseçimli Aldol reaksiyonunda elde edilen aldehit ve rasemik diastereomerlerin HPLC kromatogramı

<Chromatogram>

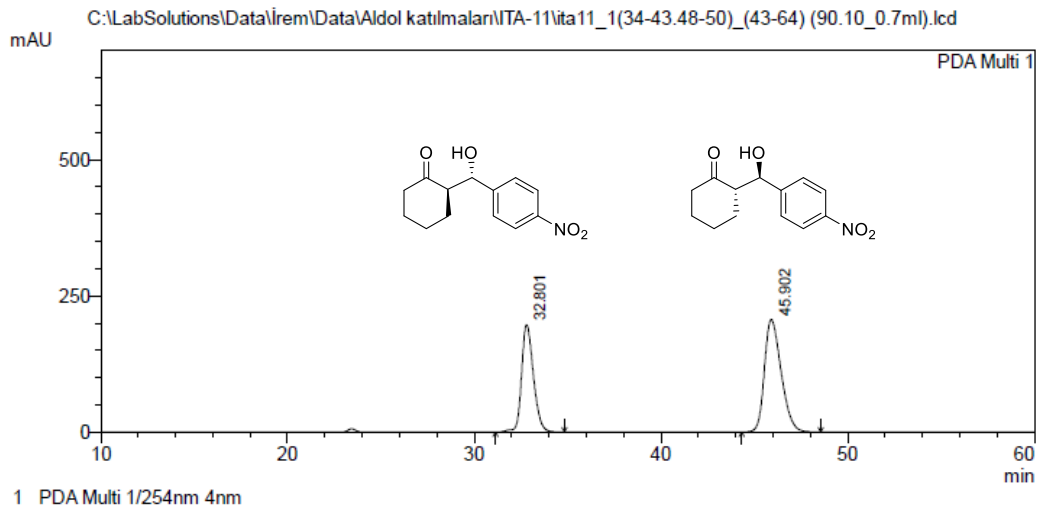


PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	23.482	10545164	346970	51.949	62.735
2	31.518	9754021	206104	48.051	37.265
Total		20299185	553075	100.000	100.000

Ek Şekil 16. Enantiyoseçimli Aldol reaksiyonunda elde edilen *sin* diastereomerlerin HPLC kromatogramı

<Chromatogram>

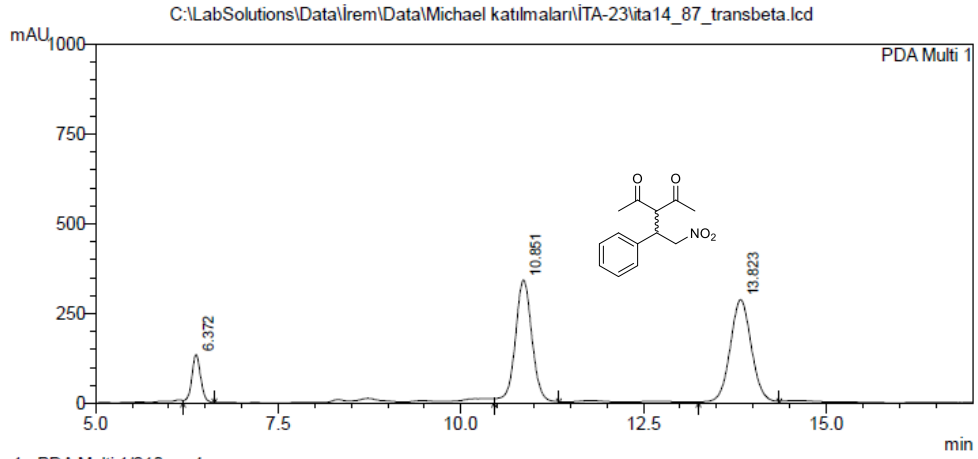


PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	32.801	8708932	197056	40.363	48.845
2	45.902	12867712	206378	59.637	51.155
Total		21576644	403434	100.000	100.000

Ek Şekil 17. Enantiyoseçimli Aldol reaksiyonunda elde edilen *anti* diastereomerlerin HPLC kromatogramı

<Chromatogram>



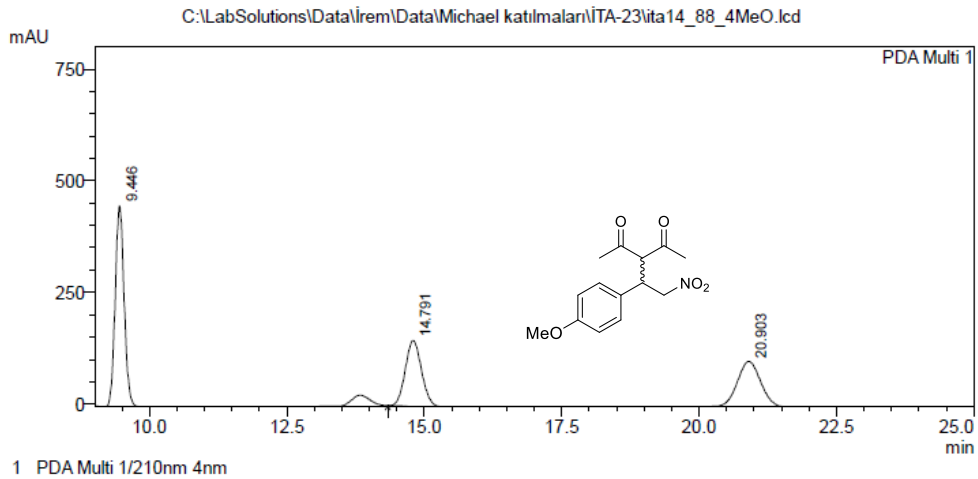
PDA Ch1 210nm 4nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	6.372	1174766	135499	9.284	17.661
2	10.851	5527204	343113	43.681	44.722
3	13.823	5951736	288602	47.036	37.617
Total		12653706	767214	100.000	100.000

**Ek Şekil 18.** Enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda elde edilen 3-(2-nitro-1-feniletıl)pentan-2,4-dion'un HPLC kromatogramı

<Chromatogram>

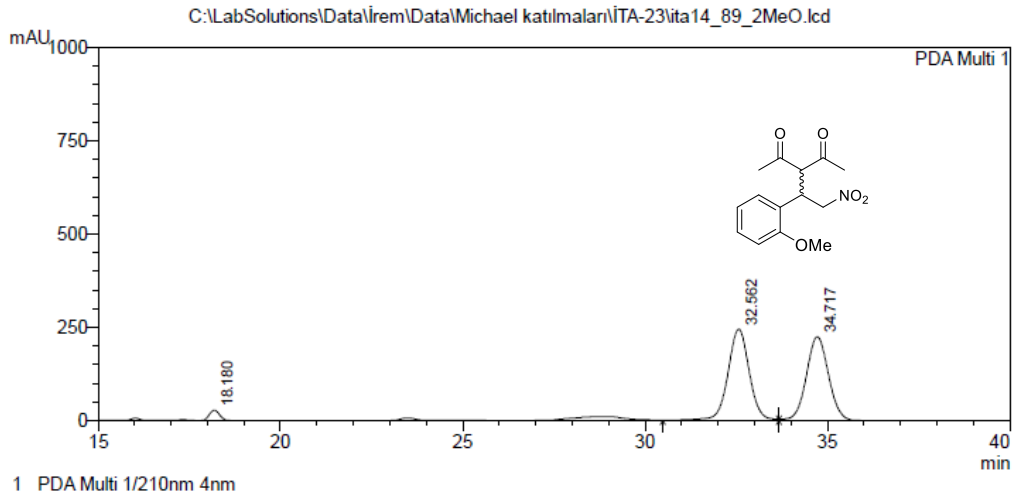


PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	9.446	5139511	452647	45.162	64.251
2	14.791	3073810	148276	27.010	21.047
3	20.903	3166888	103574	27.828	14.702
Total		11380209	704497	100.000	100.000

Ek Şekil 19. Enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda elde edilen 3-(1-(4-metoksifenil)-2-nitroetil)pentan-2,4-dion'un HPLC kromatogramı

<Chromatogram>

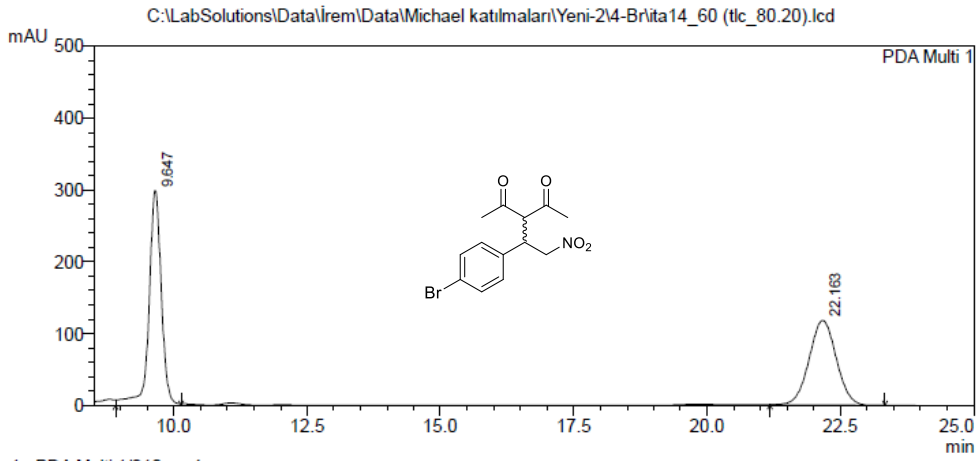


PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	18.180	611428	29425	3.025	5.872
2	32.562	10014923	245672	49.550	49.026
3	34.717	9585387	226005	47.425	45.102
Total		20211738	501102	100.000	100.000

Ek Şekil 20. Enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda elde edilen 3-(1-(2-metoksifenil)-2-nitroetil)pentan-2,4-dion'un HPLC kromatogramı

<Chromatogram>

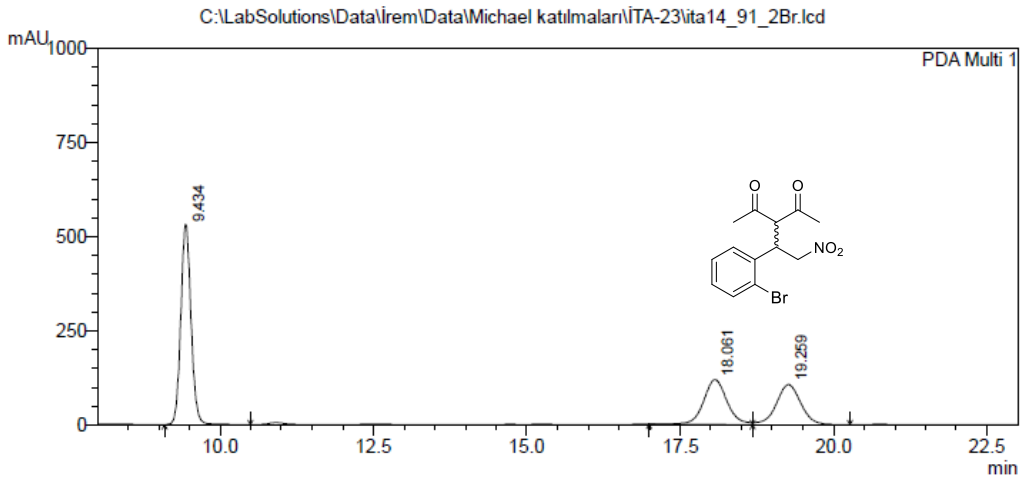


PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	9.647	4853011	299412	53.555	71.716
2	22.163	4208654	118087	46.445	28.284
Total		9061665	417498	100.000	100.000

Ek Şekil 21. Enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda elde edilen 3-(1-(4-bromofenil)-2-nitroetil)pentan-2,4-dion'un HPLC kromatogramı

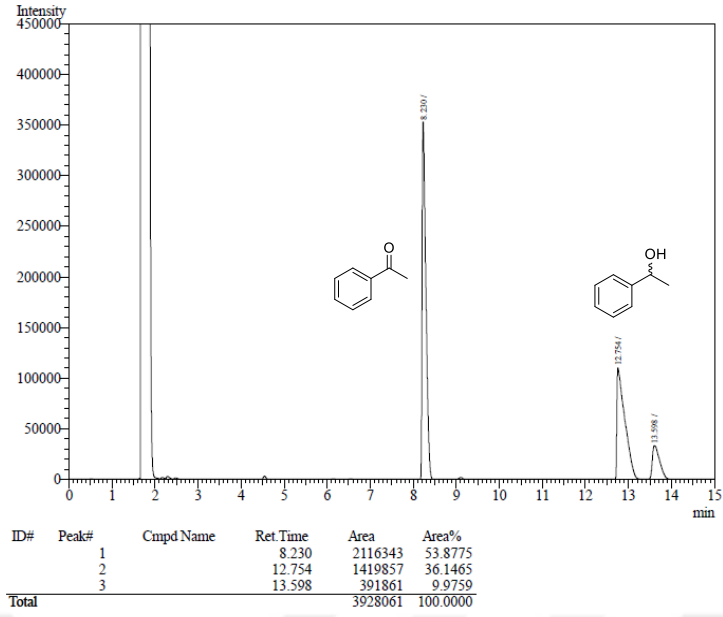
<Chromatogram>



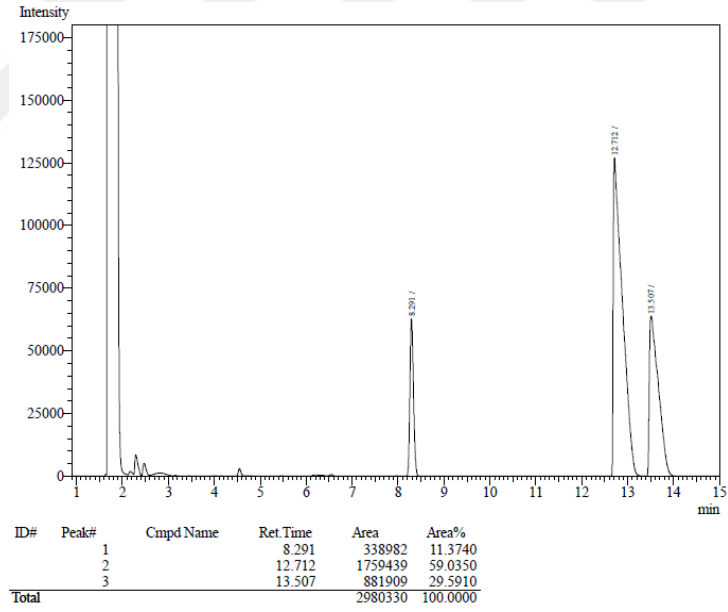
PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	9.434	6158726	532352	50.143	70.225
2	18.061	3171744	119344	25.824	15.743
3	19.259	2951800	106373	24.033	14.032
Total		12282269	758070	100.000	100.000

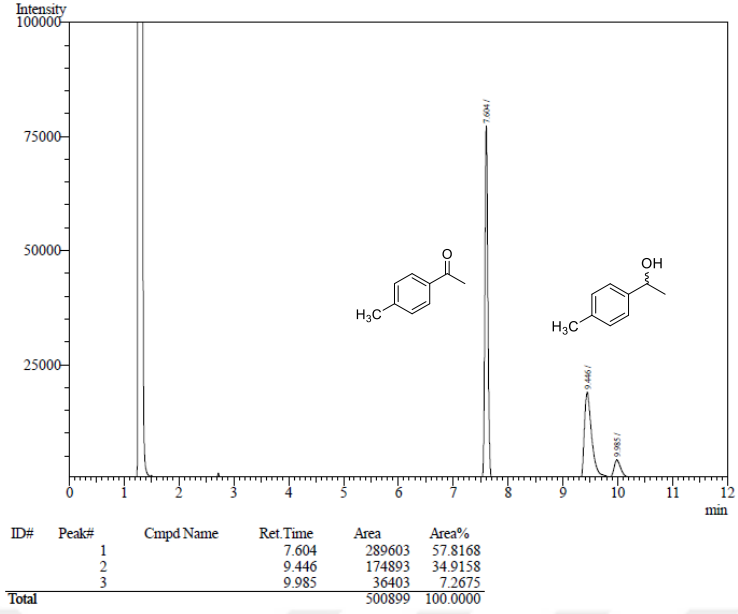
Ek Şekil 22. Enantiyoseçimli Michael reaksiyonunda elde edilen 3-(1-(2-bromofenil)-2-nitroetil)pentan-2,4-dion'un HPLC kromatogramı



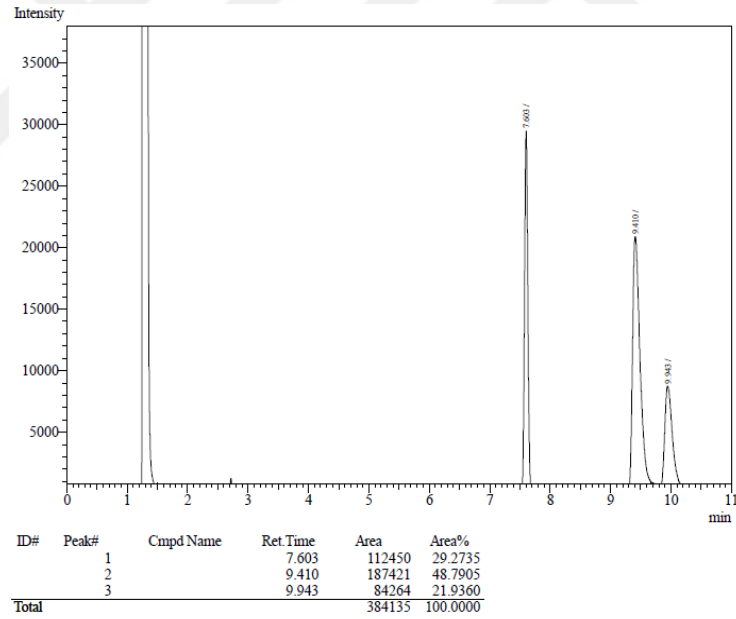
**Ek Şekil 23.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (asetofenon; 0,4 mmol NaOH)



**Ek Şekil 24.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (asetofenon; 0,4 mmol NaOH)

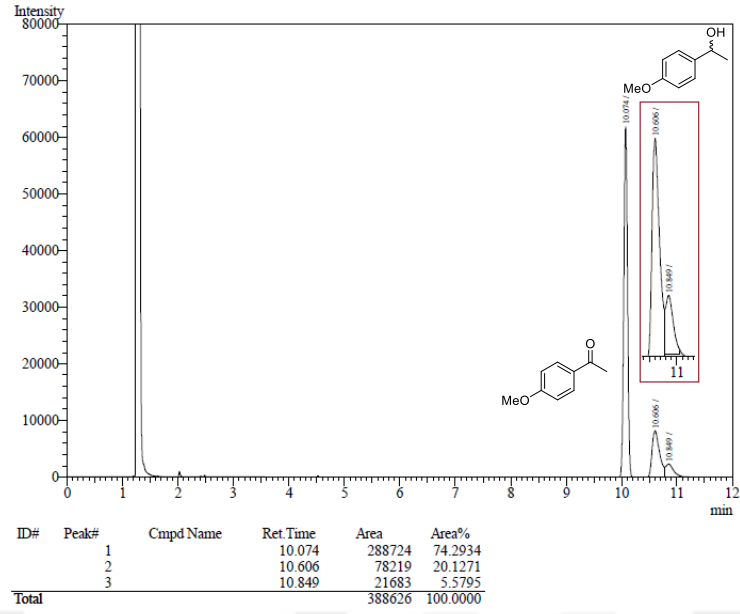


**Ek Şekil 25.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (4'-metilasetofenon; 0,4 mmol NaOH)

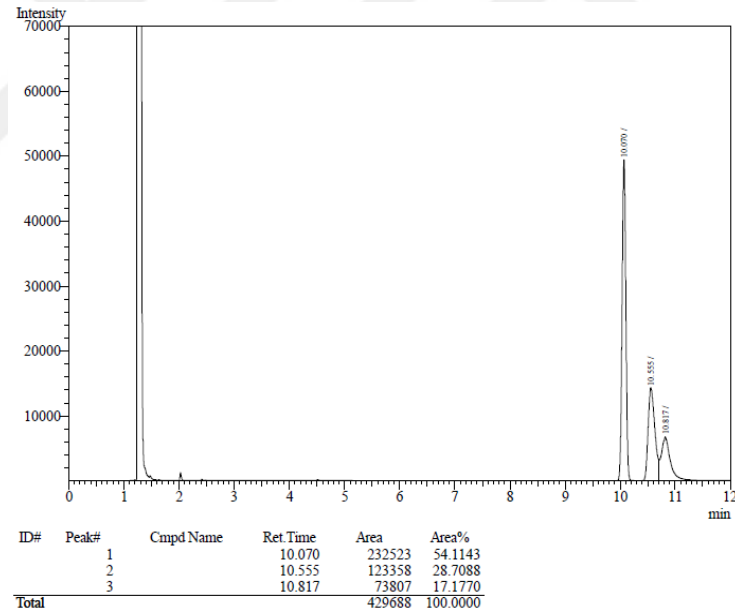


**Ek Şekil 26.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (4'-metilasetofenon; 0,4 mmol NaOH)

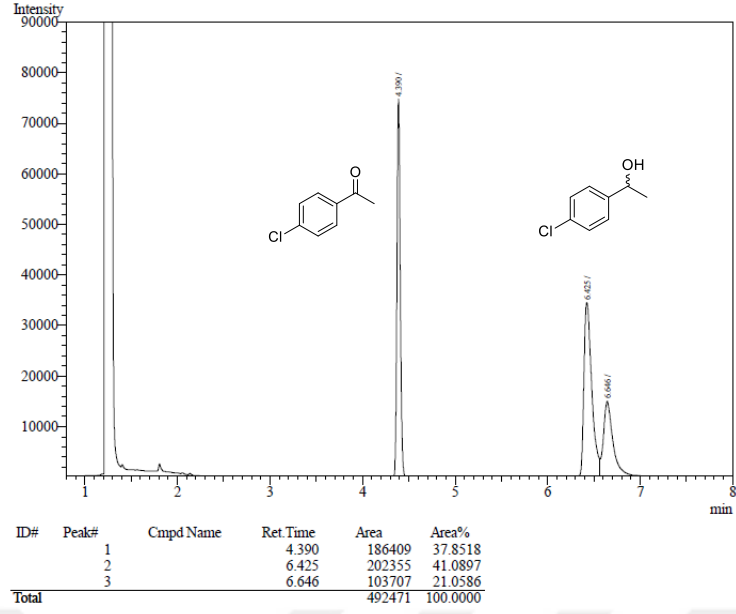




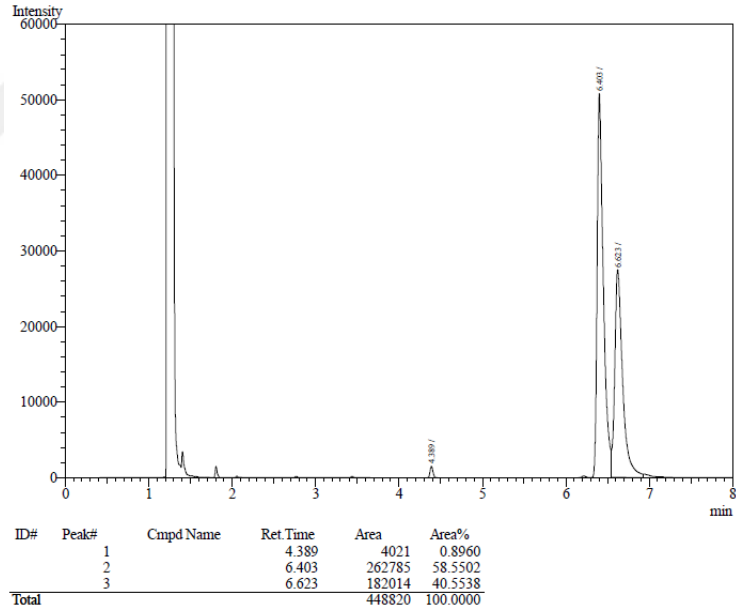
**Ek Şekil 27.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (4'-metoksiasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



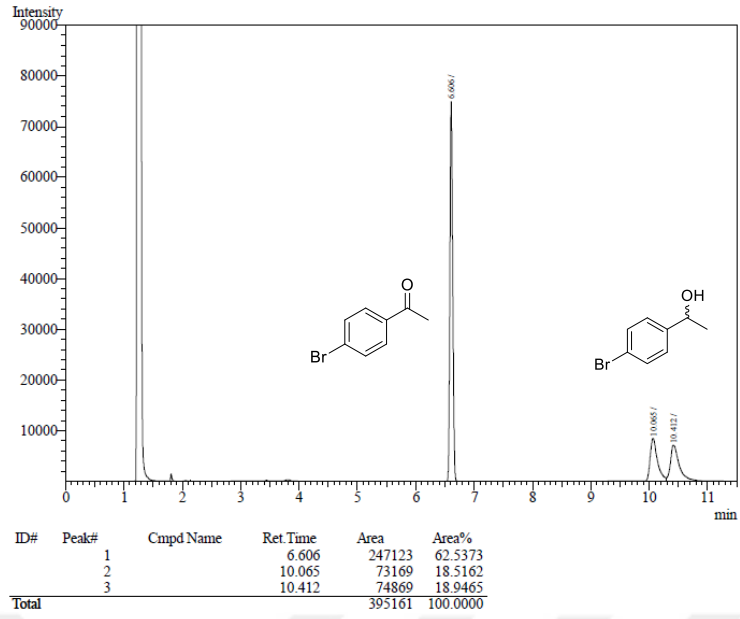
**Ek Şekil 28.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (4'-metoksiasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



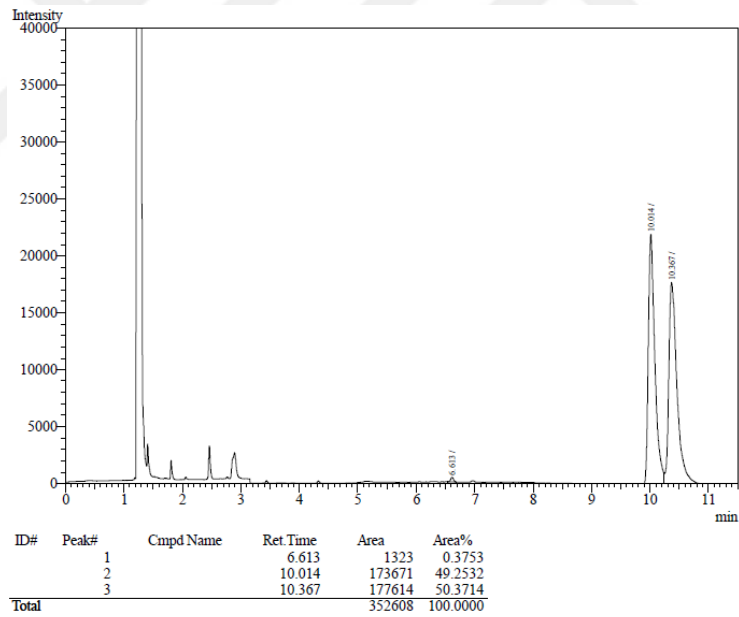
**Ek Şekil 29.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (4'-kloroasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



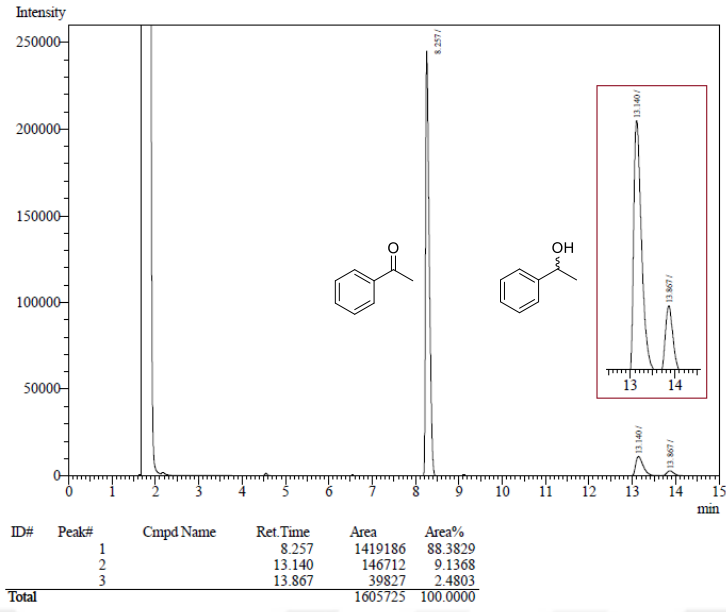
**Ek Şekil 30.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (4'-kloroasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



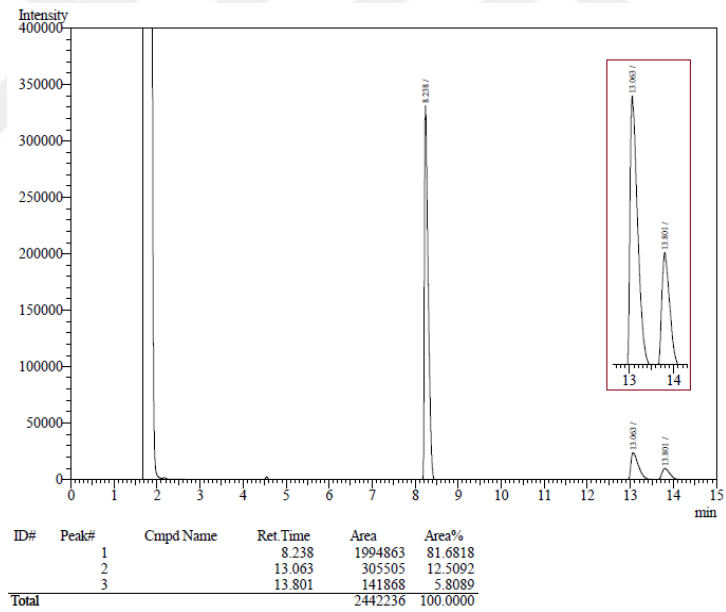
**Ek Şekil 31.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (4'-bromoasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



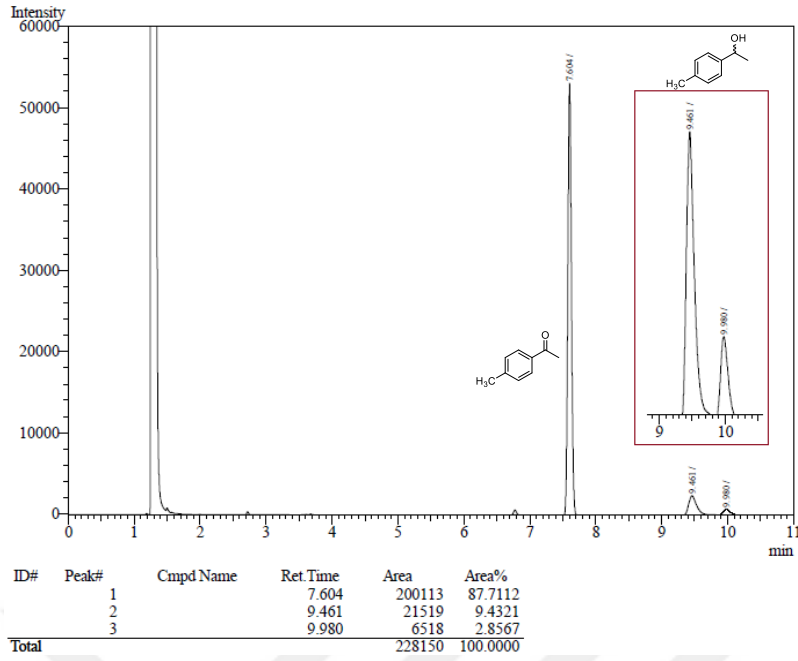
**Ek Şekil 32.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **1** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (4'-bromoasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



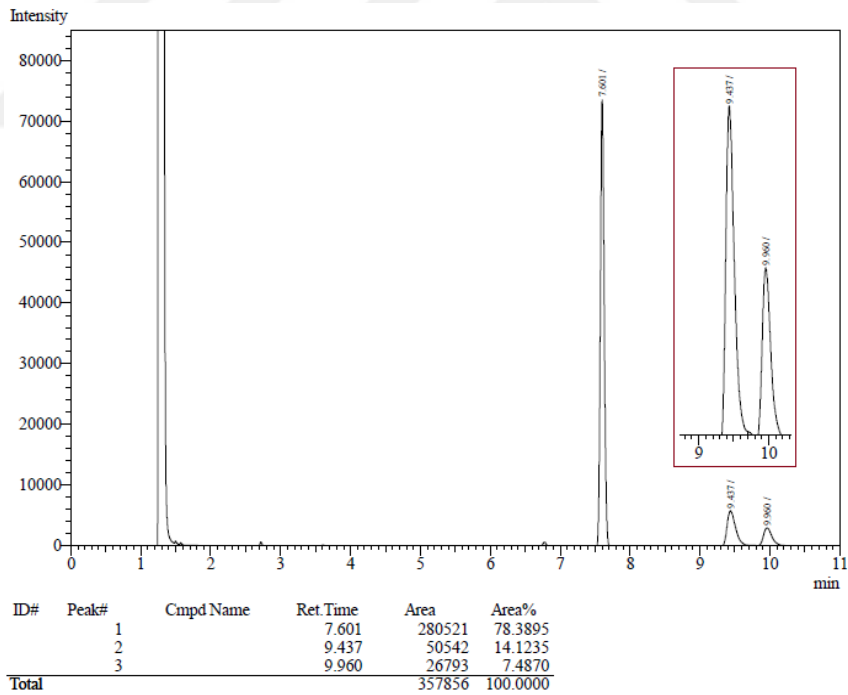
**Ek Şekil 33.** Enantioseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (asetofenon; 0,4 mmol NaOH)



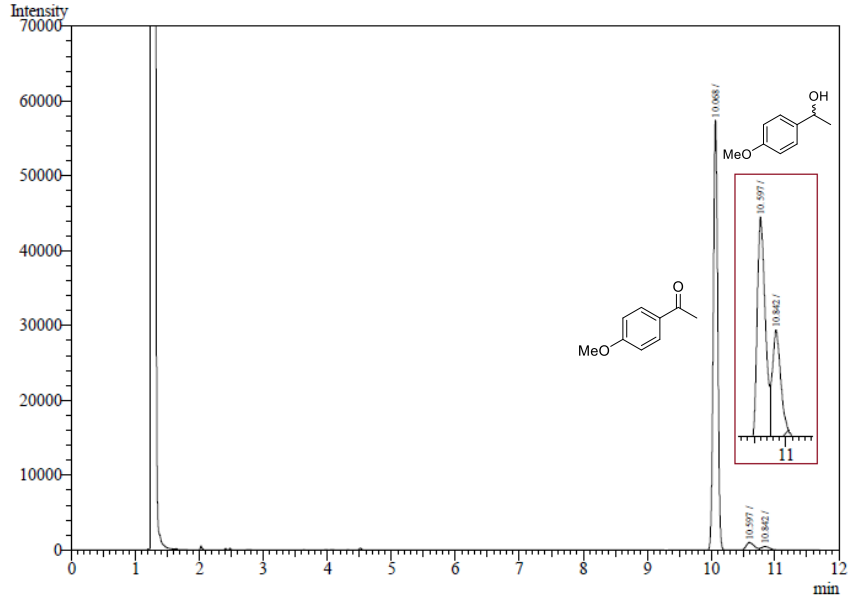
**Ek Şekil 34.** Enantioseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (asetofenon; 0,4 mmol NaOH)



**Ek Şekil 35.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (4'-metilasetofenon; 0,4 mmol NaOH)

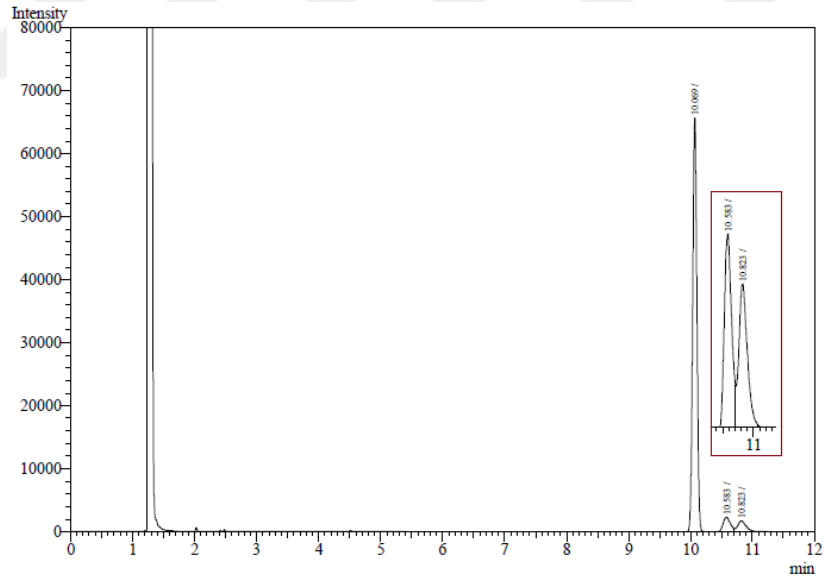


**Ek Şekil 36.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (4'-metilasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



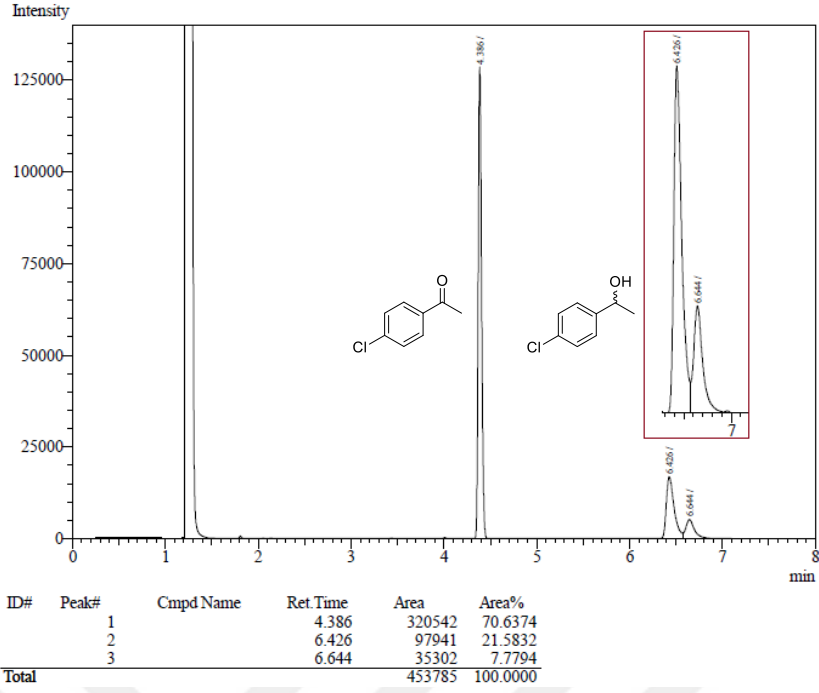
ID#	Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
	1		10.068	273632	94.6382
	2		10.597	10539	3.6451
	3		10.842	4964	1.7167
Total				289135	100.0000

**Ek Şekil 37.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (4'-metoksiasetofenon; 0,4 mmol NaOH)

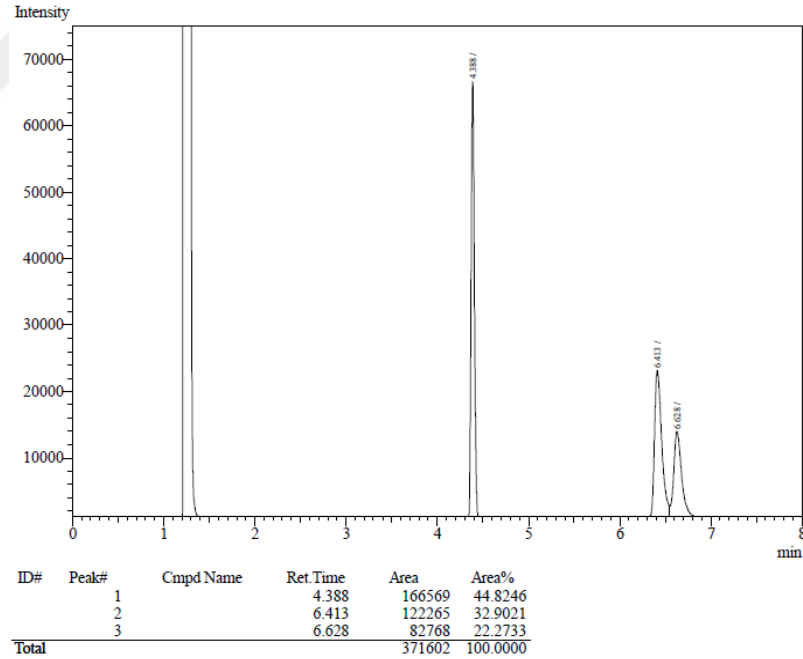


ID#	Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
	1		10.069	309173	88.9442
	2		10.583	20235	5.8212
	3		10.823	18196	5.2346
Total				347604	100.0000

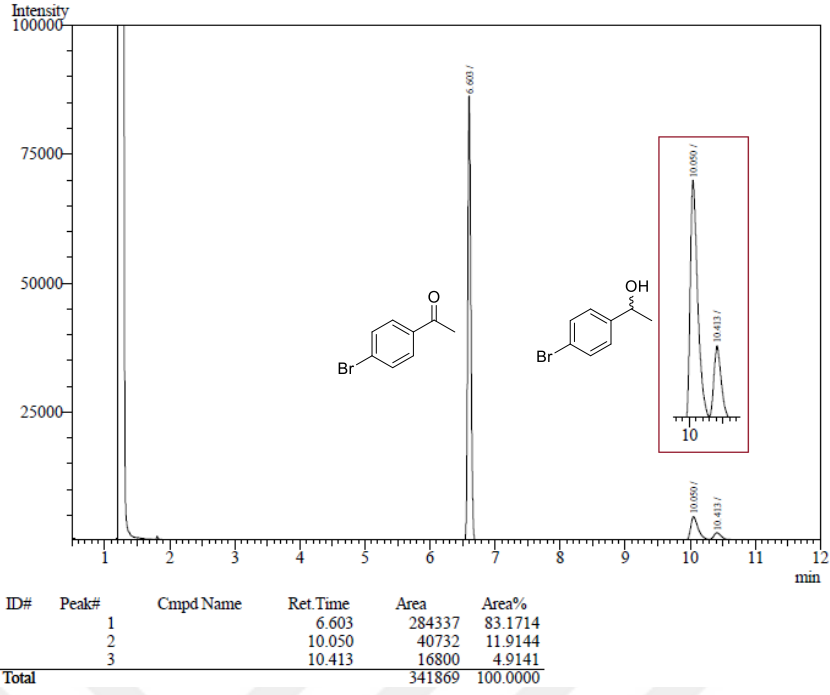
**Ek Şekil 38.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (4'-metoksiasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



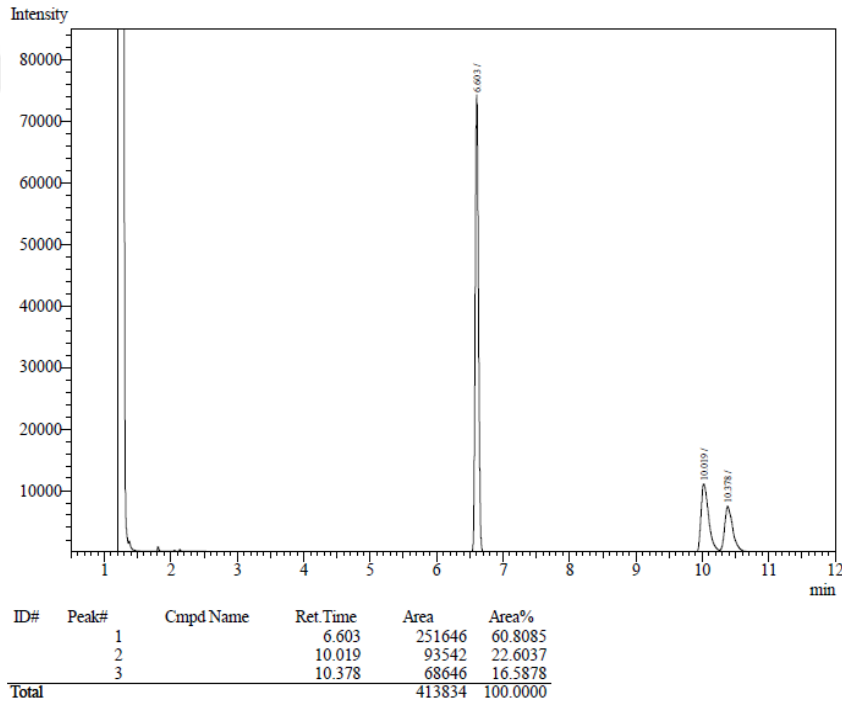
**Ek Şekil 39.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (4'-kloroasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



**Ek Şekil 40.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (4'-kloroasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



**Ek Şekil 41.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 2 saatlik GC kromatogramı (4'-bromoasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



**Ek Şekil 42.** Enantiyoseçimli transfer hidrojenasyonunda **2** katalizörünün 24 saatlik GC kromatogramı (4'-bromoasetofenon; 0,4 mmol NaOH)



## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : İrem Tutkum AYKUT  
Doğum Yeri ve Yılı : Antalya, 1994



### Eğitim Durumu

	<u>Yıl</u>
Lise : Antalya Akdeniz Anadolu Lisesi	2008-2012
Lisans : Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	2013-2017
Yüksek Lisans : Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü	2017-2020

### Görev Aldığı Projeler

	<u>Yıl</u>
1- TÜBİTAK MAG-115R015: Periferal ve Non-periferal Kiral C <sub>2</sub> -Simetrik Diol Substitue Metalloftalosiyenin Sentezi: Aldehitlere Enantiyoseçimli Dietilçinko Katılmasında ve Benzil Alkol Oksidasyonunda Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi (Bursiyer)	2017-2018
2- Burdur Mehmet Akif Ersoy Bilimsel Araştırma Projeleri 0551-YL-18: Kiral Manyetik MCM-41 Nanopartikül Hazırlanması ve Katalitik Etkinliğinin Araştırılması (Yüksek Lisans Öğrencisi)	2018-2020
3- KOSGEB AR-GE İNOVASYON-2018.620.5-02: Yüksek Katma Değerli Kimyasalların Yerli Üretiminin Gerçekleştirilmesi (Kimya Mühendisi)	2018-2019
4- TÜBİTAK KBAG-118Z523: Silika-Destekli Kiral Heterojen Katalizörlerin Sentezi ve Enantiyoseçimli Reaksiyonlarda Uygulaması (Bursiyer)	2018-2020

### Çalıştığı Kurum / Kurumlar

	<u>Yıl</u>
1- Oğuzhan Arge Danışmanlık Kimya Analiz Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi (Kimya Mühendisi)	2018-2019

## Bildiriler

- 1- Gök, Y., Gök, H. Z., Karayığit, İ. Ü., Aykut, İ.T., “Enantioselective Diethylzinc Addition to Aldehydes Catalyzed by C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Diol ”, 5.İlaç Kimyası Kongresi, 30 Mart-2 Nisan 2017, Antalya/Türkiye, P6.
- 2- Gök, Y., Gök, H.Z., Aykut, İ.T., “Chiral Phthalonitriles for Asymmetric Catalysis”, Uluslararası Katılımlı 6. İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, 22-25 Mart 2018, Antalya/Türkiye, P68, Sayfa: 301.
- 3- Gök, H.Z., Gök, Y., Aykut, İ.T., “Synthesis and Application of Novel Optically Pure Hydrobenzoin Substituted Phthalonitriles”, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), 26-27 Nisan 2018, Ankara/Türkiye, Sayfa: 636.
- 4- Gök, H.Z., Gök, Y., Aykut, İ.T., “Synthesis of Metallophthalocyanine Conjugated With Four Salicylideneimino And Its Application In Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones”, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), 26-27 Nisan 2018, Ankara/Türkiye, Sayfa: 639.

## Yayımları (SCI ve diğer makaleler)

- 1- Gök Y, Aykut, İ. T., Gök, H. Z., “Readily Accessible Mesoporous Silica Nanoparticles Supported Chiral Urea-Amine Bifunctional Catalysts for Enantioselective Reactions”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, submitted.