

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER DESTEKLİ TERPİRİDİN-Pd KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, HECK VE SUZUKİ REAKSİYONLARINDA
KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

İmren ÖZCAN

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

OCAK 2023

**T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER DESTEKLİ TERPİRİDİN-Pd KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, HECK VE SUZUKİ REAKSİYONLARINDA
KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

**İmren ÖZCAN
(23615130002)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

OCAK 2023

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

İlk başta hem yüksek lisans hem de doktora çalışmalarında danışmanlığımı yapan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle faydalı olmaya çalışan, her sorun yaşadığımda çekinmeden kapısını çaldığım, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve bana gelecekte hem mesleki alanda hem de hayata dair öğretmiş olduğu değerli bilgilerinden faydalanacağımı düşündüğüm teşekkürün az kalacağı hakkını asla ödeyemeyeceğim değerli hocam Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye,

Hayata karşı duruşuna hayran kaldığım, akademik hayata atılmamda ve çalışmalarında büyük emeği olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Turgay SEÇKİN ve ilgi ve yardımlarını benden hiç eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK'e,

Benim için bir hocadan öte her zaman bir abla olup, başım her sıkıştığında en sıkıntılı olduğum anlarda beni hep dinleyerek bana sığınacak huzurlu bir liman olan, zorluklarla beraber başa çıktığımız ve desteğini benden hiç esirgemeyen, kalbindeki iyiliklerle hep hayatımı güzelleştiren yüzü hep gülen sevgi dolu canım hocam Öğr. Gör. Dr. İdil KARACA AÇARI'ya, yine iyi ki tanışmışım dediğim hayata karşı duruşu, tavrı ve anlamlı sözleriyle hayatıma renk katan Prof. Dr. Aziz PAŞAHAN'a

Yine bana her anlamda destek olan çalışma ekibimizin değerli hocaları Arş. Gör. Dr. Fatma Bilge EMRE ve Arş. Gör. Dr. Fadime Nülüfer KIVILCIM'a

Başta Prof. Dr. Burhan ATEŞ ve Doç. Dr. Ahmet ULU olmak üzere beraber çalıştığımız ve yardımlarını hiç esirgemeyen tüm Biyokimya ekibine,

Beraber gülüp beraber ağladığımız, hayatı beraber anlamlandırmaya çalıştığımız, iyi ki hayatımdalar dediğim hep yanımda olan dostlarım Gülnihan ONAR, Dr. Öğr. Üyesi Sevgi BALCIOĞLU ve Ayşe TATLI'ya ve aynı evi paylaştığım arkadaşım, yoldaşım, kardeşim dediğim Gamze DİK'e

Beraber yürüdüğüm aynı yolu paylaştığım çok sevdiğim değerli arkadaşlarım Nesrin BUĞDAY ve Dr. Öğr. Üyesi Samir Abbas Ali NOMA'ya,

Bütün teknik ve teknolojik sıkıntılarımızda her an her yerde yardıma koşan farklı kişiliği ile hayatıma renk katmış olan arkadaşım Ali KURUÇAY'a

Laboratuvarımıza yeni gelen ama bize her konuda yardımcı olup en sevdiklerimiz olan Ahmet DEMİR ve Yusuf Şamil TEKİN'e,

Eğitimimin her aşamasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayıp hayallerim için her zaman yanımda olup bugünlere gelmemde emekleri olan, karşılaştığım her durumda güçlü bir şekilde hayata tutunmamı sağlayan her zaman iyi ki benim ailem olmuşlar diyerek gururlandığım annem, babam ve kardeşime,

Uygulama aşamasında doktora tezimi desteklediği için İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Ayrıca, eğitimim boyunca teşekkürlerin az kalacağı diğer üniversite hocalarımdan da bana kazandırdıkları her şey için ve beni gelecekte söz sahibi yapacak bilgilerle donattıkları için hepsine teker teker teşekkürlerimi sunuyorum.

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Polimer Destekli Terpiridin-Pd Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Heck ve Suzuki Reaksiyonlarında Kullanımı” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

İmren ÖZCAN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	iii
ONUR SÖZÜ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Terpiridin Bileşikleri, Yapısı ve Genel Özellikleri	6
2.2. Terpiridin Sentez Yöntemleri	9
2.3. Terpiridin Bileşiklerinin Genel Uygulamaları	11
2.3.1. π -Konjuge polimer temelli malzemeler.....	13
2.3.2. Polimer ana zincirinde terpiridin polimerler	13
2.3.3. Organik küçük molekül yapı taşlarından oluşan polimerler.....	14
2.3.4. Polimerik yapı taşlarından zincir utatılmış polimerler	14
2.3.5. Son grup fonksiyonelleştirilmesine göre monotopik makroligandlar	15
2.4. Terpiridin Kataliz Reaksiyonları	15
2.4.1. Terpiridin-Nikel kataliz reaksiyonu	16
2.4.2. Terpiridin-Bakır kataliz reaksiyonları	17
2.4.3. Terpiridin-Rutenyum kataliz reaksiyonları	18
2.4.4. Terpiridin-Rodyum kataliz reaksiyonları	19
2.4.5. Terpiridin-Demir kataliz reaksiyonları.....	20
2.4.6. Terpiridin-Mangan kataliz reaksiyonları	21
2.4.7. Terpiridin-Kobalt kataliz reaksiyonları	22
2.4.8. Terpiridin-Palladyum kataliz reaksiyonları.....	23
2.5. Terpiridin Uygulama Alanları	26
2.5.1. Terpirin bileşiklerinin DNA interkalasyon uygulaması	27
2.5.2. Sitotoksikite	28
2.5.3. Terpirin bileşiklerinin kemoterapötik ajan olarak kullanımı	28
2.5.4. Terpirin bileşiklerinin radyoterapötik ajan olarak kullanımı.....	29
2.6. Terpiridin Temelli Polimerik Katalizörler	29
2.7. Amaç.....	31
3. MALZEME VE METOD	33
3.1. Çalışmada Kullanılan Araç, Gereç ve Kimyasal Maddeler.....	33
3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	33
3.1.2. Çalışmada kullanılan araç ve gereçler	35
3.2. Terpiridin Temelli Lineer Polimerlerin Sentezi.....	35
3.2.1. Terpiridin fonksiyonel PHEMA yapısının sentezi	35
3.2.2. Terpiridin fonksiyonel selüloz yapıların sentezi	36
3.3. Terpiridin Temelli Kopolimerlerin Sentezi	36
3.3.1. Terpiridin fonksiyonel P(PEG360MA-ko-MMA) kopolimerinin sentezi.....	36
3.3.2. Terpiridin fonksiyonel P(PEG500MA-ko-MMA) kopolimerinin sentezi.....	36
3.4. Terpiridin Temelli Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi	37
3.4.1. HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren polimerlerin sentezi	37
3.4.2. HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen polimerlerin terpiridin ile modifikasyonu	37
3.5. Terpiridin Temelli Hibrit Materyallerin Hazırlanması	38
3.5.1. Terpiridin modifiye Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin sentezi	38

3.5.2. Terpiridin modifiye NiFe_2O_4 nanopartiküllerinin sentezi	39
3.5.3. Terpiridin modifiye CoFe_2O_4 nanopartiküllerinin sentezi.....	39
3.5.4. Terpiridin modifiye MWCNT partiküllerinin sentezi	40
3.6. Terpiridin temelli yapıların uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi.....	41
3.7. Pd destekli polimer yapıların sentezi	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	42
4.1. Terpiridin Temelli Lineer Yapıların Karakterizasyonu	47
4.1.1. Terpiridin fonksiyonel HEMA yapısının karakterizasyonu	47
4.2. Terpiridin Temelli Lineer Polimerlerin Karakterizasyonu	49
4.2.1. Terpiridin fonksiyonel PHEMA yapısının karakterizasyonları.....	49
4.2.2. Terpiridin fonksiyonel selüloz yapısının karakterizasyonu.....	53
4.3. Terpiridin Temelli Kopolimerlerin Karakterizasyonları.....	56
4.3.1. Terpiridin fonksiyonel P(PEG360MA-ko-MMA) ve terpiridin fonksiyonel P(PEG500MA-ko-MMA) kopolimerlerinin karakterizasyonu	56
4.4. Terpiridin Fonksiyonel Çapraz Bağlı Polimerlerin Karakterizasyonu	63
4.4.1. HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren polimerlerin karakterizasyonu.....	63
4.4.2. Terpiridin fonksiyonel HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen polimerlerinin Karakterizasyonları.....	64
4.5. Terpiridin Temelli Hibrit Materyallerin Karakterizasyonu	65
4.5.1. Terpiridin fonksiyonel Fe_3O_4 nanopartiküllerinin karakterizasyonu	65
4.5.2. Terpiridin fonksiyonel NiFe_2O_4 nanopartiküllerinin karakterizasyonu ...	68
4.5.3. Terpiridin fonksiyonel CoFe_2O_4 nanopartiküllerinin karakterizasyonu...	71
4.5.4. Terpiridin fonksiyonel MWCNT partiküllerinin karakterizasyonu	74
4.6. Terpiridin Temelli Yapıların Uyarı-Cevap Özelliklerinin İncelenmesi	75
4.6.1. Terpiridin fonksiyonel PHEMA yapısının uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi	75
4.6.2. P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy kopolimer yapılarının uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi	76
4.6.3. Selüloz-tpy polimerinin uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi.....	80
4.7. Polimer Destekli Pd Koordinasyon Bileşiklerinin Karakterizasyonu.....	82
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 :	Deneyisel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	33
Çizelge 4.1 :	Elde edilen farklı morfolojilerdeki terpiridin fonksiyonel polimer ve nanoparçacık temelli yapıların Pd koordinasyon bileşikler	43
Çizelge 4.2 :	Elde edilen farklı morfolojilerdeki terpiridin fonksiyonel polimer ve nanoparçacık temelli yapıların Pd koordinasyon bileşiklerinin Suzuki denemeleri ve sonuçları	90
Çizelge 4.3 :	Elde edilen farklı morfolojilerdeki terpiridin fonksiyonel polimer ve nanoparçacık temelli yapıların Pd koordinasyon bileşiklerinin Heck denemeleri ve sonuçları	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 :	Metal içerikli supramoleküler polimerlerin genel mimarisinin şematik gösterimi.	2
Şekil 1.2 :	Lineer yapılı supramoleküler polimerler.	3
Şekil 1.3 :	Ağ yapılı supramoleküler polimerler.	4
Şekil 2.1 :	Terpiridin ligantının moleküler gösterimi.	7
Şekil 2.2 :	Terpiridin ligandlarının temel bağlanma modu.	9
Şekil 2.3 :	Kondenzasyon reaksiyonu yoluyla fonksiyonelleştirilmiş terpiridin sentezi.	10
Şekil 2.4 :	Stille eşleşmesi ile terpiridin sentezi.	11
Şekil 2.5 :	Alkil bromürlerin indirgeyici dimerizasyonu.	17
Şekil 2.6 :	Alkinin bakır katalizli fonksiyonellendirilmesi.	18
Şekil 2.7 :	Modifiye edilmiş terpiridin ligandları ve aktiviteleri.	19
Şekil 2.8 :	$[Rh(tpy)]_2$ katalizli alkol oksidasyonu ve dehidrojenasyonu.	20
Şekil 2.9 :	Alkenin Fe-katalizli hidrosililasyonu.	21
Şekil 2.10 :	Terpiridin-Mangan katalizli alken ve keton hidroborasyonu.	22
Şekil 2.11 :	Co-katalizli alken hidroborasyonu.	23
Şekil 2.12 :	B_2pin_2 aracılı tpy-Pd katalizli alken diasetoksilasyonu.	24
Şekil 2.13 :	Arilboronik asit türevlerinin Pd katalizli florlanması.	25
Şekil 2.14 :	Pd-katalizli elektrofilik aromatik C–H florlama.	25
Şekil 2.15 :	Tpy-Pd katalizli florlama mekanizması.	26
Şekil 2.16 :	Supramoleküler ağ yapıların oluşumu.	31

Şekil 4.1 :	Terpiridin temelli lineer polimerlerin sentezi.	44
Şekil 4.2 :	Terpiridin ünitesi taşıyan kopolimerlerin sentezi.	45
Şekil 4.3 :	Terpiridin ünitesi taşıyan çapraz bağlı polimerlerin sentezi.	45
Şekil 4.4 :	Terpiridin ünitesi taşıyan hibrit malzemelerin sentezi.	46
Şekil 4.5 :	Terpiridin Pd temelli kopolimer yapıların hazırlanması.	46
Şekil 4.6 :	Terpiridin Pd temelli çapraz bağlı polimer destekli katalizörlerin hazırlanması.	47
Şekil 4.7 :	Terpiridin Pd temelli hibrit materyal destekli katalizörlerin hazırlanması.	47
Şekil 4.8 :	HEMA, CI-tpy ve terpiridin fonksiyonel HEMA yapılarına ait FTIR spektrumları.	48
Şekil 4.9 :	HEMA (a), CI-tpy (b) ve terpiridin fonksiyonel HEMA (c) yapılarına ait ¹ H-NMR spektrumları.	49
Şekil 4.10 :	HEMA, PHEMA, CI-tpy ve terpiridin fonksiyonel PHEMA yapılarına ait FTIR spektrumları.	51
Şekil 4.11 :	HEMA, CI-tpy ve PHEMA-tpy yapılarına ait TGA termogramları.	52
Şekil 4.12 :	Terpiridin fonksiyonel PHEMA yapılarına ait DTA termogramı.	52
Şekil 4.13 :	HEMA, CI-tpy, PHEMA-tpy yapılarına ait DSC termogramları.	53
Şekil 4.14 :	Terpiridin fonksiyonel PHEMA numunesinin SEM görüntüleri.	54
Şekil 4.15 :	Selüloz, CI-tpy ve selüloz-tpy yapılarına ait FTIR spektrumları.	55
Şekil 4.16 :	Selüloz, CI-tpy ve selüloz-tpy yapılarına ait TGA termogramları.	56
Şekil 4.17 :	Selüloz, CI-tpy ve selüloz-tpy yapılarına ait DTA termogramları.	56
Şekil 4.18 :	P(PEG360MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait FTIR spektrumları.	57
Şekil 4.19 :	P(PEG360MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait TGA termogramları.	58

Şekil 4.20 :	Terpiridin fonksiyonel P(PEG360MA-ko-MMA) yapısına ait DTA termogramı.	59
Şekil 4.21 :	P(PEG360MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait DSC termogramları.	59
Şekil 4.22 :	Terpiridin fonksiyonel P(PEG360MA-ko-MMA) numunesinin SEM görüntüleri.	60
Şekil 4.23 :	P(PEG500MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait FTIR spektrumları.	61
Şekil 4.24 :	P(PEG500MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait TGA termogramları.	62
Şekil 4.25 :	Terpiridin fonksiyonel P(PEG500MA-ko-MMA) yapısına ait DTA termogramı.	62
Şekil 4.26 :	P(PEG500MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait DSC termogramları.	63
Şekil 4.27 :	P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy numunesinin SEM görüntüleri.	64
Şekil 4.28 :	HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren polimerlerin FTIR spektrumları.	65
Şekil 4.29 :	HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren terpiridin fonksiyonel polimerlerin FTIR spektrumları.	66
Şekil 4.30 :	Fe ₃ O ₄ , CI-tpy, Fe ₃ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel Fe ₃ O ₄ yapılarına ait FTIR spektrumları.	67
Şekil 4.31 :	Fe ₃ O ₄ , CI-tpy, Fe ₃ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel Fe ₃ O ₄ yapılarına ait TGA termogramları.	67
Şekil 4.32 :	Fe ₃ O ₄ , CI-tpy, Fe ₃ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel Fe ₃ O ₄ yapılarına ait DTA termogramları.	68
Şekil 4.33 :	Fe ₃ O ₄ , CI-tpy, Fe ₃ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel Fe ₃ O ₄ yapılarına ait DSC termogramları.	68
Şekil 4.34 :	NiFe ₂ O ₄ , CI-tpy, NiFe ₂ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe ₂ O ₄ yapılarına ait FTIR spektrumları.	70
Şekil 4.35 :	NiFe ₂ O ₄ , CI-tpy, NiFe ₂ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe ₂ O ₄ yapılarına ait TGA termogramları.	70
Şekil 4.36 :	NiFe ₂ O ₄ , CI-tpy, NiFe ₂ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe ₂ O ₄ yapılarına ait DTA termogramları.	71

Şekil 4.37 :	NiFe ₂ O ₄ , CI-tpy, NiFe ₂ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe ₂ O ₄ yapılarına ait DSC termogramları.	71
Şekil 4.38 :	CoFe ₂ O ₄ , CI-tpy, CoFe ₂ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe ₂ O ₄ yapılarına ait FTIR spektrumları.	72
Şekil 4.39 :	CoFe ₂ O ₄ , CI-tpy, CoFe ₂ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe ₂ O ₄ yapılarına ait TGA termogramları.	73
Şekil 4.40 :	CoFe ₂ O ₄ , CI-tpy, CoFe ₂ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe ₂ O ₄ yapılarına ait DTA termogramları.	73
Şekil 4.41 :	CoFe ₂ O ₄ , CI-tpy, CoFe ₂ O ₄ -APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe ₂ O ₄ yapılarına ait DSC termogramları.	74
Şekil 4.42 :	MWCNT, CI-tpy ve terpiridin fonksiyonel MWCNT yapılarına ait FTIR spektrumları.	75
Şekil 4.43 :	PHEMA-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında UV spektrumu [Cu, Co ve Ni iyonları için].	76
Şekil 4.44 :	PHEMA-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında kimyasal uyarım görüntüleri [Cu, Co, Ni ve Pd iyonları için].	77
Şekil 4.45 :	P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında UV spektrumu [Cu, Co, Ni iyonları için].	78
Şekil 4.46 :	P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında kimyasal uyarım görüntüleri [Cu, Co, Ni ve Pd iyonları için].	79
Şekil 4.47 :	P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında UV spektrumu [Cu, Co, Ni iyonları için].	80
Şekil 4.48 :	P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında kimyasal uyarım görüntüleri [Cu, Co, Ni ve Pd iyonları için].	81
Şekil 4.49 :	Selüloz-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında UV spektrumu [Cu, Co ve Ni iyonları için].	82
Şekil 4.50 :	Selüloz-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında kimyasal uyarım görüntüleri [Cu, Co, Ni ve Pd iyonları için].	83
Şekil 4.51 :	Terpiridin fonksiyonel yapılar ve Pd komplekslerine ait FTIR spektrumları (a; HEMA-tpy ve HEMA-tpy-Pd, b; PHEMA-tpy ve PHEMA-tpy-Pd, c; P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy and P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy-Pd, d; Selüloz-tpy ve Selüloz-tpy-Pd, e; PHEMA-%1DVB-tpy and PHEMA-%1DVB-tpy-Pd ve f; Fe ₃ O ₄ -APS-tpy and Fe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd	85

Şekil 4.52 :	P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.	86
Şekil 4.53 :	P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.	86
Şekil 4.54 :	Selüloz-tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.	87
Şekil 4.55 :	PHEMA-%3DVB-tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.	87
Şekil 4.56 :	Fe ₃ O ₄ -tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.	88
Şekil 4.57 :	NiFe ₂ O ₄ -tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.	88
Şekil 4.58 :	CoFe ₂ O ₄ -tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.	89

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Cl-tpy	4-kloro-2,2':6',2''terpiridin
Tpy	Terpiridin
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GC	Gaz Kromatografisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Difraktometresi
APS	3-(aminopropil)trioksolan
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit
THF	Tetrahidrofuran
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
PHEMA	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
MMA	Metil metakrilat
PEG360MA	Molekül kütlesi ~ 360 olan polietilen glikol metakrilat
PEG500MA	Molekül kütlesi ~ 500 olan polietilen glikol metakrilat
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
AIBN	Azobisisobütironitril
PHEMA-DVB-tpy-Pd	Tpy temelli HEMA ve farklı oranlarda DVB içeren Pd katalizörü
P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy-Pd	Tpy temelli PEG360MA ve MMA kopolimer Pd katalizörü
P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy-Pd	Tpy temelli PEG500MA ve MMA kopolimer Pd katalizörü
Fe₃O₄-APS-tpy-Pd	Tpy temelli APS yüzey modifiyeli nanopartiküler Fe ₃ O ₄ Pd katalizörü

NiFe₂O₄-APS-tpy-Pd

Tpy temelli APS yüzey modifiyeli
nanopartiküler NiFe₂O₄-APS Pd katalizörü

CoFe₂O₄-APS-tpy-Pd

Tpy temelli APS yüzey modifiyeli
nanopartiküler CoFe₂O₄-APS Pd katalizörü

MWCNT-APS-tpy-Pd

Tpy temelli APS yüzey modifiyeli
nanopartiküler MWCNT-APS Pd katalizörü



ÖZET

Doktora Tezi

Polimer Destekli Terpiridin-Pd Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Heck ve Suzuki Reaksiyonlarında Kullanımı

İMREN ÖZCAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

112+XVII sayfa

2023

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

Terpiridin bileşimleri yüksek metal koordinasyon affinitesi açısından supramoleküler kimyada oldukça önemli bir yere sahiptir. Özellikle metalosupramoleküler bileşiklerin eldesinde, kendi kendini onaran yapıların üretiminde ve optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde her geçen gün farklı terpiridin bileşikleri yapısal olarak sentezlenmekte ve farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle farklı dış uyarıcılar etkisinde fiziksel özellikleri değişen akıllı malzemelerin sentezi bu alanda önem arz etmektedir. Dış uyarıcı olarak akıllı malzemelerde ısı, ışık, pH, farklı kimyasal etkiler ya da basınç değişimleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak terpiridin komplekslerinde genellikle elektriksel etkiler ve kimyasal uyarılar supramoleküler yapıyı değiştirmektedir. Özellikle bu elektriksel voltaj değişimlerinin kullanılması ile akıllı polimerik yapılar farklı renk ve özellikler ortaya çıkaracak şekilde hazırlanmışlardır. Terpiridin temelli metal koordinasyon yapılarının modern teknolojideki diğer bir önemli uygulama alanı ise katalitik reaksiyonlardır. Özellikle terpiridin Ru, Rh ve Pd koordinasyon bileşikleri pek çok organik reaksiyonda etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır. Ancak literatürde polimer destekli katalitik yapılara yönelik çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Bu çalışma kapsamında polimerik yapı üzerinde bulunan terpiridin ünitelerinin Pd koordinasyon bileşikleri hazırlanacaktır ve hazırlanan bu yapıların katalitik etkinlikleri belirlenecektir.

Bu çalışma kapsamında pendant terpiridin grupları bulunduran polimerik yapılar hazırlandı. Hazırlanan bu yapılara Pd iyonu koordine edildi ve saflaştırıldı. Elde edilen yapılar FTIR, NMR gibi teknikler ile karakterize edildi. Elde edilen yapıların metal iyonlarına etkinliği UV spektroskopisi ile belirlendi. Gerekli karakterizasyonları yapılan polimer destekli terpiridin Pd komplekslerinin Suzuki, Heck gibi katalitik reaksiyonlarda etkinliği belirlendi.

Tez kapsamında çalışmalar beş adımda gerçekleştirildi. Bunlar terpiridin üniteleri taşıyan; lineer polimerlerin sentezi, kopolimerlerin sentezi, çapraz bağlı polimerlerin sentezi, hibrit malzemelerin sentezi ve elde edilen bu terpiridin fonksiyonel polimerik yapıların Pd ile koordinasyonu başarı ile gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Polimer destekli katalizörler, Terpiridin, Pd kompleksleri, Kataliz.

ABSTRACT

Phd. Thesis

THESIS TITLE

İMREN ÖZCAN

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemistry

112+XVII sayfa

2023

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

Terpyridine compounds have a very important place in supramolecular chemistry in terms of high metal coordination affinity. They are widely used especially in the production of metalosupramolecular compounds, in the production of self-healing structures and in optoelectronic applications. Today, different terpyridine compounds are structurally synthesized and used in different applications. In particular, the synthesis of smart materials whose physical properties change under the influence of different external stimuli is important in this field. Heat, light, pH, different chemical effects or pressure changes are widely used in smart materials as external stimuli. However, electrical effects and chemical stimuli generally change the supramolecular structure in terpyridine complexes. Especially with the use of these electrical voltage changes, smart polymeric structures have been prepared to reveal different colors and properties. Another important application area of terpyridine-based metal coordination structures in modern technology is catalytic reactions. Especially terpyridine Ru, Rh and Pd coordination compounds are used as active catalysts in many organic reactions. However, studies on polymer supported catalytic structures are very limited in the literature. Within the scope of this study, Pd coordination compounds of terpyridine units on the polymeric structure will be prepared and the catalytic activities of these prepared structures will be determined.

In this study, polymeric structures containing pendant terpyridine groups were prepared. Pd ion was coordinated to these prepared structures and purified. The obtained structures were characterized by techniques such as FTIR, and NMR. The efficiency of the obtained structures on metal ions was determined by UV spectroscopy. The efficiency of polymer supported terpyridine Pd complexes, for which necessary characterizations were made, in catalytic reactions such as Suzuki and Heck were determined.

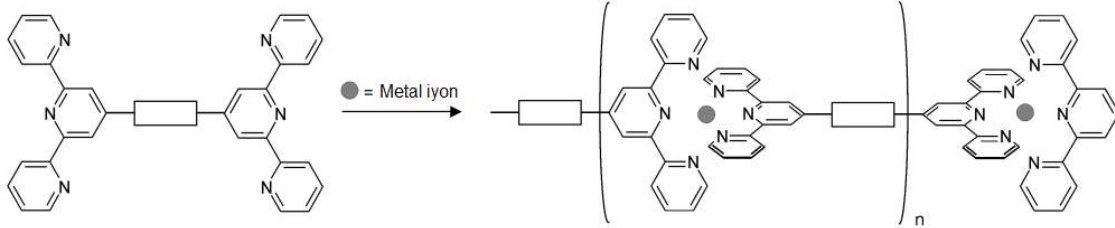
Within the scope of the thesis, the studies were carried out in five steps. They carry terpyridine units; synthesis of linear polymers, synthesis of copolymers, synthesis of cross-linked polymers, synthesis of hybrid materials and coordination of functional polymeric structures of this terpyridine with Pd were successfully carried out.

Keywords: Polymer supported catalysts, Terpyridine, Pd complexes, Catalysis.

1. GİRİŞ

Son yıllarda, metalo-polimerler multifonksiyonel özelliklerinden dolayı ilgi odağı olmuşlardır. Organik polimerler günümüz yaşantısında büyük öneme sahiptir ve akıllı kaplamalar, kendi kendini iyileştiren malzemeler, şekil hafızalı malzemeler, ilaç/gen dağıtımında taşıyıcılar, biyolojik görüntüleme, biyolojik olarak parçalanabilen ambalajlama, enerji depolama veya enerji dönüşümü gibi çeşitli alanlarda ısmarlama malzemeler olarak çok sayıda uygulama bulmuşlardır. Geleneksel organik polimerlerin inorganik koordinasyon kimyası ile birleştirilmesi, geleneksel polimerlerin belirlenmiş mekanik veya elektronik özelliklerine metal merkezlerin getirdiği ek özelliklerin eşlik ettiği yeni fonksiyonel malzeme sınıflarına yollar açar. Biyoaktivite, moleküler manyetizma, iletkenlik, doğrusal olmayan optik, ferroelektrik veya duyarlılık bu fonksiyonel özelliklerden birkaç tanesidir. Ayrıca, metal komplekslerinin immobilizasyonuna dayanan, homojen ve heterojen olanları da içeren yeni organometalik katalizörler, organik ve makromoleküler kimyada kullanım alanı bulmuştur. Uzun bir süre boyunca, metalo-polimerlerin gelişimi, özellikle mevcut sentetik protokollerdeki sınırlamalar ile geciktirildi. İyi tanımlanmış organik polimerler elde etmek için belirlenmiş stratejiler çoğu zaman, istenmeyen yan reaksiyonlar veya düşük molar kütleli ve düşük verimli malzemeler veren metal içeren sistemlere doğrudan uygulanamaz. Dahası, ürünler zayıf çözünürlüğe sahip olduklarından dolayı karakterizasyonları açısından sıkıntı yaratmıştır. 1990'ların ortasından beri, bu kısıtlamaların üstesinden gelinmiştir ve çeşitli araştırma grupları, metal merkezlerinin varlığını tolere eden ve yüksek molar kütleli metalo-polimerlerin makul miktarlarda hazırlanmasını sağlayan yeni sentetik yaklaşımlar oluşturmuştur. Ayrıca, sulu çözeltilerde çözünür olan ve stabil kalabilen supramoleküler yapılar sentezlenmiştir. Eş zamanlı olarak, metal içerikli polimerlerin yapısal analizini çok daha kolay hale getiren yeni gelişmiş veya geliştirilmiş karakterizasyon teknikleri mevcut hale gelmiştir. Bu tür malzemeleri yapılarına, sentezlerine, özelliklerine ve potansiyel uygulamalarına göre detaylandırmadan önce, bir adım geriye gitmeli ve "metalo-supramoleküler polimerler" terimi yeterince tanımlanmalıdır. "Tekrarlayan monomerde, ya omurganın bir parçası olarak ya da yan zincirlerde" metal atomları içeren herhangi bir polimer olan metalo-polimerin en basit tanımıdır. İnorganik ve polimer

toplulukların zaten “koordinasyon polimeri” terimini oldukça farklı bağlamlarda kullandıklarının farkında olmak gerekir. İnorganik kimyacılar ayrıca 1D, 2D ve 3D koordinasyon ağlarını metalo-polimer olarak kabul ederler. Bununla birlikte, bu malzemeler çoğunlukla erimenin ardından tipik olarak ayrı moleküler birimlere ayrılan kristalimsi (veya bazen amorf) katı faz malzemelerdir.



Şekil 1.1 : Metal içerikli supramoleküler polimerlerin genel mimarisinin şematik gösterimi (Constable, E. C., 1995).

Metalo-supramoleküler malzemelerin oluşumu için yürütücü kuvvet-itici güç, polimer şelat etkisinin bir sonucu olarak negatif serbest enerjidir. Moleküler yapı hakkında daha detaylı bir özelliğe sahip olan metalo-polimerler ayrıca doğrusal, çok dallı ve dendritik sistemlere ayrılabilir. Bu geniş olası mimariler yelpazesi, metal merkezleri ve bunların bağlanma yerleri, yani ligandlar arasındaki etkileşimlerden yararlanılarak elde edilebilir. Metalo-supramoleküler polimerler, geçiş metali merkezlerinin organik yapı taşlarıyla etkileşimlerine dayandığından, her iki bileşenin de dikkate alınması gerekir (Şekil 1.1). Organik yapı bloğu, yani ligand aynı anda gömülü geçiş metal merkezinin istenen bir özelliği sergilemesini sağlamalıdır (örneğin, düşük oksidasyon/azaltma potansiyelleri) ve genel malzemenin (örneğin, çözünürlük) fiziksel özellikleri üzerindeki kontrolü korurken, polimer oluşumunu kolaylaştırır. Bunun ötesinde, metal iyonunun ve organik ligandın koordinasyon numaraları da oldukça önemlidir: İki yönlü bir zincir büyümesinin ardından doğrusal polimerler elde etmek için, metal merkezinde iki zıt temas noktası gerekir ve ligandın kendisi (bir monomer, bir oligomer veya bir polimer), iki metal merkezini bağlayabilmelidir. Dahası, ligandlar, supramoleküler polimerizasyon için yeterince yüksek bir termodinamik itici-yürütücü kuvveti sağlamak ve yüksek molar kütlelere sahip polimerler üretmek için metal iyonlarına karşı yüksek bağlanma afiniteleri göstermelidir.

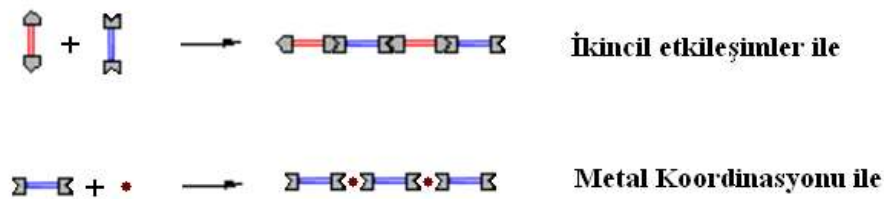
Genellikle, çift yönlü, ditopik ligandlar, lineer metalo-supramoleküler polimerlerin sentezi için kullanılır. Metal iyonlarıyla etkileşime girme yeteneklerinde geniş bir çeşitlilik gösterirler. Supramoleküler bileşiklerde görülen üç temel etkileşim türü; metal-ligant

koordinasyonu (a), iyonik/kovalent bağlanmalar (b) ve metal-aren kompleksleşmeleri (c)'dir.

Son yıllarda, iyi tanımlanmış metalo-polimerlerin sentezi için çok sayıda protokol belirlenmiştir. Temel olarak, geleneksel polimer biliminden bilinen tüm metodolojiler, bazı kısıtlamaların da dikkate alınması gerekmekte birlikte metal içeren türlere de uygulanabilir.

Bu nedenle, kimyagerler polikondensasyon, halka açma polimerizasyonu, elektro-polimerizasyon ve kontrollü radikal polimerizasyonunun yanı sıra yaşayan iyonik polimerizasyonda içeren örneklerle, uygun metalo-polimerleri elde etmek için zengin bir sentez stratejisine güvenmektedirler. Bu yöntemlerin yanı sıra, birçok örnek, polimerlerin halihazırda mevcut olan bir omurgaya-ana zincire metal merkezlerinin tutturulmasıyla modifiye edildiği veya "üzerine aşılama" denilen stratejiyi kullanarak bir polimer zincirine metal içeren yapıların ilave edildiği durumlar da bilinmektedir.

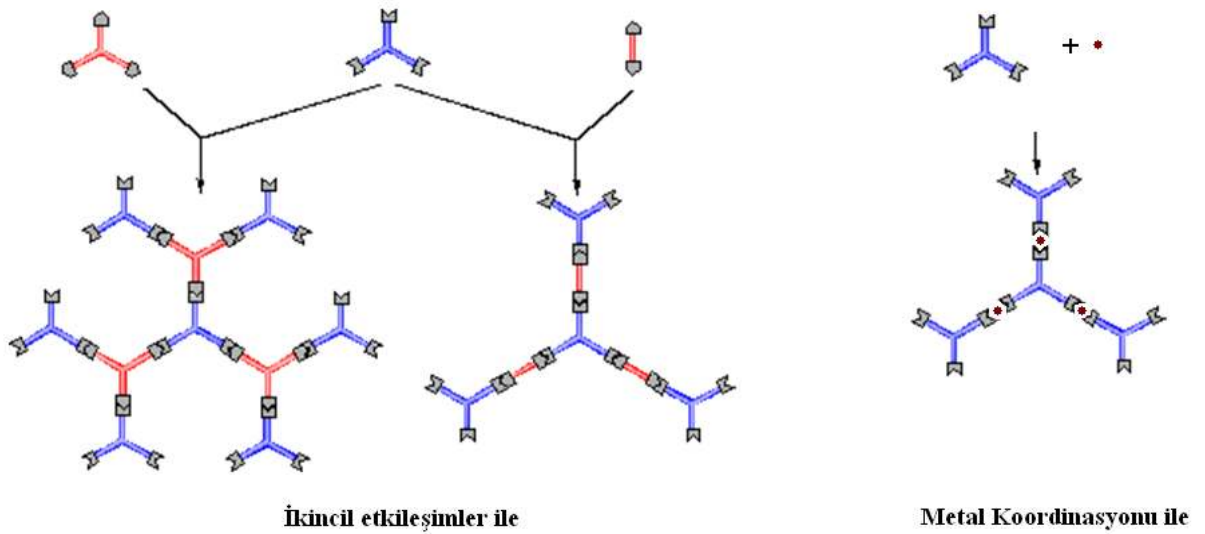
Supramoleküler polimerler, monomerik birimlerin tersinir ve yüksek oranda yönlendirilmiş ikincil etkileşimlerle bir arada tutulduğu; seyreltik-konsantre çözelti ve katı halde polimerik özellikler gösteren yapılar olarak tanımlanır (Heller, M. ve ark., 2001). Supramoleküler polimerler farklı ikincil etkileşimler ile bir araya gelmiş anlamlı moleküler yapılardır. Özellikle hidrojen bağı, aren-aren etkileşimleri ve metal-ligant etkileşimleri bu anlamda önem arz etmektedir. Bu etkileşimlerden metal-ligant etkileşimleri dış uyarıcılar ile kolayca etkileşir ve bu sayede uyarı-cevap yapıları elde edilebilir. Burada dış uyarıcı etkili olduğu müddetçe yapı belirli bir konumda bulunurken bu dış uyarıcı ortadan kalktığında yapı tekrar eski haline döner. Bu nedenle bu tür yapılar akıllı moleküler yapılar olarak adlandırılır.



Şekil 1.2 : Lineer yapıli supramoleküler polimerler.

Supramoleküler polimerler yukarıda bahsedilen ikincil etkileşimlerin çoklu kullanılması ile pek çok molekülün düzenlenmesine olanak sağlayan sistemlerdir. Bu sistemlerde iki farklı fonksiyonel etkileşim gösterebilen yapılar bir araya gelerek pek çok

molekölü birbirine bağlar ve bu sayede yüksek moleköl kütleli bir polimer yapısı oluşur. Bu yapının klasik polimerik sistemlerden farklı birimler arasında kovalent bağların bulunmayışıdır. Şekil 1.2’de lineer olarak bir araya gelmiş olan supramoleküler yapıları görmekteyiz. Bu yapılarda bir donör moleköl ile bir akseptör moleköl arasında gerçekleşen bağlanmayı görmekteyiz. İkinci yaklaşımda ise bir metal atomu ile di ligant fonksiyonel moleküllerin etkileşimini görmekteyiz. Bu yapılar birleşince moleküllerin doğrusallığı nedeni ile supramoleküler polimerde doğrusal ve lineer bir morfoloji oluşturur (Schmatloch, S., ve ark., 2002).



Şekil 1.3 : Ağ yapılı supramoleküler polimerler.

Yüksek polimer ağırlığındaki bir polimer elde etmek için, tekrar etmekte olan birimler arasında yüksek bir birleşme sabitinin olması ön koşuldur. Kondenzasyon polimerizasyonuna benzer şekilde, supramoleküler polimerlerin zincir uzunlukları monofonksiyonel “zincir durdurucular” kullanılarak ayarlanabilir. Bu safsızlıkların polimerizasyon derecesi üzerinde önemli etkisi olduğunu gösteren ve polimerizasyon öncesinde monomerlerin saflaştırılması gerektiğini gösteren önemli bir parametredir.

Diğer bir yaklaşım olarak, supramoleküler polimerler, bir düzlemin her iki tarafından birbirine bağlanma ihtimali olan düzlemsel yapılardan yola çıkılarak hazırlanabilir. Bu yaklaşımda tek bir yapısal eleman polimerin oluşumundan sorumludur ve uygun bir zincir durdurucunun dizayn edilmesi zordur. Çünkü burada polimerizasyon derecesi yalnızca birleşme sabiti ve derişim tarafından kontrol edilir. Yapısal motiftten dolayı bu

supramoleküler polimerler sıkı bir yapıya sahiptir ve çubuk şeklindeki polimerlere benzerler (Yan, M., ve ark., 2013).

Üçüncü yaklaşımda supramoleküler polimerler tersinir olan metal-kordinasyon bağları kullanılarak oluşturulur (Schubert, U. S., ve ark. 2002). Bu yaklaşımla hazırlanan polimerlere metalo-supramoleküler polimerler denilmektedir (Cifferi, A., 2005). Bu polimerler, geleneksel polimerlere en yakın yapıları oluşturur, çünkü polimerlerin oluşumları sırasında oldukça kuvvetli bağlar söz konusudur. Tersinirlik yalnızca kimyasal yöntemler kullanılarak sağlanabilir. Fakat metalin uygun şekilde seçilmesiyle diğer iki yaklaşım mevcut olan bağlanma türlerinde yapılarda elde edilebilir (Schubert, U.S., ve ark., 2006) Polimerizasyon derecesi, kondenzasyon polimerlerindeki benzer şekildedir ve stokiometrinin çok büyük bir önemi vardır (Wild, A., ve ark., 2011).

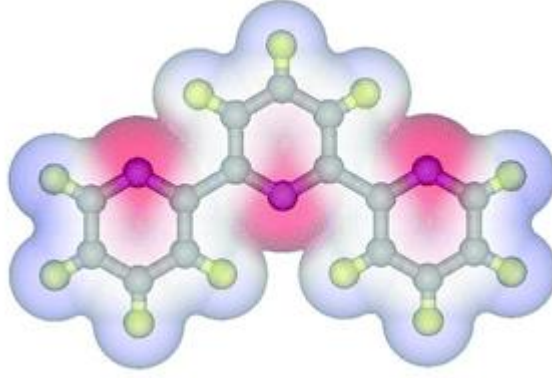
Gerçek supramoleküler polimerler deney süresi içinde parçalanıp tekrar birleşebilen tersinir yığınlardır (Whittell, G. R., ve ark., 2011). Supramoleküler polimerler üzerine gerçekleştirilen çalışmalarında bu özelliği monomerlerin ve uç grupların arasındaki etkileşime bağlı olarak incelemiştir (Marinova, M., ve ark., 2019). Tersinirlik materyalin özelliklerinde ortaya çıkan düzensizliklere neden olsa da, supramoleküler polimerlerin birçok özellikleri geleneksel polimerlerin özellikleriyle aynıdır. Çalışma kapsamında literatürde bulunmayan terpiridin Pd koordinasyon grupları temelli lineer polimer destekli katalizörler, çapraz bağlı polimer destekli katalizörler ve nanoparçacık temelli katalizörler sentezlendi. Bu yapılardan özellikle nanoparçacık temelli yapılarda nanoparçacık olarak Fe_3O_4 ve benzer yapıları kullanıldı. Bu sayede literatür açısından, yapısal orijinalite sağlandı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Terpiridin Bileşikleri, Yapısı ve Genel Özellikleri

Bir NNN-üç dişli ligand olarak, 2,2':6',2''-terpiridin molekülü, koordinasyon kimyasında önemli bir rol oynar. Üç koordinasyon bölgesi ve düşük LUMO (en düşük dolu olmayan moleküler orbital) ile terpiridin ve türevleri, geçiş metali katalizindeki tipik Pincer (kıskaç tipi) ligandlarından biridir. C-C bağ oluşumu ve hidrofonsiyonelleştirme gibi bazı zorlu dönüşümleri hedefleyen bu tpy-metal kompleksleri ile ilginç katalitik reaktiviteler elde edilmiştir. Öte yandan, terpiridin ligandları, supramoleküler kimyada doğrusal ve kararlı bir bağlantı sağlayan "kapalı kabuklu" oktahedral $\langle \text{tpy-M}^{2+}\text{-tpy} \rangle$ kompleksleri oluşturabilir. Sierpin' kayak üçgenleri, altıgen conta ve supramoleküler rozetler dahil olmak üzere modifiye edilmiş terpiridin ligandları kullanılarak çok sayıda supramoleküler mimari elde edilmiştir.

Organometalik kimya, metal katyonları ve ligandlar arasındaki etkileşimin incelenmesidir. Ligandlar genellikle metal katyon reaktivitesinin ayarlanmasında çok önemli bir rol oynar (Hartwig J.F., 2010). Çoğu zaman, bazı "prestijli" ligand çerçeveleri çok önemli olabilir ve koordinasyon kimyası araştırmaları için paradigma kaymasına yol açabilecek güçlü bir etki sağlayabilir (Liu, Z., ve ark., 2015; Luca, O.R., ve ark., 2013; Peris, E., ve ark., 2004; Vougioukalakis, G.C., ve ark. 2010). Ligant yapılarında bulunan azot atomları üzerinde taşıdıkları iki adet ortaklanmamış elektron sayesinde çeşitli geçiş metal katyonları ile koordine olabilir. Bu nedenle, N içeren ligandlar koordinasyon kimyasında önemli bir bileşendir (Chi, Y., ve ark., 2010; Deiters, A., ve ark., 2004; Fache, F., ve ark., 2000). Bağlanma modeline bağlı olarak, bu azot atomları içeren bileşikler, mevcut koordinasyon bölgelerinin sayısına bağlı olarak tek dişli ve çok dişli ligandlar olarak sınıflandırılabilirler. Bu azot atomu temelli ligand sistemleri arasında, 2,2':6',2''-terpiridin, son yirmi yılda büyük dikkat çeken büyüleyici bir ligandır (Şekil 2.1) (Chelucci, G., ve ark., 2002; Winter, A., ve ark., 2011).

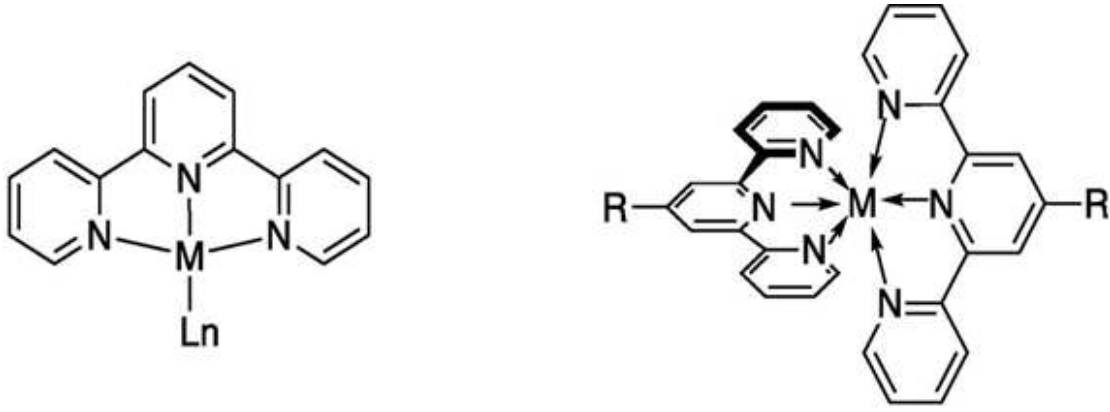


Şekil 2.1 : Terpiridin ligantının moleküler gösterimi (Constable, E.C., 2007).

Buradaki 2,2':6',2''-terpiridin yapısı, genel olarak terpiridin şeklinde basitleştirilerek isimlendirilmektedir ve tpy olarak kısaltılır. Üç adet azot içeren koordinasyon bölgesi ile terpiridin, neredeyse düzlemsel bir geometride çeşitli metal katyonları ile sıkı koordinasyon sağlayabilen NNN tipi bir kısaç ligantıdır. Uygulanan koordinasyon terpiridin sayısına bağlı olarak, iki olası koordinasyon modu vardır, mono-tpy kısaç kompleksleri ve bis-tpy $[M(tpy)_2]$ kompleksleri (Şekil 2.2). Metal koordinasyonundan önce, merkez piridin grubuna bağlı olan yan pridin üniteleri üzerindeki azot atomları, yalnız çift elektron itmesinden kaçınmak için bir trans-trans geometri sunar. Ancak koordinasyon sırasında, metal şelasyon yoluyla bu piridin üniteleri bir cis-cis geometrisi oluştururlar (Armspach, D., ve ark., 1998; Constable, E.C., 2007). Sonuç olarak, üç piridin, aromatik halkalar ve metal katyon arasında iyi bir konjugasyona izin veren mükemmel eş düzlemli konformasyon oluşturur. Bu özellik, tpy'nin, nikel (An, L., ve ark., 2017; Garcia-Dominguez, A., ve ark., 2017; Hie, L., ve ark., 2016; Huihui, K.M.M., ve ark., 2017; Joshi-Pangu, A., ve ark., 2011; Moragas, T., ve ark., 2014; Ni, S.Y., ve ark., 2017; Prinsell, M.R., ve ark., 2010; Shekhar, K.C., ve ark., 2018; Shrestha, R. ve ark., 2011), demir (Kamata, K., ve ark., 2012; Tondreau, A.M., ve ark., 2012), kobalt (Duong, H.A., ve ark., 2017; Leonard, N.G., ve ark., 2017; Palmer, W.N., ve ark., 2015; Wu, J., ve ark., 2018) ve manganez (Limburg, J., ve ark., 2001; Zhang, G.Q., ve ark., 2016) vb. metal kompleksleri ile C–C doymamış bağ hidrofonsiyonelizasyonu ve C–C bağ oluşumu gibi bazı zorlu dönüşümleri gibi ilginç katalitik reaktivite elde edilmiştir.

Terpiridin ligandının bir diğer önemli bağlanma modu, dik bir geometride iki tpy ligandı içeren oktahedral komplekslerin $[M(tpy)_2]$ oluşumudur (Şekil 2.2). Bir başka “kapalı kabuklu” metal kompleksleri sınıfı olan tri-bipiridin (bpy) metal kompleksleri $[M(bpy)_3]$ ile

karşılaştırıldığında, $[M(tpy)_2]$, iyi bir bağlanma yeteneği ve iyi bir kararlılık sunar (Kaes, C., ve ark., 2000). Bu arada, kiral kompleksler (fac ve mer izomerlerinin oluşumu) olabilen $[M(bpy)_3]$ 'ün aksine, $[M(tpy)_2]$ çoğu durumda akiral komplekslerdir. Bu, terpiridini, gereksiz stereoselektivite sorunlarından kaçınarak supramoleküler yapı yapımında bir ligand sistemi yapar. Diğer birçok ligand sistemine benzer şekilde, $[M(tpy)_2]$ kompleks kararlılığı, koordine edici metal katyonları ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Literatüre göre (Ludlow, J.M., ve ark., 2015), terpiridinin geçiş metallerine bağlanma afinitesi aşağıdaki sıraya sahiptir: $Ru^{2+} > Os^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. Hem rutenyum hem de osmiyum, oda sıcaklığında çok yavaş bir ligand değişim oranı ile kararlı tpy kompleksleri oluşturur. Buna karşılık, Zn^{2+} ve Cd^{2+} , ortam koşulları altında bile tpy ile daha zayıf bağlanma sergileyerek $[M(tpy)_2]$ komplekslerini daha dinamik hale getirir. Bu özellik, karmaşık supramoleküler ağların oluşumunda terpiridinin tasarımına ve uygulanmasına izin verir. "Kapalı kabuklu" bir organometalik kompleks olarak $[M(tpy)_2]$, $[M(bpy)_3]$ komplekslerine benzer şekilde, metal-ligand yük transfer işlemi yoluyla teorik olarak etkili foto-elektron etkileşimleri sunabilmektedir (Lu, W., ve ark., 2004; Sakamoto, R., ve ark., 2013). Bununla birlikte, bipiridin ligandından farklı olarak, terpiridin oldukça kısa bir uyarılmış durum ömrüne sahiptir (Sauvage, J. P., ve ark., 1994). Terpiridin türevleri kullanılarak uyarılmış durum yaşam süresinin iyileştirilmesinde bazı ilerlemeler kaydedilmiş olsa da, $[M(tpy)_2]$ çekirdek yapıları kullanılarak geliştirilen pratik foto-elektronik sistemler nadir bulunmaktadır. Bu tip terpiridin komplekslerinin yaygın uygulamalarından biri, lineer geometri için dinamik bir bağlayıcı olarak $[M(tpy)_2]$ 'nin etkin bir şekilde kullanılmasıyla metalo-supramoleküler yapıların oluşturulmasıdır (Constable, E. C., 2007; Andres, P. R., ve Schubert, U. S., 2004; Eryazici, I., ve ark., 2008; Hofmeier, H., ve Schubert, U. S., 2004). Son yıllarda, $[M(tpy)_2]$ bağlantı stratejisine dayalı olarak ilginç 2D ve 3D supramoleküler yapılar ilgi çeken bir araştırma alanı haline gelmiştir (Chakraborty, S., ve ark., 2016; Chen, M. Z., ve ark., 2018; Klosterman, J.K., ve ark., 2016; Li, Y.M., ve ark., 2016; Lu, X., ve ark., 2012; Newkome, G.R., ve ark., 2006; Schultz, A., ve ark., 2012; Wang, C., ve ark., 2014; Xie, T.Z., ve ark., 2015; Xie, T.Z., ve ark., 2014; Xie, T.Z., ve ark., 2014). Organoplatinyum gibi diğer lineer supramoleküler bağlayıcı ile karşılaştırıldığında, "kapalı kabuklu" $[M(tpy)_2]$, onu metalo-supramoleküler araştırmalarda önemli bir yapı haline getiren gelişmiş bir yapısal kararlılık ve koordinasyon güvenilirliği sunar. Özellikle Chakraborty ve arkadaşları, iyi sentezlenen birkaç terpiridin modülünden daha önce bildirilen örnekleri ve bunların supramoleküler yapıdaki uygulamaları hakkında kapsamlı bir makale yayınlamışlardır (Chakraborty, S., ve ark., 2018).



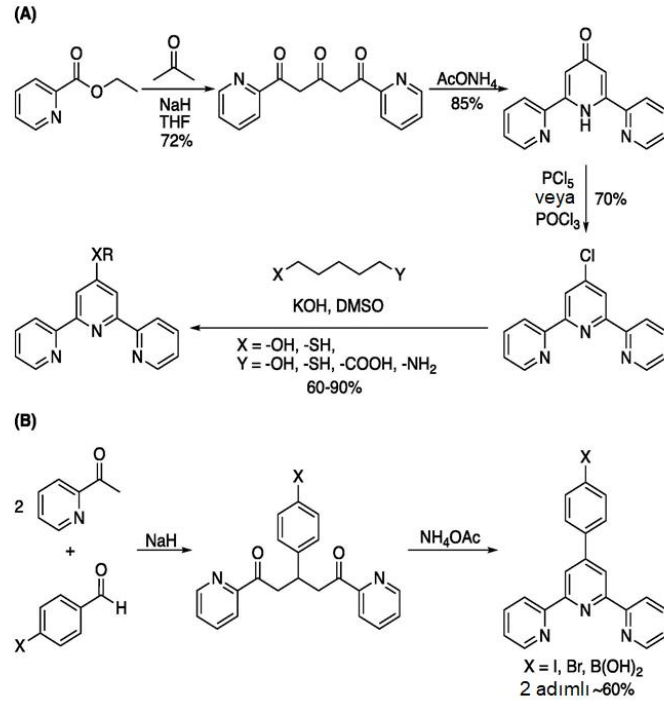
Şekil 2.2 : Terpiridin ligandlarının temel bağlanma modu.

2.2. Terpiridin Sentez Yöntemleri

Terpiridinin sentezi ilk kez 1932'de Gilbert Morgan tarafından bildirilmiştir (Morgan, G.T., ve ark., 1932). İlk olarak, FeCl_3 katalizörü kullanılarak piridinler arasındaki oksidatif birleşmeden yan ürün olarak elde edilmiştir. Yaklaşık olarak 8 kg piridin yüksek sıcaklıkta ($340\text{ }^\circ\text{C}$) ve sızdırmaz bir çelik otoklavda muamele edilerek, bi-piridin (ana ürün) ve diğer poli-piridinlerle birlikte yaklaşık 60 g terpiridin elde edilmiştir. Terpiridin ve türevlerinin elde edilmesine yönelik ilginin artması nedeniyle yenilikçi sentetik sentez yöntemleri araştırılmaya başlanmıştır. Günümüzde terpiridin ve türevlerinin hazırlanmasında iki genel sentetik yol kullanılmaktadır (Schubert, U. S., ve ark., 2002; Heller, M., ve Schubert, U. S., 2003). Terpiridin sentezi için ilk ve daha yaygın yöntem, Şekil 2.3A ve Şekil 2.3B'de gösterildiği gibi, diol ve amonyum arasındaki kondenzasyondur.

Şekil 2.3 A'da da gösterildiği gibi, etil pikolinat ve aseton arasındaki reaksiyon, bir triketon ara maddesini vermektedir. Amonyum asetat ile kondenzasyon ve ardından PCl_5 veya POCl_3 ile klorlama ise 4'-kloro-2,2':6',2''-terpiridin vermiştir. Özellikle, çok yönlü bir ara madde olarak 4'-kloro-2,2':6',2''-terpiridin, bir Williamson eter sentezi yoluyla kolayca diğer terpiridin türevlerine dönüştürülebilir. Bu yaklaşım, hidroksi, tiyol, karboksilik asit ve amino grupları dahil olmak üzere çeşitli fonksiyonel grupların merkezi piridin halkasının C-4' pozisyonuna dahil edilmesine izin vermektedir. Diğer taraftan sübstitüe bir aril aldehit ile reaksiyona girmek için piridin esterin, piridin ketona (asetopiridin) dönüştürülmesi benzer kondenzasyon ürünleri verebilmektedir (Şekil 2.3 B). Bu yöntemi kullanarak, çeşitli sübstitüe aril grupları, terpiridin 4'-pozisyonunda kolaylıkla birleştirilebilir. Bu yöntem,

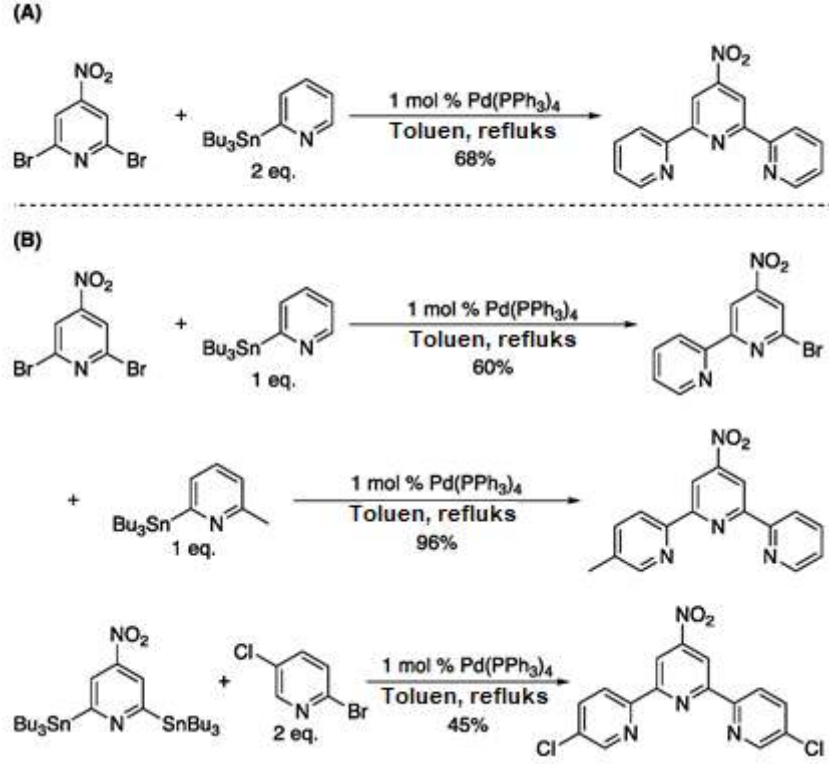
kendi kendine bağlanma çalışmaları için fonksiyonel terpiridinin hazırlanmasında yaygın olarak uygulanmıştır.



Şekil 2.3 : Kondenzasyon reaksiyonu yoluyla fonksiyonelleştirilmiş terpiridin sentezi (Schubert, U. S., ve ark., 2002).

Bu kondenzasyon yönteminin kullanımı kolay olsa da, özellikle piridinlerin iki tarafındaki farklı sübstitüentler için sınırlı reaksiyonları sebebiyle yeterli bir yöntem olarak görülmemiştir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, Şekil 2.4'de (Fallahpour, R. A. ve ark., 1999) gösterildiği gibi metal aracılı bir bağlantı geliştirilmiştir. İyi geliştirilmiş paladyum katalizli, çapraz bağlama reaksiyonlarından yararlanan araştırmacılar, C-C bağının oluşumu için etkili Suzuki, Negishi ve Stille çapraz bağlanmalarının çeşitli revize edilmiş koşullarını geliştirmişlerdir. Bu sentez stratejisi için temel zorluk, terpiridin ve paladyum katalizörü arasındaki rekabet halindeki bağlanma nedeniyle nispeten düşük reaktivite ile sonuçlanmasıdır. Bu nedenle, Stille çapraz bağlanması, aril kalay bağlanma ortakları kullanılarak daha hızlı transmetalasyon adımıyla genellikle optimal sonuçlar (daha yüksek verimler ve iyi fonksiyonel grup toleransı) vermektedir. Reaksiyonlar, 2,6-dihalopiridin ile 2-stanilpiridinler veya 2,6-distanilpiridin ile 2-bromopiridin birleştirilerek gerçekleştirilebilir. Literatüre göre, halka üzerinde 2,4,6-pozisyonlarında piridine çeşitli fonksiyonel gruplar başarılı bir şekilde dahil edilmiştir (Heller, M., ve Schubert, U. S., 2003).

Simetrik ve simetrik olmayan terpiridinlerin temsili örnekleri, şekil 2.4 B'de gösterilmektedir. Özellikle, bu sentez stratejisi, istenen sübstitiye terpiridinlerin erişilebilirliğini garanti ederek gram ölçekli sentez için başarıyla kullanılmıştır. Diğer yandan bu yaklaşımın ana dezavantajı, düşük atom ekonomisi ve toksik kalay reaktiflerinin yöntem için gerekliliğidir.



Şekil 2.4 : Stille eşleşmesi ile terpiridin sentezi (Fallahpour, R. A., ve ark., 1999).

2.3. Terpiridin Bileşiklerinin Genel Uygulamaları

1987 yılında, Lehn, Pedersen ve Cram, taç eterleri ve ev sahibi-konuk etkileşimleri konusundaki çalışmaları nedeniyle Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür (Lehn, J. M. , 2007). O zamandan beri, supramoleküler kimya, çok yönlülüğü ve geniş potansiyeli sayesinde modern polimer ve malzeme araştırmalarında oldukça aktif bir alana dönüşmüştür. Günümüzde, makro moleküllerin gelişmiş supramoleküler mimarilere dahil edilmesi için birçok farklı etkileşim türü kullanılmaktadır. Bu etkileşimler hidrojen bağı, metal-ligand koordinasyonu, π - π etkileşimleri, iyonik etkileşimler, donör-akseptör etkileşimi, hidrofilik-hidrofobik etkileşim ve van der Waals kuvvetleri olarak sıralanabilmektedir (Lehn, J. M., 1995). Genel olarak, bu supramoleküler etkileşimler, birçok yararlı alan için ilginç olan

çeşitli işlevlere sahip büyük ve karmaşık yapıların sentezini sağlayan farklı özgülklere (örneğin, etkileşim stabiliteleri, yönlülük ve tersinirlik) sahip moleküllerdir.

Nispeten büyük, "klasik" bir polimer içeriğinin ortaya çıkan bir supramoleküler malzemede kullanılmasıyla, supramoleküler türlerin üstün özelliklerini ve yapılarını istenen (makroskopik) polimerik özellikleri ile birleştiren malzemeleri büyük ölçekte üretmek mümkün olmuştur. Polimerik yapıları nedeniyle, bu malzemeler örneğin spin kaplama ve mürekkep püskürtmeli baskı teknikleri ile ince filmler halinde işlenebilmekte veya toplu olarak kullanılabilir. Böylece geleneksel polimer mühendisliği metodolojileri yoluyla teknik işlemeye izin verilmektedir. Polimer kısmı değiştirilerek, malzemenin makroskopik özellikleri, örneğin sertten elastığe, hidrofobikten hidrofilığe veya sıvıdan katıya önemli ölçüde değiştirilebilmektedir. İyi bilinen H-bağ sistemlerinin (Cifferi, A., 2005) yanı sıra, metal-ligand koordinasyonu, supra-makromoleküler kimyada oldukça önemli bir kavramdır. Metal-ligant koordinasyonu ile oldukça kararlı supramoleküler yapılar oluşturabilen 2,2'-bipiridinler ve 2,2':6',2''-terpiridinler olağanüstü elektro-optik özelliklerinden dolayı özel ilgi çekmiştir.

Metal-supramoleküller hakkında yapılan araştırmalardan biri olan Ciardelli ve arkadaşları'na göre, metal içeren polimerlerin üç farklı tipi vardır (Ciardelli, F ve ark., 1996). Bu kapsamda Ib ve IIb tipi polimerler değerlendirilmiş ve ilk grup, yan zincirde terpiridin birimleri taşıyan Ib tipi makromoleküllerini bildirmişlerdir. Tarihsel olarak, bu malzemeler ilk rapor edilen terpiridin içeren polimerlerdir ve uygun terpiridin kısımları ile işlevselleştirilmiş monomerleri polimerize ederek kolay bir şekilde sentezlenmektedirler. Frauenrath ise, dendronize polimerlere genel bir bakışla farklı temel stratejilere değinmiştir (Frauenrath, H., 2005). Ana zincirde (tip-IIb) terpiridin birimlerine sahip polimerleri açıklamaktadır. Mono veya bis fonksiyonlu prepolimerlerin kompleks hale getirilmesiyle, çeşitli mimariler (örneğin; zincir-uzatılmış lineer veya blok kopolimerler) elde edilebilmektedir (Hofmeier, H., ve Schubert, U. S., 2005; Gohy, J. F., 2009). Bu tür metal-supramoleküler polimerler, çözelti içinde karmaşık bir kümelenme davranışı sergiler ve çeşitli yapılandırılmış nano malzemeler türetilir. Enzimler, peptitler veya DNA/RNA gibi biyopolimerlerin, terpiridin kompleksleri ile kovalent olarak fonksiyonelleştirilmiş yapıları, kanser tedavisi veya biyo-etiketlemedeki olası uygulamalar açısından önem arzeder. Bu nedenle, terpiridin metal komplekslerinin biyosistemlerdeki uygulamaları da giderek yaygınlaşmaktadır.

2.3.1. π -Konjuge polimer temelli malzemeler

Araştırmacıların çoğu son yıllarda, organik ışık yayan diyotlar ve organik güneş pilleri alanlarındaki uygulamaları hedefleyen çok çeşitli π -konjuge polimerlerin sentezi üzerinde durmuşlardır (Grimsdale, A. C., ve ark., 2009; Egbe, D. A. M., ve ark., 2009; McNeill, C. R., ve Greenham, N. C. 2009; Hoppe, H.,ve ark., 2008). Bu tür malzemelerin sentezi için, polikondenzasyon reaksiyonları yaygın olarak uygulanmaktadır. Ayrıca bu alanda, verimli Pd^0 katalizli çapraz bağlama reaksiyonları, modern polimer araştırmaları için oldukça önemlidir. Konjuge ve konjuge olmayan farklı fonksiyonel gruplar, sırasıyla fonksiyonelleştirilmiş monomerlerin polimerizasyonu veya polimerizasyon sonrası modifikasyonlar (örneğin aşılama yöntemleri) yoluyla yan zincirler olarak dahil edilmiştir. Ayrıca bipiridin veya terpiridin parçaları gibi geçiş metali bağlama bölgeleri, bu yaklaşımlar kullanılarak polimerik malzemelere yan zincirler olarak verimli bir şekilde bağlanmaktadır (Ulbricht, C., ve ark., 2009; Grimsdale, A. C.,ve ark., 2009).

2.3.2. Polimer ana zincirinde terpiridin polimerler

Geçmişten günümüze, geleneksel polimerlerin ve $[tpy-M-tpy]^{2+}$ komplekslerinin özelliklerinin birleştirilmesi giderek artan bir ilgi görmeye başlamıştır (Shunmugam, R., ve ark., 2010; Friese, V. A., ve Kurth, D. G. 2008; Friese, V. A., ve Kurth, D. G., 2009). Terpiridinler ve bunların geçiş metal iyon kompleksleri, polimerik sistemlerin iskelet yapısı içerisine dahil etmek için başlıca iki farklı kimyasal yaklaşım vardır (Lohmeijer, B. G., ve Schubert, U. S., 2003; Schubert, U. S., ve Heller, M., 2001). Bu yöntemler; (i) modifiye polimerleri terpiridin ligandları ile fonksiyonelleştirmek veya (ii) başlatıcı olarak fonksiyonelleştirilmiş bir terpiridin kullanmak (karmaşık olmayan terpiridinden başlayan yakınsak yaklaşım). Bu ana yaklaşımlar, karşılık gelen metal bis(terpiridin) kompleksleri için de geçerlidir. Serbest terpiridin ligandları ile fonksiyonelleştirilmiş bir polimere sahip olarak ve farklı metallerle bis-kompleks kombinasyonları oluşturarak, çeşitli metalo-supramoleküler polimerler oluşturmak mümkündür. Genel olarak, ana zincirlerinde terpiridin molekülü taşıyan polimerik malzemeler, ya tek fonksiyonlu ya da telekelik yapıda olabilirler. Yani zincir başına iki ya da daha fazla terpiridin ünitesine sahip olabilirler. Her zincirin her iki ucunda terpiridin birimlerine sahip olmak, metal "bağlayıcılar" içeren doğrusal olarak uzatılmış zincirlere erişim sağlar. Constable, bu yaklaşımı 1995'te tanıtmış, metalo-supramoleküler ilkelerin oligomerlerin yanı sıra metal iyonlarına koordinasyon

yoluyla önceden kodlanmış özelliklere sahip polimerleri hazırlamak için uygun olduğuna dikkat çekmiştir (Constable, E. C., 1995). Bis(terpiridin)'lere oktahedral koordine edici geçiş metal iyonlarının eklenmesi, poliadisyon kurallarına uyarak kendiliğinden bağlanmaya yol açar. Genel olarak, bu tür supramoleküler düzeneklerin oluşumu, örneğin pH değeri (Farina, R. D., ve ark., 1968) değiştirilerek veya elektrokimyasal (Hochwimmer, G., 2000) veya termal değişiklikler (Schubert, U. S., ve ark., 1998) uygulanarak tersine çevrilebilir. Bunlara ek olarak, terpiridin metal komplekslerinin (ve dolayısıyla kovalent olmayan koordinasyon polimerlerinin) oluşumu, ¹H-NMR ve UV-vis spektroskopisi, titrasyon mikrokaleorimetrisi teknikleri veya viskozimetri deneyleri ile kolaylıkla izlenebilir.

2.3.3. Organik küçük molekül yapı taşlarından oluşan polimerler

Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere π -konjuge bis(terpiridin)'lerden türetilen rijit, çubuk metalo-polimerlerin geniş alanı başlı başına bir konu olarak kabul edilmektedir. Storrier ve arkadaşları bir dizi bis(terpiridin) ve bunlardan türetilen zincir uzatılmış polimerler üzerinde çalışmışlardır. (Storrier, G. D., 1997). 4'-(4-amino fenil)-2,2':6',2''-terpiridinden başlayarak, metalo-polimerler iki farklı sentetik yolla hazırlanmıştır (a) iki ligandın bağlanması iki işlevli bir organik reaktif (örneğin, piromellitik anhidrit, tereftaloil klorür veya adipoil klorür) ile ve ardından yeni telekelik ligandın metal iyonları ile işlenmesi veya (b) aynı terpiridin bis-komplekslerinin önceden oluşturulması, ardından aynı iki işlevli organik reaktiflerin kullanılması. İkinci yaklaşımın ardından, polimerizasyon fazla asetil klorür ile durdurulmuştur ve 17 ünitelik bir polimerizasyon derecesine (DP) karşılık gelen 18000 g/mol'lik bir molar kütle (Mn) uç grup sayısına göre hesaplanmıştır ve birinci yoldan hazırlanan polimerler için de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

2.3.4. Polimerik yapı taşlarından zincir utatılmış polimerler

Bilinen polimerlerin özelliklerini supramoleküler yapıların özellikleriyle birleştirmek modern araştırmaların hedefi olmuştur. Bu amaca ulaşmanın yolu, oldukça düşük molar kütleyle sahip polimerlerin, terpiridinlerle fonksiyonelleştirilmiş polimerlerin, zincir uzatılmış polimerler veya blok kopolimerler gibi çeşitli polimerik üst yapılar için yapı taşları olarak kullanılabileceği polimerik telekeliklerin kullanılmasıdır.

2.3.5. Son grup fonksiyonelleştirilmesine göre monotopik makroligandlar

Bir tarafında bir terpiridin kısmı ile fonksiyonelleştirilmiş bir polimer düşünüldüğünde, ya terpiridin ile fonksiyonelleştirilmiş bir başlatıcı ya da uygun bir terpiridin içeren uç kapatma maddesi kullanılabilir ya da polimerizasyon sonrası modifikasyon yaklaşımı kullanılabilir. Aslında, ikinci strateji daha geniş çapta uygulanmıştır ve 4'-kloro-2,2':6',2"-terpiridin yine tercih edilen tepkendir. Çok çeşitli malzeme özelliklerini kapsayan polimerler, hidroksil grupları ile o-fonksiyonelleştirilmiştir ve ardından ilgili monotopik makroligandlara transfer edilmiştir. Bunlar, metalo-supramoleküler bağlara dayalı gelişmiş polimerik yapıların oluşumu için gerekli anahtar substratlardır. Diğerlerinin yanı sıra, A-[M]-B-[M] tipinde ditopik (makro)ligandlarla kombinasyon halinde A-[M]-A homopolimerleri ve A-[M]-B iki bloklu kopolimerleri ve ayrıca üç bloklu kopolimerler - A'ya erişilebilir, burada 4'-süstitüe-2,2':6',2"-terpiridin “-[]” ile gösterilir. Schubert ve ark. polimer zincirlerini "makromoleküllerle LEGO oyunu" olarak bu şekilde bağladılar (Wild, A., ve ark., 2011).

2.4. Terpiridin Kataliz Reaksiyonları

Kataliz, genellikle ekonomik açıdan faydalı ve sürdürülebilir kimyasal işlemlere yol açtığı için kimyasal işlem endüstrisinde çok önemli bir rol oynar. Yeni ürünlere yönelik pazar talebi sürekli değiştiğinden ve endüstriyel hammadde kavramında fosilden biyotabanlıya doğru bir değişim olduğu için, yeni katalizörlere olan talep çok büyüktür. Homojen katalizörler, nispeten yumuşak koşullar altında tipik olarak yüksek seçicilik ve aktivite gibi belirli avantajlara sahip olabilirken, katalizörün üründen ayrılmasının zor olması önemli bir problemdir. Bu tür bir ayırma, temiz bir ürün elde etmek için gereklidir. ayrıca katalizör olarak değerli metal kompleksleri kullanıldığında özellikle önemli olan katalizörün olası yeniden kullanımı ekonomik açıdan etkili bir işlemle diğer bir gerekliliktir. Sonuç olarak, yıllar içinde homojen katalizör için çoklu katalizör geri dönüşüm stratejileri geliştirilmiştir ve bunlardan bazıları şu anda ticari olarak uygulanmaktadır. Yaygın bir strateji, katalizörlerin ve substratın kullanıldığı çok fazlı katalizi içerir. En yaygın olanı ise, suda çözünür katalizörlerin, substratı içeren bir organik faz ile kombinasyon halinde kullanıldığı sulu faz katalizidir. Propenin ticari hidroformilasyonu bu yöntemle örnek olarak verilebilir.

Üç azot bazlı koordinasyon bölgesi ve piridin halkaları arasındaki serbest dönebilen σ -bağlarına dayanarak, 2,2':6',2"-terpiridin molekülleri, çeşitli geçiş metali katyonlarını

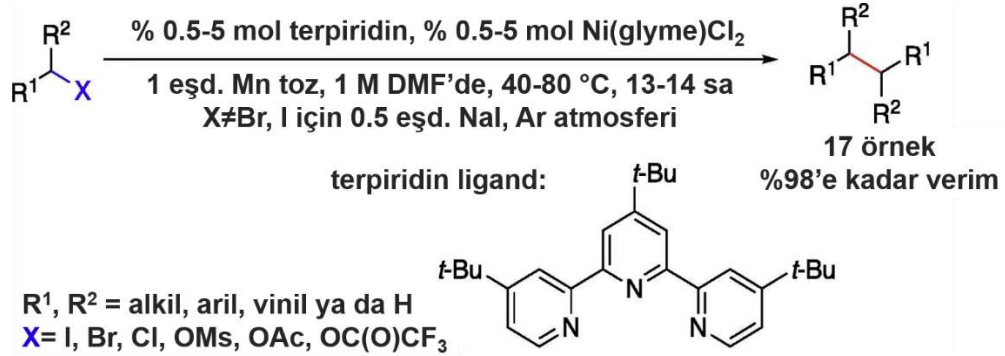
kararlı hale getirebilmek için üç dişli kısaç ligandı olarak görev yapmaktadır. Terpiridin ligantını sadece güçlü bir σ -vericisi olması değil, aynı zamanda çok iyi bir π -reseptörü yapan unsur elektron eksikliği olan üç heterosiklik piridin adet ünitesidir (Lu, X ve ark., 2014). Yapısı nedeniyle redoks kimyası koşulları altında elektronun metal merkezinden alçakta bulunan LUMO piridin halkalarına delokalizasyonu, terpiridini güçlü bir ligand yapar. Öte yandan, N-parçasının nükleofilikliği (σ -verici yeteneği) sadece bu atom üzerinde bir elektron çiftinin varlığından değil, aynı zamanda piridin parçasının geometrik/sterik avantajlarından da kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, daha düşük oksidasyon durumundaki metal merkezi (genel komplekslerde yüksek elektron yoğunluğu ile), zorlu dönüşümlere karşı gelişmiş stabilite ve reaktivite ile bu özelliklerden yararlanır (Hsu, W. T. Ve ark., 2017; Hie, L., ve ark., 2016; Huihui, K. M., ve ark., 2017).

Terpiridin ligandının bir diğer önemli özelliği ise, katalitik işlemlerde metal destekli radikal işlemlere izin vererek tek elektronlu işlemlere yardımcı olma yeteneğidir. Bu reaktivite, terpiridin-Cu (Ulbricht, C., ve ark., 2009; Baranoff, E., ve ark., 2004) ve terpiridin-Pd (Huang, J., ve ark., 2018; Mazzotti, A. R., ve ark., 2013) kompleksleri ile gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, elektron eksikliği olan ligandlar içeren Pincer komplekslerinin doğası, ilginç metal hidrit M-H reaktivitesi sergilemektedir.

2.4.1. Terpiridin-Nikel kataliz reaksiyonu

Düşük değerlikli nikel (Ni^0 ve Ni^I) kompleksleri, karbon-halojenür bağının oksidatif eklenmesine karşı iyi bir reaktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Kurahashi, T., ve Matsubara, S. 2015). Ancak burdaki endişe duyulan konu, etkili katalitik devri kolaylaştırmak için oldukça reaktif Ni merkezinin nasıl stabilize edileceği olmuştur. Elektron eksikliği olan π -reseptörü sayesinde kısaç kompleksleri oluşturma kabiliyeti ile, terpiridinin bu Ni katalizli transformasyonu teşvik etmede etkili olduğu bulunmuştur. Prinsell ve ark., (2010), nikel katalizli alkil-halojenür indirgeyici eşleşmeye yardımcı olmak için tert-bütill modifiye terpiridin kullanmışlardır (Prinsell, M. R., ve ark., 2010). Yaptıkları çalışmada birincil ve ikincil alkil halojenürler, alkil psödo halojenürler ve alilik asetatların doğrudan dimerizasyonu, yumuşak koşullar altında yüksek verimle sağlanmıştır. İndirgeyici olarakta Mn tozu kullanılmıştır. Özellikle, bu zorlu $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ eşleşmesi, terpiridin kullanılarak verimli bir şekilde elde edilirken, diğer ligandlar düşük verimler göstermiştir. Bazı dönüşümler, ortam koşulları altında da gerçekleştirilmiştir. Alkil klorür, alkil mesilatlar ve alkil trifloroasetatlar gibi daha az aktif substratlar kullanan bazı zorlu çapraz bağlamalar

başlangıçta sorun olmuştur. Bununla birlikte, katalitik sodyum iyodür (%50'ye kadar) eklenmesiyle, bu yeni katalitik sistemin yüksek verimliliği vurgulanarak bu problemin üstesinden gelinmiştir.

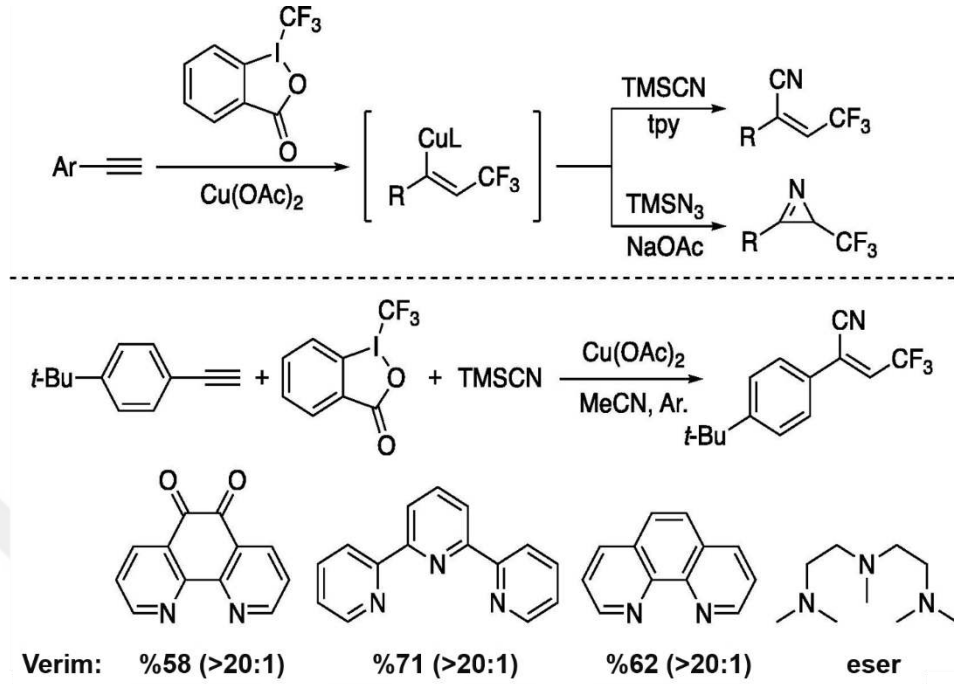


Şekil 2.5 : Alkil bromürlerin indirgeyici dimerizasyonu (Prinsell, M. R., ve ark., 2010).

2.4.2. Terpiridin-Bakır kataliz reaksiyonları

Nikele benzer şekilde bakır, birden fazla birbirine dönüştürülebilir oksidasyon durumunun (Cu^{1+} , Cu^{2+} ve Cu^{3+}) varlığı ile katalitik döngüde tek elektronlu süreçleri başlatabilmektedir. Bu sayede katalitik döngü, terpiridin gibi stabilize ligandlar ile güçlendirilebilmektedir. Nikel katyonundan farklı olarak bakır, bakır-asetil ara ürününü oluşturmak için bir terminal alkin ile kolayca reaksiyona girebilmektedir. Bu nedenle, metal terpiridin kompleksi reaktivitesini potansiyel yeni bir substrat grubuna genişletmek daha uygun bir yol olarak kabul edilebilir. CF_3 radikal kaynağı olarak Togni reaktiflerini kullanarak bir terminal alkinin Cu-katalizli triflorometilsiyanyasyonunu araştırılmıştır (He, Y. T., ve ark., 2015). Elde edilen verilere göre, vinil bakır ara ürününü trimetilsilil siyanür ile yakalamanın, tek bir kapta iyi verimlerle β -triflorometillenmiş akrilonitrilleri verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, ara maddenin trimetilsilil azid ile reaksiyona sokulması, triflorometil ile süstitüe 2H-azirinlerin oluşmasıyla sonuçlanmıştır (Şekil 2.6). Terpiridin, bu dönüşümler için çok önemli bir ligand olarak bulunmuş ve test edilen diğer tüm azot bazlı ligandlarla karşılaştırıldığında en iyi sonuçları verdiği gözlemlenmiştir. Özellikle, trimetilsilil azid ile reaksiyon beklendiği gibi azidotriflorometilasyon ürünlerini vermediği belirlenmiştir. Bunun yerine ilginç 2H-azirinler, terpiridin ligandı olmadan bile elde edilmiştir. Sodyum asetat (NaOAc) eklenmesi ve daha yüksek sıcaklık kullanılmasıyla

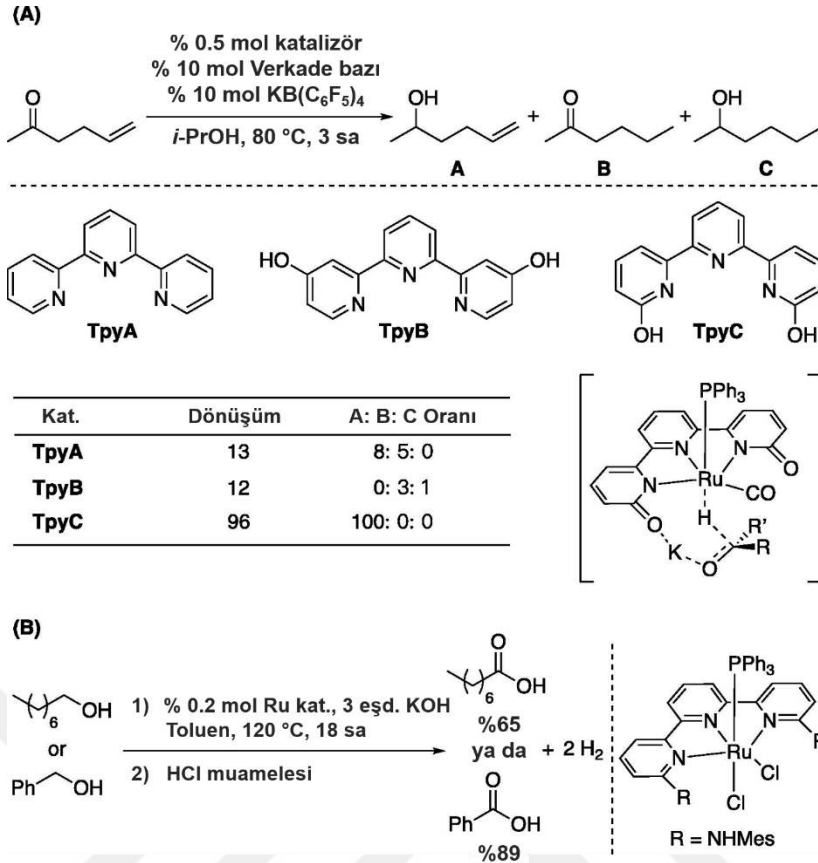
verim daha da iyileştirilmiştir. Bir dizi CF₃ içeren piridin ve pirazin, 2H-azirinlerden iyi verimlerle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.



Şekil 2.6 : Alkinin bakır katalizli fonksiyonellendirilmesi (He, Y. T., ve ark., 2015).

2.4.3. Terpiridin-Rutenyum kataliz reaksiyonları

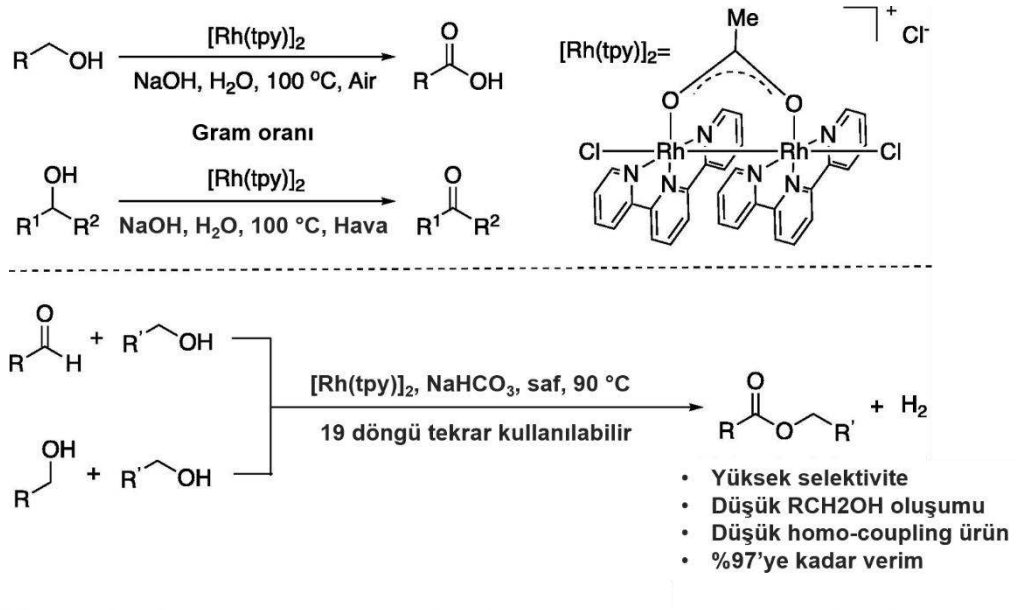
Metal hidrit, organometalik kimya ve katalizde çok önemli bir fonksiyonel gruptur. Metal elektronegatifliğine bağlı olarak metal hidrit, proton, hidrojen radikali veya hidrit olarak reaksiyona girebilmektedir. Elektronik doğası ile terpiridin ligandı, M-H içeren katalitik sürece önemli ölçüde yardımcı olabilmektedir. Son zamanlarda, aminlerin oluşturulması için terpiridin-Ru'nun doğrudan nitro grup indirgemesini katalize ettiğini bildiren çalışmalar yayınlanmıştır (Jagadeesh, R. V., ve ark., 2011). Şekil 2.7'de de gösterildiği gibi, izopropanol hidrit transferinden oluşturulan [tpy-RuH₂], yüksek verimlerde bir aril nitro grubunu amine etkili bir şekilde indirgeyebilmektedir. Bu dönüşüm, herhangi bir hassas ve pahalı fosfin ligandı gerektirmedikinden oldukça pratik yöntemdir. Esterler, amidler ve alkenler gibi diğer indirgenebilir fonksiyonel grupları içeren substratlarda da iyi kemoseçicilik gözlenmiştir.



Şekil 2.7 : Modifiye edilmiş terpiridin ligandları ve aktiviteleri (Dahl, E. W., ve ark., 2017).

2.4.4. Terpiridin-Rodyum kataliz reaksiyonları

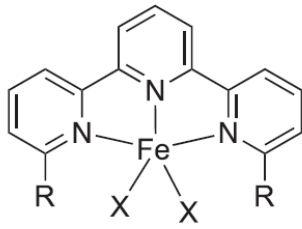
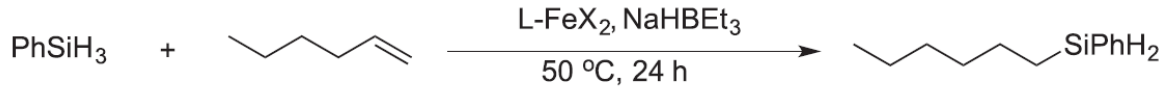
Elektron konfigürasyonu (d^9) ile Rh(II)'nin bir Rh-Rh bağı oluşumu yoluyla di-Rh kompleksleri ürettiği bilinmektedir. Örneğin, Wang ve Xiao tarafından geliştirilen $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ kompleks molekülü, diazo aktivasyonu için en etkili katalizörlerden biridir ve karben kimyasında yeni bir çağ açan terpiridin koordineli di-rodyum komplekslerinin hazırlanmasını araştırmışlardır (Wei, C., ve diğ, 2019; Wang, X., ve ark., 2016) (Şekil 2.8). Birincil ve ikincil alkollerin basit koşullar altında katalizörle işlenmesi, gram ölçeğinde karboksilik asit veya keton vererek gerçekleşmiştir. Ayrıca, aldehitin alkol ile işlenmesi, doğrudan hidrojen giderme yoluyla ester ürünü vermektedir. Genel dönüşüm, geniş bir alt tabaka grubunu tolere etmektedir. Ön mekanistik çalışmalar, dimerik Rh(tpy) katalizörünün, çapraz bağlamanın başarılmasında önemli bir rol oynayan aktif katalizörler olduğunu göstermiştir. Ayrıca, katalizörün yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir. 19 reaksiyon döngüsünden sonra bile, katalizör, reaktivitede çok az azalma ile reaksiyonu etkili bir şekilde destekleyebilmektedir. Bu benzersiz özellikler, bu tpy-Rh'yi ılımlı koşullar altında çalışan oldukça verimli bir katalitik sistem haline getirmiştir.



Şekil 2.8 : [Rh(tpy)]₂ katalizli alkol oksidasyonu ve dehidrojenasyonu (Cheng, J.J. ve ark., 2017; Wang, X., ve ark., 2016).

2.4.5. Terpiridin-Demir kataliz reaksiyonları

Terpiridin-demir kataliz reaksiyonlarında, d⁶ elektron konfigürasyonu ile Fe²⁺, altı adete kadar koordinasyon ligandı ile koordinasyon sağlayarak kararlı oktahedral kompleksler oluşturabilmektedir. Terpiridinin düşük oksidasyon durumunda demir katyon stabilitesini büyük ölçüde artırması beklense de, bu ligand sisteminin demir koordinasyonunda uygulanması, hem mono-tpy (4 veya 5 koordinasyon) hem de bis oluşumu ile nasıl başa çıkılacağı konusunda potansiyel bir probleme sahiptir. 2012’de terpiridin koordineli Fe(II) (oktahedral 6 koordinasyon) kompleks katalizörleri kullanılarak alkenlerin hidrosilasyonu üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir (Kamata, K., ve ark., 2012). Şekil 2.9’da gösterildiği gibi, terpiridin 6 ve 6' pozisyonlarında süstitüent olmadan, Cl veya Br ile demir kompleksleri reaksiyon vermemiştir. Bu da reaktif olmayan oktahedral bis-tpy-Fe komplekslerinin oluşumunu düşündürmüştür. Bu sorunu önlemek için terpiridin 6,6' pozisyonunda hacimli süstitüe gruplara sahip ligandlar hazırlanmıştır ve olumlu sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Klorür tuzlarından daha iyi verimler veren bromür demir tuzları ile önemli ölçüde iyileştirilmiş sonuçlar elde edilmiştir.



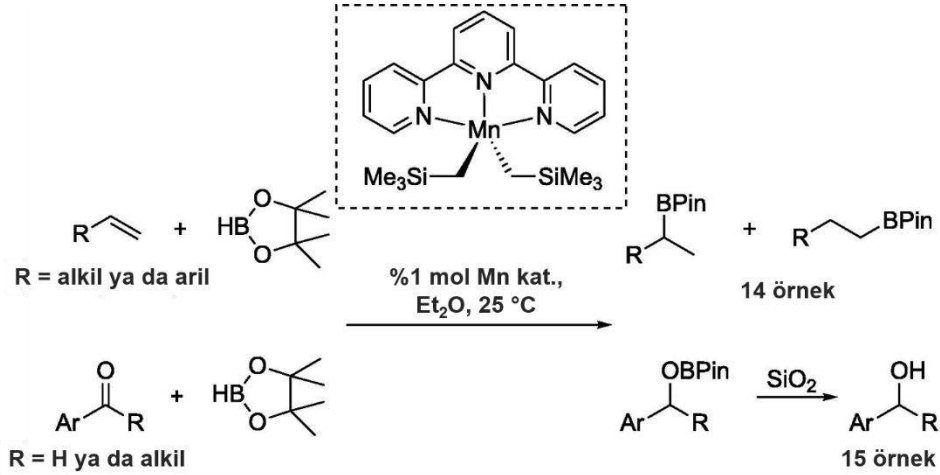
$\text{X} = \text{Cl, Br}$
 $\text{R} = \text{H, Ph, 2-Me-C}_6\text{H}_4, \text{2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$

X	R	TON
Cl	H	0
Br	H	0
Cl	Ph	4
Br	Ph	19
Br	2-Me-C ₆ H ₄	4
Cl	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	15
Br	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	70

Şekil 2.9 : Alkenin Fe-katalizli hidrosililasyonu (Kamata, K., ve ark., 2012).

2.4.6. Terpiridin-Mangan kataliz reaksiyonları

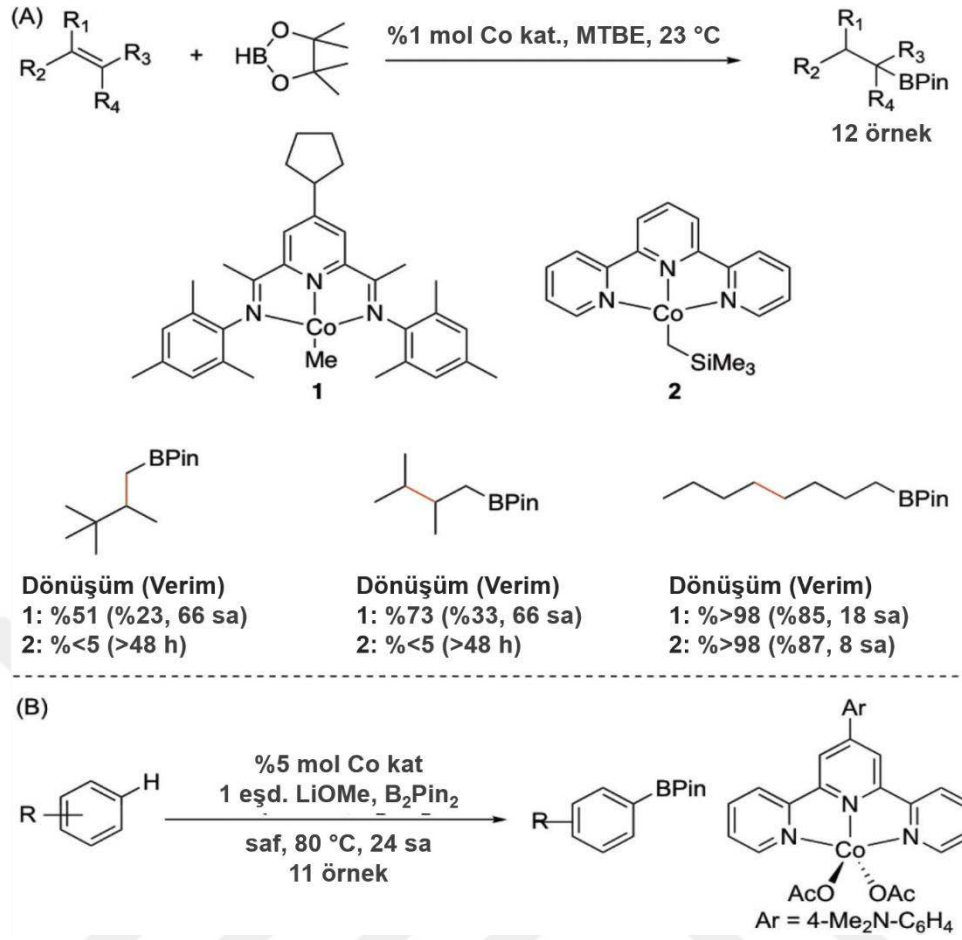
Terpiridin-mangan kompleksleri yapısal özellikleri açısından katalitik öneme sahip gruplar arasındadır. Örneğin Zhang ve ark., (2016) terpiridin koordineli Mn komplekslerini ($\text{Mn}(\text{tpy})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$) başarıyla sentezlenmişlerdir (Zhang, G., ve ark., 2016). Bu yeni kompleksler kullanılarak, mükemmel verimler ve yüksek verimlilik ile (%1 yükleme) uygun koşullar altında (25 °C) başarılı alken hidroborasyonu elde edilmiştir. Aromatik alkenler ile, yüksek verimler ve yüksek bölgesel seçicilikle tipik Markovnikov ürünleri gözlenmiştir. Alifatik alkenler için ise, Markovnikov karşıtı ürünleri hafifçe destekleyen zayıf bölge seçiciliği elde edilmiştir. Aldehitler ve ketonlar da bu protokol aracılığıyla test edilmiş ve mükemmel reaktivite gözlemlenmiştir. Rekabet deneyleri, tipik hidroborasyon reaksiyonları için beklendiği gibi alken üzerinde keton indirgemesi reaksiyonlarında terpiridin-mangan komplekslerinin kullanılabileceği önermiştir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 : Terpiridin-Mangan katalizli alken ve keton hidroborasyonu (Zhang, G.Q., ve ark., 2016).

2.4.7. Terpiridin-Kobalt kataliz reaksiyonları

Yakın zamanda Co^{1+} katalizli alken izomerizasyonu-hidroborasyonu için ligand etkileri üzerine araştırmalar bildirilmiştir (Wei, C., ve ark., 2019). Birkaç tane iki dişli ve üç dişli ligand, çeşitli ikame edilmiş alkenlere karşı değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, test edilen iki dişli ligandların çoğu, bu reaksiyonları düşük dönüşüm ve verimlerle gerçekleştirmiştir (Şekil 2.11). Terpiridin- Co(I) kompleksleri, bu dönüşümü yüksek verimlilikle (%1 yükleme) alkenler için başarıyla katalize etmiştir. Özellikle, radikal bir reaksiyon yolu olarak, terminal karbonda Bpin fonksiyonel ürünler vererek hidrojen göçü meydana gelmiştir ve bu dönüşüm, 6 ve 6' pozisyonunda terpiridin ligandı tarafından sağlanan iyi sterik engelleme ile tutarlı olarak gerçekleşmiştir.

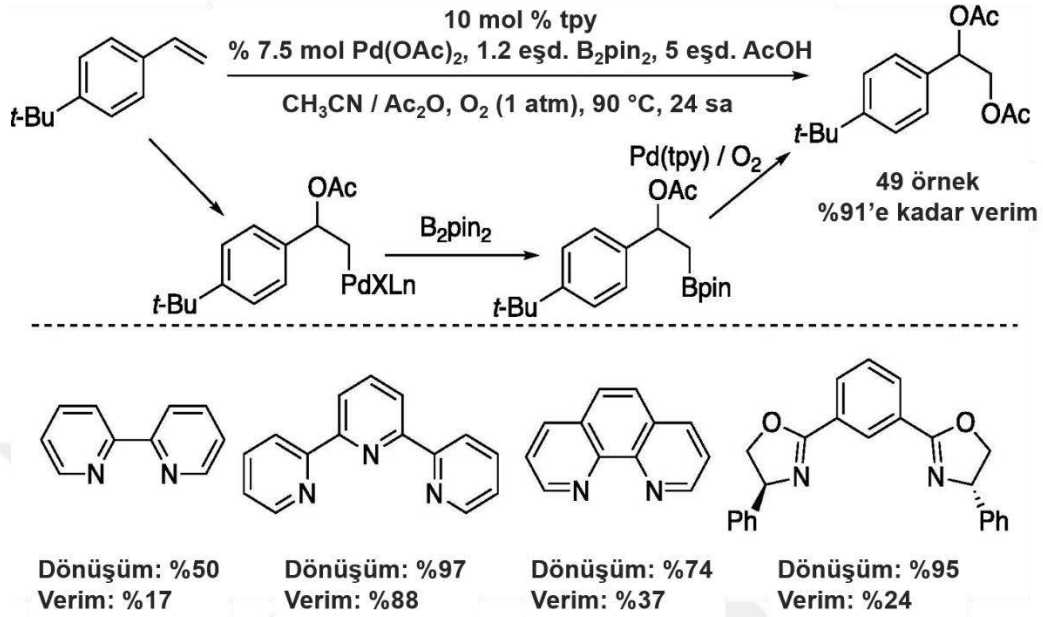


Şekil 2.11 : Co-katalizli alken hidroborasyonu (Leonard, N. G., ve ark., 2017).

2.4.8. Terpiridin-Palladyum kataliz reaksiyonları

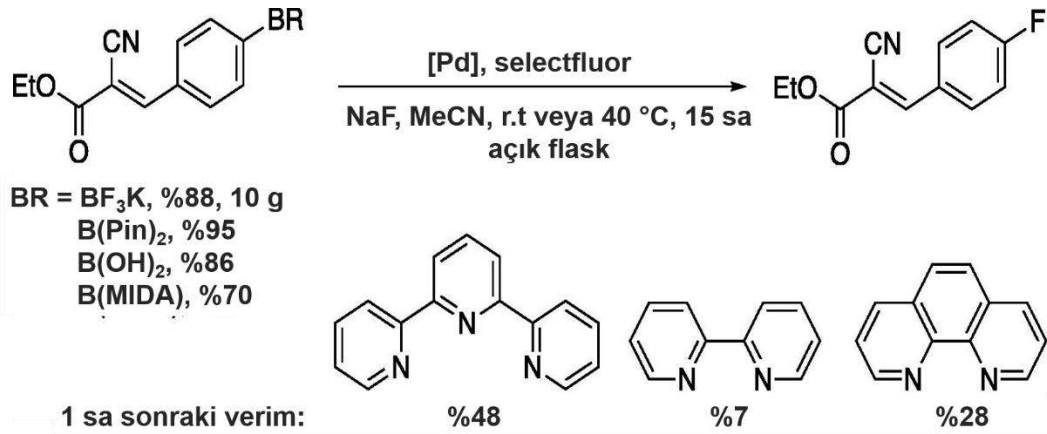
Palladyum, çok yönlü reaktivitesi nedeniyle birleştirme reaksiyonlarında önemli bir metaldir. Genellikle, Pd(II) kare düzlemsel geometri ile dört koordinasyonu benimser. Bu, katalizde tridentat ligandların uygulanmasını sınırlamaktadır. Bununla birlikte, yakın zamanda, alkenin 1,2-diasetat oksidasyonunu teşvik etmede terpiridin-Pd kullanılan araştırma sonuçları öne sürüldü (Şekil 2.12) (Huang, J., ve ark., 2018). Bu durumda, alkene Pd katalizli asetat ilavesi, Pd ara ürününü vermektedir. B₂pin₂, asetat ürününe oksidatif bölünmeye maruz kalan C-Bp'in bağını vermek üzere Pd ara ürününe transmetalasyon için kullanılmıştır. O₂, işlem sırasında tek oksidan olarak kabul edilmiş ve istenen ürünleri geniş fonksiyonel grup tolere edilebilirliği ile orta ila yüksek verimlerde vermiştir. Tipik olarak, Pd-katalizli olefin oksidasyonundaki bir zorluk, palladyum siyahı çökeltmesi nedeniyle Pd(0)'dan Pd(II)'nin rejenerasyonudur. Bu dönüşümde, sadece 1 atm oksijen gazı atmosferinde Pd(II)'nin yeniden kazanımına yardımcı olmak için B₂pin₂ yapısı

kullanılmıştır. Bu tür reaksiyonlarda ilginç bir şekilde, terpiridin ligandı yüksek verimler gösterirken test edilen diğer iki dişli ve üç dişli ligandlar önemli ölçüde daha kötü sonuçlar vermiştir.



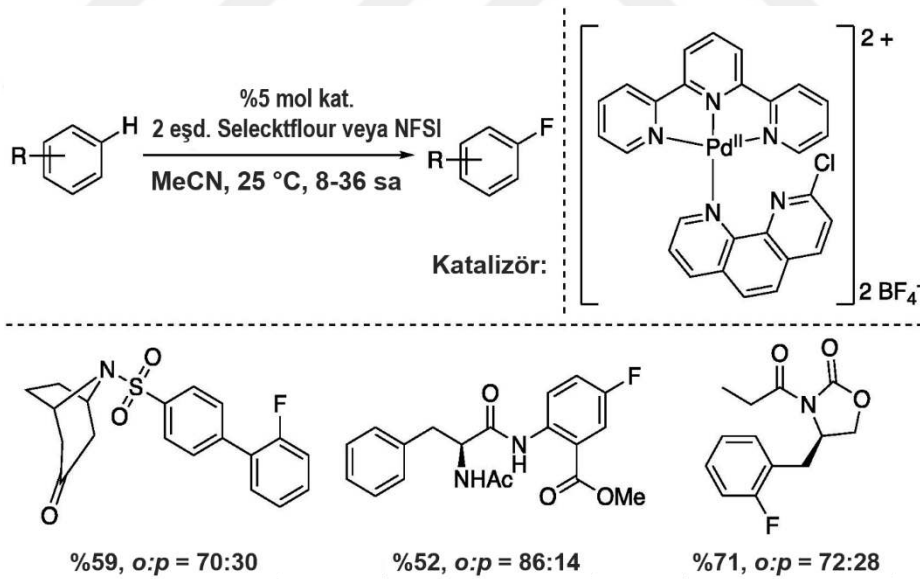
Şekil 2.12 : B₂pin₂ aracılı tpy-Pd katalizli alken diasietoksilasyonu (Huang, J., ve ark., 2018).

2013'de, arilboronik asit türevlerinin terpiridin-Pd katalizli florinasyonu araştırılmıştır (Mazotti A.R. ve ark., 2013). Tıbbi araştırmalarda flor içeren bileşiklerin önemi göz önüne alındığında, sentetik flor üniteleri içeren bileşiklerin sentezi için etkili florlama her zaman önem arz etmektedir. Bir çapraz bağlama reaksiyonu yoluyla Pd-katalizli arilboronik asit türevleri kullanılarak florlama, genellikle önemli bir alternatiftir. Bu yaklaşımda, florlama, hem florür kaynağı hem de oksitleyici olarak selekflor ile Pd (II-IV) döngüsü yoluyla gerçekleşmiştir. Bu radikal süreç, geleneksel Pd(0/II) katalitik döngüsü altında istenmeyen boronik asit homo-eşleşme yolunu önleyebilir. Bu arada, tridentat terpiridin, ara Pd katyon stabilitesini kolaylaştırmada çok önemlidir. Bu yöntem ile florlama ürünlerinden bazıları hafif koşullar altında 10 g ölçeğine kadar hazırlanmıştır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : Arilboronik asit türevlerinin Pd katalizli florlanması (Mazzotti, A. R., ve ark., 2013).

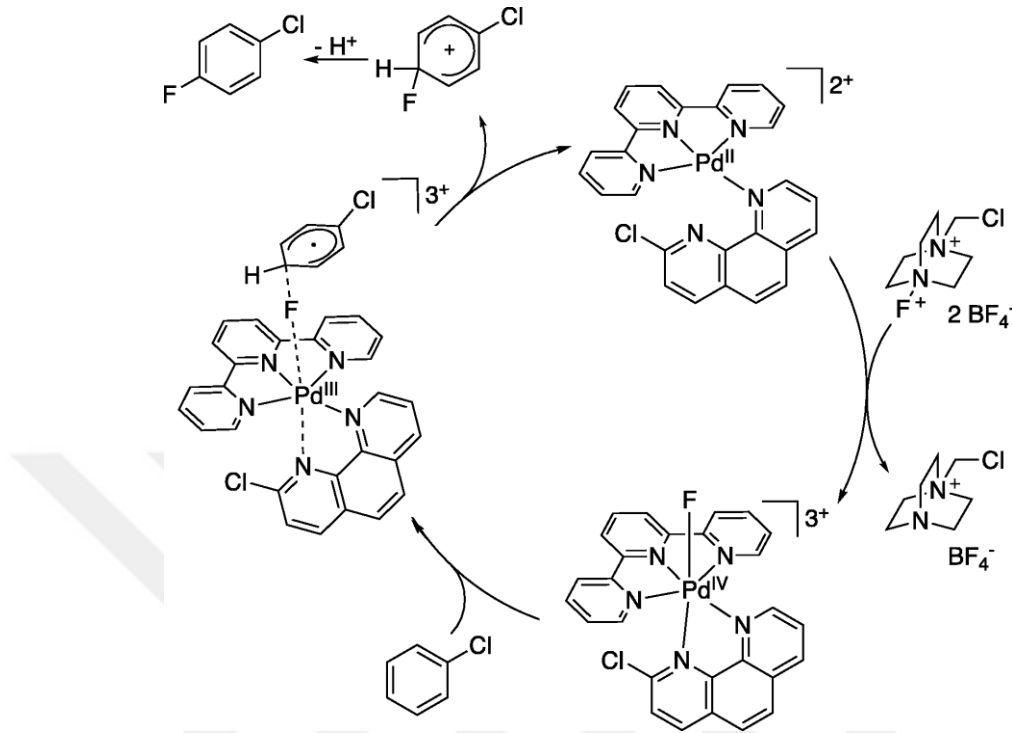
Reaksiyon verimliliğini daha da artırmak için, daha sonra Şekil 2.14’de gösterildiği gibi doğrudan bir C-H florlama geliştirildi (Yamamoto, K., ve ark., 2018). Bu durumda, terpiridin ve iki dişli fenantrolin (fen) ligandının kombinasyonu ile yeni bir terpiridin-Pd-fen paladyum katalizörü geliştirilmiştir. Florür kaynağı ve oksitleyici olarak selekflor ile, istenen florlama ürünleri çok yumuşak koşullar altında iyi verimlerle elde edilmiştir.



Şekil 2.14 : Pd-katalizli elektrofilik aromatik C–H florlama (Yamamoto, K., ve ark., 2018).

Çoğu araştırmacıya göre, terpiridin ligandını kullanmak, bu hafif koşulda başarılı dönüşümün anahtarıdır. Diğer tipik Pd katalizli birleştirme mekanizmalarından farklı olarak, terpiridin ligandı, Pd-Ar ara maddesinin oluşumunu engeller. Bunun yerine, Pd(IV)-F ara ürünü, tpy-Pd(II)'yi selekflor ile işleme tabi tutarken tek bir elektron transferi işlemi yoluyla oluşturulmuştur (Şekil 2.15). Elde edilen Pd-F ara maddesi ile aren arasındaki etkileşim,

nihai aromatik florlama ürününü vermiştir. Hafif koşullar ve mükemmel fonksiyonel grup toleransı göz önüne alındığında, bu yöntem aromatik C-F bağlarının hazırlanması için etkili yeni bir protokol sağlamaktadır.



Şekil 2.15 : Tpy-Pd katalizli florlama mekanizması (Yamamoto, K., ve ark., 2018).

2.5. Terpiridin Uygulama Alanları

Son yıllarda, belirli biyomoleküller için DNA/RNA interkalatörleri veya inhibitörleri olarak biyomoleküllere belirli yerlerde bağlanabilen ve/veya bunlarla etkileşime girebilen geçiş metali komplekslerine artan bir ilgi vardır (Winkler, J. R., ve Gray, H. B., 1992; Erkkila, K. E ve ark., 1999; McLendon, G., 1988). Özellikle sisplatin bu açıdan hala en güçlü kemoterapötik ajanlardan biri olarak bilinmektedir (Reed, E., 1999; Trimmer, E. E., ve Essigmann, J. M., 1999). İnterkalatörler, tanım gereği, "çift sarmal DNA'nın baz çiftleri arasına eklenip istiflenebilen, düzlemsel bir aromatik heterosiklik işlevsellik içeren küçük moleküllerdir" (Lerman, L. S., 1961). İlk olarak, DNA metalo-interkalatörleri olarak heteroaromatik bir ligand içeren kare düzlemler Pt(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Jennette, K. W., ve ark., 1974). Daha sonra oktahedral kompleksler kullanılarak metal interkalasyonun kapsamı üç boyuta genişletilmiş ve böylece metal kompleksinin şekli, simetrisi ve fonksiyonelliği DNA hedefininkiyle eşleştirilerek spesifik DNA bölgelerinin hedeflenmesi sağlamıştır (Bertrand, H., ve ark., 2010). Metalo-interkalatörlerin fotofiziksel, fotokimyasal ve redoks özelliklerinden yararlanılarak, hassas spektroskopik ve reaktif DNA problemleri

geliştirilmiştir (Erkkila, K. E., ve ark., 1999). Bu bağlamda, Ru(II), Os(II) veya Rh(III)'ün üç çift dişli ligandlı (örneğin, 2,2'-bipiridin (bpy) veya 1,10-fenantrolin (fen) türevleri ile) kompleksleri yaygın olarak kullanılmıştır.

2,2':6',2''-terpiridinler gibi tridentat şelatlayıcı ligandlar da güçlü interkalatörlere yol açabilir. 1978'de, Pt(II) mono(terpiridin) komplekslerinin, DNA ile etkin bir şekilde interkalasyon yeteneklerinden dolayı yeni tip antitümör ajanları temsil edebileceği öne sürülmüştür (Lippard, S. J., 1978). Daha sonra ise, Ru(tpy)Cl₃'ün DNA ile güçlü bir şekilde etkileşime girdiği ve L1210 lösemi hücrelerine karşı sisplatin ile karşılaştırılabilir aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir (van Vliet, P. M., ve ark., 1995). Bu araştırmalardan sonra terpiridin metal komplekslerine dayanan metalo-interkalatörlerin kapsamı detaylı bir biçimde ortaya konulmuştur.

2.5.1. Terpirin bileşiklerinin DNA interkalasyon uygulaması

Bir molekülün DNA ile etkileşime girmesinin birkaç yolu vardır; (i) kovalent bağlanma, (ii) elektrostatik etkileşim veya (iii) interkalasyon. İnterkalasyon, uygun boyutta ve kimyasal yapıda bir substrat, DNA'nın baz çiftleri arasına girdiğinde meydana gelir. Genel olarak, bu tür moleküller polisiklik, aromatik ve düzlemseldir. DNA interkalatörleri özellikle kemoterapötik tedavide Hodgkin lenfoma, Wilms tümörü, Ewing sarkomu veya rabdomyosarkom gibi hızla büyüyen kanser hücrelerinde DNA replikasyonunu inhibe etmek için kullanılır (Richards, A. D., ve Rodger, A. 2007). Bir molekülün baz çiftleri arasında araya girmesini sağlamak için, DNA zinciri üzerinde, DNA zincirinin uzaması veya baz çiftlerinin bükülmesi gibi lokal yapısal değişiklikleri indükleyen, baz çiftleri arasında dinamik olarak bir boşluk açmalıdır. Kapalı dairesel dubleks DNA'da erime sıcaklığında bir artış ve süper-sarılmanın boyutunda değişiklikler meydana gelir ve bu genellikle düşük sedimentasyon katsayıları ile yansıtılır (Long, E. C., ve Barton, J. K. 1990). Ayrıca, bu yapısal modifikasyonlar, interkalatörleri güçlü mutajenler yapan, genellikle transkripsiyon, replikasyon ve DNA onarım süreçlerinin inhibisyonuna kadar fonksiyonel değişikliklere yol açabilir. Bu nedenlerden dolayı, DNA interkalatörleri genellikle oldukça kanserojendir. Küçük moleküllerin baz çiftleri arasında istiflenerek DNA'ya eklenmesi, düzlemsel boyaların DNA'ya yüksek bağlanma afinitesini açıklamak için 1961'de önerilmiştir (Lerman, L. S., 1961). İnterkalasyon için önerilen mekanizma şu şekildedir: sulu izotonik solüsyonda, katyonik interkalatör polianyonik DNA tarafından elektrostatik olarak çekilir. Daha sonra, DNA'yı her zaman çevreleyen (yükünü dengelemek için) Na⁺ ve/veya Mg²⁺ iyonları ikame

edilir ve DNA'nın dış yüzeyi ile zayıf bir elektrostatik bağ kurulur. Daha sonra baz çiftleri ve DNA'yı çevreleyen hidrofilik dış ortamdan uzakta interkalatör arasındaki hidrofobik bölgeye kayabilmektedir.

2.5.2. Sitotoksiste

Terpiridin temelli Pt(II) mono-komplekslerinin DNA'ya eklenmesi ve bunların biyomoleküllere (örneğin peptitler ve enzimler) bağlanması (kovalent olarak) yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bu iki etkileşim türünden, DNA veya enzimlerle interkalasyon, morfoloji deformasyonlarına neden olacak ve sonuç olarak, bu biyo moleküllerin arızalanmasına ve nihayetinde hücre yıkımına yol açacaktır. DNA'ya karışabilen çeşitli düzlemsel boya türleri (örneğin; daktinomisin, adriamisin, eliptisin, bleomisin ve analogları) klinik olarak antitümör ve antiprotozoal ilaçlar olarak kullanılmıştır (Pratt, W. B., 1994). Bu tamamen organik interkalatörlerin yanı sıra, çeşitli kare düzlemli Pt(II), Pd(II) ve Au(III) metalo-interkalatörlerin de *in vitro* ve *in vivo* olarak antitümör ve antiprotozoal ilaçlar olarak araştırılmasını sağlamıştır.

2.5.3. Terpirin bileşiklerinin kemoterapötik ajan olarak kullanımı

1985 yılında hem kültürde hem de farelerde L1210 murin lösemi hücrelerine karşı çeşitli Pt(II) mono(terpiridin) komplekslerinin ilk ayrıntılı sitotoksiste çalışması bildirilmiştir (McFadyen, W. D., ve ark., 1985). Sitotoksitelerini belirlemek için, L1210 hücreleri bu komplekslerle 37°C'de inkübe edilmiş ve iki gün sonrasında hücreler bir Coulter sayacında sayılmıştır. Hücrelerin büyümesini %50 oranında inhibe etmek için gereken konsantrasyon olan IC₅₀ değeri, hücre büyümesinin ilaç konsantrasyonuna karşı kontrol yüzdesi olarak çizilmesiyle belirlenmiştir. Belirli kompleksler için, L1210 hatlarına karşı IC₅₀ değerleri 4-32 mM aralığındaydı; bununla birlikte, başka bir örnek ise, L1210'a karşı 450 mM'lik bir IC₅₀ sergilemiştir, bu da hedeflenen DNA'ya ulaşmadan önce diğer biyomoleküllere olası kovalent bağlanmayı düşündürmüştür. Ayrıca, bahsedilen son örnek, L1210 ile karşılaştırıldığında MCF-7 meme kanseri epitel hücrelerine karşı (*in vitro* 25 mM IC₅₀) gelişmiş sitotoksiste göstermiştir. Ancak MCF-7'ye karşı *in vitro* IC₅₀'si 5.6 mM olan sisplatin kadar iyi olmadığı gözlenmiştir (Bligh, S. A., ve ark., 2003). Bu çalışma serbest bir terpiridin ligandının ya metal eksikliği durumlarını indükleyebileceğini ya da ortamda metal kompleksleri oluşturabileceğini göstermektedir.

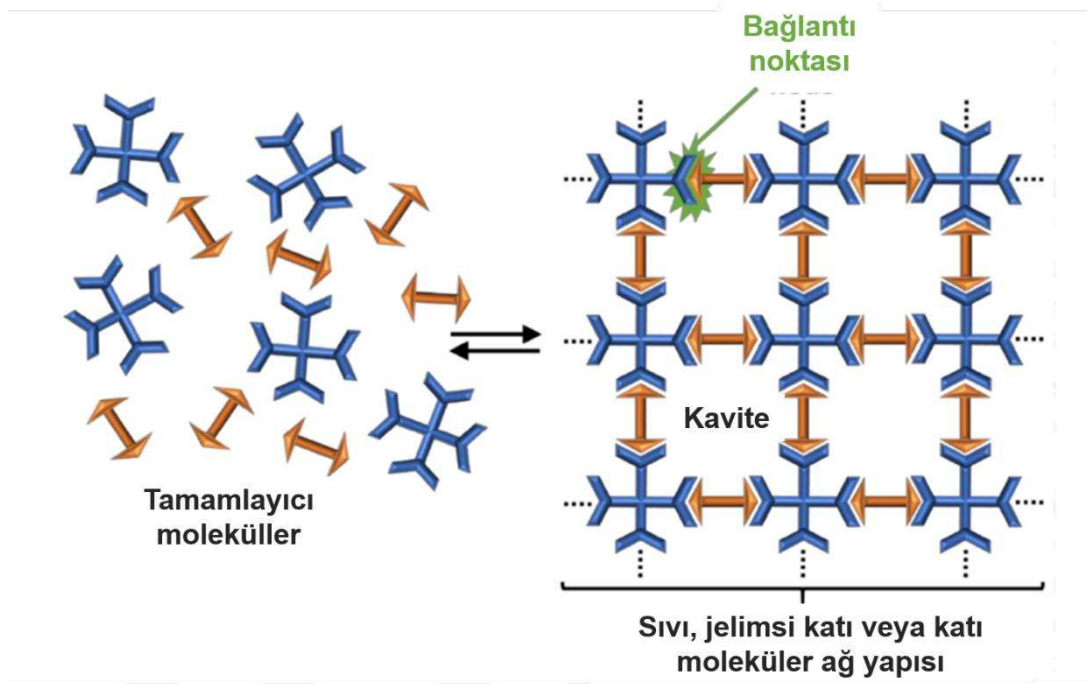
2.5.4. Terpirin bileşiklerinin radyoterapötik ajan olarak kullanımı

Biyomoleküller, Auger elektronları oluşturarak molekülleri iyonize etmek için özel olarak tasarlanmış X-ışınlarının fotoabsorpsiyonundan zarar görebilirler (Sech, C. L., ve ark., 2001). Elektron yayan radyonüklidlerden (örneğin, ^{125}I , ^{131}I ve ^{32}P) elektronlar ve yüklü bir merkez oluşturan Auger işlemi, doğrudan iyonizasyon veya şarj rekombinasyonu ile komşularında kimyasal bağların bölünmesini indükleyebilirler (Kobayashi, K., ve diğ., 2002). *In vivo* olarak hücre ölümüne ve tek iplikli kopmalara ve *in vitro* DNA'nın çift iplikli kopmalarına neden olabilen bu işlem, lösemi ve tiroid tümörlerini öldürmek için radyoterapötik bir araç olarak kullanılmıştır. DNA üzerinde enerjik X ışınlarının (yumuşak g-ışınları, 11 keV) kullanımına izin vermek için $[(\text{tpy})\text{PtCl}]^+$ biriminin araya eklenmesi ve/veya kovalent bağlanmasıyla dairesel plazmit DNA'ya ağır Pt(II) iyonları katılır. Dairesel plazmit DNA'ya (kuru numune) bağlı bir Pt(II) merkezinin LIII iç kabuğundaki bu yumuşak g-ışınlarından fotonların absorpsiyonunun, DNA'nın hem tek zincirli kopmalarını (SSB) hem de çift zincir kırılmalarını (DSB) indüklediği öne sürülmüştür. Bu süreç, numune agaroz jel elektroforezine tabi tutulduktan sonra floresan spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Daha sonra, DNA'nın SSB'leri ve DSB'leri, deneysel prosedürler ayarlanarak spektroskopik olarak geliştirilmiştir. Pt(II)'ye bağlı dairesel DNA, sulu çözelti içinde X-ışınları ile ışımlandığında, sudan serbest radikallerin oluşumu nedeniyle SSB'leri ve DSB'leri arttırmıştır, bu da hadronterapide olası bir uygulama olabilir. Dahası, dairesel plazmit DNA'sının hızlı He^{2+} iyon ışınlamayı, DNA'nın SSB'lerine ve DSB'lerine neden oldu. Bu deney, X-ışını ışınlaması kullanılarak yapılabilecek benzer sonuçlar göstermiştir (Usami, N., ve ark., 2005).

2.6. Terpidin Temelli Polimerik Katalizörler

Genişletilmiş supramoleküler ağlar, makroskopik montaj veya polimerik ağlar elde etmek için oldukça yönlü ve tersinir kovalent olmayan etkileşimler yoluyla bir arada tutulan yapı birimlerinin paketlenmesini tahmin etmeye ve kontrol etmeye adanmış bir araştırma alanıdır. Geleneksel bağlı sistemlerden farklı olarak, bu supramoleküler ağlar, özelliklerini tanımlayan çeşitli kovalent olmayan etkileşimlere (hidrojen bağı, π - π istifleme, metal koordinasyonu, vb.) girer. Bu tersine çevrilebilir etkileşimlerin varlığı nedeniyle, genişletilmiş supramoleküler ağlar, katalitik sistemler olarak potansiyel uygulamalarla dinamik, tersinir ve uyarlanabilir özellikler sergiler. Ana hedeflerden biri, iyi tasarlanmış

yapı taşlarından önceden belirlenmiş fonksiyonlarla polimerik moleküler ağların tahmin edilebilir supramoleküllerin sentezidir. Böyle bir yaklaşımda, moleküler etkileşimler, uygun moleküler alt birimlerden istenen topolojilere sahip supramoleküler ağları birleştirmek için kullanılır. Etkileşimlerin kuvvetine ve sayısına bağlı olarak, sıvı, katı jöle benzeri veya katı gibi çeşitli farklı madde halleri elde edilebilir (Şekil 2.16). Kristal fazda moleküler ağların oluşumunun, genellikle tamamlayıcı tektonlar (uygun bağlanma bölgelerine sahip moleküller) arasındaki moleküler tanıma olaylarını kullanan supramoleküler yapı sanatı ve bilimi olarak tanımlanan moleküler tektonik kavramına dayandığını belirtmekte fayda var (yani, aşağıdan yukarıya sentetik bir yaklaşım) (Simard, M., ve ark., 1991; Su, D., ve ark., 1994; Hosseini, M. W. 2004; Hosseini, M. W. 2005; Laliberte, D., ve ark., 2004). Dinamik, tersine çevrilebilir ve uyarlanabilir özelliklere ek olarak, bu moleküler ağlar, konuk moleküllerin veya katalizörlerin yerleştirilebileceği boşlukları yönetmek için yararlı olabilir ve bu, bir kafes olarak tanımlanabilen, klatrat adı verilen belirli bir kendi kendine montaj sistemine yol açar. Bu bileşikler polimeriktir ve konuk molekülü tamamen sarar. Bu nedenle, klatratlar, konuk molekülün bir konak molekül kafesi tarafından oluşturulan bir kafeste olduğu inklüzyon bileşikleri olarak görülebilir. Bu gözenekli ağlar, seçici adsorpsiyon (Kosal, M.E., ve ark., 2002), gaz depolama (Noro, S., ve ark., 2000), tek kristalli nanokompozitler (Zheng, N., ve ark., 2002), yeni manyetik malzemeler (Entley, W.R., ve ark., 1995) ve katalitik sistemler gibi sayısız uygulamaya sahiptir. Kavite ortamında, substratların katalizör tarafından dönüştürülmesi, seçiciliği artırmamızı ve/veya reaksiyon hızını arttırmayı sağlar.



Şekil 2.16 : Supramoleküler ağ yapıların oluşumu (Leclercq, L., ve ark., 2019).

2.7. Amaç

Tez kapsamında supramoleküler kimyada yaygın olarak kullanılan ve önemli bir ligant olan terpiridin ligant temelli polimerik yapılar sentezlendi. Terpiridin yapısı pek çok metal iyonuna yüksek affinite gösteren önemli bir ligant yapısıdır ve bu nedenle pek çok metalo-supramoleküler yapının hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında ise temel hedef farklı morfolojide hazırlanmış olan terpiridin fonksiyonel polimerik yapıların sentezidir. Ayrıca çalışmanın diğer önemli hedefi ise sentezlenen bu terpiridin temelli polimerik yapılara Pd iyon koordinasyonu sağlayarak Heck ve Suzuki kataliz uygulamalarındaki potansiyellerinin belirlenmesidir. Bu sayede lineer, çapraz bağlı, ağ yapılı, fırça tipi ve dendritik polimerik yapılardaki kataliz aktivitelerini kıyaslamaktır. Bu bağlamda çalışma kapsamında hazırlanacak olan yapıların Heck ve Suzuki katalizörü niteliğinde olması ve polimerik yapının katalizör etkinliğine etkisinin değerlendirilmesi açısından önemli sonuçlar hedeflenmiştir.

Organometalik kimya, metal katyonları ile ligandlar arasındaki etkileşimin incelenmesidir. Ligandlar, metal katyon reaktivitesinin ayarlanmasında çoğunlukla önemli bir rol oynar. Genellikle, terpiridin, bipiridin, fenantrolin gibi ligand yapıları çok önemli olabilir ve koordinasyon kimyasının araştırılmasında paradigma değişikliğine yol açabilecek

güçlü etkiler sağlayabilir. İçinde yalnızca çift elektronlar içeren azot, çeşitli geçiş metal katyonları ile koordine edilebilir. Dolayısıyla, N içeren ligandlar koordinasyon kimyasında çok önemli bir bileşendir. Bağlanma modeline dayanarak, bu N içeren bileşikler mevcut koordinasyon bölgelerinin sayısına göre mono-dentat ve çok-dentatlı ligandlar halinde sınıflandırılabilir. Bildirilen azot ligand sistemleri arasında 2,2':6',2''-terpiridin, son yirmi yılda büyük dikkat çeken bir liganddır. Bu nedenle bu çalışma kapsamında hedef özellikle terpiridin Pd komplekslerinin bağlayıcı olarak kullanıldığı polimerik yapılı ve organik-inorganik hibrit polimerik yapıda supramoleküler katalizörlerin hazırlanmasıdır. Hazırlanacak supramoleküler yapılarda üç temel yapı amaçlandı. Bunlar: lineer polimer destekli katalizörler, çapraz bağlı polimer destekli katalizörler ve nanoparçacık temelli katalizörler. Bu yapılar sayesinde iki önemli malzeme türünü yapısında bulunduracak olan supramoleküler polimerler taşıyacakları Pd merkez atomuna göre farklı özellikler içermektedir. Terpiridin temelli polimerik destek yapısının katalitik özelliğe katkıları araştırıldı. Ayrıca çalışmanın bir diğer amacı da hazırlanan bu supramoleküler polimerlerin farklı foto, elektro, mekanik ve kimyasal etkiler karşısındaki davranışlarını incelemek ve uyarı cevap özelliklerini karşılaştırmaktır. Bu sayede belirlenmiş bir uyarı cevap özelliği ile hazırlanan supramoleküler polimerlerin öncelikle elektronik, fotokronik ve katalizör uygulamalarında rahatlıkla kullanılabileceği belirlenmiştir.

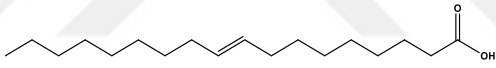
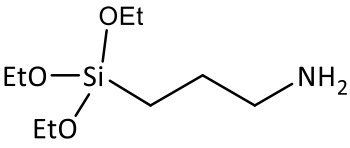
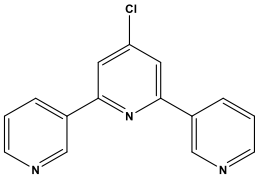
3. MALZEME VE METOD

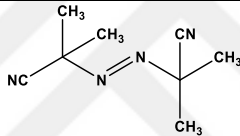
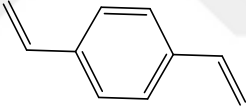
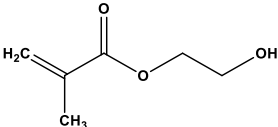
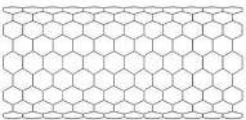
3.1. Çalışmada Kullanılan Araç, Gereç ve Kimyasal Maddeler

3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Tez kapsamında kullanılan reaktifler, çözücüler ve katalizörler Çizelge 3.1’de detaylı olarak verildi.

Çizelge 3.1 : Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Adı	Formülü	Kullanım Alanı
Demir(II) klorür tetrahidrat 99%, MA: 198.812 g/mol K.N.: 1026°C	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sentez reaktifi
Demir(III) klorür tetrahidrat 99.9%, MA: 270.30 g/mol K.N.: 316 °C	$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sentez reaktifi
Amonyum hidroksit 25, % MA: 35.04 g/mol K.N.: 316 °C, d: 0.88 g/cm ³	NH_4OH	Sentez reaktifi
Oleik asit MA: 282,47 g/mol K.N.: 360 °C		Yüzey aktif madde (sürfaktan)
Mutlak etanol 99%, MA: 46.07 g/mol K.N.: 78.4°C	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Çözgen
3-Aminopropiltrietoksisilan (APS) 98%, MA: 221.37 g/mol d: 0.949 g/cm ³		Yüzey modifikasyon ajanı
4'-Kloro-2,2':6'2''-terpiridin 99%, MA: 267.71 g/mol E.N.: 149°C		Monomer sentez reaktifi
Tetrahidrofuran 99%, MA: 72.11 g/mol K.N.: 66 °C		Çözgen
Potasyum Karbonat 99%, MA: 138,205 g/mol d: 2,43 g/cm ³	K_2CO_3	Katalizör
Demir(III) Klorür	FeCl_3	Sentez reaktifi

MA: 162.2 g/mol d: 2,9 g/cm ³ , E.N.: 306 °C		
Nikel(II) Klorür MA: 129.5994 g/mol d: 3.55 g/cm ³ , E.N.: 1.001 °C	NiCl ₂	Sentez reaktifi
Sodyum hidroksit MA:39.997 g/mol d: 2,13 g/cm ³ , E.N.: 318 °C	NaOH	Sentez reaktifi
Kobalt(II) Klorür heksahidrat MA: 237.93 g/mol	CoCl ₂ .6H ₂ O	Sentez reaktifi
Demir(III) Klorür heksahidrat MA: 270.30 g/mol	FeCl ₃ .6H ₂ O	Sentez reaktifi
Selüloz MA:162.1406 g/mol d:1.5 g/cm ³	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Sentez reaktifi
2,2'-Azobis(izobütironitril) (AIBN), 98%, MA: 164.21 g/mol E.N: 102-104 °C		Başlatıcı
Divinilbenzene (DVB) MA: 130.19 g/mol K.N: 195 °C		Sentez reaktifi
2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA) 98%, MA: 130.14 g/mol K.N: 250 °C		Sentez reaktifi
Potasyum hidroksit MA:56.1056 g/mol E.N: 360 °C	KOH	Sentez reaktifi
Karbon nanotüp, MWCNT		Sentez reaktifi
Bakır (II) asetat monohidrat 98%, MA: 181.63 g/mol (susuz)	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ .H ₂ O	Sentez reaktifi
Kobalt (II) asetat tetrahidrat MA: 249.08 g/mol	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	Sentez reaktifi
Nikel (II) asetat tetrahidrat MA: 248.84 g/mol	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	Sentez reaktifi
Palladyum (II) klorür 99%, MA: 177.33 g/mol	PdCl ₂	Sentez reaktifi

3.1.2. Çalışmada kullanılan araç ve gereçler

Hazırlanan polimer ve nanopartikül destekli terpiridin yapılarının karakterizasyonunda öncelikle Perkin Elmer Spektrum Two model Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. FTIR analizleri 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. NMR analizleri için Bruker 300 NMR analiz cihazı kullanılmıştır. Elde edilen yapıların yüzey analizleri için SEM ve EDX analizleri Leo EV40 SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma kapsamında termal analizler için Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör (DTA), Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör (TGA) ve Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. Termal analizler ile elde edilen yapıların termal kararlılıkları, bozunma enerjileri ve bozunma sıcaklıkları TGA ve DTA teknikleri ile belirlenirken faz geçişleri ve yumuşama sıcaklıkları DSC tekniği ile belirlenmiştir. TGA ve DTA analizleri sabit hava atmosferinde 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında yaklaşık 10 mg numune ile gerçekleştirilmiştir. DSC analizi ise yine sabit hava atmosferinde 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında yaklaşık 5 mg numune ile gerçekleştirilmiştir. Termal analiz cihazlarının kalibrasyonları çinko ve indiyum standartları ile yapılmış olup analizlerde referans örnek olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır. Ayrıca, sentezlenen terpiridin temelli polimerik ve hibrit yapıların uyarı-cevap özelliklerinin tespitinde Shimadzu UV Spektrofotometre kullanılmış olup ölçümler kuartz küvetler kullanılarak 280-400 nm dalga boyu aralığında Shimadzu-1600 marka geniş bant aralıklı UV Spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Analiz numuneleri DMSO çözeltisi ile hazırlanarak ölçülmüştür. Sentezlenen terpiridin temelli polimerik ve hibrit yapıların Pd katalizör denemeleri ise Shimadzu GS2010 Plus sistemi (30 m uzunluğunda, 0,32 mm çapında ve 0,25 mm film kalınlığına sahip bir HP-5 kolonu ile) kullanılarak ölçülmüştür.

3.2. Terpiridin Temelli Lineer Polimerlerin Sentezi

3.2.1. Terpiridin fonksiyonel PHEMA yapısının sentezi

Çalışma kapsamında öncelikle 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomer yapısı kullanılarak PHEMA yapısı elde edildi. Bu işlem için, 50 mL'lik bir balon içerisine 10 mL HEMA, 0.01 g 2,2'-Azobis(izobütironitril) (AIBN) ve 10 mL THF alınarak yaklaşık 1 saat karışıma bırakıldı. Bu karışıma ve 30 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra bu karışım 70 $^{\circ}\text{C}$

sıcaklıkta 3 saat reaksiyona bırakıldı. Elde edilen ürün metanol ilavesi ile çöktürüldü ve saflaştırıldı, son olarak elde edilen yapının analizleri gerçekleştirildi.

Çalışmanın diğer adımında, önceki prosedürde elde edilen PHEMA 10 mL DMF eklenerek 1 gece şişmeye bırakıldı. 1 gece sonunda şişmiş olan jel haldeki PHEMA içerisine sırası ile 0,01 g KOH eklendi ve 0.8 g CI-tpy eklenerek 90 °C’de 6 saat refluks edildi. Daha sonra karışım ortamından DMF uzaklaştırılarak ürün kurumaya bırakıldı.

3.2.2. Terpiridin fonksiyonel selüloz yapıların sentezi

Terpiridin fonksiyonel selüloz yapıların (selüloz-CI-tpy) sentezi için öncelikle 50 mL’lik bir Schlenk içerisine 0,1 gram selüloz ve 20 mL THF eklenerek yaklaşık 30 dakika iyice dispers edildi. Bu süre sonunda dispers hale gelen bu karışıma 0,01 gram K₂CO₃ ve 0,8 gram CI-tpy eklendikten sonra çözelti yaklaşık 90 °C’de 1 gece karışıma bırakıldı. Refluks sonunda elde edilen ürün etanol ile yıkanıp etüvde kurumaya bırakıldı.

3.3. Terpiridin Temelli Kopolimerlerin Sentezi

3.3.1. Terpiridin fonksiyonel P(PEG360MA-ko-MMA) kopolimerinin sentezi

Öncelikle 50 mL’lik cam bir balon içerisine 10 mL ksilen ve 5 mL PEG360MA alınarak yaklaşık 1 saat dispers edilmiştir. Bu çözelti üzerine 5 mL MMA monomeri ve 0,01 gr AIBN eklenerek karışım 90 °C’de üç saat reaksiyona bırakıldı. Elde edilen polimerik yapı 20 mL metanol ilave edilerek çöktürülüp, ürün su ve metanol ile yıkanmıştır.

MMA kullanılarak sentezlenmiş olan P(PEG360MA-ko-MMA) polimerine terpiridin ünitelerini bağlamak için (P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy); öncelikle elde edilen P(PEG360MA-ko-MMA) yapısından 0,5 g alınarak 20 mL THF içerisinde 1 gece karışıma bırakıldı. 1 gece sonunda polimer çözeltisine 0,5 gram CI-tpy ve 0,01 gram AIBN eklenerek 90 °C’de 6 saat reaksiyona bırakıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen terpiridin temelli polimerinden çözgen uçurularak karakterizasyonları gerçekleştirildi.

3.3.2. Terpiridin fonksiyonel P(PEG500MA-ko-MMA) kopolimerinin sentezi

Öncelikle 50 mL’lik cam bir balon içerisine 10 mL ksilen ve 5 mL PEG500MA alınarak yaklaşık 1 saat dispers edilmiştir. Bu çözelti üzerine 5 mL MMA monomeri ve 0,01

gr AIBN eklenerek karışım 90 °C’de üç saat reaksiyona bırakıldı. Elde edilen polimerik yapı 20 mL metanol ilave edilerek çöktürölüp, ürün su ve metanol ile yıkanmıştır.

MMA kullanılarak sentezlenmiş olan P(PEG500MA-ko-MMA) polimerine terpiridin ünitelerini bağlamak için (P(PEG500MA-ko-MMA)-CI-tpy); öncelikle elde edilen P(PEG500MA-ko-MMA) yapısından 0,5 g alınarak 20 mL THF içerisinde 1 gece karışma bırakıldı. 1 gece sonunda polimer çözeltisine 0,5 gram CI-tpy ve 0,01 gram AIBN eklenerek 90 °C’de 6 saat reaksiyona bırakıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen terpiridin temelli polimerinden çözgen uçurularak karakterizasyonları gerçekleştirildi.

3.4. Terpiridin Temelli Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi

3.4.1. HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren polimerlerin sentezi

Terpiridin temelli çapraz bağlı polimerlerin sentezi için; öncelikle 100 mL’lik bir balona 0,01 gram AIBN alınarak 30 mL toluen içerisinde yaklaşık 10 dakika dispers edildi. 10 dakika sonunda dispers olan karışma 0,1 mL divinilbenzen (DVB) ve 9,9 mL HEMA (% 1 DVB) eklenip yarım saat oda sıcaklığında karışma bırakıldı. Elde edilen çözeltinin sıcaklığı 60 °C’ye ayarlanıp 1 gece karışma bırakıldı. Aynı işlemler % 3 DVB (0,3 mL DVB ve 9,7 mL HEMA), % 5 DVB (0,5 mL DVB ve 9,5 mL HEMA) ve % 10 DVB (1,0 mL DVB ve 9,0 mL HEMA) katkılı polimerlerin sentezi için de uygulandı. Elde edilen PHEMA-%1DVB, PHEMA-%3 DVB, PHEMA-%5DVB ve PHEMA-%10DVB polimerlerin çözgenleri uçuruldu.

3.4.2. HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen polimerlerin terpiridin ile modifikasyonu

Sentezlenmiş olan farklı oranlarda DVB katkılanmış polimerlerin terpiridin ile modifikasyonu için öncelikle 4 farklı PHEMA-DVB yapılarından (PHEMA-%1DVB, PHEMA-%3DVB, PHEMA-%5DVB ve PHEMA-%10DVB) 0,5 gram alınarak 15 mL DMF içerisinde 1 gece karışma bırakıldı. Daha sonra iyice dispers olan polimer çözeltilerine 0,01 gram KOH ve 0,3 gram CI-tpy eklenerek yaklaşık 90 °C’de 1 gece refluks edildi. Elde edilen terpiridin temelli PHEMA-%1DVB-CI-tpy, PHEMA-%3DVB-CI-tpy, PHEMA-%5DVB-CI-tpy ve PHEMA-%10DVB-CI-tpy polimerlerinin çözgenleri uçuruldu.

3.5. Terpiridin Temelli Hibrit Materyallerin Hazırlanması

3.5.1. Terpiridin modifiye Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentezi

Terpiridin modifiye Fe₃O₄ nanopartikül yapısı elde etmek için üç adımlı bir proseür kullanıldı. Öncelikle birlikte çökeltme tekniği kullanılarak Fe₃O₄ nanopartikül yapısı sentezlendi. Daha sonra bu nanopartikül yapısının yüzeyi aminofonksiyonel olacak şekilde modifiye edildi. Üçüncü adımda ise amino grupları üzerinden terpiridin grupları bağlanarak terpiridin modifiye nano Fe₃O₄ yapısı elde edildi. Manyetik Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentezi için ilk olarak 1,99 g FeCl₂.4H₂O tartılıp üzerine 50 mL saf su eklenerek 1 gece karışmaya bırakıldı. Sonrasında başka bir kaptaki 5,41 g FeCl₃.4H₂O tartıldı ve 50 mL su eklenerek 1 gece karışmaya bırakıldı. Karışım sonunda her iki kısımdaki çözeltilere ayrı ayrı sürfaktan olarak 50'şer mL oleik asit eklendi ve yaklaşık 1 saat karışmaya bırakıldılar. 1 saatin sonunda her iki çözelti 200 mL'lik bir balon içerisine alınıp karışmaya devam edildi ve 15 dakika sonra 1,5 M NH₃ çözeltisinden 17 mL damla damla karışıma eklendi. Bu karışım oda sıcaklığında 1 gün boyunca mekanik karıştırıcı ile karışmaya bırakıldı. Elde edilen çözelti etanol ve su ile ayrı ayrı yıkanarak santrifüj edildi, 1 gece etüvde kurutularak açık kahverengi bir malzeme elde edildi.

Birlikte çökeltme tekniği ile elde edilen Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu (Fe₃O₄-APS) için; 1,0 g Fe₃O₄ tartıldı ve üzerine 40 mL mutlak etanol eklenerek 1 saat kadar ultrasonik banyoda dispers edildi. Karışma işlemi sonunda 1,0 mL 3-aminopropiltrietoksilan (APS) eklendi ve yaklaşık 1 saat kadar karıştırıldıktan sonra tepkime kabı 70 °C de 6 saat reaksiyona bırakıldı. 6 saatin sonunda tepkime kabı oda sıcaklığına kadar soğutularak alkol oda sıcaklığında uçuruldu. Elde edilen kahverengi malzeme 100'er mL su ve alkol ile yıkanarak santrifüj edildi. Elde edilen ürün 70 °C de 3 saat vakum etüvünde kurutuldu.

Terpiridin fonksiyonel Fe₃O₄-APS-CI-tpy yapısının sentezinde ise; 50 mL'lik bir Schlenk içerisine önceki aşamada elde ettiğimiz Fe₃O₄-APS'den 0,5 g tartıp üzerine 10 mL THF ve 0,01 g K₂CO₃ eklenerek yaklaşık 30 dakika kadar karışıma bırakıldı. Karışım sonunda 0,1 g CI-tpy eklenerek çözelti 90 °C'de 6 saat reaksiyona bırakıldı. 6 saatin sonunda elde edilen kahverengi çözeltilerden THF uzaklaştırıldı ve elde edilen toz malzeme su ve etanol ile birkaç kez yıkandı. Sonrasında elde edilen ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

3.5.2. Terpiridin modifiye NiFe₂O₄ nanopartiküllerinin sentezi

Terpiridin modifiye NiFe₂O₄ nanopartikül yapısı elde etmek için üç adımlı bir proseür kullanıldı. Öncelikle birlikte çökelme tekniği kullanarak NiFe₂O₄ nanopartikül yapısı sentezlendi. Daha sonra bu nanopartikül yapısının yüzeyi aminofonksiyonel olacak şekilde modifiye edildi. Üçüncü adımda ise amino grupları üzerinden terpiridin grupları bağlanarak terpiridin modifiye nano NiFe₂O₄ yapısı elde edildi. Manyetik NiFe₂O₄ nanopartiküllerinin sentezi için birlikte çökelme tekniği kullanıldı. Ayrı kaplarda 0,2 M FeCl₃ çözeltisi ve 0,1 M NiCl₂ çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan her iki çözeltiye de hazırlanmış olan 1,5 M NaOH çözeltisinden damla damla ilave edilerek çözelti pH'ı 12'ye ayarlandı. Hazırlanan çözelti 80 °C'de 5 saat raksiyona bırakıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün su ve etanol ile birkaç kez yıkandı ve santrifüj edilerek etüvde kurumaya bırakıldı.

Birlikte çökelme tekniği ile elde edilen manyetik NiFe₂O₄ nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu için (NiFe₂O₄-APS); 1,0 g NiFe₂O₄ tartıldı ve üzerine 40 mL mutlak etanol eklenerek 1 saat kadar ultrasonik banyoda dispers edildi. Karışma işlemi sonunda 1,0 mL APS eklendi ve yaklaşık 1 saat kadar karıştırıldıktan sonra tepkime kabı 70 °C de 6 saat reaksiyona bırakıldı. 6 saatin sonunda tepkime kabı oda sıcaklığına kadar soğutulurak alkol oda sıcaklığında uçuruldu. Elde edilen kahverengi malzeme 100'er mL su ve alkol ile yıkandı. Sonra 70 °C de 3 saat vakum etüvünde kurutuldu.

Terpiridin fonksiyonel NiFe₂O₄-APS-tpy yapısının sentezi için ise; 50 mL'lik bir Schlenk içerisine önceki aşamada elde ettiğimiz NiFe₂O₄-APS'den 0,5 g tartıp üzerine 10 mL THF ve 0,01 g K₂CO₃ eklenerek yaklaşık 30 dakika kadar karışıma bırakıldı. Karışım sonunda 0,1 g CI-tpy eklenerek çözelti 90 °C'de 6 saat refluks edildi. 6 saatin sonunda elde edilen kahverengi çözeltiden THF uzaklaştırıldı ve elde edilen toz malzeme su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak santrifüj edildi. Sonrasında elde edilen ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

3.5.3. Terpiridin modifiye CoFe₂O₄ nanopartiküllerinin sentezi

Terpiridin modifiye CoFe₂O₄ nanopartikül yapısı elde etmek için üç adımlı bir proseür kullanıldı. Öncelikle birlikte çökelme tekniği kullanarak CoFe₂O₄ nanopartikül yapısı sentezlendi. Daha sonra bu nanopartikül yapısının yüzeyi aminofonksiyonel olacak şekilde modifiye edildi. Üçüncü adımda ise amino grupları üzerinden terpiridin grupları bağlanarak terpiridin modifiye nano CoFe₂O₄ yapısı elde edildi. Manyetik CoFe₂O₄ nanopartiküllerinin sentezi için birlikte çökelme tekniği kullanıldı. İlk olarak 100 mL saf su içerisine 6,0 g

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenerek ilk çözelti hazırlandı. Aynı bir kapta 100 mL saf su içerisinde 9,0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenerek ikinci çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu iki çözelti yaklaşık 30 dakika boyunca 60 °C'de sürekli karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen karışıma 100 mL 3M NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Oluşan kahverengi çözelti daha sonra 85 °C'de 1 saat reaksiyona bırakıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün su ve etanol ile birkaç kez yıkandı ve santrifüj edilerek etüvde kurumaya bırakıldı.

Birlikte çökeltme tekniği ile elde edilen manyetik CoFe_2O_4 nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu için (CoFe_2O_4 -APS) için; 1,0 g CoFe_2O_4 tartıldı ve üzerine 40 mL mutlak etanol eklenerek 1 saat kadar ultrasonik banyoda dispers edildi. Bu süre sonunda karışıma 1 mL APS eklendi ve yaklaşık 1 saat kadar karıştırıldıktan sonra tepkime kabı 70 °C de 6 saat reaksiyona bırakıldı. 6 saatin sonunda tepkime kabı oda sıcaklığına kadar soğutulurak alkol oda sıcaklığında uçuruldu. Elde edilen kahverengi malzeme 100'er mL su ve alkol ile yıkanarak santrifüj edildi ve elde edilen ürün 70°C de 3 saat vakum etüvünde kurutuldu.

Terpiridin fonksiyonel CoFe_2O_4 -APS-CI-tpy yapısının sentezi için; 50 mL'lik bir Schlenk içerisinde önceki aşamada elde ettiğimiz CoFe_2O_4 -APS'den 0,5 g tartıp üzerine 10 mL THF ve 0,01 g K_2CO_3 eklenerek yaklaşık 30 dakika kadar karışıma bırakıldı. Karışım sonunda 0,1 g CI-tpy eklenerek çözelti 90 °C'de 6 saat reflüks edildi. 6 saatin sonunda elde edilen kahverengi çözeltiden THF uzaklaştırıldı ve elde edilen toz malzeme su ve etanol ile birkaç kez yıkandı ve santrifüj edildi. Sonrasında elde edilen ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

3.5.4. Terpiridin modifiye MWCNT partiküllerinin sentezi

Amino fonksiyonel çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) (MWCNT -APS) yapısının sentezi için 100 mL'lik bir balon alınarak azot gazının bağlı olduğu sistemde balon içerisinde 1,0 g MWCNT ve 25 mL mutlak etanol eklenip oda sıcaklığında 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. İkinci bir balon içerisinde de 30 mL mutlak etanol ve 0,2 mL saf su eklenerek oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra ikinci balondaki çözelti ekleme hunisiyle damla damla içinde MWCNT bulunan 1. balona eklendi ve 30 dakika manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Elde edilen bu karışıma sonrasında 0,5 mL APS damla damla eklenerek 90 °C'de 8 saat manyetik karıştırıcı ile reaksiyona bırakıldı. Böylece dış yüzey amino fonksiyonel hale gelmiş oldu. Elde edilen malzeme su ve etanol ile birkaç kez yıkandı ve santrifüj edildi. Sonrasında elde edilen ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

Terpiridin fonksiyonel MWCNT-APS-CI-tpy yapılarının sentezi için ise; 50 mL'lik bir Schlenk içerisine önceki aşamada elde ettiğimiz MWCNT-APS'den 0,5 g tartıp üzerine 10 mL THF ve 0,01 g K_2CO_3 eklenerek yaklaşık 30 dakika kadar karışıma bırakıldı. Karışım sonunda 0,1 g CI-tpy eklenerek çözelti 90 °C'de 6 saat refluks edildi. 6 saatin sonunda elde edilen kahverengi çözeltiden THF uzaklaştırıldı ve elde edilen toz malzeme su ve etanol ile birkaç kez yıkandı ve santrifüj edildi. Sonrasında elde edilen ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

3.6. Terpiridin temelli yapıların uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi

Tez kapsamında elde edilen terpiridin fonksiyonel lineer, kopolimer, çapraz bağlı ve hibrit malzemelerin yapıları uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi işlemi sırasında UV spektroskopik teknikler kullanılmıştır. Her bir metal türü için [Cu, Co, Ni ve iyonları için] ayrı ayrı olacak şekilde artan metal koordinasyonuna bağlı olarak renk değişimleri ve polimerlerin farklı metal [Cu, Co, Ni ve Pd iyonları için] konsantrasyonlarında kimyasal uyarımları belirlenmiştir.

3.7. Pd destekli polimer yapıların sentezi

Tez kapsamında Pd komplekslerinin sentezini sağlamak için; çalışma kapsamında elde edilen terpiridin temelli yapılardan 15 mmol olacak şekilde bir Schlenk içerisine alındı. Daha sonra Schlenk içerisine 20 mL asetonitril konularak 3 saat yüksek karıştırma hızında dispersiyon sağlandı. Sonrasında bu karışıma 15 mmol olacak şekilde Pd(II) klorür ($PdCl_2$) eklendi ve oda sıcaklığında 1 gece reaksiyon sürdürüldü. Renk dönüşümü oluştuktan sonra elde edilen ürün filtre edildi. Filtrasyondan sonra, methanol ve eter ile ürün yıkandı ve turuncu-kırmızı katı ürün elde edildi. (Verim: %70-91)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

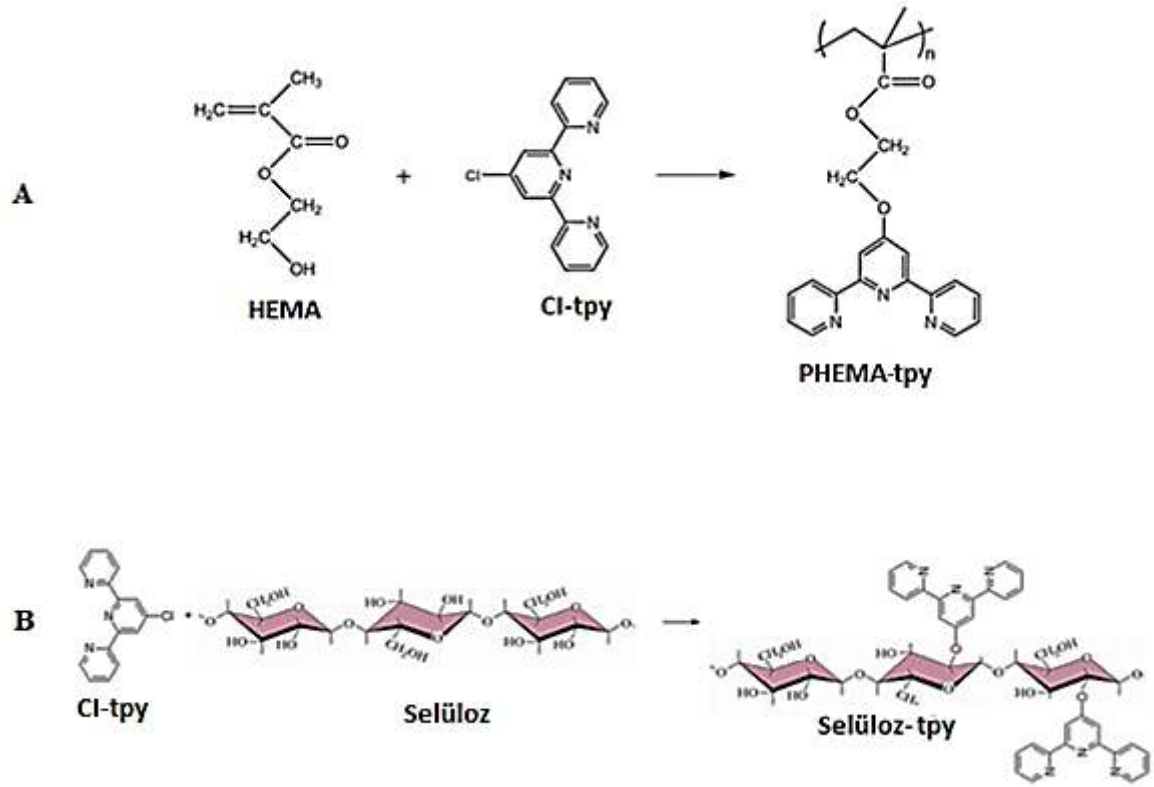
Tez kapsamında, çalışma yöntem olarak 5 aşamada gerçekleştirildi. Bu aşamaların ilk dört aşaması Pd terpiridin kompleksi temelli yapılarının sentezini oluştururken son aşama ise kataliz reaksiyonları ve bu elde edilen yapıların katalitik özelliklerinin belirlenmesidir. Tez çalışmasının yöntem aşamaları ve detayları aşağıda belirtilmiştir.

Tez kapsamınca sentezi gerçekleştirilmiş olan terpiridin fonksiyonel lineer, kopolimer, çapraz bağlı ve hibrit yapıları polimerik malzemeler (Çizelge 4.1) yapısal olarak FTIR, NMR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen terpiridin fonksiyonel polimerik yapıların yüzey özellikleri SEM ve EDX teknikleri ile belirlenirken, yapıların termal özellikleri ise TGA, DTA ve DSC termogramları alınarak ölçülmüştür. Özellikle elde edilen polimerik yapıların termal kararlılığı ve termal degradasyon sırasındaki kütle kayıpları TGA ve DTA termogramları ile belirlenirken, yumuşama sıcaklıkları DSC termogramları ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 : Elde edilen farklı morfolojilerdeki terpiridin fonksiyonel polimer ve nanoparçacık temelli yapıların Pd koordinasyon bileşikler

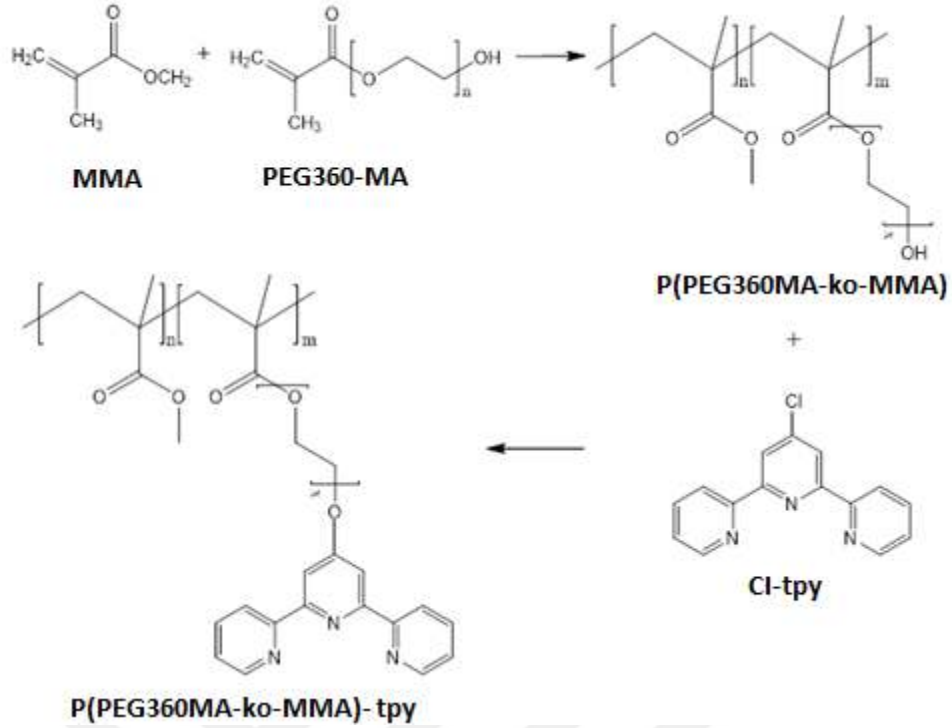
	Lineer Polimer Temelli	Kopolimer Temelli	Çapraz Bağlı Polimer Temelli	Nanopartikül Temelli
1	PHEMA-tpy-Pd	P(PEG360-MA-ko-MMA-tpy-Pd	PHEMA-%1DVB-tpy-Pd	Fe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd
2	SelülozCI-tpy-Pd	P(PEG360-MA-ko-MMA-tpy-Pd	PHEMA-%3DVB-tpy-Pd	NiFe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd
3	-	-	PHEMA-%5DVB-tpy-Pd	CoFe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd
4	-	-	PHEMA-%10DVB-tpy-Pd	MWCNT-OH-tpy-Pd

Çalışmanın ilk aşamasında, 2 farklı polimer olarak pendant terpiridin ünitesi taşıyan lineer polimer yapıları sentezlendi. İlk terpiridin temelli lineer polimer olarak HEMA yapısından PHEMA elde edilerek terpiridin ünitesi bağlandı (PHEMA-tpy). Diğer terpiridin temelli lineer polimer olarak ise selüloz yapısına terpiridin üniteleri bağlandı (selüloz-tpy).



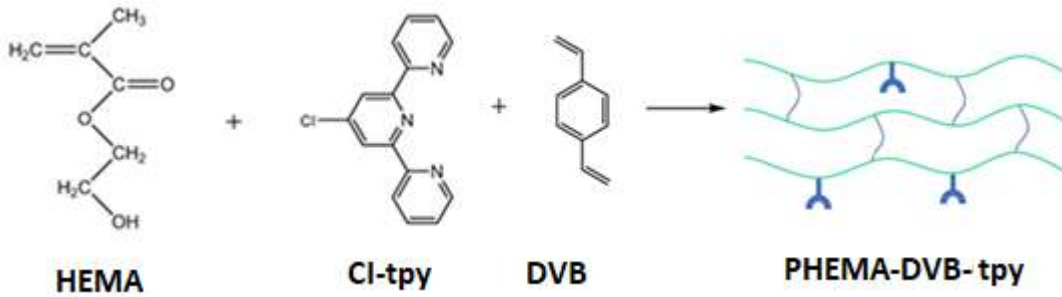
Şekil 4.1 : Terpiridin temelli lineer polimerlerin sentezi.

Çalışmanın ikinci aşamasında, 2 farklı polimer olarak pendant terpiridin ünitesi taşıyan kopolimer yapıları sentezlendi. İlk terpiridin temelli kopolimer yapısı olarak P(PEG360MA-ko-MMA) yapısı elde edilerek terpiridin ünitesi bağlandı (P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy) (Şekil 4.2). Diğer terpiridin temelli kopolimer yapısı olarak P(PEG5000MA-ko-MMA) yapısı elde edilerek terpiridin ünitesi bağlandı (P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy).



Şekil 4.2 : Terpiridin ünitesi taşıyan kopolimerlerin sentezi.

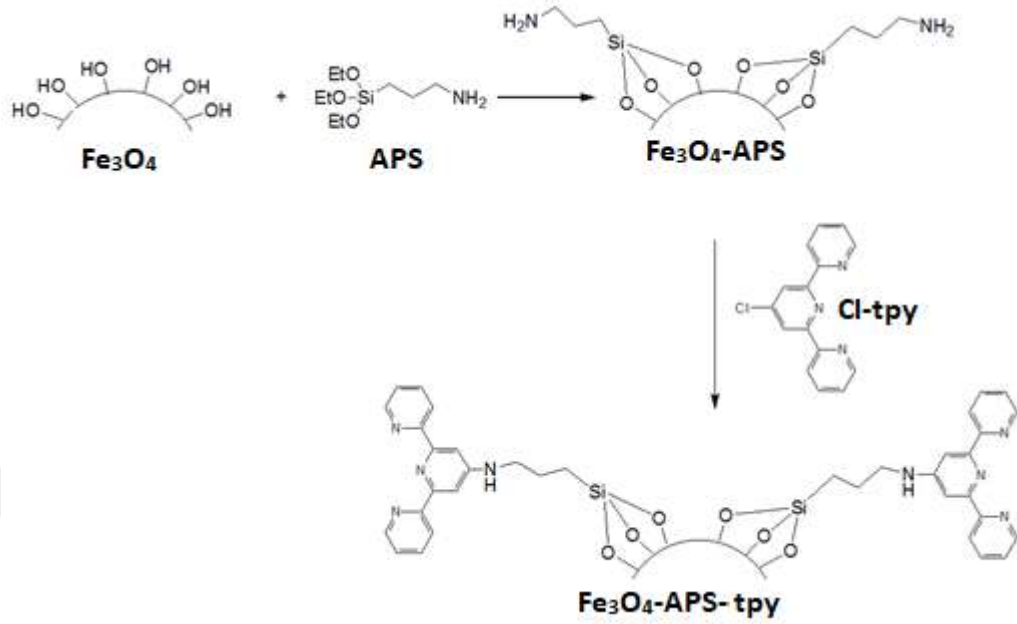
Çalışmanın üçüncü aşamasında, 4 farklı polimer olarak pendant terpiridin ünitesi taşıyan çapraz bağlı polimer yapıları sentezlendi. Öncelikle HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren polimerler sentezlendi (HEMA-%1DVB, HEMA-%3DVB, HEMA-%5DVB ve HEMA-%10DVB) ve sonrasında elde edilen çapraz bağlı polimerlere terpiridin ünitesi bağlandı (HEMA-%1DVB-tpy, HEMA-%3DVB-tpy, HEMA-%5DVB-tpy ve HEMA-%10DVB-tpy) (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 : Terpiridin ünitesi taşıyan çapraz bağlı polimerlerin sentezi.

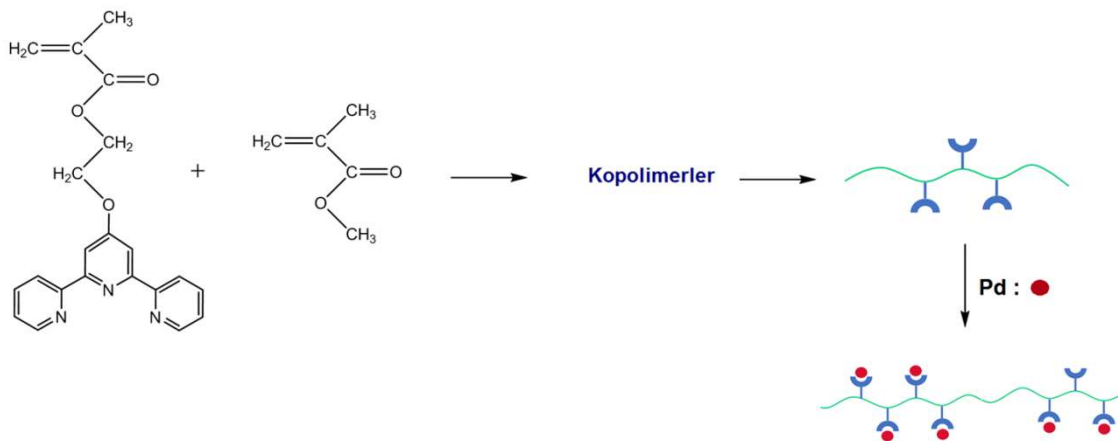
Çalışmanın dördüncü aşamasında, 4-farklı pendant terpiridin ünitesi taşıyan hibrit malzemeler hazırlandı. Bu kapsamda öncelikle Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 ve MWCNT-OH nano-yapıları sentezlendi. Sonrasında bu nanopartiküller APS yapısı ile amino fonksiyonel hale getirildi (Fe_3O_4 -APS, NiFe_2O_4 -APS, CoFe_2O_4 -APS ve MWCNT-APS). Son olarak ise

fonksiyonel hale gelen yapılara terpiridin üniteleri bağlandı ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APS-tpy}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-APS-tpy}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-APS-tpy}$ ve MWCNT-APS-tpy) (Şekil 4.4).

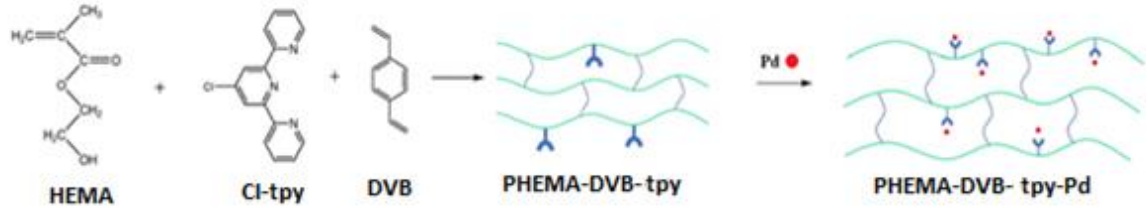


Şekil 4.4: Terpiridin ünitesi taşıyan hibrit malzemelerin sentezi.

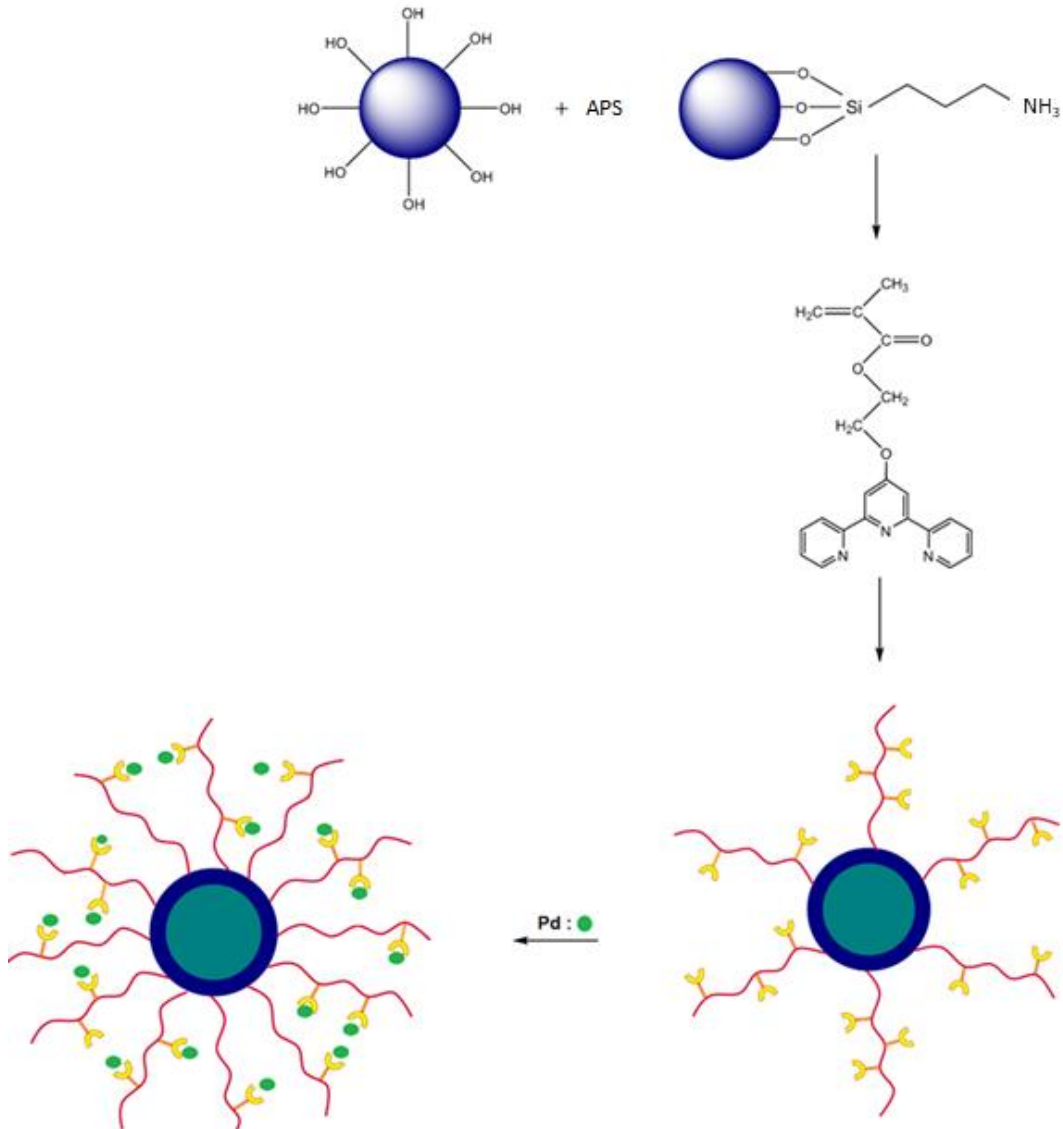
Çalışmanın son aşamasında ise, elde edilen bu tüm terpiridin temelli polimerik ve hibrit yapıların terpiridin ünitelerine Pd metali koordine edilerek Pd kompleksleri hazırlandı (Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7). Tüm bu yapılar karakterize edildi ve katalitik özellikleri incelendi.



Şekil 4.5 : Terpiridin Pd temelli kopolimer yapıların hazırlanması.



Şekil 4.6 : Terpiridin Pd temelli çapraz bağlı polimer destekli katalizörlerin hazırlanması.

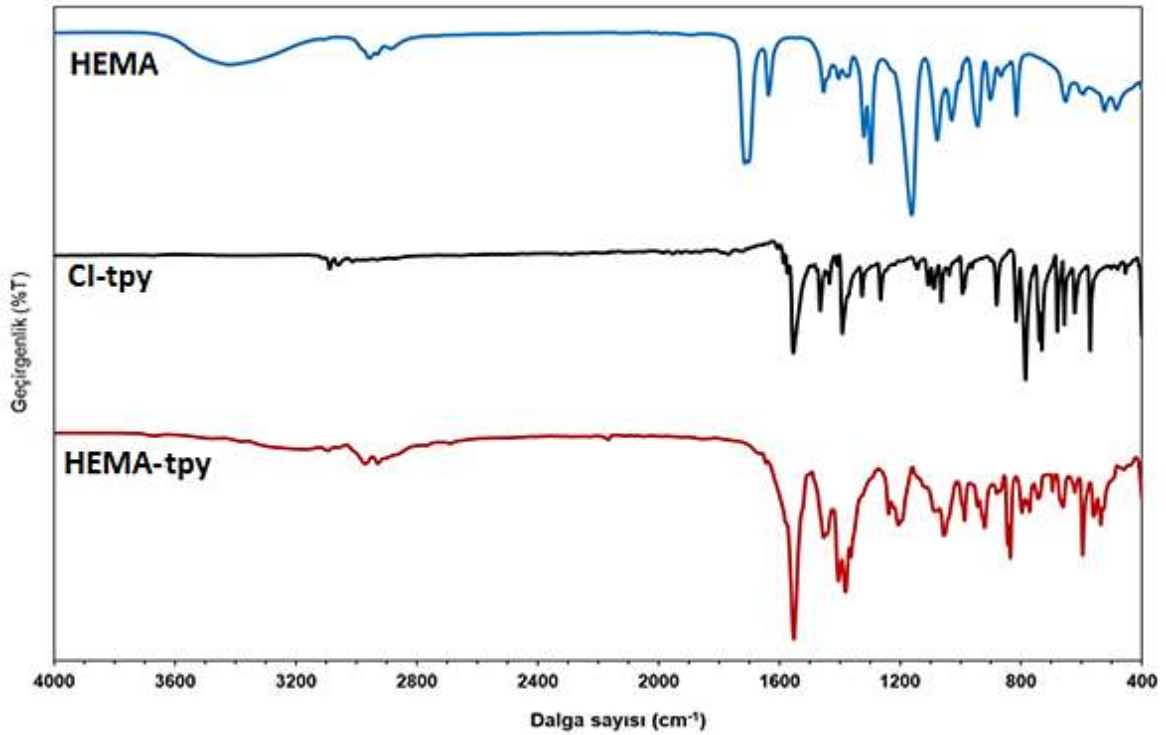


Şekil 4.7 : Terpiridin Pd temelli hibrit materyal destekli katalizörlerin hazırlanması.

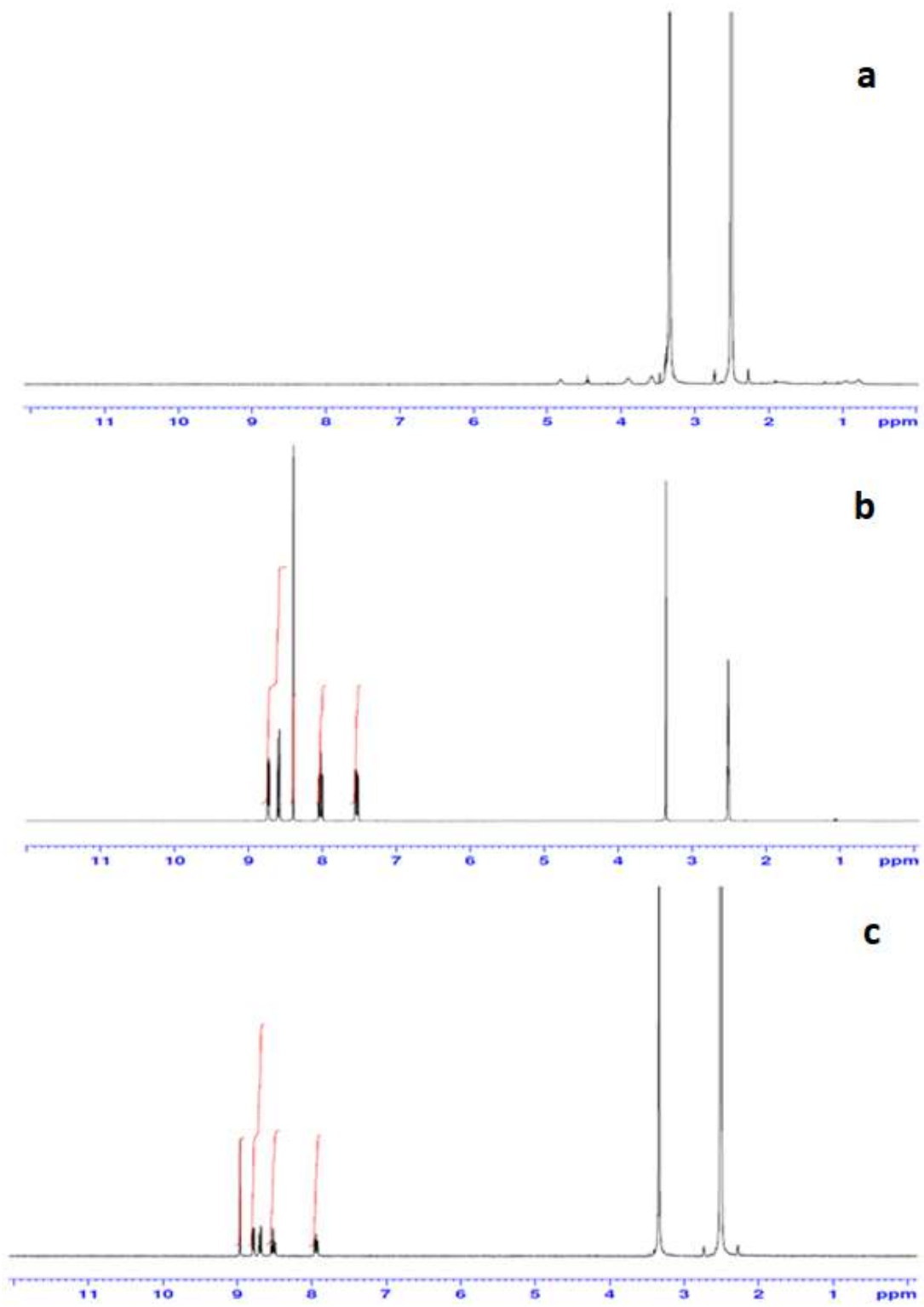
4.1. Terpiridin Temelli Lineer Yapıların Karakterizasyonu

4.1.1. Terpiridin fonksiyonel HEMA yapısının karakterizasyonu

Terpiridin ligant yapısının hidroksietilmetakrilat yapısında bulunan –OH gruplarına sübsitüsyonunu belirlemek amacı ile öncelikle HEMA ile tpy yapılarının reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaktif yapılara ve elde edilen terpiridin fonksiyonel akrilat yapısına ait FTIR spektrumu Şekil 4.8’de verildi. Sentezlenen terpiridin fonksiyonel HEMA yapısal olarak FTIR ve termal analiz teknikleri ile karakterize edildi. Şekil 4.8’de 3250-3500 cm^{-1} ’de gözlemlenen O–H gerilme titreşimi geniş bir absorbsiyon bandı olarak görülmektedir. C=O gruplarının varlığından dolayı 1730 cm^{-1} ’de güçlü bir absorbsiyon bandı görülmektedir. Metilen gruplarından kaynaklı C-H gerilme titreşimi 2900-2950 cm^{-1} ’de ve 1260-1270 cm^{-1} ’de C-O gerilme titreşimleri görülmektedir. Tüm bu piklere ek olarak 1442 C-N ve 1601 cm^{-1} 1583 cm^{-1} ve 1564 cm^{-1} ’de terpiridin yapısına ait pikler görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar terpiridin fonksiyonel akrilat yapısının başarıyla sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.8 : HEMA, Cl-tpy ve terpiridin fonksiyonel HEMA yapılarına ait FTIR spektrumları.



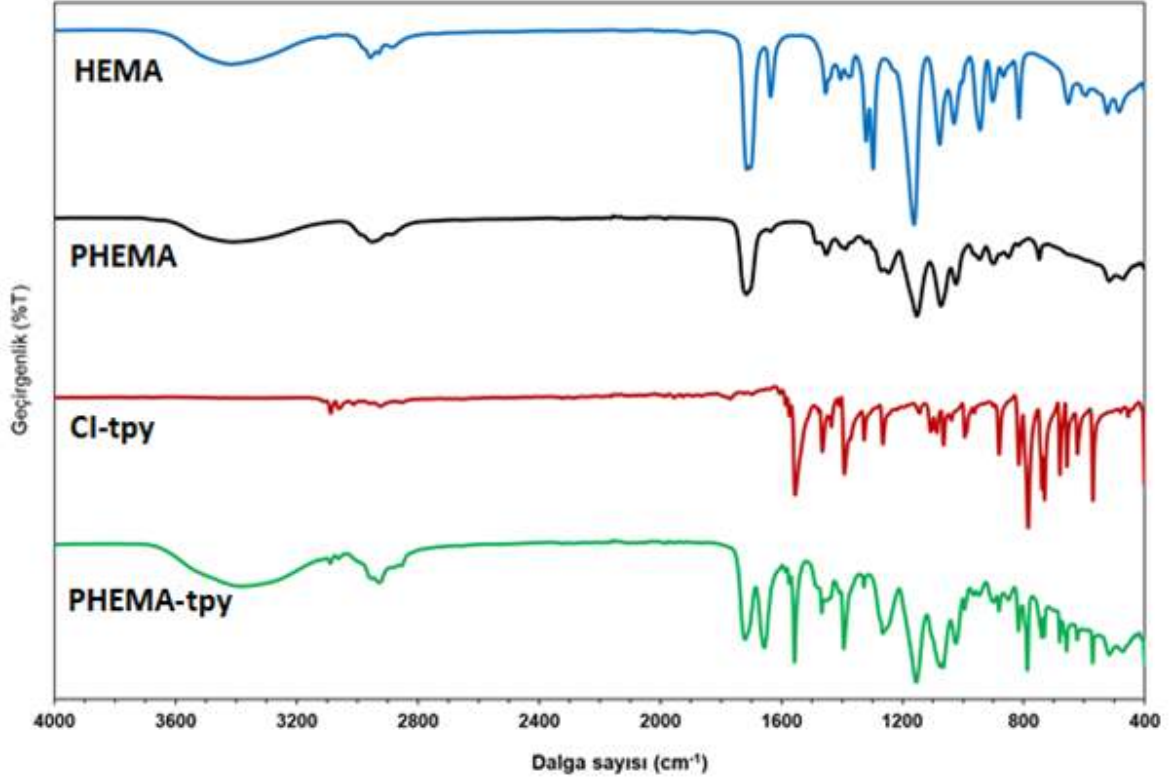
Şekil 4.9 : HEMA (a), CI-tpy (b) ve terpiridin fonksiyonel HEMA (c) yapılarına ait ^1H -NMR spektrumları.

Elde edilen terpiridin fonksiyonel akrilat yapısının detaylı olarak ispatlanması için NMR spektrum analizleri gerçekleştirildi. Bu analiz sonuçları Şekil 4.9'da verildi. 4-kloroterpiridin: ^1H NMR (d^6 DMSO): δ = 7,40 (dd; J = 4,77; 7,62 Hz; $\text{H}_{5,5''}$; 2H), 7,97 (dd, J = 7,83; 7,62 Hz; $\text{H}_{4,4''}$; 2H), 8,49 (s; $\text{H}_{3',5'}$; 2H), 8,60 (d, J = 7,83 Hz; $\text{H}_{3,3''}$; 2H), 8,71 (d; J = 4,77 Hz; $\text{H}_{6,6''}$; 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 121,21 ($\text{C}_{3,3''}$), 121,43 ($\text{C}_{3',5'}$), 124,30 ($\text{C}_{5,5''}$), 137,01 ($\text{C}_{4,4''}$), 146,93 ($\text{C}_{4'}$), 149,21 ($\text{C}_{6,6''}$), 155,02 ($\text{C}_{2,2''}$), 156,74 ($\text{C}_{2',6'}$). Bu analizlerde terpiridin fonksiyonel akrilat yapısında benzer CI-tpy piklerinin yanında akrilat yapısından kaynaklanan alifatik C-H proton pikleri görülmektedir. Her iki grup yapının bulunması hedeflenen yapının sentezlendiğini ispatlamaktadır.

4.2. Terpiridin Temelli Lineer Polimerlerin Karakterizasyonu

4.2.1. Terpiridin fonksiyonel PHEMA yapısının karakterizasyonları

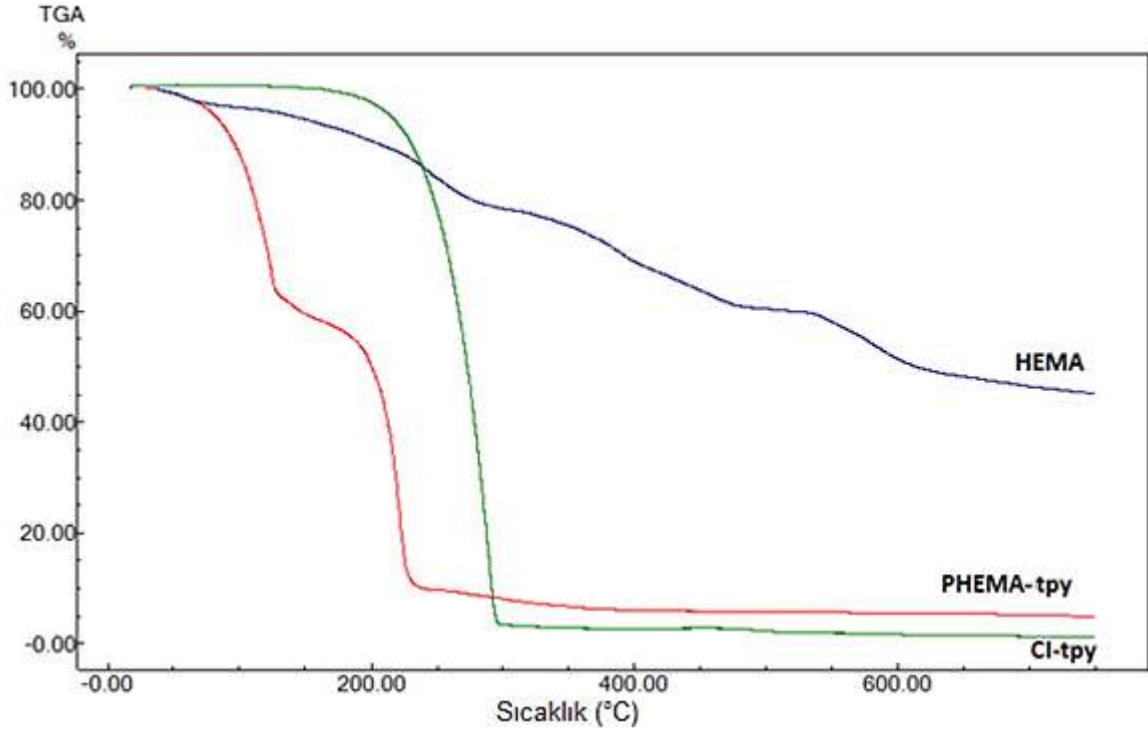
Terpiridin fonksiyonel PHEMA yapısının karakterizasyonu için FTIR ve NMR spektrumları gerçekleştirildi. PHEMA temelli yapıların NMR spektrumunda ise 8,62 ppm değerinde (4H; J =5.2 Hz; $\text{H}_6, \text{H}_{6''}$) dublet, 8,59 ppm değerinde (4H; J =8.4 Hz; $\text{H}_3, \text{H}_{3''}$) dublet, 8,16 ppm değerinde (4H; $\text{H}_{3'}, \text{H}_{5'}$) bir singlet piki, 7,81 ppm değerinde (4H; J =1.9, 7,8 Hz; $\text{H}_4, \text{H}_{4''}$) multiplet ve 7,29 ppm değerinde (4H; J =8,2; 2.1 Hz; $\text{H}_5, \text{H}_{5''}$) multiplet pikleri görülmüştür. Aynı zamanda PHEMA yapısında 4,28 ppm değerinde tpyOCH₂CH₂ protonlarına ait olarak görülen multiplet piki yapının oluştuğunu doğrulamaktadır. Aynı yapının FTIR spektrumunda ise alifatik C-H pikleri 2950 ve 2850 cm^{-1} arasında ve terpiridin halkasından kaynaklı pikler C=N, C-N-C, aromatik C=C, C-N gerilme titreşimleri sırası ile 1601, 1575, 1560 ve 1409 cm^{-1} değerlerinde görüldü (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : HEMA, PHEMA, CI-tpy ve terpiridin fonksiyonel PHEMA yapılarına ait FTIR spektrumları.

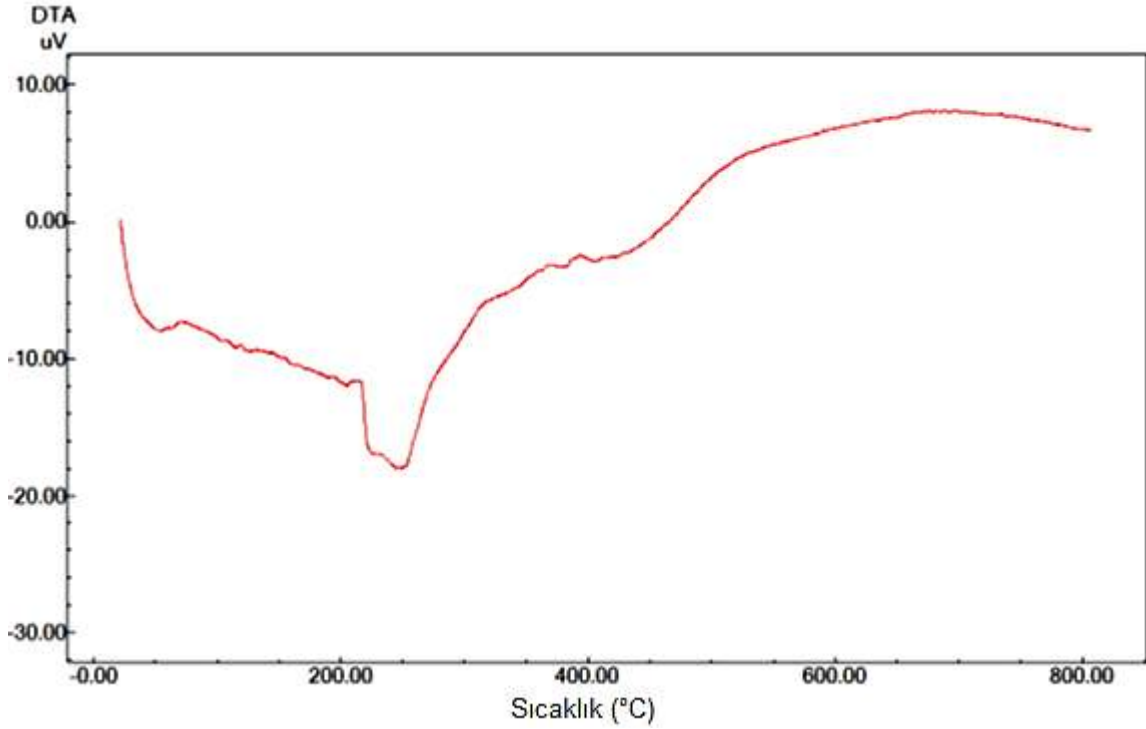
PHEMA yapısı olarak şeffaf transparan ve homojen bir jel yapısı elde edilmiştir. Elde edilen bu yapının çözünürlük testleri yapılarak uygun molekül kütlesi ile çözünürlük arasında korelasyon yapılmıştır. Çözünürlük testinde çözücü olarak toluen, tetrahidrofur, ksilen, etanol ve *N*-metil-2-pirolidon kullanılmıştır.

Sentezlenen yapının termal kararlılığı ve termal bozunma analizleri TGA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu değişim istenilen yapının elde edildiğini gösterir şekilde üç kademeli bir TGA eğrisi (Şekil 4.11) vermiştir. Bu analizlerde belirgin 2 kütle kaybı görülmektedir. Birinci kütle kaybı yapıdaki nemin uzaklaşması ve ikinci kütle kaybı yüzey hidroksil gruplarının kısmi dehidrasyonunu kapsamaktadır. Bu kütle kaybı değeri 50°C'den başlayarak 240°C'ye kadar devam etmektedir. İkinci kütle kaybı değeri ise 240°C'den başlayarak 450°C'ye kadar değişen belirgin bir kütle kaybıdır. Polimerik yapı bu sıcaklıktan sonra bozulmaktadır.

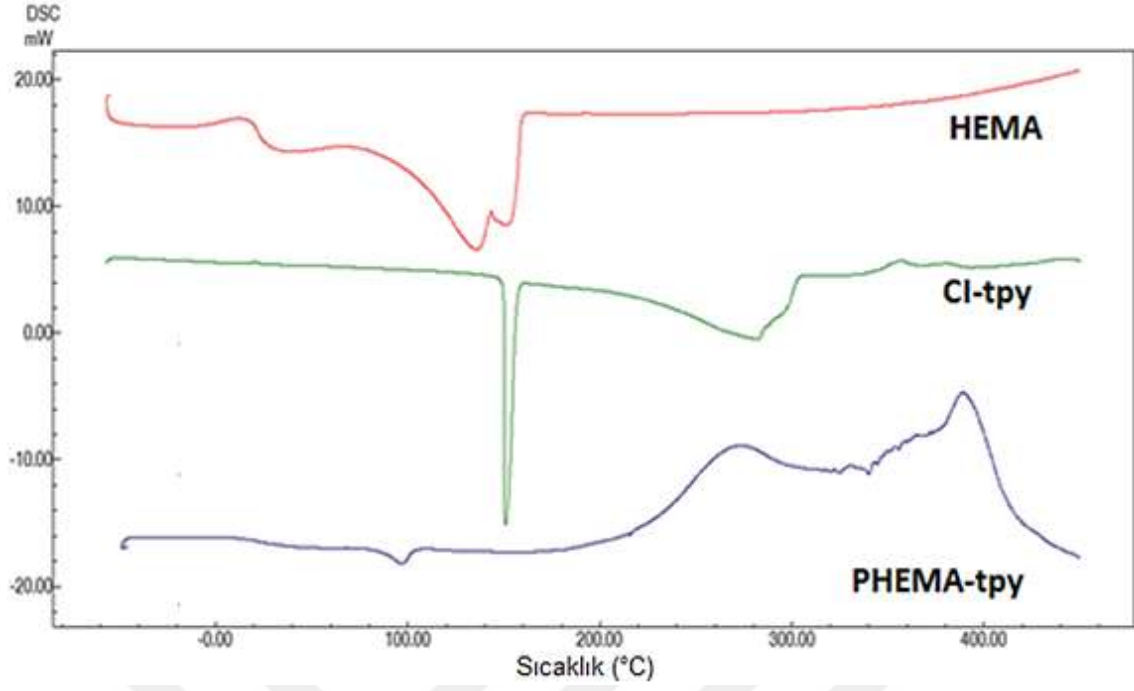


Şekil 4.11 : HEMA, CI-tpy ve PHEMA-tpy yapılarına ait TGA termogramları.

PHEMA yapılarının DTA termogramları ise Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu DTA termogramında TGA da görülen benzer kütle kayıpları ekzotermik bantlar olarak görülmektedir.



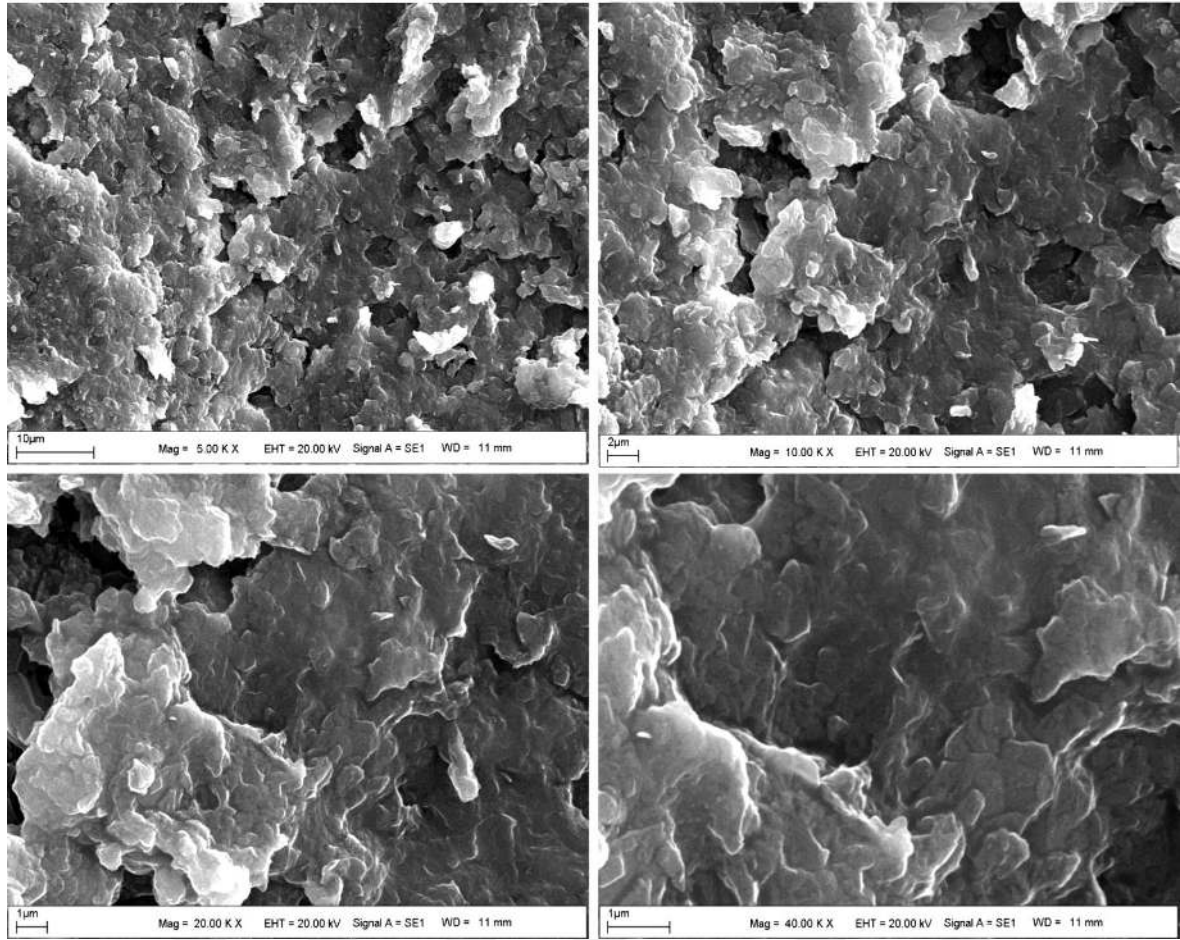
Şekil 4.12 : Terpiridin fonksiyonel PHEMA yapılarına ait DTA termogramı.



Şekil 4.13 : HEMA, CI-tpy, PHEMA-tpy yapılarına ait DSC termogramları.

HEMA, tpy, PHEMA-tpy yapılarına ait DSC eğrileri Şekil 4.13’de verilmiştir. Bu eğrilerde, CI-tpy için yaklaşık 150 °C civarında keskin bir erime piki görülmektedir. Elde edilen PHEMA-tpy yapısının DSC eğrisinde ise yaklaşık 96°C civarında bir Tg geçişi görülmüştür. Bu geçiş istenilen polimerik yapının oluştuğunu bize ispatlamaktadır.

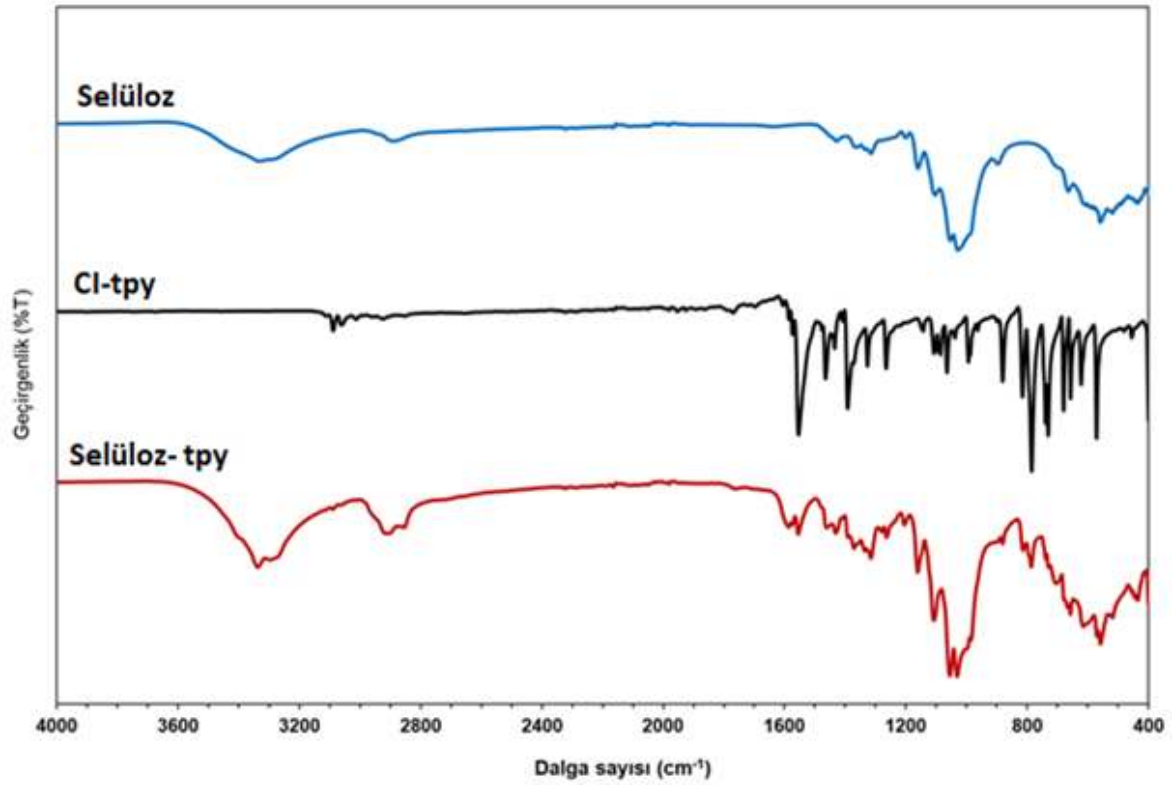
Çalışma kapsamında elde edilen PHEMA-tpy yapısının yüzey özellikleri ve yüzey elementel dağılımı SEM ve EDX analizi ile belirlenmiştir. Bu analizlere ait SEM görüntüleri farklı büyütmelerde olacak şekilde Şekil 4.14’te verilmiştir. Bu şekilde elde edilen yapının homojen ve saf olduğu görülmekte olup yapı üzerinde herhangi bir farklı faz ya da safsızlık görülmemektedir. Yapı klasik esnek polimer morfolojisi sergilemiştir.



Şekil 4.14 : Terpiridin fonksiyonel PHEMA numunesinin SEM görüntüleri.

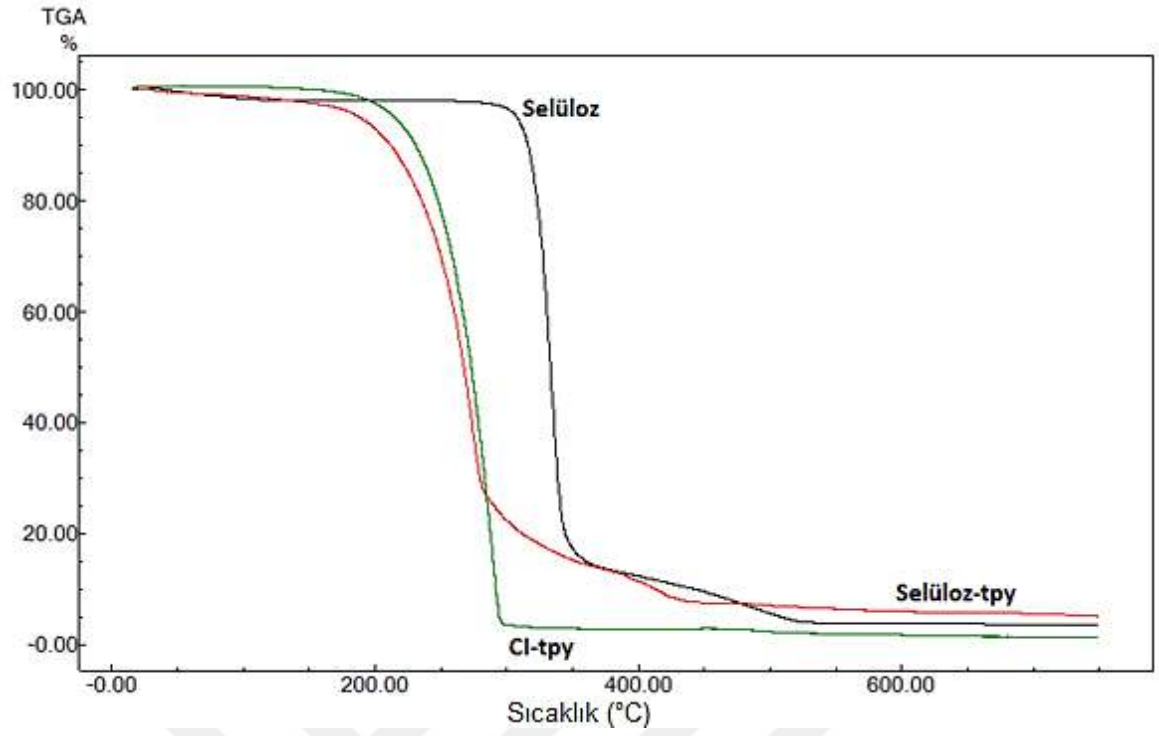
4.2.2. Terpiridin fonksiyonel selüloz yapısının karakterizasyonu

Elde edilen selüloz-tpy yapısı FTIR, termal analiz, SEM teknikleri ile karakterize edildi. ^1H NMR (300 MHz, d_6 DMSO, 25°C): δ = 6,56 (s, H aromatik, 4H), 7,55 (m, H5,5'', 4H), 8,01 (m, H4,4'', 4H), 8,38 (s, H3',5', 4H), 8,68 (m, H3,3'', 4H), 8,88 (m, 6,6'', 4H). , IR (ATR): 2883, 2742 (CH_2), 1601, 1583, 1564 cm^{-1} (tpy), 1279, 1241 ve 1146 cm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$).

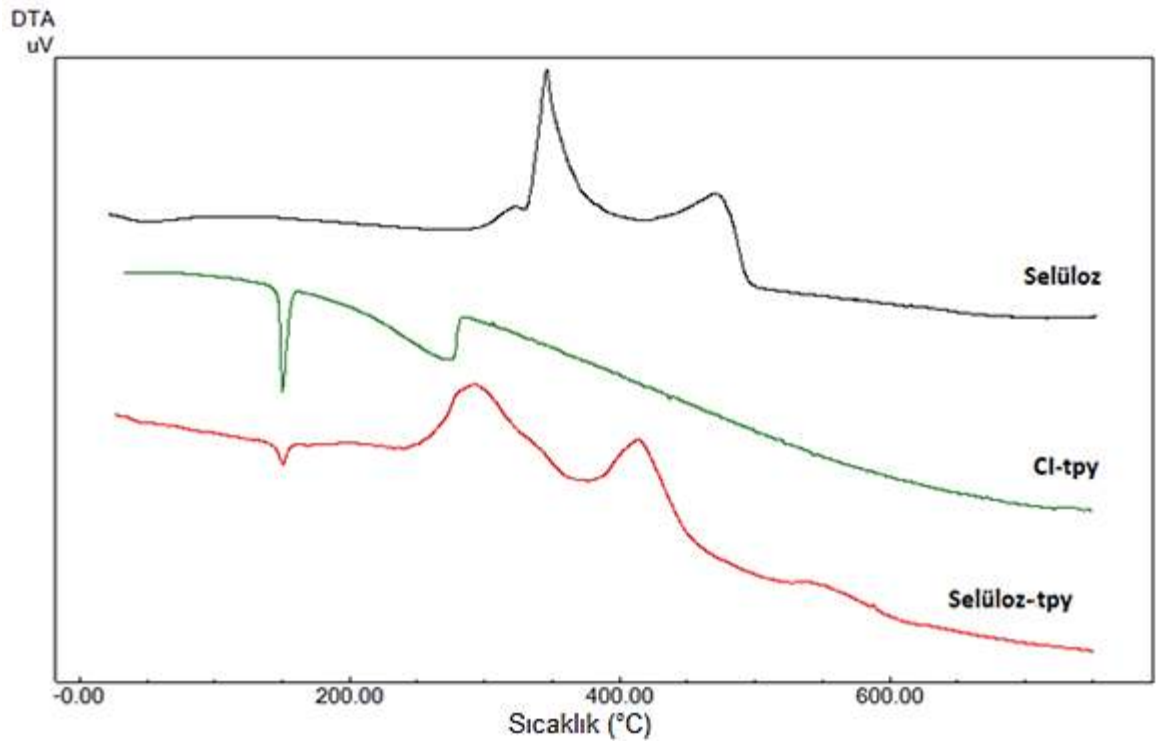


Şekil 4.15 : Selüloz, CI-tpy ve selüloz-tpy yapılarına ait FTIR spektrumları.

Terpiridin fonksiyonel selüloz yapısında serbest –OH gruplarına terpiridin gruplarının dahil olması ile selüloz yapısının mekanik ve fiziksel özellikleri değişmektedir. Çünkü selüloz yapılarındaki zincirler arası etkileşimler azalmaktadır. Bu değişimleri belirleyebilmek için termal analizler gerçekleştirildi. Şekil 4.16’da selüloz, CI-tpy ve selüloz-tpy yapılarına ait TGA termogramları verildi. Saf selüloz yapısında üç kademeli bir bozulma söz konusudur. Birinci kütle kaybında yapısal nemin uzaklaşması söz konusudur. İkinci kütle kaybı ana yapı bozulmaktadır. Son kütle kaybı ise karbonizasyondan kaynaklı olan kütle kaybıdır. CI-tpy yapısı tek bir keskin düşüş ile kütle kaybına uğramaktadır. Ancak selüloz-tpy yapısında aromatik yapıların selüloz ünitelerine dahil olması ile termal kararlılık artmıştır.



Şekil 4.16 : Selüloz, CI-tpy ve selüloz-tpy yapılarına ait TGA termogramları.

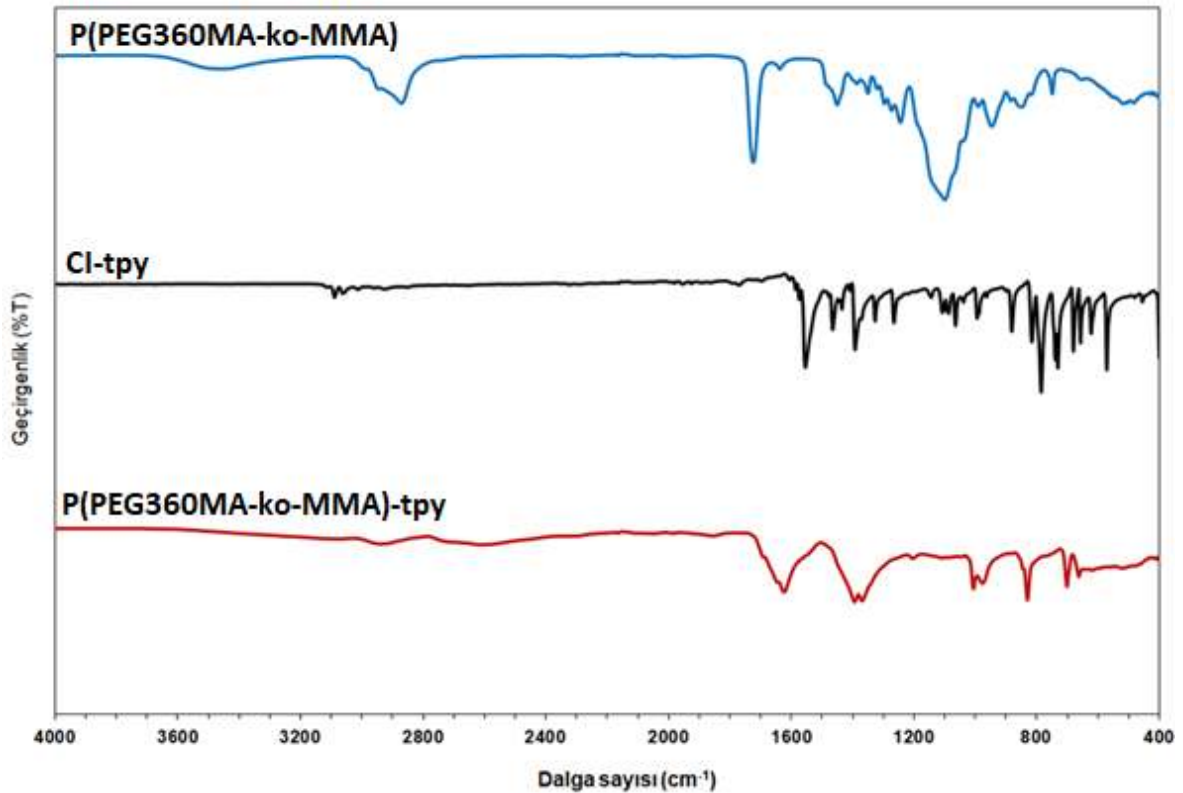


Şekil 4.17 : Selüloz, CI-tpy ve selüloz-tpy yapılarına ait DTA termogramları.

4.3. Terpiridin Temelli Kopolimerlerin Karakterizasyonları

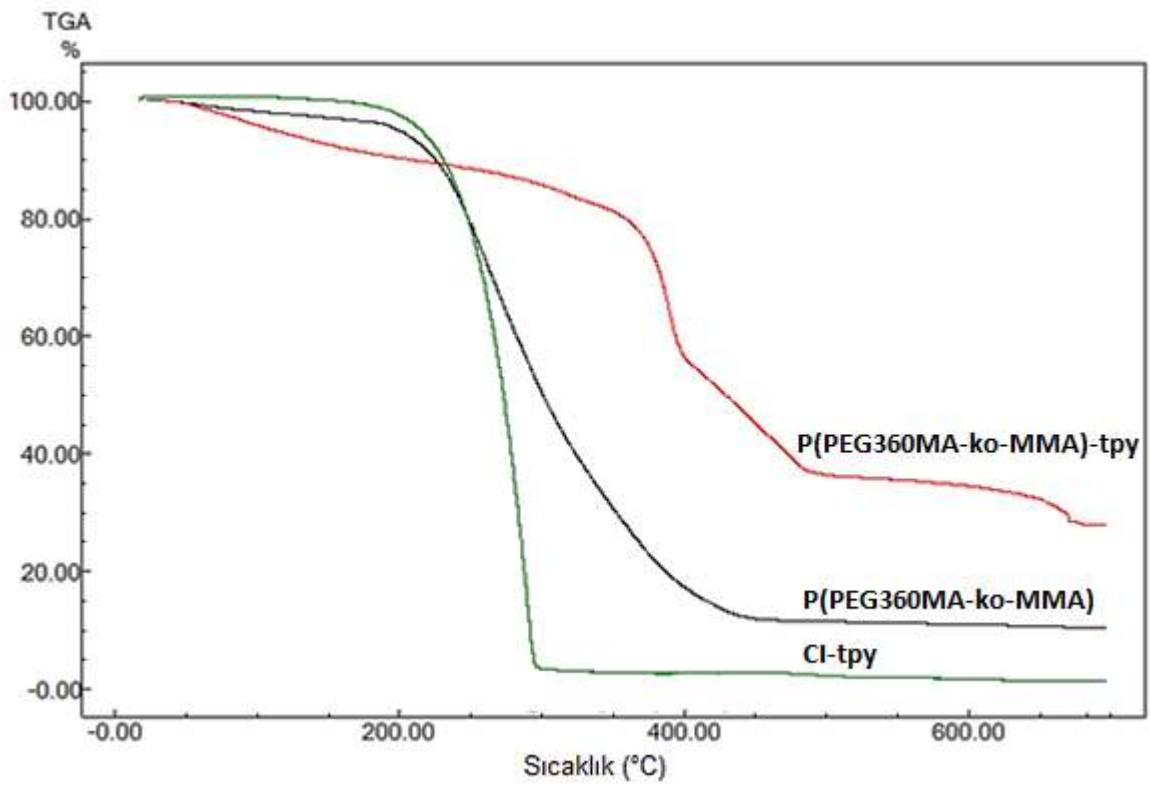
4.3.1. Terpiridin fonksiyonel P(PEG360MA-ko-MMA) ve terpiridin fonksiyonel P(PEG500MA-ko-MMA) kopolimerlerinin karakterizasyonu

Tez kapsamında iki farklı uzunlukta polietilenglikol yan grup içeren akrilat yapılarına terpiridin üniteleri bağlandı. Elde edilen yapılar FTIR analizleri ile karakterize edildi. PEG360MA-ko-MMA, CI-tpy ve P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.18’de verildi. Bu şekil üzerinde özellikle yapıya terpiridin gruplarının bağlanması ile C-N gerilme titreşimleri 1440 cm^{-1} civarında belirgin olarak görülmektedir. CI-tpy halkasından kaynaklı pikler C=N, C-N-C, aromatik C=C, C-N gerilme titreşimleri sırası ile 1601 , 1575 , 1560 ve 1409 cm^{-1} değerlerinde görüldü. Ayrıca yapıda akrilat temelli polimerik ana zincir gruplarından kaynaklı C-H gerilme titreşimleri 2850 - 2950 cm^{-1} ’de görülmektedir. C-C ana polimerik iskelet pikleri 1390 cm^{-1} ve 1510 cm^{-1} ’de görülmektedir. Ester yapısına ait karbonil gerilme titreşimi (C=O) 1700 cm^{-1} civarında görülmektedir. C-O-C gerilme piki ise yaklaşık olarak 1100 cm^{-1} ’de değerinde bulunmaktadır ve istenilen yapıyı doğrulamaktadır.

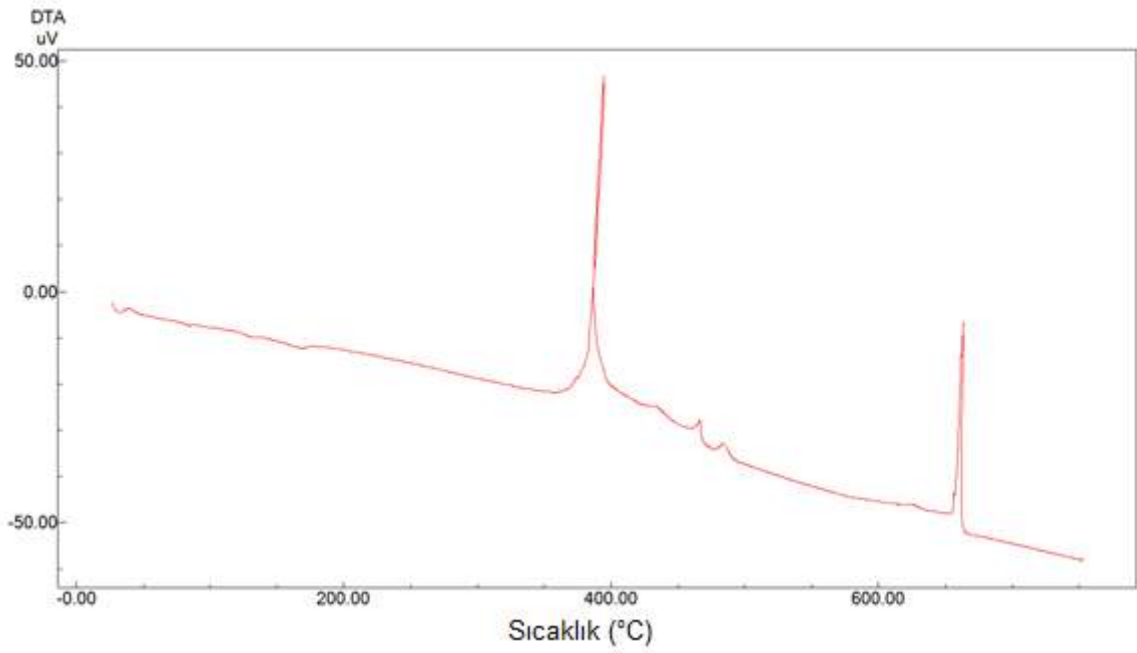


Şekil 4.18: P(PEG360MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait FTIR spektrumları.

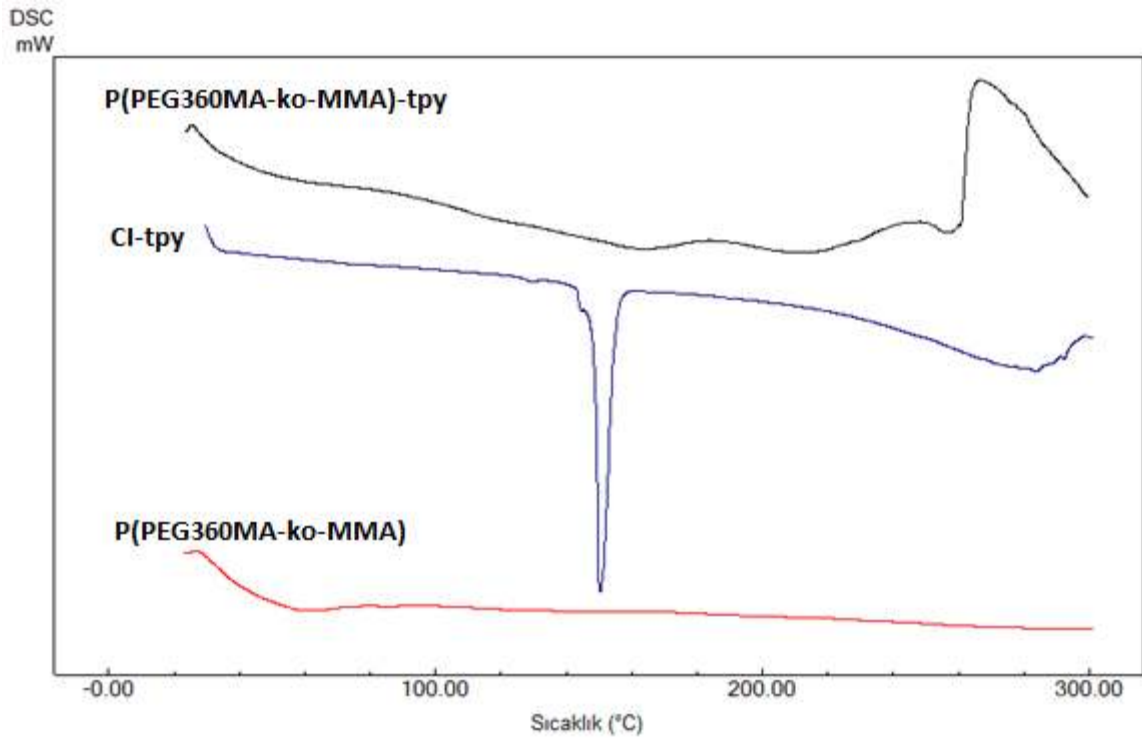
Şekil 4.19’da P(PEG360MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait termogramlar verilmiştir. Bu termogramlarda P(PEG360MA-ko-MMA) polimer zinciri ana iskelet yapısının iki kademeli olarak bozunduğu gözlemlendi. CI-tpy yapısı ise 250-300 °C arasında hızlı ve keskin bir termal degradasyon vermektedir. Ancak elde edilen P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapısının termal dayanımı yüksektir ve diğer yapılardan farklı bir termal eğri vermiştir. Özellikle düşük 100°C ve 170°C arasında yapıdaki nemin uzaklaşmasından kaynaklı bir kütle kaybı vermektedir. Daha sonra üç kademeli bir bozunma göstermektedir. Bu üç kademeli bir TGA eğrisi istenilen yapının elde edildiğini gösterir.



Şekil 4.19 : P(PEG360MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait TGA termogramları.



Şekil 4.20 : Terpiridin fonksiyonel P(PEG360MA-ko-MMA) yapısına ait DTA termogramı.

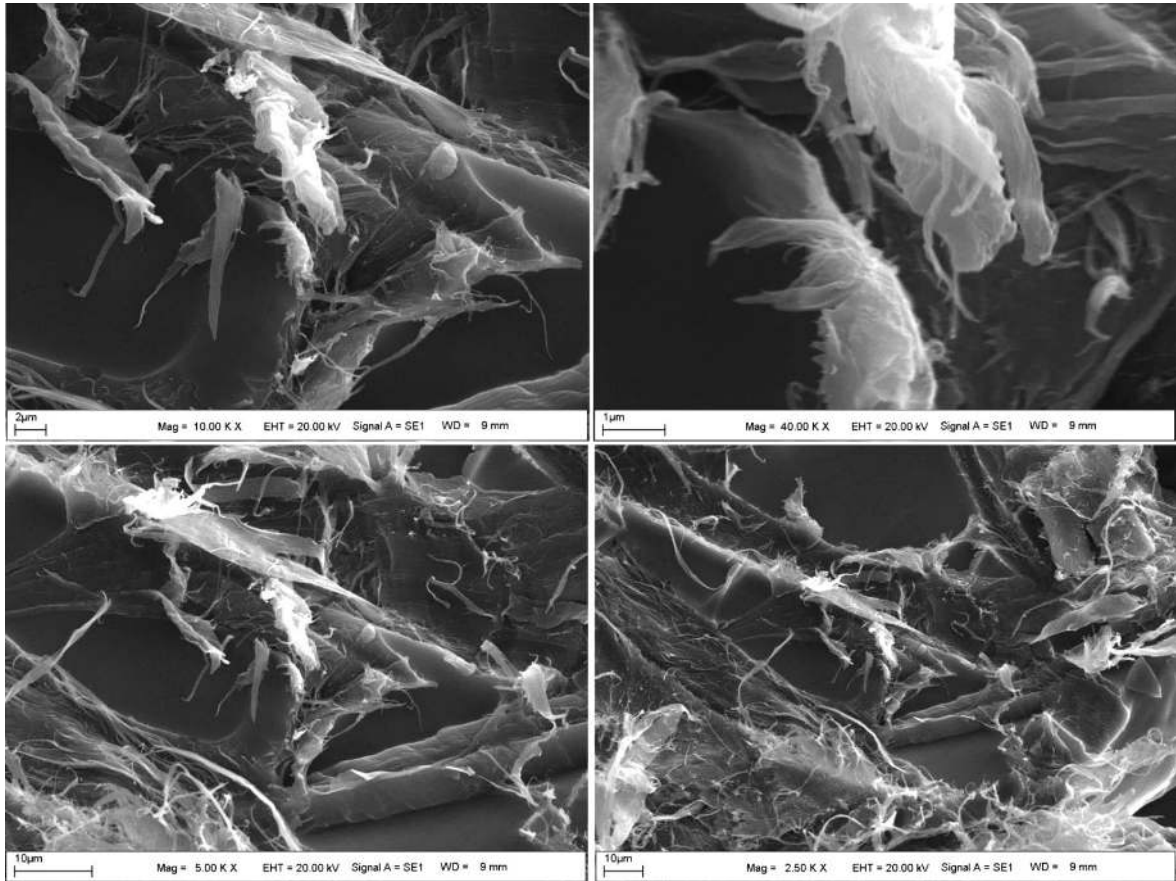


Şekil 4.21 : P(PEG360MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait DSC termogramları.

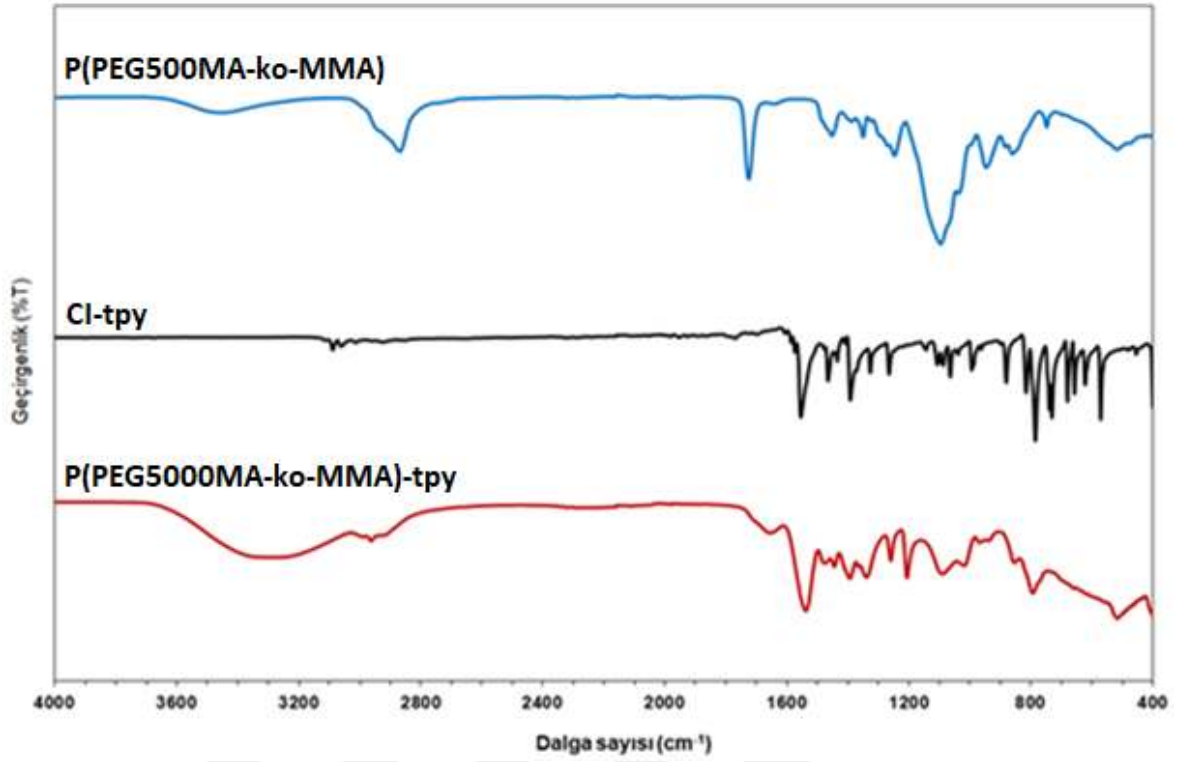
P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy numunesinin termal özellikleri Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'deki TGA, DTA ve DSC termogramları ile verildi. TGA analizinde

P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy numunesinin dört farklı kütle kaybı verdiği görülmüştür. Birinci kütle kaybı yapısal nemden kaynaklanırken, ikinci kütle kaybı polimer zinciri ana iskelet yapısı üzerindeki yan grupların bozunmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü kütle kaybı P(PEG360M-ko-MMA) yapısının termal degradasyonu ve son kütle kaybı ise karbonizasyondan kaynaklanmaktadır. P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy yapısının DSC termogramında yaklaşık 45 °C’de belirgin Tg geçişi tespit edilmiştir. Bu Tg geçişi istenilen polimerik yapının elde edildiğini ispatlamaktadır.

P(PEG360MA-ko-MMA)-terpiridin SEM Analizi yapının yüzey özelliklerini belirlemek için gerçekleştirildi ve Şekil 4.22’de verildi. Bu şekil üzerinde yer yer lifsi ve homojen bir yüzey morfolojisi belirlenmiştir.

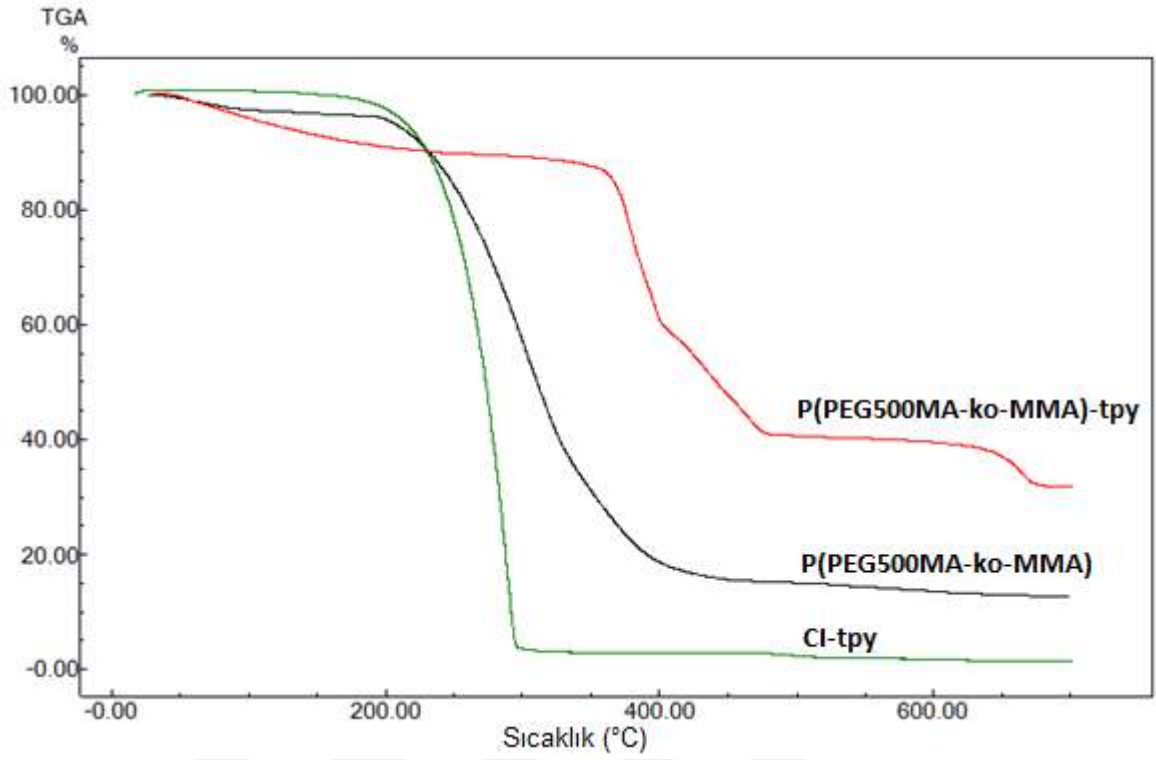


Şekil 4.22 : Terpiridin fonksiyonel P(PEG360MA-ko-MMA) numunesinin SEM görüntüleri.

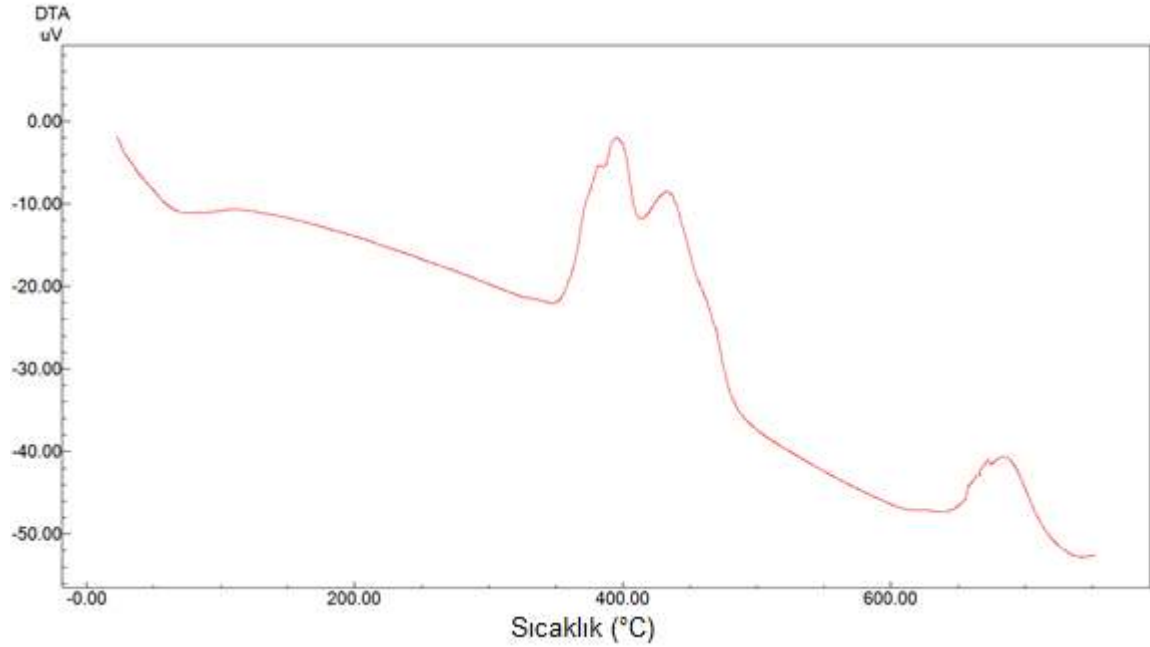


Şekil 4.23 : P(PEG500MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait FTIR spektrumları.

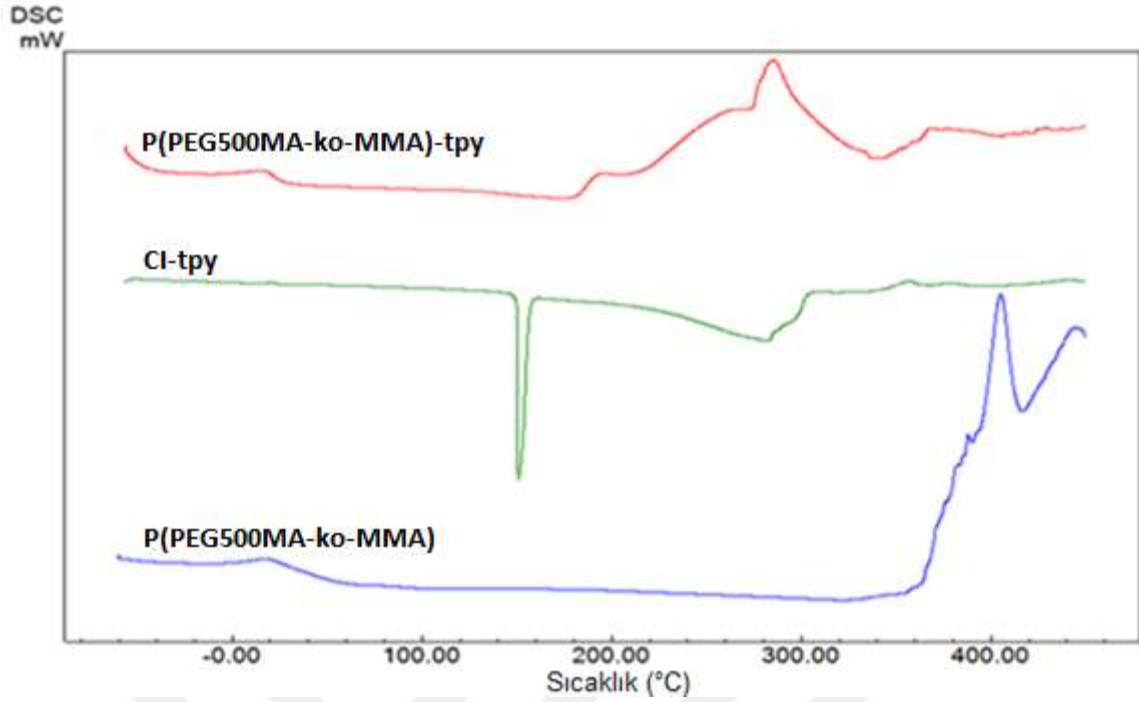
P(PEG500MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapısının FTIR analizine ait spektrum reaktif spektrumları ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.23’de verilmiştir. Bu spektrum üzerinde hem P(PEG500MA-ko-MMA) gruplarına ait pikler hem de yapıya bağlanan CI-tpy gruplarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.24 : P(PEG500MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait TGA termogramları.



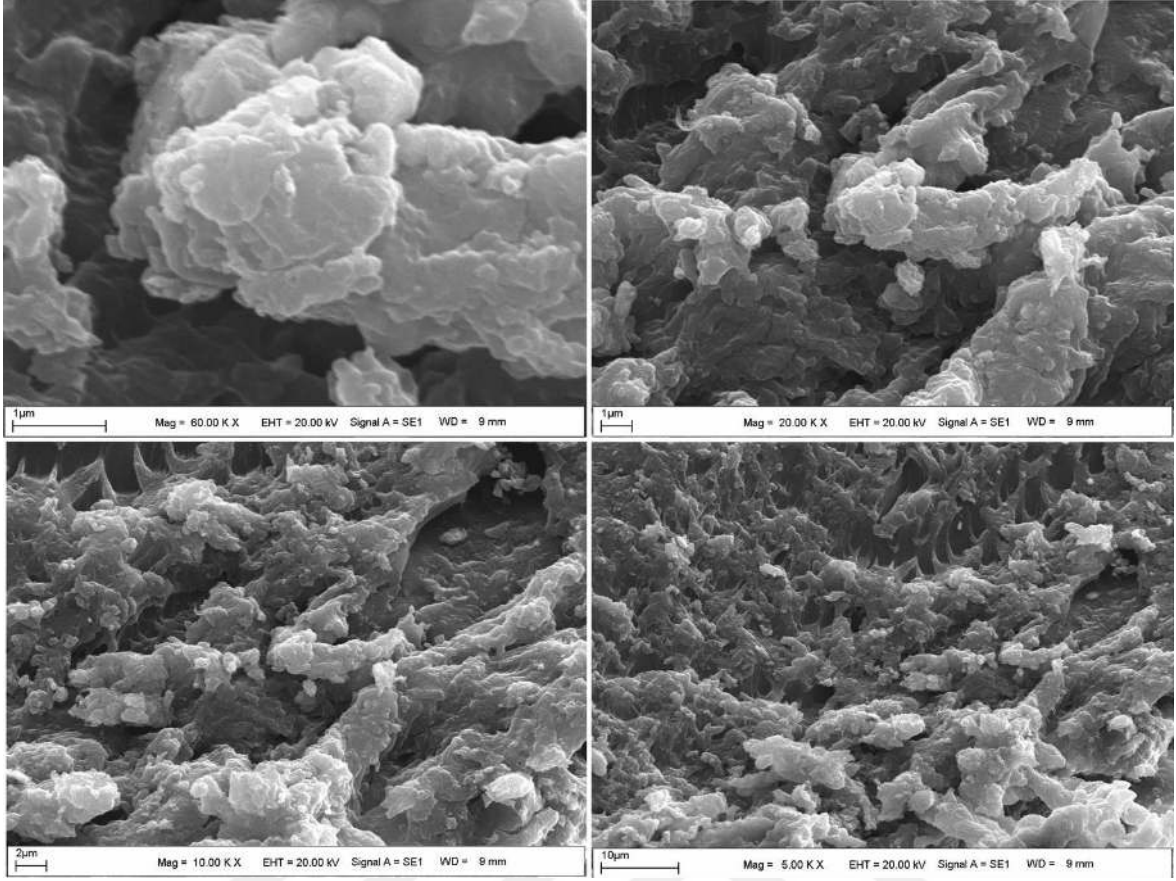
Şekil 4.25 : Terpiridin fonksiyonel P(PEG500MA-ko-MMA) yapısına ait DTA termogramı.



Şekil 4.26 : P(PEG500MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapılarına ait DSC termogramları.

P(PEG500MA-ko-MMA), CI-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapılarının termal özellikleri TGA, DTA ve DSC analizleri ile gerçekleştirildi. Bu analiz sonuçları Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da verildi. Tez kapsamında yapılan diğer kopolimer yapısına benzer şekilde elde edilen kopolimer yapısında dört kademeli bir bozunma gözlemlendi. Birinci kütle kaybı yapısal nemden kaynaklanırken, ikinci kütle kaybı akrilat gruplarındaki yan grupların bozunmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü kütle kaybı P(PEG500MA-ko-MMA) yapısının termal degradasyonu ve son kütle kaybı ise karbonizasyondan kaynaklanmaktadır. Ayrıca yaklaşık 65°C civarında görülen T_g geçişi polimerik yapının oluştuğunu ispatlamaktadır.

P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy SEM analiz görüntüleri Şekil 4.27’de farklı büyütme ölçeklerinde olacak şekilde verilmiştir. Bu görüntülerde yapının homojen ve saf olduğu görülmektedir.

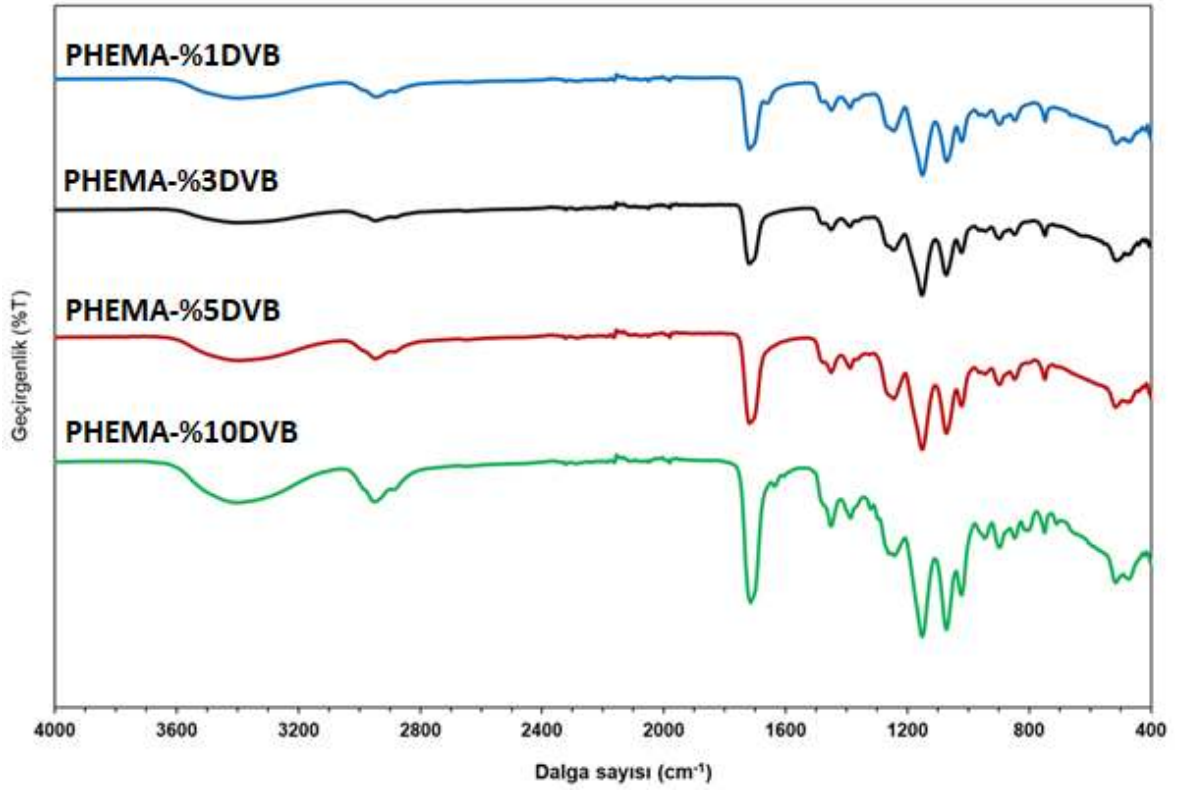


Şekil 4.27 : P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy numunesinin SEM görüntüleri.

4.4. Terpiridin Fonksiyonel Çapraz Bağlı Polimerlerin Karakterizasyonu

4.4.1. HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren polimerlerin karakterizasyonu

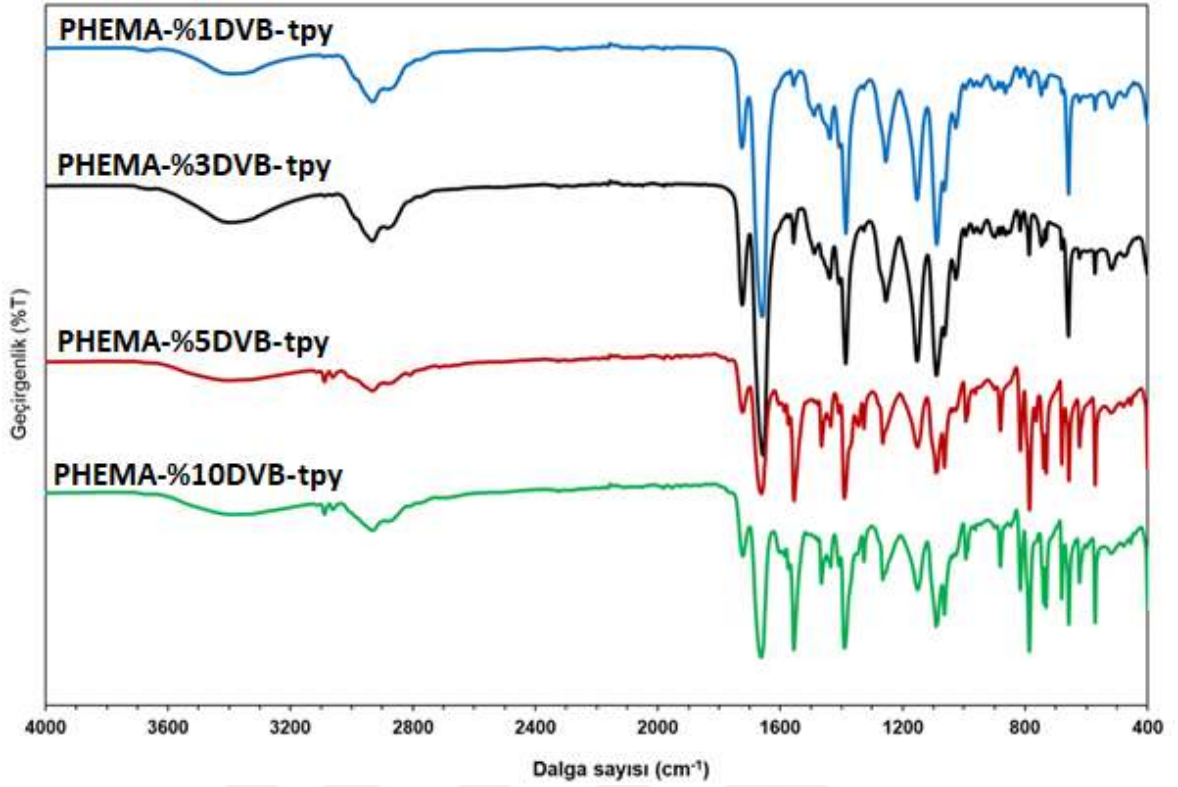
Çalışma kapsamında özellikle kataliz uygulamalarında farklı solventlerde katalizör kaybını önlemek için polimer destekli yapının çapraz bağlanması sağlanmıştır. Bu tür bir çapraz bağlanma için HEMA yapısı içerisine farklı oranlarda divinil benzen ilave edildi ve çapraz bağlanma oranı ayarlandı. Bu sayede elde edilen polimer yapılarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.28’de verildi. Bu spektrumlarda özellikle $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ arasında serbest OH gruplarına ait hidrojen bağı gerilme titreşimi görülmektedir. $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ arasında polimerik yapı ana zincir C-H yapısına ait alifatik gerilme titreşimi görülmektedir. 1360 cm^{-1} ’de görülen keskin pik C-C gerilme titreşimidir. 1780 cm^{-1} ’de görülen keskin pik ise C=O gerilme titreşimidir. Ayrıca 725 cm^{-1} ’de aromatik C-H piki görülmektedir. Ayrıca 1080 ve 1160 cm^{-1} ’deki pikler divinil benzen miktarı arttıkça artmaktadır. Tüm bu değişimler istenilen çapraz bağlı polimer yapısının elde edildiğini ispatlamaktadır.



Şekil 4.28 : HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren polimerlerin FTIR spektrumları.

4.4.2. Terpiridin fonksiyonel HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen polimerlerinin Karakterizasyonları

Bölüm 4.3.1’de elde edilen yapılara terpiridin grupları bağlandı ve yapıları FTIR spektrumu ile karakterize edildi. HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren terpiridin fonksiyonel polimerlerin FTIR spektrumları Şekil 4.29’da verildi.

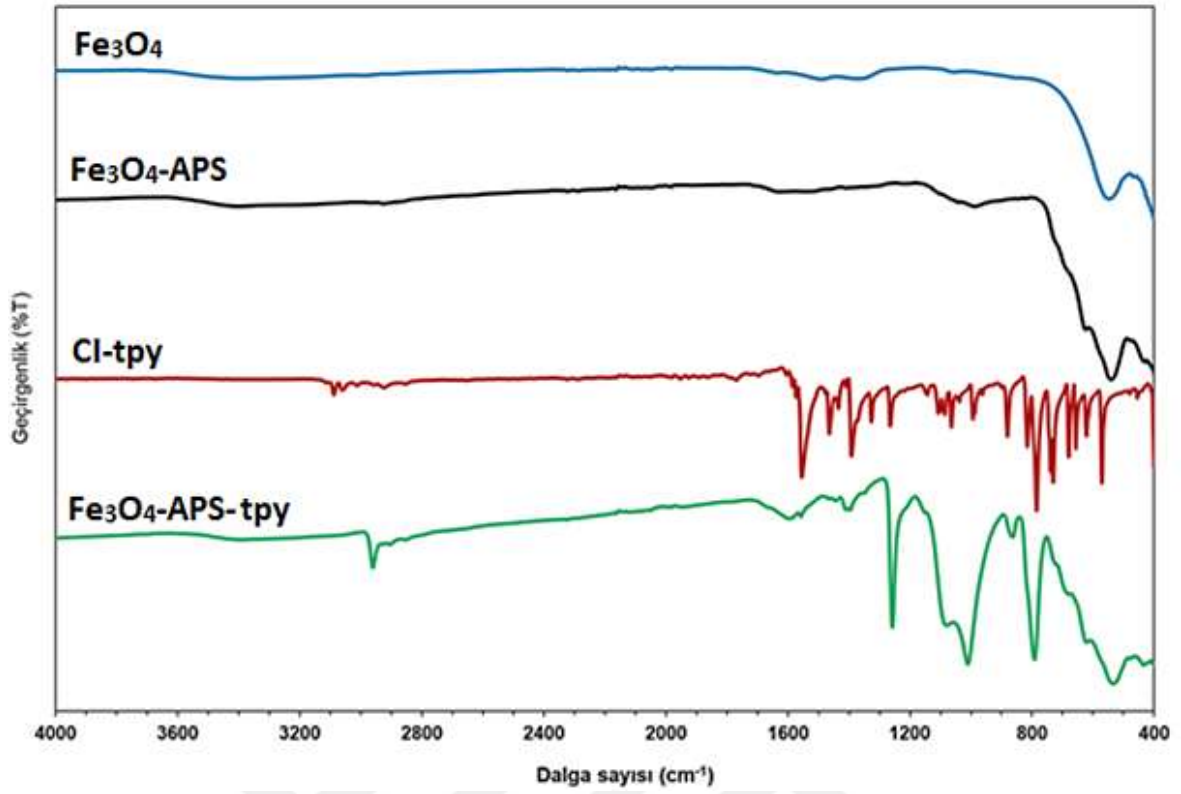


Şekil 4.29 : HEMA ve farklı oranlarda divinilbenzen içeren terpiridin fonksiyonel polimerlerin FTIR spektrumları.

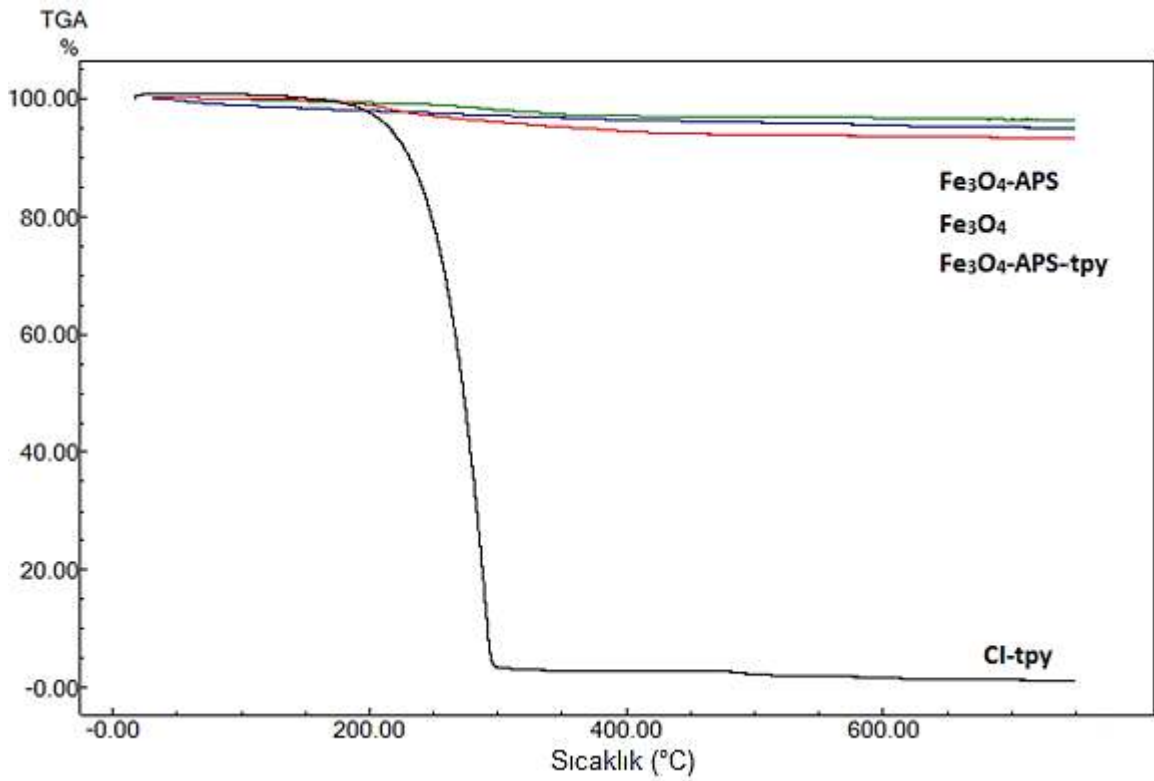
4.5. Terpiridin Temelli Hibrit Materyallerin Karakterizasyonu

4.5.1. Terpiridin fonksiyonel Fe₃O₄ nanopartiküllerinin karakterizasyonu

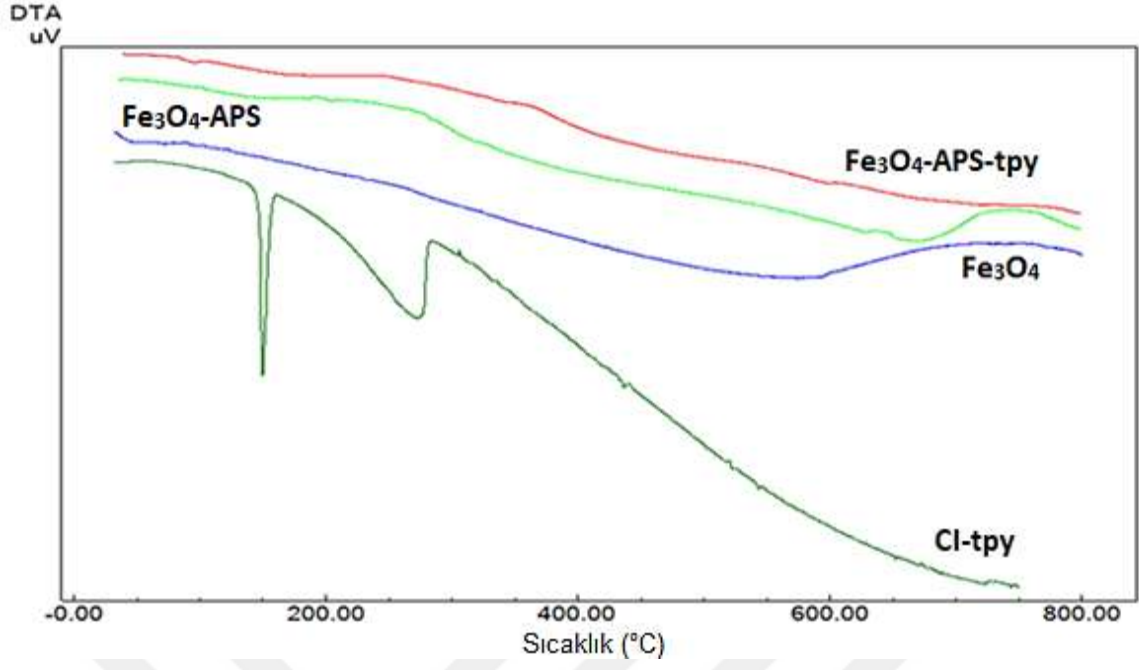
Fe₃O₄, CI-tpy, Fe₃O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel Fe₃O₄ yapılarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.30’da verildi. Özellikle elde edilen Fe₃O₄ yapısının FTIR spektrumuna göre sadece 540 cm⁻¹ civarında Fe-O-Fe piki ve 4260 cm⁻¹ civarında Fe-O gerilme piki görüldü. Bu yapı üzerine APS grupları bağlanınca 2850-2930 cm⁻¹ civarında alifatik C-H pikleri görüldü terpiridin gruplarının yapıya dahil olması ile aromatik piridin ünitelerinden kaynaklı piklerin yapıya dahil olduğu görülmektedir. Özellikle terpiridin halkasından kaynaklı pikler C=N, C-N-C, aromatik C=C, C-N gerilme titreşimleri sırası ile 1601, 1575, 1560 ve 1409 cm⁻¹ değerlerinde görüldü. Tüm bu pikler yapıda terpiridin ünitelerinin varlığını ispatlamaktadır. Fe₃O₄ , CI-tpy, Fe₃O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel Fe₃O₄ yapılarına ait termal analiz sonuçları Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de verilmiştir.



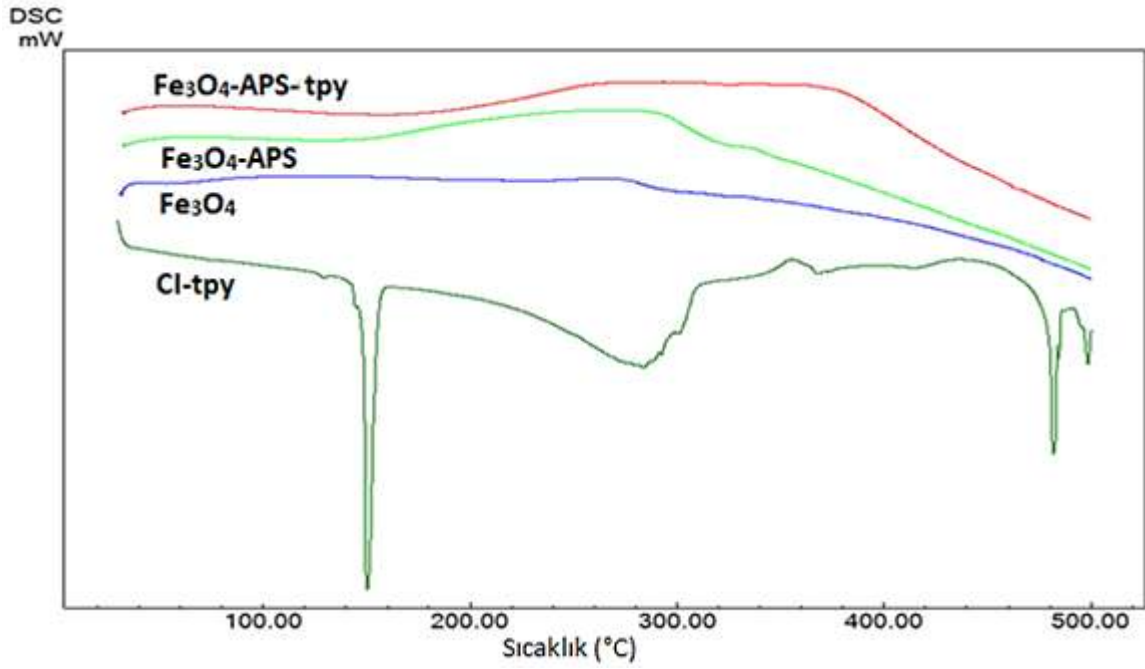
Şekil 4.30 : Fe_3O_4 , Cl-tpy, Fe_3O_4 -APS ve terpiridin fonksiyonel Fe_3O_4 yapılarına ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.31 : Fe_3O_4 , Cl-tpy, Fe_3O_4 -APS ve terpiridin fonksiyonel Fe_3O_4 yapılarına ait TGA termogramları.



Şekil 4.32 : Fe₃O₄ , CI-tpy, Fe₃O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel Fe₃O₄ yapılarına ait DTA termogramları.



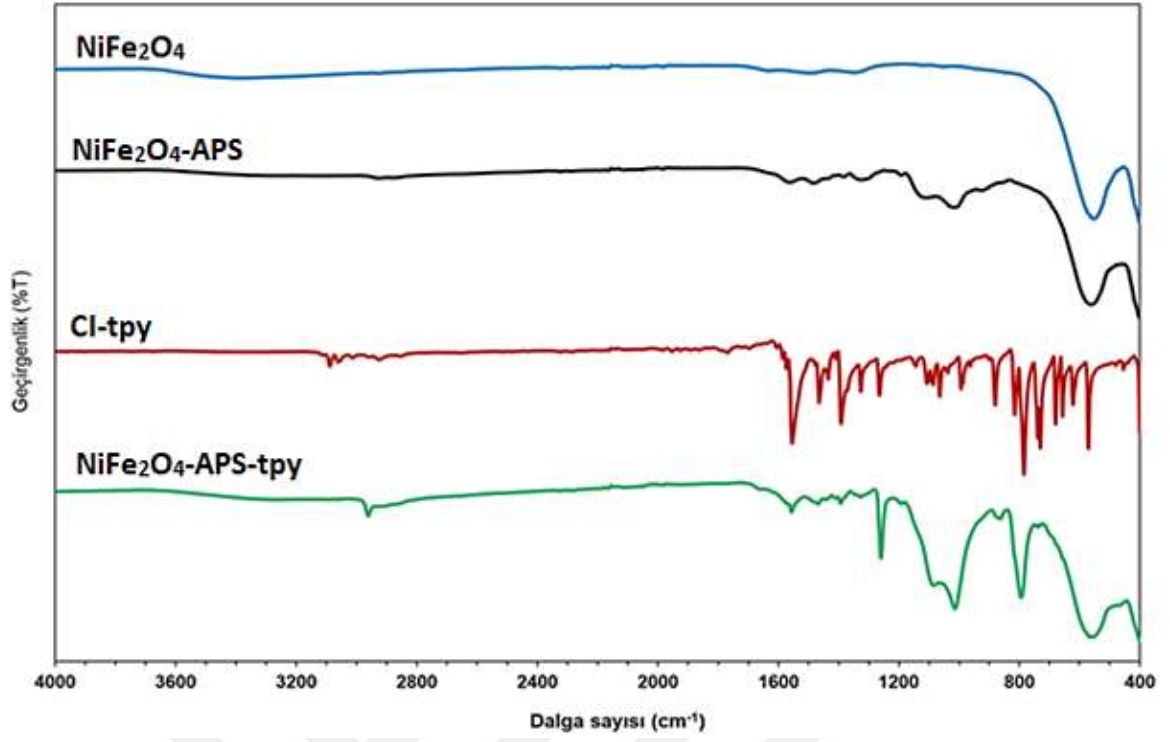
Şekil 4.33 : Fe₃O₄ , CI-tpy, Fe₃O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel Fe₃O₄ yapılarına ait DSC termogramları.

Terpiridin fonksiyonel nanopartikül yapıların termal özellikleri ve yapıya eklenen terpiridin ünitelerinin miktarı termal analiz yöntemeleri ile belirlendi. Özellikle TGA analizinde saf Fe_3O_4 yapısı için belirgin bir kütle kaybı görülmedi. APS grupları yapıya bağlanınca yaklaşık %3'lük bir kütle kaybı görüldü bu değişim yüzeye %3 aminopropil gruplarının dahil olduğunu göstermektedir. Amino grupları üzerine daha büyük bir grup olarak terpiridin gruplarının dahil olması ile toplam kütle kaybı değeri artmıştır. Bu değer yaklaşık %8,5 civarına değişmiştir. Sonuç olarak bu artış yüzeye organik bir grubun bağlandığını net olarak ortaya koymaktadır.

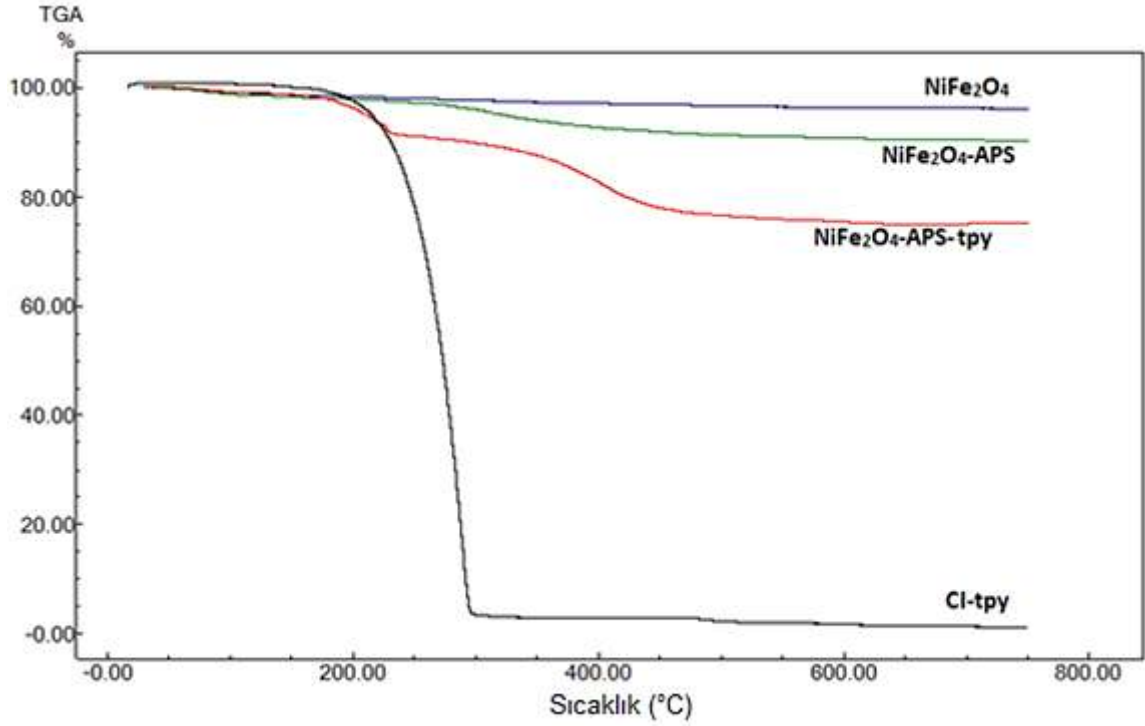
Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de verilen DTA ve DCS termogramları bu yorumu doğrulamaktadır.

4.5.2. Terpiridin fonksiyonel NiFe_2O_4 nanopartiküllerinin karakterizasyonu

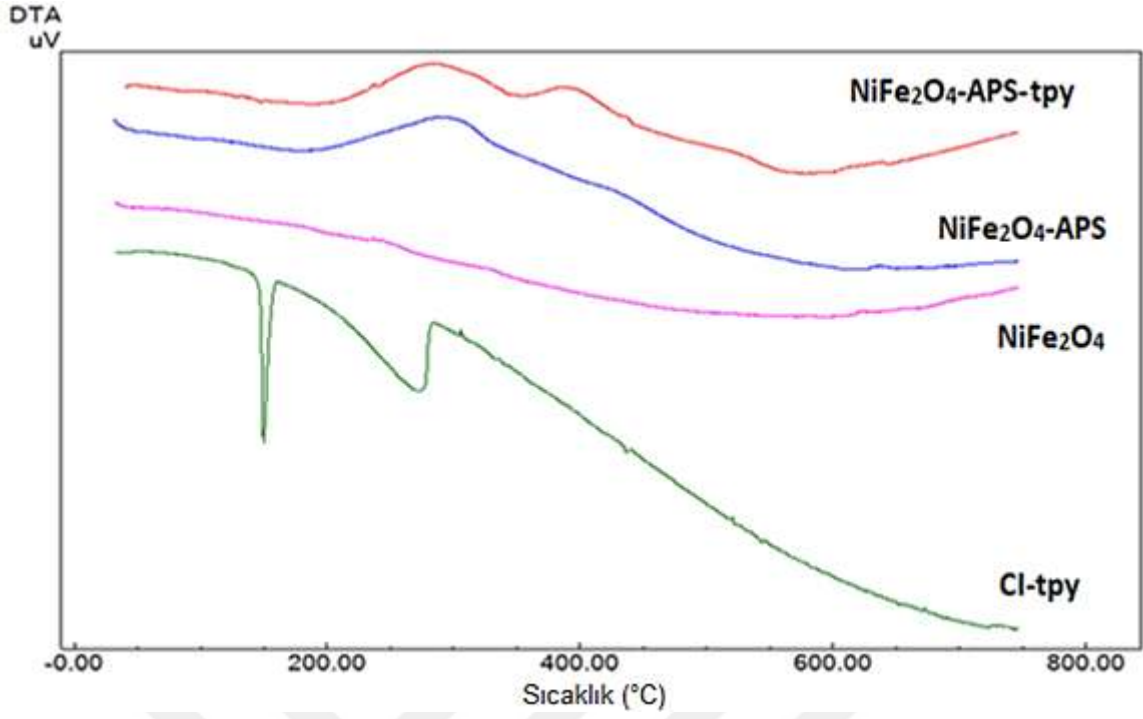
NiFe_2O_4 , CI-tpy, NiFe_2O_4 -APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe_2O_4 yapılarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.34'de verildi. 600 ve 400 cm^{-1} civarındaki bantlar, sırasıyla tetrahedral ve oktahedral bölgelerde bulunan M-O'nun gerilme titreşimlerine atfedilir. FTIR spektrumlarında, varlığını gösteren NiFe_2O_4 titreşim modları ayırt edilebilir. Bu yapı üzerine APS grupları bağlanınca 2850-2930 cm^{-1} civarında alifatik C-H pikleri görüldü. Terpiridin gruplarının yapıya bağlanması ile aromatik piridin ünitelerinden kaynaklı pikler yapıya dahil oldu. Terpiridin halkasından kaynaklı pikler C=N, C-N-C, aromatik C=C, C-N gerilme titreşimleri sırası ile 1601, 1575, 1560 ve 1409 cm^{-1} değerlerinde görüldü. Tüm bu pikler yapıda terpiridin ünitelerinin varlığını ispatlamaktadır. NiFe_2O_4 , CI-tpy, NiFe_2O_4 -APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe_2O_4 yapılarına ait termal analiz sonuçları Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de verilmiştir.



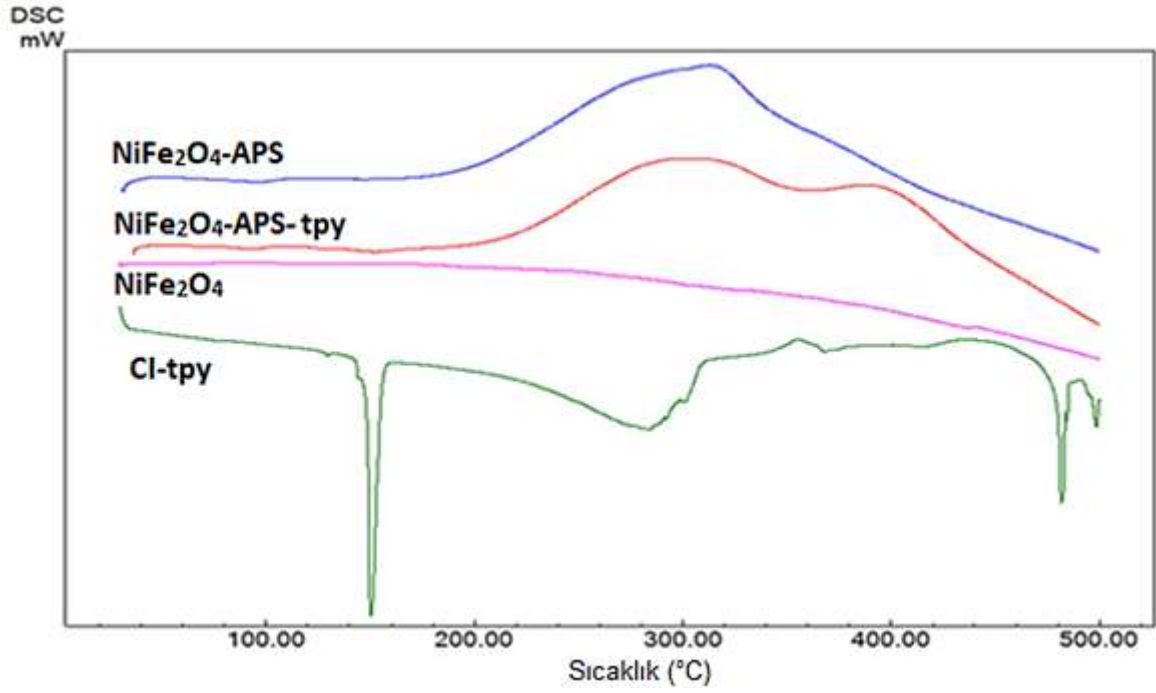
Şekil 4.34 : NiFe₂O₄ , Cl-tpy, NiFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe₂O₄ yapılarına ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.35 : NiFe₂O₄ , Cl-tpy, NiFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe₂O₄ yapılarına ait TGA termogramları.



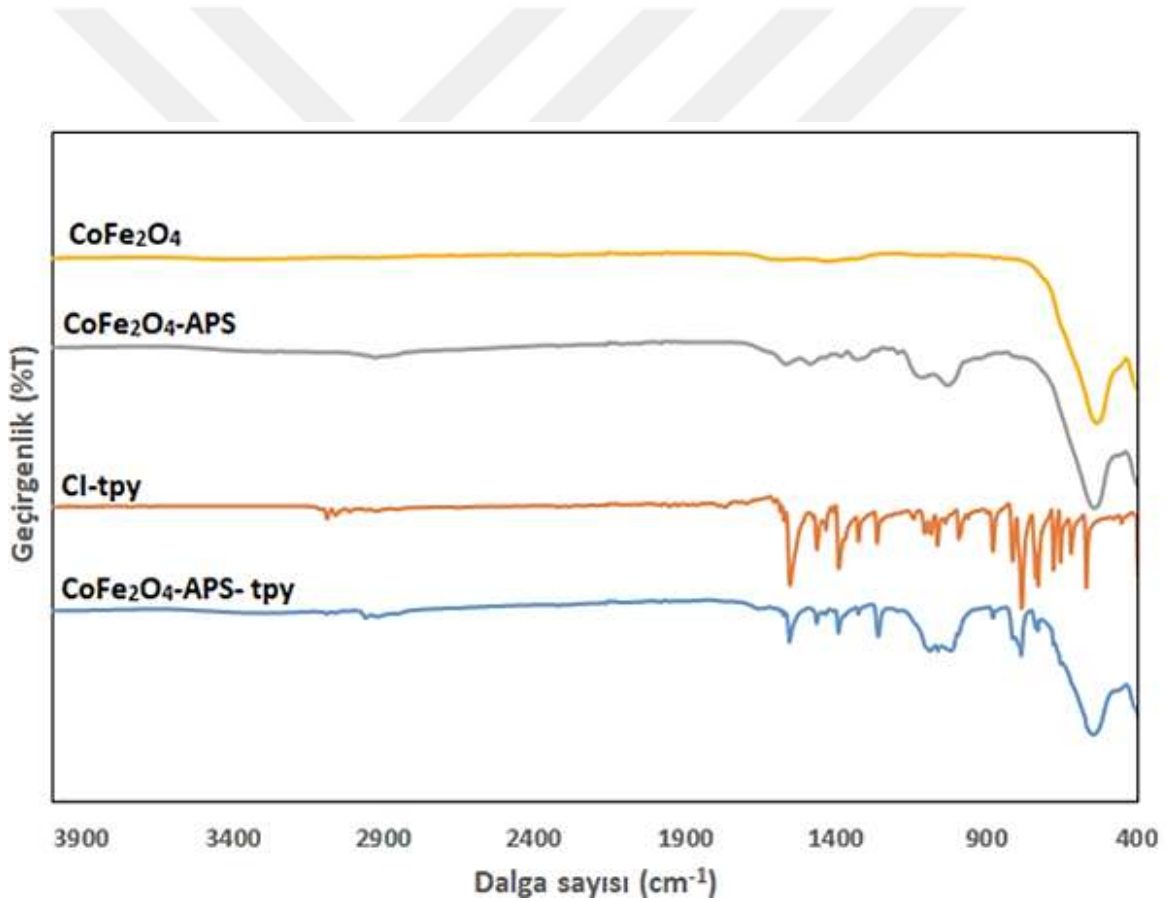
Şekil 4.36 : NiFe₂O₄ , Cl-tpy, NiFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe₂O₄ yapılarına ait DTA termogramları.



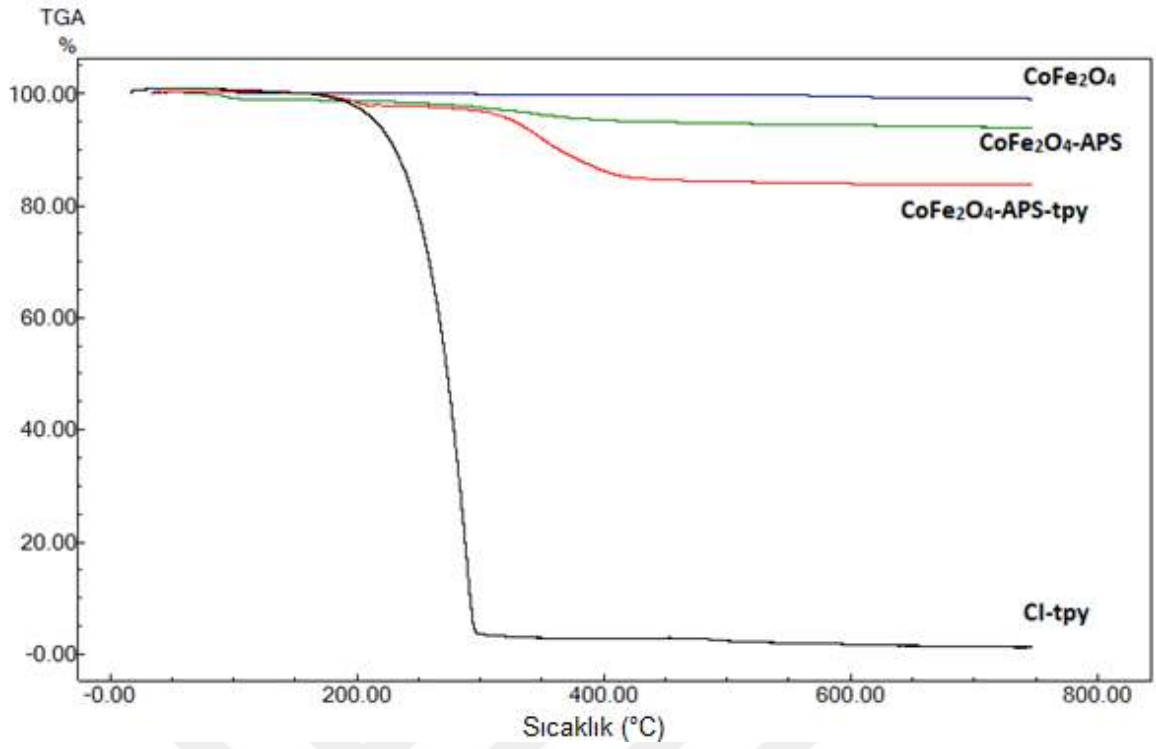
Şekil 4.37 : NiFe₂O₄ , Cl-tpy, NiFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel NiFe₂O₄ yapılarına ait DSC termogramları.

4.5.3. Terpiridin fonksiyonel CoFe₂O₄ nanopartiküllerinin karakterizasyonu

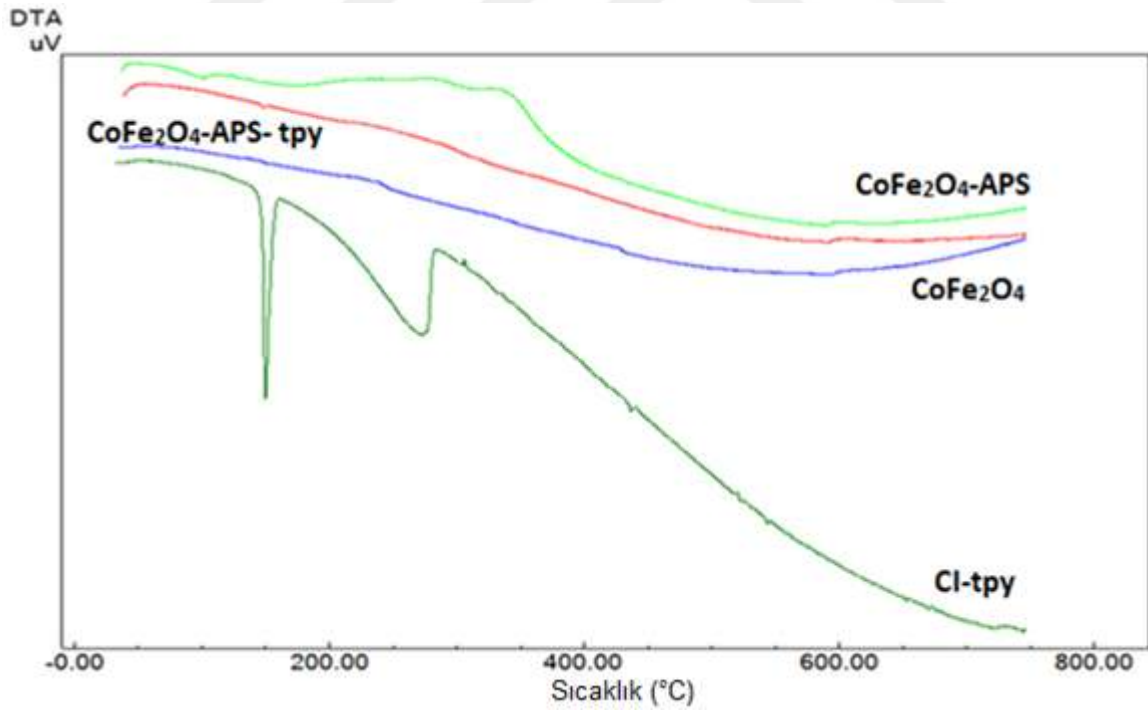
CoFe₂O₄, CI-tpy, CoFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe₂O₄ yapılarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.38’de verildi. Özellikle elde edilen CoFe₂O₄ yapısının FTIR spektrumuna göre sadece 550 cm⁻¹ civarında Co-O-Fe piki ve 4260 cm⁻¹ civarında Fe-O gerilme piki görüldü. Bu yapı üzerine APS grupları bağlanınca 2850-2930 cm⁻¹ civarında alifatik C-H pikleri görüldü. CI-tpy gruplarının yapıya dahil olması ile aromatik piridin ünitelerinden kaynaklı pikler yapıya dahil oldu. Terpiridin halkasından kaynaklı pikler C=N, C-N-C, aromatik C=C, C-N gerilme titreşimleri sırası ile 1601, 1575, 1560 ve 1409 cm⁻¹ değerlerinde görüldü. Tüm bu pikler yapıda terpiridin ünitelerinin varlığını ispatlamaktadır. CoFe₂O₄, CI-tpy, CoFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe₂O₄ yapılarına ait termal analiz sonuçları Şekil 4.39, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de verilmiştir.



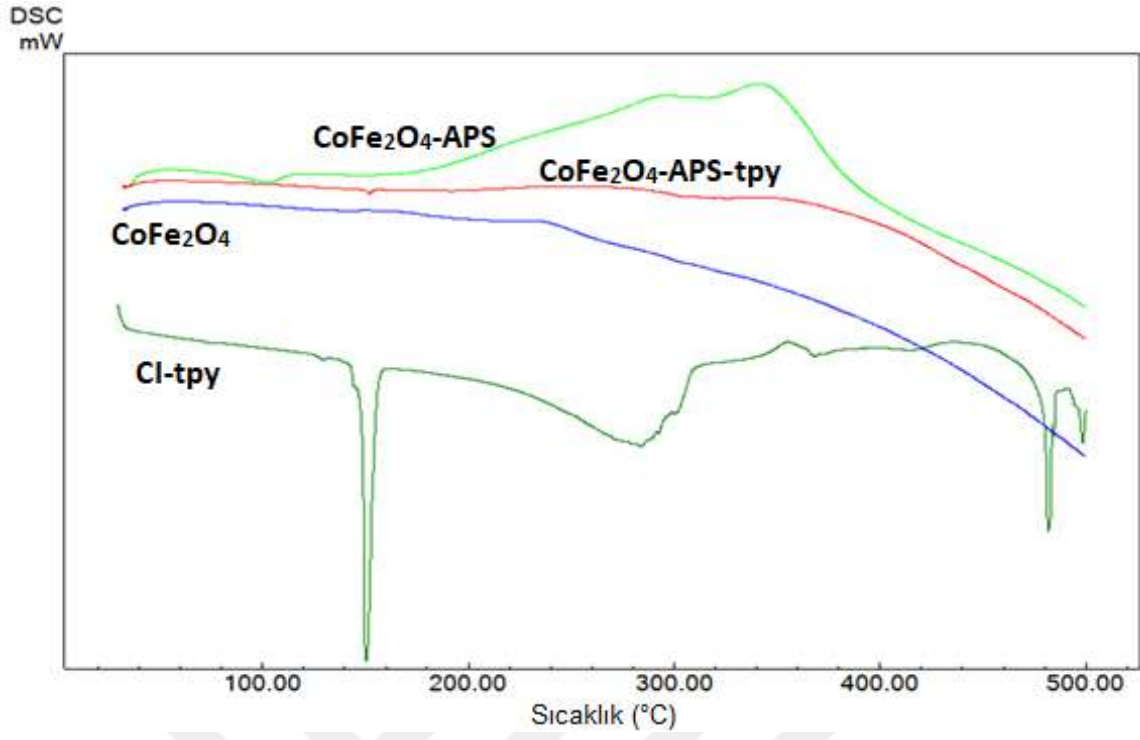
Şekil 4.38 : CoFe₂O₄, CI-tpy, CoFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe₂O₄ yapılarına ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.39 : CoFe₂O₄, Cl-tpy, CoFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe₂O₄ yapılarına ait TGA termogramları.



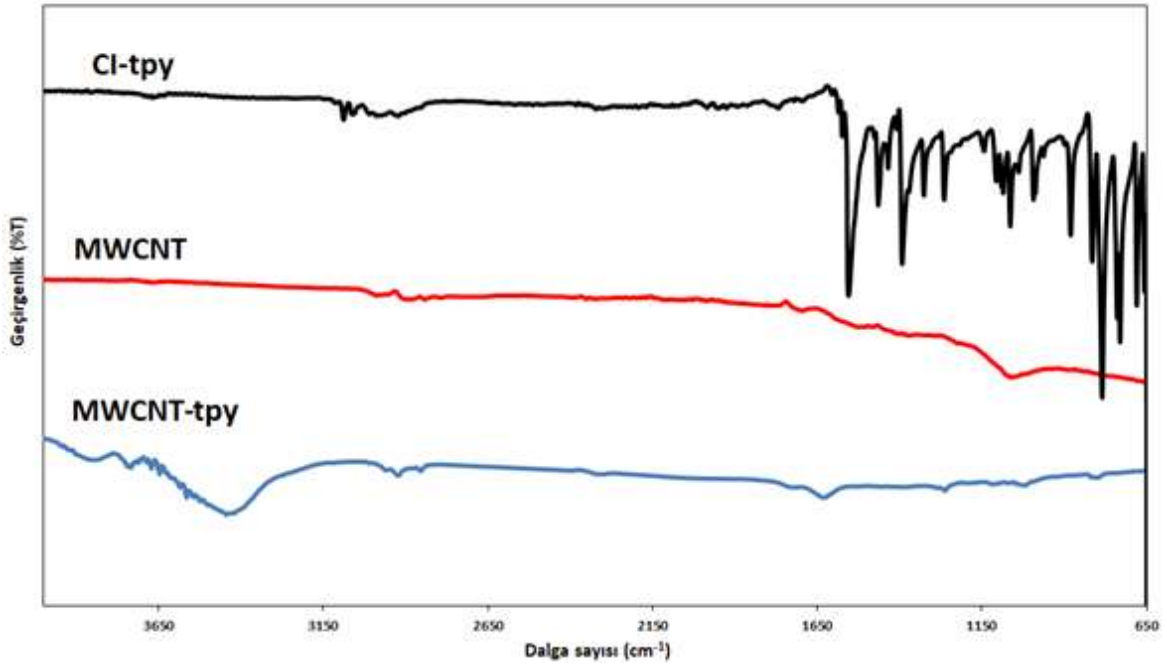
Şekil 4.40 : CoFe₂O₄, Cl-tpy, CoFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe₂O₄ yapılarına ait DTA termogramları.



Şekil 4.41 : CoFe₂O₄, Cl-tpy, CoFe₂O₄-APS ve terpiridin fonksiyonel CoFe₂O₄ yapılarına ait DSC termogramları.

4.5.4. Terpiridin fonksiyonel MWCNT partiküllerinin karakterizasyonu

Tez kapsamında elde edilecek olan Pd temelli yapıların etkinliğinin artırılması için karbon nanotüp yüzeyine terpiridin üniteleri bağlandı. Bu yöntemle hazırlanmış olan terpiridin fonksiyonel yapıların karakterizasyonu FTIR spektroskopisi ile belirlendi. MWCNT, CI-tpy, APS-MWCNT ve terpiridin fonksiyonel MWCNT yapılarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.42’de verildi.



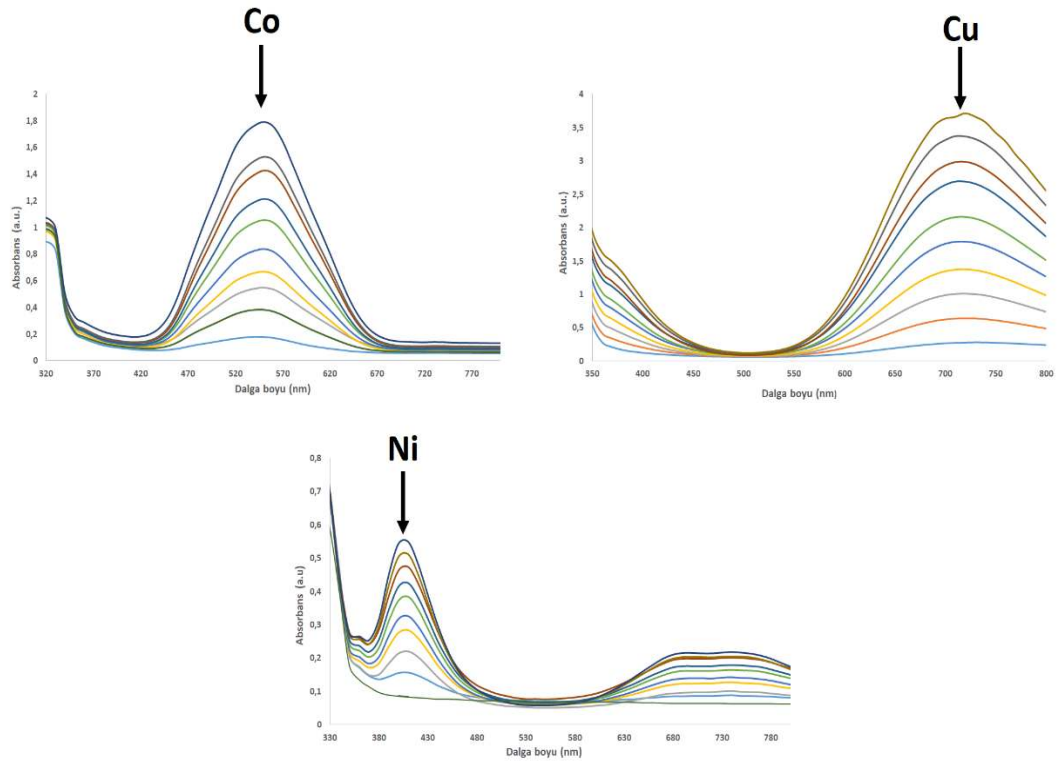
Şekil 4.42 : MWCNT, CI-tpy ve terpiridin fonksiyonel MWCNT yapılarına ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.42’da karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlere ait FTIR görüntüleri incelendiğinde terpiridine ait olan karakteristik pikler C=N, C-N-C, aromatik C=C, C-N gerilme titreşimleri sırası ile 1601, 1575, 1560 ve 1409 cm⁻¹ değerlerinde görüldü ve tüm bunlar terpiridinin karbon nanotüp üzerinde bulunduğu göstermektedir.

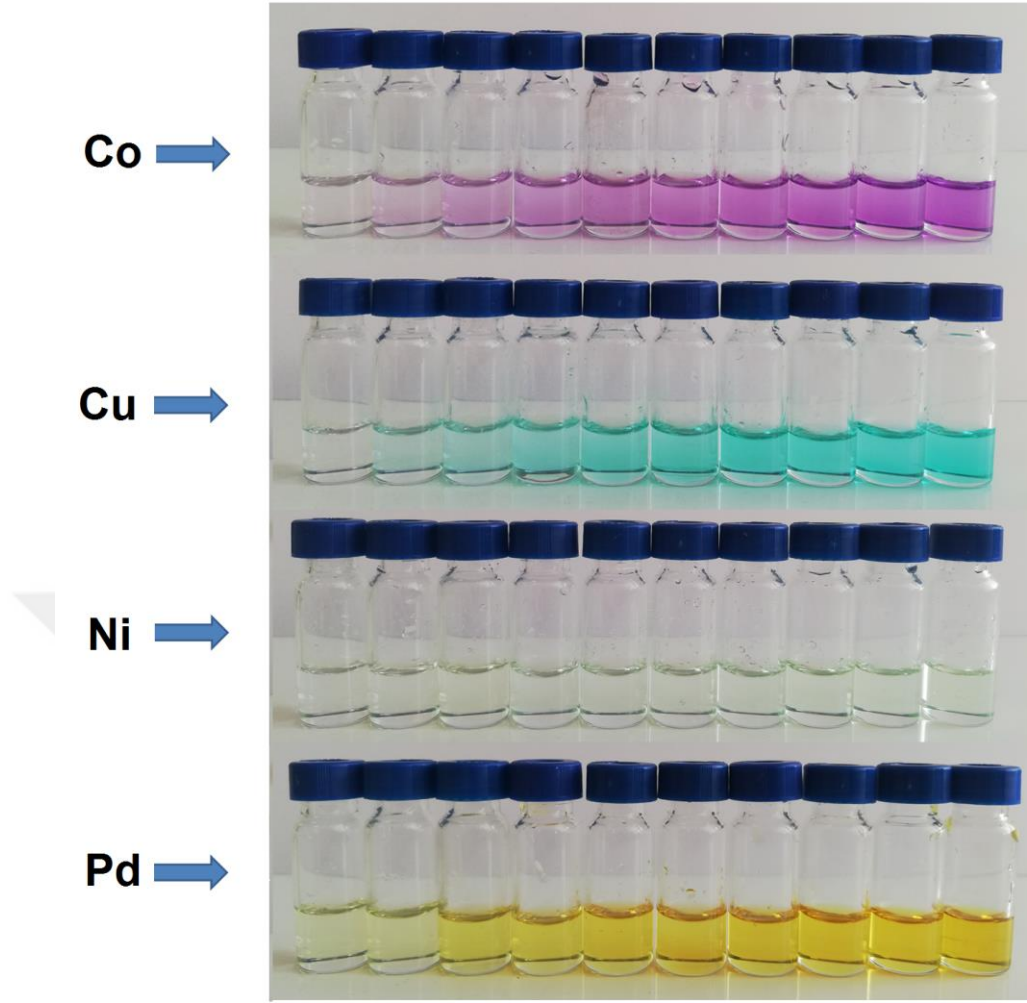
4.6. Terpiridin Temelli Yapıların Uyarı-Cevap Özelliklerinin İncelenmesi

4.6.1. Terpiridin fonksiyonel PHEMA yapısının uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi

Çalışma kapsamında elde edilmiş olan PHEMA-tpy örneğinin UV spektrumu ve farklı metal konsantrasyonlarında polimerin kimyasal uyarım görüntüleri [Cu, Co, Ni iyonları için] eklenmiştir (Şekil 4.43). Bu analizlere göre Co, Cu ve Ni iyonları için artan konsantrasyonlarda belirgin olarak artan d- π etkileşim piki görülmektedir ve bu pikteki artışa bağlı olarak polimer çözeltilerinde renk şiddeti artmaktadır (Şekil 4.44). Bu pikin varlığı istenilen koordinasyon yapısının oluştuğunu ve PHEMA yapısına bağlanan terpiridin gruplarının varlığını ispatlamaktadır.



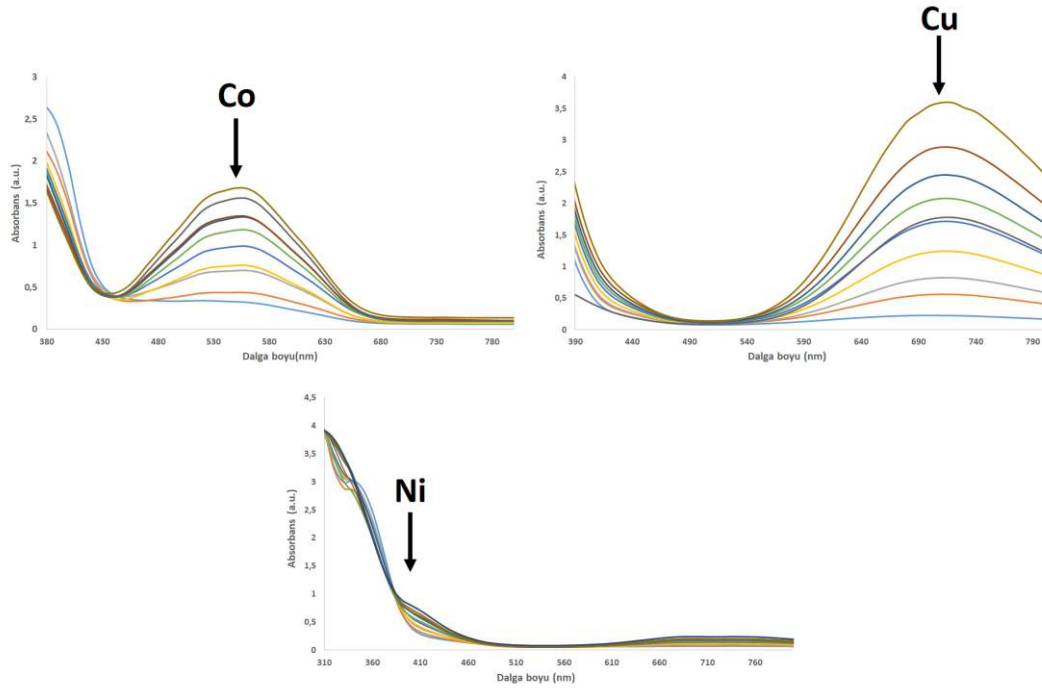
Şekil 4.43 : PHEMA-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında UV spektrumu [Cu, Co ve Ni iyonları için].



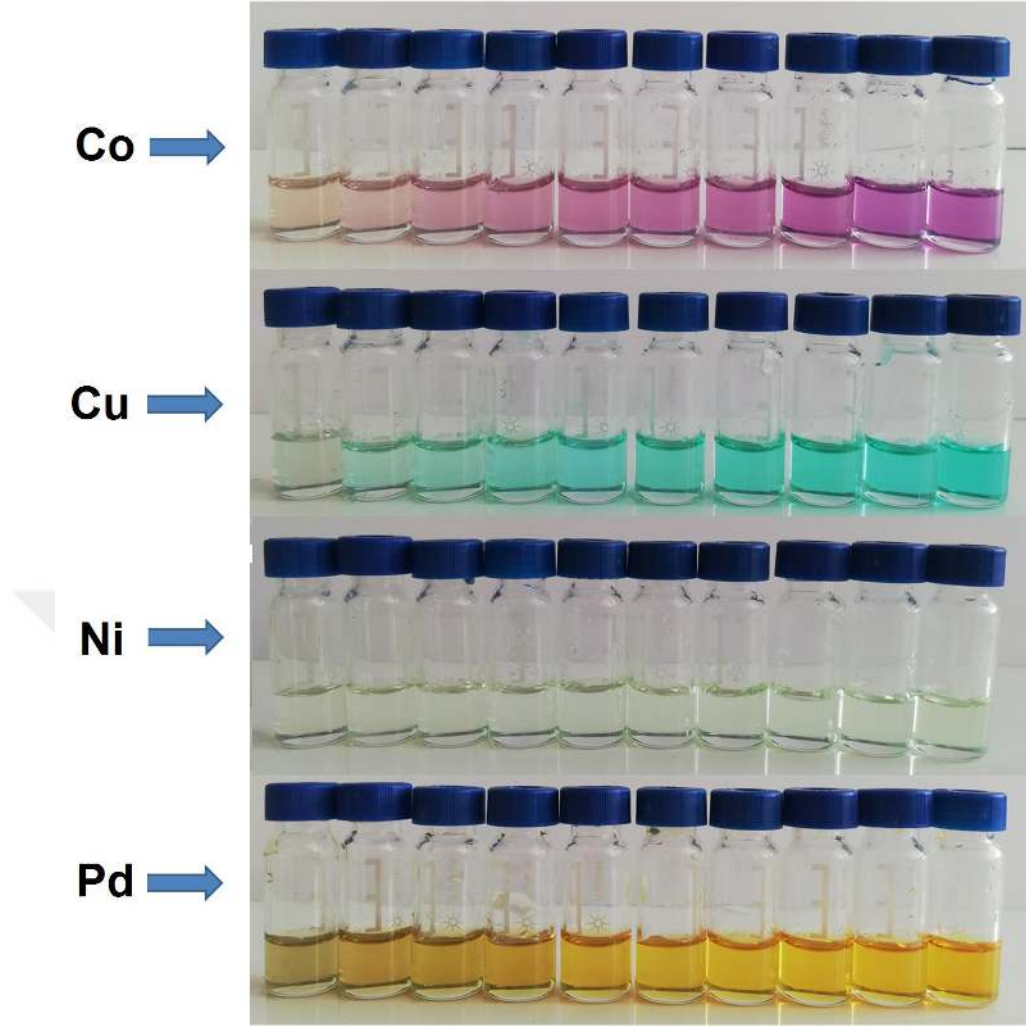
Şekil 4.44 : PHEMA-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında kimyasal uyarım görüntüleri [Cu, Co, Ni ve Pd iyonları için].

4.6.2. P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy kopolimer yapılarının uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi

Elde edilen P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy ve P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapılarının artan metal iyon konsantrasyonlarında [Cu, Co, Ni iyonları için] UV spektrumları görülmektedir (Şekil 4.45). Özellikle UV spektrumlarında d- π piki net olarak görülmektedir. Co iyonları için 550 nm değerinde bir pik görülürken Cu iyonları için yaklaşık 700 nm’de artan bir pik görülmektedir. Bu soğurumlara bağlı olarak farklı metal iyonları için artan renk şiddetleri elde edilmiştir (Şekil 4.46). Bu değişimler istenilen moleküler yapının ve koordinasyonun oluştuğunu ispatlamaktadır.

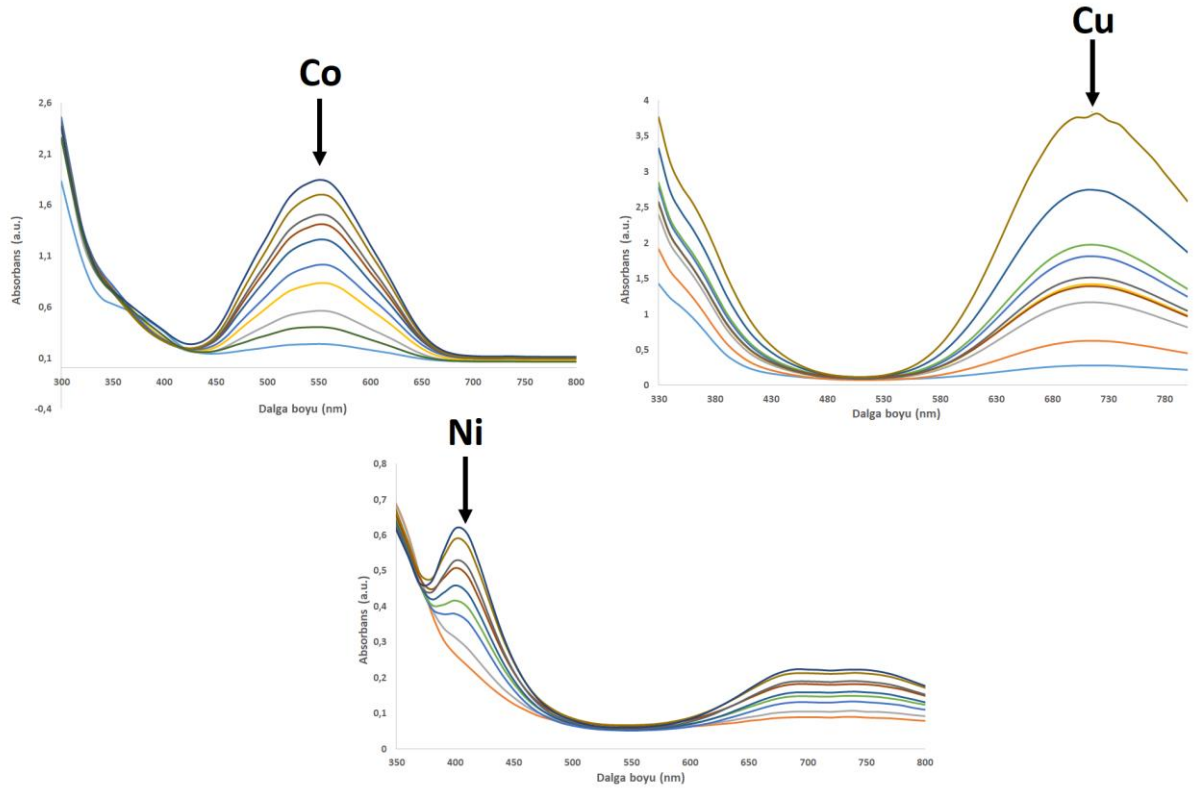


Şekil 4.45 : P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında UV spektrumu [Cu, Co, Ni iyonları için].

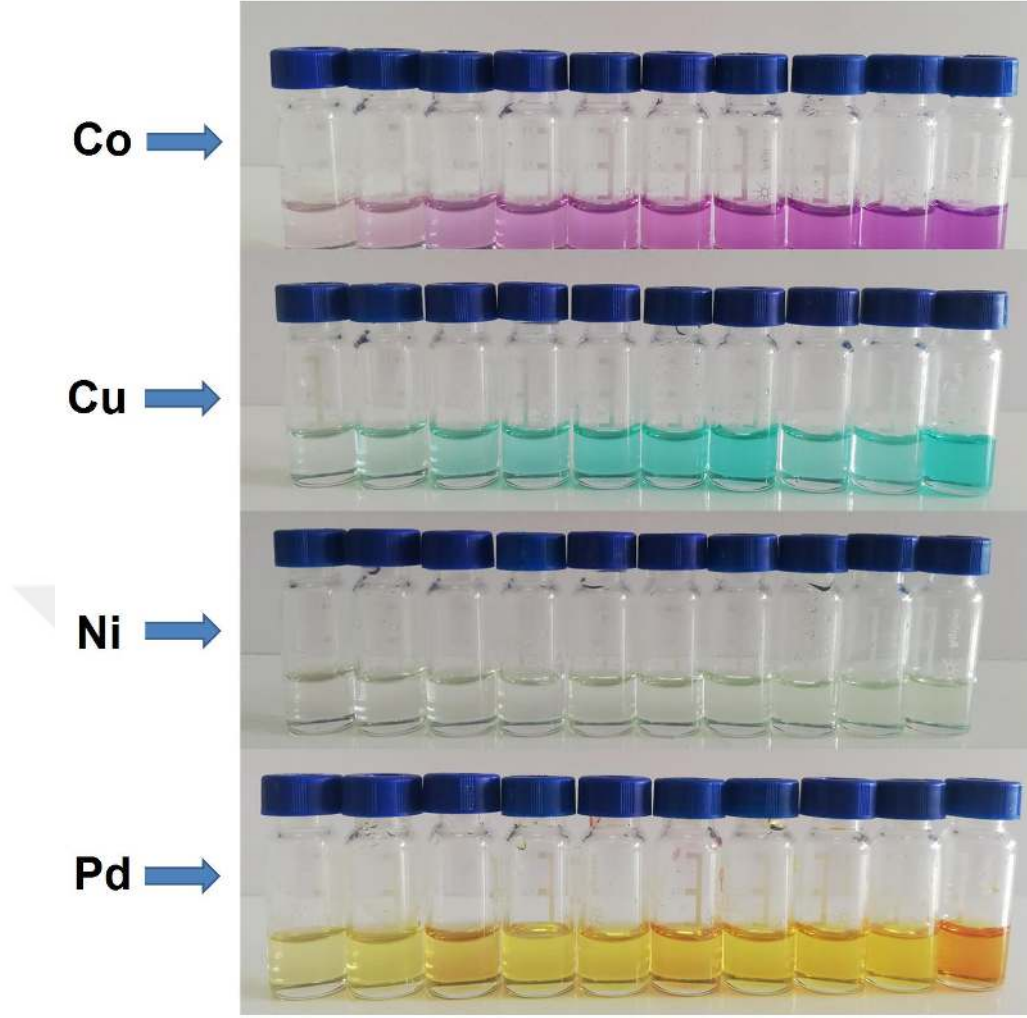


Şekil 4.46 : P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında kimyasal uyarım görüntüleri [Cu, Co, Ni ve Pd iyonları için].

Benzer değişimler P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy yapısı ile elde edilen çalışmalarda da görüldü. Artan Co, Cu ve Ni iyon konsantrasyonlarında elde edilen UV spektrumları Şekil 4.47’de verildi. Oluşan uyarım sonuçları polimer yapısına terpiridin gruplarının bağlandığını ispatlamaktadır.



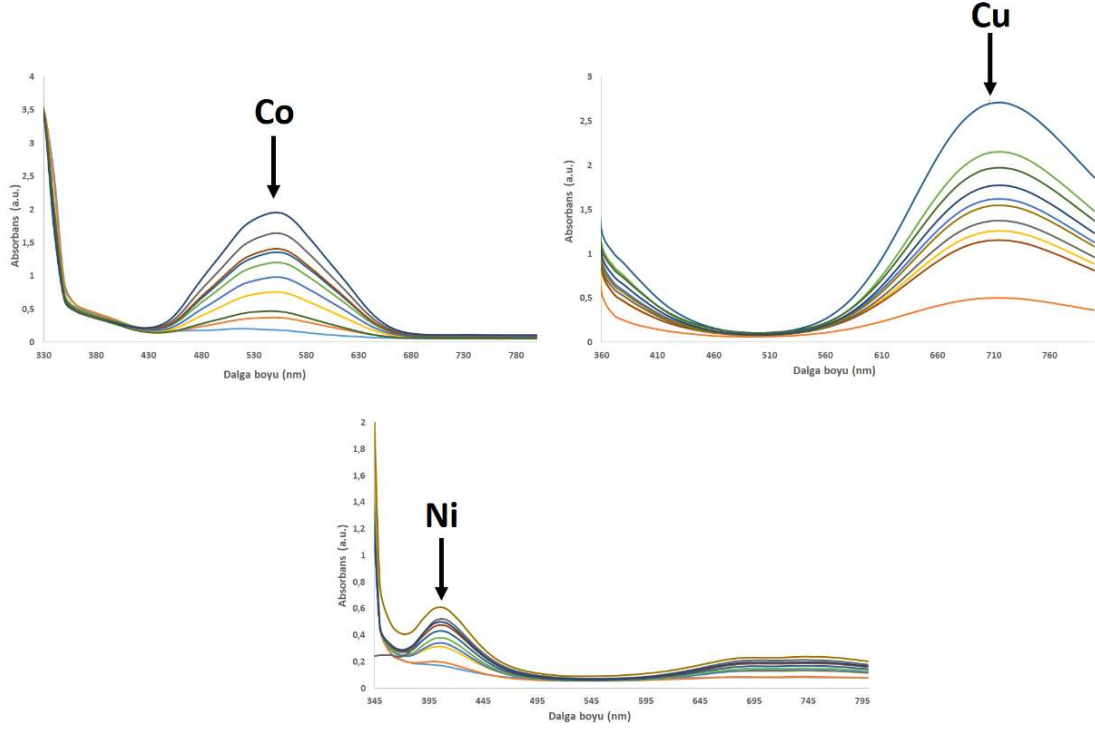
Şekil 4.47 : P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında UV spektrumu [Cu, Co, Ni iyonları için].



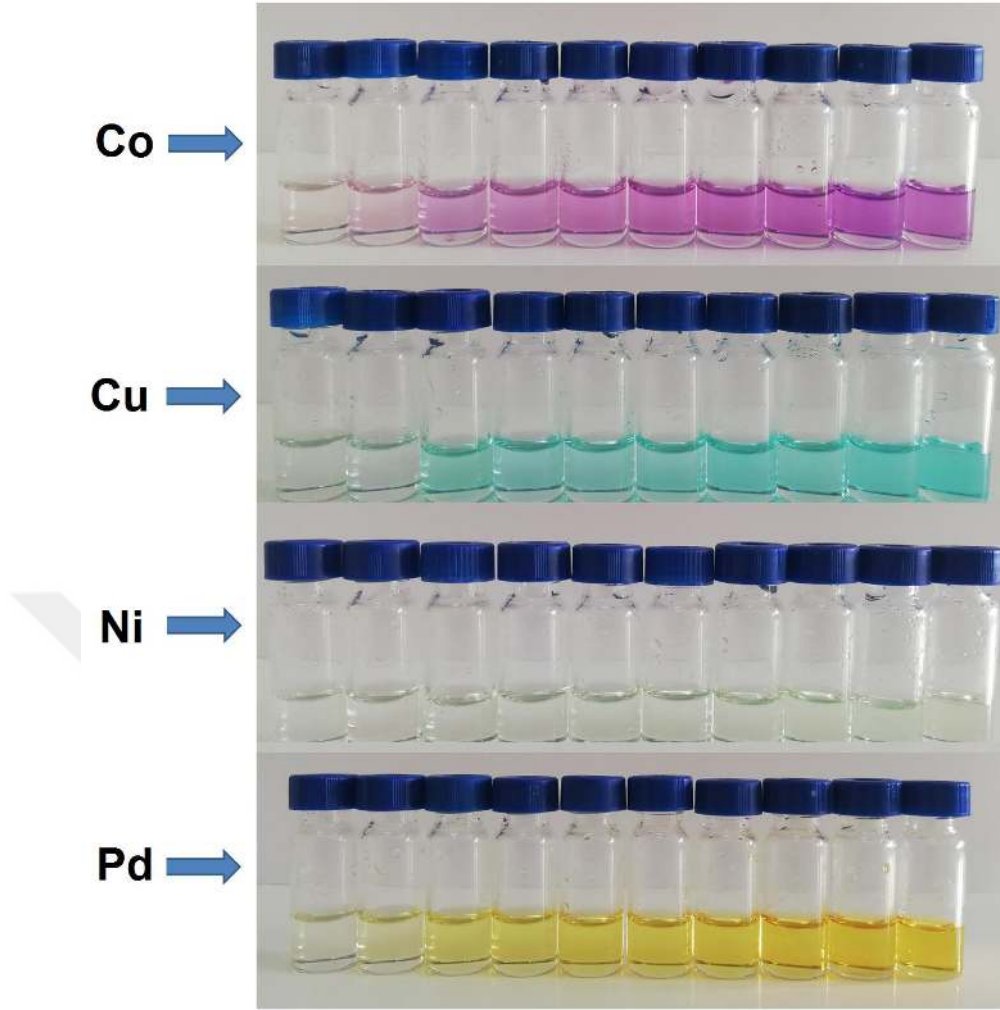
Şekil 4.48 : P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında kimyasal uyarım görüntüleri [Cu, Co, Ni ve Pd iyonları için].

4.6.3. Selüloz-tpy polimerinin uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi

Terpiridin fonksiyonel selüloz yapılarının artan metal iyon konsantrasyonlarında UV spektrumları Şekil 4.49’da, verildi. Bu sonuçlara göre selüloz yapısına bağlanmış olan terpiridin gruplarından kaynaklı olarak net bir uyarım görülmektedir.



Şekil 4.49 : Selüloz-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında UV spektrumu [Cu, Co ve Ni iyonları için].



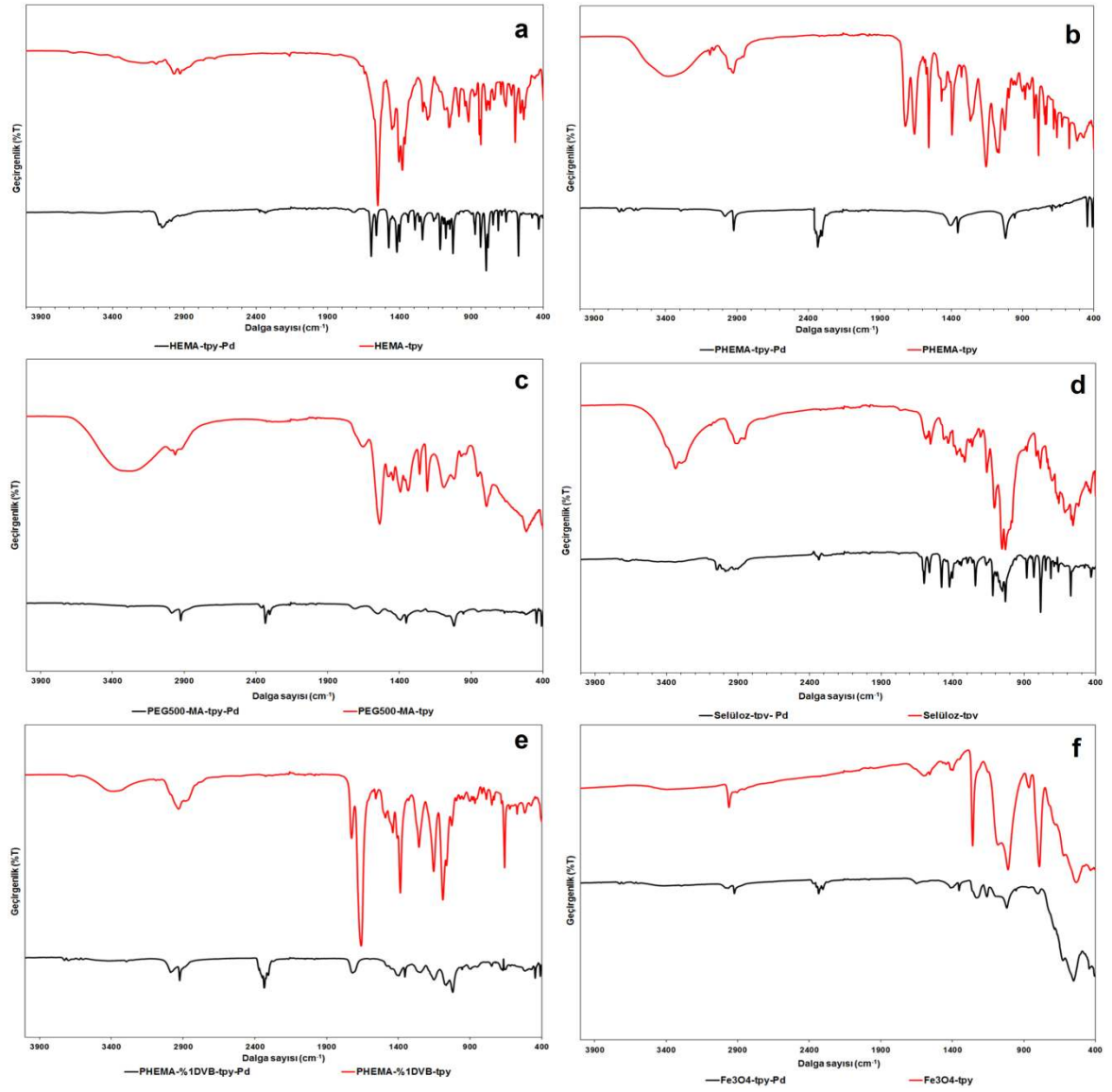
Şekil 4.50 : Selüloz-tpy polimerinin farklı metal konsantrasyonlarında kimyasal uyarım görüntüleri [Cu, Co, Ni ve Pd iyonları için].

4.7. Polimer Destekli Pd Koordinasyon Bileşiklerinin Karakterizasyonu

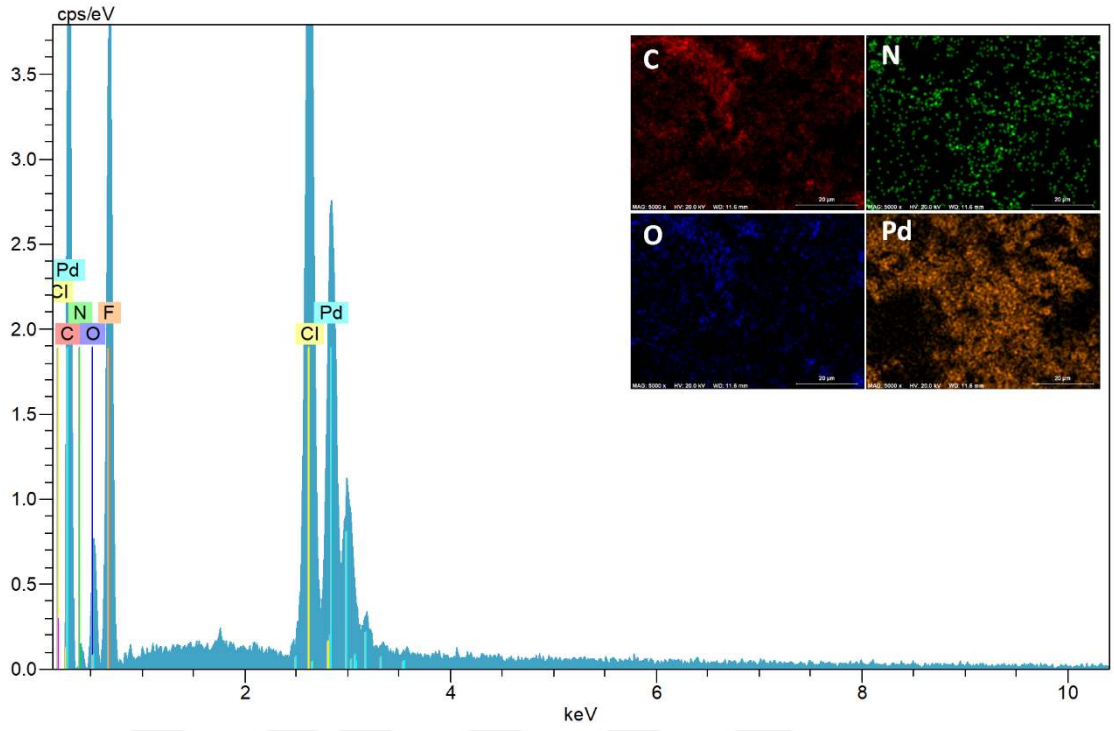
Çalışma kapsamında elde edilen terpiridin temelli lineer polimerler, kopolimerler, çapraz bağlı polimerler ve hibrit yapılar Pd (II) ile koordine edilerek Suzuki ve Heck reaksiyonlarında potansiyel katalizör özelliği elde edildi. Bu yapıların yapısal karakterizasyonları FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirildi ve Şekil 4.51’de verildi. Bu spektrumlarda koordinasyon sonrasında Pd-O pikleri belirgin olarak görülmektedir. Bunun yanında ligant yapısından kaynaklanan organik grup pikleride net olarak görülmektedir. Şekil 4.51’te göre istenilen yapının elde edildiği görülmektedir.

Çalışma kapsamında, sentezleri gerçekleştirilen Pd-terpiridin koordinasyonu temelli supramoleküler bileşiklerin yapısındaki Pd metali varlığı ve elementel içeriği EDX

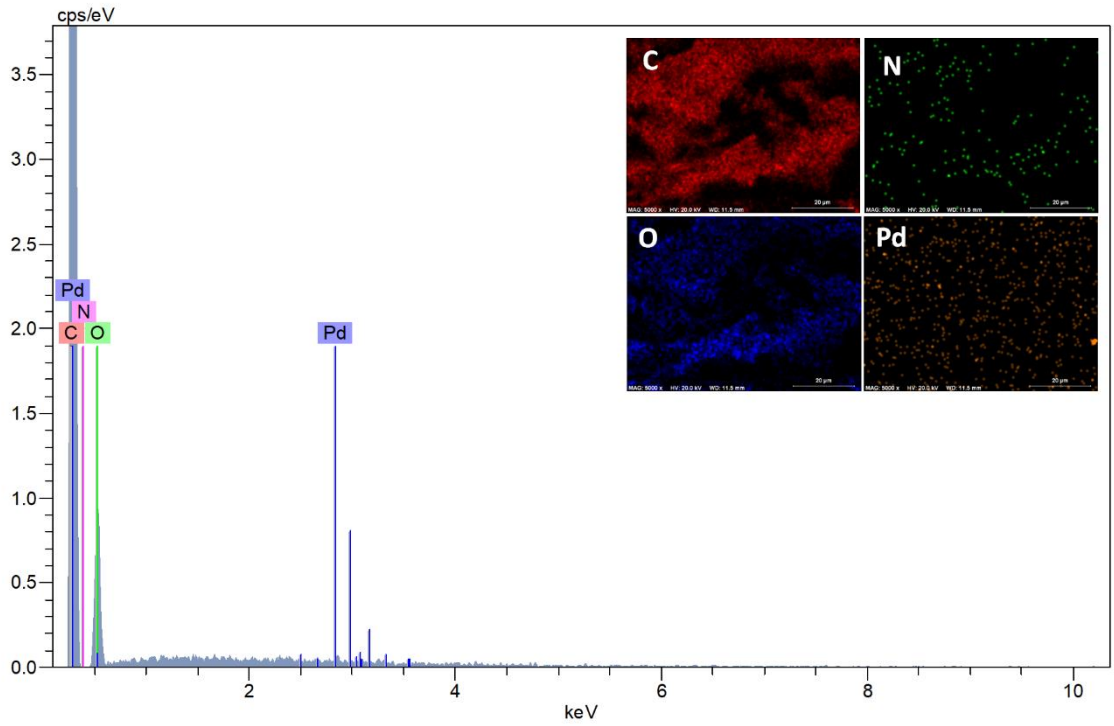
spektrumları ve EDX-element haritaları kullanılarak belirlendi. Elde edilen spektrum verileri Şekil 4.52 ile Şekil 4.58 arasındaki grafiklerde verildi. Spektrumlar incelendiğinde 9 farklı katalizör yapısında da Pd metale ait $K\alpha$ ve $L\alpha$ pikleri net olarak görülmektedir. Özellikle, 2,83 KeV'da $L\alpha$ ve 21,18 KeV'da $K\alpha$ pikleri yapıdaki Pd varlığını ispatlamaktadır. Koordinasyon yapısının diğer bir ispatı ise yan ligant olan Cl elementinin varlığıdır. Özellikle, 2,62 KeV'da Cl elementine ait $K\alpha$ piki net olarak yapıya bağlanmış olan Cl elementinin varlığını ispatlamaktadır. Ayrıca tüm temel terpiridin fonksiyonel yapılarda C, O, N elementlerinin varlığı net ve homojen olarak tüm yüzeyde görülmektedir. Bu yapılara ek olarak ise terpiridin temelli hibrit yapıları katalizörlerde Fe ve yüzey modifikasyonunda kullanılan Si atomları belirgin olarak görülmektedir. Tüm katalizör yapıların Pd elementel haritaları incelendiğinde oldukça belirgin, homojen bir dağılım görülmektedir. Bu da yüzeydeki tüm terpiridin ünitelerinin Pd ile koordine olduğunu ispatlamaktadır.



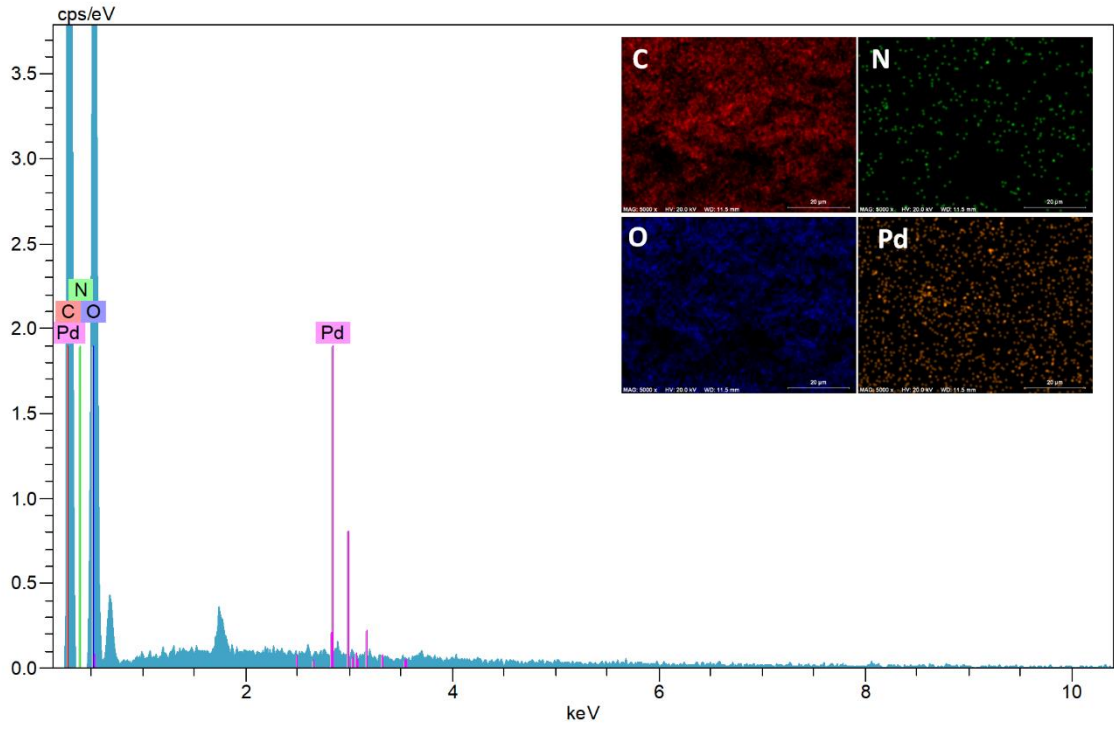
Şekil 4.51 : Terpiridin fonksiyonel yapılar ve Pd komplekslerine ait FTIR spektrumları (a; HEMA-tpy ve HEMA-tpy-Pd, b; PHEMA-tpy ve PHEMA-tpy-Pd, c; P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy and P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy-Pd, d; Selüloz-tpy ve Selüloz-tpy-Pd, e; PHEMA-%1DVB-tpy and PHEMA-%1DVB-tpy-Pd ve f; Fe₃O₄-APS-tpy and Fe₃O₄-APS-tpy-Pd



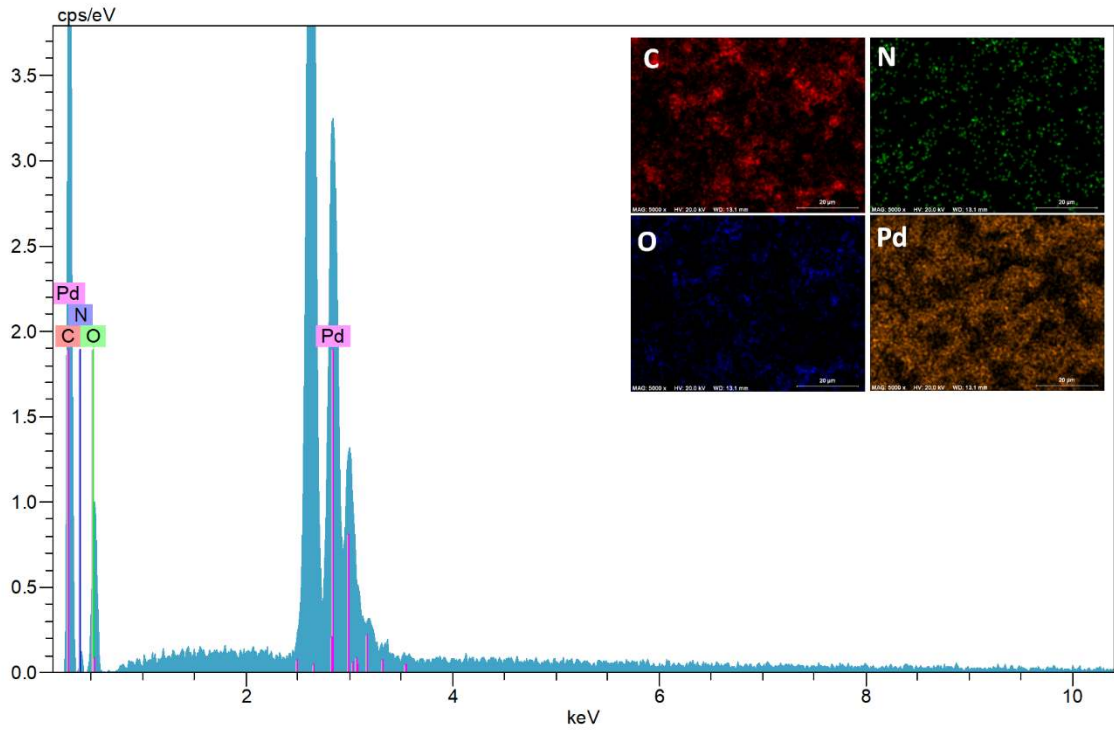
Şekil 4.52 : P(PEG360MA-ko-MMA)-tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.



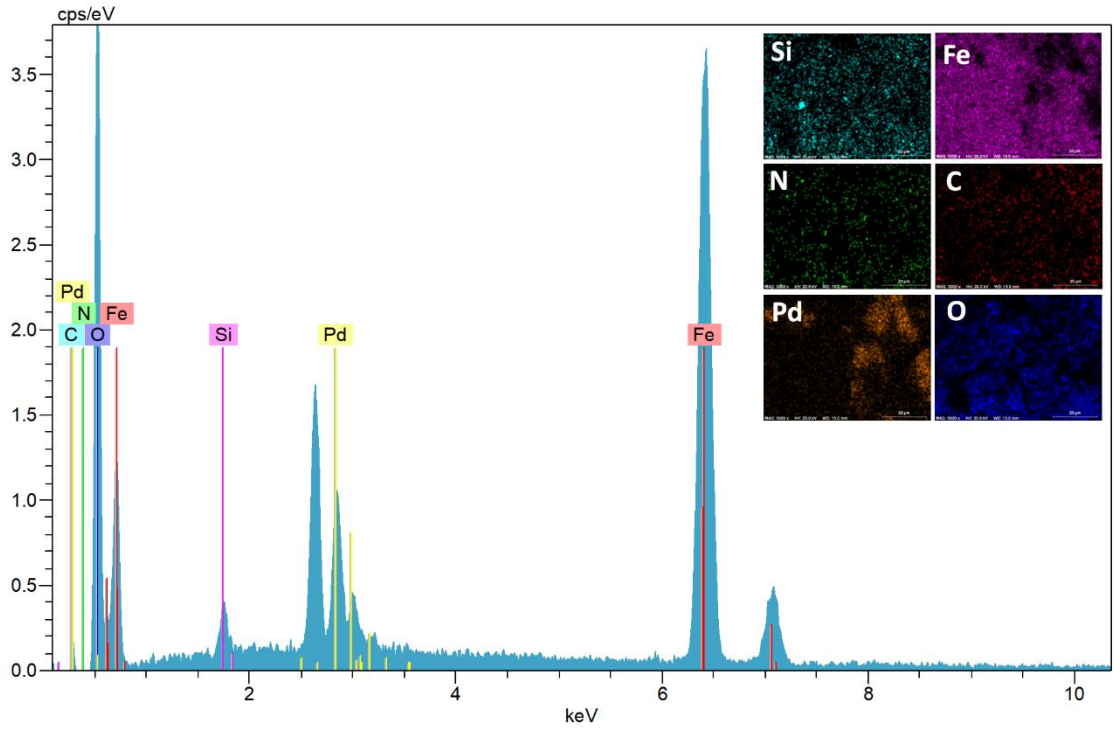
Şekil 4.53 : P(PEG500MA-ko-MMA)-tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.



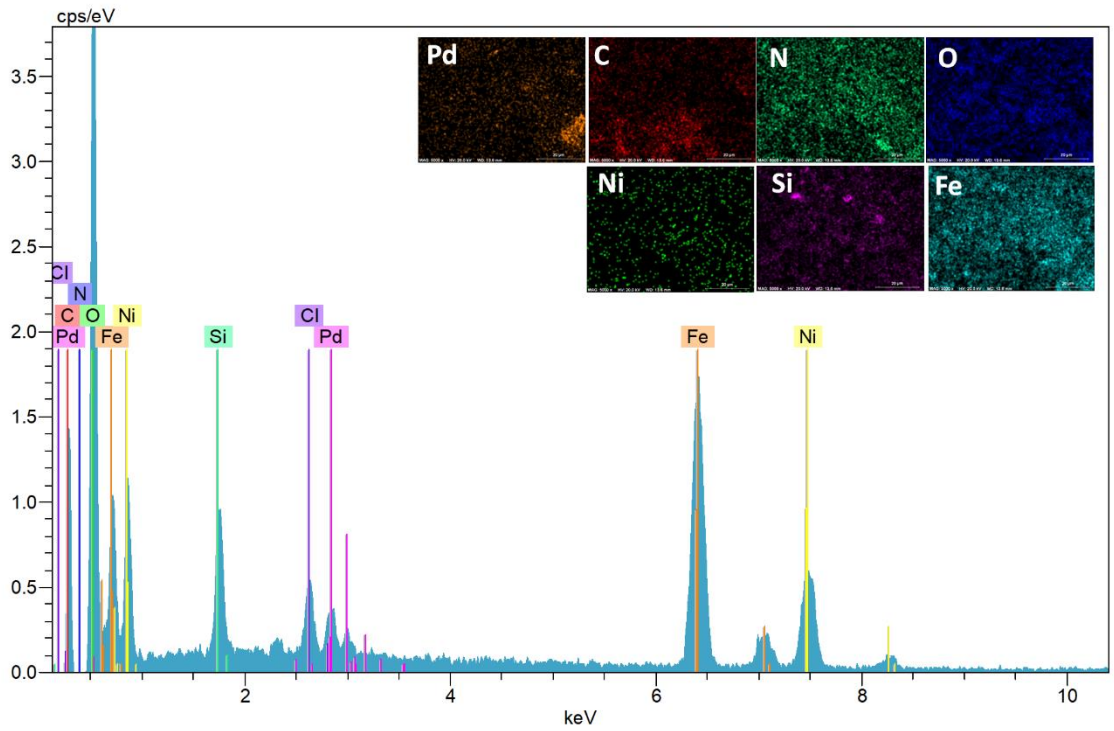
Şekil 4.54 : Selulöz-tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.



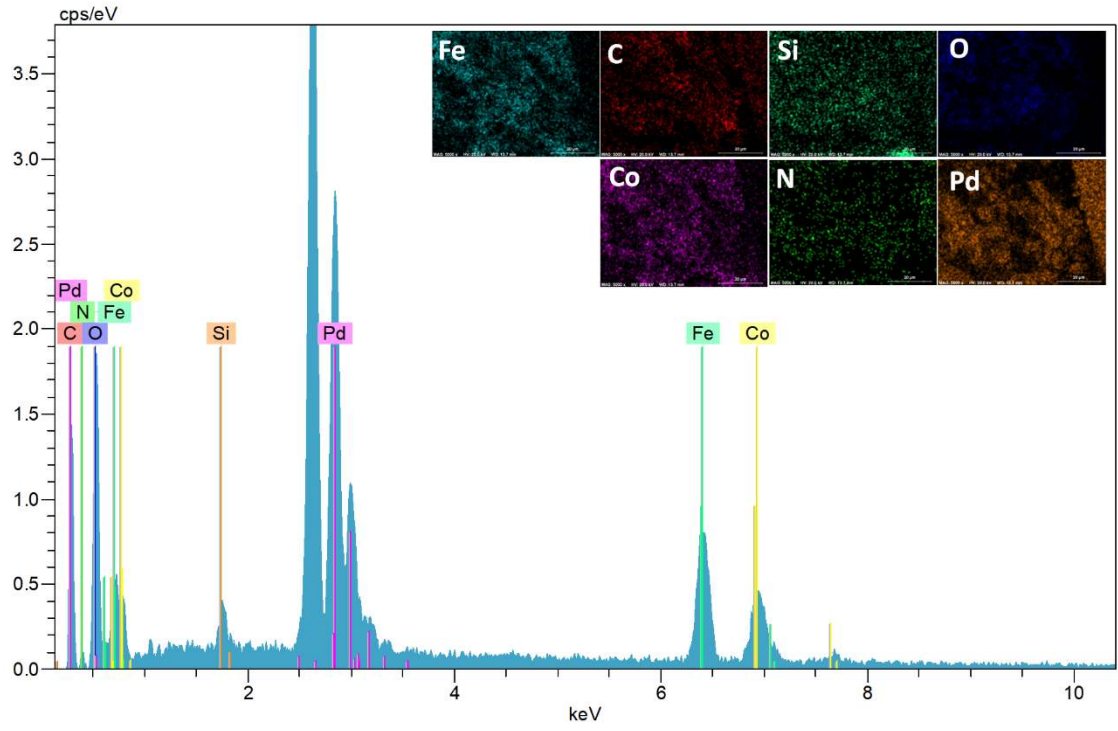
Şekil 4.55 : PHEMA-%3DVB-tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.



Şekil 4.56 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-tpy-Pd}$ yapısının EDX ve mapping görüntüsü.

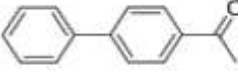
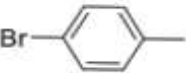
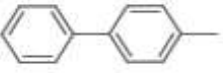
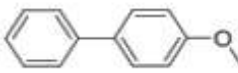
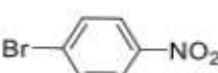
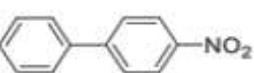
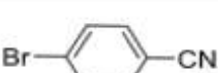
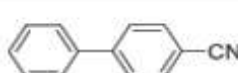


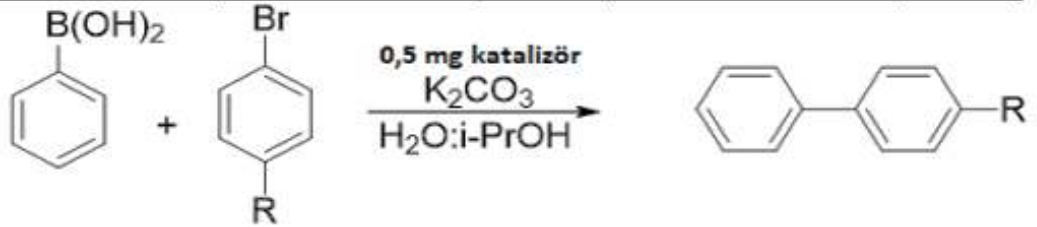
Şekil 4.57 : $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-tpy-Pd}$ yapısının EDX ve mapping görüntüsü.



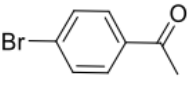
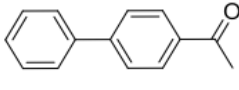
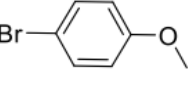
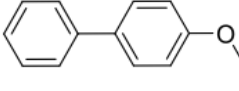
Şekil 4.58 : CoFe₂O₄-tpy-Pd yapısının EDX ve mapping görüntüsü.

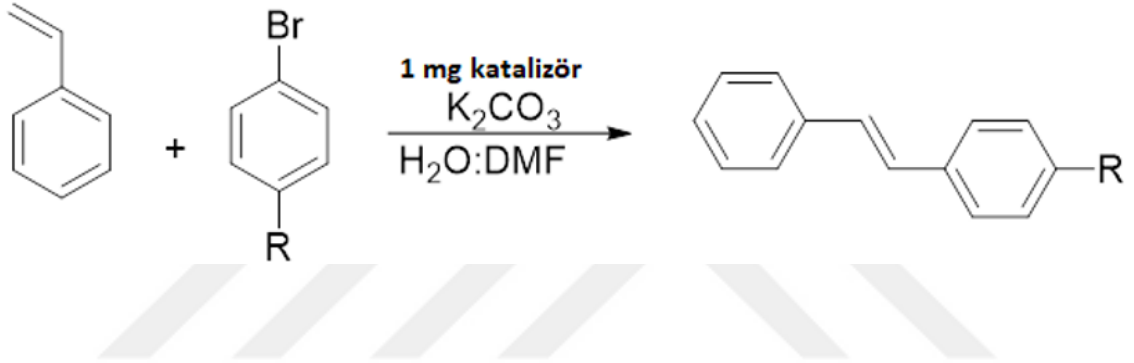
Çizelge 4.2 : Elde edilen farklı morfolojilerdeki terpiridin fonksiyonel polimer ve nanoparçacık temelli yapıların Pd koordinasyon bileşiklerinin Suzuki denemeleri ve sonuçları.

	Katalizör	ArX	Zaman Sıcaklık	Ürün	Verim (%)
1	PHEMA-%1DVB-tpy-Pd		20 dk, 25 °C		87
2	PHEMA-%3DVB-tpy-Pd				96
3	CoFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				98
4	Fe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd				96
5	NiFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				97
6	PHEMA-%1DVB-tpy-Pd		2 saat 25 °C		50
7	PHEMA-%3DVB-tpy-Pd				90
8	CoFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				90
9	Fe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd				73
10	NiFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				89
11	PHEMA-%1DVB-tpy-Pd		2 saat 25 °C		57
12	PHEMA-%3DVB-tpy-Pd				66
13	CoFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				47
14	Fe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd				46
15	NiFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				65
16	PHEMA-%1DVB-tpy-Pd		1 saat 25 °C		93
17	PHEMA-%3DVB-tpy-Pd				93
18	CoFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				94
19	Fe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd				95
20	NiFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				91
21	PHEMA-%1DVB-tpy-Pd		1 saat 25 °C		97
22	PHEMA-%3DVB-tpy-Pd				98
23	CoFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				97
24	Fe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd				96
25	NiFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				96



Çizelge 4.3 : Elde edilen farklı morfolojilerdeki terpiridin fonksiyonel polimer ve nanoparçacık temelli yapıların Pd koordinasyon bileşiklerinin Heck denemeleri ve sonuçları.

	Katalizör	ArX	Zaman Sıcaklık	Ürün	Verim (%)
1	PHEMA-%1DVB-tpy-Pd		6 saat 80 °C		62
2	PHEMA-%3DVB-tpy-Pd				60
3	CoFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				70
4	Fe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd				77
5	NiFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				65
6	PHEMA-%1DVB-tpy-Pd		6 saat 80 °C		65
7	PHEMA-%3DVB-tpy-Pd				73
8	CoFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				75
9	Fe ₃ O ₄ -APS-tpy-Pd				69
10	NiFe ₂ O ₄ -APS-tpy-Pd				70



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Supramoleküler polimerler, geleneksel polimerlerin çekiciliği ile tersinir, ikincil etkileşimleri birleştirmek için "kovalent bağın ötesindeki kimyayı" kullanır. Geri dönüşümlü bir şekilde hareket edebilen yüksek dinamik özellikleri nedeniyle, kendi kendini iyileştiren polimerler tasarlama yetenekleri vardır. Son yıllarda, çok sayıda supramoleküler mimarinin sanatsal ve matematiksel bakış açısıyla değerlendirilmesi, dikkatleri üzerine çekmiştir. Bununla birlikte, kovalent olmayan etkileşimler yoluyla birden fazla tür içeren iyi tanımlanmış dev bir supramolekül elde etmek için kendi kendine bağlanma süreci üzerinde etkili bir kontrol uygulamak zor bir görev olmaya devam etmektedir. Çok yönlü geçiş metalinin önceden organize edilmiş ligand ile kombinasyonu, konformasyonel kontrol altında istenen bir supramoleküler yapının oluşumunu kolaylaştırabilir. Birçok araştırma grubu, Davut Yıldızı, Knock kar tanesi, Sierpiński üçgeni vb. gibi çeşitli temsili yapıları sentezlemek için yeni koordinasyon modellerini başarıyla keşfetmiştir.

Bir supramolekülün şekli iki önemli özellik sergiler: I. biyolojik sistemi taklit etmek ve basitleştirmek (Biyolojik yapı lineer bir sentezle elde edilemeyecek kadar karmaşık olduğundan, kendi kendine bağlanma bu amaca ulaşmak için uygun bir yol sunar). II. Süper moleküllerin yapay şekilleri, kimyasal algılama, moleküler görüntüleme, ilaç dağıtımı, metal ekstraksiyonu vb. alanlarda uygulamalarına izin verir (Kolesnichenko, I. V., & Anslyn, E. V., 2017). “Aşağıdan yukarıya” yaklaşıma dayanarak, bilim insanları kendi kendine bağlanma alanının sınırlarını genişletmek ve potansiyel uygulamalarını araştırmak için artan sayıda karmaşık supramoleküler yapılar ortaya koymuşlardır.

Supramoleküler motifin tepe açısını oluşturmak için iki ana yöntem kullanılır. İlk yaklaşım, tepe noktasını metal çekirdekli oluşturmaktır. Geçiş metali komplekslerinin geometrisinden yararlanarak tepe açısı, iki boş koordinasyon bölgesi arasındaki bağlanma açısı tarafından belirlenir. Bu yaklaşım oldukça basittir ve birçok alan tarafından kullanılır, ancak sonuçta ortaya çıkan supramoleküller genellikle izomerizasyondan zarar görebilirler. Pd(II) kompleksinin oryantasyonu sabit olmadığı için (60° ile 90° arasında sallanır), farklı koşullara bağlı olarak kare ve üçgen supramoleküler yapılar elde edilebilir (Weilandt, T., ve ark., 2008). Üçgen yapıların yüksek sıcaklık altında elde edilebildiği, oysa kare yapıların daha yüksek bir konsantrasyonda daha uygun olduğu bildirilmektedir. Kararlı ve ayrı bir yapı oluşturmak üzere supramolekül bileşeninin belirli bir açısını ayarlamak için sabit bir kovalent bağ kullanan başka bir yöntem gereklidir. Bu yöntem, bir aromatik halka üzerindeki

iki grup arasındaki bağ açısı gibi bir organik çerçevenin oryantasyonunu kullanır. Bir supramoleküler yapının tepe açısı ne kadar sabitse, supramolekülün şeklinin seçiciliği de o kadar yüksek olacaktır. Örneğin, 4,4''-bisterpiridin-karbazol, sert aromatik sistem nedeniyle sağlam bir köşe açısına sahiptir. “Kapalı kabuklu” 180° bağlayıcı, terpiridne ile bağlanan saf bir metallopentasikler özel olarak elde edilebilirler

Tez kapsamında terpiridin ligant yapısı kullanılarak katalitik özelliğe sahip Pd temelli yapıların sentezi gerçekleştirildi ve katalizör olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Bu kapsamda öncelikle elde edilen katalizör yapıları FTIR spektroskopisi ve termal analiz teknikleri ile incelendi. Çalışmanın ikinci kısmında ise elde edilen katalizör yapılarında Pd varlığı doğrulandıktan sonra elde edilen katalizörlerin Suzuki ve Heck deneme işlemleri gerçekleştirildi. Bu işlemler neticesinde elde edilen farklı morfolojilere sahip Pd katalizör yapılarının Suzuki denemelerine ait sonuçlar Çizelge 4.2’de, Heck denemelerine ait sonuçlar ise Çizelge 4.3’de verildi. Farklı aril halojenür (ArX) yapıları kullanılarak elde edilen Suzuki denemelerinde % 98’e varan reaksiyon verimleri elde edildi. Özellikle 25 °C’de 20 dakika gibi kısa bir sürede % 98’e varan reaksiyon verimlerinin elde edilmesi hazırlanan katalizörlerin endüstriyel olarak Suzuki reaksiyonlarında kullanılabileceğini bize ispatlamaktadır. Heck denemelerinde ise yaklaşık % 77’ye varan reaksiyon verimleri elde edildi. 6 saat ve 80 °C’de elde edilen bu veriler literatüre göre oldukça yüksek kabul edilebilir sonuçlardır. Bu nedenle hazırlanan katalizörler hem Suzuki hem de Heck reaksiyonlarında kullanılabilirliği söz konusudur.

Supramoleküler polimer; yönlenmiş ve tersinir ikincil etkileşimlerin bir arada tuttuğu monomerik birimlere dayanan polimerler olarak tanımlanabilir. Makromoleküllerde (bilinen klasik polimerlerde) yer alan kovalent bağlar, yüksek düzenlilikteki kovalent olmayan etkileşimlerle değiştirildiğinde supramoleküler yapılar elde edilir. Bu temele dayanan polimerler üstün özelliklere sahip yeni bir sınıf malzeme olarak ümit vadetmektedir. Çünkü geleneksel polimerlerin birçok özellikleri monomerik birimler arasındaki bağların tersinir olmasından kaynaklanan yeni özelliklerle birleştirmektedir. Polimerizasyon derecesi, zincirin yaşam süresi ve zincirin konformasyonu gibi polimerin özelliklerini belirleyen, mimari ve dinamik parametreler, kovalent olmayan etkileşimlerin bir sonucudur. Bu geleneksel polimerlerde mümkün olmayacak şekilde, yeni malzemelerin dışarıdan yapılacak etkilere tepki vermesini sağlar.

KAYNAKLAR

- An, L., Xu, C., Zhang, X.G. (2017).** Nature Communication, 8.
- Andres, P. R. and Schubert, U. S. (2004).** New functional polymers and materials based on 2,2':6',2''-terpyridine metal complexes. *Advanced Materials*, 16(13), 1043-1068.
- Armspach, D., Constable, E.C., Housecroft, C.E., Neuburger, M., Zehnder, M. J. (1998).** *Journal of Organometallic Chemistry*, 550, 193–206.
- Baranoff, E., Dixon, I. M., Collin, J. P., Sauvage, J. P., Ventura, B. and Flamigni, L. (2004).** Dyads containing iridium (iii) bis-terpyridine as photoactive center: Synthesis and electron transfer study. *Inorganic chemistry*, 43(10), 3057-3066.
- Bertrand, H., Monchaud, D., De Cian, A., Guillot, R., Mergny, J. L. and Teulade-Fichou, M. P. (2007).** The importance of metal geometry in the recognition of G-quadruplex-DNA by metal-terpyridine complexes. *Organic & biomolecular chemistry*, 5(16), 2555-2559.
- Bligh, S. A., Bashall, A., Garrud, C., McPartlin, M., Wardle, N., White, K. and Kundu, G. (2003).** Reaction of (C-(6-aminomethyl-pyridin-2-yl) methylamine) chloroplatinum (II) with nucleosides and its biological activity. *Dalton Transactions*, (2), 184-188.
- Chakraborty, S., Sarkar, R., Endres, K., Xie, T. Z., Ghosh, M., Moorefield, C. N. and Newkome, G. R. (2016).** Programmed molecular engineering: stepwise, multicomponent assembly of a dimetallic metallotriangulane. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016(30), 5091-5095.
- Chelucci, G. and Thummel, R.P. (2002).** Chiral 2,2'-Bipyridines, 1,10-Phenanthrolines, and 2,2':6',2''-Terpyridines: Syntheses and Applications in Asymmetric Homogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 102 (9), 3129–3170.
- Chen, M., Wang, J., Liu, D., Jiang, Z., Liu, Q., Wu, T. and Wang, P. (2018).** Highly stable spherical metallo-capsule from a branched hexapodal terpyridine and its self-assembled berry-type nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 140(7), 2555-2561.
- Chi, Y. and Chou, P.T. (2010).** Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: fundamentals and applications. *Chemical Society Reviews*, 39, 638–655.
- Ciardelli, F., Tsuchida, E. and Wöhrle, D. (1996).** Introduction and Fundamental Aspects. In *Macromolecule-Metal Complexes* (pp. 1-9). Springer, Berlin, Heidelberg.

- Constable, E. C. (1995).** Towards helical coordination polymers: molecular wires in chiral coats. In *Macromolecular Symposia*, 98(1), 503-524.
- Constable, E. C. (2007).** 2, 2': 6', 2''-Terpyridines: From chemical obscurity to common supramolecular motifs. *Chemical Society Reviews*, 36(2), 246-253.
- Dahl, E. W., Louis-Goff, T. and Szymczak, N. K. (2017).** Second sphere ligand modifications enable a recyclable catalyst for oxidant-free alcohol oxidation to carboxylates. *Chemical Communications*, 53, 2287-2289.
- Deiters, A. And Martin, S.F. (2004).** Synthesis of Oxygen- and Nitrogen-Containing Heterocycles by Ring-Closing Metathesis. *Chemical Reviews*, 104 (5), 2199–2238.
- Delgado, J., Zhang, Y., Xu, B. and Epstein, I. R. (2011).** Terpyridine-and Bipyridine-Based Ruthenium Complexes as Catalysts for the Belousov-Zhabotinsky Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(11), 2208-2215.
- Duong, H. A., Wu, W. and Teo, Y. Y. (2017).** Cobalt-catalyzed cross-coupling reactions of arylboronic esters and aryl halides. *Organometallics*, 36(22), 4363-4366.
- Egbe, D. A. M., Carbonnier, B., Birckner, E. and Grummt, U. W. (2009).** Arylene-ethynylene/arylene-vinylene copolymers: Synthesis and structure–property relationships. *Progress in polymer science*, 34(10), 1023-1067.
- Entley, W.R., Girolami, G.S. (1995).** High-temperature molecular magnets based on cyanovanadate building blocks: Spontaneous magnetization at 230 K. *Science*, 268, 397-400.
- Erkkila, K. E., Odom, D. T. and Barton, J. K. (1999).** Recognition and reaction of metallointercalators with DNA. *Chemical Reviews*, 99(9), 2777-2796.
- Eryazici, I., Moorefield, C. N. and Newkome, G. R. (2008).** Square-planar Pd (II), Pt (II), and Au (III) terpyridine complexes: their syntheses, physical properties, supramolecular constructs, and biomedical activities. *Chemical reviews*, 108(6), 1834-1895.
- Fache, F., Schulz, E., Tommasino, M.L., Lemaire, M. (2000).** Nitrogen-Containing Ligands for Asymmetric Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 100 (6), 2159–2232.
- Fallahpour, R. A., Neuburger, M. and Zehnder, M. (1999).** Homoleptic and heteroleptic iron (II) and ruthenium (II) complexes of novel 4'-nitro-2,2'6', 2''-terpyridines and 4'-amino-2,2':6',2''-terpyridines. *New Journal of Chemistry*, 23(1), 53-61.

- Farina, R. D., Hogg, R. and Wilkins, R. G. (1968).** Rate-pH profile for the dissociation of iron (II)-and cobalt (II)-2, 2', 2''-terpyridine complexes. *Inorganic Chemistry*, 7(1), 170-172.
- Frauenrath, H. (2005).** Dendronized polymers-building a new bridge from molecules to nanoscopic objects. *Progress in polymer science*, 30(3-4), 325-384.
- Friese, V. A. and Kurth, D. G. (2008).** Soluble dynamic coordination polymers as a paradigm for materials science. *Coordination Chemistry Reviews*, 252(1-2), 199-211.
- Friese, V. A. and Kurth, D. G. (2009).** From coordination complexes to coordination polymers through self-assembly. *Current opinion in colloid & interface science*, 14(2), 81-93.
- Garcia-Dominguez, A., Mueller, S., Nevado, C. (2017).** Nickel-Catalyzed Intermolecular Carbosulfonylation of Alkynes via Sulfonyl Radicals. *Angewandte Chemie International Edition*, 56 (7) 9949–9952.
- García-Domínguez, A., Müller, S. and Nevado, C. (2017).** Nickel-Catalyzed Intermolecular Carbosulfonylation of Alkynes via Sulfonyl Radicals. *Angewandte Chemie*, 129(33), 10081-10084.
- Gohy, J. F. (2009).** Metallo-supramolecular block copolymer micelles. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(17-18), 2214-2225.
- Grimsdale, A. C., Leok Chan, K., Martin, R. E., Jokisz, P. G. and Holmes, A. B. (2009).** Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chemical reviews*, 109(3), 897-1091.
- Hamid, S. and Mouradzadegan, A. (2021).** Design and synthesis of supramolecular polymer network equipped with Pd-porphyrin: An efficient and recoverable heterogeneous catalyst for C-C coupling reactions. *Catalysis Letters*, 151(3), 658-669.
- Hartwig J.F. (2010).** *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*. University Science Books, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (42), 7622.
- He, Y. T., Wang, Q., Zhao, J., Liu, X. Y., Xu, P. F., & Liang, Y. M. (2015).** The copper-catalyzed synthesis of β -trifluoromethylated acrylonitriles and trifluoromethyl-substituted 2 H-azirines. *Chemical Communications*, 51(67), 13209-13212.
- Heller, M. and Schubert, U. S. (2003).** Syntheses of Functionalized 2, 2': 6', 2''-Terpyridines. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003(6), 947-961.

- Heller, M. and Schubert, U. S. (2001).** Optically Active Supramolecular Poly(l-lactide)s End-Capped with Terpyridine. *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 1358-1363.
- Hie, L., Baker, E.L., Anthony, S.M., Desrosiers, J.N., Senanayake, C., Garg, N.K. (2016).** Nickel-Catalyzed Esterification of Aliphatic Amides. *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (48), 15129–15132.
- Hochwimmer, G. (2000).** (Metallo)-supramolekulare Liganden und Komplexe als Initiatoren für kontrollierte Polymerisationen. Herbert Utz Verlag.
- Hofmeier, H. and Schubert, U. S. (2004).** Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine–metal complexes. *Chemical Society Reviews*, 33(6), 373-399.
- Hofmeier, H. and Schubert, U. S. (2005).** Combination of orthogonal supramolecular interactions in polymeric architectures. *Chemical communications*, (19), 2423-2432.
- Hoppe, H., Sariciftci, N. S., Marder, S. R. and Lee, K. S. (2008).** Photoresponsive polymers II. *Adv. Polym. Sci*, 214, 1-86.
- Hosseini, M. W. (2004).** Reflexion on molecular tectonics. *CrystEngComm*, 6, 318-322.
- Hosseini, M. W. (2005).** Molecular Tectonics: From Simple Tectons to Complex Molecular Networks. *Accounts of Chemical Research*, 38, 313-323.
- Hsu, W. T., Lu, L. S., Wang, D., Huang, J. K., Li, M. Y., Chang, T. R. and Chang, W. H. (2017).** Evidence of indirect gap in monolayer WSe₂. *Nature communications*, 8(1), 1-7.
- Huang, J., Ouyang, L., Li, J., Zheng, J., Yan, W., Wu, W. and Jiang, H. (2018).** B₂pin₂-mediated palladium-catalyzed diacetoxylation of aryl alkenes with O₂ as oxygen source and sole oxidant. *Organic letters*, 20, 5090-5093.
- Huihui, K. M., Shrestha, R. and Weix, D. J. (2017).** Nickel-catalyzed reductive conjugate addition of primary alkyl bromides to enones to form silyl enol ethers. *Organic letters*, 19(2), 340-343.
- Jagadeesh, R. V., Wienhöfer, G., Westerhaus, F. A., Surkus, A. E., Junge, H., Junge, K. and Beller, M. (2011).** A Convenient and General Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Nitro- and Azobenzenes. *Chemistry—A European Journal*, 17(51), 14375-14379.
- Jennette, K. W., Lippard, S. J., Vassiliades, G. A. and Bauer, W. R. (1974).** Metallointercalation reagents. 2-hydroxyethanethiolato (2,2',2''-terpyridine)-platinum (II) monocation binds strongly to DNA by intercalation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 71(10), 3839-3843.

- Joshi-Pangu, A., Ganesh, M. and Biscoe, M. R. (2011).** Nickel-catalyzed Negishi cross-coupling reactions of secondary alkylzinc halides and aryl iodides. *Organic letters*, 13(5), 1218-1221.
- Kaes, C., Katz, A., Hosseini, M.W. (2000).** Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. *Chemical Reviews*, 100 (10), 3553–3590.
- Kamata, K., Suzuki, A., Nakai, Y., & Nakazawa, H. (2012).** Catalytic hydrosilylation of alkenes by iron complexes containing terpyridine derivatives as ancillary ligands. *Organometallics*, 31(10), 3825-3828.
- Kc, S., Basnet, P., Thapa, S., Shrestha, B. and Giri, R. (2018).** Ni-catalyzed regioselective dicarbofunctionalization of unactivated olefins by tandem cyclization/cross-coupling and application to the concise synthesis of lignan natural products. *The Journal of Organic Chemistry*, 83(5), 2920-2936.
- Kobayashi, K., Frohlich, H., Usami, N., Takakura, K., & Le Sech, C. (2002).** Enhancement of X-ray-induced breaks in DNA bound to molecules containing platinum: a possible application to hadrontherapy. *Radiation research*, 157(1), 32-37.
- Kolesnichenko, I. V. and Anslyn, E. V. (2017).** Practical applications of supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews*, 46(9), 2385-2390.
- Kosal, M.E., Chou, J. H., Wilson, S. R., Suslick, K.S. (2002).** A functional zeolite analogue assembled from metalloporphyrins. *Nature Materials*, 1, 118–121.
- Kurahashi, T. and Matsubara, S. (2015).** Nickel-catalyzed reactions directed toward the formation of heterocycles. *Accounts of Chemical Research*, 48(6), 1703-1716.
- Laliberte, D., Maris, T. and Wuest, J. D. (2004).** Molecular Tectonics. Porous Hydrogen-Bonded Networks Built from Derivatives of Pentaerythrityl Tetraphenyl Ether. *The Journal of Organic Chemistry*, 69, 1776-1787.
- Leclercq, L., Douyere, G. and Nardello-Rataj, V. (2019).** Supramolecular Chemistry and Self-Organization: A Veritable Playground for Catalysis. *Catalysts*, 9, 163.
- Lehn, J. M. (1995).** Concept and perspectives. *Supramolecular Chemistry*.
- Lehn, J. M. (2007).** From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chemical Society Reviews*, 36(2), 151-160.
- Leonard, N. G., Bezdek, M. J., & Chirik, P. J. (2017).** Cobalt-catalyzed C (sp²)-H borylation with an air-stable, readily prepared terpyridine cobalt (II) bis (acetate) precatalyst. *Organometallics*, 36, 142-150.

- Lerman, L. S. (1961).** Structural considerations in the interaction of DNA and acridines. *Journal of molecular biology*, 3(1), 18-14.
- Limburg, J., Vrettos, J.S., Chen, H.Y., de Paula, J.C., Crabtree, R.H., Brudvig, G.W. (2001).** Characterization of the O₂-Evolving Reaction Catalyzed by [(terpy)(H₂O)Mn^{III}(O)₂Mn^{IV}(OH₂)(terpy)](NO₃)₃ (terpy = 2,2':6,2''-Terpyridine). *Journal of the American Chemical Society*, 123(3), 423–430.
- Lippard, S. J. (1978).** Platinum complexes: probes of polynucleotide structure and antitumor drugs. *Accounts of Chemical Research*, 11(5), 211-217.
- Liu, Z., Sadler, P.J. (2014).** Organoiridium Complexes: Anticancer Agents and Catalyst. *Account of Chemical Research*, 47 (4), 1174–1185.
- Lohmeijer, B. G., & Schubert, U. S. (2003).** Playing LEGO with macromolecules: Design, synthesis, and self-organization with metal complexes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(10), 1413-1427.
- Long, E. C., & Barton, J. K. (1990).** On demonstrating DNA intercalation. *Accounts of Chemical Research*, 23(9), 271-273.
- Lu, W., Mi, B. X., Chan, M. C., Hui, Z., Che, C. M., Zhu, N., & Lee, S. T. (2004).** Light-emitting tridentate cyclometalated platinum (II) complexes containing σ -alkynyl auxiliaries: tuning of photo- and electrophosphorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 126(15), 4958-4971.
- Lu, X., Li, X., Guo, K., Xie, T. Z., Moorefield, C. N., Wesdemiotis, C. and Newkome, G. R. (2014).** Probing a hidden world of molecular self-assembly: concentration-dependent, three-dimensional supramolecular interconversions. *Journal of the American Chemical Society*, 136(52), 18149-18155.
- Lu, X., Li, X., Wang, J. L., Moorefield, C. N., Wesdemiotis, C. and Newkome, G. R. (2012).** From supramolecular triangle to heteroleptic rhombus: a simple bridge can make a difference. *Chemical Communications*, 48(79), 9873-9875.
- Luca, O.R., Crabtree, R.H. (2013).** Redox-active ligands in catalysis. *Chemical Society Reviews*, 42, 1440–1459.
- Ludlow, J.M., Guo, Z., Schultz, A., Sarkar, R., Moorefield, C.N., Wesdemiotis, C., Newkome, G.R. (2015).** Group 8 Metallomacrocycles-Synthesis, Characterization, and Stability. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5662–5668.
- Marinova, M., Torres-Werle, M., Taupier, G., Maisse-Francois, A., Achard, T., Boeglin, A., Dorkenoo, K. D. H. and Laponnaz, S. B. (2019).** Chiral Self-Sorting

- Process with Ditopic Ligands: Alternate or Block Metallopolymer Assembly as a Function of the Metal Ion. *American Chemical Society Omega*, 4, 2676-2683.
- Mazzotti, A. R., Campbell, M. G., Tang, P., Murphy, J. M. and Ritter, T. (2013).** Palladium (III)-catalyzed fluorination of arylboronic acid derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 14012-14015.
- McFadyen, W. D., Wakelin, L. P., Roos, I. A. and Leopold, V. A. (1985).** Activity of platinum (II) intercalating agents against murine leukemia L1210. *Journal of medicinal chemistry*, 28(8), 1113-1116.
- McLendon, G. (1988).** Long-distance electron transfer in proteins and model systems. *Accounts of Chemical Research*, 21(4), 160-167.
- McNeill, C. R. And Greenham, N. C. (2009).** Conjugated-polymer blends for optoelectronics. *Advanced Materials*, 21(38-39), 3840-3850.
- Moragas, T., Cornella, J., Martin, R. (2014).** Ligand-Controlled Regiodivergent Ni-Catalyzed Reductive Carboxylation of Allyl Esters with CO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 136 (51), 17702–17705.
- Morgan, G.T. and Burstall, F.H. (1932).** Dehydrogenation of pyridine by anhydrous ferric chloride. *Journal of the Chemical Society*, 20–30.
- Mughal, E. U., Mirzaei, M., Sadiq, A., Fatima, S., Naseem, A., Naeem, N., ... & Khan, B. A. (2020).** Terpyridine-metal complexes: effects of different substituents on their physico-chemical properties and density functional theory studies. *Royal Society open science*, 7(11), 201208.
- Ni, S., Zhang, W., Mei, H., Han, J., & Pan, Y. (2017).** Ni-catalyzed reductive cross-coupling of amides with aryl iodide electrophiles via C–N bond activation. *Organic letters*, 19(10), 2536-2539.
- Noro, S., Kitagawa, S., Kondo, M., Seki, K. (2000).** A new, methane adsorbent, porous coordination polymer. *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 2081–2084.
- Palmer, W.N., Diao, T.N., Pappas, I., Chirik, P.J. (2015).** High-Activity Cobalt Catalysts for Alkene Hydroboration with Electronically Responsive Terpyridine and α -Diimine Ligands. *ACS Catalysis*, 5, 622–626.
- Perevyazko, I., Mikusheva, N., Lezov, A., Gubarev, A., Enke, M., Winter, A. and Tsvetkov, N. (2022).** Metallo-Supramolecular Complexation Behavior of Terpyridine-and Ferrocene-Based Polymers in Solution-A Molecular Hydrodynamics Perspective. *Polymers*, 14(5), 944.

- Peris, E. and Crabtree, R.H. (2004).** Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocyclic carbenes. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(21-24), 2239-2246.
- Pratt, W. B. (1994).** The anticancer drugs. Oxford University Press, USA.
- Prinsell, M. R., Everson, D. A., & Weix, D. J. (2010).** Nickel-catalyzed, sodium iodide-promoted reductive dimerization of alkyl halides, alkyl pseudohalides, and allylic acetates. *Chemical communications*, 46(31), 5743-5745.
- Prinsell, M. R., Everson, D. A. and Weix, D. J. (2010).** Nickel-catalyzed, sodium iodide-promoted reductive dimerization of alkyl halides, alkyl pseudohalides, and allylic acetates. *Chemical Communications*, 46, 5743-5745.
- Reed, E. (1999).** Cisplatin. *Cancer chemotherapy and biological response modifiers*, 18, 144-151.
- Richards, A. D. and Rodger, A. (2007).** Synthetic metallomolecules as agents for the control of DNA structure. *Chemical Society Reviews*, 36(3), 471-483.
- Sakamoto, R., Katagiri, S., Maeda, H. and Nishihara, H. (2013).** Bis (terpyridine) metal complex wires: Excellent long-range electron transfer ability and controllable intrawire redox conduction on silicon electrode. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(9-10), 1493-1506.
- Sauvage, J. P., Collin, J. P., Chambron, J. C., Guillerez, S., Coudret, C., Balzani, V. and Flamigni, L. (1994).** Ruthenium (II) and osmium (II) bis (terpyridine) complexes in covalently-linked multicomponent systems: synthesis, electrochemical behavior, absorption spectra, and photochemical and photophysical properties. *Chemical Reviews*, 94(4), 993-1019.
- Schmatloch, S., Gonzalez, M. F. and Schubert U. S. (2002).** Metallo-Supramolecular Diethylene Glycol:Water-Soluble Reversible Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 23, 927-961.
- Schubert, U. S. and Eschbaumer, C. (2002).** Macromolecules Containing Bipyridine and Terpyridine Metal Complexes:Towards Metallosupramolecular Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2892-2926.
- Schubert, U. S. and Heller, M. (2001).** Metallo-Supramolecular Initiators for the Preparation of Novel Functional Architectures. *Chemistry—A European Journal*, 7(24), 5252-5259.
- Schubert, U. S., Eschbaumer, C., An, Q. and Salditt, T. (1999).** Terpyridine metal complexes as building blocks for supramolecular assemblies and polymers: thermal

- stabilities and thin film preparation. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 35(1), 35-43.
- Schubert, U. S., Schmatloch, S. and Precup, A.A. (2002).** Access to supramolecular polymers: Large scale synthesis of 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine and an application to poly(propylene oxide) telechelics, *Designed Monomers and Polymers*, 5, 211-221.
- Schubert, U. S., Schmatloch, S., & Precup, A. A. (2002).** Access to supramolecular polymers: Large scale synthesis of 4'-chloro-2, 2': 6', 2''-terpyridine and an application to poly (propylene oxide) telechelics. *Designed monomers and polymers*, 5(2-3), 211-221.
- Sech, C. L., Takakura, K., Saint-Marc, C., Frohlich, H., Charlier, M., Usami, N. and Kobayashi, K. (2001).** Enhanced strand break induction of DNA by resonant metal-innershell photoabsorption. *Canadian journal of physiology and pharmacology*, 79(2), 196-200.
- Shekhar, K.C., Basnet, P., Thapa, S., Shrestha, B., Giri, R. (2018).** Ni-Catalyzed Regioselective Dicarbofunctionalization of Unactivated Olefins by Tandem Cyclization/Cross-Coupling and Application to the Concise Synthesis of Lignan Natural Products. *The Journal of Organic Chemistry*, 83, 2920–2936.
- Shrestha, R. and Weix, D.J. (2011).** Reductive Conjugate Addition of Haloalkanes to Enones To Form Silyl Enol Ethers. *Organic Letters*, 13 (10), 2766–2769.
- Shunmugam, R., Gabriel, G. J., Aamer, K. A. and Tew, G. N. (2010).** Metal–ligand-containing polymers: terpyridine as the supramolecular unit. *Macromolecular rapid communications*, 31(9-10), 784-793.
- Simard, M., Su, D. and Wuest, J. D. (1991).** Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Self-assembly of three-dimensional networks with large chambers. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 4696-4698.
- Storrier, G. D., Colbran, S. B. and Craig, D. C. (1997).** Bis [4'-(4-anilino)-2, 2': 6', 2 ''-terpyridine] transition-metal complexes: electrochemically active monomers with a range of magnetic and optical properties for assembly of metallo oligomers and macromolecules. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (17), 3011-3028.
- Storrier, G. D., Colbran, S. B. And Craig, D. C. (1997).** Bis[4'-(4-anilino)-2,2':6',2''-terpyridine]transition-metal complexes: electrochemically active monomers with a range of magnetic and optical properties for assembly of metallo oligomers and macromolecules. *Journal of the Chemical Society*, 17, 3011-3028.

- Su, D., Wang, X., Simard, M. and Wuest, J.D. (1994).** Molecular tectonics. *Supramolecular Chemistry*, 6, 171-178.
- Tondreau, A.M., Atienza, C.C.H., Darmon, J.M., Milsman, C., Hoyt, H.M., Weller, K.J., Nye, S.A., Lewis, K.M., Boyer, J., Delis, J.G.P., Lobkovsky, E., Chirik, P.J. (2012).** Synthesis, electronic structure, and alkene hydrosilylation activity of terpyridine and bis(imino)pyridine iron dialkyl complexes. *Organometallics*, 31(13), 4886–4893.
- Trimmer, E. E., & Essigmann, J. M. (1999).** Cisplatin. *Essays in biochemistry*, 34, 191-211.
- Ulbricht, C., Beyer, B., Friebe, C., Winter, A., & Schubert, U. S. (2009).** Recent developments in the application of phosphorescent iridium (III) complex systems. *Advanced Materials*, 21(44), 4418-4441.
- Usami, N., Furusawa, Y., Kobayashi, K., Frohlich, H., Lacombe, S., & Le Sech, C. (2005).** Fast He^{2+} ion irradiation of DNA loaded with platinum-containing molecules. *International journal of radiation biology*, 81(7), 515-522.
- Van Vliet, P. M., Toekimin, S. M., Haasnoot, J. G., Reedijk, J., Nováková, O., Vrána, O. And Brabec, V. (1995).** $\text{mer}[\text{Ru}(\text{terpy})\text{Cl}_3](\text{terpy} = 2, 2': 6', 2''\text{-terpyridine})$ shows biological activity, forms interstrand cross-links in DNA and binds two guanine derivatives in a trans configuration. *Inorganica Chimica Acta*, 231(1-2), 57-64.
- Vougioukalakis, G.C. and Grubbs, R.H. (2010).** Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts. *Chemical Reviews*, 110 (3), 1746–1787.
- Wang, X., Wang, C., Liu, Y. and Xiao, J. (2016).** Acceptorless dehydrogenation and aerobic oxidation of alcohols with a reusable binuclear rhodium(ii) catalyst in water. *Green Chemistry*, 18, 4605-4610.
- Wang, X., Wang, C., Liu, Y., & Xiao, J. (2016).** Acceptorless dehydrogenation and aerobic oxidation of alcohols with a reusable binuclear rhodium (II) catalyst in water. *Green Chemistry*, 18(17), 4605-4610.
- Wei, C., He, Y., Shi, X., & Song, Z. (2019).** Terpyridine-metal complexes: Applications in catalysis and supramolecular chemistry. *Coordination chemistry reviews*, 385, 1-19.
- Weilandt, T., Troff, R. W., Saxell, H., Rissanen, K. and Schalley, C. A. (2008).** Metallo-supramolecular self-assembly: the case of triangle-square equilibria. *Inorganic Chemistry*, 47(17), 7588-7598.

- Whittell, G. R., Hager, M. D., Schubert, U. S. and Manners, I. (2011).** Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers. *Nature Materials*, 10, 176-188.
- Wild, A., Winter, A., Schlüttera, F. and Schubert, U. S. (2011).** Advances in the field of π -conjugated 2,2':6',2''-terpyridines. *Chemical Society Reviews*, 40, 1459-1511.
- Winkler, J. R., and Gray, H. B. (1992).** Electron transfer in ruthenium-modified proteins. *Chemical reviews*, 92(3), 369-379.
- Winter, A., Newkome, G.R., Schubert, U.S. (2011).** Catalytic Applications of Terpyridines and their Transition Metal Complexes. *ChemCatChem*, 3 (9), 1384–1406.
- Wu, J., Zeng, H., Cheng, J., Zheng, S., Golen, J. A., Manke, D. R., & Zhang, G. (2018).** Cobalt (II) coordination polymer as a precatalyst for selective hydroboration of aldehydes, ketones, and imines. *The Journal of Organic Chemistry*, 83(16), 9442-9448.
- Yamamoto, K., Li, J., Garber, J. A., Rolfes, J. D., Boursalian, G. B., Borghs, J. C. and Ritter, T. (2018).** Palladium-catalysed electrophilic aromatic C–H fluorination. *Nature*, 554, 511-514.
- Yan, M., Royal, G. and Velu, S. K. P. (2013).** Metallosupramolecular thin films using a tritopic cyclam-based ligand. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, 6-9.
- Zhang, G., Zeng, H., Wu, J., Yin, Z., Zheng, S., & Fettingner, J. C. (2016).** Highly Selective Hydroboration of Alkenes, Ketones and Aldehydes Catalyzed by a Well-Defined Manganese Complex. *Angewandte Chemie*, 128(46), 14581-14584.
- Zhang, G.Q., Zeng, H.S., Wu, J., Yin, Z.W., Zheng, S.P., Fettingner, J.C. (2016).** Highly Selective Hydroboration of Alkenes, Ketones and Aldehydes Catalyzed by a Well-Defined Manganese Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 14369–14372.
- Zheng, N., Bu, X., Feng, P. (2002).** Self-assembly of novel dye molecules and $[\text{Cd}8(\text{SPh})_{12}]_4^+$ cubic clusters into three-dimensional photoluminescent superlattice. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 9688–9689.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: İmren ÖZCAN

Adres: İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 44280, Malatya

Lisans: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü (2007-2011)

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya Bilim Dalı (2012-2015)

Doktora: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya Bilim Dalı (2015-2023)

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR (Bildiri)

1. İmren Özcan, Süleyman Köytepe, “Synthesis of Palladium(II)-Terpyridine Complex Modified CoFe₂O₄ Nanoparticles”, Investigation of Optical, Thermal and Stimulus-Response Properties”, NANO-TR-16, 5-8 Eylül, 2022, Ankara.

1. YAYINLAR

Uluslararası Yayınlar

1. A. Gultek, S. Sezer, **İ. Özcan**, S. Koytepe, T. Seckin, “Specific Heat Capacity of Flowerlike ZnO-PMMA Composites Investigated by DSC”, *International Journal of Advanced Research*, Vol.5, is.4, 97-111, 2017.
2. Mustafa Erkan Ozgur, Ahmet Ulu, Sevgi Balcioglu, **İmren Özcan**, Fatih Okumuş, Süleyman Koytepe, Burhan Ates, “Investigation of Toxicity Properties of Flower-like ZnO Nanoparticles on Cyprinus carpio Sperm Cells Using Computer-Assisted Sperm Analysis (CASA)”, *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Vol.18, 771-780, 2018.
3. Didem Gökçe, Süleyman Köytepe and **İmren Özcan**, “Effects of nanoparticles on *Daphnia magna* population Dynamics”, *Chemistry and Ecology*, Vol.34, is.4, 301-324, 2018.
4. A. Ulu, **İ. Özcan**, S. Köytepe and B. Ateş, “Design of Epoxy-functionalized Fe₃O₄@mcm-41 Core shell Nanoparticles for Enzyme Immobilization”, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol.115, 1122-1130, 2018.
5. Ercan İsmail, Kaygılı Ömer, Ates Tankut, Gündüz Bayram, Bulut Niyazi, Köytepe Süleyman, **Özcan İmren**, “The effects of urea content on the structural, thermal and morphological properties of MgO nanopowders”, *Ceramics International*, Vol.44, 14523-14527, 2018.

6. M. E. Özgür, S. Balcioglu, A. Ulu, **İ. Özcan**, F. Okumuş, S. Köytepe and B. Ateş, “The in Vitro Toxicity Analysis of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles On Kinematics and Biochemical Quality of Rainbow Trout Sperm Cells”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Vol.62, 11-19, 2018.
7. Mustafa Erkan Özgür, Ahmet Ulu, Sevgi Balcioglu, **İmren Özcan**, Süleyman Köytepe and Burhan Ateş, “The Toxicity Assessment of Iron Oxide (Fe₃O₄) Nanoparticles on Physical and Biochemical Quality of Rainbow Trout Spermatozoon”, *Toxics*, 6, 62, 2018.
8. Mustafa Erkan Özgür, Ahmet Ulu, **İmren Özcan**, Sevgi Balcioglu, Burhan Ateş, Süleyman Köytepe, “Investigation of toxic effects of amorphous SiO₂ nanoparticles on motility and oxidative stress markers in rainbow trout sperm cells”, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 15641–15652, 2019.
9. Aziz Paşahan, Nurcan Ayhan, **İmren Özcan**, Serap Titretir Duran & Süleyman Köytepe, “Development of Gallic acid sensors based on polyimide-modified platinum electrode”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, VOL. 58, NO. 10, 1125–1139, 2019.
10. Öznur Güngör, **İmren Özcan**, Mehmet Ali Erdoğan, Burhan Ateş & Süleyman Köytepe, “Differential Pulse Voltammetric (DPV) Determination of the Local Anesthetic Bupivacaine using Polyimide Membrane-Based Electrodes”, *Analytical Letters*, VOL. 53, NO. 2, 228–244, 2020. 14
11. Mustafa Erkan Özgür, Ahmet Ulu, Samir Abbas Ali Noma, **İmren Özcan**, Sevgi Balcioglu, Burhan Ateş, Süleyman Köytepe, “Melatonin protects sperm cells of Capoeta trutta from toxicity of titanium dioxide nanoparticles”, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 17843–17853, 2020.
12. Emrullah Tanrikut, **İmren Özcan**, Evren Sel, Süleyman Köytepe, and Ebru Kuyumcu Savan, “Simultaneous Electrochemical Detection of Estradiol and Testosterone Using Nickel Ferrite Oxide Doped Mesoporous Carbon Nanocomposite Modified Sensor”, *Journal of the Electrochemical Society*, 167, 8, 2020.
13. Didem Gökçe, Süleyman Köytepe and **İmren Özcan**, “Assessing short-term effects of magnetite ferrite nanoparticles on Daphnia magna”, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 31489–31504, 2020.
14. Öznur GÜNGÖR, Beyza KILIÇ, Tuğçe Seren KARASÜRMELİ, **İmren ÖZCAN**, Süleyman KÖYTEPE, “Voltammetric determination of alpha lipoic acid using

- chitosan-based polyurethane membrane electrode”, *Measurement*, 182, 109752, 2021.
15. Sevgi Balcıoğlu, Canbolat Gürses, **İmren Özcan**, Azibe Yıldız, Süleyman Köytepe, Hakan Parlakpınar, Nigar Vardi, Burhan Ateş, “Photocrosslinkable gelatin/collagen based bioinspired polyurethane-acrylate bone adhesives with biocompatibility and biodegradability”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 1344–1356, 2021.
 16. Seda Nur Topkaya, İdil Karaca Açar, Hüseyin Oğuzhan Kaya, **İmren Özcan**, Süleyman Köytepe, Arif E. Çetin, “Interaction of nickel ferrite nanoparticles with nucleic acids”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 211, 112282, 2022.
 17. Mustafa Erkan Özgür, Ahmet Ulu, Canbolat Gürses, **İmren Özcan**, Samir Abbas Ali Noma, Süleyman Köytepe, Burhan Ateş, “The Cytotoxicity, DNA Fragmentation, and Decreasing Velocity Induced by Chromium(III) Oxide on Rainbow Trout Spermatozoa”, *Biological Trace Element Research*, 1-16, 2022.
 18. Chedia Ben Ali Hassine, Öznur Güngör, Muammer Burç, **İmren Özcan**, Süleyman Köytepe & Serap Titretir Duran, “Electrochemical determination of ceftriaxone using polyurethane-modified electrode containing caffeic acid and chitosan”, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, VOL. 61, NO. 6, 609–623, 2022.
 19. İdil Karaca Açar, Evren Sel, **İmren Özcan**, Burhan Ateş, Süleyman Köytepe, Vijay Kumar Thakur, “Chemistry and engineering of brush type polymers: Perspective towards tissue engineering”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 305, 102694, 2022.
 20. Fatma Bilge EMRE, **İmren ÖZCAN**, Gizem ASLAN, Süleyman KÖYTEPE, “Development of nano-NiFe₂O₄ decorated carbon nanotube-based electrodes for the detection of azathioprine by electrochemical method”, 2022.
 21. Ebru Kuyumcu Savan, **İmren Özcan**, Süleyman Köytepe, “Preparation of mesoporous carbon containing Polyurethane/Clay nanocomposite membrane based sensors for sensitive and selective determination of vitamin D2 in urine samples”, *Measurement*, 203, 111979, 2022.
 22. Pelin Dolek Ekici, İncilay Gokbulut, Seval Cing Yıldırım, Büsra Aksoy, **İmren Özcan**, “Relationship Between Protein Characteristics and Noodle Making Quality of Different Wheat Varieties”, *Agrociencia*, 57 (1), 2023.

Diğer Yayınlar

1. Burhan Ateş, Süleyman Köytepe, Emine Sürâ Kazmaz, **İmren Özcan**, “Poliüretan-silika kompozitler ve kolon dolgu maddesi uygulamaları”, *Putech & Composites*, 7, 12-22, 2016.
2. Süleyman Köytepe, Burhan Ateş, İdil Karaca Acari, **İmren Özcan** “Poliüretan Temelli Yara Örtü Malzemeleri”, *Putech & Composites*, 45 (1), 8-14, 2019.
3. Tankut Ates, Ömer Kaygılı, Niyazi Bulut, H.E. Okur, Serhat Keser, I.S. Yahia, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, İmren Özcan, Turan İnce, “Co Katkılı SnO₂ Numunelerinin Sentez ve Karakterizasyonu”, BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi, 7(1), 152-160, 2020.

2. ULUSLARARASI BİLİMSEL TOPLANTILARDA SUNULAN VE BİLDİRİ KİTABINDA (PROCEEDINGS) BASILAN BİLDİRİLER

1. S. Köytepe, M.H. Demirel, I. Küçük, İ. Özcan, T. Seçkin, “Synthesis of the star shaped metallosupramolecular polymers based on terpyridine containing polyimides”, P-1328, 44th World Chemistry Congress, İstanbul, Turkey, 11-16 August 2013.
2. İ. Özcan, S. Köytepe, T. Seçkin, “Design and Synthesis of New Supramolecular Materials Based on Fe₃O₄ Nanoparticles”, Nano TR-10 Nanoteknoloji Konferansı, 241, Yeditepe Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 17-21 Haziran 2014
3. M. H. Demirel, E. Öner, İ. Özcan, S. Vural, S. Köytepe, T. Seçkin, “Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of the Fe₃O₄ based Magnetic Coloring Materials”, International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation (NanoNG) 2014, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, 20-22 August 2014.
4. İmren Özcan, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, “Monolitik SiO₂ Nanoparçacıklarından Uyarı Cevap Özellikli Supramoleküler Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu”, V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 1-4 Eylül 2014, Tokat.

5. İmren Özcan, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, “Uyarı Cevap Özellikli Polimaleimid Siklodekstrin Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu”, V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 1-4 Eylül 2014, Tokat.
6. İmren Özcan, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, “Akıllı Ambalajlar İçin İndikatör Yapıların Sentezi”, 4. AR-GE Proje Pazarı. 1 Kasım 2014, İstanbul.
7. Selda Sezer, İmren Özcan, Ahmet Gültek, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin. “Specific Heat Capacity of Polymethylmethacrylate-ZnO Composites investigated by DSC”, International Organic Electronic Material Technologies Conference (OEMT’2015), 25-28 March 2015, Elazığ, Turkey.
8. İmren Özcan, Büşra Aksoy, Maruf H. Demirel, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, “Synthesis of Cellulose-based Metallo-supramolecular Polymers and Their Use A Smart Material”, International Organic Electronic Material Technologies Conference (OEMT’2015), 25-28 March 2015, Elazığ, Turkey.
9. İ. Özcan, S. Köytepe, T. Seçkin, “Investigation of Stimuli Responsive Properties of Side-Chain Terpyridine-Functionalized Polymer Networks”, European Polymer Congres (EPF2015), SYN-P-118, Dresden, GERMANY, 21-26 June 2015.
10. İ. Özcan, N. Karatas, S. Köytepe, T. Seçkin, “Synthesis and Characterization of Cyclodextrin-based Stimuli-Responsive Polymers”, European Polymer Congres (EPF2015), SYN-P-119, Dresden, GERMANY, 21-26 June 2015.
11. Zeynep Koca, Yasenya Kaşıkçı, İmren Özcan, Ebru Kuyumcu Savan, Sevgi Balcioglu, Burhan Ates, Suleyman Koytepe, “Synthesis and Characterization of the Methotrexate Containing Magnetite Nanoparticles for Cancer Treatment”, 11th Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 22-25 2015, Ankara, Turkey.
12. Y. Kaşıkçı, Z. Koca, İ. Özcan, E. Kuyumcu, B. Ateş, S. Köytepe, “Methotrexate-conjugated Co₂FeO₄ for chemotherapy and imaging of tumor”, 11th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-11), Ankara, Turkey. 22 -25 June, 2015.
13. Ebru Kuyumcu Savan, Süleyman Köytepe, Burhan Ateş, İmren Özcan, Sevgi Balcıoğlu, “Hedef Odaklı Yeni Nesil Kanser İlaçlarının Geliştirilmesi”, 5. Ar-Ge Proje Pazarı, 16 Ekim 2015, İstanbul, Türkiye. (Sözlü Bildiri)

14. İmren Özcan, Erkan Öner, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, “Metalik Malzemelerin Boyanması İçin Yeni Nesil Manyetostatik Boyaların Geliştirilmesi (*Sözlü bildiri*)” 5. Arge Proje Pazarı, 16 Ekim 2015, İstanbul, Türkiye.
15. İmren Özcan, Burhan Ateş, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, “Poliimid temelli filmler ile kemik doku uyumu arttırılmış biyouyumlu metalik implantların geliştirilmesi”, 6. Arge Proje Pazarı, 16 Ekim 2015, İstanbul, Türkiye.
16. İ. Özcan, S. Köytepe, T. Seçkin, “Synthesis of stimuli responsible metallosupramolecular Poly-L-lysine as smart polymer structure”, SFP-P-023, 46th IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2016), July 17-21 2016 / Istanbul / Turkey.
17. S. Köytepe, B. Köstek, İ. Özcan, T. Seçkin, “Synthesis and characterization of some polyurethanes bearing pyridinmetal complex unit”, SFP-P-035, 46th IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2016), July 17-21 2016 / Istanbul / Turkey.
18. S. Köytepe, B. Köstek, B. Aksoy, İ. Özcan, T. Seçkin, “Synthesis of novel supramolecular gels containing terpyridine-metal complexes bonding units”, SFP-P-036, 46th IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2016), July 17-21 2016 / Istanbul / Turkey.
19. İmren Özcan, Sevgi Balcioglu, Burhan ateş, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, “Determination of Cell Adhesive Properties of Boric Acid Containing Polyimide Films”, Innovation in Medicine Summit-III, 11-13 Mayıs 2017, Gaziantep, Türkiye.
20. İmren ÖZCAN, Süleyman KÖYTEPE, Turgay SEÇKİN, “Synthesis and optical properties of triazine based metallo-supramolecular polymers”, The International Joint Science Congress of Materials and Polymers (ISCMP 2017), Ohrid, Macedonia, Ohrid, Macedonia, 25-28 August 2017.
21. Öznur GÜNGÖR, İmren ÖZCAN, Süleyman KÖYTEPE, Burhan ATEŞ, “Preparation of the polyimide membrane-based electrodes for the dedection of bupicavaine”, The International Joint Science Congress of Materials and Polymers (ISCMP 2017), Ohrid, Macedonia, Ohrid, Macedonia, 25-28 August 2017. (*Sözlü Sunum*).

22. İmren Özcan, Serdar Altın, Erdinç Öz, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, “Asimetrik diaminlerden borik asit-poliimid kompozitlerinin hazırlanması ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi”, 29. Ulusal Kimya Kongresi (UKK), 10-14 Eylül 2017, Ankara. (Sözlü Sunum).
23. İmren ÖZCAN, Sevgi BALCIOĞLU, Burhan ATEŞ, Süleyman KÖYTEPE, Turgay SEÇKİN, “Manyetik Hipertermi Uygulamaları için CoFe₂O₄ Temelli Nanopartiküllerin Sentezi ve Yüzey Modifikasyonu”, Uluslararası Katılımlı 6. İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, 22 – 25 Mart, 2018, Belek, Antalya.
24. Sevgi Balcıoğlu, Merve Göksin Karaaslan, Ahmet ULU, İmren Özcan, Süleyman Köytepe, Burhan Ateş, “Serisin Temelli Poliüretan-Akrilat Sert Doku Yapıştırıcılarının Hazırlanması”, Uluslararası Katılımlı 6. İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, 22 – 25 Mart, 2018, Belek, Antalya.
25. Ayşe Başak ÇAKMEN, Ensar EREL, İmren ÖZCAN, Süleyman KÖYTEPE, Burhan ATEŞ, İsmet YILMAZ, “Poliimid Modifiye Mwcnt/Screen-Printed Elektrotlar İle Serotoninin Tayini İçin Elektrokimyasal Sensor Geliştirilmesi”, Uluslararası Katılımlı 6. İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, 22 – 25 Mart, 2018, Belek, Antalya.
26. Merve Gökşin KARAASLAN, Sevgi BALCIOĞLU, Ahmet ULU, İmren ÖZCAN, Süleyman KÖYTEPE, Burhan ATEŞ, “Farklı Oranda Hidroksil Uç Gruba Sahip UV Kürlenebilen Poliüretan Temelli Doku Yapıştırıcılarının Hazırlanması”, Uluslararası Katılımlı 6. İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi. 22 – 25 Mart, 2018, Belek, Antalya.
27. Emine Sürâ Kazmaz, İmren Özcan, Burhan Ateş, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, “Determination of Pore Size Distribution of Surface Modified Silica Microparticules with Different Porous Structure”, 1st International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM18), 19-21 Haziran 2018, Elazığ.

28. İmren Özcan, Mitat Akkoç, Sedat Yaşar, Süleyman Köytepe, İsmail Özdemir, Turgay Seçkin, “Synthesis of Efficient and Recyclable Fe₃O₄ Based Magnetic Palladium Catalyst for The Cross-Coupling Reaction”, 1st International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM18), 19-21 Haziran 2018, Elazığ.
29. Ebru Kuyumcu Savan, İmren Özcan, Evren Sel, Burhan Ateş, Turgay Seçkin, “Östrojen Tespiti İçin PU-MWCNT Kompozit Membran Temelli Elektrokimyasal Sensörlerin Geliştirilmesi”, BİOMED2018-TR, 15-16 Aralık 2018, İstanbul.
30. Evren Sel, Süleyman Köytepe, İmren Özcan, Sevgi Balcıoğlu, Burhan Ateş, “Polietilen Glikol Yan Gruplu Polimerlerin Sentezi ve Biyouyumlu Yüzeyler Olarak Kullanımı”, BİOMED2018-TR, 15-16 Aralık 2018, İstanbul.
31. Birgül KÖSTEK, İmren ÖZCAN, Süleyman KÖYTEPE, Turgay SEÇKİN, “Salen ligand temelli poliimid filmlerin geliştirilmesi, optik, termal ve uyarı cevap özelliklerinin incelenmesi”, POLİMERTR-2022, 20-23 Haziran 2022, Malatya.
32. Dilek Kazıcı, Ebru Kuyumcu Savan, İmren Özcan, Songül Bayram, Süleyman KÖYTEPE, “Pridoksin Temelli Poliüretan Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Eş Zamanlı Olarak Cu-Ni-Co İyonlarının Tayininde Kullanılması”, POLİMERTR-2022, 20-23 Haziran 2022, Malatya.
33. İmren Özcan, Süleyman Köytepe, “Synthesis of Palladium(II)-Terpyridine Complex Modified CoFe₂O₄ Nanoparticles”, Investigation of Optical, Thermal and Stimulus-Response Properties”, NANO-TR-16, 5-8 Eylül, 2022, Ankara.
34. Fatma Bilge Emre, İmren Özcan, Gizem Aslan, Süleyman Köytepe, “Development of carbon nanotube and nano-NiFe₂O₄-based electrodes for the detection of azathioprine by electrochemical method”, NANO-TR-16, 5-8 Eylül, 2022, Ankara.
35. İmren ÖZCAN, Süleyman KÖYTEPE, İdil KARACA AÇARI, Ayşegül DİRİER, Turgay SEÇKİN, Fatma Bilge EMRE “Parfüm Kokusunu Kalıcı Adsorblayan, Ter Kokusuna Son Veren Fonksiyonel Yeni Nesil”, 11. ARGE PROJE PAZARI, 10 Aralık, 2022, İstanbul.