

**II-II İSTİFLENMESİNİN MEKANİSTİK ETKİLERİ VE
OLEFİN METATEZDE KATALİTİK UYGULAMALARI**

**MECHANISTIC EFFECTS AND CATALYTIC
APPLICATIONS IN OLEFIN METATHESIS OF II-II
STACKING**

Engin Güzelaraz

PROF. DR. SOLMAZ KARABULUT-ŞEHİTOĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Emeklerinin dereceleri kadar üzerimde emeđi bulunan herkese...

ÖZET

II-II İSTİFLENMESİNİN MEKANİSTİK ETKİLERİ VE OLEFİN METATEZDE KATALİTİK UYGULAMALARI

Engin GÜZELARAZ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Eş Danışman: Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

Haziran 2025, 82 sayfa

π - π istiflenmesi olgusu, son yıllarda araştırmacıların üzerinde yoğunlaştıkları konulardan biridir ve literatürde bu konuda oldukça az sayıda çalışma bulunmaktadır. Olefin metatez ise, organik sentez ve polimerizasyonlarda temel bir araç hâline dönüşmüş etkili bir sentez yöntemidir.

Bu tez çalışmasında bir poliaromatik yapı olan piren barındıran ligant sentezlenip yapısı ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve GC-MS ile aydınlatıldı. Elektronik geçişleri ile ilgili analizler ise UV-Vis ve floresans spektroskopisi yöntemleri ile yapıldı. Elde edilen bu ligant ile katalizör öncülü olarak Grubbs Birinci Üretim Katalizörü® kullanarak farklı miktarlarla π - π istiflenmesinin koordinasyon bileşiği elektronik ve yapısal özelliklerine mekanistik etkilerini araştırmak ve olefin metatezde katalitik uygulamalarını göstermek amaçlarıyla *in-situ* katalizör sistemleri sentezlendi. Sentezlenen katalizör sistemleri ^1H -NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ve MALDI-MS ile analiz edilip, analizler birbiriyle desteklenerek yapılar aydınlatıldı.

Ayrıca, grafen nanotabakalardan (GNP) grafen oksit nanotabakalar (GONP) sentezlenip yapısı X-ışını fotoelektron (XPS) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopileri ile karakterize edildi. GNP ve GONP, katalitik etkinlikte homojen karşılıkları ile kıyaslanmak için heterojen destek malzemesi olarak kullanıldı ve tepkime sonunda katalizör sistemlerini π - π istiflenmesi ile ortamdan ayırabilmek için UV-Vis spektroskopisi ile istiflenme deneyleri yapıldı.

Elde edilen katalizör sistemlerinin, olefin metatezde test bileşikleri olarak kullanılan dietil diallilmalonatın halka kapanma metatezinde ve siklooktenin halka açılma metatez polimerizasyonunda katalitik etkinlikleri ile ilgili araştırmalar yapıldı.

Yapılan bu deneylerde grafen nanotabakalar (GNP), grafen oksit nanotabakalar (GONP) ve piren gibi π - π istiflenmesi yapabilen bileşikler ve ayrıca, literatürdekilerden farklı asit oranları ile katalizör sistemlerinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR'ları, katalitik etkinlik ve mekanistik etkileri araştırmak için kullanıldı. Bu deneylerin sonuçlarına göre bu tez, π - π istiflenmesinin mekanistik ve katalitik etkilerini, literatüre bilindiği kadarıyla ilk kez sunar.

Anahtar Kelimeler: π - π istiflenmesi, latent katalizör sistemleri, mekanistik etkiler, *in-situ* katalizör, ek maddeler, halka kapanma metatezi (RCM), halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP).

ABSTRACT

MECHANISTIC EFFECTS AND CATALYTIC APPLICATIONS IN OLEFIN METATHESIS OF π - π STACKING

Engin GÜZELARAZ

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Solmaz KARABULUT-ŞEHİTOĞLU

Co- Supervisor: Doç Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

June 2025, 82 pages

π - π stacking phenomenon is one of the topics that has attracted increasing attention from researchers in recent years. However, only a few studies have been published on this subject in literature. Olefin metathesis, on the other hand, has been an efficient synthetic method, and has become a key tool in organic synthesis and polymerizations.

In this thesis work, a ligand containing a polyaromatic structure pyrene was synthesized and characterized using ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, and GC-MS. Its electronic transitions were analyzed using UV-Vis and fluorescence spectroscopy. To examine the effect of varying degrees of π - π stacking on the electronic and structural properties of coordination compounds, a compound was synthesized using the synthesized ligand and Grubbs First

Generation Catalyst. To demonstrate the catalytic applications in olefin metathesis, *in-situ* catalyst systems were also prepared. These catalyst systems were analyzed using ^1H -NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, and MALDI-MS. The results supported each other and illuminated the structures.

In addition, graphene oxide nanoplatelets (GONP) were synthesized from graphene nanoplatelets (GNP), and its structure was characterized using X-ray photoelectron (XPS) spectroscopy and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. GNP and GONP were used as heterogeneous support materials to be compared with homogeneous counterparts in catalytic activities, and their stacking properties were examined using UV-Vis spectroscopy to enable the separation of catalyst systems involving π - π stacking from the reaction medium at the end of the reaction.

The catalytic activities of the synthesized catalyst systems were evaluated through ring-closing metathesis of diethyl diallylmalonate and ring-opening metathesis polymerization of cyclooctene which have been previously used as testing substrates in olefin metathesis.

In these experiments, additional compounds capable of π - π stacking such as graphene nanoplatelets (GNP), graphene oxide nanoplatelets (GONP), and pyrene, as well as the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR's of the catalyst systems with varying acid ratios which are different from those of literature were used to examine both catalytic performance and mechanistic effects. Due to the results of these experiments, this thesis presents, to the best of our knowledge, for the first time the mechanistic and catalytic impact of π - π stacking to literature.

Keywords: π - π stacking, latent catalyst systems, mechanistic effects, *in-situ* catalyst, additives, ring-closing metathesis (RCM), ring-opening metathesis polymerization (ROMP).

TEŞEKKÜR

Lisans zamanında tanıştığım ve fikirlerine değer verdiğim, lisansüstü tezim boyunca bana manevî destekte bulunan ve her daim anlayışından ödün vermeyen değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Solmaz Karabulut-Şehitoğlu'na samimi teşekkürlerimi sunuyorum.

Lisansta ve lisansüstü tezim boyunca, kendi yoğunluğuna rağmen yardımcı olmaya çalışan ve tezimin bütün süreçlerinde desteğini esirgemeyen, laboratuvarında kendi ayaklarımın üstünde durmama izin veren değerli hocam Doç. Dr. Bengi Özgün Öztürk'e içtenlikle teşekkürlerimi sunuyorum.

Lisans ve lisansüstü hayatım boyunca her zaman kapılarını açan değerli hocam Prof. Dr. Bekir Salih'e, her zaman içten yaklaşan ve insanlara değer veren Doç. Dr. Mehmet Atakay'a, lisansta danışmanım olan ve her zaman manevî desteğini samimi biçimde sunan Dr. Öğretim Üyesi Ülkü Güler'e, lisans dönemimin birinci sınıfında iken tanıştığım, birlikte hem beyin fırtınası yapmayı sevdiğim hem MALDI-MS deneylerini yaptığım ve bana bu konuda çok katkıları olan canım arkadaşım Arş. Gör. Emre Birol'a,

Bugüne dek bana öğrettikleri bilgileri ile akademik hayatımda önemli katkıları olan tüm hocalarıma,

Bu tezin çeşitli aşamalarında benimle birlikte çalışan yakın arkadaşım Şimal Şahin'e ve Olefin Metatez Laboratuvarı'nda şimdiye dek tanıştığım ve hoş vakitler geçirdiğim tüm arkadaşlarıma,

Manevî olarak yanımda varlıklarını hep hissettiren, bugünlere gelmemde önemli katkıları bulunan tüm aileme samimiyetimle teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. π - π İstiflenmesi	3
2.1.1. π - π İstiflenmesi Olgusunun Katalitik Etkinliklerdeki Rollerini	4
2.2. Metatez	7
2.2.1. Olefin Metatez Mekanizması.....	9
2.2.2. Olefin Metatez Türleri	12
2.2.2.1. Çapraz Metatez	12
2.2.2.2. Halka Kapanma Metatezi	14
2.2.2.3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu	14
2.2.2.4. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu	15
2.2.3. Olefin Metatez Katalizörleri.....	15
2.2.3.1. Rutenyum Temelli Olefin Metatez Katalizörleri.....	16
2.2.3.1.1. Rutenyum Benziliden Olefin Metatez Katalizörleri.....	16
2.2.3.1.2. Poliaromatik Yapı Barındıran Olefin Metatez Katalizörleri	18
2.2.3.1.3. Katalitik Etkinliği Kontrol Edilebilir (Latent) Olefin Metatez Katalizörleri	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
3.1. Kimyasal Malzemeler.....	32
3.2. Sentezler	32
3.2.1. Ligandın Öncüllerinin Sentezleri	32

3.2.1.1. Piren-1-ilmetanol Sentezi	32
3.2.1.2. Piren-1-ilmetilklorür Sentezi	33
3.2.2. Ligandın (Piren-1-ilmetilimidazol, L) Sentezi	34
3.2.3. Katalizör Sistemlerinin (KS—xeL) <i>in-situ</i> Sentezinin Genel Prosedürü	34
3.2.4. Katı Katalizör Sisteminin (Katı_KS—xeL) Sentezinin Prosedürü.....	35
3.2.5. Grafen Oksit Nanotabakalarının (GONP) Sentezi.....	35
3.3. Katalitik Etkinlik Deneyleri	36
3.3.1. Halka Kapanma Metatezi (RCM) Genel Prosedürü	36
3.3.2. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonları (ROMP) Genel Prosedürü	37
3.4. Analizler	37
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Poliaromatik Yapı Barındıran Ligant	40
4.1.1. Ligant Öncülleri.....	40
4.1.1.1. Piren-1-ilmetanol	40
4.1.1.2. Piren-1-ilmetilklorür	41
4.1.2. Ligant (L, Piren-1-ilmetilimidazol)	43
4.2. Katalizör Sistemlerinin Karakterizasyonları	46
4.3. Katalitik Etkinlikleri ve Mekanistik Araştırmalar	57
4.3.1. Halka Kapanma Metatezi ve Mekanistik Araştırmalar	57
4.3.2. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu	66
4.4. Katalizör Sistemini Tepkime Ortamından π - π İstiflenmesi ile Uzaklaştırabilme....	69
5. YORUM	74
6. KAYNAKLAR.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Ortam koşullarına bağlı olarak farklı biçimlerde π - π istiflenmeleri [5].....	3
Şekil 2.2. Peris ve arkadaşları tarafından sentezlenen Ru ve Pd temelli π - π istifli heterojen katalizörler ve homojen analogları [9].....	4
Şekil 2.3. Ir temelli ve barındırdığı pirence monomerik ve dimerik homojen katalizörler [10].	5
Şekil 2.4. Ir temelli ve barındırdığı pirence monomerik ve dimerik homojen katalizörlerin π - π istiflenmesi ile immobilizasyonu [10].....	6
Şekil 2.5. Genel iyonik metatez [11].	8
Şekil 2.6. Genel olefin metatezi [12].	8
Şekil 2.7. Genel alkin metatezi [13].	8
Şekil 2.8. Alkan metatezi [13].	9
Şekil 2.9. Calderon'un önerdiği mekanizma [14].	9
Şekil 2.10. Chauvin'in detaylı mekanizması [13, 20].	10
Şekil 2.11. Casey ve Burkhardt'nin, Chauvin'in detaylı mekanizmasını doğrulayan metatezleri [22].	11
Şekil 2.12. Chauvin'in mekanizmasının uygun olduğu bütün katalitik organometalik tepkimeler [13].	12
Şekil 2.13. Çapraz metatez türleri [13].	13
Şekil 2.14. Çapraz metatezde olası ürünler [13].	13
Şekil 2.15. Genel halka kapanma metatezi [13].	14
Şekil 2.16. Genel asiklik-dien metatez polimerizasyonu (ADMET) [28].	14
Şekil 2.17. ADMET ile düzenli ("precise") polimer sentezi [28].	15
Şekil 2.18. Genel halka açılma metatez polimerizasyonu [13].	15
Şekil 2.19. İlk iyi-tanımlanmış rutenyum benziliden olefin metatez katalizörü [30].	16
Şekil 2.20. İyi-tanımlanmış Grubbs katalizörlerinin evrimi [30].	17
Şekil 2.21. İlk sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizör öncülü [31].	18
Şekil 2.22. Waymouth ve arkadaşları tarafından sentezlenen katalizör öncülünün tek tabakalı karbon nanotüpe π - π istifi ile immobilizasyonu [31].	18
Şekil 2.23. Tek tabakalı karbon nanotüpün polinorbornenle kaplanmasından sonraki TEM görüntüsü [31].	19

Şekil 2.24. (a) Tek tabakalı karbon nanotüpün AFM görüntüsü, (b) polinorbornen kaplı tek tabakalı karbon nanotüpün AFM görüntüsü [31].	20
Şekil 2.25. Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizör öncülü [6].....	20
Şekil 2.26. Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen, π - π istifli heterojen katalizör [6].21	
Şekil 2.27. Schulz ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizörü Schulz–K—NHC-piren [32].	22
Şekil 2.28. Schulz ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizörü Schulz–K—Benziliden-piren [32].	23
Şekil 2.29. Schulz ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizörü Schulz–K—NHC-piren, Benziliden-piren [32].	23
Şekil 2.30. DEDAM’ın halka kapanma metatezi (RCM).....	24
Şekil 2.31. Grela ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizörleri [33].	26
Şekil 2.32. Şelatlı koordinasyon bileşiklerinde katalitik etkinlik kontrolü için genel tepkime [35].	27
Şekil 2.33. Elektronik (veya sterik) olarak katalitik etkinlik kontrolü için genel tepkime..	27
Şekil 2.34. En tanınır şelatlı kompleksler Hoveyda-Grubbs Birinci Üretim Katalizör® HG-I ve Hoveyda-Grubbs İkinci Üretim Katalizör® HG-II.	28
Şekil 2.35. Karabulut-Şehitoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve poli(<i>N</i> -vinilimidazol) barındıran katalitik etkinliği kontrol edilebilir olefin metatez katalizörü [38].	29
Şekil 2.36. Zhang ve arkadaşları tarafından sentezlenen, mesitil ve benzil taşıyan imidazol barındıran katalitik etkinliği kontrol edilebilir olefin metatez katalizörü [39].	29
Şekil 2.37. Grubbs ve arkadaşları tarafından 2,5 eşdeğer mol 1-metilimidazol ile sentezlenen tris-(1-metilimidazol) ile ilgili tepkime [41].	30
Şekil 2.38. Grubbs ve arkadaşları tarafından 2,5 eşdeğer mol 1-metilimidazol ile sentezlenen [(PCy ₃)(1-MeIm) ₃ (Cl)Ru=CHPh][Cl] • 2,21 CH ₂ Cl ₂ bileşiğinin XRD sonuçlarına göre çizilen katyonik kısmı [41].	31
Şekil 3.1. Piren-1-ilkarboksaldehitten piren-1-ilmetanol sentezi.	32
Şekil 3.2. Piren-1-ilmetanolden piren-1-ilmetilklorür sentezi.	33
Şekil 3.3. Piren-1-ilmetilklorürden piren-1-ilmetilimidazol sentezi.	34
Şekil 3.4. Katalizör sistemlerinin (KS—xeL) <i>in-situ</i> tepkimesi.	34

Şekil 3.5. Katı katalizör sisteminin (Katı_KS—xeL) tepkimesi.	35
Şekil 3.6. Grafen nanotabakalardan (GNP) grafen oksit nanotabakaların (GONP) sentezi [42].	35
Şekil 3.7. DEDAM'ın halka kapanma metatezi.	36
Şekil 3.8. Siklooktenin halka açılma metatez polimerizasyonu.	37
Şekil 4.1. Piren-1-ilmetanolün GC-MS aracılığıyla alınan kromatogramı.	40
Şekil 4.2. Piren-1-ilmetanolün GC-MS aracılığıyla alınan kütle spektrumu.	40
Şekil 4.3. Piren-1-ilmetanolün ¹ H-NMR spektrumu.	41
Şekil 4.4. Piren-1-ilmetilklorürün GC-MS aracılığıyla alınan kromatogramı.	42
Şekil 4.5. Piren-1-ilmetilklorürün GC-MS aracılığıyla alınan kütle spektrumu.	42
Şekil 4.6. Piren-1-ilmetilklorürün ¹ H-NMR spektrumu.	43
Şekil 4.7. Piren-1-ilmetilimidazolün GC-MS aracılığıyla alınan kromatogramı.	43
Şekil 4.8. Piren-1-ilmetilimidazolün GC-MS aracılığıyla alınan kütle spektrumu.	44
Şekil 4.9. Piren-1-ilmetilimidazolün (L) ¹ H-NMR spektrumu.	45
Şekil 4.10. Piren-1-ilmetilimidazolün (L) ¹³ C-NMR spektrumu.	46
Şekil 4.11. Grubbs Birinci Üretim Katalizörün® (G-I) ¹ H-NMR spektrumu.	47
Şekil 4.12. KS—2eL'nin ¹ H-NMR spektrumu.	48
Şekil 4.13. KS—2eL'nin ³¹ P{ ¹ H}-NMR spektrumu.	49
Şekil 4.14. KS—4eL'nin ¹ H-NMR spektrumu.	51
Şekil 4.15. Katı_KS—2eL'nin ¹ H-NMR spektrumu.	52
Şekil 4.16. Araştırılan, hipotetik 428 m/z'ye sahip yapı.	53
Şekil 4.17. Araştırılan, 428 m/z'ye sahip hipotetik yapı ve uygun olmayan izotopik dağılımı ile ilgili kütle spektrumu.	53
Şekil 4.18. 825 m/z'ye ilişkin yapılar.	54
Şekil 4.19. 825 m/z'ye ilişkin kütle spektrumları.	55
Şekil 4.20. 736 m/z'ye ilişkin bis-L'li yapı.	56
Şekil 4.21. 736 m/z'ye ilişkin kütle spektrumları.	56
Şekil 4.22. Sentezlenen katalizör sistemindeki koordinasyon bileşiği.	57
Şekil 4.23. DEDAM'ın halka kapanma metatezi.	58
Şekil 4.24. Grubbs Birinci Üretim Katalizör® (G-I) ve Umicore Grubbs Katalizörü® M101'in (Umicore M101) yapıları [49, 50].	60
Şekil 4.25. [HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 1:1 durumundaki ³¹ P{ ¹ H}-NMR spektrumu..	62
Şekil 4.26. [HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 2:1 durumundaki ³¹ P{ ¹ H}-NMR spektrumu..	63

Şekil 4.27. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR'larını karşılaştırma spektrumu.	64
Şekil 4.28. Karşılaştırmalı UV-Vis spektrumu.....	64
Şekil 4.29. Emisyon modunda alınan karşılaştırmalı floresans spektrumu.	65
Şekil 4.30. Piren barındıran ligandın miktarı ile aynı süredeki M_n arasındaki ilişki.....	68
Şekil 4.31. Piren barındırmayan bir olefin metatez katalizörü ile L'yi barındıran bir katalizör sisteminin siklooktenin ROMP'unda geri ısırma konusundaki davranışlarının temsili çizimleri [53, 54].	69
Şekil 4.32. Grafen oksit nanotabakalar (GONP)'un XPS spektrumu.	69
Şekil 4.33. Sentezlenen grafen oksit nanotabakaların (GONP) FT-IR spektrumu.....	70
Şekil 4.34. KS—2eL ile GONP etkileşimine ilişkin UV-Vis spektrumu.....	71
Şekil 4.35. KS—2eL ile GNP etkileşimine ilişkin UV-Vis spektrumu.	72
Şekil 4.36. KS—4eL ile GNP etkileşimine ilişkin UV-Vis spektrumu.	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Peris'in yaptığı çalışmalarda π - π istiflenmesi hakkında elde edilen bulgular...	7
Çizelge 2.2. Olefin metatez katalizörlerinde en çok kullanılan geçiş metallerinin standart fonksiyonel gruplar ile tepkenlikleri [29].....	16
Çizelge 2.3. Grubbs ve arkadaşları tarafından sentezlenen [(PCy ₃)(1-MeIm) ₃ (Cl)Ru=CHPh][Cl] • 2,21 CH ₂ Cl ₂ bileşiğinin XRD analizine göre belirli bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) [41].....	31
Çizelge 4.4. DEDAM'ın halka kapanma metatezinde GC-MS aracılığıyla alınan sonuçlar.	59
Çizelge 4.5. Farklı asit miktarlarında sentezlenen polimerlerin büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) aracılığıyla alınan sonuçlar.	66
Çizelge 4.6. Asidin miktarının katalizör sistemininkine oranı 125 olduğunda sentezlenen polimerlerin SEC aracılığıyla alınan sonuçları.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

π	Pi (kimyasal bağ terimi)
σ	Sigma (kimyasal bağ terimi)
®	Kayıtlı ticari marka
S _{Ar}	Aromatik substrat

Kısaltmalar

CM	Cross Metathesis (Çapraz Metatez)
RCM	Ring-Closing Metathesis (Halka Kapanma Metatezi)
ADMET	Acyclic Diene Metathesis Polymerization (Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu)
ROMP	Ring-Opening Metathesis Polymerization (Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu)
DMBA	7,12-dimetilbenzo[a]antrasen
COD	Cyclooctadiene (siklooktadien)
1-MeIm	1-metilimidazol
COE	Cyclooctene (siklookten)
<i>p</i> -Cym	<i>para</i> -Cymene (<i>para</i> -simen)
Cy	Sikloheksil grubu
PCy ₃	Trisikloheksil grubu
G-I	Grubbs Birinci Üretim Katalizör®
Umicore M101	Umicore Grubbs Katalizörü® M101
K	Katalizör
L	Piren-1-ilmetilimidazol
KS	Katalizör sistemi

eL	Eşdeğer mol ligant
GNP	Grafen nanotabakalar
GONP	Grafen oksit nanotabakalar
rGO	İndirgenmiş grafen oksit nanotabakalar
DEDAM	Dietil diallilmalonat
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
EDX	Energy Dispersive X-ray (Enerji Dağılımlı X-Işını)
UV-Vis	Ultraviolet-visible (Morötesi-görünür)
FT-IR	Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi)
MALDI-MS	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Mass Spectrometry (Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonlaştırma-Kütle Spektrometresi)
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi)
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi)
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FAB-MS	Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry (Hızlı Atom Bombardmanı Kütle Spektrometresi)

1. GİRİŞ

Tepkimeleri hızlandıran bileşikler olan katalizörler, akademik araştırmalarda ve endüstrilerde önemlidirler: Akademik araştırmalarda bir kimyasal türün niteliğini veya tepkime kinetiğini anlamada; endüstrilerde ise endüstrilerde yer alan kimyasal prosesleri ekonomik açıdan sürdürülebilir duruma getirmeleri nedeniyle önemlidirler.

Endüstrilerde kullanılan katalizörler heterojen katalizörlerdir çünkü homojen katalizörlerin, ılımlı koşullarda daha yüksek seçicilik ve daha yüksek performans göstermelerine karşı, tekrar kullanılabilirlikleri düşüktür ve reaksiyon sonrası ayrılmaları zordur [1]. Ancak heterojen katalizörler ılımlı koşullarda genellikle düşük performans gösterdiklerinden [2], heterojen katalizörlere alternatif olarak, homojen ve heterojen katalizörlerin avantajlarını biraraya getiren hibrit katalizör sistemleri geliştirilmektedir ve geliştirilen bu hibrit katalizör sistemlerinden bazıları ticari olarak kullanılmaktadır [1].

Hibrit katalizör sistemlerinde homojen katalizörler ile tepkime ortamına göre heterojen (farklı fiziksel fazda) olan destek malzemeleri kullanılır. Heterojen bir destek malzemesinin üzerine homojen katalizör üç yolla bağlanabilir: Kovalent bağ, iyonik bağ ya da ikincil etkileşim.

Kovalent ya da iyonik bağ ile destek yüzeyine bağlanan homojen katalizörler, bağın doğası gereği destek malzemesinden ayrılamazlar; bu nedenle heterojen katalizör sistemi olarak dönüşüm veya çevrim frekansı açısından homojen katalizörlerinkine göre ılımlı koşullarda daha düşük performans gösterirler.

Bu sorunların aşılması için ikincil etkileşimler ile destek yüzeyine tersinir immobilizasyon yöntemleri olan H-bağı, misel oluşturma, perfloro ile etiketleme ve “ π - π istiflenmesi” kullanılmaktadır [1, 3]. Bu ikincil etkileşimlerden “ π - π istiflenmesi”, bir aromatik bileşiğin π bağlarında yer alan elektronların diğer aromatik bileşikteki kısmi pozitif yüke sahip uç grubu tarafından elektrostatik olarak çekilmesi ve o iki aromatik kısımdaki π elektronlarının aromatik delokalizasyonu ilkelerine sahip ikincil etkileşimdir [4, 5]. En az iki aromatik bileşikteki π bağlarının konjugasyonu sonucunda moleküllerin istiflenmesi gerçekleşir. Tüm

tepkime türleri için π - π istiflenmesi ile immobilize edilebilir katalizör sistemleri ile ilgili literatürdeki makale sayısı oldukça sınırlıdır.

Bu tez çalışması ile literatür kapsamında ilk kez, “ π - π istiflenmesi” yapabilen poliaromatik yapı barındıran ve katalitik aktivitesi kontrol edilebilir (latent) olefin metatez katalizör sistemleri sentezlendi. Bu sentezin amaçları:

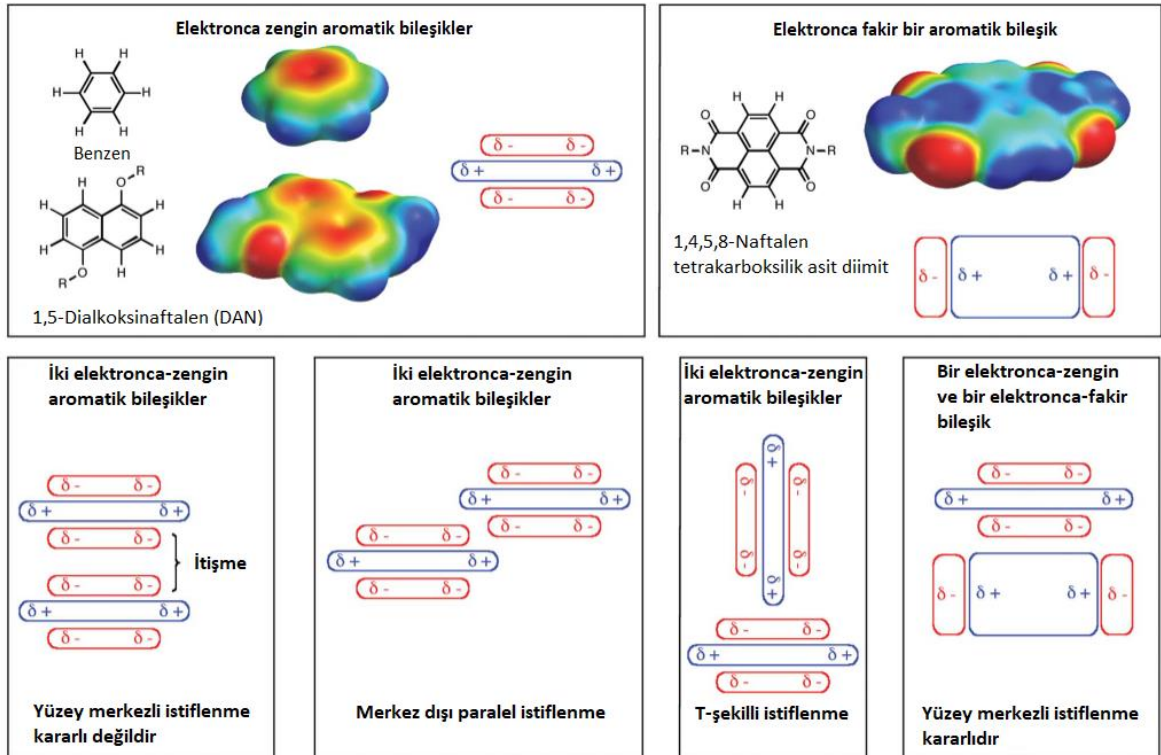
- (1) Farklı oranlarda, π - π istiflenmesi yapabilen poliaromatik yapı barındıran ligant ve farklı oranlarda asit kullanarak mekanistik etkilerini araştırmak,
- (2) Katalitik aktivitesi kontrol edilebilir (latent), inert atmosfer gerektirmeyen olefin metatez katalizör sistemleri elde etmek,
- (3) Tepkime sonrasında ise π - π istiflenmesi yapabilen grafen ya da grafen oksit kullanarak katalizör sistemini ortamdaki uzaklaştırmaktır.

Yapılan bu deneylerde piren, grafen nanotabakalar (GNP), grafen oksit nanotabakalar (GONP) ve “fosfin sünger” CuCl gibi bileşikler ve ayrıca, literatürdekilerden farklı asit oranları ile katalizör sistemlerinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR’ları, katalitik etkinlik ve mekanistik etkileri araştırmak için kullanıldı. Bunların sonuçlarıyla bu tez, π - π istiflenmesinin mekanistik ve katalitik etkilerini, literatüre bilindiği kadarıyla ilk kez sunar.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. π - π İstiflenmesi

“ π - π istiflenmesi” olgusu, bir aromatik bileşiğin π bağlarında yer alan elektronların diğer aromatik bileşikteki kısmi pozitif yüke sahip uç grubu tarafından elektrostatik olarak çekilmesi ve o iki aromatik kısımdaki π elektronlarının aromatik delokalizasyonu ilkelerine sahip ikincil etkileşimdir [4, 5]. En az iki aromatik bileşikteki π bağlarının konjugasyonu sonucunda moleküllerin istiflenmesi gerçekleşir. Elektronca zengin ya da fakir olması fark etmeksizin aromatik bileşikler ortam koşullarına bağlı olarak farklı biçimlerde elektrostatik istiflenme ile bir arada olabilirler ve ortam koşullarına bağlı olarak Şekil 2.1’deki düzenlenmeler olabilir [5].



Şekil 2.1. Ortam koşullarına bağlı olarak farklı biçimlerde π - π istiflenmeleri [5].

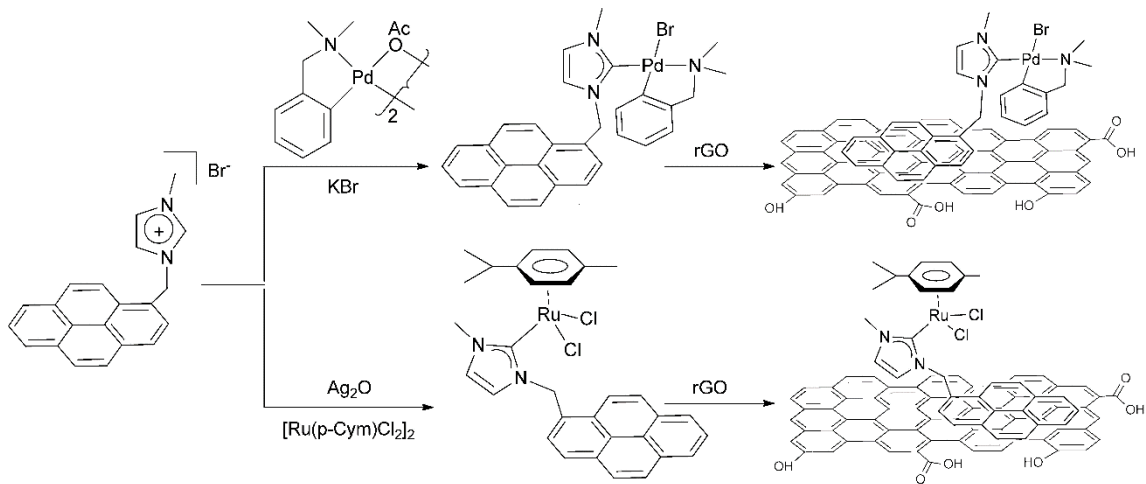
π - π istiflenmesi ile destek yüzeyine tersinir immobilizasyon konusunda literatürde oldukça az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda kontrollü tersinir immobilizasyonu sağlamak için farklı polariteye sahip çözücüler ve sıcaklıklar ile π - π istiflenmesinin nasıl değiştiği araştırılmıştır [6, 7, 8]. Liu ve arkadaşları [6], Wittmann ve arkadaşları [7] ve

Vriamont ve arkadaşları [8] tarafından çözücünün dielektrik sabiti arttıkça genel olarak π - π istiflenmesi yapan moleküllerin sayısında artış, sıcaklık veya sonike etme süresi arttıkça ise π - π istiflenmesi yapan moleküllerin sayısında azalış bulunmuştur.

2.1.1. π - π İstiflenmesi Olgusunun Katalitik Etkinliklerdeki Roller

π - π istiflenmesinin çeşitli tepkimelerde katalitik etkinliği nasıl etkilediğine ilişkin oldukça az bir sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalarda poliaromatik yapılar barındıran katalizörler sentezlenmiş ve katalitik etkinliklerine π - π istiflenmesi olgusunun etkileri araştırılmıştır. Tezde kullanılan ligant ile karşılaştırılabilirlik yönünden burada, tekil olarak kendisinden başka bir ligant kısmı ile konjuge olmayan poliaromatik yapı barındıran ligantların kullanıldığı katalizörlere π - π istiflenmesi olgusunun katalitik etkinliklerdeki rollerine değinilecektir.

Peris ve arkadaşları tarafından yapılan konuyla ilgili çalışmalardan birinde ticari olarak satılan $[\text{Ru}(\text{p-Cym})\text{Cl}_2]_2$ ve $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{OAc}]_2$ koordinasyon bileşiklerine, sentezledikleri imidazolyum kısmı ile konjuge olmayan piren barındıran imidazolyum tuzunu N-heterosiklik karben ligandı olarak eklemişlerdir (Şekil 2.2) [9].

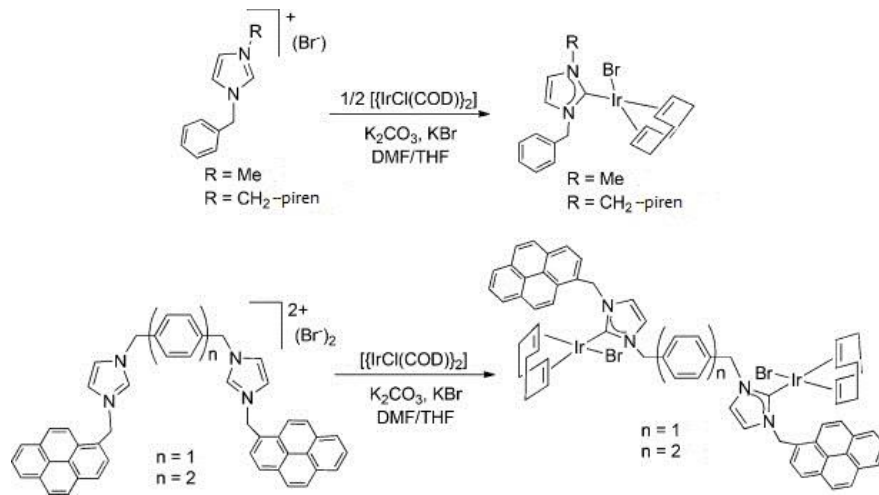


Şekil 2.2. Peris ve arkadaşları tarafından sentezlenen Ru ve Pd temelli π - π istifli heterojen katalizörler ve homojen analogları [9].

Elde edilen homojen katalizörlerin piren kısımları sayesinde katalizörleri indirgenmiş grafen oksitlere kovalent olmayan π - π istiflenmesi ile ayrı ayrı immobilize ederek heterojen katalizörler elde etmişlerdir. Bu homojen ve heterojen katalizörleri moleküler hidrojen kullanılan alken hidrojenasyon, oksitleyici yokluğunda alkol dehidrojenasyonu ve moleküler hidrojen kullanarak nitro bileşiği indirgemedi kullanmışlardır. Bu çalışmada beklenenin aksine, ilginç sonuç olarak heterojen katalizörlerin homojen analoglarından daha iyi katalitik etkinlik gösterdikleri bulunmuştur.

Aynı çalışmada yaptıkları tekrar kullanılabilirlik testlerinde heterojen katalizörlerden [Pd]@rGO'yu stiren hidrojenasyonunda, [Ru]@rGO'yu ise oksitleyici yokluğunda benzil alkol oksidasyonunda kullanmışlardır. İki deneyin 10'ar tur tekrarı boyunca katalitik etkinlikte herhangi bir düşüş gözlemlenmemiştir.

Peris ve arkadaşları tarafından yapılan konuyla ilgili başka çalışmada [$\text{IrCl}(\text{COD})$] $_2$ koordinasyon bileşiğine, sentezledikleri imidazolyum kısmı ile konjuge olmayan piren barındıran imidazolyum ve bisazolyum tuzlarını N-heterosiklik karben ligantları olarak eklemişlerdir (Şekil 2.3) [10].



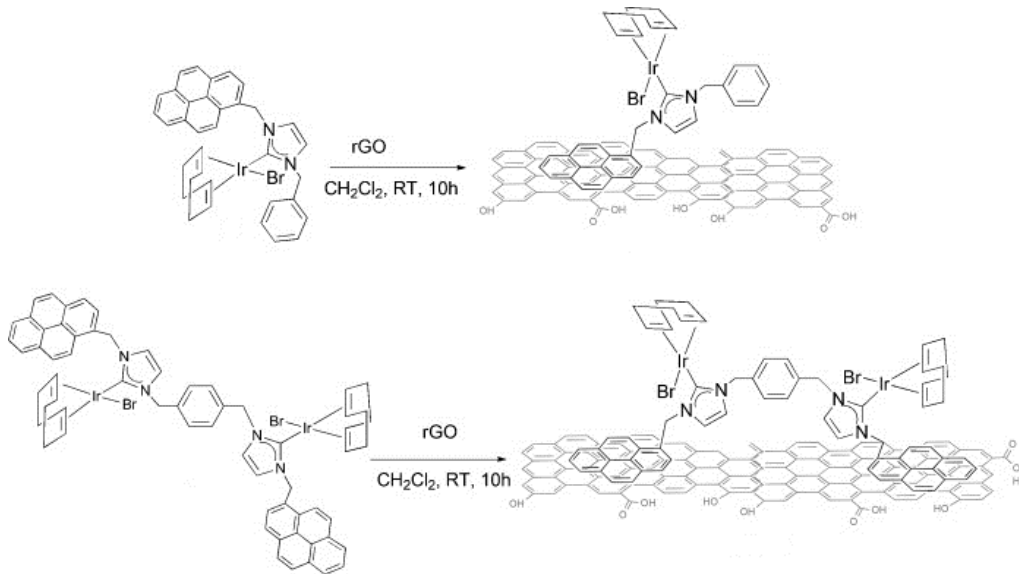
Şekil 2.3. Ir temelli ve barındırdığı pirence monomerik ve dimerik homojen katalizörler [10].

Bu homojen katalizörleri asetofenon ve sikloheksanonun transfer hidrojenasyon ile indirgenmelerinde kullanmışlardır. İki piren barındıran dimetalik koordinasyon bileşikleri,

substrat olarak asetofenon kullanılan transfer hidrojenasyonlarında önemli bir düzeyde daha etkili olmuşlardır.

Bu çalışmadaki diğer önemli bulgu, ek madde olarak piren eklediklerinde alınan sonucun alifatik ya da aromatik substrat olmasına göre önemli ölçüde katalitik etkinlik farkıdır: Asetofenonun kullanıldığı tepkimeye eklenince, katalitik etkinlik olarak tek piren barındıran monometalik koordinasyon bileşiği için %94'ten %21'e, iki piren barındıran dimetalik koordinasyon bileşiği için %94'ten %75'e dönüşüm düşüşü gözlemlenmiştir. Substrat olarak sikloheksanon kullandıklarında ise önemli bir dönüşüm farkı gözlemlenmemiştir.

Bu homojen katalizörleri indirgenmiş grafen oksitlere kovalent olmayan π - π istiflenmesi ile ayrı ayrı immobilize etmişlerdir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Ir temelli ve barındırdığı pirence monomerik ve dimerik homojen katalizörlerin π - π istiflenmesi ile immobilizasyonu [10].

İmmobilize edilmiş homojen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliklerini araştırmışlardır. Toluenin kaynama noktasında yaptıkları tekrar kullanılabilirlik testlerinde tek piren barındıran monometalik koordinasyon bileşiği 7. turdan sonra katalitik etkinliğini tamamen

yitirirken iki piren barındıran dimetalik koordinasyon bileşiği 12 turda katalitik etkinliğinde önemli bir düşüş göstermemiştir.

Peris'in yaptığı bu çalışmalarda π - π istiflenmesi hakkında elde edilen bulgular Çizelge 2.1'de özetlendi.

Çizelge 2.1. Peris'in yaptığı çalışmalarda π - π istiflenmesi hakkında elde edilen bulgular.

- | | |
|---|----------------------------|
| (A) Poliaromatik yapı barındıran n L_{PA} ↑ | tekrar kullanılabilirlik ↑ |
| (B) π - π istiflenmesi kuvveti (K_{PA} - DM_{PA}) ↑ | katalitik etkinlik ↑ |

Substrat aromatik ise:

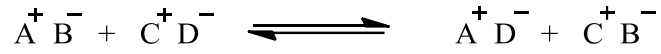
- | | |
|---|----------------------|
| (C) Nanolokal hacimde n K_{PA} ↑ | katalitik etkinlik ↑ |
| (Ç) π - π istiflenmesi ($L_{PA}(ek)$ - S_{Ar}) nedeni ile | katalitik etkinlik ↓ |

Çizelge 2.1'de n madde miktarı, L_{PA} poliaromatik yapı barındıran bir ligant, K_{PA} poliaromatik yapı barındıran bir katalizör, DM_{PA} poliaromatik bir destek malzemesi, $L_{PA}(ek)$ poliaromatik ek ligant ve S_{Ar} aromatik substrattır.

Bunların yanı sıra π - π istiflenmesinin tepkimenin kinetiğini değiştirdiğine dair ciddi bulgular vardır. Bunlardan biri, transfer hidrojenasyon ve β -alkilleme ile ilgili yaptıkları kimyasal kinetik çalışmasında substrat aromatik ise π - π istiflenmesi (K - S_{Ar}) nedeni ile tepkime substrat derişimine göre sıfıncı dereceden tepkime ancak substrat alifatik ise substrat derişimine göre ikinci dereceden tepkimedir [10]. Diğer ciddi bulgu ise aynı tepkimelerde tepkime derecesi, piren barındırmayan katalizörlerin derişimine göre 1 olduğunda piren barındıran katalizörün derişimine göre tepkime derecesi 1'den küçüktür [10].

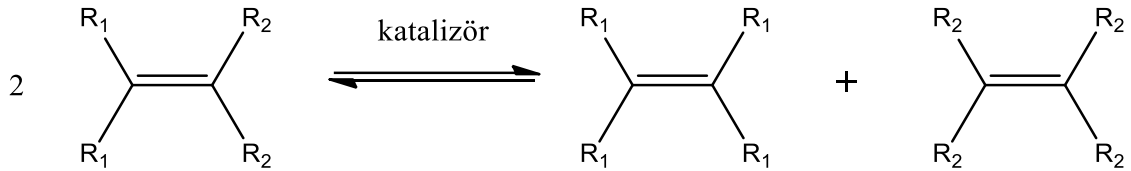
2.2. Metatez

Metatez sözcüğü yer değiştirme anlamına gelir ve kimyada birçok yerde yer değiştirme tepkimeleri vardır [11]. Metatez iki ana sınıfa ayrılabilir: İyonik ve kovalent. İyonik metatezde iki iyon çiftindeki iyonlar yer değiştirir (Şekil 2.5) [11].



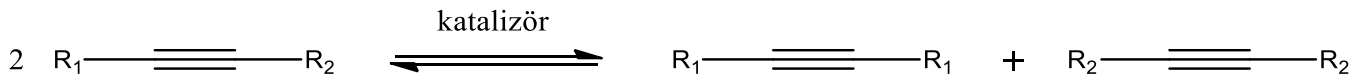
Şekil 2.5. Genel iyonik metatez [11].

Kovalent metatez sınıfında olefin metatez terimi, bir olefindeki karbenin bir başka olefindeki karben ile katalizör varlığında yer değiştirmesi (Şekil 2.6) olarak ilk kez 1967’de Calderon tarafından literatüre eklenmiştir [12].



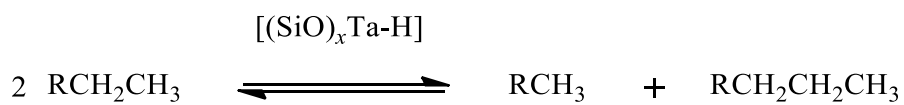
Şekil 2.6. Genel olefin metatezi [12].

Bu ilke, alkin molekülleri arasındaki karbin değişimleri (Şekil 2.7) için de kullanılır [13].



Şekil 2.7. Genel alkin metatezi [13].

Kovalent metatezler, sadece ikili ya da üçlü bağlara sahip moleküller arasında değil, tekli bağlara sahip moleküller arasında da olabilir (Şekil 2.8) [13]. Bununla ilgili örnek bir çalışma, Basset ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [13].

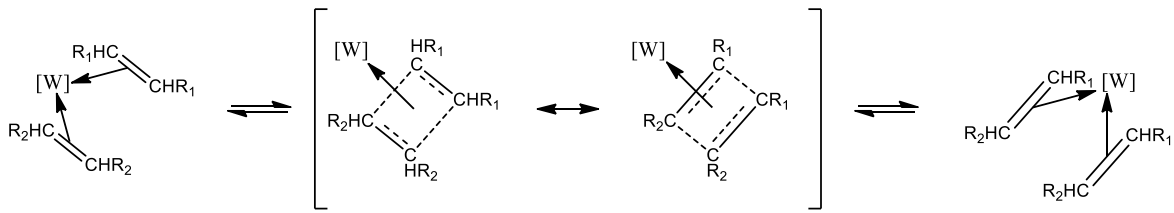


R = H ya da alkil grubu

Şekil 2.8. Alkan metatezi [13].

2.2.1. Olefin Metatez Mekanizması

1968 yılına dek gerçekleştirilen olefin metatez tepkimeleri, mekanizma önerisi sunulmadan yayınlanmıştır [13]. Olefin metatez ile ilgili ilk mekanizma önerisi 1968’de Calderon ve arkadaşları tarafından, iki olefinin π bağları ile metale koordine olarak siklobütan-metal ara ürünü oluşumu gösterilerek olmuştur (Şekil 2.9) [14].

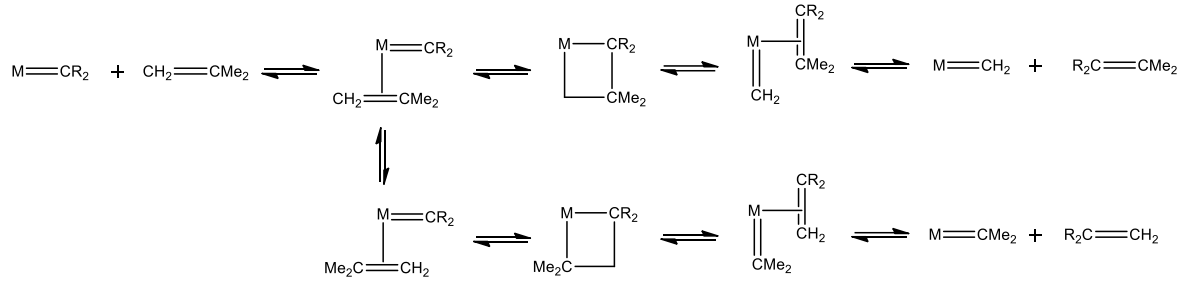


Şekil 2.9. Calderon’un önerdiği mekanizma [14].

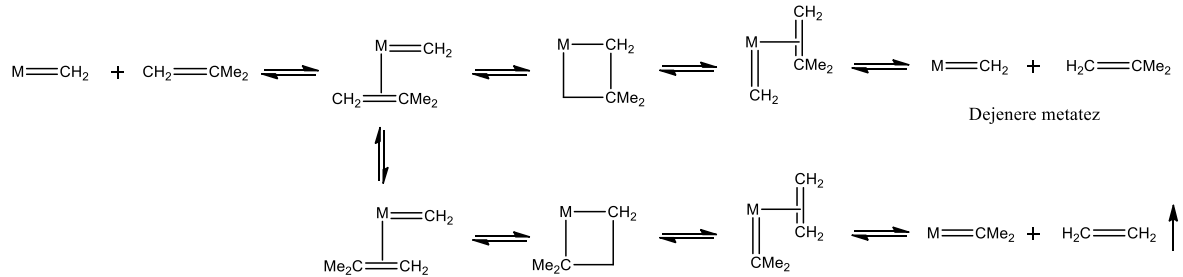
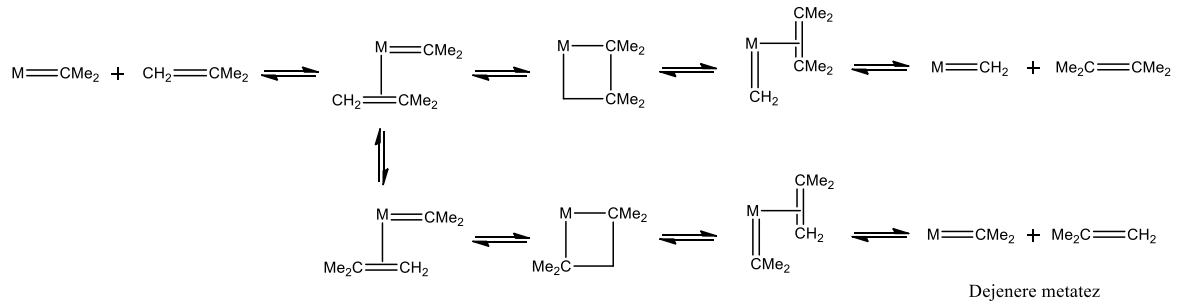
Ancak, siklobütanların oluşumunu deneysel olarak ispat edememişlerdir [13]. 1971’de Pettit, dört metilen biriminin bir geçiş metaline bağlı olduğu ara ürünü önermiştir [15]. Bundaki sorun, bir olefinin bir geçiş metaline çift yükseltgen katılmasının mümkün olmamasıdır [13]. 1972’de Grubbs, metalosiklopentan ara ürünü ile mekanizma önerisi sunmuş ancak, deneysel olarak doğru olmadığı ortaya çıkmıştır [16].

Chauvin; Fischer’ın tungsten-karben kompleksinin $[W(CO)_5\{C(CH_3)(OCH_3)\}]$ sentezi [17], Natta ve arkadaşlarının WCl_6 ve $AlEt_3$ ile katalizledikleri siklopentenin halka açılma polimerizasyonu [18] ve Banks ile Bailey’nin $[W(CO)_6]$ ile katalizledikleri propenden eten ve 2-büten sentezini [19] dikkate alarak öğrencisi Hérison ile 1971’de olefin metatez tepkimeleri için mekanizma önermiştir (Şekil 2.10) [20].

Başlangıç metatezleri:



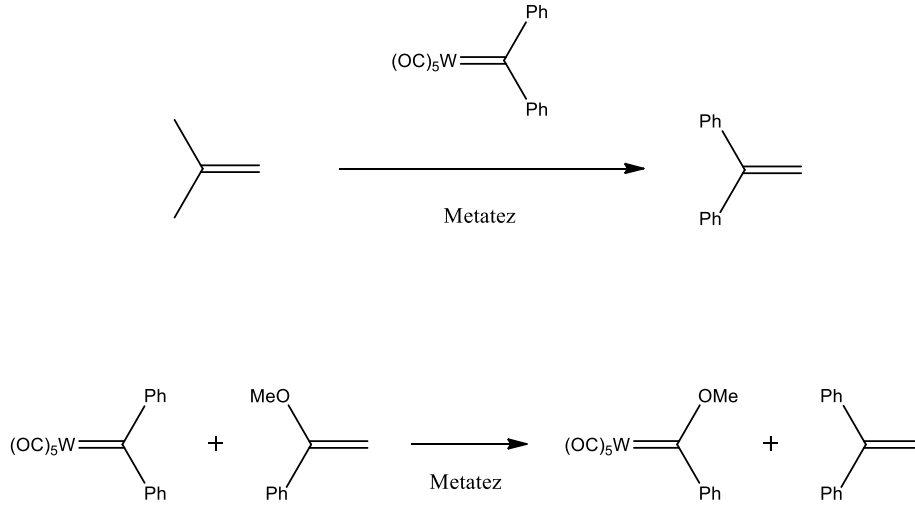
İlerleme metatezleri:



Şekil 2.10. Chauvin'ın detaylı mekanizması [13, 20].

Chauvin ve Hérisson, metalosiklobütan ara ürünlü mekanizmayı önermekle kalmayıp belirli deneyler yaparak mekanizmayı doğrulamışlardır [13]. Örnek olarak, siklopenten ve 2-pentenin tepkimesinden C-9, C-10 ve C-11 dienlerini 1:2:1 oranlarında sentezlediklerini yayınlamışlardır [13]. Ayrıca, siklookten ve 2-pentenin tepkimesinden neredeyse sadece C-13 ürünü elde etmişlerdir [13]. Bunlardan başka, Chauvin ve arkadaşları TiCl_4 ile aktive ettikleri tungsten karbonil karben türevleri ile katalizledikleri siklopentenin halka açılma metatez polimerizasyonunu başarmışlardır [21].

Casey ve Burkhardt tungsten karbonil karben koordinasyon bileşimini $[\text{W}(\text{CO})_5(=\text{CPh}_2)]$ izobüten ile tepkimeye sokarak ana ürün olarak 1,1-difeniletan ve aynı koordinasyon bileşimini $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Ph}$ ile tepkimeye sokarak $[\text{W}(\text{CO})_5\{=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Ph}\}]$ ve 1,1-difeniletan bileşiklerini sentezlemişler ve Chauvin'in mekanizmasını doğrulamışlardır (Şekil 2.11) [22].

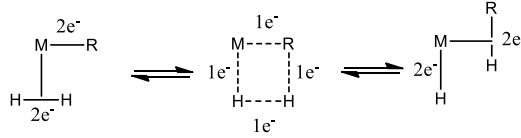


Şekil 2.11. Casey ve Burkhardt'nin, Chauvin'in detaylı mekanizmasını doğrulayan metatezleri [22].

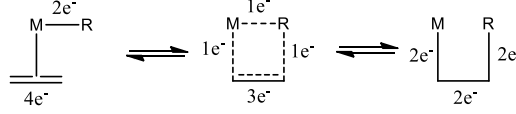
Watson [23], Thompson ve Bercaw [24] ve Fendrick ve Marks [25] yaptıkları çalışmalar ile Chauvin'in mekanizmasının d^0 metal-alkil koordinasyon bileşiklerinde σ bağı metatezi için de geçerli olduğunu açığa çıkarmışlardır [25, 26, 27].

Chauvin'in mekanizması diğer birçok katalitik organometalik tepkimeler için de geçerlidir (Şekil 2.12) [13].

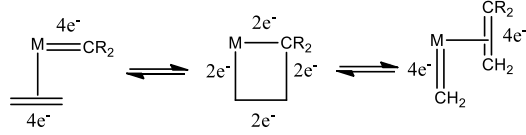
4e⁻: σ-bağ metatezi



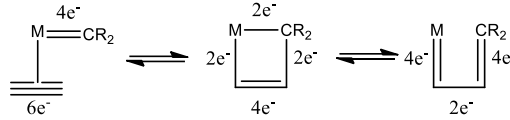
6e⁻: Olefin eklenmesi



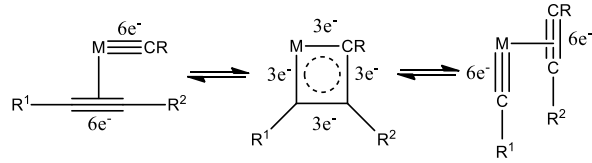
8e⁻: Olefin metatezi



10e⁻: Alkin polimerizasyonu



12e⁻: Alkin metatezi



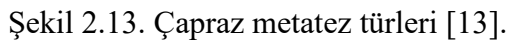
Şekil 2.12. Chauvin'in mekanizmasının uygun olduğu bütün katalitik organometalik tepkimeler [13].

2.2.2. Olefin Metatez Türleri

Olefin metatez tepkimeleri türlerine göre sınıflandırılırsa birçok olefin metatez tepkimesi vardır ancak, bunlardan en yaygın kullanılanları çapraz metatez (cross metathesis, CM), halka kapanma metatezi (ring-closing metathesis, RCM), asiklik dien metatez polimerizasyonu (acyclic diene metathesis polymerization, ADMET) ve halka açılma metatez polimerizasyonu (ring-opening metathesis polymerization, ROMP) olarak sınıflandırılabilir.

2.2.2.1. Çapraz Metatez

Fonksiyonel grup içeren ve doymamış yapıya sahip iki moleküldeki iki fonksiyonel kısmın metatez aracılığıyla yer değiştirmesidir. Buna göre alken, enin ve alkin olmak üzere kendi içinde 3 türe ayrılabilir (Şekil 2.13) [13].

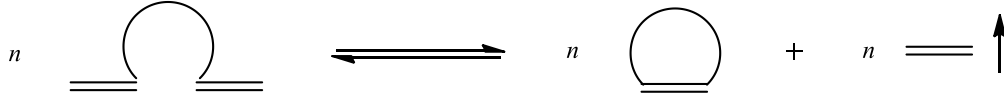


Şekil 2.14. Çapraz metatezde olası ürünler [13].

Kendi içinde metatez yapmasını engellemenin yolları vardır. Bunlardan biri, girenlerden birinin tepkenliğini elektronik ya da sterik olarak değiştirmektir [13]. Bu mümkün değil ise tepkenlerden birinin fazlasını kullanarak %50'den daha yüksek dönüşüm oranına sahip istenilen ürün elde edilebilir [13].

2.2.2.2. Halka Kapanma Metatezi

Doymamış siklik organik bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan önemli bir tepkime türüdür (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Genel halka kapanma metatezi [13].

Çoğu halka kapanma metatezinde eten gazı açığa çıkar. Bu nedenle entropi, tepkimenin ilerlemesinde önemli etkindir.

2.2.2.3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu

Uç dien (α,ω -dien) monomerlerden doymamış zincire sahip doğrusal polimerlerin sentezinde kullanılan basamaklı-büyüyen polikondenzasyon tepkimesidir (Şekil 2.16). Eten gazı açığa çıkardığından tepkimenin ilerlemesinde entropi önemli etkindir ve genellikle, eten gazının polimerleşme ortamından daha kolay uzaklaşabilmesi için reaktöre indirgenmiş basınç uygulanır [13].



Şekil 2.16. Genel asiklik-dien metatez polimerizasyonu (ADMET) [28].

Monomerin iki ucuna aynı uzaklıkta olan fonksiyonel grup ya da gruplar barındıran α,ω -dienler kullanarak zincirdeki her iki fonksiyonel grup arası aynı uzaklığa sahip düzenli (“precise”) polimerler elde etmek ADMET ile mümkündür (Şekil 2.17) [28].

Çizelge 2.2. Olefin metatez katalizörlerinde en çok kullanılan geçiş metallerinin standart fonksiyonel gruplar ile tepkenlikleri [29].

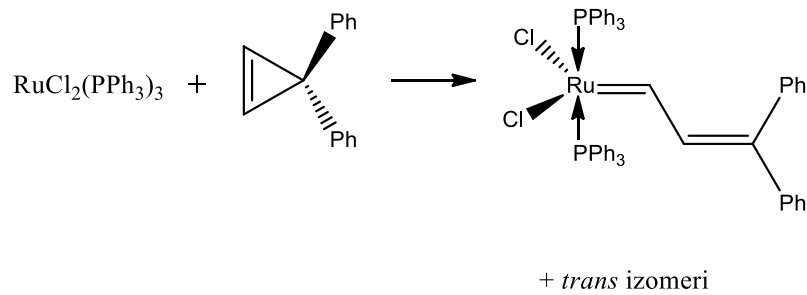
<u>Titanyum</u>	<u>Tungsten</u>	<u>Molibden</u>	<u>Rutenyum</u>
Asitler	Asitler	Asitler	<u>Olefinler</u>
Alkoller, su	Alkoller, su	Alkoller, su	Asitler
Aldehitler	Aldehitler	Aldehitler	Alkoller, su
Ketonlar	Ketonlar	<u>Olefinler</u>	Aldehitler
Esterler, amitler	<u>Olefinler</u>	Ketonlar	Ketonlar
<u>Olefinler</u>	Esterler, amitler	Esterler, amitler	Esterler, amitler

Görülebilir ki bu metallerin arasında fonksiyonel grup toleransı en yüksek düzeyde olan metal rutenyumdur. Bu ve literatürde hakkında oldukça geniş bilgi olması nedenleri ile bu tez çalışmasında kullanılan metalik element rutenyumdur.

2.2.3.1. Rutenyum Temelli Olefin Metatez Katalizörleri

2.2.3.1.1. Rutenyum Benziliden Olefin Metatez Katalizörleri

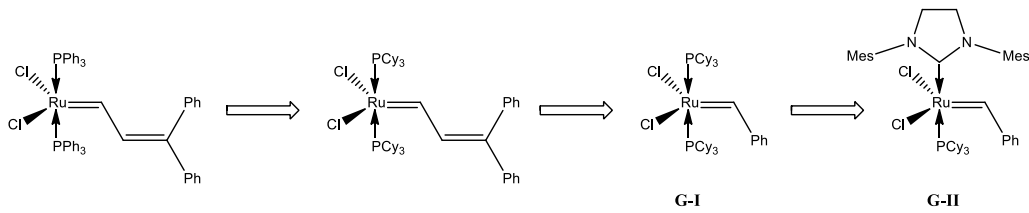
İlk iyi-tanımlanmış, olefin metatezde etkin rutenyum benziliden koordinasyon bileşiği, Grubbs ve arkadaşları tarafından sentezlenen, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ koordinasyon bileşiğine difenilsiklopropenin eklenmesi ile elde edilen *cis*- ve *trans*-bis(fosfan) izomerlerinin karışımıdır (Şekil 2.19) [30].



Şekil 2.19. İlk iyi-tanımlanmış rutenyum benziliden olefin metatez katalizörü [30].

Bu katalizör su ve etanolün varlığında bile norborneni etkili bir biçimde polimerleştirmiştir. Başlatma davranışı ve fonksiyonel grup toleransı ilgi çekici olsa bile katalitik aktivitesi, halka gerginliği oldukça yüksek monomerlerin halka açılma metatez polimerizasyonları (ROMP) ile sınırlıdır. Katalizördeki PPh_3 ligantlarının PCy_3 ligantlarıyla değiştirilmesi ile bis- PCy_3 koordinasyon bileşiği sentezlenmiş ve şu sonuca ulaşılmıştır: Daha büyük ve daha bazik fosfan, daha metatez aktif koordinasyon bileşiği. Bis- PCy_3 koordinasyon bileşiği, periyodik tablodaki geçiş metali dizilerinin ilk sıralarında yer alan “erken metal” içeren koordinasyon bileşikler kadar metatez aktif olmasa bile fonksiyonel grup toleransı, merkez atomunun rutenyum olması nedeniyle çok daha yüksektir ve bu nedenle daha kullanışlı koordinasyon bileşiğidir. Örnek olarak, yaygın koruyucu grupların varlığında bile bis- PCy_3 koordinasyon bileşiği; alfa, omega-dienleri beş, altı ve yedi üyeli homo- ve heterosiklik bileşiklere yüksek verimlerde dönüştürebilmiştir [30].

Sonrasında, daha basitçe sentezlenebilen ve Grubbs Birinci Üretim Katalizör® (G-I) olarak bilinen katalizörü sentezlemişlerdir. Grubbs ve Herrmann, N-heterosiklik karben barındıran G-I türevi koordinasyon bileşikler sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerden Grubbs'ın sentezlediği koordinasyon bileşiği Grubbs İkinci Üretim Katalizör® (G-II) olarak bilinir (Şekil 2.20) [30].



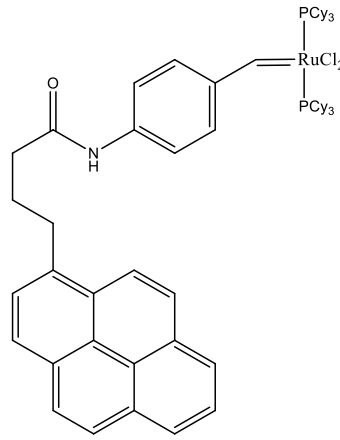
Şekil 2.20. İyi-tanımlanmış Grubbs katalizörlerinin evrimi [30].

G-I ve G-II günümüzde ticari koordinasyon bileşikleridir. Endüstride kullanımı açısından G-I, G-II'den çok daha uygun fiyatlı olmasına karşın G-II'den olefin metatezlerde daha düşük katalitik etkinlik gösterir. Uygun maliyeti nedeni ile bu tez çalışması için denemelerde G-I katalizör öncülü olarak kullanıldı. Yapılan denemelerde sentezlenen katalizör sistemleri iyi düzeyde katalitik performans gösterdiği için G-II bileşiği, katalizör öncülü olarak test edilmedi.

2.2.3.1.2. Poliaromatik Yapı Barındıran Olefin Metatez Katalizörleri

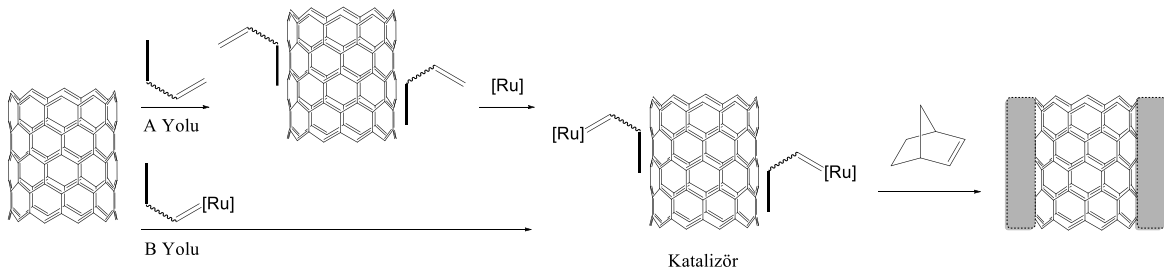
Poliaromatik yapı barındıran olefin metatez katalizörleri ile ilgili literatürde görüldüğü kadarıyla toplamda sadece 4 çalışma mevcuttur [6, 31, 32, 33].

Literatürdeki bu 4 çalışmadan kronolojik olarak ilki, Waymouth ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizörüdür (Şekil 2.21) [31].



Şekil 2.21. İlk sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizör öncülü [31].

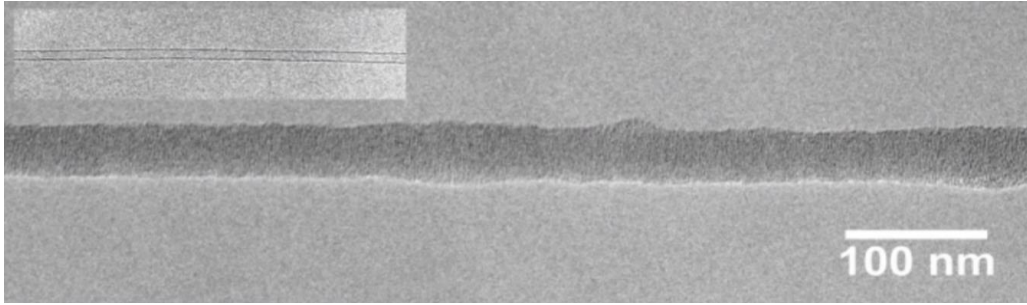
Halka açılma metatez polimerizasyonlarında heterojen katalizör olarak kullanılması için bu katalizörü tek tabakalı karbon nanotüpe π - π istifi ile immobilize etmişlerdir (Şekil 2.22) [31].



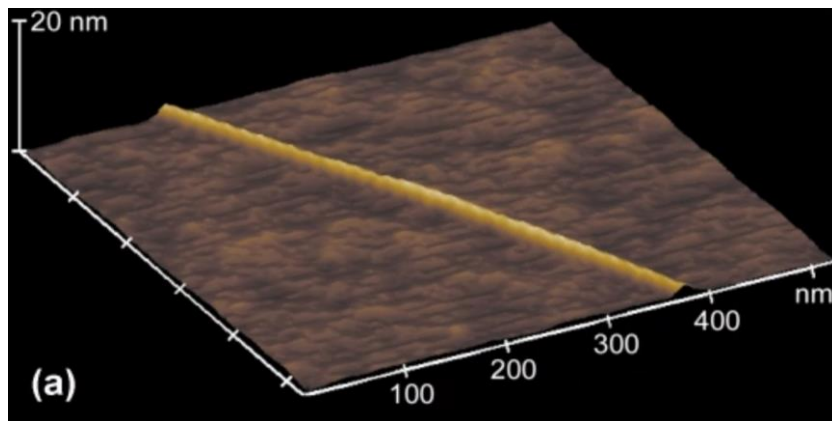
Şekil 2.22. Waymouth ve arkadaşları tarafından sentezlenen katalizör öncülünün tek tabakalı karbon nanotüpe π - π istifi ile immobilizasyonu [31].

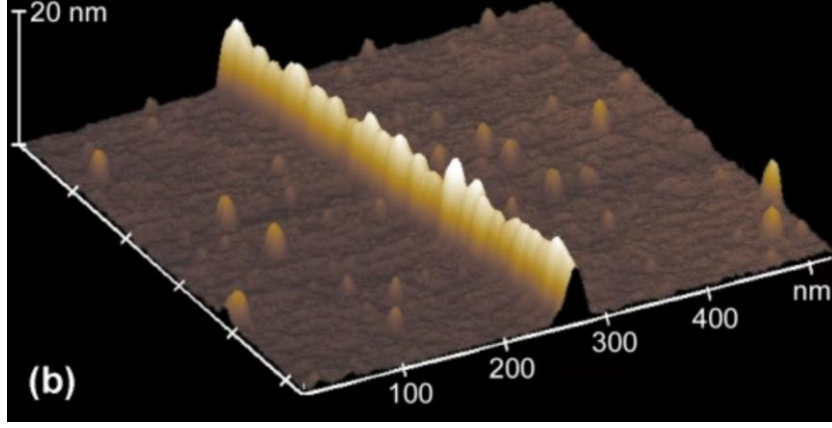
İmmobilize etmek için iki yol denemişlerdir [31]. A yolu olarak piren barındıran ligantları tek tabakalı karbon nanotüpe π - π istifi ile immobilize ettikten sonra G-II ile çapraz metatez sonucunda heterojen katalizörü sentezlemek istemişler ancak polinorbornenin seçici kaplamasına ilişkin herhangi kanıt bulamamışlardır. Bu adımdan önce ise, tek tabakalı karbon nanotüp barındıran altın TEM ızgaralarını norbornenilmetil esterinin çeşitli çözücülerdeki çözeltilerinde inkübasyonunun iyi sonuç vermediğini bulmuşlardır. Bu nedenle B yolu olarak koordinasyon bileşiğini sentezledikten sonra tek tabakalı karbon nanotüpe π - π istifi ile immobilize etmeyi denemişler ve başarmışlardır.

Elde edilen katalizörü norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonunda heterojen olarak kullanmışlardır. Sentezlenen polinorbornen, tek tabakalı karbon nanotüpün üzerini π - π istifi ile homojen biçimde kaplandığına ilişkin kanıtlar şekil 2.23'teki TEM görüntüsü ve şekil 2.24'teki AFM görüntüsüdür.



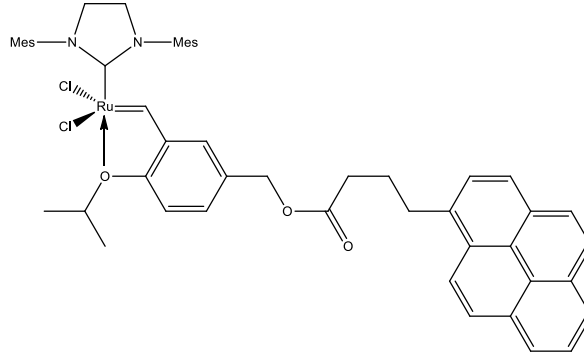
şekil 2.23. Tek tabakalı karbon nanotüpün polinorbornenle kaplanmasından sonraki TEM görüntüsü [31].





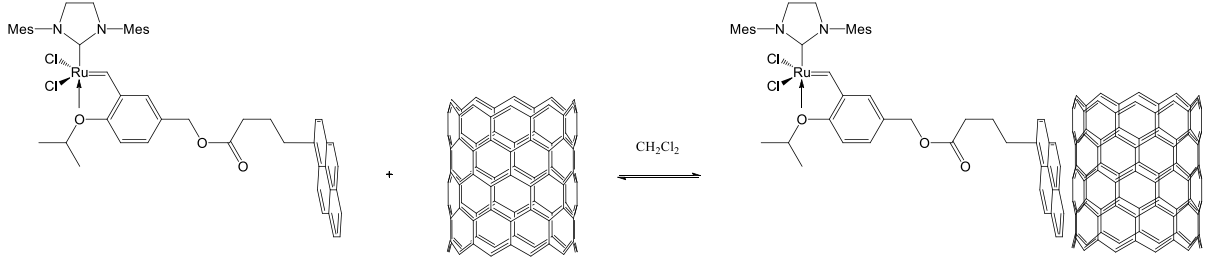
Şekil 2.24. (a) Tek tabakalı karbon nanotüpün AFM görüntüsü, (b) polinorbornen kaplı tek tabakalı karbon nanotüpün AFM görüntüsü [31].

Bu alandaki literatürde ikinci yayınlanan çalışmada, Wang ve arkadaşları piren barındıran olefin metatez katalizörü sentezlemişlerdir (Şekil 2.25) [6].



Şekil 2.25. Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizör öncülü [6].

Halka kapanma metatezlerde heterojen katalizör olarak kullanılması için bu katalizörü tek tabakalı karbon nanotüpe π - π istifi ile immobilize etmişlerdir (Şekil 2.26) [6].



Şekil 2.26. Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen, π - π istifli heterojen katalizör [6].

Çeşitli substratların halka kapanma metatezlerinde substrata göre molce %1,5'luk katalizör kullanarak kuru asetonda, 35°C'de ve 1 saatte %98-99 dönüşüm oranları elde etmişlerdir [6]. Yaptıkları tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında ise 6 tur boyunca katalizörün katalitik aktivitesinin önemli bir ölçüde değişmediği bulunmuştur.

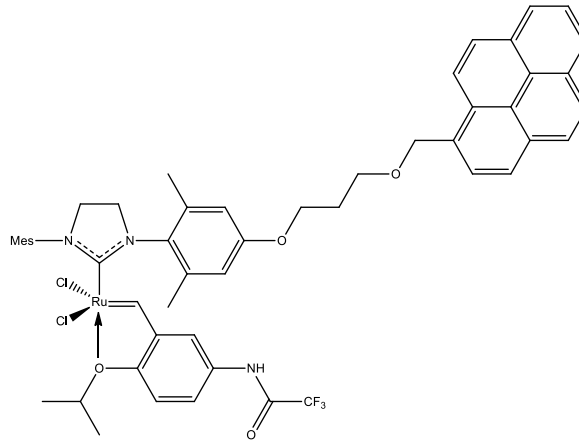
Hoveyda-Grubbs İkinci Üretim Katalizör® öncülünün tek tabakalı karbon nanotüpe π - π istifli ile immobilizasyonunu, metilen klorür varlığında ve oda sıcaklığında UV/Vis spektrofotometresi aracılığıyla zamana karşı derişim değişimlerinin fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. 3 saatten sonra önemli bir derişim değişimi gözlenmemiştir.

Kontrollü tersinir immobilizasyon için karıştırma yöntemlerini, farklı sıcaklıkları ve çözücülerini denemişlerdir. Sonike ettirmenin, π - π istifli yapan katalizörün derişimini manyetik karıştırmaya göre daha fazla artırdığı bulunmuştur. Aseton kullanılarak 35°C ve 56°C'de 24 saat sonra π - π istifli yapan katalizörün derişimi sırasıyla %7 ve %80 azalmıştır. 25°C'de yaklaşık 2,5 saat karıştırılan farklı çözücülerdeki π - π istifli yapmayan katalizörlerin derişimlerine bakıldığında aseton ve etil asetatın, π - π istifli yapan katalizörlerin derişimlerini en az; metilen klorürün orta derecede; toluen ve benzenin ise en çok azaltıcı etki yaptığı sonucuna ulaşılmıştır [6]. Bu gözlem, Wittmann ile arkadaşlarının [7] ve Vriamont ile arkadaşlarının [8] bulduğu sonuçlar ile uyumludur.

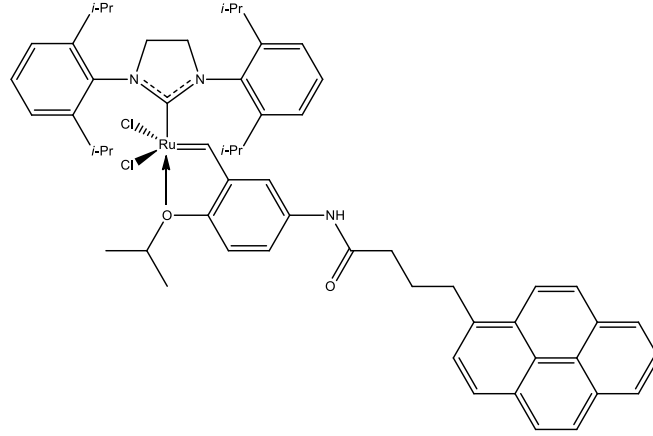
Katalizörü tepkime ortamından uzaklaştırmak için, π - π istifli yapmayan katalizörün tek tabakalı karbon nanotüp ile π - π istifli yapabilmesine yönelik, tepkime bittikten sonra karışım deriştirilip 30 dakika boyunca 0°C'de karıştırılmıştır [6]. Ardından karışım santrifüj edilip π - π istifli yapan katalizörün miktarı EDX analizi ile belirlenmiştir. Buna göre *in-situ*

sentezlenen ve katalizör öncülüne sahip heterojen katalizörün molce %35'i tepkime ortamından uzaklaştırılabildiği. G-II katalizör öncülü ile aynı ligandı kullanarak, sadece tepkime ortamından uzaklaştırma konusunda karşılaştırmak için *in-situ* heterojen katalizör sentezlemişlerdir. G-II katalizör öncüllü heterojen katalizörün ise molce %90'ı tepkime ortamından uzaklaştırılabildiği. Makalenin yazarlarına göre G-II katalizör öncüllü heterojen katalizördeki PCy₃ iyi ayrılan bir grup olduğundan piren etiketli katalizör eldesi yüksek dönüşümlü ancak Hoveyda-Grubbs İkinci Üretim Katalizör® öncülüne ligandın katılması yetersizdir.

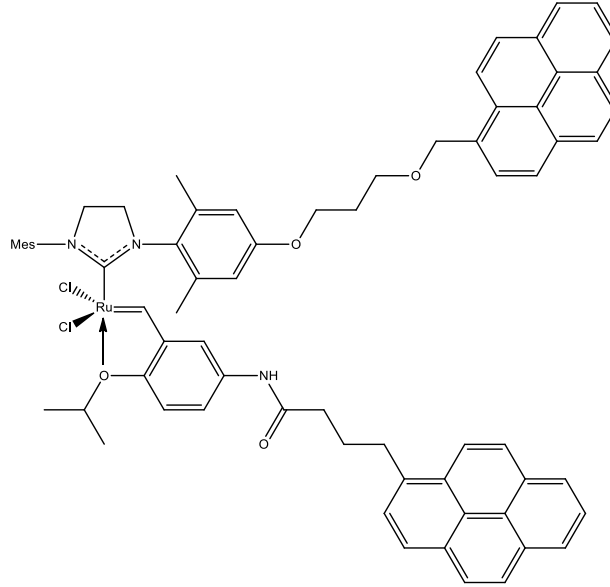
Bu alandaki literatürde üçüncü yayınlanan çalışmada, Schulz ve arkadaşları farklı bağlanma yerlerine sahip piren barındıran üç olefin metatez katalizörü sentezlemişlerdir (Şekil 2.27, Şekil 2.28 ve Şekil 2.29) [32].



Şekil 2.27. Schulz ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizörü Schulz-K—NHC-piren [32].



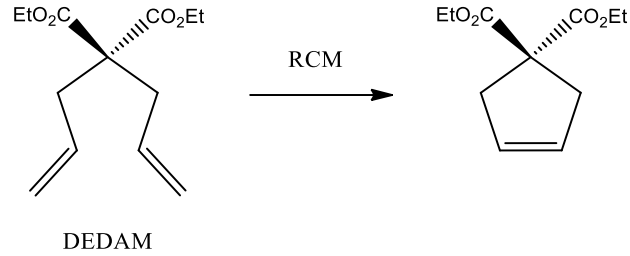
Şekil 2.28. Schulz ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizörü Schulz–K—Benziliden-piren [32].



Şekil 2.29. Schulz ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizörü Schulz–K—NHC-piren, Benziliden-piren [32].

Toluende ve 60°C’de dietil diallilmalonatın (DEDAM) halka kapanma metatezinde (Şekil 2.30) substrata göre molce %0,05’lik homojen katalizörler Schulz–K—NHC-piren ve Schulz–K—NHC-piren, Benziliden-piren aracılığıyla 10 dakikada yaklaşık %50 dönüşüm (Makaledeki tabloda dönüşüm oranları net değildir.), substrata göre molce %0,13 oranında kullandıklarında ise %90’ın üzerinde dönüşüm gözlemlemişlerdir [32]. Aynı koşullarda substrata göre molce %0,05’lik homojen katalizör Schulz–K—Benziliden-piren aracılığıyla

ise 10 dakikada %90'ın üzerinde dönüşüm gözlemlenmiştir [32]. Bu 3 homojen katalizör sistemi ile 27 dakikada ise en fazla %97 civarında DEDAM dönüşümü gözlemlenmiştir [32].



Şekil 2.30. DEDAM'ın halka kapanma metatezi (RCM).

Katalizör Schulz-K—Benziliden-piren, Schulz-K—NHC-piren'e göre daha yavaş katalitik başlatma göstermiştir [32]. Diğer tarafta, %90'ın üzerinde dönüşüm için katalizör Schulz-K—Benziliden-piren'den substrata göre molce %0,05'lik oranda kullanmak yeterli olduğunda katalizörler Schulz-K—NHC-piren ve Schulz-K—NHC-piren, Benziliden-piren'den ise 2 katından biraz daha fazlasını harcamak gerektiği ortaya konmuştur [32].

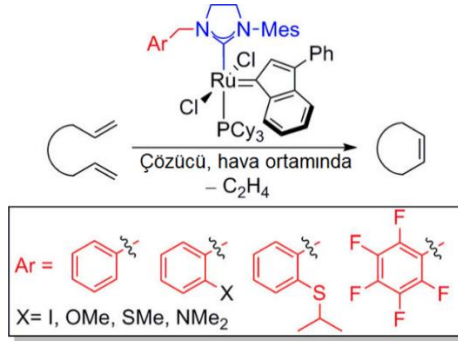
Sentezledikleri katalizörleri tepkime ortamlarından uzaklaştırabilmek için katalizörleri π - π istiflenmesi ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) yüzeyine immobilize etmişlerdir [32]. Bu amaçla katalizörler Schulz-K—NHC-piren ve Schulz-K—Benziliden-piren için kütlege 20 kat fazla, Schulz-K—NHC-piren, Benziliden-piren için ise kütlege 40 kat fazla indirgenmiş grafen oksit kullanmışlardır [32]. Oda sıcaklığında UV-Vis spektrofotometresi aracılığıyla çözeltide kalan katalizör pikinin neredeyse tamamen kaybolması; katalizör Schulz-K—NHC-piren için 5 saatte, katalizör Schulz-K—Benziliden-piren için 7 saatte ve kendisine göre kütlege 40 kat fazla indirgenmiş grafen oksit içeren çözeltide katalizör Schulz-K—NHC-piren, Benziliden-piren için ise 24 saatte gözlenebilmiştir [32].

Bu homojen katalizörleri indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile heterojen katalizörler olarak DEDAM'ın halka kapanma metatezinde substrata göre katalizör oranını 100'e sabitleyerek denemişlerdir [32]. 40°C ve DCM'de yapılan deneylerde katalizör Schulz-K—NHC-piren@rGO 1 saatte %57, katalizör Schulz-K—Benziliden-piren@rGO 2 saatte %71 ve katalizör Schulz-K—NHC-piren, Benziliden-piren@rGO ise ([DEDAM] / [Katalizör 3b] =

200:1 olarak) 1 saatte %3 dönüştürme performansı göstermişlerdir. Çözücü olarak toluen kullanıldığında ise katalitik aktivitelerin arttığı bulunmuştur (Katalizör Schulz–K—NHC-piren, Benziliden-piren@rGO'nin bu sıcaklıkta deneyi yapılmamıştır.) [32]. Diğer etken olan sıcaklığın ise artışının katalitik aktiviteyi artırdığı bulunmuştur. Ayrıca, bağlı indirgenmiş grafen oksit miktarını artırdıklarında ise katalitik performansların azaldığı bulgusuna ulaşılmıştır: Örnek olarak, DCM'de [rGO] / [katalizör Schulz–K—Benziliden-piren] oranı 20:1 olduğunda 2 saatte %71, 40:1 olduğunda ise aynı sürede %55 DEDAM dönüşümü gözlemlenmiştir [32].

Katalizör Schulz–K—Benziliden-piren@rGO'in, bu çalışmadaki heterojen katalizör sistemleri arasında en iyi katalitik aktiviteye sahip olması nedeniyle aynı makalenin kapsamındaki diğer çalışmalarda sadece katalizör Schulz–K—Benziliden-piren @rGO kullanılmıştır [32]. Bu çalışmalardan biri olarak katalizör Schulz–K—Benziliden-piren @rGO'deki stirenileter ligandının belirli miktarda fazlasının katalizör Schulz–K—Benziliden-piren @rGO'nin katalitik performansına etkisini incelemişlerdir [32]. Bunun için öncelikle katalizör Schulz–K—Benziliden-piren'in neredeyse hepsini indirgenmiş grafen okside immobilize ettikten sonra 4 eşdeğer mol ligant ekleyip 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak katalizör Schulz–K—Benziliden-piren@rGO + 4 eşdeğer mol L_{Schulz} isimli heterojen katalizör sistemini elde etmişlerdir [32]. Deney; substratın katalizöre molce oranı 100:1, rGO'nun katalizöre kütlece oranı 40:1, toluende ve 40°C'de yapılmıştır [32]. Bunlara göre katalizör Schulz–K—Benziliden-piren @rGO 30 dakikada yaklaşık %85, katalizör Schulz–K—Benziliden-piren @rGO + 4 eşdeğer mol L_{Schulz} ise yaklaşık %60 oranında DEDAM dönüştürmüştür. 1 saatte ise katalizör Schulz–K—Benziliden-piren @rGO yaklaşık %95, katalizör Schulz–K—Benziliden-piren @rGO + 4 eşdeğer L_{Schulz} ise yaklaşık %75 oranında DEDAM dönüştürmüştür [32]. Ancak, bu tepkimeler π – π istiflenmesi yapabilen indirgenmiş grafen oksit varlığında gerçekleştirildiğinden piren barındıran L_{Schulz} 'un yalın etkisi araştırılmamıştır.

Bu alandaki literatürde dördüncü yayınlanan çalışmada, Grela ve arkadaşları farklı aromatik gruplar taşıyan *N*-heterosiklik karbenler barındıran rutenyum indeniliden olefin metatez katalizörleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.31) [33].



Şekil 2.31. Grela ve arkadaşları tarafından sentezlenen, piren barındıran olefin metatez katalizörleri [33].

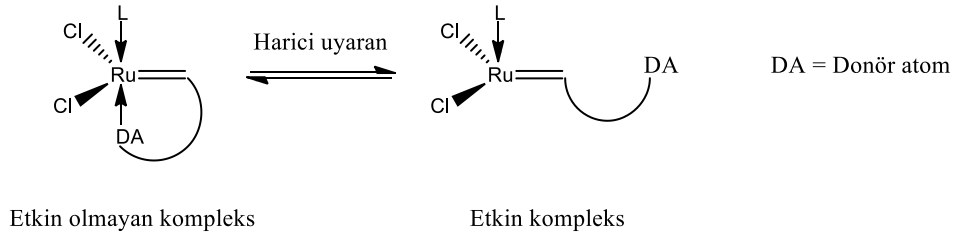
Bu katalizör sistemlerini DEDAM'ın halka kapanma metatezinde hava ortamında ve çözücü olarak metilen klorür ve ayrıca toluen kullanarak denemişlerdir.

Sadece katalizör öncülü Umicore M202'yi substrata göre %1 düzeyinde kullandıkları çalışmada DEDAM'ın halka kapanma metatezinde 30 dakikada yaklaşık %15, 60 dakikada ise yaklaşık %25'lik dönüştürme performansı gözlemlenmiştir [33]. Farklı aromatik yapı barındıran ligantlar ile katalitik performansını artırabilmişlerdir. Buna göre en yüksek dönüşümü, *orto*-metoksi fenil barındıran *N*-heterosiklik karben ligantlı katalizör aracılığıyla 30 dakikada en yüksek yaklaşık %75'e, 60 dakikada ise yaklaşık %90'a çıkarabilmişlerdir [33].

2.2.3.1.3. Katalitik Etkinliği Kontrol Edilebilir (Latent) Olefin Metatez Katalizörleri

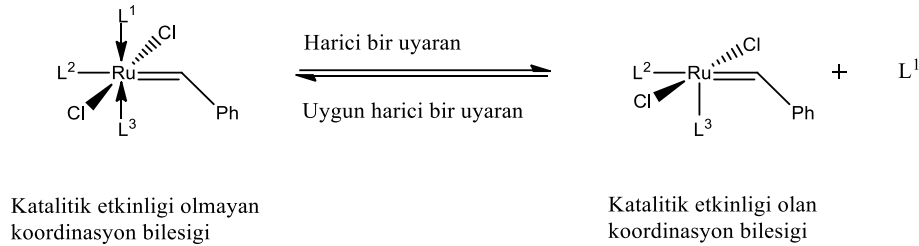
Bir polimerin birçok özelliği ortalama moleküler ağırlığına bağlıdır ve bu, bir polimerin kullanım alanını belirlemede önemli bir etkidir. Bu nedenle dar moleküler ağırlık dağılımına sahip yani heterojenlik indeksi (polydispersity index, PDI) 1,5'tan düşük polimer örnekleri sentezlemek oldukça önemlidir [34, 35]. Bunun için katalitik etkinliği kontrol edilebilir (latent) olefin metatez katalizörleri geliştirilmektedir. Katalitik etkinliği kontrol edilebilir katalizörler 18 e⁻ kuralına uyan veya sterik açıdan tersinir olarak yeni bir koordine kovalent bağ yapamaz olan koordinasyon bileşikleridir.

Bir katalizörün katalitik etkinliğini kontrol edebilmek için katalizörün Ru=C ikili bağı ile monomerin etkileşebilmesini sterik veya elektronik olarak tersinir engellemek gereklidir. Bir organometalik bileşiğin karbenine bağlı süstitüent (Şekil 2.32) ya da bağı olmayan süstitüente (Şekil 2.33) göre katalizörün katalitik etkinliği, iki biçimde kontrol edilebilir [35, 36].



Şekil 2.32. Şelatlı koordinasyon bileşiklerinde katalitik etkinlik kontrolü için genel tepkime [35].

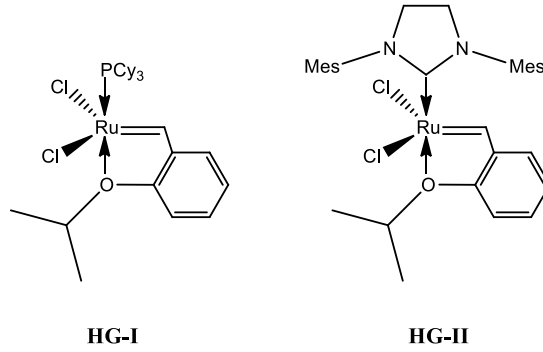
Bir organometalik bileşiğin karbeninden bağımsız olarak tersinir engelleme de (Şekil 2.33) yapılabilir [36]. Bu yöntemde de hem sterik hem elektronik olarak tersinir engelleme vardır ancak harici uyaran olarak elektromagnetik dalga, ısı ya da asit kullanıldığından ayrılan ligandın, bileşikteki metal ile olan bağı ve elektronik özellikler başlıca öneme sahiptir.



Şekil 2.33. Elektronik (veya sterik) olarak katalitik etkinlik kontrolü için genel tepkime.

Katalizörün etkin olabilmesi için tepkime süresi içerisinde termal, elektromanyetik ya da kimyasal bir dış uyaran verilmesi gereklidir [36]. Literatürde bu üç yol ile ilgili epey makale vardır. Şelatlı koordinasyon bileşiklerinden en tanınır olanları G-I ve G-II temelli ve sırasıyla Hoveyda-Grubbs Birinci Üretim Katalizör® (HG-I) ve Hoveyda-Grubbs İkinci Üretim Katalizör®'dür (HG-II) (Şekil 2.34).

Mes = Mesitil = 2,4,6-trimetilfenil



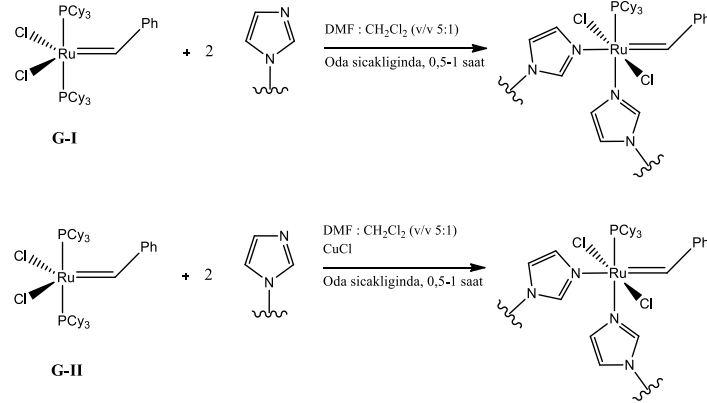
Şekil 2.34. En tanınır şelatlı kompleksler Hoveyda-Grubbs Birinci Üretim Katalizör® HG-I ve Hoveyda-Grubbs İkinci Üretim Katalizör® HG-II.

Katalitik etkinlik kontrolünün önemli olduğu alanlardan biri polimerizasyondur. Halka açılma metatez polimerizasyonunda polimerin ortalama moleküler ağırlığını ve heterojenlik indeksini kontrol etmek için başlatma hızı ve ilerleme hızı arasında uygun bir oran olmalıdır [36]. Örnek olarak, yavaş başlatan ancak hızlı ilerleyen G-II, kontrollü ROMP için uygun değildir [36]. Çoğu metatezde sıklıkla, kullanılan G-II'nin çok az bir kısmı, substratın tamamı tükenmeden önce tepkimeyi başlatır. Bu nedenle katalitik etkinliğin kontrolü burada önemlidir. Mümkün olan en iyi heterojenlik indisi ile polimer elde edebilmek için monomerin, tepkime öncesinde katalizör çözeltisi ile tam olarak karışabilmesi ve bunun için ise tepkime öncesinde katalizörün etkin olmaması gerekir [37].

Katalitik etkinlik kontrolünün önemi, sadece polimerizasyon ile sınırlı değildir. Akademide ardışık tepkimelerde veya katalitik etkinlik kontrolündeki nitel ve nicel etkenlerin araştırılmasında da kullanılabilir [37].

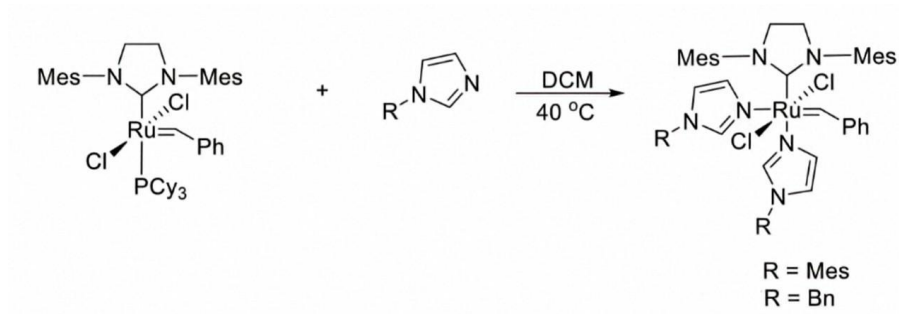
Bir ligant, bir Lewis bazı olduğundan kimyasal bir dış uyaran olarak asit kullanılmalıdır ve literatürde dış uyaran olarak bir asidin kullanıldığı çalışmalar vardır. Bu tez çalışmasında ise ligant olarak imidazol türevi kullanıldı. Literatürde ligant olarak imidazol ya da bir imidazol türevinin kullanıldığı sadece 4 makale vardır [38, 39, 40, 41]. Sonuncusunun katalitik etkinliği araştırılmamıştır.

Karabulut-Şehitoğlu ve arkadaşları, poli(*N*-vinilimidazol) barındıran heterojen olefin metatez katalizörü sentezlemişlerdir (Şekil 2.35) [38].



Şekil 2.35. Karabulut-Şehitoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve poli(*N*-vinilimidazol) barındıran katalitik etkinliği kontrol edilebilir olefin metatez katalizörü [38].

Zhang ve arkadaşları tarafından 1-metilimidazol barındıran olefin metatez katalizörü sentezlenmiştir (Şekil 2.36) [39].

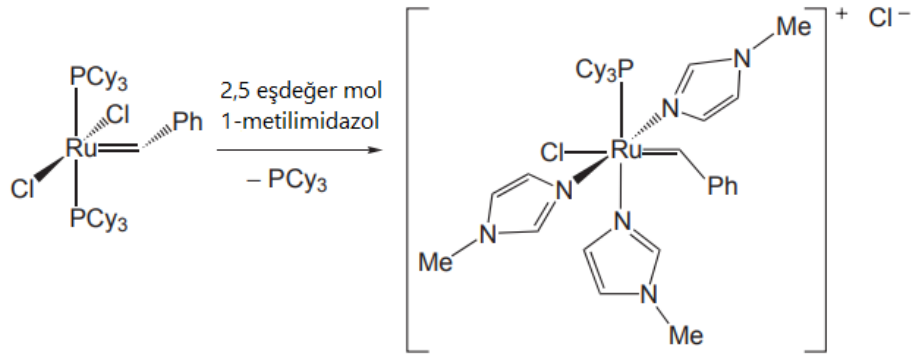


Şekil 2.36. Zhang ve arkadaşları tarafından sentezlenen, mesitil ve benzil taşıyan imidazol barındıran katalitik etkinliği kontrol edilebilir olefin metatez katalizörü [39].

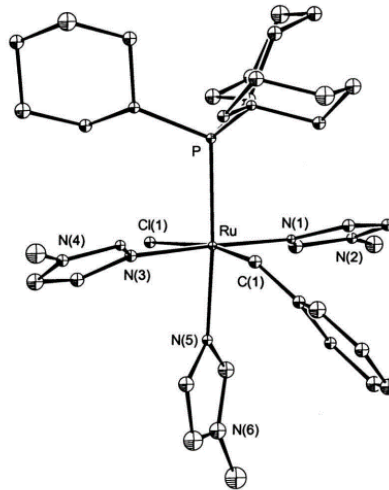
Literatürdeki çalışmalarda Grubbs Birinci Üretim Katalizör® öncülü ve sentezlediğimiz ligandın pirensliz türevi olan 1-metilimidazol (1-MeIm) ligandını [ligant] / [katalizör öncülü] oranı 2'yi biraz geçkin olarak kullanarak bis- veya tris-imidazol yapılarının sentezlendiği bulunmuştur. Schanz ve P'Pool tarafından metilen klorür çözeltisinde hem bis- hem tris-imidazol yapılarının sentezlendiği ¹H-NMR yöntemi ile [40], Grubbs ve arkadaşları

tarafından ise benzende çökmesi için karıştırmayı durdurup bekleterek çökmesini sağladıkları tris-imidazol yapısının sentezlendiği ise ^1H -, ^{13}C - ve ^{31}P - NMR yöntemlerinin yanı sıra X-ışını difraksiyonu yöntemi (XRD) ve Hızlı Atom Bombardmanı Kütle Spektrometresi (FAB-MS) [41] ile ortaya konulmuştur.

Grubbs ve arkadaşları tarafından sentezlenen tris-(1-metilimidazol) tepkimesi ve XRD analizi sonuçlarına göre çizilmiş yapısı sırasıyla Şekil 2.37 ve Şekil 2.38'dir [41]. Bağ uzunlukları ise Şekil 2.38'den hemen sonra Çizelge 2.3 [41] olarak aşağıda yer alır.



Şekil 2.37. Grubbs ve arkadaşları tarafından 2,5 eşdeğer mol 1-metilimidazol ile sentezlenen tris-(1-metilimidazol) ile ilgili tepkime [41].



Şekil 2.38. Grubbs ve arkadaşları tarafından 2,5 eşdeğer mol 1-metilimidazol ile sentezlenen $[(PCy_3)(1-MeIm)_3(Cl)Ru=CHPh][Cl] \cdot 2,21 CH_2Cl_2$ bileşiğinin XRD sonuçlarına göre çizilen katyonik kısmı [41].

(Açıklık olması amacıyla çözücü molekülleri ve hidrojen atomları çizilmemiştir [41].)

Çizelge 2.3. Grubbs ve arkadaşları tarafından sentezlenen $[(PCy_3)(1-MeIm)_3(Cl)Ru=CHPh][Cl] \cdot 2,21 CH_2Cl_2$ bileşiğinin XRD analizine göre belirli bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) [41].

Bağdaki atomlar	Bağ uzunluğu [Å]	Açıdaki bağlar	Bağ açısı [°]
Ru—C(1)	1,887(6)	N(1)—Ru—N(3)	176,4(2)
Ru—N(1)	2,109(5)	P—Ru—N(5)	175,8(2)
Ru—N(3)	2,113(5)	C(1)—Ru—Cl(1)	170,7(2)
Ru—N(5)	2,138(6)		
Ru—Cl(1)	2,582(2)		
Ru—P	2,408(2)		
P—C(20)	1,853(6)		
P—C(26)	1,859(7)		
P—C(32)	1,870(7)		

Grubbs ve arkadaşları aynı makalede, hacim açısından görece büyük bir ligant olan 1,5-disikloheksilimidazol ile de tris-imidazol bileşiği sentezlenebildiğini belirtmişlerdir [41].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

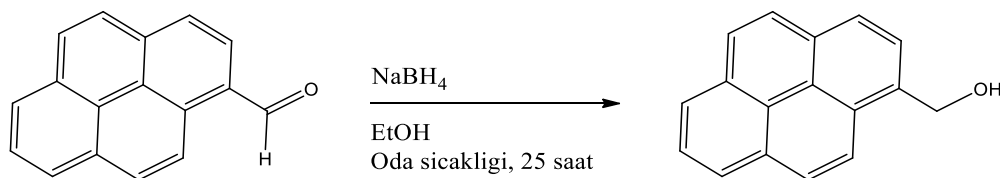
3.1. Kimyasal Malzemeler

Piren-1-ilkarboksaldehit, saf (absolute) etanol, NaBH_4 , Na_2SO_4 , SOCl_2 , metilen klorür (CH_2Cl_2), tetrahidrofuran (THF), kalsiyum hidrür (CaH_2), potasyum karbonat (K_2CO_3), imidazol (Im), Grubbs Birinci Üretim Katalizör® (G-I), Umicore Grubbs Katalizörü® M101 (Umicore M101), grafen nanotabakalar (GNP), %98'lik H_2SO_4 , KMnO_4 , NaNO_3 ve %30'luk H_2O_2 , %37'lik HCl , %85'lik H_3PO_4 , HNO_3 , FeCl_3 , saf (glasijel) asetik asit, 1-propanol, bakır(I) klorür (CuCl), piren, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), toluen, 1-metilimidazol, dietil diallilmalonat (DEDAM), 5-norbornen-2-il asetat ve siklookten (COE) ticari firmalardan alınmıştır. NaBH_4 , kullanım öncesinde desikant malzeme olarak silikajel içeren desikatörde kurutulmuştur. Metilen klorür, P_2O_5 varlığında bir gece bekletildikten sonra süzülmeden basit damıtma ile kurutulmuştur. THF, CaH_2 varlığında bir gece bekletildikten sonra süzülmeden basit damıtma ile kurutulmuştur. Grubbs Birinci Üretim Katalizör® her kullanım sonrasında azot gazı ile degaze edildikten sonra $+4^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edilmiştir. Diğer malzemeler, ticari firmalardan alındıktan sonra herhangi işlem yapılmadan kullanılmıştır.

3.2. Sentezler

3.2.1. Ligandın Öncüllerinin Sentezleri

3.2.1.1. Piren-1-ilmetanol Sentezi



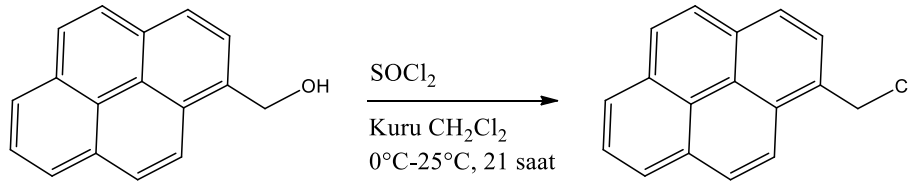
Şekil 3.1. Piren-1-ilkarboksaldehitten piren-1-ilmetanol sentezi.

Bir balonda 1,0 g piren-1-ilkarboksaldehit (4,3 mmol) 10 mL saf (absolute) etanolde karıştırılırken üzerine 0,21 (5,5 mmol) g NaBH_4 eklendikten sonra yaklaşık 35°C 'de 24 saat karıştırıldı (Şekil 3.1). Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) sonuçlarına göre

zaman ilerledikçe ürünün çözeltideki oranı azaldığı fark edildiğinden aynı miktarda NaBH_4 eklemesi yapıldı ve 1 saat daha karıştırıldı.

Saflaştırma için 3 kez ekstraksiyon yapıldı. Birinci fraksiyon için, ayırma hunisine alınan 60 mL saf suyun üzerine örneğin karışımı eklendikten sonra 40 mL metilen klorür eklenip ekstrakte edildi. İkinci fraksiyon, 20 mL saf su ve 40 mL metilen klorür eklendikten sonra toplandı. Üçüncü fraksiyon ise 40 mL metilen klorür eklendikten sonra toplandı. Elde edilen fraksiyonlar birleştirildikten sonra Na_2SO_4 ile kurutulup süzüldü. Döner evaporatörde çözücüsü uçurulduktan sonra vakum etüvünde kurutuldu. GC-MS ve NMR analizleri ile karakterize edildi.

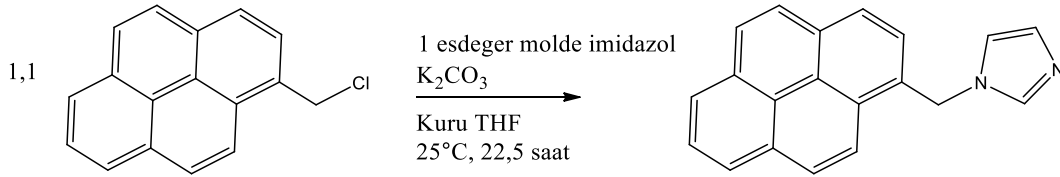
3.2.1.2. Piren-1-ilmetilklorür Sentezi



Şekil 3.2. Piren-1-ilmetanolden piren-1-ilmetilklorür sentezi.

Bir balonda 0,87 g piren-1-ilmetanol (3,8 mmol) 16 mL metilen klorürde karıştırılırken buz banyosu aracılığıyla 0°C 'ye getirildikten sonra üzerine 1,4 mL SOCl_2 (0,019 mol) yavaşça eklendi (Şekil 3.2.). Balon, geri soğutucu düzeneğine yerleştirildikten sonra geri soğutucunun üzeri kapatılıp şırınga iğnesi takılarak oksijen gazının balonun içerisine girmesi mümkün olan en az düzeye getirildi. Yaklaşık 2 saat sonra balonun altındaki buz banyosu kaldırıldı. Döner evaporatörde çözücüsü uçurulduktan sonra kalan SOCl_2 'yi uzaklaştırmak için balonun üzerine 15 mL metilen klorür eklenip bir ucu yüksek vakum pompasına bağlı Schlenk düzeneğinde 45 dakika bekletildi. Ardından vakum etüvünde bir süre bekletildi. GC-MS ve NMR analizleri ile karakterize edildi.

3.2.2. Ligandın (Piren-1-ilmetilimidazol, L) Sentezi

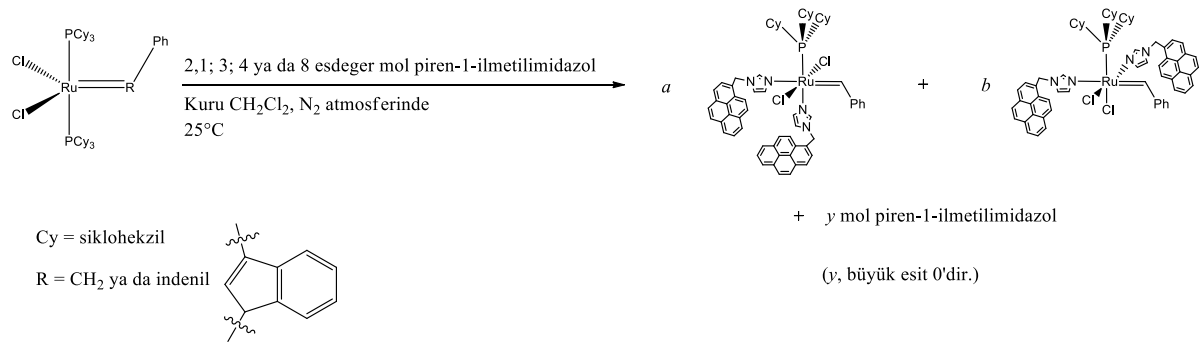


Şekil 3.3. Piren-1-ilmetilklorürden piren-1-ilmetilimidazol sentezi.

0,18 g imidazol (2,6 mmol) ve 1,4 g K_2CO_3 (10 mmol) süspansiyon oluşturan 15 mL kurutulmuş THF'te yaklaşık 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buz banyosunun varlığında 0,72 g piren-1-ilmetilklorür (2,9 mmol) karışıma eklendi ve karışım 22,5 saat karıştırıldı (Şekil 3.3).

Saflaştırma için 180 mL saf su ve 80 mL metilen klorür ile ekstrakte edildi. Organik faz, $MgSO_4$ ile kurutulup süzildikten sonra çözücüsü döner evaporatörde uzaklaştırıldı. Ardından vakum etüvünde bir gece kurutuldu. GC-MS ve NMR analizleri ile karakterize edildi. Elektronik özellikleri ise UV-Vis ve floresans spektrofotometreleri ile analiz edildi.

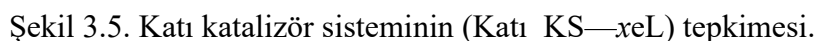
3.2.3. Katalizör Sistemlerinin (KS—xeL) *in-situ* Sentezinin Genel Prosedürü



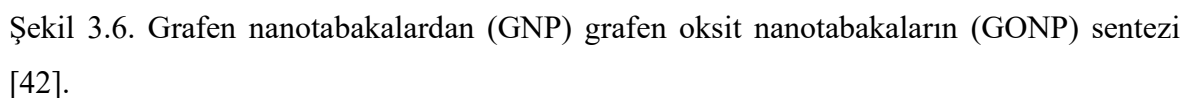
Şekil 3.4. Katalizör sistemlerinin (KS—xeL) *in-situ* tepkimesi.

25 mL'lik bir Schlenk reaktöründe 2,1; 3; 4 ya da 8 eşdeğer mmol piren-1-ilmetilimidazol (L) 1 mL metilen klorürde karıştırılırken üzerine damla damla 0,012 mmol katalizör öncüllerinden birinin 0,5 mL'lik çözeltisi (Grubbs Birinci Üretim Katalizör® (G-I) ve

3.2.4. Katı Katalizör Sisteminin (Katı KS—xeL) Sentezinin Prosedürü



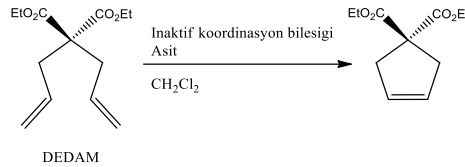
3.2.5. Grafen Oksit Nanotabakalarının (GONP) Sentezi



Grafen oksit nanotabakalar, modifiye edilmiş bir Hummers metodu ile sentezlendi (Şekil 3.6) [42]. 1,0 gram grafen nanotabakalar (GNP) ve 0,50 gram NaNO₃, buz banyosunda yer alan 2,3 mL %98'lik H₂SO₄'e yaklaşık 15 saniyede bir spatül ucu kadar eklendi. Ardından 3 g KMnO₄, karışıma yavaşça eklendi. Potasyum permanganatın eklenmesinden sonra karışım su banyosuna taşındı ve 50 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 46 mL saf su yavaşça eklenerek karışımın sıcaklığının 98°C'ye ulaşması sağlandı ve karışım bu sıcaklıkta 15 dakika karıştırıldı. Sonrasında süspansiyon seyreltildi ve ortamda kalan permanganat iyonlarını çözünebilir mangan iyonlarına indirgemek için 3,0 mL %30'luk H₂O₂ çözeltisi eklendi. Santrifüj edildikten sonra çökelek %5'lik HCl (suda) ve saf su ile yıkandı. Ham üründe kalan sülfatı ve ayrıca sodyum ve potasyum iyonları gibi diğer maddeleri uzaklaştırmak için filtre edildi. 24 saat 120°C'de etüvde kurutulduktan sonra vakum etüvünde bir gece boyunca bekletildi. FT-IR ve XPS ile analiz edildi.

3.3. Katalitik Etkinlik Deneyleri

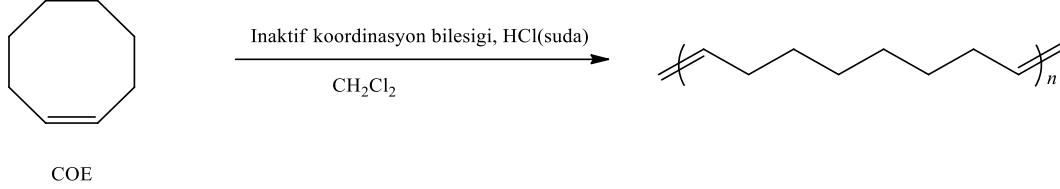
3.3.1. Halka Kapanma Metatezi (RCM) Genel Prosedürü



Şekil 3.7. DEDAM'ın halka kapanma metatezi.

Öncelikle *in-situ* katalizör sistemi sentezlendi. Bunun için 25 mL'lik bir Schlenk reaktöründe 2,1; 3; 4 ya da 8 eşdeğer mmol piren-1-ilmetilimidazol (L; 1 mL CH₂Cl₂) çözeltisi karıştırılırken üzerine 0,0036 mmol (1 eşdeğer mmol) katalizör öncüllerinden birinin (G-I ya da Umicore M101) 0.5 mL'lik çözeltisi damla damla eklenip septum ile ağzı kapatıldı. Hemen ardından Schlenk düzeneği aracılığıyla azot gazı ile inert atmosfer sağlandı. 30 dakika karıştırıldıktan sonra septum açılarak dietil diallilmalonat (DEDAM; 87 µL, 0,36 mmol, 100 eşdeğer mmol) eklendi. 10 dakika sonra asit çözeltisi eklenerek *in-situ* sentezlenen katalizör sistemleri katalitik olarak etkin duruma getirildi (Şekil 3.7). 30 dakika ve ayrıca 60 dakika sonrasında GC-MS aracılığıyla DEDAM'ın dönüşüm oranı belirlendi.

3.3.2. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonları (ROMP) Genel Prosedürü



Şekil 3.8. Siklooktenin halka açılma metatez polimerizasyonu.

Öncelikle *in-situ* inaktif katalizör sistemi sentezlendi. Bunun için 25 mL’lik bir Schlenk reaktöründe 2,1; 4 ya da 8 eşdeğer mmol piren-1-ilmetilimidazol (L; 1,5 mL CH₂Cl₂) çözeltisi karıştırılırken üzerine 0,012 mmol (1 eşdeğer mmol) katalizör öncülünün (G-I) 0,5 mL’lik çözeltisi damla damla eklenip septum ile ağzı kapatıldı. Hemen ardından Schlenk düzeneği aracılığıyla azot gazı ile inert atmosfer sağlandı. 30 dakika karıştırıldıktan sonra septum açılarak 100 eşdeğer mmol monomer çözeltisi (0,5 mL CH₂Cl₂) eklendi. 10 dakika sonra asit çözeltisi eklenerek *in-situ* sentezlenen katalizör sistemleri katalitik olarak etkin duruma getirildi (Şekil 3.8). Düzenli aralıklarla 50’şer µL örnekler viallere alınarak büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) aracılığıyla polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksi belirlendi.

3.4. Analizler

“Yumuşak” iyonlaştırma yani örneği tahrip etmediğinden ve ayrıca, örneğin kendi çözücüsü ile spot hazırlama işlemi yapılabildiğinden kütle spektrometresi yöntemi olarak MALDI-MS tercih edildi. MALDI-MS analizleri Bruker rapifleX[®] MALDI-TOF/TOF kütle spektrometresi cihazı ile gerçekleştirildi. Matrisli ve matrissiz (≡ lazer desorpsiyon iyonlaştırma, laser desorption ionization, LDI) olarak iki biçimde gerçekleştirildi. Sonuçlar şu ayarlarda elde edildi: Matrissiz yöntemde örnek, kendi çözücüsü ile beraber MALDI-MS tabakasındaki spotlara eklendi ve kuruması beklendi. Matrisli yöntemde ise asetonitril-su çözücü sistemindeki (v/v 95:1) 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) çözeltisi, örneğin spottaki damlalarının üzerine kurumadan eklendikten sonra spotun kuruması beklendi. MALDI-MS

lazerinin ışın şiddeti kademeli olarak artırıldı ve her defasında spotta lazer atışı yapılmayan yer seçildi.

GC-MS analizleri, Restek Rxi-5Sil kolona (uzunluğu 30 m, çapı 0,25 mm, kalınlığı 0,25 µm) sahip Shimadzu GC-MS QP2010-Plus gaz kromatografisi-kütle spektrometresi kullanılarak dakikada 1 mL helyum akış hızı ile ‘split’ enjeksiyon modunda gerçekleştirildi. Sıcaklık programı, manuel enjeksiyon sonrası başlangıçta 65°C’de 3 dakika bekletildikten sonra dakikada 10°C sıcaklık artışı ile 200°C’ye getirilip 2 dakika bekletilmesinin ardından 20°C sıcaklık artışı ile 310°C’ye getirildiği 24. dakikadan programın tamamlanmasına dek (42. dakika) bu sıcaklıkta sabit tutuldu.

Polimer karakterizasyonları SIL-20A otomatik örnekleyici, LC-20A çözücü taşıma ünitesi, CTO-20A kolonu ısıtmak için fırın ve RID-10A kırılma indisi dedektörü ile donatılmış Shimadzu'nun büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) sistemi ile gerçekleştirildi. Analizler, içerisinden yürütücü faz olarak dakikada 1 mL akış hızında tetrahidrofuran (THF) geçen 30°C’de çalışan kolon sisteminde gerçekleştirildi. Kolon sistemi ana kolon olarak PSS SDV analitik kolon (5 µm, 300 mm × 8,0 mm, 10.000 Å) ve PSS SDV analitik ön kolondur (5 µm, 50 mm × 8,0 mm). Kalibrasyonu çeşitli kesin kütlelere sahip poli(metilmetakrilat) kullanılarak oluşturulmuştur. Her analiz öncesinde reaktörden vialden alınan 50 mikrolitre örnek, 0,5 mL THF’te çözündü. Her analizde otomatik örnekleyici tarafından vialden 80 mikrolitre alınarak SEC analizleri gerçekleştirildi.

NMR analizleri, 400 MHz işletim frekanslı Bruker 400MHz AV NMR spektrometresi aracılığıyla gerçekleştirildi.

Morötesi-görünür bölgede absorpsiyon ile ilgili analizler, ²D ve halojen lambalarına sahip Shimadzu UV Mini 1240 UV-Vis spektrofotometresi aracılığıyla gerçekleştirildi.

Ligandın floresanlığı ile ilgili analizler, Thermo Fischer Scientific Lumina floresans spektrofotometresinde gerçekleştirildi. PMT voltajı 500 V, PMT integrasyon zamanı 20 ms, tarama hızı 1415 nm/dakika, uyarılma yarığının genişliği 2,5 nm, emisyon yarığının genişliği

5 nm, uyarılma dalga boyu 340 nm parametreleri ile 350-650 nm aralığında emisyon spektrumları alındı.

Grafen oksidin karakterizasyonu ve katalizörün, grafen oksidin yüzeyi ile π - π istiflenmesi ile ortamdan uzaklaştırılması ile ilgili yüzeye tutunma davranışı için yapılan XPS analizleri, 45° açıyla 200 μ m odağa ayarlanmış PHI 5000 *VersaProbe* X-ışını fotoelektron spektrometresi aracılığıyla gerçekleştirildi.

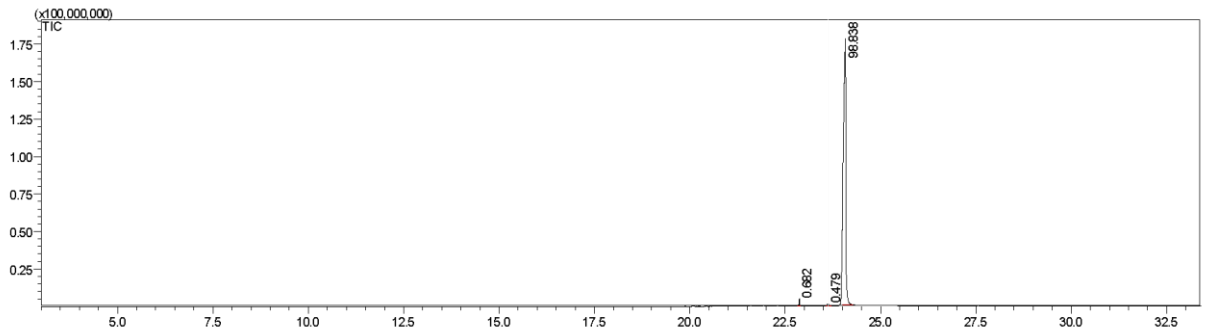
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Poliaromatik Yapı Barındıran Ligant

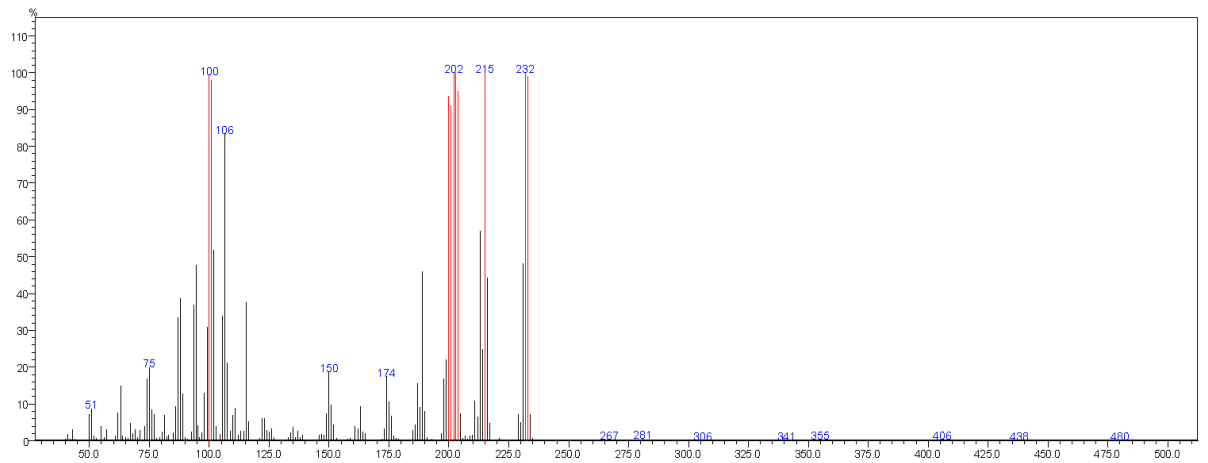
4.1.1. Ligant Öncülleri

4.1.1.1. Piren-1-ilmetanol

Piren-1-ilkarboksaldehitin NaBH_4 ile indirgenmesinden %88 verim ile elde edilen piren-1-ilmetanol; saf su ve metilen klorür ile 3 kez ekstrakte edildikten sonra GC-MS analizine (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) göre %99 dönüşüm ile elde edildi.



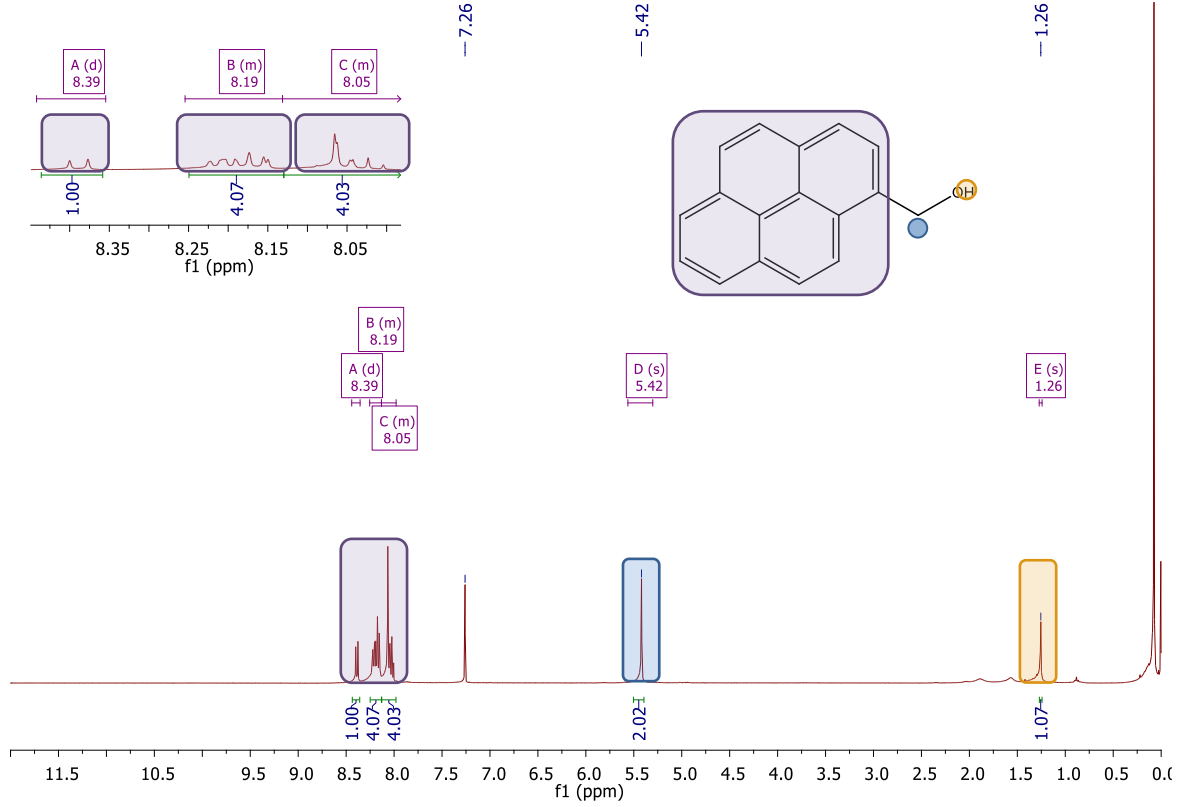
Şekil 4.1. Piren-1-ilmetanolün GC-MS aracılığıyla alınan kromatogramı.



Şekil 4.2. Piren-1-ilmetanolün GC-MS aracılığıyla alınan kütle spektrumu.

^1H -NMR analizi (Şekil 4.3), gaz kromatogramını ve kütle spektrumunu destekler niteliktedir. 8,39 ppm'de ve J değeri 9,2 Hz olan ikili (dublet, d) pik pirendeki 1 protona,

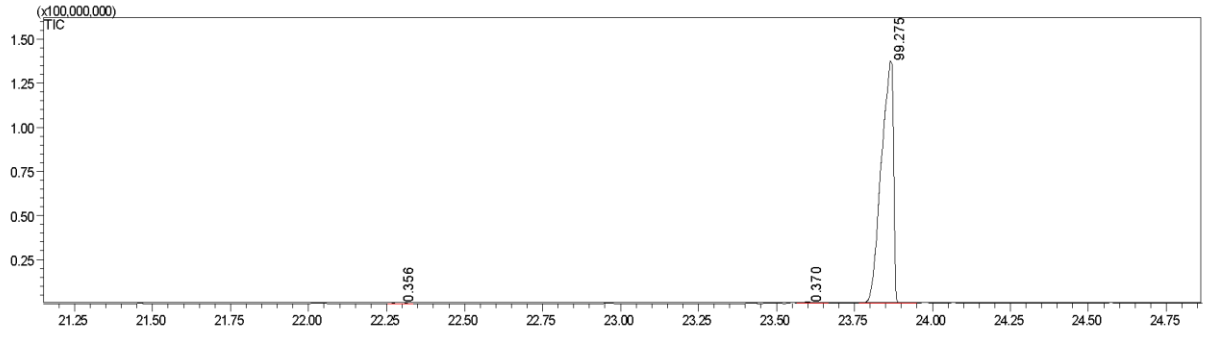
8,22-8,15 ppm aralığında olan çoklu (multiplet, m) pik pirendeki 4 protona, 8,07-8,00 ppm aralığında olan çoklu (multiplet, m) pik pirendeki 4 protona, 5,42 ppm'deki tekli (singlet, s) pik metilendeki 2 protona ve 1,26 ppm'deki tekli (singlet, s) pik hidroksil grubundaki protona aittir. 7,26 ppm'deki pik ve 0 ppm'deki pik ise sırasıyla çözücü CDCl_3 'teki protona ve tetrametilsilandaki (TMS) protonlara aittir.



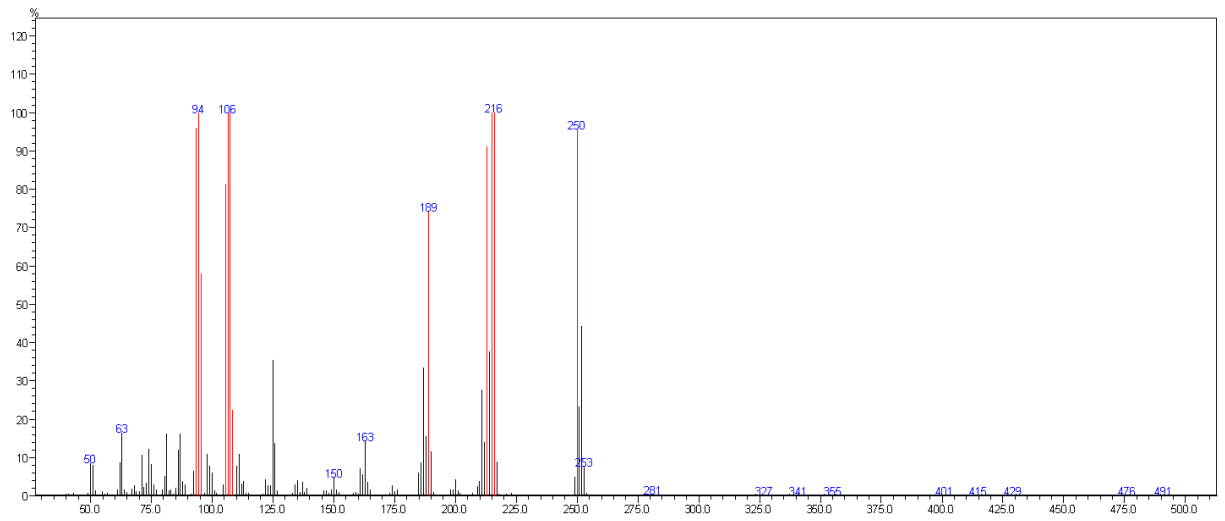
Şekil 4.3. Piren-1-ilmetanolün ^1H -NMR spektrumu.

4.1.1.2. Piren-1-ilmetilklörür

Piren-1-ilmetanolün SOCl_2 ile yer değiştirme tepkimesinden %76 verim ile elde edilen piren-1-ilmetilklörür, kalan SOCl_2 yüksek vakum pompası ile uzaklaştırıldıktan sonra GC-MS analizine (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5) göre %99 dönüşüm ile elde edildi.

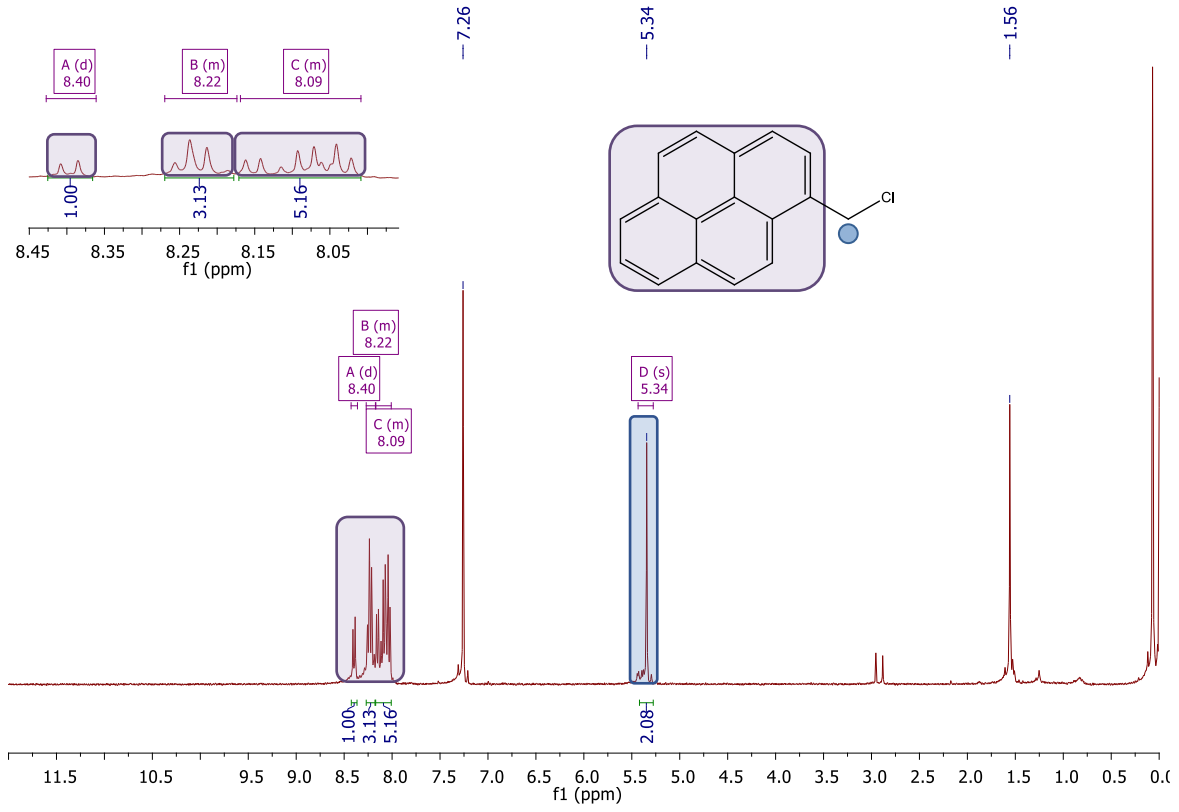


Şekil 4.4. Piren-1-ilmetilklorürün GC-MS aracılığıyla alınan kromatogramı.



Şekil 4.5. Piren-1-ilmetilklorürün GC-MS aracılığıyla alınan kütle spektrumu.

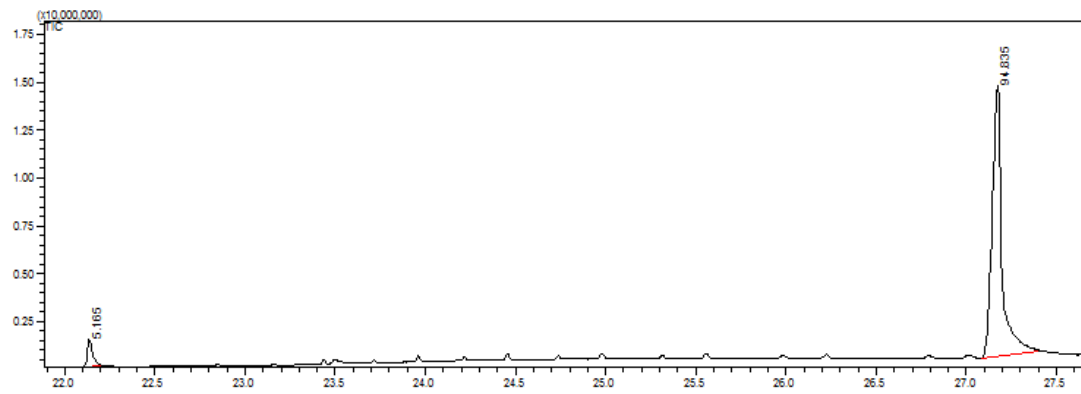
^1H -NMR analizi (Şekil 4.6), gaz kromatogramını ve kütle spektrumunu destekler niteliktedir. 8,40 ppm’de ve J değeri 9,2 Hz olan ikili (dublet, d) pik pirendeki 1 protona, 8,26-8,19 ppm aralığında olan çoklu (multiplet, m) pik pirendeki 3 protona, 8,16-8,02 ppm aralığında olan çoklu (multiplet, m) pik pirendeki 5 protona ve 5,34 ppm’deki tekli (singlet, s) pik metilendeki 2 protona aittir. 7,26 ppm’deki pik (sarı şekildeki), 1,56 ppm’deki pik ve 0 ppm’deki pik ise sırasıyla çözücü CDCl_3 ’teki protona, çözücünde yer alan sudaki protonlara ve tetrametilsilandaki (TMS) protonlara aittir.



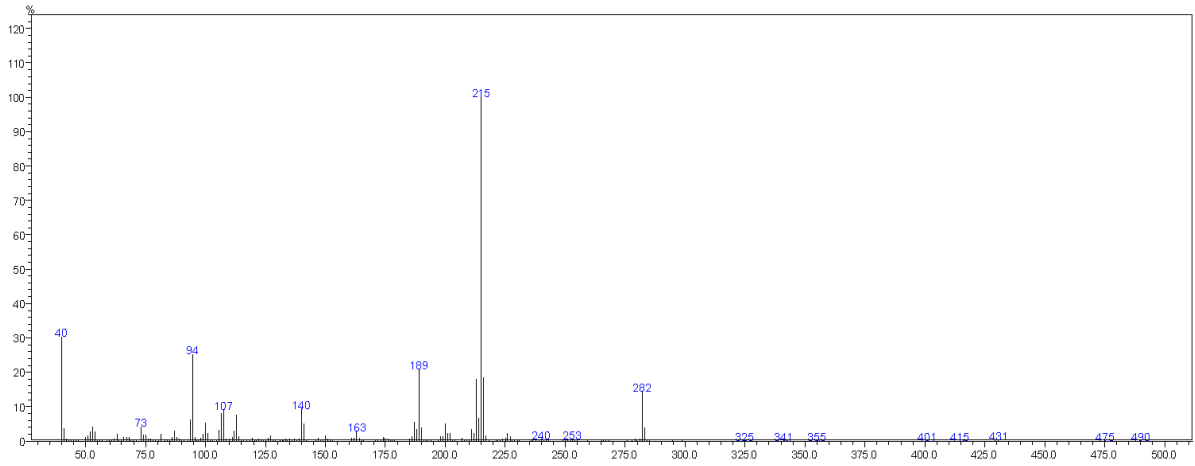
Şekil 4.6. Piren-1-ilmetilklorürün ^1H -NMR spektrumu.

4.1.2. Ligant (L, Piren-1-ilmetilimidazol)

Piren-1-ilmetilklorürün bazık ortamda imidazol ile yer değiştirme tepkimesinden elde edilen piren-1-ilmetilimidazol, saf su ve metilen klorür ile ekstrakte edildikten sonra GC-MS analizine (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8) göre %95 dönüşüm ile elde edildi.

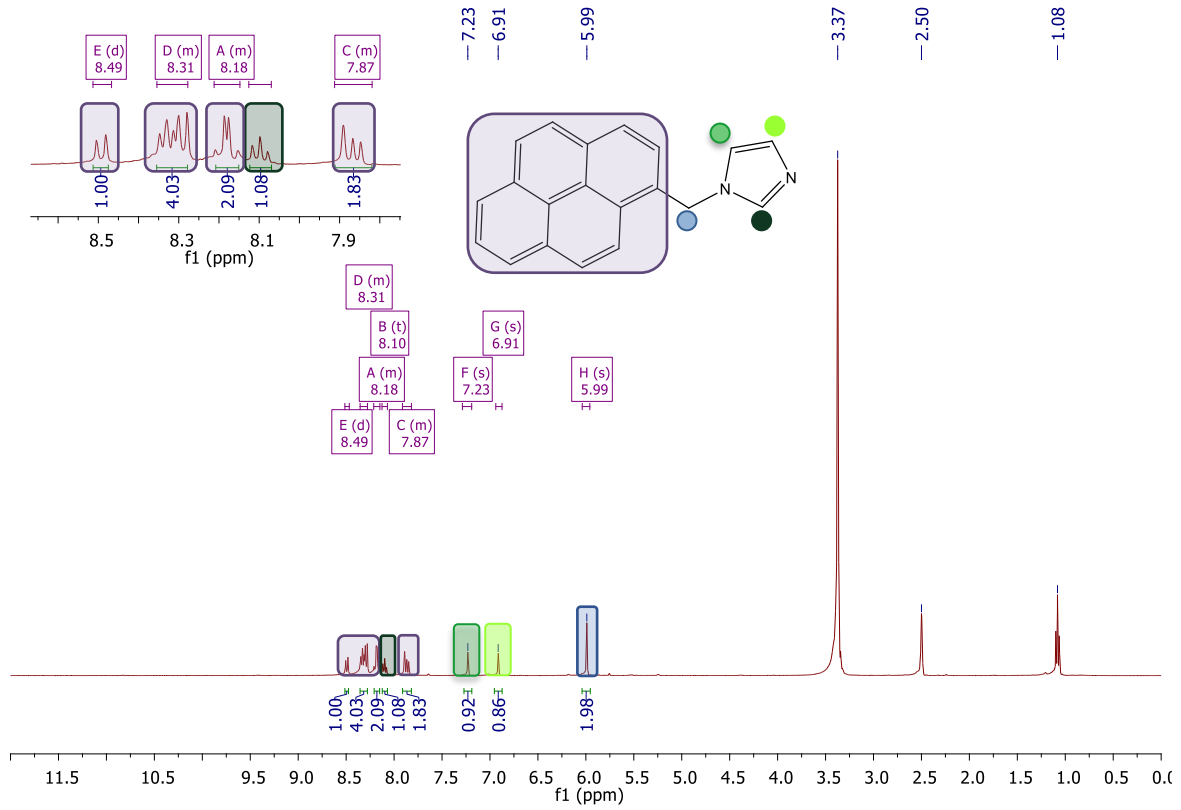


Şekil 4.7. Piren-1-ilmetilimidazolün GC-MS aracılığıyla alınan kromatogramı.



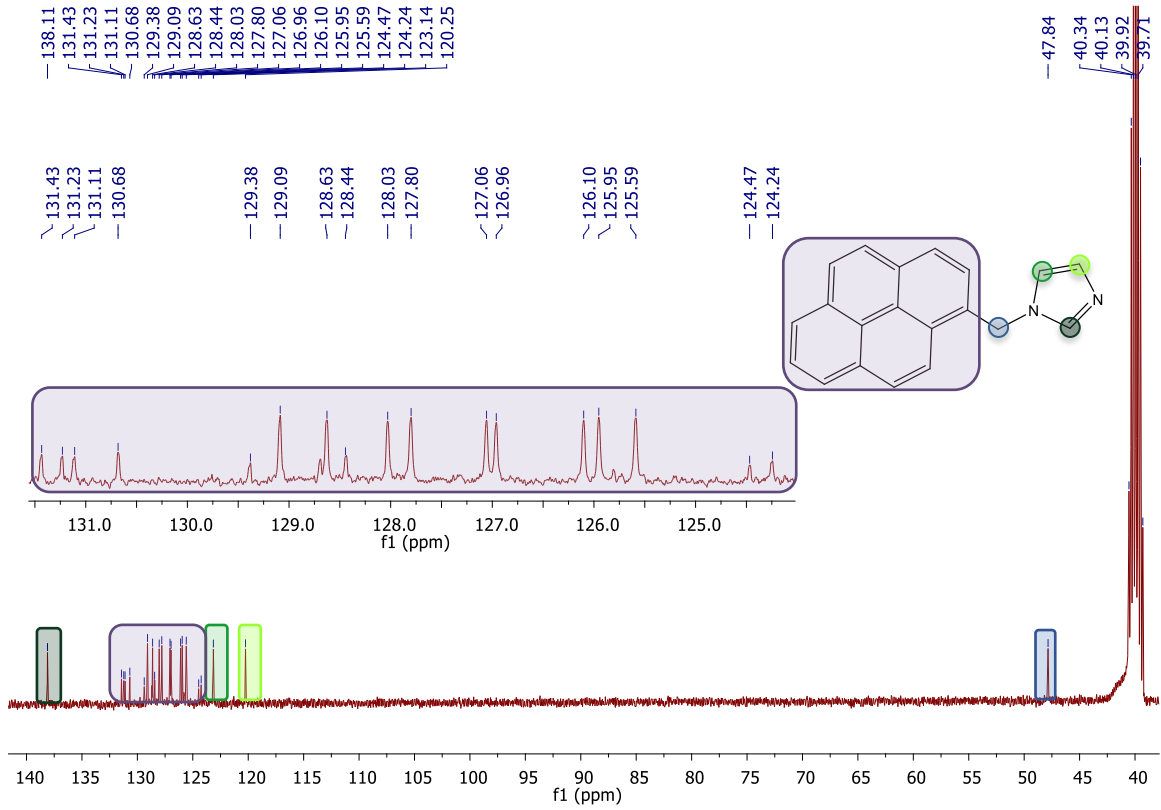
Şekil 4.8. Piren-1-ilmetilimidazolün GC-MS aracılığıyla alınan kütle spektrumu.

^1H -NMR analizi (Şekil 4.9), gaz kromatogramını ve kütle spektrumunu destekler niteliktedir. Piren grubundaki protonlara ait pikler literatürdeki [43] spektrum verileri ile karşılaştırılmış ve piklerin kimyasal kayma değerleri ve integrasyonları tutarlı olduğu belirlenmiştir. 8,49 ppm’de ve J değeri 9,2 Hz olan ikili (dublet, d) pik pirendeki 1 protona, 8,35-8,28 ppm aralığında olan çoklu (multiplet, m) pik pirendeki 4 protona, 8,21-8,15 ppm aralığında olan çoklu (multiplet, m) pik pirendeki 2 protona, 8,10 ppm’de ve J değeri 7,6 Hz olan üçlü (triplet, t) pik imidazol grubundaki iki azota *orto* pozisyonundaki karbona bağlı protona, 7,89-7,85 ppm aralığında olan çoklu (multiplet, m) pik pirendeki 2 protona, 7,23 ppm’deki tekli (singlet, s) pik metilene bağlı azota göre *orto*, diğer azota göre ise *meta* pozisyonundaki protona, 6,91 ppm’deki tekli (singlet, s) pik metilene bağlı azota göre *meta*, diğer azota göre ise *orto* pozisyonundaki protona, 5,99 ppm’deki tekli (singlet, s) pik metilendeki 2 protona aittir. 3,37 ppm’deki pik çözücüde (döteryumlanmış dimetilsülfoksitteki (d_6 -DMSO)) yer alan sudaki protonlara, 2,50 ppm’deki pik çözücüdeki protonlara aittir. 1,08 ppm’deki pik ise GC-MS analizi sonucu bulunan %5,53 oranındaki safsızlık olarak tanımlı bileşikteki ya da NMR tüpünden gelen bir kirlilikteki protonlara ait olabilir.



Şekil 4.9. Piren-1-ilmetilimidazolün (L) ¹H-NMR spektrumu.

¹³C-NMR spektrumu (Şekil 4.10), alınan ¹H-NMR spektrumu ve literatürdeki [43] spektrum verileri ile tutarlıdır. 138,11 ppm'deki pik imidazol grubundaki iki azota *orto* pozisyonundaki ¹³C'na, 131,43 ppm ila 124,24 ppm aralığında yer alan 16 pik piren grubundaki ¹³C'larına, 123,14 ppm'deki pik metilene bağlı azota *orto*, diğer azota göre *meta* pozisyonundaki ¹³C'na, 120,25 ppm'deki pik metilene bağlı azota *meta*, diğer azota göre *orto* pozisyonundaki ¹³C'na ve 47,84 ppm'deki pik metilendeki ¹³C'na aittir. 39,52 ppm'deki pik çözücü olan döteryumlanmış dimetilsülfoksitteki (d6-DMSO) ¹³C'larına aittir.



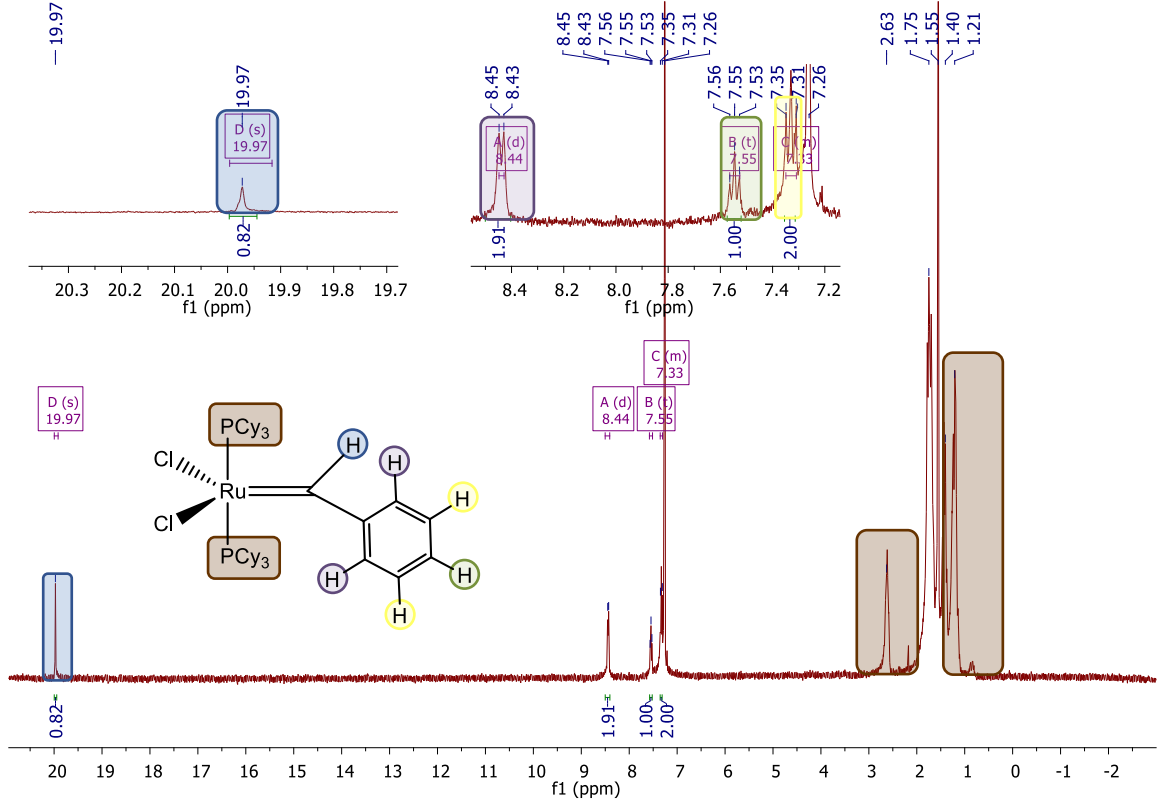
Şekil 4.10. Piren-1-ilmetilimidazolün (L) ^{13}C -NMR spektrumu.

4.2. Katalizör Sistemlerinin Karakterizasyonları

Grubbs tipi katalizörlerin karakterizasyonları için literatürde genellikle ^1H -NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopisi ve kütle spektrometresi kullanılmıştır [40]. Bu nedenle sentezlenen katalizör sistemlerinin yapıları bu tekniklerle analiz edildi.

^1H -NMR analizi, özgün pik olması nedeniyle Grubbs ve arkadaşları tarafından yapılan literatürdeki analizdeki gibi benziliden protonunun ve benzilidene bağlı fenildeki *orto* protonlarının magnetik rezonansları referans alınarak yapıldı [41, 44]. Sentezlenen katalizör sistemlerinin 7,00-8,30 ppm aralığındaki piklerinin birçoğunun birbiriyle girişim yapması nedeniyle özgün piklere odaklanıldı. Grubbs ve arkadaşlarının yaptıkları gibi [41, 44] analiz yapılmasının yanı sıra piren-1-metilimidazoldeki metilen protonlarının 5,00-6,00 ppm arasındaki özgün pikleri, yapıyı aydınlatmakta kullanıldı.

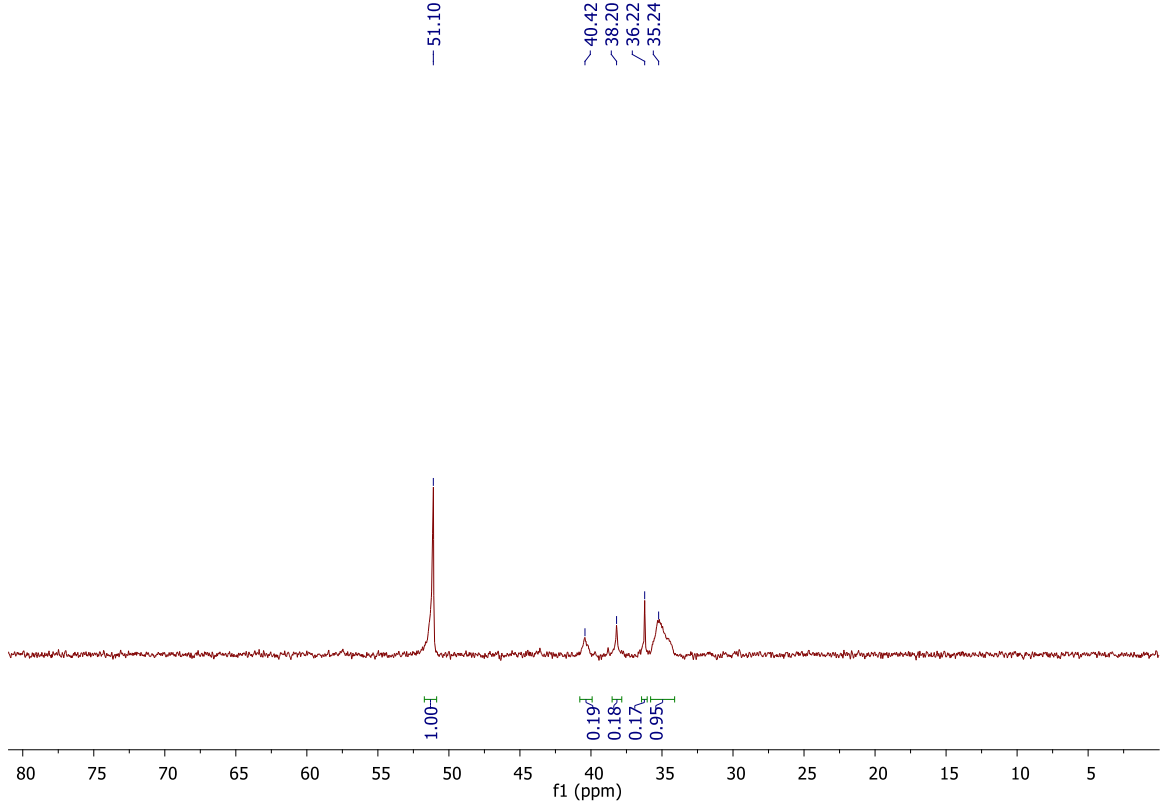
Öncelikle, katalizör öncülü olarak kullanılan Grubbs Birinci Üretim Katalizörün® (G-I) ^1H -NMR spektrumu referans olarak alındı. G-I'in benziliden protonunun kimyasal kayması 19,97 ppm'de tekli pik, benzilidene bağlı fenildeki *orto* protonları ise 8,44 ppm'de ikili pik biçiminde çıktı (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Grubbs Birinci Üretim Katalizörün® (G-I) ^1H -NMR spektrumu.

Bu referans ^1H -NMR spektrumu aracılığıyla 2 eşdeğer mol ligant barındıran *in-situ* katalizör sisteminin (KS—2eL) ^1H -NMR spektrumu analiz edildi. Şekil 4.12'deki ^1H -NMR spektrumu, KS—2eL'ye aittir. 19,96 ppm'deki G-I'in benziliden protonunun tekli piki, 19,76 ppm'de ve $J(^3\text{P}^1\text{H})$ değeri 12,1 Hz olan ikili (dublet) pik ise KS—2eL'deki benziliden protonuna aittir. 8,25 ppm'de ve $J(^1\text{H}^1\text{H})$ değeri 7,2 Hz olan ikili pik benzilidene bağlı fenilin *orto* protonlarına aittir. Bu kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri, Schanz ve P'Pool tarafından gerçekleştirilen çalışmadaki bis-(1-MeIm) bileşiğinkilerle uyumludur [40].

değeri 22,77 ppm'dir. 2 eşdeğer mol ligant barındıran *in-situ* katalizör sisteminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumunda (Şekil 4.13) 20 ppm civarında herhangi pik olmaması, yapının tris-L olmadığına dair ciddi bulgudur.



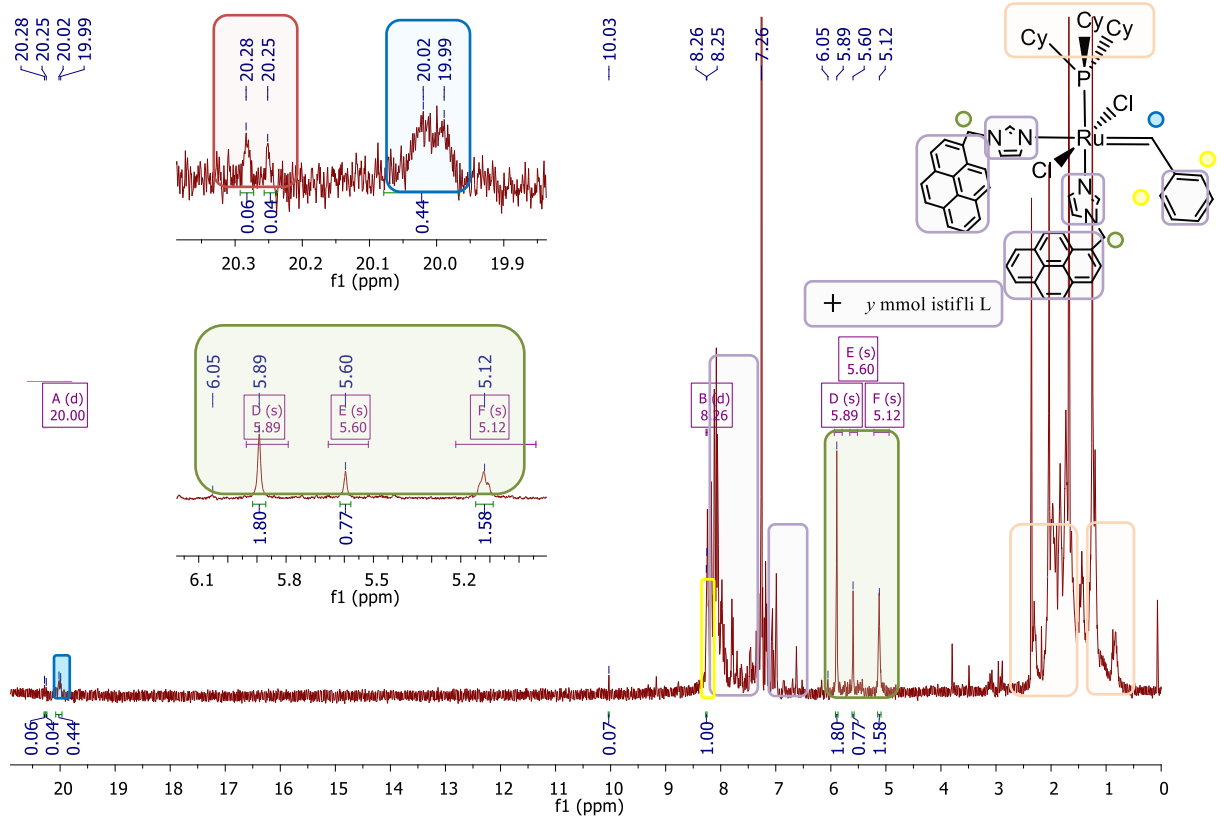
Şekil 4.13. KS—2eL'nin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.

Şekil 4.13'teki $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumundaki 51,10 ppm'deki pik, trisikloheksilfosfin oksitteki fosfor; 36,22 ppm'deki pikin ise G-I'deki fosfora ait olduğu anlaşıldı [45]. G-I'in ^1H -NMR'ındaki benziliden protonunun integrasyonu 0,08, KS—2eL'ninki ise 0,46 olduğundan 35,24 ppm'deki pik, KS—2eL'deki fosfora aittir.

Geriye kalan iki pik olan 40,42 ve 38,20 ppm'lerden birinin, ^1H -NMR spektrumunda aldehit bölgesi 10,03 ppm'de görülen G-I'den ayrılan yan ürüne aittir. KS—2eL'deki benzilidene bağlı fenilin *orto* protonlarının integrasyonunun, olması gerektiği gibi benziliden protonunun integrasyonunun iki katı olması ve G-I'inkilerde ise bunun olmaması G-I'in bozunmasından kaynakladığını belirtir.

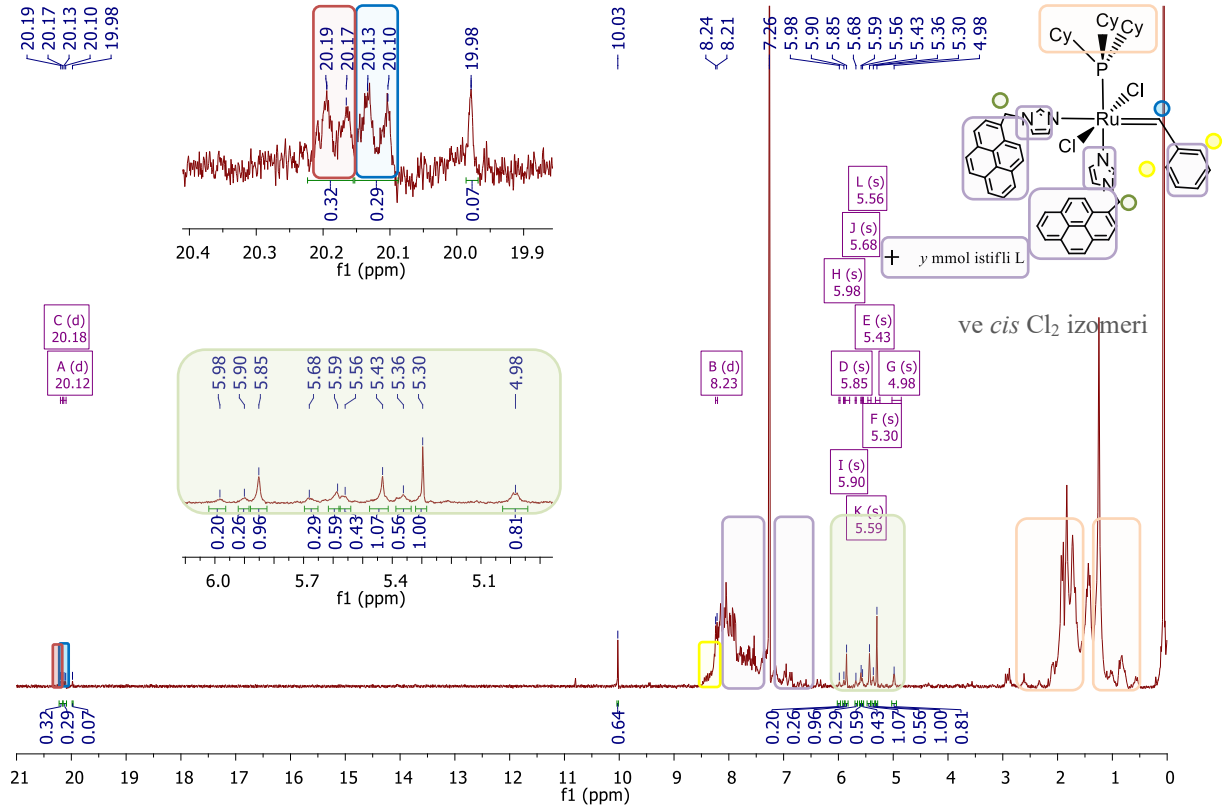
Şekil 4.14, 4 eşdeğer mol ligant barındıran *in-situ* katalizör sisteminin (KS—4eL) ^1H -NMR spektrumudur. KS—2eL'ninkinden üç önemli farkı vardır: (1) Metilen protonlarının hem kimyasal kayma değerlerinin hem intensitelerinin tamamen farklı olması, (2) G-I'in ortamda kalmaması ve (3) İzomerinin oluşması.

İzomerinin oluşması ile ilgili olarak Schanz ve P'Pool, sentezledikleri altı koordinasyonlu bis-(1-MeIm) bileşiğinin %46'sının, tepkime başladıktan 10 dakika sonra alınan spektruma göre klorlarının birbirine *cis* izomerinin oluşmaya başladığını belirtmişlerdir [40]. Buna göre, 10 dakika *in-situ* sentezin sonunda alınmış olan ^1H -NMR spektrumundaki (Şekil 4.14) 20,28-20,25 ppm aralığında yeni oluşmaya başlayan ve aralığı 0,03 ppm olan pik bölgesi, bir izomerinin oluşmaya başladığını göstermektedir çünkü Schanz ve P'Pool, beş koordinasyonlu türevinin NMR zaman ölçeğinde yeni pikler vermediğini, altı koordinasyonlu bileşiğinki ile ortalama NMR sinyalleri verdiğini belirtmiştir [40]. Eğer ikili pik olduğu varsayılarak J_{HP} değerine bakılırsa 12,4 Hz olduğu görülür ki bu 0,03 ppm'lik aralıkla uyumlu sonuçtur. Bu tris-L olmadığı, hem ^1H -NMR hem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumlarında daha önce kanıtlandığına göre bu yeni pik bölgesi, bir izomerinin oluşmaya başladığını belirtir.



Şekil 4.14. KS—4eL'nin ^1H -NMR spektrumu.

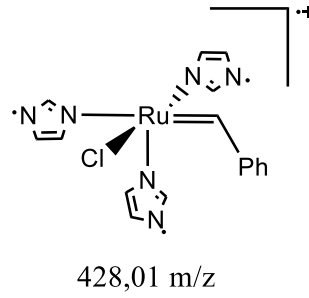
Şekil 4.15 ise, KS—2eL'de olduğu gibi 30 dakika yerine 1 saatte sentezlenip filtre edildikten sonra çözücüsü yüksek vakum düzeneğinde uzaklaştırılarak katı olarak elde edilen 2 eşdeğer mol ligant barındıran katı katalizör sisteminin (Katı_KS—2eL) ^1H -NMR spektrumudur.



Şekil 4.15. Katı_KS—2eL'nin ¹H-NMR spektrumu.

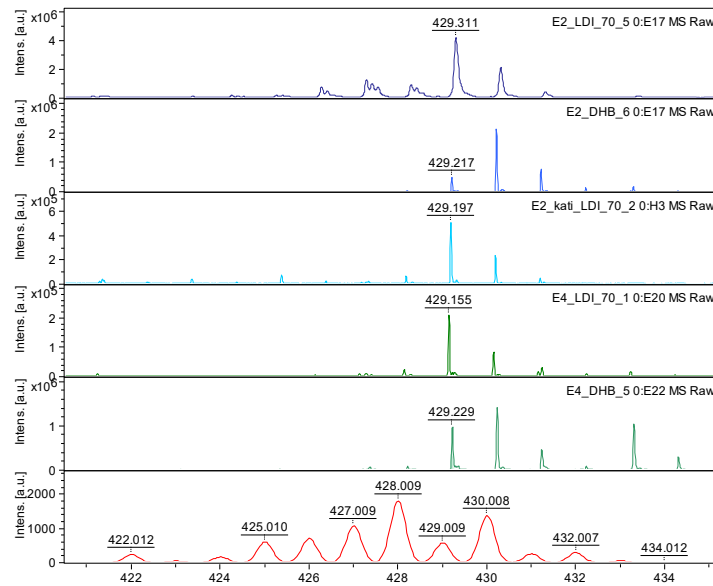
Görülebildiği gibi, benziliden protonunun kimyasal kayma bölgesinde kimyasal kayma değerleri 20,18 ppm ($J_{HP} = 11,7$ Hz) ve 20,12 ppm ($J_{HP} = 12,2$ Hz) iki tane ikili pik, katı numunede düşük bir miktarda G-I'in (19,98 ppm'de benziliden protonunun piki vardır.) yanı sıra iki tane koordinasyon bileşiğinin varlığını işaret eder. Metilen protonlarının magnetik rezonansı ile ilişkili 5-6 ppm bölgesinde yer alan piklerin çok sayıda olmasının, katı sentezlendikten sonra oluşan π - π istiflenmesi sonrası NMR örneğinin karıştırılmadan NMR cihazına verilmesinden kaynaklanması yüksek bir olasılıktır. π - π istiflenmesini çözeltide mümkün olduğunca homojen tutmak için deneylere *in-situ* sentezlerle devam edilmiştir.

Her ne kadar bu spektrumda metilen protonlarının 5-6 ppm'deki bölgesinde yer alan integrasyonlarda C_1 simetrisine göre 1:1 veya C_s simetrisine göre ise 2:1 oranları olsa da, tris-L yapısının olmadığı MALDI-MS analizinde kanıtlandı. Piren moleküllerinin ya da fragmentlerinin kuvvetli π - π istiflenmesi yapabilme yetenekleri düşünülerek hipotetik tris-L yapısının piren barındırmayan 428 m/z fragmentinin (Şekil 4.16) izotopik dağılımına uygun olan bir kütle spektrumu, Şekil 4.17'de görülebildiği gibi gözlemlenememektedir.



Şekil 4.16. Araştırılan, hipotetik 428 m/z'ye sahip yapı.

Şekil 4.16'daki hipotetik yapıya dikkatle bakıldığında 429 m/z'ye sahip olabilmesi için 1 proton alması gerekir ancak bu durumda m/z oranı 429/2 m/z olur ki 214,5 m/z'ye sahip bir yapı MALDI-MS analizinde bulunamadı.



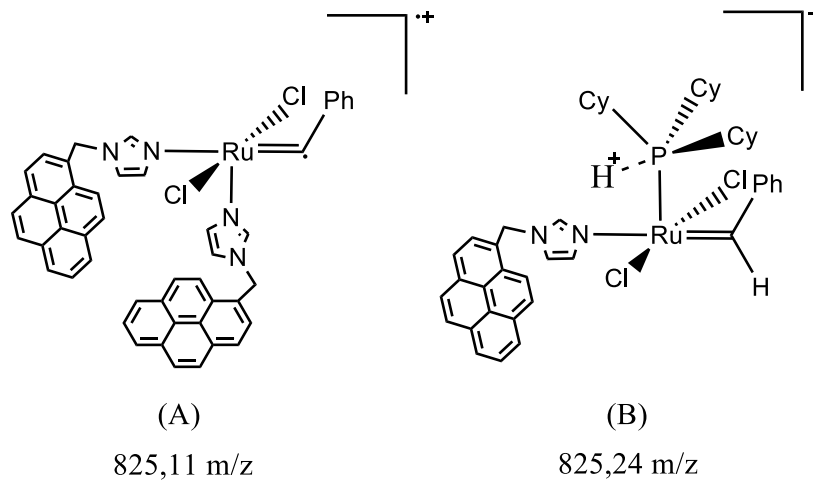
Şekil 4.17. Araştırılan, 428 m/z'ye sahip hipotetik yapı ve uygun olmayan izotopik dağılımı ile ilgili kütle spektrumu.

Alınan kütle spektrumlarının sağ üst köşelerinde hangi katalizör sistemine ait olduğunu belirten isimler vardır. Bu isimler Ex_ABC_y biçimindedir ve burada x, bileşikteki rutenyuma göre kaç eşdeğer molde ligant olduğunu; ABC kısmı LDI ise matrissiz (lazer desorpsiyon iyonlaştırma, LDI), DHB ise matris olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) çözeltisi kullanıldığını; sondaki y ise bağlı lazer intensitesini belirtir. Bu isimlere karşılık gelen örnekler, *in-situ* örnekler; E2_kati_LDI isimli spektrumlar sentezlenen katıya karşılık

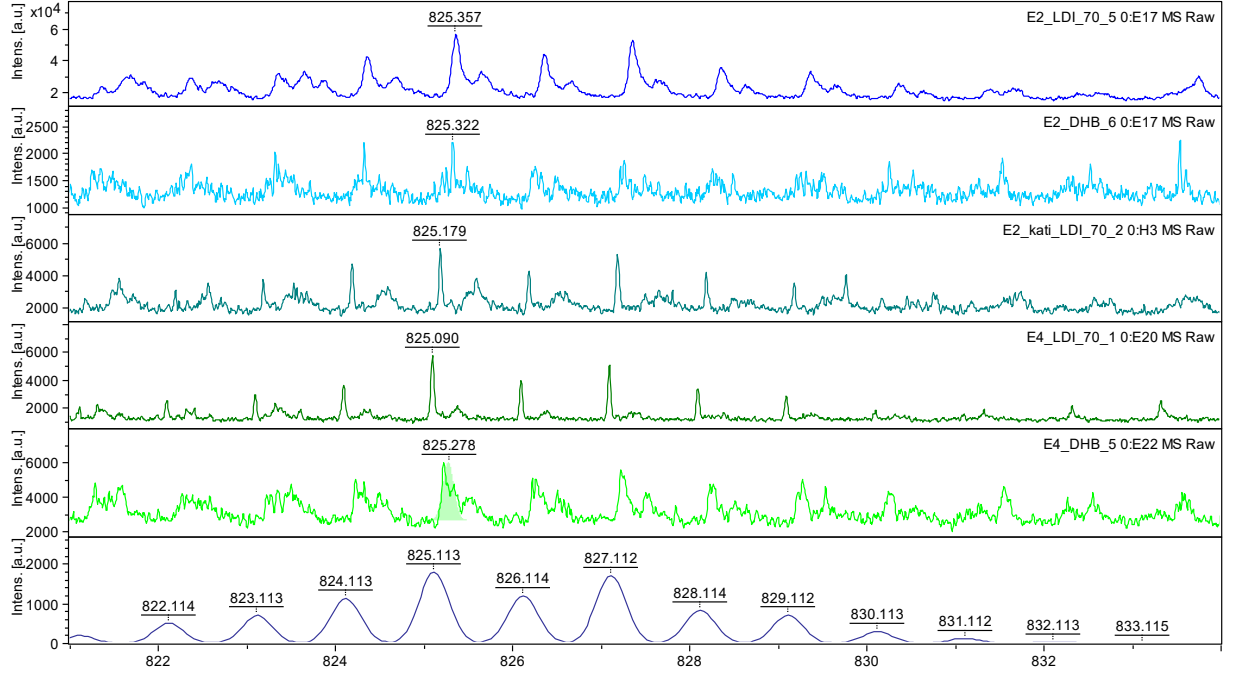
gelir. Birden fazla numune bölgesine farklı lazer ışını intensitelerinde lazer atışları yapılarak alınan sonuçlardan en iyileri seçildi. Bu nedenle her birinde y farklıdır.

2 ve 4 eşdeğer mol piren-1-ilmetilimidazol barındıran katalizör sistemlerinin, matrisli ve ayrıca matrissiz (matrisin oluşturabileceği koordinasyon bileşiklerini önlemek amacıyla) yani lazer desorpsiyon iyonlaştırma (LDI) yöntemi ile yapılan MALDI-MS analizleri detaylıca incelendiğinde bis-L yapıları ile ilişkili çeşitli kütle/yük (m/z) oranlarında uygun izotopik dağılımlar bulundu. Her şekil olarak sunulan spektrumların en altında yer alan spektrum, Bruker flexAnalysis® programı aracılığıyla bulunan hesapsal izotopik dağılımın spektrumudur.

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19, sırasıyla 825 m/z ile ilgili yapıların temsili çizimleri ve ilişkili kütle spektrumlarıdır.



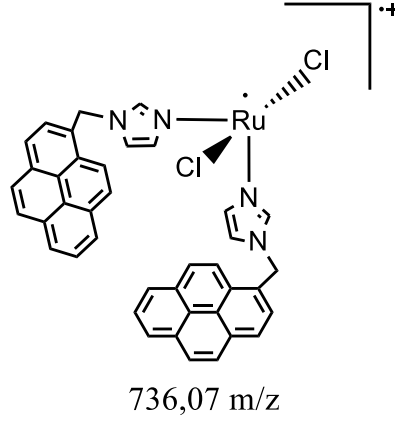
Şekil 4.18. 825 m/z 'ye ilişkin yapılar.



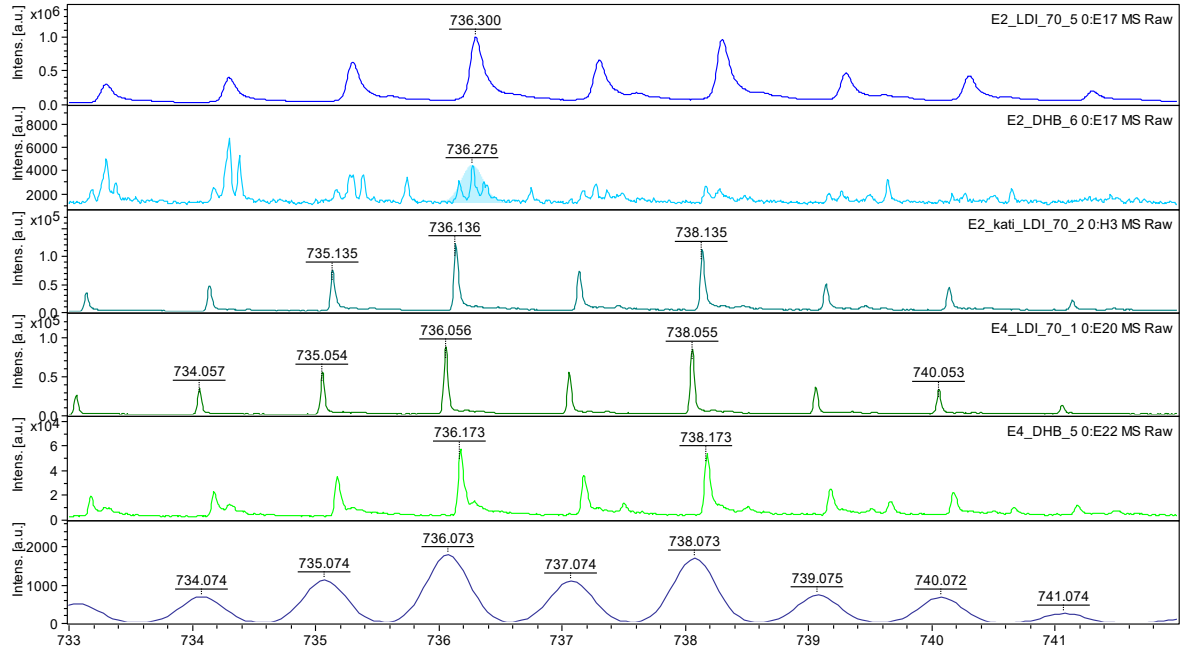
Şekil 4.19. 825 m/z'ye ilişkin kütle spektrumları.

Öncelikle belirtmekte fayda vardır ki Şekil 4.19'daki her deneysel spektrumda her m/z değeri için biri yüksek diğeri düşük intensiteye sahip olarak iki pik olduğu görülebilmektedir. Buna göre matrissiz ortamda da oluşabilen tür olarak 825 m/z için olası fraksiyonlardan biri, trisikloheksilfosfin ve oldukça asidik benziliden protonunun ayrılmaları ile oluşan fraksiyona (Şekil 4.18-(A)) ait olduğu belirlendi. Şekil 4.19'deki 825 m/z'nin kütle spektrumuna göre diğeri olası fraksiyon, yapıdan 1 tane piren-1-ilmetilimidazolün (L) ayrılıp başka bir koordinasyon bileşiğinin benziliden protonunu kopararak oluşan fraksiyona (Şekil 4.18-(B)) ait olduğu belirlendi. Aslında bu, yapıdaki benziliden protonunun oldukça asidik olmasına göre uygun olan Şekil 4.18-(A)'daki yapıyı destekler niteliktedir. Bu yapıyı tamamlayıcı yapı olarak Şekil 4.18-(B)'deki yapı, görülebildiği gibi bir proton almış durumdadır. Yapılan analizlerde, spektrumlardaki en yüksek iki intensite birbirine oranlandığında hesapsal spektrumdaki en yüksek iki intensitenin birbirine oranına neredeyse eşit çıkmıştır.

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21, sırasıyla 736 m/z'ye karşılık gelen yapıların temsili çizimleri ve ilişkili kütle spektrumlarıdır.



Şekil 4.20. 736 m/z'ye ilişkin bis-L'li yapı.

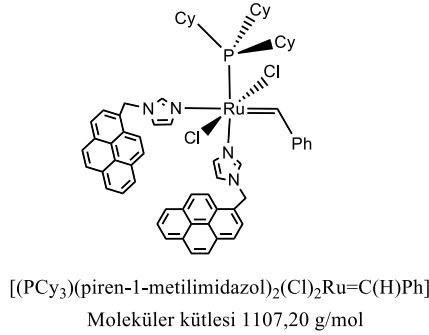


Şekil 4.21. 736 m/z'ye ilişkin kütle spektrumları.

Şekil 4.20'deki 736 m/z'ye ilişkin yapıya; Şekil 4.18-(A)'daki yapıda kalan radikalik benzilidenin tamamen ayrılması ile oluştuğu, bu kütleye sahip başka bir yapı bulunamadığından anlaşıldı.

Tüm bu analizlerin aracılığıyla, sentezlenen ligandın 2 molünün G-I ile tepkimesinde 1 mol trisikloheksilfosfinin çıkmasını sağlayarak rutenyum(II)'ya koordine oldukları (Şekil 4.22)

sonucuna varıldı. Ayrıca, her spektrumda 2 ve 4 eşdeğer ligant barındıran sistemlerin aynı m/z'ye sahip olmaları, NMR spektrumlarından anlaşılan izomerliği destekler niteliktedir.



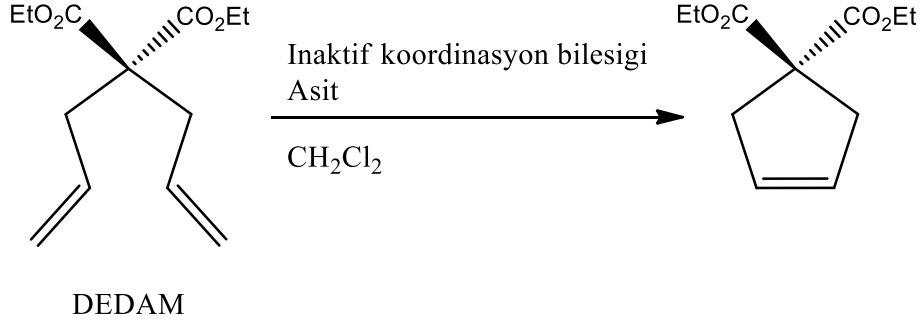
Şekil 4.22. Sentezlenen katalizör sistemindeki koordinasyon bileşiği.

Tüm bu analizlerin başka sonucu olarak tris-L'nin sentezlenmemesi, sadece bis-L yapılarının sentezlenmesinin piren-1-ilmetilimidazoldeki piren grubunun sterik engel oluşturması nedeniyledir. Deneysel olarak bulunan Tolman Konik Açısı etkisine göre ligant hacmi arttıkça koordine bağın kuvveti azalır [46, 47].

4.3. Katalitik Etkinlikleri ve Mekanistik Araştırmalar

4.3.1. Halka Kapanma Metatezi ve Mekanistik Araştırmalar

Sentezlenen katalizör sistemleri ile, literatürdeki diğer katalizörler ya da katalizör sistemleri ile karşılaştırma için kullanılan substrat olan dietil diallilmalonatın (DEDAM) halka kapanma metatezi (RCM) yapıldı. Bu metatezlerde çözücünün, asitlerin, asit derişiminin, ek maddenin, sıcaklığın ve ayrıca asitlerin ligantların ayrılmaları üzerine etkileri GC-MS aracılığıyla incelendi.



Şekil 4.23. DEDAM'ın halka kapanma metatezi.

Olefin metatez alanında literatürde yaygın olarak kullanılan çözücülerden metilen klorür ve toluen sırasıyla alifatik ve aromatik çözücü olarak denendi. DEDAM miktarının katalizör miktarına oranı 100 durumunda 60 dakikada metilen klorür varlığında DEDAM'ın Şekil 4.23'teki ürüne dönüşümü %97,41, toluen varlığında ise %6,37 olduğu belirlendi. Metilen klorürün dielektrik sabiti 8,93, tolueninki ise 2,38'dir [48]. Bu deneyde kullanılan hidroklorik asidin, dielektrik sabiti nedeniyle metilen klorürde daha iyi çözünmesindendir. Bu nedenle deneylere metilen klorürle devam edildi. Metilen klorür varlığında gerçekleşen tepkimeleri özetleyen Çizelge 4.4 aşağıda sunulmaktadır.

Çizelge 4.4. DEDAM'ın halka kapanma metatezinde GC-MS aracılığıyla alınan sonuçlar.

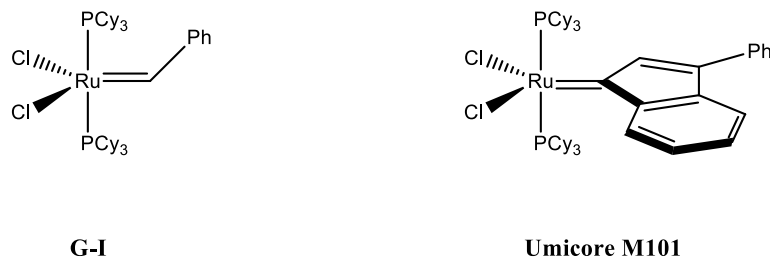
Katalizör Öncülü	Sistemdeki Eşdeğer Mol Ligant	Eklenen asit	Ek madde	Süre (dakika)	% Ürüne dönüşüm
G-I	4	4M HCl(suda)	-	60	97,41
G-I		4M H ₃ PO ₄ (suda)	-	60	27,94
G-I		3M HCl(suda)	-	60	94,41
G-I		4M HCl(suda)	-	60	97,41
G-I		6M HCl(suda)	-	60	97,82
G-I		4M H ₃ PO ₄ (suda)	-	60	27,94
G-I		6M H ₃ PO ₄ (suda)	-	60	49,62
G-I	4	4M HCl(suda)	-	60	97,41
Umicore M101	4	4M HCl(suda)	-	60	28,59
G-I	4	4M HCl(suda)	GNP	60	21,06
Umicore M101	4	4M HCl(suda)	GNP	60	31,99
G-I	-	-	GNP	60	98,61
G-I	4	4M HCl(suda)	GONP	60	35,28
G-I	4	4M HCl(suda)	GONP	60	35,28
G-I	4	6M HCl(suda)	GONP	60	27,32
G-I	4	4M HCl(suda)	-	60	97,41
G-I	4	4M HCl(suda)	[piren] / [L] 0,5	60	94,37
G-I	4	4M HCl(suda)	[piren] / [L] 1	60	90,37
G-I	-	-	-	30	99,34
G-I	4	-	-	30	0,04
G-I	4	4M HCl(suda)	-	30	93,87 (400 rpm'dde)
G-I	8	4M HCl(suda)	-	30	90,32 (400 rpm'de)
G-I	4	4M HCl(suda)	-	30	49,14 (50 rpm'de)
G-I	4	4M HCl(suda)	-	30	60,63 (100 rpm'de)
G-I	4	4M HCl(suda)	-	30	93,87 (400 rpm'de)
G-I	4	4M HCl(suda)	-	30	85,61 (60°C)
G-I	2	4M HCl(suda)	-	30	51,46
G-I	3	4M HCl(suda)	-	30	66,74
G-I	4	4M HCl(suda)	-	30	60,63 (100 rpm'de)
G-I	4	4M HCl(suda)	CTAB	30	26,58
G-I	4	4M HCl(suda)	CTAB	30	40,95
G-I	4	4M HCl(suda)	CTAB	60	42,22
G-I	4	4M HCl(suda)	CTAB	60	53,65
G-I	4	4M HCl(suda)	-	30	93,87
Umicore M101	4	4M HCl(suda)	-	30	14,73

Deneylerde DEDAM'ın katalizör sistemine oranı 100 eşdeğer mol ve belirtilmedikçe 400 rpm'de gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizör sistemlerinin 30 dakikada herhangi dönüşüm vermediği GC-MS analizi ile belirlendi. Bir ya da daha fazla eşdeğer mol asidin bir eşdeğer mol katalizör sisteminin çözeltisine eklenmesi durumunda yapıdan bir ya da birden çok ligandın ayrılması ile katalitik etkin duruma gelmesinin sağlanabildiği literatürde vardır [40]. Asit etkisinin araştırıldığı deneylerde 4M ve 6M HCl ile sırasıyla %97,41 ve %97,82, 4M ve 6M fosforik asitle ise sırasıyla %27,94 ve %49,62 DEDAM dönüşümü gerçekleşti. Bu nedenle deneylere hidroklorik asitle devam edildi.

Dönüş hızının piren barındıran ligant katalizörlerde önemli olduğu 100 rpm’de %60,63 ve 400 rpm’de ise %93,87 DEDAM dönüşümlerinden anlaşıldı ve bu sonuçlar π - π istiflenmesine sıcaklık, dönüş hızı ve sonike etme koşulları gibi faktörlerin önemli bir fark oluşturduğu ile ilgili literatürdeki çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur [6, 7, 8]. Sıcaklık 30°C’den 60°’ye çıkarıldığında ise gözlenen düşüş, asit ile aktifleştirildiğinde oluşan katalizörün termal dayanımının düşük sıcaklıklarda daha iyi olduğunu kanıtlar.

Çizelge 4.4’teki sonuçlara göre grafen nanotabakalar ya da grafen oksit nanotabakalar ile yapılan in-situ sentezlerin sonrasında katalitik etkinlikte düşüş ancak ligant piren-1-ilmetilimidazolün miktarına göre farklı eşdeğer mol piren eklendiğinde ise katalitik performansta önemli bir düşüş gözlemlenmedi. Bu sonuçlara göre grafen ve grafen oksit gibi pirenenden oldukça büyük yüzey alanına sahip maddelerin sterik engel oluşturduğu ancak pirenin boyutunun çözelti ortamını sterik açıdan doygun hâle getirmede önemli bir etki oluşturmadığı bulundu. Bunu destekleyen deneyler olan ligandın eşdeğer molünün artmasının katalitik etkinlik üzerine etkisinin sonuçlarına bakıldığında Çizelge 4.4’te görülebildiği gibi piren barındıran ligandın eşdeğer molü arttıkça katalitik etkinliği azalmayıp aksine artış göstermiştir.

Katalizör öncülü olarak G-I ve Umicore M101 kullanıldığından sentez kısmında bahsedilmiştir. Bu katalizör öncülleriyle yapılan deneylerde 4 eşdeğer mol ligant kullanarak G-I ile sentezlenen katalizör sistemi %97,41, aynı eşdeğer molde ligant kullanarak Umicore M101 ile sentezlenen katalizör sistemi ile ise %28,59 dönüşüm gözlemlendi. Umicore M101 ve G-I’in yapılarının arasındaki tek fark, ilkinde benzilidende fenille etilen bölgesini bağlayıcı olarak indeniliden, ikincisinde ise metilen vardır (Şekil 4.24) [49, 50].



Şekil 4.24. Grubbs Birinci Üretim Katalizör® (G-I) ve Umicore Grubbs Katalizörü® M101’in (Umicore M101) yapıları [49, 50].

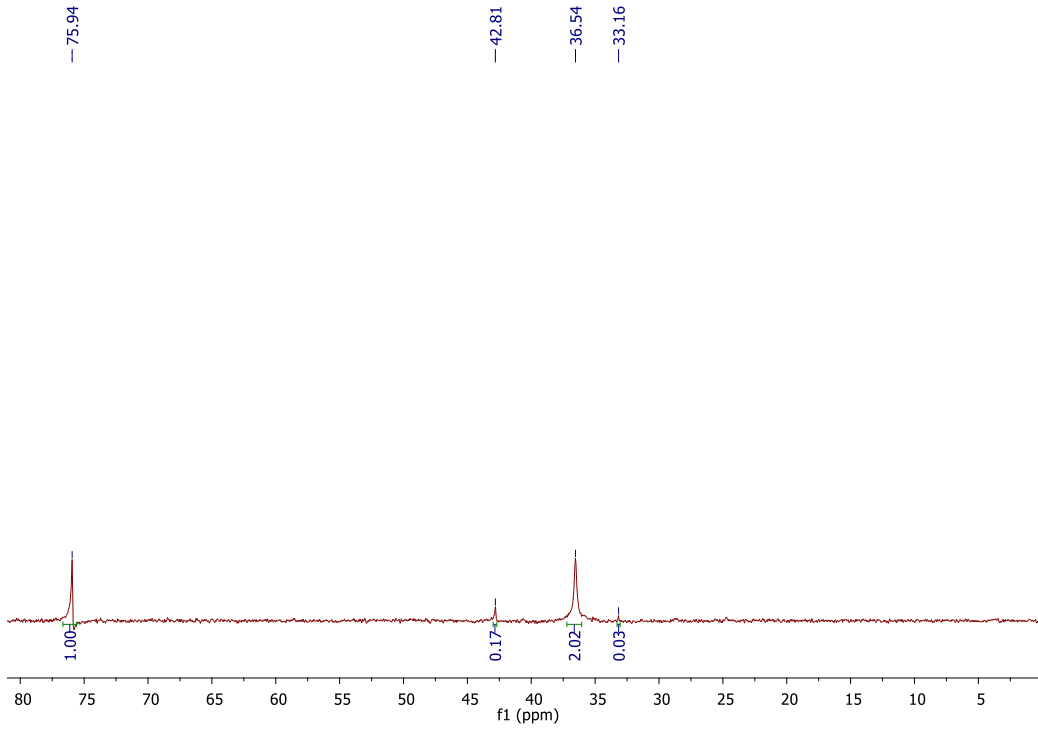
Umicore M101'in yapısında yer alan indenil grubunun, ligant piren-1-ilmetilimidazol ile moleküliçi (intramoleküler) π - π istiflenmesi yaparak asit ile aktifleştirme işleminde trisiklohekzifosfinden önce piren-1-ilmetilimidazolün yapıdan ayrılmasından kaynaklandığı asidik ortamda [HCl (suda)] : [katalizör sistemi] oranı 1:1 ve 2:1 olduğunda koordinasyon bileşiğindeki değişimlerin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumlarından analiz edilmesi ve “fosfin sünger” mahlaslı bakır(I) klorür ile yapılan deneyin değerlendirilmesi ile bulundu. Bakır(I) klorür ile katalizör sistemini aktifleştirme durumu trisiklohekzilfosfinin yapıdan ayrılabilmesine yeten miktarın fazlası bakır(I) klorür [CuCl] : [katalizör sistemi] oranı 4:1 olarak kullanılan deneyin sonucunda 1 saatte %0,87 gibi neredeyse hiç DEDAM dönüşümü gözlemlenmedi. Bu durumda yapıdan trisiklohekzilfosfinin ayrılmasının istemli olmadığı ve bu tez çalışmasındaki katalizördeki rutenyum(II)'nin fosfor ile koordinasyon bağının daha kararlı olduğu sonucunu verir. Bu sonuç, aşağıda bahsedilen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ve floresans spektrumlarının analizleri ile uyumludur.

[HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 0:1, 1:1 ve 2:1 olduğunda koordinasyon bileşiğindeki değişimler, katalitik tepkimelerde kullanılan çözücü metilen klorür gibi klorlu çözücü olan CDCl_3 varlığında alınan $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları (Şekil 4.13, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26) ile analiz edildi.

2 eşdeğer mol piren-1-ilmetilimidazolün 1 eşdeğer mol trisiklohekzilfosfini yapıdan çıkardığı Bölüm 4.2 Katalizör Sistemlerinin Karakterizasyonları bölümünde açıklanmıştı. Buna göre KS—2eL'nin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumundaki (Şekil 4.13) 35,24 ppm'deki pikin KS—2eL'deki fosfora, 36,22 ppm'dekinin ise G-I'in fosforuna ait olduğu literatür [45] ile desteklenerek bulunmuştu. Diğer pikler olan 51,10 ppm'de (Şekil 4.13) ve 75,94 ppm'de (Şekil 4.25) asidin miktarının katalizör sisteminin miktarına sırasıyla 0:1 ve 1:1 durumunda sırasıyla 1 ve 2 eşdeğer mol trisiklohekzilfosfin oksidin kimyasal kayma değerleridir [51]. Bu kimyasal kaymadaki değişim, trisiklohekzilfosfin oksidin protonlandığını belirtir [51].

Asidin katalizör sistemine oranı 1:1 olduğunda görülen iki durum ((1) ve (2)); (1) katalizör sistemindeki fosforun integrasyonu, protonlanmış trisiklohekzilfosfin oksitteki göre 2 eşdeğer mol katına çıkması ve (2) protonlanmış trisiklohekzilfosfin oksitteki fosforun intensitesinin, 0:1 asit-katalizör sistemi ile alınan NMR spektrumundaki

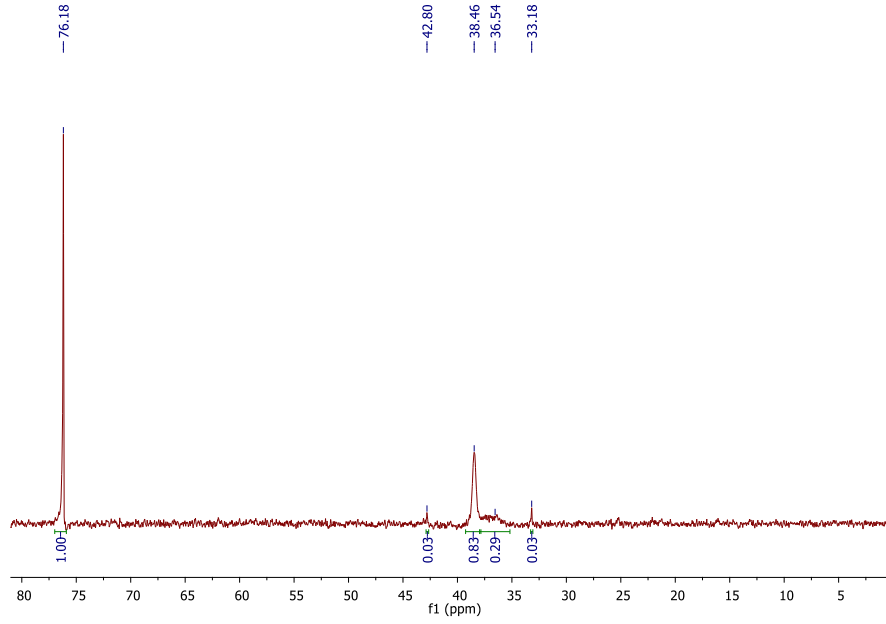
trisiklohekzilfosfininkine göre 2 katına çıkacağına yarıya düşmesi, eklenen asidin önce yapıdaki trisiklohekzilfosfinin yerine imidazol türevi ligandı çıkardığını, buna ek olarak, çıkan imidazol türevi ligandın yerine ortamdaki protonlanmış hâliyle dengede bulunan trisiklohekzilfosfin oksidin katalizör sistemine girmesini kanıtlar. Bu sonuçlar, literatürdeki trisiklohekzilfosfin oksidin metal merkezine koordine olabildiğine ve ortamda asit varken hidrojen bağı yaptığına dair literatürdeki çalışma ile de uyumludur [51].



Şekil 4.25. [HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 1:1 durumundaki $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.

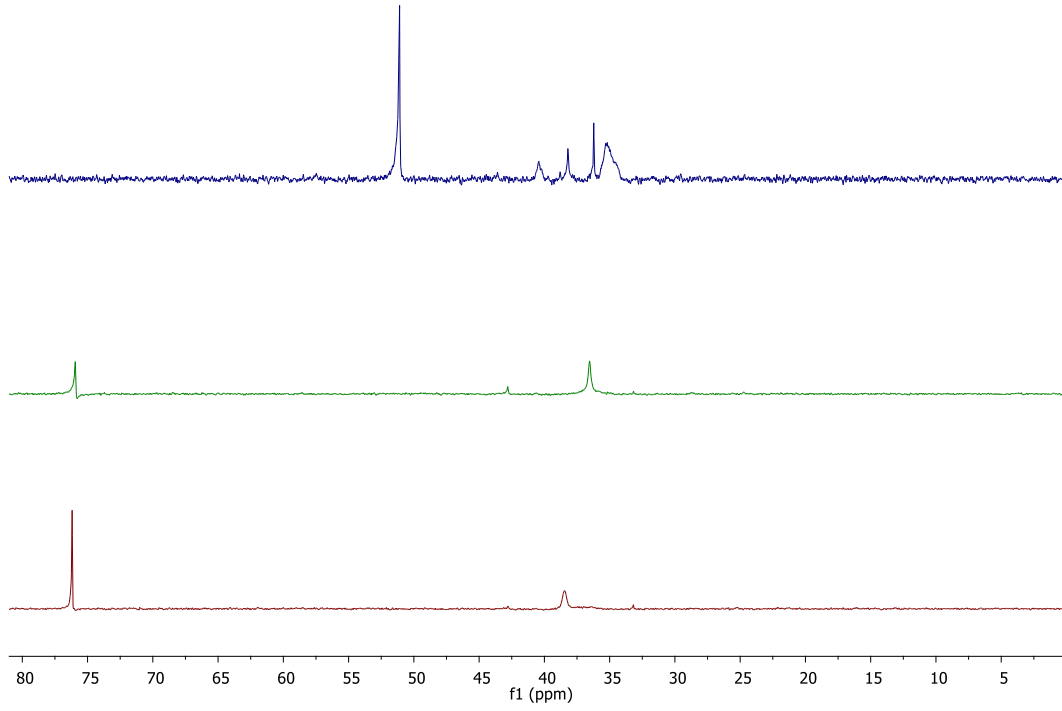
Şekil 4.26’de ise, [HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 2:1 durumunda, 1:1 olduğu durumdaki sisteme 1 eşdeğer mol asit daha eklendiğinde protonlanmış hâliyle dengede bulunan trisiklohekzilfosfin oksidin kimyasal kaymasının pek değişmemesinin yanı sıra intensitesinin tekrar arttığı gözlenebilmektedir. Bu durumun yanı sıra, 38,46 ppm’deki yapının çoğunun yeni bir yapıya dönüştüğünü belirtir. G-I’in kimyasal kayma değeri 36,22 ppm olması ve asidik ortamda ligantsız iken, bir Brønsted asidi ile tepkime vermemeye eğilimli olduğuna göre bu yeni yapı, G-I ya da onun protonlanmış hâli değildir [40, 51].

[HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 0:1, 1:1 ve 2:1 durumlarında alınan $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumlarında (Şekil 4.13, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26) $\text{O}=\text{PCy}_3$ ve katalizör sisteminin integrasyon oranları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 1:1 olması sırasıyla (1:1 iken) 2 eşdeğer mol ligandın 1 eşdeğer mol trisikloheksilfosfin yapıdan ayırdığını, (1:2 iken) 1 eşdeğer mol asit eklendiğinde yapıdan önce imidazolün ayrıldığını ve ortamdaki $\text{O}=\text{PCy}_3$ 'in koordine olduğunu, (son olarak 1:1 iken) yapıdaki trisikloheksilfosfinin ayrıldığını kanıtlar.



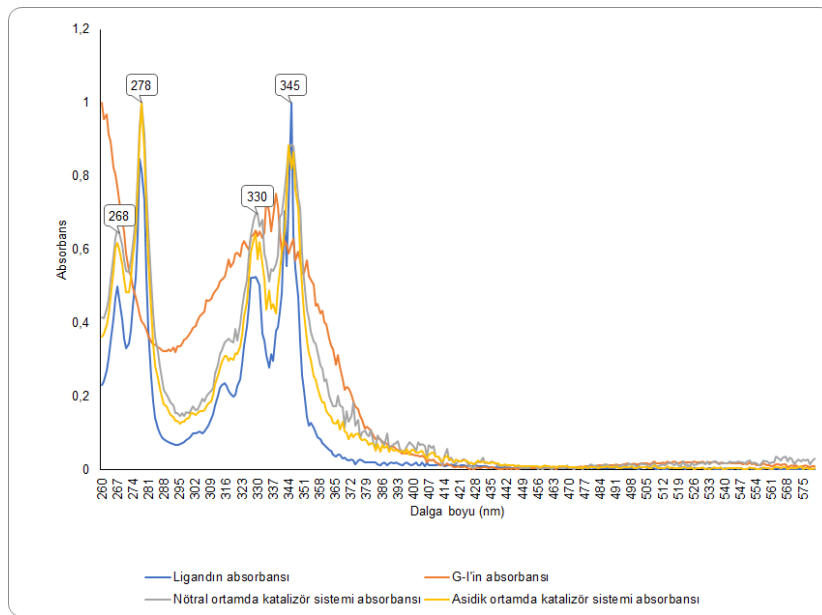
Şekil 4.26. [HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 2:1 durumundaki $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.

Bunları karşılaştırma spektrumu ise Şekil 4.27’de gösterilmektedir. [HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 0:1, 1:1 ve 2:1 olduğunda alınan $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları sırasıyla mavi, yeşil ve kırmızı renkli spektrumlardır (Şekil 4.28).



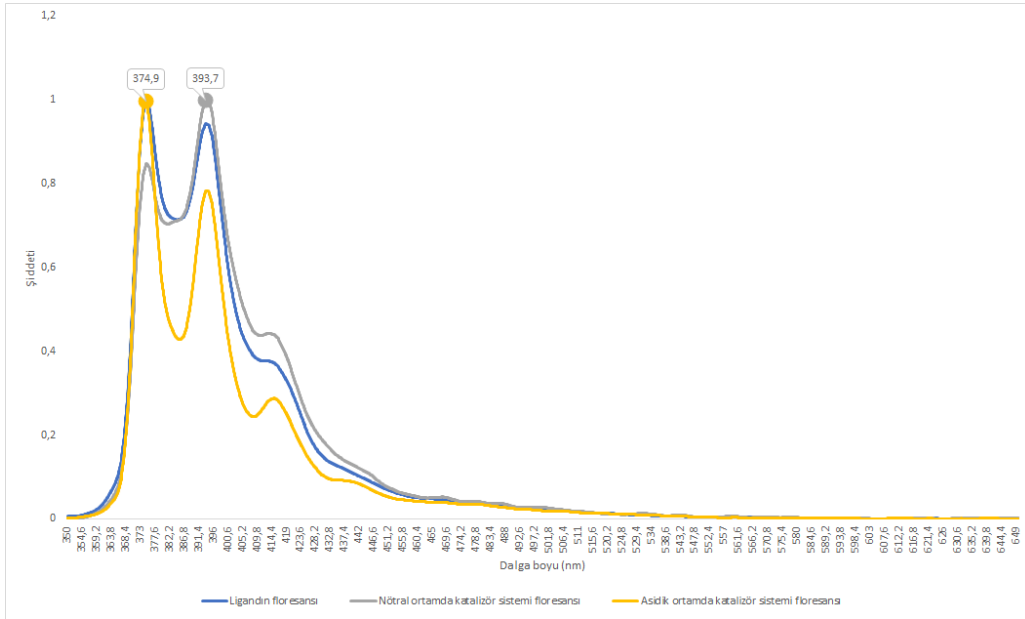
Şekil 4.27. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR'larını karşılaştırma spektrumu.

UV-Vis ve emisyon modunda alınan floresans spektrumları alındı. UV-Vis spektrumu (Şekil 4.28) aracılığıyla ligandın tek başına olduğunda absorbe ettiği dalga boyunda, nötral ve asidik ortamlarda önemli bir kayma gözlemlenmedi.



Şekil 4.28. Karşılaştırmalı UV-Vis spektrumu.

Emisyon modunda alınan floresans spektrumunda (Şekil 4.29) imidazolün de emisyon dalga boyu olan 374,9 nm’deki intensitenin azalışı, ligant piren-1-ilmetilimidazoldeki imidazolün, rutenyum merkezine koordine olduğunu; katalizör sistemine asit eklenince ise yapıdan ligant piren-1-ilmetilimidazolün ayrıldığına dair yukarıda açıklanan deneysel bulguları destekler niteliktedir.



Şekil 4.29. Emisyon modunda alınan karşılaştırmalı floresans spektrumu.

[HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 0:1, 1:1 ve 2:1 durumlarında alınan $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ve floresans spektrumlarının analizinden çıkan sonuçlara göre özet olarak [HCl (suda)] : [KS—2eL] oranı 0:1, 1:1 ve 2:1 durumlarında alınan $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR'larına göre $\text{O}=\text{PCy}_3$ ve katalizör sisteminin integrasyon oranları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 1:1 olması sırasıyla (integrasyonları 1:1 iken) 2 eşdeğer mol ligandin 1 eşdeğer mol trisikloheksilfosfini yapıdan ayırdığını, (integrasyonları 1:2 iken) 1 eşdeğer mol asit eklendiğinde yapıdan önce imidazolün ayrıldığını ve ortamdaki $\text{O}=\text{PCy}_3$ 'in koordine olduğunu, (2 eşdeğer mol asitli deneydeki integrasyonları 1:1 iken) yapıdaki trisikloheksilfosfinin ayrıldığını; floresans spektrumunda 374,9 nm’de, asit eklenince absorbansın artması ile kanıtlandı.

4.3.2. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Literatürde karşılaştırma amacıyla yaygın olarak kullanılan monomerlerden biri olan siklooktenin (COE) halka açılma metatez polimerizasyonları (ROMP) farklı etkenlerde analiz edildi.

Farklı asit miktarlarına göre farklı ortalama molekül ağırlığına sahip polimerlerin sentezlenmesi ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.5’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.5. Farklı asit miktarlarında sentezlenen polimerlerin büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) aracılığıyla alınan sonuçlar.

[HCl] / [Ru]	t (dakika)	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_w / M_n	M_z / M_w
1	10	145659	208612	282671	356322	1,43	1,36
2	10	193893	227818	265438	303740	1,17	1,17
12	10	211762	263658	325024	392469	1,25	1,23
1	30	248951	294837	346768	400332	1,18	1,18
2	30	158564	203467	252289	300026	1,28	1,24
12	30	209518	267196	330992	394907	1,28	1,24
1	60	205155	262669	326085	389285	1,28	1,24
2	60	149517	198627	252187	304751	1,33	1,27
12	60	179507	235167	296577	358175	1,31	1,26

Bu sonuçlara göre heterojenlik indisi (polidispersite indeksi (PDI)) oldukça düşük polimerler sentezlendiği bulundu. Asidin miktarının katalizör sistemininkine oranı 125 olduğunda da sonuçlar benzerdir (Çizelge 4.6). Alınan sonuçlarda asidin miktarı oldukça yüksek bir düzeyde iken bile heterojenlik indisinin pek değişmediği ve yine $PDI < 1,5$ değerinin altında kalarak canlı (living) polimerizasyon olarak gerçekleştiği görülmektedir [52]. Asidin miktarının, bu tez çalışmasındaki bir katalizör sisteminin miktarına oranı 125 durumunda bile heterojenlik indisinin genellikle 1,5’ten küçük kaldığı bulundu (Çizelge 4.6). Burada belirtilmesi gereken önemli durum, katalizör sistemleri azot atmosferinde *in-situ* sentezlendikten sonra ROMP deneyleri hava ortamında yapıldı ve buna rağmen PDI değerlerinin G-I katalizör öncülü kullanılarak düşük olması, oldukça önemli ve bilindiği kadarıyla literatürde ilk kez ortaya konmaktadır.

Ayrıca, Schanz ve P'Pool tarafından sentezlenen bis-(1-metilimidazol) katalizör sistemi, aynı deney ortamında karşılaştırılmak için *in-situ* sentezlendi. KS—2eL ile karşılaştırılınca M_n değerleri 30 dakikada ve 60 dakikada benzer olduğu ancak PDI değerlerinin arasında yaklaşık 0,20'lik fark olduğu görülmektedir (Çizelge 4.6).

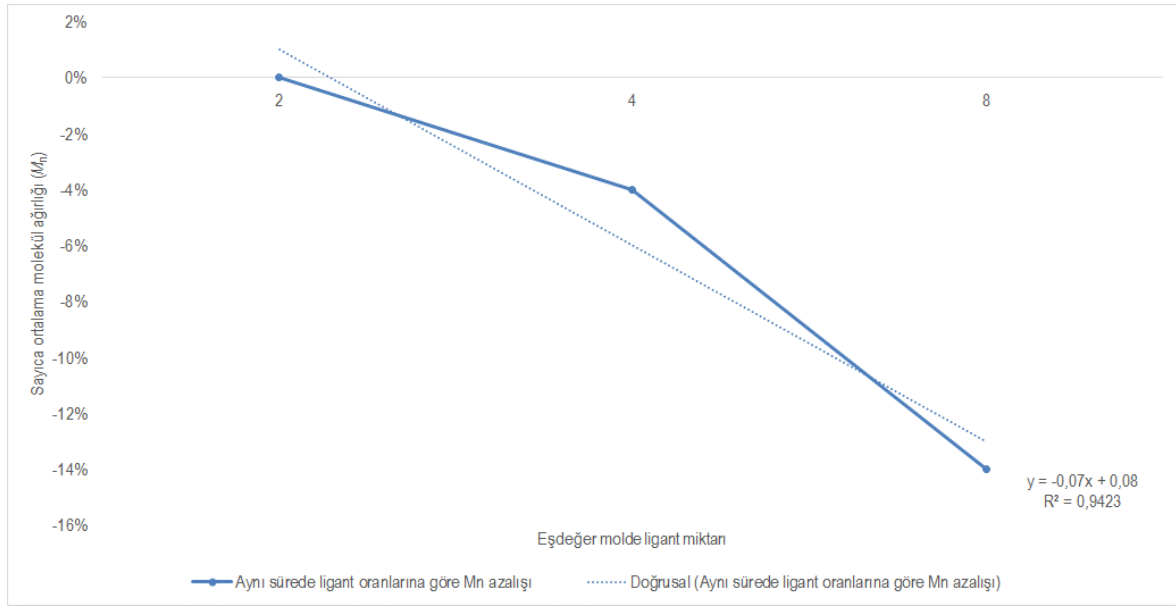
Çizelge 4.6. Asidin miktarının katalizör sistemininkine oranı 125 olduğunda sentezlenen polimerlerin SEC aracılığıyla alınan sonuçları.

t (dakika)	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_w / M_n	M_z / M_w
KS—2eL:						
30	140483	193844	265895	344942	1,38	1,37
60	139994	199723	285584	381771	1,43	1,43
180	124077	186522	270958	357116	1,50	1,45
Schanz—KS—2e(1-Melm):						
30	132428	209688	327260	453756	1,58	1,56
60	138256	221567	338383	452143	1,60	1,53
180	74502	149798	296049	446426	2,01	1,98
KS—4eL:						
30	219938	297399	391122	486575	1,35	1,32
60	134496	196859	289258	389347	1,46	1,47
180	108167	170920	259160	347794	1,58	1,52
KS—8eL:						
30	142470	198689	267547	335968	1,39	1,35
60	115661	169844	236396	301719	1,47	1,39
180	136187	185527	240443	291990	1,36	1,30

Piren barındıran ligant miktarı artırılmasının M_n değeri üzerine etkisine bakıldığında ligant miktarı arttıkça alınan aynı sürede bulunan M_n değerinin azaldığı bulunmuştur. Çizelge 4.7'ye ve Şekil 4.30'a bakılırsa ligant miktarı 2 kat artarken M_n değerinin azalışının 3,5 kat olduğu görülmektedir.

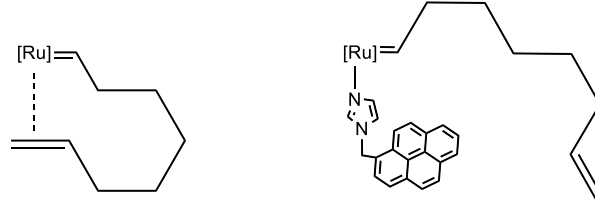
Çizelge 4.7. Piren barındıran ligandın miktarı ile aynı süredeki M_n değeri arasındaki ilişki.

Eşdeğer ligant miktarı	t (dakika)	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_w / M_n	M_z / M_w	M_n değerinde azalış yüzdesi
2	60	139994	199723	285584	381771	1,43	1,43	0%
4	60	134496	196859	289258	389347	1,46	1,47	-4,00%
8	60	115661	169844	236396	301719	1,47	1,39	-14%



Şekil 4.30. Piren barındıran ligandın miktarı ile aynı süredeki M_n arasındaki ilişki.

Son olarak, 180 dakika gibi bir süre boyunca katalizör sistemini tepkime ortamında bırakınca alınan sonuçlar da önemlidir (Çizelge 4.6). Schanz ve P'Pool'un sisteminin, bu tez çalışmasında *in-situ* sentezlendikten sonra yapılan ROMP deneylerinde 180 dakika tepkime ortamında kaldığı durumda M_n değeri yaklaşık yarıya düştü ve PDI değerinde 0,43'lük artış bulundu. KS—2eL ile aynı koşullarda M_n değeri yaklaşık %10'luk bir düşüş ve PDI değerinde ise 0,12'lik artış görüldü. KS—2eL ile bulunan sonuçların nedeni, olefin metatez ile ilgili polimerizasyonların ilerleme basamağında görülen geri ısırmanın (back biting), koordine durumdaki piren barındıran ligandın, katalizörün oluşmakta olan polimerdeki ikili bağlar ile etkileşmesini engellemesinden kaynaklandığı, literatürdeki çalışmalar [53, 54] ile uyumludur. 4 ve 8 eşdeğer mol ligant barındıran *in-situ* katalizör sistemleriyle (sırasıyla KS—4eL ve KS—8eL) alınan sonuçlar da, düşünülen nedeni destekler niteliktedir. Bu, piren grubunun Şekil 4.31'deki gibi sterik engel oluşturmamasından kaynaklandığını destekler niteliktedir. Şekil 4.31'de piren barındıran katalizör sisteminin, siklooktenin polimerizasyonunun ilerleme basamağında, oluşmakta olan siklooktenin diğer ucundaki ikili bağ ile etkileşemediği gösterilmektedir.

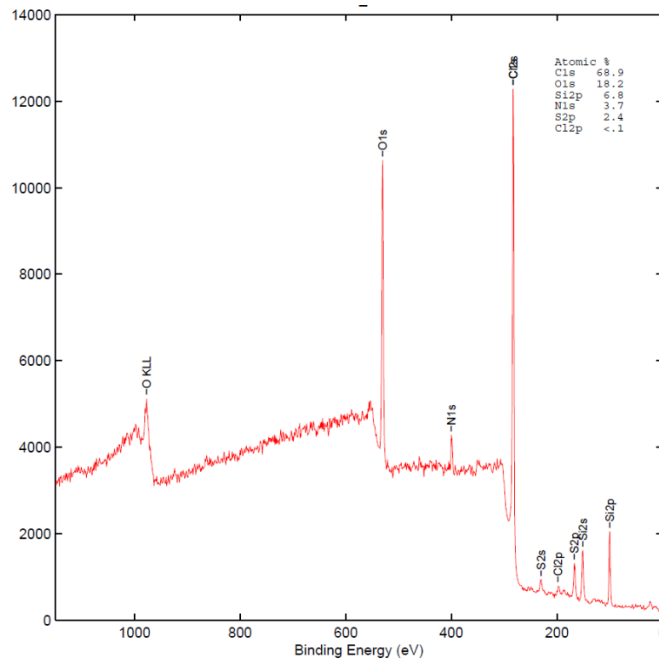


Şekil 4.31. Piren barındırmayan bir olefin metatez katalizörü ile L'yi barındıran bir katalizör sisteminin siklooktenin ROMP'unda geri ısırma konusundaki davranışlarının temsili çizimleri [53, 54].

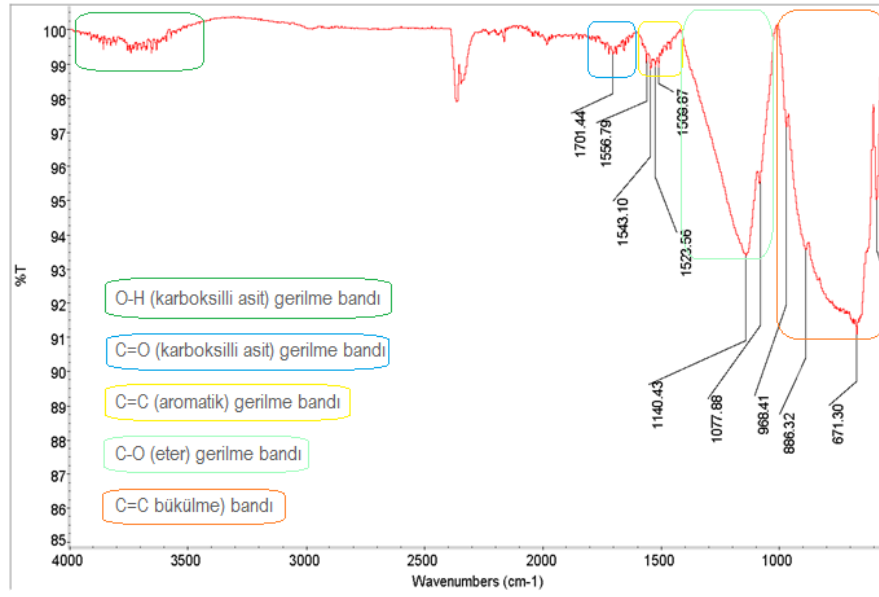
4.4. Katalizör Sistemini Tepkime Ortamından π - π İstiflenmesi ile Uzaklaştırabilme

Poliaromatik ligant barındıran bir katalizörün tepkime ortamından uzaklaştırılabilmesi literatürde yer almaktadır [6, 7, 8, 9, 10]. Tez çalışmasının bu bölümünde ise sentezlenen katalizör sistemi için grafen nanotabakalar (GNP) ve grafen oksit nanotabakalardan (GONP) hangisinin daha etkili olduğu araştırıldı.

Öncelikle sentez kısmında bahsedilen, grafen nanotabakalardan grafen oksit nanotabakalara dönüştüğü, alınan X-ışını fotoelektron (XPS) spektrumu (Şekil 4.32) ve Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi (FT-IR) spektrumu (Şekil 4.33) ile anlaşıldı.



Şekil 4.32. Grafen oksit nanotabakalar (GONP)'un XPS spektrumu.



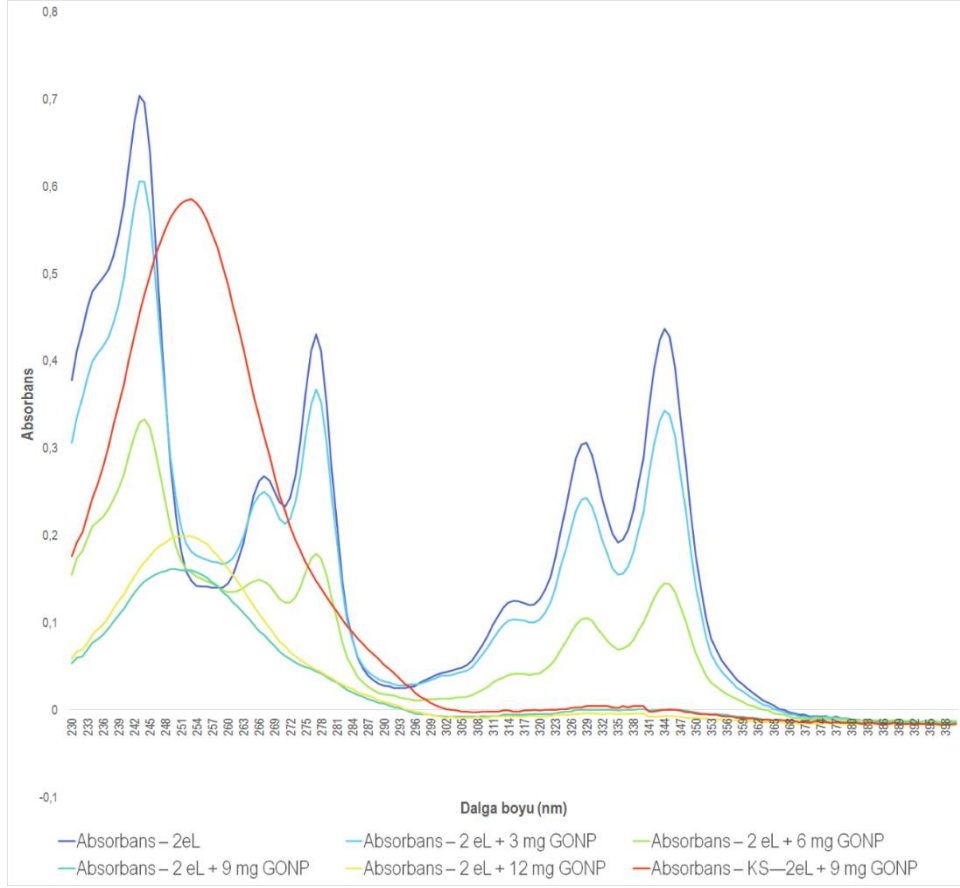
Şekil 4.33. Sentezlenen grafen oksit nanotabakaların (GONP) FT-IR spektrumu.

XPS spektrumunun sağ üst köşesinde her elementin örnekte ne kadar olduğu yazılıdır. Buna göre oksijenin örnek içindeki oranının %18,2 olması, tek atomlu grafenden grafen oksidin sentezlendiğini belirtir.

Grafen nanotabakalar, yapısında oksijen barındırmadığından FT-IR spektrumunda yer alan $3500-4000\text{ cm}^{-1}$ O-H (karboksilli asit), $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ C=O (karboksilli asit) ve $1000-1400\text{ cm}^{-1}$ C-O (eter) gerilme bantlarından [55] yapının sentezlendiği anlaşıldı.

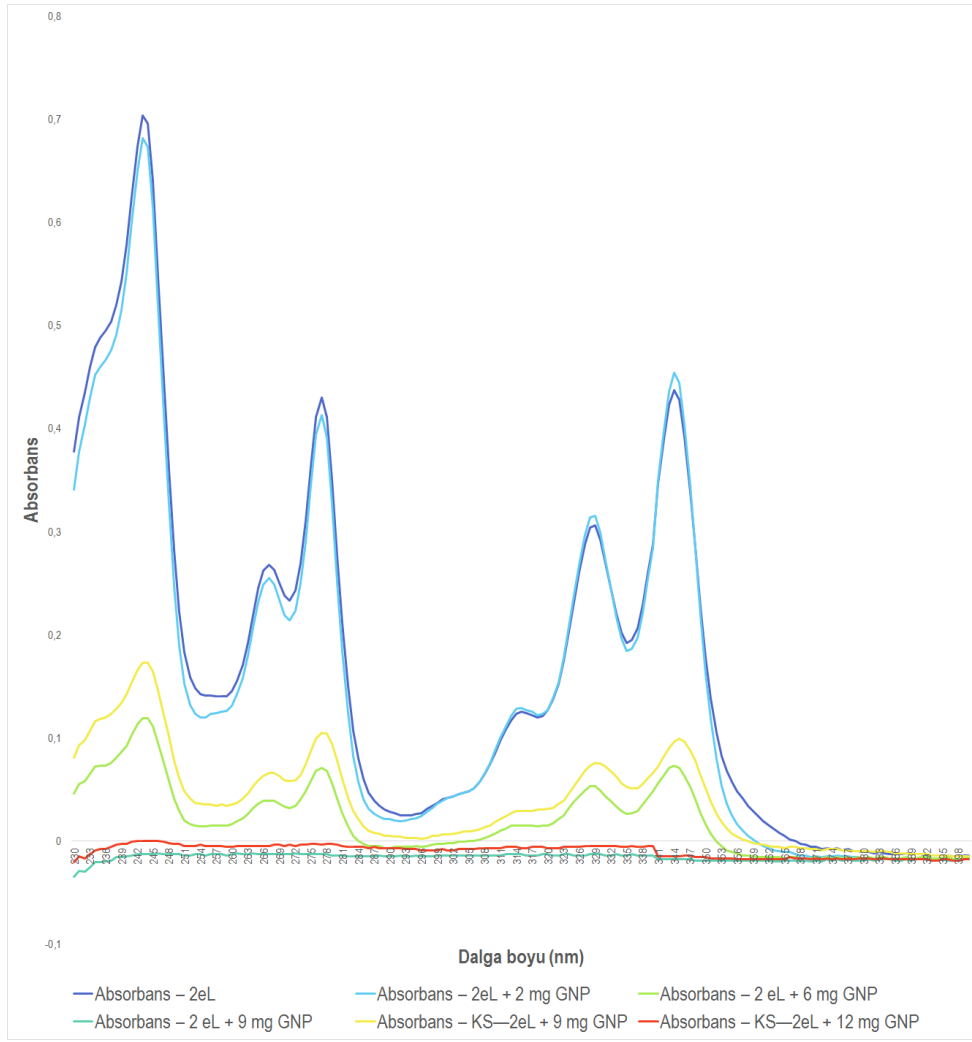
KS—2eL'yi, $\pi-\pi$ istiflenmesi ile tepkime ortamından uzaklaştırmak için gerekli GONP ve GNP miktarları UV-Vis spektroskopisi ile araştırıldı. GNP ya da GONP, katı olarak ortama eklendikten sonra 5 dakika karıştırılıp santrifüj edildi. Ardından üstteki kısımdan 5 mikrolitre alınıp 3 mL UV-Vis spektroskopisi küvetiyle analizler gerçekleştirildi. GNP ya da GONP ile 5 dakika karıştırma işlemi, analizlerin doğru olması için DEDAM'ın RCM'indeki derişimlerle yapıldı.

GONP miktarı ile ilgili UV-Vis spektrumuna göre hem 2 eşdeğer ligant ortamda tek olsa da hem katalizör sistemi için yeterli absorbans gözlemlenemedi (Şekil 4.34). Bu nedenle 4 eşdeğer ligant miktarlarının (2 ve 4 eşdeğer mol L) etkisine GNP ile devam edildi.



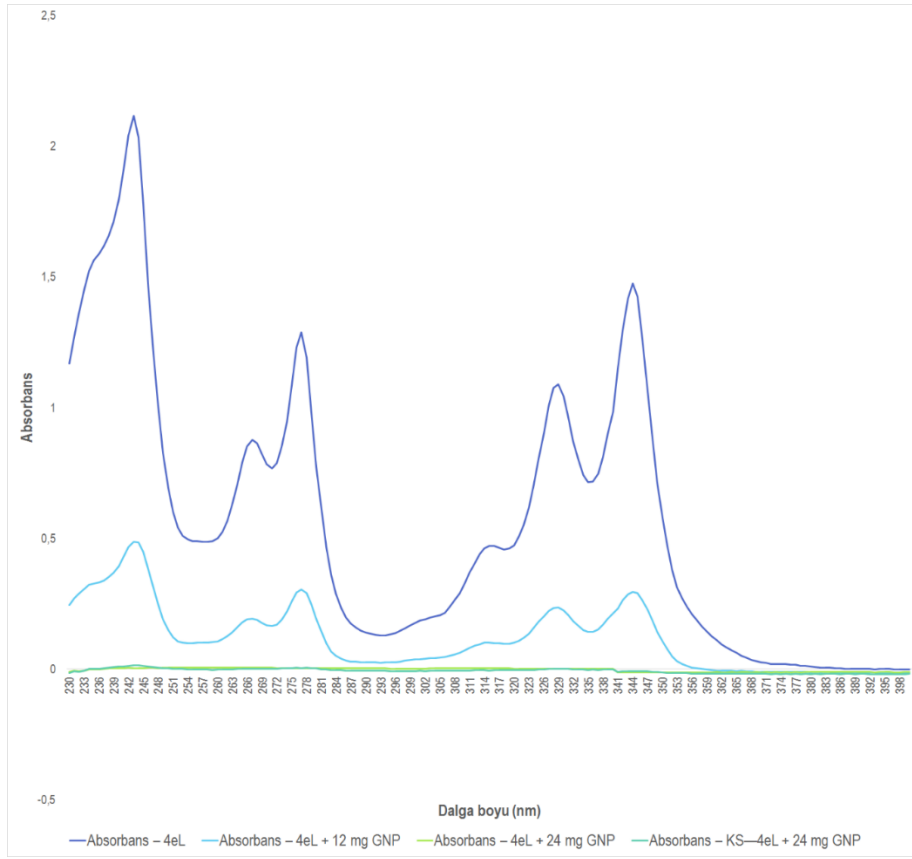
Şekil 4.34. KS—2eL ile GONP etkileşimine ilişkin UV-Vis spektrumu.

KS—2eL’yi, π - π istiflenmesi ile tepkime ortamından uzaklaştırmak için gerekli GNP miktarı ile ilgili UV-Vis spektrumuna (Şekil 4.35) göre ise 2 eşdeğer mol ligant ortamda tek olursa ortamdan uzaklaştırabilmek için gereken GNP miktarı 9 mg, aynı eşdeğer mol ligant, katalizör sisteminde yer aldığı anda ise 12 mg gerekli olduğu bulundu.



Şekil 4.35. KS—2eL ile GNP etkileşimine ilişkin UV-Vis spektrumu.

KS—4eL'yi, π - π istiflenmesi ile tepkime ortamından uzaklaştırmak için gerekli GNP miktarı ile ilgili UV-Vis spektrumuna (Şekil 4.36) göre ise 4 eşdeğer mol ligant ortamda tek olursa ortamdan uzaklaştırabilmek için gereken GNP miktarı 24 mg, aynı eşdeğer mol ligant, katalizör sisteminde yer aldığı da 24 mg gerekli olduğu bulundu.



Şekil 4.36. KS—4eL ile GNP etkileşimine ilişkin UV-Vis spektrumu.

5. YORUM

Bu tez çalışması ile farklı miktarlarda poliaromatik yapı barındıran olefin metatez katalizör sistemleri ile ilgili (1) mekanistik, (2) katalitik etkinlik ve (3) tepkime ortamından uzaklaştırabilme açılarından detaylı araştırmalara göre belirlenen özgün değerler şunlardır:

Mekanistik açıdan:

- Poliaromatik yapı barındıran koordinasyon bileşikler mekanistik açıdan literatürde, bilindiği kadarıyla ilk kez araştırıldı.
- Yapılan NMR analizleri ile poliaromatik ligandın miktarına göre oluşan yapının elektronik özelliklerinin oldukça farklı olduğu, 2 ve 4 eşdeğer mol ligant ile *in-situ* sentezlenen katalizör sistemleriyle aynı süre sonunda alınan NMR'larındaki önemli değişiklikler olan 5-6 ppm aralığındaki metilen protonlarının NMR'larının analizleri aracılığıyla bulunup, π - π istiflenmesi yapabilen bir ligandın miktarı ile elektronik yapı değiştirebilme özelliğinin bulunması bilindiği kadarıyla literatürde ilk kez araştırıldı.
- Schanz ve P'Pool'un, 1-(MeIm) ligandı barındıran *in-situ* katalizör sistemleri ile yaptıkları asit eklemeli mekanistik çalışmada asidin katalizör sistemine oranı 0:1 ve 0:12 olması, 1:1 durumunu kapsamamakta ve önerdikleri mekanizma için NMR spektrumlarının hepsi makalede veya ekinde sunulmamıştır [40]. Bu tez çalışmasında elde edilen mekanizma, Schanz ve P'Pool'unki ile uyumlu olup asidin katalizör sistemine oranı olarak 0:1, 1:1 ve 2:1'in ayrı ayrı kullanılması nedeniyle daha detaylı incelenmiş hâlidir. Buna ek olarak, bu tez çalışması ile trisikloheksilfosfinin yapıya tekrar koordine olabildiği, asidin katalizör sistemine oranı 1:1 ikenki yapılan analizler ile gösterildiğinden literatürde bilindiği kadarıyla ilk kez ortaya konmaktadır.
- Peris ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmaların sonuçlarında π - π istiflenmesinin katalitik etkinliği artırdığı gözlemlenmişti ancak bu çalışmada ek madde olarak piren

miktarındaki artış ile halka kapanma metatezindeki katalitik etkinlik arasında ters orantı gözlemlenerek, Peris ve arkadaşlarının bulgusunun her deney durumunda geçerli olmadığı ortaya konulmaktadır. Farklı tepkime türü olarak siklooktenin halka açılma metatez polimerizasyonlarında ligant miktarı artışı ile elde edilen M_n değerlerindeki azalma da (Çizelge 4.7 ve Şekil 4.30), piren katkısının miktarındaki artış ile elde edilen sonuçları destekler niteliktedir.

Katalitik etkinlik açısından:

- Yaygın olarak kullanılan karşılaştırma substratı dietil diallilmalonat (DEDAM)’ı dönüştürmede imidazol barındıran rutenyum temelli olefin metatez katalizörleri ile karşılaştırıldığında, bu tez çalışmasındaki katalizör sistemine oldukça benzer yapı ile Schanz ve P’Pool, 3 ve 5 eşdeğer mol ligant kullandıklarında 1 saatte sırasıyla %34,4 ve %62,9 DEDAM dönüşümü gözlemlenmiş iken [40], bu tez çalışmasında ise 4 eşdeğer mol ligant kullanılarak 1 saatte %97,41 DEDAM dönüşümü gerçekleştirilmesi ligantta poliaromatik yapı farkının önemini, yapı benzerliğinden ötürü belirgin biçimde sunan bilindiği kadarıyla literatürdeki ilk çalışmadır. (Schulz ve arkadaşlarının sentezledikleri yapı, birbiriyle kıyas açısından bu sistemlerdeki derecede yakın değildir [32].)
- Schulz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen tüm sistemler N-heterosiklik karben barındırır ve 27 dakikada en fazla %97 DEDAM dönüşümü gözlemlenmiştir. Bu tez çalışmasında, N-heterosiklik karben olmadan bile 30 dakikada en optimum koşulda %93,87 DEDAM dönüşümü başarılabildi.
- Maliyet açısından oldukça uygun G-I türevi kullanarak ve polimerizasyon deneyleri esnasında inert atmosfer olmadan, oldukça düşük PDI değerlerine ($PDI < 1,5$) sahip polimer sentezlenebilmesi, bilindiği kadarıyla literatürde ilk kez ortaya konmaktadır [56].

Tepkime Ortamından π - π İstiflenmesi ile Uzaklaştırılabilmesi:

- Schulz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [32] kütlece en az 20 kat indirgenmiş grafen oksit kullanarak piren barındıran katalizör sisteminin indirgenmiş

grafen okside oda sıcaklığında π - π istiflenmesinden sonra alınan UV-Vis spektrumlarının analizlerine göre tepkime ortamından en az 5 saatte katalizör sistemini uzaklaştırabilmişlerdir. Bu tez çalışmasında ise aynı koşulda 5 dakika karıştırıp santrüfjüj ettikten sonra alınan UV-Vis spektrumlarının analizlerine göre tamamı tepkime ortamından uzaklaştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] B. Zhang and J. N. H. Reek, *Chemistry—An Asian Journal*, 16 (**2021**) 3851.
- [2] M. S. Shukla, P. E. Hande, S. Chandra, *ChemistrySelect*, 7 (**2022**) e202200549.
- [3] M. Gruttadauria, F. Giacalone and R. Noto, *Green Chemistry*, 15 (**2013**) 2608.
- [4] H. Saigusa, E. C. Lim, *Accounts of Chemical Research*, 29 (**1996**) 171.
- [5] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chemical Science*, 3 (**2012**) 2191.
- [6] G. Liu, B. Wu, J. Zhang, X. Wang, M. Shao, J. Wang, *Inorganic Chemistry*, 48 (**2009**) 2383.
- [7] S. Wittmann, A. Schätz, R. N. Grass, W. J. Stark, O. Reiser, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (**2010**) 1867.
- [8] C. Vriamont, M. Devillers, O. Riant, S. Hermans, *Chemistry—A European Journal*, 19 (**2013**) 12009.
- [9] S. Sabater, J. A. Mata, E. Peris, *ACS Catalysis*, 4 (**2014**) 2038.
- [10] S. Ruiz-Botella, E. Peris, *Chemistry—A European Journal*, 21 (**2015**) 15263.
- [11] A. Loupy, B. Tchoubar and D. Astruc, *Chemical Reviews*, 92 (**1992**) 1141.
- [12] N. Calderon, *Tetrahedron Letters*, 34 (**1967**) 3327.
- [13] *Olefin Metathesis: Theory and Practice*, First Edition, K. Grela (Ed), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2014**.
- [14] N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *Journal of the American Chemical Society*, 90 (**1968**) 4133.
- [15] R. Pettit, *Journal of the American Chemical Society*, 93 (**1971**) 7087.
- [16] R. H. Grubbs, *Journal of the American Chemical Society*, 94 (**1972**) 2538.
- [17] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angewandte Chemie-International Edition*, 3 (**1964**) 580.
- [18] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angewandte Chemie-International Edition*, 3 (**1964**) 723.
- [19] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 3 (**1964**) 170.

- [20] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Die Makromolekulare Chemie*, 141 (1971) 161.
- [21] Y. Chauvin, D. Commereuc, D. Cruypelinck, *Die Makromolekulare Chemie*, 177 (1976) 2637.
- [22] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *Journal of the American Chemical Society*, 96 (1974) 7808.
- [23] P. L. Watson, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 6491.
- [24] M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure and Applied Chemistry*, 56 (1984) 1.
- [25] C. M. Fendrick, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society*, 108 (1984) 425.
- [26] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer, Heidelberg, 2008.
- [27] M. Brookhart, M. L. H. Green, *Journal of Organometallic Chemistry*, 250 (1983) 395.
- [28] L. C. da Silva, G. Rojas, M. D. Schulz, K. B. Wagener, *Progress in Polymer Science*, 69 (2017) 79.
- [29] *Handbook of Olefin Metathesis: Catalyst Development*, First Edition, R. H. Grubbs (Ed), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [30] C. E. Diesendruck, E. Tzur, N. G. Lemcoff, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009 (2009) 4185.
- [31] F. J. Gómez, R. J. Chen, D. Wang, R. M. Waymouth, H. Dai, *Chemical Communications*, 2003 (2003) 190.
- [32] H. Nasrallah, S. Germain, P. Queval, C. Bouvier, M. Mauduit, C. Crévisy, E. Schulz, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425 (2016) 136.
- [33] O. Ablialimov, M. Kędziołek, M. Malińska, K. Woźniak, K. Grela, *Organometallics*, 33 (2014) 2160.
- [34] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007), 1.
- [35] A. Hejl, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Organometallics*, 25 (2006) 6149.
- [36] M. A. Dunbar, S. L. Balof, L. J. LaBeaud, B. Yu, A. B. Lowe, E. J. Valente, H.-J. Schanz, *Chemistry—A European Journal*, 15 (2009) 12435.

- [37] C. E. Diesendruck, O. Iliashevsky, A. Ben-Asuly, I. Goldberg, N. G. Lemcoff, *Macromolecular Symposia*, 293 (2010) 33.
- [38] B. Ö. Öztürk, B. Sariaslan, N. Pekel-Bayramgil, S. Karabulut-Şehitoğlu, *Applied Catalysis A: General*, 483 (2014) 19.
- [39] P. Ma, J. Zhang, X. Wu, J. Wang, *Catalysts*, 13 (2023), 276.
- [40] S. J. P'Pool, H.-J. Schanz, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 14200.
- [41] T. M. Trnka, E. L. Dias, M. W. Day, R. H. Grubbs, *ARKIVOC*, xiii (2002) 28.
- [42] P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao, Y. Zhu, G. Cui, *Carbon*, 49 (2011) 693.
- [43] D. Jiao, J. Geng, X. J. Loh, D. Das, T.-C. Lee, O. A. Scherman, *Angewandte Chemie-International Edition*, 51, (2012) 9633.
- [44] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *Journal of the American Chemical Society*, 118 (1996) 100.
- [45] M. R. Swart, C. Marais, E. Erasmus, *ACS Omega*, 6 (2021) 28642.
- [46] C. A. Tolman, *Journal of the American Chemical Society*, 92 (1970) 2956.
- [47] C. A. Tolman, *Chemical Reviews*, 77 (1977) 315.
- [48] Anonim, Dielectric Constants of Common Solvents, https://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/dielectric_chart%5B1%5D.pdf (Erişim tarihi: 11 Haziran 2025).
- [49] F. Boeda, H. Clavier, S. P. Nolan, *Chemical Communications*, 2008 (2008) 2726.
- [50] B. Ö. Öztürk, S. Karabulut-Şehitoğlu, *Polymer*, 69 (2015) 343.
- [51] S. J. Coles, M. B. Pitak, A. W. G. Platt, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017 (2017) 1464
- [52] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 1.
- [53] P. A. Patton, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, 20 (1987) 778.
- [54] P. A. Patton, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, 17 (1984) 2939.

- [55] Anonim, Infrared Spectroscopy Absorption Table, https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table (Erişim tarihi: **11 Haziran 2025**).
- [56] L. Piola, F. Nahra, S. P. Nolan, Beilstein Journal of Organic Chemistry, 11 (**2015**) 2038.