

**HALKA AÇILIM METATEZ POLİMERİZASYONU (ROMP)
UYGULAMALARI İÇİN AKTİVİTESİ KONTROL
EDİLEBİLEN RUTENYUM BAZLI KATALİTİK
SİSTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF RUTHENIUM BASED
CONTROLLABLE CATALYTIC SYSTEMS FOR RING
OPENING METATHESIS POLYMERIZATION (ROMP)
APPLICATIONS**

BEGÜM SARIASLAN

DOÇ. Dr. SOLMAZ KARABULUT ŞEHİTOĞLU
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

2015

Begüm SARIASLAN' ın hazırladığı “**Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP) Uygulamaları için Aktivitesi Kontrol Edilebilen Rutenyum Bazlı Katalitik Sistemlerin Geliştirilmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
Başkan

Doç. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU
Danışman

Prof. Dr. Serdar ABACI
Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma Sevin DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite ve ya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

20/07/2015

Begüm SARIASLAN

ÖZET

HALKA AÇILIM METATEZ POLİMERİZASYONU (ROMP) UYGULAMALARI İÇİN AKTİVİTESİ KONTROL EDİLEBİLEN RUTENYUM BAZLI KATALİTİK SİSTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Begüm SARIASLAN

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Temmuz 2015, 79 sayfa

Olefin metatez, geçiş metallerinin kompleksleri tarafından katalizlenen ve yeni karbon-karbon bağı oluşum reaksiyonlarını içeren kullanışlı ve sentetik bir metottur. Self-Metatez (SM), Çapraz Metatez (CM), Halka Kapanma Metatez (RCM) ve Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP) literatürde en sık kullanılan metatez reaksiyonlarıdır. Halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP) gergin halkalı olefinlerin polimerizasyon reaksiyonlarını kontrollü bir şekilde yürütebilmektedir. ROMP reaksiyonları sonucunda elde edilen polimerler gelişmiş yapısal özelliklere sahip olmakla beraber, fonksiyonel grup sayısı ve çeşitliliği ile teknolojik uygulamalarda yer bulmaktadırlar.

Bu çalışmada daha önce literatürde yer almayan yeni rutenyum alkiliden/alkin ikili katalitik sistemleri geliştirilmiş ve bu sistemlerin katalitik aktiviteleri ROMP reaksiyonları üzerinde denenmiştir. Bu katalitik sistemde alkil ve aril asetlen türevleri ve alkiliden kaynağı olarak Grubbs birinci ve ikinci nesil kompleksleri kullanılmıştır. Alkin/rutenyum ve alkin yapısının değiştirilmesi ile farklı molekül ağırlıklarına (Mn) sahip ROMP polimerleri elde edilmiştir. Uç alkin yapılarının Grubbs birinci ve nesil katalizörleri ile birlikte kullanılması ile molekül ağırlığı (Mn) 75-675 kDa değişen poli(5-norbornen-2-il-asetat) bileşiği seçimli bir şekilde sentezlenmiş ve ¹H NMR ve GPC metotları ile karakterize edilmişlerdir. Geliştirilen katalitik sistemin endo-5-norbornen-2-dikarboksimit türevlerini seçici bir şekilde polimerleştirme yetisini sahip olduğu bulunmuştur. Farklı substituentler içeren poli(5-norbornen-2-dikarboksimit) türevleri Grubbs ikinci nesil

kompleksi/fenilasetilen içeren ikili sistemlerinde kullanılmasıyla yüksek verim değerlerinde polimerleştirilmiştir.

Geliştirilen ikili katalitik sistem için bir reaksiyon mekanizması önerilmiş ve asetilen türevleri ile rutenyum alkiliden bileşiklerinin reaksiyonu sonucunda konjuge dien yapısı içeren yeni rutenyum alkiliden türevlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. ¹H NMR metotlarıyla asetil ferrosen kullanılarak yapılan mekanistik çalışmalarda alkin yapısının ROMP polimer zincir yapısına katıldığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Olefin Metatez, Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu, Rutenyum Alkiliden, Kontrollü Polimerizasyon, Kataliz

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF RUTHENIUM BASED CONTROLLABLE CATALYTIC SYSTEMS FOR RING OPENING METATHESIS POLYMERIZATION (ROMP) APPLICATIONS

Begüm SARIASLAN

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Temmuz 2015, 79 pages

Olefin Metathesis is an efficient and useful synthetic method for novel carbon-carbon bond forming reactions, catalyzed by transition metal complexes. Self-Metathesis (SM), Cross-Metathesis (CM), Ring-Closing Metathesis (RCM) and Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) is the most frequently used metathesis reactions in literature. Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) can proceed the polymerization of strained cyclic olefins in a controlled manner. Polymer, which are obtained as a result of ROMP reactions have advance structural properties, as well as functional group number and variety allow these polymer to be used in technological applications.

In this study, a novel ruthenium alkylidene/alkyne binary system which was not yet reported in literature was developed and the catalytic activity of the system was tested on ROMP reactions. Alkyl and aryl acetylene derivatives and as a source of ruthenium alkylidene; Grubbs first and second generation complexes were used in this catalytic system. With the variation of alkyne/ruthenium and alkyne structure ROMP polymers with different molecular weights (M_n) were obtained in ROMP reactions.

With the usage of terminal alkyne structures along with Grubbs first and second generation catalysts, poly(5-norbornene-2yl-acetate) compounds with varying molecular weights (M_n) between 75-675 kDa were synthesized in a controlled manner and characterized by means of 1H NMR and GPC methods. It has been found that the developed binary catalytic system was capable of polymerizing endo-5-norbornene-2-dicarboximide derivatives in a selective manner. Poly(5-

norbornene-2-dicarboximide) derivatives bearing different substituents were polymerized using a binary system of Grubbs Second generation complex/phenyl acetylene in high yields.

A mechanism was proposed for the developed binary catalytic system. It was determined that as a result of the reaction between acetylene derivatives and ruthenium alkylidenes, novel ruthenium alkylidene derivatives bearing conjugated diene structures. The integration of acetylene structures into polymer structure was proved by the mechanistic studies carried out in the presence of acetylene ferrocene by using ¹H NMR method.

Keywords: Olefin Metathesis, Ring Opening Metathesis Polymerization, Ruthenium Alkylidene, Controlled Polymerization, Catalysis

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca hep yanımda olan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU' na en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarımı yönlendiren, tez çalışmam süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen hocam ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Bengi Özgün ÖZTÜRK' e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince emeği geçen tüm hocalarıma,

Çalışmalarım süresince yanımda olan bütün arkadaşlarıma,

Bugüne kadar desteklerini esirgemeyen ve her koşulda yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK (Proje No: KBAG-114Z669) ve Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından (Proje No: 014A601001) desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER.....	ix
GRAFİKLER.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Olefin Metatez.....	1
1.2. Olefin Metatez Uygulamaları	2
1.2.1. Self Metatez Reaksiyonları	2
1.2.2. Çapraz Metatez Reaksiyonları.....	2
1.2.3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)	2
1.2.4. Halka Kapanma Metatez (RCM) Reaksiyonları	3
1.2.5. Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	3
1.3. Olefin Metatez Katalizörleri	7
1.3.1. Rutenyum Alkiliden Kompleksleri.....	9
1.3.2. Rutenyum Viniliden Kompleksleri.....	10
1.3.3. Rutenyum İndeniliden Kompleksleri.....	11
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	12
2.1. Kimyasallar.....	12
2.2. Ekipman	12
2.3. N-heterosiklik Karben (NHC) Öncülerinin Sentezi	12
2.3.1. Glioksal-bis(2,6-diisopropilfenil) imin (1a) Bileşiğinin Sentezi	12
2.3.2. 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil) imidazoliyum klorür	13
2.4. Grubbs İkinci Nesil Katalizörünün (G2) Sentezi	14
2.5. Norbornen Türevlerinin Sentezi.....	15
2.5.1. M1 monomerinin Sentezi	15
2.5.2. M2 monomerinin Sentezi	16
2.5.3. M3 Monomerinin Sentezi	16
2.6. Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP)	17

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	18
3.1. G1/Alkin İkili Sistemleri ile Katalizlenmiş ROMP Reaksiyonları	18
3.2. Grubbs İkinci Nesil Kompleksinin Sentezi	30
3.2.1. N-heterosiklik karben öncülerinin Sentezi (1a ve 2a).....	30
3.2.2. Grubbs İkinci Nesil Katalizörünün Sentezi	36
3.3. G2/Alkin İkili Sistemleri ile Katalizlenmiş ROMP Reaksiyonları	37
3.4. Alkin/Ru İkili Sistemlerinde Grubbs Birinci ve İkinci Nesil Katalizörlerinin Kiyaslanması	42
3.5. ROMP Polimerlerinin M_n Değerlerindeki Değişimin Alkin Konsantrasyonu ile İlişkilendirilmesi.....	43
3.6. Reaksiyon Mekanizması	44
3.7. Endo-5-norbornen-2-dikarboksimit türevlerinin G2/Alkin İkili Sistemleri Varlığında ROMP Reaksiyonları	47
3.7.1. Endo-5-Norbornen-2-karboksimit Türevlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu	48
3.7.2. M1-3 Monomerlerinin ROMP Reaksiyonları.....	54
4. SONUÇ.....	59
5. KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64

TABLULAR

Sayfa

Tablo 1. Fenilasetilen varlığında G1 ile 5-norbornen-2-il asetat monomerinin ROMP reaksiyonları	22
Tablo 2. Alkin/G1 İkili Sistemi Tarafından Katalizlenmiş 5-norbornen-2-il asetat Monomerinin ROMP Reaksiyonları ile Elde Edilen Polimerlerin M_n Değerleri	25
Tablo 3. G2/Alkin İkili Sistemi Tarafından Katalizlenmiş 5-norbornen-2-il asetat Monomerinin ROMP Reaksiyonlarına ait M_n ve PDI Değerleri	39
Tablo 4. M1-3 monomerlerinin ROMP reaksiyonları	55

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1. Self metatez reaksiyonları.....	2
Şekil 2. Çapraz metatez reaksiyonları	2
Şekil 3. Asiklikdien metatez (ADMET) polimerizasyonu.....	2
Şekil 4. Halka kapanma metatez (RCM) reaksiyonu.....	3
Şekil 5. Halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP).....	3
Şekil 6. ROMP reaksiyonlarının genel mekanizması	4
Şekil 7. ROMP reaksiyonlarında tercih edilen monomerler.....	5
Şekil 8. Chauvin'in önerdiği mekanizma	8
Şekil 9. Literatürde yer alan bazı iyi tanımlanmış metatez aktif katalizörler	8
Şekil 10. İlk rutenyum bazlı metatez aktif katalizörün sentezi	9
Şekil 11. Grubbs birinci nesil katalizörünün sentez reaksiyonu.....	10
Şekil 12. Bifosfor rutenyum viniliden kompleksleri	11
Şekil 13. Rutenyum indeniliden komplekslerinin sentezi.....	11
Şekil 14. 1a bileşiğinin sentez reaksiyonu	12
Şekil 15. 2a bileşiğinin sentez reaksiyonu	13
Şekil 16. G2 katalizörünün sentez reaksiyonu	14
Şekil 17. M1 monomerinin sentez reaksiyonu.....	15
Şekil 18. M2 monomerinin sentez reaksiyonu.....	16
Şekil 19. M3 monomerinin sentez reaksiyonu.....	16
Şekil 20. G1 varlığında ROMP reaksiyonları.....	19
Şekil 21. G1 katalizörü ile katalizlenen ROMP reaksiyonlarının mekanizması	19
Şekil 22. G1/Alkin ikili katalitik sistem varlığında ROMP reaksiyonları.....	20
Şekil 23. Poli(5-norbornen-2-il)asetatın ¹ H NMR spektrumu.....	20
Şekil 24. Grubbs tipi katalizörlerin alkin yapıları ile etkileşimi	21
Şekil 25. Grubbs birinci nesil kompleksinin asetilen türevleri ile reaksiyonları	23
Şekil 26. Bu çalışmada kullanılan aril ve alkil asetilen türevleri.....	24
Şekil 27. N-heterosiklik karben ve fosfin ligandı içeren rutenyum komplekslerinde koordinasyon boşluğu oluşum mekanizması	30
Şekil 28. Gliksal-bis(2,6-diisopropilfenil) imin (1a) yapısının sentezi.....	31
Şekil 29. 1a bileşiğinin kütle spektrumu (birinci bölge).....	32
Şekil 30. 1a bileşiğinin kütle spektrumu (ikinci bölge)	32

Şekil 31. 1a bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	32
Şekil 32. 1a bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	33
Şekil 33. 2a bileşiğinin sentezi	34
Şekil 34. 2a bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	35
Şekil 35. 2a bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	35
Şekil 36. G2 katalizörünün sentezi.....	36
Şekil 37. G2 kompleksinin ¹ H NMR spektrumu.....	37
Şekil 38. G2 varlığında ROMP reaksiyonları.....	37
Şekil 39. Rutenyum alkiliden (Ru-1) bileşiğinin oluşum reaksiyonu	44
Şekil 40. Enin metatez mekanizması	45
Şekil 41. Alkin/Ru ikili katalitik sistemi için önerilen mekanizma	46
Şekil 42. Ferrosen grubu içeren poli(5-norbornen-2-il-asetat) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	47
Şekil 43. 5-norbornen-2,3-dikarboksilikanhidrit türevlerinin sentezlenmesi.....	48
Şekil 44. M1 monomerinin kütle spektrumu	49
Şekil 45. M1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	49
Şekil 46. M1 monomerinin ¹³ C NMR spektrumu	50
Şekil 47. M2 monomerinin kütle spektrumu	50
Şekil 48. M2 monomerinin ¹ H NMR spektrumu.....	51
Şekil 49. M2 monomerinin ¹³ C NMR spektrumu	52
Şekil 50. M3 monomerinin kütle spektrumu	52
Şekil 51. M3 monomerinin ¹ H NMR spektrumu.....	53
Şekil 52. M3 monomerinin ¹³ C NMR spektrumu	54
Şekil 53. Poli(M1) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	55
Şekil 54. M1 ve poli(M1) bileşiklerinin ¹ H NMR spektrumları	56
Şekil 55. Poli(M2) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	57
Şekil 56. M2 ve poli(M2) yapılarının ¹ H NMR spektrumu.....	57

GRAFİKLER

Sayfa

Grafik 1. Alkin/Ru (2/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değişimleri	26
Grafik 2. Alkin/Ru (4/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değişimleri	27
Grafik 3. Alkin/Ru (8/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değişimleri	27
Grafik 4. Alkin/Ru (2/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değişimleri	40
Grafik 5. Alkin/Ru (4/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değişimleri	40
Grafik 6. Alkin/Ru (8/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değişimleri	41
Grafik 7. G1 ve G2 katalizörlerinin tersiyer-bütil asetilen varlığında ROMP sonuçları	42
Grafik 8. 4-ter-bütil fenilasetilen varlığında G1 ve G2'nin aktivite kıyaslaması.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

σ Sigma

Kısaltmalar

G1	Grubbs Birinci Nesil Katalizörü
G2	Grubbs İkinci Nesil Katalizörü
THF	Tetrahidrofuran
PCy ₃	Trisikloheksilfosfin
kDa	Kilodalton
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
RCM	Halka Kapanma Metatezi
PDI	Poly Dispersity Index (Heterojenlik İndeksi)
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu

1. GİRİŞ

1.1. Olefin Metatez

Metatez kelimesi Yunancada yer değiştirme anlamına gelmektedir. Olefin metatez reaksiyonları, karbon-karbon çift bağlarının kırılıp yerine yeni karbon-karbon bağlarının oluşum reaksiyonlarını kapsayan, organik ve polimerik yapıların sentezinde oldukça etkin bir şekilde kullanılan reaksiyonlardır [1]. Bu reaksiyonlar molekülün iskeletinde yeniden düzenlenmeyi sağlar ve bu durum sterik engelli olefinlerin seçici olarak elde edilmesinde oldukça önemlidir. Fazla sayıda süstitüent içeren olefinlerin etkili ve seçici bir şekilde sentezlenmesi oldukça zordur. Olefin metatez sayesinde elde edilmesi zor olefinler kolay ve pratik yöntemlerle üretilebilmektedir. Ayrıca olefin metatez reaksiyonları sonucunda oluşabilecek yan ürünler (etilen gibi) kolaylıkla uzaklaştırılabilmekte ve bu sayede açığa çıkan ana ürün yüksek verimle elde edilebilmektedir [2].

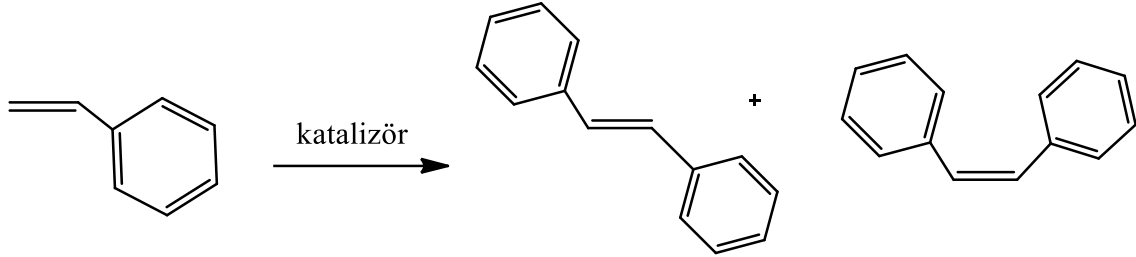
Olefin metatez reaksiyonlarının mekanizması Chauvin tarafından aydınlatılmıştır. Mekanizmanın aydınlatılması ile olefin metatez reaksiyonları Schrock ve Grubbs tarafından iyi-tanımlanan Ru ve Mo geçiş metallerini içeren katalizörler ile geliştirilmiştir. Yapılan alışmalar bu araştırmacılara 2005 Kimya Nobel Ödülünü getirmiştir [3].

İkili bağ içeren moleküllerin oluşumunda kullanılan çok sayıda metatez uygulamaları vardır. Bunlardan en önemlileri Self Metatez (SM), apraz Metatez (CM), Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET), Halka Kapanma Metatez (RCM) ve Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP) reaksiyonlarıdır.

1.2. Olefin Metatez Uygulamaları

1.2.1. Self Metatez Reaksiyonları

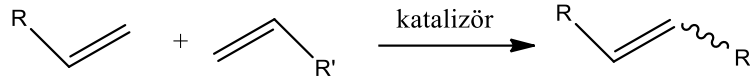
Self metatez reaksiyonlarında ikili bağ içeren organik molekül kendi içerisinde metatez reaksiyonuna girerek çift bağ içeren yeni organik moleküller oluşmaktadır (Şekil 1) [4].



Şekil 1. Self metatez reaksiyonları

1.2.2. Çapraz Metatez Reaksiyonları

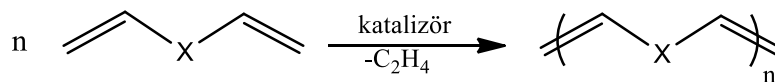
Çapraz metatez reaksiyonlarında iki farklı uç alken moleküllerinden cis- veya trans-alkiliden yapıları elde edilmektedir [5]. Geçiş metali komplekslerinin bu reaksiyonu katalizlemesi sonucu alken yapılarından uç grupların yer değiştirilmesi ile farklı alken yapıları elde edilmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Çapraz metatez reaksiyonları

1.2.3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)

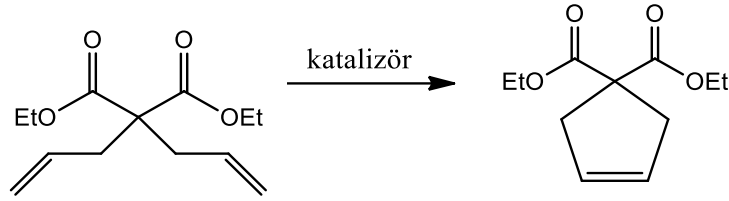
Asiklik dien metatez polimerizasyonu ile uzun zincirli dien yapıları bir araya gelerek uzun zincirli doymamış polimerler meydana getirmektedir (Şekil 3). Reaksiyonda yüksek verim, reaksiyon sırasında açığa çıkan etilen gazının etkin bir şekilde uzaklaştırılmasına bağlıdır [6].



Şekil 3. Asiklikdien metatez (ADMET) polimerizasyonu

1.2.4. Halka Kapanma Metatez (RCM) Reaksiyonları

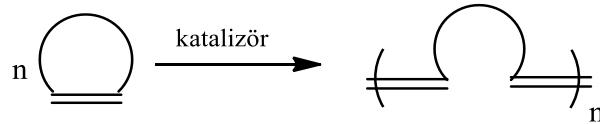
Halka kapanma metatez reaksiyonları ile doymamış yapıdaki halkalı olefinler sentezlenmektedir. Bu sentez, çift bağ içeren organik yapıların etilen gazı açığa çıkararak molekül içi metatez reaksiyonuna girmesiyle gerçekleşmektedir. Açığa çıkan etilen gazı reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilmekte ve elde edilecek ürünün cis-trans izomerlerinin oluşumu olefin zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişebilmektedir (Şekil 4) [7].



Şekil 4. Halka kapanma metatez (RCM) reaksiyonu

1.2.5. Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

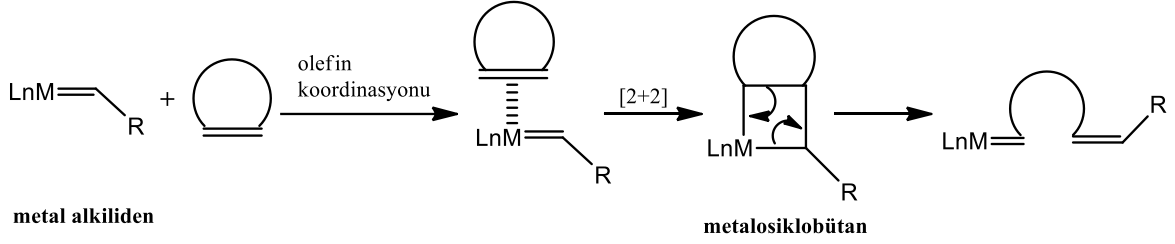
ROMP reaksiyonları polimer kimyasında büyük bir öneme sahiptir. Bu reaksiyonlar ile gergin halkalı bileşiklerden yola çıkılarak makromoleküler malzemeler elde edilebilmektedir [8]. ROMP reaksiyonları, doymamış yapıdaki gergin halkalı monomerlerin açılması ile çift bağların kırılıp yeniden oluşmalarını kapsar. Böylece toplam doymamışlık miktarı korunur ve elde edilen polimerik yapı karbon-karbon ikili bağlara sahip olan tekrarlanan birimlerden oluşur (Şekil 5).



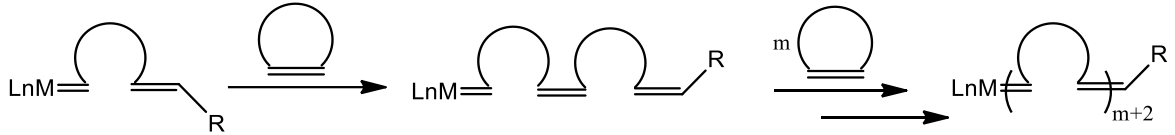
Şekil 5. Halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP)

1950 yıllarında bu polimerizasyon tekniğinin tanımlanması ve oluşan anahtar ara ürünün tespit edilmesi için ilk çalışmalar yapılmıştır [9]. ROMP reaksiyonlarının mekanizmasının diğer olefin metatez reaksiyonlarında olduğu gibi bir geçiş metali aracılığı ile karbon-karbon ikili bağlarının değişimi temeline dayandığı tespit edilmiştir [10].

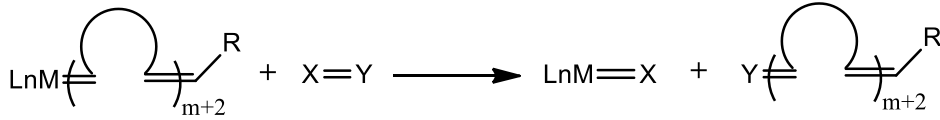
Başlangıç basamağı:



Büyüme basamağı:



Sonlanma Basamağı:

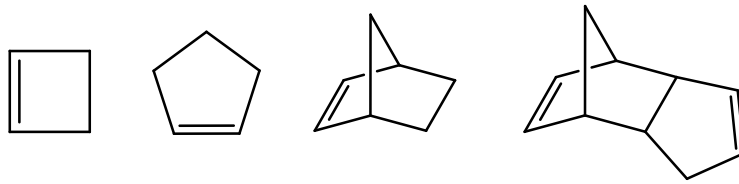


Şekil 6. ROMP reaksiyonlarının genel mekanizması

ROMP reaksiyonlarının genel mekanizması metatez reaksiyonlarının mekanizmaları üzerine çalışmaları olan Chauvin' in önerdiği gibidir (Şekil 6) [9]. Başlangıç basamağı halkalı olefinlerin geçiş metali içeren alkiliden yapılarına koordine olmasıyla gerçekleşir. Ardından [2+2] siklokattılması ile polimer zincirinin büyüme basamağının başlamasını sağlayan metalosiklobütan ara ürünü oluşur. Bu ara ürün yeni bir metal alkiliden oluşturmak için siklotersinme reaksiyonuna uğrar. Monomerin bu yapıya koordine olmasıyla elde edilen kompleksin boyutunun artmasına rağmen bu kompleksin halkalı olefinlere karşı aktifliği başlatıcının aktifliği ile aynıdır. Bu durum polimerizasyon reaksiyonu tamamlanıncaya kadar reaksiyon

adımlarının tekrar edilebilmesini sağlamaktadır ve böylece yaşayan polimerler elde edilebilmektedir.

Metal kompleksleri tarafından katalizlenen ROMP reaksiyonlarında dikkat edilmesi gereken üç önemli durum vardır. Bunlardan ilki, büyüyen polimer zincirindeki metal merkezin metalosiklobütan ya da metal alkiliden formlarından hangisine sahip olduğunu belirlemektir. Bu iki formun oluşması, kullanılan katalizörün içerdiği geçiş metali ve ligandlara bağlı olduğu gibi reaksiyon koşullarından da etkilenmektedir. İkinci önemli özellik ise diğer olefin metatez reaksiyonları gibi ROMP reaksiyonlarının da tersinir özellikte olmasıdır. Şekil 6’ da gösterilen reaksiyon mekanizması ters yönde de gerçekleşebilmektedir. Üçüncü özellik ise reaksiyonun denge kontrolünün polimerizasyon termodinamiğinin dikkate alınması ile sağlanmasıdır. ROMP reaksiyonlarında siklobüten, siklopenten, norbornen ve disiklopentadien gibi gergin halkalı monomerler tercih edilmektedir (Şekil 7) [11]. Bunun sebebi gergin halkaların açılmasının entropik açıdan reaksiyonlar için uyumlu olması ve bu durumun reaksiyonların sürdürülebilir olmasını sağlamasıdır. Böylece bu reaksiyonlar sonucunda yaşayan polimerler elde edilmektedir. Buna göre, halka gerginliği az olan sikloheksenin halka gerginliği yüksek olan norbornene göre daha zor polimerleştiği gözlenmiştir. Bunların yanısıra sıcaklık ve konsantrasyon da ROMP reaksiyonlarını etkileyen önemli parametrelerdir [12]. Etkin bir ROMP reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için genellikle yüksek monomer konsantrasyonu ve düşük sıcaklık tercih edilmektedir.



Şekil 7. ROMP reaksiyonlarında tercih edilen monomerler

ROMP reaksiyonları Şekil 6’ da belirtilen mekanizma üzerinden yürümektedir, ancak moleküller arası veya molekül içi zincir transferi ile depolimerizasyon da gerçekleşebilir. Moleküller arası zincir transferi, aktif bir metal alkiliden yapısı içeren polimer zincirinin herhangi bir olefinle reaksiyona girmesiyle aynı reaksiyon ortamında farklı polimerlerin oluşmasına sebep olmaktadır. Molekül içi zincir transferi ise polimer zincirinin aktif ucunun kendisi ile reaksiyona girmesiyle elde

edilecek olan polimerlerin molekül ağırlığının düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak zincir transferleri oluşacak polimerin molekül ağırlığını ve heterojenlik indeksini olumsuz yönde etkilemektedir.

Olefin metatez kimyasının ilk yirmi yılında iki ya da üç bileşenli katalizör karışımları kullanılmıştır. Ancak bu katalitik sistemler ile kontrol edilebilir polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilememiş ve yaşayan polimerler elde edilememiştir [13]. Kullanılan bu katalitik sistemleri sınırlayan etkenler: (1) reaksiyon ortamında metatez reaksiyonlarında aktif olmayan geçiş metali türlerinin oluşması, (2) polimer zincirinin büyüme hızına göre metatez aktif türün oluşma hızının çok yavaş olması, (3) farklı polimerizasyon hızlarında zincir büyümelerini sağlayan yeni katalitik türlerin oluşması, (4) zincir transferi olması, (5) reaksiyonun sonlanma basamağının bulunmasıdır [14]. ROMP reaksiyonlarını olumsuz yönde etkileyen bu faktörlerin bulunmasının üzerine bu reaksiyonları katalizleyen yeni komplekslerin üretilmesi için çalışmalar artmıştır. Literatürde ROMP reaksiyonlarını aktive eden çok sayıda kompleks mevcuttur [15].

ROMP reaksiyonları sonucunda çok fonksiyonlu ve yaşayan polimerlerin elde edilmesi ile bu reaksiyon tipine ilgi artmıştır [16]. Son yıllarda özellikle molekül ağırlıkları kontrol edilebilen polimerlerin sentezlenmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Elde edilecek olan polimerin molekül ağırlığının ve heterojenlik indeksinin kontrolünün sağlanabilmesi için ROMP reaksiyonlarının başlama ve büyüme basamaklarının hızlarının oranları dikkate alınmalıdır. 2001 yılında Grubbs ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, elde edilen polimerlerin molekül ağırlığının kontrol edilemediği görülmüştür. Bunun sebebi kullanılan katalizörün, polimerizasyonun başlama basamağının yavaş, büyüme basamağının hızlı gerçekleşmesine neden olması ve bu yüzden katalizörün tamamının reaksiyona girememesidir [17]. ROMP reaksiyonlarının başlama basamağının büyüme basamağına oranla daha yavaş olması elde edilecek polimerlerin molekül ağırlıklarının kontrol edilememesine neden olmaktadır.

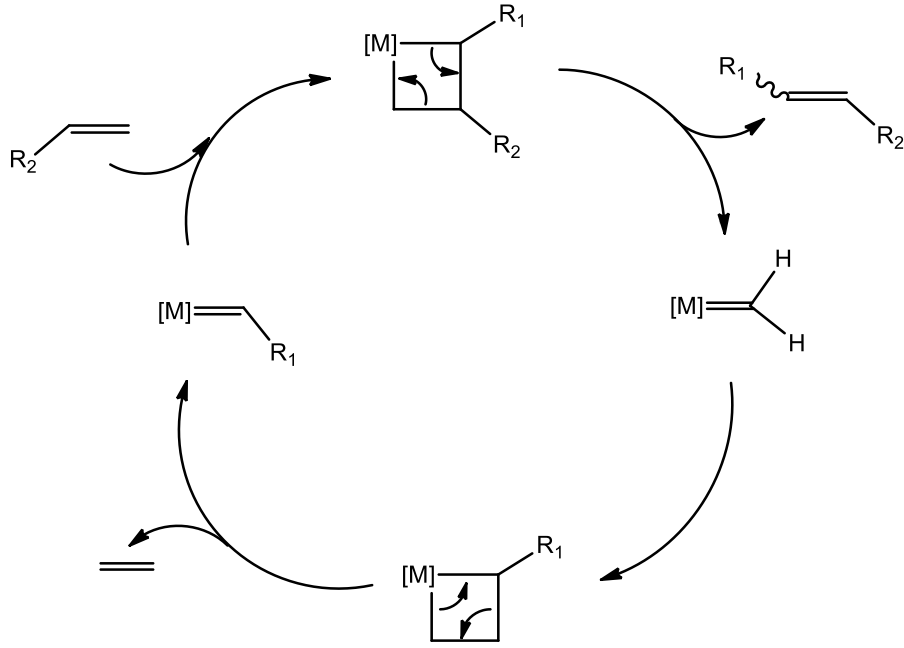
Kontrol edilebilir ROMP reaksiyonları akademik ve endüstriyel açıdan oldukça önem taşımaktadır. Polimerlerin mekanik özellikleri, molekül ağırlığı ve makromoleküllerin ortalama boyutlarının dağılımı ile oldukça ilgilidir. Kimyasal yapılarının aynı olmasına rağmen molekül ağırlıkları farklı olan polimerler farklı özelliklere sahip olabilmektedir. Polimerlerin deformasyona karşı gösterdikleri direnç molekül ağırlıkları arttıkça artar. Örneğin, genellikle ısı yalıtımında kullanılan polivinilklorür

polimerinin molekül ağırlığı yüksek olursa yalıtımda kullanılabilmesi için malzeme yeterince akışkan olamayacaktır, diğer yandan polimerin molekül ağırlığı düşük olursa yalıtım malzemesi gereğinden fazla ince olacaktır. Bunun gibi pek çok polimerin özellikleri molekül ağırlıkları ile değişmektedir. Bu sebeple polimerlerin molekül ağırlıklarının kontrol edilebildiği reaksiyonlar oldukça önemlidir.

Literatürde kontrollü ROMP reaksiyonları üzerine sunulmuş pek çok yaklaşım mevcuttur [18]. ROMP reaksiyonlarında gecikmeli (latent) katalizörlerin kullanılması bu yaklaşımlara örnek olarak gösterilebilir. Bu katalizörler ısı, ışık ve asit eklenmesi gibi dış etkiler sonucunda metatez reaksiyonlarını aktiflemektedir. Reaksiyon ortamına asit eklenmesi ile kullanılan katalizörün içerdiği ligand ayrılarak katalizör metatez aktif hale gelmektedir ve bu durum genellikle elde edilecek polimerler için iyi bir molekül ağırlığı kontrolü sağlamaktadır [19]. Bu katalitik sistemlerin kullanılmasıyla molekül ağırlığı kontrol edilebilen polimerler elde edilmektedir. 2014 yılında geliştirilen polivinilimidazol destekli rutenyum katalizörünün ROMP reaksiyonlarını katalizleyerek molekül ağırlığı kontrol edilebilir polimerlerin elde edilmesi bu çalışmalara örnek olarak gösterilebilir [20].

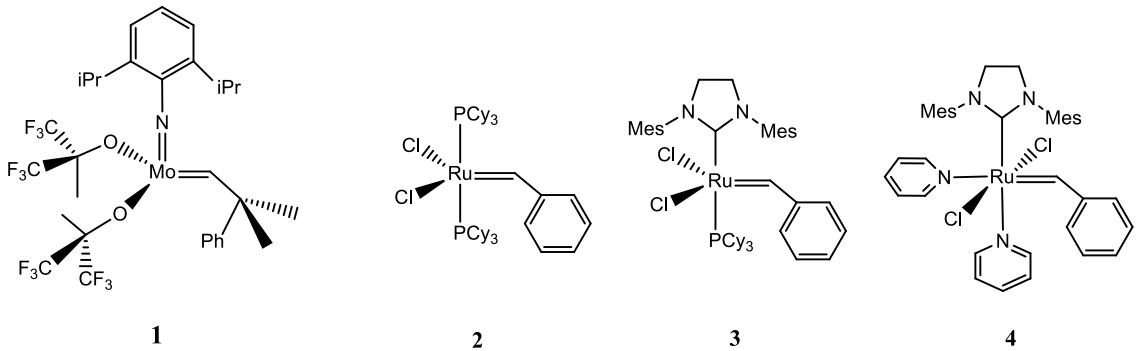
1.3. Olefin Metatez Katalizörleri

Olefin metatez, geçiş metali kompleksleri tarafından katalizlenen reaksiyonlardır. Chauvin yaptığı çalışmalar sonucu, olefinler arasındaki bu dönüşümün gerçekleşmesinde metal karbenlerin anahtar ara ürün olarak rol aldığını gözlemlemiştir. Chauvin, reaksiyon mekanizmasının alkenlerin geçiş metali içeren alkiliden yapıları tarafından katalizlenmesi ile [2+2] siklokatalıma/siklotersinme reaksiyonlarına uğraması sonucu bir metalosiklobütan yapısının oluşturulmasına dayandığını bulmuştur (Şekil 8) [9].



Şekil 8. Chauvin'in önerdiği mekanizma

Chauvin' in yaptığı çalışmalar ile olefin metatez reaksiyonlarının gerçekleşmesi için bir geçiş metali kompleksine ihtiyaç duyulduğu kanıtlanmıştır. Bunun üzerine olefin metatez reaksiyonlarını katalizleyebilen komplekslerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar artmıştır. Literatürde Schrock ve çalışma arkadaşlarının geliştirdiği molibden bazlı kompleksler ile Grubbs ve çalışma arkadaşlarının geliştirdiği rutenyum bazlı kompleksler metatez aktif katalizörler olarak yerlerini almıştır (Şekil 9) [21].



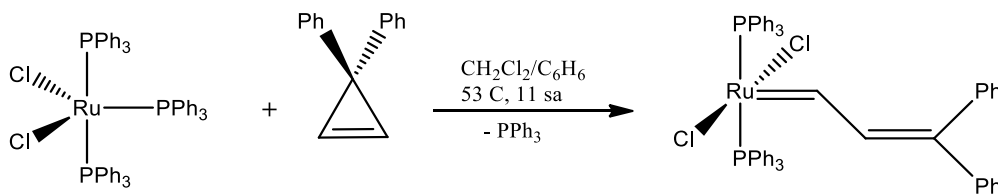
Şekil 9. Literatürde yer alan bazı iyi tanımlanmış metatez aktif katalizörler

Olefin metatez reaksiyonlarını katalizleyebilen molibden, tungsten ve rutenyum gibi geçiş metali içeren kompleksler keşfedilmiştir. Ancak son yıllarda rutenyum bazlı

katalizörler, fonksiyonel grup toleransının daha yüksek olması ve havaya, neme karşı daha kararlı olması nedeniyle diğer komplekslere göre olefin metatez reaksiyonlarında daha çok tercih edilmektedir.

1.3.1. Rutenyum Alkiliden Kompleksleri

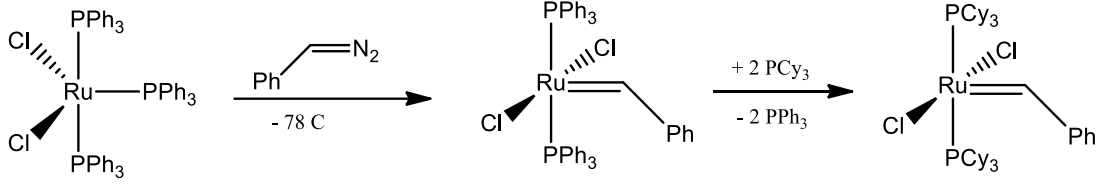
Chauvin mekanizmasında da kabul edildiği gibi, olefin metatez reaksiyonlarında oldukça aktif, tek bileşenli, iyi-tanımlanmış ve kararlı geçiş metali içeren alkiliden yapılarının bulunması gerekmektedir. Schrock ve çalışma arkadaşlarının geçiş metallerinin alkiliden kompleksleri üzerine yaptığı çalışmalar, oldukça aktif molibden bazlı olefin metatez katalizörünün (1) keşfedilmesi ile sonuçlanmıştır (Şekil 9) [22]. Ancak bu komplekslerin fonksiyonel gruplara karşı toleransının, havaya ve neme karşı kararlılığının düşük olması bu sistemler için dezavantaj olmuştur. Bunun üzerine rutenyum geçiş metali içeren kompleksler geliştirilmiştir. Bu amaçla geliştirilen ilk rutenyum bazlı metatez aktif katalizörü $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ yapısından yola çıkılarak sentezlenmiştir [23]. Bu kompleks suya, aside, pek çok fonksiyonel gruba karşı kararlı, 16 elektronlu, Ru (II) alkiliden kompleksidir ve bu yapının norbornen bileşiğinin ROMP reaksiyonunu katalizlediği tespit edilmiştir (Şekil 10) [24]. Ancak geliştirilen bu kompleksin sadece gergin halkalı olefinleri katalizlediği görülmüş ve bu durum kompleksin kullanım alanını kısıtlamıştır.



Şekil 10. İlk rutenyum bazlı metatez aktif katalizörün sentezi

Bu alanda yapılan diğer bir keşif, havaya ve neme karşı kararlı, fonksiyonel grup toleranslı ve organik sentezlerde uygulanabilen rutenyum alkiliden kompleksleri ile gerçekleşmiştir. Birinci nesil rutenyum benziliden katalizörlerinin (2) sentezlenmesi olefin metatez tarihinin kilometre taşlarından biri olmuştur [25]. Bu kompleks

trifenilfosfin ligandı içeren rutenyum kompleksinden yola çıkılarak ligand değişim reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 11) [1].

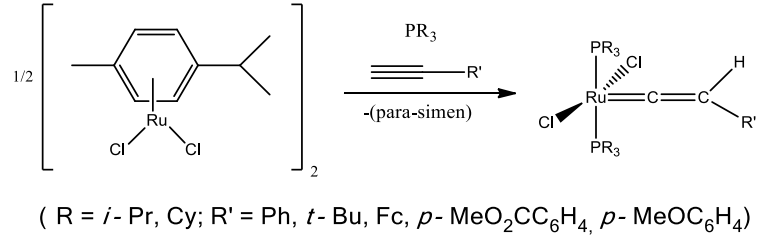


Şekil 11. Grubbs birinci nesil katalizörünün sentez reaksiyonu

Grubbs birinci nesil katalizörünün sentezlenmesi ile ikinci nesil Grubbs katalizörü olarak adlandırılan **(3)** ve N-heterosiklik karben ligandı içeren komplekslerin geliştirilmesi için temel atılmıştır [26]. NHC ligandı mükemmel bir σ -donördür ve oldukça güçlü metal-karbon bağları oluşturur. İkinci nesil Grubbs katalizörleri içerdikleri NHC ligandı sayesinde genellikle daha yüksek katalitik aktiviteye ve termal olarak daha yüksek kararlılığa sahip komplekslerdir [27]. Bu durum rutenyum komplekslerinin katalitik döngüye girmesinin içerdikleri fosfin ligandlarının yapıdan ayrılmasına bağlı olduğunu göstermiştir. Fosfin ligandının yapıdan ayrılmasıyla elde edilen 14 elektronlu kompleks, içerdiği elektron boşluğu sayesinde olefinlerin kolay bir şekilde komplekse koordine olmasını ve rutenosiklobütan halkasının oluşmasını sağlamaktadır. İkinci nesil Grubbs katalizörlerinin keşfedilmesinin ardından Choi ve Grubbs, ROMP reaksiyonları için oldukça aktif olan bir katalizör **(4)** geliştirmişlerdir. Bu kompleks ile yüksek verimli ve düşük PDI değerlerine sahip polimerler elde edilmiştir [15].

1.3.2. Rutenyum Viniliden Kompleksleri

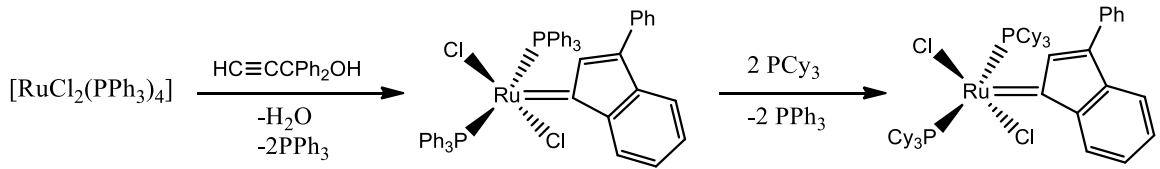
Genellikle nötral olan 16-elektronlu bu kompleksler rutenyum aren dimerlerinin kalabalık gruplara sahip fosfin ve iç alkinler ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir (Şekil 12) [28].



Şekil 12. Bifosfor rutenyum viniliden kompleksleri

1.3.3. Rutenyum İndeniliden Kompleksleri

16-elektronlu rutenyum indeniliden kompleksleri ilk kez Nolan ve ekibi tarafından $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ ve 3,3-difenilpropin-3-ol yapılarından yola çıkılarak sentezlenmiştir [29]. Bu kompleks karben kaynağı olarak 3,3-difenilpropin-3-ol kullanılması ve sonra başlangıç Ru kompleksindeki PPh_3 ligandı ile daha iyi elektron veren grup olan PCy_3 ligandının yer değiştirmesiyle elde edilmiştir (Şekil 13).



Şekil 13. Rutenyum indeniliden komplekslerinin sentezi

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

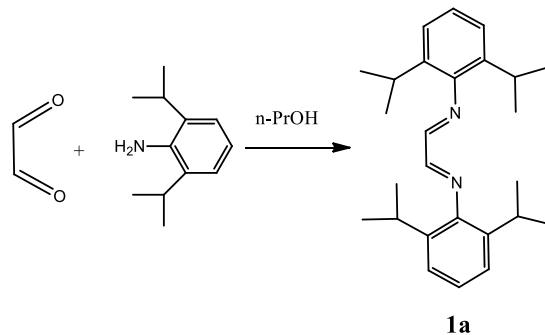
Grubbs birinci nesil katalizörü, fenilasetilen, 4-ter-bütil fenilasetilen, 4-etinil toluen, [(1,1-dimetil-2-propinil)oksi]trimetil silan, 4-etinil anisol, etinil ferrosen, etiniltrimetil silan, pentametildisilil asetilen, ter-bütil asetilen, propargiltrimetil silan ve 5-norbornen-2-il asetat Sigma-Aldrich firmasından temin edilip herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Çözücü olarak kullanılan toluen ve tetrahidrofuran kullanılmadan önce sırasıyla sodyum metali, Na/benzofenon kullanılarak kurutulmuş ardından degaze edilmiştir.

2.2. Ekipman

¹H ve ¹³C NMR analizleri 25 °C' de Bruker GmbH 400 MHz FT-NMR cihazında yapılmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları SIL-20A otomatik örnekleyici ve RID-10A dedektörü içeren Shimadzu GPC LC-20A cihazı kullanılarak 1100 ile 981000 Da aralığındaki poli(metilmetakrilat) standartlarına karşı THF içerisinde ölçülmüştür. GPC kolon sistemi olarak çözücünün (THF) akış hızı 1 ml/dakika olmak üzere 30 °C' de PSS SDV ana kolonu (5µm, 300 mm×8.0 mm, 10000 Å) ve PSS SDV ön kolonu (5µm, 50mm×8.0 mm) kullanılmıştır.

2.3. N-heterosiklik Karben (NHC) Öncülerinin Sentezi

2.3.1. Glioksal-bis(2,6-diisopropilfenil) imin (1a) Bileşiğinin Sentezi



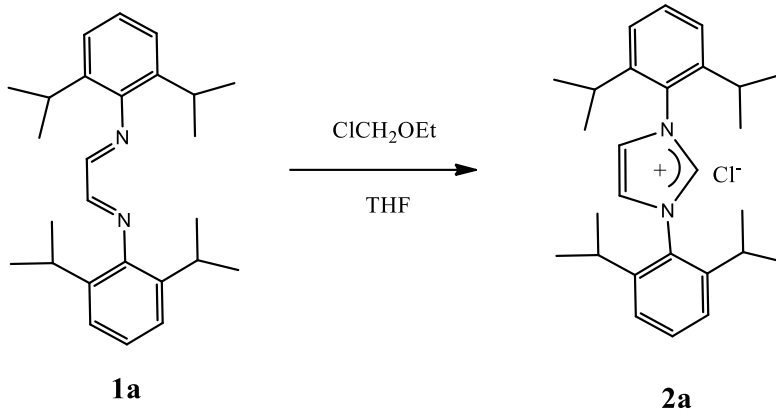
Şekil 14. 1a bileşiğinin sentez reaksiyonu

Diisopropilamine (0.28 mol) ve glioksal (0.125 mol) n-propanol içerisinde çözülür ve geri soğutucu altında 7 saat reaksiyona sokulur. Çözücü uçurulur ve elde edilen katı tekrar kristallendirme ile saflaştırılır (Verim: %90).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.08 (s, 2H), 7.28 – 6.94 (m, 6 H), 2.95 (m, 4 H), 1.56 (s, 1H), 1.29 (d, 32H), -0.02 (d, *J* = 6.9 Hz, 24 H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 163.12 (s), 148.00 (s), 136.72 (s), 125.13 (s), 123.19 (s), 77.35 (s), 77.03 (s), 76.71 (s), 28.04 (s), 23.40 (s).

2.3.2. 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil) imidazoliyum klorür



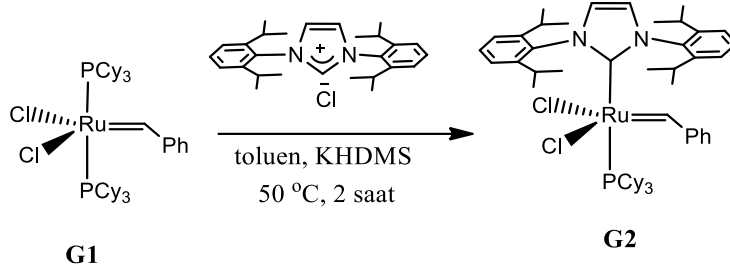
Şekil 15. 2a bileşiğinin sentez reaksiyonu

Klorometiletil eter (18 mmol) 20 ml THF içerisinde çözülür. Bu çözeltinin içerisine 1a (18 mmol) eklenir ve oda sıcaklığında beş dakika, daha sonra 40 °C'de sekiz saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda karışım süzülür ve katı ürün metanol ile yıkanır (Verim: % 45) (Şekil 15).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.04 (s, 1H), 8.17 (s, 2H), 7.59 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 2.46 (m, 4 H), 1.26 (d, *J* = 6.9 Hz, 24 H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 145.03 (s), 132.22 (s), 127.07 (s), 124.77 (s), 77.37 (s), 77.05 (s), 76.73 (s), 29.20 (s), 24.88 (s), 23.84 (s).

2.4. Grubbs İkinci Nesil Katalizörünün (G2) Sentezi



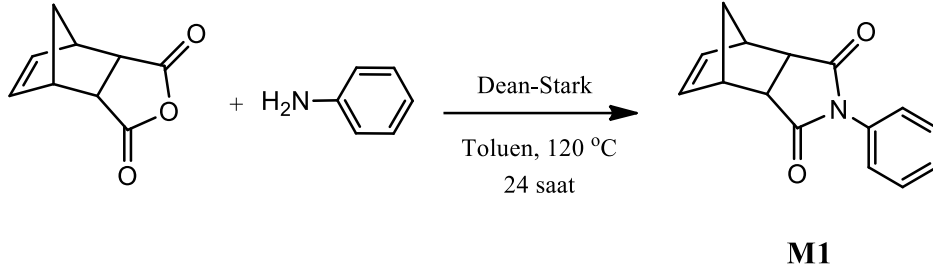
Şekil 16. G2 katalizörünün sentez reaksiyonu

Grubbs birinci nesil katalizörü (0.2 g, 0.243 mmol), 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil) imidazoliyum klorür (0.104 g, 0.243 mmol) ve potasyum-bis(trimetilsilil) amit (0.243 mmol, 0.048 g) bir Schlenk reaktörü içerisine alınır ve üzerine 10 ml toluen eklenir. Schlenk reaktörü önceden 50 °C'ye ısıtılmış bir yağ banyosunda 2 saat karıştırılır. Daha sonra yüksek vakum altında çözücü miktarı 1-2 ml' ye düşürülür ve -24 °C'de n-pentan eklenerek kompleks çöktürülür. Elde edilen katı azot ortamında filtre edilir ve n-pentan ile yıkanır (Verim: %80) (Şekil 16).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 19.60 (s, 1H), 7.98 (br, 2H), 7.58 (t, J= 7.6 Hz, 1 H), 7.40 (d, J= 7.7 Hz, 2 H), 7.34 (t, J=7.2 Hz, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.05 (s, 3H), 6.84 (t, J=7.6 Hz, 1H), 6.79 (m, 2H), 3.55 (sept, J=6.6 Hz, 2H), 3.10 (m, 2H), 1.50-1.29 (27 H), 1.08 (d, J= 6.8 Hz, 6H)

2.5. Norbornen Türevlerinin Sentezi

2.5.1. M1 monomerinin Sentezi



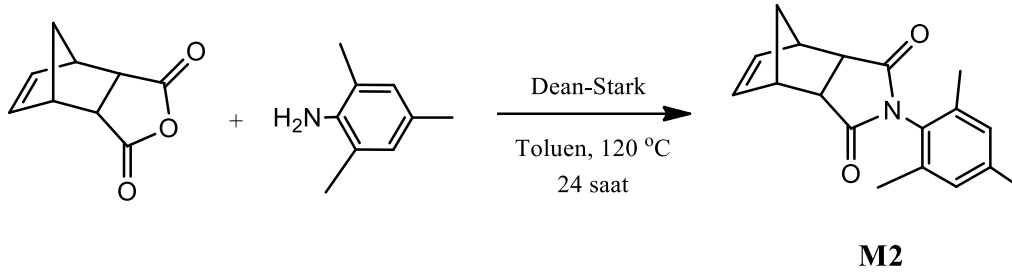
Şekil 17. M1 monomerinin sentez reaksiyonu

İki ağızlı bir balon içerisine endo-5-norbornen-2-dikarboksilat-anhidrit (2 g, 12.20 mmol) ve anilin (1.14 g, 12.20 mmol) alınır ve 20 ml toluen içerisinde çözülür. Balon geri soğutucu altına alınır ve 120 °C'de 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve çözücü vakum ile uzaklaştırılır. Elde edilen katı, toluen/hekzan karışımında tekrar kristallendirilir. Bu işlem sonunda beyaz bir katı elde edilir (Verim: % 85) (Şekil 17). [M⁺]= 239.0 m/z.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.43 – 7.38(m, 2H), 7.36 (dd, J = 11.3, 6.4, 3.8 Hz, 2H), 7.18 – 7.06 (m, 1H), 6.26 (dJ = 8.7 Hz, 2 H), 3.62 – 3.30 (m, 4 H), 1.88 – 1.62 (m, 2 H)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 176.88 (s), 134.63 (s), 131.84 (s), 129.11 (s), 128.63 (s), 126.67 (s), 77.36 (s), 77.04 (s), 76.73 (s), 52.27 (s), 45.81 (s), 45.52 (s).

2.5.2. M2 monomerinin Sentezi



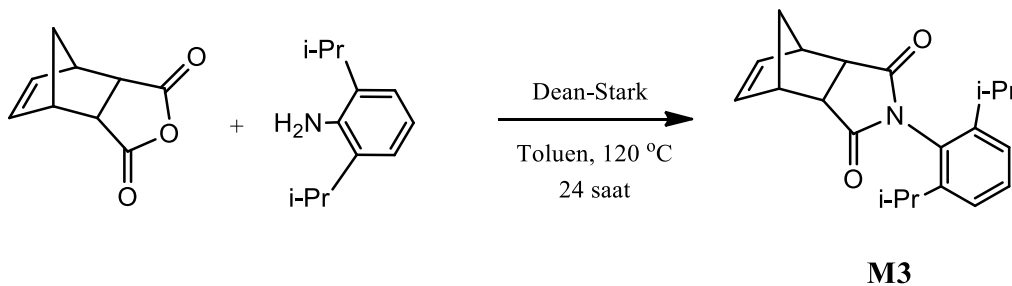
Şekil 18. M2 monomerinin sentez reaksiyonu

İki ağızlı bir balon içerisine endo-5-norbornen-2-dikarboksilat-anhidrit (2 g, 12.20 mmol) ve 2,4,6-trimetilanilin (1.65 g, 12.20 mmol) alınır ve 20 ml toluen içerisinde çözülür. Balon geri soğutucu altına alınır ve 120 °C'de 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve çözücü vakum ile uzaklaştırılır. Elde edilen katı, toluen/hekzan karışımında tekrar kristallendirilir. Bu işlem sonunda beyaz bir katı elde edilir. (Verim: % 80) (Şekil 18). $[M^+]= 281.0$ m/z.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.91 (s, 2H), 6.31 (s, 2H), 3.50 (m, 4 H), 2.27(m, 3H), 2.01 (m, 6H), 1.85 (d, 19.8 Hz, 1H), 1.59 (d, J=11.8 Hz, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 176.56 (s), 139.24 (s), 135.64 (s), 135.41 (s), 135.02 (s), 129.36, 127.73 (s), 52.86 (s), 46.76 (s), 45.17 (s), 21.06 (s), 19.16 (s), 17.90 (s).

2.5.3. M3 Monomerinin Sentezi



Şekil 19. M3 monomerinin sentez reaksiyonu

İki ağızlı bir balon içerisine endo-5-norbornen-2-dikarboksilat-anhidrit (2 g, 12.20 mmol) ve 2,6-diisopropilanilin (1.65 g, 12.20 mmol) alınır ve 20 ml toluen içerisinde çözülür. Balon geri soğutucu altına alınır ve 120 °C'de 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve çözücü vakum ile uzaklaştırılır. Elde edilen katı toluen/hekzan karışımında tekrar kristallendirilir. Bu işlem sonunda beyaz bir katı elde edilir. (Verim: % 70) (Şekil 19). [M⁺]= 323.0 m/z.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.38 (t, 1H), 7.22 (m, 2H), 6.31 (s, 2H), 3.75 (t, 1H), 3.54 (t, 4H), 2.74 (m, 1H), 2.54 (m, 1H), 1.85 (t, 2H), 1.66 (t, 1H), 1.11 (s, 24H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 177.35 (s), 146.44 (s), 145.58 (s), 135.33 (s), 130.05 (s), 123.90 (d, *J* = 8.6 Hz), 53.07 (s), 46.81 (s), 45.13 (s), 29.22 (s), 28.75 (s), 28.44 (s), 23.79 (d, *J* = 13.8 Hz)

2.6. Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Bir reaktör içerisine Grubbs birinci nesil veya ikinci nesil katalizörü (0.01 mmol) ve Ru/alkin (mol/mol) oranı 1/2, 1/4 veya 1/8 olacak şekilde alkin eklenip 5 ml toluen ile azot gazı (1 atm) ortamında çözülür. Reaksiyon karışımı 85 °C' de 30 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra reaktör içerisine monomer (1 mmol) eklenerek polimerizasyon başlatılır. Polimerizasyon reaksiyonu 4 saat devam ettirildikten sonra karışım soğuk metanol içerisine yavaşça dökülerek polimer çöktürülür. Çöktürülen polimer THF içerisinde çözülüp karışım tekrar soğuk metanol içerisine yavaşça dökülerek polimerin saflaştırma işlemi yapılır. Elde edilen polimerler ¹H ve ¹³C NMR teknikleriyle karakterize edilir. Polimerlerin molekül ağırlıkları GPC cihazı ile poli(metilmetakrilat) standartlarına karşı ölçülür.

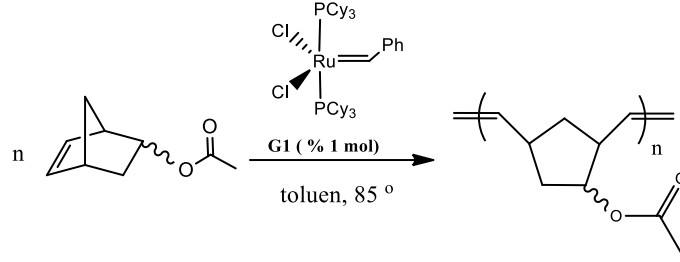
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. G1/Alkin İkili Sistemleri ile Katalizlenmiş ROMP Reaksiyonları

Bu çalışmada, rutenyum alkiliden bileşikleri ve alkin yapılarının kullanılmasıyla metatez reaksiyonlarını katalizleyebilen yeni bir ikili katalizör sistemi geliştirilmiştir. Tasarlanan bu ikili sistemde metatez aktif ara ürün rutenyum alkiliden ve asetilen türevleri arasındaki enin metatez reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Olefin metatez reaksiyonlarında aktif olan katalitik ara ürün, rutenyum alkiliden yapısındaki fosfin ligandının yapıdan ayrılıp yerine alifatik veya aromatik alkinin rutenyum merkezine koordine olmasıyla elde edilmektedir. Kullanılan alkin yapılarının çeşitliliği ile reaktivlikleri farklı olan katalitik ara ürünlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Rutenyum merkezine koordine olan alkinin yapısının ve konsantrasyonunun değiştirilmesiyle farklı molekül ağırlıklarına sahip polimerler elde edilmiştir.

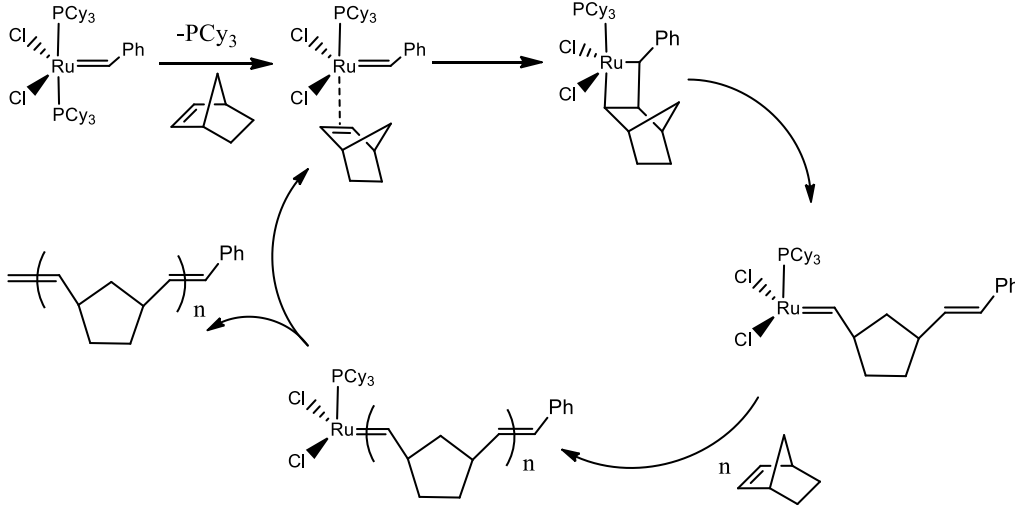
Bu çalışmada rutenyum alkiliden bileşiği olarak; ticari adlarıyla bilinen Grubbs birinci (G1) ve ikinci nesil (G2) katalizörleri tercih edilmiştir (Şekil 16). Grubbs birinci nesil katalizörü, $[Ru(=CPhH)(Cl_2)(PCy_3)_2]$ genel formülüne sahiptir. Grubbs ikinci nesil katalizörü $[Ru(=CPhH)(Cl_2)(NHC)(PCy_3)]$ bir fosfin ligandının N-heterosiklik karben (NHC) ligandıyla değiştirilmesiyle elde edilmektedir ve ticari olarak mevcuttur. Bu çalışmada ikili katalitik sistemin geliştirilmesi için değişik substitüentlere sahip aril ve alkil asetilen türevleri tercih edilmiştir (Şekil26). Aril alkin kullanımında fenil halkası üzerindeki orto ve para sübstitüentler değiştirilmiştir. Orto ve para grubunun reaksiyon verimi ve katalitik ara ürünlerin kararlılığı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Aril alkinlerde ise sübstitüent olarak kalabalık ve sterik engelli uç gruplar tercih edilmiştir. Tersiyer-bütil asetilen gibi kalabalık gruba sahip alkil asetilen türevlerinin rutenyum bazlı katalitik ara ürünleri kararlılığını arttırdığı literatürde de bilinmektedir [30] Bu kriterler belirlenerek oluşturulan alkin setinde aril asetilen türevleri olarak, fenilasetilen (A1), 4-tert-butil-fenilasetilen (A2), 4-etinil-toluen (A3), 4-etinil-anizol (A4), 2-etinil-toluen (A5), 2-etinil-anizol (A6), Etinil ferrosen (A7), tert-butil-asetilen (A8), etinil-trimetilsilan (A9), propargiltrimetilsilan (A10), pentametildisilil asetilen (A11), [(1,1-dimetil-2-propinil)oksi]trimetil silan (A12) kullanılmıştır.

İlk denemeler 5-norbornen-2-il asetat monomerinin molce %1 G1 katalizörü varlığındaki ROMP reaksiyonları üzerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 20).



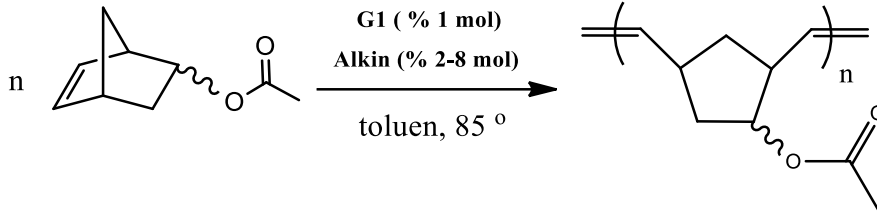
Şekil 20. G1 varlığında ROMP reaksiyonları

Bu deney sonucunda % 100 verim ile sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) 167 kDa, heterojenlik indeks değeri (PDI) 1.8 olan bir poliolefinik bileşik izole edilmiştir. Bu reaksiyon bilinen ROMP reaksiyon mekanizmasını (Şekil 21) izlemektedir.



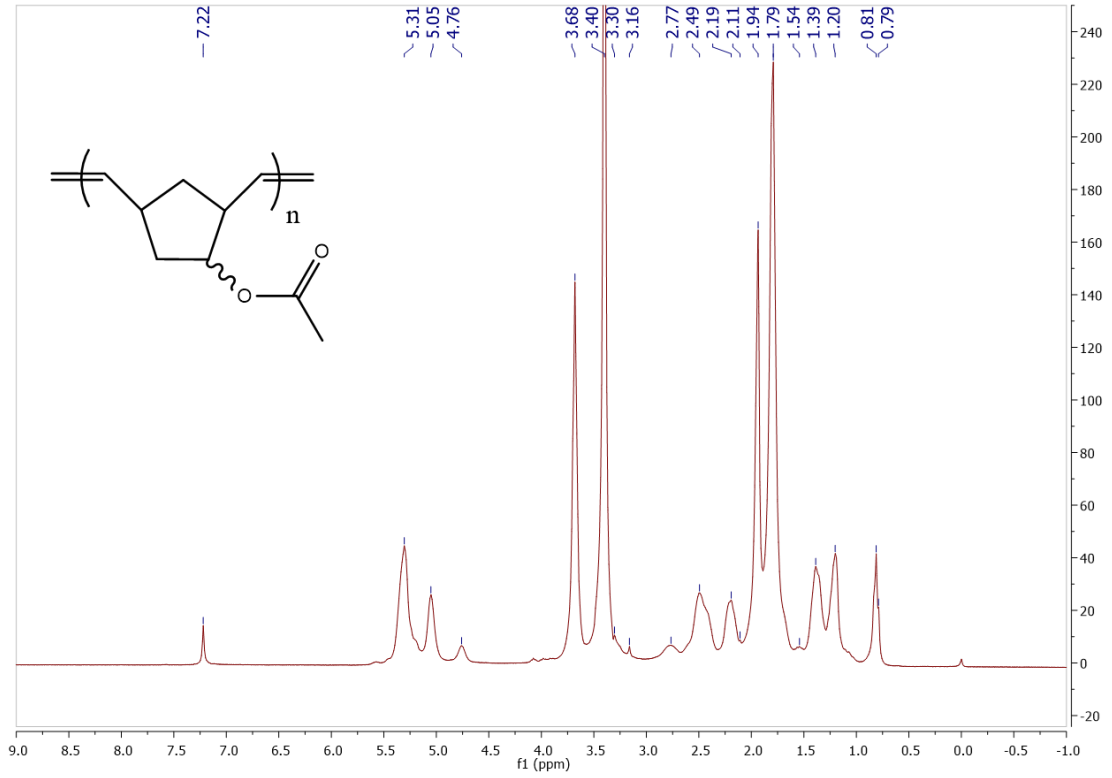
Şekil 21. G1 katalizörü ile katalizlenen ROMP reaksiyonlarının mekanizması

Bir sonraki deneyde G1 (% 1 mol) katalizörüne ek olarak reaksiyon ortamına fenilasetilen (%2) eklenmiş ve toluen içerisinde 85°C 'de beş dakika reaksiyona sokulduktan sonra bu karışım üzerine 5-norbornen-2-il-asetat monomeri eklenmiştir (Şekil 22).



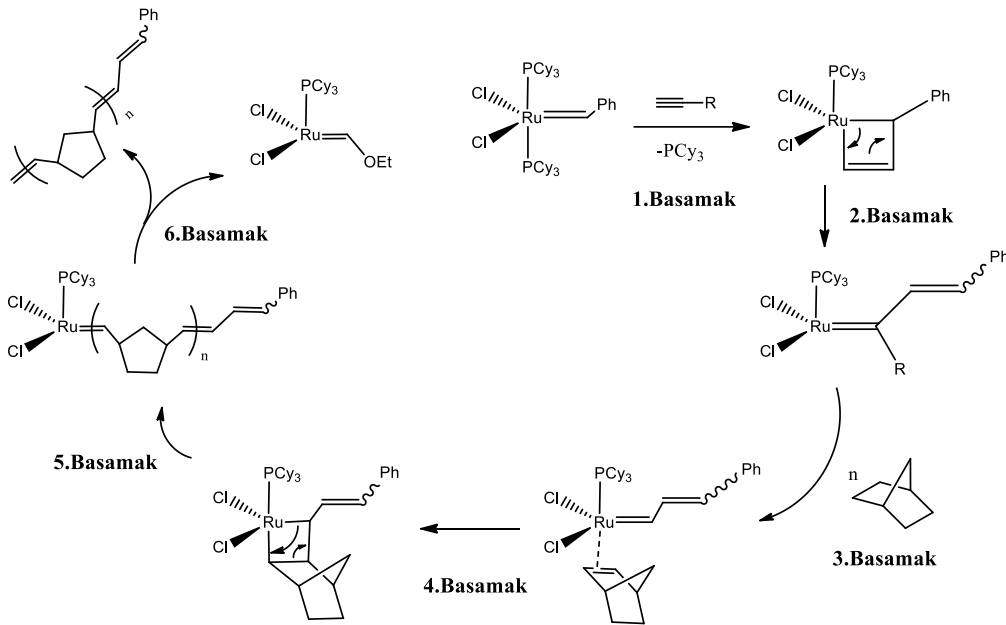
Şekil 22. G1/Alkin ikili katalitik sistem varlığında ROMP reaksiyonları

Reaksiyon karışımı 85 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra polimer soğuk metanol içerisinde çöktürülmüş ve izole edilmiştir (Verim % 95). Elde edilen polimerin GPC analizleri M_n değerinin 89 kDa, PDI değerinin ise 1.6 olduğunu göstermiştir. Polimerin 1H spektrumu Şekil 23' de verilmiştir.



Şekil 23. Poli(5-norbornen-2-il)asetatın 1H NMR spektrumu

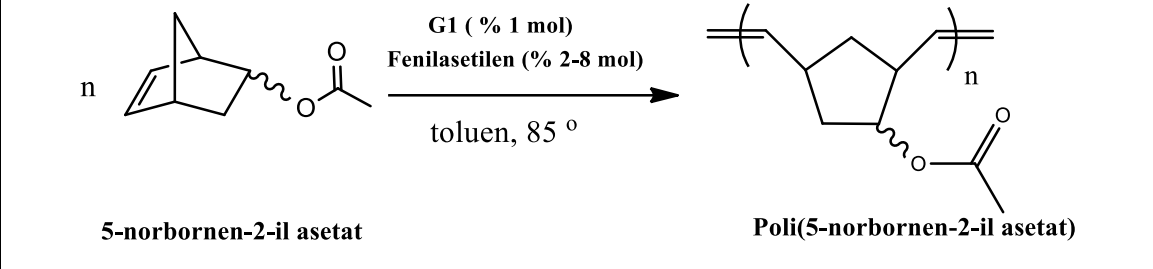
Bu sonuçlar ışığında aynı reaksiyon farklı alkin/Ru oranlarında (4/1 ve 8/1) tekrarlanmıştır. Alkin/Ru oranı 4/1 olan reaksiyonda ROMP polimeri % 90 (M_n : 85 kDa, PDI: 1.16) verim ile elde edilmiştir. Alkin/Ru oranı 8/1 değerinde seçilen deneyde ise polimer %90 verim ile izole edilmiş ve M_n : 77kDa, PDI: 1.15 bulunmuştur. Bu sonuç alkin ilavesi ile polimerin molekül ağırlığında kayda değer bir düşme olduğunu göstermektedir. G1 katalizörü ile yapılan ROMP reaksiyonlarında elde edilen ürünler ile rutenyum alkiliden/alkin ikili katalitik sistemi kullanılarak elde edilen ürünlerin özelliklerindeki farklılıkların açıklanması için aşağıdaki gibi bir katalitik rota önerilmiştir (Şekil 24).



Şekil 24. Grubbs tipi katalizörlerin alkin yapıları ile etkileşimi

Bilinen klasik ROMP reaksiyon mekanizmalarından farklı olarak alkin/Ru ikili katalitik sisteminde reaksiyon alkin ile rutenyum alkilidenin reaksiyonu ile başlamaktadır. Bu başlangıç basamağını takiben oluşan rutenosiklobüten halkası açılarak konjuge 1,3-dien yapısı içeren rutenyum alkiliden türevleri oluşturmaktadır. Oluşan bu ara ürün norbornen ile reaksiyona girerek ROMP polimerlerini üretmektedir. İki ürün arasındaki bu fark, iki reaksiyonun takip ettiği rotaların farklılığı ile açıklanabilir.

Tablo 1. Fenilasetilen varlığında G1 ile 5-norbornen-2-il asetat monomerinin ROMP reaksiyonları

						
Deney	Katalizör	Alkin	Alkin/Ru	Süre (dk) ^a	M _n (kDa) ^b	PDI
1	G1	-	-	-	167	1.80
2	G1	Fenilasetilen	2	5	89	1.60
3	G1	Fenilasetilen	4	5	85	1.16
4	G1	Fenilasetilen	8	5	77	1.15

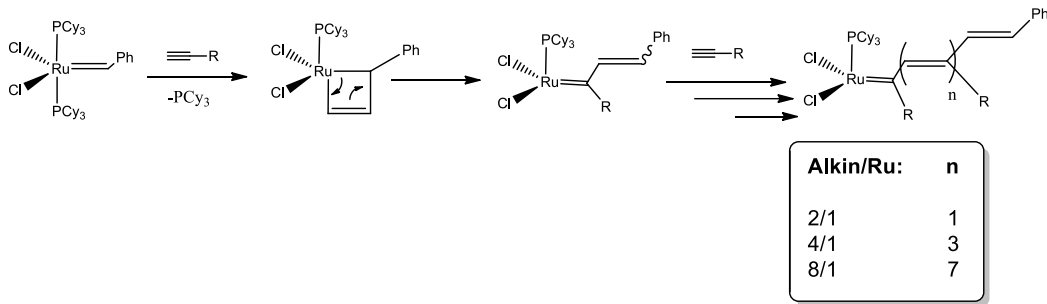
a: Monomer ekleden önce G1 ile alkin arasındaki reaksiyon süresini göstermektedir.

b: poli(metilmetakrilat) standartlarına karşı THF içerisinde GPC kullanılarak ölçülmüştür.

Tablo 1’de özetlenen sonuçlar alkin eklenmesiyle polimerin molekül ağırlığında bir düşüş gerçekleştirdiğini fakat değişen alkin/Ru oranı ile M_n değeri arasında bir korelasyon olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar bize önerilen iki mekanizma (Şekil 21 ve 24) arasındaki rekabeti ve monomer ekleden önce G1 ile alkin arasındaki reaksiyon süresinin bu mekanistik seçimlilikte büyük bir rolü olduğunu göstermektedir.

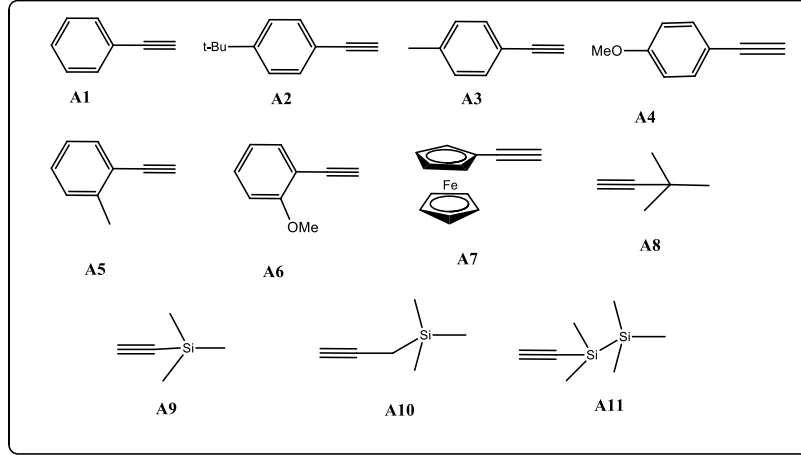
Bu amaçla ROMP reaksiyonunun önerilen ikinci mekanizmayı takip etmesi için G1 ve alkin arasındaki reaksiyon süresi 30 dakikaya çıkarılmış ve ROMP deneyleri aynı koşullar altında tekrar edilmiştir. İlk adımda, Ru/algin oranları 1/2, 1/4 ve 1/8 olacak şekilde 5-norbornen-2-il asetat (S1) monomerinin ROMP reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve molekül ağırlıklarının değişimi incelenmiştir (Tablo 2). Aynı reaksiyon, fenilasetilen kullanılarak Ru/algin oranı 1/2 olacak şekilde aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucu elde edilen polimerin M_n değeri 670 kDa ve PDI değeri 1.3 olarak ölçülmüştür. Bu testler, Ru/algin oranı 1/4 ve 1/8 olacak şekilde Grubbs birinci nesil katalizörü ve fenilasetilen kullanılarak devam ettirilmiş ve 5-norbornen-2-il asetat monomerinin ROMP reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Her deney sonucunda elde edilen polimerlerin sayıca molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile ölçülmüştür.

Ru/alkin oranı 1/4 olarak kullanıldığında elde edilen polimerin M_n değeri 365 kDa iken Ru/alkin oranı 1/8 olarak kullanıldığında bu değer 200 kDa' a düştüğü gözlenmiştir. Bunun yanısıra elde edilen polimerlerin heterojenlik indeksinin Ru/alkin oranı 1/4 ve 1/8 iken sırasıyla 1.4 ve 1.7 olduğu gözlenmiştir. Bu testler sonucunda alkin konsantrasyonu arttıkça sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığının düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlar artan alkin konsantrasyonu ile ROMP polimerlerinin M_n değerleri arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir. Şekil 24' de verilen mekanizma daha detaylı incelenecek olursa alkin ile G1 arasındaki reaksiyon sonucunda 1,3-konjuge dien yapısı içeren rutenyum alkiliden türevlerinin oluştuğu daha sonra bu aktif türlerin norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarını katalizlediği görülmektedir. Değişen alkin/Ru oranlarına bağlı olarak rutenyum alkiliden bileşiğinin konjugasyon değerinin arttığı düşünülmektedir. Şekil 25' de verilen mekanizma incelendiğinde alkin/Ru oran 2/1 seçildiğinde n sayısı bir, 4/1 seçildiğinde üç ve 8/1 seçildiğinde yedi olmaktadır. Bu sonuçlara göre alkin konsantrasyonuna bağlı olarak aktivitesi farklı rutenyum alkiliden türevleri oluşmaktadır.



Şekil 25. Grubbs birinci nesil kompleksinin asetilen türevleri ile reaksiyonları

Elde edilen bu sonuçların daha da genişletilmesi amacıyla oluşturulan alkin seti (A1-11) kullanılarak ROMP reaksiyonları tekrar edilmiştir (Şekil 26).

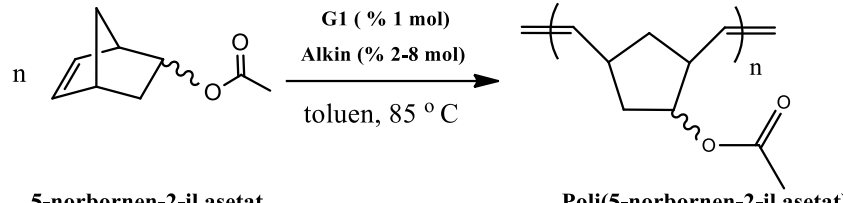


Şekil 26. Bu çalışmada kullanılan aril ve alkil asetilen türevleri

Reaksiyon ortamına monomer eklenmeden önce G1 (% 1 mol) ile alkin (%2-8) toluen içerisinde 85 °C'de yarım saat reaksiyona sokulmuş, daha sonra monomer eklenerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Bir önceki basamakta G1/Fenilasetilen ikili sisteminde alkin/Ru oranı değiştirilerek ROMP polimerlerinin molekül ağırlıklarının değiştirebileceği gösterilmiştir. Bir sonraki deney setinde ROMP polimerlerinin M_n değerleri üzerinde alkin konsantrasyon etkisinin yanı sıra alkin sübstitüent etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Bu deneyler ile oluşturulan katalitik ara ürünlerin reaktivliklerinin alkin sübstitüentine bağlı olarak değişip değişmediği kontrol edilmiştir. Yapılan deneylerin sonuçları detaylı bir şekilde Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2' de elde edilen sonuçların daha iyi yorumlanabilmesi için M_n değerleri grafiğe geçirilmiştir. Grafik 1'de 2/1; alkin/Ru oranı kullanılarak elde edilen ROMP polimerlerinin M_n değerleri büyükten küçüğe doğru sıralanmıştır. Grafik 1'den de görülebileceği gibi aril asetilen yapıları kullanıldığında M_n değerlerindeki değişim daha belirgin iken alkil asetilen grupları kullanıldığında bu değişim daha düşüktür. Bu grafiğe göre 2/1; alkin/Ru oranlarında elde edilen en yüksek M_n değeri 670 kDa iken en düşük değer 132 kDa'dır.

Tablo 2. Alkin/G1 İkili Sistemi Tarafından Katalizlenmiş 5-norbornen-2-il asetat Monomerinin ROMP Reaksiyonları ile Elde Edilen Polimerlerin M_n Değerleri

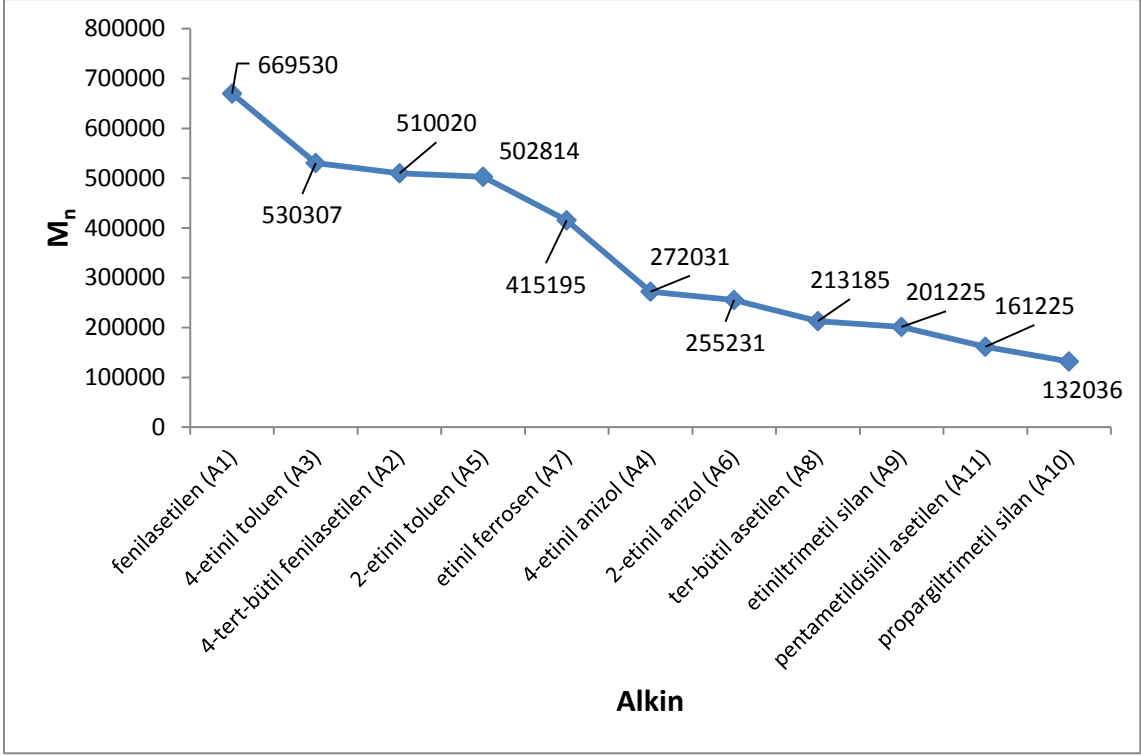
				
M_n (kDa) ^a				
Alkin/Ru (G1)				
Deney	Alkin ^b	2/1	4/1	8/1
1	-	167 (1.8)		
2	A1	670 (1.3) ^c	365 (1.4)	200 (1.7)
3	A2	510 (1.3)	420 (1.6)	164 (1.7)
4	A3	530 (1.4)	320 (1.6)	230 (1.9)
5	A4	272 (1.8)	175 (1.8)	114 (1.8)
6	A5	503 (1.4)	383 (1.5)	345 (1.4)
7	A6	255 (1.8)	243 (1.7)	198 (1.8)
8	A7	415 (1.4)	312 (1.5)	163 (1.5)
9	A8	213 (2.0)	185 (1.9)	154 (2.1)
10	A9	201 (1.74)	173 (1.70)	- ^d
11	A10	132 (1.9)	127 (1.8)	75 (2.17)
12	A11	161 (1.8)	96 (2.3)	77 (1.9)

a: poli(MMA) standartlarına karşı THF kullanılarak GPC analizleri ile belirlenmiştir.

b: Alkin yapıları için şekil 26' ya bakınız.

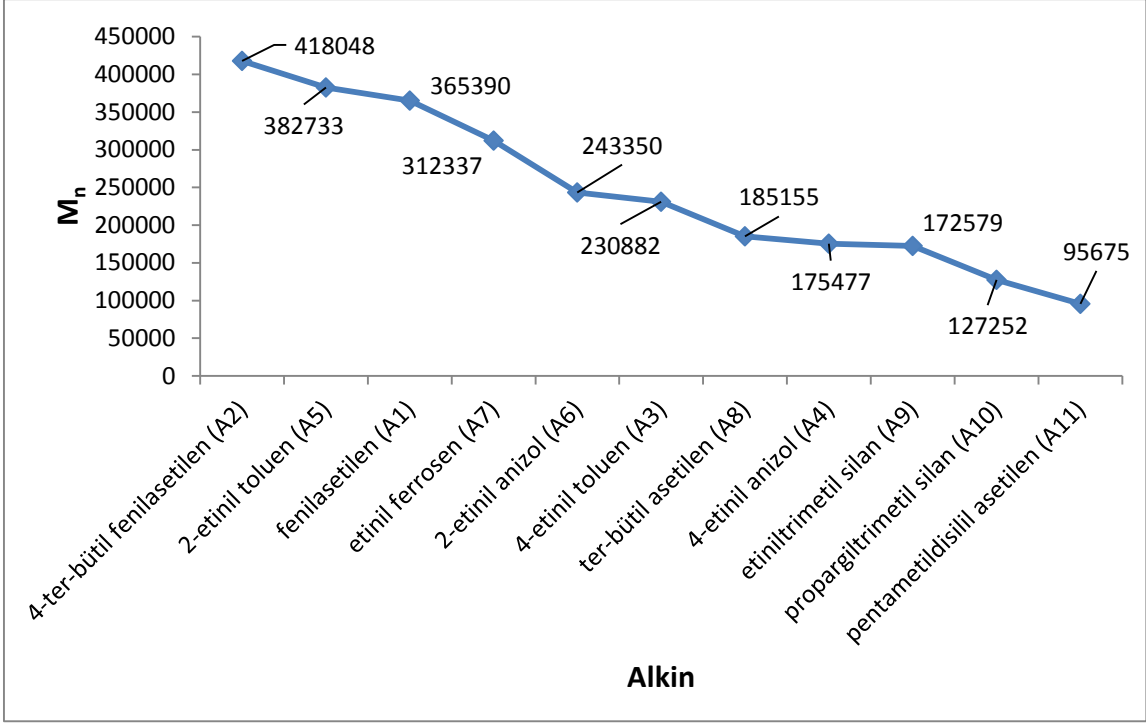
c: PDI değerleri parantez içinde verilmiştir.

d: Polimer elde edilememiştir.

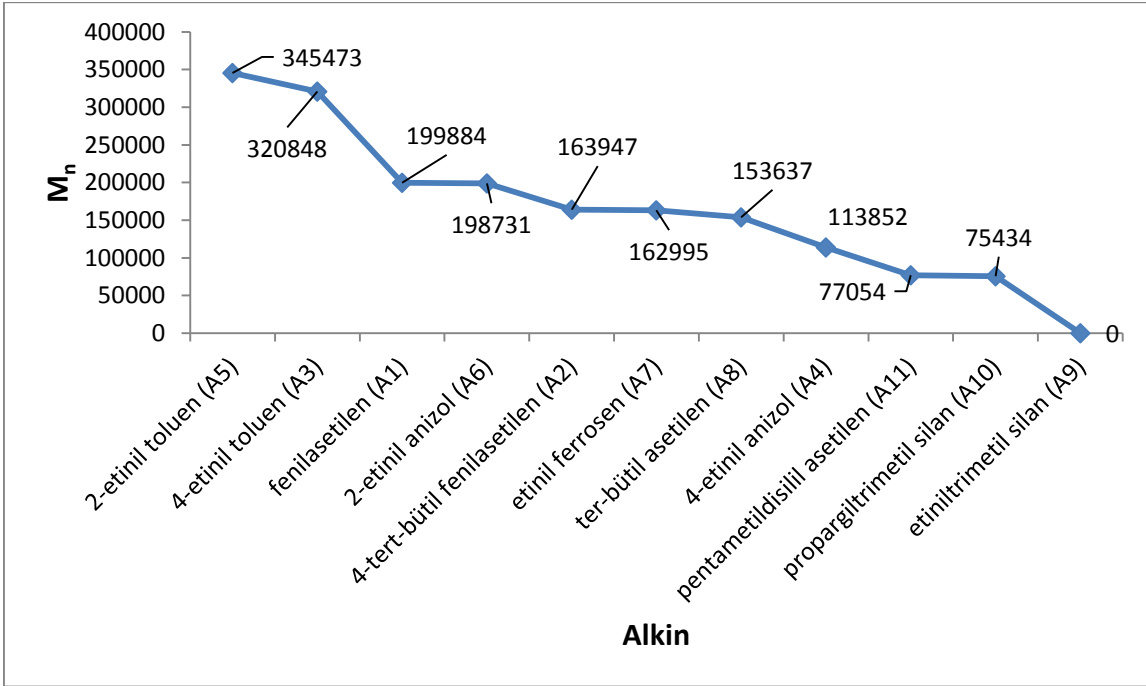


Grafik 1. Alkin/Ru (2/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değışimleri

Alkin/Ru oranı 4/1'e çıkarıldığında ise polimerlerin M_n değerlerinde değışim eğilimi aynı şekilde devam etmiş, en yüksek M_n değeri (420 kDa) 4-ter-butil fenil asetilen (A2) ile elde edilirken en düşük M_n değeri (95 kDa) pentametildisilil asetilen (A11) kullanımı ile elde edilmiştir (Grafik 2). Alkin/Ru (2/1) oranı ile elde edilen veri setine benzer şekilde M_n değışimleri aril asetilen türevleri kullanımında daha belirgin olurken, alkil asetilen türevleri kullanıldığında M_n değerlerinde keskin bir değışim olmamaktadır.



Grafik 2. Alkin/Ru (4/1) oranında süstitüentlere bağılı olarak Mn değışimleri



Grafik 3. Alkin/Ru (8/1) oranında süstitüentlere bağılı olarak Mn değışimleri

Alkin/Ru oranı 8/1'e çıkarıldığında ise alkin substituent etkisine bağlı M_n değişimleri devam etmiştir. En yüksek M_n değeri (345 kDa) 2-etiniltoluen (A5) varlığında elde edilirken en düşük M_n değeri (75 kDa) propargiltrimetil silan (A10) kullanımı ile elde edilmiştir.

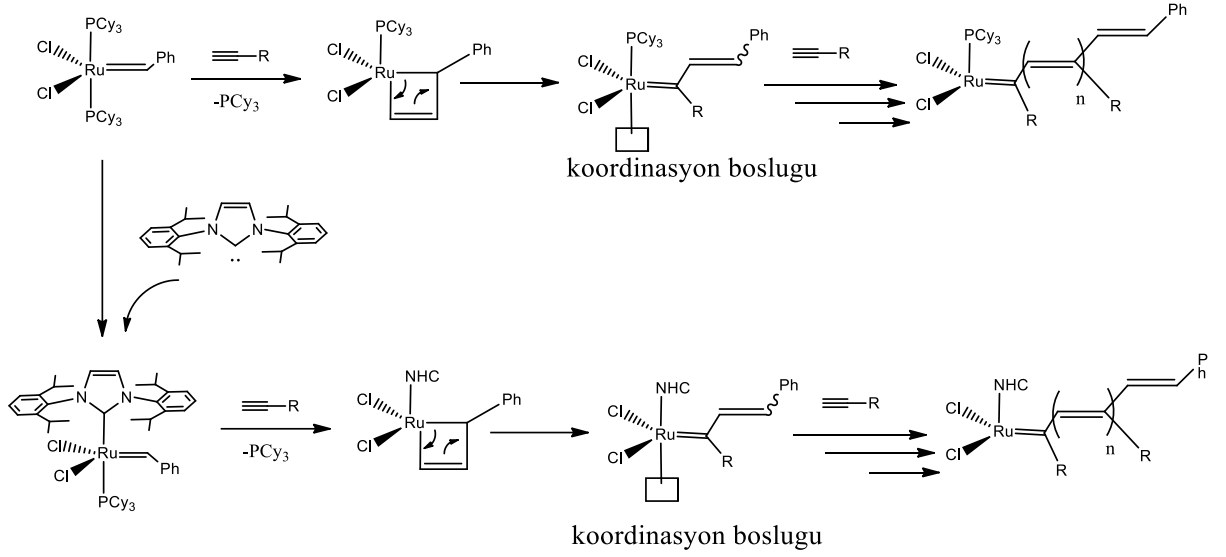
Tablo 2'deki sonuçlar alkin sübstitüentinin veya alkin/Ru oranının değiştirilmesi ile ROMP polimerlerinin M_n değerlerinin belirli aralıklarda kontrol edilebildiğini göstermektedir. Fenil asetilen (A1), **G1** ile alkin/Ru; 2/1 oranında kullanıldığında M_n : 670 kDa olan ROMP polimeri % 95 verim ile elde edilmiştir. Bu değer kullanılan sette elde edilen en yüksek polimer molekül ağırlığına tekabül etmektedir. En düşük M_n değeri (75 kDa) ise propargil trimetil silan (A11) kullanımı ile elde edilmiştir. Bu kapsamda seçilen alkin seti kullanılarak ROMP polimerlerinin molekül ağırlıklarının 75-670 kDa gibi geniş bir aralıkta kontrol edilebildiği görülmüştür. Fenilasetilen yapısındaki fenil halkasının para pozisyonuna elektron verici tersiyer-butil veya metil grubu eklendiğinde M_n değerlerinde kayda değer bir düşüş (530 kDa (-t-Bu) ve 520 kDa (-metil)) olmamaktadır. 2/1, 4/1 ve 8/1 alkin/Ru oranlarıyla yapılan deneylerin tamamında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Asetilen grubuna bağlı fenil halkasının para-pozisyonuna metoksi grubu yerleştirildiğinde ise bütün setlerde (2/1, 4/1 ve 8/1) polimerin M_n değerinde dramatik bir düşüş olmaktadır. Metoksi (-OCH₃) grubundaki eşleşmemiş oksijen elektronları fenil halkasının π -elektronları ile rezonansa girmekte ve bu artan rezonans nedeniyle rutenyum merkezindeki elektron yoğunluğunu değiştirmektedir. M_n değerindeki bu düşüş, rezonans dolayısıyla katalizör aktivitesindeki değişim ile ilişkilendirilmiştir.

Orto-pozisyonunda -metil (A5) ve -metoksi (A6) grubu içeren alkin yapıları kullanıldığında ise M_n değerlerinde kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir. 2-etinil-toluen (A5) kullanılarak yapılan deneylerde M_n değerleri alkin/Ru oranlarına; 2/1, 4/1 ve 8/1, göre sırasıyla 503, 383 ve 345 kDa ölçülmüştür. Bu sonuca göre 2/1 ve 4/1 oranlarında orto metil grubunun sterik engeli bir sorun teşkil etmezken alkin/Ru oranı 8/1'e çıktığında sterik engel konjuge 1,3-dien yapıları içeren rutenyum alkiliden bileşiklerinin kararlılığını düşürmektedir. Bunun sonucu olarak 4/1 ve 8/1 alkin/Ru oranları sonucu elde edilen polimerlerin M_n değerleri (383 ve 345 kDa) birbirine yakındır. Orto pozisyonundaki metil grubu metoksi grubuyla değiştirilip ROMP reaksiyonları 2/1, 4/1 ve 8/1 alkin/Ru koşullarında tekrar edildiğinde M_n değerleri sırasıyla 255, 243 ve 198 kDa olan ROMP polimerleri elde edilmiştir. Elde edilen polimerlerin M_n değerleri birbirine yakındır. Bu davranış orto-pozisyonundaki

metoksi grubu üzerindeki oksijen atomunun elektronlarını vererek rutenyum merkezine koordine olması ile açıklanabilir. Bu koordinasyonun bir sonucu olarak reaksiyon mekanizması Şekil 24' de verilen rotayı takip edememektedir. Alkinsiz reaksiyona kıyasla M_n değerinde bir düşme olsa da değişen alkin/Ru oranı ile M_n değerinde herhangi bir değişim olmamıştır.

Alkil asetilen türevleri ROMP sisteminde kullanıldığında ise göreceli olarak birbirlerine yakın M_n değerine sahip ROMP polimerleri izole edilmiştir. Polimerlerin M_n değerlerindeki değişim aril asetilen türevlerinin kullanıldığı ikili katalitik sistem kadar belirgin değildir. Alkil asetilen türevlerinin G1 ile birlikte kullanımı ile en yüksek 213, en düşük 75 kDa M_n değerlerine sahip polimerler elde edilmiştir. Aril asetilen türevlerine kıyasla alkin asetilen türevleri varlığında gerçekleşen ROMP reaksiyonlarında, bağıl olarak düşük molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinin en önemli nedeni alkil asetilen türlerinin ara ürünleri kararlı kılmamasıdır. Şekil 27' de gösterildiği gibi alkin ile G1 katalizörünün reaksiyonu sonucu 14 elektron içeren oldukça reaktif yeni rutenyum alkiliden türleri oluşmaktadır. Bu türlerin kararlılığı σ -verici ligandların metal merkezi üzerindeki elektronik ve sterik etkilerinin bir sonucudur. Bu bağlamda aril asetilen türevlerinin G1 ile reaksiyonu sonucu oluşan alkiliden türevleri kararlı iken sterik engelli grup içeren alkil asetilen türevleri düşük kararlılık göstermektedir. Alkil asetilen türevleri kullanılarak rutenyum alkiliden bileşiklerinin kararlı olması için sterik engelli ve daha iyi σ -verici ligandlara ihtiyaç duyulmaktadır.

σ -verici ligand yapıdan trisikloheksil fosfin ligandının ayrılması sonucu oluşan koordinasyon boşluğuna para-pozisyonunda olmalı ve trisikloheksil fosfine kıyasla daha iyi σ -verici özellik göstermelidir (Şekil 8). Bu sebeple çalışmanın ikinci kısmında N-heterosiklik karben (NHC) ligandı içeren Grubbs ikinci nesil (G2) katalizörü kullanılmıştır. N-heterosiklik karben ligandı olarak kalabalık substitue gruplar içeren 1,3-bis(diisopropilfenil) imidazol-yliden ligandı tercih edilmiştir. Bu amaçla N-heterosiklik karben ligandı sentezlenmiş, daha sonra G1 katalizörüne koordine edilmiştir.

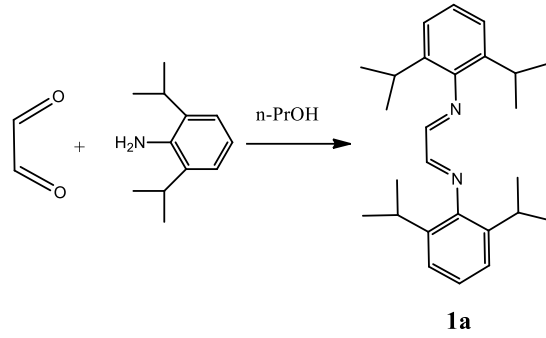


Şekil 27. N-heterosiklik karben ve fosfin ligandı içeren rutenyum komplekslerinde koordinasyon boşluğu oluşum mekanizması

3.2. Grubbs İkinci Nesil Kompleksinin Sentezi

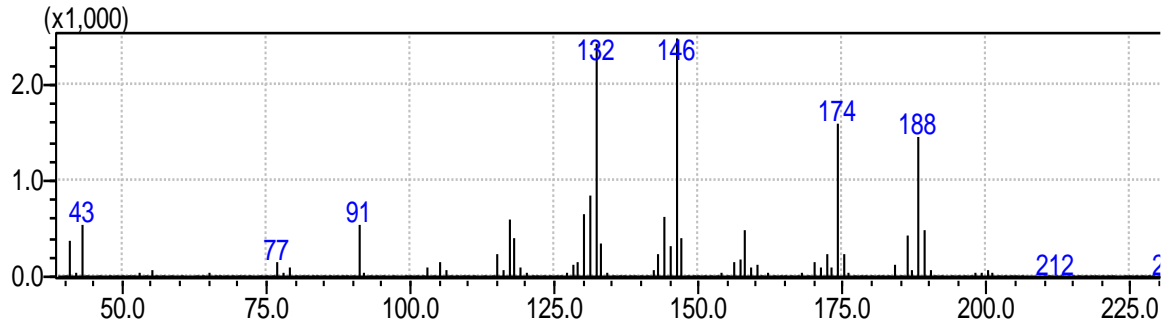
3.2.1. N-heterosiklik karben öncülerinin Sentezi (1a ve 2a)

Bis(fosfin) ligandı içeren Grubbs birinci nesil katalizörü ile yapılan çalışmalardan sonra, ara ürünü daha kararlı ve aktif kılmak için fosfin gruplarından biri daha iyi σ -verici N-heterosiklik karben(NHC) ligandı ile değiştirilmiş ve Grubbs ikinci nesil katalizörü sentezlenmiştir. NHC grubu trisikloheksil ile kıyaslandığında daha iyi σ -verici özellik göstermekte ve ligand üzerindeki sterik ve elektronik etkiler süstitüent değişimi ile kontrol edilebilmektedir. 14 elektronlu ara ürünü kararlı kılmak için sterik engelli izopropil grubu içeren 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil) imidazoliden karbeni tercih edilmiştir. İlgili karben Arduengo ve arkadaşları tarafından geliştirilen metotlar kullanılarak sentezlenmiştir [31]. Bu amaçla 2,6-diisopropil anilin bileşiği n-propilalkol ortamında glioksal ile reaksiyona sokulmuş ve glioksal-bis(2,6-diisopropilfenil) imin (1a) bileşiği tek basamakta elde edilmiştir (Şekil 28).

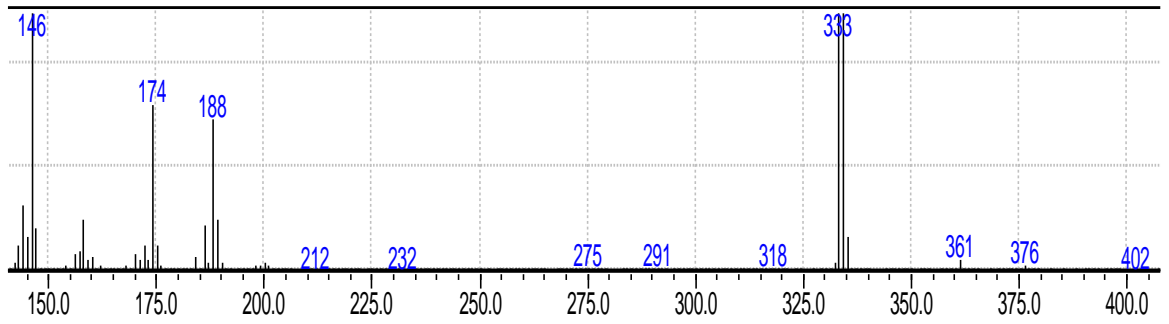


Şekil 28. Glioksal-bis(2,6-diisopropilfenil) imin (**1a**) yapısının sentezi

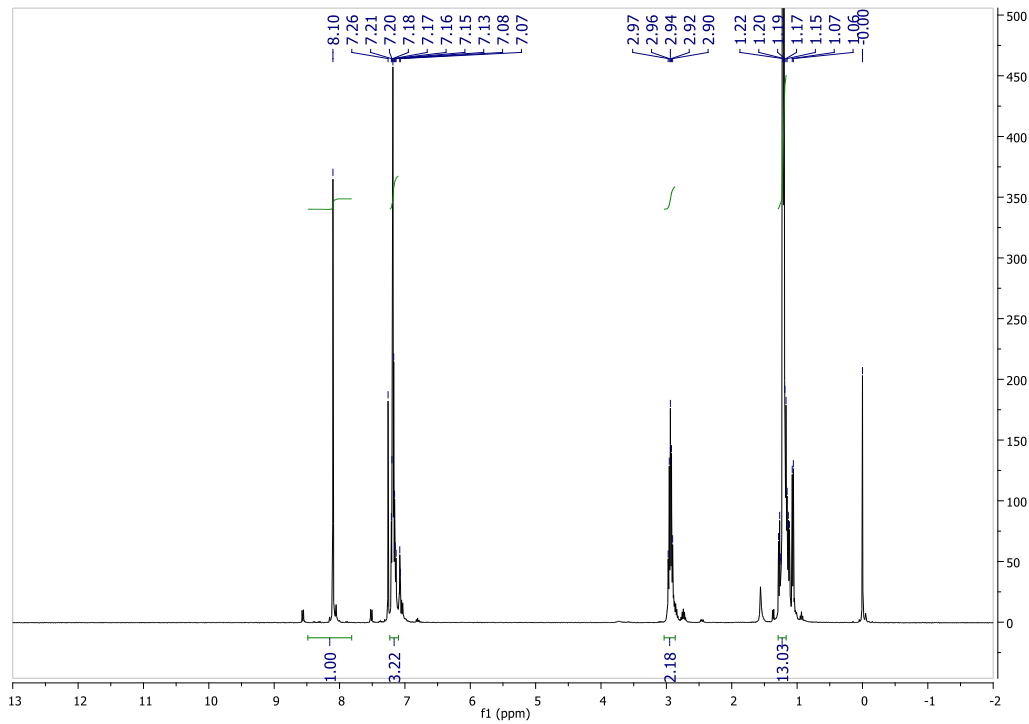
1a kodlu bileşik % 90 verim ile sarı kristalin bir yapıda izole edilmiştir. Elde edilen bileşik ^1H , ^{13}C NMR ve GC-MS ile karakterize edilmiştir. Gaz kromatografi analizlerinde bileşiğin saf bir şekilde sentezlendiği ve sentez sırasında herhangi bir yan ürün oluşmadığı belirlenmiştir. İlgili GC spektrumunda 1a bileşiğine ait pikin kütle spektrumu incelendiğinde ise $[\text{M}^+]$ iyonuna ait 379 m/z değerinde bir pik ve bunu takiben bir isopropil grubunun ayrıldığı $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$: 333 m/z değerine sahip ikinci bir pik gözlemlenmiştir (Şekil 29 ve 30). İlgili 1a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu CDCl_3 içerisinde alınmıştır. ^1H NMR spektrumu (Şekil 12) incelendiğinde imin gruplarına ait iki eş değer proton sinyalleri 8.08 ppm kayma değerinde tekli pik olarak çıkmıştır. Bu sinyalleri takiben 7.28- 6.94 ppm arasında 6 H integrasyonunda çoklu pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler 2,6-isopropil fenil grubundaki aromatik proton sinyallerine aittir. 2.95 ppm (m, 4H) değerinde gözlemlenen sinyaller ise $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ grubundaki isopropil protonuna aittir. 1.29 ppm'de dublet olarak beliren 24 H integrasyonuna sahip sinyaller ise $-\text{CH}_3$ gruplarına aittir. Elde edilen ^1H NMR spektrumu aynı zamanda literatür ile de uyumludur [32]. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 31) incelendiğinde ise C=N ikili bağına ait karbon sinyali 163.12 ppm'de çıkarken aromatik karbonlara ait sinyaller sırasıyla; 148.0, 136.7, 125.1 ve 123.2 ppm değerlerinde gözlemlenmiştir. İsoopropil karbonuna ait $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu 28.0 ppm'de çıkarken, metil karbonları 23.4 ppm'de sinyal vermiştir.



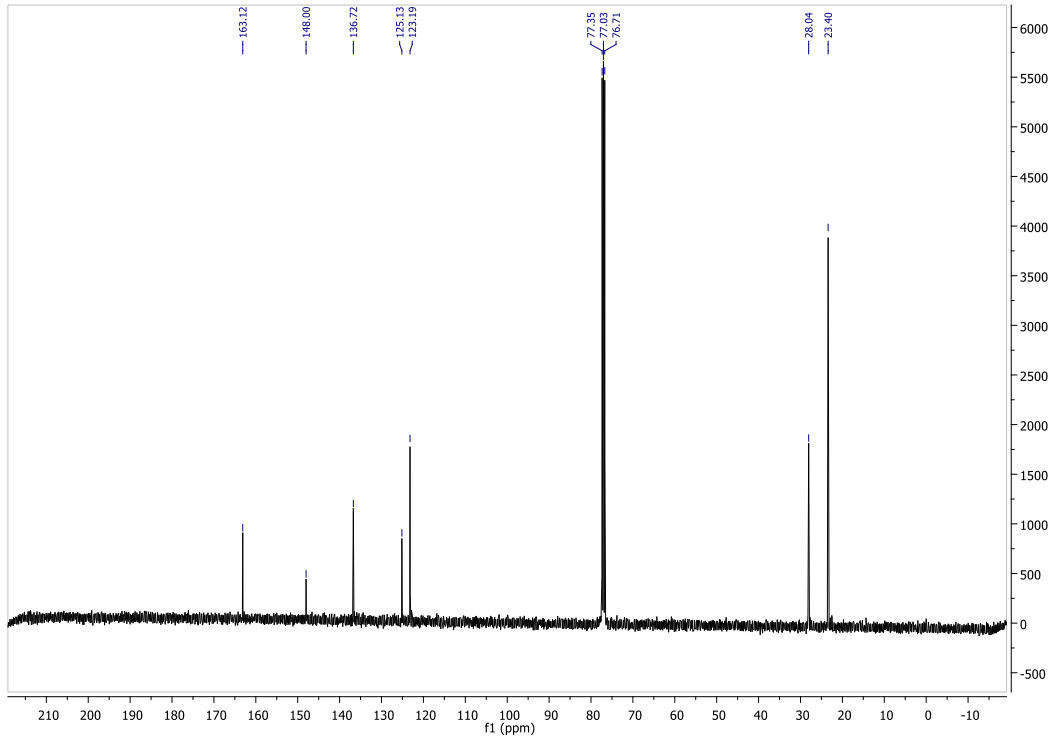
Şekil 29. 1a bileşiğinin kütle spektrumu (birinci bölge)



Şekil 30. 1a bileşiğinin kütle spektrumu (ikinci bölge)

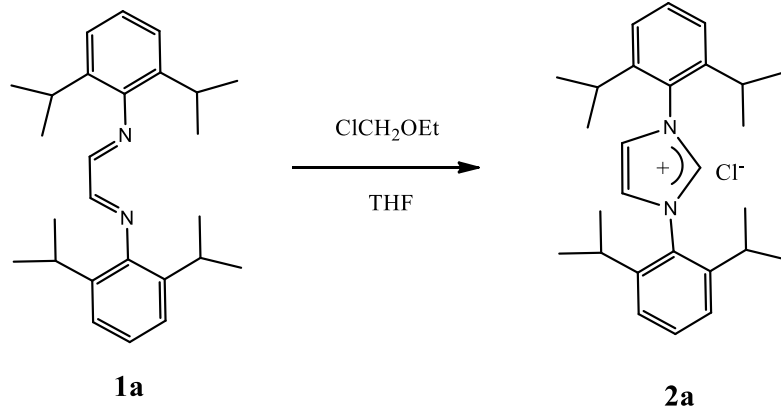


Şekil 31. 1a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



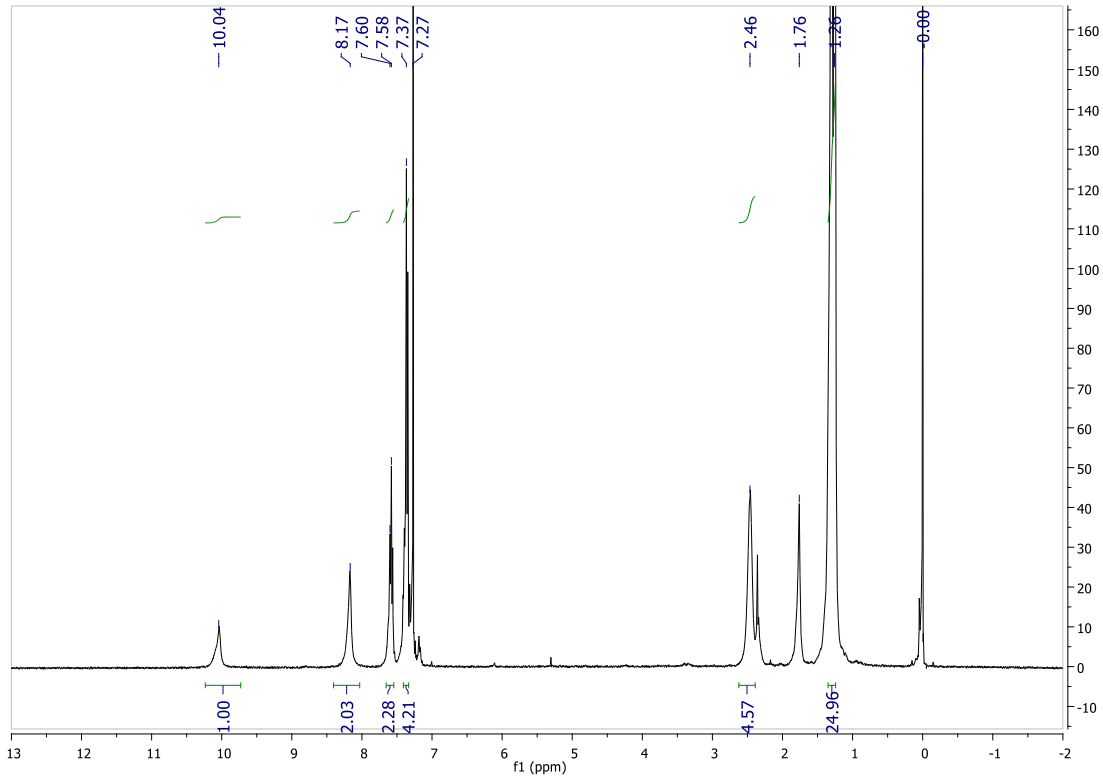
Şekil 32. 1a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Diimin bileşiği **1a** saf bir şekilde izole edildikten sonra N-heterosiklik karbon öncülleri olan imidazoliyum tuzlarının sentezine geçilmiştir. Klorometil etil eter ve konjuge diimin varlığında halka kapanma reaksiyonu ile ilgili imidazoliyum tuzlarının sentezi tetrahidrofuran (THF) varlığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 33). 1a ve klorometil etil eter bileşiği THF içerisinde $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 8 saat süre ile karıştırılmış ve elde edilen kirlili beyaz bileşik basit süzme işlemi ile ayrılmıştır. Elde edilen katı metanol ile yıkanmış ve 2a bileşiği beyaz bir katı şeklinde % 45 verim ile izole edilmiştir. Elde edilen klor tuzu yüksek kaynama noktası nedeniyle GC analizi için uygun değildir. Bu sebeple yapı analizi sadece ^1H ve ^{13}C NMR ile yapılmış, elde edilen spektrum verileri literatür ile kıyaslanmıştır [32]. 1b bileşiğinin ^1H NMR spektrumu CDCl_3 içerisinde alınmıştır (Şekil 31). 10.04 (s, 1 H) ppm bölgesinde beşli halkanın azot atomları arasında kalan tekli C-H grubuna ait olduğu belirlenmiştir. 8.17 (s, 2 H) bölgesinde çıkan sinyal ise imidazoliyum halkasının arka kısmında kalan $-\text{CH}=\text{CH}-$ gruplarına aittir. 7.59 (t, $J = 7.9\text{ Hz}$, 2H) ve 7.37 (d, $J = 7.9\text{ Hz}$, 4H) ppm bölgesindeki sinyaller 2,6-isopropilfenil grubunun aromatik protonlarının varlığını işaret etmektedir. İsopropil grubuna ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ait $-\text{CH}$ sinyali 2.46 (m, 4 H) ppm' de çıkarken metil protonları 1.26 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 24 H) ppm bölgesinde çıkmaktadır. Bütün sinyal ve integrasyon değerleri literatür ile uyumludur [32].

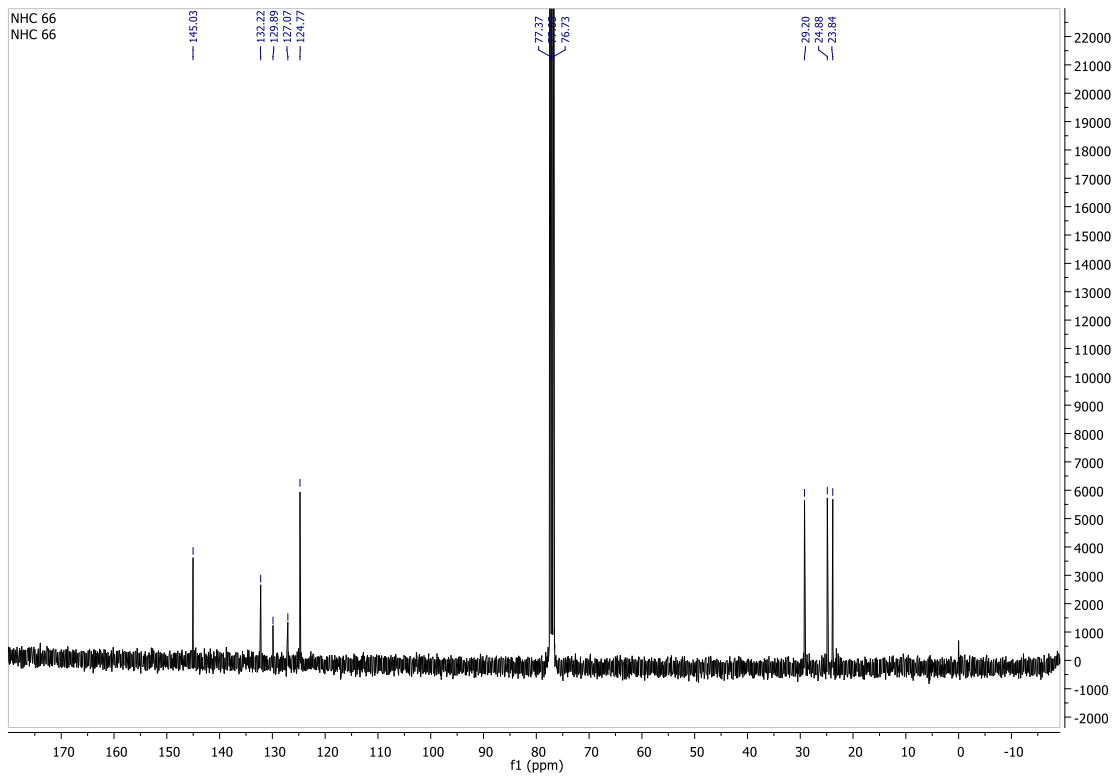


Şekil 33. 2a bileşiğinin sentezi

2a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 35) incelendiğinde ise 145.03 ppm'de (-N-CH-N-) karbonunun sinyal verdiği, imidazol halkasının arka kısmındaki C=C grubunun ise 132.22 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir. 2,6-disopropil fenil karbonları 127.07 ve 124.77 ppm'de çıkarken, isopropil ve metil karbonları 29.20 ve 24.88 ppm'de sinyal vermektedir.



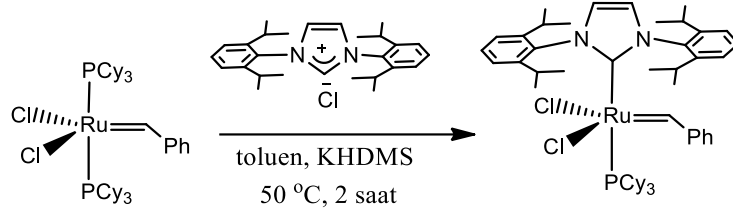
Şekil 34. 2a bileşğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 35. 2a bileşğinin ¹³C NMR spektrumu

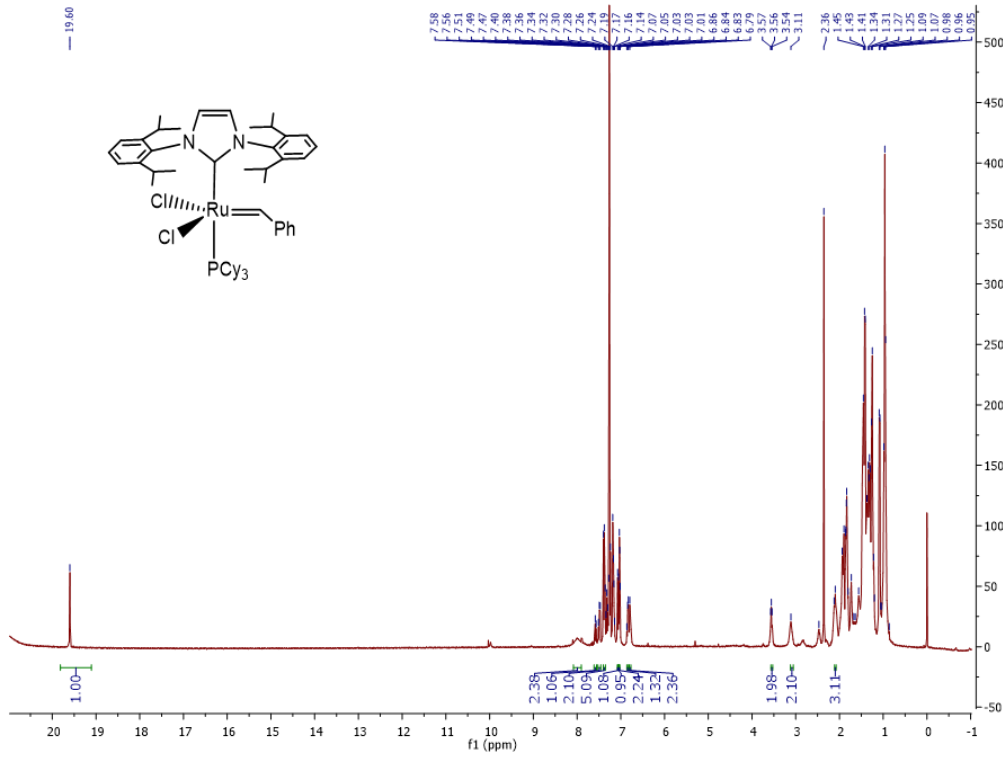
3.2.2. Grubbs İkinci Nesil Katalizörünün Sentezi

İmidazoliyum klorür (2b) tuzu sentezlendikten sonra Grubbs ikinci nesil katalizörünün sentezi yapılmıştır (Şekil 36). G2 katalizörü literatürde Fürstner ve arkadaşları tarafından önerilen metot modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir [33].



Şekil 36. G2 katalizörünün sentezi

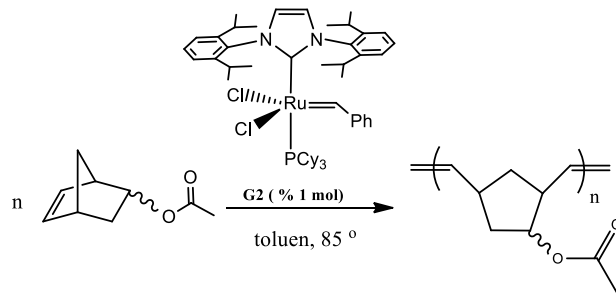
Bu sentez, Grubbs birinci nesil katalizöründeki trisikloheksil fosfin ligandı ile reaksiyon sırasında anlık olarak üretilen NHC ligandının değişimi prensibine dayanmaktadır. Bu amaçla, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil) imidazoliyum klorür bileşiğinin 2-pozisyonundaki karbonuna bağlı (-CH) hidrojenini koparıp karben yapısının eldesi için kuvvetli baz olarak potasyum bis(trimetil silil) amit (KHDMS) bileşiği kullanılmıştır. Bu baz sterik engeli dolayısıyla rutenyuma koordine olmaması sebebiyle tercih edilmiştir. Grubbs ikinci nesil katalizörü tolüen içerisinde 50 °C'de sentezlenmiştir. Elde edilen gül kuru rengindeki bileşik n-pentan ile yıkanmış ve yüksek vakum altında kurutulmuştur. G2 kompleksi ¹H NMR metodu ile karakterize edilmiştir (Şekil 37). Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda 19.60 ppm'de alkiliden protonuna ait sinyal tekli olarak çıkmıştır. Bu, sentezin herhangi bir izomerizasyon veya alkiliden yan ürünü oluşturmadan yürüdüğünü ve reaksiyon sonunda sadece Grubbs ikinci nesil katalizörünün elde edildiğini açıkça ortaya koymaktadır. Spektrumun kalanı incelendiğinde ise imidazoliyum halkası arka tarafına (-HC=CH-) ait sinyaller 7.98 (br, 2H)'de çıkarken aromatik proton sinyalleri 7.40-6.79 ppm arasında çıkmaktadır. Elde edilen ¹H spektrumu literatür ile tam uyumludur [33].



Şekil 37. G2 kompleksinin ^1H NMR spektrumu

3.3. G2/Alkin İkilili Sistemleri ile Katalizlenmiş ROMP Reaksiyonları

G2 katalizörü sentezlendikten sonra ilk denemeler 5-norbornen-2-il asetat monomerinin ROMP reaksiyonu üzerinde alkin kullanılmadan %1 G2 katalizörü varlığında yapılmıştır (Şekil 38).



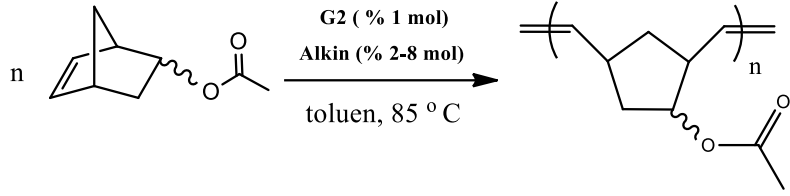
Şekil 38. G2 varlığında ROMP reaksiyonları

Bu reaksiyon sonunda % 95 verim ile poli(5-norbornen-2-il-asetat) izole edilmiştir. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı (M_n) 137 kDa, heterojenlik indeks değeri (PDI) ise 1.5'dir. Sonraki deneylerde % 1 G2 katalizörüne ek olarak reaksiyon ortamına molce %2-8 arasında değişen uç alkinler (A1-11) eklenmiş ve monomer eklenmeden önce 85 °C'de yarım saate reaksiyona sokulmuştur. Yarım saat sonunda

reaksiyon ortamına monomer eklenerek reaksiyon 85 °C'de 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen polimerler ¹H, ¹³C NMR ve GPC metotlarıyla karakterize edilmiştir. Bu çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 3'de özetlenmiştir.

Tablo 3'de elde edilen sonuçların daha iyi yorumlanabilmesi için M_n değerleri grafiğe geçirilmiştir. Grafik 4'de 2/1; alkin/Ru oranı kullanılarak elde edilen ROMP polimerlerinin M_n değerleri büyükten küçüğe doğru sıralanmıştır. Bu grafiğe göre 2/1; alkin/Ru oranlarında elde edilen en yüksek M_n değeri (667 kDa) alkil asetilen türevi olan pentametildisililasetilen (A11) kullanılarak elde edilirken en düşük değer (325 kDa) propargiltrimetil silan(A10) kullanılarak elde edilmiştir. G1 ile yürütülen ikili sisteme kıyasla G2 ile birlikte alkil asetilen türevleri kullanıldığında oldukça geniş aralıklarda M_n değerlerine (667-325 kDa) sahip ROMP polimerleri elde edilebilmektedir. Bu sonuç G2 katalizörü ile alkil asetilen türevleri arasındaki reaksiyon sonucu oluşan rutenyum alkiliden türevlerinin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.

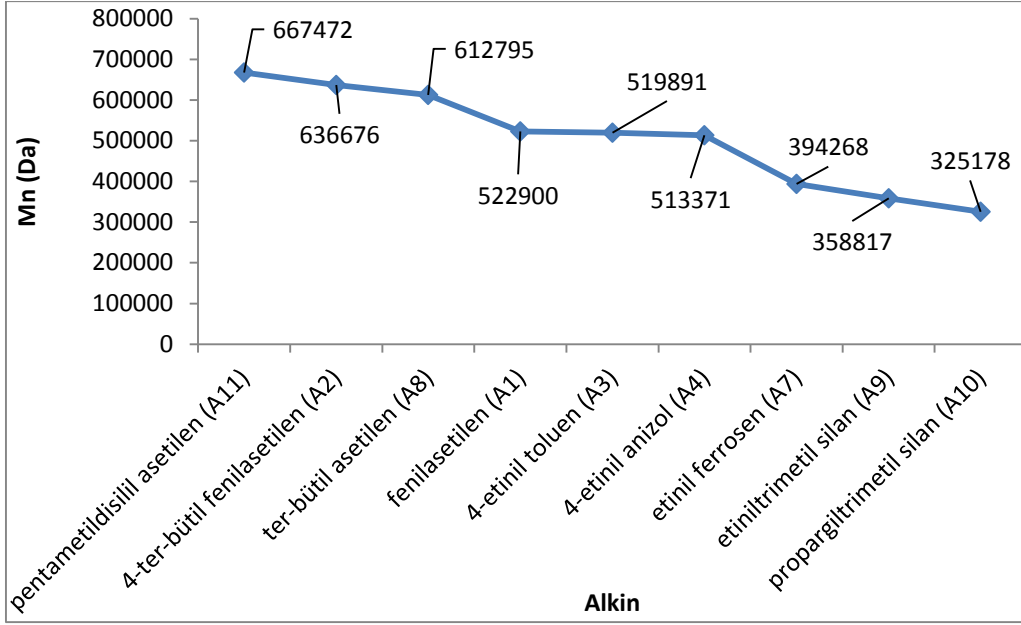
Tablo 3. G2/Alkin İkili Sistemi Tarafından Katalizlenmiş 5-norbornen-2-il asetat Monomerinin ROMP Reaksiyonlarına ait M_n ve PDI Değerleri

				
M_n (kDa) ^a				
Alkin/Ru (G1)				
Deney	Alkin ^b	2/1	4/1	8/1
1	-	137 (1.5)		
2	A1	530 (1.5) ^c	492 (1.6)	379 (1.6)
3	A2	636 (1.3)	573 (1.6)	480 (1.7)
4	A3	520 (1.4)	460 (1.7)	203 (2.2)
5	A4	513 (1.6)	354 (1.6)	276 (2.1)
6	A5	632 (1.5)	670 (1.8)	640 (1.9)
7	A6	603 (1.6)	680 (1.6)	640 (1.7)
8	A7	394 (1.7)	290 (1.6)	215 (1.5)
9	A8	613 (1.3)	558 (1.7)	386 (1.9)
10	A9	359 (1.7)	258 (1.7)	201 (1.8)
11	A10	325 (1.4)	199 (1.6)	31 (1.9)
12	A11	667 (1.4)	338 (1.5)	180 (1.9)

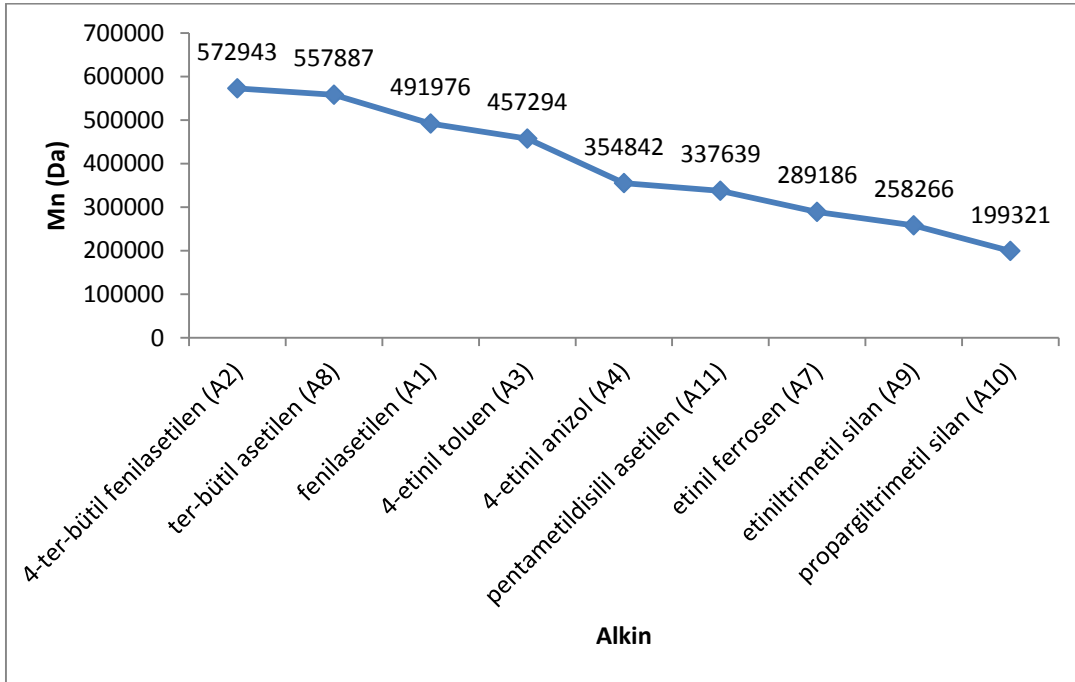
a: poli(MMA) standartlarına karşı THF kullanılarak GPC analizleri ile belirlenmiştir.

b: Alkin yapıları için şekil 26' ya bakınız.

c: PDI değerleri parantez içinde verilmiştir.

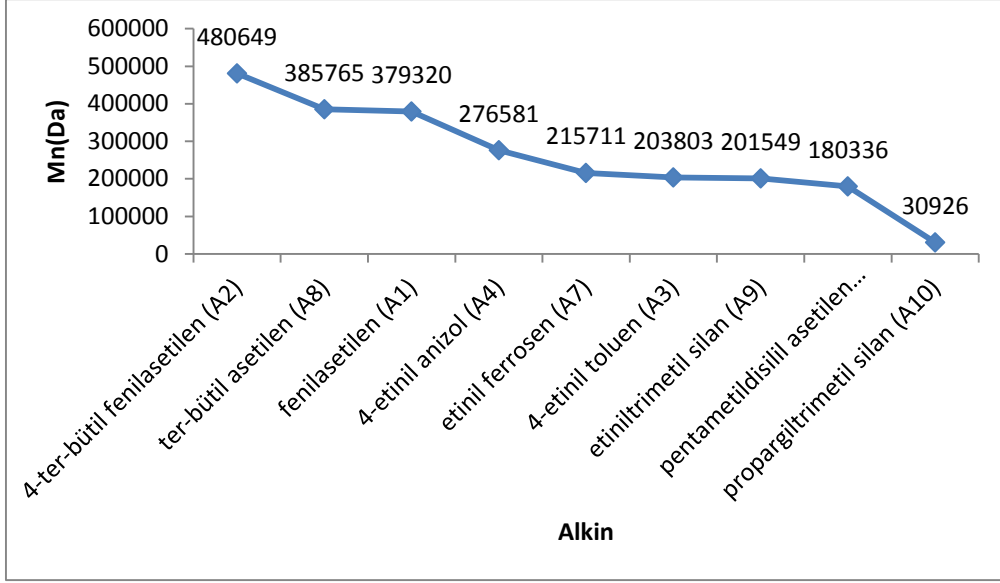


Grafik 4. Alkin/Ru (2/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değışimleri



Grafik 5. Alkin/Ru (4/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değışimleri

Alkin/Ru oranı 4/1'e çıkarıldığında ise polimerlerin M_n değerlerinde değışim eğilimi aynı şekilde devam etmiş, en yüksek M_n değeri (572 kDa) 4-ter-butül fenil asetilen (A2) ile elde edilirken en düşük M_n değeri (199 kDa) propargil trimetil silan (A10) kullanımı ile elde edilmiştir (Grafik 5).



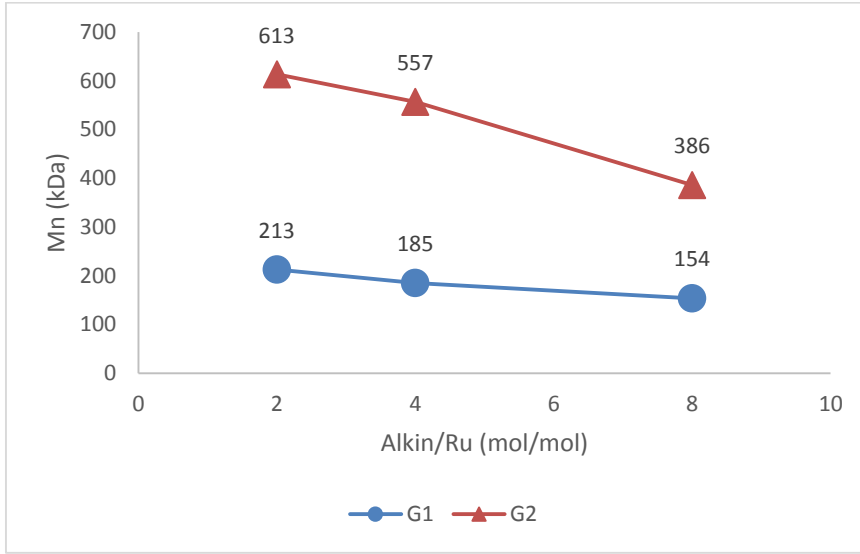
Grafik 6. Alkin/Ru (8/1) oranında sübstitüentlere bağlı olarak M_n değişimleri

Alkin/Ru oranı 8/1'e çıkarıldığında tersiyer-butilasetilen gene yüksek molekül ağırlıklı polimer (M_n: 385 kDa) vermiştir. En yüksek M_n değeri (480 kDa), 4-ter-butill fenilasetilen (A2) varlığında elde edilirken, en düşük M_n değeri (31 kDa) propargil trimetil silan (A10) varlığında gerçekleşmiştir. Grafik 6 incelendiğinde alkil asetilen türevleri kullanıldığında ROMP polimerlerinin M_n değerleri 386-31 kDa arasında kontrol edilirken aril asetilen türevlerinde bu kontrol aralığı 480-203 kDa'dır.

Tablo 3 incelendiğinde hem alkil hem de aril asetilen türevlerinin G2 katalizörü ile birlikte kullanımı ile ROMP polimerlerin molekül ağırlıkları (M_n) 667-31 kDa aralığında kontrol edilebilmektedir. Fakat orto-substitute aril asetilen türevleri olan 2-etinil toluen (A5) ve 2-etinil anizol (A6) kullanımı ile ROMP reaksiyonları üzerinde herhangi bir kontrol sağlanamamıştır. Bu sonuçlar ön görümüzü doğrulamış, daha iyi σ -verici ve sterik engele sahip N-heterosiklik karben ligantlarının kullanımı ile 14 elektronlu rutenyum alkiliden ara ürünlerin kararlı kılınabildiğini göstermiştir.

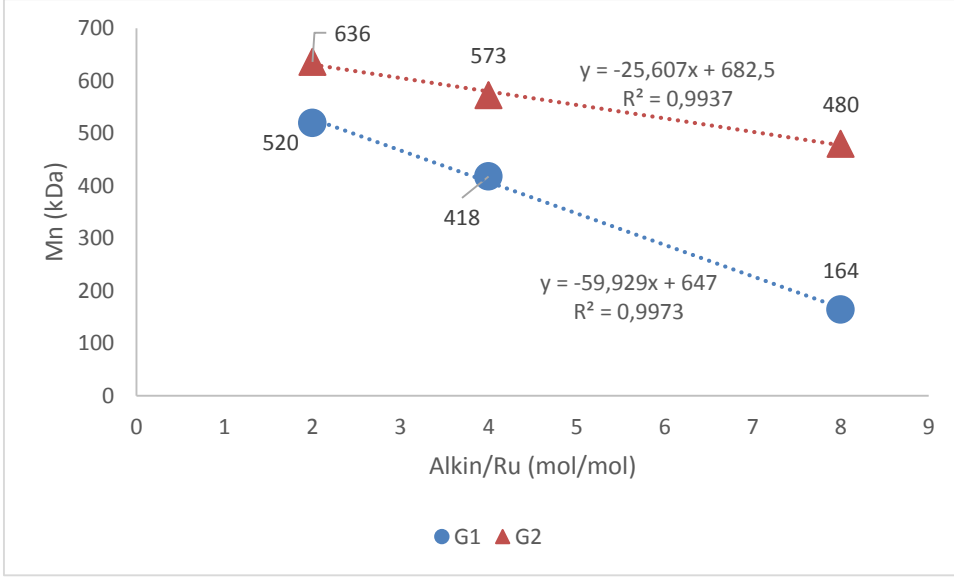
3.4. Alkin/Ru İkili Sistemlerinde Grubbs Birinci ve İkinci Nesil Katalizörlerinin Kıyaslanması

G1 ve G2 kompleksleri ve uç alkinler varlığında ROMP reaksiyonları gerçekleştirildikten ve sonuçlar yorumlandıktan sonra iki katalizörün etkinlik kıyaslaması yapılmıştır. İlk kıyaslama sonuçları alkil asetilen türevleri üzerinde, hedef alkin olarak ter-butil-asetilenin (A8) sonuçları seçilerek yapılmıştır. Ter-butil asetilenin G1 ve G2 ile birlikte kullanıldığı ROMP reaksiyon sonuçları grafiğe dökülmüştür (Grafik 7).



Grafik 7. G1 ve G2 katalizörlerinin tersiyer-bütül asetilen varlığında ROMP sonuçları Grafik 7’de açıkça görüldüğü gibi ter-butil asetilen (A8) G1 ile birlikte kullanıldığında ROMP reaksiyonları üzerinde herhangi bir kontrol sağlanamazken, aynı alkin G2 ile birlikte kullanıldığında ROMP polimerinin molekül ağırlığı 613-386 kDa arasında kontrol edilmektedir.

Benzer bir grafik 4-ter-butil-fenilasetilen için oluşturulmuş ve veriler Grafik 8’de özetlenmiştir.



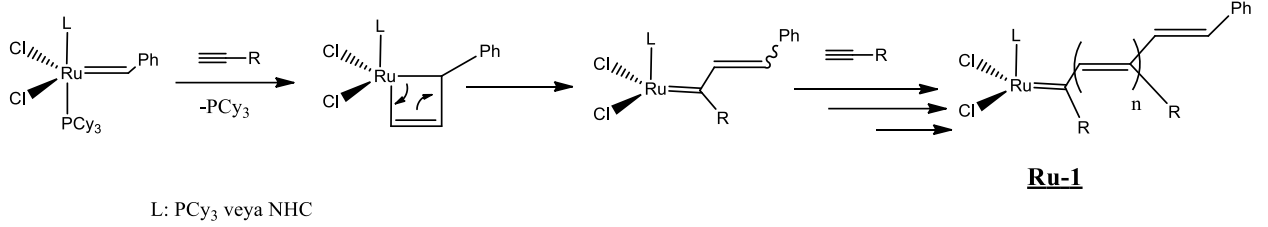
Grafik 8. 4-ter-bütül fenilasetilen varlığında G1 ve G2'nin aktivite kıyaslaması

4-ter-butyl-fenilasetilenin G1 ve G2 ile birlikte kullanıldığı ROMP reaksiyonlarında G2 daha yüksek molekül ağırlıklı ROMP polimerleri verirken G1 göreceli olarak daha düşük ağırlıklı fakat geniş bir aralıkta M_n dağılımı olan polimerler vermiştir. Grafik 8'de oluşturulan her iki eğim çizgisinin R^2 değerlerine baktığımızda G2'nin R^2 değeri 0.9937 iken G1'in R^2 değeri 0.9973'dür. Bu sonuçlar her iki reaksiyonunda kontrollü yürüdüğünü fakat G1'in G2'ye kıyasla aril asetilen türevleri varlığında daha kontrollü yürüdüğünü göstermektedir.

3.5. ROMP Polimerlerinin M_n Değerlerindeki Değişimin Alkin Konsantrasyonu ile İlişkilendirilmesi

Elde edilen polimerizasyon sonuçlarına göre alkin/Ru oranının artmasıyla birlikte ROMP polimerlerinin M_n değerleri düşmektedir. Bu düşüşün katalitik döngüyle ilişkilendirilmesi gerekmektedir. Şekil 39 'da görüldüğü gibi rutenyum alkiliden komplekslerinin alkinler ile reaksiyonu sonucu **Ru-1** ara ürünü oluşmaktadır. Katalitik aktiviteyi belirleyen bu ara ürünün aktivitesidir. İlk başlarda artan alkin konsantrasyonunu Ru-1'in oluşum hızını arttıracığı, bu artış ile birlikte polimerizasyon reaksiyonun başlangıç hızı artacağı düşünülmüştür. Bu bağlamda artan alkin konsantrasyonu ile ROMP reaksiyonunun başlama hızının artacağı ve artan alkin/Ru oranları ile birlikte polimerin molekül ağırlığında bir düşüş olacağı öngörülmüştür. Reaksiyonun kontrollü bir şekilde yürüdüğünün ve başlangıç hızının artmasının bir sonucu PDI değerlerinde artan alkin/Ru oranıyla birlikte bir düşme beklenmektedir. Fakat Tablo 2 ve 3'de verilen polimerlerin heterojenlik indeks (PDI)

değerlerine bakıldığında artan alkin/Ru oranları ile PDI değerlerinde bir azalma olmadığı aksine neredeyse bütün deney setlerinde PDI değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu artan alkin konsantrasyonunun ROMP reaksiyonunun başlangıç hızını değiştirdiği hipotezimizi çürütmüştür.

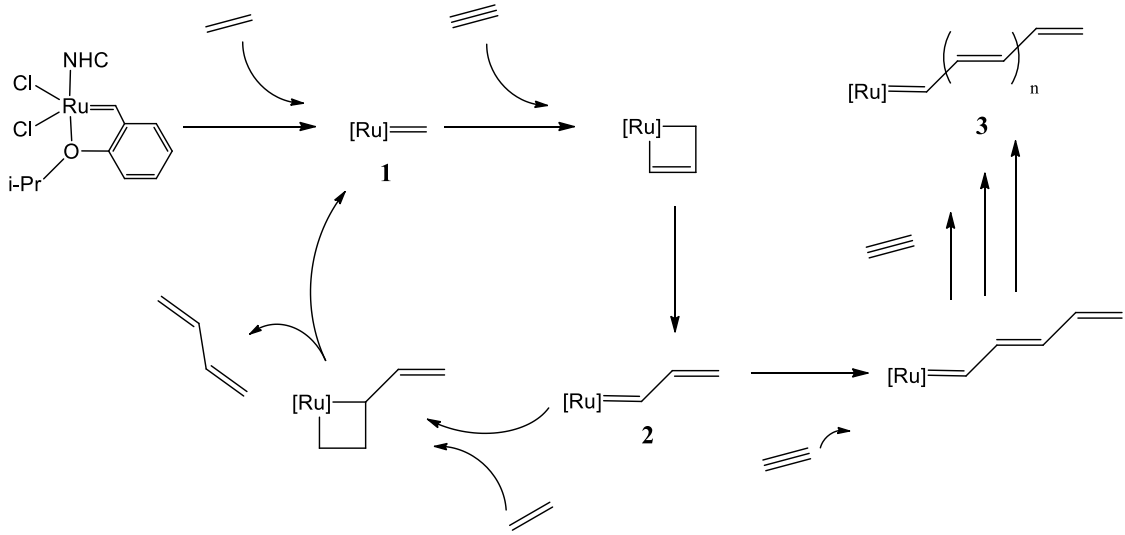


Şekil 39. Rutenyum alkiliden (Ru-1) bileşiğinin oluşum reaksiyonu

Reaksiyon mekanizması daha detaylı incelendiğinde ise **Ru-1** ara ürünündeki konjugasyon derecesini belirten “n” sayısının artan alkin/Ru oranı ile birlikte arttığı ve bu artan konjugasyonun bir sonucu olarak katalitik kararlılığın düştüğü görülmüştür. Tablo 2’deki 10 nolu deney sonucu incelendiğinde artan alkin/Ru oranıyla birlikte ROMP polimerinin M_n değeri azalmakta 8/1 değerinde ise hiç polimer elde edilmemektedir. Ayrıca Tablo 2 ve 3’deki sonuçlar incelendiğinde polimerlerin PDI değerlerinin, alkin/Ru oranı 2/1 ve 4/1 olduğunda 1.3-1.7 aralığında iken alkin/Ru oranı 8/1’e çıktığında PDI değerlerinin 1.9-2.2 aralığına çıktığı görülmüştür.

3.6. Reaksiyon Mekanizması

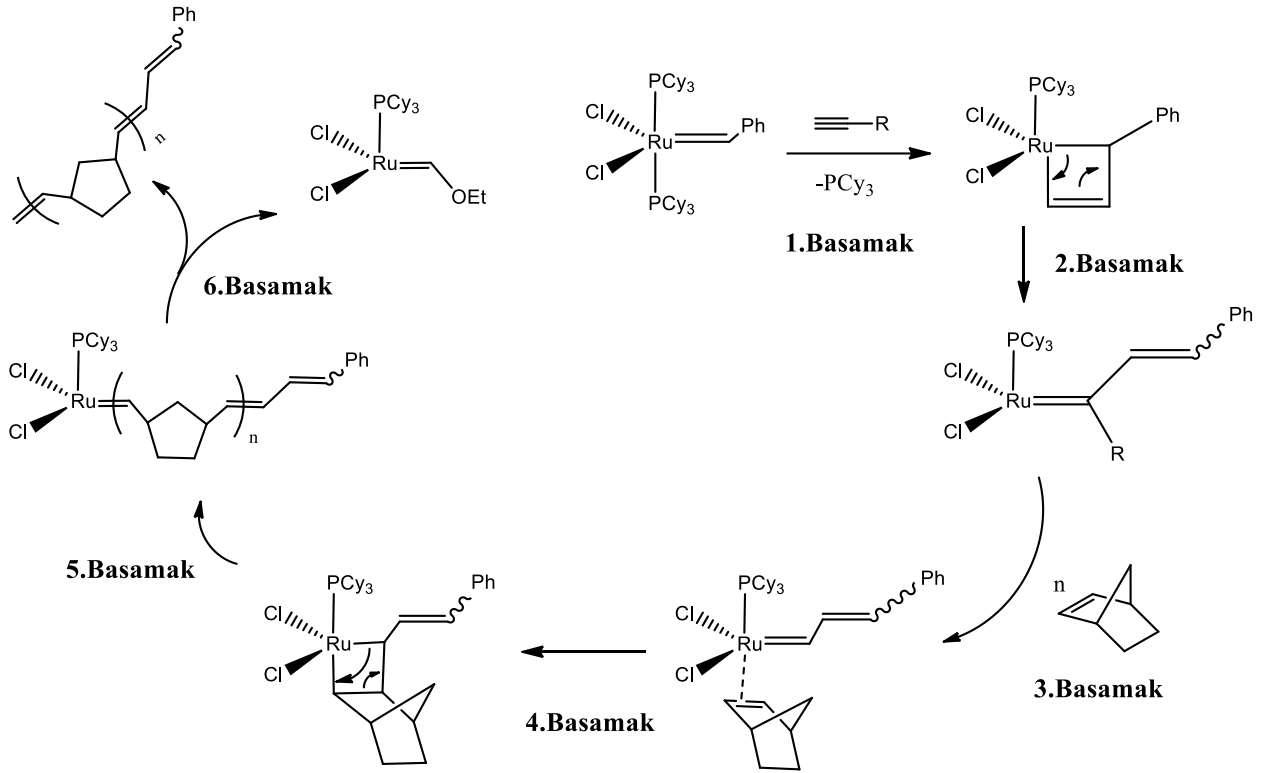
Çalışmanın bu kısmında iyi bilinen rutenyum alkiliden bileşikler olan birinci ve ikinci nesil Grubbs katalizörlerinin uç alkinler ile etkileşimleri incelenmiş ve yürütülen katalitik sürece uygun bir mekanizma önerilmiştir. Enin metatez [34] son yıllarda sentetik organik kimyacıların ilgilendiği önemli bir konudur. Enin metatez bir alken (-en) ve bir alkin (-in) yapısının metatetik yollarla bir araya gelerek konjuge 1,3-dien yapılarını oluşturma reaksiyonlarıdır. Literatürde enin metatez reaksiyonları için Şekil 40’ da gösterilen genel bir mekanizma önerilmiştir.



Şekil 40. Enin metatez mekanizması

Literatürde önerilen bu mekanizmaya göre **1** nolu rutenyum alkiliden ara ürünü bir mol asetilen ile reaksiyona girerek önce bir rutenosiklobüten halkası oluşmakta, daha sonra bu halka konjuge 1,3-dien rutenyum alkiliden bileşiğine dönüşmektedir. Bu basamaktan sonra ortamda olefinin fazlası varsa reaksiyon 1,3-olefinik ürünü vermek üzere devam etmekte ve katalitik döngü başa dönmektedir. Fakat **2** nolu ara ürün oluştuğundan sonra reaksiyon ortamında asetilenin fazlası var ise rutenyum alkiliden bileşiği üzerindeki konjugasyon artmakta ve **3** nolu ara ürün oluşmaktadır. Bu açıdan bakıldığında çalışmadaki kullanılan mekanistik sistem **3** nolu ara ürünün oluşma aşamasına kadar benzerlik göstermektedir.

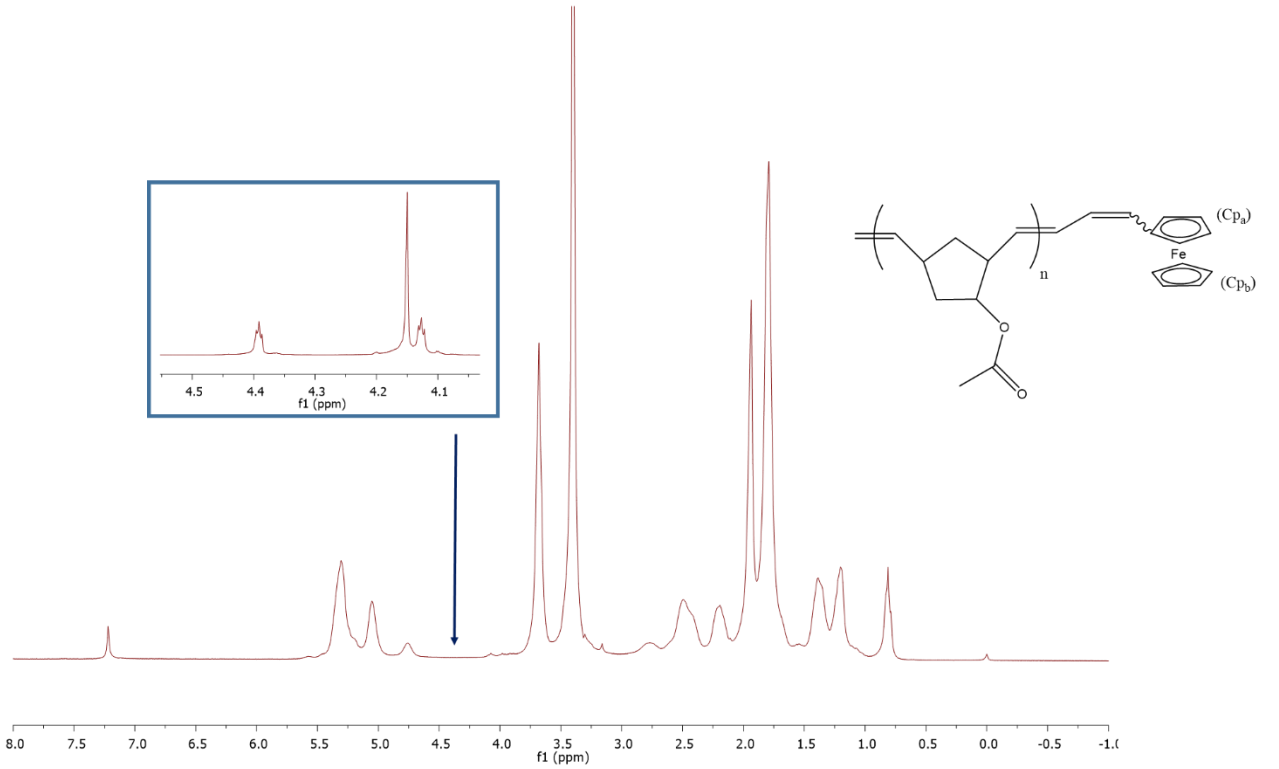
Yapılan bu çalışmada geliştirilen katalitik sistem; G1 ve G2 katalizörleri/ uç alkin ikili sistemi varlığında gerçekleştirilen ROMP reaksiyonları için önerilen mekanizma aşağıda verilmiştir (Şekil 41).



Şekil 41. Alkin/Ru ikili katalitik sistemi için önerilen mekanizma

Bu mekanizmaya göre birinci basamakta fosfin ligandı rutenyum merkezinden ayrılmakta ve bir koordinasyon boşluğu oluşturmaktadır. Oluşan koordinasyon boşluğuna asetilen koordine olmakta ve ikinci basamakta oluşan rutenosiklobüten halkası açılarak konjuge rutenyum alkinden türevlerine dönüşmektedir. Bu aşamadan sonra eklenen norbornen rutenyum merkezi ile siklobutan halkası oluşturmakta ve reaksiyonun ilerlemesi sonucu beşinci basamaktaki polimerik yapı oluşmaktadır. Bu yapının uç grubundaki aktif rutenyum etilvinil eter eklenerek yapıdan ayrılmakta ve polimerizasyon reaksiyonu sonlanmaktadır. Bu mekanizmaya göre alkine bağlı uç gruplar son ürün olan polimerik yapının içerisinde yer almaktadır. Bu mekanizmanın geçerliliğin kontrol edilmesi için ROMP reaksiyonları Grubbs ikinci nesil katalizörü ve etinil ferrosen içeren katalitik sistem kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ferrosen grubunun polimer ürünün zincir sonunda yer alıp almadığı ^1H NMR analizleri ile takip edilmiştir. Ferrosenin alkin olarak seçilmesindeki amaç siklopentadienil halkalarının 4.5- 4.0 ppm bölgesinde verdikleri spesifik proton sinyallerinin olmasıdır. Bu amaçla yapılan deneyde etinil ferrosen/Ru oranı 4/1 seçilmiş ve reaksiyon sonunda molekül ağırlığı (M_n) 215 kDa olan poli(5-

norbornen-2-il-asetat) bileşiği izole edilmiştir. Bu polimerden alınan örnekler $CDCl_3$ içerisinde çözölmüş ve 1H NMR ile analiz edilmiştir (şekil 42). İlk bakışta ferrosenin siklopentadienil grubuna ait spesifik sinyaller gözlemlenmese de spektrum daha detaylı incelenip, ilgili bölge büyütöldüğünde Cp_a ve Cp_b halkaları üzerindeki protonlara ait 4.40, 4.15 ve 4.13 ppm'de ferrosenin varlığını işaret eden sinyaller görölmüştür. Bu sinyaller diğer alkinler kullanılarak sentezlenen poli(5-norbornen-2-il-asetat) bileşiğinde gözlemlenmemiştir. Bu sonuç bizlere alkin yapısının mekanizmada yer aldığını ve polimer zincir sonuna eklendiğini göstermektedir.



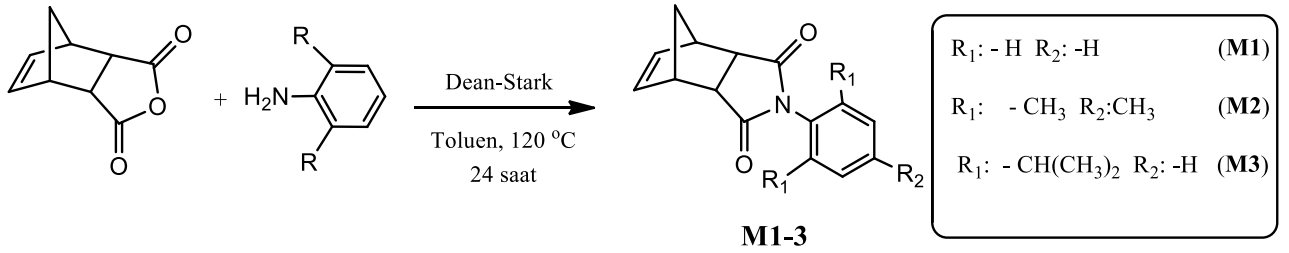
şekil 42. Ferrosen grubu içeren poli(5-norbornen-2-il-asetat) bileşiğinin 1H NMR spektrumu

3.7. Endo-5-norbornen-2-dikarboksimit türevlerinin G2/Alkin İkili Sistemleri Varlığında ROMP Reaksiyonları

Katalizör sistemi ile ilgili bütün parametreler tarandıktan ve mekanistik çalışmalar yapıldıktan sonra G2/fenilasetilen ikili sisteminin aktifliği endo-5-norbornen-2-dikarboksimit türevleri üzerinde denenmiştir. Ekzo- izomerine kıyasla endo izomerinde halka gerginliği daha düşüktür ve bu sebeple sadece yüksek aktivite gösteren aktif türler ile ROMP reaksiyonu vermektedir. Bu amaçla üç farklı endo-5-

norbornen-2-karboksimit monomeri sentezlenmiş ve ROMP reaksiyonları G2/fenilasetilen ikili sistemi kullanılarak çalışılmıştır.

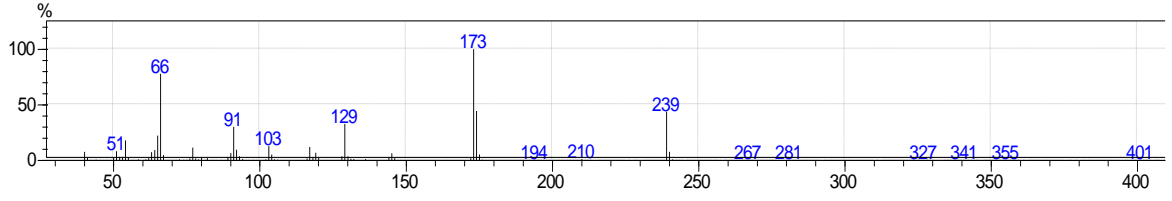
3.7.1. Endo-5-Norbornen-2-karboksimit Türevlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu



Şekil 43. 5-norbornen-2,3-dikarboksilikanhidrit türevlerinin sentezlenmesi

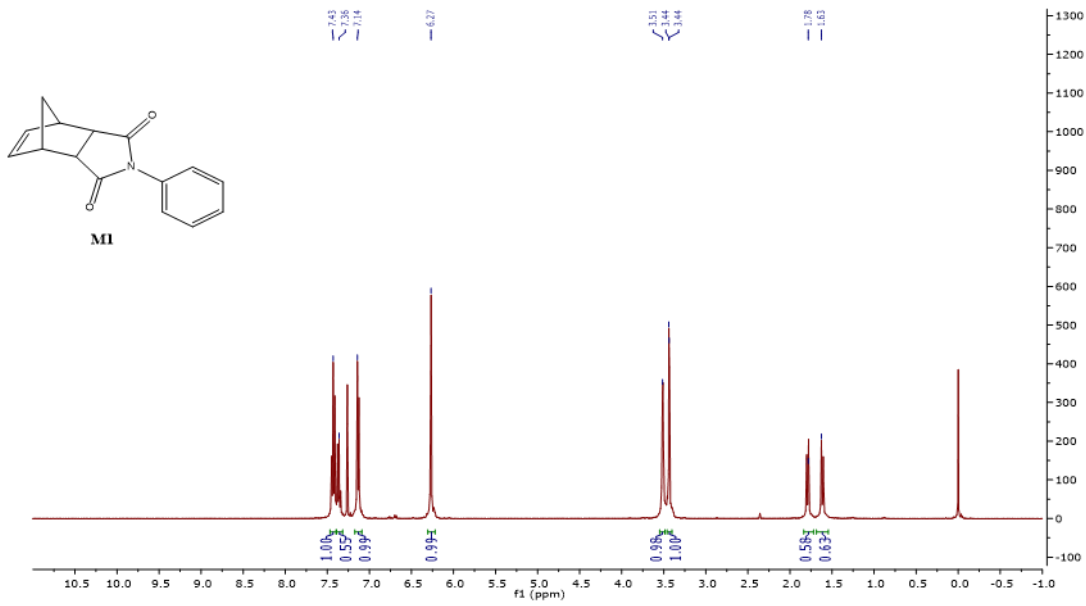
Norbornen türevleri (**M1-3**) endo-5-norbornen-2,3-dikarboksilikanhidrit ve anilin türevlerini kondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir (Şekil 43). Reaksiyon sırasında açığa çıkan suyun uzaklaştırılması ve reaksiyon dengesinin ürünler yönüne kaydırılması için Dean-Stark tuzak sistemi kullanılmıştır. Anilin türevlerinin 1.1 mol eşdeğer fazlasının kullanılması ile istenilen ürünler yüksek saflıklarda elde edilmiştir. Monomer sentezi sırasında anilin grubunun orto pozisyonundaki sterik etki artırılmış, orto grubuna sırasıyla hidrojen (-H), metil (-CH₃) ve isopropil (-CH(CH₃)₂) grupları takılarak sterik engelin monomerin ROMP polimerizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

M1 monomeri kondenzasyon reaksiyonu ile % 85 verim ile sentezlenmiştir [35]. ¹H, ¹³C NMR ve GC-MS metotlarıyla karakterize edilmiştir. Monomerin GC spektrumunda herhangi bir yan ürün gözlemlenmemiş, reaksiyon sonunda tek bir ürünün açığa çıktığı tespit edilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda [M⁺]=239.0 m/z değerinde moleküler iyon piki gözlemlenmiştir (Şekil 44).



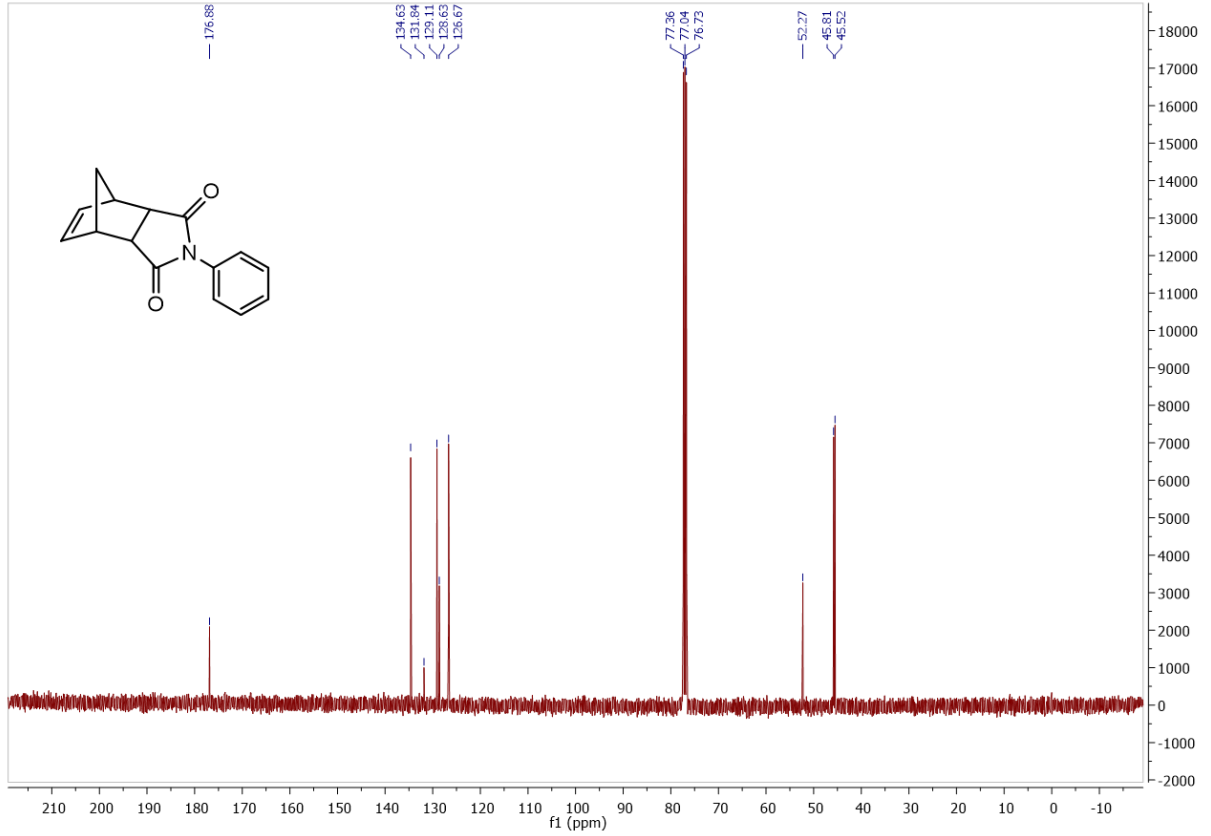
Şekil 44. M1 monomerinin kütle spektrumu

M1 monomerinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde fenil halkasına ait proton sinyalleri 7.43-7.16 ppm arasında, olefinik proton sinyali ise 6.27 (s, 2 H) ppm'de çıkmıştır (Şekil 45). Norbornen halkasının köprü protonlarına ait sinyalleri ise sırasıyla 3.51 (d, 2 H), 3.44 (m, 2 H) ve 1.78-1.63 (m, 2H) ppm bölgelerinde çıkmıştır.



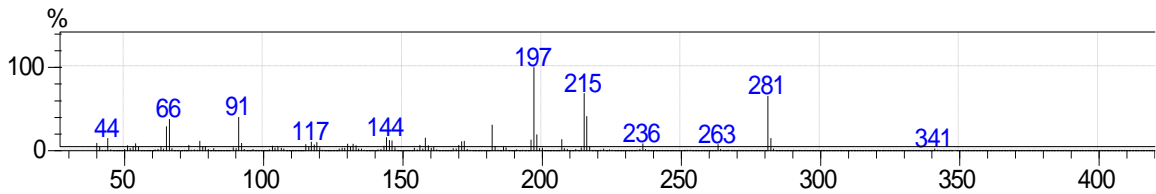
Şekil 45. M1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Ürünlerin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 46) ise karbonil (C=O) grubuna ait sinyal 176.88 ppm'de çıkarken olefinik karbon sinyalleri 134.63 ve 131.84 ppm'de gözlemlenmektedir. Fenil grubuna ait karbon sinyalleri 129.11, 128.63 ve 126.67 ppm'de çıkmaktadır. Norbornen köprü karbon sinyalleri ise 52.27, 45.81 ve 45.52 ppm'de sinyal vermiştir.



Şekil 46. M1 monomerinin ^{13}C NMR spektrumu

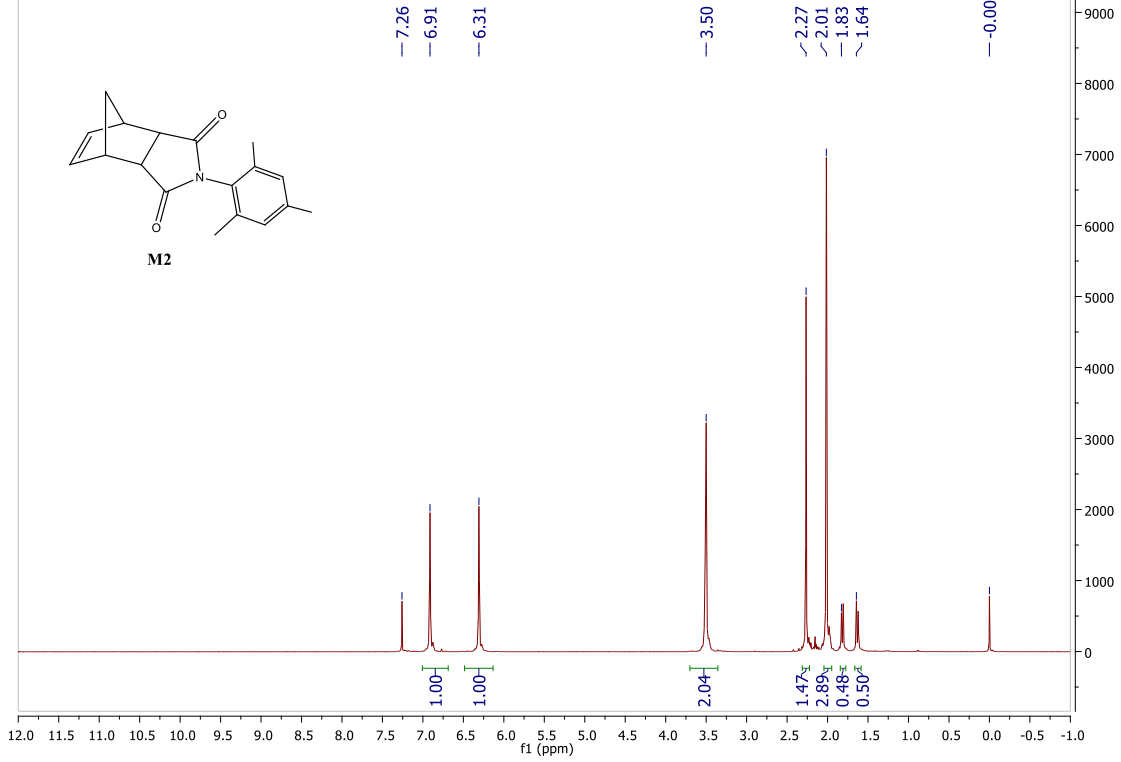
M2 monomeri kondenzasyon reaksiyonu ile % 80 verim ile sentezlenmiştir. Elde edilen ürün ^1H ve ^{13}C NMR analizlerinin yanı sıra GC-MS analizleri ile de karakterize edilmiştir. M2 monomeri herhangi bir yan ürün oluşmadan yüksek saflıkta izole edilmiştir. Ürünün kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon $[\text{M}^+]$ piki 281 m/z değerinde çıkmıştır (Şekil 47).



Şekil 47. M2 monomerinin kütle spektrumu

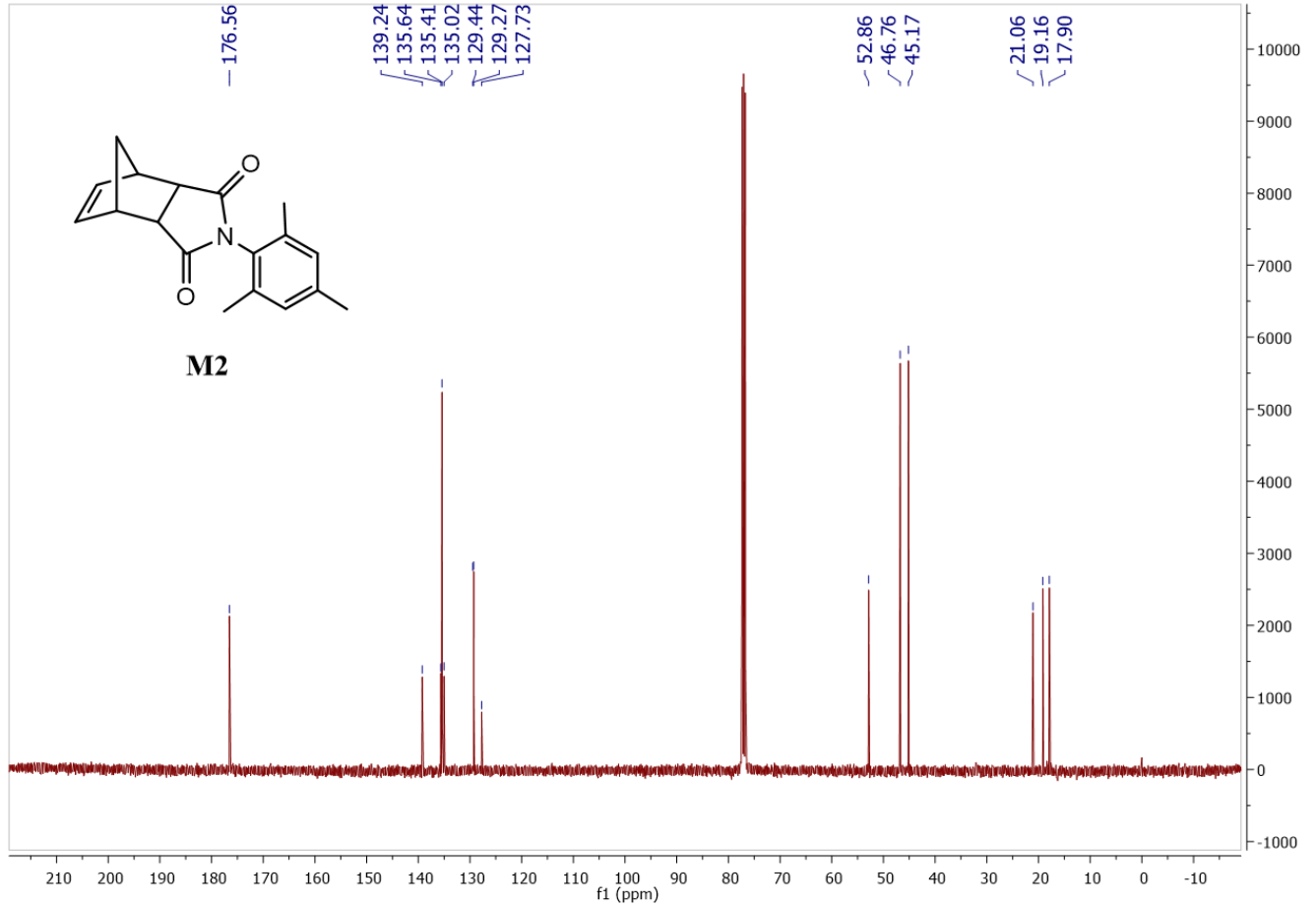
M2 monomerinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 6.91 (s, 2 H) ppm'de eşdeğer iki aromatik proton sinyali, bu sinyali takiben 6.31 (s, 2 H) ppm'de olefinik proton sinyalleri gözlemlenmiştir (Şekil 48). Köprü karbonlarına bağlı proton sinyalleri 3.50 ppm'de üst üste binmiş sinyaller şeklinde 4 H eşdeğerinde görülmüştür. Mesitilen

grubunun orto pozisyonundaki metil protonları ise 2.01 ppm'de 6 H integrasyon değerinde çıkmıştır. Para-metil grubundaki protonlar ise 2.27 (m, 3 H)'de çıkmıştır.



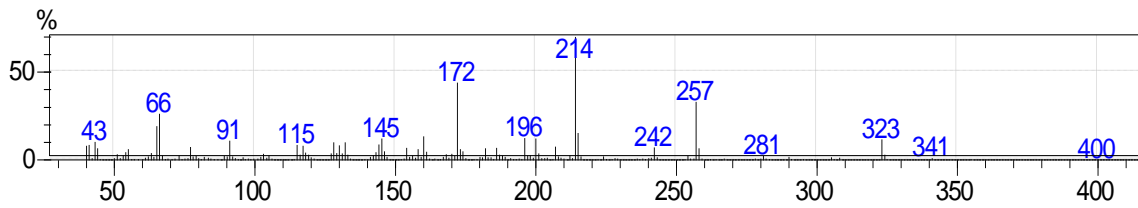
Şekil 48. M2 monomerinin ¹H NMR spektrumu

Bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (Şekil 49) incelendiğinde karbonil grubuna ait sinyal 176.56 ppm'de çıkarken olefinik karbon sinyali 135.64 ppm'de çıkmış, mesitilen grubunun para-pozisyonundaki 6. aromatik karbon sinyali 139.24 ppm'de çıkmıştır. Aromatik grup karbonları sırasıyla 135.41, 135.02, 129.44, 129.27 ve 127.73'de gözlemlenmiştir. Norbornen halkasını oluşturan karbon gruplarının sinyalleri ise 52-45 ve 21-17 ppm aralığında çıkmıştır.

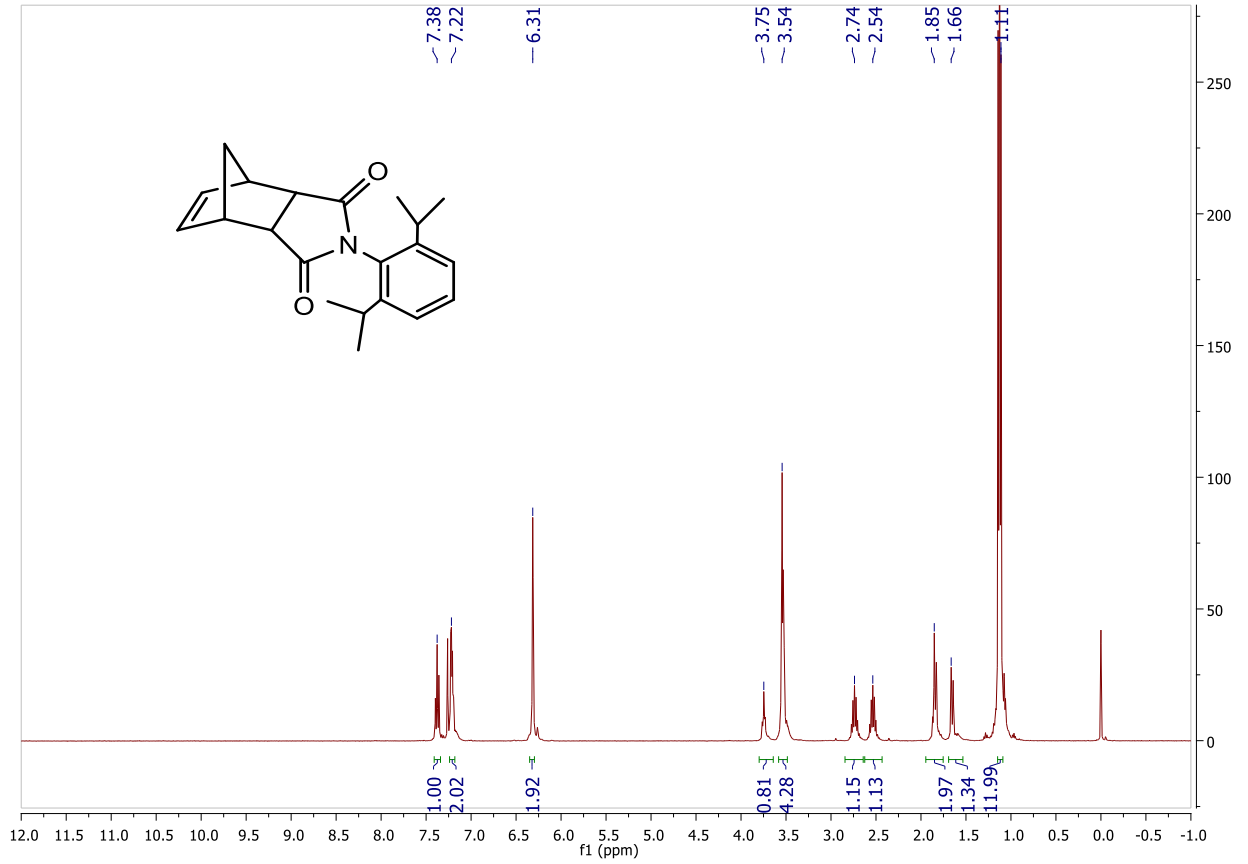


Şekil 49. M2 monomerinin ^{13}C NMR spektrumu

M3 monomeri endo-5-norbornen-2-dikarboksilik anhidrit ve 2,6-diisopropil anilin grubunun kullanılması ile M1 ve M2 sentezi için kullanılan benzer bir protokol ile sentezlenmiştir. M3 monomeri reaksiyon sonunda % 70 verim ile elde edilmiştir. **M3** bileşiği ^1H ve ^{13}C NMR ve GC-MS metotlarıyla karakterize edilmiştir. Gaz kromatografi spektrumu bileşiğin saf olarak sentezlendiğini göstermektedir ve bu bulgu kütle spektrumundaki moleküler iyon piki olan $[\text{M}^+]$: 323 m/z varlığı ile desteklenmiştir (Şekil 50).



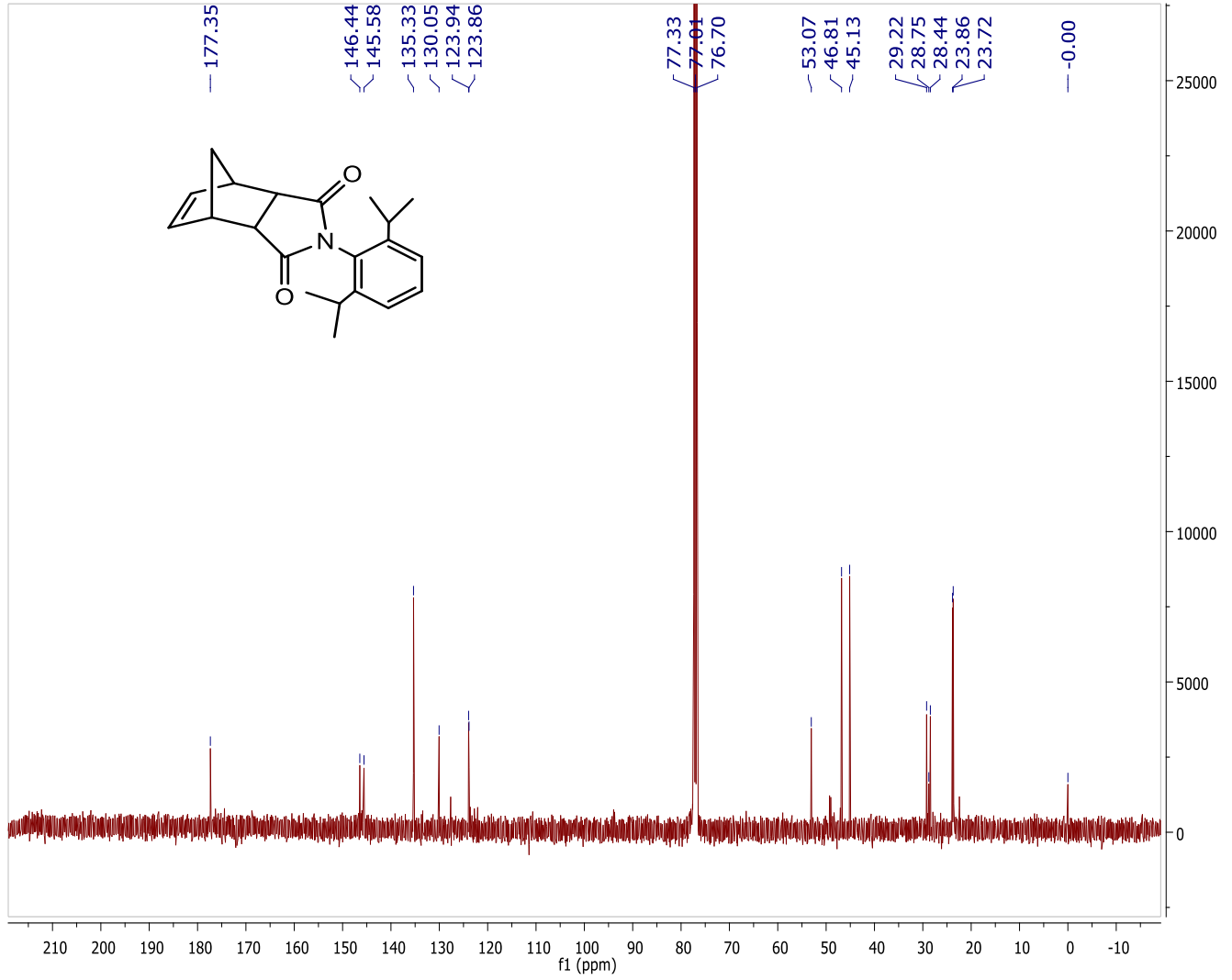
Şekil 50. M3 monomerinin kütle spektrumu



Şekil 51. M3 monomerinin ¹H NMR spektrumu

Ürünün ¹H NMR spektrumu incelendiğinde aromatik proton sinyalleri 7.38 ve 7.22 ppm bölgesinde, olefinik proton sinyalleri ise 6.31 ppm'de 2 H integrasyon eşdeğerinde gözlemlenmiştir (Şekil 51). Norbornen halkasına ait proton sinyalleri sırasıyla 3.74, 3.54, 1.85 ve 1.66 ppm'de çıkarken, fenil grubuna bağlı isopropil ve metil proton sinyalleri 2.74, 2.54 ve 1.11 ppm bölgesinde çıkmıştır.

M3 monomerinin ¹³C NMR analizi bileşiğin beklenen moleküler yapıda olduğu sonucunu desteklemektedir (Şekil 52). Karbonil karbonuna ait sinyal 177.35 ppm'de çıkarken olefinik karbon sinyali 135.33 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbon sinyalleri 146.44, 145.58 (i-Pr-Ar), 130.05, 123.94 ppm ve 123.86 ppm'de gözlemlenmektedir. Norbornen halka karbon sinyallerine ek olarak isopropil ve metil karbon sinyalleri 29.22-23.72 ppm arasında gözlemlenmiştir.

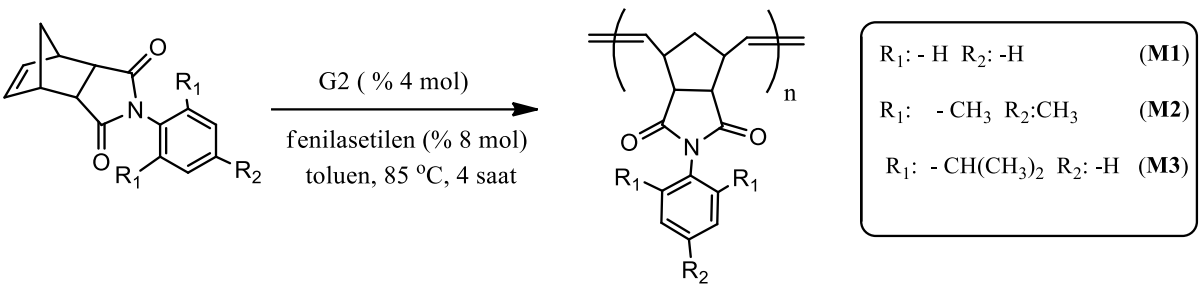


Şekil 52. M3 monomerinin ^{13}C NMR spektrumu

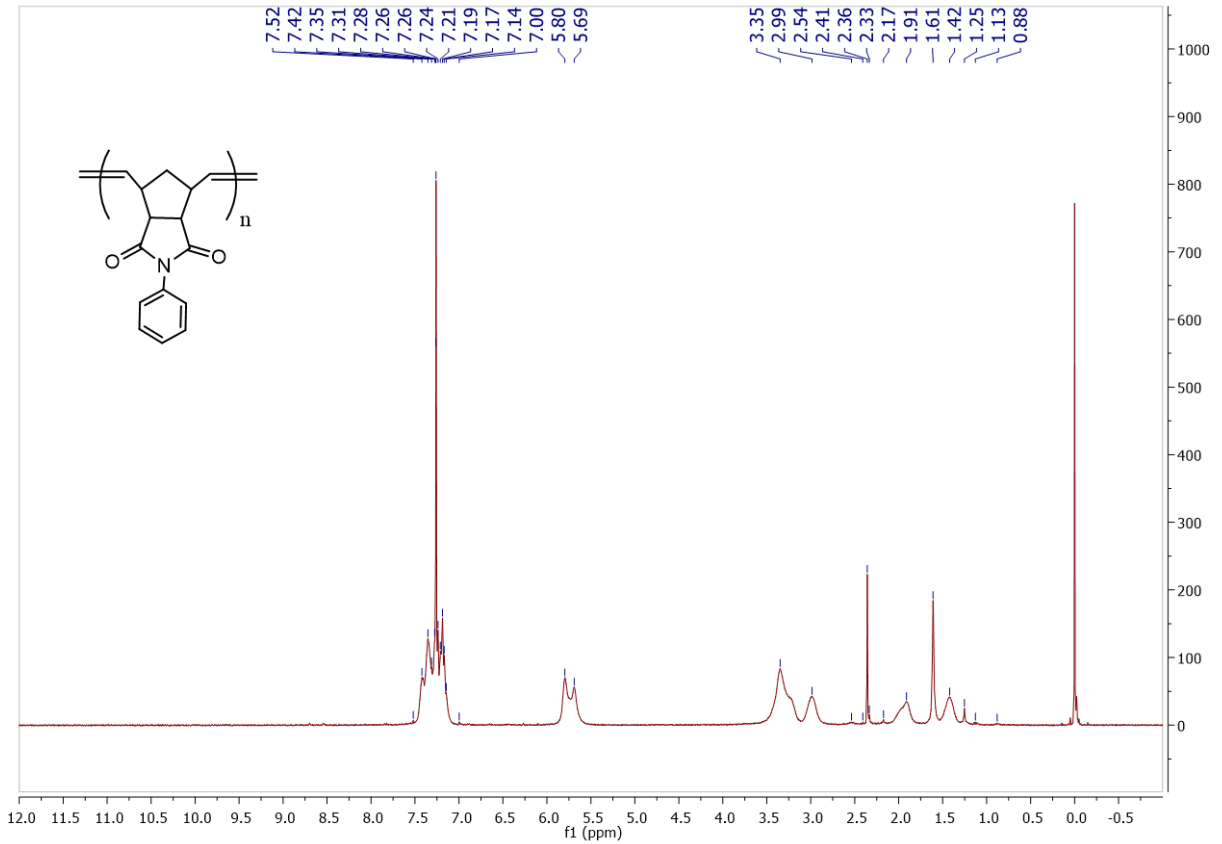
3.7.2. M1-3 Monomerlerinin ROMP Reaksiyonları

ROMP reaksiyonları % 4'lük katalizör yüklemeleriyle toluen içerisinde 85 °C'de yürütülmüştür. Daha önceki ROMP çalışmalarında yapıldığı gibi G2 katalizörü önce fenilasetilen (alkin/Ru; 2/1) ile 85 °C'de yarım saat reaksiyona sokulmuş, daha sonra reaktör içerisine M1-3 monomerinin eklenmesiyle reaksiyon başlatılmıştır. Elde edilen polimerlerin verimleri ve GPC sonuçları Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. M1-3 monomerlerinin ROMP reaksiyonları

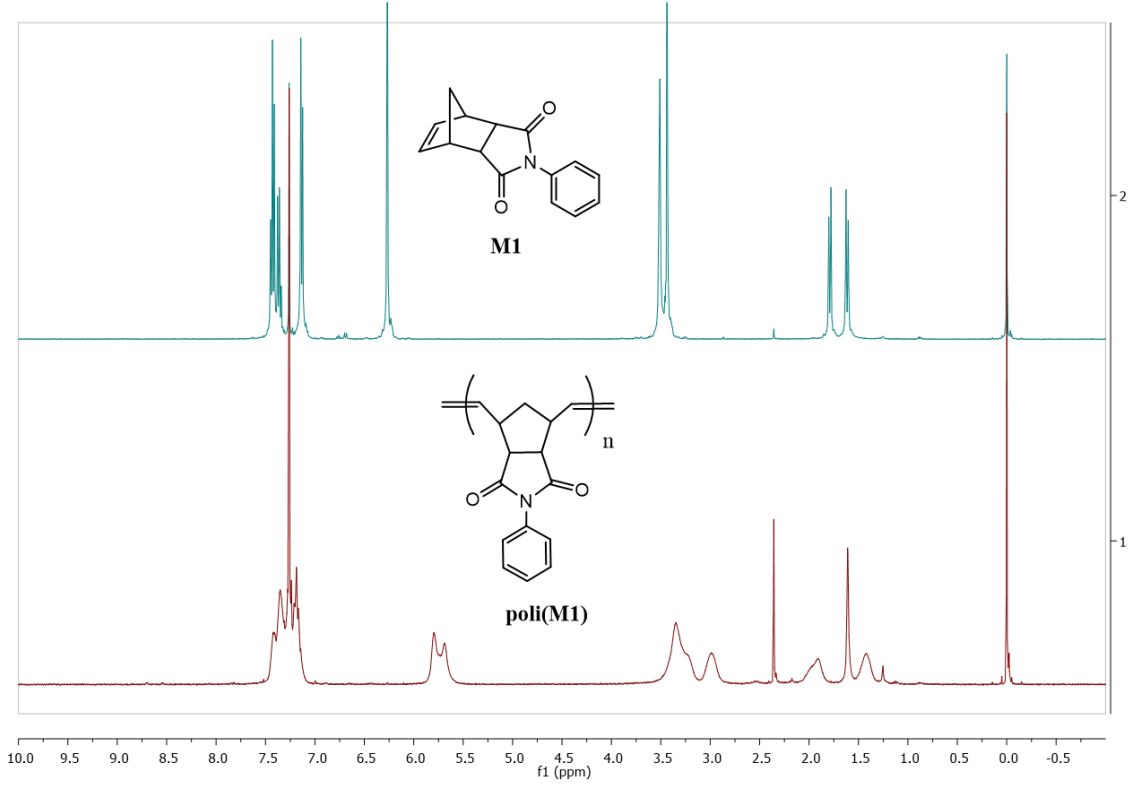
 <p>R₁: - H R₂: -H (M1) R₁: - CH₃ R₂: CH₃ (M2) R₁: - CH(CH₃)₂ R₂: -H (M3)</p>				
	Verim %	M _n ^a	M _w	PDI
Poli(M1)	90	20 000	22 000	1.1
Poli(M2)	80	18 600	22 300	1.2
Poli(M3)	0	-	-	-

a: poli(metilmetakrilat) standartlarına karşı THF içerisinde GPC kullanılarak ölçülmüştür.



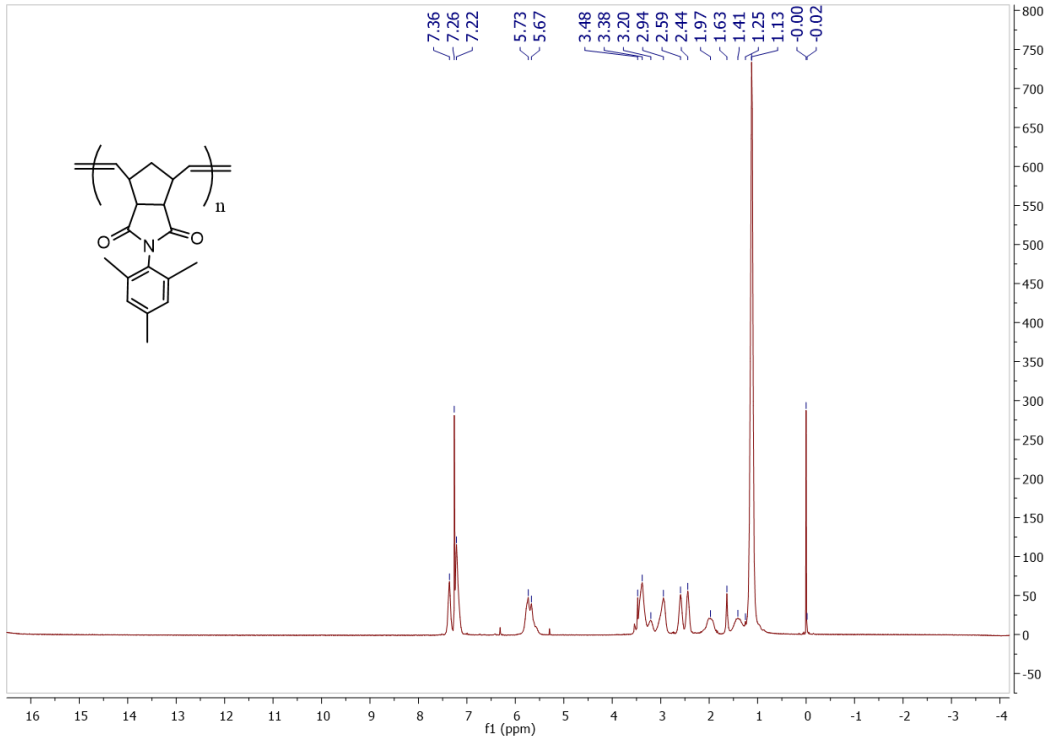
Şekil 53. Poli(M1) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Poli(M1) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 53) incelendiğinde M1 monomerinde 6.27 ppm'de tekli çıkan olefinik pik 5.74 ppm'e kaymıştır. Olefinik bölgenin yanı sıra siklopentan halkasındaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ piklerindeki genişlemede polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 54).

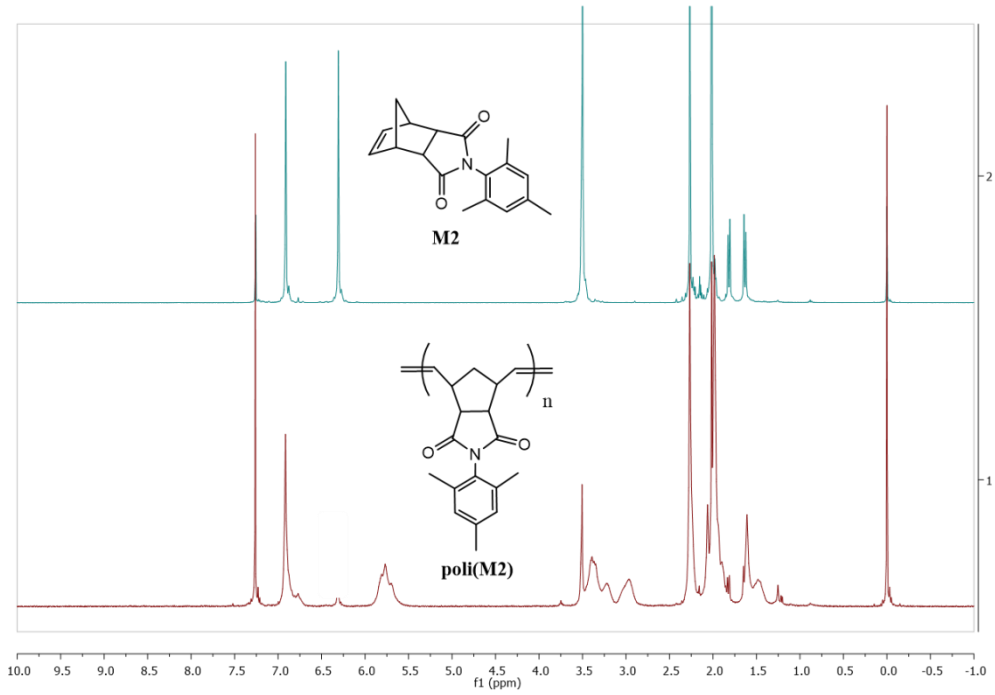


Şekil 54. M1 ve poli(M1) bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları

M2 yapısı M1 yapısından farklı olarak azot atomuna bağlı fenil grubunun orto pozisyonunda metil grubuna sahiptir. Orto pozisyonundaki metil grupları yapının sterik substituent etkisini arttırmakta ve polimerizasyonu zorlaştırmaktadır. Poli(M2) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu şekil 55' de verilmiştir. M2 yapısındaki olefinik proton sinyali 6.30 ppm'den 5.73 ppm'e kaymıştır. Olefinik bölgenin yanı sıra siklopentan halkasındaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ piklerindeki genişlemede polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 56).



Şekil 55. Poli(M2) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 56. M2 ve poli(M2) yapılarının ¹H NMR spektrumu

M3 kullanılarak yapılan ROMP çalışmalarında herhangi bir polimer elde edilememiştir. Reaksiyon suresi uzatılmış, reaksiyon sıcaklığı arttırılmış ancak herhangi bir ROMP polimeri elde edilememiştir. Bu durum fenil halkasına substitute isopropil gruplarının yarattığı sterik engel ile açıklanmıştır.

4. SONUÇ

Bu çalışmada ticari olarak mevcut Grubbs birinci nesil ve Grubbs ikinci nesil katalizörleri uç alkinler ile modifiye edilerek 14 elektron içeren yeni rutenyum alkiliden kompleksleri anlık olarak reaksiyon ortamında sentezlenmiştir. Grubbs tipi katalizörler ile aril ve alkil asetilen türevlerinin ROMP reaksiyonları üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Alkin/ Grubbs katalizörü (G1 ve G2) mol oranı değiştirildiğinde 5-norbornen-2-il-asetatın ROMP reaksiyonu sonucu oluşan polimerlerin molekül ağırlıklarının (M_n) kontrol edilebildiği bulunmuştur. G1 katalizörü ve aril-alkil asetilen türevleri kullanılarak gerçekleştirilen ROMP reaksiyonları sonunda molekül ağırlığı 670-75 kDa arasında değişen poli(5-norbornen-2-il-asetat) polimerleri ortalama % 90 verim değerlerinde sentezlenmiştir. G1 katalizörü ile birlikte aril asetilen türevleri kullanıldığında ROMP polimerlerinin M_n değerleri rahatlıkla kontrol edilirken, alkil asetilen türevleri ile gerçekleştirilen ROMP reaksiyonlarında herhangi bir molekül ağırlık kontrolü gözlemlenmemiştir.

Grubbs ikinci nesil/Alkin ikili sistemi ile yapılan reaksiyonlarda molekül ağırlığı 680-31 kDa arasında kontrol edilmiştir. G1/alkin ikili sisteminden farklı olarak G2/alkin ikili sisteminde alkil asetilenler kullanılarak poli(5-norbornen-2-il-asetat) bileşiği M_n değerleri 386-31 kDa arasında olacak şekilde sentezlenmiştir.

Yapılan mekanistik çalışmalarda asetilen türevinin rutenyum alkiliden ile reaksiyona girerek önce rutenosiklobüten halkası oluşturduğu daha sonra bu halkanın açılarak konjuge dien grubu içeren rutenyum alkiliden ara ürünlerine dönüştüğü bulunmuştur. Daha sonra bu ara ürün alkinin fazlasıyla reaksiyona girerek konjugasyonu artan yeni rutenyum alkiliden bileşikleri oluşturmuştur.

G2/Alkin ikili sisteminin aktivitesi endo-5-norbornen-2-dikarboksimit türevlerinin ROMP reaksiyonları üzerinde denenmiş, fenil ve 2,4,6-trimetil fenil substitute endo-5-norbornen-2-dikarboksimit türevleri kullanılarak sırasıyla % 90 ve % 80 verim değerlerinde ROMP polimerleri izole edilmiştir.

5. KAYNAKLAR

- 1) (a) Grubbs, R.H., *Handbook of Metathesis*, Vol. I, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

- (b) Grubbs, R.H., *Tetrahedron*, 60, 7117–7140, **2004**.
- 2) Trost, B. M., The atom economy — a search for synthetic efficiency, *Science*, 254, 1471–1478, **1991**.
- 3) (a) Chauvin, Y., Olefin Metathesis: The Early Days, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3740–3747, **2006**.
(b) Schrock, R.R., Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3748–3759, **2006**.
(c) Grubbs, R.H., Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3760–3765, **2006**.
- 4) Kotha, S., Dipak, M.K., *Tetrahedron*, 68, 397, **2012**.
- 5) Berlin, J.M., Goldberg, S.D., Grubbs, R.H., *Angewandte Chemie International Edition in English*, 45, 7591, **2006**.
- 6) Tindall, D., Pawlow, J.H., Wagener, K.B., Recent Advances in ADMET Chemistry, in A. Fuerstner (Ed.), *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 184, **1998**.
- 7) Grubbs, R.H., *Handbook of Metathesis*, Vol. II, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- 8) Grubbs, R.H., *Handbook of metathesis*, Vol. III, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- 9) Hérisson, J.L., Chauvin, Y., Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 141, 161-176, **1971**.
- 10) Calderon, N., Olefin Metathesis Reaction, *Accounts of Chemical Research*, 5, 127–32, **1972**.
- 11) Benson, S.W., Cruickshank, F.R., Golden, D.M., Haugen, G.R., O'Neal, H.E., Rodgers, A.S., et al. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties, *Chemical Reviews*, 69, 279–324, **1969**.
- 12) Odian, G., Principles of Polymerization, 4th Edition, Hoboken, Wiley, **2004**.
- 13) (a) Rinehart, R.E., Smith, H.P., *Journal of Polymer Science*, B-3, 1049, **1965**.
(b) Michelotti, F.W., Keaveney, *Journal of Polymer Science*, A-3, 895, **1965**.
(c) Natta, D., Dall' Astra, Porri, L., *Makromolekulare Chemie*, 81, 253, **1965**.
(d) Novak, B.M., Grubbs, R.H., *Journal of Polymer Science*, 110, 960, **1988**.
(e) Novak, B.M., Grubbs, R.H., *Journal of Polymer Science*, 110, 7542, **1988**.

- 14) (a) Ivin, K.J., Mol, J.C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, USA, **1997**.
(b) Grubbs, R.H., in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, p. 499, Pergamon, Oxford, **1982**.
- 15) (a) Choi, T.L., Grubbs, R.H., *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 1743–1746, **2003**.
(b) Trnka T. M., Grubbs R. H., *Accounts of Chemical Research*, 34,18, **2001**.
(c) Buchmeiser M. R., *Chemical Reviews*, 100, 1565, **2000**.
(d) Frenzel U., Nuyken O., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 2895, **2002**.
(e) Jorgensen M., Hadwiger P., Madsen R., Stütz A. E., Wrodnigg T. M., *Current Organic Chemistry*, 4, 565, **2000**.
(f) Marciniak B., Pietraszuk C., *Current Organic Chemistry*, 7, 691, **2003**.
- 16) (a) Slugovc, C., *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 1283–1297, **2004**.
(b) Bielawskiand, W., Grubbs, R.H., *Progress in Polymer Science*, 32, 1-29, **2007**.
- 17) Sanford, M.S., Henling, L.M., Day, M.W., Grubbs, R.H., *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 3451 – 3452, **2001**.
- 18) a) Ivin K. J., Mol J. C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, 1997.
b) Fürstner A., Ed., *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 1998.
- 19) (a) Lynn, D.M., Mohr, B., Grubbs, R.H., Henling, L.M., Day, M.W., *Journal of the American Chemical Society*, 122, 6601–6609, **2000**.
b) Lynn, D.M., Mohr, B., Grubbs, R.H., *Journal of the American Chemical Society*, 120, 1627–1628, **1998**.
c) Gallivan, J.P., Jordan, J.P., Grubbs, R.H., *Tetrahedron Letters*, 46, 2577–2580, **2005**.
d) Huang, J., Schanz, H.J., Stevens, E.D., Nolan, S.P., *Organometallics*, 18, 5375 – 5380, **1999**.
- 20) Öztürk, B.Ö., Sarıaslan, B., Bayramgil, N.P., Şehitoğlu, S.K., Highly Controllable Poly(N-vinyl imidazole) Supported Ruthenium Catalysts for

- Olefin Metathesis Reactions in Aqueous Media, *Applied Catalysis A:General*, **2014**.
- 21) a) Schwab, P., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., *Journal of the American Chemical Society*, 118, 100–110, **1996**.
b) Scholl, M., Ding, S., Lee, C.W., Grubbs, R.H., *Organic Letters*, 1, 953–956, **1999**.
 - 22) Schrock, R.R., Murdzek, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., *Journal of the American Chemical Society*, 112, 3875–3886, **1990**.
 - 23) Nguyen, S.T., Johnson, L.K., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., *Journal of the American Chemical Society*, 114, 3974-3975, **1992**.
 - 24) Wu, Z., Nguyen, S.T., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., *Journal of the American Chemical Society*, 117, 5503-5511, **1995**.
 - 25) Schwab, P., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., *Journal of the American Chemical Society*, 118, 100–110, **1996**.
 - 26) Arduengo, A.J., III, Dias, H. V. R., Harlow, R. L., Kline, M., *Journal of the American Chemical Society*, 114, 5530–5534, **1992**.
 - 27) Straub, B.F., *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 5974–5978, **2005**.
 - 28) Dragutan, V., Dragutan, I., Drozdak, R., Verpoort, F., Synthetic approach to ruthenium vinylidene complexes and their applications in metathesis catalysis, *Revue Roumaine de Chimie*, 52, 931-939, **2007**.
 - 29) Boeda, F., Clavier, H., Nolan S.P., Ruthenium-indenylidene complexes: powerful tools for metathesis transformations, *Chemical Communications*, 2726-2740, **2008**.
 - 30) Katayama, H., Ozawa, F., H., *Vinylidene Ruthenium Complexes in Catalysis*, *Coordination Chemistry Review.*, 248, 1703-1715, **2004**
 - 31) Arduengo, A.J., Krafczyk, R., Schmutzler, R. Imidazolylidenes,imidazolinylienes and imidazolidines, *Tetrahedron*, 55, 14523-14534, **1999**.
 - 32) Arduengo A. J., Krafczyk R., Schmutzler R., 14523-14534, *Tetrahedron*, **1999**.
 - 33) Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C.W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O.R. Thiel, Comparative Investigation of Ruthenium-Based

- Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands, *Chemistry-A European Journal*, 7, 3236-3253, **2001**.
- 34) Trodus, I. T., Zimmermann, T., Duyckaerts, N., Geboers, J., Schüth F., Butadiene from acetylene-ethylene cross-metathesis, *Chemical Communications*, 51, 7124-7127, **2015**.
- 35) Asrar J., Metathesis Polymerization of N-Phenylbornenedicarboximide, *Macromolecules*, 25, 5150-5156, **1992**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Begüm SARIASLAN
Doğum Yeri: Altındağ
Medeni Hali: Bekar
E-posta: begumsariaslan@gmail.com
Adresi: Meksika Caddesi Ümitkent Sitesi A-2 Blok No:12
Ümitköy/ANKARA

Eğitim

Lise: Etimesgut Anadolu Lisesi
Lisans: Hacettepe Üniversitesi
Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi

Yabancı Dil ve Düzeyi: İngilizce D Seviyesi

İş Deneyimi: NEN Mühendislik ve Laboratuvar Hizmetleri

Deneyim Alanları: Çevre Analizleri, Katalitik Kimya

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi:

ROMP Uygulamaları İçin Aktivitesi Kontrol Edilebilen Rutenyum Aren Bazlı Katalitik Sistemlerin Geliştirilmesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar:

Tuning the activity of Grubbs type catalysts for ROMP Applications, Bengi Özgün ÖZTÜRK, Begüm SARIASLAN, Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU (yazım aşamasında).

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar:

Aktivitesi Kontrol Edilebilir Rutenyum Alkiliden/Alkin İkili Katalitik Sistemlerinin Geliştirilmesi ve ROMP Uygulamaları, Begüm SARIASLAN, Bengi Özgün ÖZTÜRK, Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU, V.Ulusal Anorganik Kimya Günleri 22-24 Nisan 2015, Mersin-Türkiye