

**AKTİVİTESİ KONTROL EDİLEBİLİR YENİ RUTENYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATALİTİK UYGULAMALARI**

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION and CATALYTIC
APPLICATIONS OF ACTIVITY CONTROLLABLE NOVEL
RUTHENIUM COMPLEXES**

BENGİ ÖZGÜN ÖZTÜRK

Doç. Dr. SOLMAZ KARABULUT ŞEHİTOĞLU
Tez Danışmanı

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

2016

Bengi Özgün ÖZTÜRK'ün hazırladığı “**Aktivitesi Kontrol Edilebilir Yeni Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Uygulamaları**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR
Başkan

.....

Doç. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU
Danışman

.....

Prof. Dr. Bülent DÜZ
Üye

.....

Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL
Üye

.....

Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA 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 yararlanılması 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.

21/01/2016

Bengi Özgün ÖZTÜRK

ÖZET

AKTİVİTESİ KONTROL EDİLEBİLİR YENİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve KATALİTİK UYGULAMALARI

Bengi ÖZGÜN ÖZTÜRK

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Ocak 2016, 130 sayfa

Olefin metatez Ru, Mo, W ve benzeri geçiş metal bazlı katalizörler varlığında yürüyen, fonksiyonel grup olarak ikili bağların reaksiyona girerek yeni bileşenlerin oluştuğu etkin bir sentez metodudur. Halka Açılım Metatez Polimerizasyon (ROMP), Halka Kapanma Metatez (RCM) ve Çapraz Metatez (CM) reaksiyonları literatürde en çok bilinen olefin metatez uygulamalarıdır. Bu reaksiyonlara olan ilgi Grubbs tarafından havaya ve neme karşı kararlı rutenyum bazlı olefin metatez katalizörlerinin geliştirilmesi ile daha çok artmıştır. İstenildiği zaman aktive/deaktive edilebilen akıllı katalizör sistemlerinin geliştirilmesi, özellikle ROMP uygulamaları için büyük önem taşımaktadır. Aktivitesi geciktirilebilen (latent) rutenyum katalizör sistemlerinin ROMP reaksiyonlarında kullanımı ile ROMP polimerlerinin molekül ağırlıkları kontrol edilmektedir. Buna ek olarak “latent” rutenyum katalizörlerinin

kullanımı ile ROMP reaksiyonları endüstriyel ölçekte reaksiyon enjeksiyon kalıplama (RIM) sistemlerine entegre edilmektedir.

Bu çalışmada hem su hem de organik çözücü ortamında çalışabilen aktivitesi kontrol edilebilir yeni rutenyum benziliden, indeniliden ve viniliden tabanlı katalitik sistemler geliştirilmiştir. Homojen rutenyum katalizörü olarak imidazol grubuyla modifiye edilmiş Schiff bazı içeren rutenyum indeniliden kompleksleri (Ru-1) sentezlenmiş ve normal koşullar altında metatez inaktif olan bu kompleks asit ilavesi ile aktiveleştirilerek katalitik aktivitesi RCM ve ROMP reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Metil-5-norbornen-2-karboksilat monomerinin su ortamındaki emülsiyon ROMP reaksiyonları sonucu ortalama parçacık boyutu 11-21 nm arasında değişen polimerler, kontrollü bir şekilde sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında literatürde daha önce yer almamış 14 elektronlu rutenyum viniliden türevleri, N-heterosiklik karben (NHC) içeren rutenyum aren bileşiklerinin (Ru-2) uç alkinler ile birlikte kullanılmasıyla reaksiyon ortamında anlık olarak elde edilmiştir. Alkin substituentinin değiştirilmesi ve Alkin/Ru oranının değiştirilmesi ile ROMP polimerlerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) 91-832 kDa aralığında kontrol edilmiştir. Su ortamında yürütülen emülsiyon ROMP reaksiyonlarında ise ortalama parçacık boyutu 150-250 nm arasında değişen polimerler kontrollü bir şekilde elde edilmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise Grubbs birinci ve ikinci nesil katalizörleri poli(N-vinil-imidazol) üzerine desteklenerek 18 elektron içeren yeni “latent” katalizörler (Ru-3 ve Ru-4) geliştirilmiştir. Bu katalizörler ile su ortamında RCM ve ROMP reaksiyonları etkin bir şekilde yürütülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Rutenyum indeniliden, rutenyum aren, ROMP, RCM, aktivitesi geciktirilebilir katalizörler

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION and CATALYTIC APPLICATIONS OF ACTIVITY CONTROLLABLE NOVEL RUTHENIUM COMPLEXES

Bengi ÖZGÜN ÖZTÜRK

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Associate Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

January 2016, 130 pages

Olefin metathesis is an efficient organic synthetic method that proceeds in the presence of Ru, Mo, W and such transition metal based catalysts to form novel compounds by reaction of double bonds as functional groups. Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP), Ring Closing Metathesis (RCM) and Cross-Metathesis (CM) are the most known olefin metathesis applications in literature. The interest to these reactions were increased with the invention of air and moisture stable ruthenium based olefin metathesis by Grubbs.

The development of smart catalyst that can be activated/deactivated on demand is especially important for ROMP applications. With the latent ruthenium catalyst systems the molecular weights of the polymers that are obtained by ROMP reactions can be controlled. In addition, by the usage of latent ruthenium catalysts, the ROMP reactions can be integrated to industrial scale processes such as reaction injection molding (RIM) systems.

In this content, activity controllable novel ruthenium benzylidene, indenylidene and vinylidene based catalytic system that can work in both aqueous

and organic solvent media were developed by using different strategies. As homogenous catalysts, Ruthenium indenylidene complexes bearing imidazole modified Schiff bases were synthesized. This catalyst was metathesis inactive under normal conditions but were activated by introduction of acid and its catalytic activity were tested on RCM and ROMP reactions. With the emulsion ROMP reactions of methyl-5-norbornene-2-carboxylate in aqueous media, polymers with average particles sizes between 11-21 nm were synthesized in a controlled manner.

In the second part of this study, novel ruthenium vinylidene derivatives bearing 14 electrons were obtained in situ with the reaction of terminal alkynes with ruthenium arene compounds bearing N-heterocyclic carbenes. With the variation of alkyne substituent and Alkyne/Ru ratio, the number average molecular weights (M_n) of ROMP polymers were obtained in a controlled manner between 91-832 kDa.

In the last part of the study, Grubbs first and second generation catalysts were supported on poly(N-vinyl-imidazol) to form novel latent catalysts bearing 18 electrons. With the usage of these catalysts, RCM and ROMP reactions were carried out in aqueous medium in an efficient manner.

Keywords: Ruthenium indenylidene, ruthenium arene, ROMP, RCM, latent catalysts

TEŞEKKÜRLER

Doktora tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca hep yanımda olan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU' na kaynağı olduğu motivasyon, yenilikçi fikirler ve en önemlisi bana vermiş olduğu karşılıksız desteği için en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans bitirme projesi çalışmalarını için beni araştırma grubuna kabul eden ve olefin metatez kimyası ile tanışmamı sağlayan değerli ve saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yavuz İMAMOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarımın bir kısmını Almanya'da Karlsruhe Teknoloji Enstitüsü Uygulamalı Kimya Bölümündeki grubunda yapmama olanak sağlayan Prof. Dr. Michael A. R. MEIER'e,

Bu araştırmayı yapmama olanak sağlayan ve beni TÜBİTAK-2214A doktora sırası yurtdışı araştırma burs programı ve 2211A-TÜBİTAK yurtiçi doktora burs programı ile destekleyen TÜBİTAK'a

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 ailem;
Aziz, Rabia ve Onur ÖZTÜRK'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK (Proje No: KBAG-114Z669) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜRLER	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER	viii
GRAFİKLER	xii
FİGÜRLER	xii
TABLolar	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	2
2.1. Olefin Metatez	2
2.2. Olefin Metatez Uygulamaları	4
2.2.1. Çapraz Metatez Reaksiyonları (CM)	4
2.2.2. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)	5
2.2.3. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonları (RCM)	5
2.2.4. Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP)	5
2.3. Olefin Metatez Katalizörleri	8
2.3.1. Rutenyum Benziliden Bazlı Olefin Metatez Katalizörleri	8
2.3.1.1. pH Duyarlı Rutenyum Benziliden Bazlı Katalizörler	11
2.3.2. Rutenyum Viniliden Kompleksleri	14
2.3.3. Rutenyum Alleniliden Kompleksleri	16
2.3.4. Rutenyum İndeniliden Kompleksleri	17
2.3.5. Schiff Bazı İçeren ve Aktivitesi Geciktirilebilen “Latent” Rutenyum Kompleksleri	19
2.3.6. Rutenyum Aren Bileşikleri ve Reaksiyon Ortamında Anlık (In-situ) Olarak Üretilen Katalizörler	23
2.3.7. Destekli Rutenyum Kompleksleri	28
3. DENEYSEL KISIM	31
3.1. Kimyasallar	31
3.2. Ekipman	31
3.3. İmidazol Fonksiyonel Grubu İçeren Schiff Bazının Sentezi (L1)	32
3.4. Ru-1 Kompleksinin Sentezi	33
3.5. N-heterosiklik Karben Öncülerinin Sentezi (1a ve 2a)	34
3.5.1. Diimin Bileşiğinin Sentezi (1a)	34

3.5.2.	İmidazolinyum Tuzlarının Sentezi (2a).....	35
3.6.	Ru-2 Kompleksinin Sentezi	36
3.7.	Poli(N-vinilimidazol) Sentezi (PVI)	37
3.8.	Ru-3 Kompleksinin Sentezi	37
3.9.	Ru-4 Kompleksinin Sentezi	37
3.10.	Halka Kapanma Metatez (RCM) Reaksiyonları İçin Dietildialilmalonat Türevlerinin Sentezi ...	38
3.10.1.	Dietilalilmalonat Sentezi:.....	38
3.10.2.	Dietildialilmalonatın Sentezi (S1).....	40
3.10.3.	Dietilalil(3-metilpropen)malonat Sentezi (S2)	41
3.10.4.	Dietilbis(3-metilpropen) malonat sentezi (S3).....	43
3.10.5.	Dietil-2-alil-2-(but-3-en-1-il)malonat Sentezi (S4)	44
3.11.	Ru-1 Katalizörü Varlığında RCM Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem	45
3.12.	Ru-3 ve Ru-4 Katalizörü Varlığında RCM Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem	46
3.13.	Ru-1 Katalizörü Varlığında ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem	46
3.13.1.	Organik Ortamdaki ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem	46
3.13.2.	Su Ortamındaki Emulsiyon ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem	46
3.14.	Ru-2 Katalizörü Varlığındaki ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem	47
3.14.1.	Organik Ortamdaki ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem	47
3.14.2.	Su Ortamındaki Emulsiyon ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem	47
3.15.	Ru-3 ve Ru-4 Katalizörü Varlığındaki ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem ...	48
4.	SONUÇ&TARTIŞMA.....	48
4.1.	İmidazol Grubu İçeren İki Dişli (N, O) Schiff Bazının Sentezi (L1).....	48
4.2.	Ru-1 kompleksinin sentezi	52
4.3.	Ru-1 Kompleksinin Halka Kapanma Metatez (RCM) Uygulamaları	57
4.4.	Ru-1 Kompleksi Varlığında ROMP Reaksiyonları	62
4.4.1.	Ru-1 Katalizörü Varlığında Organik Ortamda ROMP Reaksiyonları	62
4.4.2.	Ru-1 Varlığında Emulsiyon ROMP Reaksiyonları	66
4.5.	Ru-1 Katalizörünün Aktivasyon Mekanizması.....	75
4.6.	Ru-1 Katalizörünün Kontrollü Aktivasyon Çalışmaları: Aç-kapa Reaksiyonları	78
4.7.	Ru-1 Katalizörünün Silika Jel Afinit Test Çalışmaları	79
4.8.	Ru-2 Kompleksinin Sentezi	80
4.8.1.	N-Heterosiklik Karben Öncülerinin Sentezi (1a ve 2a)	80
4.8.2.	Ru-2 Kompleksinin; [RuCl ₂ (p-simen)(IPr)] Sentezi ve Ru-2/ Alkin İkili Sistemi ile Reaksiyon Ortamında 14 Elektronlu Rutenyum Viniliden Oluşturma Çalışmaları	86
4.11.	Ru-3 ve Ru-4 Komplekslerinin Sentezi.....	98
4.12.	Ru-3 ve Ru-4 Komplekslerinin Halka Kapanma Metatez (RCM) Uygulamaları	108

4.13.	Ru-3 ve Ru-4 Komplekslerinin ROMP Uygulamaları	113
4.14.	Ru-4 Katalizörünün Kontrollü Aktivasyon Çalışmaları: Aç-kapa Reaksiyonları	114
5.	SONUÇLAR.....	115
	KAYNAKLAR.....	118
	EKLER	128
	ÖZGEÇMİŞ	130

ŞEKİLLER

Şekil 2. 1.	Olefin Metatez Reaksiyonları	3
Şekil 2. 2.	İyi tanımlanmış metatez katalizörleri	3
Şekil 2. 3.	Çapraz Metatez Reaksiyonları	4
Şekil 2. 4.	ADMET reaksiyonları	5
Şekil 2. 5.	Halka kapanma metatez (RCM) reaksiyonu	5
Şekil 2. 6.	Halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP)	6
Şekil 2. 7.	ROMP reaksiyonlarında başlangıç basamağı	6
Şekil 2. 8.	ROMP reaksiyonlarında ilerleme basamağı	6
Şekil 2. 9.	ROMP reaksiyonlarında sonlanma basamağı	7
Şekil 2. 10.	İyi tanımlanmış ilk rutenyum metatez katalizörü	8
Şekil 2. 11.	Grubbs birinci nesil katalizörünün sentezi.....	9
Şekil 2. 12.	Çeşitli rutenyum benziliden kompleksleri	9
Şekil 2. 13.	NHC içeren rutenyum benziliden kompleksleri	11
Şekil 2. 14.	pH duyarlı rutenyum metatez katalizörleri.....	12
Şekil 2. 15.	Su ortamında ROMP reaksiyonlarını katalizleyebilen rutenyum benziliden bileşikleri	13
Şekil 2. 16.	Kontrollü ROMP reaksiyonları için pH duyarlı rutenyum katalizörleri	14
Şekil 2. 17.	Rutenyum viniliden komplekslerinin sentezi	14
Şekil 2. 18.	Katayama tarafından geliştirilen rutenyum viniliden sentez prosedürü	15
Şekil 2. 19.	Şelatlaşan bisfosfin ligantları içeren rutenyum viniliden kompleksleri	15
Şekil 2. 20.	Katyonik rutenyum viniliden kompleksleri	16
Şekil 2. 21.	Rutenyum alleniliden bileşiklerinin sentezi	16
Şekil 2. 22.	Para-simen grubu içeren rutenyum alleniliden kompleksleri.....	17
Şekil 2. 23.	Rutenyum indeniliden kompleksleri	17
Şekil 2. 24.	Rutenyum indeniliden komplekslerinin sentezi	18
Şekil 2. 25.	İkinci nesil rutenyum indeniliden kompleksleri	18

Şekil 2. 26. Şelatlaşan indeniliden grubu içeren rutenyum kompleksleri	19
Şekil 2. 27. Schiff bazı içeren rutenyum benziliden kompleksleri	20
Şekil 2. 28. Farklı Schiff bazları içeren rutenyum benziliden kompleksleri	21
Şekil 2. 29. Schiff bazı içeren ikinci nesil rutenyum benziliden kompleksleri	21
Şekil 2. 30. Schiff bazı içeren ikinci nesil rutenyum indeniliden kompleksleri	22
Şekil 2. 31. Schiff bazı içeren rutenyum viniliden ve indeniliden kompleksleri.....	23
Şekil 2. 32. Rutenyum aren kompleksleri	24
Şekil 2. 33. Rutenyum alkiliden türevlerinin rutenyum aren bileşiklerinden eldesi	24
Şekil 2. 34. Lewis asit eklenmesi ile aktif türlere dönüştürülen rutenyum aren bileşikleri	25
Şekil 2. 35. Rutenyum aren bileşiklerinden alleniliden türevlerinin eldesi.....	26
Şekil 2. 36. Üç bileşenli katalitik sistemler	27
Şekil 2. 37. Dört bileşenli katalitik sistemler	28
Şekil 2. 38. Polimer destekli ilk rutenyum metatez katalizörü	28
Şekil 2. 39. NHC içeren destekli rutenyum kompleksleri.....	29
Şekil 2. 40. . Blechert tarafından geliştirilen destekli rutenyum kompleksleri.....	30
Şekil 2. 41. Polinorbornen türevleri üzerine desteklenen rutenyum kompleksleri	30
Şekil 2. 42. MCM-41 üzerine destklenmiş Schiff baz rutenyum kompleksleri	31
Şekil 3. 1. L1 ligandının sentez reaksiyonu.....	32
Şekil 3. 2. Ru-1 kompleksinin sentez reaksiyonu	33
Şekil 3. 3. 1a bileşiğinin sentez reaksiyonu	34
Şekil 3. 4. 2a bileşiğinin sentez reaksiyonu	35
Şekil 3. 5. Ru-2 kompleksinin sentez reaksiyonu	36
Şekil 3. 6. Dietilalilmalonat bileşiğinin sentez reaksiyonu	38
Şekil 3. 7. Dietilalilmalonat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	39
Şekil 3. 8. Dietilalilmalonat bileşiğinin kütle spektrumu	39
Şekil 3. 9. Dietildialilmalonat bileşiğinin sentez reaksiyonu	40
Şekil 3. 10. Dietildialilmalonat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	41
Şekil 3. 11. Dietildialilmalonat bileşiğinin kütle spektrumu	41
Şekil 3. 12. Dietilalil(3-metilpropen) malonat bileşiğinin sentez reaksiyonu	41
Şekil 3. 13. Dietilalil(3-metilpropen) malonat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	42
Şekil 3. 14. Dietilalil(3-metilpropen) malonat bileşiğinin kütle spektrumu	42
Şekil 3. 15. Dietilbis(3-metilpropen) malonat bileşiğinin sentezi	43
Şekil 3. 16. Dietilbis(3-metilpropen) malonat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumları.....	43
Şekil 3. 17. Dietilbis(3-metilpropen) malonat bileşiğinin kütle spektrumları.....	44
Şekil 3. 18. Dietil-2--alil-2-(but-3-en-1-il) malonat sentezi	44

Şekil 3. 19. Dietil-2--alil-2-(but-3-en-1-il) malonat bileşiğinin ^1H NMR spektrumu	45
Şekil 3. 20. Dietil-2--alil-2-(but-3-en-1-il) malonat bileşiğinin kütle spektrumu	45
Şekil 4.1. İmidazol grubu içeren iki dışlı Schiff bazının sentezi.....	48
Şekil 4.2. Schiff bazı (L1)'in ^1H NMR spektrumu	49
Şekil 4.3. Schiff bazı (L1)'in kısmi ^1H NMR spektrumu	50
Şekil 4.4. Schiff bazı (L1)'in ^{13}C NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.5. Schiff bazı (L1)'in FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.6. Schiff bazı (L1)'in kütle spektrumu	52
Şekil 4.7. Ru-1 kompleksinin Schiff bazının talyum tuzları ile sentez prosedürü.....	53
Şekil 4.8. Ru-1 kompleksinin potasyum tersiyer butoksit bazı ile sentezlenmesi	53
Şekil 4.9. Ru-1 kompleksinin ^1H NMR spektrumu	54
Şekil 4.10. Ru-1 kompleksinin ve L1 bileşiğinin genişletilmiş ^1H NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.11. Ru-1 kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu	56
Şekil 4.12. Ru-1 kompleksinin HR-MS spektrumu	56
Şekil 4.13. RCM reaksiyonlarının ^1H NMR ile takibi.....	58
Şekil 4. 14. RCM reaksiyonlarının ^1H NMR ile takibi.....	59
Şekil 4.15. Poli(M) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu	63
Şekil 4.16. Poli(M) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	64
Şekil 4.17. Ru-1 varlığında elde edilen ROMP polimerlerinin GPC kromatogramları	65
Şekil 4.18. DLS parçacık boyut dağılım analizi (Tablo 4, Deney 1).....	69
Şekil 4.19. DLS parçacık boyut dağılım analizi (Tablo 1, Deney 2).....	70
Şekil 4.20. DLS parçacık boyut dağılım analizi (Tablo 1, Deney 3).....	70
Şekil 4.21. DLS parçacık boyut dağılım analizi 4-1 (Tablo 1, Deney 4).....	71
Şekil 4.22. Poli(metil-5-norbornen-2-karboksilat)'ın TEM görüntüsü	71
Şekil 4 23. Farklı poli(metil-5-norbornen-2-karboksilat) polimerlerinin TEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.24. Farklı poli(metil-5-norbornen-2-karboksilat) polimerlerinin TEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.25. 2 ay sonunda emulsiyon çözeltilerinin TEM görüntüleri (1).....	73
Şekil 4.26. 2 ay sonunda emulsiyon çözeltilerinin TEM görüntüleri (2).....	74
Şekil 4.27. 2 ay sonunda emulsiyon çözeltilerinin TEM görüntüleri (3).....	74
Şekil 4. 228. Ru-1 katalizörünün aktivasyonunda fosfin ligand ayrılması	75
Şekil 4.29. Ru-1 katalizörünün aktivasyonunda Schiff baz ligantının ayrılması	75
Şekil 4.30. Ru-1 kompleksinin aktivasyon basamaklarının ^1H NMR ile mekanistik incelenmesi	76
Şekil 4.31. Ru-1 aktivasyonu sırasında oluşan ara türlerin ^1H NMR spektrumu.....	77
Şekil 4.32. Glioksal-bis(2,6-diisopropilfenil) imin (1a) yapısının sentezi	81
Şekil 4.33. 1a bileşiğinin kütle spektrumu (birinci bölge).....	82

Şekil 4.34. 1a bileşiğinin kütle spektrumu (kalan kısım).....	82
Şekil 4.35. 1a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.36. 1a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	83
Şekil 4.37. 2a bileşiğinin sentezi	84
Şekil 4.38. 2a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	85
Şekil 4.39. 2a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	85
Şekil 4.40. Ru-2 kompleksinin sentez reaksiyonu	86
Şekil 4.41. Ru-2 kompleksinin ^1H NMR spektrumu.....	87
Şekil 4.42. Ru-2 kompleksinden rutenyum viniliden komplekslerinin eldesi.....	88
Şekil 4.43. Ru-2/Alkin ikili sistemlerinin ROMP reaksiyonlarındaki olası reaksiyon mekanizması	89
Şekil 4.44. ^1H NMR ile viniliden oluşum reaksiyonunun takip edilmesi.....	90
Şekil 4.45. Ru-2 varlığında alkin varlığında ve alkinsiz ortamda ROMP reaksiyonları	91
Şekil 4.46. Ru-2/Alkin ikili sisteminde kullanılan alkin yapıları.....	93
Şekil 4.47. Ortalama parçacık boyutu 540 nm olan poli(M) emulsiyonun DLS analizleri	97
Şekil 4.48. Ortalama parçacık boyutu 245 nm olan poli(M) emulsiyonun DLS analizleri	97
Şekil 4.49. Ortalama parçacık boyutu 192 nm olan poli(M) emulsiyonun DLS analizleri	98
Şekil 4.50. Ortalama parçacık boyutu 142 nm olan poli(M) emulsiyonun DLS analizleri	98
Şekil 4.51. Literatürdeki destekli rutenyum katalizörlerine örnekler.....	99
Şekil 4.52. Ru-3 ve Ru-4 katalizörlerinin sentez reaksiyonları	100
Şekil 4.53. Ru-3 katalizörünün SEM görüntüleri.....	101
Şekil 4.54. Ru-3 Bileşiğinin SEM görüntüleri.....	101
Şekil 4.55. Ru-3 katalizörünün EDX spektrumu.....	102
Şekil 4.56. Ru-3 katalizörünün FT-IR spektrumu.....	102
Şekil 4.57. Ru-3 katalizörünün kıyaslamalı FT-IR spektrumu.....	103
Şekil 4.58. Ru-4 katalizörünün SEM görüntüleri.....	104
Şekil 4.59. Ru-4 katalizörünün EDX spektrumu.....	104
Şekil 4. 60. Ru-4 katalizörünün FT-IR spektrumu	105
Şekil 4.61. Ru-4 katalizörünün kıyaslamalı FT-IR spektrumu.....	105
Şekil 4.62. Ru-3 ve Ru-4 komplekslerinin XPS spektrumları.....	106
Şekil 4.63. Ru-3 ve Ru-4 komplekslerinin XPS spektrumları $\text{Ru}_{3d5/2}$ bölgesi	107
Şekil 4. 64. Ru-3 ve Ru-4 komplekslerinin XPS spektrumları $\text{Cl}_{2p3/2}$ bölgesi	107

GRAFİKLER

Grafik 1. RCM reaksiyon dönüşüm grafiği.....	60
Grafik 3. Asit konsantrasyonunun Ru-3 tarafından katalizlenen RCM reaksiyonları üzerindeki etkisi.....	110
Grafik 4. Ru-3 varlığında gerçekleşen RCM reaksiyon kinetiği	111

FİGÜRLER

Figür 1. Ru-1 katalizörünün kontrollü aktivasyon çalışmaları: Aç-kapa reaksiyonları.....	78
Figür 3. Ru-1 katalizörünün silica jel afinite testleri.....	80
Figür 4. Ru-2/Alkin sisteminde katalizör aktivasyon süresinin etkisi.....	92
Figür 5. Değişen monomer (mol)/katalizör(mol) yüklemelerinin Mn üzerindeki etkisi.....	95
Figür 6. Ru-4 katalizörünün kontrollü aktivasyon çalışmaları: Aç-kapa reaksiyonları.....	115

TABLolar

Tablo 1. Ru-1 katalizörü varlığında RCM reaksiyonları	57
Tablo 2. S1-4 substratlarının RCM reaksiyonları.....	61
Tablo 3. Ru-1 varlığında organik çözücü ortamındaki ROMP reaksiyonları	65
Tablo 4. Ru-1 katalizörü varlığında su ortamındaki emulsiyon ROMP reaksiyonları	68
Tablo 5. Ru-2/Alkin ikili sistemleri varlığında ROMP reaksiyonları	94
Tablo 6. Ru-2 katalizörü varlığında emulsiyon ROMP reaksiyonları	96
Tablo 7. Ru-3 ve Ru-4 komplekslerinin XPS analiz sonuçları	106
Tablo 8. Ru-3 Varlığında DEDAM substratının RCM Reaksiyonları.....	108
Tablo 9. Dönüşüm Üzerinde Asit Yapısının Etki.....	110
Tablo 10. Ru-3 ve Ru-4 varlığında RCM Reaksiyonları	112
Tablo 11. Ru-3 ve Ru-4 varlığında kontrollü ROMP reaksiyonları.....	114

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

σ Sigma

Kisaltmalar

G1	Grubbs Birinci Nesil Katalizörü
G2	Grubbs İkinci Nesil Katalizörü
G3	Grubbs Üçüncü Nesil Katalizörü
HG1	Hoveyda-Grubbs Birinci Nesil Katalizörü
HG2	Hoveyda-Grubbs İkinci Nesil Katalizörü
NHC	N-heterosiklik Karben
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
HR-MS	Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektrometresi
EDX	Enerji Dağıtıcı X-Işınları Analizi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu

1. GİRİŞ

Olefin metatez reaksiyonları arasından Halka Kapanma Metatez (RCM) ve Halka Açılım Metatez Polimerizasyon (ROMP) reaksiyonları hem endüstriyel hem de akademik açıdan büyük ilgi çekmektedir [1]. RCM reaksiyonları ile sentetik yeni organik moleküller sentezlenirken, ROMP reaksiyonları ile fonksiyonel grup içeren yeni polimerik bileşikler tek basamakta ve yüksek verim değerlerinde elde edilmektedirler [2-3]. RCM ve ROMP reaksiyonlarında ürün seçiciliği ve verimi katalizörün kontrollü aktivasyonuna bağlıdır.

Polimerik bileşiklerin kullanım alanları göz önüne alındığında yapının molekül ağırlığına bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştiği bilinmektedir. Bu bağlamda elde edilecek polimerik son ürünün molekül ağırlığı ürünün kullanım alanını belirlemektedir. ROMP metodu ile elde edilen polimerlerin sentez sırasında molekül ağırlıklarının kontrol edilebilir olması ürünün özelliğini değiştireceği ve katalitik protokolü basitleştireceği için büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla şimdiye kadar birçok latent (aktivitesi geciktirilebilir) katalizör sistemi geliştirilmiştir.

Bu tez kapsamında aktivitesi kontrol edilebilir yeni rutenyum katalizör sistemleri geliştirilmiş ve ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR, XPS, EDX ve HR-MS metotlarıyla karakterize edilmiştir. Bu katalizör sistemlerinin aktiviteleri dietidialilmalonat türevlerinin Halka Kapanma Metatez (RCM) reaksiyonları ve metil-5-norbornen-2-karboksilat monomerinin ROMP reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. RCM ürünleri ^1H NMR ve GC-MS analizleriyle, ROMP ürünleri ise ^1H NMR, GPC ve TEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Her bir katalizör norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarını hem suda hem de organik ortamda kontrollü bir şekilde katalizlemektedir. Bu sayede sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) 91-832 kDa arasında değişen ROMP polimerleri kontrollü bir şekilde sentezlenmiştir.

Çalışmanın birinci kısmında aktivitesi kontrol edilebilen imidazol substitue Schiff bazı içeren yeni rutenyum indeniliden kompleksi (**Ru-1**) sentezlenmiş ve ^1H ,

^{13}C NMR, FT-IR ve HR-MS metotlarıyla karakterize edilmiştir. Elde edilen Ru-1 kompleksi “latent” özellik göstermekte ve normal koşullar altında metatez inaktifken reaksiyon ortamına asit ilavesi ile aktif hale gelmektedir. Ru-1 katalizörünün aktivitesi RCM ve ROMP reaksiyonları üzerinde denenmiş ve her iki reaksiyonu da kontrollü bir şekilde katalizlediği ispatlanmıştır. Bu çalışmalara ek olarak Ru-1 katalizörünün silika jele karşı yüksek afinite gösterdiği tespit edilmiş ve reaksiyon sonrası 500 ppm Ru içeren RCM ürün çözeltisinin silika jelden geçirilerek 1 ppm Ru değerlerine kadar düşürülebildiği ICP-MS analizleriyle ispatlanmıştır.

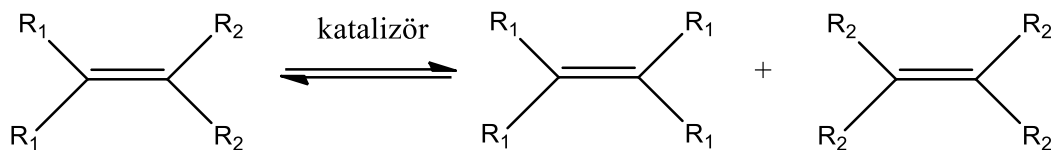
Çalışmanın ikinci kısmında ise N-heterosiklik karben içeren rutenyum aren bileşikleri (Ru-2) uç alkinler ile birlikte kullanılarak reaksiyon ortamında yeni rutenyum viniliden türevleri oluşturulmuştur. Uç alkin yapısına bağlı substituent etkisi ve alkin/Ru (mol/mol) oranının ROMP reaksiyonları sonucu elde edilen polimerlerin M_n değerleri üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise Grubbs birinci ve ikinci nesil katalizörleri poli(N-vinil-imidazol) üzerine desteklenerek 18 elektron içeren yeni “latent” katalizörler (Ru-3 ve Ru-4) geliştirilmiştir. Bu katalizörlerin kullanımı ile su ortamında RCM ve ROMP reaksiyonları kontrollü bir şekilde yürütülmüştür.

2. GENEL BİLGİ

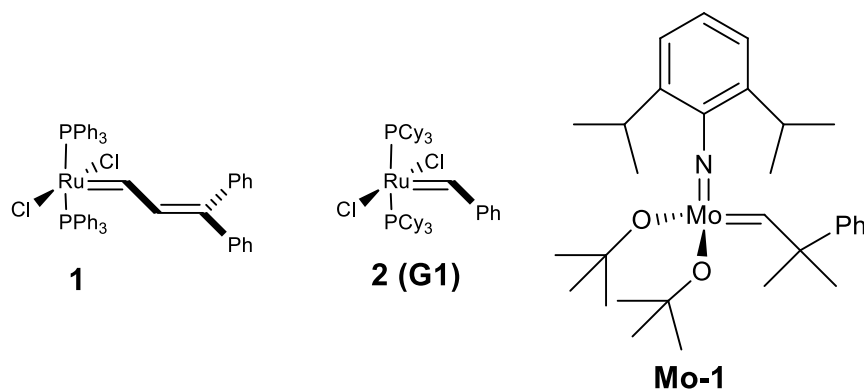
2.1. Olefin Metatez

Olefin metatez reaksiyonları, yeni karbon-karbon çift bağlarının olduğu, geçiş metalleri varlığında yürüyen, organik ve polimerik yapıların sentezinde kullanılan etkin bir sentetik metottur (Şekil 2.1) [1]. Olefin metatez reaksiyonları ile yeni olefinik bileşikler seçici olarak elde edilebilmektedir. Bu metot ile birden çok substitüente sahip olefinler yüksek verim değerlerinde ve tek basamakta sentezmektedirler [2].



Şekil 2.1. Olefin Metatez Reaksiyonları

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 (Şekil 2.2). Yapılan çalışmalar bu araştırmacılara 2005 Kimya Nobel Ödülünü getirmiştir [3].



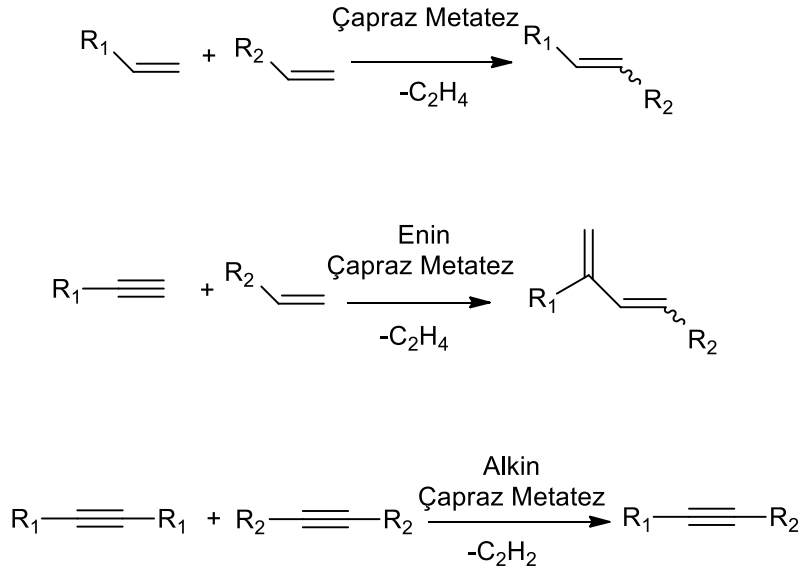
Şekil 2.2. İyi tanımlanmış metatez katalizörleri

İkili bağ içeren moleküllerin oluşumunda kullanılan çok sayıda metatez uygulamaları vardır. Bunlardan en önemlileri Çapraz Metatez (CM), Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET), Halka Kapanma Metatez (RCM) ve Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP) reaksiyonlarıdır [4].

2.2. Olefin Metatez Uygulamaları

2.2.1. Çapraz Metatez Reaksiyonları (CM)

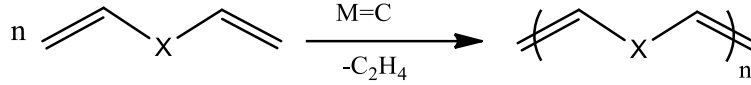
Çapraz metatez reaksiyonlarında iki farklı uç alken molekülünden cis veya trans-alkiliden yapıları elde edilmektedir [5]. Geçiş metali komplekslerinin bu reaksiyonu katalizlemesi sonucu alken yapılarından uç grupların yer değiştirilmesi ile farklı alken yapıları elde edilmektedir (Şekil 2.3). Alkin ve alken yapılarının geçiş metal katalizörleri varlığında reaksiyona girmesi ile 1,3 konjuge dien yapıları oluşmaktadırlar. Bu reaksiyonlara enin çapraz metatez reaksiyonları olarak adlandırılmaktadır. Çapraz metatez reaksiyonlarının diğer bir türü iki alkin molekülü arasında gerçekleşen alkin çapraz metatez reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlarda reaksiyon sırasında asetilen molekülü açığa çıkmakta ve ikili substitue alkin yapıları oluşmaktadır.



Şekil 2.3. Çapraz Metatez Reaksiyonları

2.2.2. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)

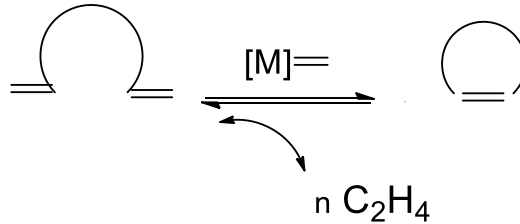
Asiklik dien metatez polimerizasyonu ile uzun zincirli dien yapıları bir araya gelerek uzun zincirli doymamış polimerik yapılar elde edilmektedir (Şekil 2.4). Reaksiyonda yüksek verim, reaksiyon sırasında açığa çıkan etilen gazının etkin bir şekilde uzaklaştırılmasına bağlıdır [6].



Şekil 2.4. ADMET reaksiyonları

2.2.3. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonları (RCM)

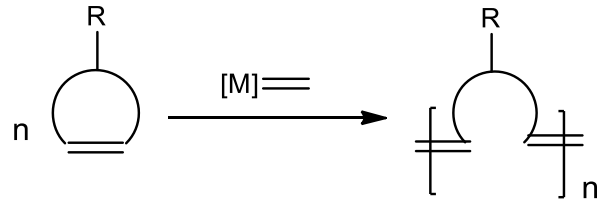
Halka kapanma metatez reaksiyonları ile doymamış yapıdaki halkalı olefinler sentezlenmektedir. Bu sentez, çift bağ içeren organik yapıların etilen gazı açığa çıkararak molekül içi metatez reaksiyonuna girmesiyle gerçekleşmektedir. Açığa çıkan etilen gazı reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilmekte ve elde edilecek ürünün cis-trans izomerlerinin oluşumu olefin zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişebilmektedir (Şekil 2.5) [7].



Şekil 2.5. Halka kapanma metatez (RCM) reaksiyonu

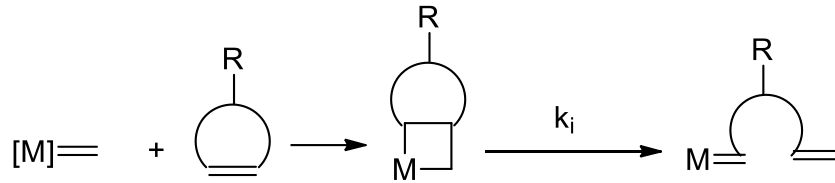
2.2.4. Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Halka açılım metatez polimerizasyon (ROMP) reaksiyonlarında gergin halkasal olefinler bir geçiş metal katalizörü varlığında halka açılımına uğrayarak polimer yapıları oluşturmaktadır (Şekil 2.6) [8].



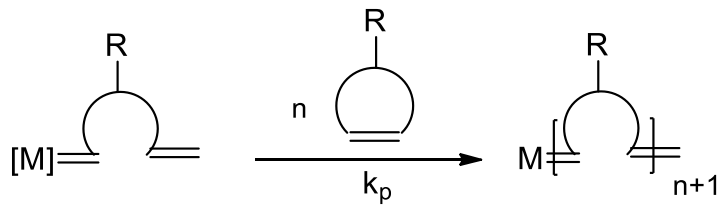
Şekil 2.6. Halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP)

Uygun çözücü ve başlatıcıların kullanılmasıyla ROMP reaksiyonları kontrol edilebilmekte ve böylelikle değişik polimerik yapılar hızlı bir şekilde dar polimer molekül ağırlığı dağılım değerlerinde elde edilmektedir [9].



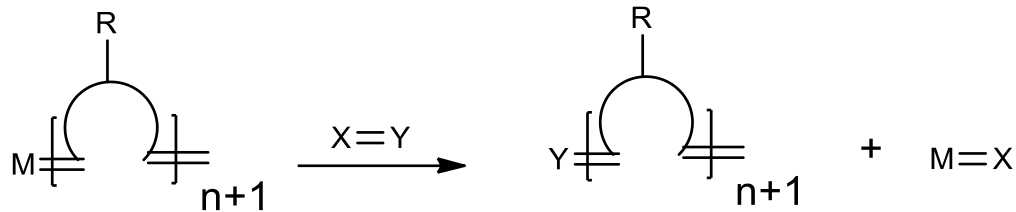
Şekil 2.7. ROMP reaksiyonlarında başlangıç basamağı

ROMP reaksiyonlarının mekanizması incelenecek olursa başlangıç basamağında metal karben yapısı halkasal olefin ile etkileşerek siklobutan halkası oluşturmakta ve oluşan siklobutan halkasının kendi içinde tekrar düzenlenmesiyle halka açılımı olmakta ve metal karben yapısı içeren aktif ara ürün oluşmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.8. ROMP reaksiyonlarında ilerleme basamağı

ROMP reaksiyonlarında ilerleme basamağı ise oluşan aktif ara ürüne monomer yapısının katılmasını içerir (Şekil 2.8). Sonlanma basamağında ise reaksiyon ortamına eklenen bir zincir sonlandırıcı ajan $X=Y$ (genellikle Fischer karben yapısı oluşturan vinil karbenler) ile reaksiyonu sonucu inaktif başlatıcı polimer yapısından ayrılmakta ve vinil grubu ile sonlandırılmış polimer yapısı oluşmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2. 9. ROMP reaksiyonlarında sonlanma basamağı

Olefin metatez reaksiyon mekanizmasının keşfini takip eden yıllar özellikle molekül ağırlıkları kontrol edilebilen ROMP polimerlerin kontrollü eldesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Elde edilecek olan polimerin molekül ağırlığının ve heterojenlik indeksinin kontrolünün sağlanabilmesi için ROMP reaksiyonlarının başlama ve büyüme basamak hızları kontrol edilebilir olmalıdır. 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 [10]. ROMP reaksiyonlarında ilerleme (büyüme) basamak hızının başlangıç basamak hızına oranla daha hızlı olması elde edilecek polimerlerin molekül ağırlıklarının kontrol edilememesine neden olmaktadır.

Kontrol edilebilir ROMP reaksiyonları akademik ve endüstriyel açıdan büyük 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 polivinilklorürün molekül ağırlığının yüksek olması durumunda yalıtımda kullanılabilmesi için bu malzeme yeterince akışkan

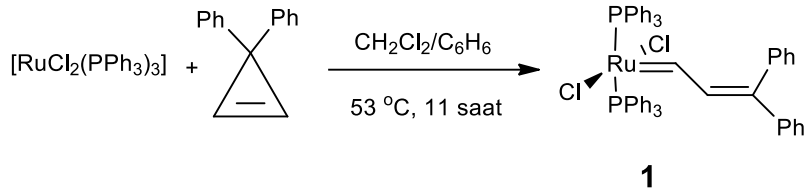
olmazken, diğer yandan polimerin molekül ağırlığı düşük olursa yalıtım malzemesi gereğinden fazla ince olacaktır. Bunun gibi pek çok polimer özelliği molekül ağırlığı ile değişmektedir..

Literatürde kontrollü ROMP reaksiyonları üzerine sunulmuş pek çok yaklaşım mevcuttur [11]. ROMP reaksiyonlarında gecikmeli (latent) katalizörlerin kullanılması bu yaklaşımlara örnek olarak gösterilebilir. Bu katalizörler ısı, ışık ve asit eklenmesi gibi dış etkilere sonucunda metatez reaksiyonlarını aktive etmektedir. 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 [12]. Bu katalitik sistemlerin kullanılmasıyla molekül ağırlığı kontrol edilebilen polimerler elde edilmektedir.

2.3. Olefin Metatez Katalizörleri

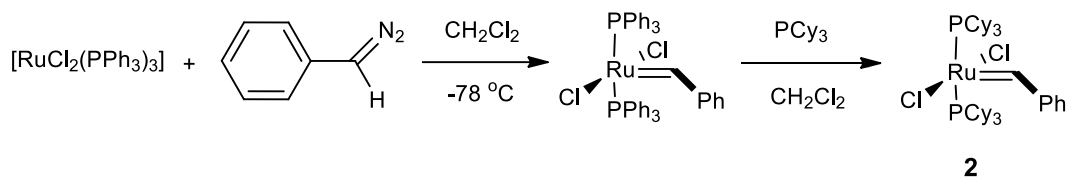
2.3.1. Rutenyum Benziliden Bazlı Olefin Metatez Katalizörleri

İyi tanımlanmış ilk rutenyum kompleksi (1) Şekil 2.10'da görüldüğü gibi $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ bileşiğinin difenilsiklopropen ile diklorometan-benzen içerisindeki reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [13]. Bu katalizör ile protik çözücüler içerisinde norbornen türevleri etkin olarak polimerleşse de bu katalizörün aktivitesi sadece yüksek gerginliğe sahip ve elektronca zengin olefinik bileşikler ile sınırlıdır.

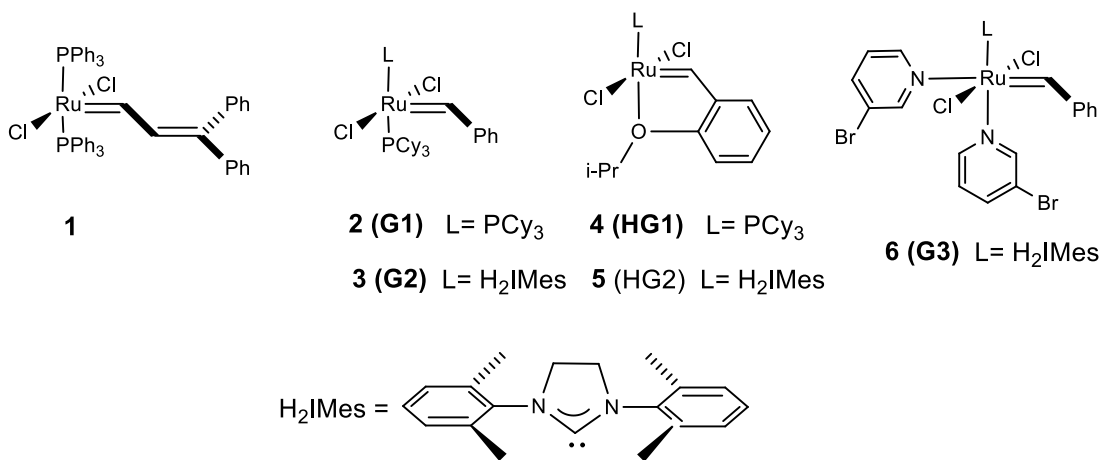


Şekil 2.10. İyi tanımlanmış ilk rutenyum metatez katalizörü

Bu katalizörün sentezini takiben Grubbs ve araştırma grubu 1995 yılında $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ bileşiğini diazoalkan bileşikleriyle reaksiyona sokarak **2** nolu kompleksi (Şekil 2.11); günümüzde Grubbs birinci nesil katalizörü (G1) olarak bilinen katalizörü geliştirmişlerdir [14]. Bu katalizör çeşitli olefinlere karşı yüksek aktivite göstermekte, buna ek olarak oksijene ve neme ve fonksiyonel gruplara karşı yüksek kararlılık göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde G1 katalizörü hem endüstride hem de literatürde kendine kısa sürede önemli bir yer edinmiştir. Bu gelişmeleri takiben G1 (**2**) katalizöründeki σ -verici fosfin ligantlarından biri, daha iyi bir σ -verici olan N-heterosiklik karben ligantlarıyla değiştirildiğinde **3** nolu kompleks (Şekil 2.12); Grubbs ikinci nesil katalizörü (G2) olarak da bilinen aktif yeni bir katalizör elde edilmiştir [15a]. N-heterosiklik karben ligantları fosfin ligantlarına göre daha kararlı bağ oluşturmakta ve komplekse, G1'e kıyasla, daha yüksek termal kararlılık kazandırmaktadır.



Şekil 2.11. Grubbs birinci nesil katalizörünün sentezi

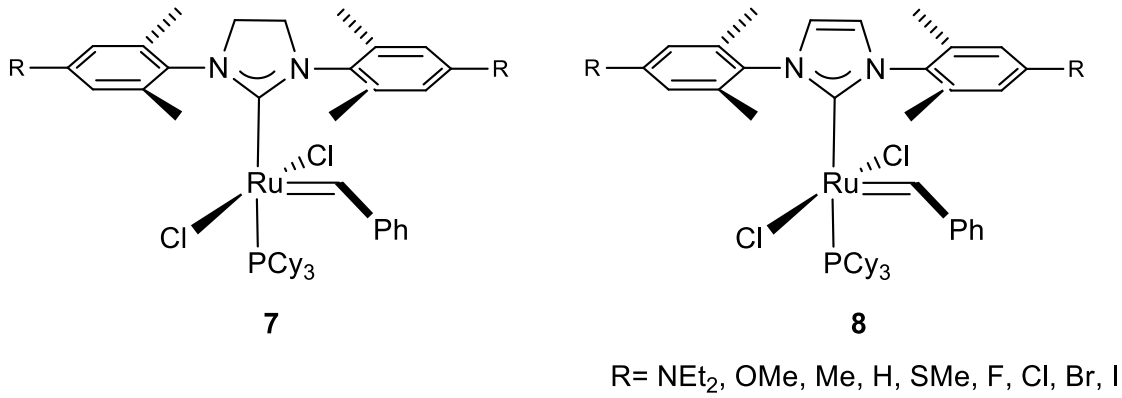


Şekil 2.12. Çeşitli rutenyum benziliden kompleksleri

Hoveyda ve araştırma grubu daha yüksek fonksiyonel grup toleransı gösterebilen yeni bir kompleks yapısı geliştirmişlerdir. Bunun için fosfin ligantlarından birini şelatlaşan orto-izopropoksi grubu içeren ligantlar ile değiştirerek Hoveyda-Grubbs birinci nesil katalizörünü (HG1) (Şekil 2.12, kompleks 4) elde etmiştir. Blechert ve Hoveyda'nın çalışmaları sonucu Hoveyda-Grubbs katalizörlerinin ikinci nesli (HG-2), fosfin ligandının N-heterosiklik karben gruplarıyla değiştirilmesi ile elde edilmiştir (Şekil 2.12, kompleks 5) [15b].

Grubbs ikinci nesil katalizörlerinin 3-bromopiridin bileşiğinin fazlasıyla reaksiyonu sonucu bir fosfin grubu rutenyum merkezinden ayrılmaktadır. İki piridin grubu alkiliden ve fosfin gruplarına para pozisyonda rutenyum merkezine koordine olarak 18 elektronlu yeni bir kompleks olan (Şekil 2.12, kompleks 6), aynı zamanda Grubbs üçüncü nesil katalizörü (G3) olarak da bilinen yapıyı oluşturmaktadır [16]. Bu katalizörün başlangıç hızı Grubbs birinci ve ikinci nesil katalizörlerine göre çok yüksektir ve bu nedenle ROMP reaksiyonlarında düşük heterojenlik indeksine sahip polimerlerin eldesinde sıklıkla kullanılmaktadır.

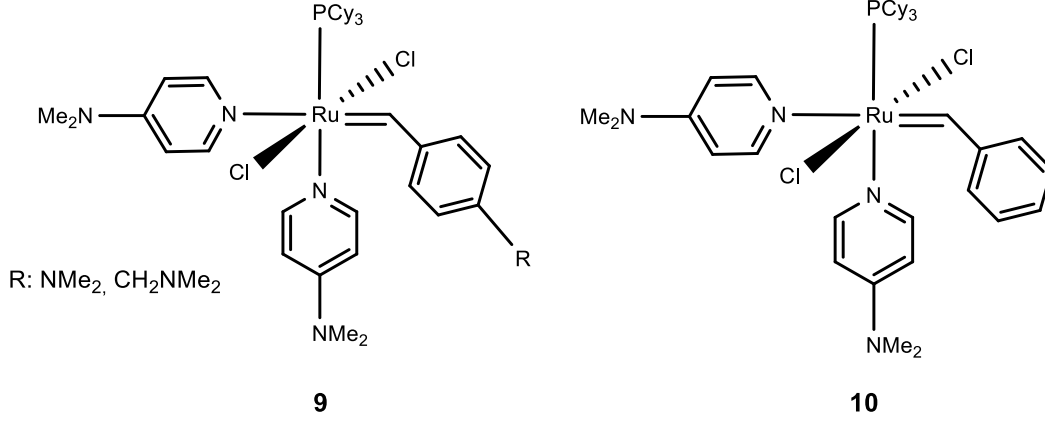
N-heterosiklik karbenler, fosfin grupları ile kıyaslandığında sentez kolaylıkları ve ucuz olmaları sebebiyle sıklıkla Grubbs tipi katalizörlerin modifikasyonunda kullanılmıştır. N-heterosiklik karben gruplarının elektronik ve sterik etkileri, ligant üzerindeki aren grup substituentlerinin değiştirilmesi ile ayarlanmış ve birçok farklı grup içeren (NEt_2 , OMe, Me, H, SMe, F, Cl, Br, I) rutenyum alkiliden tipi kompleksler elde edilmiştir (Şekil 2.13) [17].



Şekil 2.13. NHC içeren rutenyum benziliden kompleksleri

2.3.1.1. pH Duyarlı Rutenyum Benziliden Bazlı Katalizörler

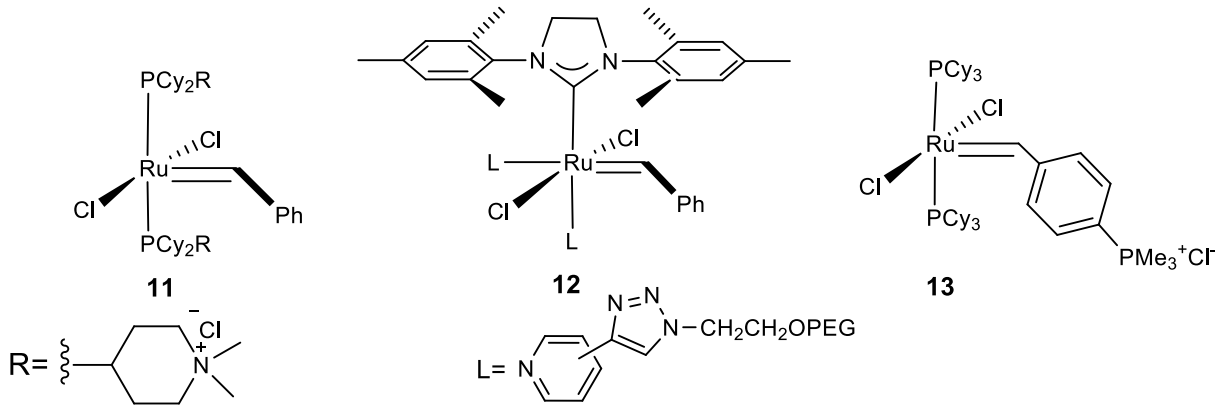
Grubbs tipi rutenyum kompleksleri, merkez atoma bağlanan grupların değiştirilmesi ile kolaylıkla modifiye edilmektedirler. Rutenyum merkezine koordine edilen ligantların protonlanabilir grup içermesiyle rutenyum komplekslerinin birçoğu pH duyarlı hale getirilebilmektedir [18]. Uygun bir protik asitle etkileşmeleri sonucu ligand ucu protonlanarak pozitif yük kazanmakta ve bu özellik sayesinde kompleksin çözünürlüğü ve aktivitesi gibi parametreler pH'a bağlı bir şekilde değiştirilmektedir. Şekil 2.14'de görülen kompleks **9** yapısında benziliden grubuna protonlanabilir dimetil amin grubu eklenirken ve kompleks **10**'da yapıya para-N,N-dimetilamin piridin ligandı koordine edilerek katalizör Grubbs üçüncü nesil katalizörlerine benzetilmiştir [19].



Şekil 2.14. pH duyarlı rutenyum metatez katalizörleri

Schanz ve araştırma grubu tarafından geliştirilen **9** ve **10** katalizörlerinin kullanımı ile fonksiyonel grup içeren katyonik norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonları asidik alkol veya su ortamında kontrollü bir şekilde yürütülmüştür. Bu polimerizasyon reaksiyonlarında literatürde şimdiye kadar su ortamında yürütülen ROMP reaksiyonları arasında en düşük heterojenlik indeksine sahip (1.05) ROMP polimerleri elde edilmiştir.

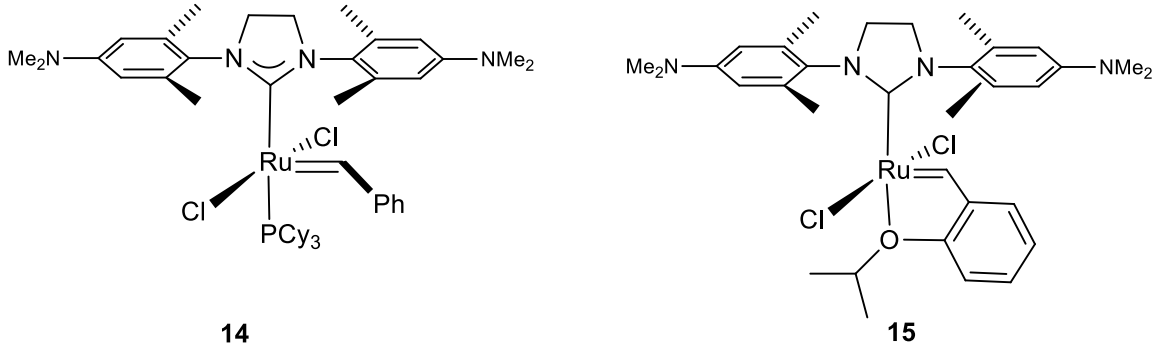
Bir başka çalışmada ise Grubbs birinci nesil katalizörü üzerindeki fosfin grupları modifiye edilmiş ve trisikloheksil fosfin grubuna bağlı sikloheksan halkalarından biri yerine katyonik piperidin grubu yerleştirilmiştir ve kompleks **11** yapısı elde edilmiştir (Şekil 2.15) [20]. Bu katalizör suda çözünebilen *exo*-(-7-okza)-norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarını su ortamında katalizlemiş ve heterojenlik indeks değerleri (PDI) 1.24 gibi düşük değerlerde polimerlerin eldesine olanak sağlamıştır.



Şekil 2.15. Su ortamında ROMP reaksiyonlarını katalizleyebilen rutenyum benziliden bileşikleri

Piridin grubu üzerine polietilenglikol grubu içeren triazol substituentleri eklenmiş ve 12 numaralı kompleks elde edilmiştir. Bu kompleks Grubbs üçüncü nesil katalizörünün suda çalışabilen bir türevidir ve norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonları pH<2 koşullarında başarıyla yürütülmüştür. Schanz ve araştırma grubu bir başka çalışmada benziliden ligandını trimetilfosfin grubu ile modifiye etmiş ve suda çözünebilen Grubbs birinci nesil benzeri bir katalizör olan **13** numaralı kompleksi elde etmiştir (Şekil 2.15) [21]. Bu katalizörün kullanımı ile alkol veya su/alkol çözücü ortamında okza-norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonları başarıyla gerçekleştirilmiştir.

İlerleyen çalışmalarda Schanz ve grubu, Grubbs ikinci nesil ve Hoveyda-Grubbs ikinci nesil katalizörlerindeki N-heterosiklik karben ligantlarını modifiye etmişlerdir [22]. NHC ligandındaki mesitilen grubunun para pozisyonundaki metil substituenti yerine N,N-dimetilamin yapısı eklemiş ve protonlanabilir uç gruplarına sahip iki yeni katalizör, **14** ve **15** (Şekil 2.16) elde edilmiştir.

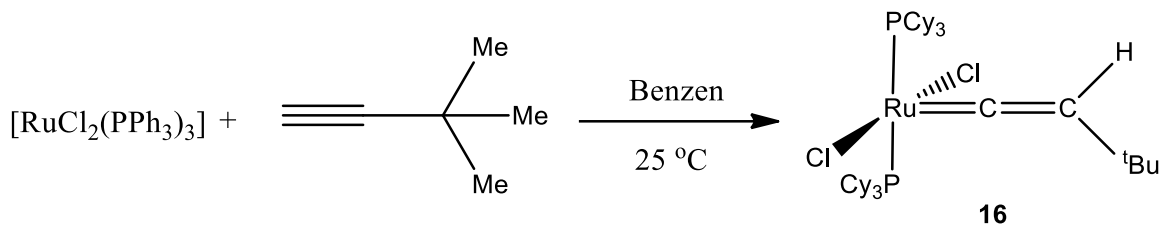


Şekil 2.16. Kontrollü ROMP reaksiyonları için pH duyarlı rutenyum katalizörleri

Bu katalizörler varlığında gerçekleştirilen okzo-norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarında değişen asit/Ru mol oranına bağlı olarak ROMP polimerlerinin M_n değerlerinin kontrol edilebildiği görülmüştür.

2.3.2. Rutenyum Viniliden Kompleksleri

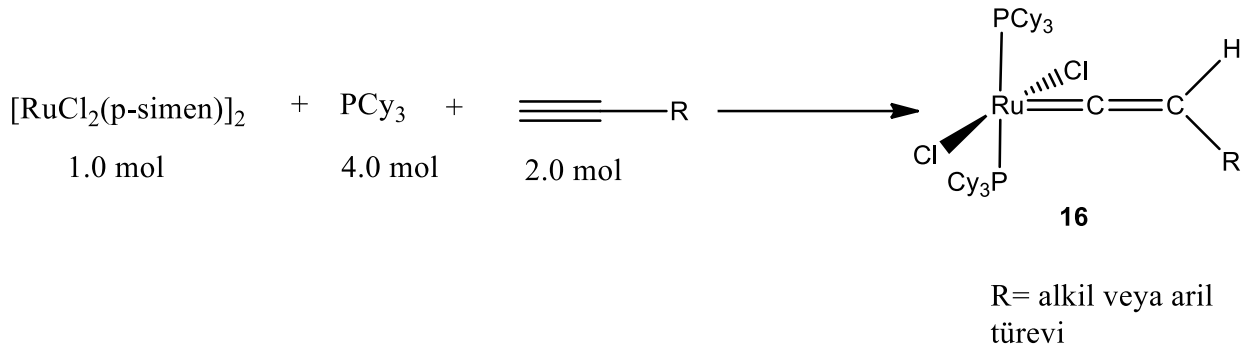
Rutenyum viniliden kompleksleri uygun rutenyum bileşiklerinin alkinler ile reaksiyonları sonucu kolaylıkla elde edilebilir. Literatürde, genel formülü $[RuX_2(=C=CHR)L_2]$ olan ilk rutenyum viniliden kompleksi **16**, Wakatsuki ve araştırma grubu tarafından 1991 yılında $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ bileşiğinin 3,3-dimetil-1-butin ile benzen içerisindeki reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.17) [23].



Şekil 2.17. Rutenyum viniliden komplekslerinin sentezi

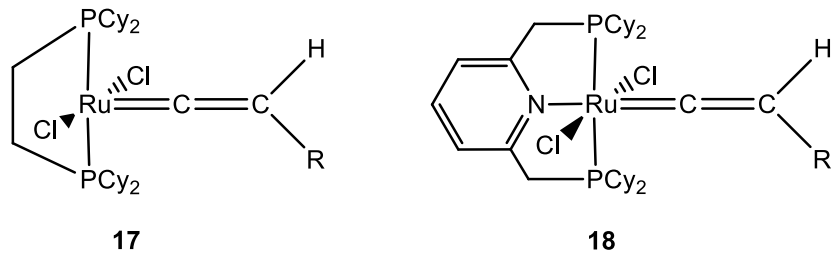
Katayama ve Ozawa'nın yaptığı çalışmalarda birçok rutenyum öncüsü kullanılarak farklı prosedürlerle rutenyum viniliden bileşikleri elde edilmiştir. Bu metotların ilkinde reaksiyon ortamında anlık olarak üretilen $[RuCl_2(P^iPr_3)_2]_n$ polimeri fenil asetilen ile

reaksiyona sokulmuş ve rutenyum viniliden kompleksleri yüksek verim değerlerinde (% 90) elde edilmiştir [24-25]. Bu gelişmeyi takiben daha pratik bir sentez metodu olarak $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ dimerik bileşiği trisikloheksil fosfin ve uç alkinler varlığında tolüen ortamında reaksiyona sokularak tek basamakta yüksek verimlerde rutenyum viniliden bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.18) [26].



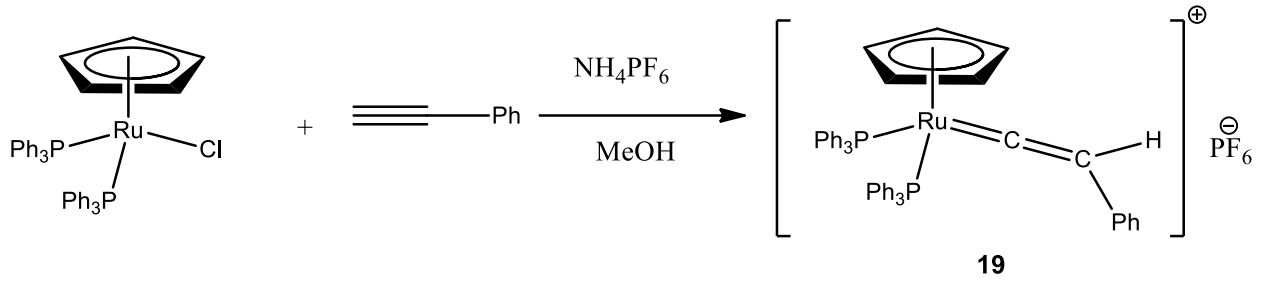
Şekil 2.18. Katayama tarafından geliştirilen rutenyum viniliden sentez prosedürü

Fosfin grupları değiştirilerek mevcut 16 elektronlu rutenyum viniliden kompleksleri modifiye edilmektedir. Werner ve araştırma grubu tarafından yapılan çalışmalarda şelatlaşan bisfosfin gruplarının kullanımıyla Şekil 2.19'da **17** numaralı yeni rutenyum kompleksi elde edilmiştir. Şelatlaşan bisfosfin gruplarının yanı sıra rutenyum viniliden kompleksleri Pincer grubu içeren bisfosfin grupları ile de modifiye edilerek yeni rutenyum viniliden, (Şekil 19, kompleks **18**) kompleksleri elde edilmiştir [26].



Şekil 2.19. Şelatlaşan bisfosfin ligantları içeren rutenyum viniliden kompleksleri

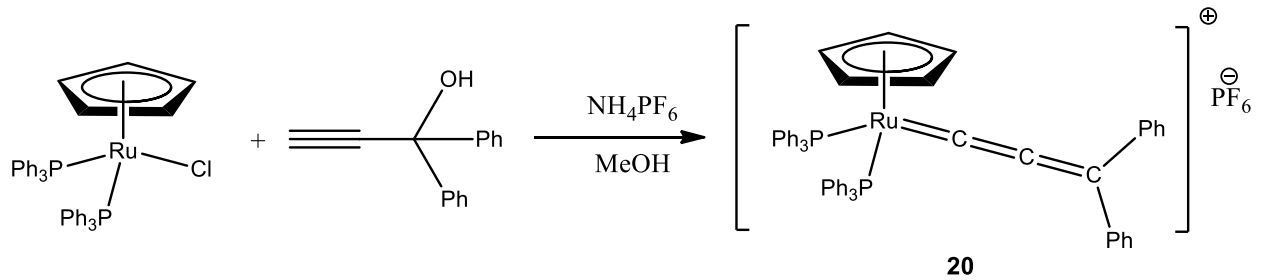
Rutenyum aren grupları alkinler ile NH_4PF_6 ve metanol varlığında reaksiyona sokularak 18 elektronlu katyonik rutenyum viniliden kompleksi, **19**, (Şekil 2.20) elde edilmiştir [27].



Şekil 2.20. Katyonik rutenyum viniliden kompleksleri

2.3.3. Rutenyum Alleniliden Kompleksleri

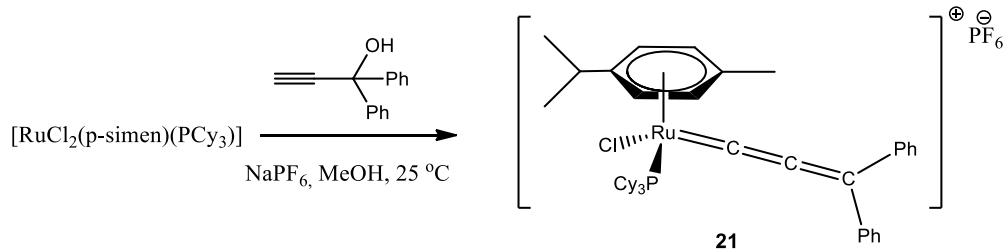
Rutenyum alleniliden bileşikleri genellikle Selegue protokolü olarak bilinen bir sentetik metotta elde edilmektedir [28]. Bu metotta propargil alkol türevleri ile 16 elektron içeren Ru(II) bileşikleri reaksiyona sokularak rutenyum karbon çift bağı içeren **20** numaralı kompleks (Şekil 2.21) yüksek verim değerlerinde elde edilmiştir.



Şekil 2.21. Rutenyum alleniliden bileşiklerinin sentezi

Literatürde sentetik prosedürleri verilen rutenyum alleniliden bileşiklerinin katalizör olarak potansiyelleri ilk olarak Fürstner ve Dixneuf tarafından keşfedilmiş ve olefin metatez reaksiyonlarına uygulanmıştır [29]. Geliştirilen bu prosedürde ise katalizör monometalik $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})\text{PCy}_3]$ bileşiğinin propargil alkol türevleri ile reaksiyonu sonucu elde edilmiş ve kompleks **21**'in aktivitesi çeşitli olefin metatez reaksiyonları üzerinde aktivitesi

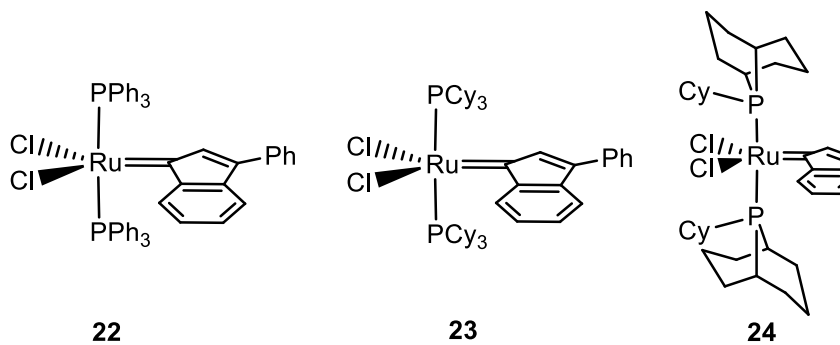
test edilmiş ve bu reaksiyonlara karşı yüksek aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Para-simen grubu içeren rutenyum alleniliden kompleksleri

2.3.4. Rutenyum İndeniliden Kompleksleri

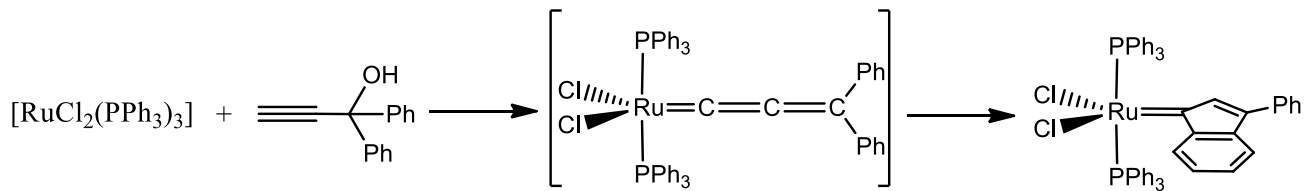
Grubbs tipi rutenyum alkiliden türevlerine alternatif olarak geliştirilen rutenyum indeniliden kompleksleri hem sentez kolaylığı hem de yüksek aktiviteleri ile olefin metatez reaksiyonlarında rutenyum alkiliden türevlerine rakip olmuşlardır [30]. Ticari olarak da mevcut olan rutenyum indeniliden komplekslerinden bazıları (**22**, **23** ve **24**) şekil 2.23’de verilmiştir.



Şekil 2.23. Rutenyum indeniliden kompleksleri

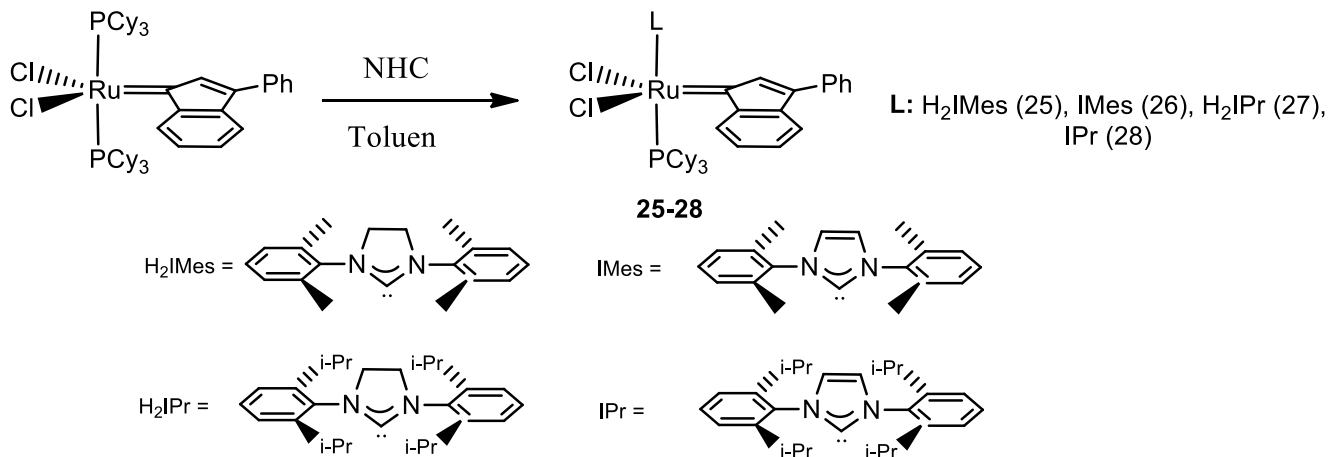
Rutenyum indeniliden yapılarının ilk keşfi Hill ve araştırma grubunun $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ bileşiğini propargil alkol türevleriyle reaksiyona sokmaları ve oluşan

rutenyum alleniliden türevini izole etme çalışmaları sırasında ortaya çıkmıştır (Şekil 2.24) [31]. İzole yapının NMR verileri birçok araştırma grupları arasında tartışma konusu olmuş ve yapının önerilenden farklı olduğu hipotezini ortaya atmıştır.



Şekil 2.24. Rutenyum indeniliden komplekslerinin sentezi

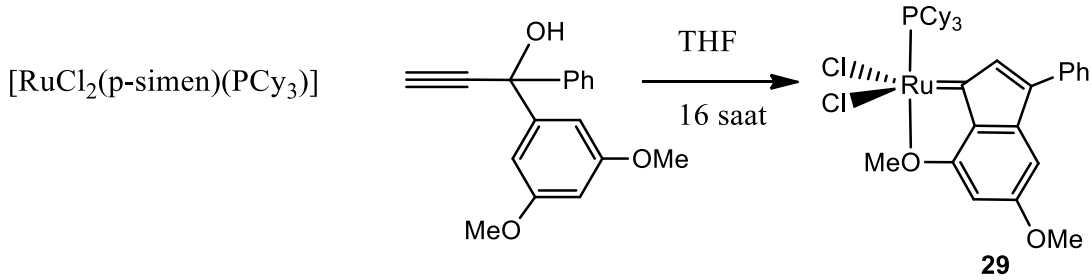
Nolan ve araştırma grubunun yaptığı çalışmalar ise bu tartışmalara bir nokta koymuştur. Nolan ve grubu Şekil 2.25’de verilen **28** numaralı kompleksi sentezlemiş ve bu kompleksin tek kristal X-ışınları analizleri ile yapının gerçek şekli belirlenmiştir [32].



Şekil 2.25. İkinci nesil rutenyum indeniliden kompleksleri

İlerleyen çalışmalarda ise Nolan çeşitli N-heterosiklik karben yapılarının rutenyum indeniliden bileşiklerine entegre ederek yüksek metatez aktivitesi gösteren ikinci nesil rutenyum indeniliden komplekslerini geliştirmiştir (Şekil 2.25).

Hoveyda-Grubbs tipi şelatlaşan rutenyum komplekslerinden ilham alınarak şelatlaşan indeniliden ligandı içeren yeni rutenyum komplekslerini, eş zamanlı olarak Schrodı [33], Fischmeister ve Bruneau [34a] tarafından $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})(\text{PCy}_3)]$ bileşiğinin yeni bir propargil alkol türevi ile reaksiyonu sonucu Şekil 2.26'daki **29** numaralı kompleksi sentezlemiştir. **29** numaralı kompleksin olefin metatez reaksiyonları üzerindeki aktivitesi Hoveyda-Grubbs birinci nesil kompleksiyle yarışmakta olduğu saptanmıştır.



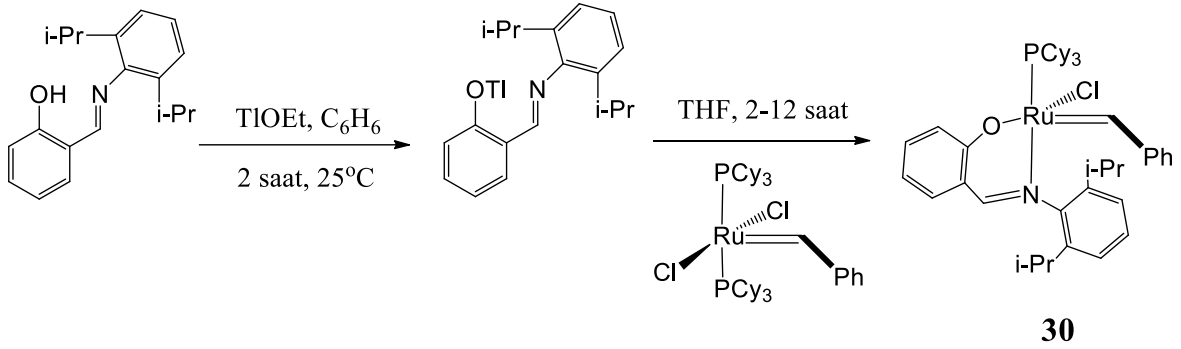
Şekil 2.26. Şelatlaşan indeniliden grubu içeren rutenyum kompleksleri

2.3.5. Schiff Bazı İçeren ve Aktivitesi Geciktirilebilen “Latent” Rutenyum Kompleksleri

Rutenyum komplekslerinin kararlı hale gelmesi için kullanılan bir diğer ligand sınıfı da salisaldimit bileşikleridir yani Schiff bazlarıdır. Bu ligant öncülleri genellikle salisaldehit türevlerinin anilin türevleri ile reaksiyonu sonucu yüksek verimlerde elde edilir. Salisaldehit ve anilin türevlerine bağlı substituentlerin değiştirilmesi ile sterik ve elektronik etkileri ayarlanabilir yeni ligant öncülleri elde edilmektedir. İki dişli (N, O) anyonik fenoksi-imin ligantları zıt karakterli iki verici atom içerir. Sert bir baz olan fenoksi oksijeni yüksek yükseltgenme basamağına sahip 8.grup metallerini kararlı kıldığı bilinmektedir [34b]. Bunun yanı sıra yumuşak uçlu imin grubu ise 8.grup metallerinin düşük yükseltgenme basamağına sahip olanları kararlı kılar [35]. Bu gruplardan fenoksi grubu metal merkezine

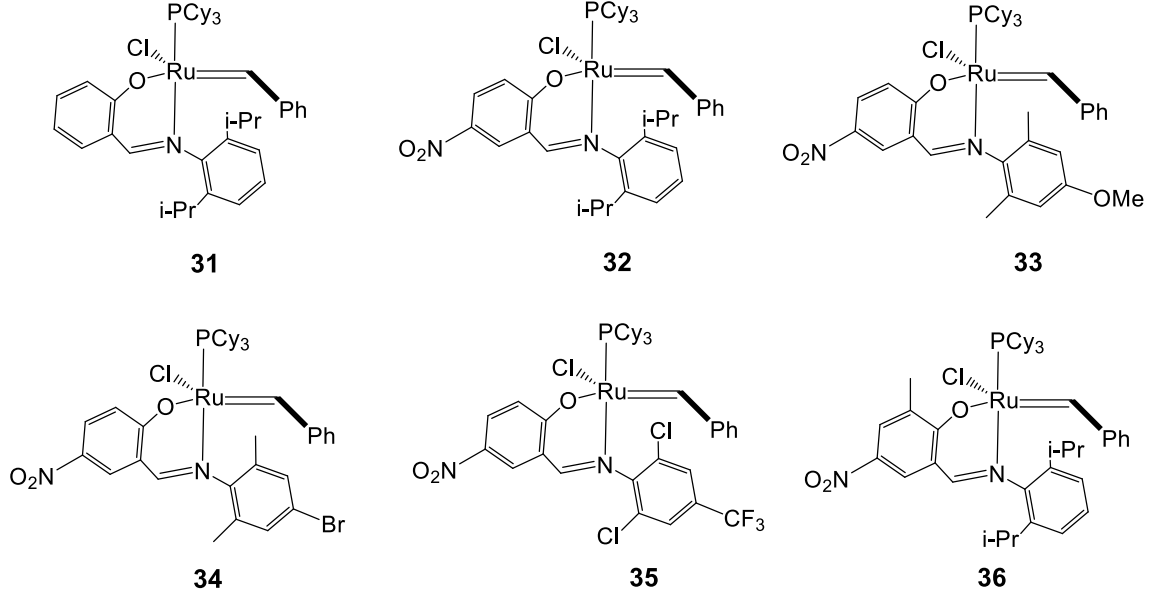
koordine olurken imin grubu metal merkezine koordine olmakta ve belirli koşullar altında metal merkezinden ayrılarak koordinasyon boşluğu oluşturmaktadır.

İki dişli Schiff bazı (N, O) içeren ilk rutenyum benziliden türevi Grubbs tarafından 1998 yılında sentezlenmiştir [36]. Schiff bazları talyum(I)etoksit kullanılarak deprotone edilmiş ve THF içerisinde Grubbs birinci nesil katalizörüne koordine edilmiştir (Şekil 2.27). Reaksiyon klor grubuyla fenoksi grubunun, fosfin grubuyla imin grubunun değişmesiyle yürümüş ve **30** numaralı kompleks yüksek verim değerlerinde izole edilmiştir.



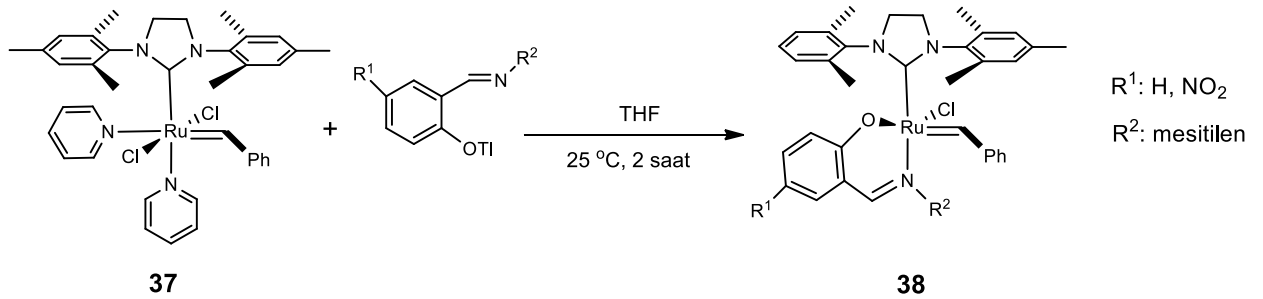
Şekil 2.27. Schiff bazı içeren rutenyum benziliden kompleksleri

Grubbs aynı çalışmada salisadehit ve anilin türevleri üzerindeki fonksiyonel grupları değiştirerek (Şekil 2.28, kompleks **31-36**) farklı Schiff bazları içeren rutenyum benziliden türevlerini sentezlemiştir.



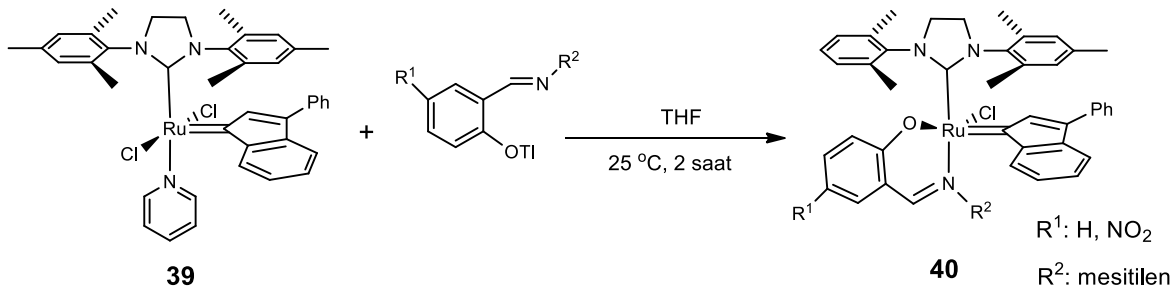
Şekil 2.28. Farklı Schiff bazları içeren rutenyum benziliden kompleksleri

N-heterosiklik karben yapılarının Grubbs tipi katalizörlere entegre edilmesiyle gelişen ikinci nesil Grubbs katalizörü, Verpoort ve Opstal tarafından 2002 yılında Schiff baz ligantlarıyla modifiye edilmiştir [37]. Verpoort ve Opstal tarafından geliştirilen bu metotta Schiff bazı ikinci nesil rutenyum kompleksine piridin koordine edilmiş 18 elektronlu bir ara ürün (Şekil 29, kompleks **37**) üzerinden koordine edilmektedir. **38** numaralı ikinci nesil rutenyum-Schiff baz kompleksi yüksek verimlerde izole edilmiştir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Schiff bazı içeren ikinci nesil rutenyum benziliden kompleksleri

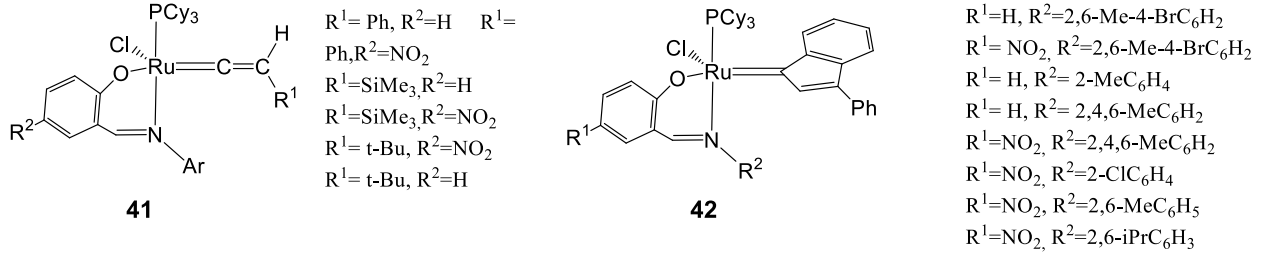
38 numaralı kompleks türevlerinin 1,4-siklooktadienin ROMP reaksiyonlarında normal koşullar altında inaktif oldukları saptanmıştır. Bu katalizörler, “latent” (geciktirilebilir) aktivasyon özelliğine sahip olup ve termal olarak veya asit ilavesiyle aktif hale gelmektedir [38].



Şekil 2.30. Schiff bazı içeren ikinci nesil rutenyum indeniliden kompleksleri

İki dişli Schiff baz ligantlarını içeren ikinci nesil rutenyum indeniliden kompleksleri 2010 yılında Verpoort ve araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir [39]. Schiff bazı içeren birinci nesil rutenyum benziliden türevlerine benzer şekilde İkinci nesil rutenyum indeniliden bileşikleri mono-piridin substitue analoglarına (Şekil 2.30, kompleks **39**) ilgili Schiff bazlarının talyum tuzlarının koordine edilmesi ile (kompleks **40**) yüksek verim değerlerinde elde edilmişlerdir. Bir başka araştırma grubu tarafından disiklopentadien (DCPD) monomerinin ROMP reaksiyonları üzerinde test edilen **40** nolu kompleks türevlerinin DCPD içerisine eklendiğinde herhangi bir polimer oluşumu gözlemlenmemiş, fakat reaksiyon ortamına rutenyuma kıyasla 45 mol eş değerinde HCl eklendiğinde, 15000/1; monomer/katalizör yüklemelerinde bile DCPD monomerini ROMP reaksiyonlarıyla etkin şekilde polimerleştirdiği saptanmıştır [40].

Schiff bazları, birinci nesil rutenyum viniliden [41] ve indeniliden [42] komplekslerine koordine edilmiş ve birçok farklı birinci nesil rutenyum türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.31).

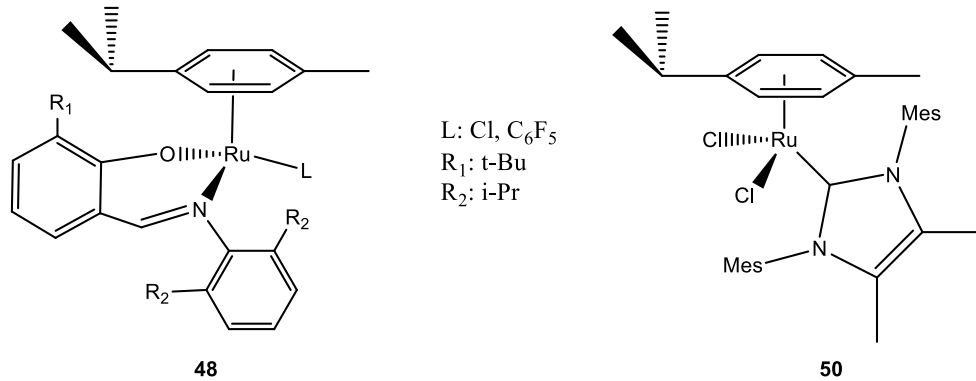


Şekil 2. 31. Schiff bazı içeren rutenyum viniliden ve indeniliden kompleksleri

2.3.6. Rutenyum Aren Bileşikleri ve Reaksiyon Ortamında Anlık (In-situ) Olarak Üretilen Katalizörler

Bu katalizör sistemlerine alternatif olarak rutenyum aren bazlı yapılar metatez reaksiyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır [43]. Rutenyum aren bileşiklerinin metatez reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermeleri için öncelikle seçici olarak metatez aktif alkiliden, viniliden, alleniliden ve indenilien gruplarına dönüştürülmeleri gerekmektedir [44]. Bu dönüşümler uygun bileşiklerin kullanımı ile anlık olarak reaksiyon ortamında yapılabilinmektedir (Şekil 2.32).

Sterik olarak kalabalık gruplara sahip fosfin ligandı içeren rutenyum aren bileşikleri Noels ve araştırma grubu tarafından sentezlenmiş ve diazoasetat ve trimetilsilildiazometan (TMSD) gibi karben öncülerinin varlığında Halka Açılım Metatez (ROMP) reaksiyonları üzerinde denenmiştir [47]. İlerleyen yıllarda bu kapsam geliştirilerek karben öncüleri yerine, reaksiyon fotokimyasal olarak başlatılmış ve fonksiyonel grup içeren çeşitli siklookten türevlerinin ROMP reaksiyonlarında kullanılmıştır [47-48]. Bu çalışmaların yanı sıra bu stratejiyi izleyen katalitik aktif türlerin anlık olarak oluşturulduğu sistemler çeşitli araştırma grupları tarafından rapor edilmiştir. $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ dimeri ile trisikloheksil fosfin ve karben öncülerinin anlık olarak reaksiyon ortamına eklenmesi ile aktif türler elde edilmiş ve ROMP reaksiyonları üzerinde denenmiştir [48]. Rutenyum aren bileşiklerinin metatez aktif türlere dönüştürülmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise Lewis asit yapılarının varlığında α -H eliminasyonu ile rutenyum alkiliden türevlerinin anlık olarak üretilmesidir (Şekil 2.34) [49].



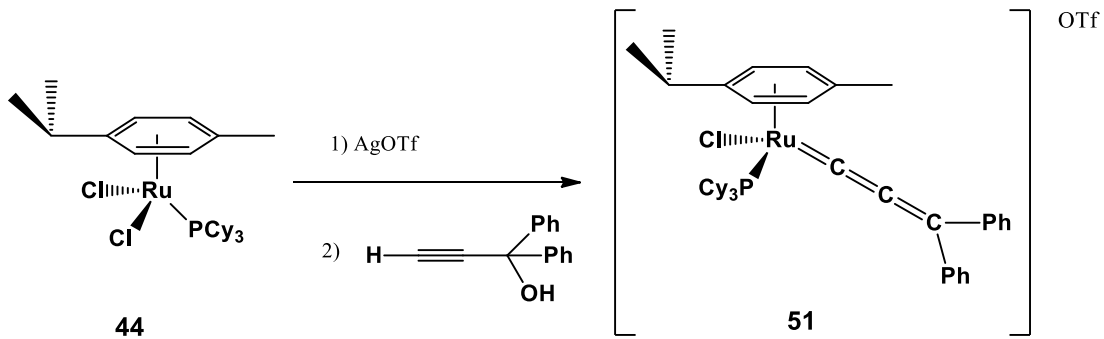
Şekil 2.34. Lewis asit eklenmesi ile aktif türlere dönüştürülen rutenyum aren bileşikleri

Verpoort ve araştırma grubu sterik olarak kalabalık gruplar içeren Schiff bazlarının kullanımı ile Schiff baz-rutenyum aren (kompleks **48**) bileşiklerini sentezlemişler ve norbornen monomerinin ROMP reaksiyonlarını yüksek verimlerde gerçekleştirmişlerdir [48] 2014 yılında yapılan çalışmada $\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{p-simen})$ genel formülüne sahip

katalizörler (Şekil 2.32, 45) Lewis asitlerinin eklenmesi ile aktif hale getirilmiş ve Lewis asit/rutenyum ikili setleri RCM reaksiyonları üzerinde test edilmiştir (Şekil 2.34) [49].

Karben öncüleri olan diazo bileşiklerinin kararsız olmaları ve sentez zorlukları bu metodun uygulanabilirliğini düşürmektedir. Fotokimyasal aktivasyon etkin bir başlatıcı basamak olmasına rağmen endüstriyel uygulamalardaki potansiyel güçlükleri göz önüne alındığında karben öncülerine benzer şekilde uygulanabilirliği düşüktür. Diğer yandan Lewis asit aktivasyonu, etkin bir başlatıcı metod olmasına rağmen birçok Lewis asidinin havaya karşı duyarlı olması ve asit yapılarının reaksiyon ortamından uzaklaştırılma güçlüğü bu metodun etkisini zayıflatmaktadır.

Metatez aktif türlerin alkin yapıları gibi kararlı bileşiklerin kullanımı ile elde edilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, Bruenau ve araştırma grubu katalizör öncüsü $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(p\text{-simen})][\text{OTf}]$ bileşiği ve propargil alkol $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$ kullanarak rutenyum alleniliden türevlerini anlık olarak elde etmişlerdir (Şekil 2.35). Bu katalitik sistemin kullanımı ile oda sıcaklığında yüksek verimlerde polinorbornen ve polioktanamer elde etmişlerdir [50].



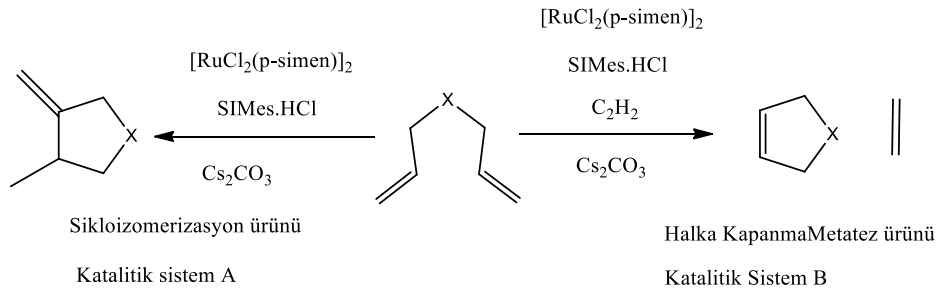
Şekil 2.35. Rutenyum aren bileşiklerinden alleniliden türevlerinin eldesi

İkinci nesil rutenyum aren bileşikleri, ligand olarak fosfin gruplarına yerine daha iyi σ verici özellik gösteren N-heterosiklik karben gruplarının kullanımı ile elde edilmiştir (Şekil 2.32). Bu kompleksler, birinci nesil rutenyum aren bileşiklerine kıyasla herhangi bir kokatalizöre ihtiyaç duymadan yüksek metatez aktivitesi göstermektedir. Noels ve

araştırma grubu, bifenil grubu içeren N-heterosiklik karben ligantlarının kullanımı ile yeni rutenyum aren bileşiklerini izole etmiş ve N-heterosiklik karben ligantlarının sterik ve elektronik yapısının, siklooktenin ROMP reaksiyonları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [51].

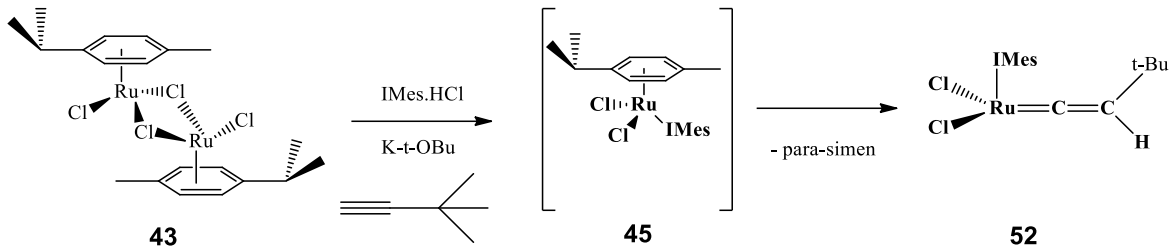
Şelatlaşan η^6 -aren- η^1 -karben ligantlarının $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ dimerine koordine edilmesi ile şelatlaşan NHC ligandı içeren monometalik rutenyum aren bileşikleri elde edilmiş (Şekil 2.32, **47** nolu bileşik) ve alleniliden başlatıcıları varlığında norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarında kullanılmıştır [52]. İkinci nesil rutenyum aren bileşiklerinin uygulanabilirliğinin artırılması amacıyla $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{p-simen})]$ genel formülüne sahip rutenyum aren bileşiklerinin anlık olarak elde edilebileceği sistemler geliştirilmiştir. Bu amaçla NHC ligand öncüleri olarak imidazolium ve imidazolinium tuzları, kuvvetli bir baz ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]$ dimeri içeren üçlü sistemler geliştirilmiş ve NHC içeren rutenyum aren bileşikleri reaksiyon ortamında anlık olarak elde edilmiştir [53a].

Bruneau ve Dixneuf Cs_2CO_3 , $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ dimeri ve SiMesCl tuzunu kullanarak metatez aktif rutenyum aren türevlerini anlık olarak elde etmişlerdir. Elde edilen bu katalizör sistemlerinin aktiviteleri dien yapılarının halka kapanma reaksiyonları üzerinde denenmiştir (Şekil 2.36). Kullanılan bu sistemde reaksiyon azot ortamında yürütüldüğünde (katalitik sistem A) sikloizomerizasyon ürünü elde edilirken, reaksiyon asetilen ortamında yürütüldüğünde halka kapanma metatez ürünü siklopenten yapıları elde edilmiştir (Katalitik Sistem B). Katalitik sistem B için önerilen mekanizmada aktif tür, asetilen grubunun rutenyum bileşiğine koordine olması sonucunda oluşan rutenyum viniliden ara ürünüdür [53b].



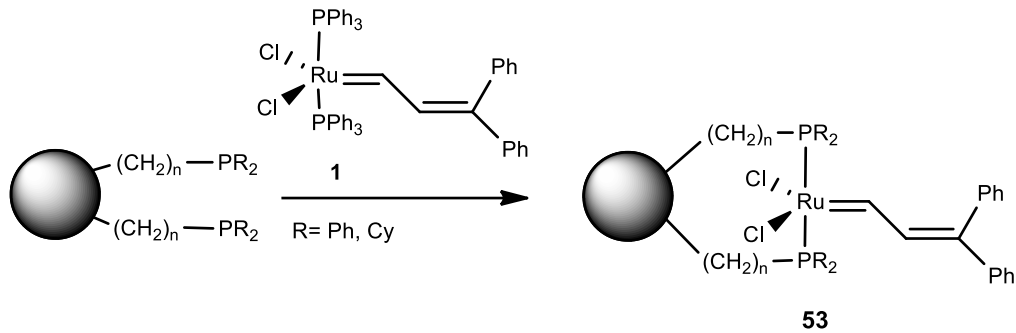
Şekil 2.36. Üç bileşenli katalitik sistemler

Grubbs ve araştırma grubu bu çalışmayı bir basamak ileri götürerek rutenyum viniliden türevlerinin anlık olarak oluşturulması için dört bileşenli bir katalitik sistem önermiştir [54]. Dixneuf ve Bruenau'nun çalışmasına ek olarak Grubbs dördüncü bileşen olarak asetilen yerine tersiyer-butil asetileni reaksiyon ortamına eklemiş (Şekil 2.37) ve sterik engelli dien yapılarının RCM reaksiyonlarını yüksek verimlerde gerçekleştirmiştir. RCM çalışmalarına ek olarak siklooktadien monomeri ROMP reaksiyonları ile % 95 verim ile polimerleştirilmiştir [55].



Şekil 2.37. Dört bileşenli katalitik sistemler

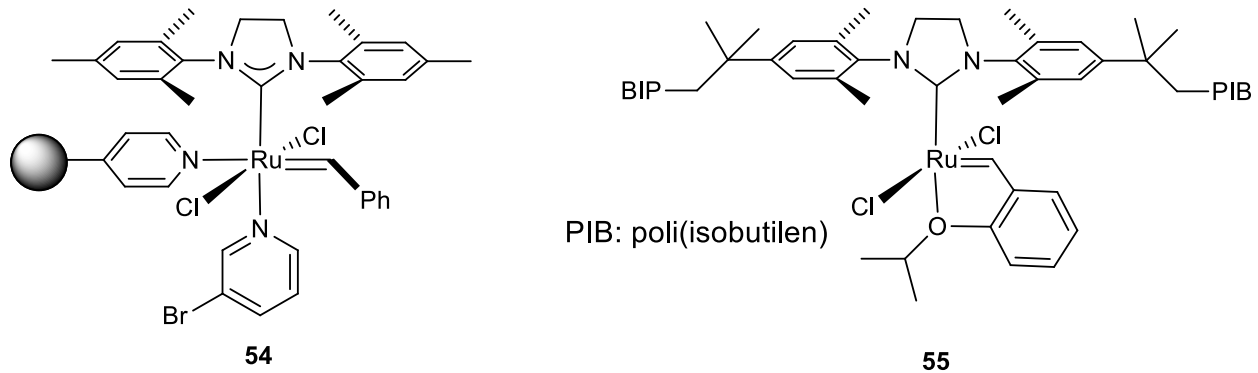
2.3.7. Destekli Rutenyum Kompleksleri



Şekil 2.38. Polimer destekli ilk rutenyum metatez katalizörü

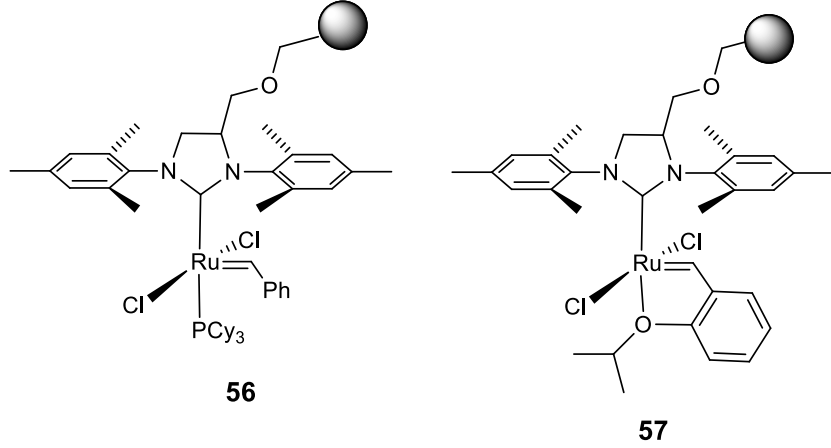
İlk destekli rutenyum metatez katalizörü fosfin grupları ile modifiye edilmiş poli(stiren)-ko-poli(vinilbenzen) üzerine fosfin değişim reaksiyonları ile **1** kompleksinin

immobilize edilmesiyle elde edilmiştir (Şekil 2.38) [56]. Kompleks **53** desteklenmemiş analogu olan **1** kompleksine kıyasla daha düşük metatez aktivitesi göstermiştir.



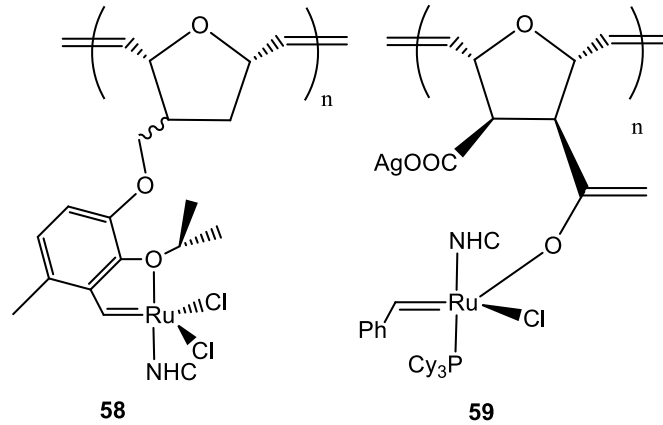
Şekil 2.39. NHC içeren destekli rutenyum kompleksleri

İlerleyen çalışmalarda Grubbs üçüncü nesil kompleksi poli(vinilpiridin) üzerine desteklenerek 18 elektronlu **54** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 39) [57]. Bir başka çalışmada ise N-heterosiklik karben ligantları modifiye edilerek poli(isobutilen) üzerine tutturulmuş NHC gruplarıyla Hoveyda-Grubbs İkinci nesil tipi destekli yeni rutenyum kompleksleri geliştirilmiştir [58]. Blechert ve araştırma grubu tarafından yapılan çalışmalarda ise N-heterosiklik karben ligandı heterohalka üzerindeki karbon atomlarına polietilen grubu iştirilmiş ve Grubbs ikinci ve Hoveyda-Grubbs ikinci nesil destekli katalizörleri sentezlenmiştir (Şekil 40) [59]. Her iki katalizörde tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahip olup, olefin metatez reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermektedir.



Şekil 2.40. Blechert tarafından geliştirilen destekli rutenyum kompleksleri

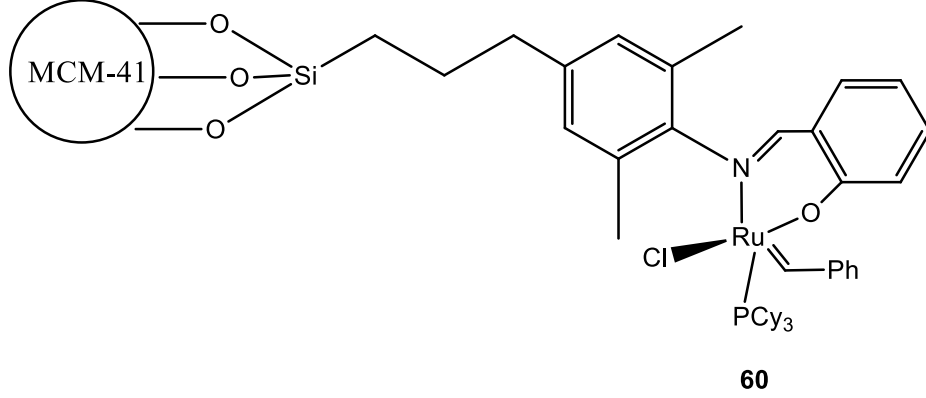
Destek malzemesi olarak ticari ve iyi bilinen polimerlerin yanı sıra polinorbornen türevleri de kullanılmıştır [60]. Norbornen türevleri, uygun metatez başlatıcısı ile polimerleştirildikten sonra Hoveyda-Grubbs veya Grubbs tipi katalizör yapıları için destek malzemeleri olarak kullanılmışlardır (Şekil 2.41).



Şekil 2.41. Polinorbornen türevleri üzerine desteklenen rutenyum kompleksleri

Polimerik bileşiklerin yanı sıra anorganik destek malzemeleri de sıklıkla metatez katalizörleri için destek malzemeleri olarak kullanılmıştır [61]. Verpoort tarafından yapılan bir çalışmada MCM-41 bileşiği Schiff bazları ile modifiye edilerek Grubbs birinci nesil

komplekslerine koordine edilmiş ve yeni rutenyum-Schiff baz kompleksleri izole edilmiştir (Şekil 2.42).



Şekil 2.42. MCM-41 üzerine destklenmiş Schiff baz rutenyum kompleksleri

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kimyasallar

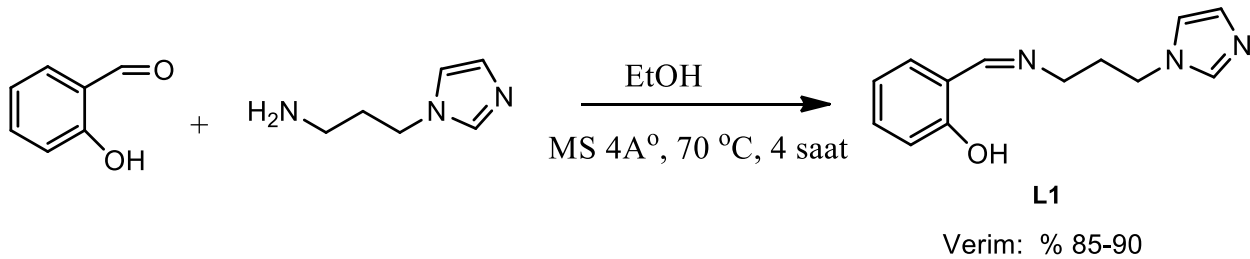
Grubbs birinci (G1) ve ikinci nesil (G2) katalizörleri ticari bir firmadan satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılmıştır. Toluene ve THF Na-teli/benzofenon varlığında kurutulmuş ve distile edildikten sonra inert azot atmosferi altında muhafaza edilmiştir. CH_2Cl_2 ise P_2O_5 altında kurutulmuştur. Halka Kapanma Metatez (RCM) reaksiyonlarında kullanılan dietildialil malonat türevleri (S1-S4) literatüre uygun şekilde sentezlenmiştir [62].

3.2. Ekipman

GC-MS analizleri Shimadzu GC-MS QP2010 cihazı ile Restek Rxi-5Sil (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) kolonu kullanılarak 1 ml/dk sabit helyum akışı altında 65-320 $^{\circ}\text{C}$ arasında gerçekleştirilmiştir. İç standart olarak n-tetradekan kullanılmış ve dönüşüm

değerleri Shimadzu post-run yazılım modülü tarafından oluşturulan ve hesaplanan lineer kalibrasyon eğrileri ve tepki faktör değerleri (R_f) kullanılarak cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) Shimadzu GPC 20A ile Shimadzu RID 10A refraktif indeks dedektörü kullanılarak THF içerisinde polimetilmetakrilat (1-1000 kDa) standartları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR spektrumları Bruker 400 MHz FT-NMR spektrometresi kullanılarak alınmıştır. Emulsiyon polimerizasyon reaksiyonlarında parçacık boyutu dinamik ışık saçınım (DLS) metodu ile Malvern Setasizer-ZS90 kullanılarak belirlenmiştir. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüleri FEI Tecnai G2 Spirit Bio(TWIN) TEM (120 kV) ile karbon kaplı bakır ızgaralar kullanılarak kaydedilmiştir. X-ışını fotoelektron spektrumları (XPS) SPECS EA 300 cihazı ile Al K_α ışın kaynağı kullanılarak kaydedilmiştir.

3.3. İmidazol Fonksiyonel Grubu İçeren Schiff Bazının Sentezi (L1)



Şekil 3.1. L1 ligandının sentez reaksiyonu

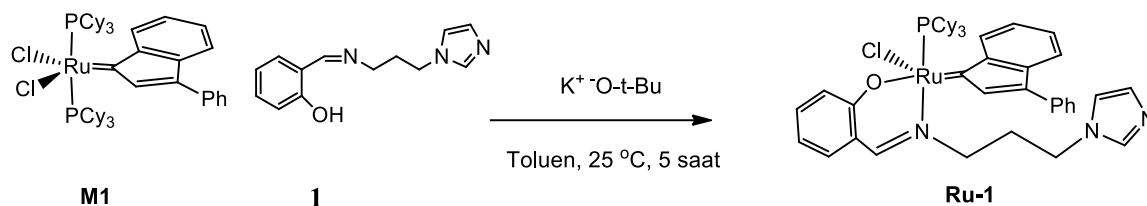
Salisaldehyit (37.54 mmol, 4.00 mL), 1-(3-aminopropil)imidazol (37.54 mmol, 4.5 mL) ve 15 ml etanol 100 ml bir balona eklenir ve dört saat boyunca geri soğutucu altında ısıtılır (Şekil 3.1). Sarı çözelti gece boyunca buz banyosunda soğutulur ve süzülerek soğuk etanol (3 x 1ml) ile yıkanır. Parlak sarı kristalin katı malzeme % 90 verim değerinde izole edilir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 13.09 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.26 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.93 – 6.79 (m, 3H), 4.00 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 3.48 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.12 (p, J = 6.7 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 166.10, 160.90, 137.11, 132.57, 131.42, 129.79, 118.99, 116.98, 77.48, 76.64, 55.86, 44.30, 31.78.

MS (EI, 70 eV, bağıl şiddet): 229.(100, M⁺).

3.4. Ru-1 Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.2. Ru-1 kompleksinin sentez reaksiyonu

Üç ağızlı balon içerisine azot atmosferi altında dikloro(3-fenil-1H-indeniliden)bis(trisikloheksilfosfin)rutenyum(II) (**M1**) (0.2 g, 0.216 mmol) ve Schiff bazı **1** (0.11 g, 0.216 mmol) ve 5 ml toluen içine eklenir ve karıştırılır (Şekil 3.2). Reaksiyon sonrasında toluen vakum altında uzaklaştırılır ve n-pentan eklenerek katı filtre edilir. Süzülen katı soğuk metanol ile yıkanır ve kurutulur. Verim : % 60-70.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 8.26 (s, 1H), 7.59 (dd, J = 6.4, 3.7 Hz, 1H), 7.49 – 7.36 (m, 6H), 7.34 – 7.23 (m, 5H), 7.02 (t, J = 12.0 Hz, 6H), 6.94 – 6.79 (m, 7H), 4.01 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 3.49 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.23 – 2.01 (m, 2H), 1.70-1.05 (m, 33H).

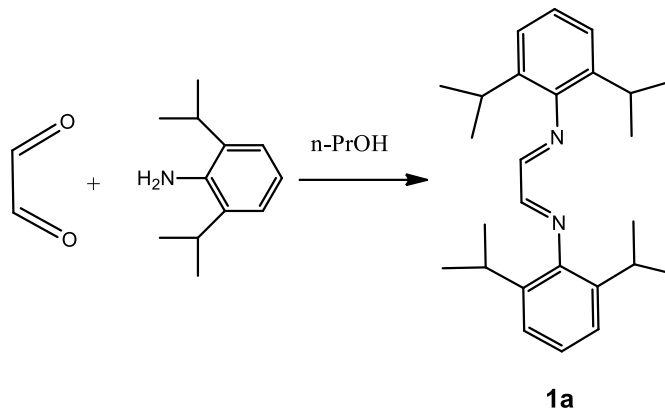
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 299.98, 166.63, 160.88, 137.47, 132.59, 132.41, 131.76, 131.48, 130.11, 129.77, 129.27, 127.83, 126.84, 125.99, 118.97, 118.30, 117.66, 117.06, 116.67, 77.33, 77.10, 76.89, 55.85, 54.55, 44.35, 37.22, 31.85, 31.58, 31.13, 29.06, 28.30, 27.87, 27.49, 26.90, 26.34, 26.15.

Elementel Analiz: Deneysel (teorik): C, 66.15 (66.13), H, 6.93 (6.88), N, 5.06 (5.03).

HR-MS (EI, $C_{46}H_{57}ON_3ClPRu$ için hesaplanan) = 835.2669 $[M]^+$ (deneysel), 835.2666 $[M]^+$ (teorik).

3.5. N-heterosiklik Karben Öncülerinin Sentezi (1a ve 2a)

3.5.1. Diimin Bileşiğinin Sentezi (1a)



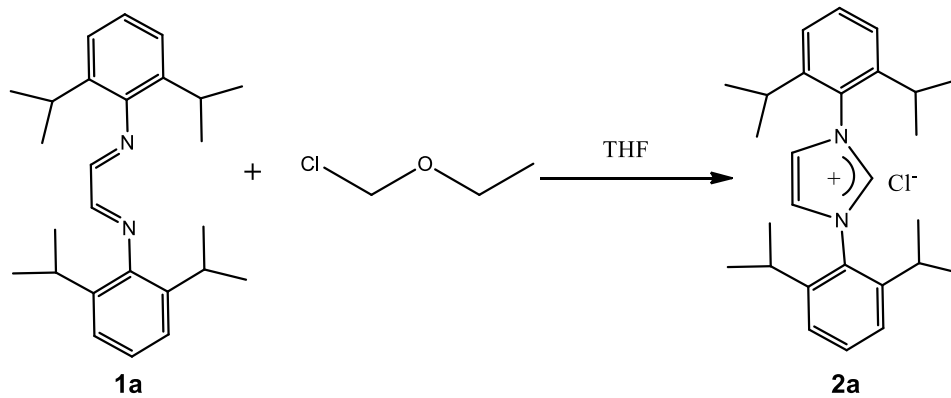
Şekil 3.3. 1a bileşiğinin sentez reaksiyonu

Diisopropilamin (0.28 mol) ve gliksal (0.125 mol) n-propanol içerisinde çözünür ve geri soğutucu altında 7 saat reaksiyona sokulur (Şekil 3.3). Çözücü evaporatörde uçurulur ve elde edilen katı tekrar kristallendirme ile saflaştırılır.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 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 / ppm: 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).

3.5.2. İmidazolinyum Tuzlarının Sentezi (2a)



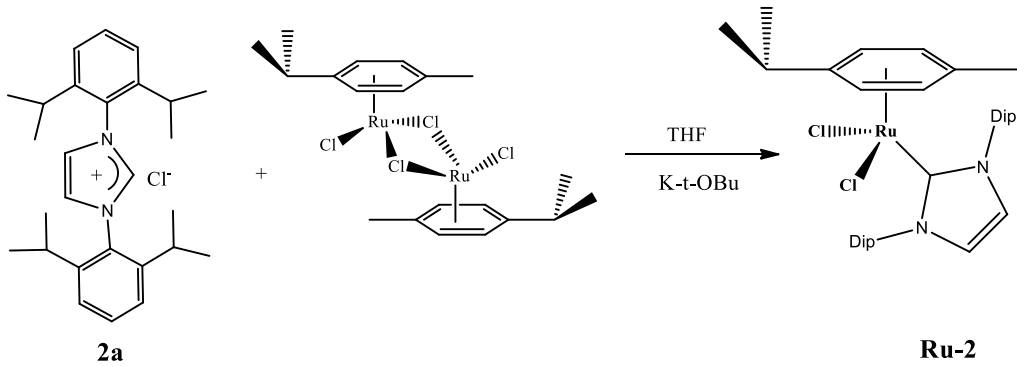
Şekil 3.4. 2a bileşiğinin sentez reaksiyonu

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 (Şekil 3.4). Reaksiyon sonunda karışım süzülür ve katı ürün metanol ile yıkanır. (Verim: % 45).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 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 / ppm: 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).

3.6. Ru-2 Kompleksinin Sentezi



Şekil 3. 5. Ru-2 kompleksinin sentez reaksiyonu

[RuCl₂(p-simen)]₂ (0.2 g, 0.33 mmol), 2a (0.156 g, 0.37 mmol) ve (CH₃)₃COK (0.056 g, 0.50 mmol) üç ağızlı bir balona alınır ve üzerine 5 mL kuru THF eklenir ve oda sıcaklığında iki saat boyunca karıştırılır (Şekil 3.5). Reaksiyon sonunda çözücü hacmi yarıya indirilir ve reaksiyon karışımı üzerine soğuk n-pentan (10 mL) eklenir ve karışım vakum altında süzülerek ayrılır. İzole edilen kahverengi katı (Verim % 70) yüksek vakum altında kurutulur [64].

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ ppm: 7.56 – 7.49 (t, *J* = 9.5 Hz, 2 H), 7.33 (t, *J* = 9.5 Hz, 4 H), 7.19 (s, 2H), 5.48 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 5.43 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 5.34 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 5.19 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 2.46 (dq, *J* = 13.6, 6.7 Hz, 4 H), 1.30 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H), 1.21 (d, *J* = 6.9 Hz, 12 H).

3.7. Poli(N-vinilimidazol) Sentezi (PVI)

20 ml 1-vinilimidazol monomeri, 50 ml etanol içerisinde çözünür ve reaksiyon çözeltisinin içerisinde beş dakika boyunca azot gazı geçirilir. Bu çözelti üzerine azobisisobutyronitril (AIBN) (0.01 g) eklenir ve karışım 70 °C'de dört saat boyunca karıştırılır. PVI, soğuk aseton üzerine dökülerek çöktürülür ve elde edilen ürün aseton ile yıkanır, 80 °C'de gece boyunca kurutulur. Elde edilen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) 11 000 Da'dır [65].

3.8. Ru-3 Kompleksinin Sentezi

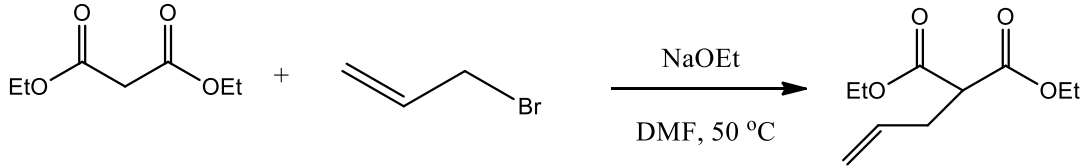
Poli(N-vinilimidazol) (0.6 g, M_n : 11 000 Da) 10 ml dimetilformamit içerisinde çözülür ve Grubbs birinci nesil katalizörünün (0.40 g, 0.486 mmol) diklorometan çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla eklenir ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Reaksiyon sonunda çözelti kalıplara dökülür ve 24 saat boyunca kurutulur. Daha sonra kurutulan polimerik filmler parçalanır, öğütülür ve diklorometan ile yıkanır. Elde edilen katalizörler, FT-IR, EDX, SEM, ICP-MS ve XPS metotları ile karakterize edilir.

3.9. Ru-4 Kompleksinin Sentezi

Poli(N-vinilimidazol) (0.6 g, M_n : 11 000 Da) 10 ml dimetilformamit içerisinde çözülür ve Grubbs ikinci nesil katalizörünün (0.40 g, 0.471 mmol) diklorometan çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla eklenir ve beş dakika karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon ortamına Cu(I)Cl (0.059 g, 0.600 mmol) eklenir ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında otuz dakika karıştırılır. Elde edilen çözelti kalıplara dökülür ve 24 saat boyunca kurutulur. Daha sonra kurutulan polimerik filmler parçalanır, öğütülür ve diklorometan ile yıkanır. Elde edilen katalizörler, FT-IR, EDX, SEM, ICP-MS ve XPS metotları ile karakterize edilir.

3.10. Halka Kapanma Metatez (RCM) Reaksiyonları İçin Dietildialilmalonat Türevlerinin Sentezi

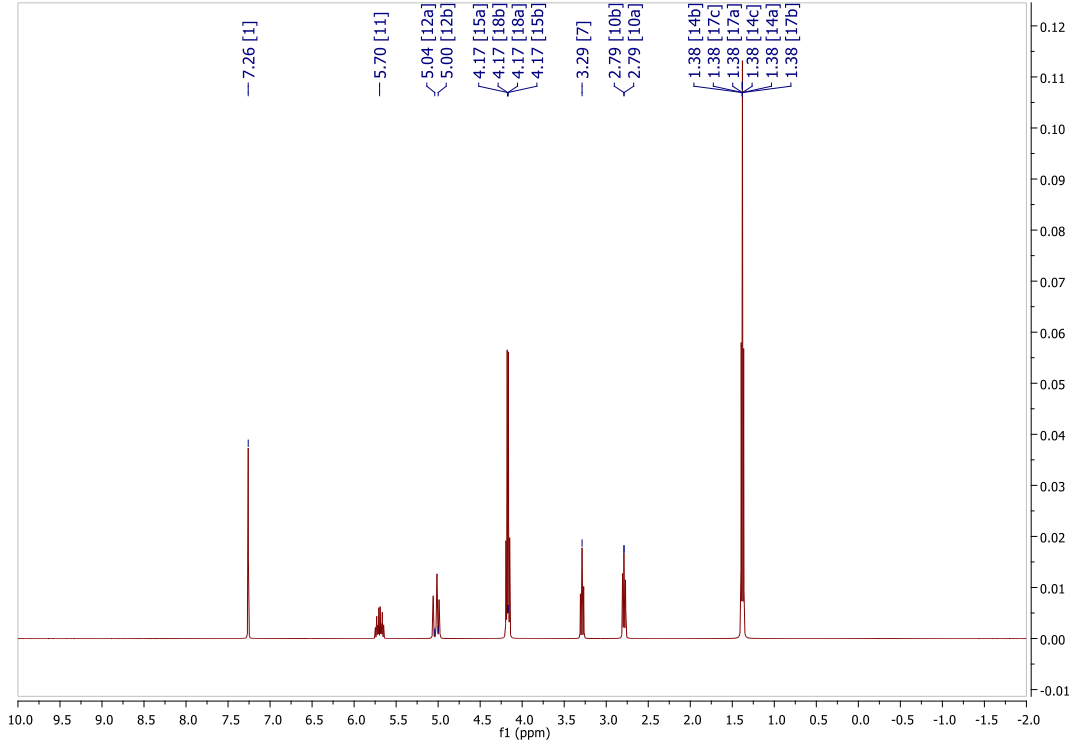
3.10.1. Dietilalilmalonat Sentezi:



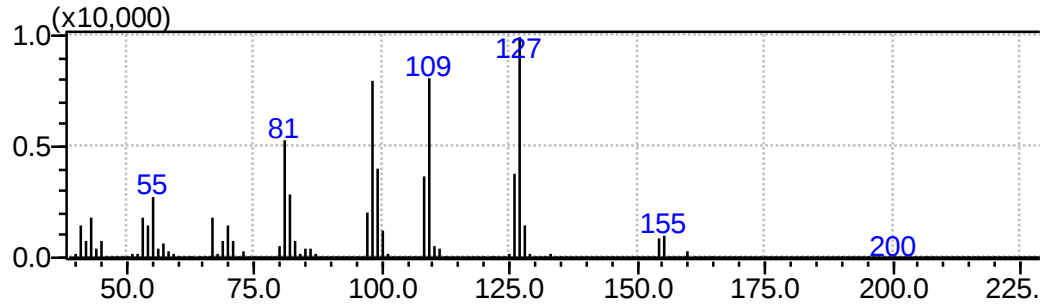
Şekil 3.6. Dietilalilmalonat bileşiğinin sentez reaksiyonu

Bir reaktör içerisine dietilmalonat (4 g, 25 mmol), allil bromür (35 mmol, 4.23 g) ve 20 ml DMF eklenir ve karıştırılır. Bu karışımın üzerine sodyum etoksit (25 mmol) parça parça eklenir ve reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat boyunca ısıtılır (Şekil 3.6). Ürün vakum distilasyonu ile saflaştırılır ve ¹H NMR ve MS metotlarıyla karakterize edilir (Şekil 3.7 ve 3.8).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ ppm: 5.70 (s, 1 H), 5.02 (d, *J* = 16.3 Hz, 2H), 4.24 – 4.10 (m, 4H), 3.29 (s, 1H), 2.82 – 2.76 (m, 2H), 1.40 – 1.35 (m, 6H).

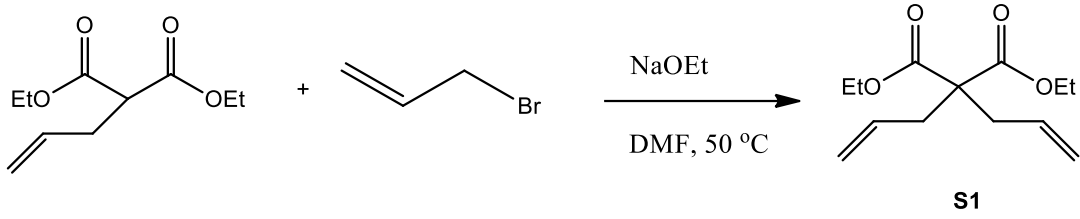


Şekil 3.7. Dietilalilmalonat bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.8. Dietilalilmalonat bileşiğinin kütle spektrumu

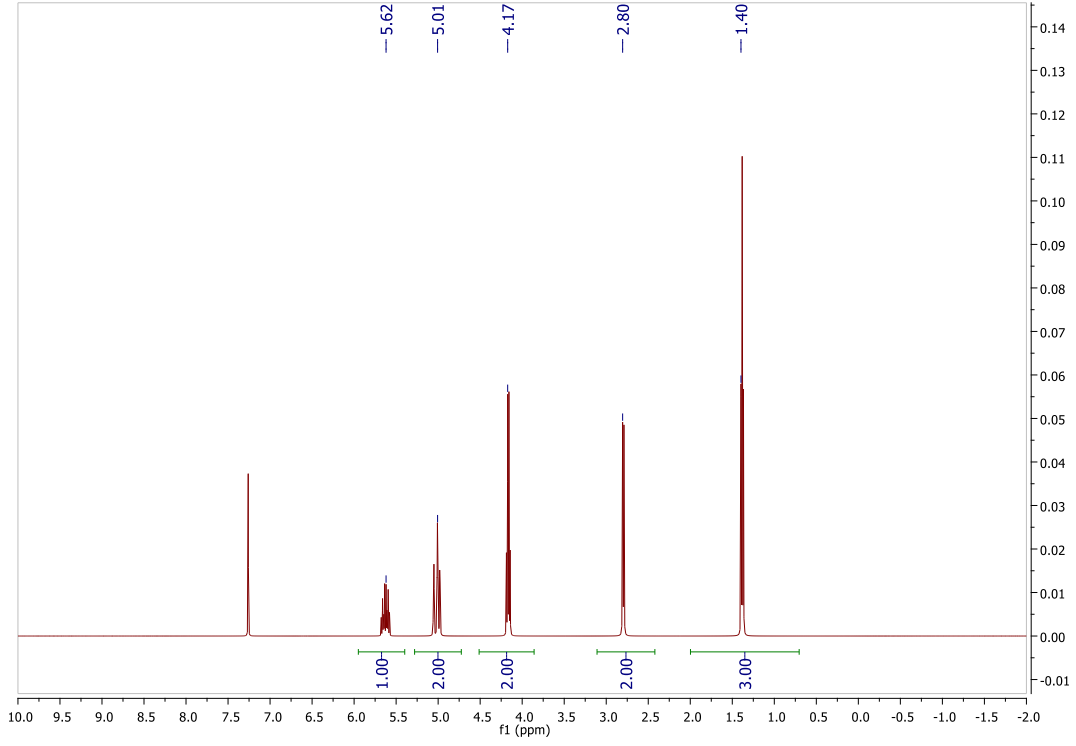
3.10.2. Dietildialilmalonatın Sentezi (S1)



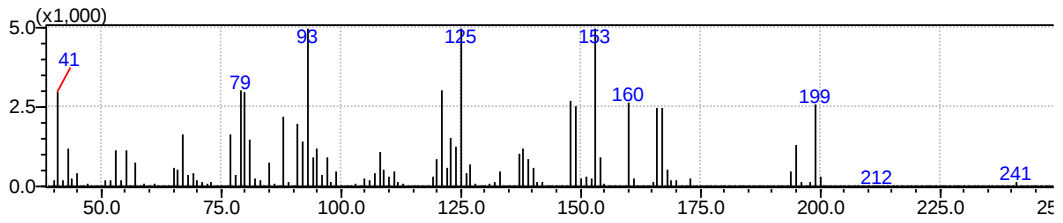
Şekil 3.9. Dietildialilmalonat bileşiğinin sentez reaksiyonu

Bir reaktör içerisine dietilalilmalonat (25 mmol), allil bromür (35 mmol) ve 20 ml DMF eklenir ve karıştırılır. Bu karışımın üzerine sodyum etoksit (25 mmol) parça parça eklenir ve reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat boyunca ısıtılır (Şekil 3.9). Ürün vakum distilasyonu ile saflaştırılır ve ^1H NMR ve MS metotlarıyla karakterize edilir (Şekil 3.10 ve 3.11).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.62 (m, $J = 16.3$ Hz, 2H), 5.01 (d, 2H), 4.17 (s, 2H), 2.80 (s, 2H), 1.40 (s, 3H).

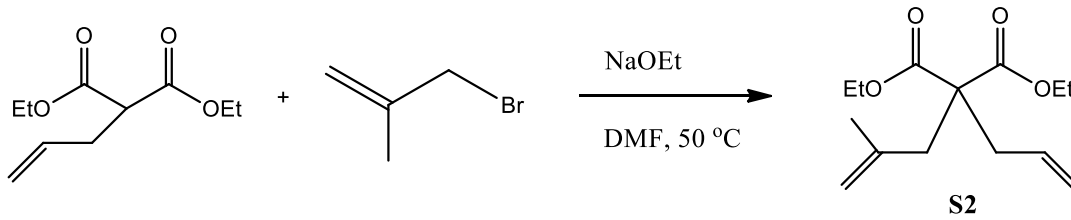


Şekil 3.10. Dietildialilmalonat bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.11. Dietildialilmalonat bileşiğinin kütle spektrumu

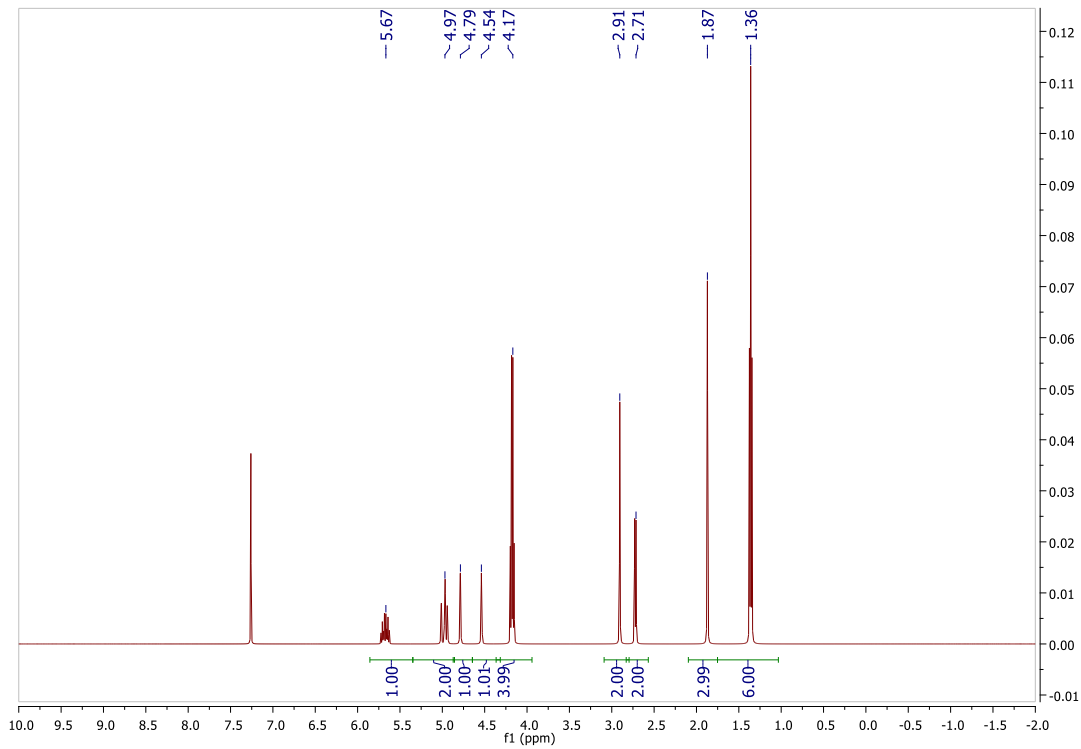
3.10.3. Dietilalil(3-metilpropen)malonat Sentezi (S2)



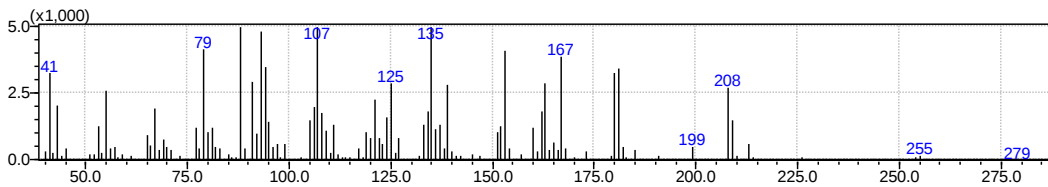
Şekil 3.12. Dietilalil(3-metilpropen) malonat bileşiğinin sentez reaksiyonu

Bir reaktör içerisine dietilalilmalonat (25 mmol), 3-bromo-2-metil-propen (35 mmol) ve 20 ml DMF eklenir ve karıştırılır. Bu karışımın üzerine sodyum etoksit (25 mmol) parça parça eklenir ve reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat boyunca ısıtılır (Şekil 3.12). Ürün vakum distilasyonu ile saflaştırılır. Ürün ^1H NMR ve MS metotlarıyla karakterize edilir (Şekil 3.13 ve 3.14).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 5.67 (m, $J = 6.2$ Hz, 1H), 5.05 – 4.91 (m, 2H), 4.79 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H), 4.58 – 4.50 (m, 1H), 4.18 (q, $J = 5.9$ Hz, 4H), 2.91 (s, 2H), 2.72 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H), 1.87 (s, 3H), 1.36 (t, $J = 5.9$ Hz, 6H).

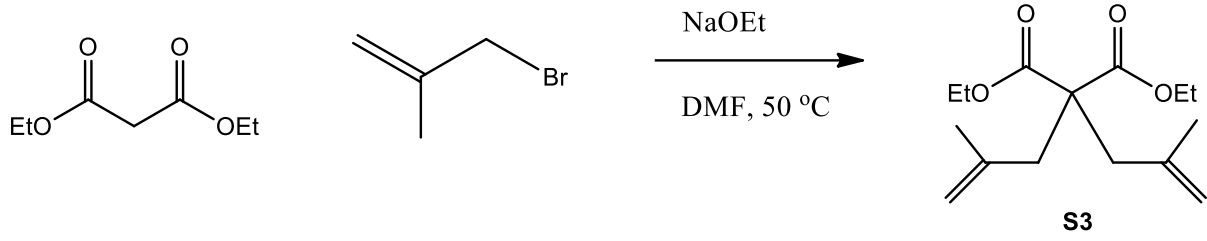


Şekil 3.13. Dietilalil(3-metilpropen) malonat bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.14. Dietilalil(3-metilpropen) malonat bileşiğinin kütle spektrumu

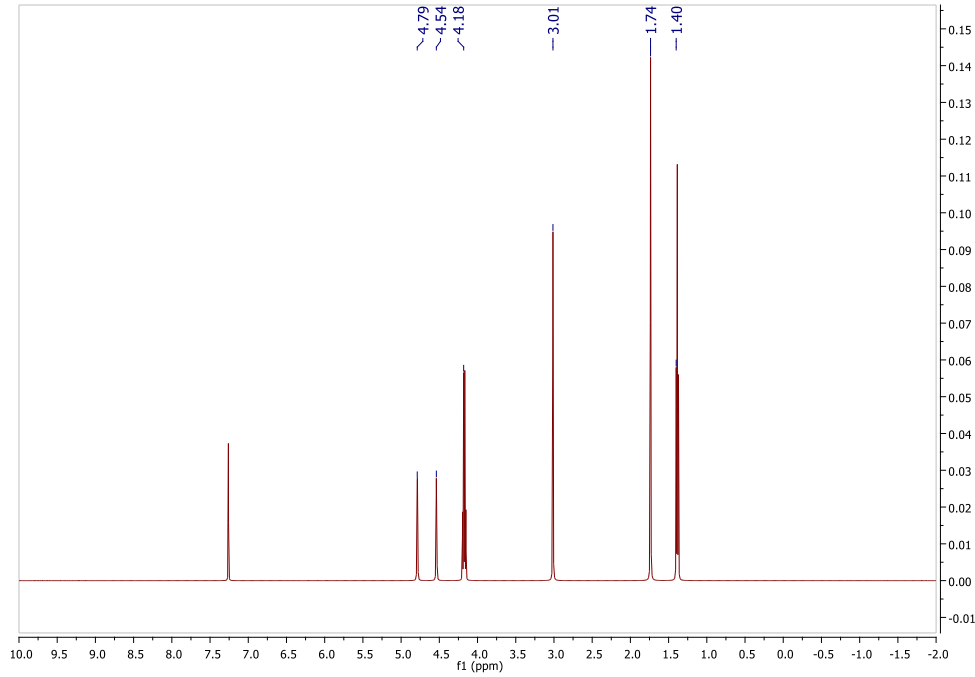
3.10.4. Dietilbis(3-metilpropen) malonat sentezi (S3)



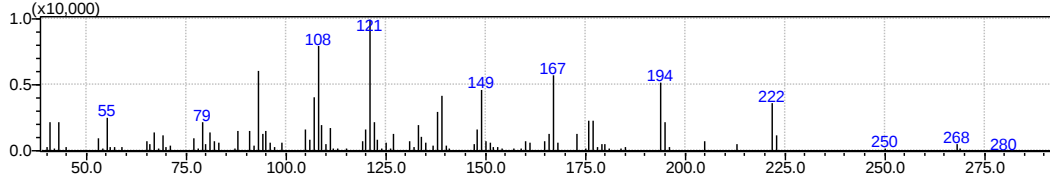
Şekil 3.15. Dietilbis(3-metilpropen)malonat bileşiğinin sentezi

Bir reaktör içersine dietilmalonat (25 mmol), 3-bromo-2-metil propen (70 mmol) ve 20 ml DMF eklenir ve karıştırılır. Bu karışımın üzerine sodyum etoksit (25 mmol) parça parça eklenir ve reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat boyunca ısıtılır (Şekil 3.15). Ürün vakum distilasyonu ile saflaştırılır ve ^1H NMR ve MS metotlarıyla karakterize edilir (Şekil 3.16 ve 3.17).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 4.83 – 4.75 (m, 2H), 4.58 – 4.50 (m, 2H), 4.24 – 4.10 (m, 4H), 3.04 – 2.99 (m, 4H), 1.76 – 1.71 (m, 6H), 1.41 – 1.36 (m, 6H).

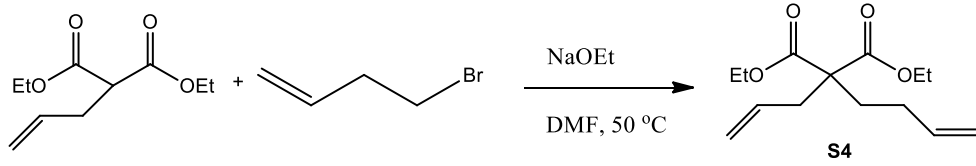


Şekil 3.16. Dietilbis(3-metilpropen) malonat bileşiğinin ^1H NMR spektrumları



Şekil 3.17. Dietilbis(3-metilpropen) malonat bileşiğinin kütle spektrumları

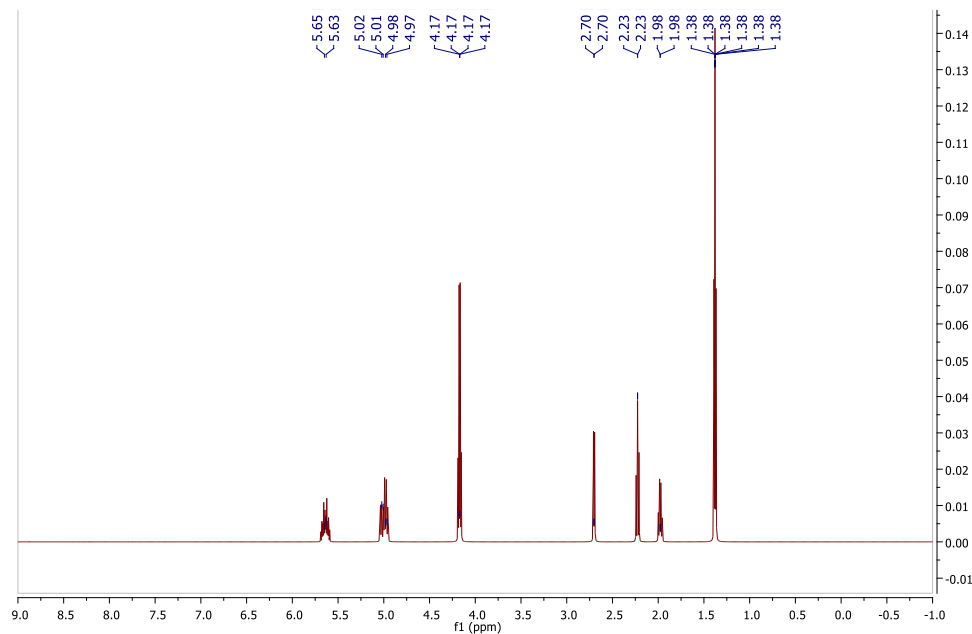
3.10.5. Dietil-2-alil-2-(but-3-en-1-il)malonat Sentezi (S4)



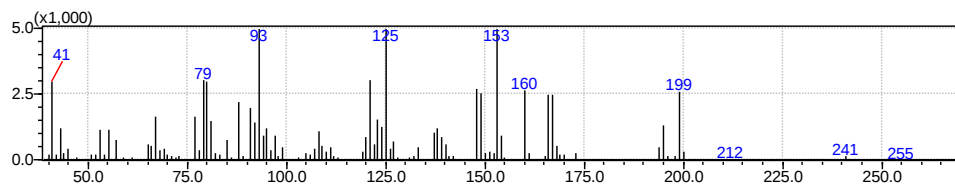
Şekil 3. 18. Dietil-2--alil-2-(but-3-en-1-il) malonat sentezi

Bir reaktör içerisine dietilmalonat (25 mmol), 4-bromo- buten (70 mmol) ve 20 ml DMF eklenir ve karıştırılır. Bu karışımın üzerine sodyum etoksit (25 mmol) parça parça eklenir ve reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat boyunca ısıtılır (Şekil 3.18). Ürün vakum distilasyonu ile saflaştırılır. Ürün ^1H NMR ve MS metotlarıyla karakterize edilir (3.19 ve 3.20).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.64 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 4.99 (dd, $J = 20.4, 7.7$ Hz, 2H), 4.23 – 4.11 (m, 2H), 2.76 – 2.64 (m, 1H), 2.25 – 2.21 (m, 1H), 2.04 – 1.92 (m, 1H), 1.40 – 1.36 (m, 3H).



Şekil 3.19. Dietil-2--alil-2-(but-3-en-1-il) malonat bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.20. Dietil-2--alil-2-(but-3-en-1-il) malonat bileşiğinin kütle spektrumu

3.11. Ru-1 Katalizörü Varlığında RCM Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem

Bir Schlenk reaktörü içerisine Ru-1 kompleksi (0.01 g, 0.012 mmol) alınır ve 1 mL CH_2Cl_2 ve dietildialilmalonat (290 μL , 1.2 mmol) eklenir ve reaksiyon oda sıcaklığında beş dakika karıştırılır. Bu süre sonunda reaktör içerisine HCl (1M, 25 μL) eklenir. Reaksiyon ^1H NMR ve GC-MS analizleriyle takip edilir.

3.12. Ru-3 ve Ru-4 Katalizörü Varlığında RCM Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem

Bir Schlenk reaktörü içerisine Ru-3 veya Ru-4 (0.025 g, 0.471 mmol/g) , dietildialil malonat (0.235 mmol) ve 2 ml su alınır ve oda sıcaklığında beş dakika boyunca karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon ortamına 1 M HCl (294 µl) eklenerek reaksiyon başlatılır. Reaksiyon ortamından çekilen örnekler dietil eter ile ekstrate edilir ve MgSO₄ üzerinde kurutulur ve diklorometan ile seyreltilir. Seyreltilen örnekler GC-MS ve/veya ¹H NMR ile analiz edilir.

3.13. Ru-1 Katalizörü Varlığında ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem

3.13.1. Organik Ortamdaki ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem

Bir reaktör içerisine Ru-1 (0.01 g, 0.012 mmol), 5 ml diklorometan ve metil-5-norbornen-2-karboksilat (M) alınır ve on dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Bu süre sonunda polimerizasyon reaksiyonu HCl (1M, 25 µL) eklenmesiyle başlatılır. İki saat sonunda reaksiyon etil vinil eter (114 µL, 1.2 mmol) eklenerek sonlandırılır ve polimer soğuk metanol içerisinde çöktürülür.

3.13.2. Su Ortamındaki Emulsiyon ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem

Ru-1 (0.01 g, 0.012 mmol) bileşiği metil-5-norbornen-2-karboksilat (872 µL, 5.98 mmol) içerisinde oda sıcaklığında çözülür. Bir reaktör içerisine 10 ml su ve kütlece % 15 (w/w) olacak şekilde yüzey aktif madde (Tween 20) alınır ve 1000 rpm'lik sabit karıştırma hızında beş dakika karıştırılır. Beş dakika sonunda monomer içerisinde çözünmüş Ru-1 bileşiği reaktör içerisine sabit karıştırma hızında damla damla eklenir. Çözelti oda

sıcaklığında 1000 rpm karıştırma hızında karıştırılır ve bir saat sonunda kararlı bir emülsiyon elde edilir. Bu aşamadan sonra polimerizasyon reaksiyonu ortama 1 M HCl (1 ml) eklenmesiyle başlatılır. Dört saat sonunda reaksiyon karışımının rengi sütlü yeşile döner. Bu çözeltiden alınan örnekler DLS ve TEM ile incelenerek parçacık boyutu saptanır. Polimer soğuk metanol içerisinde çöktürülerek izole edilir.

3.14. Ru-2 Katalizörü Varlığındaki ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem

3.14.1. Organik Ortamdaki ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem

Bir Schlenk reaktörüne $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})\text{IPr}]$ (Ru-2, 0.014 mmol) bileşiği ve 1.5 ml toluen eklenir. Bu çözeltinin içerisine uç alkin (0.028 mmol veya 0.056 mmol veya 0.122 mmol) eklenir ve yarım saat boyunca 80 °C'de karıştırılır. Daha sonra bu çözeltinin üzerine metil-5-norbornen-2-karboksilat (2.8 mmol) eklenir ve reaksiyon karışımı dört saat boyunca karıştırılır. Polimer soğuk metanol içerisinde çöktürülür ve ^1H NMR ve GPC ile karakterize edilir

3.14.2. Su Ortamındaki Emülsiyon ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem

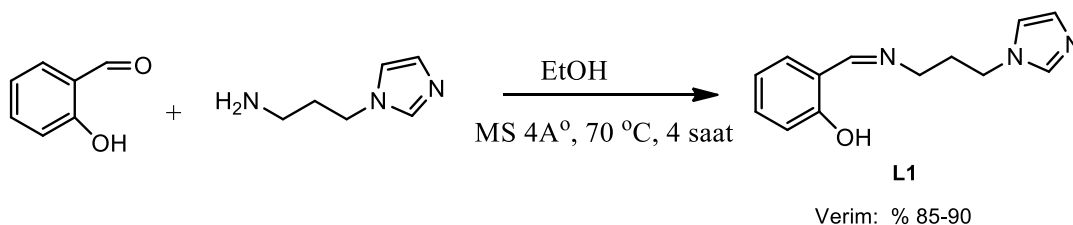
Bir Schlenk reaktörüne $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})\text{IPr}]$ (Ru-2, 0.014 mmol) bileşiği ve 1.5 ml toluene eklenir. Bu çözeltinin içerisine uç alkin (0.028 mmol veya 0.056 mmol veya 0.122 mmol) eklenir ve yarım saat boyunca 80 °C'de karıştırılır. Bir başka reaktörde metil-5-norbornen-2-karboksilat (**M**) (2.8 mmol), 20 ml saf su ve kütlece % 5 synperonic F108 (yüzey aktif madde) karıştırılır. İki karışım tek bir reaktör içerisine alınır ve sabit 1000 rpm karıştırma hızında 85 °C'de 8 saat boyunca karıştırılır. Polimer soğuk metanol içerisinde çöktürülür ve GPC ve DLS analizleri ile karakterize edilir.

3.15. Ru-3 ve Ru-4 Katalizörü Varlığındaki ROMP Reaksiyonları İçin Uygulanan Genel Yöntem

Bir reaktör içerisine 7 ml su ve yüzey aktif madde olarak Tween-20 (1 mL) alınır ve 10 dakika boyunca karıştırılır. Bu çözelti içerisine metil-5-norbornen-2-karboksilat (M) monomeri damla damla eklenir ve reaksiyon on dakika daha oda sıcaklığında karıştırılır. Bu çözeltinin üzerine Ru-3 veya Ru-4 (0.025 g) eklenir ve reaksiyon yarım saat boyunca dengeye gelinceye kadar karıştırılır. Bu aşamadan sonra polimerizasyon reaksiyonu karışım içerisine 1 M HCl asit çözeltisi eklenerek reaksiyon başlatılır ve 24 saat boyunca karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon etilvinil eter bileşiğinin fazlasının eklenmesi ile sonlandırılır ve polimer ilgili çözeltinin THF ile ekstraksiyonu ile ayrılır. Organik THF fazı filtre edilir ve polimer soğuk metanol içerisinde çöktürülür.

4. SONUÇ&TARTIŞMA

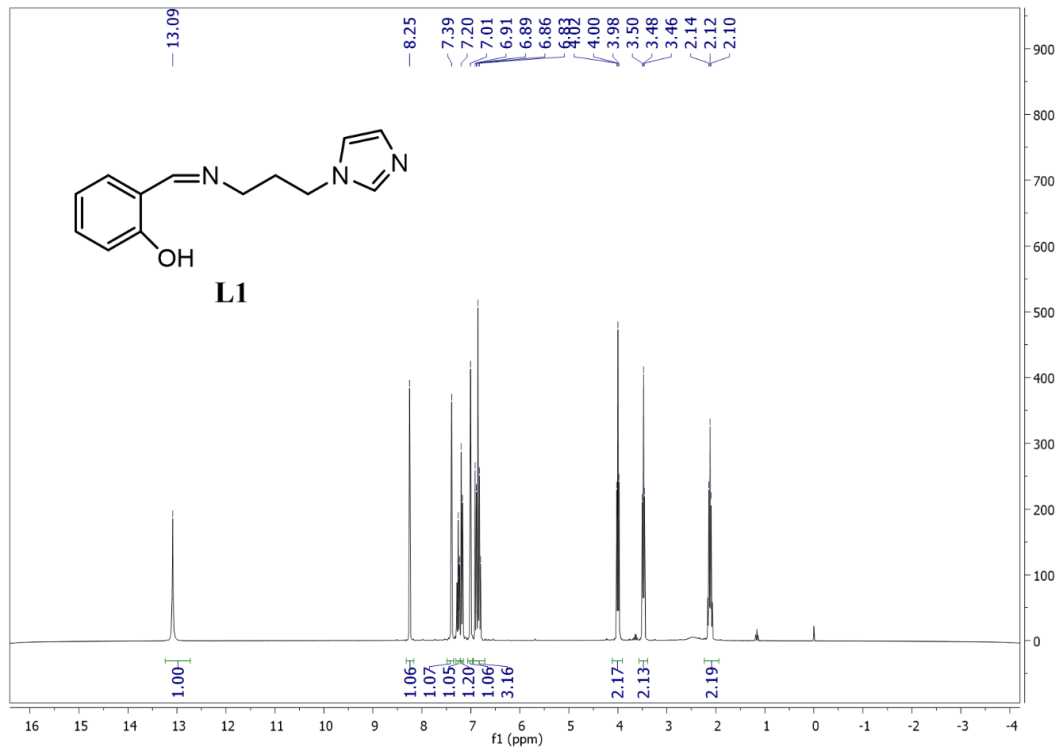
4.1. İmidazol Grubu İçeren İki Dişli (N, O) Schiff Bazının Sentezi (L1)



Şekil 4.1. İmidazol grubu içeren iki dişli Schiff bazının sentezi

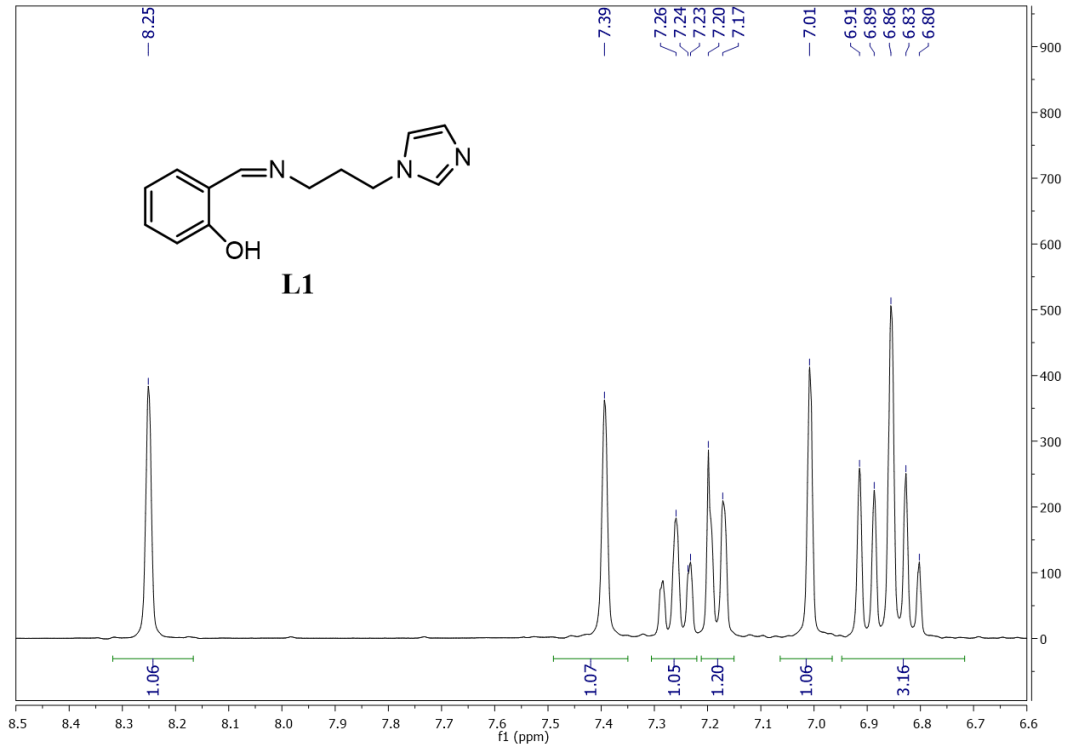
Salisaldehyt ve 1-(3-aminopropil) imidazol bileşikleri 1.0/1.1 mol oranlarında etanol içerisinde 70 °C'de dört saat boyunca reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon sonunda **L1** bileşiği % 85-90 verim değer aralığında izole edilmiştir (Şekil 4.1). Elde edilen sarı kristaller ¹H, ¹³C NMR, FT-IR ve MS metotlarıyla karakterize edilmiştir. Bu bileşiğin ¹H NMR analizinde –OH grubuna ait pik imin grubu ile OH protonu arasındaki hidrojen

bağının da etkisiyle 13.09 (1H, s) ppm'de singlet bir pik olarak gözlemlenmiştir. İmin grubuna ait proton piki 8.30 ppm'de, imidazol halkasındaki -N-CH=N- protonu beklenildiği gibi aromatik halka protonlarına kıyasla daha düşük alanda 7.39 ppm'de singlet bir sinyal vermiştir. İmidazol halkasında bulunan olefinik proton (-HC=CH-) pikleri ise 7.01 (1H, s) ve 6.91 (1H, s) ppm'de gözlemlenmiştir. Singlet görünümlü bu pikler daha detaylı incelendiğinde ise bu piklerin beklenildiği gibi dublet pikler olarak tepe noktalarından ayrıldığı fakat bu piklere ait J değerinin 1-1.5 Hz gibi küçük bir değere sahip olmasından dolayı bu piklerin singlet olarak gözlemlendiği sonucuna varılmıştır



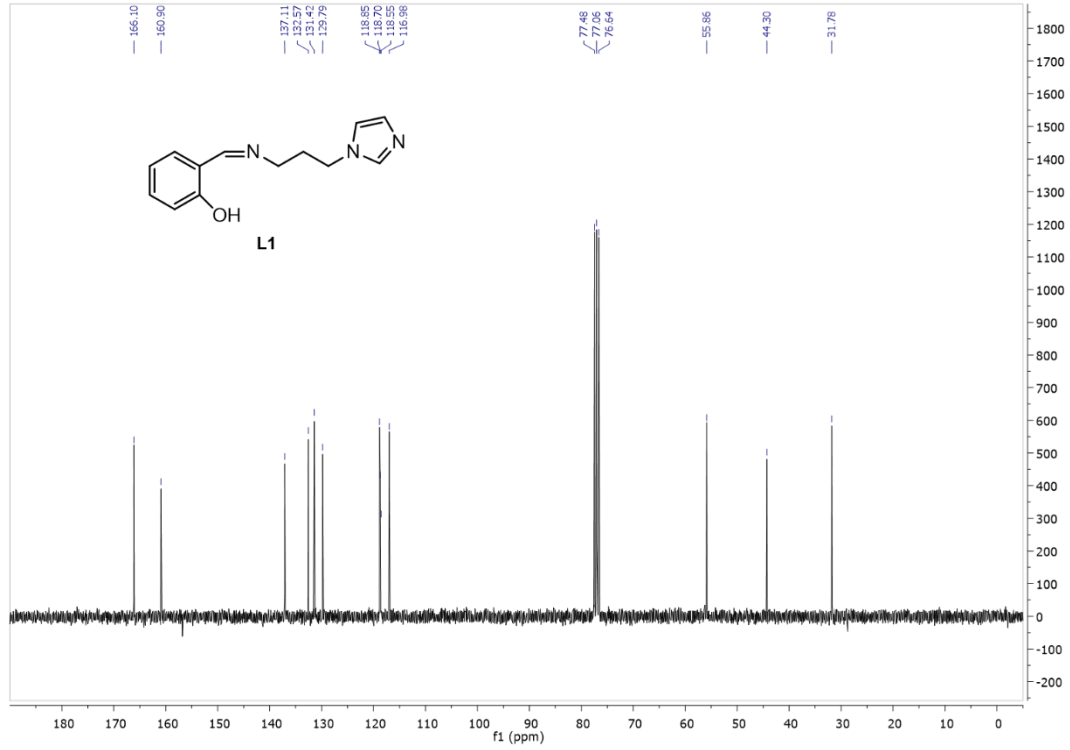
Şekil 4.2. Schiff bazı (L1)'in ^1H NMR spektrumu

1-(3-aminopropil) imidazol bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda da benzer bir durum söz konusudur. **L1** bileşiğinde aromatik protonlara ait sinyaller 7.26 ppm'de triplet, 7.18 ppm'de dublet ve 6.93-6.79 ppm arasında çoklu pikler şeklinde elde edilmiştir (Şekil 4.3).



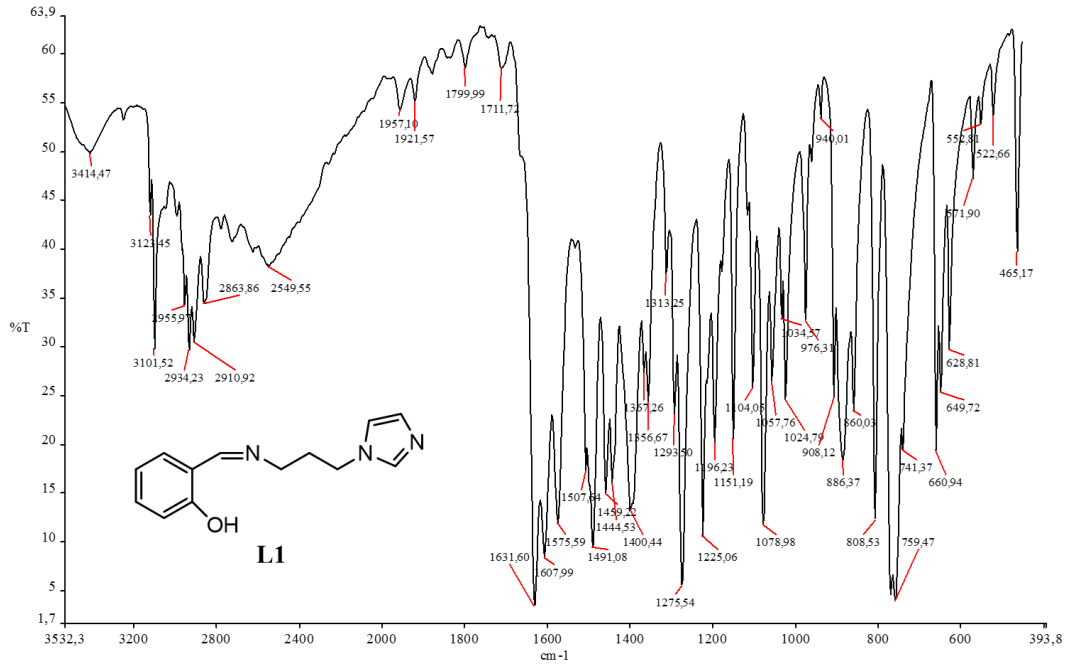
Şekil 4.3. Schiff bazı (L1)'in kısmi ^1H NMR spektrumu

L1 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda $-\text{OH}$ grubuna bağlı karbona ait proton 166.10 ppm'de sinyal verirken, imin grubuna ($\text{C}=\text{N}$) ait karbon sinyali 160.90 ppm'de, imidazol halkasındaki $-\text{N}-\text{CH}=\text{N}-$ grubuna ait karbon ise 132.57 ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 4.4). İmidazol halkasının arka kısmında bulunan olefinik karbon pikleri ise 131.42 ve 118.99 ppm'de gözlemlenmiştir. Aromatik karbon pikleri ise 132.60-116.98 ppm arasında gözlemlenmiştir. İmidazol halkasını ve imin grubuna bağlayan alkan zincirine ait pikler ise 55.86, 44.30 ve 31.78 ppm'de sinyal vermiştir.

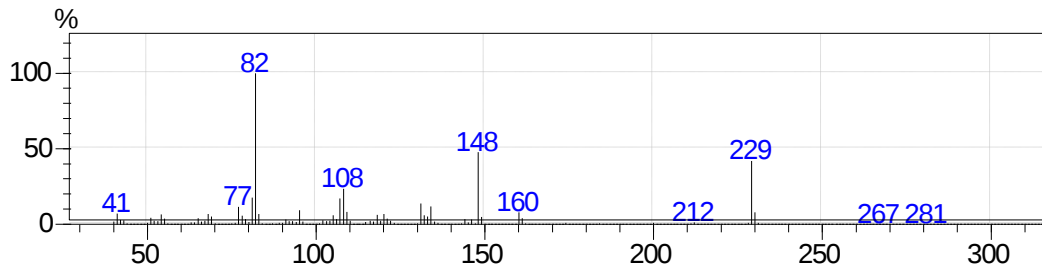


Şekil 4.4. Schiff bazı (L1)'in ¹³C NMR spektrumu

L1 bileşiğinin infrared analizinde –OH titreşimi yayvan bir pik olarak 3414 cm⁻¹'de, C-O titreşimine ait pik ise 1275 cm⁻¹'de belirmiştir (Şekil 4.5). 1631 ve 1607 cm⁻¹'de beliren keskin pikler ise sırasıyla imin ve imidazol grubundaki C=N titreşim hareketi ile ilişkilendirilmiştir. L1 bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde [M⁺]=229 m/z değerinde moleküler iyon piki gözlemlenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.5. Schiff bazı (L1)'in FT-IR spektrumu

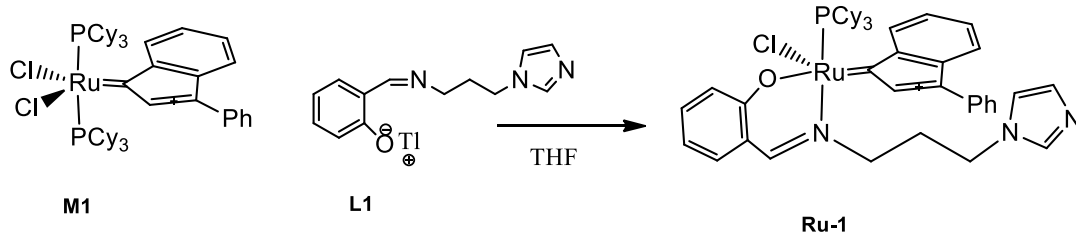


Şekil 4.6. Schiff bazı (L1)'in kütle spektrumu

4.2. Ru-1 kompleksinin sentezi

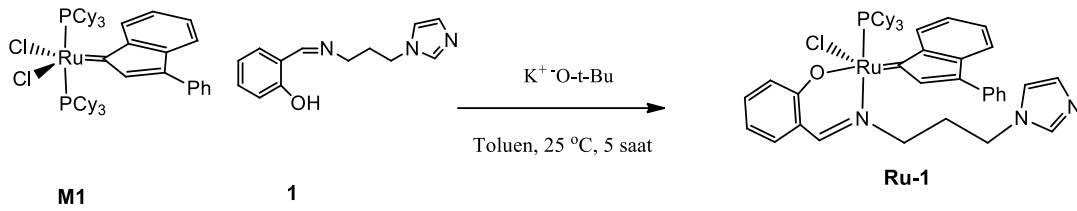
Ru-1 kompleksi iki farklı sentez metodu izlenerek sentezlenmiştir. Bu metotların ilkinde M1 kompleksi L1 bileşiğinin talyum tuzu olan L1-Tl ile THF içerisinde reaksiyona sokulmuş ve ilgili kompleks % 70 verim değerinde izole edilmiştir (Şekil 4.7). L1 bileşiğindeki –OH

protonunu koparmak için kullanılan talyum(I)etoksit (TIOEt) bileşiğinin zehirli olması nedeniyle bu proses tercih edilmemiştir.



Şekil 4.7. Ru-1 kompleksinin Schiff bazının talyum tuzları ile sentez prosedürü

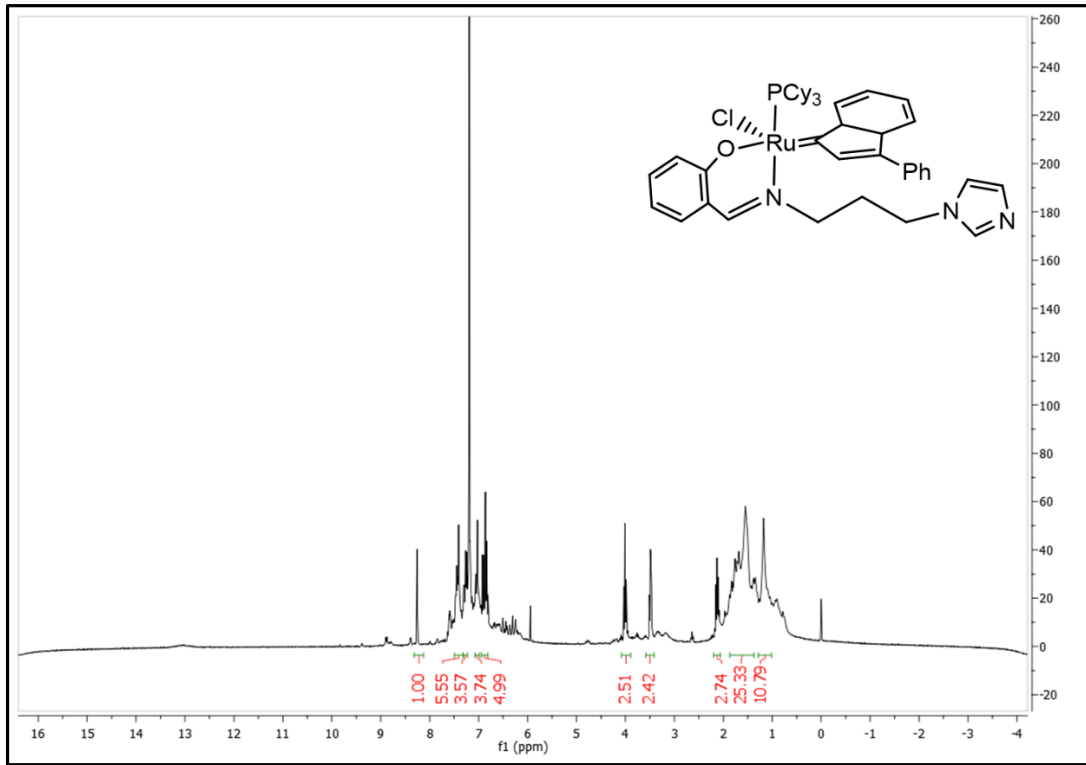
Geliştirilen ikinci metotta ise L1 bileşiği reaksiyon ortamında potasyum-terciyer-butoksit bazı ile anlık olarak deprotone edilmiş ve toluen içerisinde M1 ile reaksiyona sokularak Ru-1 kompleksi elde edilmiştir. Bu metotta Ru-1 bileşiği % 65 verim değeri ile izole edilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Ru-1 kompleksinin potasyum terciyer butoksit bazı ile sentezlenmesi

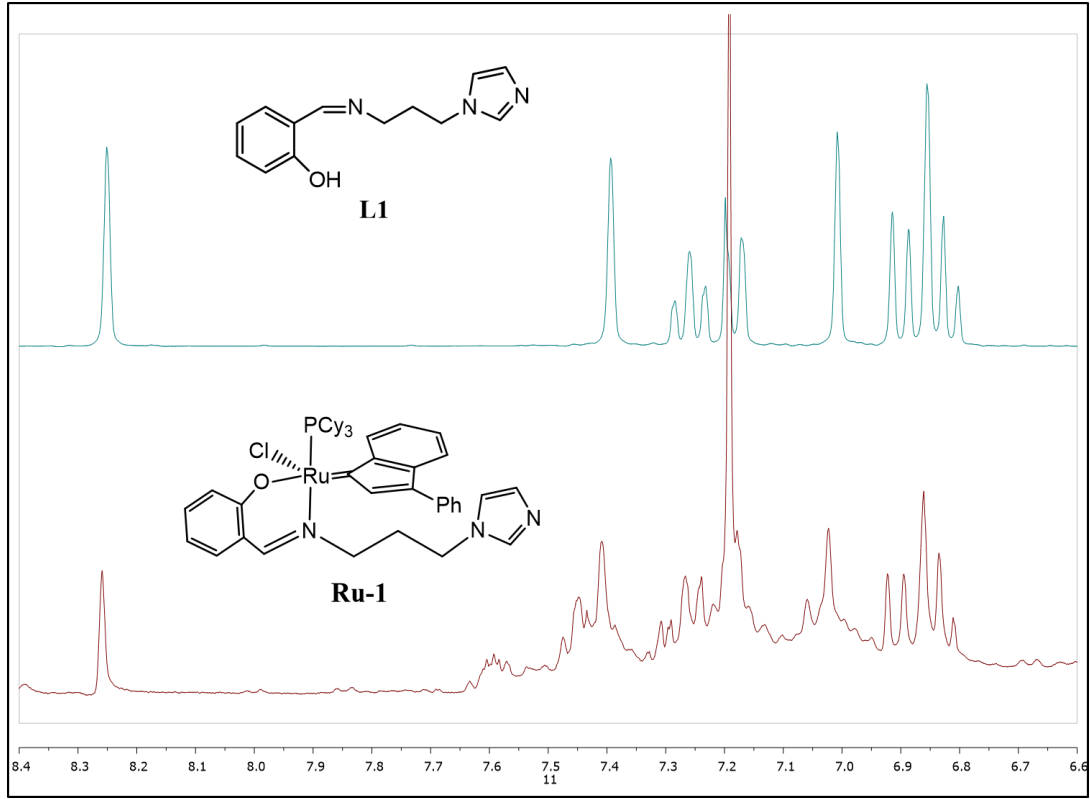
Ru-1 kompleksi ¹H ve ¹³C NMR ve FAB-MS metotlarıyla karakterize edilmiştir. Şekil 4.9'da Ru-1 kompleksinin CDCl₃ içerisinde alınmış ¹H NMR spektrumu görülmektedir. L1 bileşiğindeki imin (C=N) grubuna ait proton sinyali kompleks içerisinde 8.26 ppm'de gözlemlenmektedir. 5.80- 5.00 ppm arasında herhangi bir sinyal gözlenmiyor oluşu imidazol grubunun rutenyum merkezine koordine olmadan serbest halde bulunduğunu göstermektedir. Şekil 4.10'da L1 ligandı ile Ru-1 kompleksinin ¹H NMR spektrumları 8.4-

6.6 ppm bölgesinde üst üste çakıştırılmış ve Ru-1 kompleks yapısında substitue propil imidazol grubuna ait sinyaller olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. Ru-1 kompleksinin ¹H NMR spektrumu

Ru-1 kompleksinin ¹³C NMR spektrumu incelenecek olursa karben karbonu (Ru=C) ait sinyaller 299.87 ppm bölgesinde oldukça düşük şiddette gözlemlenmiştir (Şekil 4.11). İmidazol halkasına ait C=N ikili bağındaki karbon atomuna ait sinyal 137.47 ppm'de çıkarken, Schiff bazına bağlı imin grubundaki C=N grubuna ait karbon sinyali ise 160.88 ppm'de çıkmıştır. Rutenyum merkezine koordine olan fenoksi grubunun bağlı bulunduğu aromatik halka karbonu ise 166.63 ppm'de çıkmıştır.



Şekil 4.10. Ru-1 kompleksinin ve L1 bileşiğinin genişletilmiş ¹H NMR spektrumu

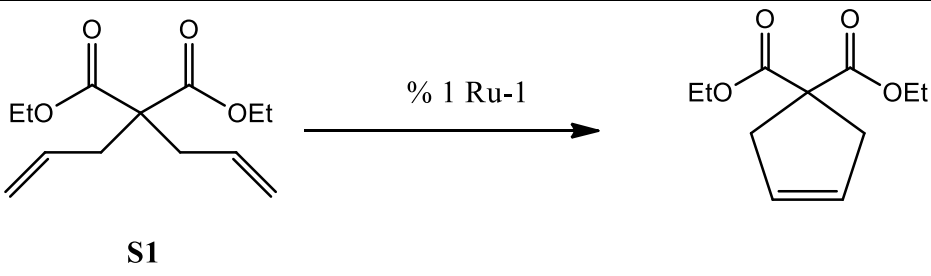
Ru-1 kompleksine ait yüksek çözünürlüklü kütle spektrumları alınmıştır (Şekil 4.12). Ru-1 kompleksinin teorik molekül ağırlık hesabı $C_{46}H_{57}ON_3ClPRu$ bileşiği için yapılmış ve teorik molekül ağırlığı $[M]^+$; 835.2966 olarak hesaplanmış ve analiz sonucu deneysel olarak Ru-1 bileşiğinin molekül ağırlığı $[M]^+$ 835.2969 olarak bulunmuştur. Bu iki değer birbiriyle uyumludur ve kompleksin başarıyla sentezlendiğini ispat etmektedir.



4.3. Ru-1 Kompleksinin Halka Kapanma Metatez (RCM) Uygulamaları

Ru-1'nin karakterizasyonu sonrası ilk katalitik testler dietildiallilmalonat (**S1**) bileşiğinin halka kapanma metatez (RCM) reaksiyonları üzerinde denenmiştir (Tablo 1). Bu deney setinde çözücü, sıcaklık ve HCl/Ru oranı gibi parametreler taranmış ve optimum reaksiyon koşulları saptanmaya çalışılmıştır.

Tablo 1. Ru-1 katalizörü varlığında RCM reaksiyonları

					
Deney ^a	Sıcaklık	Çözücü	HCl (1M)/Ru	Süre	% Dönüşüm ^b
1	25	CH ₂ Cl ₂	--	24 s	2
2	80	Toluen	-	24 s	17
3	25	CH ₂ Cl ₂	2	30 dk	100
4	25	CH ₂ Cl ₂	4	30 dk.	90
5	25	CH ₂ Cl ₂	10	30 dk.	40
6	40	CH ₂ Cl ₂	2	30 dk	100
7	80	Toluen	2	30 dk	100

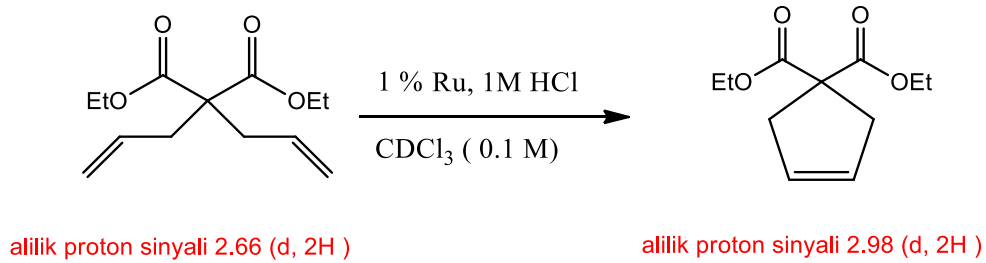
a: Deney koşulları için deneysel kısmına bakınız.

b: Yüzde dönüşüm GC-MS ile iç standart olarak n-tetradekan kullanılarak ve ¹H NMR analizleri ile belirlenmiştir.

Yapılan ilk denemelerde **S1** diklorometan içerisinde çözelti molaritesi 0.1 M olacak şekilde çözülmüş ve % 1 Ru-1 varlığında oda sıcaklığında reaksiyona sokulmuştur. 24 saat sonunda hedef halka kapanma ürününe sadece % 2 dönüşüm sağlanmıştır. Aynı reaksiyon, koşullar sabit tutularak diklorometan yerine tolüen kullanılarak 80 °C'de tekrar edilmiş ve 24 saat sonunda sadece % 17'lik bir dönüşüm değeri elde edilmiştir. Bu

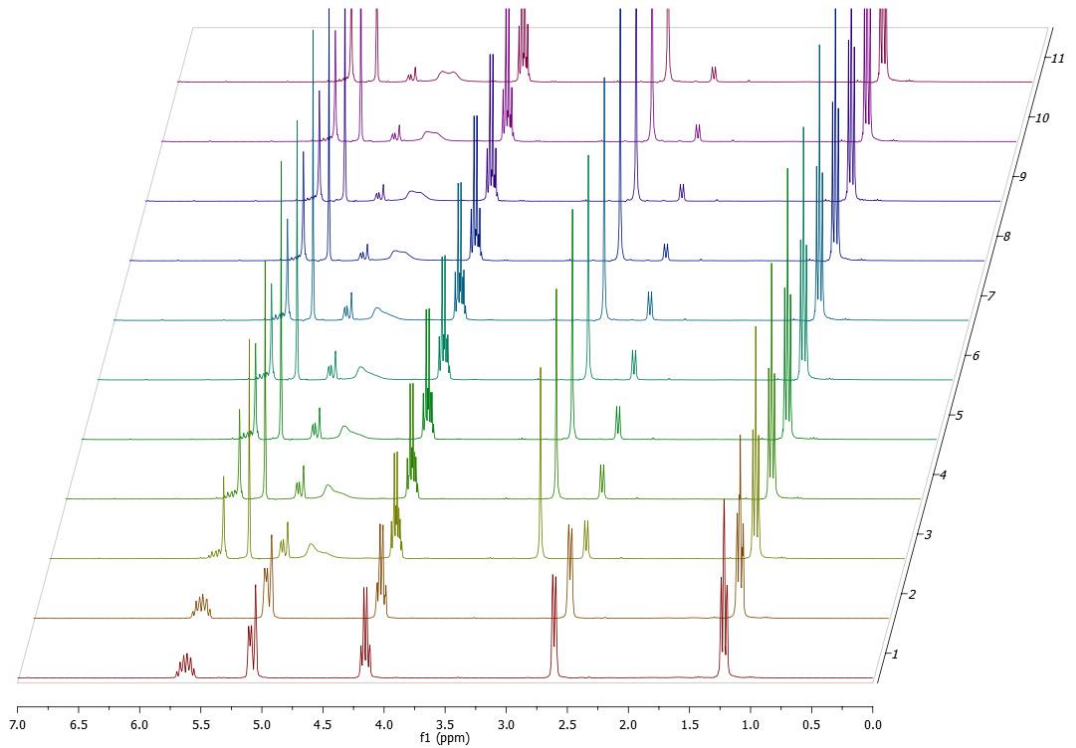
sonuçlar bize katalizörün mevcut koşullar altında inaktif olduğunu ve katalizörün termal olarak değil kimyasal olarak aktive edilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu amaçla reaksiyon diklorometan içerisinde HCl(1M)/Ru (mol/mol) oranı 2/1 olacak şekilde oda sıcaklığında tekrar edilmiş ve sadece yarım saatlik bir süre içerisinde % 100 dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır. Takip eden deneylerde (Tablo 1, deney no 4 ve 5) HCl(1M)/Ru oranı 4/1 ve 10/1'e çıkarılarak reaksiyon diklorometan içerisinde tekrar edilmiş ve sırasıyla % 90 ve % 40 dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki artan HCl/Ru oranı 2/1, 4/1 ve 10/1 ile katalizörün dekompozisyon hızı artmakta ve dönüşüm değerleri keskin bir şekilde düşmektedir.

Bir sonraki aşamada RCM reaksiyonları, ^1H NMR analizleri ile takip edilmiş ve zamana bağlı dönüşüm grafikleri elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla RCM reaksiyonları % 1'lik bir katalitik yükleme ile S1'in CDCl_3 içerisindeki 0.1 M 'lık çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonları hem GC-MS hem de ^1H NMR ile takip edilmiştir. 25 °C'de gerçekleştirilen ilk deneylerde 24 saat sonunda herhangi bir RCM ürününe rastlanmamıştır. 80 °C'de yapılan reaksiyonlarda ise 24 saat sonunda sadece % 17'lik bir dönüşüm gözlemlenmiştir. Bu öncü sonuçlar göstermektedir ki katalizör Ru-1 termal olarak kararlıdır ve makul bir reaksiyon hızı elde etmek için katalizör kimyasal olarak aktive edilmelidir. Bu amaçla katalizör reaksiyon ortamına 1 M HCl eklenerek aktive edilmiştir. HCl/Ru (mol/mol) oranı 2/1 olacak şekilde ilk reaksiyon başlatılmış ve sadece 30 dakika sonunda S1'in tamamı RCM ürününe dönüşmüştür. Bu sonuçlar göstermektedir ki katalizörümüz Ru-1 yapısında bulunan koordine imin grubu azotunun protonlanmasıyla aktifleştirilebilmektedir. Reaksiyon ayrıca anlık olarak ^1H NMR analizleri ile takip edilmiştir (şekil 4.13).



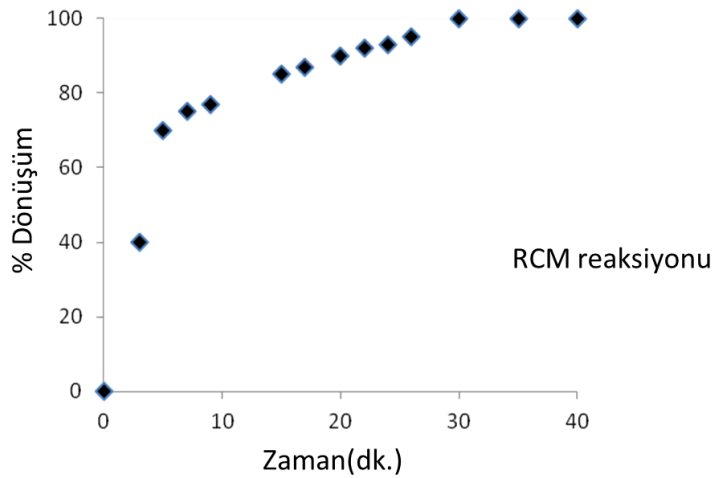
şekil 4.13. RCM reaksiyonlarının ^1H NMR ile takibi

RCM reaksiyonu NMR tüpü içerisinde gerçekleştirilmiş 400 MHz'lik bir NMR cihazı içerisinde her bir spektrum 16 sayım sayısı ile on bir kez kaydedilmiştir. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi NMR tüpü içerisine % 1 Ru-1 ve CDCl_3 içerisinde 0.1 M **S1** alınmış ve reaksiyon spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.14'deki 1 ve 2 nolu spektrum incelenecek olursa dietildialilmalonat bileşiğinin herhangi bir reaksiyona girmeden kaldığı görülebilir. Dietildialil malonat bileşiğinin olefinik pikleri 5.65 ppm'de çoklu ve 5.15 ppm'de üçlü olarak belirmiştir. Alilik protona ait sinyaller ise 2.66 ppm'de dublet olarak çıkmıştır. İkinci ^1H NMR ölçümünden sonra reaksiyon ortamına 1 M HCl çözeltisi HCl/Ru; mol/mol; oranı 2/1 olacak şekilde eklenmiştir. Halka Kapanma ürününe ait olefinik sinyaller 5.60 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. Alilik proton sinyali ise 2.66 ppm'den 2.98 ppm'e kaymakta ve gene dublet şeklinde gözlenmektedir. Hedef ürünün dönüşüm değerleri reaktant ve ürünün alilik proton sinyallerinin integrasyon değerleri göz önüne alınarak takip edilmiştir.



Şekil 4. 14. RCM reaksiyonlarının ^1H NMR ile takibi

Başlangıç bileşiği olan dietildialilmalonat bileşiğine ait 5.65 ppm (çoklu) ve 5.15 ppm (üçlü) olefinik piklerin şiddetleri zamanla azalmakta, bu piklerin yerine halka kapanma ürününe ait olefinik pikler 5.57 ppm’de çoklu pik olarak gözlenmektedir. Ayrıca reaksiyon sonunda çıkan etilen gazına ait sinyaller 5.40 ppm’de tekli bir pik olarak gözlenmektedir. ^1H NMR deneylerinden elde edilen sonuçlar reaksiyon kinetik grafiğine dökülmüştür (Grafik 1).



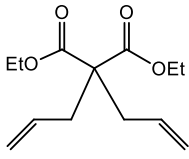
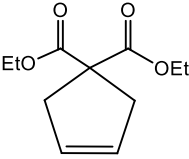
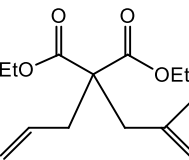
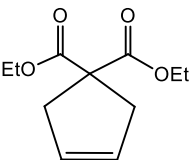
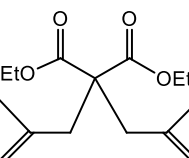
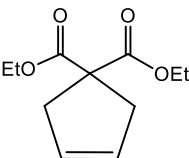
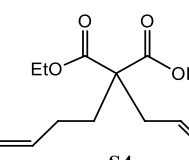
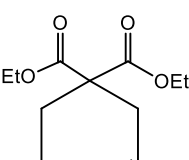
Grafik 1. RCM reaksiyon dönüşüm grafiği

Elde edilen dönüşüm/zaman grafiği incelendiğinde reaksiyonun ilk on dakikalık sürede oldukça hızlı ilerleyerek % 80’lik bir dönüşüm değerine ulaştığı, daha sonra reaksiyonun yavaşlayarak yarım saatlik bir süre sonunda % 100 dönüşüm değerine ulaştığı gözlemlenmektedir. Katalizör hızlı bir başlangıç basamağına sahip olmasına rağmen reaksiyon sonunda açığa çıkan etilen gazı ile zehirlenerek dekompoze olmakta ve substratın tekrar katalizlenmesinin önüne geçmektedir.

RCM reaksiyonlarının kinetik çalışmalarını gerçekleştirdikten sonra katalizörün aktivitesini daha iyi gözlemlememizi sağlayacak bir substrat seti oluşturulmuştur (Tablo 2). Bu substrat seti oluşturulurken dietildialilmalonat bileşiği sterik engeli ve uç grupların karbon uzunluğu artacak şekilde modifiye edilmiştir. Bu sentezler “Deneyisel” kısmında detaylı bir şekilde verilmiştir. Oluşturulan substrat setiyle gerçekleştirilen RCM deney reaksiyon sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. Katalizör hem oda sıcaklığında hem de 80 °C’de metatez inaktiftir. Katalizör reaksiyon ortamına asit eklenmesi ile aktif hale gelmekte

ve oda sıcaklığında dietildialilmalonat bileşiğini %1 katalizör yüklemesinde bile tamamen hedef ürüne dönüşebilmektedir.

Tablo 2. S1-4 substratlarının RCM reaksiyonları

Deney ^a	Substrat	Ürün	HCl/Ru	Sıcaklık (°C)	Zaman	Dönüşüm (%)
1			2	25	30 dk	100
2			2	25	30 dk	40
3			2	25	24 s	10
4			2	25	30 dk	100

a: Deneysel detaylar 3.11 kısmında verilmiştir.

Bir sonraki basamakta dietildialilmalonat bileşiğindeki alil gruplarından birinin yeri bütün grubu ile değiştirilmiştir. Bu substrat ile yapılan deneylerde altı karbonlu halkaya sahip halka kapanma metatez ürünü % 100 dönüşüm değeri ile elde edilmiştir. Katalizörün aktivitesini daha iyi belirleyebilmek için substrat üzerindeki sterik engeller artırılmış ve alken grubunun 2-pozisyonlarından birine metil grubu bağlanmıştır. Bu substratın RCM reaksiyonu sonucu yalnızca % 40 dönüşüm elde edilmiştir. Sterik engel daha da artırılıp

dietilbis(3-metilpropen) malonat bileşiği reaksiyona sokulduğunda ise 24 saat sonunda sadece % 10'luk bir dönüşüm değeri elde edile bilinmiştir. Bu sonuçlar Ru-1 katalizörünün sterik engeli göreceli olarak düşük olan S1 ve S4 ile etkin bir şekilde çalışabildiği, fakat sterik engeli yüksek S2 ve S4 substratları ile göreceli olarak düşük dönüşüm değerlerine ulaşılabilirdiğı saptanmıştır.

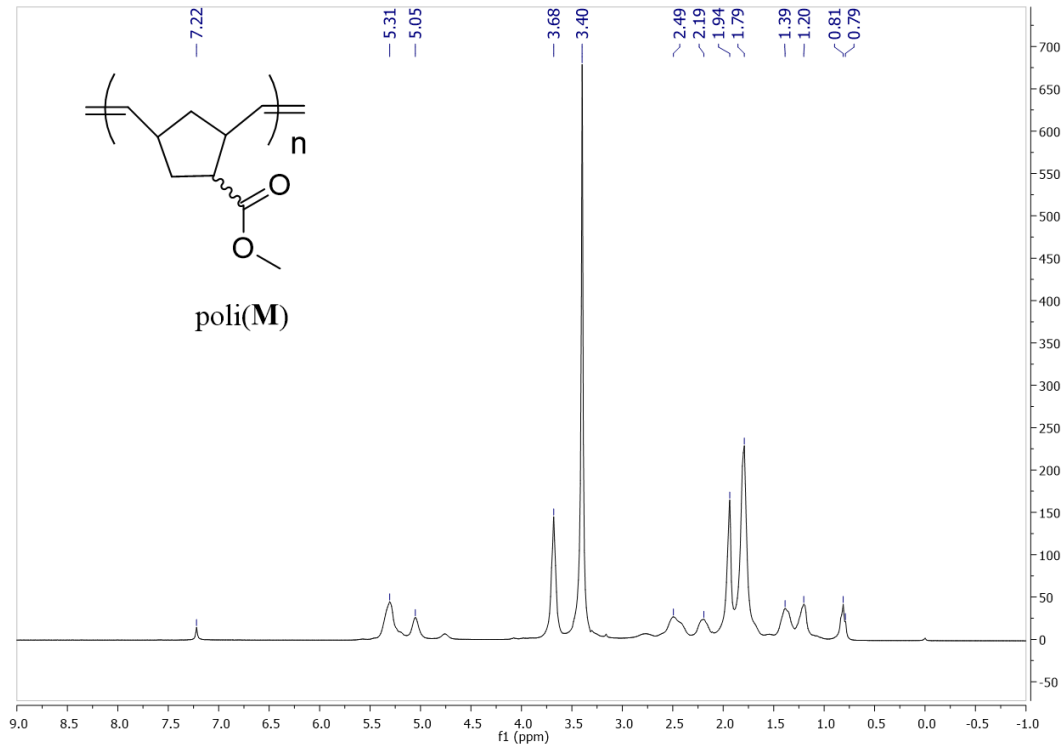
4.4. Ru-1 Kompleksi Varlığında ROMP Reaksiyonları

4.4.1. Ru-1 Katalizörü Varlığında Organik Ortamda ROMP Reaksiyonları

Ru-1 katalizörünün aktivite parametreleri dietildialilmalonat türevlerinin RCM reaksiyonlarında detaylı bir şekilde incelendikten sonra Ru-1 katalizörünün aktivitesi metil-5-norbornen-2-karboksilat monomerinin ROMP reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Ru-1 katalizörünün “geciktirilebilir” aktiviteye sahip olması ROMP reaksiyonları açısından büyük önem taşımaktadır. Katalizörün normal koşullar altında aktif olmaması monomer ile katalizörün etkin şekilde karıştırılmasına olanak sağlamakta ve kimyasal aktivasyon basamak hızının HCl/Ru oranı ile değiştirilebilir olması sonucu polimerizasyon reaksiyonları kontrollü şekilde yürütülebilmektedir [18, 20]. Buna ilaveten HCl/Ru oranının değiştirilmesi ile polimerizasyon başlangıç hızı değışmekte ve değışen başlangıç hızının bir sonucu olarak polimerlerin M_n değeri HCl/Ru oranına bağıl olarak değışmektedir, böylelikle ROMP polimerlerinin M_n değeri HCl/Ru oranının değıştirilmesi ile kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır [18, 20, 21].

Bu öngörüler ışığında katalizörün aktivitesinin kontrol edilebileceği ve bu kontrolün ROMP reaksiyonları sonucu elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının kontrol edilmesinde kullanılabileceği ispat edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla metil-5-norbornen-2-karboksilat (**M**) monomerinin ROMP reaksiyonları değışik HCl (mol)/Ru (mol) (2/1, 5/1, 20/1 ve 40/1) oranlarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve PDI değeri birbirleriyle karşılaştırılmıştır (Tablo 3). Bu amaçla bir reaktör içersine azot atmosferi altında Ru-1 (% 0.2 mol) alınmış ve diklorometan içersinde çözülmüştür. Bu çözeltinin üzerine metil-5-norbornen-2-karboksilat (**M**) eklenmiş (monomer/Ru1; 200/1) ve reaksiyon oda sıcaklığında iki saat boyunca karıştırılmıştır. İki saat sonunda reaksiyon karışımı üzerine fazla miktarda etil vinil eter (EVE) eklenmiş (

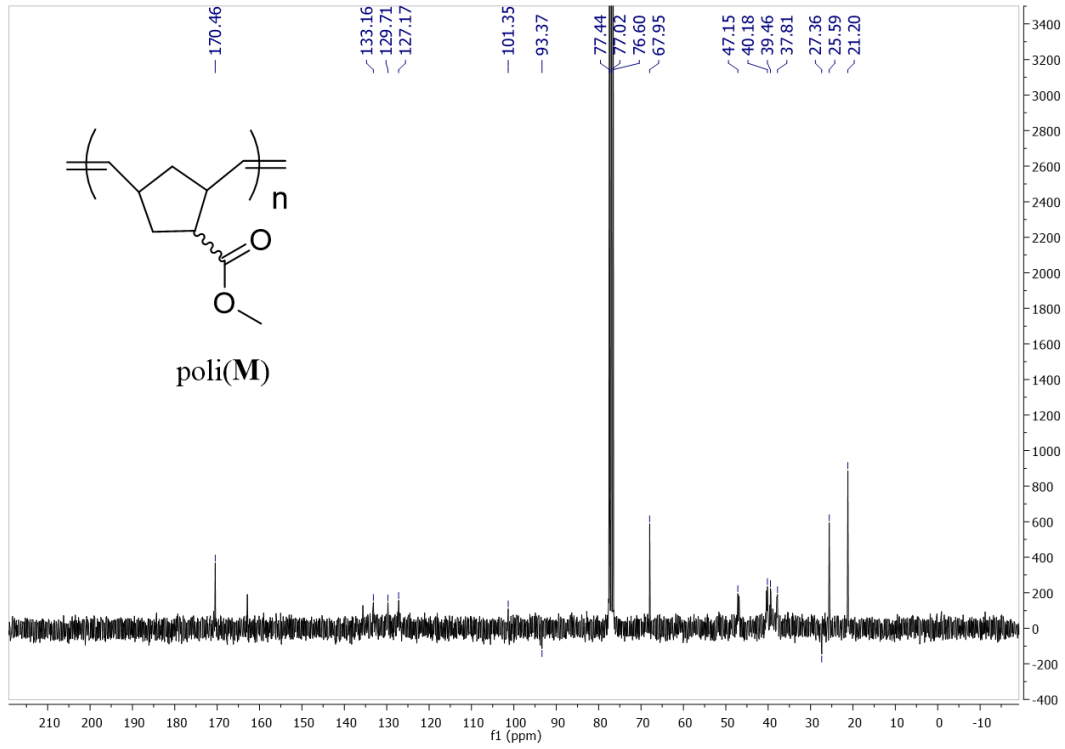
EVE (mol)/Ru (mol); 40/1) ve yarım saat daha karıştırılmıştır. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı soğuk metanol üzerine dökülerek polimer çöktürülmüştür. Elde edilen polimer THF'de tekrar çözülüp, soğuk metanolde çöktürülerek saflaştırılmıştır. Poli(metil-5-norbornen-2-karboksilat) bileşiği ^1H ve ^{13}C NMR analizleriyle karakterize edilmiştir (Şekil 4.15 ve 4.16).



Şekil 4.15. Poli(M) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Poli(M) yapısının ^1H NMR spektrumu incelendiğinde monomer sinyallerine kıyasla olefinik bölgedeki piklerin yayvanlaştırmıştır. Endo ve ekzo izomerlerine ait olefinik proton sinyalleri 5.31 ve 5.05 ppm'de çıkmıştır. 3.68 ve 3.40 ppm'de endo-ekzo izomerlerine ait metil ester proton sinyalleri gözlenmiştir. Siklopentan halkasına ait sinyaller 2.49 ile 0.70 ppm arasında görülmüştür.

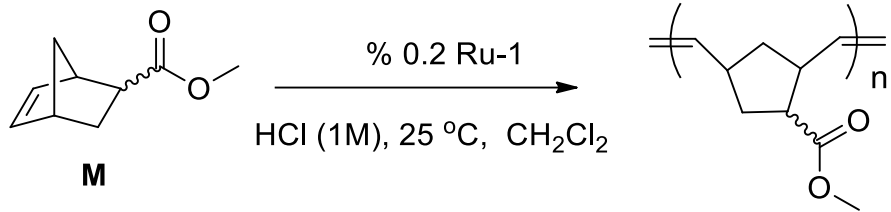
Şekil 4.16'da verilen ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde 170.46 ve 163.44 ppm'de karbonil grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ karbon sinyali (endo ve ekzo), buna ek olarak olefinik proton sinyalleri ise 133.16-127.17 ppm'de görülmektedir.



Şekil 4.16. Poli(M) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

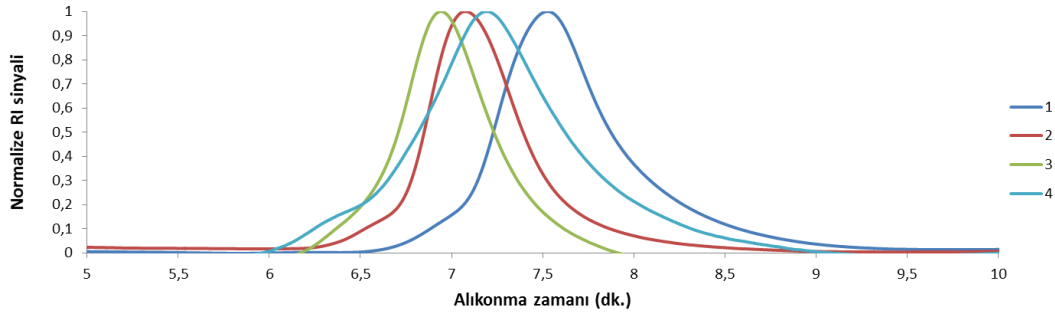
%0.2'lik katalizör yüklemelerinde bile monomerin tamamı reaksiyona girmiş ve % 99 dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır (Tablo 3). Yapılan ilk kontrol deneyinde asit kullanılmamış ve herhangi bir dönüşüm değeri elde edilememiştir. HCl/Ru oranı 2/1 seçilerek yapılan deney sonucunda izole edilen ROMP polimeri 244 kDa molekül ağırlığına ve 1.24'lük bir PDI değerine sahiptir. HCl/Ru oranı sırasıyla 5, 20 ve 40 değerlerine çıkarıldığında polimer ağırlığında belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu oranlar kullanılarak gerçekleştirilen ROMP reaksiyonları sonucu sırasıyla 202, 170 ve 102 kDa molekül ağırlığına sahip polimerler izole edilmiştir. HCl/Ru oranı 100/1'e çıkarıldığında ise ROMP reaksiyonunun verim değeri % 10'a düşmüş ve 40 kDa M_n değerine sahip bir polimer izole edilmiştir. Polimerlerin HCl/Ru oranına bağlı M_n değişimleri GPC spektrumlarının üst üste bindirilmesi ile daha rahatlıkla görülebilmektedir (Şekil 4.17).

Tablo 3. Ru-1 varlığında organik çözücü ortamındaki ROMP reaksiyonları

					
Deney	HCl/Ru (mol/mol)	Verim (%)	M _n (kDa) (teorik)	M _n (kDa) ^a (deneysel)	Đ ^b
1	-	0		-	-
2	2	>99		244	1.2
3	5	>99		202	1.2
4	20	>99	76	170	1.2
5	40	>99		102	1.3
6	100	10		40	1.5

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

b: M_w/M_n



Şekil 4.17. Ru-1 varlığında elde edilen ROMP polimerlerinin GPC kromatogramları

4.4.2. Ru-1 Varlığında Emulsiyon ROMP Reaksiyonları

Rutenyum bazlı metatez katalizörlerinin çevre dostu uygulamalarının bir örneği olarak, emulsiyon ROMP reaksiyonları nano-boyutta polimerik parçacıkların su ortamında elde edildiği reaksiyonlardır. Birçok rutenyum bazlı katalizörün su ortamında emulsiyon ROMP reaksiyonlarını katalizlediği bilinmektedir [66]. İlk dispersiyon ortamında ROMP reaksiyonları Rinehart ve Michelotti tarafından rutenyum, ozmiyum ve iridium bazlı katalizörlerin kullanımı ile elde edilmiştir [67]. $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi, parçacık boyutu kullanılan yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak, 18-164 nm arasında değişen polimer latekslerinin eldesi için su ortamında kullanılmıştır. Fonksiyonel 7-oxanorbornen türevleri $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})_2$ katalizörü kullanılarak su ortamında yüksek verimlerde polimerleştirilmiştir [68]. Grubbs ve grubu $[(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHCH}=\text{CPh}_2]$ and $[(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$. [69] kullanımı ile su ortamında emulsiyon ROMP reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir.

2001 yılında, suda çözünebilir rutenyum alkiliden katalizörleri su ortamındaki emulsiyon ROMP reaksiyonlarında kullanılmış ve polinorbornen lateksleri yüksek verimlerde elde edilmiştir [70]. Karşılaştırmalı bir çalışmada suda çözünebilir ve organik fazda çözünebilir rutenyum başlatıcıları norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarında mini-emulsiyon sistemlerinin geliştirilmesinde kullanılmıştır [71].

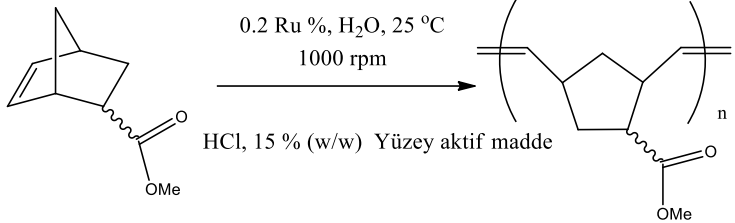
Su ortamındaki emulsiyon reaksiyonları ek olarak, birbiriyle karışmayan iki aprotik organik çözücü içeren susuz emulsiyonlar norbornen türevlerinin emulsiyon ROMP reaksiyonlarında kullanılmıştır. Grubbs ikinci nesil katalizörü, ikili n-hekzan/dimetilformamit çözücü sisteminin kullanımı ile küresel ve iyi dağılmış polinorbornen polimer lateks parçacıkları poliisopiren-blok-poli(metilmetakrilat)'ın yüzey aktif madde olarak kullanılması ile elde edilmiştir [72].

Geleneksel emulsiyon ROMP reaksiyonlarında kararlı bir emulsiyon önce surfaktant-su ve monomer emülsiyonu üzerine metatez katalizör çözeltisinin eklenmesi ile başlatılır [73-77]. Reaksiyon katalizör çözeltisinin su ortamı boyunca dağılmış olan monomer damlacıklarının içerisine difüze olması ile başlar. Bazı durumlarda, polimerizasyon prosesi sırasında parçacıkların çökmesi sonucu parçacık boyutunda büyüme gözlenebilir. Bu yaklaşımın dezavantajlarından biri monomer ve katalizör temas yüzeyleri arasındaki difüzyon kısıtlamalarıdır. İkinci dezavantaj ise katalizörün monomer

damlacıklarının, norbornen türevlerinin Grubbs 1nci veya 2nci nesil katalizörleri varlığında hızlı ve kontrolsüz bir şekilde polimerleşmesidir. Bu sorunun giderilmesi için aktivitesi geciktirilebilir fonksiyonel imidazol fonksiyonel Schiff bazı içeren rutenyum indeniliden katalizörü, **Ru-1** kullanılması düşünülmüştür. Emulsiyon ROMP uygulamaları bu çalışma kapsamında geliştirilen yeni bir yaklaşımla, başlatıcının monomer içerisinde çözündüğü emulsiyon radikal polimerizasyonu taklit edilmiştir. **Ru-1** katalizörünün aktivitesinin geciktirilebilir olması, herhangi bir reaksiyon olmadan katalizörün monomer içerisinde çözünmesine olanak sağlamaktadır. **Ru-1** katalizörünü içeren monomer damlacıkları, non-iyonik yüzey aktif maddelerin varlığında su ortamında oluşturulabilir. Reaksiyon, geleneksel emulsiyon ROMP reaksiyonlarındaki, monomerin katalizör damlacıklarına difüze olduğu difüzyon kısıtlamalarını ortadan kaldırır. Kullandığımız bu yaklaşımda reaksiyon, HCl'in monomer-katalizör içeren damlacıkların içerisine difüzyonu ile başlamaktadır. HCl katalizörü aktif hale getirerek ROMP reaksiyonunu başlatmaktadır. HCl asit suda çözünebildiği için difüzyon kısıtlamaları olmamaktadır.

Bir önceki kısımda **Ru-1** katalizörünün kullanımı ile organik çözücü ortamında HCl/Ru oranının değiştirilmesi ile ROMP polimerlerinin molekül ağırlıklarının değiştirilebileceğini ispatlamıştık. Bu sonuçlardan yola çıkarak aynı sentetik stratejiyi su ortamındaki emulsiyon ROMP reaksiyonlarına non-iyonik surfaktantların kullanılması ile uyarlanmış. Tween 20 (T20) non-iyonik surfaktant olarak seçilmiştir. T20'nin seçilmesindeki amaç, literatürde yeni yapılan mini-emulsiyon ortamında ADMET polimerizasyon metotlarında bu tip surfaktantların iyonik surfaktantlar ile karşılaştırıldığında daha iyi sonuç vermeleridir [78]. Başlatıcı; **Ru-1**, metil-5-norbornen-2-karboksilat (**M**) içerisinde çözünene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözelti, sabit karıştırma altında % 15 (w/w) T20 içeren su çözeltisi içerisine eklenmiş ve belirli bir süre boyunca karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi devam ederken, reaksiyon ortama 1 M HCl çözeltisi eklenmesi ile başlatılmıştır. İki saat sonunda kırmızı çözeltinin rengi yeşile dönmüş, reaksiyonun tamamlandığına işaret etmiştir. Reaksiyon ortamından alınan örnekler seyreltilmiş, DLS ve TEM metotları ile karakterize edilmiştir. Polimerler ise soğuk metanol üzerine dökülerek çöktürülmüş ve GPC ile analiz edilmiştir.

Tablo 4. Ru-1 katalizörü varlığında su ortamındaki emülsiyon ROMP reaksiyonları

						
Deney	Yüzey Aktif Madde	Dönüşüm %	HCl	M _n ^a (kDa)	Đ	Dp ^b (nm)
1	Tween 20	95	1 M	249	1.45	14
2	Tween20	90	2 M	196	1.40	21
3	Tween20	90	3 M	175	1.14	16
4	Tween20	90	4 M	125	1.08	10

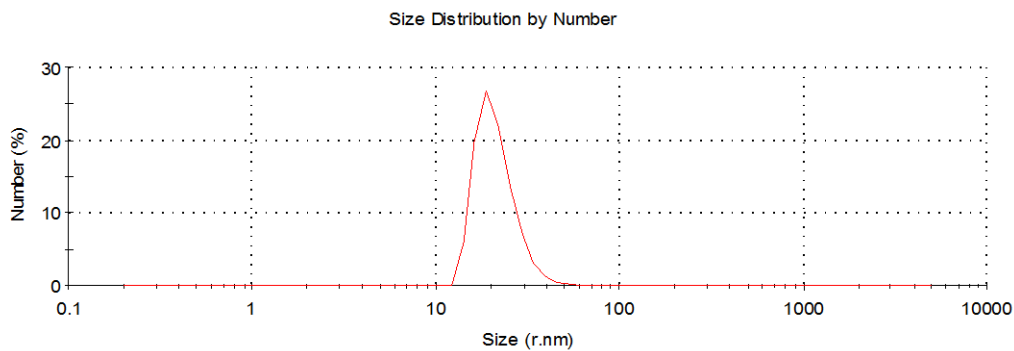
a: GPC analizleri ile polimetilmetakrilat standartlarına karşı THF içerisinde ölçülmüştür.

b: DLS analizleri ile belirlenmiştir.

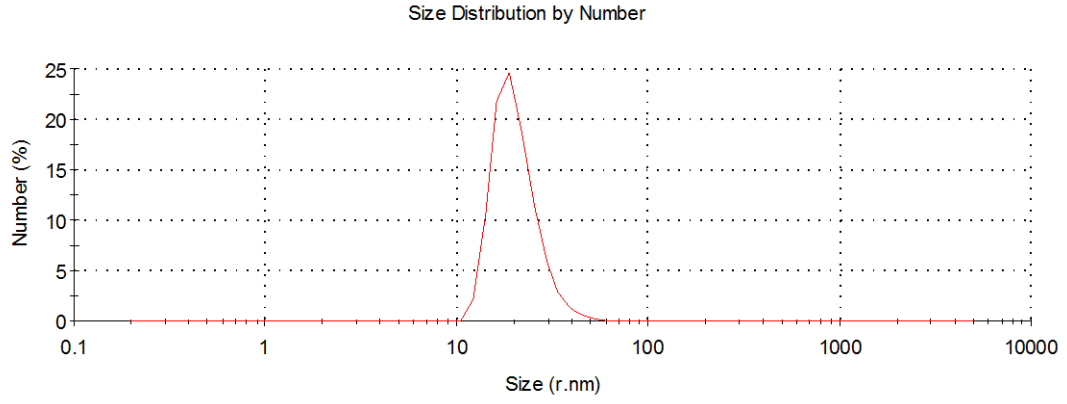
İlk testler % 0.2 **Ru-1** katalitik yüklemesinde, metil-5-norbornen-2-karboksilat (M), su ve % 15 surfaktant-su çözelti ortamında yapılmıştır. Reaksiyon 1 M HCl çözeltisinin (HCl/Ru; 4/1 (mol/mol)) eklenmesi ile başlatılmıştır. Reaksiyon bu koşullar altında oldukça yavaş ilerlemektedir. 12 saatlik bir süre içerisinde yalnızca % 20'lik bir dönüşüm değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, organik çözücü ortamındaki ROMP reaksiyonlarına kıyasla su ortamındaki ROMP reaksiyonlarında katalizörün aktif hale gelebilmesi için, daha yüksek HCl/Ru oranlarına ihtiyaç duyduğunu bizlere göstermektedir. Bu sebepten ötürü HCl/Ru oranı 40/1 değerine çıkarılmış ve reaksiyon aynı koşullar altında tekrar edilmiştir (Tablo 4, deney 1). Polimerizasyon (95 %) tamamlandıktan sonra karışımından örnekler çekilerek DLS ile parçacık boyut analizi yapılmıştır. DLS sonuçları kararlı bir emülsiyonun oluştuğunu ve ortalama parçacık boyutunun 14 nm olduğunu bizlere göstermektedir (Şekil 4.18). Polimerizasyon sırasında emülsiyon ortamında herhangi bir çökme olmamıştır. Bu da emülsiyonun oldukça kararlı olduğunu ve negatif sapmaya yol açacak bir yan

reaksiyonun yürümediğini bizlere göstermektedir. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı (M_n) 249 kDa ve dispersite değeri 1.45'dir. Bu deneyi takiben bir sonraki denemede HCl/Ru oranı 80/1'e çıkarılmıştır. Reaksiyon hacminin sabit tutulması için HCl konsantrasyonu 1 M'dan 2 M'a çıkarılmıştır. Beklenildiği gibi molekül ağırlığında bir düşme gözlemlenmiş (M_n : 196 kDa, $\bar{D}$: 1.40) ve parçacık boyutu 21 nm (± 1 nm) olarak DLS analizleri ile ölçülmüştür (Şekil 4.19). HCl/Ru oranının 3 M'lık HCl çözeltisi kullanımı ile 120/1'e çıkarılması sonucunda M_n değeri 175 kDa ve dispersite değeri 1.14'e inmiştir. Elde edilen emülsiyondaki polimerik parçacık boyutu 16 nm (± 2 nm)'dir (Şekil 4.20). Son olarak HCl/Ru oranı 160/1'e 4 M HCl çözeltisi kullanılarak çıkarılmıştır. Bu koşullar altında molekül ağırlığı 125 kDa ve dispersite değeri 1.08 olan bir polimer elde edilmiştir. DLS sonuçları emülsiyondaki ortalama parçacık boyutunun 10 nm (± 1 nm) olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.21). Yapılan bütün deneylerde, katalizörün başlangıç basamağının kontrol edilebildiğinin ispatı olarak HCl/Ru oranı 40/1'den 160/1'e çıkarıldıkça dispersite değeri 1.40'dan 1.08'e kadar düşmüştür.

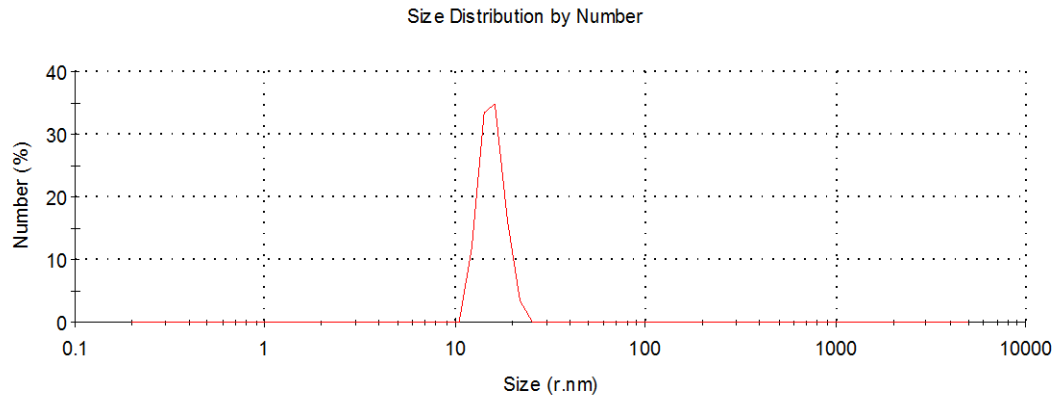
Polimer ağırlıklarından bağımsız olarak parçacık boyutu 10-21 nm arasında değiştiğinin belirtilmesi çalışmanın amacı açısından önemlidir. Bütün deneylerde molekül ağırlığından bağımsız olarak parçacık boyutu 10-21 nm aralığında kalmaktadır. DLS analizlerine ek olarak parçacık boyutları TEM analizleri ile desteklenmiştir (Şekil 4.22). Polimerler nano küreler şeklinde homojen boyutlara sahiptirler. (Şekil 4.23 ve 4.24).



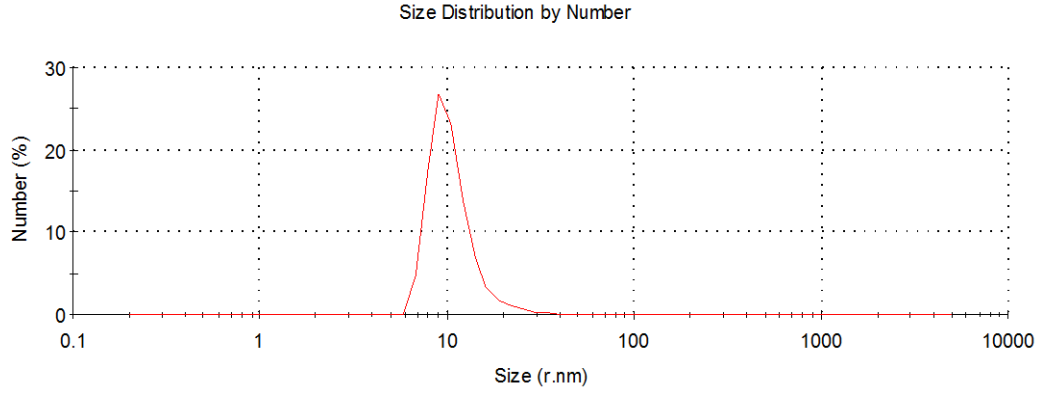
Şekil 4.18. DLS parçacık boyut dağılım analizi (Tablo 4, Deney 1)



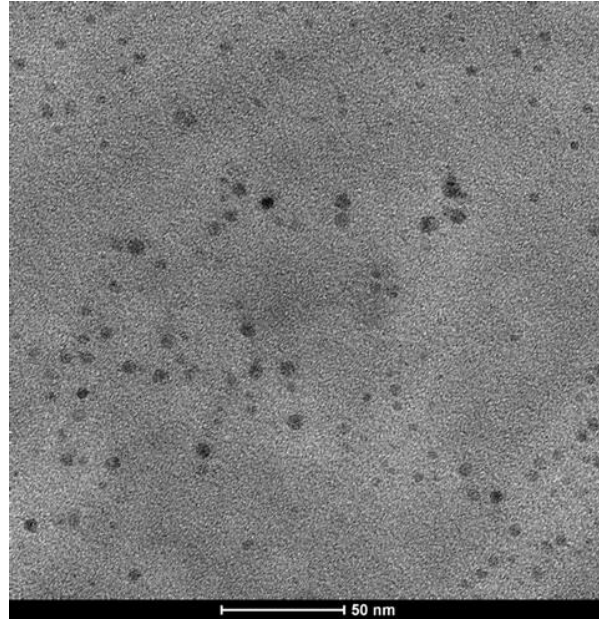
Şekil 4.19. DLS parçacık boyut dağılım analizi (Tablo 1, Deney 2)



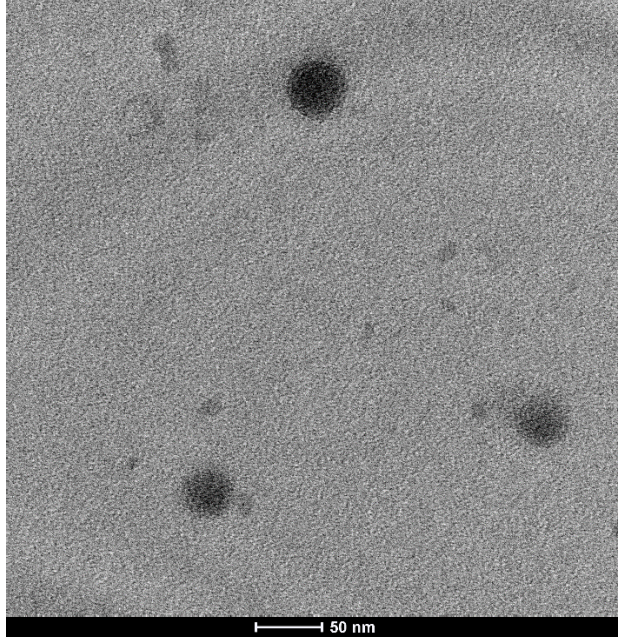
Şekil 4.20. DLS parçacık boyut dağılım analizi (Tablo 1, Deney 3)



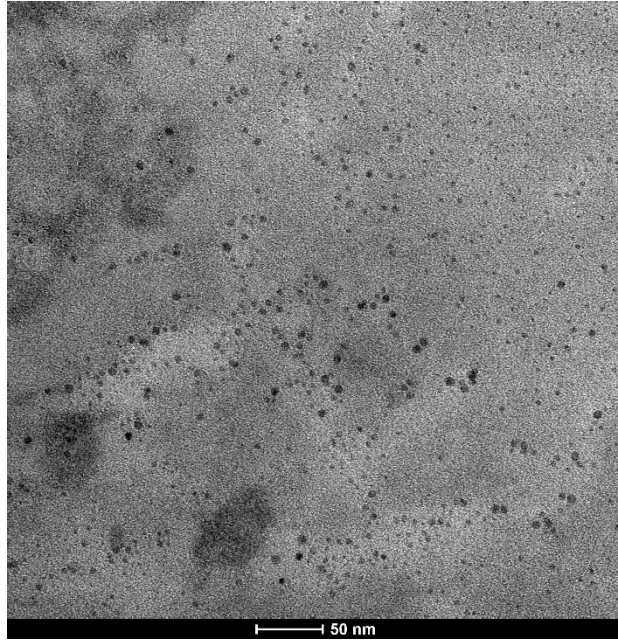
Şekil 4.21. DLS parçacık boyut dağılım analizi 4-1 (Tablo 1, Deney 4)



Şekil 4.22. Poli(metil-5-norbornen-2-karboksilat)'ın TEM görüntüsü



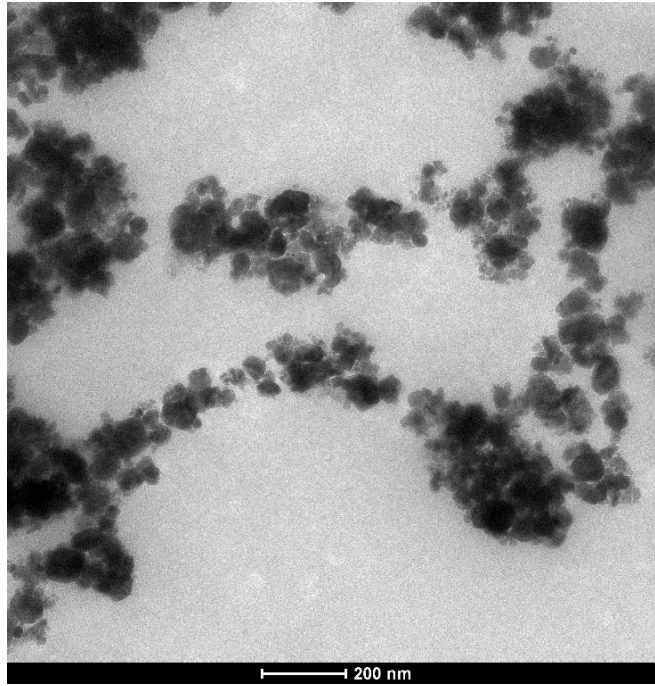
Şekil 4.23. Farklı poli(metil-5-norbornen-2-karboksilat) polimerlerinin TEM görüntüleri (kısım 1)



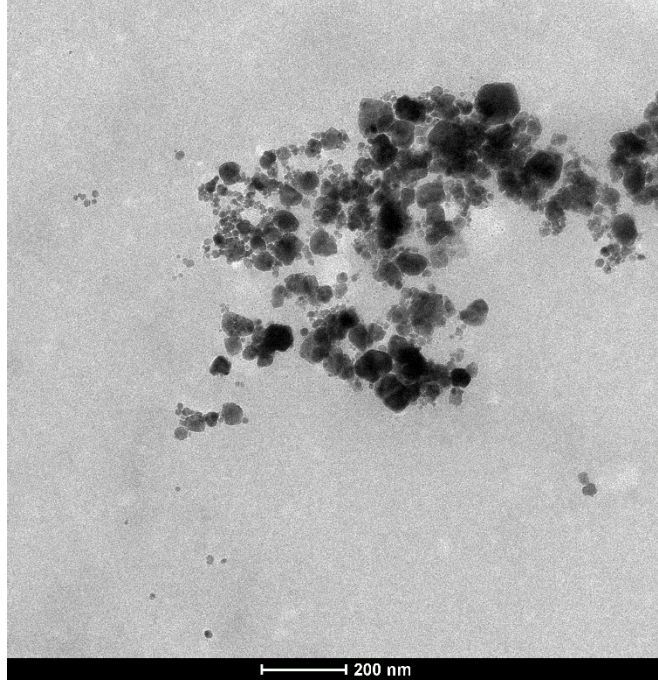
Şekil 4.24. Farklı poli(metil-5-norbornen-2-karboksilat) polimerlerinin TEM görüntüleri (kısım 2)

Son olarak emülsiyonların kararlılıkları test edilmiştir. Bu amaçla polimer emülsiyonları ağzı kapalı bir reaktör içerisinde oda sıcaklığında belirli sürelerde bekletilmiş ve parçacık boyutundaki değişimler düzenli olarak DLS analizleri ile kontrol edilmiştir. İki

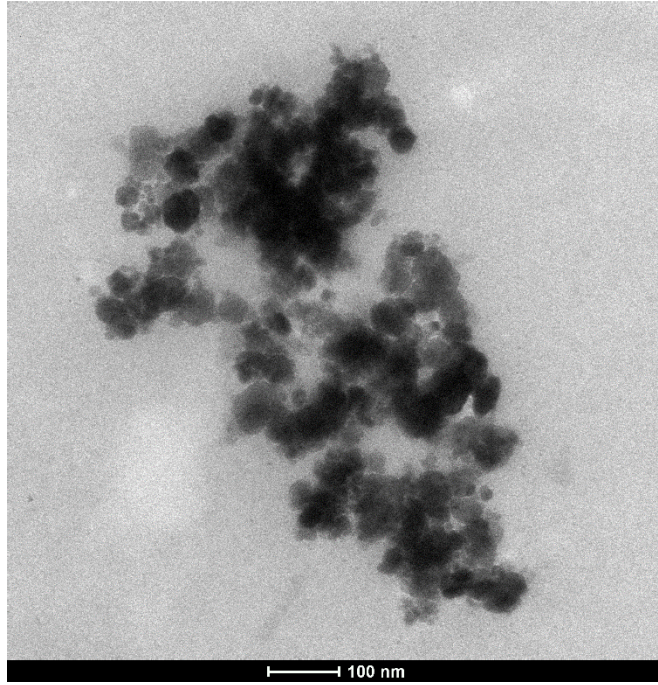
ay boyunca saklanan emülsiyonların parçacık boyutu ve dağılımında herhangi önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Aynı zamanda bu süreçte herhangi bir çökmeye de rastlanılmamıştır. İki ay sonunda ise emülsiyon içerisinde ufak parçacıklar oluşarak çökmeye başlamıştır. DLS analizleri, nano-polimerlerin kümeleşmesi ile parçacık boyutunda bir artış olduğunu göstermiştir. TEM analizleri ise kümeleşme oluşumu ispat etmiştir (Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26).



Şekil 4.25. 2 ay sonunda emülsiyon çözeltilerinin TEM görüntüleri (1)



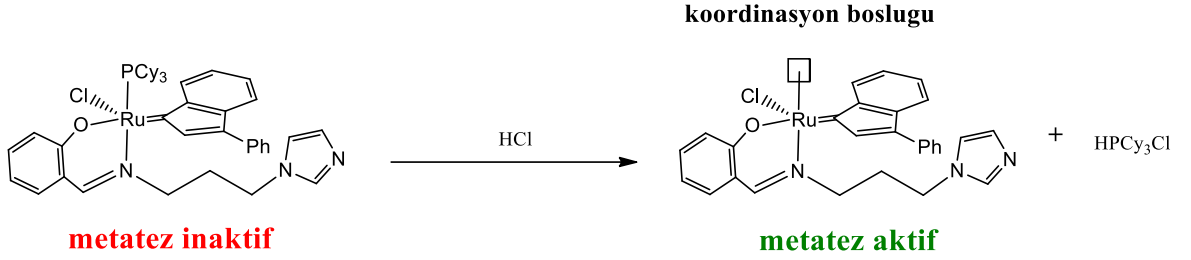
Şekil 4.26. 2 ay sonunda emulsiyon çözeltilerinin TEM görüntüleri (2)



Şekil 4.27. 2 ay sonunda emulsiyon çözeltilerinin TEM görüntüleri (3)

4.5. Ru-1 Katalizörünün Aktivasyon Mekanizması

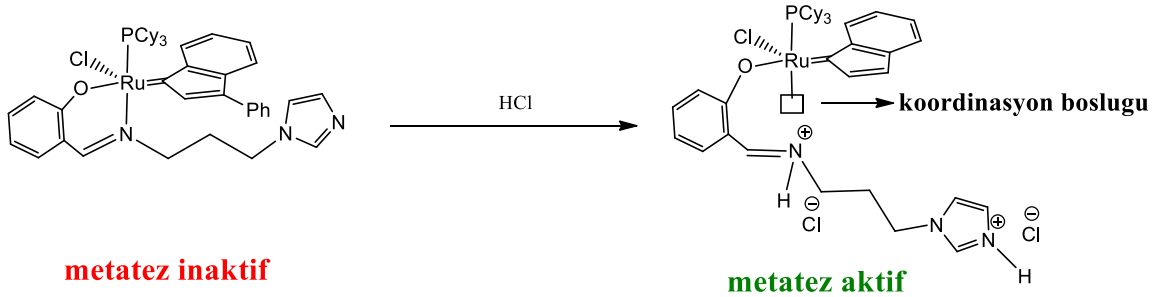
Katalizör aktivasyon mekanizması incelenmiş ve iki olası senaryo önerilmiştir. Bu senaryoların ilkinde trisikloheksilfosfin ligantı asit varlığında protonlanarak ayrılmakta ve bir koordinasyon boşluğu oluşturmaktadır (Şekil 4.28).



Şekil 4. 228. Ru-1 katalizörünün aktivasyonunda fosfin ligand ayrılması

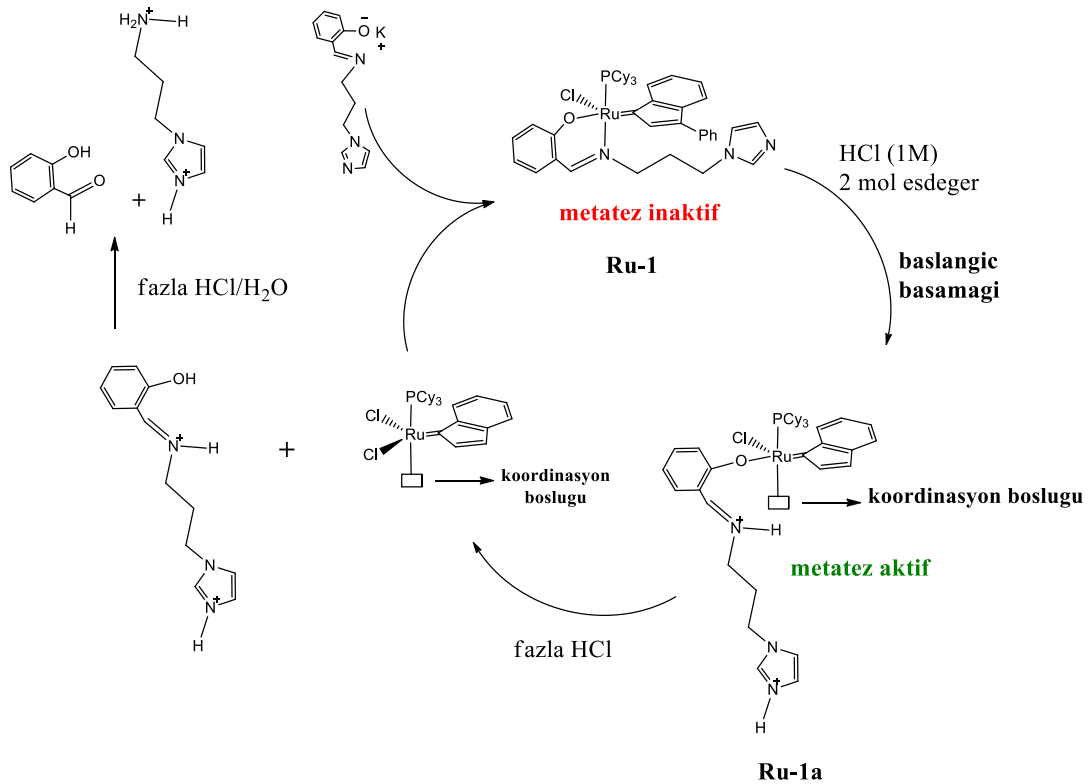
Bu senaryonun geçerliliğinin test edilmesi için katalizör (**Ru-1**) iyi bir fosfin süpürücü olan Cu(I)Cl ile aktive edilmeye çalışılmış ve katalitik aktivitesi dietildialilmalonatın RCM reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Cu(I)Cl/Ru (mol/mol) oranları 2/1, 4/1 ve 8/1 olacak şekilde RCM reaksiyonları başlatılmıştır. Bütün reaksiyonlarda en fazla % 10'luk bir dönüşüm sağlanmıştır. Bu sonuçlar katalitik aktivasyonun trisikloheksilfosfin grubunun dekoordinasyonu ile olmadığını göstermektedir.

Aktivasyon senaryolarının ikincisinde ise Schiff bazının imin grubundaki azot atomu protonlanmakta ve rutenyum merkezinden dekoordine olarak koordinasyon boşluğu oluşturmaktadır (şekil 4.29).



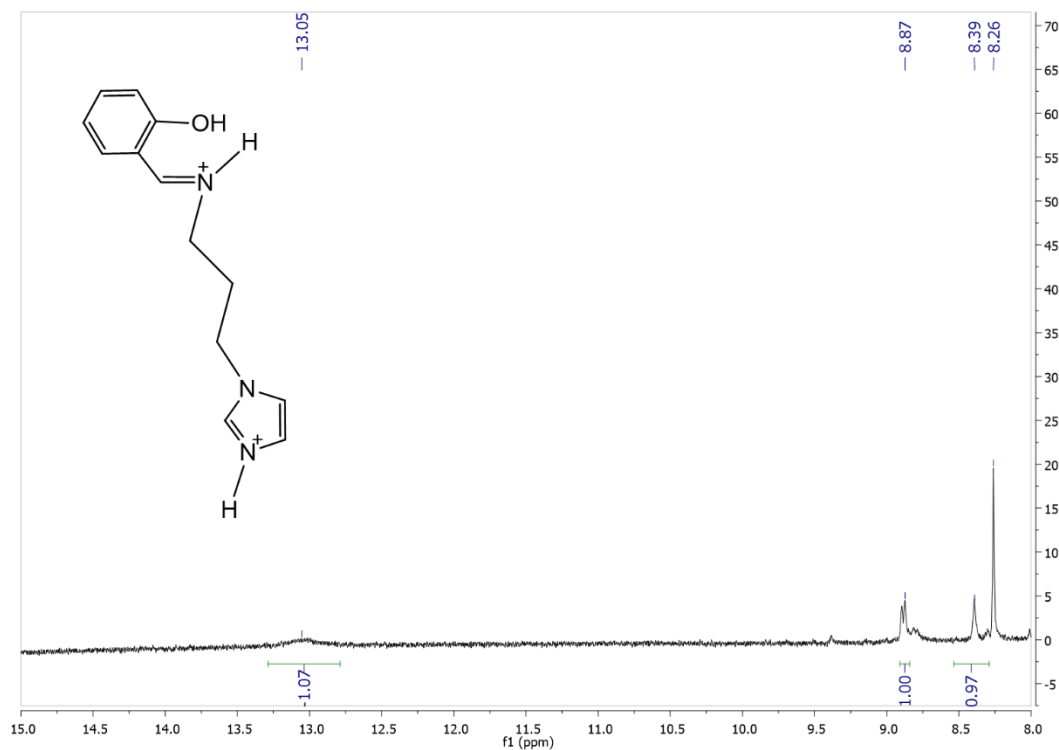
Şekil 4.29. Ru-1 katalizörünün aktivasyonunda Schiff baz ligantının ayrılması

Önerilen ikinci mekanizmanın geçerliliği ^1H NMR çalışmaları ile ispat edilmeye çalışılmıştır. Önerilen detaylı mekanizmada imidazol ve imin gruplarının üzerindeki azot atomları HCl ilavesi sonucu protonlanmakta ve imin grubu rutenyum merkezinden ayrılarak dekoordine olmaktadır (Şekil 4.30). Bu “başlangıç” basamağı sayesinde katalizör aktif hale gelmekte ve olefinin koordine olabileceği, trisikloheksilfosfin grubuna para pozisyonunda bir koordinasyon boşluğu oluşmaktadır. Asit fazlasının bu aşamadan sonra ilavesi ile imidazol substitue Schiff bazının fenoksit grubu protonlanmakta ve Schiff bazı tamamen rutenyum merkezinden ayrılmaktadır. Bu basamağı takiben reaksiyon ortamında bulunan fazla asit Schiff bazını başlangıç bileşikleri olan salisaldehit ve 1-(3-aminopropil) imidazol bileşiğine ayırmaktadır (Şekil 4.31).



Şekil 4.30. Ru-1 kompleksinin aktivasyon basamaklarının ^1H NMR ile mekanistik incelenmesi

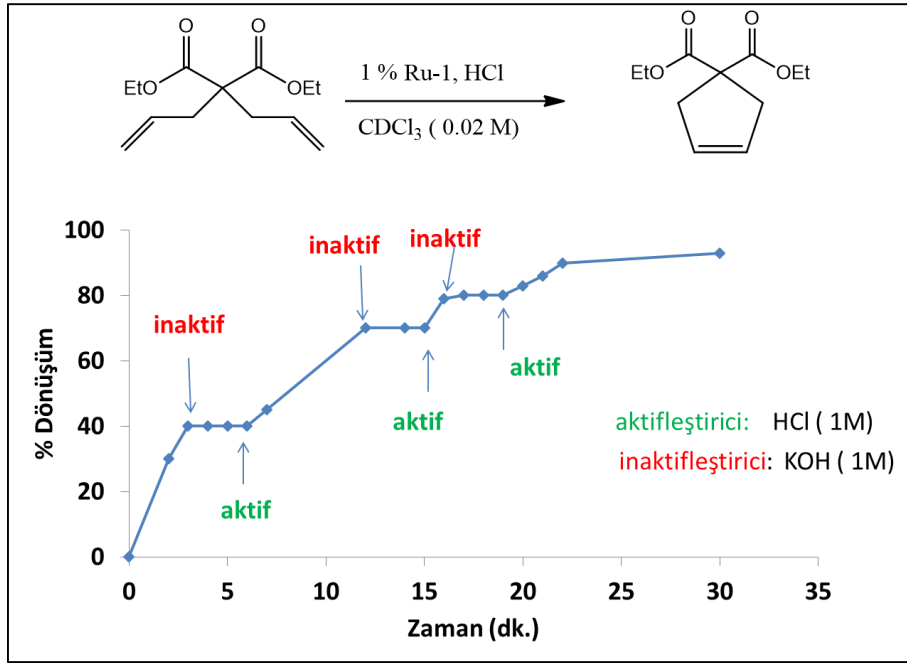
Yapılan mekanistik ^1H NMR çalışlarında ise bir NMR tüpü içerisine Ru-1 katalizörü alınmış ve 1 M HCl (HCl (mol)/ Ru (mol); 10/1) eklenmiş ve belirli aralıklarla ^1H NMR spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.31). Asit eklenmesini takip eden ^1H NMR analizlerinde 8.88 ve 8.40 ppm'de sinyaller gözlemlenmiştir. Bu sinyaller protonlanan imin ve imidazol grubu azot gruplarıyla ilişkilendirilmiştir. Bunu takip eden analizlerde Schiff bazının fenoksi grubunun protonlandığı 13.05 ppm'de çıkan sinyal ile anlaşılmıştır (Şekil 4.30).



Şekil 4.31. Ru-1 aktivasyonu sırasında oluşan ara türlerin ^1H NMR spektrumu

4.6. Ru-1 Katalizörünün Kontrollü Aktivasyon Çalışmaları: Aç-kapa Reaksiyonları

Katalizör mekanizması ^1H NMR ile aydınlatıldıktan sonra katalitik aktif ve inaktif türler arasında geçiş yapıp yapılamayacağı sorusuna yanıt aranmıştır. Bu kapsamda bir deney seti oluşturulmuş ve dietildialil malonat bileşiğinin RCM reaksiyonları ^1H NMR analizleri ile takip edilmiştir. Şekil 4.29'da verilen inaktif tür **Ru-1** ile aktif tür olan **Ru-1a** arasında reaksiyon sırasında anlık olarak geçiş yapıp yapılamayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla RCM reaksiyonu 0.02 M dietildialil malonat konsantrasyonu ile Ru-1 katalizörü ve HCl (1 M)/Ru mol oranı 3/1 olacak şekilde reaksiyon başlatılmış ve reaksiyon ^1H NMR analizleri ile takip edilmiştir.

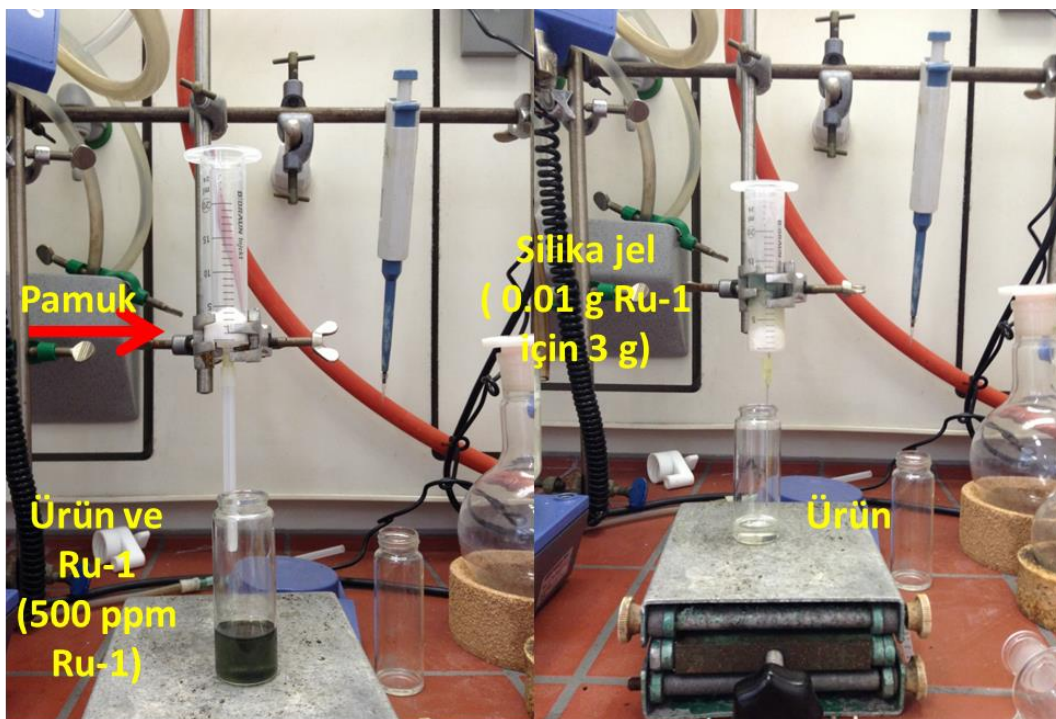


Figür 1. Ru-1 katalizörünün kontrollü aktivasyon çalışmaları: Aç-kapa reaksiyonları

Reaksiyon başladıktan ve % 40 dönüşüm değerlerine ulaşıldığında reaksiyon 1.2 mol eşdeğerinde KOH (1 M) eklenmesiyle durdurulmuştur. Figür 1’de de görüldüğü gibi KOH eklenmesini takiben dönüşüm değeri sabitlenmiş ve reaksiyon ortamına tekrar asit eklenene kadar dönüşüm değerinde herhangi bir artış gözlemlenmemiştir. Reaksiyon ortamına 1.2 mol eşdeğerinde HCl (1 M) eklenmesiyle reaksiyon tekrar başlatılmış ve dönüşüm değerinde keskin bir yükselme gözlemlenmiştir. % 70 dönüşüm değerine ulaşıldığında reaksiyon tekrar KOH ilavesi ile durdurulmuş ve beş dakika sonra tekrar başlatılmıştır. Bu prosedür dönüşüm tamamlanıncaya kadar üç kere tekrar edilmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki Ru-1 katalizörünün RCM reaksiyonları üç kere durdurulup tekrar başlatılabilmektedir. İkinci aç-kapa reaksiyonu sonrası reaksiyon dönüşüm hızında bir düşüş gözlemlenmekte ve reaksiyon sonlarına doğru reaksiyon iyice yavaşlamaktadır.

4.7. Ru-1 Katalizörünün Silika Jel Afinite Test Çalışmaları

Ru-1 katalizörünün silika jel afinite testleri dietildialil malonatın RCM reaksiyonları üzerinde gerçekleştirilmiştir. 500 ppm Ru içeren ürünün diklorometan ve tolüen çözeltileri 3 g silika jel üzerinden (0.01 g Ru-1 başına 3 g silika jel) diklorometan ve tolüen ile geçirilmiş ve yeşil çözeltilerin filtrasyon sonrası renksiz olduğu gözlemlenmiştir (Figür 2). Renksiz ürün çözeltilerinin ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiş ve son ürünlerdeki rutenyum konsantrasyonunun 1 ppm’e kadar düştüğü görülmüştür. Bu deney sonuçları bize **Ru-1** katalizörünün silika jele karşı yüksek afiniteye sahip olduğunu göstermektedir.



Figür 2. Ru-1 katalizörünün silika jel afinite testleri

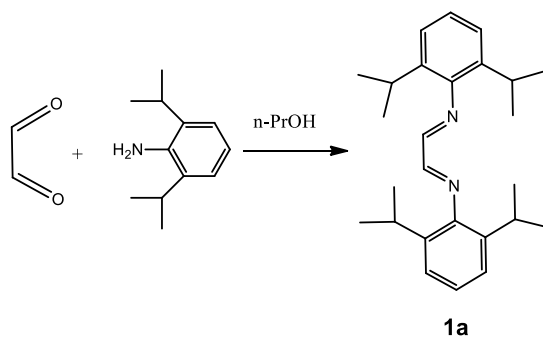
4.8. Ru-2 Kompleksinin Sentezi

Çalışmanın bu aşamasında N-heterosiklik karben içeren $[RuCl_2(IPr)(p-simen)]$ (IPr: 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil) imidazoliden) kompleksi sentezlenmiş ve uç alkinler ile birlikte Ru-2/Alkin içeren iki bileşenli sistemlerin kullanılmasıyla literatürde daha önce yer almayan 14 elektronlu rutenyum viniliden türevleri reaksiyon ortamında anlık olarak elde edilmiştir. Bu katalitik sistemler metil-5-norbornen-2-karboksilat (M) monomerinin ROMP reaksiyonları üzerinde test edilmiş ve alkin substituentinin ve alkin/Ru mol oranının katalizör aktivitesi ve ROMP polimerlerinin molekül ağırlıkları üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

4.8.1. 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

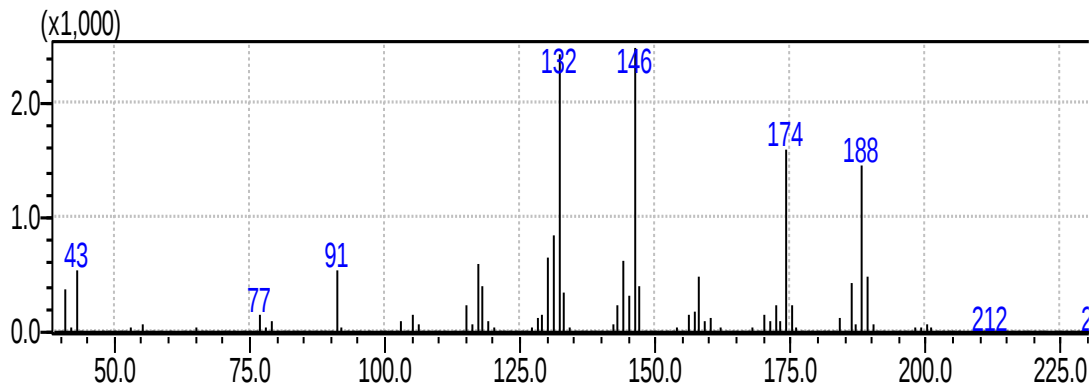
N-heterosiklik karben(NHC) ligandı ile değiştirilmiş ve Grubbs ikinci nesil katalizörü sentezlenmiştir. NHC grubu trisikloheksil ile kıyaslandığında daha iyi σ -verici özellik göstermekte ve ligand üzerindeki sterik ve elektronik etkiler substituent değişimi ile kontrol edilebilmektedir. 14 elektronlu ara ürünü kararlı kılmak için sterik engelli izopropil grubu içeren 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil) imidazoliden (IPr) karbeni tercih edilmiştir. İlgili karben Arduengo ve arkadaşları tarafından geliştirilen metotlar kullanılarak sentezlenmiştir [64]. 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 4.32).



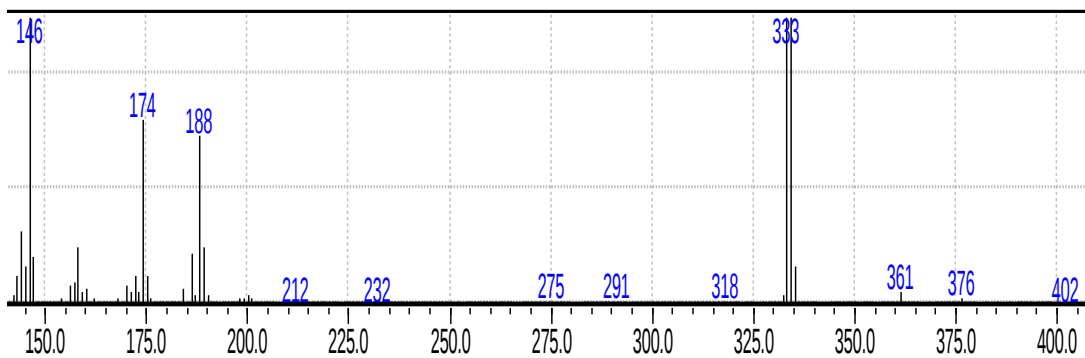
Şekil 4.32. Glioksal-bis(2,6-diisopropilfenil) imin (**1a**) yapısının sentezi

İlgili **1a** kodlu bileşik % 90 verim ile sarı kristalin bir yapıda izole edilmiştir. Elde edilen bileşik ^1H ve ^{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 4.33 ve 4.34). İlgili **1a** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu CDCl_3 içerisinde alınmıştır. ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.35) 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 sinyalleri ise $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ grubundaki isopropil protonuna aittir. 1.29 ppm'de dublet olarak beliren 24 H integrasyonuna sahip sinyaller ise

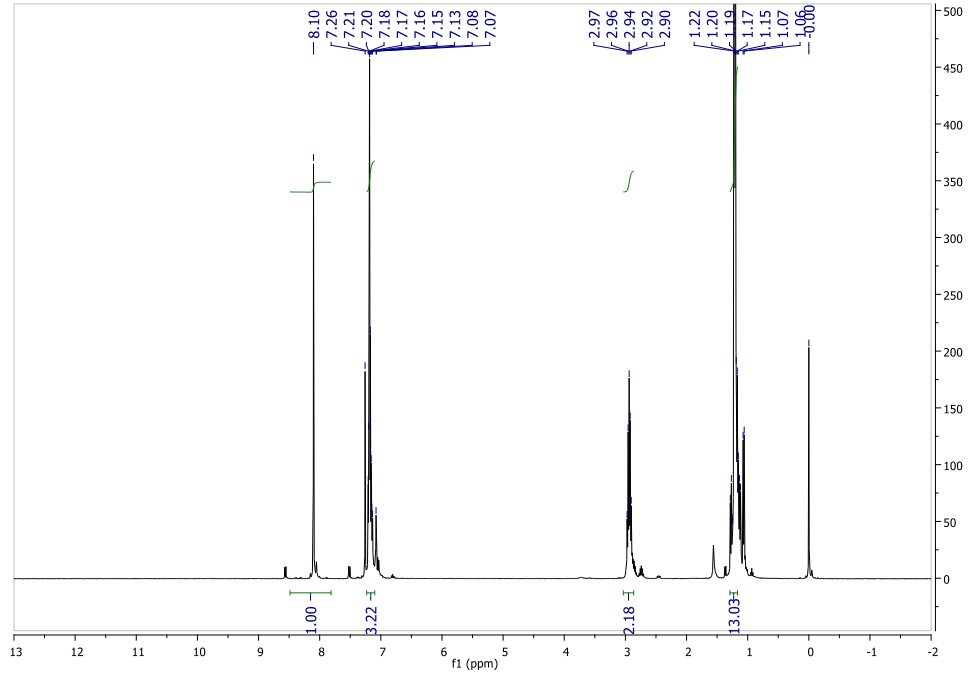
–CH₃ gruplarına aittir. Elde edilen ¹H NMR spektrumu aynı zamanda literatür ile de uyumludur. Bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (Şekil 4.36) incelendiğinde ise C=N ikili bağına ait karbon sinyali 163.12 ppm’de çıkarken aromatik karbonlara ait sinyaller sırasıyla; 148.0, 136.7, 125.1 ve 123.2 ppm değerlerinde gözlemlenmiştir. İsopropil karbonuna ait –CH(CH₃)₂ karbonu 28.0 ppm’de çıkarken, metil karbonları 23.4 ppm’de sinyal vermiştir.



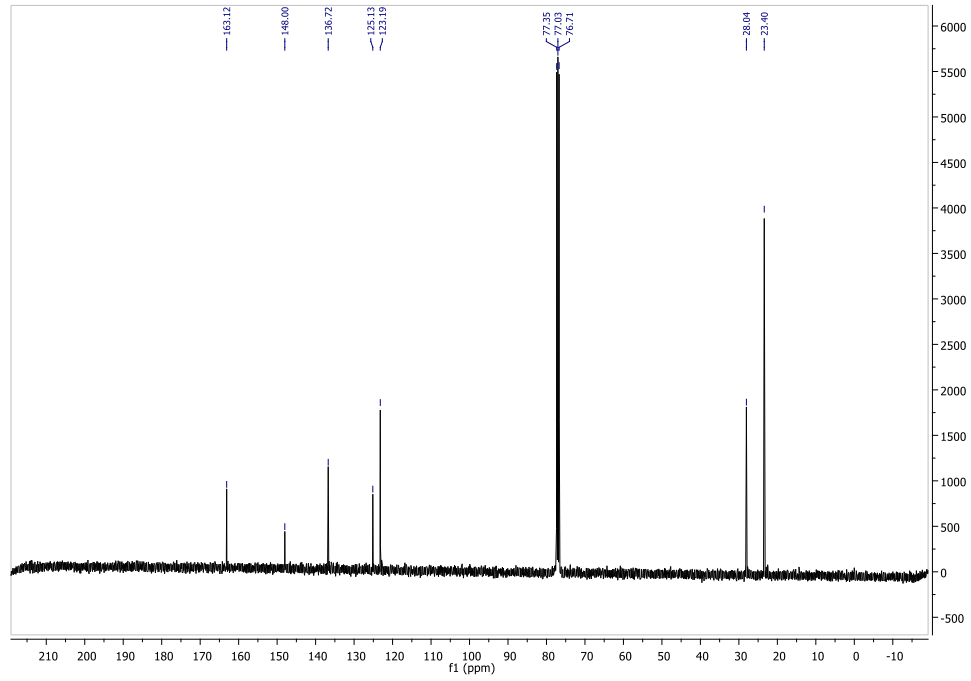
Şekil 4.33. 1a bileşiğinin kütle spektrumu (birinci bölge)



Şekil 4.34. 1a bileşiğinin kütle spektrumu (kalan kısım)

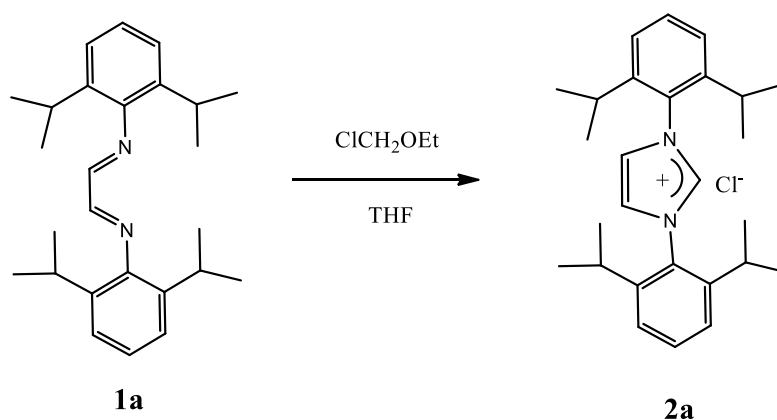


Şekil 4.35. 1a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.36. 1a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

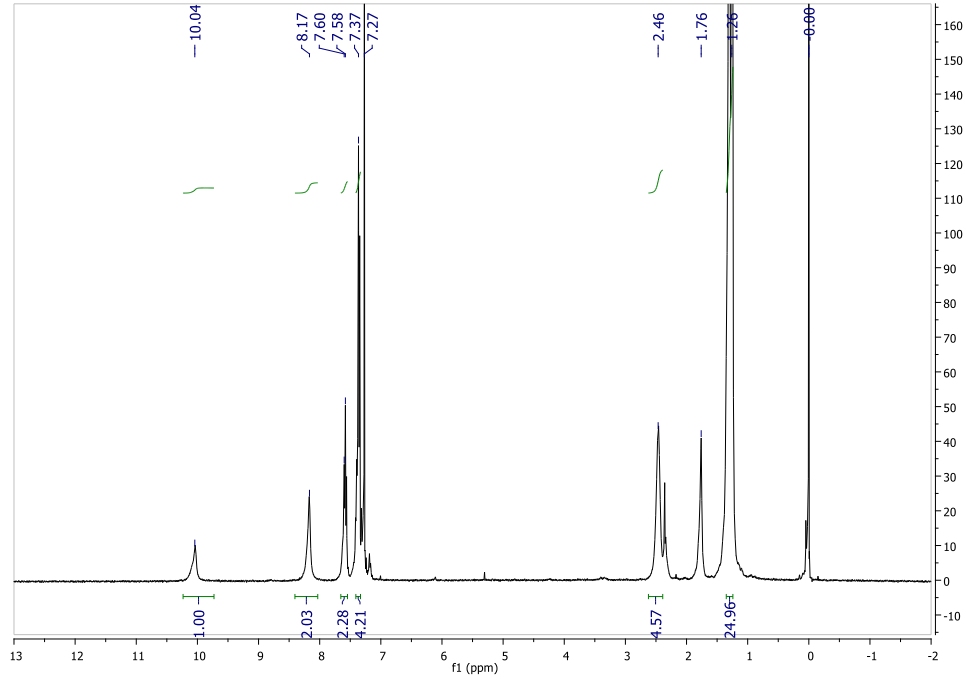
Diimin bileşiği **1a** saf bir şekilde izole edildikten sonra N-heterosiklik karben öncüleri olan imidazoliyum tuzlarının sentezine geçilmiştir. Klorometil etil eter ve konjuge diimin varlığında halka kapanma reaksiyonu ile ilgili imidazoliyum tuzlarının sentezi tetrahidrofuran (THF) varlığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.37). **1a** ve klorometil etil eter bileşiği THF içerisinde 40 °C'de 8 saat süre ile karıştırılmış ve elde edilen kirli 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. **2a** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu CDCl_3 içerisinde alınmıştır (Şekil 4.38). 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, $J = 7.9$ Hz, 2H) ve 7.37 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H) bölgesindeki sinyaller 2,6-isopropilfenil grubunun aromatik protonlarının varlığını işaret etmektedir. İsoopropil grubuna ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ait $-\text{CH}$ sinyali 2.46 (m, 4 H)de çıkarken metil protonları 1.26 (d, $J = 6.9$ Hz, 24 H) bölgesinde çıkmaktadır. Bütün sinyal ve integrasyon değerleri literatür ile uyumludur ve yapının beklenildiği şekilde sentezlendiğini ispat etmektedir.



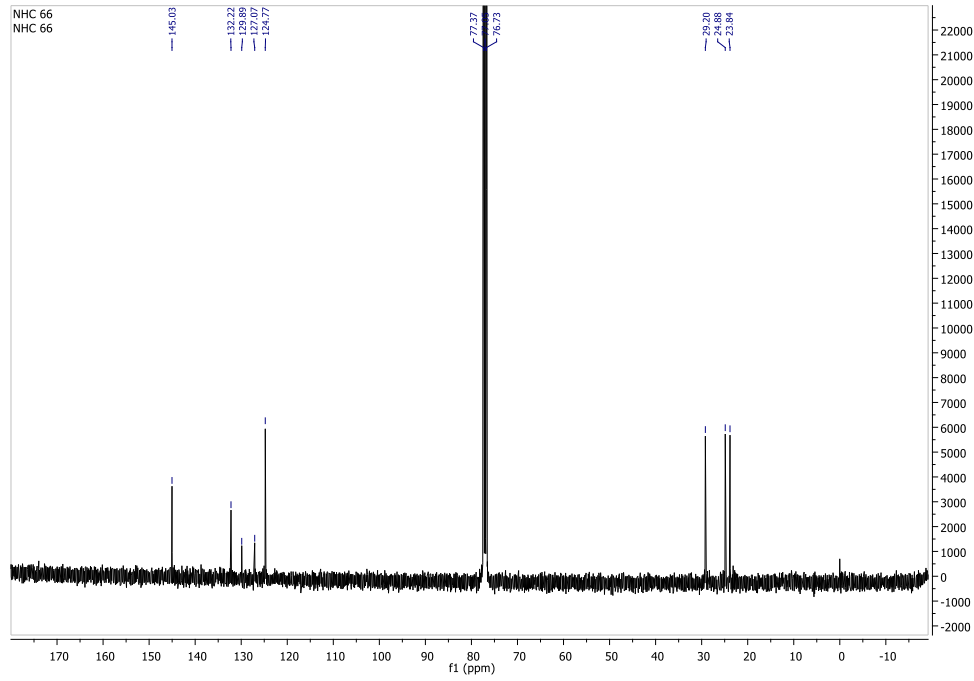
Şekil 4.37. 2a bileşiğinin sentezi

2a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 4.39) incelendiğinde ise 145.03 ppm'de ($-\text{N}-\text{CH}-\text{N}-$) karbonunun sinyal verdiği, imidazol halkasının arka kısmındaki $\text{C}=\text{C}$ grubunun ise 132.22 ppm'de pik 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.



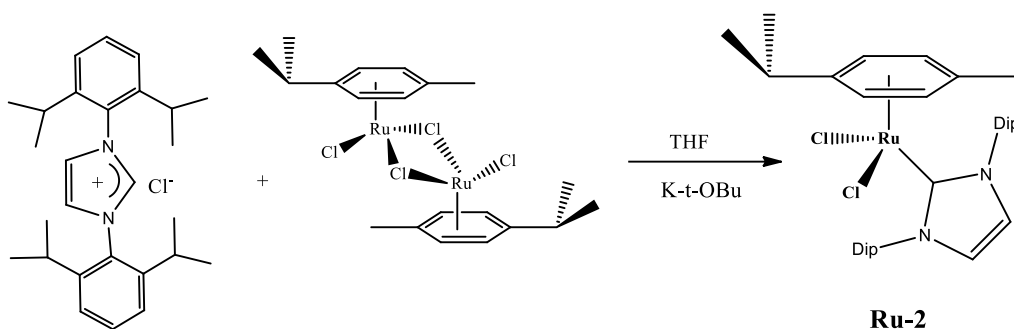
Şekil 4.38. 2a bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



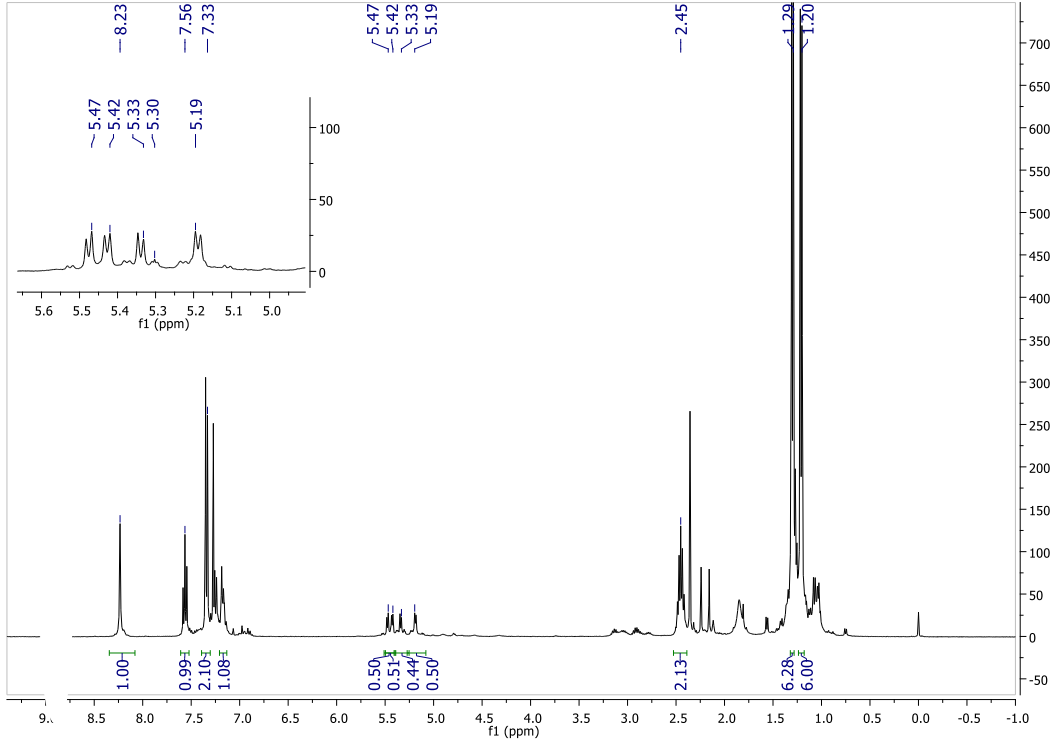
Şekil 4.39. 2a bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

4.8.2. Ru-2 Kompleksinin; [RuCl₂(p-simen)(IPr)] Sentezi ve Ru-2/ Alkin İkili Sistemi ile Reaksiyon Ortamında 14 Elektronlu Rutenyum Viniliden Oluşturma Çalışmaları

Ru-2 kompleksi [RuCl₂(p-cymene)]₂ bileşiğinden yola çıkılarak N-heterosiklik karben öncüsü olan imidazolinium klorür bileşiği olan **2a**'nın potasyum tersiyer bütoksit varlığında deprotone edilmesi ve oluşan karben yapısının rutenyum merkezine koordine edilmesi ile elde edilmiştir (Şekil 4.40). **Ru-2** kompleksi Nolan ve araştırma grubu tarafından rapor edilen [64] benzer bir metotla sentezlenmiştir. Elde edilen kahverengi kompleks ¹H NMR analizleriyle karakterize edilmiştir. (Şekil 4.41).



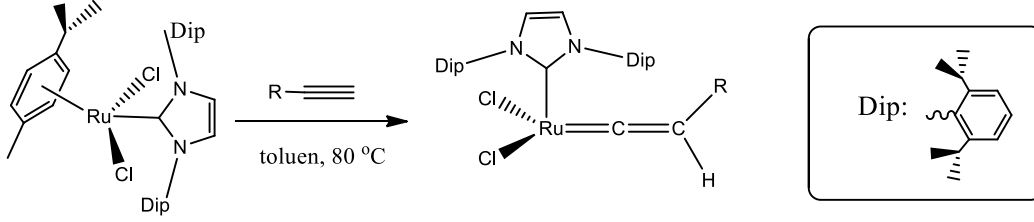
Şekil 4.40. Ru-2 kompleksinin sentez reaksiyonu



Şekil 4 41. Ru-2 kompleksinin ^1H NMR spektrumu

Bu bileşiğin ^1H NMR spektrumu incelenecek olursa izopropil fenil grubuna ait aromatik proton sinyalleri ile birlikte 7.56 ve 7.33 ppm'de çıkmaktadır. İmidazol halkasına ait $-\text{NCHCHN}-$ proton sinyalleri 7.19 ppm'de 2H eşdeğerinde tekli bir pik olarak çıkmaktadır. Koordine aren grubu olan para-simene ait sinyaller ise 5.47, 5.42, 5.33 ve 5.19 ppm'de dubletler şeklinde belirmektedir.

Ru-2 kompleksi bir sonraki basamakta uç alkinler ile etkileştirilmiş ve para simen grubunun dekoordine olmasıyla oluşan koordinasyon boşluğuna alkin yapısının viniliden olarak katılmasıyla Şekil 4.42'de görülen 14 elektronlu rutenyum viniliden türevleri anlık olarak elde edilmiştir.

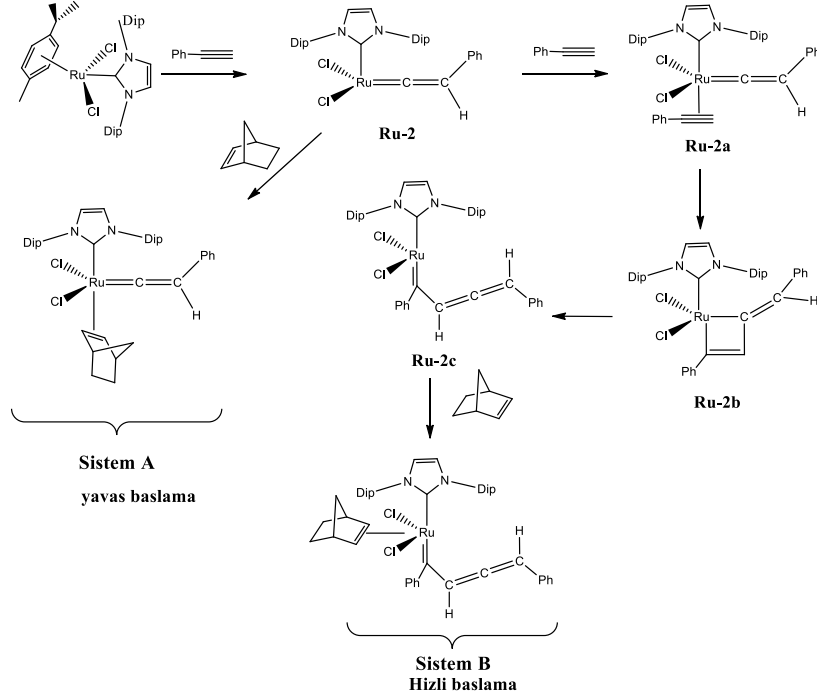


Şekil 4.42. Ru-2 kompleksinden rutenyum viniliden komplekslerinin eldesi

4.9. Ru-2 ve Alkin İkili Katalitik Sistemlerinin Organik Çözücü Ortamındaki ROMP Reaksiyonları

NHC-rutenyum aren bileşikleri sentez kolaylıkları, yüksek kararlılıkları ve katalitik çeşitliliklerinden dolayı katalitik kimyada önemli bir yere sahiptirler. Rutenyum viniliden, alleniliden ve indeniliden gibi çeşitli katalitik aktif ara ürünler rutenyum aren bileşiklerinin kullanımı ile elde edilebilmektedir. Çalışmanın bu kısmında rutenyum viniliden türevlerinin anlık olarak elde edilmesi için ikili $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})(\text{IPr})]$ /alkin katalitik sistemlerinin geliştirilmiştir. Metatez aktif türler para-simen ligandının dekoordine olması ve oluşan boşluğa uç alkinin koordine olmasıyla rutenyum viniliden türevleri elde edilmiştir. İkili sistem içerisindeki alkin değiştirilerek anlık oluşturulan reaktif türlerin aktiviteleri kontrol edilebilmektedir. Bu gelişmeye ek olarak ikili sistem içerisindeki alkin/Ru konsantrasyonu değiştirilerek katalizörün başlangıç basamak hızı kontrol edilebilmektedir. Şekil 4.43’de ön gördüğümüz katalizör sistemi için bir mekanizma döngüsü verilmiştir.

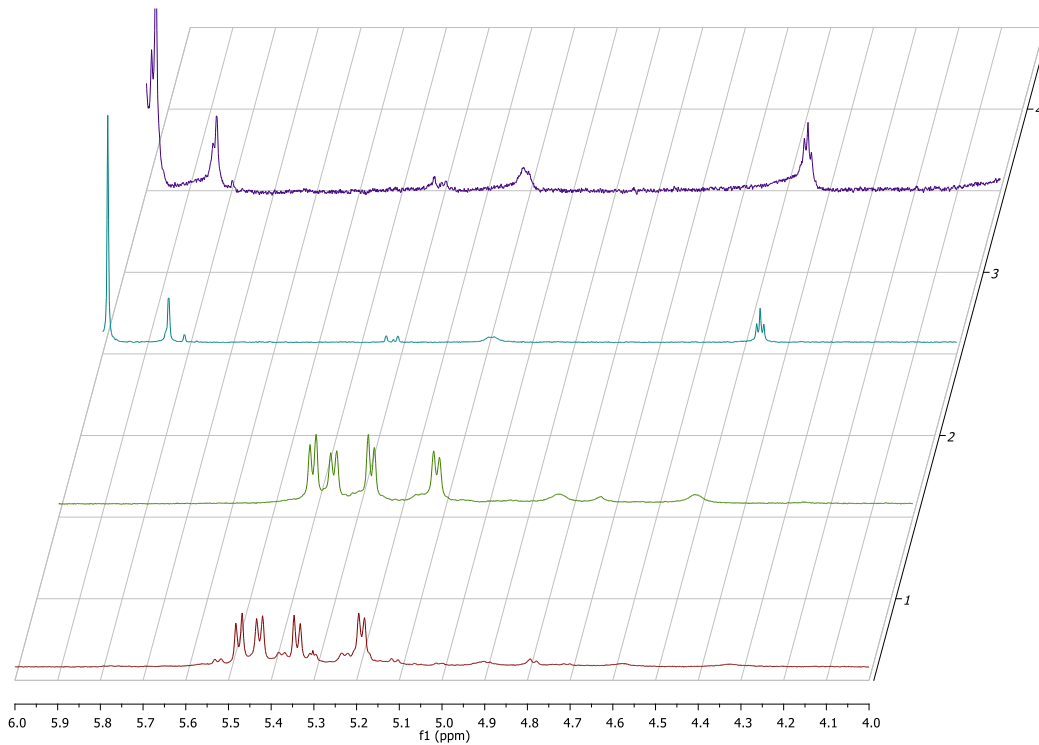
Dip: 2,6-disopropyl phenyl



Şekil 4.43. Ru-2/Alkin ikili sistemlerinin ROMP reaksiyonlarındaki olası reaksiyon mekanizması

Bu katalitik döngü izah edilecek olursa 18 elektronlu rutenyum aren-NHC (**Ru-2**) bileşiğimiz bir mol alkin ile etkileşmekte para simen grubu rutenyum merkezinden dekoordine olmakta, oluşan koordinasyon boşluğuna alkin rutenyuma koordine olarak 14 elektronlu rutenyum viniliden türevi oluşturmaktadır. Oluşan metatez aktif sistem norbornen türevi ile etkileşebilir [79]. Bu sistemin örnekleri Verpoort ve çalışma grubu tarafından verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalara bir katkı olarak bu çalışmada rutenyum viniliden ara ürünü fazladan bir mol alkin ile enin metatez reaksiyonlarına girmekte ve **Ru-2a** ve **Ru-2b** ara ürünleri üzerinden rutenosiklobüten halkası oluşturarak rutenyum alkiliden (**Ru-2c**) ara ürünü oluşmakta ve norbornen türevleri ile reaksiyona girerek polimerizasyon reaksiyonunu katalizlemektedir. Bu mekanizmaya benzer bir mekanizma Delaude ve Demonceau tarafından homobimetallik rutenyum viniliden kompleksleri için önerilmiştir [79-81]. Rutenyum alkiliden sistemlerinin rutenyum viniliden türevlerine göre daha aktif olduğu literatürde yapılan çalışmalardan bilinmektedir [80-82].

Önerilen mekanizmanın geçerliliğinin kontrol edilmesi için ^1H NMR metodu kullanılarak katalitik basamaklar NMR analizleri ile takip edilmeye çalışılmıştır. Bir NMR tüpü içersine **Ru-2** (0.014 mmol) alınmış ve CDCl_3 ile seyreltilmiştir. Bu çözeltinin üzerine fenil asetilen (0.028 mmol) eklenmiş ve belirli aralıklarla NMR spektrumları alınarak spektrumdaki yapısal değişiklikler incelenmiştir (Şekil 4.44)

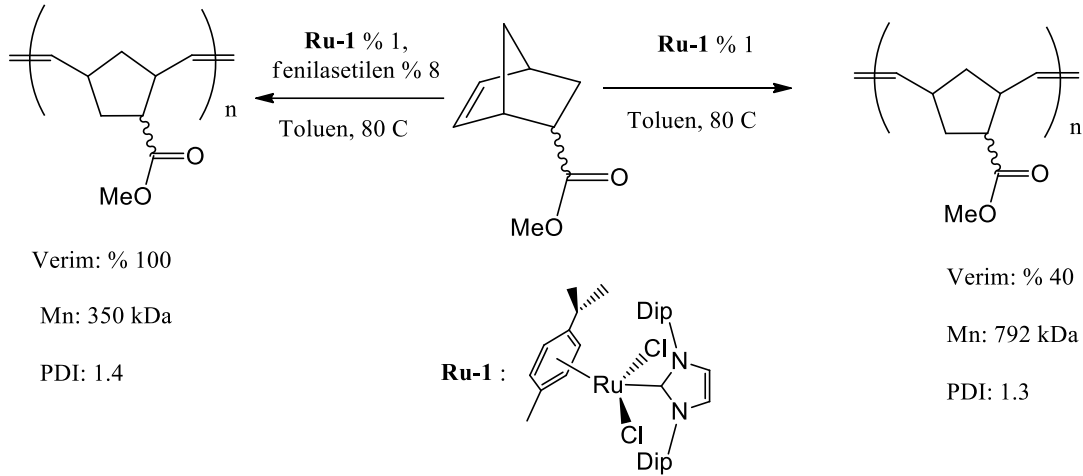


Şekil 4.44. ^1H NMR ile viniliden oluşum reaksiyonunun takip edilmesi

Koordine para-simen grubuna ait 5.50-5.20 ppm arasındaki dublet sinyaller takip edilerek para simen grubunun koordinasyon durumu takip edilmiştir. Bir süre sonra bu sinyallerde azalma olmakla beraber 4.38 ppm (t, $J=3.6$ Hz)'de viniliden protonuna ait sinyal belirmektedir. Bu sinyalin şiddeti artmakta fakat bir süre sonra viniliden türevlerinin rutenyum alkiliden türevlerine dönüşmesi ile şiddetinde azalma gözlemlenmektedir.

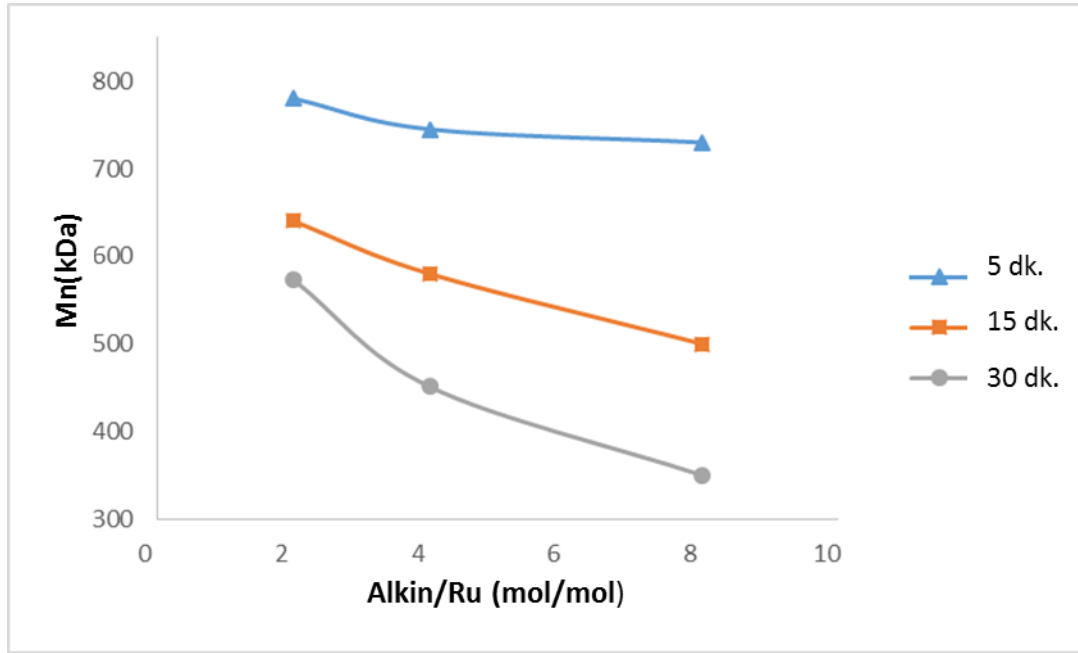
Yapılan kontrol deneylerinin ilkinde **Ru-2** katalizörü toluen ortamında 80 °C'de 5-norbornen-2-metilester ile reaksiyonu sokulmuştur (Şekil 4.45). ROMP polimeri % 40 verim ile yüksek molekül ağırlıklı olarak 792 kDa elde edilmiştir. Bu sonuçlar reaksiyonun kontrolsüz olarak ilerlediği ve metatez aktif türlerin düşük reaktivitelere sahip olduğunu

göstermektedir. Bu sisteme % 8 oranında fenilasetilen eklenmesiyle polimer % 100 verim değeri ile elde edilmiş ve molekül ağırlık 143 kDa'ya düşmüştür.



Şekil 4.45. Ru-2 varlığında alkin varlığında ve alkinsiz ortamda ROMP reaksiyonları

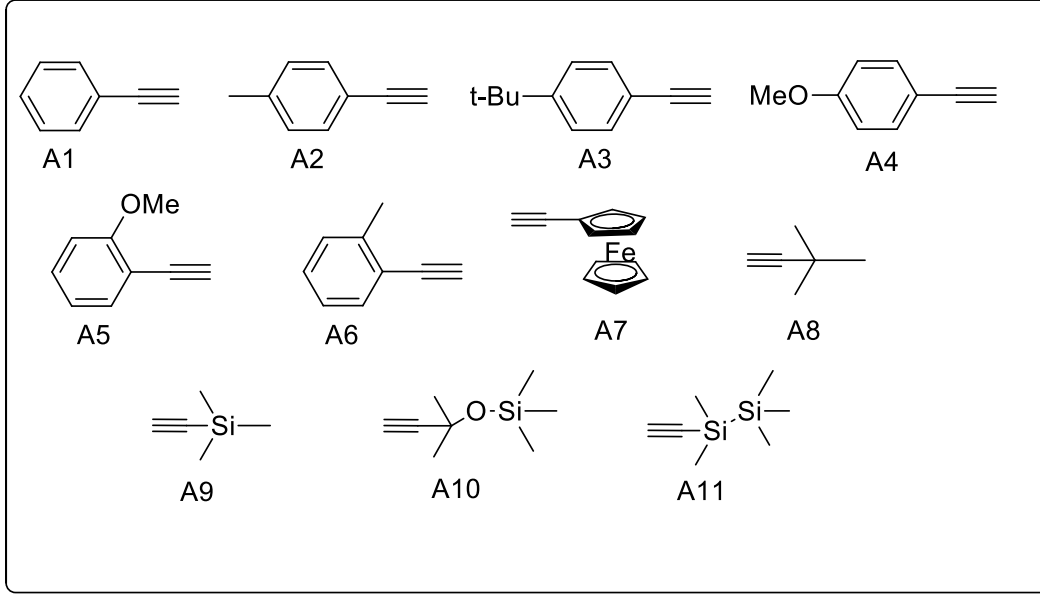
Sıradaki testlerde monomer eklenmeden önce NHC-rutenyum arene (**Ru-2**) ve alkin ikili sisteminin rutenyum viniliden oluşturması için gereken etkin reaksiyon süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla bir reaktöre **Ru-2** (% 0.5 mol) ve fenil asetilen (%1, % 2 veya % 4 mol) eklenmiş ve 2 ml toluene ile seyreltilmiştir. Bu karışım beş, onbeş ve otuz dakikalık sürelerle 85 °C'de reaksiyona sokulmuş ve sonrasında monomer, 5-norbornene-2-metilester eklenerek dört saat boyunca reaksiyona sokulmuştur (Figür 3).



Figür 3. Ru-2/Alkin sisteminde katalizör aktivasyon süresinin etkisi

Artan alkin/Ru oranının katalizörün başlangıç hızını arttıracığı bu başlangıç hızındaki artışa bağlı olarak elde edilecek ROMP polimerlerinin molekül ağırlıklarında keskin bir düşme gözleneceği düşünülmektedir. Yapılan deneylerde alkin/Ru oranı 2/1, 4/1 ve 8/1 olarak seçilmiş ve polimerler molekül ağırlıklarının (M_n) alkin/Ru oranına göre değişimi grafiğe dökülmüştür. (Figür 3). Figür 3’de de görülebileceği gibi rutenyum aren ve alkin 85 °C’de reaksiyon ortamına monomer eklenmeden önce beş dakika reaksiyona sokulduğunda ve sonrasında monomer eklenerek polimerizasyon reaksiyonu başlatıldığında ROMP polimerlerinin molekül ağırlık dağılımında herhangi bir değişim olmamakta ve 730-780 kDa aralığında polimerler elde edilmektedir. Polimerizasyon öncesi alkin-katalizör arasındaki reaksiyon süresi on beş dakikaya çıkarıldığında elde edilen polimerlerin molekül ağırlık aralığı 500-640 kDa olurken, reaksiyon süresi otuz dakikaya çıkarıldığında 350-570 kDa aralığında polimerler izole edilmiştir. Bu sonuçlar otuz dakika reaksiyon süresinin optimum reaksiyon süresi olduğunu belirtmektedir. Zira en geniş molekül ağırlık aralığı otuz dakikalık sürelerde elde edilmiştir.

İkinci aşamada alifatik ve aril uç grupları içeren alkinler bu katalitik sisteme adapte edilmiştir (Şekil 4.46). Alkin substituentinin değişmesiyle farklı reaktivitelere sahip aktif ara ürünler elde edilmeye çalışılmıştır. Bu alkin serisi Ru-2a bileşiği ile birlikte kullanılarak ROMP reaksiyonları farklı alkin/Ru oranlarında gerçekleştirilmiştir (Tablo 5).



Şekil 4.46. Ru-2/Alkin ikili sisteminde kullanılan alkin yapıları

Aril asetilen türevleri (A1-7) içeren ikili katalizör(Ru-2a ve alkin) sistemleri ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlık aralığı (M_n) 353-832 kDa'dır. Alkil asetilen (A8-11) kullanılarak elde edilen polimerlerin ise molekül ağırlık aralığı (M_n) 91-651 kDa'dır. Tablo 1 detaylı incelendiğinde (Tablo 1, deney 1) 2/1; fenilasetilen/Ru kullanılarak yapılan deney sonucu izole edilen polimerin M_n değeri 560 kDa iken fenilasetilen/Ru oranı 4/1 ve 8/1'e çıkarıldığında ise molekül ağırlıkları sırasıyla 451 ve 354 kDa değerlerine düşmektedir. Bu sonuç artan alkin/Ru oranının katalizörün başlangıç hızı üzerindeki etkisini gözler önüne sermektedir.

Tablo 5. Ru-2/Alkin ikili sistemleri varlığında ROMP reaksiyonları

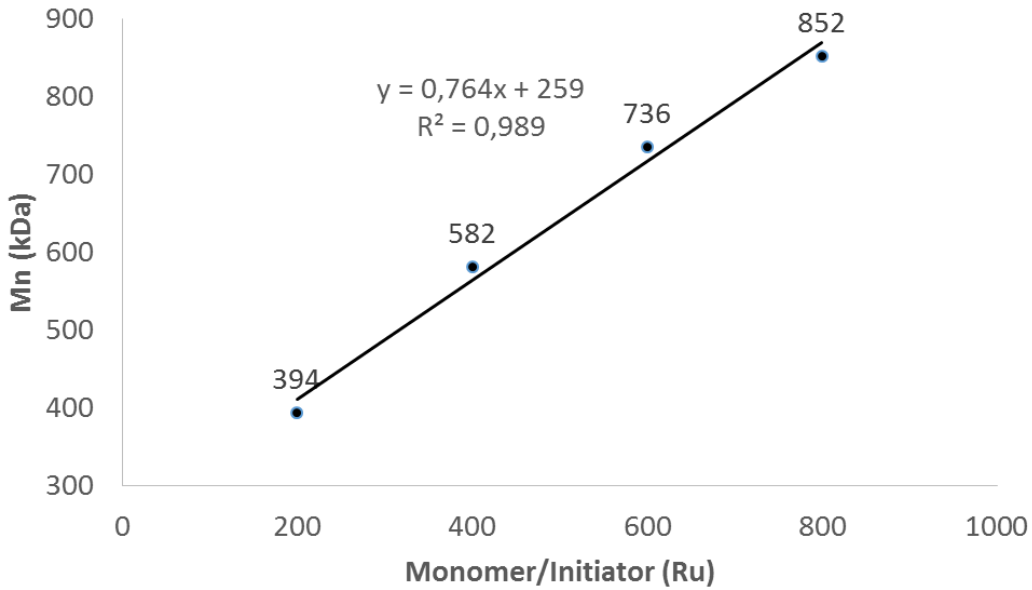
Deney ^a	Verim (%) ^b	Alkin	Alkin/Ru (mol/mol)					
			2/1 M _n (kDa) ^c	Đ ^d	4/1 M _n (kDa) ^c	Đ ^d	8/1 M _n (kDa) ^c	Đ ^d
1	90	A1	560	1.5	450	1.4	350	1.4
2	91	A2	564	1.5	370	1.4	230	1.4
3	99	A3	770	1.5	580	1.3	400	1.4
4	95	A4	730	1.8	540	1.3	270	1.4
5	90	A5	830	1.4	670	1.3	640	1.3
6	90	A6	700	1.6	680	1.7	640	1.8
7	89	A7	780	1.4	700	1.3	350	1.6
8	90	A8	620	1.4	220	1.6	160	1.6
9	95	A9	650	1.5	470	1.4	230	1.3
10	99	A10	520	1.4	440	1.3	350	1.5
11	99	A11	580	1.5	200	1.4	90	1.3

a)Bütün reaksiyonlar % 1 Ru-2, 1-4% alkin, 5-norbornen-2-metilester varlığında tolüen içerisinde 85 °C'de yürütülmüştür. Bütün deneylerde en düşük polimer verimi % 90 bulunmuştur. **b)** Ortalama verim **c)** THF içerisinde gerçekleştirilen GPC analizleri ile poli(metilmetakrilat) standartlarına karşı belirlenmiştir. **d)** heterojenlik indeks değerleri

14 elektronlu rutenyum viniliden ara ürünleri sentez sırasında aromatik aril alkinler veya sterik engelli alkil asetilenler kullanılarak kararlı hale getirilebilir. Uç aril asetilenlerde fenil grubu üzerindeki substituentin konumu kararlılığı belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Çalışmanın bu kısmında para ve orto substituent içeren aril alkinler; 4-etinil-toluen (A2), 2-etinil-toluen (A6), 4-etinil-anizol (A4) ve 2-etinil-anizol (A5) kullanılarak ROMP reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Tablo 5, Deney 2-4-5-6). Orto-substituent içeren aril alkinler (A6 ve A5) ile ROMP reaksiyonu kontrolsüz bir şekilde yürürken, para-substituentler içeren aril alkinler (A2- A4) ile reaksiyon kontrollü bir şekilde yürümektedir.

Artan monomer/başlatıcı oranlarında polimerin molekül ağırlığındaki lineer

artış polimerizasyon reaksiyonunun kontrollü bir şekilde yürüdüğünü bizlere göstermektedir. Bu amaçla geliştirilen katalizör sisteminin polimerizasyon reaksiyonunu kontrollü bir şekilde yürütüp yürütmediği ROMP reaksiyonunun değişik monomer/başlatıcı oranlarında tekrar edilmesi ile kontrol edilmiştir (Figür 4). Yapılan kontrol deneylerinde alkin olarak fenil asetilen (% 2) kullanılmıştır. Monomer/Katalizör oranı 200/1, 400/1, 600/1 ve 800/1 seçilerek yapılan deneylerde lineer bir doğru elde edilmiştir (R^2 : 0.989).



Figür 4. Değişen monomer (mol)/katalizör(mol) yüklemelerinin Mn üzerindeki etkisi

4.10. Ru-2 ve Alkin İkili Katalitik Sistemlerinin Su Ortamındaki Emulsiyon ROMP Reaksiyonları

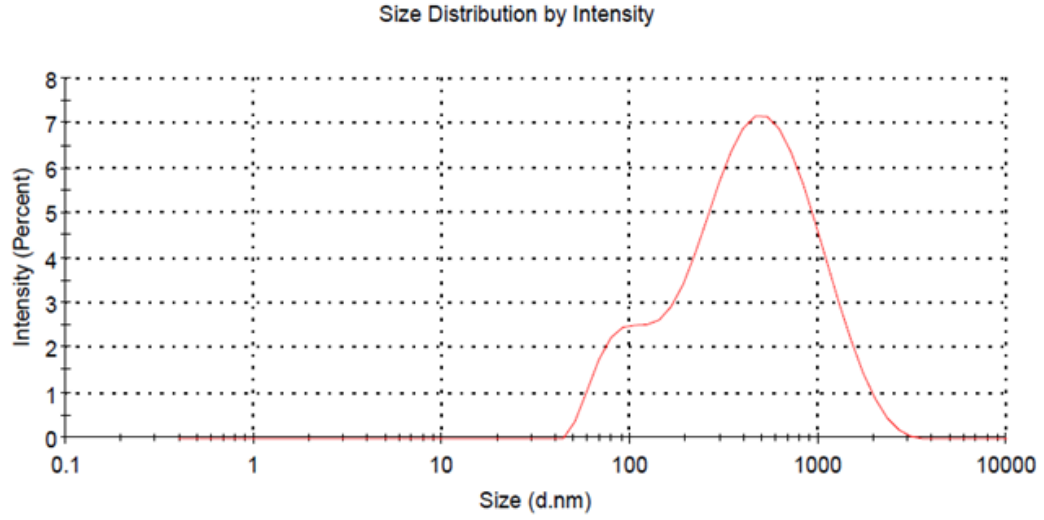
Emulsiyon ROMP reaksiyonları monomerin su ortamında daha homojen dağıtılması için non-iyonik bir yüzey aktif madde olan “synperonic F108” (Tablo 6) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktif türler farklı bir reaktörde molce % 0.5 **3b** ve % 4 fenil asetilen tolüen içerisinde 85 °C’de karıştırılarak oluşturulmuştur. Otuz dakikalık bir reaksiyon süresinin sonunda, katalizör çözeltisi kütlece % 5 oranında synperonic F108

içeren M monomerinin sulu emülsiyon karışımının üzerine damla damla eklenmiştir. Ekleme sonunda reaksiyon karışımı 85 °C'de 8 saat boyunca 1000 rpm'lik sabit karıştırma hızında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımından alınan örnekler DLS ile analiz edilmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir. DLS analizlerinde herhangi bir koloidal oluşuma rastlanmamıştır. Yapılan ilk denemede ortalama 142 ± 5 nm parçacık boyutuna sahip kararlı bir emülsiyon (M_n : 110 kDa) elde edilmiştir. Reaksiyon farklı fenilasetilen/Ru oranlarıyla; 8/1, 4/1 ve 2/1, tekrar edilmiş ve sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. 142, 192 ve 245 nm ortalama parçacık boyutlarına sahip kararlı emülsiyonlar 8/1, 4/1 ve 2/1 fenilasetilen/Ru oranlarında elde edilmiştir (Şekil 4.47, 4.48, 4.49 ve 4.50). Sonuçlar incelendiğinde artan molekül ağırlıklarına bağlı olarak ortalama parçacık boyutu da artmaktadır. Aynı reaksiyon alkin kullanılmadan yalnızca katalizör olarak Ru-2 varlığında tekrarlanmış ve 320 kDa M_n değerine ve ortalama 540 nm parçacık boyutuna sahip polimer emülsiyonu elde edilmiştir.

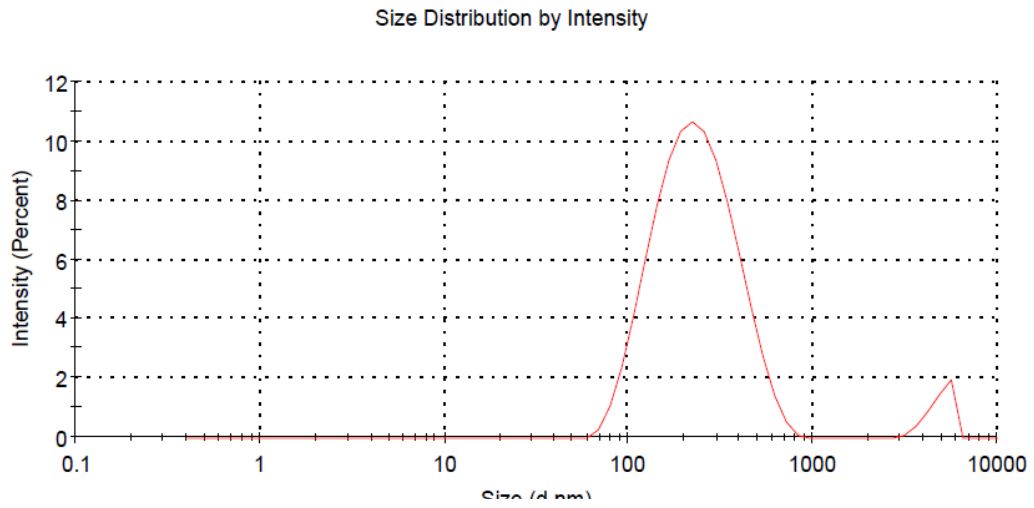
Tablo 6. Ru-2 katalizörü varlığında emülsiyon ROMP reaksiyonları

0.5 % Ru-2, 1-4 % fenilasetilen yüzey aktif madde 5 % 85°C, 1000 rpm M Yüzey aktif madde : $\text{H} \left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_x \left(\text{CH}_2 \right)_y \left(\text{CH}_2 \right)_z \text{OH} \right]$ Synperonic					
Deney ^a	Fenilasetilen/Ru	Verim %	M_n (kDa) ^b	$\bar{D}$	D_p (nm) ^c
1	8	90	110	1.21	142 ± 5
2	4	80	190	1.18	192 ± 4
3	2	80	280	1.32	245 ± 5
4	-	55	320	1.60	540 ± 8

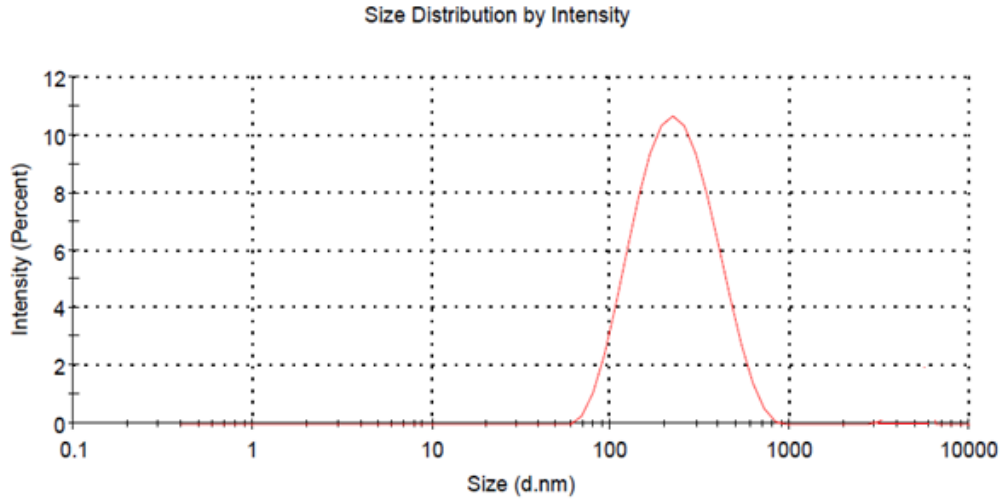
a) Deney detayları "deneysel kısım"da verilmiştir. b) GPC ile poli(metilmetakrilat) standartlarına karşı THF içerisinde ölçülmüştür. c) Ortalama Parçacık boyutları DLS analizleri ile su içerisinde ölçülmüştür.



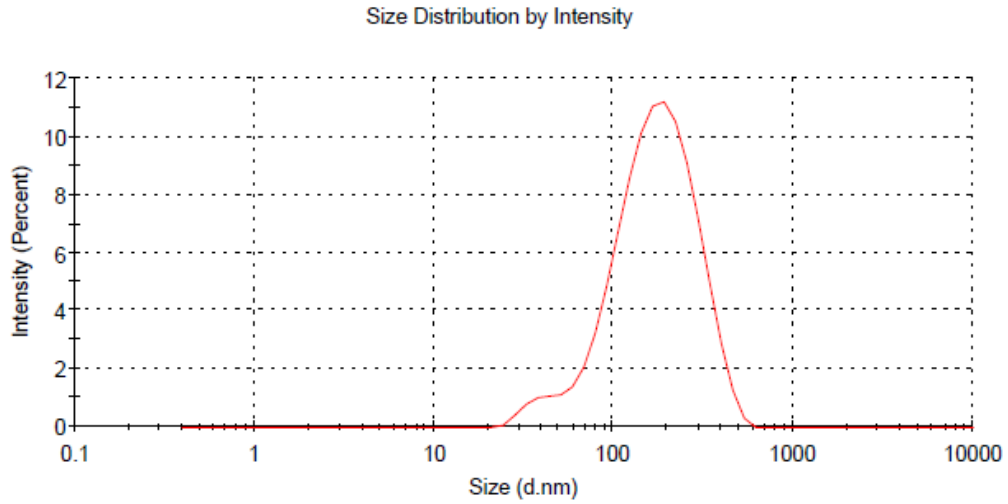
Şekil 4.47. Ortalama parçacık boyutu 540 nm olan poli(M) emulsiyonun DLS analizleri



Şekil 4.48. Ortalama parçacık boyutu 245 nm olan poli(M) emulsiyonun DLS analizleri



Şekil 4.49. Ortalama parçacık boyutu 192 nm olan poli(M) emulsiyonun DLS analizleri



Şekil 4.50. Ortalama parçacık boyutu 142 nm olan poli(M) emulsiyonun DLS analizleri

4.11. Ru-3 ve Ru-4 Komplekslerinin Sentezi

Çalışmanın bu kısmında aktivitesi kontrol edilebilir poli-(N-vinil-imidazol) destekli rutenyum alkiliden bileşikleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu katalizörlerin aktiviteleri

Chemical structures of complexes 1, 2, 3a-c, 4, and 5 are shown.

1: A ruthenium complex with a chiral ferrocenyl ligand. The ferrocene backbone is substituted with a CH_2OPEG group and a $\text{CH}_2\text{OPEG}-\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{N}=\text{N}$ group. The ruthenium center is coordinated by a phenyl group, a chloride ligand, and two bipyridine-like ligands.

2: A ruthenium complex with a chiral ferrocenyl ligand. The ferrocene backbone is substituted with an OPEG group. The ruthenium center is coordinated by a phenyl group, a chloride ligand, and two bipyridine-like ligands.

3a-c: A ruthenium complex with a chiral ferrocenyl ligand. The ferrocene backbone is substituted with a R group. The ruthenium center is coordinated by a phenyl group, a chloride ligand, and two bipyridine-like ligands.

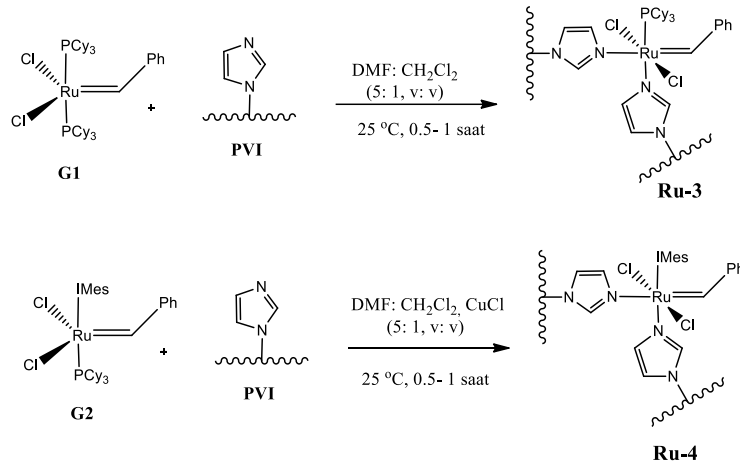
4: A ruthenium complex with a chiral ferrocenyl ligand. The ferrocene backbone is substituted with a PCy_3 group. The ruthenium center is coordinated by a phenyl group, a chloride ligand, and two bipyridine-like ligands.

5: A ruthenium complex with a chiral ferrocenyl ligand. The ferrocene backbone is substituted with a NMe_2 group. The ruthenium center is coordinated by a phenyl group, a chloride ligand, and two bipyridine-like ligands.

Hans ve çalışma grubu yaptıkları bir başka çalışmada ise 1-metilimidazol yerine para-N,N-dimetil amino piridin bileşiğini kullanmışlar ve asidik ortamda active edilen yeni bir katalizör sistemi geliştirmişlerdir. Şekil 4.51’de 4 numaralı katalizör çalışmamız için bir prototip teşkil etmiş ve 1-metil imidazol yerine poli-(N-vinil-imidazol) kullanımı ile benzer

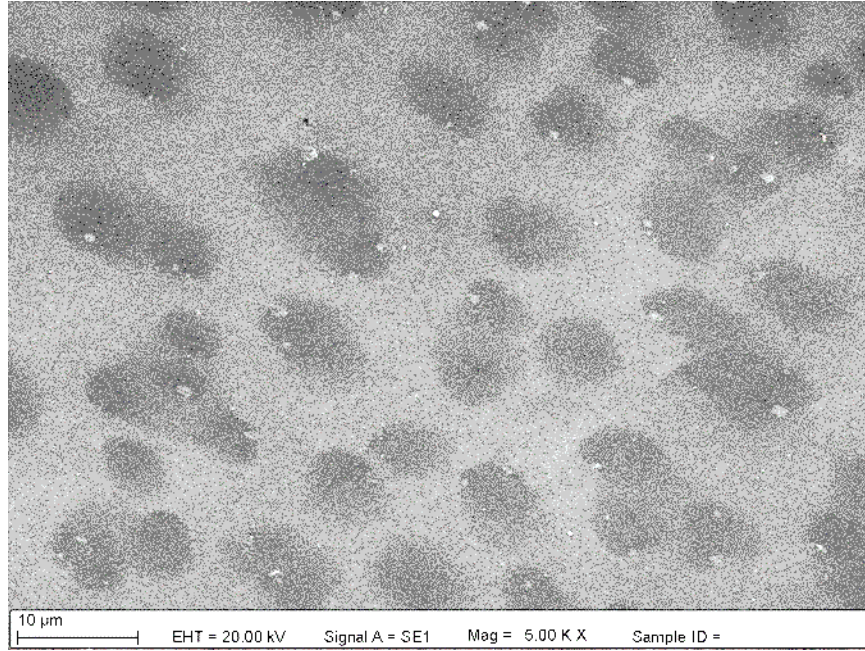
bir sistemin su ortamında yapılacak olan olefin metatez reaksiyonlarında kullanılabileceği ön görülmüştür. Bu amaçla poli(N-vinil-imidazol) radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve M_n : 11,000 Da değerine sahip polimer yapıları izole edilmiştir.

Daha sonra Grubbs 1nci ve 2nci nesil katalizörleri bu polimerlerin üzerine DMF/CH₂Cl₂ ortamında immobilize edilmiştir (Şekil 4.52). Reaksiyon sonucunda Grubbs 1nci nesil destekli katalizör parlak yeşil renkte, Grubbs 2nci nesil destekli katalizör ise bordo-siyah renkli katılar olarak izole edilmiştir. Reaksiyona girmemiş katalizörler yıkanarak ayrılmış ve kurutulmuştur. PVI destekli katalizörlerdeki rutenyum içerikleri ICP-MS ve EDX ile ölçülmüş ve Ru-3 katalizörü için 0.471 mmol Ru/g katalizör, Ru-4 için ise 0.430 mmol Ru/g katalizör olarak belirlenmiştir.

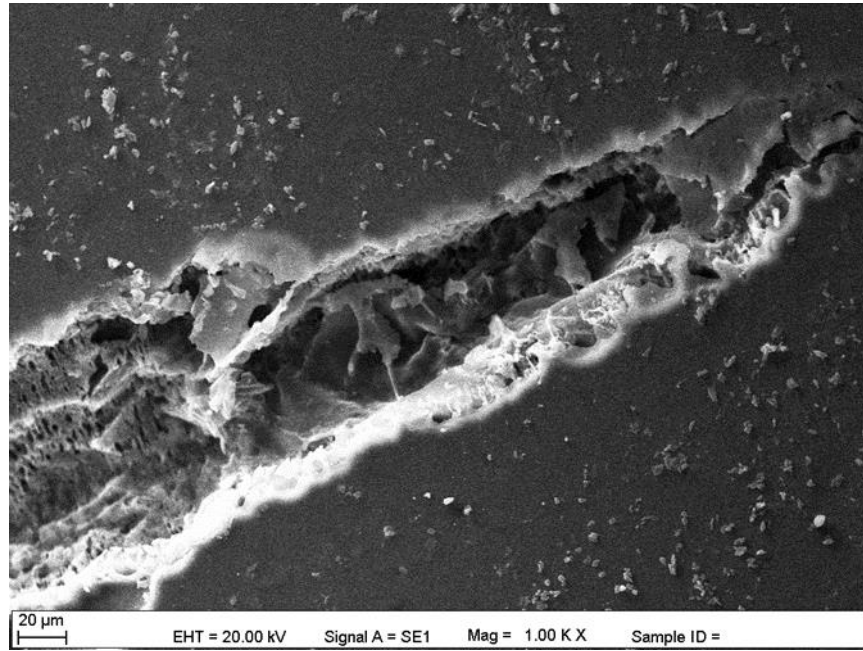


Şekil 4.52. Ru-3 ve Ru-4 katalizörlerinin sentez reaksiyonları

Elde edilen katalizörlerin yüzeyleri SEM-EDX analizleri ile belirlenmiş, rutenyumun katalizör içerisinde homojen dağıtıldığı ispat edilmiştir (Şekil 4.53 ve 4.54).

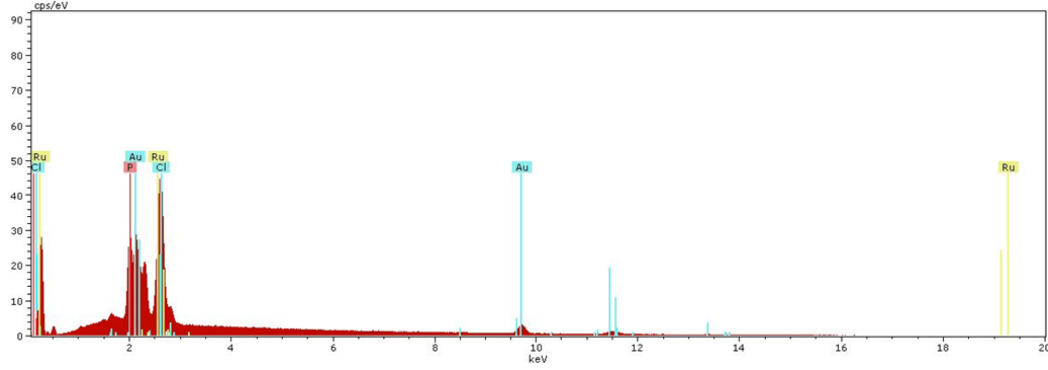


Şekil 4.53. Ru-3 katalizörünün SEM görüntüleri



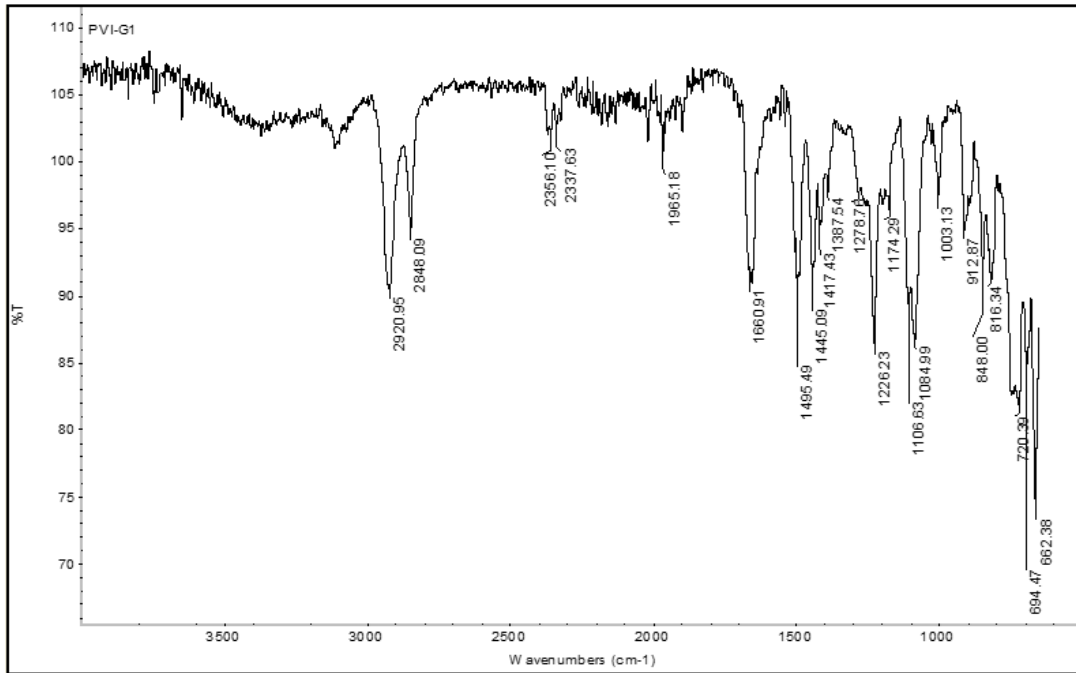
Şekil 4.54. Ru-3 Bileşiğinin SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden de görülebilineceği gibi ince bir polimer film yüzeyi üzerine homojen dağıtılmış rutenyum katalizörleri görülmektedir. Yüzeyin yüksek oranda rutenyum içerdiği ise SEM görüntüsü alınan bölgenin EDX spektrumları ile desteklenmiştir (Şekil 4.55). EDX analizlerinde yüzeyin yüksek oranda Ru, P ve Cl içerdiği görülmüştür.

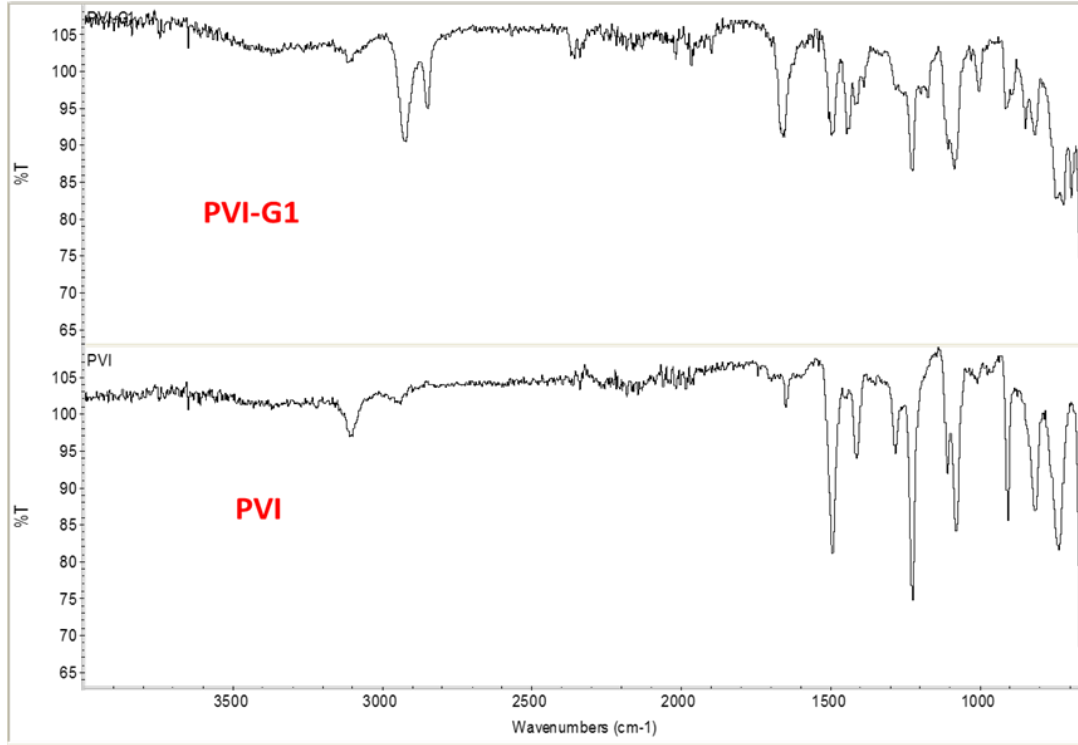


Şekil 4.55. Ru-3 katalizörünün EDX spektrumu

Ru-3 kompleksinin ve PVI'nın FT-IR spektrumları birbirleriyle karşılaştırılmışlardır (Şekil 4.56 ve 4.57). İlgili spektrum incelendiğinde serbest PVI'da 1647 cm^{-1} 'de çıkan C=C gerilim piki, Ru-3 kompleks spektrumunda 1660.9 cm^{-1} bölgesine kaymıştır. Serbest PVI'nın spektrumunda 1495 cm^{-1} 'de çıkan C=N titreşim sinyali Ru-3 spektrumunda imin grubunun rutenyum merkezine koordinasyonu sonucu 1445 cm^{-1} bölgesine kaymaktadır.

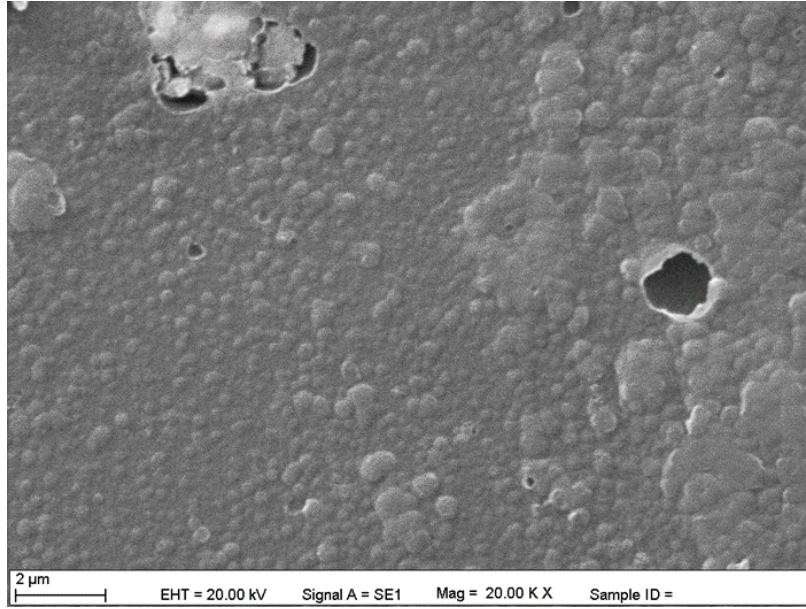


Şekil 4.56. Ru-3 katalizörünün FT-IR spektrumu



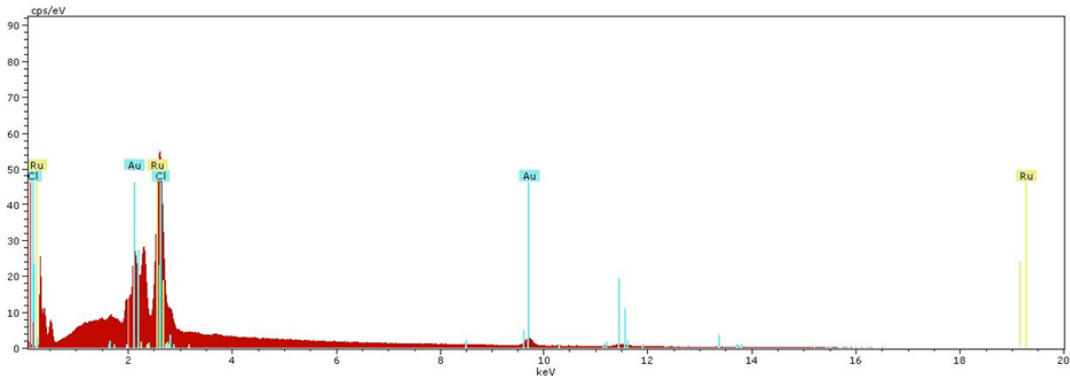
Şekil 4.57. Ru-3 katalizörünün kıyaslamalı FT-IR spektrumu

Ru-4 katalizörü ise Grubbs ikinci nesil katalizörünün benzer bir şekilde PVI üzerine immobilize edilmiştir. İlk prosedüre ek olarak bu sentez sırasında fosfin ligandının uzaklaştırılması ve koordinasyon etkinliğinin artırılması amacıyla Cu(I)Cl bileşiği kullanılmıştır. Elde edilen bordo-siyah filmler SEM (Şekil 4.58), EDX, FT-IR ve ICP-MS ile karakterize edilmiştir.



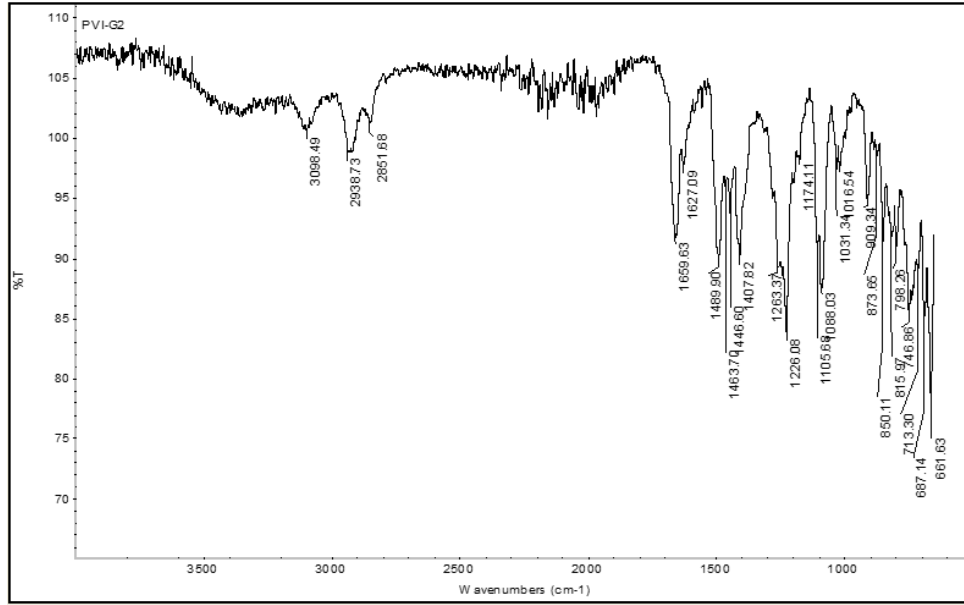
Şekil 4.58. Ru-4 katalizörünün SEM görüntüleri

Ru-4 bileşiğinin EDX spektrumu incelendiğinde ise fosfin grubuna ait sinyallerin tamamen kaybolduğu görülmüştür (Şekil 4.59). Bu polimer yüzeyinde reaksiyona girmemiş hiçbir G2 katalizörünün kalmadığını ve imidazol gruplarına koordine olan katalizörlerin fosfin ligandı ile tamamen yer değiştirdiğini göstermektedir.

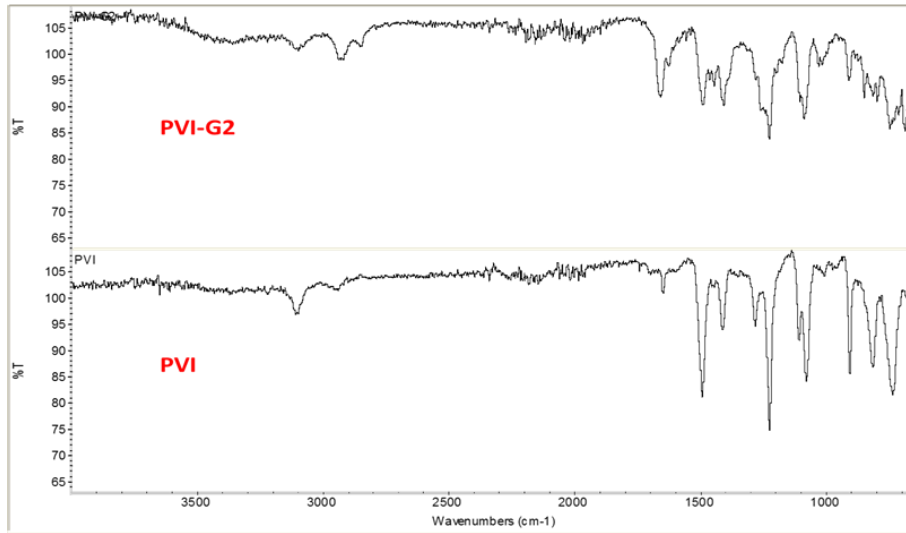


Şekil 4.59. Ru-4 katalizörünün EDX spektrumu

Ru-4 kompleksinin ve PVI'nin FT-IR spektrumları birbirleriyle karşılaştırılmışlardır (Şekil 4.60 ve 4.61). İlgili spektrum incelendiğinde serbest PVI'da 1647 cm^{-1} 'de çıkan C=C gerilim piki, Ru-4 kompleks spektrumunda 1627.0 cm^{-1} bölgesine kaymıştır. Serbest PVI'nin spektrumunda 1495 cm^{-1} 'de çıkan C=N titreşim sinyali Ru-4 spektrumunda imin grubunun rutenyum merkezine koordinasyonu sonucu 1463 cm^{-1} bölgesine kaymaktadır.



Şekil 4. 60. Ru-4 katalizörünün FT-IR spektrumu

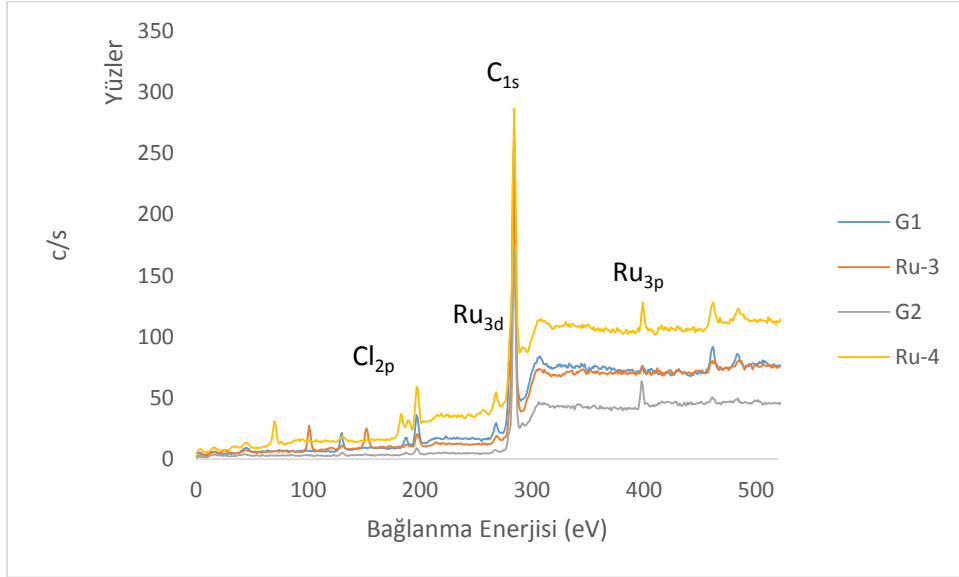


Şekil 4.61. Ru-4 katalizörünün kıyaslamalı FT-IR spektrumu

Ru-3 ve Ru-4 kompleksleri XPS metotlarıyla karakterize edilmiş (Şekil 4.62) ve Ru_{3d} sinyalleri Grubbs birinci ve ikinci nesil XPS Ru_{3d} sinyal değerleriyle karşılaştırılmıştır (Tablo 7).

Tablo 7. Ru-3 ve Ru-4 komplekslerinin XPS analiz sonuçları

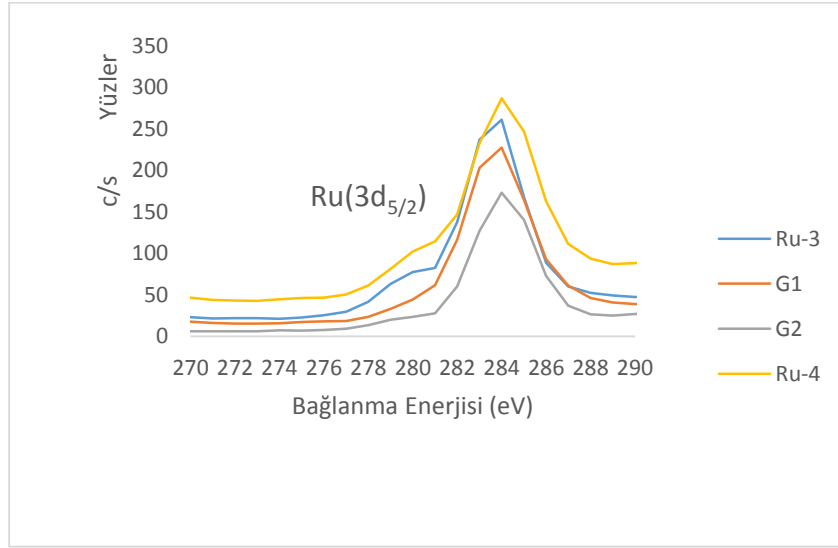
Element	G1 (eV)	Ru-3 (eV)	G2 (eV)	Ru-4 (eV)
Ru_{3d} (5/2)	280.407	280.772	280.441	280.841
Ru_{3p} (3/2)	462.730	462.978	462.128	462.482
Cl_{2p}	197.360	197.532	197.210	197.591



Şekil 4.62. Ru-3 ve Ru-4 komplekslerinin XPS spektrumları

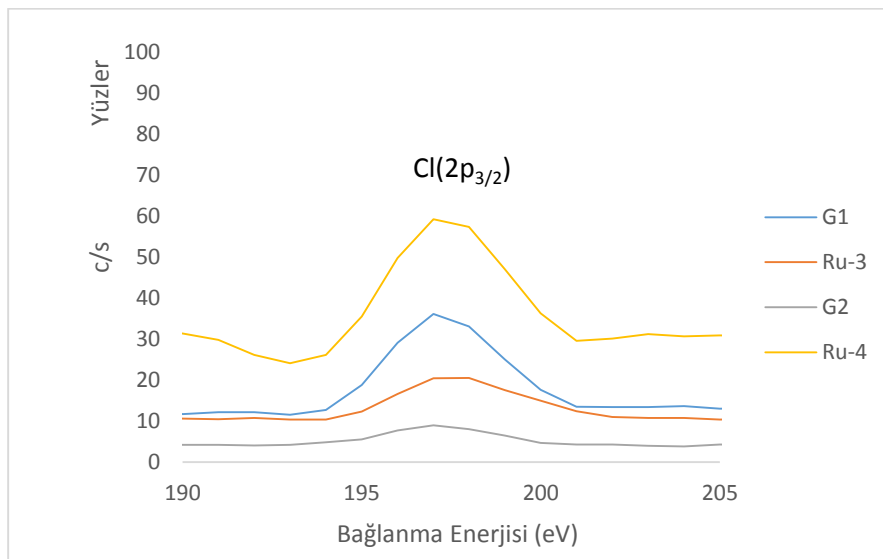
Rutenyum bileşiklerinin XPS spektrumları ile ilgili literatür incelendiğinde Ru(3d_{5/2}): 280.100 eV değerinde ($\Delta=4.75$ eV) belirdiği görülmektedir [85]. Spektrumun ilgili bölgesi incelendiğinde (Tablo 7) Grubbs birinci nesil (G1) katalizörüne ait Ru(3d_{5/2}) sinyali 280.407 eV çıkmaktadır. G1 katalizörü PVI üzerine desteklendiğinde Ru-3 kompleksinde Ru(3d_{5/2}) sinyali 280.772 eV'a kaymaktadır. G2 katalizöründe Ru(3d_{5/2}) değeri 280.441

eV'da çıkarken PVI destekli Ru-4 kompleksinde bu değer 280.841 eV'ya kaymaktadır (Şekil 4.63).



Şekil 4.63. Ru-3 ve Ru-4 komplekslerinin XPS spektrumları Ru_{3d5/2} bölgesi

XPS spektrumlarında Cl(2p_{3/2}) sinyalleri (Tablo 7) incelendiğinde ise G1, Ru-3, G2 ve Ru-4 komplekslerinde bu sinyaller sırasıyla 197.36, 197.53, 197.21 ve 197.59 eV değerlerinde gözlemlenmiştir (Şekil 4.64).



Şekil 4. 64. Ru-3 ve Ru-4 komplekslerinin XPS spektrumları Cl_{2p3/2} bölgesi

4.12. Ru-3 ve Ru-4 Komplekslerinin Halka Kapanma Metatez (RCM) Uygulamaları

Katalizörler Ru-3 ve Ru-4 karakterize edildikten sonra ilk aktivite testleri Ru-3 katalizörü kullanılarak dietildiallilmalonatın RCM reaksiyonu üzerinde test edilmiştir. Katalizör normal koşullar altında metatez inaktiftir. Reaksiyon ortamına HCl eklenmesi ile katalizör aktif hale gelmektedir. Bu aktivasyon basamağı polimer zinciri üzerindeki imidazol azot gruplarının protonlanması ile olmaktadır.

Tablo 8. Ru-3 Varlığında DEDAM substratının RCM Reaksiyonları

Deney ^a	Çözücü	HCl/Ru	Sıcaklık(°C)	Zaman	Dönüşüm ^b %
1	CH ₂ Cl ₂	-	25	24	0
2	CH ₂ Cl ₂	-	25	24	0
3	Toluen	-	25	24	0
4	Toluen	-	80	24	0
5	Su	-	25	24	0
6	Su	-	80	24	0
7	CH ₂ Cl ₂	2	25	24	1
8	Toluen	2	25	24	2
9	Su	2	25	24	5
10	CH ₂ Cl ₂	25	25	24	80
11	Toluen	25	25	24	60
12	Su	25	25	24	100

a) Deney koşulları için deneysel kısmına bakınız.

b) Yüzde dönüşüm GC-MS ve ¹H NMR analizleri ile belirlenmiştir.

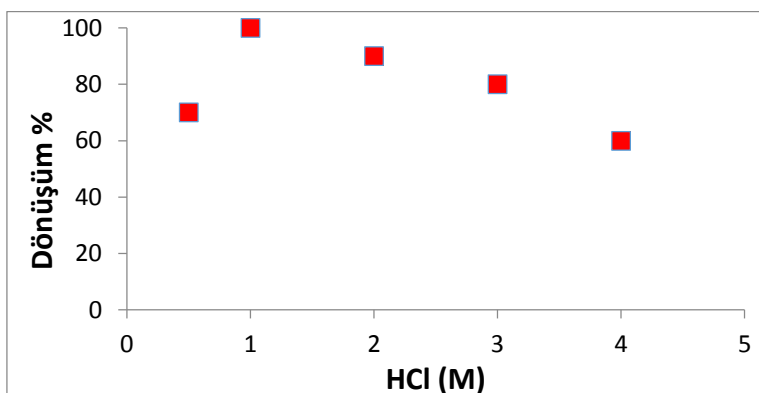
Protonlanan imidazole grupları rutenyum merkezinden ayrılarak olefinin koordine olabileceği koordinasyon boşlukları oluşturmaktadır. İlk katalitik testler çeşitli çözücüler kullanılarak % 1 Ru yüklemesi ile gerçekleştirilmiştir (Tablo 8). Kullanılan çözücüler arasından suyun en etkin çözücü olduğu saptanmıştır. Suyun toluene ve diklorometana kıyasla daha yüksek dönüşüm değerleri vermesinin sebebi destek malzemesi olan PVI'nın suda şişebilme özelliğidir. Suda şişen polimer substratın difüzyon hızını arttırmakta ve böylelikle reaksiyon sırasındaki dönüşüm değerlerini etkilemektedir. Sıradaki çalışmada ise katalizör aktivasyonu üzerinde kullanılan asit yapısının etkisi sistematik olarak incelenmiştir (Tablo 9). Asit olarak 1 M'lık çözeltiler halinde HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, CH₃COOH ve CCl₃COOH kullanılmıştır. Organik asitler varlığında hiçbir dönüşüm gözlemlenmezken, poliasitlerin bu reaksiyonu sırasıyla % 73 ve % 43 dönüşüm değerlerinde yürüttüğü tespit edilmiştir. Test edilen asitler arasında yalnızca HCl varlığında tam dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi için 1, 2, 3, 4 ve 5 M HCl çözeltileri kullanılmış ve değişik konsantrasyonlarda asit kullanımı ile başlatılan RCM reaksiyonlarındaki dönüşüm değerleri ölçülmüştür (Grafik 2).

0.5 M asit kullanarak yapılan RCM testlerinde katalizörün tam aktive olmadığı ve dönüşüm değerinin % 70'de kaldığı gözlemlenmiştir. 1 M HCl kullanıldığında ise hedef ürüne tam dönüşüm sağlanmıştır. Asit konsantrasyonun dereceli olarak artırılması dönüşüm değerlerini düşürmüştür. Bu sonuçlar belirli bir konsantrasyonun üzerinde katalizörün dekompoze olduğunu göstermekte ve en ideal asit konsantrasyonunun 1 M olduğunu göstermektedir.

Tablo 9. Dönüşüm Üzerinde Asit Yapısının Etki

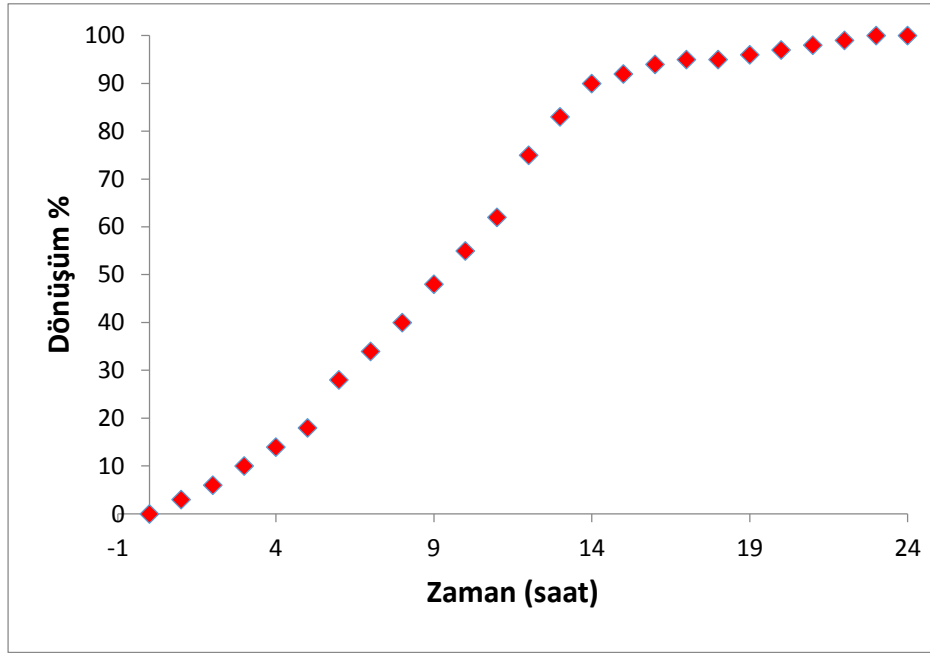
Deneme ^a	Asit (1 M)	Asit: Ru (mol: mol)	Zaman (saat)	Dönüşüm %
1	HCl	25	24	100
2	H ₃ PO ₄	25	48	73
3	H ₂ SO ₄	25	48	43
4	CH ₃ COOH	25	96	0
5	CCl ₃ COOH	25	96	0

a)Yüzde dönüşüm GC-MS ve ¹H NMR analizleri ile belirlenmiştir



Grafik 2. Asit konsantrasyonunun Ru-3 tarafından katalizlenen RCM reaksiyonları üzerindeki etkisi

1 M HCl kullanımı ile RCM deneyleri tekrar edilmiş ve bu deneylerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda bir reaksiyon kinetik grafiği oluşturulmuştur. Reaksiyon 24 saat sonunda tam dönüşüm değerlerine ulaşmaktadır. Reaksiyon hızlı bir başlangıç basamağını takip eden yavaş bir ilerleme basamak hızına sahiptir (Grafik 3).

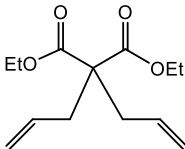
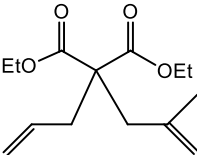
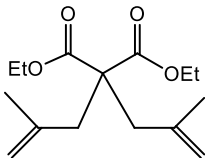
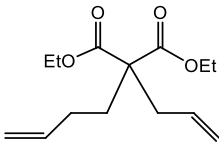


Grafik 3. Ru-3 varlığında gerçekleşen RCM reaksiyon kinetiği

Optimum reaksiyon koşulları ve parametreleri belirlendikten sonra sterik engelli substratların RCM reaksiyonları Ru-3 ve Ru-4 varlığında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 3’de verilmiştir.

Sterik engeli düşük S1 ve S4 substratları hem Ru-3 hem de Ru-4 varlığında % 100 dönüşüm değeri ile RCM ürünü verirken, sterik engeli göreceli olarak yüksek olan S2 ve S3 ile Ru-3 ve Ru-4 katalizörleri varlığında yürütülen RCM reaksiyonları sırasıyla % 20 ve % 65 dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Sterik engeli yüksek S3 substratı ile Ru-3 katalizörü sadece % 0.5’lik dönüşüm değeri sağlarken, Ru-4 ile % 10 dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

Tablo 10. Ru-3 ve Ru-4 varlığında RCM Reaksiyonları

Deney	Substrat	Katalizör	Zaman(saat)	Dönüşüm % ^a
1	 S1	Ru-3	24	100
2	S1	Ru-4	24	100
4	 S2	Ru-3	24	20
		Ru-4	24	65
5	 S3	Ru-3	24	< 0.5
		Ru-4	24	10
6	 S4	Ru-3	24	100
		Ru-4	24	100

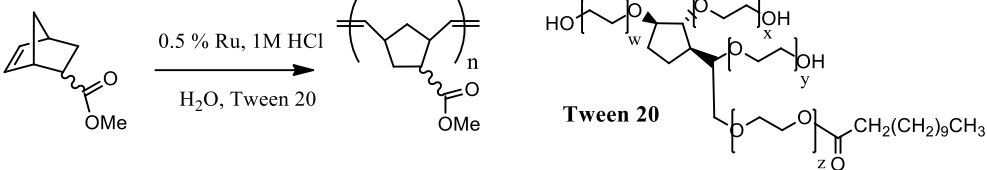
a) Yüzde dönüşüm GC-MS ve ¹H NMR analizleri ile belirlenmiştir

4.13. Ru-3 ve Ru-4 Komplekslerinin ROMP Uygulamaları

Ru-3 ve Ru-4 katalizörlerinin aktivitelerinin RCM reaksiyonları üzerinde tanımlanması sonrasında katalizörlerin aktiviteleri su ortamında ROMP reaksiyonları üzerinde denenmiştir (Tablo 11). Bu çalışmada polimerin reaksiyon esnasında çökmesini engellemek amacıyla yüzey aktif Tween20 bileşiği kullanılmıştır. Değişen HCl/Ru oranlarının polimer molekül ağırlığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıkları GPC analizleri ile poli(metilmetakrilat) standartlarına karşı ölçülmüştür.

Ru-3 katalizörünün kullanıldığı reaksiyonlarda ilk denemeler yüzey aktif madde kullanılmadan su ortamında molce 1 % Ru-3 ve monomer olarak metil-5-norbornen-2-karboksilat yüklemesiyle yapılmıştır. 440 kDa ve 2.94 heterojenlik indeksine sahip polimerler izole edilmiştir (Tablo 11). Yüzey aktif malzemeler kullanıldığında ise polimer ağırlığı ve heterojenlik indeks değerleri düşmüştür. HCl/Ru oranı 25'den 125'e basamak basamak çıkarılmış ve polimer polimerin molekül ağırlığı 370 kDa'dan 170 kDa'ya kadar düşürülmüştür. Ru-4 kullanılarak yapılan çalışmalarda ise daha dar bir polimer molekül ağırlık değerleri elde edilmiştir. Yüzey aktif malzeme kullanılmadan yapılan deneylerde 640 kDa gibi büyük bir molekül ağırlığına sahip bir ROMP polimeri izole edilmiştir. Yüzey aktif malzeme kullanıldığında ise molekül ağırlığı dramatik bir şekilde 268 kDa'a düşmüştür. HCl/Ru oranı değiştirildiğinde ise molekül ağırlığı 268 kDa'dan 102 kDa'ya kadar düşmüştür. Elde edilen bu sonuçlar bu katalizörün aktivitesinin ROMP reaksiyonları üzerinde kontrol edilebildiğini göstermektedir.

Tablo 11. Ru-3 ve Ru-4 varlığında kontrollü ROMP reaksiyonları

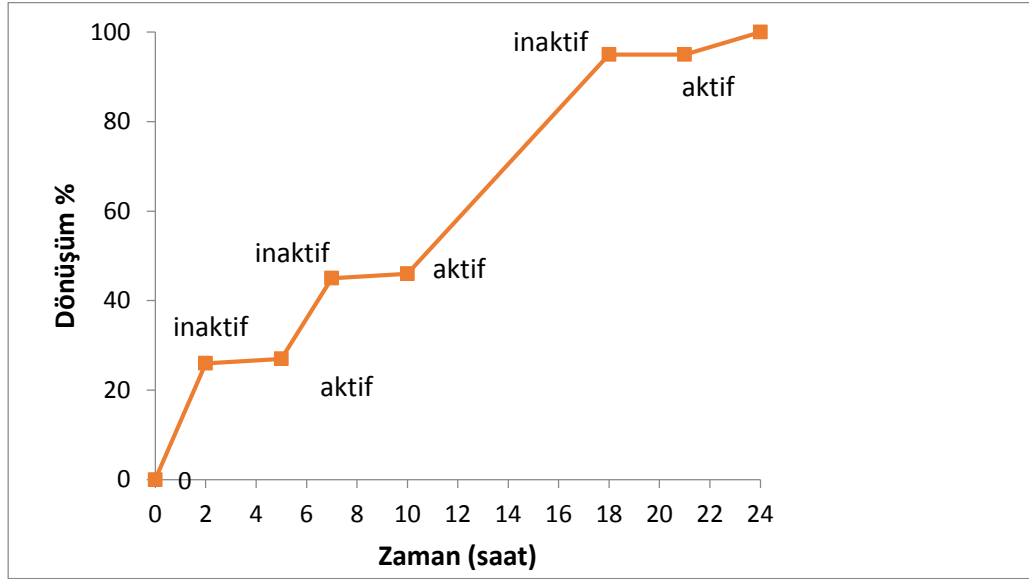
						
Deney ^a	Katalizör	Yüzey aktif	HCl/Ru	Verim %	M ^b _n	PDI ^b
1	Ru-3	-	25	90	440	2.94
2	Ru-3	T20	25	92	370	1.30
3	Ru-3	T20	50	96	288	1.40
4	Ru3	T20	75	95	200	1.30
5	Ru-3	T20	125	90	170	1.13
6	Ru-4	-	25	98	640	2.80
7	Ru-4	T20	25	97	268	1.75
8	Ru-4	T20	50	100	218	1.31
9	Ru-4	T20	75	98	160	1.46
10	Ru-4	T20	125	94	102	1.26

a) Deney detayları “deneysel” kısımda verilmiştir.

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

4.14. Ru-4 Katalizörünün Kontrollü Aktivasyon Çalışmaları: Aç-kapa Reaksiyonları

Katalizörün aktivite parametreleri RCM ve ROMP reaksiyonları üzerinde denendikten sonra metatez aktif/inaktif türler arasında geçiş yapıp yapılamayacağı araştırılmıştır (Figür 5). Bu amaçla verilen standart prosedür uygulanarak dietildialil malonat bileşiğinin RCM reaksiyonları Ru-4 (% 1) varlığında HCl (1 M) eklenmesi ile su ortamında başlatılmıştır. Belirli aralıklarla dönüşümler ölçülmüş ve reaksiyon 1 M KOH çözeltisi eklenerek durdurulmuştur. Dönüşüm değerleri incelendiğinde KOH eklenmesi ile katalizörün tamamen metatez inaktif türlere dönüştüğü saptanmıştır. Bu metotla reaksiyon üç tur açılıp-kapatılmıştır.



Figür 5. Ru-4 katalizörünün kontrollü aktivasyon çalışmaları: Aç-kapa reaksiyonları

5. SONUÇLAR

Sonuç olarak, bu çalışmada aktivitesi kontrol edilebilen üç farklı sınıf rutenyum katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Bu katalizör sistemlerinin ilkinde rutenyum indeniliden bazlı katalizörler imidazol substitue grubu içeren iki dişli (N, O) Schiff bazları ile modifiye edilmiştir. İkinci katalitik sistemde ise N-heterosiklik karben içeren monometalik rutenyum aren kompleksi (Ru-2) ve uç alkinlerden oluşan ikili bir katalitik sistem geliştirilmiş ve 14 elektron içeren yeni rutenyum viniliden kompleksleri reaksiyon ortamında anlık olarak üretilmiştir. Bu katalitik sistemde aktivite kontrolü alkin substituentinin değiştirilmesi ve alkin/Ru mol oranının değiştirilmesi ile sağlanmaktadır. Üçüncü sistemde ise Grubbs birinci ve ikinci nesil katalizörleri poli(N-vinil-imidazol) bileşiği üzerine desteklenerek “latent” özellik gösteren yeni iki heterojen katalizör (Ru-3 ve Ru-4) elde edilmiştir.

İlk çalışmalarda ticari olarak Umicore M1 adıyla bilinen $[RuCl_2(Indeniliden)(PCy_3)_2]$ formülüne sahip birinci nesil rutenyum indeniliden kompleksi imidazol substitue iki dişli Schiff baz (N, O) ligantı ile modifiye edilmiş ve literatürde daha önce sentezlenmemiş yeni bir latent katalizör (Ru-1) geliştirilmiştir. Bu katalizör sistemi normal şartlar altında olefin

metatez reaksiyonlarına karşı inaktifken asit ilavesi ile aktif hale gelmektedir. Katalizör aktivasyonu için bir mekanizma önerilmiş ve önerilen bu mekanizma ^1H NMR analizleriyle desteklenmiştir. Dietildialilmalonat bileşiğinin RCM reaksiyonları molce % 1'lik katalitik yüklemeler ile diklorometan çözücüsü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon normal şartlar altında yürütüldüğünde sadece % 2'lik bir dönüşüm değeri gözlemlenmiştir. Reaksiyon ortamına HCl (1 M)/Ru mol oranı 2/1 olacak şekilde asit ilave edildiğinde ise % 100 dönüşüm ile hedef halka kapanma ürünü elde edilmiştir. Bu sonuçların ışığında sterik engeli değişen dietildilalilmalonat türevleri (S1-4) sentezlenmiş ve RCM substratlarının sterik engellerinin Ru-1 katalizörünün aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaları takiben metil-5-norbornen-2-karboksilat (M) monomerinin ROMP reaksiyonları ilk olarak organik çözücü (diklorometan) ortamında molce % 1'lik katalitik yüklemeler ile gerçekleştirilmiştir. Asit ilave edilmeden yapılan ilk deneyde herhangi bir aktivasyon gözlemlenmemiştir. Reaksiyon HCl/Ru mol oranının sırasıyla 2/1, 5/1, 20/1 ve 40/1'a çıkarılmasıyla tekrar edilmiş ve her bir reaksiyonda % 99'un üzerinde dönüşüm değeri sağlanırken, HCl/Ru mol oranının artışıyla ROMP polimerlerinin molekül ağırlıkları (M_n) 240 kDa'dan 102 kDa'ya kadar düşmüştür. Bunu takip eden çalışmalarda ise emülsiyon ROMP reaksiyonları non-iyonik yüzey aktif maddelerin (Tween 20) kullanımı ile su ortamında gerçekleştirilmiş ve değişen HCl/Ru mol oranına bağlı olarak 125 kDa ile 250 kDa arasında M_n değerleri kontrol edilmiştir. Bu molekül ağırlık kontrolü sırasında emülsiyon içerisindeki nano parçacık boyutu polimerlerin molekül ağırlıklarından bağımsız olarak 10-21 nm arasında sabit kaldığı görülmüştür. Ru-1 varlığında gerçekleşen emülsiyon ROMP reaksiyonlarında polimerlerin molekül ağırlıklarının HCl/Ru mol oranıyla kontrol edilirken parçacık boyutunun 10-21 nm gibi bir aralıkta sabit kalıyor olması literatürde bir ilktir. Ru-1 katalizörü silika jelle karşı yüksek afinite göstermektedir ve dietildialilmalonat bileşiğinin 500 ppm Ru yüklemesiyle başlatılan RCM reaksiyonu sonucu elde edilen diklorometan ve toluen çözeltileri silika jelden geçirildiğinde son ürün çözeltisindeki Ru konsantrasyonunun 1 ppm'e kadar düştüğü görülmüştür. Aktivite kontrolü, silika jel afinitesi ve hem organik hem de su ortamında ROMP reaksiyonlarının kontrol edilebilir olması gibi özellikler literatürde ilk kez bu çalışma sayesinde tek bir katalizör bünyesinde toplanmıştır.

Çalışmanın ikinci basamağında ise NHC içeren rutenyum aren/alkin ikili katalitik sistemlerinin kullanılmasıyla ROMP polimerlerinin molekül ağırlıkları kontrol edilmiştir. Bir önceki basamakta HCl/Ru mol oranıyla gerçekleştirilen bu kontrol çalışmanın bu safasında alkin/Ru mol oranının değiştirilmesi ile kontrol edilmiştir. Bu strateji rutenyum aren ve uç alkinlerin kullanılmasıyla reaksiyon ortamında anlık olarak 14 elektronlu rutenyum viniliden türevlerinin oluşturulmasını içermektedir. Mekanizma ^1H NMR analizleriyle ispatlanmıştır. Alkin gruplarına bağlı substituentlerin değiştirilmesi ile farklı aktivitelere sahip ara ürünler elde edilmiş ve bu aktivite değişikliklerin bir sonucu olarak M_n değerleri birbirinden farklı ROMP polimerleri elde edilmiştir. Bir sonraki kısımda ise ikili sistemi oluşturan alkin/Ru mol oranları değiştirilmiş ve artan alkin konsantrasyonu ile M_n değişimleri ilişkilendirilmiştir. Farklı aril ve alkil asetilen türevleri ve Ru-2 kompleksi ile birlikte kullanılarak n metil-5-norbornen-2-karboksilat monomerinin ROMP reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu ROMP reaksiyonlarında alkin yapısının ve alkin/Ru mol oranının değiştirilmesi ile ROMP polimerlerinin molekül ağırlıkları (M_n) 91-832 kDa aralığında kontrol edilmiştir. Bu kontrol aralığı literatürde kontrol sağlanabilen en geniş aralıktır ve bu kapsamda yapılan bu çalışma literatürde ilktir. İkili katalitik sistemin aktivitesi emülsiyon ROMP reaksiyonları üzerinde denenmiş ve parçacık boyutu 150-250 nm arasında değişen ROMP polimerleri kontrollü olarak 110-280 kDa (M_n) aralığında izole edilmiştir. Rapor edilen bu sonuç literatürde rutenyum aren bileşikleriyle su ortamında yapılan ilk aktivite kontrollü emülsiyon ROMP reaksiyonudur.

Çalışmanın son aşamasında ise Grubbs birinci ve ikinci nesil katalizörleri poli(N-vinilimidazol) üzerine desteklenerek 18 elektron içeren yeni heterojen “latent” katalizörler (Ru-3 ve Ru-4) geliştirilmiştir. Bu katalizörler su ortamında çalışmaktadır ve literatürde aktivitesi kontrol edilebilen ilk destekli rutenyum metatez katalizörleridir. Dietildialilmalonat bileşiğinin RCM reaksiyonları Ru-3 ve Ru-4 varlığında su ortamında yürütülmüş ve asit yokluğunda 24 saat sonunda sadece % 2 dönüşüm değeri elde edilmiştir. Reaksiyon ortamına HCl asit ilavesi ile katalizör aktif hale geçmiş ve % 100 dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Su ortamında non-iyonik yüzey aktif madde (Tween 20) kullanılarak yapılan ROMP reaksiyonlarında ise polimerlerin M_n değerleri HCl/Ru oranının değiştirilmesi ile 102-440 kDa aralığında kontrol edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] (a) Grubbs, R.H., *Handbook of Metathesis*, Vol. I, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**. (b) Grubbs, R.H., Olefin Metathesis, *Tetrahedron*, 60, 7117–7140, **2004**
- [2] (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**.
- [3] Casey, C. Y., 2005 Nobel Prize in Chemistry. Development of the Olefin Metathesis Method in Organic Synthesis, *Journal of Chemical Education*, 83, 192, **2006**
- [4] Monfette S., Fogg D. E., Equilibrium Ring-Closing Metathesis, *Chemical Reviews*, 109, 3783, **2009**
- [5] Connon S. J., Blechert S., Recent Developments in Olefin Cross-Metathesis, *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 1900, **2003**
- [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] Calderon, N., Olefin Metathesis Reaction, *Accounts of Chemical Research*, 5, 127–32, **1972**.
- [10] Sanford, M.S., Henling, L.M., Day, M.W., Grubbs, R.H., *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 3451 – 3452, **2001**
- [11] 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**.

- [12] a) Gallivan, J.P., Jordan, J.P., Grubbs, R.H., Tetrahedron Letters, 46, 2577–2580, 2005. b) Huang, J., Schanz, H.J., Stevens, E.D., Nolan, S.P., Organometallics, 18, 5375 – 5380, **1999**.
- [13] Nguyen ST, Johnson LK, Grubbs RH, Ziller JW. Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Norbornene by a Group VI11 Carbene Complex in Protic Media, Journal of American Chemical. Society, 114, 3974–3975, **1992**
- [14] Schwab P, Grubbs R. H., Ziller J. W., Synthesis and Applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity, Journal of American Chemical Society, 118, 100–110, **1996**.
- [15] a) Weskamp T, Schattenmann W. C., Spiegler M., Herrmann W. A., A Novel Class of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis, Angewandte Chemie International Edition, 37, 2490–2493, **1998**. b) Ritter T, Day M. W., Grubbs R. H., Rate Acceleration in Olefin Metathesis through a Fluorine–Ruthenium Interaction, Journal of American Chemical Society, 128, 11768–11769, **2006**
- [16] Sanford M. S., Love J. A., Grubbs R. H., A Versatile Precursor for the Synthesis of New Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts, Organometallics, 20, 5314–5318, **2001**
- [17] Leuthäuser S., Schmidts V., Thiele C. M., Plenio H., π -Face Donor Properties of N-Heterocyclic Carbenes in Grubbs II Complexes, Chemistry: A European Journal, 14, 5465–5481, **2008**
- [18] Dunbar M. A., Balof S. L., Roberts A. N., Valente E. J., Schanz H. J., pH-Responsive Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts: Controlled Ring-Opening Metathesis Polymerization in Alcoholic and Aqueous Media upon Acid Addition, Organometallics, 30, 199–203, **2011**
- [19] Vehlow K, Wang D., Buchmeiser M. R., Blechert S., Alternating Copolymerizations Using a Grubbs-Type Initiator with an Unsymmetrical, Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligand, Angewandte Chemie International Edition, 47, 2615–2618, **2008**.
- [20] Lynn, D. M., Mohr B., Grubbs R. H., Henling L. M., Day, M. W., Water-Soluble Ruthenium Alkylidenes: Synthesis, Characterization and Application to Olefin Metathesis in Protic Solvents, Journal of American Chemical Society, 122, 6601–6609, **2000**

- [21] Roberts A. N., Cochran A. C., Rankin D. A., Lowe A. B., Schanz H. J., Benzyldiene-Functionalized Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts for Ring-Opening Metathesis Polymerization in Organic and Aqueous Media, 26, 6515, **2007**
- [22] Balof S. L., Yu B., Lowe A. B., Ling Y., Zhang Y., Schanz H. J., Ru-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing pH-Responsive N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: Activity Control via Degree of Protonation, European Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 1717, **2009**
- [23] Wakatsuki Y., Koga N., Yamazaki H., Morokuma K., Acetylene π -Coordination, Slippage to σ -Coordination, and 1,2-Hydrogen Migration Taking Place on a Transition Metal. The case of a Ru(II) Complex as Studied by Experiment and ab Initio Molecular Orbital Simulations, Journal of American Chemical Society, 116, 8105–8111, **1994**
- [24] Katayama H., Ozawa F. Convenient Routes to Vinylidene ruthenium Dichlorides with Basic and Bulky Tertiary Phosphine Ligands (PPr_3 and PCy_3), Organometallics, 17, 5190–5196, **1998**
- [25] Saoud M., Romerosa A., Peruzzini M., Water-Soluble Ruthenium Vinylidene and Allenylidene Complexes: Potential Catalysts for Ring-Opening Metathesis Organometallics, 19, 4005–4007, **2000**
- [26] Katayama H., Wada C., Taniguchi K., Ozawa F., Effect of Substituents on the Formation of Vinylideneruthenium(II) Complexes, Organometallics, 21, 3285–3291, **2002**
- [27] Ciardi C., Reginato G., Gonsalvi L., de los Rios I., Romerosa A., Peruzzini M., Ruthenium(II) π -Alkyne and Vinylidene Complexes Derived from Glycoynitols: New Precursors for Water-Soluble Unsaturated Carbenes, Organometallics, 23, 2020–2026, **2004**
- [28] Selegue J. P., Synthesis and structure of $[\text{Ru}(\text{C}_3\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)_2(\text{Cp})][\text{PF}_6]$, a cationic diphenylallenylidene complex, Organometallics, 1, 217–218, **1982**.
- [29] Lozano-Vila A. M., Monsaert S., Bajek A., Verpoort F., Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Derived from Alkynes Chemical Reviews, 110, 4865–4909, **2010**

- [30] Harlow KJ, Hill AF, Wilton-Ely JDET. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 1999, 285–291, **1999**
- [31] Fürstner A., Guth O., Duffels A., Seidel G., Liebl M., Gabor B., Mynott R., Indenylidene Complexes of Ruthenium: Optimized Synthesis, Structure Elucidation, and Performance as Catalysts for Olefin Metathesis—Application to the Synthesis of the ADE-Ring System of Nakadomarin A, Chemistry: A European Journal, 7, 4811–4820, **2001**
- [32] Jafarpour L., Schanz H. J., Stevens E. D., Nolan S. P., Indenylidene–Imidazolylidene Complexes of Ruthenium as Ring-Closing Metathesis Catalysts, Organometallics, 18, 5416–5419, 1999
- [33] Jimenez LR, Gallon BJ, Schrodi Y., A Most Convenient and Atom-Economic Preparation of a Highly Active Ring-Closing Metathesis Catalyst, Organometallics, 29, 3471–3473, **2010**
- [34] Kabro A., Roisnel T., Fischmeister C., Bruneau C., Ruthenium–Indenylidene Olefin Metathesis Catalyst with Enhanced Thermal Stability, Chemistry: A European Journal, 16, 12255–12261, **2010**, b) Monsaert S, Lozano Vila AM, Drozdak R, van der Voort P, Verpoort F., Latent olefin metathesis catalysts Chemical Society Reviews, 38, 3360–3372, **2009**.
- [35] Drozdak R., Allaert B., Ledoux N., Dragutan I., Dragutan V., Verpoort F., Indenylidene-Ruthenium Complexes Bearing Saturated N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Catalytic Investigation in Olefin Metathesis Reactions, Coordination Chemistry Reviews, 249, 3055–3074, **2005**.
- [36] a) Chang S., Leroy J. II, Chunming W., Lawrence M. H., Grubbs R. H., Synthesis and Characterization of New Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Bidentate Schiff-Base Ligands, Organometallics, 17, 3460–3465, **1998**. b) Sanford M. S., Love J. A., Grubbs R. H., A Versatile Precursor for the Synthesis of New Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts, Organometallics 2001, 20:5314–5318.
- [37] Ledoux N, Allaert B, Schaubroeck D, Monsaert S, DrozdakR, van der Voort P, Verpoort F., In situ generation of highly active olefin metathesis initiators, Journal of Organometallic Chemistry, 691, 5482–5486, **2006**.

- [38] Monsaert S, Drozdak R, Verpoort F., Chemistry Today, 26, 93–96, **2008**
- [39] Hendrick P. M. S., Drozdak R., Verpoort F., Martins J. C., Assignment and conformational investigation of asymmetric phenylindenylidene ruthenium complexes bearing N,O-bidentate ligand, Magnetic Resonance in Chemistry, 48, 443–449, **2010**.
- [40] Drozdak R, Nishioka N, Recher G, Verpoort F., Latent Olefin Metathesis Catalysts for Polymerization of DCPD, Macromolecular Symposia, 293, 1–4, **2010**.
- [41] Opstal T, Verpoort F., Easily accessible and robust olefin-metathesis catalysts based on ruthenium vinylidene complexes, Journal of Molecular Catalysts A: Chemical, 200, 49–61, **2003**
- [42] Opstal T, Verpoort F., Ruthenium Indenylidene and Vinylidene Complexes bearing Schiff Bases: Potential Catalysts in Enol-Ester Synthesis, Synlett 2002:935–941, **2002**.
- [43] Delaude, L., Demonceau, A., Retracing the evolution of monometallic ruthenium-arene catalysts for C-C bond formation, Dalton Transactions, 41, 9257, **2012**.
- [44] Therrien B., Functionalised η^6 -arene ruthenium complexes, Coordination Chemistry Reviews, 253- 493, **2009**.
- [45] Demonceau A., Noels A. F., Saive E., Hubert A. J., Ruthenium-catalysed ring-opening metathesis polymerization of cycloolefins initiated by diazoesters, 76, 123, **1992**
- [46] Karlen T., Ludi A., Mühlebach A., Bernhard P., Pharisa C., Photoinduced Ring Opening Metathesis Polymerization (PROMP) of Strained Bicyclic Olefins with Ruthenium Complexes of the Type $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru } \eta^6\text{arene}_2)]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{NC-R})_6]^{2+}$, Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 33, 1665, **1995**
- [47] Demonceau A., Stumpf A. W., Saive E., Noels A. F., Novel Ruthenium-Based Catalyst Systems for the Ring-Opening Metathesis Polymerization of Low-Strain Cyclic Olefins 30, 3127, **1997**
- [48] Demonceau A, Noels A. F., Saive E., Hubert A. J., Visible light induced ring-opening metathesis polymerisation of cyclooctene, Chemical Communications, 2001, 986, **2001**

- [49] Opstal T., Couzhez K., Verpoort F., Easily Accessible Ring Opening Metathesis and Atom Transfer Radical Polymerization Catalysts based on Arene, Norbornadiene and Cyclooctadiene Ruthenium Complexes Bearing Schiff Base Ligands, *Advance Synthesis and Catalysis*, 345, 393, **2002**
- [50] a) Castarlenas R., Vovard C., Fischmeister C., Dixneuf P. H., Allenylidene-to-Indenylidene Rearrangement in Arene-Ruthenium Complexes: A Key Step to Highly Active Catalysts for Olefin Metathesis Reactions, *Journal of American Chemical Society*, 128, 4079, **2006** b) Castarlenas R., Semeril D., Noels A. F., Demonceau A., Dixneuf P. H., Allenylidene-ruthenium-arene precatalyst for ring opening metathesis polymerisation (ROMP), *Journal of Organometallic Chemistry*, 663, 235, **2002**
- [51] Maj A. M., Delaude L., Demonceau A., Noels A. F., Synthesis of N-heterocyclic carbene precursors bearing biphenylunits and their use in ruthenium-catalyzed ring-opening metathesis polymerization, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 3048, **2007**
- [52] Özdemir İ., Demir S., Çetinkaya B., Topuet L., Castarlenas R., Fischmeister C., Dixneuf P. H., Chelating η^6 -Arene- η^1 -carbene Ligands in Ruthenium Complexes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2862, **2007**
- [53] a) Semeril D., Cleran M., Perez A. J., Bruneau C., Dixneuf P. H., Synthesis of six-membered cyclic siloxanes via enyne metathesis with a ruthenium catalyst generated in situ, 190, 9, **2002** b) Semeril D., Bruneau C., Dixneuf P. H., Imidazolium and Imidazolinium Salts as Carbene Precursors or Solvent for Ruthenium-Catalysed Diene and Enyne Metathesis, 344, 585, **2002**
- [54] Louie J., Grubbs R. H., Highly Active Metathesis Catalysts Generated In Situ from Inexpensive and Air-Stable Precursors, *Angewandte Chemistry International Edition*, 40, 247, **2001**
- [55] Semeril D., Bruneau C., Dixneuf P. H., Imidazolium and Imidazolinium Salts as Carbene Precursors or Solvent for Ruthenium-Catalysed Diene and Enyne Metathesis, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 344, 585, **2002**
- [56] Nguyen S., Grubbs R. H., The syntheses and activities of polystyrene-supported olefin metathesis catalysts based on $\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2\text{Ru} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CPh}_2$, *Journal of Organometallic Chemistry*, 497, 195–200, **1995**, Mennecke K., Grela K., Kunz U.,

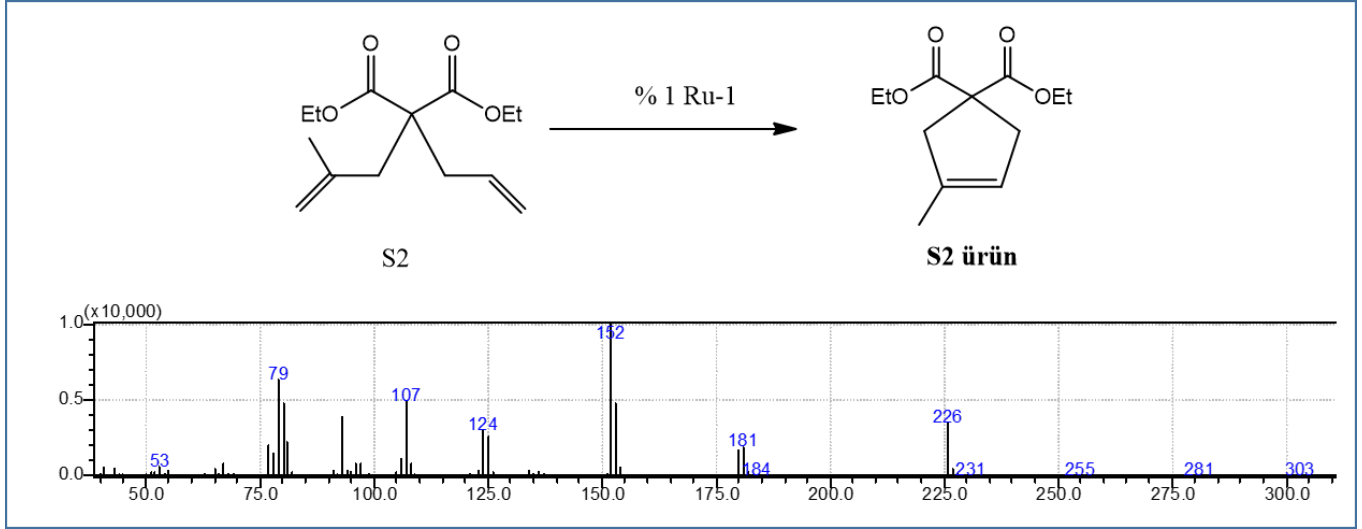
- Kirschning A., Immobilisation of the Grubbs III Olefin Metathesis Catalyst with Polyvinyl Pyridine (PVP), *Synlett*, 2005, 2948–2952, **2005**
- [57] Al-Hashimi M., Hongfa C., George B., Bazzi H. S., Bergbreiter D. E., A Phase-Separable Second-Generation Hoveyda-Grubbs Catalyst for Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, 50, 3954–3959, **2012**
- [58] Schürer S. C., Gessler S., Buschmann N., Blechert S., Sustainable Concepts in Olefin Metathesis, *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 3898–3901, **2000**
- [59] Krause J. O., Lubbad S., Nuyken O., Buchmeiser M. R., Monolith- and Silica-Supported Carboxylate-Based Grubbs–Herrmann-Type Metathesis Catalysts, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 345, 996–1004, **2003**
- [60] De Clercq B., Lefebvre F., Verpoort F., Immobilization of multifunctional Schiff base containing ruthenium complexes on MCM-41 *Appl Catal A*, 247:345–364, **2003**
- [61] a) Berlin J. M., Campell K., Ritter T., Funk T. W., Chlenov A., Grubbs R. H., Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis to Form Tetrasubstituted Olefins, *Organic Letters*, 9, 1337–1342, **2007**, b) Kobayashi Y., Inukai S., Kondo N., Watanabe T., Sugiyama Y., Hamamoto H., Shioiri T., Matsugi M., A medium fluorous Grubbs–Hoveyda 2nd generation catalyst for phase transfer catalysis of ring closing metathesis reactions, *Tetrahedron Letters*, 56, 1363–1366, **2015**
- [62] Arduengo A. J., Krafczyk R., Schmutzler R., Craig H. A., Goerlich J. R., Marshall W. J., Unverzagt M., Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines, *Tetrahedron*, 55, 14523, **1999**
- [63] Jafarpour L., Huang J., Stevens E. D., Nolan S. P., (p-cymene)RuLCl₂ (L = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene and 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) and Related Complexes as Ring Closing Metathesis Catalysts, *Organometallics*, 18, 3760, **1999**
- [64] Li X., Goh S. H., Lai Y. H., Wee A. T. S., Miscibility and interactions in blends of carboxyl-containing polysiloxane with poly(1-vinylimidazole), *Polymer*, 42, 5463, **2001**

- [65] Chemtob A., Heroguez V., Gnanou Y., Preparation of a Polyethylene Latex by Catalytic Hydrogenation of a Polybuta-1,4-diene-Based Dispersion, *Macromolecular. Rapid Communications*, 26(21), 1711-1715, **2005**
- [66] Chemtob A., Heroguez V., Gnanou Y., Synthesis of polybutadiene-based particles via dispersion ring-opening metathesis polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Science*, 42(5), 1154-1163, **2004**
- [67] Nguyen M. N., Mougner S. J., Ibarboure E., Heroguez V., Synthesis of polynorbornene-poly(tert-butyl acrylate) nanoparticles with original morphologies by tandem ROMP and ATRP in microemulsion, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Science*, 49(6), 1471-1482, **2011**
- [68] Le Meur A. N., Aymonier C., Heroguez V., Crosslinked polynorbornene particles synthesis by ring-opening metathesis polymerization in dispersion, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Science*, 50(9), 1746-1754, **2012**
- [69] Rinehart R. E., Smith H. P., The emulsion polymerization of the norbornene ring system catalyzed by noble metal compounds, *Journal of Polymer Science, Polymer Letter*, 3(12), 1049, **1965**
- [70] Michelotti F. W., Keaveney W. P., Coordinated polymerization of the bicyclo-[2.2.1]-heptene-2 ring system (norbornene) in polar media, *Journal of Polymer Science*, 3(3):895-905, **1965**
- [71] Lu S. Y., Quayle P., Booth C., Yeates S. G., Padgett J. C., Aqueous dispersions by ring-opening metathesis polymerisation of exo,exo-2,3-bis(methoxymethyl)-7-oxanorbornene, *Polymer. International*, 32(1), 1-4, **1993**
- [72] Hillmyer M. A., Lepetit C., McGrath D. V., Novak B. M., Grubbs R. H., Aqueous ring-opening metathesis polymerization of carboximide-functionalized 7-oxanorbornenes, *Macromolecules*, 25(13), 3345-3350, **1992**
- [73] Lynn D. M., Kanaoka S., Grubbs R. H., Living Ring-Opening Metathesis Polymerization in Aqueous Media Catalyzed by Well-Defined Ruthenium Carbene Complexes, *Journal of American Chemical Society*, 118(4), 784-790, **1996**
- [74] Claverie P., Viala S., Maurel V., Novat C., Ring-Opening Metathesis Polymerization in Emulsion, *Macromolecules*, 34(3), 382-388, **2001**

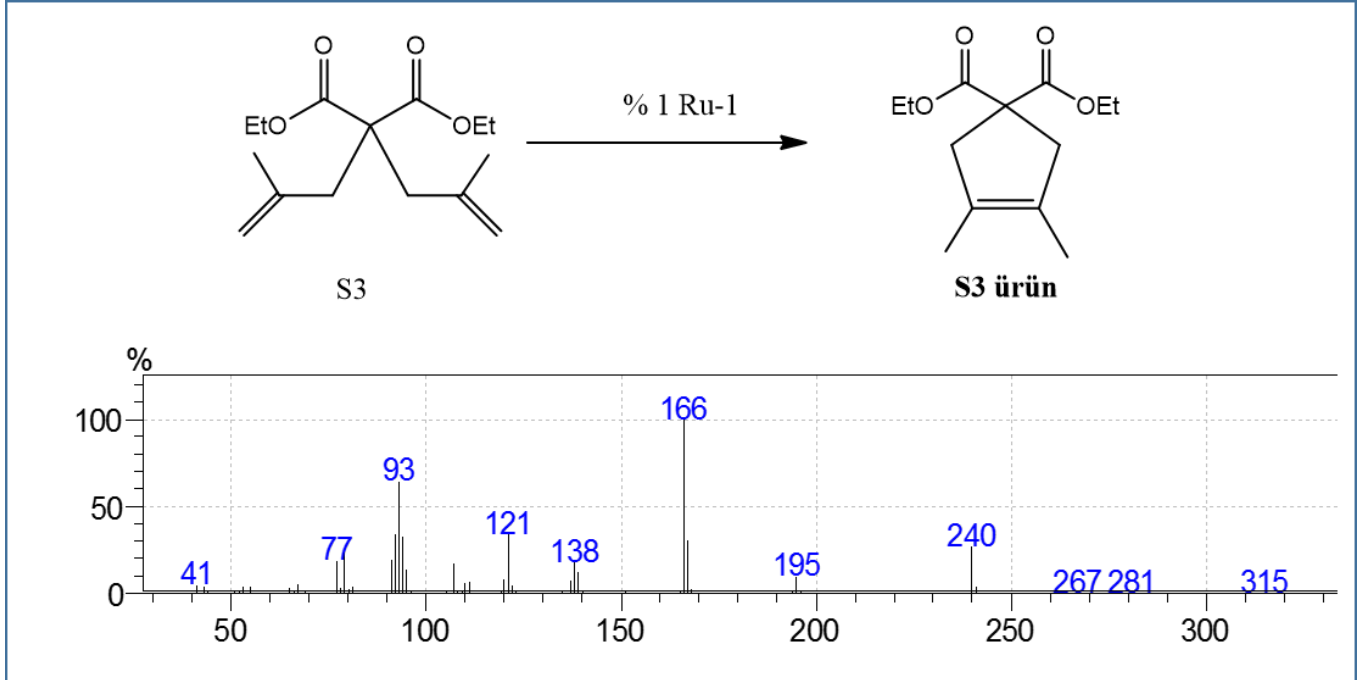
- [75] Quémener D., Héroguez V., Gnanou Y., Latex Particles by Miniemulsion Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Macromolecules*, 38(19), 7977-7981, **2005**
- [76] Haschick R., Klapper M., Wagener K. B., Müllen K., Nanoparticles by ROMP in Nonaqueous Emulsions, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(24), 2547-2554, **2010**
- [77] Cardoso P. B., Musyanovych A., Landfester K., Sayer C., Araújo P. H., Meier M. A. R., ADMET reactions in miniemulsion, *Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry*, 52, 1300-1305, **2014**
- [78] Sauvage X., Borguet Y., Zaragoza G., Demonceau A., Delaude L., Homobimetallic Ruthenium Vinylidene, Allenylidene, and Indenylidene Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Studies, 351, 441, **2009**
- [79] Sauvage X., Borguet Y., Zaragoza G., Demonceau A., Delaude L., Synthesis and Catalytic Evaluation in Olefin Metathesis of a Second-Generation Homobimetallic Ruthenium–Arene Complex Bearing a Vinylidene Ligand, *Organometallics*, 30, 2730, **2011**
- [80] Sauvage X., Borguet Y., Zaragoza G., Demonceau A., Delaude L., Homobimetallic Ruthenium–Arene Complexes Bearing Vinylidene Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalytic Application in Olefin Metathesis, *Organometallics*, 29, 6675, **2010**
- [81] Katsumata T., Shiotsuki M., Sanda F., Sauvage X., Delaude L., Masuda T., Polymerization of ortho-Substituted Phenylacetylenes with Well-Defined Ruthenium-Alkylidene Catalysts and Related Metathesis Initiators *Macromol. Chem. Phys*, 210, 1891-1902, **2009**
- [82] Ellias S., Vigalok A., Amphiphilic Block Polypeptide-Type Ligands for Micellar Catalysis in Water, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 351, 1499, **2009**
- [83] Dunbar M. A., Balof S. L., LaBeaud L. J., Yu B., Lowe A. B., Valente E. J., Schanz H. J., Improved Molecular Weight Control in Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Reactions with Ru-Based Olefin Metathesis Catalysts Using N Donors and Acid: A Kinetic and Mechanistic Investigation, *Chemistry A European Journal*, 15, 12435, **2009**

- [84] Briggs D., Seah M. P., Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York, **1983**

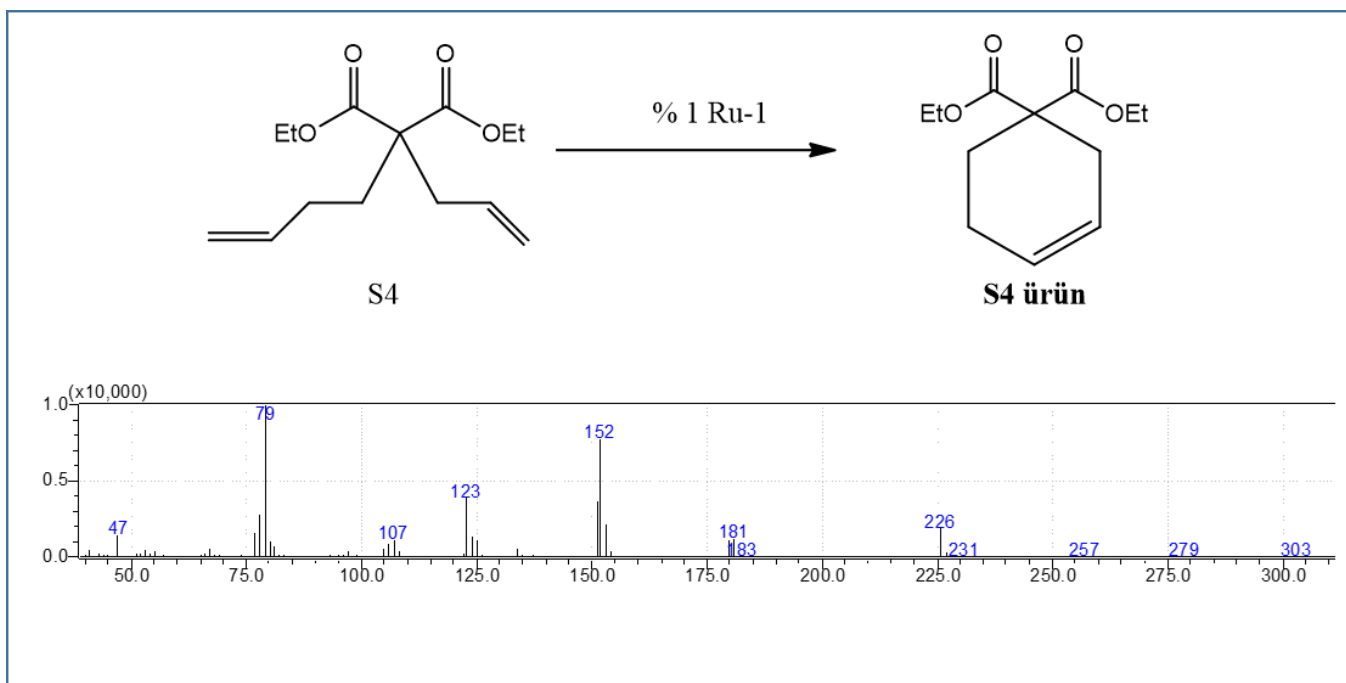
EKLER



Ek 1. RCM reaksiyon ürünlerinin kütle spektrumları (S2)



Ek 2. RCM reaksiyon ürünlerinin kütle spektrumları (S3)



Ek 3. RCM reaksiyon ürünlerinin kütle spektrumları (S4)

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Bengi Özgün ÖZTÜRK
Doğum Yeri: Ankara
Medeni Hali: Bekar
E-posta: bengiozgun@gmail.com
Adresi: İleri Mah. Mektep Sok. 7/13 Kurtuluş, Çankaya, ANKARA

Eğitim

Lise: Ankara Gazi Anadolu Lisesi
Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Fak., Kimya Bölümü, 2009

Yabancı Dil ve Düzeyi: İngilizce, ÜDS: 88.75

İş Deneyimi: Hacettepe Üniversitesi, , Kimya Bölümü, Araştırma Görevlisi 2011-...

Deneyim Alanları: Organometalik Kimya, Anorganik Kimya

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi:

- 1) ROMP Uygulamaları İçin Aktivitesi Kontrol Edilebilen Rutenyum Aren Bazlı Katalitik Sistemlerin Geliştirilmesi (1 Kasım 2014-1 Kasım 2015), TÜBİTAK 1002, Proje No: 114Z669, Bütçe: 29.912 TL, Proje Yürütücüsü: Bengi Özgün ÖZTÜRK

Tezden Üretilmiş Yayınlar:

- 3) **B. Ö. Öztürk**, S. Karabulut Şehitoğlu, Improved Molecular Weight Control in ROMP Reactions in Organic and Aqueous Media Using NHC-Ruthenium Arene/Alkyne Catalyst Systems, Applied Organometalic Chemistry, **2016** (kabul edildi, basım aşamasında)

- 2) **B. Ö. Öztürk**, S. Karabulut Şehitoğlu, M. A. R. Meier, A latent and controllable ruthenium indenylidene catalyst for emulsion ROMP in water, European Polymer Journal, 62 (2015), 116-123.
- 1) **B. Ö. Öztürk**, B. Sarıaslan, N. P. Bayramgil, S. Karabulut Şehitoğlu, Highly controllable poly(N-vinylimidazole)-supported ruthenium catalysts for olefin metathesis reactions in aqueous media, Applied Catalysis A: Chemical, 483 (2014) 19

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

- 3) B. Ö. Öztürk, S. Karabulut Şehitoğlu, ROMP UYGULAMALARI İÇİN AKTİVİTESİ KONTROL EDİLEBİLEN RUTENYUM AREN BAZLI KATALİZÖR SİSTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ, 5.Ulusal Anorganik Kimya Günleri, Mersin (2015), **Sözlü Sunum**
- 2) B. Ö. Öztürk, S. Karabulut Şehitoğlu, Highly Controllable Ruthenium Metathesis Catalysts for Emulsion ROMP in Aqueous Media, 4. Ulusal Kataliz Kongresi, Adana (2014), **Sözlü Sunum**
- 1) B. Ö. Öztürk, S. Karabulut Şehitoğlu, B. Sarıaslan, N. P. Bayramgil, Su ortamındaki Olefin Metatez Uygulamaları İçin Geçiş Yapabilen ve Geciktirilebilen Rutenyum Katalizörleri, 5. Ulusal Kataliz Kongresi, Adana, (2014), **Poster Sunumu**