GRUBBS KATALİZÖRLERİNİN AMİN FONKSİYONLU POLİSTİREN DESTEĞE İMMOBİLİZASYONU VE OLEFİN METATEZ TEPKİMELERİNDEKİ AKTİVİTELERİNİN VE ETKİNLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI OLARAK İNCELENMESİ

IMMOBILIZATION OF GRUBBS CATALYSTS ON AMINE-FUNCTIONALIZED POLYSTYRENE SUPPORTS AND COMPARATIVE INVESTIGATION OF THEIR ACTIVITY AND EFFICIENCY IN OLEFIN METATHESIS REACTIONS

KELİME ERDEM

PROF. DR BÜLENT DÜZ

Tez Danışman

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

ÖZET

GRUBBS KATALİZÖRLERİNİN AMİN FONKSİYONLU POLİSTİREN DESTEĞE İMMOBİLİZASYONU VE OLEFİN METATEZ TEPKİMELERİNDEKİ AKTİVİTELERİNİN VE ETKİNLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI OLARAK İNCELENMESİ

Kelime ERDEM

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Bülent DÜZ

Ocak 2023, 113 sayfa

Hedef tepkimelerin aktivasyon enerjisini düşürerek, ürün oluşum mekanizmalarının kontrolünde rol oynayan metal katalizörlerin, tepkime sonunda ürün karışımından izole edilmesi, yüksek dönüşüm verimliliği ile geri kazanılarak, yeniden kullanılabilirliğinin sağlanması; sürdürülebilirlik, yeşil kimya prensiplerine uygunluk ve maliyet esasları bakımından önem teşkil etmektedir. Nitekim, ilgili tepkimesin tamamlanmasının ardından, tepkime karışımında kalıntı teşkil eden metal katalizörlerinin varlığı, ürünün saflaştırma adımında, deney sonrası işlem basamaklarını arttırmakta ve dolaylı yoldan ürün verimini düşürme riski oluşturmaktadır. Aynı zamanda bu durum, metal katalizör ihtiva eden ürün/ürün karışımının takip eden tepkime basamaklarında kullanılmasında ya da elde edilen ürün/ürün karışımının saklanmasında problem teşkil edebilmektedir.

Sunulan tez çalışmasında, olefin metatez tepkimelerinde sergiledikleri yüksek aktive ve fonksiyonel gruplara karşı gösterdikleri tolerans açısından son yıllarda sıklıkla tercih edilen rutenyum temelli katalizör sınıfından; ticari olarak temin edilen Grubbs

birinci nesil (Grubbs-1) ve Grubbs ikinci nesil (Grubbs-2) katalizörleri ile hedeflenen metatez tepkimelerinde referans bir katalizör olarak *tungsten ariloksit katalizör kompleksleri*n*in,* laboratuvar ortamında hazırlanan amin fonksiyonlu polistiren temelli eş boyutlu mikroküre formunda sentezlenen polimer destek materyaline tepkime ortamında (*in situ*) immobilizasyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda; hedef katalizörlerin, polimer destekli veya polimer desteksiz formlarının halkalı olmayan (asiklik) olefin örneklerinin (1-okten ve *trans*-2-okten) self metatez tepkimelerinde ve halka gerginliğine sahip olan norbornenin *halka açılma metatez polimerizasyonu* (ing. Ring Opening Metathesis Polymerization; ROMP) tepkimesindeki etkinlikleri, farklı tepkime parametreleri üzerinden detaylı bir biçimde değerlendirilerek, kullanılan katalizör sistemlerinin tepkime ortamından uzaklaştırılması incelenmektedir.

Bu doğrultuda, Grubbs-1 ve Grubbs-2 metatez katalizörleri için substrat türü, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, olefin/katalizör oranı ve amin fonksiyonlu poli(stiren-*ko*-divinilbenzen) (PS-DVB) desteği gibi parametreler detaylı bir biçimde incelenerek, hedef metatez tepkimelerinin optimum tepkime koşulları belirlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan 1-okten veya *trans*-2-oktenin metatezi sonucu elde edilen nihai ürünler ve tepkime verimi GC-MS analiziyle belirlenmiştir. Son olarak, norbornen bileşiğinin halka açılma metatez polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik ürünlerin analizi de FT-IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR yöntemleri uyarınca gerçekleştirilmiştir. Araştırma grubumuz tarafından önceki yıllarda tungsten ariloksit katalizör kompleksi varlığında 1-okten, *trans*-2-okten ve norbornen bileşiklerinin metatez tepkimeleri sonucunda elde edilen deneysel veriler, tez kapsamında kullanılan Grubbs-1 ve Grubbs-2 katalizörlerinin aynı başlangıç maddeleri kullanılarak gerçekleştirilen metatez tepkimeleri sonucunda ulaşılan deney sonuçları ile karşılaştırılarak, katalizörlerin tepkime etkinlikleri ve ürün seçiciliği parametreleri değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metatez, Olefin, Bisiklik olefin, Grubbs birinci nesil katalizör, Grubbs ikinci nesil katalizör, Tungsten ariloksit.

ABSTRACT

IMMOBILIZATION OF GRUBBS CATALYSTS ON AMINE-FUNCTIONALIZED POLYSTYRENE SUPPORTS AND COMPARATIVE INVESTIGATION OF THEIR ACTIVITY AND EFFICIENCY IN OLEFIN METATHESIS REACTIONS

Kelime ERDEM

Master, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bülent DÜZ

January 2023, 113 pages

The targeted reaction's activation energy can be lowered by metal catalysts, which play a role in controlling the mechanism of product formation. The recovery of these catalysts through isolation from the product mixture with high conversion efficiency, allowing for their reusability, is of significant importance in terms of sustainability, adherence to the principles of green chemistry, and cost considerations. Notably, the presence of residual metal catalysts in the reaction mixture after the completion of the reaction may increase the steps of purification of the product and pose a risk of reducing product yield indirectly. Additionally, this can pose problems in using the product/product mixture containing metal catalysts in subsequent reaction steps or storing the product/product mixture.

The presented thesis study aims to investigate the in-situ immobilization of commercially available Grubbs first-generation (Grubbs-1) and Grubbs second-generation (Grubbs-2) catalysts, belonging to the ruthenium-based catalyst class which is increasingly popular in recent years due to their high activity and functional group tolerance in olefin metathesis reactions and tungsten aryloxide catalyst complexes as a reference catalyst in targeted metathesis reactions on amine-functionalized polystyrene-based crosslinked microsphere-shaped polymer support synthesized in laboratory conditions. The activity of the target catalysts, in the self-metathesis reactions of non-cyclic olefin samples (1-octene and *trans*-2-octene) and in the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) reaction of norbornene with ring-strain, will be thoroughly evaluated under different reaction parameters and the removal of the catalyst systems from the reaction environment will also be examined.

In this regard, the substrate type, reaction time, reaction temperature, olefin/catalyst ratio, and amine-functionalized poly(styren-*co*-divinylbenzen) (PS-DVB) support for Grubbs-1 and Grubbs-2 metathesis catalysts have been thoroughly investigated in order to determine the optimum reaction conditions for the targeted metathesis reactions. The final products and reaction yield obtained by metathesis of 1-octene or *trans*-2-octene as the starting material was determined by GC-MS analysis. Additionally, the analysis of the polymeric products obtained by the ring-opening reaction of norbornene was carried out by FT-IR, ^{1}H NMR, and ^{13}C NMR methods. Our research group has previously conducted metathesis reactions of 1-octene, *trans*-2-octene, and norbornene compounds in the presence of a tungsten aryloxide catalyst complex. The experimental data obtained from these reactions will be used in the present thesis to evaluate the activity and product selectivity parameters of Grubbs-1 and Grubbs-2 catalysts, by comparing the results obtained from metathesis reactions using the same starting materials with the same catalysts.

Keywords: Metathesis, Olefin, Bicyclic olefin, Grubbs first generation catalyst, Grubbs second generation catalyst, Tungsten aryloxide.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, sonsuz desteğini ve anlayışını benden hiçbir zaman esirgemeyen; öğrencisi olarak, akademik hayatım boyunca bilgi ve tecrübelerinden istifade etme olanağı bulduğum için çok şanslı olduğumu düşündüğüm, saygı değer tez danışmanım Prof. Dr. Bülent DÜZ'e içten teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Yaşadığım her zorlu süreci güler yüzü ve anlayışı ile çabucak aşmamda bana destek olan, laboratuvar imkanlarını deneysel çalışmalarım süresince kullanmam için seferber ederek, bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde önemli katkıları bulunan çok değerli hocam Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ'e,

Tez çalışmam kapsamında gerekli GC-MS analizlerinin alınabilmesi için cihaz kullanımındaki yardımları ve laboratuvar olanaklarından faydalanmama imkan tanıdığı için saygı değer hocam Prof. Dr. Nurşen ALTUNTAŞ ÖZTAŞ ve Doç. Dr. Demet ÖZER'e,

PS-DVB polimer destek materyali sentez ve karakterizasyonunda vermiş olduğu destekten dolayı değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Cengiz UZUN'a,

Hacettepe Üniversitesi'ne adım attığım ilk günden beri, bana her zaman yol gösteren, ayrıca metatez tepkimeleri konusundaki deneyim ve tecrübelerinden yararlanma fırsatı sunarak, yönelttiğim sorularda yardımcı ve yol gösterici olarak desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK'e,

Çalışmam sırasında karşılaştığım her türlü zorlukta yanımda olan ve beni motive eden, sabır ve güler yüzünü hiç esirgemeyen, derin bilgi ve tecrübelerini paylaşarak hayat kurtaran, benim için bir yol gösterici, rol model olan çok kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Gülbin KURTAY'a,

Tanıştığımız günden beri hayatımın hem güzel hem de zor dönemlerinde yanımda olan, tez çalışmamın en kritik anlarında yeniden motive olmamı sağlamak için desteğini her zaman yanımda hissettiğim, laboratuvar arkadaşım ve can kardeşim (♥) Kübra SARIKAVAK'a,

Yaşamımın her adımında sevgi ve desteklerini benden hiçbir zaman esirmeyen, aldığım her türlü kararımda bana destek olarak, yanımda olan başta sevgili annem Fazile ERDEM ve babam Halit ERDEM'e ve tüm aile üyelerime sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i

ABSTRACT iii

TEŞEKKÜR v

İÇİNDEKİLER vi

ŞEKİLLER DİZİNİ ix

ÇİZELGELER DİZİNİ xi

SİMGELER VE KISALTMALAR xiii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 4

2.1. Olefin Metatezi 4

2.2 Metatez Tepkimeleri 5

2.2.1 Self Metatez ve Çapraz Metatez Tepkimeleri 5

2.2.2 Halka Kapanma Metatezi 6

2.2.3 Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu 6

2.2.4 Asiklik Dien Metatezi Polimerizasyonu 7

2.3 Metatez Tepkimelerinde Kullanılan Katalizörler 8

2.3.1. Rutenyum Temelli Metatez Katalizörleri 9

2.3.2. Destekli Metatez Katalizörleri 11

2.4. Metatez Tepkimeleri ve Kullanım Alanları 15

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 17

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 17

3.2. Yapı Karakterizasyonunda Kullanılan Analitik Cihazlar 18

3.3. Amin Fonksiyonlu PS-DVB mikro kürelerinin sentezlenmesi 18

3.4. Grubbs-1 ve Grubbs-2 Katalizörleri Varlığında PS-DVB Desteksiz ve Destekli Self Metatez Tepkimeleri 18

3.4.1. PS-DVB Desteksiz Self Metatez Tepkimeleri 19

3.4.2. PS-DVB Destekli Self Metatez Tepkimeleri 19

3.5. Grubbs-1 ve Grubbs-2 Katalizörleri Varlığında PS-DVB Desteksiz ve Destekli Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu 20
3.5.1. PS-DVB Desteksiz Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu 20
3.5.2. PS-DVB Destekli Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu 20
3.6. GC-MS Spektrumları Uyarınca Self Metatez Ürün Veriminin Hesaplanması 21
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 23
4.1. Grubbs-1 Katalizörü Varlığında Gerçekleştirilen Metatez Tepkimeleri 24
4.1.1. Grubbs-1 Katalizli Self Metatez Tepkimeleri 24
4.1.2. Grubbs-1 Katalizörü Varlığında Norbornen Halka Açılma Metatez Tepkimeleri 33
4.2. Grubbs-2 Katalizörü Varlığında Gerçekleştirilen Metatez Tepkimeleri 39
4.2.1. Grubbs-2 Katalizli Self Metatez Tepkimeleri 39
4.2.2. Grubbs-2 Katalizörü Varlığında Norbornen Halka Açılma Metatez Tepkimeleri 50
5. YORUM 57
6. KAYNAKLAR 63
EKLER 67
EK 1 – Koşul No: 1 için GC-MS spektrumu 67
EK 2 – Koşul No: 2 için GC-MS spektrumu 68
EK 3 – Koşul No: 3 için GC-MS spektrumu 69
EK 4 – Koşul No: 4 için GC-MS spektrumu 70
EK 5 – Koşul No: 5 için GC-MS spektrumu 71
EK 6 – Koşul No: 6 için GC-MS spektrumu 72
EK 7 – Koşul No: 7 için GC-MS spektrumu 73
EK 8 – Koşul No: 8 için GC-MS spektrumu 74
EK 9 – Koşul No: 9 için GC-MS spektrumu 75
EK 10 – Koşul No: 10 için GC-MS spektrumu 76
EK 11 – Koşul No: 11 için GC-MS spektrumu 77
EK 12 – Koşul No: 12 için GC-MS spektrumu 78
EK 13 – Koşul No: 13 için GC-MS spektrumu 79
EK 14 – Koşul No: 14 için GC-MS spektrumu 80

EK 15 – Koşul No: 15 için GC-MS spektrumu 81
EK 16 – Koşul No: 16 için GC-MS spektrumu 82
EK 17 – Koşul No: 17 için GC-MS spektrumu 83
EK 18 – Koşul No: 18 için GC-MS spektrumu 84
EK 19 – Koşul No: 19 için GC-MS spektrumu 85
EK 20 – Koşul No: 20 için GC-MS spektrumu 86
EK 21 – Koşul No: 21 için GC-MS spektrumu 87
EK 22 – Koşul No: 22 için GC-MS spektrumu 88
EK 23 – Koşul No: 23 için GC-MS spektrumu 89
EK 24 – Koşul No: 24 için GC-MS spektrumu 90
EK 25 – Koşul No: 25 için GC-MS spektrumu 91
EK 26 – Koşul No: 26 için GC-MS spektrumu 92
EK 27 – Koşul No: 27 için GC-MS spektrumu 93
EK 28 – Koşul No: 28 için GC-MS spektrumu 94
EK 29 – Koşul No: 29 için GC-MS spektrumu 95
EK 30 – Koşul No: 30 için GC-MS spektrumu 96
EK 31 – Koşul No: 31 için GC-MS spektrumu 97
EK 32 – Koşul No: 32 için GC-MS spektrumu 98
ÖZGEÇMİŞ 99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İncelenen self metatez ve halka açılma metatez polimerizasyon tepkimeleri ile oluşan ürünler 2
Şekil 2.1. Olefin metatez tepkimesi 4
Şekil 2.2. Olefin metatez tepkimesi için öngörülen mekanizma 4
Şekil 2.3. Self metatez tepkimesi 5
Şekil 2.4. Çapraz metatez tepkimesi 5
Şekil 2.5. Halka kapanma metatezi tepkimesi 6
Şekil 2.6. Halka açılma metatez polimerizasyonu 7
Şekil 2.7. Asiklik dien metatez polimerizasyonu 7
Şekil 2.8. İyi tanımlanmış metatez katalizör sistemleri 9
Şekil 2.9. İyi tanımlı ilk rutenyum metatez katalizörü (($RuCl_2(PCy_3)_2(=CHCH=CPh_2)$) 10
Şekil 2.10. Rutenyum temelli Grubbs-1, Grubbs-2, Grubbs-3 ve Grubbs-3-Br katalizörleri 11
Şekil 2.11. Rutenyum temelli metatez katalizörünün fosfin değişim yöntemiyle poli(stiren ko-divinilbenzen) (PS-DVB) destek materyaline immobilizasyonu 12
Şekil 2.12. Grubbs-2 katalizörünün, çözünebilir PIB polimerine immobilizasyonu 13
Şekil 2.13. Hoveyda-Grubbs katalizörünün, MOFs destek materyaline immobilizasyonu 14
Şekil 2.14. Hoveyda-Grubbs katalizörünün, rGO destek materyaline immobilizasyonu 15
Şekil 3.1. Metatez tepkimeleri gerçekleştirilirken kullanılan örnek düzenek 19
Şekil 4.1. Grubbs-1 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (olefin/katalizör: 100:1, *t: 2 saat*, T: 25 °C) 25
Şekil 4.2. Grubbs-1 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (olefin/katalizör: 100:1, t: 2 saat, *T: 25 °C*) 26
Şekil 4.3. Grubbs-1 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (*olefin/katalizör: 50:1*, t: 2 saat, T: 25 °C) 28
Şekil 4.4. Grubbs-1 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 50:1, t: 2 saat, T: 25 °C, (*sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (*5 mg*)) 30

Şekil 4.5. Grubbs-1 katalizörü varlığında *trans*-2-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 50:1, t: 2 saat, T: 25 °C, (*sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (*5 mg*)). 32
Şekil 4.6 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-1 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait FT-IR spektrumları 34
Şekil 4.7 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-1 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait ^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$) spektrumları....35
Şekil 4.8 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-1 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait ^{13}C-NMR spektrumları 37
Şekil 4.9. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (olefin/katalizör: 100:1, *t: 3 saat*, T: 25 °C).....40
Şekil 4.10. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (olefin/katalizör: 100:1, t: 2 saat, *T: 50 °C*) 42
Şekil 4.11. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (*olefin/katalizör: 100:1*, t: 2 saat, T: 25 °C).....43
Şekil 4.12. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 100:1, t: 3 saat, T: 50 °C, (*sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (10 *mg*)). 45
Şekil 4.13. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 100:1, t: 2 saat, T: 25 °C, (*sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (10 *mg*)). 47
Şekil 4.14. Grubbs-2 katalizörü varlığında *trans*-2-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 50:1, t: 3 saat, T: 50 °C, (*sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (*10 mg*)). 49
Şekil 4.15. PS-DVB desteksiz ve destekli Grubbs-2 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait FT-IR spektrumları.....51
Şekil 4.16 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-2 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait ^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$) spektrumları 53
Şekil 4.17 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-2 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait ^{13}C-NMR spektrumları.....54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Tepkime süresinin, 1-oktenin Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, olefin/katalizör: 100:1) 24
Çizelge 4.2. Sıcaklığın, 1-oktenin Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (t: 2 saat, olefin/katalizör: 100:1) 26
Çizelge 4.3. Olefin/katalizör oranının, 1-oktenin Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, t: 2 saat)..... 27
Çizelge 4.4. Destek katalizörünün, 1-oktenin Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 50:1) 29
Çizelge 4.5. Grubbs-1 katalizörü varlığında *trans*-2-oktenin self metatez tepkimesi (T: 25 °C, t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 50:1)..... 31
Çizelge 4.6. Norbornen bileşiğinin, Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen halka açılma metatez polimerizasyon tepkimesi (T: 25 °C, t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 50:1) 33
Çizelge 4.7. Grubbs-1 katalizi varlığında, PS-DVB destekli ve desteksiz tepkime koşullarında elde edilen polinorbornen örneklerinin ^{13}C NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma ve pik alanları ile cis konfigürasyon üzerinden hesaplanan σ_c fraksiyon değerleri 38
Çizelge 4.8. Tepkime süresinin, 1-oktenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, olefin/katalizör: 100:1) 40
Çizelge 4.9. Sıcaklığın, 1-oktenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1) 41
Çizelge 4.10. Olefin/katalizör oranının, 1-oktenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, t: 2 saat)..... 43
Çizelge 4.11. Destek katalizörünün, 1-oktenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 50 °C, t: 3 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1) 44
Çizelge 4.12. Grubbs-2 katalizörü varlığında, 1-oktenin self metatez tepkimesi (T: 25 °C, t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1)..... 46
Çizelge 4.13. *trans*-2-Oktenin, Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi (T: 50 °C, t: 3 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1)..... 48

Çizelge 4.14. Norbornenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen halka açılma metatez polimerizasyon tepkimesi (T: 50 °C, t: 3 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1) 50
Çizelge 4.15. Grubbs-2 katalizi varlığında, PS-DVB destekli ve desteksiz tepkime koşullarında elde edilen polinorbornen örneklerinin ^{13}C NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma ve pik alanları ile cis konfigürasyon üzerinden hesaplanan σ_c fraksiyon değerleri.....55
Çizelge 5.1. Grubbs-1 ve Grubbs-2 katalizörleri kullanılarak elde edilen ürün verimleri ve PS-DVB polimer destek materyalinin etkisi 57
Çizelge 5.2. Grubbs-1 katalizörü ortamında model reaksiyonunun optimizasyon çalışmaları 61
Çizelge 5.3. Grubbs-2 katalizörü ortamında model reaksiyonunun optimizasyon çalışmaları 62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Grubbs-1	Grubbs Birinci Nesil Katalizörü
Grubbs-2	Grubbs İkinci Nesil Katalizörü
PS-DVB	Amin Fonksiyonlu Poli(stiren-*ko*-divinilbenzen)
CM	Çapraz Metatez
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ADMET	Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu
NHC	N-heterosiklik Karben
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TMS	Tetrametilsilan

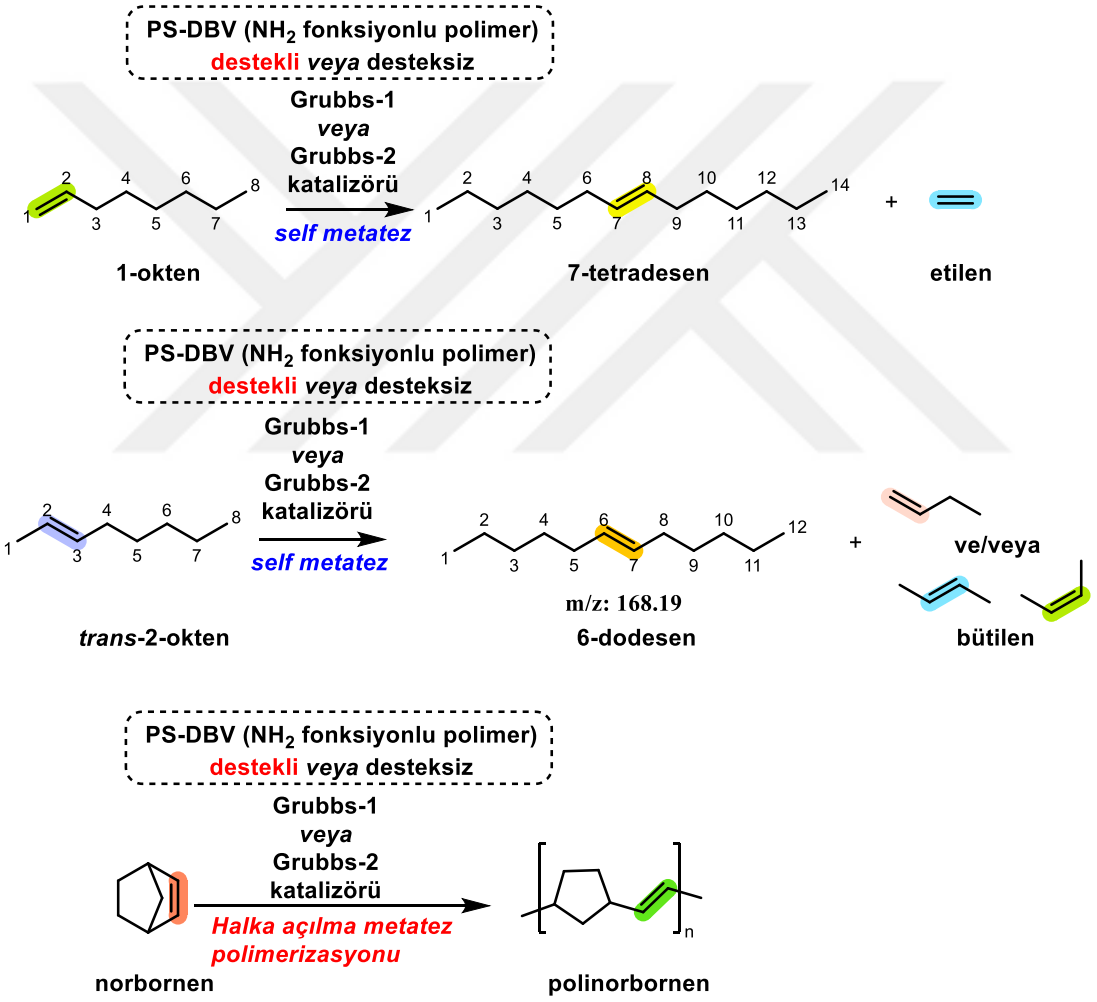
1. GİRİŞ

Olefin metatezi olarak da bilinen metatez tepkimeleri, olefinlerdeki çift bağların kırılarak farklı bir pozisyonda yeniden oluşturulduğu bir kimyasal tepkime türüdür. Bu tepkimeler tipik olarak geçiş metali kompleksleri tarafından katalizlenir ve zamanla organik kimyada önemli bir sentetik araç haline gelmiştir [1-3]. Metatez tepkimeleri için en yaygın kullanılan katalizörler arasında; Schrock katalizörleri ve ilk kez 1990'larda bildirilen Grubbs katalizörleri gibi rutenyum temelli katalizörler sayılabilir [2, 4-6]. Bu katalizörlerin, halka kapanma metatezi, çapraz metatez ve asiklik dien metatez tepkimeleri dahil olmak üzere çeşitli farklı metatez tepkimeleri için oldukça aktif ve seçici oldukları bulunmuştur. Son yıllarda, metatez tepkimeleri için azot temelli N-heterosiklik karben (NHC) katalizörleri gibi yeni katalizör sınıfları da geliştirilmiştir. Literatürde yer alan çok sayıda çalışmada anılan bu katalizörlerin, metatez tepkimelerinin yüksek ürün dönüşümü ile sonuçlanmasında önemli katkıları olduğu belirlenmiştir

Metatez tepkimeleri; petrokimya, ilaç ve biyoyakıt endüstrilerinde geniş bir uygulama alanına sahiptir [7-9] Örneğin petrokimya endüstrisinde propen [10], neohekzen [11] üretiminde metatez tepkimeleri tercih edilmektedir. İlaç endüstrisinde, anti-HIV ve anti-tümör ajanı prolastin [12] ve antikanser ve antibiyotik özelliği taşıyan gabosin [13] gibi bileşiklerin sentezlenmesinde metatez tepkimeleri önemli rol oynamaktadır. Biyoyakıt endüstrisinde, biyodizel üretiminde de metatez tepkimelerinden yararlanılmaktadır [14]. Bu tepkimelerin sunduğu en önemli avantajlar arasında; yüksek verimlilik, seçicilik ve çevre dostu olmaları sayılabilir. Bu tepkimeler ayrıca hem siklik hem de asiklik bileşikler dahil olmak üzere geniş bir ürün yelpazesi üretebilme avantajına da sahiptir.

Bu doğrultuda, sunulan tez çalışmasında, olefin metatez tepkimelerinde yüksek aktivite ve fonksiyonel gruplara karşı gösterdikleri tolerans nedeniyle son yıllarda sıklıkla tercih edilen rutenyum temelli katalizör sınıfından; ticari olarak temin edilen Grubbs birinci nesil (Grubbs-1) ve Grubbs ikinci nesil (Grubbs-2) katalizörlerinin öncelikle polimer desteği kullanılmadan, ardından da amin fonksiyonlu poli(stiren-*ko*-divinilbenzen) (PS-DVB) polimer destek materyaline *in situ* immobilizasyonu ve akabinde hedef metatez tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, Grubbs-1 ve Grubbs-2 metatez katalizörleri için substrat türü, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı,

olefin/katalizör oranı ve polimer destek gibi parametreler detaylı bir şekilde incelenerek, optimum tepkime koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan 1-okten veya *trans*-2-oktenin metatezi sonucunda elde edilen nihai ürünleri ve tepkime verimi GC-MS analiziyle tespit edilmiştir. Norbornenin halka açılma tepkimesi sonucu elde edilen polimerik ürünlerin spektral analizi de FT-IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında gerçekleştirilen metatez tepkimelerinin genel şeması ve elde edilen ana ürün ve yan ürün dağılımı özetle Şekil 1.1'de sunulmaktadır.



Şekil 1.1. İncelenen self metatez ve halka açılma metatez polimerizasyon tepkimeleri ile oluşan ürünler

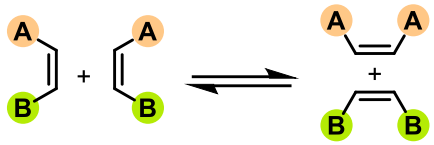
Bu tez kapsamında yürütülen çalışmaların, karşılaştırmalı bir değerlendirilmesinin yapılabilmesi için önceki yıllarda araştırma grubumuz tarafından hazırlanan ve klasik katalizör sistemlerinde kullanılan tungsten ariloksit katalizör kompleksi ile 1-okten veya

trans-2-okten bileşiklerinin self metatez tepkimelerinde ve norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonunda etkinlikleri göz önüne alınmıştır [15, 16] Tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmalarda Grubbs-1 ve Grubbs-2 katalizörlerinin etkinlikleri de aynı olefinler kullanılarak incelenmiştir. Her ne kadar tungsten ariloksit kompleks katalizörünün, bir ko-katalizör (ör. $SnBu_4$) varlığında aktifliği sağlanıyor olsa da bu üç farklı katalizörün metatez tepkimelerindeki etkinlikleri detaylı bir biçimde değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Olefin Metatezi

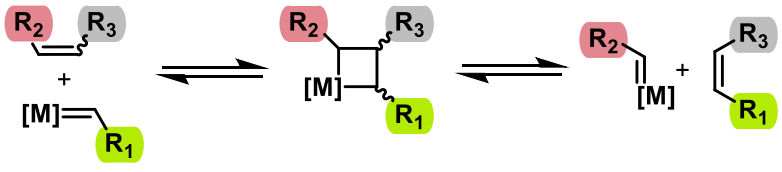
Olefin metatez tepkimeleri, çoğunlukla geçiş metal katalizörleri eşliğinde karbon-karbon çift bağlarının yeniden düzenlenmesi ile gerçekleşen, oldukça etkili ve yüksek verimli ürün dönüşümlerine olanak tanıyan bir sentez metodolojisidir (Şekil 2.1) [1, 17].



Şekil 2.1. Olefin metatez tepkimesi

Bu yöntem uyarınca gerek doğal ürünlerin gerekse de sentetik organik bileşiklerin eldesi gerçekleştirilebilmektedir. Olefin metatez tepkimesini takiben elde edilecek bileşikler; ilaç aktif maddeleri, ileri teknoloji malzemeleri ve fonksiyonel polimerler gibi günlük yaşamda önemli yer tutan geniş bir kullanım alanı bulmaktadır [7, 18-20].

Olefin metatez tepkimeleri için önerilen ve hala geçerliliğini koruyan mekanizma, Chauvin tarafından önerilen tepkime mekanizmasıdır (Şekil 2.2). Bu mekanizmaya göre, olefin metatez tepkimeleri, metalosiklobütan ara basamağı üzerinden ilerlemektedir. [2+2] Siklokatılma tepkimesiyle bu ara basamakta oluşan organometalik bileşikten sonra, yeni bir karbon-karbon çift bağı oluşmaktadır [21].



Şekil 2.2. Olefin metatez tepkimesi için öngörülen mekanizma

Metatez tepkimelerinin mekanizmasının açığa kavuşturularak, bu tip tepkimelerde katalizör olarak kullanım potansiyeli bulunabilecek metal bileşikler ile ilgili öncül sayılabilecek bir çalışma Yves Chauvin tarafından 1971 yılında kaleme alınmıştır [22].

Akabinde, Richard Schrock metatez tepkimelerinde etkili olan molibden ve tungsten geçiş metali bileşiği sentezlenmiştir [22]. Daha sonraki yıllarda Robert H. Grubbs inert olmayan atmosferde daha uzun süre kararlı olan rutenyum geçiş metali katalizörü geliştirmiştir [23]. Metatez tepkimelerin gelişimine yapmış olduğu katkılardan dolayı bu çalışmaları gerçekleştiren üç bilim insanı 2005 yılında Nobel kimya ödülüne layık görülmüştür [24].

2.2 Metatez Tepkimeleri

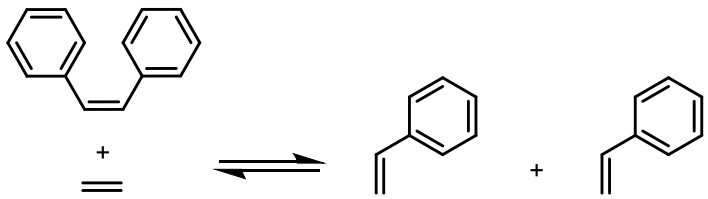
2.2.1 Self Metatez ve Çapraz Metatez Tepkimeleri

Self (kendi kendine) metatez (ing. Self Metathesis, SM), bir molekülünün kendi içindeki metatez tepkimesi sonucu, ikili bağ içeren farklı bir molekül oluşturmasıdır (Şekil 2.3). Genellikle bu tepkimeler, yüksek verim ile sonuçlanmaktadır [25].



Şekil 2.3. Self metatez tepkimesi

Çapraz metatez (ing. Cross Metathesis, CM), iki farklı olefininin metatez katalizörleri varlığında, ikili yer değiştirmesi sonucu farklı olefin elde edilmesi ile karakterize edilmektedir (Şekil 2.4) [26].



Şekil 2.4. Çapraz metatez tepkimesi

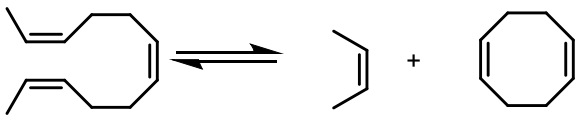
Bu tepkime türüne, endüstriyel uygulamalarda bilhassa organik bileşiklerin üretiminde önemli bir yere sahip olan FEAST (Further Exploitation of Advanced Shell Technology) verilebilir [27, 28].

2.2.2 Halka Kapanma Metatezi

Halka kapanma metatezi (ing. Ring Closing Metathesis, RCM), halkalı olmayan dien türevi bileşiklerden orta ve büyük halkalı sistemlerin oluşturulması için önemli bir sentetik araç niteliği taşımaktadır. Söz konusu halkalı olmayan dien türevlerinin başlangıç maddesi olarak kullanılması sonucunda, molekül içi halka kapanma tepkimeleri uyarınca yeni kovalent bağlar oluşturularak, yapısında doymamışlık içeren halkalı bileşiklerin eldesi olanaklı kılınmaktadır [29].

Söz konusu tepkimelerde, ileri yönlü tepkimesi destekleyen faktör, Le Chatelier prensibi uyarınca, tepkime esnasında meydana gelen etilen veya propilen gibi düşük molekül ağırlığına sahip ve uçucu bileşiklerin oluşmasıdır [30]. Fonksiyonlu gruplara karşı yüksek tolere edilebilir olmaları sebebiyle, bilhassa halka kapanma tepkimeleri ile ilgili literatürde çok sayıda iyi tanımlanmış katalizör örneği yer almaktadır [29].

Halka kapanma tepkimeleri genellikle tersinir bir süreç üzerinden ilerlemektedir (Şekil 2.5). Dolayısıyla, tepkimenin yüksek verimle sonuçlanabilmesi ve olası bir oligomerleşme yan tepkimesinin önlenebilmesi için deney ortamının düşük konsantrasyonda yürütülmesi tercih edilmektedir [30].



Şekil 2.5. Halka kapanma metatezi tepkimesi

2.2.3 Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Monomer olarak kullanılacak halkalı olefinlerin, yapılarında yer alan karbon-karbon ikili bağının kırılıp, bağların yeniden düzenlenmesi sonucunda, doymamış polimerik bir yapı elde edilebilmektedir. Halka açılma metatez polimerizasyon tepkimelerinde doymamışlık derecesi korunmaktadır (Şekil 2.6). Bir diğer ifadeyle, tepkimede başlangıç maddesi olarak kullanılan olefin ile tepkime sonucunda meydana gelen polimerik bileşiğin doymamışlık derecesi aynıdır. Bu tepkime türünde ileri yönlü tepkimeyi destekleyen

faktör, başlangıç maddesi olarak kullanılan olefinin halka gerginliğidir [25]. Nitekim, siklobüten, siklopenten, *cis*-siklookten ve norbornen yüksek halka gerginliğine sahip olmaları sebebiyle sıklıkla kullanılan metatez başlangıç monomerlerindendir. Diğer taraftan, siklohekzen, tetrahedral geometriye en yakın orbital açısına sahip olmasından ötürü oldukça düşük halka gerginliği enerjisine sahiptir ve bu enerji, polimerleşme tepkimesi için gerekli olan aktivasyon enerjisini karşılamaya yetmediğinden, genellikle halka açılma metatez tepkimeleri için uygun bir başlangıç maddesi olarak tercih edilmemektedir [31]. Ayrıca belirtilmelidir ki, halka açılma metatez polimerleşme tepkimelerinin verimi kullanılan monomerin derişimine, tepkime sıcaklığı ve süresine, katalizör türüne ve çözücü polaritesine bağlı olarak değişebilmektedir [32, 33].

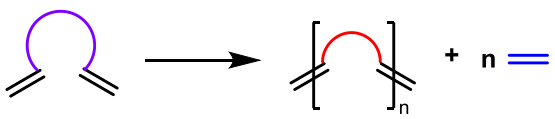


Şekil 2.6. Halka açılma metatez polimerizasyonu

2.2.4 Asiklik Dien Metatezi Polimerizasyonu

Asiklik dien metatezi polimerizasyonu (Şekil 2.7), olefinlerin doymamış doğrusal zincir yapısına sahip polimerler ve etilen gibi küçük moleküllü olefinleri oluşturduğu bir metatez tepkimesidir [34].

Halka kapanması metatezinin aksine asiklik dien metatez tepkimesinde ortamdaki monomerin yüksek derişimde olması tercih edilmektedir. Ayrıca, tepkime sonunda yan ürün olarak meydana gelen etilen, uçucu bir bileşen olduğundan, oluşmasının akabinde tepkime ortamından hızlıca ayrılarak Le Chatelier prensibi uyarınca ileri yönlü tepkimenin meydana gelmesini desteklemektedir [35].



Şekil 2.7. Asiklik dien metatez polimerizasyonu

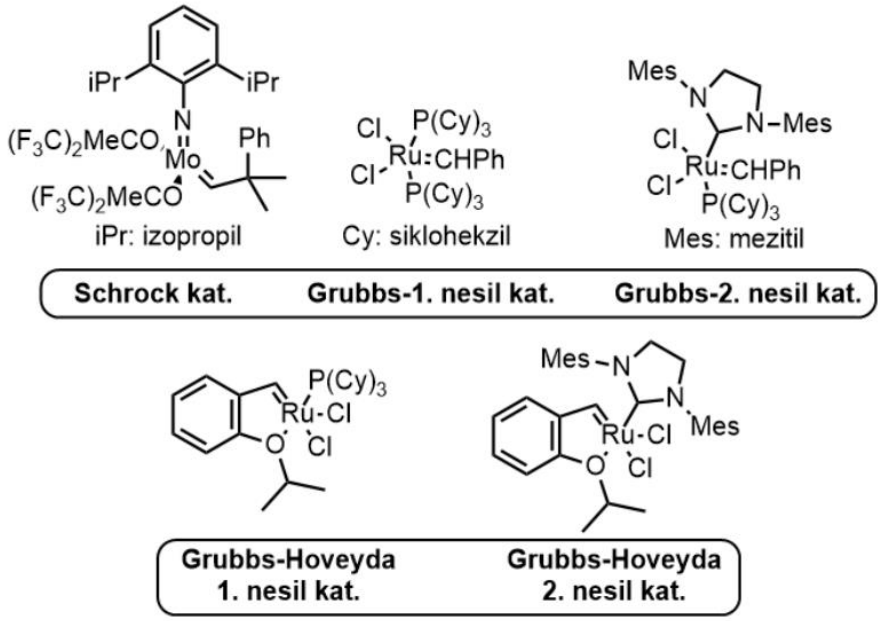
2.3 Metatez Tepkimelerinde Kullanılan Katalizörler

Metatez tepkimelerinde katalizör olarak kullanılma potansiyeli bulunduran bileşikler iyi tanımlanmış (ing. well-defined) ve kötü tanımlanmış (ing. ill-defined) olmak üzere iki genel kategori altında değerlendirilmektedir.

Buna göre kötü tanımlanmış katalizörler, genellikle katalitik aktiviteleri tam olarak aydınlatılamamış bileşiklerdir. Bu yapıların aktiflikleri, tepkime ortamına bir ko-katalizör veya bazı durumlarda promotor bir bileşik eklenerek, değiştirilebilmektedir. Bu gerekçeyle kötü tanımlanmış katalizörler hem düşük aktivite göstermekte hem de seçicilik bakımından zayıf bir özellik göstermekle birlikte, kolay sentezlenmeleri ve görece ucuz olmaları nedeniyle hala kullanılmaktadır.

Klasik katalizör olarak da adlandırılan kötü tanımlanmış katalizör sistemleri, iki veya daha fazla bileşenden oluşmaktadır. Bu amaçla, çoğunlukla geçiş metali bileşikleri (tungsten, molibden gibi metallerin oksit, hidrür tuzları) ve organometalik bir ko-katalizörden (organolityum, organokalay, organokurşun ve alüminyum içeren organik bileşikler) oluşan katalizör sistemlerinde bazen üçüncü bir bileşen olarak oksijen içeren ve promotor olarak adlandırılan bileşikler de kullanılmaktadır. Buna örnek olarak, oldukça aktif olan Calderon katalizörü ($WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$) örnek olarak verilebilir [36, 37]. WCl_6 ve fenol türevlerinden kolaylıkla sentezlenebilen tungsten (VI) ariloksit katalizör türevleri ($W(OAr)_nCl_{6-n}$; OAr: fenolat veya sübstitüe fenolat) alken metatezinde oldukça etkili olan bu katalizörler arasındandır. Quignard ve araştırma grubu tarafından geliştirilen $W(OAr)_2Cl_4$ katalizörü, $EtAlCl_2$ veya R_4M (R=metil veya bütil; M: Sn veya Pb) de bu kapsamda kullanılan etkili alken metatez katalizörlerindendir. Ariloksit fonksiyonlu grubunun, halka yapısına bağlanacak farklı substitüentlerle kolaylıkla türevlendirilebilir olması sebebiyle, olefin metatez tepkimelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca belirtilmelidir ki, ariloksit üzerinde yer alan elektron çekici grupların etkinliği arttıkça, olefin metatez tepkime veriminin de arttığı bilinmektedir. Örneğin aromatik halkanın 2- ve/veya 6- numaralı pozisyonlarında fonksiyonlu grup bulunduran katalizörlerin, katalitik etkinliklerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [38-40].

Öte yandan, iyi tanımlanmış katalizörler, oldukça özgün ve molekül yapıları iyi bilinen geçiş metali komplekslerinden hazırlanmaktadır. Dolayısıyla, bu bileşiklerin aktiflikleri ve seçicilikleri üzerinde önceden değerlendirme yapılabilmesi olanak dahilindedir. Ayrıca, iyi tanımlanmış katalizörlerin tepkime ortamından geri kazanımı ve yeniden kullanılabilirliği de yüksektir. Bu bileşikler arasında rutenyum temelli olefin metatez katalizörleri olan Grubbs'un birinci ve ikinci nesil katalizörleri ile Schrock ve Hoveyda-Grubbs katalizörleridir (Şekil 2.8) [1, 2, 41].

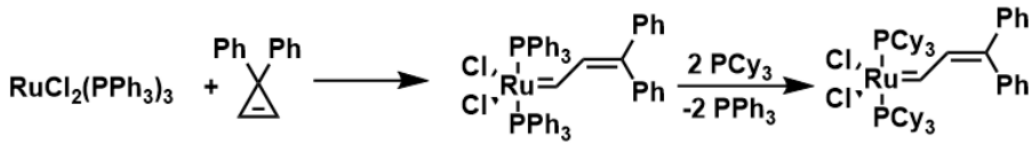


Şekil 2.8. İyi tanımlanmış metatez katalizör sistemleri

2.3.1. Rutenyum Temelli Metatez Katalizörleri

1992'de Grubbs ve araştırma grubu tarafından geliştirilen ilk iyi tanımlanmış rutenyum temelli olefin metatez katalizörü, $RuCl_2(PPh_3)_2(=CHCH=CPh_2)$, 3,3-diklorfenil bileşiğinin $RuCl_2(PPh_3)_3$ (ya da $RuCl_2(PPh_3)_4$) ile 1:1 oranındaki CH_2Cl_2/C_6H_6 karışımındaki tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Elde edilen bu katalizör, halka gerginliğine sahip norbornen ve bisiklo[3,2.0]hept-6-en [42] gibi bileşiklerin halka açılma metatez polimerizasyon tepkimelerinde kullanılmıştır. Grubbs'un öncülüğünde geliştirilen metatez aktif ilk iyi tanımlanmış rutenyum katalizörü sadece metatez tepkimelerinde sergilemiş oldukları yüksek aktivitelerinden dolayı değil, aynı zamanda birçok fonksiyonel gruplara karşı göstermiş oldukları tolerans ve havaya, neme karşı daha az duyarlı olmaları sebebiyle metatez tepkimelerinde önemli bir yere sahip olmuştur [43].

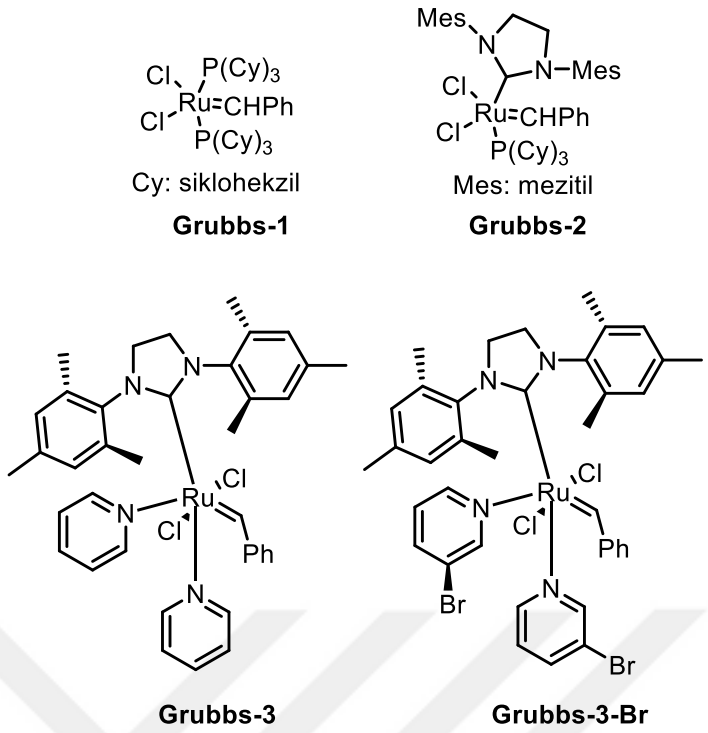
Kısa bir süre sonra, PPh_3 yerine daha bazik bir karaktere sahip olan PCy_3 ligandının kullanılmasıyla elde edilen ($RuCl_2(PCy_3)_2(=CHCH=CPh_2)$ kompleksi ile birlikte (Şekil 2.9) katalizör aktivitesinde belirgin bir artış tespit edilmiş, ayrıca fonksiyonlu gruplara karşı toleransın da arttığı rapor edilmiştir [44, 45].



Şekil 2.9. İyi tanımlı ilk rutenyum metatez katalizörü ($(RuCl_2(PCy_3)_2(=CHCH=CPh_2)$)

Grubbs ve arkadaşları tarafından, $RuCl_2(PPh_3)_3$ bileşiğinden yola çıkılarak Grubbs birinci nesil katalizörü, $RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)$ geliştirilmiştir [2]. Birinci nesil Grubbs katalizöründe yer alan trisiklofosfin ligandlarından bir tanesinin, doymuş N-heterohalkalı karben (NHC) ligandıyla yer değiştirmesi sonucu Grubbs ikinci nesil katalizörü, $RuCl_2(PCy_3)(H_2IMes)(=CHPh)$ elde edilmiştir [46]**.** Grubbs-2 katalizörü, sahip olduğu NHC ligandı sayesinde, Grubbs-1 katalizörüne göre daha yüksek aktiviteye ve termal kararlılığa sahiptir.

İkinci nesil Grubbs katalizörünün fazla miktarda piridin veya 3-brompiridin ile tepkimesi sonucunda, Grubbs-2 katalizörünün yapısında yer alan fosfin ligandı ile piridin ve 3-brompiridin yer değiştirmesi sonucu sentezlenen, bispiridin kompleksleri, Grubbs-3 ve Grubbs-3-Br katalizörleri üçüncü nesil Grubbs katalizörleri olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.10). Grubbs-3-Br katalizörü varlığında katalizörün ilgili tepkimeyi başlatma hızı, Grubbs-2 katalizörü kullanılmasına kıyasla en az 10^6 kat artmıştır [47, 48]. Üçüncü nesil Grubbs katalizörleri, başlangıç (initiation) hızı, ilerleme (propagation) hızından daha fazla olması ve yüksek k_i/k_p oranı sebebiyle, kontrol edilebilir yaşayan (ing. living) polimerleşme tepkimesini olanaklı kılması sebebiyle, Halka açılma metatez polimerizasyon tepkimeleri için ideal katalizör sistemleri olarak kabul edilmektedir. Genellikle, Grubbs-3 ile gerçekleştirilen halka açılma metatez polimerizasyonu sonucunda elde edilen polimerin polidispersiyon indeksi, Grubbs-2 katalizörleri kullanılması durumuna göre daha düşüktür [49].



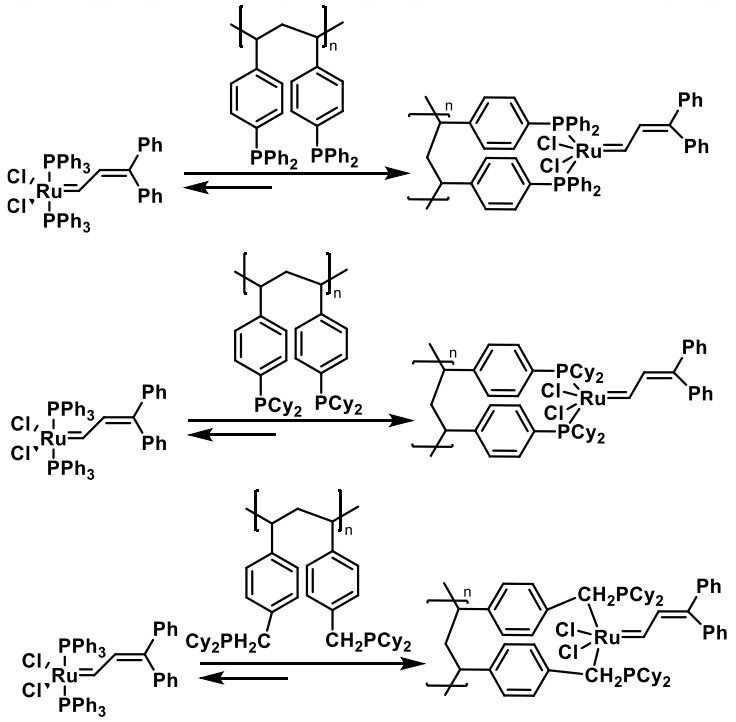
Şekil 2.10. Rutenyum temelli Grubbs-1, Grubbs-2, Grubbs-3 ve Grubbs-3-Br katalizörleri

2.3.2. Destekli Metatez Katalizörleri

Homojen katalizörler, yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip olmalarına rağmen, tepkime sonrasında katalizörü üründen ayırma ve tekrar kullanma basamaklarında problemle karşılaşılmaktadır. Özellikle rutenyum katalizörlerinde, örneğin; halka açılma metatez polimerizasyonu, halka kapanma metatezi ve çapraz metatez tepkimelerinde yaygın olarak kullanılan benziliden rutenyum katalizörünün (Grubbs-1) tepkime ortamından ayrılması çok güçtür ve bu durum, ürün olarak oluşan olefinin damıtılarak ayrılmasında, izomerleşmeye uğramasına ve zaman içinde ürünün bozulması gibi sorunlara sebep olmaktadır. Maynard ve Grubbs, halka kapanma metatezi yoluyla elde edilen ürünün, rutenyum kalıntılarının, damıtma işleminden önce tepkime ortamından ayırma işleminin atlanması durumunda, tepkimenin genellikle küçük miktarlarda izomerizasyon ürünü oluşumuyla sonuçlanacağını belirtmişlerdir [50]. Daha önce de belirtildiği gibi olefin metatez tepkimeleri, ilaç aktif maddelerin sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Rutenyum temelli katalizörler varlığında yürütülen sentetik ilaç çalışmalarında, ilacın oral yoldan alınması durumunda, rutenyum kalıntısı 5 ppm, geliştirilen ilacın paranteral yoldan vücuda alınması durumunda ise 0.5 ppm ile sınırlandırılması gerektiği önerilmektedir [51] . Dolayısıyla metal kirlilikten arındırılmış bir nihai ürünün etkili ve

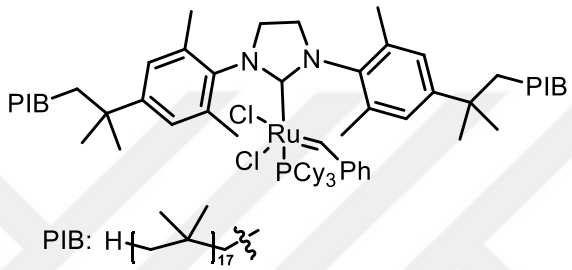
ekonomik saflaştırılması yöntemlerinin geliştirilmesi büyük öneme sahiptir. Aynı zamanda olefin katalizörlerinin pahalı olasından dolayı, tepkime sonrasında katalizörün geri kazanılması ve tekrar kullanılabilmesi maliyet açısından önemlidir.

Nguyen and Grubbs iyi tanımlanmış rutenyum karben katalizörünün polimer desteğe immobilizasyonunun ilk örneğini 1995 senesinde gerçekleştirmiştir. Fosfin fonksiyonlu %2 çapraz bağlı polistiren divinilbenzen (PS-DVB) katı desteğin kompleks üzerindeki fosfin grubuyla yer değiştirmesi sonucu elde edilen destekli katalizör varlığında, norbornen ve siklooktenin halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) ve ayrıca *cis*-2-pentenin self metatez tepkimesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.11). Ancak, destekli katalizörün tepkime hızının, homojen katalizöre göre daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum üç nedene dayandırılarak açıklanmaya çalışılmıştır; (i) fosfin ligand değişiminin tamamlanmaması, (ii) fosfinin şelatlaşma etkisi ve (iii) olefinin difüzyon hızının sınırlı olması. Bu dezavantajlara rağmen, immobilize katalizörün ömrü homojen katalizöre göre daha uzun ve her kullanımdan sonra aktivitesi %20 azalmış olsa da immobilize katalizör tepkimelerde tekrar üç kez daha geri dönüştürülerek, kullanılabilmiştir [52].



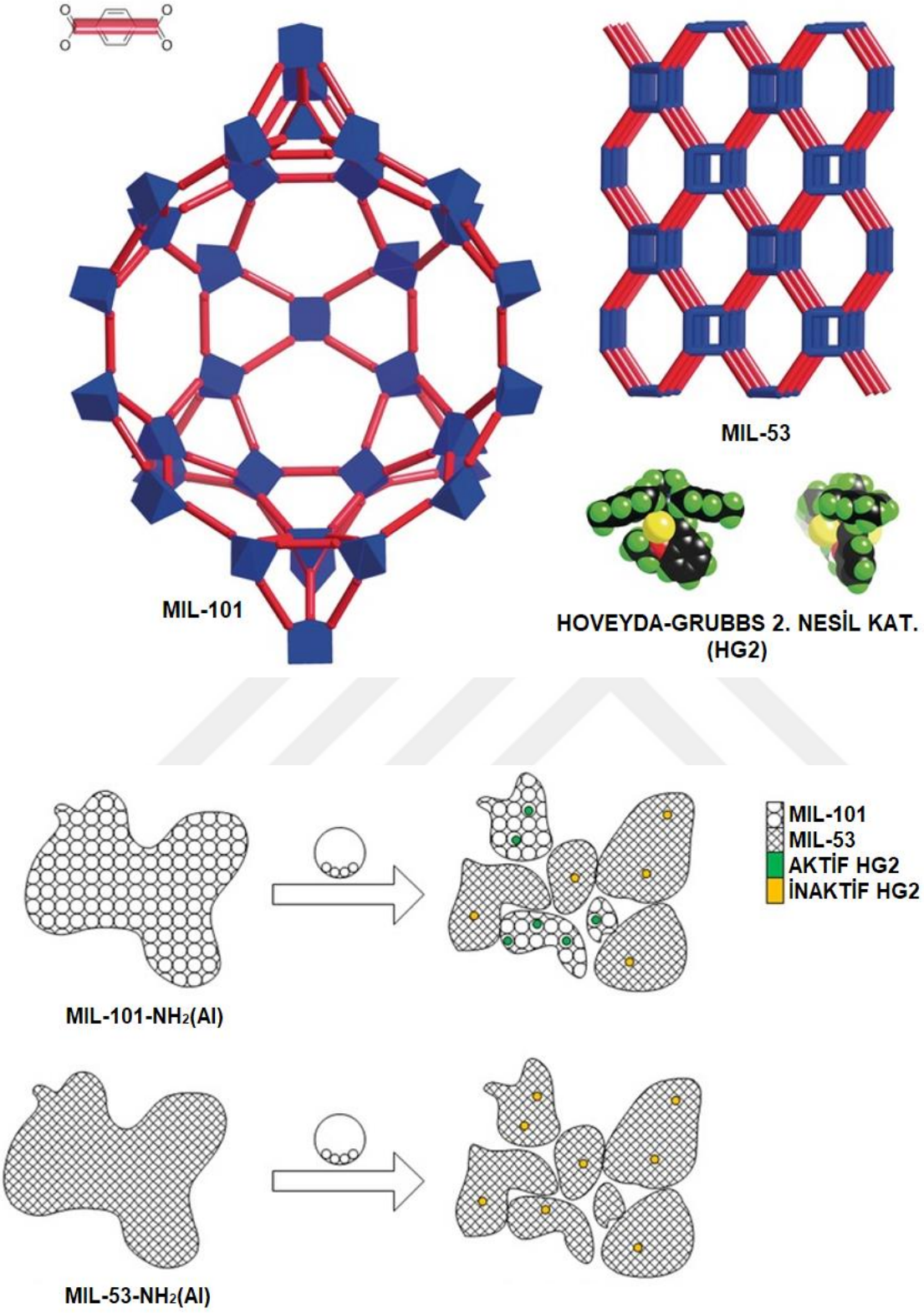
Şekil 2.11. Rutenyum temelli metatez katalizörünün fosfin değişim yöntemiyle poli(stiren ko-divinilbenzen) (PS-DVB) destek materyaline immobilizasyonu

El-Hashimi ve grubu 2014 yılında, çözünebilir poliizobütilen (PIB) destekli Grubbs-2 katalizörü sentezleyerek, bu destekli katalizörü halka açılma metatez polimerizasyonundaki uygulamasını gerçekleştirmiştir. İlgili tepkime uyarınca, oda sıcaklığında ve dötoryumlu THF içerisinde, destekli ve desteksiz Grubbs-2 katalizörü ile norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu incelenmiştir. Bu doğrultuda, destekli katalizör ile gerçekleştirilen polimerizasyonda elde edilen ürün verimi, desteksiz katalizör kullanılan koşullara göre çok az bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Fakat destekli Grubbs-2 katalizörünün rutenyum akıtması %3,45 olurken, desteksiz Gruubs-2 katalizörünün rutenyum akıtması %46,4 olarak belirtilmiştir [53].



Şekil 2.12. Grubbs-2 katalizörünün, çözünebilir PIB polimerine immobilizasyonu

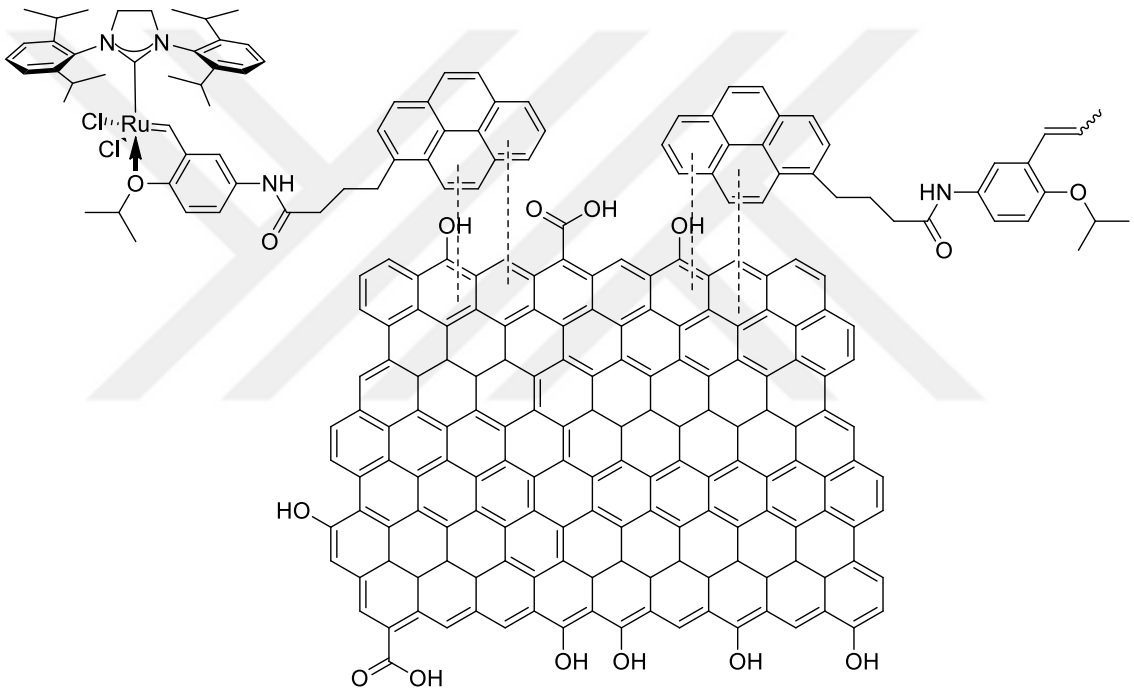
Metal organik çerçeveler (ing. Metal-Organic Framework, MOF) son zamanlarda dikkat çeken destek materyallerinden biridir. MOF'lar, organik bağlayıcılar tarafından birbirlerine bağlanan metal kümelerden oluşan kristal yapılı gözenekli yapılardır [54]. Örnek bir çalışmada, mekanokimyasal sentez yöntem uyarınca, Hoveyda-Grubbs ikinci nesil katalizörü (HG2), MIL-101-NH_2(Al) içindeki boşluklara tutunarak HG2@MIL-101-NH_2(Al) heterojen katalizörünün eldesinde kullanılmıştır [55]. İmmobilizasyon sırasında reaksiyon koşullarına bağlı olarak MIL-101-NH_2(Al)'ın bir kısmı MIL-53-NH_2(Al)'e dönüşebilmektedir [56]. HG2@MIL-101-NH_2(Al) heterojen katalizörünün aktivitesi, dietil diallil malonat bileşiğinin RCM tepkimesinde kullanılarak test edilmiştir. İlk kullanımda tam seçicilik ve %98 dönüşümle gerçekleşen tepkime, immobilizasyondan sonrasında katalizörün aktivitesini kanıtlamıştır. Ardada gerçekleştirilen sekiz katalitik çevrim sonrasında katalizörün aktivitesi giderek azalmaya başlamıştır [55].



Şekil 2.13. Hoveyda-Grubbs katalizörünün MOF destek materyaline immobilizasyonu

Son zamanlarda pek çok alanda kullanılan diğer bir destek maddesi, tek katmanlı ve sp2 hibritleşmesine sahip karbon bazlı bir bileşik olan grafendir. Piren etiketli Hoveyda – Grubbs katalizörünün, İndirgenmiş Grafen Oksit (ing. Reduced Graphene Oxide, rGO) destek materyaline immobilizasyonu, kovalent olmayan $\pi - \pi$ etkileşimi ile sayesinde gerçekleşmiştir. Elde edilen destekli katalizör için optimum deney koşulları belirlendikten sonra, dietil diallilmalonat bileşiği ile tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Gerçekleştirilen beş halka kapanma reaksiyonunun ilk üçünde, dönüşüm oranın %95 olduğu belirtilmiştir [57].

.



Şekil 2.14. Hoveyda-Grubbs katalizörünün, rGO destek materyaline immobilizasyonu

2.4. Metatez Tepkimeleri ve Kullanım Alanları

Günümüzde endüstriyel uygulama alanlarında olefin metatez ürünlerinin kullanım potansiyellerinin artmasıyla birlikte bu alanda çok sayıda araştırma yürütülmeye başlanmıştır. Metatez ürünleri bilhassa petrokimya, pestisit, kozmetik, ilaç formülasyonlarının geliştirilmesinde ve spor malzemelerinin üretiminde önemli bir paya sahiptir [58-62].

Halka kapanma metatez tepkimeleri, ilaç aktif maddelerinin sentezlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Trisiklik triazol bileşik sınıfından, 6 ya da 8 üyeli merkez halkaya sahip, Hsp90 (ısı şok proteini) kanser tedavisinde kullanılan bir bileşiktir ve bu bileşiğin sentezlenmesinde, Grubbs-2 katalizörü varlığında halka kapama metatez tepkimesinin rol oynadığı bilinmektedir [7, 63]. Nitekim, Dünya Sağlık Örgütü'nün temel ilaç listesinde yer alan ve yüzyıllardır ağrı kesici olarak kullanılan morfinin sentetik olarak elde edilmesinde [64, 65], hepatit C tedavisinde kullanılan simeprevir ve vaniprevir bileşiklerinin [66, 67] sentezinde, bakteri ve mantara karşı biyolojik aktiviteye sahip bir antibiyotik olan (−)- A26771B isimli bileşiğin [68] sentezlenmesinde bu reaksiyondan yararlanılmaktadır.

Olefin metatez tepkimeleri sonucunda elde edilen ürünlerin değerlendirildiği önemli sanayi alanlarından bir tanesi de kozmetik endüstrisidir. Önceleri heterojen Re_2O_3 katalizörü varlığında siklooktenin metatez reaksiyonu sonucu elde edilen siklohekzadekadien, Symrise şirketi tarafından Globanone ticari ismiyle piyasada yer almaktadır. Daha sonra siklohekzadien sentezi, yüksek seçiciliğe sahip tek bileşenli rutenyum katalizörleri tarafından sentezlenmiştir [62].

Olefin polimerizasyon ürünleri de endüstride önemli bir yere sahiptir. Norbornenin ROMP tepkimesi sonucu elde edilen polinorbornen, Norsorex ticari adıyla bilinmektedir. Polinorbornen sahip olduğu elastikiyet, yüksek titreşim söndürme özelliği ve kimyasallara, UV ışığa karşı göstermiş olduğu yüksek dirençten dolayı kişisel koruyucu ekipmanlarda, otomotiv sektöründe, medikal cihazlarda, spor ürünlerinde, elektronik ürünlerde kullanılmaktadır [69, 70]. Sikloktenin ROMP tepkimesi sonucu elde edilen ve çok yönlü katkı malzemesi olarak kullanılan polioktenamer, Vestenamer ticari adı altında piyasaya yer almaktadır. Araba lastiği üretiminde yer alan karışımın içine eklediğinde, birbiriyle uyumsuz olan kauçuklar arasında bağlaştırıcı olarak görev yaparak karışımın homojen olarak dağılmasını sağlar. Aynı zamanda yol yapımında asfalt karışımına eklenerek ve kauçuk malzemelerin geri dönüştürülmesinde de kullanılır [71].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sunulan tez çalışmasında ticari olarak temin edilen 1-okten (Sigma-Aldrich, %98), *trans*-2-okten (Sigma-Aldrich, %97) ve norbornen (Sigma-Aldrich, %99) başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Bileşiklerin muhteviyatında bulunan inhibitör ve olası safsızlıklardan arındırabilmek için azot atmosferi altında damıtma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Tasarlanan metatez tepkimelerinde çözücü olarak klorbenzen (Sigma-Aldrich, %99) ile çalışılmış ve kullanılmadan önce fosfor pentaoksit (P_2O_5) üzerinden damıtılarak, azot atmosferi altında saklanmıştır.

Çalışmada katalizör olarak Grubbs 1. nesil katalizörü (Sigma-Aldrich, Grubbs Catalyst® M102, CAS numarası: 172222-30-9) ve Grubbs 2. nesil katalizörü (Sigma-Aldrich, Grubbs Catalyst® M204, CAS numarası: 246047-72-3) kullanılmıştır.

Polistiren destek polimerleri, poli(stiren-ko-divinilbenzen) (PS-DVB) mikroküreler (Sigma-Aldrich, %12 a/a DVB) ve nitrik asit (%90 a/a) kullanılarak hazırlanmıştır.

Halka açılma metatez polimerizasyonunu sonlandırmak için izobütil vinil eter (Eastman) ve ilgili tepkime sonucunda elde edilen polimerlerin çöktürülerek, tepkime ortamından ayrılmasını sağlamak amacıyla metanol (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Yapı tayini için gerçekleştirilen spektral analizlerde GC-MS çözücüsü olarak toluen (Sigma-Aldrich, %99,9) ve iç standart olarak n-heptadekan (Acros, %99); ^{1}H ve ^{13}C NMR analizlerinde çözücü olarak dötero-kloroform (*d*-$CDCl_3$) (Sigma-Aldrich) ve iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

3.2. Yapı Karakterizasyonunda Kullanılan Analitik Cihazlar

Polimer destek materyali ve Halka açılma metatez polimerizasyonu tepkimesi sonucunda oluşan polimerlerin yapısal karakterizasyonu için alınan FT-IR analizi Perkin Elmer marka (Model No: Spectrum 100) infrared spektrometresi cihazı ATR ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Self-metatez tepkimeleri sonucunda elde edilen ürünlerin yapısı GC-MS analizi ile aydınlatılmıştır. Bu amaçla Thermo DSQ II GC-MS spektrometresi üzerinde Thermo Scientific marka kolon (30 m × 0.32 mm), 110-210 ºC (ilk 3 dakika sabit, ardından 10 ºC.dk^{-1}) ve taşıyıcı gaz olarak helyum (1 mL.dk^{-1}) kullanılmıştır.

3.3. Amin Fonksiyonlu PS-DVB mikro kürelerinin sentezlenmesi

Polimerik destek olarak kullanılan amin fonksiyonlu mikroküreler, Gülbakan ve arkadaşları tarafından önerilen sentez yöntemi uyarınca hazırlanmıştır [72]. Bu amaçla, ticari olarak satılan PS-DVB mikroküreler (1,0 g), %90 saflıktaki HNO_3 ile bir erlen içerisinde, buz banyosuna alınarak, karıştırılır. Daha sonra karışım, bir saat boyunca oda sıcaklığında bekletilir. Tepkimenin tamamlanmasının ardından, mikroküreler soğuk su ile yıkanarak tepkimeye girmeden kalan HNO_3'ün uzaklaştırılması için süzülür. Daha sonra, ham ürün alkol ve aseton ile yıkanarak vakum altında kurutma işlemi gerçekleştirilir. Son olarak, PS-DVB destek materyalindeki nitro gruplarının amin gruplarına dönüştürülmesi için bir indirgeme tepkimesi yürütülür. Bu doğrultuda, nitrolanmış mikroküre, HCl ve metalik Sn varlığında 80 °C'de geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Periyodik olarak numune alınıp FT-IR analizleri yapılarak, nitro gruplarının, amin yapısına dönüşümü kontrol edilmiştir.

3.4. Grubbs-1 ve Grubbs-2 Katalizörleri Varlığında PS-DVB Desteksiz ve Destekli Self Metatez Tepkimeleri

Bu bölümde incelenen bütün metatez tepkimeleri için optimum deney koşullarını bulmak amacıyla, katalizör miktarını sabit tutup, olefin/katalizör oranı, tepkime sıcaklık ve tepkime süresinin verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tepkimelerin gerçekleştirildiği örnek bir düzenek Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Metatez tepkimeleri gerçekleştirilirken kullanılan örnek düzenek

3.4.1. PS-DVB Desteksiz Self Metatez Tepkimeleri

Başlangıç maddesi olarak 1-okten veya *trans*-2-okten kullanılarak gerçekleştirilen self metatez tepkimeleri, azot geçişi olan su ceketli cam reaktörler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sürekli azot gazı geçişi ile nemden arındırılan reaktörün içine uygun miktarda Grubbs-1 veya Grubbs-2 katalizörü ($1.25x10^{-2}$ mmol) ile klorbenzen (2 mL) ve olefinin ilgili deney parametresine uygun miktarda ($0.625x10^{-2}$-$3.125x10^{-2}$ mmol) ilavesinin ardından tekrar azot gazı geçişi yapılarak ilgili katalizörün inert ortamda çözünmesi sağlanmıştır. Tepkime sıcaklığındaki suyun reaktörden geçirilmesiyle, metatez tepkimesi başlatılmıştır. Tepkimenin tamamlanmasının ardından, elde edilen ürünün GC-MS tekniğiyle analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde, her bir numuneye iç standart olarak n-heptadekan ilave edilmiştir.

3.4.2. PS-DVB Destekli Self Metatez Tepkimeleri

Grubbs-1 veya Grubbs-2 katalizörleri ile PS-DVB desteği kullanılarak; 1-okten veya *trans*-2-okten ile gerçekleştirilen self metatez tepkimesi için homojen katalizörlerle gerçekleştirilen self metatez tepkime yöntemine benzer bir tepkime planı yürütülmüştür. Bu bağlamda, Grubbs-1 veya Grubbs-2 katalizörlerinin, polimerik destek materyaline (PS-DVB) immobilizasyonu tepkime ortamında (*in situ*) gerçekleştirilmiştir. Sürekli azot gazı geçişiyle nemi uzaklaştırılan reaktör içine Grubbs-1 veya Grubbs-2 katalizörünün ($1.25x10^{-2}$ mmol) ilavesinin ardından, ilgili deney parametresi uyarınca belirlenen PS-DVB destek materyali (5-10 mg) ve klorbenzen (2 mL) ilavesiyle tekrar azot gazı

geçilerek inert ortam sağlanmıştır. İstenilen tepkime sıcaklığında su geçişi başlatılarak katalizörün desteğe immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tepkime karışımına otuz dakika sonra başlangıç maddesi olarak seçilen olefinin uygun miktarda ($0.625x10^{-2}$-$3.125x10^{-2}$ mmol) eklenmesiyle metatez tepkimesi başlatılmıştır. Tepkimenin tamamlanmasının ardından elde edilen ürün, destek materyalinden adi süzme tekniğiyle ayrılmış ve GC-MS tekniğiyle analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde, her bir numuneye iç standart olarak n-heptadekan ilave edilmiştir.

3.5. Grubbs-1 ve Grubbs-2 Katalizörleri Varlığında PS-DVB Desteksiz ve Destekli Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

3.5.1. PS-DVB Desteksiz Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Norbornen halka açılma metatez polimerizasyon tepkimeleri, sürekli azot geçişi olan su ceketli cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Azot gazı geçişi ile nemden arındırılan reaktörün içine uygun miktarda Grubbs-1 veya Grubbs-2 katalizörü ($1.25x10^{-2}$ mmol) ile klorbenzen (2 mL) ve deney parametresi uyarınca belirlenen miktarda norbornen ($0.625x10^{-2}$-$1.25x10^{-2}$ mmol) ilavesinin ardından azot atmosferi sağlanmıştır. Tepkime sıcaklığındaki suyun reaktörden geçirilmesiyle, polimerizasyon başlatılmıştır. *orto*-Bütil vinil eter (~1 mL) eklenerek, tepkime sonlandırılır. Metanol ilavesiyle yavaş yavaş çöktürülen polimer, THF içerisinde çözülerek safsızlıktan ayrılır. Ham ürün, tekrar metanol içerisinde çöktürülerek saflaştırma işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen polinorbornen ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR yöntemleriyle analizi gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. PS-DVB Destekli Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Grubbs-1 veya Grubbs-2 katalizörlerinin, PS-DVB desteği kullanılarak norbornen ile gerçekleştirilen halka açılma metatez polimerizasyonu için desteksiz yürütülen halka açılma metatez polimerizasyonu yöntemine benzer bir tepkime süreci takip edilmiştir. Grubbs-1 ve Grubbs-2 katalizörlerinin PS-DVB destek materyaline immobilizasyonu tepkime ortamında (*in situ*) gerçekleştirilmiştir. Sürekli azot gazı geçişi ile nemden arındırılan reaktörün içine uygun miktarda katalizör ($1,25x10^{-2}$ mmol) ilavesinin ardından PS-DVB destek materyali (5-10 mg) ve klorbenzen (2 mL) ilavesiyle tekrar azot gazı geçilerek inert atmosfer oluşturulur. İstenilen tepkime sıcaklığında su geçişi başlatılarak

katalizörün desteğe immobilizasyonu gerçekleştirilir. Otuz dakika sonra uygun miktarda norbornen ($0.625x10^{-2}$–$1.25x10^{-2}$ mmol) eklenmesiyle, polimerizasyon tepkimesi başlatılır. Tepkimenin sonlandırılması için *orto*-bütil vinil eter (~1 mL) eklendikten yirmi dakika sonra süzme işlemi yapılarak destek materyali karışımdan ayrılır. Metanol ilavesiyle yavaş yavaş çöktürülen polimer THF içerisinde çözülerek safsızlıktan ayrılır. Tekrar metanol içerisinde çöktürülerek saflaştırma işlemi tamamlanır. Elde edilen polinorbornen ham ürününün FT-IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR yöntemleriyle analizi gerçekleştirilmiştir.

3.6. GC-MS Spektrumları Uyarınca Self Metatez Ürün Veriminin Hesaplanması

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen nicel analizlerde, oluşan ürünlerin miktarı, n-heptadekan iç standardına göre hesaplanmıştır. Gaz kromatografisi yönteminde, bileşenlerin derişimleri ve bağıl pik alanları arasındaki matematiksel ifade $G_i = f_i \times A_i$ şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemde sırasıyla G_i; i bileşeninin miktarı, f_i; i bileşeni için dedektör respons faktörü, A_i; i bileşeninin pik alanını temsil etmektedir. Respons faktörü, iç standarda bağlı olarak verilmektedir. Dolayısıyla gözlemlenen her bir bileşen için respons faktörünün ayrıca hesaplanması gerekmektedir. Ürünün mol sayısının tespiti için aşağıda verilen denklemden yararlanılabilmektedir.

$$n_i = f_i/f_{std} \times [[A_i/M_{Ai}] \times [M_{Astd}/A_{std}]] \times n_{std}$$

Self metatez tepkimeleri sonucunda elde edilen reaksiyon karışımından doğrudan alınan örneklem GC-MS tekniği ile analiz edilirken, yukarıda da ifade edildiği üzere n-heptadekan iç standardı üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, numune cihaza verilmeden önce bilinen miktarda iç standart eklemesi yapılarak, numune 1,5 mL klorbenzen eklenerek seyreltilmiştir. Ardından hazırlanan bu karışım içerisinden 1,0 μL numune çekilerek, öncelikle GC kromatogramında, karışımdaki bileşenlere karşılık gelen piklerin tespit edilmesinin ardından, her bir pikin altında kalan alan kullanılan cihaz yazılımı vasıtasıyla hesaplatılmıştır. Aşağıda yer alan respons faktörü hesabı uyarınca, öncelikle başlangıç maddesi olarak kullanılan 1-okten ve *trans*-2-okten bileşikleri ve ardından 1-okten bileşiğinin self metatez tepkimesi sonucunda oluşan ana ürün olan 7-

tetradesen ve *trans*-2-okten bileşiğinin self metatez tepkimesi sonucunda meydana gelen 6-dodesen için ilgili respons faktörü değerleri hesaplanmıştır. Bileşiklerdeki karbon sayıları, n karbon sayısını göstermek üzere C_n olarak ifade edilmektedir. Pik alanı A ile belirtilmektedir.

i. Başlangıç maddelerinin respons faktörleri:

R_f (1-okten) = $\frac{A_{(C17)}}{A_{(C8)}} x \frac{n_{(C8)}}{n_{(C17)}}$ = *hesaplanamadı*.

R_f (*trans*-2-okten) = $\frac{A_{(C17)}}{A_{(C_{trans}8)}} x \frac{n_{(C_{trans}8)}}{n_{(C17)}}$ = *hesaplanamadı*.

ii. Ana ürünlerin respons faktörleri:

R_f (7-tetradesen) = $\frac{A_{(C17)}}{A_{(C14)}} x \frac{n_{(C14)}}{n_{(C17)}}$ = 0,69

R_f (6-dodesen) = $\frac{A_{(C17)}}{A_{(C12)}} x \frac{n_{(C12)}}{n_{(C17)}}$ = 0,55

Kullanılan GC-MS kolonunda 1-okten ve *trans*-2-okten pikleri tespit edilemediğinden, başlangıç maddeleri için R_f değerleri hesaplanamamıştır. Dolayısıyla tepkimeler sonucunda dönüşüm oranlarının hesaplanabilmesi için gerekli veri elde edilememiştir. Bu gerekçeyle ürün verimi hesaplanırken aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır.

$$M = \frac{M\ (iç\ standart) x\ A\ (\text{ürün})}{A\ (iç\ standart) x\ Rf\ (\text{ürün})}$$

(M: molarite, A: pik alanı, bu çalışmada ürün olarak 7-tetradesen ve 6-dodesen elde edilmiştir.)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sunulan tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar, üç ana başlık altında değerlendirilmiştir. Buna göre;

i) Grubbs-1 katalizörü varlığında 1-okten veya *trans*-2-okten bileşiklerinin self metatezi ve bisiklik bir bileşik olan norbornenin halka açılma metatez polimerizasyon tepkimelerinin, PS-DVB destekli veya desteksiz tepkime etkinliklerinin, farklı deney parametreleri (tepkime süresi, sıcaklık, olefin/katalizör oranı, PS-DVB desteği, substrat türü) uyarınca incelenmesi,

ii) Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-okten ve *trans*-2-okten olefinlerinin self metatezi ve bisiklik bir bileşik olan norbornenin halka açılma metatez polimerizasyon tepkimelerinin, PS-DVB destekli veya desteksiz tepkime etkinliklerinin, farklı deney parametreleri (tepkime süresi, sıcaklık, olefin/katalizör oranı, PS-DVB desteği, substrat türü) uyarınca incelenmesi,

iii) Önceki yıllarda araştırma grubumuz tarafından gerçekleştirilmiş tungsten ariloksit ($W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kompleks katalizörü ve ko-katalizör varlığında yine 1-okten ve trans-2-okten bileşiklerinin self metatez tepkimeleri ve bisiklik bir yapıya sahip norbornenin halka açılma metatez polimerizasyon tepkimelerinin, PS-DVB destekli veya desteksiz elde edilmiş tepkime verimi ve ürün dönüşüm etkinlikleri incelemesi [15, 16].

İlgili alt bölümlerde sunulan tablolarda yer alan ürün verimleri, birbirine paralel olarak kurulan üç özdeş deneyin sonuçlarının değerlendirilmesine istinaden, GC-MS analizi sonucunda belirlenen pik alanlarının, analizlerde iç standart n-heptadekan bileşiğine karşı alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda belirlenmiştir.

4.1. Grubbs-1 Katalizörü Varlığında Gerçekleştirilen Metatez Tepkimeleri

4.1.1. Grubbs-1 Katalizli Self Metatez Tepkimeleri

Çalışmanın bu bölümünde, Grubbs-1 katalizörü varlığında, başlangıç maddesi olarak 1-oktenin kullanılmasıyla gerçekleştirilen optimizasyon deneyleri ve *trans*-2-okten ile yürütülen self metatez tepkimeleri incelenmektedir.

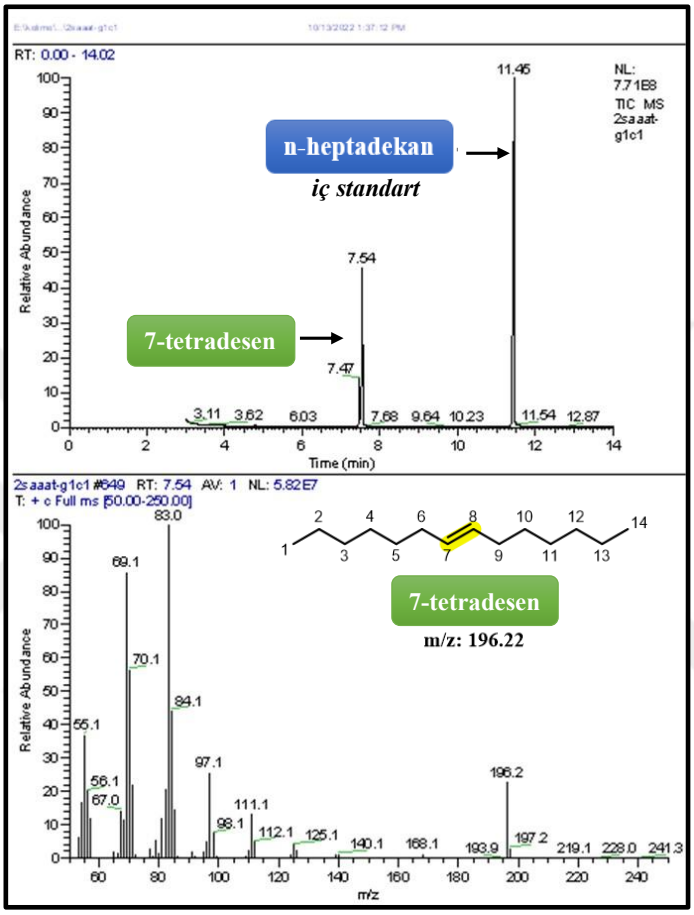
4.1.1.1. Tepkime Süresi Parametresinin Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

Başlangıç maddesi olarak 1-okten ve katalizör olarak Grubbs-1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerin, süre parametresi üzerinden gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında, başlangıçta tepkime sıcaklığı 25 °C olarak alınmış ve sabit olefin/katalizör (100:1) oranı kullanılarak Çizelge 4.1'de detayları verilen üç ayrı deney gerçekleştirilmiştir. Daha önce de ifade edildiği gibi her bir özdeş koşul için üçer kez deney tekrarı yapılmıştır. Ortam koşullarından en az miktarda etkilenmenin sağlanabilmesi için bu deneyler paralel olarak eşdeğer büyüklükte ve nitelikte deney düzenekleri kurularak gerçekleştirilmiştir. Tepkimenin belirlenen süreler sonunda durdurulmasının ardından, GC-MS analizi için örnekler alınmış ve bu doğrultuda ürün verimi hesaplanmıştır. Buna göre, ilk denemede, tepkime bir saatin sonunda sonlandırıldığında %43, tepkime iki saat sürdürüldüğünde %62, son olarak aynı koşullarda gerçekleştirilen üçüncü deney, 3 saat sonra sonlandırıldığında, herhangi bir verim artışı tespit edilememiştir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Tepkime süresinin, 1-oktenin Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, olefin/katalizör: 100:1)

Tepkime süresi (saat)	**1-okten (mmol)**	**Grubbs-1 kat. (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
1	1,25	$1{,}25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	43
2	*1,25*	*$1{,}25x10^{-2}$*	*7-tetradesen (+etilen)*	*62*
3	1,25	$1{,}25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	62

Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, **optimum deney *süresi 2 saat*** olarak belirlenmiştir. Söz konusu deneye ait GC-MS spektrumu Şekil 4.1'de sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 1-3'te yer almaktadır.



Şekil 4.1. Grubbs-1 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (olefin/katalizör: 100:1, *t: 2 saat*, T: 25 °C)

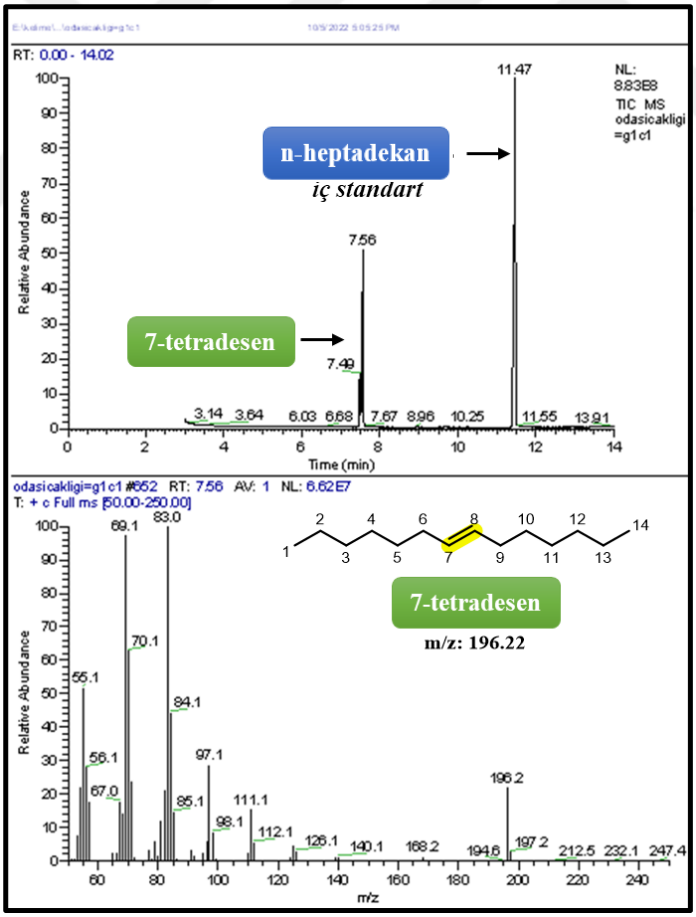
4.1.1.2 Sıcaklık Parametresinin Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

Bu çalışmada, üç farklı tepkime sıcaklığı belirlenerek, 1-okten ve Grubbs-1 katalizörünün bir önceki basamakta optimize edilerek, iki saat olarak belirlenen tepkime ve sabit olefin/katalizör oranı (100:1) ile gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.2) yer alan sıcaklık değerlerinin ürün verimlerine olan etkisine bakıldığında, sıcaklık değerlerinin artmasıyla verimin azaldığı görülmektedir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.2)

Çizelge 4.2. Sıcaklığın, 1-oktenin Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (t: 2 saat, olefin/katalizör: 100:1)

Tepkime Sıcaklığı (°C)	**1-okten (mmol)**	**Grubbs-1 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
25	*1,25*	*$1,25x10^{-2}$*	*7-tetradesen (+etilen)*	*62*
50	1,25	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	57
85	1,25	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	56

Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, **optimum deney sıcaklık değeri *25 °C*** olarak belirlenmiştir. Söz konusu deneye ait GC-MS spektrumu Şekil 4.2'de sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 4-6'da yer almaktadır.



Şekil 4.2. Grubbs-1 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (olefin/katalizör: 100:1, t: 2 saat, *T: 25 °C*)

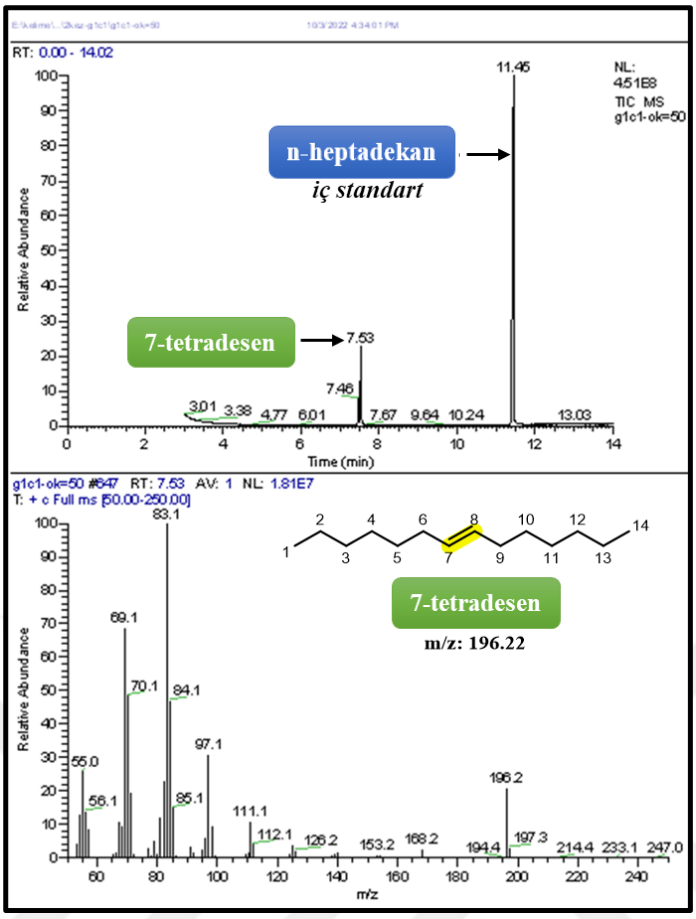
4.1.1.3. Olefin/Katalizör Oranının Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

Bu çalışmada 1-okten bileşiğinin, Grubbs-1 katalizörü varlığında 25 °C ve 2 saat süreyle gerçekleştirilen metatez tepkimesinde, farklı olefin/katalizör oranları kullanılarak ürün dağılımı ve verim üzerine etkisi incelenmiştir. Bu sonuçlara göre, olefin/katalizör oranı artıkça verim üzerindeki etkisi azalmaktadır. Buna göre en yüksek verim, olefin/katalizör oranının 50:1 olduğunda elde edilmektedir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Olefin/katalizör oranının, 1-oktenin Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, t: 2 saat)

Olefin/katalizör oranı	**1-okten (mmol)**	**Grubbs-1 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
50:1	*0,625*	*1,25x10^{-2}*	*7-tetradesen (+etilen)*	*65*
100:1	1,250	1,25x10^{-2}	7-tetradesen (+etilen)	62
250:1	3,125	1,25x10^{-2}	7-tetradesen (+etilen)	47

Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, **optimum olefin/katalizör oranı *50:1*** olarak belirlenmiştir. Söz konusu deneye ait GC-MS spektrumu Şekil 4.3'te sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 7-9'da yer almaktadır.



Şekil 4.3. Grubbs-1 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (*olefin/katalizör: 50:1*, t: 2 saat, T: 25 °C)

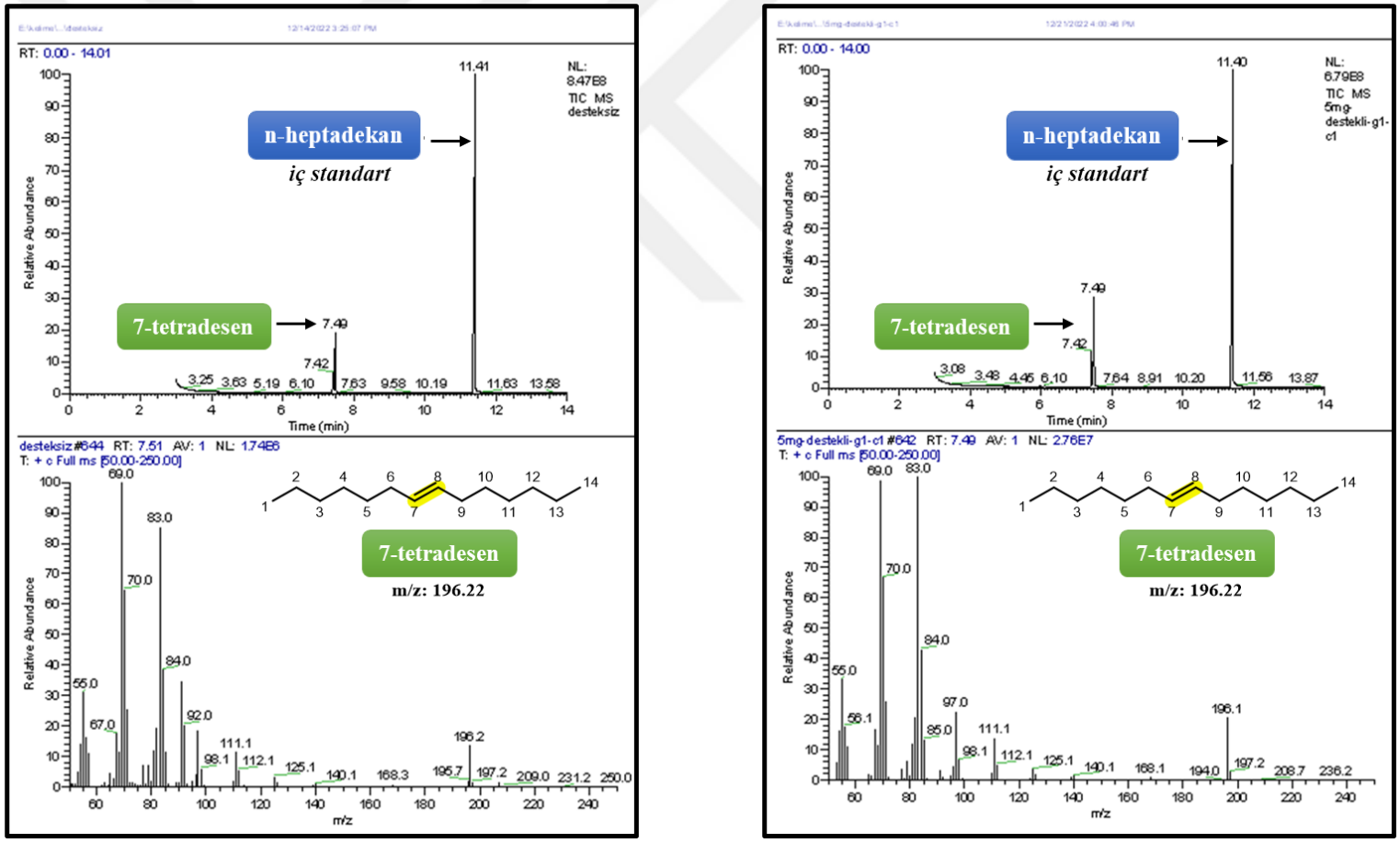
4.1.1.4. PS-DVB Destek Materyalinin Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

1-Okten ve Grubbs-1 katalizörü varlığında yapılan self metatez çalışmalarında optimum tepkime sıcaklığı, tepkime süresi ve olefin/katalizör oranı daha önceki bölümlerde belirlenmiştir. Bu veriler baz alınarak, farklı miktarlarda (5 mg, 7,5 mg ve 10 mg***) amin fonksiyonlu*** destek maddesi kullanılmak suretiyle ardışık deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, PS-DVB destek materyalinin kullanılmaması durumunda verimde dikkate değer bir artış gözlenmiş, ancak daha yüksek oranda PS-DVB kullanılması durumunda tepkime veriminin kademeli bir düşüş sergilediği tespit edilmiştir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Destek katalizörünün, 1-oktenin Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 50:1)

PS-DVB desteği (mg)	**1-okten (mmol)**	**Grubbs-1 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
-	0,625	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	61
5	*0,625*	*$1,25x10^{-2}$*	*7-tetradesen (+etilen)*	*83*
7,5	0,625	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	67
10	0,625	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	53

Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, **optimum PS-DVB polimer destek materyali miktarı *5 mg*** olarak belirlenmiştir. Söz konusu PS-DVB desteksiz ve en yüksek verimle ürün oluşumuna katkı veren PS-DVB destekli (5 mg) deneylere ait GC-MS spektrumu Şekil 4.4'te sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 10-13'te yer almaktadır.



PS-DVB DESTEKSİZ **PS-DVB DESTEKLİ (5 mg)**

Şekil 4.4. Grubbs-1 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 50:1, t: 2 saat, T: 25 °C, (*sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (*5 mg*)).

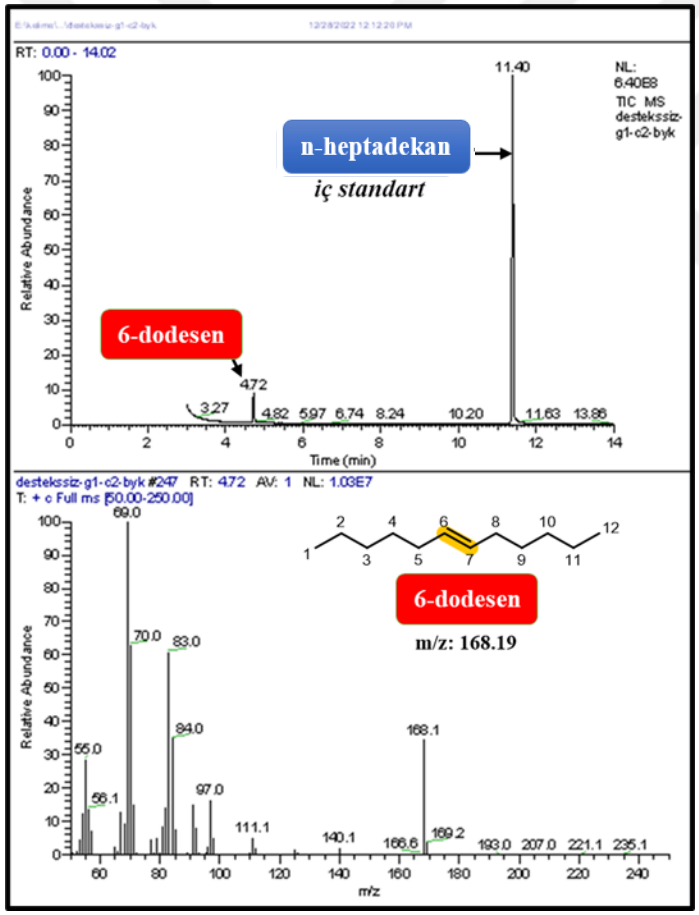
4.1.1.5 Başlangıç Olefininin Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

Daha önceki bölümlerde de ifade edildiği üzere, 1-okten ve Grubbs-1 katalizörü varlığında yapılan self metatez çalışmalarında ulaşılan optimum tepkime sıcaklığı **25 °C**, tepkime süresi **2 saat**, olefin/katalizör oranı **50:1,** PS-DVB destek materyali ile gerçekleştirilen tepkimelerde en yüksek verimin elde edildiği destek materyali miktarı **5 mg** olarak belirlenmiştir. Optimize edilen tepkime koşulları altında, bu bölümde, Grubbs-1 katalizörü varlığında *trans*-2-okten bileşiğinin, PS-DVB destek materyali kullanılarak veya destek materyali olmadan tasarlanan tepkime koşulları değerlendirilmiştir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.5).

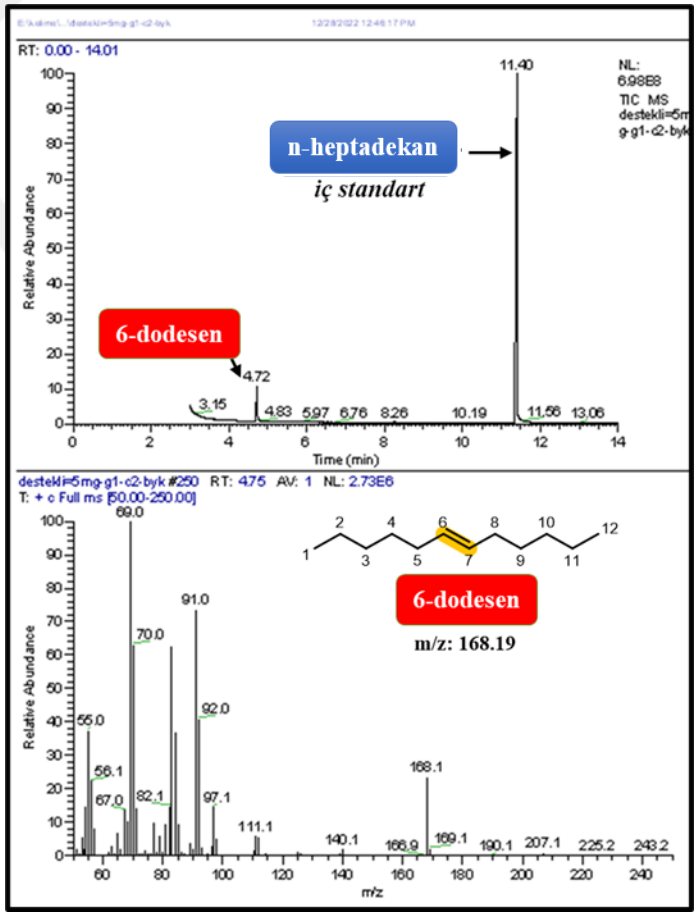
Çizelge 4.5. Grubbs-1 katalizörü varlığında *trans*-2-oktenin self metatez tepkimesi (T: 25 °C, t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 50:1)

PS-DVB desteği (mg)	***trans*-2-okten (mmol)**	**Grubbs-1 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
-	0,625	$1,25x10^{-2}$	6-dodesen (+bütilen)	28
5	*0,625*	*$1,25x10^{-2}$*	*6-dodesen (+bütilen)*	*36*

PS-DVB destek materyali varlığında gerçekleştirilen tepkimede elde edilen verimin, PS-DVB kullanılmayan deneylere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Söz konusu PS-DVB desteksiz ve en yüksek verimle ürün oluşumuna katkı veren PS-DVB destekli (5 mg) deneylere ait GC-MS spektrumu Şekil 4.5'te sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 14-15'te yer almaktadır.



PS-DVB DESTEKSİZ



PS-DVB DESTEKLİ (5mg)

Şekil 4.5. Grubbs-1 katalizörü varlığında *trans*-2-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 50:1, t: 2 saat, T: 25 °C, *(sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (*5 mg*)).

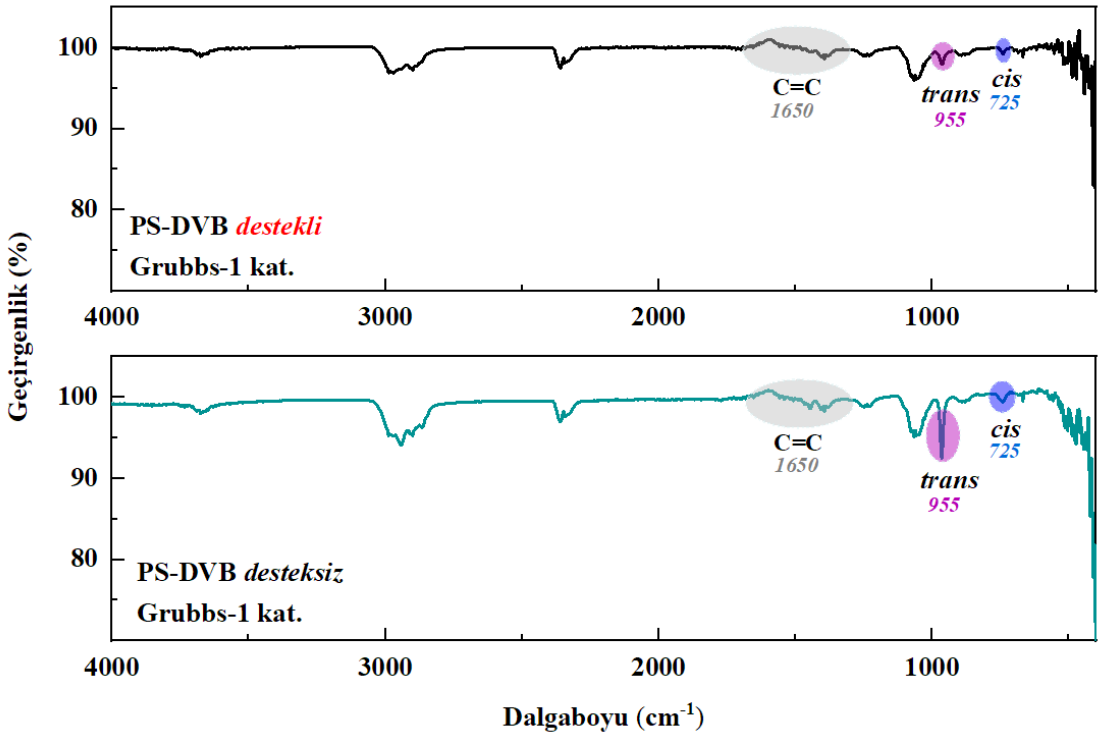
4.1.2. Grubbs-1 Katalizörü Varlığında Norbornen Halka Açılma Metatez Tepkimeleri

Bu kapsamda yürütülen çalışmalarda, 1-okten ve Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez çalışmalarında, ulaşılan optimum tepkime sıcaklığı 25 °C, tepkime süresi 2 saat, olefin/katalizör oranı 50:1, PS-DVB destek materyali ile gerçekleştirilen tepkimelerde en yüksek verimin elde edildiği destek materyali miktarı 5 mg olarak belirlendiği belirtilmişti. Buna göre, Grubbs-1 katalizörü varlığında *norbornen* ile yukarıda ifade edilen optimum tepkime koşullarında gerçekleştirilen ve PS-DVB destek materyali kullanılarak veya polimer destek materyali olmadan gerçekleştirilen halka açılma metatez polimerleşme tepkime sonucu Çizelge 4.6'da yer almaktadır. PS-DVB destek materyali ile gerçekleştirilen tepkimede elde edilen verimin, desteksiz katalizöre göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6. Norbornen bileşiğinin, Grubbs-1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen halka açılma metatez polimerizasyon tepkimesi (T: 25 °C, t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 50:1)

PS-DVB desteği (mg)	**norbornen (mmol)**	**Grubbs-1 (mmol)**	**Ürün**	**Ürün Verimi (%)**
-	0,625	$1{,}25x10^{-2}$	polinorbornen	83
5	*0,625*	*$1{,}25x10^{-2}$*	*polinorbornen*	*63*

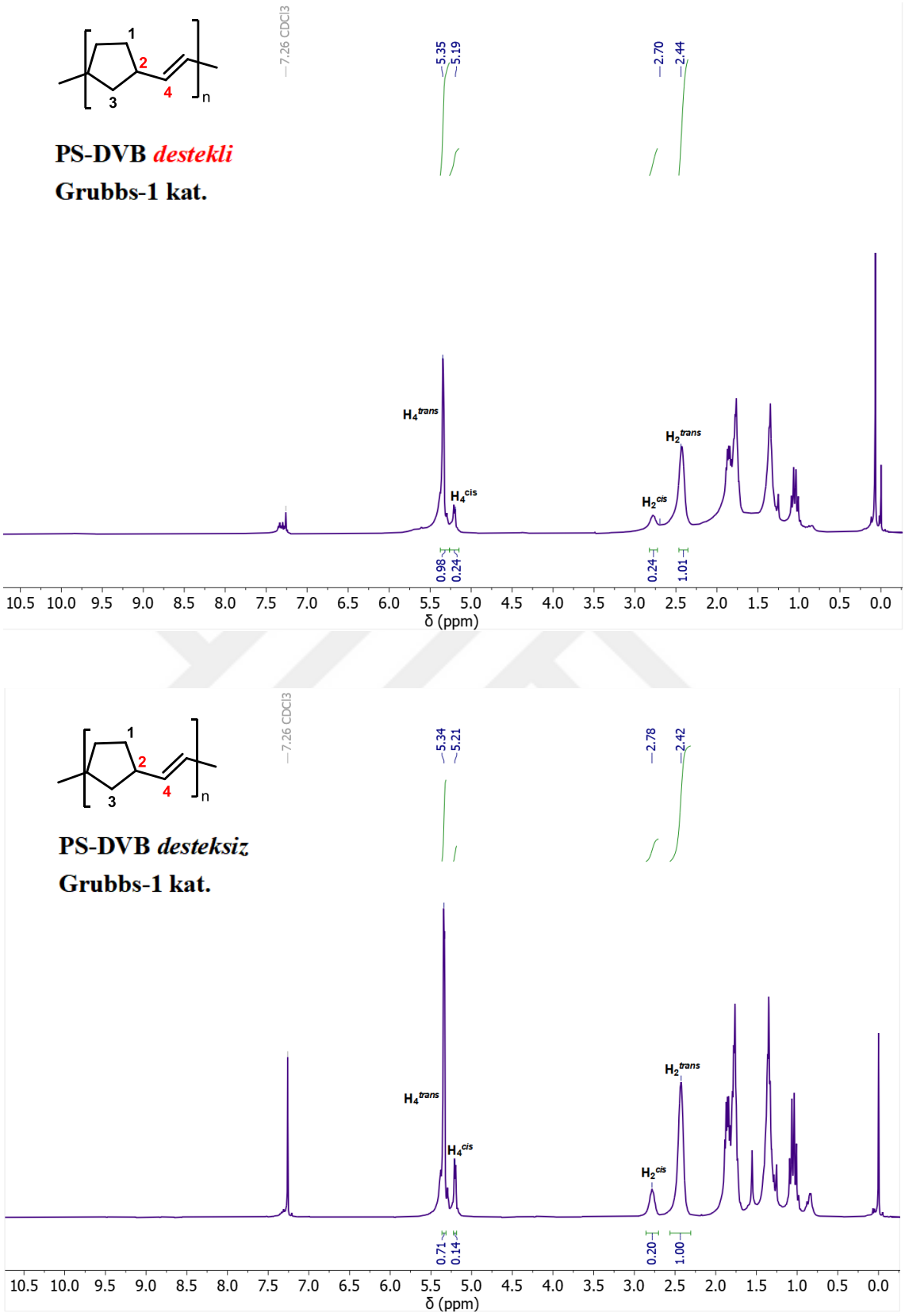
Yukarıda belirtilen tepkime koşulları altında oluşturulan polinorbornen numunelerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6'da sunulmaktadır. Spektrumların birbiriyle ve daha önce referans olarak incelenen tungsten ariloksit kompleks katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen numunelerinin FT-IR spektrumu ile uyumlu oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 4.6 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-1 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait FT-IR spektrumları

Buna göre, polinorbornen için 1650 cm^{-1} bölgesinde C=C gerilmesine ait bant gözlemlenmektedir. Hedef polinorbornen bileşiğinin, baskın olan *trans*-konformasyonu, belirgin oranda kuvvetli düzlem dışı *trans*-C=CH bükülme piki 955 cm^{-1} ile doğrulanabilmektedir. Nitekim, karşılık gelen düzlem dışı *cis*-C=CH piki de 725 cm^{-1}'de görece zayıf bir pik olarak görülmektedir.

PS-DVB desteksiz ve destekli Grubbs-1 katalizörü ortamında sentezlenen polinorbornen örneklerinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri de tamamlanarak, yapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Buna göre Şekil 4.7 sırasıyla PS-DVB destekli ve PS-DVB desteksiz sentezlenen polinorbornen bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumlarını içermektedir.



Şekil 4.7 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-1 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait ^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$) spektrumları

İlgili spektrumlardan PS-DVB destekli olarak sentezlenen polinorbornen numunesinde, stereoseçicilik bakımından değerlendirme yapılacak olursa, *trans*-konformasyonun baskın bir oranda meydana geldiği öngörülebilmektedir. Buna göre, H_2^{cis} ve H_2^{trans} protonları sırasıyla 2,70 ppm ve 2,44 ppm'de singlet olarak gözlemlenirken, H_4^{cis} ve H_4^{trans} protonları sırasıyla 5,19 ppm ve 5,35 ppm'de yine singlet olarak pik vermektedir.

PS-DVB desteği kullanılmadan gerçekleştirilen sentez çalışmaları sonucunda elde edilen polinorbornen numumesinde, benzer şekilde *trans*-konformasyonun baskın olduğu görülebilmektedir. Buna göre, H_2^{cis} ve H_2^{trans} protonları sırasıyla 2,78 ppm ve 2,42 ppm'de singlet olarak gözlemlenirken, H_4^{cis} ve H_4^{trans} protonları sırasıyla 5,21 ppm ve 5,34 ppm'de yine singlet olarak pik vermektedir.

Bu protonların integral değerlerinden yola çıkılarak;

trans ürün oranı (%): $\sim \frac{Integral\ H_2^{trans}}{Integral\ H_2^{trans} + Integral\ H_2^{cis}} x100$

veya

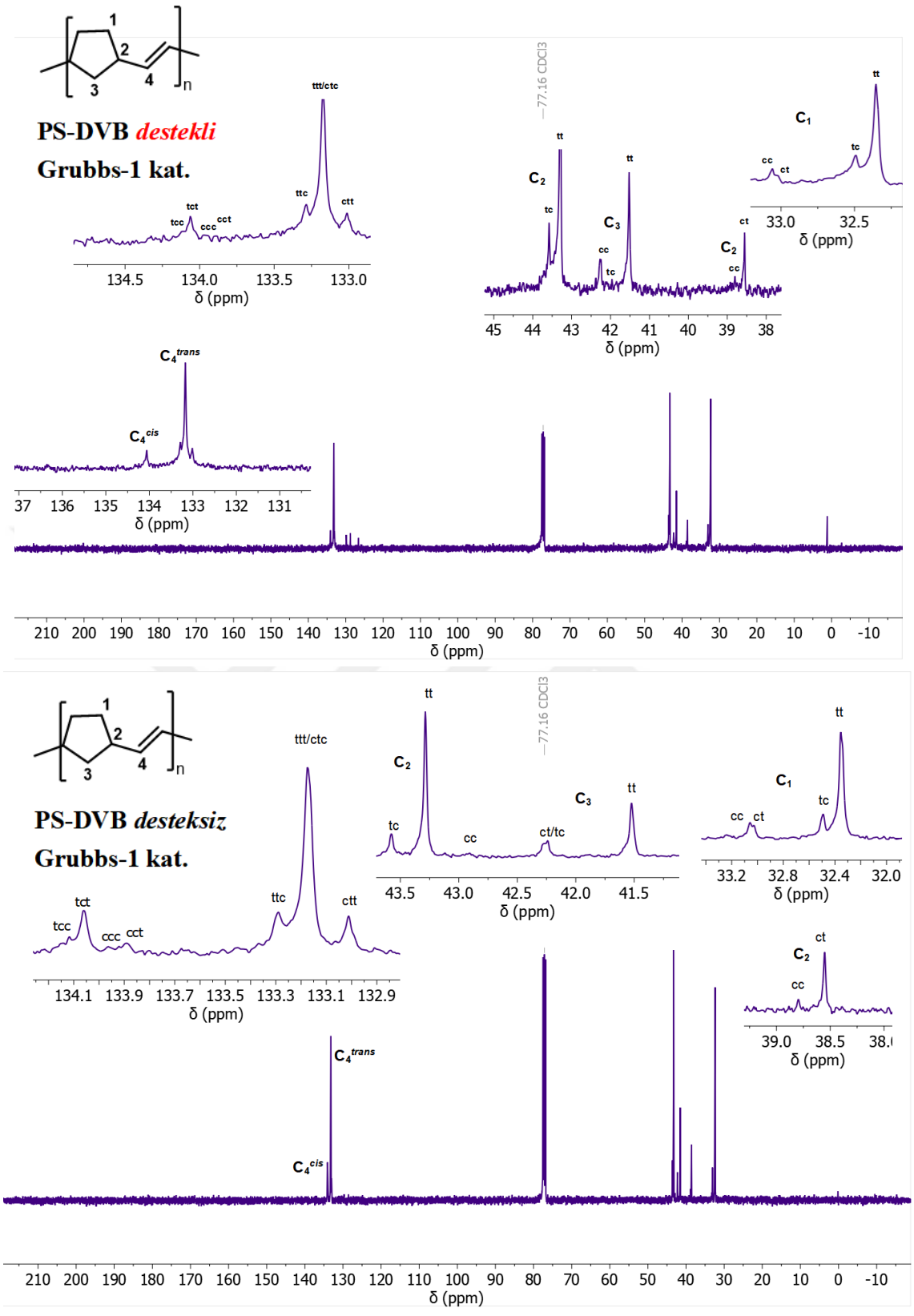
trans ürün oranı (%): $\sim \frac{Integral\ H_4^{trans}}{Integral\ H_4^{trans} + Integral\ H_4^{cis}} x100$

formüllerine göre kabaca öngörülebilir.

Buna göre; PS-DVB destekli ve Grubbs-1 katalizörü varlığında sentezlenen polinorbornen numunesinde *trans* izomerin ~ %81 [(1,01/(1,01+0,24)x100] oranında baskın olduğu belirlenmiştir.

PS-DVB desteği kullanılmadan, Grubbs-1 katalizörü varlığında sentezlenen polinorbornen numunesinde *trans* izomerin ~ %83 [(1,00/(1,00+0,20)x100] oranında baskın olduğu belirlenmiştir. FT-IR ve ^{1}H NMR spektrumlarından alınan sonuçların stereoseçicilik kapsamında değerlendirildiğinde, birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

İncelenen polinorbornen numunelerinin ^{13}C NMR spektrumları da alınarak, detaylı bir biçimde değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda alınan spektrumlara Şekil 4.8'de yer verilmektedir.



Şekil 4.8 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-1 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait ^{13}C-NMR spektrumları

Çizelge 4.7. Grubbs-1 katalizi varlığında, PS-DVB destekli ve desteksiz tepkime koşullarında elde edilen polinorbornen örneklerinin ^{13}C NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma ve pik alanları ile cis konfigürasyon üzerinden hesaplanan σ_c fraksiyon değerleri

Pik No.	**Kimyasal Kayma (ppm)**		**Pik kodlaması**	**Pik alanı**	
	PS-DVB *destekli*	**PS-DVB *desteksiz***		**PS-DVB *destekli***	**PS-DVB *desteksiz***
1	32,22	32,22	1*tt*	6,93	5,90
2	32,36	32,36	1*tc*	2,26	1,29
3	32,89	32,88	1*ct*	0,35	0,42
4	32,92	32,92	1*cc*	0,74	0,55
5	38,42	38,42	2*ct*	1,11	1,22
6	38,66	38,67	2*cc*	0,79	0,30
7	41,39	41,39	3*tt*	3,60	2,97
8	42,13	42,10	3*tc*≡3*ct*	1,39	1,24
9	43,06	42,92	3*cc*	0,10	0,10
10	43,15	43,15	2*tt*	7,73	5,21
11	43,45	43,45	2*tc*	4,07	1,39
12	133,04	133,04	4*t*	8,19	6,52
13	133,92	133,93	4*c*	1,11	1,50
Yapıdaki her bir karbon için toplam alan		1*tt* + 1*tc* + 1*ct* + 1*cc*		10,28	8,16
		2*tt* + 2*tc* + 2*ct* + 2*cc*		13,70	8,12
		3*tt* + 3*tc* + 3*ct* + 3*cc*		6,48	5,55
		4*t* + 4*c*		9,30	8,02
Belirlenen alanlar için *cis* izomerlerinin σ_c fraksiyonu		$\frac{1ct + 1cc}{1tt + 1tc + 1ct + 1cc}$		0,11	0,12
		$\frac{2ct + 2cc}{2tt + 2tc + 2ct + 2cc}$		0,14	0,19
		$\frac{3ct + 3cc}{3tt + 3tc + 3ct + 3cc}$		0,23	0,24
		$\frac{4c}{4t + 4c}$		0,12	0,19

Gerçekleştirilen tepkimeler neticesinde elde edilen polinorbornen numunelerinin ^{13}C NMR analizleri detaylı bir biçimde incelenerek, piklerin kimyasal kayma değerleri, her bir karbon için toplam pik alanları ve *cis* konfigürasyonu için polimerin σ_c fraksiyonu hesaplanmıştır. PS-DVB destek materyalinin tepkime ortamına ilave edildiği sentez koşullarında *cis* konfigürasyonunun σ_c fraksiyon değerinin 0,11-0,23 arasında olduğu belirlenmiştir. PS-DVB destek materyalinin kullanıldığı sentez koşullarında ise *cis* konfigürasyonunun σ_c fraksiyon değerinin ise 0,12-0,24 arasında olduğu bulunmuştur.

PS-DVB destekli gerçekleştirilen polimerizasyon ürünü için ^{13}C NMR spektrumundan yararlanarak, tespit edilen pik alanları üzerinden hesaplanan reaktivite oranları r_t=(tt)/(tc)

ve r_c=(cc)/(tc) denklemleri kullanılarak belirlenmiştir. Buna göre r_t=2,2 ve r_c=0,94 olarak bulunmuştur. Buna istinaden r_t*r_c değeri 2,07 olarak hesaplanmıştır. PS-DVB destek polimeri kullanılmadan elde edilen polimerizasyon ürünü için r_t=3,77 ve r_c=0,76 olarak bulunmuştur ve r_t*r_c değeri 2,86 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen her iki polimer için de hesaplanan σ_c fraksiyonu ve r_t*r_c değeri bloklu dağılımına sahip ve yüksek oranda *trans* polimer oluşumunu desteklemektedir.

4.2. Grubbs-2 Katalizörü Varlığında Gerçekleştirilen Metatez Tepkimeleri

4.2.1. Grubbs-2 Katalizli Self Metatez Tepkimeleri

Çalışmanın bu bölümünde, Grubbs-2 katalizörü varlığında, başlangıç maddesi olarak 1-oktenin kullanılmasıyla gerçekleştirilen optimizasyon deneyleri ve *trans*-2-okten ile yürütülen self metatez tepkimeleri incelenmektedir.

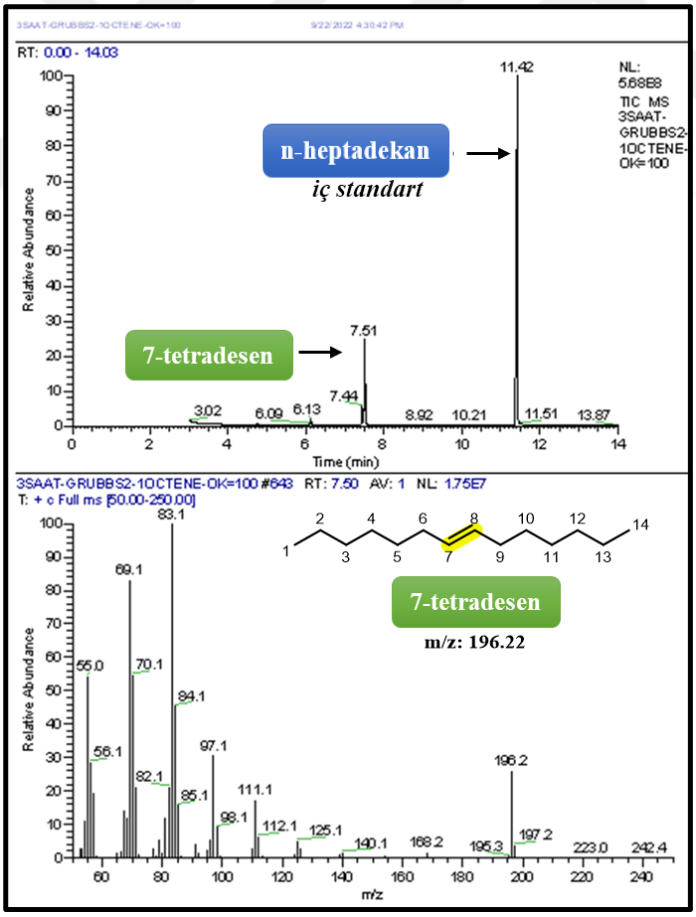
4.2.1.1. Tepkime Süresi Parametresinin Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

Başlangıç maddesi olarak 1-okten ve katalizör olarak Grubbs-2 katalizörünün kullanılmasıyla gerçekleştirilen tepkimelerin, süre parametresi üzerinden gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında, öncelikle tepkime sıcaklığı 25 °C olarak düşünülmüş ve oda sıcaklığında, sabit olefin/katalizör (100:1) oranı kullanılarak, üç ayrı deney gerçekleştirilmiştir. Tepkimenin belirlenen süreler sonunda durdurulmasının ardından, GC-MS analizi için örnekler alınmış ve bu doğrultuda ürün verimi hesaplanmıştır. Buna göre, ilk denemede, tepkime bir saatin sonunda sonlandırıldığında %24, tepkime iki saat sürdürüldüğünde %40, son olarak aynı koşullarda gerçekleştirilen üçüncü deney, üç saat sonra sonlandırıldığında %44 verim elde edilmiştir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Tepkime süresinin, 1-oktenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, olefin/katalizör: 100:1)

Tepkime süresi (saat)	**1-okten (mmol)**	**Grubbs-2 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
1	1,25	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	24
2	1,25	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	40
3	*1,25*	*$1,25x10^{-2}$*	*7-tetradesen (+etilen)*	*44*

Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, **optimum deney süresi *3 saat*** olarak belirlenmiştir. Söz konusu deneye ait GC-MS spektrumu Şekil 4.9'da sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 16-18'de yer almaktadır.



Şekil 4.9. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (olefin/katalizör: 100:1, *t: 3 saat*, T: 25 °C)

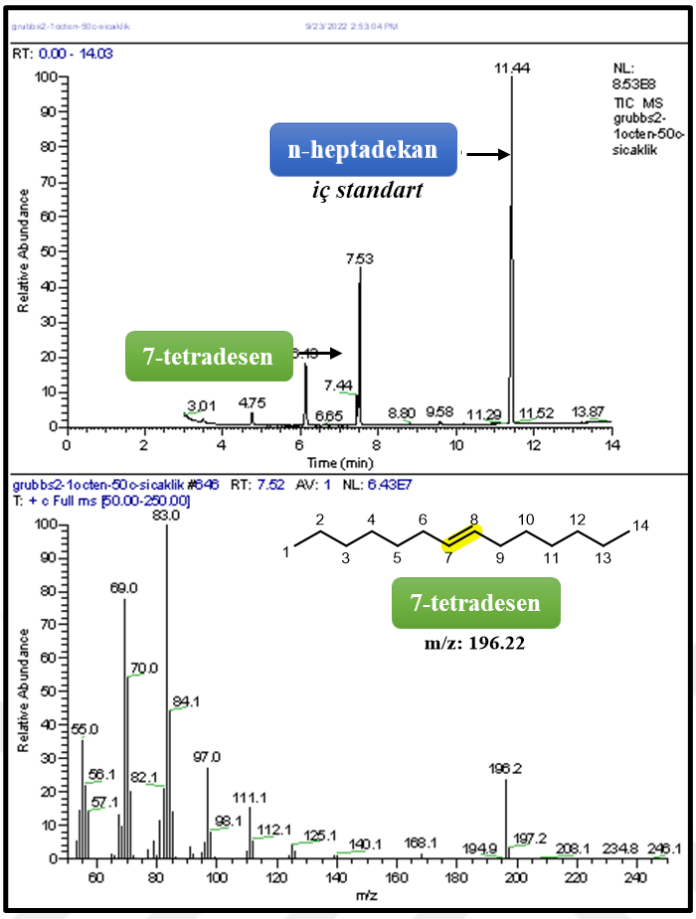
4.2.1.2. Sıcaklık Parametresinin Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

Başlangıç maddesi olarak 1-okten ve katalizör olarak Grubbs-2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerin, sıcaklık parametresi üzerinden gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında, öncelikle tepkime süresi 2 saat olarak düşünülmüş ve sabit olefin/katalizör (100:1) oranı kullanılarak, üç ayrı deney gerçekleştirilmiştir. Tepkimenin belirlenen 2 saatlik süreni ardından, GC-MS analizi için örneklem alınmış ve bu doğrultuda ürün verimi hesaplanmıştır. Buna göre, oda sıcaklığında gerçekleştirilen ilk deney sonlandırıldığında %40 verim, 50 °C'de gerçekleştirilen tepkime sonucunda %58 verim, son olarak 85 °C gerçekleştirilen deney sonlandırıldığında katalizör aktivitesinde büyük bir kayıpla < %1 verim elde edilmiştir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Sıcaklığın, 1-oktenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1)

Tepkime Sıcaklığı (°C)	**1-okten (mmol)**	**Grubbs-2 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
25	1,25	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	40
50	*1,25*	*$1,25x10^{-2}$*	*7-tetradesen (+etilen)*	*58*
85	1,25	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	< 1

Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, **optimum deney sıcaklığı *50 °C*** olarak belirlenmiştir. Söz konusu deneye ait GC-MS spektrumu Şekil 4.10'da sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 19-21'de yer almaktadır.



Şekil 4.10. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (olefin/katalizör: 100:1, t: 2 saat, *T: 50 °C*)

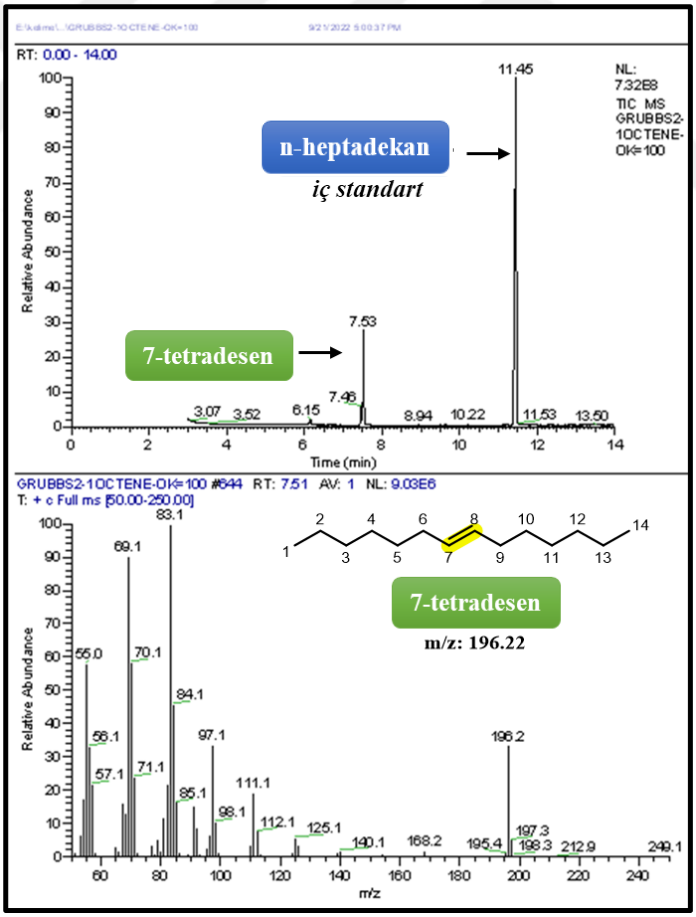
4.2.1.3. Olefin/Katalizör Oranının Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

Başlangıç maddesi olarak 1-okten ve katalizör olarak Grubbs-2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerin, olefin/katalizör parametresi üzerinden gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında, öncelikle tepkime süresi 2 saat olarak alınmış ve bu doğrultuda üç ayrı deney gerçekleştirilmiştir. Tepkimenin belirlenen 2 saatlik sürenin ardından, GC-MS analizi için örnekler alınarak, ürün verimi hesaplanmıştır. Buna göre, olefin/katalizör oranı 50:1 olarak gerçekleştirilen ilk deney sonlandırıldığında %13 verim, olefin/katalizör oranı 100:1 olan tepkime sonucunda %40 verim, son olarak olefin/katalizör oranı 250:1 olan deney sonlandırıldığında %33 verim elde edilmiştir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Olefin/katalizör oranının, 1-oktenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, t: 2 saat)

Olefin/katalizör oranı	**1-okten (mmol)**	**Grubbs-2 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
50:1	0,625	$1{,}25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	13
100:1	*1,250*	*$1{,}25x10^{-2}$*	*7-tetradesen (+etilen)*	*40*
250:1	3,125	$1{,}25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	33

Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, **optimum olefin/katalizör oranı *100:1*** olarak belirlenmiştir. Söz konusu deneye ait GC-MS spektrumu Şekil 4.11'de sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 22-24'de yer almaktadır.



Şekil 4.11. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumu (*olefin/katalizör: 100:1*, t: 2 saat, T: 25 °C)

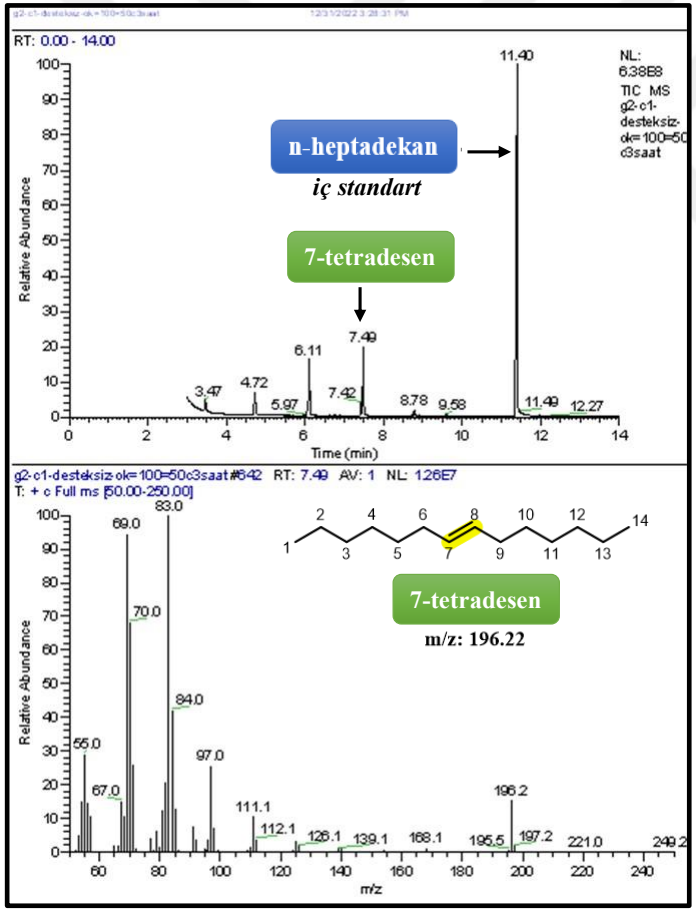
4.2.1.4. PS-DVB Destek Materyalinin Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

Başlangıç maddesi olarak 1-okten ve katalizör olarak Grubbs-2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerin; süre, sıcaklık ve olefin/katalizör parametreleri belirlenmiş ve bu veriler baz alınarak, farklı miktarlarda (5 mg, 7,5 mg ve 10 mg) destek maddesi kullanılarak ve karşılaştırabilmek için destek materyali ilavesi gerçekleştirilmeden dört farklı deney gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.10' da aktarılan sonuçlara göre 10 mg destek materyali kullanılarak yapılan deneyde elde edilen ürün veriminin, diğer katalizör oranlarına göre gerçekleştirilen tepkimelerden elde edilen verimlere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.11).

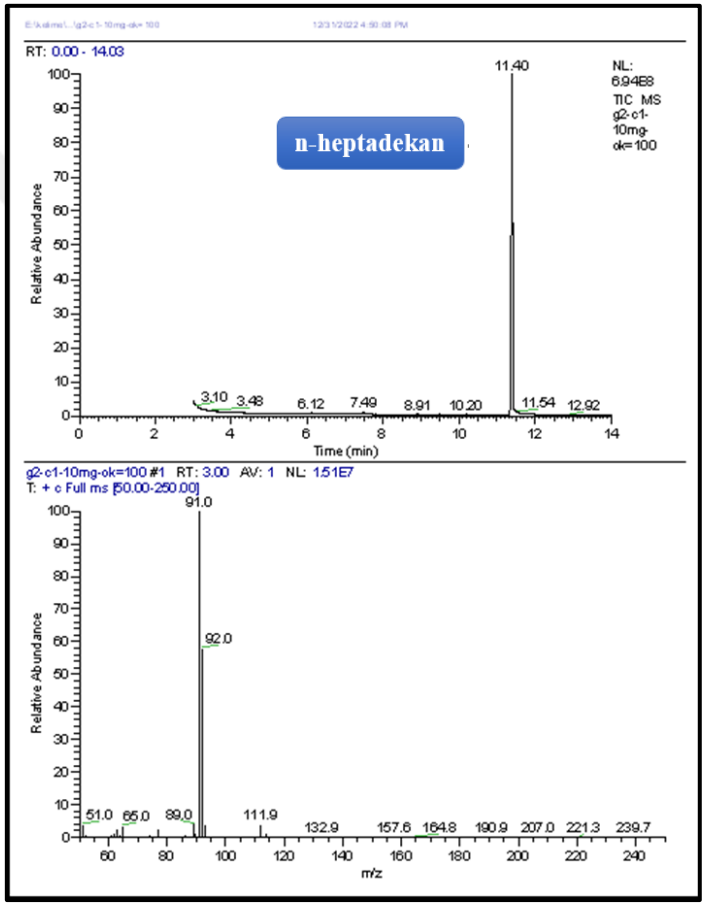
Çizelge 4.11. Destek katalizörünün, 1-oktenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi üzerindeki etkisi (T: 50 °C, t: 3 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1)

PS-DVB desteği (mg)	**1-okten (mmol)**	**Grubbs-2 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
-	*1,25*	*1,25x10^{-2}*	*7-tetradesen (+etilen)*	*27*
5	1,25	1,25x10^{-2}	*7-tetradesen (+etilen)*	18
7,5	1,25	1,25x10^{-2}	7-tetradesen (+etilen)	9
10	1,25	1,25x10^{-2}	7-tetradesen (+etilen)	< 1

Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, **optimum koşullarda, PS-DVB polimer destek materyalinin kullanılması verimde belirli oranda bir düşüşe sebep olmaktadır.** Yine de katalitik aktivitenin devam etmesinin önemli olduğu belirtilmelidir. Söz konusu PS-DVB desteksiz ve en yüksek verimle ürün oluşumuna katkı veren PS-DVB destekli (10 mg) deneylere ait GC-MS spektrumu Şekil 4.12'de sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 25-28'de yer almaktadır.



PS-DVB DESTEKSİZ



PS-DVB DESTEKLİ (10 mg)

Şekil 4.12. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 100:1, t: 3 saat, T: 50 °C, (*sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (10 *mg*)).

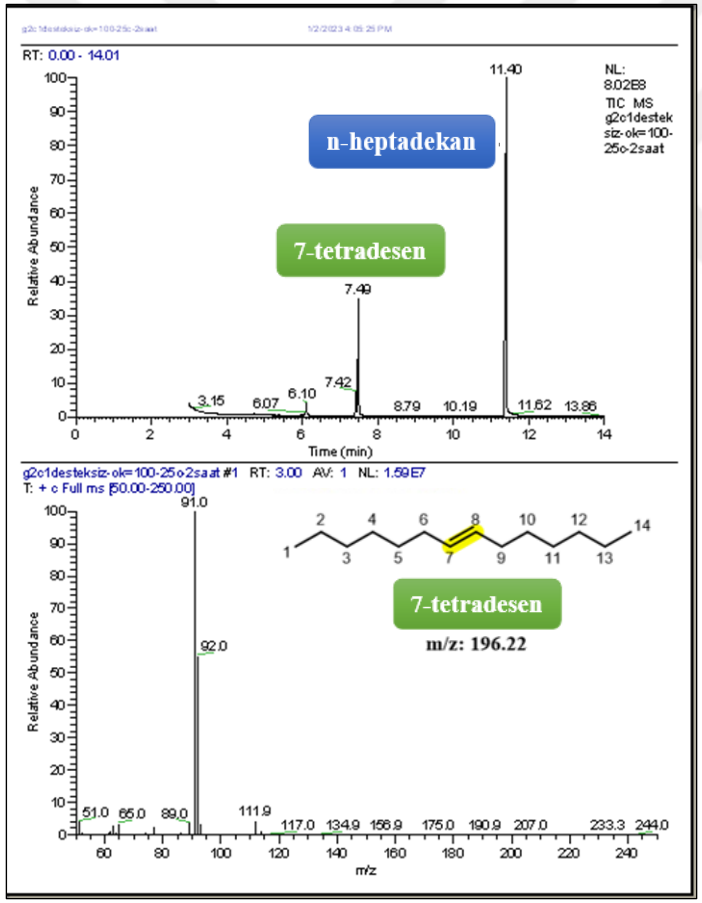
Grubbs-2 katalizörü varlığında, 1-oktenin self metatezinde, tepkime sıcaklığının 50 °C, tepkime süresinin 3 saat olması durumunda elde edilen ürün miktarı, sıcaklık artışıyla birlikte belirgin bir oranda düşme göstermektedir. Nitekim tepkime karışımlarından alınan GC-MS analizlerinde, bahse konu deney koşulları altında daha fazla izomerleşme meydana geldiği de görülebilmektedir (EK 25-28).

Eklenen polimer destek malzemesinin artan miktarıyla birlikte ürün veriminin azalmasından hareketle, yeni bir seri tepkime tasarlanmıştır. Buna göre, izomerleşmenin en az olduğu tepkime sıcaklığı olan 25 °C'de, aynı zamanda Grubbs-1 katalizörü ile gerçekleştirilen deneylerde de optimum süre olan 2 saat boyunca, PS-DVB desteksiz ve en yüksek polimer destek miktarı olan 10 mg kullanılarak, ilgili deneyler gerçekleştirilmiştir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.12).

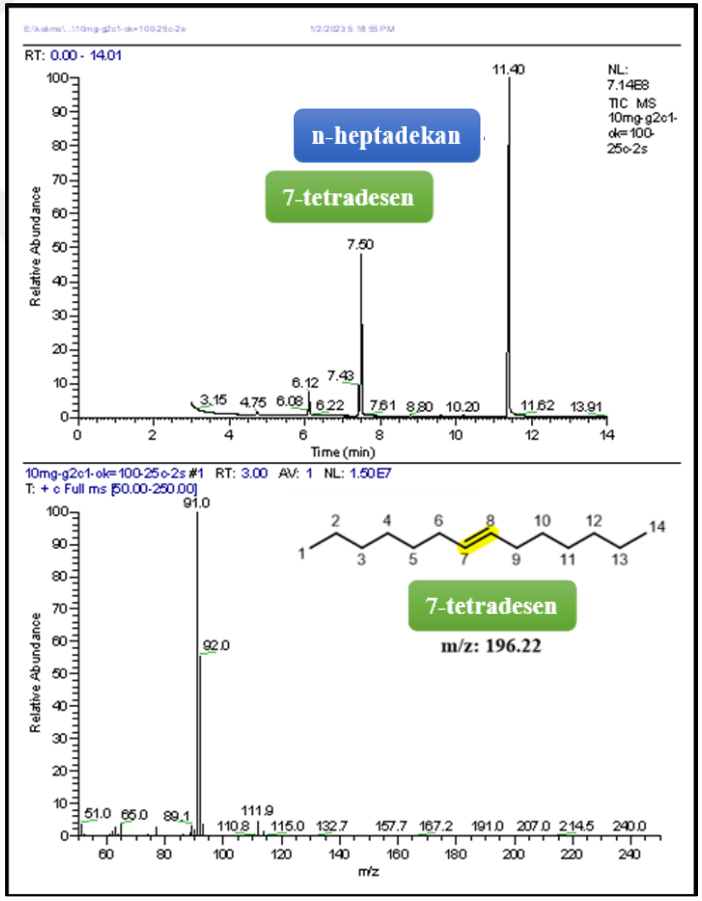
Çizelge 4.12. Grubbs-2 katalizörü varlığında, 1-oktenin self metatez tepkimesi (T: 25 °C, t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1)

PS-DVB desteği (mg)	**1-okten (mmol)**	**Grubbs-2 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
-	*1,25*	*$1,25x10^{-2}$*	*7-tetradesen (+etilen)*	*41*
10	1,25	$1,25x10^{-2}$	7-tetradesen (+etilen)	28

Elde edilen sonuçlardan hareketle, 1-okten ve Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, **optimum koşullarda, PS-DVB polimer destek materyalinin kullanılmasının benzer şekilde verimde düşüşe neden olduğu** belirlenmiştir. Söz konusu PS-DVB desteksiz ve PS-DVB destekli (10 mg) deneylere ait GC-MS spektrumları Şekil 4.13'te sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 29-30'da yer almaktadır.



PS-DVB DESTEKSİZ



PS-DVB DESTEKLİ (10 mg)

Şekil 4.13. Grubbs-2 katalizörü varlığında 1-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 100:1, t: 2 saat, T: 25 °C, (*sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (10 *mg*)).

4.2.1.5. Başlangıç Olefininin Self Metatez Tepkimelerine Etkisi

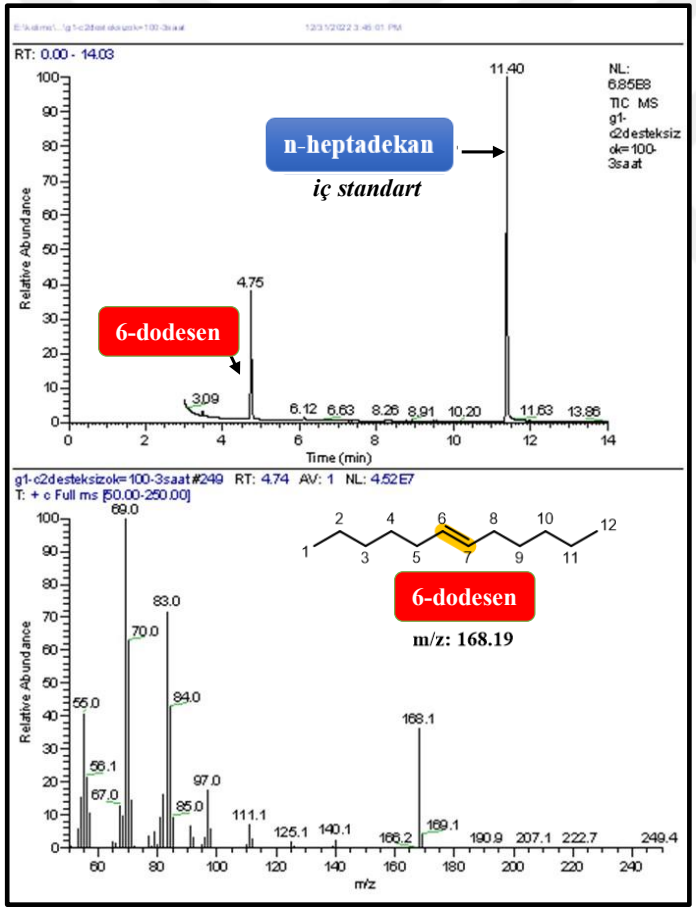
Daha önceki bölümlerde de ifade edildiği üzere, 1-okten ve Grubbs-2 katalizörü varlığında yapılan self metatez çalışmalarında ulaşılan optimum tepkime sıcaklığı **50 °C**, tepkime süresi **3 saat**, olefin/katalizör oranı **100:1,** PS-DVB destek materyali ile gerçekleştirilen tepkimelerde en yüksek verimin elde edildiği koşullarda polimer destek materyali kullanılmasının verimde düşüşe neden olduğu belirlenmiştir.

Optimize edilen tepkime koşulları altında, bu bölümde, Grubbs-2 katalizörü varlığında *trans*-2-okten bileşiğinin, PS-DVB destek materyali kullanılarak veya destek materyali olmadan tasarlanan tepkime koşulları değerlendirilmiştir. Tekrar edilen tüm deneylerin sonucunda birbiriyle uyumlu veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.13).

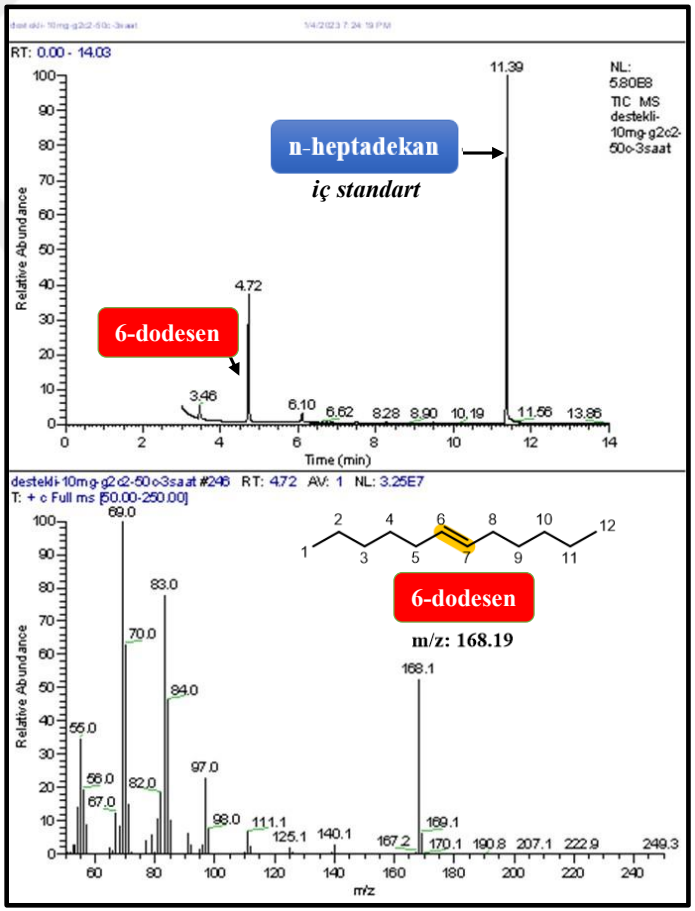
Çizelge 4.13. *trans*-2-Oktenin, Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen self metatez tepkimesi (T: 50 °C, t: 3 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1)

PS-DVB desteği (mg)	***trans*-2-okten (mmol)**	**Grubbs-1 (mmol)**	**Ana Ürün (+Yan Ürün)**	**Ana Ürün Verimi (%)**
-	*1,25*	*$1,25x10^{-2}$*	*6-dodesen (+bütilen)*	*69*
10	1,25	$1,25x10^{-2}$	6-dodesen (+bütilen)	55

PS-DVB destek materyali varlığında gerçekleştirilen tepkimede elde edilen verimin, PS-DVB kullanılmayan deneylere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Söz konusu PS-DVB desteksiz ve PS-DVB destekli (10 mg) deneylere ait GC-MS spektrumu Şekil 4.14'te sunulmaktadır. Bu parametre kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerden alınan GC-MS spektrumları ise EK 31-32'de yer almaktadır.



PS-DVB DESTEKSİZ



PS-DVB DESTEKLİ (10 mg)

Şekil 4.14. Grubbs-2 katalizörü varlığında *trans*-2-oktenin self metatez tepkimesine ait GC-MS spektrumları (olefin/katalizör: 50:1, t: 3 saat, T: 50 °C, *(sol)* PS-DVB desteksiz, *(sağ)* PS-DVB destekli (*10 mg*)).

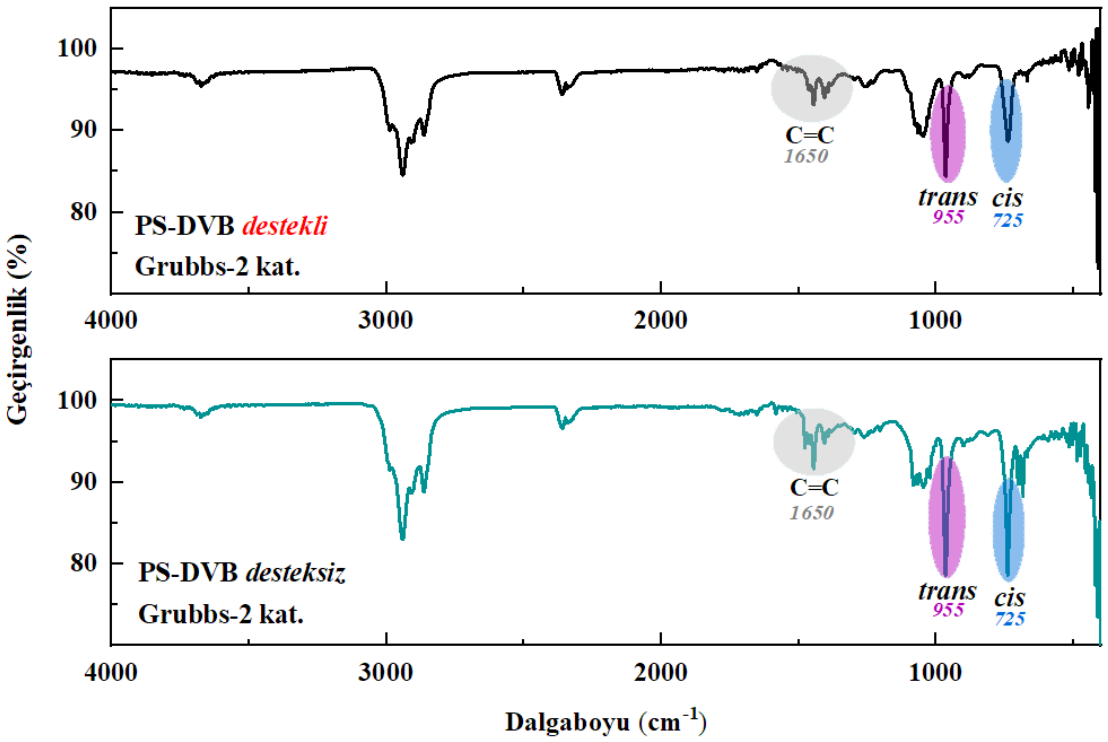
4.2.2. Grubbs-2 Katalizörü Varlığında Norbornen Halka Açılma Metatez Tepkimeleri

Bu kapsamda yürütülen çalışmalarda, 1-okten ve Grubbs-2 katalizörü varlığında yapılan metatez çalışmalarda ulaşılan optimum tepkime sıcaklığı 50 °C, tepkime süresi 3 saat, olefin/katalizör oranı 100:1, PS-DVB destek materyali ile gerçekleştirilen tepkimelerde en yüksek verimin elde edildiği destek materyali miktarı 10 mg olarak belirlendiği belirtilmişti. Buna göre, Grubbs-2 katalizörü varlığında *norbornen* ile yukarıda ifade edilen optimum tepkime koşullarında gerçekleştirilen ve PS-DVB destek materyali kullanılarak veya polimer destek materyali olmadan gerçekleştirilen halka açılma metatez polimerleşme tepkime sonucu Çizelge 4.14'te yer almaktadır. PS-DVB destek materyali ile gerçekleştirilen tepkimede elde edilen verimin, desteksiz katalizöre göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.14. Norbornenin Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen halka açılma metatez polimerizasyon tepkimesi (T: 50 °C, t: 3 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1)

PS-DVB desteği (mg)	**norbornen (mmol)**	**Grubbs-1 (mmol)**	**Ürün**	**Ürün Verimi (%)**
-	*1,25*	*1,25x10^{-2}*	*polinorbornen*	*56*
10	1,25	1,25x10^{-2}	polinorbornen	37

Yukarıda belirtilen tepkime koşulları altında oluşturulan polinorbornen numunelerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15'de sunulmaktadır. Spektrumların birbiriyle, Grubbs-1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon ürünleri ve daha önce referans olarak incelenen tungsten ariloksit kompleks katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen numunelerinin FT-IR spektrumu ile uyumlu oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. PS-DVB desteksiz ve destekli Grubbs-2 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait FT-IR spektrumları

Buna göre, polinorbornen için 1650 cm^{-1} bölgesinde C=C gerilmesine ait bant gözlemlenmektedir. Hedef polinorbornen bileşiğinin, düzlem dışı *trans*-C=CH bükülme piki 955 cm^{-1} ile doğrulanabilmektedir. Nitekim, karşılık gelen düzlem dışı *cis*-C=CH piki de 725 cm^{-1}'de görülebilmektedir.

PS-DVB desteksiz ve destekli Grubbs-2 katalizörü ortamında sentezlenen polinorbornen örneklerinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri de tamamlanarak, yapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Buna göre Şekil 4.16 sırasıyla PS-DVB destekli ve PS-DVB desteksiz sentezlenen polinorbornen bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumlarını içermektedir.

İlgili spektrumlardan hem PS-DVB destekli olarak hem de PS-DVB desteği kullanılmadan sentezlenen polinorbornen numunelerinde, stereoseçicilik bakımından değerlendirme yapılacak olursa, *trans* ve *cis* konformerlerinin birbirlerine yakın bir

oranda meydana geldiği öngörülebilmektedir. Buna göre, her iki spektrum için de H_2^{cis} ve H_2^{trans} protonları sırasıyla 2,79 ppm ve 2,44 ppm'de singlet olarak gözlemlenirken, H_4^{cis} ve H_4^{trans} protonları sırasıyla 5,20 ppm ve 5,35 ppm'de yine singlet olarak pik vermektedir.

Bu protonların integral değerlerinden yola çıkılarak;

trans ürün oranı (%): $\sim \frac{Integral\ H_2^{trans}}{Integral\ H_2^{trans} + Integral\ H_2^{cis}} x100$

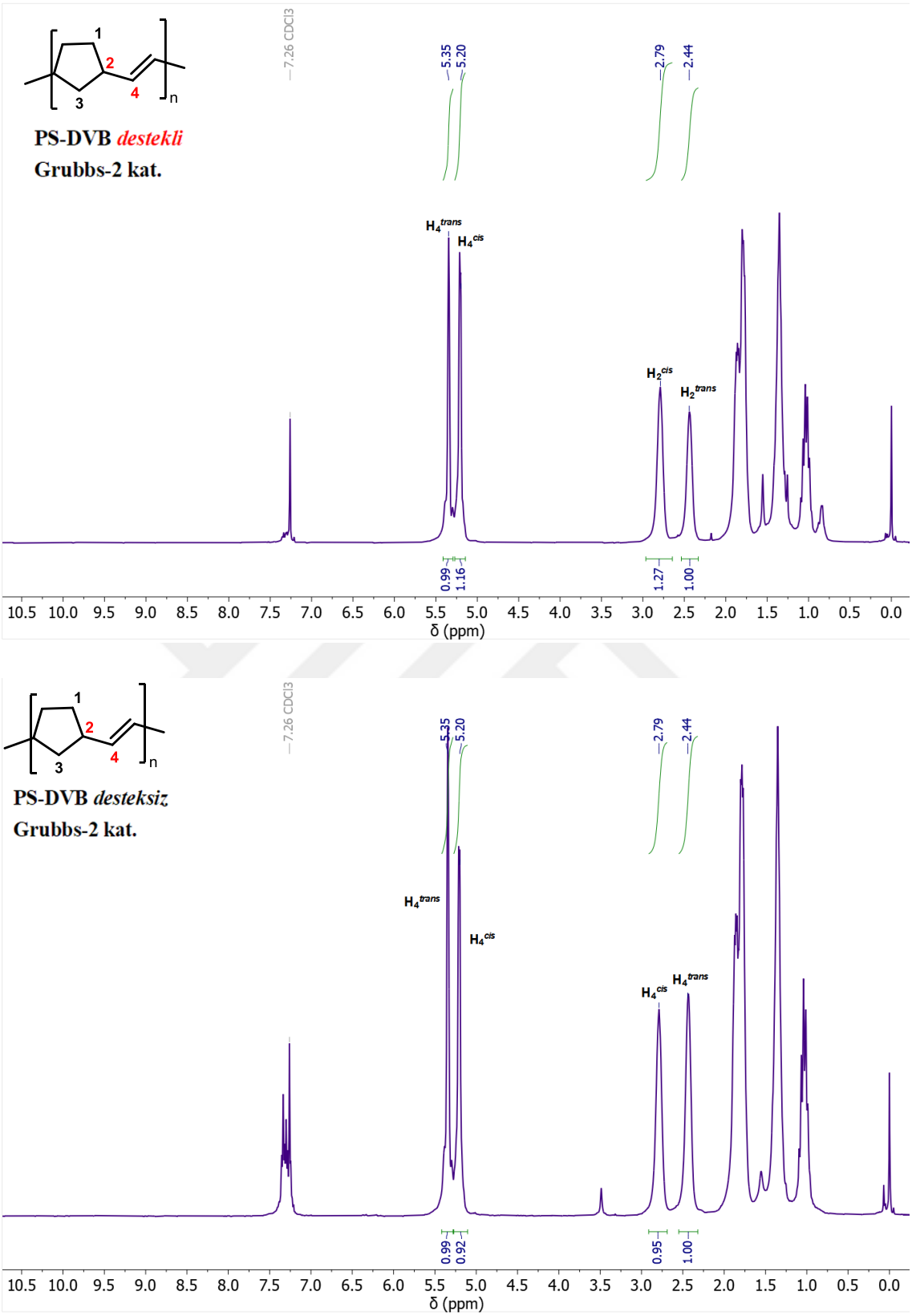
veya

trans ürün oranı (%): $\sim \frac{Integral\ H_4^{trans}}{Integral\ H_4^{trans} + Integral\ H_4^{cis}} x100$

formüllerine göre kabaca öngörülebilir.

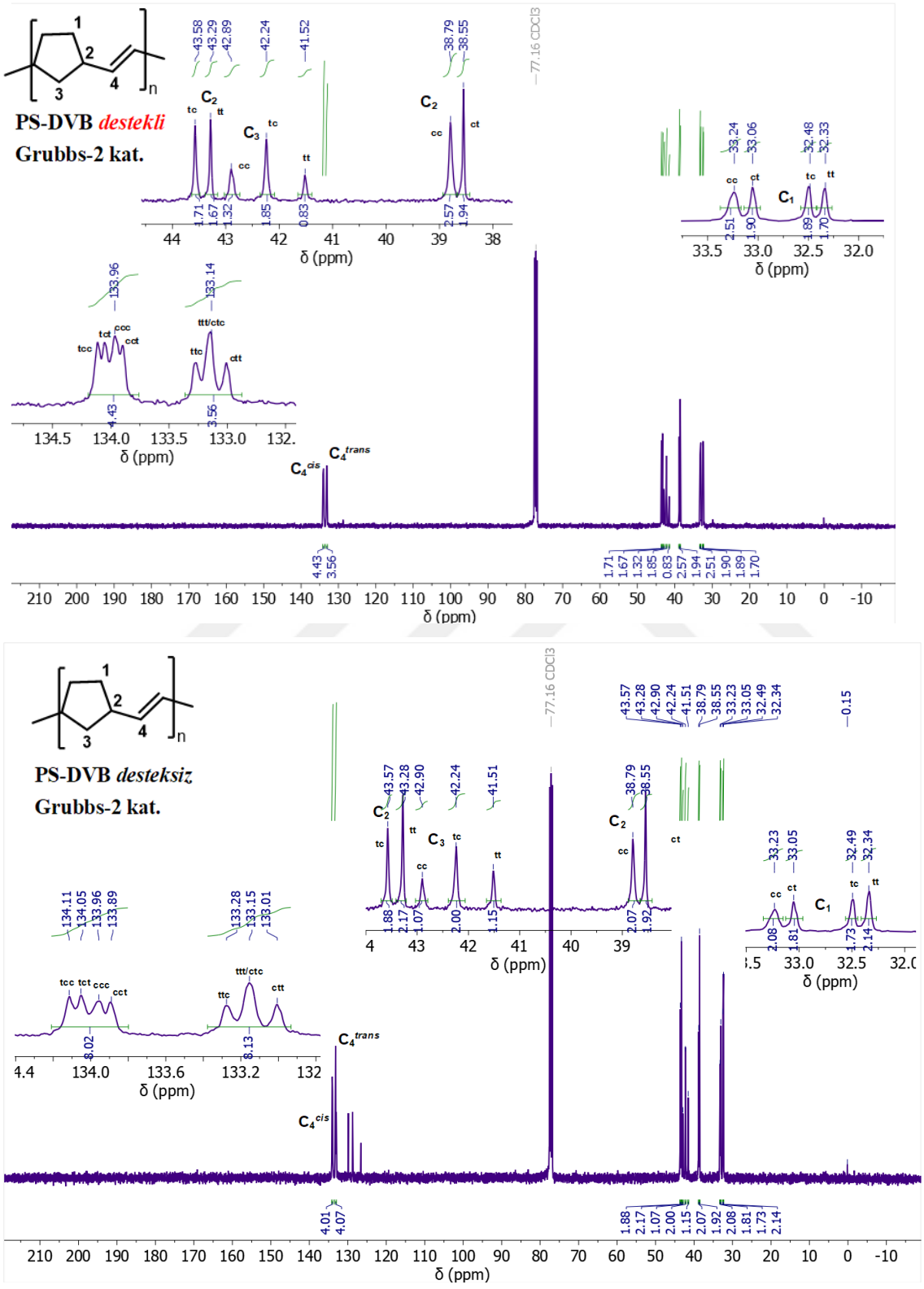
Buna göre;

PS-DVB destekli ve Grubbs-2 katalizörü varlığında sentezlenen polinorbornen numunesinde *trans* izomerin ~ %44 [(1,00/(1,00+1,27)x100] oranında, dolayısıyla *cis* izomerden bir miktar daha az meydana geldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.16 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-2 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait ^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$) spektrumları

FT-IR ve ^{1}H NMR spektrumlarından alınan sonuçların stereoseçicilik kapsamında değerlendirildiğinde, birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17 *(üstte)* PS-DVB destekli ve *(altta)* desteksiz Grubbs-2 katalizörü varlığında elde edilen polinorbornen örneklerine ait ^{13}C-NMR spektrumları

Çizelge 4.15. Grubbs-2 katalizi varlığında, PS-DVB destekli ve desteksiz tepkime koşullarında elde edilen polinorbornen örneklerinin ^{13}C NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma ve pik alanları ile cis konfigürasyon üzerinden hesaplanan σ_c fraksiyon değerleri

Pik No.	**Kimyasal Kayma (ppm)**		**Pik kodlaması**	**Pik alanı**	
	PS-DVB *destekli*	**PS-DVB *desteksiz***		**PS-DVB *destekli***	**PS-DVB *desteksiz***
1	32,33	32,34	1*tt*	1,70	2,14
2	32,48	32,49	1*tc*	1,89	1,73
3	33,06	33,05	1*ct*	1,90	1,81
4	33,24	33,23	1*cc*	2,51	2,08
5	37,76	38,55	2*ct*	1,94	1,92
6	38,80	38,79	2*cc*	2,57	2,07
7	41,52	41,51	3*tt*	0,83	1,15
8	42,24	42,24	3*tc*≡3*ct*	1,85	2,00
9	42,90	42,90	3*cc*	1,32	1,17
10	43,29	43,28	2*tt*	1,67	2,17
11	43,58	43,57	2*tc*	1,71	1,88
12	133,14	133,15	4*t*	3,56	4,07
13	133,96	134,01	4*c*	4,43	4,01
Yapıdaki her bir karbon için toplam alan		1*tt* + 1*tc* + 1*ct* + 1*cc*		8,00	7,76
		2*tt* + 2*tc* + 2*ct* + 2*cc*		7,89	8,04
		3*tt* + 3*tc* + 3*ct* + 3*cc*		4,00	6,32
		4*t* + 4*c*		7,99	8,08
Belirlenen alanlar için *cis* izomerlerinin σ_c fraksiyonu		$\frac{1ct + 1cc}{1tt + 1tc + 1ct + 1cc}$		0,55	0,50
		$\frac{2ct + 2cc}{2tt + 2tc + 2ct + 2cc}$		0,57	0,50
		$\frac{3ct + 3cc}{3tt + 3tc + 3ct + 3cc}$		0,54	0,50
		$\frac{4c}{4t + 4c}$		0,55	0,50

Gerçekleştirilen tepkimeler neticesinde elde edilen polinorbornen numunelerinin ^{13}C NMR analizleri detaylı bir biçimde incelenerek (Şekil 4.17), piklerin kimyasal kayma değerleri, her bir karbon için toplam pik alanları ve *cis* konfigürasyonu için polimerin σ_c fraksiyonu hesaplanmıştır. PS-DVB destek materyalinin tepkime ortamına ilave edildiği sentez koşullarında *cis* konfigürasyonunun σ_c fraksiyon değerinin 0,54-0,57 arasında olduğu belirlenmiştir. PS-DVB destek materyalinin kullanıldığı sentez koşullarında ise *cis* konfigürasyonunun σ_c fraksiyon değerinin ise 0,50 olduğu bulunmuştur.

PS-DVB destekli gerçekleştirilen polimerizasyon ürünü için ^{13}C NMR spektrumundan yararlanarak, tespit edilen pik alanları üzerinden hesaplanan reaktivite oranları $r_t=(tt)/(tc)$ ve $r_c=(cc)/(tc)$ denklemleri kullanılarak belirlenmiştir. Buna göre $r_t=2,2$ ve $r_c=0,94$ olarak bulunmuştur. Buna istinaden r_t*r_c değeri 2,07 olarak hesaplanmıştır. PS-DVB destek polimeri kullanılmadan elde edilen polimerizasyon ürünü için $r_t=3,77$ ve $r_c=0,76$, r_t*r_c değeri ise 2,86 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen her iki polimer için de hesaplanan σ_c fraksiyonu ve r_t*r_c değeri değerlendirildiğinde, polimerlerin bloklu dağılımına sahip ve birbirine yakın oranda *cis, trans* konfigürasyon içerdiği belirlenmiştir.

5. YORUM

Bu tez çalışmasında, iyi tanımlı katalizör sistemlerinden, metatez çalışmalarında oldukça popüler olan rutenyum temelli Grubbs-1 ve Grubbs-2 katalizörlerinin, laboratuvar şartlarında sentezlenen eş boyutlu mikroküre formuna sahip amin fonksiyonlu polistiren divinil benzen destek materyaline (PS-DVB) tepkime ortamında (*in situ*) immobilizasyonu ile gerçekleştirilen tepkimeleri (destek materyali kullanılarak veya kullanılmadan) ve araştırma ekibimizin geçmiş yıllarda sentezini gerçekleştirdiği tungsten ariloksit $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kompleks katalizörünün kullanılmasıyla yürütülen metatez tepkimelerinin detaylı bir karşılaştırması yapılmıştır.

Çizelge 5.1'de bu tez çalışması kapsamında optimum reaksiyon koşullarındaki Grubbs-1 veya Grubbs-2 katalizörleri kullanılarak elde edilen ürünlere ait nihai sonuçlar özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Grubbs-1 ve Grubbs-2 katalizörleri kullanılarak elde edilen ürün verimleri ve PS-DVB polimer destek materyalinin etkisi

İncelenen Parametreler		**Reaksiyon türü, oluşması beklenen ürün**	**Ürün verimi (%)**	
Katalizör Türü	**Olefin (Substrat)**		**PS-DVB Desteği**	
			Desteksiz	**Destekli**
*Grubbs-1	1-okten	self metatez, 7-tetradesen	61	83
	trans-2-okten	self metatez, 6-dodesen	28	36
	norbornen	ROMP, polinorbornen	83	63
**Grubbs-2	1-okten	self metatez, 7-tetradesen	27	< 1
	trans-2-okten	self metatez, 6-dodesen	69	55
	norbornen	ROMP, polinorbornen	56	37

*Grubbs-1 katalizörü için reaksiyon koşulları; T: 25 °C, t: 2 saat, olefin/katalizör oranı: 50:1, (5 mg PS-DVB) **Grubbs-2 katalizörü için reaksiyon koşulları; T: 50 °C, t: 3 saat, olefin/katalizör oranı: 100:1, (10 mg PS-DVB)

Bu kapsamda Grubbs-1 katalizörü ve çalışmalarda uç alken örneği olarak alınan 1-okten bileşiği kullanılarak; tepkime süresi, sıcaklık, olefin/katalizör oranı olarak belirlenen

deney parametreleri üzerinden gerçekleştirilen model tepkimeler sonucunda, optimum tepkime koşulları 2 saat, 25°C, olefin/katalizör oranı: 50:1 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın devamında, Grubbs-1 katalizörü ve başlangıç maddesi olarak 1-okten alınarak, farklı miktarlarda (5-10 mg) PS-DVB destek maddesi kullanılarak gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda en yüksek verim 5mg PS-DVB kullanılması durumda elde edilmiştir. Dolayısıyla polimer destek materyali kullanımının ürün verimini olumlu yönde ve anlamlı bir miktarda (~ %33-34) etkilediği tespit edilmiştir. Benzer etki, başlangıç maddesi olarak alınan iç alken örneğinde de gözlemlenmiştir. Buna göre, *trans*-2-okten kullanılarak gerçekleştirilen tepkimede, PS-DVB kullanımı beraberinde, polimer desteğinin kullanılmadığı karşılaştırma deneyine göre ~ %25'lik bir ürün verimi artışı görülmüştür. Grubbs katalizörlerinin, amin gruplarının varlığında bozunduğu göz önüne alındığında, verimde gözlemlenen bu artış dikkat çekicidir [73, 74]. Ne var ki, benzer tepkime koşulları altında, norbornenin destekli katalizör ile gerçekleştirilen halka açılma tepkimesinden elde edilen ürün verimi, literatürle uyumlu olarak, desteksiz katalizöre göre düşük bulunmuştur.

Çalışmada kullanılan diğer bir iyi tanımlı katalizör olan Grubbs-2 katalizörü ve 1-okten ile yukarıda ifade edilen optimizasyon çalışmalarında değerlendirmeye alınan parametreler korunarak (tepkime süresi, sıcaklık, olefin/katalizör) çalışılmıştır. İlk etapta, PS-DVB kullanılmadan yürütülen tepkimelerde, en yüksek verim 3 saat, 50 °C, olefin/katalizör oranı:100:1 olarak gerçekleştirilmesi durumunda elde edilmiştir. Takip eden basamakta, tepkime ortamına PS-DVB polimer destek maddesi eklenmiş, ancak ürün verimi destek maddesinin oranı arttıkça önemli derecede düşüş sergilemiştir. Destek materyali kullanılarak, Grubbs-2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen tepkimelerde ürün verimi kullanılan destek maddesinin miktarı arttıkça azalmış ve sadece Grubbs-2 katalizörünün kullanıldığı tepkimeler, daha yüksek verimle sonuçlanmıştır. Örneğin, destek materyalinin 10 mg alınması durumunda, neredeyse hiç ürün elde edilememiştir.

Grubbs-2 katalizörünün kullanıldığı tepkimelerde, özellikle yüksek sıcaklıklarda izomerleşmenin belirgin bir biçimde arttığı tespit edilmiştir. İncelenen çalışmalarda, öncelikle model tepkime olarak uç alkenle (1-okten) çalışılmış, optimize edilen tepkime koşullarında trans-2-oktenin self metatezi ve norbornen bileşiği için halka açılma metatez

polimerizasyonu da incelenmiştir. Destekli Grubbs-2 katalizörü hem trans-2 oktenin self metatezinde hem de norbornenin halka açılma metatez polimerizasyon tepkimesinde verim düşüşüne sebep olmuştur. Bu sonuç rutenyum katalizörlerinin amin varlığında bozulması göz önüne alındığında, beklendik bir sonuç olmuştur [75, 76].

Daha önceki yıllarda araştırma grubumuz tarafından, $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kompleks katalizör sisteminin metatez tepkimelerinde optimum çalışma koşulları; tepkime sıcaklığı 85°C, tepkime süresi 4 saat, olefin/katalizör oranı 50:1 ve kokatalizör olarak Bu_4Sn ve çözücü olarak klorbenzen olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda desteksiz $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ katalizör varlığında gerçekleştirilen 1-oktenin self metatezi elde edilen 7-tetradesen verimi % 64 iken, destekli katalizörde ürün verimi %84 olduğu belirtilmiştir. Desteksiz $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ katalizör varlığında gerçekleştirilen 2-oktenin self metatezi elde edilen trans-6-dodesen verimi % 40 iken, destekli katalizörde ürün verimi % 58 olmuştur [16]. Desteksiz $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen norbornen halka açılması sonucu elde edilen polinorbornenin cis çift bağ fraksiyonu σ_c = 0.33-0.39 bulunurken, destekli katalizörde bu oran σ_c = 0.27-0.34 olarak bulunmuştur. Hem destekli ve hem desteksiz $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ katalizörü ile elde edilen polimerler blok dağılıma sahiplerdir [15].

Grubbs-1 katalizörünün, tungsten ariloksit kompleks katalizörlerine benzer şekilde self metatez polimer desteği altında kullanımının ürün verimini arttırdığı görülmektedir. Fakat, norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonunda, PS-DVB kullanımının polimer oluşumunu olumlu yönde etkilememiştir. Bu veri tungsten ariloksit kompleks katalizörü ile yürütülen referans çalışmada ürün verimine ilişkin veri bulunmadığı için sadece stereoseçicilik bakımından değerlendirilmiştir. Grubbs-1 katalizörü kullanılarak hazırlanan polimerin, tıpkı tungsten temelli katalizör sisteminde olduğu gibi trans stereoizomerce zengin olduğu (~%80) ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile desteklenmektedir. Grubbs-2 katalizörünün, tungsten aril oksit kompleks katalizörünün aksine 1-okten ve *trans*-2-okten ile yürütülen self metatez tepkimelerinde ürün verimini düşürdüğü belirlenmiştir. Halka açılma metatez polimerizasyonu için stereoseçiciliğin düşük olduğu ve birbirine yakın oranlarda cis/trans çift bağ dağılımının yer aldığı 1H

NMR ve 13C NMR analizleri ile tespit edilmiştir. Hem Grubbs-1 hem de Grubbs-2 katalizörü varlığında oluşan polimerlerin blok dağılımına sahip olduğu bulunmuştur

Self metatez ürünlerinin yapısal karakterizasyonu ve ürün verimi GC-MS tekniğiyle gerçekleştirilirken, halka açılma metatez polimerizasyonu sonucunda elde edilen polinorbornenin spektral analizleri FT-IR, GC-MS ve ^{1}H NMR, ^{13}C NMR teknikleri kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen en önemli deneysel çalışmaların özet listesi ve Grubbs-1 ve Grubbs-2 katalizörleri varlığında yürütülen tepkime koşulları sırasıyla Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te sunulmaktadır.

Çizelge 5.2. Grubbs-1 katalizörü ortamında model reaksiyonunun optimizasyon çalışmaları

Koşul	Substrat	Substrat:Katalizör oranı	Polimer desteği	Süre	Sıcaklık (° C)	Ana Ürün (+ Yan ürün)	Ana Ürün Verimi (%)
İncelenen parametre: reaksiyon süresi							
1	1-okten	100:1	-	1 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	43
2	1-okten	100:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	62
3	1-okten	100:1	-	3 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	62
İncelenen parametre: reaksiyon sıcaklığı							
4	1-okten	100:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	62
5	1-okten	100:1	-	2 saat	50	7-tetradesen (+ etilen)	57
6	1-okten	100:1	-	2 saat	85	7-tetradesen (+ etilen)	41
İncelenen parametre: substrat-katalizör oranı							
7	1-okten	50:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	65
8	1-okten	100:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	62
9	1-okten	250:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	47
İncelenen parametre: polistiren-divinilbenzen (PS-DVB) destek etkisi							
10	1-okten	50:1	-	2saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	61
11	1-okten	50:1	PS-DVB (5 mg)	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	83
12	1-okten	50:1	PS-DVB (7,5 mg)	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	67
13	1-okten	50:1	PS-DVB (10 mg)	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	53
İncelenen parametre: substrat türü							
14	trans-2-okten	50:1	-	2 saat	25	6-dodesen (+ büten)	28
15	trans-2-okten	50:1	PS-DVB (5 mg)	2 saat	25	6-dodesen (+ büten)	36

Çizelge 5.3. Grubbs-2 katalizörü ortamında model reaksiyonunun optimizasyon çalışmaları

Koşul	Substrat	Substrat:Katalizör oranı	Polimer desteği	Süre	Sıcaklık (° C)	Ana Ürün (+ Yan ürün)	Ana Ürün Verimi (%)
İncelenen parametre: reaksiyon süresi							
16	1-okten	100:1	-	1 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	24
17	1-okten	100:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	40
18	1-okten	100:1	-	3 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	44
İncelenen parametre: reaksiyon sıcaklığı							
19	1-okten	100:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	39
20	1-okten	100:1	-	2 saat	50	7-tetradesen (+ etilen)	58
21	1-okten	100:1	-	2 saat	85	7-tetradesen (+ etilen)	< 1
İncelenen parametre: substrat-katalizör oranı							
22	1-okten	50:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	13
23	1-okten	100:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	40
24	1-okten	250:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	33
İncelenen parametre: polistiren-divinilbenzen (PS-DVB) destek etkisi							
25	1-okten	100:1	-	3 saat	50	7-tetradesen (+ etilen)	27
26	1-okten	100:1	PS-DVB (5 mg)	3 saat	50	7-tetradesen (+ etilen)	18
27	1-okten	100:1	PS-DVB (7,5 mg)	3 saat	50	7-tetradesen (+ etilen)	9
28	1-okten	100:1	PS-DVB (10 mg)	3 saat	50	7-tetradesen (+ etilen)	< 1
PS-DVB destekli katalizörün 25 ° C ve 2 saat incelemesi							
29	1-okten	100:1	-	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	41
30	1-okten	100:1	PS-DVB (10 mg)	2 saat	25	7-tetradesen (+ etilen)	28
İncelenen parametre: substrat türü							
31	trans-2-okten	100:1	-	3 saat	50	6-dodesen (+ büten)	69
32	trans-2-okten	100:1	PS-DVB (10 mg)	3 saat	50	6-dodesen (+ büten)	55

6. KAYNAKLAR

[1] R.H. Grubbs, A.G. Wenzel, Handbook of metathesis, volume 1: catalyst development and mechanism, John Wiley & Sons2015.

[2] P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, Synthesis and applications of RuCl2(=CHR')(PR(3))(2): The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity, J Am Chem Soc, 118 (1996) 100-110.

[3] R.R. Schrock, Living ring-opening metathesis polymerization catalyzed by well-characterized transition-metal alkylidene complexes, Accounts of Chemical Research, 23 (1990) 158-165.

[4] T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W.A. Herrmann, A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis, Angewandte Chemie International Edition, 37 (1998) 2490-2493.

[5] W.A. Herrmann, N-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis, Angewandte Chemie International Edition, 41 (2002) 1290-1309.

[6] K. Grela, Olefin metathesis: theory and practice, John Wiley & Sons2014.

[7] D. Hughes, P. Wheeler, D. Ene, Olefin Metathesis in Drug Discovery and Development Examples from Recent Patent Literature, Organic Process Research & Development, 21 (2017) 1938-1962.

[8] W. Ahmed, V. Jayant, S. Alvi, N. Ahmed, A. Ahmed, R. Ali, Metathesis reactions in natural product fragments and total syntheses, Asian Journal of Organic Chemistry, 11 (2022) e202100753.

[9] M. Monai, M. Gambino, S. Wannakao, B.M. Weckhuysen, Propane to olefins tandem catalysis: a selective route towards light olefins production, Chemical Society Reviews, 50 (2021) 11503-11529.

[10] Q. Zhang, J. Rabeah, T.H. Vuong, T. Otroshchenko, E.V. Kondratenko, Effect of AlSiO x support modification by alkali or alkaline earth metals on propene formation in the metathesis of C 2 H 4 and 2-C 4 H 8 over MoO x-based catalysts, Catalysis Science & Technology, (2023).

[11] F. Lefebvre, Y. Bouhoute, K.C. Szeto, N. Merle, A. de Mallmann, R. Gauvin, M. Taoufik, Olefin Metathesis by Group VI (Mo, W) Metal Compounds, Alkenes, IntechOpen2017.

[12] G. Tong, Z. Liu, P. Li, Total synthesis of (±)-prostratin, Chem, 4 (2018) 2944-2954.

[13] B. Sivakrishna, S. Pal, Asymmetric total synthesis of (+)-gabosine C and (+)-4-epi-gabosine J using acetate migration and RCM reaction, Tetrahedron, 75 (2019) 3046-3052.

[14] D. Stoianova, A. Johns, R. Pederson, Olefin metathesis: Commercial applications and future opportunities, Handbook of Metathesis, (2015) 699-726.

[15] A. Ünal, Tungsten Ariloksit Kompleksinin Modifiye Edilmiş PS-DVB Mikroküre lerine İmmobilizasyonu ve Olefinlerin Halka Açılım Metatez Polimerizasyonuna Uygulanması. , Hacettepe Üniversitesi, 2017.

[16] E. Toprak, Tungsten ariloksit kompleksinin modifiye edilmiş PS-DVB mikroküre lerine immobilizasyonu üzerine bir çalışma: Olefin metatez tepkimelerindeki aktivitesi ve uygulamaları, Hacettepe Üniversitesi, 2010.

[17] R.H. Grubbs, Olefin metathesis, Tetrahedron, 60 (2004) 7117-7140.

[18] R. Banks, G.C. Bailey, Olefin disproportionation. A new catalytic process, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 3 (1964) 170-173.

[19] M.A.R. Meier, Metathesis with oleochemicals: new approaches for the utilization of plant oils as renewable resources in polymer science, Macromolecular Chemistry and Physics, 210 (2009) 1073-1079.

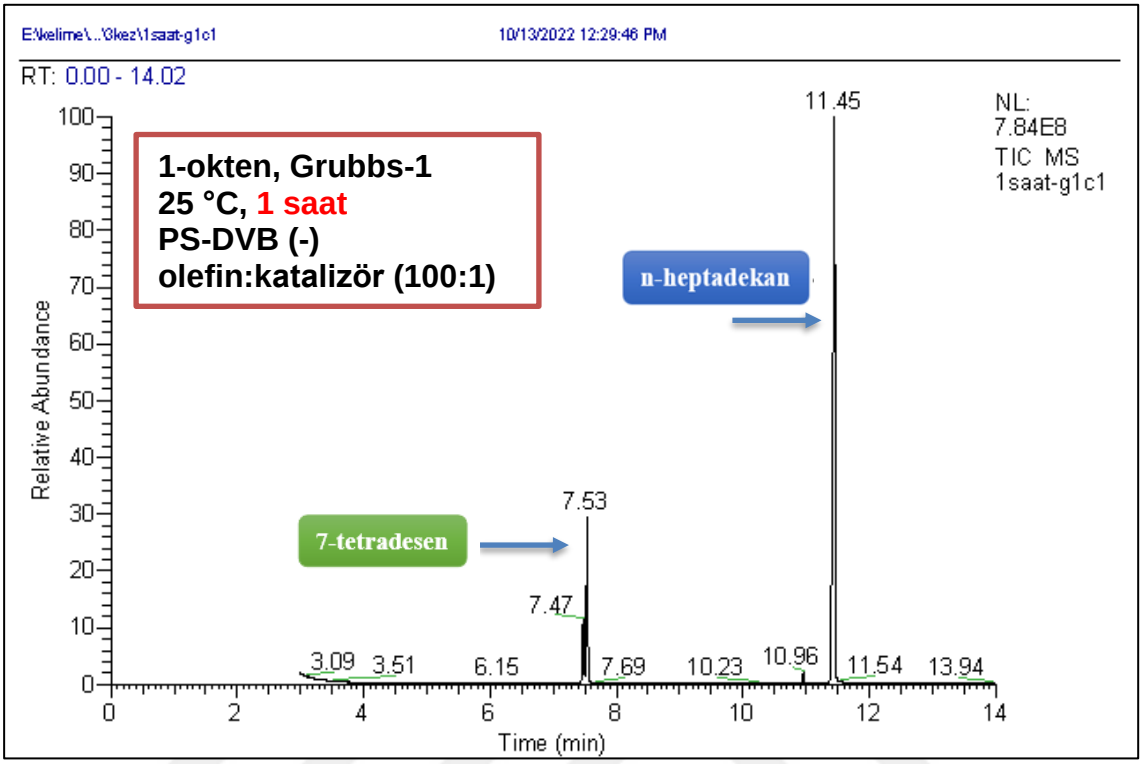
[20] S. Leimgruber, G. Trimmel, Olefin metathesis meets rubber chemistry and technology, Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 146 (2015) 1081-1097.
[21] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques, Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 141 (1971) 161-176.
[22] Y. Chauvin, Olefin metathesis: The early days (Nobel lecture), Angew Chem Int Edit, 45 (2006) 3740-3747.
[23] R.H. Grubbs, Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture), Angew Chem Int Edit, 45 (2006) 3760-3765.
[24] Nobel Prize internet sitesi, https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/press-release/(Erişim tarihi; 22 Şubat 2022)
[25] K.J. IvIn, J.C. Mol, Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, Academic Press, San Diego,CA, 1997.
[26] H.E. Blackwell, D.J. O'Leary, A.K. Chatterjee, R.A. Washenfelder, D.A. Bussmann, R.H. Grubbs, New approaches to olefin cross-metathesis, J Am Chem Soc, 122 (2000) 58-71.
[27] P. Chaumont, C.S. John, Olefin disproportionation technology (FEAST)-a challenge for process development, Journal of Molecular Catalysis, 46 (1988) 317-328.
[28] S.J. Connon, S. Blechert, Recent developments in olefin cross-metathesis, Angewandte Chemie International Edition, 42 (2003) 1900-1923.
[29] R.H. Grubbs, S. Chang, Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis, Tetrahedron, 54 (1998) 4413-4450.
[30] A. Furstner, Recent advancements in ring closing olefin metathesis, Top Catal, 4 (1997) 285-299.
[31] S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'neal, A.S. Rodgers, R. Walsh, Additivity rules for the estimation of thermochemical properties, Chemical Reviews, 69 (1969) 279-324.
[32] C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, Living ring-opening metathesis polymerization, Progress in Polymer Science, 32 (2007) 1-29.
[33] G. Odian, Principles of polymerization, John Wiley & Sons2004.
[34] D. Tindall, J.H. Pawlow, K.B. Wagener, Recent advances in ADMET chemistry, Alkene Metathesis in Organic Synthesis, 1 (1998) 183.
[35] L.C. da Silva, G. Rojas, M.D. Schulz, K.B. Wagener, Acyclic diene metathesis polymerization: History, methods and applications, Progress in Polymer Science, 69 (2017) 79-107.
[36] W.A. Herrmann, R.M. Kratzer, H. Ding, W.R. Thiel, H. Glas, Methyltrioxorhenium/pyrazole—A highly efficient catalyst for the epoxidation of olefins, J Organomet Chem, 555 (1998) 293-295.
[37] C. Pariya, K.N. Jayaprakash, A. Sarkar, Alkene metathesis: New developments in catalyst design and application, Coordination chemistry reviews, 168 (1998) 1-48.
[38] N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy, K.W. Scott, Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic hydrocarbons, J Am Chem Soc, 90 (1968) 4133-4140.
[39] H.T. Dodd, K.J. Rutt, Tungsten phenoxides as metathesis catalysts, Journal of Molecular Catalysis, 15 (1982) 103-110.
[40] F. Quignard, M. Leconte, J.M. Basset, Tungsten phenoxide catalysts in olefin metathesis reactions: relation between activity and stereoselectivity, Journal of molecular catalysis, 28 (1985) 27-32.

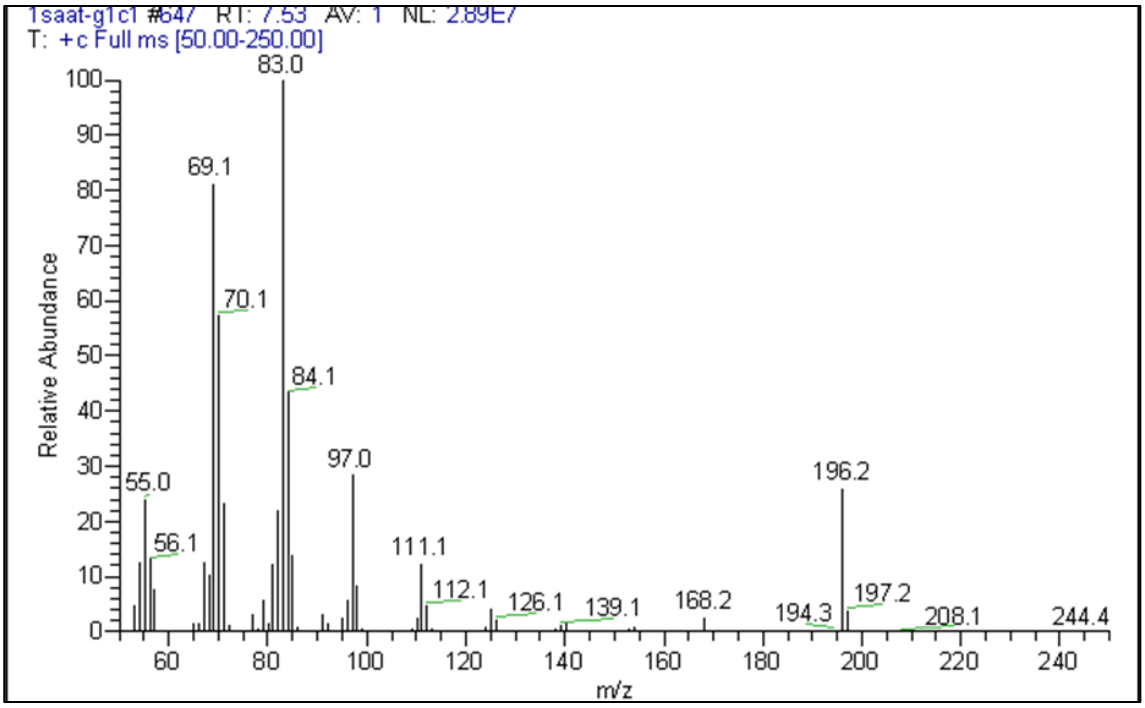
[41] S.B. Garber, J.S. Kingsbury, B.L. Gray, A.H. Hoveyda, Efficient and recyclable monomeric and dendritic Ru-based metathesis catalysts, J Am Chem Soc, 122 (2000) 8168-8179.
[42] Z. Wu, A.D. Benedicto, R.H. Grubbs, Living Ring-Opening Metathesis Polymerization of Bicyclo[3.2.0]Heptene Catalyzed by a Ruthenium Alkylidene Complex, Macromolecules, 26 (1993) 4975-4977.
[43] S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, Ring-Opening Metathesis Polymerization (Romp) of Norbornene by a Group-Viii Carbene Complex in Protic Media, J Am Chem Soc, 114 (1992) 3974-3975.
[44] G.C. Fu, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, Catalytic Ring-Closing Metathesis of Functionalized Dienes by a Ruthenium Carbene Complex, J Am Chem Soc, 115 (1993) 9856-9857.
[45] S.J. Miller, R.H. Grubbs, Synthesis of Conformationally Restricted Amino-Acids and Peptides Employing Olefin Metathesis, J Am Chem Soc, 117 (1995) 5855-5856.
[46] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R.H. Grubbs, Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1, 3-dimesityl-4, 5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands, Org Lett, 1 (1999) 953-956.
[47] J.A. Love, M.S. Sanford, M.W. Day, R.H. Grubbs, Synthesis, structure, and activity of enhanced initiators for olefin metathesis, J Am Chem Soc, 125 (2003) 10103-10109.
[48] M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs, A versatile precursor for the synthesis of new ruthenium olefin metathesis catalysts, Organometallics, 20 (2001) 5314-5318.
[49] T.L. Choi, R.H. Grubbs, Controlled living ring-opening-metathesis polymerization by a fast-initiating ruthenium catalyst, Angew Chem Int Edit, 42 (2003) 1743-1746.
[50] H.D. Maynard, R.H. Grubbs, Purification technique for the removal of ruthenium from olefin metathesis reaction products, Tetrahedron Lett, 40 (1999) 4137-4140.
[51] C.E. Garrett, K. Prasad, The art of meeting palladium specifications in active pharmaceutical ingredients produced by Pd-catalyzed reactions, Adv Synth Catal, 346 (2004) 889-900.
[52] S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, The Syntheses and Activities of Polystyrene-Supported Olefin Metathesis Catalysts Based on Cl-2(Pr(3))(2)Ru=Ch-Ch=Cph(2), J Organomet Chem, 497 (1995) 195-200.
[53] M. Al-Hashimi, M.D.A. Bakar, K. Elsaid, D.E. Bergbreiter, H.S. Bazzi, Ring-opening metathesis polymerization using polyisobutylene supported Grubbs second-generation catalyst, Rsc Advances, 4 (2014) 43766-43771.
[54] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, Introduction to reticular chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks, John Wiley & Sons2019.
[55] J. Spekreijse, L. Öhrström, J.P.M. Sanders, J.H. Bitter, E.L. Scott, Mechanochemical immobilisation of metathesis catalysts in a metal–organic framework, Chemistry–A European Journal, 22 (2016) 15437-15443.
[56] M.G. Goesten, E. Stavitski, J. Juan-Alcañiz, A. Martiñez-Joaristi, A.V. Petukhov, F. Kapteijn, J. Gascon, Small-angle X-ray scattering documents the growth of metal-organic frameworks, Catalysis today, 205 (2013) 120-127.
[57] H. Nasrallah, S. Germain, P. Queval, C. Bouvier, M. Mauduit, C. Crevisy, E. Schulz, Non covalent immobilization of pyrene-tagged ruthenium complexes onto graphene surfaces for recycling in olefin metathesis reactions, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 425 (2016) 136-146.
[58] C.S. Higman, J.A.M. Lummiss, D.E. Fogg, Olefin metathesis at the dawn of implementation in pharmaceutical and specialty-chemicals manufacturing, Angewandte Chemie International Edition, 55 (2016) 3552-3565.

[59] G.b. Turczel, E. Kovács, G. Merza, P. Coish, P.T. Anastas, R. Tuba, Synthesis of semiochemicals via olefin metathesis, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7 (2018) 33-48.
[60] S.C. Leguizamon, N.T. Monk, M.T. Hochrein, E.M. Zapien, A. Yoon, J.C. Foster, L.N. Appelhans, Photoinitiated Olefin Metathesis and Stereolithographic Printing of Polydicyclopentadiene, Macromolecules, 55 (2022) 8273-8282.
[61] J.C. Mol, Industrial applications of olefin metathesis, J Mol Catal a-Chem, 213 (2004) 39-45.
[62] G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis, Metal-catalysis in industrial organic processes, Royal Society of Chemistry2019.
[63] J.A. Burlison, W. Ying, Tricyclic triazole compounds that modulate hsp90 activity, Google Patents, 2016.
[64] S. Chu, N. Münster, T. Balan, M.D. Smith, A Cascade Strategy Enables a Total Synthesis of (±)-Morphine, Angewandte Chemie, 128 (2016) 14518-14521.
[65] O. World Health, World Health Organization model list of essential medicines: 22nd list 2021, World Health Organization, 2021.
[66] J. Kong, C.-y. Chen, J. Balsells-Padros, Y. Cao, R.F. Dunn, S.J. Dolman, J. Janey, H. Li, M.J. Zacuto, Synthesis of the HCV protease inhibitor vaniprevir (MK-7009) using ring-closing metathesis strategy, The Journal of Organic Chemistry, 77 (2012) 3820-3828.
[67] A.s. Horváth, D. Depré, W.A.A. Vermeulen, S.L. Wuyts, S.R. Harutyunyan, G. Binot, J. Cuypers, W. Couck, D.V. Den Heuvel, Ring-closing metathesis on commercial scale: synthesis of HCV protease inhibitor simeprevir, The Journal of Organic Chemistry, 84 (2019) 4932-4939.
[68] S. Chatterjee, M. Subramanian, A. Sharma, S. Chattopadhyay, A Concise Asymmetric Synthesis of the Macrolide Antibiotic (-)-A26771B and Evaluation of its Antibacterial Activity and Some of its Precursors, Natural Product Communications, 13 (2018) 1934578X1801301131.
[69] Norsorex resmi internet sitesi, https://www.norsorex.com/Our-products-and-services/Norsorex-TPE/.(Erişim tarihi 23 Kasım 2022)
[70] C. Slugovc, Industrial applications of olefin metathesis polymerization, Olefin Metathesis: Theory and Practice, (2014) 329-333.
[71] Vestenamer internet sitesi, https://www.vestenamer.com/en (Erişim tarihi;18 Ocak 2023)
[72] B. Gülbakan, C. Uzun, Ö. Çelikbıçak, O. Güven, B. Salih, Solid phase extraction of organochlorine pesticides with modified poly (styrene-divinylbenzene) microbeads using home-made solid phase extraction syringes, Reactive and Functional Polymers, 68 (2008) 580-593.
[73] B. Ireland, Amines in Olefin Metathesis: Ligands and Poisons, (2016).
[74] G.O. Wilson, K.A. Porter, H. Weissman, S.R. White, N.R. Sottos, J.S. Moore, Stability of Second Generation Grubbs' Alkylidenes to Primary Amines: Formation of Novel Ruthenium-Amine Complexes, Adv Synth Catal, 351 (2009) 1817-1825.
[75] J.A.M. Lummiss, B.J. Ireland, J.M. Sommers, D.E. Fogg, Amine-Mediated Degradation in Olefin Metathesis Reactions that Employ the Second-Generation Grubbs Catalyst, ChemCatChem, 6 (2014) 459-463.
[76] J.A.M. Lummiss, A.G.G. Botti, D.E. Fogg, Isotopic probes for ruthenium-catalyzed olefin metathesis, Catalysis Science & Technology, 4 (2014) 4210-4218.

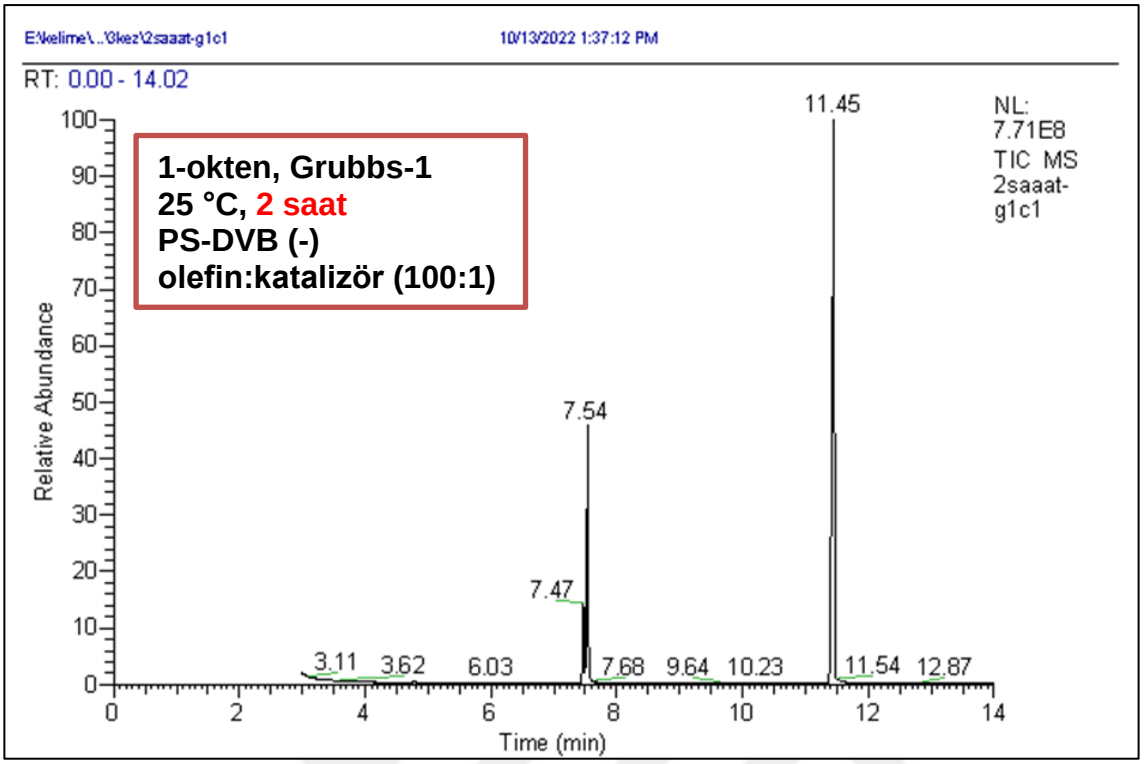
EKLER

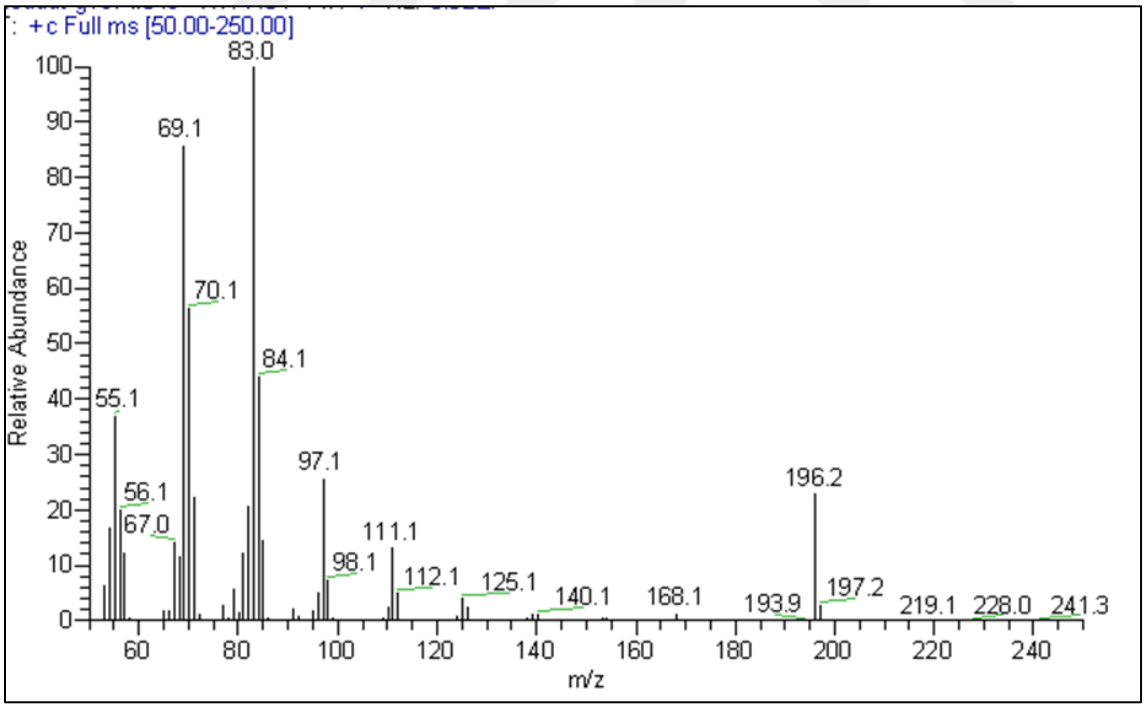
EK 1 – Koşul No: 1 için GC-MS spektrumu



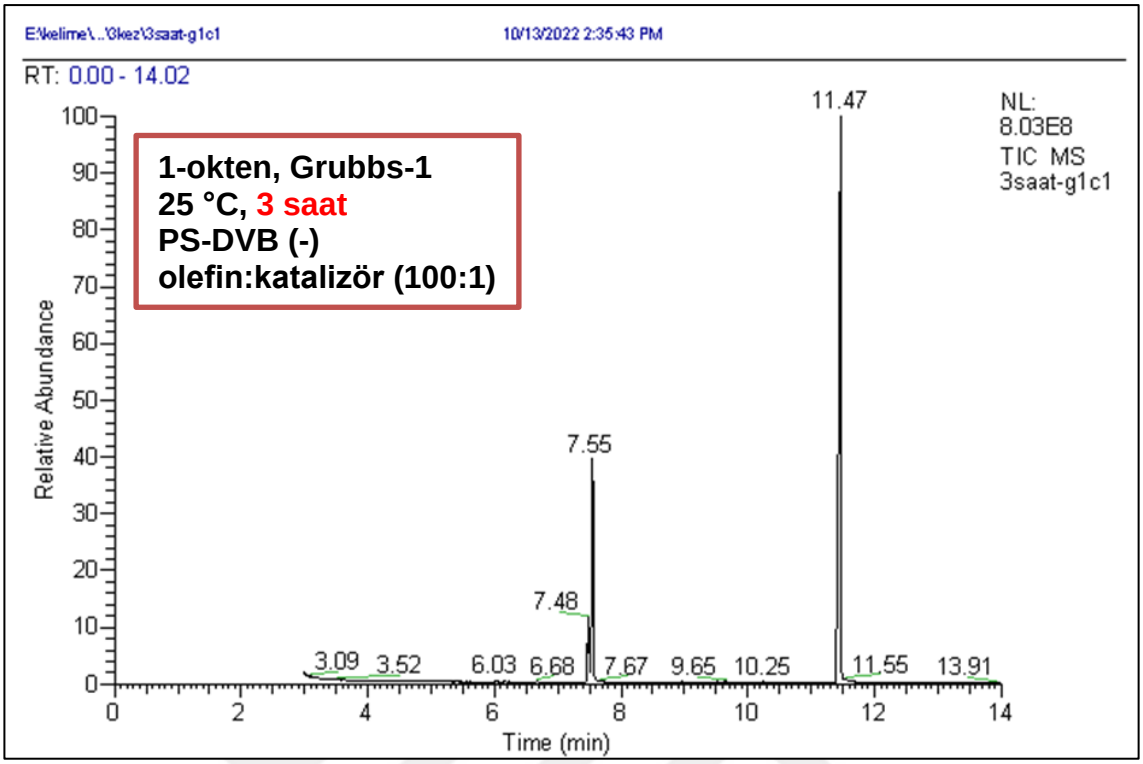


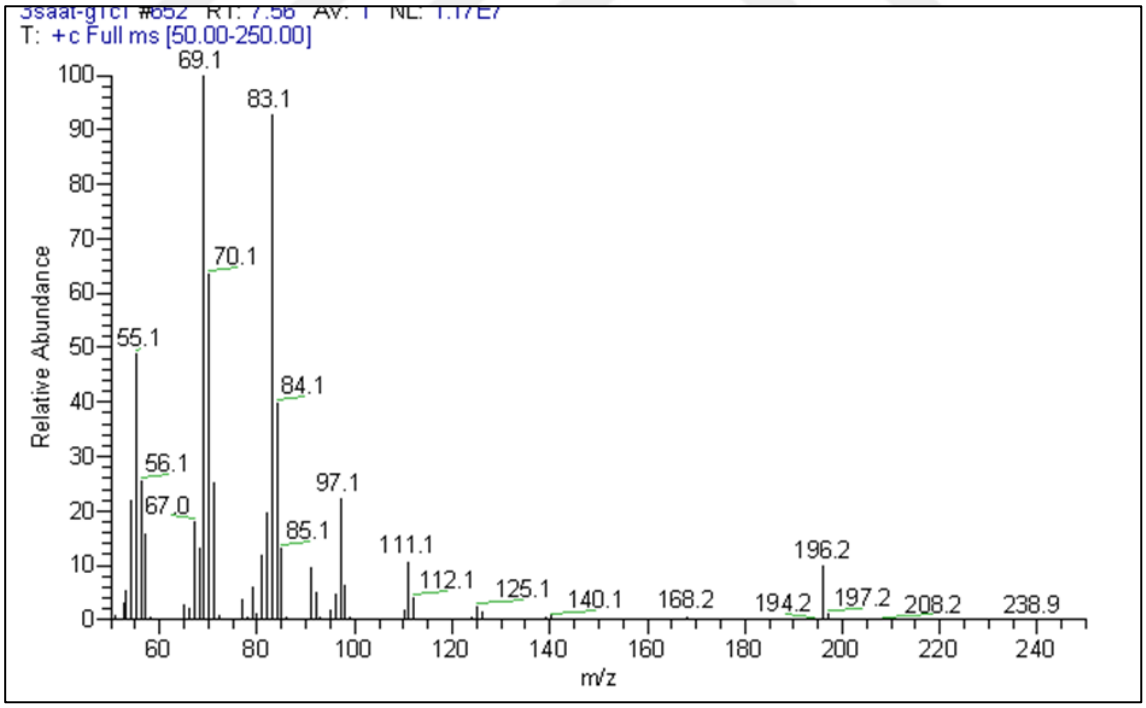
EK 2 – Koşul No: 2 için GC-MS spektrumu



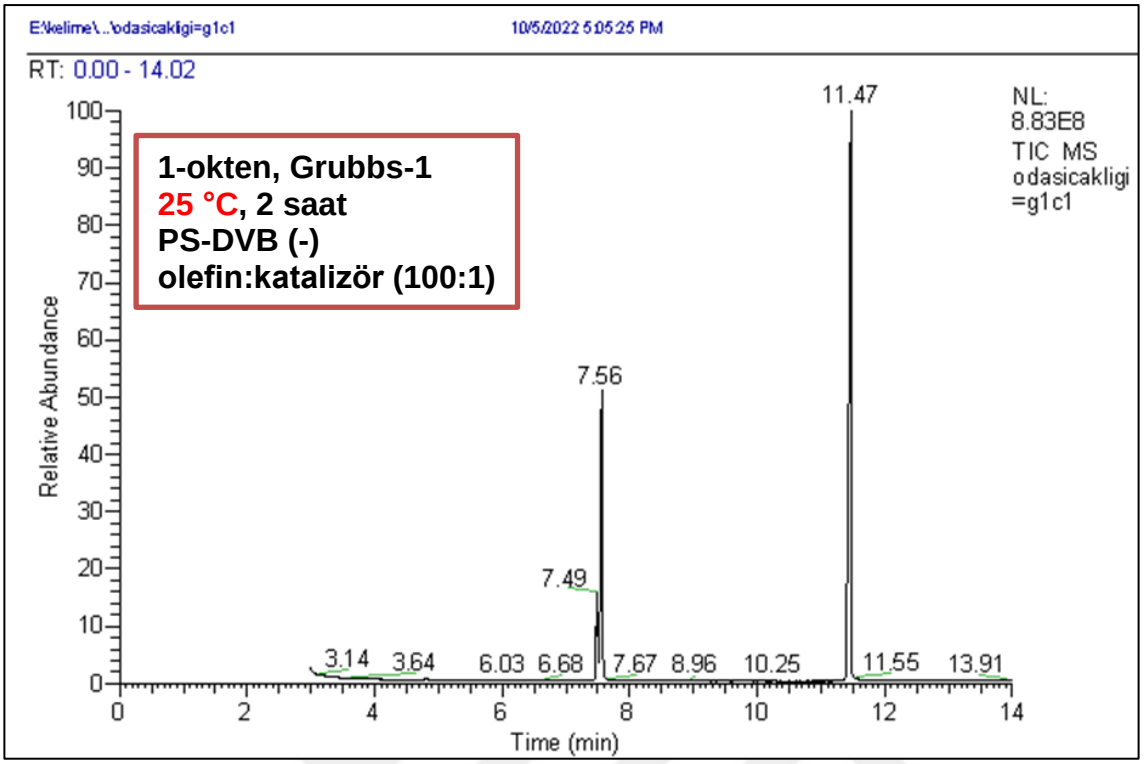


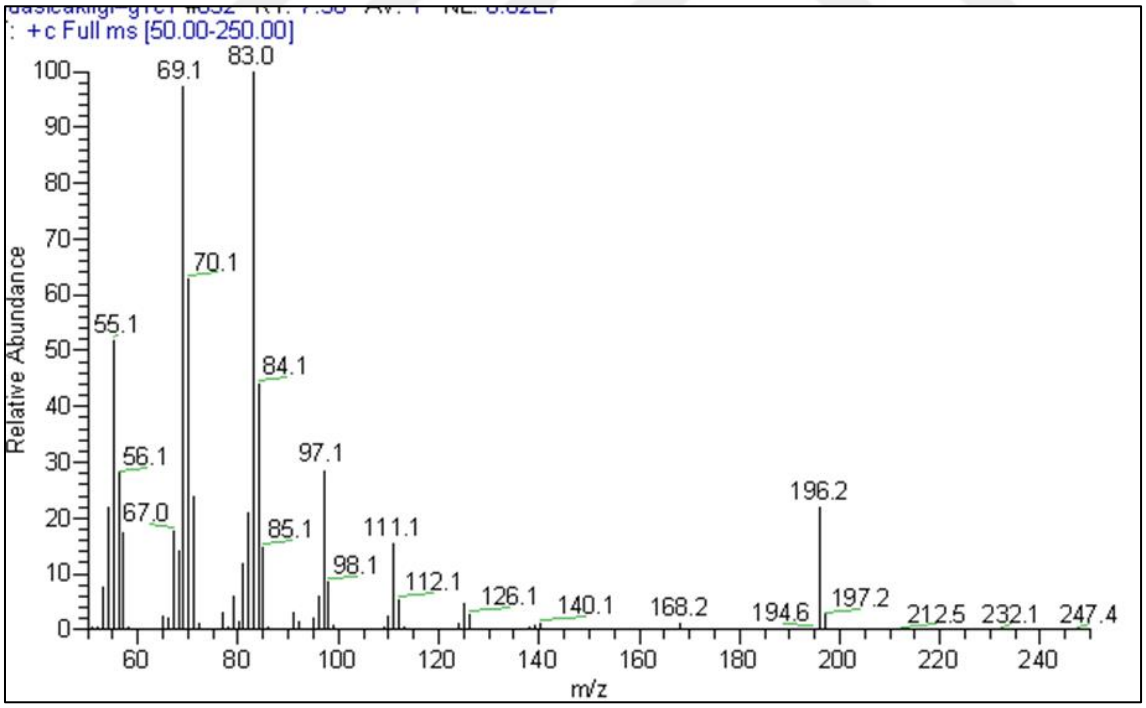
EK 3 – Koşul No: 3 için GC-MS spektrumu



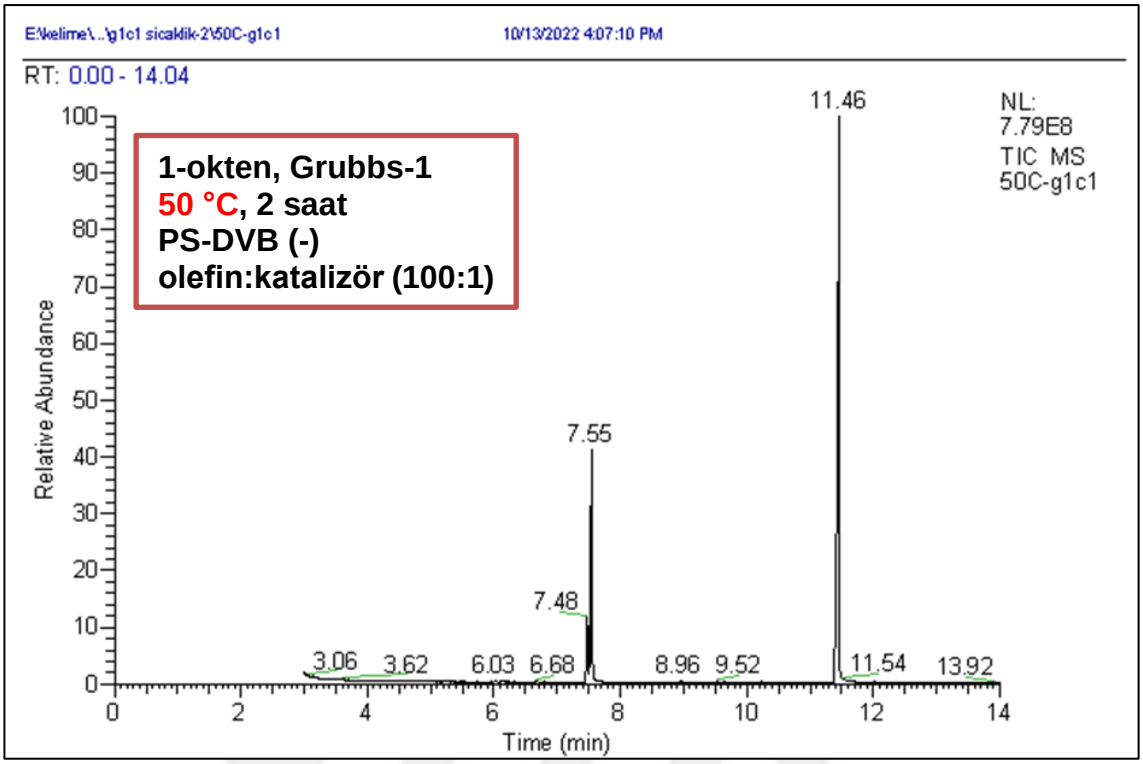


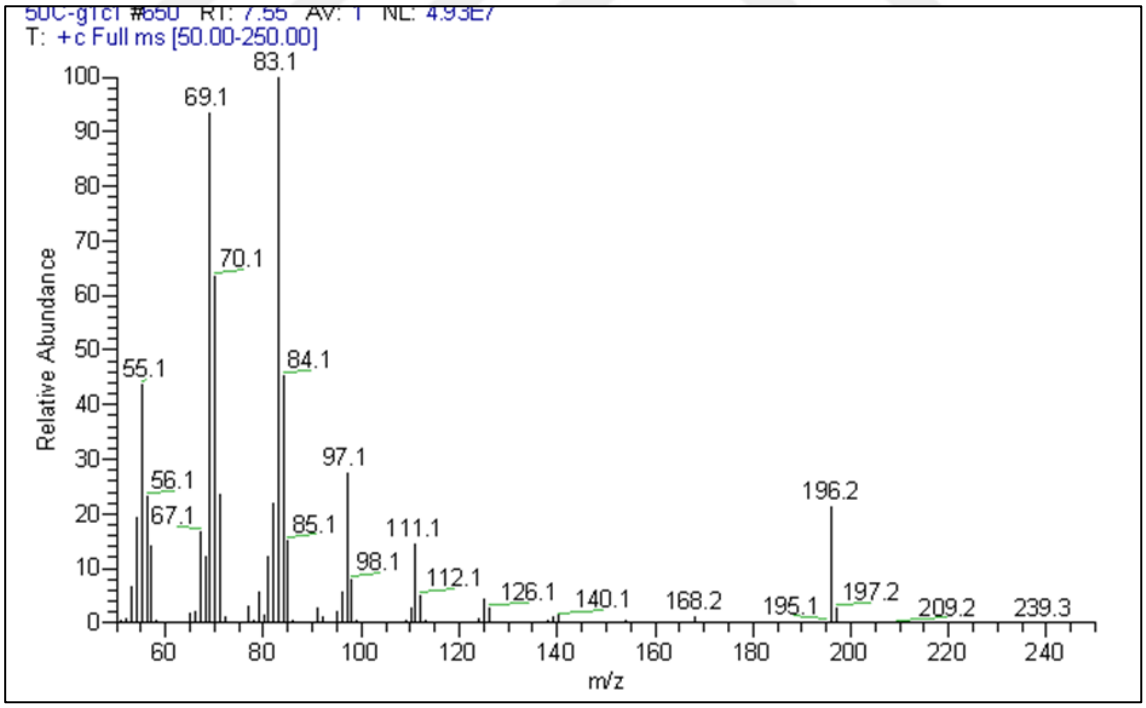
EK 4 – Koşul No: 4 için GC-MS spektrumu



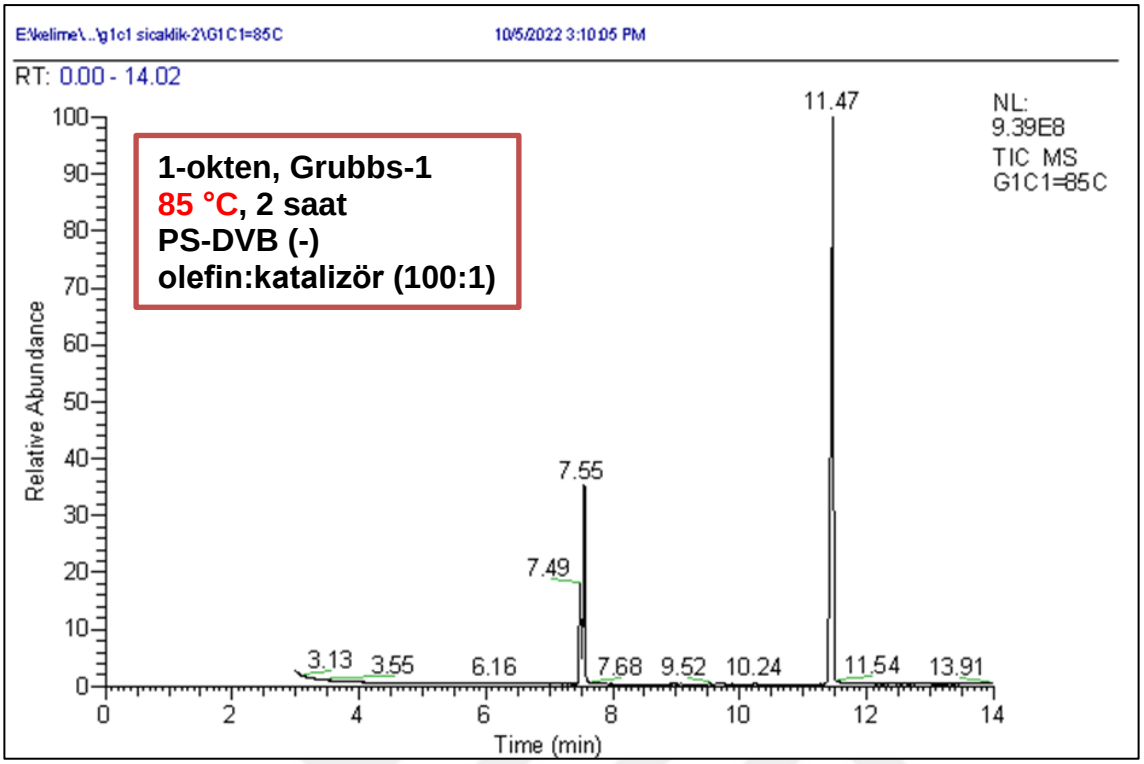


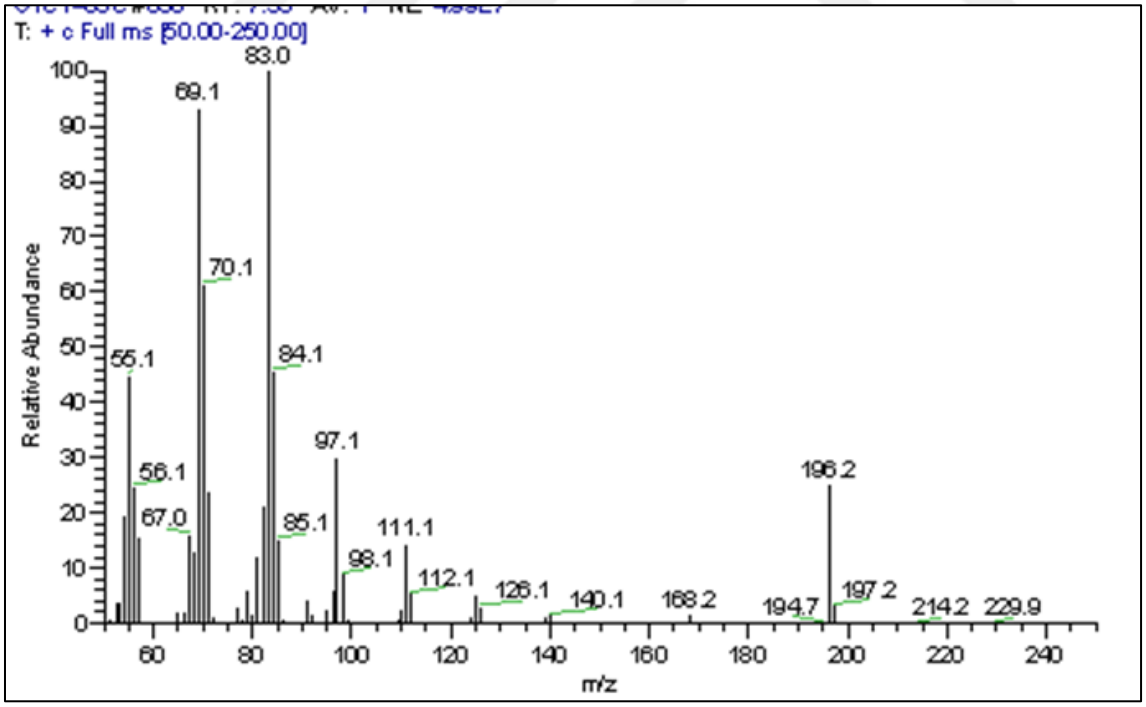
EK 5 – Koşul No: 5 için GC-MS spektrumu



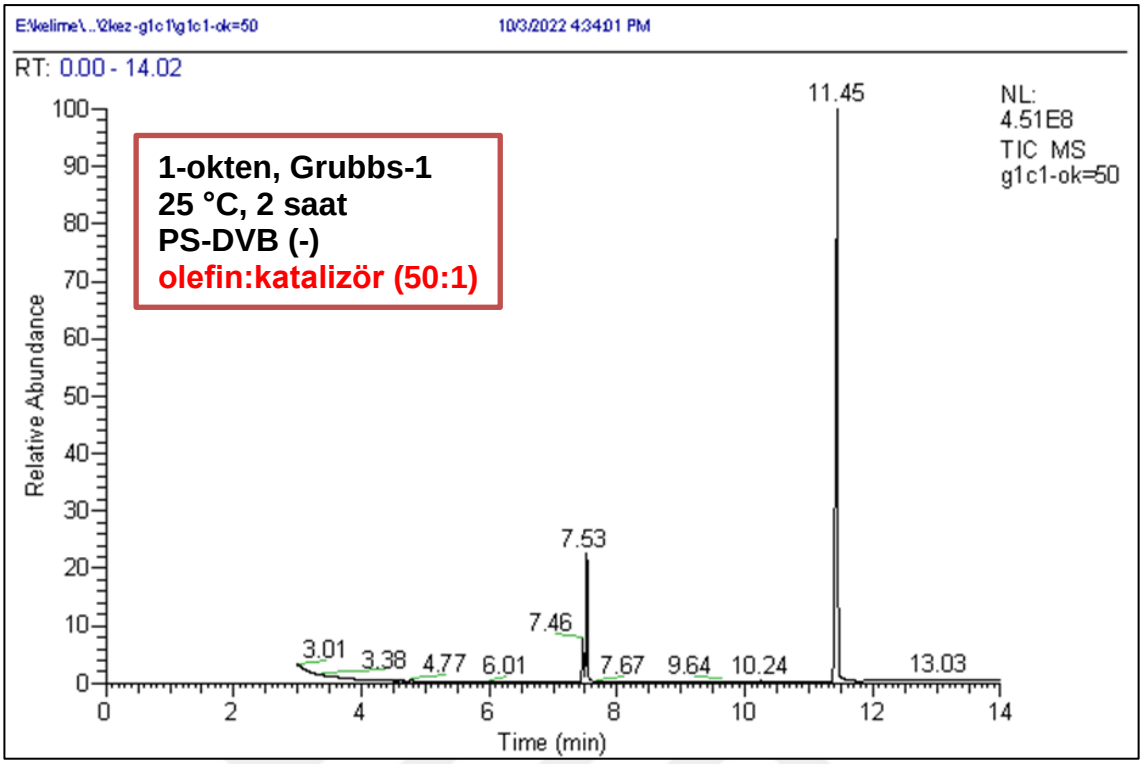


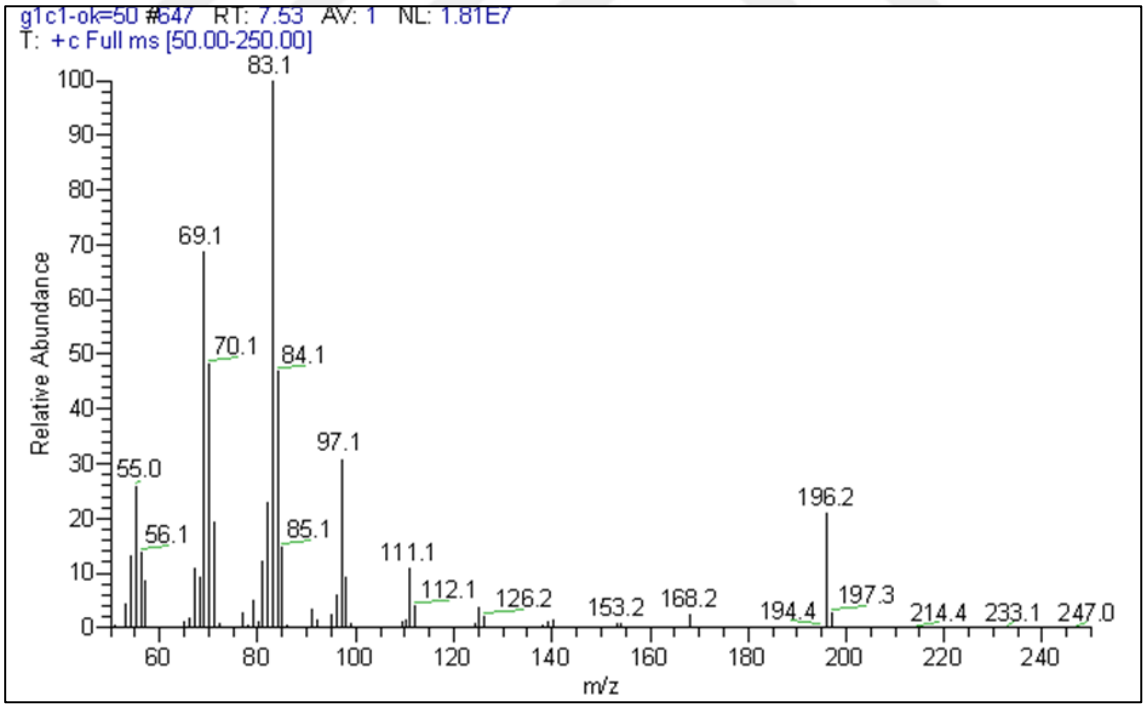
EK 6 – Koşul No: 6 için GC-MS spektrumu



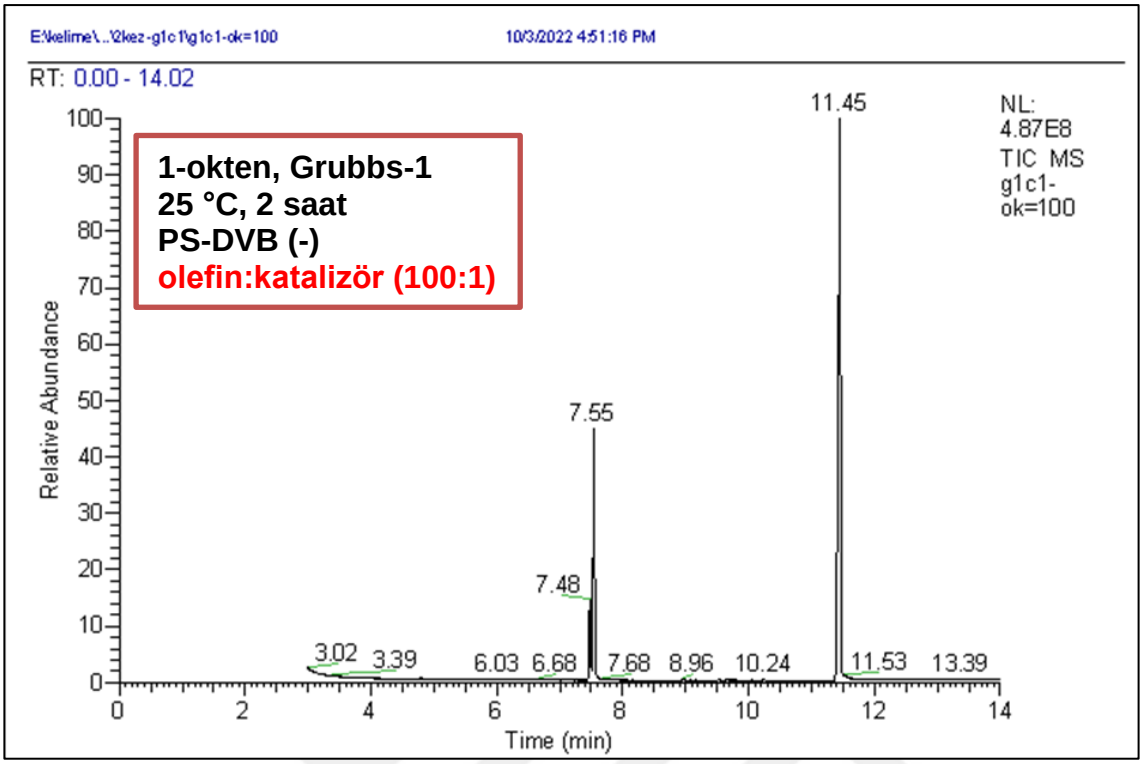


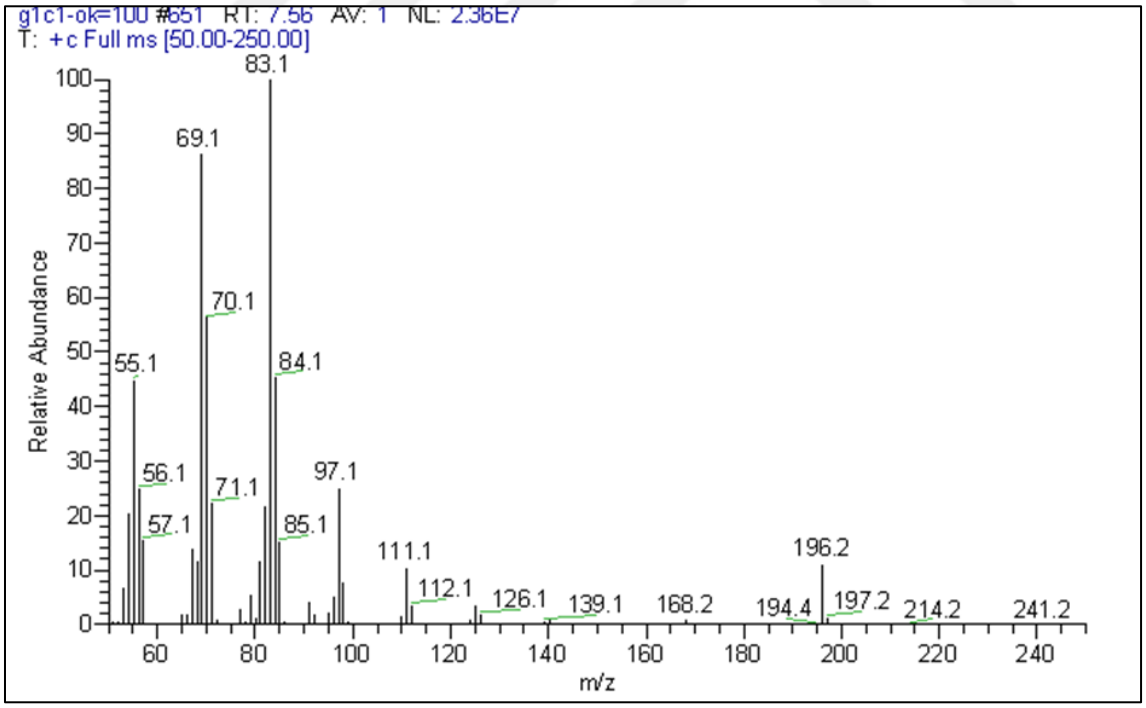
EK 7 – Koşul No: 7 için GC-MS spektrumu



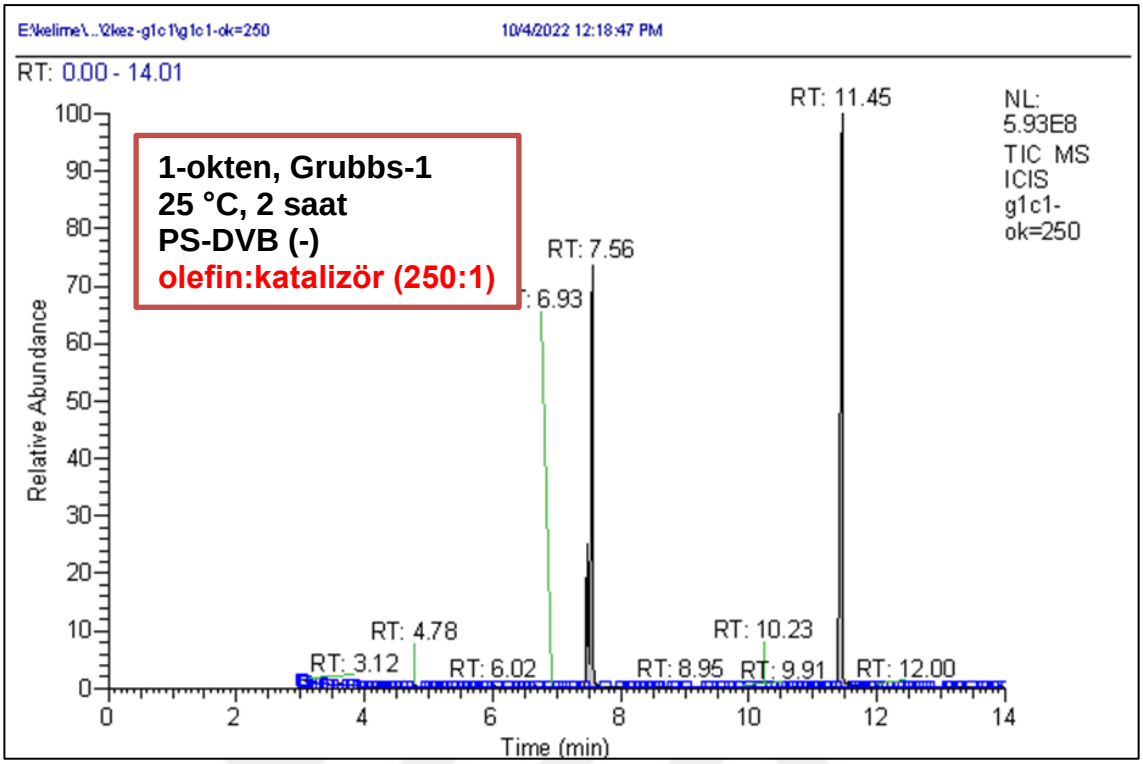


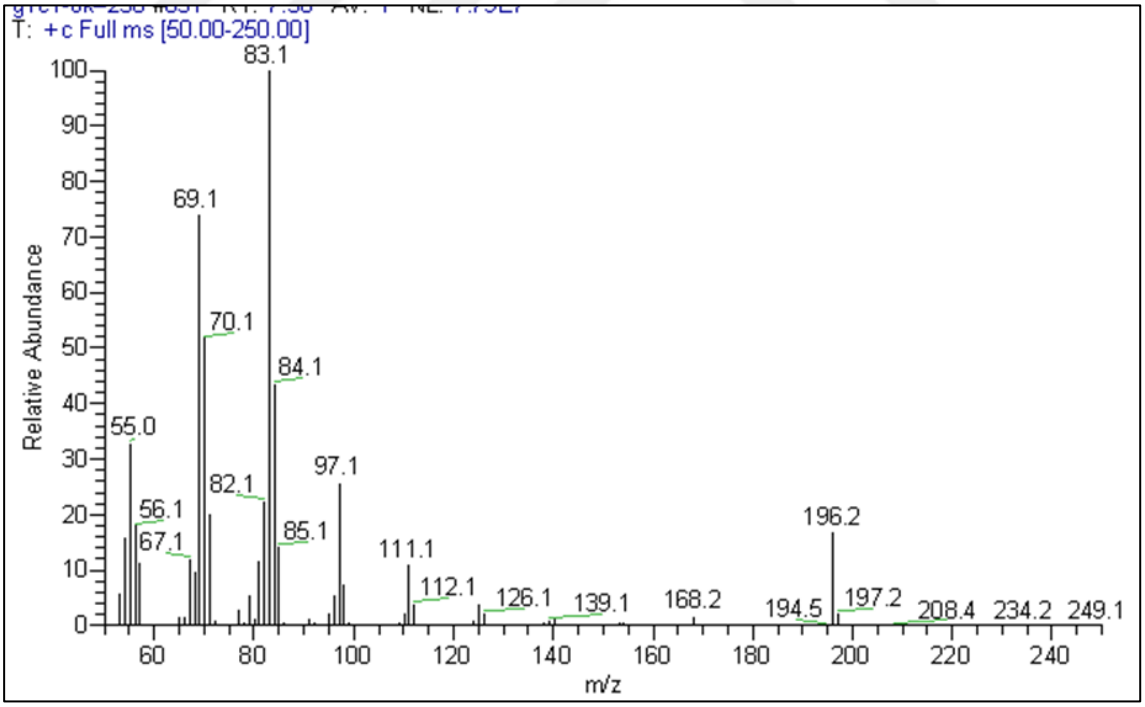
EK 8 – Koşul No: 8 için GC-MS spektrumu



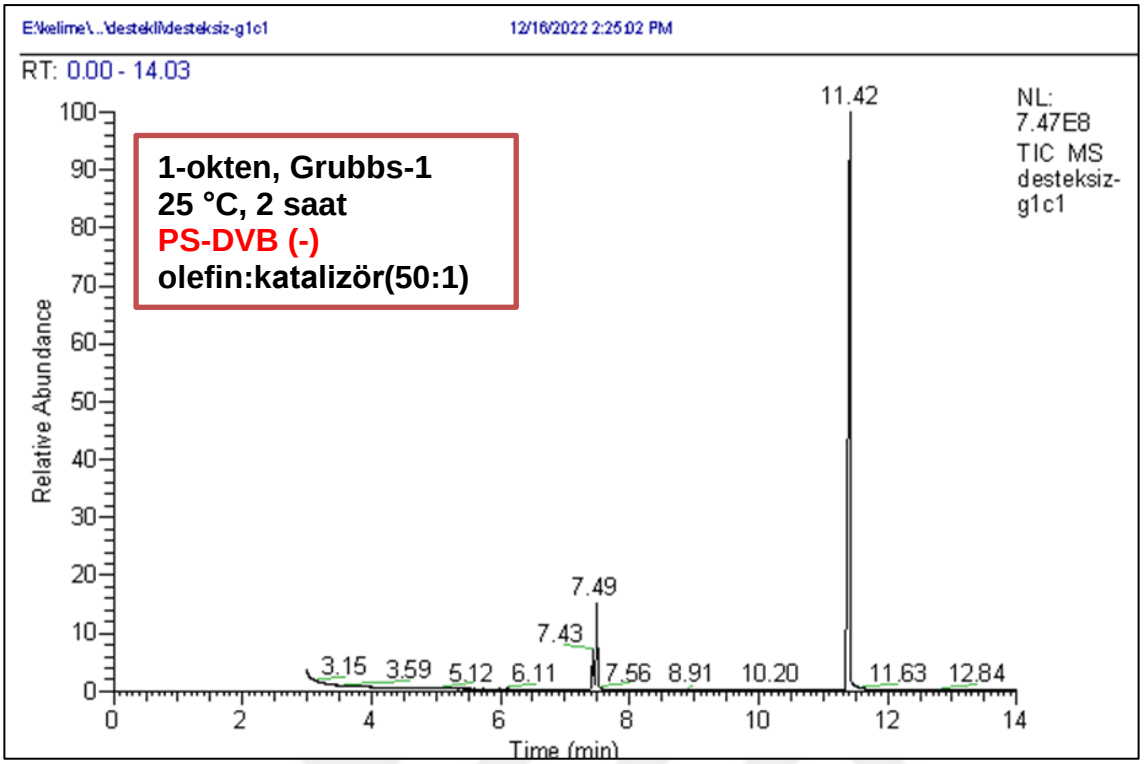


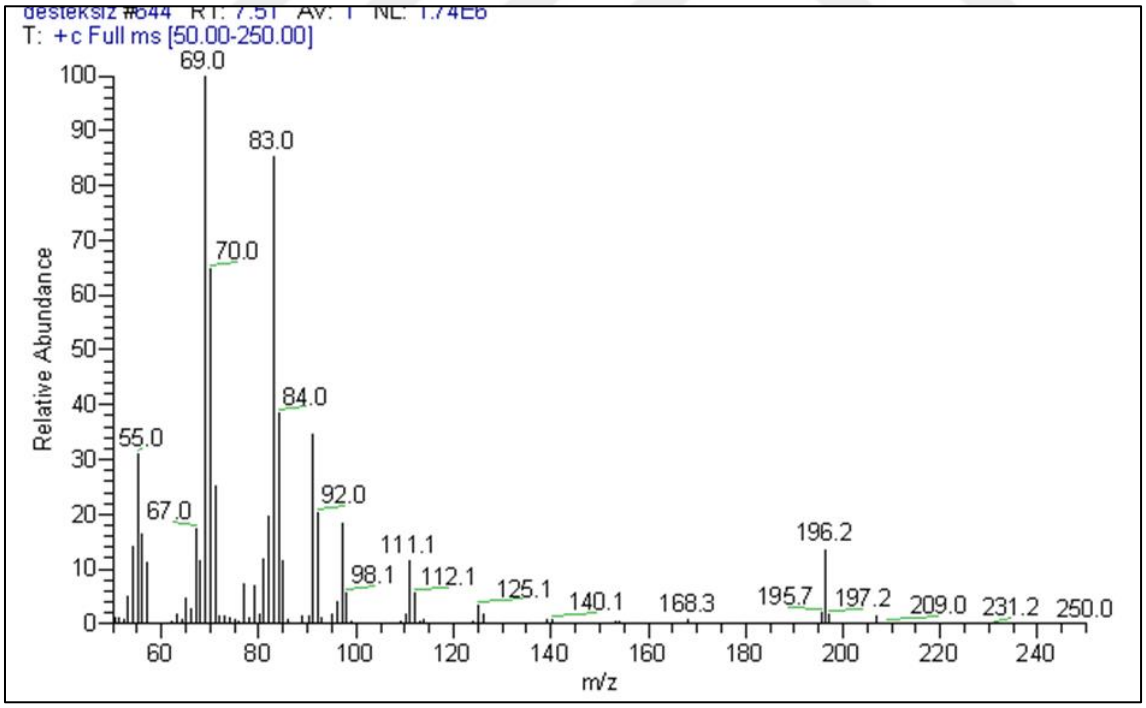
EK 9 – Koşul No: 9 için GC-MS spektrumu



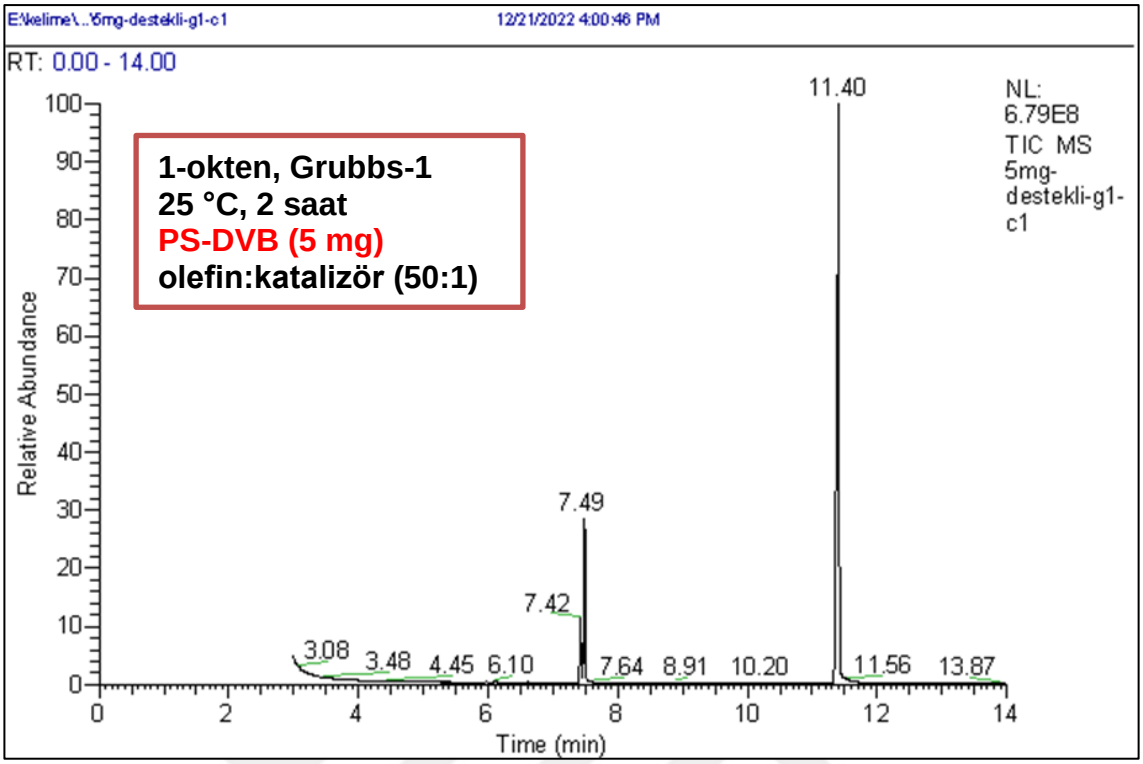


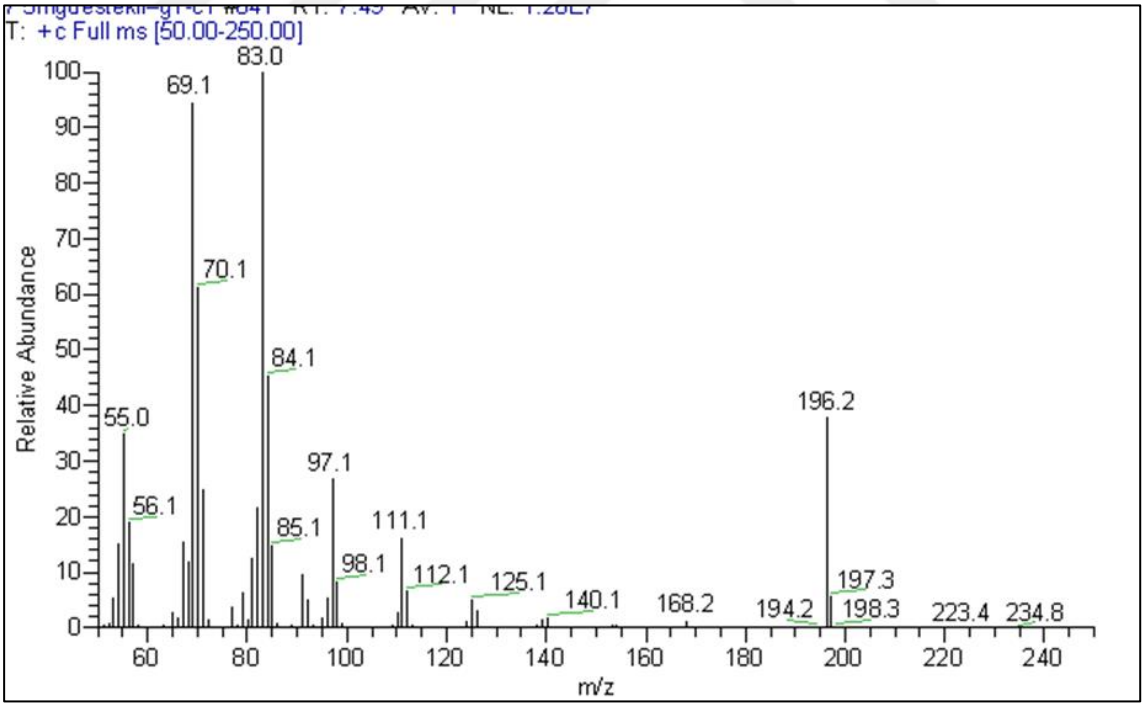
EK 10 – Koşul No: 10 için GC-MS spektrumu



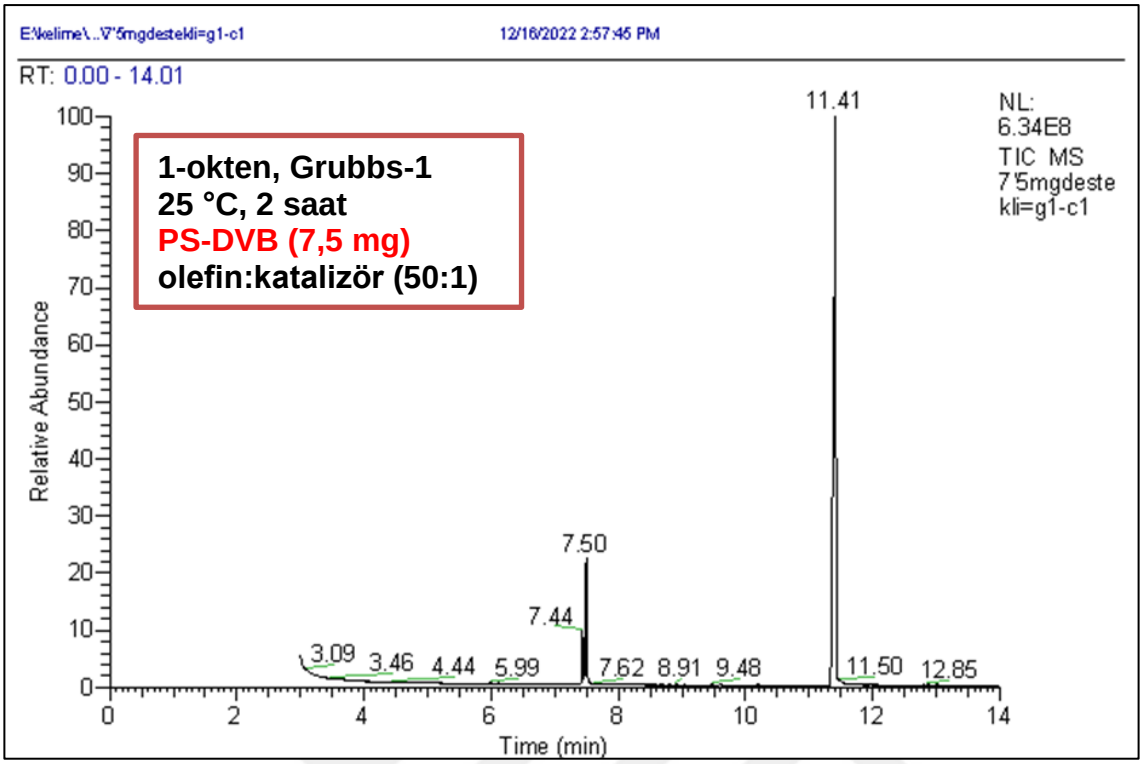


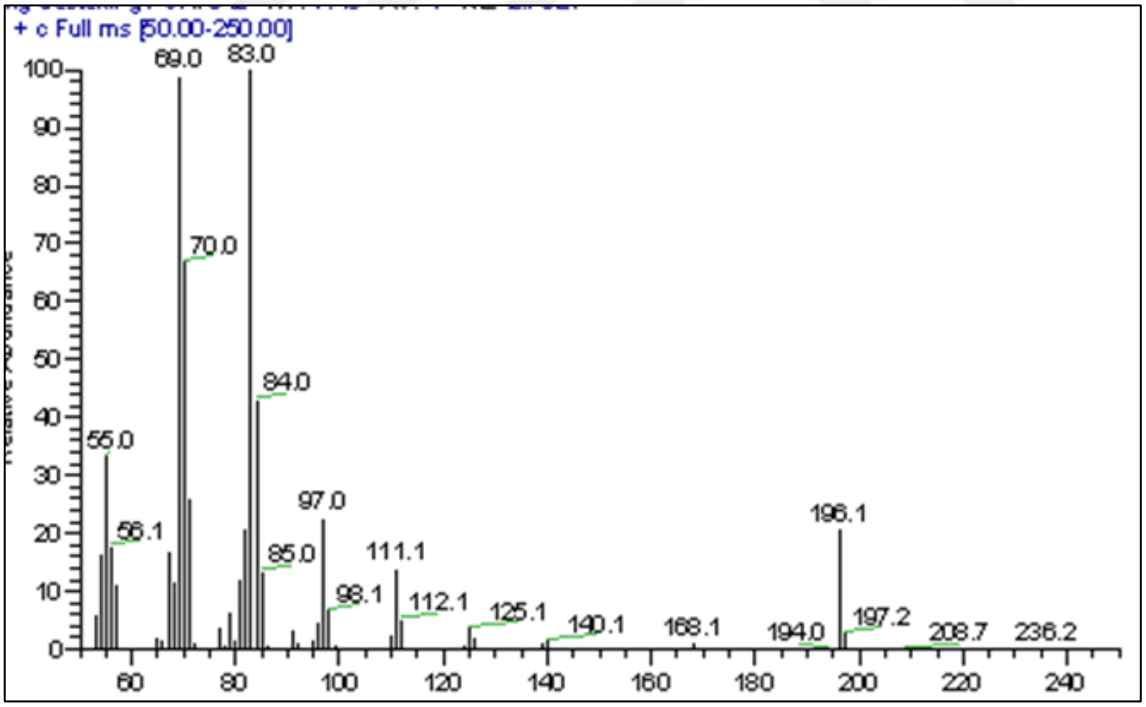
EK 11 – Koşul No: 11 için GC-MS spektrumu



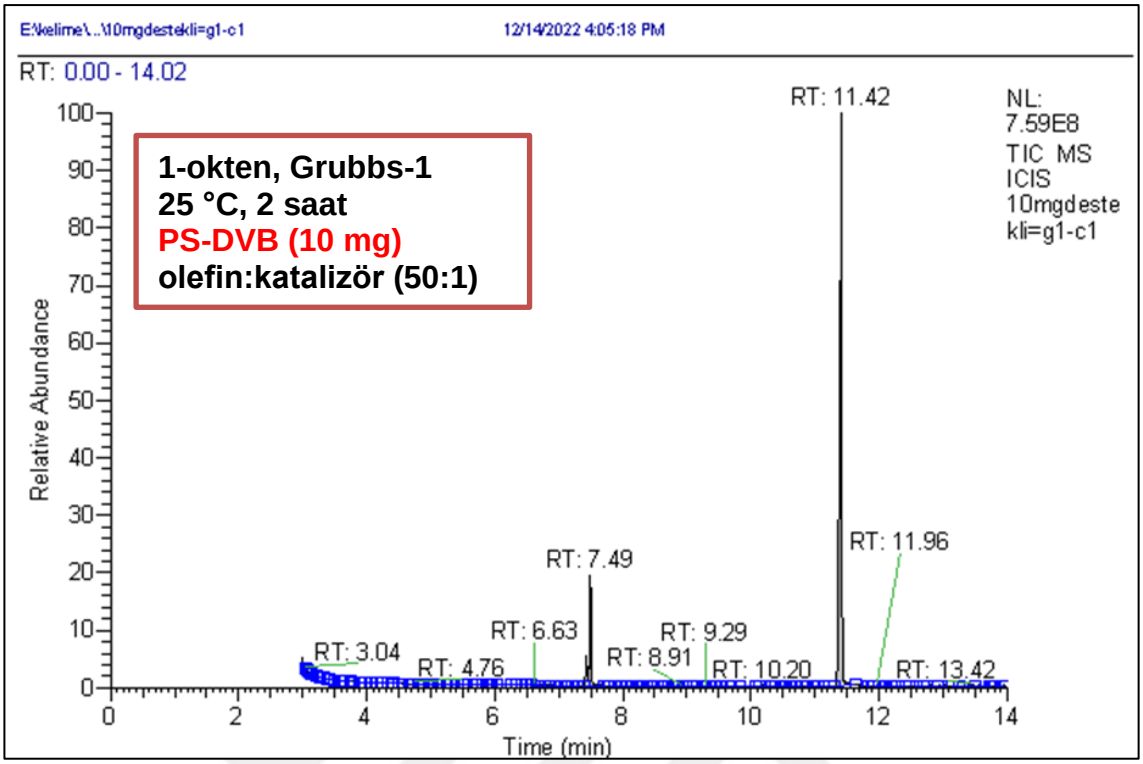


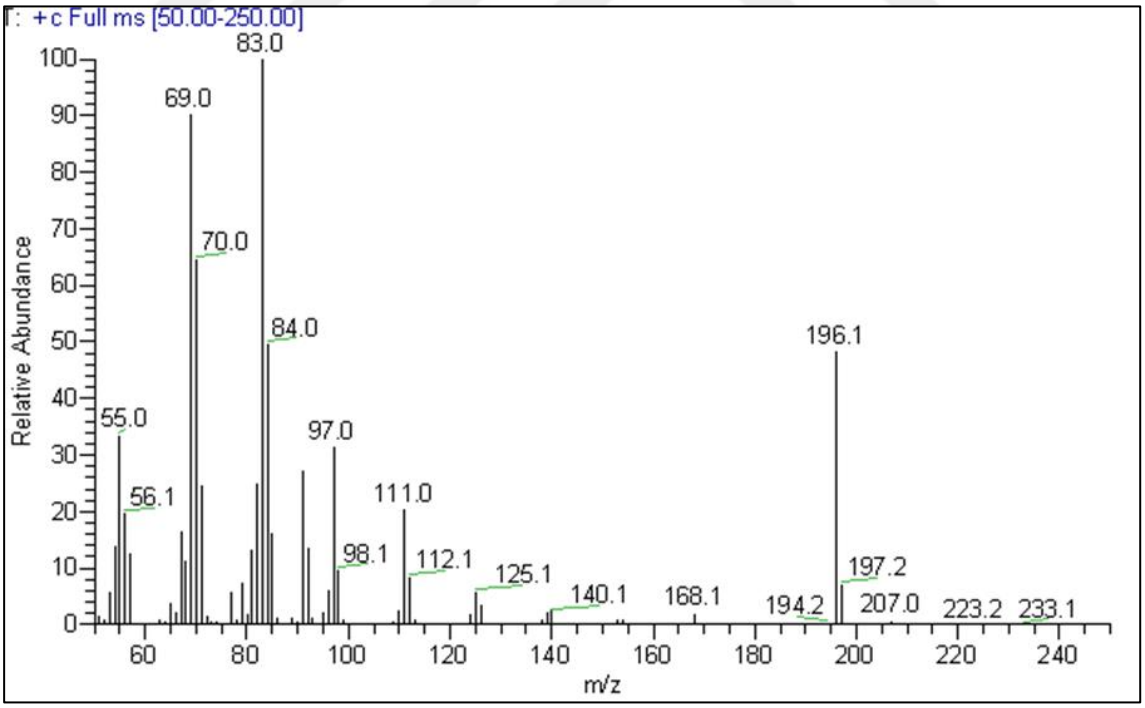
EK 12 – Koşul No: 12 için GC-MS spektrumu



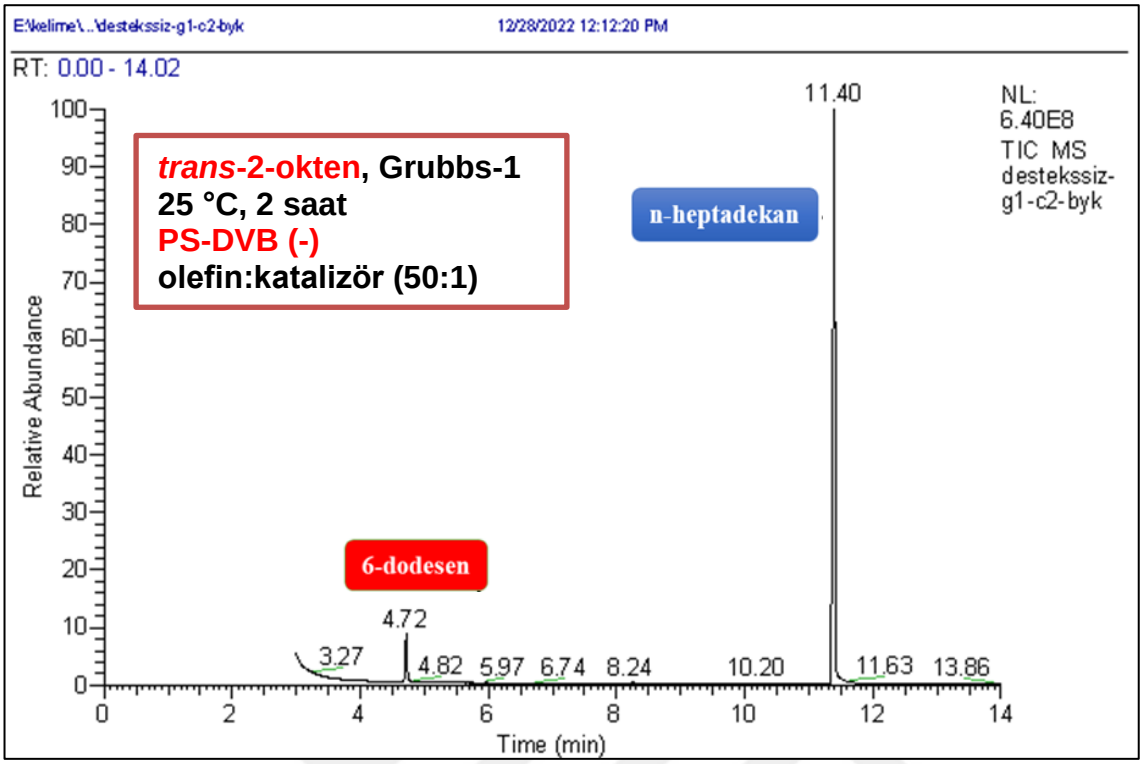


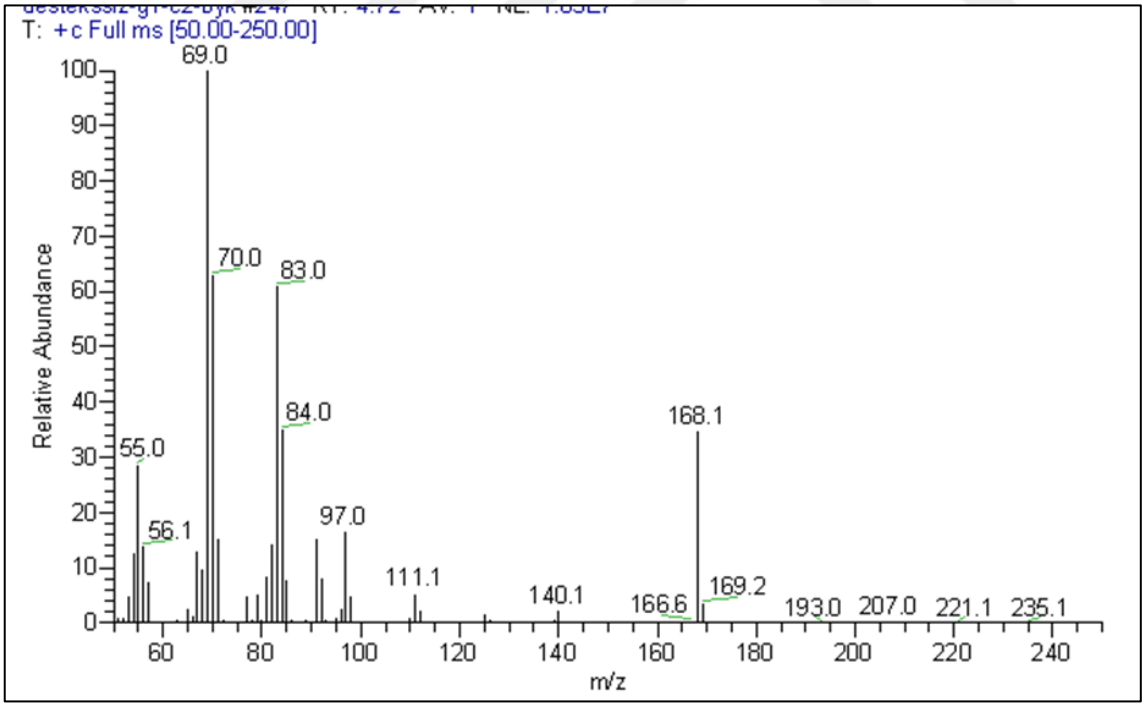
EK 13 – Koşul No: 13 için GC-MS spektrumu



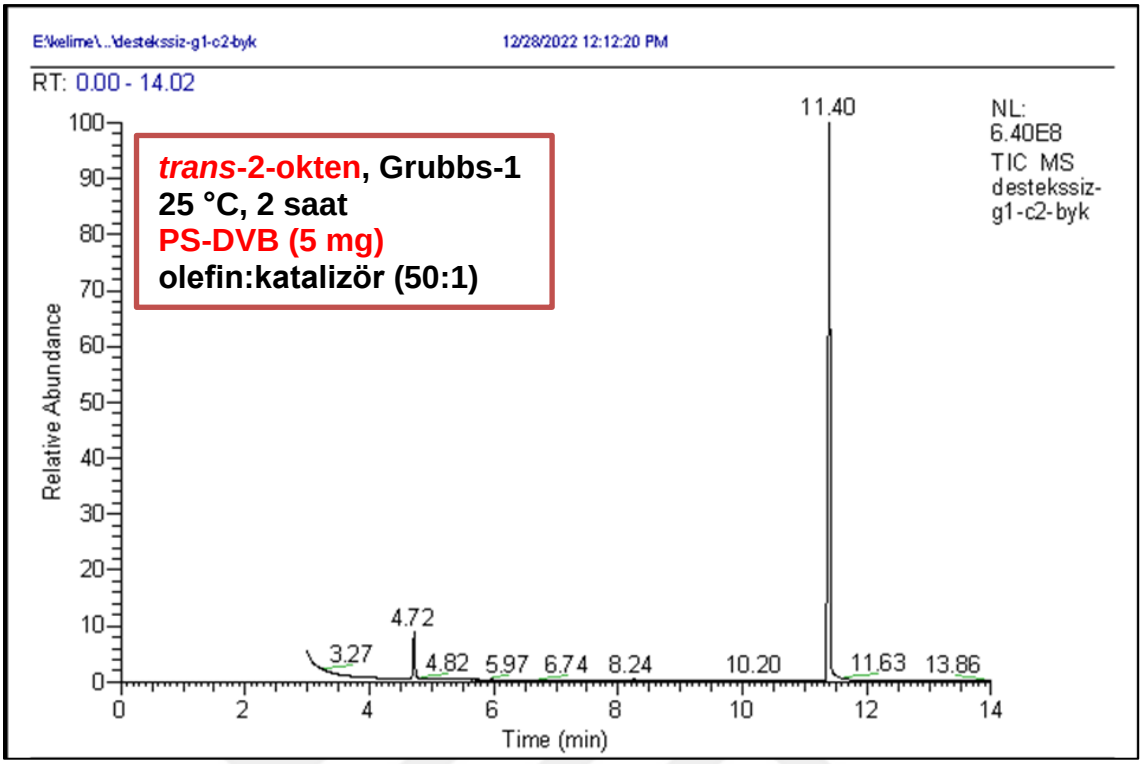


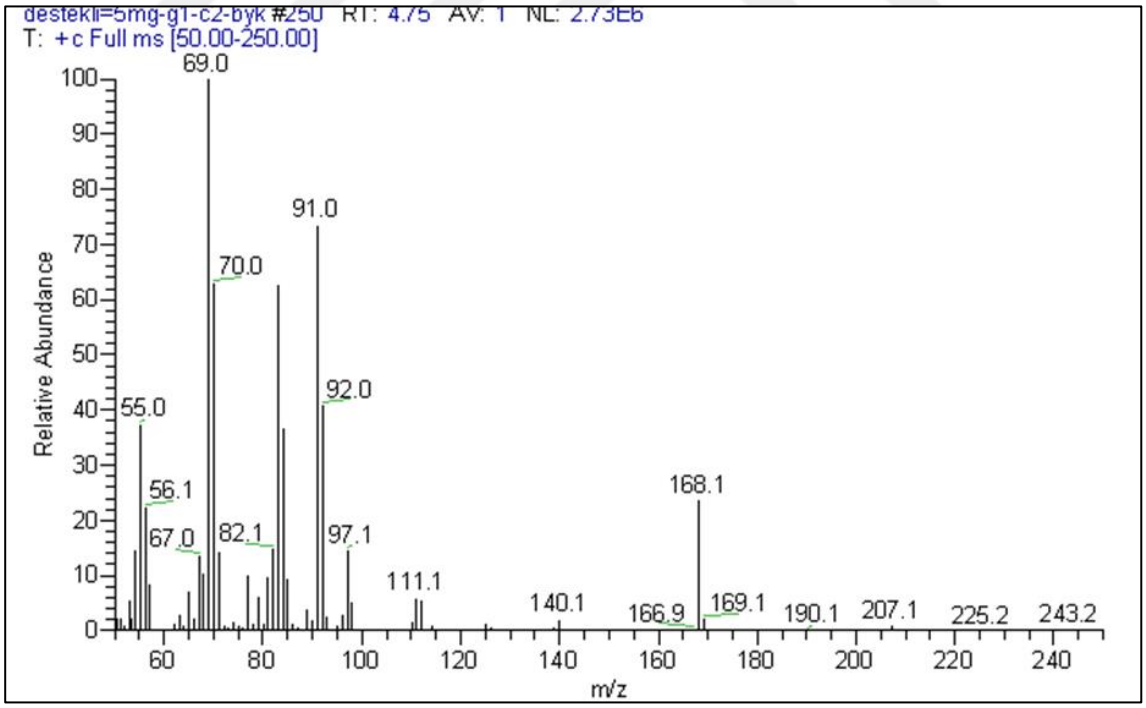
EK 14 – Koşul No: 14 için GC-MS spektrumu



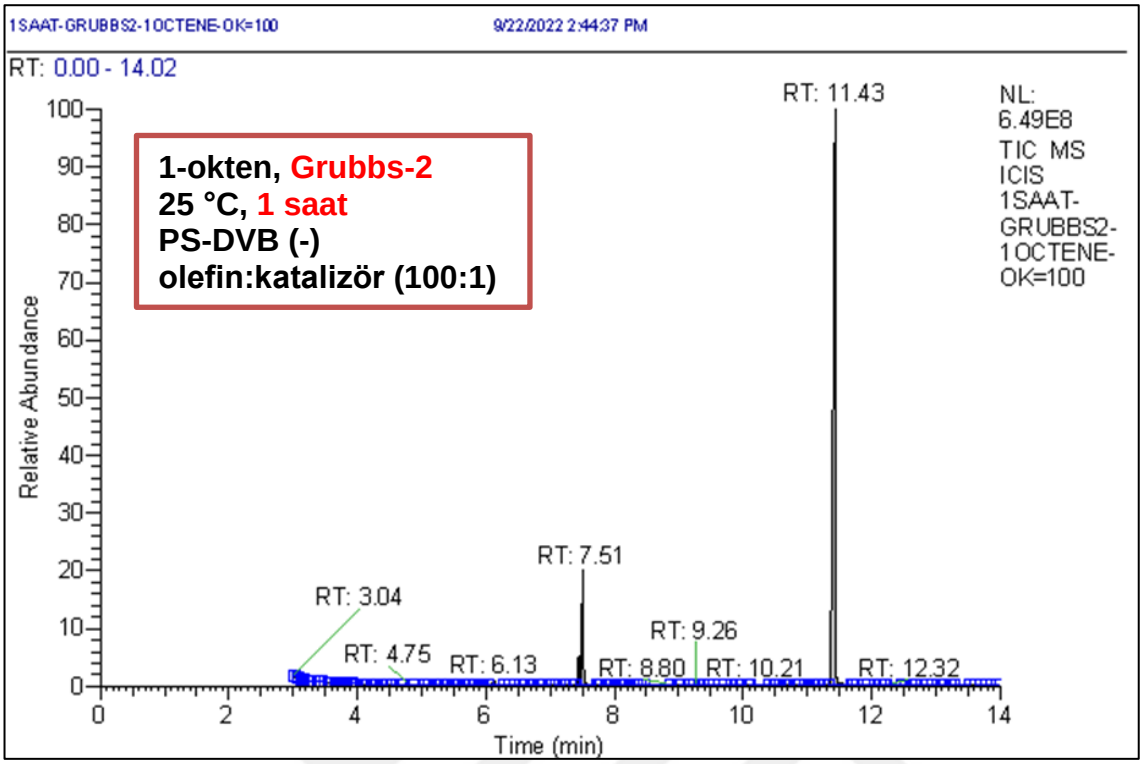


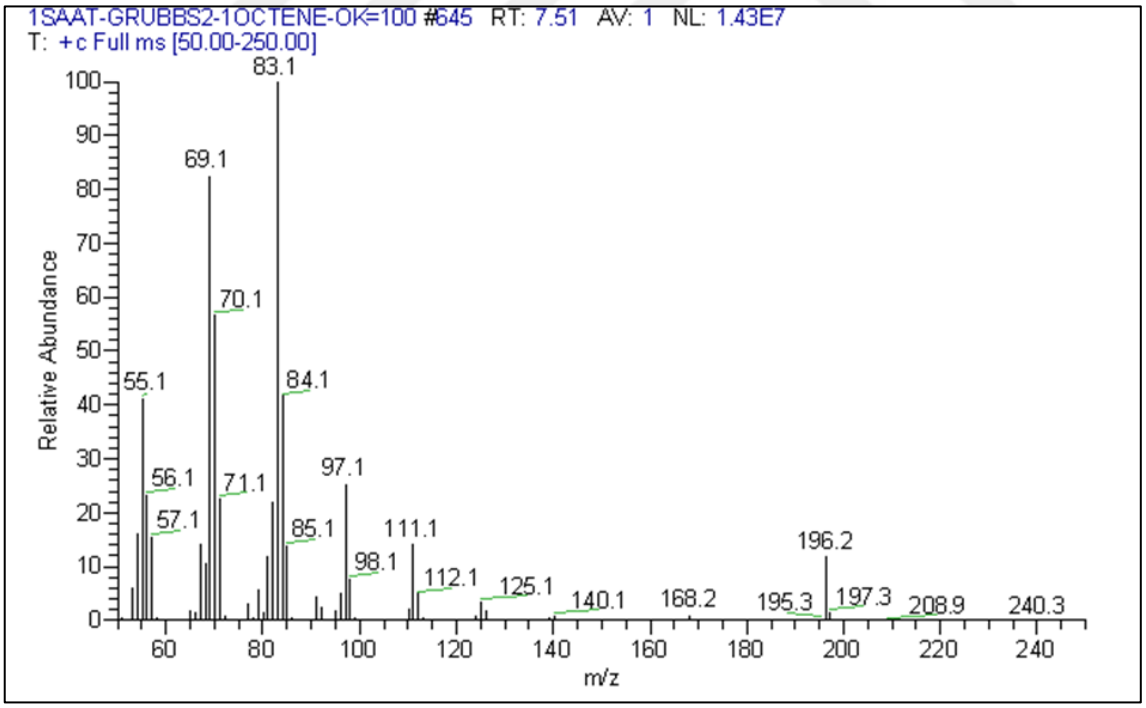
EK 15 – Koşul No: 15 için GC-MS spektrumu



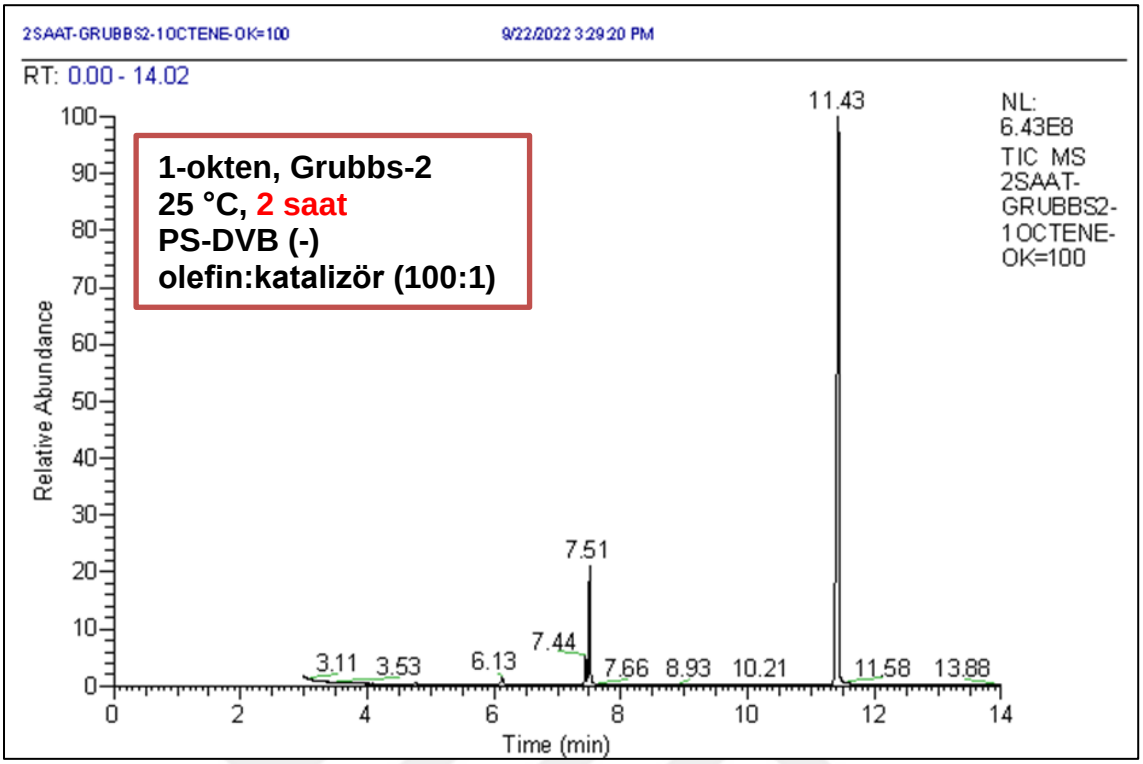


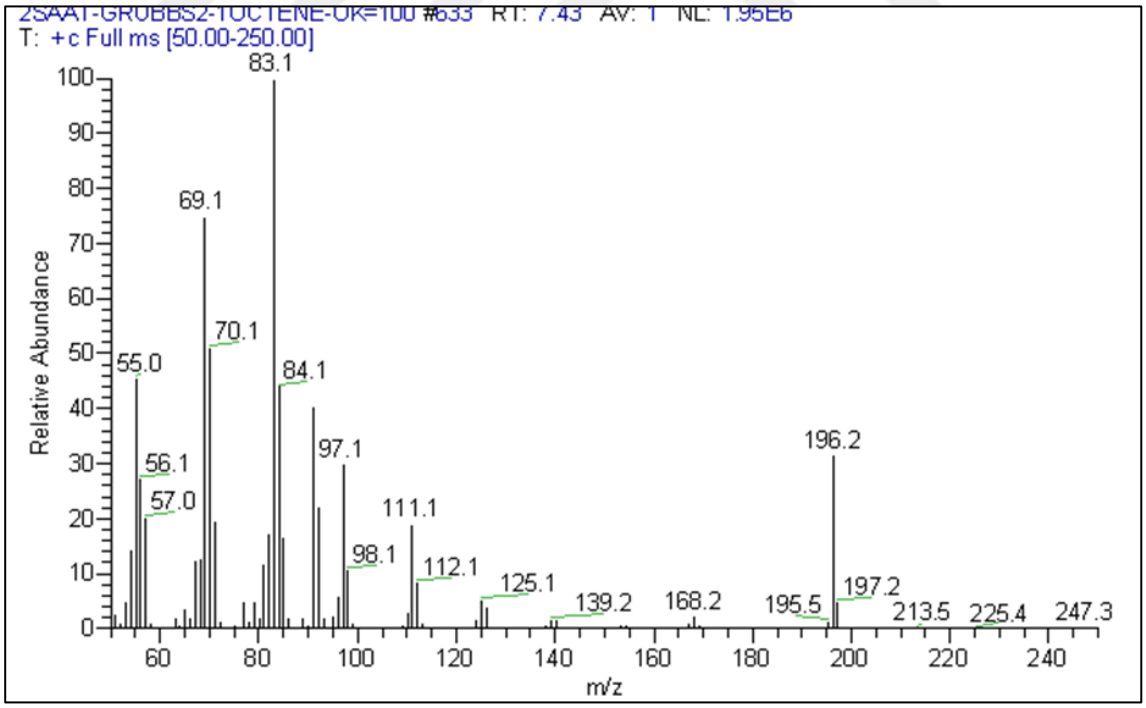
EK 16 – Koşul No: 16 için GC-MS spektrumu



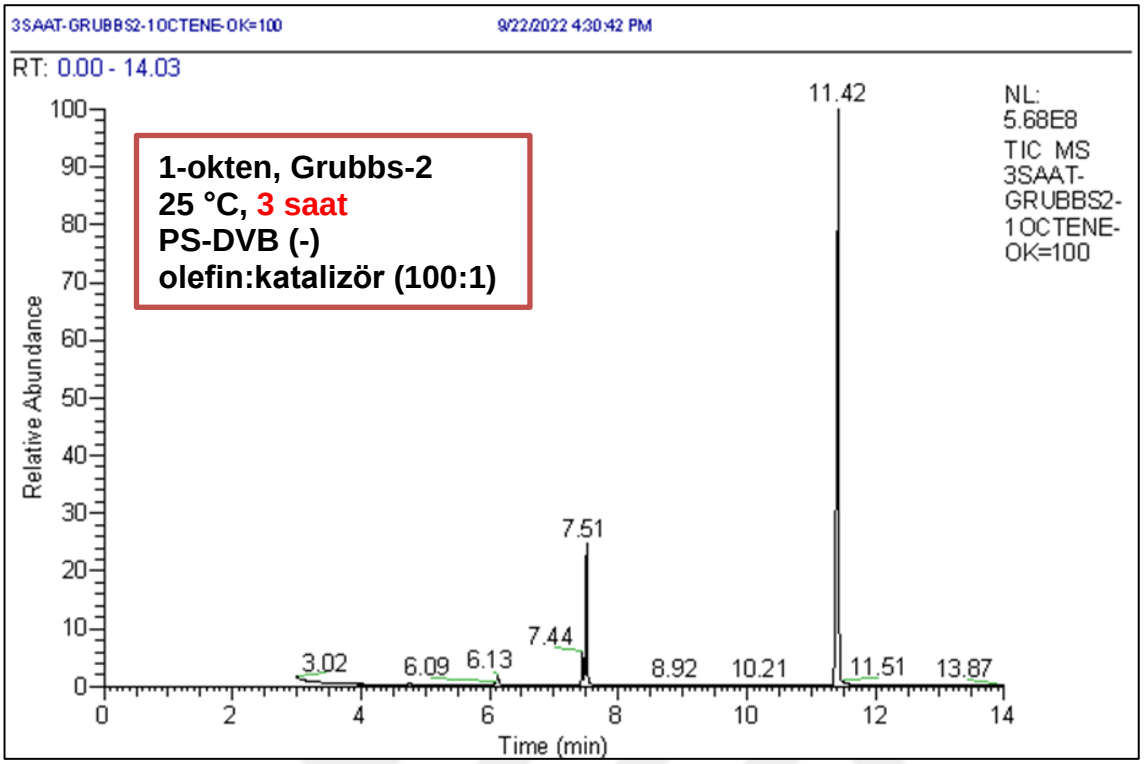


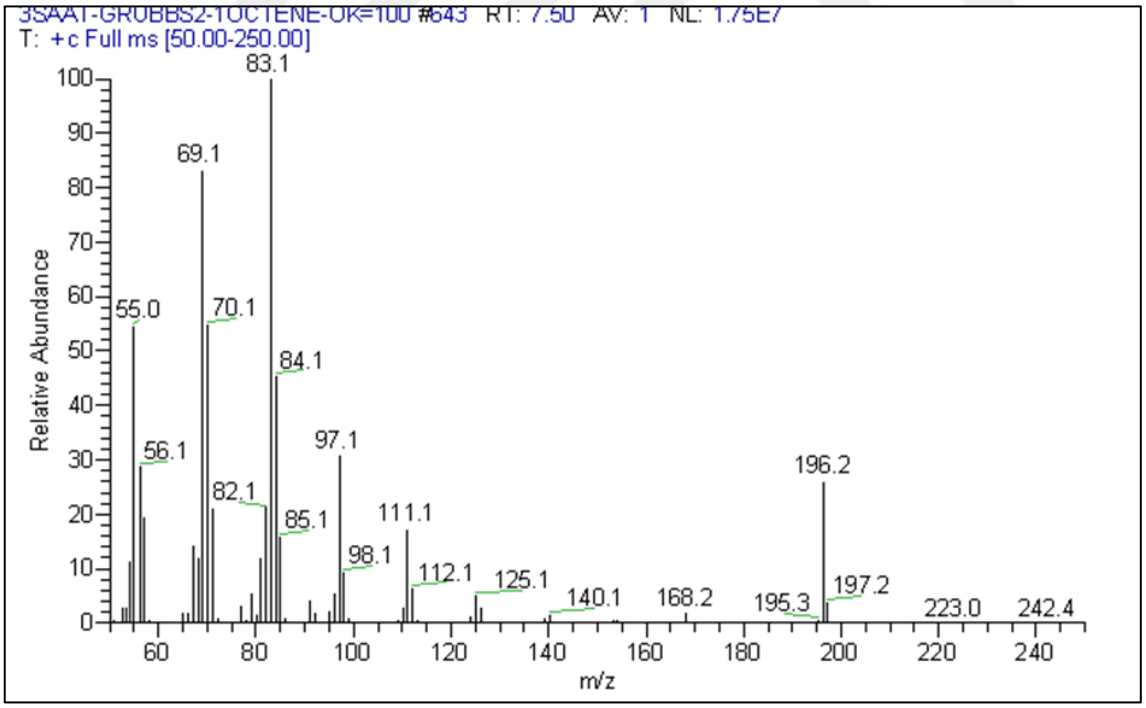
EK 17 – Koşul No: 17 için GC-MS spektrumu



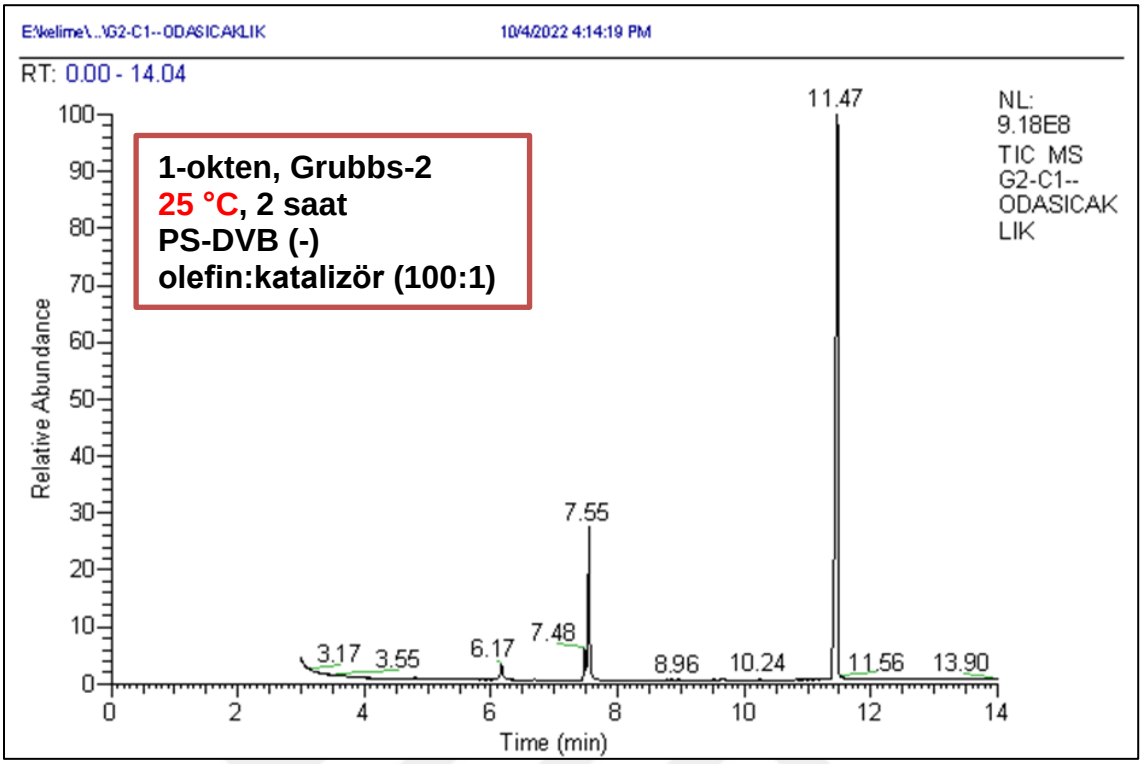


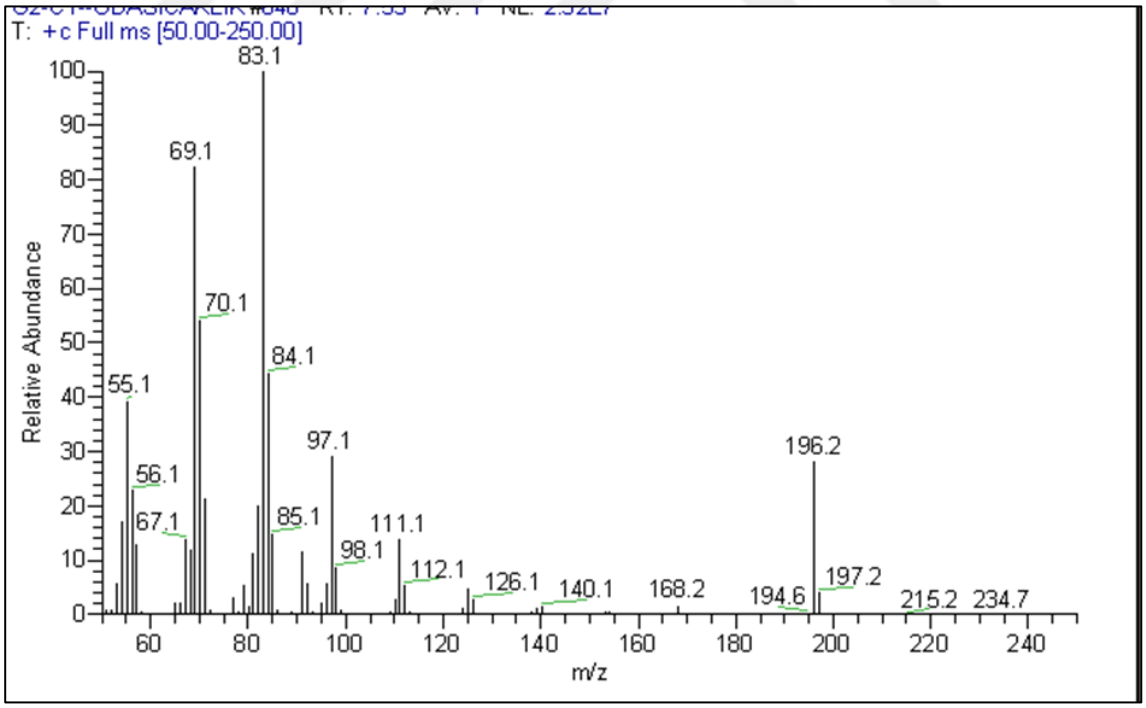
EK 18 – Koşul No: 18 için GC-MS spektrumu



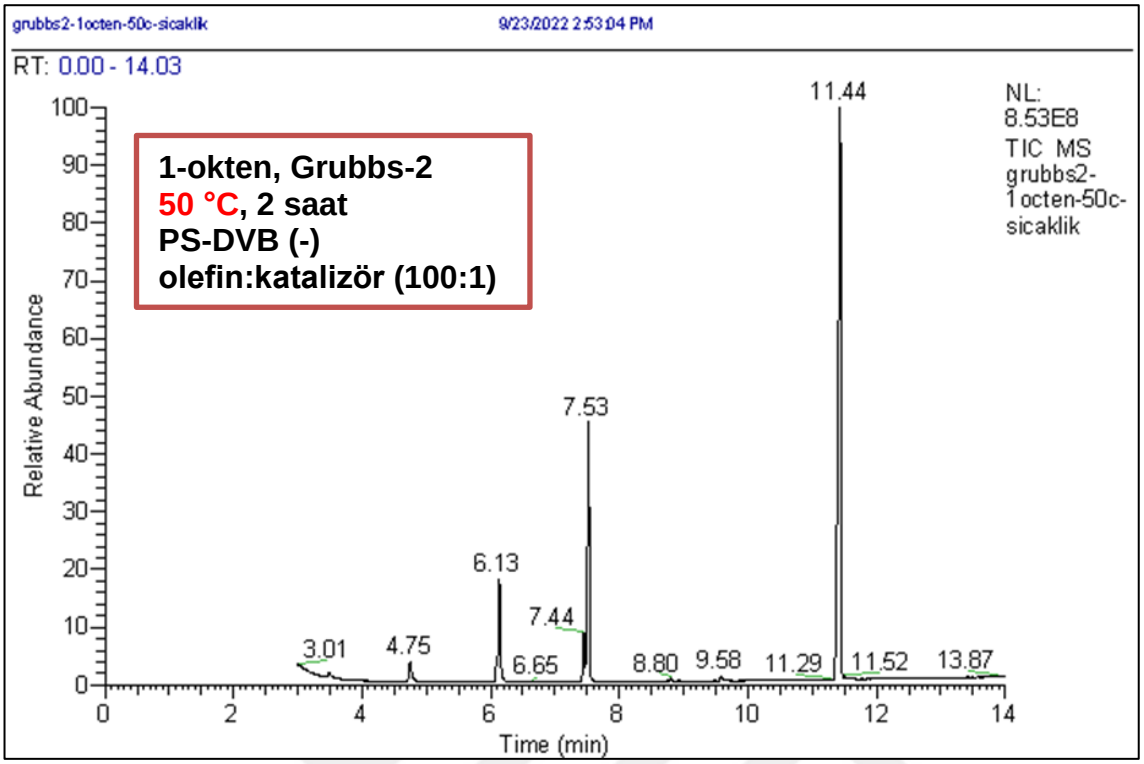


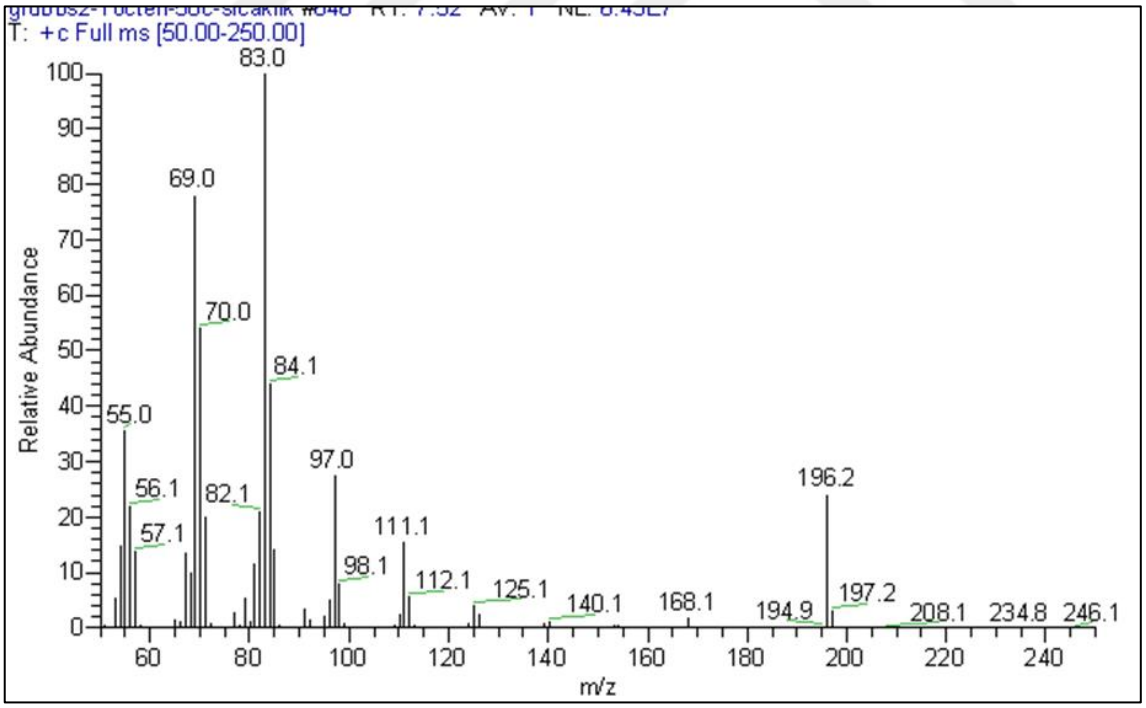
EK 19 – Koşul No: 19 için GC-MS spektrumu



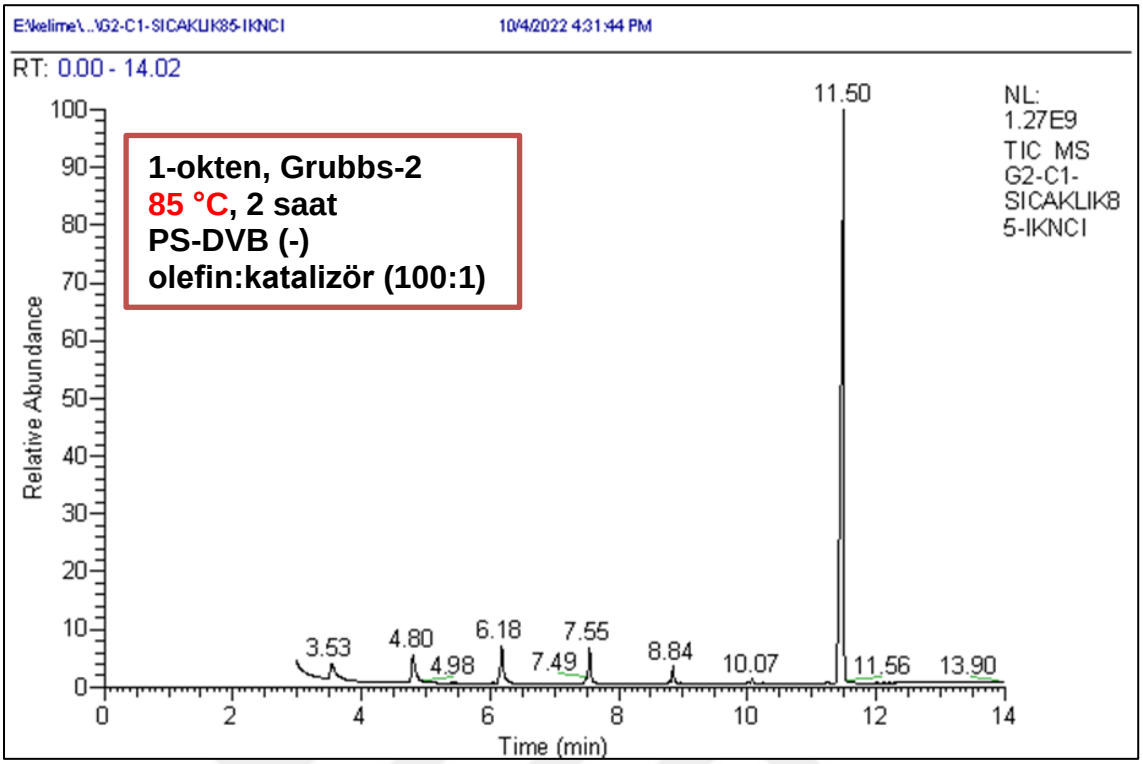


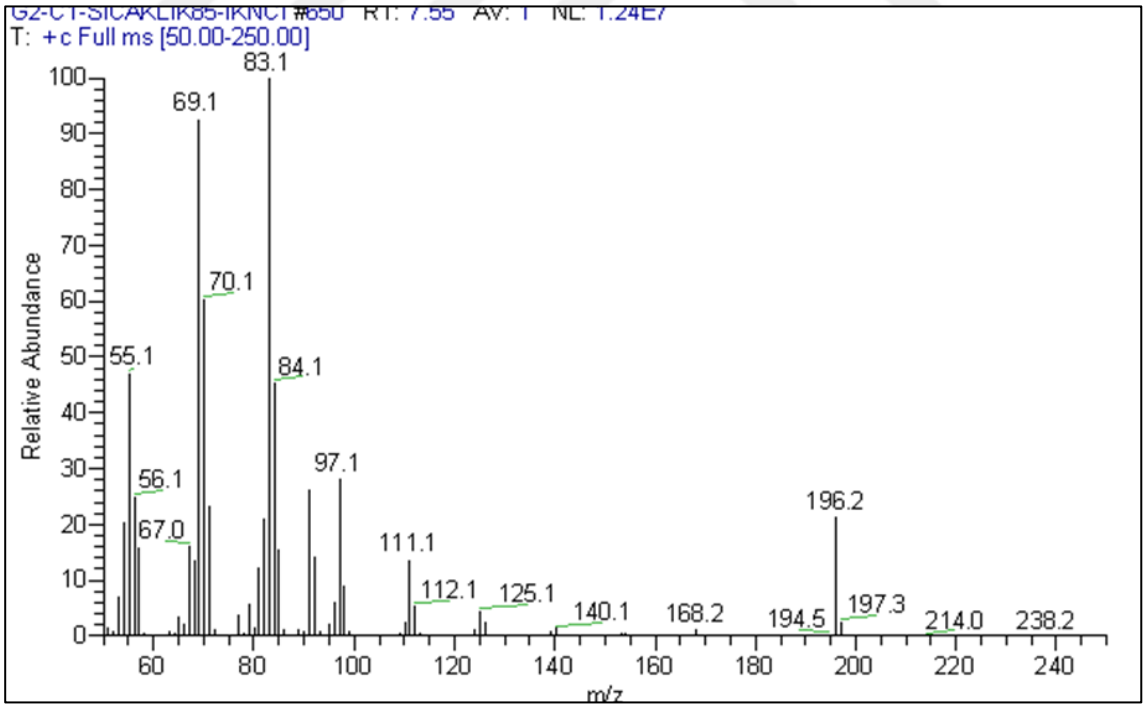
EK 20 – Koşul No: 20 için GC-MS spektrumu



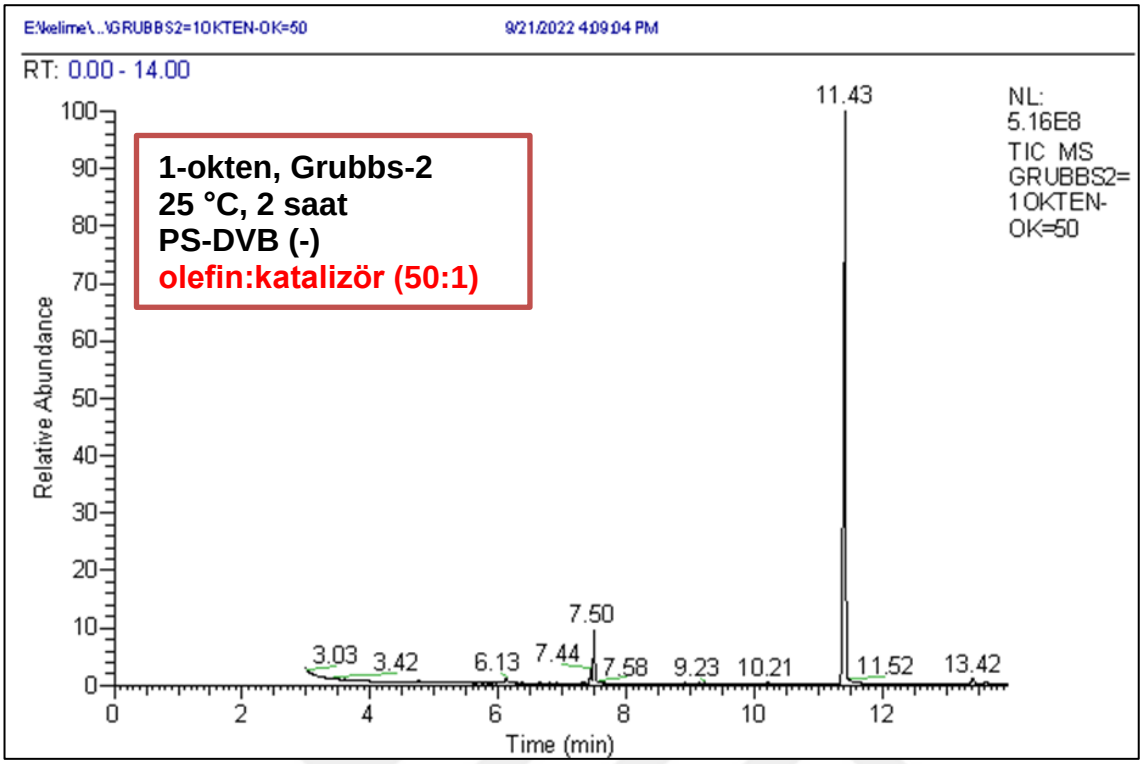


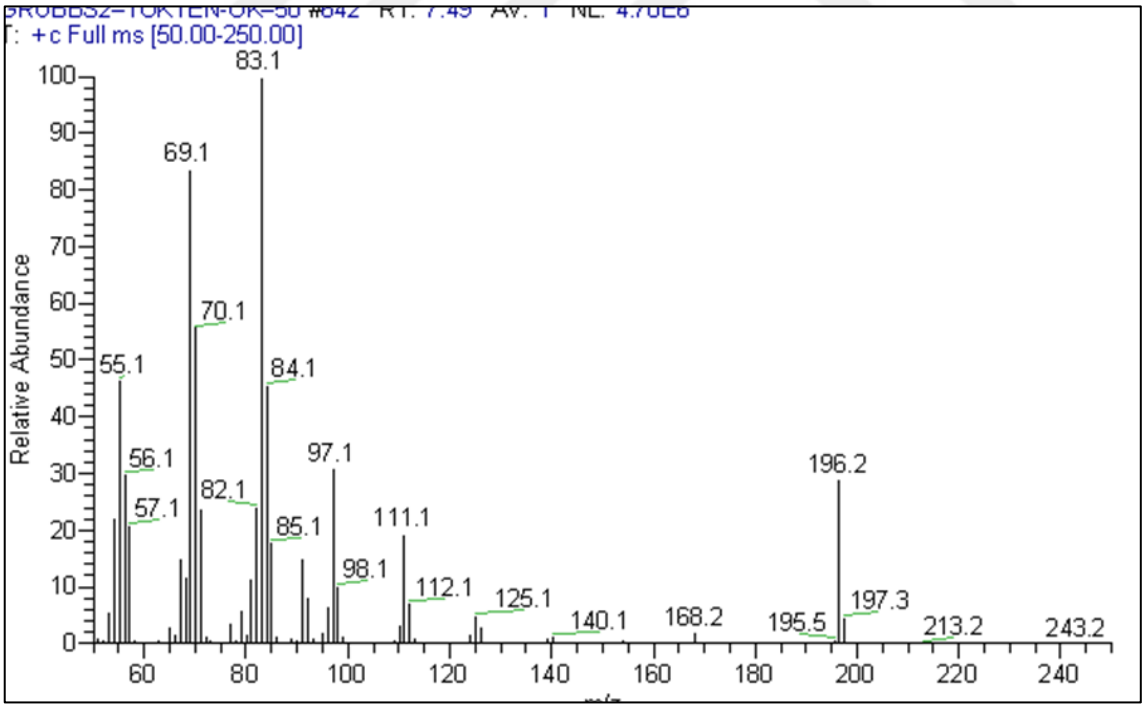
EK 21 – Koşul No: 21 için GC-MS spektrumu



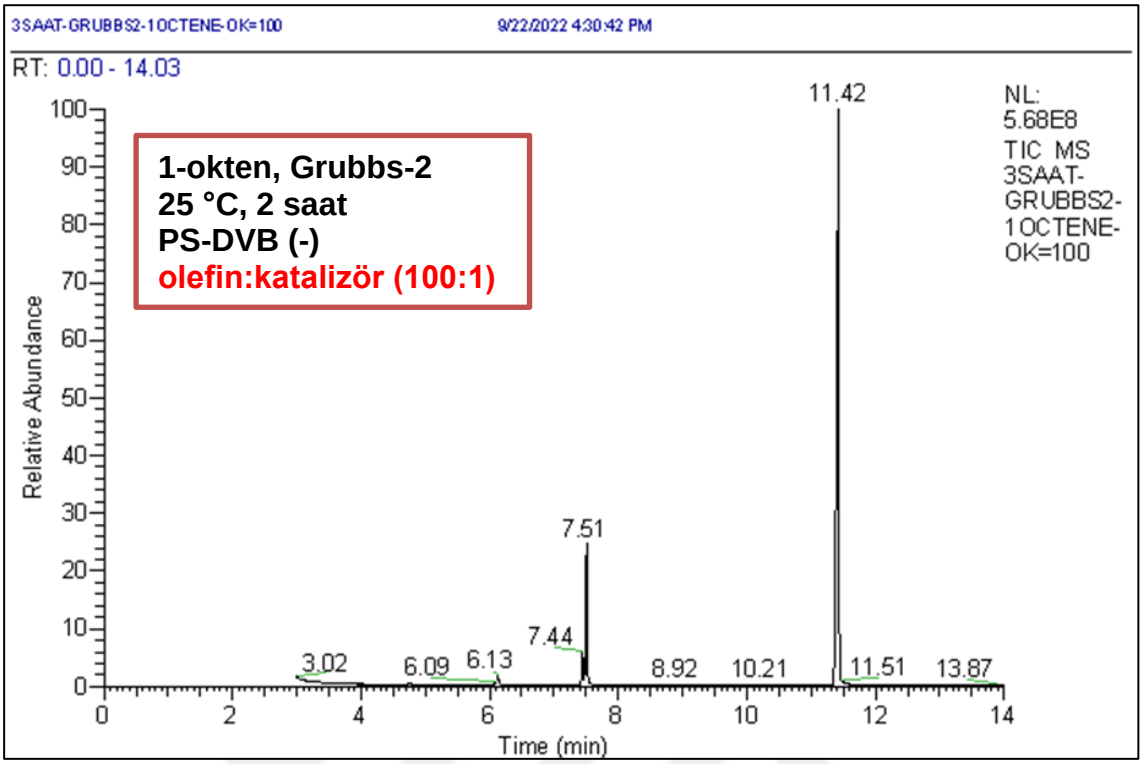


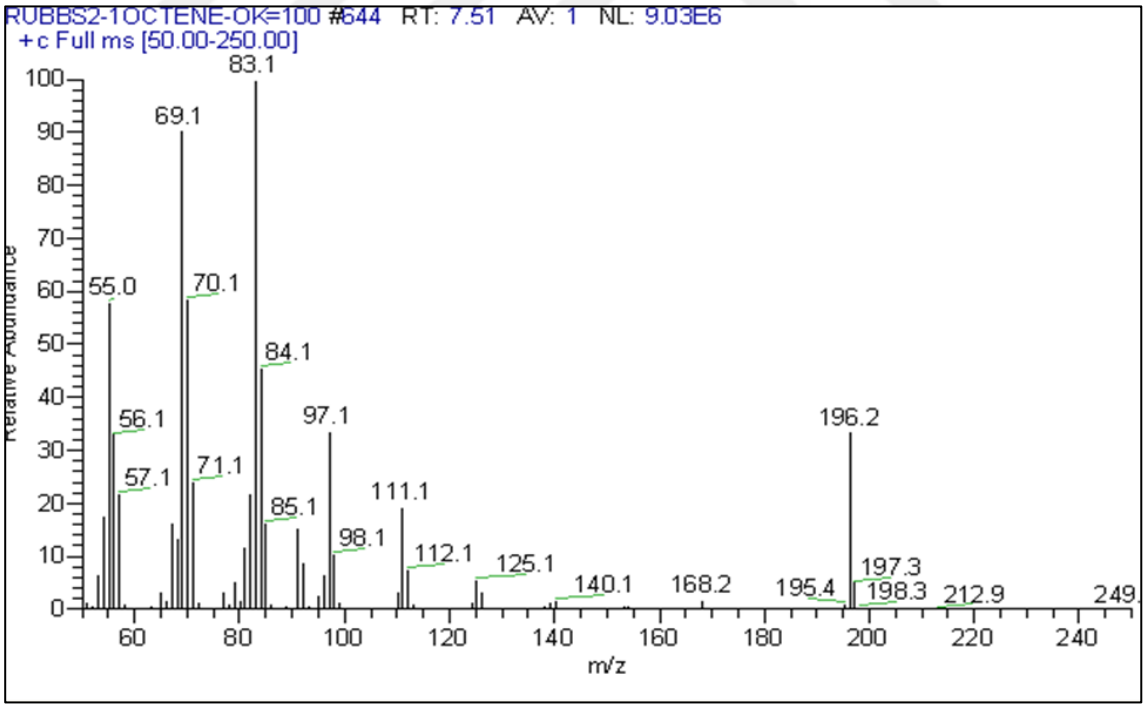
EK 22 – Koşul No: 22 için GC-MS spektrumu



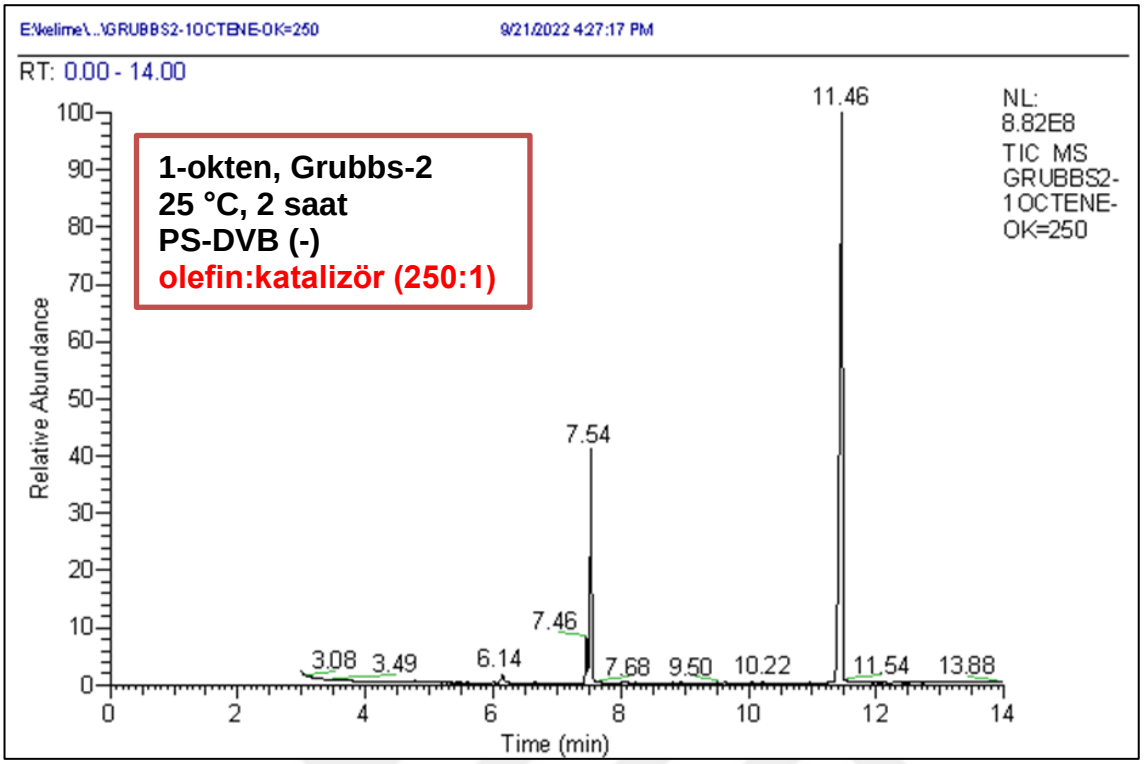


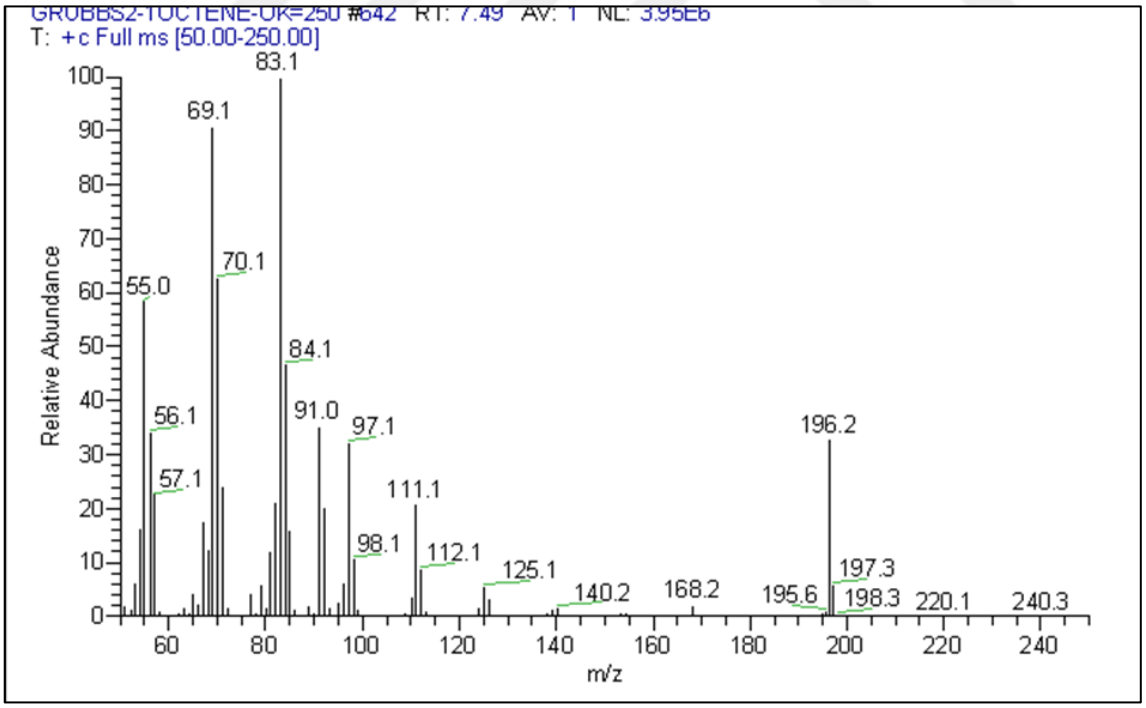
EK 23 – Koşul No: 23 için GC-MS spektrumu



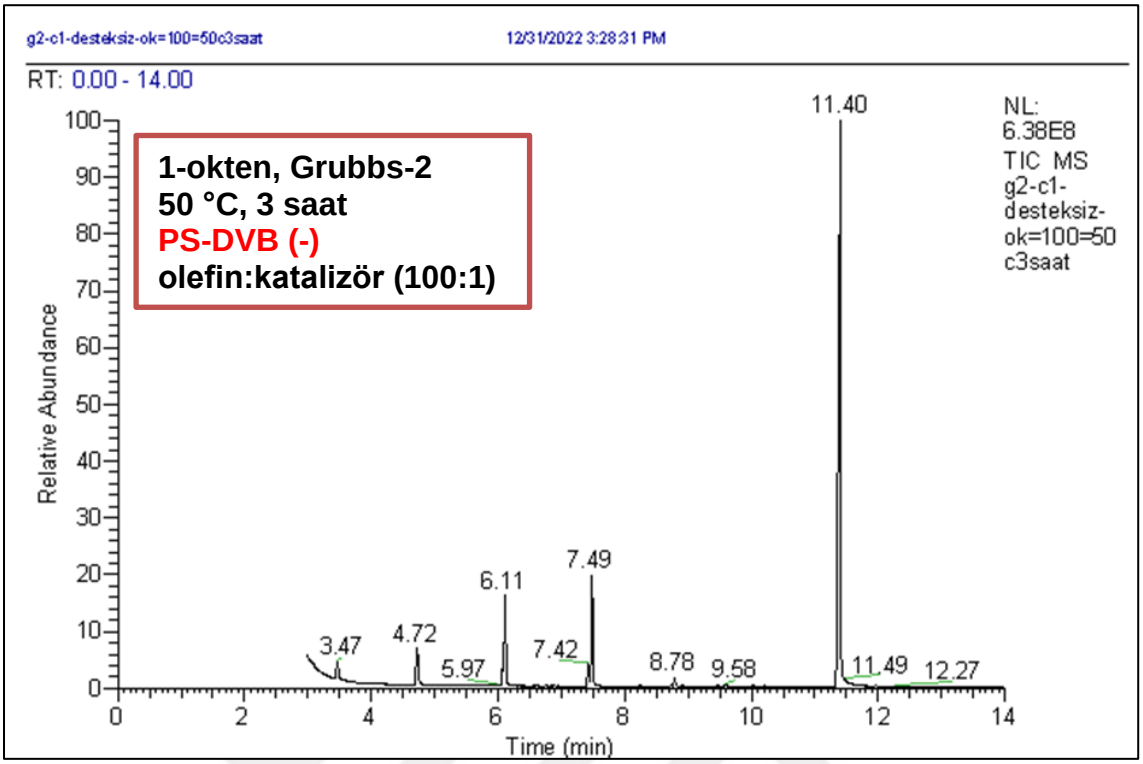


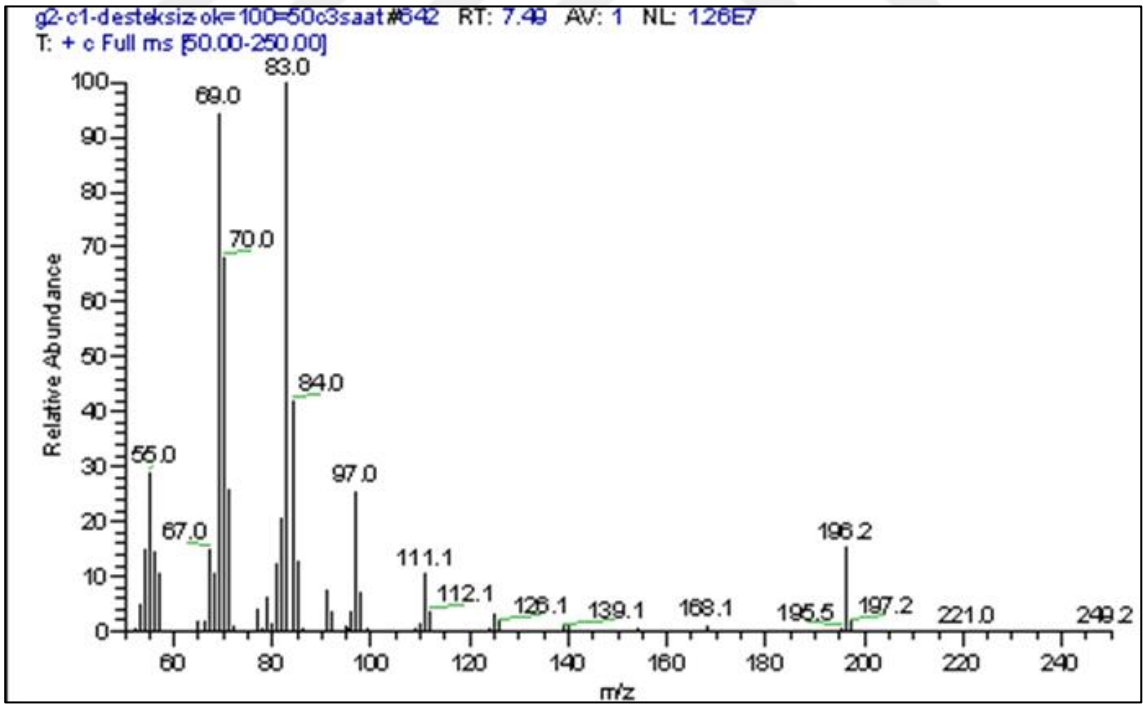
EK 24 – Koşul No: 24 için GC-MS spektrumu



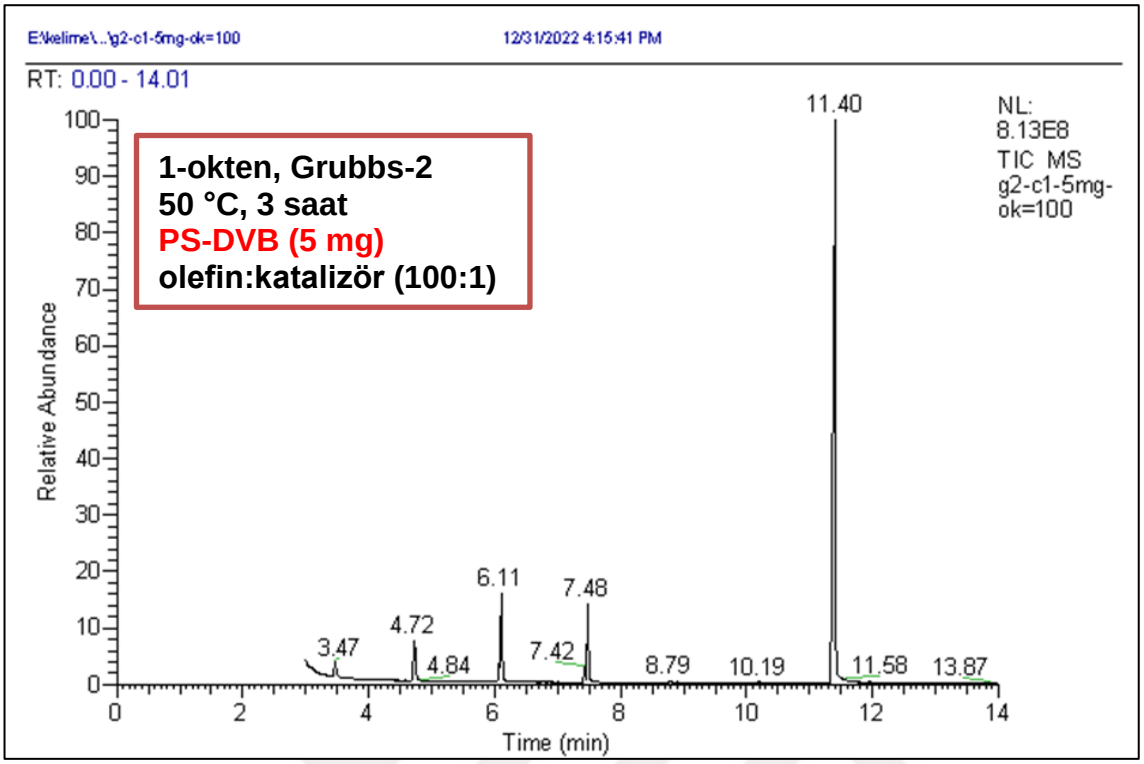


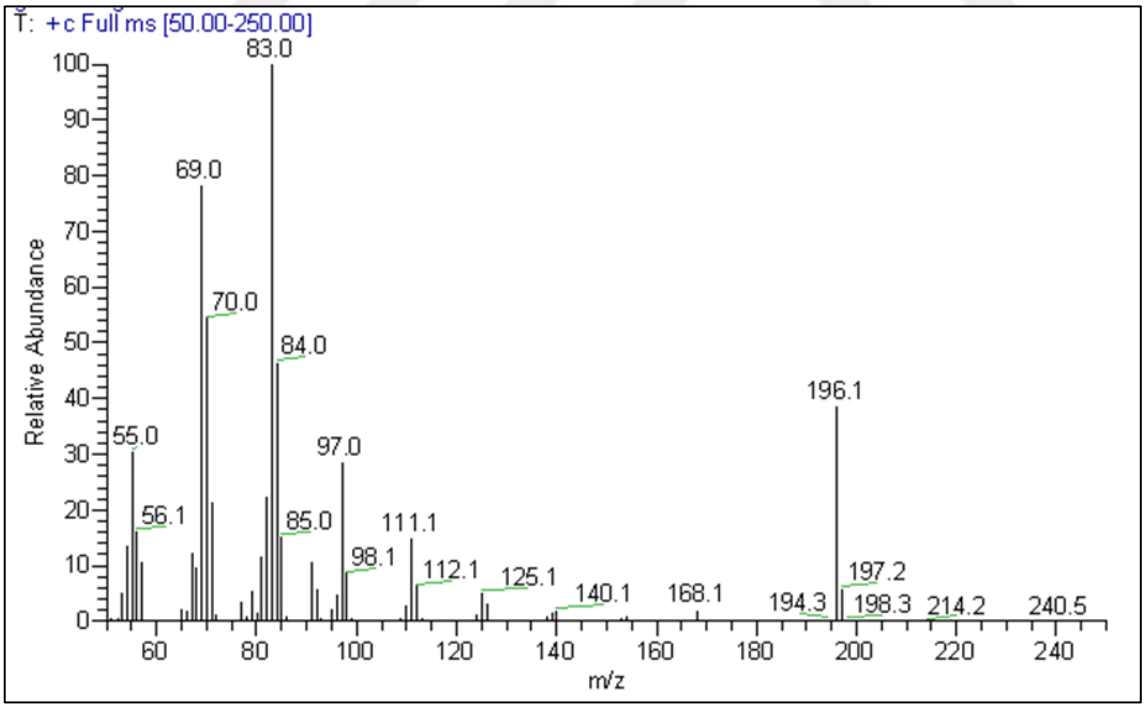
EK 25 – Koşul No: 25 için GC-MS spektrumu



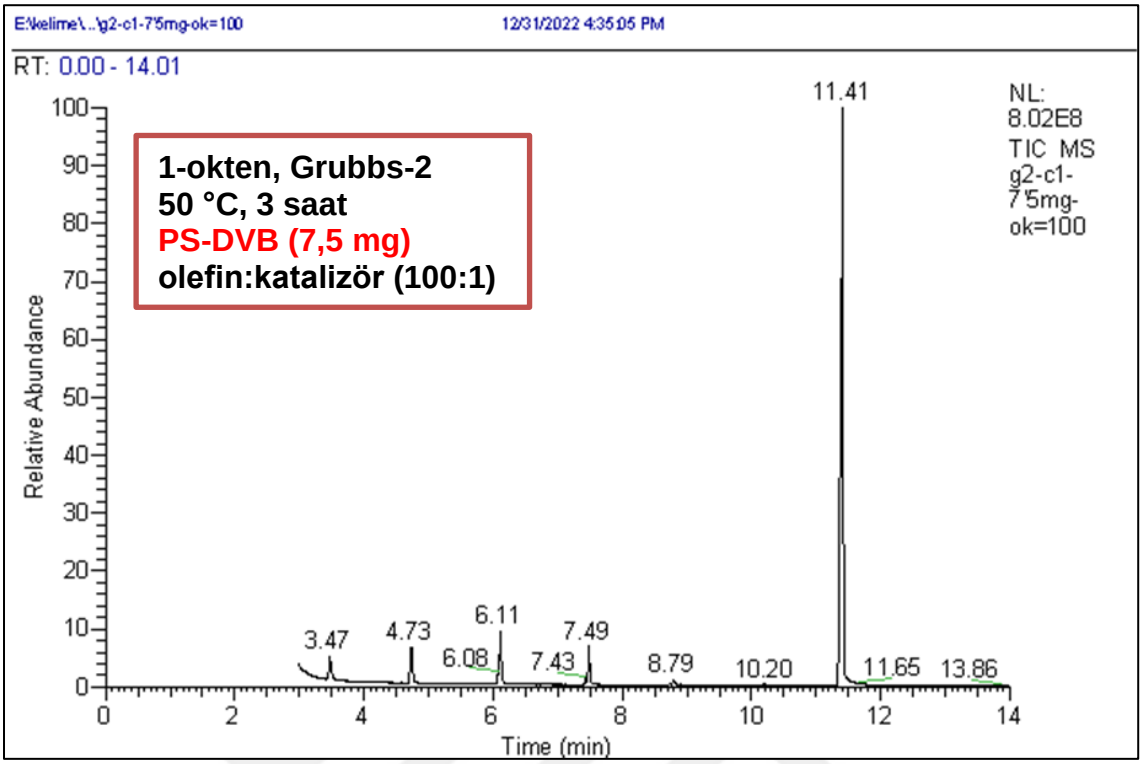


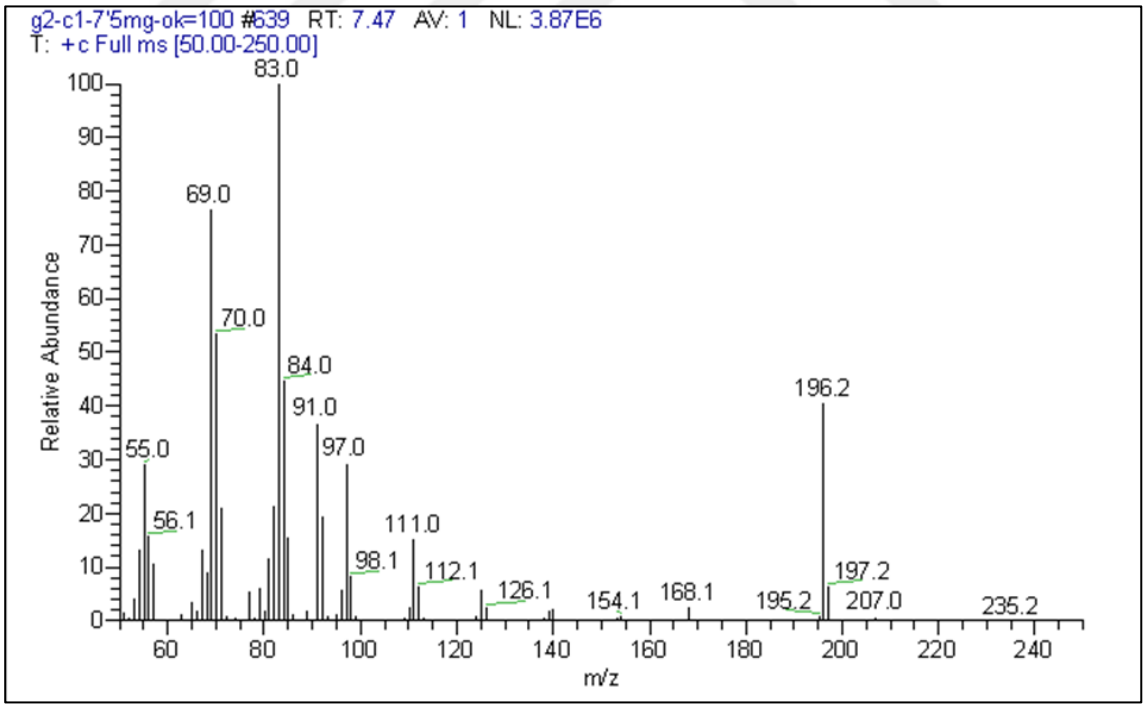
EK 26 – Koşul No: 26 için GC-MS spektrumu



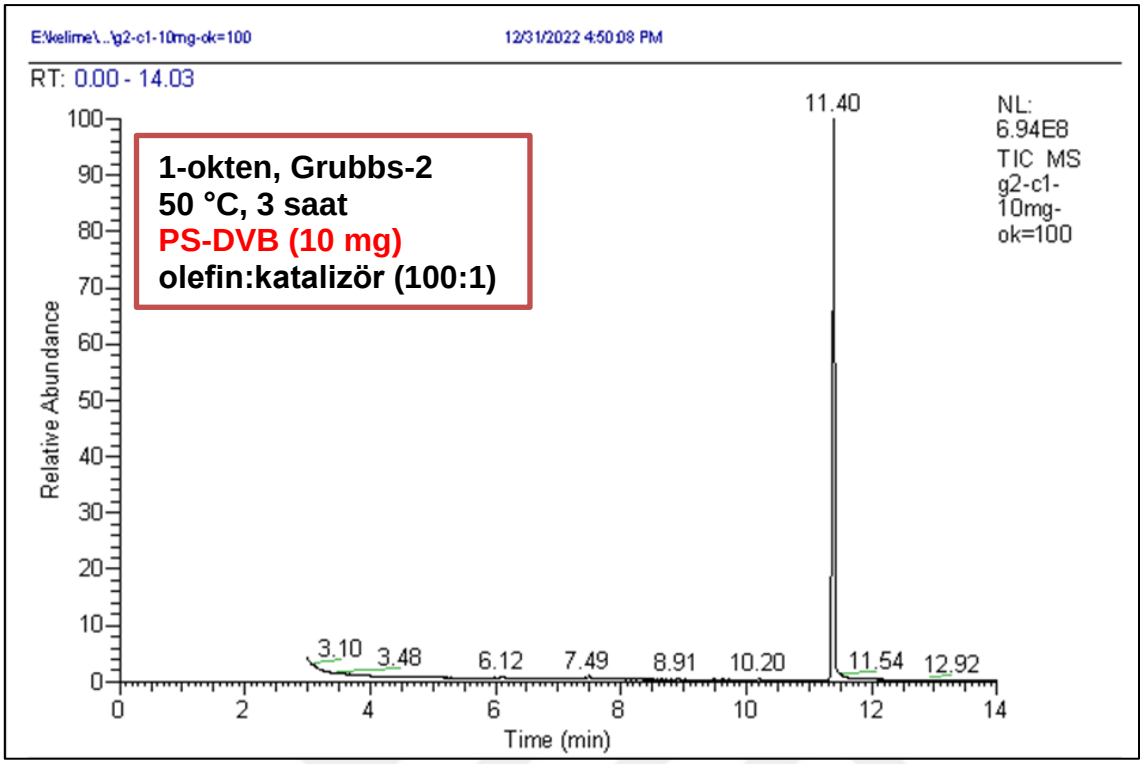


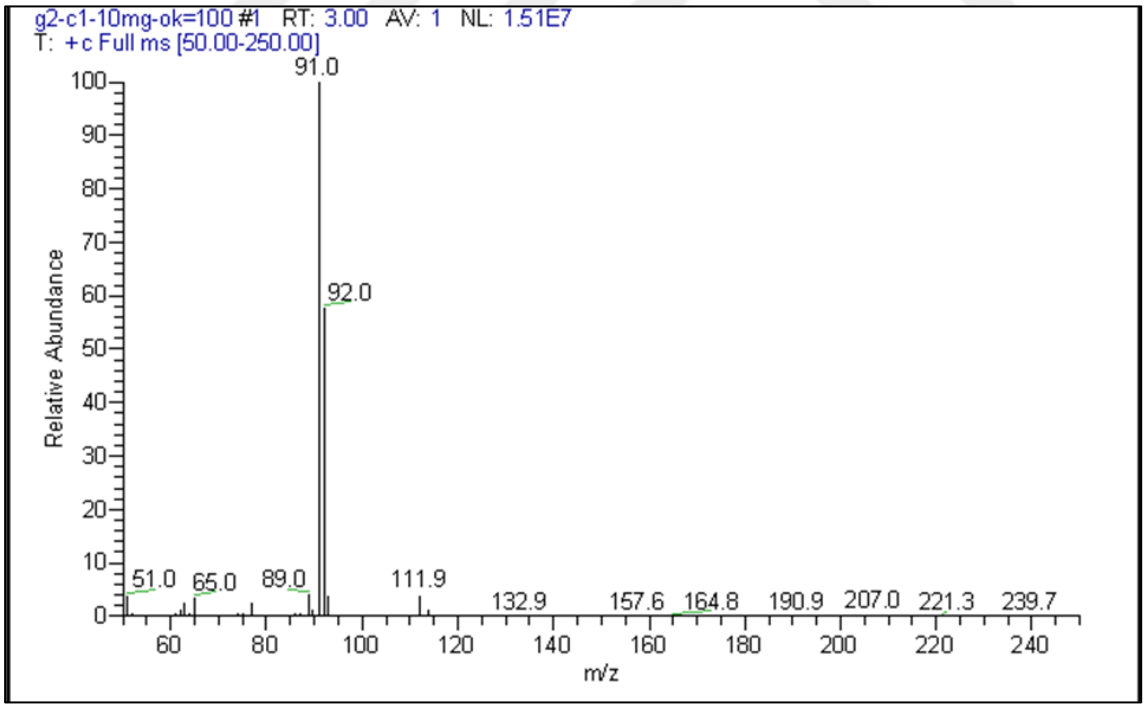
EK 27 – Koşul No: 27 için GC-MS spektrumu



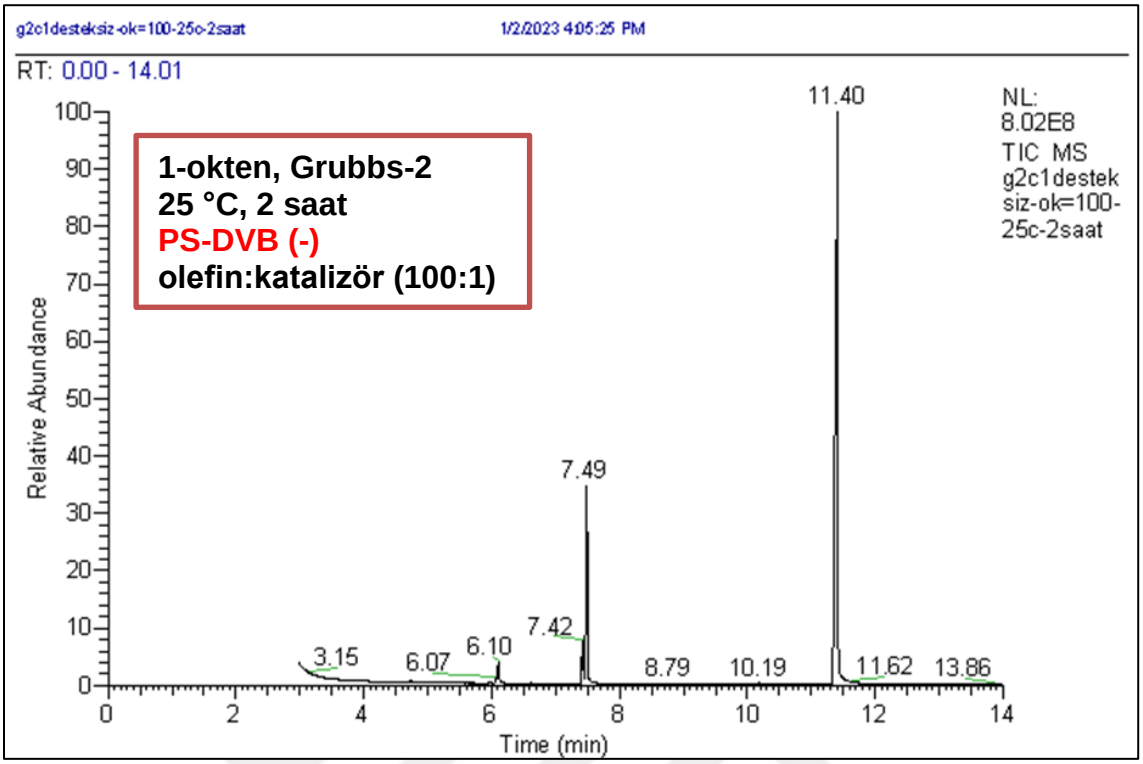


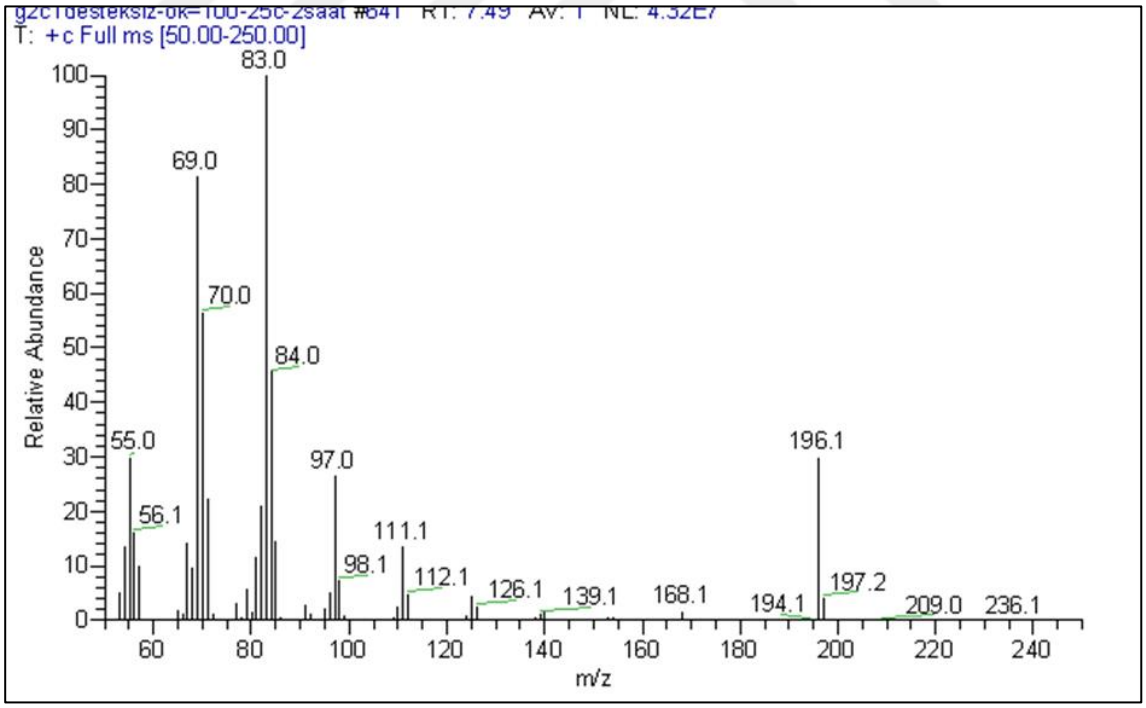
EK 28 – Koşul No: 28 için GC-MS spektrumu



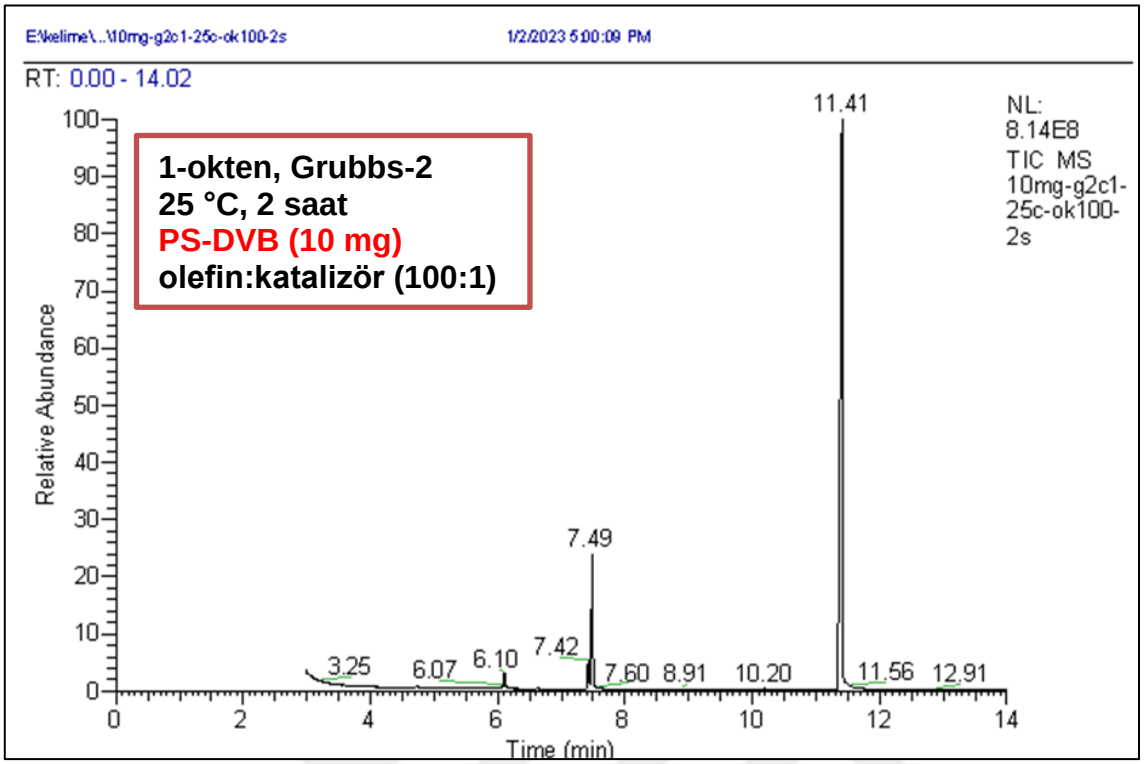


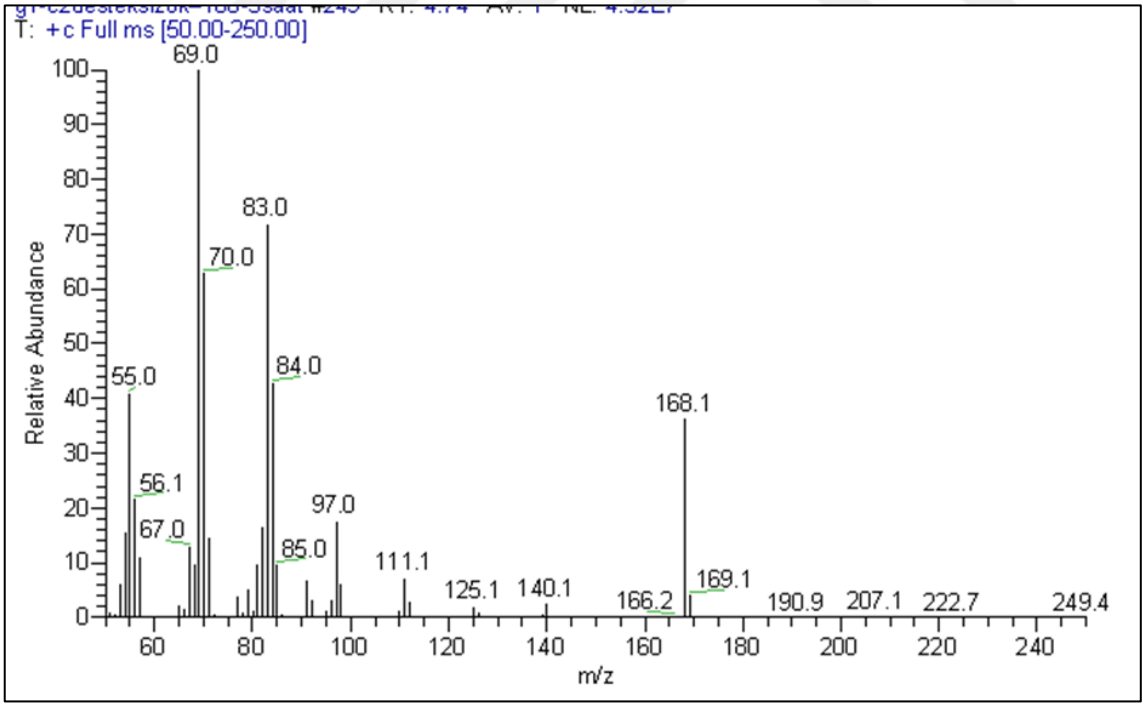
EK 29 – Koşul No: 29 için GC-MS spektrumu



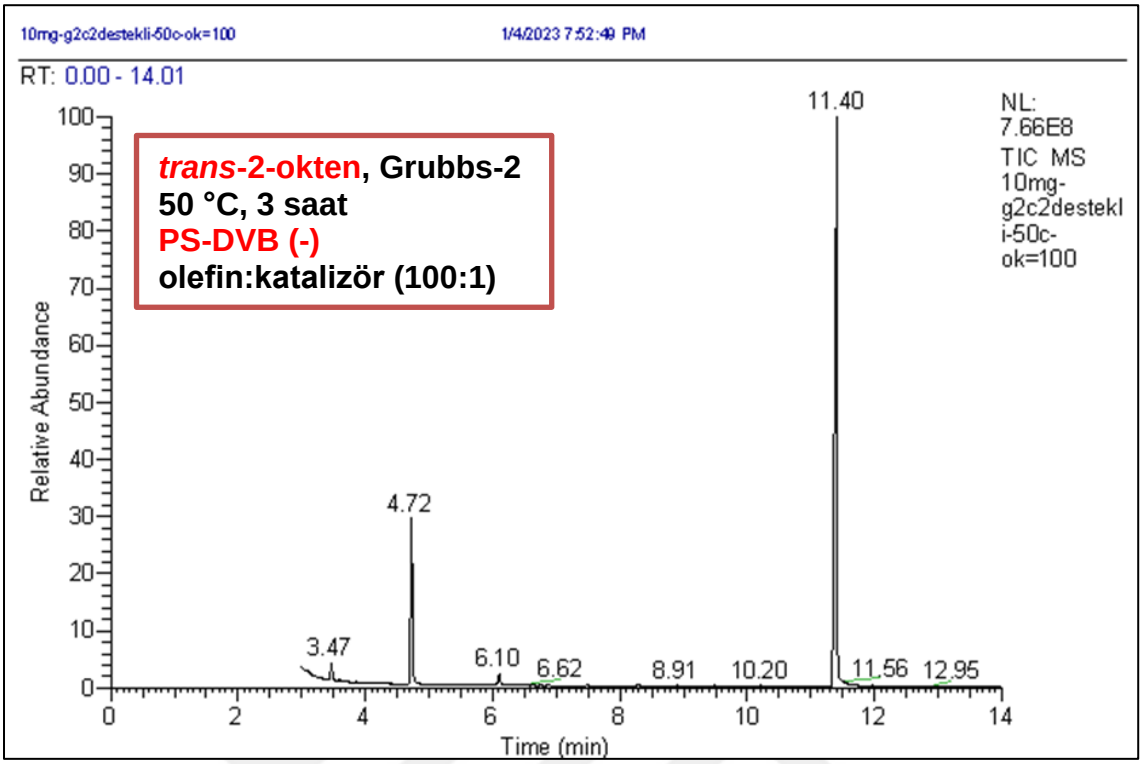


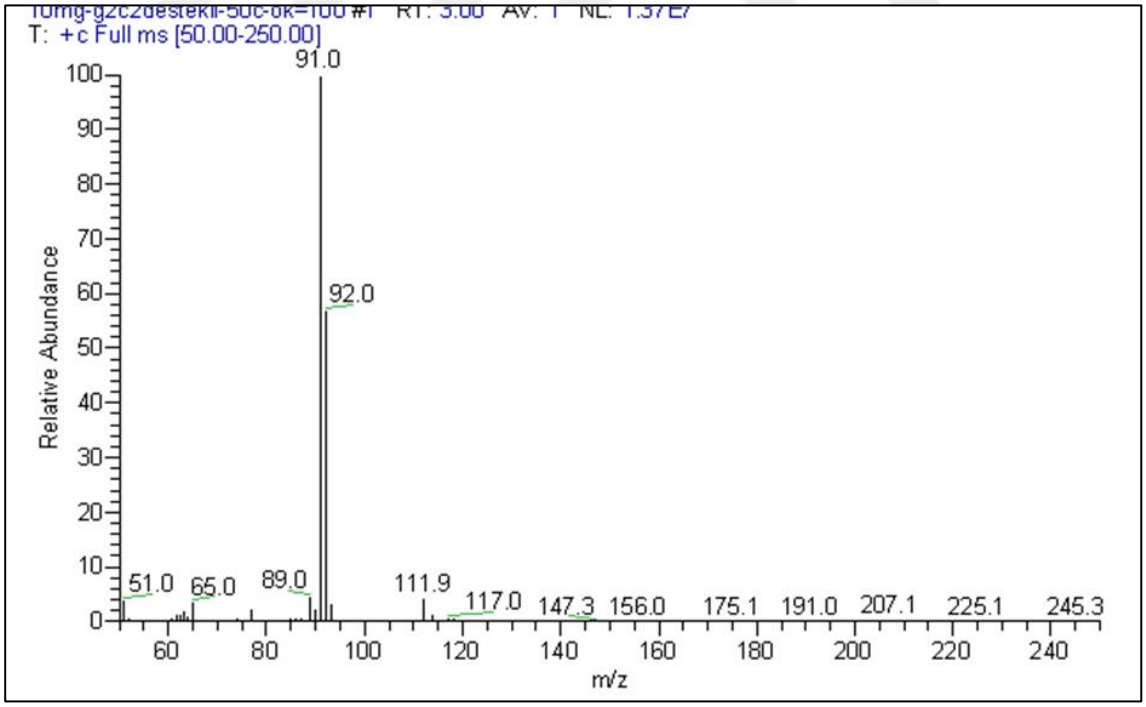
EK 30 – Koşul No: 30 için GC-MS spektrumu





EK 31 – Koşul No: 31 için GC-MS spektrumu





EK 32 – Koşul No: 32 için GC-MS spektrumu

