

**FONKSİYONEL İMİDAZOL SON-GRUBU İÇEREN HALKA
AÇILIM METATEZ POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RING OPENING
METATHESIS POLYMERS BEARING FUNCTIONAL
IMIDAZOLE END GROUP**

Gülşah ÇALIŞGAN

PROF. DR. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Tez Danışmanı

DR. Bengi Özgün ÖZTÜRK

İkinci Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

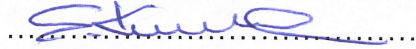
2018

Gülşah Çalışgan'ın hazırladığı “**Fonksiyonel İmidazol Son-Grubu İçeren Halka Açılım Metatez Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**’ nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

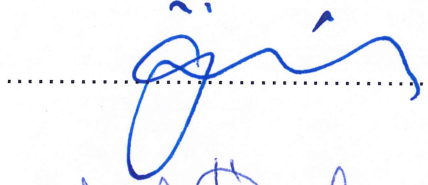
Prof. Dr. Birgül KARAN
Başkan



Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU
Danışman



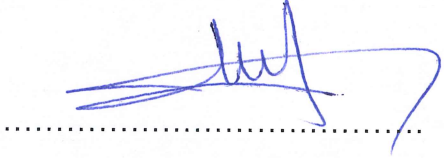
Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR
Üye



Prof. Dr. Nurşen ALTUNTAŞ ÖZTAŞ
Üye



Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
Üye



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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ Tezimin/Raporumun 05/06/2020 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- ☐ Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

28 / 06 / 2018


(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

GÜLŞAH GALISGAN

ETİK

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

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

beyan ederim.

05/06/2018



Gülşah ÇALIŞGAN

ÖZET

FONKSİYONEL İMİDAZOL SON-GRUBU İÇEREN HALKA AÇILIM METATEZ POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gülşah ÇALIŞKAN

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

İkinci Tez Danışmanı: Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

Haziran 2018, 63 sayfa

Halka açılım metatez polimerizasyon (ROMP) reaksiyonları, fonksiyonel grup içeren polimerik yapıların sentezinde kullanılan etkin bir sentez metodudur. Zincir sonlandırıcı ajan olarak uç ve iç olefinlerin kullanıldığı ROMP/Çapraz metatez (CM) reaksiyonları ile zincir ucu fonksiyonel grup içeren makromoleküler bileşikler sentezlenmektedir. Sonu fonksiyonel grup içeren ROMP polimerleri biyosensör uygulamaları, hibrit malzemelerin geliştirilmesi, polimerik ligant öncüleri gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Şimdiye kadar birçok farklı fonksiyonel grup ROMP polimerlerinin zincir sonlarına entegre edilmiş olsa da imidazol son grubu içeren herhangi bir ROMP polimeri literatürde rapor edilmemiştir. İmidazol türevlerinin biyoyumlu olması, ligant ve iyonmer öncüleri olarak kullanılması ve tuzlarının sulu çözeltilerde metal süpürücü görevi görmesi nedeniyle makromoleküler kimyada sıklıkla tercih edilen fonksiyonel gruplar haline getirmiştir. İmidazol gruplarının Grubbs tipi rutenyum katalizörlerini zehirlemesi sebebiyle bu yapıların çapraz metatez reaksiyonları ile ROMP polimerlerinin son gruplarına takılması mümkün değildir. Bu çalışma ile bu tür zorlukların giderilmesi için imidazol son grubu içeren polisiklookten türevleri iki basamakta; ROMP/CM ve aminoliz reaksiyonları kullanılarak literatürde ilk defa sentezlenmiştir. Siklookten (COE) monomeri birinci nesil Grubbs (G1) katalizörü varlığında zincir transfer ajanı (CTA) olarak metil-10-undesenoat (MU) kullanılarak ROMP reaksiyonu ile polimerleştirilmiştir. Ana ürün olarak mono fonksiyonel (MF) ester son grubu içeren polisiklookten, yan ürün olarak di fonksiyonel (DF) ester son grubu içeren polisiklookten türevleri elde edilmiştir. Sonu ester grubu içeren polisiklookten türevleri ve 1-(3-aminopropil)-imidazol grubu arasındaki aminoliz reaksiyonu sonucu imidazol son grubu içeren lineer polisiklookten türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen bütün polimerik ürünler ^1H ve ^{13}C NMR spektrometresi, matriks destekli lazer

desorpsiyon/iyonizasyon-kütle spektrometresi (MALDI-ToF/MS), büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu, Zincir Sonlandırıcı Ajan, İmidazol, Çapraz Metatez, Rutenyum



ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RING OPENING METATHESIS POLYMERS BEARING FUNCTIONAL IMIDAZOLE END GROUP

Gülşah ÇALIŞGAN

Master of Science, Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Co-supervisor: Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

June 2018,63 page

Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) is an efficient synthetic method that is used in the synthesis of polymeric structures bearing functional groups. Macromolecules bearing chain-end functional groups can be synthesized using terminal and internal olefins as chain transfer agent via ROMP/cross-metathesis (CM) reactions. ROMP polymers bearing functional end groups are used in a variety of different fields such as biosensor applications, the development of hybrid materials, in synthesis of polymeric ligand precursors. Up to date, a great variety of functional groups were integrated into chain ends of ROMP polymers, however, no ROMP polymers bearing imidazole end groups have yet been reported in the literature. Imidazole derivatives are frequently used in macromolecular chemistry owing to their unique properties such as biocompatibility, acting as ligand and ionomer precursors and as metal scavenger in the form of imidazolium salts. The direct integration of imidazole groups to chain ends of ROMP polymers is not possible due to the poisoning of Grubbs type catalyst by imidazole groups. In this study, to overcome the above mentioned difficulties, polycyclooctene derivatives bearing imidazole end groups were synthesized for the first time with a two step procedure using ROMP/CM and aminolysis reactions. Cyclooctene (COE) was polymerized via ROMP reactions in the presence of first generation Grubbs catalysts (G1) using methyl-10-undecenoate (MU) as chain transfer agent (CTA). Polycyclooctenes bearing mono ester end group was obtained as the major product. Imidazole end functionalized polycyclooctenes were synthesized with aminolysis reactions between ester end capped polycyclooctene derivatives and 1-(3-aminopropyl)-imidazole groups. All polymeric products were

characterized by means of ^1H and ^{13}C NMR spectrometry, matrix asisted laser desorption/ionization-mass spectrometry (MALDI-ToF/MS), size exclusion chromatography (SEC).

Keywords: Ring Opening Metathesis Polymerization, Chain Transfer Agent, Imidazole, Cross-Metathesis, Ruthenium



TEŞEKKÜRLER

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

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

MALDI-ToF MS analizleri için TÜBİTAK-MAM ve Hacettepe Üniversitesi kimya bölümünden Prof. Dr. Bekir SALİH, Dr. Mehmet ATAKEY'a

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince emeği geçen tüm hocalarıma,

Çalışmalarım süresince yanımda olan bütün arkadaşlarıma,

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

Bu çalışma TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında (Proje No: KBAG-215Z220) desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜRLER.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER	viii
ÇİZELGELER.....	ix
TABLolar.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	2
2.1. Olefin Metatez Reaksiyonu.....	2
2.2. Olefin Metatez Reaksiyon Çeşitleri:.....	4
2.2.1. Çapraz Metatatez Reaksiyonları (CM)	4
2.2.2. Halka Kapanma Metatatez Reaksiyonları (RCM).....	4
2.2.3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET).....	5
2.2.4. Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP)	5
2.3. Olefin Metatez Katalizörleri.....	6
2.5. ROMP Polimerleri.....	10
2.5.1. Fonksiyonel ROMP Polimerleri	10
2.5.2. Sonu Fonksiyonel Grup İçeren ROMP Polimerleri	14
3. DENEYSEL KISIM.....	20
3.1. Kimyasallar.....	20
3.2. Ekipman	20
3.3. ROMP/CM Reaksiyonları	22
3.4. ROMP/CM Polimerlerinin Aminoliz Reaksiyonları ile Modifikasyonu.....	22
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	23
4.1. COE ve MU'nun ROMP/CM için Katalizör Seçimi.....	24
4.2. ROMP/CM Deneyleri için COE/MU/G1 Taraması	26
4.3. Çözücü Seçim Deneyleri	33
4.4. Ester son grubu içeren poli (COE) türevinin aminoliz reaksiyonları ile modifikasyonu	33

4.5. CNF-LNF COE polimerinin Ayrılması	39
5. SONUÇLAR.....	42
KAYNAKÇA.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	51
EKLER.....	53



ŞEKİLLER

Şekil 1. Metatez reaksiyonu	2
Şekil 2. İkili yer değiştirme reaksiyonu	2
Şekil 3. Olefin metatez reaksiyonu	3
Şekil 4. Chauvin'in olefinin metatez tepkimesinin mekanizması.....	3
Şekil 5. Çapraz metatez reaksiyonu.....	4
Şekil 6. ROMP/CM reaksiyonlarında kullanılan literatürde iyi tanımlanmış katalizörler	4
Şekil 7. Halka kapanma metatez reaksiyon mekanizması	5
Şekil 8. ADMET reaksiyonunda elde edilen ürünler	5
Şekil 9. ROMP mekanizması	6
Şekil 10. Rutenyum geçiş metali içeren metatez kompleksin sentezi	7
Şekil 11. Birinci nesil Grubbs katalizörünün sentezi.....	7
Şekil 12. İkinci nesil Grubbs katalizörünün sentezlenmesi	8
Şekil 13. Üçüncü nesil Grubbs katalizörünün sentezlenmesi.....	8
Şekil 14. İkinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörünün sentez reaksiyonu.....	9
Şekil 15. Sübstitüye amit grupları taşıyan fonksiyonel ROMP polimerleri	11
Şekil 16. Siklik ditiyokarbomat grubu (NB-DTC) içeren polinorbornen türevlerinin ROMP ile eldesi.....	11
Şekil 17. Polibutadien türevlerinin ROMP reaksiyonları ile sentezi	12
Şekil 18. Fenantroimidazol türevleri içeren ROMP polimerleri	12
Şekil 19. ROMP reaksiyonlarında kullanılan fonksiyonel siklookten monomerleri....	13
Şekil 20. Kaprolakton ve siyano grubu içeren ROMP polimerleri	14
Şekil 21. Siklooktadien ile asetat grubu içeren bir zincir transfer ajanı ile ROMP/CM reaksiyonu	15
Şekil 22. ROMP/CM ve Azid-Alkin kenetlenme reaksiyonu ile hazırlanan ROMP polimerleri	15
Şekil 23. Siklookten ve siloksan grubu içeren CTA'lar ile ROMP/CM reaksiyonları	16
Şekil 24. Siloksan grubu içeren iç olefinler ile COE'nin ROMP/CM reaksiyonları	16
Şekil 25. Enin metatez/halka açılım metatez polimerizasyonu/çapraz metatez reaksiyonları	17
Şekil 26. Çeşitli ucu fonksiyonlaştırılmış ROMP polimerlerinin sentez reaksiyonu...	17

Şekil 27. Aktif aromatik son grupları içeren uç grup sonlandırıcıları ile norbornenin tepkimesi	18
Şekil 28. Halka açma metatez ve regioselektif zincir transferi ile heterotelekilik polimer sentezi	19
Şekil 29. ROMP/CM reaksiyon mekanizması.....	23
Şekil 30. CNF/LNF COE polimerlerinin silika jel ile karışımdan ayrılması	39

ÇİZELGELER

Çizelge 1. COE ve MU bileşiklerinin dönüşüm oranı.....	26
Çizelge 2. ROMP/CM reaksiyonlarında çeşitli rutenyum katalizörlerinin seçiciliği....	27
Çizelge 3. COE/MU/G1; 500/2/1, koşullarında elde edilen CNF COE polimerinin ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃ , 23 °C).....	27
Çizelge 4. MF ve DF COE polimerlerinin ¹ H NMR spektrumu (Tablo 2, Deney 3)...	30
Çizelge 5. MF ve DF COE polimerlerinin ¹³ C NMR spektrumu (Tablo 2, Deney 3)	30
Çizelge 6. Seçilmiş polimerlerin SEC kromatogramları.....	31
Çizelge 7. MU son grubu içeren COE polimerinin MALDI-ToF kütle spektrumu (Tablo 2, Deney 4)	32
Çizelge 8. ROMP/CM reaksiyonlarında çözücü seçiciliği	34
Çizelge 9. Aminoliz reaksiyonları için optimum amin/ester (mol/mol) oranı.....	36
Çizelge 10. Mod-MF ve mod-DF COE polimer karışımının ¹ H NMR spektrumu (Tablo 3-Deney 17).....	36
Çizelge 11. Mod-MF ve mod-DF COE polimer karışımının ¹³ C NMR spektrumu (Tablo 3-Deney 17)	37
Çizelge 12. Mod-MF ve mod-DF COE polimerlerinin MALDI-ToF MS spektrumu ...	38
Çizelge 13. Ayrılan CNF/LNF COE polimer karışımının ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃)	40
Çizelge 14. CNF/LNF COE polimer karışımının SEC kromatogramı.....	41

TABLÖLAR

Tablo 1. Farklı rutenyum başlatıcıları varlığında ROMP/CM reaksiyonları	25
Tablo 2. Metil-10-undesenoat varlığında COE'nin ROMP / CM reaksiyonları	28
Tablo 3. Aminoliz Reaksiyonları ile MF ve DF Polimerlerinin Modifikasyonu	34
Tablo 4. Polimer karışımının silika jel ile ayrılması	40



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

σ :Sigma

$\bar{D}$: Heterojenlik indeks değeri (M_w/M_n)

KISALTMALAR

ADMET: Asiklik dien metatez polimerizasyonu

COD: Siklooktadien

COE: Siklookten

CM: Çapraz metatez

CNF: Siklik non-fonksiyonel

CTA: Zincir transfer ajanı

DF: Bis ester fonksiyonel

G1: Birinci nesil Grubbs katalizörü

G2: İkinci nesil Grubbs katalizörü

G3: Üçüncü nesil Grubbs katalizörü

HG2: İkinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü

IMF: İzomerleşmiş mono ester fonksiyonel

ILNF: İzomerleşmiş doğrusal non-fonksiyonel

LNF: Doğrusal non-fonksiyonel

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

MF: Mono ester fonksiyonel

M_n : Sayıca ortalama molekül ağırlığı

M_w : Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı

Mod-MF: Modifiye mono imidazol fonksiyonel

Mod-DF: Modifiye bis imidazol fonksiyonel

MU: Metil-10-undesenoat

SEC: Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi

1. GİRİŞ

Olefin metatez yeni karbon karbon ikili bağlarının olduğu etkin bir sentez metodudur. Ru, W ve Mo bazlı geçiş metal kompleksleri tarafından katalizlenen olefin metatez reaksiyonlarında kullanılan olefinin yapısına bağlı olarak çeşitli organik ürünler oluşabilir. Gergin siklik olefinler halka açılım metatez polimerizasyon (ROMP) reaksiyonu aracılığıyla dar heterojenlik indeks değerlerine sahip, yapısı iyi tanımlanmış makromoleküllere dönüştürülebilir. Rutenyum bazlı Grubbs tipi katalizörlerinin son yirmi yıldaki gelişimine paralel olarak fonksiyonel polimerlerin sentezi için yeni ROMP yaklaşımları da geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlileri olefinik bir zincir sonlandırıcı ajan (CTA) varlığında ROMP/çapraz metatez (CM) reaksiyonlarıyla polimer zincir son gruplarının işaretlenmesidir. Zincir sonu fonksiyonel grup içeren polimerik birleşikler birçok farklı ileri teknoloji uygulamasında kullanılmaktadır. Literatürde şimdiye kadar ROMP/CM metoduyla birçok fonksiyonel grup ROMP polimerlerinin zincir sonlarına entegre edilmiş olsa da imidazol gibi azot verici atomu bulunan grupların yapıya entegrasyonu başılamamıştır. İmidazol gruplarının Grubbs tipi rutenyum katalizörleri ile koordine kovalent bağ oluşturduğu ve katalizörleri zehirlediği literatür örneklerinden de bilinmektedir. Bu nedenle geleneksel ROMP/CM metoduyla bu grupların yapıya direk entegrasyonu güçtür. İmidazol grupları ligand öncülleri olmaları, biyouyumlu olmaları ve su ortamında metal süpürücü görevi görmeleri nedeniyle kimya uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Literatürde şimdiye kadar imidazol son grubu içeren bir ROMP polimeri rapor edilmemiştir.

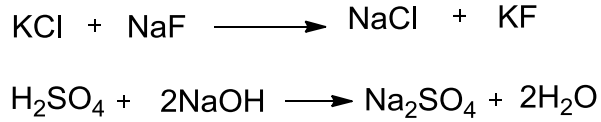
Yukarıda verilen bilgiler ışığında bu çalışmada imidazol son grubu içeren ROMP polimerlerinin sentezi için iki basamaklı yeni bir sentetik yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda siklookten monomeri zincir sonlandırıcı ajan olarak metil-10-undesenoat (MU) varlığında ester son grubu içeren polisiklookten (COE) türevlerine dönüştürülmüştür. Monomer/zincir sonlandırıcı ajan/katalizör (mol/mol/mol) oranı, katalizör türü, çözücü etkisi gibi birçok parametre araştırılmış ve ROMP/CM reaksiyonu için optimum koşullar belirlenmiştir. İkinci basamakta ise ester son sonlu polisiklookten türevleri 1-(3-aminopropil)-imidazol bileşiği ile çeşitli katalizörler varlığında aminoliz reaksiyonlarına sokularak imidazol son grubu içeren polisiklookten türevlerine dönüştürülmüşlerdir. Elde edilen polimerlerin yapıları ^1H , ^{13}C NMR, büyüklükçe ayırma

kromatografisi (SEC) ve MALDI ToF MS metotlarıyla karakterize edilmiştir. Optimum koşullarda %93 oranında mono fonksiyonel ester sonlu polisiklookten sentezlenmiş ve bu polimerin ester grupları ikinci basamakta maksimum %85 dönüşüm değerinde imidazol gruplarına başarıyla çevrilmiştir.

2. GENEL BİLGİ

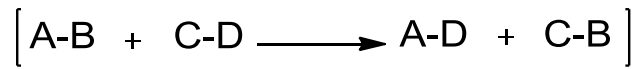
2.1. Olefin Metatez Reaksiyonu

Metatez reaksiyonlarına en basit tanımıyla tuzlarda iyon değişimi ve asit bazlarda nötralleşme örnek verilebilir (Şekil 1).



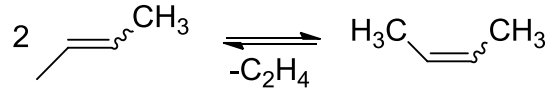
Şekil 1. Metatez reaksiyonu

Grignard, Diels-Alder ve Wittig reaksiyonları metatez reaksiyon örnekleri olarak öne çıkmaktadır. Grignard, Diels-Alder ve Wittig reaksiyonları 1912, 1950 ve 1979 yıllarında nobel ile ödüllendirilmiştir [1]. Genel anlamda metatez, başlangıç malzemeleri arasındaki bağların değiş tokuşunu içeren bir ürün oluşum reaksiyonudur (Şekil 2).



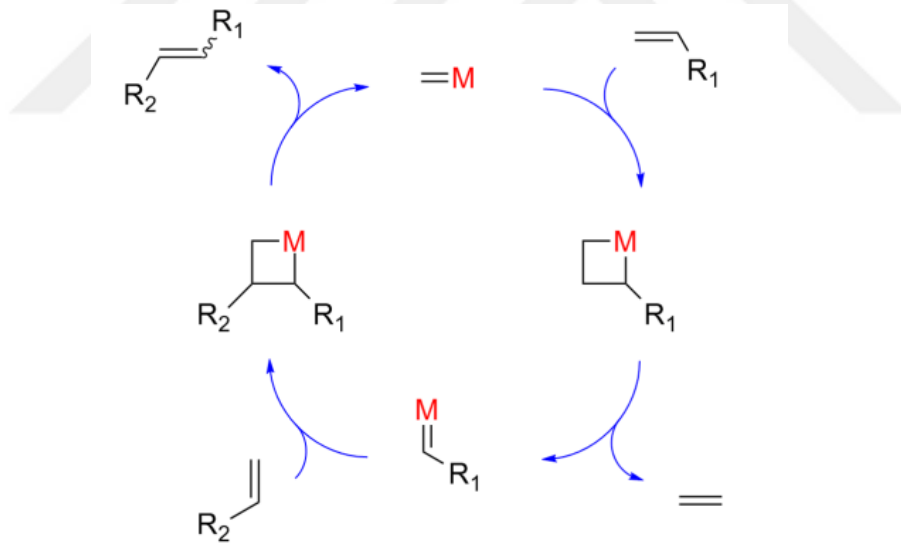
Şekil 2. İkili yer değiştirme reaksiyonu

Daha spesifik bir tanım olarak olefin metatez, organik ve polimerik ürünlerin sentezinde kullanılan, katalizör varlığında yeni karbon-karbon ikili bağların oluştuğu etkili bir sentetik metottur (Şekil 3).



Şekil 3. Olefin metatez reaksiyonu

Chauvin, Grubbs ve Schrock, 2005 yılında olefin metatezindeki çalışmalarından dolayı nobel ödülü ile ödüllendirilmiştir. Chauvin, olefin metatezi için önerdiği reaksiyon mekanizması (Şekil 4) ile Schrock molibden ve tungsten bazlı karben katalizörlerin geliştirilmesi ile ve Grubbs ise havaya ve neme karşı kararlı rutenyum bazlı katalizörleri geliştirmesi ile bu ödüle ortak olmuşlardır [2].

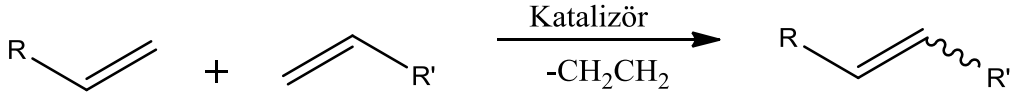


Şekil 4. Chauvin'in olefinin metatez tepkimesinin mekanizması

2.2.Olefin Metatez Reaksiyon Çeşitleri:

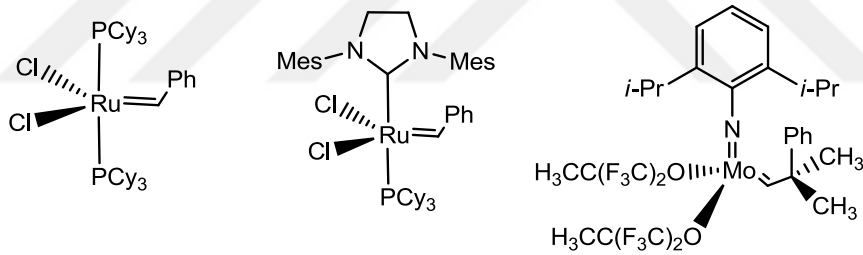
2.2.1. Çapraz Metatatez Reaksiyonları (CM)

Geçiş metal bazlı (Ru, Mo, W) kompleksler tarafından katalizlenen bir veya birden çok sayıda alkenin oluşturduğu, reaksiyon sonunda düşük molekül ağırlıklı olefinlerin (etilen vb.) çıkışı ile sonuçlanan transalkilasyon reaksiyonudur (Şekil 5).



Şekil 5. Çapraz metatez reaksiyonu

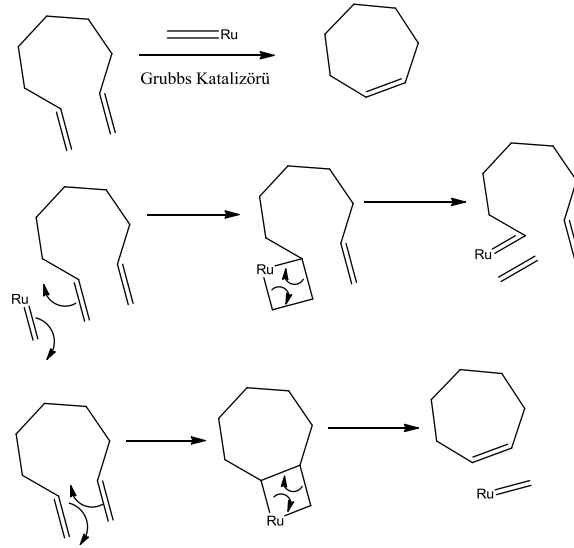
Bu reaksiyonda altı tip ürün oluşmaktadır. Bunlar farklı veya aynı alkil gruplarının bağlandığı ürünlerin ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$, $\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ ve $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$) trans ve cis formlarıdır. Çapraz metatez, son yıllarda yüksek etkinliğe ve seçiciliğe sahip katalizörlerin bulunması nedeniyle ön plana çıkmıştır. (Şekil 6) [3].



Şekil 6. ROMP/CM reaksiyonlarında kullanılan literatürde iyi tanımlanmış katalizörler

2.2.2. Halka Kapanma Metatatez Reaksiyonları (RCM)

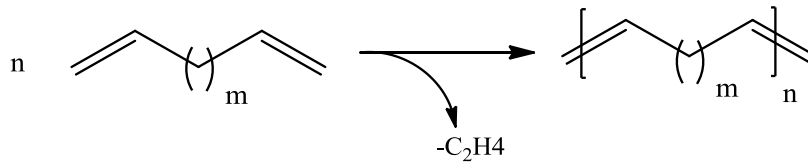
Halka kapanma metatez reaksiyonları (RCM) uzun zincirli lineer dien yapılarını düşük gerginliğe sahip halkalara (özellikle 7-8 elemanlı halkaları) dönüştüğü bir olefin metatez türüdür. Ürünün trans veya cis oluşumu zincir uzunluğuna ve katalizör seçiciliğine bağlıdır (Şekil 7) [4].



Şekil 7. Halka kapanma metatez reaksiyon mekanizması

2.2.3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)

Asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET), uygun bir metatez katalizörü varlığında α,ω -dienlerin reaksiyonu sonucu, monomerin simetrisini ve fonksiyonel grubunu koruyan, doymamış polimer yapılarının oluştuğu bir kondenzasyon reaksiyonudur. ADMET sonucu ürün olarak çift bağ içeren polimerik ana ürün ve kullanılan monomere bağlı olarak düşük molekül ağırlıklı olefinler (etilen vb.) yan ürün olarak elde edilir (Şekil 8) [5-6].



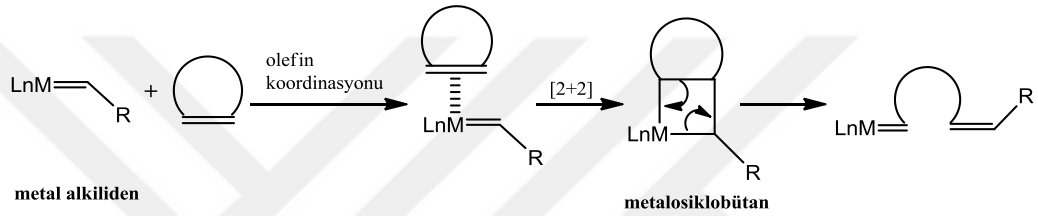
Şekil 8. ADMET reaksiyonunda elde edilen ürünler

2.2.4. Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

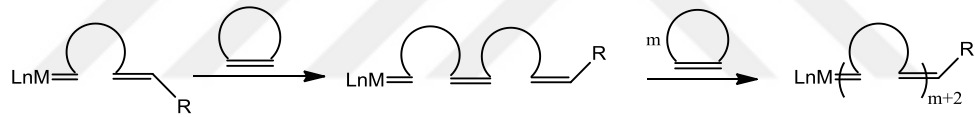
Halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP); siklik olefinlerin doğrusal polimerik yapılara dönüştüğü bir zincir büyüme polimerizasyon reaksiyonudur. ROMP karbon karbon ikili bağları üzerinden yürür ve polimerizasyon sonucunda monomerdeki doymamış kısımlar korunur. Bu özellik, ROMP reaksiyonlarını diğer klasik olefin katılma polimerizasyon reaksiyonlarından ayıran en çarpıcı özelliğdir. ROMP

reaksiyonları fonksiyonel grup toleransının oldukça yüksek olduğu etkili bir polimerizasyon yöntemidir [7-11]. ROMP reaksiyon sistemlerinde zincir transferinin (örneğin iç olefinlerle moleküller arası/molekül içi metatez) ve sonlandırma (katalizörün devre dışı kalması dahil) reaksiyonlarının olmaması, homopolimerlerin ve dar molekül ağırlığı dağılımlarına sahip blok kopolimerlerin sentezini mümkün kılmakta ve böylece hem başlatma hem de sonlandırma alanlarındaki fonksiyonel grubun kontrolünü mümkün hale getirmektedir (Şekil 9) [12-16].

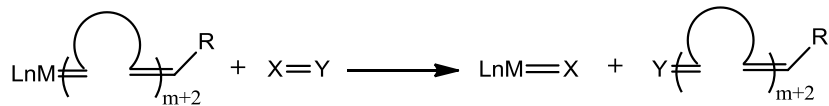
Başlama Basamağı:



Büyüme Basamağı:



Sonlanma Basamağı:

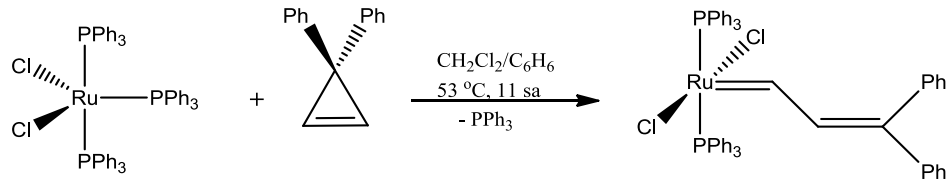


Şekil 9. ROMP mekanizması

2.3. Olefin Metatez Katalizörleri

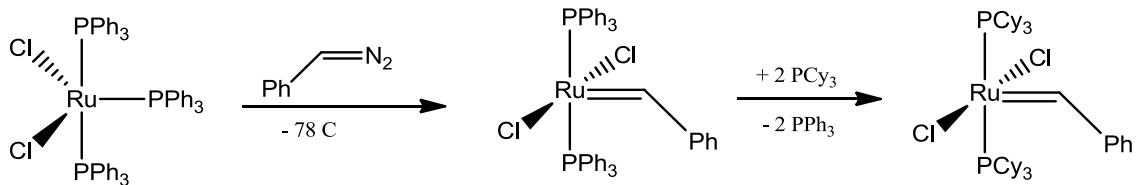
Rutenyum bazlı komplekslerin molibden ve tungsten bazlı komplekslere kıyasla havaya, suya ve çeşitli kimyasallara (birçok fonksiyonel gruba karşı) karşı gösterdiği daha yüksek kararlılık sebebiyle rutenyum bazlı komplekslerin gelişimi büyük bir hız kazanmıştır [17-20]. Bu amaçla sentezlenen ilk rutenyum metatez katalizörü, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ bileşiğinin modifikasyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 10). İlgili katalizör $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ve 3,3-difenilsiklopropenin diklorometan/benzen çözücü

karışımı içinde 53°C de tepkimesi sonucu sentezlenmiştir. Beklendiği gibi, bu kompleks beşli koordine yapıda 16 elektronlu bir Ru(II) alkiliden türüdür [21-22].



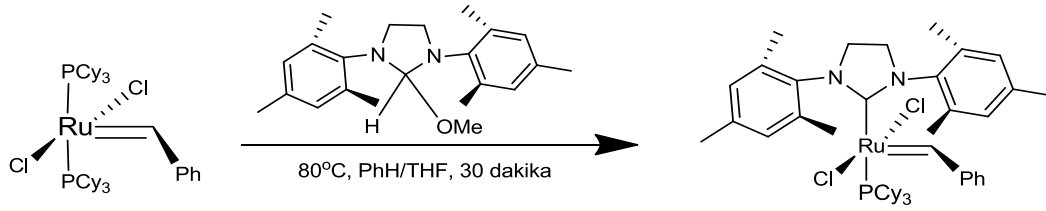
Şekil 10. Rutenyum geçiş metali içeren metatez kompleksin sentezi

Rutenyum alkiliden katalizörlerinin büyük ölçekli sentezi için alkiliden öncüsü olarak diazo alkanlar kullanılmıştır [22]. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ve diazo alkanlar reaksiyona sokularak birinci nesil Grubbs katalizörü elde edilmiştir. Alkildiazometanlar kararsız olmasına rağmen, fenildiazometan, büyük ölçekte güvenli bir şekilde kullanılabilir olduğu ve 3,3-difenilsiklopropen'den daha verimli şekilde Grubbs birinci nesil kompleksinin hazırlanabildiği tespit edilmiştir (Şekil 11).



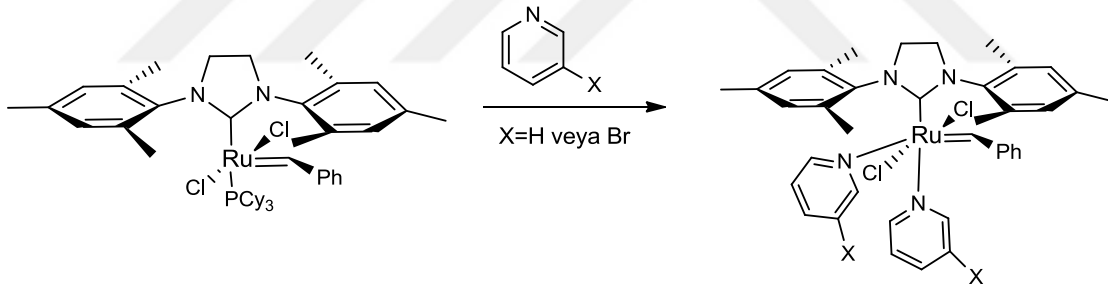
Şekil 11. Birinci nesil Grubbs katalizörünün sentezi

Birinci nesil Grubbs kompleksinin üzerindeki fosfin ligandlarından birinin bir N-heterosiklik karben (NHC) ligandı ile değiştirilmesi ile bir dizi aktif olefin metatez katalizörü sentezlenmiştir. Bu katalizörden ilki ikinci nesil Grubbs katalizörüdür (Şekil 12). İkinci nesil Grubbs katalizörü, birinci nesil Grubbs katalizörüne kıyasla daha yüksek termal kararlılığa sahiptir ve olefin metatez reaksiyonlarında daha yüksek aktivite göstermektedir. Metatez aktivitesindeki bu artış, NHC ligandının elektron verme yeteneği ve sterik etkisi ile doğrudan ilişkilidir [22-28].



Şekil 12. İkinci nesil Grubbs katalizörünün sentezlenmesi

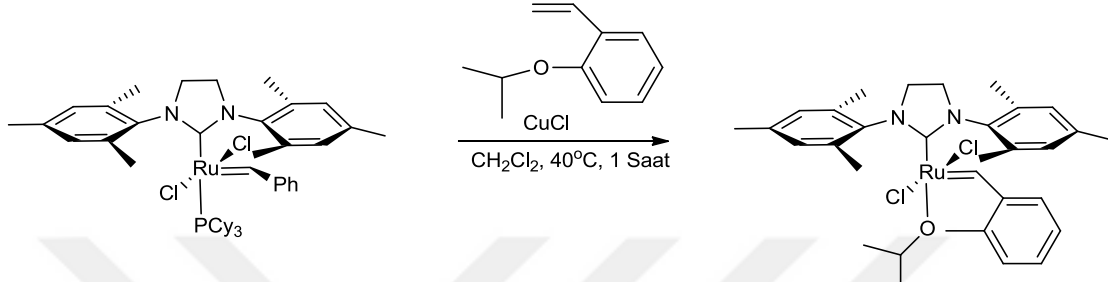
İkinci nesil Grubbs katalizöründeki fosfin liganatının 3-bromopiridin ligantı ile değiştirilmesiyle üçüncü nesil Grubbs katalizörü elde edilir (Şekil 13). Bu değişim reaksiyonu sonrası elde edilen üçüncü nesil Grubbs katalizörünün olefin metatez reaksiyonlarındaki başlama hızı ikinci nesil Grubbs katalizörüne kıyasla bir milyon kattan fazla artmaktadır. Üçüncü nesil Grubbs katalizörü varlığında yürüyen ROMP reaksiyonlarında polimerizasyonun başlangıç (initiation) hızı, büyüme hızına oranla oldukça yüksektir. Bu nedenle ROMP reaksiyonları sonunda düşük heterojenlik indeks değerlerine sahip polimerler elde edilmektedir [29-31].



Şekil 13. Üçüncü nesil Grubbs katalizörünün sentezlenmesi

Hoveyda-Grubbs katalizörlerinde, benziliden ligand yapısında substitüent olarak şelatlaşan bir orto-izopropoksi grubu vardır. Orto-izopropoksibenziliden parçasına Hoveyda şelat denir. Geleneksel birinci ve ikinci nesil Grubbs komplekslerine kıyasla Hoveyda-Grubbs tipi komplekslerde şelatlayıcı oksijen atomu fosfin liganatının yerini almıştır (Şekil 14). 1999 yılında Amir H. Hoveyda'nın grubu tarafından birinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü sentezlenmiş [32] ve ertesi yıl, ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü tanımlanmıştır [33-34]. Hoveyda-Grubbs katalizörleri, türetildikleri Grubbs katalizörüne kıyasla daha pahalıdır ve olefin metatez reaksiyonlarını daha yavaş başlatırken, daha yüksek kararlılık gösterirler. Kompleks

yapısındaki bu kararlılık Hoveyda-Grubbs katalizörünü birinci ve ikinci nesil Grubbs katalizörlerine göre daha popüler hale getirmiştir. [35] Şelatın sterik ve elektronik özelliklerini değiştirerek, katalizörün başlatma hızı, Zhan katalizörleri gibi modüle edilebilir [36]. Hoveyda-Grubbs katalizörleri, karşılık gelen Grubbs katalizöründen şelatlayıcı ligandın eklenmesiyle ve bakır (I) klorür gibi bir fosfin tutucu kullanılarak kolayca oluşturulur. [34]



Şekil 14. İkinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörünün sentez reaksiyonu

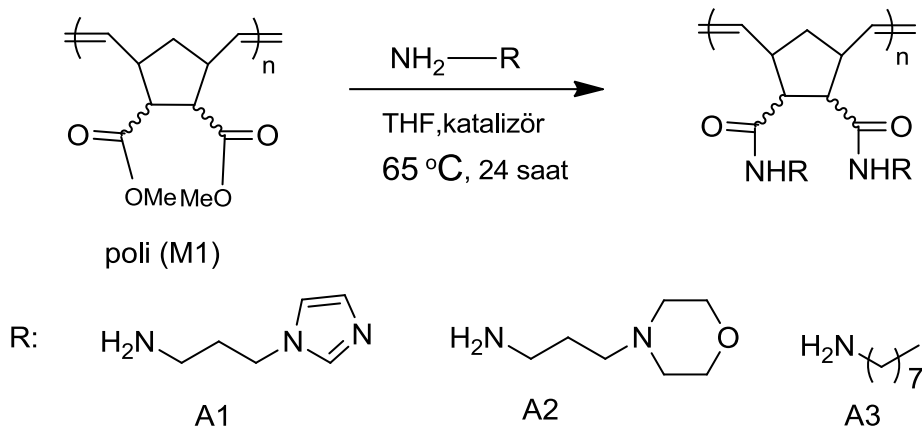
İkinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü (IMesH₂=1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-iliden) [33-34] α,β- doymamış nitriller gibi elektronu eksik olefinlerin çapraz metatezi için uygundur [37-41]. Literatürde, aktif rutenyum katalizörlerini alkoksi benziliden ligandları ile katalitik olarak inaktif karben komplekslerine dönüştüren yeni bir deaktivasyon reaksiyon yolu rapor edilmiştir [42]. N-aril grubu ile süstitüe edilmiş NHC ligandları olan kompleksler, özellikle de aren ligandının orto konumunda sterik engel bulunmayan Grubbs-Hoveyda tipi kompleksler, molekül içi C-H eklenmesine neden olabilmektedir. Bu eklenme metatez-inaktif rutenyum komplekslerini oluşturmaktadır. Dönüşüm yalnızca atmosferik oksijen varlığında gerçekleşir. Bu nedenle, bu türde olefin metatez ön katalizörleri inert atmosfer altında ele alınmalıdır.

2.5. ROMP Polimerleri

2.5.1. Fonksiyonel ROMP Polimerleri

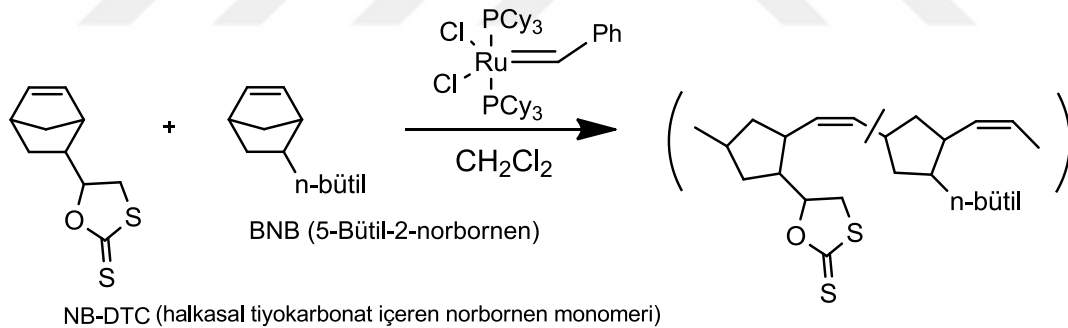
Halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP) fonksiyonel makromoleküler yapılar üretmek için kullanılan etkin bir polimerizasyon metodudur [30]. Literatürde şimdiye kadar ester, karboksilik asit, üçüncül aminler ve benzer birçok fonksiyonel grup içeren monomer, ROMP reaksiyonları ile Grubbs tipi başlatıcıları kullanılarak etkin bir şekilde polimerleştirilmiştir. Buna karşın literatürde primer veya sekonder amin fonksiyonel grupları taşıyan monomerlerin başarılı ROMP reaksiyonları oldukça sınırlıdır [43-44]. Piperazin grupları içeren okso-norbornen türevleri ikinci nesil Grubbs katalizörü kullanılarak maksimum %37 verim ile polimerize edilmiştir [45]. Fonksiyonel polimerik materyalleri sentezlemek için kullanılan stratejilerden biri de ROMP polimerlerinin reaksiyon sonrası modifiye edilmesidir [46]. Bu yöntem alternatif bir çözüm sunmakta ve çeşitli fonksiyonel grupların polimer yapısına entegrasyonunu sağlamaktadır. Tiyo-bromo, Diels-Alder ve Cu-katalizörlü azid-alkin reaksiyonları ile birleştirilmiş tiol-alkin reaksiyonları ROMP polimerlerinin modifikasyonu için kullanılmıştır. Amino fonksiyonel grubu taşıyan ROMP polimerleri (morfolin grubu gibi) ısıya, pH ve tuza tepki veren yeni polimerik materyalleri sentezlemek için kullanılmıştır. [47]. Perflorofenil ester grupları içeren ADMET polimerleri, benzil, oktil, allil, propargil ve furfuril gibi substituentler içeren aminler kullanılarak modifiye edilmiştir [48]. Daha yakın zamanda rapor edilen bir çalışmada ise, polinorbornen bileşiğinin yan grupları guadin varlığında fonksiyonel aminler ile modifiye edilmiştir [49].

İyi bilinen poli(norbornen) modifikasyon yöntemleri dışında, Michael reaksiyonu [49-50] epoksi gruplarının halka açılım reaksiyonu [51] ve çıt-çıt (click) reaksiyonları [52] kullanılmıştır. Amin fonksiyonel gruplarına ek olarak imidazol grubunun polimer yapısına entegre edilmesi, bu malzemelerin iyon değişim membranları, lüminesans materyali, koordinasyon polimeri ve anti-tümör ajanı [51-57] olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Şekil 15).



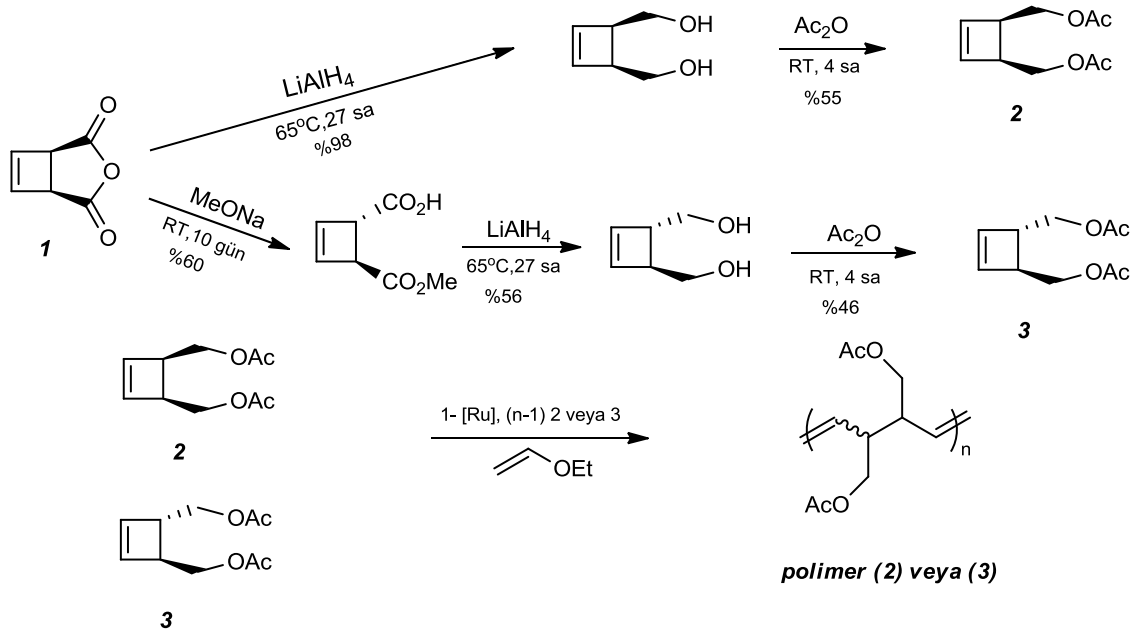
Şekil 15. Sübstitüye amit grupları taşıyan fonksiyonel ROMP polimerleri

Fonksiyonel grup ROMP polimerlerinin sentezi için yapılan bir diğer çalışmada ise; siklik ditiyokarbomat grubunu (NB-DTC) taşıyan norbornen türevleri sentezlenmiştir. İlgili monomerin ROMP reaksiyonu sonucu elde edilen poli(norbornen) yapısında bulunan ditiokarbomat kısmı amin grupları ile tepkimeye sokularak modifiye edilmiştir. Sonrasında ise, C-C çift bağına oksidatif S-S eşleşmesi ile çapraz bağlı polimer yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 16) [58].



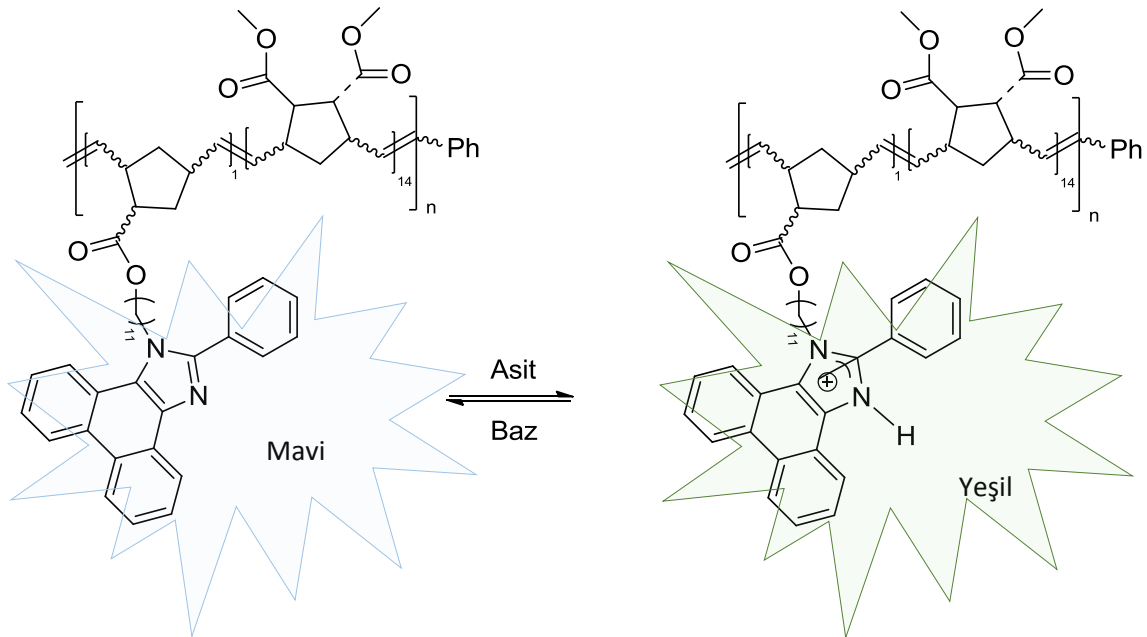
Şekil 16. Siklik ditiyokarbomat grubu (NB-DTC) içeren polinorbornen türevlerinin ROMP ile eldesi

3,4-di sübstütie siklobütenlerin ROMP reaksiyonları [58-59], 3,4-polibütadien ana zincir yapısına sahip fonksiyonel polimerler üretmektedir. (Şekil 17). Bu polimerlere farklı fonksiyonel grupların entegre edilmesiyle endüstriyel açıdan kullanışlı polibütadien türevleri elde edilmektedir.



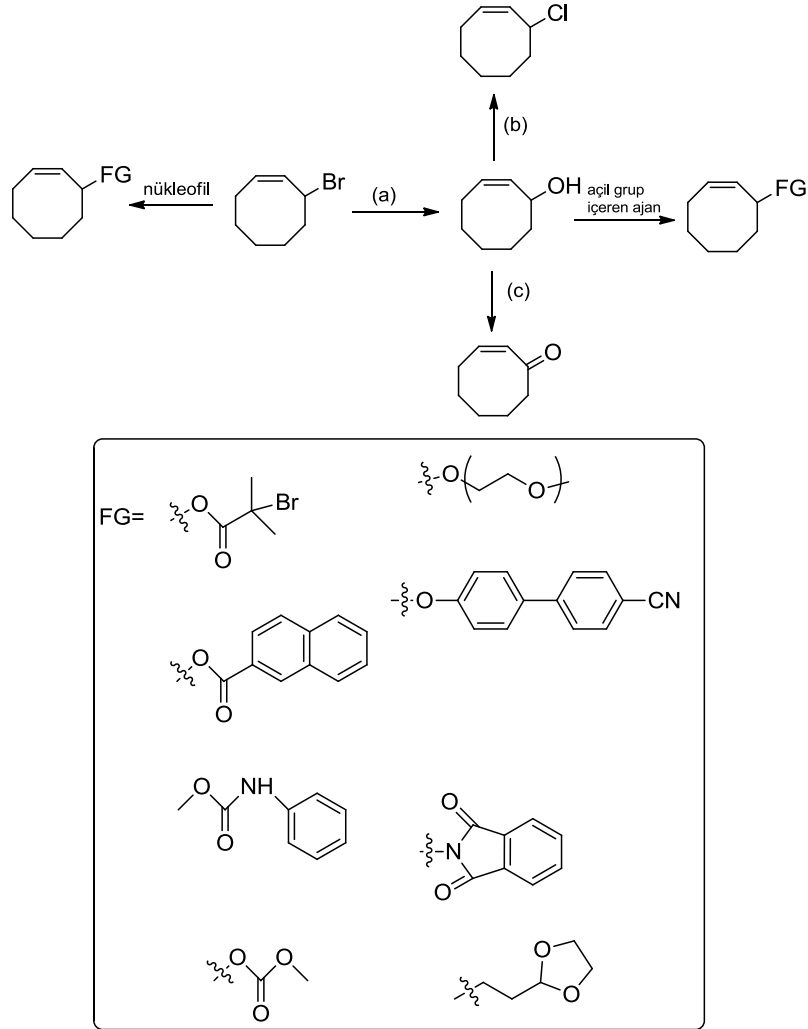
Şekil 17. Polibutadien türevlerinin ROMP reaksiyonları ile sentezi

İmidazol içeren fonksiyonel ROMP polimerlerine ait literatürdeki çalışmada ise 2-fenil-1H-fenantroimidazol fonksiyonel grubu içeren poli(norbornen) türevleri hazırlanmış ve asidik/bazik ortamda bu polimerlerin fotofiziksel özellikleri incelenmiştir (Şekil 18). Yüksek florofor içeriğine sahip polimer filmlerinin protonlanmamış formda ve gaz halindeki HCl varlığında belirgin bir floresans tepki sergilediği görülmüştür [60].



Şekil 18. Fenantroimidazol türevleri içeren ROMP polimerleri

Daha yakın zamanlarda yapılan bir çalışmada ise farklı fonksiyonel grup içeren siklookten türevleri sentezlenmiş ve ROMP reaksiyonlarında kullanılmıştır. %90-99 oranında trans konfigürasyonlu, farklı fonksiyonel gruplara sahip bir dizi polialkenemer yapıları sentezlenmiştir (Şekil 19). [61].

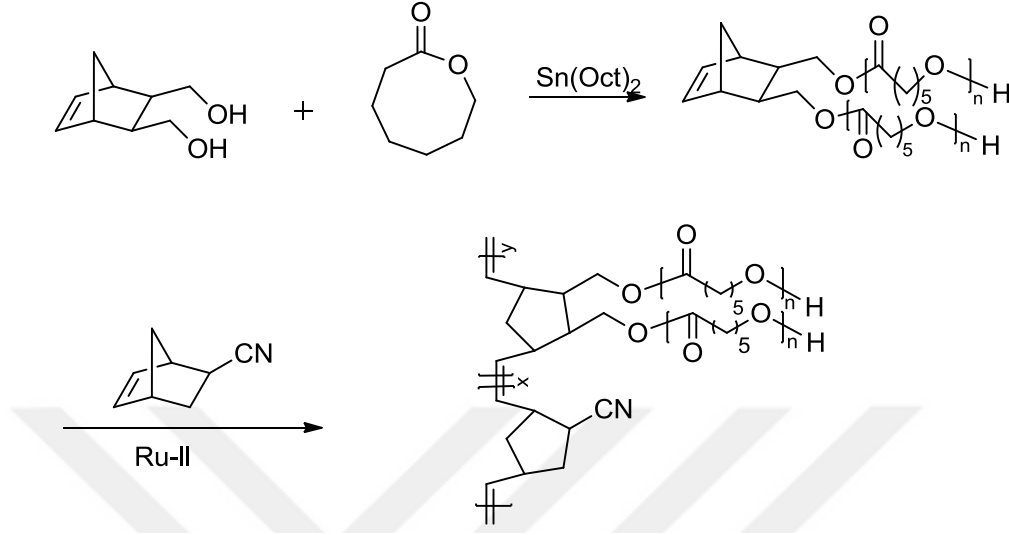


a) Aseton/su, NaHCO₃, b) SOCl₂, Piridin. c) Pridinyum kloro kromat, CH₂Cl₂

Şekil 19. ROMP reaksiyonlarında kullanılan fonksiyonel siklookten monomerleri

2010 yılında kaprolakton ve siyano fonksiyonel grubu içeren polimerlerin sentezi için yapılan bir çalışmada; poli (3-kaprolakton) yan zinciri ve siyano grubu içeren yeni bir fonksiyonel norbornen bazlı kopolimer, halka açılım polimerizasyonu ve halka açılım metatez polimerizasyonu reaksiyonlarının kombinasyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 20) [62]. Kopolimer, şekil geri kazanım özelliklerine sahip olan, fonksiyonel grup

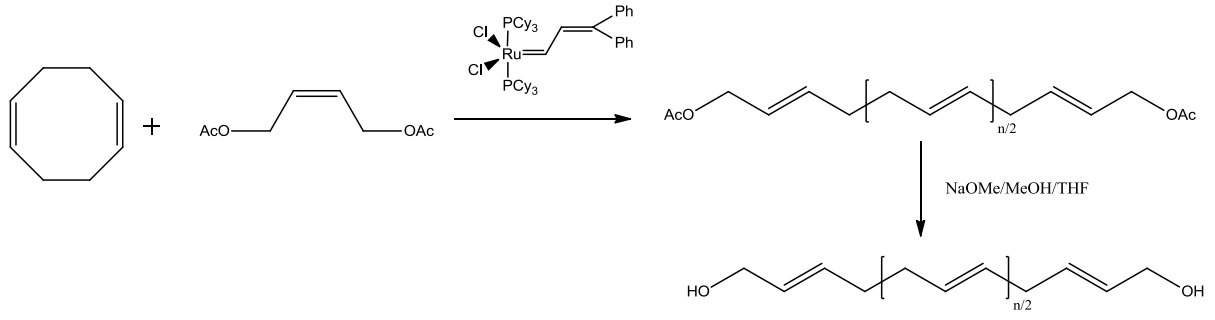
içeren polinorbornen kopolimerinin potansiyel bir şekil hafızalı malzeme olarak kullanılması sağlanmıştır.



Şekil 20. Kaprolakton ve siyano grubu içeren ROMP polimerleri

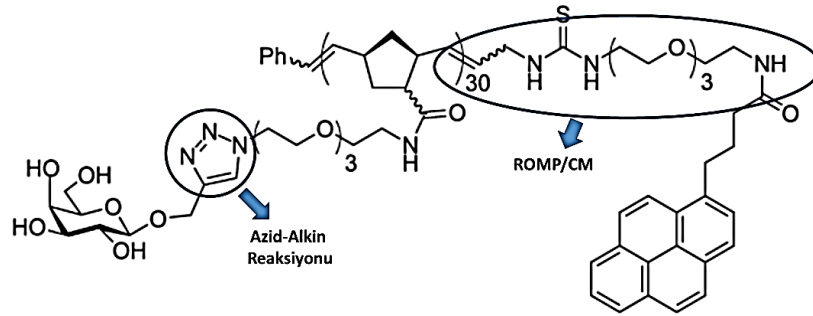
2.5.2. Sonu Fonksiyonel Grup İçeren ROMP Polimerleri

Son yıllarda Ru ve W katalizör sistemlerindeki gelişmeler sonu fonksiyonel grup içeren poliolefinlerin sentezini mümkün kılmıştır. Simetrik veya asimetrik lineer alkenler varlığında yürütülen siklik olefinlerin halka açılma metatez polimerizasyonunda (ROMP), reaksiyon ortamına eklenen lineer alken yapıları zincir sonlandırıcı ajan (CTA) rolü üstlenmektedir. Bu reaksiyonlarda büyüyen polimer yapılarının son grupları ile lineer alken bileşiği arasındaki çapraz metatez reaksiyonu ile sonu fonksiyonel grup içeren ROMP polimerleri elde edilmektedir. 1993 yılında Hillmyer ve araştırma grubu tarafından yapılan bir dizi öncü çalışmada 1,5-siklooktadien (COD) ve 1,5-dimetil-1,5-siklooktadien monomerleri, zincir sonlandırıcı ajan olarak cis-1,4-bis(asetoksi)-2-büten varlığında polimerleştirilmiş, asetat gruplarının alkol gruplarına dönüştürülmesiyle alkol son grubu içeren polibütadien türevleri başarıyla sentezlenmiştir [63] (Şekil 21). Bu çalışmaları takiben 2010 yılında Grubbs ve araştırma grubu yaptıkları çalışmada zincir sonlandırıcı ajan olarak cis-1,4-bis(2-ter-butoksikarbonil)-2-büten ve cis-1,4-di-ter-butyl-2-büten-1,4,-dikarbamat kullanarak diamino ve dikarboksi telekilik polibütadien sentezlemişlerdir [64].



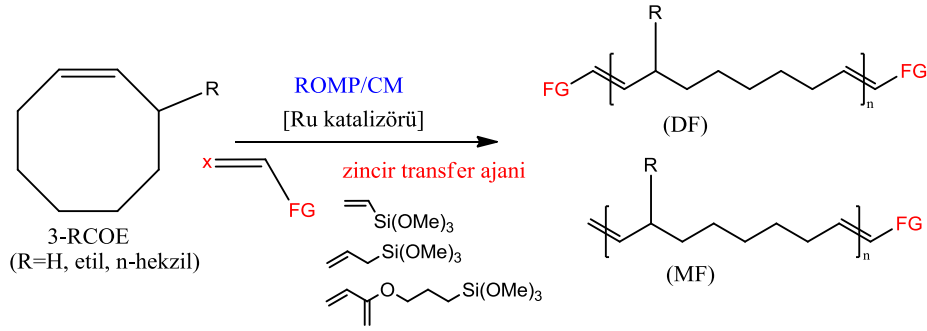
Şekil 21. Siklooktadien ile asetat grubu içeren bir zincir transfer ajanı ile ROMP/CM reaksiyonu

ROMP/CM ikili reaksiyonlarının azid-alkin reaksiyonları ile birleştirilmesiyle glikopolimer yapıları elde edilmiştir. Bu iki reaksiyon sisteminin birleştirilmesi ile çok farklı fonksiyonel gruplar polimer yapısına entegre edilmiştir [65] (Şekil 22).



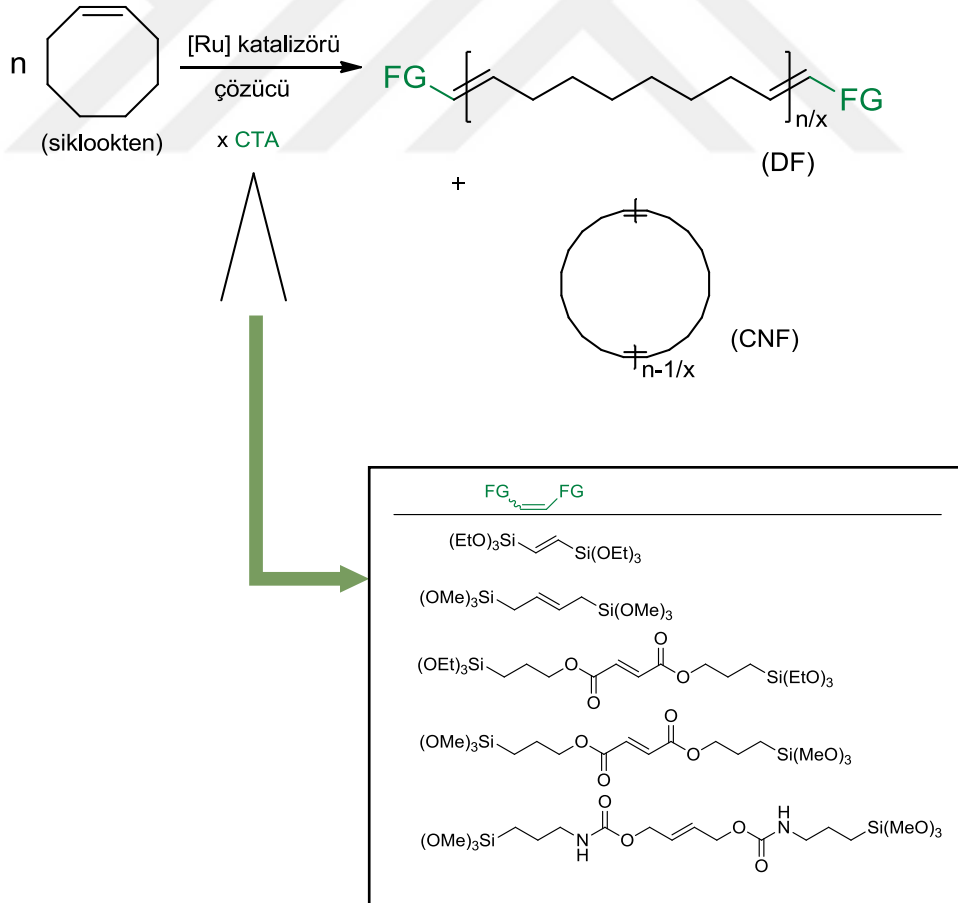
Şekil 22. ROMP/CM ve Azid-Alkin kenetlenme reaksiyonu ile hazırlanan ROMP polimerleri

Fonksiyonel grup yelpazesinin geliştirilmesi için siyano ve kloro grubu içeren ROMP polimerleri ROMP/CM reaksiyonları ile 1,8-disiyano-4-okten, 1,4-disiyano-2-büten ve 1,4-dikloro-2-büten varlığında sentezlenmişlerdir [66]. Guillaume ve araştırma grubu siloksan grubu içeren son gruplu olefinleri zincir sonlandırıcı ajan olarak kullanarak polisikloktan türevlerini sentezlemiştir (Şekil 23) [67]. Reaksiyon mekanizmasının yanı sıra, reaksiyon sonucu oluşan ara ürünler de karakterize edilmiştir.



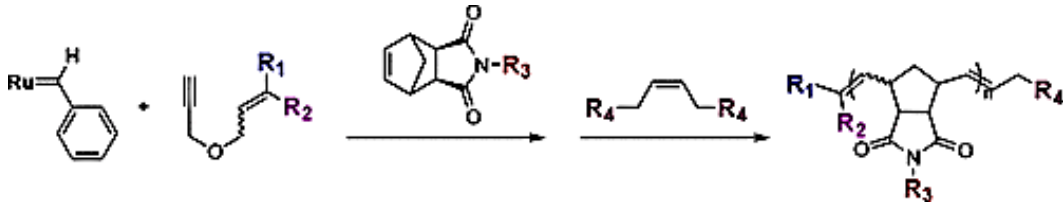
Şekil 23. Siklookten ve siloksan grubu içeren CTA'lar ile ROP/CM reaksiyonları

Aynı araştırma grubunun 2016 yılında diğer bir çalışmada ise α , ω -difonksiyonel siloksan grubu içeren iç olefinler kullanılmış ve ana ürün olarak difonksiyonel polisiklookten türevleri sentezlenmiştir [68] (Şekil 24).



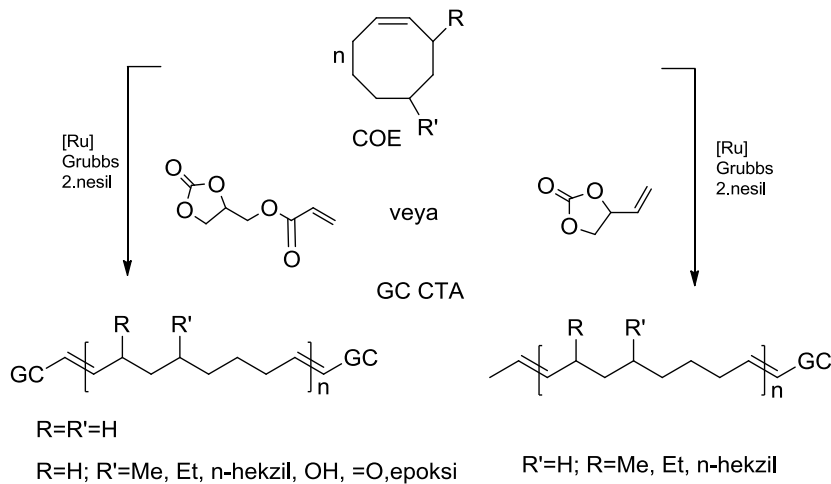
Şekil 24. Siloksan grubu içeren iç olefinler ile COE'nin ROP/CM reaksiyonları

Kilbinger ve araştırma grubu ise sonu fonksiyonlu ROMP reaksiyonlarının sentezinde yeni bir yaklaşım geliştirmiştir. Geliştirilen bu metotta zincir sonlandırıcı ajan olarak vinil lakton bileşikleri kullanılmıştır. Lakton türevleri ROMP reaksiyonları için hem çapraz metatez reaktantı görevini görürken hem de zincir sonunun aldehit veya karboksilik asit grubuyla sonlanmasını sağlamaktadır [69]. Aynı araştırma grubunun 2018 yılının başlarında yaptığı bir başka çalışmada ise ROMP/CM reaksiyonlarına ek olarak enin metatez substratı olarak enin yapısına sahip bileşiklerde kullanılmıştır. Enin metatez reaksiyonu ile zincirin bir ucu enin molekülü üzerindeki substratlar ile sonlanırken ortama eklenen iç olefin üzerindeki fonksiyonel gruplar zincirin diğer ucunu fonksiyonel hale getirmektedir [70] (Şekil 25).



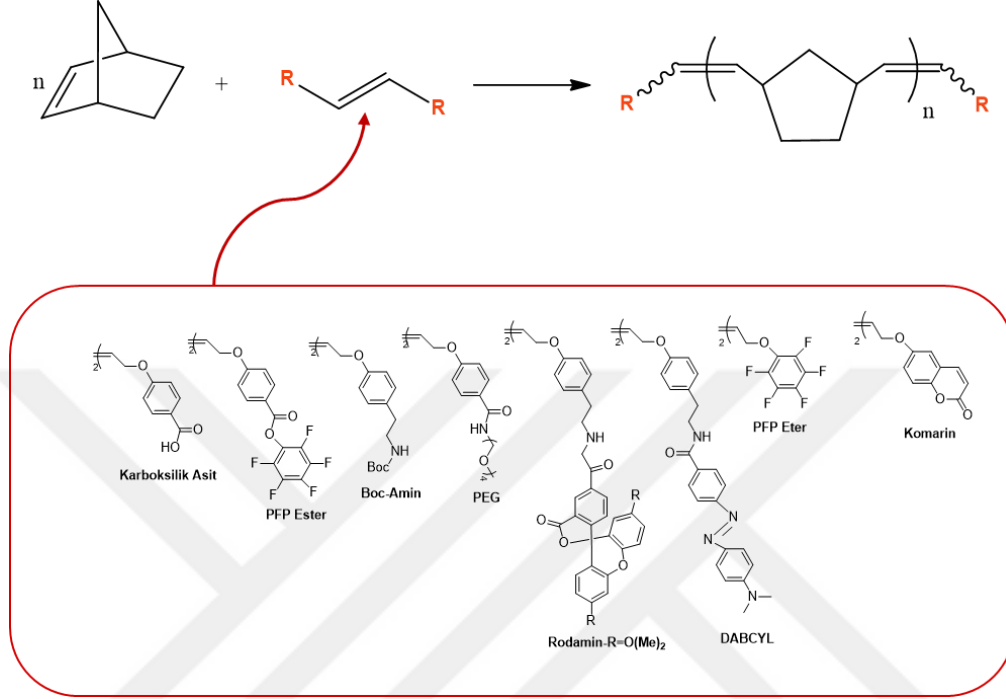
Şekil 25. Enin metatez/halka açılım metatez polimerizasyonu/çapraz metatez reaksiyonları

2014 yılında yapılmış olan bir çalışmada ise iyi bilinen zincir sonlandırıcı gruplar yerine gliserol karbonat gibi alternatif bileşikler kullanılmıştır. Gliserol karbonat bileşiği zincir sonunun polimerizasyon sonrası modifiyesine olanak sağlamaktadır. (Şekil 26) [71].



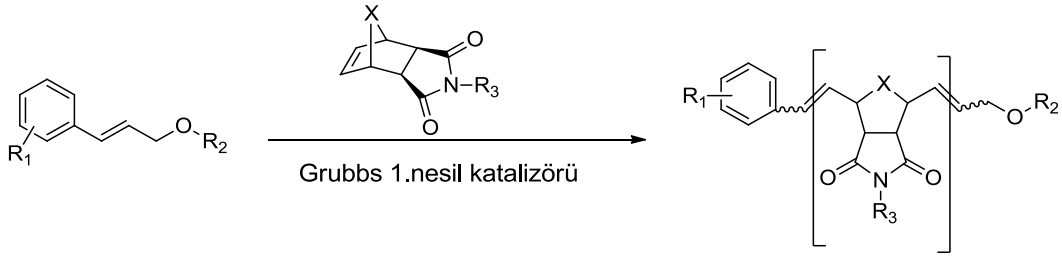
Şekil 26. Sonu fonksiyonlaştırılmış çeşitli ROMP polimerlerinin sentez reaksiyonu

2014 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise zincir sonlandırıcı komarin, karboksilik asit, PEG gibi fonksiyonel grup içeren iç olefinler ROMP/CM reaksiyonlarında kullanılmıştır (Şekil 27). Bu sentez sonucunda farklı fonksiyonel son grubu içeren ROMP polimerleri elde edilmiştir [72].



Şekil 27. Aktif aromatik uç grupları içeren son grup sonlandırıcıları ile norbornenin tepkimesi

Sinamil alkol türevlerinin, birinci nesil Grubbs katalizörü ile regioselektif olarak reaksiyona girdiği gözlenmiştir. Bu, sadece katalitik miktarda Grubbs katalizörü kullanılarak kinetik olarak kontrol edilen bir yöntemle norbornen türevlerinin heterotelekilik polimerleri hazırlanmasını sağlamıştır. Heterotelekilik polimerlerin moleküler ağırlık dağılımları, kinetik olarak kontrol edilen böyle bir katalitik yöntem için daha uygulanabilir [73] (Şekil 28).



Şekil 28. Halka açma metatez ve regioselektif zincir transferi ile heteroteleliklik polimer sentezi

Literatür örneklerinde de görüldüğü gibi ROMP polimerleri şimdiye kadar birçok farklı son gruba sonlandırılmış olsa da imidazol son grubu içeren herhangi bir ROMP polimeri literatürde bulunmamaktadır. İmidazol grupları katalitik kimya uygulamalarında N-heterosiklik karben ligant öncüleri ve polimerler yapılarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ayarlanması için iyonomer öncüleri olarak kullanılmaktadır [74]. İmidazoliyum tuzları sulu çözeltilerde metal süpürücüler olarak çevre kimyası uygulamalarında önemli bir yere sahiptirler [75]. Buna ek olarak imidazol fonksiyonlu makromoleküller epoksi bileşiklerinin kürleşme aşamasında başlatıcı olarak rol alırlar [76]. Bu çarpıcı bilgiler ışığında, imidazol sonlu polisikloktan türevlerinin ROMP/CM reaksiyonları ile sentezleme motivasyonunu oluşturmuştur. İmidazol bileşiklerinin Grubbs tipi rutenyum katalizörleri için inhibitör görevi gördüğü bilinmektedir [77]. Bu inhibizasyon etkisinin bir sonucu olarak imidazol içeren grupların yapıya direk olarak ROMP/CM reaksiyonları ile entegrasyonu mümkün değildir. Bu nedenle yapılan çalışmada iki basamaklı bir modifikasyon metodu geliştirilmiştir. Bu metodun ilk basamağında yenilenebilir kaynaklardan elde edilen metil-10-undesenoat (MU) zincir sonlandırıcı ajanı (CTA) varlığında siklookten monomeri ROMP/CM reaksiyonu ile polimerleştirilmiştir. İkinci basamakta ise polimerin son grubuna yerleşen MU bileşiğinin fonksiyonel ester uçları farklı katalizörler ve 1-(3-aminopropil) imidazol varlığında aminoliz reaksiyonları ile modifiye edilmiştir. COE/CTA oranı, Çözücü seçiciliği, katalizör türü ve oranı gibi çeşitli parametreler taranmış ve ROMP/CM reaksiyonları için optimum reaksiyon koşulları saptanmıştır. Bu çalışma literatürde imidazol sonlu ROMP polimerlerini içeren ilk çalışmadır.

3.DENEYSEL KISIM

3.1. Kimyasallar

Kloroform ve diklorometan, P₂O₅ üzerinde kurutulmuş ve kullanımdan önce damıtılmıştır. Toluen ve THF, Na/benzofenon üzerinde kurutulmuş ve kullanımdan önce damıtılmıştır. Bütün çözücüler azot atmosferi altında saklanmıştır. Tüm reaksiyonlar Schlenk teknikleri kullanılarak inert bir nitrojen atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan kimyasallar, bir cam Schlenk reaktörü içerisine, azot atmosferi altında, kuru CH₂Cl₂, siklookten ve metil-10-undesenoat eklenerek kullanılmıştır. ROMP/CM reaksiyonlarında kullanılan katalizörler, ikinci nesil Grubbs (G2), üçüncü nesil Grubbs (G3) ve ikinci nesil Hoveyda-Grubbs (HG2) katalizörleri kullanılmıştır. Modifikasyon reaksiyonlarda kullanılan kimyasallar ise, bir cam Schlenk reaktörü içerisine, metil-10-undesenoat son gruplu polisiklookten ve 1-(3-aminopropil) imidazol eklenerek kullanılmıştır. Modifikasyon reaksiyonlarında üç farklı katalizör; Sn(Oct)₂, Ti(OiPr)₄ ve triazobisiklodesen (TBD) katalizörleridir. Polimer, çözeltinin soğuk metanol içine dökülmesiyle izole edildi. Polimer saflaştırılması için metanol kullanılmıştır.

3.2. Ekipman

Sayıcı ortalama molar kütleleri (M_n), bir SIL-20A otomatik örnekleyici, RID-10A ve bir kırılma indisi detektörü ile donatılmış bir büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) cihazı ile belirlenmiştir. Analiz, 40 °C'de THF (akış hızı 1 mL / dak) ile çalışan ana kolon (5 µm, 300 mm x 8.0 mm, 10.000 Å) ve bir ön kolon (5 mm, 50 mm x 8.0 mm). İçerisinde gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon, M_n değerleri 1100 ile 981,000 Da arasında değişen dar doğrusal poli (metilmetakrilat) standartları kullanılarak oluşturulmuştur. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları, çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak Bruker GmbH 400-MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile 25 °C'de kaydedilmiştir. ¹H NMR spektrum ölçümlerinde durulma süresi 1 sn olacak şekilde ayarlanmıştır. Metil-10-undesenoat ve siklookten dönüşüm değerleri saflaştırılmamış polimer reaksiyon karışımının ¹H NMR analizleriyle belirlenmiştir. Metil-10-undesenoat (MU) bileşiğinde ester grubuna ait –OCH₃ sinyal 3.59-3.60 ppm'de çıkarken MU grubunun yapıya integrasyonu sonucu bu sinyal değeri 3.66-3.67 ppm'e kaymaktadır. Bu iki sinyalin integrasyon oranları ile dönüşüm değeri belirlenebilir. Siklookten (COE)

halkasına ait ikili bağ (-HC=CH-) sinyali 5.60 ppm civarında çıkarken halka açılım metatez polimerizasyon reaksiyonu sonucu bu sinyal 5.30-5.38 ppm arasına kaymaktadır. Bu iki sinyalin integrasyonu alınarak COE dönüşüm oranı bulunabilir.

MF ve DF polisiklookten miktarları, ¹H NMR analizi ile belirlenmiştir. Metil-ester son gruplu sinyalinin integrasyon değeri (-OCH₃, 3.66 ppm) 1 olarak ayarlanmıştır. Polimer karışımının sadece MF, DF ve IMF'den oluştuğu varsayılarak, polimerin %MF içeriğini belirlemek için aşağıdaki formüle göre, 5.82 ppm'de ortaya çıkan MF'nin viniliden proton sinyalinin integrasyon değeri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%MF = [integrasyon(5.82) \times 3] \times 100$$

IMF miktarı aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmiştir:

$$\%IMF = [integrasyon (1.66)] \times 100$$

DF miktarı aşağıdaki formüle, polimerin sadece IMF, MF ve DF'den oluştuğunu varsayarak hesaplanmıştır: %DF = 100- %(MF + IMF). M_n değerleri, tüm polimerin sadece MF ve DF poli(COE) içerdiği varsayılarak, formülde olefinik proton sinyalinin (5.33 ppm) ve metil-ester son grup sinyalinin (-OCH₃, 3.66 ppm) integrasyon değerleri kullanılarak belirlenmiştir.

$$M_{n(NMR)} = \left[\left(\frac{integrasyon(5.33)}{2} \right) \div \left(\frac{Integrasyon(3.66)}{3} \right) \right] \times MW_{COE} + MW_{MU} \times \% (MF + IMF) \\ + \left[\left(\frac{integrasyon(5.33)}{2} \right) \div \left(\frac{Integrasyon(3.66)}{6} \right) \right] \times MW_{COE} + 2MW_{MU} \times \% DF \\ M_{n(Teorik)} = \left[\frac{[\%DF \times Dönüşüm_{COE} \times M_{COE} \times [COE]_0]}{\frac{1}{2} [MU]_0 \times Dönüşüm_{MU}} + \frac{[\% (MF+IMF) \times Dönüşüm_{COE} \times M_{COE} \times [COE]_0]}{[MU]_0 \times Dönüşüm_{MU}} \right]$$

MALDI ToF kütle spektrumları bir Voyager-DE Pro MALDI-TOF kütle spektrometresi (Applied Biosystems, ABD) tarafından kaydedilmiştir. Örnek desorpsiyonu ve iyonizasyonu, 337 nm çıkışlı, yaklaşık olarak 2,0 × 10⁻⁷ torr vakum ve 25 kV'luk bir hızlanma gerilimine sahip atımlı bir nitrojen lazer (Spectra-Physics,

ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Trans-2-[3-(4-tert-bütilfenil)-2-metil-2-propeniliden] malononitril (DCTB) matriks olarak kullanılmıştır (THF içinde 20 mg / mL). Gümüş (I) trifloroasetat (AgTFA) iyonizasyon ajanı olarak kullanılmıştır (THF içinde 10 mg / mL). Polimer numunesi, THF (10 mg / mL) içinde çözölmüş ve üç çözelti, 10/1/1 oranında karıştırılmıştır. (matriks: numune: iyonizasyon maddesi).

3.3. ROMP/CM Reaksiyonları

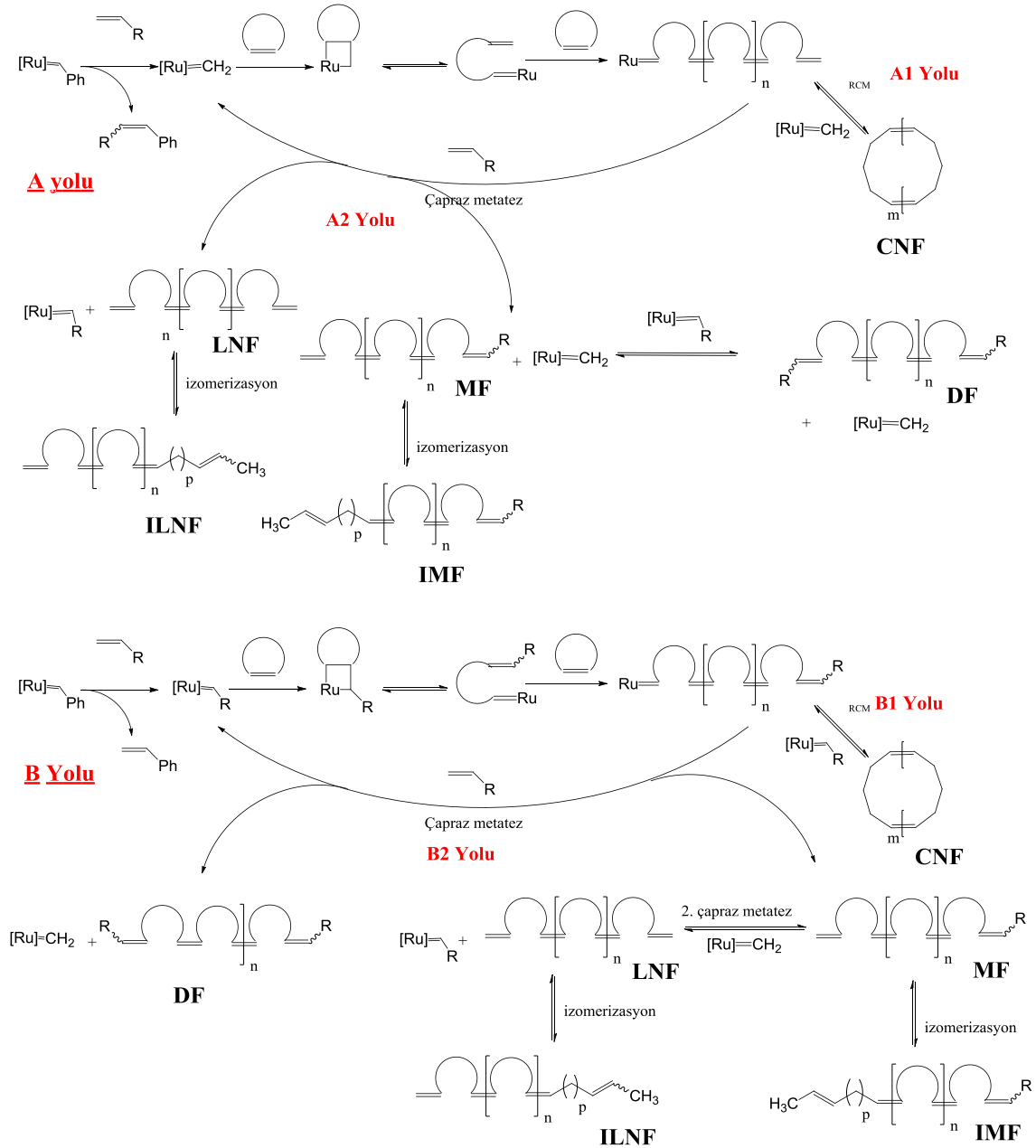
Bir cam Schlenk reaktörü içersine, azot atmosferi altında, 10 mL kuru CH₂Cl₂, siklookten (6.0 mmol, 0.66 g, 780 µl) ve metil-10-undesenoat (0.24 mmol, 0.048 g, 54 µl) eklendi. Reaktör önceden 40 °C'de ısıtılmış yağ banyosuna alındı ve beş dakika karıştırıldı. 1 mL CH₂Cl₂ içersinde çözönmüş birinci nesil Grubbs katalizör (G1, 0.10 g, 0.012 mmol) reaksiyon karışımına azot atmosferi altında ilave edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı, 24 saat boyunca 40 °C'de karıştırıldı. Polimer, çözeltinin soğuk metanol içine dökölmesiyle izole edildi. Polimer çöktüröldükten sonra oluşan katı THF içinde tekrar çözölmesinin ardından metanolde damla damla çöktürölerek saflaştırıldı ve 25 °C'de vakum altında kurutuldu. Polimer beyaz bir toz halinde izole edildi. ROMP polimeri, ¹H, ¹³C NMR spektrometrisi, SEC ve MALDI-ToF MS analizleri ile karakterize edildi.

3.4. ROMP/CM Polimerlerinin Aminoliz Reaksiyonları ile Modifikasyonu

Metil-10-undesenoat son gruplu polisiklookten (0.20 g, Mn, (NMR): 2800 Da) ve 1-(3-aminopropil) imidazol (0.57 mmol, 0.072 g, 68 µl, 5 mL kuru THF içinde amin/ester mol/mol oranı 8/1'dir.) içeren reaktör 70 °C'de önceden ısıtılmış bir yağ banyosuna alındı ve beş dakika karıştırıldı. Üzerine triazobisiklodesen (TBD, 0.114 mmol, 0.016 g) ilave edildi ve reaksiyon karışımı, azot atmosferi altında 24 saat karıştırıldı. Polimer, çözeltinin soğuk metanol içine dökölmesiyle izole edildi. Polimer çöktüröldükten sonra oluşan katı THF içinde çözöldükten sonra metanolde tekrar damla damla çöktürölerek saflaştırıldı ve 25 °C'de vakum altında kurutuldu. Polimer beyaz bir toz halinde izole edildi. ROMP polimeri, ¹H, ¹³C NMR spektrometrisi, SEC ve MALDI-ToF MS analizleri ile karakterize edildi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın amacı, yeni nesil polimerik ligand öncüleri olarak imidazol son grubu içeren fonksiyonelleştirilmiş ROMP polimerlerini sentezlemek ve optimum reaksiyon koşullarını belirlemektir. ROMP/CM reaksiyonları için ayrıntılı bir mekanizma önceden Guillaume ve arkadaşları (Şekil 29) [67] tarafından bildirilmiştir



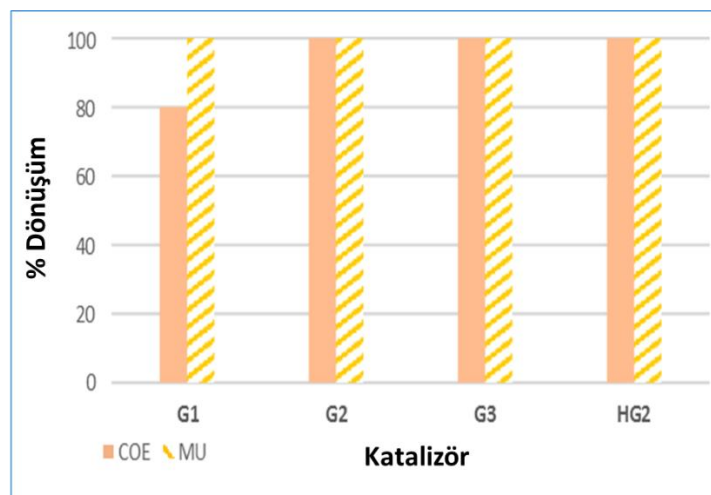
Şekil 29. ROMP/CM reaksiyon mekanizması

Reaksiyon mekanizmasına, katalitik ara bileşiklerin kararlılığına ve zincir transfer maddesinin sterik ortamına bağlı olarak COE bileşiğinin MU varlığında ROMP reaksiyonundan birkaç farklı polimer elde edilebilir. Reaksiyon sırasında MF veya DF polisikloktanlar ve fonksiyonel olmayan lineer (LNF) ve siklik fonksiyonel olmayan (CNF) polisikloktanlar oluşabilir. Bu amaçla zincir-transfer ajanı (CTA) olarak metil-10-undesenoat (MU) varlığında sikloktan (COE) bileşiğinin, halka açılım metatez polimerizasyon (ROMP)/Çapraz metatez (CM) reaksiyonları ve sonrasında elde edilen ana ürünlerin; mono ester fonksiyonel (MF) COE ve bis ester fonksiyonel (DF) COE'nin aminoliz reaksiyonları ile modifikasyonu araştırılmıştır.

4.1. COE ve MU'nun ROMP/CM için Katalizör Seçimi

İkinci Nesil Grubbs katalizörü (G2), yüksek aktivitesi ve kararlılığı nedeniyle ROMP/CM reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yine de, reaksiyon istenmeyen izomerizasyon reaksiyonlarına neden olmaktadır [78]. Çift bağa bağlı oluşan izomerizasyon reaksiyonları hidrokinon türevleri kullanılarak önlenabilir. Ancak, bu strateji saflaştırma adımları ve kimyasalların ek maliyeti göz önüne alındığında uygun değildir. Öte yandan, G1 katalizli olefin metatez reaksiyonlarında minimum miktarda izomerize yan ürün gözlenmiştir [79]. Bertrand-Grubbs tipi kompleks taşıyan siklik alkil amino karben (CAAC) ligandının sert reaksiyon koşulları altında bile olefin izomerizasyon reaksiyonunu baskıladığı gösterilmiştir [80].

COE ve MU'nun ROMP/CM reaksiyonlarında kullanılacak katalizör seçim deneylerinde birinci nesil (G1), ikinci nesil (G2), üçüncü nesil (G3) Grubbs ve Hoveyda-Grubbs ikinci nesil (HG2) gibi iyi bilinen alkiliden katalizörleri kullanılmıştır. Test reaksiyonları, 40 °C'de, CH₂Cl₂ içinde %1 katalitik yükleme ile 500/20/1 COE/MU/Ru mol oranlarında gerçekleştirilmiştir. COE ve metil-10-undesenoat dönüşüm oranları Çizelge 1'de verilmiştir. G2, G3 ve HG2 ile yapılan deneylerde, COE ve metil-10-undesenoat tamamen dönüşüme uğramıştır (Tablo 1). G1 katalizli ROMP/CM reaksiyonlarında ise metil-10-undesenoat tamamen tükenirken aynı reaksiyonda MU için %80'lik bir dönüşüm değeri elde edilmiştir. Çizelge 2'de farklı Ru bazlı kompleksler tarafından katalizlenen ROMP/CM reaksiyonları sonrası oluşan polimerik ürün içeriği (MF, DF vb.) verilmiştir.



Çizelge 1. COE ve MU bileşiklerinin dönüşüm oranı

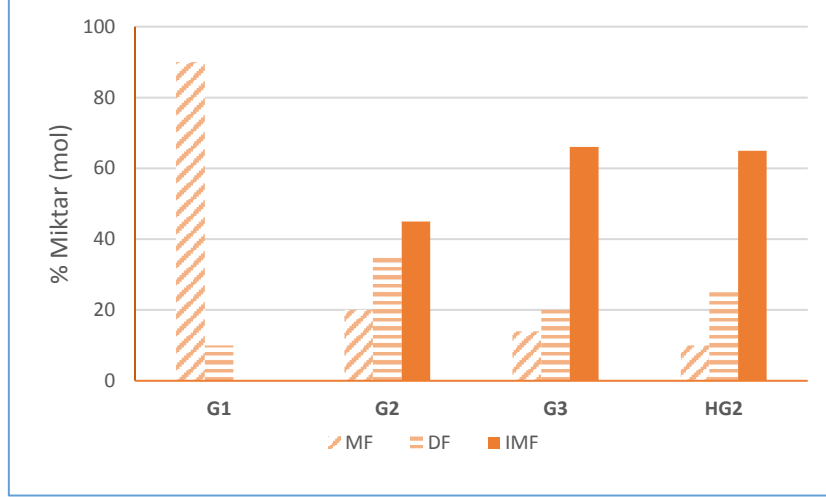
Tablo 1. Farklı rutenyum başlatıcıları varlığında COE ve MU'nun ROMP/CM reaksiyonları

Katalizör ^a	Dönüşüm _{COE} (%)	%MF	%IMF	%DF	Mn (Da) (teo.)	Mn (Da) (SEC)	Mn (Da) (NMR)	Đ _M (M _w /M _n)
G1	80	90	-	10	3000	3600	2800	1.3
G2	100	20	45	35	3700	4800	3800	1.2
G3	100	21	66	13	3100	4600	3400	1.1
HG2	100	10	65	25	3440	4500	3600	1.3

a: Reaksiyon koşulları: COE/MU/Ru (mol/mol/mol): 500/20/1, CH₂Cl₂, 40 °C, reaksiyon süresi 24 s, MU dönüşümü %100

N-heterosiklik karben (NHC) ile sübstitüye edilmiş rutenyum alkiliden katalizörleri (G2, G3 ve HG2), MF ve DF ile birlikte ana ürün olarak izomerleşmiş mono ester fonksiyonel polisiklookten (IMF) türevini vermektedir. Beklenildiği gibi bu sonuç, rutenyum alkiliden komplekslerinin dekompozisyonuna bağlı olarak oluşan rutenyum hidrür ara üründen kaynaklanmaktadır. N-heterosiklik karben ligandları, rutenyum hidrürleri stabilize eder ve G1'in dekompozisyonu sonucu oluşan rutenyum hidrürlere kıyasla daha reaktiftir. G1, NHC sübstitüe rutenyum alkilidenlere (G2, G3 ve HG2) kıyasla yüksek reaktivite göstermese de, ROMP/CM reaksiyonlarında G1'in MF seçiciliği çok daha fazladır. COE/MU'nin G1 katalizli ROMP/CM reaksiyonlarında hiçbir izomerizasyon reaksiyonu gözlenmemiştir. Bu gözlem rutenyum hidrür oluşum mekanizması ile açıklanabilir. Literatürde bildirildiği gibi olefin izomerizasyon reaksiyonları rutenyum hidrür türleri tarafından katalize edilir. Kuvvetli σ -donör

ligantlar, rutenyum hidrür bileşiklerini daha kararlı hale getirirler. NHC ligantları fosfin ligantlarına kıyasla daha iyi σ donörlerdir, dolayısıyla G2 katalizli reaksiyonlarda oluşan rutenyum hidrür türevleri daha reaktiftir.

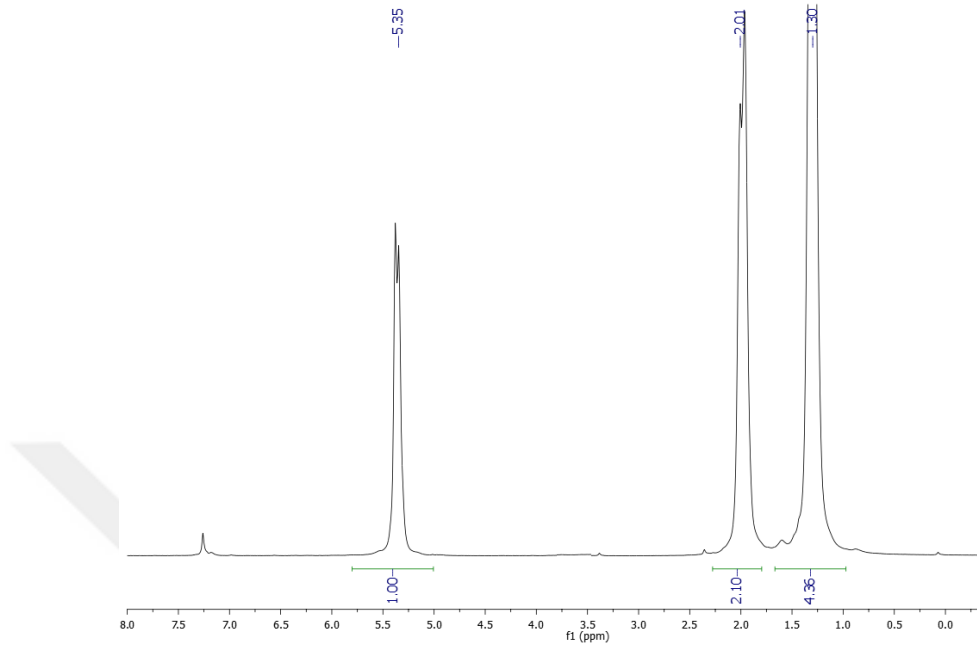


Çizelge 2. COE ve MU'nun çeşitli rutenyum katalizörlerinin ROMP / CM reaksiyonlarında seçiciliği

Yukarıda bahsedilen gerçekler ışığında, G1, diğer Grubbs tipi katalizörler arasında COE/MU'nin ROMP/CM reaksiyonları için en uygun başlatıcı olarak seçilmiştir.

4.2. ROMP/CM Deneyleri için COE/MU/G1 Taraması

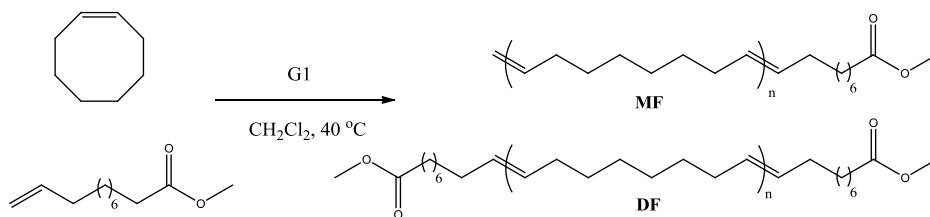
Optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla, COE/MU/G1 oranlarında ROMP/CM reaksiyonları tekrarlanmış ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. COE/MU oranı arttıkça ROMP polimerlerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) kademeli olarak artmıştır ki bu da MU bileşiğinin bir zincir transfer ajanı olarak işlev gördüğünü göstermektedir. ROMP/CM reaksiyonları 500/2/1; COE/MU/G1, oranı ile yapıldığında sadece CNF polisiklookten bileşiğini vermiştir (Çizelge 1). Bu sonuç, MU/COE oranının, fonksiyonel son grup içeren ROMP polimerleri elde etmek için artırılması gerektiğini göstermiştir. %0.2 (%mol) G1 yüklemesi durumunda, ROMP/CM reaksiyonu ağırlıklı olarak MF polimerini (%80-92) vermiştir. G1 miktarının %0.1'e düşürülmesi, polimerin oluşum oranını ve DF miktarını arttırmaktadır.



Çizelge 3. COE/MU/G1; 500/2/1, koşullarında elde edilen CNF COE polimerinin ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3 , 23 °C)

ROMP/CM reaksiyonu mol oranları 1000/40/1, 1000/30/1, 1000/20/1, 1000/10/1 ve 1000/5/1 kullanılarak yapıldığı zaman, MF polimerinin miktarı kademeli olarak %50-70'e düşmüştür.

Tablo 2. Metil-10-undesenoat varlığında COE'nin ROMP / CM reaksiyonları



	COE/MU/G1	%Dönüşüm (COE)	M_n (Da) (Hesaplanan) ^a	M_n (Da) (SEC) ^b	M_n (Da) (¹ H NMR) ^c	$\bar{D}_M$ ^d	MF% ^e	DF% ^e
1	500/2/1	70	19000	11300	-	1.5	- ^e	- ^e
2	500/5/1	80	10200	9300	6600	1.5	84	16
3	500/10/1	100	5500	6800	4650	1.5	84	16
4	500/20/1	100	3000	3600	2800	1.3	90	10
5	500/30/1	100	2250	2800	1800	1.3	93	7
6	1000/2/1	60	33000	17000	-	1.6	- ^e	- ^e
7	1000/5/1	70	22000	18000	17300	1.5	57	43
8	1000/10/1	80	11200	5300	5400	1.4	72	28
9	1000/20/1	80	6000	4700	3800	1.5	63	37
10	1000/30/1	80	3600	4000	1800	1.3	75	25
11	1000/40/1	80	2750	1900	1300	1.4	75	25

a) Ayrıntılı hesaplamalar için deneysel bölüme bakınız b) THF'de lineer poli (metil metakrilat) standartlarına karşı SEC ile belirlenen; c) Detaylı analiz için deney bölümüne bakınız. d) $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ e) Zincir transfer reaksiyonu olmamıştır.

Sonu fonksiyonel grup içeren polisiklookten türevlerinin ¹H NMR spektrumu (Tablo 2, Deney 3) Çizelge 4 'de görülebilir. Farklı ürünlerin (MF, DF vb.) iç olefin proton sinyallerinin üst üste çakışmasından dolayı, detaylı analiz ilgili fonksiyonel son gruplarının sinyalleri göz önüne alınarak yapılmıştır. MF polimerinin vinil son grubu (-HC = CH₂) sinyalleri, 5.82 ppm'de (H10, m, 1H olarak etiketlendi) ve 4.97 ppm'de (H9, m, 2H olarak etiketlendi) gözlenmektedir. H10'un integrasyonu, spektrum analizini kolaylaştırmak için bir olarak kabul edilmiştir (Çizelge 4). İç olefinik proton sinyalleri, 5.33 ppm'de gözlenmiştir. Metil ester grubunun 3.66 ppm'de ortaya çıkması (-OCH₃, H1 olarak etiketlenmiştir), polisiklooktenin başarılı bir şekilde son gruptan sonlandığını göstermiştir. -OCH₃'ün (H1) integrasyon değeri, polimer karışımının MF ve DF içeriğini belirlemek için kullanılır (detaylı formül için deneysel kısma bakınız). MU son grup proton sinyalleri 2.30 (d, 2H, -COO-CH₂- grubu H2 olarak etiketlendi) ve 1.52 (m, 2H,

-CH₂-CH₂COOCH₃) ppm'de ortaya çıkmıştır. ¹H NMR spektrumunda, izomerleşmiş mono fonksiyonel (IMF) polisiklookten izine rastlanmamıştır, eğer IMF polimeri oluşsaydı CH₃-HC=CH- grubundan dolayı 1.68-1.72 ppm'de bir pik gözlenmesi beklenirdi. Metil-ester son grubunun varlığı ayrıca ¹³C NMR analizi ile doğrulanmıştır (Çizelge 5). Karbonil (C18 olarak etiketlenen) karbon sinyali ise 173.10 ppm'de gözlemlendi. Vinil son grubu (H₂C=CH-, C9 ve C10 olarak belirtilmiştir) sinyalleri 114.20 ve 139.40 ppm'de küçük pikler olarak ortaya çıkmıştır. İç olefin karbon (C5 ve C6) sinyalleri 128 ve 130 ppm arasında saptanmıştır. Polisiklooktenin başarılı şekilde son grubunun fonksiyonlaştığı, metil esterin (-OCH₃, C17 olarak da belirtildiği gibi) 51.50 ppm değerinde pik vermesinden anlaşılmaktadır. Daha önce Şekil 29'da belirtildiği gibi, ROMP/CM reaksiyonu, zincir transfer ajanının sterik ortamına bağlı olarak iki farklı yolu takip ederek ilerleyebilir [67-68]. Çeşitli çalışmalarda da bildirildiği gibi sterik olarak engellenmiş zincir transfer ajanları ROMP/CM reaksiyonlarında A yolunu tercih eder. A yolunda (Şekil 29) zincir transfer ajanı, rutenyum alkiliden ile reaksiyona girerek, rutenyum metiliden kompleksini oluşturur, ardından büyüme basamağı gerçekleşir. Bu büyüme aşamasında rutenyum türleri iki farklı reaksiyona girebilir;

1) CNF polimeri veren halka kapama metatez (RCM) reaksiyonu

2) MF polimer oluşturmak için bir zincir transfer ajanı ile çapraz metatez (CM) reaksiyonu.

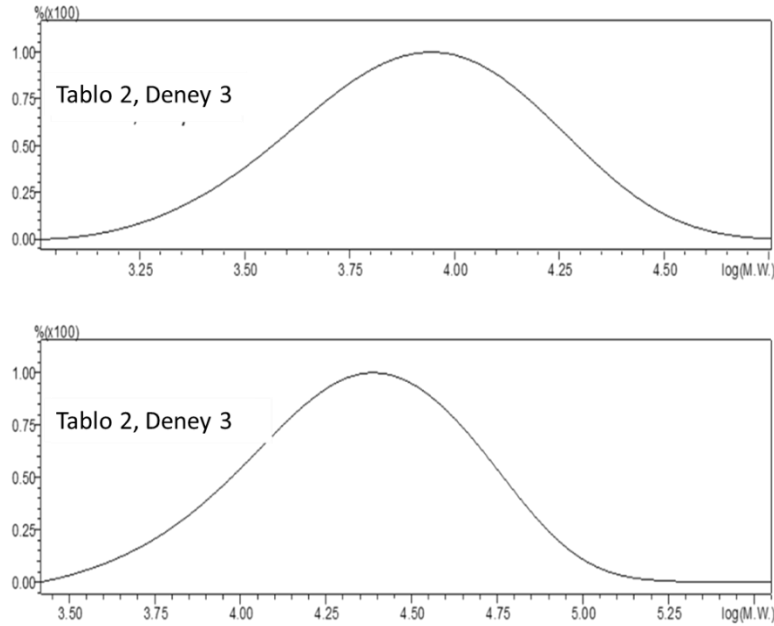
MF polimeri, DF polimerini oluşturmak için rutenyum alkiliden türleri ile ikinci bir metatez reaksiyonuna girebilir. B yolunda (Şekil 29), sterik olarak engellenmemiş zincir transfer ajanı, rutenyum alkiliden türlerini oluşturur. Mono fonksiyonlaştırılmış büyüme adımıdaki polimer;

1) CNF'yi oluşturmak için RCM'ye girebilir veya

2) MF ve DF'yi oluşturmak için bir zincir transfer ajanı ile çapraz metatez reaksiyonuna girebilir.

MF bileşiği, doğrusal non-fonksiyonel polisiklookten (LNF) oluşturmak için ikincil çapraz metatez reaksiyonuna girebilir. Rutenyum hidrür türlerinin varlığında, MF COE izomerleşmiş mono fonksiyonel (IMF) polisiklookten üretebilirken, LNF de istenmeyen izomerleşmiş doğrusal non-fonksiyonel (ILNF) polisiklookten üretebilir. Sterik engelli olmayan bir zincir transfer ajanı olarak metil-10-undesenoat (MU) göz önüne alındığında, reaksiyon baskın olarak B yolunu tercih eder. Şekil 29 'da da belirtildiği gibi, doğrusal non-fonksiyonel LNF polisiklookten ve siklik non-fonksiyonel polisiklookten (CNF) oluşumu kaçınılmazdır.

Polimerlerin SEC izlerinde görülen simetrik pikler, polimer karışımının benzer M_n değerlerine sahip polimer zincirlerinden oluştuğunu göstermiştir (Çizelge 6). M_n (NMR) ve M_n (SEC) arasındaki farklılıkların, sentezlenmiş polisiklookten türevlerinin hidrodinamik hacimlerinin (MF, DF, NF, CNF) SEC analizinde standart olarak kullanılan polimetilmetakrilattan (PMMA) farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

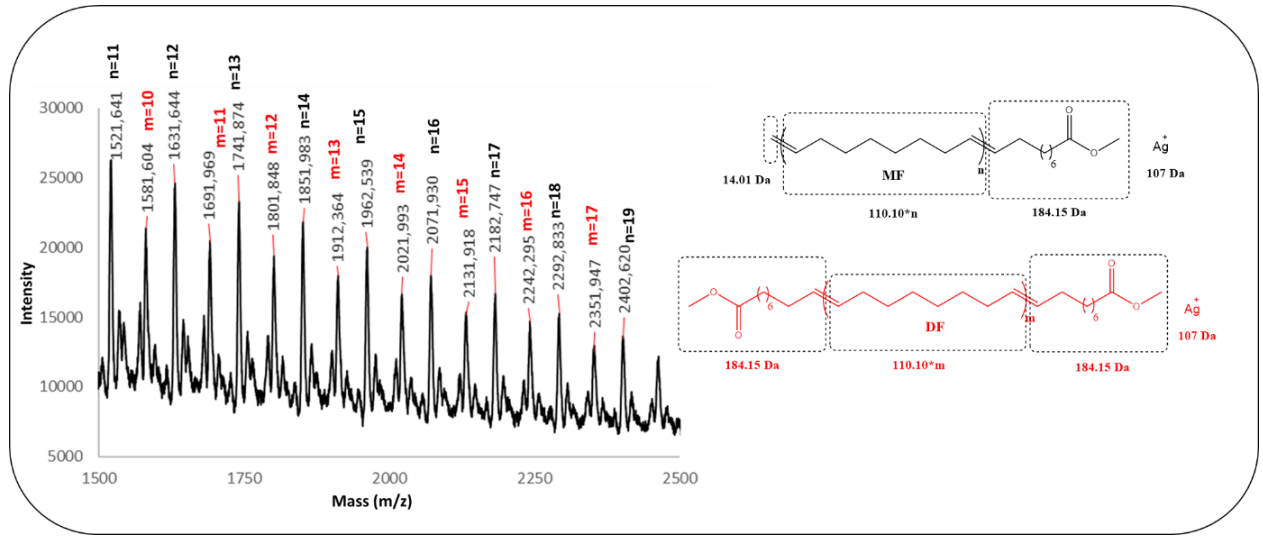


Çizelge 6. Seçilmiş polimerlerin SEC kromatogramları

Saflaştırma sorunları nedeniyle CNF ve LNF miktarları ilk aşamada belirlenememiştir. Bununla birlikte, MF ve DF bileşiklerinin imidazol gruplarıyla polimerizasyon sonrası modifikasyonunun ardından, polimerik karışımın silika jel

afinitesinin artacağını ve böylelikle ayırma yöntemini kolaylaştıracağı düşünülmektedir. Bu ayrıştırma sürecinin detayları ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

Detaylı son grup analizi MALDI-ToF kütle spektrometrisi (MS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler, iyonizasyon ajanı olarak gümüş (I) trifloroasetik asit ve ana matriks olarak trans-2- [3- (4-tert-bütilfenil) -2-metil-2-propeniliden] malononitril (DCTB) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlgili polimerin MALDI-ToF MS analizi (Tablo 2, Deney 3) Çizelge 7’de verilmiştir.

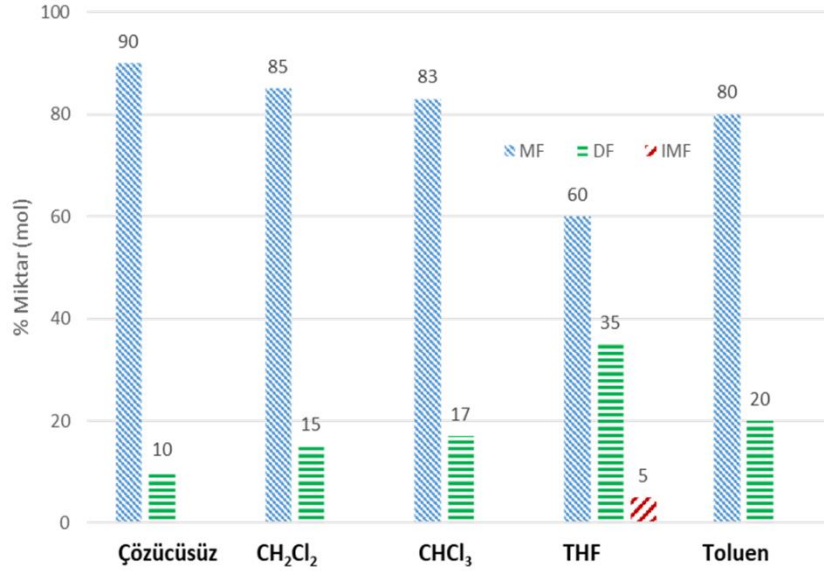


Çizelge 7. MU son grubu içeren COE polimerinin MALDI-ToF kütle spektrumu (Tablo 2, Deney 4)

Pikler, Çizelge 7’de verilen son grupların kütle kesirleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Son grupların kütlesi; -CH₂ grubu kütlesi (14.01 Da), MU kütlesi (184.15 Da) ve gümüş (I) iyonu (107.0 Da) kütlesi, seçilen kütle pikinden çıkarıldı (Şekil 4, 2182.7 Da piki). Polimerizasyon derecesi (n), kalan kütle değerinin tekrar eden sikloktan monomer birim kütlesine (110.10 Da) bölünmesiyle hesaplanmıştır. Polimerin MF ve DF içeriğine ek olarak, numunede çıkan küçük pikler CNF veya LNF polimerlerinin varlığı ile ilişkilendirilmiştir (Ayrıntılı şekil Ek kısmında verilmiştir).

4.3. Çözücü Seçim Deneyleri

Çözücü türünün, ürün dağılımı üzerindeki etkilerinin araştırmak için, ROMP/CM reaksiyonları 40 °C'de (M_{COE} : 0.6 M) COE/MU/G1 mol oranı olarak 500/10/1 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ROMP/CM reaksiyonları CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, toluen, THF ve çözücüsüz ortam içerisinde gerçekleştirilmiştir (Çizelge 8).



Çizelge 8. ROMP / CM reaksiyonlarında çözücü seçiciliği

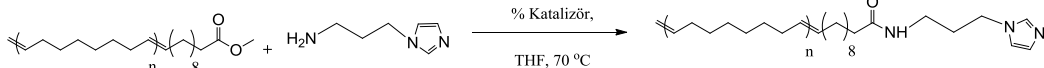
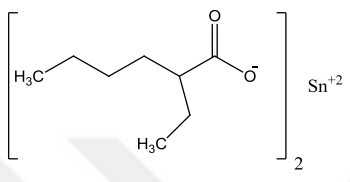
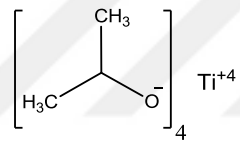
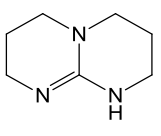
Çizelge 8'de görülebileceği gibi, ROMP/CM reaksiyonlarında G1 katalizörü kullanıldığında izomerizasyon engellenmiştir. Reaksiyon, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, toluen veya çözücüsüz ortamlarda gerçekleştirildiğinde ürün dağılımında önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. THF'deki ROMP/CM reaksiyonlarında eser miktarda izomerizasyon ürünü (%5 IMF) oluştuğu saptanmıştır.

4.4. Ester son grubu içeren poli (COE) türevinin aminoliz reaksiyonları ile modifikasyonu

Ester fonksiyonel grubu ile içeren polisiklooktenin aminoliz reaksiyonları ile modifikasyon deneylerinde üç farklı katalizör; $Sn(Oct)_2$, $Ti(OiPr)_4$ ve triazobisiklodesen (TBD) kullanılmıştır. Optimum reaksiyon koşulları, çözücü türü, katalitik yükleme, amin/ester oranı gibi reaksiyon parametreleri üzerinden araştırılmıştır. Elde edilen modifikasyon ürünlerinden mono imidazol fonksiyonel Mod-MF polisiklookten, bis

imidazol fonksiyonel mod-DF polisiklookten olarak adlandırılmıştır. Sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir.

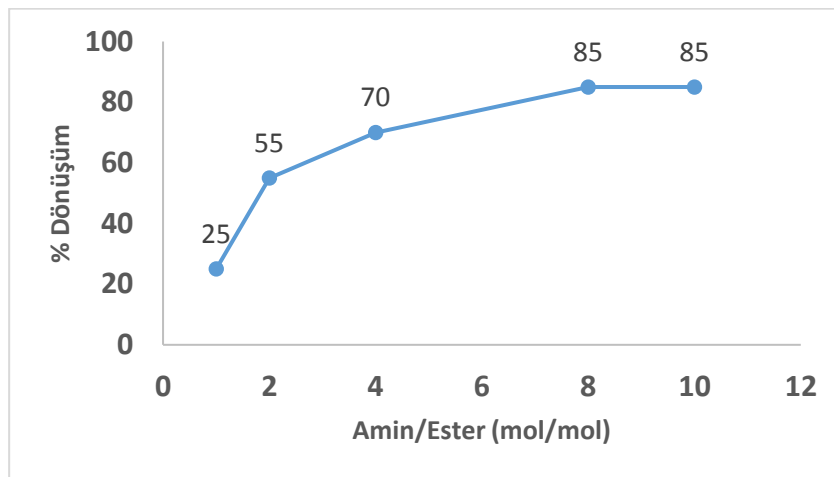
Tablo 3. Aminoliz Reaksiyonları ile MF ve DF COE Polimerlerinin Modifikasyonu

				
Deney ^a	Katalizör	%Katalizör ^b	Çözücü	%Dönüşüm ^c
1	 Sn(Oct) ₂	5	THF	52
2		5	THF/DMF (1/1)	25
3		10	THF	60
4		10	THF/DMF (1/1)	40
5		20	THF	85
6		20	THF/DMF (1/1)	45
7	 Ti(OiPr) ₄	5	THF	50
8		5	THF/DMF (1/1)	23
9		10	THF	60
10		10	THF/DMF (1/1)	40
11		20	THF	80
12		20	THF/DMF (1/1)	50
13	 (TBD)	5	THF	50
14		5	THF/DMF (1/1)	22
15		10	THF	65
16		10	THF/DMF (1/1)	48
17		20	THF	85
18		20	THF/DMF (1/1)	55

a: Tüm reaksiyonlar, azot atmosferi altında cam Schlenk reaktörlerinde gerçekleştirilmiştir. Detaylar için deney bölümüne bakınız. **b:** 1- (3-aminopropil) imidazol molüne göre **c:** 1.66 ppm'de -OCH₃ (reaksiyona girmemiş) sinyallerini ve 4.01 ppm'de görünen imidazol pikini (-CH₂-im) integre ederek ¹H NMR kullanılarak belirlendi.

İlk olarak, diğer reaksiyon parametrelerinin araştırılmasından önce, optimum 1-(3-aminopropil) imidazol/ester (mol/mol) oranı belirlenmiştir. Ester grubu başına aminin mol/mol oranı 10/1, 8/1, 4/1, 2/1 ve 1/1 (amin/ester mol/mol) oranları kullanılarak incelenmiştir (Çizelge 9). Bütün reaksiyonlar önceden belirlenmiş reaksiyon koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (THF, 70 ° C, 24 saat, % 20 TBD). Dönüşüm değeri, reaksiyona girmeyen ester grubuna ait 3.66 ppm'de çıkan ve –OCH₃ sinyalinin imidazol halkasına ait 4.01 ppm'de çıkan (-im-CH₂-) sinyallerine ait değerinin integrasyon değerleri kullanılarak belirlenmiştir (Çizelge 10).

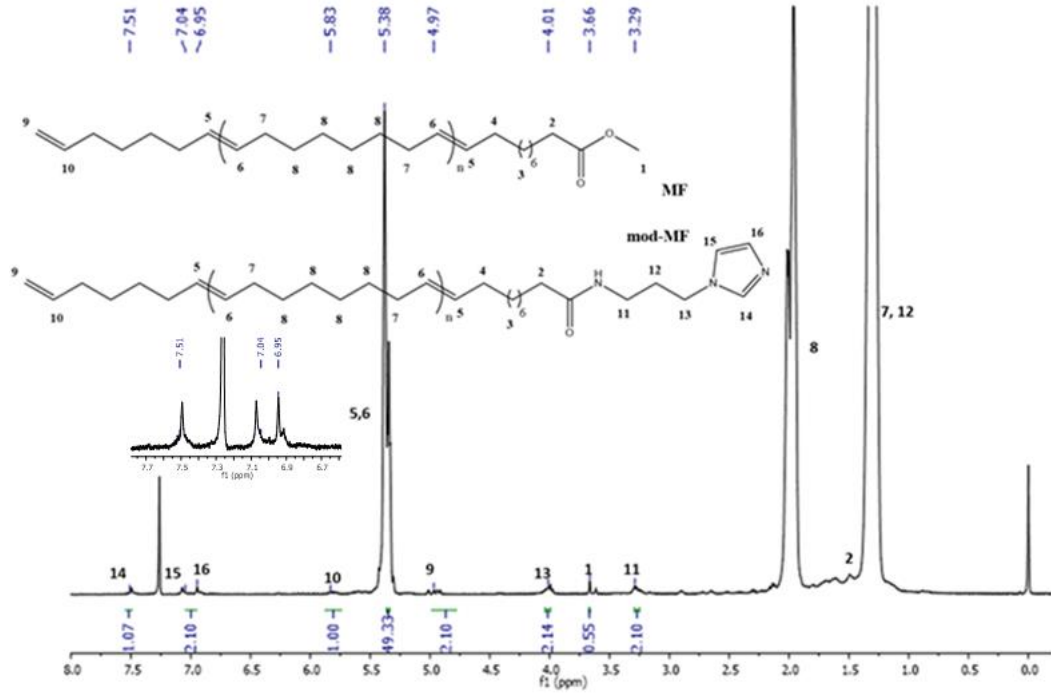
Dönüşüm değerinin, aynı yöntem ile 1/1 (mol/mol) amin/ester oranında nispeten düşük (%25) olduğu gözlemlendi. Bu oran arttıkça ester gruplarının dönüşümü sürekli olarak artmış ve 8/1 amin/ester oranında bir doğrusallığa ulaşmıştır. Yapılan deneylerden optimum amin/ester oranı 8/1 olarak seçilmiş ve daha sonraki reaksiyonlarda kullanılmıştır.



Çizelge 9. Aminoliz reaksiyonları için optimum amin/ester (mol/mol) oranı

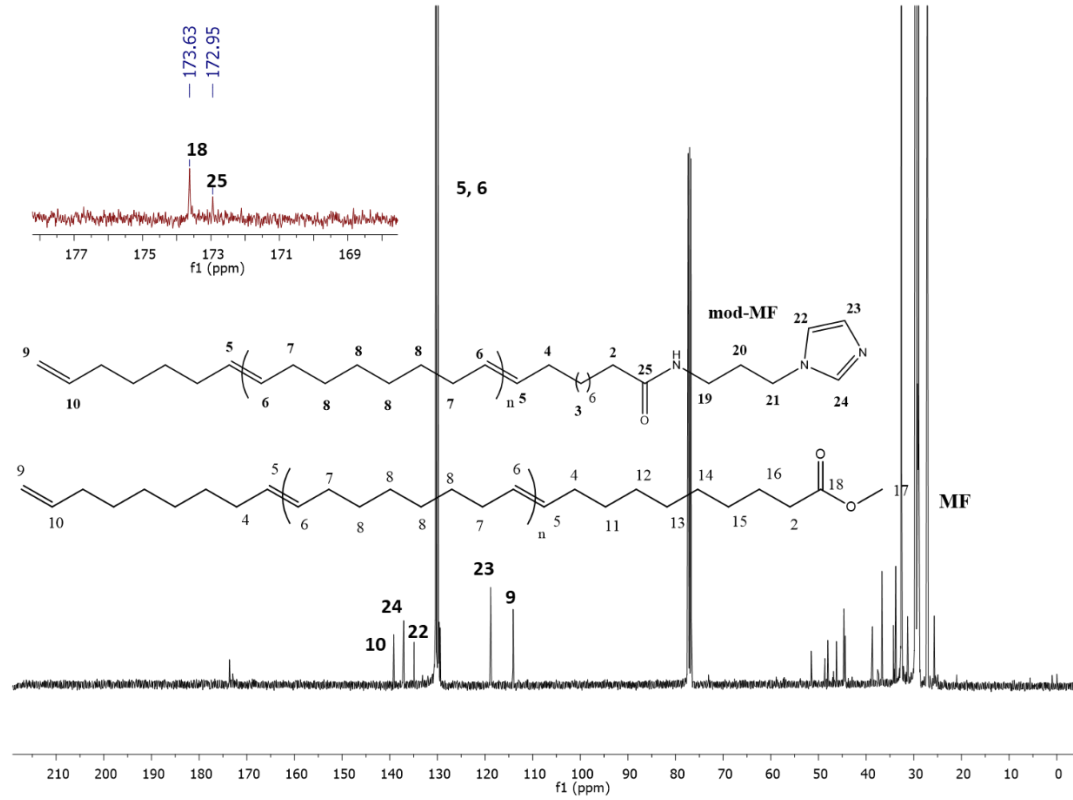
Aminoliz reaksiyonlarında en önemli parametrelerden biri çözücü seçimidir. Çözücü, polimeri tamamen çözmeli ve reaktantlara (aminler) karşı inert olmalıdır. Optimum reaksiyon koşulları altında yürütülen aminoliz reaksiyonunda tetrahidrofuran (THF)/dimetilformamit (DMF) (hacim/hacim:1/1) karışımı kullanıldığında ester gruplarının dönüşüm değeri önemli ölçüde azalmıştır. DMF tek başına 70 °C'deki aminoliz reaksiyonlarında kullanıldığında, DMF içinde polimerin sınırlı oranda çözünmesi nedeniyle istenen ürüne sadece %5 oranında dönüşüm sağlanmıştır.

Toplam verim ve dönüşme oranlarını arttırmak için, DMF/THF karışımı kullanılarak modifikasyon reaksiyonları 120°C'de gerçekleştirilmiştir. 120°C'de 24 saatlik reaksiyon süresinin sonunda, maksimum %10'luk bir dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Polisiklooktenin DMF içindeki kısmi çözünürlüğü, düşük dönüşüm değerlerine neden olmaktadır. Tablo 3'de test edilen çözücü sistemleri arasından modifikasyon reaksiyonları için en uygun çözücünün THF olduğu anlaşılmıştır. Çeşitli reaksiyon koşulları altında Sn(Oct)₂, TBD ve Ti(OiPr)₄ katalizörler ile yapılan polimerizasyon sonrası modifikasyon deneylerinde reaksiyon süresinin on ikinci saatinde sırasıyla %85, %85 ve %80 maksimum dönüşüm değerlerine ulaşmışlardır. Modifiye edilmiş polimerin ¹H NMR spektrumu Figür 6'da verilmiştir.



Çizelge 10. Mod-MF ve mod-DF COE polimer karışımının ¹H NMR spektrumu (Tablo 3-Deney 17)

İmidazol son grubunun varlığı, ¹H NMR analizinde 7.51 (s, 1H), 7.04 (d, 2H) ve 6.95 (d, 1H) ppm görünen imidazol halkasının sinyalleri ile belirlenmiştir (Çizelge 10). Spektrumda, 4.0 ppm'de (-CH₂-im) ve 3.29 ppm'de (-CH₂-NH-) gözlenen sinyaller 1-(3-aminopropil) imidazol grubuna ait diğer sinyallerdir.



Çizelge 11. Mod-MF ve mod-DF COE polimer karışımının ^{13}C NMR spektrumu
(Tablo 3-Deney 17)

Modifiye polimer numunesinin ^{13}C NMR spektrumu (Çizelge 11) amit grubunun ($-\text{NH}-\text{C}=\text{O}-$, 173.63 ppm) yanı sıra reaksiyona girmemiş ester gruplarının ($-\text{C}=\text{O}$, 172.95 ppm) varlığını da göstermektedir. Vinil son grubu karbon sinyallerine (114.10 pm ve 139.20 ppm) ek olarak, 137.14 ppm'de (C24 olarak etiketlenmiş), 134.90 ppm'de (C22 olarak etiketlenmiş) ve 118.82 ppm'de (C23 olarak işaretlenmiş) imidazol halka karbon sinyalleri gözlenmiştir.

MALDI-ToF MS analizi sonuçları iki ayrı polimerin (MF ve DF) oluşumunu göstermektedir (Çizelge 13). Pikler, Çizelge 13'te verilen son grupların kütle değerleri kullanılarak yorumlanmıştır. Son grupların kütlesi; $-\text{CH}_2$ grubu (14.01 Da), imidazol son grubu ile sonlandırılmış polimerin kütlesi (277.22 Da) ve gümüş(I) iyonu (107.0 Da) kütlesi, MF için seçilen kütle değeri pikinden çıkarılmıştır. Polimerizasyon derecesi (n), kalan kütle değerinin tekrar eden siklookten monomerinin kütlesine (110.10 Da) bölünmesiyle hesaplanmıştır. Her iki zincir sonunda imidazol grubu taşıyan mod-DF

Chemical structures and mass values for the polymer components:

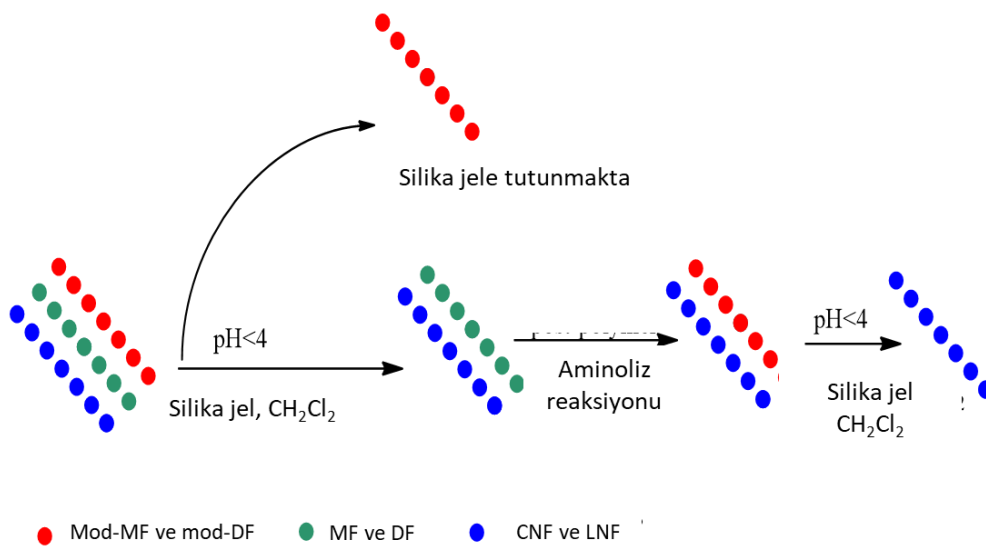
- MF-Mod** (blue structure): 14.01 Da, 110.10 Da, 277.22 Da * m
- DF-Mod** (green structure): 277.22 Da, 110.10 Da * n, 277.22 Da
- Ag⁺** ion: 107.0 Da

Mass spectrum showing intensity (%) versus mass (m/z). The spectrum displays a series of peaks corresponding to the polymer components, labeled with numbers 10 through 22, indicating the mass of the repeating units. The x-axis ranges from 1000 to 3500 m/z, and the y-axis shows intensity from 800 to 12800.

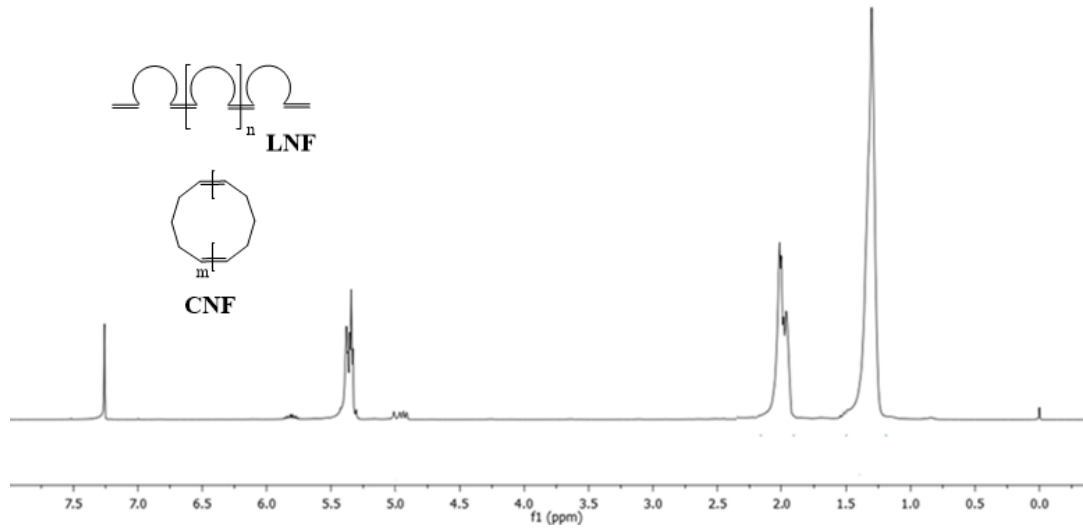
38

4.5. CNF-LNF COE polimerinin Ayrılması

Modifikasyon reaksiyonunun ardından fonksiyonel grup içermeyen siklik ve lineer COE polimer (CNF-LNF) miktarının belirlenmesi için kolon kromatografisi yapılmıştır. MF ve DF COE'ye oranla daha yüksek silika jel afinitesine sahip olan mod-MF ve mod-DF COE, çözücü olarak CH_2Cl_2 kullanıldığında pH 4.0 ortamında silika jel üzerinde kalmıştır. Ortam asitliği HCl (1M'lık dietil eter içinde) kullanılarak ayarlanmıştır. (Şekil 30). Ayırma işlemi için 50 mg polimer örneği ($M_n(\text{NMR})$: 1300 Da) 1 ml CH_2Cl_2 içerisinde çözünmüştür. Daha sonra 10 g silika jel kolon içerisine yerleştirildikten sonra kolondan çıkan çözücünün pH değeri 4 olana kadar HCl (Et_2O içerisinde 1M) içeren CH_2Cl_2 ile yıkanmıştır. Sonrasında polimer çözeltisi kolondan geçirilmiş ve polimer çıkışı bitene kadar çözücü geçirilmeye devam edilmiştir. Kolondan çıkan çözücü içerisinde polimerin kalıp kalmadığı SEC analizleriyle kontrol edilmiştir. İlk aşamada, ayırma öncesi, polimer karışımı ana bileşen olarak MF, mod-MF ve CNF/LNF içermektedir. İlk ayırma sonrası mod-MF ve mod-DF bileşenleri kolona tutunurken çözücü ile birlikte MF, DF ve CNF/LNF bileşenlerinin ayrıldığı ^1H NMR analizleriyle belirlenmiştir. Ayrılan polimer karışımından CNF/LNF'nin ayrılması için polimer karışımı optimum aminoliz reaksiyon koşullarında tekrar modifiye edilmiştir. Yukarıda verilen ayırma işlemi tekrar edildikten sonra ^1H NMR analizleri CNF/LNF'nin başarıyla ayrıldığını göstermektedir (Çizelge 13). LNF-CNF karışımının SEC kromatogramları (Çizelge 14) ve ayrıntılı Tablo (Tablo 4) aşağıda verilmiştir.



Şekil 30. CNF/LNF COE polimerlerinin silika jel ile karışımdan ayrılması

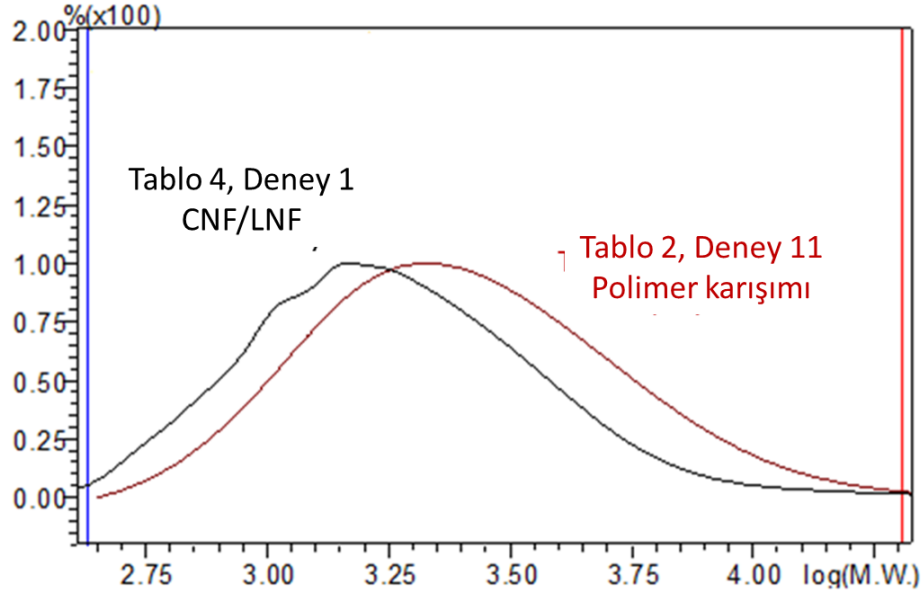


Çizelge 13. Ayrılan CNF/LNF COE polimer karışımının ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

Çizelge 13 'te da görüldüğü gibi metil-10-undesenoat grubunun $-\text{OCH}_3$ grubundan kaynaklı 3.66 ppm'de çıkan tekli pik kaybolmuştur. 5.80-5.82 ve 4.90-4.98 ppm arasında çıkan vinil son grup sinyalleri ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) LNF varlığını ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra mevcut spektrum CNF ve LNF miktarlarını ayrı ayrı belirlemekte yetersizdir. Zira olefinik proton sinyalleri üst üste çakışmaktadır. SEC analizleri THF içerisinde kaydedilmiştir. Saflaştırma öncesi ve saflaştırma sonrası SEC kromatogramları aşağıda kıyaslanmıştır.

Tablo 4. Polimer karışımının silika jel ile ayrılması

Polimer Karışımı					NF	
Mn (Da) (SEC)	Mn (Da) (NMR)	$\bar{M}_w$ (M_w/M_n)	MF +DF (ağırlıkça %)	NF (CNF+LNF) (ağırlıkça %)	Mn (Da) (SEC)	$\bar{M}_w$ (M_w/M_n)
1900	1300	1.3	80	20	1500	1.4



Çizelge 14. CNF/LNF COE polimer karışımının SEC kromatogramı

Tablo 4’de görüldüğü üzere polimer karışımının kütlece %20’si fonksiyonel grup içermeyen (CNF ve LNF) polisiklookten bileşiğinden oluşmaktadır. Ne yazık ki yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin bu metot ile saflaştırılması mümkün olmamıştır. Bu nedenle tek bir örnek üzerinde CNF/LNF miktar tayini yapılmıştır.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında polimerik ligand öncüsü olarak kullanılabilecek imidazol son grubu içeren polisiklookten türevleri sentezlenmiştir. Bu hedef doğrultusunda halka açılım metatez polimerizasyon (ROMP)/çapraz metatez (CM) reaksiyonlarından faydalanılmıştır. Zincir transfer ajanı (CTA), aynı zamanda çapraz metatez reaktantı olarak metil-10-undesenoat (MU) kullanılarak birinci nesil Grubbs katalizörü (G1) varlığında siklookten (COE) monomeri başarıyla polimerleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda ana ürün olarak ester son grubu içeren mono-fonksiyonel polisiklookten (MF) türevi elde edilmiştir. ROMP/CM reaksiyonlarında yan ürün olarak bis ester fonksiyonel grubu içeren (DF) polisiklookten oluşmuştur. Kaçınılmaz olarak eser miktarlarda siklik non-fonksiyonel (CNF) polisiklookten ve doğrusal non-fonksiyonel (LNF) polisiklookten türevleri de oluşmuştur. İstenmeyen olefin izomerizasyon reaksiyonları, N-heterosiklik karben ligandlarını taşıyan ikinci nesil Grubbs katalizörleri yerine birinci nesil Grubbs katalizörü kullanılarak önlenmiştir. Çözücü seçiciliği ve katalizör tarama deneylerinin sonuçları değerlendirilerek optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Optimum koşullar altında (COE/MU/G1: 500/10/1 (mol/mol/ mol), 40 °C, çözücüsüz ortam) ana ürün (%90 dönüşümle) olarak mono ester fonksiyonel son grubu içeren polisiklookten bileşiğinin olduğu gözlenmiştir. Polimerizasyon sonrası yapılan aminoliz modifikasyon reaksiyonlarında triazabisiklodesen (TBD) katalizörü varlığında ve THF içerisinde %85'lik bir dönüşüm değeri ile imidazol fonksiyonel son grubu içeren polisiklookten bileşikleri elde edilmiştir. Çalışmanın sonunda imidazol son grubu içeren polisiklooktenlerin sentezi için literatürde daha önce rapor edilmemiş yeni bir metot geliştirilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Bielawski, C. W., Grubbs, R. H., Living Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Progress in Polymer Science*. 32, 1–29 , **2007**.
- [2] Schrock, R. R., Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3748–3759, **2006**
- [3] Chatterjee, A. K., Choi, T. L., Sanders, D. P., Grubbs, R. H., A General Model for Selectivity in Olefin Cross Metathesis, *Journal of American Chemical Society*, 125, 11360–11370, **2003**
- [4] Hong, S. H., Sanders, D. P., Lee, C. W., Grubbs, R. H., Prevention of Undesirable Isomerization During Olefin Metathesis, *Journal of American Chemical Society*, 127, 17160–17161, **2005**.
- [5] Sauty, N. F., Silva, L. C., Schulz, M. D., Few, C. S., Wagener, K. B. Acyclic Diene Metathesis Polymerization and Precision Polymers, *Applied Petrochemical Research*, 4, 225–233, **2014**.
- [6] Oppner, K. L., Wagener, K. B., ADMET: Metathesis polycondensation, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49, 821–831, **2011**.
- [7] Gestwicki, J. E., Cairo, C. W., Strong, L. E., Oetjen, K. A., Kiessling, L. L., Influencing Receptor-Ligand Binding Mechanisms with Multivalent ligand architecture, *Journal of American Chemical Society*, 124, 14922–14933, **2002**.
- [8] *Handbook of Metathesis* (Ed.: R. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [9] Fogg, D. E. & Foucault, H. M. *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (**2007**). doi:10.1016/B0-08-045047-4/00163-1
- [10] Schrock, R. R., Hoveyda, A. H., Molybdenum and Tungsten Imido Alkylidene Complexes as Efficient Olefin-Metathesis Catalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 4592–4633, **2003**.
- [11] Schrock RR. In: Fürstner A, editor. Alkene metathesis in organic synthesis. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag;1, **1998**.
- [12] Schrock RR. In: Imamoglu Y, editor. *Metathesis polymerization of olefins and polymerization of alkynes*. NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers;1, 357, **1998**.

- [13] Schrock, R. R. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyzed by Well-Characterized Transition-Metal Alkylidene Complexes, *Account of Chemical Research*, 23, 158–165, **1990**.
- [14] Feldman J, Schrock RR. Recent Advances in the Chemistry of “d⁰” Alkylidene and Metallacyclobutane Complexes, *Progress in Inorganic Chemistry*, 39, 1-74, **1991**.
- [15] Mahanthappa, M. K., Bates, F. S., Hillmyer, M. A., Synthesis of ABA triblock copolymers by a tandem ROMP-RAFT strategy, *Macromolecules* 38, 7890–7894, **2005**.
- [16] Vehlow K, Wang D., Buchmeiser M. R., Blechert S., Alternating Copolymerizations Using a Grubbs-Type Initiator with an Unsymmetrical, Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligand, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 2615–2618, **2008**.
- [17] Deshmukh, P. H., Blechert, S., Alkene Metathesis: The Search for Better Catalysts. *Dalton Transactions*, 1, 2479-2491, **2007**.
- [18] Grubbs, R. H., Olefin metathesis, *Tetrahedron*, 60, 7117–7140, **2004**.
- [19] Gallivan, J.P., Jordan, J.P., Grubbs, R.H., A neutral, water-soluble olefin metathesis catalyst based on an N-heterocyclic carbene ligand, *Tetrahedron Letters*, 46, 2577–2580, **2005**.
- [20] Schürer, S. C., Gessler, S., Buschmann, N., Blechert, S., Synthesis and Application of a Permanently Immobilized Olefin-Metathesis Catalyst, *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 3898–3901 **2000**.
- [21] Nguyen, S. B. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H., Ziller, J. W., Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Norbornene by a Group VIII Carbene Complex in Protic Media, *Journal of the American Chemical Society* 114, 3974–3975, **1992**.
- [22] Grubbs R. H. *Handbook of metathesis*, vol. 1e3. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; **2003**.
- [23] Scholl, M., Trnka, T. M., Morgan, J. P. & Grubbs, R. H. Increased Ring Closing Metathesis Activity of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Imidazolin-2-ylidene Ligands, *Tetrahedron Lett.* 40, 2247–2250, **1999**.
- [24] Bielawski, C. W., Grubbs, R. H., Highly Efficient Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-Heterocyclic

Carbene Ligands, *Angewandte Chemie - International Edition*, 39, 2903–2906, **2000**.

[25] Trnka, T. M., Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-heterocyclic Carbene Ligands, *Journal of American Chemical Society*, 125, 2546–2558, **2003**.

[26] Huang, J., Stevens, E. D., Nolan, S. P., Petersen, J. L., Olefin metathesis-active ruthenium complexes bearing a nucleophilic carbene ligand, *Journal of American Chemical Society*, 121, 2674–2678, **1999**.

[27] Ackermann, L., Fürstner, A., Weskamp, T., Kohl, F. J. & Herrmann, W. A. Ruthenium carbene complexes with imidazolin-2-ylidene ligands allow the formation of tetrasubstituted cycloalkenes by RCM. *Tetrahedron Letters*. 40, 4787–4790, **1999**.

[28] Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W. & Grubbs, R. H. Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1, 3-Dimesityl-4, 5-dihydroimidazol-2-ylidene. *Organic Letters*. 1, 953–956, **1999**.

[29] Love, J. A., Morgan, J. P., Trnka T. M., Grubbs R. H., A Practical and Highly Active Ruthenium-Based Catalyst That Effects the Cross Metathesis of Acrylonitrile, *Angewandte Chemie – International Edition*, 10, 4035–4037, **2002**.

[30] Leitgeb, A., Wappel, J., Slugovc, C. The ROMP toolbox upgraded, *Polymer*, 51, 2927–2946 **2010**.

[31] Choi, T. L., Grubbs, R. H., Controlled living ring-opening-metathesis polymerization by a fast-initiating ruthenium catalyst,. *Angewandte Chemie - International Edition*, 42, 1743–1746, **2003**.

[32] Kingsbury, J. S., Harrity, J. P. A., Bonitatebus, P. J., Hoveyda, A. H. A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst, *Journal of American Chemical Society*, 121, 791–799, **1999**.

[33] Gessler S., Randl S., Blechert S., Synthesis and Metathesis Reactions of a Phosphine-Free Dihydroimidazole Carbene Ruthenium Complex, *Tetrahedron Letters*, 9973–9976, **2000**.

[34] Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L., Hoveyda, A. H. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts, *Journal of American Chemical Society*, 122, 8168–8179 **2000**.

- [35] Vougioukalakis, G. C., Grubbs, R. H., Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts, *Chemical Reviews*, 110, 1746–1787, **2010**.
- [36] Engle, K. M., Origins of Initiation Rate Differences in Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Containing Chelating Benzyldienes, *Journal of American Chemical Society*, 137, 5782–5792, **2015**.
- [37] Randl, S., Gessler, S., Wakamatsu, H., Blechert, S. Highly Selective Cross Metathesis with Acrylonitrile Using a Phosphine Free Ru-Complex, *Synlett*, 0430–0432, **2001**.
- [38] Imhof, S., Randl, S., Blechert, S. Ruthenium Catalysed Cross Metathesis with Fluorinated Olefins, *Chem. Commun.*, 1692–1693, **2001**.
- [39] Bieniek, M. vd. Advanced fine-tuning of grubbs/hoveyda olefin metathesis catalysts: *A further step toward an optimum balance between antinomic properties*. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13652–13653, **2006**.
- [40] Dinger, M. B., Nieczypor, P., ve Mol, J. C., *Adamantyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Ligands in Second-Generation Grubbs-Type Metathesis Catalysts*, *Organometallics*, 5291–5296, **2003**.
- [41] Weskamp, T., Schattenmann, W. C., Spiegler M., Herrmann W. A., A Novel Class of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis, *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 2490–2493, **1998**.
- [42] Vehlow, K., Gessler, S. & Blechert, S. Deactivation of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Through Intramolecular Carbene-Arene Bond Formation, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 8082–8085, **2007**.
- [43] Biagini, S. C. G., Gibson, V. C., Giles, M. R., Marshall, E. L., North, M. Copolymerization of Amino Acid and Amino Ester Functionalized Norbornenes via Living Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46, 7985–7995, **2008**.
- [44] Sutthasupa, S., Sanda, F., Masuda, T. ROMP of Norbornene Monomers Carrying Nonprotected Amino Groups with Ruthenium Catalyst, *Macromolecules*, 42, 1519–1525, **2009**.
- [45] Chance, B. S., Mostafa, A., Nair, A., Hongfa, C., Bazzi, H. S., Charge-Transfer Piperazine-Containing Polymeric Systems via Ring-Opening Metathesis

Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 5034–5043, **2009**.

[46] Ashok Kothapalli, V., Shetty, M., De Los Santos, C., Hobbs, C. E. *Thio-bromo “Click,” Post-Polymerization Strategy for Functionalizing Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP)-Derived Materials*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54, 179–185, **2016**.

[47] Zhao, Y., Chen, J., Zhu, W., Zhang, K., Unique Post-Functionalization Method for ROMP Polymers Based on Triazolinedione Alder-ene Chemistry, *Polymer*, 74, 16–20, **2015**.

[48] Daglar, O., Durmaz, H., Hizal, G., Tunca, U. Post-functionalization of perfluorophenyl ester-functional acyclic diene metathesis polymer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54, 2593–2598, **2016**.

[49] Xu, J., Zhang, H., Wang, L., Chen, M., Luo, D., Postpolymerization Modification of Polynorbornene Side Chains via Tetramethyl Guanidine Promoted Esterification, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54, 3733–3740, **2016**.

[50] Narayanan, A., Maiti, B., De, P., Exploring the Post-Polymerization Modification of Side-Chain Amino Acid Containing Polymers via Michael Addition Reactions, *Reactive&Functional Polymers*, 91–92, 35–42, **2015**.

[51] Gunay, U. S., Demirel, E., Hizal, G., Tunca, U., Durmaz, H. Ring-Opening Reactions of Backbone Epoxidized Polyoxanorbornene, *Reactive&Functional Polymers*, 94, 35–42, **2015**.

[52] Gungor, F. S., Kiskan, B., One-Pot Synthesis of Poly(triazole-graft-caprolactone) via Ring-Opening Polymerization Combined with Click Chemistry as a Novel Strategy for Graft Copolymers, *Reactive&Functional Polymers*, 75, 51–55, **2014**.

[53] Li, Q., Li, W., Zhang, H., Pan, M., Immobilization of Imidazole in Polymer Electrolyte Membranes for Elevated Temperature Anhydrous Applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 382–387, **2012**.

[54] Feng, X., Two Novel Europium Coordination Polymers Based on Fluorine Substituted and Similar Carboxylate Ligands: Syntheses, Structures and Luminescence, *Inorganic Chemistry Communications*, 73, 190–195, **2016**.

- [55] Netalkar, S. P., Netalkar, P. P., Revankar, V. K. Coordination Polymers of Ag(I) Based on Iminocarbene Ligands Involving Metal-Carbon and Metal-Heteroatom Interactions, *Journal of Molecular Structure*, 1108, 458–466, **2016**.
- [56] Abolmaali, S. S., Tamaddon, A. M., Mohammadi, S., Amoozgar, Z., Dinarvand, R., Chemically Crosslinked Nanogels of PEGylated Polyethyleneimine (l-Histidine Substituted) Synthesized via Metal Ion Coordinated Self-Assembly for Delivery of Methotrexate: Cytocompatibility, Cellular Delivery and Antitumor Activity in Resistant Cells, *Material Science and Engineering C.*, 62, 897–907, **2016**.
- [57] Öztürk, B. Ö., Yakut, E., Ak, E., Şehitoğlu, S. K., Imidazole-Substituted ROMP Polymers: Post-Modification of Poly(norbornenediester) Derivatives with Aminolysis Reactions, *Reactive&Functional Polymers*, 111, 22–29, **2017**.
- [58] Maughon, B. R., Grubbs, R. H., Ruthenium Alkylidene Initiated Living Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of 3-Substituted Cyclobutenes, *Macromolecules*, 30, 3459–3469, **1997**.
- [59] Perrott, M. G., Novak, B. M., Living Ring-Opening Metathesis Polymerizations of 3,4-Difunctional Cyclobutenes, *Macromolecules*, 3492–3494, **1995**.
- [60] Noormofidi, N., Slugovc, C., Acid/base-Sensitive Ring-Opening Metathesis Polymers Based on Phenanthroimidazole Dyes, *Macromolecular Chemistry & Physics*, 1093–1100, **2007**.
- [61] Martinez, H., *Functionalized Regio-Regular Linear Polyethylenes from the ROMP of 3-Substituted Cyclooctenes*, *Applied Petrochemical Research*, 5, 19–25, **2015**.
- [62] Yang, D., A Novel Shape Memory Polynorbornene Functionalized with Poly(ϵ -caprolactone) Side Chain and Cyano Group Through Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Polymer* 51, 5100–5106, **2010**.
- [63] Hillmyer, M. A. ve Grubbs, R. H., *Preparation of Hydroxytelechelic Poly(butadiene) via Ring-Opening Metathesis Polymerization Employing a Well-Defined Metathesis Catalyst*, *Macromolecules*, 872–874, **1993**.
- [64] Fraser, C., Hillmyer, M. A., Gutierrez, E. & Grubbs, R. H. *Degradable Cyclooctadiene/Acetal Copolymers: Versatile Precursors to 1,4-Hydroxytelechelic*

Polybutadiene and Hydroxytelechelic Polyethylene. Macromolecules **28**, 7256–7261, **1995**.

[65] Okoth R., Basu A., End-labeled amino terminated monotelechelic glycopolymers generated by ROMP and Cu(I)-catalyzed azide–alkyne cycloaddition, *Beilstein J. Org. Chem.*, **9**, 608-612, **2013**.

[66] Ji S., Hoyer T. R., Macosko C.W., Controlled Synthesis of High Molecular Weight Telechelic Polybutadienes by Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Macromolecules*, **37**, 5485-5489, **2004**

[67] Diallo, A. K., Michel, X., Fouquay, S., Michaud, G., Simon, F., Brusson, J., Carpentier J. F., Guillaume, S. M., α -Trialkoxysilyl Functionalized Polycyclooctenes Synthesized by Chain-Transfer Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Macromolecules* **48**, 7453–7465, **2015**.

[68] Michel X., Fouquay S., Michaud G., Simon F., Brusson J. M., Carpentier J. F., Guillaume S. M., α,ω -Bis(trialkoxysilyl) Difunctionalized Polycyclooctenes from Ruthenium-Catalyzed Chain-Transfer Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Polymer Chemistry*, **7**, 4810-4823, **2016**.

[69] Hilf S., Grubbs R. H., Kilbinger A. F. M., End Capping Ring-Opening Olefin Metathesis Polymerization Polymers with Vinyl Lactones, *Journal of American Chemical Society*, **130**, 11040-11048, **2008**.

[70] Pal S., Kilbinger A. F. M., Functional Metathesis Catalyst Through Ring Closing Enyne Metathesis: One Pot Protocol for Living Hetero-telechelic Polymers, *Journal of American Chemical Society*, **140**, 3181-3185, **2018**.

[71] Annunziata L., Fouquay S., Michaud G., Simon F., Guillaume S. M., Carpentier J. F., Mono- and Di-cyclocarbonate Telechelic Polyolefins Synthesized from ROMP Using Glycerol Carbonate Derivatives as Chain-Transfer Agents, *Polymer Chemistry*, **4**, 1313-1316, **2013**.

[72] Thompson, M. P., Labelling Polymers and Micellar Nanoparticles via Initiation, Propagation and Termination with ROMP, *Polymer Chemistry*, **5**, 1954–1964, **2014**.

[73] Liu, P., Yasir, M., Ruggi, A. & Kilbinger, A. F. M. Heterotelechelic Polymers by Ring-Opening Metathesis and Regioselective Chain Transfer. *Angewandte Chemie - International Edition*, **57**, 914–917, **2018**.

- [74] Jian, H., Leicht, H., Mecking, S., Direct Synthesis of Imidazolium Functional Polyethylene by Insertion Copolymerization, *Macromolecular Chemistry & Physics*, 37, 934-938, **2016**.
- [75] Lee, S. G., Functionalized Imidazolium Salts for Task Specific Ionic Liquids and Their Applications, *Chemical Communications*, 1049-1063, **2006**.
- [76] Hart K. R., Sottos N. R., White S. R., Repeatable Self-healing of An Epoxy Matrix Using Imidazole Initiated Polymerization, *Polymer*, 67, 174-184, **2015**.
- [77] P'Poo S. J., Schanz H-J., Reversible Inhibition/activation of Olefin Metathesis: a Kinetic Investigation of ROMP and RCM Reactions with Grubbs Catalyst, *Journal of American Chemical Society*, 129, 14200-14212, **2007**.
- [78] Czaban, J., Schertzer, B. M., Grela, K., Low Catalyst Loading in Self-Metathesis of 1-Dodecene, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 355, 1997–2006, **2013**.
- [79] Sytniczuk, A., Kajetanowicz, A. & Grela, K. Fishing for the Right Catalyst for the Cross-Metathesis Reaction of Methyl Oleate with 2-methyl-2-butene, *Catalysis Science & Technology*, 7, 1284–1296, **2017**.
- [80] Butilkov, D., Frenklah, A., Rozenberg, I., Kozuch, S., Lemcoff, N. G., Highly Selective Olefin Metathesis with CAAC-Containing Ruthenium Benzylienes, *ACS Catalysis*, 7, 7634–7637, **2017**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Gülşah ÇALIŞGAN
Doğum Yeri: Altındağ
Medeni Hali: Evli
E-posta: calisgangulsah@gmail.com
Adresi: İlkbahar Mah. Sinpaş Altınoran Vadi Konakları C46/10
Oran/ANKARA

Eğitim

Lise: Deneme Lisesi
Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Kimya Anabilim Dalı

Yabancı Dil ve Düzeyi: İngilizce C Seviyesi

İş Deneyimi: Eylül Özel Öğretim Kurumları Kurucu ve Kimya Öğretmeni

Deneyim Alanları: Anorganik kimya ve Polimer kimyası

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi:

TÜBİTAK 1001, Proje No: 215Z220, Bütçe: 264.000 TL

Tezden Üretilmiş Yayınlar:

B. Ö. Öztürk, **G. Çalışgan**, H. Özer, S. Karabulut Şehitoğlu, Imidazole End-functionalized Polycyclooctenes from Chain-transfer Ring-Opening Metathesis Polymerization and Aminolysis reactions, Reactive and Functional Polymers, 126, 63–73, **2018**.

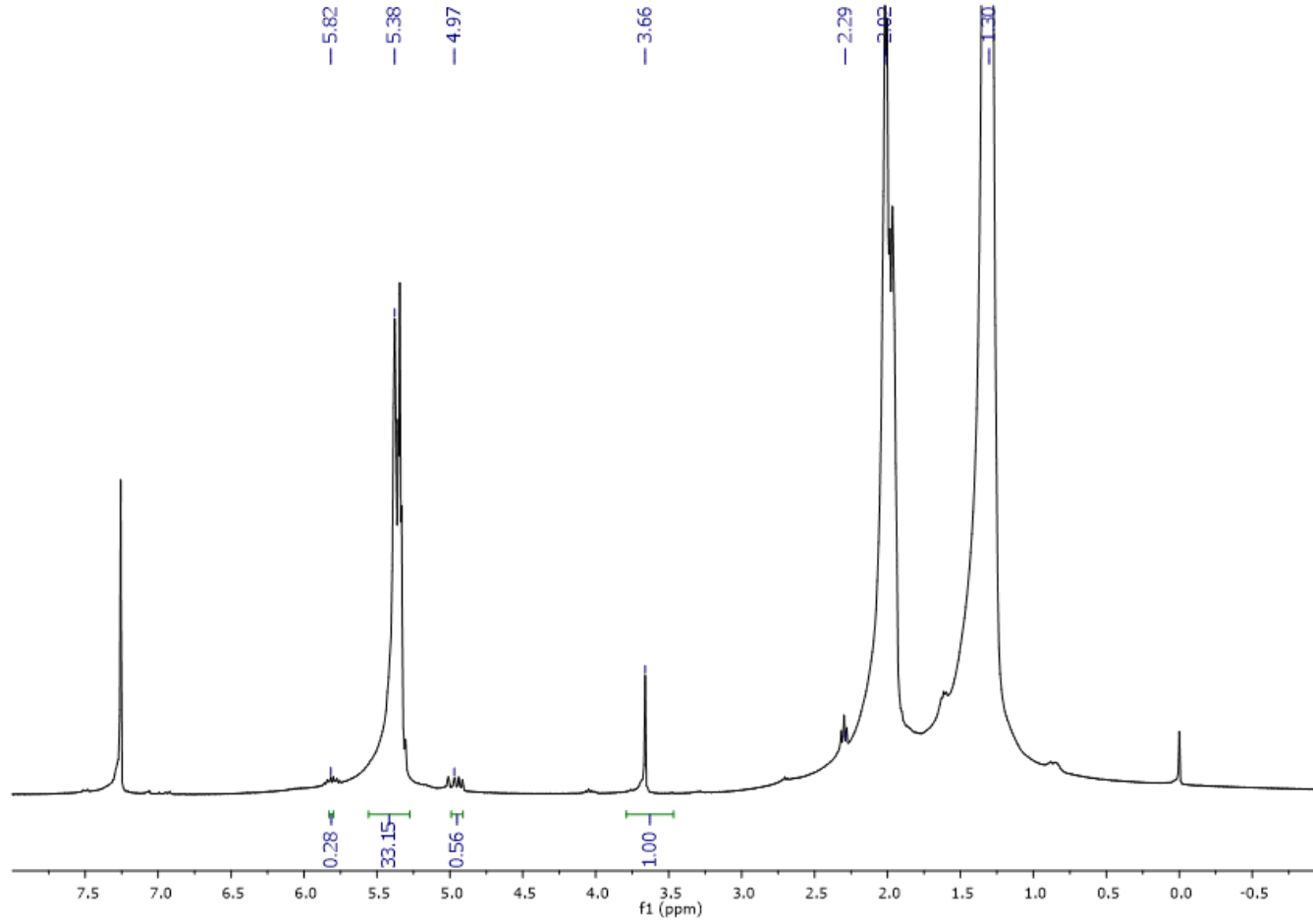
Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar:

Synthesis of poly(cyclooctene) derivatives bearing imidazoleend group by ROMP reaction , Gülşah ÇALIŞGAN, Bengi Özgün ÖZTÜRK, Solmaz KARABULUT

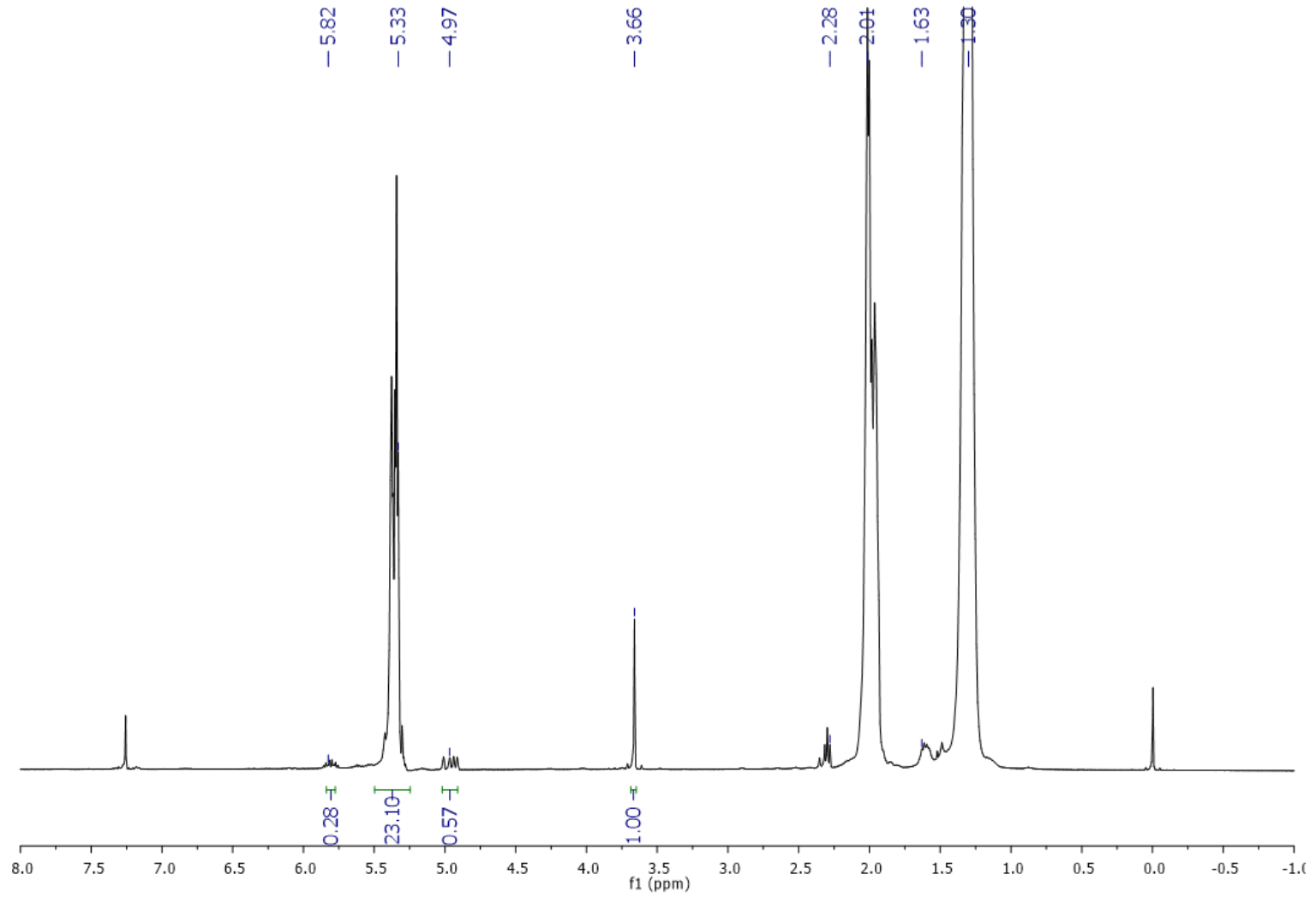
ŞEHİTOĞLU, The 6th National Catalysis Conference (NCC6), 27-30 Nisan 2016,
Bursa-Türkiye



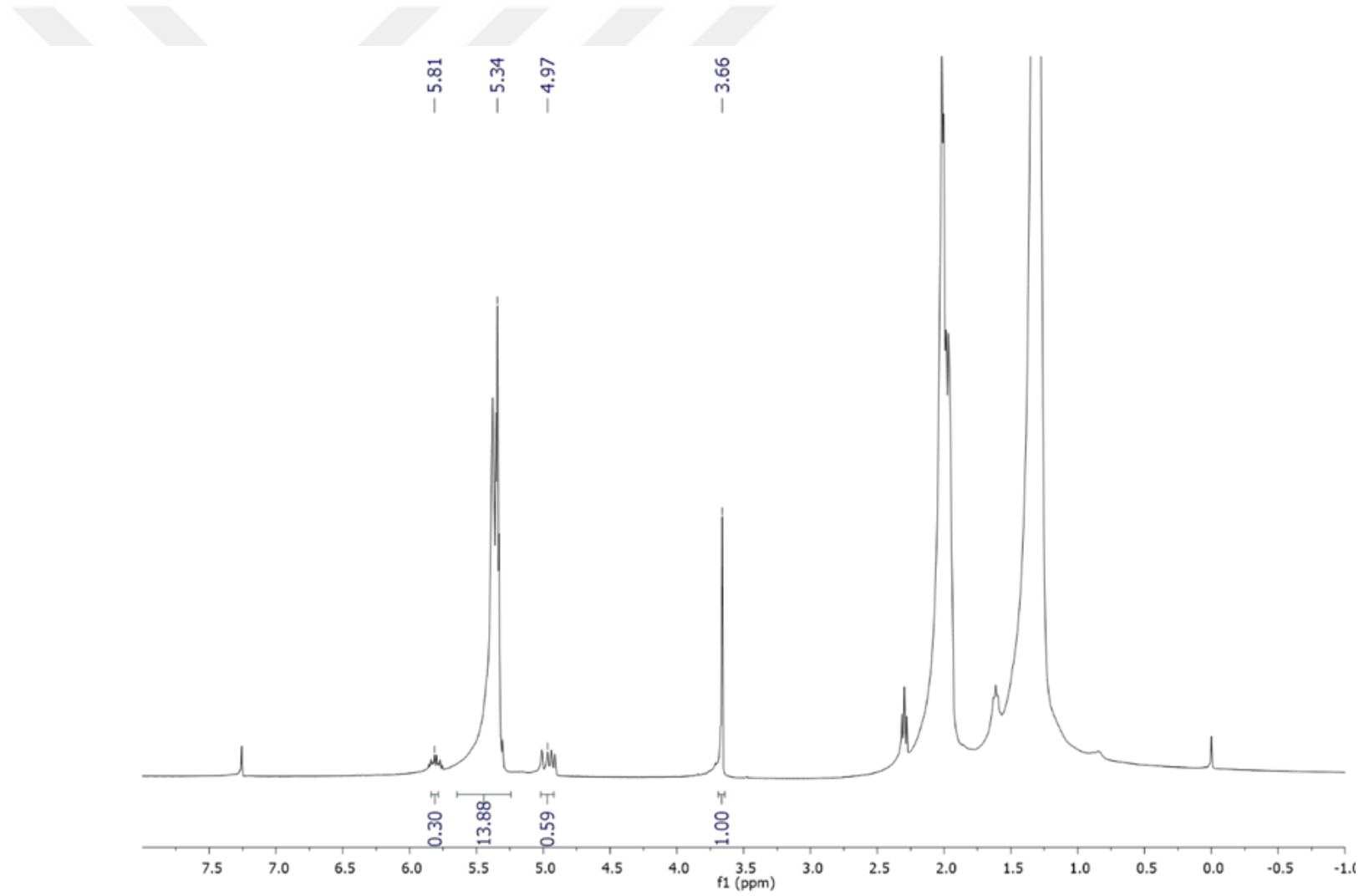
EKLER



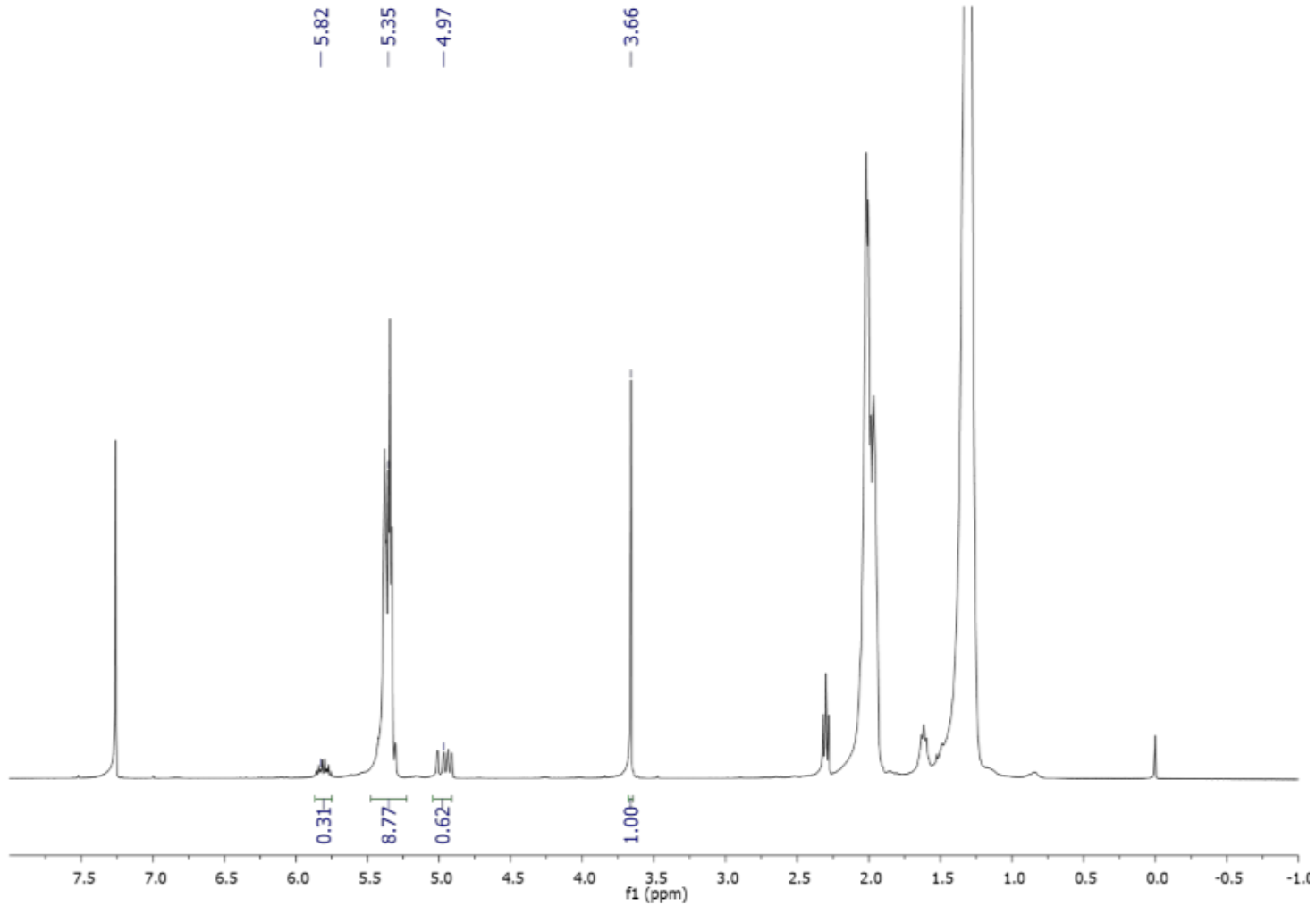
Ek1. COE/MU/G1; 500/5/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 23 °C) spektrumu (Tablo 2, Deney 2, Mn(NMR): 6600 Da, MF %84; DF %16)



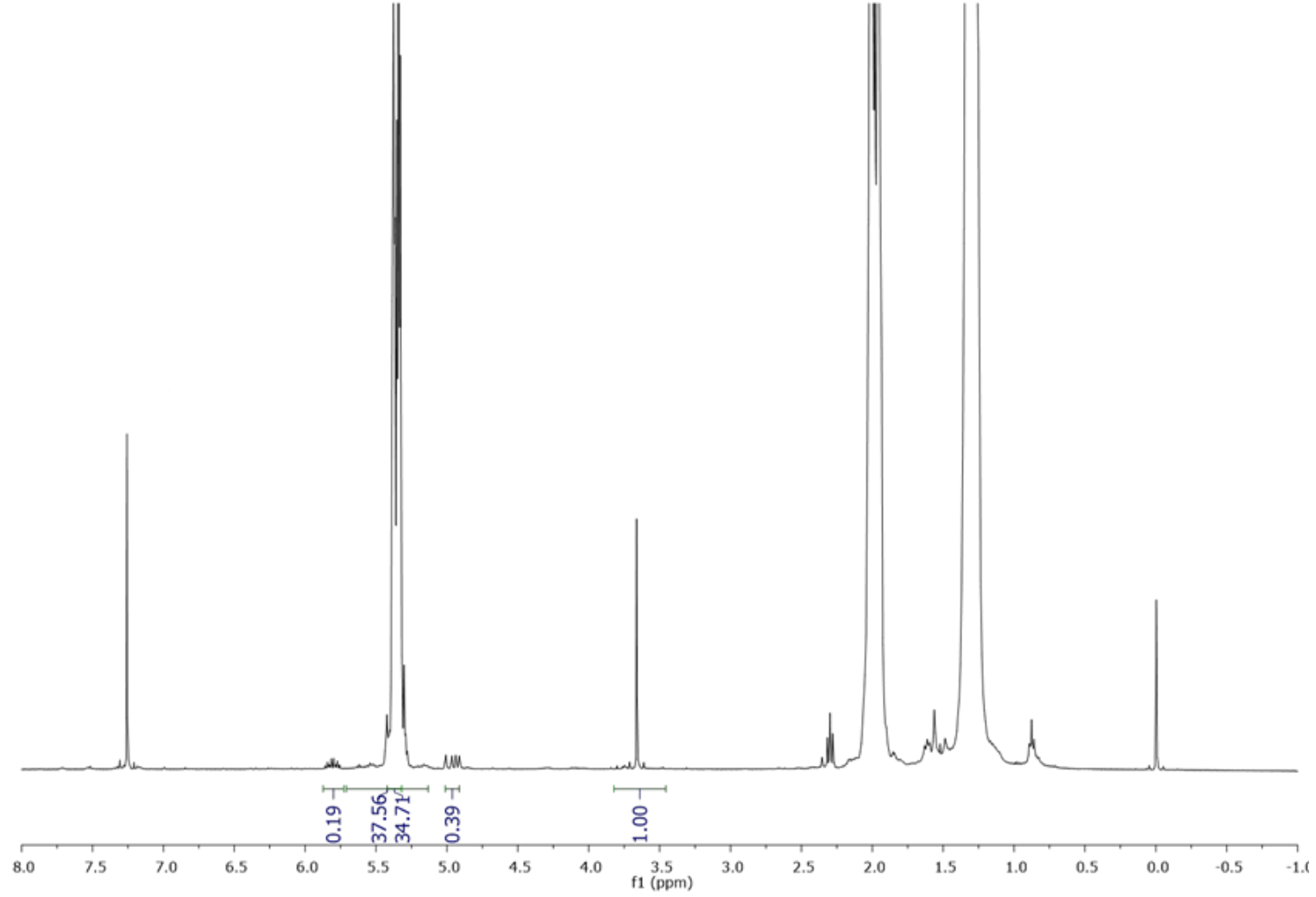
Ek2. COE/MU/G1; 500/10/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23 °C) spektrumu (Tablo 2, Deney 3, Mn: 4650 Da, MF %84; DF %16)



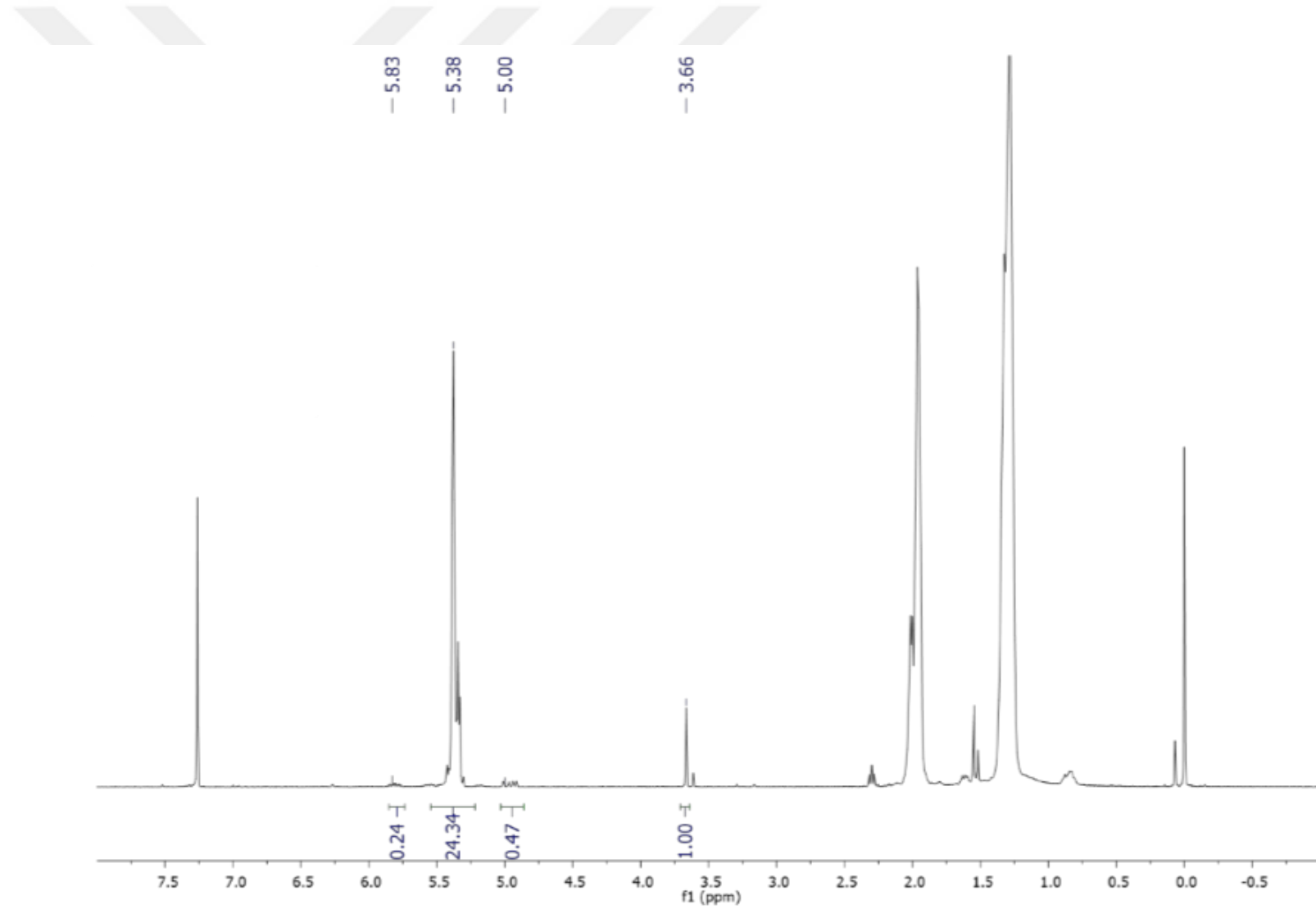
Ek3. COE/MU/G1; 500/20/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23 °C) spektrumu (Tablo 2, Deney 4, Mn: 2800 Da, MF %90; DF %10)



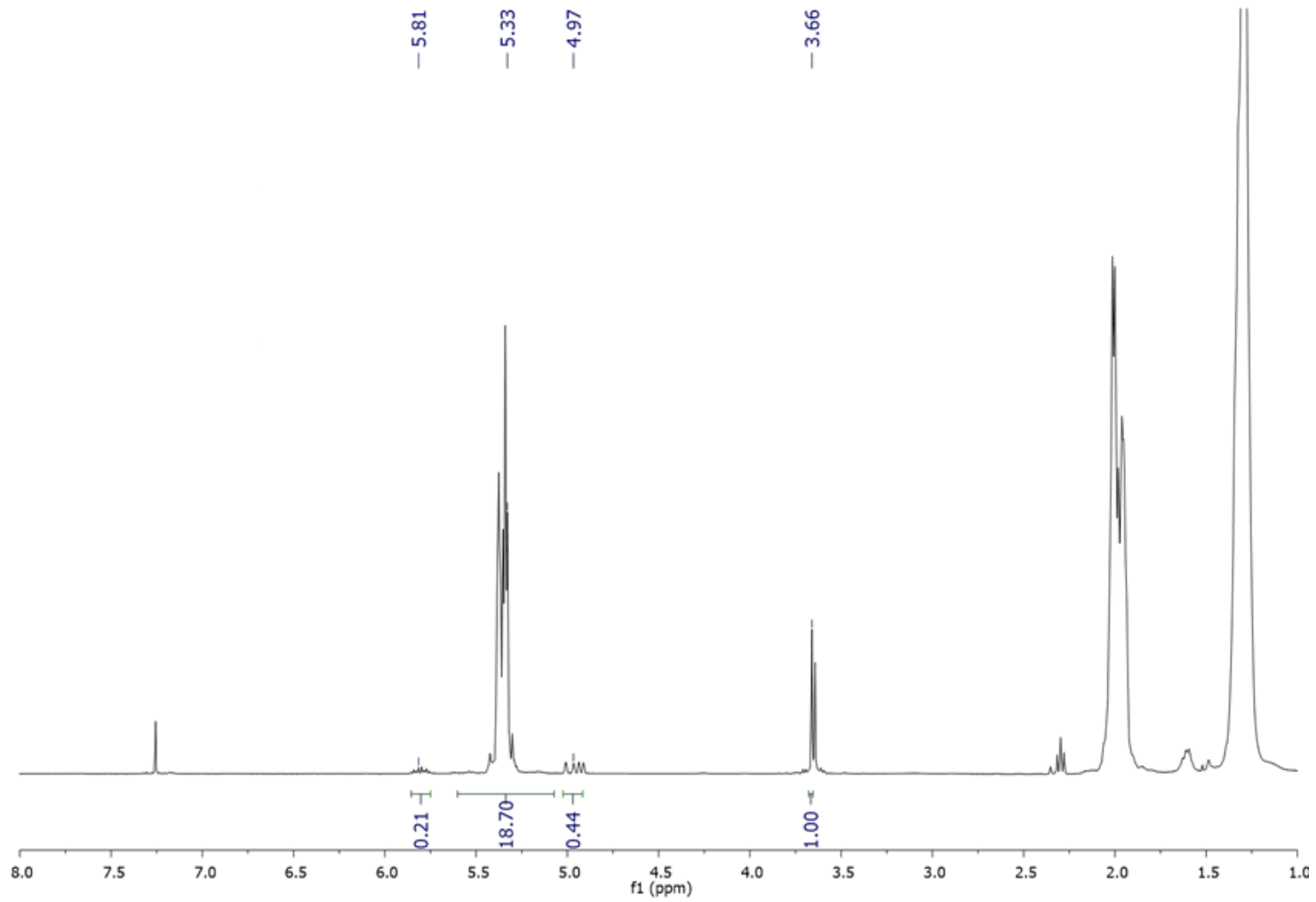
Ek4. COE/MU/G1; 500/30/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23 °C) spektrumu (Tablo 2, Deney 5, Mn: 1800 Da, MF %93; DF %7)



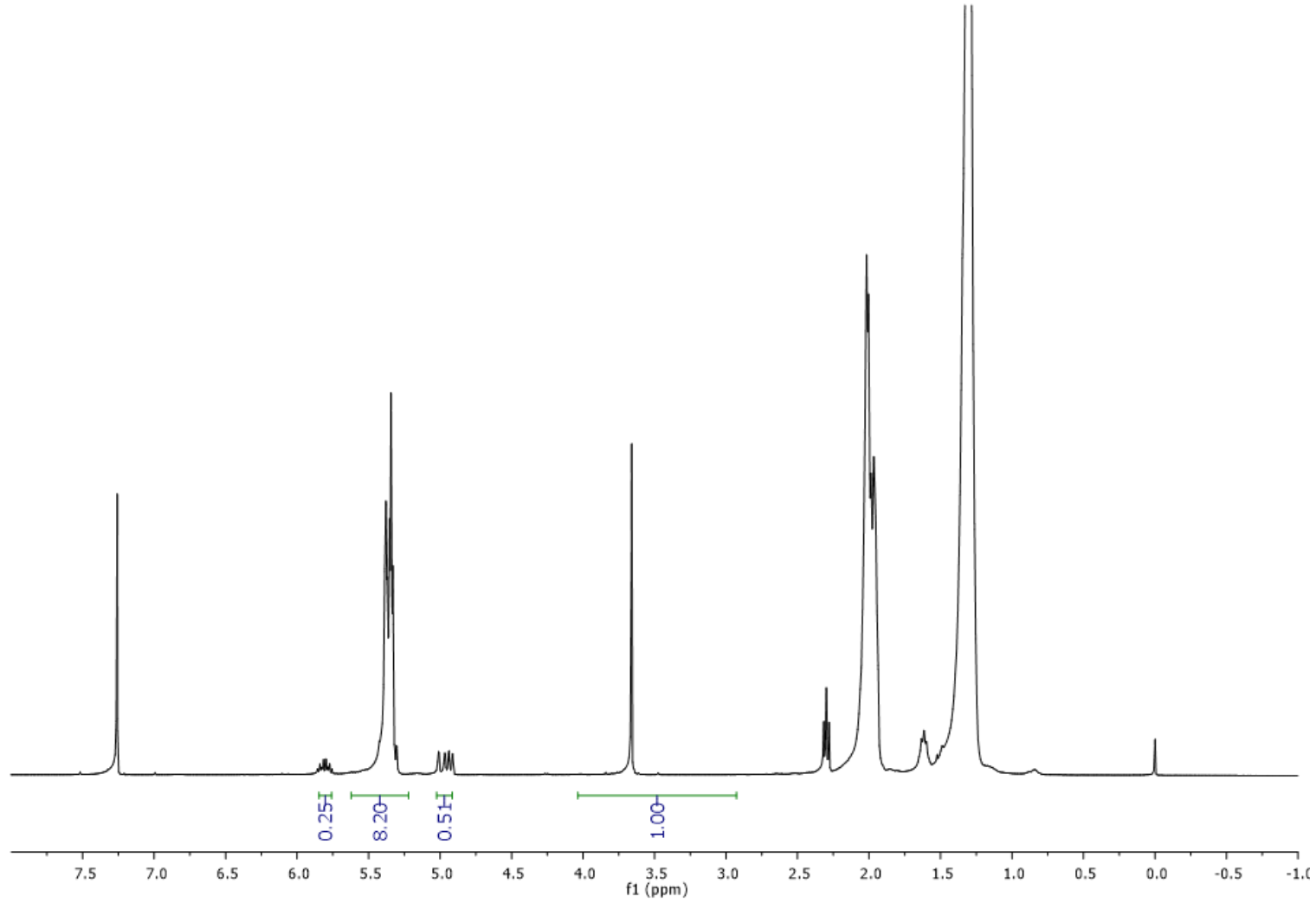
Ek5. COE/MU/G1; 1000/5/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23 °C) spektrumu (Tablo 2, Deney 7, Mn: 17300 Da, MF %57; DF %43)



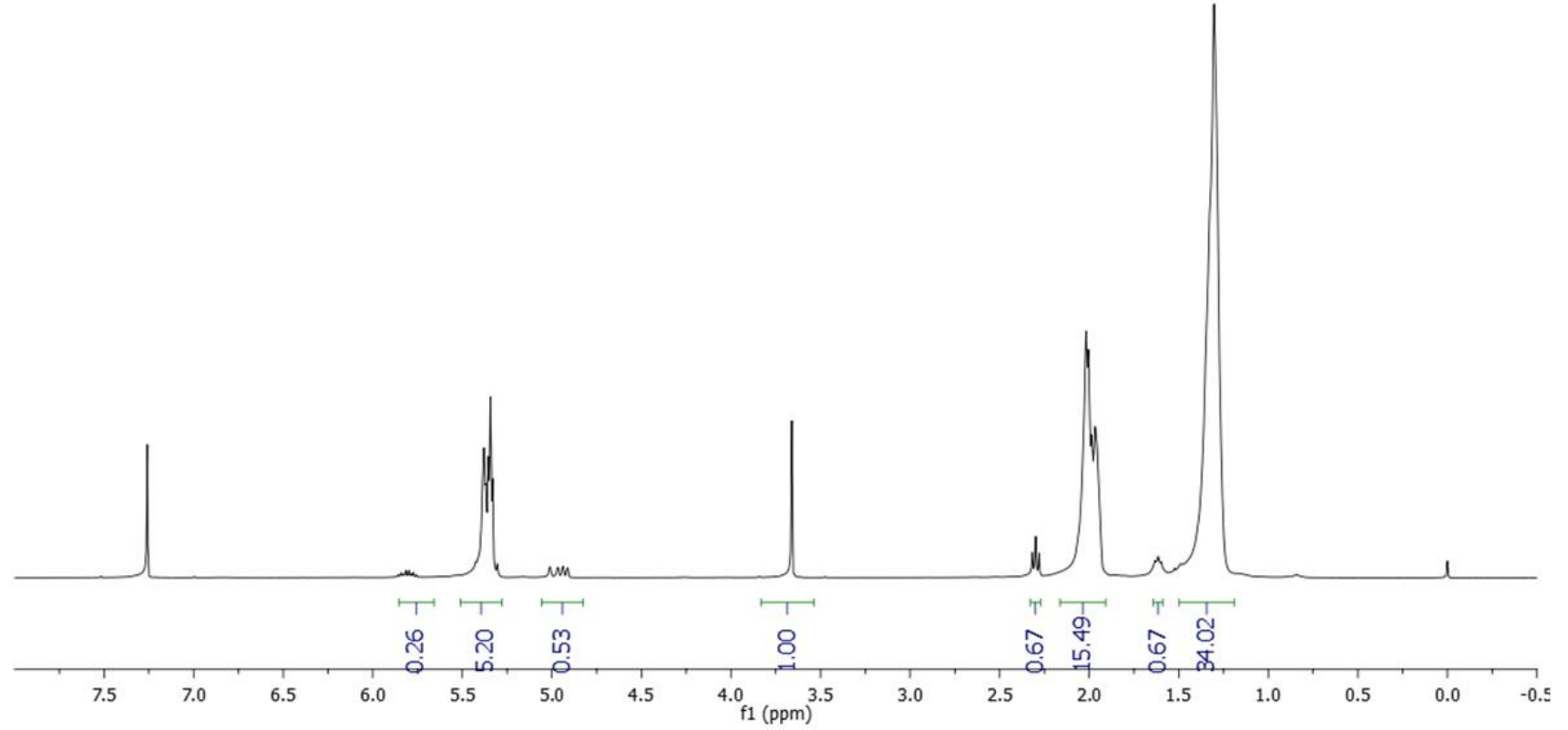
Ek6. COE/MU/G1; 1000/10/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 23 °C) spektrumu (Tablo 2, Deney 8, Mn: 5400 Da, MF %72; DF %28)



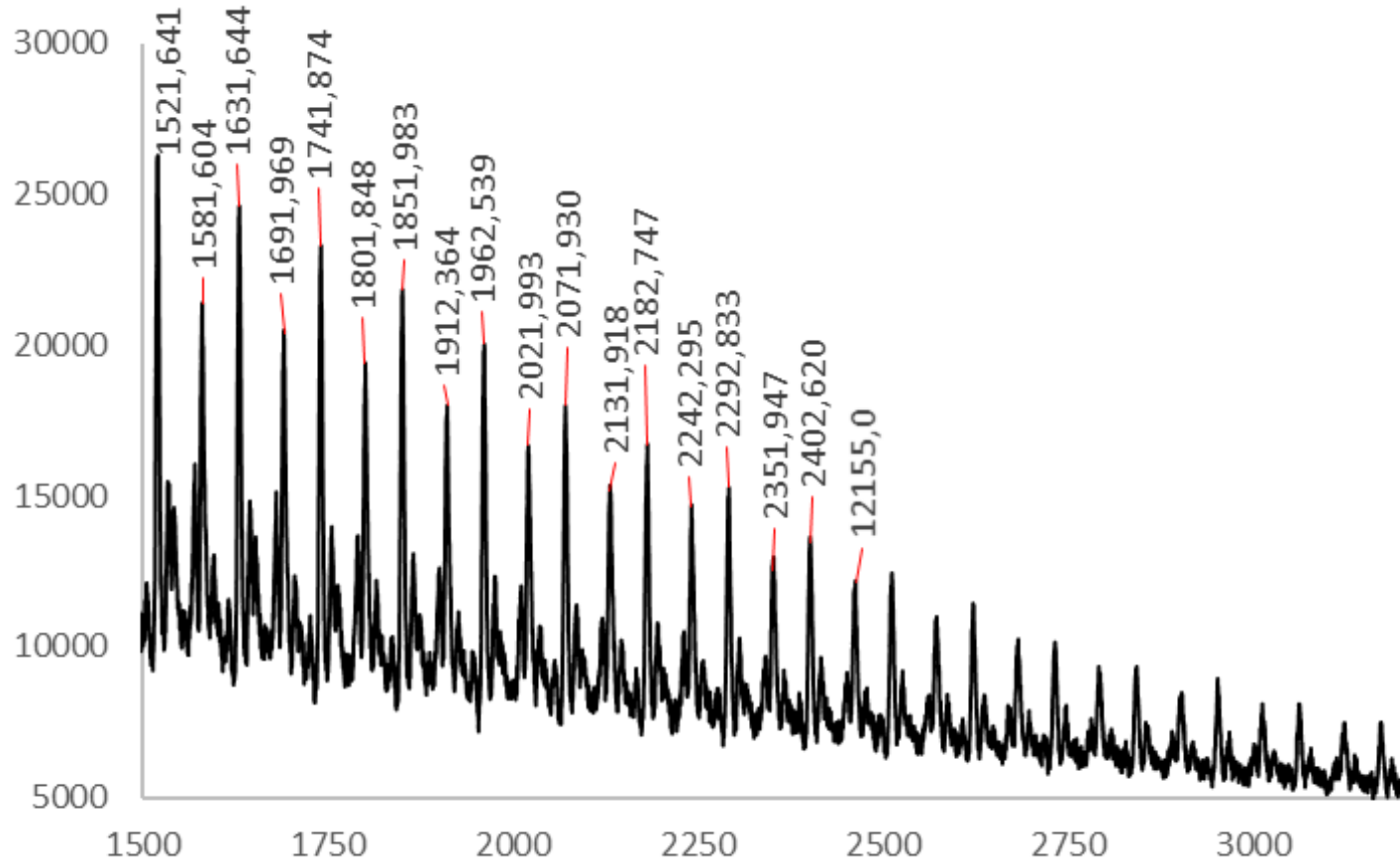
Ek7. COE/MU/G1; 1000/20/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23 °C) spektrumu (Tablo 2, Deney 9, Mn: 3800 Da, MF %63; DF %37)



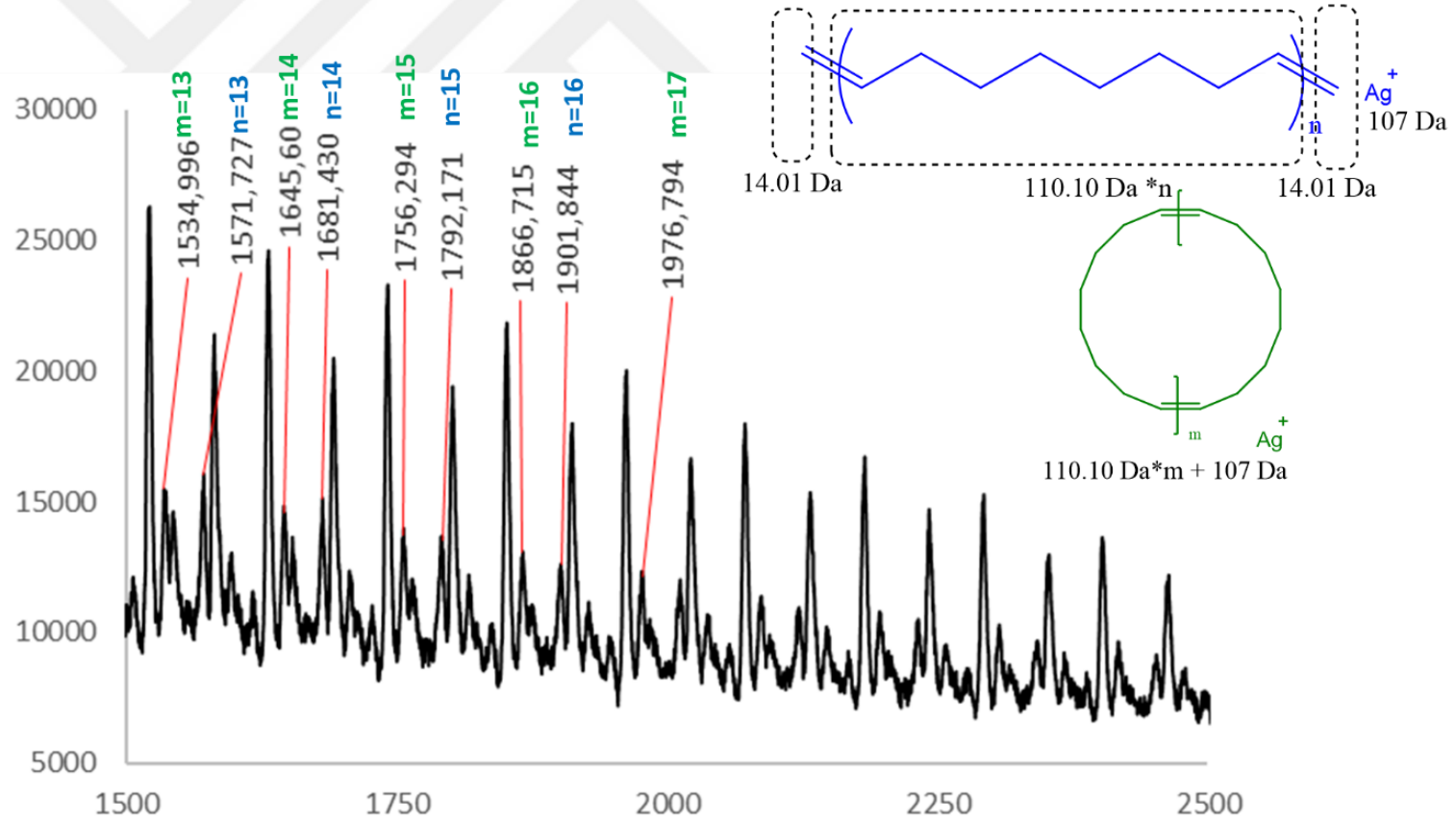
Ek8. COE/MU/G1; 1000/30/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23 °C) spektrumu (Tablo 2, Deney 10, Mn: 1800 Da, MF %75; DF %25)



Ek9. COE/MU/G1; 1000/40/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23 °C) spektrumu (Tablo 2, Deney 11, Mn: 1300 Da, MF %75; DF %25)



Ek10. COE/MU/G1; 500/20/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğinin MALDI-ToF MS spektrumu (Geniş Bölge, Tablo 2, Deney4)



Ek11. COE/MU/G1; 500/20/1 oranı kullanılarak hazırlanan polisikloktan bileşiğindeki CNF-LNF yan ürünlerinin MALDI-ToF MS spektrumu (Geniş Bölge, Tablo 2, Deney4)



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 5/6/2018

Tez Başlığı / Konusu: FONKSİYONEL İMİDAZOL SON-GRUBU İÇEREN HALKA
AÇILIM METATEZ POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 63 sayfalık kısmına ilişkin, 5/6/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6.. 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: GÜLSAH GALIŞKAN

05-06-2018

Öğrenci No: N15229557

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: YÜKSEK LİSANS

Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof.Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

(Unvan, Ad Soyad, İmza)