

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TRİMETİLSİLİL FONKSİYONLU ROMP POLİMERLERİNİN DİZAYNI VE  
MODİFİYE EDİLMİŞ ORGANOMETALİK KATALİZÖR SENTEZİ

EMİNE YAŞAR

MAYIS 2012

**Kimya Anabilim Dalında** Emine YAŞAR tarafından hazırlanan TRİMETİLSİLİL FONKSİYONLU ROMP POLİMERLERİNİN DİZAYNI VE MODİFİYE EDİLMİŞ ORGANOMETALİK KATALİZÖR SENTEZİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Adnan BULUT

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA (Danışman)

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

\_\_\_\_\_

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### TRİMETİLSİLİL FONKSİYONLU ROMP POLİMERLERİNİN DİZAYNI VE MODİFİYE EDİLMİŞ ORGANOMETALİK KATALİZÖR SENTEZİ

YAŞAR, Emine

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Mayıs 2012, 122 sayfa

Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP), yüksek değerli ürünlerin sentezi için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu başarı Grubbs 1. nesil  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$  katalizörü gibi iyi tanımlanmış rutenyum komplekslerinin keşfine dayandırılabilir. Daha aktif katalitik türlerin sentezi için sayısız strateji geliştirilmektedir.

Bu çalışmada yeni tipte aromatik grup süstitüeli norbornen dikarboksimid (NDI) türevleri sentezlendi. Polinorbornen dikarboksimid türevleri ROMP yöntemi ile  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$  katalizörü kullanarak yüksek verimle polimerleştirildi. Hidroksi fonksiyonlu monotelekelik ROMP polimerlerinin eldesi, bir iç cis-olefin sonlandırıcı ajan (cis-2-büten-1,4-diol) ilave edilerek doğrudan uç sonlandırma metodu ile gerçekleştirildi. Trimetilsilil-uç fonksiyonlu ROMP polimerleri, hidroksi uç fonksiyonlu ROMP polimerlerinin trimetilsilil klorür ile reaksiyonuyla sentezlendi. Norbornen monomerleri ve ilgili ROMP polimerleri NMR, GPC, DSC, TGA ile karakterize edilmiştir. İlk kez 3-metoksipiridin içeren havada kararlı rutenyum alkiliden katalizörü,  $[(PCy_3)(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$ , ticari olarak elde edilebilir  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$  katalizörü kullanarak tek basamakta yüksek verimle sentezlendi. Katalizör model ROMP reaksiyonlarında test edildi ve  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$  katalizörü ile karşılaştırıldığında elde edilen katalizörün ROMP reaksiyonlarında daha yüksek aktivite gösterdiği gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** ROMP, Rutenyum Alkiliden, Olefin Metatez, Norbornen Dikarboksimid, Telekelik Polimer, Metatez Katalizörü.

## ABSTRACT

### DESIGN OF THE TRIMETHYLSILYL FUNCTIONALIZED ROMP POLYMERS AND SYNTHESIS OF MODIFIED ORGANOMETALLIC CATALYST

YAŞAR, Emine

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

May 2012, 122 pages

Ring opening metathesis polymerization (ROMP) has been successfully used for the synthesis of high value products. Much of this success can be attributed to the discovery of well-defined ruthenium complexes such as Grubbs 1st generation catalyst  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$ . The numerous strategies have been developed in order to synthesize more active catalytic species.

In this study, new types of aromatic group substituted norbornene dicarboximides (NDI) were synthesized. PNIs were polymerized with  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$  catalyst in high yields via ROMP. A direct end-capping method was carried out by adding an internal (cis-2-butene-1,4-diol) cis-olefin terminating agent (TA) to obtain hydroxy-functionalized monotelechelic polymers. Trimethylsilyl-end functionalized ROMP polymers were synthesized by the reaction of hydroxy-functionalized ROMP polymers with trimethylsilyl chloride. The norbornene monomers and the corresponding ROMP polymers were characterized by NMR, GPC, DSC, TGA.

Air-stable ruthenium alkylidene catalyst bearing 3-methoxy pyridine,  $[(PCy_3)(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$ , has been synthesized for the first time in one pot at high yield using commercially available  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$  catalyst. The obtained catalyst was tested in model ROMP reactions and found to be very effective for ROMP. The catalyst showed high activity in ROMP as compared to  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$ .

**Keywords:** ROMP, Ruthenium Alkylidene, Olefin Metathesis, Norbornene  
Dicarboximide, Telechelic Polymer, Metathesis Catalyst.

## TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım boyunca her konuda benden yardımını ve desteğini esirgemeyen danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA'ya,  
ÇalıŐmalarım esnasında yardımını gördüğüm hocam, Doç. Dr. Adnan BULUT'a,  
Hayatım boyunca bana destek olan ve fedakârlıklardan kaçınmayan aileme teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	vi
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xvii
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xviii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Olefin Metatez Tarihi.....	1
1.2. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	2
1.2.1. ROMP için İyi Tanımlanmış Katalizörleri.....	3
1.2.2. Schrock Tipi Başlatıcılar .....	4
1.2.3. Grubbs Tipi Başlatıcılar .....	5
1.3. Asiklik Dien Metatezi (ADMET).....	8
1.4. Halka Kapanması Metatezi (RCM) .....	9
1.5. Çapraz Metatez (CM).....	9
1.6. Telekelik ROMP Polimer Sentezi.....	10
<b>2. MATERYALVE YÖNTEM</b> .....	14
2.1. Kullanılan Teknikler.....	14
2.1.1. <sup>1</sup> H NMR Analizi.....	14
2.1.2. <sup>13</sup> C NMR Analizi.....	14
2.1.3. DSC Analizi.....	14
2.1.4. GPC Analizi.....	14
2.1.5. Elementel Analiz.....	14
2.1.6. TGA Analizi.....	14
2.1.7. BET (Yüzey Analizi).....	15
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	15



2.3 Yöntem.....	15
2.3.1. Monomer Sentezleri .....	15
2.3.1.1. Ekzo–Norbornen–5,6–dikarboksianhidrit Sentezi.....	15
2.3.1.2. Ekzo–N–Fenil–Norbornen–5,6–dikarboksimid (PhNDI).....	16
2.3.1.3. Ekzo–N–Benzil–Norbornen–5,6– Dikarboksimid (PhCNDI).....	16
2.3.1.4. Ekzo–N–Feniletıl–Norbornen–5,6– dikarboksimid (PhC <sub>2</sub> NDI) .....	16
2.3.1.5. Ekzo–N–Fenilpropıl–Norbornen–5,6– dikarboksimid (PhC <sub>3</sub> NDI) .....	17
2.3.1.6. Ekzo–N–Fenilbütil–Norbornen–5,6– dikarboksimid (PhC <sub>4</sub> NDI).....	17
2.3.2. Polimer Sentezleri.....	18
2.3.2.1. Grubbs 1 Katalizörü ile Polimer Sentezi.....	18
2.3.2.1.1. Poli(Ekzo–N–Fenil–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhNDI).....	18
2.3.2.1.2. Poli(Ekzo–N–Benzil–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhCNDI).....	18
2.3.2.1.3. Poli(Ekzo–N–Feniletıl–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhC <sub>2</sub> NDI).....	19
2.3.2.1.4. Poli(Ekzo–N–Fenilpropıl–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhC <sub>3</sub> NDI).....	19
2.3.2.1.5. Poli(Ekzo–N–Fenilbütil–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhC <sub>4</sub> NDI).....	19
2.3.2.1.6. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenil– Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhNDI– OH).....	20
2.3.2.1.7. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Benzil– Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhCNDI– OH).....	20
2.3.2.1.8. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N– Feniletıl–Norbornen–5,6–Dikarboksimid)	

(PPhC <sub>2</sub> NDI–OH).....	21
2.3.2.1.9. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N– Fenilpropil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC <sub>3</sub> NDI–OH).....	21
2.3.2.1.10. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N– Fenilbütül–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC <sub>4</sub> NDI–OH).....	22
2.3.2.1.11. –OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenil– Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhNDI– OSiMe <sub>3</sub> ).....	22
2.3.2.1.12. –OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N– Benzil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhCNDI– OSiMe <sub>3</sub> ).....	23
2.3.2.1.13. –OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N– Feniletül–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC <sub>2</sub> NDI– OSiMe <sub>3</sub> ).....	23
2.3.2.1.14. –OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N– Fenilpropil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC <sub>3</sub> NDI– OSiMe <sub>3</sub> ).....	23
2.3.2.1.15. –OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N– Fenilbütül–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC <sub>4</sub> NDI– OSiMe <sub>3</sub> ).....	24
2.3. 3. Katalizör Sentezi.....	24
2.3.3.1. [(PCy <sub>3</sub> )(3–OMe–Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Sentezi.....	24
2.3.3.2. [(PCy <sub>3</sub> )(3–OMe–Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Katalizörünün Karakterizasyonu.....	24
2.3.3.2.1. Zaman.....	24
2.3. 3.2.2. Monomer/Katalizör.....	25
2.3.3.2.3. Sıcaklık.....	26
2.3.4. [(PCy <sub>3</sub> )(3–OMe–Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Katalizörü ile Polimer Sentezleri.....	26
2.3.4.1. Poli(Ekzo–N–Fenil–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhNDI).....	26

2.3.4.2. Poli(Ekzo–N–Benzil–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhCNDI).....	27
2.3.4.3. Poli(Ekzo–N–Feniletil–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhC <sub>2</sub> NDI).....	27
2.3.4.4. Poli(Ekzo–N–Fenilpropil–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhC <sub>3</sub> NDI).....	28
2.3.4.5. Poli(Ekzo–N–Fenilbütüil–Norbornen–5,6– Dikarboksimid) (PPhC <sub>4</sub> NDI).....	28

<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA</b> .....	29
3.1. Monomer Sentezine Ait Bulgular.....	29
3.1.1. Ekzo–Norbornen–5,6–dikarboksianhidrit Sentezi.....	29
3.1.2. Ekzo–N–Fenil–Norbornen–5,6–dikarboksimid Sentezi (PhNDI).....	31
3.1.3. Ekzo–N–Benzil–Norbornen–5,6–dikarboksimid Sentezi (PhCNDI).....	33
3.1.4. Ekzo–N–Feniletıl–Norbornen–5,6–dikarboksimid Sentezi (PhC <sub>2</sub> NDI).....	35
3.1.5. Ekzo–N–Fenilpropıl–Norbornen–5,6–dikarboksimid Sentezi (PhC <sub>3</sub> NDI).....	37
3.1.6. Ekzo–N–Fenilbütıl–Norbornen–5,6–dikarboksimid Sentezi (PhC <sub>4</sub> NDI).....	39
3.2. Polimer Sentezine Ait Bulgular.....	41
3.2.1. Grubbs I Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular.....	41
3.2.1.1. Poli(Ekzo–N–Fenil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhNDI) Sentezi.....	41
3.2.1.2. Poli(Ekzo–N–Benzil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhCNDI) Sentezi.....	44
3.2.1.3. Poli(Ekzo–N–Feniletıl–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC <sub>2</sub> NDI) Sentezi.....	48
3.2.1.4. Poli(Ekzo–N–Fenilpropıl–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC <sub>3</sub> NDI) Sentezi.....	50
3.2.1.5. Poli(Ekzo–N–Fenilbütıl–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC <sub>4</sub> NDI) Sentezi.....	54
3.2.1.6. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhNDI–OH) Sentezi.....	57
3.2.1.7. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Benzil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhCNDI–OH) Sentezi.....	60
3.2.1.8. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Feniletıl–	

Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC <sub>2</sub> NDI-OH)	
Sentezi.....	62
3.2.1.9. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Fenilpropil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC <sub>3</sub> NDI-OH)	
Sentezi.....	65
3.2.1.10. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Fenilbütül-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC <sub>4</sub> NDI-OH)	
Sentezi.....	67
3.2.1.11. -OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhNDI-OSiMe <sub>3</sub> )	
Sentezi.....	70
3.2.1.12.-OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhCNDI-OSiMe <sub>3</sub> )	
Sentezi.....	73
3.2.1.13.-OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Feniletül-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC <sub>2</sub> NDI-OSiMe <sub>3</sub> )	
Sentezi.....	76
3.2.1.14.-OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Fenilpropil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC <sub>3</sub> NDI-OSiMe <sub>3</sub> )	
Sentezi.....	79
3.2.1.15.-OSiMe <sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Fenilbütül-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC <sub>4</sub> NDI-OSiMe <sub>3</sub> )	
Sentezi.....	82
3.3. [(PCy <sub>3</sub> )(3-OMe-Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Katalizörüne Ait Bulgular.....	86
3.4. [(PCy <sub>3</sub> )(3-OMe-Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular.....	90
3.4.1. Poli(Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhNDI) Sentezi.....	90
3.4.2. Poli(Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhCNDI) Sentezi.....	93
3.4.3. Poli(Ekzo-N-Feniletül-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC <sub>2</sub> NDI) Sentezi.....	97
3.4.4. Poli(Ekzo-N-Fenilpropil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid)	

(PPhC <sub>3</sub> NDI) Sentezi.....	101
3.4.5.Poli(Ekzo–N–Fenilbütül–Norbornen–5,6–Dikarboksimid)	
(PPhC <sub>4</sub> NDI) Sentezi.....	105
<b>4. SONUÇLAR</b> .....	110
<b>KAYNAKLAR</b> .....	112

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. ROMP mekanizması.....	2
1.2. Halka açılımı metatez polimerizasyonundaki intermoleküler ve intramoleküler zincir transfer reaksiyonları.....	3
1.3. Grubbs ve Schrock tipi katalizörlerin seçilmiş örnekleri.....	4
1.4. Grubbs katalizörünün sentezi.....	6
1.5. Birinci Nesil Grubbs tipi katalizörler.....	6
1.6. İkinci Nesil Grubbs ve Grubbs-Hoveyda katalizörü.....	8
1.7. Asiklik Dien Metatezi.....	9
1.8. Halka Kapanması Metatezi .....	9
1.9. Çapraz Metatez Çeşitleri.....	10
1.10. Sakrifiyel Metotla Monotelekellik Polimer Sentezi .....	13
3.1. Ekzo-NDA Sentezi .....	29
3.2. Ekzo-NDA'ya ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	30
3.3. Ekzo-NDA'ya ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	30
3.4. PhNDI Sentezi.....	31
3.5. PhNDI monomerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	32
3.6. PhNDI monomerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	32
3.7. PhCNDI Sentezi.....	33
3.8. PhCNDI monomerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	34
3.9. PhCNDI monomerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	34
3.10. PhC <sub>2</sub> NDI Sentezi .....	35
3.11. PhC <sub>2</sub> NDI monomerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	36
3.12. PhC <sub>2</sub> NDI monomerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	36
3.13. PhC <sub>3</sub> NDI Sentezi.....	37
3.14. PhC <sub>3</sub> NDI monomerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	38
3.15. PhC <sub>3</sub> NDI monomerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	38
3.16. PhC <sub>4</sub> NDI Sentezi.....	39
3.17. PhC <sub>4</sub> NDI monomerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	40
3.18. PhC <sub>4</sub> NDI monomerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	40
3.19. PPhNDI Sentezi.....	42

3.20. PPhNDI'ya ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	43
3.21. PPhNDI'ya ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	43
3.22. PPhNDI'ya ait DSC termogramı.....	44
3.23. PPhCNDI Sentezi.....	45
3.24. PPhCNDI'ya ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	46
3.25. PPhCNDI'ya ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	46
3.26. PPhCNDI'ya ait DSC termogramı.....	47
3.27. PPhCNDI'ya ait GPC grafiği.....	47
3.28. PPhC <sub>2</sub> NDI Sentezi.....	48
3.29. PPhC <sub>2</sub> NDI'ya ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	49
3.30. PPhC <sub>2</sub> NDI'ya ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	49
3.31. PPhC <sub>2</sub> NDI'ya ait DSC termogramı.....	50
3.32. PPhC <sub>2</sub> NDI'ya ait GPC grafiği.....	50
3.33. PPhC <sub>3</sub> NDI Sentezi.....	51
3.34. PPhC <sub>3</sub> NDI'ya ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	52
3.35. PPhC <sub>3</sub> NDI'ya ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	52
3.36. PPhC <sub>3</sub> NDI'ya ait DSC termogramı.....	53
3.37. PPhC <sub>3</sub> NDI'ya ait GPC grafiği.....	53
3.38. PPhC <sub>4</sub> NDI Sentezi.....	54
3.39. PPhC <sub>4</sub> NDI'ya ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	55
3.40. PPhC <sub>4</sub> NDI'ya ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	56
3.41. PPhC <sub>4</sub> NDI'ya ait DSC termogramı.....	56
3.42. PPhC <sub>4</sub> NDI'ya ait GPC grafiği.....	57
3.43. PPh(C) <sub>n</sub> NDI-OH Genel Sentezi.....	58
3.44. PPhNDI-OH polimerine ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	59
3.45. PPhNDI-OH polimerine ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	59
3.46. PPhCNDI-OH polimerine ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	61
3.47. PPhCNDI-OH polimerine ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	61
3.48. PPhCNDI-OH polimerine ait GPC grafiği.....	62
3.49. PPhC <sub>2</sub> NDI-OH polimerine ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	63
3.50. PPhC <sub>2</sub> NDI-OH polimerine ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	64
3.51. PPhC <sub>2</sub> NDI-OH polimerine ait GPC grafiği.....	64
3.52. PPhC <sub>3</sub> NDI-OH polimerine ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	66



3.53. PPhC <sub>3</sub> NDI–OH polimerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	66
3.54. PPhC <sub>3</sub> NDI–OH polimerine ait GPC grafiği.....	67
3.55. PPhC <sub>4</sub> NDI–OH polimerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	68
3.56. PPhC <sub>4</sub> NDI–OH polimerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	69
3.57. PPhC <sub>4</sub> NDI–OH polimerine ait GPC grafiği.....	69
3.58. PPhC <sub>n</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> Sentezi.....	70
3.59. PPhNDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	71
3.60. PPhNDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	72
3.61. PPhNDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı.....	72
3.62. PPhCNDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	74
3.63. PPhCNDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	74
3.64. PPhCNDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı.....	75
3.65. PPhCNDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait GPC grafiği.....	75
3.66. PPhC <sub>2</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	77
3.67. PPhC <sub>2</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	77
3.68. PPhC <sub>2</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı.....	78
3.69. PPhC <sub>2</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait GPC grafiği.....	78
3.70. PPhC <sub>3</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	80
3.71. PPhC <sub>3</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	81
3.72. PPhC <sub>3</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı.....	81
3.73. PPhC <sub>3</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait GPC grafiği.....	82
3.74. PPhC <sub>4</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	84
3.75. PPhC <sub>4</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	84
3.76. PPhC <sub>4</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı.....	85
3.77. PPhC <sub>4</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> polimerine ait GPC grafiği.....	85
3.78. [(PCy <sub>3</sub> )(3–OMe–Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Sentezi.....	87
3.79. [(PCy <sub>3</sub> )(3–OMe–Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] katalizörüne ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	87
3.80. [(PCy <sub>3</sub> )(3–OMe–Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] katalizörüne ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	88
3.81. [(PCy <sub>3</sub> )(3–OMe–Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] katalizörünün Katalizör/Monomer-(%)Verim grafiği.....	89
3.82. [(PCy <sub>3</sub> )(3–OMe–Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] katalizörünün	

Zaman-(%)Verim grafiği .....	89
3.83. [(PCy <sub>3</sub> )(3-OMe-Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] katalizörünün Sıcaklık- (%)Verim grafiği .....	90
3.84. PPhNDI Sentezi.....	91
3.85. PPhNDI'ya ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	92
3.86. PPhNDI'ya ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	92
3.87. PPhNDI'ya ait DSC termogramı.....	93
3.88. PPhNDI'ya ait TGA termogramı.....	93
3.89. PPhCNDI Sentezi.....	94
3.90. PPhCNDI'ya ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	95
3.91. PPhCNDI'ya ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	95
3.92. PPhCNDI'ya ait DSC termogramı.....	96
3.93. PPhCNDI'ya ait TGA termogramı .....	96
3.94. PPhCNDI'ya ait GPC grafiği .....	97
3.95. PPhC <sub>2</sub> NDI Sentezi.....	98
3.96. PPhC <sub>2</sub> NDI'ya ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	99
3.97. PPhC <sub>2</sub> NDI'ya ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	99
3.98. PPhC <sub>2</sub> NDI'ya ait DSC termogramı.....	100
3.99. PPhC <sub>2</sub> NDI'ya ait TGA termogramı .....	100
3.100. PPhC <sub>2</sub> NDI'e ait GPC grafiği .....	101
3.101. PPhC <sub>3</sub> NDI Sentezi.....	102
3.102. PPhC <sub>3</sub> NDI'ya ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	103
3.103. PPhC <sub>3</sub> NDI'ya ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	103
3.104. PPhC <sub>3</sub> NDI'ya ait DSC termogramı.....	104
3.105. PPhC <sub>3</sub> NDI'ya ait TGA termogramı .....	104
3.106. PPhC <sub>3</sub> NDI'ya ait GPC grafiği .....	105
3.107. PPhC <sub>4</sub> NDI Sentezi.....	106
3.108. PPhC <sub>4</sub> NDI'ya ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	107
3.109. PPhC <sub>4</sub> NDI'ya ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	107
3.110. PPhC <sub>4</sub> NDI'ya ait DSC termogramı.....	108
3.111. PPhC <sub>4</sub> NDI'ya ait TGA termogramı.....	108
3.112. PPhC <sub>4</sub> NDI'e ait GPC grafiği.....	109

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 PPhNDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	42
3.2 PPhCNDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	45
3.3 PPhC <sub>2</sub> NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	48
3.4 PPhC <sub>3</sub> NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	51
3.5 PPhC <sub>4</sub> NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	55
3.6 PPhNDI–OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	58
3.7 PPhCNDI–OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	60
3.8 PPhC <sub>2</sub> NDI–OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	63
3.9 PPhC <sub>3</sub> NDI–OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	65
3.10 PPhC <sub>4</sub> NDI–OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	68
3.11 PPhNDI–OSiMe <sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	71
3.12 PPhCNDI–OSiMe <sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	73
3.13 PPhC <sub>2</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	76
3.14 PPhC <sub>3</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	80
3.15 PPhC <sub>4</sub> NDI–OSiMe <sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	83
3.16 PPhNDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	91
3.17 PPhCNDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	94
3.18 PPhC <sub>2</sub> NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	98
3.19 PPhC <sub>3</sub> NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	102
3.20 PPhC <sub>4</sub> NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	106

## SİMGELER DİZİNİ

$\alpha$ : Alfa

$\omega$ : Omega

## KISALTMALAR

DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

GPC: Jel Geçirgenlik Kromatografisi

TGA: Termo Gravimetrik Analiz

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

PDI: Mol Kütlesi Dağılım İndeksi

M<sub>w</sub>: Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi

M<sub>n</sub>: Sayıca Ortalama Mol Kütlesi

T<sub>g</sub>: Camı Geçiş Sıcaklığı

THF: Tetrahidrofur

CTA: Zincir Transfer Ajanı

TA: Transfer Ajanı

Cy: Sikloheksil

Cp: Siklopentadienil

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Diklorometan

Et<sub>3</sub>N: Trietilamin

DCl: Döteryum klorür

DME: Dimetoksi etan

# 1.GİRİŞ

Olefin metatezi organik sentezlerdeki ılımlı karbon-karbon bağı oluşumunda kullanılan en yaygın metotlardan biri olmuştur [1,2]. Pek çok araştırma alanlarında metatez, R.H. Grubbs'ın ikinci nesil katalizörleri gibi oldukça aktif; fonksiyonel grup toleranslı katalizörlerin gelişimi ile başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [3-5].

Metatez reaksiyonu kimyasal bir dönüşüm olarak tanımlanır. Bu dönüşümde farklı fonksiyonel grupların atomları birbiri ile değişir. Bu değişim sonucunda her iki molekülde benzer bağ oluşumları mevcuttur [6].

Olefin metatezde iki tane karbon-karbon çift bağları reaksiyona girerek iki yeni olefini oluşturur. İlk kez 1967'de Calderon tarafından olefin metatez terimi tanımlandı [7-11]. O günden beri olefin metatezi, polimerler ve küçük moleküllerin sentezlerinde kullanılmaktadır.

Makromoleküler kimyacılar olefin metatez reaksiyonlarını, halka açılımı metatez polimerizasyonu reaksiyonu (ROMP) ve asiklik dien metatez (ADMET) yöntemiyle fonksiyonel gruba sahip hidrokarbon polimerlerin sentezine olanak sağladığı için sıklıkla kullanılırlar [12-16].

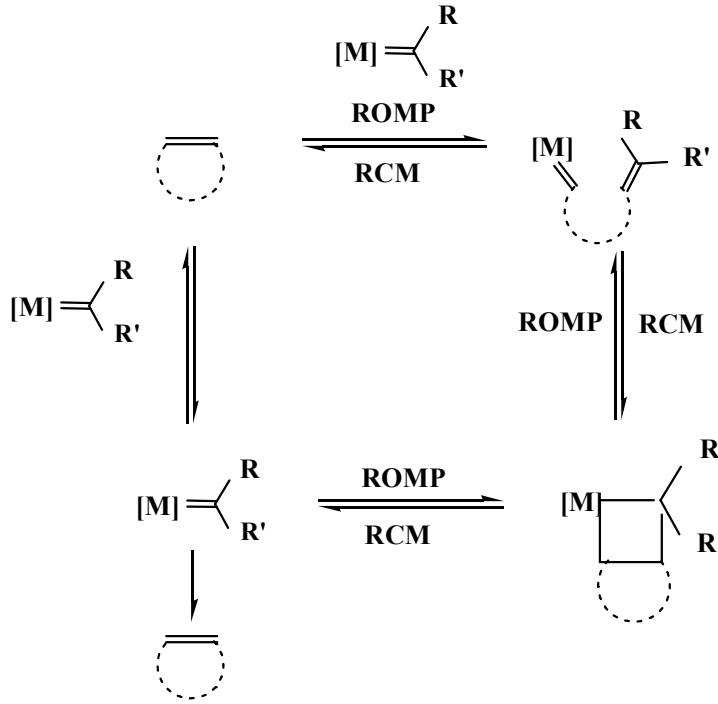
## 1.1. Olefin Metatez Tarihi

Olefin metatez yüksek oksidasyon basamaklı metal tuzları ve çeşitli aktif metal oksitleri ile iyi tanımlanmamış heterojen katalizörleri içeren endüstriyel bir süreç olarak başlamıştır [3]. Düşük konsantrasyondaki aktif türler nedeniyle spektroskopik kanıt bulunamamış ve oldukça az mekanik veriler elde edilmiştir. 1971'de Chauvin tarafından önerilen mekanizmaya kadar metatez mekanizması üzerine olan tartışmalar devam etmiştir [17-18]. Chauvin'in önerisi bir metal karben ve bir metalosiklobütan ana ürününü içermekteydi. Önerilen bu ilk mekanizma o güne kadar yapılan tüm deneysel gözlemlerle uyumluydu. Daha sonra Grubbs ve arkadaşları reaksiyon ara maddesi üzerine spektroskopik çalışmalar yaparak önerilen metal karbenin varlığını doğruladılar. Reaksiyon karışımlarından elde edilen çeşitli metal alkiliden kompleksin izolasyonuna ait sonuçlar, tungsten ve molibdene dayalı iyi tanımlanmış metal karben katalizörlerinin keşfine olanak sağlamıştır [19-21].

Olefin metatez polimerizasyonu üzerindeki araştırmalardan onlarca yıl sonra polimer kimyacıları, yeni polimer yapılar oluşturmak için bu iyi tanımlanmış katalizörleri kullanmaya başlamıştır. Bu uygulamalar yapılırken küçük molekül kimyasının metatezi yeni başlıyordu. Metatez anlayışını bu gelişmeler tamamlamıştı. Fakat katalizörlerin düşük kararlılığı reaksiyonun kullanım alanını büyük ölçüde engellemiştir.

## 1.2. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Halka açılımı metatez polimerizasyonu, metal alkiliden ile başlatılmış bir dönüşüm yöntemidir. Bu yöntemde tekli, ikili, çoklu halka içeren monomerlerin halkası açılarak polimer zincirini oluşturur. Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) zincir büyüme polimerizasyonudur. Halka açılımı metatez polimerizasyonuna ait mekanizma aşağıda verilmiştir.



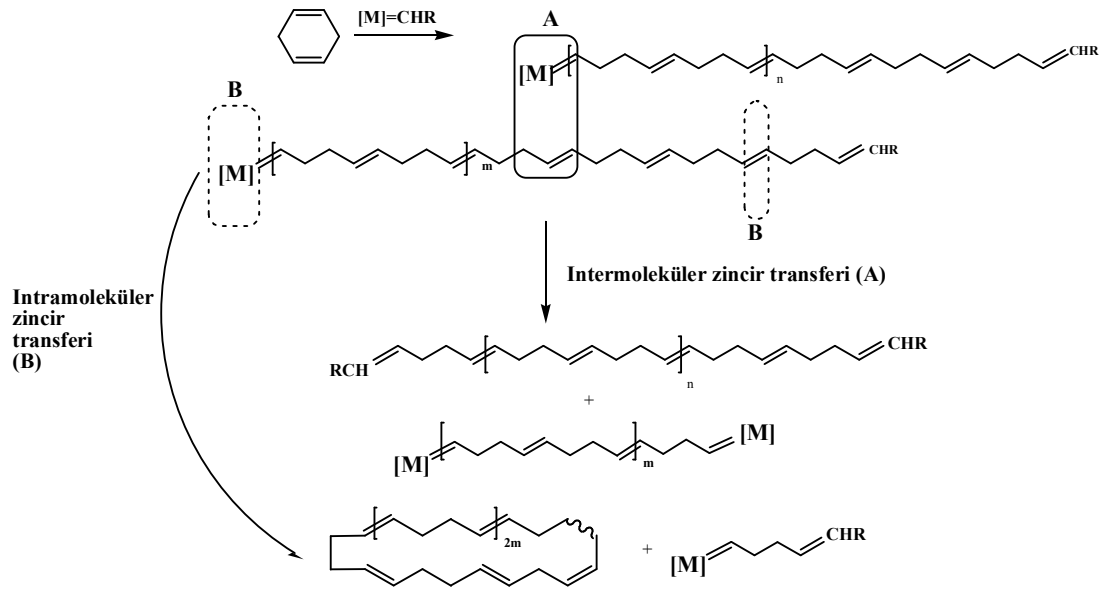
Şekil 1.1. ROMP mekanizması

Metatez polimerizasyonlarının tüm basamakları tersinirdir. Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP), halka kapanması metatezi (RCM)'nin tersi olarak düşünülebilir. Halka gerginliğinin artması halka açılımı metatez polimerizasyonunu

hızlandırır. Genellikle 3, 4, 8 ve daha büyük üyeli halkalar halka açılımında aktiftir [22].

Yedi üyeli halkaların halka açılımı metatez polimerizasyonunun toplam  $\Delta G$  değeri, monomerin konsantrasyonu ve halkaya bağlı süstitüentlere bağlıdır. Sonuçta polimer, tekrarlayan birim başına çift bağ içerir. Molekül içi zincir transfer reaksiyonu oluşur ve bunun yanında halkalı oligomer/polimer oluşumuna yol açan molekül içi (intramoleküler) zincir transfer reaksiyonları oluşabilir [23-26].

Bu yöntemin başarısı sıcaklık, monomer konsantrasyonu, polimer yapısı içindeki çift bağlara, cis/trans oranına, çözücüye, reaksiyon süresi ve kullanılan monomerin sterik yapısına bağlıdır.

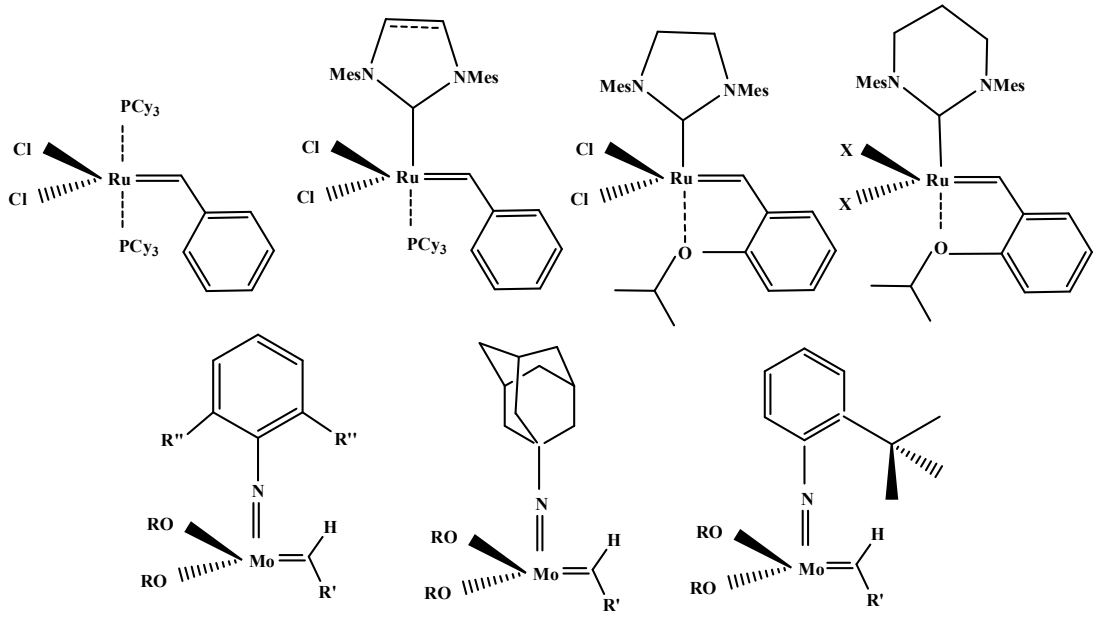


**Şekil 1.2** Halka açılımı metatez polimerizasyonundaki intermoleküler (A) ve intramoleküler (B) zincir transfer reaksiyonları.

### 1.2.1 Romp için İyi Tanımlanmış Katalizörler

Günümüzde polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin ya da polimerizasyon başlatıcılarının dizaynındaki gelişmelerin bir sonucu olarak ROMP, polimer dünyasında önemli bir yer tutmaktadır. Pek çok araştırma grubu bu alandaki çalışmalarıyla katkı sağlamıştır [27-38]. Özellikle 2005 yılında Nobel Ödülü alan

R.H.Grubbs [39-42] ve R.R. Schrock'un [43-48] çalışmaları önemlidir. Aynı yıl bu iki bilim adamı ile birlikte Chauvin [49] metateze katkılarından dolayı Nobel Ödülü ile ödüllendirilmiştir. R.H. Grubbs ve R.R. Schrock'un araştırmaları, iyi tanımlanmış geçiş metal alkilidinin gelişmesine yol açmıştır. Metal alkilidener, geçiş metal tuzları, alkol ve kalay alkilidenerin karışımından oluşan başlatıcı sistemlerinden çok daha hızlı tepkime verirler. Schrock ve Grubbs tipi başlatıcıların bazı örnekleri aşağıdaki Şekil 1.3'de verilmektedir.



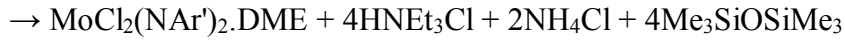
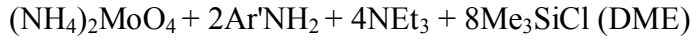
**Şekil 1.3** Grubbs ve Schrock tipi katalizörlerin seçilmiş örnekleri  $X=Cl$ ,  $R=C(CH_3)_3$ ,  $R=C(CH_3)(CF_3)_2$ ,  $R'=C(CH_3)_2Ph$ ,  $C(CH_3)_3$ ,  $R''=CH_3$ , 2-Pr, Cl

### 1.2.2. Schrock Tipi Başlatıcılar

İyi tanımlanmış, yüksek oksidasyon basamaklı molibden alkiliden sentezi ilk kez Schrock ve arkadaşları tarafından 1990'da gerçekleştirilmiştir [50]. Bu ve benzer sistemler günümüzde Schrock katalizörleri diye adlandırılmaktadır. Sistemlerin genel formülü  $M(NAr')(OR')_2(CHR)L$ ,  $M=Mo$ ,  $W$ ;  $Ar'$ =fenil ya da sübstitüe fenil grubu;  $R$ = etil, fenil, trimetilsilil,  $CMe_2Ph$  ya da t-bütül;  $R'CM_e_3$ ,  $CM_e_2CF_3$ ,  $CM_e(CF_3)_2$ ,  $C(CF_3)_2$ , aril ve benzerleridir ( $L$ = kuinoklidin, trialkilfosfan ve tetrahidrofuran). En yaygın kullanılan sistemler neopentiliden, 2,6-(2-Pr)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-imido ve t-bütoksit



hekzafloro-t-bütoksit ve (süstitüe) binaftalat ve bifenolat ligandına dayanır.  $\text{MoCl}_2(\text{NAr}')_2$ .DME oluşumu amonyum molibden [51] ya da sodyum molibden ile trimetilklorosilan [52] ve inert amin (trietilamin) varlığında ilgili amin ile gerçekleştirilir. Dimetoksietan (DME) varlığında gerçekleştirilen tüm reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.

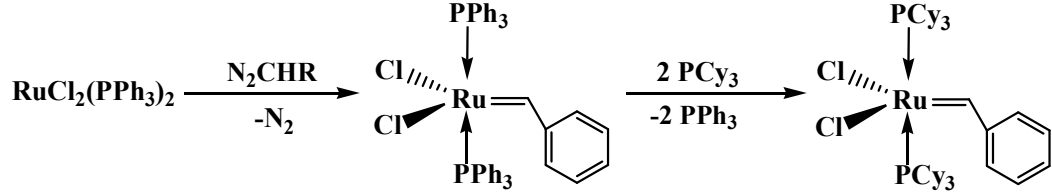


Ar' süstitüe aril grubunu göstermektedir. Pek çok arilaminler kullanılmasına rağmen ilgili alkil analogun kullanımı tersiyer bütülinin gibi sterik olarak talep edilen aminleri sınırlamıştır. Hekzaflorotersiyerbütülinin gibi elektron çekici grup içeren alifatik aminlerin kullanımı molibden monooksoamidoklorit komplekslerinin sentezini sağlar [53]. Genel formülü  $\text{MoCl}_2(\text{NAr}')_2$ .DME olan molibden bisimidodiklorür, neophyl veya neopentilmagnezyum klorür gibi Grignard reaktifleriyle reaksiyona girerek molibdenbisimidodialkil  $\text{MoCl}_2(\text{NAr}')_2(\text{CH}_2\text{R})$  komplekslerini oluştururlar. Üç eşdeğer molar triflikasitin (HOTf) DME'deki ürünü molibdenimidoalkiliden bistriflat  $\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{OTf})_2(\text{CHR})$ .DME oluşur. Bunun da daha sonra iki eşdeğer molar lityumalkoksit reaksiyonu ile genel formülü  $\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{OR}')_2(\text{CHR})$  olan çok farklı Schrock tipi katalizörler sentezlenebilir. Bu amaçla t-bütoksit, trifloro-t-bütoksit, hekzafloro-t-bütoksit, perfloro-t-bütoksit, fenoksitler gibi çeşitli alkoksitler kullanılabilir.

### 1.2.3. Grubbs Tipi Başlatıcılar

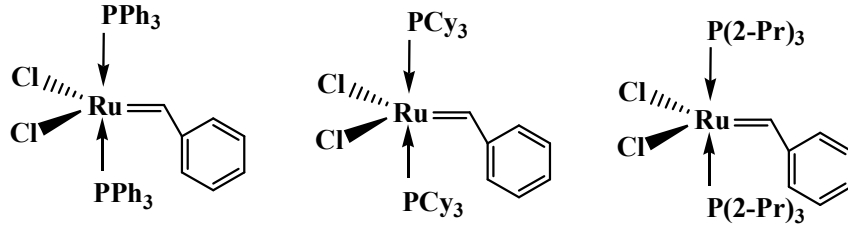
1992'de Grubbs ve arkadaşları iyi tanımlanmış rutenyum alkiliden katalizörünün sentezini gerçekleştirdi [54].  $\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_3$  ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_4$ 'ün benzen ya da metilen klorürde 2,2-difenilsiklopropenin reaksiyonuyla istenen rutenyum karben kompleksi sentezlenebilir. Elde edilen  $\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}=\text{CPh}_2)$  kompleksinin alkiliden protonlarına ait NMR kayma değerleri  $\text{C}_6\text{D}_6$  içinde H $\alpha$  ve C $\alpha$  için  $\delta=17,94$  ve 288,9 ppm'de gözlenmiştir.  $k_i/k_p < 1$  olmasına rağmen ( $k_p$ = polimerizasyon hız sabiti;  $k_i$ =başlatıcı hız sabiti) bileşik NBE ve NBE süstitüeli polimerizasyonu için

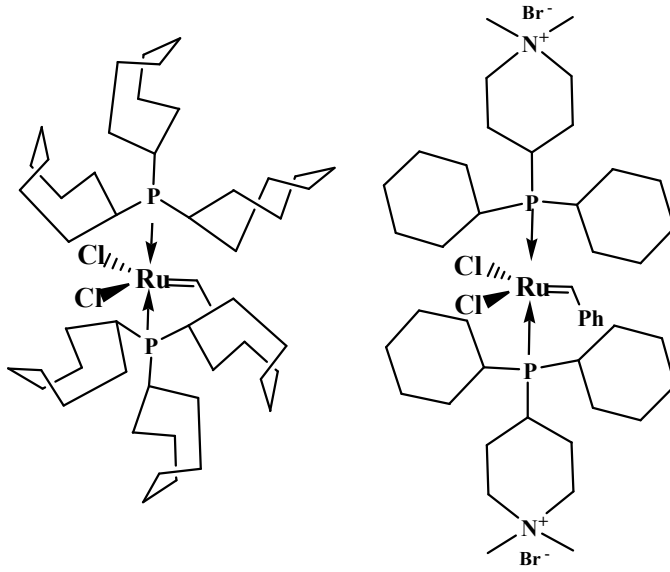
etkin bir başlatıcı olmuştur. Rutenyum alkiliden sentezine alternatif bir metot Grubbs ve Schrock tarafından önerilmiştir [55]. Bu metot da  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 'ün diazoalkan ile reaksiyonunu içermektedir.



**Şekil 1.4** Grubbs katalizörünün sentezi.

Bu yöntem ile genel formülü  $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(\text{CHPh})$  olan ve günümüzde Grubbs katalizörü olarak isimlendirilen katalizör yüksek verimle sentezlenmiştir. İlgili bis(trifenilfosfan) sistemlerinden daha aktif bis(trifenilhekzilfosfan) sistemlerine fosfan değişimi gerçekleştirilebilir [56]. Diazo bileşiklerinin rutenyum aren kompleksleri ile reaksiyonu,  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ , trisiklohekzilfosfan ve trimetilsilildiazometan olan rutenyum alkilidenlerin oluşumunda kullanılır [57]. Tamamen suda çözünür benzerlerinin sentezleri kuaterner amonyum grupları içeren fosfanın kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.





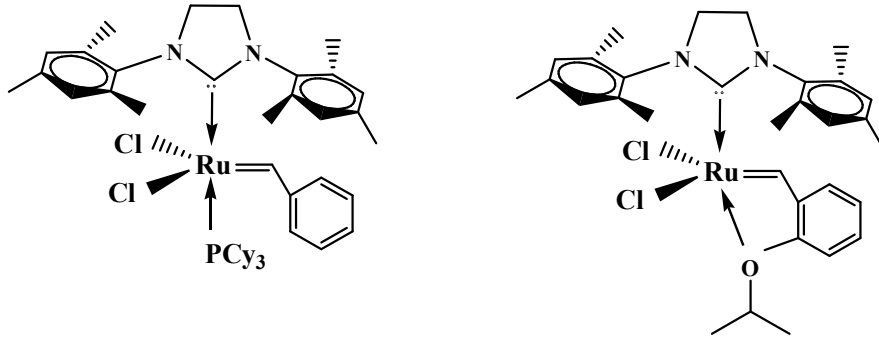
**Şekil 1.5** Birinci Nesil Grubbs tipi katalizörler

Bu suda çözünür sistemlerin, DCl gibi Bronsted asitlerine karşı kararlılıkları araştırılmıştır [58].  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  gibi klasik suda çözünür sistemlerin davranışlarının tersine asit eklenmesi rutenyum alkilideni etkilemez. Etkin şekilde fosfan grubu protonlanarak daha aktif monofosfan kompleksleri üretilir. İlgili monofosfan ürünlerinin kararlı olduğu bulunmuştur ve halkalı olefinlerin ROMP reaksiyonlarını başlattığı gözlenmiştir. Benzer monofosfan ürünler gaz fazında ROMP' ta aktif türler vermiştir [59]. Sonuç olarak 2,3-difonksiyonel norbornen ve onların 7-oksa-analoglarını polimerleştirdiği, yüksek trans seçimli ürünler verdiği gözlenmiştir [60].

$RuCl_2(PPh_3)_2(CHR)$ 'ın imidazol-2-lidenler ile reaksiyonu, farklı tipte rutenyuma dayalı sistemlerin oluşmasına yol açmıştır. Bis(N-heterosiklik karben) kompleksleri nispeten ROMP'ta düşük aktivite gösterirken ilgili mono-N-heterosiklik karben-monofosfan kompleksleri oldukça aktiftir [61].

1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-liden (IMes), 1,3-bis(4-metilfenil)imidazol-2-lidene (ITol) ve 1,3-bis(4-klorofenil)imidazol-2-lidin (IpCl) ligantları genel formülü  $RuCl_2(PR_3)(IMes)(CHPh)$ , ( $R=Cy, Ph$ ), [62],  $RuCl_2(PR_3)(IMes)(CHCHCPh_2)$ ,  $RuCl_2(PR_3)(ITol)(CHPh)$  ve  $RuCl_2(PR_3)(IpCl)(CHPh)$  olan rutenyum karben kompleksleri hazırlamada başarılı olarak kullanılmıştır. IMes'den 1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazolin-2-liden (IMesH<sub>2</sub>) ligandına değişim katalizör aktivitesini önemli

ölçüde artırır [63].  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHPh})$  katalizörü bugün ikinci nesil Grubbs katalizörü olarak bilinmektedir.



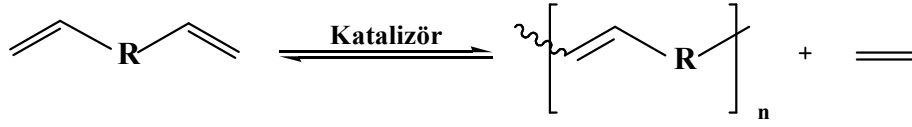
**Şekil 1.6** İkinci Nesil Grubbs ve Grubbs-Hoveyda katalizörü.

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  ile 2-(2-propoksi)fenildiazometan'ın reaksiyonu  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-\text{C}_6\text{H}_4)$  bileşiğinin oluşmasına yol açar. Alternatif olarak bu bileşik  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})$ 'ın 2-(2-propoksi)stiren ile reaksiyonundan hazırlanabilir. Buchmeiser ve arkadaşları rutenyum karboksilat [64] ve bis(trifloroasetat) türevini içeren genel formülü  $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{NHC})(\text{CHR})$  ve  $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{PCy}_3)(\text{NHC})(\text{CHPh})$ , ( $\text{NHC}=\text{IMes}$ ,  $\text{IMesH}_2$ , 1,3-dimetilsitil-3,4,5,6-tetrahidroprimidin-2-liden;  $\text{R}=2-(2\text{-PrO})-\text{C}_6\text{H}_4$ , 2-MeO-5-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) olan bileşikler sentezlemişlerdir [65]. Bu bileşiklerin ROMP tepkimelerinin yanı sıra özellikle 1,6-heptadienlerin kopolimerizasyonlarında aktif olduğu gösterilmiştir [66].

Genel formülü  $[\text{RuCl}_2(\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2]$  ( $\text{L}=\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(2\text{-Pr})_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_5)$ ,  $\text{IMes}$ ,  $\text{IMesH}_2$ ) olan kompleksler  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$  ve bir uç alkinin reaksiyonuyla kolaylıkla hazırlanabilir.

### 1.3. Asiklik Dien Metatezi (ADMET)

$\alpha$ - $\omega$ -Dienlerin asiklik dien metatez (ADMET) polimerizasyon mekanizması iki farklı metal karben türünü içerir; metal metiliden ve metal alkiliden. Uç olefinin metal metiliden kompleksleri ile metatezi sonucu,  $\alpha$ -süstitüe siklobütan vasıtasıyla bir etilen molekülü ve bir metal alkiliden oluşur. Buradaki uç olefin; monomer, dimer veya polimer olabilir. Etilenin polimer ortamından uçurularak uzaklaştırılması reaksiyonu ürünler yönüne kaydırır.



**Şekil 1.7** Asiklik Dien Metatezi

Rutenyum ve molibdenin yüksek katalitik aktivitesi ve yüksek polimerleşme kabiliyeti nedeniyle ADMET endüstriyel uygulamalarda yeni polimer ve kopolimer yapılarının hazırlanmasında kullanılan oldukça kullanışlı bir yöntemdir [67].

#### 1.4 Halka Kapanması Metatezi (RCM)

Halka kapanması metatez (RCM) reaksiyonları ilk kez Vilemin [68] ve Tsuji [69] tarafından hemen hemen aynı anda gerçekleştirilmiştir. W-Ti katalitik sistemleri dialkenil ketonların metatez reaksiyonlarında başarısız olurken,  $WCl_6/Me_4Sn$  katalizör sistemleri ile diolefinik esterlerin çok halkalı laktonlara dönüşüm reaksiyonları oldukça başarılıdır. Klasik metotlarla çok basamaklı olarak yürütülen sistemlere göre bu yöntemde tek basamakla oldukça kullanışlı ve yüksek verimli ürünler elde edilebilir.



**Şekil 1.8** Halka Kapanması Metatezi

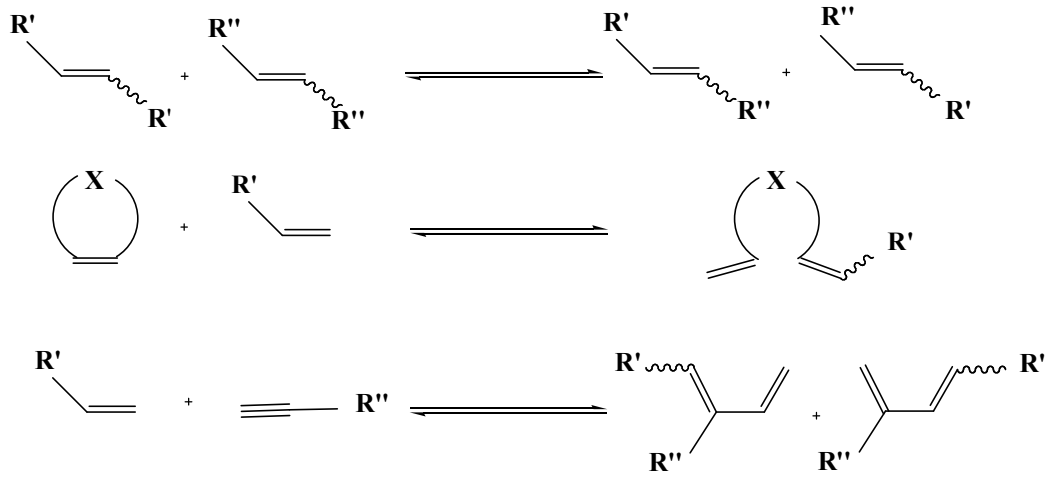
Son yıllarda RCM reaksiyonları olefin metatez reaksiyonlarından en çok ilgi göreni olmuştur. RCM ile küçük, orta ve büyük halkalı sistemler tek basamakta elde edilir. Özellikle organik kimyacılar tarafından çok kullanılan bir yöntemdir.

#### 1.5. Çapraz Metatez (CM)

Olefin çapraz metatez (CM)'in pek çok avantajları vardır. İşlem katalitik olarak %1-5 arası katalizör kullanılarak gerçekleştirilir. Reaksiyon ılımlı şartlarda, kısa sürede, yüksek verimle gerçekleşir. Çeşitli fonksiyonel gruplu olefinlerde kullanılabilir. Reaksiyon tersinirdir. Genellikle gaz etilen yan ürün olarak elde edilir.

Bu da endüstriyel uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlar. Çapraz metatez reaksiyon çeşitleri Şekil 1.9'da gösterilmektedir.

Olefinik ürünler hidrojenasyon, epoksidasyon, halojenasyon, siklo katılma gibi reaksiyonlarda kullanılabilir ve reaksiyon oldukça seçimlidir [70].



Şekil 1.9 Çapraz Metatez Çeşitleri

## 1.6. Telekellik ROMP Polimer Sentezi

Karbonyonik polimerizasyon, RAFT, ATRP, anyonik halka açılımı polimerizasyonu gibi pek çok polimerizasyon teknikleri canlı polimer zincir ucunu fonksiyonlaştırmak veya aktif katalizörler ile polimerizasyonu başlatmak için kullanılan basit yöntemlerdir.

Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) hem endüstriyel alanda hem de akademik olarak dikkat çekici polimerlerin sentezinde büyük ölçüde kullanılan bir metot olmuştur. Blok [71], çok dallanmış [72], dentronize [73], fırça [74] ve halkalı polimerler [75] gibi ilginç polimer yapıları elde edilebilir. Bu polimerler yüksek molekül ağırlığı kontrolü ile düşük polidispersiteye sahip olarak elde edilebilir. Polimer yapılarının ve molekül ağırlıklarının kontrol edilebilmesi daha çok rutenyum ve molibden katalizörleri gibi olefin metatez katalizörlerindeki gelişmelerin bir sonucudur [76]. Düşük polidispersiteye (PDI) sahip monotelekellik ROMP polimerlerinin hazırlanması zordur.

Telekelik polimerler ya zincir sonunda tek fonksiyonel grup taşıyan (monotelekelik) ya da zincirinin iki ucunda fonksiyonel grup taşıyan (ditelekelik) lineer polimerlerdir. Fonksiyonel grup taşıyan zincir uçları, farklı polimerizasyon mekanizmaları kullanarak başka polimer bloğunun ya da biyomoleküllerin eklenmesi veya halkalı polimerlerin oluşturulması gibi çok farklı uygulamalarda kullanılabilir [77]. Hibrit, blok kopolimer, florosan polimer ve graft polimerleri gibi düşük polidispersiteye sahip monotelekelik ROMP polimerlerinin üretilmesi için pek çok strateji geliştirilmiştir [78].

Ditelekelik ROMP polimerleri klasik olarak norbornen veya siklookten gibi küçük gergin olefinlerin, olefin metatez katalizörü varlığında uç olefin zincir transfer ajanına (CTA) eklenmesiyle sentezlenir [79]. Her bir CTA molekülü polimer zincirine eklenir ve molekül ağırlığı, monomer/CTA mol oranının değişimi ile kontrol edilebilir. Polimerizasyon mekanizması zincir transferi ile gerçekleştiği için ürünlerin molekül ağırlığı dağılımı (PDI) genellikle 2 civarındadır. Yüksek PDI'lar birçok amaç için kabul edilebilir. Spesifik özellikli blok kopolimerlerinde düşük PDI değerlerine ihtiyaç duyulur. Bu metot tek ucunda fonksiyonel grup taşıyan polimerlerin dizaynında yetersizdir. Zincir transfer ajanları varlığında rutenyum karben başlatıcıları kullanılmasıyla uç fonksiyonlu telekelik polimerler kolaylıkla elde edilebilir. Hidroksil [80], amino, karboksilik asit grupları [81] gibi pek çok fonksiyonel gruplar bu yöntemle yapıya uç grup olarak eklenebilir. Bununla beraber molekül ağırlığı dağılımı üzerindeki tam kontrol kaybedilir. Büyük yapıli fonksiyonel grupların uç grup olarak eklenmesi rutenyum katalizli olefin metatez polimerizasyonlarını sınırlandırır. Çift fonksiyonel gruba sahip polimerler bu yöntemle asla elde edilemezler.

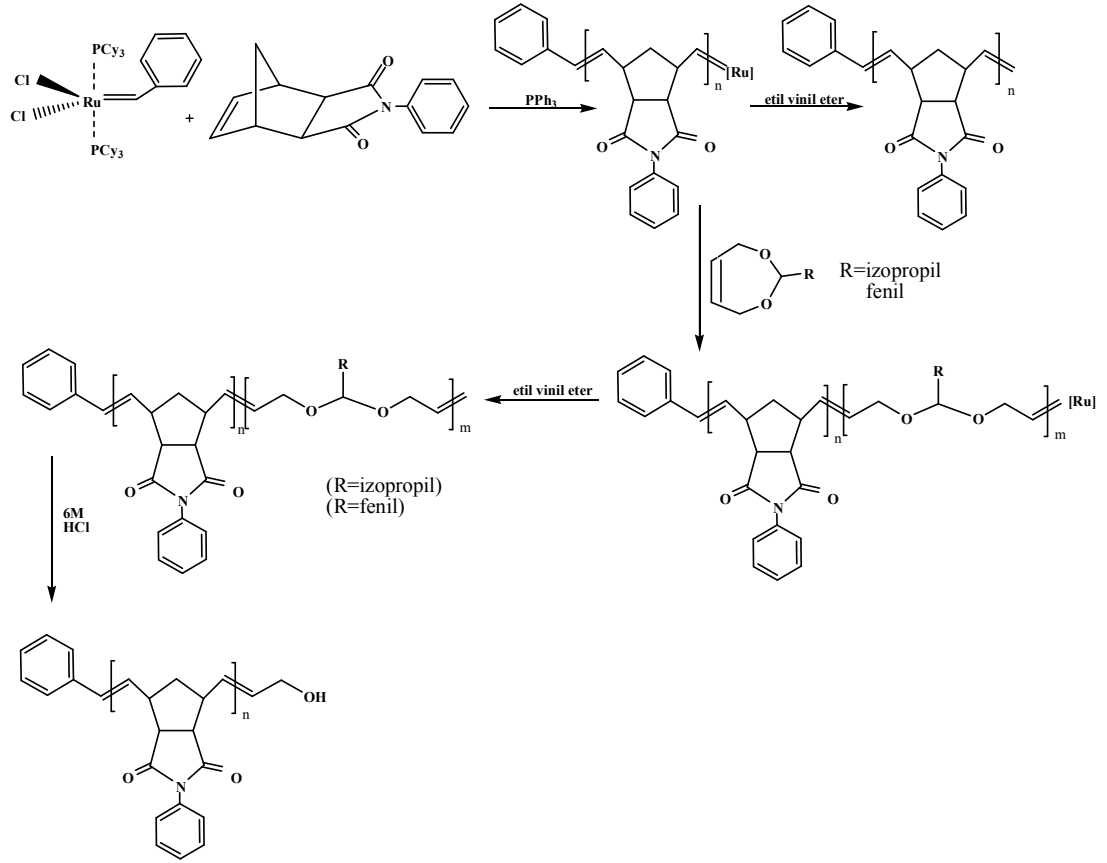
Çeşitli araştırma grupları son on yıldır düşük PDI'lı telekelik ROMP polimerlerinin sentezini gerçekleştirdi. Özel başlatıcı metodunda, öncelikle ROMP başlatıcı sentezlenip izole edilir ve monotelekelik polimer oluşumunda polimerizasyonu başlatmak için kullanılır [82]. Bu metot etkilidir, fakat her bir yeni zincir sonu fonksiyonelliği için yeni bir katalizör dizaynı yöntemin dezavantajıdır. Yeni olefin metatez katalizörlerinin sentezi zordur ve düşük ürün verir [83].

Rutenyum başlatıcılı ROMP reaksiyonlarında büyüyen polimer zincirini sonlandırmak ve metatez katalizörünü devre dışı bırakmak için, fonksiyonel gruba sahip vinil eterler kullanılır [78]. Akriyatlar, vinil lakton ve vinil karbonatların uç sonlandırma ajanı olarak kullanılmasıyla ROMP sonlandırılır. Molibden başlatıcılı ROMP reaksiyonlarında aldehitler etkin bir şekilde sonlandırıcı olarak kullanılabilir. Metal karbenlerin yüksek okzofilik özelliğe sahip olması, sübstitüe aldehitlerin polimer karışımına eklenerek, uç fonksiyonelleştirmeye olanak sağlar. Rutenyum katalizörlü ROMP en çok organik fonksiyonel gruplara karşı toleranslıdır. Literatürde gösterilen fonksiyonlaştırma reaksiyonları, karben türlerini deaktive eden olefinler üzerine yoğunlaşmıştır.

Özel fonksiyonel gruba sahip rutenyum başlatıcılarının kullanılması ile mono fonksiyonel zincir sonuna sahip polimerlerin elde edilmesini sağlar. Moleküler oksijen kullanılarak da uç aldehit içeren polimerler elde edilebilir. Ancak bu yöntem ile fonksiyonlandırma reaksiyonlarının yavaş oluşu, düşük uç grup dönüşümü verdiği ve genelde uygulanamaz bir yöntem olduğu belirlenmiştir [84].

Sakrifiyel monomer metodu olarak bilinen diğer bir uç fonksiyonellendirme yöntemi de bir blok kopolimer sentezini içerir [85]. Bloklardan bir tanesi istenen monomeri, diğeri de kolaylıkla degrade olabilen başka bir monomeri içerir. Sakrifiyel bloğun degradasyonu sonucu  $\omega$ -uç fonksiyonlu polimer elde edilir. Sakrifiyel monomer metodu oldukça etkilidir. Ancak oldukça az fonksiyonel gruba uygulanabilirliği nedeniyle sınırlı olarak kullanılmaktadır.





**Şekil 1.10** Sakrifiyel Metotla Monotelekelik Polimer Sentezi

Bir başka yöntemde de, cis-olefinin sonlandırma ajanı olarak eklenmesiyle monotelekelik ROMP polimeri sentezlenebilir (TA) [78]. Sübstitüeli polioksonorbornenlerin iskelet yapısının sterik etkisinin büyük olması nedeniyle, TA sadece polimerin tek ucuna eklenir.  $\alpha$ -Bromoester grubu içeren sonlandırıcı ajanların kullanılmasıyla  $\alpha$ -bromoester grubu içeren düşük polidispersiteli monotelekelik polimerler sentezlenir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Teknikler

#### 2.1.1. <sup>1</sup>H NMR Analizi

Sentezlenen maddelerin <sup>1</sup>H NMR analizleri CDCl<sub>3</sub> çözüsü kullanılarak Spectro-spin Avance DPX-400 marka NMR cihazında yapılmıştır.

#### 2.1.2. <sup>13</sup>C NMR Analizi

Sentezlenen maddelerin <sup>13</sup>C NMR analizleri CDCl<sub>3</sub> çözücüsü kullanılarak Spectro-spin Avance DPX-400 marka NMR cihazında yapılmıştır.

#### 2.1.3. DSC Analizi

Sentezlenen polimerlerin DSC analizleri Perkin-Elmer DSC cihazında N<sub>2</sub> gaz ortamında 10°C-300°C sıcaklık aralığında 10 °C /dakika ısıtma hızında yapılmıştır.

#### 2.1.4. GPC Analizi

Sentezlenen polimerlerin GPC analizi THF çözücüsü kullanılarak Agilent 1100 marka GPC cihazında ölçülmüştür.

#### 2.1.5 Elementel Analiz

Sentezlenen monomerlerin elementel analizleri Elementar Varie Micro Cube marka elementel analiz cihazı ile yapılmıştır.

#### 2.1.6 TGA Analizi

Sentezlenen polimerlerin TGA analizleri TA Q 500 markalı cihazla yapılmıştır.

### **2.1.7. BET (Yüzey Analizi)**

Yüzey alanı tayini Micromeritics ASAP 2020 yüzey alanı tayin cihazında (BET) yapılmıştır.

### **2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Maleik anhidrit (%99), 1,2-disiklopentadien (%95), trietilamin (%99), aseton (%99.8), [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] (%98.5) katalizörü, Sigma Aldrich firmasından; benzilamin (%99), feniletilamin (%99), fenilpropilamin, fenilbütilamin (%98), etilvinil eter (%99), 3-metoksipiridin (%97), cis-2-büten-1,4-diol (%97), Aldrich firmasından temin edilmiştir. Hekzan (%95) Merck ve eter (%95) Fluka firmasından temin edilmiştir.

Sigma Aldrich firmasından temin edilen diklorometan (%98), fosforpentoksit üzerinden damıtılarak saflaştırıldı.

### **2.3. Yöntem**

#### **2.3.1. Monomer Sentezleri**

##### **2.3.1.1. Ekzo-Norbornen-5,6-dikarboksianhidrit (ekzo-NDA) Sentezi**

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, toz haline getirilen 2.0 mol (196.2 g) maleik anhidrit 150 ml 1,2-diklorobenzen ile çözüldü. Sıcaklık 180 °C'ye gelinceye kadar ısıtıldı. Karışımın sıcaklığı 180 °C'ye gelince 1.00 mol (134.1 ml) disiklopentadien (DCPD) reaksiyon kabına damla damla ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında gece boyunca karıştırıldı ve kahverengimsi bir karışım elde edildi. Ürüne az miktarda hekzan ilave edildi ve süzüldü. Elde edilen karışım sıcak asetonda çözüldü ve ekzo ürün ayrıldı. Elde edilen ekzo-norbornen-5,6-dikarboksianhidrit (ekzo-NDA) vakum etüvde kurutuldu (35.65g, %10.9).

### **2.3.1.2. Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-dikarboksimid Sentezi (PhNDI)**

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, 0.03 mol (4.92g) ekzo-norbornen-5,6-dikarboksianhidrit 45 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 35 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucuda ve azot atmosferi altında ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 0.03 mol (2,87 ml) anilin reaksiyon kabına damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. 3 saatin sonunda karışım 120 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortam nötr olana kadar saf suyla yıkandı. Ürün ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı ve MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı (3.59g, %73).

### **2.3.1.3. Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-dikarboksimid Sentezi (PhCNDI)**

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, 0.03 mol (4.92g) ekzo-norbornen-5,6-dikarboksianhidrit 45 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 35 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucuda ve azot atmosferi altında ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 0.03 mol (3.28 ml) benzilamin reaksiyon kabına damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. 3 saatin sonunda karışım 120 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortam nötr olana kadar saf suyla yıkandı. Ürün ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı ve MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı (4.09g, %54).

### **2.3.1.4. Ekzo-N-Feniletıl-Norbornen-5,6-dikarboksimid Sentezi (PhC<sub>2</sub>NDI)**

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, 0.03 mol (4.92g) ekzo-norbornen-5,6-dikarboksianhidrit 45 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 35 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucuda ve azot atmosferi altında ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 0.03 mol (3.78 ml) feniletılamin reaksiyon kabına damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. 3 saatin sonunda karışım 120 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortam nötr olana kadar saf suyla

yıkandı. Ürün ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı ve MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı (3.79g, %47).

#### **2.3.1.5. Ekzo-N-Fenilpropil-Norbornen-5,6-dikarboksimid Sentezi (PhC<sub>3</sub>NDI)**

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, 0.03 mol (4.92g) ekzo-norbornen-5,6-dikarboksianhidrit 45 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 35 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucuda ve azot atmosferi altında ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 0.03 mol (4.14 ml) fenilpropilamin reaksiyon kabına damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. 3 saatin sonunda karışım 120 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortam nötr olana kadar saf suyla yıkandı. Ürün ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı ve MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı (5.85g, %69).

#### **2.3.1.6. Ekzo-N-Fenilbütil-Norbornen-5,6-dikarboksimid Sentezi (PhC<sub>4</sub>NDI)**

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, 0.03 mol (4.92g) ekzo-norbornen-5,6-dikarboksianhidrit 45 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 35 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucuda ve azot atmosferi altında ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 0.03 mol (4.84 ml) fenilbütilamin reaksiyon kabına damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. 3 saatin sonunda karışım 120 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortam nötr olana kadar saf suyla yıkandı. Ürün ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı ve MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı (6.23g, %70).

## 2.3.2. Polimer Sentezleri

### 2.3.2.1. [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizörü ile Polimer Sentezi

#### 2.3.2.1.1. Poli(Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhNDI)

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.45g) ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.016g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml heksana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözümlenerek heksanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhNDI) vakum etüvde kurutuldu (0.43g, %96).

#### 2.3.2.1.2. Poli(Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhCNDI)

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.48g) ekzo-N-benzil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.016g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml heksana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözümlenerek heksanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhCNDI) vakum etüvde kurutuldu (0.44g, %91).

### **2.3.2.1.3. Poli(Ekzo–N–Feniletıl–Norbornen–5,6–Dıkarboksımıd) (PPhC<sub>2</sub>NDI)**

Azot atmosferı altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.50g) ekzo–N–feniletıl–norbornen–5,6–dıkarboksımıd monomerı 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.016g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml hekszana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzöldü. Diklorometanda tekrar çözülecek hekszanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işleminde 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>2</sub>NDI) vakum etüvede kurutuldu (0.45g, %90).

### **2.3.2.1.4. Poli(Ekzo–N–Fenilpropıl–Norbornen–5,6–Dıkarboksımıd) (PPhC<sub>3</sub>NDI)**

Azot atmosferı altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.53g) ekzo–N–fenilpropıl–norbornen–5,6–dıkarboksımıd monomerı 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.016g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml hekszana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzöldü. Diklorometanda tekrar çözülecek hekszanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işleminde 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>3</sub>NDI) vakum etüvede kurutuldu (0.51g, %96).

### **2.3.2.1.5. Poli(Ekzo–N–Fenilbütil–Norbornen–5,6–Dıkarboksımıd) (PPhC<sub>4</sub>NDI)**

Azot atmosferı altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.55g) ekzo–N–fenilbütil–norbornen–5,6–dıkarboksımıd monomerı 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.016g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra

monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml hekzana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek hekzanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>4</sub>NDI) vakum etüvde kurutuldu (0.50g, %90).

#### **2.3.2.1.6. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhNDI-OH)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 2.07 mmol (0.50g) ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhNDI) monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/25 olacak şekilde 0.083 mmol (0.068g) [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 15 dakika karıştırıldıktan sonra 0.411 mmol (35 ml, %97'lik) cis-2-büten-1,4-diol reaksiyon kabına ilave edildi. Azot atmosferinde 6 saat daha karıştırıldıktan sonra 3-4 damla etil vinil eter eklenerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml 1:1 eter-hekzan karışımında mikropipetle damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek eter-hekzan karışımında çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhNDI-OH) vakum etüvde kurutuldu (0.40g, %80).

#### **2.3.2.1.7. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhCNDI-OH)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 2.07 mmol (0.52g) ekzo-N-benzil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri (PhCNDI) 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/25 olacak şekilde 0.083 mmol (0.068g) [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 15 dakika karıştırıldıktan sonra 0.411 mmol (35 ml, %97'lik) cis-2-büten-1,4-diol reaksiyon kabına ilave edildi. Azot atmosferinde 6 saat daha karıştırıldıktan sonra 3-



4 damla etil vinil eter eklenerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml 1:1 eter-hekzan karışımında mikropipetle damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek eter-hekzan karışımında çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhCNDI–OH) vakum etüvde kurutuldu (0.51g, %98).

#### **2.3.2.1.8. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Feniletıl–Norboren–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>2</sub>NDI–OH)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 2.07 mmol (0.55g) ekzo–N–feniletıl–norboren–5,6–dikarboksimid monomeri (PhC<sub>2</sub>NDI) 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/25 olacak şekilde 0.083 mmol (0.068g) [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 15 dakika karıştırıldıktan sonra 0.411 mmol (35 ml, %97'lik) cis–2–büten–1,4–diol reaksiyon kabına ilave edildi. Azot atmosferinde 6 saat daha karıştırıldıktan sonra 3-4 damla etil vinil eter eklenerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml 1:1 eter-hekzan karışımında mikropipetle damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek eter-hekzan karışımında çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>2</sub>NDI–OH) vakum etüvde kurutuldu (0.53g, %96).

#### **2.3.2.1.9. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenilpropıl–Norboren–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>3</sub>NDI–OH)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 2.07 mmol (0.58g) ekzo–N–fenilpropıl–norboren–5,6–dikarboksimid monomeri (PhC<sub>3</sub>NDI) 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/25 olacak şekilde 0.083 mmol (0.068g) [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 15 dakika karıştırıldıktan sonra 0.411 mmol (35 ml, %97'lik) cis–2–büten–1,4–diol reaksiyon kabına ilave edildi. Azot atmosferinde 6 saat daha karıştırıldıktan sonra 3-4 damla etil vinil eter eklenerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml 1:1

eter-hekzan karışımında mikropipetle damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek eter-hekzan karışımında çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>3</sub>NDI–OH) vakum etüvde kurutuldu (0.54g, %93).

#### **2.3.2.1.10. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenilbütil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>4</sub>NDI–OH)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 2.07 mmol (0.61g) ekzo–N–fenilbütil–norbornen–5,6–dikarboksimid monomeri (PhC<sub>4</sub>NDI) 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Azot atmosferinde katalizör/monomer oranı 1/25 olacak şekilde 0.083 mmol (0.068g) [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 15 dakika karıştırıldıktan sonra 0.411 mmol (35 ml, %97'lik) cis–2–büten–1,4–diol reaksiyon kabına ilave edildi. Azot atmosferinde 6 saat daha karıştırıldıktan sonra 3–4 damla etil vinil eter eklenerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml 1:1 eter-hekzan karışımında mikropipetle damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek eter-hekzan karışımında çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>4</sub>NDI–OH) vakum etüvde kurutuldu (0.47g, %77).

#### **2.3.2.1.11. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhNDI–OSiMe<sub>3</sub>)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 0.49g hidroksi uç gruplu poli(ekzo–N–fenil–norbornen–5,6–dikarboksimid) polimeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Üzerine 8.0 mmol (1.1ml) Me<sub>3</sub>SiCl ve 8.3 mmol (1.2 ml) Et<sub>3</sub>N eklendi. Karışım gece boyunca azot atmosferinde karıştırıldı. Karışım 50 ml metanole damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek metanolde çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhNDI– OSiMe<sub>3</sub>) vakum etüvde kurutuldu (0.47g, %96).

**2.3.2.1.12. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Benzil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhCNDI– OSiMe<sub>3</sub>)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 0.50g hidroksi uç gruplu poli(ekzo–N–benzil–norbornen–5,6–dikarboksimid) polimeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Üzerine 8.0 mmol (1.1ml) Me<sub>3</sub>SiCl ve 8.3 mmol (1.2 ml) Et<sub>3</sub>N eklendi. Karışım gece boyunca azot atmosferinde karıştırıldı. Karışım 50 ml metanole damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek metanolde çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhCNDI– OSiMe<sub>3</sub>) vakum etüvde kurutuldu (0.36g, %72).

**2.3.2.1.13. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Feniletıl–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>2</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub>)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 0.53g hidroksi uç gruplu poli(ekzo–N–feniletıl–norbornen–5,6–dikarboksimid) polimeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Üzerine 8.0 mmol (1.1ml) Me<sub>3</sub>SiCl ve 8.3 mmol (1.2 ml) Et<sub>3</sub>N eklendi. Karışım gece boyunca azot atmosferinde karıştırıldı. Karışım 50 ml metanole damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek metanolde çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>2</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub>) vakum etüvde kurutuldu (0.32g, %60).

**2.3.2.1.14. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenilpropıl–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>3</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub>)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 0.56g hidroksi uç gruplu poli(ekzo–N–fenilpropıl–norbornen–5,6–dikarboksimid) polimeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Üzerine 8.0 mmol (1.1ml) Me<sub>3</sub>SiCl ve 8.3 mmol (1.2 ml) Et<sub>3</sub>N eklendi. Karışım gece boyunca azot atmosferinde karıştırıldı. Karışım 50 ml metanole damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek metanolde çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>3</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub>) vakum etüvde kurutuldu (0.40g, %71).

### **2.3.2.1.15. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenilbütül–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>4</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub>)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 0.58g hidroksi uç gruplu poli(ekzo–N–fenilbütül–norbornen–5,6–dikarboksimid) polimeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Üzerine 8.0 mmol (1.1ml) (Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl ve 8.3 mmol (1.2 ml) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N eklendi. Karışım gece boyunca azot atmosferinde karıştırıldı. Karışım 50 ml metanole damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek metanolde çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>4</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub>) vakum etüvde kurutuldu (0.54g, %93).

### **2.3.3. Katalizör Sentezi**

#### **2.3.3.1. [(PCy<sub>3</sub>)(3–OMe–Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Sentezi**

Azot atmosferi altında 0.125 mmol (0.103g) [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü tepkime kabına alındı ve 1 ml toluende çözüldü. Üzerine 4.9 mmol (0.52 ml) 3–metoksipiridin eklendi. Karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Rengin mordan yeşile dönüşümü tamamlandıktan sonra 15 ml pentan yavaş yavaş karışıma eklendi. Tepkime kabının kapağı kapatılarak -25°C’de gece boyunca bekletilip süzüldü. Oluşan [(PCy<sub>3</sub>)(3–OMe–Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] kompleks katalizörü 5 ml pentan ile 4 kere yıkandıktan sonra vakum etüvde kurutuldu (0.068g, %72).

#### **2.3.3.2. [(PCy<sub>3</sub>)(3–OMe–Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizörünün Optimizasyon Çalışması**

##### **2.3.3.2.1. Zaman**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 0.394 mmol (0.1g) ekzo–N–benzil–norbornen–5,6–dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde 0.00394 mmol (0.003g) [(PCy<sub>3</sub>)(3–OMe–Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına eklendi. Azot atmosferinde 10-360 dakika

arasında farklı zaman dilimlerinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyonlar 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 25 ml heksana damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek heksanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler vakum etüvde kurutuldu.

- 1 dakikada alınan verim 0.003g (%3)
- 5 dakikada alınan verim 0.008g (%8)
- 10 dakikada alınan verim 0.029g (%29)
- 1 saatte alınan verim 0.071g (%71)
- 1.5 saatte alınan verim 0.073g (%73)
- 2 saatte alınan verim 0.092g (%92)
- 4 saatte alınan verim 0.088g (%88)
- 6 saatte alınan verim 0.093g (%93)

#### **2.3.3.2.2. Monomer/Katalizör**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 0.394 mmol (0.1g) ekzo-N-benzil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Katalizör/monomer oranı 1/25-1/300 aralığında olacak şekilde  $[(PCy_3)(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına eklendi. Azot atmosferinde ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Polimerizasyonlar 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 25 ml heksana damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözülerek heksanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler vakum etüvde kurutuldu.

- 1/25 oranında (0.012g) katalizör ile alınan verim 0.084g (%84)
- 1/50 oranında (0.006g) katalizör ile alınan verim 0.086g (%86)
- 1/100 oranında (0.003g) katalizör ile alınan verim 0.089g (%89)
- 1/150 oranında (0.002g) katalizör ile alınan verim 0.088g (%88)
- 1/200 oranında (0.0015g) katalizör ile alınan verim 0.079g (%79)
- 1/300 oranında (0.001g) katalizör ile alınan verim 0.076g (%76)

### 2.3.3.2.3. Sıcaklık

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 0.394 mmol (0.1g) ekzo-N-benzil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.00394 mmol (0.003g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına eklendi. Azot atmosferinde 0°C-40°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda 2 saat karıştırıldı. Polimerizasyonlar 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 25 ml hekzana damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözümlenerek hekzanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler vakum etüvde kurutuldu.

0 °C'de alınan verim 0.015g (%15)

10 °C'de alınan verim 0.020g (%20)

15 °C'de alınan verim 0.069g (%69)

25 °C'de alınan verim 0.092g (%92)

35 °C'de alınan verim 0.061g (%61)

40 °C'de alınan verim 0.050 (%50)

### 2.3.4. [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizörü ile Polimer Sentezleri

#### 2.3.4.1. Poli(Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhNDI)

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.45g) ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.014g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml hekzana damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözümlenerek

heksanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhNDI) vakum etüvde kurutuldu (0.44g, %98).

#### **2.3.4.2. Poli(Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhCNDI)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.48g) ekzo-N-benzil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.014g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml heksana damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözümlenerek heksanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhCNDI) vakum etüvde kurutuldu (0.43g, %90).

#### **2.3.4.3. Poli(Ekzo-N-Feniletıl-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>2</sub>NDI)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.50g) ekzo-N-Feniletıl-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.014g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml heksana damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözümlenerek heksanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>2</sub>NDI) vakum etüvde kurutuldu (0.49g, %98).

#### **2.3.4.4. Poli(Ekzo-N-Fenilpropil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>3</sub>NDI)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.53g) ekzo-N-fenilpropil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.014g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml hekzana damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözümlenerek hekzanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>3</sub>NDI) vakum etüvde kurutuldu (0.52g, %99).

#### **2.3.4.5. Poli(Ekzo-N-Fenilbütil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>4</sub>NDI)**

Azot atmosferi altında reaksiyon kabında 1.88 mmol (0.55g) ekzo-N-fenilbütil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomeri 3 ml saf diklorometan ile çözüldü. Katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü 0.019 mmol (0.014g) 1ml saf diklorometanda çözüldükten sonra monomerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 6 saatin sonunda 3-4 damla etil vinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi 50 ml hekzana damla damla eklenerek çöktürüldü. Oluşan polimerler süzüldü. Diklorometanda tekrar çözümlenerek hekzanda çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimer (PPhC<sub>4</sub>NDI) vakum etüvde kurutuldu (0.53g, %96).



### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

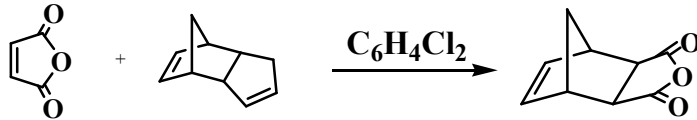
#### 3.1. Monomer Sentezine Ait Bulgular

##### 3.1.1. Ekzo-Norbornen-5,6-dikarboksianhidrit (ekzo-NDA) Sentezi

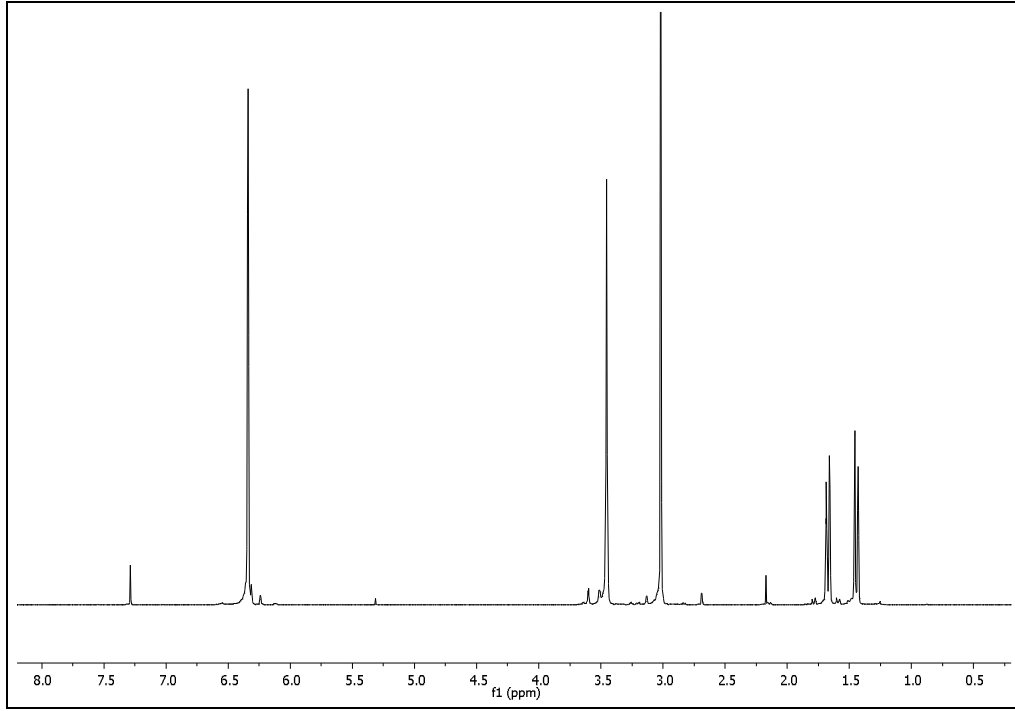
Maleik anhidrit ve disiklopentadienin (DCPD) yüksek sıcaklıkta Diels-Alder reaksiyonu ile ekzo-norbornen-5,6-dikarboksianhidrit (ekzo-NDA) %10.9 verimle elde edildi. Ekzo-NDA'ya ait sentez mekanizması Şekil 3.1'de verilmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısı  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.2) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.3) analizleri ile doğrulandı. Ekzo-NDA'ya ait olefinik pikler  $^1\text{H}$  NMR'da 6.34 ppm'de ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 137.8 ppm'de gözlenmektedir. C=O grubundaki karbon atomuna ait sinyaller  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 171.7 ppm'de yer almaktadır. Ekzo-NDA diğer monomer sentezlerinin başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır.

**Ekzo-NDA'ya ait  $^1\text{H}$  NMR verileri:** 6.34 (t,  $J=1.7$  Hz, 2H), 3.45 (s, 2H), 3.02 (d,  $J=1.3$  Hz, 2H), 1.67 (m, 1H), 1.44 (d,  $J=10.3$  Hz, 1H).

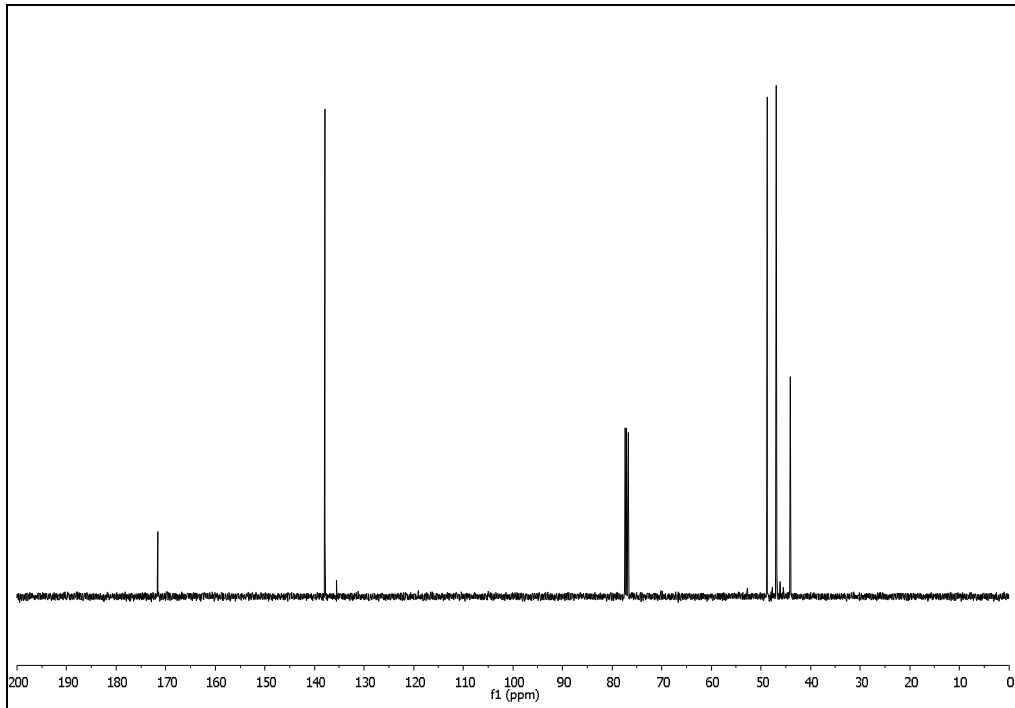
**$^{13}\text{C}$  NMR verileri:** 171.7, 137.8, 48.9, 46.9, 44.1.



Şekil 3.1 Ekzo-NDA Sentezi



Şekil 3.2 Ekzo-NDA'ya ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.3 Ekzo-NDA'ya ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu

### 3.1.2. Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-dikarboksimid (PhNDI) Sentezi

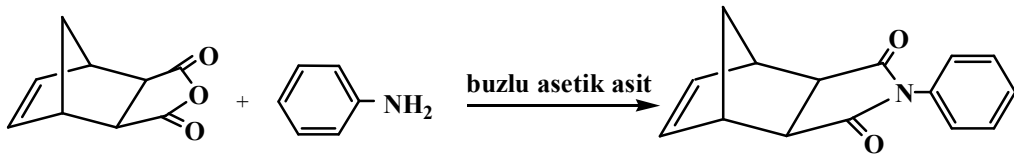
Ekzo-NDA'nın anilin ile reaksiyonu sonucu ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhNDI) %73 verimle sentezlendi (Şekil 3.4). Elde edilen PhNDI'in yapısı  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.5),  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.6) ve elementel analizleri ile doğrulandı. Monomere ait karakteristik olefinik proton sinyalleri  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 6.35 ppm'de, fenil grubuna ait proton sinyalleri 7.52-7.53 ppm arasında yer almaktadır. CH-CH-CH ve CH-CH-C=O gruplarına ait proton sinyalleri 3.40 ve 2.86 ppm'de belirlendi. Norbornen halkasına ait 7 pozisyonundaki  $\text{CH}_2$  grubuna ait proton NMR sinyalleri 1.62 ppm ve 1.49 ppm'de gözlemlendi. Monomere ait aromatik ve olefinik karbon atomlarına ait sinyaller  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 138.2-126.4 ppm arasında rezonans olmuştur. Karbonil grubuna ait karbon sinyali 177.52 ppm'de, alifatik CH ve  $\text{CH}_2$  grubuna ait sinyaller 40.89-42.98 ppm'de görülmektedir.

**PhNDI monomerine ait  $^1\text{H}$  NMR verileri:** 7.52-7.23 (m, 5H), 6.35 (t,  $J=1.7$  Hz, 2H), 3.40 (s, 2H), 2.86 (d,  $J=0.9$  Hz, 2H), 1.62 (m, 1H), 1.49 (d,  $J=9.9$  Hz, 1H).

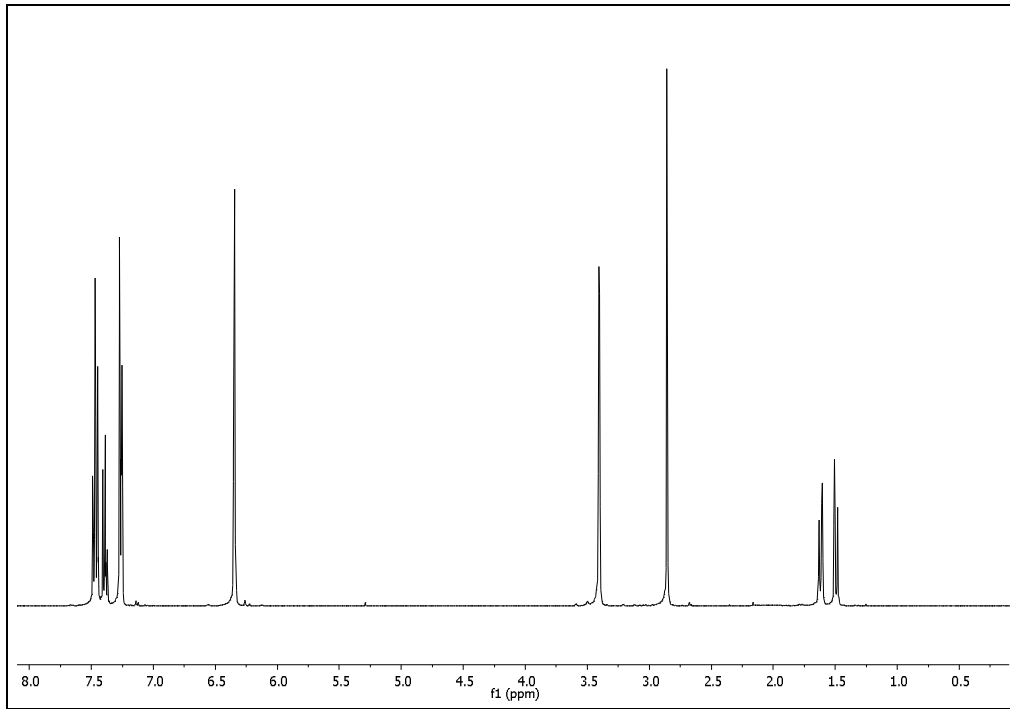
**$^{13}\text{C}$  NMR verileri:** 177.52, 138.02, 131.87, 129.18, 128.67, 126.38, 47.89, 45.85, 42.98.

#### Element Analiz Sonuçları:

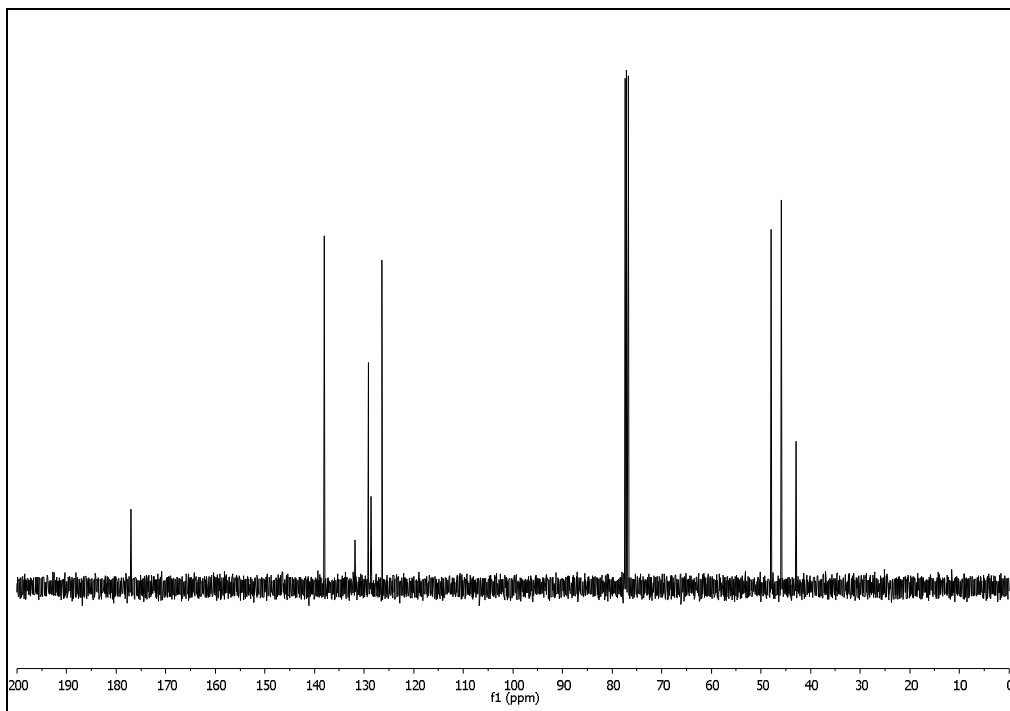
% Deneysel (% hesaplanan): C =75.17 (75.38), H =5.34 (5.48), N =5.60 (5.86).



Şekil 3.4 PhNDI Sentezi



Şekil 3.5 PhNDI monomerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.6 PhNDI monomerine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

### 3.1.3. Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-dikarboksimid (PhCNDI) Sentezi

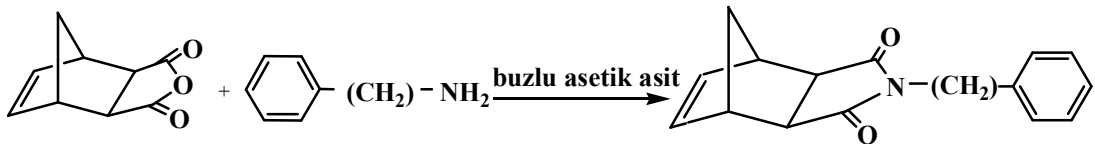
Ekzo-NDA'nın benzilamin ile reaksiyonu sonucunda ekzo-N-benzil-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhCNDI) %54 verimle sentezlendi (Şekil 3.7). Elde edilen PhCNDI'in yapısı  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.8) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.9) analizleri ile doğrulandı. Elementel analiz sonuçlarının teorik değerler ile uyum içinde olduğu belirlendi. Monomerdeki tüm hidrojen ve karbon atomlarına ait sinyaller NMR spektrumlarında belirlendi. NMR verileri aşağıda verilmiştir. Benzil grubundaki  $\text{CH}_2$  protonlarına ait sinyaller  $^1\text{H}$  NMR'da 4.62 ppm'de, aynı gruba ait karbon sinyalleri ise  $^{13}\text{C}$  NMR'da 42.37 ppm de rezonans olmuştur.

**PhCNDI monomerine ait  $^1\text{H}$  NMR verileri:** 7.43-7.23 (m, 5H), 6.27 (dd,  $J=5.4, 3.6$  Hz, 2H), 4.62 (s, 2H), 3.25 (m, 2H), 2.69 (dd,  $J=7.2, 1.5$  Hz, 2H), 1.41 (m, 1H), 1.06 (d,  $J=9.9$  Hz, 1H).

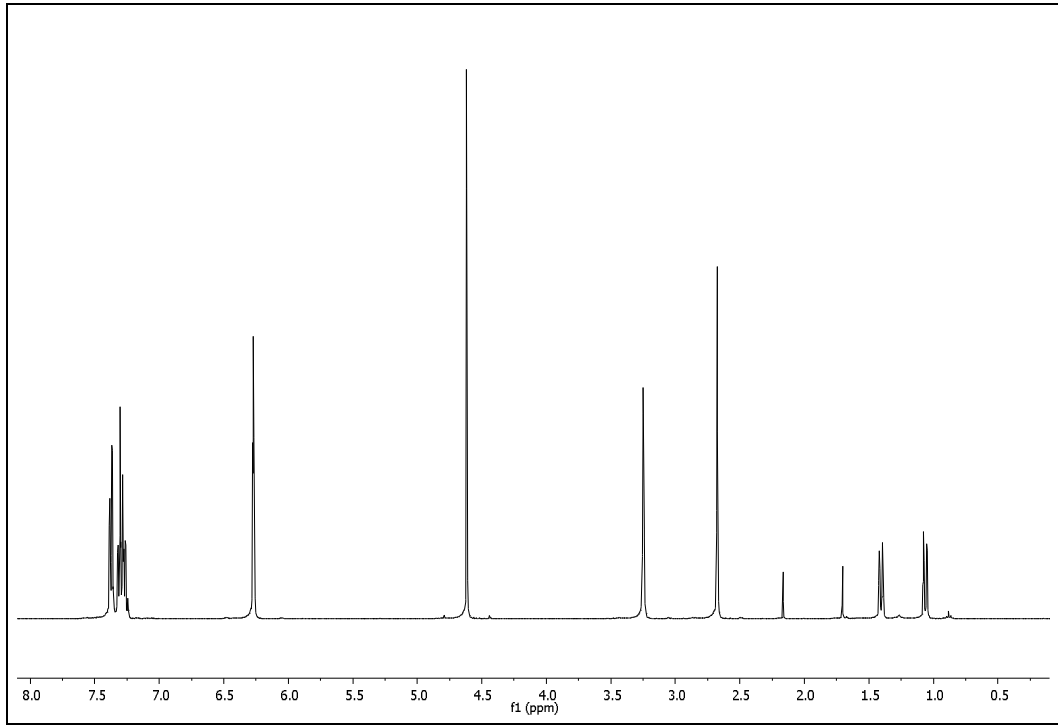
**$^{13}\text{C}$  NMR verileri:** 177.68, 138.04, 135.83, 128.89, 128.65, 127.91, 47.81, 45.31, 42.64, 42.37.

#### Elementel Analiz Sonuçları:

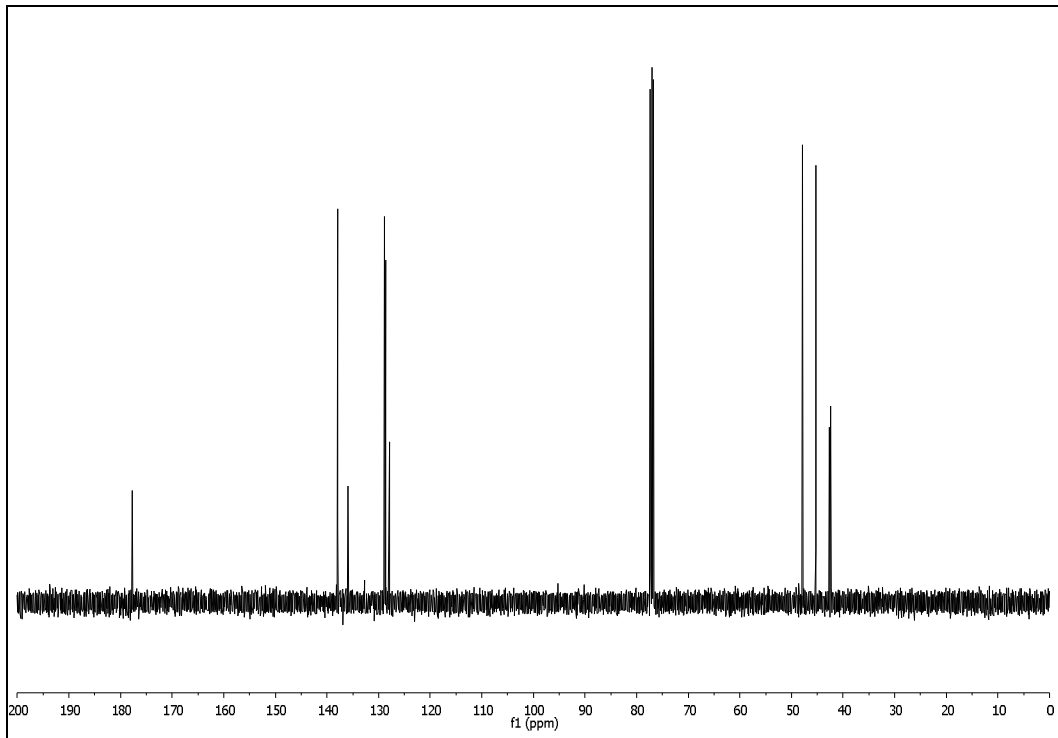
% Deneysel (% Hesaplanan): C =75.89 (75.87), H =5.93 (5.97), N =5.53 (5.53).



Şekil 3.7 PhCNDI Sentezi



Şekil 3.8 PhCNDI monomerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.9 PhCNDI monomerine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

### 3.1.4. Ekzo-N-Feniletıl-Norbornen-5,6-dikarboksimid (PhC<sub>2</sub>NDI) Sentezi

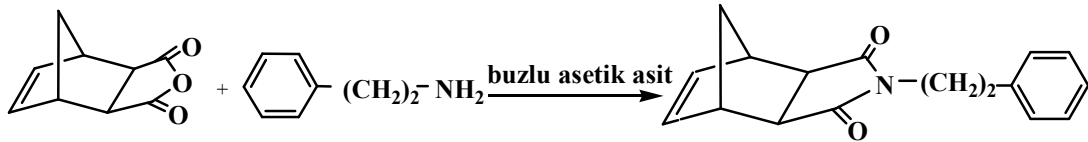
Ekzo-NDA'nın feniletılamin ile reaksiyonuyla ekzo-N-feniletıl-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhC<sub>2</sub>NDI) %47 verimle sentezlendi (Şekil 3.10). PhC<sub>2</sub>NDI'ye ait <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları sırası ile Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de verilmektedir. Olefinik protonlara ait sinyaller <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 6.26 ppm'de yer almaktadır. Monomerdeki diğer proton ve karbonlara ait karakterizasyon sonuçları aşağıda listelenmiştir. Monomere ait elementel analiz sonuçları incelendiğinde C, H ve N değerlerinin teorik değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir.

**PhC<sub>2</sub>NDI monomerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.33-7.17 (m, 5H), 6.26 (t, J=1.8 Hz, 2H), 3.73 (m, 2H), 3.23 (m, 2H), 2.89 (dd, J= 8.9, 6.9 Hz, 2H), 2.64 (d, J= 1.2 Hz, 2H), 1.42 (m, 1H), 1.05 (d, J=9.9 Hz, 1H).

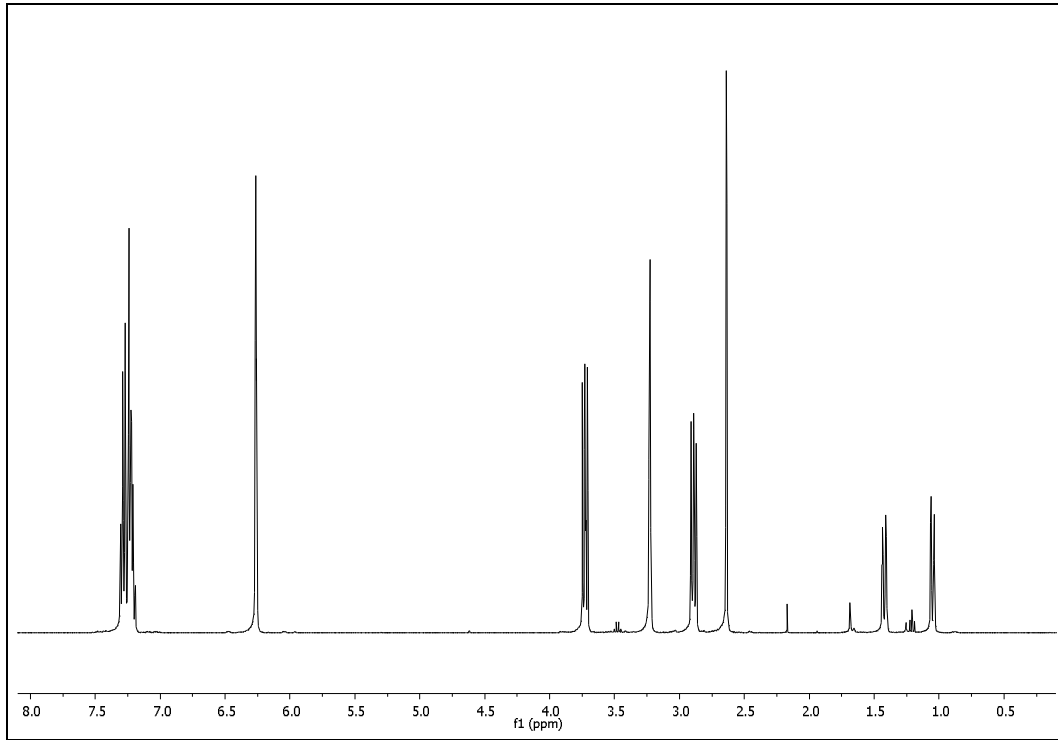
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 177.92, 137.82, 137.72, 128.84, 128.54, 126.69, 47.79, 45.12, 42.64, 39.69, 33.48.

#### Element Analiz Sonuçları:

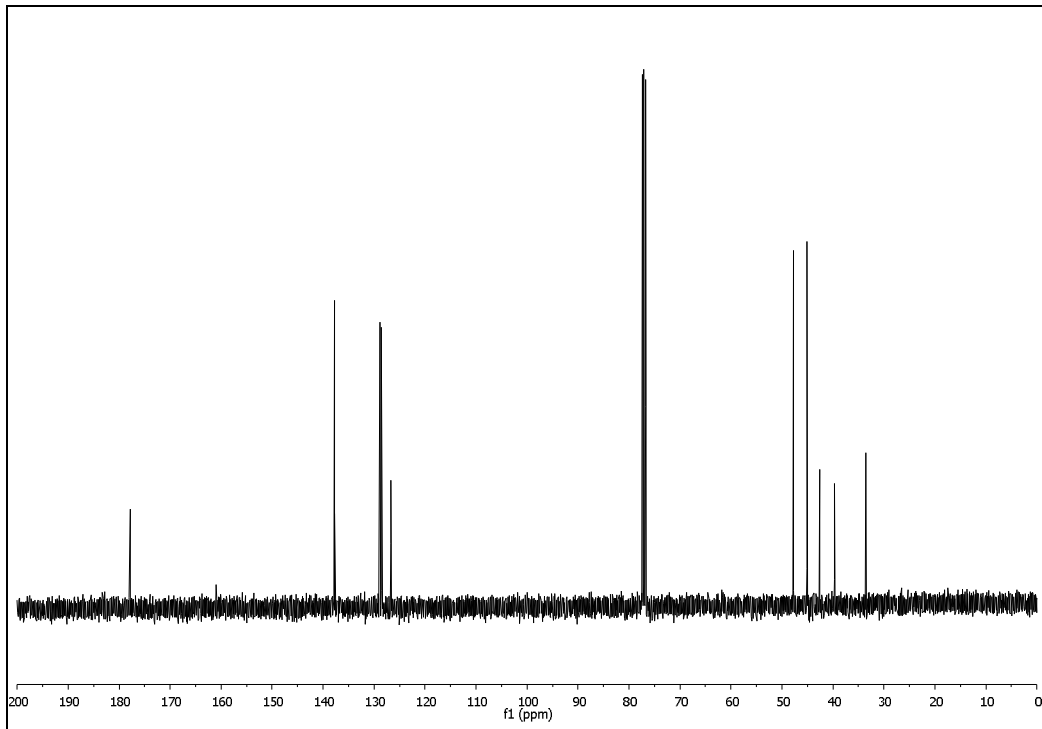
% Deneysel (% Hesaplanan): C =76.81 (76.38), H = 6.54 (6.41), N = 5.29 (5.24).



Şekil 3.10 PhC<sub>2</sub>NDI Sentezi



Şekil 3.11. PhC<sub>2</sub>NDI monomerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.12 PhC<sub>2</sub>NDI monomerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



### 3.1.5. Ekzo-N-Fenilpropil-Norbornen-5,6-dikarboksimid Sentezi (PhC<sub>3</sub>NDI)

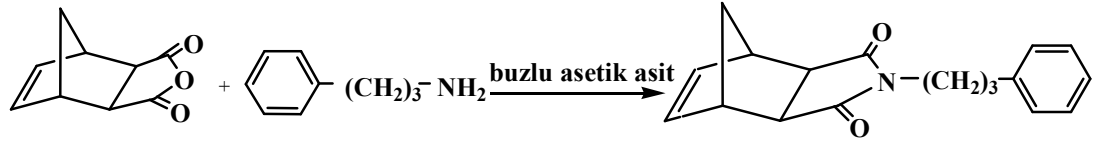
Ekzo-NDA'nın fenilpropilamin ile reaksiyonu sonucu ekzo-N-fenilpropil-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhC<sub>3</sub>NDI) (Şekil 3.13) sentezlendi. %69 verimle elde edilen PhC<sub>3</sub>NDI monomerine ait <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.14) ve <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.15) spektrumları aşağıda verilmektedir. Spektrumlardaki her pik belirlenerek monomerin yapısı doğrulanmıştır. Ayrıca hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçlarının yakın olması monomerin saflığını doğrulamaktadır.

**PhC<sub>3</sub>NDI monomerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.31-7.14 (m, 5H), 6.27 (t, J=1.8 Hz, 2H), 3.53 (m, 2H), 3.25 (dd, 11.8, 10.1 Hz, 2H), 2.63 (dd, J= 11.1, 4.5 Hz, 4H), 1.91 (m, 2H), 1.50 (m, 1H), 1.22 (t, J=12.0 Hz, 1H).

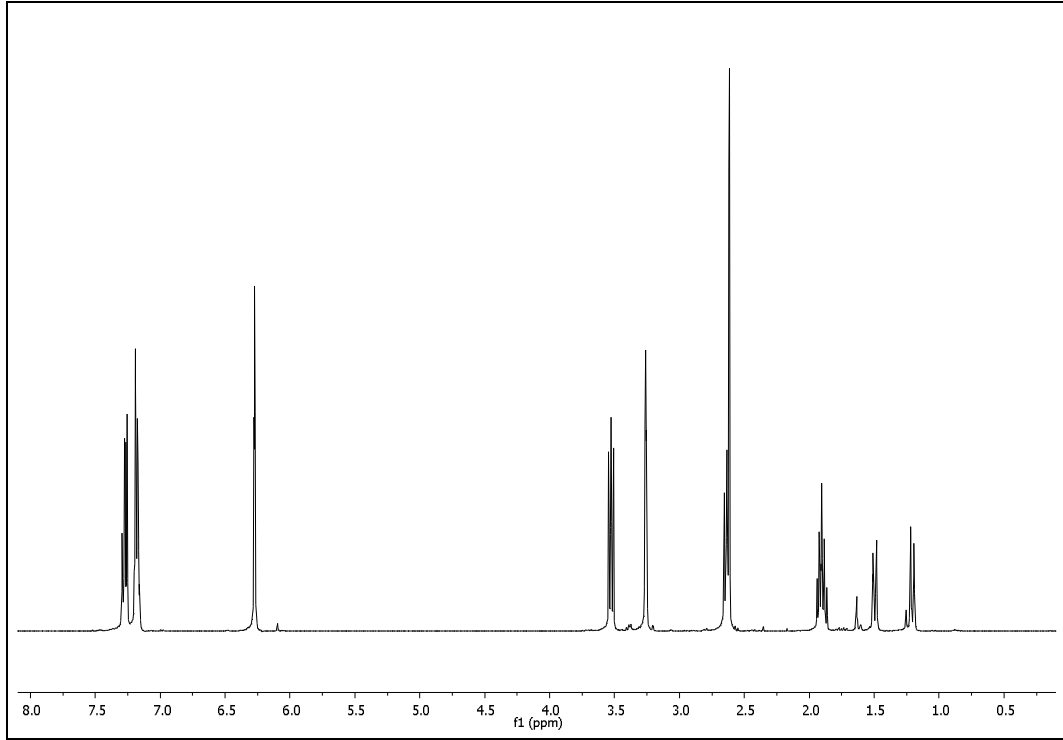
**<sup>13</sup>C NMR verileri :** 178.04, 140.97, 132.89, 128.43, 128.29, 126.07, 47.80, 45.16, 42.74, 38.53, 33.32, 29.08 .

#### Element Analiz Sonuçları:

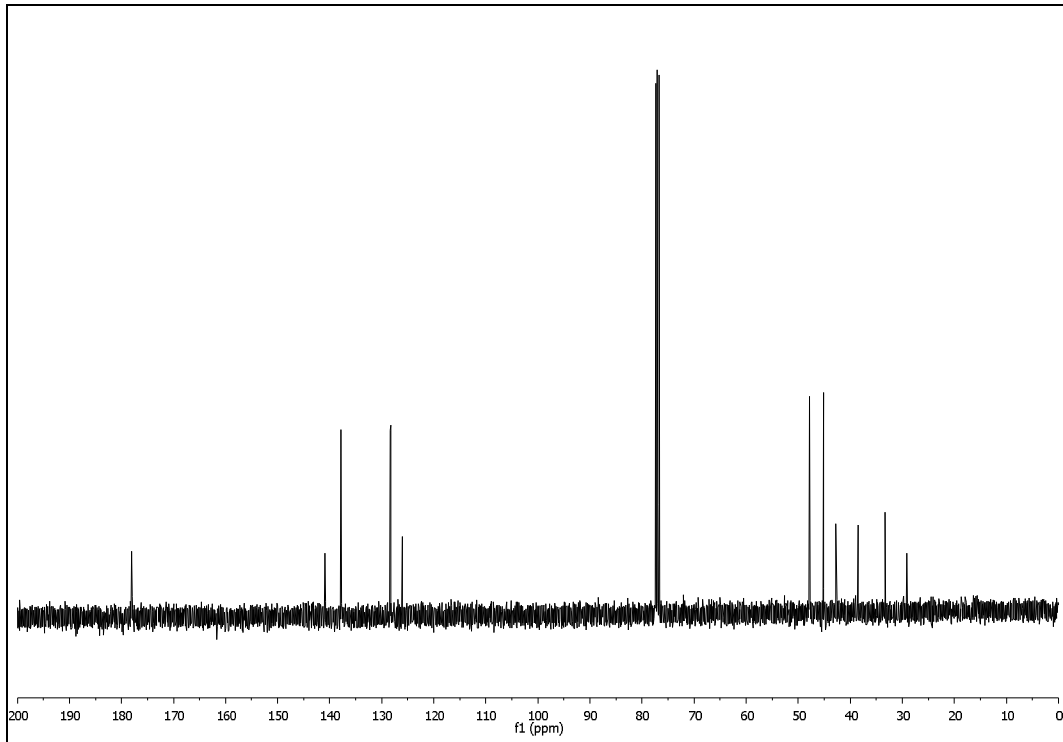
% Deneysel (% Hesaplanan): C =76.90 (76.64), H =6.76 ( 6.81), N =4.93 (4.98).



Şekil 3.13 PhC<sub>3</sub>NDI Sentezi



Şekil 3.14  $\text{PhC}_3\text{NDI}$  monomerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.15  $\text{PhC}_3\text{NDI}$  monomerine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

### 3.1.6. Ekzo-N-Fenilbütıl-Norbornen-5,6-dikarboksimid (PhC<sub>4</sub>NDI) Sentezi

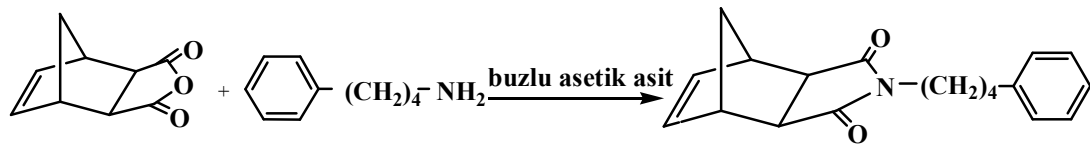
Ekzo-N-fenilbütıl-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhC<sub>4</sub>NDI), ekzo-NDA'nın fenilbütılamin ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 3.16). Reaksiyon verimi %70 olarak belirlendi. Monomerin <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.17) ve <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.18) analizleri beklenen yapıyı doğrulamaktadır. Monomere ait tüm karakteristik sinyaller belirlenmiştir. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda olefinik hidrojen atomlarına ait sinyaller 6.28 ppm'de, fenil halkasındaki hidrojen atomlarına ait sinyaller 7.33-7.12 ppm ve alifatik hidrojenlere ait sinyaller 3.49-1.22 ppm arasında gözlenmektedir. Ayrıca <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 178.07 ppm'de karbonil karbonuna ait sinyal, 141.95-125.84 ppm arasında aromatik/olefinik karbon atomlarına ait sinyaller ve 47.82-27.41 ppm'de alifatik karbon atomlarına ait sinyaller belirlendi.

**PhC<sub>4</sub>NDI monomerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.33-7.12 (m, 5H), 6.28 (t, J= 1.8 Hz, 2H), 3.49 (m, 2H), 3.27 (m, 2H), 2.64 (m, 4H), 1.69-1.46 (m, 5H), 1.22 (t, J=11.9 Hz, 1H).

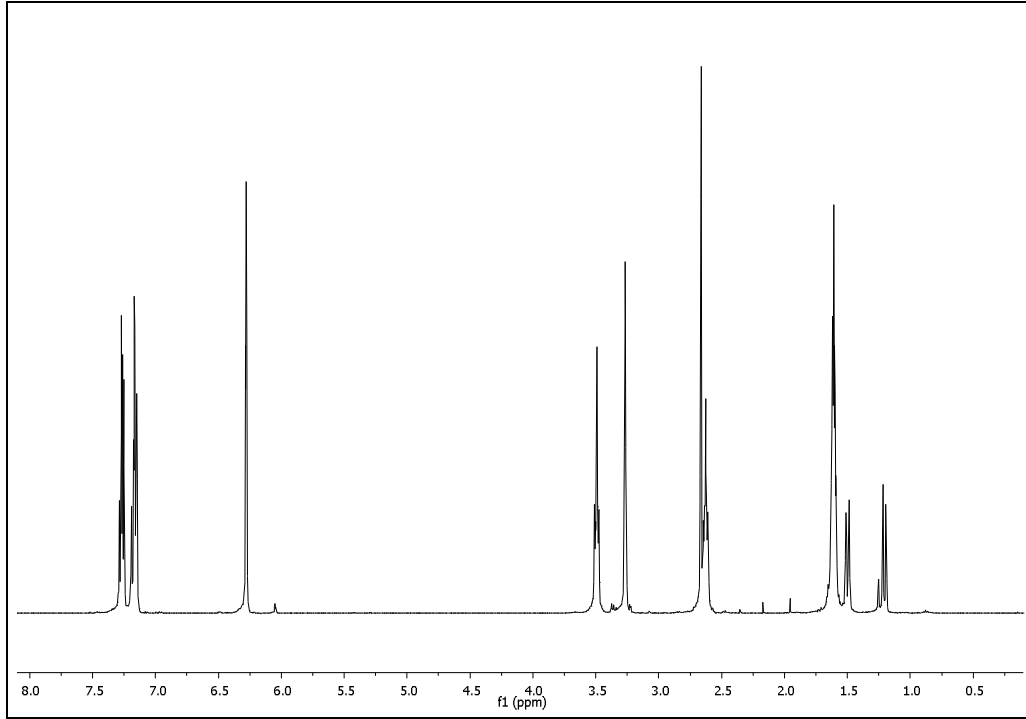
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.07, 141.95, 137.83, 128.45, 128.40, 125.84, 47.82, 45.17, 42.74, 38.45, 35.35, 28.80, 27.41.

#### Element Analiz Sonuçları:

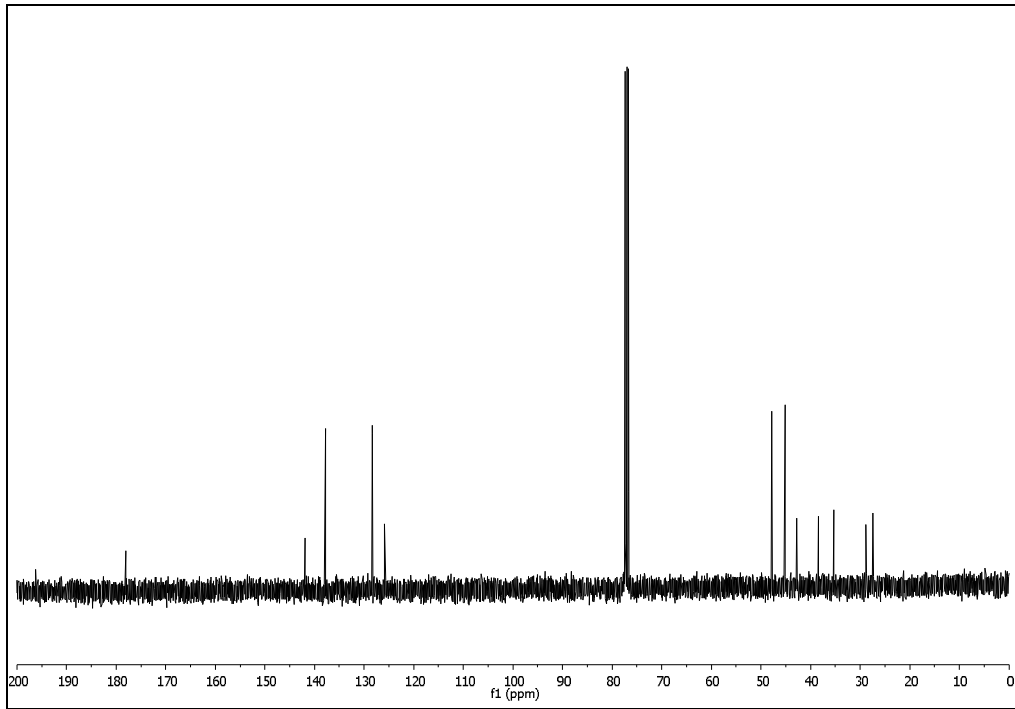
% Deneysel (% Hesaplanan): C =76.70 (77.26), H =6.87 (7.17), N =4.51 (4.74).



Şekil 3.16 PhC<sub>4</sub>NDI Sentezi



Şekil 3.17 PhC<sub>4</sub>NDI monomerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



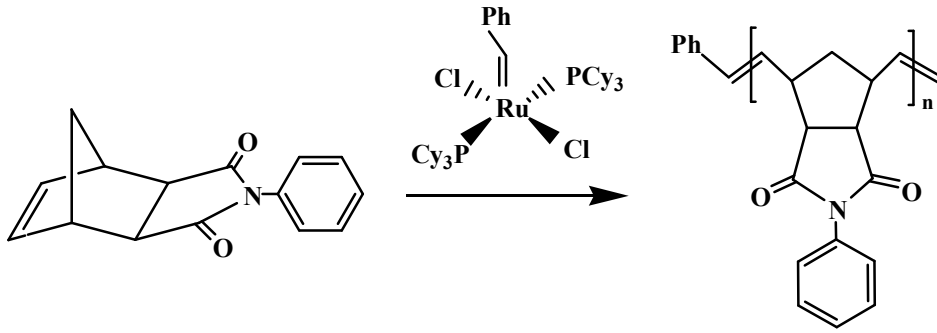
Şekil 3.18 PhC<sub>4</sub>NDI monomerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu

## 3.2. Polimer Sentezine Ait Bulgular

### 3.2.1. [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular

#### 3.2.1.1. Poli(Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhNDI) Sentezi

Ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanıldı. Poli(ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid) (PPhNDI) polimeri %96 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.19'da gösterilmektedir. Polimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumundaki (Şekil 3.20), 5.80 ve 5.54 ppm'de gözlenen sinyaller sırasıyla trans ve cis olefinik hidrojenlere aittir. Bu sinyallerin alan oranları, oluşan polimerin %84 trans karakterde olduğunu göstermiştir. Fenil halkasındaki hidrojen atomlarına ait sinyaller 7.51-7.14 ppm arasında gözükmektedir. 7 pozisyonundaki CH<sub>2</sub> protonlarına ait sinyaller ise 2.19 ve 1.67 ppm'de belirlendi. CH gruplarına ait sinyaller 3.15 ve 2.93 ppm'de multipler olarak karşımıza çıkmaktadır. Polimere ait <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.21) spektrumuna bakıldığında karakteristik karbonil grubuna ait karbon sinyali 177.3 ppm'de belirlendi. Olefinik, aromatik karbon atomlarına ait sinyaller 131.9-126.3 ppm arasında, alifatik karbon atomlarına ait sinyaller ise 55.4-51.0 ppm arasında belirlendi. Tüm sinyallerin varlığı ve yeri, beklenen polimer yapısı ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca monomere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 6.35 ppm'de gözlenen olefinik hidrojen atomlarına ait sinyallerin kaybolup, 5.80 ve 5.54 ppm'de polimerin olefinik hidrojen atomlarına ait sinyallerin gözlenmesi polimerizasyonun tamamiyle gerçekleştiğini göstermektedir. Polimere ait DSC termogramı (Şekil 3.22) incelendiğinde, polimerin camsı geçiş sıcaklığının 228°C olduğu görülmektedir. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.



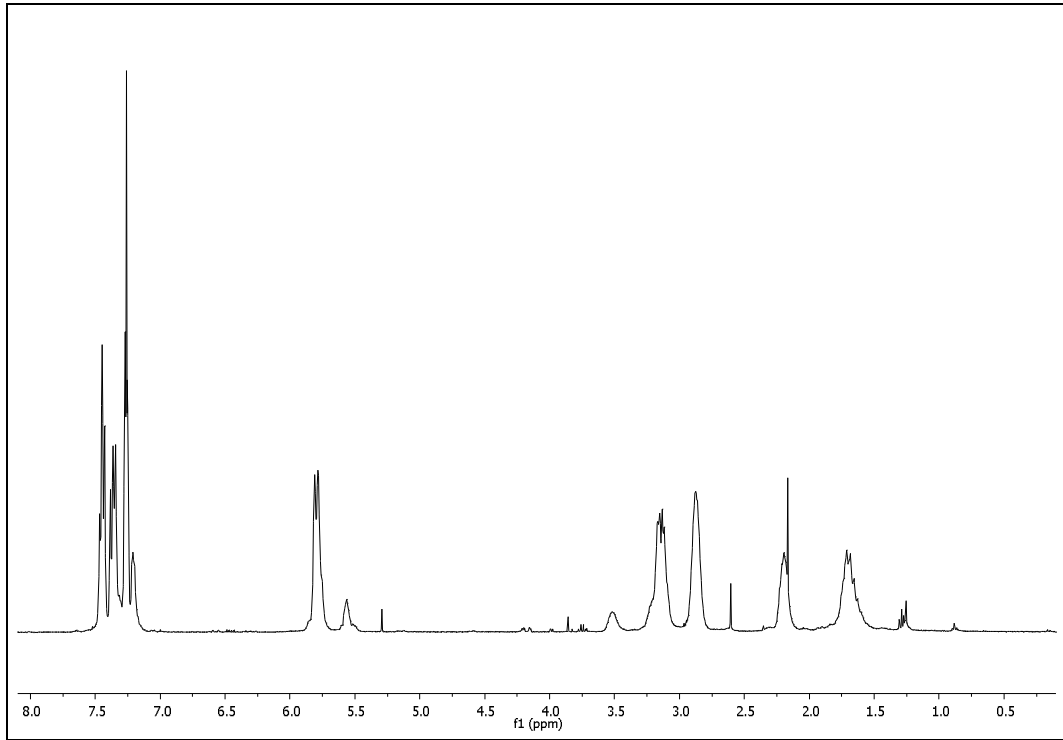
**Şekil 3.19** PPhNDI Sentezi

**PPhNDI polimerine ait  $^1\text{H}$  NMR verileri:** 7.51-7.14 (m, 5H), 5.80 (d,  $J=10.7$  Hz, 2H, trans), 5.54 (d,  $J=18.8$  Hz, 2H, cis), 3.15 (m, 2H), 2.93 (m, 2H), 2.19 (m, 1H), 1.67 (dd,  $J=22.4, 11.1$  Hz, 1H).

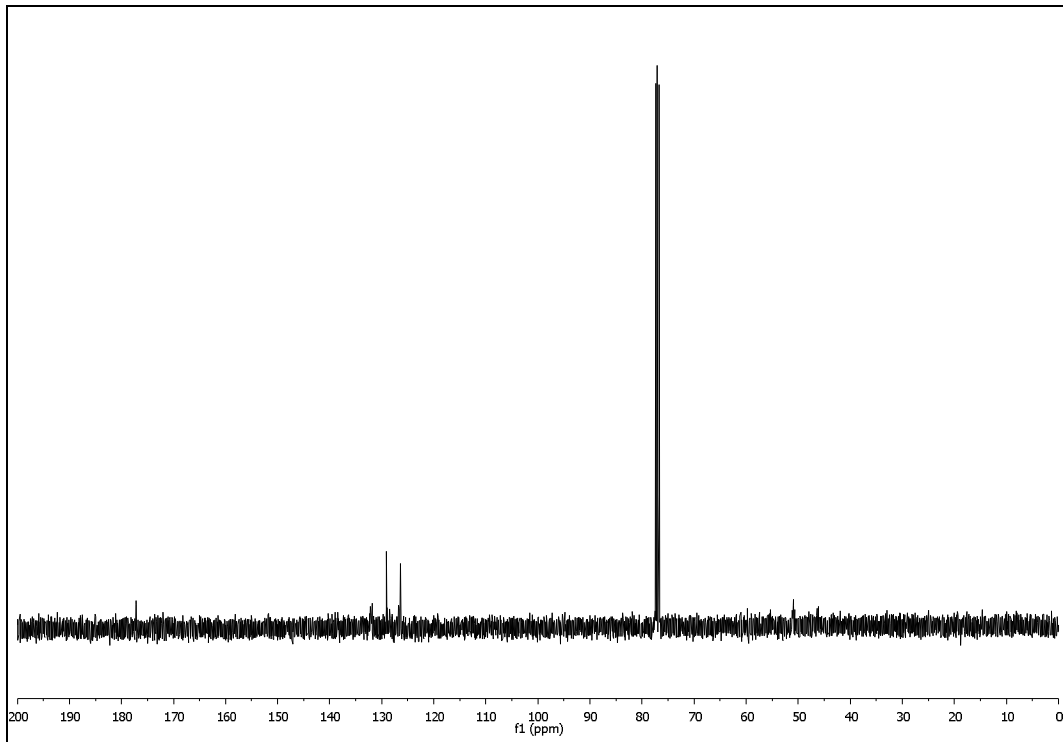
**$^{13}\text{C}$  NMR verileri:** 177.3, 131.9, 129.0, 126.6, 126.3, 55.4, 51.0, 46.2.

**Çizelge 3.1** PPhNDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

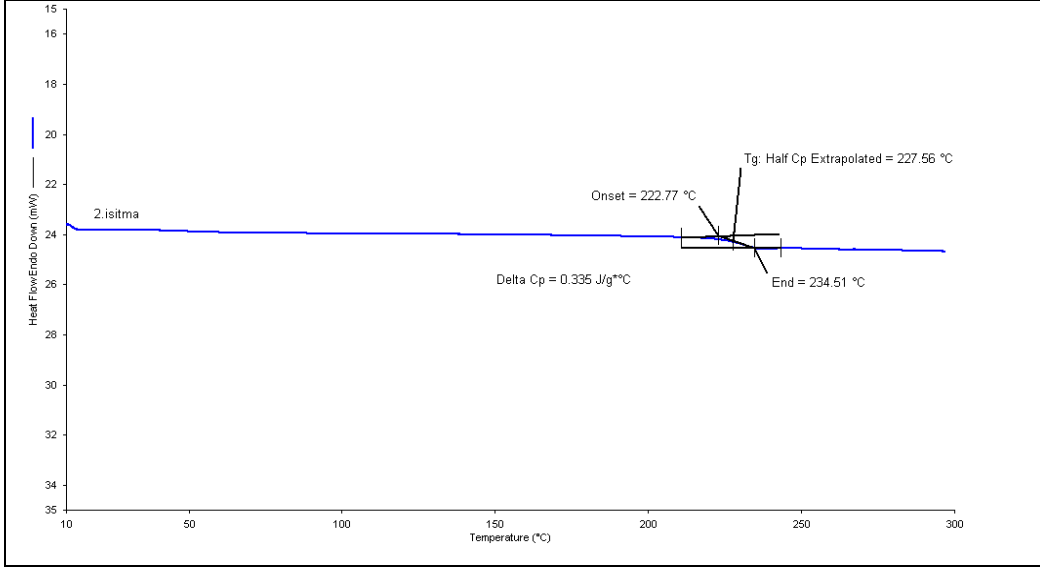
% Trans	84
Tg (°C)	228
% Verim	85



Şekil 3.20 PPhNDI'e ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.21 PPhNDI'e ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

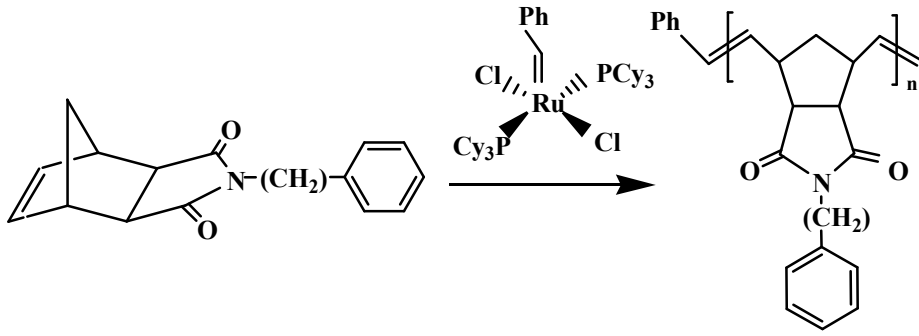


**Şekil 3.22** PPhNDI'e ait DSC termogramı

### 3.2.1.2. Poli(Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhCNDI) Sentezi

Şekil 3.23'de gösterildiği yöntemle, %91 verimle sentezlenen poli(ekzo-N-benzil-norbornen-5,6-dikarboksimid) (PPhCNDI) polimerinin mikro yapısı NMR spektrumları kullanılarak açıklandı. Elde edilen polimer  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.24),  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.25), DSC (Şekil 3.26), GPC (Şekil 3.27) analizleri ile karakterize edildi. Monomerdeki olefinik hidrojen atomlarına ait sinyallerin kaybolduğu, (6.27 ppm), 5.74 ppm (trans) ve 5.50 ppm (cis) olefinik hidrojen atomlarına ait sinyallerin oluştuğu polimerizasyonun ROMP üzerinden gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Benzil grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojen atomlarına 4.48 ppm'de, karbon atomlarına ait sinyaller  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda ise 33.9 ppm'de belirlendi. Oluşan PPhCNDI polimeri %83 trans karakterdedir ve yaklaşık  $155^\circ\text{C}$  camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının  $1.35 \times 10^5$  g/mol ve PDI değerinin 2.05 olduğu belirlendi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir.





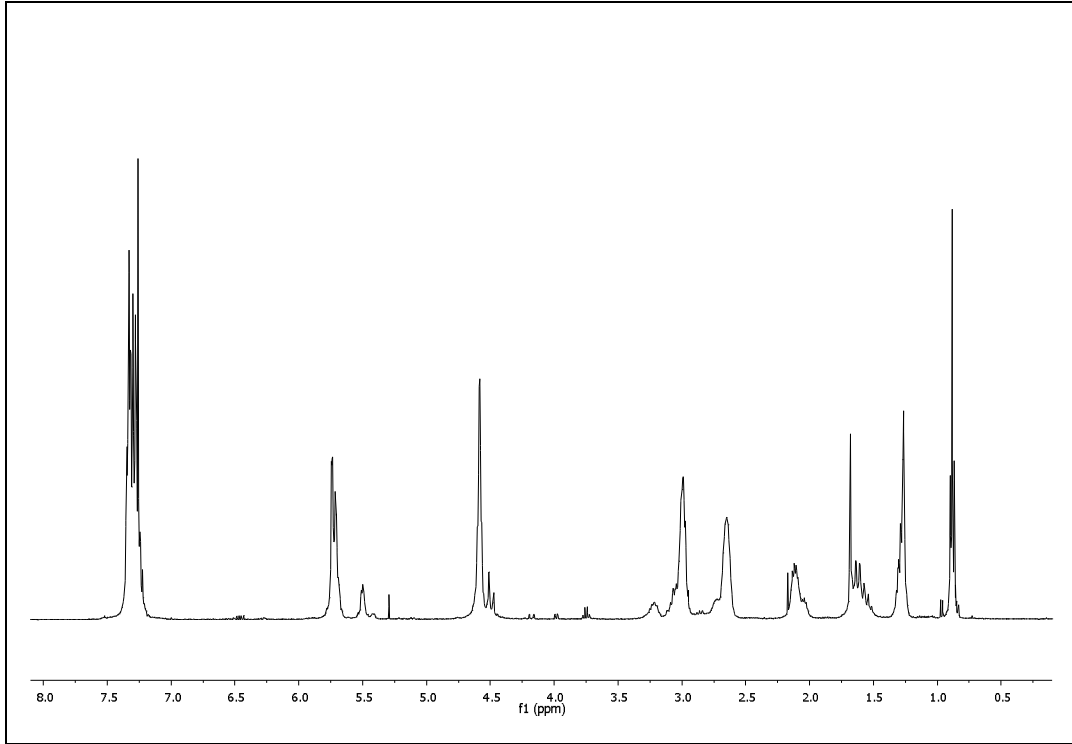
**Şekil 3.23** PPhCNDI Sentezi

**PPhCNDI polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.42-7.18 (m, 5H), 5.74 (m, 2H, trans), 5.50 (m, 2H, cis), 4.58 (m, 2H), 3.00 (m, 2H), 2.65 (d, J=30.9 Hz, 2H), 2.09 (ddd, J=25.9, 16.4, 10.2 Hz, 1H), 1.59 (m, 1H).

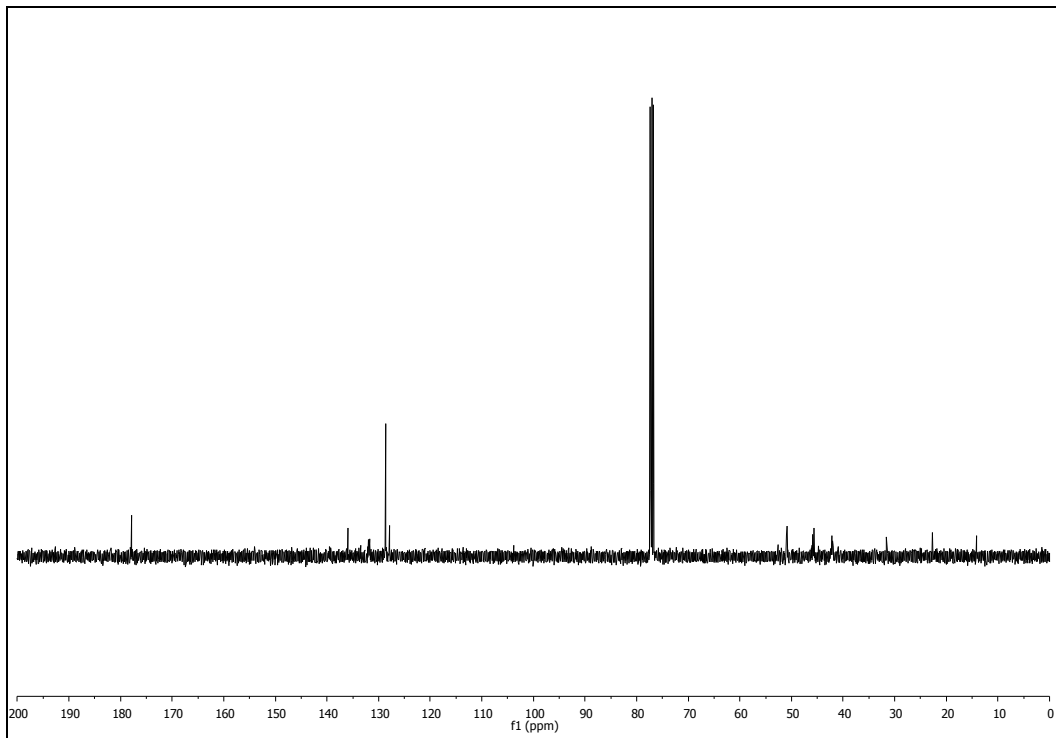
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.0, 135.8, 131.9, 128.6, 128.0, 51.0, 45.7, 42.0, 33.9.

**Çizelge 3.2** PPhCNDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

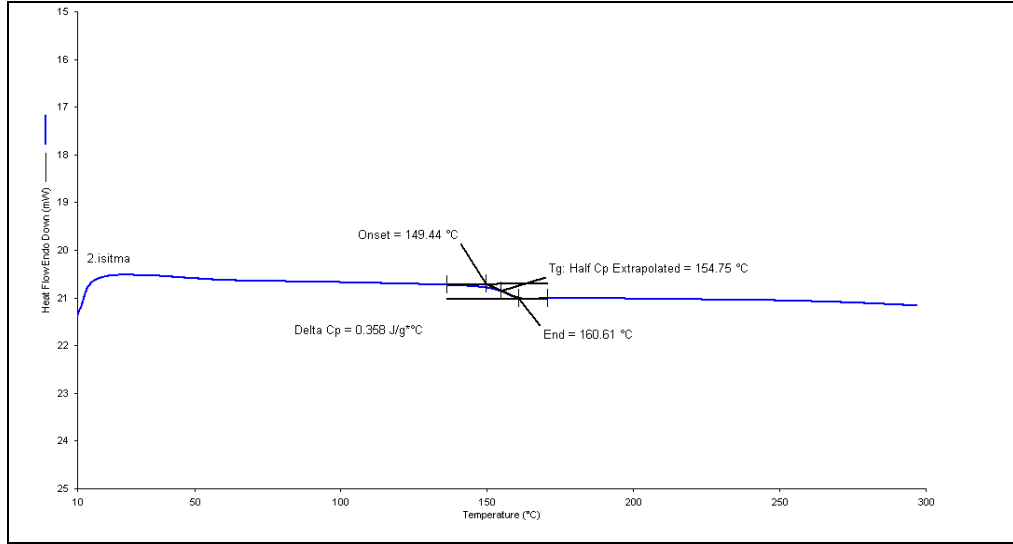
% Trans	83
PDI	2.05
Tg (°C)	155
Mw (g/mol)	1.35×10 <sup>5</sup>
% Verim	91



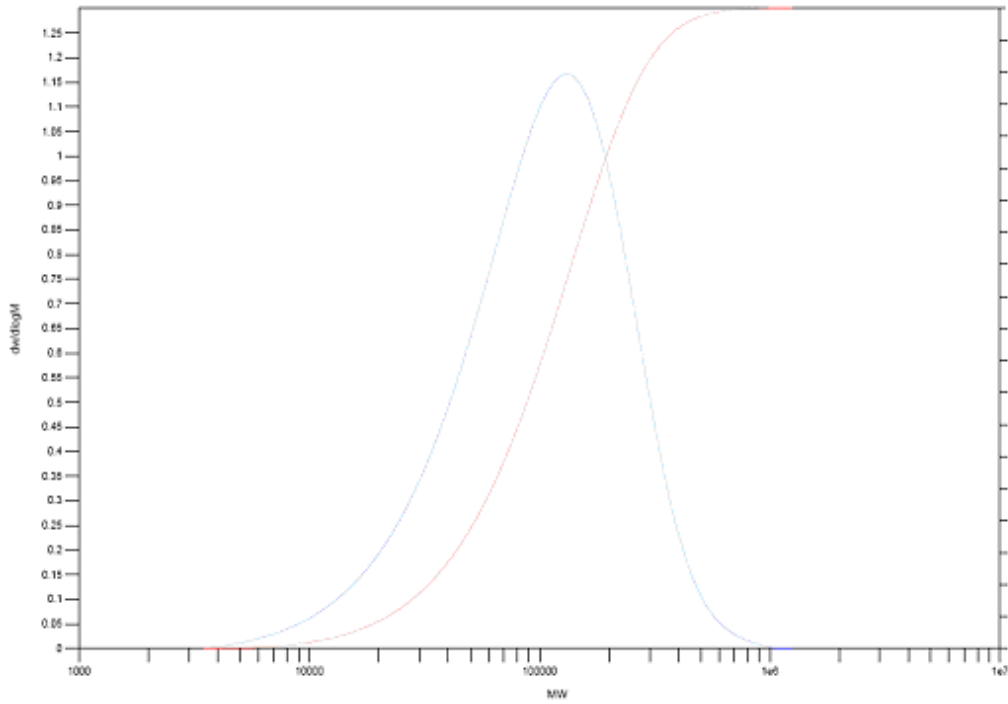
Şekil 3.24 PPhCNDI'e ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.25 PPhCNDI'e ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.26 PPhCNDI'e ait DSC termogramı

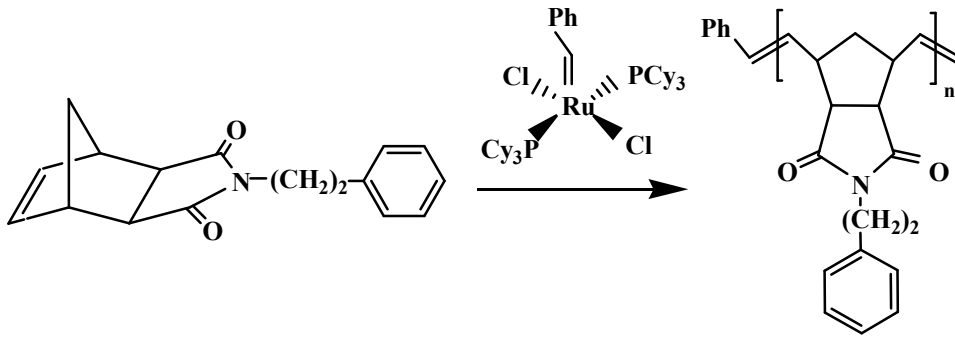


Şekil 3.27 PPhCNDI'e ait GPC grafiği

### 3.2.1.3. Poli(Ekzo-N-Feniletıl-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>2</sub>NDI)

#### Sentezi

ROMP yöntemi ile, rutenyum başlatıcısı kullanılarak %90 verimle poli(ekzo-N-feniletıl-norbornen-5,6-dikarboksimid) (PPhC<sub>2</sub>NDI) polimeri sentezlendi. Polimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C NMR spektrumu Şekil 3.29 ve Şekil 3.30'da verilmektedir. Polimere ait DSC termogramı incelendiğinde polimerin camsı geçiş sıcaklığının 116°C olduğu belirlendi (Şekil 3.31). Polimer GPC (Şekil 3.32) analizi ile karakterize edildi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.3'de verilmiştir.



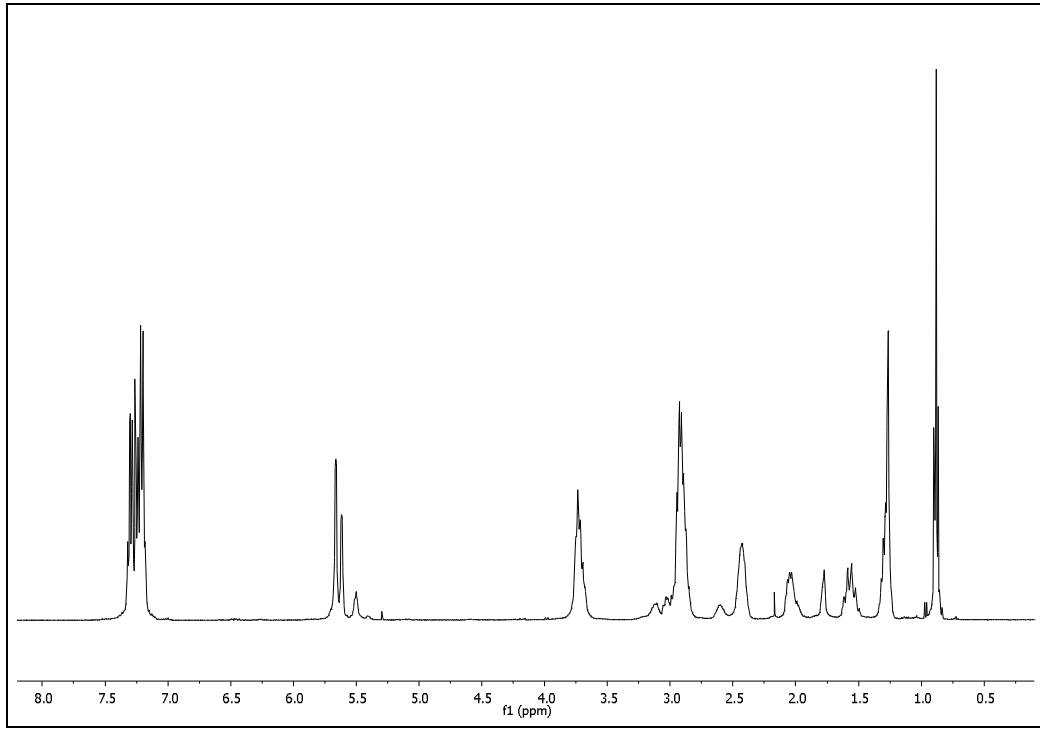
Şekil 3.28 PPhC<sub>2</sub>NDI Sentezi

**PPhC<sub>2</sub>NDI polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.44-7.07 (m, 5H), 5.64 (m, 2H, trans), 5.46 (d, J=36.2 Hz, 2H, cis), 3.72 (m, 2H), 2.90 (m, 4H), 2.43 (s, 2H), 2.02 (m, 1H), 1.56 (m, 1H).

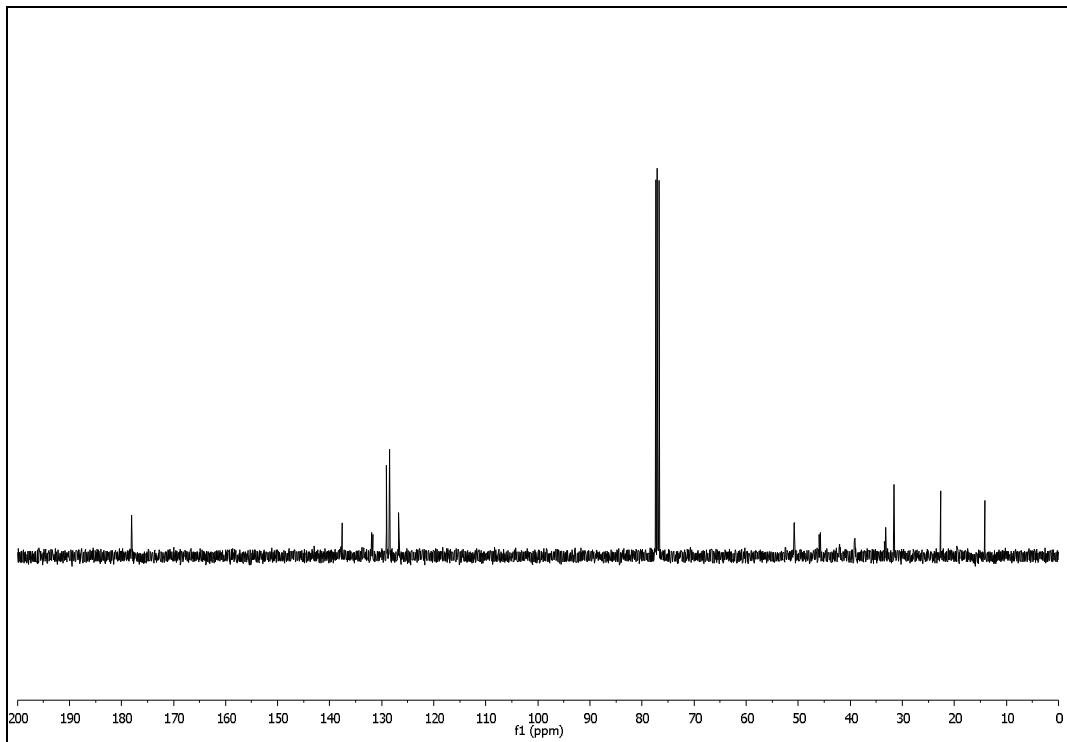
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.0, 137.7, 131.9, 131.8, 129.1, 128.5, 126.8, 50.8, 45.8, 42.1, 39.0, 33.3.

Çizelge 3.3 PPhC<sub>2</sub>NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

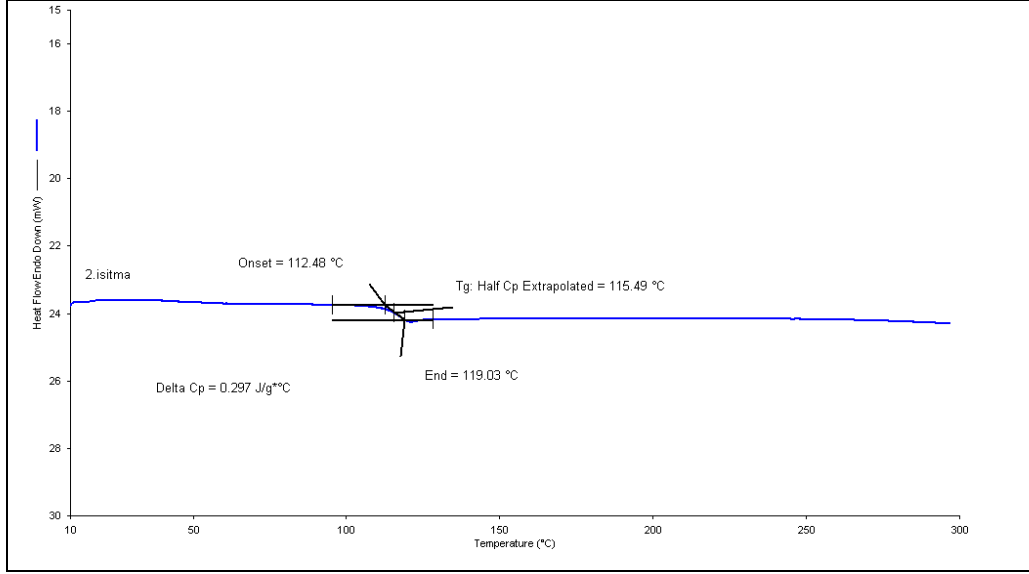
% Trans	83
PDI	2.34
Tg (°C)	116
Mw (g/mol)	4.56 × 10 <sup>4</sup>
% Verim	90



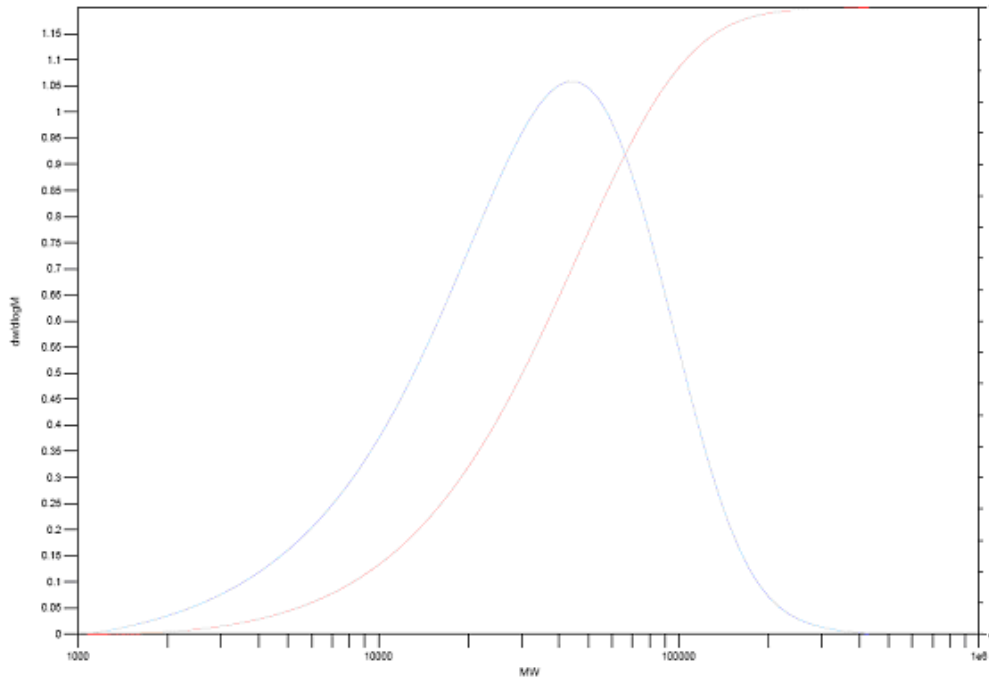
Şekil 3.29 PPhC<sub>2</sub>NDI'e ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.30 PPhC<sub>2</sub>NDI'e ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



**Şekil 3.31** PPhC<sub>2</sub>NDI'e ait DSC termogramı

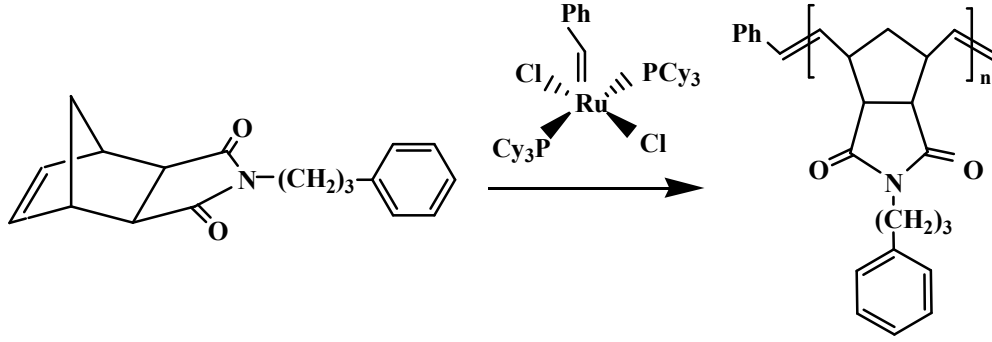


**Şekil 3.32** PPhC<sub>2</sub>NDI'e ait GPC grafiği

### 3.2.1.4. Poli(Ekzo-N-Fenilpropil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>3</sub>NDI) Sentezi

Ekzo-N-fenilpropil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak katalizör/monomer oranı 1/100

olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanıldı. Poli(ekzo-N-fenilpropil-norbornen-5,6-dikarboksimid) (PPhC<sub>3</sub>NDI) polimeri %96 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.33'de gösterilmektedir. Elde edilen polimer <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.34), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.35), DSC (Şekil 3.36), GPC (Şekil 3.37) analizleri ile karakterize edildi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.4'de verilmiştir.



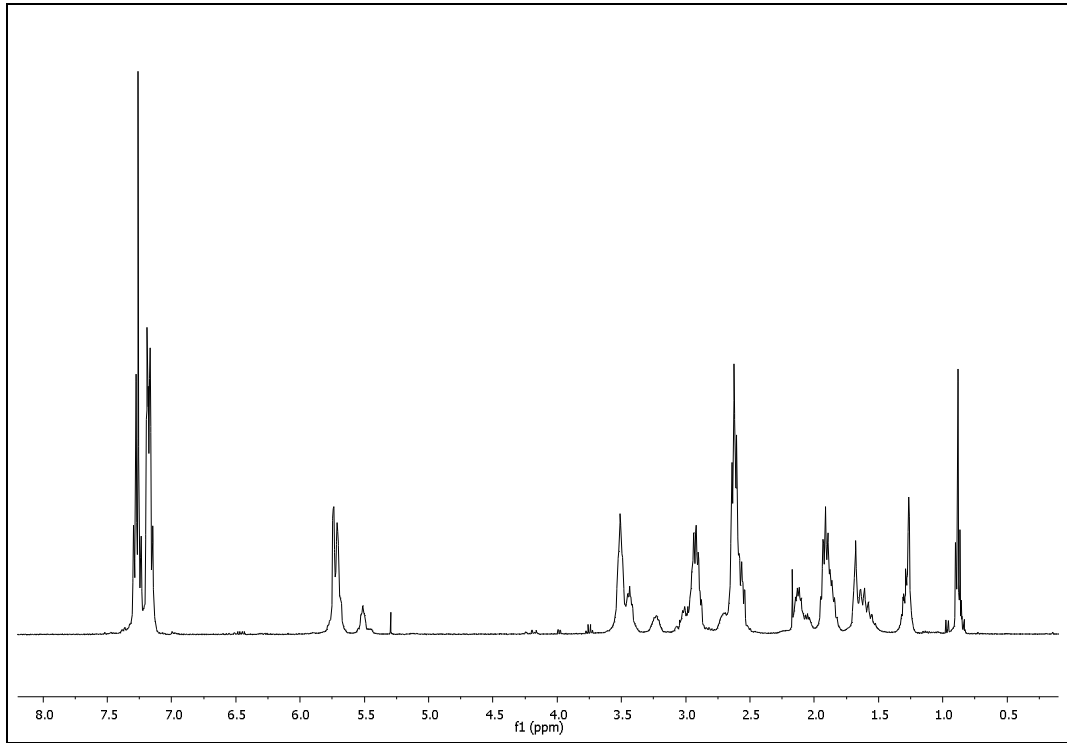
**Şekil 3.33** PPhC<sub>3</sub>NDI Sentezi

**PPhC<sub>3</sub>NDI polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.39-7.11 (m, 5H), 5.73 (m, 2H, trans), 5.49 (d, J= 16.2 Hz, 2H, cis), 3.47 (m, 2H), 2.94 (m, 2H), 2.61 (m, 4H), 2.10 (m,1H), 1.90 (m, 2H), 1.60 (m, 1H).

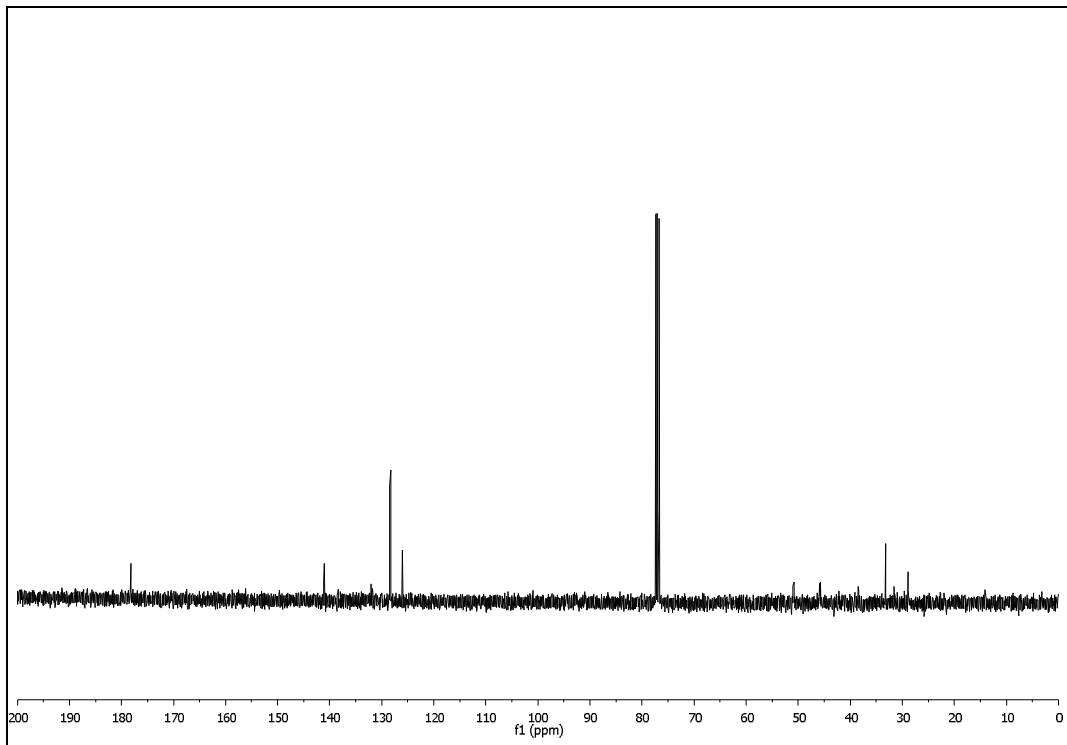
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.3, 141.0, 132.0, 131.8, 128.5, 128.3, 126.0, 50.8, 45.7, 42.0, 38.6, 33.5, 28.9.

**Çizelge 3.4** PPhC<sub>3</sub>NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% Trans	82
PDI	2.27
Tg (°C)	91
Mw (g/mol)	4.28×10 <sup>4</sup>
% Verim	96

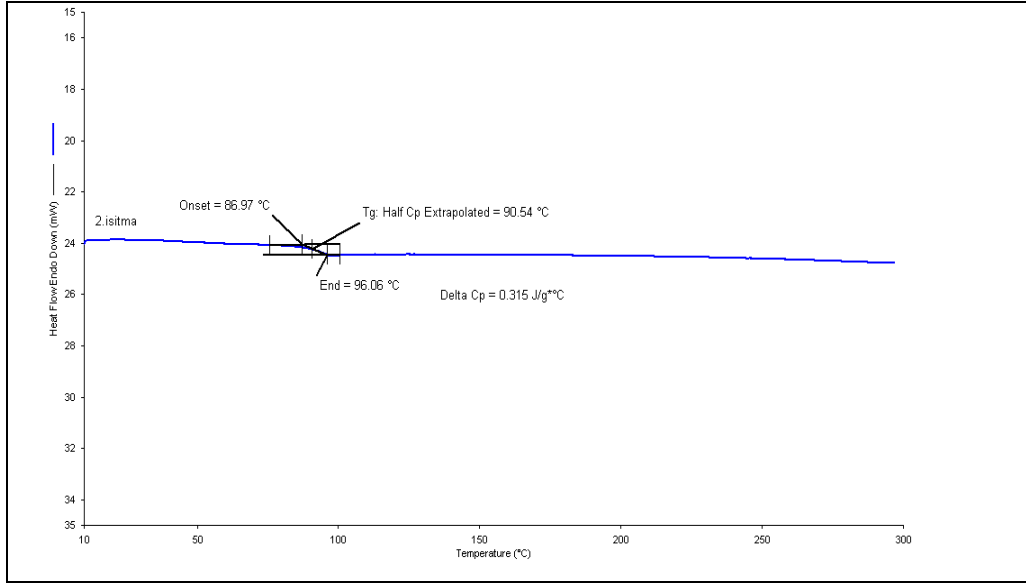


Şekil 3.34 PPhC<sub>3</sub>NDI'e ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

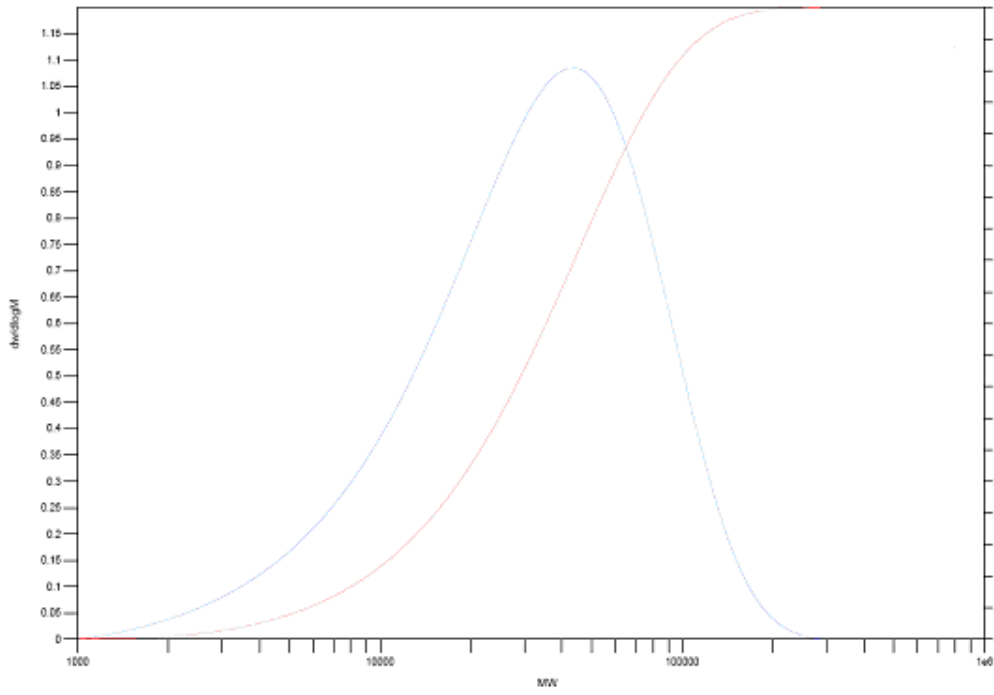


Şekil 3.35 PPhC<sub>3</sub>NDI'e ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu





Şekil 3.36 PPhC<sub>3</sub>NDI'e ait DSC termogramı

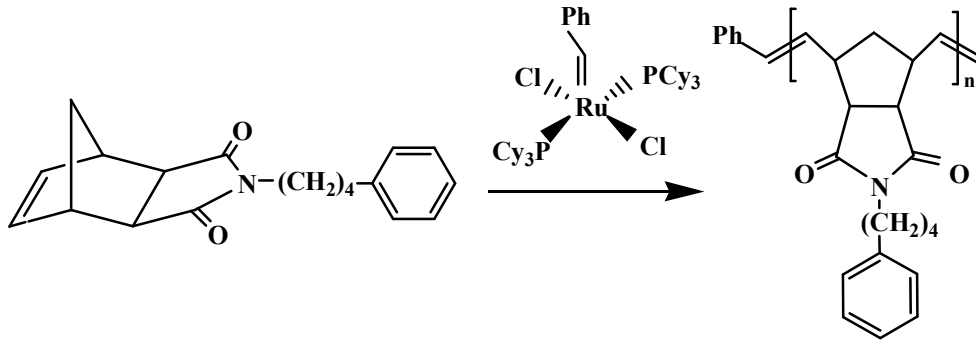


Şekil 3.37 PPhC<sub>3</sub>NDI'e ait GPC grafiği

### 3.2.1.5. Poli(Ekzo-N-Fenilbütül-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>4</sub>NDI)

#### Sentezi

Ekzo-N-fenilbütül-norbornen-5,6-dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanıldı. Poli(ekzo-N-fenilbütül-norbornen-5,6-dikarboksimid) (PPhC<sub>4</sub>NDI) polimeri %90 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.38’de gösterilmektedir. Elde edilen polimer <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.39), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.40), DSC (Şekil 3.41), GPC (Şekil 3.42) analizleri ile karakterize edildi. Polimere ait DSC eğrisi incelendiğinde 72°C’de polimerin Tg değerini veren tek bir termal geçiş gözlenmiştir. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.5’de verilmiştir.



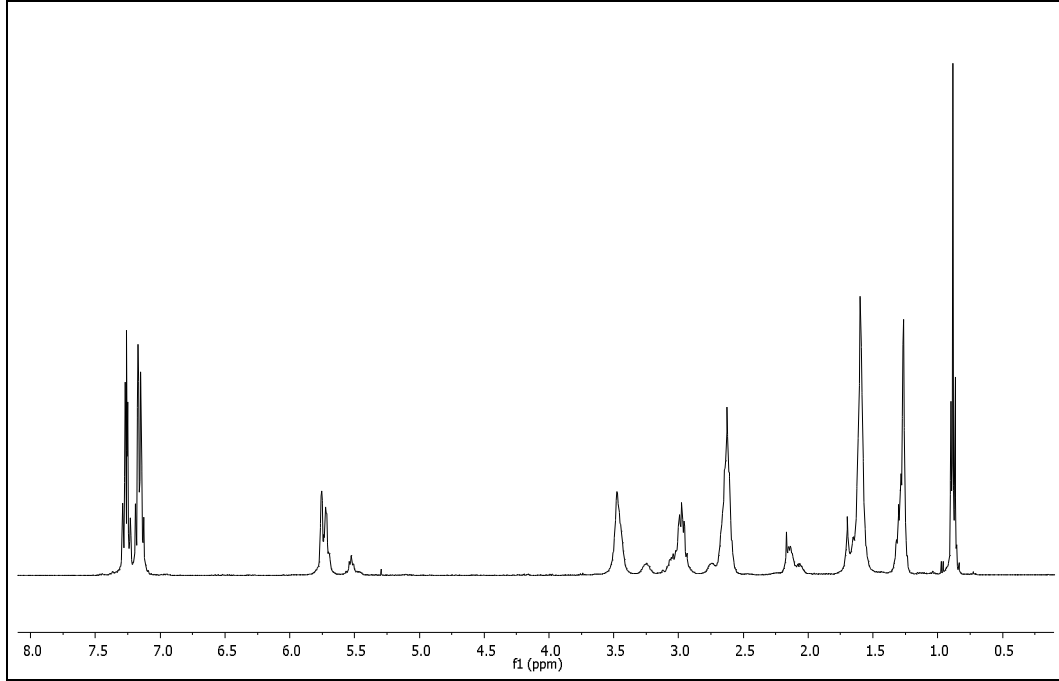
Şekil 3.38 PPhC<sub>4</sub>NDI Sentezi

**PPhC<sub>4</sub>NDI polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.34-7.08 (m, 5H), 5.73 (dd, J= 12.1, 7.7 Hz, 2H, trans), 5.52 (m, 2H, cis), 3.47 (s, 2H), 3.02 (m, 2H), 2.66 (t, J=27.2 Hz, 4H), 2.11(m, 1H), 1.65 (m, 5H).

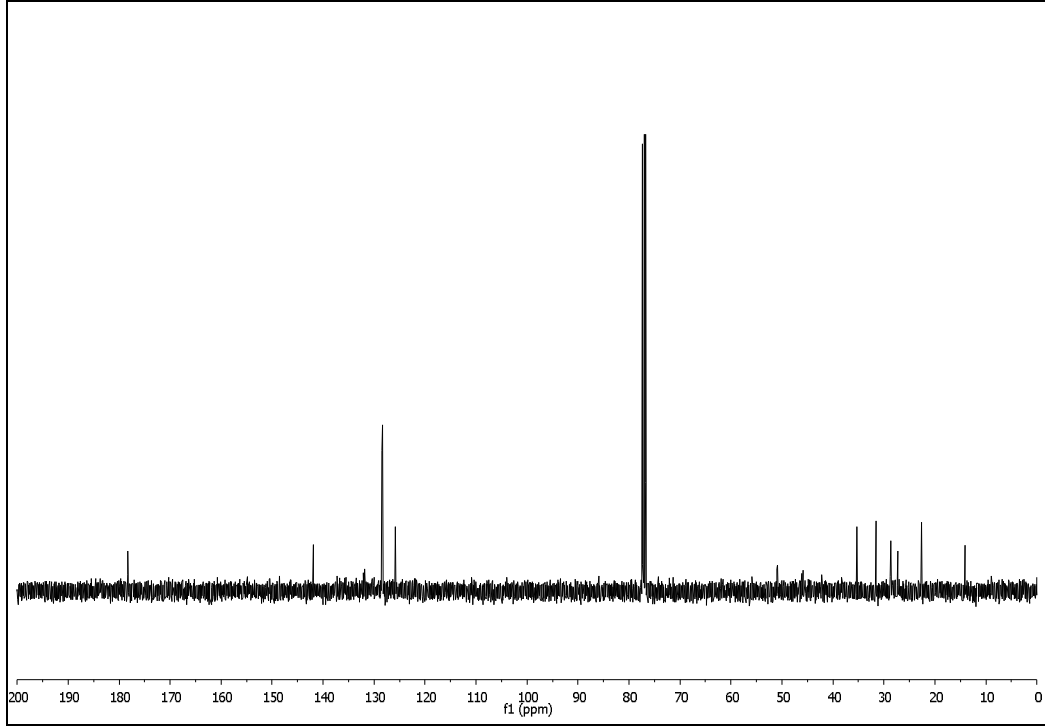
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.2, 142.1, 131.9, 128.4, 126.1, 125.9, 51.0, 45.7, 42.3, 35.4, 28.6, 27.5.

**Çizelge 3.5** PPhC<sub>4</sub>NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

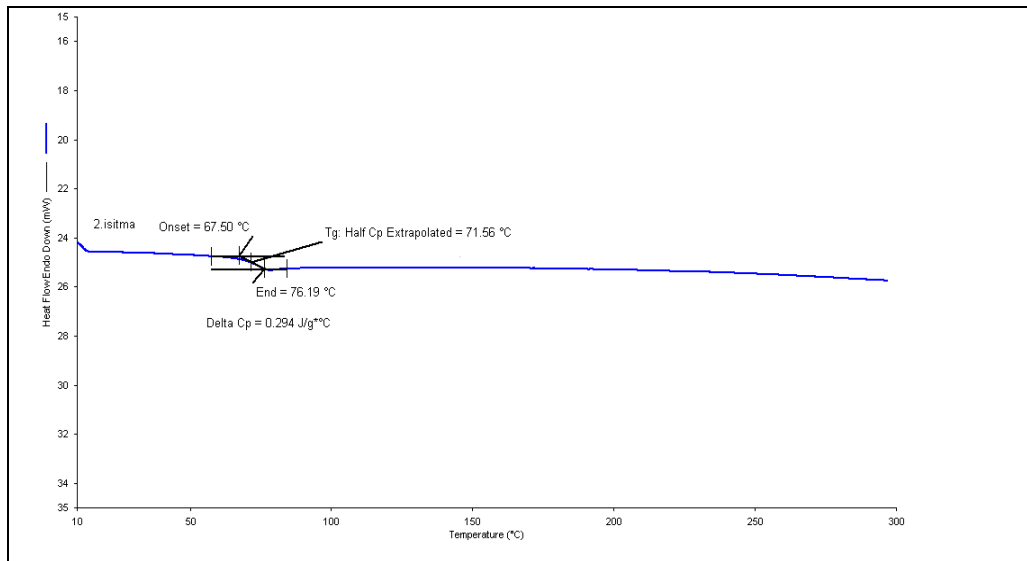
% Trans	83
PDI	1.86
Tg (°C)	72
Mw (g/mol)	$5.56 \times 10^4$
% Verim	90



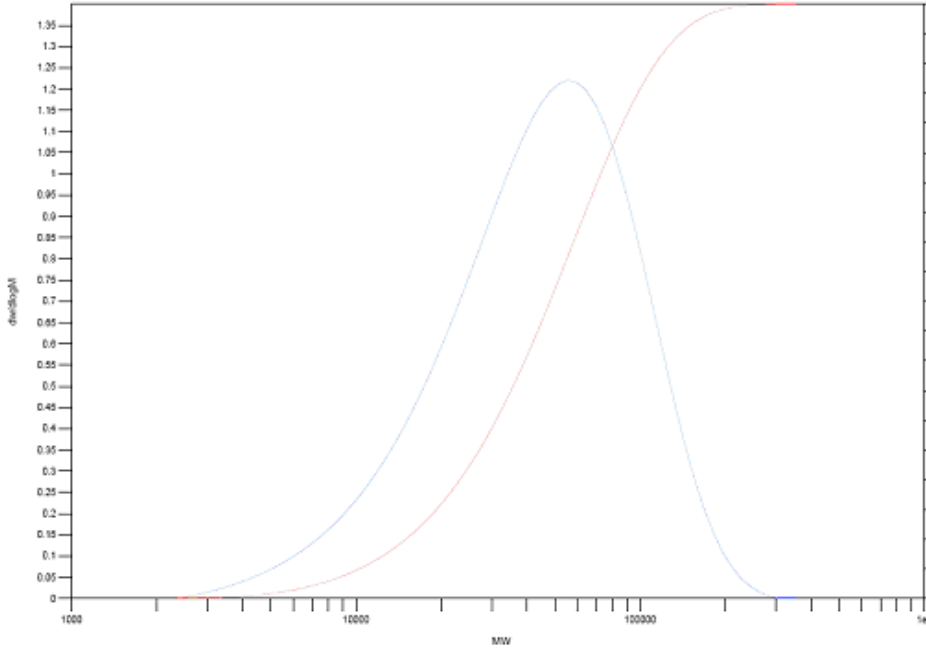
**Şekil 3.39** PPhC<sub>4</sub>NDI'e ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.40 PPhC<sub>4</sub>NDI'e ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



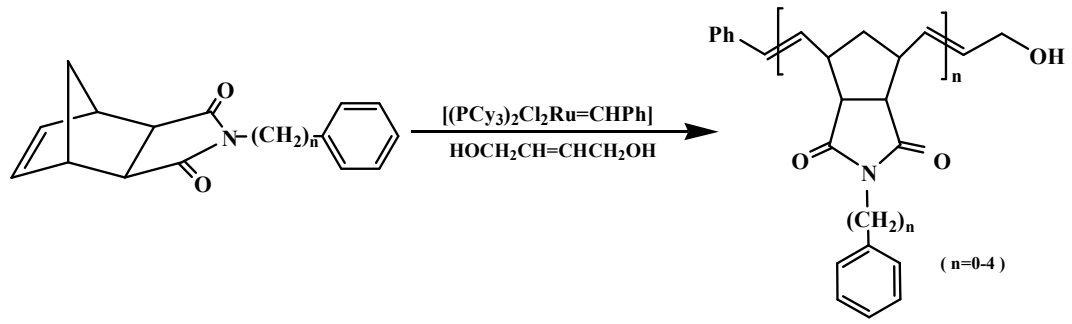
Şekil 3.41 PPhC<sub>4</sub>NDI'e ait DSC termogramı



Şekil 3.42 PPhC<sub>4</sub>NDI'e ait GPC grafiği

### 3.2.1.6. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhNDI-OH) Sentezi

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözülen ekzo-PhNDI monomerine [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (katalizör/monomer oranı 1/25 olacak şekilde) ilave edildi. 15 dakika sonra çözelti karışımına cis-2-büten-1,4-diol ilave edilerek bir ucunda hidroksil içeren monoteleklik poli(ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid) (PPhNDI-OH) polimeri sentezlendi. Ürün veriminin %80 olduğu belirlendi. Genel sentez mekanizması Şekil 3.43'de gösterilmektedir. Telekelik ROMP polimerinin karakterizasyonu ve fonksiyonelleştirme derecesi <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.44) spektrumu ile belirlendi. Spektrumda normal ROMP PPhNDI polimerine ait tüm karakteristik sinyaller gözlenmektedir. Bu sinyallere ek olarak, 4.14 ppm'de gözlenen sinyal hidroksi fonksiyonel gruba bağlı metilen protonuna aittir. Rutenyum katalizörünün başlatıcı olarak kullanılmasıyla, polimer zincirinin tek ucuna bağlanan stiren benzeri başlatıcı grubuna ait olefinik protonlar 6.59 ve 6.33 ppm'de gözlenmiştir. 6.59 ve 6.33 ppm'de gözlenen olefinik protonların, 4.14 ppm'deki piklere integrasyon oranına göre fonksiyonlaştırma derecesi %89 olarak bulunmuştur. Polimerin <sup>13</sup>C NMR spektrumu Şekil 3.45 ve polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.6'de verilmiştir.



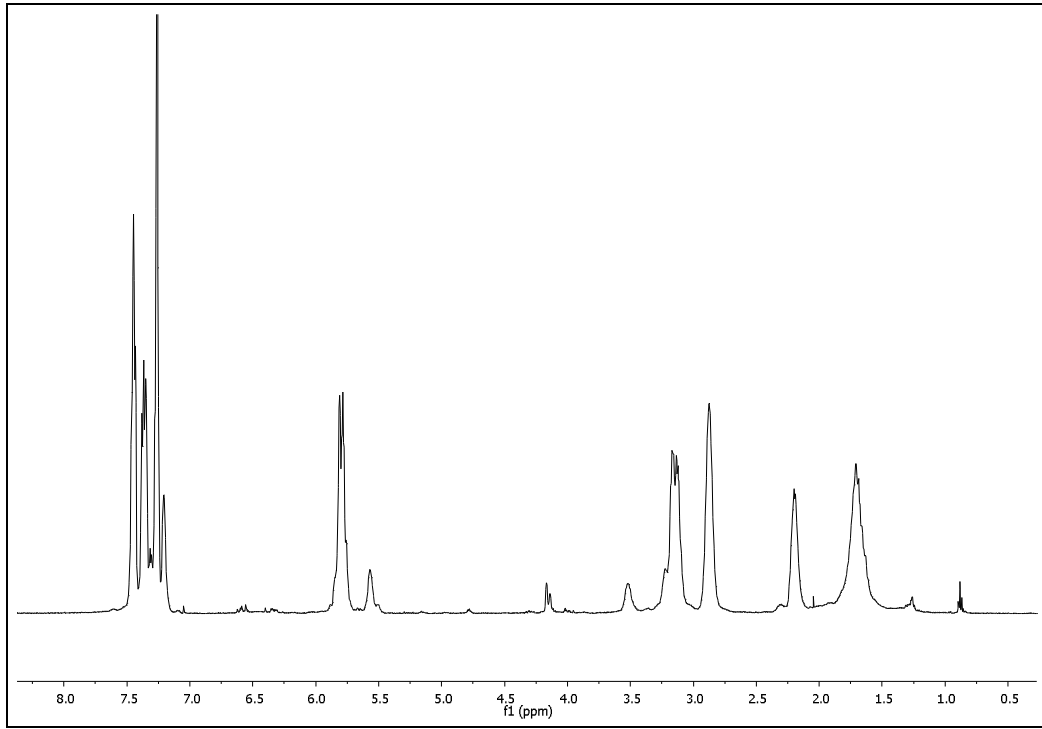
**Şekil 3.43** PPh(C)<sub>n</sub>NDI–OH Genel Sentezi

**PPhNDI–OH polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.57-7.13 ( m, 5H), 6.59 (dd, J=19.8, 13.7 Hz, 1H), 6.33 (dd, J=15.8, 6.9 Hz, 1H), 5.78 (t, J=13.5 Hz, 2H, trans), 5.54 (d, J=34.5 Hz, 2H, cis), 4.14 (m, 2H), 3.16 (dd, J=33.8, 17.2 Hz, 2H), 2.87 (s, 2H), 2.20 (d, J=5.4 Hz, 1H), 1.70 (d, J=10.1 Hz, 1H).

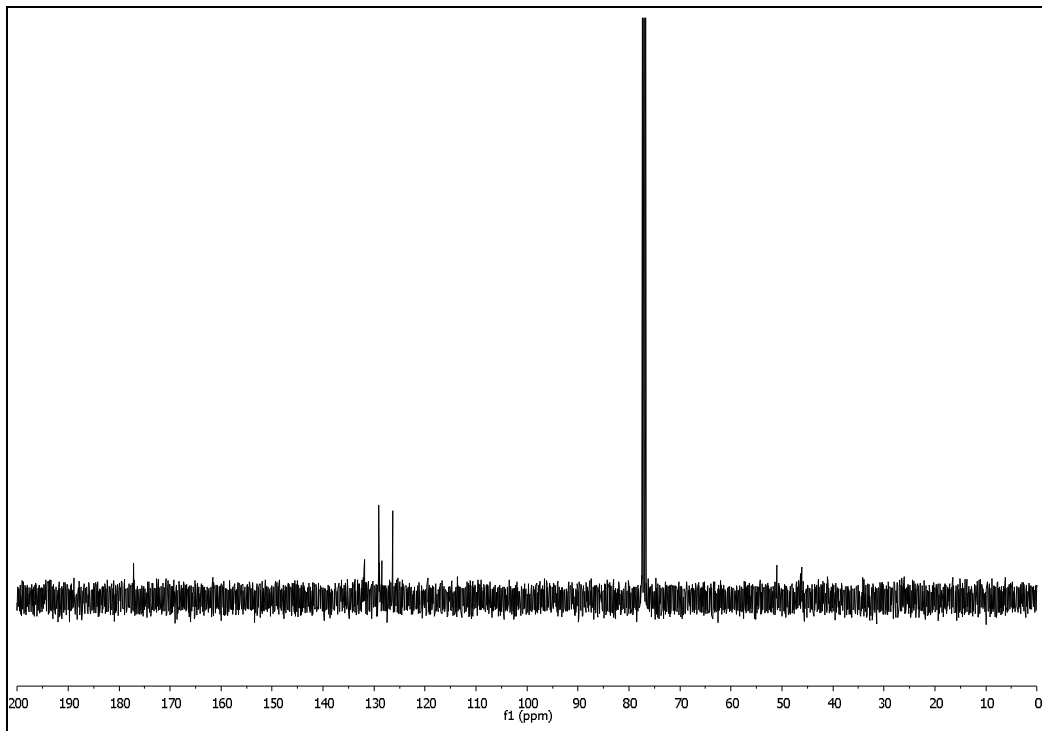
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 177.3, 131.9, 129.1, 128.5, 126.4, 51.0, 46.2, 41.7.

**Çizelge 3.6** PPhNDI–OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% Trans	85
% Verim	80
% Etkinlik	89



Şekil 3.44 PPhNDI-OH polimerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.45 PPhNDI-OH polimerine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

### 3.2.1.7. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhCNDI-OH) Sentezi

PPhNDI-OH polimerinin elde edildiği aynı koşullar kullanılarak, hidroksi uç gruplu PPhCNDI-OH polimerinin sentezi %98 verimle gerçekleştirildi (Şekil 3.43). [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü ile başlatılan polimerizasyon cis-2-büten-1,4-diol eklenmesiyle sonlandırıldı. Polimerin bir ucuna hidroksi fonksiyonel grubunun takıldığı, <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 4.14 ppm'de gözlenen yeni sinyallerin varlığı ile kanıtlandı. Uç fonksiyonlaştırma derecesi % 92 olarak bulunmuştur. <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.46) ve <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.47) spektrumlarında gözlenen tüm sinyaller, polimerin yapısı ile uyumludur. 5.73 ppm (trans) ve 5.49 ppm (cis)'de gözlenen olefinik hidrojen atomlarına ait sinyallerin alan oranları, polimerin %85 trans karakterde olduğunu gösterdi. Polimere ait GPC (Şekil 3.48) grafiğinden polimerin ortalama molekül ağırlığı 1.94×10<sup>4</sup> g/mol ve molekül ağırlığı dağılımı 2.85 olarak belirlendi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.7'de verilmiştir.

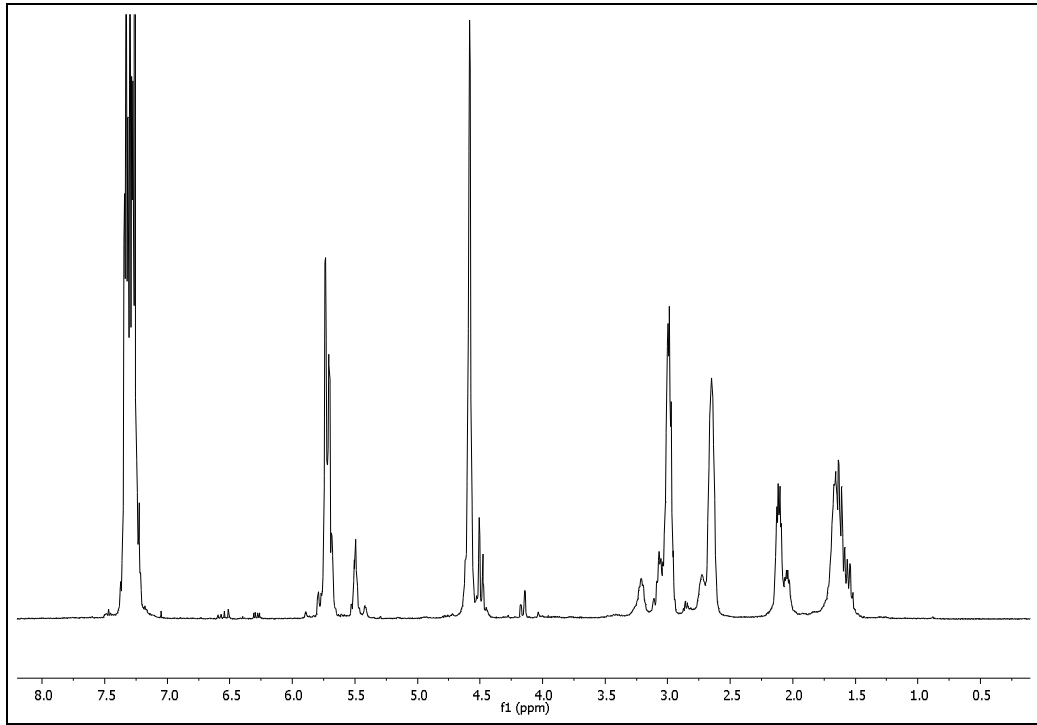
**PPhCNDI-OH polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.41-7.14 (m, 5H), 6.55 (dd, J=27.1, 13.6 Hz, 1H), 6.29 (dd, J=15.8, 6.8 Hz, 1H), 5.73 (m, 2H, trans), 5.49 (m, 2H, cis), 4.54 (m, 2H), 4.14 (m, 2H), 3.03 (m, 2H), 2.67 (d, J=40.0 Hz, 2H), 2.08 (ddd, J=17.4, 11.9, 5.9 Hz, 1H), 1.59 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 177.8, 136.0, 131.9, 131.7, 128.6, 128.0, 51.0, 45.7, 42.0, 33.9.

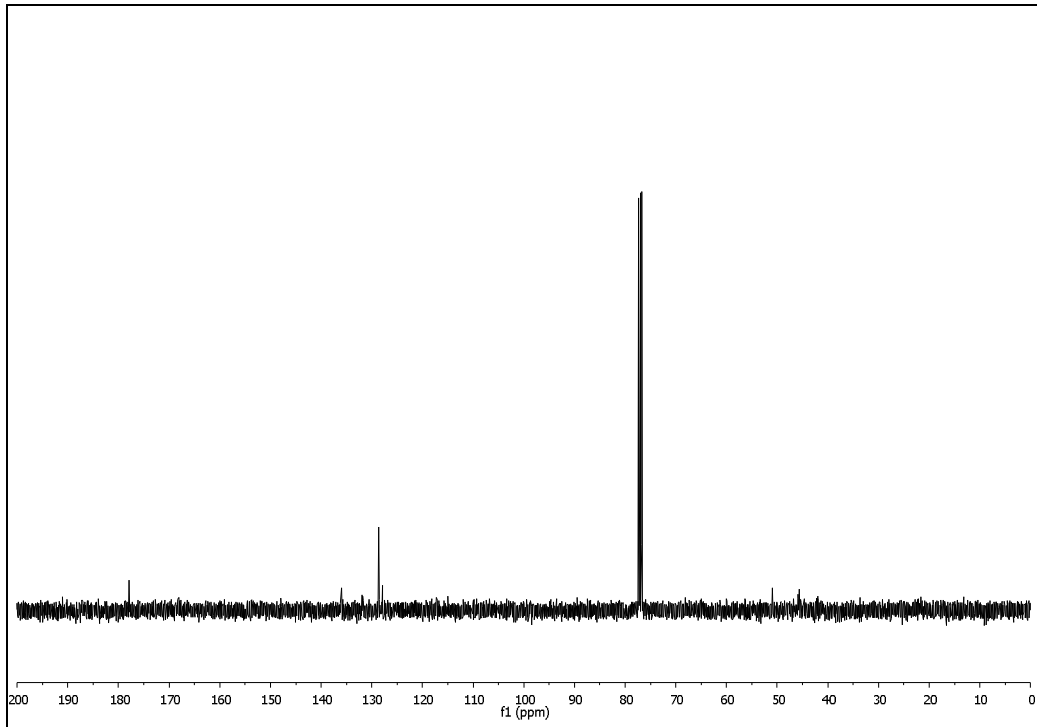
**Çizelge 3.7** PPhCNDI-OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% Trans	85
PDI	2.85
Mw (g/mol)	1.94×10 <sup>4</sup>
% Verim	98
% Etkinlik	92

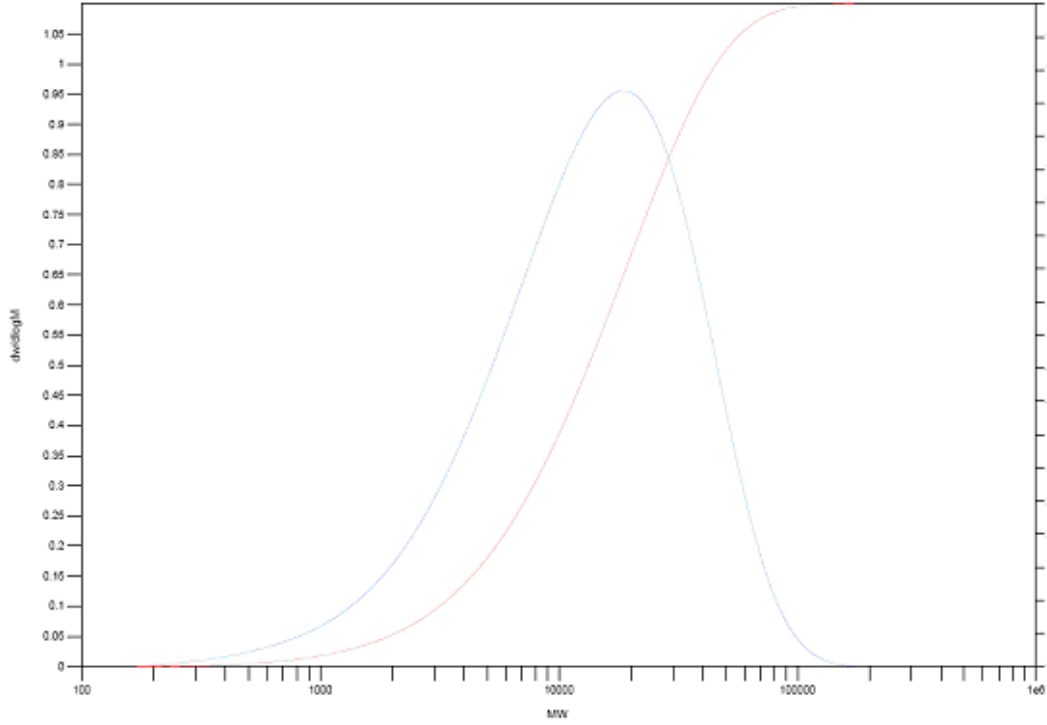




Şekil 3.46 PPhCNDI-OH polimerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.47 PPhCNDI-OH polimerine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



**Şekil 3.48** PPhCNDI–OH polimerine ait GPC grafiği

### 3.2.1.8. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Feniletıl–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>2</sub>NDI–OH) Sentezi

Ekzo–PhC<sub>2</sub>NDI monomerinden başlatıcı olarak [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanılması ve sonlandırıcı ajanının (cis–2–büten–1,4–diol) polimer zincirine eklenmesiyle hidroksi uç gruplu poli(ekzo–N–feniletıl–norbornen–5,6–dikarboksimid) (PPhC<sub>2</sub>NDI–OH) polimeri yüksek verimle (%95) elde edildi. Şekil 3.43'te sonlandırma basamağının mekanizması verilmektedir. Polimerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.49), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.50), GPC (Şekil 3.51) analizleri ile yapıldı. Polimere ait NMR sonuçları liste halinde verildi. 4.16 ppm'de gözlenen yeni sinyaller hidroksi grubuna bağlı CH<sub>2</sub> hidrojen atomlarına aittir. 6.53 ve 6.24 ppm'de gözlenen olefinik protonların, 4.16 ppm'de CH<sub>2</sub> protonlarına ait sinyallerin alan oranları, uç sonlandırmanın %93 oranında tamamlandığını göstermiştir. Polimerizasyon sonucu <sup>1</sup>H NMR'da gözlenen 5.69 ppm ve 5.45 ppm'deki sinyaller olefinik protonlara aittir ve polimerizasyonun ROMP üzerinden gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Polimere ait GPC grafiğinden (Şekil 3.51) polimerin ortalama sayıca moleköl ağırlığının (M<sub>n</sub>) 6996 g/mol olduğu ve bunun

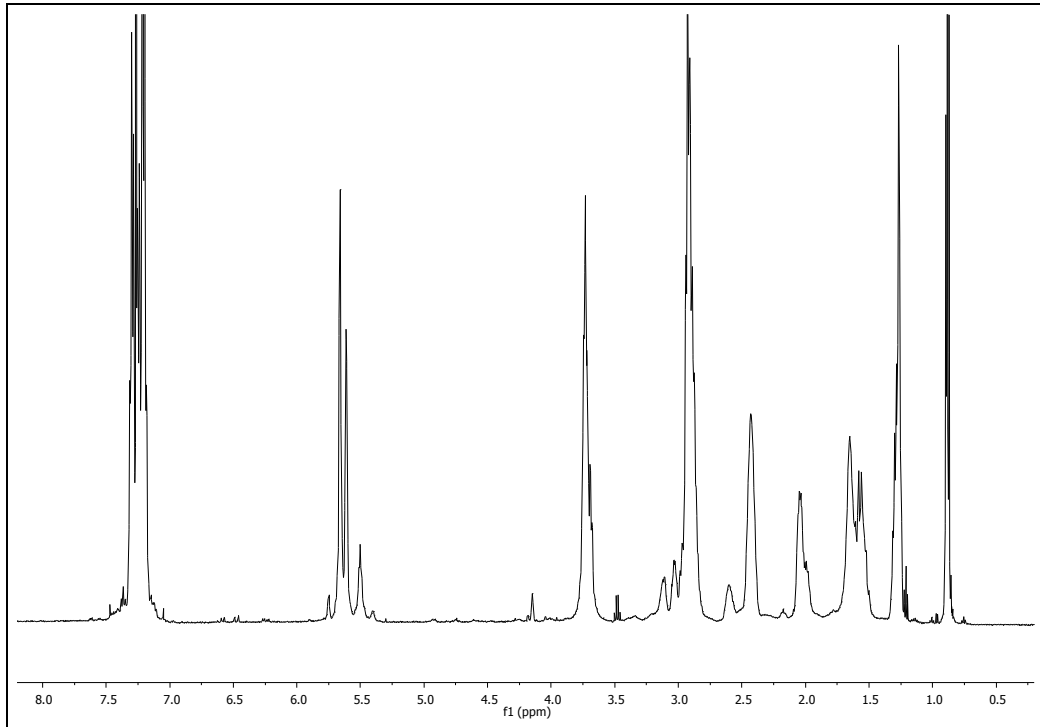
teorik ortalama sayıca molekül ağırlığı değerine (6675 g/mol) yakın olduğu belirlendi.

**PPhC<sub>2</sub>NDI–OH polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.34-7.15 (m, 5H), 6.53 (dd, J=53.8, 13.5 Hz, 1H), 6.24 (d, J=15.2, 1H), 5.69 (dd, J=57.2, 14.1 Hz, 2H, trans), 5.45 (d, J=46.8 Hz, 2H, cis), 4.16 (m, 2H), 3.71 (m, 2H), 2.95 (m, 4H), 2.43 (s, 2H), 2.03 (m, 1H), 1.58 (m, 1H).

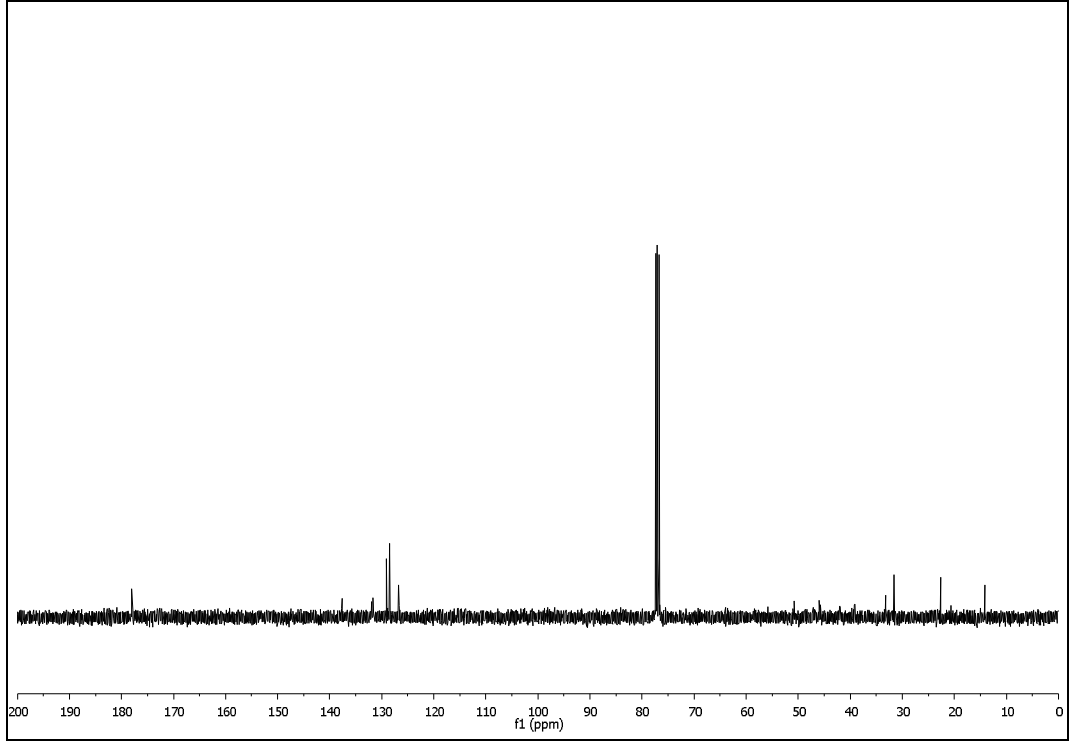
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.1, 137.6, 132.0, 131.7, 129.1, 128.5, 126.8, 50.8, 45.7, 42.1, 39.0, 33.2.

**Çizelge 3.8** PPhC<sub>2</sub>NDI–OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

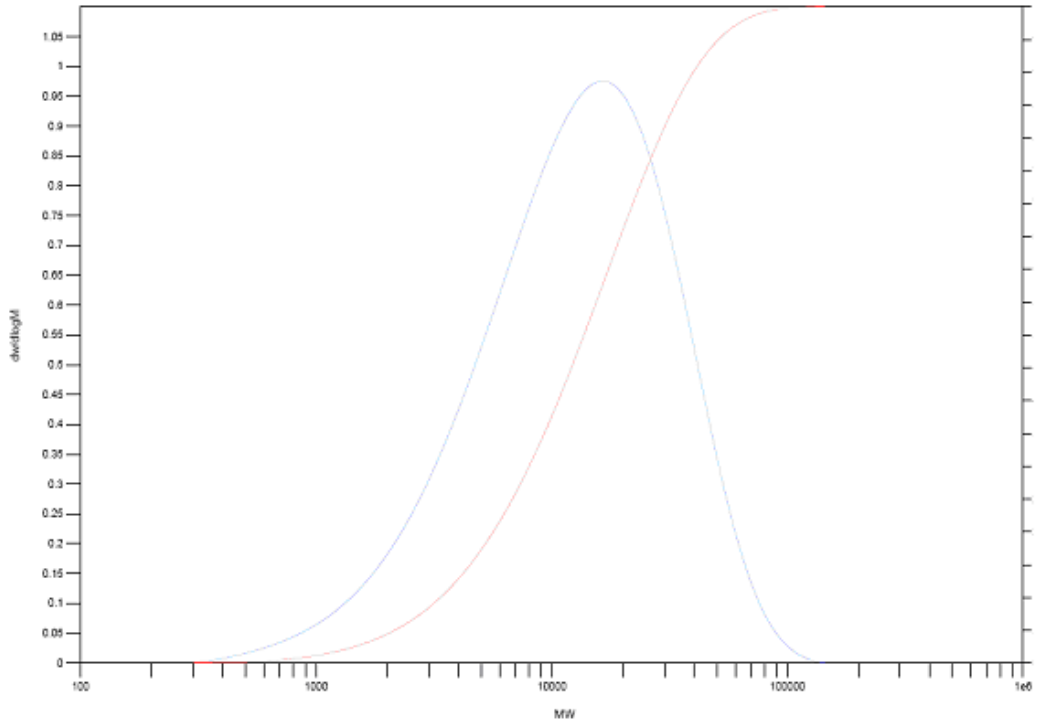
% Trans	84
PDI	2.53
Mw (g/mol)	1.77×10 <sup>4</sup>
% Verim	95
% Etkinlik	93



**Şekil 3.49** PPhC<sub>2</sub>NDI–OH polimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.50 PPhC<sub>2</sub>NDI-OH polimerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.51 PPhC<sub>2</sub>NDI-OH polimerine ait GPC grafiği

### 3.2.1.9. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Fenilpropil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>3</sub>NDI-OH) Sentezi

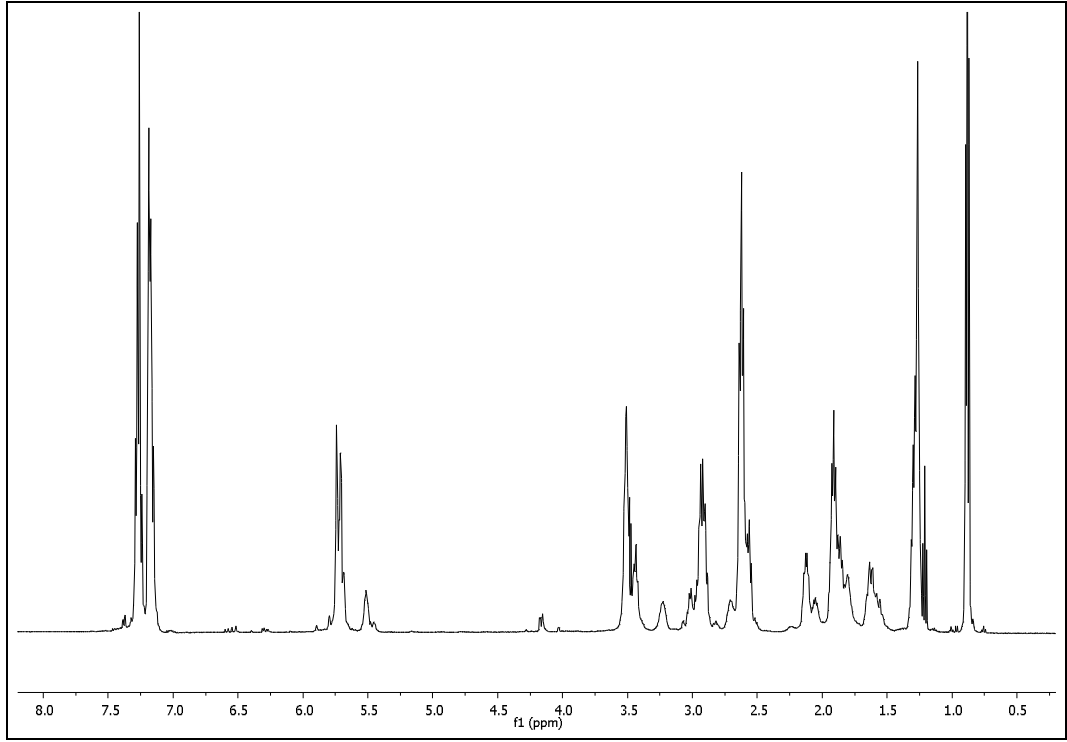
Ekzo-PhC<sub>3</sub>NDI monomerinden halka açılımı metatez polimerizasyonu [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü ile başlatıldı, cis-2-büten-1,4-diol eklendikten 15 dakika sonra sonlandırıldı (Şekil 3.43). Polimer %93 verimle elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.52), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.53) spektrumları beklenen polimer yapısını doğrulamaktadır. Polimer zincirinin bir ucunda hidroksi uç fonksiyonel grubunun bulunması, <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 4.15 ppm'de gözlenen CH<sub>2</sub> protonlarına ait sinyalin varlığı ile kanıtlandı. Polimere ait olefinik protonlar 6.55, 6.28, 5.75, 5.49 ppm'de gözlemlendi. Polimerdeki fenil grubundaki hidrojen atomlarına sinyaller 7.35-7.8 ppm arasında multipler olarak, alifatik hidrojen atomlarına ait sinyaller 3.47-1.58 ppm arasında multipler olarak belirlendi. Polimere ait GPC incelendiğinde, polimerinin, Mw ve Mn değerinin sırasıyla 1.33×10<sup>4</sup> ve 5257 g/mol olarak belirlendi (Şekil 3.54). Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.9'da verilmiştir.

**PPhC<sub>3</sub>NDI-OH polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.35-7.8 (m, 5H), 6.55 (m, 1H), 6.28 (dt, J=20.0, 10.0 Hz, 1H), 5.75 (m, 2H, trans), 5.49 (dd, J=19.4, 8.8 Hz, 2H, cis), 4.15 (m, 2H), 3.47 (m, 2H), 2.94 (m, 2H), 2.60 (m, 4H), 2.11 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 1.58 (m, 1H).

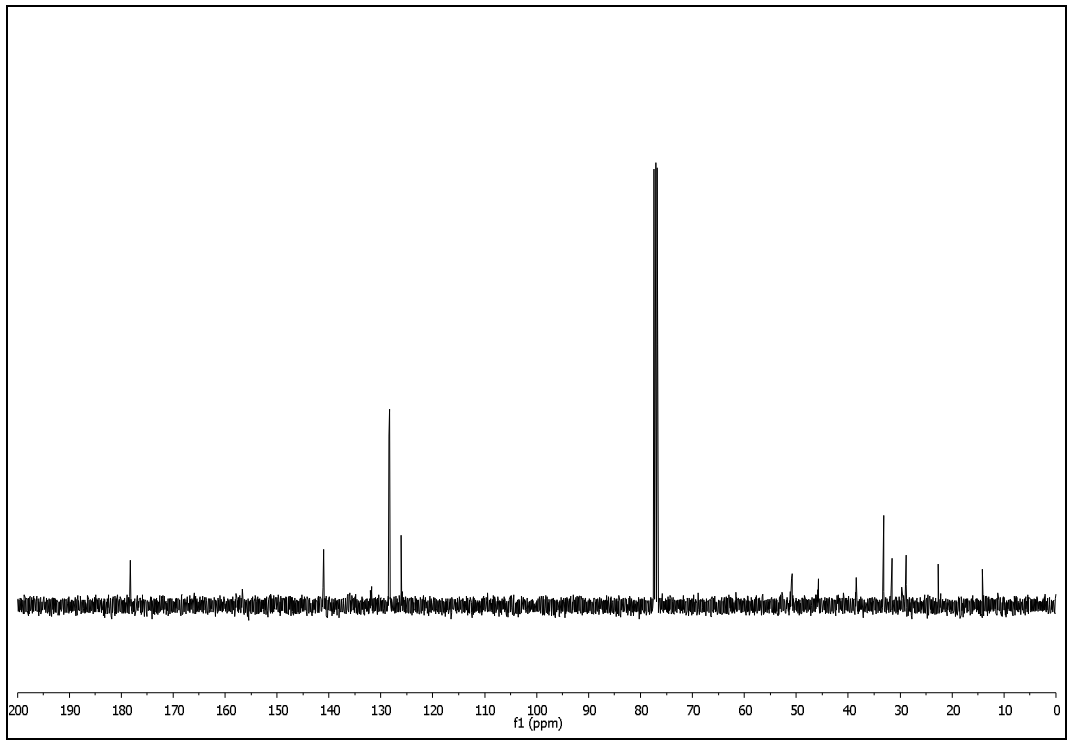
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.3, 141.0, 132.0, 131.8, 128.5, 128.3, 126.1, 51.0, 45.7, 38.6, 33.2, 28.8.

**Çizelge 3.9** PPhC<sub>3</sub>NDI-OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

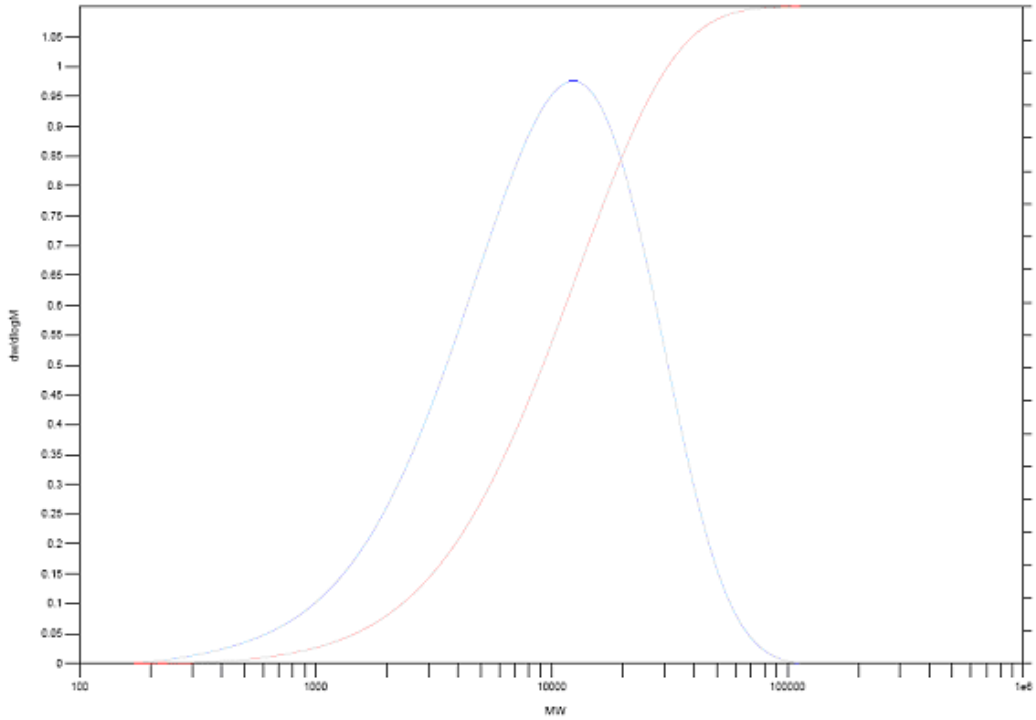
% Trans	70
PDI	2.53
Mw (g/mol)	1.33×10 <sup>4</sup>
% Verim	93
% Etkinlik	96



Şekil 3.52 PPhC<sub>3</sub>NDI-OH polimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.53 PPhC<sub>3</sub>NDI-OH polimerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.54 PPhC<sub>3</sub>NDI-OH polimerine ait GPC grafiği

### 3.2.1.10. Hidroksi Uç Gruplu Poli(Ekzo-N-Fenilbütıl-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>4</sub>NDI-OH) Sentezi

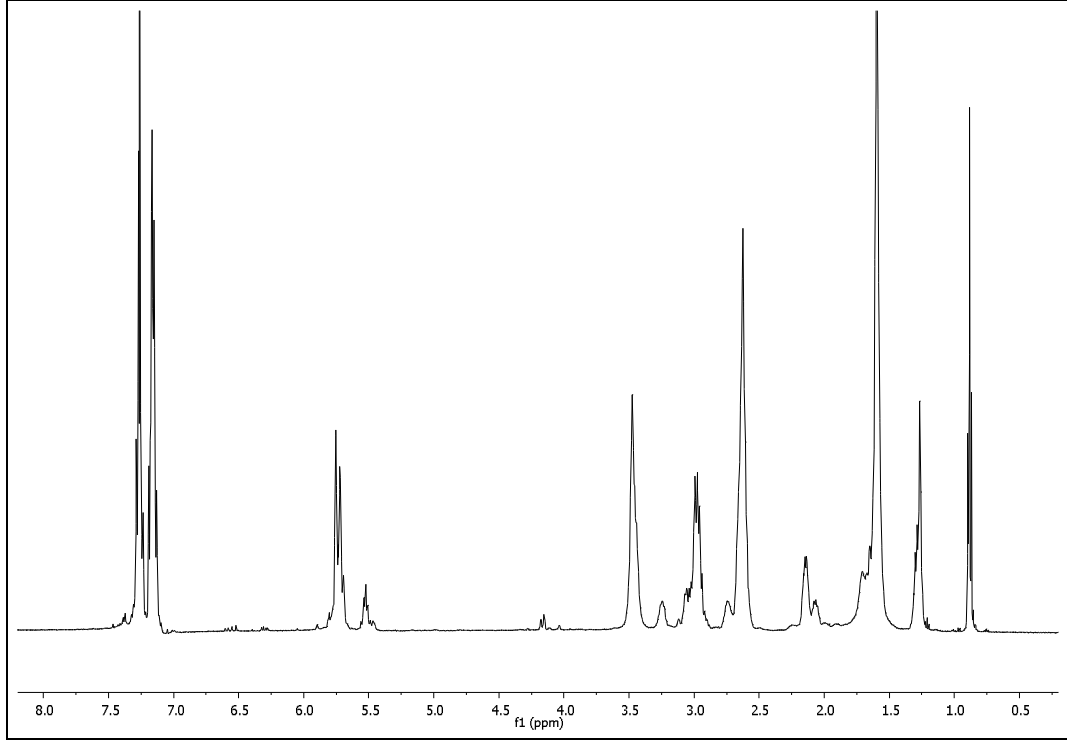
Ekzo-PhC<sub>4</sub>NDI monomerinden başlatıcı olarak (katalizör/monomer oranı 1/25 olacak şekilde) [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanılması ve cis-2-büten-1,4-diol eklenmesiyle hidroksi uç gruplu poli(ekzo-N-fenilbütıl-norbornen-5,6-dikarboksimid) (PPhC<sub>4</sub>NDI-OH) polimeri %77 verimle elde edildi. Sentez mekanizması Şekil 3.43'da gösterilmektedir. Elde edilen polimer <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.55), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.56), GPC (Şekil 3.57) analizleri ile karakterize edildi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.10'da verilmiştir.

**PPhC<sub>4</sub>NDI-OH polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.35-7.08 (m, 5H), 6.56 (dd, J=27.3, 13.8 Hz, 1H), 6.30 (dd, J=16.0, 6.8 Hz, 1H), 5.74 (m, 2H, trans), 5.51 (m, 2H, cis), 4.15 (m, 2H), 3.47 (s, 2H), 3.00 (m, 2H), 2.68 (d, J=59.9 Hz, 4H), 2.09 (m, 1H), 1.66 (m, 5H).

<sup>13</sup>C NMR verileri: 178.3, 142.0, 131.7, 128.4, 125.9, 51.0, 46.0, 42.3, 35.3, 28.6, 27.3.

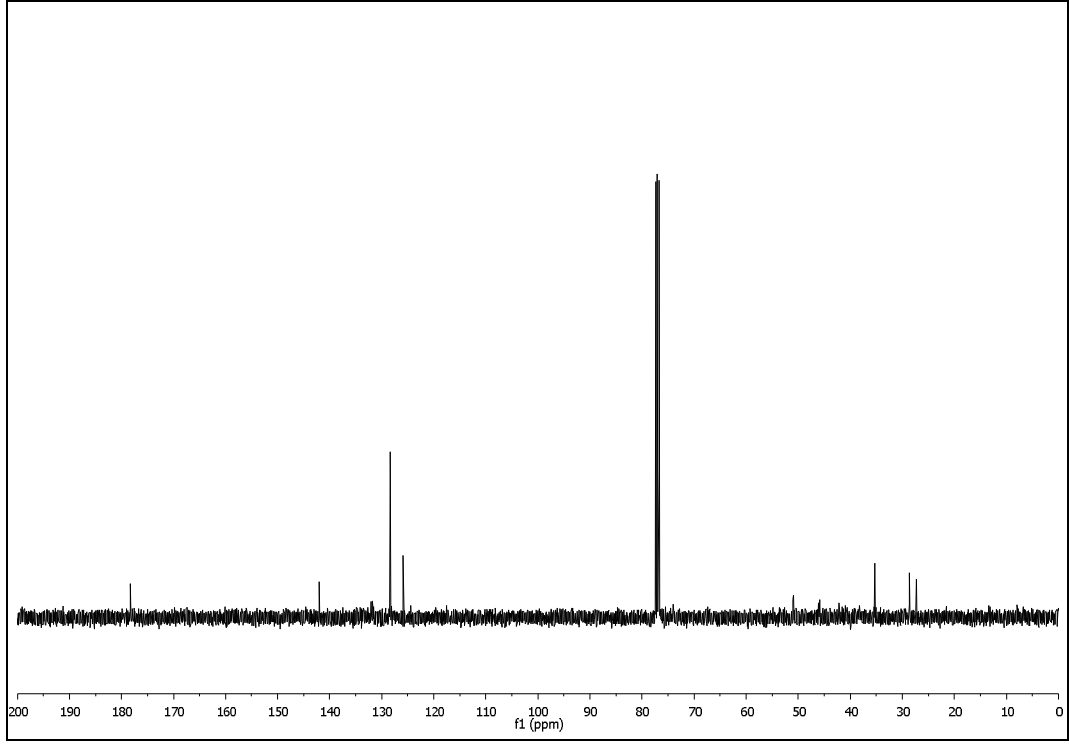
**Çizelge 3.10** PPhC<sub>4</sub>NDI–OH Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% Trans	83
PDI	3.28
Mw (g/mol)	1.09×10 <sup>4</sup>
% Verim	77
% Etkinlik	94

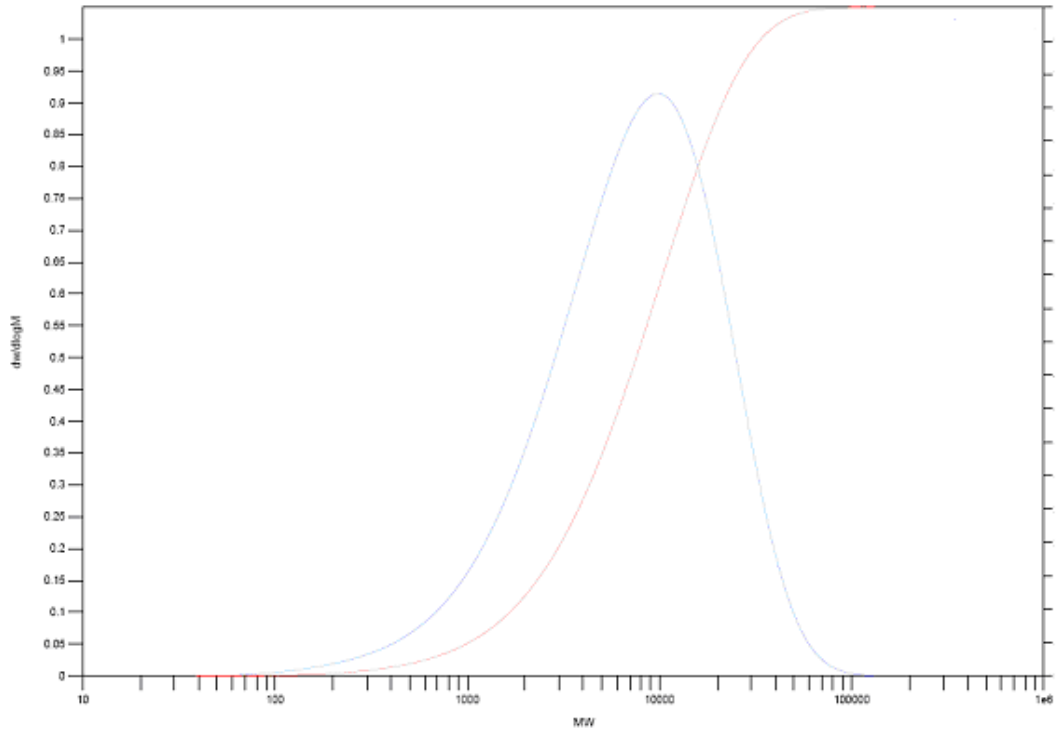


**Şekil 3.55** PPhC<sub>4</sub>NDI–OH polimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu





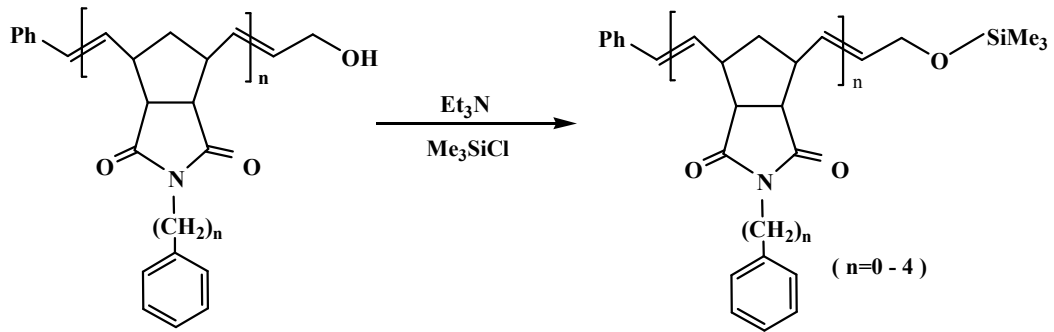
Şekil 3.56 PPhC<sub>4</sub>NDI-OH polimerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.57 PPhC<sub>4</sub>NDI-OH polimerine ait GPC grafiği

### 3.2.1.11. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhNDI–OSiMe<sub>3</sub>) Sentezi

Hidroksi uç gruplu poli(ekzo–N–fenil–norbornen–5,6–dikarboksimid) (PPhNDI–OH) polimerin Me<sub>3</sub>SiCl ile reaksiyonu sonucu yapıya, trimetilsilil fonksiyon grubunun takılması, <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.59) spektrumunda 0.14 ppm’de gözlenen yeni sinyal ile kanıtlandı. NMR spektrumunda gözlenen diğer sinyaller hidroksi uç gruplu polimer ile uyumludur. 5.80 ppm’de gözlenen trans ve 5.54 ppm’de gözlenen cis-olefinik proton alan oranları, polimerin %85 trans karakterde olduğunu göstermektedir. PPhC<sub>n</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> polimerlerine ait genel sentez mekanizması Şekil 3.58’de verilmektedir. Elde edilen PPhNDI–OSiMe<sub>3</sub> polimeri <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.60), DSC (Şekil 3.61) analizleri ile karakterize edildi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.11’de verilmiştir. Polimere ait DSC termogramı incelendiğinde polimerin camsı geçiş sıcaklığının 220°C olduğu belirlendi. Polimer THF’de çözünmediği için PDI değeri ve molekül ağırlığı belirlenememiştir.



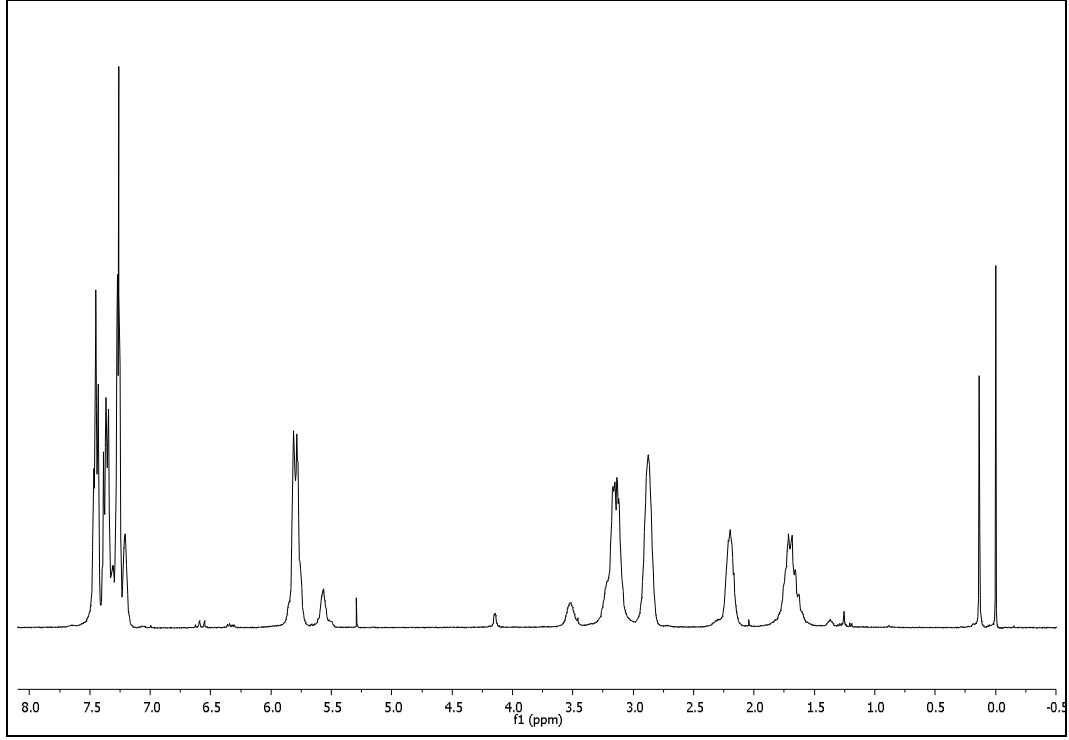
Şekil 3.58 PPhC<sub>n</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> Sentezi

**PPhNDI–OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.58-7.15 (m, 5H), 6.59 (dd, J=19.8, 13.7 Hz, 1H), 6.33 (dd, J=15.8, 6.9, 1H), 5.80 (d, J=10.8 Hz, 2H, trans), 5.54 (d, J=18.9 Hz, 2H, cis), 4.13 (d, J=14.4 Hz, 2H), 3.14 (dd, J=13.5, 6.1 Hz, 2H), 2.88 (s, 2H), 2.22 (m, 1H), 1.67 (dd, J=22.4, 11.1 Hz, 1H), 0.14 (m, 9H).

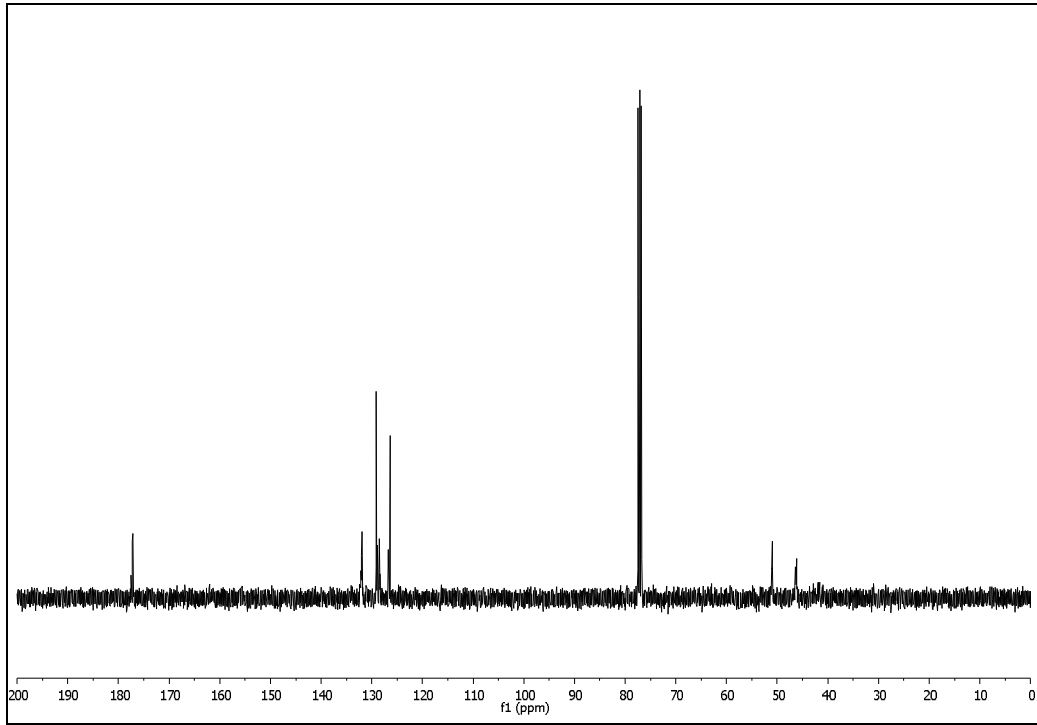
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 177.3, 131.9, 129.1, 128.5, 126.7, 126.3, 51.0, 46.2, 41.8.

**Çizelge 3.11** PPhNDI–OSiMe<sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

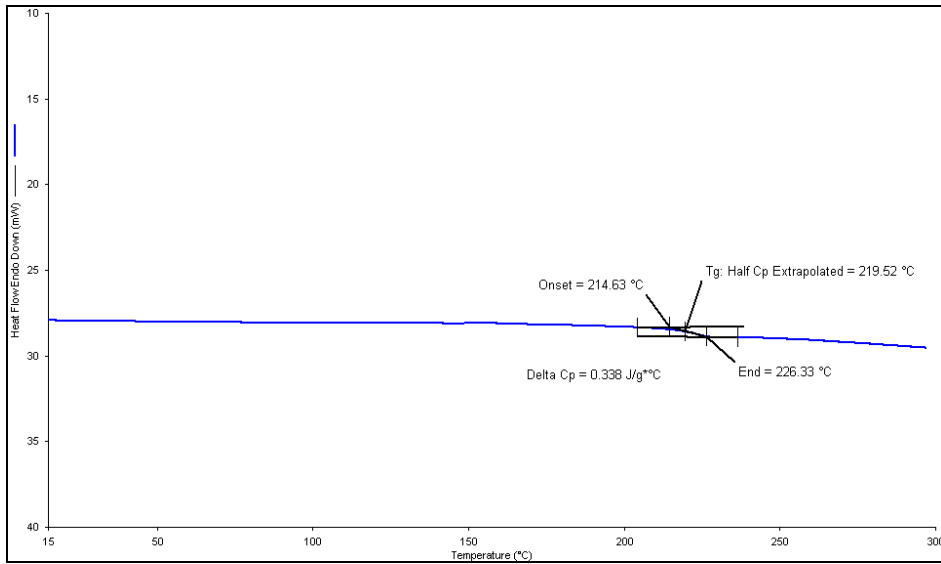
% Trans	85
Tg (°C)	220
% Verim	94



**Şekil 3.59** PPhNDI–OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.60 PPhNDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.61 PPhNDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı

### 3.2.1.12. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Benzil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhCNDI– OSiMe<sub>3</sub>) Sentezi

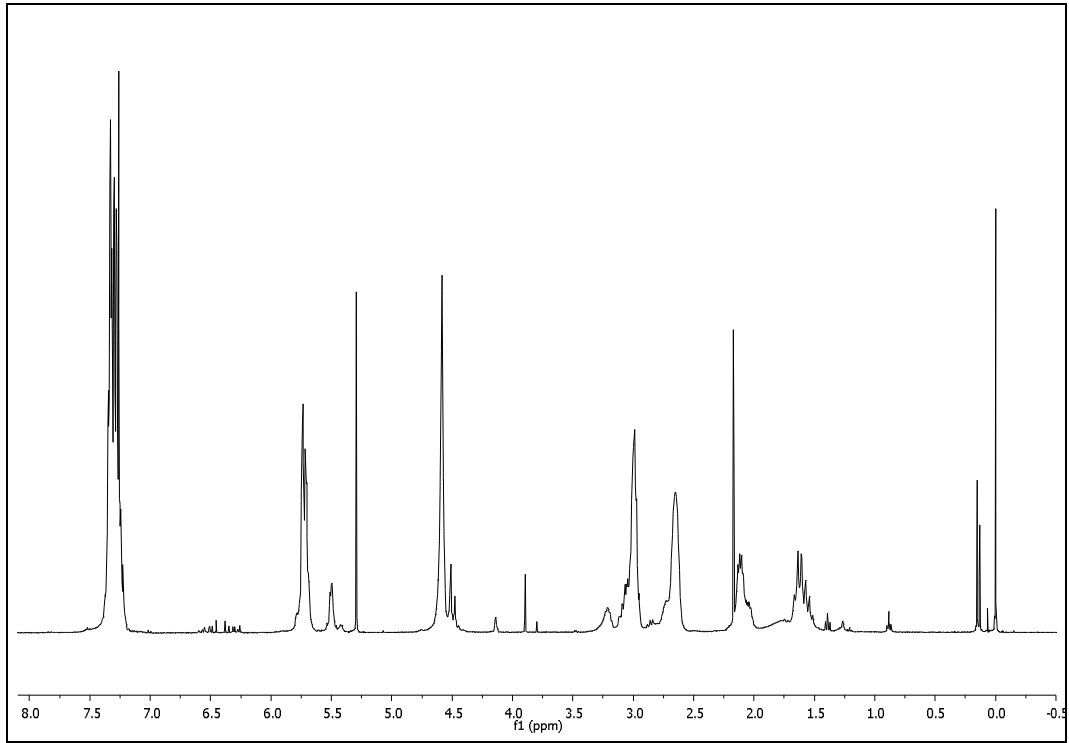
PPhCNDI–OH polimeri CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözücüsünde çözüldükten sonra, Me<sub>3</sub>SiCl ve Et<sub>3</sub>N ilave edilerek tek ucunda –OSiMe<sub>3</sub> bulunan poli(ekzo–N–benzil–norbornen–5,6–dikarboksimid) polimeri %71 verimle sentezlendi. Polimer sentezine ait mekanizma Şekil 3.58 verilmektedir. Trimetilsilil uç fonksiyonlu monotelekellik ROMP polimerinin mikro yapısı <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.62) ve <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.63) analizi ile doğrulandı. Etil vinil eter ve cis-2-büten-1,2-diol ile sonlandırılan polimerden farklı olarak <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 0.16 ppm’de gözlenen sinyaller polimer ucunda trimetilsilil grubu içerdiğini ispatlamaktadır. <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR gözlenen diğer sinyaller polimer yapısı ile uyum içindedir. Örneğe ait DSC termogramı (Şekil 3.64) incelendiğinde PPhCNDI– OSiMe<sub>3</sub> polimerinden farklı olarak benzil grubundaki CH<sub>2</sub> nedeniyle aromatik grubun polimer ana zincirinden uzaklaşması ve polimer ana zincirini oluşturan bağların etrafındaki dönmeyi kolaylaştırması nedeniyle camsı geçiş sıcaklığının 146°C’ye düştüğü gözlenmiştir. Polimer THF’de kolaylıkla çözünmektedir. Polimerin GPC grafiği (Şekil 3.65) incelendiğinde yaklaşık ortalama kütlece molekül ağırlığı 1.22×10<sup>5</sup> g/mol ve molekül ağırlığı dağılımı indeksi 2.63 olarak bulunmuştur. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.12’de verilmiştir.

**PPhCNDI– OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.44-7.19 (m, 5H), 6.53 (m, 1H), 6.31 (m, 1H), 5.74 (m, 2H, trans), 5.48 (m, 2H, cis), 4.50 (m, 2H), 4.14 (s, 2H), 3.04 (m, 2H), 2.69 (d, J=30.2 Hz, 2H), 2.09 (m, 1H), 1.63 (m, 1H), 0.16 (s, 9H).

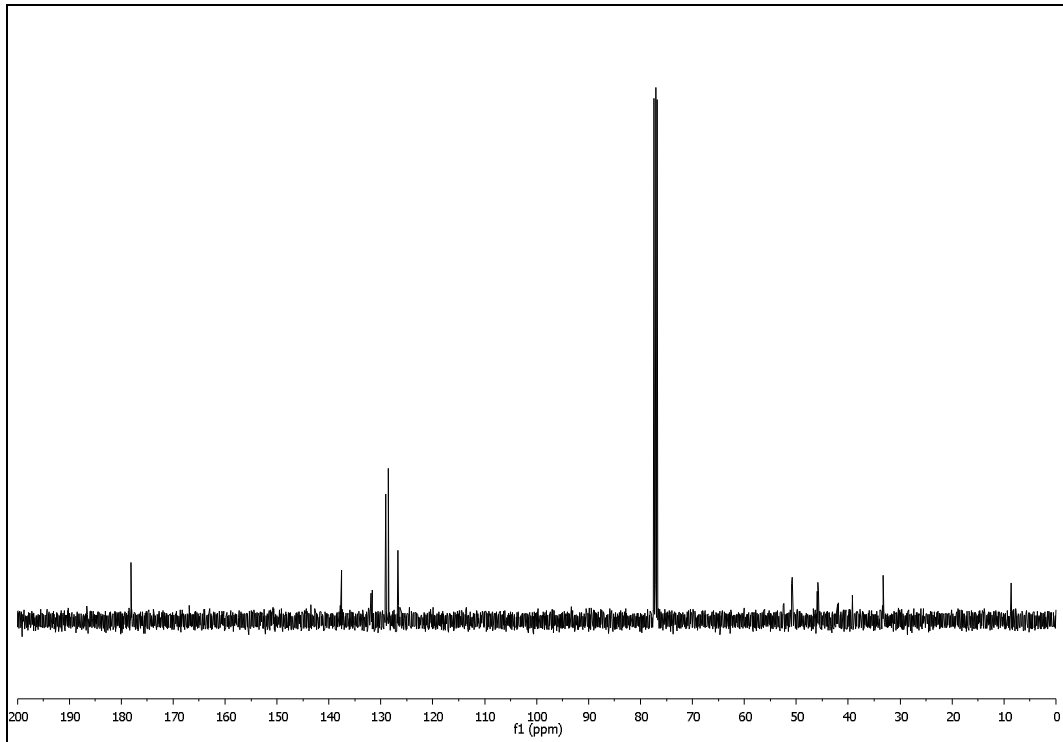
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 177.9, 135.9, 132.0, 131.8, 128.7, 127.9, 51.0, 46.2, 45.8, 42.2.

**Çizelge 3.12** PPhCNDI–OSiMe<sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

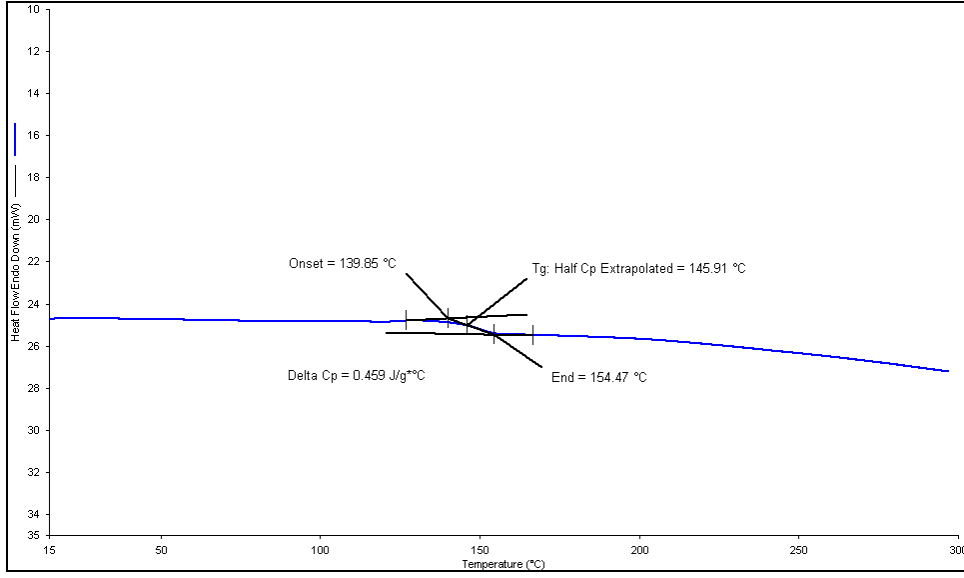
% Trans	83
PDI	2.63
T <sub>g</sub> (°C)	146
M <sub>w</sub> (g/mol)	1.22×10 <sup>5</sup>
% Verim	71



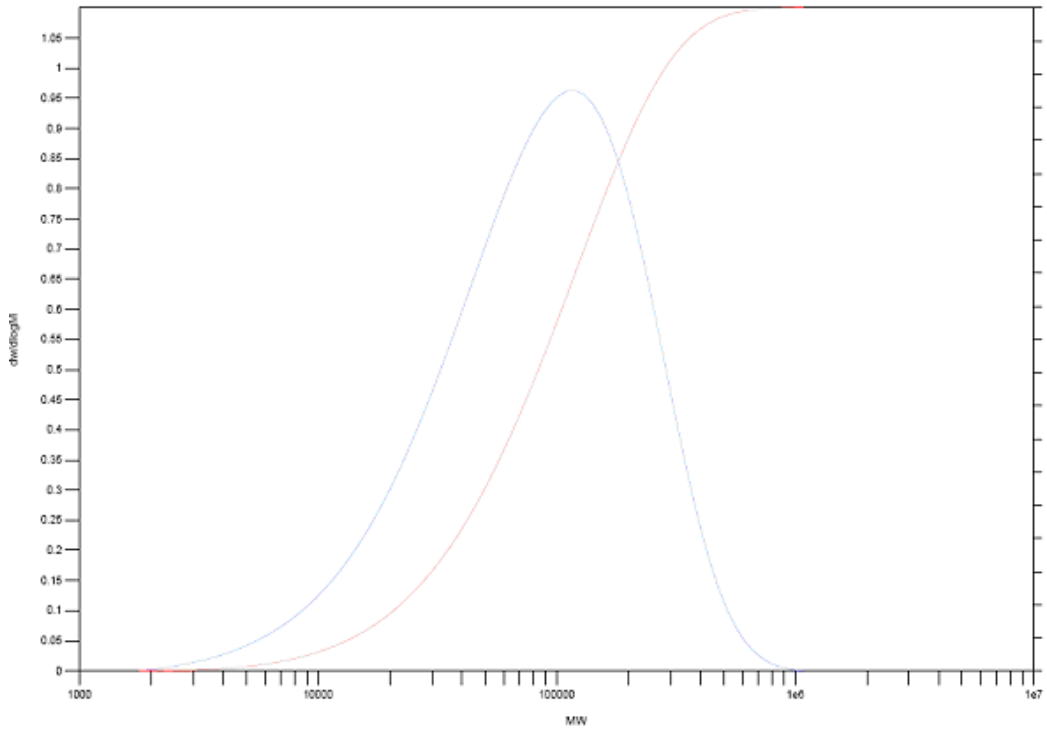
Şekil 3.62 PPhCNDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.63 PPhCNDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.64 PPhCNDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı



Şekil 3.65 PPhCNDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait GPC grafiği

### 3.2.1.13. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Feniletıl–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>2</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub>)

Monotelekelik PPhC<sub>2</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> polimeri, PPhC<sub>2</sub>NDI–OH polimerine trimetilsilil uç grubu takılmasıyla sentezlendi (Şekil 3.58). Elde edilen PPhC<sub>2</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> polimeri <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.66), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.67), GPC (Şekil 3.69) analizleri ile karakterize edildi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.13’de verilmiştir. Polimerin Mw ve Mn değeri yaklaşık olarak sırasıyla 2.24×10<sup>4</sup> g/mol ve 8.89 × 10<sup>3</sup> g/mol olarak bulundu. Ayrıca polimerin camsı geçiş sıcaklığının da 112°C olduğu belirlendi (Şekil 3.68). Bu değer etil vinil eter ile sonlandırılan polimerin camsı geçiş sıcaklığı ile karşılaştırıldığında (116°C) uç sonlandırmanın camsı geçiş sıcaklığını değiştirmedığı gözlemlendi. 0.16 ppm’de gözlenen sinyallerin trimetil grubuna ait CH<sub>3</sub> protonlarına aittir. Polimere ait NMR verileri aşağıda listelenmiştir. Polimerin %78 trans karakterde olduğu, 5.67 ppm (trans) ve 5.40 ppm (cis) olefinik proton alan oranları kullanılarak hesaplanmıştır.

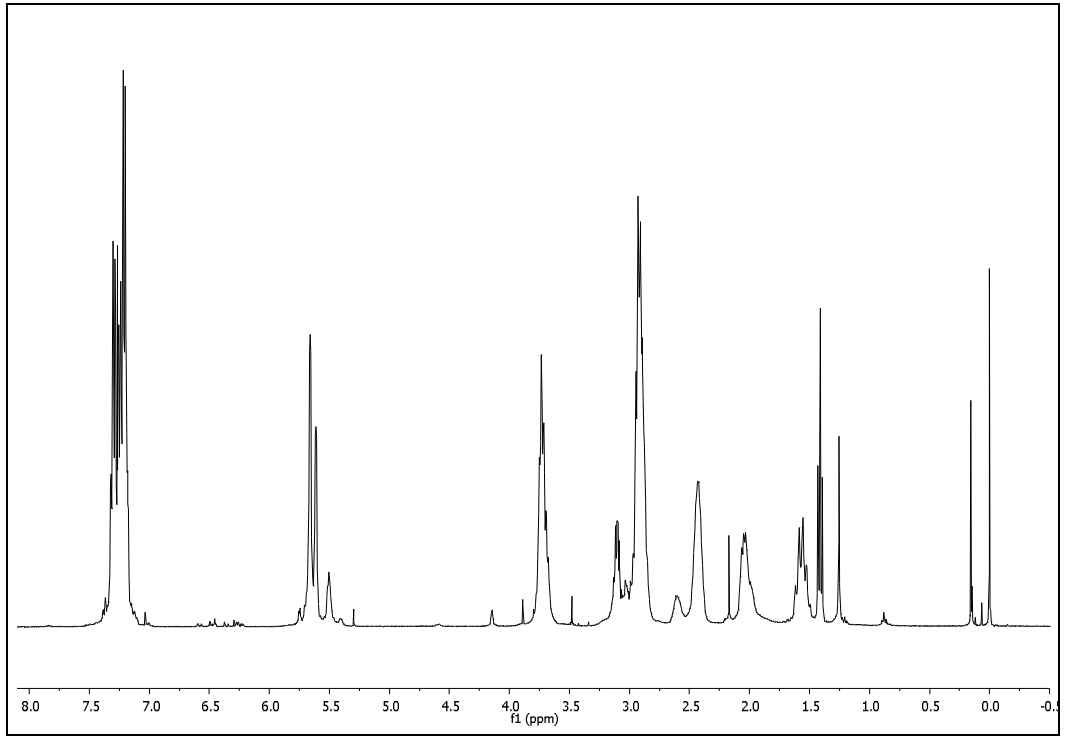
**PPhC<sub>2</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.48-7.08 (m, 5H), 6.51 (m, 1H), 6.28 (m, 1H), 5.67 (m, 2H, trans), 5.40 (m, 2H), 4.15 (s, 2H, cis), 3.73 (m, 2H), 3.00 (m, 4H), 2.43 (s, 2H), 2.03 (m, 1H), 1.58 (m, 1H), 0.16 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.2, 137.6, 132.0, 131.7, 129.1, 128.5, 126.6, 50.7, 45.7, 42.1, 39.3, 33.4.

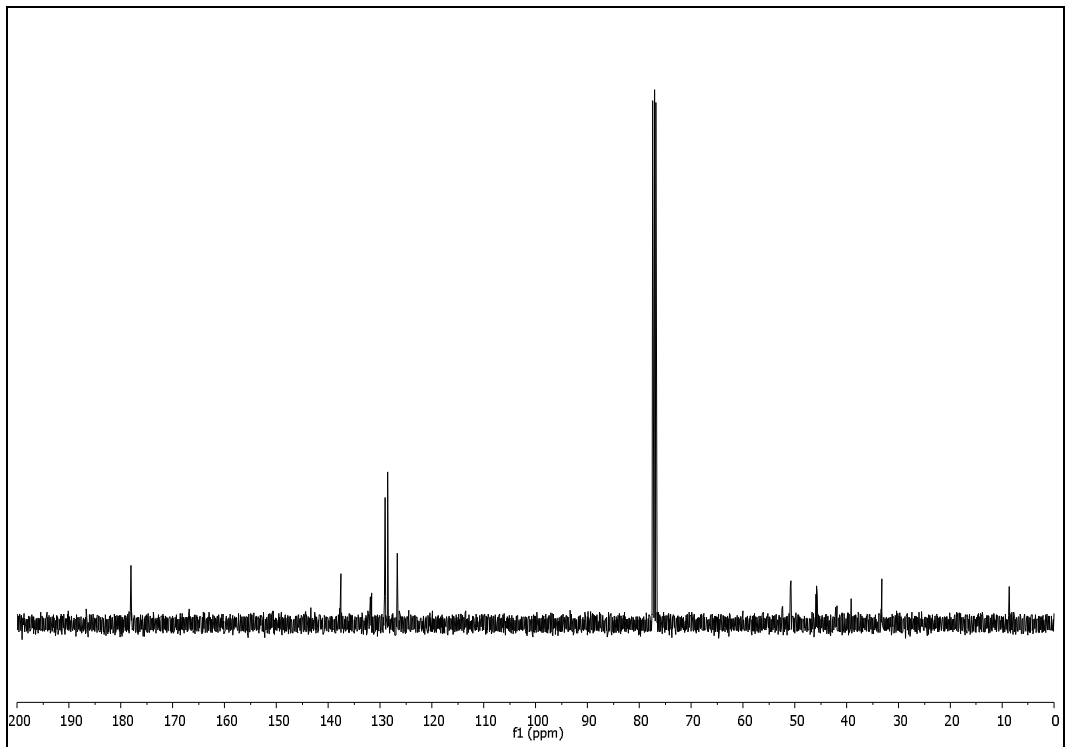
**Çizelge 3.13** PPhC<sub>2</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% Trans	78
PDI	2.52
Tg (°C)	112
Mw (g/mol)	2.24×10 <sup>4</sup>
% Verim	60

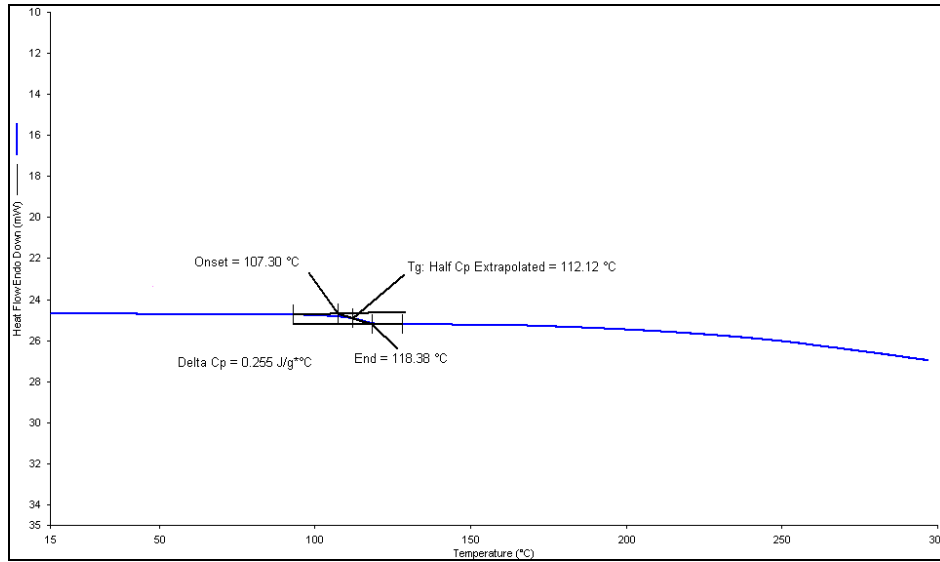




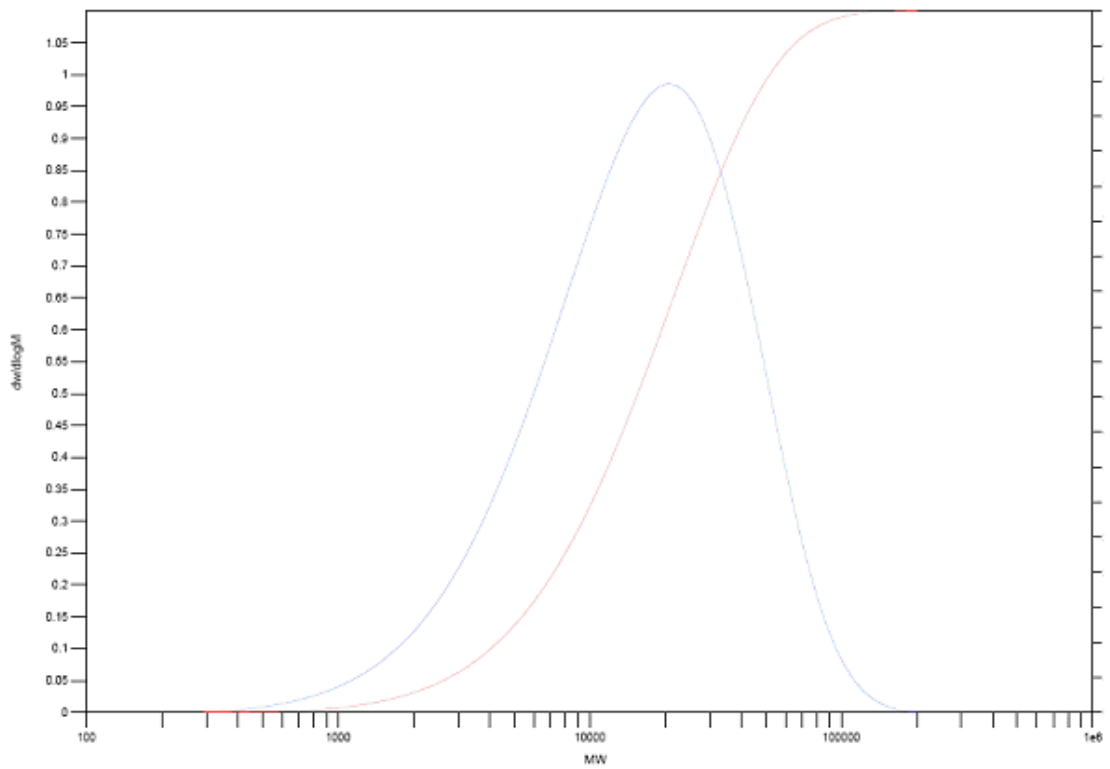
Şekil 3.66 PPhC<sub>2</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.67 PPhC<sub>2</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.68 PPhC<sub>2</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı



Şekil 3.69 PPhC<sub>2</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait GPC grafiği

### 3.2.1.14. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenilpropil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>3</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub>) Sentezi

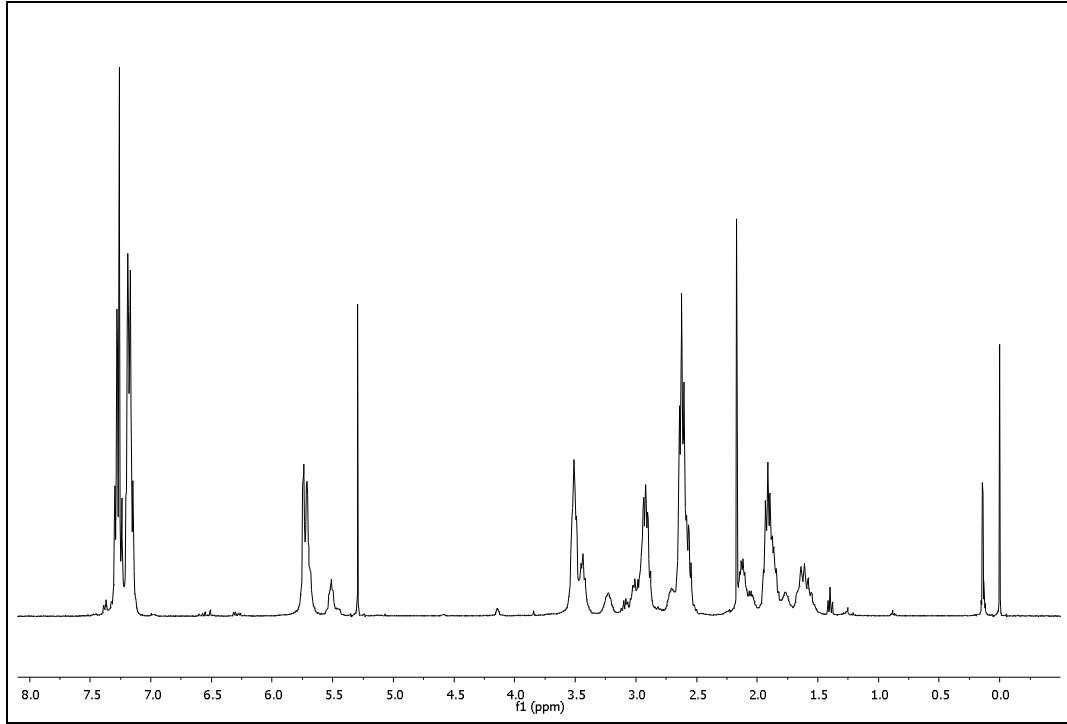
Hidroksi uç gruplu poli(ekzo–N–fenilpropil–norbornen–5,6–dikarboksimid) (PPhC<sub>3</sub>NDI–OH) polimerinin azot atmosferinde Me<sub>3</sub>SiCl ve Et<sub>3</sub>N ile reaksiyonuyla –OSiMe<sub>3</sub> uç gruplu poli(ekzo–N–feniletıl–norbornen–5,6–dikarboksimid) polimeri %71 verimle sentezlendi. Reaksiyon mekanizması Şekil 3.58’de verilmiştir. Polimere –OSiMe<sub>3</sub> grubun takılması <sup>1</sup>H NMR analizi ile kanıtlandı. Polimere ait <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.70) ve <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.71) spektrumlarının polimerin yapısı ile uyumlu olduğu gözlemlendi. 6.54, 6.29, 5.71 ve 5.49 ppm’de gözlenen sinyaller, polimerdeki olefinik hidrojenlere aittir. Alifatik hidrojen atomlarına ait sinyaller 4.14-0.14 ppm arasında, aromatik hidrojen atomlarına ait sinyaller ise 7.35-7.08 ppm arasında multipler olarak görülmektedir. 0.14 ppm’de gözlenen sinyaller uç sonlandırma reaksiyonu sonucu yapıya katılan trimetilsilildeki metil gruplarına aittir. Polimerin 5.71 ppm ve 5.49 ppm’de gözlenen trans ve cis olefinik hidrojen atomlarına ait alan oranları, polimerin %82 trans karakterde olduğunu göstermektedir. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 178.2 ppm’de gözlenen sinyal karbonil karbonuna, 141.0-126.1 ppm’de gözlenen sinyaller aromatik ve olefinik karbon atomlarına, 50.8-28.8 ppm arası sinyaller ise alifatik karbon atomlarına aittir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı DSC termogramında (Şekil 3.72) 87 °C olarak bulundu. Polimere ait GPC analiz sonuçlarından (Şekil 3.73) kütlece ortalama molekül ağırlığı ve PDI değeri sırasıyla 2.62×10<sup>4</sup> g/mol ve 2.76 olarak bulunmuştur. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.14’de verilmiştir.

**PPhC<sub>3</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.35-7.08 (m, 5H), 6.54 (m, 1H), 6.29 (dd, J=15.7, 6.8 Hz, 1H), 5.71 (m, 2H, trans), 5.49 (d, J=20.9 Hz, 2H, cis), 4.14 (s, 2H), 3.46 (m, 2H) 2.98 (m, 2H), 2.60 (m, 4H), 2.11 (m, 1H), 1.87 (m, 2H), 1.60 (m, 1H), 0.14 (m, 9H).

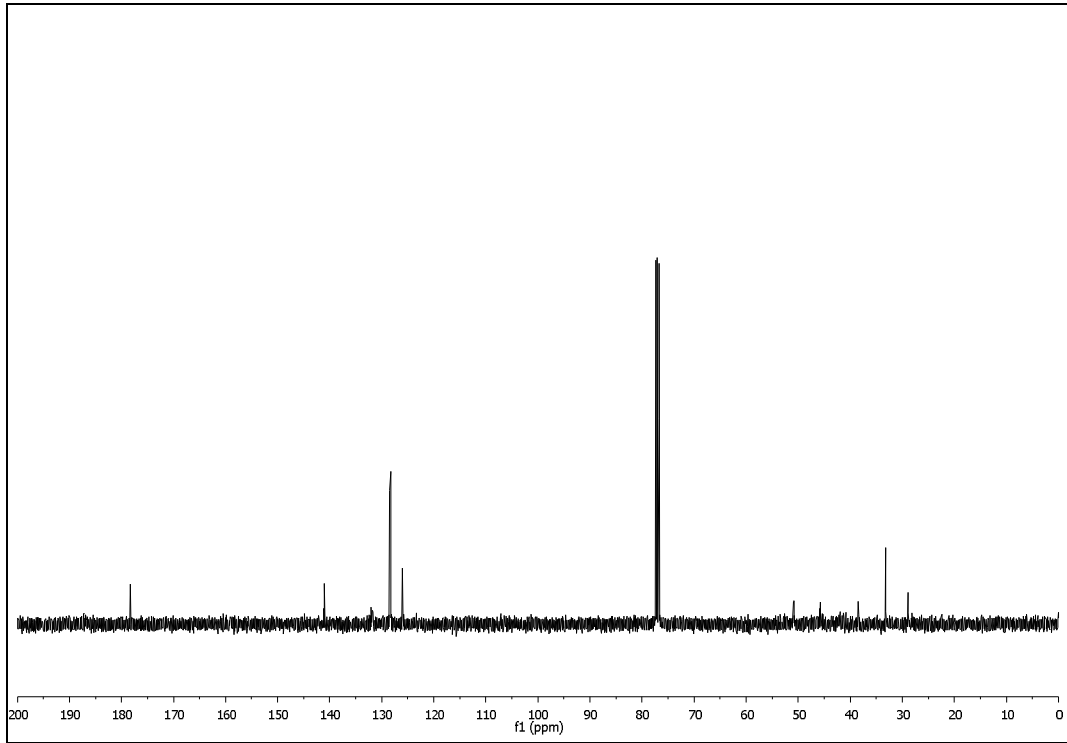
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.2, 141.0, 132.0, 131.8, 128.5, 128.3, 126.1, 50.8, 45.7, 38.6, 33.2, 28.8.

**Çizelge 3.14** PPhC<sub>3</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

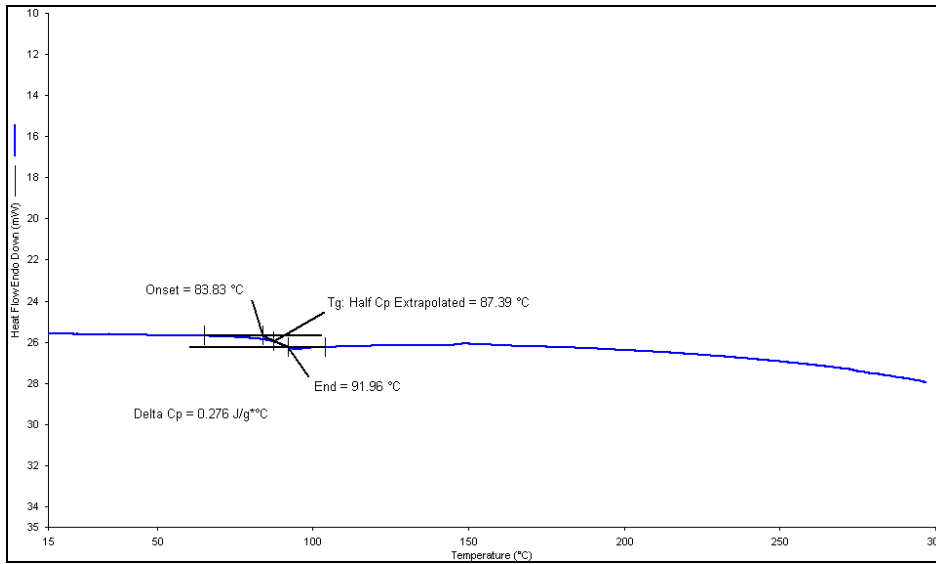
% Trans	82
PDI	2.76
Tg (°C)	87
Mw (g/mol)	$2.62 \times 10^4$
% Verim	72



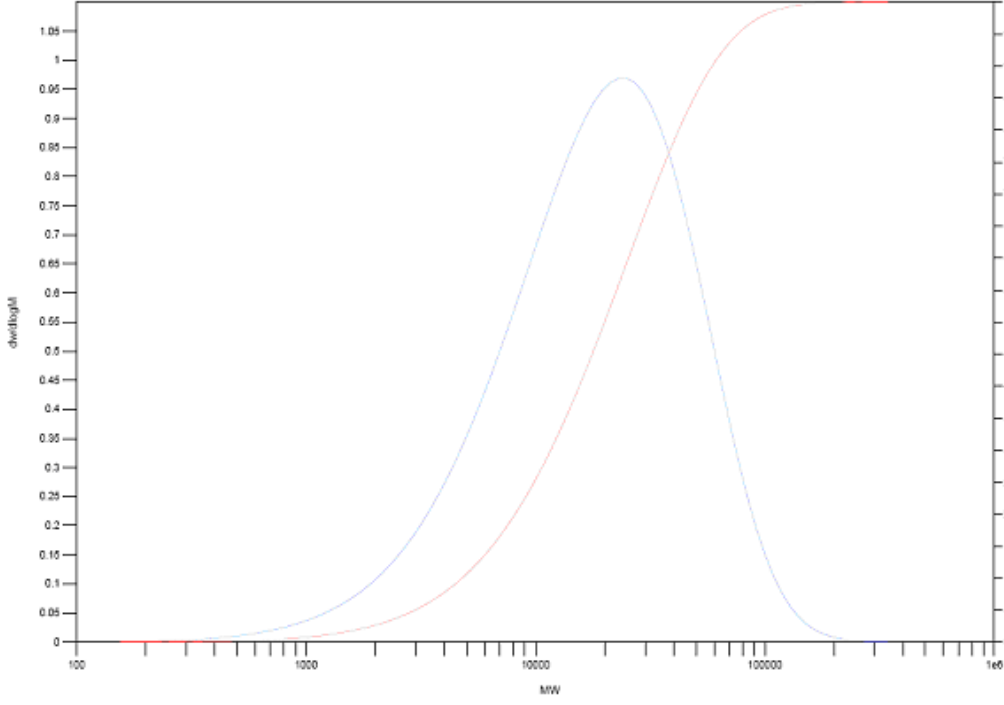
**Şekil 3.70** PPhC<sub>3</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.71 PPhC<sub>3</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.72 PPhC<sub>3</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı



**Şekil 3.73** PPhC<sub>3</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait GPC grafiği

### 3.2.1.15. –OSiMe<sub>3</sub> Uç Gruplu Poli(Ekzo–N–Fenilbütıl–Norboren–5,6–Dikarboksimid) (PPhC<sub>4</sub>NDI– OSiMe<sub>3</sub>) Sentezi

–OSiMe<sub>3</sub> uç gruplu poli(ekzo–N–fenilbütıl–norboren–5,6–dikarboksimid) polimeri %93 verimle Şekil 3.58’ deki yöntemle sentezlendi. Polimer <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.74), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.75), DSC (Şekil 3.76), GPC (Şekil 3.77) analizleri ile karakterize edildi. NMR karakterizasyon sonuçları liste halinde verildi, polimer yapısına ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.15’de gösterildi. –OSiMe<sub>3</sub> grubunun yapıya kovalent olarak bağlandığı 0.14 ppm’de gözlenen sinyallerin varlığı ile kanıtlandı. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 6.54, 6.33, 5.74 ve 5.52 ppm’de gözlenen sinyaller, polimerin uçlarındaki ve ana zincirdeki olefinik hidrojen atomlarına aittir. Polimerin %82 trans olefinik bağlara sahip olduğu, 5.74 ppm’de gözlenen trans olefinik proton ve 5.82 ppm’de gözlenen cis olefinik protonların alan oranlarıyla hesaplandı. Polimere bağlı fenil grubundaki hidrojen atomlarına ait sinyaller 7.44-7.08 ppm arasında multiplet olarak, alifatik hidrojen atomlarına ait sinyaller ise 4.15-0.14 ppm arasında belirlenmiştir. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 178.2 ppm’deki sinyal karbonil karbonuna aittir. 142.1-125.9 ppm’deki sinyaller olefinik ve aromatik karbon atomlarına, 51.0-27.3 ppm arasında gözlenen sinyaller ise alifatik karbon atomlarına aittir. GPC

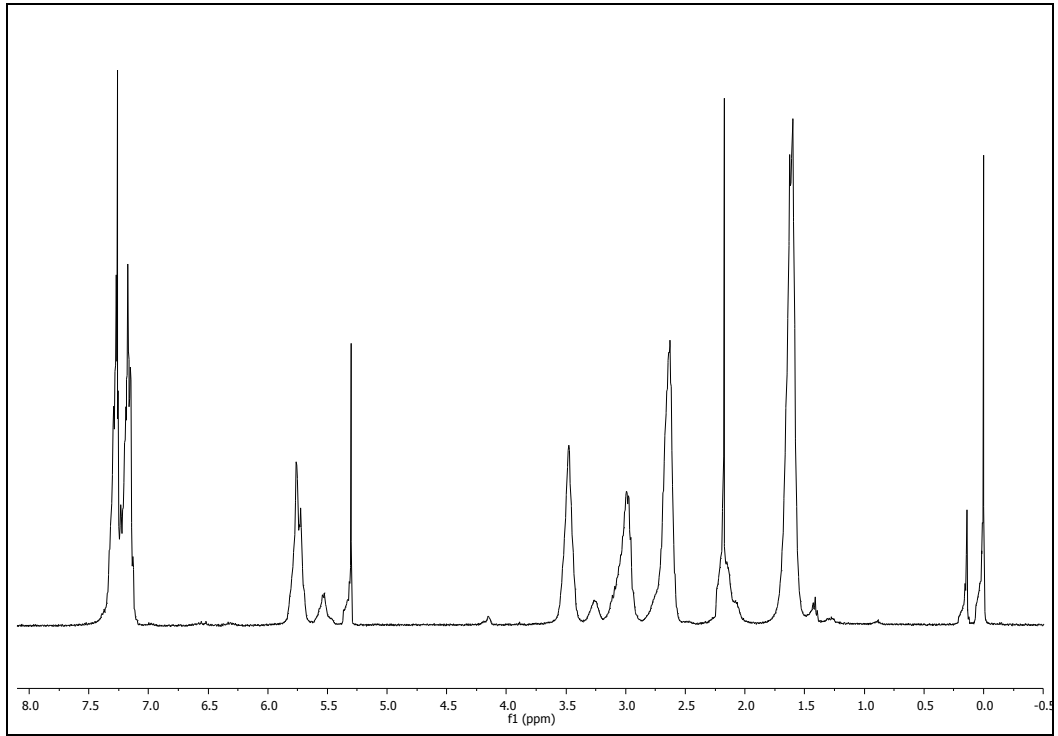
termogramında polimerin ortalama kütlece molekül ağırlığı  $1.78 \times 10^4$  g/mol olarak hesaplandı. Polidispersite dağılım indeksi 2.48'dir. DSC termogramlarında sadece tek bir geçişin olduğu ( $T_g=67^\circ$  C), polimerin amorf yapıda olduğunu kanıtlamaktadır.

**PPhC<sub>4</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.44-7.08 (m, 5H), 6.54 (m, 1H), 6.33 (s, 1H), 5.74 (m, 2H, trans), 5.52 (m, 2H, cis), 4.15 (s, 2H), 3.48 (s, 2H), 3.02 (t, J=23.0 Hz, 2H), 2.63 (s, 4H), 2.17 (s, 1H), 1.61 (d, J=10.0 Hz, 5H), 0.14 (m, 9H).

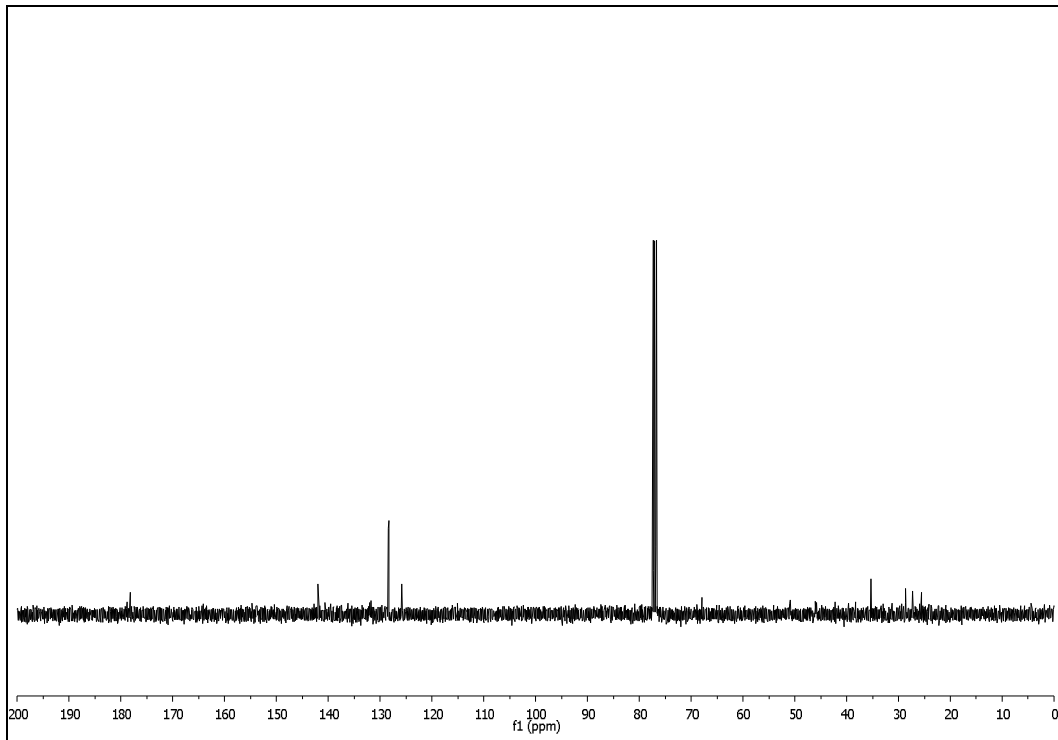
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.2, 142.1, 131.7, 128.4, 125.9, 51.0, 45.9, 42.0, 35.3, 28.6, 27.3.

**Çizelge 3.15** PPhC<sub>4</sub>NDI–OSiMe<sub>3</sub> Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% Trans	82
PDI	2.48
Tg (°C)	67
Mw (g/mol)	$1.78 \times 10^4$
% Verim	93

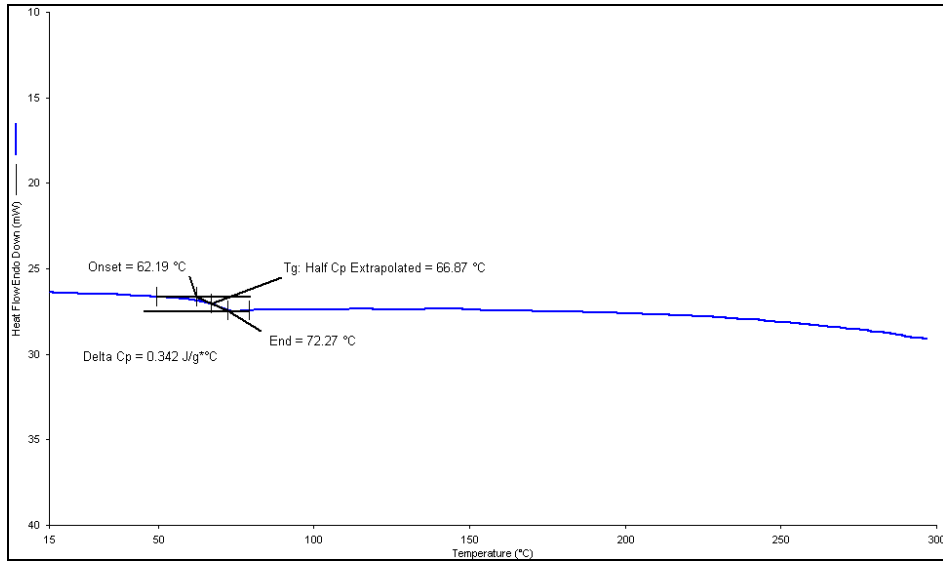


Şekil 3.74 PPhC<sub>4</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu

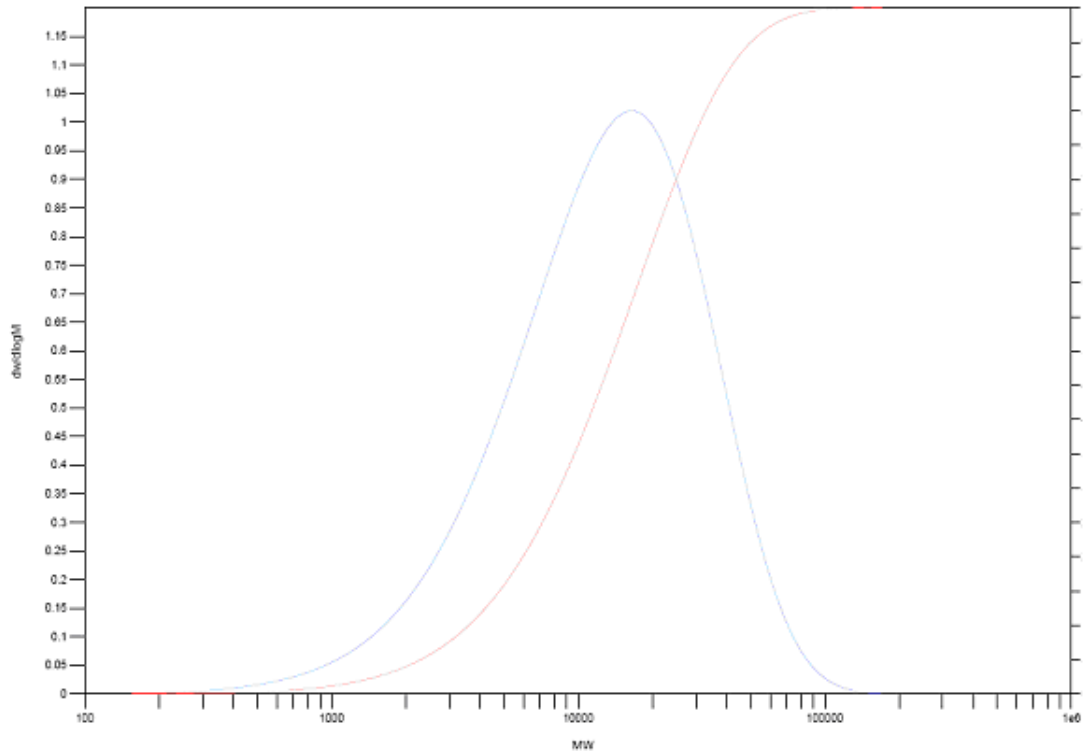


Şekil 3.75 PPhC<sub>4</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu





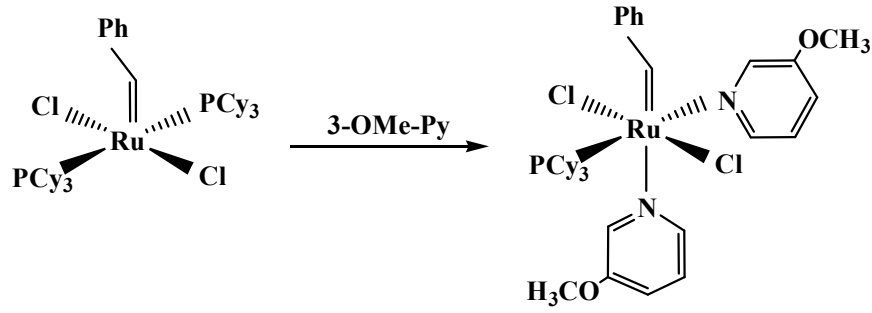
Şekil 3.76 PPhC<sub>4</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait DSC termogramı



Şekil 3.77 PPhC<sub>4</sub>NDI-OSiMe<sub>3</sub> polimerine ait GPC grafiği

### 3.3. [(PCy<sub>3</sub>)(3-MeO-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizörüne Ait Bulgular

Olefin metatez reaksiyonları ile geçiş metal katalizli C-C bağ oluşumları son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bu alanda yapılan ilk çalışmalarda iyi karakterize edilememiş olefin metatez katalizörleri kullanılırken, günümüzde daha aktif ve ROMP, ADMET, alkil polimerizasyonu, asiklik olefin metatezi, karbonil olefinasyonu, halka kapanması metatezi gibi sentetik olarak önemli reaksiyonlarda kullanılan Schrock, Grubbs, Hoveyda gibi iyi tanımlanmış metatez katalizörleri kullanılmaktadır. Olefin metatezinde kullanılabilecek, yeni katalizör sentezi üzerine olan çalışmalar önem kazanmıştır. Bu çalışmada metatezin önemli bir reaksiyon çeşiti olan ROMP polimerizasyonunda kullanılabilecek bir katalizör geliştirmeye çalışıldı. Ticari olarak elde edilen [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] (Grubbs 1 katalizörü) aşırı miktarda 3-metoksipiridin ile reaksiyona sokularak, [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü sentezlendi. Şekil 3.78'de sentez mekanizması verilen ürün, havada kararlı, yeşil renkte ve %72 verimle elde edildi. Sentezlenen katalizörün yapısı <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.79), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.80) ile karakterize edildi. NMR verileri aşağıda listelenmiştir. Element analiz sonuçları, teorik değerler ile uyumludur. Katalizör yapısına 3-metoksipiridinin katıldığı piridine ait 8.61, 8.48, 8.08, 7.14, 7.03 ppm'de gözlenen sinyallere ek olarak, 3.87 ve 3.64 ppm'de iki farklı yerde gözlenen metoksi metillerindeki hidrojen atomlarına ait sinyaller ile kanıtlandı. Olefinik hidrojen atomuna ait sinyal beklenildiği gibi 20.0 ppm'de belirlendi. Trimetil fosfin grubundaki hidrojen atomlarına ait sinyaller 2.42-1.00 ppm arasında multiplet olarak gözlendi. Alkilden grubuna bağlı fenil hidrojenleri ise 8.0 ppm (orto-CH), 7.59 ppm (para-CH) ve 7.23 ppm'de (meta-CH) görülmektedir. Piridin süstitüeli [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörlerinin polimerizasyon başlangıcında piridin ligantlarının ayrılarak 14 e<sup>-</sup>lu ara ürünü [(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] oluşturduğu ve oluşan bu ara ürünün katalitik döngüye girdiği bilinmektedir [86].



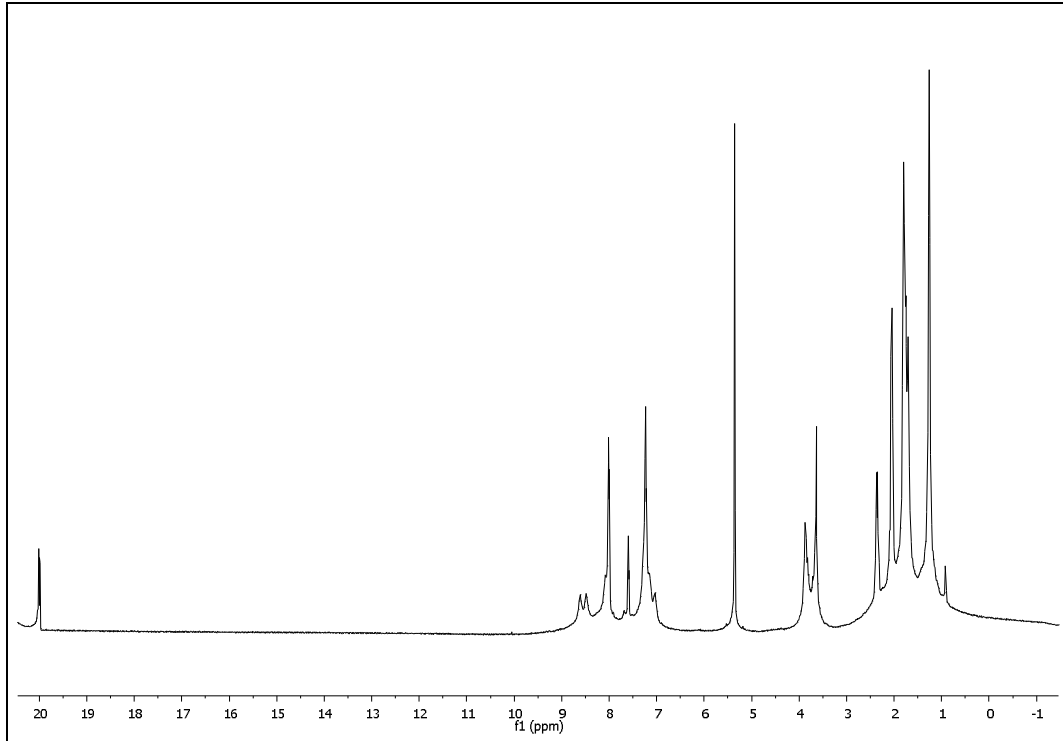
Şekil 3.78  $[(PCy_3)_3(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  Sentezi

**Element analiz sonuçları:**  $C_{37}H_{53}Cl_2N_2O_2PRu$

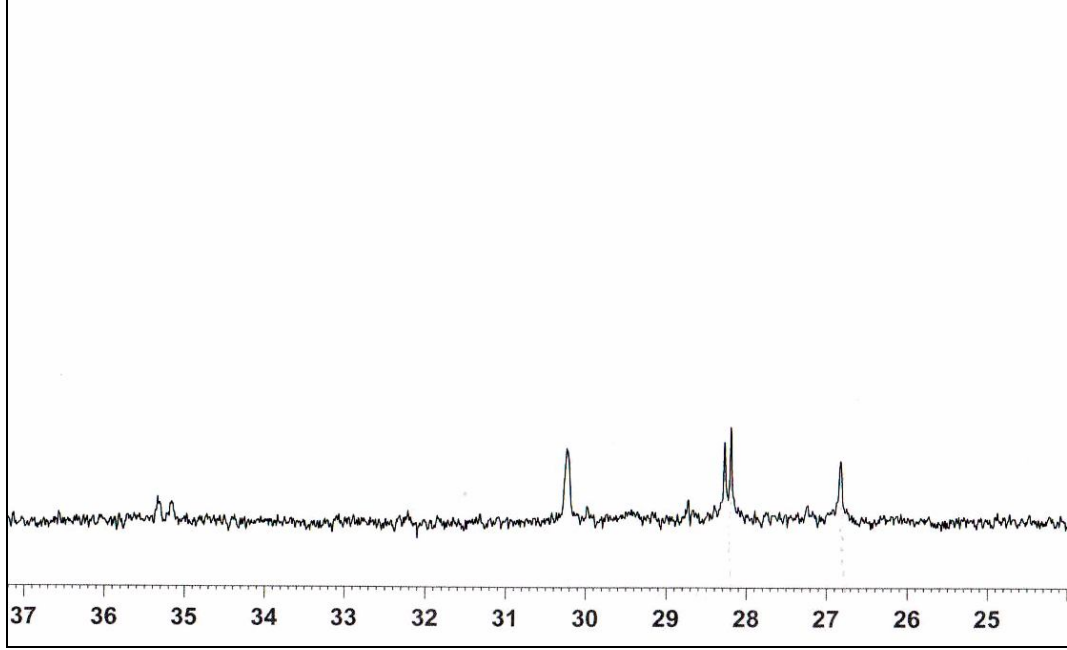
% Deneysel (% Hesaplanan): C=58.75 (58.41), H=7.44 (7.02), N=3.61 (3.68).

**$[(PCy_3)_3(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörüne ait  $^1H$  NMR verileri:** 20.00 (d,  $J=11.9$  Hz, 1H, CHPh), 8.61(s, 1H, piridin), 8.48 (s, 1H, piridin), 8.08 (br, s, 2H, piridin), 8.00 (d,  $J=7.4$  Hz, 2H, orto CH), 7.59 (t,  $J=6.9$  Hz, 1H, para CH), 7.23 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H, meta CH), 7.14 (br, s, 2H, piridin), 7.03 (br, s, 2H, piridin), 3.87 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.64 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.42-1.00 (br, m, 33H,  $P(C_6H_{11})_3$ ).

**$^{13}C$  NMR verileri:** 139.8, 138.0, 130.0, 128.8, 35.3, 35.2, 30.2, 28.3, 28.2, 26.8.

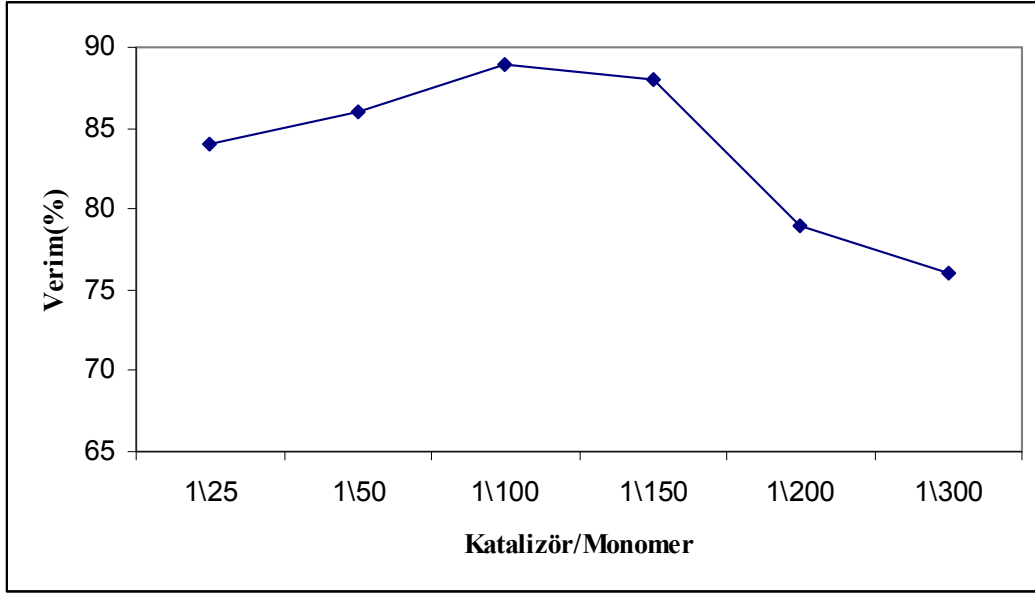


Şekil 3.79  $[(PCy_3)_3(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörüne ait  $^1H$  NMR spektrumu



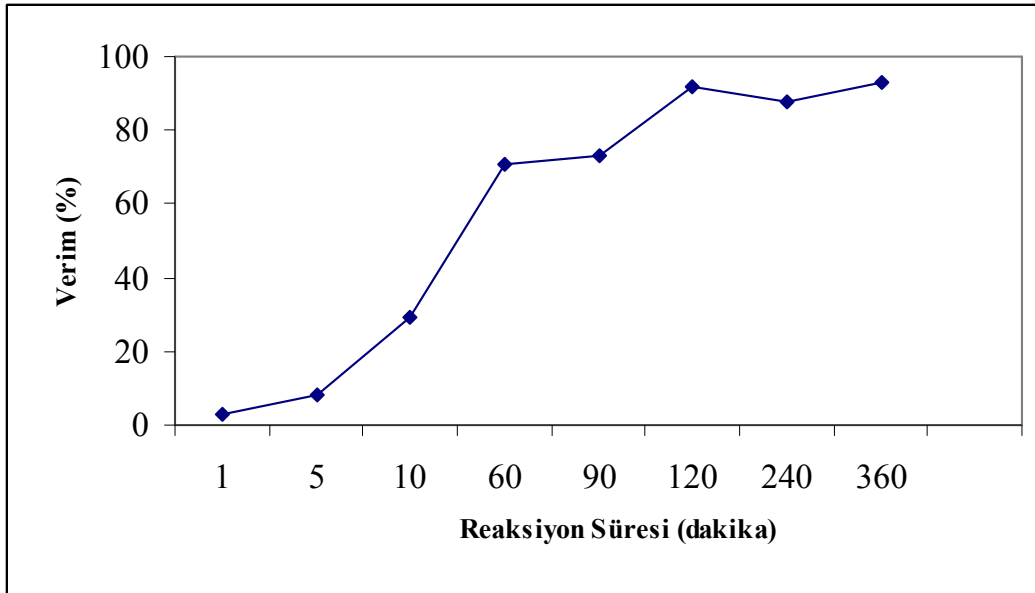
**Şekil 3.80** [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörüne ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Katalizör/monomer mol oranı 1/25, 1/50, 1/100, 1/150, 1/200 ve 1/300 olacak şekilde değiştirilerek [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanılarak PhCNDI monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu gerçekleştirildi ve polimer verimleri hesaplandı. % Verime karşı çizilen katalizör/monomer mol oranı grafiğinden, polimerizasyon veriminin 1/25'ten 1/100'e kadar artış gösterdiği görülmektedir. 1/25-1/300 katalizör/monomer oranlarında verimin %76-89 arasında olması katalizörün bu aralıkta kullanılabileceğini göstermektedir.



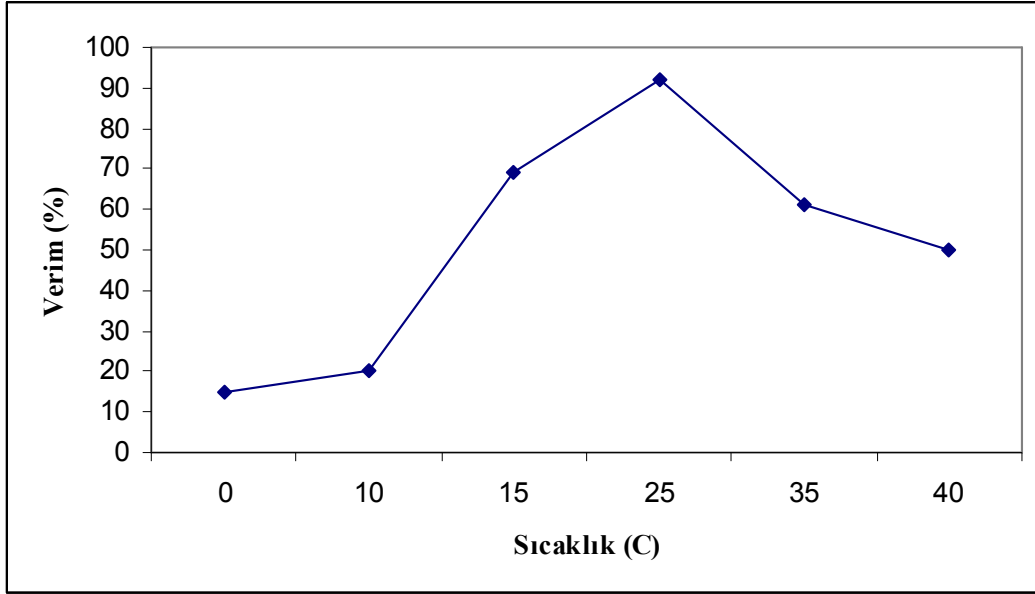
**Şekil 3.81**  $[(PCy_3)(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörünün Katalizör/monomer-  
(%)Verim grafiği

Reaksiyon süresinin polimerizasyon verimine etkisi, monomer/katalizör mol oranı 100/1 olacak şekilde kullanılarak, reaksiyon süresinin 1-360 dakika arasında değiştirilerek incelendi. Şekil 3.82’de çizilen % verim-reaksiyon süresi grafiği incelendiğinde reaksiyonun 1 saat içinde oldukça hızlı ilerlediği ve 2 saat sonunda %92 verimle hemen hemen tamamlandığı görülmektedir.



**Şekil 3.82**  $[(PCy_3)(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörünün (%)Verim- Zaman  
grafiği

Sıcaklığın polimer verimine etkisini incelemek için, ROMP polimerizasyonu monomer/katalizör oranı 100/1 ve reaksiyon süresi 2 saat olacak şekilde sabit tutularak, 0°C, 10°C, 15°C, 25°C, 35°C, 40°C’lerde tekrarlanmıştır. Polimerizasyon veriminin en yüksek 25°C’de elde edildiği belirlenmiştir.



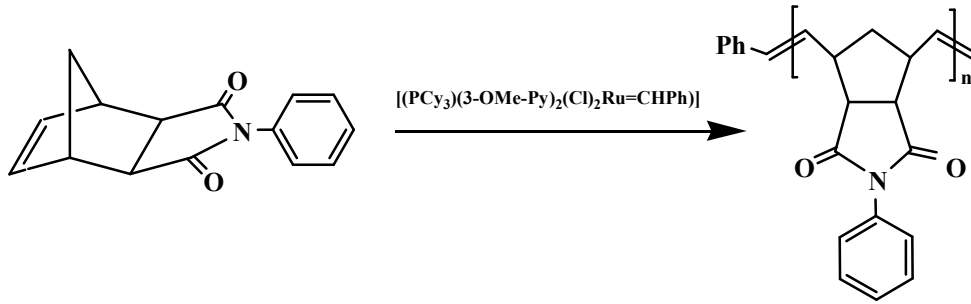
**Şekil 3.83** [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörünün Sıcaklık-(%)Verim grafiği

### 3.4. [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular

#### 3.4.1. Poli(Ekzo-N-Fenil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhNDI) Sentezi

Ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid monomerinin azot atmosferinde halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP), başlatıcı olarak [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanılarak optimum koşullarında (monomer/katalizör oranı=100/1, reaksiyon süresi=6 saat, sıcaklık=25°C) gerçekleştirildi. Şekil 3.84’de gösterildiği gibi poli(ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid) (PPhNDI) polimeri %98 verimle sentezlendi. Elde edilen polimer <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.85), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.86), DSC (Şekil 3.87) TGA (Şekil 3.88) analizleri ile karakterize edildi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.16’da verilmektedir. Polimerin <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR analiz sonuçları polimerin

mikro yapısı ile uyumludur. Ayrıca analiz sonuçları aynı polimerizasyonun [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanıldığı durumda elde edilen sonuçlar ile hemen hemen aynı değerleri vermektedir. NMR sonuçları aşağıda listelenmiştir. Polimerin karakteristik olefinik protonlarına ait sinyaller 5.80 ppm (trans) ve 5.56 ppm (cis)'de, aromatik hidrojenlerine ait sinyaller 7.50-7.14 ppm arasında görülmektedir. Polimer %84 trans karakterde olup, [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanıldığındaki aynı değere sahiptir. Katalizör yapısının değişmesi polimerin stereokimyasını değiştirmemiştir. Bu da her iki katalizörün de reaksiyon sırasında aynı aktif türü oluşturduğu ile ilgilidir. PPhNDI polimerinin 231 °C'de gözlenen camsı geçiş sıcaklığı Şekil 3.87 verilmiş olan DSC eğrisinde görülmektedir. Polimerin termal kararlılığı TGA analizi ile incelendi. Bozunma yaklaşık 370°C'de başlamış olup, en fazla kütle kaybı 400-500°C arasında belirlenmiştir. 500°C'de polimerin yaklaşık %25'i bozunmadan kalmıştır.



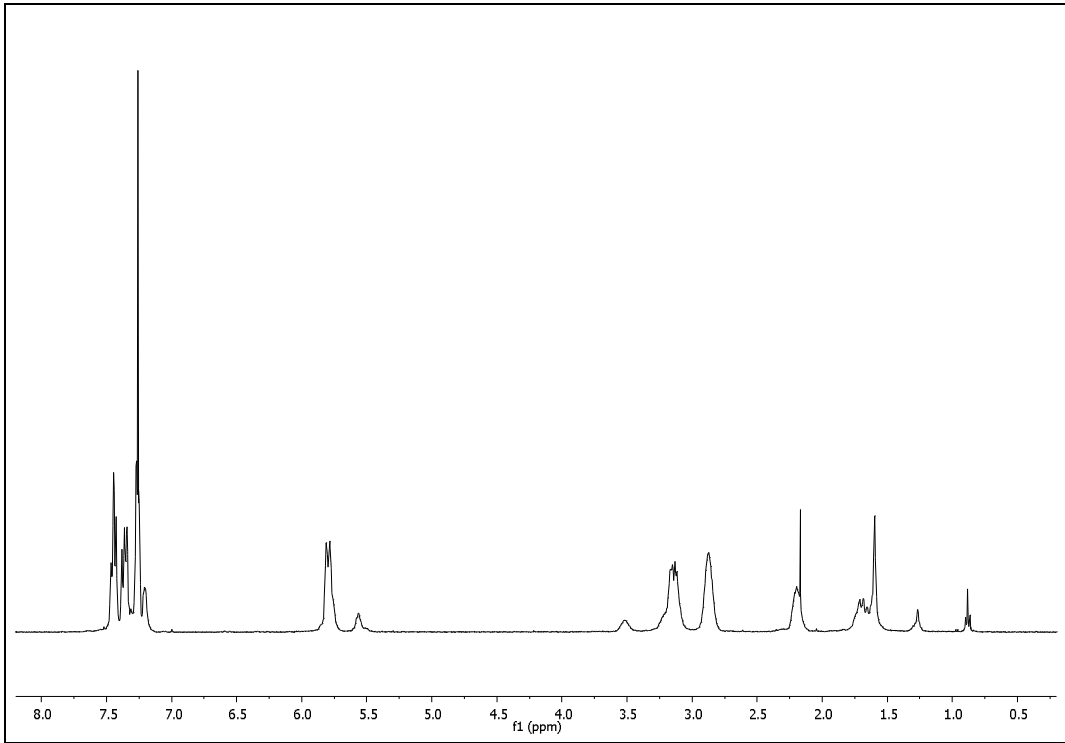
**Şekil 3.84** PPhNDI Sentezi

**PPhNDI polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.50-7.14 (m, 5H), 5.80 (d, J=11.0 Hz, 2H, trans), 5.56 (s, 2H, cis), 3.14 (dd, J=13.5, 6.0 Hz, 2H), 2.87 (s, 2H), 2.18 (d, J=1.07 Hz, 1H), 1.66 (m, 1H).

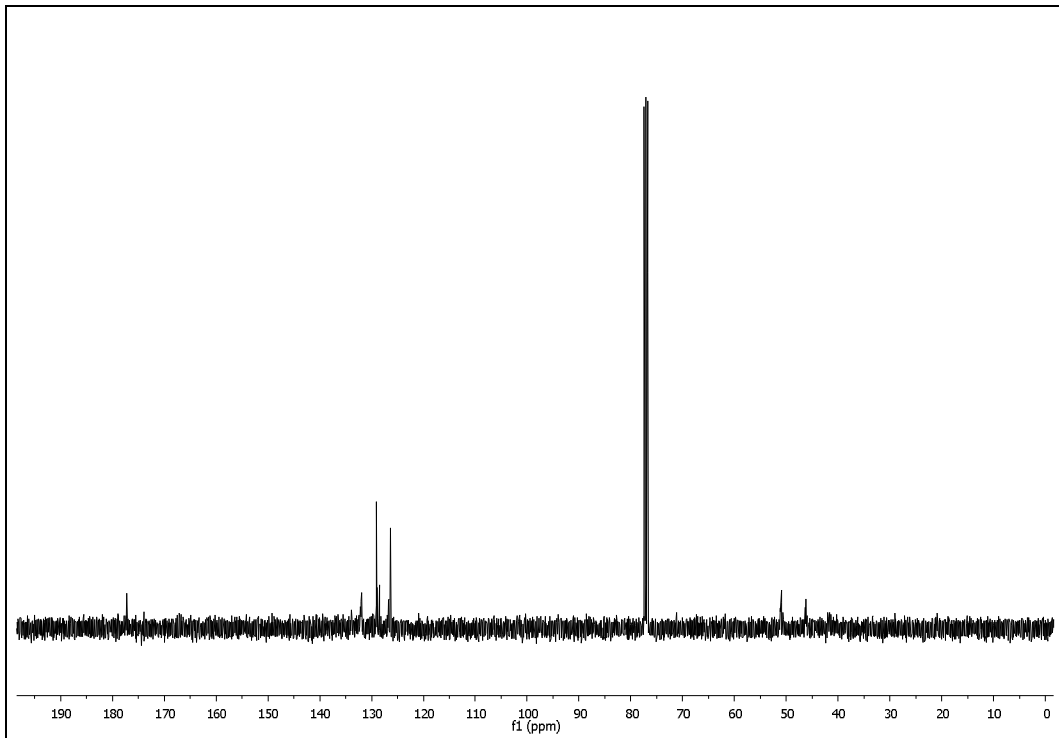
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 177.3, 131.9, 129.0, 126.7, 126.4, 54.4, 51.0, 46.2.

**Çizelge 3.16** PPhNDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% Trans	84
Tg (°C)	231
% Verim	97

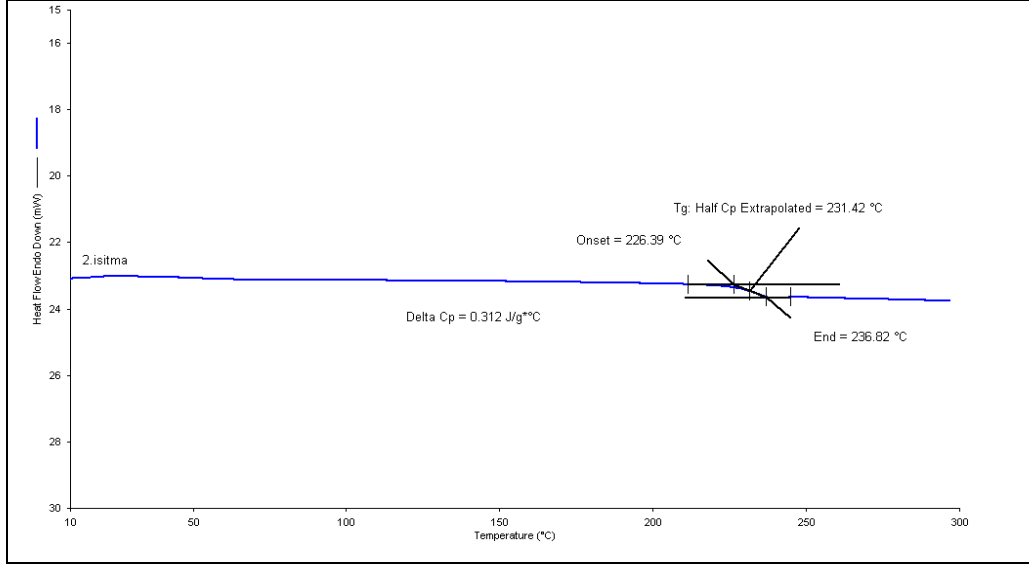


Şekil 3.85 PPhNDI'e ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu

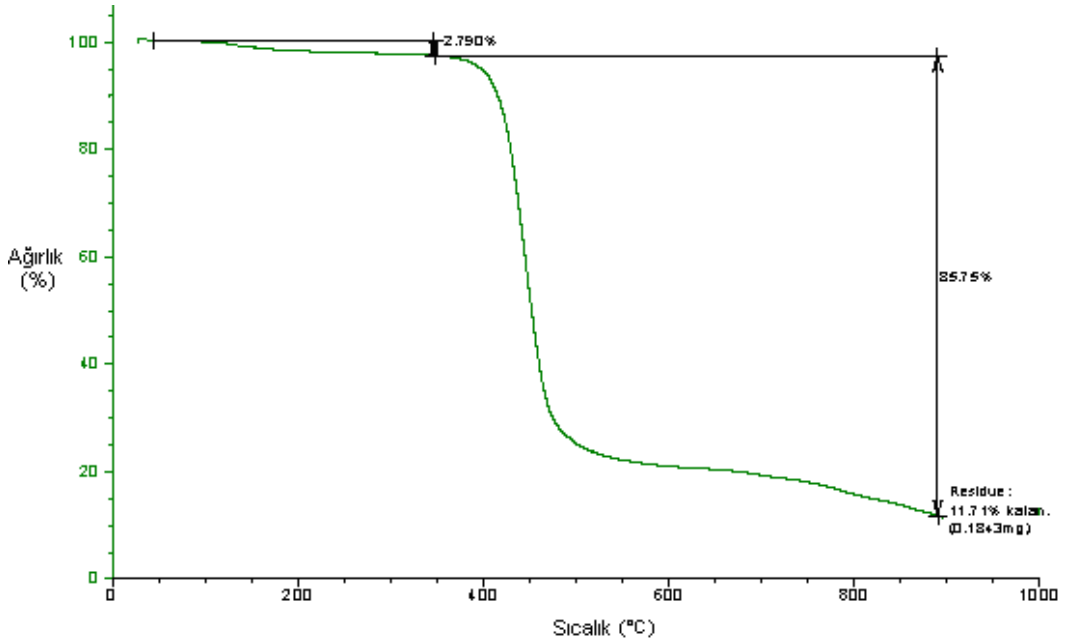


Şekil 3.86 PPhNDI'e ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu





Şekil 3.87 PPhNDI'e ait DSC termogramı

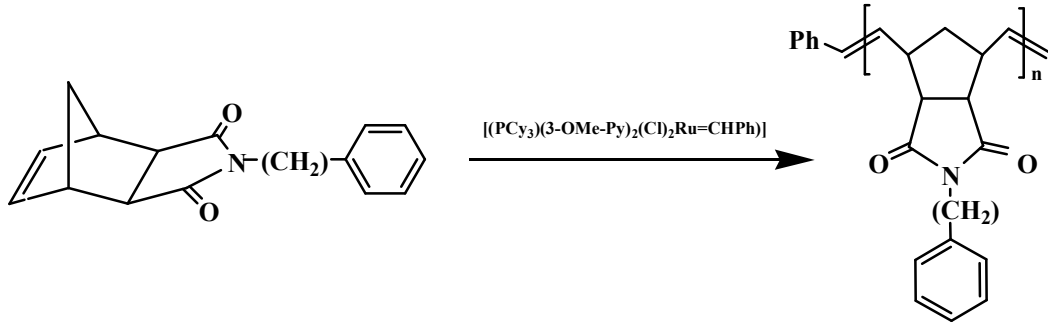


Şekil 3.88 PPhNDI'e ait TGA termogramı

### 3.4.2. Poli(Ekzo-N-Benzil-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhCNDI) Sentezi

PhCNDI monomerinin ROMP polimerizasyonu optimum şartlarda gerçekleştirildi (Şekil 3.89). PPhCNDI polimerine ait  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.90) spektrumunda trans ve cis olefinik protonlar 5.73 ppm ve 5.48 ppm'de gözlenen piklerle tanımlanmıştır. Olefinik olmayan protonlara ait pikler 4.58-1.54 ppm arasında ve fenil grubuna ait

aromatik hidrojenler 7.43-7.19 ppm arasında gözlemlendi.  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.91) spektrumunda belirlenen pikler liste halinde verilmiştir. Elde edilen polimerin BET yüzey alanı  $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. Polimere ait özellikler Çizelge 3.17’de verilmektedir. PPhCNDI polimerinin DSC analizi sonucu (Şekil 3.92) camı geçiş sıcaklığı  $155^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer  $[(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$  katalizörü kullanıldığı durumda elde edilen Tg değeri ile aynıdır. Katalizör değişimi polimerin Tg değerini değiştirmemiştir. Polimerin TGA analizi sonucu (Şekil 3.93) kütle kaybı PPhCNDI polimerinde en fazla  $400\text{-}550^\circ\text{C}$  arasında gözlenmiştir. GPC termogramları (Şekil 3.94) incelendiğinde polimerin kütlece ortalama molekül ağırlığı  $8.47 \times 10^4 \text{ g/mol}$  ve PDI değeri 1.85 olarak belirlendi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.17’de verilmiştir.



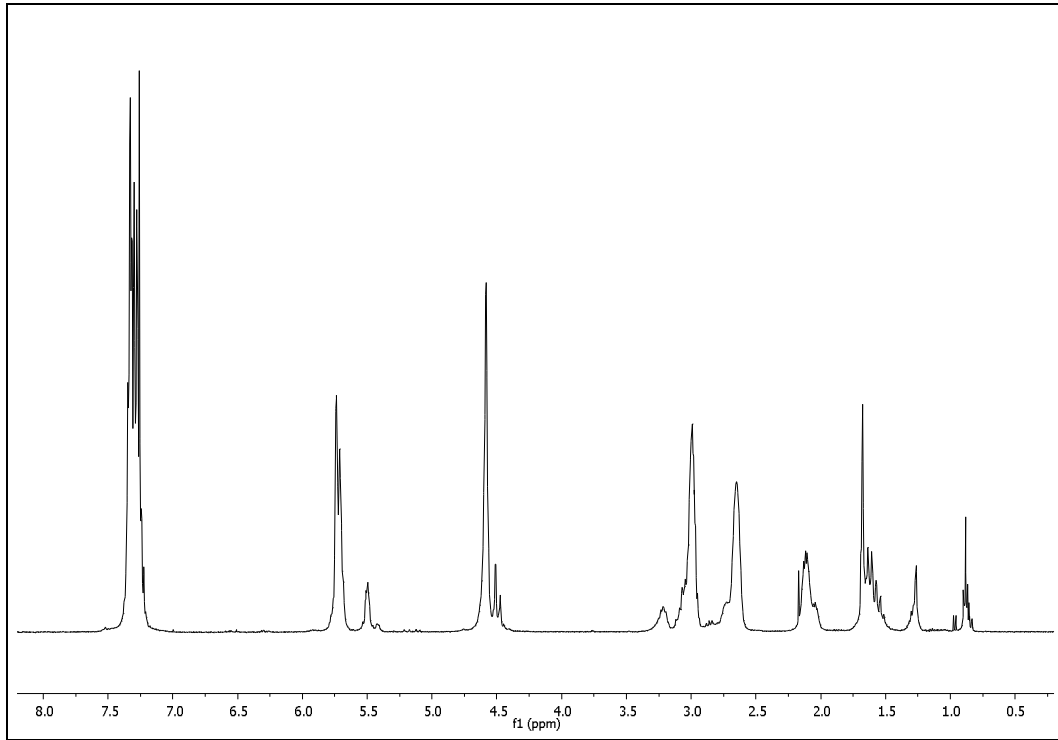
**Şekil 3.89** PPhCNDI Sentezi

**PPhCNDI polimerine ait  $^1\text{H}$  NMR verileri:** 7.43-7.19 (m, 5H), 5.73 (d,  $J=8.3 \text{ Hz}$ , 2H), 5.48 (m, 2H), 4.58 (m, 2H), 3.02 (m, 2H), 2.65 (s, 2H), 2.10 (t, 1H), 1.59 (m, 1H).

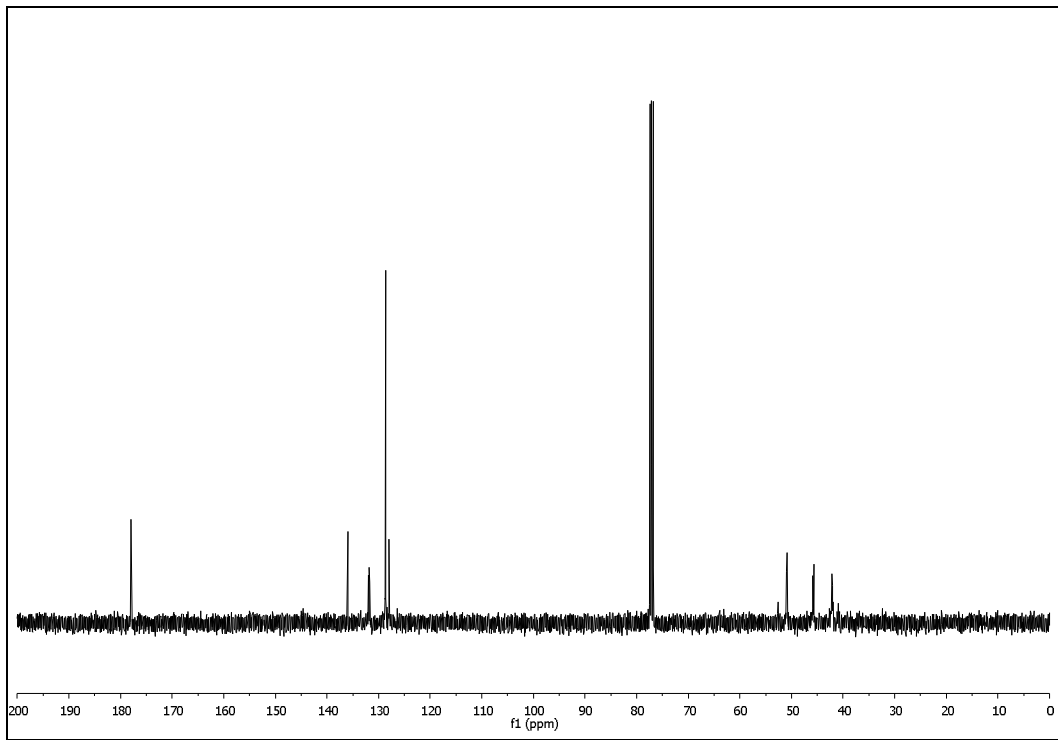
**$^{13}\text{C}$  NMR verileri:** 178.0, 135.9, 131.8, 128.7, 127.9, 52.6, 50.9, 45.8, 42.2.

**Çizelge 3.17** PPhCNDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

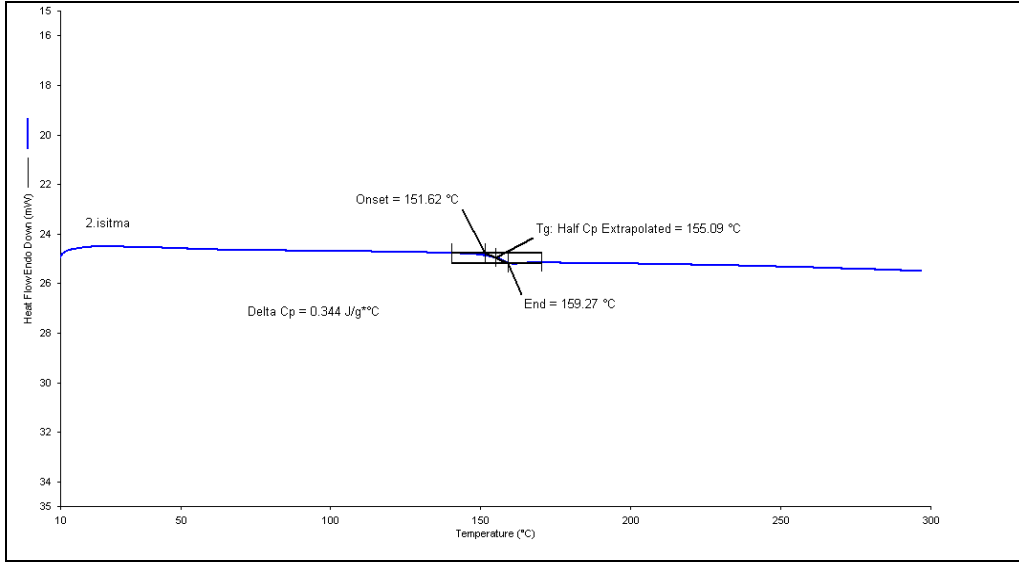
% Trans	84
PDI	1.85
Tg ( $^\circ\text{C}$ )	155
Mw (g/mol)	$8.47 \times 10^4$
% Verim	89



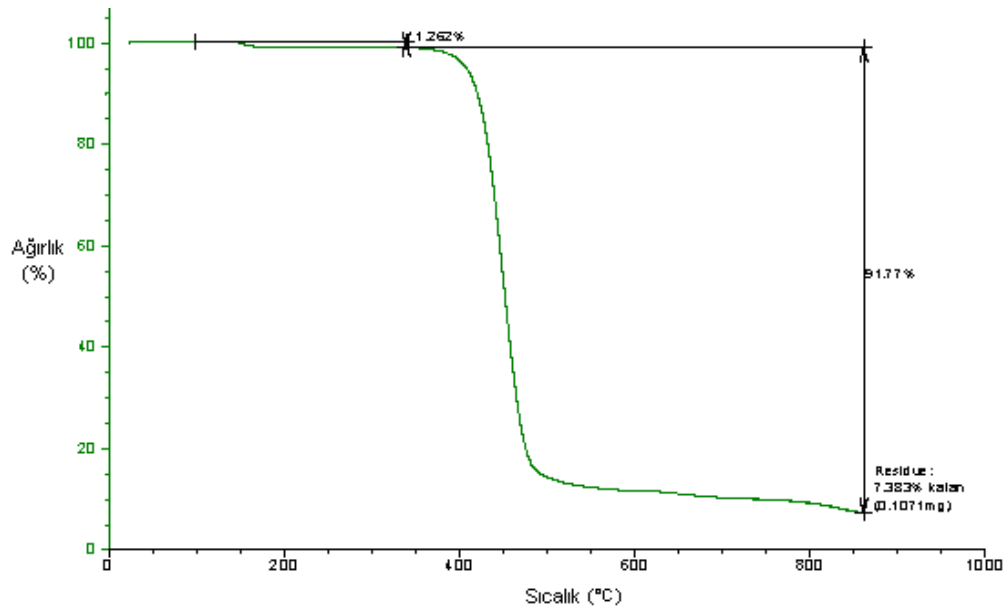
Şekil 3.90 PPhCNDI'e ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



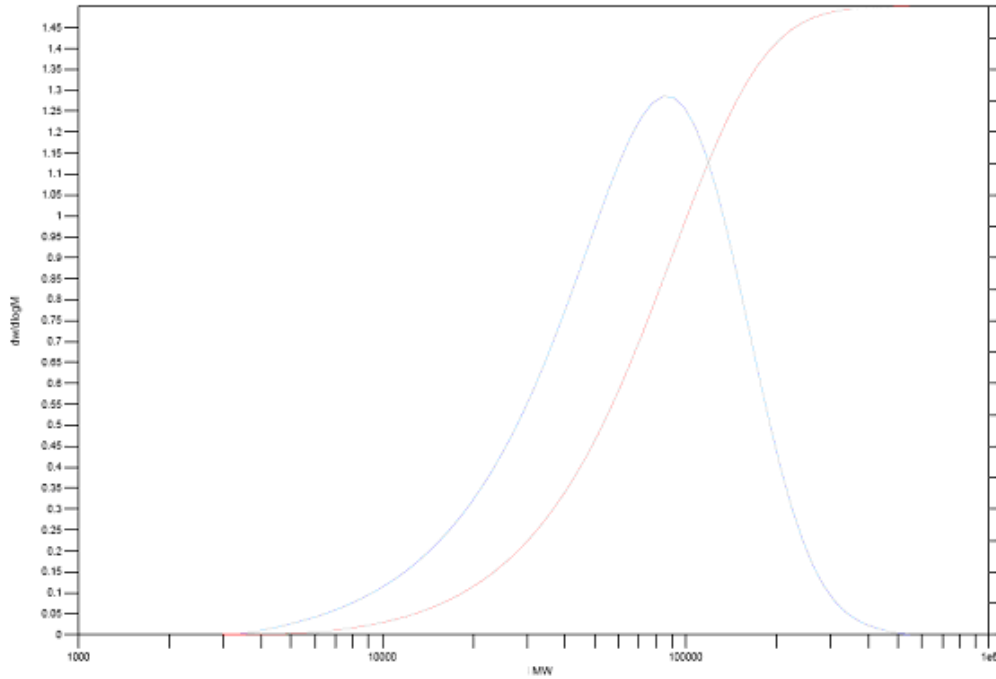
Şekil 3.91 PPhCNDI'e ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.92 PPhCNDI'e ait DSC termogramı



Şekil 3.93 PPhCNDI'e ait TGA termogramı



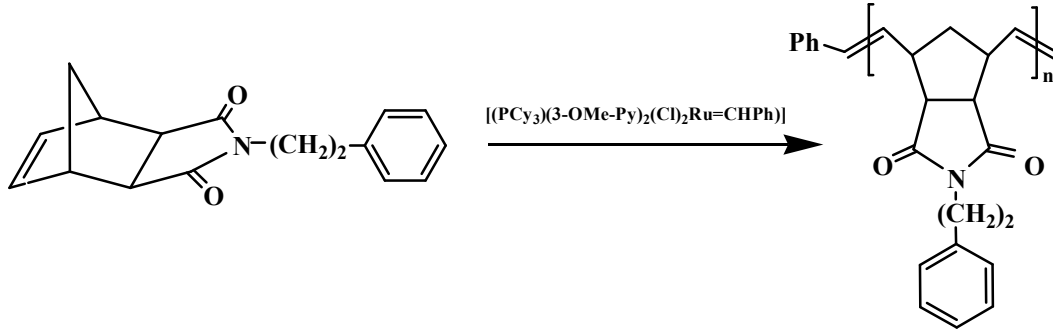
**Şekil 3.94** PPhCNDI'e ait GPC grafiği

### 3.4.3. Poli(Ekzo-N-Feniletıl-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>2</sub>NDI)

#### Sentezi

PPhC<sub>2</sub>NDI monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu katalizör olarak sentezi gerçekleştirilen [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] kompleksi 100/1 monomer/katalizör oranı kullanılarak Şekil 3.95'de gösterildiği yöntemle gerçekleştirildi ve %98 verimle ürün elde edildi. Polimer karakterizasyonu <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.96), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.97), DSC (Şekil 3.98), TGA (Şekil 3.99), GPC (Şekil 3.100) analizleri ile yapıldı. Karakterizasyon sonuçları çizelge halinde verildi (Çizelge 3.18). Polimer yapısındaki olefinik protonlara ait sinyaller 5.66 ppm (trans) ve 5.46 ppm (cis)'de gözlenmiştir. Aromatik hidrojen atomlarına ait sinyaller 7.34-7.16 ppm arasında belirlenmiştir. Alifatik hidrojen atomlarına ait sinyaller 3.71-1.56 ppm aralığında görülmektedir. <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR analizi sonuçları polimerin mikro yapısı ile uyum içindedir. Polimere ait DSC eğrisinde 116°C'de bir termal geçiş belirlenmiştir. Polimere ait termal kararlılık TGA eğrisi ile belirlendi. Polimerin diğer polimerlerde olduğu gibi yaklaşık 300°C'de bozunmaya başladığı, asıl bozunmanın 400-500°C arasında gerçekleştiği görülmektedir. Kütle kaybı en fazla bu sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Polimere ait GPC analizi sonuçlarına

göre PPhC<sub>2</sub>NDI polimeri  $1.48 \times 10^4$  g/mol kütlece ortalama molekül ağırlığına ve 1.99 PDI değerine sahiptir.



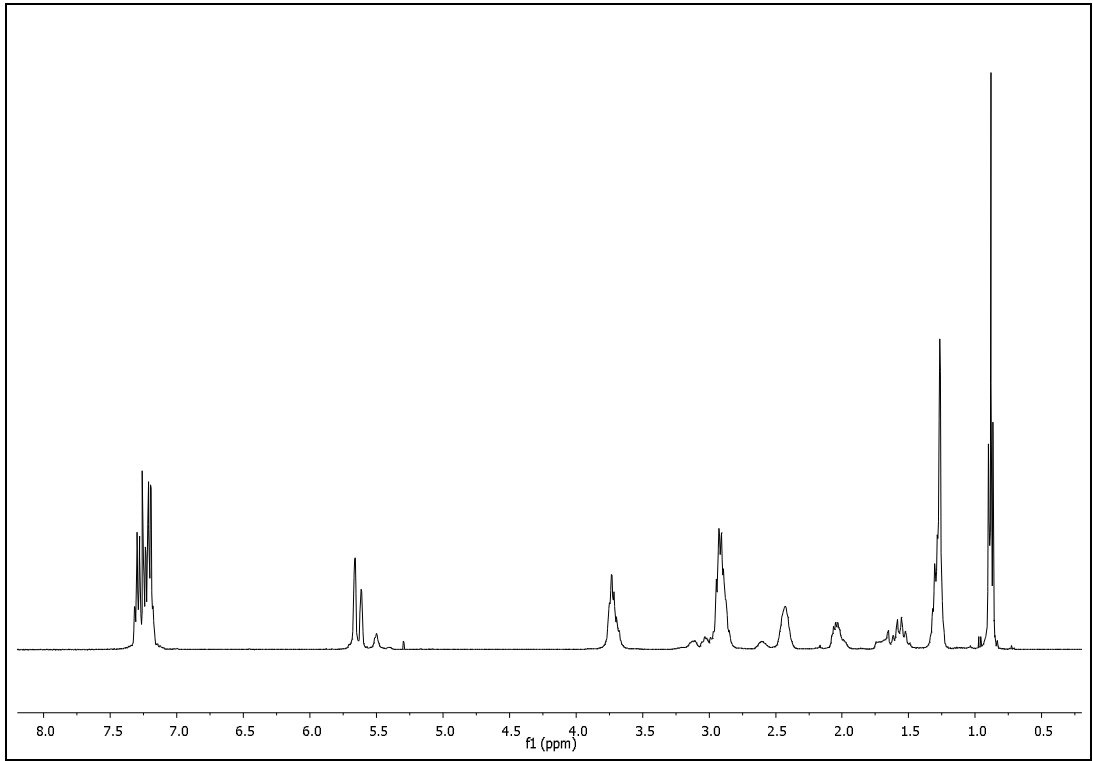
Şekil 3.95 PPhC<sub>2</sub>NDI Sentezi

**PPhC<sub>2</sub>NDI polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.34-7.16 (m, 5H), 5.66 (t, J=17.8 Hz, 2H, trans), 5.46 (d, J=35.8 Hz, 2H, cis), 3.71 (m, 2H), 2.91 (m, 4H), 2.43 (s, 2H), 2.03 (dd, J=17.2, 11.3 Hz, 1H), 1.56 (m, 1H).

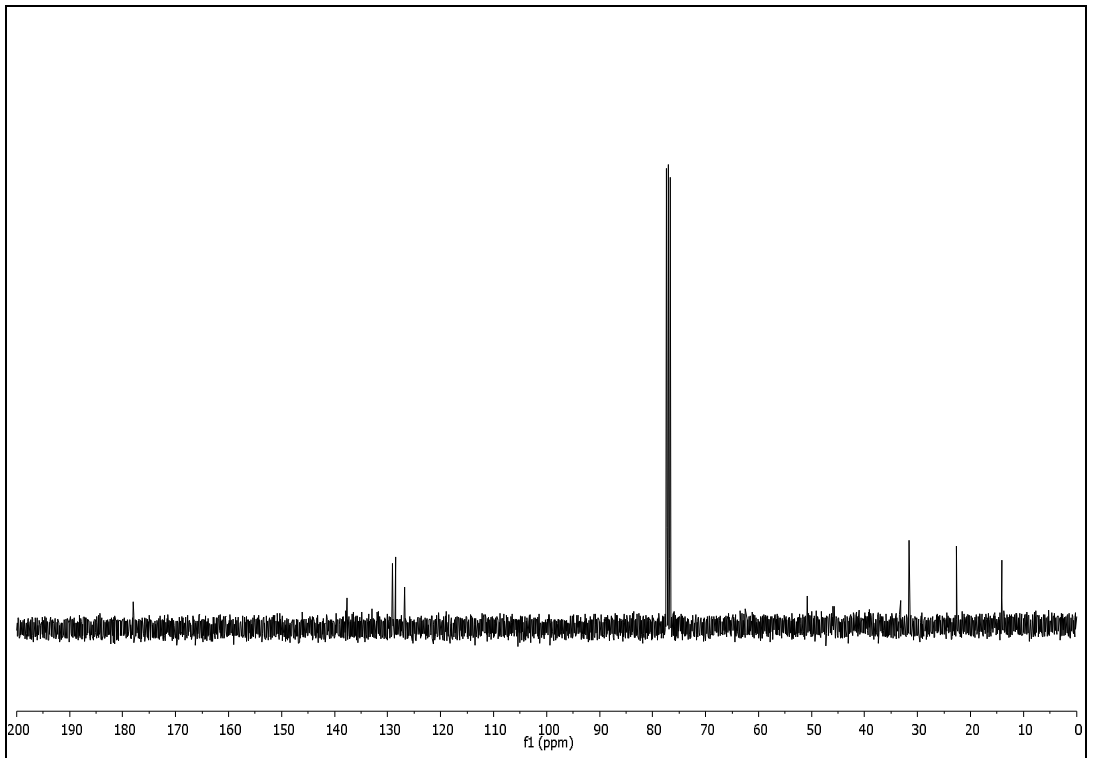
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 177.9, 137.9, 128.4, 126.9, 50.9, 33.3, 31.5, 22.6, 14.2.

Çizelge 3.18 PPhC<sub>2</sub>NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

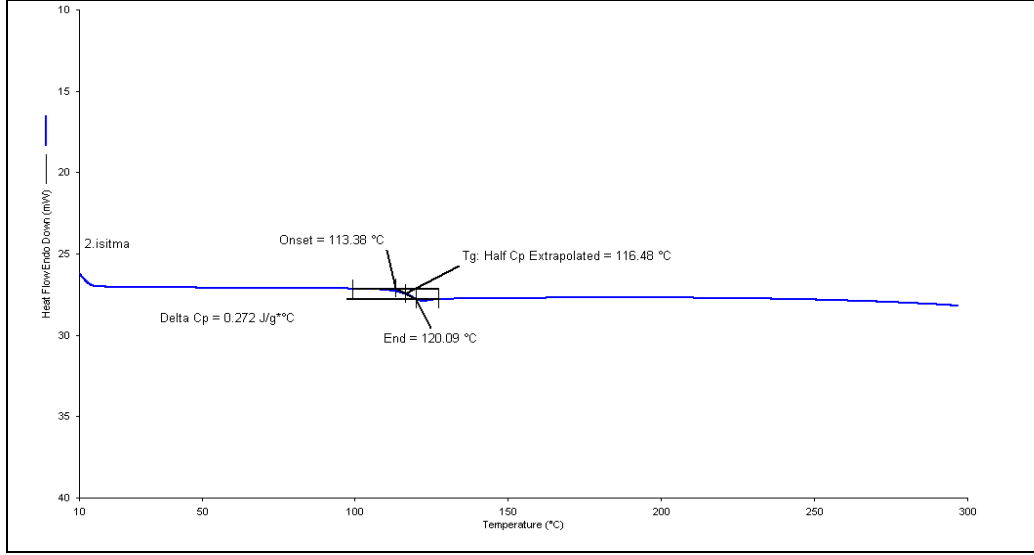
% Trans	84
PDI	1.99
Tg (°C)	116
Mw (g/mol)	$1.48 \times 10^4$
% Verim	98



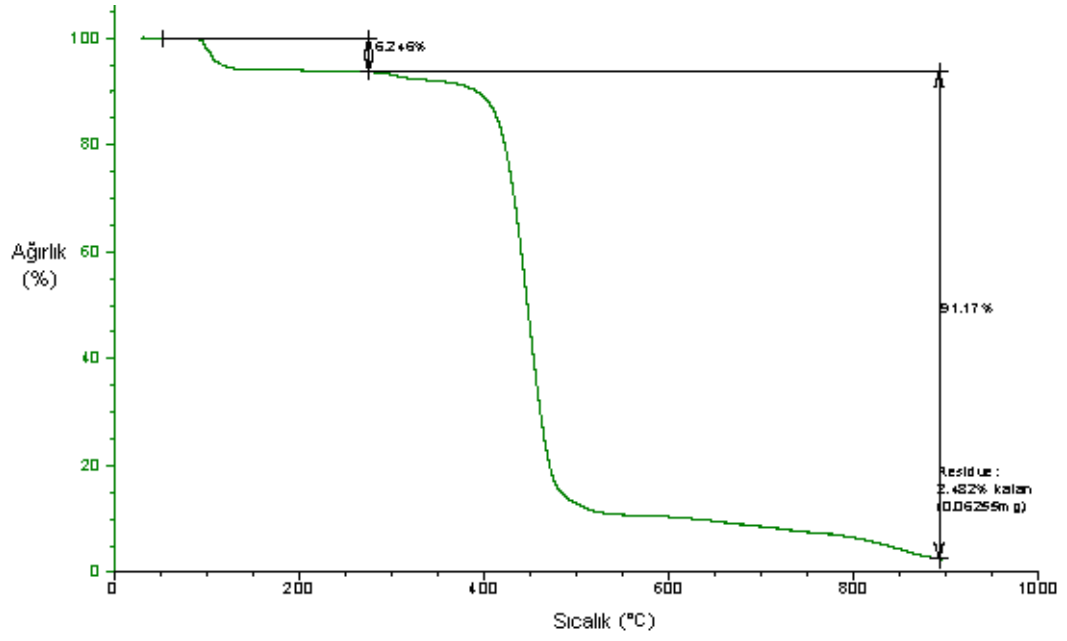
Şekil 3.96 PPhC<sub>2</sub>NDI'e ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.97 PPhC<sub>2</sub>NDI'e ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

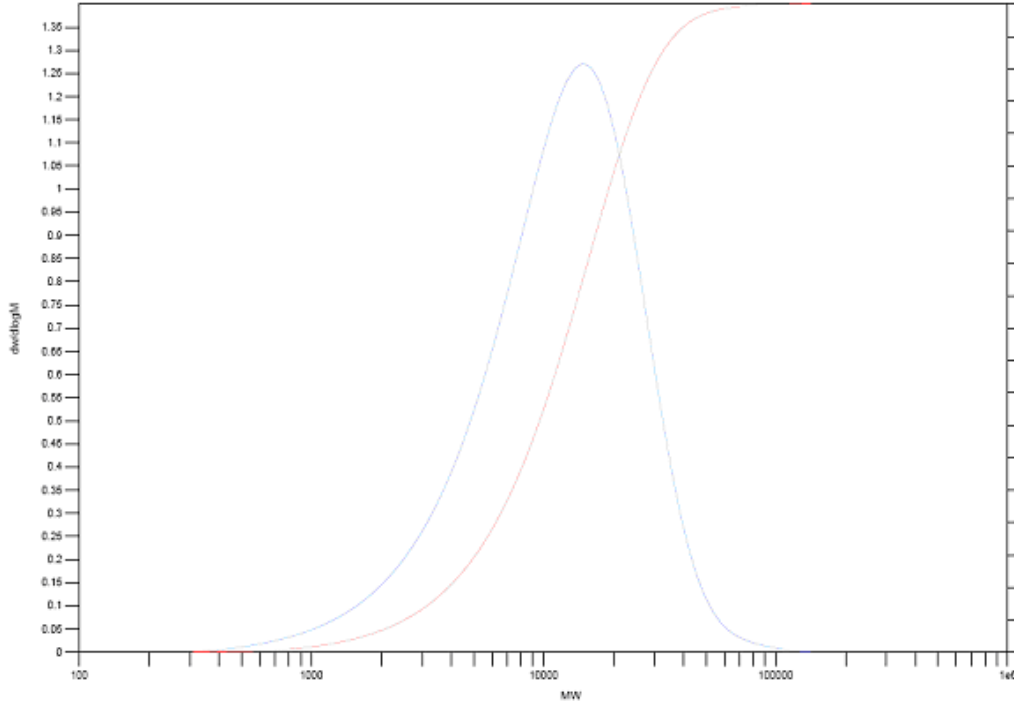


Şekil 3.98 PPhC<sub>2</sub>NDI'e ait DSC termogramı



Şekil 3.99 PPhC<sub>2</sub>NDI'e ait TGA termogramı





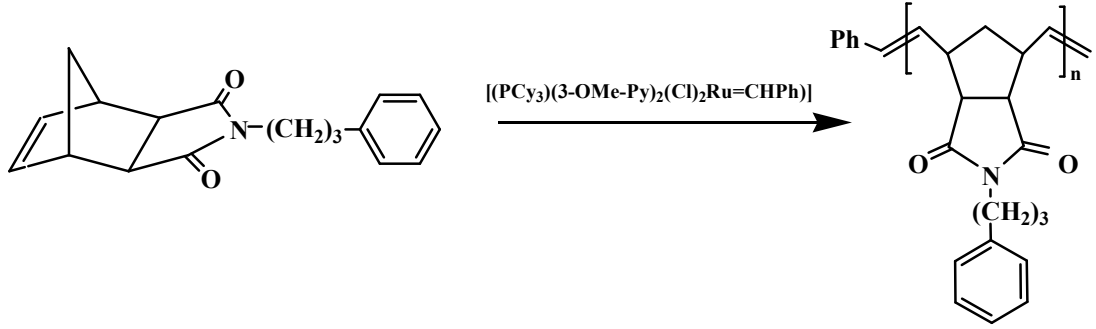
**Şekil 3.100** PPhC<sub>2</sub>NDI'e ait GPC grafiği

#### **3.4.4. Poli(Ekzo–N–Fenilpropil–Norbornen–5,6–Dikarboksimid)(PPhC<sub>3</sub>NDI)**

##### **Sentezi**

Sentez mekanizması Şekil 3.101'de gösterilen PhC<sub>3</sub>NDI monomerine ait halka açılımı metatez polimerizasyonu sonucu PPhC<sub>3</sub>NDI polimeri %99 verimle elde edildi. Elde edilen polimer <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.102), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.103), DSC (Şekil 3.104), TGA (Şekil 3.105), GPC (Şekil 3.106) analizleri ile karakterize edildi. Şekil 3.102 ve Şekil 3.103'de sırasıyla verilen <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları incelendiğinde, elde edilen sinyallerin ve alan oranlarının mikro yapı ile uyumlu olduğu belirlendi. Belirlenen tüm sinyaller ve analiz verileri aşağıda liste halinde verildi. Polimere ait olefinik protonlar 5.73 ppm ve 5.51 ppm'de belirlendi. Polimer yaklaşık %82 trans karakterdedir. Polimerin termal davranışları DSC ve TGA termogramları yorumlanarak belirlendi. Polimere ait DSC eğrisinde tek bir termal geçiş belirlenmesi (T<sub>g</sub>=90°C) polimerin amorf yapıda olduğunu kanıtladı. TGA eğrisinden elde edilen verilere göre polimer bozunması yaklaşık 350°C'de başlamış ve 500°C'de polimerin yaklaşık %12'si bozunmadan kalmıştır. 900°C'de ise polimer kütlelerinden geriye yaklaşık %3.46 bozunmadan kalmıştır. Polimerin ortalama kütlece mol ağırlığı ve PDI değeri GPC analizlerinden, sırasıyla 5.07×10<sup>4</sup> g/mol ve

1.95 olarak belirlendi. Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.19’da verilmiştir.



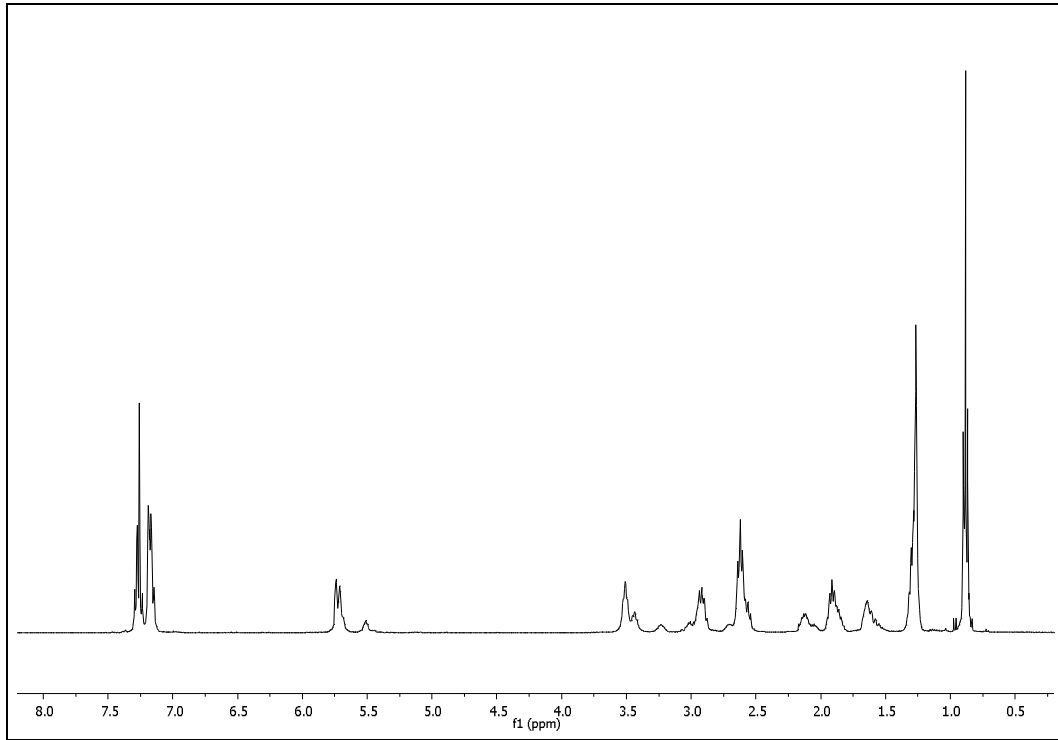
Şekil 3.101 PPhC<sub>3</sub>NDI Sentezi

**PPhC<sub>3</sub>NDI polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.32-7.11 (m, 5H), 5.73 (d, J=9.4 Hz, 2H, trans), 5.51 (s, 2H, cis), 3.46 (m, 2H), 2.94 (m, 4H), 2.59 (m, 4H), 2.10 (m, 1H), 1.87 (m, 2H), 1.58 (m, 1H).

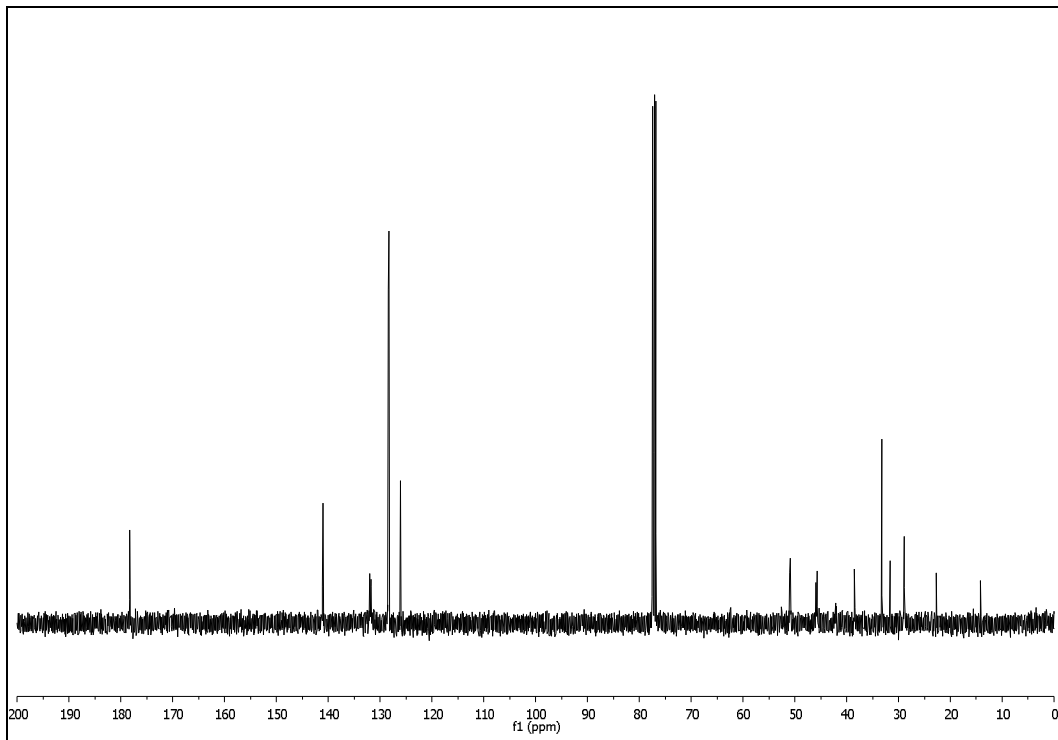
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.3, 141.1, 132.0, 131.8, 126.5, 128.3, 126.1, 51.0, 45.7, 42.3, 38.6, 33.2, 28.9.

Çizelge 3.19 PPhC<sub>3</sub>NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

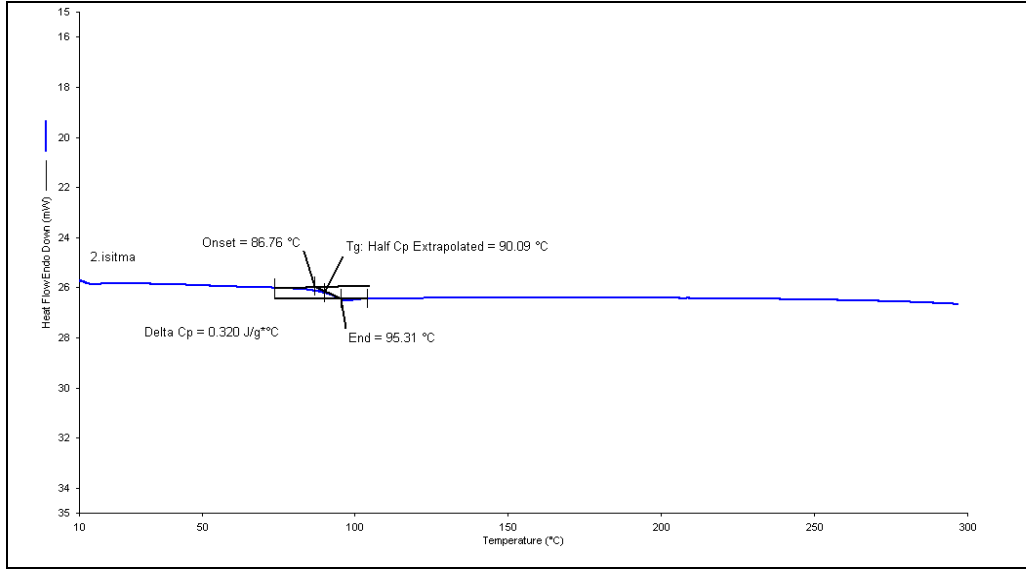
% Trans	82
PDI	1.95
Tg (°C)	90
Mw (g/mol)	5.07×10 <sup>4</sup>
% Verim	99



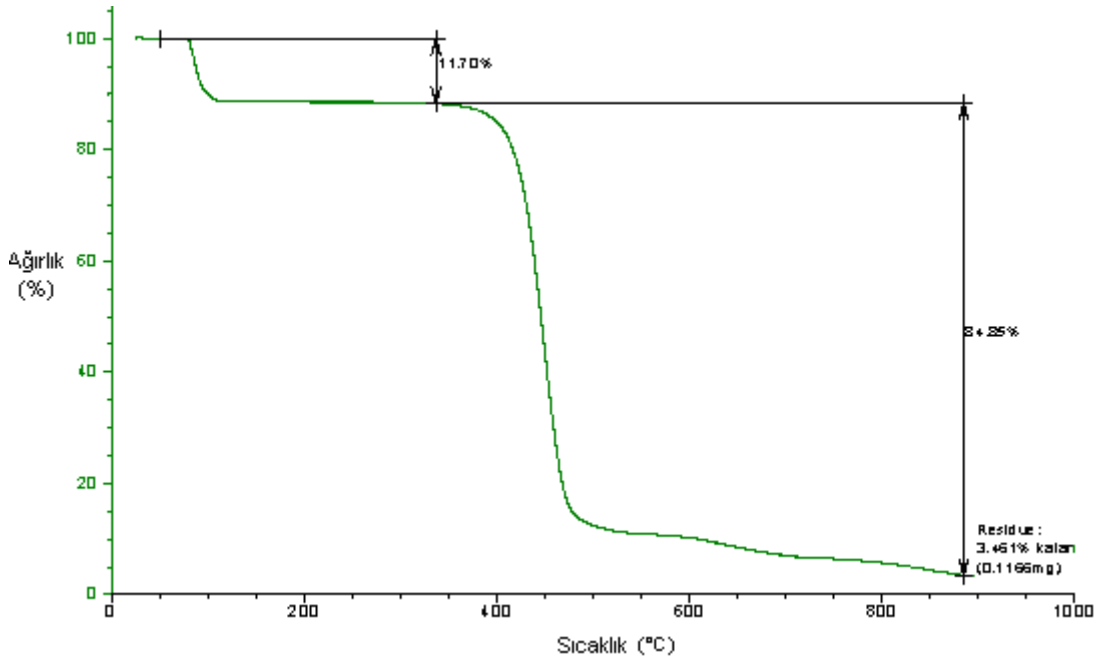
Şekil 3.102 PPhC<sub>3</sub>NDI'e ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



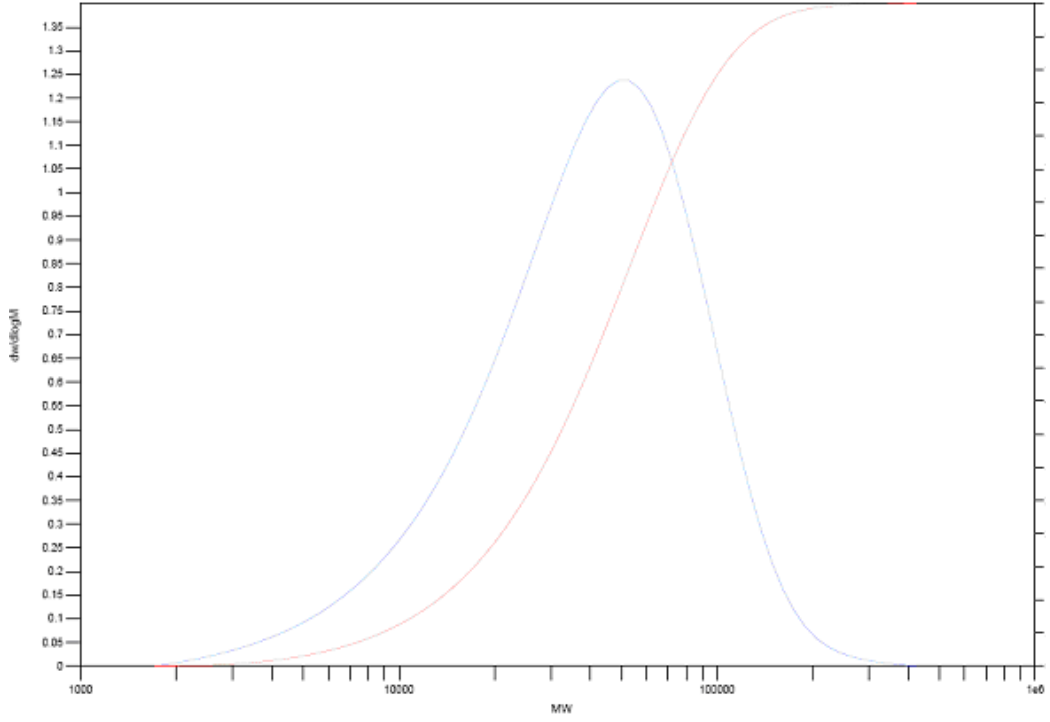
Şekil 3.103 PPhC<sub>3</sub>NDI'e ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.104 PPhC<sub>3</sub>NDI'e ait DSC termogramı



Şekil 3.105 PPhC<sub>3</sub>NDI'e ait TGA termogramı



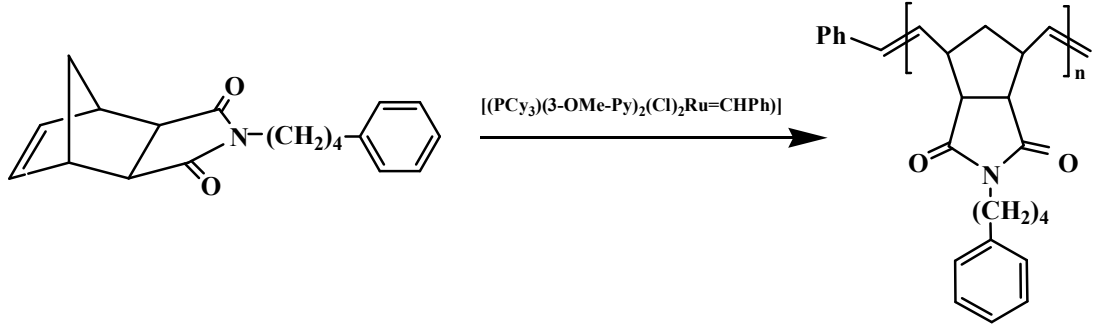
**Şekil 3.106** PPhC<sub>3</sub>NDI'e ait GPC grafiği

### 3.4.5. Poli(Ekzo-N-Fenilbütıl-Norbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhC<sub>4</sub>NDI)

#### Sentezi

Ekzo-N-fenilbütıl-norbornen-5,6-dikarboksimid monomerinin azot atmosferinde halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak [(PCy<sub>3</sub>)(3-OMe-Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanıldı ve optimum şartlarda polimerizasyon gerçekleştirildi (Şekil 3.107). PPhC<sub>4</sub>NDI polimeri %96 verimle elde edildi. Polimer spektral ve termal analiz yöntemleri ile karakterize edilerek, sonuçlar Çizelge 3.20'de verildi. PPhC<sub>4</sub>NDI polimerine ait <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları Şekil 3.108 ve Şekil 3.109'da verilmektedir. Polimer mikro yapısı gözlenen sinyaller ve alan oranları belirlenerek açıklandı. Analiz verileri listelendi. Polimerin norbornen halkasındaki trans ve cis olefinik protonlara ait sinyaller 5.73 ppm ve 5.52 ppm'de gözlemlendi. Pik alan oranları kullanılarak polimerin %84 trans karaktere sahip olduğu belirlendi. Fenil halkasındaki hidrojen atomlarına ait sinyaller multipler olarak 7.32-7.08 ppm arasında, diğer tüm alifatik hidrojen atomlarına ait sinyaller 3.47 ppm, 3.0 ppm, 2.62 ppm, 2.1 ppm, 1.57 ppm'de ayrı ayrı gözlemlendi. <sup>13</sup>C NMR spektrumu incelendiğinde karbonil karbonuna ait sinyal 178.2 ppm'de, olefinik/aromatik karbon atomlarına ait sinyaller 142.1-125.9 ppm ve diğer tüm alifatik karbon atomlarına ait

sinyaller 51.0-27.3 ppm aralığında çıkmıştır. Polimer PPhC<sub>4</sub>NDI'ye ait DSC eğrisi (Şekil 3.110) 70°C'de camsı geçiş sıcaklığı olarak tanımlanan tek geçişle karakterize edilmiştir. Polimer yaklaşık 360°C'de bozunmaya başlamakta (Şekil 3.111), 500°C'de kütesinin yaklaşık %90'ını kaybetmektedir. Polimere ait GPC analizleri (Şekil 3.112) polimerin Mw ve PDI değerlerinin sırasıyla 3.07×10<sup>4</sup> g/mol ve 1.87 olduğunu göstermektedir.



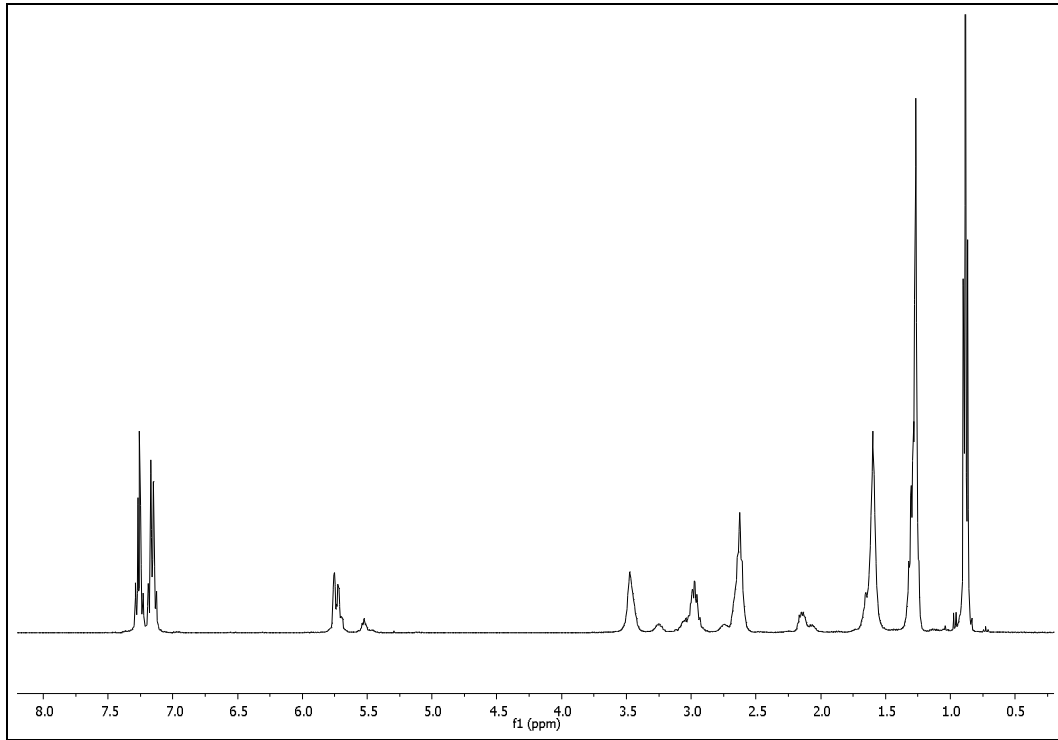
**Şekil 3.107** PPhC<sub>4</sub>NDI Sentezi

**PPhC<sub>4</sub>NDI polimerine ait <sup>1</sup>H NMR verileri:** 7.32-7.08 (m, 5H), 5.73 (dd, J=12.3, 7.9 Hz, 2H, trans), 5.52 (m, 2H, cis), 3.47 (s, 2H), 3.0 (m, 2H), 2.62 (d, J=6.9 Hz, 4H), 2.11 (m, 1H), 1.57 (m, 5H).

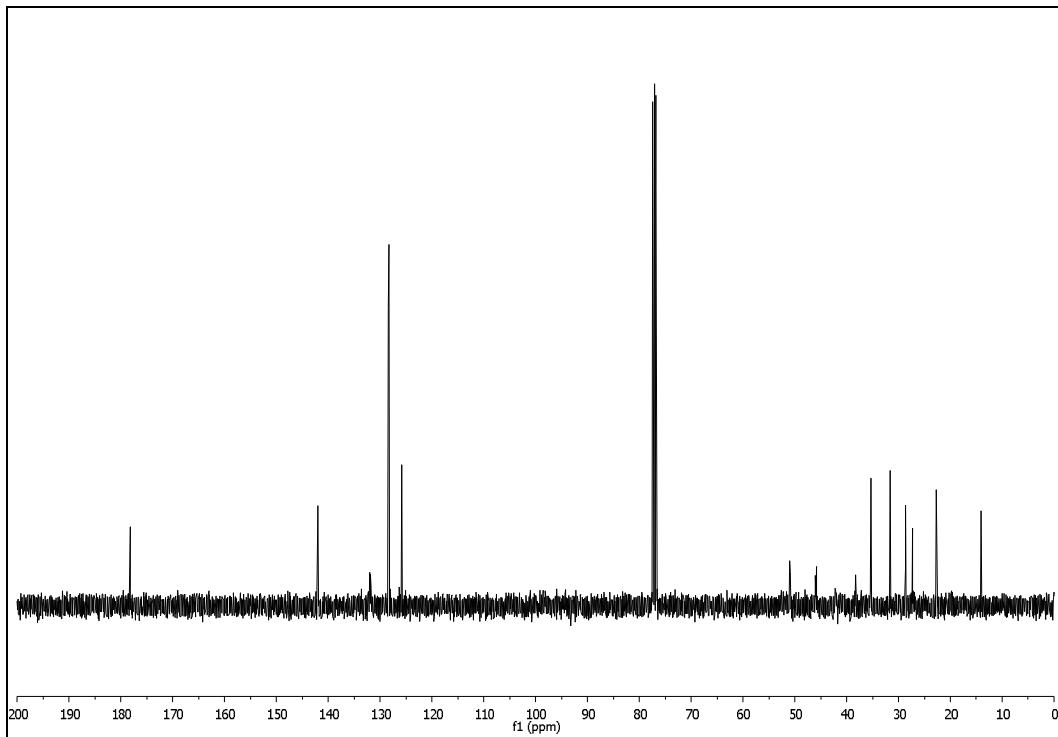
**<sup>13</sup>C NMR verileri:** 178.2, 142.1, 131.9, 128.4, 125.9, 51.0, 45.7, 42.3, 38.3, 35.3, 28.6, 27.3.

**Çizelge 3.20** PPhC<sub>4</sub>NDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

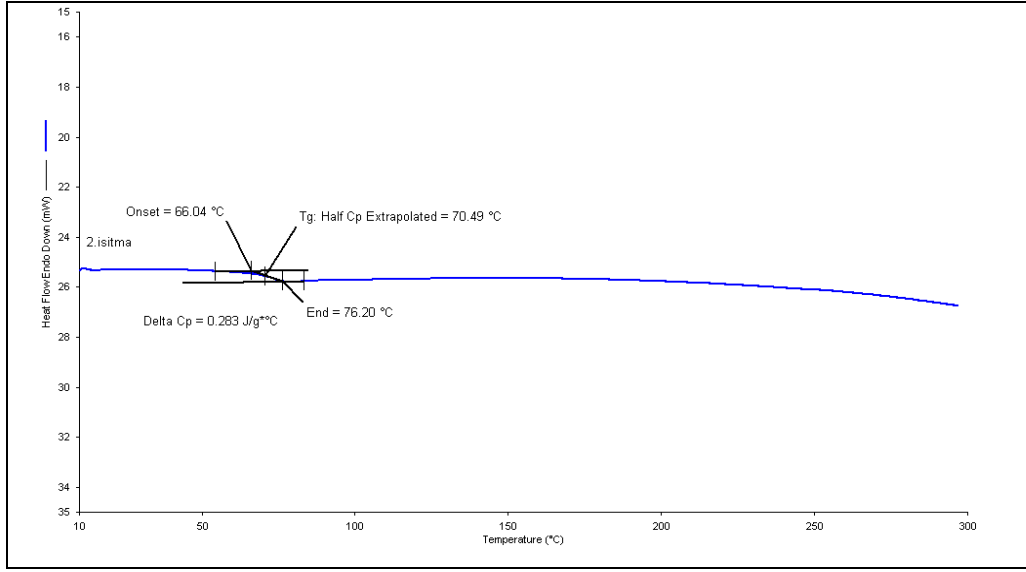
% Trans	84
PDI	1.87
Tg (°C)	70
Mw (g/mol)	3.07×10 <sup>4</sup>
% Verim	96



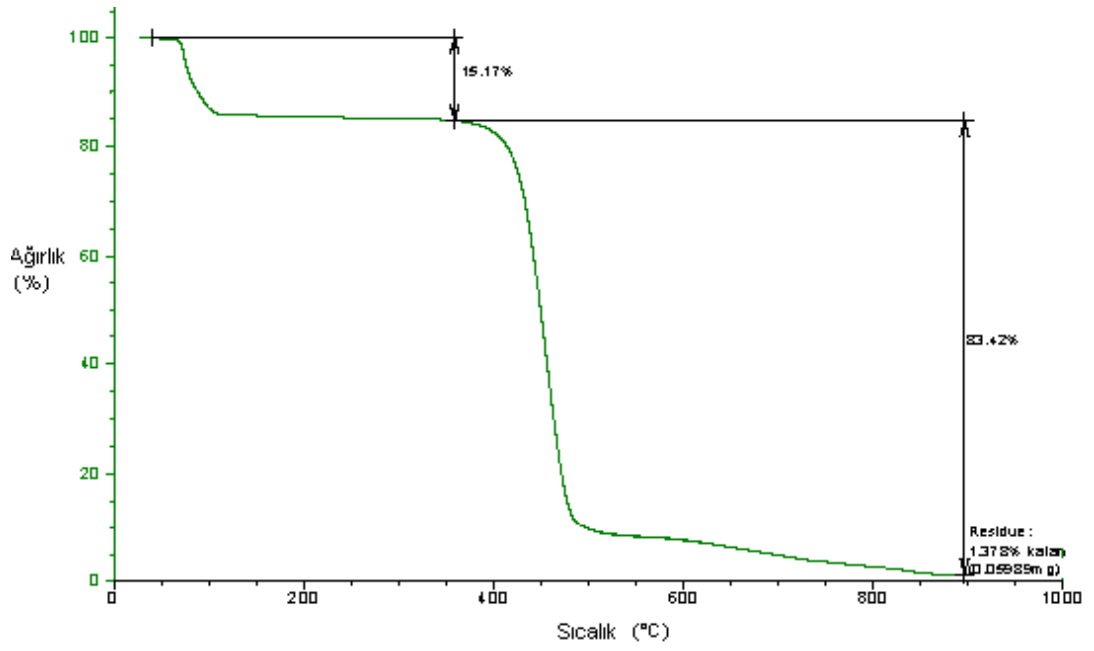
Şekil 3.108 PPhC<sub>4</sub>NDI'e ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.109 PPhC<sub>4</sub>NDI'e ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

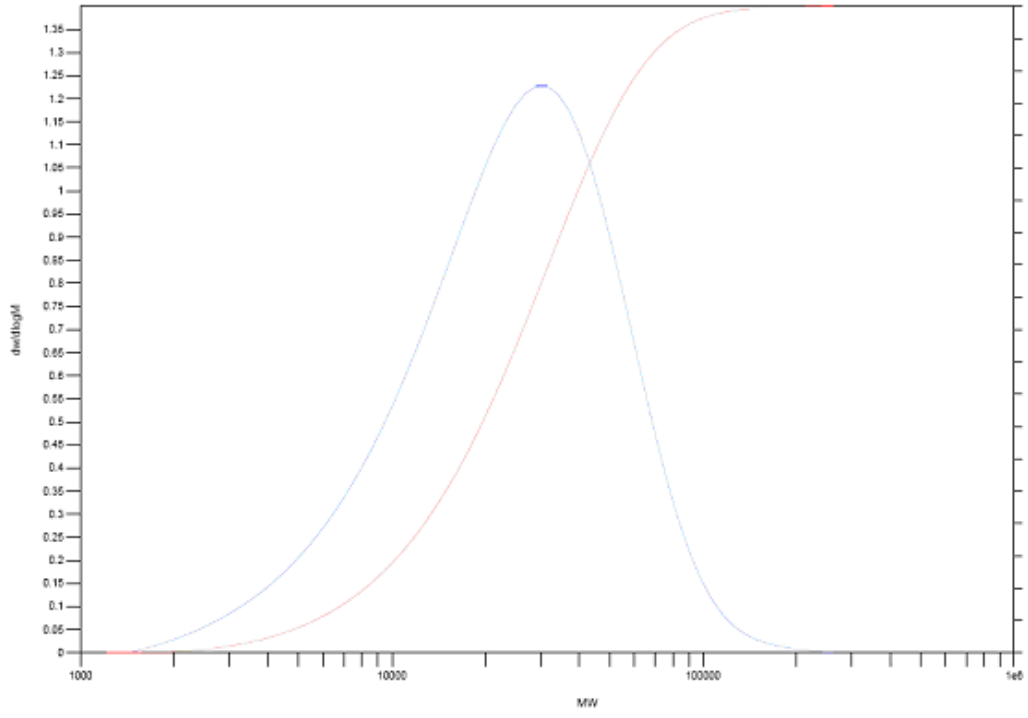


Şekil 3.110 PPhC<sub>4</sub>NDI'e ait DSC termogramı



Şekil 3.111 PPhC<sub>4</sub>NDI'e ait TGA termogramı





Şekil 3.112 PPhC<sub>4</sub>NDI'e ait GPC grafiği

#### 4. SONUÇLAR

1. Bu tezde literatürde yer almayan, norbornen türevleri PhCNDI, PhC<sub>2</sub>NDI, PhC<sub>3</sub>NDI, PhC<sub>4</sub>NDI monomerleri ilk kez yüksek verimlerde (%54-70) sentezlendi. Sentezlenen norbornen dikarboksimid türevleri <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve elementel analiz ile karakterize edildi.
2. Norbornen dikarboksimid monomerlerinin [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanılarak halka açılımı metatez polimerizasyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen polimerlere ait <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR analiz sonuçları polimerin yapısını doğruladı. Polimerler ayrıca DSC ve GPC ile karakterize edildi.
3. [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] kullanılarak sentezlenen ROMP polimerlerinin Tg değerleri, fenil halkasına eklenen metilen gruplarının, ana zincirdeki sterik etkiyi azaltması nedeniyle PPhNDI'dan PPhC<sub>4</sub>NDI'ya gidildikçe 228°C'den 72°C'ye azalmıştır. Polimerlerin kütlece ortalama molekül ağırlıkları  $4.28 \times 10^4$ - $1.35 \times 10^5$  g/mol ve PDI değerleri 1.86-2.34 arasında değişmektedir.
4. Sentezlenen monomerlerden, halka açılımı metatez yöntemi ile, ortama bir sonlandırıcı ajan ilave ederek ( cis-2-büten-1,4-diol), hidroksi uç fonksiyonlu monotelekellik ROMP polimerleri yüksek verimle sentezlendi (%77-98). Polimerlere hidroksi uç grubunun kovalent olarak bağlanması <sup>1</sup>H NMR'de gözlenen 4.14 ppm sinyalleri ile kanıtlandı.
5. Hidroksi uç gruplu polimerlerin ortalama kütlece molekül ağırlıkları  $1.33 \times 10^4$ - $1.94 \times 10^4$  g/mol ve polidispersite dağılım indeksleri 2.53-3.28 arasındadır.
6. Hidroksi uç fonksiyonlu ROMP polimerlerinin trimetilsilil klorür ile reaksiyonundan, tek ucunda -OSiMe<sub>3</sub> grubu içeren ROMP polimerleri yüksek verimle sentezlendi (%60-94). Polimerlere -OSiMe<sub>3</sub> grubunun kovalent olarak bağlandığı <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 0.16 ppm'de gözlenen metil protonlarına ait sinyaller ile kanıtlandı.

7. Trimetilsilil uç gruplu ROMP polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları 67-220°C arasında, ortalama kütlece molekül ağırlığı  $1.78 \times 10^4$ - $1.22 \times 10^5$  g/mol arasında ve PDI değeri 2.48-2.76 arasındadır.
8. İlk kez 3-metoksi piridin içeren havada kararlı rutenyum alkiliden katalizörü,  $[(PCy_3)(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$ , tek basamakta yüksek verimle sentezlendi (%72). Katalizörün element analizi,  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR analizleri yapının doğruluğunu ve katalizörün saflığını ispatlamaktadır.
9. Katalizörün ROMP reaksiyonlarındaki aktifliği monomer/katalizör oranı, zaman ve sıcaklık değişimi ile incelendi. Optimum koşullar 1/100 katalizör/monomer oranı, 25°C sıcaklık olarak belirlendi. Reaksiyonun yaklaşık 2 saatte tamamlandığı gözlemlendi.
10. Sentezlenen katalizörün PhNDI, PhCNDI, PhC<sub>2</sub>NDI, PhC<sub>3</sub>NDI, PhC<sub>4</sub>NDI monomerlerinin ROMP reaksiyonlarındaki aktivitesi incelendi. Polimerizasyonun  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$  katalizörüne oranla daha yüksek verimle gerçekleştiği belirlendi.
11. Elde edilen polimerlerin ortalama kütlece molekül ağırlıkları  $1.48 \times 10^4$ - $8.47 \times 10^4$  g/mol arasında, PDI değerleri 1.85-1.99 arasında ve camsı geçiş sıcaklıklarının 231-70°C arasında olduğu belirlendi. Polimerlere ait TGA termogramları incelendiğinde en fazla bozunmanın 400-500°C arasında olduğu görüldü. Bu tezde sentezlenen katalizörün ticari olarak elde edilebilen  $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$  katalizörüne oranla daha aktif olduğu ispatlandı.

## KAYNAKLAR

1. Grubbs, R.H., Miller, S.J., Fu, G.C., Ring-closing metathesis and related processes in organic synthesis. *Acc. Chem. Res.* 28 (11), 446–452, 1995.
2. Grubbs, R.H., Chang, S., Recent advances in olefin metathesis and its application in organic syntheses. *Tetrahedron* 54 (18), 4413-4450, 1998.
3. Grubbs, R.H., Trnk, T.M., The development of  $L_2X_2Ru=CHR$  olefin metathesis catalysts, an organometallic success story. *Acc. Chem. Res.* 34 (1), 18–29, 2001.
4. Buchmeiser, M.R., Homogeneous ring-opening metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition metal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparation of advanced materials. *Chem. Rev.* 100 (4), 1565-1604, 2000.
5. Lehman S.E., Wagener K.B., Grubbs R.H., ADMET polymerization. In: Grubbs R.H. (ed) *Handbook of metathesis*, 1st edn, vol 3. Wiley-WCH, Weinheim, 283, 2003.
6. Ivin, K., Mol, J.C., *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. Academic Press, San Diego, CA, Ch 1, 1997.
7. Eleuterio, H.S., Olefin metathesis: chance favors those minds that are best prepared. *J. Mol. Catal.* 65 (1-2), 55-61, 1991.
8. Anderson, A.W., Merckling, N.G., US Patent 2721189, 1956.
9. Anderson, A.W., Merckling, N.G., *Chem Abstr.* 50, 3008, 1956.

10. Calderon, N., Hung, Y.C., Kenneth, W.S.C., Olefin metathesis-A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons. *Tetrahedron Lett.* 34, 3327, 1967.
11. Calderon N., Olefin metathesis reaction. *Acc. Chem. Res.* 5 (4), 127-133, 1972.
12. Wagener, K.B., Boncella, J.M., Nel, J.G., Konzelman, J., Acyclic diene metathesis copolymerization of 1,5-hexadiene and 1,9-decadiene. *Macromolecules* 23 (24), 5155–5157, 1990.
13. Wagener, K.B., Boncella, J.M., Nel, J.G., Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. *Macromolecules* 24 (10), 2649–2657, 1991.
14. Wagener, K.B., Puts, R.D., Smith, D.W., Acyclic diene metathesis depolymerization of elastomers. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 12 (7), 419-425, 1991.
15. Wagener, K.B., Smith, D.W., Acyclic diene metathesis polymerization: synthesis and characterization of unsaturated poly[carbo(dimethyl)silanes]. *Macromolecules* 24 (23), 6073–6078, 1991.
16. Wagener, K.B., Smith, D.W., Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. Design and synthesis of unsaturated poly(carbosiloxanes). *Macromolecules* 26 (7), 1633–1642, 1993.
17. Chauvin, Y., Herisson, J.L., Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. *Makromol. Chem.* 141 (1), 161-176, 1971.
18. Katz, T.J., McGinnis, J., Mechanism of the olefin metathesis reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 6, 1592–1594, 1975.

- 19.** Kress, J., Osborn, J.A., Wesolek, M., Tungsten (IV) carbenes for the metathesis of olefins. Direct observation and identification of the chain carrying carbene complexes in a highly active catalyst system. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 514-515, 1982.
- 20.** Kress, J., Osborn, J.A., Stereochemically nonrigid tungsten alkylidene complexes. Barriers to rotation about the tungsten carbon double bond. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (13), 3953–3960, 1987.
- 21.** Schrock, R.R., Murdzek, J.S., Bazen, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (10), 3875–3886, 1990.
- 22.** Ivin, K.J., Reactivity mechanism and structure in polymer chemistry. Ed: by A.D. Jenkins and A.D. Ledwith. John Wiley & Sons, Ltd, London, 1974.
- 23.** Jakobson, H., Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.* 18, 1600-6, 1950.
- 24.** Benedicto, A.D., Claverie, J.P., Grubbs, R.H., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 36, 172-3, 1955.
- 25.** Benedicto, A.D., Claverie, J.P., Grubbs, R.H., Molecular weight distribution of living polymerization involving chain-transfer agents: computational results, analytical solutions, and experimental investigations using ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules* 28, 500-511, 1995.
- 26.** Chen, Z.N., Claverie, J.P., Grubbs, R.H., Kornfield, J.A., *Macromolecules* 28, 2147-54, 1955.
- 27.** Ivin, K.J. and Mol, J.C., Olefin metathesis and metathesis polymerization. Academic Press, San Diego, 1997.

- 28.** Quignard, F., Leconte, M., Basset, J.M., Synthesis and catalytic properties of  $W(OAr)_2Cl_2(CHCMe_3)(OR_2)$  and  $W(OAr)_2Cl(CHCMe_3)(CH_2CMe_3)(OR_2)$  (Ar = 2,6-disubstituted phenyl; R = Et or Pr<sup>i</sup>), new uni-component catalysts for metathesis of acyclic and cyclic olefins with or without functional groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1816-17, 1985.
- 29.** Katz, T., Metallcarbene mit niedriger oxidationsstufe als initiatoren für olefinmetathesen und verwandte reaktionen. *Angew. Chem.* 117 (20) 3070-3079, 2005.
- 30.** Chauvin, Y. and Herisson, J.L., Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. *Makromol. Chem.* 141 (1), 161-176, 1971.
- 31.** Kingsbury, J.S., Harrity, J.P.A., Bonitatebus, P.J. and Hoveyda, H.A., Recyclable Ru-based metathesis catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (4), 791–799, 1999.
- 32.** Wache, S., Herrmann, W.A., Artus, G., Nuyken, O. and Wolf, D. Single component ruthenium(IV) catalysts for the ring-opening polymerization of norbornene. *J. Organomet. Chem.*, 491 (1-2), 181-8, 1995.
- 33.** Weskamp, T., Schattenmann, W.C., Spiegler, M. and Herrmann, W.A., Eine neue generation von ruthenium katalysatoren für die olefinmetathese. *Angew. Chem.* 110 (18), 2631-33, 1998.
- 34.** Weskamp, T., Kohl, F.J. and Herrmann, W.A., N-heterocyclic carbenes: novel ruthenium–alkylidene complexes. *J. Organomet. Chem.*, 582 (2), 362-5, 1999.
- 35.** Weskamp, T., Kohl, F.J., Hieringer, W., Gleich, D. and Herrmann, W.A., Hochaktive ruthenium katalysatoren für die olefinmetathese: die synergie N-heterocyclischer carbene und koordinativ labiler liganden. *Angew. Chem.* 111 (16), 2573-2576, 1999.

- 36.** Frenzel, U., Weskamp, T., Kohl, F.J., Schattenmann, W.C., Nuyken, O. and Herrmann, W.A. N-Heterocyclic carbenes: application of ruthenium-alkylidene complexes in ring-opening metathesis polymerization. *J. Organomet. Chem.* 586 (2), 263-265, 1999.
- 37.** Yang, L., Mayr, M., Wurtz, K. and Buchmeiser, M.R., Novel metathesis catalysts based on ruthenium 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes: synthesis, structure, immobilization and catalytic activity. *Chem. Eur. J.*, 10 (22), 5761-5770, 2004.
- 38.** Krause, J.O., Wurtz, K., Nuyken, O. and Buchmeiser, M.R., Synthesis and reactivity of homogenous and heterogeneous ruthenium-based metathesis catalysts containing electron withdrawing ligands. *Chem. Eur. J.*, 10, 777-785, 2004.
- 39.** Grubbs, R.H., *Handbook of metathesis*, Vols 1-3 1st edn (ed. R.H. Grubbs), Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, 2003.
- 40.** Trnka, T.M. and Grubbs, R.H., The development of  $L_2X_2Ru=CHR$  Olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. *Acc. Chem. Res.* 34 (1), 18-29, 2001.
- 41.** Grubbs, R.H., Olefin metathesis. *Tetrahedron* 60 (34), 7117-7140, 2004.
- 42.** Grubbs R.H., Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 3760-3765, 2006.
- 43.** Schrock, R.R., Living ring-opening metathesis polymerization catalyzed by well-characterized transition-metal alkylidene complexes. *Acc. Chem. Res.* 23 (5), 158-165, 1990.
- 44.** Schrock, R.R., Transition metal-carbon multiple bonds. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 18, 2541-2550, 2001.



- 45.** Schrock, R.R., High oxidation state multiple metal–carbon bonds. *Chem.Rev.* 102 (1), 145-180, 2002.
- 46.** Schrock, R.R., The discovery and development of high-oxidation state Mo and W imido alkylidene complexes for alkene metathesis. in *Handbook of Metathesis*, Vol. 1, 1st edn (ed. R.H. Grubbs), Wiley WCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004.
- 47.** Schrock, R.R., High oxidation state alkylidene and alkylidyne complexes. *Chem. Commun.* (22), 2773-2777, 2005.
- 48.** Schrock, R.R., Multiple metal–carbon bonds for catalytic metathesis reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (23), 3748-3759, 2006.
- 49.** Chauvin, Y., Olefin metathesis: the early days. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (23), 3740-3747, 2006.
- 50.** Schrock, R.R., Murdzek, J.S., Bazen, G.C., Robbins, J., DiMare, M. and O'Regan, M. Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (10), 3875–3886, 1990.
- 51.** Fox, H.H., Yap, K.B., Robbins, J., Cai, S. and Schrock, R.R. Simple, high yield syntheses of molybdenum(VI) bis(imido) complexes of the type  $\text{Mo}(\text{NR})_2\text{Cl}_2(1,2\text{-dimethoxyethane})$ . *Inorg. Chem.* 31, 2287-2289, 1992.
- 52.** Bell, A., Clegg, W., Dyer, P.W., Elsegood, M.R.J., Gibson, V.C. and Marshall, E.L. Novel bis(imido) complexes of molybdenum(VI): precursors to new alkene metathesis catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 19, 2247-2248, 1994.
- 53.** Buchmeiser, M. and Schrock, R.R., Synthesis of hexafluoro-*t*-butylamine and molybdenum(VI) hexa-fluoro-*t*-butylimido complexes. *Inorg. Chem.* 34, 3553-3554, 1995.

- 54.** Nguyen, S.T. and Grubbs, R.H., Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (21), 9858-9859, 1993.
- 55.** Schwad, P., Grubbs, R.H. and Ziller, J.W., Synthesis and applications of  $\text{RuCl}_2(\text{=CHR}')(\text{PR}_3)_2$ . The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1), 100-110, 1996.
- 56.** Demonceau, A., Stumpf, A.W., Saive, E. and Noels, A.F., Novel ruthenium-based catalyst systems for the ring-opening metathesis polymerization of low-strain cyclic olefins. *Macromolecules* 30 (11), 3127-3136, 1997.
- 57.** Lynn, D.M., Mohr, B. and Grubbs, R.H., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 39, 278-279, 1998.
- 58.** Lynn, D.M., Mohr, B. and Grubbs, R.H., Living ring-opening metathesis polymerization in water. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (7), 1627-1628, 1998.
- 59.** Hinderling, C., Adlhart, C. and Chen, P., Olefin metathese eines ruthenium-carben-complexes nach elektro-spray-ionisierung in der gasphase. *Angew. Chem.* 110 (19), 2831-2835, 1998.
- 60.** Delaude, L., Demonceau, A. and Noels, A.F., Highly stereoselective ruthenium-catalyzed ring-opening metathesis polymerization of 2,3-difunctionalized norbornadienes and their 7-oxa analogues. *Macromolecules* 32 (7), 2091-2103, 1999.
- 61.** Huang, J., Stevens, E.D., Nolan, S.P. and Petersen, J.L., Olefin metathesis-active ruthenium complexes bearing a nucleophilic carbene ligand. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (12), 2674-2678, 1999.

- 62.** Huang, J., Schanz, H.J., Stevens, E.D., Nolan, S.P. and Petersen, J.L., Influence of sterically demanding carbene ligation on catalytic behavior and thermal stability of ruthenium olefin metathesis catalysts. *Organometallics* 18 (25), 5375-5380, 1999.
- 63.** Bielawski, C.W., Grubbs, R.H., Highly efficient ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using new ruthenium catalysts containing N-heterocyclic carbene ligands. *Angew. Chem.* 112 (16), 3025-3028, 2000.
- 64.** Krause, J.O., Lubbad, S., Nuyken, O. and Buchmeiser, M.R., Monolith- and silica-supported carboxylate-based Grubbs-Herrmann-type metathesis catalysts. *Adv. Syn. Catal.* 345 (8), 996-1004, 2003.
- 65.** Halbach, T.S., Krause, J.O., Nuyken, O. and Buchmeiser, M.R., Controlled stereoselective cyclopolymerization of polar hepta-1,6-diynes using  $RuX_2(NHC)(=CHR)$  ( $NHC = 1,3$ -dimesityldihydroimidazolin-2-ylidene;  $X = Cl, CF_3COO$ ;  $R = 2-(2-PrO)-C_6H_4; 2,4,5-(MeO)_3-C_6H_2$ ) and  $RuCl_2(PCy_3)_2(NHC)(=CHPh)$ . *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 46 (1), 615-616, 2005.
- 66.** Buchmeiser, M.R., Regioselective polymerization of 1-alkynes and stereoselective cyclopolymerization of  $\alpha,\omega$ -heptadiynes. *Advances in Polymer Science*, 176, 89-120, 2005.
- 67.** Ivin, K. J., Mol, J.C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, 2<sup>nd</sup> Ed.; Academic Press, San Diego, CA, 1997, p. 1.
- 68.** Villemin, D., Synthèse de macrolides par métathèse. *Tetrahedron Lett.* 21 (18), 1715-1718, 1980.
- 69.** Tsuji, J., Hashiguchi, S., Application of olefin metathesis to organic synthesis. Syntheses of civetone and macrolides. *Tetrahedron Lett.* 21 (31), 2955-2958, 1980.
- 70.** Stubbs, L.P., Weck, M., Towards a universal polymer backbone: design and synthesis of polymeric scaffolds containing terminal hydrogen-bonding recognition motifs at each repeating unit. *Chem.-Eur. J.* 9 (4), 992-999, 2003.

71. Kolonko, E.M., Pontrello, J.K., Mangold, S.L., Kiessling, L.L., General synthetic route to cell-permeable block copolymers via ROMP. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (21), 7327-7333, 2009.
72. Gorodetskaya, I.A., Gorodetsky, A.A., Vinogradova, E.V., Grubbs, R.H., Functionalized hyperbranched polymers via olefin metathesis. *Macromolecules* 42 (8), 2895-2898, 2009.
73. Boydston, A. J., Holcombe, T.W., Unruh, D.A., Frechet, J.M.J., Grubbs, R.H., A direct route to cyclic organic nanostructures via ring-expansion metathesis polymerization of a dendronized macromonomer. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (15), 5388-5389, 2009.
74. Xia, Y., Kornfield, J.A., Grubbs, R.H., Efficient synthesis of narrowly dispersed brush polymers via living ring-opening metathesis polymerization of macromonomers. *Macromolecules* 42 (11), 3761–3766, 2009.
75. Xia, Y., Boydston, A.J., Yao, Y., Kornfield, J.A., Gorodetskaya, I.A., Spiess, H. W., Grubbs, R.H., Ring-expansion metathesis polymerization: catalyst-dependent polymerization profiles. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (7), 2670-2677, 2009.
76. Trnka, T.M., Grubbs, R.H., The development of  $L_2X_2Ru=CHR$  Olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. *Acc. Chem. Res.* 34 (1), 18-29, 2001.
77. Eugene, D.M., Grayson, S.M., Efficient preparation of cyclic poly(methyl acrylate)-block-poly(styrene) by combination of atom transfer radical polymerization and click cyclization. *Macromolecules*, 41 (14), 5082–5084, 2008.

- 78.** Matson, J.B., Grubbs, R.H., ROMP–ATRP block copolymers prepared from monotelechelic poly(oxa)norbornenes using a difunctional terminating agent. *Macromolecules* 41 (15), 5626–5631, 2008.
- 79.** Maughan, B.R., Morita, T., Bielawski, C.W., Grubbs, R.H., Synthesis of cross-linkable telechelic poly(butenylene)s derived from ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules* 33 (6), 1929-1985, 2000.
- 80.** Bielawski, C.W., Benitez, D., Morita, T., Grubbs, R.H., Synthesis of end-functionalized poly(norbornene)s via ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules* 34 (25), 8610-8618, 2001.
- 81.** Morita, T., Moughon, B.R., Bielawski, C.W., Grubbs, R.H., A ring-opening metathesis polymerization (ROMP) approach to carboxyl- and amino-terminated telechelic poly(butadiene)s. *Macromolecules* 33 (17), 6621–6623, 2000.
- 82.** Ambade, A.V., Yang, S.K., Weck, M., Supramolecular ABC triblock copolymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (16), 2894-2898, 2009.
- 83.** Kolonko, E.M., Kiessling, L.L., A Polymeric domain that promotes cellular internalization. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (17), 5626-5627, 2008.
- 84.** Biagini, S.C.G., Davies, R.G., Gibson, V.C., Giles, M.R., Marshall, E.L., North, M., Ruthenium initiated ring opening metathesis polymerisation of amino-acid and ester functionalised norbornenes and a highly selective chain-end functionalisation reaction using molecular oxygen. *Polymer* 42 (15), 6669-6671, 2001.
- 85.** Hilf, S., Kilbinger, A.F.M., Sacrificial synthesis of hydroxy-telechelic metathesis polymers via multiblock-copolymers. *Macromolecules* 42 (4), 1099-1106, 2009.

**86.** Trnka, T.M., Dias, E.L., Day, M.W., Grubbs, R.H., Ruthenium alkylidene complexes coordinated with tricyclohexylphosphine and heterocyclic N-donor ligands. *Arkivoc* 28-41, 2002.