

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PİRİDİN BAZLI RUTENYUM METATEZ KATALİZÖR SENTEZİ VE  
KATALİTİK UYGULAMALARI

PEMBE HÜLYA KAYA BUYUN

HAZİRAN 2012

**Kimya Anabilim Dalında** Pembe Hülya KAYA BUYUN tarafından hazırlanan PİRİDİN BAZLI RUTENYUM METATEZ KATALİZÖR SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI 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 (Başkan)

\_\_\_\_\_

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

### PİRİDİN BAZLI RUTENYUM METATEZ KATALİZÖR SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

KAYA BUYUN, Pembe Hülya

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Haziran 2012, 135 sayfa

Bu tezde, piridin süstitüeli rutenyum alkiliden katalizörü,  $[(PCy_3)(Py)_2Cl_2Ru=CHPh]$ , sentezlendi ve çeşitli ROMP reaksiyonlarındaki katalitik performansı araştırıldı. Fonsiyonel gruplu oksanorbornen monomerleri sentezlendi (ekzo-PhONDI, ekzo-FPhONDI, ekzo-CIPhONDI, ekzo-BrPhONDI, ekzo-IPhONDI). Fonsiyonel gruplu monomerlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) ve rutenyum katalizörü,  $[(PCy_3)(py)_2Cl_2Ru=CHPh]$ , kullanarak ekzo-N-metil-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid ile kopolimerizasyonları gerçekleştirilerek yeni poli(ekzo-N-halofenil-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid-ko-ekzo-N-metil-okzanorbornen-5,6-dikarboksimid) polimerleri edildi. Elde edilen homo- ve kopolimerler jel geçirgenlik kromatografisi (GPC),  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile karakterize edildi. ROMP kopolimerleri dimetil formamidde çözüldü, nanoiletken kopolimer elde etmek için  $LiBF_4$  tuzu eklendi ve yüzeyleri SEM ile incelendi. İletkenlik ölçümleri  $LiBF_4$  tuzu içeren ROMP kopolimerlerinin ince filmleri ile yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Rutenyum alkiliden, ROMP, kopolimer,  $LiBF_4$ , iletken polimer.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CATALYTIC APPLICATIONS OF PYRIDINE BASED RUTHENIUM METATHESIS CATALYST

KAYA BUYUN, Pembe Hülya

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

June 2012, 135 pages

In this thesis, pyridine substituted ruthenium alkylidene catalyst,  $[(PCy_3)(Py)_2Cl_2Ru=CHPh]$ , was synthesized and its catalytic performance was investigated in several ROMP reactions. Functionalized oxanorbornene monomers were synthesized (*exo*-PhONDI, *exo*-FPhONDI, *exo*-ClPhONDI, *exo*-BrPhONDI, *exo*-IPhONDI). The ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and copolymerization of these functionalized monomers with *exo*-N-methyl-oxanorbornene-5,6-dicarboximide were carried out with ruthenium catalyst,  $[(PCy_3)(py)_2Cl_2Ru=CHPh]$  to yield novel poly(*exo*-N-halophenyl-oxanorbornene-5,6-dicarboximide-co-*exo*-N-methyl-oxanorbornene-5,6-dicarboximide)s. The resulting homo- and co-polymers were characterized by means of gel permeation chromatography (GPC),  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, differential scanning calorimetry (DSC). The ROMP copolymers were dissolved in dimethyl formamide, doped with  $LiBF_4$  salt to obtain nanoconductive copolymers and their surfaces were investigated by SEM. The conductivity measurements were carried out on thin films of the ROMP copolymers containing  $LiBF_4$  salts.

**Keywords:** Ruthenium alkylidene, ROMP, copolymer,  $LiBF_4$ , conductive polymer.

## TEŞEKKÜR

Tez alıőmamın hazırlanması esnasında bilgi ve birikimleriyle daima destek olan hocam Sayın Doç. Dr. Sevil etinkaya'ya, teşekkür ederim.

Çalıőmalarım boyunca yardımını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Adnan Bulut'a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, maddi ve manevi destek sağlayan babam Mehmet Kaya, annem Kadın Kaya, eşim Salih Buyun, kardeşlerim Koray Kaya ve Furkan Kaya'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xvi
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xvii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Alken Metatez Tepkimeleri ve Özellikleri .....	1
1.2. Metatez Tepkime Çeşitleri ve Yöntemleri.....	3
1.2.1 Çapraz Metatez.....	3
1.2.2 Asiklik Dien Metatez (ADMET) Polimerizasyonu .....	5
1.2.3 Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	7
1.3 Rutenyum Katalizörleri .....	11
1.4 Metatez Katalizörleri .....	17
1.4.1 Tantal Kompleksleri.....	18
1.4.2 Tungsten Kompleksleri.....	18
1.4.3 Molibden Kompleksleri.....	19
1.4.4 Rutenyum Kompleksleri.....	21
1.5 Katalizör Aktivitesi ve Etkinliği .....	23
1.5.1 Karben Modifikasyonları.....	24
1.6 Kopolimerizasyon .....	26
1.6.1 Rastgele Kopolimerizasyon.....	26
1.6.2 Blok Kopolimerizasyon.....	27
1.7 Katı Polimer Elektrolit Sentezi (SPE) .....	28

<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>33</b>
2.1. Kullanılan Teknikler.....	33
2.1.1. <sup>1</sup> H NMR Analizi.....	33
2.1.2. <sup>13</sup> C NMR Analizi.....	33
2.1.3. DSC Analizi.....	33
2.1.4. GPC Analizi.....	33
2.1.5. Element Analiz.....	34
2.1.6. SEM Analizleri.....	34
2.1.7. İletkenlik Ölçümleri.....	34
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	34
2.3 Yöntem.....	35
2.3.1. Monomer Sentezleri .....	35
2.3.1.1. Ekzo-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksianhidrit (Ekzo-ONDA).....	35
2.3.1.2. Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid (FPhONDI).....	35
2.3.1.3. Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid (CIPhONDI).....	36
2.3.1.4. Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid (BrPhONDI).....	36
2.3.1.5. Ekzo-N-4-iyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid (IPhONDI).....	37
2.3.1.6. Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (MeONDI).....	37
2.3.1.7. Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (PhONDI).....	37
2.3.2. Benzil(trisikloheksilfosfin)bispiridindiklororutenyum [(PCy <sub>3</sub> )(Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Katalizör Sentezi.....	38
2.3.3 Homopolimer Sentezleri.....	38
2.3.3.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid) (PFPhONDI).....	38
2.3.3.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid) (PCIPhONDI).....	39

2.3.3.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI).....	39
2.3.3.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PIPhONDI).....	40
2.3.3.5 Poli (Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PMeONDI).....	40
2.3.3.6 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI).....	41
2.3.4 Blok Kopolimer Sentezleri .....	41
2.3.4.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI-ko-PMeONDI).....	41
2.3.4.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PClPhONDI-ko-PMeONDI).....	42
2.3.4.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI-ko-PMeONDI).....	42
2.3.4.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PIPhONDI-ko-PMeONDI).....	43
2.3.4.5 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI).....	44
2.3.5 Rastgele Kopolimer Sentezleri.....	44
2.3.5.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI-ko-PMeONDI).....	44
2.3.5.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PClPhONDI-ko-PMeONDI).....	45
2.3.5.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI-ko-PMeONDI).....	



5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI-ko-PMeONDI).....	45
2.3.5.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI).....	46
2.3.5.5 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI).....	47
2.3.6 Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (ClPhONDI) ve Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (MeONDI) Monomerlerinin Yüzdalik Kopolimerizasyonları.....	47
2.3.7 Blok Kopolimerlerine Dayalı Katı Polimer Elektrolit Sentezi (SPE) .....	48
2.3.8 Rastgele Kopolimerlerine Dayalı Katı Polimer Elektrolit Sentezi (SPE).....	48

<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA</b> .....	49
3.1 Ekzo-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksianhidrit (Ekzo-ONDA).....	49
3.2 Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (FPhONDI) Sentezi.....	50
3.3 Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (CIPhONDI) Sentezi.....	52
3.4 Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (BrPhONDI) Sentezi.....	54
3.5 Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (IPhONDI) Sentezi.....	56
3.6 Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (MeONDI) Sentezi.....	58
3.7 Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (PhONDI) Sentezi.....	60
3.8 Benzil(trisikloheksilfosfin)bispiridindiklororutenyum [(PCy <sub>3</sub> )(Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Katalizör Sentezi.....	62
3.9 Benzil(trisikloheksilfosfin)bispiridindiklororutenyum Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular.....	65
3.9.1 Homopolimer Sentezleri.....	65
3.9.1.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid) (PPhONDI) Sentezi.....	65
3.9.1.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Sentezi.....	68
3.9.1.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Sentezi.....	71
3.9.1.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid) (PIPhONDI) Sentezi.....	75
3.9.1.5 Poli (Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid) (PMeONDI) Sentezi .....	78
3.9.1.6 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6- Dikarboksimid) (PPhONDI) Sentezi.....	82
3.9.2 Blok Kopolimer Sentezleri.....	85
3.9.2.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-	

Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	85
3.9.2.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PCIPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	89
3.9.2.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	93
3.9.2.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PIPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	96
3.9.2.5 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	100
3.9.3 Rastgele Kopolimer Sentezleri.....	104
3.9.3.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	104
3.9.3.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PCIPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	105
3.9.3.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	107
3.9.3.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PIPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	108
3.9.3.5 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi.....	110
3.10 Katı Polimer Elektrolit Sentezine (SPE) Ait Bulgular .....	111

<b>4. SONUÇLAR.....</b>	<b>119</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>121</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<u>ŞEKİL</u>	
1.1.Yaygın Olarak Kullanılan Alken Metatez Reaksiyonları .....	1
1.2 Çeşitli Çapraz Metatez Reaksiyonları.....	3
1.3 Son Yıllarda Sentezlenen Oldukça Etkili Rutenyum–Bazlı Metatez Katalizörleri.....	4
1.4 Olefin Metatez Mekanizması.....	5
1.5 $\alpha$ , $\omega$ -Dienlerin ADMET Polimerizasyonunun Sistemik Gösterimi.....	6
1.6 ADMET Polimerizasyon Mekanizması.....	6
1.7 Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu .....	8
1.8 Klasik ROMP Reaksiyonu İçin Genel Mekanizma.....	9
1.9 ROMP Reaksiyonlarında Gözlenen İkincil Metatez Reaksiyonları.....	10
1.10 Rutenyum–Bazlı Metatez Katalizörleri.....	12
1.11 PROMP İçin Rutenyum–Bazlı Katalizörler.....	13
1.12 İyi Karakterize Edilmiş Olefin Metatez Katalizörü.....	13
1.13 Grubbs I Katalizörü Kullanılarak Gerçekleşen Metatezin Sistemik Gösterimi.....	14
1.14 Suda Çözünebilen Grubbs Tipi Katalizörler.....	15
1.15 NHC İçeren Mononükleer Metatez Başlatıcıları.....	16
1.16 Alken Metatezinde Chauvin Mekanizması.....	17
1.17 Tantal ve Tungsten Kompleks Katalizörleri.....	19
1.18 Molibden Bazlı Metatez Katalizör Sentezi.....	20
1.19 İlk Aktif ve Kararlı Rutenyum Karben Metatez Katalizörleri.....	21
1.20 N–Heterosiklik Karben Metatez Katalizörleri.....	23
1.21 İzoprosistirenil–Bazlı Metatez Katalizörleri.....	24
1.22 Rutenyum Bazlı Metatez Katalizörleri ve Reaksiyon Sırasında Oluşan Aktif Türler.....	25
3.1 Ekzo–ONDA Sentezi.....	49
3.2.a Ekzo–ONDA’ e Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	49

3.2.b Ekzo-ONDA'ye Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	50
3.3 FPhONDI Monomer Sentezi .....	50
3.4 FPhONDI Monomerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	51
3.5 FPhONDI Monomerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	52
3.6 ClPhONDI Monomer Sentezi .....	53
3.7 ClPhONDI Monomerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	53
3.8 ClPhONDI Monomerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	54
3.9 BrPhONDI Monomer Sentezi .....	55
3.10 BrPhONDI Monomerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	55
3.11 BrPhONDI Monomerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	56
3.12 IPhONDI Monomer Sentezi .....	57
3.13 IPhONDI Monomerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	57
3.14 IPhONDI Monomerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	58
3.15 MeONDI Monomer Sentezi .....	59
3.16 MeONDI Monomerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	59
3.17 MeONDI Monomerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	60
3.18 PhONDI Monomer Sentezi .....	61
3.19 PhONDI Monomerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	61
3.20 PhONDI Monomerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	62
3.21 [(PCy <sub>3</sub> )(Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CH=Ph] Katalizörünün Sentezi.....	63
3.22 [(PCy <sub>3</sub> )(Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Katalizörüne Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu....	64
3.23 [(PCy <sub>3</sub> )(Py) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> Ru=CHPh] Katalizörüne Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu...	64
3.24 PFPhONDI Homopolimer Sentezi.....	66
3.25 PFPhONDI Homopolimerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	67
3.26 PFPhONDI Homopolimerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	67
3.27 PFPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı.....	68
3.28 PFPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği.....	68
3.29 PClPhONDI Homopolimer Sentezi .....	69
3.30 PClPhONDI Homopolimerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	70
3.31 PClPhONDI Homopolimerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	70
3.32 PClPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı.....	71
3.33 PClPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği.....	71
3.34 PBrPhONDI Homopolimer Sentezi.....	72

3.35 PBrPhONDI Homopolimerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	73
3.36 PBrPhONDI Homopolimerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	74
3.37 PBrPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı.....	74
3.38 PBrPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği.....	75
3.39 PIPhONDI Homopolimer Sentezi.....	76
3.40 PIPhONDI Homopolimerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	77
3.41 PIPhONDI Homopolimerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	77
3.42 PIPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı.....	78
3.42 PIPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği.....	78
3.44 PMeONDI Homopolimer Sentezi.....	79
3.45 PMeONDI Homopolimerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	80
3.46 PMeONDI Homopolimerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	81
3.47 PMeONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı.....	81
3.48 PMeONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği.....	82
3.49 PPhONDI Homopolimer Sentezi.....	83
3.50 PPhONDI Homopolimerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	84
3.51 PPhONDI Homopolimerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	84
3.52 PPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı.....	85
3.53 PPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği.....	85
3.54 PFPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi.....	86
3.55 PFPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	87
3.56 PFPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	88
3.57 PFPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı...	88
3.58 PFPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği.....	89
3.59 PCIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi.....	90
3.60 PCIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	91
3.61 PCIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	92
3.62 PCIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı.....	92

3.63 PCIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği.....	93
3.64 PBrPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi.....	94
3.65 PBrPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	95
3.66 PBrPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	95
3.67 PBrPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı.....	96
3.68 PBrPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği.....	96
3.69 PIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi.....	97
3.70 PIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	98
3.71 PIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	99
3.72 PIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı..	99
3.73 PIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği.....	100
3.74 PPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi.....	101
3.75 PPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	102
3.76 PPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	102
3.77 PPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı...	103
3.78 PPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği.....	103
3.79 PFPhONDI–ko–PMeONDI Rastgele Kopolimerine Ait <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	105
3.80 PCIPhONDI–ko–MeONDI Rastgele Kopolimerine Ait <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	106
3.81 PBrPhONDI–ko–PMeONDI Rastgele Kopolimerine Ait <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	108
3.82 PIPhONDI–ko–PMeONDI Rastgele Kopolimerine Ait <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	109
3.83 PPhONDI–ko–PMeONDI Rastgele Kopolimerine Ait <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	111



3.84 Değişik Oranda LiBF <sub>4</sub> Tuzu İçeren PFPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Görüntüler.....	113
3.85 Blok Kopolimerlere Ait SEM Fotoğrafları.....	114
3.86 Rastgele Kopolimere Ait SEM Fotoğrafı.....	118

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 PFPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	66
3.2 PCIPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	69
3.3 PBrPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	72
3.4 PIPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları .....	76
3.5 PMeONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	79
3.6 PPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	83
3.7 PFPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	87
3.8 PCIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	90
3.9 PBrPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	94
3.10 PIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	98
3.11 PPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	101
3.12 ClPhONDI Miktarının Kopolimer Bileşimine Etkisi.....	107
3.13 Katı Polimer Elektrolitlerine Ait İletkenlik Değerleri .....	112

## KISALTMALAR DİZİNİ

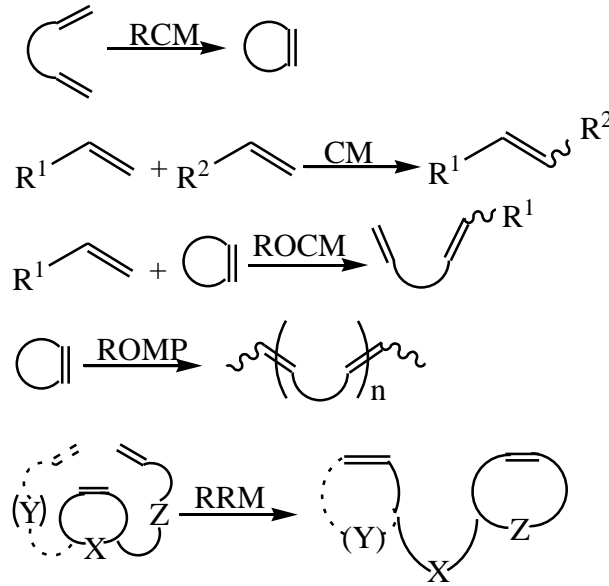
CM	Çapraz Metatez
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
$M_w$	Kütlece Ortalama Mol Kütlesi
PDI	Mol Kütlesi Dağılım İndeksi
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Alken Metatez Tepkimeleri ve Özellikleri

Alken metatezi doğal ürün sentezi, medikal kimya, makromoleküler yapılar, katı fazlı kimyada kompleks molekül sentezi gibi uygulamalarda kullanılan organik molekül sentezi için önemli bir yöntemdir [1].

Çift bağ oluşum/ayrılma reaksiyonları önemli ürünlerin üretilmesini sağlar. Şekil 1.1’de halka kapanma metatezi (RCM), çapraz metatez (CM), halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP), asiklik (zincir biçiminde olan) dien metatezi, son zamanlarda kullanılan halka yeniden düzenlenme metatezi (RRM) verilmiştir.



Şekil 1.1 Yaygın Olarak Kullanılan Alken Metatez Reaksiyonları

Bu reaksiyonların üçlü bağlara uygulanmasıyla alkin metatezi gerçekleşir [2]. Bu alandaki ilerleme etkin katalizörün geliştirilmesine bağlıdır.

Bu katalizörlerin geliştirilmesinde aşağıdaki özellikler önemli rol oynar:

**a) Katalizör aktivitesi ve etkinliği:**

İlk reaksiyon sırasında katalizörün molü başına ürüne dönüştürülen substratın maksimum mol sayısını gösterir. Bu reaksiyon şartları altında katalizörün kullanılması dayanıklılığı ve parçalanması ile ilgilidir. Zaman başına etkin turnover-numarası (TON) olarak bilinen etkin sıklık miktarı (TOF) olefin metatezinin hızını ölçer [3]. Aktif türler ile katalizör hızı ve katalizin başlama hızı/derecesi kontrol edilir. TON ve TOF değerleri katalizörün molü başına tüm metatez reaksiyonlarına uygulandığı için, bu değerler pratik değildir.

**b) Substrat kapsamı ve seçiciliği:**

Yaygın olarak kullanılan metatez katalizörleri, koordine atom içeren pek çok fonksiyonel grup için (alkoller, asitler, esterler, ketonlar, gibi) tolerans gösterir. Molibden ve rutenyum kompleksler kullanılarak kiral metatez katalizörleri geliştirilmiştir. Katalizörler dia stereo seçimli metatez reaksiyonlarından etkilenir ve bu alken çapraz metatez reaksiyonlarının E/Z seçiliği vardır.

**c) Rutenyumdaki safsızlığı giderme ve katalizör geri dönüşümü:**

Kimyasal ürünlerdeki metal safsızlığın varlığı, izole edilmiş ara ürünler ve farmasotikal bağlantının düzenli bileşiği önemli bir konudur ve metal safsızlığını azaltmak ya da geri dönüşümünü kolaylaştırmak için metatez reaksiyonunda uygulanmıştır. Değerli ve farmasotik kimyasalların içindeki metal safsızlıkların uzaklaştırılması, olefin metatezinde önemli bir konudur. Literatürdeki kaynakların pek çoğu rutenyum değerlerinin azaltılması için kullanılan saflaştırma teknikleri ile ilgilidir [4].

## 1.2 Metatez Tepkime Çeşitleri ve Yöntemleri

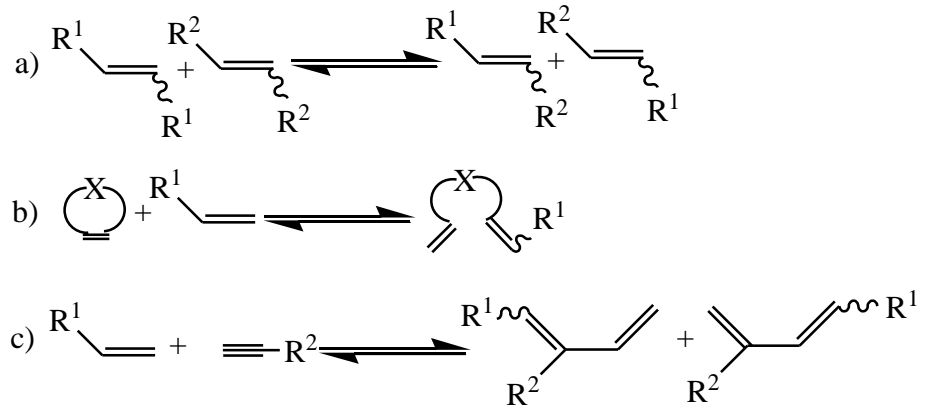
Metatez tepkimeleri ve uygulamalarından bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

### 1.2.1 Çapraz Metatez (CM)

Olefin çapraz metatezi metal karben kompleksi varlığında iki olefin arasındaki alkiliden değişimi olarak tanımlanır [5].

Olefin çapraz metatezi üç farklı şekilde gerçekleşebilir [6] (Şekil 1.2) :

- Çapraz metatez
- Halka açılım çapraz metatezi
- İnter moleküler alkin metatezi



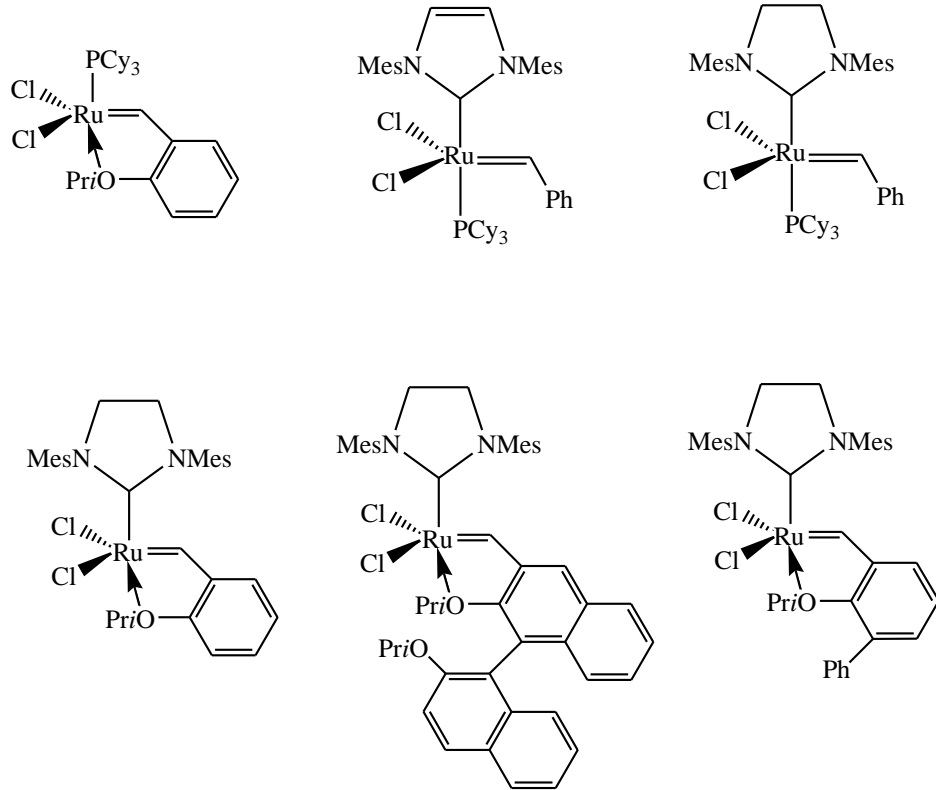
Şekil 1.2 Çeşitli Çapraz Metatez Reaksiyonları

Çapraz metatezin pek çok avantajı vardır:

- Proses katalitiktir, tipik olarak % 1-5 arasında katalizör kullanımını gerektirir.

- 2) İlimli koşullarda ve kısa reaksiyon sürelerinde yüksek verim elde edilebilir.
- 3) Pek çok fonksiyonel gruplar kullanılabilir.
- 4) Reaksiyon tersinirdir, genellikle gaz etilen reaksiyonda yan ürün olarak oluşur ve bu da endüstriyel uygulamada kullanılır.
- 5) Olefin substratları hazırlamak diğer genel katalitik C-C bağ oluşum reaksiyonlarına göre genellikle daha kolay ve daha az pahalıdır.
- 6) Olefinik ürünler daha ileri yapısal reaksiyonlar için kullanışlıdır.
- 7) Yüksek kemo, regio ve stereo seçicilik elde edilebilir.

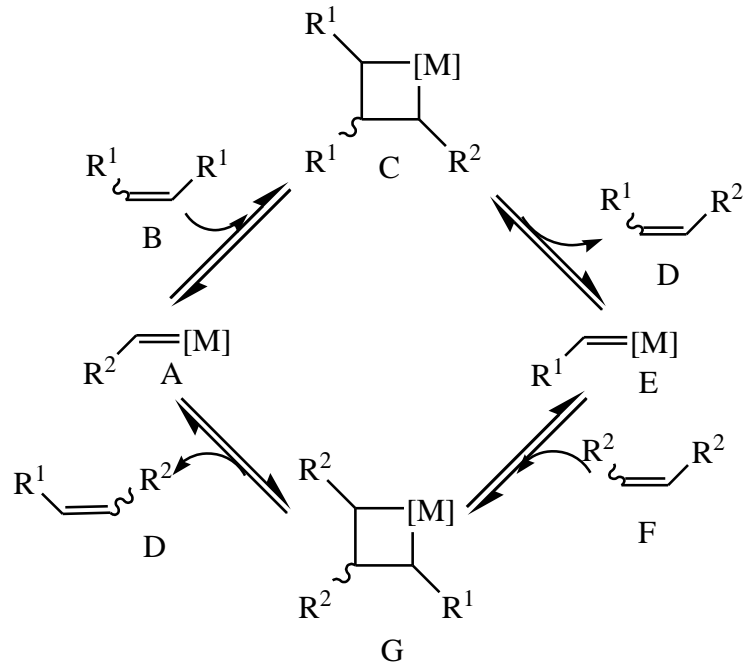
Çapraz metatezin çok sayıda endüstriyel kullanımı bulunmuştur. Çapraz metatez, henüz entropik olarak daha avantajlı olan RCM kadar yaygın olarak kullanılmamaktadır. Rutenyum katalizörleri diğer molibdene dayalı katalizörlere göre daha avantajlıdır (Şekil 1.3).



**Şekil 1.3** Son Yıllarda Sentezlenen Oldukça Etkili Rutenyum–Bazlı Metatez Katalizörleri

## Mekanizma;

İki simetrik süstitüe–olefinlerin çapraz metatezinin genel mekanizması Şekil 1.4’de verilmiştir [6]. Katalitik dönüşümün ilk basamağı, olefin b ile geçiş metali karben arasındaki [2+2] siklo katılma reaksiyonu ile metalosiklobütan C ürünü vermesidir. İkinci basamak, yeni olefin ürünü D ve yeni metal karben E’nin oluşumudur. Benzer şekilde E, G vasıtasıyla F molekülüyle reaksiyona girerek D ve A ürünü oluşturur ve bu da tekrar katalitik döngüye dahil olur. Net sonuç D’nin oluşumudur.



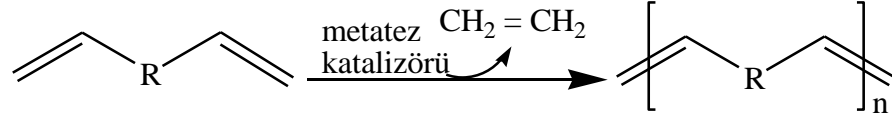
Şekil 1.4 Olefin Metatez Mekanizması

### 1.2.2 Asiklik Dien Metatez (ADMET) Polimerizasyonu

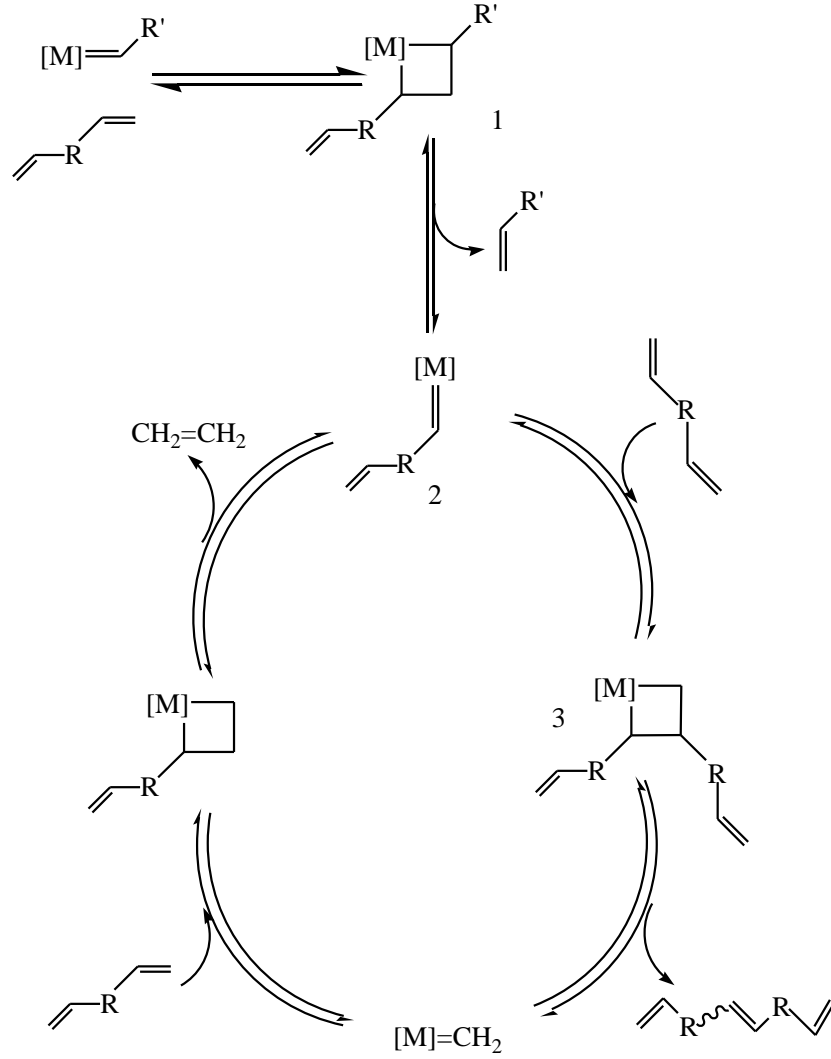
Asiklik dien metatez (ADMET) polimerizasyonu genellikle etilenin açığa çıkmasıyla ilerleyen basamaklı bir polimerizasyondur. ADMET genellikle  $\alpha$  ve  $\omega$ -dienlerden Şekil 1.5’de gösterildiği gibi doymamış polietilen yapılarını içeren iyi tanımlanmış lineer polimerleri oluşturur. ADMET polimerizasyonunda, tüm geleneksel



yoğunlaşma polimerizasyonlarında olduğu gibi yüksek monomer dönüşümü sağlanır ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşur.



Şekil 1.5  $\alpha, \omega$ -Dienlerin ADMET Polimerizasyonunun Sistemik Gösterimi



Şekil 1.6 ADMET Polimerizasyon Mekanizması

Şekil 1.6'da ADMET polimerizasyon mekanizması verilmiştir [7]. 1'de olefin metal merkezine koordine olarak, metalosiklobütan ara ürününü oluşturur. 2'de bu noktada 1'in ara ürününün kırılması metatez aktif alkiliden kompleks 2'nin oluşumunu sağlar. Oluşan kompleks dien çift bağı ile metalosiklobütan halkası oluşturarak ürün (3) polimer oluşumuna yol açar. Bu dönüşüm bir başka dienin koordinasyonu ve polimerin büyümesiyle ilerlerken, sonuçta etilen açığa çıkar. Ancak polimerizasyon ilerledikçe yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılır ve viskozite artar, etilenin uzaklaştırılmasını zorlaştırır.

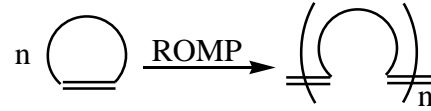
Bu katalitik döngüde tüm türler denge halindedir. Polimer oluşumunu sağlamak için etilen genellikle vakum uygulayarak veya azot, argon gibi inert gaz akışını sağlayarak reaksiyon karışımından uzaklaştırılır. Yüksek dönüşümleri sağlamak için monomer özelliklerine bağlı olarak çözücü kullanılması gerekebilir. Bu durumlarda uçucu olmayan solventler; örneğin toluen ve o-ksilen tercih edilir. İlk ADMET üzerine yapılan çalışmalarda, fonksiyonel grup içermeyen  $\alpha$  ve  $w$ -dienlerin polimerizasyonlarında ılımlı reaksiyon koşullarına ihtiyaç duyulması, bu yöntemin önemli avantajlarından birisi sayılmıştır. Günümüzde iyi tanımlanmış metatez katalizörleri çok çeşitli fonksiyonel grup içeren  $\alpha$  ve  $w$ -dienlerin düşük sıcaklıkta polimerizasyonunu sağlar.

### **1.2.3 Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)**

Polimer kimyasında yeni bir yöntem olan halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) makro moleküler materyallerin sentezi için güçlü ve geniş uygulanabilir metot olarak belirlemiştir [8]. ROMP'un başlangıcı 1950 yıllarının ortalarına dayanır. İyi tanımlanmış ROMP katalizörleri pek çok kompleks yapı polimerlerin sentezine olanak sağladı. Bununla birlikte, bu polimerizasyon tekniğinin fayda ve popülaritesindeki düzenli yükseliş, genel olefin metatez reaksiyonuna katılan ara ürün izolasyon ve tanımlama çalışmalarının sonucudur [9].

ROMP halkalı olefin karışımların polimerik materyale çevrildiği bir zincir büyüme polimerizasyon işlemidir [7]. Polimerizasyon mekanizması bir metal aracılığı ile

karbon–karbon çift bağ değişim süreci olan olefin metatezine dayanır [10]. Sonuçta da monomerdeki doymamışlık polimerde de korunur. Bu özellik, olefin katılma polimerizasyonlarından ROMP’u ayıran bir özelliktir. Şekil 1.7’de Chuavin’in orjinal önerisine dayanan genel ROMP mekanizması verilmiştir [11].



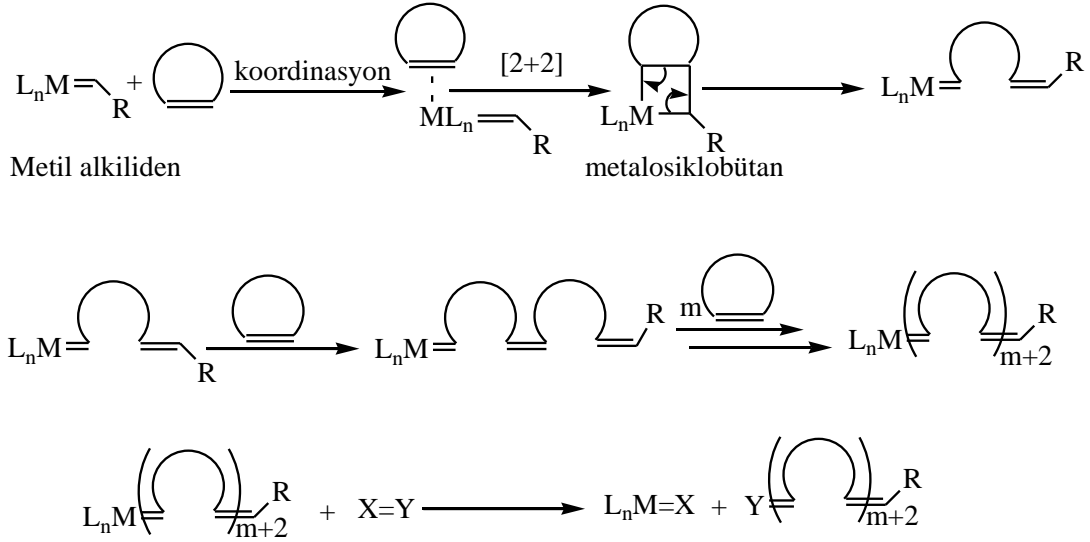
**Şekil 1.7** Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Başlama metal alkiliden kompleksinin siklik olefine koordinasyonu ile başlar. Daha sonra [2+2] siklo katılmayla, 4 üyeli metalosiklobütan ara ürünü oluşur, bu da büyüyen polimer zincirinin başlangıcıdır. Oluşan bu madde yeni bir alkiliden sağlamak için bir çevrimsel geri dönüşüm reaksiyonu geçirir, oluşan kompleksin büyüklüğü artmasına rağmen halkalı olefinlere karşı reaktifliği başlatıcı ile benzerdir. Benzer basamaklar polimerizasyon durana kadar tekrarlanır. ROMP reaksiyonları özel reaktiflerin ilavesiyle sonlandırılır. Bu reaktifin fonksiyonu ise büyüyen polimer zincirinin ucundan geçiş metalini deaktive edip uzaklaştırmaktır [12].

Metal başlatıcılı ROMP reaksiyonlarının 3 önemli özelliği vardır;

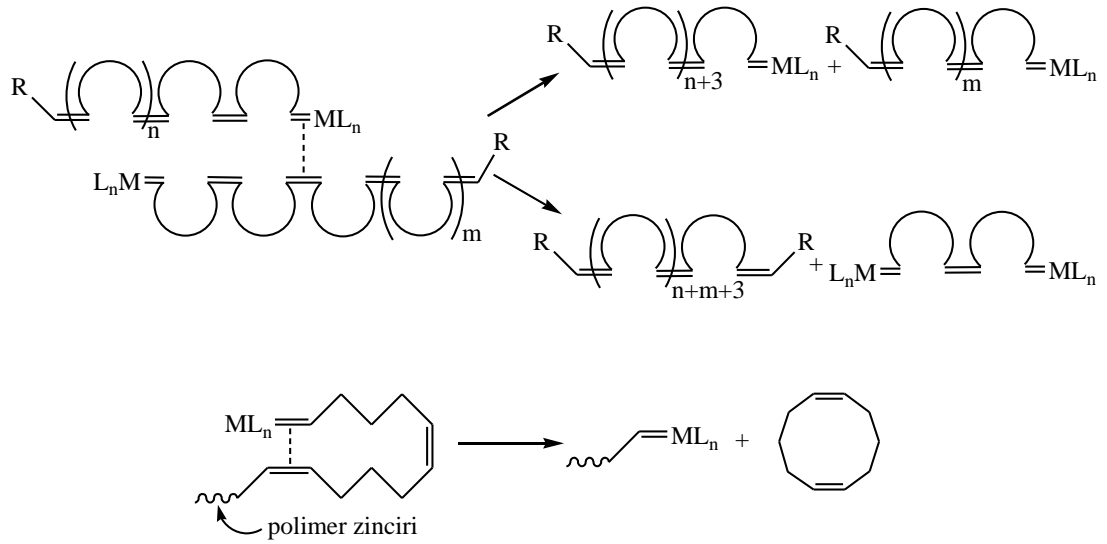
- 1) Büyüyen polimer zincirindeki metal merkezler, ya metalosiklobütan ya da metal alkiliden formda oluşur. Bu fark hem geçiş metaline ve onunla ilişkili ligantlarına, hem de reaksiyon koşullarına bağlıdır.
- 2) Pek çok olefin metatez reaksiyonları gibi ROMP reaksiyonları da genellikle tersinirdir. Böylece temel mekanizmada (Şekil 1.8) gösterildiği gibi ters yönde ilerler.

3) Muhtemelen tüm ROMP reaksiyonları tersinir olmasına rağmen denge (monomer, polimer) kontrollüdür ve dengenin yönü polimerizasyonun termodinamiği düşünülerek öngörülebilir.



**Şekil 1.8** Klasik ROMP Reaksiyonu İçin Genel Mekanizma

ROMP'ta kullanılan en yaygın monomerler, siklobüten, siklopenten, cis-siklookten ve norbornen gibi halka gerginliğine sahip halkalı olefinlerdir [13]. Halkalı olefinin halkasının açılmasıyla monomerden polimere dönüşüm olur. Halka gerginliğinin az olması nedeniyle sikloheksen ROMP reaksiyonlarında polimerleşmez. ROMP'la gerçekleştirilen reaksiyonların ilerleyişini, sıcaklık ve konsantrasyon önemli ölçüde etkiler. Gibbs serbest enerji eşitliğini kullanarak azami sıcaklık ve polimerizasyon oluşmayacağı konsantrasyon türetilir [14]. Her yeni halkalı olefinin ROMP polimerizasyonunda bu düşünceler önemlidir. Başarılı bir ROMP reaksiyonu için en iyi koşullar en düşük sıcaklık altında en yüksek monomer konsantrasyon kullanımınıdır. Ek olarak Şekil 1.8'de görülen genel ROMP mekanizmasına (ilişkili olduğu depolimerizasyon mekanizması) ilaveten denge kurulabilir, moleküller arası ve moleküller içi zincir transferini içeren diğer metatik yollar ile denge kurulur. İkinci derece metatez reaksiyonlarının örnekleri Şekil 1.9'da gösterilmiştir.

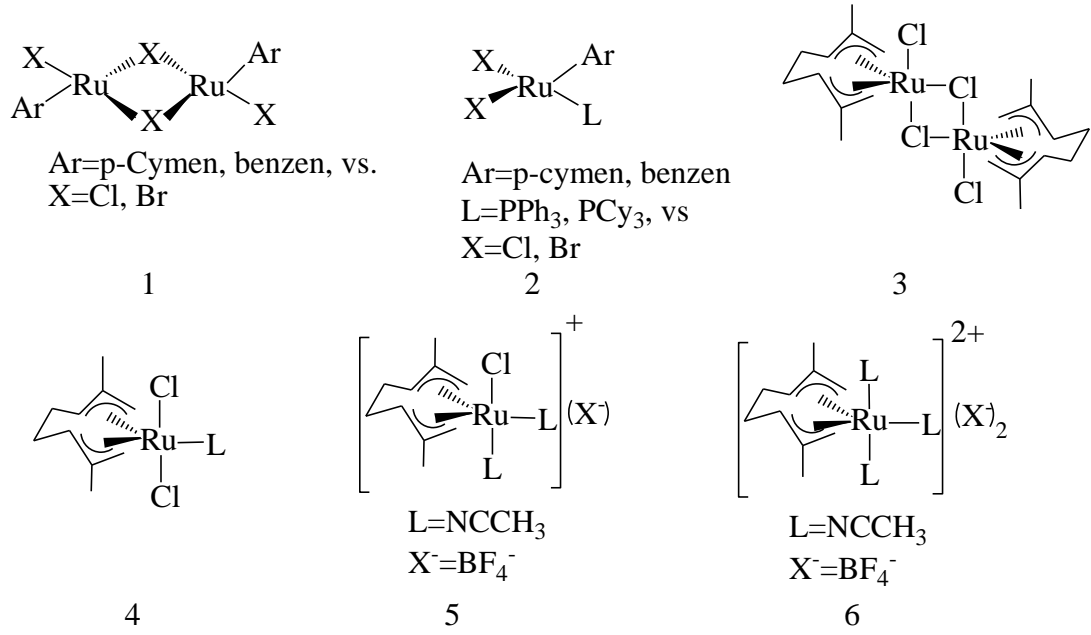


**Şekil 1.9** ROMP Reaksiyonlarında Gözlenen İkincil Metatez Reaksiyonları

Bir moleküller arası zincir transfer reaksiyonunda, ucunda aktif metal alkiliden kapsayan bir polimer zinciri, dirseği boyunca reaksiyona girebilir. Toplam polimer zincirinin sayısı aynı kalmasına rağmen, polimerlerin molekül ağırlıkları artıp azalabilir. Polimer zincirinin aktif uçları kendisiyle reaksiyona girerek bir halkalı tür ve düşük molekül ağırlıklı bir polimer oluşturur. Bu zincir transfer reaksiyonları sistemin molekül ağırlığı dağılımını etkili bir şekilde genişletir. Başka bir çıkarımda, ROMP gibi denge kontrollü polimerizasyonlar, siklik oligomerlerini kurma eğilimidir. Halka zincir dengelerinden Jacobson–Stockmayer teorisine göre, siklik oligomerlerin oluşumu her zaman yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumuna eşlik eder [15]. Var olan halkalı türlerin toplam miktarı; çözücü, polimer yapısındaki cis/trans oranı, monomerin sertliği, reaksiyon süresi, konsantrasyon gibi faktörlere bağlıdır. Siklik türlerinin oluşumu yüksek sıcaklık ve düşük konsantrasyonla verilen faktörlere dayanan bir kritik değere göre tercih edilir [16].

### 1.3 Rutenyum Katalizörleri

$\text{RuCl}_3$  hidratı uzun bir süredir metatez başlatıcısı olarak bilinmektedir [17].  $\text{RuCl}_3$  hidratının, oksijen, su ve fonksiyonel gruplara karşı olağanüstü toleransı alkoller ya da su içinde polimerleşmesini mümkün kılar. Buna ek olarak bu çözücüler katalizör olarak görev yapabilir ve indüksiyon süresini kısaltabilir [18]. Yine de indüksiyon süreleri çoğunlukla uzundur ve kullanılan rutenyumun az bir miktarı katalitik olarak aktif olur [19]. Çoğunlukla polimer verimleri oldukça düşüktür.  $\text{RuCl}_3$ 'ün kullanımı norbornen (NBE) veya siklobüten ve onların türevleri gibi yüksek ölçüde gergin halkaların polimerizasyonları için sınırlıdır. Bütanol içindeki  $\text{RuCl}_3\text{-HCl}$  NBE'den Norsorex hazırlanması, endüstride ilk metatez polimerizasyonu olarak kullanılmıştır. Genelde yüksek trans içerikli polimerler  $\text{RuCl}_3$  ile elde edilir. Ancak şelat diolefinlerin küçük miktarlarının eklenmesi, örneğin; NBE veya endo-disiklopentadien ile yüksek cis polimerleri oluşturur [20]. Bu şelat yapıcı bidentatların varlığında rutenyum merkezinin sterik etkisi artar ve eğer cis-metalosiklobütan oluşursa daha düşük sterik etki meydana gelir [21,22]. Ru katalizörlerin gelişimi  $[\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  ilerlemesiyle devam etmiştir. Bu başlatıcı,  $\text{RuCl}_3$ 'e göre daha yüksek etkinlik gösterir ve gergin monomerlerin polimerleşmesi için oldukça aktiftir. Ancak bazı olefin-rutenyum(II) kompleks karakterizasyonu yapılmasına [19,22] rağmen, bu sistem halen iyi tanımlanamamış (ill defined) olarak bilinir [23] ve rutenesiklobütan türleri izole edilememiştir. Su [19,22] ve karbondioksit [24] içinde bu katalizörlerle ROMP gerçekleştirilmiştir. Ayrıca su katalizör olarak etki edebilir ve katalitik aktivitesi üzerine olumlu etkisi vardır[19]. Katalizör geri dönüşümü önemli ölçüde indüksiyon süresini kısaltır [19,22]. NBE veya daha az aktif sikloolefin gibi oldukça gergin monomerlerin kopolimerizasyonu  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  ve diğer rutenyuma dayalı sistemler ile yapılmıştır. Ayrıca etil diazoasetatın  $\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  ile birleşimi, az gerginlikteki sikloolefinlerin ROMP'una olanak sağlar [25]. Noels ve arkadaşları  $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$  gibi çalıştırılan çeşitli rutenyum kompleksleri, trimetilsiklodiazometan (TMSD) veya etil diazoasetat birleşimini düşük gergin sikloolefin polimeri oluşturmasında katalizör olarak kullanmışlardır [26].



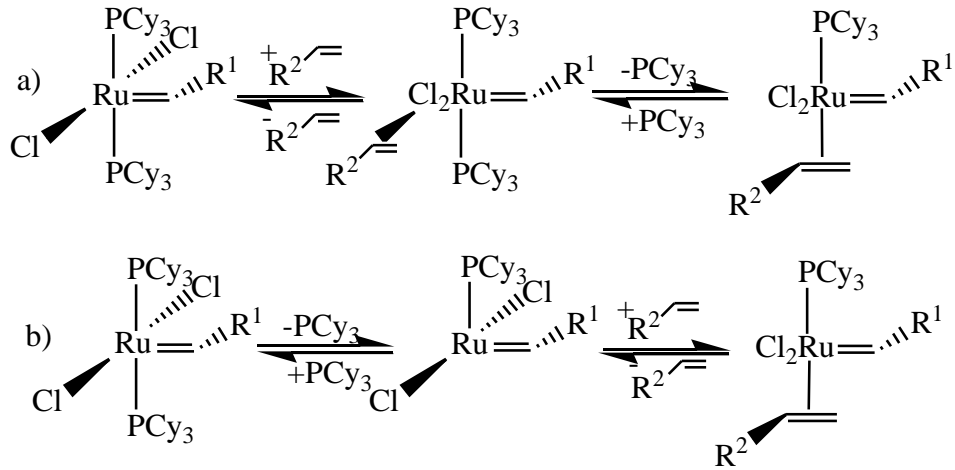
**Şekil 1.10** Rutenyum–Bazlı Metatez Katalizörleri

Şekil 1.10'daki 1 ve 2. yapılarda, çeşitli monomerik ve dimerik aren metatez polimerizasyon kompleksleri kullanıldı. Özellikle uygun diazo bileşiklerinin kombinasyonu ile, oldukça düşük dispersiteye sahip kopolimerlerden yüksek verim elde edilmiştir. 2. yapıda fosfin ve halojenür içeren p-cymene substitüeli kompleksler test edildi. Fakat en iyi sonuçlar -Cl ve -PCy<sub>3</sub> substitüeli başlatıcılar ile alınmıştır. RuCl<sub>2</sub>(p-cymene)<sub>2</sub>/PCy<sub>3</sub>/TMSD sisteminde, NMR spektroskopisiyle oldukça aktif başlangıç türü olan Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)(L)Ru=CHR monofosfin kompleksi belirlenmiştir [27]. Ne yazık ki kullanılan rutenyumun sadece % 15–20'si katalitik olarak aktif haldedir [28,29]. Hiraki ve arkadaşları çeşitli rutenyum bisallil kompleksleri (ör: 3 ve 4) ROMP'ta gerçekleştirmişlerdir [30]. 3. yapının klorlu ligantları aynı zamanda trifloroasetat ile yerdeğiştirmiştir. 3. yapının veya onun analoglarının aktifliği, hidrojen ilavesiyle artırılabilir; düşük gerginliğe sahip siklopentenin polimerizasyonunda bile kullanılabilir [31]. Herrman ve arkadaşları tarafından anlatıldığı gibi, Şekil 1.10'daki 3–6 komplekslerinin TMSD gibi uygun diazo bileşiklerinin eklenmesiyle aktifliği artırılabilir [32]. Karlen ve arkadaşları tarafından sentezlenen rutenyum kompleksleri (Şekil 1.11) foto başlatıcılı ROMP (PROMP) polimerizasyonunda kullanılmıştır.



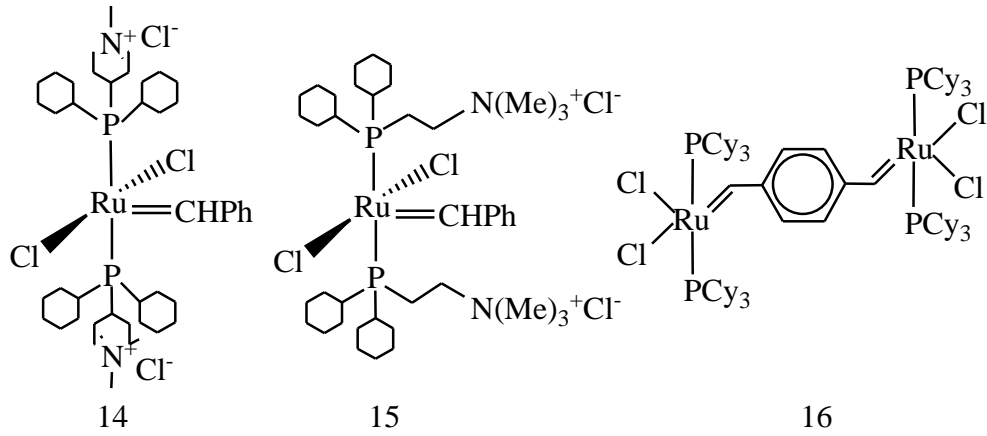


daha iyi başlatıcılardır [35]. Her iki başlatıcının aktifliği, PPh<sub>3</sub> ligantları yerine PCy<sub>3</sub> ligantlarının değiştirilmesiyle artırılmıştır. 10a ve 11a sistemlerinin aksine, ROMP'ta düşük gerginlikteki sikloolefin ve asiklik olefinlerin metatezinde oldukça aktif katalizörlerdir [36]. Diğer pek çok fosfin test edilmiştir ancak PCy<sub>3</sub> süstitüeli başlatıcıların en uygun oldukları kanıtlanmıştır [26,37,38]. Maalesef moleküler ağırlığı dağılımı 11b'den biraz daha geniştir. Bunun sebebi, 11c'deki PCy<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) ligantlarının yüksek başlatma/yayılm oranı göstermesidir, fakat üst Grubbs komplekslerinden çok daha yavaş ilerlerler [39]. Bu sonuç, fosfin özelliklerinden elde edilen başlatıcının karakteristiğini oldukça etkilediğini gösterir. Bu, PCy<sub>3</sub> süstitüeli sistemlerin bu yüksek aktifliğinin açıklaması yüksek elektron verme kabiliyeti nedeniyledir. Bu fosfin stabil (dengeli) izole edilebilir kompleksler oluşturan bir ligandın ayrışması ile ilerleyen bir türün oluşumuna neden olur. Bu katalizörler monofosfin kompleksleri aracılığıyla tepkimeyi katalizlerler [37,5]. Cu (I) tuzunun eklenmesi katalitik aktiviteyi artırır. Ekstra PCy<sub>3</sub> varlığı metatez faaliyetini azaltır [33,40]. Snapper ve arkadaşları monofosfin Ru (12) kompleksini sentezleyip karakterize etmişlerdir [41].



**Şekil 1.13** Grubbs I Katalizörü Kullanılarak Gerçekleşen Metatezin Sistemik Gösterimi

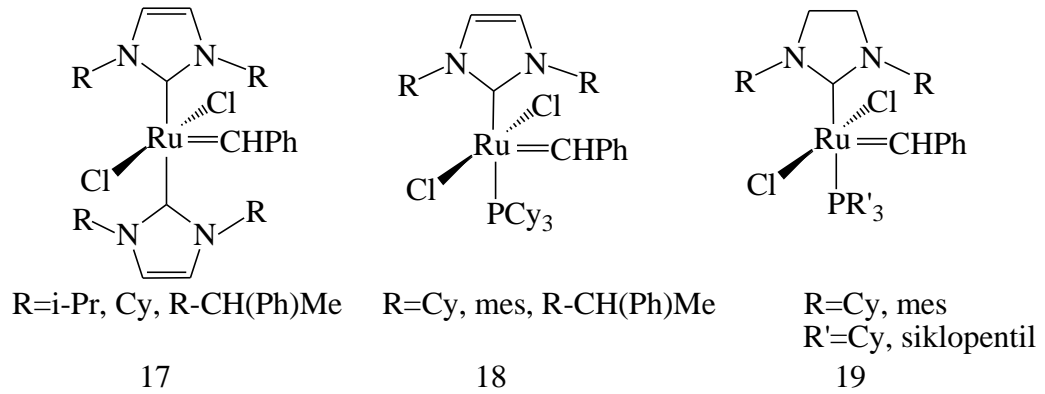
Grubbs ve arkadaşları, bu komplekste, başlangıcın fosfin ligandının ayrışmasıyla ilerlediğini gösterdiler. Şekil 1.13b'de gösterildiği gibi, reaksiyon  $PCy_3$ 'ün ayrışmasıyla oluşan 14 elektronlu ara hal üzerinden ilerler [42]. Halojen ligantların ve alkali fonksiyonel grupların metatez aktivitesine etkisi detaylı olarak incelendi. NBE polimerizasyon reaksiyonlarında karbondioksit ortamında süperkritik sonuçlar vermiştir [37,43]. Ayrıca iyonik sıvılar RCM reaksiyonunda başarıyla kullanılmıştır [44]. Kompleks 11'deki atomik transfer radikal polimerizasyon (ATRP)'da  $CCl_4$  ve  $CHCl_3$ 'ün Kharasch'a ilavesi kullanıldı. Kompleks (13) metilmetakrilat ve siklooktadienin, ROMP ve ATRP ile kopolimerizasyon sentezinde kullanıldı [45]. Nguyen ve Grubbs, polistiren destekli Grubbs tipi katalizörler kullanarak ROMP'ta polistiren reaksiyonu gerçekleştirdiler. Homojen sistemler ile karşılaştırıldığında reaksiyon hızı daha düşük, molekül ağırlığı dağılımı daha yüksektir [46]. Grubbs tipi katalizörler aynı zamanda mezo gözenekli bir destek üzerine immobilize edilip, NBE'nin ROMP ve RCM reaksiyonlarında çalışılmıştır [47].



**Şekil 1.14** Suda Çözünebilen Grubbs Tipi Katalizörler

İyonik Grubbs tipi kompleks (ör:14,15) alkollü ve sulu ortamda metatez sentezleri için kullanıldı [48]. Örnek 16'daki iki ayrı işlevi olan başlatıcılar, düşük polidispersiteye sahip polimerler ile simetrik 3 bloklu kopolimerlerin sentezinde etkin olarak kullanıldı [49]. Van der ve Schaaf arkadaşları, Fischer tipi rutenyum

kompleksleriyle DCPD'nin ROMP sonuçlarını rapor ettiler [50]. Ozawa ve arkadaşları diğer hususlara ilaveten, heteroatom ilaveli katalizörleri ROMP'da çalıştırdılar (Şekil 1.14) [51]. Son birkaç yılda heterosiklokarben (NHC) süstitüeli rutenyum alkiliden, metatezde kullanıldı (Şekil 1.15) [52]. NHC metatez katalizör ligandı ilk kez 1998'de Herrmann tarafından kullanıldı ve çok dikkat çekti. Kompleks 17 olarak gösterilen katalizörün aktivitesi birinci nesil katalizörü (11b) ile kıyaslanabilir [53].



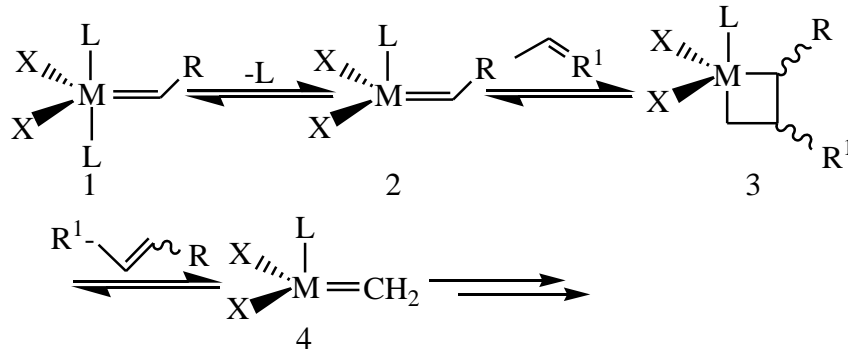
**Şekil 1.15** NHC İçeren Mononükleer Metatez Başlatıcıları

Bununla birlikte sentezlenen NHC/fosfin karışık sistem örneklerinde, Şekil 1.15'deki kompleks 18 ve 19 büyük ilerleme göstermiştir [54]. Kompleks 17 ile karşılaştırıldığındaki büyük ilerleme, NHC'nin daha labil (çabuk reaksiyona giren) PCy<sub>3</sub> ligandı ile birleştirilmesidir [55]. Bu karışık sistemin ilgili Grubbs katalizörleri ile karşılaştırıldığında yüksek aktifliği, σ-verici fosfinler yerine π-asidik substrat bağlanmasıyla daha yüksek seçicilik kazanmasıyla açıklanır [56]. Bielawski ve Grubbs tarafından belirtildiği gibi, yüksek sıcaklıklarda kompleks 18 ve 19, Schrock'un iyi tanımlı Mo-bazlı katalizörlerinden daha yüksek aktiflik göstermiştir. Geleneksel ROMP reaksiyonları bu katalizörlerle gerçekleştirilmiştir [57].

## 1.4 Metatez Katalizörleri

Alken metatezi polimer kimya araştırmalarından ortaya çıkmıştır ve ilk katalizörler Ziegler polimerizasyonu için türetilmiştir [58]. Calderon ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen halka açılımı polimerizasyonu ve asiklik olefinlerin kimyasal tepkimesi olefin metatezlerinin türemesini sağlamıştır [59].

1950'lerin ortasında ilk metatez katalizörü ilk geçiş metal serilerinden temel elementlere dayanır, ya silika üzerine ya da ana grup alkileri ile kombine edilmiştir. Örneğin tungsten katalizörleri siklopentadienin polimerizasyonu için kullanışlıdır. Diğer sistemler birçok endüstriyel süreçte kullanılan  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $WOCl_4/EtAlCl_2$ ,  $MoO_3/SiO_2$  temel heterojen molibden katalizörleri içerirler [60]. Bu katalizörlerin kullanımları zorlu reaksiyon koşulları ve uzun başlama periyotlarından dolayı sınırlıdır. Organik reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerde hava, nem ve özellikle asidik protonları taşıyan fonksiyonel gruplar etkilidir. Bu katalizörlerin mekanizması hakkında çok az şey bilinir, kara kutu sistemler olarak anılırlar. Bu konuda birçok mekanik öneri sunulmuştur. 1971'de Herrison ve Chauvin günümüzde kabul gören metalosiklobütan ara ürününü önermiştir (3). Bu mekanizmada [2+2] siklo katılması gerçekleşir ve yeni bir karben ara ürünü (4) ve yeni bir olefin ürün oluşur (Şekil 1.16) [61].



Şekil 1.16 Alken Metatezinde Chauvin Mekanizması

### 1.4.1 Tantal Kompleksleri

Tantala dayalı ilk iyi tanımlanmış metiliden kompleksleri 1970'lerin ortalarındadır. İlk çalışma  $TaMe_nCl_{5-n}$ 'in kararlı türlerinin sentezine dayanmıştı, bu kompleksteki  $n=3$  kararlı kompleksler için maksimum metil grupların sayısını verir [62]. Tantal alkiliden ilk kez  $[(Me_3CCH_2)_3Ta=CHCMe_3]$  Schrock tarafından izole edildi [63]. Bu tür elektron eksikliği fakat kararlı türlerin izalasyonu, alkenlerle birlikte reaksiyonlarını detaylıca araştırmayı sağlar [64]. Gözlenemez tantalsiklobütan komplekslerin yeniden düzenlenme ürünlerinin düzenlenmelerine yol açarlar. Alkoksit ligantları içeren kompleksler, cis-2-penten gibi basit olefinlerin metatezine yol açar [65].

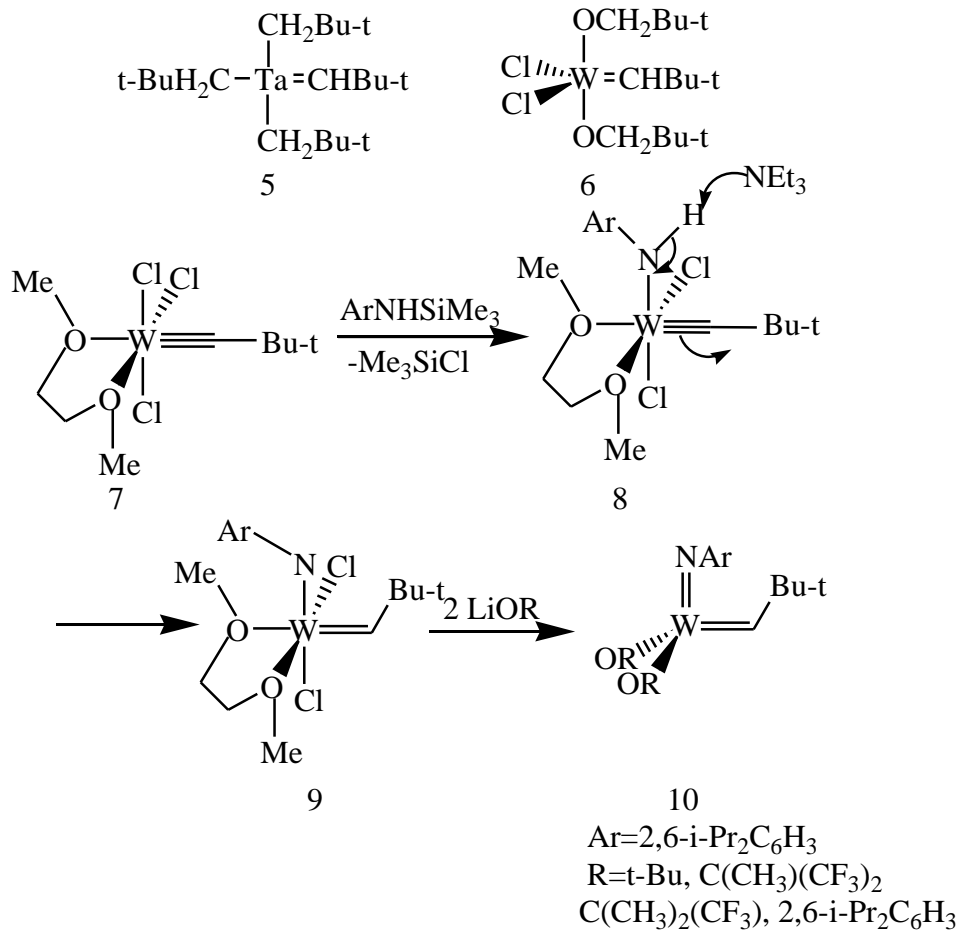
### 1.4.2 Tungsten Kompleksler

Aynı zamanda, o yıllarda tungsten komplekslerine olan ilgi de ortaya çıkmıştır. Bunlar tantal kimyasındaki gözleme dayalıdır.

- a) Yüksek oksidasyon basamaklı alkiliden kompleksler stabilize edilebilirler.
- b) Alkoksit ligantları ile süstitüe edilmiş metatez reaksiyonlarında kompleks olarak kullanılır.

Tungsten ile ilgili olan ilerlemeler sonucunda alkoksit ligandı içeren Şekil 1.17'de altı kompleks sentezlenmiştir [66].

$AlCl_3$  eklenmesi Lewis asitlerinin, katyonik tungsten kompleksler olarak tanımlanmalarına sebep oldu. Gözlenebilir alkiliden ara ürün oluşumu, olefinlerin hızlı metatez aktifliğini sağlamıştır. Bir aril imido grubunun yapıya girmesi ile bu tungsten katalizörlerinin yüksek TOF değerlerinin sabit kalmasına rağmen, biyomoleküler ayrışımının hızını önemli ölçüde yavaşlatmıştır. 2,6- İzopropil fenil imido grup süstitüeli katalizörler daha kararlı türler oluşturarak molekülleri sınırlandırmıştır [67].



**Şekil 1.17** Tantal ve Tungsten Kompleks Katalizörleri

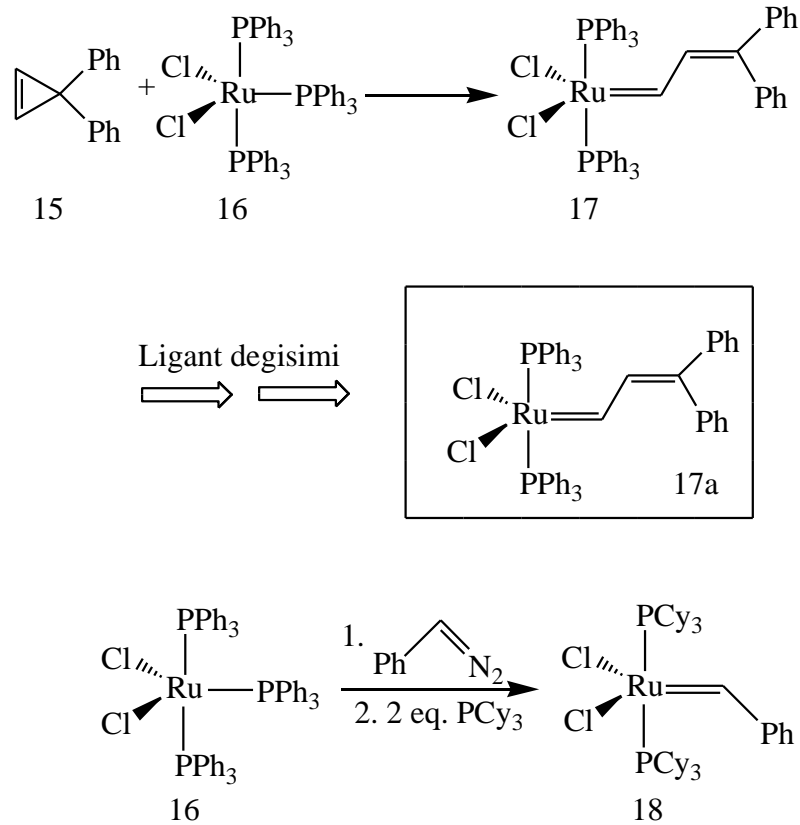
### 1.4.3 Molibden Kompleksleri

Daha fazla fonksiyonel grup toleranslı katalizörlerin sentezlenmesi amacıyla, merkezi metal olarak molibden çalışmalarına olan ilgi artmıştır [68].



#### 1.4.4 Rutenyum Kompleksleri

Rutenyum komplekslerde 1980'lerin sonlarında  $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  gibi rutenyum klorürler ve tosilatlar bulunmuştur.  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tos})_2$  değişen reaksiyon süreciyle halka açılımı metatez polimerizasyonunu katalizlemiştir [72]. Aynı zamanlarda alken metatezini katalizleyen bir rutenyum karben türü bilinmemektedir. Oldukça yüksek metatez aktifliği gösteren tungsten ve molibden alkiliden çalışmaları rutenyuma benzer katalizör sentezlenmesine yol açmıştır [73]. Gerçekten bu buluş ilk metatez aktif rutenyum karben sentezini sağladı.



Şekil 1.19 İlk Aktif ve Kararlı Rutenyum Karben Metatez Katalizörleri

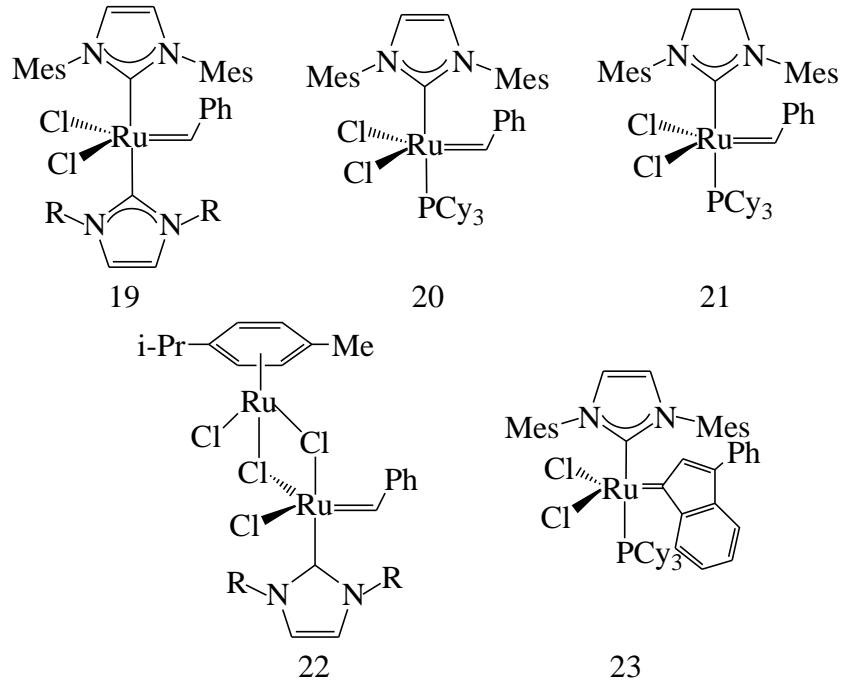
Diklorotris(trifenilfosfin)rutenyum(II)'nin siklopropen ile etkileşimi doğrudan kompleks 17'yi verir [74]. Bu türler ilk aktif iyi tanımlanmış Ru-metatez katalizörü



olarak bilinir ve katalizörün aktifliği norbornedienin ROMP polimerizasyonunda gösterilmiştir. Aynı zamanda protik sulu ortam varlığı veya yokluğunda gerçekleştirilen polimerizasyon sırasında büyüyen türlerin belirlenebildiği ilk iyi tanımlanmış rutenyum kompleksleridir. Büyük ve daha bazik fosfin ligantlarının daha yüksek metatez aktifliği gösterdiği bulunmuştur ( $PCy_3 > P(i-Pr)_3 >> PPh_3$  (Cy=sikloheksil) [75]. ROMP polimerizasyonuna ilaveten asiklik olefine karşı aktiflik gösteren rutenyum karbenidir. Daha bazik fosfin eklenmesiyle katalizörün kararlılığındaki artış, fonksiyonel gruplu hidrokarbonların RCM'sini kolaylaştırmıştır [74]. 16 bileşiğinin fenildiazometan ile reaksiyonu ve bunu izleyen  $PCy_3$  ile tek basamaklı ligant değişimi Grubbs I. nesil katalizörü 18'i verir [76]. Hava ve nemde bozunmaya karşı dayanıklı olmasının yanı sıra, bu özellikler olefin metatezinde özellikle alkin RCM'de ilgi uyandırmıştır. Günümüzde ticari olarak elde edilebilen bu katalizör organik sentezlerde geniş uygulama alanı bulmuştur ve hala metatez reaksiyonlarında sıklıkla kullanılır [1,2]. N-heterosiklik karben gibi daha güçlü  $\sigma$ -verici ligantların aktif türlerinin daha kararlı olduğunu önermişlerdir [77]. Herrmann ve arkadaşları kararlı N-heterosiklik karben ligantlarının metatezdeki kullanımını ilk kez rapor etmişlerdir. Her iki fosfin ligantlarının N,N'-disübstitüeli 2,3-dihidro-1H-imidazol-2-lidin birimleriyle yerdeğiştirdiği kompleks 19 oldukça kararlıdır. Ancak oldukça düşük başlatıcı hızı nedeniyle, olefin metatez aktifliğinde herhangi bir gelişme göstermemiştir. Bağımsız olarak, Nolan ve arkadaşları, hızlı metatez başlatıcısı için labil fosfin gruplarının inert stabilize NHC ligantları birleşimiyle 20, 23 komplekslerini sentezlemişlerdir.

Özellikle ikinci nesil Grubbs katalizörü (21) büyük fonksiyonel grup toleransıya beraber oldukça yüksek aktiflik ve kararlılık göstermiştir [78]. Katalizör 21, daha güçlü  $\sigma$ -verici karben dahil edilerek, NHC heterosiklikde aromatiklik kaybından dolayı, daha üstün katalizör olduğunu kanıtlamıştır. Aslında 21'in aktivitesi üç ve dört sübstitüeli alkenlerin oluşumunu sağlar. Vinil karbenil türleri gibi deaktive olmuş elektronu eksik olefinlerin reaksiyonu ilk kez Ru katalizörleriyle gerçekleşmiştir. 1950'lerden 1990'ların ortasına kadar olan bu gelişmeler alken metatezinde avantaj sağladı ve özellikle 1990'lar boyunca katalizör gelişimi halka açılımı, çapraz metatez gibi karbon-karbon bağı oluşumu sağlayan reaksiyon ile doğal ve kompleks molekül sentezi gibi sentetik reaksiyonlar ile paralellik

göstermiştir. Doğal ürün olarak gergin olmayan orta ve büyük halkaların sentezinde RCM önemli bir reaksiyon seçeneği olmuştur. Bununla birlikte, özellikle katalizörün analizi, geri kazanabilirliği gibi temel konularda devam eden araştırmalarda odaklanılan alanlar olarak devam etmektedir.



**Şekil 1.20** N–Heterosiklik Karben Metatez Katalizörleri

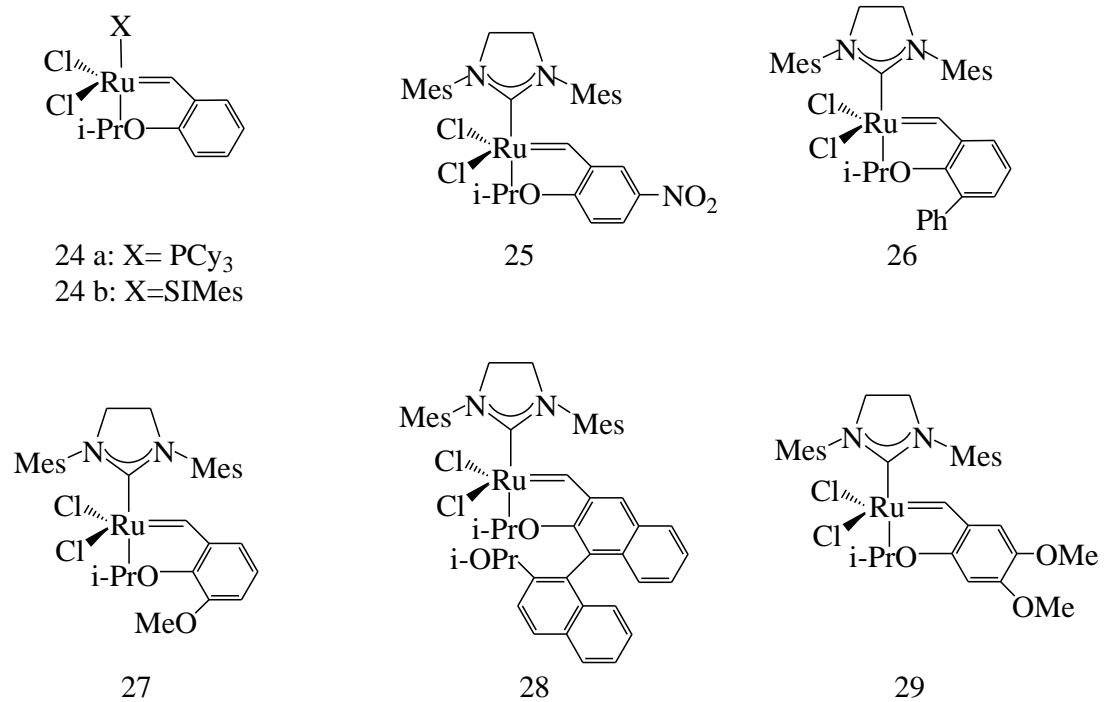
### 1.5 Katalizör Aktivitesi ve Etkinliği

Alken metatez reaksiyon oluşumu katalizör, substrat ve reaksiyon çeşidine bağlıdır. Her katalizör her reaksiyon için uygun değildir ve katalizör aktiflik sıralamasını yapmak zordur. Katalizörün aktifliğini ve etkinliğini ölçmek için basit substratlar kullanılarak pek çok ilerleme sağlanmıştır. Son yıllarda rutenyum katalizörleri için karben birimlerini, nötral NHC ligandı ve bunların sterik, elektronik modifikasyonları, anyonik ligantların modifikasyonu yolu ile katalizörün başlatma hızı artışına odaklanılmıştır.

### 1.5.1 Karben Modifikasyonları

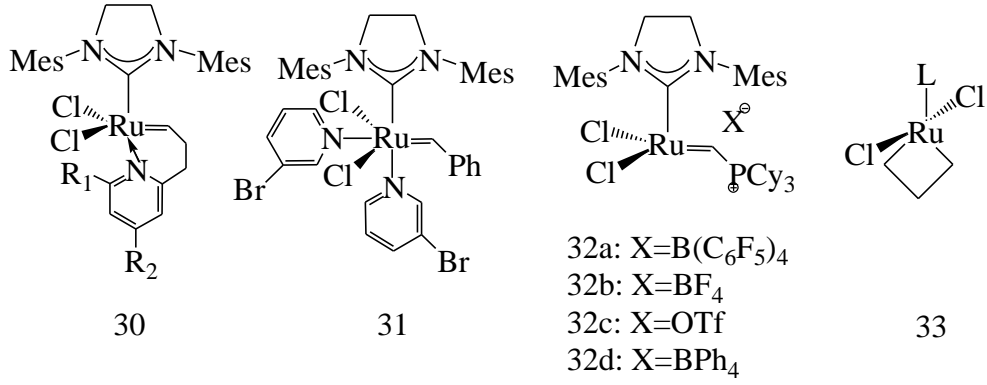
Belirli stiren eterlerin Grubbs tipi sistemler ile kararlı halkalı rutenekarben oluşturduğu ilk kez 1997’de gözlenmiştir [79]. Daha sonra izopropoksistiren ligandı içeren katalizör 24a, hava ve suya toleranslı silikajel kromatografisine kararlı olmasıyla birlikte, iyi metatez aktifliği gösterdi [80].

2000 yılında Hoveyda ve Blechert grubu, 24a’daki fosfin gruplarının bismesitil NHC ligandıyla yer değiştirdiği fosfin içermeyen katalizör 24b’yi sentezlediler. Hoveyda-Grubbs katalizörü olarak isimlendirilen bu katalizör, akrilonitril, flor içeren alkenler gibi elektron eksikliği olan alkenlerde olduğu kadar, tri-sübstitüeli alken metatezinde de yüksek aktivite göstermiştir. Hava ve neme karşı kararlılığı, kullanım kolaylığı, immobilizasyon olasılığı 24b’ye ilave avantajlar sağlamıştır. Bu katalizörde, katalizör 21’e göre başlama hızı artmıştır.



Şekil 1.21 İzopropoksistirenil–Bazlı Metatez Katalizörleri

2 metoksi sübstitüent içeren katalizör 29, Grela ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve metatez aktifliği, benzer 24b katalizörü ile karşılaştırılmıştır [81]. Aynı zamanda katalizör 25 de sentezlenmiş ve yüksek aktivite elde edilmiştir. Bu katalizör securinine sentezinde kullanılmıştır [82]. Daha sonra, yeni oldukça aktif bifenil katalizör 26, orto metoksi katalizör 27 ve binaftil katalizör 28 keşfedildi. Bu katalizörlerin ilgili 24b katalizöründen daha hızlı reaksiyon başlattığı belirlendi. Özellikle ROMP reaksiyonlarında kullanmak için Grubbs ve arkadaşları daha düşük başlatma hızına sahip fakat daha uniform polimer sentezinde yüksek aktifliğe sahip katalizör 30'u geliştirdiler [83]. Bu davranış piridin koordinasyonu ile kararlı 6 üyeli halka oluşumuyla açıklanabilir. Ancak Grubbs II (21) ile aynı aktif türlere sahiptir.



**Şekil 1.22** Rutenyum Bazlı Metatez Katalizörleri ve Reaksiyon Sırasında Oluşan Aktif Türler

2 nötral bromopiridil ligandı içeren 31 kompleksi, hızlı katalizörlerden bir tanesi olarak bilinmektedir ve katalizör başlatma hızı Grubbs II katalizöründen en az 6 kat daha fazladır [84]. Akrilonitril gibi elektron eksikliği içeren olefinlerin etkili çapraz metatezinde bu katalizör kullanılmıştır. Piers ve arkadaşları daha sonra aktivasyon için herhangi bir ligant kaybını gerektirmeyen bir seri metatez katalizörleri yayınladılar [85]. 14 elektrona sahip 32 (a-d) kompleksleri metatez reaksiyonlarındaki aktif metiliden türleri ile izoelektroniktir. Bu kompleksler aktif 14 elektronlu rutenesiklobütan 33'ün gözlendiği ilk komplekstir [86].

## 1.6 Kopolimerizasyon

Makromoleküler yapı ve elde edilen maddenin kontrol edilmesi özellikleri polimer kimyasında önemli yer tutar. Yeni bileşimli kopolimerlerin hazırlanması için yeni sentetik yöntemlerin geliştirilmesi polimer kimyasında büyük ilgi uyandırmıştır. Kopolimerizasyon oldukça önemli bir yöntemdir ve kopolimeri oluşturan bileşenlerin oranlarının ayarlanması ile polimere ait mekanik ve elektronik özelliklerin değişimi sağlanır. Halka açılımı metatez polimerizasyonu iyi tanımlanmış başlatıcı sistemin geliştirilmesiyle son zamanlarda büyük ilgi uyandırmıştır. İyi tanımlanmış başlatıcı kullanılan ROMP canlı bir süreçtir ve kontrollü yapı molekül ağırlığı, polidispersite ve uç fonksiyonele sahip iyi tanımlanmış polimerin sentezini sağlar. Kopolimer sentezi rastgele ve blok kopolimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirilebilir.

### 1.6.1 Rastgele Kopolimerizasyon

Rastgele kopolimerler monomer karışımlarının ROMP'u ile hazırlanır. Bu tip polimerizasyonda monomerlerin aktifliği özellikle son kopolimer ürünündeki her bir monomerin bileşiminde oldukça önemli rol oynar [87]. Yaşayan sistemde eğer  $M_1$ ,  $M_2$ 'den daha aktifse ve polimerizasyonun tanımlanması için devam etmesine izin verilirse, son ürün sadece orta bölümde her iki monomer birimini içeren blok kopolimerdir.

5 süstitüeli norbornenlerde, ekzo izomer genellikle endo izomerden daha reaktiftir. Farklı bir durum disiklopentadien ve maleik anhidritin Diels-Alder reaksiyonu ile elde edilen ekzo ve endo izomerlerinde görülür. Tungsten siklopentiliden kompleksi ekzo izomerlerin seçimli halka açılım metatez polimerizasyonuna neden olur. Fakat tamamen tükendiğinde, endo izomerin eklenmesi ile ilgili karbon proton sinyali gözükmeye başlar ve bu izomer daha sonra zincire yavaşça katılmaya başlar [88].

## 1.6.2 Blok Kopolimerizasyon

A-B veya A-B-A tipinde blok kopolimerlerin hazırlanması için en uygun yol monomerlerin sırasıyla eklenmesidir [89]. Canlı veya kontrollü canlı polimerizasyon teknikleri, kontrollü molekül ağırlığı ve uç grup fonksiyonlu iyi tanımlanmış polimerlerin sentezine olanak sağlar. Bu sistemlerde sonlandırma reaksiyonlarının katkısı yoktur veya önemsizdir. Polimerizasyon monomerin tümü bitene kadar ilerler, 2. monomerin ilavesi polimerizasyonun devam etmesiyle sonuçlanır. Canlı veya kontrollü canlı polimerizasyon anyonik, katyonik grup transferi, Zeigler–Natta veya radikalik mekanizmalarla ilerleyebilir [90]. İyi tanımlanmamış ilk klasik ROMP başlatıcıları, blok kopolimerlerin başlatılmasına uygun değildi. Bu alandaki büyük gelişme iyi tanımlanmış ROMP başlatıcıların gelişimi ile olmuştur. Blok kopolimerlerin ilk örnekleri, çoğu ilk geçiş metal katalizörleriyle elde edilen polar fonksiyonel gruba sahip canlı polimerlerin hazırlanmasındaki zorluklar nedeniyle, polar olmayan grupları içermektedir. Polar fonksiyonel grup içeren blok kopolimerler, pek çok fonksiyonel gruba toleranslı iyi tanımlanmış başlatıcılar kullanılarak son zamanlarda sentezlenmiştir. Monomerlerin sıralı eklenmesiyle blok kopolimerlerin oluşumunda ilk önce hangi monomerin polimerleştiği önemli değildir ve düşük polidispersiteye, arzu edilen zincir uzunluğuna sahip 2 bloklu veya çok bloklu kopolimerler kolaylıkla hazırlanır [91]. Arasına başlamanın ikinci basamaktaki ilerleme ile kıyaslandığında yavaş olması sıkıntı yaratabilir ve molekül ağırlığının genişlemesine neden olur. Fakat bu zorluklar ligantlara dikkat edilmesiyle üstesinden gelinir. Kopolimerin ikincil metatez reaksiyonları da molekül ağırlığının genişlemesine neden olabilir. Eğer her iki bileşen benzer polariteye sahipse, blok kopolimerlerde faz ayrımı gözlenmez ve DSC tek bir camsı geçiş sıcaklığı gösterir. Eğer polaritede büyük bir fark varsa bir veya daha çok teknik kullanılarak mikro faz ayrımı belirlenebilir.

Polimerler Schrock iyi tanımlanmış molibden başlatıcı kullanılarak monomerlerin sıralı eklenmesiyle elde edilmiştir [92]. Bu sistemlerin avantajı kopolimerizasyon reaksiyonlarının tanımlanmasının  $^1\text{H}$  NMR ile izlenmesidir. İlk monomer polimerleştiğinde karakteristik alkiliden rezonansları  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda görülür. İlk monomerin polimerizasyonu tamamlandıktan ve sonra ikinci monomer

eklendikten sonra, ikinci monomerin yeni ilerleme alkiliden sinyali görülür. Blok kopolimerlerin GPC analizleri düşük molekül ağırlığı dağılımı gösterir. Silikon içeren homo polimerler, blok kopolimerler ve uç fonksiyonel gruba sahip polimerler gaz geçirgenliği gibi ilginç özelliğe sahiptirler ve yarı iletkenlerde, foto iletkenlerde, lineer olmayan optik malzemelerde kullanılırlar. Düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip silikon içeren blok kopolimerler, rutenyum başlatıcıları kullanılarak norbornen türevi ve 7-ekzo norbornen türevine silikon içeren norbornen türevinin eklenmesi ile ve sıralı polimerizasyonu ile hazırlanabilir [93].

### **1.7 Katı Polimer Elektrolit Sentezi (SPE)**

Polietilen oksit (PEO) özel bir yapısı ve metal iyonları çözme kabiliyeti nedeniyle polimer elektrolit materyali olarak kullanılır. Bu arada en elektropozitif ve hafif metal olan lityum, yüksek yoğunluklu enerji depolayan aletlerin dizaynında sıklıkla kullanılır. Katı polimer elektrolitlerine dayalı PEO lityum tuzları enerji depolayan malzemelerin kombinasyonunda tercih edilir ve sıklıkla kullanılır. PEO'ye dayalı polimer iletkenliklerindeki iyonik iletkenlik  $Li^+$ 'nın taşınmasıyla yakından ilgilidir.  $Li^+$  iyonları eter oksijen atomlarıyla koordine olur. PEO'in amorf fazında oluşan iletkenlik onun kristal fazından genellikle daha yüksektir [94]. Yüksek polaritesi nedeniyle PEO'in kristalliği ortam sıcaklığında genellikle yüksektir. Oda sıcaklığında iyonik iletkenlik düşüktür. Bu da PEO'ye dayalı katı polimer elektrolitin olası uygulamasını sınırlar. Kristal polimer elektrolitin yalıtkan olduğu geleneksel görüşü, çeşitli araştırma gruplarının yeni buluşuyla değişmeye başlamıştır. Lityum tuzları ile koordine edilmiş glyme ligantlarına dayalı, kristal, küçük moleküllü elektrolitleri umut verici iyon hareketliliği ve iletkenliği gösterir.  $P(EO):Li(X=PF_6, AsF_6, SbF_6)$ ,  $P(EO)_8:NaAsF_6$ , gibi belirli kristal PEO'leri ilgili amorf fazdan daha yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir [95]. Kristalizasyon davranışları üzerine olan çalışma ile Li tuzu ile PEO arasındaki komplekslerin kristal yapısı, iyon transfer mekanizmasının anlaşılması ve ortam sıcaklığında PEO'ye dayalı katı polimer oksitlerin iletkenliğin artırılmasına yardımcı olur.

Dimetoksi etan gauze konformasyonu nedeniyle PEO, genellikle heliks konformasyonu (%70-75) ve diğerkonformasyonların bir karışımını içeren katı yapıda bulunur [96]. PEO genellikle sphrulte formunda kristallenir ve bunlar PEO helikslerinden oluşur. PEO-LiX bazlı polimer elektrolitlerinin kristalizasyon morfolojisi ile ilgili bilgi, kristalizasyon sırasındaki iletkenlik değışiminin yorumlanmasına yardımcı olur. Polarize mikroskop gözlemleri ile kristalizasyon olayının PEO-Li tuz kompleksinin elektriksel özelliğine etkisinin araştırılmasında, genellikle kullanılan iyonik iletkenliğinin morfolojik değışimlerle direk ilişkili olduğu araştırmalarla gösterilmiştir [97]. Bilgisayar simülasyonu ve saçılma deneyleri kombinasyonu, polimer elektrolitlerinin etki mekanizmasının anlaşılmasında kullanılabilir. Müller-Plathe ve arkadaşları, Li<sup>+</sup> iyonu ile polimerdeki ev sahibi PEO'in eter oksijenleri arasındaki güçlü ya da kolombik etkileşimlerinin etkisinin moleküler simülasyonunu araştırdı. Sonuçlar tuz eklenmesinin O-C-C-O dihidral açılarının gauche popilasyonunu artırdığını ve konformasyon geğış dinamiklerinin azaltıldığını gösterdi. Frech ve Huang Raman spektroskopisiyle polimerdeki CH<sub>2</sub> sallama titreşimlerini araştırdı [98]. O-C-C-O dihidral açılarının, tuz eklenmesiyle gauch popilasyonu artırıldığında benzer etkiler gözlediler. PEO'nun PEO-LiX (X=I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI, BETI) sistemlerindeki hareketliliğı, quasi-elastik nötron saçılması Qens kullanılarak incelendi [99]. Bu sistemlerde tuz eklendiğinde, Li<sup>+</sup> iyonlarının eter oksijen atomları koordinasyonu ile PEO'in segmental hareketliliğı azalır. LiClO<sub>4</sub> katkılı PEO sisteminde tuz konsantrasyonu düşürüldüğünde saf PEO'nun kristal fazı baskın kristal faz olabilir. Li<sup>+</sup> iyonları ve eter oksijen atomları arasındaki kuvvetli etkileşim nedeniyle PEO'yı şekillendirme, büyüme hızında azalmalar gözlenebilir, yavaş şekillendirici büyüme hızları tuzun eklenmesi çekirdeklenme merkezinin artış yoluyla kristalizasyon işlemini gerçekleştirebilir. Bunun yanında tuzun eklenmesi iyon ve PEO polimer zincirleri arasındaki kuvvetli etkileşimler nedeniyle kristalizasyon davranışını engeller ve bu da büyüme için gerekli polimer zincir hareketliliğini azaltır. PEO'nun kristalizasyon kinetiğinin, Li tuzu katılmasıyla yavaşladığı bazı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir [100].

4C markette (bilgisayar, cep telefonları, video kamera, kablosuz araçlar) ve elektrikli araçlarda kullanılan lityum pilleri,



- 1) Güvenlik düzeyinin artırılması (yanma, toksitise)
- 2) Pek çok bileşenin tekrar kullanılabilmesini sağlayan akıllı batarya dönüşümüne ihtiyaç duyar.
- 3) Günümüzde lityum iyon pillerinde en iyi performansı gösteren tuz  $\text{LiPF}_6$  (Lityum florofosfat)'dır.

İkincisi bir koordine veya dipolar bağ içeren  $\text{LiXF}_n$  tuzlarıdır. Bu bağın oluşumundan sonra, bütün X–F bağları fark edilemez, fakat koordine bağ anyonun kimyasal olarak zayıflamasına neden olur.  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  içeren bu grup anyonlar  $\text{XF}_{n-1}$  Lewis asidinin içinde orantısız şekilde dağılır [101]. Bu ilgili lityum tuzları arasında en uygun olanı  $\text{LiPF}_6$ 'dır. Gerçekte  $\text{LiBF}_4$  daha düşük elektrolit iletkenliğine neden olur.  $\text{LiAsF}_6$ 'nın kanserojen olduğuna dair şüphe vardır.  $\text{LiSbF}_6$ 'nın sınırlı kararlılığı vardır. Buna ilave olarak, son yıllardaki raporlara göre,  $\text{LiPF}_6$ 'nın termal kararlılığı oldukça sınırlıdır, ( $50^\circ\text{C}$  ve çözeltilerde yaklaşık  $80^\circ\text{C}$ ) bu da tehlikeli degradasyon ürünlerinin oluşumuna neden olur [102]. Bu termal kararlılık, pilin ısınmasından kaçınılması oldukça zor ve maliyetli olması nedeniyle hayati önem taşır. Geri dönüşüm  $\text{LiPF}_6$ 'nın yeniden kullanılmasına izin vermez. Önceki tuzlara alternatif olarak lityum bis(diokzalata borat) ( $\text{LiBOB}$ ) en ünlülerindendir. Sentezi maliyetli değildir ve lityum grafiti üzerinde iyi iletkenlik sağlar, fakat aprotik karbonat çözeltilerdeki çözünürlüğü sınırlıdır ve bu da elektrolitlerdeki oldukça düşük tuz konsantrasyonuna sebep olur. Florometilsülfonilmetan  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  ve lityum bistriflorosülfonilamid  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  ( $\text{LiTFSI}$ ) termal ve kimyasal; ve elektrokimyasal olarak kararlı tuzlardır. Önceki tuzların içinde olduğu gibi ( $\text{LiXF}_n$ ) ilgili anyonlar süper asitlerin konjuge bazlarıdır. Birincisi sıvı ve polimer elektrolit içinde düşük iletkenliğe neden olurken, molekül ağırlığı 400'den fazla olan ikincisi polimer elektrolitlerde yüksek iletkenlik sağlar.  $\text{LiTFSI}$  PEO'e dayalı elektrolitlerde yüksek iletkenlik gösterir [103]. Oldukça sert anyon olan TFSI elektrik yükünün yüksek delokalizasyonuna yarar. Bu sonuç ab initio hesaplamalarından çıkarılmıştır ve konformasyonel analizler, azot atomu çevresindeki rotasyon için hesaplanan toplam enerjinin oldukça düşük olduğunu göstermiştir [104]. Negatif yükün yüksek delokalizasyonu, anyonun yüksek esnekliğine ilaveten yüksek iletkenliğe yol açan susuz ortamda iyon çifti ayrışmasının sonucudur. Diğer bir önemi, TFSI anyonunun oldukça yüksek sertliği ile uyumlu olan yüksek oksidatif kararlılığıdır [105]. Katyonik

transfer sayısı pek çok lityum tuzundan daha düşüktür. Bu, anyon büyüklüğüne rağmen, PEO bazlı polimerlerde düşük katyonik transfer sayısına lityum methidin sebep olmasıyla açıklanabilir [106].

Lityum pillerindeki gelişme son 20 yılda taşınabilir telekomünikasyon cihazları, bilgisayarlar hibrit elektrikli araçlardaki artış nedeniyle önem kazandı. Elektrolitteki sızıntı olmaması, yüksek enerji yoğunluğu, esnek yapı gibi avantajlar lityum polimer pillerinin geliştirilmesinde pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir [107].

Polimer elektroliti 3 farklı şekilde hazırlanır:

- 1) Kuru katı polimer elektrolit
- 2) Jel polimer elektrolit
- 3) Kompozit polimer elektrolit

Kuru katı polimer elektrolitte, polimerin kendisi lityum tuzuyla birlikte katı solvent olarak kullanılabilir ve herhangi bir organik sıvı içermez. Ancak bu kuru polimer elektrolit sistemleri, (PEO-LiX) çok düşük iyonik iletkenlik sağlamaktadır. İlimli sıcaklıklarda  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ 'de iletkenlik gösterir [108]. PEO-LiX matriksin operasyon sınırlarını ortam sıcaklığını düşürmek için pek çok araştırma yapılmıştır. En yaygın yaklaşım halkalı karbonik asit esterleri ve zincir yapılı esterlerin (propilen karbonat, dimetil karbonat, dietil karbonat vb.) düşük molekül ağırlıklı sıvı plastiklerine eklenmesidir. PEO ilk ve en fazla çalışılan sistemdir. PEO sistemli iyonik iletkenlik 1973 yılında Fenton ve arkadaşları tarafından keşfedilmesine rağmen, 1980'lerin başlarından itibaren teknolojik önemi artmıştır. Fakat bu elektrolitler oldukça düşük iyonik iletkenlik gösterir. Diğer bir taraftan poliakrilonitrile dayalı elektrolitler ılımlı koşullarda  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  iyonik iletkenlik gösterir [109]. Iijima, Appetecchi, Feuilledé, Zhou ve arkadaşları lityum pilleri için olası elektrolitlerde polimetilmetakrilatın (PMMA) ev sahibi grup olarak kullanabileceği göstermiştir. Fakat plastik haline getirilmiş PMMA'nın zayıf mekanik kuvveti, bu elektrolitlerin pratik kullanımını sınırlandırmıştır. Çalışmalar polivinil klorüre (PVC) dayanan elektrolitlerde yapılmıştır. Bu elektrolitler düşük iyonik iletkenlik ve lityum metal anot için uygundur. PMMA'nın düşük mekanik kuvvetini geliştirmek için PVC ile karışımı

kullanılmıştır. PCV'nin eklenmesiyle de PMMA elektrolitlerin mekanik özellikleri artmasına rağmen, lityum pillerinde ılımlı koşullarda pratik olarak kullanışlı olmamıştır [110]. Son zamanlarda poli (viniliden florür-hekzafloropropilen) (PVdF-HFP) (88:12) pek çok araştırmacı tarafından ilgi uyandırmıştır. HFP'nin amorf fazını içeren bu kopolimer büyük miktar sıvı elektrolitin tutulmasına yardımcı olur ve PVdF kristal fazı polimer matriksinde mekanik destekleyici olarak rol alır [111]. Polimer elektrolitlerin morfolojik ve elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için uygun yollardan bir tanesi de seramik dolgu maddesi eklenmesidir. Elektriksel nötral seramik katkı malzemeler olduğu kadar, oldukça iletken seramik katkı malzemeler (zeolitler, iyonitler) yaygın olarak araştırılmıştır. Seramik katkı malzemelerinin eklenmesi polimerin iletkenliğini ve lityum elektrot ile etkileşen ara yüzeyin özelliklerini artırır. İyoniklikteki bu artış, polimer zincirlerinin amorf derecesinin artırılması ve kristal özelliklerin azaltılması ile açıklanır. Genellikle polimer matriksinde kullanılan seramik katkı malzemeleri iki katogoride sınıflandırılır: aktif ve pasif.  $\text{Li}_2\text{N}$ ,  $\text{LiAl}_2\text{O}_3$  gibi aktif komponent malzemeler iletkenlikte yer alırken,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  gibi inaktif malzemeler lityum taşıma işleminde yer almazlar. Aktif ve pasif bileşenler arasındaki katkı seçimi isteğe bağlı olarak değişebilir. Weston ve Steele, PEO sisteminde inert doplama malzemesi  $\alpha$ -alümina'nın etkisini ilk kez göstermiştir. İnert parçacıkların polimer kompozit sistemine ilavesi, mekanik kuvvet ve iyonik iletkenliği önemli ölçüde artırır. Ayrıca iyonik iletkenlik çalışmalarında alüminyum katkı maddelerinin entropisindeki değişim, PEO sistemlerinde rapor edilmiştir. PEO'in iyonik iletkenliğinde, kristal yapı önemli rol oynar ve PEO, Wiczorek ve arkadaşları tarafından seramik katkı malzemelerinin ilave edilmesi ile modifiye edilmiştir [112].

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Teknikler

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

Sentezlenen monomerlerin <sup>1</sup>H NMR analizleri CDCl<sub>3</sub> çözücüsü kullanılarak, sentezlenen polimerlerin <sup>1</sup>H NMR analizleri DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü kullanılarak Spectro-spin Avance DPX-400 marka NMR cihazında yapılmıştır.

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

Sentezlenen polimerlerin <sup>13</sup>C NMR analizleri DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü kullanılarak Spectro-spin Avance DPX-400 marka NMR cihazında yapılmıştır.

#### 2.1.3 DSC Analizi

Sentezlenen polimerlerin DSC analizleri Perkin Elmer Pyris 1 DSC'de, N<sub>2</sub> gazı ortamında, (10-300°C) sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır.

#### 2.1.4 GPC Analizi

Sentezlenen polimerlerin GPC analizleri DMF çözücüsü kullanılarak Agilent 1100 GPC cihazında yapılmıştır.

### **2.1.5 Elementel Analiz**

Monomerlerin ve katalizörün element analizi, Elementer Varie Micro Cube marka cihazla yapılmıştır.

### **2.1.6 SEM Analizleri**

5 nm kalınlığında altın-palladyum ile kaplanan film haline getirilmiş polimer elektrolitlerin SEM analizleri Fei Quanta 400F SEM cihazı ile yapılmıştır.

### **2.1.7 İletkenlik Ölçümleri**

Polimerlerin iletkenlik ölçümleri 4-problu ENTEK marka iletkenlik ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

## **2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Maleik anhidrit (%99), furan (%99), 4-floroanilin (%99), 4-kloroanilin (%98), 4-bromoanilin (%97), 4-iyodoanilin (%98), mangan (II) asetat (%98), trietilamin (%99.5), etilvinil eter (%99), Grubbs I (%98.5) katalizörü, aseton (%99.8), metanol (%99.9), diklorometan (%99), N-N, Dimetilformamid (DMF) (%99.9), N-metilmaleimid (%97), N-fenilmaleimid (%97), toluen (%99.9), Sigma Aldrich firmasından, hekzan (%95), eter (%95), asetik anhidrit (%98.5), pentan (%95), Merck firmasından, piridin (%99.5) Riedel-de Haen firmasından temin edildi. Sigma Aldrich firmasından temin edilen diklorometan (%99) üzerine fosforpentoksit eklendi ve damıtıldı. Saflaştırılan çözücü azot atmosferinde saklandı.

## 2.3 Yöntem

### 2.3.1 Monomer Sentezleri

#### 2.3.1.1 Ekzo-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksianhidrit (Ekzo-ONDA)

Üç boyunlu balonda, toz haline getirilen 0.1 mol (9.81g) maleik anhidrit 60 ml eterde çözüldü. Üzerine 0.11 mol (8ml) furan eklendi. Tepkime azot atmosferinde gerçekleştirildi ve tepkime karışımı geri soğutucuda 48 saat karıştırıldı. 48 saat'in sonunda üç boyunlu balon içindeki karışım filtre edildi. Filtrasyon 15 ml eterle yıkandı. Filtrasyon sonunda ekzo-ONDA behere alınıp vakum etüvde kurutuldu. Verim: 11.5g (%86)

#### 2.3.1.2 Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (FPhONDI)

Üç boyunlu balonda 10 mmol (1.66g) ekzo-ONDA ve 10 mmol 4-floroanilin (0.96ml) 30 ml asetonda çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Oluşan beyaz çökeleğin üzerine 0.1g mangan asetat ( $Mn(Ac)_2$ ), 7 ml trietilamin ( $Et_3N$ ) ve 60 ml asetik anhidrit ( $Ac_2O$ ) eklendi. Karışım  $60^\circ C$ 'ye kadar ısıtıldı ve  $60^\circ C$ 'de 2 saat süre ile karıştırıldı. 2 saatin sonunda karışım soğutuldu ve 50 ml'deki buzlu suya döküldü. Çöken katı kristaller karışımdan süzülerek ayrıldı. Ayrılan kristaller 35 ml metanolden tekrar kristallendirildi. Oluşan kristallere bu saflaştırma işlemi üç kez daha uygulandı. Elde edilen FPhONDI monomeri behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 2.28g (%88)

### **2.3.1.3 Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (CIPhONDI)**

Üç boyunlu balonda 10 mmol (1.66g) ekzo-ONDA ve 10 mmol 4-kloroanilin (1.28g) 30 ml asetonda çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Oluşan beyaz çökeleğin üzerine 0.1g mangan asetat ( $Mn(Ac)_2$ ), 7 ml trietilamin ( $Et_3N$ ) ve 60 ml asetik anhidrit ( $Ac_2O$ ) eklendi. Karışım  $60^\circ C$ 'ye kadar ısıtıldı ve  $60^\circ C$ 'de 2 saat süre ile karıştırıldı. 2 saatin sonunda karışım soğutuldu ve 50 ml'deki buzlu suya döküldü. Çöken katı kristaller karışımdan süzülerek ayrıldı. Ayrılan kristaller 35 ml metanolden tekrar kristallendirildi. Oluşan kristallere bu saflaştırma işlemi üç kez daha uygulandı. Elde edilen CIPhONDI monomeri behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 2.03g (%74)

### **2.3.1.4 Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (BrPhONDI)**

Üç boyunlu balonda 10 mmol (1.66g) ekzo-ONDA ve 10 mmol 4-bromoanilin (1.72g) 30 ml asetonda çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Oluşan beyaz çökeleğin üzerine 0.1g mangan asetat ( $Mn(Ac)_2$ ), 7 ml trietilamin ( $Et_3N$ ) ve 60 ml asetik anhidrit ( $Ac_2O$ ) eklendi. Karışım  $60^\circ C$ 'ye kadar ısıtıldı ve  $60^\circ C$ 'de 2 saat süre ile karıştırıldı. 2 saatin sonunda karışım soğutuldu ve 50 ml'deki buzlu suya döküldü. Çöken katı kristaller karışımdan süzülerek ayrıldı. Ayrılan kristaller 35 ml metanolden tekrar kristallendirildi. Oluşan kristallere bu saflaştırma işlemi üç kez daha uygulandı. Elde edilen BrPhONDI monomeri behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 3.04g (%95)

### **2.3.1.5 Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (IPhONDI)**

Üç boyunlu balonda 10 mmol (1.66g) ekzo-ONDA ve 10 mmol 4-iyodoanilin (2.19g) 30 ml asetonda çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Oluşan beyaz çökeleğin üzerine 0.1g mangan asetat ( $Mn(Ac)_2$ ), 7 ml trietilamin ( $Et_3N$ ) ve 60 ml asetik anhidrit ( $Ac_2O$ ) eklendi. Karışım  $60^\circ C$ 'ye kadar ısıtıldı ve  $60^\circ C$ 'de 2 saat süre ile karıştırıldı. 2 saatin sonunda karışım soğutuldu ve 50 ml'deki buzlu suya döküldü. Çöken katı kristaller karışımdan süzülerek ayrıldı. Ayrılan kristaller 35 ml metanolden tekrar kristallendirildi. Oluşan kristallere bu saflaştırma işlemi üç kez daha uygulandı. Elde edilen IPhONDI monomeri behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 2.16g (%59)

### **2.3.1.6 Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (MeONDI)**

Üç boyunlu balonda 37.5 mmol (4.3g) N-metilmaleimid ve 240 mmol furan (17.6ml) 62.5 ml toluende çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 15 saat karıştırıldı ve evaporatörde çözücüsü uçuruldu, beyaz kristaller oluştu. Oluşan kristaller dietil eterde yıkandı ve tekrar kristallendirildi. Oluşan kristallere bu saflaştırma işlemi üç kez daha uygulandı. Elde edilen MeONDI monomeri behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 4.90g (%73)

### **2.3.1.7 Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (PhONDI)**

Üç boyunlu balonda 20 mmol (3.46g) N-fenilmaleimid ve 200 mmol furan (14.5ml) 62.5 ml toluende çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 15 saat karıştırıldı ve evaporatörde çözücüsü uçuruldu, beyaz kristaller oluştu. Oluşan kristaller dietil eterde yıkandı ve tekrar kristallendirildi. Oluşan kristallere bu saflaştırma işlemi üç kez daha uygulandı. Elde edilen PhONDI monomeri behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 4.38g (%91)



### 2.3.2 Benzil(trisikloheksilfosfin)bispiridindiklororutenyum

#### [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizör Sentezi

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabına 0.25 mmol [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü ve 25 mmol (2ml) piridin konulup, 10 dk karıştırıldı. 10 dakikanın sonunda yeşil renk oluşumu gözlemlendi. Yeşil renk oluşunca, 15 ml pentan eklenip çökelek oluşumu sağlandı. Elde edilen çökelek bir gece boyu -25°C'de bekletildi. Gece boyunca bekletilen çökelek 5 ml pentanla yıkandı. Bu yıkama işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen katalizör 800 bar ve 40 °C'de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.157g (%90)

### 2.3.3 Homopolimer Sentezleri

#### 2.3.3.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid)

##### (PFPhONDI)

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.530g) ekzo-N-4-florofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid 7 ml saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (1x10<sup>-2</sup> mmol, 0.007g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. 3 saatin sonunda reaksiyon kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 ml heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Süzülen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp heksanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PFPhONDI polimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C'de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.40g (%76)

### **2.3.3.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PCIPhONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.563g) ekzo-N-4-klorofenil-7-oksano-  
bornen-5,6-dikarboksimid 7 ml saf diklorometanda özöldü. Azot geçişi sağlanan  
başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh]  
katalizörü (1x10<sup>-2</sup> mmol, 0.007g) 1 ml saf diklorometanda çözöldükten sonra reaksiyon  
kabına ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. 3 saatin sonunda reaksiyon kabına 6 damla  
etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde  
edilen polimer 70 ml heksana mikropipetle damlatılarak çöktüröldü. öktürme işleminden  
sonra polimerler süzöldü. Süzölen polimerler tekrar diklorometanda özölüp heksanla  
öktüröldü ve süzöldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler  
sonucunda elde edilen PCIPhONDI polimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum  
etövide kurutuldu. Verim: 0.45g (%80)

### **2.3.3.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.652g) ekzo-N-4-bromofenil-7-oksano-  
bornen-5,6-dikarboksimid 7 ml saf diklorometanda özöldü. Azot geçişi sağlanan  
başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh]  
katalizörü (1x10<sup>-2</sup> mmol, 0.007g) 1 ml saf diklorometanda çözöldükten sonra reaksiyon  
kabına ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. 3 saatin sonunda reaksiyon kabına 6 damla  
etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde  
edilen polimer 70 ml heksana mikropipetle damlatılarak çöktüröldü. öktürme işleminden  
sonra polimerler süzöldü. Süzölen polimerler tekrar diklorometanda özölüp heksanla  
öktüröldü ve süzöldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler  
sonucunda elde edilen polimerler behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum etövide  
kurutuldu. Verim: 0.47g (%72)

#### **2.3.3.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PIPhONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.746g) ekzo-N-4-iyodofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid 7 ml saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü ( $1 \times 10^{-2}$  mmol, 0.007g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. 3 saatin sonunda reaksiyon kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 ml heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Süzülen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp heksanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PIPhONDI polimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C'de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.51g (%68)

#### **2.3.3.5 Poli (Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.358g) ekzo-N-metil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid 7 ml saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü ( $1 \times 10^{-2}$  mmol, 0.007g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda reaksiyon kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 ml heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Süzülen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp heksanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PMeONDI polimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C'de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.30g (%84)

### **2.3.3.6 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.46g) ekzo-N-fenil-7-oksano-  
bornen-5,6-dikarboksimid 7 mL saf diklorometanda özöldü. Azot geçişi  
sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde  
[(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü ( $1 \times 10^{-2}$  mmol, 0.007g) 1 ml saf  
diklorometanda çözöldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 24 saat  
karıştırıldı. 3 saatin sonunda polimer kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat  
karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 ml heksana  
mikropipetle damlatılarak çöktüröldü. öktürme işleminde sonra polimerler  
süzöldü. Süzölen polimerler tekrar diklorometanda özölüp heksanla çöktüröldü ve  
süzöldü. Bu saflaştırma işleminde 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde  
edilen PPhONDI polimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum etüvde  
kurutuldu. Verim: 0.42g (%91)

### **2.3.4 Blok Kopolimer Sentezleri**

#### **2.3.4.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko- Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI- ko-PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.530g) FPhONDI monomeri 7 ml  
saf diklorometanda özöldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer  
oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü ( $2 \times 10^{-2}$  mmol,  
0.014g) 1 ml saf diklorometanda çözöldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve  
1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda reaksiyon kabına 2 mmol (0.358g) MeONDI  
monomeri ilave edildi ve 2 saat daha karıştırıldı. 3 saatin sonunda reaksiyon kabına 6  
damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı.  
Elde edilen kopolimer 70 ml heksana mikropipetle damlatılarak çöktüröldü.  
öktürme işleminde sonra polimer süzöldü. Süzölen kopolimer tekrar  
diklorometanda özölüp heksanla çöktüröldü ve süzöldü. Bu saflaştırma işleminde 4 kez

daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PFPhONDI–ko–PMeONDI blok kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.71g (%80)

#### **2.3.4.2 Poli (Ekzo–N–4–Klorofenil–7–Oksanorbornen–5,6–Dikarboksimid–ko–Ekzo–N–Metil–7–Oksanorbornen–5,6–Dikarboksimid) (PCIPhONDI–ko–PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.563g) CIPhONDI monomeri 7 mL saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (2x10<sup>-2</sup> mmol 0.014g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda reaksiyon kabına 2 mmol (0.358 g) MeONDI monomeri ilave edildi ve 2 saat daha karıştırıldı. 3 saatin sonunda polimer kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen kopolimer 70 ml hekzana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimer süzüldü. Süzülen kopolimer tekrar diklorometanda çözülüp hekzanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PCIPhONDI–ko–PMeONDI blok kopolimer behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.70g (%76)

#### **2.3.4.3 Poli (Ekzo–N–4–Bromofenil–7–Oksanorbornen–5,6–Dikarboksimid–ko–Ekzo–N–Metil–7–Oksanorbornen–5,6–Dikarboksimid) (PBrPhONDI–ko–PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.652g) BrPhONDI monomeri 7 ml saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (2x10<sup>-2</sup> mmol 0.014g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda reaksiyon kabına 2 mmol (0.358g) MeONDI

monomeri ilave edildi ve 2 saat daha karıştırıldı. 3 saatin sonunda reaksiyon kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen kopolimer 70 ml hekzana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra kopolimerler süzüldü. Süzülen kopolimer tekrar diklorometanda çözülüp hekzanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PBrPhONDI-ko-PMeONDI kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C'de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.80g (%79)

#### **2.3.4.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PIPhONDI-ko-PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.746g) IPhONDI monomeri 7 ml saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü ( $2 \times 10^{-2}$  mmol 0.014g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda reaksiyon kabına 2 mmol (0.358g) MeONDI monomeri ilave edildi ve 2 saat daha karıştırıldı. 3 saatin sonunda polimer kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen kopolimer 70 ml hekzana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra kopolimer süzüldü. Süzülen kopolimer tekrar diklorometanda çözülüp hekzanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PIPhONDI-ko-PMeONDI blok kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C'de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.62g (%56)

### **2.3.4.5 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.46g) PhONDI monomeri 7 ml saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (2x10<sup>-2</sup> mmol 0.014g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 1 saat karıştırdı. 1 saatin sonunda reaksiyon kabına 2 mmol (0.358g) MeONDI monomeri ilave edildi ve 2 saat daha karıştırdı. 3 saatin sonunda reaksiyon kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırdı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen kopolimer 70 ml heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. öktürme işleminden sonra kopolimer süzüldü. Süzölen kopolimer tekrar diklorometanda özölüp heksanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PPhONDI-ko-PMeONDI blok kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.66g (%81)

### **2.3.5 Rastgele Kopolimer Sentezleri**

#### **2.3.5.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.530g) FPhONDI ve 2 mmol (0.358g) MeONDI monomerleri 7 ml saf diklorometanda çözüldü ve 1 saat karıştırdı. 1 saatin sonunda azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (2x10<sup>-2</sup> mmol 0.014g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 3 saat karıştırdı. 3 saatin sonunda reaksiyon kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırdı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen rastgele kopolimer 70 ml heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. öktürme

işleminde sonra kopolimer süzöldü. Süzölen kopolimer tekrar diklorometanda çözüldü heksanla çöktüröldü ve süzöldü. Bu saflaştırma işlemleri 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PFPhONDI-ko-PMeONDI rastgele kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum etövide kurutuldu. Verim: 0.67g (%76)

### **2.3.5.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PClPhONDI-ko-PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.563g) ClPhONDI ve 2 mmol (0.358g) MeONDI monomerleri 7 ml saf diklorometanda çözüldü ve 1 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. 1 saatin sonunda azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (2x10<sup>-2</sup> mmol 0.014g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. 3 saatin sonunda polimer kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen rastgele kopolimer 70 ml heksana mikropipetle damlatılarak çöktüröldü. Çöktürme işleminde sonra kopolimer süzöldü. Süzölen kopolimer tekrar diklorometanda çözüldü heksanla çöktüröldü ve süzöldü. Bu saflaştırma işlemleri 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen ClPhONDI-ko-PMeONDI rastgele kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum etövide kurutuldu. Verim: 0.66g (%72)

### **2.3.5.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI-ko-PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında 2 mmol (0.652g) BrPhONDI ve 2 mmol (0.358g) MeONDI monomerleri 7 ml saf diklorometanda çözüldü ve 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer



oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (2x10<sup>-2</sup> mmol 0.014g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. 3 saatin sonunda reaksiyon kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen rastgele kopolimer 70 ml hekzana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra kopolimerler süzüldü. Süzülen kopolimer tekrar diklorometanda çözülüp hekzanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PBrPhONDI-ko-PMeONDI rastgele kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C'de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.75g (%75)

#### **2.3.5.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PIPhONDI-ko-PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında 2 mmol (0.746g) IPhONDI ve 2 mmol (0.358g) MeONDI monomerleri 7 ml saf diklorometanda çözüldü ve 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (2x10<sup>-2</sup> mmol 0.014g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. 3 saatin sonunda polimer kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen rastgele kopolimeri 70 ml hekzana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimer süzüldü. Süzülen kopolimer tekrar diklorometanda çözülüp hekzanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PIPhONDI-ko-PMeONDI rastgele kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C'de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.60g (%55)

### **2.3.5.5 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI)**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 2 mmol (0.46g) PhONDI ve 2 mmol (0.358g) MeONDI monomerleri 7 ml saf diklorometanda çözüldü ve 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (2x10<sup>-2</sup> mmol 0.014 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. 3 saatin sonunda polimer kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen rastgele kopolimer 70 ml hekzana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. öktürme işleminden sonra polimer süzüldü. Süzölen kopolimer tekrar diklorometanda özölüp hekzanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PPhONDI-ko-PMeONDI rastgele kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum etüvde kurutuldu. Verim: 0.65g (%80)

### **2.3.6 Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (CIPhONDI) ve Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (MeONDI) Monomerlerinin Yüzdalik Kopolimerizasyonları**

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında CIPhONDI monomerinin mol oranı %20 olacak şekilde ayarlandı ve 7 ml saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü (1x10<sup>-2</sup>mmol 0.007g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra reaksiyon kabına ilave edildi ve 15 dakika karıştırıldı. 15 dakikanın sonunda polimer kabına 6 damla etilvinil eter damlatılarak 10 dakika karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. PCIPhONDI-ko-PMeONDI kopolimeri sentezlendi. Elde edilen kopolimer 70 ml hekzana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. öktürme işleminden sonra polimer süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 1 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen PCIPhONDI-ko-PMeONDI kopolimeri behere alınıp 800 bar ve 40 °C’de vakum

etüvde kurutuldu. Aynı işlemler ClPhONDI monomer mol oranları %40, %60, %80 olacak şekilde tekrarlandı. Verim: 0.30g (%75)

### **2.3.7 Blok Kopolimerlerine Dayalı Katı Polimer Elektrolit Sentezi (SPE)**

Reaksiyon kabında 0.1g alınan blok kopolimerler (PFPhONDI-ko-PMeONDI, PClPhONDI-ko-PMeONDI, PBrPhONDI-ko-PMeONDI, PIPhONDI-ko-PMeONDI, PPhONDI-ko-PMeONDI) N,N-DMF'de çözüldü ve her bir blok kopolimere Lityum Tetrafloraborat (LiBF<sub>4</sub>) tuzu ağırlıkça %5, %10, %20, %40 oranında olacak şekilde ayarlanarak eklendi. Magnetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı ve teflon yüzeye döküldü. Çözücüsü vakum etüv altında yavaşça uçurularak film haline getirildi.

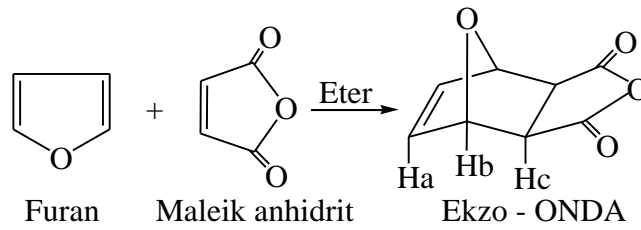
### **2.3.8 Rastgele Kopolimerlerine Dayalı Katı Polimer Elektrolit Sentezi (SPE)**

Reaksiyon kabında 0.1g alınan rastgele kopolimerleri (PFPhONDI-ko-PMeONDI, PClPhONDI-ko-PMeONDI) N,N-DMF'de çözüldü ve her bir rastgele kopolimere Lityum Tetrafloraborat (LiBF<sub>4</sub>) tuzu %5, %10, %20, %40 oranında olacak şekilde ayarlanarak eklendi. Magnetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı ve teflon yüzeye döküldü. Çözücüsü vakum etüv altında yavaşça uçurularak film haline getirildi.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3.1 Ekzo-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksianhidrit (Ekzo-ONDA)

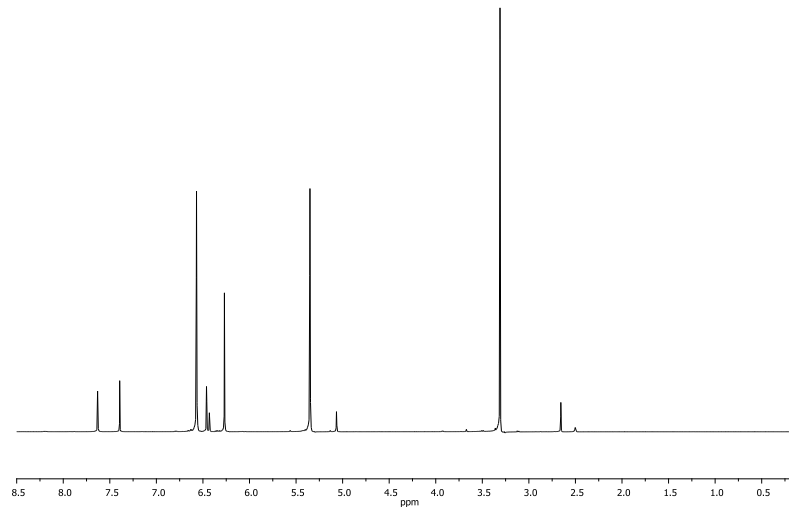
Literatürdeki yöntemlere göre, eterde çözülen maleik anhidritin furan ile reaksiyonuyla %90 verimle ekzo-ONDA elde edildi. Ekzo-ONDA sentez yöntemi Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Elde edilen ekzo-ONDA  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.2a) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.2b) ile karakterize edildi.



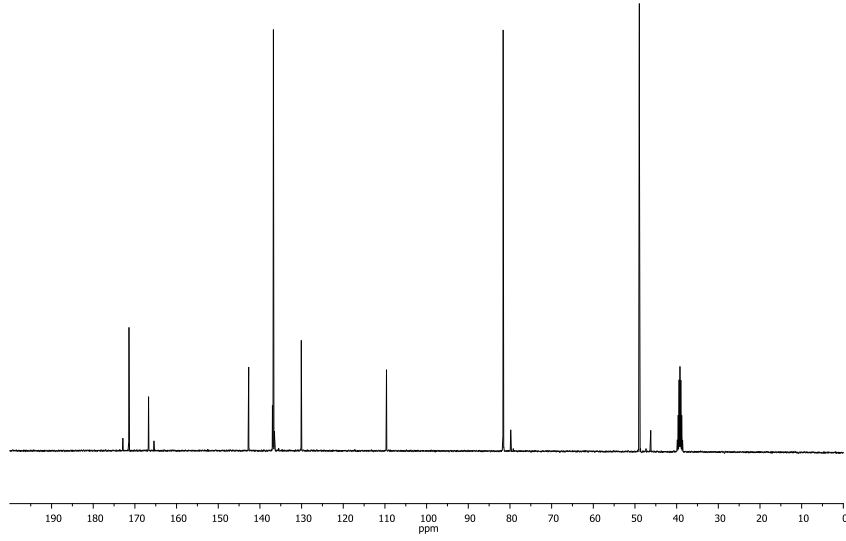
Şekil 3.1 Ekzo-ONDA Sentezi

$^1\text{H}$  NMR: 6.57 (s, 2H, Ha), 5.36 (s, 2H, Hb), 3.31 (s, 2H, Hc).

$^{13}\text{C}$  NMR: 171.42, 136.76, 79.81, 49.10.



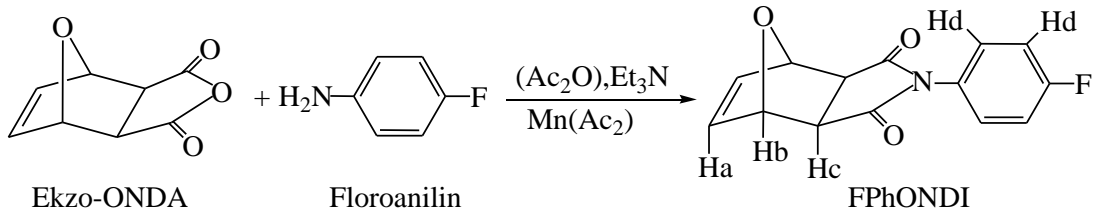
Şekil 3.2a Ekzo-ONDA’ye Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



**Şekil 3.2b** Ekzo-ONDA'ye Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

### 3.2 Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (FPhONDI) Sentezi

Ekzo-ONDA, 4-floroanilin katılması ile ekzo-N-4-florofenil-7-oksano-5,6-dikarboksimid (FPhONDI) monomeri tek basamakta %88 verimle sentezlendi. FPhONDI monomerinin sentezi Şekil 3.3'de verilmiştir. Elde edilen FPhONDI monomerinin  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.4) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.5) analizleri yapılmıştır. Sentezlenen monomere ait  $^1\text{H}$  NMR'da belirlenen hidrojen türleri ve pik değerleri listelendi. Monomere ait olefinik hidrojen sinyalleri 6.57 ppm'de gözlenmiştir. Fenil grubuna ait hidrojen pikleri 7.27 ve 7.15 ppm'de gözlenmiştir.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR sonuçları sentezlenen monomer için öngörülen yapıyı doğrulamaktadır.



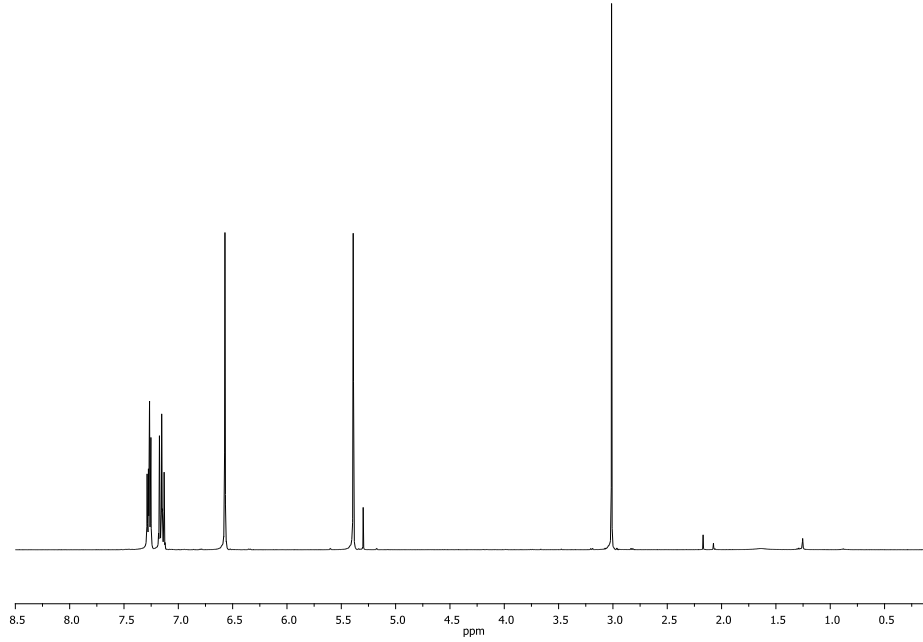
**Şekil 3.3** FPhONDI Monomer Sentezi

## Element analiz sonuçları

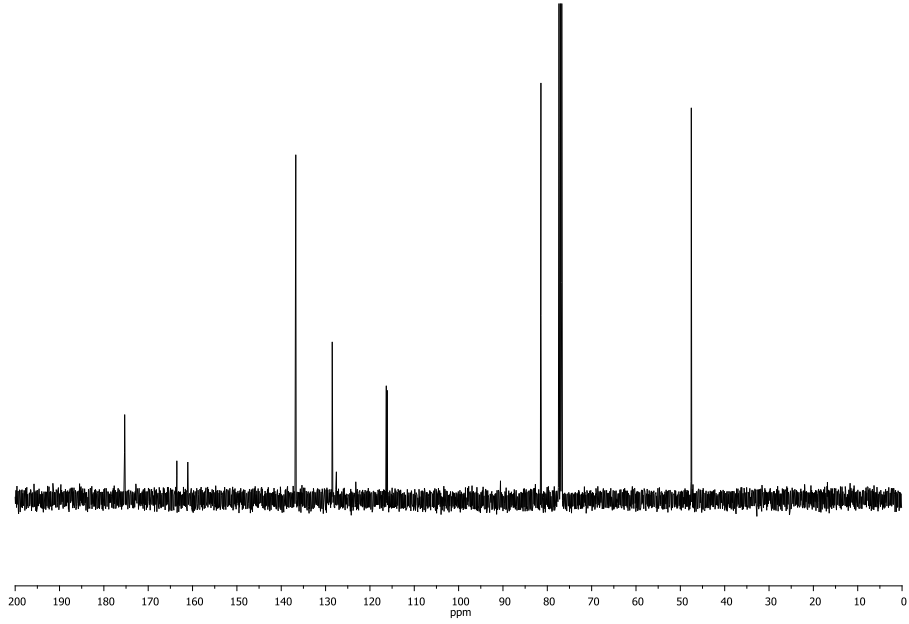
**Deneysel (% Hesaplanan):** C= 64.55 (64.92), H= 3.90 (3.89), N= 5.46 (5.41).

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.27 (m, 2H, Hd), 7.15 (m, 2H, Hd), 6.57 (s, 2H, Ha), 5.39 (s, 2H, Hb), 3.01(s, 2H, Hc).

**<sup>13</sup>C NMR:** 175.43, 163.46, 161.12, 136.72, 128.41, 127.52, 116.22, 81.44, 47.53.



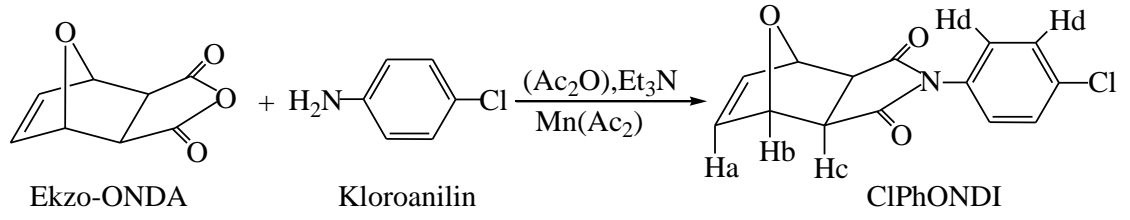
**Şekil 3.4** FPhONDI Monomerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Şekil 3.5 FPhONDI Monomerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

### 3.3 Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (CIPhONDI) Sentezi

FPhONDI sentezindeki aynı yöntem kullanılarak ekzo-N-4-klorofenil-7-oksano- bornen-5,6-dikarboksimid (CIPhONDI) monomeri sentezlendi. CIPhONDI monomerinin sentezi Şekil 3.6'da gösterildiği gibi ekzo-ONDA'ya 4-kloroanilin katılarak CIPhONDI monomeri %74 verimle sentezlendi. Elde edilen CIPhONDI monomerinin  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.7) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.8) analizleri yapılmıştır. Sentezlenen monomere ait hidrojen çeşitleri ve gözlendikleri pik değerleri  $^1\text{H}$  NMR analiz değerlerinde verilmiştir. Monomere ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 6.57 ppm'de gözlenen sinyal monomerin olefinik hidrojenlerine aittir. Aromatik fenil grubuna ait hidrojen sinyalleri 7.44 ppm ve 7.25 ppm'de sırasıyla multiyet ve dublet olarak gözlenmiştir. Şekil 3.6'da harflendirilen Hb hidrojen atomlarına ait sinyaller 5.39 ppm'de belirlendi.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 175.20 ppm'de belirlenen sinyal karbonil karbonuna aittir. Aromatik ve olefinik karbon atomlarına ait sinyaller 136.74–127.75 ppm bölgesinde, alifatik karbon atomlarına ait sinyaller ise 81.46 ve 47.56 ppm'de gözlenmektedir.



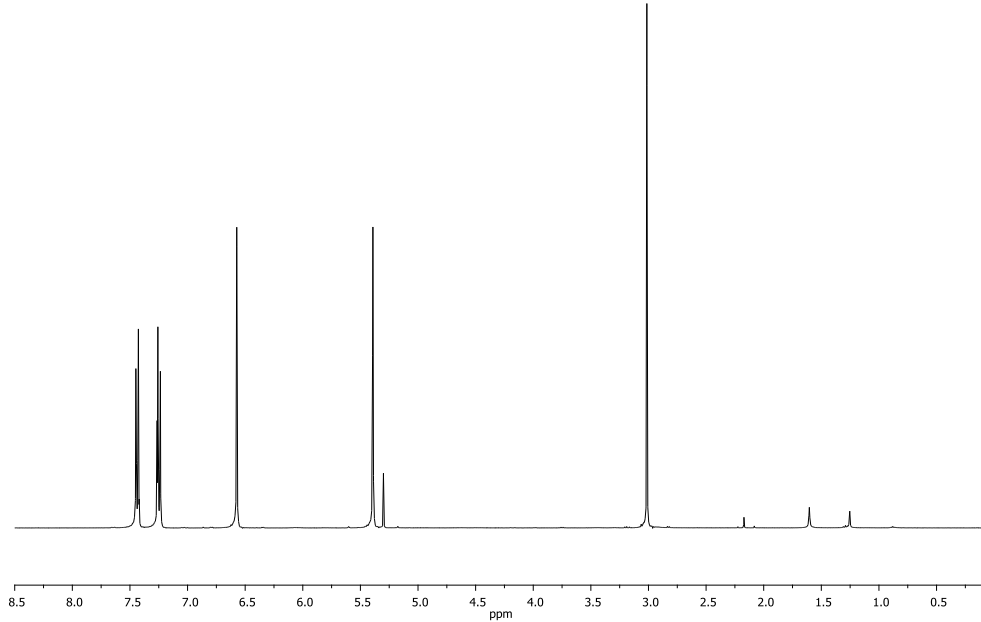
Şekil 3.6 ClPhONDI Monomer Sentezi

**Element analiz sonuçları:**

**Deneysel (% Hesaplanan):** C= 61.41 (61.04), H= 4.50 (3.66), N= 4.76 (5.08)

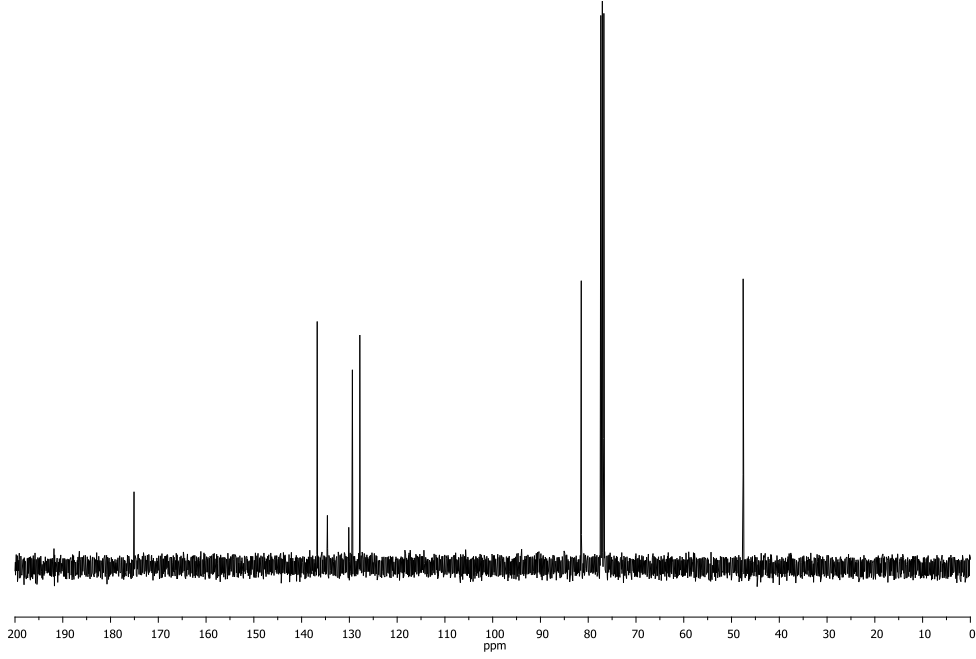
**$^1\text{H NMR}$ :** 7.44 (m, 2H, Hd), 7.25 (m, 2H, Hd), 6.57 (s, 2H, Ha), 5.39 (s, 2H, Hb), 3.01 (s, 2H, Hc)

**$^{13}\text{C NMR}$ :** 175.20, 136.74, 134.68, 130.24, 129.37, 127.75, 81.46, 47.56.



Şekil 3.7 ClPhONDI Monomerine Ait  $^1\text{H NMR}$  Spektrumu

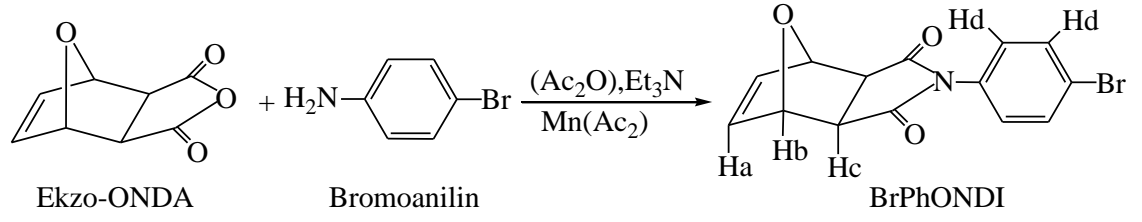




Şekil 3.8 ClPhONDI Monomerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

### 3.4 Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (BrPhONDI) Sentezi

Ekzo-ONDA'nın, 4-bromoanilin ile tepkimesi sonucu ekzo-N-4-bromofenil-7-oksano-*bornen*-5,6-dikarboksimid (BrPhONDI) monomeri yüksek verimle (%95) sentezlendi. BrPhONDI monomer sentezi Şekil 3.9'da gösterildiği gibidir. BrPhONDI monomerinin mikro yapısı  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.10) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.11) analizleri ile açıklandı. Monomerdeki olefinik hidrojen atomları (Ha) 6.58 ppm'de, norbornen halkasındaki Hb ve Hc atomları 5.40 ppm ve 3.02 ppm'de, aromatik fenil halkasındaki Hd hidrojen atomları 7.56 ve 7.19 ppm'de karakterize edildi. Karbonil atomlarına ait sinyaller 174.98 ppm'de belirlendi. Aromatik karbon atomları ile olefinik karbon atomlarına ait sinyaller 136.74–122.71 ppm bölgesinde, alifatik karbon atomları 81.46 ppm ve 47.54 ppm'de görüldü.



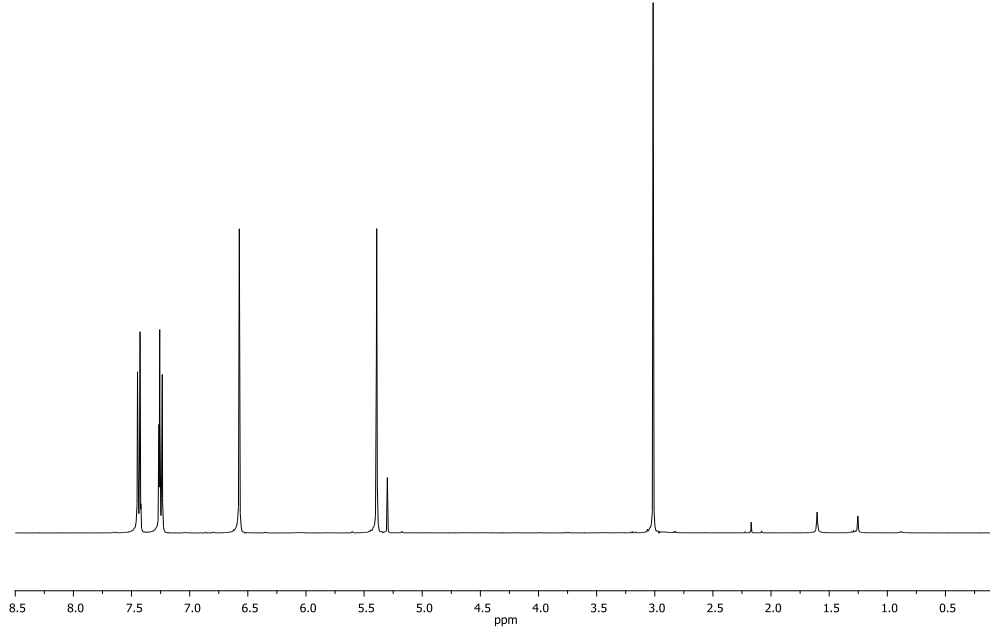
Şekil 3.9 BrPhONDI Monomer Sentezi

**Element analiz sonuçları:**

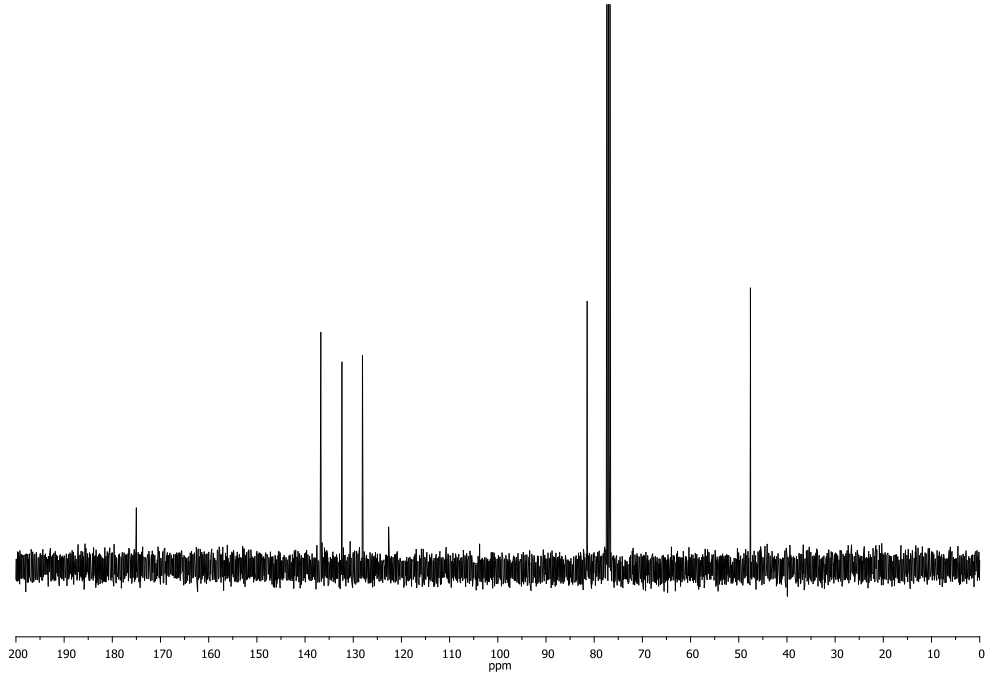
**Deneysel (% Hesaplanan):** C= 52.51 (52.56), H= 3.20 (3.15), N= 4.17 (4.38).

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.59 (m, 2H, Hd), 7.19 (m, 2H, Hd), 6.58 (s, 2H, Ha), 5.40 (s, 2H, Hb), 3.02 (s, 2H, Hc).

**<sup>13</sup>C NMR:** 174.98, 136.74, 132.35, 130.54, 127.96, 122.71, 81.46, 47.54.



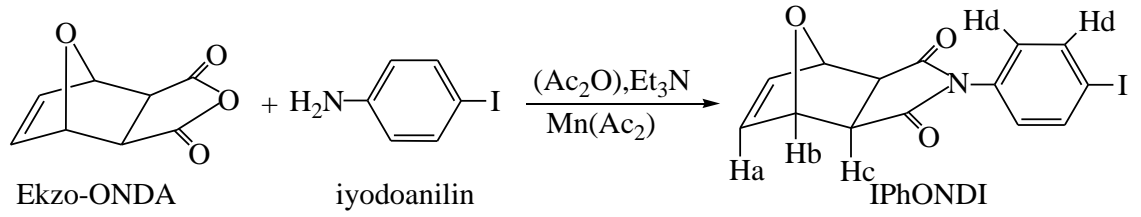
Şekil 3.10 BrPhONDI Monomerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Şekil 3.11 BrPhONDI Monomerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

### 3.5 Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (IPhONDI) Sentezi

Şekil 3.12’de sentez mekanizması verilen IPhONDI monomeri %59 verimle, tek basamakta ekzo-ONDA’ya 4-iyodoanilin katılmasıyla sentezlendi. Monomerin mikro yapısı NMR analizleri ile incelendi. Şekil 3.13 ve Şekil 3.14’de sırasıyla monomere ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları verilmiştir. Monomerdeki olefinik hidrojen atomları Ha, norbornen halkasındaki hidrojen atomları Hb ve Hc, alifatik hidrojen atomları ise Hd olarak simgelenildi. Karakteristik olefinik hidrojen atomları  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 6.58 ppm’de belirlendi. Diğer hidrojen atomları Hb, Hc ve Hd sırasıyla 5.40, 3.01 ve 7.80–7.05 ppm bölgesinde görülmektedir.  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR analizlerinin birbiri ile uyumlu olduğu belirlendi.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda karbonil karbonu 174.56 ppm’de rezonans olmuştur. 138.32–128.20 ppm arasında olefinik ve aromatik karbon atomlarına ait sinyaller, 81.45 ve 47.55 ppm’de norbornen halkasına ait karbon atom sinyalleri belirlendi.



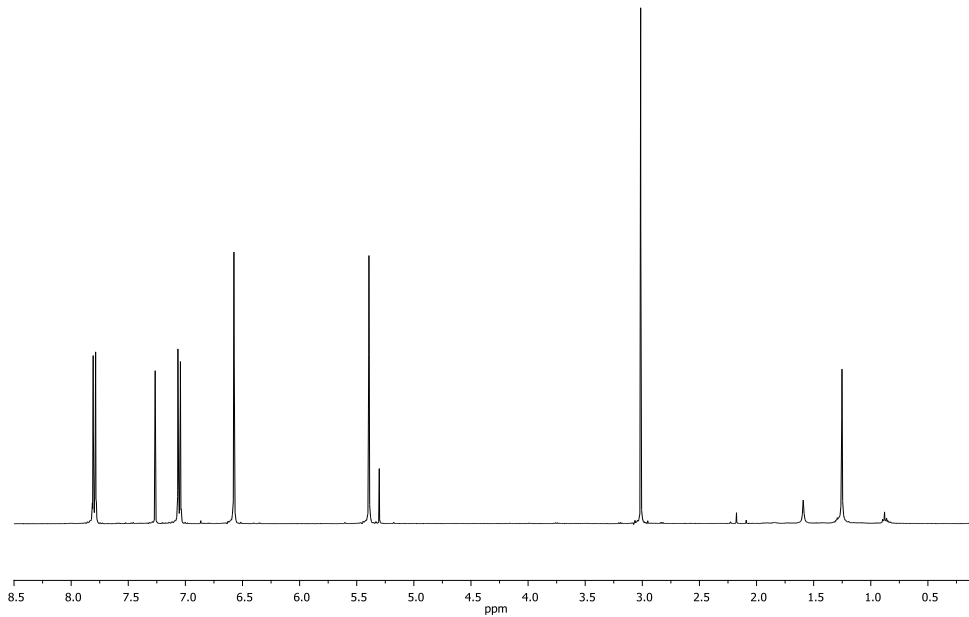
**Şekil 3.12** IPhONDI Monomer Sentezi

**Element analiz sonuçları:**

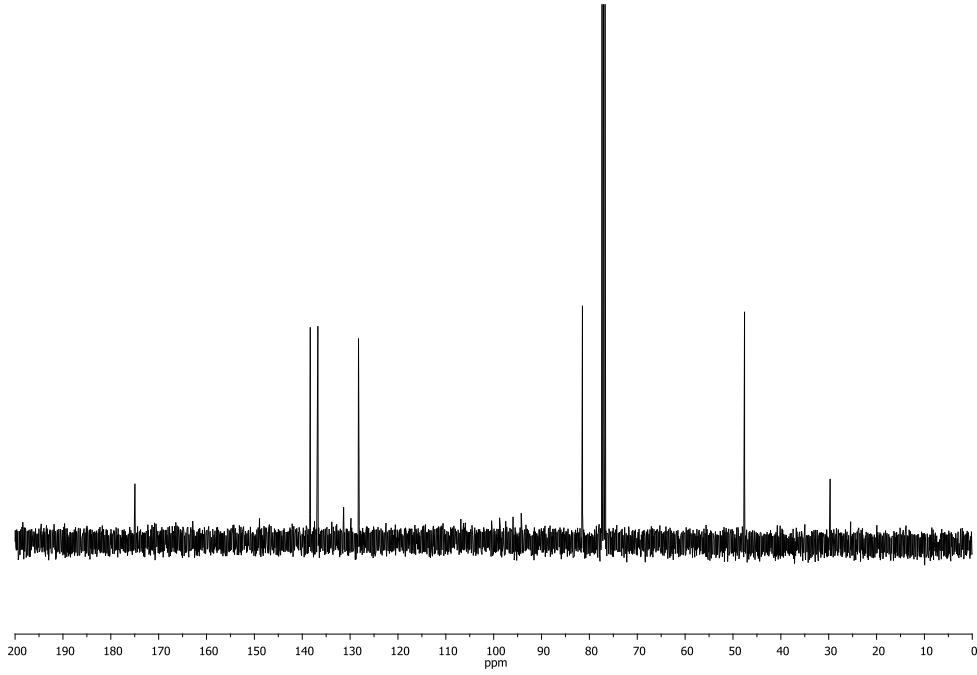
**Deneysel (% Hesaplanan):** C= 46.40 (45.83), H= 3.20 (2.75), N= 3.52 (3.82).

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.80 (m, 2H, Hd), 7.05(m, 2H, Hd), 6.58 (s, 2H, Ha), 5.40 (s, 2H, Hb), 3.01 (s, 2H, Hc).

**<sup>13</sup>C NMR:** 174.96, 138.32, 136.49, 131.43, 129.80, 128.20, 81.45, 47.55.



**Şekil 3.13** IPhONDI Monomerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

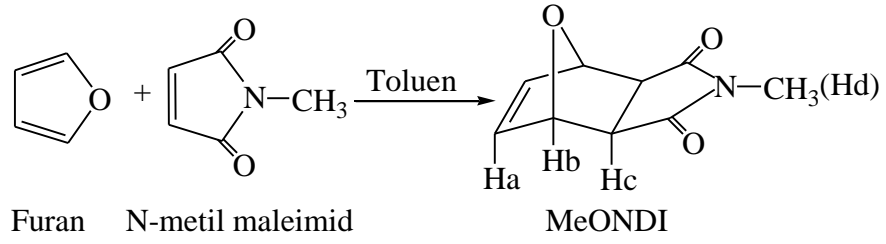


**Şekil 3.14** IPhONDI Monomerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

### **3.6 Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (MeONDI) Sentezi**

N-Metil maleimite, furan eklenmesiyle ekzo-N-metil-7-oksano-5,6-dikarboksimid (MeONDI) monomeri %73 verimle Şekil 3.15’de gösterildiği şekilde sentezlendi. Elde edilen MeONDI monomerinin  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.15) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.16) analizleri yapılmıştır. Sentezlenen monomere ait H türü ve pik değerleri  $^1\text{H}$  NMR analiz sonucu halinde listelendi.

Norbornen halkasındaki olefinik hidrojenlere ait sinyaller 6.53 ppm’de görülmektedir. Şekil 3.15 belirtilen Hb ve Hc hidrojen atomları 5.27 ppm ve 2.89 ppm’de azota bağlı metil grubuna ait proton sinyalleri ise 2.97 ppm’de singlet olarak belirlendi. Monomere ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda metil karbon atomuna ait sinyal 24.72 ppm’de çıkmıştır. Olefinik karbon atomu ve ona komşu olan karbon sinyali 80.99 ppm’de, diğer alifatik karbon atomuna ait sinyal 47.88 ppm’de tespit edildi.



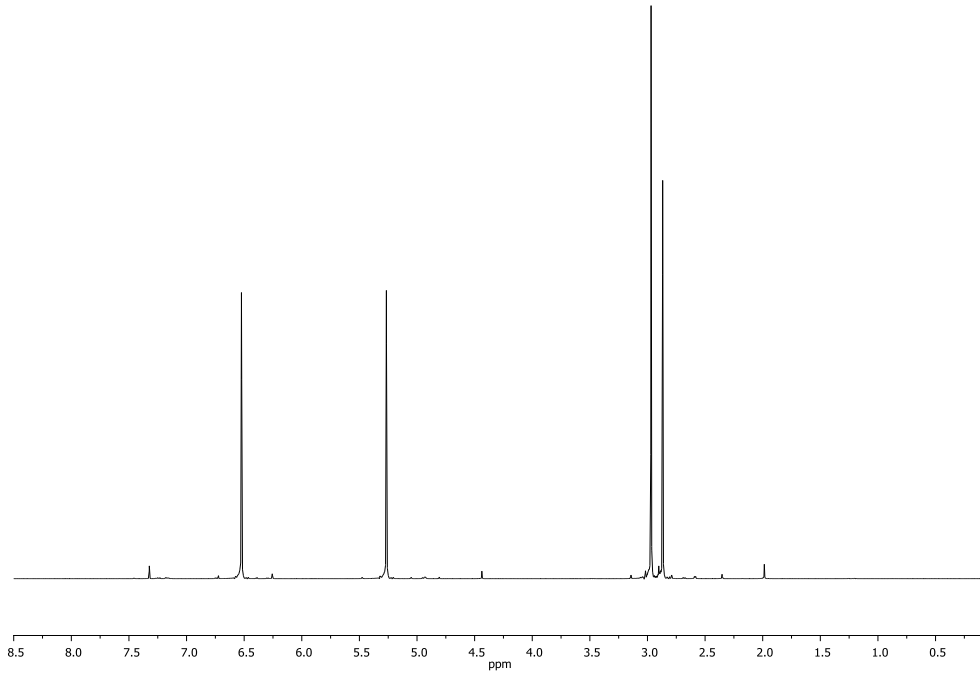
**Şekil 3.15** MeONDI Monomer Sentezi

**Element analiz sonuçları:**

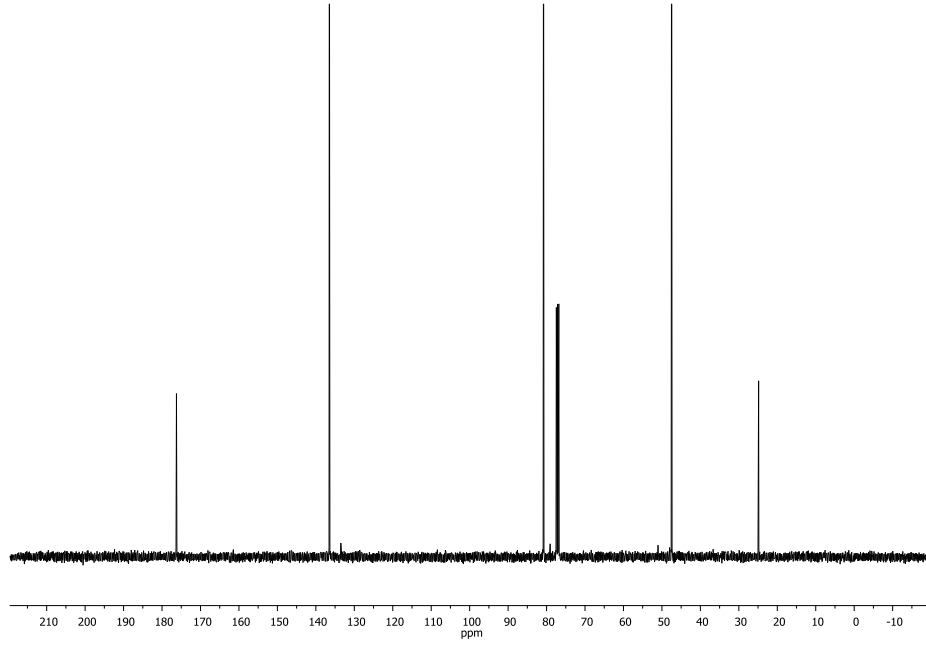
**Deneysel (% Hesaplanan):** C= 60.15 (60.34), H= 5.10 (5.03), N= 7.79 (7.81).

**$^1\text{H}$  NMR:** 6.53 (s, 2H, Ha), 5.27 (s, 2H, Hb), 2.97 (s, 3H, Hd), 2.89 (s, 2H, Hc).

**$^{13}\text{C}$  NMR:** 176.33, 136.49, 80.99, 47.48, 24.72.



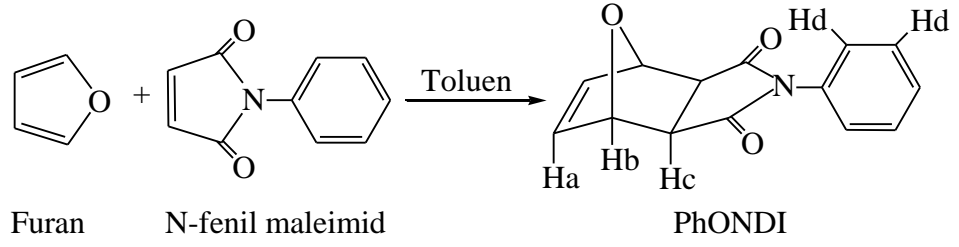
**Şekil 3.16** MeONDI Monomerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.17 MeONDI Monomerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

### 3.7 Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (PhONDI) Sentezi

N-Fenil maleimide, furan eklenmesiyle ekzo-N-fenil-7-oksano-5,6-dikarboksimid (PhONDI) monomeri %91 verimle sentezlendi. PhONDI monomeri NMR ve element analizi ile karakterize edildi. Sentez mekanizması Şekil 3.18 verildiği gibidir. PhONDI monomerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 3.19'da verildi. Fenil grubundaki hidrojen atomlarına ait pikler 7.47–7.27 ppm bölgesinde multipl olarak görülmektedir. Olefinik hidrojen atomları 6.55 ppm'de, Hb ve Hc hidrojen atomları 5.36 ppm ve 3.00 ppm'de belirlendi.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), tüm karbon atomuna ait pik değerlerinin monomerin yapısı ile uyum içinde olduğu görüldü.



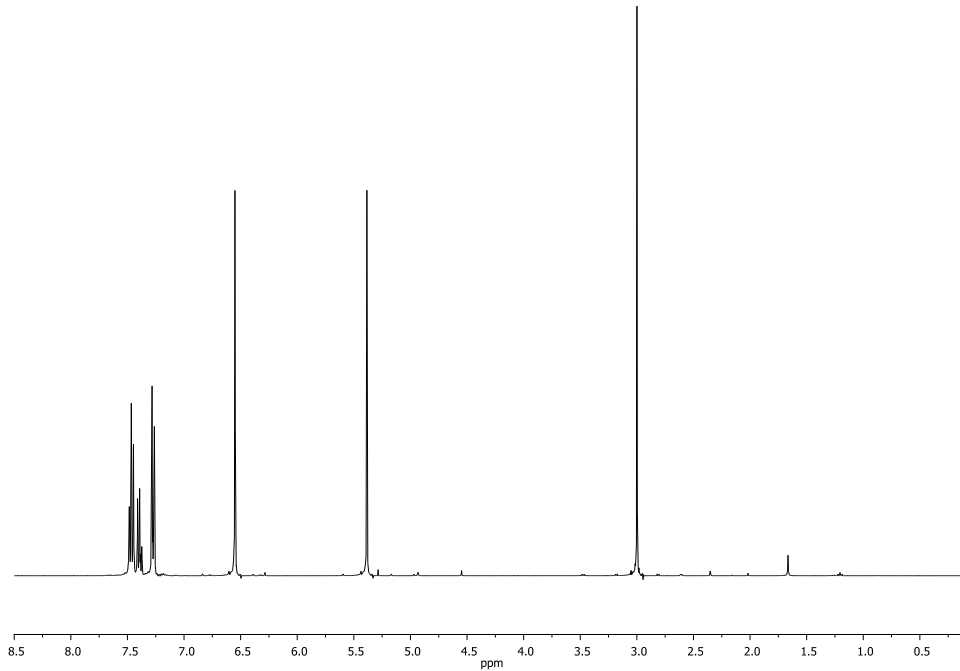
**Şekil 3.18** PhONDI Monomer Sentezi

**Element analiz sonuçları:**

**Deneysel (% Hesaplanan):** C= 69.79 (69.70), H= 4.59 (4.56), N= 5.85 (5.80).

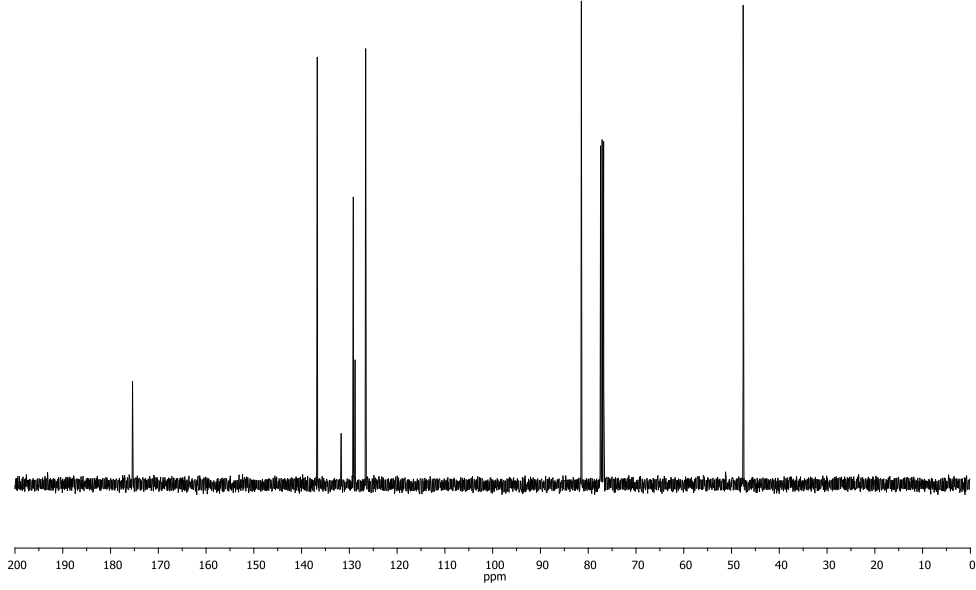
**$^1\text{H}$  NMR:** 7.47–7.27 (m, 5H, Hd), 6.55 (t,  $J=0.9$  Hz, 2H, Ha), 5.38 (m, 2H, Hb), 3.00 (s, 2H, Hc).

**$^{13}\text{C}$  NMR:** 175.40, 136.72, 131.72, 129.18, 128.81, 126.59, 81.20, 47.56.



**Şekil 3.19** PhONDI Monomerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

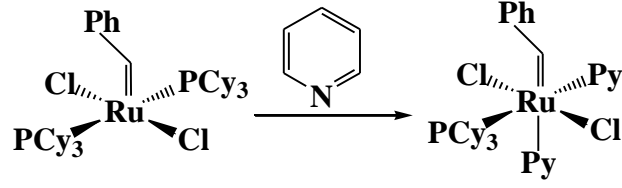




Şekil 3.20 PhONDI Monomerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

### 3.8 Benzil(trisikloheksilfosfin)bispiridindiklororutenyum [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizör Sentezi

Son yıllarda alken metatez katalizörlerinin kullanımları hızla artmaktadır. Metatez katalizörlerinin dizaynında, katalizör etkinliği ve aktivitesi, ürün seçiciliği ve katalizör reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılması büyük önem kazanmıştır. Bu tezde, homo ve kopolimerizasyon çalışmalarında kullanılan [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü %90 verimle Grubbs I katalizörüne piridin katılmasıyla sentezlendi. [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü element analiz ve NMR spektroskopisiyle karakterize edildi ( $^1\text{H}$  NMR Şekil 3.22,  $^{13}\text{C}$  NMR Şekil 3.23). Element analiz sonuçları teorik değerler ile uyum içindedir. NMR analiz sonuçları liste halinde verildi, yapıdaki her bir hidrojen atomu belirlendi. Piridine ait hidrojen atom sinyalleri 8.81, 8.36, 7.66, 7.30 ve 7.07 ppm'de gözlemlendi. Fenil grubuna ait hidrojen sinyalleri 7.96, 7.54 ve 7.18 ppm'de belirlendi. =CHPh grubundaki hidrojen atomuna ait sinyal 19.98 ppm'de dublet olarak çıkmıştır. PCy<sub>3</sub> grubundaki 33 H atomuna ait sinyaller 2.40–1.02 ppm bölgesinde multipler olarak gözükmektedir.  $^{13}\text{C}$  NMR analiz sonuçları liste halinde özetlendi.



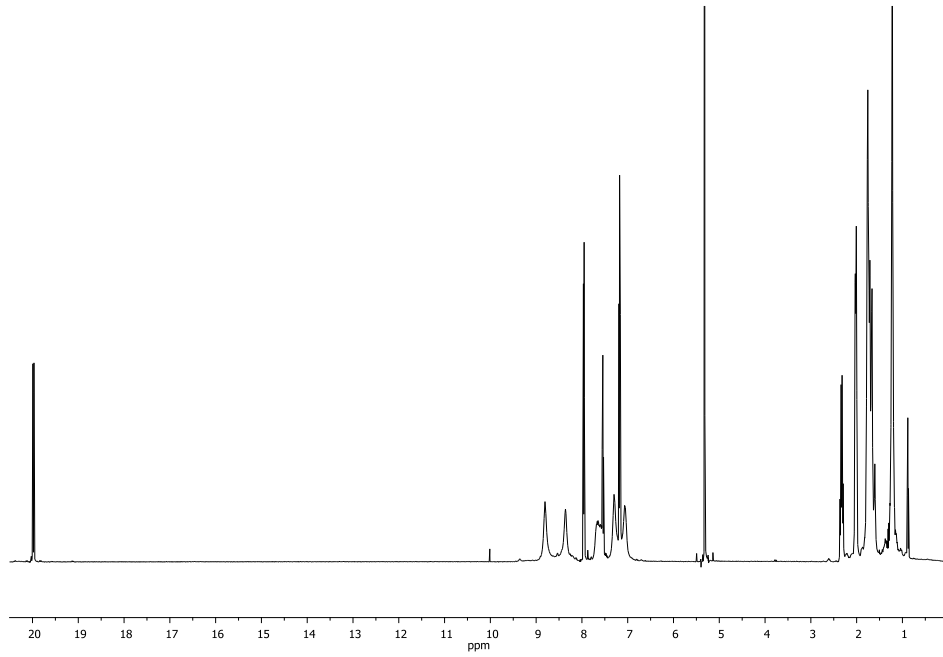
**Şekil 3.21** [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizör Sentezi

**Element analiz sonuçları:**

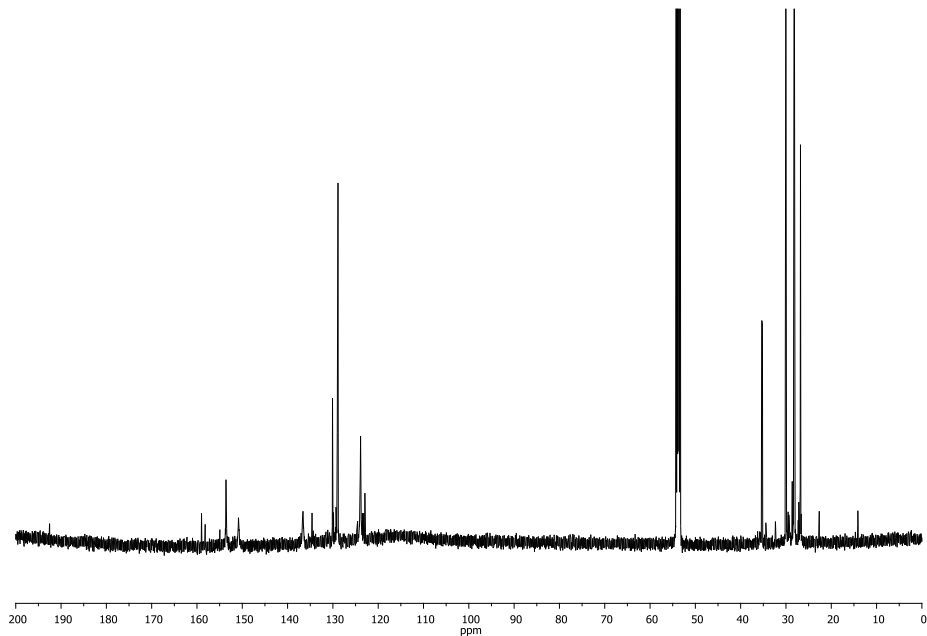
**Deneysel (% Hesaplanan):** C= 61.60 (60.06), H= 7.40 (7.06), N= 3.97 (4.00).

**<sup>1</sup>H NMR:** 19.98 (d, 1H, CHPh, J<sub>HP</sub>=12.0Hz), 8.81 (br, s, 2H, piridin), 8.36 (br, s, 2H, piridin), 7.96 (d, 2H, orto CH, J<sub>HH</sub>=7.3 Hz), 7.66 (br, s, 2H, piridin), 7.54 (t, 1H, para CH, J<sub>HH</sub>=7.4 Hz), 7.30 (br, s, 2H, piridin), 7.18 (t, 2H, meta CH, J<sub>HH</sub>=7.8 Hz), 7.07 (br, s, 2H, piridin), 2.40–1.02 (m, 33H).

**<sup>13</sup>C NMR:** 192.53, 159.00, 158.19, 154.94, 153.60, 150.78, 136.61, 134.68, 130.09, 129.03, 128.87, 123.91, 122.94, 35.36, 35.20, 34.44, 32.33, 30.03, 29.51, 29.36, 28.62, 28.22, 28.14, 26.79, 22.85, 14.25.



Şekil 3.22 [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizörüne Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Şekil 3.23 [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] Katalizörüne Ait <sup>13</sup>C NMR Spektrumu

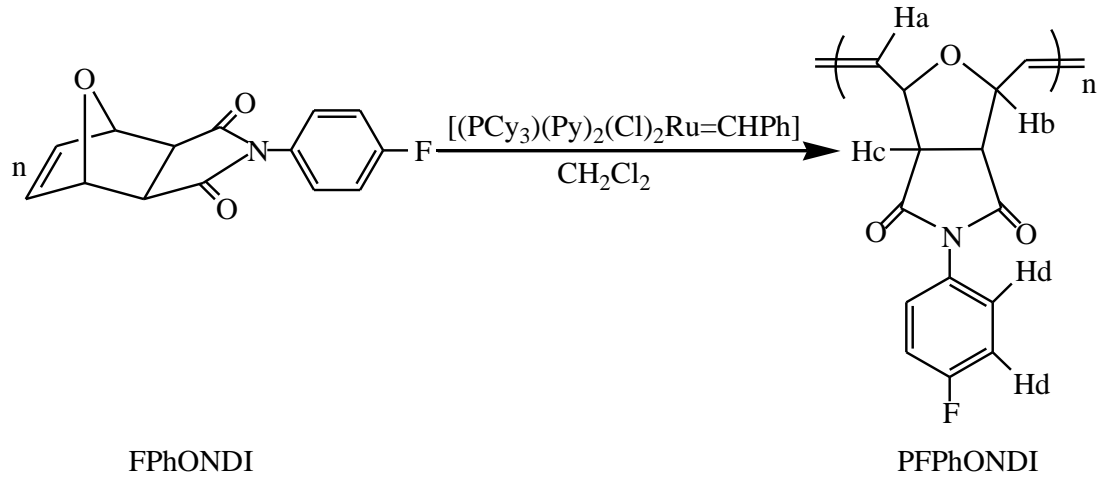
### **3.9 Benzil(trisikloheksilfosfin)bispiridindiklororutenyum Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular**

Monomerlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanılarak sentezlendi. Elde edilen her bir polimer <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ile, kopolimer ve homopolimerler ayrıca DSC, GPC ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılarak karakterize edilmiştir.

#### **3.9.1 Homopolimer Sentezleri**

##### **3.9.1.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI) Sentezi**

FPhONDI monomerinin ROMP reaksiyonu piridin bazlı geçiş metal katalizörü [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] kullanılarak gerçekleştirildi. Polimerizasyona ait mekanizma Şekil 3.24'de gösterildi. Ürün verimi % 76 olarak hesaplandı. Polimerin mikro yapısı <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.25) ve <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.26) analizleri ile açıklandı. Polimer zincirindeki olefinik yapılarıdaki hidrojen atomlarına ait sinyaller 6.03 ppm (trans) ve 5.82 ppm (cis)'de singlet olarak gözükmemektedir. Pik alan oranları polimerin %67 trans karakterde olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 3.24'de polimer yapısındaki her bir hidrojen atomu simgelenirildi. Polimer yapısındaki Hb atomlarına ait cis ve trans sinyalleri 5.08 ppm ve 4.66 ppm'de belirlendi. Fenil halkasındaki hidrojen atomları (Hd) 7.82–7.05 ppm aralığında ve Hc protonları 3.52 ppm'de gözükmemektedir. Polimere ait DSC eğrisi (Şekil 3.27) incelendiğinde polimerin 300°C'ye kadar tek bir geçiş hali gösterdiği, 223°C camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu gözlemlendi. Polimerin GPC analizlerinden (Şekil 3.28), kütlece ortalama molekül ağırlığı ve PDI değeri sırasıyla 9.70x10<sup>4</sup> g/mol ve 1.31 olarak tespit edildi.



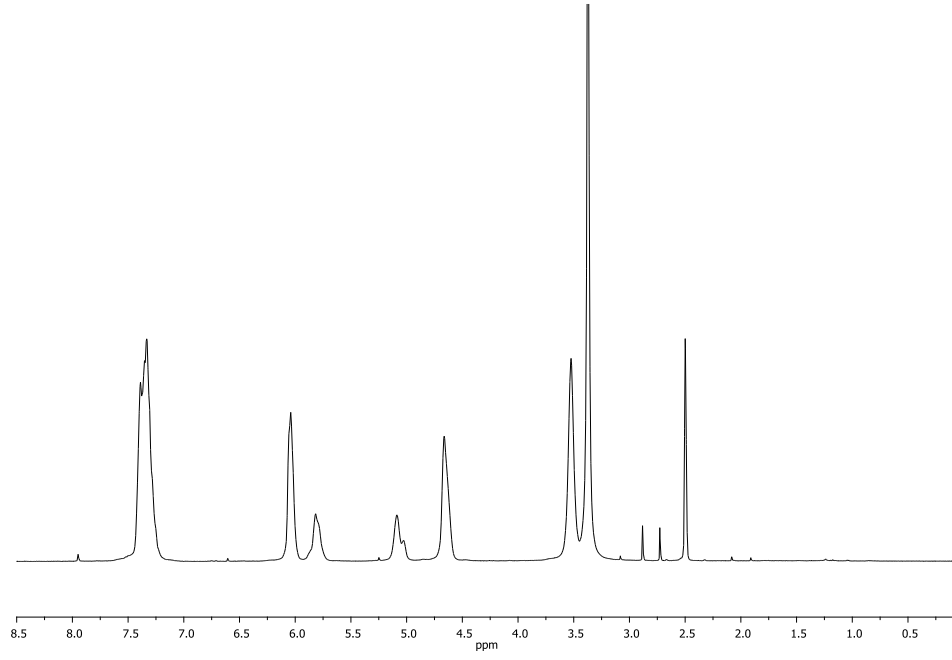
**Şekil 3.24** PFPhONDI Homopolimer Sentezi

**Çizelge 3.1** PFPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

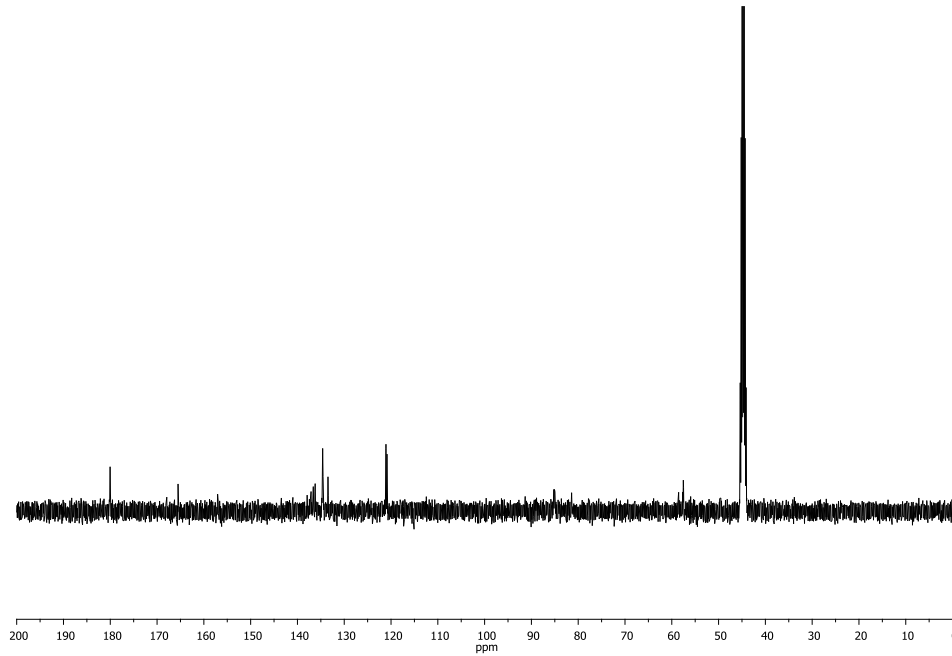
Trans (%)	67
PDI	1.31
Tg (°C)	223
M <sub>w</sub> (g/mol)	9.70x10 <sup>4</sup>
Verim (%)	76

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.46–7.05 (m, 4H, Hd), 6.03 (s, 2H, trans, Ha), 5.82 (s, 2H, cis, Ha), 5.08 (d, J=24.6 Hz, 2H, cis, Hb), 4.66 (s, 2H, trans, Hb), 3.52 (s, 2H, Hc).

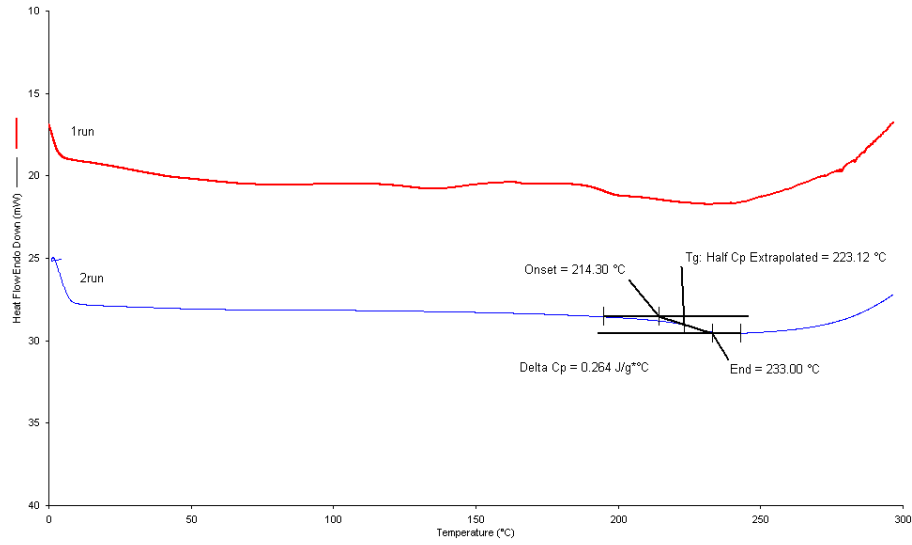
**<sup>13</sup>C NMR:** 180.00, 165.56, 157.18, 137.91, 137.11, 136.57, 136.17, 134.65, 133.45, 121.05, 85.34, 81.43, 58.61, 57.48.



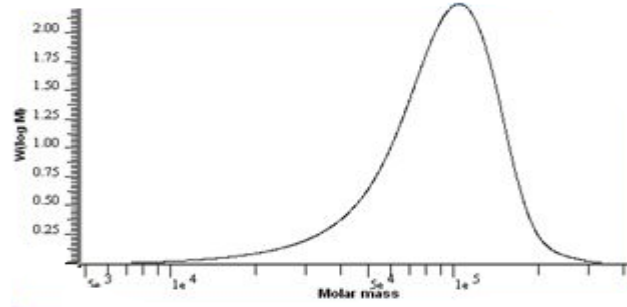
Şekil 3.25 PFPhONDI Homopolimerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.26 PFPhONDI Homopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.27 PFPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı

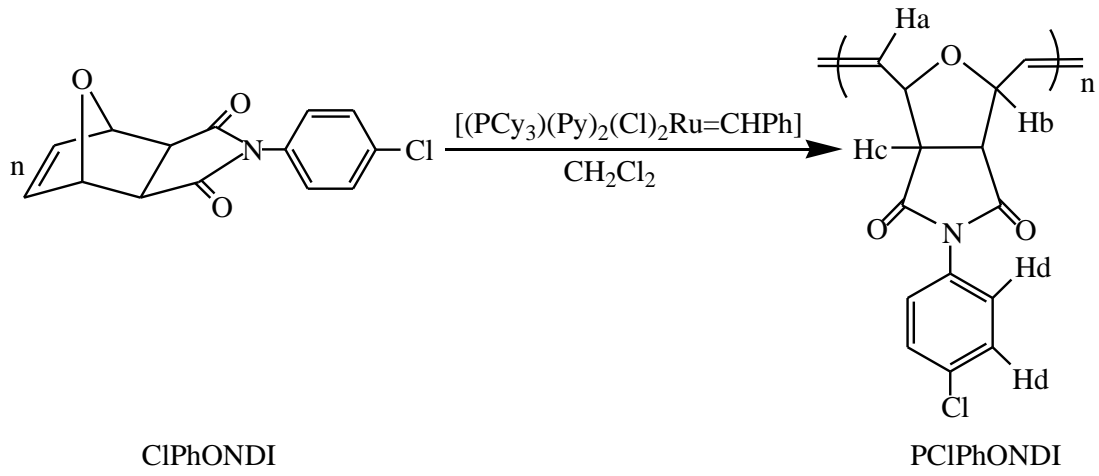


Şekil 3.28 PFPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği

### 3.9.1.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Sentezi

Ekzo-N-4-klorofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid (CIPhONDI) monomerinin [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanılarak halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) sonucu poli(ekzo-N-4-klorofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid) (PCIPhONDI) polimeri %80 verimle sentezlendi. Şekil 3.32 ve Şekil 3.33 incelendiğinde alifatik hidrojen atomlarına ait pikler 4.98, 4.59 ve 3.45 ppm'de belirlendi. Trans ve cis olefinik hidrojen atomlarına

ait pik alan oranlarında polimerin yaklaşık %69 trans karakterde olduğu belirlendi. Rutenyum alkiliden katalizörlerinin çoğu trans karakterde polimer elde edilmesini sağlamaktadır. Bu sonuç literatürle uyumludur. Polimere ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde 174.68 ppm'de karbonil karbonuna ait sinyal belirlendi. Olefinik ve aromatik yapılara ait karbon pikleri 132.92–128.85 ppm arasında yapıyla uyumlu olarak çıkmıştır. Alifatik karbon atomları 79.80–52.29 ppm'de gözükmemektedir. Sentezlenen polimerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 231 °C ve yaklaşık kütlece molekül ağırlığı  $8.31 \times 10^4$  g/mol olarak bulundu.



**Şekil 3.29** PCIPhONDI Homopolimer Sentezi

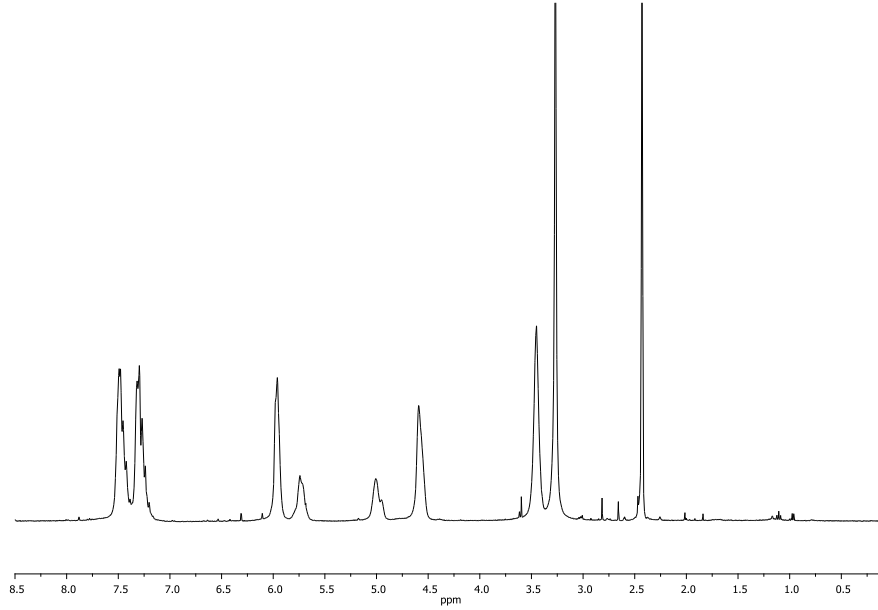
**Çizelge 3.2** PCIPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

Trans (%)	69
PDI	1.64
$T_g$ (°C)	231
$M_w$ (g/mol)	$8.31 \times 10^4$
Verim (%)	80

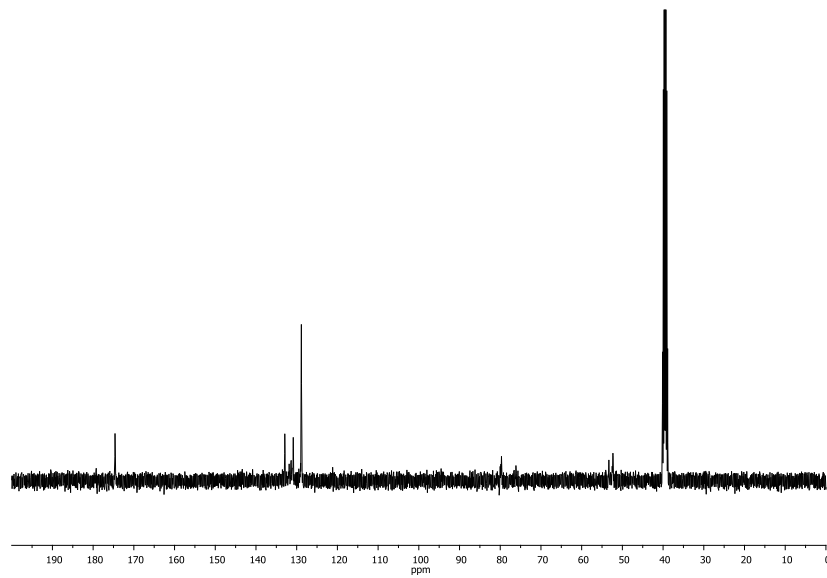


**<sup>1</sup>H NMR:** 7.62–7.14 (m, 4H, Hd), 5.96 (s, 2H, trans, Ha), 5.71 (d, J=22.8 Hz, 2H, cis, Ha) 4.98 (d, J=21.9 Hz, 2H, cis, Hb), 4.59 (s, 2H, trans, Hb), 3.45 (s, 2H, Hc).

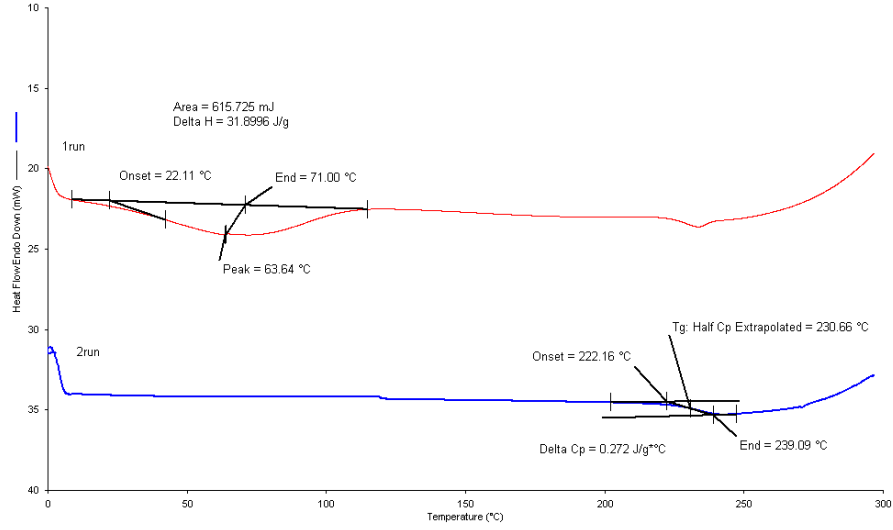
**<sup>13</sup>C NMR:** 174.68, 132.92, 131.85, 131.33, 130.95, 128.85, 79.80, 76.11, 52.29.



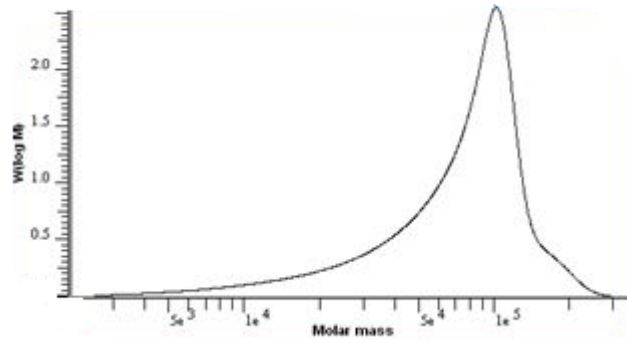
Şekil 3.30 PCIPhONDI Homopolimerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Şekil 3.31 PCIPhONDI Homopolimerine Ait <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



Şekil 3.32 PCIPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı

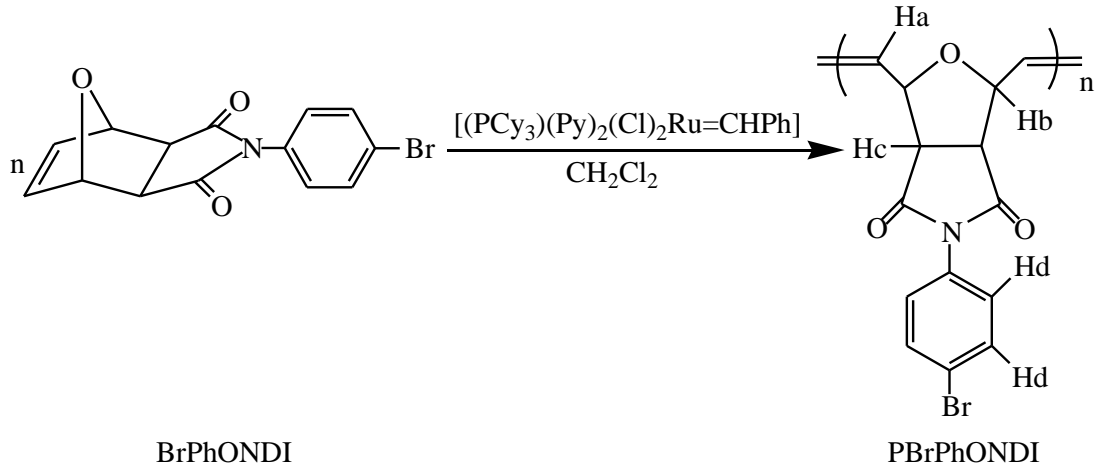


Şekil 3.33 PCIPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği

### 3.9.1.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Sentezi

ROMP yöntemi ile sentezi gerçekleştirilen poli(ekzo-N-4-bromofenil-7-oksano-5,6-dikarboksimid) (PBrPhONDI) polimeri % 72 verimle elde edildi, spektral ve termal yöntemlerle karakterize edilerek yapısı aydınlatılmaya çalışıldı. Polimerin  $^1\text{H}$  NMR  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da verilmektedir. Polimerdeki tüm hidrojen atomlarına ait sinyaller yapı ile eşleştirilerek

liste halinde verildi. BrPhONDI monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 6.58 ppm’de belirlenen olefinik hidrojen atomuna ait sinyallerin kaybolduğu, 6.00 ppm (trans) ve 5.78 ppm (cis) olefinik hidrojen atomlarına ait sinyallerin oluğu belirlendi. Bu da polimerizasyonun tamamlandığını ve ROMP mekanizmasına göre yürüdüğünü doğrulamaktadır.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumuna bakıldığında ise, C=O grubuna ait karbon sinyali 174.02 ppm’de, olefinik HC=CH ve aromatik karbon atomlarına ait sinyaller 131.30–120.89 ppm’de, alifatik karbon atomlarına ait sinyaller 75.5 ppm ve 51.75 ppm’de belirlendi. Polimere ait DSC termogramı Şekil 3.37’de verildi. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı 238°C olarak belirlendi. Dimetil formamid çözücüsünde çözülererek GPC grafiği alınan polimerin kütlece ortalama moleköl ağırlığı  $2.10 \times 10^4$  g/mol olarak bulundu. Polimerin polidispersite indeksi 1.77 olarak hesaplandı.



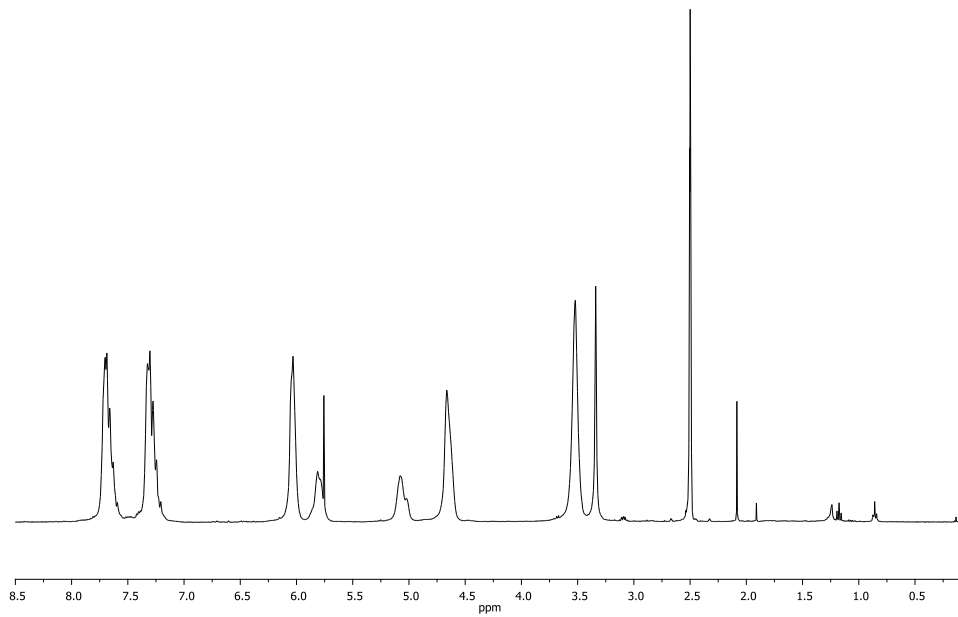
**Şekil 3.34** PBrPhONDI Homopolimer Sentezi

**Çizelge 3.3** PBrPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

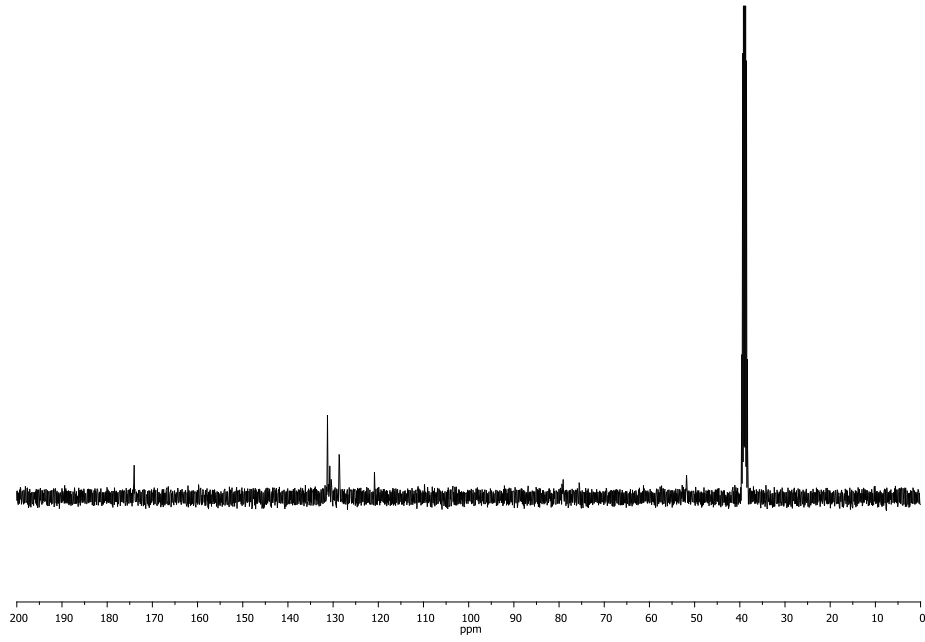
Trans (%)	68
PDI	1.77
T <sub>g</sub> (°C)	238
M <sub>w</sub> (g/mol)	$2.10 \times 10^4$
Verim (%)	72

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.65 (m, 2H, Hd), 7.29 (m, 2H, Hd), 6.00 (s, 2H, trans, Ha), 5.78 (d, J=22.6 Hz, 2H, cis, Ha), 5.05 (d, J=23.1 Hz, 2H, cis, Hb), 4.66 (s, 2H, trans, Hb), 3.52 (s, 2H, Hc).

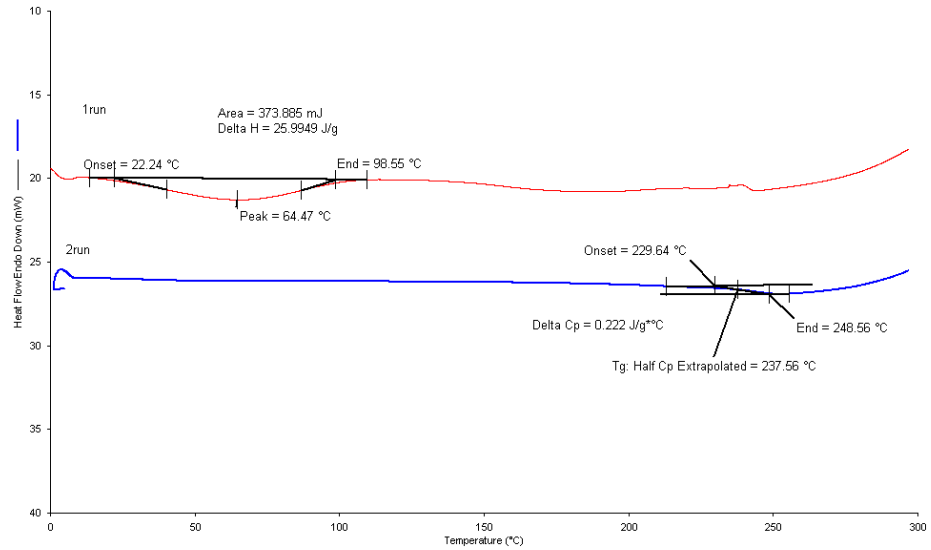
**<sup>13</sup>C NMR:** 174.02, 131.30, 130.70, 128.72, 120.89, 79.2, 75.5, 51.75.



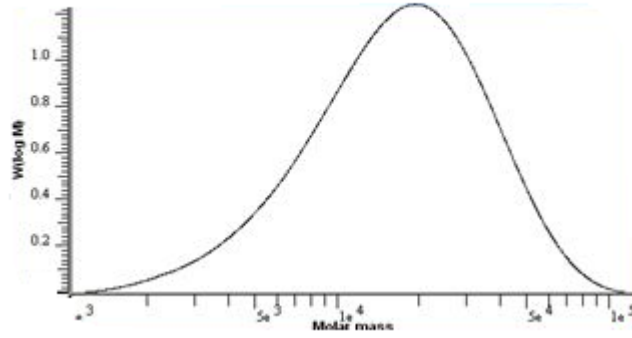
**Şekil 3.35** PBrPhONDI Homopolimerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Şekil 3.36 PBrPhONDI Homopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



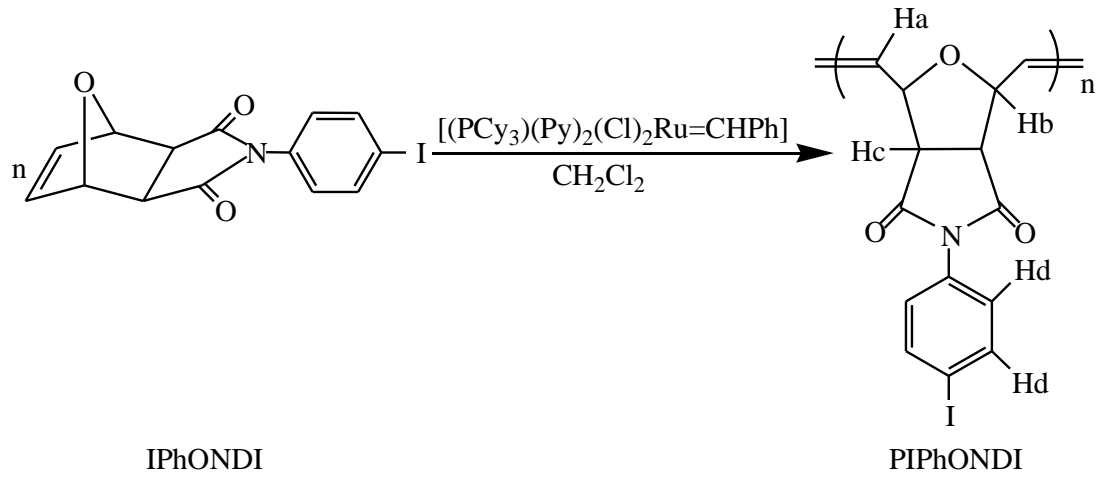
Şekil 3.37 PBrPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı



**Şekil 3.38** PBrPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği

### 3.9.1.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PIPhONDI) Sentezi

Ekzo-N-4-iyodofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid (IPhONDI) monomerinin [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanılarak halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) sonucu poli(ekzo-N-4-iyodofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid) (PIPhONDI) polimeri % 68 verimle sentezlendi. Polimerin sentezi Şekil 3.39'da gösterilmektedir. Elde edilen polimer <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.40), <sup>13</sup>C NMR (Şekil 3.41), DSC (Şekil 3.42), GPC (Şekil 3.43) analizi yapılarak karakterize edildi. Sentezlenen polimere ait hidrojen çeşitleri ve pik değerleri <sup>1</sup>H NMR analiz değerlerinde verilmiştir. Bu polimerde olefinik hidrojenlere ait pikler 6.02 ppm (trans), 5.76 ppm (cis)'de gözlenirken, fenil grubundaki hidrojenlere ait pikler 7.89–7.10 ppm arasında gözlemlendi. DSC termogramından polimerin yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu saptanmıştır. Bu polimerin yaklaşık molekül ağırlığı 1.31x10<sup>4</sup> g/mol olarak bulundu.



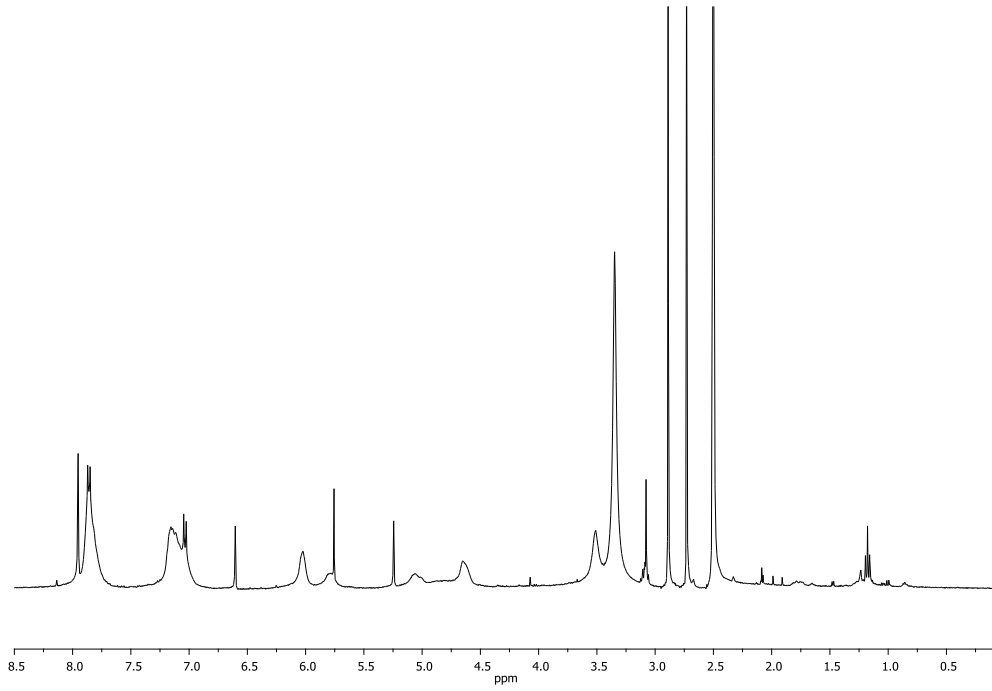
**Şekil 3.39** PIPhONDI Homopolimer Sentezi

**Çizelge 3.4** PIPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

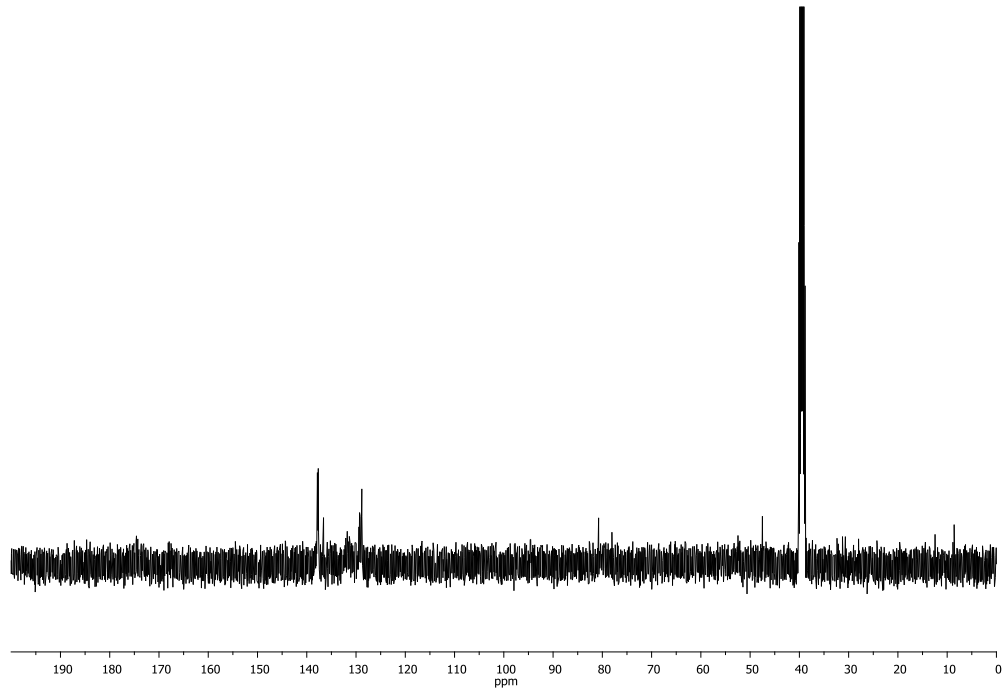
Trans (%)	56
PDI	1.70
T <sub>g</sub> (°C)	218
M <sub>w</sub> (g/mol)	1.31x10 <sup>4</sup>
Verim (%)	68

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.89 (m, 2H, Hd), 7.10 (m, 2H, Hd), 6.02 (s, 2H, trans, Ha), 5.76 (s, 2H, cis, Ha), 5.06 (s, 2H, cis, Hb), 4.65 (s, 2H, trans, Hb), 3.51 (s, 2H, Hc).

**<sup>13</sup>C NMR:** 174.76, 137.80, 136.67, 129.60, 128.93, 81.15, 78.20, 52.75.

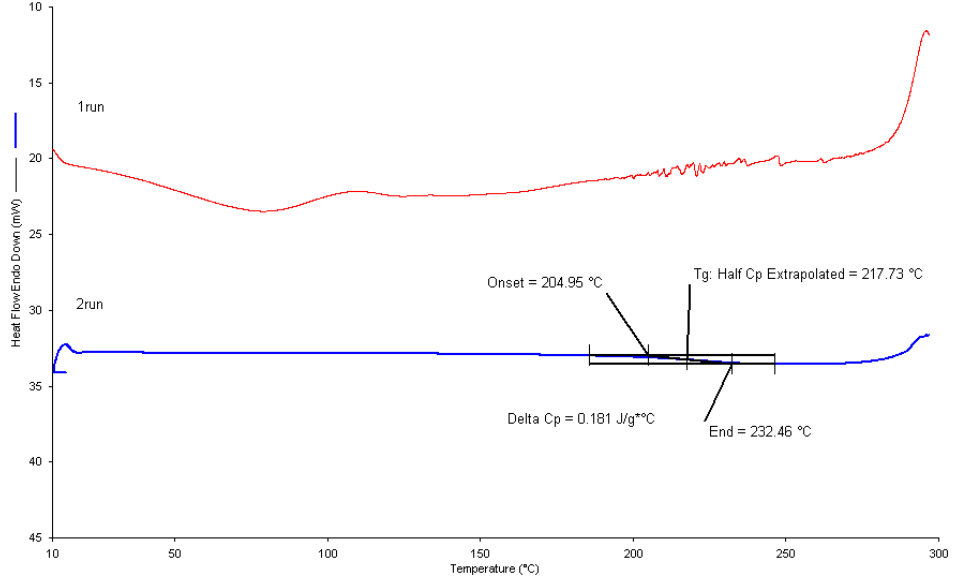


Şekil 3.40 PIPhONDI Homopolimerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

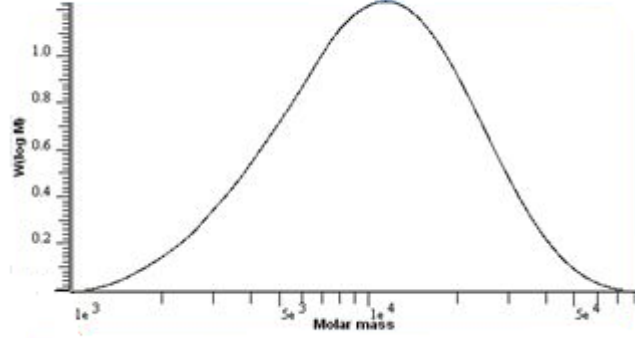


Şekil 3.41 PIPhONDI Homopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu





Şekil 3.42 PIPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı

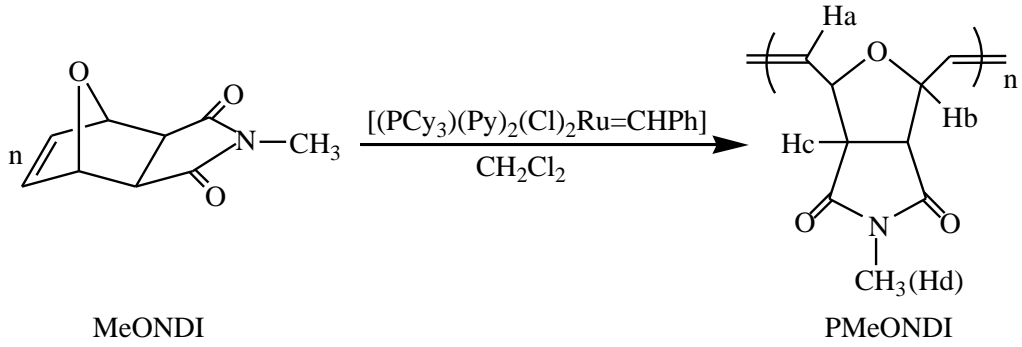


Şekil 3.42 PIPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği

### 3.9.1.5 Poli (Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PMeONDI) Sentezi

Ekzo-N-metil-7-oksano-2-norbornen-5,6-dikarboksimid (MeONDI) monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu  $[(PCy_3)(Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 3.44). Polimer verimi %84 olarak hesaplandı. N-metil süstitüe oksanorbornen dikarboksimid polimerinin (PMeONDI) mikro yapısı  $^1H$  NMR (Şekil 3.45) ve  $^{13}C$  NMR (Şekil 3.46) spektrumları ile açıklandı. Polimere ait  $^1H$  NMR spektrumu incelendiğinde MeONDI monomerine ait olefinik pik (6.53

ppm) kaybolması, olefinik hidrojene ait piklerin 5.89 ppm (trans) ve 5.66 ppm (cis)'de gözlenmesi polimerizasyonun ROMP üzerinden gerçekleştiğini doğrulamıştır. Ayrıca 2.76 ppm'de metil grubuna ait hidrojen sinyali, 4.79, 4.38 ve 3.30 ppm'de –CH proton sinyalleri gözükmemektedir. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda karbonil karbonuna ait sinyal 175.84 ppm'de, olefinik karbon atomuna ait sinyaller 131.26 ve 131.00 ppm'de, –CH karbon atom sinyalleri 79.52–52.07 ppm arasında, metil karbon atomuna ait sinyal ise 24.64 ppm'de belirlendi. Polimere ait özellikler Çizelge 3.5'de verildi. Polimere ait trans ve cis olefinik pik sinyallerinin alan oranları polimerin % 73 trans karakterde olduğunu gösterdi. Polimerin GPC analizlerinden (Şekil 3.48), polimerin ortalama kütlece molekül ağırlığının  $1.43 \times 10^5$  g/mol ve PDI değerinin 1.72 olduğu belirlendi. DSC eğrisi (Şekil 3.47) incelendiğinde ise, polimerin 233°C camı geçiş sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir.



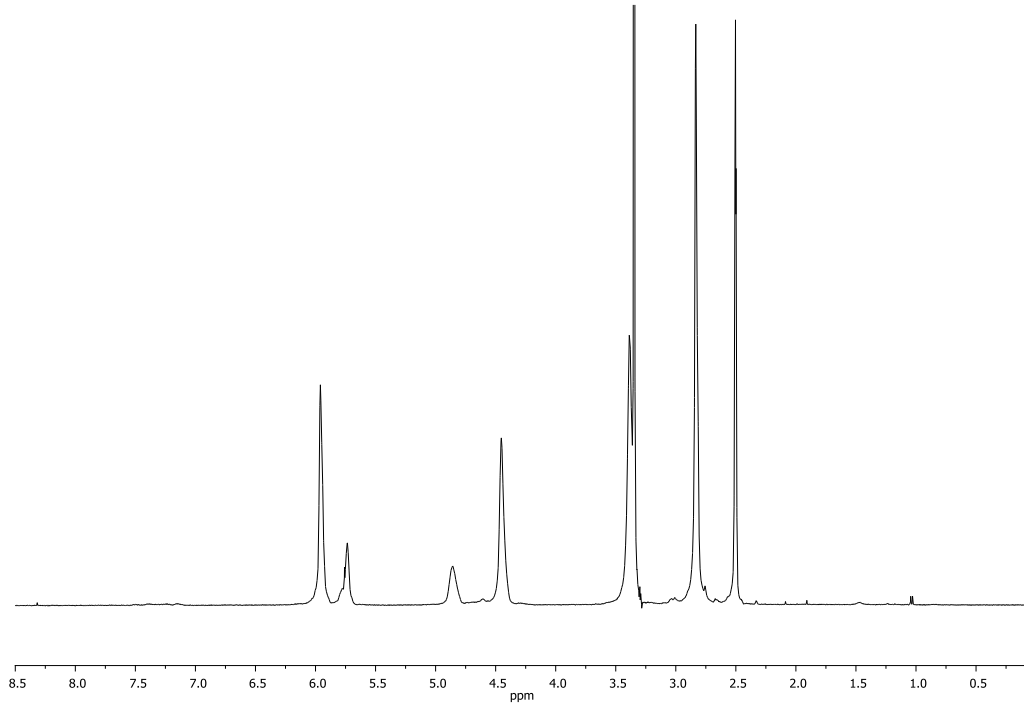
**Şekil 3.44** PMeONDI Homopolimer Sentezi

**Çizelge 3.5** PMeONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

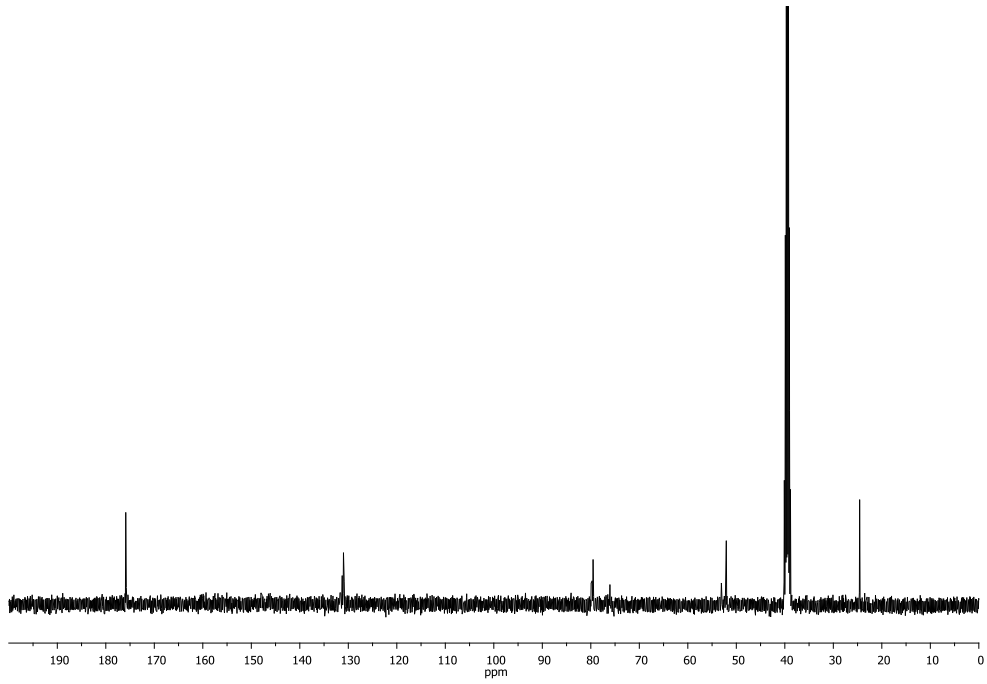
Trans (%)	73
PDI	1.72
Tg (°C)	233
M <sub>w</sub> (g/mol)	$1.43 \times 10^5$
Verim (%)	84

**$^1\text{H}$  NMR:** 5.89 (s, 2H, trans, Ha), 5.66 (s, 2H, cis, Ha), 4.79 (s, 2H, cis, Hb), 4.38 (s, 2H, trans, Hb), 3.30 (s, 2H, Hc), 2.76 (s, 3H, Hd).

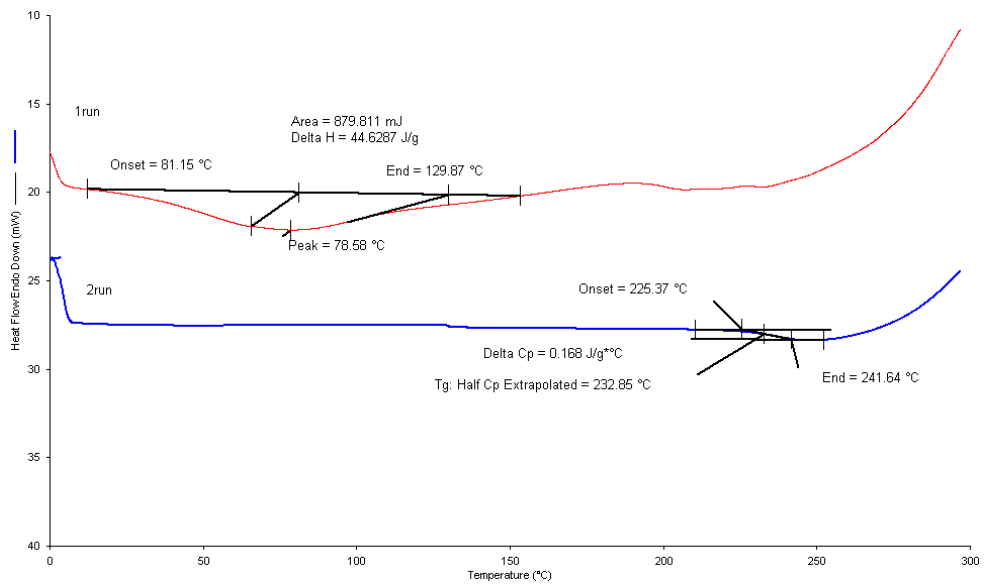
**$^{13}\text{C}$  NMR:** 175.84, 131.00, 79.52, 75.87, 52.07, 24.64.



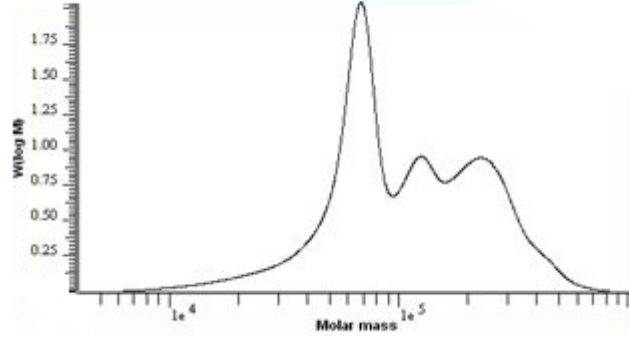
**Şekil 3.45** PMeONDI Homopolimerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.46 PMeONDI Homopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



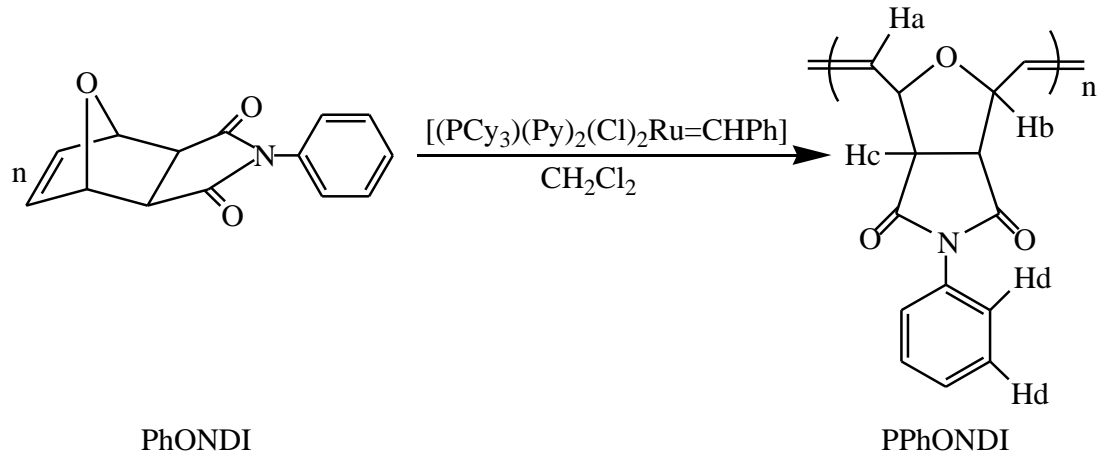
Şekil 3.47 PMeONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı



**Şekil 3.48** PMeONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği

### **3.9.1.6 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI) Sentezi**

Ekzo-N-fenil-7-oksano-2-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhONDI) monomerinin [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen ROMP polimerizasyonu ile PPhONDI polimeri % 91 verimle elde edildi (Şekil 3.49). Polimere ait özellikler Çizelge 3.6'da verildi. Polimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 5.95 ppm ve 5.73 ppm'de gözlenen sinyaller, sırasıyla trans ve cis olefinik proton sinyalleridir. Bu sinyallerin alan oranları polimerin %67 trans karakterde olduğunu gösterdi. Polimere süstitüe fenil grubundaki hidrojen atom sinyalleri 7.48–7.12 ppm arasında multipler olarak gözükmektedir. –CH proton sinyalleri 4.98, 4.57 ve 3.44 ppm'de belirlendi. Diğer karbon sinyalleri polimerin mikro yapısı ile uyumludur. Polimere ait GPC grafiği (Şekil 3.53) ve DSC termogramları (Şekil 3.52) incelendiğinde polimerin ortalama kütlece molekül ağırlığının 8.00x10<sup>4</sup> g/mol, PDI değerinin 1.21 ve camsı geçiş sıcaklığının 235°C olduğu belirlendi.



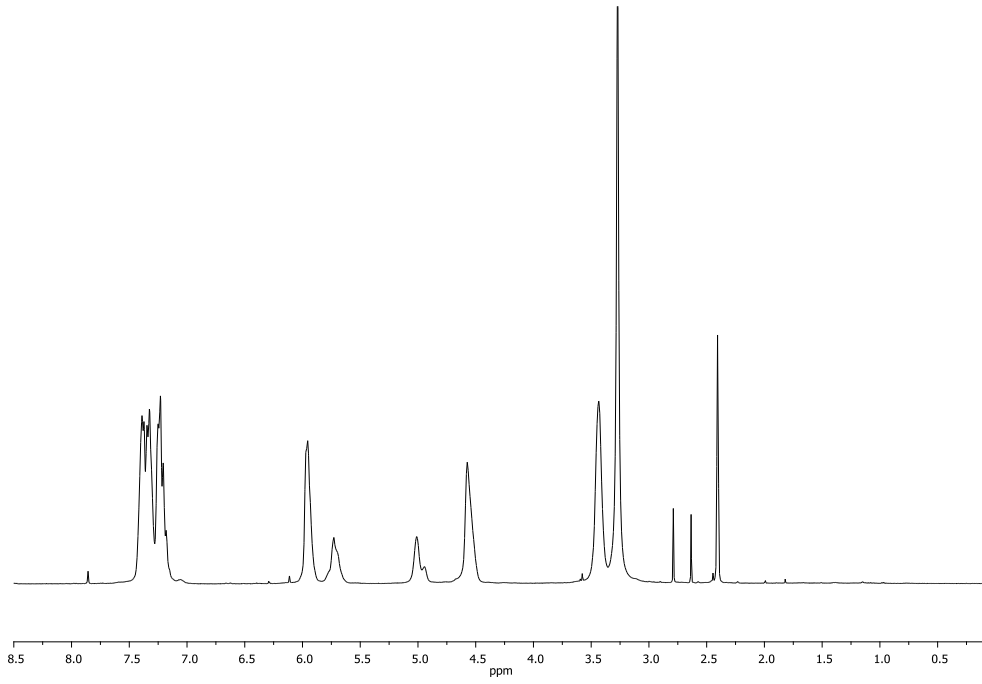
Şekil 3.49 PPhONDI Homopolimer Sentezi

Çizelge 3.6 PPhONDI Homopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

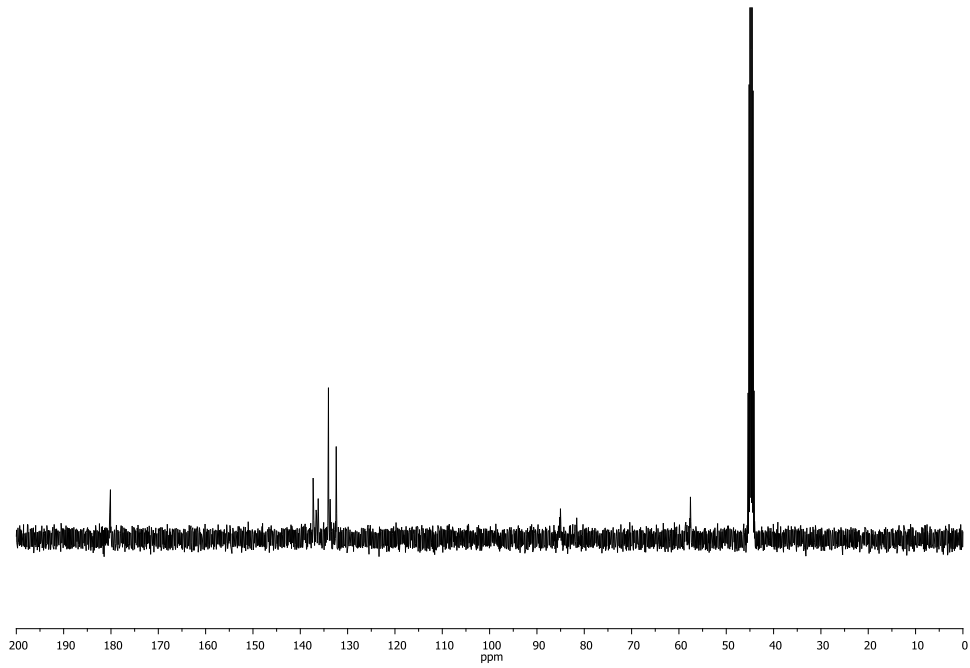
Trans (%)	67
PDI	1.21
Tg (°C)	235
M <sub>w</sub> (g/mol)	8.00x10 <sup>4</sup>
Verim (%)	91

<sup>1</sup>H NMR: 7.48–7.12 (m, 5H, Hd), 5.95 (s, 2H, trans, Ha) 5.73 (s, 2H, cis, Ha), 4.98 (d, J=27.2 Hz, 2H, cis, Hb), 4.57 (s, 2H, trans, Hb), 3.44 (s, 2H, Hc).

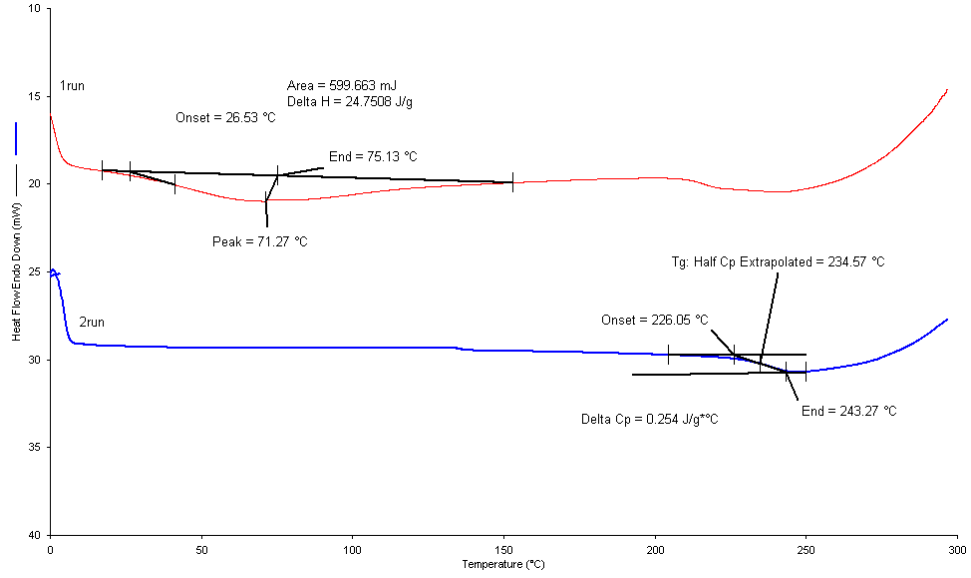
<sup>13</sup>C NMR: 180.11, 137.26, 136.23, 134.05, 133.69, 132.39, 84.88, 81.67, 57.46.



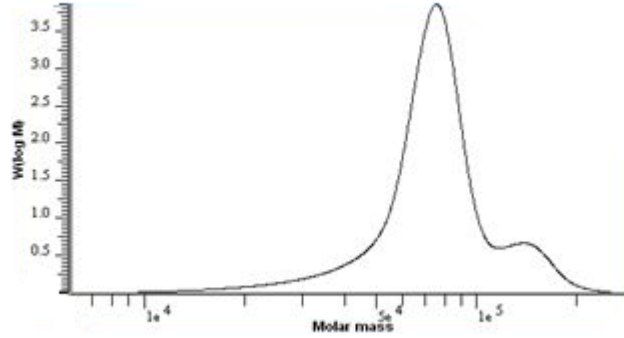
Şekil 3.50 PPhONDI Homopolimerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.51 PPhONDI Homopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.52 PPhONDI Homopolimerine Ait DSC Termogramı



Şekil 3.53 PPhONDI Homopolimerine Ait GPC Grafiği

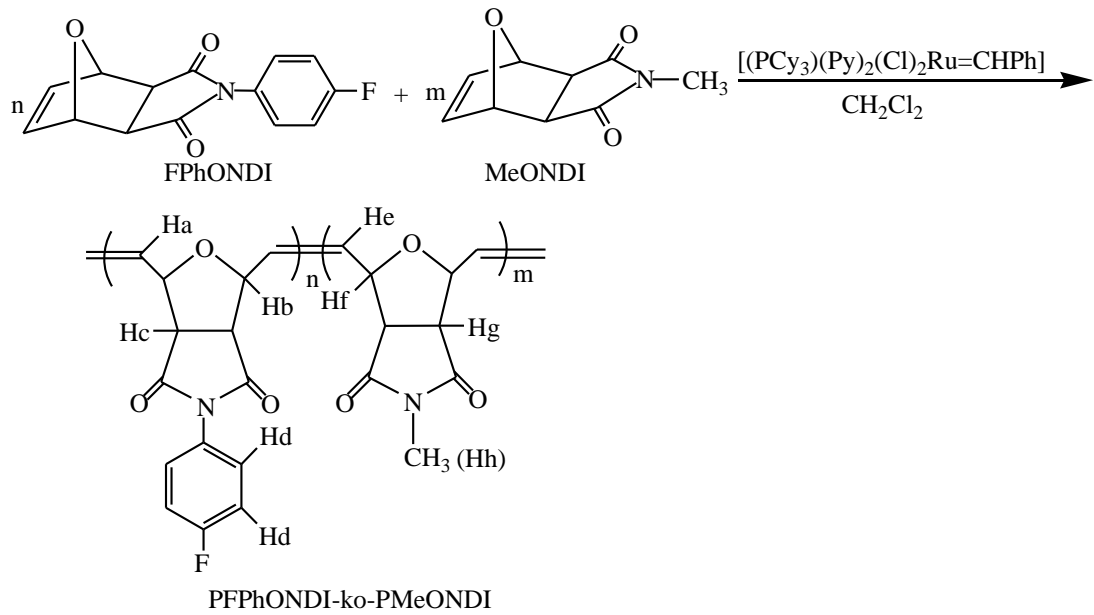
### 3.9.2 Blok Kopolimer Sentezleri

#### 3.9.2.1 Poli (Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi

Ekzo-N-4-florofenil-7-oksano-5,6-dikarboksimid (FPhONDI) ile ekzo-N-metil-7-oksano-5,6-dikarboksimid (MeONDI) monomerlerinin  $[(PCy_3)(Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü kullanılarak, halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) yöntemi ile % 80 verimle poli(ekzo-N-4-florofenil-7-



oksanorbornen-5,6-dikarboksimid-ko-ekzo-N-metil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid) blok kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. PFPhONDI-ko-PMeONDI ile gösterilen bu polimere ait sentez mekanizması Şekil 3.49'da gösterilmektedir. Elde edilen polimer  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.55),  $^{13}\text{C}$  NMR (Şekil 3.56), DSC (Şekil 3.57), GPC (Şekil 3.58) analizleri yapılarak karakterize edildi. Sentezlenen polimerin camı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $229^\circ\text{C}$  ve yaklaşık ortalama kütlece molekül ağırlığı  $9.70 \times 10^4$  g/mol olarak bulundu.  $^1\text{H}$  NMR analiz spektrumunda polimere ait trans ve cis olefinik sinyaller sırasıyla 6.00 ppm ve 5.76 ppm'de gözlemlendi. Fenil grubundaki hidrojenlere ait pikler 7.55–7.19 ppm arasında multipler olarak, metil grubuna ait hidrojen piki ise 2.83 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. Polimer yapısındaki diğer tüm protonlar Şekil 3.54'de gösterildiği gibi simgelenilerek,  $^1\text{H}$  NMR analiz sonuçları halinde verildi. Yapıdaki tüm proton sinyalleri belirlendi.  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR analiz sonuçları sentezlenen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. Kopolimerdeki FPhONDI biriminin oranı % 52.20'dir.



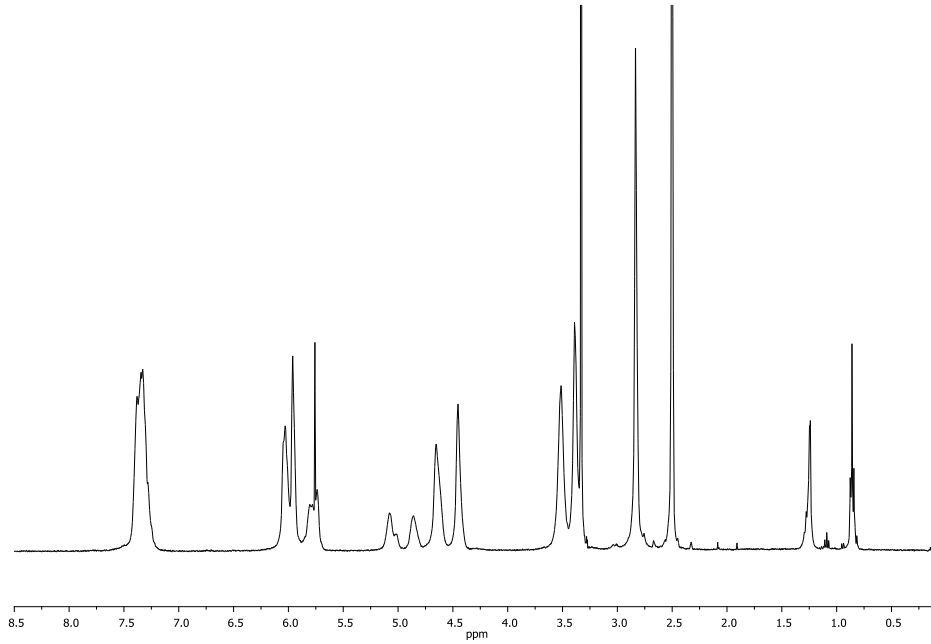
**Şekil 3.54** PFPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi

**Çizelge 3.7** PFPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

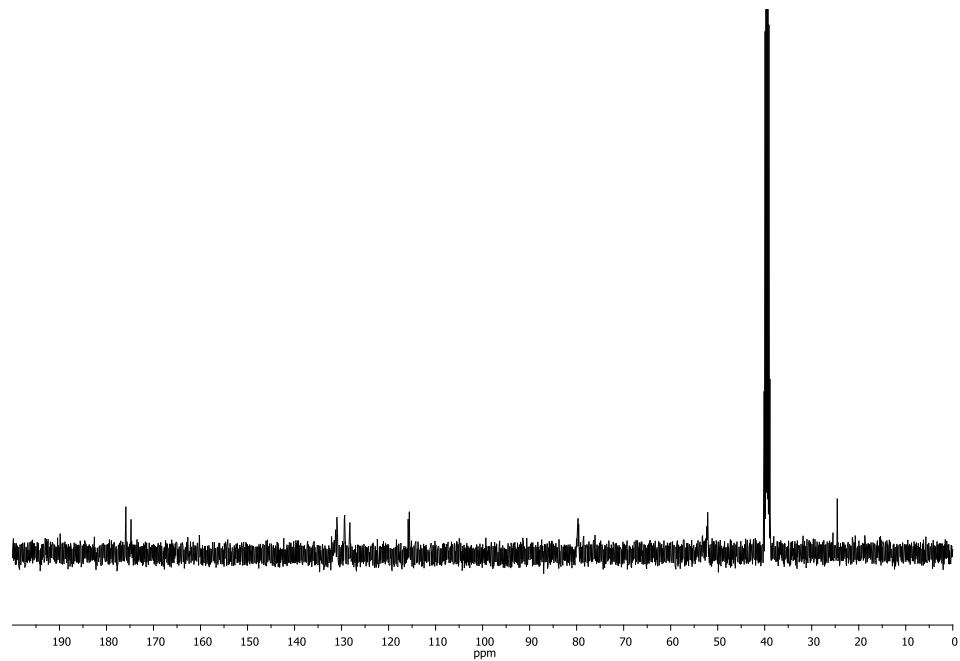
Trans (%)	71
PDI	1.25
Tg (°C)	229
M <sub>w</sub> (g/mol)	9.70x10 <sup>4</sup>
Verim (%)	80

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.55–7.19 (m, 4H, Hd), 6.00 (d, J=27.7 Hz, 4H, trans, Ha, He), 5.76 (m, 4H, cis, Ha, He), 5.08 (s, 2H, cis, Hb), 4.86 (s, 2H, cis, Hf), 4.65 (s, 2H, trans, Hb), 4.45 (s, 2H, trans, Hf), 3.51 (s, 2H, Hc), 3.39 (s, 2H, Hg), 2.83 (s, 3H, Hh).

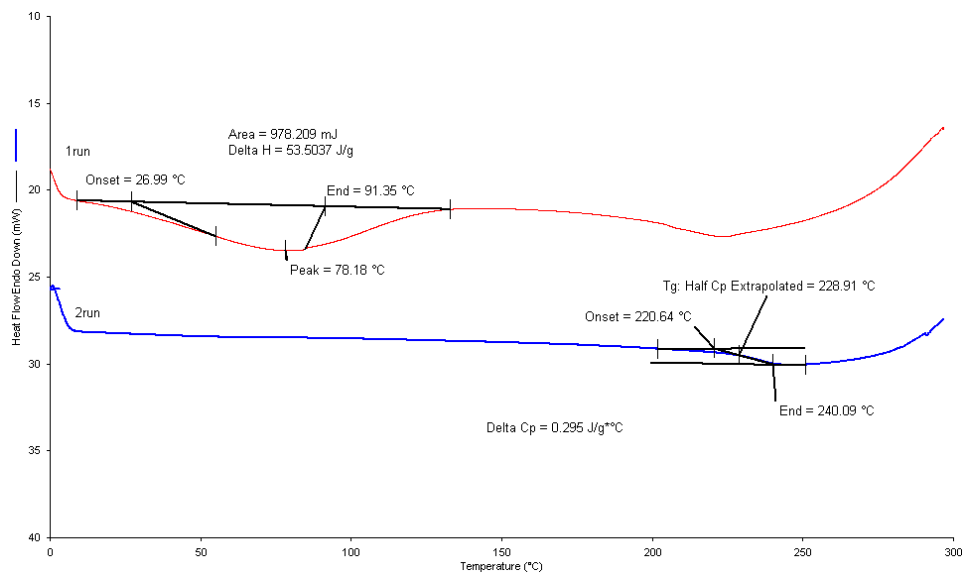
**<sup>13</sup>C NMR:** 175.87, 174.77, 162.80, 160.30, 132.15, 131.66, 130.95, 129.33, 128.22, 115.82, 115.60, 79.84, 76.10, 52.31, 24.67.



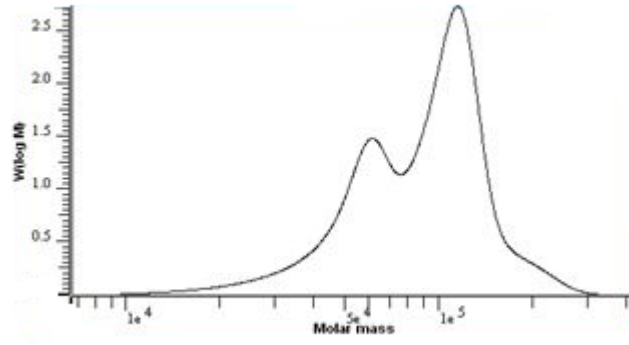
**Şekil 3.55** PFPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Şekil 3.56 PFPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.57 PFPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı

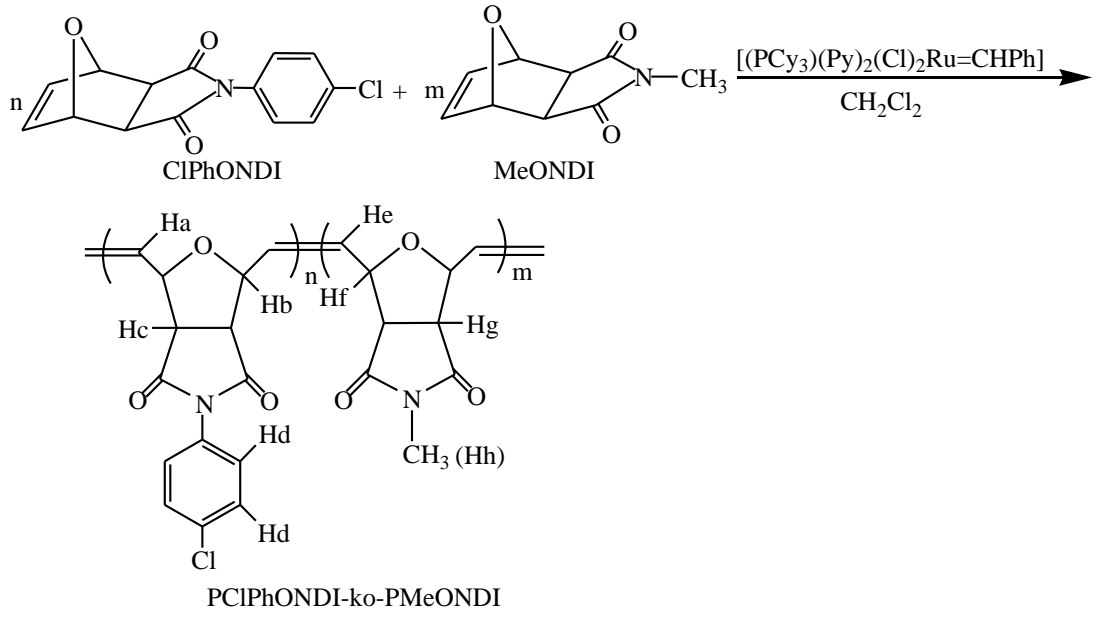


**Şekil 3.58** PFPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği

### 3.9.2.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PClPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi

Ekzo-CIPhONDI monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu, sentezi gerçekleştirilen  $[(PCy_3)(Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü ile başlatılıp, 1 saat sonunda MeONDI monomeri eklenmesiyle blok poli(ekzo-N-4-klorofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid-ko-ekzo-N-metil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid) kopolimeri %76 verimle sentezlendi. Elde edilen kopolimerin mikro yapısı  $^1H$  NMR (Şekil 3.60) ve  $^{13}C$  NMR (Şekil 3.61) analizleri ile açıklandı. Şekil 3.59'da açık yapısı gösterilen PClPhONDI-ko-PMeONDI kopolimerindeki her bir hidrojen atomu a-h harfleri ile simgelendirildi.  $^1H$  NMR analiz sonuçları liste halinde verildi. Kopolimerizasyonun gerçekleştiği her bir monomere ait olefinik pik sinyallerinin kaybolması, polimere ait yeni olefinik pik sinyallerinin gözlenmesiyle anlaşılmaktadır. Ayrıca Hb, Hc, Hf ve Hg ile simgelendirilen -CH gruplarına ait hidrojen atom sinyalleri 5.05 ppm ve 4.55 ppm'de dublet olarak gözükmektedir. Kopolimerdeki PClPhONDI birimine özgü fenil proton sinyalleri 7.63-6.97 ppm arasında multipler, PMeONDI birimine özgü metil proton sinyalleri ise 2.97 ppm'de singlet olarak gözükmektedir. Bu iki pik alan oranlarında kopolimerdeki PClPhONDI biriminin % 55.85 olduğu belirlendi.  $^{13}C$  NMR spektrumunda 175.83 ve 174.79 ppm'de iki ayrı karbonil karbonuna ait sinyallerin gözlenmesi kopolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca PMeONDI birimine ait

metil karbon sinyalleri beklendiği gibi 24.54 ppm'de gözlenmiştir. DSC termogramına bakıldığında (Şekil 3.62) 228 ppm'de tek bir geçişin gözlemlendiği ve bunun polimere ait camsı geçiş sıcaklığı olduğu sonucuna varılabilir. Her bir monomere ait homopolimerizasyon çalışmalarında, PCIPhONDI ve PMeONDI homopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının 231°C ve 233°C olduğu belirlenmiştir. Kopolimerin ortalama kütlece molekül ağırlığının  $1.00 \times 10^5$  g/mol ve PDI değerinin 1.27 olduğu, GPC analiz sonuçlarından bulunmuştur (Şekil 3.63).



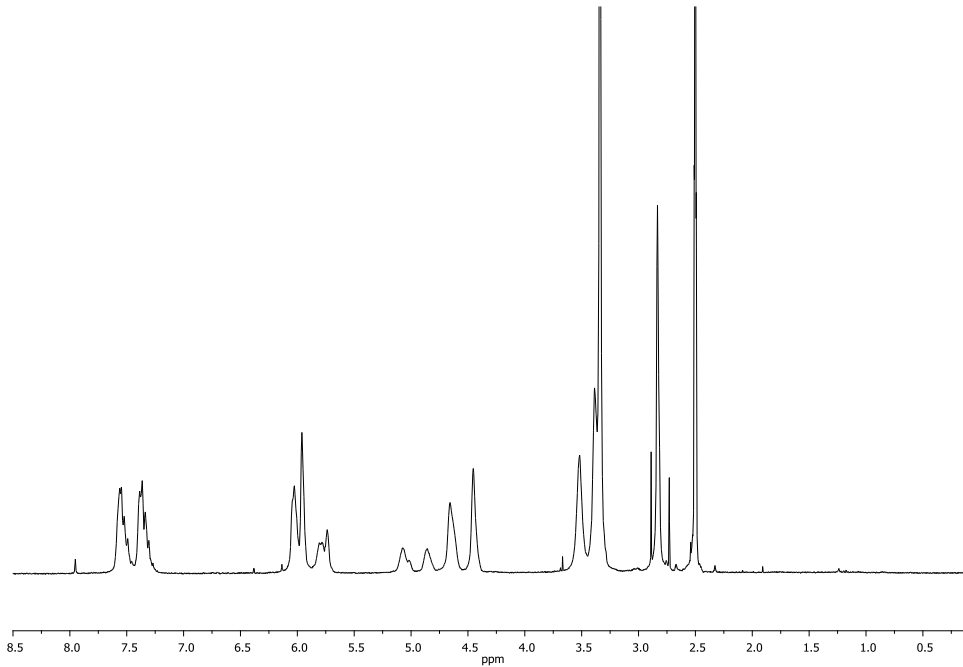
**Şekil 3.59** PCIPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi

**Çizelge 3.8** PCIPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

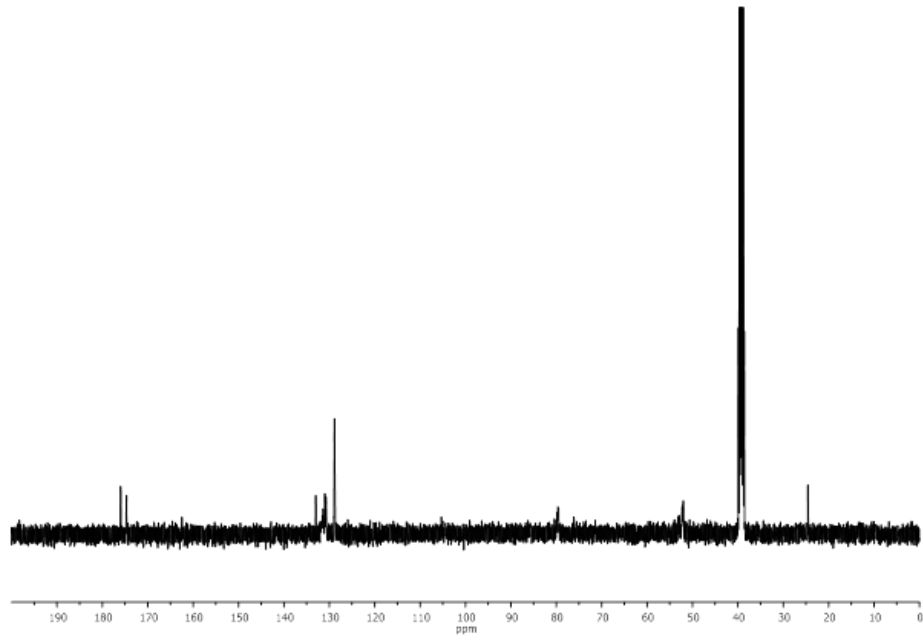
Trans (%)	69
PDI	1.27
T <sub>g</sub> (°C)	228
M <sub>w</sub> (g/mol)	$1.00 \times 10^5$
Verim (%)	76

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.63–7.24 (m, 4H, Hd), 5.99 (d, J=26.3 Hz, 4H, trans, Ha, He), 5.76 (d, J=18.5 Hz, 4H, cis, Ha, He), 5.07 (s, 2H, cis, Hb), 4.86 (s, 2H, cis, Hf), 4.66 (s, 4H, trans, Hb), 4.45 (s, 2H, trans, Hf), 3.52 (s, 2H, Hc), 3.39 (s, 2H, Hg), 2.83 (s, 3H, Hh).

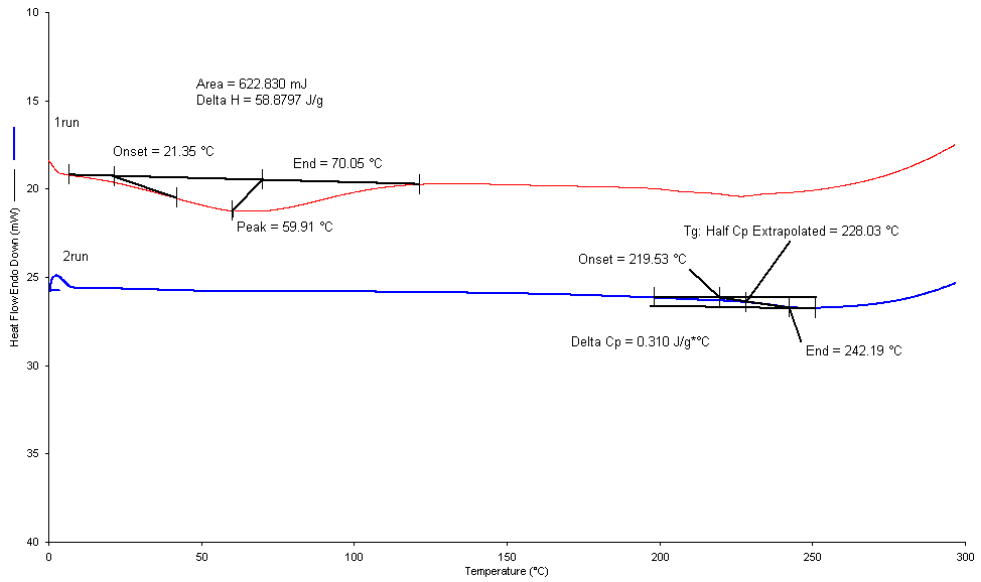
**<sup>13</sup>C NMR:** 176.13, 174.56, 133.20, 131.18, 130.75, 128.86, 79.57, 76.10, 52.01, 24.73.



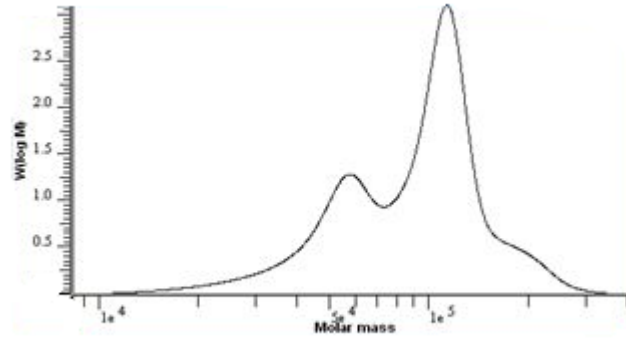
**Şekil 3.60** PClPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Şekil 3.61 PCIPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.62 PCIPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı

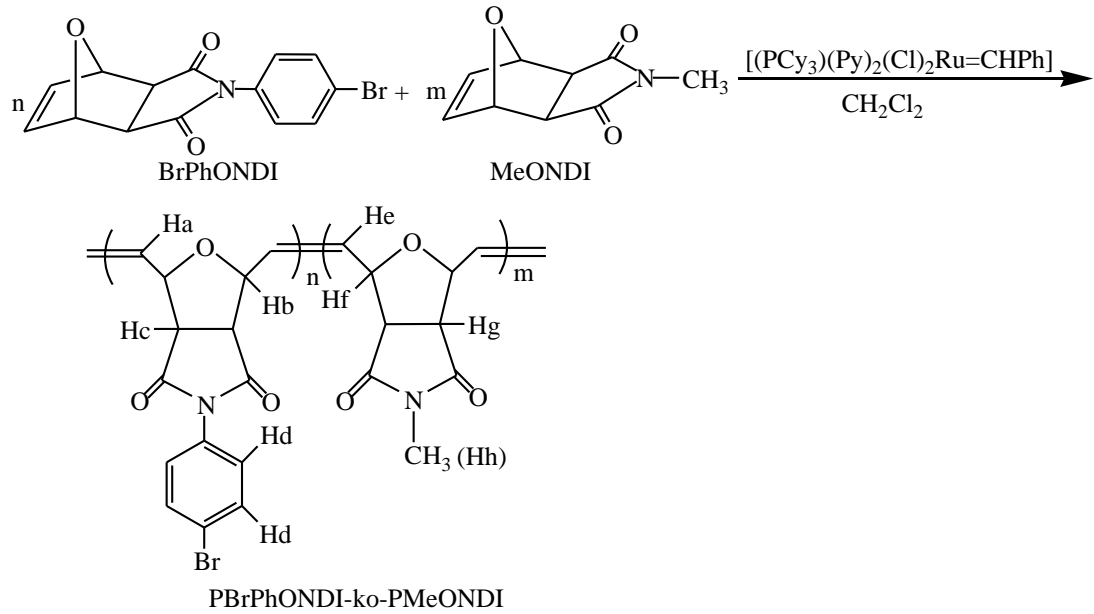


**Şekil 3.63** PCIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği

### 3.9.2.3 Poli (Ekzo–N–4–Bromofenil–7–Oksanorbornen–5,6–Dikarboksimid–ko–Ekzo– N–Metil–7–Oksanorbornen–5,6–Dikarboksimid) (PBrPhONDI–ko–PMeONDI) Sentezi

Blok kopolimerizasyon çalışmaları [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü varlığında, BrPhONDI ve MeONDI monomerlerinin ard arda eklenmesiyle gerçekleştirildi. Blok PBrPhONDI–co–PMeONDI kopolimeri %79 verimle sentezlendi. Şekil 3.64’de sentezi gerçekleştirilen kopolimer verilmiştir. Yapıdaki her bir hidrojen atomu belirlenip, <sup>1</sup>H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri, J değeri ile birlikte liste halinde verildi. <sup>1</sup>H NMR spektrumunun (Şekil 3.65) beklenen yapı ile uyumlu olduğu her bir pik karakterizasyonu ile gösterildi. Her bir monomere özgü olan fenil ve metil grubuna ait hidrojen sinyalleri kopolimerde sırasıyla 7.68–7.27 ppm ve 2.83 ppm’de gözükmektedir. Ayrıca her bir birime özgü olan cis–CH grubuna ait hidrojen atom sinyalleri 4.66 ppm ve 4.45 ppm’de belirlendi. Polimeri oluşturan her bir monomer birimine özgü karbonil karbon sinyalleri ise 174.83 ppm ve 174.23 ppm’de iki ayrı yerde gözlemlendi (Şekil 3.66). Metil karbonuna ait sinyal ise 24.52 ppm’de belirlendi. Elde edilen blok kopolimere ait T<sub>g</sub> değeri 229°C olarak gözlemlendi (Şekil 3.67). GPC analiz sonuçlarında kopolimerin molekül ağırlığı (kütlece) 5.95x10<sup>4</sup> g/mol ve PDI değeri 1.66 olarak belirlendi. Ayrıca kopolimere ait trans ve cis olefinik pik sinyallerinin alan oranları polimerin yaklaşık %66 trans karakterde olduğunu göstermiştir. Blok kopolimerdeki PBrPhONDI birimi % 66.00’dır.





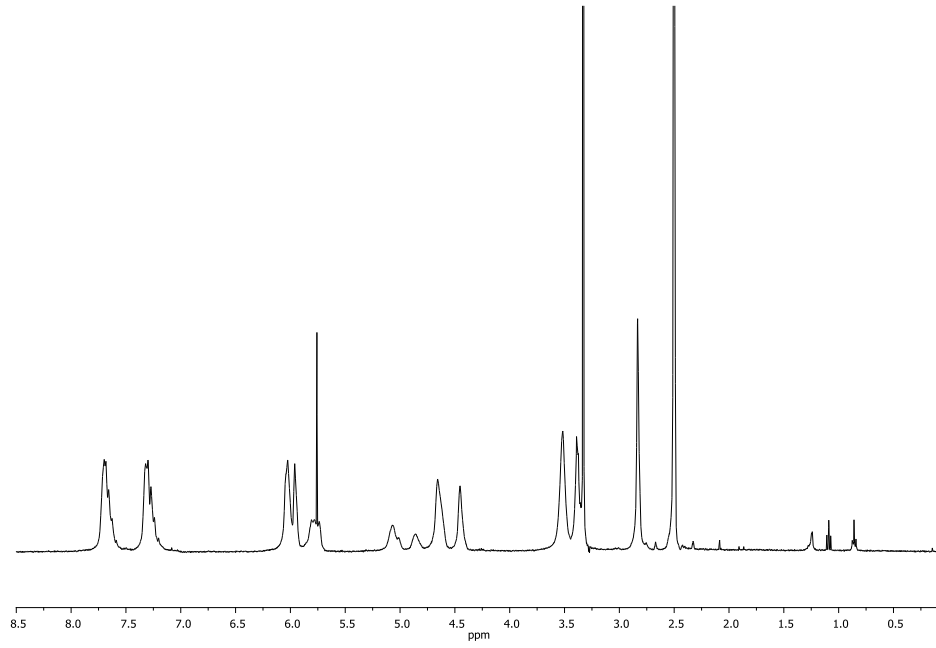
**Şekil 3.64** PBrPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi

**Çizelge 3.9** PBrPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

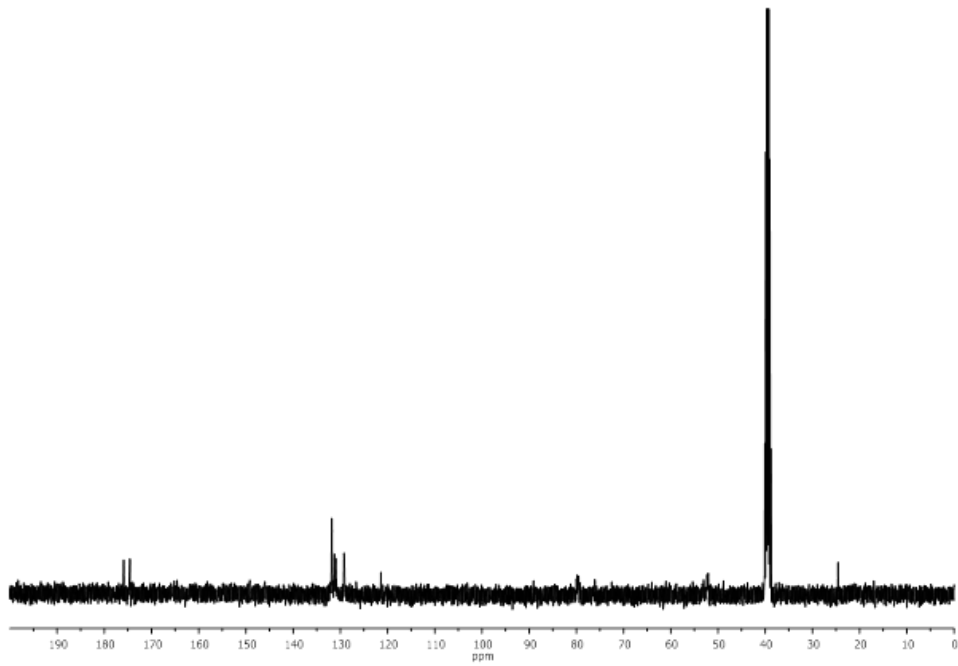
Trans (%)	66
PDI	1.66
T <sub>g</sub> (°C)	229
M <sub>w</sub> (g/mol)	5.95x10 <sup>4</sup>
Verim (%)	79

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.68 (m, 2H, Hd), 7.27 (m, 2H, Hd), 5.99 (d, J=25.5 Hz, 4H, trans, Ha, He), 5.76 (m, 4H, cis, Ha, He), 5.07 (s, 2H, cis, Hb), 4.86 (s, 2H, cis, Hf), 4.66 (s, 2H, trans, Hb), 4.45 (s, 2H, trans Hf), 3.52 (s, 2H, Hc), 3.39 (s, 2H, Hg), 2.83 (s, 3H, Hh).

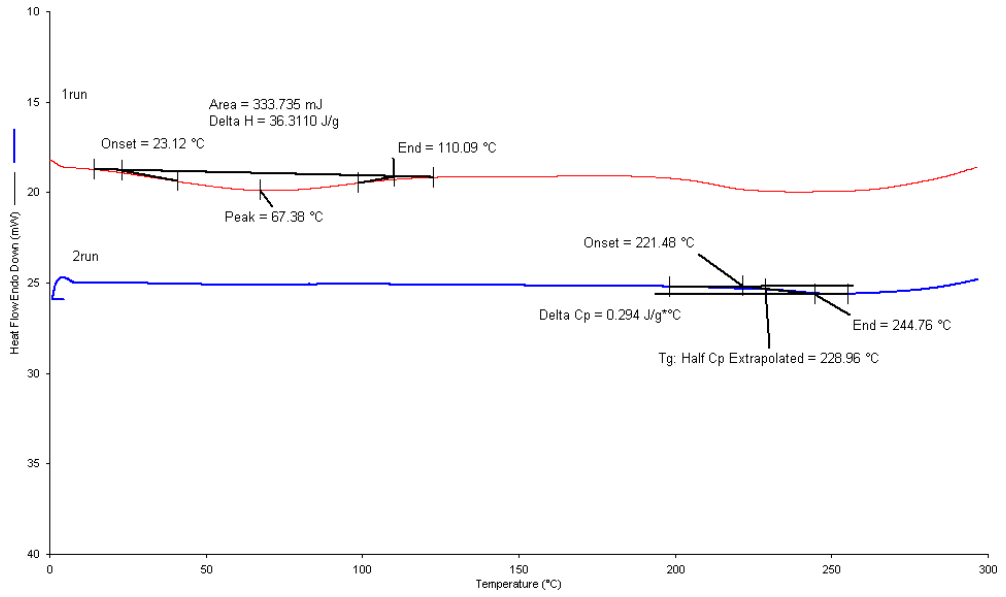
**<sup>13</sup>C NMR:** 176.12, 174.78, 131.81, 131.37, 129.35, 121.53, 79.81, 76.11, 52.53, 24.52.



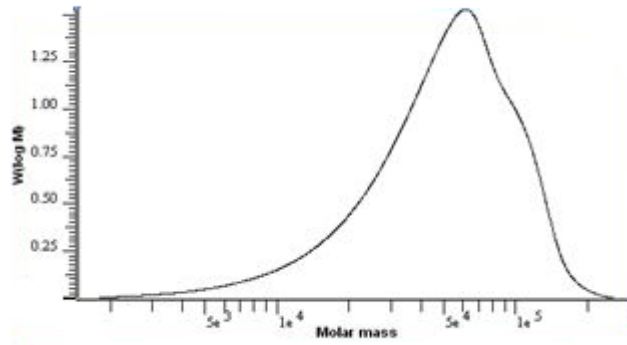
Şekil 3.65 PBrPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.66 PBrPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



**Şekil 3.67** PBrPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı

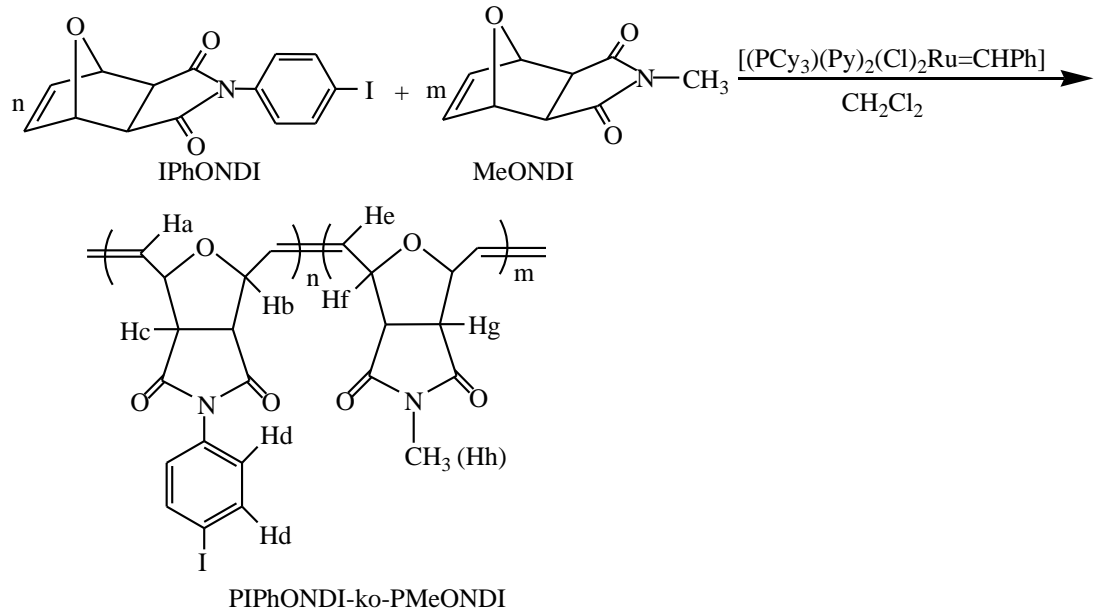


**Şekil 3.68** PBrPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği

### 3.9.2.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi

IPhONDI ve MeONDI monomerlerinden  $[(PCy_3)(Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü kullanılarak ROMP yöntemi ile %56 verimle PIPhONDI-ko-PMeONDI blok kopolimeri sentezlendi (Şekil 3.69). Elde edilen polimer  $^1H$  NMR (Şekil3.70),  $^{13}C$

NMR (Şekil 3.71), DSC (Şekil 3.72), GPC (Şekil 3.73) analizi yapılarak karakterize edildi. PIPhONDI–ko–PMeONDI polimerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde 5.99 ppm’de (trans) ve 5.76 ppm’de (cis) olefinik pik sinyalleri gözlenmiştir. Bu piklerin oranından polimerin %71 trans karakterde olduğu belirlenmiştir. Hb ve Hf olarak simgelenen trans O–CH proton sinyalleri 4.65 ppm ve 4.45 ppm’de belirlenirken, aynı hidrojen atomlarına ait cis proton sinyalleri 5.06 ve 4.86 ppm’de belirlendi. Fenil grubuna ait hidrojen atomları 7.81 ppm ve 7.14 ppm’de multiplet olarak rezonans olurken, PMeONDI birimine ait metil proton sinyalleri 2.83 ppm’de singlet olarak rezonans olmuştur.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 175.88 ppm ve 174.48 ppm’de her iki polimer birimine ait karbonil karbonuna ait sinyaller gözükmemektedir.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda gözlenen 175.88 ppm ve diğer sinyaller beklenen yapı ile uyumludur. GPC analizi sonucunda polimerin molekül ağırlığının  $1.17 \times 10^5$  g/mol ve PDI değerinin yaklaşık 1.62 olduğu belirlendi. Elde edilen kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı DSC termogramında yaklaşık  $141^\circ\text{C}$  olarak bulunmuştur. Blok kopolimerdeki PIPhONDI birimi % 47.62’dir.



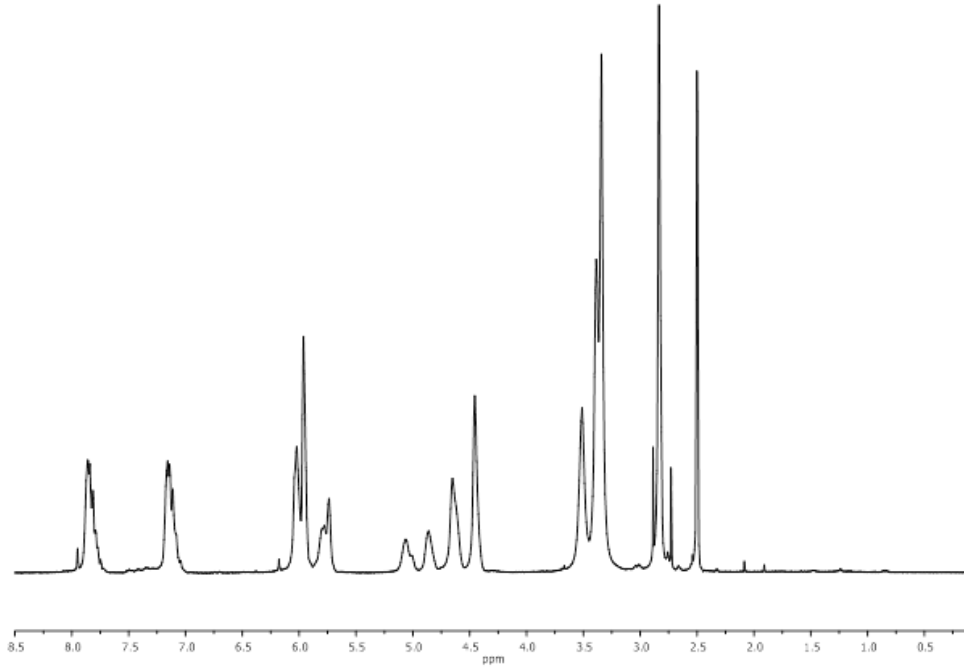
Şekil 3.69 PIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi

**Çizelge 3.10** PIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

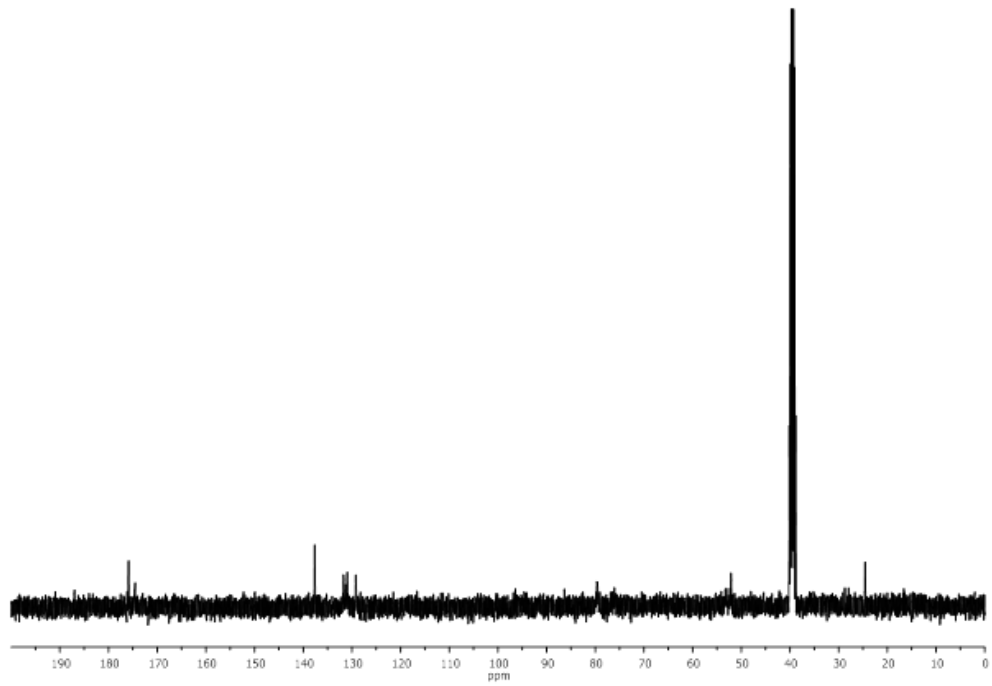
Trans (%)	71
PDI	1.62
T <sub>g</sub> (°C)	141
M <sub>w</sub> (g/mol)	1.17x10 <sup>5</sup>
Verim (%)	56

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.81 (m, 2H, Hd), 7.14 (m, 2H, Hd), 5.99 (d, J=23.5 Hz, 4H, trans, Ha, He), 5.76 (m, 4H, cis, Ha, He), 5.06 (s, 2H, cis, Hb), 4.86 (s, 2H, cis, Hf), 4.65 (s, 2H, trans, Hb), 4.45 (s, 2H, trans Hf), 3.55 (s, 2H, Hc), 3.39 (s, 2H, Hg), 2.83 (s, 3H, Hh).

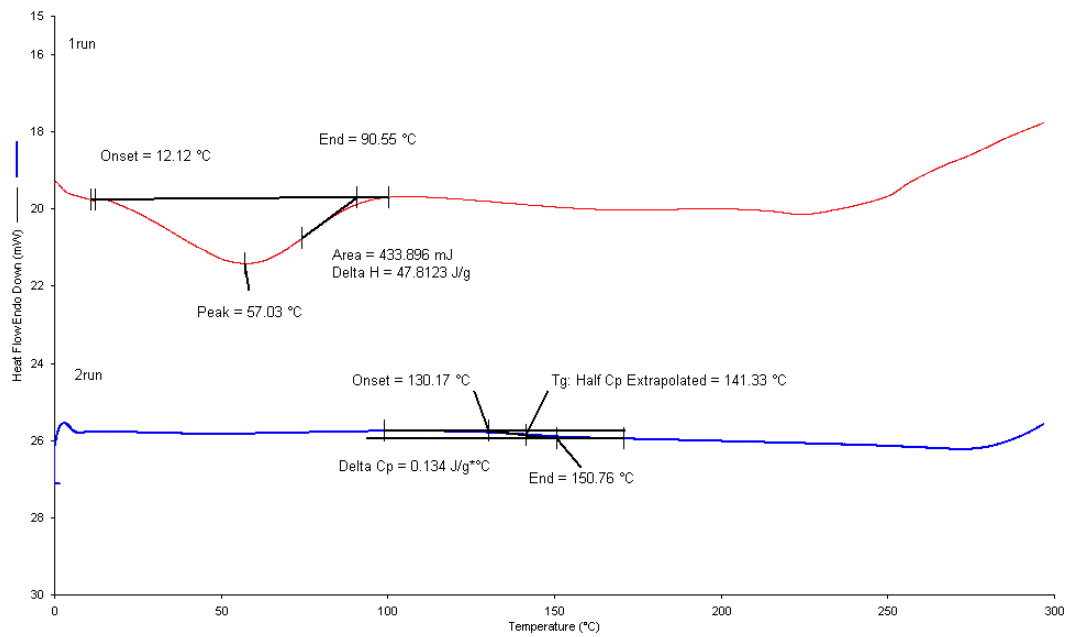
**<sup>13</sup>C NMR:** 175.83, 174.48, 137.66, 131.61, 130.93, 129.27, 79.78, 76.11, 52.8, 24.66.



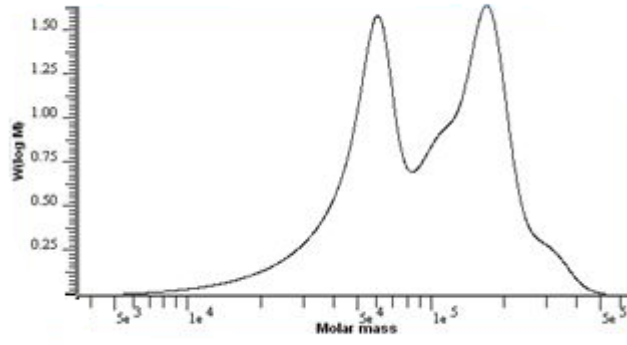
**Şekil 3.70** PIPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Şekil 3.71 PIPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.72 PIPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı

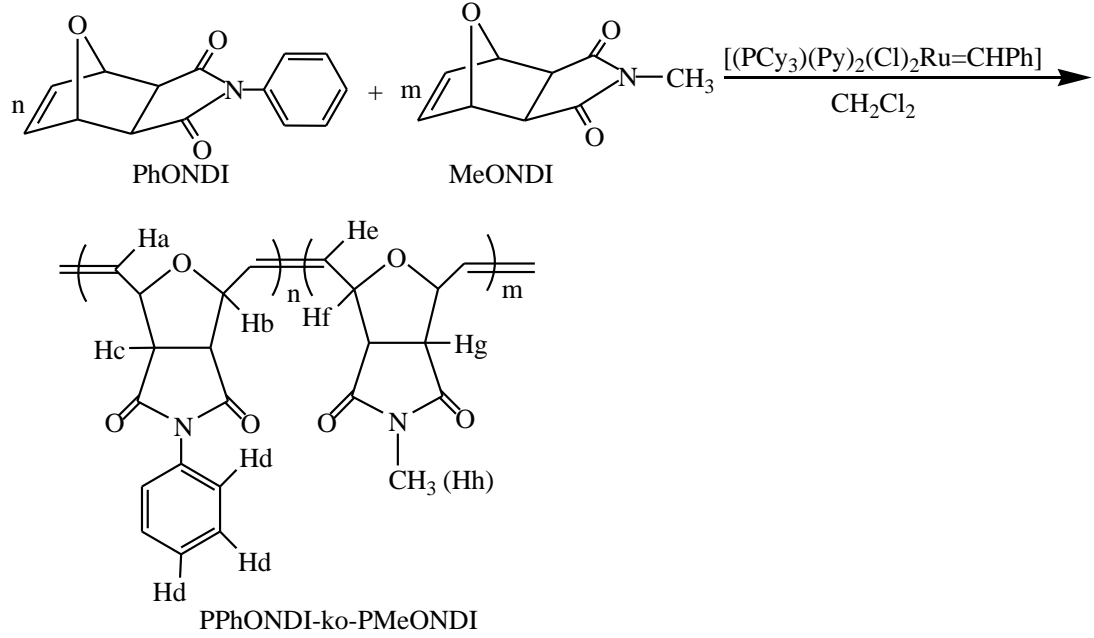


Şekil 3.73 PPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği

### 3.9.2.5 Poli (Ekzo–N–Fenil–7–Oksanorbornen–5,6–Dikarboksimid–ko–Ekzo–N–Metil–7–Oksanorbornen–5,6–Dikarboksimid) (PPhONDI–ko–PMeONDI) Sentezi

PhONDI ve MeONDI monomerlerinin polimerizasyonu,  $[(PCy_3)(Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü varlığında ROMP yöntemiyle gerçekleştirildi, %81 verimle ilk kez PPhONDI–ko–PMeONDI blok kopolimeri sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.74’de verilen kopolimere ait karakterizasyon çalışmaları,  $^1H$  NMR (Şekil 3.75),  $^{13}C$  NMR (Şekil 3.76), DSC (Şekil 3.77) ve GPC (Şekil 3.78) analizleri ile yapıldı. Kopolimerdeki fenil grubuna ait hidrojen atom sinyalleri 7.69–7.20 ppm bölgesinde multipler; metil gruplarına ait hidrojen atom sinyali ise 2.89 ppm’de singlet olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca ROMP polimerizasyonun gerçekleştiğini doğrulayan, trans ve cis olefinik hidrojen atom sinyalleri 6.03 ppm ve 5.78 ppm’de gözlenmiştir. Pik alan oranları elde edilen kopolimerin %69 trans karakterde olduğunu göstermiştir. OC–H grubuna ait cis ve trans Hb ve Hf olarak simgelenen hidrojen atomlarına ait sinyaller sırasıyla 5.09 ppm ve 4.65 ppm’de belirlendi. Yapıdaki diğer Hc, Hg hidrojen atomlarına ait sinyaller 3.52 ppm’de singlet olarak görülmüştür. Kopolimerdeki fenil grubuna ait pik alan oranları ile metil grubuna ait alan oranları polimerdeki PPhONDI biriminin yaklaşık %96.54 olduğunu göstermiştir. PPhONDI–ko–PMeONDI polimerinin

yüksek camısı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) gösterdiği DSC termogramı ile belirlenmiştir ve polimerin yaklaşık molekül ağırlığı 5.96x10<sup>4</sup> g/mol olarak bulunmuştur.



şekil 3.74 PPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimer Sentezi

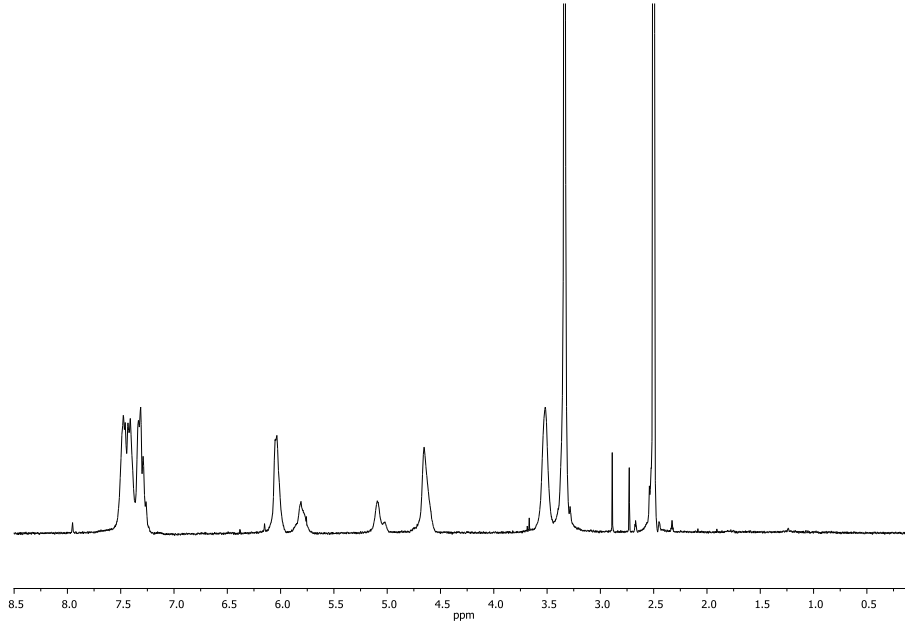
Çizelge 3.11 PPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

Trans (%)	69
PDI	1.19
T <sub>g</sub> (°C)	236
M <sub>w</sub> (g/mol)	5.96x10 <sup>4</sup>
Verim (%)	81

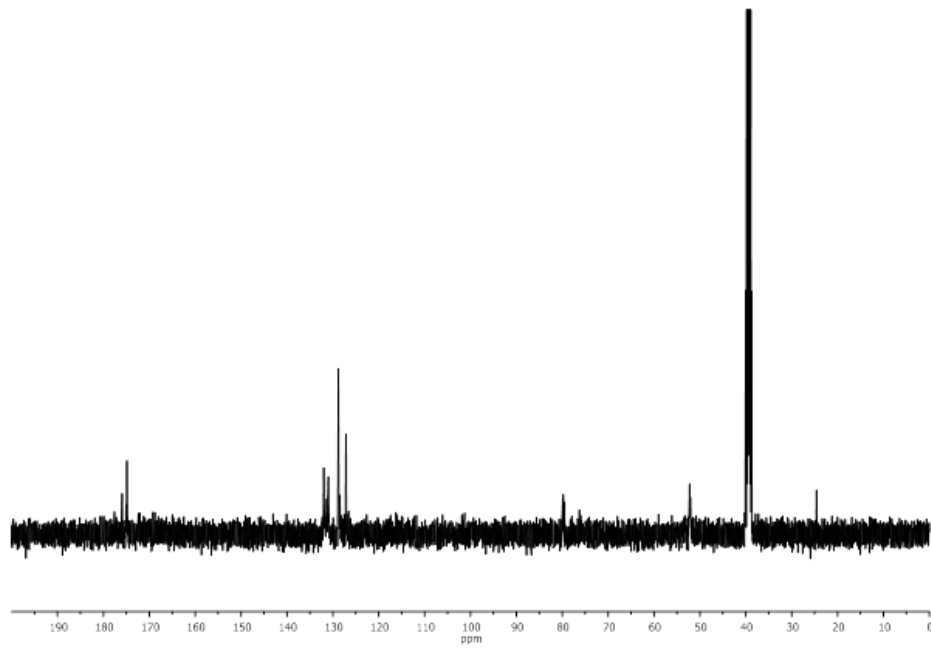
<sup>1</sup>H NMR: 7.69– 7.20 (m, 5H, Hd), 6.03 (s, 4H, trans, Ha, He), 5.78 (d, J=20.0 Hz, 4H, cis, Ha, He), 5.09 (s, 4H, cis, Hb, Hf), 4.65 (s, 4H, trans, Hb, Hf), 3.52 (s, 4H, Hc, Hg), 2.89 (s, 3H, Hh).



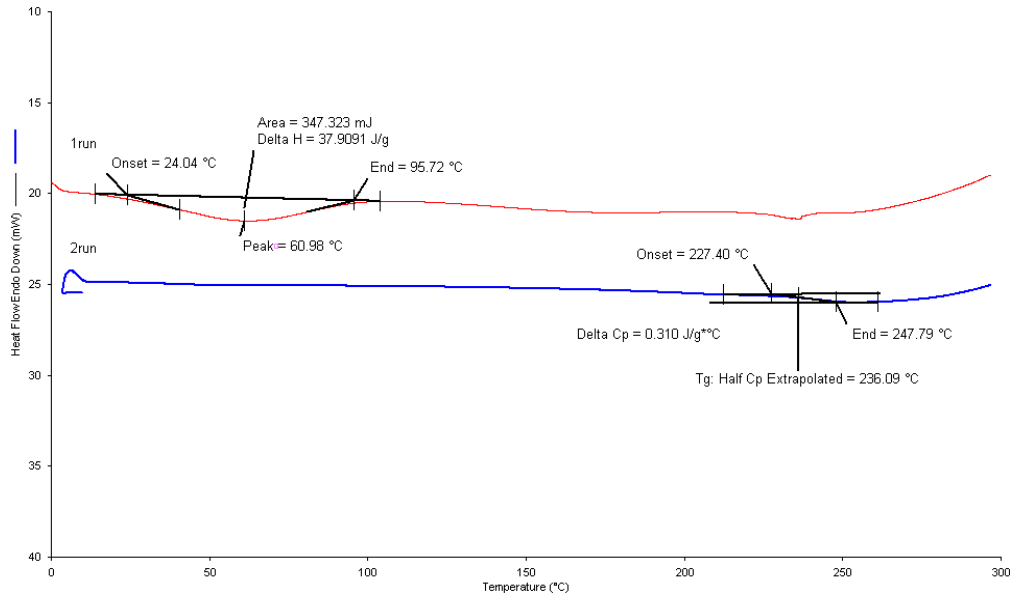
**$^{13}\text{C}$  NMR:** 176.13, 174.77, 132.05, 131.14, 128.92, 127.07, 79.80, 76.33, 52.24, 24.74.



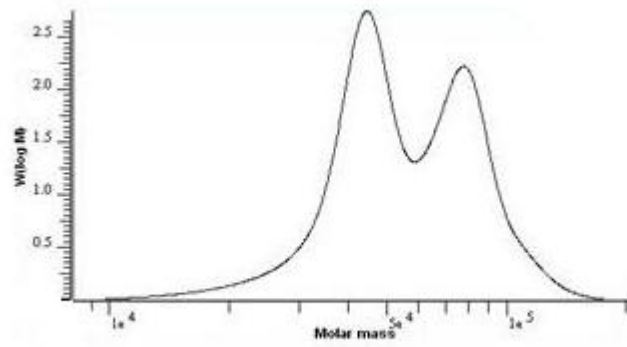
**Şekil 3.75** PPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



**Şekil 3.76** PPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.77 PPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait DSC Termogramı



Şekil 3.78 PPhONDI-ko-PMeONDI Blok Kopolimerine Ait GPC Grafiği

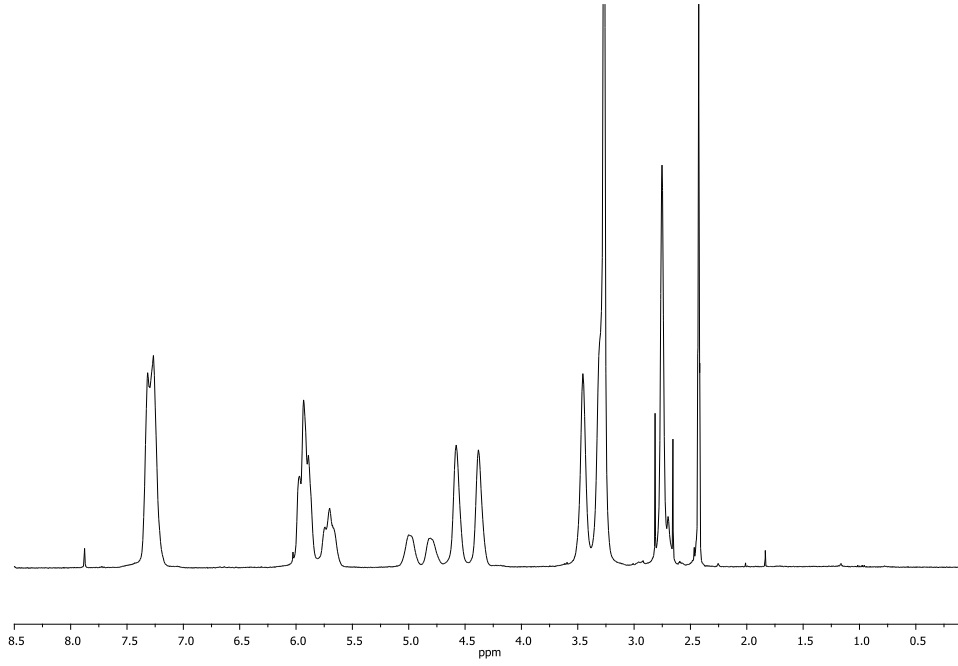
### 3.9.3 Rastgele Kopolimer Sentezleri

#### 3.9.3.1 Poli(Ekzo-N-4-Florofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi

1:1 mol oranlarında, FPhONDI ve MeONDI monomerlerinin aynı anda reaksiyon kabına konularak [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] başlatıcısıyla başlatılan ROMP polimerizasyonu ile rastgele PFPhONDI-ko-PMeONDI kopolimeri sentezi gerçekleştirildi. Polimerizasyon verimi %76 olarak hesaplandı. Elde edilen polimer <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.79), <sup>13</sup>C NMR analizleri ile karakterize edildi. PFPhONDI-ko-PMeONDI'ne ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde tüm sinyallerin blok kopolimerizasyonda elde edilen değerlerle uyum içinde olduğu belirlendi. Elde edilen kopolimerin 5.93 ppm'de (trans) ve 5.72 ppm'de (cis) olefinik hidrojen atomlarına ait pik sinyallerinin alan oranlarından kopolimerin %71 trans karakterde olduğu görülmüştür. Ayrıca fenil grubuna ait hidrojen atom sinyalleri ile metil grubuna ait hidrojen atom sinyallerinin alan oranlarından, rastgele kopolimerdeki PFPhONDI biriminin değeri %56.35 olarak bulunmuştur.

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.44–7.14 (d, J=20.5 Hz, 4H, Hd), 5.93 (t, J=15.9 Hz, 4H, trans, Ha, He), 5.72 (d, J=16.9 Hz, 4H, cis, Ha, He), 5.00 (s, 2H, cis, Hb), 4.81 (s, 2H, cis, Hf), 4.58 (s, 2H, trans, Hb), 4.38 (s, 2H, trans Hf), 3.45 (s, 2H, Hc), 3.29 (s, 2H, Hg), 2.75 (s, 3H, Hh).

**<sup>13</sup>C NMR:** 175.82, 174.93, 130.94, 129.35, 128.23, 115.84, 115.64, 79.71, 76.10, 52.30, 24.67.



**Şekil 3.79** PFPhONDI-ko-PMeONDI Rastgele Kopolimerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

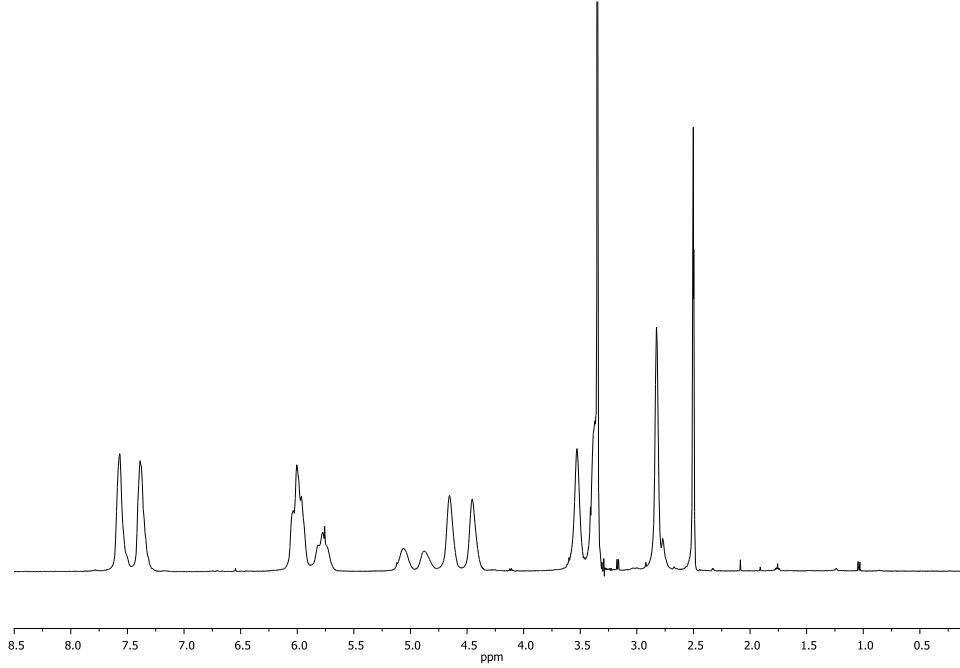
### 3.9.3.2 Poli (Ekzo-N-4-Klorofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PClPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi

CIPhONDI monomeri ile MeONDI monomerinin aynı anda  $[(\text{PCy}_3)(\text{Py})_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$  katalizörü kullanılıp, ROMP yöntemi ile rastgele PClPhONDI-ko-PMeONDI kopolimeri %72 verimle sentezlendi. Elde edilen polimer  $^1\text{H}$  NMR (Şekil 3.80),  $^{13}\text{C}$  NMR analizleri yapılarak karakterize edildi. Sentezlenen kopolimere ait olefinik hidrojen atomlarına ait hidrojen çeşitleri ve pik değerleri  $^1\text{H}$  NMR kısmında belirlenmiştir. Piklerin oranından polimerin %72 trans karakterde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca %50 oranlarında kullanılarak başlatılan kopolimerizasyon sonucu elde edilen kopolimerdeki CIPhONDI birimi yüzdesi %51.10 olarak belirlendi.

**$^1\text{H}$  NMR:** 7.67–7.26 (m, 4H, Hd), 6.00 (t,  $J=14.1$  Hz, 4H, trans, Ha, He), 5.77 (d,  $J=6.8$  Hz, 4H, cis, Ha, He), 5.09 (d,  $J=22.8$  Hz, 2H, cis, Hb), 4.88 (s, 2H, cis, Hf),

4.65 (s, 2H, trans, Hb), 4.45 (s, 2H, trans Hf), 3.50 (s, 2H, Hc), 3.39 (s, 2H, Hg), 2.80 (s, 3H, Hh).

$^{13}\text{C}$  NMR: 175.83, 174.70, 132.90, 131.00, 128.80, 79.80, 76.10, 73.13, 52.31, 24.44.



**Şekil 3.80** PCIPhONDI-ko-PMeONDI Rastgele Kopolimerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

Kopolimerizasyonda kullanılan CIPhONDI monomer oranı değiştirilerek kopolimer verimine ve bileşimine etkisi incelendi. CIPhONDI monomer oranı değiştirildiğinde elde edilen kopolimer veriminin çok fazla değişmediği ve polimer verimlerinin %75–89 olduğu gözlenmiştir. Monomer bileşimi %20’den %80’e artırıldığı zaman kopolimerdeki CIPhONDI bileşiminin çok fazla değişmediği ve başlangıçtaki miktarla hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir.

**Çizelge 3.12** CIPhONDI Miktarının Kopolimer Bileşimine Etkisi

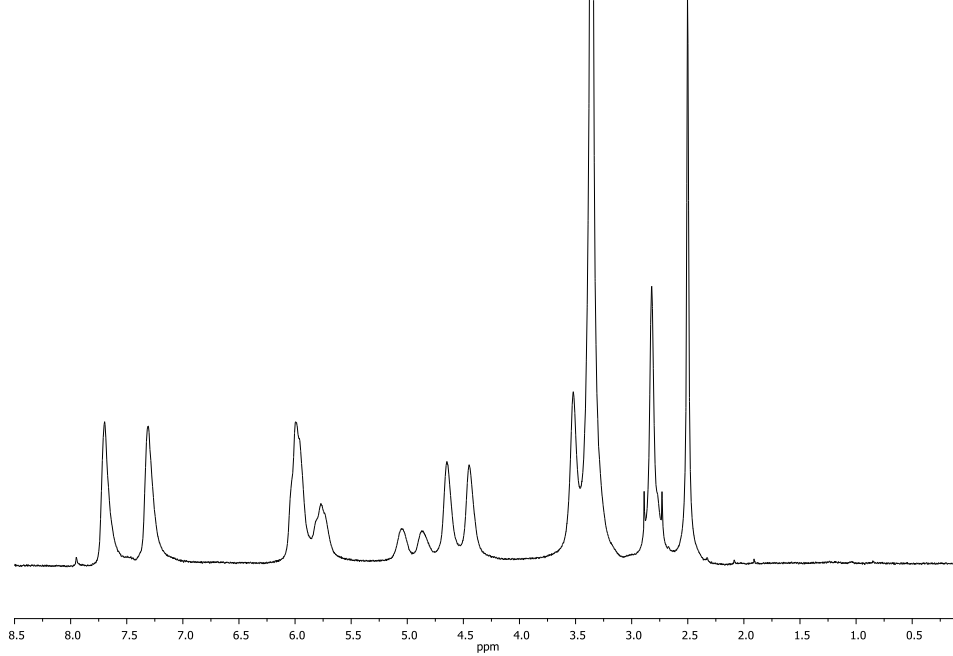
% (ağırlık) CIPhONDI	%(mol) CIPhONDI	Kopolimerdeki % CIPhONDI	Polimerizasyon Verimi (%)
0.28	20	24	75
0.52	40	45	82
0.70	60	62	83
0.86	80	83	89

**3.9.3.3 Poli (Ekzo-N-4-Bromofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PBrPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi**

DCM içinde çözülen ekzo-BrPhONDI ve ekzo-MeONDI monomerlerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü varlığında 1/200 katalizör/monomer mol oranı kullanılarak gerçekleştirildi. Her iki monomerin aynı anda kullanılmasıyla başlatılan polimerizasyon etil vinil eter eklenmesiyle sonlandırılıp, %78 verimle rastgele poli (ekzo-N-4-bromofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid-ko-ekzo-N-metil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid) kopolimeri elde edilmiştir. Rastgele kopolimerin mikro yapısı <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR ile analiz edildi. Yapının blok kopolimer yapısı ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Rastgele kopolimerin olefinik hidrojen atomlarına ait sinyaller 6.00 ppm (trans) ve 5.77 ppm (cis)'de görülmektedir. Her iki monomer birimine ait O-CH proton sinyalleri cis ve trans olmak üzere 5.05, 4.87, 4.65 ve 4.45 ppm'de gözlenmiştir. PMeONDI birimde bulunan metil hidrojen sinyalleri ise 2.81 ppm'de görülmektedir. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda her iki monomer birimine ait olan karbon atomlarına ait sinyaller 175.83 ve 174.23 ppm'de belirlendi. PBrPhONDI-ko-PMeONDI rastgele kopolimerdeki her bir monomer biriminin yüzdesi BrPhONDI birimi için %50.01'dir.

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.70 (s, 2H, Hd), 7.31 (s, 2H, Hd), 6.00 (s, trans, 4H, Ha, He), 5.77 (s, 4H, cis, Ha, He), 5.05 (s, 2H, cis, Hb), 4.87 (s, 2H, cis, Hf), 4.65 (s, 2H, trans, Hb), 4.45 (s, 2H, trans Hf), 3.52 (s, 2H, Hc), 3.36 (s, 2H, Hg), 2.81 (m, 3H, Hh).

**<sup>13</sup>C NMR:** 175.83, 174.23, 131.81, 131.36, 129.28, 121.41, 79.78, 76.56, 52.08, 24.66.



**Şekil 3.81** PBrPhONDI-ko-PMeONDI Rastgele Kopolimerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

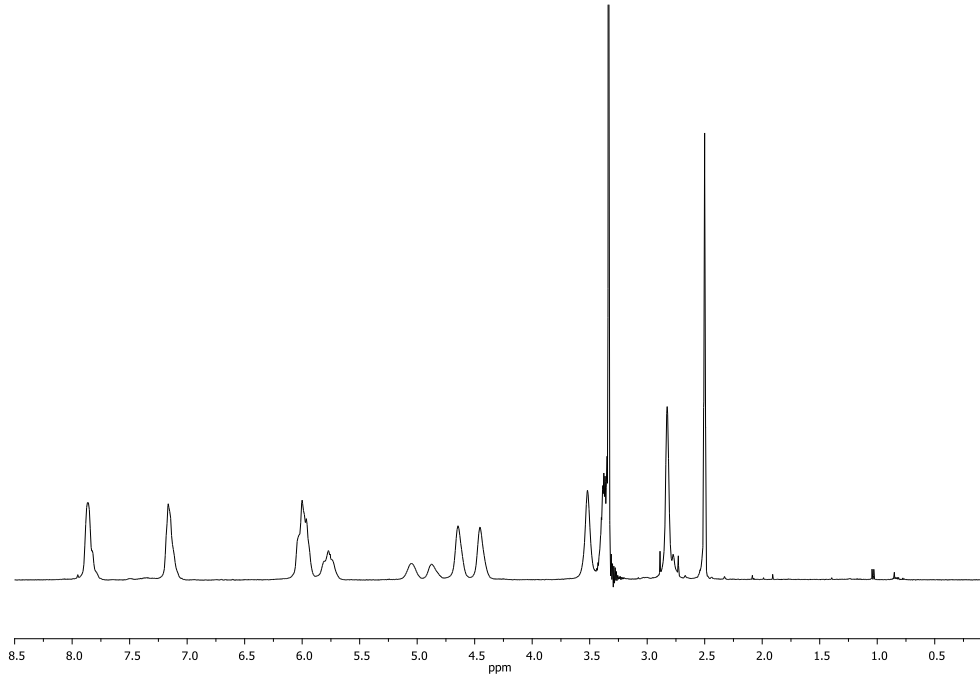
#### **3.9.3.4 Poli (Ekzo-N-4-İyodofenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PIPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi**

Ekzo-IPhONDI ve ekzo-MeONDI monomerlerinin ROMP'u, piridin bazlı [(PCy<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] katalizörü ile gerçekleştirildi. Elde edilen rastgele kopolimer yüzdesi %55'dir. Kopolimerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H NMR (Şekil 3.82) ve <sup>13</sup>C NMR ile yapıldı. Rastgele kopolimerde bulunan fenil grubuna ait iki farklı çevreye sahip hidrojen atomları beklendiği gibi 7.91 ve 7.26 ppm'de gözlemlendi. Yapıdaki olefinik hidrojen atomlarına ait sinyaller 5.98 ppm (trans) ve 5.76 ppm (cis) gözlemlendi. Bu sinyallerin alan oranları polimerin %71 trans karakterde olduğunu göstermiştir. Geriye kalan tüm sinyaller karakterize edilip, aşağıdaki liste halinde yazılmıştır. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 175.83 ppm ve 174.47 ppm'de gözlenen

sinyaller yapıda iki farklı çevreye sahip karbonil karbon atomlarını olduğunu doğrulamaktadır. PIPhONDI–ko–PMeONDI rastgele kopolimerdeki her bir monomer biriminin yüzdesi IPhONDI birimi için %52.2'dir.

**<sup>1</sup>H NMR:** 7.91 (d, J=36.1 Hz, 2H, Hd), 7.26 (d, J=7.2 Hz, 2H, Hd), 5.98 (d, J=14.4 Hz, 4H, trans, Ha, He), 5.76 (d, J=6.7 Hz, 4H, cis, Ha, He), 5.05 (s, 2H, cis, Hb), 4.88 (s, 2H, cis, Hf), 4.64 (s, 2H, trans, Hb), 4.40 (s, 2H, trans Hf), 3.52 (s, 2H, Hc), 3.39 (s, 2H, Hg), 2.80 (s, 3H, Hh).

**<sup>13</sup>C NMR:** 175.83, 174.47, 137.67, 131.61, 130.95, 129.29, 79.81, 76.10, 52.31, 24.66.



**Şekil 3.82** PIPhONDI–ko–PMeONDI Rastgele Kopolimerine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

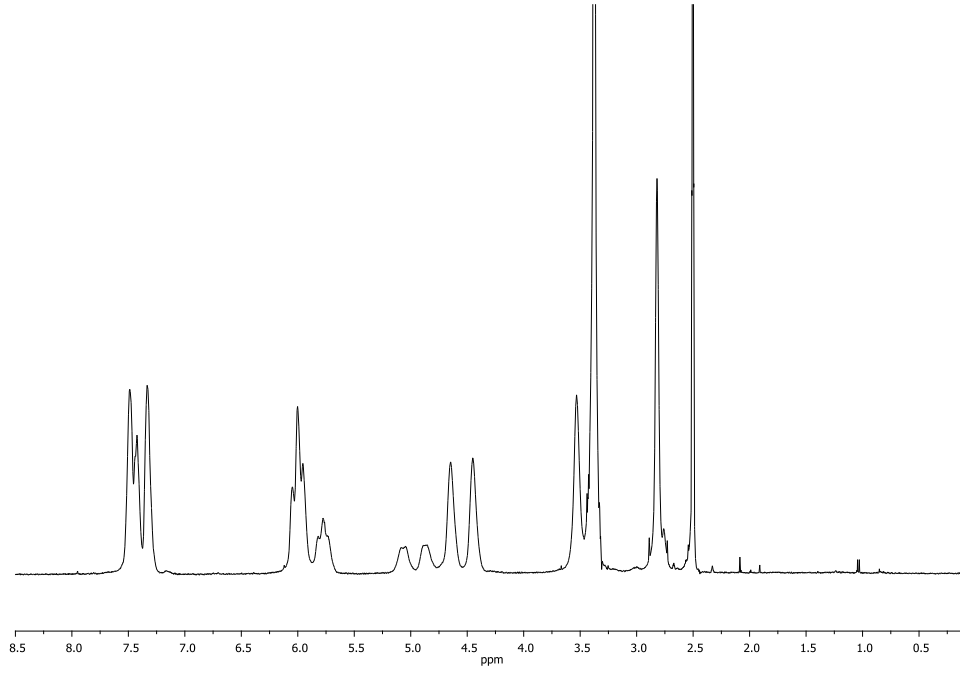


### 3.9.3.5 Poli (Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid-ko-Ekzo-N-Metil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (PPhONDI-ko-PMeONDI) Sentezi

$[(PCy_3)(Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü başlatıcılı ROMP polimerizasyonunda, ekzo-PhONDI ve ekzo-MeONDI monomerlerinin karışımı 1:1 mol oranında kullanıldı ve elde edilen rastgele poli(ekzo-N-fenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid-ko-ekzo-N-metil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid) kopolimer yüzdesi %66 olarak hesaplandı. Kopolimerdeki olefinik hidrojen atomları 6.00 ppm ve 5.79 ppm'de rezonans olmuştur. Sırasıyla trans ve cis olefinik hidrojen atomlarına ait olan bu sinyallerin alan oranlarında polimerin %72.2 trans karakterde olduğunu göstermiştir. 50:50 mol oranı kullanılarak başlatılan polimerdeki her bir monomer biriminin yüzdesi PhONDI birimi için %52 olarak bulundu.  $^1H$  NMR (Şekil 3.83) ve  $^{13}C$  NMR spektrogramunda bulunan her bir sinyal karakterize edildi ve liste halinde verildi. Polimerin yapısı beklenen yapı ile uyumludur.

**$^1H$  NMR:** 7.61–7.24 (m, 4H, Hd), 6.00 (t, J=18.7 Hz, 4H, trans, Ha, He), 5.79 (m, 4H, cis, Ha, He), 5.05 (s, 2H, cis, Hb), 4.86 (s, 2H, cis, Hf), 4.65 (s, 2H, trans, Hb), 4.45 (s, 2H, trans Hf), 3.53 (s, 2H, Hc) 3.30 (s, 2H, Hg), 2.82 (s, 3H, Hh).

**$^{13}C$  NMR:** 173.48, 172.58, 129.51, 128.82, 126.50, 124.80, 79.49, 77.16, 51.10, 24.43.



**Şekil 3.83** PPhONDI–ko–PMeONDI Rastgele Kopolimerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

### 3.10 Katı Polimer Elektrolit Sentezine (SPE) Ait Bulgular

Katı polimer elektrolitler, ev sahibi olan bir polimer ve tuzdan oluşan sistemlerdir. Literatürde günümüze kadar hazırlanan polimer elektrolitlerdeki ev sahibi polimerin çoğu polietilen oksittir (PEO). Katı polimer elektrolitler özellikle lityum pillerindeki kullanımları nedeniyle büyük önem kazanmıştır. Ancak bu katı polimer elektrolitlerdeki iyonik iletkenliklerin oda sıcaklığında düşük olması (yaklaşık  $10^{-6}$   $\text{Scm}^{-1}$ ) pratik kullanımı sınırlamaktadır. Oda sıcaklığındaki iletkenlik değerlerinin artırılmasına yönelik çalışmalar hızla artmıştır. Daha önce Çetinkaya tarafından yeni bir katı polimer elektrolit sentezi gerçekleştirildi [113] ve PMeONDI ve PPhONDI ev sahibi polimerinin kullanıldığı  $\text{LiBF}_4$  katkılı polimer elektrolitin iletkenlik değeri oda sıcaklığında yaklaşık  $2.55 \times 10^{-6}$   $\text{Scm}^{-1}$  ve  $3.27 \times 10^{-6}$   $\text{Scm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu tez kapsamında ev sahibi polimer olarak, ilk kez bizim tarafımızdan sentezlenen blok (PPhONDI–ko–PMeONDI, PCIPhONDI–ko–PMeONDI, PBrPhONDI–ko–PMeONDI, PIPhONDI–ko–PMeONDI, PPhONDI–ko–PMeONDI) kopolimerleri kullanıldı ve  $\text{LiBF}_4$  tuzu katıldı. Polimer elektrolitlerdeki iletkenlik ölçümleri için ince

polimer filmleri hazırlandı ve ölçümler 4-probu iletkenlik ölçüm sistemi ile oda sıcaklığında yapıldı. Farklı zamanlarda eklenen monomer birimleri ile hazırlanan blok ve rastgele kopolimerlerin iletkenlik değeri üzerindeki etkisini incelemek için, iletkenlik ölçümleri, hazırlanan LiBF<sub>4</sub> katkılı rastgele PPhONDI-ko-PMeONDI ve PCIPhONDI-ko-PMeONDI polimer elektrolitleri için tekrarlandı. Tuz oranının, katı polimer elektrolitlerdeki iletkenlik verimine etkisini incelemek için ağırlıkça %5, %10, %20 ve %40 LiBF<sub>4</sub> tuz oranları değiştirilerek katı polimer elektrolitleri hazırlandı. İletkenlik değerleri Çizelge 3.12’de verilmektedir.

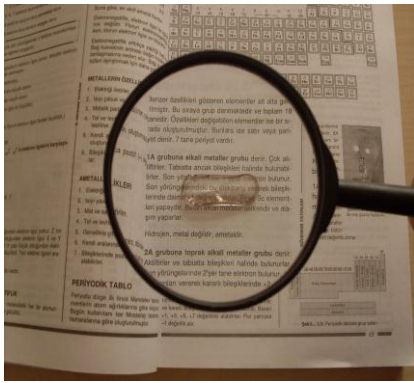
**Çizelge 3.13** Katı Polimer Elektrolitlerine Ait İletkenlik Değerleri

<b>Romp Kopolimerler</b>	<b>İletkenlik (Scm<sup>-1</sup>)</b>			
	<b>%5</b>	<b>%10</b>	<b>%20</b>	<b>%40</b>
<b>Blok Kopolimer /LiBF<sub>4</sub></b>				
PPhONDI-ko-PMeONDI	5.58x10 <sup>-6</sup>	1.27x10 <sup>-5</sup>	3.04x10 <sup>-6</sup>	5.80x10 <sup>-7</sup>
<b>Rastgele Kopolimer /LiBF<sub>4</sub></b>				
PPhONDI-ko-PMeONDI	2.37x10 <sup>-5</sup>	2.46x10 <sup>-5</sup>	7.34x10 <sup>-6</sup>	4.07x10 <sup>-6</sup>

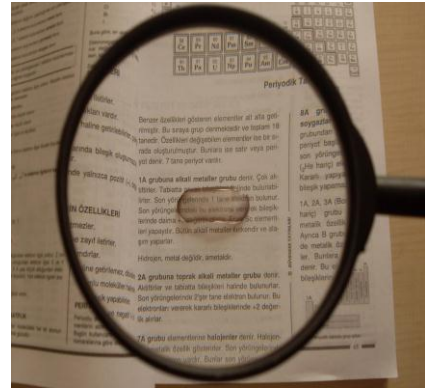
%10 LiBF<sub>4</sub> tuzu içeren blok kopolimerler PCIPhONDI-ko-PMeONDI, PBrPhONDI-ko-PMeONDI, PIPhONDI-ko-PMeONDI, PPhONDI-ko-PMeONDI’ye ait iletkenlik değerleri sırasıyla 2.22x10<sup>-6</sup>, 1.67x10<sup>-7</sup>, 1.40x10<sup>-7</sup>, 2.41x10<sup>-6</sup> Scm<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.

İletkenlik değerlerine bakıldığında, LiBF<sub>4</sub> tuz oranının artmasının iletkenlik değerini artırdığı gözlenmiştir. En fazla iletkenlik PPhONDI-ko-PMeONDI kopolimerinin ev sahibi grup olarak kullanılmasıyla hazırlanan polimer elektrolit sisteminde sağlanmıştır. %10 LiBF<sub>4</sub> katkılı elektrolit oda sıcaklığında yaklaşık 1.27x10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup> iletkenlik gösterirken, %40 katkılı elektrolitin 5.80x10<sup>-7</sup> Scm<sup>-1</sup> iletkenlik gösterdiği saptanmıştır. Bu durum polimer elektrolitin uygulama alanını kısıtlayabilir. Şekil 3.84’de %10-%40 LiBF<sub>4</sub> katkılı PPhONDI-ko-PMeONDI polimer elektrolitlerine ait fotoğraflar verilmiştir. Polimer elektrolit filmlerine ait

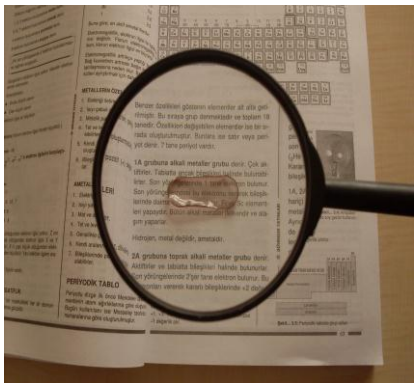
fotoğraflar incelendiğinde her bir polimer filmin transparan olduğu görülmektedir. Aynı polimer elektrolitlere ait SEM fotoğrafları Şekil 3.85’de (a–d) verilmektedir. %5–%10 katkılı polimer elektrolitlerde yüzeyde tuz birikimi gözlenmezken, özellikle %20 ve %40 katkılı polimerde yüzeyde lityum tuz birikimi gözlenmiştir. Şekil 3.85’de (e–h) %10 LiBF<sub>4</sub> katkılı PCIPhONDI–ko–PMeONDI, PBrPhONDI–ko–PMeONDI, PIPhONDI–ko–PMeONDI, PPhONDI–ko–PMeONDI kopolimer elektrolitlerine ait SEM fotoğrafları verilmektedir. PCIPhONDI–ko–PMeONDI ve PPhONDI–ko–PMeONDI kopolimerlerinin kullanıldığı elektrolit sistemlerine ait SEM fotoğraflarında yüzeyde lityum tuz birikimi olduğu ve iletkenlik değerlerinin de diğer PBrPhONDI–ko–PMeONDI ve PIPhONDI–ko–PMeONDI sistemlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



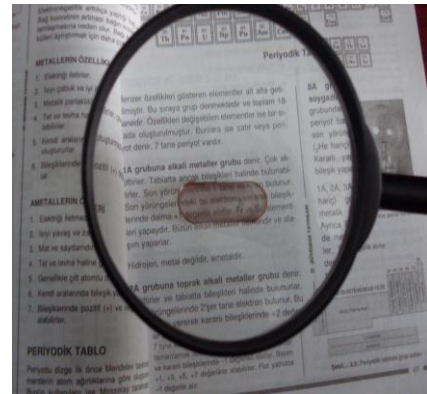
a) %5 LiBF<sub>4</sub> tuzu içeren



b) %10 LiBF<sub>4</sub> tuzu içeren

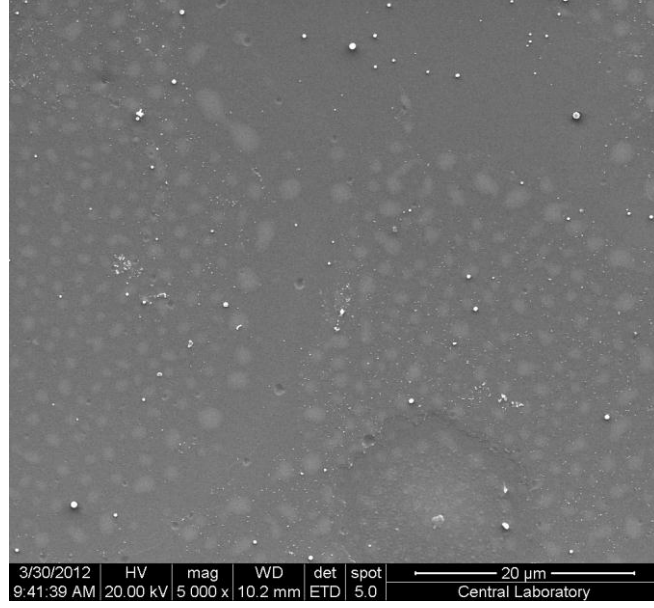


c) %20 LiBF<sub>4</sub> tuzu içeren

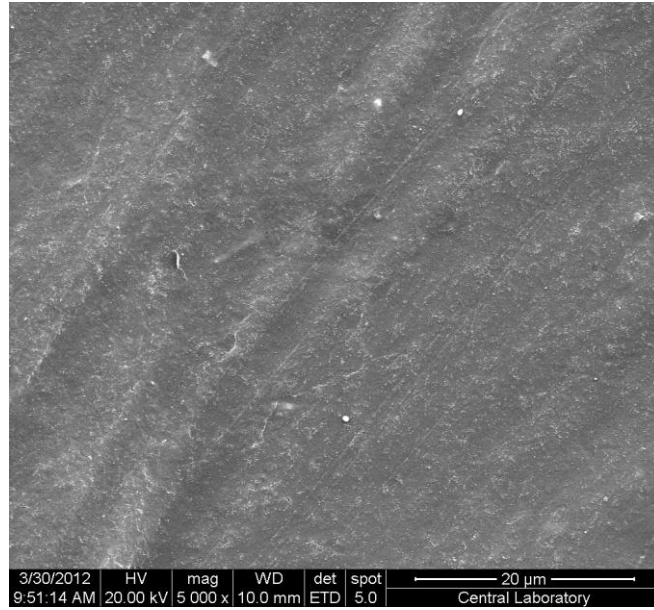


d) %40 LiBF<sub>4</sub> tuzu içeren

**Şekil 3.84** Değişik Oranda LiBF<sub>4</sub> Tuzu İçeren PPhONDI–ko–PMeONDI Blok Kopolimerine Ait Görüntüler

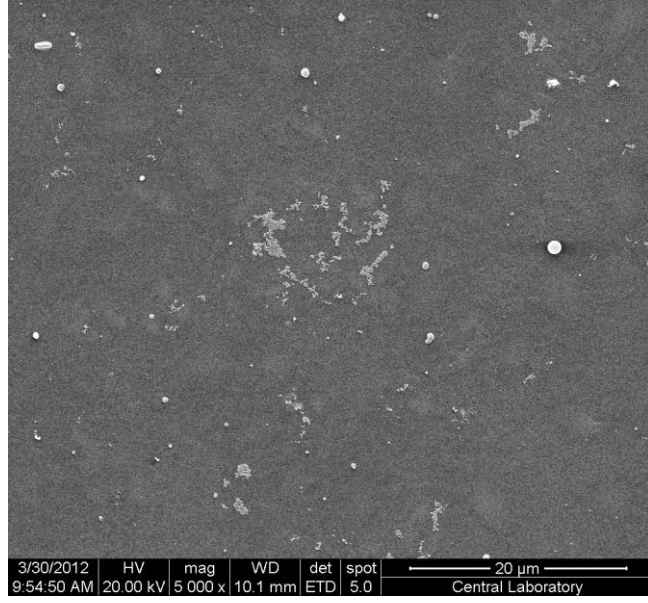


**a) PFPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%5)**

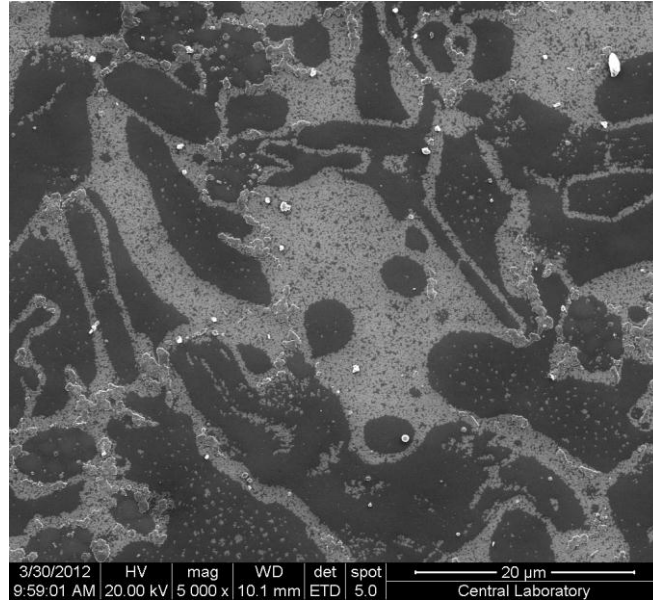


**b) PFPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10)**

**Şekil 3.85** Blok Kopolimerlere ait SEM Fotoğrafları **a)** PFPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%5) **b)** PFPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10)

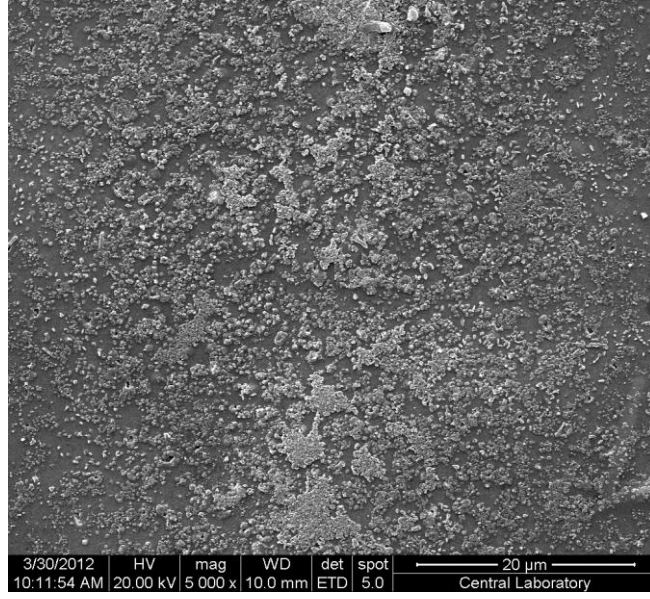


c) PFPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%20)

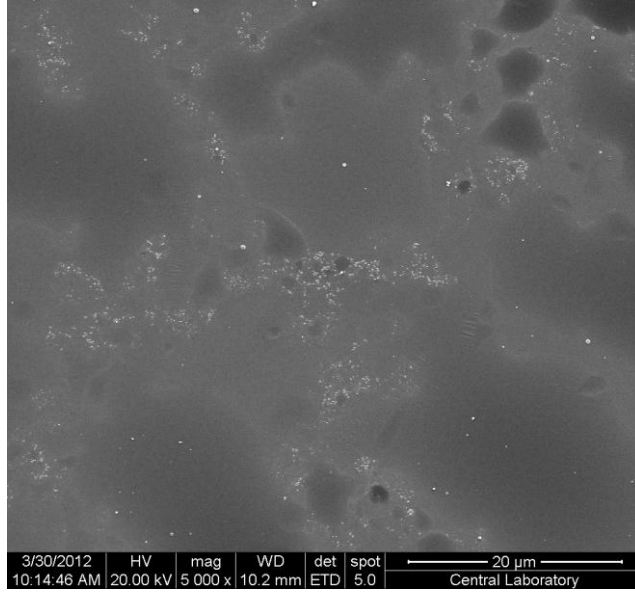


d) PFPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%40)

**Şekil 3.85 (devam)** Blok Kopolimerlere ait SEM Fotoğrafları c) PFPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%20) d) PFPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%40)

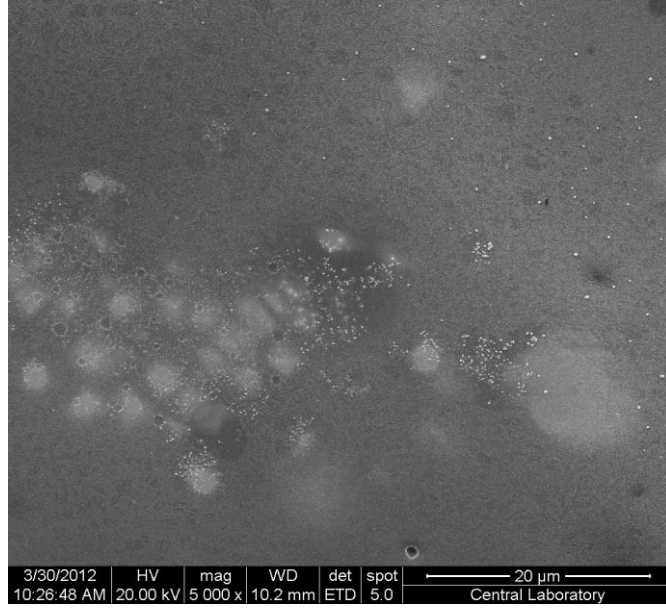


e) PCIPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10)

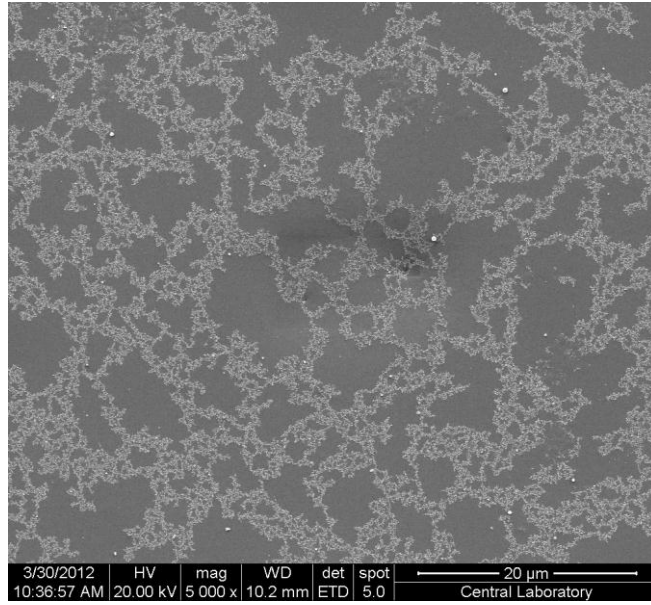


f) PBrPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10)

**Şekil 3.85 (devam)** Blok Kopolimerlere ait SEM Fotoğrafları e) PCIPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10) f) PBrPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10)



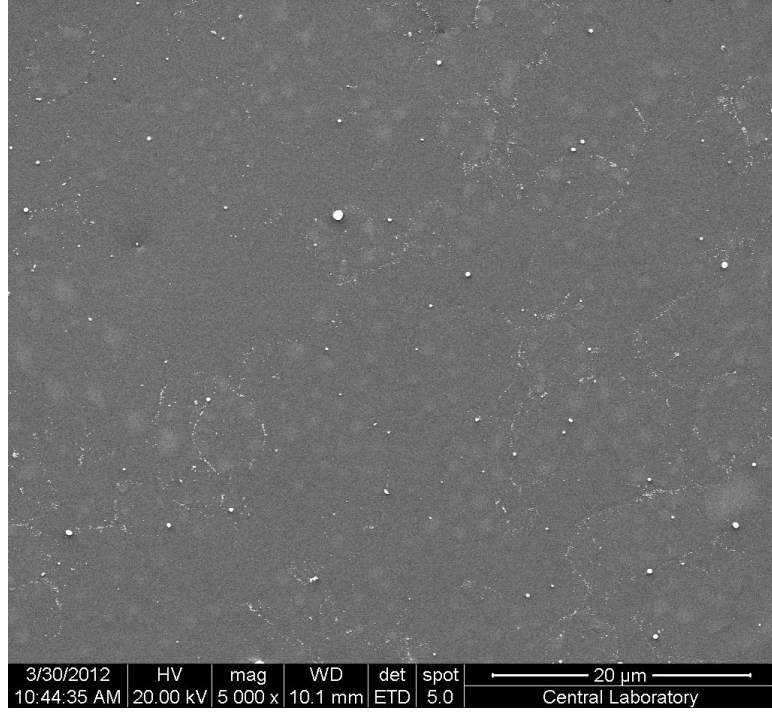
**g)** PIPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10)



**h)** PPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10)

**Şekil 3.85 (devam)** Blok Kopolimere ait SEM Fotoğrafları **g)** PIPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10) **h)** PPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (%10)





PFPhONDI-ko-PMeONDI/LiBF<sub>4</sub> (% 10)

Şekil 3.86 Rastgele Kopolimere ait SEM Fotoğrafi

## SONUÇLAR

- 1) Grubbs 1. nesil katalizörü olarak bilinen  $(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$  kompleksinin aşırı miktarda piridin ile reaksiyonundan  $[(PCy_3)(Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü %90 verimle sentezlendi.
- 2) Ekzo-FPhONDI, ekzo-CIPhONDI, ekzo-BrPhONDI, ekzo-IPhONDI, ekzo-MeONDI, ekzo-PhONDI monomerleri yüksek verimle (%59–95) sentezlendi.  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR ve elementel analiz ile karakterize edildi.
- 3) Sentezi gerçekleştirilen tüm monomerlerin  $[(PCy_3)(Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü kullanılarak, halka açılımı metatez homopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları 218–235°C arasında, kütlece ortalama molekül ağırlıkları  $1.31 \times 10^4$ – $1.43 \times 10^5$  g/mol arasında ve polidispersite indeksleri 1.21–1.77 arasındadır.
- 4) Ekzo-MeONDI monomerinin sırasıyla ekzo-FPhONDI, ekzo-CIPhONDI, ekzo-BrPhONDI, ekzo-IPhONDI, ekzo-PhONDI monomerleri ile halka açılımı blok kopolimerizasyonu  $[(PCy_3)(Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$  katalizörü kullanılarak gerçekleştirildi. Yüksek verimlerle (%56–81) elde edilen blok kopolimerler NMR, DSC, GPC analizleri ile karakterize edildi. Blok kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları 141–236°C arasında, kütlece ortalama molekül ağırlıkları  $5.95 \times 10^4$ – $1.17 \times 10^5$  g/mol arasında ve PDI değerleri 1.19–1.66 arasında bulunmuştur.
- 5) Aynı monomerlerin rastgele kopolimerizasyon çalışmaları gerçekleştirildi ve tüm polimerler spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi.
- 6) Rastgele kopolimerizasyon çalışmalarında kullanılan ekzo-CIPhONDI miktarının değiştirilmesinin kopolimerizasyon içeriğine etkisi olmadığı gözlemlendi.

- 7) Blok kopolimerlere (PFPhONDI-ko-PMeONDI, PClPhONDI-ko-PMeONDI, PBrPhONDI-ko-PMeONDI, PIPhONDI-ko-PMeONDI, PPhONDI-ko-PMeONDI) ve rastgele kopolimerlere (PFPhONDI-ko-PMeONDI, PClPhONDI-ko-PMeONDI) değişik oranda LiBF<sub>4</sub> tuzunun ilavesiyle kopolimerlerdeki iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. %10'luk LiBF<sub>4</sub> tuzu içeren kopolimerlerin katı polimer elektrolitler için daha uygun olduğu bulunmuştur. Tuz oranı %20'den daha yüksek değerlere çıkıldıkça polimer elektrolitlerdeki iletkenlik değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Beligny, S., and Blechert, S., In *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, 1–22. Ed: by S.P. Nolan. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006.
- [2] Villar, H., Frings, M. and Bolm, C., Ring closing enyne metathesis: A powerful tool for the synthesis of heterocycles. *Chem. Soc. Rev.* 36 (1): 55-66, 2007.
- [3] Maechling, S., Zaja, M. and Blechert, S., Unexpected results of a turnover number (TON) study utilising ruthenium-based olefin metathesis catalysts. *Adv. Synth. Catal.* 347 (10): 1413-1422, 2005.
- [4] McEleney, K., Allen, D.P., Holliday, A.E. and Crudden, C.M., Efficient removal of ruthenium by-products from olefin metathesis products by simple aqueous extraction. *Org. Lett.* 8 (10): 2663-2666, 2006.
- [5] 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.
- [6] Herisson, J.L., Chauvin, Y., Olefin metathesis-a mechanistic study of high-valent Group VI catalysts. *Makromol. Chem.* 141 (5): 161–176, 1970.
- [7] Baughman T.W., Wagener, KB., In *Advances in Polymer Science*. 1–42. Ed: by M. Buchmeiser. Springer, 2005.
- [8] Grubbs, R.H., *Handbook of Metathesis*. 283–353. Vol.3. Wiley–VCH, Weinheim, Germany, 2003.

- [9] Grubbs, R.H., Olefin–metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (23): 3760–3765, 2006.
- [10] Calderon, N., Ofstead, E.A., Judy, W.A., Mechanistic aspects of olefin metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (7): 40–409, 1976.
- [11] Herisson, J.L., Chauvin, Y., Catalyse de transformation des olefines par les complexes du tungstene. II. Telomerisation des olefines cycliques en presence d’olefines acyliques. *Makromol. Chem.* 141 (1): 161–176, 1971.
- [12] Calderon N., Ring-opening polymerization of cycloolefins. *J. Macromol. Sci. Rew. Macromol. Chem.* 7 (2): 105-159, 1972.
- [13] Benson, S.W., Cruickshank, F.R., Golden, D.M., Haugen, G.R., O’Neal, H.E., Rodgers, A.S., Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chem. Rev.* 69 (3): 279–324, 1969.
- [14] Odian, G., Principles of polymerization, 4th ed. Hoboken, Wiley, College of Staten Island, City Univ. of New York, Staten Island, USA, 2004.
- [15] Chen, Z.R., Claverie, J.P., Grubbs, R.H., Kornfield, J.A., Modeling ring-chain equilibria in ring-opening polymerization of cycloolefins. *Macromolecules*, 28 (16): 2147–2154, 1995.
- [16] Kress, J., Cyclization of living polyalkenamers via intramolecular secondary metathesis. Dimerization of cycloheptene into cyclotetradeca-1,8-diene initiated by well-defined tungsten-carbene catalysts. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 102 (1): 7–21, 1995.
- [17] Feast, W.J., Harrison, D. B., Olefin metathesis and metathesis polymerization. *J. Mol. Catal.* 65 (3): 63-72, 1991.

- [18] Mutch, A., Leconte, M., Lefebvre, F., Bassat, J.M., *J. Mol. Catal.* 133 (34): 191-199, 1998.
- [19] Novak, B.M., Grubbs, R.H., Catalytic organometallic chemistry in water: the aqueous ring-opening metathesis polymerization of 7-oxanorbornene derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (22): 7542-7543, 1988.
- [20] Gillan, E.M.D., Hamilton, J.G., Mackey, O.N.D., Rooney, J.J., Polymer growth by functionalized ruthenium nanoparticles. *J. Mol. Catal.* 46 (27): 359-371, 1988.
- [21] Bell, B., Hamilton, J.G., Mackey, O.N.D., Rooney, J.J., Ring opening metathesis polymerisation and related chemistry. *J. Mol. Catal.* 77 (1): 61-73, 1992.
- [22] Hillmyer, M.A., Lepetit, C., McGrath, D.V., Novak, B.M., Grubbs, R.H., Aqueous ring-opening metathesis polymerization of carboximide-functionalized 7-oxanorbornenes. *Macromolecules*, 25 (13): 3345-3350, 1992.
- [23] 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.
- [24] Mitsele, C.D., Thor, H.H., DeSimone, J.M., Polymer synthesis and characterization in liquid/supercritical carbon dioxide. *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem.* 33 (6): 953-960, 1996.
- [25] France, M.B., Paciello, R.A., Grubbs, R.H., Aqueous-phase organometallic catalysis. *Macromolecules*, 26 (18): 4739-4741, 1993.

- [26] Katz, T.J., Sivavec, T.M., *Advances in metal carbene chemistry*. J. Am. Chem. Soc. 107 (3): 737-738, 1985.
- [27] 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.
- [28] Weskamp, T., Schattenmann, W.C., Spiegler, M., Herrmann, W.A., Tandem dienyne cross-metathesis: ring-closing metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38, 262, 1999.
- [29] Ackermann, L., Fürstner, A., Weskap, T., Kohl, F.J., Herrmann, W.A., Ruthenium carbene complexes with imidazolin-2-ylidene ligands allow the formation of tetrasubstituted cycloalkenes by RCM. *Tetrahedron Lett.* 40 (26): 4787-4790, 1999.
- [30] Hiraki, K., Kuroiwa, A., Hirai, H.J., Homogeneous polymerization of norbornene catalyzed by ruthenium complex-tertiary phosphine system Part. A: *Polym. Chem.* 9 (8): 2323-2333, 1971.
- [31] Porri, L., Rossi, R., Diversi, P., Lucherini, A., Ring-opening polymerization of cycloolefins with catalysts derived from ruthenium and iridium. *Makromol. Chem.* 175 (11): 3097-3115, 1974.
- [32] Glander, S.C., Nuyken, O., Schattenmann, W.C., Herrmann, W.A., Development and application of highly efficient ruthenium-based catalysts for the ring opening metathesis polymerization. *Macromol. Symp.* 127 (1), 67-75, 1998.
- [33] Hafner, A., Van der Schaaf, P.A., Mühlebach, A., Recent developments in ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *Chimia*, 50 (4): 131-134, 1996.

- [34] Nguyen, S.T., Johnson, L. K., Grubbs, R.H., Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (10): 3974-3975, 1992.
- [35] Schwab, P., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., Synthesis and applications of  $\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PR}_3)_2$ : the influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1): 100-110, 1996.
- [36] Nguyen, S.T., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (21): 9858-9859, 1993.
- [37] Dias, E.L., Nguyen, S.T., Grubbs, R.H., Well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts: mechanism and activity. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (17): 3887-3987, 1997.
- [38] Stüer, W., Wolf, J., Werner, H., A tertiary phosphine that is too bulky: preparation of catalytically less active carbene and vinylidene ruthenium (II) complexes. *J. Organomet. Chem.* 641 (1-2), 203-207, 2002.
- [39] Robson, D.A., Gibson, V.C., Davies, R.G., North, M., Phase behavior and microstructure in binary block copolymer/selective solvent systems: experiments and theory. *Macromolecules*, 32 (3): 637-645, 1999.
- [40] Dias, E.L., Grubbs, R.H., Synthesis and investigation of homo- and heterobimetallic ruthenium olefin metathesis catalysts exhibiting increased activities. *Organometallics*, 17 (13): 2758-2767, 1998.
- [41] Tallarico, J.A., Bonitatebus, P.J., Snapper, M.L., Ring-opening metathesis. A ruthenium catalyst caught in the act. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (30): 7157-7158, 1997.



- [42] Sanford, M.S., Ullman, M., Grubbs, R.H., New insights into the mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (4): 749-750, 2001.
- [43] Sanford, M.S., Love, J.A., Grubbs, R.H., Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (27): 6543-54, 2001.
- [44] Fürstner, A., Ackermann, L., Beck, K., Hori, H., Koch, D., Langemann, K., Liebl, M., Six, C., Leitner, W., Olefin metathesis in supercritical carbon dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (37): 9000-9006, 2001.
- [45] Buijsman, R.C., Van Vuuren, E., Sterrenburg, J.G., Ruthenium-catalyzed olefin metathesis in ionic liquids. *Org. Lett.* 3 (23): 3785-3787, 2001.
- [46] Bielawski, C.W., Louie, J., Grubbs, R.H., Tandem catalysis: three mechanistically distinct reactions from a single ruthenium complex. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (28): 12872-3, 2000.
- [47] Nguyen, S.T., Grubbs, R.H., (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHR: an efficient and selective reagent for the formation of C=C double bonds by non-polymerizing metathesis reactions. *J. Organomet. Chem.* 497 (1): 195, 1995.
- [48] Melis, K., Devos, D., Jacobs, P., Verpoort, F., ROMP and RCM catalysed by (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>RuCHPh immobilised on a mesoporous support. *J. Mol. Catal.* 169 (1-2): 47-56, 2001.
- [49] Lynn, D.M., Mohr, B., Grubbs, R.H., Henling, L.M., Day, M.W., Living ring-opening metathesis polymerization in water. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (8): 6601-6609, 2000.

- [50] Van der Schaaf, P.A., Kirner, H.J., Rime, F., Mühlebach, A., Hafner, A., Late transition metal polymerization catalysis. *J. Organomet. Chem.* 606 (41), 65-74, 2000.
- [51] Katayama, H., Nishioka, T., Wada, C., Nagao, M., Ozawa, F., Highly selective ring-opening/cross-metathesis reactions of norbornene derivatives using selenocarbene complexes as catalysts. *Angew. Chem.* 112 (24): 4687-4689, 2000.
- [52] Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F.P., Bertrand, G., Stable carbenes. *Chem. Rev.* 100 (1): 39-92, 2000.
- [53] Weskap, T., Schattenmann, W.C., Spiegler, M., Herrman, W.A., Eine neue generation von ruthenium katalysatoren für die olefinmetathese. *Angew. Chem.* 111 (19): 277, 1999.
- [54] Jafarpour, L., Nolan, S.P., Development of olefin metathesis catalyst precursors bearing nucleophilic carbene ligands. *J. Organomet. Chem.* 617 (1-2): 17-27, 2001.
- [55] Jafarpour, L., Hillier, A.C., Nolan, S.P., Improved one-pot synthesis of second-generation ruthenium olefin metathesis catalysts. *Organomet.* 21 (2): 442-444, 2002.
- [56] Bielawski, C.W., Grubbs, R.H., Highly efficient ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using new ruthenium catalysts containing N-heterocyclic carbene ligands. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39, 2903-2906, 2000.
- [57] Anderson, A.W., and Mercling, N.G., *Chem. Abstr.* 50, 3008, 1956.

- [58] Calderon, N., Chen, H.Y., Scott, K.W., Olefin metathesis-a novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons. *Tetrahedron Lett.* 8 (34): 3327-3329, 1967.
- [59] Grubbs, R.H., *Handbook of Metathesis*, 1-3, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- [60] Herisson, J.L. and Chauvin, Y., Catalyse de transformation des olefines par les complexe du tungstene. II. Telomerisation des olefines cycliques en presence d'olefines acyliques. *Makromol. Chem.* 141 (1): 161-76, 1971.
- [61] Jvinall, G.L.,  $\sigma$ -Bonded alkyl compounds of niobium and tantalum. trimethyldichloroniobium and trimethyldichlorotantalum. *J. Am. Chem. Soc.* 86 (19): 4202-4203, 1964.
- [62] Schrock, R.R., Fellmann J.D., Multiple metal-carbon bonds. 8. A preparation, characterization, and mechanism of formation of the tantalum and niobium neopentylidene complexes,  $M(CH_2CMe_3)_3(CHCMe_3)$ . *J. Am. Chem. Soc.* 100 (11): 3359-3370, 1978.
- [63] Wood, C.D., McLain, S.J. and Schrock, R.R., Multiple metal-carbon bonds. 13. Preparation and characterization of monocyclopentadienyl mononeopentylidene complexes of niobium and tantalum including the first details of an  $\alpha$ -abstraction process. *J. Am. Chem. Soc.* 101 (12): 3210-3222, 1979.
- [64] Rocklage, S.M., Fellmann, J.D., Rupprecht, G.A., Messerle, L.W. and Schrock, R.R., Multiple metal-carbon bonds. 19. How niobium and complexes of the type  $M(CHCMe_3)(PR_3)_2Cl_3$  can be modified to give olefin metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 103 (6): 1440-1447, 1981.
- [65] Kress, J., Wesolek, M. and Osborn, J.A., 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.* 1982 (9): 514-516, 1982.

- [66] Schrock, R.R., DePue, R.T., Feldman, J., Schaverien, C.J., Dewan J.C. and Liu, A.H., Preparation and reactivity of several alkylidene complexes of the type  $W(CHR')(N-2,6-C_6H_3-iso-Pr)_2(OR)_2$  and related tungstacyclobutane complexes. Controlling metathesis activity through the choice of alkoxide ligand. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (5): 1423-1435, 1988.
- [67] Schrock, R.R., Krouse, S.A., Knoll, K., Feldman, J., Murdzek, J.S. and Yang, D.C., Controlled ring-opening metathesis polymerization by molybdenum and tungsten alkylidene complexes. *J. Mol. Catal.* 46 (1-3): 243-253, 1988.
- [68] Oksam, J.H., Fox, H.H., Yap, K.B., McConville, D.H., O'Dell, R., Lichtenstein, B.J. and Schrock, R.R., Ligand variation in alkylidene complexes of the type  $Mo(CHR)(NR')(OR'')_2$ . *J. Organomet. Chem.* 459 (1-2): 185-198, 1993.
- [69] 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.
- [70] Aeilts, S.L., Cefalo, D.R., Bonitatebus, P.J., Houser, J.H., Hoveyda, A.H. and Schrock, R.R., Readily available and user-friendly chiral catalyst for efficient enantioselective olefin metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (8): 1452-1456, 2001.
- [71] Lu, S.Y., Quayle, P., Heatley, F., Booth, C., Yeates, S.G. and Padgett, J.C., Aqueous ring-opening metathesis polymerization of *exo,exo*-2,3-bis(methoxymethyl)-7-oxanorbornene catalyzed by ruthenium trichloride. *Macromolecules*, 25 (10): 2692-2697, 1992.

- [72] Johnson, L.K., Grubbs, R.H. and Ziller, J.W., Synthesis of tungsten vinyl alkylidene complexes via the reactions of  $WCl_2(NAr)(PX_3)_3$  ( $X=R, OMe$ ) precursors with 3,3-disubstituted cyclopropenes. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (18): 8130-8145, 1993.
- [73] Nguyen, S.T., Johnson, L.K., Grubbs, R.H. and Ziller, J.W., Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by Group VIII carbene complex in protic media. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (10): 3974-3975, 1992.
- [74] Nguyen, S.T., Grubbs, R.H. and Ziller, J.W., Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (21): 9858-9859, 1993.
- [75] Schwab, P., Grubbs, R.H. and Ziller, J.W., Synthesis and applications of  $RuCl_2(=CHR)(PR_3)_2$ : The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1): 100-110, 1996.
- [76] Weskamp, T., Schattenmann, W.C. Spiegler, M. and Herrmann, W.A., A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (18): 2490-2493, 1998.
- [77] Fürstner, A., Thiel, O.R., Kindler, N. and Bartkowska, B., Total syntheses of (S)-(-) zearalenone and lasiodiplodin reveal superior metathesis activity of ruthenium carbene complexes with imidazol-2-ylidene ligands. *J. Org. Chem.* 65 (23): 7990-7995, 2000.
- [78] Kingsbury, J.S., Harrity, J.P.A., Bonitatebus, P.J. Jr and Hoveyda, A.H., A recyclable Ru-based metathesis catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (4): 791-799, 1999.
- [79] Michrowska, A., Bujok, R., Harutyunyan, S., Sashuk, V., Dolgonos, G. and Grela, K., Nitro-substituted Hoveyda-Grubbs ruthenium carbenes:

- enhancement of catalyst activity through electronic activation. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (30): 9318-9325, 2004.
- [80] Honda, T., Namiki, H., Kaneda, K. and Mizutani, H., First diastereoselective chiral synthesis of (–) securinine. *Org. Lett.* 6 (1): 87-89, 2004.
- [81] Ung, T., Hejl, A., Grubbs, R.H. and Schrodi, Y., Latent ruthenium olefin metathesis catalysts that contain an N-Heterocyclic carbene ligand. *Organometallics*, 23 (23): 5399-5401, 2004.
- [82] Love, J.A., Morgan, J.P., Trnka, T.M. and Grubbs, R.H., A practical and highly active ruthenium-based catalyst that effects the cross metathesis of acrylonitrile. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (21): 4035-4037, 2002.
- [83] Dubberley, S.R., Romero, P.E., Piers, W.E., McDonald, R. and Parvez, M., Synthesis, characterization and olefin metathesis studies of a family of ruthenium phosphonium alkylidene complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 359 (9): 2658-2664, 2006.
- [84] Romero, P.E. and Piers, W.E., Direct observation of a 14-electron ruthena cyclobutane relevant to olefin metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (14): 5032-5033, 2005.
- [85] Ivin, K.J., *Olefin Metathesis*. Academic Press, London, 1983.
- [86] Kress, J., Ivin, K.J., Amir-Ebrahimi, V., Weber, P., Studies of the metathesis polymerization and copolymerization of syn-and anti-7-methylnorbornene initiated by the tungsten-carbene complex. *Makromol. Chem.* 191 (10): 2237-2251, 1990.
- [87] Webster, O.W., Living polymerization methods. *Science*, 251, 887-93, 1991.

- [88] Percec, V., Barboiu, B., "Living" radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and CuI(bpy)<sub>n</sub>Cl. *Macromolecules*, 28 (23): 7970, 1995.
- [89] Kress, J., Osborn, J.A., Grene, R.M.E., Ivin, K.J., Rooney, J.J., The detection of living propagating tungsten-carbene complexes in the ring-opening polymerization of bicyclalkenes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985 (13): 874-876, 1985.
- [90] Feast, W.J., Gibson, V.C. Khosravi, E. and Marshall, E.L., Stereoselective favorskii rearrangement of carvone chlorohydrin; expedient synthesis of (+)-dihydronepetalactone and (+) iridomyrmecin. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 479 (4): 1565-69, 1994.
- [91] Kanaoka, S. and Grubbs, R.H., Synthesis of block copolymers of silicon-containing norbornene derivatives via living ring-opening metathesis polymerization catalyzed by a ruthenium carbene complex. *Macromolecules*, 28 (13): 4707-4713, 1995.
- [92] Blazejczyk, A., Wieczorek, W., Kovarsky, R., Golodnitsky, D., Peled, E., Scanlon, L.G., Appetecchi, G.B., Scrosati, B.J., *Electrochem. Soc.* 151, 1762, 2004.
- [93] Zhang, C., Gamble, S., Ainsworth, D., Slawin, A.M.Z., Andreev, Y.G., Bruce, P.G., Alkali metal crystalline polymer electrolytes. *Nat. Mater.* 8 (7): 580-584, 2009.
- [94] Tadokoro, H., Structure and properties of crystalline polymers. *Polymer*, 25 (2): 147-164, 1984.
- [95] Yue, R.J., Niue, Y.H., Wang, Z.G., Douglas, J.F.; Zhu, X.Q., Chen, E., Suppression of crystallization in a plastic crystal electrolyte (SN/LiClO<sub>4</sub>) by

a polymeric additive (polyethylene oxide) for battery applications. *Polymer*, 50 (5): 1288-1296, 2009.

- [96] Frech, R., Huang, W., Conformational changes in diethylene glycol dimethyl ether and poly(ethylene oxide) induced by lithium ion complexation. *Macromolecules*, 28 (4), 1246-1251, 1995.
- [97] Siqueira, L.J.A., Ribeiro, M.C.C., Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)/LiClO<sub>4</sub>. I. Structural properties. *J. Chem. Phys.* 122 (19): 194911, 2005.
- [98] Herderson, W.A., Crystallization kinetics of glyme–LiX and PEO–LiX polymer electrolytes. *Macromolecules*, 40 (14): 4963-4971, 2007.
- [99] Armand, M., Sanchez, J.Y., Gauthier, M., Choquette, Y., In *The electrochemistry of novel materials*. 65–110. Eds: by Lipkowski, J., Ross, P.N. Vol. III, VCH, 1993.
- [100] Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* 104 (10): 4303-4417, 2004.
- [101] Benrabah, D., Baril, D., Sanchez, J.Y., Armand, M., Gard, G., Comparative electrochemical study of new poly(oxyethylene)–Li salt complexes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (2): 355-359, 1993.
- [102] Arnaud, R., Benrabah, D., Sanchez, J.Y. Theoretical study of CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, and (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHLi ion pairs. *J. Phys. Chem. B.* 100 (26): 10882–10891, 1996.
- [103] Geiculescu, O.E., Creager, S.E., DesMarteau, D.D., In *Fluorinated Materials for Energy Conversion*. 223– 251, (chapter 10). Eds: by Nakajima, T., Groult, H., Elsevier, 2005.



- [104] Alloin, F., Sanchez, J.Y., Electrochemical investigation of organic salts in polymeric and liquid electrolytes. *J. Power Sou.*, 81–82 (20): 795–803, 1999.
- [105] MacCallum, J.R. Vincent, C.A., *Polymer Electrolyte Reviews*. 1-2, Elsevier, London, 1987-1989.
- [106] Gray, F.M., *Solid Polymer Electrolytes—Fundamental and Technological Applications*. VCH, London, New York, 1991.
- [107] Fenton, D.E., Parker, J.M., Wright, P.V., Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 14 (11): 589, 1973.
- [108] Manuel, Stephan, A., Kumar, T.P., Karan, R.T., Renganathan, N.G., Pitchumani, S., Shrisudersan, J., Ionic conductivity studies on plasticized PVC/PMMA blend polymer electrolyte containing LiBF<sub>4</sub> and LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. *Solid State Ion.* 130 (1-2): 123–132, 2000.
- [109] Manuel, Stephan, A., Gopukumar, S., Renganathan, N.G., Anbu Kulandainathan. M., Characterization of poly(vinylidene fluoride–hexafluoropropylene) (PVdF–HFP) electrolytes complexed with different lithium salts. *Eur. Polym. J.* 41 (1): 15–21, 2005.
- [110] Bronstein, L.M., Karlinsey, R.L., Ritter, K., Joo, C.G., Stein, B., Swanziger, J.W., Design of organic–inorganic solid polymer electrolytes: synthesis, structure, and properties. *J. Mater. Chem.* 14 (12): 1812-1820, 2004.
- [111] Almond, D.P., West, A.R., Entropy effects in ionic conductivity. *Solid State Ion.* 18-19 (2): 1105–9, 1986.
- [112] Weczorek, W., Entropy effects on conductivity of the blend-based and composite polymer solid electrolytes. *Solid State Ion.* 53–56 (2): 1064–70, 1992.

- [113] Çetinkaya, S., Development and characterization of lithium salts doped nanoconductive ROMP polymers. *Synth. Met.* 160 (9), 978–983, 2010.