

T.C.

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OKSANORBORNEN TÜREVLERİNİN

RUTENYUM KOMPLEKS-KATALİZLİ HALKA AÇILIMI METATEZ

TEPKİMELERİNİN İNCELENMESİ

RİFAT BAYRAM

OCAK 2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

29.01.2009

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN

Müdür V.

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA EREN

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA EREN

Doç. Dr. Adnan BULUT

Yrd. Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

ÖZET

OKSANORBORNEN TÜREVLERİNİN
RUTENYUM KOMPLEKS-KATALİZLİ HALKA AÇILIMI METATEZ
TEPKİMELERİNİN İNCELENMESİ

BAYRAM, Rifat

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA EREN

Ocak 2009, 103 sayfa

Son on yıldır olefin metatez katalizörleri ve uygulamaları etkileyici gelişmeler göstermiştir. Özellikle rutenyum alkiliden komplekslerinin keşfi metatez alanında büyük etki yaratmıştır.

Bu çalışmada, rutenyuma dayalı Grubbs tipi katalizörlerin (birinci ve ikinci üretim) ekzo-N-substitue-fenil-oksanorbornen türevlerine uygulanabilirliği araştırıldı. Oksanorbornen türevlerinin sentezi ve bunların halka açılımı yöntemi ile polimerizasyonu (ROMP) gerçekleştirildi. Elde edilen

polimerler SEM, NMR, DSC ve GPC ile karakterize edildi. Monomerlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu yüksek moleköl ağırlıklı ve trans karakterli çift bağlara sahip polimerlerin oluşumunu sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Metatez, ROMP, Rutenyum alkiliden, Polinorbornen dikarboksimid

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE RUTHENIUM COMPLEXES-CATALYZED RING OPENING METATHESIS REACTIONS OF OXANORBORNENE DERIVATIVES

BAYRAM, Rifat

Graduate School Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA EREN

January 2009, 103 pages

In the past decade impressive development of olefin metathesis catalysts and their applications has taken place. Especially, the discovery of ruthenium alkylidene complexes has had a profound impact on the metathesis field.

In this study, the application of the ruthenium based Grubbs-typed catalysts (First generation and second generation) to polymerization reactions of exo-N-substituted-phenyl-oxanorbornene derivatives was investigated. The synthesis of oxanorbornene derivatives and their

polymerization by ring opening polymerization (ROMP) were carried out. The resulting polymers were characterized by SEM, NMR, DSC and GPC. Ring-opening metathesis polymerization of the monomers proceeded to give the polymers with high molecular weights and predominantly trans configuration of the double bonds.

Key Words: Metathesis, ROMP, Ruthenium alkylidene, Polynorbornene
dicarboximide

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın yürütülmesinde bilgi ve birikimleri ile daima bana destek olan hocam Sayın Doç. Dr. Sevil Çetinkaya Eren'e teşekkür ederim.

Sayın Doç. Dr. Adnan Bulut ve Kimya Bölümündeki bütün saygıdeğer hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, hertürlü maddi ve manevi destek sağlayan sevgili annem Fatma Bayram'a, babam Ramazan Bayram'a, ablalarım Ayşe Koyuncu, Fadime Bayram'a ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım ve yardımlarını esirgemeyen Hatice Çakıroğlu'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
KISALTMALAR.....	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Metatez Tepkimelerinin Bazı Özellikleri.....	1
1.2. Metatez Tepkimelerinin Uygulamaları.....	2
1.2.1. Olefin Metatez.....	2
1.2.2. Degratif Metatez (DM).....	2
1.2.3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET).....	3
1.2.4. Halka Kapanması Metatezi (RCM).....	4
1.2.5. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	5

1.3. Metatez Katalizör Sistemleri.....	9
1.3.1. Klasik Katalizörler.....	11
1.3.2. İyi Tanımlanmış Katalizörler.....	12
1.3.2.1. Titanyum.....	14
1.3.2.2. Tantalum.....	15
1.3.2.3. Tungsten.....	15
1.3.2.4. Molibden.....	16
1.3.2.5. Rutenyum.....	16
1.4. Çalışmanın Amacı.....	18
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
2.1. Kullanılan Teknikler.....	19
2.1.1. ¹ H NMR Analizi.....	19
2.1.2. ¹³ C NMR Analizi.....	19
2.1.3. DSC Analizi.....	19
2.1.4. GPC Analizi.....	20
2.1.5. Elektron Mikroskobu (SEM).....	20

2.2. Kullanılan Kimyasallar.....	20
2.3. Yöntem.....	21
2.3.1. Monomer Sentezleri.....	21
2.3.1.1. Ekzo - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksilik Anhidrit.....	21
2.3.1.2. Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (FPhONDI).....	21
2.3.1.3. Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (CIPhONDI).....	22
2.3.1.4. Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (BrPhONDI).....	22
2.3.1.5. Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI).....	23
2.3.1.6. Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (OCH ₃ PhONDI).....	24
2.4. Polimer Sentezleri.....	24
2.4.1. Grubbs I Katalizörü ile Polimer Sentezleri.....	24
2.4.1.1. Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6- Dikarboksimid) (PFPhONDI).....	24

2.4.1.2. Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI).....	25
2.4.1.3. Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI).....	26
2.4.1.4. Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI).....	27
2.4.1.5. Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - -Dikarboksimid)(POCH ₃ PhONDI).....	27
2.4.2. Grubbs II Katalizörü ile Polimer Sentezleri.....	28
2.4.2.1. Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI).....	28
2.4.2.2. Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI).....	29
2.4.2.3. Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI).....	30
2.4.2.4. Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI).....	30
2.4.2.5. Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - -Dikarboksimid)(POCH ₃ PhONDI).....	31

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	33
3.1. Monomer Sentezleri ile İlgili Bulgular.....	33
3.1.1. Ekzo - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksilik Anhidrit Sentezi.....	33
3.1.2. Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (FPhONDI) Sentezi.....	35
3.1.3. Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (CIPhONDI) Sentezi.....	37
3.1.4. Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (BrPhONDI) Sentezi.....	39
3.1.5. Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI) Sentezi.....	41
3.1.6. Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (OCH ₃ PhONDI) Sentezi.....	43
3.2. Polimer Sentezlerine Ait Bulgular.....	45
3.2.1. Grubbs I Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular.....	45
3.2.1.1. Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6- Dikarboksimid) (PFPhONDI) Sentezi.....	45

3.2.1.2. Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PClPhONDI) Sentezi.....	49
3.2.1.3. Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Sentezi.....	56
3.2.1.4. Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Sentezi.....	60
3.2.1.5. Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(POCH ₃ PhONDI) Sentezi.....	64
3.2.2. Grubbs II Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular.....	68
3.2.2.1. Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Sentezi.....	68
3.2.2.2. Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PClPhONDI) Sentezi.....	71
3.2.2.3. Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Sentezi.....	77
3.2.2.4. Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Sentezi.....	81
3.2.2.5. Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(POCH ₃ PhONDI) Sentezi.....	85
4. SONUÇ.....	89

KAYNAKLAR.....91

EK.....99

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1.	Olefin Metatez Mekanizması.....	2
1.2.	Degradatif Metatez Mekanizması.....	3
1.3.	ADMET Polimeri.....	4
1.4.	Halka Kapanması Metatez Mekanizması.....	5
1.5.	Romp Prosesi Genel Gösterimi.....	6
1.6.	ROMP Mekanizması.....	7
1.7.	Norbornen Bileşiğinin ROMP Mekanizması.....	9
1.8.	Schrock'un Tungstenden Elde Ettiği Katalizör.....	13
1.9.	Osborn'un Tungstenden Elde Ettiği Katalizör.....	13
1.10.	Schrock'un Molibdenden Elde Ettiği Katalizör.....	14
1.11.	Tebbe Reaktifinden Titanasiklobütan Sentezi.....	14
1.12.	Tantalyum Katalizörü ile Nobornen Polimerizasyonu.....	15
1.13.	Grubbs I Katalizörü.....	17
1.14.	Grubbs II Katalizörü.....	17
3.1	Ekzo - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksilik Anhidrit Sentez Mekanizması.....	33

3.2	Ekzo - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksilik Anhidrit Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	34
3.3	Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (FPhONDI) Sentez Mekanizması.....	35
3.4	Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (FPhONDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	36
3.5	Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (CIPhONDI) Sentez Mekanizması.....	37
3.6	Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (CIPhONDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	38
3.7	Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (BrPhONDI) Sentez Mekanizması.....	39
3.8	Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (BrPhONDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	40
3.9	Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI) Sentez Mekanizması.....	41
3.10	Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	42
3.11	Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (OCH ₃ PhONDI) Sentez Mekanizması.....	43
3.12	Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (OCH ₃ PhONDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	44
3.13	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Sentez Mekanizması.....	46

3.14	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	47
3.15	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu.....	48
3.16	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI) DSC Temogramı.....	48
3.17	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6-Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi.....	49
3.18	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Sentez Mekanizması.....	50
3.19	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	51
3.20	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu.....	52
3.21	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.....	52
3.22	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi.....	53
3.23	Katalizör/Monomer Oranının Polimer Verimine Etkisi.....	54
3.24	Tepkime Süresinin Polimer Verimine Etkisi.....	55

3.25	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Sentez Mekanizması.....	56
3.26	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	58
3.27	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu.....	58
3.28	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.....	59
3.29	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait SEM Fotoğraflı.....	59
3.30	Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Sentez Mekanizması.....	60
3.31	Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu.....	62
3.32	Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu.....	62
3.33	Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.....	63

3.34	Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi.....	63
3.35	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Sentez Mekanizması.....	64
3.36	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	66
3.37	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	67
3.38	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.....	67
3.39	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Sentez Mekanizması.....	68
3.40	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	70
3.41	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	70
3.42	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) DSC Termogramı.....	71

3.43	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Sentez Mekanizması.....	72
3.44	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	73
3.45	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	74
3.46	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.....	74
3.47	Katalizör/Monomer Oranının Polimer Verimine Etkisi.....	75
3.48	Tepkime Süresinin Polimer Verimine Etkisi.....	76
3.49	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Sentez Mekanizması.....	78
3.50	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	80
3.51	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	80
3.52	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.....	81

3.53	Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Sentez Mekanizması.....	82
3.54	Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	83
3.55	Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	84
3.56	Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Ait DSC Termogramı.....	84
3.57	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Sentez Mekanizması.....	85
3.58	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	87
3.59	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	87
3.60	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

1.1	Metatez Katalizör Sistemlerinde Aktif Geçiş Metalleri.....	11
3.1	Ekzo - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksilik Anhidrit Monomerinin ¹ H NMR Analizi Verileri.....	34
3.2	Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (FPhONDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.....	36
3.3	Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (CIPhONDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.....	38
3.4	Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (BrPhONDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.....	40
3.5	Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.....	42
3.6	Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (OCH ₃ PhONDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.....	44
3.7	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6- Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	46
3.8	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6- Dikarboksimid) (PFPhONDI) Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	47
3.9	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	50

3.10	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PClPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	51
3.11	Katalizör/Monomer Oranının Polimer Verimine Etki Değerleri.....	54
3.12	Tepkime Süresinin Polimer Verimine Etki Değerleri.....	55
3.13	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	57
3.14	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	57
3.15	Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	61
3.16	Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	61
3.17	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI)) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	65
3.18	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI)) Polimerine Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	66
3.19	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6- Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	69
3.20	Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6- Dikarboksimid) (PFPhONDI) Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	69

3.21	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	72
3.22	Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	73
3.23	Katalizör/Monomer Oranının Polimer Verimine Etki Değerleri.....	76
3.24	Tepkime Süresinin Polimer Verimine Etki Değerleri.....	77
3.25	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	78
3.26	Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	79
3.27	Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	82
3.28	Ekzo - N - 4 - İyodofenil 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	83
3.29	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	86
3.30	Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (POCH ₃ PhONDI) Polimerine Ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analiz Verileri.....	86

KISALTMALAR

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
PDI	Mol Kütlesi Dağılım İndeksi
Mw	Kütlece Ortalama Mol Kütlesi
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı

1. GİRİŞ

1.1 Metatez Tepkimelerinin Bazı Özellikleri

Yunancada meta (değişim) ve tithemi (yer) kelimelerinden türemiş olan metatez terimi ilk kez Calderon tarafından kullanılmıştır. Olefin kimyasında metatez, olefinlerin çift bağı çevresindeki alkil gruplarının yer değiştirerek tekrar olefinler oluşturacak biçimde birleşmesiyle yeni olefinlerin oluşturduğu tepkimeler olarak bilinir⁽¹⁾.

Olefin metatez ile ilgili proseslerin ilk raporlarını Eleuterio hazırlamış ve sikloolefinlerin $\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri tarafından halka açılımı polimerizasyonlarını açıklamıştır⁽²⁾.

Olefin metatez tepkimeleri kendiliğinden meydana gelmediğinden tepkimelerin yürüyebilmesi için geçiş metalleri içeren katalizör sistemleri gerekmektedir. Katalizör sistemleri genellikle geçiş metal bileşiklerini içerir. Katalizör sistemlerinde en çok ve yaygın olarak W, Mo, Re' un yanı sıra Ru, Rh, Os, Ir bazlı geçiş metallerinin klorürleri, oksitleri, oksiklorürleri ve olefin kompleksleri kullanılır. Bu katalizörler homojen ve heterojen olarak sınıflandırılır⁽³⁻⁶⁾.

Natta ve arkadaşları 1963 yılında MoCl_5 veya WCl_6 'dan türeyen homojen katalizörlerin kullanımı ve sikloolefinlerin halka açılımı polimerizasyonları için organoalüminyum bileşiklerin metal klorürle birlikte kullanımı hakkında raporlar hazırlamışlardır⁽¹⁾.

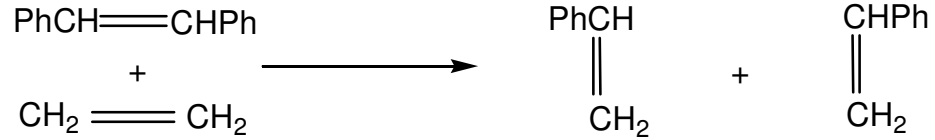
Metatez tepkimelerinin uygulama alanları, tepkime yapısının aydınlatıldığı 1967 yılından zamanımıza kadar olan gelişmelerle oldukça artmıştır.

1.2 Metatez Tepkimelerinin Uygulamaları

Metatez tepkimelerinin uygulamaları değişik gruplar halinde sınıflandırılabilir. Bu tür tepkimelerden bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1.2.1 Olefin Metatez (OM)

Olefin metatez tepkimeleri ürüne yönelik veya başlangıç olefinleri verecek şekilde olabilir. İki farklı olefinin metatez tepkimesine örnek, Şekil 1.1'de gösterilmektedir⁽⁷⁾.

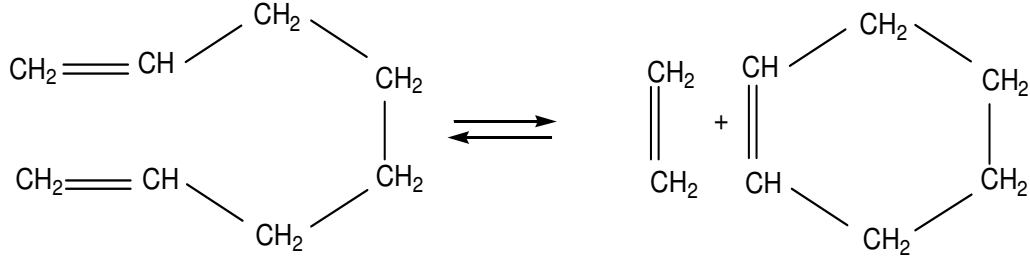


Şekil 1.1 Olefin Metatez Mekanizması

1.2.2 Degratatif Metatez (DM)

Degratif metatez molekül içi metatez tepkimesidir. Bu türden dönüşümler 1,7 oktadien gibi dienlerde meydana gelir. Bu halkalı oligomerler, halkalı olefinlerin düşük monomer konsantrasyonlarındaki polimerizasyonlarında oluşur. Bu türden tepkimeler doymamış polimer ve

kopolimerlerin degradasyona uğratarak yeni ürünlerin eldesi ve polimerlerin daha küçük molekül ağırlıklarına parçalanması şeklinde uygulanmaktadır⁽²⁾.

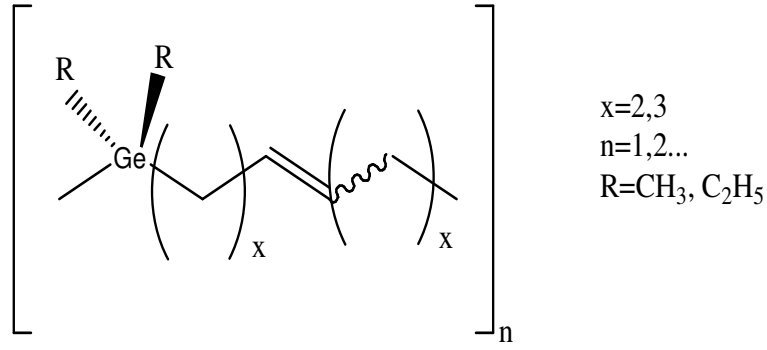


Şekil 1.2 Degrdatif Metatez Mekanizması

1.2.3 Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)

Organometalik polimerler metalik ve organik bileşiklerin her ikisini de içermesi nedeniyle akademik ve endüstriyel açıdan üstün özellikler içeren malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Özellikle germanyum bazlı polimerler polielektrot ve seramik malzemelerin hazırlanmasında çok önemlidir. ADMET polimerizasyonlarıyla ve farklı katalizörlerle bu tür polimerler sentezlenebilmektedir (Şekil 1.3)^(8,9).

Son yıllarda metal içeren polimerlerin sentezi geniş bir araştırma alanı ve verimli bir endüstri kolu haline gelmiştir. Bu polimerlerin yüksek termal kararlılık, elektrik ve fotoiletkenlik gibi özellikleri nedeniyle film, fiber, kaplama üretiminde kullanılmaları ilgi çekicidir. Bu polimerler asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET) ile bazı katalizör sistemleri varlığında sentezlenebilmektedir⁽¹⁰⁾.

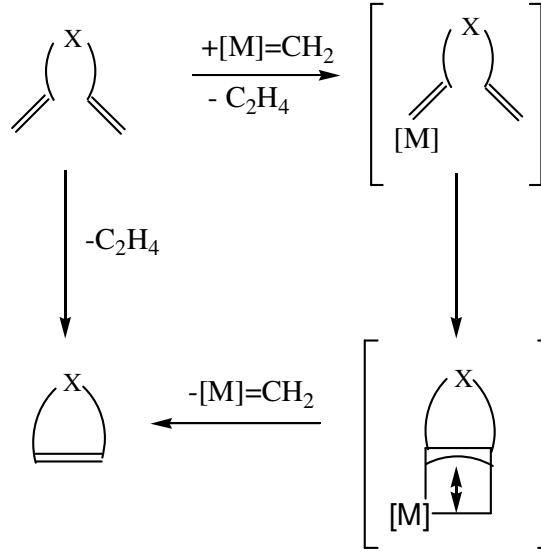


Şekil 1.3 ADMET Polimeri

1.2.4 Halka Kapanması Metatezi (RCM)

Halka kapanması metatezi (RCM) önceleri Tsuji (1980) ve Villemin (1980) tarafından sentetik amaçlı kullanılmasına rağmen bir metot olarak sayılmamıştır. İlerleyen zamanlarda orta ve büyük halkalar için halka kapanması metatezine (RCM) büyük bir önem verilmiştir. Halka kapanması metatezi iyi tanımlanmış katalizörlerin gelişmesine bağlı olarak gelişmiştir^(11,12).

Son yıllarda geçiş metal alkiliden kompleksleri ile yapılan halka kapanması reaksiyonları organik sentezlerde çok önemli bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 1.4)^(13,14).



Şekil 1.4 Halka Kapanması Metatez Mekanizması

1.2.5 Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Olefin metatezinin geçiş metali katalizörleriyle katalizlenmesinde büyük araştırma ve çaba gösterilmesinde, Ziegler ve Natta'nın etilen ve propilenin polimerizasyonunu keşfetmesi sınır taşı olarak kabul edilir^(15,16). Gösterilen yoğun araştırma ve çabalar halka açılımı polimerizasyonunun keşfine neden olmuştur⁽¹⁷⁾.

Banks ve Balley'in bulduğu oransız asiklik olefinlerinden bağımsız olarak çalışan Calderon, halka açılımı metatez reaksiyonuna benzer bir reaksiyon geliştirmiştir⁽¹⁸⁾.

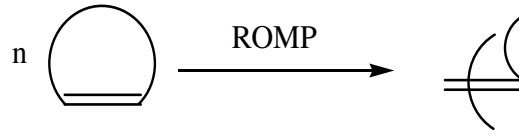
Halka açılımı metatez polimerizasyonu ile ilgili çalışmalar son on yıldır her geçen gün artmaktadır. Çünkü ticari açıdan önem kazanan ürünler halka açılımı metatez polimerizasyonu sayesinde elde edilebilmektedir.

Polioktilen, polinorbornen, polidisiklopenten halka açılımı metatez polimerizasyonu ile elde edilen en önemli polimerlerdendir. Bunların önem kazanmasının sebebi ise halka açılımı polimerizasyonu sayesinde tamamen ucuz ve kolayca elde edilebilir olmasıdır⁽¹⁹⁾.

Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) bilinen diğer polimerizasyon proseslerinden bazı farklılıklar gösterir. Halka açılımı metatez polimerizasyonu, halka açılımı sırasında çift bağın korunmasıyla gerçekleşen tepkimelerdir. Tepkime ılımlı şartlarda oluşabilmektedir. Halka açılımı metatez polimerizasyonunda genellikle bir seri oligomer ve lineer yapıda yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşur^(20,21).

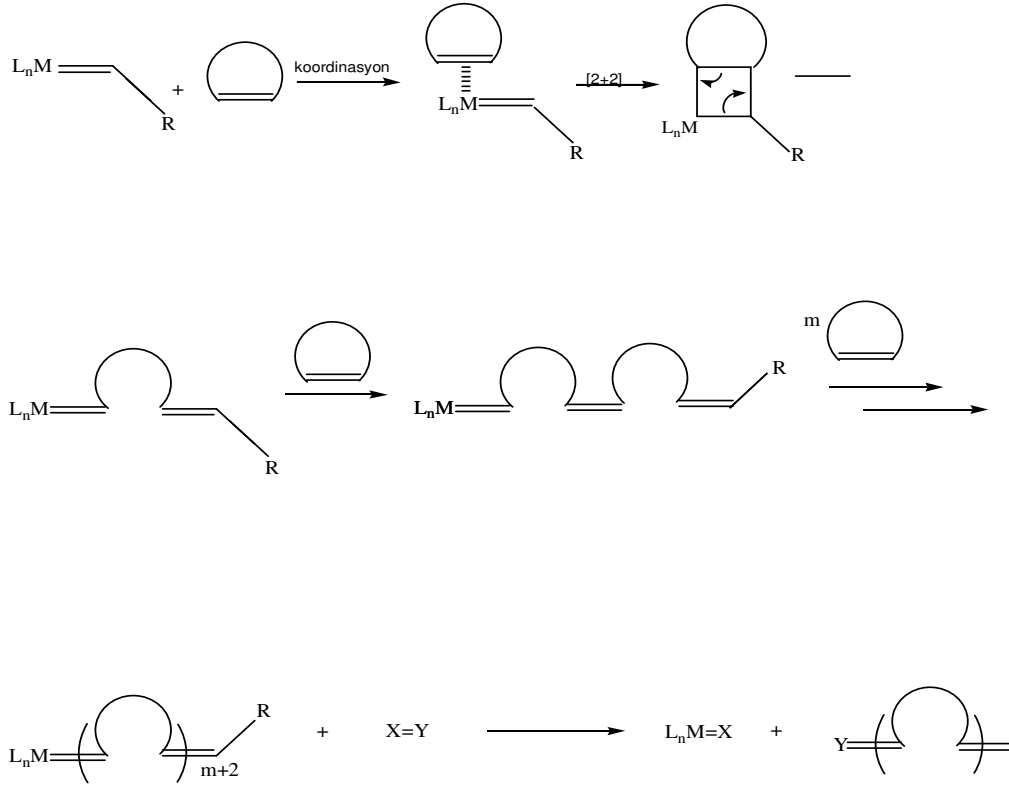
Birkaç durum hariç reaksiyon polialkenamer oluşumuna kadar devam eder. Bu polialkenamerlerden polipentenamer ve polioktenamer gibi bazı alkenamerler, kauçuk benzeri özelliklere sahip elastomerlerdir. Polinorbornen ve türevleri ise plastik özellik gösterirler⁽²²⁾.

Halka açılımı metatez polimerizasyon prosesinde, Şekil 1.5'de gösterildiği gibi, halkalar açılarak polimerizasyonun ilerlemesini sağlar⁽²³⁾.



Şekil 1.5 Romp Prosesi Genel Gösterimi

Halka açılımı metatez polimerizasyonu mekanizması Şekil 1.6' daki gibidir.



Şekil 1.6 ROMP Mekanizması

Halka açılımı metatez polimerizasyonunu, geçiş metallerinden (Ti, V, Ta, Cr, Mo, W, Re, Co, Ir, Ru, ve Os) oluşan geniş bir dizi katalizör katalizleyebilir^(24,25).

1987 yılında Schrock ve Wallece tantalyuma dayanan bir katalizör kullanarak, halka açılımı metatez yöntemi ile norbornen bileşiğini polimerleştirmişlerdir⁽²⁶⁾. Yine aynı yıl Grubbs, Schrock ve çalışma arkadaşları halka açılımı polimerizasyon yöntemi ile norbornen bileşiğini

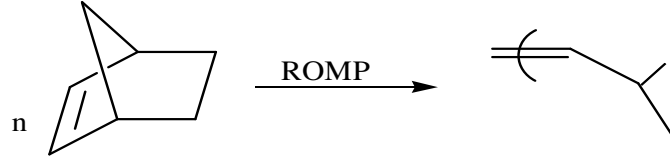
tungstene dayalı bir katalizör kullanarak polimerleştirmişlerdir⁽²⁷⁾. 1988 yılında Novak ve Grubbs oksanorbornen türevlerini halka açılımı polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirmişlerdir⁽²⁸⁾. 1991 yılında Bazan, Schrock ve çalışma arkadaşları oksanorbornenin değişik bir türevini molibdene dayalı bir katalizör kullanarak ROMP yöntemi ile polimerleştirmişlerdir⁽²⁹⁾. 1992 yılında Grubbs ve çalışma arkadaşları oksanorbornenin bir türevini ROMP yöntemi ile polimerleştirmişlerdir⁽³⁰⁾. Yine 1992 yılında Zenk ve Stelzer oksanorbornenin bir türevini ROMP yöntemi ile polimerleştirmişlerdir⁽³¹⁾. 1993 yılında Grubbs ve çalışma arkadaşları oksanorborneni aynı yöntemle polimerleştirmişlerdir⁽³²⁾. 1995 yılında Grubbs, Kanoaka ve çalışma arkadaşları norbornen bileşimini rutenyuma dayalı bir katalizörle aynı yöntemle polimerleştirmişlerdir⁽³³⁾. 1996 yılında Weck, Schwab ve Grubbs oksanorbornen bileşimini polimerleştirmişlerdir⁽³⁴⁾. 2001 yılında Grubbs ve çalışma arkadaşları polinorbornenin değişik bir türevini halka açılımı polimerizasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir⁽³⁵⁾. 2007 yılında Ezat Khosravi ve çalışma arkadaşları Grubbs I katalizörü kullanarak oksanorbornenin bir türevini polimerleştirmişlerdir⁽³⁶⁾.

Metatez tepkimeleri akademik alanlarda ilgi çekmenin yanı sıra endüstride de uygulama alanı bulmuştur. Metatez tepkimeleri ile endüstrinin ihtiyaç duyduğu değişik özelliklere sahip polimerler, bazı doğal bileşikler, ilaç hammaddeleri ve insektisitler gibi bileşiklerin sentezi daha ılımlı koşullarda gerçekleştirilmektedir. Halka açılma metatez polimerizasyonu ile siklik olefinlerden lineer makromoleküler yapıya sahip bileşiklerin daha az maliyetle kısa sürede elde edilme olanağı doğmuştur^(37,38).

1.3 Metatez Katalizör Sistemleri

Metatez reaksiyonları kendiliğinden oluşmazlar. Tüm bu tepkimelerin gerçekleşebilmesi için geçiş metali içeren katalizör sistemleri gerekmektedir. Çoğu kez geçiş metal bileşiği ile birlikte bir ikinci bileşen, kokatalizör ve bazen de bir üçüncü bileşik kullanılır. Bu sistemlerde aktif merkez genellikle bir geçiş metalidir. Tungsten ve molibdenden türemiş bileşikler en aktif katalizörleri oluşturmakla birlikte titanyum, niobyum, tantal, renyum, rutenyum, osmiyum ve iridyum esaslı katalizörler de vardır.

Olefin metatezi ile polimer sentezinin gizemini Truet ve çalışma arkadaşları Dupont ve Natta keşfetmişlerdir. Truet, Dupont ve Natta titanyum, tungsten, molibdenin heterojen karışımlarını katalizör olarak kullanarak norbornen monomerini polimerleştirmişlerdir. Norbornen bileşiğinin romp mekanizması Şekil 1.7'de gösterilmektedir⁽³⁹⁾.



Şekil 1.7. Norbornen Bileşiğinin ROMP Mekanizması

Daha sonra ise 1963 yılında Natta ve çalışma arkadaşı Ziegler nikel tuzları ile halka açılımı metatez polimerizasyonunu katalize etmişlerdir. Bu gerçekleştirdikleri polimerizasyonla Ziegler ve Natta 1963 yılında Nobel Ödülü kazanmışlardır.

Bilinen çok sayıda katalizör sistemleri metatez tepkimelerini başlatmaktadır. Tek bir bileşik bazen etkin olmamakla birlikte çoğu sistemde iki, üç veya daha fazla bileşenden oluşan katalizör sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemler homojen veya heterojen olabilir.

Önce Banks ve Bailey tarafından heterojen sonra Calderon tarafından homojen katalizör sistemlerinin bulunması metatezin düşük sıcaklıklarda ve ılımlı şartlarda, yan tepkimelerin azaltılarak yapılabilmesini sağlamıştır. Katalizör sistemlerinin geliştirilebilmesi için yapılan çalışmalar çok sayıda değişik geçiş metali içeren katalizörlerin kullanılabilir olduğunu göstermektedir⁽⁴⁰⁾.

Homojen ve heterojen katalizör sistemleri metatez tepkimelerinin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Heterojen katalizör sistemleri genellikle tepkimeyi yüksek sıcaklıklarda katalizlese de endüstriyel uygulamalarda en çok kullanılan sistemlerdir. Homojen katalizör sistemleri ise düşük sıcaklıklarda aktivasyon göstermektedir ve mekanizma tespiti çalışmalarında daha fazla kullanılmaktadır.

Molibden, renyum ve tantal özellikle halka açılması polimerizasyonlarında; titan, zirkonyum, vanadyum ve niyobyum ise bazı özel hallerde katalitik aktiviteye sahiptir.

Yüksek numaralı geçiş element bileşikleri, IV. Gruptan titanyumun (Ti) ve VIII. Gruptan iridyumun (Ir) yalnız ikisi veya kokatalizörlerle birleşimi veya bir üçüncü bileşeni metatez tepkimelerini katalizleyebilmektedir⁽²⁾.

Çizelge 1.1 Metatez Katalizör Sistemlerinde Aktif Geçiş Metalleri

IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB
Ti	V	Cr		
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh
Hf	Ta	W	Re	Os Ir

Bu katalizörler arasında en çok bilinen tungsten, molibden ve renyuma bağlı bileşiklerdir.

Geçiş metali olmayan metallerden oluşmuş bazı bileşiklerin metatez reaksiyonlarını katalizlemeleri çok istisnai bir durumdur. Bunlara örnek olarak Al_2O_3 ve $EtAlCl_2$ verilebilir^(41,42).

Metatez tepkimelerinin literatüre girmesinden günümüze gelinceye kadar birçok etkin ve seçimli katalizör sistemleri geliştirilmiş ve halen bu alanda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu katalizör sistemlerinden bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1.3.1 Klasik Katalizörler

İlk katalizörler genellikle iki veya daha fazla bileşenden meydana geliyordu. Bu sistemler homojen ve heterojen katalizörler olarak iki sınıfa ayrılmakla birlikte kesin bir ayrımı saptamak her zaman mümkün olmamaktadır.

Katalizör sisteminde geçiş metalinin halojenürü, oksihalojenürü ve olefin kompleksi ile I-IV A grup metallerinin bir organometalik bileşiği ya da elektron eksikliği olan metal halojenürü birlikte kullanılır. Literatürde bu türden birçok homojen katalizör sistemleri mevcuttur. Bunlardan bir kaçına örnek olarak $WCl_6/ EtAlCl_2/ EtOH^{(1)}$, $Mo(NO)_2L_2Cl_2/ R_3Al_2Cl_3$ (L=Py, PPh_3 ; R=Me,Et)^(3,4,43), $WOCl_4/ SnMe_4^{(44)}$, $MeReO_3/ AlCl_3^{(45)}$, $Re(CO)_5Cl/ EtAlCl_2^{(46)}$ verilebilir.

Daha çok endüstriyel alanda kullanılan heterojen sistemler, genellikle gaz fazı metatez tepkimelerinde kullanılmaktadır. Genel olarak W, Mo ve Re'un oksitlerinin veya karbonillerinin Al_2O_3 ve SiO_2 gibi bir destek üzerine tutturulmasıyla heterojen katalizörler oluşturulur. Heterojen katalizörlere örnek olarak $Re_2O_7 / Al_2O_3^{(47)}$, $MoO_3 / CoO / Al_2O_3$, WO_3 / SiO_2 , $W(CO)_6 / SiO_2 / Al_2O_3^{(48)}$ verilebilir.

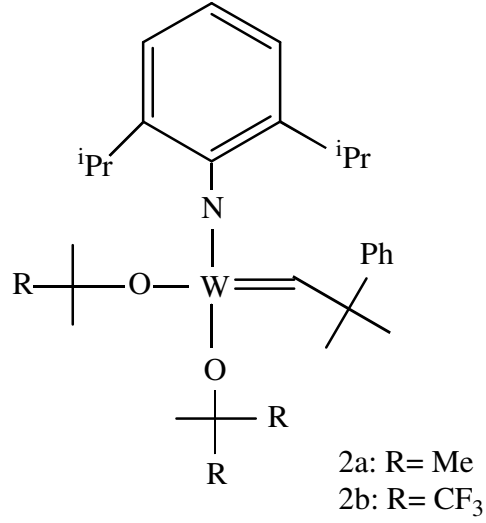
1.3.2 İyi Tanımlanmış Katalizörler

İlk tanımlanmış katalizör sistemleri hava ve rutubete aşırı duyarlı olmasıyla beraber karakterizasyonu zor ve sistematik çalışmalarda kullanılması neredeyse imkansızdı.

Metatez tepkimeleri hakkında bütün bilinmeyenlere ulaşmak için bir an önce iyi tanımlanmış yapıda katalizörlerin gerekli olduğunun farkına varıldı. Bilim adamları metatez tepkimelerinin zengin ve büyüleyici tarihinin derin analizlerinin doğruluğunu tekrar gözden geçirdiler. Daha kullanışlı ve iyi tanımlanmış katalizörler elde etmek için daha önceki katalizör sistemlerinden

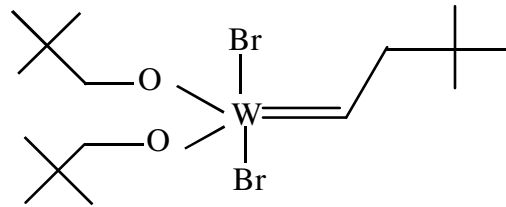
önemli ve uygun olanları seçerek bu parçalardan bir bütün oluşturmak için büyük çaba harcadılar⁽⁴⁹⁾.

İyi tanımlanmış katalizörlerden ilkinin Schrock tungstenden elde etmiştir⁽⁵⁰⁾.



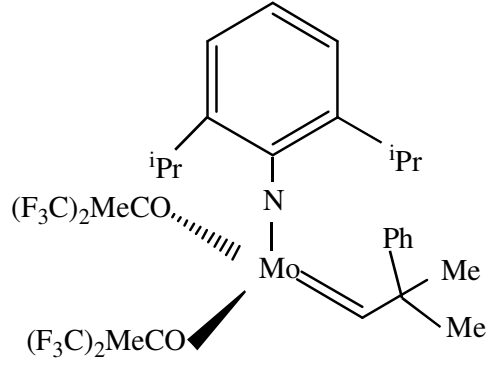
Şekil 1.8 Schrock'un Tungstenden Elde Ettiği Katalizör

1988 yılında Osborn yine tungstene dayalı bir katalizör elde etmiştir.



Şekil 1.9 Osborn'un Tungstenden Elde Ettiği Katalizör

Daha sonra Schrock ve çalışma arkadaşları 1990 yılında molibdenden oluşan çok önemli bir katalizör elde etmişlerdir^(51,52).

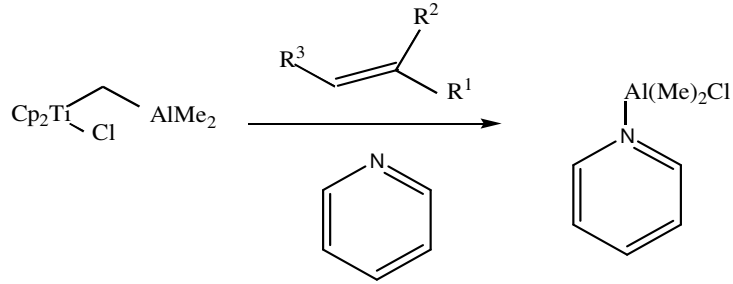


Şekil 1.10 Schrock'un Molibdenden Elde Ettiği Katalizör

İyi tanımlanmış katalizörlerden bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1.3.2.1 Titanyum

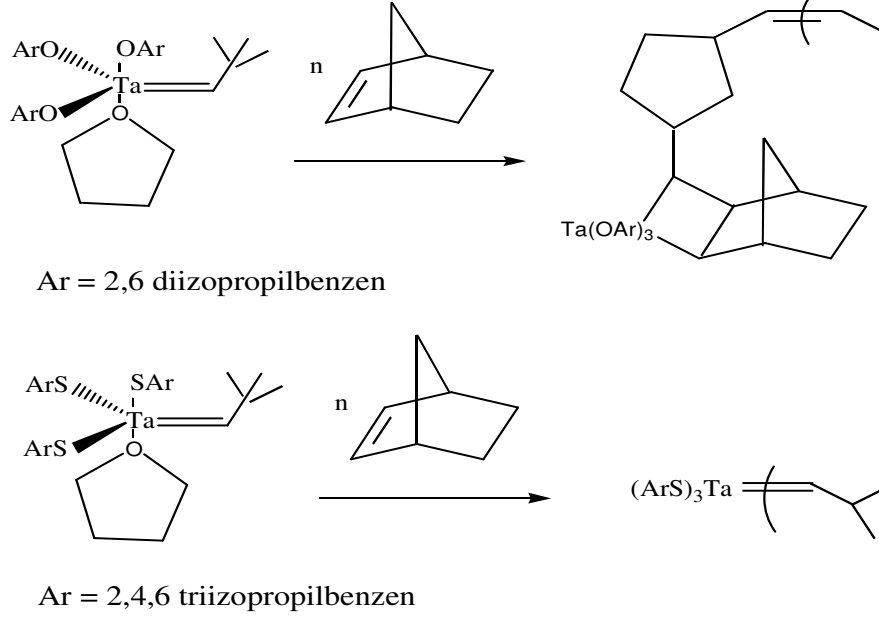
İyi tanımlanmış katalizörlerden olan titanyumlu yapılar halka açılımı polimerizasyonunun (ROMP) ilerlemesine yatkındır (Şekil 1.11)⁽⁵³⁾.



Şekil 1.11 Tebbe Reaktifinden Titanasiklobütan Sentezi

1.3.2.2 Tantalum

Titanyum katalizöründen kısa bir süre sonra Schrock ve arkadaşları tantalumlu bir katalizör elde etmişlerdi^(54,55).



Şekil 1.12 Tantalum Katalizörü ile Norbornen Polimerizasyonu

1.3.2.3 Tungsten

Tantalum katalizöründen sonra bilim adamları olefin metatezinde aktif katalizörlerden tungsten üzerine yarım asrı aşkın bir süre çalışmışlardır.

Bu çalışmalar sonunda Fischer ve Gasey tungstenden iyi tanımlanmış katalizör elde etmiştir. Bu katalizör halka olefinine eğilimlidir.

Schrock ve Osborn Fischer ve Gasey'in tungstenden elde ettiği katalizörü geliştirmişlerdir (Şekil 1.8, Şekil 1.9)⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾.

1.3.2.4 Molibden

Tungstenden elde edilen katalizör iyi tanımlanmış ve güçlü bir katalizör iken Schrock ve çalışma arkadaşları molibdene bağlı yeni bir alkiliden katalizörü elde etmişlerdir (Şekil 1.10) ⁽⁵⁹⁾.

1.3.2.5 Rutenyum

Rutenyuma bağlı katalizörlere ait ilk raporlara 1960'lı yıllarda rastlanır. Bu raporlarda $RuCl_3$ tuzlarının çoğunun norbornen bileşiğinin polimerizasyonunu gerçekleştirdiği ortaya konmaktadır^(60,61).

1990'ların başlarında Robert Grubbs farklı bir rutenyum katalizörü geliştirmiştir⁽⁶²⁾.

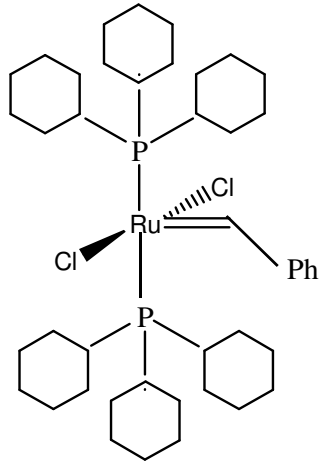
Önceleri bu katalizör yüksek oksidasyon halinde değildi. Sonra yapılan çalışmalarla bu katalizörler fonksiyonel gruba öyle uyum sağladılar ki bunlardan bazıları suyun içinde pürüzsüz işleyebilmeleri bakımından önemli bir yer tutarlar^(63,64).

Grubbs ve çalışma arkadaşlarının Ru'dan elde ettikleri katalizörle lineer makromoleküler yapıya sahip bileşiklerin sentezlenmesinde, Schrock'un elde ettiği katalizörle yapılan sentezlere nispeten daha az maliyetle ve kısa sürede elde etme olanağı sunmuştur.

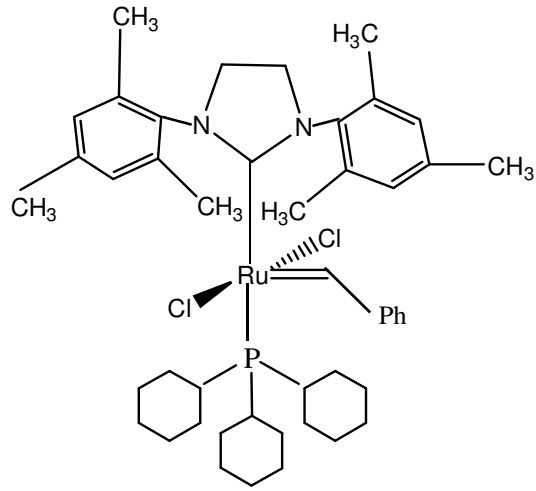
Rutenyumun *N*-heterosiklik karben kompleksleri, birçok organik tepkimeyi katalizlediklerinden dolayı son yıllarda artan bir ilgiyle çalışılmaktadır. Bu tür tepkimelere halka açılma metatezi (ROM), halka kapanma metatezi (RCM), halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP),

siklizasyon ve furanizasyon örnek olarak verilebilir. Metatez tepkimeleri akademik alanlarda ilgi çekmenin yanı sıra endüstride de uygulama alanı bulmuştur⁽⁶⁵⁾.

Grubbs ve çalışma arkadaşları Ru'dan sentezledikleri katalizörle 2005 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir.



Şekil 1.13 Grubbs I Katalizörü



Şekil 1.14 Grubbs II Katalizörü

İyi tanımlanmış geçiş metali katalizörlerinden Grubbs I katalizörü, $Ru(=CHPh)(PCy_3)_2Cl_2$, polimer ve sentetik organik kimya alanında büyük bir etki yaratmıştır. Ancak katalizörün bazı dezavantajları vardır. Katalizör tekrar kullanılmaz, reaksiyon sırasında bozulur ve ürün karışımında oldukça renkli rutenyum atıklarına yol açar⁽⁶⁶⁾.

1.4 Çalışmanın Amacı

Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP), norbornen ve türevleri gibi siklik ve bisiklik monomerlerden, doymamış polimer üretimini sağlayan iyi tanımlanmış bir polimerizasyon tekniğidir. Son zamanlarda tungsten, molibden ve rutenyuma dayalı ROMP başlatıcıları geliştirilmiştir, bunlar halka açılımı polimerizasyonunun başlama ve ilerleme aşamasında yüksek kontrol sağlamasına rağmen suya, oksijene ve fonksiyonel gruplara duyarlıdır. Bu duyarlılık bu katalizörlerin aprotik çözücülerdeki kullanımını sınırlar ve laboratuvar şartlarında yapılan uygulamaların endüstriyel alana taşınmasını engeller.

Bu çalışmada; Robert H. Grubbs tarafından geliştirilen rutenyum bazlı katalizör sistemi (Grubbs I katalizörü (Benziliden - bis (trisikloheksilfosfin) diklororutenyum), Grubbs II katalizörü (1, 3 - bis - (2, 4, 6 - trimetilfenil) - 2 - (imidazolidin)(diklorofenilmetilen)(trisikloheksilfosfin) rutenyum) kullanılarak, halka açılımı polimerizasyonu (ROMP) yöntemi ile N - substitue - fenil oksanorbornen türevlerinden ROMP polimerleri üretilmesi ve elde edilen polimerlerin ¹H NMR, ¹³C NMR, DSC ve SEM analizleri yapılarak karakterizasyonlarının araştırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Teknikler

2.1.1 ¹H NMR Analizi

Sentezlenen monomerlerin ¹H NMR analizleri CDCl₃ çözücüsü kullanılarak, sentezlenen polimerlerin ¹H NMR analizleri DMSO – d₆ çözücüsü kullanılarak Bruker Avance DPX – 400 marka NMR cihazında yapılmıştır.

2.1.2 ¹³C NMR Analizi

Sentezlenen polimerlerin ¹³C NMR analizleri DMSO – d₆ çözücüsü kullanılarak Bruker Avance DPX – 400 marka NMR cihazında yapılmıştır.

2.1.3 DSC Analizi

Sentezlenen polimerlerin DSC analizleri Perkin Elmer marka Diamond DSC'de, N₂ gaz ortamında, (20 °C – 280 °C) sıcaklık aralığında, 40 °C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır.

2.1.4 GPC Analizi

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

2.1.5 Elektron Mikroskobu (SEM)

Grubbs I katalizörü ile sentezlenen polimerlerin SEM analizleri, Polaron SC 500 kaplama cihazında altın kaplandıktan sonra JOL JSB 5600 SEM cihazında yapılmıştır.

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Maleik anhidrit (%99), furan (%99), 4 - floroanilin (%99), 4 - kloroanilin, (%98) 4 - bromoanilin (%97), 4 - iyodoanilin (%98), 4 - metoksianilin (anisidin) (%99), mangan asetat (%98), trietilamin (%99.5), etilvinil eter (%99), Grubbs I (%98.5), Grubbs II (%98.5) katalizörleri, aseton (%99.8), metanol (%99.9) Sigma Aldrich firmasından, hekzan (%95) Riedel – de Halen firmasından, eter (%95) Fluka firmasından, asetik anhidrit (%98.5) Merck firmasından temin edildi.

Sigma Aldrich firmasından temin edilen diklorometan (%98) üzerine fosforpentaoksit 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 - Dikarboksilik Anhidrit

Üç boyunlu balonda, toz haline getirilen 0.1 mol (9.81 g) maleik anhidrit 60 mL eterde çözüldü. Üzerine 0.11 mol (8 mL) furan eklendi. Tepkime azot atmosferinde gerçekleştirildi ve tepkime karışımı geri soğutucuda 48 saat karıştırıldı. 48 saat sonunda 3 boyunlu balon içindeki karışım filtre edildi. Filtrasyon 15 mL eterle yıkandı. Filtrasyon (ekzo - 7 - oksanorbornen - 5, 6 - dikarboksilik anhidrit) behere alınıp vakum etüvde kurutuldu⁽⁶⁷⁾. Verim: 8.88 g (% 60).

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

Üç boyunlu balonda 10 mmol (1.66 g) ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrit ve 10 mmol 4 - floroanilin (0.96 mL) 30 mL asetonda çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Oluşan beyaz çökeleğin üzerine 0.1 g mangan asetat ($Mn(OAc)_2$), 7 mL trietilamin (Et_3N) ve 60 mL asetik anhidrit ($(AcO)_2O$) 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 kristaller behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu⁽⁶⁸⁾. Verim: 1.91 g (% 73)

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

Üç boyunlu balonda 10 mmol (1.66 g) ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrit ve 10 mmol 4 - kloroanilin (1.28 g) 30 mL asetonda çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Oluşan beyaz çökeleğin üzerine 0.1 g mangan asetat, 7 mL trietilamin ve 60 mL asetik anhidrit eklendi. Karışım 60°C'ye kadar ısıtıldı ve 60°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 kristaller behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 1.82 g (% 67).

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

Üç boyunlu balonda 10 mmol (1.66 g) ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrit ve 10 mmol 4 - bromoanilin (1.72 g) 30 mL asetonda

çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Oluşan beyaz çökeleğin üzerine 0.1 g mangan asetat, 7 mL trietilamin ve 60 mL asetik anhidrit eklendi. Karışım 60°C'ye kadar ısıtıldı ve 60°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 kristaller behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 2.95 g (% 92)

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

Üç boyunlu balonda 10 mmol (1.66 g) ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrit ve 10 mmol 4 - iyodoanilin (2.19 g) 30 mL asetonda çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Oluşan beyaz çökeleğin üzerine 0.1 g mangan asetat, 7 mL trietilamin ve 60 mL asetik anhidrit eklendi. Karışım 60°C'ye kadar ısıtıldı ve 60°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 kristaller behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 2.21 g (% 61)

2.3.1.6 Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (CH₃OPhONDI)

Üç boyunlu balonda 10 mmol (1.66 g) ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrit ve 10 mmol 4 - metoksianilin (anisidin) (1.23 g) 30 mL asetonda çözüldü. Ortamdan azot geçirildi. Geri soğutucuda 1 saat karıştırıldı. 1 saatin sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Oluşan beyaz çökeleğin üzerine 0.1 g mangan asetat, 7 mL trietilamin ve 60 mL asetik anhidrit eklendi. Karışım 60°C'ye kadar ısıtıldı ve 60°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 kristaller behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: 2.03 g (% 75)

2.4 Polimer Sentezleri

2.4.1 Grubbs I Katalizörü ile Polimer Sentezleri

2.4.1.1 Poli(Ekzo - N - 4- Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6- Dikarboksimid) (PFPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında. 0.2 g (0.78 mmol) ekzo - N - 4 - florofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid 7 mL saf

diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde Grubbs I katalizörü (3.9×10^{-2} mmol, 0.003 g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer reaksiyon kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda polimer kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp heksanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30 °C'de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.1.2 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında, 0.2 g (0.7 mmol) ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid 7 mL saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde Grubbs I katalizörü (3.5×10^{-3} mmol, 0.003 g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer reaksiyon kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda polimer reaksiyon kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL heksana

mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp heksanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30 °C'de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.1.3 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında, 0.2 g (0.62 mmol) ekzo - N - 4 - bromofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid 7 mL saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde Grubbs I katalizörü (3.0×10^{-3} mmol, 0.0025 g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer reaksiyon kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda polimer reaksiyon kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp heksanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30 °C'de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.1.4 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında, 0.2 g (0.55 mmol) 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 Grubbs I katalizörü (2.7×10^{-3} mmol, 0.0022 g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştıricıda 24 saat karıştırdı. 24 saatin sonunda polimer reaksiyon kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırdı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL hekszana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. öktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp hekszanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30°C'de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.1.5 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCH3OPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında, 0.2 g (0.7 mmol) ekzo - N - 4 - metoksifenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid 7 mL saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde Grubbs I katalizörü (3.6×10^{-3} mmol, 0.003 g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer

reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer reaksiyon kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda polimer reaksiyon kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. ktrme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp heksanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30°C'de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2 Grubbs II Katalizörü ile Polimer Sentezleri

2.4.2.1 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında 0.2 g (0.78 mmol) ekzo - N - 4 - florofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid 7 mL saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (7.8×10^{-4} mmol, 6.0×10^{-4} g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer reaksiyon kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda polimer reaksiyon kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL heksana

mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp heksanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30 °C'de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2.2 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında, 0.2 g (0.7 mmol) ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid 7 mL saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (7.0×10^{-4} mmol, 6.0×10^{-4} g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer reaksiyon kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda polimer reaksiyon kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp heksanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30 °C'de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2.3 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında, 0.2 g (0.62 mmol) ekzo - N - 4 - bromofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid 7 mL saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (6.2×10^{-4} mmol, 5.0×10^{-4} g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer reaksiyon kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda polimer reaksiyon kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. öktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp heksanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30°C'de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2.4 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında, 0.2 g (0.55 mmol) ekzo - N - 4 - iyodofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid 7 mL saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (5.5×10^{-4} mmol, 4.7×10^{-4} g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer

reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer reaksiyon kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda polimer reaksiyon kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp heksanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30°C'de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2.5 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCH₃OPhONDI)

Azot geçişi sağlanan polimer reaksiyon kabında, 0.2 g (0.7 mmol) ekzo - N - 4 - metoksifenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid 7 mL saf diklorometanda çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (7.0×10^{-4} mmol, 6.0×10^{-4} g) 0.5 mL saf diklorometanda çözüldükten sonra polimer reaksiyon kabına ilave edildi. Polimer reaksiyon kabından tekrar azot geçişi sağlanıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda polimer reaksiyon kabına 4 damla etilvinil eter damlatılarak 1 saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer 70 mL heksana mikropipetle damlatılarak çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimer tekrar diklorometanda çözülüp heksanda çöktürüldü ve filtre edildi. Bu saflaştırma işlemi iki kez daha tekrarlandı. Bu

işlemler sonunda elde edilen polimer behere alınıp 700 bar ve 30°C'de vakum etüvde kurutuldu.

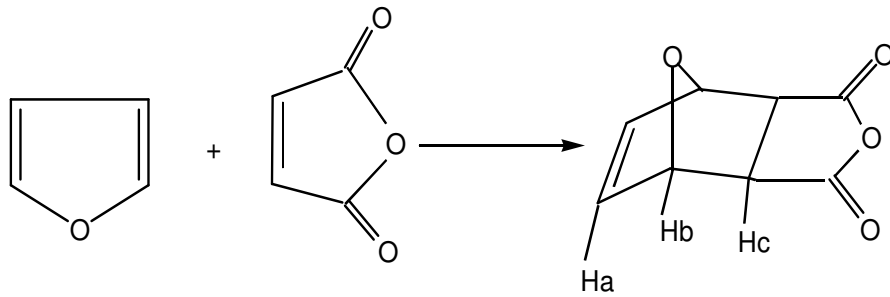
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1 Monomer Sentezlerine Ait Bulgular

Elde edilen monomerlerin ^1H NMR analizleri Bruker Avance DPX – 400 cihazında yapılmıştır.

3.1.1 Ekzo - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksilik Anhidrit Sentezi

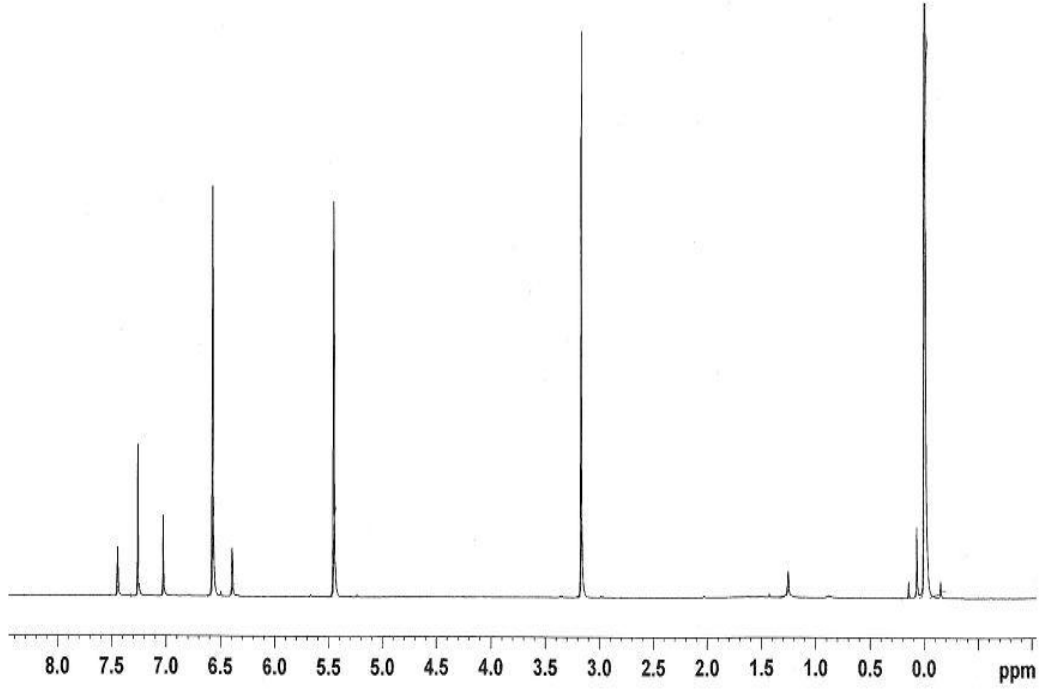
Furan ile maleik anhidritin Diels - Alder reaksiyonu sonucu ekzo -7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrit % 73 verimle elde edilmiştir. Ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrit sentez mekanizması Şekil 3.1'de verilmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısı ^1H NMR ile analiz edilmiştir(Şekil 3.2). Analizler sonunda elde edilen veriler literatürde belirtilen değerler ile uyumludur. Bu sonuçlar sentezlenen monomer için öngörülen yapıyı doğrulamaktadır(Çizelge 3.1).



Şekil 3.1 Ekzo - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksilik Anhidrit Sentez Mekanizması

Çizelge 3.1 Ekzo - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksilik Anhidrit Monomerinin ^1H NMR Analizi Verileri

H çeşitleri	Pik Değerleri(ppm)
Ha	6.54
Hb	5.47
Hc	3.12



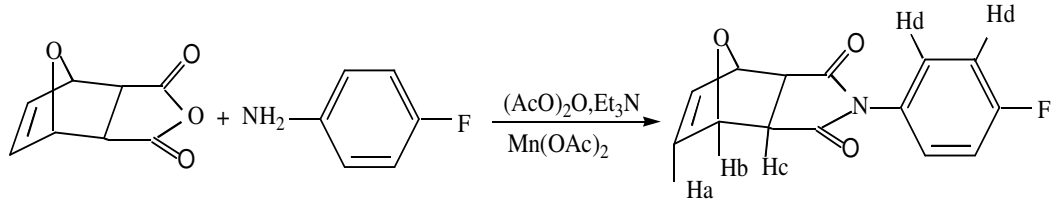
Şekil 3.2 Ekzo - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksilik Anhidrit Monomerine ait ^1H NMR Spektrumu

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

Ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrite 4 - floroanilin katılması ile (Şekil 3.3) ekzo - N - 4 - florofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (FPhONDI) monomeri sentezlendi.

Elde edilen ekzo - N - 4 - florofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (FPhONDI) monomerinin ^1H NMR analizi yapılmıştır. Sentezlenen monomere ait H türleri ve pik değerleri Çizelge 3.2'de özetlenmiştir. Monomere ait olefinik pik değerleri 6.58 ppm'de gözlenmiştir. Fenil grubuna ait H pikleri 7.30 – 7.14 ppm arasındadır(Şekil 3.4).

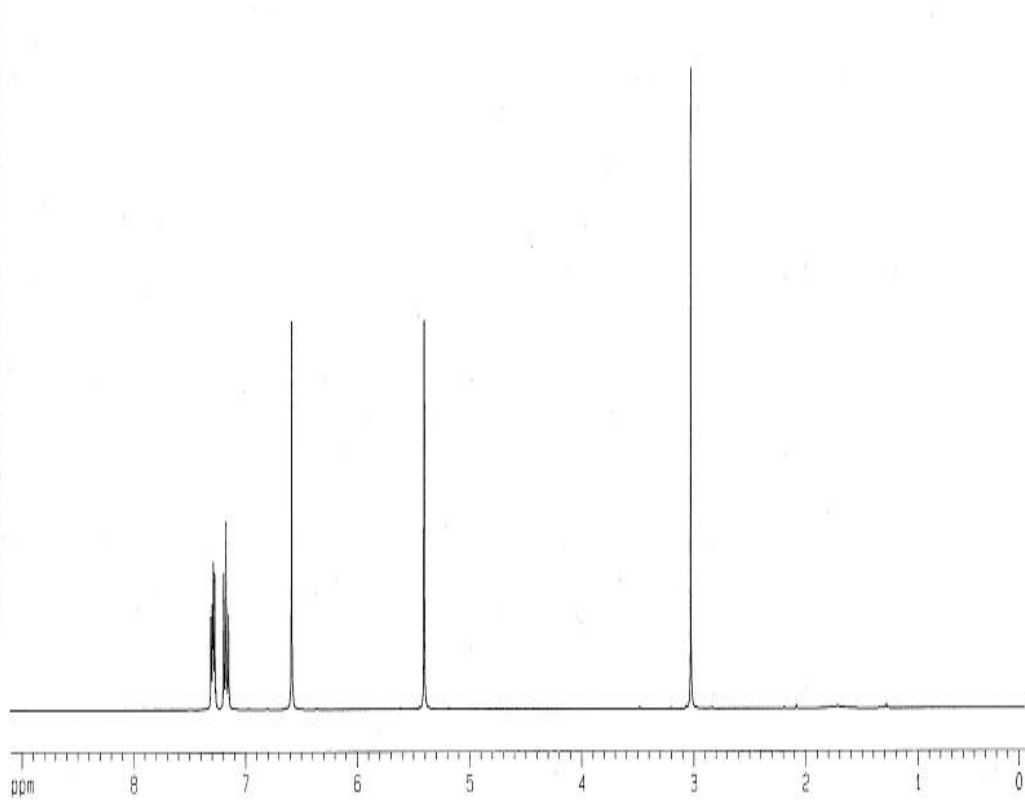
Bu sonuçlar sentezlenen monomer için öngörülen yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 3.3 Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (FPhONDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.2 Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid (FPhONDI) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

H çeşitleri	Pik Değerleri(ppm)
Ha	6.58
Hb	5.40
Hc	3.02
Hd	7.30 – 7.14

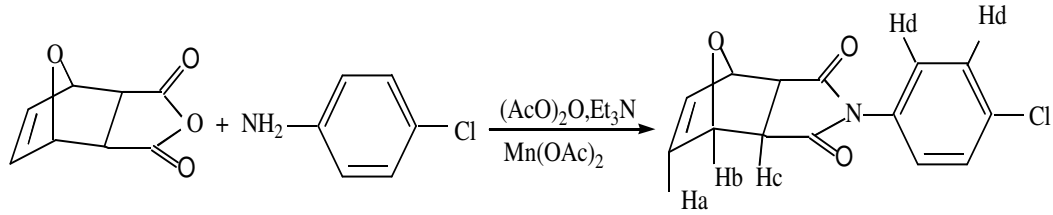


Şekil 3.4 Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid (FPhONDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu

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

Ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrite, 4 - kloroanilin katılması ile (Şekil 3.5) ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (CIPhONDI) monomeri sentezlendi.

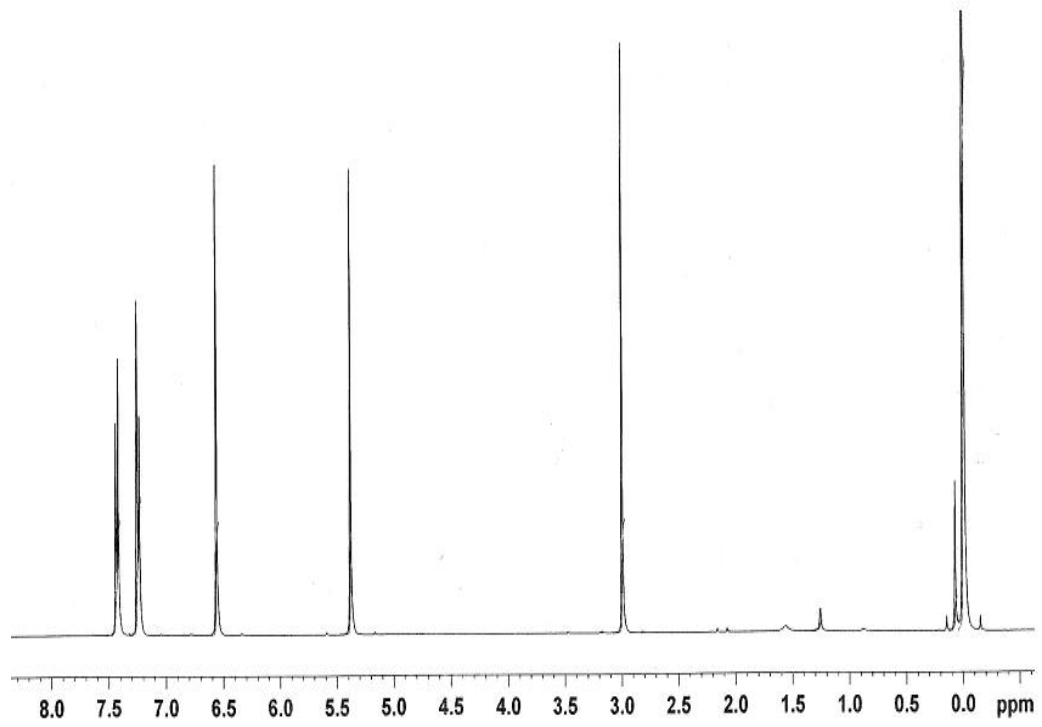
Elde edilen ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (CIPhONDI) monomerinin ¹H NMR analizi yapılmıştır(Şekil 3.6). Sentezlenen monomere ait H türleri ve pik değerleri Çizelge 3.3'de özetlenmiştir. Monomer yapısında bulunan H çeşitleri ve gözlendikleri pik değerleri sentezlenen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 3.5 Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (CIPhONDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.3 Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid (CIPhONDI) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

H çeşitleri	Pik Değerleri(ppm)
Ha	6.57
Hb	5.39
Hc	3.01
Hd	7.43 – 7.21



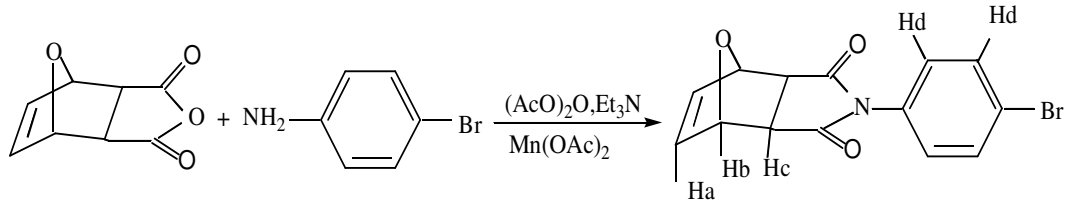
Şekil 3.6 Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid (CIPhONDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu

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

Ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrite, 4 - bromoanilin katılması ile (Şekil 3.7) ekzo - N - 4 - bromofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (BrPhONDI) monomeri yüksek verimle (%92) sentezlendi.

Elde edilen ekzo - N - 4 - bromofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (BrPhONDI) monomeri ^1H NMR ile analiz edilmiştir(Şekil 3.8). Sentezlenen monomere ait H türleri ve pik değerleri Çizelge 3.4'de verilmiştir. Olefinik H'lere ait pikler 6.59 ppm'de gözlenmiştir.

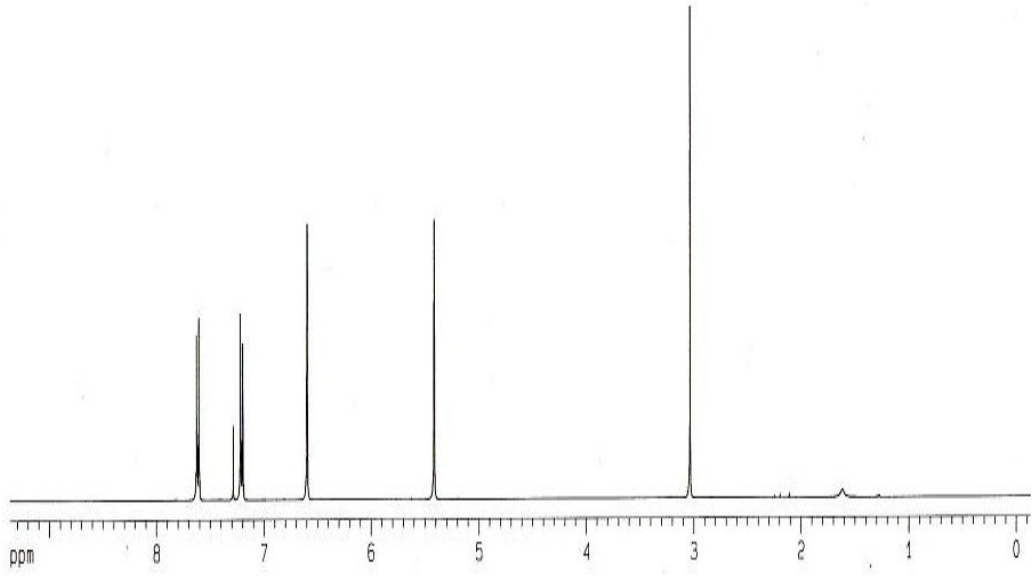
Şekil 3.7'de isimlendirilen H'ler ve gözlendikleri pik değerleri literatürdeki değerler ile uyum içindedir.



Şekil 3.7 Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (BrPhONDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.4 Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid (BrPhONDI) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

H çeşitleri	Pik Değerleri(ppm)
Ha	6.59
Hb	5.41
Hc	3.03
Hd	7.62 – 7.20



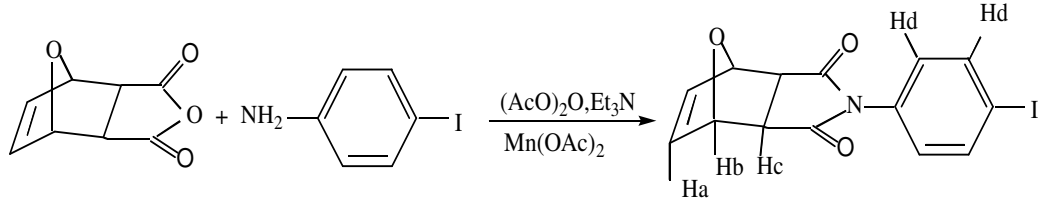
Şekil 3.8 Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid (BrPhONDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu

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

Ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrite, 4 - iyodoanilin katılması ile (Şekil 3.9) ekzo - N - 4 - iyodofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (IPhONDI) monomeri % 61 verimle sentezlendi.

Elde edilen Ekzo - N - 4 - iyodofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (IPhONDI) monomerinin mikroyapısı ¹H NMR ile analiz edildi(Şekil 3.10). Sentezlenen monomere ait H türleri ve pik değerleri Çizelge 3.5'de verilmiştir. Norbornene ait olefinik H'ler diğer monomerlerdeki gibi yaklaşık 6.59 ppm'de gözlemlendi.

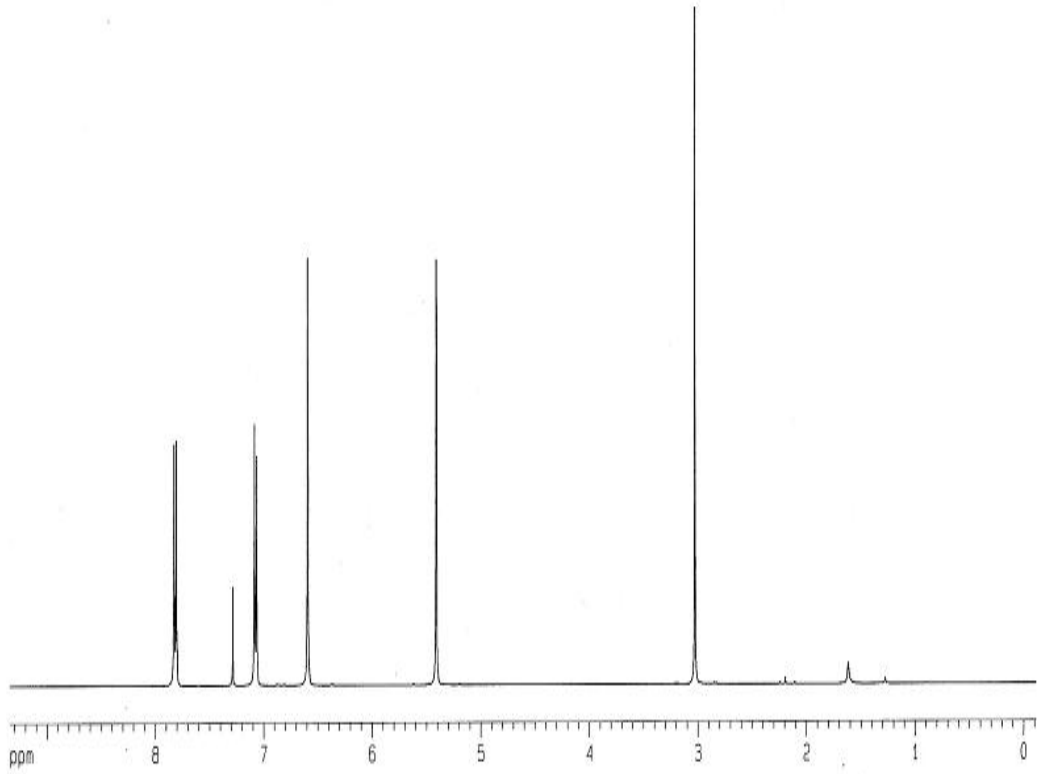
Monomer yapısındaki fenil grubuna bağlı substitue grupların flordan iyota değıştikçe, fenil gruplarına ait H pik değeri farkı da gittikçe artmaktadır.



Şekil 3.9 Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhONDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.5 Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid (IPhONDI) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

H çeşitleri	Pik Değerleri(ppm)
Ha	6.59
Hb	5.41
Hc	3.03
Hd	7.83 – 7.06



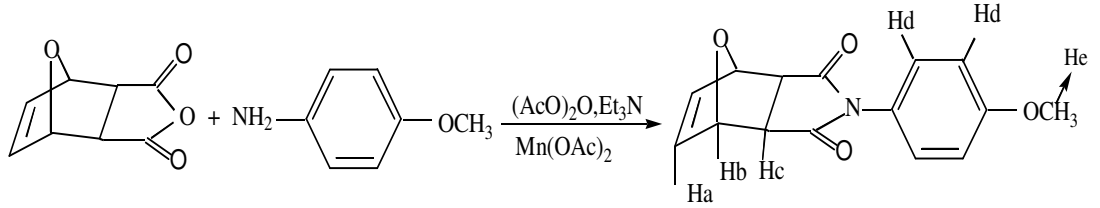
Şekil 3.10 Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid (IPhONDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu

3.1.6 Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (CH₃OPhONDI) Sentezi

Ekzo - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksilik anhidrite, 4 - metoksianilin (anisidin) katılması ile (Şekil 3.11) ekzo - N - 4 - metoksifenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (CH₃OPhONDI) monomeri %75 verimle sentezlendi.

Elde edilen ekzo - N - 4 - metoksifenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid (CH₃OPhONDI) monomerinin ¹H NMR analizi yapılmıştır(Şekil 3.12). Sentezlenen monomere ait H türleri ve pik değerleri (Çizelge 3.6) monomerin mikroyapısını doğrulamaktadır.

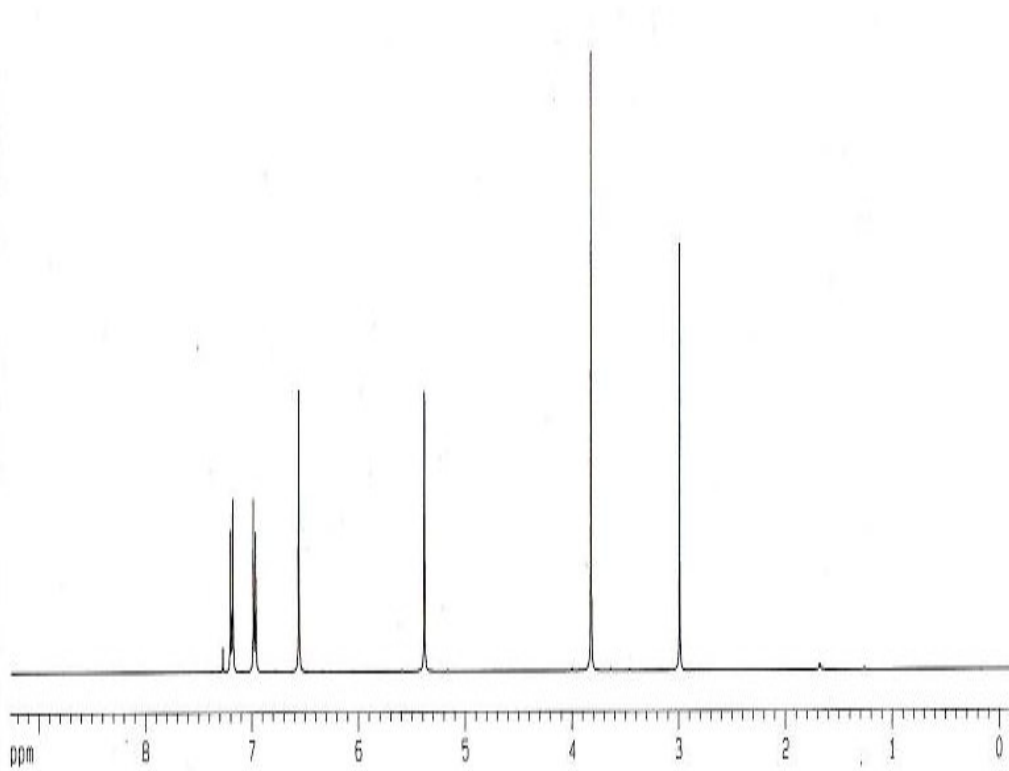
Fenil grubuna bağlı bulunan metoksi (-OCH₃) protonları 3.83 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.11 Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid (CH₃OPhONDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.6 Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid ($\text{CH}_3\text{OPhONDI}$) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

H çeşitleri	Pik Değerleri(ppm)
Ha	6.57
Hb	5.39
Hc	3.00
Hd	7.21 – 6.97
He	3.83



Şekil 3.12 Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 -
Dikarboksimid ($\text{CH}_3\text{OPhONDI}$) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu

3.2 Polimer Sentezlerine Ait Bulgular

Monomerlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu Grubbs I ve Grubbs II katalizörleri kullanılarak gerçekleştirildi. Her bir monomer için iki ayrı polimerizasyon yapıldı. Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) optimum şartlarda(katalizör / monomer oranı, tepkime süresi) gerçekleştirildi. Elde edilen her bir polimerin ^1H NMR, ^{13}C NMR, DSC, GPC ve Elektron Mikroskobu(SEM) analizi yapılarak karakterize edilmiştir. Polimerlere ait GPC grafikleri ise ekte verilmiştir.

Grubbs I katalizörünün yapısı Şekil 1.13'de, Grubbs II katalizörünün yapısı Şekil 1.14'de gösterilmiştir.

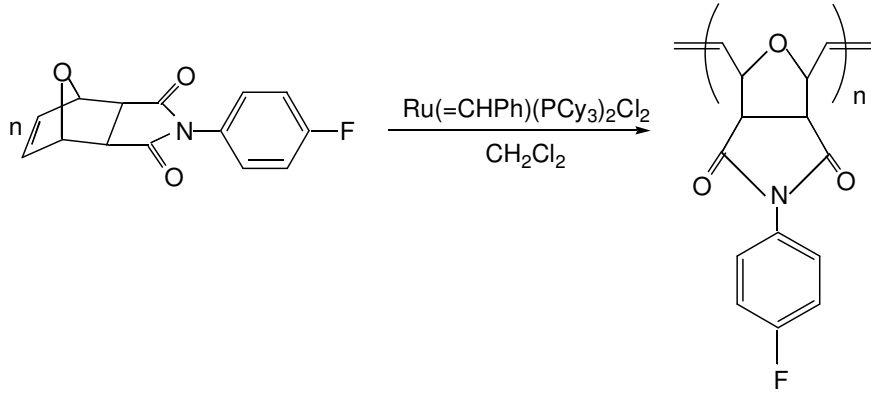
3.2.1 Grubbs I Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular

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

Ekzo - N - 4 - florofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin rutenyum bazlı Grubbs I katalizörü ile halka açılımı metatez polimerizasyonu sonucu poli(ekzo - N - 4 - florofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PFPhONDI) polimeri %71 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.13'de gösterilmektedir. Elde edilen polimer ^1H NMR(Şekil 3.14), ^{13}C NMR(Şekil 3.15), DSC(Şekil 3.16), GPC ve Elektron Mikroskobu(SEM)(Şekil 3.17) ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.7'de verilmiştir. DSC ile karakterize

edilen PFPhONDI polimerinin camsı geçiş sıcaklığının oldukça yüksek değerde olduğu bulunmuştur.

Bu polimere ait monomerde olefinik pik 6.58 ppm'de gözlenmişti. Polimerde ise olefinik hidrojenlere ait pikler 6.03 ppm (trans) ve 5.81 ppm (cis)'de gözlenmiştir(Çizelge 3.8). Bu piklerin alan oranlarından sentezlenen polimerin trans karakterde (%72) olduğu belirlendi.



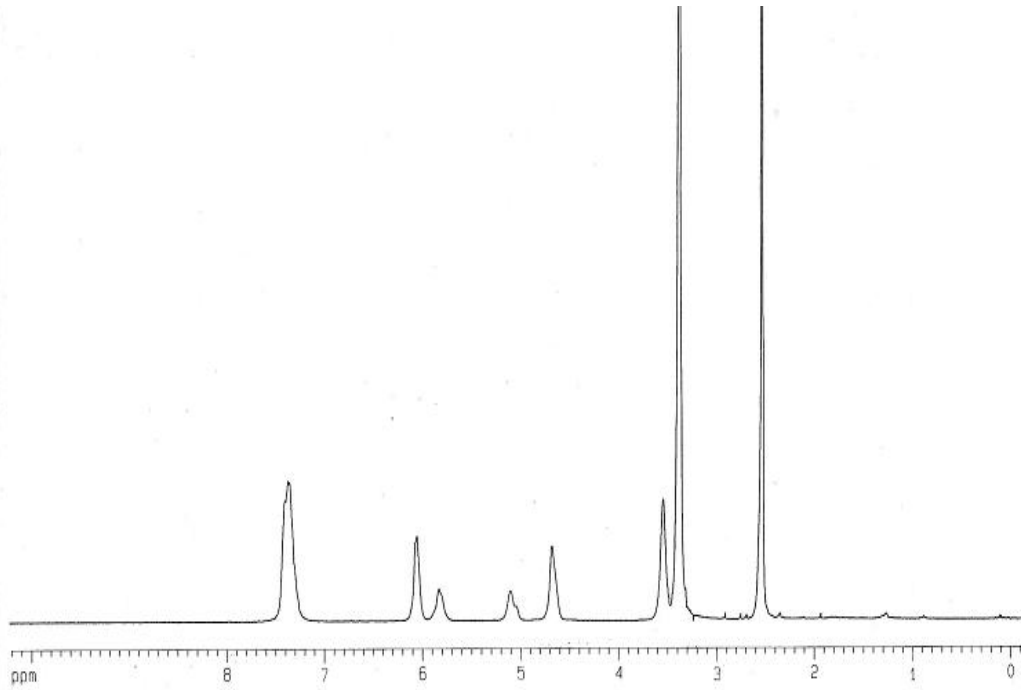
Şekil 3.13 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.7 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

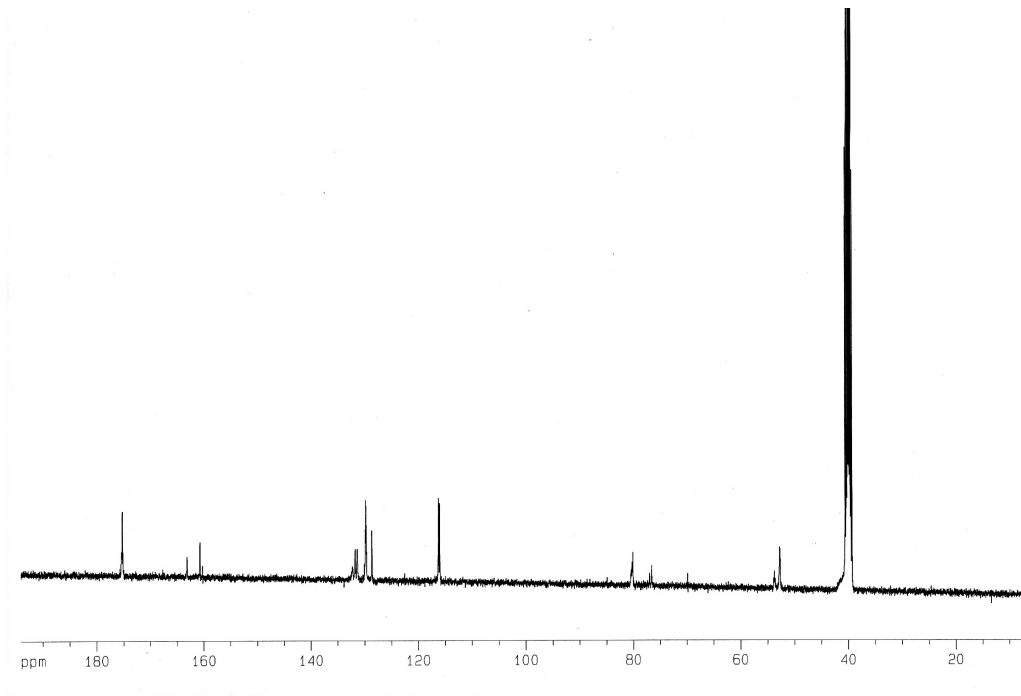
% trans	72
PDI	1.4
Tg (°C)	227
Mw	4.17x10 ⁴ g/mol
% Verim	71

Çizelge 3.8 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri

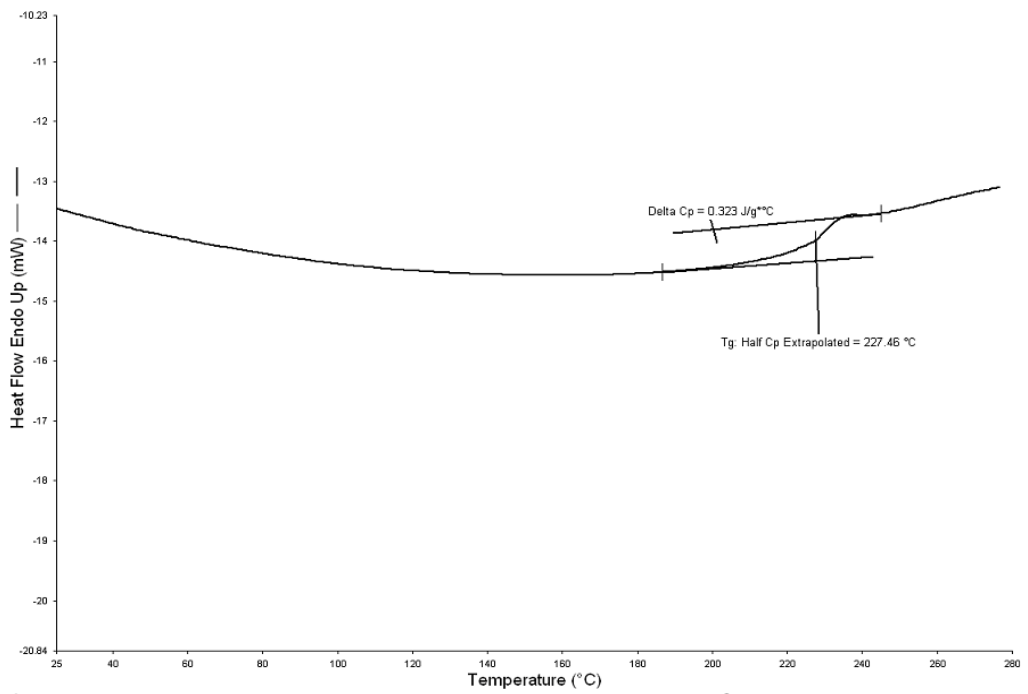
^1H NMR	^{13}C NMR
N- <u>Ph</u> , 4H, m, $\delta=7.34 - 7.38$ ppm	- <u>C</u> =O, $\delta=175.3$ ppm
- <u>H</u> C=C, trans, 2H, s, $\delta=6.03$ ppm	- <u>C</u> =C, $\delta=131.8$ ppm
- <u>H</u> C=C, cis, 2H, s, $\delta=5.81$ ppm	-N- <u>Ph</u> , $\delta=129.9$ ppm
- <u>H</u> C-O, 2H,s, $\delta=5.08$ ppm	-N- <u>Ph</u> , $\delta=128.7$ ppm
- <u>H</u> C-O, 2H,s, $\delta=4.66$ ppm	-N- <u>Ph</u> , $\delta=116.3$ ppm
- <u>H</u> C-C, 2H,s, $\delta=3.52$ ppm.	-N- <u>Ph</u> , $\delta=116.1$ ppm
	- <u>C</u> -O, trans $\delta=80.2$ ppm
	- <u>C</u> -O, cis $\delta=76.6$ ppm
	- <u>C</u> -C, $\delta=52.8$ ppm



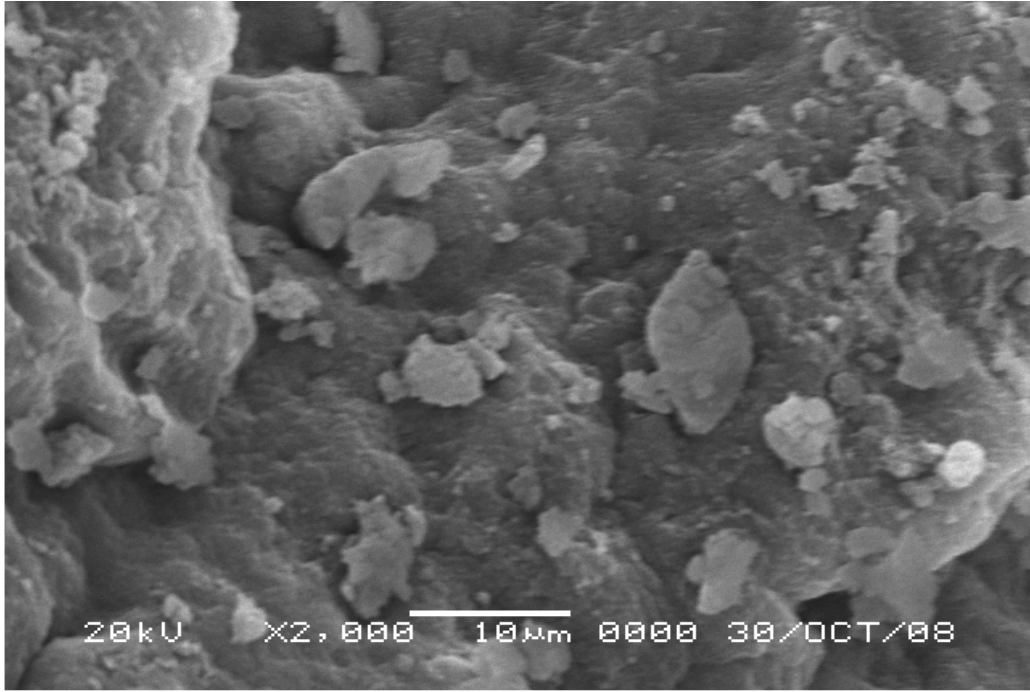
Şekil 3.14 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.15 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait ¹³C NMR Spektrumu



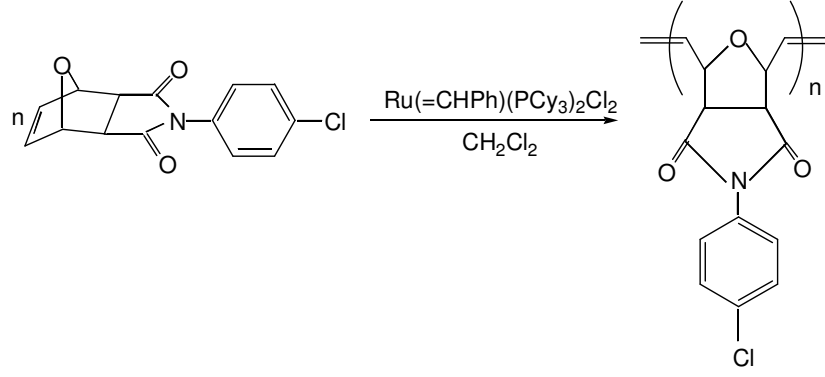
Şekil 3.16 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) DSC Termogramı



Şekil 3.17 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi

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

Ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin Grubbs I katalizörüyle halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) sonucunda poli(ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PCIPhONDI) polimeri elde edilmiştir. Sentez mekanizması Şekil 3.18'de gösterilmektedir. Elde edilen polimerin ^1H NMR(Şekil 3.19), ^{13}C NMR(Şekil 3.20), DSC(Şekil 3.21), GPC ve Elektron Mikroskobu(SEM) (Şekil 3.22) analizleri yapılmıştır. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.9'da verilmiştir. Sentezlenen polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $183\text{ }^\circ\text{C}$ ve yaklaşık molekül ağırlığı 6.30×10^4 g/mol olarak bulundu.



Şekil 3.18 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Sentez Mekanizması

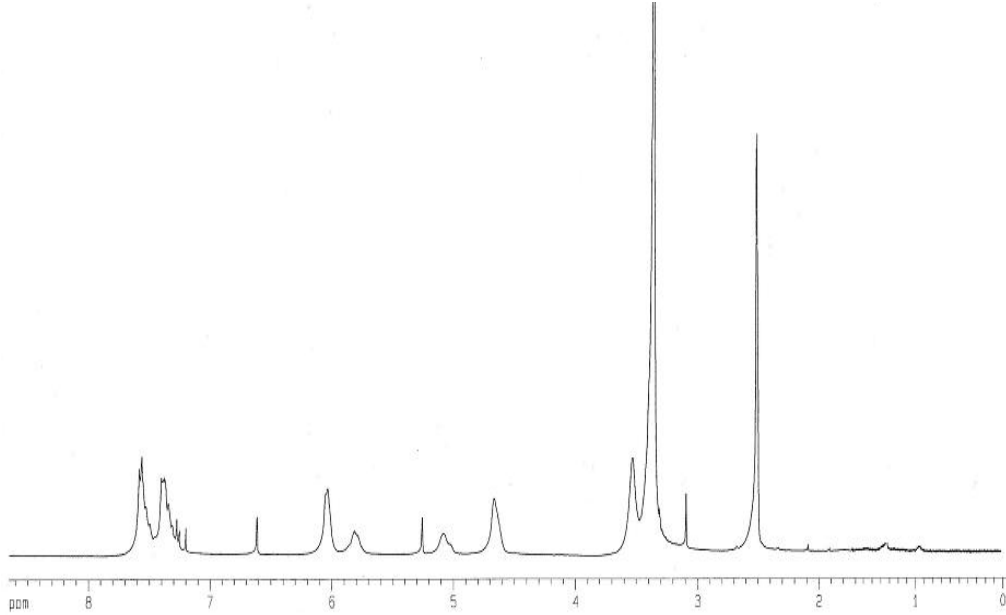
Çizelge 3.9 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% trans	74
PDI	2.8
Tg (°C)	183
Mw	6.30×10^4 g/mol
% Verim	88

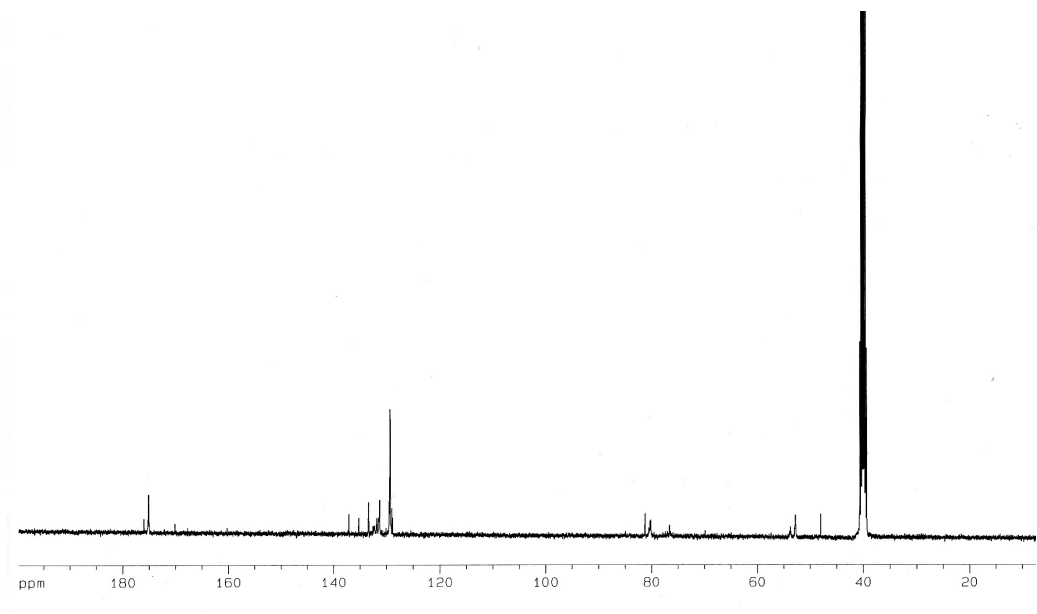
^1H NMR analiz spektrumunda polimere ait trans ve cis çift bağlarına ait olefinik sinyaller sırasıyla 6.04 ppm ve 5.82 ppm'de gözlemlendi. Fenil grubundaki hidrojenlere ait pikler 7.20 – 7.58 ppm arasında gözlemlendi. ^{13}C NMR analizi sonucu gözlenen pik değerleri ve ait olduğu gruplar Çizelge 3.10'da verilmiştir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR analiz sonuçları sentezlenen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

Çizelge 3.10 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri

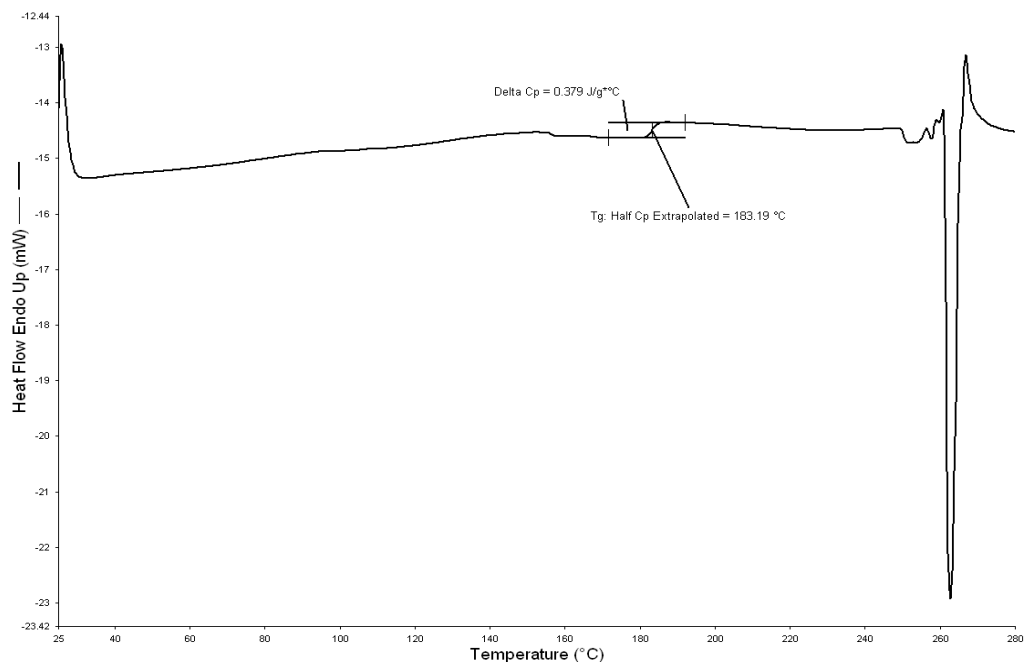
^1H NMR	^{13}C NMR
N- <u>Ph</u> , 4H, m, $\delta=7.20 - 7.58$ ppm	- <u>C</u> =O, $\delta=175.1$ ppm
- <u>H</u> C=C, trans, 2H, s, $\delta=6.04$ ppm	- <u>C</u> =C, $\delta=133.4$ ppm
- <u>H</u> C=C, cis, 2H, s, $\delta=5.82$ ppm	-N-Ph, $\delta=131.4$ ppm
- <u>H</u> C-O, 2H,s, $\delta=5.08$ ppm	-N-Ph, $\delta=129.5$ ppm
- <u>H</u> C-O, 2H,s, $\delta=4.67$ ppm	-N-Ph, $\delta=129.4$ ppm
- <u>H</u> C-C, 2H,s, $\delta=3.53$ ppm.	-N-Ph, $\delta=129.0$ ppm
	- <u>C</u> -O, trans, $\delta=80.1$ ppm
	- <u>C</u> -O, cis, $\delta=76.6$ ppm
	- <u>C</u> -C, $\delta=52.8$ ppm.



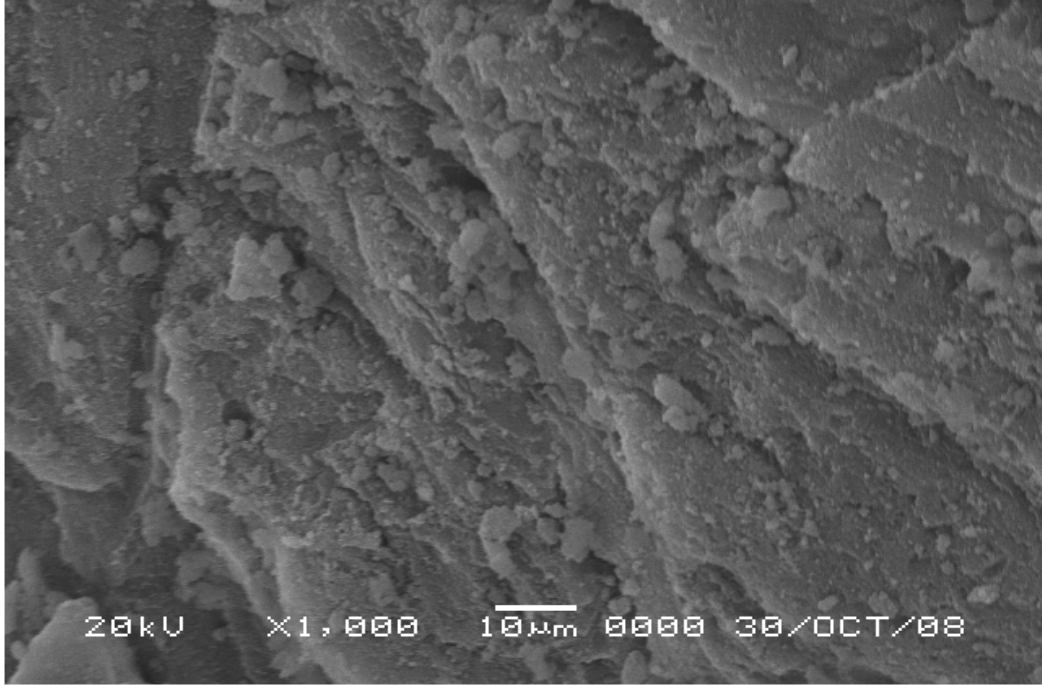
Şekil 3.19 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.20 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu

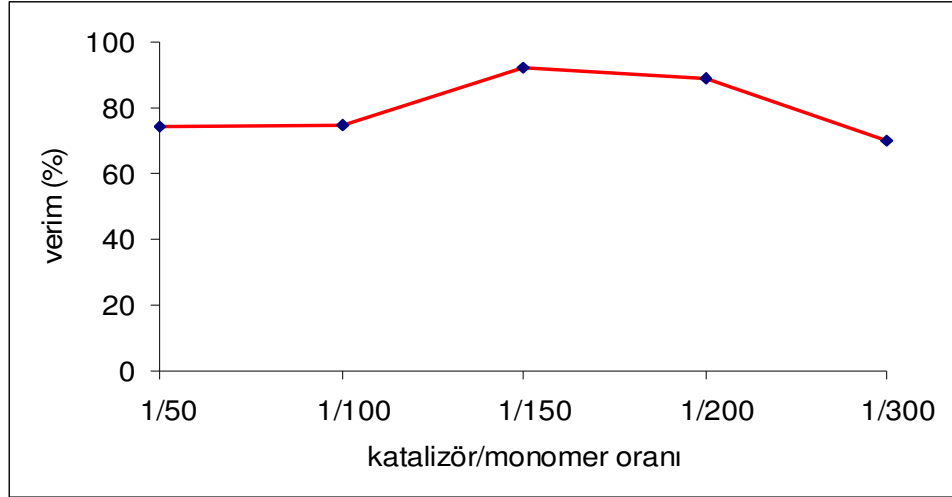


Şekil 3.21 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı



Şekil 3.22 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi

Ayrıca ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin Grubbs I katalizörüyle polimerleştirme işleminde katalizör/monomer oranının ve reaksiyon süresinin polimer verimine etkisi incelenmiştir. Değişik katalizör/monomer oranlarının polimer verimine etkisi Şekil 23'deki grafikte, değişik reaksiyon sürelerinin polimer verimine etkisi Şekil 24'deki grafikte gösterilmektedir.



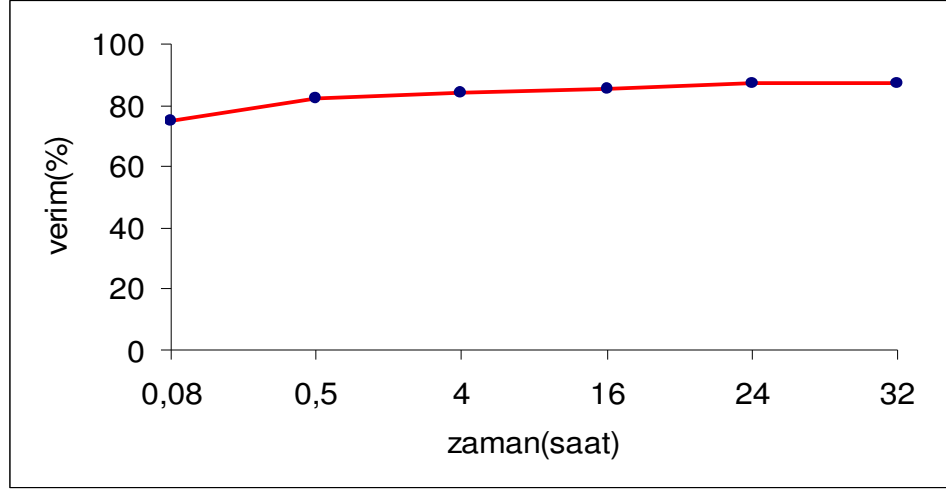
Şekil 3.23 Katalizör/Monomer Oranının Polimer Verimine Etkisi

Çizelge 3.11 Katalizör/Monomer Oranının Polimer Verimine Etki Değerleri

Katalizör/Monomer Oranı	Verim (%)
1/50	74
1/100	75
1/150	92
1/200	89
1/300	70

Çizelge 3.11'deki değerlere bakıldığında maksimum polimer değerleri 1/150 ve 1/200 monomer oranlarında gözlenmiştir. Farklı sürelerde gerçekleştirilen polimerizasyon tepkimeleri sonucu 24 saat sonra maksimum polimer verimine ulaşıldığı gözlenmiştir (Çizelge 3.12). Literatürde aynı katalizörle farklı monomerlerin polimerizasyonları yapılmış ve optimum

şartların bu katalizör için 1/200 katalizör/monomer oranı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle Grubbs I katalizörü ile geręekleřtirdiđimiz tüm polimerizasyon tepkimelerinde 1/200 katalizör/monomer oranı kullanıldı.



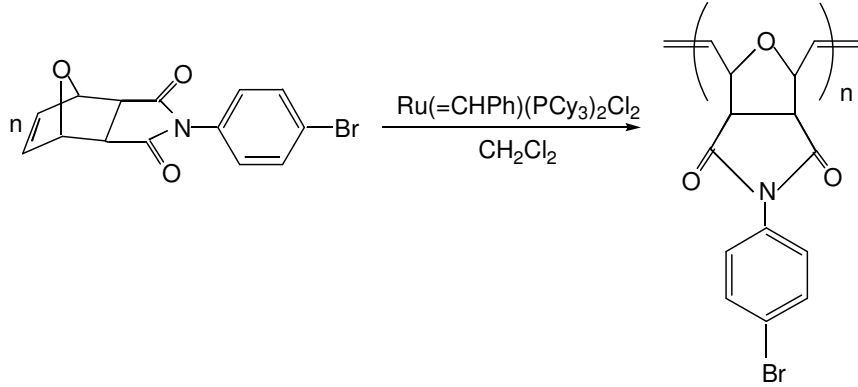
şekil 3.24 Tepkime Süresinin Polimer Verimine Etkisi

Çizelge 3.12 Tepkime Süresinin Polimer Verimine Etki Değerleri

Tepkime Süresi (saat)	Verim (%)
0.08	75
0.5	82
4	84
16	85
24	87
32	87

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

Ekzo - N - 4 - bromofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin Grubbs I katalizörüyle halka açılımı polimerizasyonu sonunda % 68 verimle poli(ekzo - N - 4 - bromofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PBrPhONDI) polimeri elde edilmiştir. Polimerin sentez mekanizması Şekil 3.25'de gösterilmektedir. Elde edilen polimerin ^1H NMR(Şekil 3.26), ^{13}C NMR(Şekil 3.27), DSC(Şekil 3.28), GPC ve Elektron Mikroskobu(SEM) (Şekil 3.29) analizleri yapılmıştır. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.13'de verilmiştir. PBrPhONDI polimerinin $193\text{ }^\circ\text{C}$ camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu DSC termogramından belirlenmiştir.



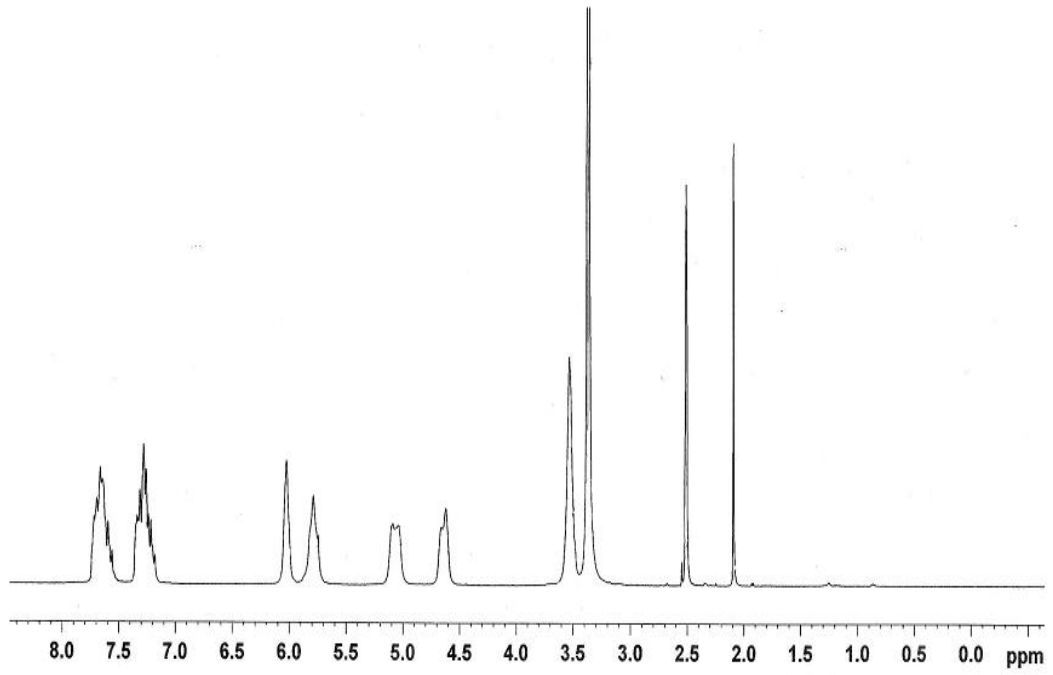
Şekil 3.25 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.13 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

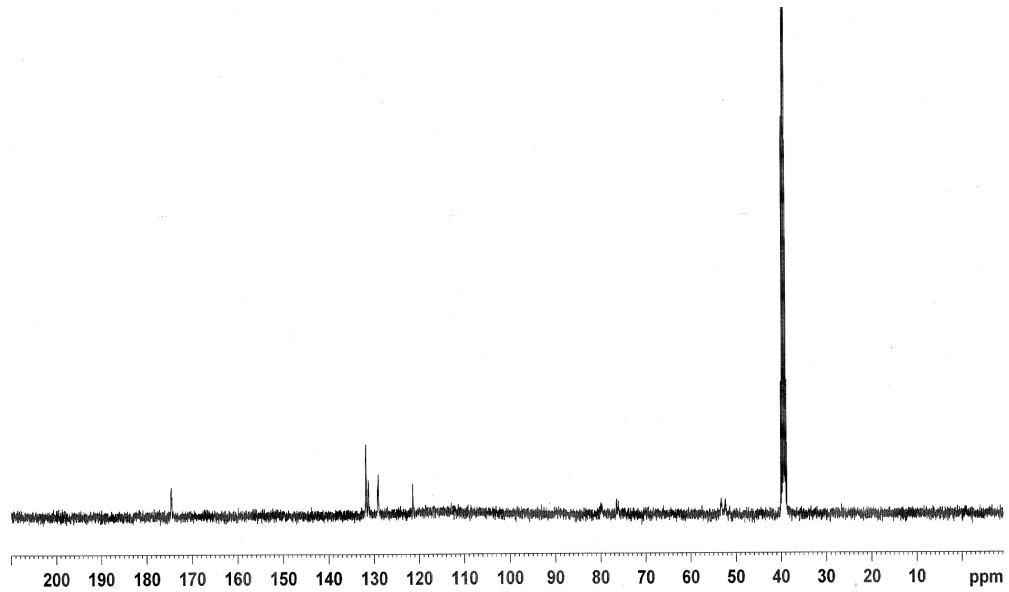
% trans	59
PDI	4.8
Tg (°C)	193
Mw	4.53x10 ⁴ g/mol
% Verim	68

Çizelge 3.14 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ¹H NMR ve ¹³C NMR Analiz Verileri

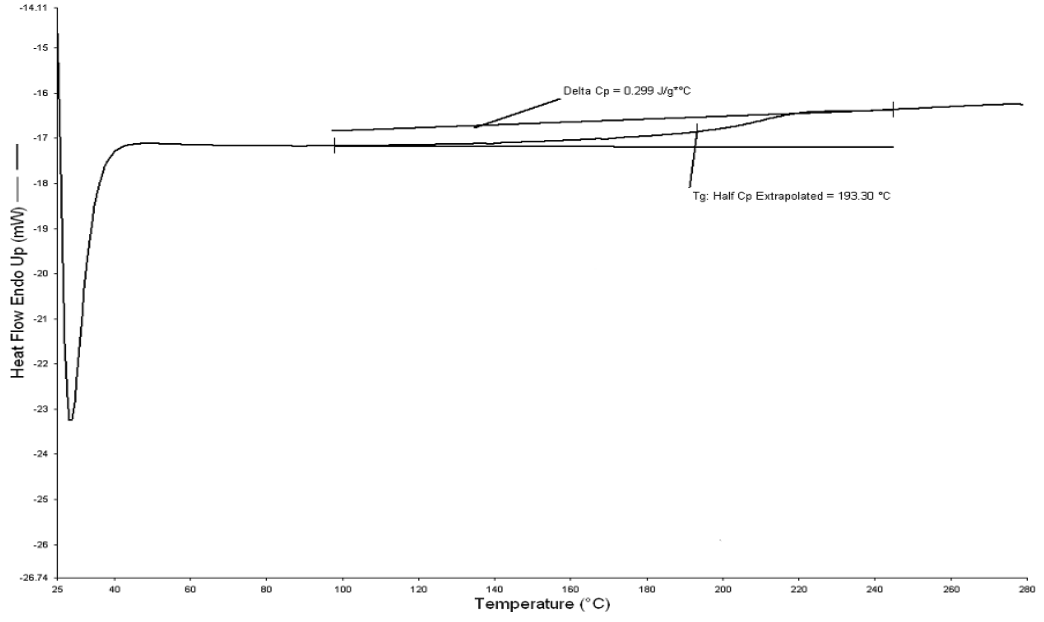
¹ H NMR	¹³ C NMR
-N-Ph, 4H, m, δ=7.18 - 7.68 ppm	-C=O, δ=175.5 ppm
-HC=C, trans 2H, s, δ=6.04 ppm	-C=C, δ=131.3 ppm
-HC=C, cis 2H, s, δ=5.80 ppm	-N-Ph, δ=131.1 ppm
-HC-O, 2H,s, δ=5.08 ppm	-N-Ph, δ=129.8 ppm
-HC-O, 2H,s, δ=4.60 ppm	-N-Ph, δ=121.9 ppm
-HC-C, 2H,s, δ=3.54 ppm	-C-O, trans δ=80.1 ppm
	-C-O, cis δ=76.6 ppm
	-C-C, δ=52.8 ppm.



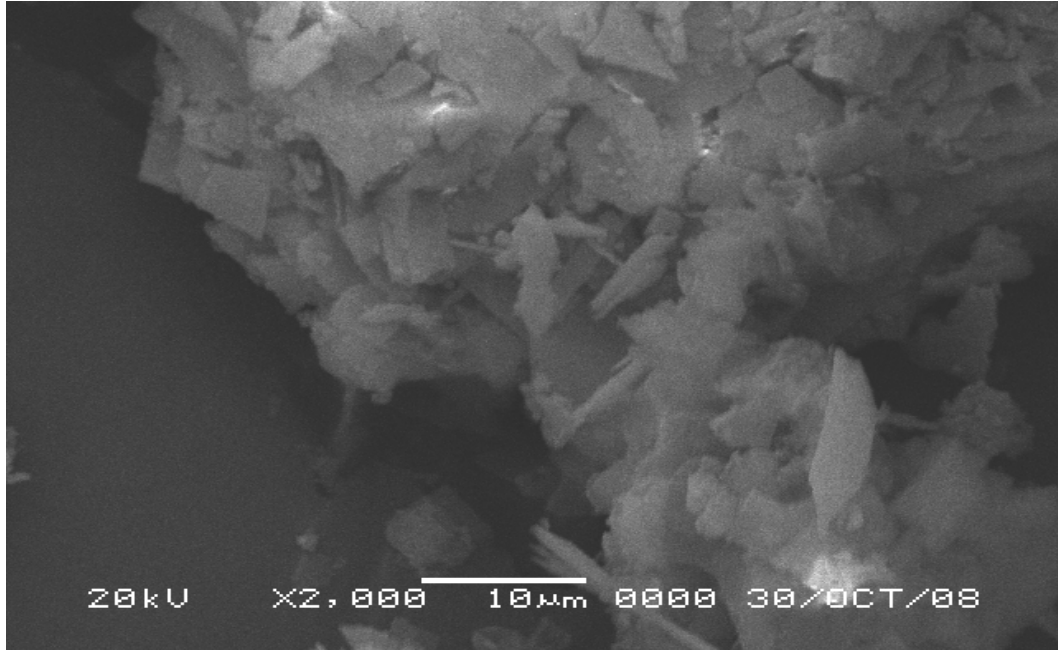
Şekil 3.26 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.27 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



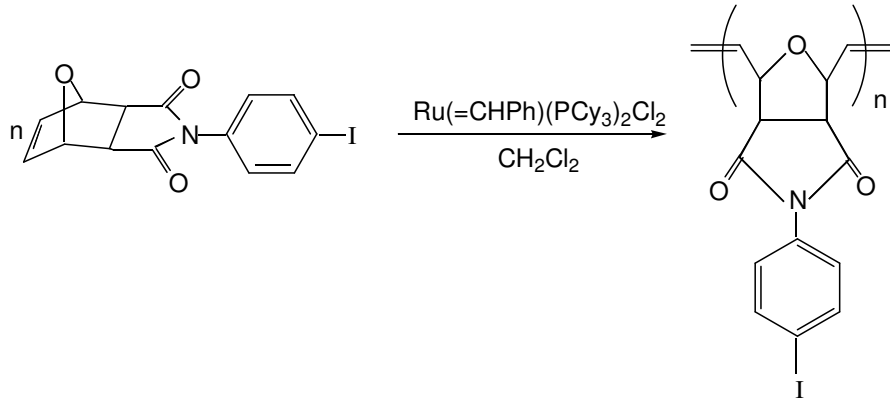
Şekil 3.28 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı



Şekil 3.29 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi

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

Ekzo - N - 4 - iyodofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin Grubbs I katalizörü ile halka açılımı polimerizasyonu sonunda poli(ekzo - N - 4 - iyodofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PIPhONDI) polimeri elde edilmiştir. Polimerin sentez mekanizması Şekil 3.30'da gösterilmektedir. Elde edilen polimerin ^1H NMR(Şekil 3.31), ^{13}C NMR(Şekil 3.32), DSC(Şekil 3.33), GPC ve Elektron Mikroskobu(SEM) (Şekil 3.34) analizleri yapılmıştır. GPC analizi sonuçlarından polimerin molekül ağırlığının diğer Grubbs I katalizörü ile sentezlenen polimerlerdeki gibi 10^4 mertebesinde olduğu belirlenmiştir. DSC termogramından polimerin yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu saptanmıştır.



Şekil 3.30 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Sentez Mekanizması

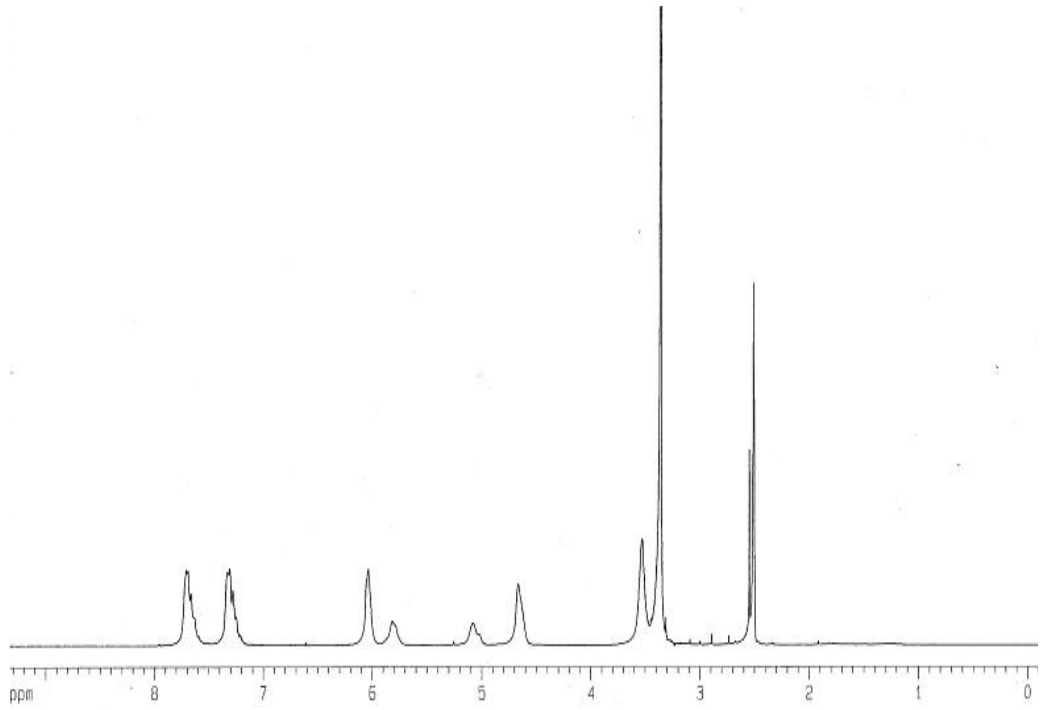
Çizelge 3.15 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% trans	58
PDI	2.2
Tg (°C)	227
Mw	5.12x10 ⁴ g/mol
% Verim	72

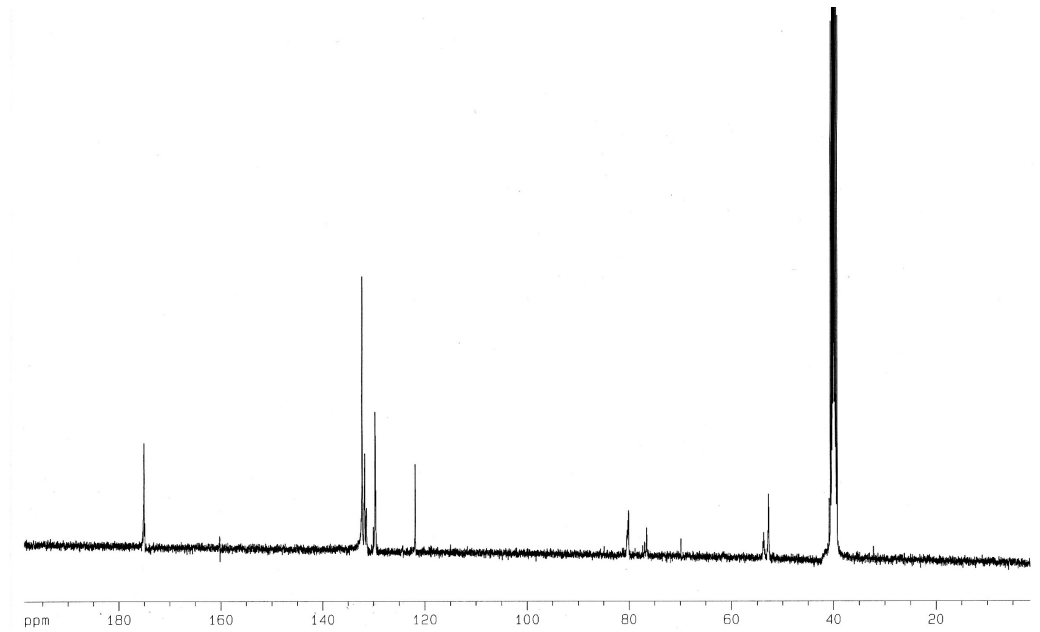
PIPhONDI polimerine ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 6.02 ppm (trans) ve 5.78 ppm (cis) olefinik pik sinyalleri gözlenmiştir(Çizelge 3.16). Bu piklerin oranından polimerin trans karakterde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.16 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ¹H NMR ve ¹³C NMR Analiz Verileri

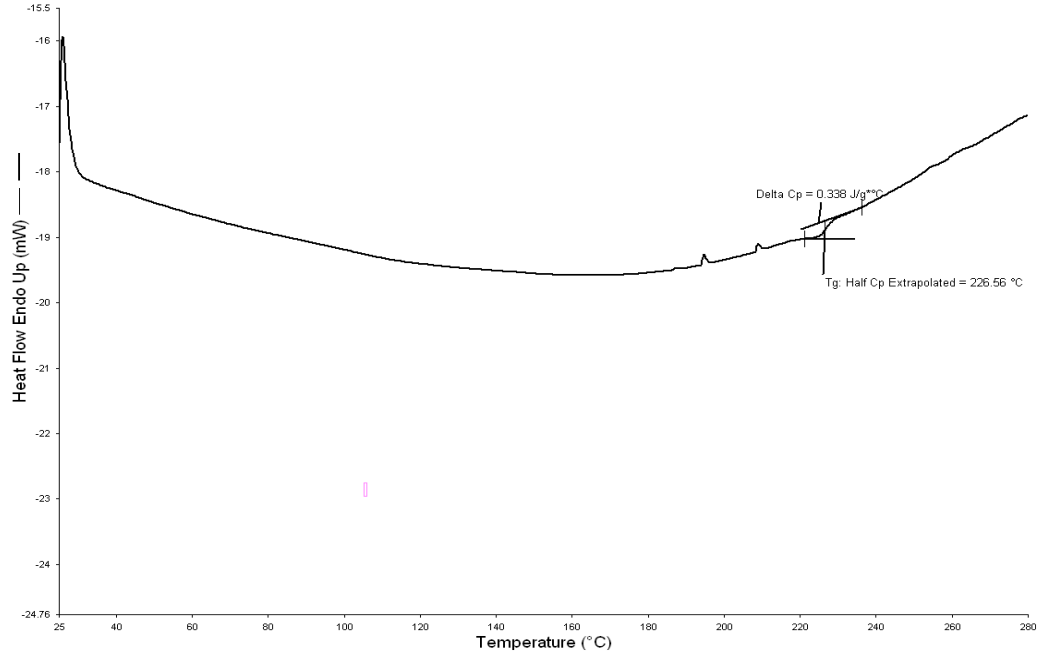
¹ H NMR	¹³ C NMR
N-Ph, 4H, m, δ=7.21 - 7.66 ppm	-C=O, δ=175.1 ppm
-HC=C, trans 2H, s, δ=6.02 ppm	-C=C, δ=132.3 ppm
-HC=C, cis 2H, s, δ=5.78 ppm	-N-Ph, δ=131.8 ppm
-HC-O, 2H,s, δ=5.08 ppm	-N-Ph, δ=131.5 ppm
-HC-O, 2H,s, δ=4.61 ppm	-N-Ph, δ=129.7 ppm
-HC-C, 2H,s, δ=3.60 ppm.	-N-Ph,δ=122.0 ppm
	-C-O, trans δ=80.2 ppm
	-C-O, cis δ=76.6 ppm
	-C-C, δ=52.9 ppm.



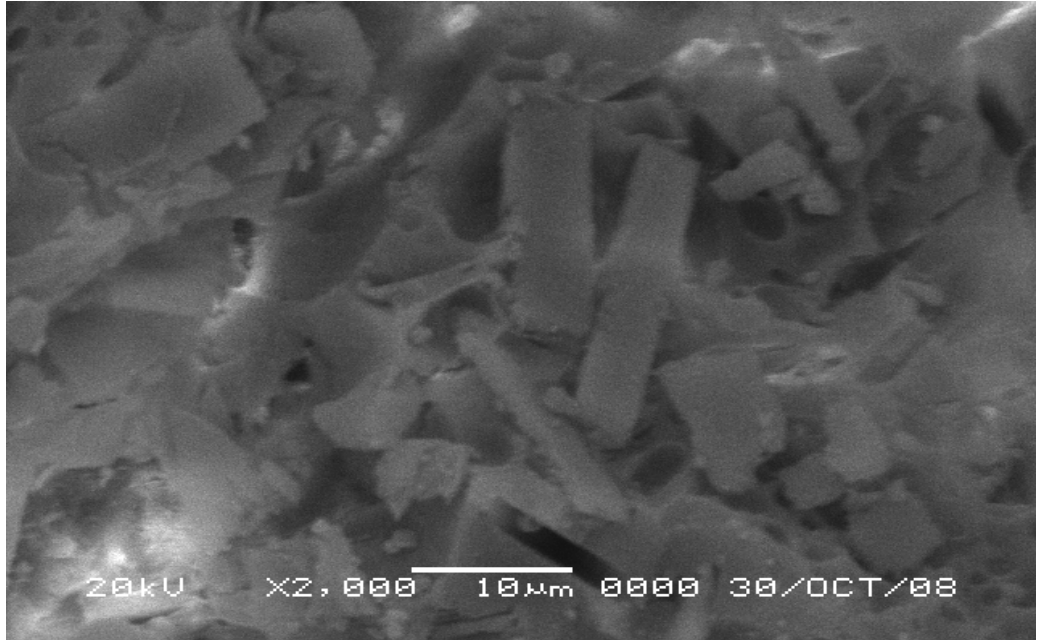
Şekil 3.31 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.32 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



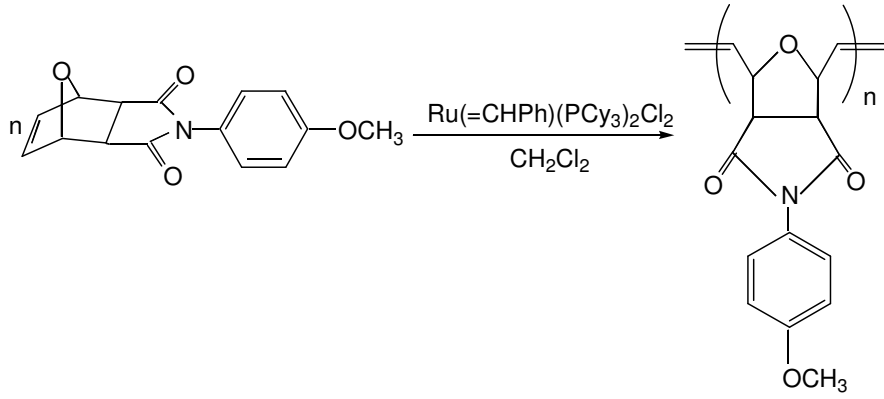
Şekil 3.33 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorboren - 5,6 - Dikarboksimid)(PIPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı



Şekil 3.34 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorboren - 5,6 - Dikarboksimid)(PIPhONDI) Polimerine Ait SEM Fotoğraflı

3.2.1.5 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCH₃OPhONDI) Sentezi

Ekzo - N - 4 - metoksifenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin rutenyum bazlı Grubbs I katalizörü ile halka açılımı polimerizasyonu sonunda poli(ekzo - N - 4 - metoksifenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) polimeri %66 verimle elde edilmiştir. Polimerin sentez mekanizması Şekil 3.35'de gösterilmektedir. Elde edilen polimerin ¹H NMR(Şekil 3.36), ¹³C NMR(Şekil 3.37), DSC(Şekil 3.38) ve GPC analizleri yapılmıştır. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.17'de verilmiştir. PCH₃OPhONDI polimerinin yaklaşık molekül ağırlığı 2.47x10⁵ g / moldür. Polimerin camsı geçiş sıcaklığının 211 °C olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.35 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Sentez Mekanizması

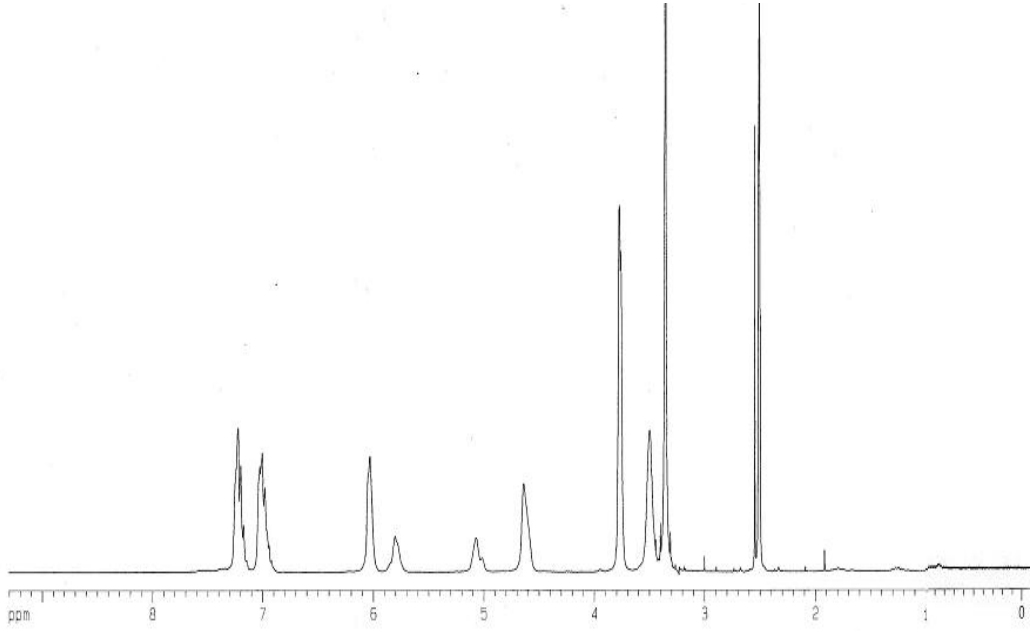
Çizelge 3.17 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCH₃OPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% trans	76
PDI	2.5
Tg (°C)	211 (°C)
Mw	2.47x10 ⁵ g/mol
% Verim	66

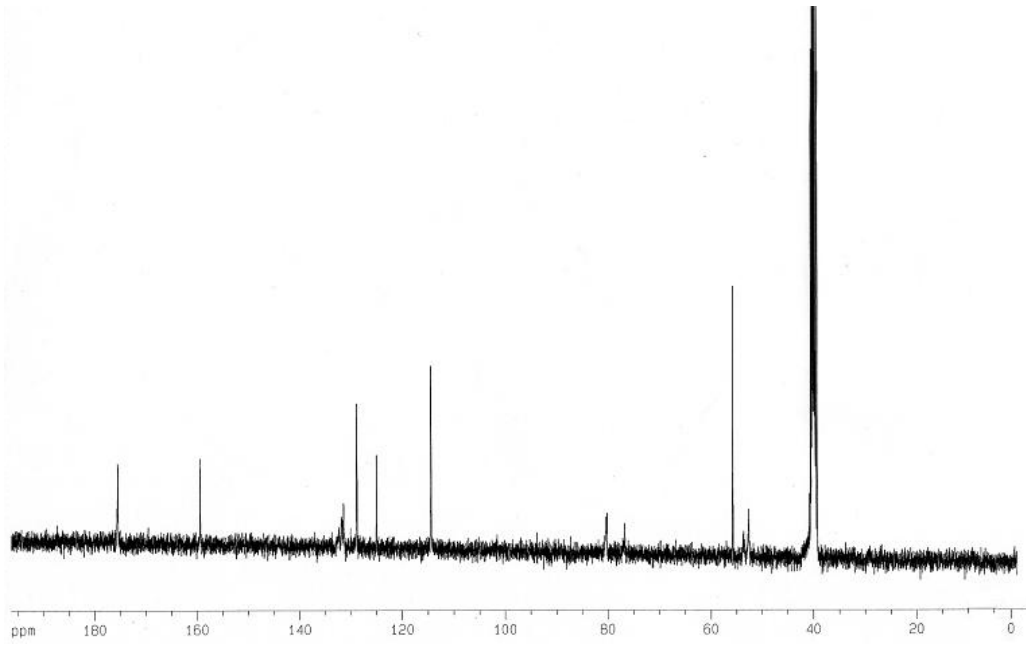
Polimere ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde fenil grubuna ait hidrojenlere ait pik değerlerinin 6.94 –7.23 ppm arasında olduğu gözlenmiştir. Olefinik çift bağlara ait trans ve cis yapıdaki hidrojen pikleri 6.03 ppm ve 5.81 ppm'de görülmektedir. Sentezlenen polimerin trans karakterde olduğu belirlenmiştir. Metoksi grubuna ait CH₃ hidrojenlerine ait pik 3.76 ppm'de gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki tüm karbonlar ve bunlara ait pik maksimumları belirlenmiş ve Çizelge 3.18'de verilmiştir.

Çizelge 3.18 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Polimerine Ait ¹H NMR ve ¹³C NMR Analiz Verileri

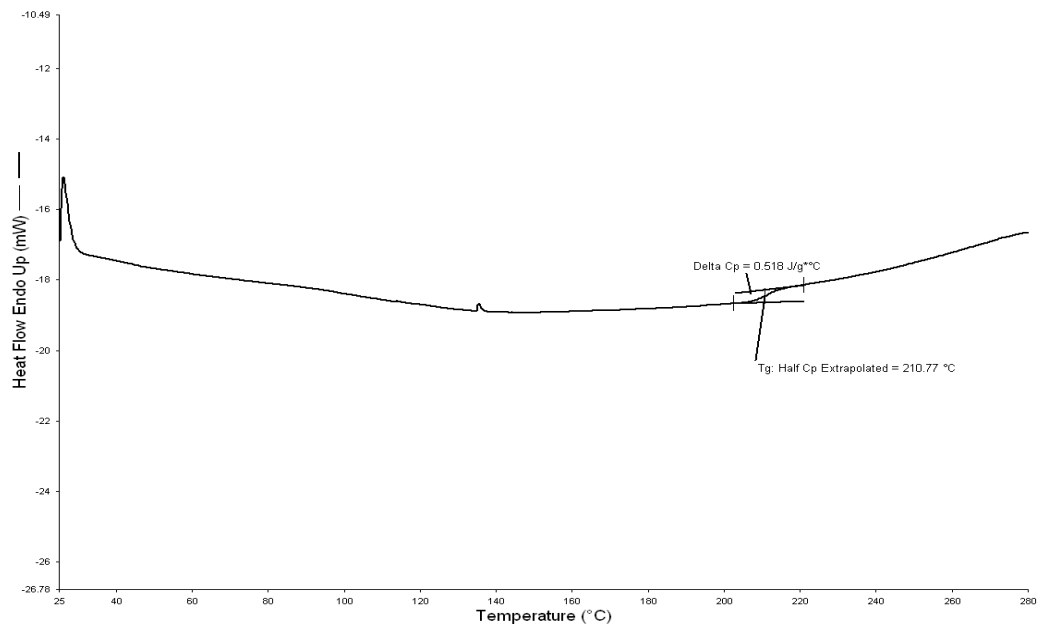
¹ H NMR	¹³ C NMR
N-Ph, 4H, m, δ=6.94 - 7.23 ppm	-C=O, δ=175.6 ppm
-HC=C, trans 2H, s, δ=6.03 ppm	-C=C, δ=131.8 ppm
-HC=C, cis 2H, s, δ=5.81 ppm	-N-Ph, δ=131.5 ppm
-HC-O, 2H,s, δ=5.07 ppm	-N-Ph, δ=128.9 ppm
-HC-O, 2H,s, δ=4.64 ppm	-N-Ph, δ=125.1 ppm
-HC-C, 2H,s, δ=3.50 ppm	-N-Ph, δ=114.1 ppm
-CH ₃ O-C, 3H,s, δ=3.76ppm	-C-OCH ₃ , δ=55.8 ppm
	-C-O, trans, δ=80.3 ppm
	-C-O, cis, δ=76.8 ppm
	-C-C, δ=52.7 ppm



Şekil 3.36 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Polimerine Ait ¹H NMR Spektrumu



Şekil 3.37 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Polimerine Ait ¹³C NMR Spektrumu

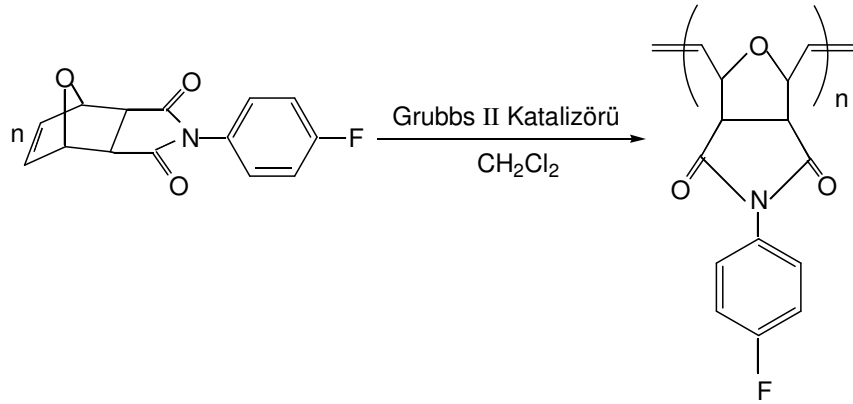


Şekil 3.38 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

3.2.2 Grubbs II Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere ait Bulgular

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

Ekzo - N - 4 - florofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin rutenyum bazlı Grubbs II katalizörü ile halka açılımı polimerizasyonu sonunda poli(ekzo - N - 4 - florofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PFPhONDI) polimeri %89 verimle elde edilmiştir. Sentez mekanizması Şekil 3.39'da gösterilmektedir. Elde edilen polimerin ¹H NMR(Şekil 3.40), ¹³C NMR(Şekil 3.41), DSC(Şekil 3.42) ve GPC analizleri yapılmıştır. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.19'da verilmiştir. Elde edilen veriler, sentezlenen polimer için öngörülen yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 3.39 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Sentez Mekanizması

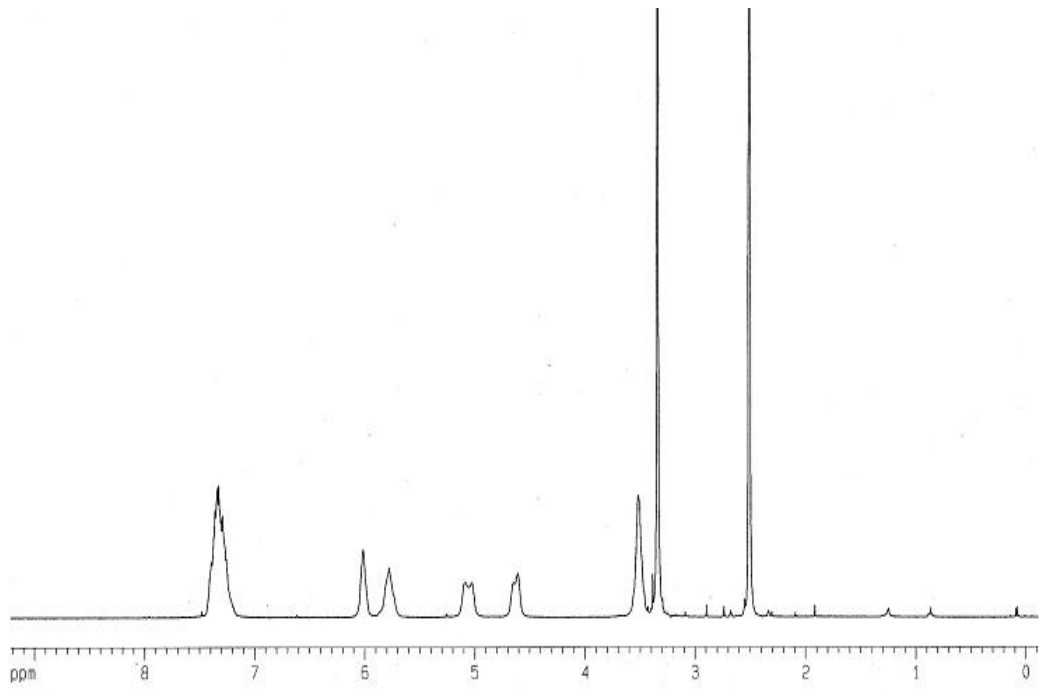
Çizelge 3.19 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% trans	58
PDI	3.5
Tg (°C)	223
Mw	4.95x10 ⁵ g/mol
% Verim	89

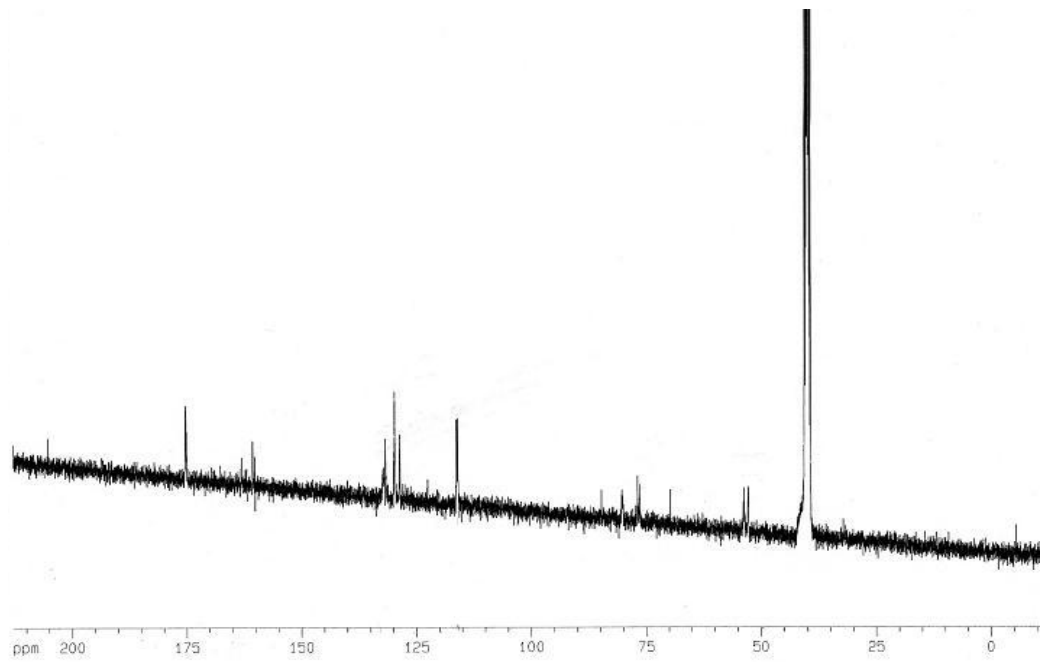
Çizelge 3.20 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Ait ¹H NMR ve ¹³C NMR Analiz Verileri

¹ H NMR	¹³ C NMR
-N-Ph, 4H, m, δ=7.26 - 7.39 ppm	-C=O, δ=175.4 ppm
-HC=C, trans, 2H, s, δ=6.01 ppm	-C=C, δ=134.2 ppm
-HC=C, cis, 2H, s, δ=5.78 ppm	-N-Ph, δ=131.2 ppm
-HC-O, 2H,s, δ=5.09 ppm	-N-Ph, δ=129.8 ppm
-HC-O, 2H,s, δ=4.64 ppm	-N-Ph, δ=116.3 ppm
-HC-C, 2H,s, δ=3.52 ppm.	-N-Ph, δ=116.1 ppm
	-C-O, trans, δ=80.1 ppm
	-C-O, cis, δ=76.5 ppm
	-C-C, δ=52.8 ppm

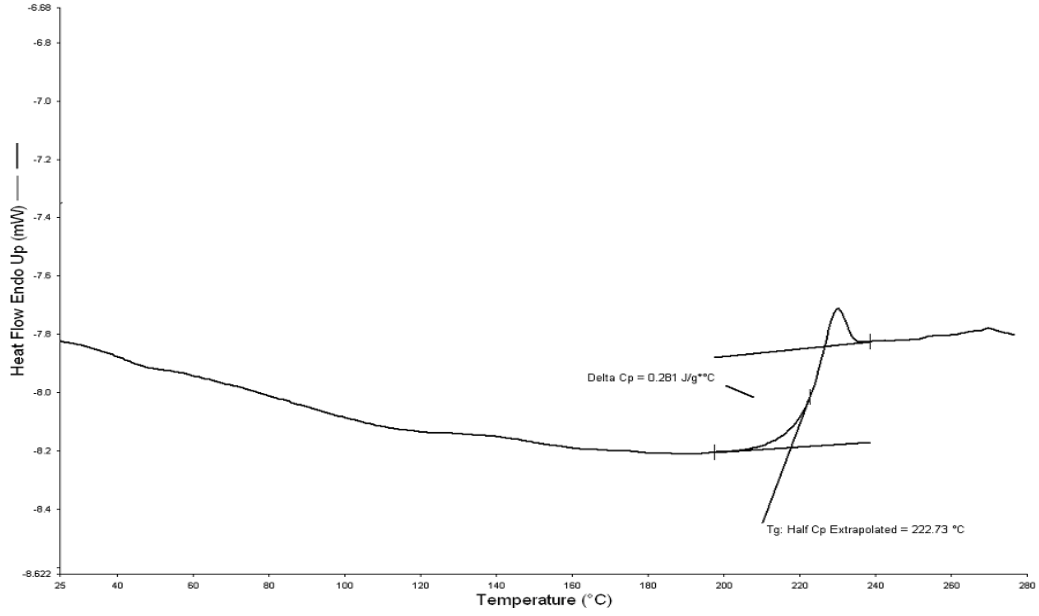
¹H NMR spektrumunda Grubbs II katalizörüyle sentezlenen polimere ait olefinik pik değerleri 6.01 ppm ve 5.78 ppm'de gözlenmiştir(Çizelge 3.20). Polimerin %58 trans karakterde olduğu hesaplanmıştır. Polimerin camsı geçiş sıcaklığının 223 °C olduğu belirlendi.



Şekil 3.40 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



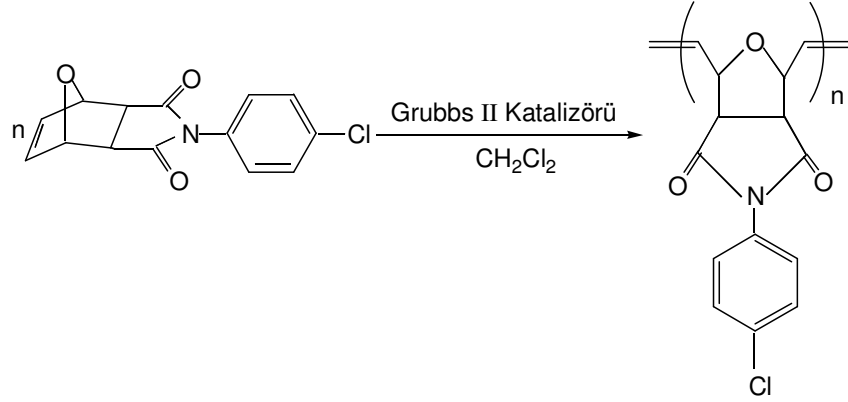
Şekil 3.41 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.42 Poli(Ekzo - N - 4 - Florofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhONDI) DSC Termogramı

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

Ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin Grubbs II katalizörüyle halka açılımı polimerizasyonu sonunda poli(ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PCIPhONDI) polimeri yüksek verimle elde edilmiştir. Sentez mekanizması Şekil 3.43'de gösterilmektedir. Elde edilen polimerin ^1H NMR(Şekil 3.44), ^{13}C NMR(Şekil 3.45), DSC(Şekil 3.46) ve GPC analizleri yapılmıştır. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.21'de verilmiştir. PCIPhONDI polimerinin yaklaşık molekül ağırlığının 1.87×10^5 g/mol olduğu belirlendi.



Şekil 3.43 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Sentez Mekanizması

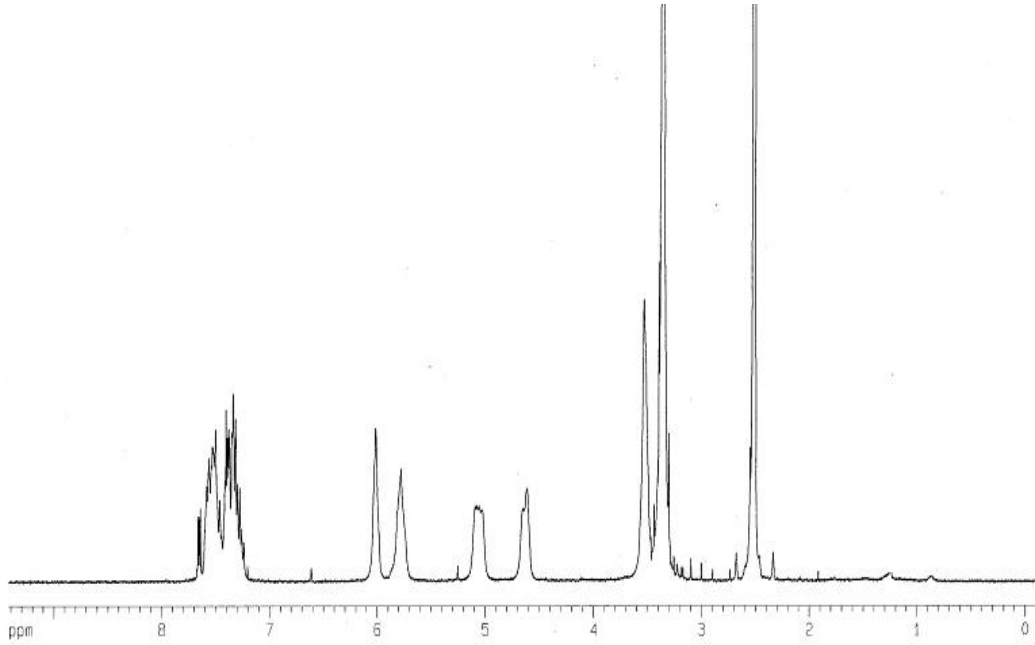
Çizelge 3.21 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% trans	57
PDI	3.8
Tg (°C)	182
Mw	1.87×10^5 g/mol
% Verim	99

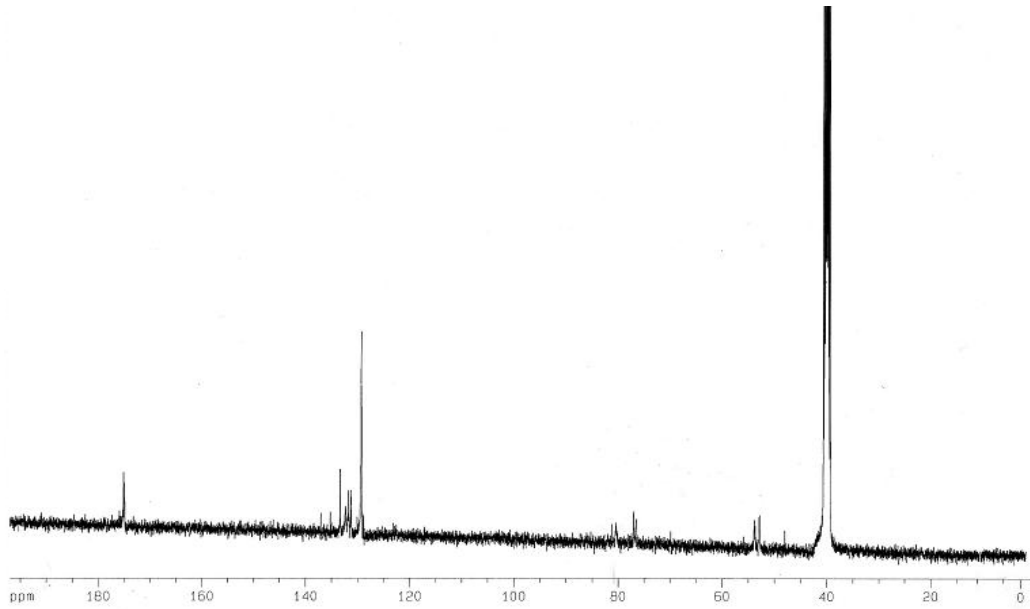
PCIPhONDI polimerine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.44 ve 3.45' de verilmiştir. Polimer yapısında bulunan hidrojen çeşitleri ve bunlara ait pik maksimumları Çizelge 3.22'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.22 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri

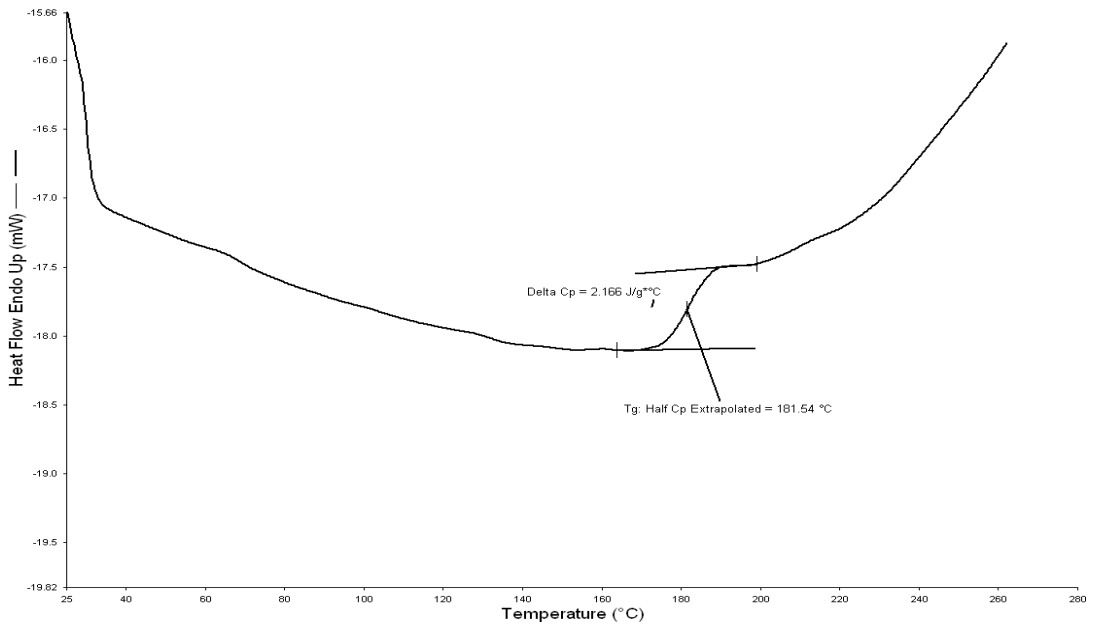
^1H NMR	^{13}C NMR
N-Ph, 4H, m, $\delta=7.21 - 7.66$ ppm	-C=O, $\delta=175.2$ ppm
-HC=C, trans, 2H, s, $\delta=6.02$ ppm	-C=C, $\delta=135.1$ ppm
-HC=C, cis, 2H, s, $\delta=5.78$ ppm	-N-Ph, $\delta=133.4$ ppm
-HC-O, 2H,s, $\delta=5.08$ ppm	-N-Ph, $\delta=131.8$ ppm
-HC-O, 2H,s, $\delta=4.61$ ppm	-N-Ph, $\delta=131.3$ ppm
-HC-C, 2H,s, $\delta=3.53$ ppm.	-N-Ph, $\delta=129.3$ ppm
	-C-O, trans, $\delta=80.2$ ppm
	-C-O, cis, $\delta=77.8$ ppm
	-C-C, $\delta=52.8$ ppm



Şekil 3.44 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



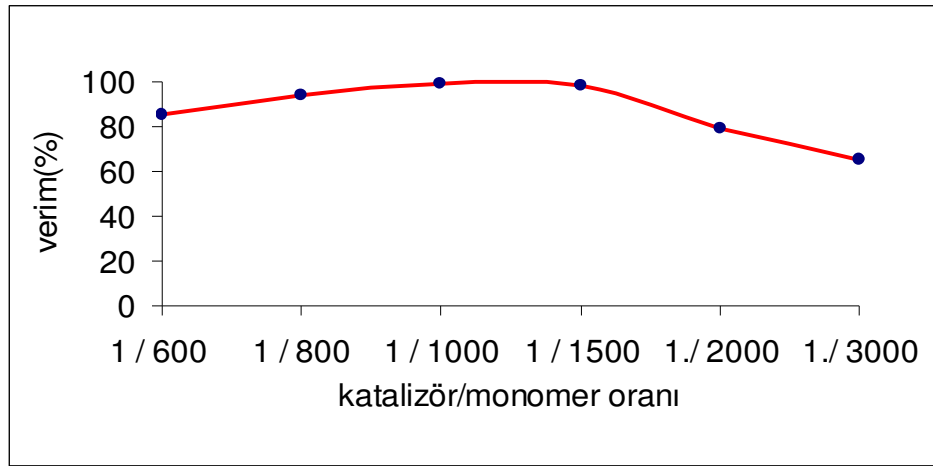
Şekil 3.45 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.46 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

Elde edilen veriler, sentezlenen polimer için öngörülen yapıyı doğrulamaktadır.

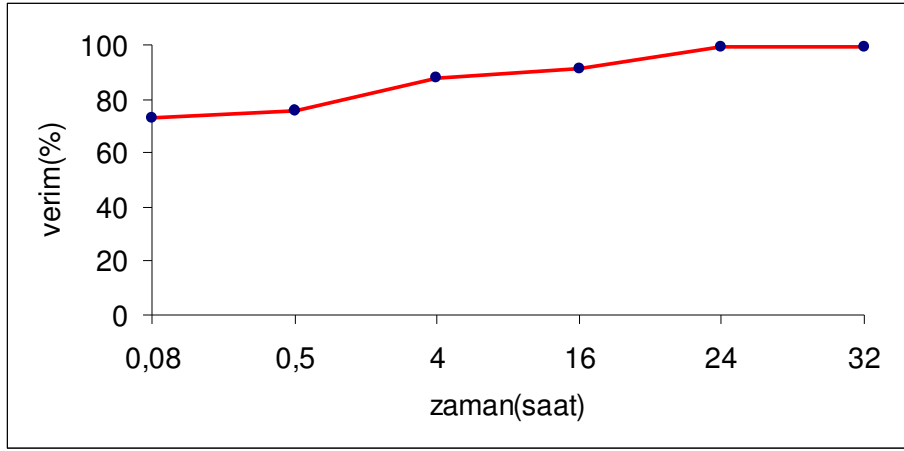
Ayrıca ekzo - N - 4 - klorofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin Grubbs II katalizörü ile ROMP polimerizasyonunda katalizör/monomer oranının ve reaksiyon süresinin polimer verimine etkisi incelenmiştir. Değişik katalizör/monomer oranlarının polimer verimine etkisi Şekil 3.47'deki grafikte, değişik reaksiyon sürelerinin polimer verimine etkisi Şekil 3.48'deki grafikte gösterilmektedir.



Şekil 3.47 Katalizör/Monomer Oranının Polimer Verimine Etkisi

Çizelge 3.23 Katalizör/Monomer Oranının Polimer Verimine Etki Değerleri

Katalizör/Monomer Oranı	Verim (%)
1/600	85
1/800	94
1/1000	99
1/1500	98
1/2000	79
1/3000	65



Şekil 3.48 Tepkime Süresinin Polimer Verimine Etkisi

Çizelge 3.24 Tepkime Süresinin Polimer Verimine Etki Değerleri

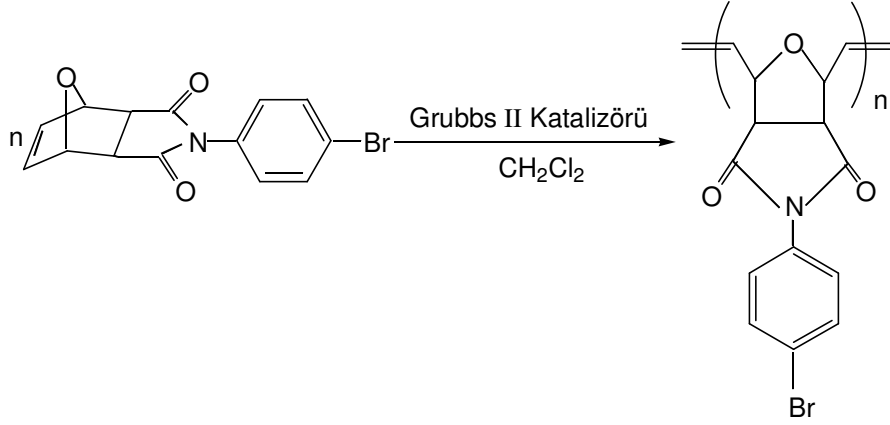
Tepkime Süresi (saat)	Verim (%)
0.08	73
0.5	76
4	88
16	91
24	99
32	99

Grubbs II ile katalizlenen halka açılımı metatez polimerizasyonu için maksimum polimer verimi, 1/1000 katalizör/monomer oranında ve 24 saat tepkime süresinde elde edilmiştir(Çizelge 3.23, Çizelge 3.24). Bu değerler optimum şartlar olarak kabul edilip, diğer monomerlerin halka açılımı metatez tepkimelerinde kullanılmıştır.

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

Ekzo - N - 4 - bromofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin rutenyum bazlı Grubbs II katalizörü ile halka açılımı metatez polimerizasyonu sonucu poli(ekzo - N - 4 - bromofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PBrPhONDI) polimeri elde edilmiştir. Polimerin sentez mekanizması Şekil 3.49'da gösterilmektedir. Elde edilen polimerin ^1H NMR(Şekil 3.50), ^{13}C NMR(Şekil 3.51), DSC ve GPC analizleri yapılmıştır.

Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.25’de verilmiştir. Elde edilen veriler, sentezlenen polimer için öngörülen yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 3.49 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Sentez Mekanizması

PBrPhONDI polimerinin molekül ağırlığının yaklaşık 8.31×10^4 g / mol olduğu belirlenmiştir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı 233 °C olarak gözlemlendi (Şekil 3.52).

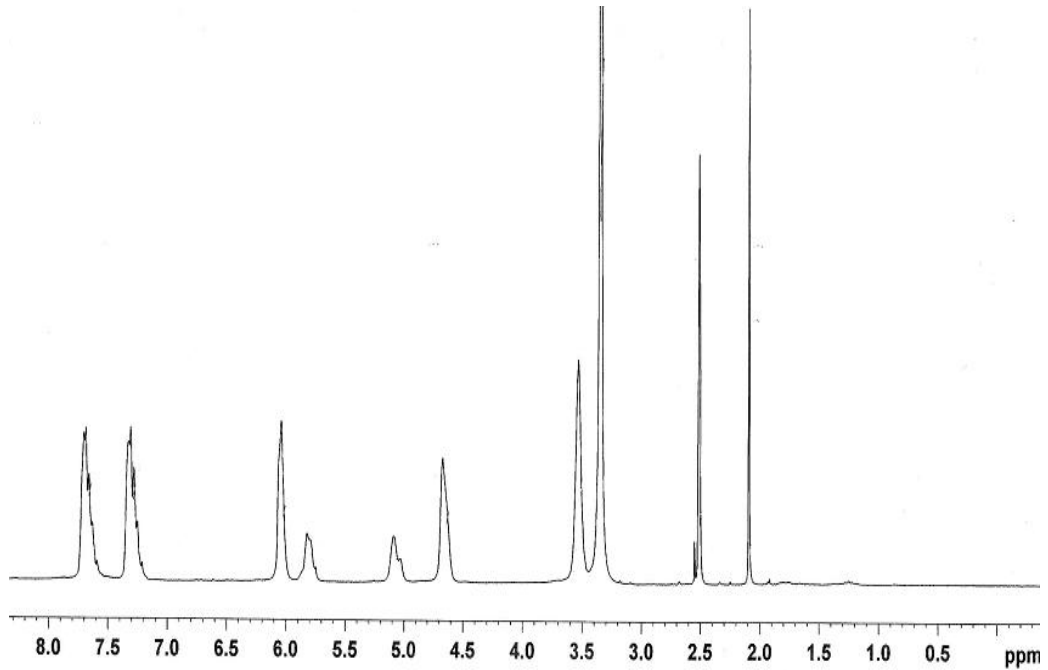
Çizelge 3.25 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% trans	76
PDI	2.2
T _g (°C)	233
M _w	8.31×10^4 g/mol
% Verim	77

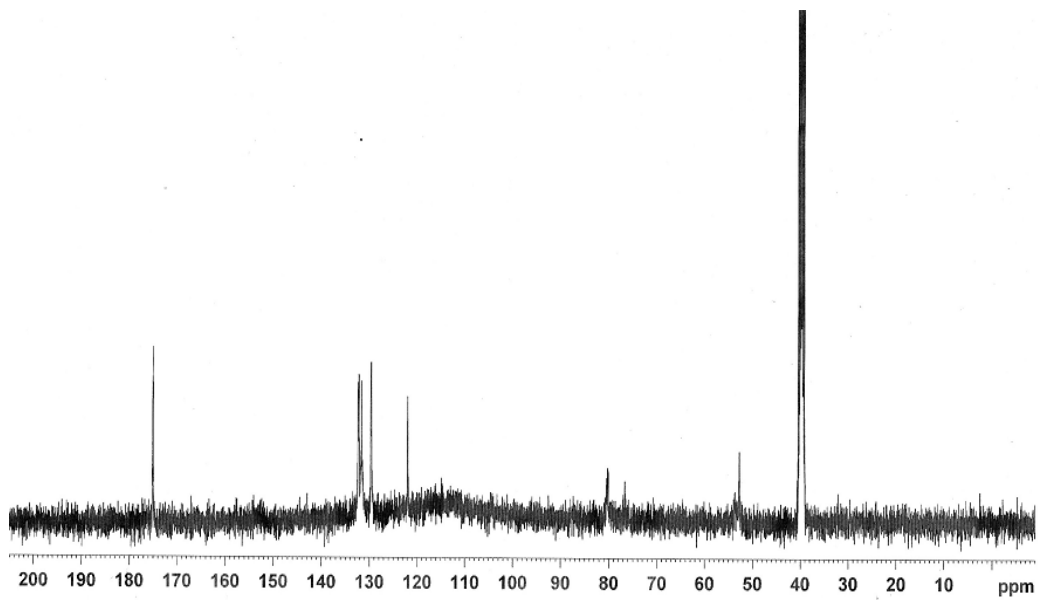
Çizelge 3.26 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbomen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri

^1H NMR	^{13}C NMR
N-Ph, 4H, m, $\delta=7.22 - 7.66$ ppm	-C=O, $\delta=174.8$ ppm
-HC=C, trans, 2H, s, $\delta=6.04$ ppm	-C=C, $\delta=132.9$ ppm
-HC=C, cis, 2H, s, $\delta=5.81$ ppm	-N-Ph, $\delta=132.3$ ppm
-HC-O, 2H,s, $\delta=5.07$ ppm	-N-Ph, $\delta=131.5$ ppm
-HC-O, 2H,s, $\delta=4.66$ ppm	-N-Ph, $\delta=129.8$ ppm
-HC-C, 2H,s, $\delta=3.54$ ppm	-N-Ph, $\delta=121.8$ ppm
	-C-O, trans, $\delta=80.1$ ppm
	-C-O, cis, $\delta=76.7$ ppm
	-C-C, $\delta=52.2$ ppm

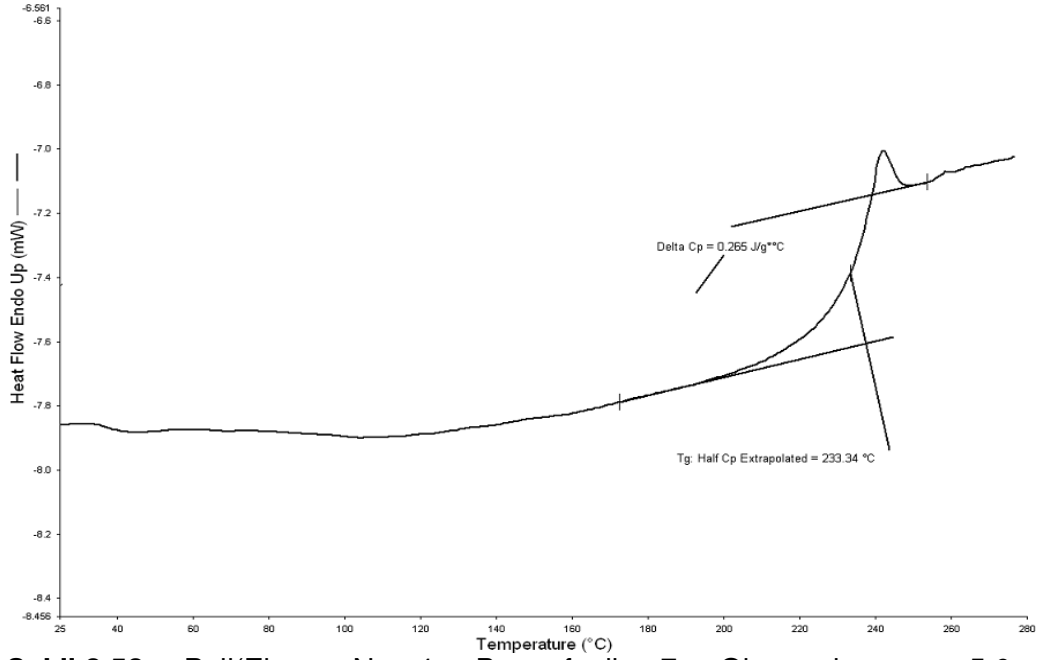
PBrPhONDI polimerine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde olefinik hidrojenlere ait pik maksimumlarının 6.04 ppm (trans) ve 5.81 (cis)'de olduğu belirlendi(Çizelge 3.26). ^1H NMR verilerinden polimerin trans karakterde olduğu saptandı.



Şekil 3.50 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



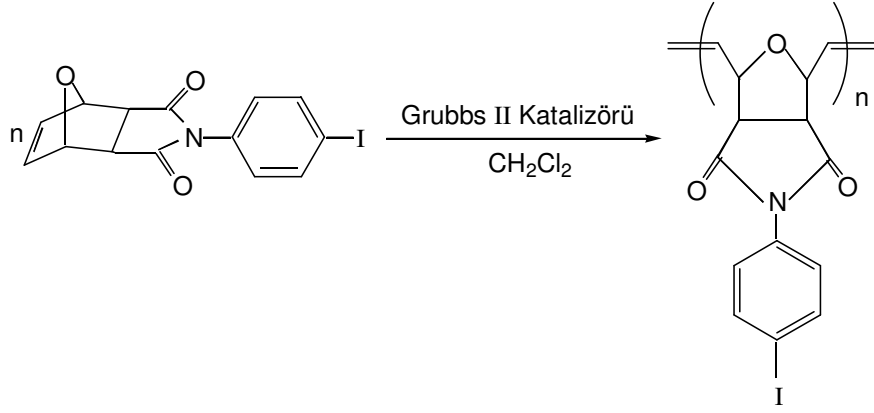
Şekil 3.51 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.52 Poli(Ekzo - N - 4 - Bromofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

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

Ekzo - N - 4 - iyodofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin Grubbs II katalizörü ile halka açılımı metatez polimerizasyonu sonucu %83 verimle poli(ekzo - N - 4 - iyodofenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PIPhONDI) polimeri elde edilmiştir. Polimerin sentez mekanizması Şekil 3.53'de gösterilmektedir. Elde edilen polimerin ^1H NMR(Şekil 3.54), ^{13}C NMR(Şekil 3.55), DSC(Şekil 3.56) ve GPC analizleri yapılmıştır. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.27'de verilmiştir. Elde edilen polimerin camsı geçiş sıcaklığının beklendiği gibi yüksek olduğu belirlendi.



Şekil 3.53 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Sentez Mekanizması

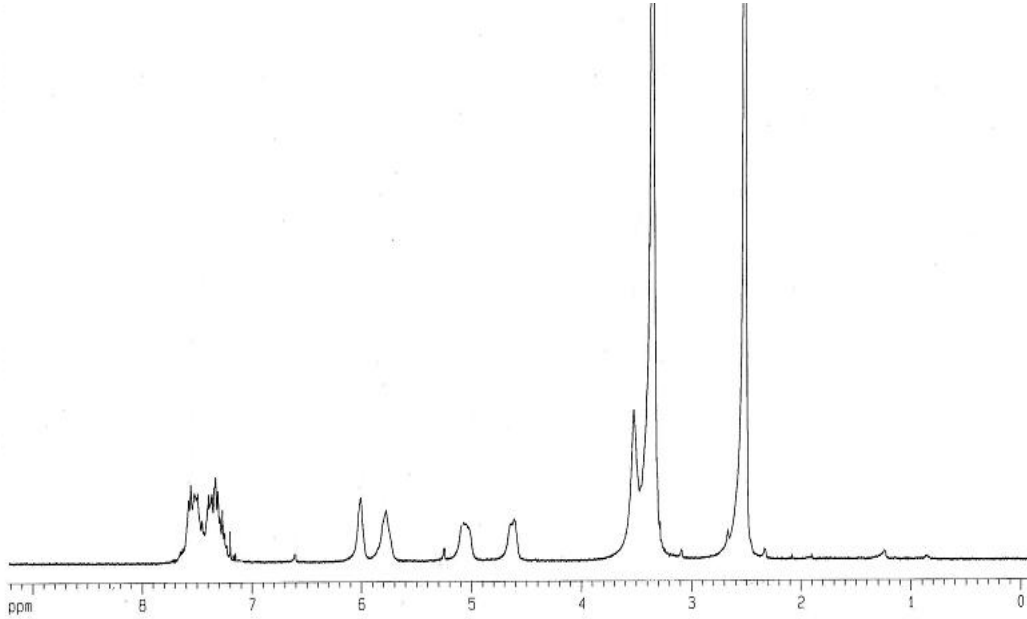
Çizelge 3.27 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% trans	55
PDI	2.0
Tg (°C)	237
Mw	1.7×10^4 g/mol
% Verim	83

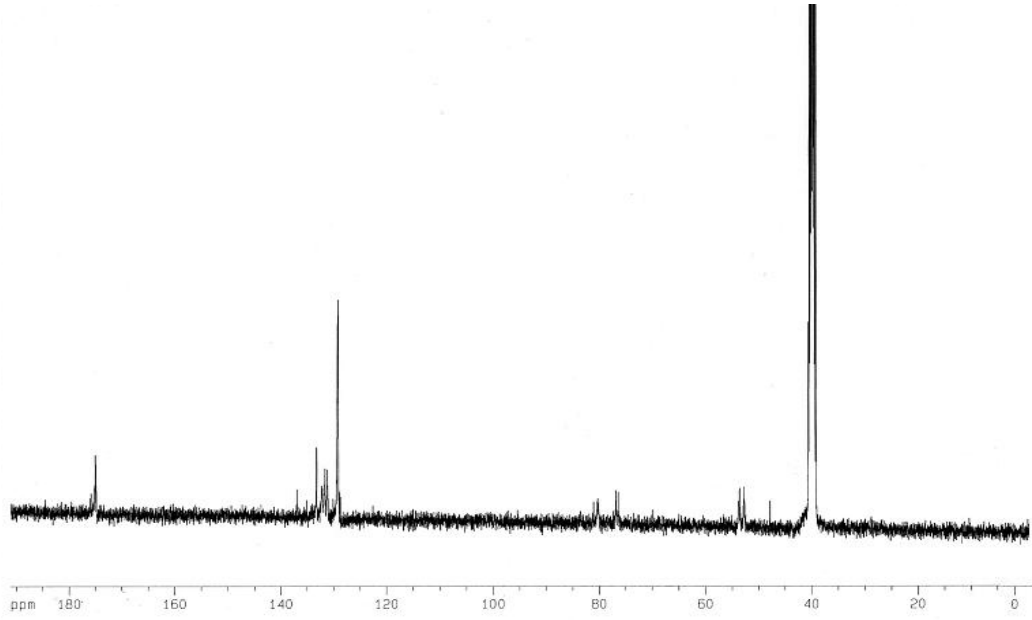
Polimere ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarında beklenen tüm H ve C çeşitleri ve bunlara ait pik değerleri Çizelge 3.28'de verilmiştir. NMR verileri beklenen mikroyapıyı doğrulamaktadır.

Çizelge 3.28 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri

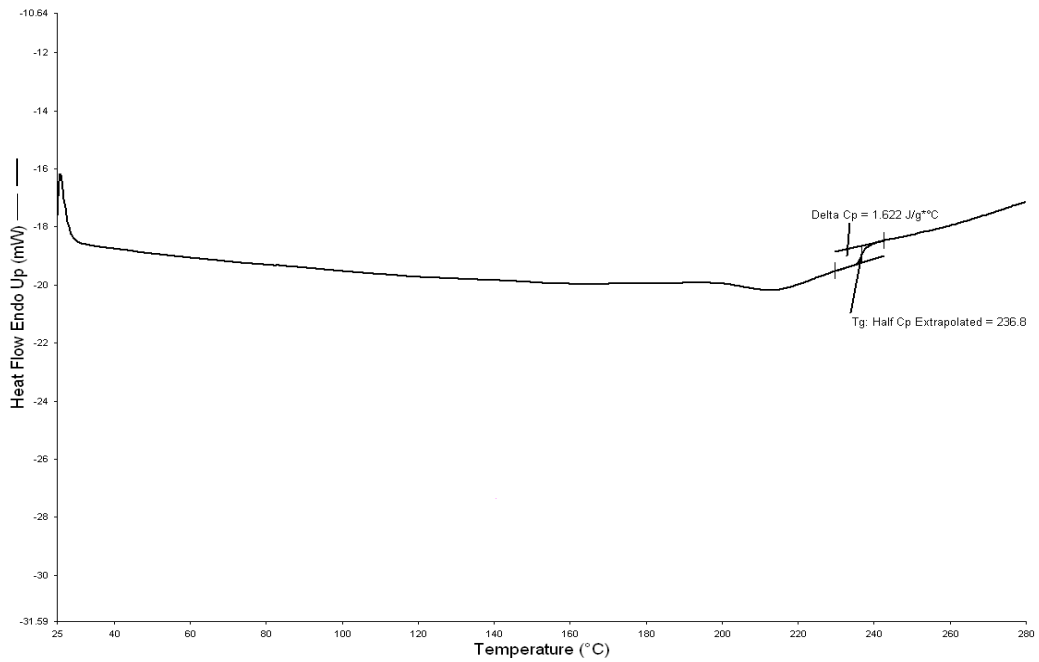
^1H NMR	^{13}C NMR
N-Ph, 4H, m, $\delta=7.21 - 7.66$ ppm	-C=O, $\delta=175.1$ ppm
-HC=C, trans, 2H, s, $\delta=6.01$ ppm	-C=C, $\delta=133.3$ ppm
-HC=C, cis, 2H, s, $\delta=5.78$ ppm	-N-Ph, $\delta=132.1$ ppm
-HC-O, 2H,s, $\delta=5.08$ ppm	-N-Ph, $\delta=131.7$ ppm
-HC-O, 2H,s, $\delta=4.62$ ppm	-N-Ph, $\delta=131.2$ ppm
-HC-C, 2H,s, $\delta=3.52$ ppm.	-N-Ph, $\delta=129.2$ ppm
	-C-O, trans, $\delta=80.1$ ppm
	-C-O, cis, $\delta=76.9$ ppm
	-C-C, $\delta=52.8$ ppm



Şekil 3.54 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



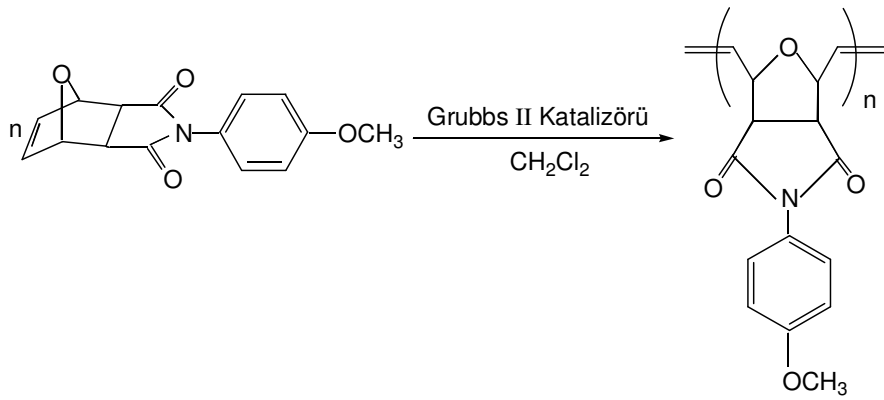
Şekil 3.55 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 3.56 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

3.2.2.5 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCH₃OPhONDI) Sentezi

Ekzo - N - 4 - metoksifenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin Grubbs II katalizörü ile halka açılımı metatez polimerizasyonu sonucu trans karakterde poli(ekzo - N - 4 - metoksifenil - 7 - oksanorbornen - 5,6 - dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) elde edilmiştir. Polimerin sentez mekanizması Şekil 3.57'de gösterilmektedir. Elde edilen polimerin ¹H NMR(Şekil 3.58), ¹³C NMR(Şekil 3.59), DSC(Şekil 3.60) ve GPC analizleri yapılmıştır. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.29'da verilmiştir. Polimerin molekül ağırlığı 2.82x10⁵ g/mol olarak belirlendi. Grubbs I katalizörü ile elde edilen polimerin camsı geçiş sıcaklığı 211 °C iken Grubbs II ile sentezlenen polimerin camsı geçiş sıcaklığının 219 °C olduğu saptandı. Elde edilen veriler, sentezlenen polimer için öngörülen yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 3.57 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Sentez Mekanizması

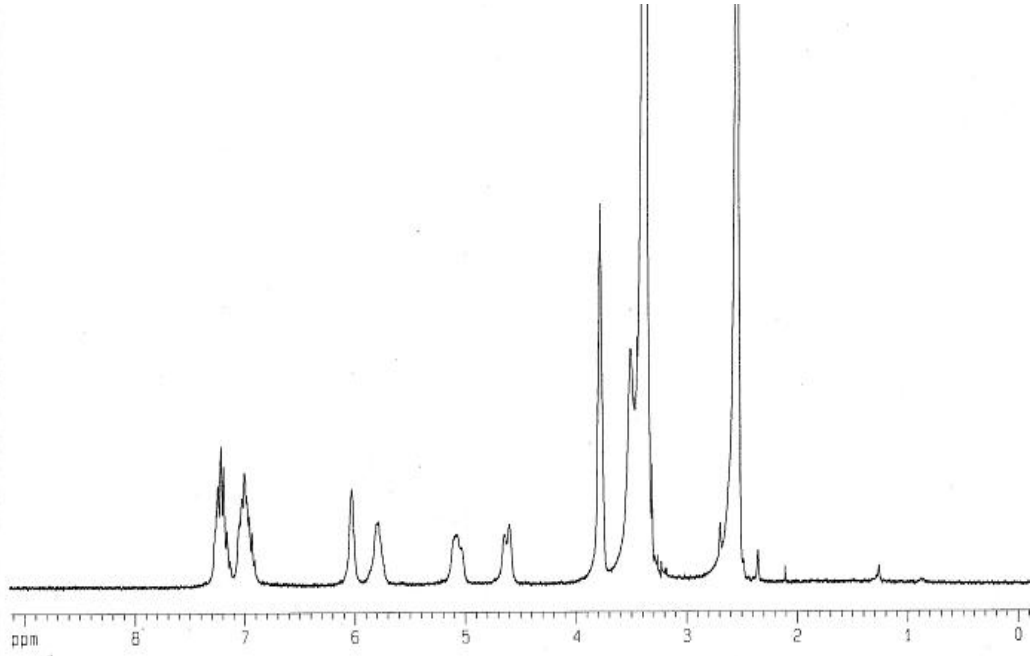
Çizelge 3.29 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

% trans	60
PDI	2.2
Tg (°C)	219
Mw	2.82x10 ⁵ g/mol
% Verim	88

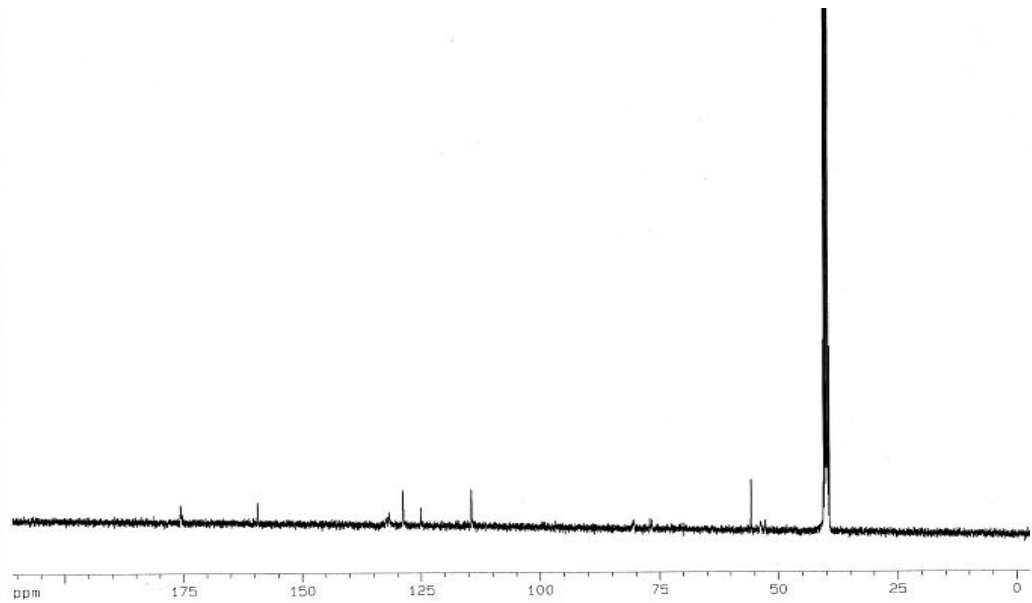
PCH₃OPhONDI polimerine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde, Grubbs II ile sentezlenen diğer polimerlere ek olarak -OCH₃ grubuna ait yeni pikler saptanmıştır. ¹H NMR'da 3.77 ppm'de metil protonuna ait ve ¹³C NMR'da 55.8 ppm'de metil karbonuna ait yeni pikler gözlenmiştir(Çizelge 3.30).

Çizelge 3.30 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Polimerine Ait ¹H NMR ve ¹³C NMR Analiz Verileri

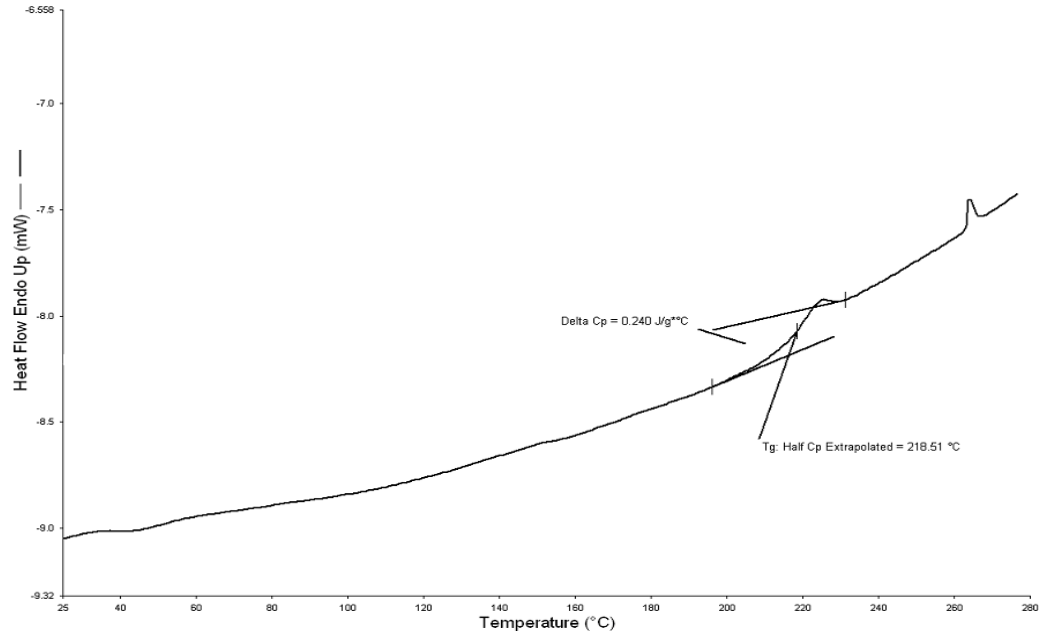
¹ H NMR	¹³ C NMR
N-Ph, 4H, m, δ=6.92 - 7.23 ppm	-C=O, δ=175.7 ppm
-HC=C, trans, 2H,s, δ=6.01 ppm	-C=C, δ=131.9 ppm
-HC=C, cis, 2H,s, δ=5.77 ppm	-N-Ph, δ=132.1ppm
-HC-O, 2H,s, δ=5.07 ppm	-N-Ph, δ=128.8 ppm
-HC-O, 2H,s, δ=4.63 ppm	-N-Ph, δ=114.5 ppm
-HC-C, 2H,s, δ=3.49 ppm	C-OCH ₃ , δ=55.8 ppm
CH ₃ O-C, 3H,s, δ=3.77 ppm	-C-O, trans, δ=80.1 ppm
	-C-O, cis, δ=77.5 ppm
	-C-C, δ=52.8 ppm



Şekil 3.58 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Polimerine Ait ¹H NMR Spektrumu



Şekil 3.59 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(PCH₃OPhONDI) Polimerine Ait ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 3.60 Poli(Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - 7 - Oksanorbornen - 5,6 - Dikarboksimid)(P CH₃OPhONDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

4. SONUÇ

Bu çalışmada; N-substitue-fenil oksanorbornen türevleri (flor, klor, brom, iyot, metoksi) yüksek verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen monomere ait ^1H NMR analiz sonuçları elde edilen monomerlerin yapısını doğrulamaktadır.

Sentezlenen monomerlerden, Grubbs I ve Grubbs II katalizörleri kullanılarak halka açılımı polimerizasyonu (ROMP) yöntemi ile yüksek verimle ROMP polimerleri elde edilmiştir. Elde edilen tüm polimerlerin trans karakterde olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen polimerlere ait ^1H NMR, ^{13}C NMR, DSC, GPC ve SEM analiz sonuçları polimerlerin yapısının doğruluğunu ispatlamıştır.

Grubbs I katalizörü kullanılarak polimerizasyonu gerçekleştirilen polimerlerin;

- Tg değerleri $183\text{ }^\circ\text{C}$ - $227\text{ }^\circ\text{C}$,
- Molekül ağırlıkları (Mw) $4.17 \times 10^4\text{ g/mol}$ - $2.47 \times 10^5\text{ g/mol}$,
- PDI değerleri 1.4 – 4.8 aralığındadır.

Grubbs II katalizörü kullanılarak polimerizasyonu gerçekleştirilen polimerlerin;

- Tg değerleri $182\text{ }^\circ\text{C}$ - $236\text{ }^\circ\text{C}$,
- Molekül ağırlıkları (Mw) $1.7 \times 10^4\text{ g/mol}$ - $4.95 \times 10^5\text{ g/mol}$,
- PDI değerleri 2.0 - 3.8 aralığındadır.

Elde edilen polimerler, Grubbs I ve Grubbs II katalizörlerinin N -
substitue-fenil oksanorbornen türevlerinin polimerizasyonunda
kullanılabilirliğini ispatlamaktadır.

KAYNAKLAR

1. N. Calderon, Chem. Eng. News, **45**, 51(1967).
2. K. J. Ivin, Olefin metathesis, Acedemic Press, New York, 1983.
3. W. B. Huges, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 431(1968).
4. W.B., Huges, J. Am. Chem. Soc., **92**, 532(1970).
5. W. B. Huges, Organomet. Chem. Synth., **1**, 341(1972).
6. F. Pennella, J. Catal., **69**, 206(1981).
7. R. H. Grubbs, Comprehensive Organometalics Chemistry, G. Ed. Wikinson, Pergamon Press, Ltd., New York, 1982.
8. O. K. Cho, Y. H. Kim, K. Y. Choi and S. K. Choi Macromolecules, **23**, 5365(1990).
9. F. J. Gomez and K. B. Wagener, J.Organomet. Chem., **592**, 271 (1999)
10. P. S. Wolfe, F. J. Gomez and K. B. Wagener Macromolecules, **30**, 714(1997).

11. S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9606(1996).
12. A. Fürstner, K. J. Langemann, *J. Org. Chem.*, **61**, 8746(1996).
13. S. J. Miller, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**,5855 (1995).
14. M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2037(1997).
15. G. Natta, *Chim Ind. Milan.*, **37**, 888(1955).
16. A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1152(1956).
17. W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Monteque, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2337(1960).
18. N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W.A. Judy, K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4133(1968).
19. L. Morbelli, E. Eder, P. P. Preishuber, F. Stelzer, *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, **160**, 45(2000).

20. N. Calderon J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., **7**, 105(1972).
21. J. L. Herrison, Y. Macromol. Chem., **141**, 161(1971).
22. E. Nicolescu, M. Popescu, S. Coca, C. Belloiu, and C. Oprescu, Macromol. Sci. Chem., A, **22**, 851(1985).
23. K.B. Wagener, J.M. Boncella, J. G. Nel, Macromolecules, **24**, 2649(1991).
24. T. M. Trnka, R. H. Grubbs, Acc. Chem. Res., **34**, 1(2001).
25. K. J. Ivin, J. C. Mol., Academic Press, San Diego U.S.A, 1997.
26. K. C. Wallece, R. R. Schrock, Macromolecules, **20**, 448(1987).
27. R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizo, R. H. Grubbs, Macromolecules, **20**, 1169(1987).
28. B. M. Novak, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., **110**, 7542(1988).
29. G. C. Bazen, J. H. Oksam, H. N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., **113**, 6899(1991).

30. M. A. Hillmyer, C. Lepetit, D. V. McGrath, B. M. Novak, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **25**, 3345(1992).
31. E. Zenkl, F. Stelzer, *J. Mol. Catal.*, **76**, 1(1992).
32. M. B. France, R. H. Grubbs, D. V. McGrath, R. A. Paciello, *Macromolecules*, **26**, 4742(1993).
33. S. Kanoaka, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **28**, 4707(1995).
34. M. Weck, P. Schwab, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **29**, 1789(1996).
35. R. H. Grubbs, C. W. Bielaws, D. Benitez, T. Morita, *Macromolecules, A: Chemical*, **28**, 4707(2001).
36. I. Czelusniak, J. D. Heywood, A. M. Kenwright, E. Khosravi, *Journal of Molecular Catalysis*, **280**, 29(2008).
37. R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron*, **54**, 4413(1997).
38. A. Fürstner, *Angew, Chem.*, **112**, 3140(2000).
39. W. L. Truett, D. R. Johns, I. M. Robinson, B. A. Montegue, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2337(1960).

40. R. J. Haines and G. J. Leigh, Chem. Soc. Dev., 155(1975).
41. G. V. Isagulyants, L. F. Rar, Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1362(1969).
42. K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, J. Chem. Commun., 603(1978).
43. J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, J. Am. Chem. Soc., **98**, 605(1976).
44. J. L. Herrison, Y. Chauvin, N. H. Phung and G. Lefebvre, C. R. Acad. Sci. Ser. C., **269**, 661(1969).
45. W. A. Herrman, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdweck and W. Wagner, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **27**, 394(1988).
46. M. F. Farano and W. S. Grenle, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 759(1975).
47. H. Sato, Y. Tanaka and T. Taketomi, Macromol. Chem., **178**, 1993(1977).
48. A. Brenner, D. A. Hucul and J. Hardwick, Inorg. Chem., **18**, 1478(1979).

49. W. Cristopher, Blelawski, R. H. Grubbs. *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1(2007).
50. R. R. Schrock, S. Rocklage, J. H. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellman, *J. Mol. Catal.*, **8**, 73(1980).
51. R. R. Schrock, R. T. Depue, J. Fedelman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. Diamere, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Kruger, and P. Betz, *Organometallics*, **9**, **8**, 2262(1990).
52. R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. Dimare, and M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 10, 3875(1990).
53. F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5074(1978).
54. R. R. Schrock, I. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3359(1978).
55. G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6236(1980).
56. S. M. Rocklage, J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, L. W. Messerly, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1440(1981).

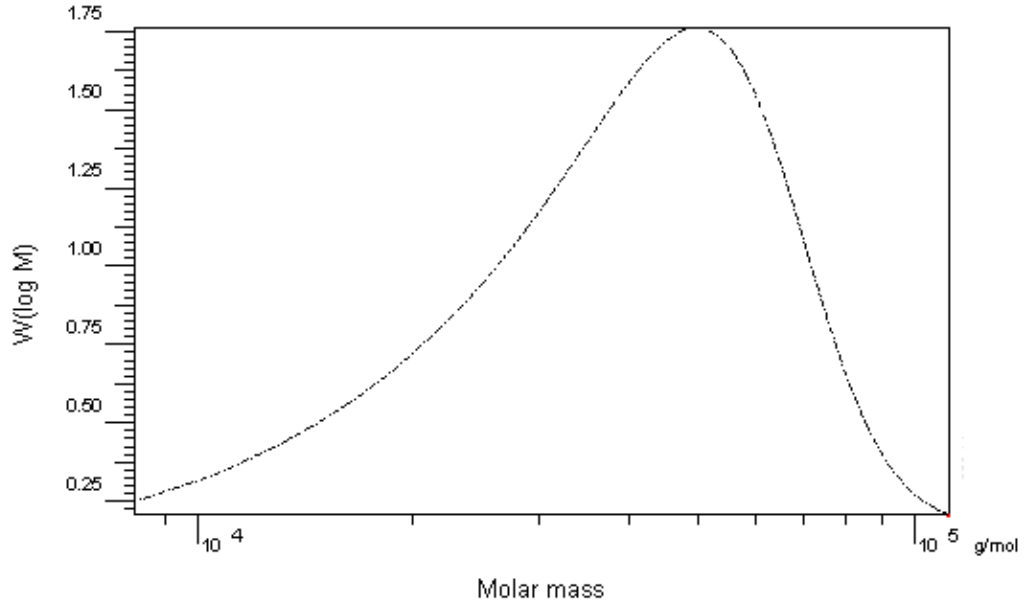
57. J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6346(1983).
58. J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3953(1987).
59. R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. S. Robbins, M. Dimare, M. O'Reagen, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3875(1990).
60. G. Dall'asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, *Makromol. Chem.*, **56**, 224(1962).
61. L. Porri, R. Rossi, P. Diversi, A. Lucherini, *Macromol. Chem.*, **175**, 3121(1974).
62. M. B. France, R. H. Grubbs, D. V. McGarh, R. A. Paciello, *Macromolecules*, **26**, 4742(1993).
63. B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7542(1988).
64. M. A. Hillmyer, C. Lepetti, D. V. McGrath, B. M. Novak, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **25**, 3345(1992).
65. D. Bourissou, O. Guerriet, P. F. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **100**, 39(2000).
66. R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Germany, 2003.

67. L.P. Deng, F.M. Liu, H.Y Wang, J. Heterocyclic Chem., **42**,13(2005).
68. L.P. Deng and Y. Hu, J. Heterocyclic Chem., **43**, 1715(2006).

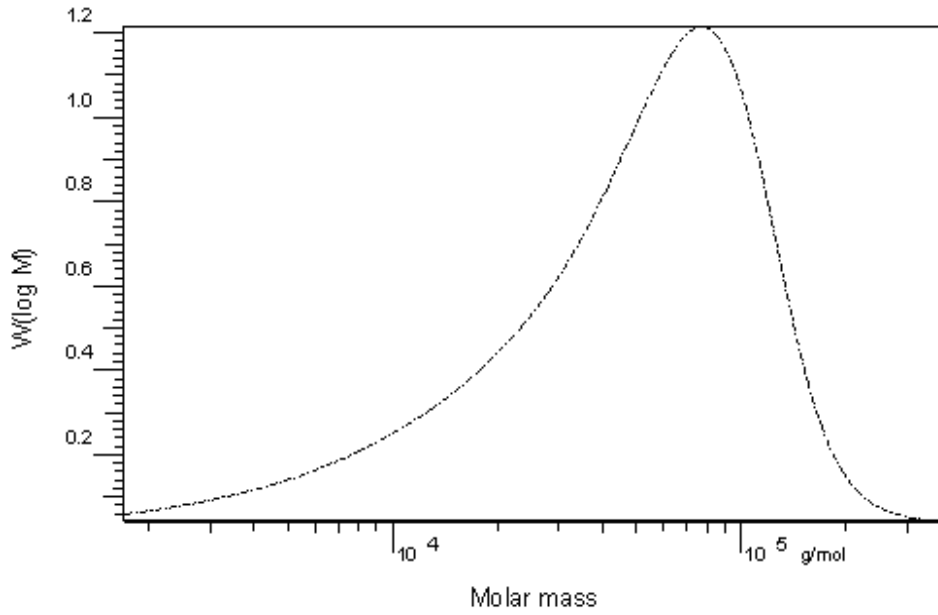
EK

Polimerlere Ait GPC Verileri

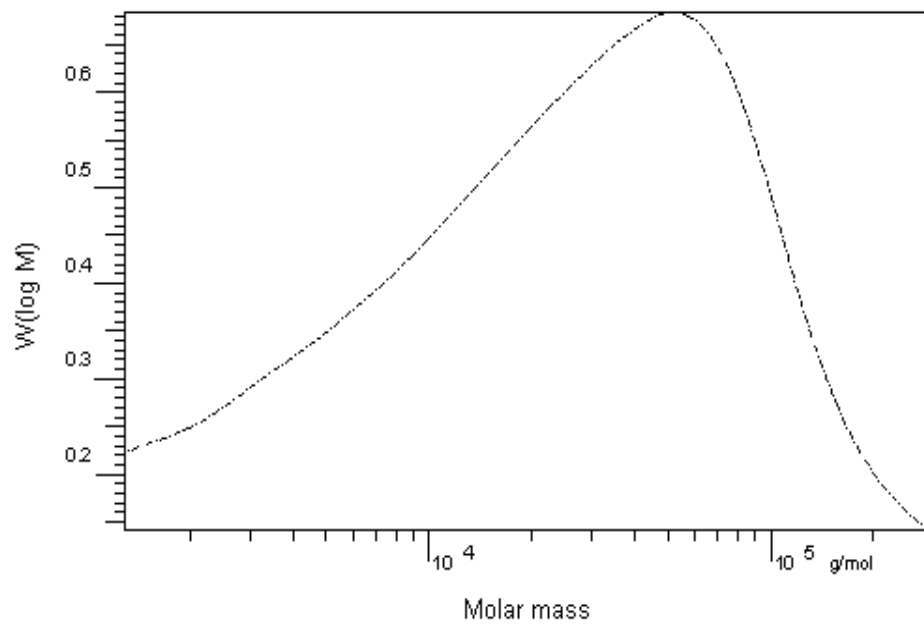
Grubbs I Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait GPC Verileri



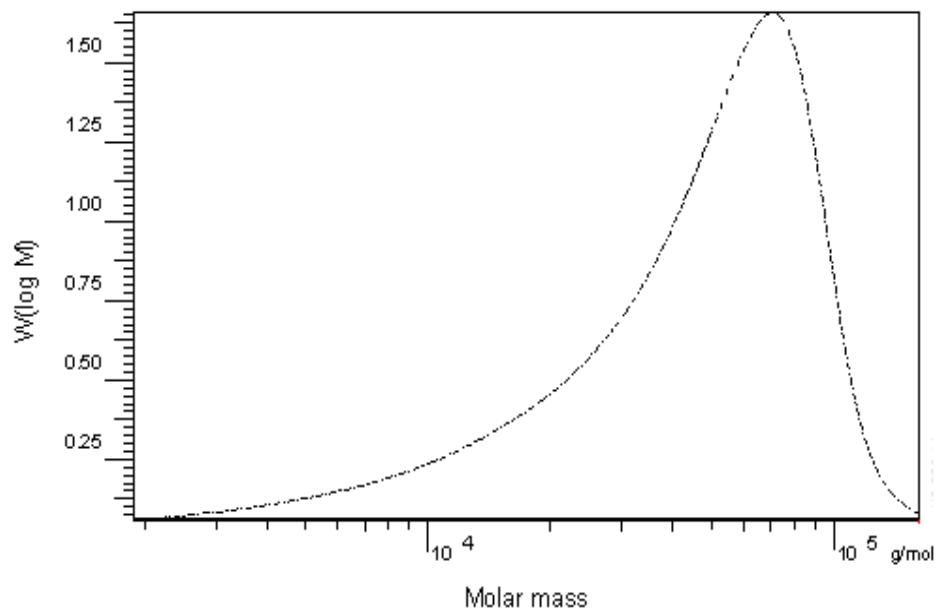
PFPPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği



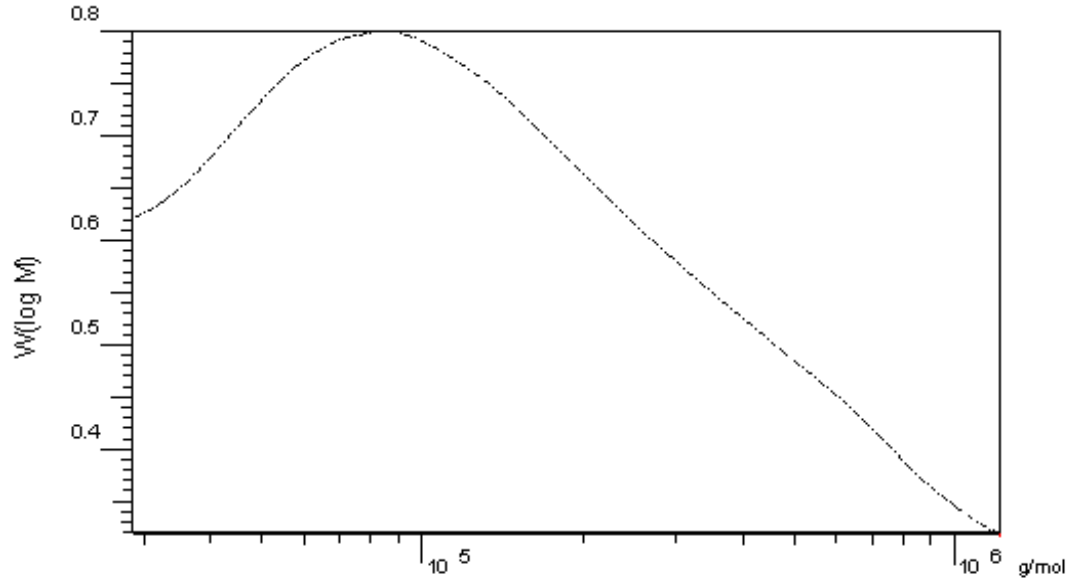
PCIPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği



PBrPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği

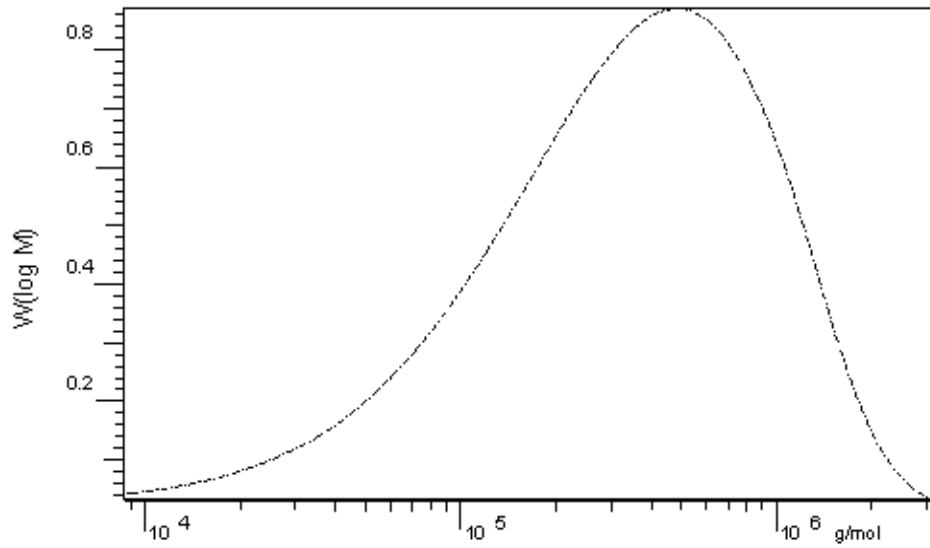


PIPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği

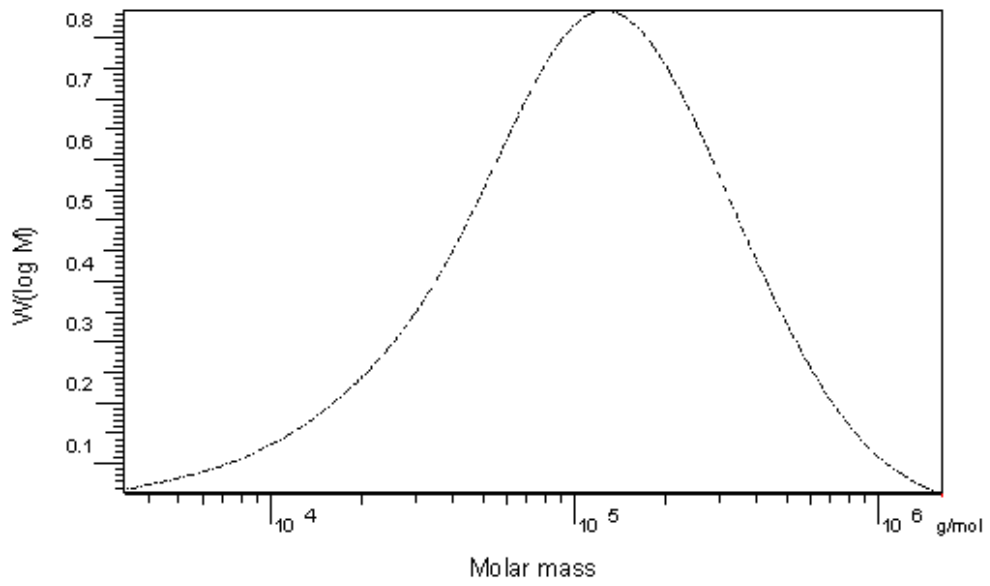


Molar mass
PCH3OPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği

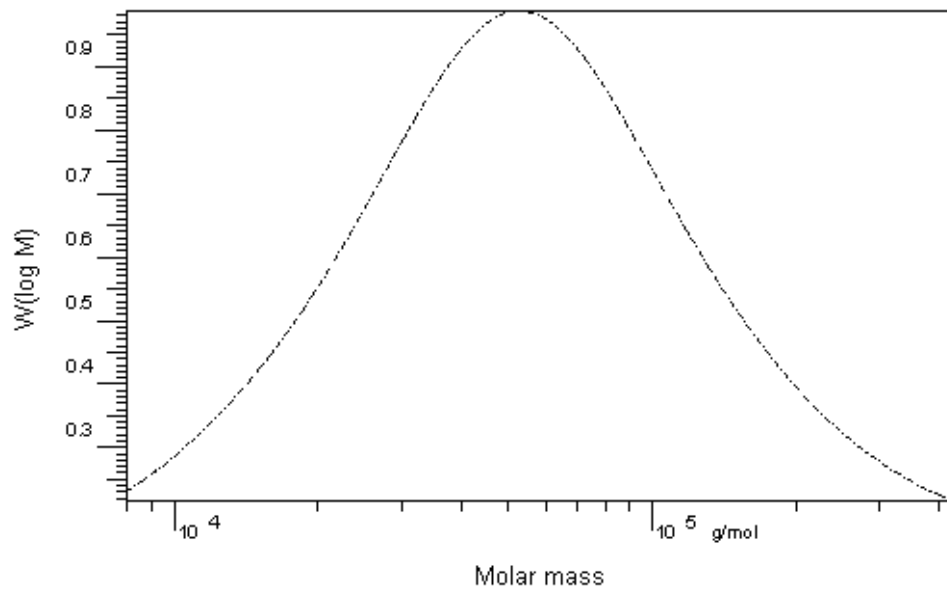
Grubbs II Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait GPC Verileri



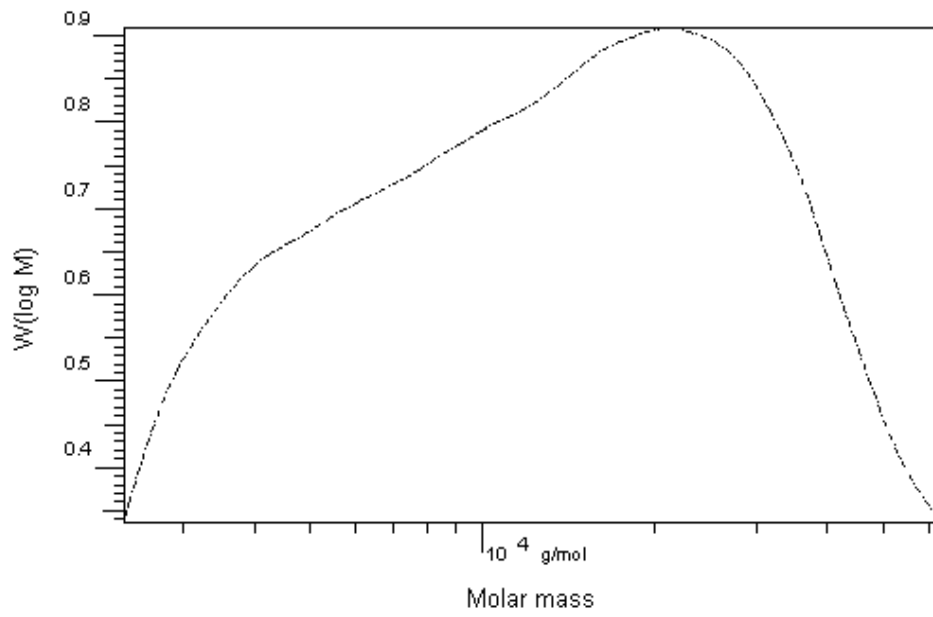
Molar mass
PPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği



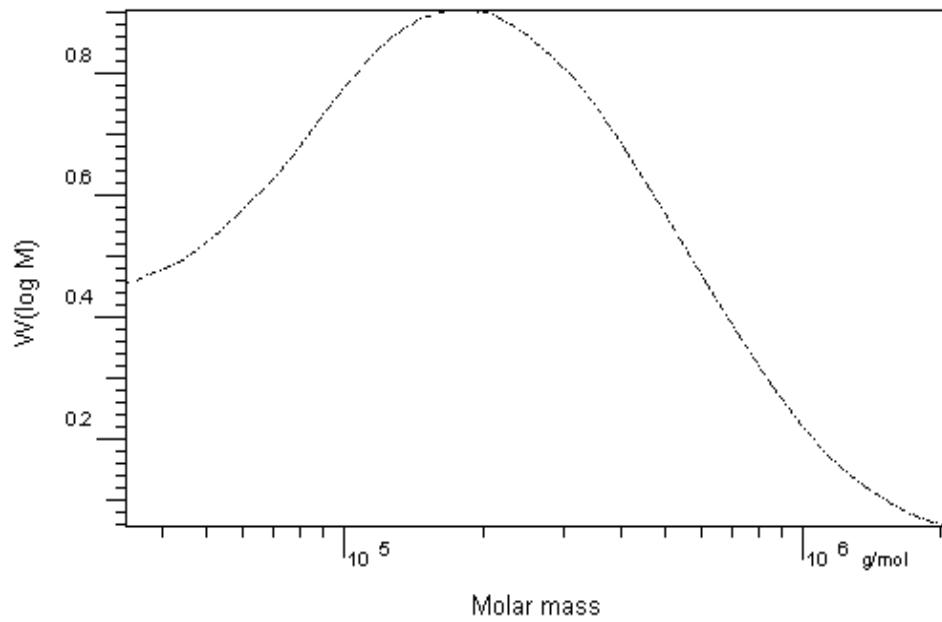
PCIPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği



PBrPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği



PIPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği



PCH3OPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği