

**ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI İÇEREN RUTENYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE OLEFİN METATEZ
REAKSİYONLARINDA KATALİTİK AKTİFLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**SYNTHESIS of RUTHENIUM COMPLEXES BEARING
TRIDENTATE SCHIFF BASE LIGANDS and
INVESTIGATION of THEIR CATALYTIC ACTIVITY on
OLEFIN METATHESIS REACTIONS**

EMEL BUCAK

Doç. Dr. SOLMAZ KARABULUT ŞEHİTOĞLU
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak Hazırlanmıştır.

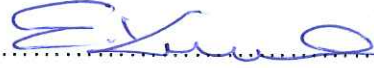
2014

EMEL BUCAK' in hazırladığı "**Üç Dişli Schiff Bazı İçeren Rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Olefin Metatez Reaksiyonlarında Katalitik Aktifliklerinin Araştırılması**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Abdülkerim Karabakan
Başkan



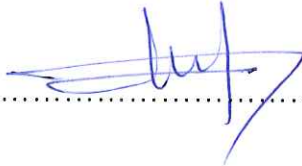
Doç.Dr. Solmaz Karabulut Şehitoğlu
Danışman



Prof. Dr. Nurşen Öztaş Altuntaş
Üye



Prof. Dr. Sevil Çetinkaya
Üye



Prof.Dr. Handan Yavuz Alagöz
Üye



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

Prof. Dr. Fatma Sevin DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

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

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

beyan ederim.


29/08/2014

Emel BULCAK

ÖZET

ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI İÇEREN RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE OLEFİN METATEZ REAKSİYONLARINDA KATALİTİK AKTİFLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Emel BUCAK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Ağustos 2014, 58 sayfa

Olefin metatez, organik ve polimerik ürünlerin sentezinde kullanılan, yeni karbon-karbon ikili bağların oluştuğu etkin bir sentetik metottur. Olefin metatez reaksiyonları arasından halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP) gerek akademik çalışmalarda gerek endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Organometalik katalizörler varlığında gerçekleşen ROMP reaksiyonları, fonksiyonel grup içeren çeşitli polimerik malzemelerin sentezinde kullanılmaktadır. ROMP reaksiyonlarında son ürünün yapısı, polimerin heterojenlik indeksi (PDI) ve molekül ağırlığı katalizörün başlangıç ve ilerleme hızıyla oldukça ilgilidir. Etkin bir polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için, polimerizasyonun başlangıç hızı kontrol edilebilir olmalıdır. Çift dişli Schiff bazı ligandı içeren rutenyum alkiliden kompleksleri ile bu kontrol sıcaklık ile sağlanmaktadır. Çift dişli Schiff bazı ve N-heterosiklik karben (NHC) içeren rutenyum alkiliden komplekslerinin aktifliği, Bronsted ve Lewis asitlerinin eklenmesiyle kontrol edilmektedir.

Bu çalışmada, üç dişli Schiff baz ligantları içeren yeni rutenyum alkiliden katalizörlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen bu kompleksler ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, FT-IR ve elementel analiz metotlarıyla karakterize edilmiştir. Normal koşullar altında metatez aktif değilken, reaksiyon ortamına asit eklenmesi ile bu komplekslerin aktif hale geldiği saptanmıştır. Bu amaçla, karakterize edilen komplekslerin aktiviteleri, Halka Kapanma Metatez (RCM) ve Halka Açılım Metatez Polimerizasyon (ROMP) reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Yapılan çalışmalar, katalizörlerin katı fazda havaya ve neme karşı yüksek tolerans göstermektedir. Ayrıca, katalizörlerin yüksek fonksiyonel grup toleransına sahip olduğu, fonksiyonel grup içeren norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarını etkin

bir şekilde katalizlemesi ile doğrulanmıştır. HCl:katalizör oranının değiştirilmesi ile siklooktenin halka açılımı metatez polimerizasyonu sonucu oluşan polioktanamerin molekül ağırlığının 56–407 kDa arasında değişebileceği görülmüştür. Bu katalizörler dietildiallimalonatın halka kapanma metatez reaksiyonlarını (RCM) en fazla % 65'lik bir dönüşüm değeri ile katalizlemiştir. NMR çalışmalarıyla, katalizörün aktivasyon mekanizması araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: rutenyum, Schiff bazı, ROMP, RCM, polinorbornen, polioktanamer, dietildiallimalonat

ABSTRACT

SYNTHESIS OF RUTHENIUM COMPLEXES BEARING TRIDENTATE SCHIFF BASE LIGANDS AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY ON OLEFIN METATHESIS

Emel BUCAK

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

August 2014, 58 pages

Olefin Metathesis is an efficient synthetic method used in building organic and polymeric material chemistry, where new carbon carbon double bonds are formed. Among the metathesis reactions, ring opening metathesis polymerization (ROMP) are frequently used in both academic and industrial applications. ROMP reactions which are carried out in the presence of organometallic catalysts, used for the synthesis of various polymeric materials with functional groups. In ROMP reactions, the structure of the final product, as well as molecular weight and polydispersity index (PDI) of the polymers are strictly related to initiation and propagation rate of the catalyst. In order to have an efficient ROMP reaction, the initiation and propagation of the catalyst must be controllable. This control is achieved by heat with ruthenium alkylidene complexes bearing bidentate Schiff base ligands. The activity of ruthenium alkylidene complexes bearing NHC and bidentate Schiff base ligands can be controlled by addition of Bronsted and Lewis acids.

In this study, development of novel ruthenium alkylidene complexes bearing tridentate Schiff base ligands were aimed. The synthesized ruthenium complexes were characterized by ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR FT-IR and elemental analysis methods. These catalysts are metathesis inactive under normal conditions but can be activated upon addition of acids. The activities of the characterized complexes were tested on Ring Closing Metathesis (RCM) and Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) reactions. In the result of the studies, catalyst exhibits high tolerance towards air and moisture in solid state. Also, the functional group tolerance of the catalysts were proved by efficiently catalyzed ROMP reactions of

norbornene derivatives bearing functional groups. It has been shown that the molecular weights of the polyoctanomers, formed by ROMP reactions of cyclooctene, can be controlled in range of 56-407 kDa by varying HCl:catalyst ratio. These catalysts were able to catalyze the RCM of diethyldiallylmalonate with the highest conversion value of 65%. Activation mechanism of the catalysts was investigated with NMR studies.

Keywords: ruthenium, Schiff base, ROMP, RCM, polynorbornene, polyoctanamer, diethyldiallylmalonate

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi yöneten, araştırmalarımaya yön veren ve bütün çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU' na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince vermiş olduğu destek ve yardımlardan dolayı çalışma arkadaşım Arş. Gör. Bengi Özgün ÖZTÜRK' e,

Yüksek lisans öğrenimim süresince bana emeği geçen tüm hocalarıma, çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma,

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca yanımda olan maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Şeyma Betül GÜVENKAYA' ya,

Tüm yaşamım boyunca her zaman yanımda olan canım babam Rafet BUCAK' a annem Aliye BUCAK' a ve kardeşim Emine BUCAK' a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu çalışma, TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU (TUBİTAK) tarafından (**Proje No: TBAG-112T709**) desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar	viii
ŞEKİLLER	ix
KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Olefin Metatez	1
1.2. Olefin Metatez Tepkimesinin Uygulamaları	2
1.2.1. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)	3
1.2.2. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu (RCM)	4
1.2.3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)	5
1.2.4. Çapraz Metatez (CM) Reaksiyonu	5
1.3. Olefin Metatezde Kullanılan Rutenyum Katalizörleri	6
1.3.1. Rutenyum Alkiliden Kompleksleri	6
1.3.2. Rutenyum Viniliden Kompleksleri	8
1.3.3. Rutenyum Alleniliden Kompleksleri	8
1.3.4. Rutenyum İndeniliden Kompleksleri	9
1.4. Schiff Bazları (İminler)	9
1.4.1. Schiff Bazı Oluşum Mekanizması	11
1.5. Rutenyum-Schiff Bazı Kompleksleri	11
1.5.1. Rutenyum Aren Kompleksleri	11
1.5.2. Rutenyum Alkiliden Kompleksleri	12
1.5.3. Rutenyum Viniliden Kompleksleri	12
1.5.4. Rutenyum İndeniliden Kompleksleri	13
1.5.5. N-Heterosiklik Karben İçeren Rutenyum Alkiliden Kompleksleri	13
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	15
2.1. Kimyasallar	15
2.2. Ekipman	15

2.3.Schiff Bazlarının (1a-d) Sentezi.....	15
2.3.1. (Z)-2-(2- hidroksibenzilidenamino)fenol (1a) Schiff Bazının Sentezi.....	15
2.3.2. (Z)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol (1b) Schiff Bazının Sentezi.	17
2.3.3.(Z)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-5-nitrofenol (1c) Schiff Bazının Sentezi...	19
2.3.4. Z)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-nitrofenol (1d) Schiff Bazının Sentezi...	21
2.4. Schiff Bazlarının Talyum Tuzlarının (2a-d) Eldesi	23
2.5. Schiff Bazı İçeren Rutenyum Komplekslerinin (3a-d) Sentezi	24
2.5.1. Kompleks 3a Sentezi.....	24
2.5.2. Kompleks 3b Sentezi.....	27
2.5.3. Kompleks 3c Sentezi.....	29
2.5.4. Kompleks 3d Sentezi.....	31
2.6. Katalitik Çalışmalar.....	34
2.6.1. Halka Kapanma Metatezi (RCM).....	34
2.6.2. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP).	34
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	35
3.1. Üç Dişli Schiff Baz Ligantı İçeren Rutenyum Alkiliden Komplekslerinin Sentezi	36
3.2. Üç Dişli Schiff Bazı İçeren Rutenyum Alkiliden Komplekslerinin Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	39
3.3. Mekanistik Çalışmalar	47
4. SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	58

TABLULAR

Sayfa

Tablo 3.1. Kompleks 3a, 3c ve 3d'nin Halka Kapanma Metatez Reaksiyonları Üzerindeki Katalitik Testleri	40
Tablo 3.2. Kompleks 3a, 3b ve 3c'nin Siklooktenin Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu Üzerinde Katalitik Testleri.....	42
Tablo 3.3. Kompleks 3d'nin Fonksiyonel Grup İçeren Norbornen Türevlerinin ROMP Reaksiyonları	43
Tablo 3.4. Kompleks 3d'nin Siklookten Üzerindeki Kontrollü ROMP Testleri	46

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1.1. Olefin Metatez Tepkimesi	1
Şekil 1.2. Metal-Karben Mekanizması	1
Şekil 1.3. Norbornenin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu	3
Şekil 1.4. ROMP Tepkimelerinde Kullanılabilecek Bazı Norbornen Türevleri.....	3
Şekil 1.5. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu.....	4
Şekil 1.6. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu Örnekleri	4
Şekil 1.7. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu	5
Şekil 1.8. Çapraz Metatez Reaksiyonu.....	5
Şekil 1.9. İyi Tanımlanmış Rutenyum Bazlı Grubbs Katalizörleri.....	6
Şekil 1.10. Literatürde Verilen Bazı Rutenyum Alkiliden Kompleksleri	6
Şekil 1.11. Üç Dişli Şelat Amin Ligantı İçeren Rutenyum Alkiliden Kompleksleri.....	7
Şekil 1.12. İyi Tanımlanmış Rutenyum Alkiliden Metatez Katalizörleri	7
Şekil 1.13. Heterosiklik Ligand İçeren Rutenyum Benziliden Kompleksleri	8
Şekil 1.14. Bisfosfor Rutenyum Viniliden Kompleksleri	8
Şekil 1.15. Nötral Rutenyum Alliliden Kompleksleri	9
Şekil 1.16. Rutenyum İndeniliden Kompleksinin Sentezi	9
Şekil 1.17. Çeşitli Yapıdaki Schiff Bazlarına Örnekler	10
Şekil 1.18. Schiff Bazı Oluşum Mekanizması	11
Şekil 1.19. Schiff Bazı İçeren Aren Rutenyum Komplekslerinin Sentezi.....	12
Şekil 1.20. Rutenyum Alkiliden Komplekslerinin Sentezi	12
Şekil 1.21. Schiff Bazı İçeren Rutenyum Viniliden Komplekslerinin Sentezi.....	13
Şekil 1.22. Rutenyum İndeniliden Komplekslerinin Sentezi.....	13
Şekil 1.23. Grubbs Tipi N-Heterosiklik Karben (NHC) İçeren Rutenyum Kompleksleri.....	14
Şekil 1.24. Grubbs tipi N-Heterosiklik karben (NHC)-Schiff Bazı İçeren Rutenyum Kompleksleri.....	14
Şekil 1.25. Fischer Tipi Rutenyum Alkiliden Kompleksleri	14
Şekil 2.1. Schiff Baz Ligantlarının (1a-d) Sentez Reaksiyonu	15
Şekil 2.2. Schiff Bazı 1a'nın ¹ H NMR Spektrumu.....	16
Şekil 2.3. Schiff Bazı 1a'nın ¹³ C NMR Spektrumu	16
Şekil 2.4. Schiff Bazı 1a'nın FT-IR Spektrumu	17
Şekil 2.5. Schiff Bazı 1b'nin ¹ H NMR Spektrumu.....	18

Şekil 2.6. Schiff Bazı 1b'nin ^{13}C NMR Spektrumu	18
Şekil 2.7. Schiff Bazı 1b'nin FT-IR Spektrumu.....	19
Şekil 2.8. Schiff Bazı 1c'nin ^1H NMR Spektrumu	20
Şekil 2.9. Schiff Bazı 1c'nin ^{13}C NMR Spektrumu	20
Şekil 2.10. Schiff Bazı 1c'nin FT-IR Spektrumu.....	21
Şekil 2.11. Schiff Bazı 1d'nin ^1H NMR Spektrumu.....	22
Şekil 2.12. Schiff Bazı 1d'nin ^{13}C NMR Spektrumu	22
Şekil 2.13. Schiff Bazı 1d'nin FT-IR Spektrumu.....	23
Şekil 2.14. Schiff Bazılarının Talyum(I)etoksit ile Reaksiyonu	23
Şekil 2.15. Rutenyum Komplekslerinin Sentez Basamakları	24
Şekil 2.16. Kompleks 3a'nın ^1H NMR Spektrumu	25
Şekil 2.17. Kompleks 3a'nın ^{13}C NMR Spektrumu.....	25
Şekil 2.18. Kompleks 3a'nın ^{31}P NMR Spektrumu.....	26
Şekil 2.19. Kompleks 3a'nın FT-IR Spektrumu.....	26
Şekil 2.20. Kompleks 3b'nin ^1H NMR Spektrumu	27
Şekil 2.21. Kompleks 3b'nin ^{13}C NMR Spektrumu.....	27
Şekil 2.22. Kompleks 3b'nin ^{31}P NMR Spektrumu	28
Şekil 2.23. Kompleks 3c'nin ^1H NMR Spektrumu	29
Şekil 2.24. Kompleks 3c'nin ^{13}C NMR Spektrumu.....	30
Şekil 2.25. Kompleks 3c'nin ^{31}P NMR Spektrumu	30
Şekil 2.26. Kompleks 3c'nin FT-IR Spektrumu	31
Şekil 2.27. Kompleks 3d'nin ^1H NMR Spektrumu	32
Şekil 2.28. Kompleks 3d'nin ^{13}C NMR Spektrumu.....	33
Şekil 2.29. Kompleks 3d'nin ^{31}P NMR Spektrumu.....	33
Şekil 2.30. Kompleks 3d'nin FT-IR Spektrumu	34
Şekil 3.1. 1a-d, 2a-d ve 3a-d Sentez Basamakları	36
Şekil 3.2. Polioktanamerin ^1H NMR Spektrumu.....	42
Şekil 3.3. Polinorbornen'in ^1H NMR Spektrumu	45
Şekil 3.4. Poli(5-norbornen-2-il asetat)'ın ^1H NMR Spektrumu	45
Şekil 3.5. Kompleks 3a-d'nin Aktivasyon Mekanizması.....	47
Şekil 3.6. Kompleks 3d'nin Mekanizma Çalışmaları.....	48
Şekil 3.7. Kompleks 3d'nin Mekanizma Çalışmaları	49
Şekil 3.8. Kompleks 3d'nin Mekanizma Çalışmaları	50

KISALTMALAR

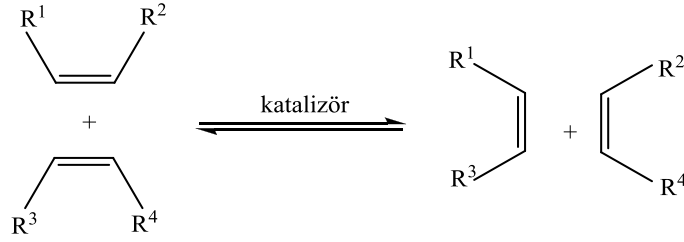
Kısaltmalar

G1	Grubbs Birinci Nesil Katalizörü
THF	Tetrahidrofuran
J Değeri	Eşleşme Sabiti
PCy ₃	Trisiklohegzilfosfin
kDa	Kilodalton
COE	Siklookten
ROMP	Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu
RCM	Halka Kapanma Metatezi
PDI	Poly Dispersity Index (Heterojenlik İndeksi)
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi

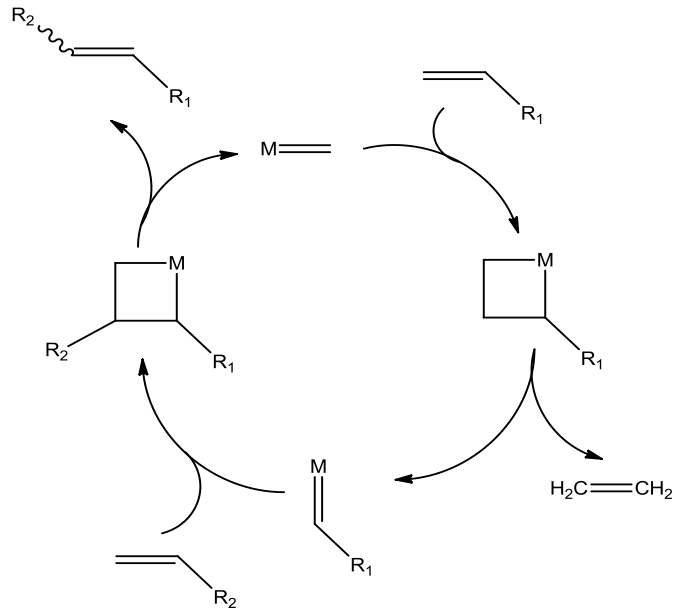
1.GİRİŞ

1.1. Olefin Metatez

İlk kez 1967 yılında Nissim Calderon tarafından, “bir çift ikili bağın arasındaki karbon atomlarının yer değiştirmesi” olarak tanımlanan metatez kelimesi, Yunanca meta “değişim” ve tithemi “yer” kelimelerinden türemiştir (şekil 1.1). Olefin metatez tepkimesi için 1971 yılında Herrison ve Chauvin tarafından önerilen mekanizma kabul görmektedir. Bu mekanizmada, metal karbene karbon-karbon çift bağının (2+2) siklokatalması ile metalosiklobütan ara ürünü oluşmaktadır. Oluşan metalosiklobütan halkası yeniden açılarak başlangıç olefini veya ikinci bir olefinle birleşerek yeni metal karben ara ürünleri oluşurmaktadır. Bu döngüyü takiben olefinik ürünler oluşmaktadır (şekil 1.2.) [1].



şekil 1.1. Olefin Metatez Tepkimesi



şekil 1.2. Metal-Karben Mekanizması

Olefin metatez tepkimeleri ile ilgili ilk çalışma, 1960 yılında Truett ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada lityum alüminyum tetraalkil ve titanyum tetraklorürden oluşan karışımın norbornen ile tepkimesinden, beklenen polimer elde edilememiş fakat ürünün cis-1,3-siklopentandikarboksilik asite dönüşmesiyle yüksek doymamışlığa sahip bir polimer sentezlenmiştir [2].

Metatez tepkimeleri, genellikle tersinirdir ve doğru bir katalizör sistemiyle birkaç saniyede dengeye ulaşılabilir. Kullanılan metal katalizör sistemleri çoğunlukla geçiş metal bileşiklerini içermektedir. Bu türden bileşiklerin bazen yalnız kendileri etkindir (karben, metalosiklobütan ve karbin kompleksleri gibi), fakat çoğunlukla kokatalizör olarak kullanılan ikinci bileşiklerle aktiviteleri yükselir. Bazen de promotör denilen bir üçüncü bileşik ile birlikte kullanılırlar. Katalizör sistemlerinde genellikle W, Mo, Re'un yanı sıra Ru, Rh, Os, Ir merkezli geçiş metallerinin klorürleri, oksitleri, oksiklorürleri ve olefin kompleksleri kullanılır. Tipik kokatalizörler EtAlCl_2 ve R_4Sn gibi organometalik bileşikler, promotörler de genellikle O_2 , EtOH ve PhOH gibi oksijen içeren bileşiklerdir [3].

Olefin metatez tepkimelerinde görülen temel yan tepkimeler; özellikle çift bağın kayması şeklinde gerçekleşen izomerizasyon, alkilleme, halkalaşma ve çift bağa çapraz katılmadır [4]. Bu yan tepkimeler uygun çözücü seçimi, desteklenmiş sistemlerde alkali metal hidroksitlerin ilavesi, tersiyer aminlerin çözeltiye ilavesi, katalizör, kokatalizör ve olefin oranının dikkatli seçimi ile önlenbilir veya azaltılabilir.

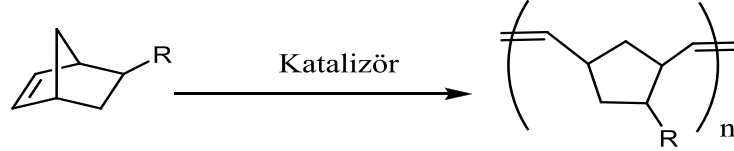
1.2. Olefin Metatez Tepkimesinin Uygulamaları

Metal katalizörlü karbon karbon bağ oluşum tepkimelerinde önemli bir yeri olan olefin metatez tepkimesi, organik ve polimer kimyasında sıklıkla kullanılan önemli bir araç haline gelmiştir. Olefin metatez reaksiyonları dört ana başlık altında toparlanabilir.

1. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)
2. Halka Kapanma Metatezi (RCM)
3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)
4. Self Metatez (SM) ve Çapraz Metatez (CM)

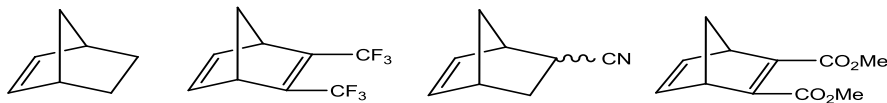
1.2.1. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Halka açılma metatez polimerizasyonu, siklik olefinlerin, lineer makromoleküler yapıdaki ürünlere kısa sürede dönüşmesini sağlayan bir polimerizasyon türüdür (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Norbornenin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Olefin metatez tepkimeleri, kendiliğinden gerçekleşmez, her zaman bir geçiş metal kompleksi (yapısı iyi aydınlatılmış katalizörler) veya genellikle iki veya üç bileşikten oluşan katalizör sistemleri kullanılarak gerçekleştirilir. Doymamış polialkenlerin sentezinde kullanılan ilk katalizörler, geçiş metal klorürleri (WCl_6 , $MoCl_5$, $OsCl_3$, $IrCl_3$, $ReCl_5$) ve ko-katalizör olarak kullanılan organometalik bileşikleri (Me_4Sn , Ph_4Sn , $n-Bu_4Sn$, $n-Bu_3Al$, Et_3Al , Et_2AlCl) içeren klasik katalizör sistemleridir [5]. Ancak kullanılan klasik katalizör sistemlerinin dezavantajları nedeniyle yeni katalizör sistemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. ROMP reaksiyonları iyi karakterize edilmiş (well-defined) tek bileşenli geçiş metal komplekslerinin sentezi ile de gerçekleştirilmiştir [6], [7]. Bu tür reaksiyonlara ait katalizörler ilk defa 1990'lı yılların başlarında Schrock'un molibden merkezli katalizörleri kullanmasıyla başlamıştır [8]. Fakat bunların neme ve fonksiyonlu gruplara düşük tolerans göstermesi dezavantaj olarak görülmüştür. Grubbs ise 1990'ların ortalarında bir dizi rutenyum alkiliden katalizörü geliştirmiştir [9]. Bunlar fonksiyonlu olefinlere yüksek tolerans göstermiştir. 1990'ların sonlarında ise Hermann N-heterosiklik karben ligandı içeren yeni tip rutenyum katalizörü sentezlenmiştir [10]. Daha sonra, Grubbs ve Nolan Fonsin, N-heterosiklik karben ligandı içeren rutenyum katalizörlerini üretmiştir [10]. Bu tip katalizörler ise yüksek aktivite, kararlılık ve fonksiyonlu olefinlere karşı yüksek tolerans gösterme özelliğine sahiptir.

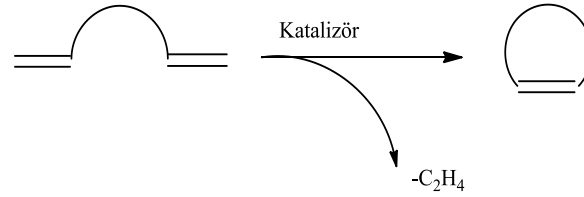


Şekil 1.4. ROMP Tepkimelerinde Kullanılan Bazı Norbornen Türevleri

Halka açılımı metatez tepkimelerinde norbornen bileşiklerinin sık kullanılmasının sebebi Diels Alder reaksiyonları ile kolaylıkla elde edilebilmeleridir (Şekil 1.4.).

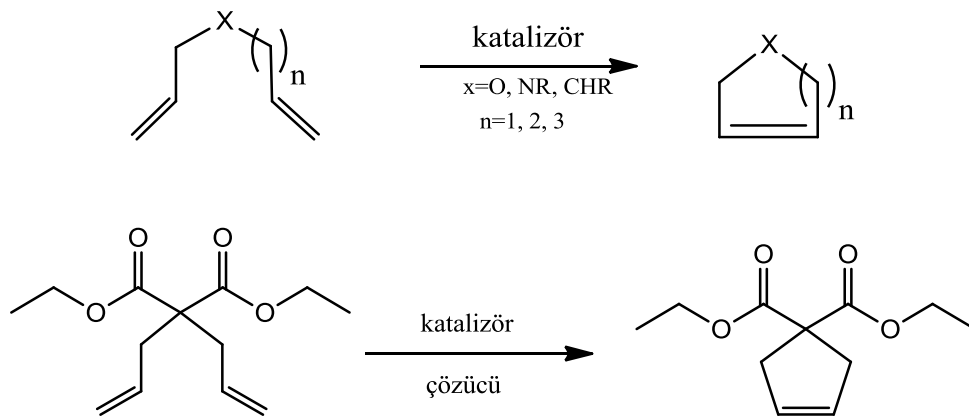
1.2.2. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu (RCM)

Halka kapanma metatez reaksiyonu α , β diolefinlerin molekül içi metatezi sonucu beş üyeli otuz üyeli olefin halkalarının oluşumuna kadar imkân sağlayan metatez reaksiyonudur. Trans veya cis ürün oluşumu olefin zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişir (Şekil 1.5.).



Şekil 1.5. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu

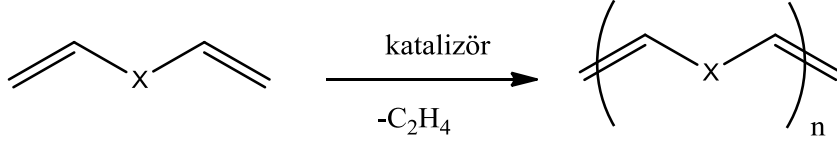
Son yıllarda orta ve büyük halkalı yapıların sentezi bu yöntemle gerçekleştirilmektedir. Özellikle fonksiyonel grup içeren büyük halkalı yapıların sentezinin gerçekleştirilebilmesi için katalizörler üretilmeye çalışılmaktadır [11]. Ayrıca bu tepkime asiklik dienlerden heterohalkalı yapıların sentezine olanak tanınması sebebiyle farmasötik endüstride de oldukça önemlidir. Bu amaçla kullanılan en etkili katalizörler rutenyum katalizörleridir (Şekil 1.6.) [12].



Şekil 1.6. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu Örnekleri

1.2.3. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)

Asiklik dien metatez polimerizasyonunda uzun zincirli dien yapılarının bir araya gelerek uzun zincirli doymamış polimer yapıları oluşur (Şekil 1.7). Reaksiyonda yüksek verim, reaksiyon sırasında açığa çıkan etilen gazının etkin bir şekilde uzaklaştırılmasına bağlıdır [13].



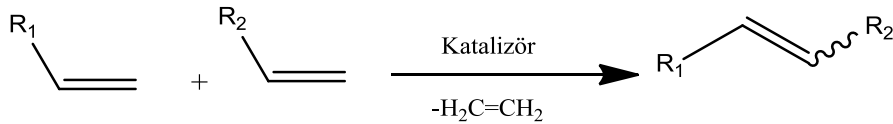
Şekil 1.7. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu

ADMET reaksiyonları tıpkı diğer kondenzasyon reaksiyonları gibi bir denge reaksiyonudur. Reaksiyon sırasında dimerler, trimerler, tetramerler ve oligomer yapıları oluşur. Polimerlerin zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı zamana karşı doğru orantılı olarak artar.

1.2.4. Çapraz Metatez (CM) Reaksiyonu

Çapraz metatez tepkimeleri, organik moleküllerin sentezinde sıklıkla kullanılır. Rutenyum merkezli katalizörlerle katalizlenen iki terminal alkenin etilen çıkışı ile sonuçlanan transalkilasyon tepkimesidir (Şekil 1.8.). Asiklik olefin çapraz metatezinin organik tepkimelerinde kullanılabilmesi için iki önemli özelliği taşıması gerekir [14].

1. İstenen ürünün istenmeyen üründen daha yüksek verimle elde edilmesi
2. Yeni oluşan bağda cis: trans oranının kontrol edilebilirliği



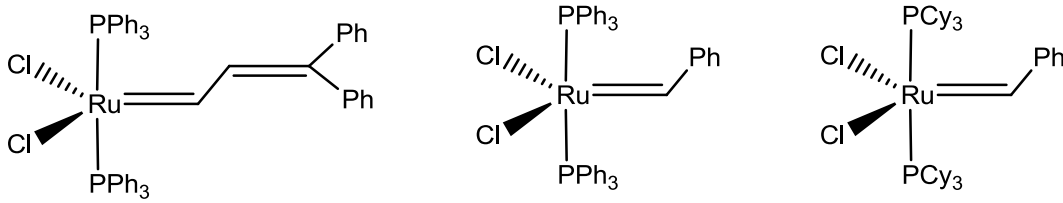
Şekil 1.8. Çapraz Metatez Reaksiyonu

Terminal olefinlerin çapraz metatezi sonucu etilen gazı açığa çıkarken simetrik olefinler oluşur.

1.3. Olefin Metatezde Kullanılan Rutenyum Katalizörleri

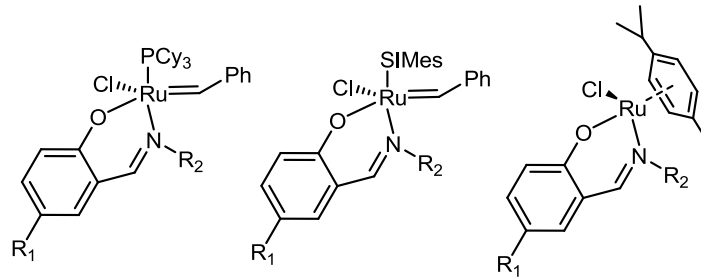
1.3.1. Rutenyum Alkiliden Kompleksleri

İyi tanımlanmış rutenyum komplekslerinin (Şekil 1.9), halkalı ve halkalı olmayan olefinlerin metatezinde iyi bir seçimlilik ve aktiviteye, hava, nem ve organik fonksiyonel gruplara karşı toleransa sahip olduğu ilk olarak Grubbs ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarla gösterilmiştir [15].



Şekil 1.9. İyi Tanımlanmış Rutenyum Bazlı Grubbs Katalizörleri

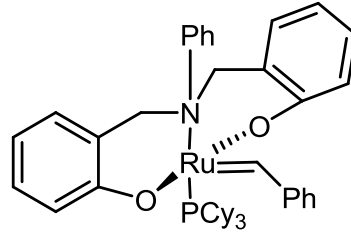
Doymamış rutenyum komplekslerinin, C-C ve C-H bağları içeren çok çeşitli organik dönüşümlerde kullanılan çok iyi katalizörler olduğu kanıtlanmıştır [16]. Ru bazlı komplekslerin en büyük avantajı rutenyum metalinin kararlı metal-alkiliden kompleksleri oluşturabilme yeteneğidir [17]. Bu komplekslerin kararlılıkları N-heterosiklik karben ligantları ve şelatlaşan ligantlar ile artırılabilir. Azot atomu içeren çok dişli ligandların komplekslerine literatürde çok sık rastlanmaktadır [18]. Son yapılan çalışmalarda büyük ve kalabalık gruplara sahip N-heterosiklik karbenler (NHC) ve Schiff baz ligantlarının rutenyum ile oluşturdukları komplekslerin yüksek metatez aktivitesi gösterdikleri saptanmıştır (Şekil 1.10) [19].



Şekil 1.10. Literatürde Verilen Bazı Rutenyum Alkiliden Kompleksleri

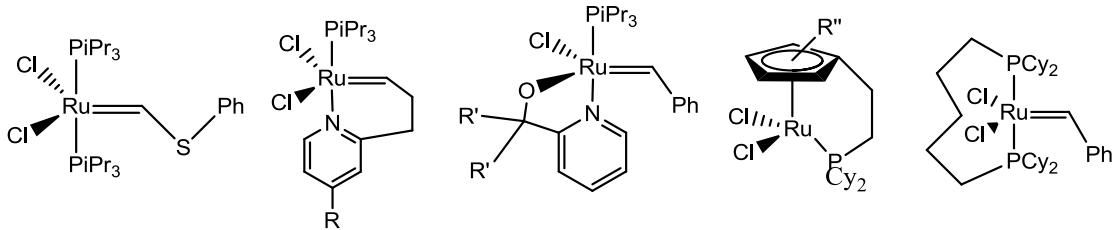
İki dişli Schiff baz ligantları, salisaldehit ve sübstitüe primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonları sonucu yüksek verimlerde elde edilmiş ve Grubbs birinci nesil katalizörüne koordine edilmiştir. Verpoort, NHC ve Schiff Baz ligantları içeren yeni rutenyum alkiliden kompleksleri sentezlemiş ve çeşitli asidik kokatalizörlerin ilavesiyle kompleksler yüksek metatetik aktivite göstermiştir. Verpoort ve çalışma grubu, iki dişli (O-N) Schiff bazı içeren rutenyum aren komplekslerinin atomik transfer radikal eklenme (ATRP) ve polimerizasyon reaksiyonlarında aktif olduğunu göstermiştir [20].

İki dişli Schiff baz ligantlarının amin analogları olarak, üç dişli (O-N-O) şelat amin ligantları içeren rutenyum alkiliden kompleksleri Jensen ve çalışanları tarafından sentezlenmiştir (Şekil 1.11) [21].



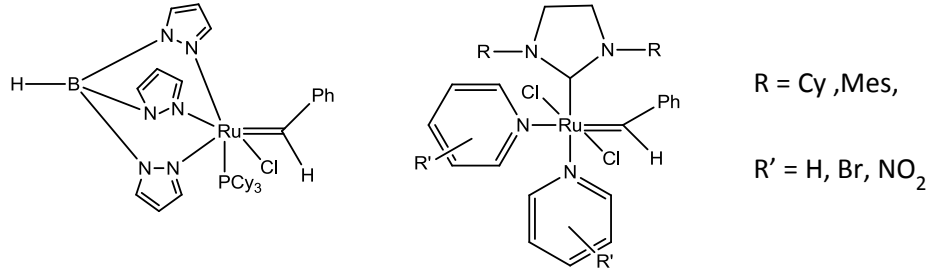
Şekil 1.11. Üç Dişli Şelat Amin Ligantı İçeren Rutenyum Alkiliden Kompleksleri

Bu komplekslerin sentezi, pek çok çalışma grubunu polimerik malzeme ve organik bileşiklerin sentezi için yeni rutenyum alkiliden komplekslerinin tasarlanması ve hazırlanmasına teşvik etmiş ve çok sayıda yeni rutenyum komplekslerinin geliştirilmesine öncülük etmiştir (Şekil 1.12) (R: H, CH₃; R': CH₃, C₆H₅; R'': alkil grubu) [22, 23, 24].



Şekil 1.12. İyi Tanımlanmış Rutenyum Alkiliden Metatez Katalizörleri

Rutenyum alkiliden komplekslerinin aktiflik ve kararlılığı daha sonra rutenyum koordinasyon küresine heterosiklik ligandların takılmasıyla artırılmıştır [25] (Şekil 1.13).

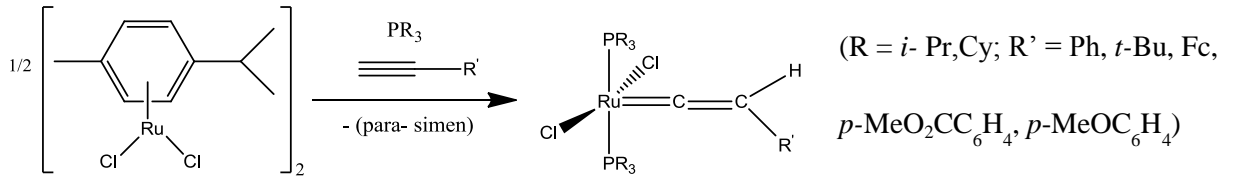


Şekil 1.13. Heterosiklik Ligand İçeren Rutenyum Benziliden Kompleksleri

Rutenyum başlatıcılarının fonksiyonel gruplara ve neme karşı gösterdiği yüksek tolerans sayesinde çok çeşitli fonksiyonel grup içeren norbornen ve siklookten monomerleri yüksek verimler ile polimerleşmiştir. Şimdiye kadar bu monomerler kullanılarak birçok ROMP polimer türevleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Endüstriyel açıdan polioktanomer türevleri; plastik katkı maddeleri asfalt malzemelerinde yapının esnekliğini ve dayanıklılığını artırıcı katkı maddesi olarak, polinorbornen türevleri ise ses yalıtım ve darbe önleyici malzemelerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [26,27,28].

1.3.2. Rutenyum Viniliden Kompleksleri

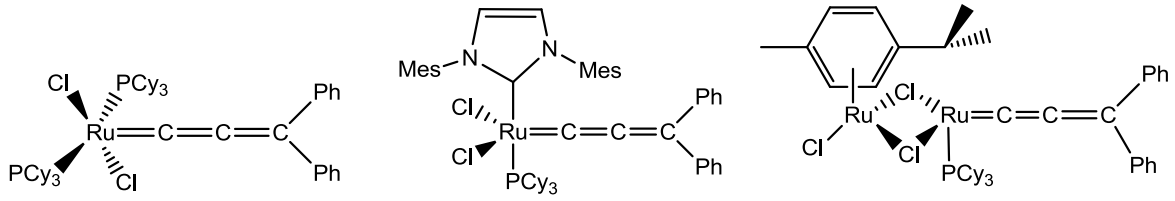
Nötral 16-elektronlu rutenyum kompleksleri ticari olarak bulunan iç alkinler, kalabalık gruplara sahip fosfin ve rutenyum aren dimerlerinin reaksiyonu ile hazırlanabilir (Şekil 1.14.) [29].



Şekil 1.14. Bisfosfor Rutenyum Viniliden Kompleksleri

1.3.3. Rutenyum Alleniliden Kompleksleri

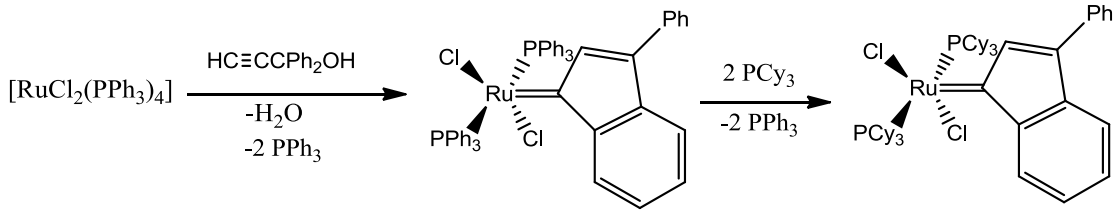
Rutenyum alleniliden kompleksleri çok sayıda olmalarına rağmen bunlardan çok azı metatez reaksiyonlarında katalitik aktiflik göstermiştir (Şekil 1.15) [30, 31].



Şekil 1.15. Nötral Rutenyum Alliliden Kompleksleri

1.3.4. Rutenyum İndeniliden Kompleksleri

16 elektronlu nötral rutenyum indeniliden kompleksleri ilk kez Nolan ve çalışma arkadaşları tarafından $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$, 3,3-difenilpropin-3-ol karışımlarından sentezlenmiştir (Şekil 1.16) [32].



Şekil 1.16. Rutenyum İndeniliden Kompleksinin Sentezi

1.4. Schiff Bazları (İminler)

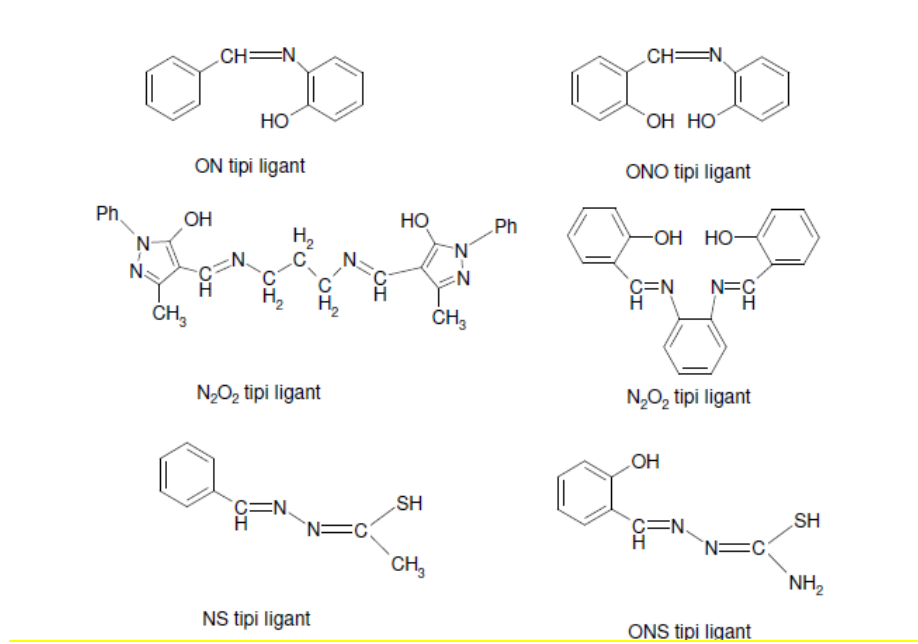
Schiff bazları, son yıllarda anorganik kimyanın araştırma alanlarından biri olmuştur. Günümüzde Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri, kimyacılar tarafından sıklıkla çalışılan bir konu haline gelmiştir. Özellikle ilk defa ligant olarak kullanılması koordinasyon kimyası açısından önemli bir olaydır. Çünkü o zamana kadar sadece NH_3 , $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ve CN-gibi küçük molekülü maddeler ligant olarak kullanılmaktaydı [33].

İlk olarak 1869 yılında Alman kimyacı H.Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları, aldehit ve ketonların, uygun koşullar altında primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşan karbon-azot çift bağı içeren bileşiklerdir [34].

Tepkime asitle katalizlenir. Ürün (C=N) grubu içeren bir bileşiktir ve imin adını alır [35].

Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunan bileşiklere azometin bileşikleri, karbon-azot çift bağından oluşan fonksiyonel gruba da azometin grubu denir. İmin bağları, bileşiğin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkileyen bağlardır. İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılması ilk defa 1931 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [36].

Schiff bazları merkez atoma yapısında bulunan verici atomları ile bağlanırlar ve iyi bir azot verici ligant olarak bilinirler. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazları yapılarında buldukları bu verici atomların türüne ve sayısına bağlı olarak farklı koordinasyon özelliği sergilerler.

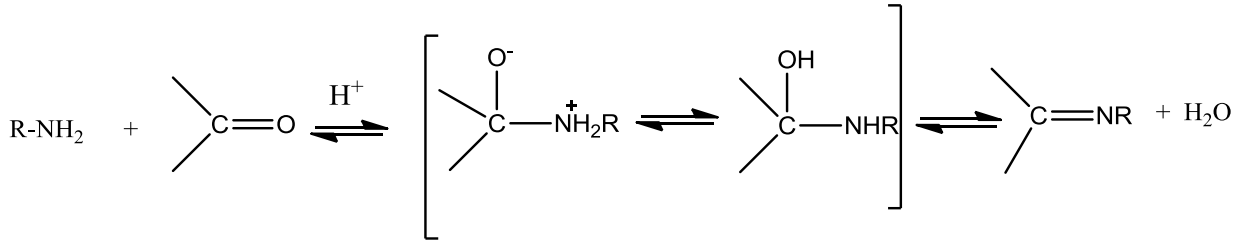


Şekil 1.17. Çeşitli Yapıdaki Schiff Bazlarına Örnekler

Schiff bazlarının çok kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna oldukça yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gerekir, bu grup genellikle hidroksil grubu veya piridin halkasıdır (Şekil 1.17)

Aldehitler primer aminlerle kolaylıkla Schiff bazı oluşturabilirler fakat ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop bir karışım oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazını elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle tepkimeye girerler. Aromatik aldehitlerin, aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin aldehitte bulunması halinde tepkime hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı gözlemlenmiştir.

1.4.1. Schiff Bazı Oluşum Mekanizması



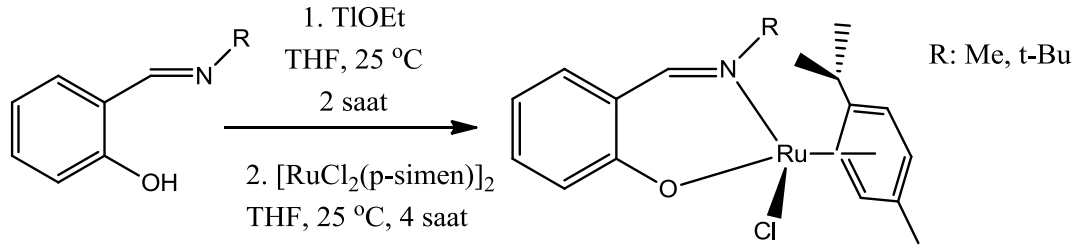
Şekil 1.18. Schiff Bazı Oluşum Mekanizması

İmin oluşumunun mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılmasıdır. Sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. İlk basamağın (amin katılması) aksine asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Burada OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup iken, OH₃⁺ zayıf bir baz ve iyi ayrılabilir bir grup olup H₂O şeklinde kolayca elde edilebilir (Şekil 1.18) [37].

1.5. Rutenyum-Schiff Bazı Kompleksleri

1.5.1. Rutenyum Aren Kompleksleri

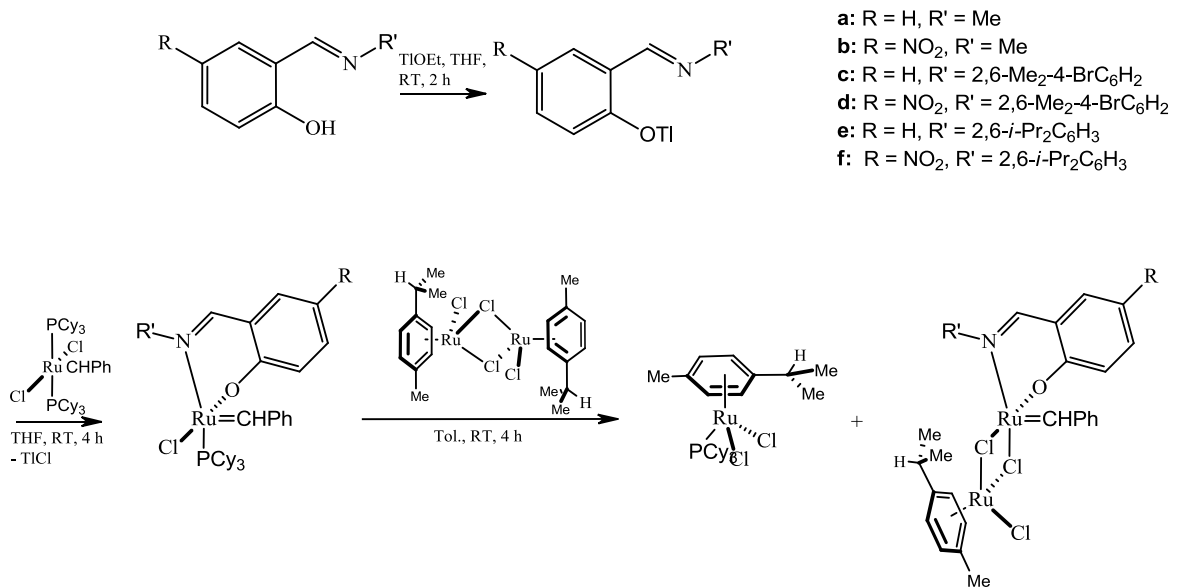
Ru-dimeri olan [(*p*-simen)RuCl₂]₂ ve alifatik veya aromatik Schiff bazlarından başlayarak iki dişli Schiff bazı takılı rutenyum (II) aren kompleksi iki basamaklı bir reaksiyon ile hazırlanır (Şekil 1.19) [38, 39].



Şekil 1.19. Schiff Bazı İçeren Rutenyum Aren Komplekslerinin Sentezi

1.5.2. Rutenyum Alkiliden Kompleksleri

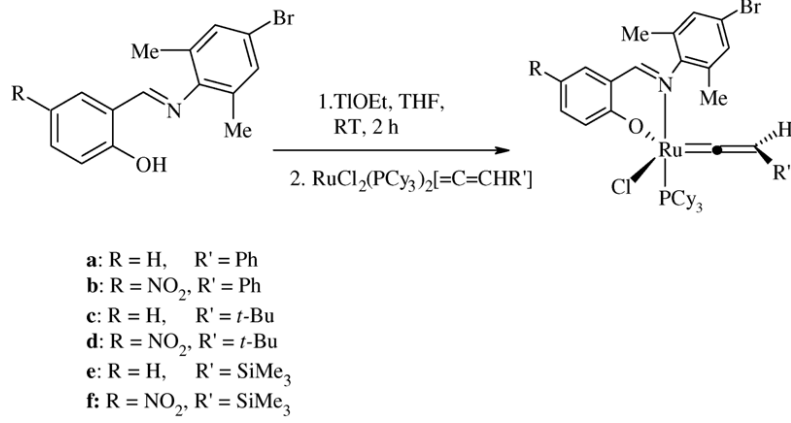
Schiff bazı içeren bazı mononükleer ve dinükleer benziliden rutenyum kompleksleri RuCl₂(p-simen) dimerinin, rutenyum alkiliden bileşikleriyle reaksiyona sokulması sonucunda elde edilir. (Şekil 1.20) [40]. Bu reaksiyon sonucunda homobimetalik rutenyum alkiliden bileşikleri elde edilirken yan ürün olarak monometalik RuCl₂(PCy₃)(p-simen) bileşiği elde edilir.



Şekil 1.20. Rutenyum Alkiliden Komplekslerinin Sentezi

1.5.3. Rutenyum Viniliden Kompleksleri

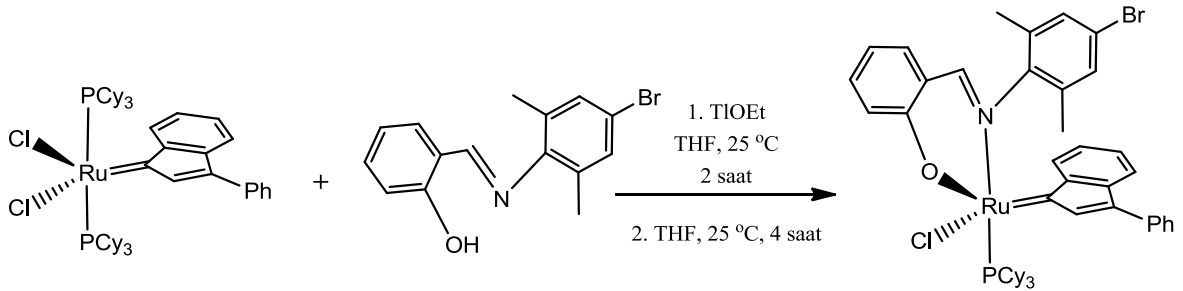
Schiff bazı içeren rutenyum viniliden kompleksleri RuCl₂(PCy₃)₂[=C=CHR'] ve aromatik Schiff baz yapılarının reaksiyonu sonucunda elde edilebilir (Şekil 1.21) [41].



Şekil 1.21. Schiff Bazı İçeren Rutenyum Viniliden Komplekslerinin Sentezi

1.5.4. Rutenyum İndeniliden Kompleksleri

Difosfin ligandı içeren rutenyum indeniliden kompleksleri oda sıcaklığında THF içerisinde $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ile 1,1-difenilprop-2-in-1-ol karışımından ve geri soğutucu altında CH_2Cl_2 içerisinde PCy_3 ve PPh_3 'ün yer değiştirmesi ile kolayca hazırlanır. Daha sonrasında elde edilen rutenyum indeniliden bileşiği iki dişli Schiff bazları ile reaksiyona sokularak Schiff bazı içeren rutenyum indeniliden kompleksleri elde edilebilir (Şekil 1.22) [42].

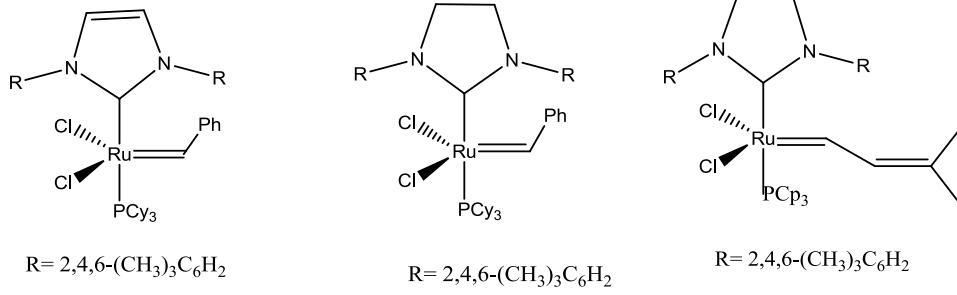


Şekil 1.22. Rutenyum İndeniliden Komplekslerinin Sentezi

1.5.5. N-Heterosiklik karben (NHC) İçeren Rutenyum Alkiliden Kompleksleri

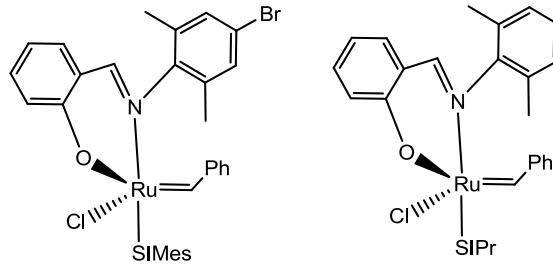
N-heterosiklik karben (NHC) ligantları oldukça iyi σ -donor özellik göstermektedirler. Bu ligantlar oldukça güçlü metal-karbon bağları oluşturur ve bu nedenle NHC taşıyan katalizörler genellikle havada fosfin grubu içeren ilgili

komplekslerine kıyasla daha kararlıdır. NHC ligantları, yüksek bozunma enerjileri sayesinde immobilize katalizör sistemlerinde önemli bir yere sahiptir. (Şekil 1.23) [43].



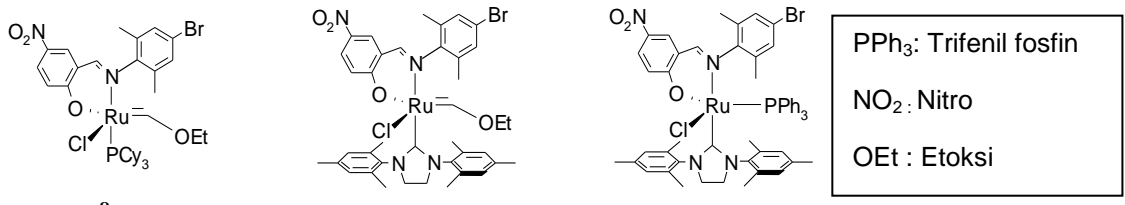
Şekil 1.23. Grubbs tipi N-Heterosiklik karben (NHC) İçeren Rutenyum Kompleksleri

NHC ligandı içeren rutenyum alkiliden bileşiklerinin aktiviteleri kompleks yapılarına çift dişli Schiff bazlarının takılmasıyla arttırılabilir [44] (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. Grubbs tipi N-Heterosiklik karben (NHC)-Schiff Bazı İçeren Rutenyum Kompleksleri

Bu çalışmalara ek olarak Schiff bazı içeren Fischer tipi rutenyum alkiliden bileşikleri, bu bileşiklerin indeniliden analoglarından yola çıkılarak vinil eter türevleri varlığında anlık olarak elde edilebilir (Şekil 1.25) [45].



Şekil 1.25. Fischer Tipi Rutenyum Alkiliden Kompleksleri

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

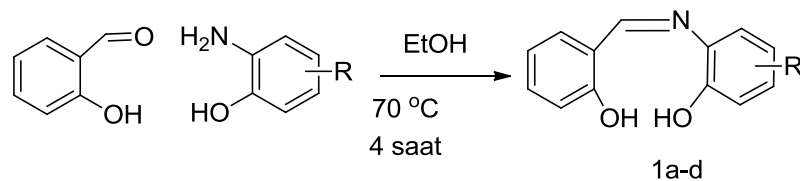
Grubbs birinci nesil katalizörü, salisilaldehit, 2-aminofenol, 2-amino-4-metilfenol, 2-amino-4-nitrofenol, 2-amino-5-nitrofenol, Cu(I)Cl, talyum(I)etoksit, dietildialilmalonat, siklookten, norbornen ve türevleri Sigma-Aldrich firmasından satın alınıp herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Tüm çözücüler (tetrahidrofuran, diklorometan, klorobenzen, etil alkol) kullanılmadan önce degaze edilmiş ve sırasıyla Na/benzofenon, P₂O₅, CaH₂ ve moleküler elek 3A° kullanılarak kurutulmuştur.

2.2. Ekipman

¹H, ¹³C ve ³¹P NMR analizleri 25 °C'de Bruker GmbH 400MHz FT-NMR cihazında yapılmıştır. Infrared analizleri, KBr peletleri kullanılarak Perkin-Elmer FT-IR cihazında yapılmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları, refraktif indeks dedektörü içeren Polymer Laboratories PL-GPC 220 cihazı kullanılarak polistiren standartlarına karşı ölçülmüştür. Elementel analiz ölçümleri, LECO-CHNS-932 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.3. Schiff Bazlarının (1a-d) Sentezi

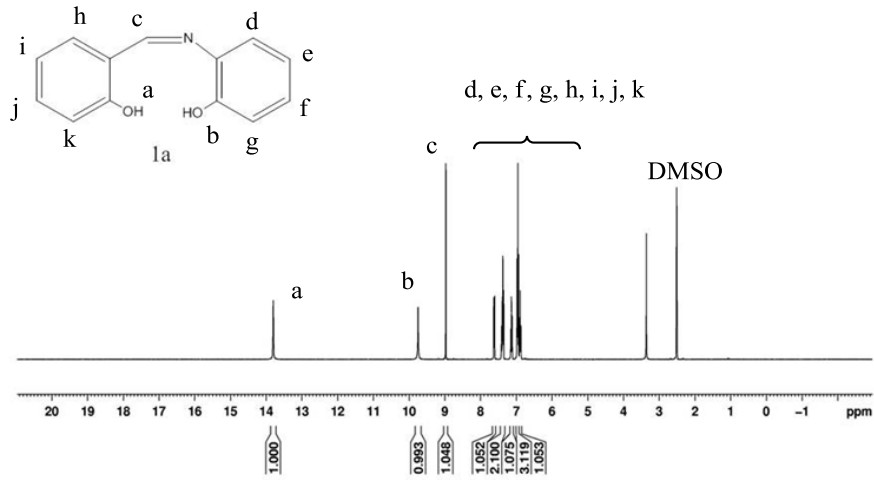
2.3.1. (Z)-2-(2- hidroksibenzilidenamino)fenol (1a) Schiff Bazının Sentezi



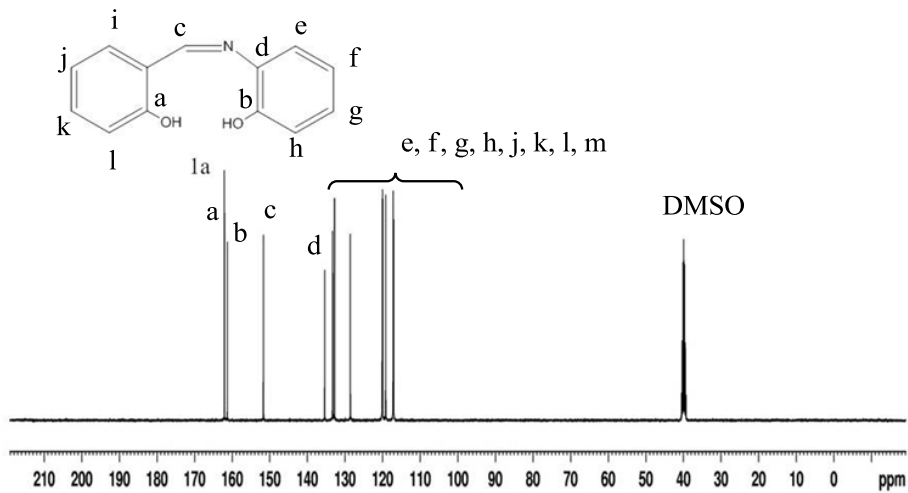
Şekil 2.1. Schiff Baz Ligantlarının (1a-d) Sentez Reaksiyonu

2-aminofenol (2 gr, 0.018 mol) ve salisilaldehit (d=1.146 g/mL, 2.15 ml, 0.02 mol), etil alkol (40 mL) içerisinde 70 °C'de 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı (Şekil 2.1). Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım bir süre oda sıcaklığında bekletilip, 0 °C'de kristallenmeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli kristaller vakum filtrasyonu

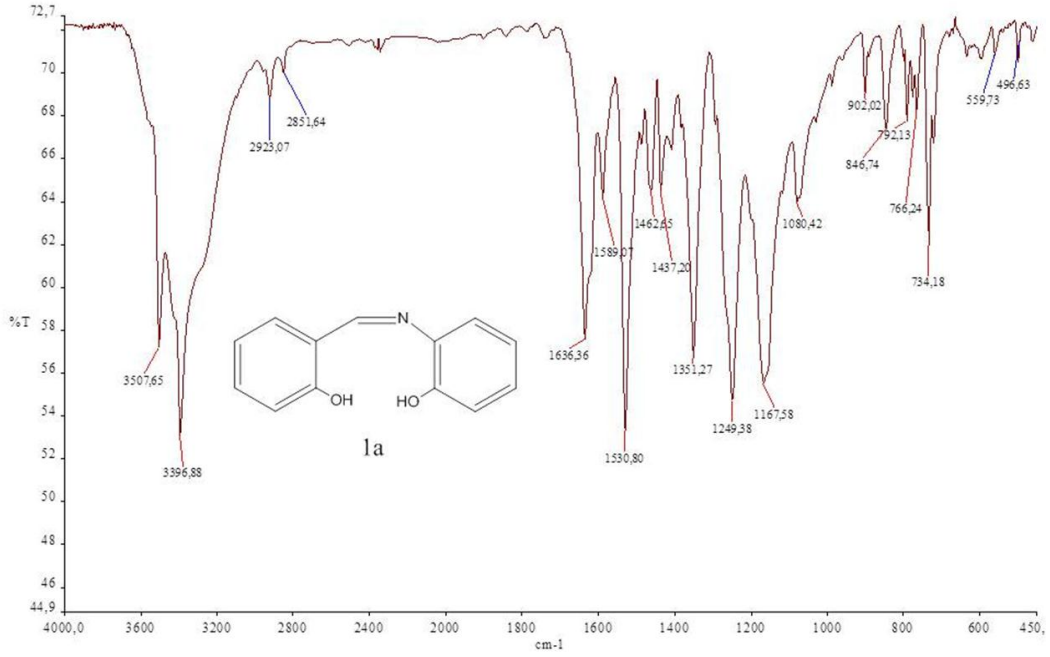
yardımıyla süzüldü ve etil alkol (5 ml) ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu [46] (Verim: 90 %). Elde edilen turuncu kristaller ^1H , ^{13}C NMR ve FT-IR teknikleriyle karakterize edildi (Şekil 2.2 - Şekil 2.4) [46]. ^1H NMR (400 MHz, DMSO): 13.80 (1H, s), 9.75 (1H,s), 8.97 (1H, s), 7.62 (d, 2H, J=7 Hz) 7.40 (q, 2H, J=7 Hz), 7.15 (t, 1H, J=8 Hz), 6.96 (t, 3H, J=8 Hz), 6.87 (t, 1H, J=7 Hz), ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO): 162.05, 161.29, 151.68, 135.40, 133.30, 132.80, 128.57, 120.10, 120.00, 119.98, 119.20, 117.20, 117.04.



Şekil 2.2. Schiff Bazı 1a'nın ^1H NMR Spektrumu



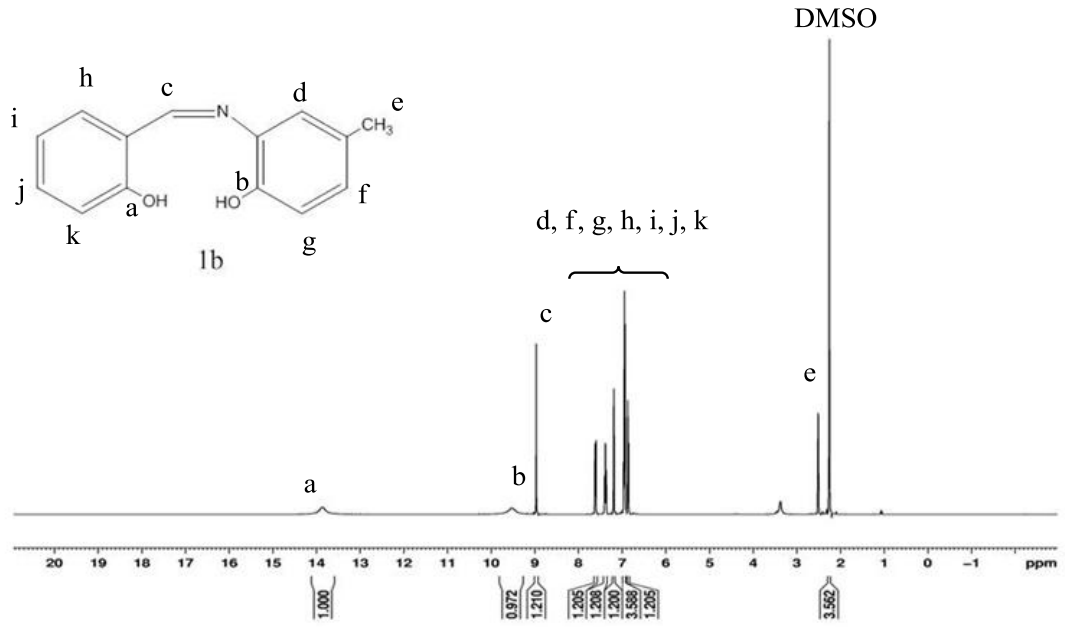
Şekil 2.3. Schiff Bazı 1a'nın ^{13}C NMR Spektrumu



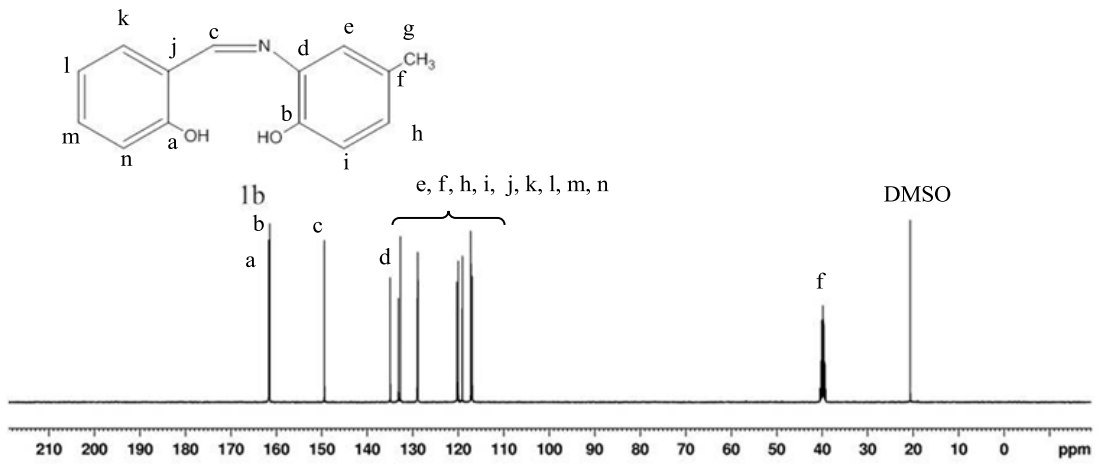
Şekil 2.4. Schiff Bazı 1a'nın FT-IR Spektrumu

2.3.2. (Z)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol (1b) Schiff Bazının Sentezi

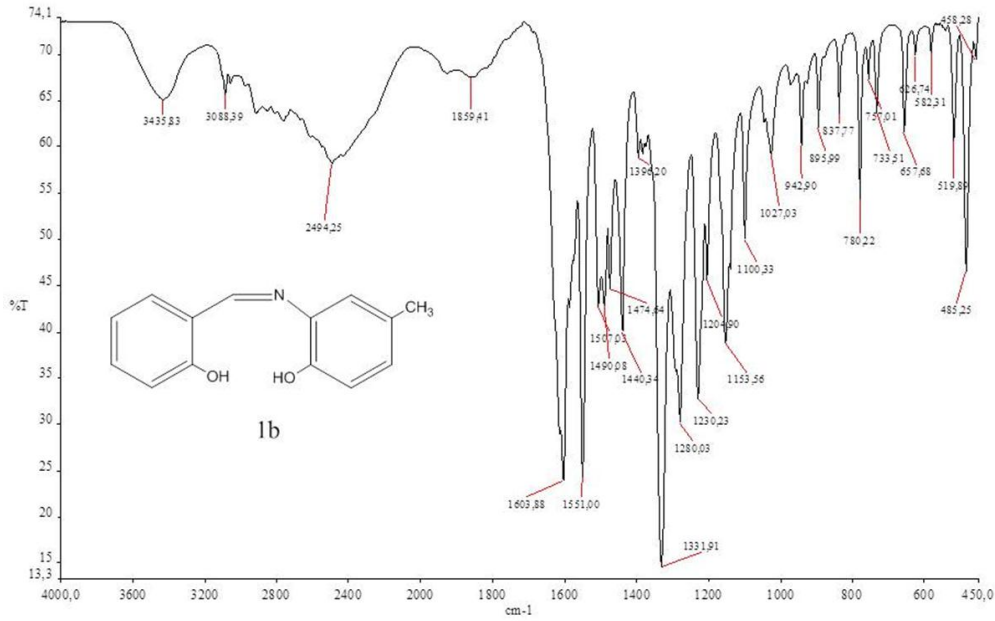
2-amino-4-metilfenol (2 g, 0.016 mol) salisilaldehit (d=1.146 g/mL, 1.90 mL, 0.018 mol) ve 2 damla formik asit, 40 mL etil alkol içerisinde 70°C' de geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı. Daha sonra oda sıcaklığında bir süre soğumaya bırakılan karışım, 0°C'de 24 saat bekletilip süzüldü. Elde edilen bordo renkli kristaller ¹H, ¹³C NMR ve FT-IR, teknikleriyle karakterize edildi (Verim: 90 %) (Şekil 2.5-Şekil 2.7). ¹H NMR (400 MHz, DMSO): 13.86 (1H, s), 9.52 (1H, s), 8.97 (1H, s), 7.62 (d, 1H, J= 7 Hz), 7.38 (t, 1H, J=8 Hz), 7.19 (s, 1H), 6.95 (t, 3H, J= 7 Hz), 6.85 (d, 1H, J= 9 Hz), 2.31 (s, 3H) ¹³C NMR (75 MHz, DMSO): 161.68, 161.47, 149.44, 134.96, 133.18, 132.75, 129.04, 128.88, 120.30, 120.02, 119.12, 117.23, 116.92, 20.63.



Şekil 2.5. Schiff Bazı 1b'nin ^1H NMR Spektrumu



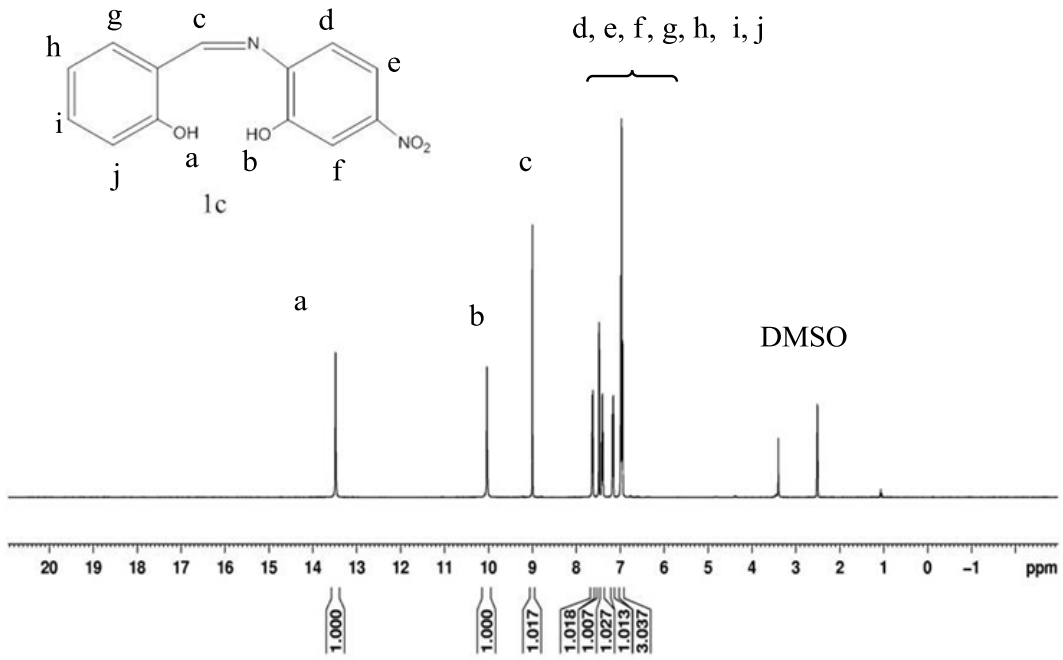
Şekil 2.6. Schiff Bazı 1b'nin ^{13}C NMR Spektrumu



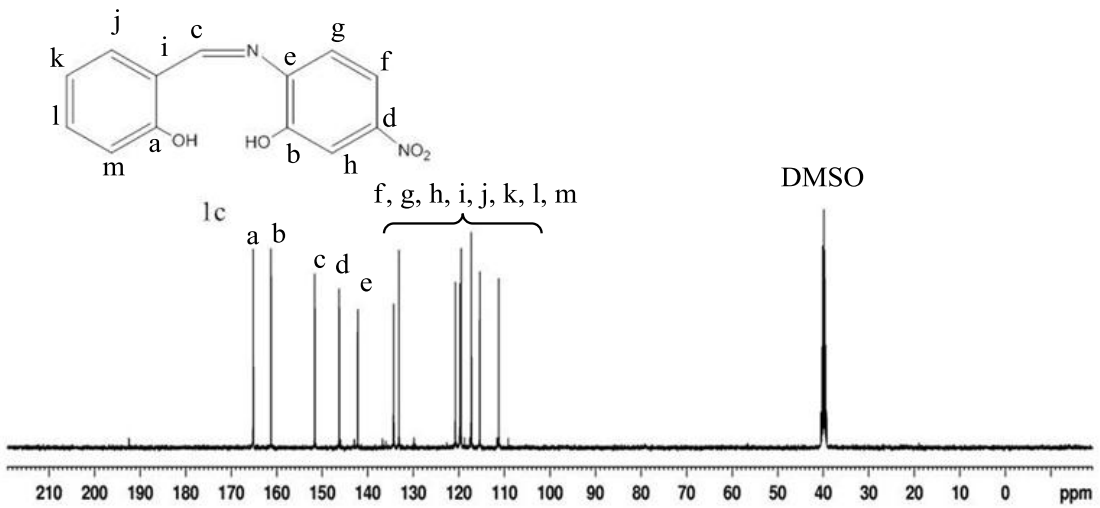
Şekil 2.7. Schiff Bazı 1b'nin FT-IR Spektrumu

2.3.3 (Z)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-5-nitrofenol (1c) Schiff Bazının Sentezi

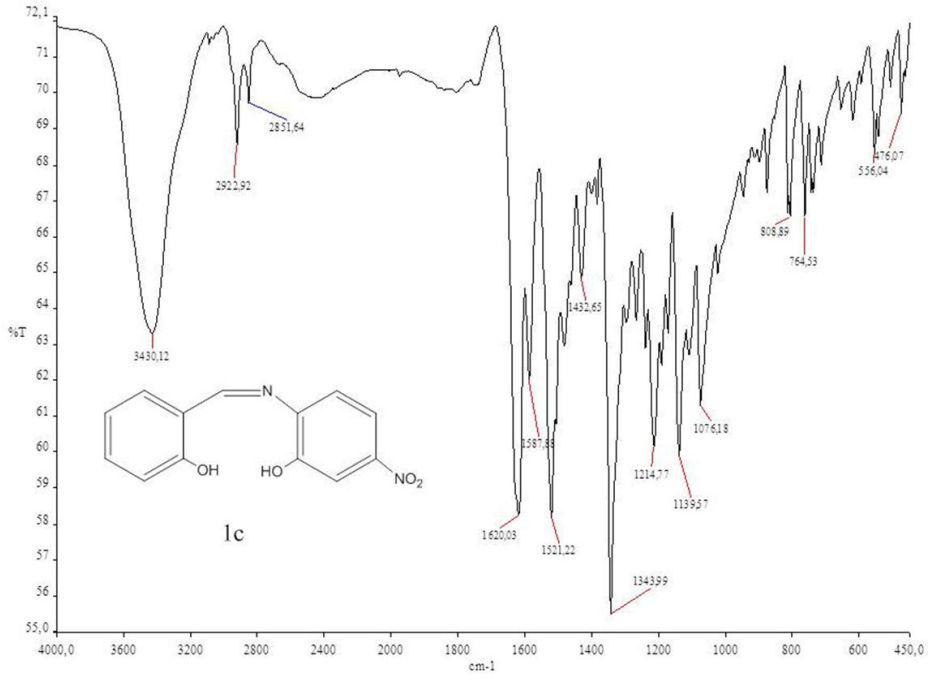
40 mL etil alkol içerisinde eklenen 2-amino-5-nitrofenol (2 g) ve salisilaldehit (1.52 mL, 1.146 g/mL) geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 24 saat 0°C'de bekletilen karışım vakum filtresi yardımıyla süzüldü ve elde edilen koyu kahverengi kristaller kurutulduktan sonra analizleri ¹H ¹³C NMR ve FTIR teknikleriyle gerçekleştirildi (Verim: 95 %) (Şekil 2.8- Şekil 2.10). ¹H NMR (400 MHz, DMSO): 13.48 (s, 1H), 10.03 (s, 1H), 8.99 (s, 1H), 7.63 (d, 1H, J= 7 Hz), 7.47 (d, 1H, J= 2 Hz), 7.41 (t, 3H, J= 8 Hz), 6.95 (t, 3H, J=9 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO): 165.15, 161.21, 151.63, 146.25, 142.93, 134.29, 133.15, 120.77, 119.85, 119.74, 117.61, 115.41, 111.23.



Şekil 2.8. Schiff Bazı 1c'nin ¹H NMR Spektrumu



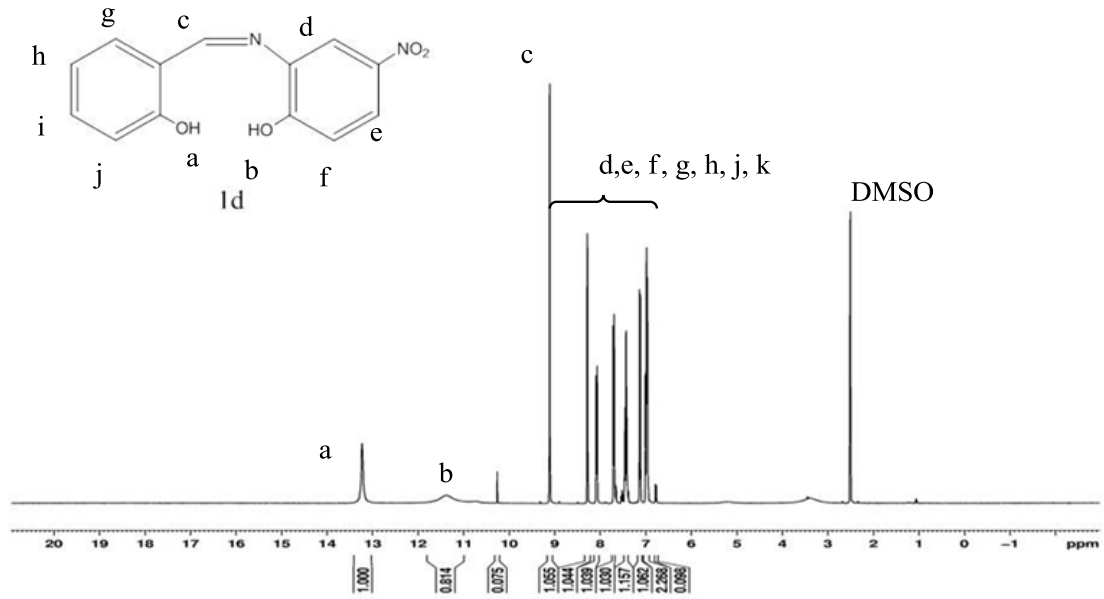
Şekil 2.9. Schiff Bazı 1c'nin ¹³C NMR Spektrumu



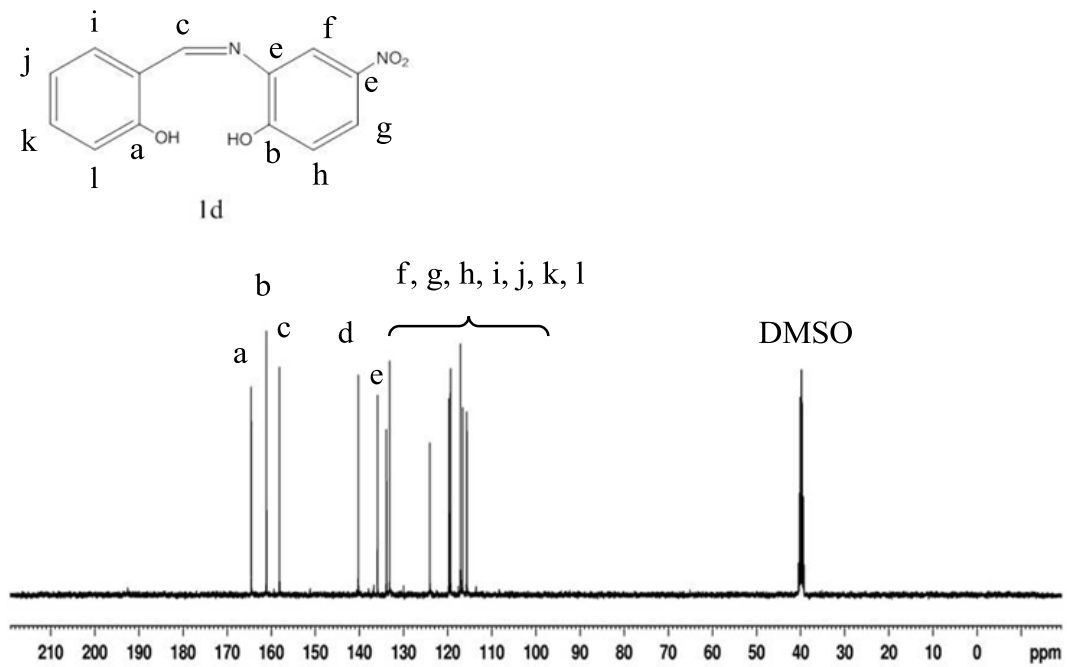
Şekil 2.10. Schiff Bazı 1c'nin FT-IR Spektrumu

2.3.4. (Z)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-nitrofenol (1d) Schiff Bazının Sentezi

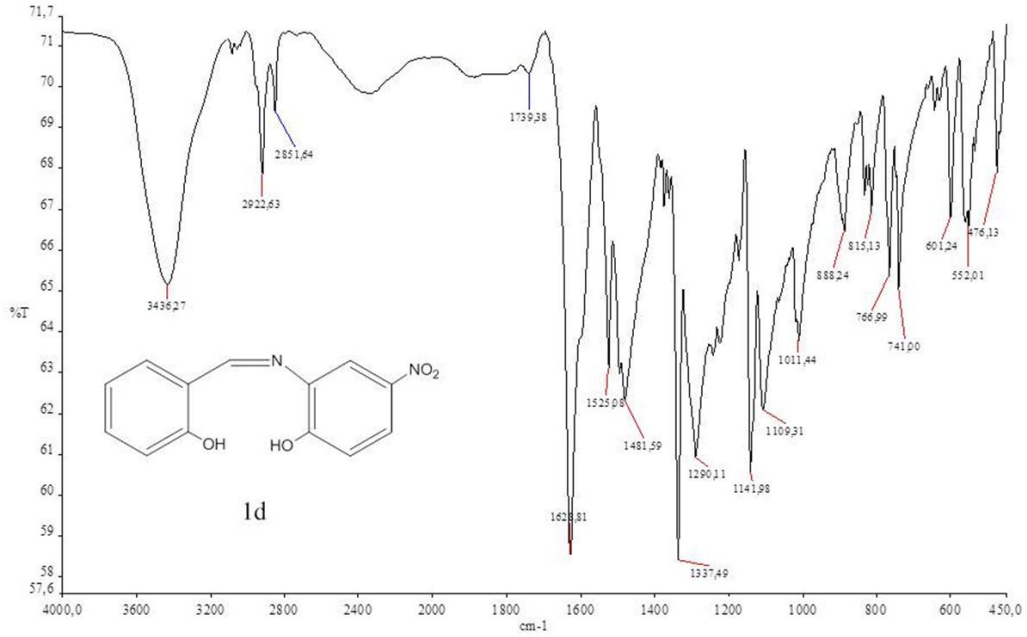
2-amino-4-nitrofenol (2 g, 0.013 mol), salisildehit (1.521 mL, 0.014 mol) etil alkol (40 mL) ile birlikte 50°C'de 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra bir süre oda sıcaklığında bekletilen karışım daha sonra 24 saat boyunca buzdolabında bekletildi ve vakum filtresi yardımıyla süzüldü. Elde edilen bordo renkli kristaller etil alkol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu ve analizleri ¹H, ¹³C NMR teknikleriyle gerçekleştirildi (Verim: 93 %) (Şekil 2.11-Şekil 2.13). ¹H NMR (400 MHz, DMSO): 13.22 (s, 1H), 11.39 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.18 (d, 1H, J=8 Hz), 7.70 (d, 1H, J=8 Hz), 7.43 (t, 1H, J=8 Hz), 7.14 (d, 1H, J=9 Hz), 6.97 (t, 2H, J=8 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO): 165.54, 161.10, 158.14, 140.29, 135.90, 133.86, 133.17, 124.04, 119.82, 119.36, 117.58, 117.13, 115.65.



Şekil 2.11. Schiff Bazı 1d'nin ¹H NMR Spektrumu



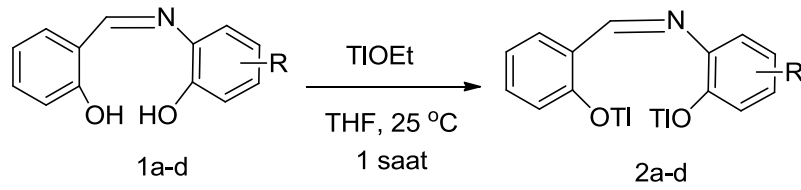
Şekil 2.12. Schiff Bazı 1d'nin ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 2.13. Schiff Bazı 1d'nin FT-IR Spektrumu

2.4. Schiff Bazlarının Talyum Tuzlarının (2a-d) Eldesi

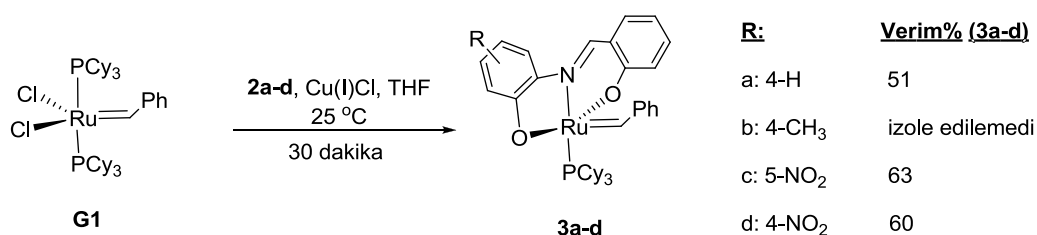
Ligantların (1a-d) 10 mL THF içindeki çözeltisine, talyum etoksit damla damla eklenerek belirgin bir çökme gözlenene kadar karıştırıldı. Reaksiyon 2 saat karıştırıldıktan sonra süzme işlemi gerçekleştirilir. Elde edilen katı, vakum etüvünde 24 saat boyunca kurumaya bırakıldı (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Schiff Bazlarının Talyum(I)etoksit ile Reaksiyonu

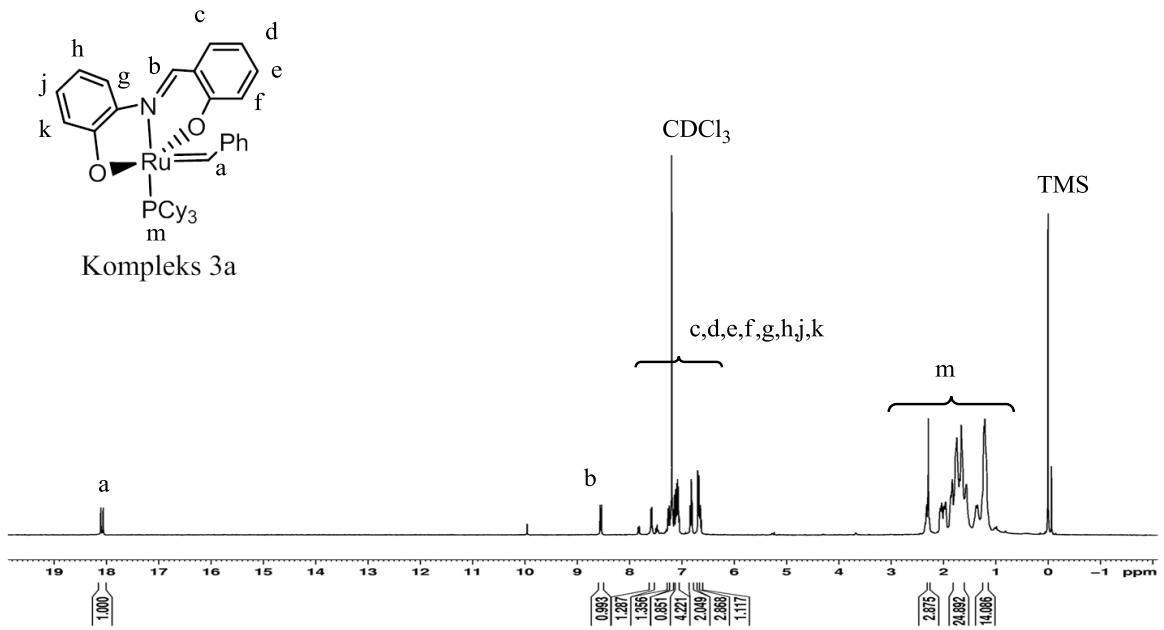
2.5. Schiff Bazı İçeren Rutenyum Komplekslerinin (3a-d) Sentezi

2.5.1. Kompleks 3a Sentezi

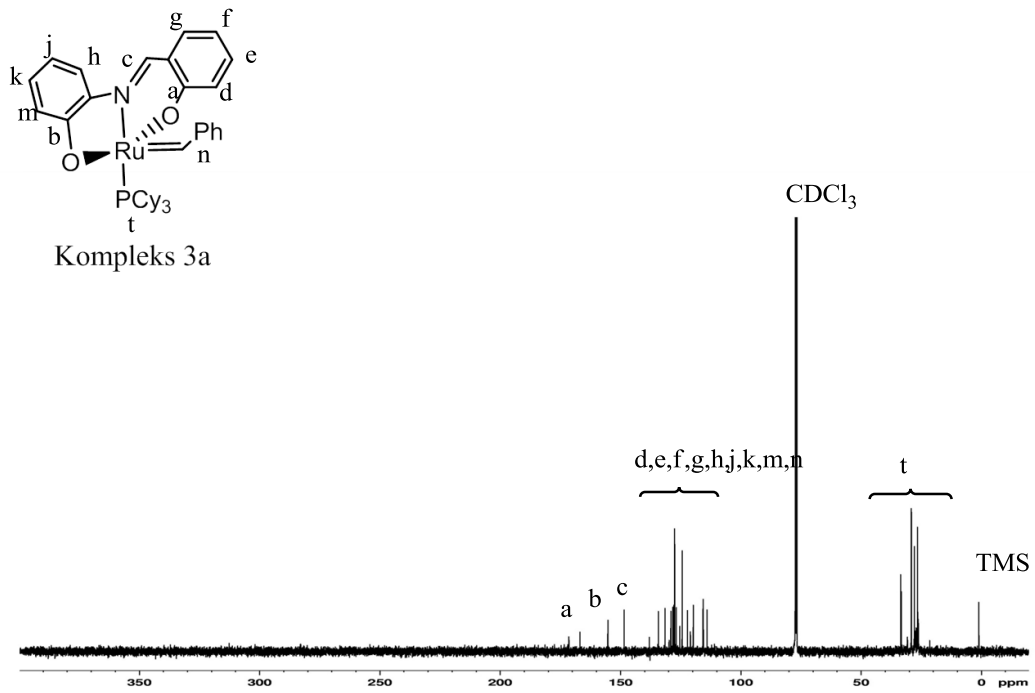


Şekil 2.15. Rutenyum Komplekslerinin Sentez Basamakları

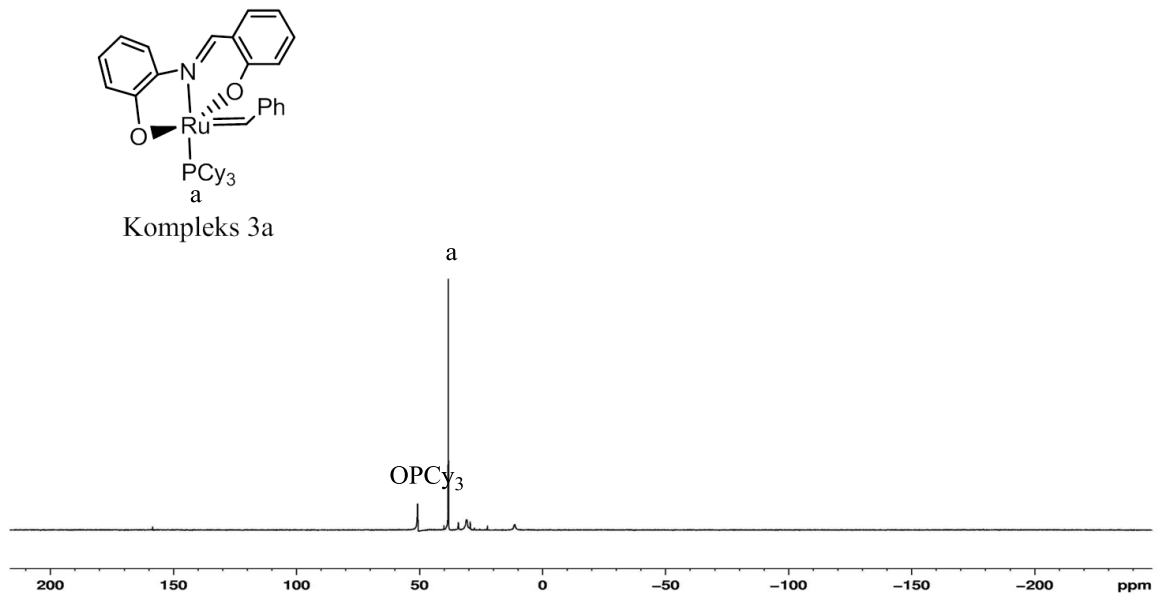
Grubbs birinci nesil katalizörü (0.20 g, 0.24 mmol), talyum tuzu **2a** (0.163 g, 0.26 mmol) ve Cu(I)Cl (0.26 mmol, 0.026 g) iki ağızlı bir balon içerisine alındı (Şekil 2.15). Reaksiyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için Schlenk sistemleri yardımıyla vakum yapıldı ve sonrasında reaksiyon ortamına azot gazı basıldı. Kurutulmuş 10 mL THF eklendi ve karışım oda sıcaklığında 20 dakika boyunca karıştırıldı. Çözücü, vakum altında uçurulduktan sonra 3-4 ml toluen eklenerek süzme işlemi gerçekleştirildi ve yüksek vakum altında çözücü miktarı yarıya indirildi ve ardından 5 mL n-pentan eklenerek kompleks çöktürüldü. Daha sonra karışım filtre edildi ve elde edilen kahverengi katı n-pentan ile yıkandı ve yüksek vakum altında kurutuldu (Verim: % 51). Elde edilen kompleks ¹H, ¹³C, ³¹P NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri ile karakterize edildi (Şekil 2.16- Şekil 2.19). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 18.10 (d, 1H, J=18 Hz), 8.55 (d, 1H, J=10 Hz), 7.57 (d, 1H, J=7 Hz), 7.24 (d, 1H, J=8 Hz), 7.19-7.05 (m, 5 H, J= 9 Hz), 6.82 (t, 2 H, 7 Hz), 6.65 (m, 3H, J=8 Hz), 1.85-1.54 (m, 20H), 1.40-1.11 (m, 10 H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 171.5, 166.90, 155.5, 148.5, 138, 134.2, 131.6, 129.0, 128.2, 127.85, 127.70, 126.90, 125.20, 124.30, 122.10, 120.90, 119.0, 115.90, 115.81, 114.00, 33.40, 33.20, 29.10, 29.12, 27.90, 27.85, 26.90, 26.80, 26.50, 26.30, 26.10. ³¹P NMR (CDCl₃, 161 MHz): 40.15 ppm. Elementel Analiz: Deneysel (Hesaplanan), C, 66.99 (66.84); N, 2.09 (2.05); H, 7.20 (7.09).



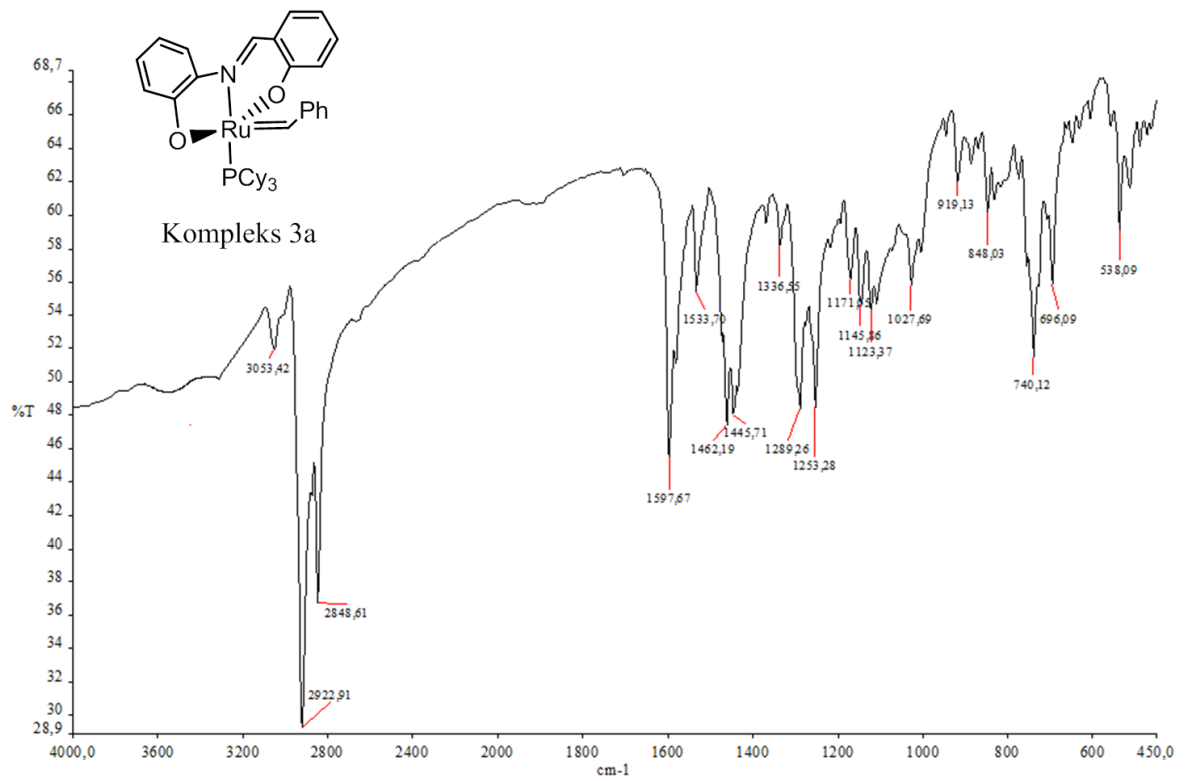
Şekil 2.16. Kompleks 3a'nın ¹H NMR Spektrumu



Şekil 2.17. Kompleks 3a'nın ¹³C NMR Spektrumu



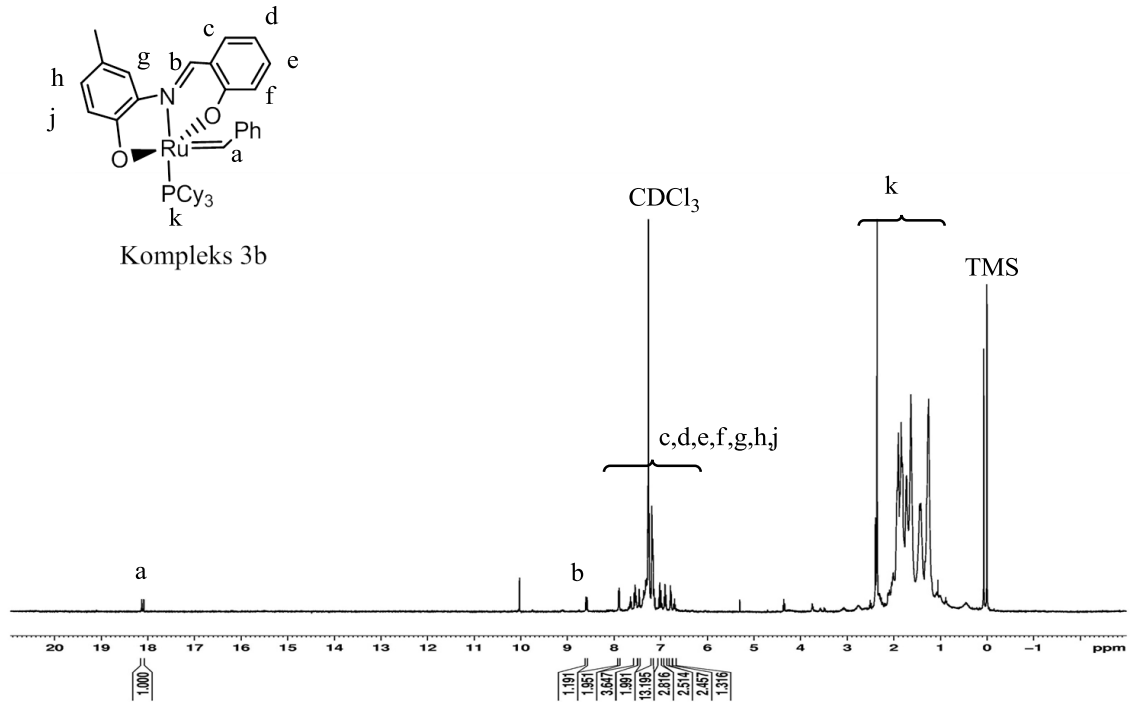
Şekil 2.18. Kompleks 3a'nın ³¹P NMR Spektrumu



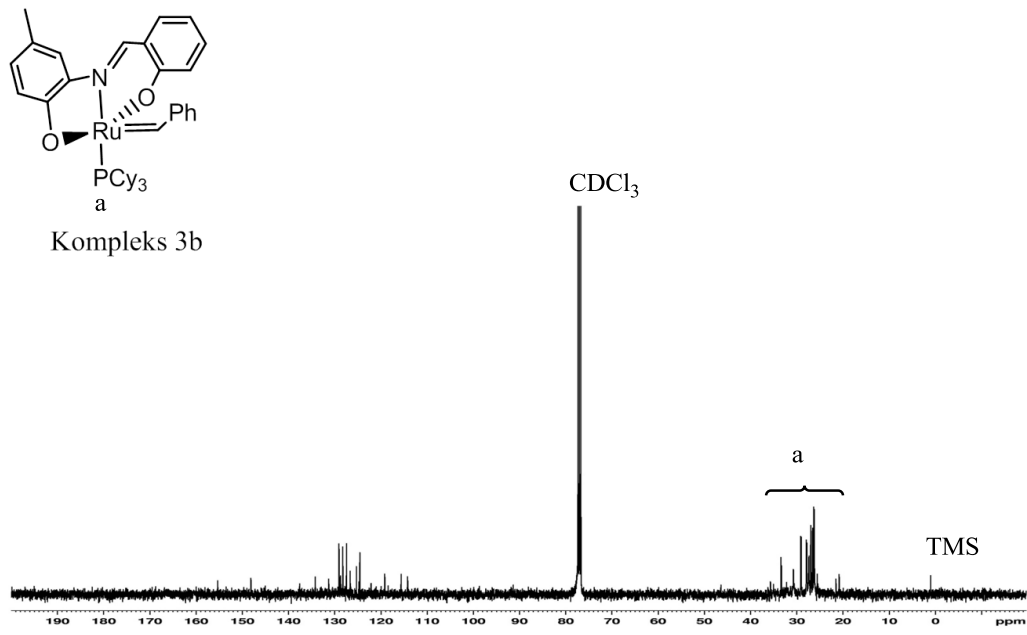
Şekil 2.19. Kompleks 3a'nın FT-IR Spektrumu

2.5.2. Kompleks 3b Sentezi

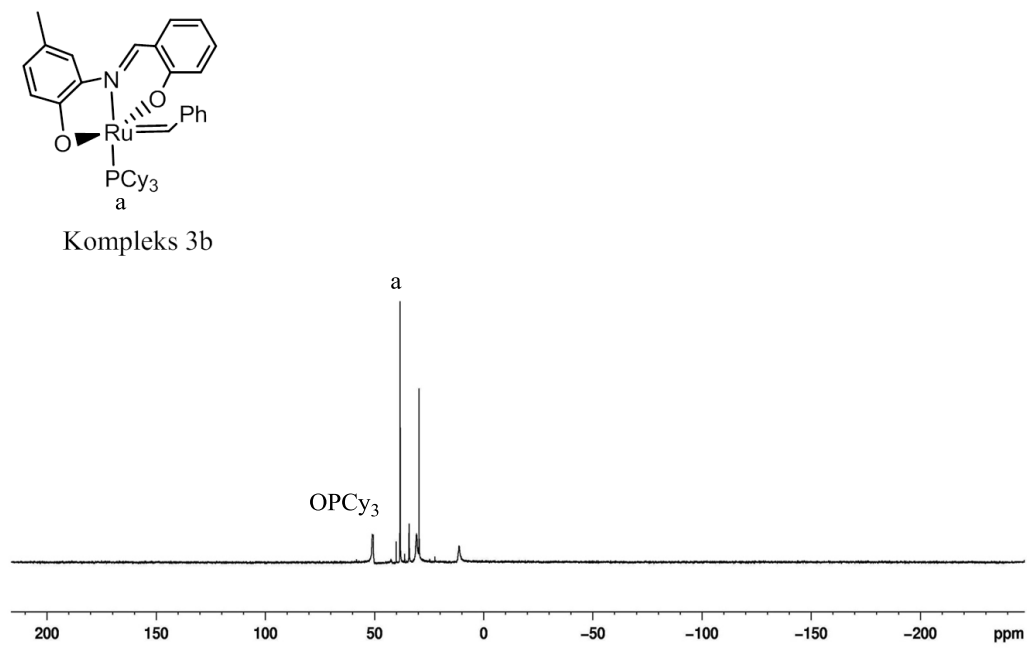
Grubbs birinci nesil katalizörü (0.20 g, 0.24 mmol), talyum tuzu (**2b**) (0.17 g, 0.27 mmol) ve CuCl (0.26 mmol, 0.026 g) iki ağızlı bir balona alındı. Reaksiyon ortamından havayı uzaklaştırmak için Schlenk sistemleri yardımıyla vakum yapıldı ve daha sonra ortamdaki sürekli azot gazı geçirildi. Kurutulmuş 10 mL THF ortama eklenerek karışım oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırıldı. Dönüşüm reaksiyon ortamından çekilen örneğin ^1H NMR analizleriyle takip edildi. Alkiliden proton piki 18.11 ppm (d, 1H, $J=18$ Hz) ve imin proton piki 8.60 ppm (d, 1H, $J=10$ Hz) de görülmüştür fakat elde edilen ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılmayan katının ^{31}P NMR analizinde yan ürün miktarının fazla olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.22). Bu nedenle elde edilen bu kompleks ile hiçbir katalitik çalışma yapılmamıştır. Kompleks 3b'e ait ^1H ve ^{13}C -NMR analiz sonuçları Şekil 2.20 ve 2.21'de verilmiştir.



Şekil 2.20. Kompleks 3b'nin ^1H NMR Spektrumu



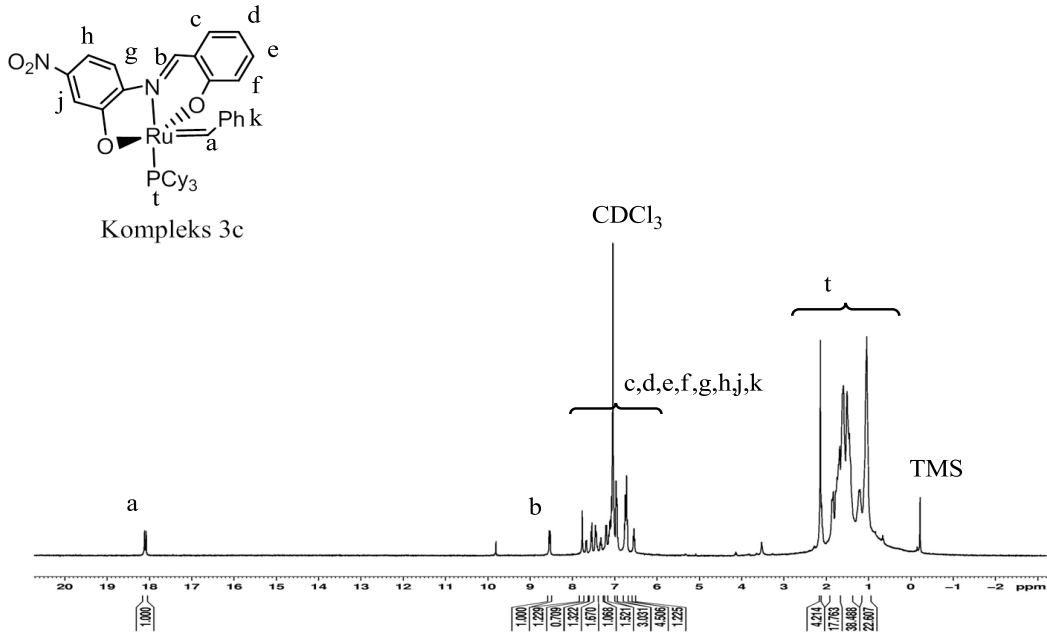
Şekil 2.21. Kompleks 3b'nin ^{13}C NMR Spektrumu



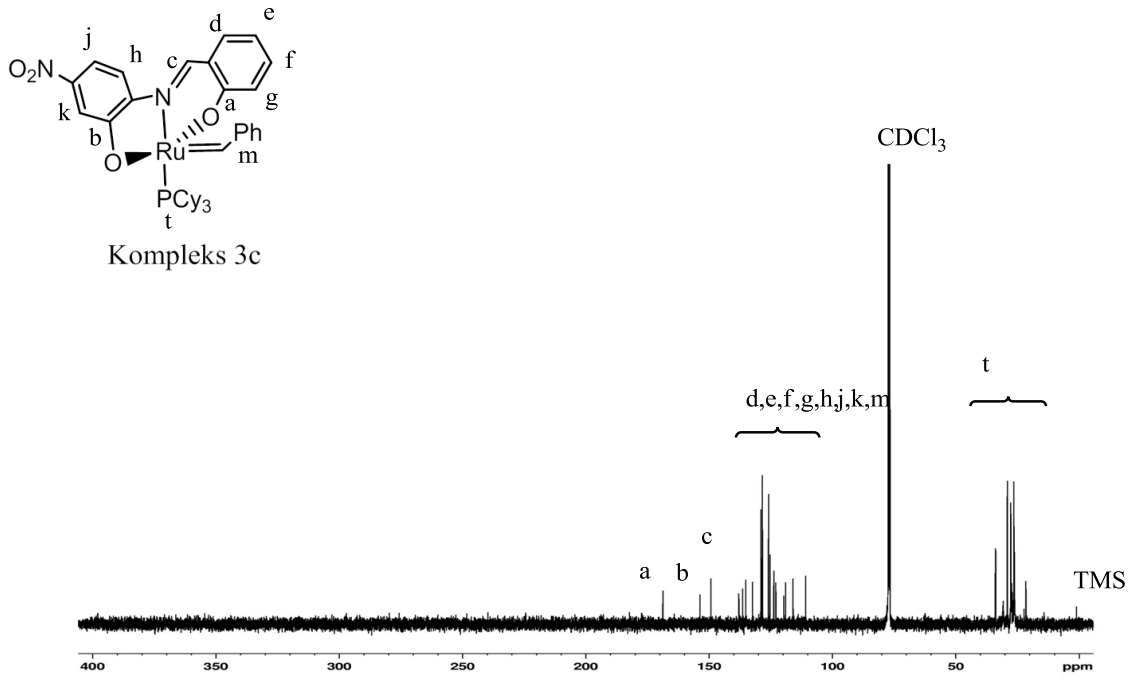
Şekil 2.22. Kompleks 3b'nin ^{31}P NMR Spektrumu

2.5.3. Kompleks 3c Sentezi

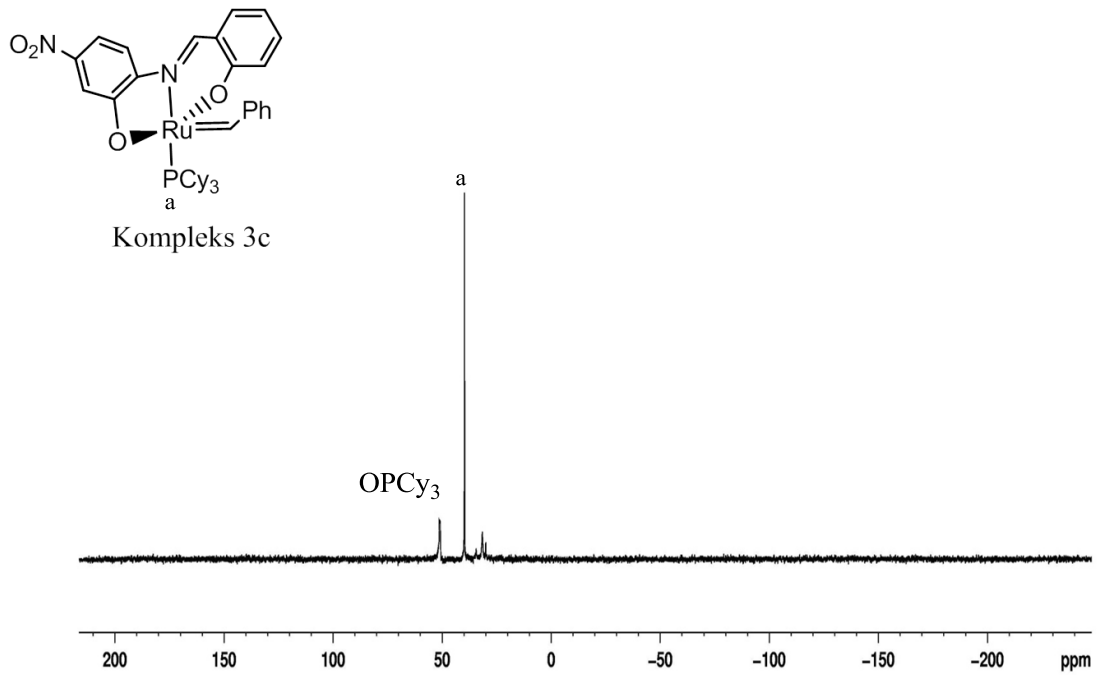
Grubbs birinci nesil katalizörü (0.2 gr, 0.24 mmol), talyum tuzu (**2c**) (0.18 gr, 0.27 mmol) ve CuCl (0.024 gr) iki ağızlı bir balona alındı. Ortamdaki hava Schlenk sistemi yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra ortamdaki sürekli azot gazı geçirildi. Reaksiyon ortamına kurutulmuş THF eklenerek 70 dakika karıştırıldı. Çözücü vakum altında uçurulduktan sonra 3-4 ml toluen eklenerek süzme işlemi gerçekleştirildi ve yüksek vakum altında çözücü miktarı yarıya indirildi ve ardından 5 mL n-pentan eklenerek kompleks çöktürüldü. Daha sonra karışım filtre edilir ve elde edilen kahverengi katı n-pentan ile yıkanır ve yüksek vakum altında kurutuldu (Verim: 63 %). Elde edilen kompleks ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, FT-IR ve elementel analiz metotlarıyla karakterize edildi (Şekil 2.23-Şekil 2.26). ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 18.10 (d, 1H, J= 14 Hz), 8.54 (d, 1H, 9 Hz), 7.76 (s, 1H), 7.66 (d, 1H, J= 8 Hz), 7.55 (d, 1H, J= 8 Hz) 7.43 (d, 1H, J=8 Hz), 6.74 (m, 4H), 6.56 (t, 1H, 7 Hz), 2.33-0.90 (m, PCy_3 +n-pentan). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 171.32, 168.75, 153.72, 149.30, 137.91, 136.42, 135.18, 129.05, 128.64, 128.40, 128.25, 125.95, 125.31, 123.81, 122.92, 119.70, 119.02, 115.99, 110.89, 33.96, 33.77, 29.13, 29.04, 27.74, 27.63, 27.34, 27.00, 26.40, 26.35, 26.15, 22.37, 21.49. ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 161 MHz): 40.26. Elementel Analiz: Deneysel (Hesaplanan), C, 66.99 (66.84); N, 2.09 (2.05); H, 7.20 (7.09).C, 62.83 (62.71); N, 3.88 (3.85); H, 6.62 (6.51).



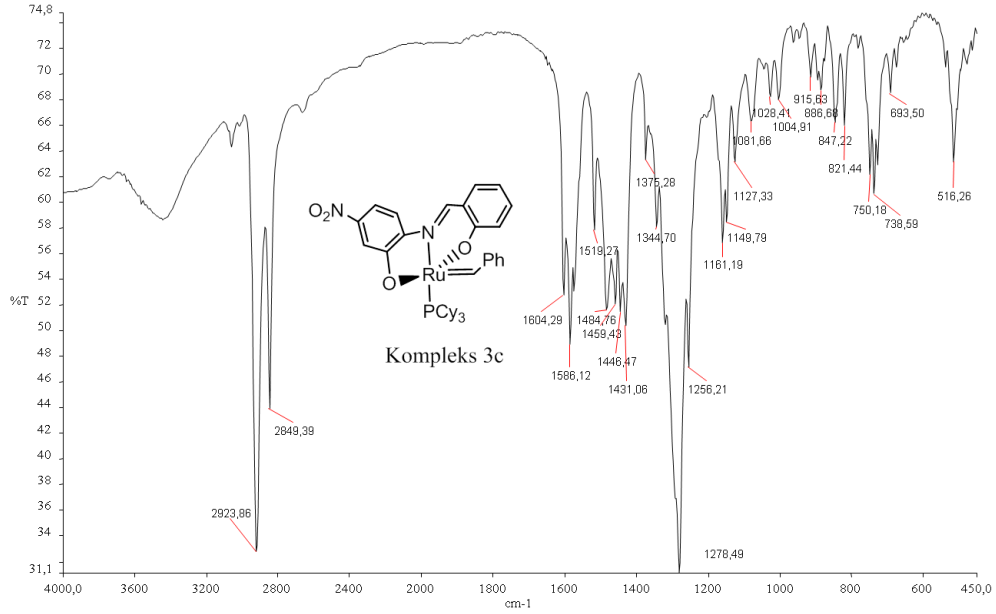
Şekil 2.23. Kompleks 3c'nin ^1H NMR Spektrumu



Şekil 2.24. Kompleks 3c'nin ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 2.25. Kompleks 3c'nin ^{31}P NMR spektrumu

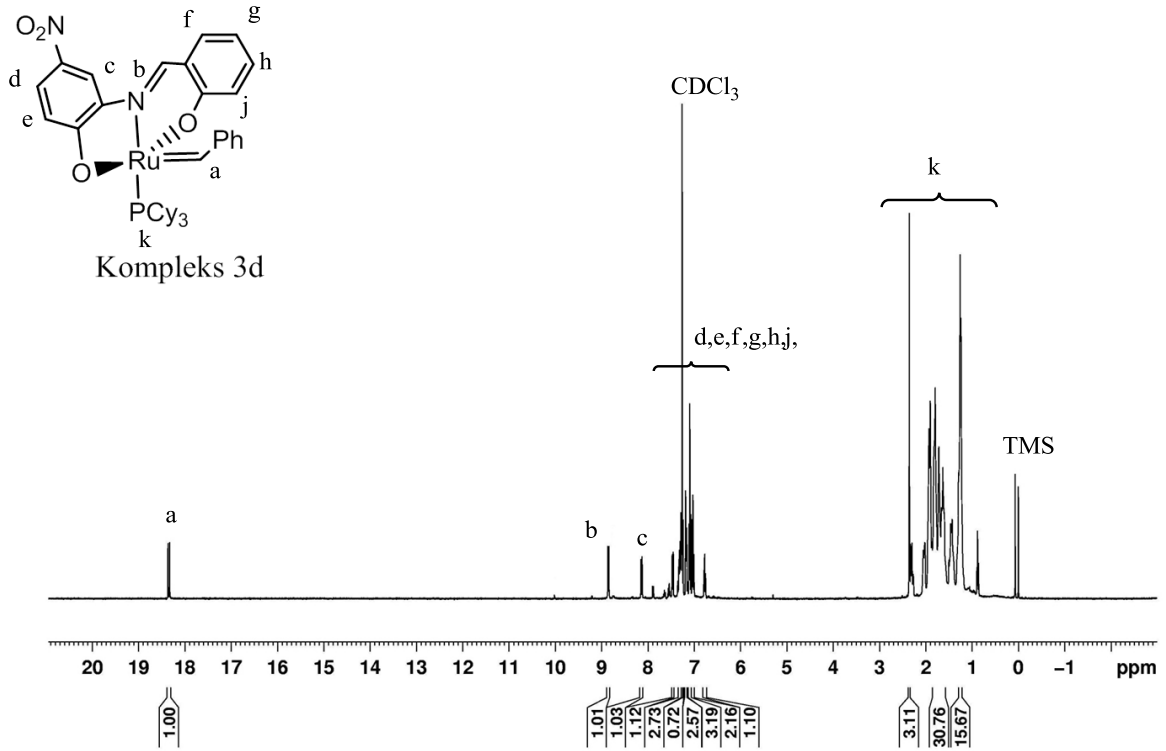


Şekil 2.26. Kompleks 3c'nin FT-IR Spektrumu

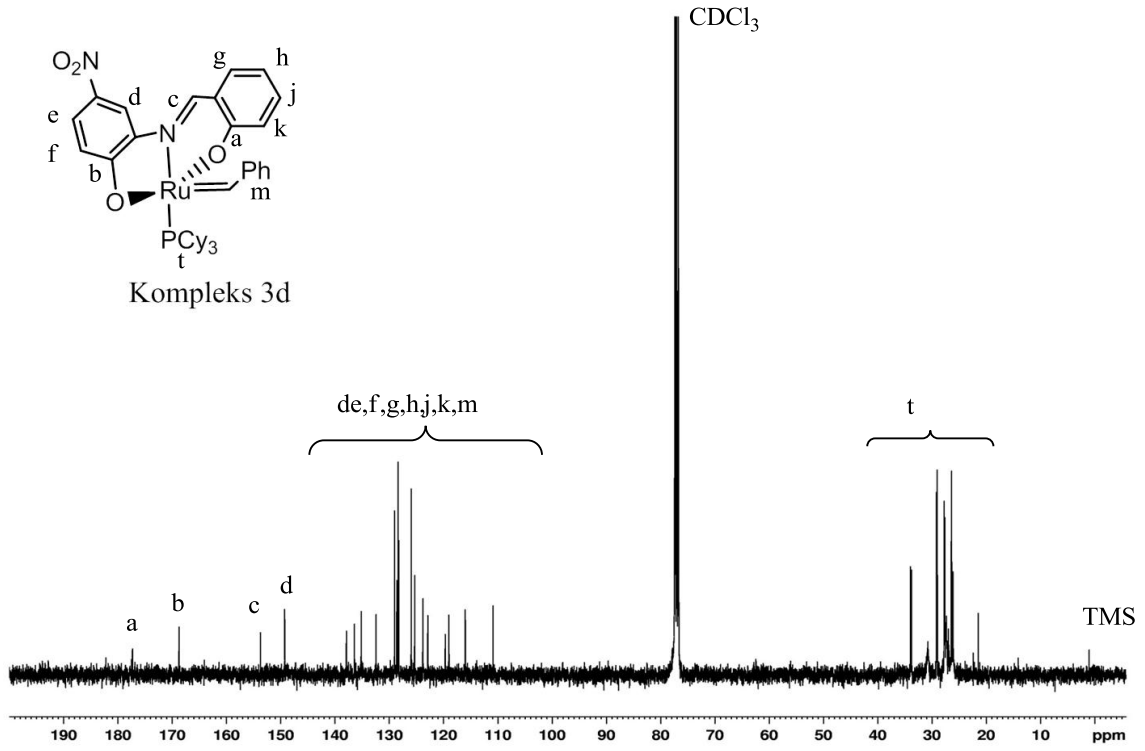
2.5.4. Kompleks 3d Sentezi

Grubbs birinci nesil katalizörü (0.2 gr, 0.24 mmol), talyum tuzu (**2d**) (0.18 gr, 0.27 mmol) ve CuCl (0.024 gr) iki ağızlı bir balona alındı. Ortamdaki hava Schlenk sistemleri yardımıyla vakum yapılarak uzaklaştırıldı ve ortamdaki sürekli azot gazı geçirildi. Reaksiyon ortamına kurutulmuş THF eklenerek 70 dakika karıştırıldı. Çözücü vakum altında uçurulduktan sonra 3-4 ml toluen eklenerek süzme işlemi gerçekleştirildi ve yüksek vakum altında çözücü miktarı yarıya indirildi ve ardından 5 mL n-pentan eklenerek kompleks çöktürüldü. Daha sonra karışım filtre edilip, elde edilen katı n-pentan ile yıkanır ve yüksek vakum altında kurutuldu (Verim: % 60). Elde edilen kompleks ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, FT-IR ve elementel analiz metotlarıyla karakterize edildi (Şekil 2.27-Şekil 2.30). ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 18.36 (d, 1H, J=13 Hz), 8.86 (d, 1H, J=9 Hz), 8.12 (d, 1H, J=9 Hz), 7.46 (d, 1H, J=8 Hz), 7.17 (d, 2H, J=8 Hz), 7.10-7.00 (m, 5 H), 6.76 (t, 1H, J=7 Hz), 2.40 (s, 3H), 2.20- 1.10(m, PCy_3 + n-pentane). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 177.32, 168.75, 153.72, 149.30, 137.91, 136.42, 135.18, 129.05, 128.64, 128.40, 128.25, 125.95, 125.31, 123.81, 122.92, 119,70, 119.02, 115.99, 110.89, 33.96, 33.77, 29.13, 29.04, 27.74, 27.63, 27.34, 27.00, 26.40, 26.35, 26.15, 22.37, 21.49. ^{31}P -NMR

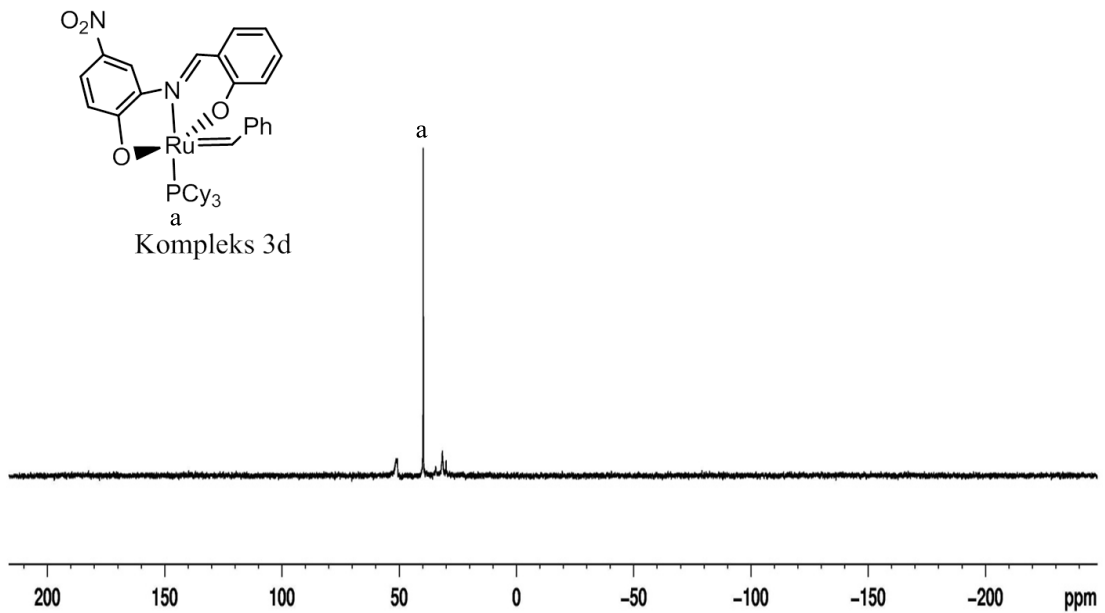
(CDCl₃, 161 MHz): 40.10. Elementel Analiz: Deneysel (Hesaplanan), C, 62.80 (62.72); N, 3.90 (3.85); H, 6.47 (6.50).



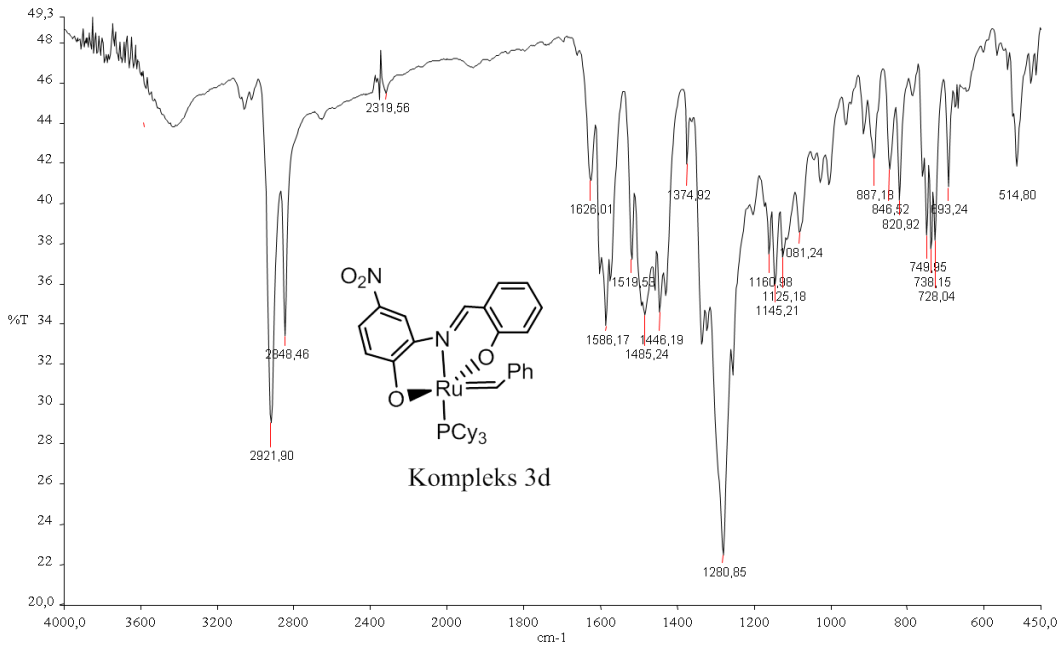
Şekil 2.27. Kompleks 3d'nin ¹H NMR Spektrumu



Şekil 2.28. Kompleks 3d'nin ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 2.29. Kompleks 3d'nin ³¹P NMR spektrumu



Şekil 2.30. Kompleks 3d'nin FT-IR Spektrumu

2.6. Katalitik Çalışmalar

2.6.1. Halka Kapanma Metatezi (RCM)

Bir reaktör içerisine 3a, 3b veya 3d kompleksi (0.034 mmol), dietildiallilmalonat (0.69 mmol) ve 2 ml diklorometan alındı ve azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaktörün sıcaklığı 40 °C'ye çıkarıldı ve 1M HCl (0.068 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon ¹H NMR ve GC-MS (n-nonane iç standardı varlığında) analizleri ile takip edildi.

2.6.2. Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

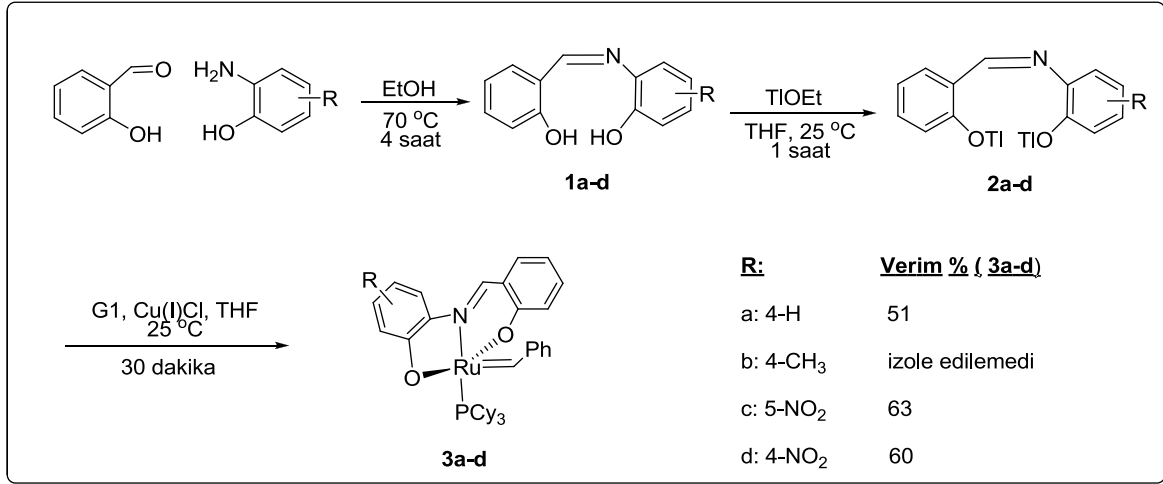
Bir reaktör içerisine 3a, 3b veya 3d kompleksi (0.034 mmol), siklookten (17 mmol) veya norbornen türevleri (17 mmol) ve 5 ml klorobenzen alındı ve azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaktörün sıcaklığı 70 °C'ye çıkarıldı ve 1 M HCl (0.068 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra aktif türlerin deaktive edilmesi için etil vinil eter (1.36 mmol) eklendi ve karışım oda sıcaklığında yarım saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı soğuk metanol üzerine yavaşça dökülerek polimer çöktürüldü.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma sonucunda aktivitesi kontrol edilebilir metatez katalizör sistemleri elde edilmiştir. Bu amaçla Schiff bazı ligantları (**1a-d**), salisilaldehitin 2-aminofenol türevleri ile kondenzasyon reaksiyonları sonucu, talyum tuzları (**2a-d**) ise bu ligantların (**1a-d**), THF çözeltisi içerisinde talyum(I) etoksit ilave edilmesiyle elde edilmiştir. Sentezlenen talyum tuzları (**2a-d**) Cu(I)Cl varlığında Grubbs birinci nesil kompleksi ile THF içerisinde oda sıcaklığında reaksiyona sokulmuştur (Şekil 3.1). Reaksiyon sonucu oluşan **3a**, **3c** ve **3d** kompleksleri izole edilmiş ve ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, FT-IR ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. **3b** kompleksinin ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarında safsızlıklar tespit edilmiş ve kompleks kolon kromatografisi ile saflaştırılamamıştır. Bu nedenle **3b** kompleksi katalitik testlerde kullanılmamıştır.

Şelatlaşan üç dişli Schiff baz ligantları kolaylıkla sentezlenebilmekte ve ligant üzerindeki substituentlerin değiştirilmesi ile komplekste, liganttan kaynaklanan sterik ve elektronik etkiler kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Bu Schiff bazlarından **1a** literatüre uygun şekilde sentezlenirken [46], **1b**, **1c** ve **1d** yapıları literatüre kazandırılmıştır. Üç dişli Schiff bazları ile oluşturulan rutenyum alkiliden kompleksleri “geciktirmeli (latent)” katalizör sistemlerinin yeni bir örneğidir. Bu çalışmada kullanılan “geciktirmeli” katalizör sistemleri reaksiyon ortamına asit ilavesi ile aktif hale gelmektedir. Literatürdeki aktifliği geciktirilebilir diğer katalitik sistemlerle kıyaslandığında bu yöntem, oldukça pratik ve ekonomiktir [21,47].

16 elektron içeren rutenyum metatez katalizör sistemlerinde 14 elektron içeren metatez aktif ara ürün, yapıdan bir ligantın ayrılmasıyla oluşmaktadır. Literatürde iki dişli Schiff bazı içeren rutenyum alkiliden komplekslerinde bu 14 elektronlu ara ürün, imin grubunun yapıdan ayrılmasıyla oluşmaktadır. İmin grubunun dekoordinasyonu genellikle termal olarak sağlanmaktadır [21,44].



Şekil 3.1. 1a-d, 2a-d ve 3a-d Sentez Basamakları

Bu çalışmada üç dişli (O-N-O) Schiff baz ligantlarının kullanımı ile imin grubu metal merkezine olabildiğince yakın tutulmaya çalışılmıştır. İmin grubunun rutenyum merkezine yakın tutulması ile yüksek sıcaklıklarda 14 elektronlu metatez aktif ara ürünün oluşumu engellenmiştir. Bu yaklaşım ile metal merkezine olefin bağlanma hızının düşürüleceği öngörülmüştür. Bu yaklaşımın bir sonucu olarak katalizör:monomer karışımı oda sıcaklığında ve hatta yüksek sıcaklıklarda da herhangi bir polimerleşme belirtisi olmadan saklanabilmiştir. Üstelik katalitik aktifliğin “geciktirilebilir” olması ile katalitik aktivite istenildiği gibi kontrol edilebilmiştir.

3.1. Üç Dişli Schiff Baz Ligantı İçeren Rutenyum Alkiliden Komplekslerinin Sentezi

Üç dişli Schiff bazları (1a-d) salisilaldehitin 2-aminofenol türevleri ile kondenzasyonu sonucunda yüksek verimlerde elde edilmiştir (>90%). Elde edilen ligantların yapıları ¹H, ¹³C NMR ve FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. Talyum tuzları (2a-d) ligantların THF içerisindeki çözeltisine talyum(I) etoksit ilave edilmesiyle elde edilmiştir. Bu tuzlar, kompleks yapımında saflaştırılmadan kullanılmıştır. Literatürde iki dişli Schiff bazlarıyla yapılan çalışmalara benzer şekilde, üç dişli Schiff bazları ile yapılan çalışmalarda talyum tuzlarının Grubbs birinci nesil katalizöründeki iki anyonik klor ve bir nötral fosfin ligantiyla eş zamanlı substitüsyon yapacağı ön görülmüştür [46,48]. Bu amaçla, Grubbs birinci nesil

katalizörü (G1) THF içerisinde bulunan 1.1 mol eşdeğerindeki talyum tuzu **2a** ile azot atmosferi altında reaksiyona sokulmuştur.

Reaksiyon ^1H NMR ile, Grubbs birinci nesil katalizörü ve reaksiyon sonucu oluşan **3a** kompleksinin benziliden proton sinyallerinin integrasyon değerlerinin karşılaştırılmasıyla takip edilmiştir. Grubbs birinci nesil katalizöründeki benziliden proton piki 20.00 ppm (s, 1H) de çıkarken; kompleks 3a'daki benziliden proton piki 18.10 ppm (d, 1H, J=18Hz) de çıkmıştır. 10 dakika sonra reaksiyon ortamından alınan örnekte, 18.10 ppm'deki pikin şiddeti azalmıştır. Bu da beklenen ürüne tam dönüşüm olmadan 3a katalizörünün dekompoze olduğunu ve fosfin ligantının nötral imin gruplarıyla tam olarak yer değiştirmedini göstermektedir. Bu nedenle, reaksiyonun etkinliğini artırmak için ortama fosfin süpürücü olarak bilinen, CuCl ilave edilmiştir. Bir reaktöre Grubbs birinci nesil katalizörü, 1.1 eşdeğerinde **2a** talyum tuzu, 1.1 eşdeğerinde CuCl ve çözücü olarak THF, azot atmosferi altında eklenmiş ve oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Mor renkli çözelti bir süre sonra koyulaşmış ve daha sonra çözeltinin rengi koyu kahverengiye dönmüştür. Beklenen ürüne tam dönüşümün 20 dakika sonra gerçekleştiği ^1H NMR analizlerinde görülmüştür (Şekil 2.16). 3a kompleksi kahverengi bir katı olarak izole edildikten sonra, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. 3a kompleksinin ^1H NMR spektrumunda 18.10 ppm (d, 1H, J=18Hz) bölgesinde çıkan dublet pik, alkiliden grubunun varlığını göstermiştir. 1a ligantındaki imin ve benziloksit gruplarının rutenyum merkezine koordine olduğu FT-IR analizleriyle belirlenmiştir. 1a ligantında 1636 cm^{-1} 'de (Şekil 2.4) gözlemlenen imin grubuna ait C=N titreşiminin kompleks 3a spekturumunda (Şekil 2.19) 1597 cm^{-1} bölgesine kayması imin grubunun metal merkezine koordinasyonuna işaret etmektedir. Ayrıca imin grubu üzerindeki azot atomunun metal merkezine koordinasyonu ile, serbest ligant 1a'nın ^1H NMR spektrumunda 8.97 ppm'de beliren HC=N proton sinyalinin (Şekil 2.2) kompleks yapısında 8.55 ppm' e kaydığı gözlenmiştir (Şekil 2.16). Bu durum imin grubunun rutenyum merkezine koordine olduğunu göstermektedir. İzole edilen 3a kompleksinin katı fazda ve azot atmosferi altında -24 °C' de herhangi bir dekompozisyon olmadan iki hafta saklanabildiği görülmüştür. 3a bileşiği oda koşullarında çok kararlı değildir ve oda sıcaklığında

azot atmosferi altında hem katı fazda hem de çözelti (THF) fazında en fazla 7 gün muhafaza edilebilmiştir.

Katalizörün kararlılığı ve aktivitesi üzerinde substituent etkisini incelemek amacıyla elektron verici metil grupları içeren **2b** ligant öncüsü, kompleks oluşum reaksiyonlarında kullanılmıştır. Grubbs birinci nesil katalizörü (G1), 1.1 mol eşdeğerinde talyum tuzu **2b**, 1.1 mol eşdeğerinde CuCl, THF içerisinde azot atmosferi altında reaksiyona sokulmuştur. **2b** kullanılarak yapılan sentezde, reaksiyon ortamından alınan örneğin ¹H NMR spektrumunda benziliden proton piki 18.11 ppm (d, 1H, J=18Hz)' de, imin proton sinyali 8.60 ppm (d, 1H, J=10 Hz)' de çıkmıştır (Şekil 2.20). Reaksiyon karışımının ¹H NMR analizlerinde istenilen ürüne olan dönüşümün büyük oranda sağlandığı gözlemlenirken, ³¹P NMR analizlerinde **3b** kompleksine ait fosfin sinyalinin (39.60 ppm) yanı sıra, alkiliden türevi olmayan, istenmeyen yan ürünlerine ait sinyallerin olduğu görülmüştür (Şekil 2.22). Tüm denemelere rağmen **3b** kompleksi saf olarak elde edilememiştir. **3b** kompleksi hem katı halde hem çözelti fazında (THF) hava ve neme karşı oldukça duyarlıdır ve kolon kromatografisi ile yapılan saflaştırma çalışmaları sırasında dekompoze olmuştur. Bunun bir sonucu olarak yan ürünler karışımdan ayıramamıştır ve aynı sebeple **3b** kompleksi katalitik çalışmalarda kullanılmamıştır. Bu sonuçlar, daha kararlı kompleksler elde etmek için imin grubuna –meta veya –para pozisyonunda elektron çeken gruplar içeren yapıların kullanılması gerektiğini göstermiştir. Bu amaçla, Grubbs birinci nesil katalizörü, 1.1 mol eşdeğerinde **2c** veya **2d**, 1.1 eşdeğerinde CuCl ve THF azot atmosferi altında eklenmiş ve oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında bu reaksiyon oldukça hızlı ilerlemiş ve çözeltinin rengi hemen koyu kahverengiye dönüşmüştür. 20 dakika sonra alınan örneğin ¹H NMR analizi yapılmış ve beklenen ürüne tam dönüşümün gerçekleştiği görülmüştür. Kompleks **3c** için benziliden proton piki 18.10 ppm (d, 1H, J=14 Hz), **3d** kompleksi için bu pik 18.36 ppm (d, 1H, J=13 Hz)' de çıkmıştır. Elektron çeken grup içeren **2c-2d** talyum tuzları kullanılarak sentezlenen **3c-3d** kompleksleri, **3a-3b** komplekslerine göre hem katı hem de çözelti (THF) fazında daha kararlıdır. Bunun sebebi, elektron çeken grupların imin grubu üzerindeki elektron yoğunluğunu düşürmesi ve böylece bu tür yapıların daha kararlı olmasıdır. İzole edilmiş **3c** ve **3d** kompleksleri katı fazda herhangi bir

dekompozisyona uğramadan oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında bir aylık bir süre ile saklanabilirken, -24 °C'de ve katı fazda bu süre birkaç ayı bulmaktadır. 3a-d komplekslerinin alkiliden proton pikleri 18.10-18.36 ppm bölgesi arasında 13-18 Hz'lik proton-fosfor eşleşme sabitine (J) sahip dubletler olarak gözlemlenmektedir. Karben protonu ile fosfor arasındaki J değerleri, karben atomunu içeren düzlem ile P-Ru-P düzlemi arasındaki yönelime karşı oldukça duyarlıdır. Karben düzlemi P-Ru-P düzlemine 90°'lik bir açıyla dik olduğunda $J_{PH}=0$ Hz, aynı düzlemde olduklarında ise bu değer $J_{PH}>10$ olmaktadır. 3a-b ($J_{PH}=18$ Hz) ve 3c-d ($J_{PH}=14$ Hz)'nin eşleşme değerleri üç dişli Schiff bazı üzerindeki substitüentlerin etkisini göstermektedir. Elektron çeken substituentler ile oluşturulan kompleksler düşük J_{PH} değerine sahipken ($J=14$ Hz) elektron veren substituentler yüksek J_{PH} değerine sahiptir ($J=18$ Hz) [47].

X-ışınları analizleri için yapılan ön çalışmalarda, uygun kristaller elde edilememiştir. En iyi kristaller -24 °C'de 3d'nin diklorometan çözeltisine n-pentanin yavaş difüzyonu sonucu elde edilmiştir. Bu metotla oluşan kristallerin oldukça küçük boyutlu olduğu ve X-ışınları analizi için uygun olmadığı anlaşılmıştır.

3.2. Üç Dişli Schiff Bazı İçeren Rutenyum Alkiliden Komplekslerinin Katalitik Aktivite Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin aktiviteleri Halka Kapanma Metatezi (RCM) ve Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP) reaksiyonları üzerinde denenmiştir. Halka Kapanma Metatez uygulamaları için model olarak dietildialilmalonat bileşiği seçilmiştir [47]. Yapılan ilk katalitik testlerde çözücü olarak diklorometan ve d-kloroform kullanılmıştır. Kompleks **3a** % 5'lik bir katalitik yükleme ile döteryumlu kloroform kullanılarak yapılan ilk deneylerde 40°C'de, 24 saat sonunda herhangi bir dönüşüm gözlemlenmemiştir (Tablo 3.1). Deney koşulları aynı tutularak çözücü değişimi yapılmış ve kloroform yerine diklorometan kullanılmıştır. 24 saat sonunda yapılan GC-MS analizleri sonucunda herhangi bir dönüşüm gözlemlenmemiştir. Bu bulgular bize katalizörün normal şartlar altında metatez inaktif olduğunu göstermektedir. Katalizörün metatez aktif hale gelmesi için rutenyum merkezinde olefinin koordine olabileceği bir koordinasyon boşluğunun oluşması gerekmektedir. Bu koordinasyon boşluğunun oluşması ise rutenyum

merkezine bağılı ligantlardan birinin dekoordine olması ile sağlanmaktadır. Bu aktivasyon kompleks yapısındaki imin grubunun asit ilavesi sonucu dekoordinasyonu ile sağlanmıştır.

Tablo 3.1. Kompleks 3a, 3c ve 3d'nin Halka Kapanma Metatez Reaksiyonları (RCM) Üzerindeki Katalitik Testleri [47]

Deney ^a	Katalizör	Katalizör (%)	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Asit:Katalizör	Zaman (saat)	Dönüşüm ^b (%)
1	3a	5	CDCl ₃	40	-	24	0
2	3a	5	CH ₂ Cl ₂	40	2	0.5	32
3	3c	5	CH ₂ Cl ₂	40	-	24	0
4	3c	5	CH ₂ Cl ₂	40	2	0.5	63
5	3c	5	CDCl ₃	40	-	24	4
6	3c	5	CDCl ₃	40	2	0.5	50
7	3c	5	Toluen	70	2	1	42
8	3c	5	Çözücüsüz	40	3	1	51
9	3c	5	CH ₂ Cl ₂	40	4	0.5	33
10	3c	10	CH ₂ Cl ₂	40	3	0.5	48
11	3c	4	Toluen	70	10	1	42
12	3d	5	CH ₂ Cl ₂	40	-	24	0
13	3d	5	CH ₂ Cl ₂	40	2	0.5	65
14	3d	5	CDCl ₃	40	-	24	5
15	3d	5	CDCl ₃	40	2	0.5	55
16	3d	5	Toluen	70	2	1	40
17	3d	5	Çözücüsüz	40	3	1	50
18	3d	5	CH ₂ Cl ₂	40	4	0.5	28
19	3d	10	CH ₂ Cl ₂	40	3	0.5	51
20	3d	4	Toluen	70	10	1	40

^a: Bir reaktör içerisine **3d** (0.025 g, 0.034 mmol) ve dietildialilmalonat (166.0 µL, 0.69 mmol) ve 2 ml çözücü, azot atmosfer altında eklenir. Reaktör, sıcaklığı 40 °C'deki yağ banyosuna daldırılır ve HCl (1M, 68 µL) eklenir. ^b: Dönüşüm değerleri ¹H NMR ve GC-MS analizleri ile belirlenmiştir.

Üç dişli Schiff bazı üzerindeki imin grubuna bağılı azot atomunun protonlanmasıyla rutenyum merkezinden dekoordine olarak olefinin girebileceği bir koordinasyon boşluğu oluşacaktır. Bu amaçla katalitik reaksiyon HCl (1 M) asit eklenmesiyle başlatılmıştır. Diklorometan içerisinde yapılan ilk denemelerde farklı asit:katalizör (mol: mol) oranı kullanılarak yarım saat gibi kısa bir süre içerisinde % 32'lik bir dönüşüm elde edilmiştir, ancak reaksiyon süresi uzatılsa dahi dönüşüm değeri artırılmamış, % 32 olarak kalmıştır. Bir sonraki katalitik testte **3c** kompleksi kullanılmıştır. **3c** kompleksi ile katalizlenen halka kapanma metatez reaksiyonu ile

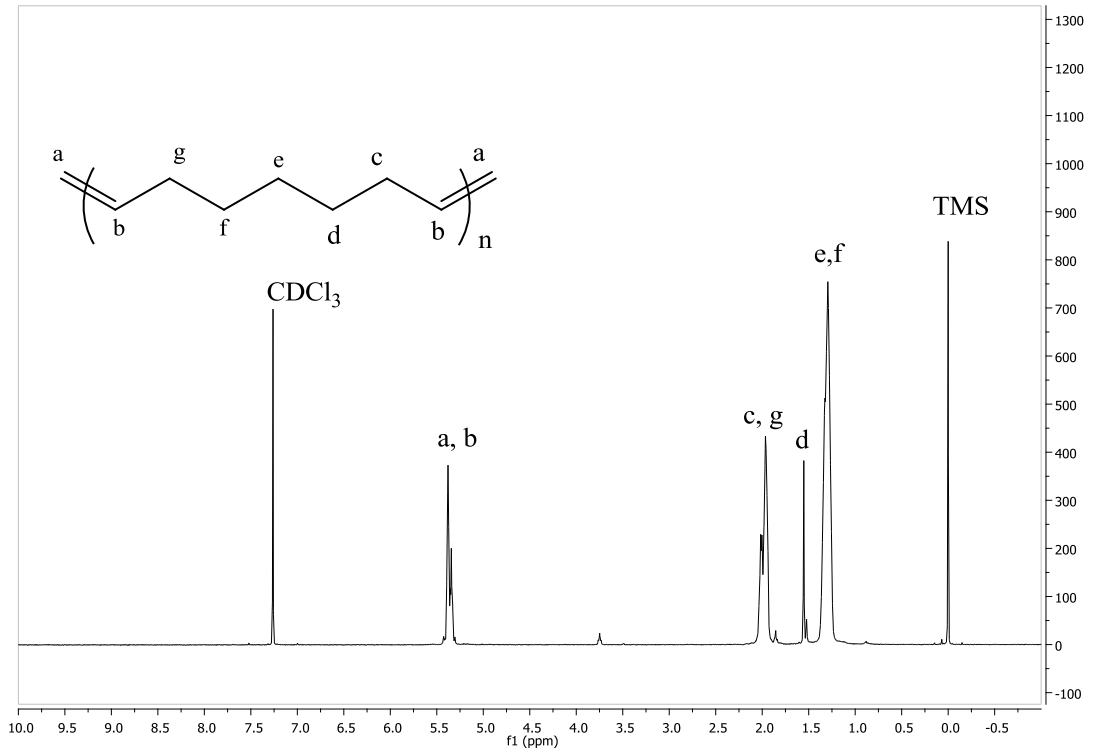
yarım saatlik bir süre sonrasında % 63'lük bir dönüşüm değeri elde edilmiştir. **3d** kompleksi ile yapılan çalışmalarda ise %65'lik bir dönüşüm değeri elde edilmiştir. Tablo 3.1.'de katalizör 3a, 3c ve 3d için verilen sonuçlar değerlendirildiğinde halka kapanma metatez reaksiyonları için en uygun çözücünün diklorometan (CH_2Cl_2) olduğu ve optimum reaksiyon sıcaklığının $40\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu saptanmıştır. Üç dişli Schiff bazına bağlı elektron çekici nitro gruplarının (3c ve 3d kompleksleri) katalizör aktivitesini ve kararlılığını artırdığı gözlemlenirken, 3a kompleksinin metatez reaksiyonlarına daha düşük aktivite gösterdiği ve yapı kararlılığını azalttığı saptanmıştır [47] (Tablo 3.1., Tablo 3.2.).

Sentezlenen katalizörlerin RCM uygulamaları yapıldıktan sonra aynı katalizörlerin aktiviteleri siklookten monomerinin halka açılım metatez polimerizasyon (ROMP) reaksiyonları üzerinde denenmiştir. ROMP reaksiyonları, siklookten üzerinde, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de klorobenzen ortamında % 0.1'lik katalizör (3a, 3c veya 3d) yüklemelerinde gerçekleştirilmiştir. Belirtilen bu koşullara ek olarak HCl:katalizör mol oranı değiştirilerek reaksiyonlar başlatılmış ve değişen asit: katalizör oranına bağlı olarak reaksiyon verimindeki değişim incelenmiştir (Tablo 3.2.). **3a** ile yapılan deneylerde 2 mol eşdeğer asit kullanıldığında % 91'lik bir dönüşüm değeri elde edilmiştir. **3c** ile yapılan ROMP reaksiyonlarında asit:katalizör oranı 1 ile 40 değerleri arasında değiştirilmiştir. Asit:katalizör oranı 2, 5 ve 10 seçilerek yapılan ROMP deneylerinde % 100 dönüşüm elde edilirken, asit oranının artırılmasıyla dönüşüm değeri önce % 90 (HCl:katalizör; 20:1), daha sonra ise % 40'a (HCl:katalizör; 40:1) düşmüştür. Dönüşüm değerindeki bu azalma artan asit miktarı ile katalizörün dekompozisyon hızı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir. Katalizör, asidin fazlası ile dekompoze olmakta, bu da dönüşüm değerlerini doğrudan etkilemektedir. 3d katalizörü ile yapılan ROMP çalışmalarında ise benzer bir durum söz konusudur. HCl:katalizör oranı 2, 5 ve 10 değerleri arasında tutulduğunda % 100 dönüşüm elde edilirken asit miktarındaki artış katalizörün aktivitesini olumsuz etkilemekte, dekompozisyon hızını artırmaktadır. Siklookten monomeri kullanılarak elde edilen polioktanamer polimerleri ^1H NMR metoduyla karakterize edilmiştir [47] (Şekil 3.2).

Tablo 3.2. Kompleks **3a**, **3c** ve **3d**'nin Siklooktenin Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu (ROMP) Üzerinde Katalitik Testleri

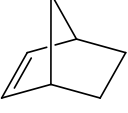
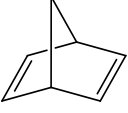
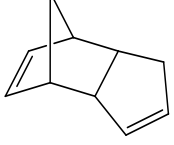
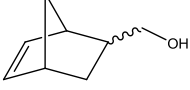
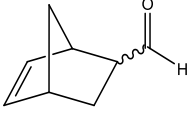
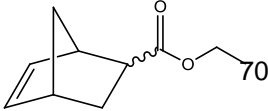
Deney ^a	Katalizör	Asit:Katalizör	Verim %
1	3a	2	91
2	3c	1	97
3	3c	2	100
4	3c	5	100
5	3c	10	100
6	3c	20	90
7	3c	40	40
8	3d	1	90
9	3d	2	100
10	3d	5	100
11	3d	10	100
12	3d	20	90
13	3d	40	35

^a: Bir reaktör içerisinde **3d** (0.025 g, 0.034 mmol), siklookten (4.42 ml, 34 mmol) ve 5 ml klorobenzen azot atmosferi altında eklenmiştir. Reaktör yağ banyosu içerisinde 70 °C'ye ısıtılmış ve ardından HCl (1M, 68 µL) eklenmiştir. Reaksiyon sonunda polimer metanol ile çöktürülmüştür.



Şekil 3.2. Polioktanamerin ¹H NMR Spektrumu

Tablo 3.3. Kompleks 3d'nin Fonksiyonel Grup İçeren Norbornen Türevlerinin ROMP Reaksiyonları

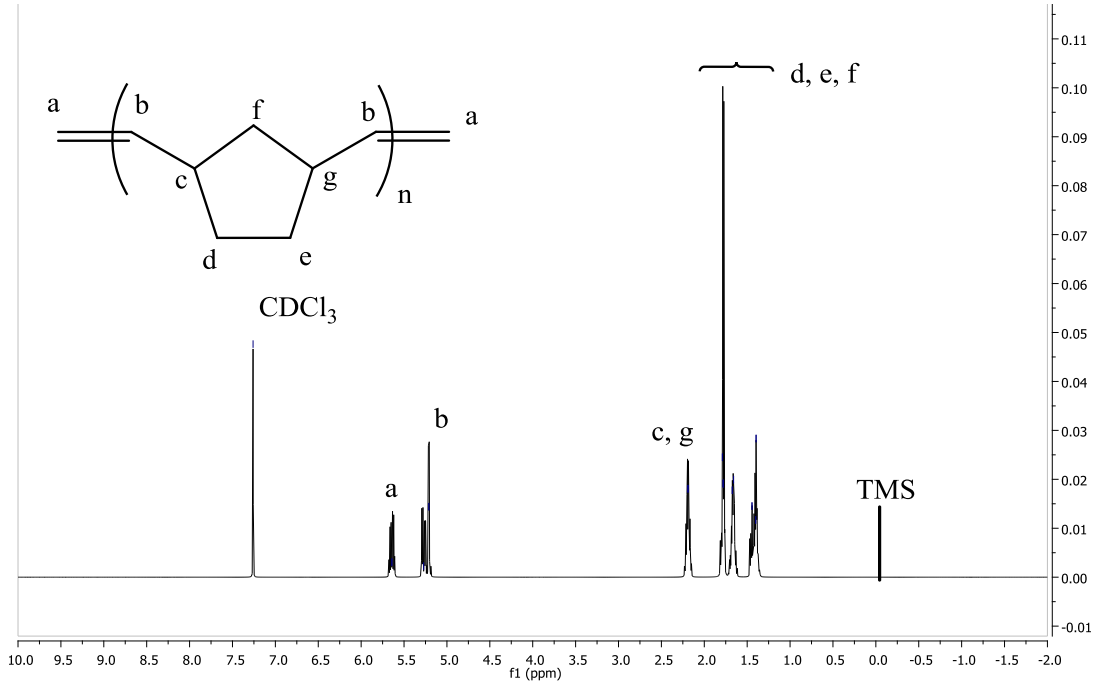
Monomer ^a	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	Monomer:Katalizör	Katalizör: HCl	Verim (%)
	25	1	1000	2:1	>99
			5000	2:1	90
	25	1	1000	2:1	>99
			5000	2:1	91
	70	24	100	2:1	>99
	70	5	100	2:1	80
	70	24	100	2:1	54
		24	100	2:1	85

^a: Bir reaktör içerisinde 0.02-0.1 % **3d** (0.025 g, 0.034 mmol), HCl (1M, 68 µL), norbornen türevi ve 3 ml klorobenzen eklenir ve 25-70 °C sıcaklığında belirtilen sürelerle reaksiyona sokulur. Polimer çözeltileri soğuk metanol içerisinde dökülerek çöktürülür.

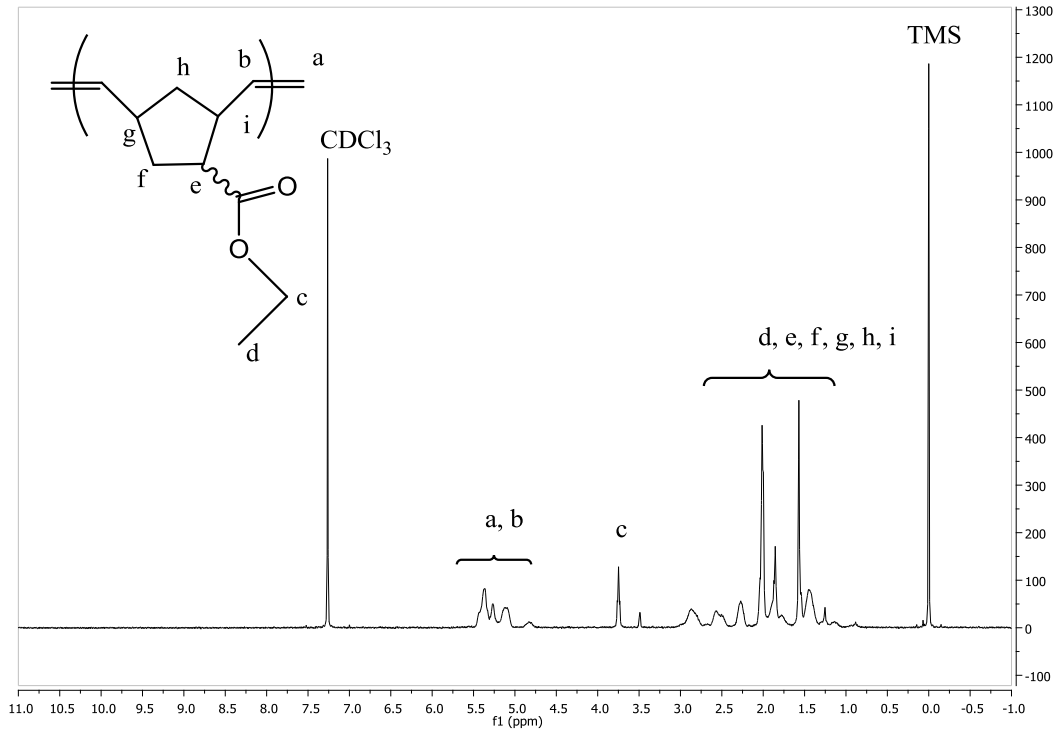
Siklookten monomerinin ROMP reaksiyonları gerçekleştirildikten ve optimum reaksiyon koşulları belirlendikten sonra sentezlenen katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi gösteren **3d** katalizörünün aktifliği fonksiyonel grup içeren norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonları üzerinde denenmiştir (Tablo 3.3). Bu amaçla değişik fonksiyonel gruplar içeren norbornen monomer serileri seçilmiştir. Norbornen, norbornadien, disiklopentadien, 5-norbornen-2-metanol, 5-norbornen-2-karbaldehit ve 5-norbornen-2-il-asetat monomerleri ROMP reaksiyonları için hedef monomer olarak seçilmiştir. Monomer: katalizör oranı 1000 yüklemeleri ile yapılan deneylerde oda sıcaklığında polinorbornen türevi % 99 verim ile

sentezlenirken, 5000: 1 yüklemesinde ise % 90 verim ile izole edilmiştir. Benzer şekilde norbornadien ile yapılan ROMP çalışmalarında 1000: 1; monomer: katalizör yüklemesi ile yapılan reaksiyonlarda % 99 verim elde edilirken, 5000: 1 yüklemesi ile yapılan reaksiyonlarda verim % 91' düşmüştür. Polinorbornenden farklı olarak polinorbornadien polimerleri monomer yapısındaki ikinci çift bağdan dolayı ikincil metatez reaksiyonlarına girerek çapraz bağlanmış ve klorobenzen ortamında şişen jel yapıları oluşturmuştur. Daha sonra disiklopentadien 100:1 monomer: katalizör oranında ROMP reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve çapraz bağlı polimer yapısı %99 verim ile izole edilmiştir. Fonksiyonel -OH grubu içeren 5-norbornen-2-metanol 100:1 (monomer:katalizör) oranı kullanılarak polimerleştirilmeye çalışılmış, 5 saat sonunda % 80 verim ile polimer izole edilmiştir. Aldehit grubu içeren 5-norbornen-2-karbaldehit monomeri ile yapılan çalışmalarda polimer yapısı % 54 verim ile izole edilirken ester grubu içeren 5-norbornen-2-il-asetat monomeri % 85 verim ile izole edilebilmiştir.

Elde edilen polimerler arasında polinorbornen ve poli(5-norbornen-2-il asetat) kloroform ve THF gibi çözücülerde çözünebilmektedir. Bu polimerlerin yapıları $CDCl_3$ içerisinde 1H NMR metodu ile karakterize edilebilmiştir (Şekil 3.3 ve 3.4.).



Şekil 3.3. Polinorbornenin ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.4. Poli(5-norbornen-2-il asetat)'ın ^1H NMR spektrumu

Siklookten ve norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonları başarı ile gerçekleştirildikten sonra eklenen asit miktarının ROMP polimerlerinin molekül ağırlıklarında ve heterojenlik indeks (PDI) değerleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Katalizör, eklenen asit miktarı ile aktif hale gelmektedir. Asit miktarına ve derişimine bağlı olarak katalizörün başlangıç hızı değişmektedir. Bu amaçla siklookten monomerinin ROMP reaksiyonları önceden belirlenmiş koşullar ile değişen HCl:Katalizör oranlarında (0.5, 1, 2, 4, 5 ve 10) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimer yapıları GPC analizleri ile karakterize edilmiş, teorik M_n ve deneysel M_n değerleri karşılaştırılmıştır (Tablo 3.4).

Tablo 3.4. Kompleks 3d'nin Siklookten Üzerindeki Kontrollü ROMP Testleri

Deney ^a	HCl:Katalizör	COE:Katalizör	Verim (%)	Teorik M_n ($\times 10^3$) ^b	Deneysel M_n ($\times 10^3$) ^c	PDI ^c
1	0.5	5000:1	19		407	1.65
2	1	5000:1	24	550	404	1.62
3	2	5000:1	32		265	1.30
4	4	500:1	>99		72	1.40
5	5	500:1	>99	55	61	1.38
6	10	500:1	>99		56	1.36

^a: Tablo 3.1'de kullanılan reaksiyon koşullarının aynısı uygulanmıştır.

^b: Teorik M_n değerleri monomerinin tamamen dönüştüğü varsayılarak hesaplanmıştır. Teorik M_n = siklookten molekül ağırlığı x 1000 (monomer:katalizör)

^c: GPC analizleri ile polistiren standartlarına göre belirlenmiştir.

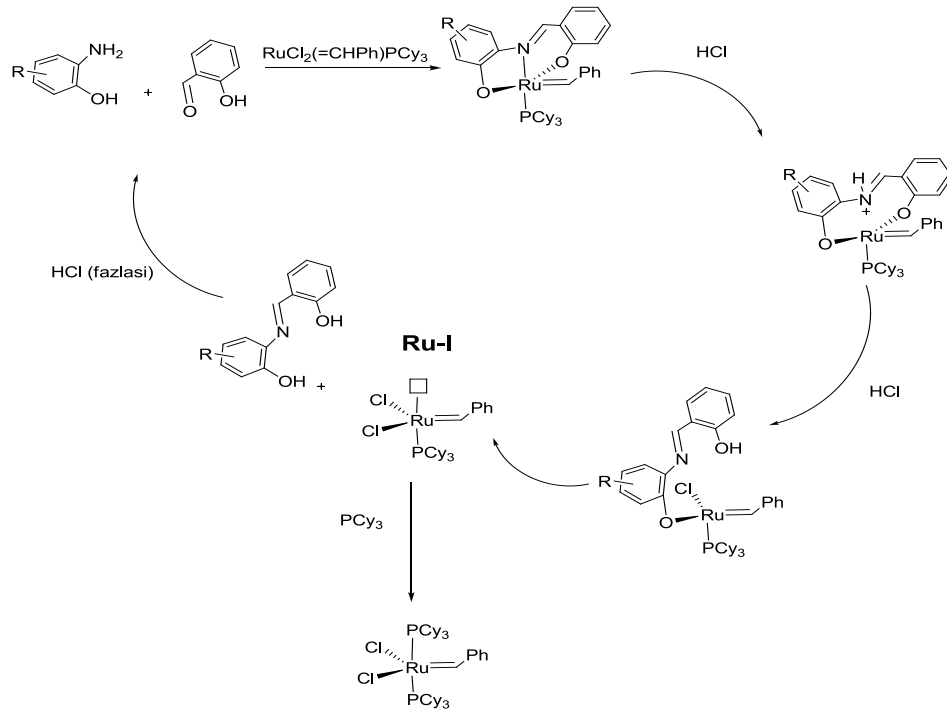
5000:1; siklookten: katalizör kullanılarak yapılan ilk deneysel sette teorik M_n değeri 550 kDa olarak belirlenmiştir. 0.5, (asit: katalizör) oranı kullanılarak yapılan ilk deneyde elde edilen polioktanamer yapısı 407 kDa molekül ağırlığına ve 1.65 değerinde bir heterojenlik indeksine (PDI) sahiptir. Polimerin heterojenlik indeksi beklenen değerden daha yüksektir. Bunun sebebi katalizörün başlangıç basamağının asit miktarına bağlı olarak yavaş olmasıdır. Bu öngörüü doğrulamak için asit: katalizör oranı 0.5'den 1'e çıkarılmıştır. Ancak polimer ağırlığı ve heterojenlik indeksinde kayda değer bir artış gözlemlenmemiştir. Bu katalizörün tamamının aktif hale gelmediğini ve reaksiyonu hızlandırmak ve heterojenlik indeksi daha düşük polimerler elde etmek için daha yüksek HCl:Katalizör oranlarının kullanılmasının gerektiğini işaret etmektedir. HCl:Katalizör oranı 2:1 olarak yapılan ROMP reaksiyonlarında heterojenlik indeksi ani bir düşüşle 1.62'den 1.30 değerlerine, molekül ağırlığı ise 400 kDa civarlarından 265 kDa değerine düşmüştür. İlerleyen ROMP deneylerinde siklookten: katalizör oranı 500'e düşürülmüş ve reaksiyon %99 dönüşüm değerleri ile katalizlenmiştir. Teorik M_n değeri 55 kDa olarak hesaplanmıştır. Asit: katalizör oranı, 4:1 olarak yapılan ilk

deneylerde elde edilen polioktanamer yapıları 72 kDa molekül ağırlığına ve 1.40 PDI değerine sahiptir. Asit: katalizör oranı, 5:1'e çıkarıldığında polimer ağırlığı 61 kDa'ya düşmesine rağmen PDI değerinde önemli bir değişiklik olmamış, 1.38 olarak bulunmuştur. Asit: katalizör oranı 10'a çıkarıldığında ise 56 kDa molekül ağırlığına ve 1.36 PDI değerine sahip polimerler izole edilmiştir.

Tablo 3.4'de elde edilen sonuçlara bakıldığında, 3d kompleksi ile katalizlenen siklookten monomerinin ROMP reaksiyonları, asit:Katalizör miktarı değiştirilerek kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Molekül ağırlığı 407 – 56 kDa, PDI değerleri 1.65-1.30 arasında değişen polimerler elde edilmiştir.

3.3. Mekanistik Çalışmalar

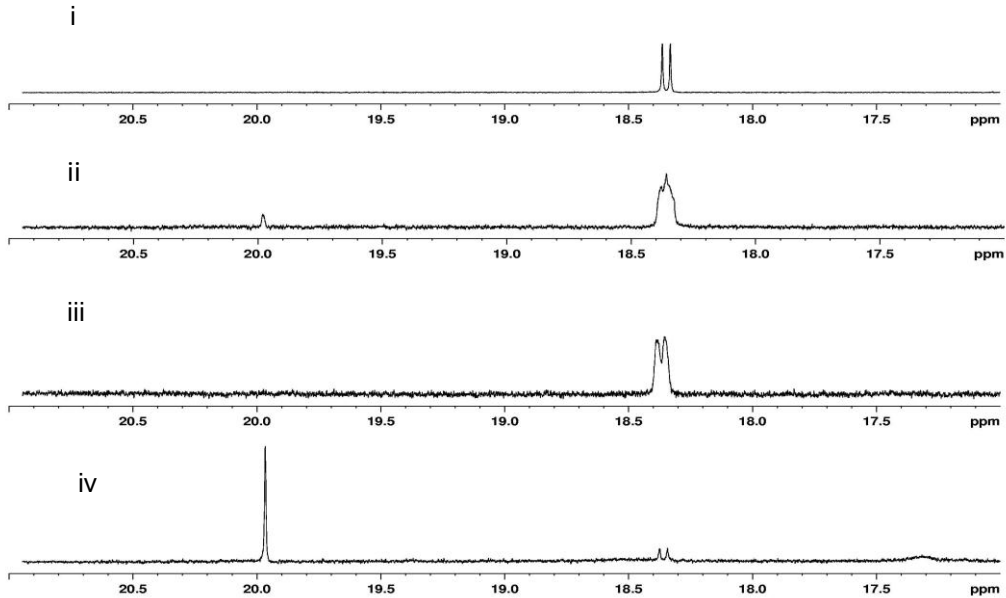
Bu bölümde katalizörlerin aktivasyon mekanizmasını belirlemek amacıyla çeşitli deneysel çalışmalar yapılmıştır (Şekil 3.5). Bu amaçla, bir NMR tüpü içerisine 3d kompleksinin CDCl_3 çözeltisi eklenmiş ve bu çözeltinin üzerine HCl asit eklenerek ^1H NMR analizleriyle yapıdaki değişiklikler incelenmiştir [47-ek bilgi].



Şekil 3.5. Kompleks 3a-d'nin Aktivasyon Mekanizması

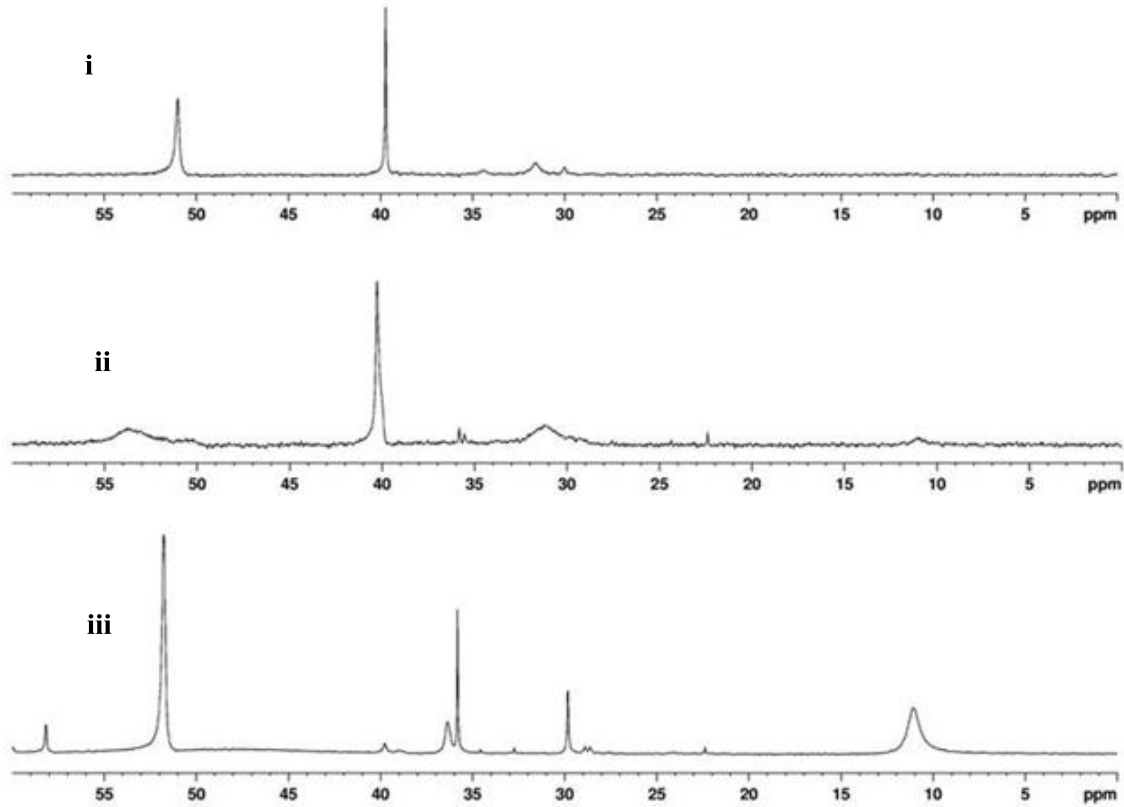
Yapılan çalışmalar, katalizör sisteminin asit ile aktivasyonunun imin grubu üzerindeki azot atomunun protonlanması ile başladığını göstermiştir. Protonlanan imin grubu rutenyum merkezinden ayrılmaktadır. Fakat üç dişli Schiff bazı ligantında bulunan rutenyuma bağlı fenoksi grupları, imin grubunu rutenyum merkezine yakın tutmakta ve dekoordine olan imin grubu bir denge reaksiyonu ile rutenyum merkezine tekrar koordine olmaktadır. Böylece oluşan koordinasyon boşluğu henüz olefin koordine olamadan geri kapanmaktadır. Eklenen asit miktarının artması ile imin grubunun yanısıra fenoksi gruplarından bir tanesi de protonlanmakta ve imin grubunu rutenyum merkezinden uzaklaştırmaktadır. Asit ilavesi ile ikinci fenoksi grubu da protonlanmakta ayrılan fenoksi grupları yerine ise HCl yapısındaki klor atomları girerek rutenyum merkezine koordine olmakta ve Schiff bazı yapıdan tamamen ayrılmaktadır. Bu öngörüyü doğrulamak için asidin fazlası eklenmiş ve ligand, başlangıç malzemeleri olan salisaldehit ve 2-aminofenol türevlerine dönüşmüştür.

Önerilen bu teorinin geçerliliği ^1H NMR analizleri ile ispatlanmaya çalışılmıştır (Şekil 3.6) [47- ek bilgi].



Şekil 3.6. Kompleks 3d'nin Mekanizma Çalışmaları: Bir NMR tüpü içerisine kompleks **3d** ve CDCl_3 eklendi ve periyodik olarak ^1H NMR ile analiz edildi. i) 1M HCl eklemeyen önce (3d'nin ^1H NMR spektrumu) ii) 1 M HCl eklendikten sonra iii) Beş dakika sonra iv) PCy_3 'ün fazlası eklendikten sonra alınan ^1H NMR spektrumu

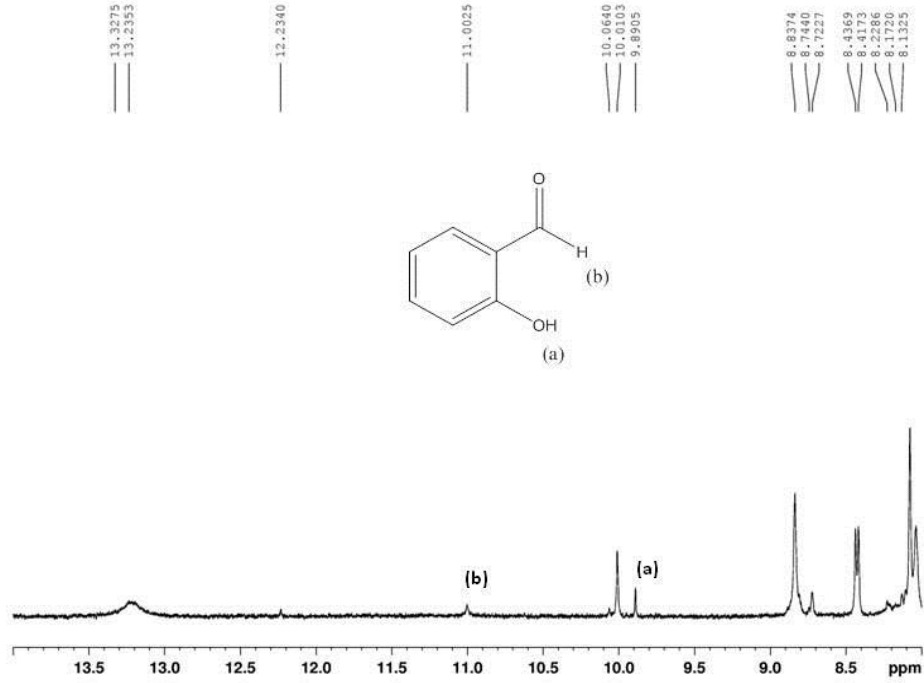
Bir NMR tüpüne 3d kompleksinin CDCl_3 c zeltisi eklenmiş ve ^1H NMR spektrumu alınmıŐtır (Şekil 3.6- i). 3d kompleksinin alkiliden grubuna ait ikili sinyal 18.44 ppm civarında belirmiŐtir. Asit eklenmesini takiben alınan ^1H NMR spektrumunda 20.00 ppm'de ufak bir sinyal (ii) belirmiŐ fakat 5 dakika sonra alınan spektrumda bu sinyal kaybolmuŐtur (iii). Daha sonra reaksiyon sırasında oluştuğu varsayılan Ru-I (Şekil 3.6- iv) ara ürünün varlığını ispat etmek için PCy_3 ligandının fazlası eklenmiş ve Ru-I ara ürününe koordine edilmiştir. Bu eklemeyi takiben 20.00 ppm bölgesindeki yeni bir sinyal gözlemlenmiştir (iv).



Şekil 3.7. Kompleks 3d'nin Mekanizma CalıŐmaları. Bir NMR tüpü içerisine 3d ve CDCl_3 eklendi ve periyodik olarak ^{31}P NMR ile analiz edildi. i) 1 M HCl eklendikten sonra ii) Beş dakika sonra iii) PCy_3 ' n fazlası eklendikten sonra alınan ^{31}P NMR spektrumu

Bu aşamada benzer bir deney ^{31}P NMR analizleri ile takip edilmiştir. Bir NMR tüpüne 3d kompleksinin CDCl_3 c zeltisi eklenmiş ve ^{31}P NMR spektrumu alınmıŐtır (Şekil 3.7.). İlk spektrum HCl eklenmesini takiben yapılmıştır [47] (Şekil 3.7 (i)). Asit ilavesini takiben 40.10 ppm civarında 3d kompleksine ait fosfin piki gözlemlenirken, 36.30 ppm bölgesinde Grubbs birinci nesile ait olabileceği

düşünülen yeni bir pik gözlemlenmiştir (ii). Beş dakika sonra alınan ikinci spektrumda 36.30 ppm'de gözlemlenen pikın şiddetinin arttığı, 40.10 ppm civarındaki pikın şiddetinin ise düştüğü gözlemlenmiştir. Üçüncü aşamada ise trisikloheksilfosfin bileşiğinin fazlası ortama eklenmiş ve bunu takiben 36.30 ppm'deki pikın şiddeti keskin bir şekilde artmış ve 30.00 ve 60.00 ppm bölgelerinde tanımlanamayan iki fosfin pikine rastlanılmıştır (iii).



Şekil 3.8. Kompleks **3d**'nin Mekanizma Çalışmaları: Kompleks 3d Üzerine 1 M HCl'in Fazla Eklenmesi Sonucu Elde Edilen Kısmi ¹H NMR Spektrumu

Yapılan bir diğer NMR deneyinde ise dördüncü basamakta PCy₃ eklemek yerine 1 M HCl fazlası eklenmiştir. Asidik ortamda dekoordine olan üç dişli Schiff baz ligantları bozunmuş ve başlangıç malzemesi olan salisaldehite ait proton pikleri ¹H NMR spektrumunda gözlemlenmiştir (Şekil 3.8) [47- ek bilgi].

4. SONUÇLAR

- Bu çalışma ile nitro ve metil grubu içeren yeni üç dişli Schiff bazları salisilaldehitin 2-aminofenol türevleri ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir.
- Sentezlenen Schiff bazları Grubbs birinci nesil kompleksine koordine edilerek aktivitesi asit ilavesi ile kontrol edilebilen etkinliği yüksek yeni rutenyum alkiliden kompleksleri elde edilmiştir.
- Elde edilen bu kompleksler oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda metatez inaktiftir. Reaksiyon ortamına HCl (1M) eklenerek metatez inaktif–aktif türler arasında seçici olarak geçiş yapılabilmektedir.
- Elde edilen katalizörlerin aktiviteleri, Halka Kapanma Metatez (RCM) ve Halka Açılım Metatez Polimerizasyon (ROMP) reaksiyonları üzerinde denenmiştir.
- Kompleksler, dietildiallilmalonat türevlerinin halka kapanma metatez (RCM) reaksiyonlarını en fazla % 65’lik bir dönüşüm değeri ile katalizlemiştir.
- Katalizörlerin fonksiyonel grup toleransını test etmek için yapılan ROMP deneylerinde, değişik fonksiyonel grup içeren norbornen türevlerinin polimerizasyon reaksiyonları çalışılmış ve katalizörün alkol, aldehit ve ester gruplarına karşı yüksek tolerans gösterdiği saptanmıştır.
- Hedef monomer olarak seçilen siklookten ile yapılan ROMP çalışmalarında HCl:Katalizör oranı değiştirilerek, katalizörün başlangıç hızı değiştirilmiş ve bu değişikliğin polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. HCl:Katalizör oranı 0.5–10 arası değiştirilerek molekül ağırlıkları 407-56 kDa arasında değişen polimerler elde edilmiştir.

- Katalizörün aktivasyon mekanizması, ^1H ve ^{31}P NMR çalışmaları ile incelenmiştir. Rutenyum merkezine koordine olmuş Schiff baz ligandının imin ve fenoksi uçlarının, asit varlığında rutenyum merkezinden ayrıldığı tespit edilirken katalitik aktif türün 14 elektronlu $(\text{PCy}_3)\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ bileşiği olduğuna dair bulgular elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Herisson, J. L., Chauvin, Y., Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 141, 161-176, **1971**.
- [2] Truett W.L., Johnson D. R., Robinson I. M., Montague B. A., Polynorbornene by Coordination Chemistry, *Journal of the American Chemical Society*, 82, 2337-2340, **1960**.
- [3] Ivin, K.J., Mol, J.C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, **1997**.
- [4] Ichikawa K., Watanabe O., Takagi T., Fukuzumi K., Olefin metathesis and side reactions with the binary systems of WCl_6 and metal alkyls, *Journal of Catalysis*, 44, 416-420, **1976**.
- [5] (a) Calderon N, Chen HY, Scott K. W., Olefin metathesis - A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons, *Tetrahedron Letters*, 8, 3327-3329, **1967**.
(b) Calderon N., Ofstead E. A., Ward JP, Judy W. A., Scott K. W., Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4133-4140, **1968**.
(c) Calderon N, Ofstead EA, Judy WA. Mechanistic aspects of olefin metathesis, *Angewandte Chemie International Edition*, 15, 401-409, **1976**.
- [6] Grubbs R., *Tetrahedron*, 60, 34, 7117-7140, **2004**.
- [7] Dounis P., Feast, W. J., Kenwright, A. M., Ring-opening metathesis polymerization of monocyclic alkenes using molybdenum and tungsten alkylidene (Schrock-type) initiators and ^{13}C nuclear magnetic resonance studies of the resulting polyalkenamers, *Polymer*, 36, 2787-2796, **1995**.
- [8] Schrock, R. R, Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3748-3759, **2006**.
- [9] Grubbs R. H., Schrock R. R., Fürstner A., *Advance synthesis and catalysis*, Olefin metathesis, vol. 349, 1-265, Weinheim: Wiley-VCH, **2007**.

- [10] Grubbs, R.H., *Handbook of Metathesis*, Vol II, Wiley- VCH, Weinheim, **2003**.
- [11] Mol J. C., Industrial applications of olefin metathesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213, 39-45, **2004**.
- [12] Kotha S., Dipak M. K., Strategies and tactics in olefin metathesis *Tetrahedron*, 68, 397-421, **2012**.
- [13] Tindall, D., Pawlow, J.H., Wagener, K.B., Recent Advances in ADMET Chemistry, in A. Fuerstner (Ed.), *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 184, **1998**.
- [14] Grubbs, R.H., Chang, S., Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis, *Tetrahedron*, 54, 4413-4450, **1998**.
- [15] Nguyen, S.T.; Johnson, L.K.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W., Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media, *Journal of the American Chemical Society*, 114 3974–3975, **1992**.
- [16] Schwab, P.; France, M.B.; Ziller, J.W.; Grubbs, R.H. "A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts - Synthesis of $[RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2]$ and Its Reactions". *Angewandte Chemie-International Edition in English* 34, 2039–2041, **1995**.
- [17] Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., Synthesis and Applications of $RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 100–110, **1996**.
- [18] Drozdak R., Allaert B., Ledoux N., Dragutan I., Dragutan V., Verpoort F., Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer synthesis, *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 24, 3055-3074, **2005**.
- [19] Clerq B.D., Verpoort F., Activity of a new class of ruthenium based ring-closing metathesis and ring-opening metathesis polymerization catalysts coordinated with a 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene and a Schiff base ligand, *Tetrahedron Letters*, 43, 50, 9101-9104, **2002**.

- [20] Clercq B.D., Verpoort F., Ring-closing metathesis, Kharasch addition and enol ester synthesis catalysed by a novel class of ruthenium(II) complexes, *Tetrahedron Letters*, 42, 8959, **2001**.
- [21] Occhipinti G., Bjørsvik H., Tornroos K.W., Jensen W.R., Ruthenium Alkylidene Complexes of Chelating Amine Ligands, *Organometallics*, 26, 5803-5814, **2007**.
- [22] Stumpf A.W., Saive E., Demonceau A. Noels A.F., Ruthenium-based catalysts for the ring opening metathesis polymerisation of low-strain cyclic olefins and of functionalised derivatives of norbornene and cyclooctene, *Chemical Communications*, 1127, **1995**.
- [23] Dragutan V., Dragutan I., Demonceau A., Ruthenium Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands *Platinum Metals Review*, 49, 33, **2005**.
- [24] Love, J.A.; Morgan, J.P.; Trnka, T.M.; Grubbs, R.H. "A Practical and Highly Active Ruthenium-Based Catalyst that Effects the Cross Metathesis of Acrylonitrile". *Angewandte Chemie-International Edition in English* 41 (21): 4035–403, **2002**.
- [25] Leitgeb A., Wappel, J., Slugovc C. "The ROMP toolbox upgraded". *Polymer*, 51, 2927–2946, **2010**.
- [26] Diedrich K.M., in: Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, fifth ed., vol. A23, VCH, Weinheim, 302, **1993**.
- [27] Diedrich K.M., Burns B.J., *Polymer Recycling*, 4, 237, **1999**.
- [28] A. Marbach, R. Hupp, *Rubber World*, 30, **1989**.
- [29] Draguțan, V., Draguțan, I., Drozdak, R., Verpoort, F., Synthetic approach to ruthenium vinylidene complexes and their applications in metathesis catalysis, *Revue Roumaine de Chimie*, 52, 931-939, **2007**.
- [30] Schmidt B., Ruthenium-Catalyzed Cyclizations: More than Just Olefin Metathesis *Angewandte Chemie, International Edition*, 42, 4996-4999, **2003**.

- [31] Rigaut, S., Touchard, D., Dixneuf, P.H., Ruthenium-allenylidene complexes and their specific behaviour, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1585-1601, **2004**.
- [32] Boeda F., Clavier H., Nolan S. P., Ruthenium–indenylidene complexes: powerful tools for metathesis transformations, *Chemical Communications*, 2726-2740, **2008**.
- [33] Rotondo E., Pietropaolo R. Tresoldi G., Faraone F., Cusmano F., Mechanism of formation of Schiff base complexes. Part. I. Reaction of Ni(bis-salicylaldehyde) with primary amines, *Inorganica Chimica Acta*, 117, 181-191, **1976**.
- [34] Fessenden R.J., Fessenden J.S., *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi, 16-192, **1990**.
- [35] Gündüz T., *Koordinasyon Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, **1998**.
- [36] Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. ve Tsumaki, T., Thcylische orthokondensierte Nebenvalenzringe, *Annalen Der Chemie*, 492, 81-127, **1932**.
- [37] Rotondo E., Pietropaolo R., Cusmano F., Mechanism of formation of schiff base complexes. Part II. Reaction of Cu(bis-salicyladehyde) with primary amines, *Inorganica Chimica Acta*, 26, 189-196, **1978**.
- [38] Clercq B.D., Verpoort F., Ring-closing metathesis, Kharasch addition and enol ester synthesis catalysed by a novel class of ruthenium(II) complexes, *Tetrahedron Letters*, 42, 8959, **2001**.
- [39] Clercq B.D., Verpoort F., A new class of ruthenium complexes containing Schiff base ligands as promising catalysts for atom transfer radical polymerization and ring opening metathesis polymerization, *Journal of Moleculer Catalysis A: Chemical*, 180, 67-76, **2002**.
- [40] Clercq B.D. and Verpoort F., Assessing the Scope of the Introduction of Schiff Bases as Co-Ligands for Monometallic and Homobimetallic Ruthenium Ring-Opening Metathesis Polymerisation and Ring-Closing Metathesis Initiators, *Advanced Synthesis Catalysis*, 344, 639-642, **2002**.
- [41] Katayama H., Ozawa F., Vinylideneruthenium complexes in catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1703-1710, **2004**.

- [42] Jafarpour L., Nolan S. P., Development of olefin metathesis catalyst precursors bearing nucleophilic carbene ligands, *Journal of Organometallic Chemistry*, 617-618, 17-27, **2001**.
- [43] Füstner A., Ackermann L., Gabor B., Goddard R., Lehmann C. W., Mynott R., Stelzer F., Thiel O. R., Comparative Investigation of Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands, *Chemistry- A European Journal*, 7, 3236-3253, **2001**.
- [44] Drozdak R. Allaert B., Ledoux N., Dragutan I., Dragutan V., Verpoort F., Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses, *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 3055, **2005**.
- [45] Colacino E., Martinez J., Lamaty F., Preparation of NHC–ruthenium complexes and their catalytic activity in metathesis reaction, *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 726, **2007**.
- [46] Kim S., Noh J.Y., Kim K. Y., Kim J.H., Kang H.K., Nam S.W., Kim S.H., Park S., Kim C., Kim J., Salicylimine-Based Fluorescent Chemosensor for Aluminum Ions and Application to Bioimaging, *Inorganic Chemistry*, 51, 3597-3602, **2012**.
- [47] Öztürk B.Ö., Bucak E., Karabulut S., In situ modification of the Grubbs first generation catalyst: A highly controllable metathesis catalyst bearing tridentate Schiff base ligands, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 376, 53– 62, **2013**.
- [48] Chang S., Jones L.II, Wang C., Henling L.M., Synthesis and Characterization of New Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Bidentate Schiff-Base Ligands, *Organometallics*, 17, 3460-3465, **1998**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Emel BUCAK
Doğum Yeri : İZMİR
Medeni Hali : Bekar
E-posta : emelbucak35@hotmail.com
Adresi : Rafetpaşa Mahallesi 5173 sokak No:9/1 Bornova-İZMİR

Eğitim

Lise : Sıdıka Rodop Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi

Yabancı Dil ve Düzeyi : İngilizce C seviyesi

İş Deneyimi : Yükseköğretim Kredi ve Yurtlar Kurumu

Deneyim Alanları :

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi :

Aktivitesi Kontrol Edilebilir Yeni Rutenyum Başlatıcıları ile Fonksiyonel Polimerlerin Sentezi” TÜBİTAK Projesi, TBAG-112T709, 2012-2014, 30.000 TL.

Tezden Üretilmiş Yayınlar :

Öztürk B.Ö., Bucak E., Karabulut S., In situ modification of the Grubbs first generation catalyst: A highly controllable metathesis catalyst bearing tridentate Schiff base ligands, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 376, 53– 62, **2013**.

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

Bucak E., Öztürk, B.Ö., Karabulut, S., “Nitro Grubu İçeren Yeni Üç Dişli (O-N-O) Schiff Baz-Rutenyum Alkiliden Komplekslerinin Sentezi ve Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu Uygulamaları”, *XXVI. Ulusal Kimya Kongresi*, IP-34, 116-117, Muğla, (2012).