

**Mo-BAZLI AKTİF PARÇACIKLAR VARLIĞINDA SİLİSYUM İÇEREN  
NORBORNEN TÜREVLERİNİN HALKA AÇILIMI METATEZ  
POLİMERİZASYONU**

**RING OPENING METATHESIS POLYMERIZATION (ROMP) OF SILICON  
CONTAINING  
NORBORNENE DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF Mo-BASED ACTIVE  
SPECIES**

**Volkan ŞAHİN**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
KİMYA Anabilim Dalı için Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak hazırlanmıştır.

2011

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
Prof. Dr. Birgöl Zümreoğlu KARAN

Üye (Danışman) :.....  
Prof Dr. Yavuz İMAMOĞLU

Üye :.....  
Doç. Dr. Bülent DÜZ

Üye :.....  
Doç. Dr. Solmaz KARABULUT

Üye :.....  
Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ...../...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca ...../...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil Denizli  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# Mo-BAZLI AKTIF PARÇACIKLAR VARLIĞINDA SİLİSYUM İÇEREN NORBORNEN TÜREVLERİNİN HALKA AÇILIMI METATEZ POLİMERİZASYONU

**Volkan Şahin**

## ÖZET

Son yıllarda, fonksiyonel grup içeren norbornen türevlerinin halka açılımı metatez polimerizasyonuna (ROMP) olan ilgi hızla artmaktadır. Bu artışın nedeni, monomerlerinin oldukça ucuz ve kolay elde edilebilir olması ve elde edilen polimerlerinin yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olmasıdır.

Bu çalışma kapsamında MoCl<sub>5</sub>'den elektrokimyasal yöntem ile elde edilen aktif katalitik parçacıklar varlığında silisyum içeren norbornen türevlerinin ROMP aktifliği ilk kez araştırıldı. Bu amaçla norbornen türevleri Diels-Alder reaksiyonu ile yüksek saflıkta ve yüksek verimde sentezlenerek, GC-MS, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR teknikleriyle karakterize edildi. Bu monomerlerin, elektrokimyasal yolla indirgenmiş molibden bazlı aktif türlerin varlığında halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) gerçekleştirildi. Elde edilen polimerler <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR, FTIR teknikleri ile karakterize edilirken, ürünlerin termal davranışları TGA ve DSC analizleri ile araştırıldı. Elektrokimyasal katalizör sistemi ile sentezlenen polimerler için olefin/katalizör oranı, reaksiyon süresi gibi metatez tepkimesinin optimum koşulları araştırıldı. Böylece ticari açıdan oldukça önemli olan farklı özelliklere sahip doymamış, başka yöntemlerle hazırlanması zor olan polimerler tek basamakta ve yüksek verimle elde edildi. Kullanılan katalizör sisteminin, metilsilan içeren norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonu üzerindeki aktifliğinin, silisyumklorür içeren türevlerine göre daha yüksek olduğu saptandı. Bununla birlikte aktifliği incelenmiş olan katalizör sisteminin norbornen türevleri üzerindeki aktifliğinin, literatürde sunulmuş olan farklı katalizörlere göre daha üstün olduğu anlaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP), silisyum, polimer, MoCl<sub>5</sub>, Diels-Alder, elektrokimya.

Danışman: Prof. Dr. Yavuz İMAMOĞLU Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı

# **RING OPENING METATHESIS POLYMERIZATION (ROMP) OF SILICON CONTAINING NORBORNENE DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF Mo-BASED ACTIVE SPECIES**

**Volkan Şahin**

## **ABSTRACT**

In recent years, Ring opening metathesis polymerization (ROMP) of functional group containing norbornene derivatives attract a growing interest in this field. The main reasons for this growing interest is the cheap and easy accessibility of the monomers and high glass transition temperature and high optic permeability properties of the obtained polymers.

In this study, ROMP activity of silicon containing norbornene derivatives were investigated In the presence of active catalytic species obtained by electrochemical methods from MoCl<sub>5</sub>. For this purpose, norbornene derivatives were synthesized by Diels-Alder reaction in high yield and high purity, and characterized by GC-MS, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR techniques. The ring opening metathesis polymerization of this monomers was carried out in the presence of electrochemically reduced molybdenum based active species. Obtained polymers were characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, FT-IR techniques, and their thermal behaviors were investigated by TGA and DSC analysis. Olefin/catalyst ratio, reaction time and such optimum reaction conditions for the metathesis reactions were investigated for the polymers which were synthesized by electrochemically activated system In this way, industrially important unsaturated polymers, bearing different properties which are hard to synthesize by means of other methods, were obtained in high yields. In comparison, activity of utilized catalyst system was found to be more active towards trimethylsilane containing norbornene derivatives than siliconchloride containing analogs, relatively. In addition, activity of the investigated catalytic system was found to be more superior than the previously reported different catalysts in literature.

**Keywords** : Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP), Silicon Polymers, MoCl<sub>5</sub>, Diels-Alder, Electrochemistry

Advisor: Prof. Dr. Yavuz İMAMOĞLU, Hacettepe University, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry Division

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince desteğini benden esirgemeyen, tecrübeleri hem çalışma hayatıma hem de sosyal hayatıma ışık tutan değerli danışman hocam Prof. Dr. Yavuz İMAMOĞLU'na sunmuş olduğum çalışma ortamından dolayı içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı yönlendiren, bilgi birikimi ve çalışma disiplini ile çalışmanın her aşamasında göstermiş olduğum özveri ve bana kendimi şanslı hissettiren danışmanlığı için saygı değer hocam, Doç. Dr. Solmaz KARABULUT'a teşekkür ederim.

Verdiği destek ve bütün yardımlarından dolayı grup arkadaşım Arş.Gör. Bengi Özgün ÖZTÜRK'e,

DSC, TGA ve FT-IR, analizleri için gerekli olan cihazları kullanma olanağı sunan sevgili hocalarım Prof. Dr. Birgül Zümreoğlu KARAN ve Prof. Dr. Nurşen ALTUNTAŞ ÖZTAŞ başta olmak üzere, analizlerin gerçekleşmesinde emeği geçen Uzm. Dr. Ahmet Nedim AY ve Arş. Gör. Gökhan ELMACI'ya,

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü çalışanlarına,

Çalışmamızı 108T087 No.'lu proje kapsamında desteklemiş olan TÜBİTAK'a,

Son olarak ise verdikleri manevi destek için aileme teşekkür ederim.

**Volkan ŞAHİN**

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<b>ÖZ</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	iv
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	x
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. GENEL BİLGİ</b> .....	3
2.1. Olefin Metatez .....	3
2.2. Olefin Metatez Reaksiyonları.....	4
2.2.1. Çapraz ve self metatez (CM, SM).....	5
2.2.2. Halka kapanması metatezi (RCM).....	5
2.2.3. Asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET).....	6
2.2.4. Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP).....	6
2.3. Silisyum İçeren Olefinlerin Metatezi.....	8
2.3.1. Silisyum içeren sikloolefinlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu .....	9
2.4. Katalizör Sistemleri.....	9
2.5. Elektrokimyasal Sistemler.....	13
<b>3. GEREÇ ve YÖNTEM</b> .....	15
3.1. Kimyasallar.....	15
3.2. Elektrokimyasal Sistem.....	15
3.3. Katalizör Aktivasyonu.....	16
3.4. Sentezler .....	17
3.4.1. Monomer sentezi.....	17

3.4.1.1.	Monomer 5-norbornen-2-metiltrimetilsilanın (1a) sentezi.....	17
3.4.1.2.	Monomer 5-norbornen-2-trimetilsilanın (2a) sentezi.....	18
3.4.1.3.	Monomer 5-norbornen-2-dimetilklorosilanın (3a) sentez.....	18
3.4.1.4.	Monomer 5-norbornen-2-triklorosilanın (4a) sentezi.....	18
3.4.1.5.	Monomer 5-norbornen-2-metilklorodimetilsilanın (5a) sentezi.....	19
3.4.2.	Polimer Sentezi .....	20
3.5.	Analiz Yöntemleri .....	20
4.	<b>SONUÇ ve TARTIŞMA</b> .....	21
4.1.	5-norbornen-2-metiltrimetilsilan (1a) monomerinin polimerizasyonu.....	21
4.1.1.	Monomer/katalizör oranının 1a monomerinin polimerizasyonuna etkisi.....	25
4.1.2.	Reaksiyon süresinin 1a monomerinin polimerizasyonuna etkisi	25
4.1.3.	1b polimerinin termal davranışlar.....	26
4.2.	5-norbornen-2-trimetilsilan (2a) monomerinin polimerizasyonu.....	28
4.2.1.	Monomer/katalizör oranının 2a monomerinin polimerizasyonuna etkisi.....	32
4.2.2.	Reaksiyon süresinin 2a monomerinin polimerizasyonuna etkisi	32
4.2.3.	2b polimerinin termal davranışları .....	33
4.3.	5-norbornen-2-dimetilklorosilan (3a) monomerinin polimerizasyonu.....	35
4.3.1.	Monomer/katalizör oranının 3a monomerinin polimerizasyonuna etkisi .....	39
4.3.2.	Reaksiyon süresinin 3a monomerinin polimerizasyonuna etkisi	39
4.3.3.	3b polimerinin termal davranışları.....	40
4.4.	5-Norbornen-2-triklorosilan (4a) monomerinin polimerizasyonu	42
4.4.1.	Monomer/katalizör oranının 4a monomerinin polimerizasyonuna etkisi .....	45
4.4.2.	Reaksiyon süresinin 4a monomerinin polimerizasyonuna etkisi	45
4.4.3.	4b polimerinin termal davranışları.....	46

<b>4.5.</b>	<b>5-Norbornen-2-metilklorodimetilsilan (5a) monomerinin polimerizasyonu .....</b>	<b>48</b>
<b>4.5.1.</b>	<b>Monomer/katalizör oranının 5a monomerinin polimerizasyonuna etkisi .....</b>	<b>52</b>
<b>4.5.2.</b>	<b>Reaksiyon süresinin 5a monomerinin polimerizasyonuna etkisi</b>	<b>52</b>
<b>4.5.3.</b>	<b>5b polimerinin termal davranışları.....</b>	<b>53</b>
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR.....</b>	<b>58</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>60</b>
<b>7.</b>	<b>EKLER.....</b>	<b>67</b>
<b>Ek.1.</b>	<b>Sentezlenen Monomerlerin GC-MS Analizleri.....</b>	<b>67</b>
<b>Ek 1.1.</b>	<b>1a Monomerinin gaz kromotogramı .....</b>	<b>67</b>
<b>Ek 1.2.</b>	<b>1a Monomerinin kütle spektrumu .....</b>	<b>67</b>
<b>Ek 1.3.</b>	<b>2a Monomerinin gaz kromotogramı .....</b>	<b>68</b>
<b>Ek 1.4.</b>	<b>2a Monomerinin kütle spektrumu .....</b>	<b>68</b>
<b>Ek 1.5.</b>	<b>3a Monomerinin gaz kromotogramı .....</b>	<b>69</b>
<b>Ek 1.6.</b>	<b>3a Monomerinin kütle spektrumu .....</b>	<b>69</b>
<b>Ek 1.7.</b>	<b>4a Monomerinin gaz kromotogramı .....</b>	<b>70</b>
<b>Ek 1.8.</b>	<b>4a Monomerinin kütle spektrumu .....</b>	<b>70</b>
<b>Ek 1.9.</b>	<b>5a Monomerinin gaz kromotogramı .....</b>	<b>71</b>
<b>Ek 1.10.</b>	<b>5a Monomerinin kütle spektrumu .....</b>	<b>71</b>
<b>8.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>72</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1.</b>	Olefin metatezi.....	3
<b>Şekil 2.2.</b>	Propenin metatezi .....	3
<b>Şekil 2.3.</b>	Norbornenin olefin metatez reaksiyonu ile polimerizasyonu	4
<b>Şekil 2.4.</b>	Herrison ve Chauvin tarafından önerilen metalosiklobütan ara ürününün oluşumu.....	4
<b>Şekil 2.5.</b>	Çapraz ve Self metatez.....	5
<b>Şekil 2.6.</b>	Halka kapanması metatezi .....	5
<b>Şekil 2.7.</b>	Asiklik dien metatez polimerizasyonu.....	6
<b>Şekil 2.8.</b>	Halka açılımı metatez polimerizasyonu .....	6
<b>Şekil 2.9.</b>	İyi tanımlanmamış (ill-defined) bir katalizör .....	10
<b>Şekil 2.10.</b>	Schrock tipi metatez katalizörü .....	10
<b>Şekil 2.11.</b>	Birinci nesil Grubbs rutenyum katalizörü .....	11
<b>Şekil 2.12.</b>	İkinci nesil Grubbs rutenyum katalizörleri .....	11
<b>Şekil 2.13.</b>	İyi tanımlanmış rutenyum başlatıcıları .....	12
<b>Şekil 3.1.</b>	Elektroliz hücresi .....	16
<b>Şekil 3.2.</b>	Si içeren norbornen türevlerinin Diels-Alder reaksiyonu ile sentezi .....	17
<b>Şekil 3.3.</b>	Genel monomer yapısında karbon atomları etiketlemesi....	17
<b>Şekil 4.1.</b>	1a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu..	21
<b>Şekil 4.2.</b>	1b polimerinin FTIR spektrumu .....	21
<b>Şekil 4.3.</b>	1b polimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	23
<b>Şekil 4.4.</b>	1b polimerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	24
<b>Şekil 4.5.</b>	Monomer/katalizör oranının 1a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi .....	25
<b>Şekil 4.6.</b>	1a monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi.....	26
<b>Şekil 4.7.</b>	1b polimerinin DSC eğrisi.....	27
<b>Şekil 4.8.</b>	1b polimerinin TGA eğrisi .....	27
<b>Şekil 4.9.</b>	2a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu ..	28
<b>Şekil 4.10.</b>	2b polimerin FTIR spektrumu .....	28
<b>Şekil 4.11.</b>	2b polimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	30

<b>Şekil 4.12.</b>	2b polimerinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	31
<b>Şekil 4.13.</b>	Monomer/katalizör oranının 2a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi .....	32
<b>Şekil 4.14.</b>	2a monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi .....	33
<b>Şekil 4.15.</b>	2b polimerinin DSC eğrisi .....	34
<b>Şekil 4.16.</b>	2b polimerinin TGA eğrisi .....	34
<b>Şekil 4.17.</b>	3a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu ..	35
<b>Şekil 4.18.</b>	3b polimerin FTIR spektrumu .....	35
<b>Şekil 4.19.</b>	3b polimerinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	37
<b>Şekil 4.20.</b>	3b polimerinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	38
<b>Şekil 4.21.</b>	Monomer/katalizör oranının 3a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi.....	39
<b>Şekil 4.22.</b>	3a monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi .....	40
<b>Şekil 4.23.</b>	3b polimerinin DSC eğrisi .....	41
<b>Şekil 4.24.</b>	3b polimerinin TGA eğrisi .....	41
<b>Şekil 4.25.</b>	4a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu ...	42
<b>Şekil 4.26.</b>	4b polimerinin FTIR spektrumu .....	42
<b>Şekil 4.27.</b>	4b polimerinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	44
<b>Şekil 4.28.</b>	Monomer/katalizör oranının 4a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi.....	45
<b>Şekil 4.29.</b>	4a monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi .....	46
<b>Şekil 4.30.</b>	4b polimerinin DSC eğrisi .....	47
<b>Şekil 4.31.</b>	4b polimerinin TGA eğrisi .....	47
<b>Şekil 4.32.</b>	5a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu....	48
<b>Şekil 4.33.</b>	5b polimerinin FTIR spektrumu .....	48
<b>Şekil 4.34.</b>	5b polimerinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	50
<b>Şekil 4.35.</b>	5b polimerinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	51
<b>Şekil 4.36.</b>	Monomer/katalizör oranının 5a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi.....	52

<b>Şekil 4.37.</b>	5a monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi .....	53
<b>Şekil 4.38.</b>	5b polimerinin DSC eğrisi .....	54
<b>Şekil 4.39.</b>	5b polimerinin TGA eğrisi .....	54
<b>Şekil 4.40.</b>	Polimerinin DSC eğrilerinin birlikte gösterimi .....	56
<b>Şekil 4.41.</b>	Polimerinin TGA eğrilerinin birlikte gösterimi .....	56

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Table 2.1.</b>	Bazı halkasal olefinlerin gerilme enerjileri .....	7
<b>Tablo 3.1.</b>	Monomerler (1a-5a) ile ilgili sentez sonuçlarının toplu gösterimi .....	19
<b>Table 4.1.</b>	Silisyum taşıyan nobornen türevlerinin ROMP reaksiyonu ile ilgili bazı çalışmalar .....	55
<b>Table 4.2.</b>	Sentezlenen polimerlerin (1b-5b) optimum reaksiyon koşulları ve ölçülen özellikleri .....	57

## 1. GİRİŞ

Olefin metatez reaksiyonları çok sayıda geçiş metal kompleksi tarafından katalizlendiği bilinmektedir. En çok bilinen katalizör sistemleri W, Mo, Ru, Pd, Rh, Re bazlı geçiş metal tuzlarından elde edilen metal karben kompleksleridir. Bu bileşikler sadece kendileri aktif olan türleri ile birlikte (yapısı iyi tanımlanmış katalizörler), kimi zaman kokatalizör ya da bunun yanında üçüncü bir bileşen olarak promotör maddenin kullanılmasıyla aktiflik gösterebilirler. Bu katalizörlerin olefin metatez reaksiyonları üzerindeki seçicilik ve aktiflik özelliklerinin incelenmesi organometalik kimyada büyük ilgi gören, güncel bir araştırma konusu durumundadır.

Bugün özellikle Howeyda, Schrock ve Grubbs tipi iyi tanımlanmış Ru ve Mo bazlı katalizörlerin yüksek toleransı sayesinde fonksiyonel grup taşıyan sayısız olefin için metatez reaksiyonları daha kullanışlı bir araç haline gelmiştir. 1998' den beri N-heterosiklik karbenlerin üstün özellikleri, fosfin ligandı ile karşılaştırılırken şuan N-heterosiklik karben içeren bu ikinci nesil katalizörler en aktif örneklerden biri olarak olefin metatez alanında uygulama bulmaktadır (Trnka, et al., 1999, Fürstner et al., 2000, 2001, Grubbs, 2000, Verport, 2003.)

Siklik olefinlerin geçiş metal katalizörleri ile halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) doymamış, lineer polimerlerin elde edildiği eşsiz reaksiyonlardır. Bu tip polimerizasyon reaksiyonları, bisiklo[2.2.1]hept-2-en (norbornen)'nin titanyum bazlı katalizörle Anderson ve Merckling tarafından doymamış bir polimer elde edilmesinden beri çok sayıda çalışmanın konusu haline gelmiştir (Anderson, Merckling, 1955.). Klasik ve iyi tanımlanmış W-, Mo-, Ru- bazlı katalizör sistemleri metatez reaksiyonlarında doymamış polimerlerin sentezi için de etkin başlatıcılar olarak önem taşımaktadır. Geniş fonksiyonel grup çeşitliliği sayesinde metal içeren halkasal monomerlerin metatez polimerizasyonu kendine has özellikler taşıyan yeni malzemelerin sentezlenebilmesine de imkan sağlamaktadır (Dragutan, 2008.).

Monomerlerinin ucuz ve kolay bulunması ve sentezlenen polimerlerin ticari önem taşıması gibi nedenlerle en çok üretilen doymamış polialkenamerler;

polidisiklopentadien, polinorbornen, polioktadiendir (Ivin, 1997). Doymamış polialkenler halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) ve asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET) ile elde edilir.

Elde edilen polimerlerin yapısı ve özellikleri kullanılan katalizöre bağlıdır. Örneğin vinilpolinorbornen iyi termal özellik, düşük nem çekiciliği ve düşük dielektrik sabitine sahip olması gibi dikkat çekici özellikler gösterdiği için norbornen (NBE) türevlerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu ilgi odağı haline gelmiştir. Bu amaçla nikel, krom, titanyum, zirkonyum, kobalt ve palladyum içeren katalizörlerle yapılan çok çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir (Peruch 1999, Wang, 2006). Nikel ve palladyum kompleksleri yüksek katalitik aktivite göstermiştir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenmesini sağlamıştır. Ancak bu polimerler düşük çözünürlük ve işlenebilirlik ve mekaniksel kırılabilirlik gibi özellikler göstermiştir. Oysa fonksiyonel grup veya grupların yapıya girmesiyle farklı özelliklere sahip yeni polimerlerin sentezi mümkün olmaktadır.

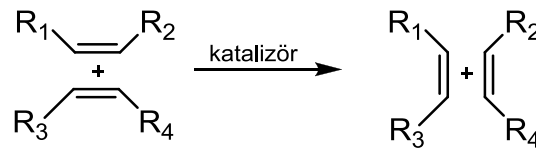
$\text{MoCl}_5$  ve  $\text{WCl}_6$  nın elektrokimyasal indirgenmesi ile de aktif metatez katalizörü elde edilir (Gilet 1979., 1983).  $\text{WCl}_6\text{-e}^-$ - $\text{Al-CH}_2\text{Cl}_2$  katalizör sisteminin (Düz, 2003) pekçok metatez reaksiyonunu katalizlediği saptanmıştır (Çetinkaya, 2003, 2004, 2005; Dereli, 2004; Karabulut, 2004, 2005, 2006). Ancak  $\text{MoCl}_5$  ile elektrokimyasal katalizör sentezi çok az çalışılmıştır. Bu sistemin özellikle halka açılımı metatez reaksiyonunu katalizlediği bilinmektedir (Dereli, 2005).

Elektrokimyasal yöntemde katalizörün kolay hazırlanabilmesi, kokatalizör kullanılmaması ve yan ürün oluşumlarını önlemesi nedeniyle kullanılması uygun bulunmuştur.

## 2. GENEL BİLGİ

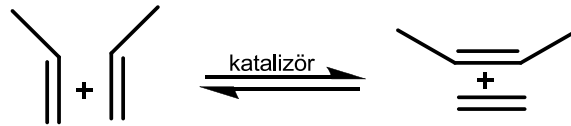
### 2.1. Olefin Metatez

Olefin metatez alkenlerin alkililiden birimlerinin, geçiş metal katalizörleri varlığında katalizlenen, moleküller arası veya molekül içi yer değiştirme reaksiyonudur (Şekil 2.1.). Olefin metatez tanımı ilk olarak Calderon (1968) tarafından “bir çift ikili bağın arasındaki karbon atomlarının yer değiştirmesi” şeklinde yapılmıştır.



Şekil 2.1. Olefin metatezi

En basit olefin metatez örneği, etil, 2-büten ve reaksiyondan arta kalan propenin dengedeki karışımından oluşan, propenin metatezidir (Şekil 2.2.).

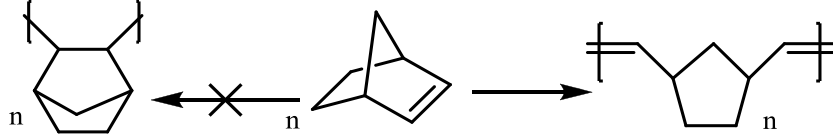


Şekil 2.2. Propenin metatezi

Propenin metatezi Phillips trioletin prosesi olarak bilinip 1966-1972 yılları arasında 2-büten üretiminde kullanılmıştır ve olefin metatez reaksiyonunun endüstriyel bir proses için ilk kullanımınıdır. 1985 sonrasında ise propenin üretimi için (hammadde olarak eten ve 2-büten) kullanılmıştır. Bu örnek, metatezin en önemli özelliklerinden biri olan tersinirliği de göstermektedir. Açığa çıkan gazların (etilen) uzaklaştırılması veya termal müdahale ile reaksiyon tek yöne kaydırılabilmektedir.

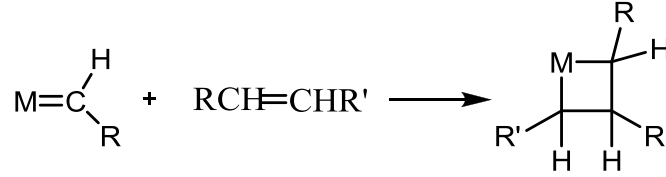
Olefin metatez başlangıçta olefin polimerizasyonu için katalizör geliştirmeye yönelik araştırmalar esnasında keşfedilmiştir. Tipik olarak bu katalizörler bir geçiş metal halojenürü ve bir ana organometalik bileşik grubundan oluşuyordu (Kaminsky, 1966). Katalizör sistemlerinin olefine karşı davranışının farklı olduğu

kısa sürede keşfedildi. Örneğin, Truett ve arkadaşları 1960 yılında lityum aluminyum tetraalkil ve titanyum tetraklorürden oluşan katalizörün norbornen ile reaksiyonundan beklediği polimeri elde edememiş ancak, cis-1,3-siklopentandikarboksilik asite degrade olabilen yüksek doymamışlığa sahip polimeri sentezlemişlerdir (Truett et al.,1960) (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Norbornenin olefin metatez reaksiyonu ile polimerizasyonu.

Şu an kabul edilen olefin metatez mekanizması ilk olarak 1971 yılında Herrison ve Chauvin tarafından önerilmiştir. Reaksiyon bir metal karben kompleksi ile bir olefinin metalosiklobütan ara ürünü üzerinden yeni bir olefin ve yeni bir alkiliden vermesini içerir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Herrison ve Chauvin tarafından önerilen metalosiklobütan ara ürününün oluşumu.

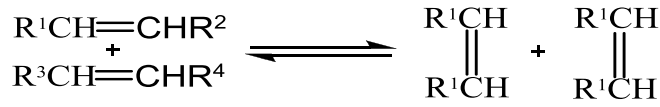
Günümüzde olefin metatez reaksiyonları W, Mo, Re, Ru, Cr, Pd ve diğer geçiş metallerini içeren homojen ve heterojen katalizör sistemlerinin kullanıldığı petrokimya endüstrisi, polimer kimyası, organik kimyasal ve ilaç hammaddesi üretimi gibi alanlarda en hızlı gelişen katalitik proseslerden birisidir.

## 2.2. Olefin Metatez Reaksiyonları

Olefin metatez reaksiyonları hem küçük moleküllerde hem de makromoleküler düzeydeki bileşiklerde yeni karbon karbon bağlarının oluşması için çok kullanışlı bir araç haline gelmiş durumdadır. Olefinin yapısına bağlı olarak metatez reaksiyonu aynı metal karben mekanizmasını izlemek üzere temelde 4 reaksiyon türüne ayrılır.



### 2.2.1. Çapraz ve self metatez (CM, SM)



Self metatez :  $R^1 = R^3, R^2 = R^4$   
Çapraz metatez:  $R^1 = R^3, R^2 = R^4$

Şekil 2.5. Çapraz ve Self metatez.

Olefin çapraz metatezi genel olarak, iki farklı asiklik olefinin alkiliden kısımlarının, bir metal kaben kompleksi etkisi ile moleküller arası yer değiştirmesi olarak tanımlanabilir (Connon, Blechert, 2003). Birçok asiklik sübstitüe olefinin tek basamakta sentezlenebilmesine olanak sağlamasına karşın, düşük katalitik aktivite ve seçilimlilik sorunlarını da içerisinde barındırır. Örneğin iki  $\alpha$ -olefinin eşdeğer stokiometrik oranda reaksiyonunda sadece %50 oranında istenilen CM ürünü oluşur. Elde edilen ürün karışımı reaktantların iki homodimerizasyon ürününü de birlikte içerir. Diğer bir zorluk ise reaksiyonun stero-seçiciliğinin sağlanması gerekliliğidir.

### 2.2.2. Halka kapanması metatezi (RCM)

Son yıllarda en dikkat çekici gelişme gösteren olefin metatez alanı şüphesiz halka kapanma metatez reaksiyonlarıdır. RCM, doğal ürünlerin nispeten küçük moleküllü halkasal türlerinin sentezinden, birden fazla doymamışlık içeren yüksek komplekslerin sentezine kadar geniş bir uygulama alanında kullanışlı bir methodur.



Şekil 2.6. Halka kapanması metatezi.

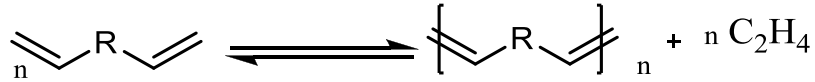
$\alpha,\omega$ -dienlerin molekül içi olefin metatezi halkasal ürünlerin oluşumu ile sonuçlanabilir. Reaksiyon etilenin uzaklaştırılması ile ilerler. Entalpi ve entropi engellerinden dolayı orta büyüklükteki halkalar en zor üretilebilirler. Bununla

birlikte, sikloalkenin halka gerginliğine bağlı olarak 8-11 üyeli moleküllerde süreç halka açılma metatezi (ROM) veya halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) ürünü verecek şekilde ters yönde ilerleyebilir.

2000 yılına kadar olan çalışmalarda orta büyüklükteki doğal ürünlerin sentezlendiği sınırlı sayıda başarılı yayın yapılabilmesine karşın, Ru katalizörlerinin geliştirilmesiyle yayın sayısı hızla artmıştır (Furstner, 2002).

### 2.2.3. Asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET)

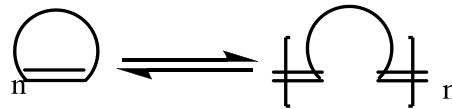
Olefin metatez, polimer sentezi içinde başarılı bir reaksiyon türüdür. İki olefin metatez polimerizasyon türünden biri olan ADMET, terminal dienlerden etilen uzaklaştırılması ile doymamış, yüksek molekül ağırlıklı polimer üretim reaksiyonudur. Bu sayede polimer zinciri boyunca çeşitli fonksiyonel gruplar ve doymamışlık taşıyan lineer polimerler üretilebilmektedir.



Şekil 2.7. Asiklik dien metatezi.

### 2.2.4. Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP)

Halkasal yapıdaki olefinlerin doymamış polimerlere dönüştürülmesinin eşsiz bir yolu olan ROMP'da (Şekil 2.8.) monomerdeki çift bağ sayısı korunur.



Şekil 2.8. Halka açılımı metatez polimerizasyonu.







Sikloalkenlerin ROMP reaksiyonu ile tekrar eden bir çift bağ ve metilen dizisinden oluşmuş doymamış polialkenamerler çok çeşitli geçiş metal katalizörleri ile elde edilir (Dall'asta, 1972).

Bu konudaki eski çalışmalar genellikle monosiklik olefinlerin polimerizasyonu ile

ilgilidir. Fakat sadece C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub> halkaları ve bunların kolay ulaşılabilen türevlerini (siklobüten, siklopenten, siklookten, ...vb.) içerdği için sınırlı sayıdadır. Diğer bir çalışma alanını ise özellikle norbornen türevleri gibi bisiklik ve polisiklik olefinler oluşturmaktadır. Bisiklik olefinler yüksek halka gerginliği karakterleri sayesinde, yüksek polimerleşme miktarı sunmakta ve yumuşak reaksiyon şartlarına imkan sağlamaktadır (Kiryll, 1992).

Halka gerginliğinin serbest bırakılması polimerizasyonda tercih edilmeyen entropi değişimini yenecek olan itici gücü sağlar (O dian,1991; Cowie, 1991; Lebedev, 1994; Fried, 1995).

**Tablo 2.1.** Bazı halkasal olefinlerin gerilme enerjileri.

Olefin	Gerginlik enerjisi $\Delta H^0_{f 298}$ (kkal/mol)	Olefin	Gerginlik enerjisi $\Delta H^0_{f 298}$ (kkal/mol)
	53.7		1.4
	29.8		6
	5.9		27.2

(Lowry, 1987.)

Halka gerginliğinin düşük olması nedeni ile sikloheksen zor polimerleşirken (Patton, 1986), norbornen bir çok metatez katalizörü ile kolayca polimerleşebilir.

Çoğu durumda, gergin halkasal olefinlerin ROMP reaksiyonlarının metal karben kompleksleri tarafından başlatılması canlı polimerizasyonun karakteristik özelliklerini göstermekte ve böylece blok kopolimerler, değişik monomerlerin sıralı eklenmesiyle yapılabilmektedir (Novak et al.,1992).

ROMP reaksiyonlarında tamamen cis- yapıdaki bir reaktant tamamen cis-, tamamen trans- ya da cis-, trans- karışımında ürünler verebilmektedir. Örneğin 5,5-dimetilnorbornen ReCl<sub>5</sub> başlatıcısıyla tamamen cis- polimer verirken, RuCl<sub>3</sub>

başlatıcısı ile tamamen trans- polimer vermektedir (Grubbs, 1982; Ho et al.; 1982; Ivin et al., 1982,1997). Bir çok ROMP polimerine ve kopolimerine yönelik <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi metodu ile yapılan mikroyapı çalışmaları sonucu farklı teoriler geliştirilmiş, böylece polimerin primer mikroyapılarının özelliklerinden, cis/trans çift bağ oranı ve dağılımı, stereokimyası, kopolimer oranı ve taktisiteleri belirlenmiştir.

### **2.3. Silisyum İçeren Olefinlerin Metatezi**

Silisyum içeren olefin ve siklo olefinler özellikleri ve uygulamaları açısından organometalik ve organik kimyanın önemli alanlarından birini oluşturmaktadır. Bu özellikler esasen silisyum atomunun komşu olduğu atom ve gruplara spesifik etkileri gözlenerek saptanmaktadır.

Silisyum ve karbon atomlarının periyodik tablodaki yakınlıkları, yapısal olarak birbirine denk olan analoglarının kimyasal davranışlarının benzerlik göstermesini sağlamaz. Bu, özellikle Si atomunun eşleşmemiş elektron çifti bulunduran bölümlere (Halojenler, O, N, S içeren gruplar) veya çoklu bağlara yakın olduğu durumlarda doğrudur. Si atomu, büyük kovalent yarıçapa, buna uyumlu olarak, uzun kimyasal bağlara, düşük elektronegatifliğe ve düşük enerjili 3d orbitallerine sahiptir (Eaborn, 1960). Bütün bunların sonucunda, Si-H ve Si-X bağları yüksek reaktiviteye sahiptir (Finkel'shtein, 1992).

Sübstitüe alkenil silanlar, özellikle vinil silanlar ve allil silanlar, ve bunların çapraz metatez, halka kapanması metatezi, halka açılması/çapraz metatez ( ROM/CM) ürünleri, uygun regio- ve stereo-seçici sentez yollarının keşfedilmesiyle organik sentez için önem kazanmıştır (Colvin, 1988; Thomas, 1991). Diğer taraftan doymamış organosilikon oligomerleri ve polimerleri, yapıştırıcılar, özel elektrofiziksel malzemeler, optik ve termal özellikli malzemelerde geniş uygulama alanı bulmuştur (Zeldin et al.; 1988; Ziegler, 1990; Brook, 2000). Makromoleküler organosilikon ürünleri ADMET polimerizasyonu veya ROMP ile kopolimer şeklinde elde edilebilmektedir.

### 2.3.1. Silisyum içeren sikloolefinlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu

ROMP, silisyum içeren polimer ve kopolimerlerin sentezi için kullanışlı bir yöntemdir. Literatürdeki raporların büyük bir kısmı Si fonksiyonel grubu taşıyan norbornen türevlerinin sentezi ve bunların ROMP ürünlerinin özellikleri ile ilgilidir. Bir fonksiyonel grubun polimere sokulması materyalin yeni kimyasal ve fiziksel özellikler göstermesine neden olur.

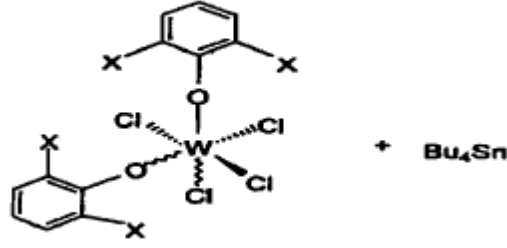
Trimetilsilan ve buna bağlı siloksil gruplarının poli(siklopentenilenvinilen) yapısına sokulması, farklı iki ve çok atomlu gazların ( $H_2$ , He,  $O_2$ ,  $N_2$ ) geçirgenlik ve difüzyon katsayısının önemli şekilde artmasıyla sonuçlanmıştır (Kawakami et al.; 1988; Finkelshtein et al.; 1991; Makovetsky et al.; 1992).

Si-Cl grubu taşıyan polimerler vakum veya inert atmosferde saklandığında bağ olduğu gibi kalırken, nem ile temas etmesi halinde polimer siloksan köprülerinin oluşmasından dolayı çapraz bağlı hale gelirler. Diğer taraftan, hidrolitik aktivite bu sınıf polimerler için önemli bir özelliktir. Vulkanize edilebilir kauçuklar klorosili-sübstitüe norbornenlerin ROMP polimerleri ve kopolimerleri kullanılarak hazırlanır (Zimmerman et al.; 1976).

### 2.4. Katalizör Sistemleri

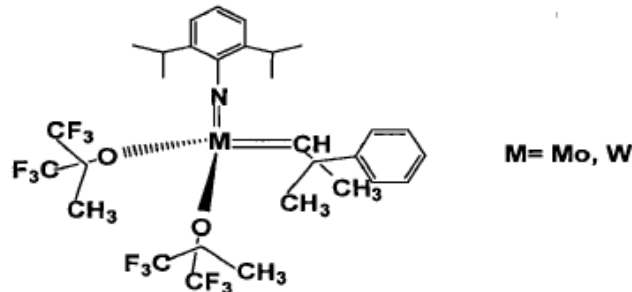
Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu için üç temel katalizör sistemi vardır: İyi tanımlanmamış (ill-defined) erken geçiş metal karışımları ve iyi-tanımlanmış (well-defined) erken ve geç geçiş metallerinden oluşan sistemlerdir.

Klasik katalizörler, iki veya daha fazla bileşenin karışımından oluşan iyi tanımlanmamış sistemlerdir (Ivin ve Mol, 1997). Bu sistemler tipik olarak  $WCl_6$  veya  $WOCl_4$  gibi bir erken geçiş metal halojenleri ve aktivatör olarak görev yapan  $Bu_4Sn$  veya  $Et_2AlCl$  gibi bir alkilleme ajanından oluşur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. İyi tanımlanmamış (ill-defined) bir katalizör (Gomez ve Wagener, 1998)

Bu katalizörler sert reaksiyon koşulları gerektirdiği için kullanımları sınırlıdır. Yüksek sıcaklıklar (~100 °C) ve aktifleyici olarak Lewis asidinin kullanılması pek çok fonksiyonel grupta bu sistemleri uyumsuz hale getirir. Bununla birlikte bu katalizör karışımları ucuz ve hazırlanması kolaydır. Bu da özellikle endüstriyel uygulamalar için oldukça yararlıdır. Ancak bu katalizör sistemleri, izole edilemediği ve dolayısıyla katalizör derişimi tam olarak bilinmediği ve reaksiyon boyunca derişim kontrol edilemediği için sınırlı kullanıma sahiptir. İyi-tanımlanmış (well-defined) tek bileşenli katalizörlerin keşfi olefin metatez alanında devrim yapmıştır. 1980'lerin sonunda Schrock laboratuvarları ADMET ve ROMP reaksiyonlarını yüksek aktiflikle katalizleyen bir seri molibden (Schrock et al., 1990; Bazan et al., 1991) ve tungsten (Schaverien, 1986; Schrock et al., 1988) bazlı alkiliden sentezlemiştir. Bu katalizörler kullanılarak farklı fonksiyonel gruplara sahip çeşitli monomerlerle yüksek dönüşümlere sahip reaksiyonlar gerçekleştirilebilmektedir. Bu yüksek oksidasyon basamaklı erken geçiş metal kompleksleri için en büyük sakınca bunların su ve neme karşı duyarlı olmalarıdır.

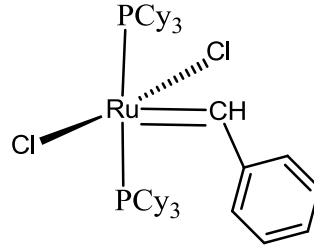


Şekil 2.10. Schrock tipi metatez katalizörü

Genel olarak, geç geçiş metallerinin organometalik kompleksleri havaya, neme ve

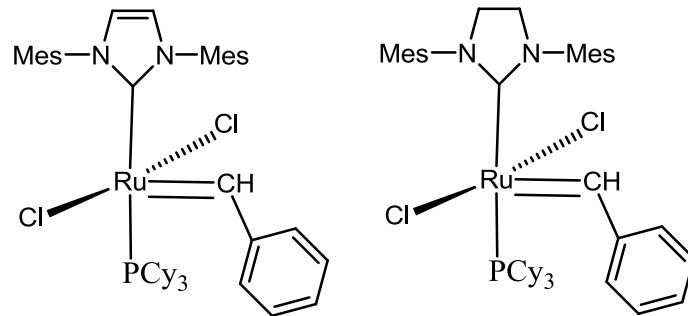
fonksiyonel gruplara karşı yüksek oksidasyon basamaklı erken geçiş metallerinden daha karardır. Grubbs ve arkadaşları 1990'ların ortalarında olefin metatezini katalizleyebilen geç geçiş metali olan Ru içeren bir seri karben kompleksi geliştirmiştir. Daha az okzofilik olan rutenyum karben kompleksleri fonksiyonel gruplara karşı daha toleranslıdır ve asit, alkol, aldehit, ester ve amitlerin varlığında olefinlerle reaksiyon verir (Trnka ve Grubbs, 2001).

Birinci nesil Grubbs rutenyum katalizörleri iki tane büyük, basit ve elektron verici geniş açılı PCy<sub>3</sub> ligandı ile iki klor grubundan oluşur (Şekil 2.11.).



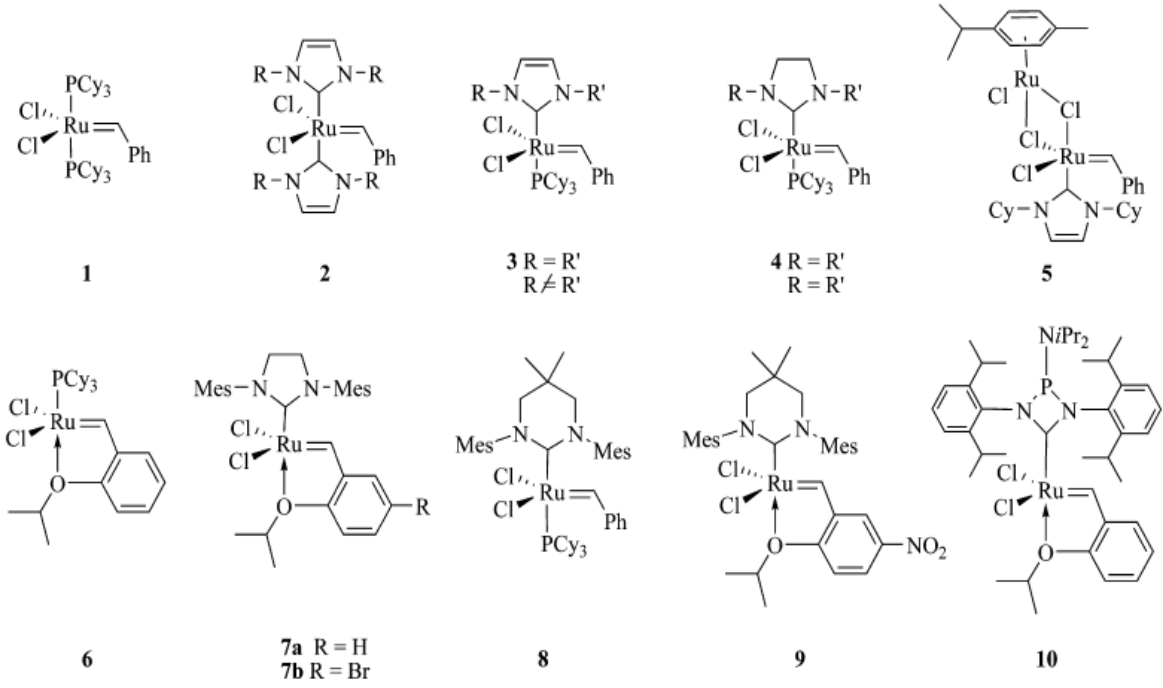
Şekil 2.11. Birinci nesil Grubbs rutenyum katalizörü

Diğer taraftan, birinci nesil Grubbs [Ru] katalizörü Schrock [Mo] katalizörlerinden daha yavaştır fakat fonksiyonel grup toleransı ve kullanım kolaylığı bu sınırlamayı bertaraf etmektedir. Katalizör sistemlerinin sentezinden sonraki büyük buluş ikinci nesil Grubbs katalizörünün üretiminde rol oynayan N-heterohalkalı karben (NHC) ligandların komplekslere katılmasıdır. Bu katalizör ADMET polimerizasyonunda geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Şekil 2.12.).



Şekil 2.12. İkinci nesil Grubbs rutenyum katalizörleri

İkinci nesil katalizör ile dienlerin polimerizasyonundan, birinci nesil katalizörle elde edilene göre daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler verir. Ayrıca, ikinci nesil katalizör polimerizasyonu birinci nesilden altı kattan daha hızlı katalizler. Schrock ve Grubbs metatez katalizörlerinin kullanımı ve keşfi çeşitli polimer yapılarının ve fonksiyonellerinin ADMET ile sentezinde aracı olmuştur (Tindall ve arkadaşları, 1998). Sonuç olarak, diğer yöntemlerle sentezlenmesi zor veya imkânsız olan çok sayıda dizayn edilmiş polimer bu yöntemle hazırlanabilmektedir.



Şekil 2.13. İyi tanımlanmış rutenyum başlatıcıları

İyi tanımlanmış rutenyum komplekslerinin, 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 (Demonceau 1995). Böylece organik ve polimer sentezinde yeni bir çağ açılmıştır (Şekil 2.13). Bu komplekslerin sentezi, pekçok çalışma gurubunu polimerik malzeme ve organik bileşiklerin sentezi için yeni rutenyum alkiliden komplekslerinin tasarlanması ve hazırlanmasına teşvik etmiştir (Toledo 2005.).

Katalitik türlerin sentezinde elektrokimya transfer edilen elektron sayısı kolayca kontrol edilebildiği ve bunun sonucunda potansiyel kontrolü ile farklı oksidasyon



basamağı elde edilebildiği için çok kullanışlı bir araç olarak görülmektedir. Ayrıca organoalüminyum ve organokalay gibi kokatalizörler kullanılmadığı için yan reaksiyonların oluşmadığı gözlenmiştir.

## 2.5. Elektrokimyasal Sistemler

Geçiş metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışları üzerine çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen elektrokimyasal indirgenmiş türlerin katalitik özellikleri üzerine çok az sayıda yayın yapılmıştır. Bu teknik ilk olarak Lehmkuhl tarafından başarıyla uygulanmıştır (Lehmkuhl, 1973).

Geçiş metal kompleksleri veya tuzları ile indirgeyici bir reaktif veya organoalüminyum gibi Lewis asitlerinin birleşmesi doymamış hidrokarbonların aktivasyonu için katalitik özellikleri olan türlerin sentezini sağlar. Elektrokimyasal tekniklerle sentezlenen katalitik türler izomerizasyon olmadan yüksek verimde metatetik ürün verir (Gilet et al., 1979; 1983).

Bazı mekanistik çalışmalar Düz tarafından yapılmıştır (Düz, et al., 2003). Olefin metatezindeki katalizörün kabul edilen mekanizması, metal karben ürünü ve reaksiyonun ilerleyen aşamalarında fazla olefinin ortaya çıktığı metallosiklobütan araürününün başlangıç oluşumunu içerir.

Grubumuz önceki yıllarda tungsten ve molibden bazlı elektrokimyasal olarak aktive edilmiş katalizör sistemleri ile birçok olefin metatez reaksiyonunun yüksek verim ve seçicilikle gerçekleştiğini gösteren çalışmalar yapmıştır. Tungsten ve molibden bazlı aktif parçacıkların norbornenin halka açılımı metatez polimerizasyonundaki aktiflikleri Dereli tarafından yapılan çalışma ile karşılaştırılmıştır. Her iki katalizör sisteminde bu reaksiyonu yüksek verimle gerçekleştirdiği ancak tungsten bazlı katalizör sisteminin bu reaksiyondaki aktivitesinin daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Dereli, et al., 2004, 2005). Tungsten bazlı katalizör sisteminin siklooktenin ve siklododesenin halka açılımı metatez polimerizasyonunda aktive ettiği bilinmektedir (Karabulut et al., 2004; Çetinkaya, S., et al., 2005). Yine tungsten bazlı katalizör sistemi kullanılarak siklopenten ve siklooktenin, ROMP reaksiyonu ile kopolimerleri yüksek verimde sentezlenmiştir (Karabulut et al., 2005). Bu katalizör

sisteminin fonksiyonel grup içeren ve içermeyen lineer olefinler üzerindeki çapraz metatez uygulamaları Çetinkaya tarafından incelenmiştir (Çetinkaya, et al., 2003, 2004).

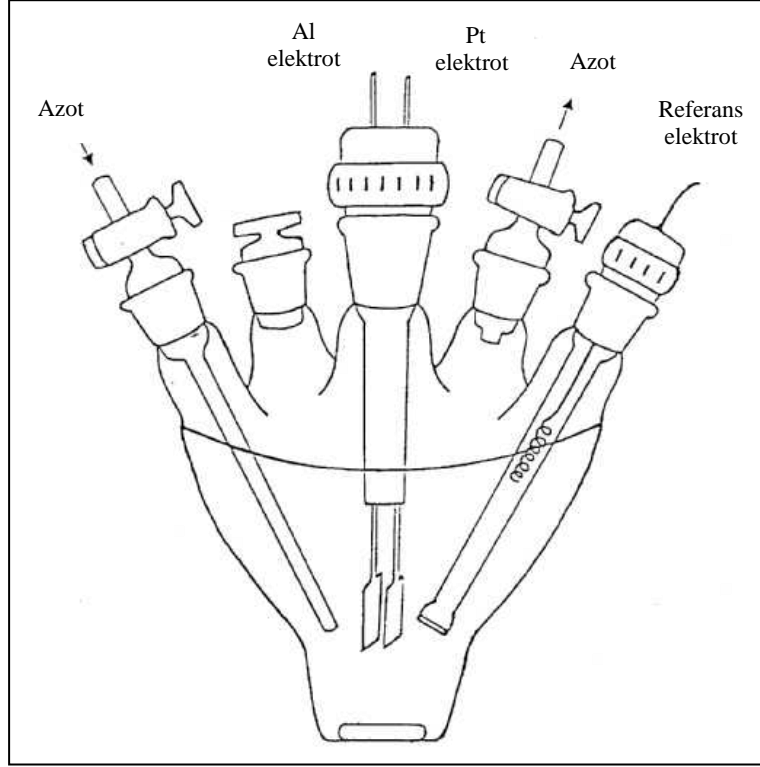
### 3. GEREÇ ve YÖNTEM

#### 3.1. Kimyasallar

Diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Aldrich firmasından temin edilmiş ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinden destile edilerek saflaştırılmıştır. THF,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , siklopentadien, viniltriklorosilan, vinildimetilklorosilan, viniltrimetilsilan, aliltrimetilsilan, alildimetilklorosilan, Aldrich firmasından temin edilmiş ve alındıkları gibi kullanılmışlardır.  $\text{MoCl}_5$  maddesine herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamış azot atmosferinde muhafaza edilmiştir.

#### 3.2. Elektrokimyasal Sistem

Elektrokimyasal deneyler, EGG-PAR 273A cihazı ile yapılmıştır. Tüm deneyler azot atmosferi altında oda sıcaklığında üç elektrodlu hücrede gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.1.). Elektrokimyasal deneylerde Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Gümüş tel üzerinde biriktirilmiş AgCl,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$  M tetra-n-butil amonyum tetrafluoroborate ( $\text{TBABF}_4$ ) çözeltisi içerisinde muhafaza edilmiş, bu çözelti sinterleştirilmiş disk camı yardımıyla elektroliz çözeltisinden ayrılmıştır. Deneyler bölmeli hücre içerisinde makro platin çalışma elektrodu ( $2.00 \text{ cm}^2$ ) ve alüminyum karşıt elektrotları kullanılarak yapılmıştır



Şekil 3.1. Elektroliz hücresi

Elektrolizde, katalizör sistemi üzerindeki zararlı etkileri yüzünden destek elektrodu kullanılmamıştır. Bu yüzden çözelti direncini minimumda tutmak için alüminyum ve platin elektrotlar arasındaki mesafe sabit ve mümkün olduğunca kısa (örn. 2.0 mm) tutulmaya çalışılmıştır.

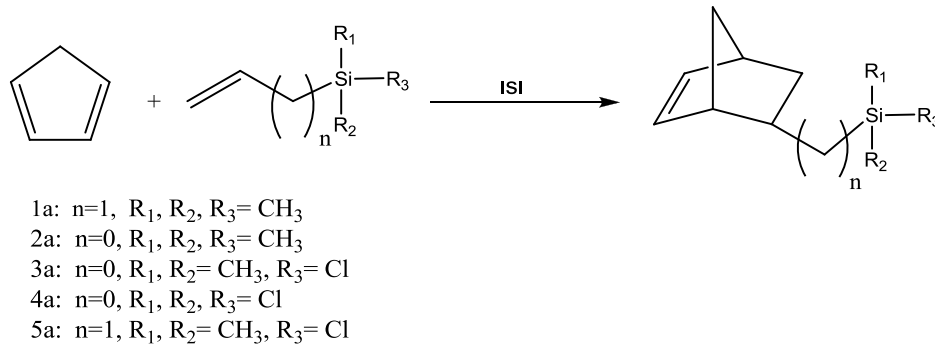
### 3.3. Katalizör Aktivasyonu

Elektrokimyasal deneyler azot atmosferi altında yapılmıştır.  $\text{MoCl}_5$  (0.50 mmol) elektrokimyasal hücre içerisinde bulunan 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içerisine alınmış, kırmızı bir çözelti elde edilmiştir.  $\text{MoCl}_5$  içeren çözeltiye 0.7 V sabit potansiyelde üç saat boyunca elektroliz edilmiştir. İlerleyen aşamalarda çözeltinin rengi önce açılıp daha sonra koyulaşmıştır. Çözeltiden elde edilen aktif parçacık içeren karışımdan 1mL alınarak polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır.

### 3.4. Sentezler

#### 3.4.1. Monomer sentezi

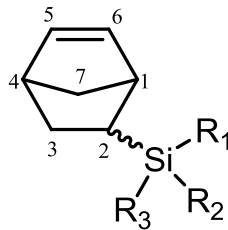
5-norbornen-2-metiltrimetilsilan (1a), 5-norbornen-2-trimetilsilan (2a), 5-norbornen-2-dimetilklorosilan (3a) ve 5-norbornen-2-triklorosilan (4a), 5-norbornen-2-metilklorodimetilmetilsilan (5a) monomerleri Diels-Alder reaksiyonu ile sentezlenmiş ve ürünler  $\text{CaH}_2$  üzerinden destile edilmiştir. Sentezlenen monomerler GCMS ve NMR teknikleri ile analiz edilerek hedeflenen norbornen türevlerinin yüksek saflıkta elde edildiği tespit edilmiştir. (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Si içeren norbornen türevlerinin Diels-Alder reaksiyonu ile sentezi

##### 3.4.1.1. Monomer 5-norbornen-2-metiltrimetilsilanın (1a) sentezi

8.35 mL (0.062 mol) disiklopentadien ve 40 mL (0.2512 mol) aliltrimetilsilan karışımı  $\text{N}_2$  atmosferinde 220-225  $^\circ\text{C}$  ye kadar ısıtılmış otoklav içerisinde 5 saat bekletilmiştir. Oluşan karışım  $\text{CaH}_2$  altında destile edilmiştir. GC-MS ve  $^1\text{H-NMR}$  analizi ile %95 saflıkta, % 88 verimle (0.055 mol) 5-Norbornen-2-metiltrimetilsilan sentezlendiği saptanmıştır.



Şekil 3.3. Genel monomer yapısında karbon atomları etiketlemesi

Monomere ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 0.3-1.0 (Si- $\text{CH}_3$ , Si- $\text{CH}_2$ ); 2.5-3.0 ( $\text{C}^1\text{H}$ ,  $\text{C}^4\text{H}$ ); 2.0 ( $\text{C}^7\text{H}_2$ ); 1.2-1.5 ( $\text{C}^2\text{H}$ ,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ); 5.9-6.2 ( $\text{C}^5\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}$ ) pik grupları monomerin süstitüent yapısına uygun olmak üzere görülmüştür.

#### **3.4.1.2. Monomer 5-norbornen-2-trimetilsilanın (2a) sentezi**

15 mL (0.111 mol) disiklopentadien ve 65 mL (0.450 mol) viniltrimetilsilan karışımı  $\text{N}_2$  atmosferinde 205-210  $^\circ\text{C}$  de 5 saat süreyle otoklav içerisinde reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım  $\text{CaH}_2$  üzerinde destile edilmiştir. GC-MS analizleri sonucunda %95 verimle (0.1 mol) %96 saflıkta %57 endo-, %43 ekzo- izomeri içeren 5-Norbornen-2-metiltrimetilsilan elde edildiği belirlenmiştir. Alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): = 0.1–0.3 (Si- $\text{CH}_3$ ); 2.5-3.0 ( $\text{C}^1\text{H}$ ,  $\text{C}^4\text{H}$ ); 2.0 ( $\text{C}^7\text{H}_2$ ); 1.2-1.5 ( $\text{C}^2\text{H}$ ,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ); 6.0-6.25 ( $\text{C}^5\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}$ ) şeklinde tanımlanmıştır.

#### **3.4.1.3. Monomer 5-norbornen-2-dimetilklorosilanın (3a) sentez**

28 mL (0.208 mol) disiklopentadien ve 116.24 mL (0.842 mol) vinildimetilklorosilandan oluşan karışım reaktöre alınmıştır. Reaksiyon 205-210 $^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 5 saat süreyle azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen sıvı ürün  $\text{CaH}_2$  altında destile edilerek %76 verimle (0.158 mol) 5-norbornen-2-dimetilklorosilan elde edilmiştir. GC-MS analizlerinde, oluşan ürünün 98% saflıkta %45 endo-, %55 ekzo- formu içeren karışım halinde olduğu belirlenmiştir. 3a monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 0.03-0.2 (Si- $\text{CH}_3$ ); 2.7-3.0 ( $\text{C}^1\text{H}$ ,  $\text{C}^4\text{H}$ ); 1.7-1.9 ( $\text{C}^7\text{H}_2$ ); 1.0-1.4 ( $\text{C}^2\text{H}$ ,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ); 5.8-6.0 ( $\text{C}^5\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}$ ) sinyalleri gözlenmiştir.

#### **3.4.1.4. Monomer 5-norbornen-2-triklorosilanın (4a) sentezi**

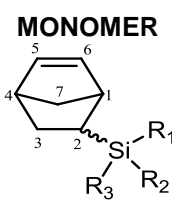
28 mL (0.208 mol) disiklopentadien ve 207 mL (0.842 mol) viniltriklorosilandan oluşan karışım uygun bir reaktöre konmuştur. 205-210 $^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 5 saat süreyle azot atmosferinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen sıvı ürün  $\text{CaH}_2$  altında destile edilmiştir. %52 verimle 0.108 mol 5-Norbornen-2-triklorosilan elde

edilmiştir. Destilasyon sonucu kazanılan maddeler GC-MS ile analiz edilmiş ve analiz sonuçlarında monomerin %98 saflıkta %93.1 endo-, %6.9 ekzo karışımından oluştuğu saptanmıştır. Elde edilen monomerin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 3.0-3.2 (C<sup>1</sup>H, C<sup>4</sup>H); 1.9-2.1 (C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>); 1.2-1.5 (C<sup>2</sup>H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>); 6.0-6.2 (C<sup>5</sup>H, C<sup>6</sup>H) sinyalleri gözlemlenirken, monomerin yapısından beklenildiği gibi δ= 0-1 ppm aralığındaki bölgede sinyal gözlenmemiştir.

### 3.4.1.5. Monomer 5-norbornen-2-metilklorodimetilsilanın (5a) sentezi

Reaksiyon, 14 mL (0.104 mol) disiklopentadien ve 63.64 mL (0.42 mol) alilklorodimetilsilandan oluşan karışım reaktöre alınmıştır. Reaksiyon 205-210°C sıcaklıkta 5 saat süreyle azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen sıvı ürün CaH<sub>2</sub> altında destile edilerek, %68 verimle (0.07 mol) 5a monomer %96 saflıkta elde edilmiştir. 5a monomerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 0.3-0.9 (Si-CH<sub>3</sub>, Si-CH<sub>2</sub>); 2.4-2.8 (C<sup>1</sup>H, C<sup>4</sup>H); 1.9 (C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>); 1.2-1.4 (C<sup>2</sup>H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>); 5.9-6.2 (C<sup>5</sup>H, C<sup>6</sup>H) pikleri maddenin benklenen norbornen türevi olduğunu desteklemektedir. δ= 0.7-0.9 ppm bölgesindeki sinyaller Si atomu ve norbornen halkasını birbirine bağlayan CH<sub>2</sub> protonlarının varlığını göstermiştir.

Tablo 3.1. Monomerler (1a-5a) ile ilgili sentez sonuçlarının toplu gösterimi

 <b>MONOMER</b>	<sup>1</sup> H NMR <sup>a</sup>					endo- <sup>b</sup> (%)	VERİM (%)
	C <sup>5</sup> H, C <sup>6</sup> H	C <sup>1</sup> H, C <sup>4</sup> H	C <sup>2</sup> H, C <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	C <sup>7</sup> H <sub>2</sub>	Si-R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>		
<b>1a</b>	5.9-6.2	2.5-3.0	1.2-1.5	2.0	0.3-1.0	endo/ekzo	88
<b>2a</b>	6.0-6.2	2.5-3.0	1.2-1.5	2.0	0.1–0.3	%57 endo-	95
<b>3a</b>	5.8-6.0	2.7-3.0	1.0-1.4	1.8	0.0-0.2	%45 endo-	76
<b>4a</b>	6.0-6.2	3.0-3.2	1.2-1.5	2.0	Sinyal yok	%93 endo-	52
<b>5a</b>	5.9-6.2	2.4-2.8	1.2-1.4	1.9	0.3-0.9	endo/ekzo	68

<sup>a</sup>: Etiketlenen protonların kimyasal kayma değerleri (CDCl<sub>3</sub>, ppm)

<sup>b</sup>: GC-MS spektrumunda belirlenen endo-, ekzo- izomerizasyon miktarı (%)

(Monomerlere ait GC-MS spektrumları Ek 7.1'de verilmiştir.)

### 3.4.2. Polimer sentezi

Bütün reaksiyonlar Schlenk teknikleri kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.  $\text{MoCl}_5$  katalizörü ile gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonları katalizör/monomer oranı (mol olarak) 1/80 oranında olacak şekilde monomere, 1 ml katalizör eklenmiştir. Karışım, oda sıcaklığında kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Reaksiyon 24 saat sonra metanol eklenmesiyle durdurulmuştur. Katalizör atıklarının temizlenmesi amacıyla polimer önce THF'de çözülmüş daha sonra metanol ile tekrar çöktürülüp, gece boyunca vakum altında kurutulmaya bırakılmıştır. Polimerin verim oranı, kütlece oluşan polimerin toplam monomere oranı hesaplanarak bulunmuştur.

### 3.5. Analiz Yöntemleri

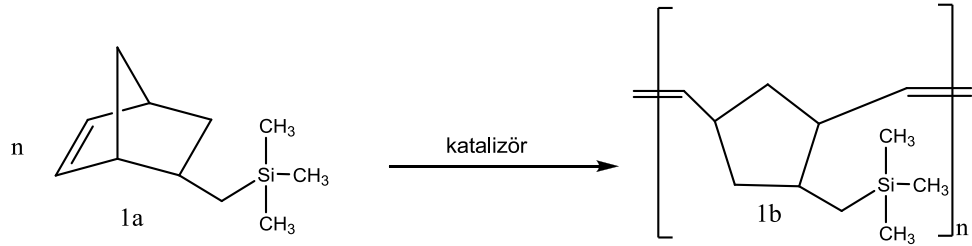
$^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları, Bruker GmbH 400 MHz yüksek performans FT-NMR spektrometresinde tetrametilsilan standart maddesine karşı,  $\text{CDCl}_3$  çözücü olarak kullanılarak alınmıştır. GC-MS analizleri Shimadzu GCMS QP5050A cihazında yapılmıştır. Analizlerde optima 5–1.0  $\mu\text{m}$  (50m $\times$ 0.32 mm) kolonu kullanılmış, taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır (1 ml dk $^{-1}$ ). 50–300 °C (15°Cmin $^{-1}$ ) sıcaklık aralığında çalışılmıştır. IR spektrumları, KBr pelletleri kullanılarak Perkin-Elmer marka FTIR spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Polimerlerin termal davranışları, Shimadzu DSC-60 (10 °C/dk) ve DTG-60 cihazları kullanılarak azot ortamında incelenmiştir.



## 4. SONUÇ ve TARTIŞMA

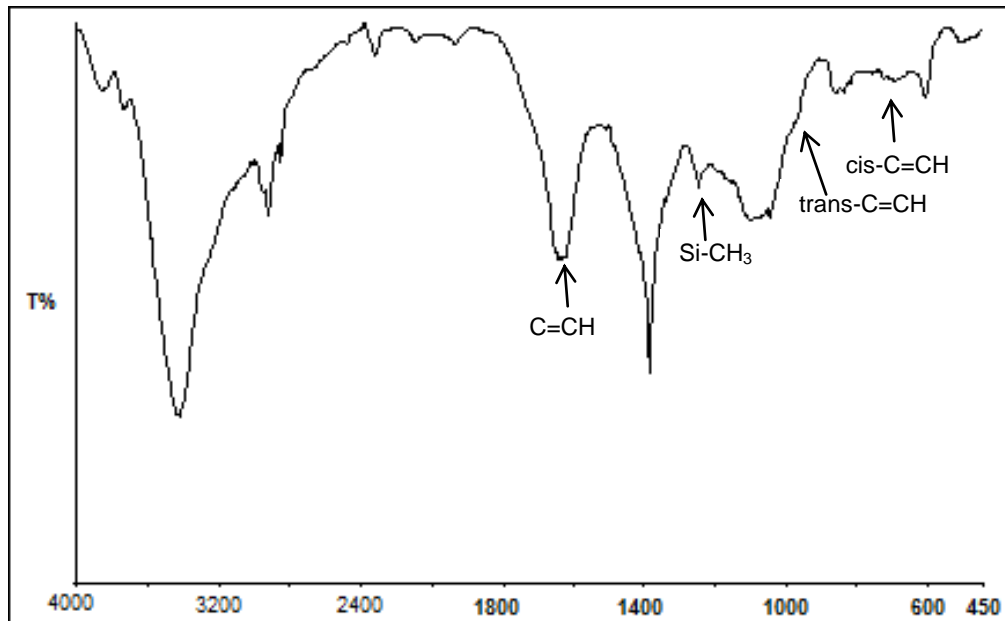
### 4.1. 5-norbornen-2-metiltrimetilsilan (1a) monomerinin polimerizasyonu

1a monomeri oda sıcaklığında  $\text{MoCl}_5\text{-e}^- \text{-Al-CH}_2\text{Cl}_2$  katalizör sistemi kullanılarak polimerleştirildi (Şekil 4.1.).



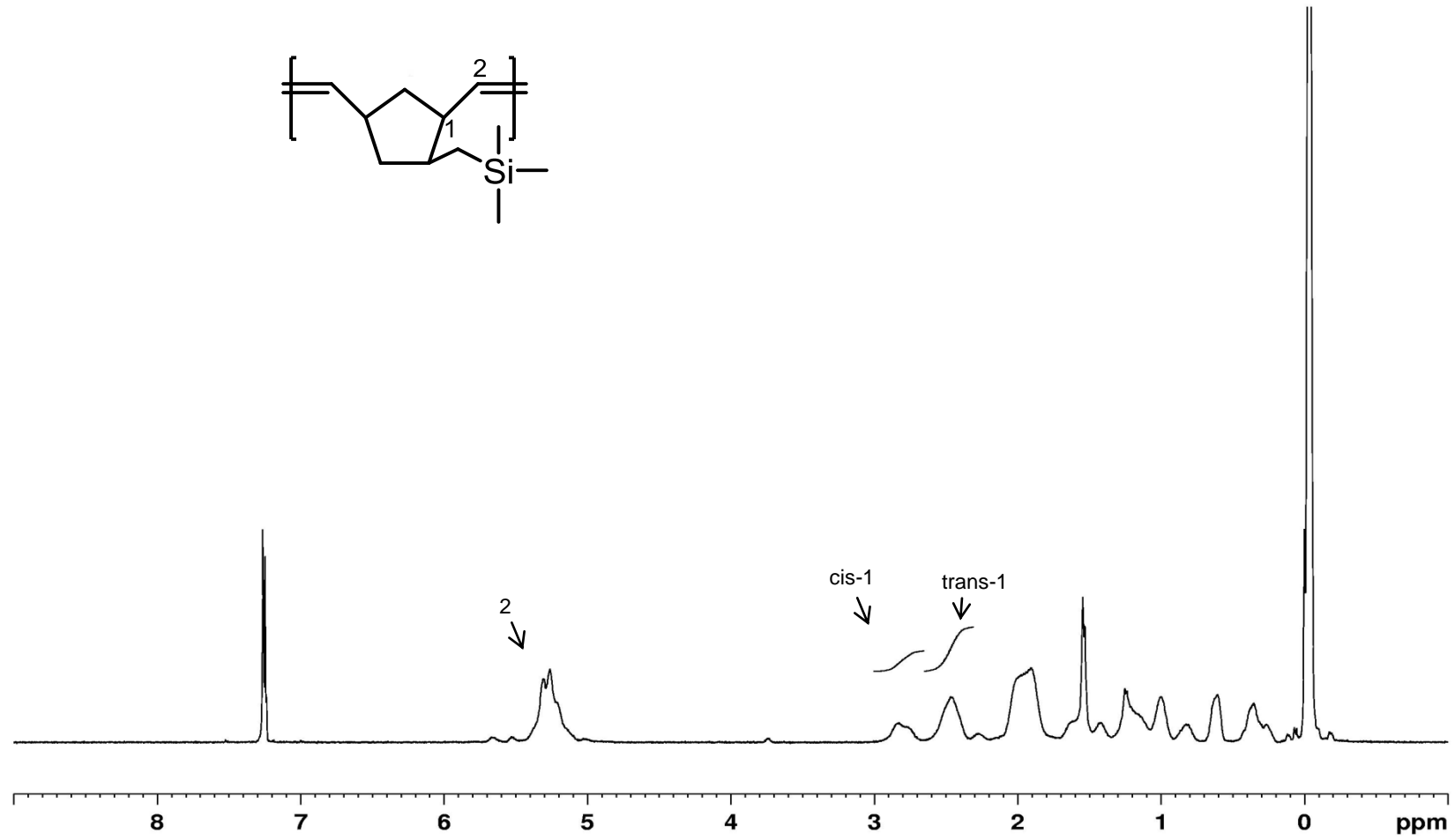
Şekil 4.1. 1a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu

Sentezlenen 1b polimerinin ROMP ürünü olduğunu destekleyen yapısal işaretler KBr tekniğiyle alınan FTIR spektroskopisiyle (Şekil 4.2.) belirlenmiştir. Si-CH<sub>3</sub> deformasyon bandı 1245 cm<sup>-1</sup>'de, Si-C bağına ait gerilme bandı 839 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenmiş olan 965 cm<sup>-1</sup>'deki trans-C=CH düzlem dışı eğilme bandı, 740 cm<sup>-1</sup>'de ki zayıf şiddette cis-C=CH düzlem dışı eğilme bandı ve 1645 cm<sup>-1</sup>'de bulunan C=C titreşim bandı polimerizasyonun metatetik yolla gerçekleştiğini göstermektedir.

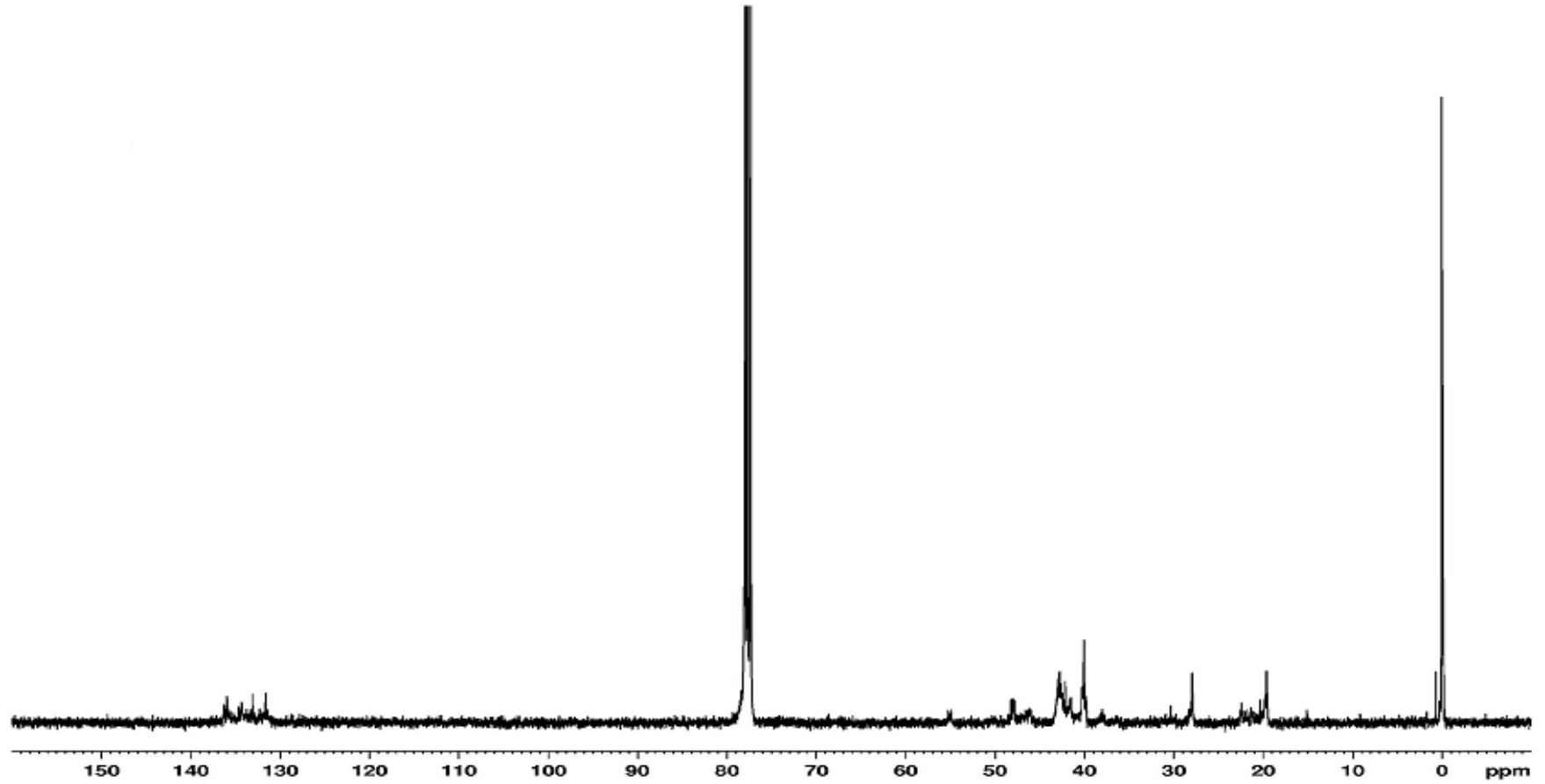


Şekil 4.2. 1b polimerinin FTIR spektrumu

Elde edilen polimerin (1b)  $^1\text{H}$  NMR spekturumu Şekil 4.3'te verilmiştir. Spektrumda norbornen türevlerinin polimerlerinde spesifik olarak gözlenen olefinik protonlar 5.305 ppm ve 5.263 ppm'de, Si atomuna doğrudan bağlı metal gruplarına ait protonlar 0.0-1.0 ppm bölgesinde, alifatik diğer protonlar ise 1.53-2.46 ppm aralığındaki bölgede sinyal vermektedir. 1b polimerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda cis-1 protonu 2.9 ppm, trans-1 protonu ise 2.7 ppm bölgesinde sinyal vermiştir. Bu piklerin integrasyonları oranına göre polimer zincirindeki çift bağlar %70 trans konfigürasyondadır. Polimer 1b'ye ait Şekil 4.4'de görülen  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda olefinik protonlar 132-134 ppm bölgesinde sinyal vermektedir.



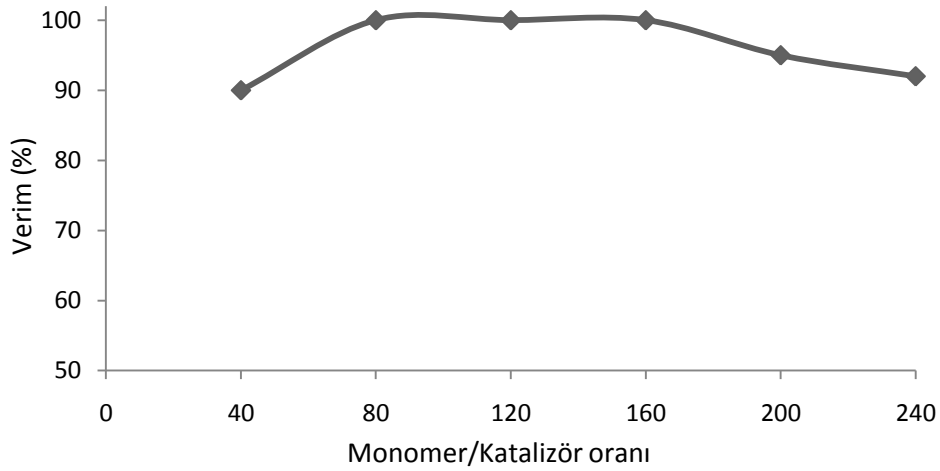
Şekil 4.3. 1b polimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 4.4. 1b polimerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

#### 4.1.1. Monomer/katalizör oranının 1a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

1a monomerinin oda sıcaklığında farklı monomer/katalizör oranlarında reaksiyona sokulmuş, 30 dakikalık karıştırma işlemi sonunda reaksiyon kaplarına metanol eklenerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Elde edilen polimerlerin, vakum altında çözücü uzaklaştırılmasından sonra tartılması suretiyle verimleri hesaplanmıştır.



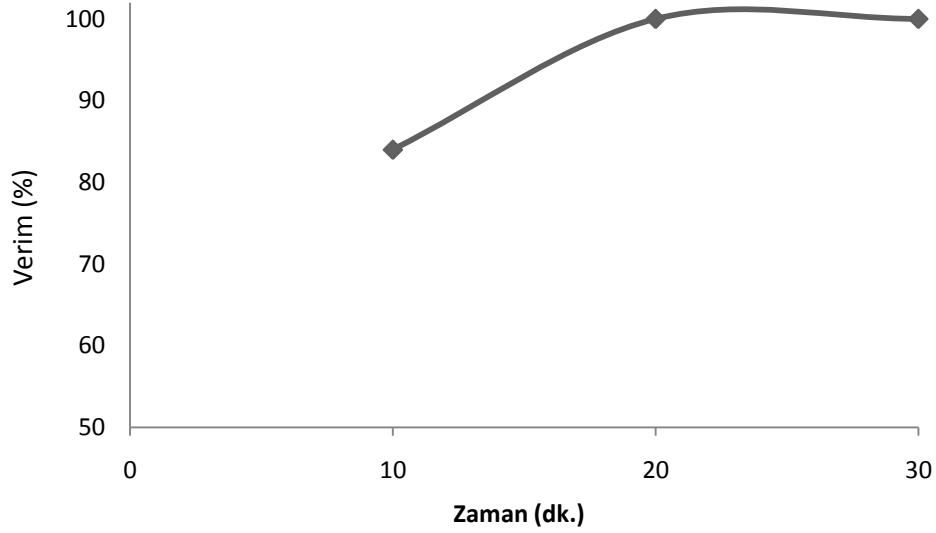
Şekil 4.5. Monomer/katalizör oranının 1a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi (Sıcaklık: oda sıcaklığı, Reaksiyon süresi: 30 dakika)

Şekil 4.5'da katalizörün, 40, 80, 120, 160, 200, 240 katı kadar monomer 1a kullanılarak aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen polimerizasyonlarının verimleri görülmektedir. 80/1, monomer/katalizör oranında %100 verime ulaşan reaksiyon monomer oranının 160'a çıkmasından sonra azalmaya başlamıştır.

#### 4.1.2. Reaksiyon süresinin 1a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

1a monomerinin elektrokimyasal yöntemle aktive edilmiş  $\text{MoCl}_5$  katalizörü ile ROMP reaksiyonunun 80/1; monomer/katalizör oranındaki gerçekleşme hızı araştırılmıştır. Aktif katalizörün eklenmesinden sonra, polimerizasyon reaksiyonu karışımın viskozitesindeki hızlı artışla gözlemlenebilmektedir. Reaksiyon başlatıldıktan sonra 10, 20, 30 dakika arayla, ayrı ayrı hazırlanmış olan reaksiyon kaplarına sırasıyla metanol eklenerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Polimer

içerisinde bulunduğu sıvı karışımdan ayrılıp, çözücü diklorometan ve metanol vakum yardımıyla tamamen uzaklaştırılmıştır. Elde edilen polimerlerin ağırlığı, monomer ağırlığı ile karşılaştırılarak, polimerizasyon verimi hesaplanmıştır.

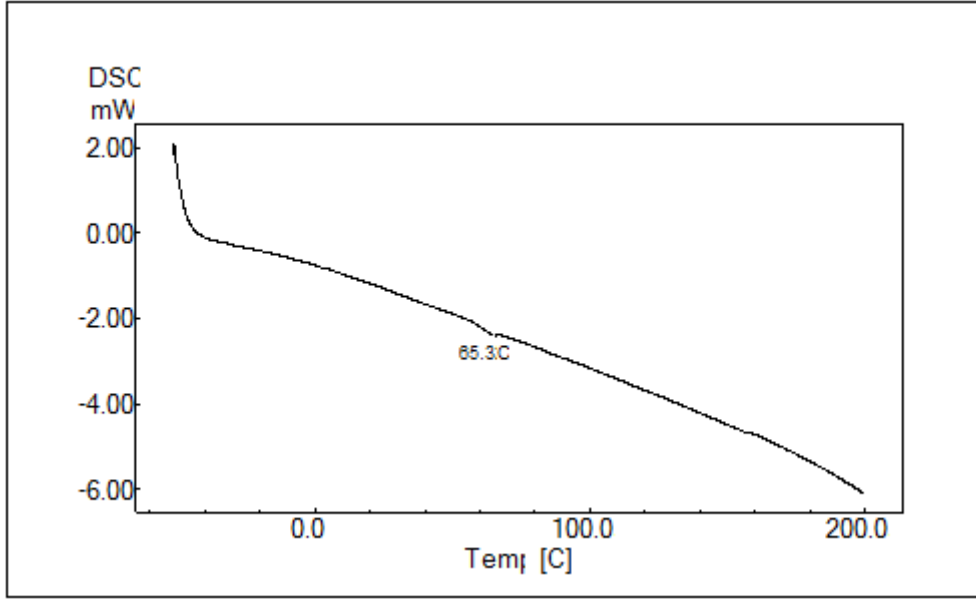


Şekil 4.6. 1a monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi (Monomer/katalizör= 80/1, Sıcaklık: oda sıcaklığı)

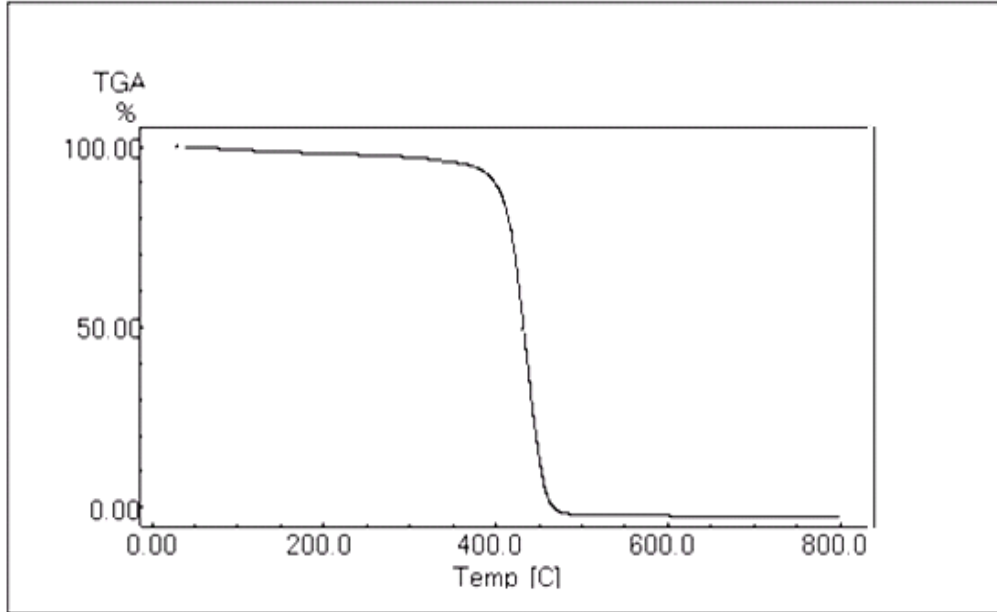
Şekil 4.6'da farklı reaksiyon sürelerinde 1a monomerinin polimerizasyon verimi gösterilmektedir. Hızlı şekilde gerçekleşen reaksiyon, 20 dakika içerisinde monomerin tamamının polimere dönüşmesi ile sonlanmıştır.

#### 4.1.3. 1b polimerinin termal davranışları

1b polimerine ait DSC eğrisi incelendiğinde, 65.3 °C'de polimerin camsı geçiş sıcaklığını veren tek termal geçiş gözlenmiştir (Şekil 4.7.). TGA grafiği ise (Şekil 4.8.) 1b polimerinin 25-390 °C aralığında kütlelerinin %4 ve 390-480 °C aralığında %97.8'sini hızla kaybettiğini göstermiştir.



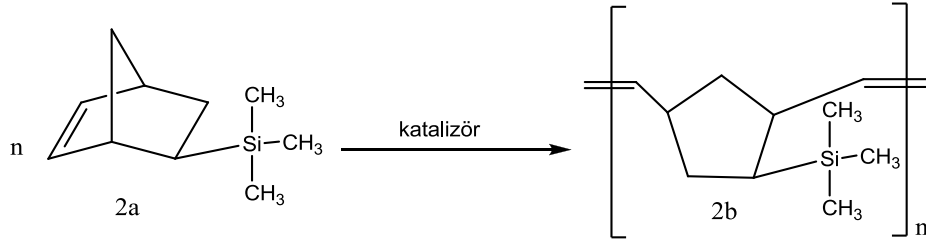
Şekil 4.7. 1b polimerinin DSC eğrisi



Şekil 4.8. 1b polimerinin TGA eğrisi

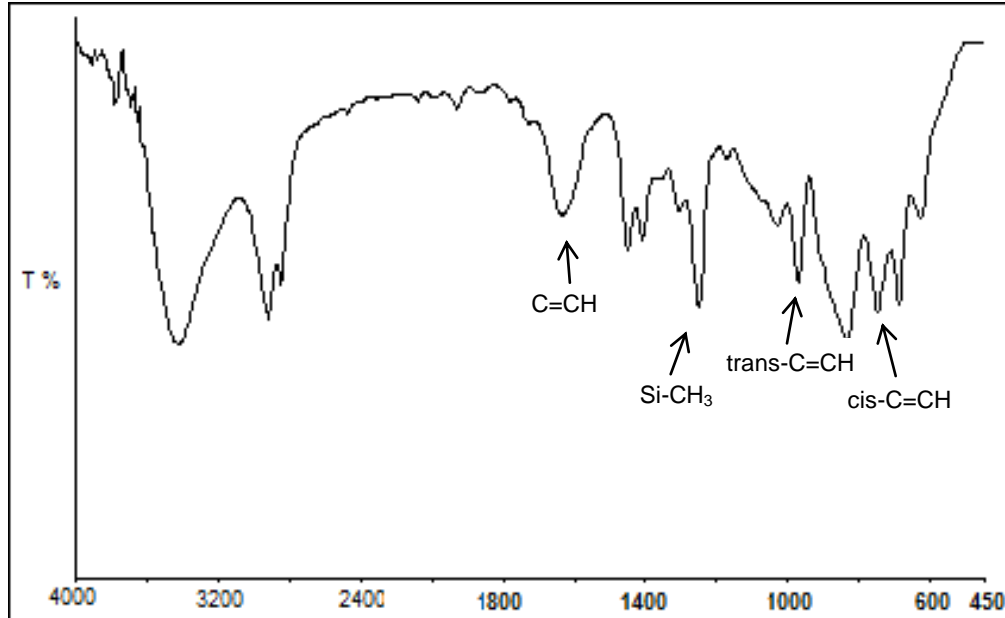
#### 4.2. 5-norbornen-2-trimetilsilan (2a) monomerinin polimerizasyonu

5-norbornen-2-trimetilsilan 2a monomeri oda sıcaklığında  $\text{MoCl}_5\text{-e}^- \text{-Al-CH}_2\text{Cl}_2$  katalizör sistemi kullanılarak Şekil 4.9'da gösterildiği gibi polimerleştirildi.



Şekil 4.9. 2a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu.

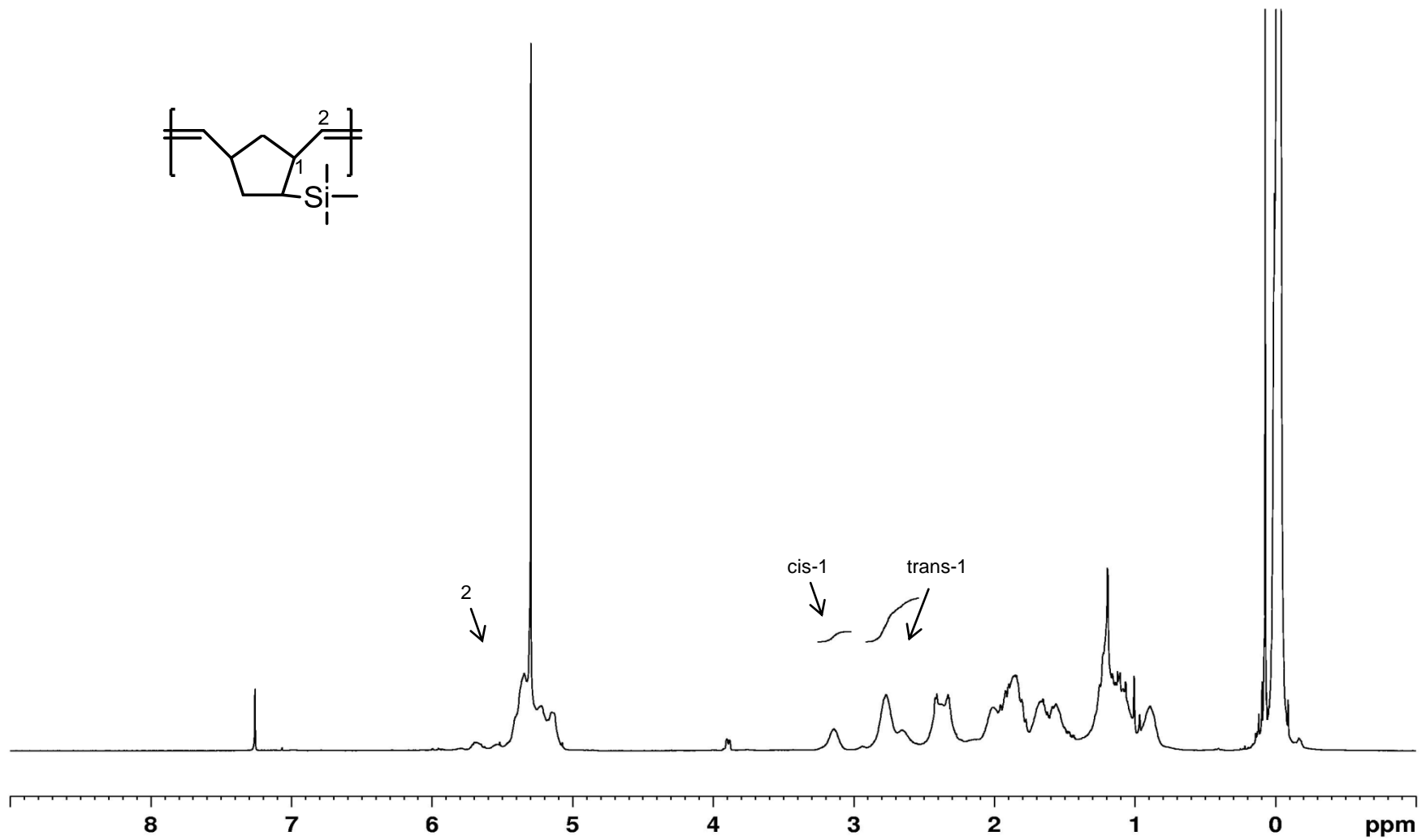
Polimere ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.10.)  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=C titreşim bandı,  $683\text{ cm}^{-1}$ 'de cis- ve  $970\text{ cm}^{-1}$ 'de trans- C=C düzlem dışı eğilme bantları görülmektedir. Bununla birlikte  $1249\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen Si-CH<sub>3</sub> deformasyon bandı ve  $834\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen Si-C gerilme bandı polimerizasyon esnasında fonksiyonel grupların korunmuş olduğunu göstermektedir.



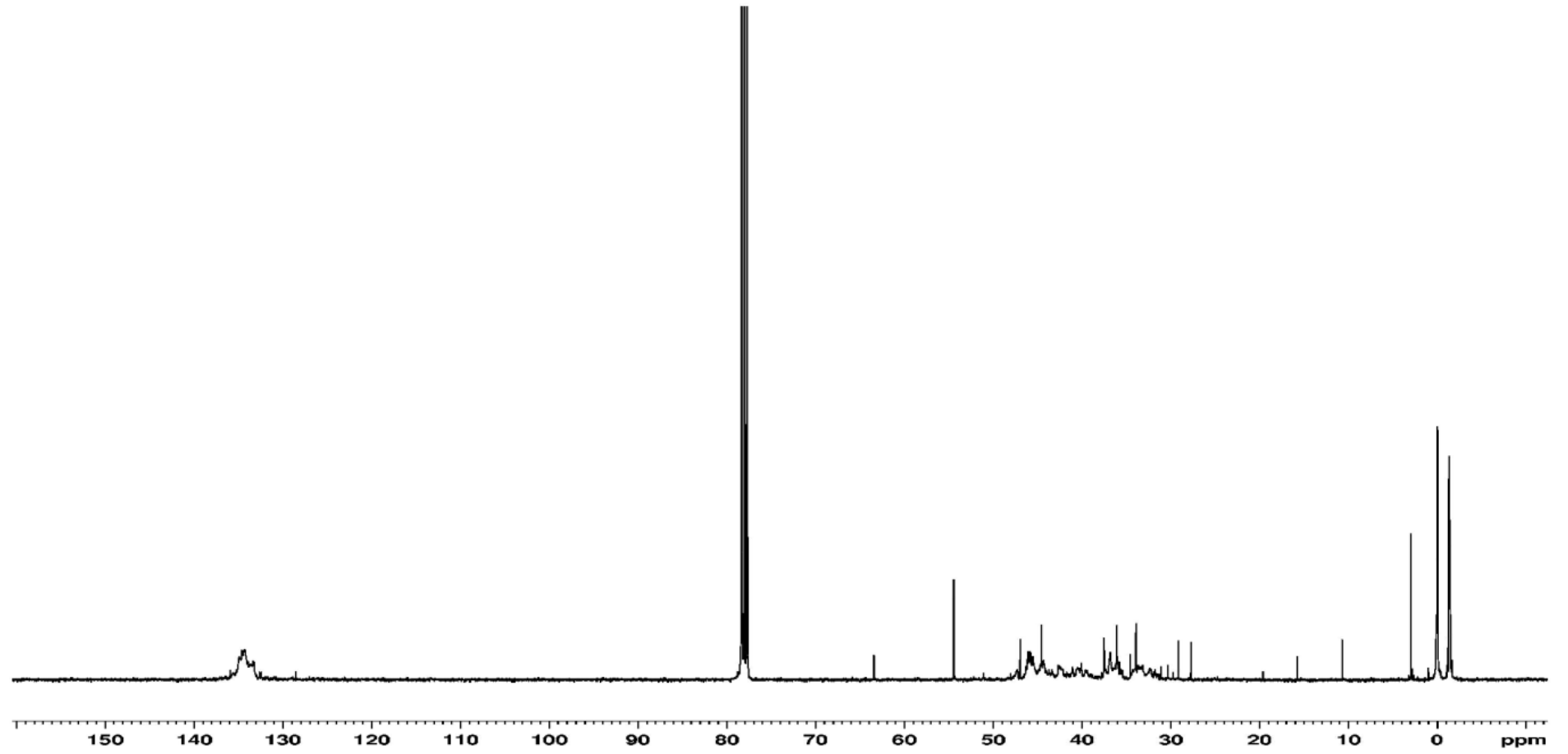
Şekil 4.10. 2b polimerin FTIR spektrumu



Polimerin Şekil 4.11'de verilmiş olan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda 5.150 ppm ve 5.520 ppm aralığında  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Şekil 4.12.) 133-134 ppm aralığında görülen sinyaller polimerizasyonun metatetik olarak yürüdüğünü kanıtlamaktadır. Si atomuna bağlı tek tip fonksiyonel grup olan metil protonları ise 0.1 ppm civarındaki bölgede bulunan piklerle karakterize edilmiştir. Siklopentan halkasına ait diğer protonlar verilmiş olan bütün spektumlar ile uyumlu şekilde, benzer bölgelerde sinyal vermiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda rezonans bölgesi 3.1 ppm olan cis-1 protonu ve 2.7 ppm bölgesinde gözlenen trans-1 protonlarının integralleri oranına göre, polimer zincirindeki çift bağ %81 oranında trans-konfigürasyondadır. 2b polimeri Polimer daha önceki çalışmalarda W bazlı katalizör sistemi ile 68% trans- konfigürasyonda sentezlenmiştir (Makovetsky et al.; 1992).



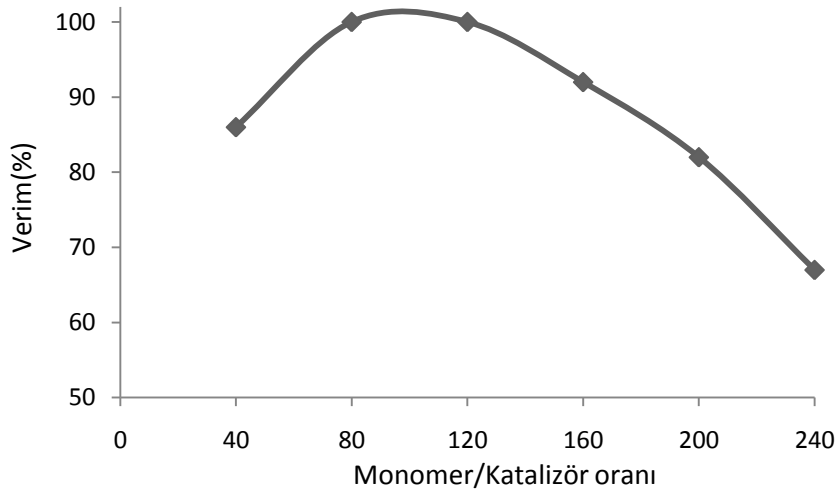
Şekil 4.11. 2b polimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 4.12. 2b polimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

#### 4.2.1. Monomer/katalizör oranının 2a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

Monomer/katalizör oranının, 2a monomerinin polimerizasyonuna etkisi, oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonların, 24 saat sonra metanol eklenerek sonlandırılması ile araştırılmıştır. Monomer/katalizör oranının, 40, 80, 120, 160, 200, 240 alınarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda Şekil 4.13'de verilen grafik elde edilmiştir.

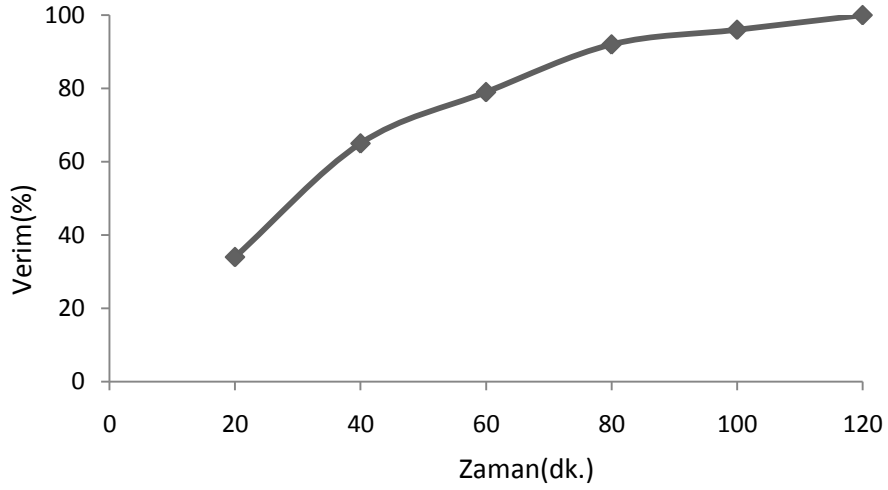


Şekil 4.13. Monomer/katalizör oranının 2a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi (Sıcaklık: oda sıcaklığı, Reaksiyon süresi: 24 saat)

2b polimerinin oluşumundan elde edilen verim, monomer/katalizör oranı 80 olduğu durumda %100 verime ulaşırken, oran 120 katı geçtikten sonra verim düşmeye başlamıştır.

#### 4.2.2. Reaksiyon süresinin 2a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

2a monomerinin 80/1, (monomer/katalizör) oranında katalizör kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde, 20–120 dakika aralığında polimerizasyon miktarları gözlenmiştir.

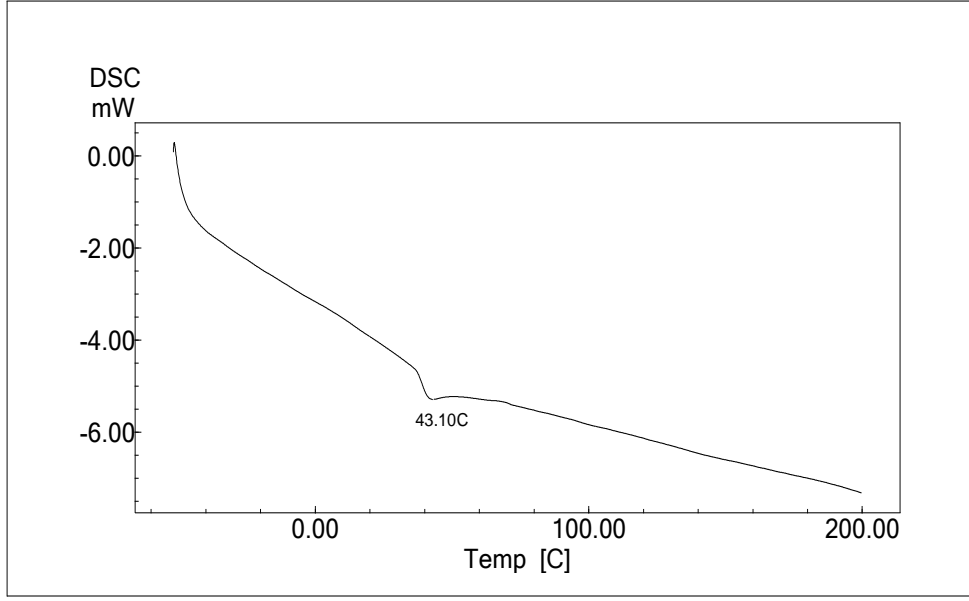


Şekil 4.14. 2a monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi (Monomer/katalizör= 80/1, Sıcaklık: oda sıcaklığı)

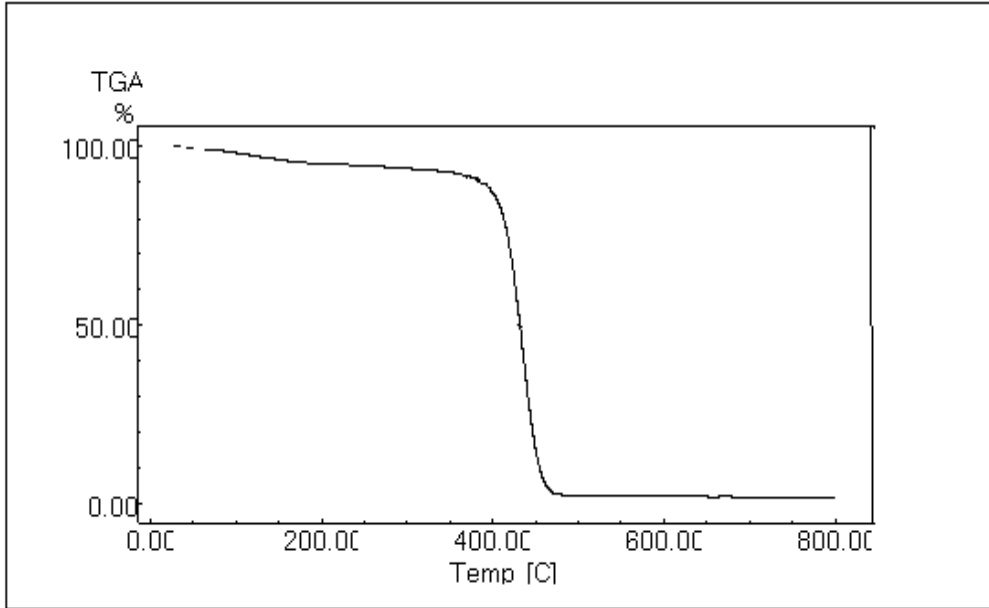
2a monomeri belirtilen koşullarda 20 dk. aralıklarla durdurulan reaksiyonların verimleri hesaplanarak Şekil 4.14'te verilen grafik elde edilmiştir. 20. dakikada %34 olan polimerizasyon verimi 2 saat sonunda maksimuma (%100) ulaşmıştır.

#### 4.2.3. 2b polimerinin termal davranışları

2b polimerinin termal davranışları TGA ve DSC eğrileri yorumlanarak belirlenmiştir. Polimere ait DSC eğrisinde 41.3 °C camsı geçiş sıcaklığı olarak belirlenmiş ancak erime noktası olarak işaret edilecek ikinci bir termal geçiş gözlenmemiştir (Şekil 4.15.). TGA eğrisinden alınan verilere göre 2b polimeri için bozunma 25-390 °C aralığında %7 olup, 490 °C'de bozunma durmuş ve kütlelerinden geriye sadece %6 kalmıştır (Şekil 4.16.).



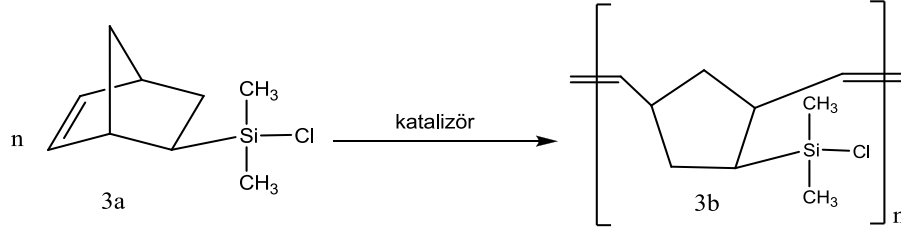
Şekil 4.15. 2b polimerinin DSC eğrisi



Şekil 4.16. 2b polimerinin TGA eğrisi

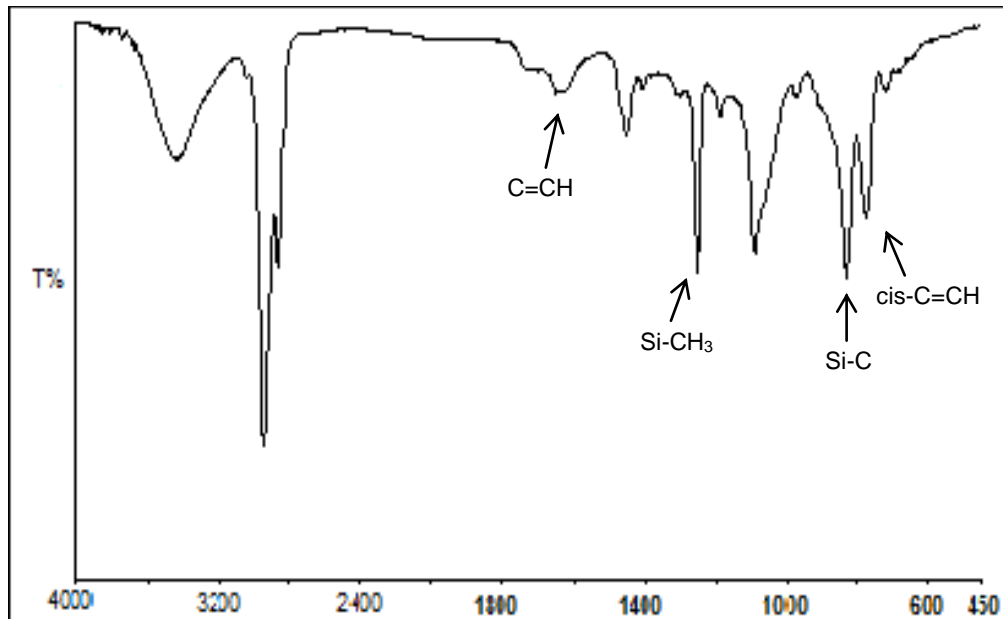
### 4.3. 5-norbornen-2-dimetilchlorosilan (3a) monomerinin polimerizasyonu

3a monomeri oda sıcaklığında  $\text{MoCl}_5 \cdot e^- \text{-Al-CH}_2\text{Cl}_2$  katalizör sistemi kullanılarak polimerleştirildi. Polimerizasyon Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. 3a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu

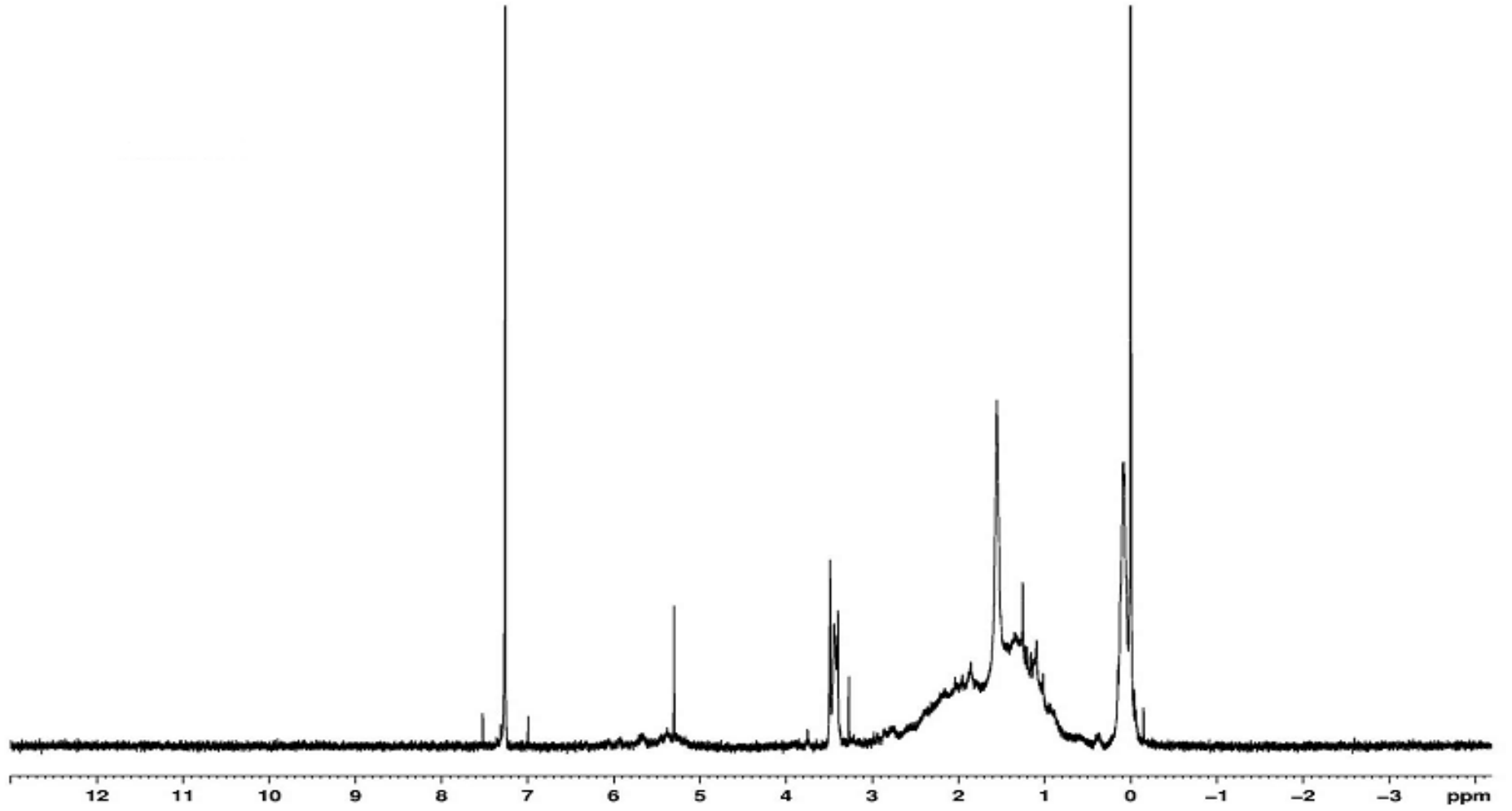
3b'nin Şekil 4.18'de verilmiş olan FTIR spektrumunda çift bağın korunduğu  $1650 \text{ cm}^{-1}$ 'deki C=C titreşim bandı yanında  $740 \text{ cm}^{-1}$  ve  $968 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen cis- ve trans- C=C düzlem dışı eğilme bantlarının varlığından anlaşılmaktadır. Bununla birlikte  $1251 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen Si-CH<sub>3</sub> deformasyon bandı ve  $833 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen Si-C gerilme bandı norbornen halkasına bağlı bulunan Si atomuna bağlı metil grupları varlığını göstermektedir.



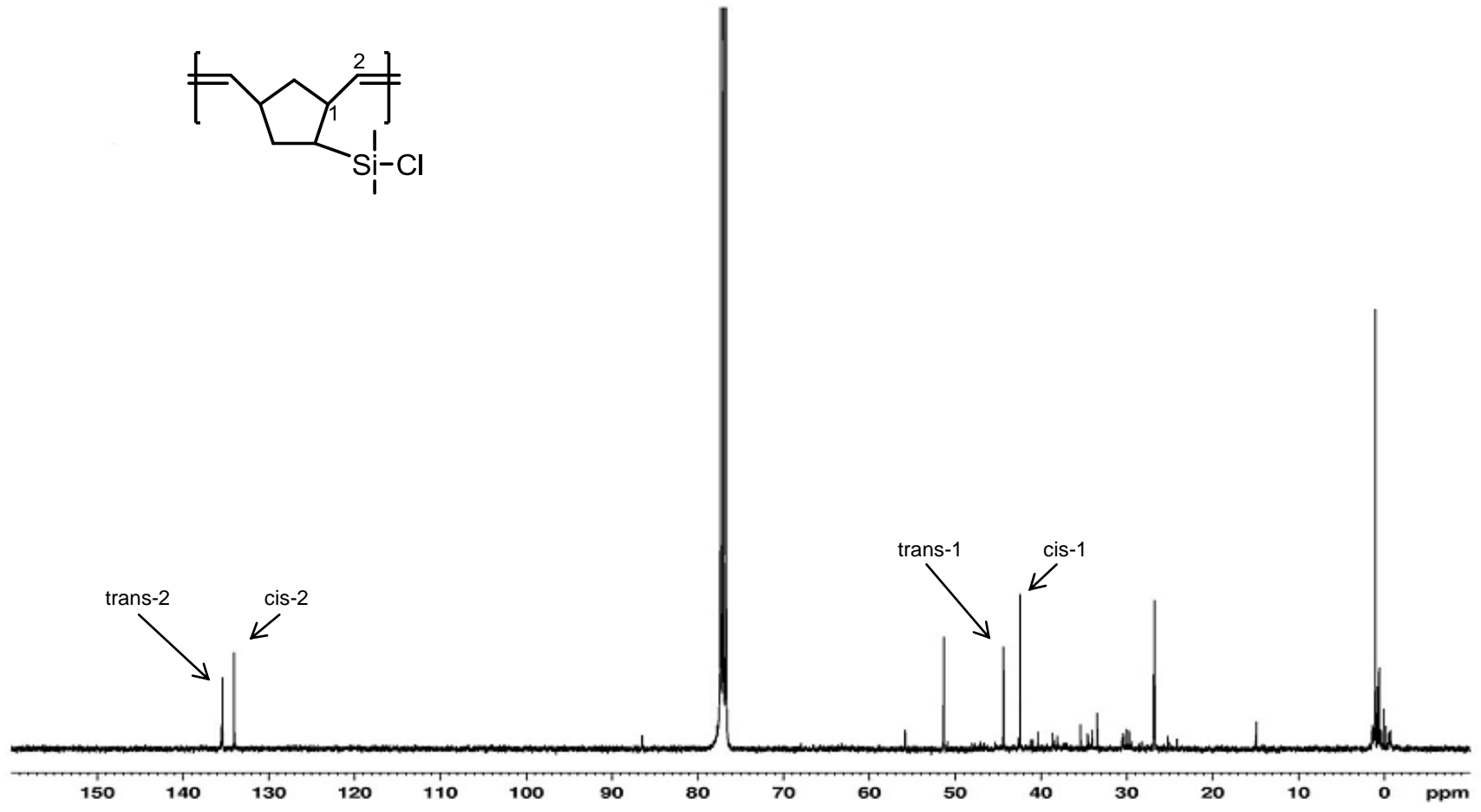
Şekil 4.18. 3b polimerin FTIR spektrumu

5-norbornen-2-dimetilklorosilan monomerinden elde edilen polimer NMR tekniğiyle karakterize edilmiştir. Polimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (şekil 4.19.) olefinik protonlar 5.25 ppm'de, Si atomuna bağlı metil gruplarına ait protonlar 0-0.5 ppm bölgesinde bulunan piklerle tanımlanmıştır. şekil 4.20'de verilmiş olan <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 135 ppm (trans-2) ve 134 (cis-2) ppm bölgesindeki pikler olefinik protonlara aittir. Bu sinyallerin integrasyonları oranından polimerin cis- izomeri (%60) miktarının trans- izomerine oranla fazla olduğu saptanmıştır. 42 ppm (cis-1) ve 44,4 ppm'de (trans-1) görülen olefinik olmayan sinyallerin pik yükseklikleri ile FTIR spektrumunda cis- izomere ait bandın trans- izomere kıyasla daha şiddetli çıkması <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda gözlenen sonucu destekler biçimdedir.





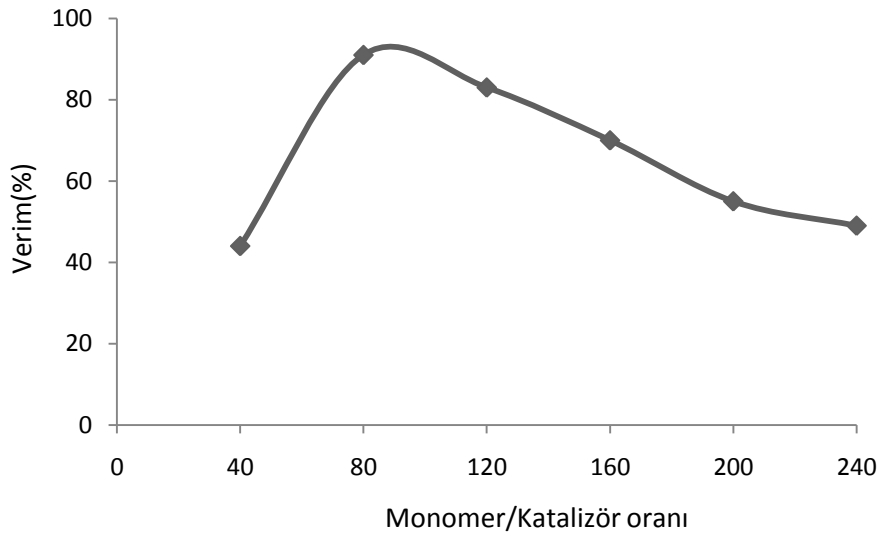
Şekil 4.19. 3b polimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 4.20. 3b polimerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

#### 4.3.1. Monomer/katalizör oranının 3a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

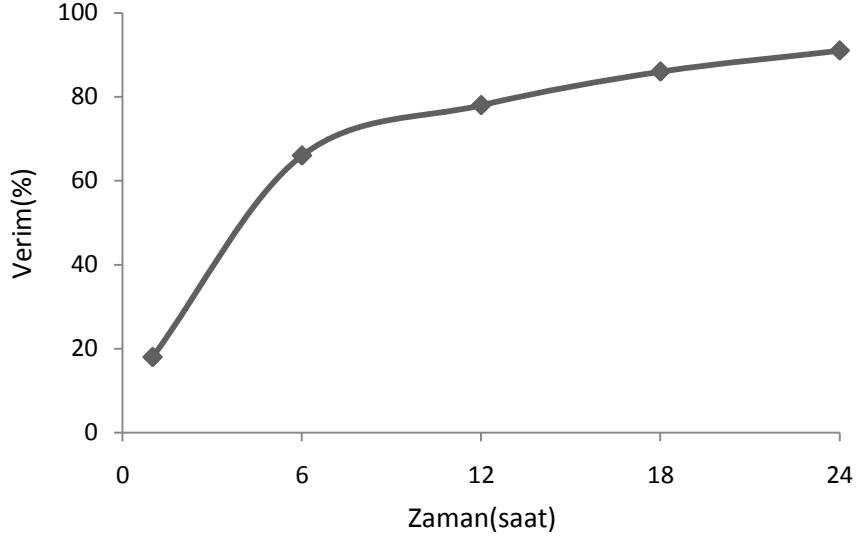
Monomer/katalizör oranının polimer verimine etkisini ifade eden grafik, Şekil 4.21'de görülmektedir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlar, optimum süre olarak belirlenmiş olan 24 saat sonunda durdurulmuştur. Elde edilen verilere göre düşük monomer konsantrasyonunda (40:1) %44 verimle ürün sağlanırken maksimum verim 80:1 monomer/katalizör oranında %91 elde edilmiştir. Monomer derişiminin artmasıyla (120, 160, 200, 240 kat) polimerizasyon verimi düzenli olarak düşmüştür.



Şekil 4.21. Monomer/katalizör oranının 3a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi (Sıcaklık: oda sıcaklığı, Reaksiyon süresi: 24 saat)

#### 4.3.2. Reaksiyon süresinin 3a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

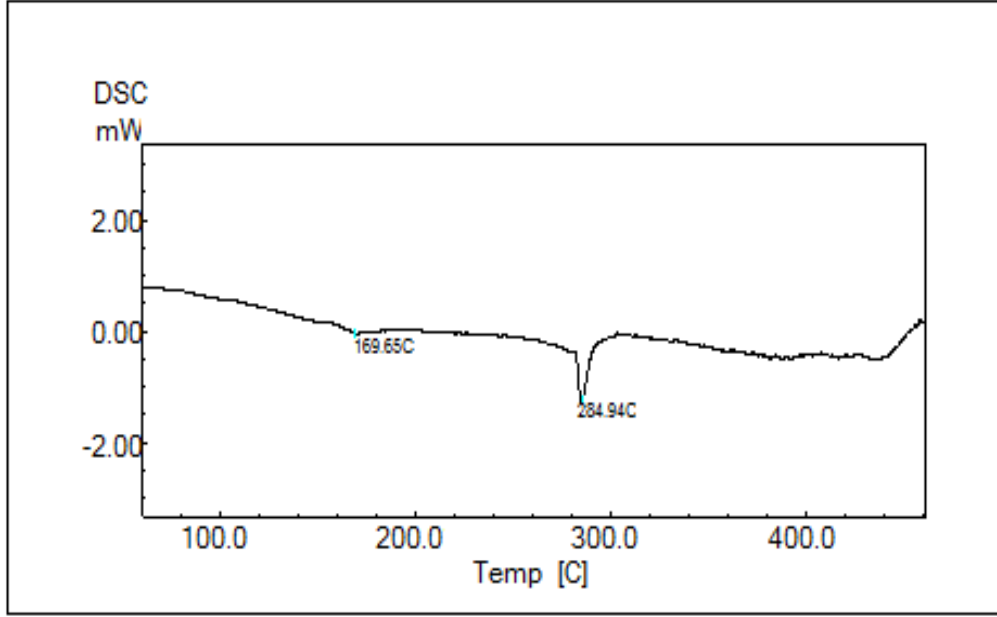
Reaksiyon süresinin polimer verimine etkisi araştırılmıştır. Reaksiyonlar için 80/1, monomer/katalizör oranı baz alınarak oda sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22'de verilen grafikte %66 oranında polimerizasyon ilk 6 saatte gerçekleşmiştir. 24 saat sonunda reaksiyon optimum süresine ulaşmış, 91% verimle polimerizasyonun gerçekleştiği saptanmıştır.



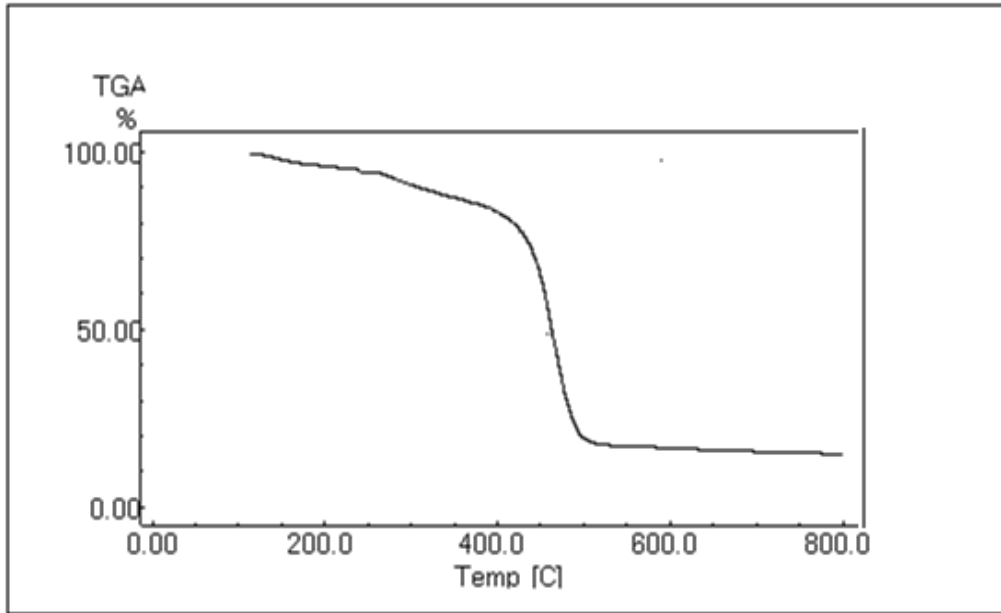
Şekil 4.22. 3a monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi (Monomer/katalizör: 80/1, Sıcaklık: oda sıcaklığı)

#### 4.3.3. 3b polimerinin termal davranışları

Polimer 3b'ye ait DSC eğrisi (Şekil 4.23) 164 °C' de ve 286 °C' de camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası olarak tanımlanan iki geçişle gözlemlenmiştir, 3b polimeri 90-375 °C aralığında %12.8 bozunmaya uğradıktan sonra 530 °C'ye gelinceye kadar kütlelerinin %80'ini kaybetmiş, 800 °C' de ise %85 kütle kaybına uğramıştır (Şekil 4.24.).



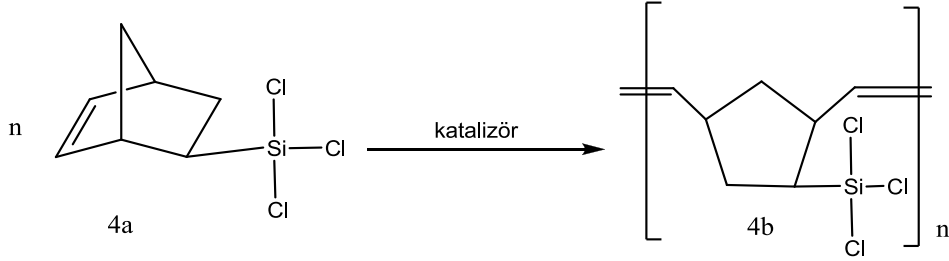
Şekil 4.23. 3b polimerinin DSC eğrisi



Şekil 4.24. 3b polimerinin TGA eğrisi

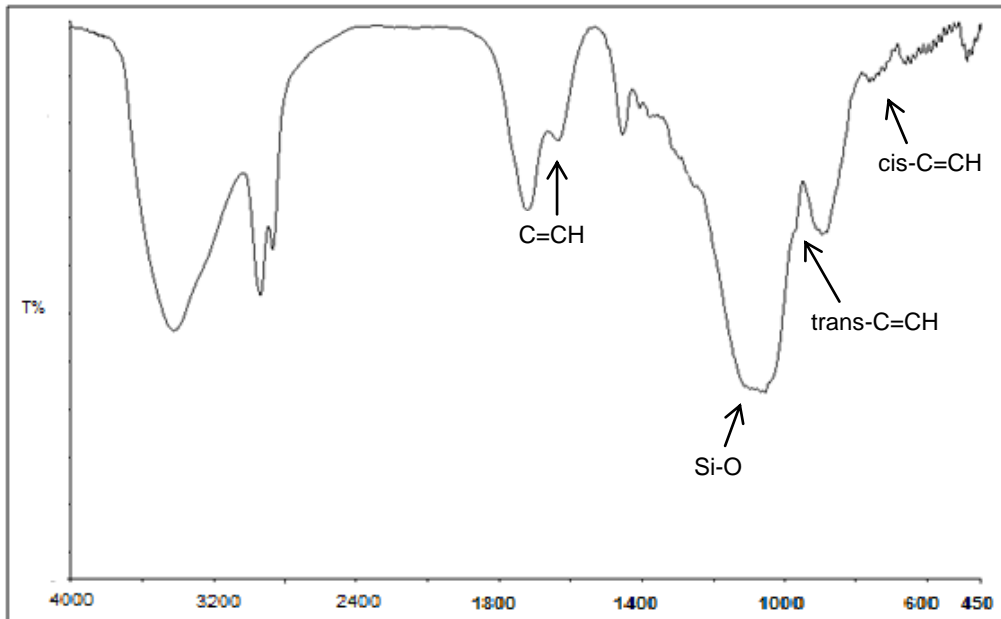
#### 4.4. 5-Norbornen-2-triklorosilan (4a) monomerinin polimerizasyonu

5-Norbornen-2-triklorosilan (4a) monomeri oda sıcaklığında  $\text{MoCl}_5\text{-e}^- \text{-Al-CH}_2\text{Cl}_2$  katalizör sistemi kullanılarak Şekil 25'te verildiği gibi polimerleştirilmiştir.



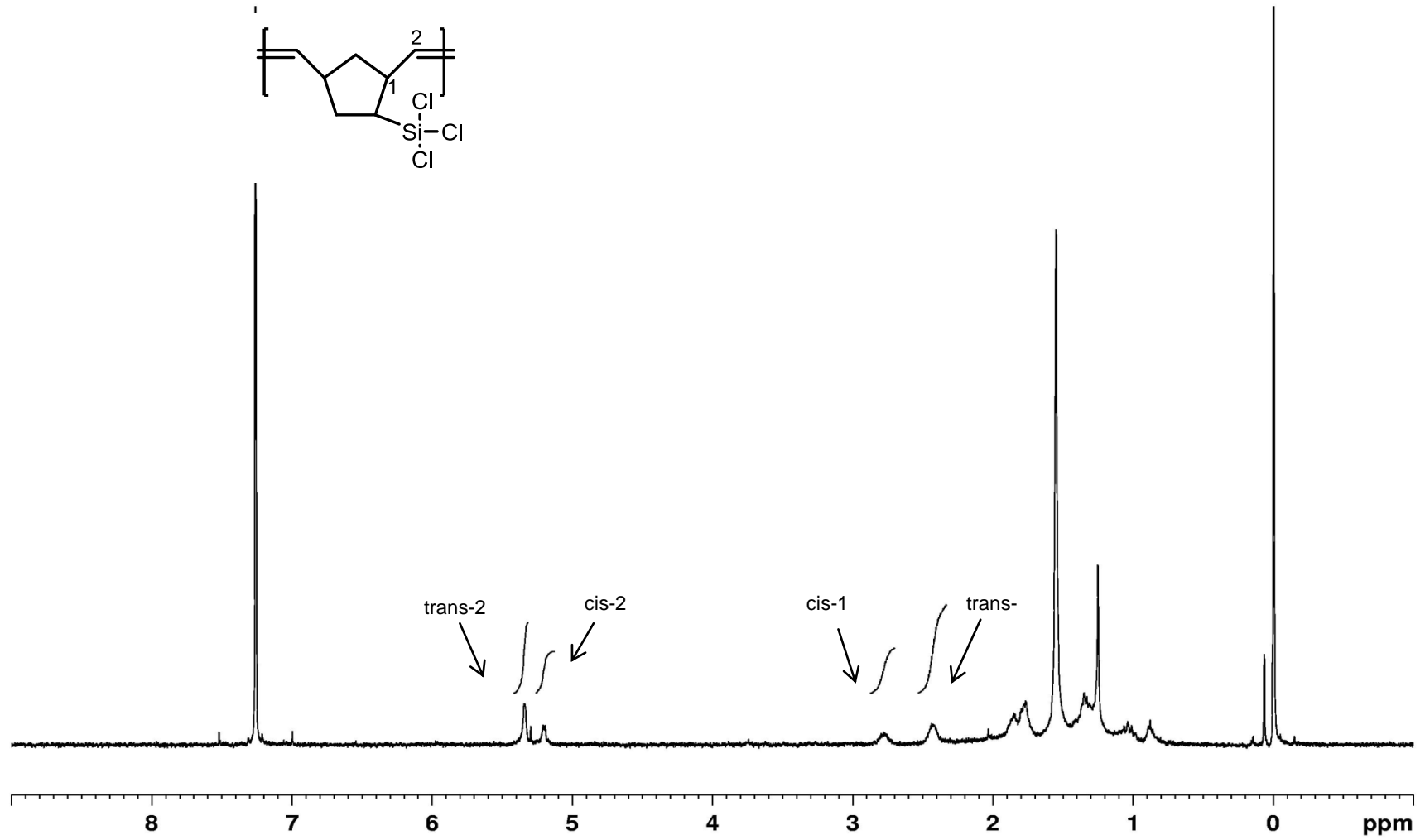
Şekil 4.25. 4a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu.

Monomer 5-norbornen-2-triklorosilandan elde edilen polimerin KBr tekniğiyle alınan FTIR spektroskopisi Şekil 4.26'da verilmiştir. Spektrumda  $965\text{ cm}^{-1}$ 'de trans-C=CH düzlem dışı eğilme bandı,  $740\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf şiddette cis-C=CH düzlem dışı eğilme bandı ve  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C titreşim bandı gözlenmiştir. Sentezlenen polimer içerdiği kolay ayrılabilen Si-Cl bağları nedeniyle atmosferik oksijen ile Si-O-Si bağları oluşturmak suretiyle kolayca çapraz bağlı çözünmeyen polimere dönüşebilmektedir. Spektrumda görülen  $1104\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band çapraz bağlanma sırasında oluşan Si-O bağına aittir.



Şekil 4.26. 4b polimerinin FTIR spektromu

Polimere ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Şekil 4.27.) cis- ve trans- konumundaki olefinik protonlar 5.40 ppm ve 5.20 ppm bölgelerinde görülen piklerle tanımlanmıştır. Silisyum atomuna bağlı metil grupları taşıyan 5-Norbornen-2-metiltrimetilsilan monomerinden elde edilen polimerlerin spektrumlarından farklı olarak, 1.0 ppm'den yüksek alandaki rezonans bölgesinde pik gözlenmemiştir. Halkasal yapıya ait olefinik olmayan protonlar 1.20 -1.90 ppm aralığındaki bölgede sinyal vermektedir.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda cis-1, trans-1, cis-2 ve trans-2 protonları sırasıyla 2.8, 2.4, 5.2, 5.4 ppm'de sinyal vermiştir. Bu piklerin integrasyonları oranına göre kullanılan elektrokimyasal yöntemle aktive edilmiş Mo bazlı katalizör sistemi 4a monomerinin ROMP reaksiyonunda trans- (%63) seçilimlilik göstermiştir.

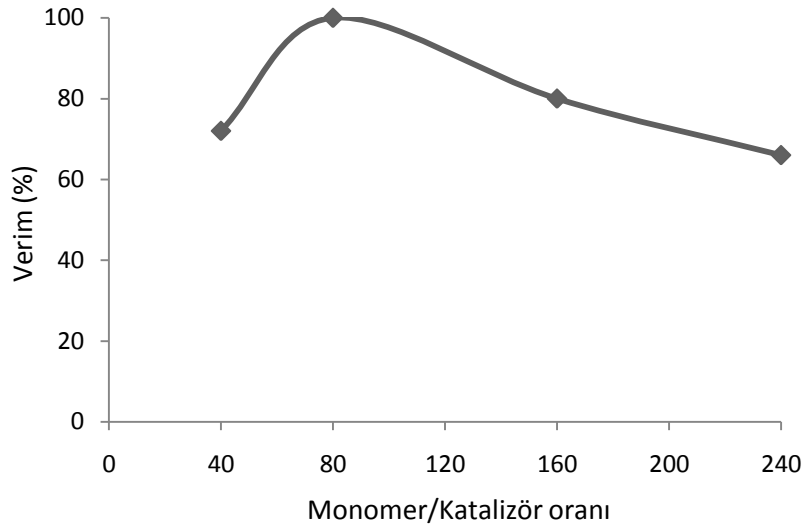


Şekil 4.27. 4b polimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



#### 4.4.1. Monomer/katalizör oranının 4a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

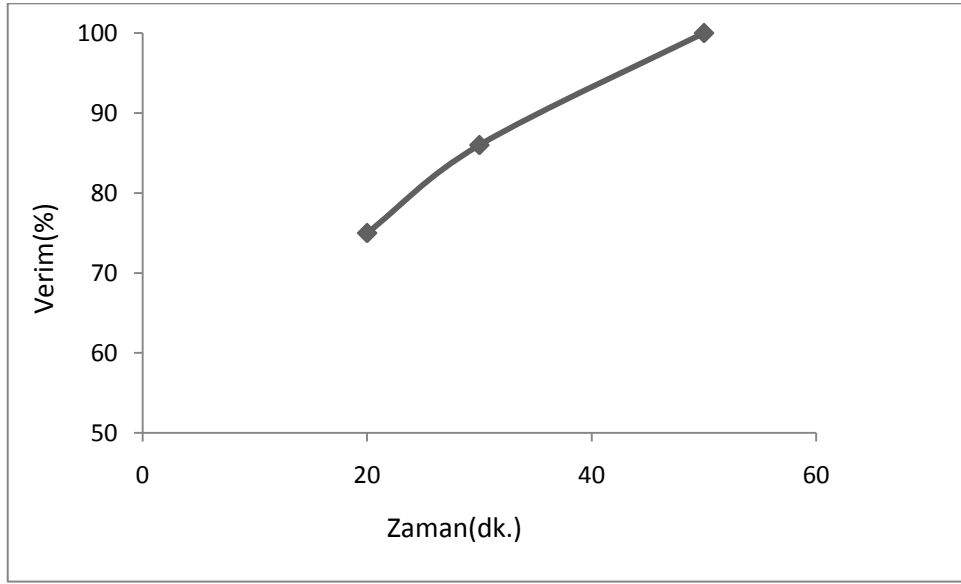
4a monomerinin ROMP reaksiyonu üzerine monomer/katalizör oranının etkisi araştırılmış, sonuçlar Şekil 4.28'de verilmiştir. 40/1 oranında %72 olan verim, 80/1 oranında maksimuma (%100) ulaşırken, monomer derişiminin artmasıyla, 160/1 monomer/katalizör oranında %80'e, 240/1 oranında ise %66'ya düşmüştür.



Şekil 4.28. Monomer/katalizör oranının 4a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi (Sıcaklık: oda sıcaklığı, Reaksiyon süresi: 1saat)

#### 4.4.2. Reaksiyon süresinin 4a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

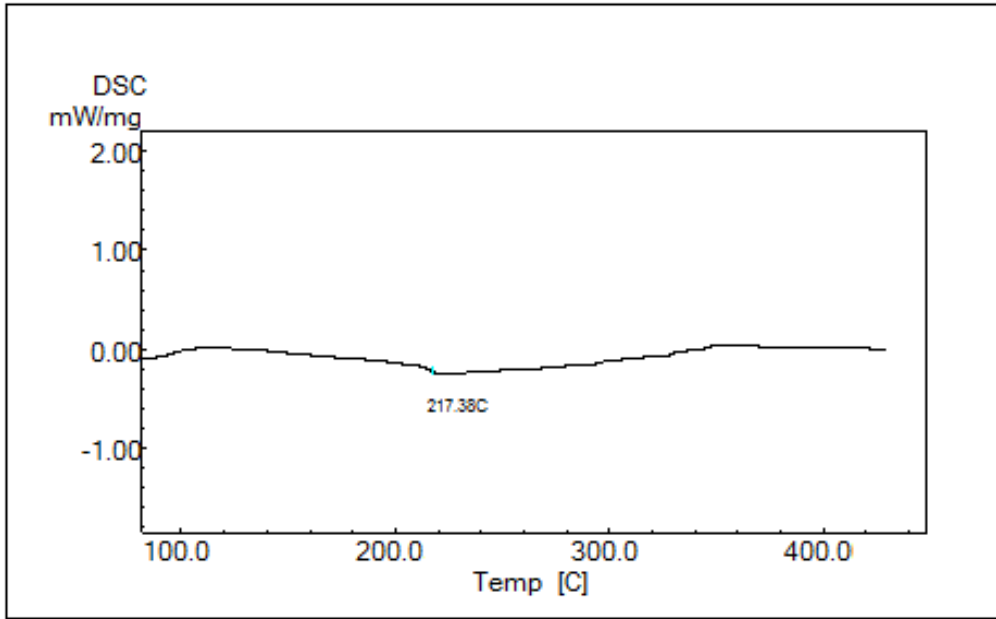
Reaksiyon süresinin 4a monomerinin polimerizasyon hızına etkisi incelendiğinde, aktif katalizörün eklenmesi ile kısa sürede jelleşme görülen reaksiyonun 20 dakika içerisinde %75 verime ulaştığı saptanmıştır (Şekil 4.29.). Reaksiyon başlatıldıktan 30 dk. sonra %86, 50 dk. sonra ise %100 verim elde edilmiştir.



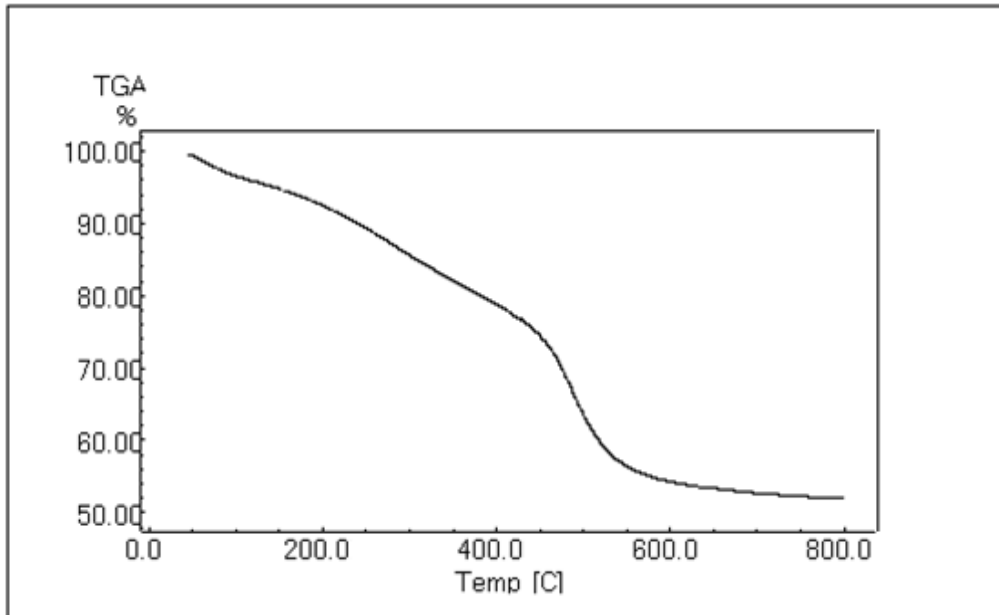
Şekil 4.29. 4a monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi (Monomer/katalizör: 80/1, Sıcaklık: oda sıcaklığı)

#### 4.4.3. 4b polimerinin termal davranışları

5b polimerinin 217 °C'de gözlenen camsı geçiş sıcaklığı Şekil 4.30'da verilmiş olan DSC eğrisinde görülmektedir. Termal kararlılığı çok yüksek olan polimerin erime noktası analiz yapılan aralıklar içerisinde belirlenememiştir. 4b polimerlerinin termal kararlılığı TGA analizi ile belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 4.31.). Polimer, 100-400 °C sıcaklık aralığında her 10 °C' de yaklaşık %5 bozunmaya uğrayarak kütesinin %16'sını kaybetmiştir. 400 ve 580 °C aralığında bozunma biraz daha hızlanmış, %46 oranında kütle kaybolmuştur. 800 °C' ye gelindiğinde polimerden geriye %52'lik bir kütle bozunmadan kalmıştır.



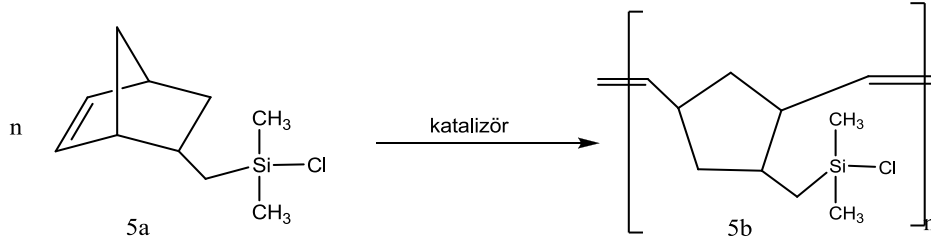
Şekil 4.30. 4b polimerinin DSC eğrisi



Şekil 4.31. 4b polimerinin TGA eğrisi

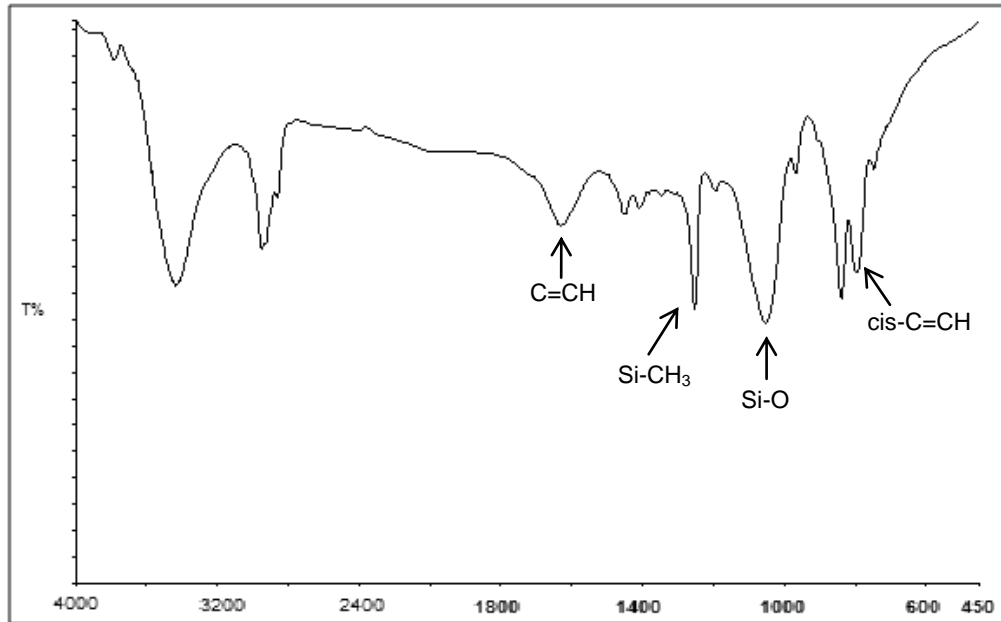
#### 4.5. 5-Norbornen-2-metilklorodimetilsilan (5a) monomerinin polimerizasyonu

(5a) monomeri oda sıcaklığında  $\text{MoCl}_5 \cdot e^- \cdot \text{Al-CH}_2\text{Cl}_2$  katalizör sistemi kullanılarak polimerleştirildi. Polimerizasyon Şekil 4.32'de gösterilmektedir.



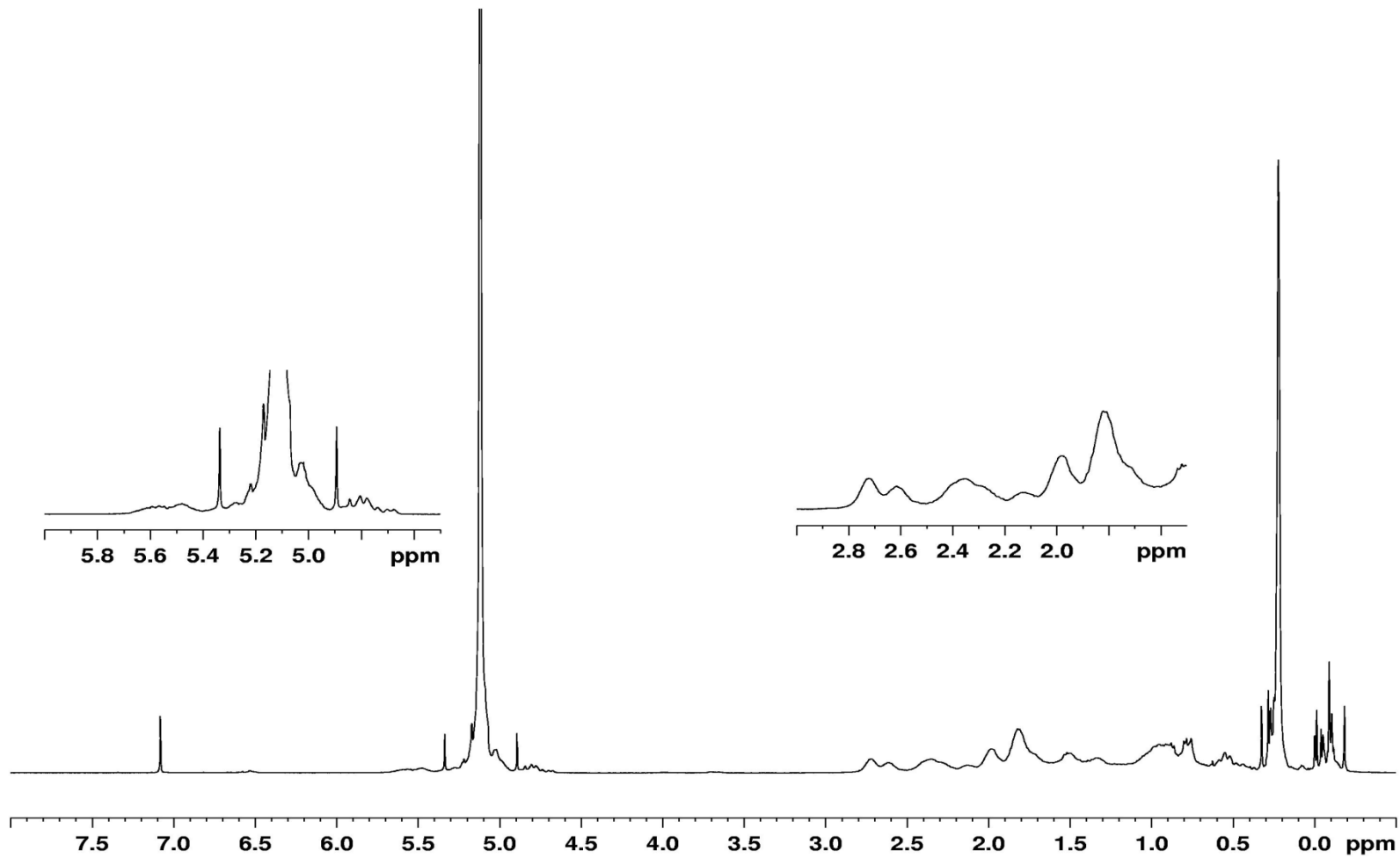
Şekil 4.32. 5a monomerinin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu.

Polimere ait FTIR spektrumu Şekil 4.33'de görülmektedir. Spektrumda ROMP ürünü olarak beklenen polimerin kimyasal yapısına uygun olarak,  $1254 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{Si-CH}_3$  deformasyon bandı,  $840 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{Si-C}$  bağına ait gerilme bandı gözlenmiştir. Sentezlenen polimerde çift bağın korunduğu  $1645 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C=C}$  gerilme bandı,  $965 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{trans-C=CH}$   $740 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{cis-C=CH}$  düzlem dışı eğilme bandlarının varlığıyla anlaşılmıştır.  $1055 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş sinyal ise çapraz bağlı polimere ait  $\text{Si-O}$  bağlarına ait gerilme bandıdır.

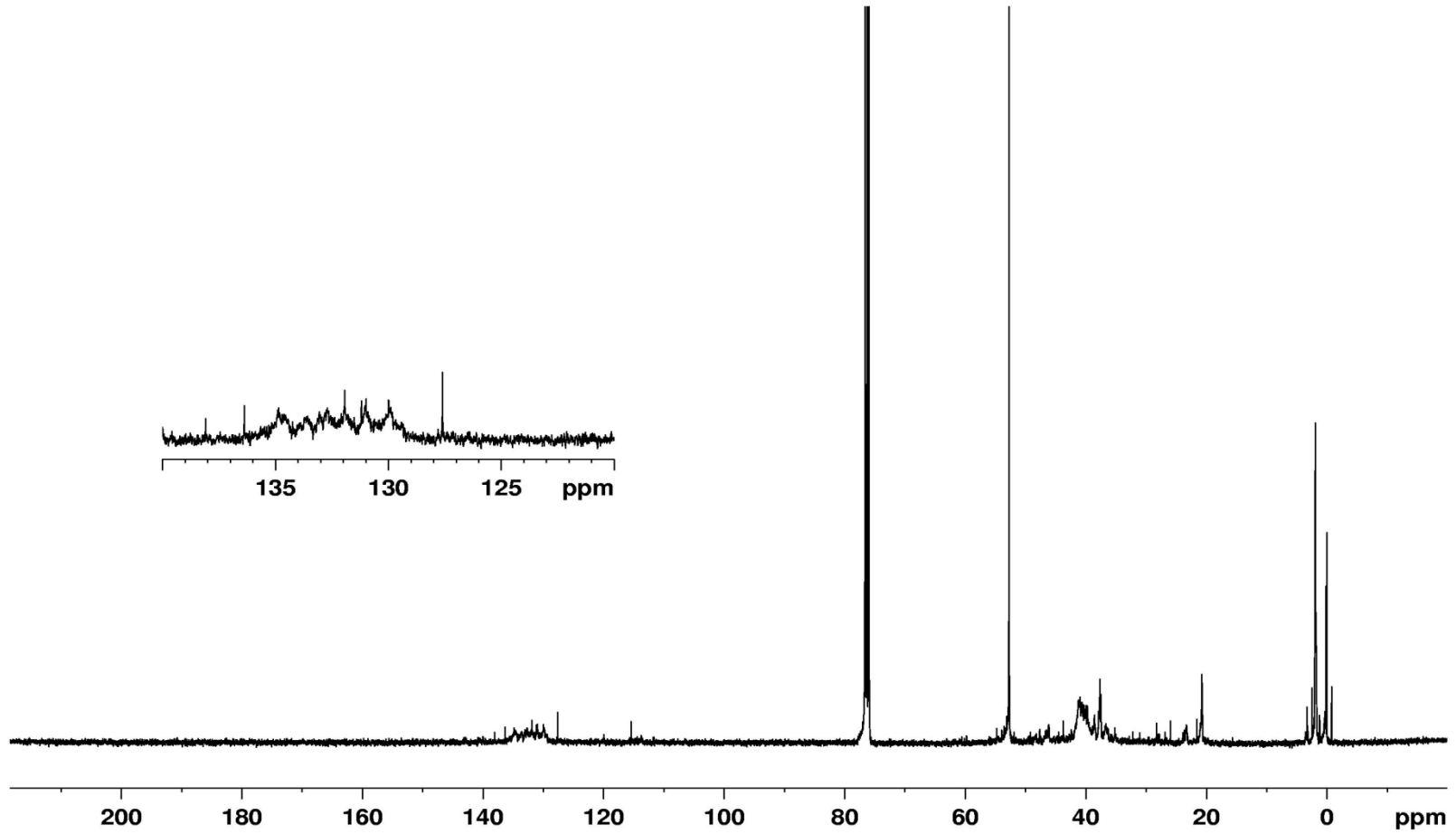


Şekil 4.33. 5b polimerinin FTIR spektrumu

Polimerin mikro yapısı ve stereokimyası  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarından elde edilmiştir (Şekil 4.34. ve 4.35.). Polimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda olefinik proton, cis ve trans piklerine tekabül eden, 5.0- 5.5 ppm aralığında, olefinik olmayan protonlar ise 2.4 ppm ve 2.7 ppm'de sinyal vermektedir. Polimerin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında olefinik karbon atomları 130-135 ppm bölgesinde, silisyum atomuna bağlı metil karbonları 3.0 ppm'de sinyal vermektedir. Diğer sinyallerin ise halkasal yapıya ait karbon atomlarının beklenen rezonans bölgeleriyle uyum içinde olduğu görülmüştür.



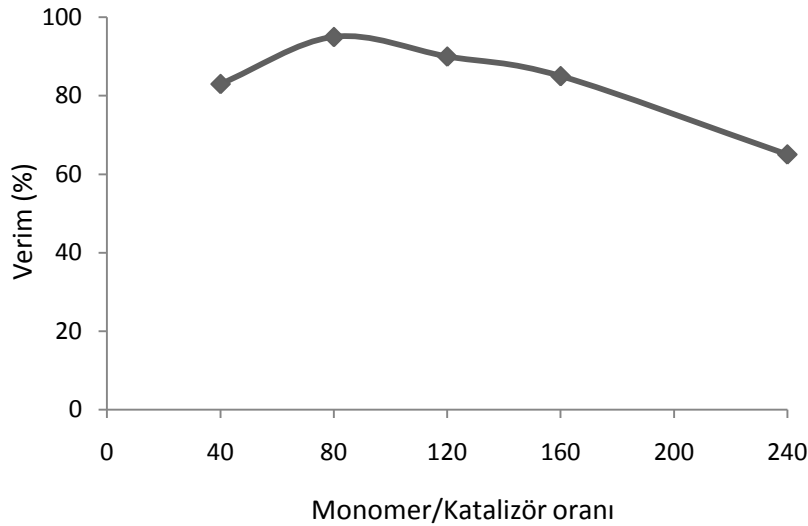
Şekil 4.34. 5b polimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 4.35. 5b polimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

#### 4.5.1. Monomer/katalizör oranının 5a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

Çalışmanın bu bölümünde katalizör derişiminin 5a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisini belirlemek amacı ile oda sıcaklığında, farklı monomer/katalizör oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Katalizör mol miktarına göre 40 kat monomer kullanıldığı durumda reaksiyon %83 verimle gerçekleşmiştir (Şekil 4.36.). Monomer derişimi katalizör derişiminin 80 katına çıktığı reaksiyon şartlarında ise verim maksimum noktasına (%95) ulaşmıştır. Bu oranın artması ile 120, 160 ve 240 monomer/katalizör derişimi oranlarında verimler sırası ile %90, %85, %65 olarak hesaplanmıştır.



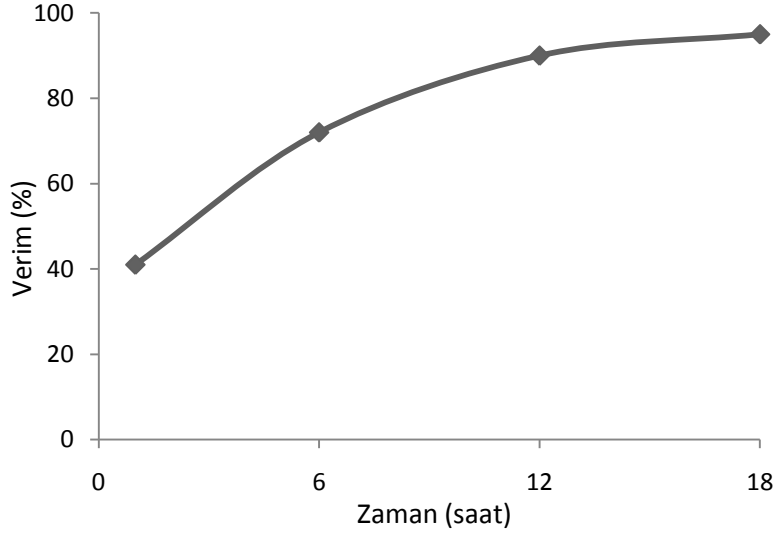
Şekil 4.36. Monomer/katalizör oranının 5a monomerinin ROMP reaksiyonuna etkisi (Sıcaklık: oda sıcaklığı, Reaksiyon süresi: 24 saat)

#### 4.5.2. Reaksiyon süresinin 5a monomerinin polimerizasyonuna etkisi

Aktif katalizörün 5a monomerine oda sıcaklığında eklenmesi ile reaksiyon karışımının viskozitesinin yavaşça arttığı gözlemlenmiştir. Polimer veriminin maksimum olduğu 18 saat sonunda (monomer/katalizör = 80/1), jel halindeki reaksiyon karışımına metanol eklenilerek reaksiyon sonlandırılmış ve %95 verimle polimer elde edilmiştir. Şekil 4.37'de reaksiyon süresi polimerizasyon miktarı ile



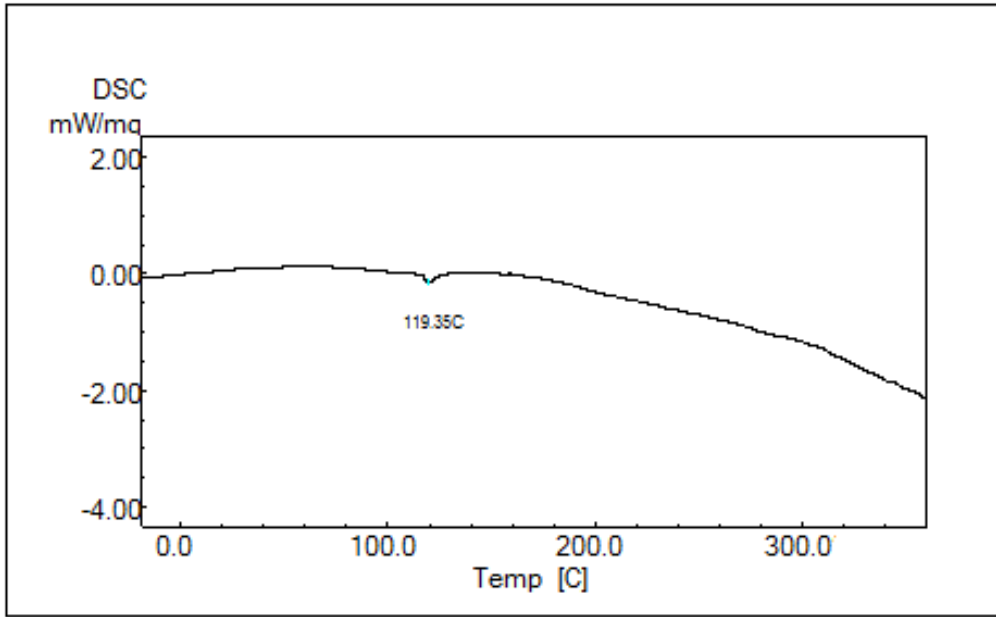
ilişkilendirilmiştir. Polimer 5b' nin oluşum verimi 1, 6, 12 ve 18 saat süreli reaksiyonlarda %41, %82, %90, %95 oranlarla düzenli olarak artmıştır.



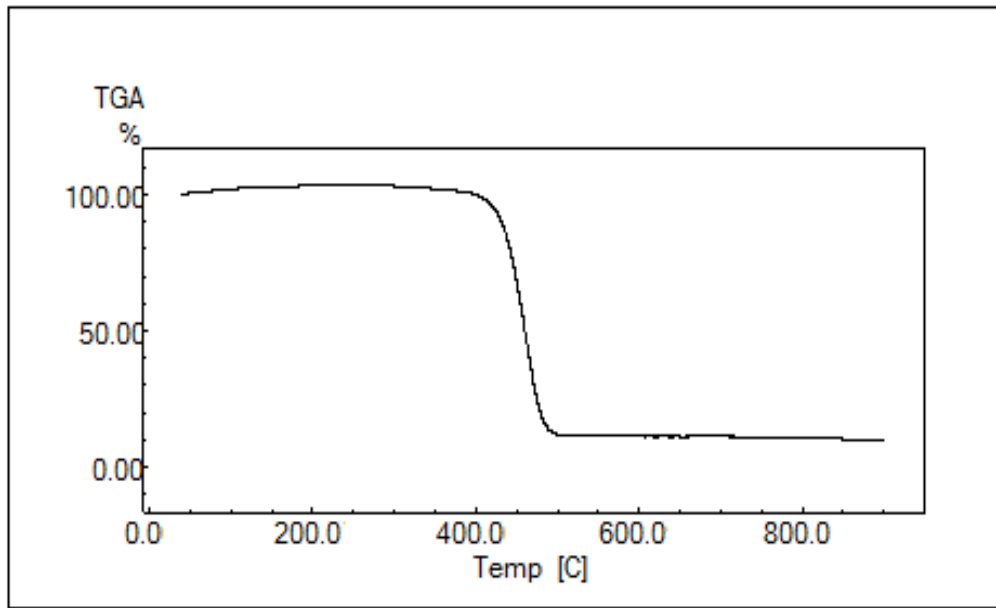
Şekil 4.37. 5b monomerinin polimerizasyonuna reaksiyon süresinin etkisi (Monomer/katalizör: 80/1, Sıcaklık: oda sıcaklığı)

#### 4.5.3. 5b polimerinin termal davranışları

Şekil 4.38'de verilen polimer 5b'ye ait DSC eğrisinde 119.4 °C'de camsı geçiş sıcaklığı olarak nitelendirilmiş tek termal geçiş görülmektedir. 5b polimerinin TGA analizlerinde ise, 390-500 °C aralığında polimerin ani bir şekilde bozunmaya başlayarak %90 oranında kütle kaybına uğradığı görülmüştür (Şekil 4.39.).

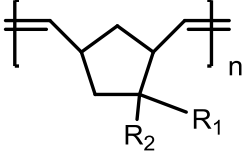


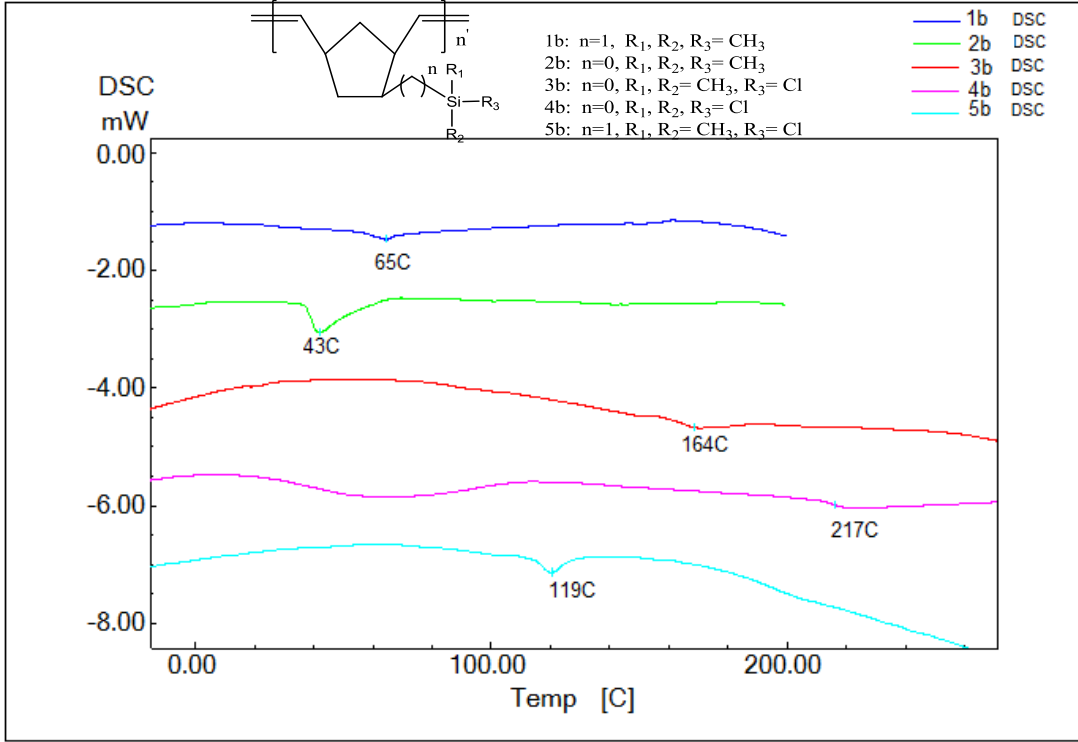
Şekil 4.38. 5b polimerinin DSC eğrisi



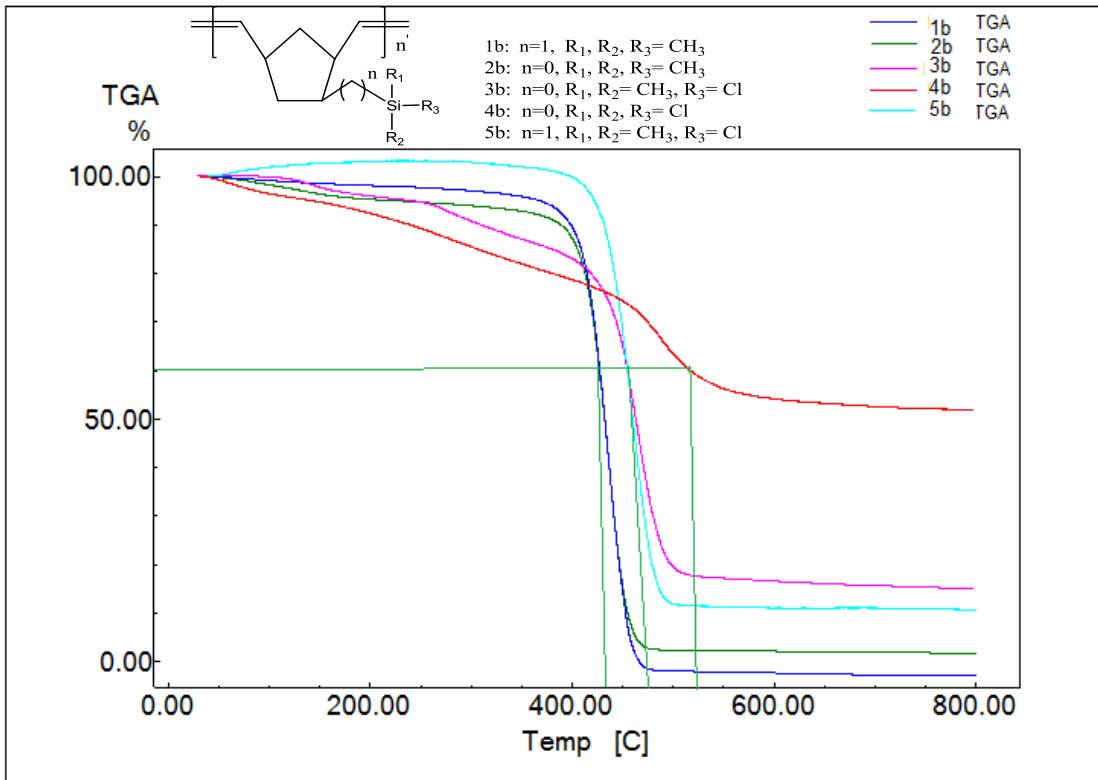
Şekil 4.39. 5b polimerinin TGA eğrisi

Tablo 4.1. Silisyum taşıyan nobornen türevlerinin ROMP reaksiyonu ile ilgili bazı çalışmalar

				
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Katalizör	Verim(%)	Referans
SiCl <sub>3</sub>	H	WCl <sub>6</sub> /( <sup>i</sup> Bu) <sub>2</sub> AlCl	13	Makovetsky et al.; 1992
SiCl <sub>2</sub> Me	H	WCl <sub>6</sub> /EtAl <sub>3</sub> /ClCH <sub>2</sub> OH	76	Zimmerman et al.; 1976
Si(OMe) <sub>3</sub>	H	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O/PhCl/EtOH	70	Zimmerman et al.; 1976
Si(OEt) <sub>3</sub>	H	WCl <sub>6</sub> /( <sup>i</sup> Bu) <sub>2</sub> AlCl	63	Zimmerman et al.; 1976
Si(OEt) <sub>3</sub>	H	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O/PhCl/EtOH	100	Finkelshtein, 1995
SiMe <sub>3</sub>	H	WCl <sub>6</sub>	43	Finkelshtein et al.; 1991
SiMe <sub>3</sub>	H	WCl <sub>6</sub> /HCCHPh	86	Finkelshtein et al.; 1991
SiMe <sub>3</sub>	H	WCl <sub>6</sub> /1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilasiklobütan	99	Finkelshtein et al.; 1991
SiMe <sub>3</sub>	H	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnBu <sub>4</sub>	45	Makovetsky et al.; 1992
SiMe <sub>3</sub>	H	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PbEt <sub>4</sub>	53	Makovetsky et al.; 1992
SiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	H	WCl <sub>6</sub> /HCCHPh	81	Makovetsky et al.; 1992
SiMe <sub>3</sub>	CN	WCl <sub>6</sub> /EtAl <sub>3</sub> /okten-1	24	Kawakami et al.; 1988
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	CN	WCl <sub>6</sub> /Al( <sup>i</sup> Bu) <sub>3</sub> /okten-1	37	Kawakami et al.; 1988



Şekil 4.40. Polimerinin DSC eğrilerinin birlikte gösterimi



Şekil 4.41. Polimerinin TGA eğrilerinin birlikte gösterimi

Tablo 4.2. Sentezlenen polimerlerin (1b-5b) optimum reaksiyonkoşulları ve ölçülen özellikleri

Polimer	<sup>a</sup> Verim (%)	Reaksiyon süresi (saat)	<sup>b</sup> Kütle kaybı (%)	<sup>c</sup> TDT (°C)	<sup>d</sup> T <sub>g</sub> (°C)	<sup>e</sup> % trans-
1b	100	0.3	98	430	65.3	70
2b	100	120	83	430	43.1	81
3b	91	24	40	460	164	40
4b	100	0.85	25	520	217	63
5b	95	18	50	460	119.4	

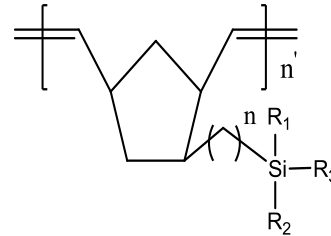
<sup>a</sup> : Monomer/katalizör: 80/1

<sup>b</sup> : TGA ile azot atmosferinde saptanmıştır. (480 °C'de belirlenen kütle kaybı)

<sup>c</sup> : TGA ile azot atmosferinde saptanmıştır. (TDT: %40 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık)

<sup>d</sup> : DSC ile azot atmosferinde saptanmıştır. (10 °C/dk.)

<sup>e</sup> : <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları ile hesaplanmış trans- izomer miktarı (%)



- 1b: n=1, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>= CH<sub>3</sub>  
 2b: n=0, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>= CH<sub>3</sub>  
 3b: n=0, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>= CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>= Cl  
 4b: n=0, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>= Cl  
 5b: n=1, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>= CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>= Cl

## 5. SONUÇLAR

- Silisyum atomuna bağlı farklı oranlarda metil ve klor içeren gruplar taşıyan norbornen türevlerinden (1a-5a), elektrokimyasal olarak üretilmiş molibden bazlı aktif parçacıklar varlığında halka açılımı metatez polimerizasyonu ile silisyum içeren polimerler (1b-5b) yüksek verim ve seçicilikle sentezlenmiştir.
- Bütün polimerler  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR ile karakterize edilmiş, ürünlerin beklenen ROMP ürünlerinin yapılarıyla uyumlu olduğu saptanmıştır. FTIR spektrumları ile C=C çift bağının korunduğu desteklenmiştir.
- Elde edilen polimerlerden silisyum atomuna bağlı metil grupları içeren 1b ve 2b polimerleri THF, klorobenzen, toluen, kloroform gibi organik çözücülerde kolaylıkla çözünebildiği görülmüştür. Sübstitüent içeriğinde klor atomu bulunduran 3b, 4b, 5b polimerleri ise organik çözücülerde çözünmediği gözlenmiştir.
- Çözünme zorluğu olan 3b, 4b, 5b polimerlerinin FTIR spektrumlarında Si-O-Si bağına ait ( $1090-1100\text{ cm}^{-1}$ ) şiddetli titreşim bandı, Si-Cl grubundan HCl ayrılması sonucu siloksan köprüleri oluşarak polimerin çapraz bağlı hale geldiğini göstermiştir.
- Kimyasal bileşim ve dizilim olarak aralarındaki tek fark Si atomu ile norbornen halkası arasındaki zincir uzunluğu olan 1b ve 2b polimerlerinin polimerizasyon hızları gözlemlenmiştir. 1b polimerinin 2b polimerine göre (Katalizör/monomer = 1/80 oranında) daha hızlı ROMP reaksiyonu verdiği saptanmıştır.
- Monomer/katalizör oranları dikkate alındığında, kullanılan molibden bazlı aktif katalizör sisteminin, 1b polimerinin oluşumunda, diğer polimerlere göre daha geniş monomer derişimi aralıklarında, daha yüksek verim sağladığı görülmüştür. Bu polimerin sentezlenmesinde, kullanılan katalizör sisteminin,

literatürde sunulmuş olan diğer katalizör sistemlerine göre reaksiyon koşulları ve verim açısından daha kullanışlı olduğu anlaşılmıştır.

- Elektrokimyasal yöntemle aktive edilmiş Mo bazlı katalizör sistemi, silisyuma bağlı elektron verici metil grupları taşıyan norbornen türevlerinin (1a, 2a) ROMP reaksiyonunun, elektron çekici klor atomu taşıyan türevlerine göre (3a, 4a, 5a) yüksek verimde gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır.
- Triklorosilisyum grubunun norbornen halkasına direk bağlı olduğu 4a monomeri, klor atomu içeren diğer türevleri olan 3a ve 5a monomerlerine oranla daha hızlı ve yüksek verimle polimerizasyon reaksiyonu vermektedir.
- 1b, 2b, 3b, 4b, 5b polimerlerinin DSC analizleri sonucunda camsı geçiş sıcaklıkları sırası ile 65.3 °C, 43.1 °C, 164 °C, 217 °C, 119.4 °C olarak belirlenmiştir. Sadece 3b polimeri için 286 °C'de ikinci bir bozunma geçişi gözlenmiştir.
- Polimerlerin TGA analizleri sonucunda 4b polimerinin kütlesinin %52'si, 800 °C'ye kadar bozunmadan kalmış ve bu sıcaklıkta dikkat çekici bir termal kararlılığa sahip olduğu anlaşılmıştır. Diğer polimerler için ise 400-500 °C aralığında büyük ölçüde bozunmuşlardır. Sadece metil grubu içeren polimerlerin toplam kütle kayıplarının daha yüksek olduğu görülmüştür.
- Elde edilen polimerlerin 480 °C'deki kütle kayıpları kıyaslandığında, polimerin siklopentan halkasına elektron çekici klor atomlarının yaklaşmasıyla birlikte kütlece bozunma miktarının azaldığı, bir başka deyişle termal kararlılığın kademeli olarak arttığı görülmektedir. Polimerlerin %40 kütle kaybına uğradıkları sıcaklıklar karşılaştırıldığında da bozunma sıcaklığının aynı sıralama ile artması bu yargıyı desteklemektedir.
- 2b polimerinin cis-, trans- izomerizasyonunda literatürde yer alan örneklerinin aksine trans- izomer (%81) miktarı daha yüksektir. İzomer dağılımı incelendiğinde 1b polimeri %70 trans-, 3b polimeri %60 cis-, 4b polimeri ise %63 trans- izomeri içermektedir.

## 6. KAYNAKLAR

Anderson, A.W., and Merckling, M.G., 1955, U.S. Patent No. 2, 721, 189.

Bazan, G.C., Oskam, J.H., Cho, H.N., Park, L.Y., Schrock, R.R., 1991, Living ring-opening metathesis polymerization of 2,3-difunctionalized 7-oxanorbornenes and 7-oxanorbornadienes by  $\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{R})(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-iso-Pr}_2\text{-2,6})(\text{O-tert-Bu})_2$  and  $\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{R})(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-iso-Pr}_2\text{-2,6})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ , J. Am. Chem. Soc., 113, 6899-6907.

Brook, M.A., 2000, Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry, Wiley and Sons; New York.

Calderon, N., Ofstead, E.A., Ward, J.P., Judy, W.A. and Scott, K.W., 1986, I. Acyclic vinylenic hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc., 90, 4133 p.

Çetinkaya, S., Düz, B., and İmamoğlu, Y., 2003, Electrochemically reduced tungsten-based active species as catalysts for cross-metathesis reactions: cross-metathesis of non-functionalized olefins, Appl. Organometal. Chem., 17: 232–235.

Çetinkaya, S., Düz, B., and İmamoğlu, Y., 2004, Electrochemically reduced tungsten-based active species as catalysts for cross-metathesis reactions: cross-metathesis of erucic acid with 2-octene, Appl. Organometal. Chem., 18: 19–22.

Çetinkaya, S., Karabulut, S., Düz, B., and İmamoğlu, Y., 2005, Synthesis and characterization of polyoctenamer with  $\text{WCl}_6\text{-e--Al-CH}_2\text{Cl}_2$  catalyst system via ring-opening metathesis polymerization, Appl. Organometal. Chem., 19: 347–35.

Colvin, E.W., 1988, Silicon Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, London.



- Connon, S. J.; Blechert, S., 2003, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, 42, 1900-23.
- Cowie, J. M. G., 1991, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Chapman and Hall, New York, USA, 2nd. ed.
- Dall'asta, G., 1972, Studies on the mechanism of the ring opening polymerization of cycloolefins with particular reference to cycloolefin copolymerizations, *Die Makromolekulare Chemie*, 154, 1-19.
- Dereli, O., Aydoğdu, C., Düz, B., and İmamoğlu, Y., 2005, Application of electrochemically generated molybdenum- based catalyst system to the ring-opening metathesis polymerization of norbornene and a comparison with the tungsten analogue, *Appl. Organometal. Chem.*, 19: 834–840.
- Dereli, O., Aydoğdu, C., Düz, B., Karan, B., Z., and İmamoğlu, Y., 2004, Electrochemically generated tungsten-based active species as catalysts for metathesis-related reactions: 2. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene, *Appl. Organometal. Chem.*, 18: 130–134.
- Dragutan, V., Dragutan, I., 2008, Synthesis of metal-containing polymers via ring opening metathesis polymerisation (ROMP). Part I. Polymers containing main group metals, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 18, 18-31.
- Düz, B., Pekmez, K., İmamoğlu, Y., Süzer, Ş., Yıldız, A., 2003, Electrochemically generated catalyst system with increased specificity and efficiency for olefin metathesis, *Journal of Organometallic Chemistry*, 684, 77-81.
- E. Sh. Finkel'shtein, N.V. Ushakov and E.B. Portnykh, 1992, Metathesis of silicon-containing olefins, *Journal of Molecular Catalysis*, 76, 133-144, M2977.
- Eaborn, C., 1960, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London.
- Finkelshtein, E.S., 1995, *Polymer Sci., Ser. B.*, 37, 185.

- Finkelshtein, E.S., Makovetsky, K.L., Yampolsky, Yu. P., Porntykh, E.B., Ostrovskaya, I.Y., Kaliuzhnyi, N.E., Pritual, N.A., Golberg, A.I., Yatsenko, M.S., Plate, N.A., 1991, Ring-opening metathesis polymerization of norbornenes with organosilicon substituents. Gas permeability of polymers obtained, *Macromol. Chem.*, 20, 285.
- Fried, J. R., 1995, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs (NJ), USA.
- Furstner, A., Radkowski, K., Wirtz, C., Goddard, R., Lehmann, C.W., Mynott, R., 2002, Total Syntheses of the Phytotoxic Lactones Herbarumin I and II and a Synthesis-Based Solution of the Pinolidoxin Puzzle, *J. Am. Chem. Soc.*, 124:7061.
- Gilet, M., Mortreux, A., Folest, J.C., Petit, F., 1983, Electrochemically induced generation of catalytic species for olefin metathesis from molybdenum and tungsten chlorides, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3876-3881.
- Gilet, M., Mortreux, A., Nicole, J., Petit, F., 1979, New efficient route to alkene metathesis. Electrogenation of catalytically active species from  $WCl_6$ , *J.C.S. Chem Comm.*, 521-522.
- Gomez, F.J., and Wagener, K.B., 1998, Acyclic Diene Metathesis (ADMET) polymerization using aryloxy tungsten-based classical catalytic systems, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1581.
- Grubbs, R. H., Ulman, M., 1998, Relative Reaction Rates of Olefin Substrates with Ruthenium(II) Carbene Metathesis Initiators, *Organometallics*, 17, 2484 – 2489.
- Grubbs, R.H., 1982, *Comprehensive Organometallics Chemistry*, Wilkinson, G., Ed., Pergamon Press, Ltd., New York, 8, 499.

- Harrison, J.L., Chauvin, Y., 1971, Transformation catalysis of olefins by tungsten complexes.2. Telomerization of cyclic olefins in the presence of acyclic olefins, *Makromol. Chem.*, 141, 161- $\delta$ .
- Ho, H.T., Ivin, K.J., Rooney, J.J., 1982,  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of polymers made by ring-opening polymerization of optically active and racemic 5,5-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene using metathesis catalysts, *Makromol. Chem.*, 183, 1629.
- Ivin, K.J., Mol, J.C., 1997, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization.*, Academic Press, London.
- Kaminsky, W., Arndt, M., 1996, Reactions of unsaturated compounds. In: Cornils, B, Herrmann, W.A., (eds) *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, VCH, Weinheim, vol. 1, p., 220.
- Karabulut, S., Çetinkaya, S., Düz, B., and İmamoğlu, Y., 2004, Ring-opening metathesis polymerization of cyclododecene using an electrochemically reduced tungsten-based catalyst, *Appl. Organometal. Chem.*, 18: 375–379.
- Karabulut, S., Çetinkaya, S., and İmamoğlu, Y., 2005, Electrochemically reduced tungsten-based active species as catalysts for metathesis-related reactions: ring-opening metathesis copolymerization of cyclopentene with cyclooctene, *Appl. Organometal. Chem.*, 19: 997–100.
- Karabulut, S., Aydogdu C., Düz B. and İmamoğlu Y., 2006, Synthesis and characterization of Ge- and Sn-containing ADMET polymers, *Journal of Molecular Catalysis*, 254, 186.
- Karabulut, S., Aydogdu C. Düz B., and İmamoğlu Y., 2006, Metal-Containing Polymers Synthesized via Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization Using Electrochemically Reduced Tungsten-Based Catalyst: Polycarbogermanes, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 16, 115

- Kavakami, Y., Toda, H., Higashino, M., Yamashita, Y., 1988, *Polymer J.*, 20, 285.
- Kiryll, L., Makovetsky, Eugene Sh. Finkel'shtein, Irina Ya. Ostrovskaya, Elena B. Portnykh, Ludmilla I. Gorbacheva, Alexandr I. Golberg, Nikolai V. Ushakov and Yury P. Yampolsky, 1992 *Journal of Molecular Catalysis*, 76, 107-121, M2975.
- Lebedev, B., Smirnova, N., 1994, Thermodynamics of cycloalkenes, of their bulk polymerization in the presence of metathesis catalysts and of polyalkenes, *Macromol, Chem. Phys.*, 195, 35.
- Lehmkuhl, H., 1973, in "Organic Electrochemistry", Baizer, M. Ed., Marcel Dekker, Newyork.
- Lowry, T.H., Richardson, K.S., 1987, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry* 3rd edition, Harper Collins Publishers: New York, Chapter 2.
- Makovetsky, K.L., Finkelshtein, E.S., Ostrovskaya, I.Y., Porntykh, E.B., Gorbacheva, L.I., Golberg, A.I., Ushakov, N.Y., Yampolsky, Yu. P., 1992, Ring-opening metathesis polymerization of substituted norbornenes, *J. Mol. Catal.*, 76, 107.
- Novak, B.M., Risse, W., Grubbs, R.H., 1992, The development of well defined catalysts for ring oprnning olefin metathesis polymerizations (ROMP) , *Adv. Polymer. Sci*, 102, 47-72.
- Odian, 1991, *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, New York, 3rd. ed.
- Patton, P. A., Lillya, C. P., McCarthy, T. J., 1986, At low temperatures, even thermodynamically stable cycloolefins like cyclohexene will open to form oligomers, *Macromolecules*, 19, 1266.

- Pietraszuk, C., Marciniak, B., Jankowska, M., 2002, Metathesis of Vinyl-Substituted Silicon Compounds with Dienes and Cycloalkenes, *Adv. Synth. Catal.*, 344, 789.
- Randall, M.L., Tallarico, J.A., Snapper, M.L., 1995, Selective Ring-Opening Cross-Metathesis. Short Syntheses of Multifidene and Viridiene, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9610 – 9611.
- Schaverien, C.J., Dewan, J.C., Schrock, R.R., 1986, Multiple metal-carbon bonds. 43. Well-characterized, highly active, Lewis acid free olefin metathesis catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2771-2773.
- Schneider, M.F., Blechert, S., 1996, *Angew. Chem.*, 108, 479 – 481; 1996, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 411 – 413.
- Schneider, M.F., Lucas, N., Velder, J., Blechert, S., 1997, *Angew. Chem.* 109, 257 – 259; 1997, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36, 257 – 258.
- Schrock, R.R., DePue, R.T., Feldman, J., Schaverien, C.J., Dewan, J.C., Liu, A.H., 1988, Preparation and reactivity of several alkylidene complexes of the type  $W(CHR')(N-2,6-C_6H_3-iso-Pr_2)(OR)_2$  and related tungstacyclobutane complexes., controlling metathesis activity through the choice of alkoxide ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1423-1435.
- Schrock, R.R., Murdzek, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., 1990, Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3875-3886.
- Snapper, M.L., Tallarico, J.A., Randall, M.L., 1997, Regio- and Stereoselective Ring-Opening Cross-Metathesis. Rapid Entry into Functionalized Bicyclo[6.3.0] Ring Systems, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 1478 – 1479.
- Stumpf, A.W., Saive, E., Démonceau, A., Noels, A.F., 1995, Ruthenium-based catalysts for the ring opening metathesis polymerisation of low-strain cyclic

olefins and of functionalised derivatives of norbornene and cyclooctene ,  
Chem. Commun., 1127-1128.

Thomas, S.E., 1991, Organic Synthesis. The Roles of Boron and Silicon, Oxford Univ. Press, New York.

Tindall, D., Pawlow, J. H., Wagener, K.B., 1998, Recent Advances in ADMET Chemistry. In Alkene Metathesis in Organic Synthesis, Furstner, A., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, p 183.

Toledo, J.C., Lima Neto, B.S., Franco, D.W., 2005, Mutual effects in the chemical properties of the ruthenium metal center and ancillary ligands upon coordination, Coord. Chem. Rev., 249, 419.

Trnka, T.M., Michael, W. D., Grubbs, R.H., 2001, The Development of  $L_2X_2Ru=CHR$  Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story, Acc. Chem. Res., 34, 18-29.

Truett, W.L., Johnsen D.R., Robinson, I.M., Montague. B.A., 1960, J. Am. Chem. Soc., 82:2337.

Zeigler, J.M.; Fearon, F.W.G., 1990, Silicon-Based Polymer Science, American Chemical Society: Washington, D.C.

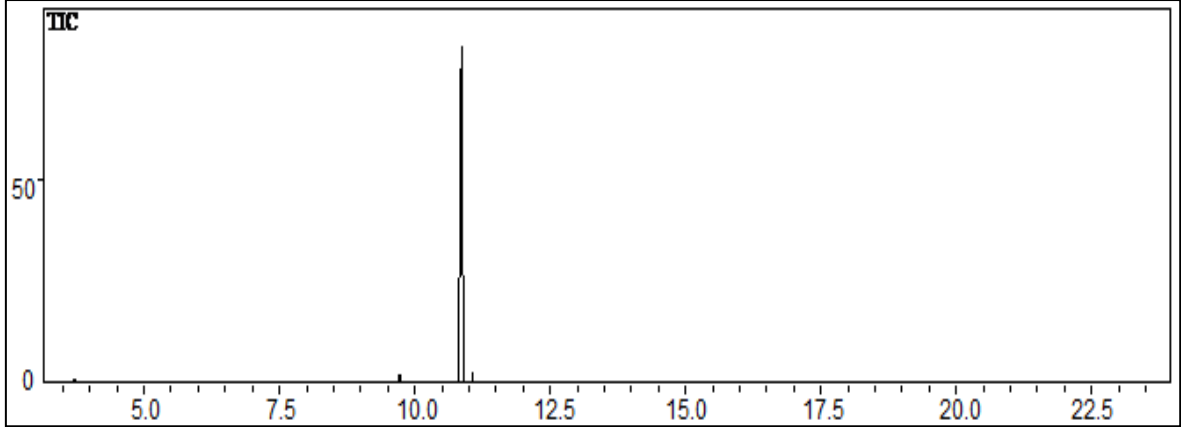
Zeldin, M., Wynne, K.J.;Allcock, H.R., 1988, Inorganic and Organometallic Polymers: Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus and other Inorganic Elements, American Chemical Society: Washington, D.C.

Zimmerman, M., Pampus, G., Maertnes, D., 1976, Ger. Offen., 2, 460, 911.

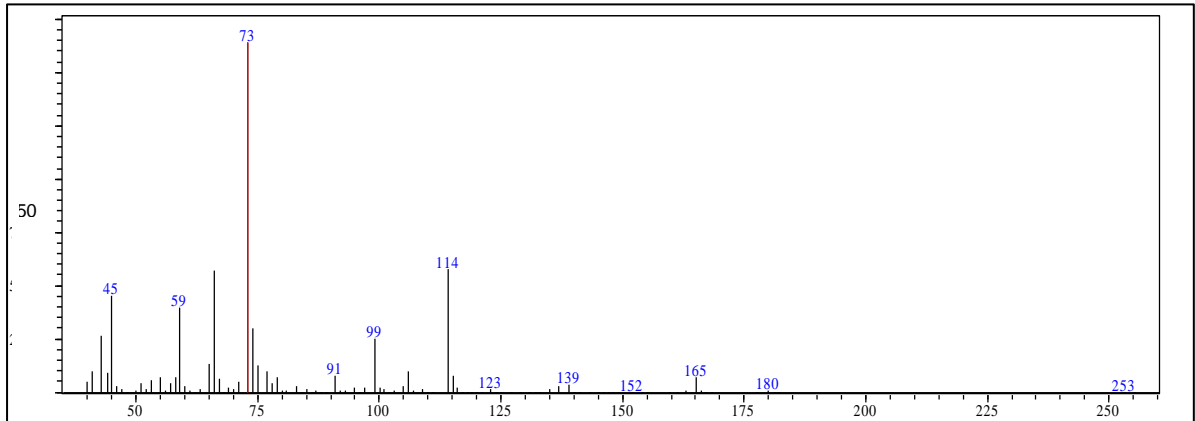
## 7. EKLER

### Ek 1. Sentezlenen Monomerlerin GC-MS Analizleri

#### Ek 1.1. 1a Monomerinin Gaz Kromatogramı

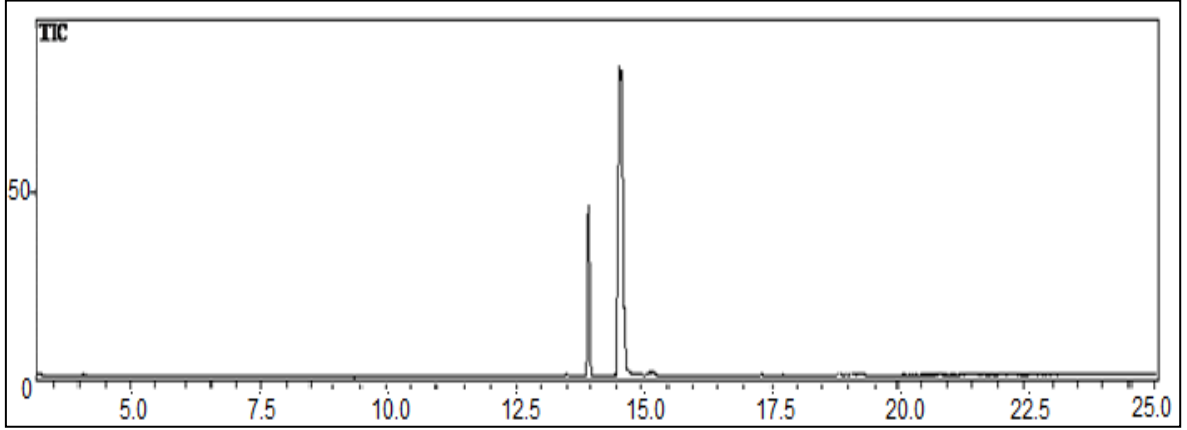


#### Ek 1.2. 1a Monomerinin kütle spektrumu

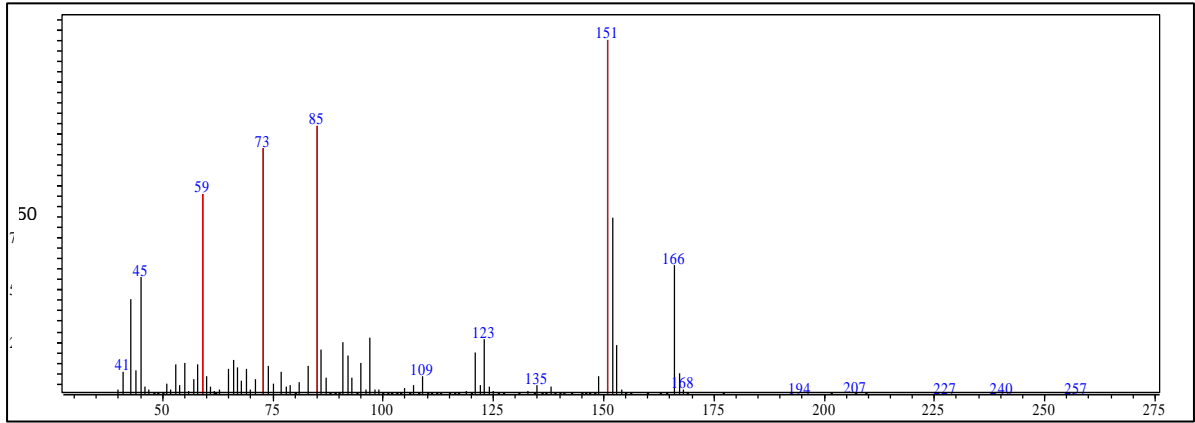


$C_{11}H_{20}Si$ : 180 g/mol, Alıkonma Zamanı: 10.8

### Ek 1.3. 2a Monomerinin gaz kromotogramı



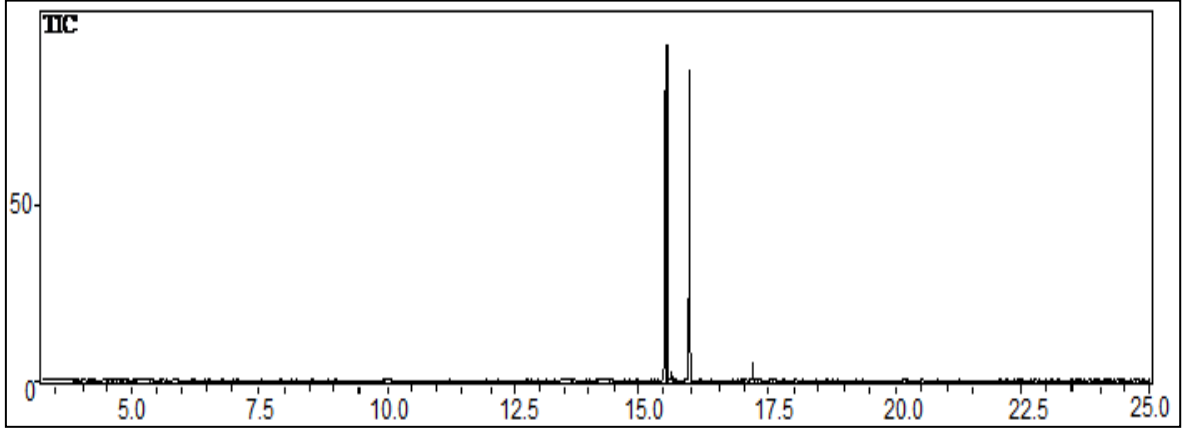
### Ek 1.4. 2a Monomerinin kütle spektrumu



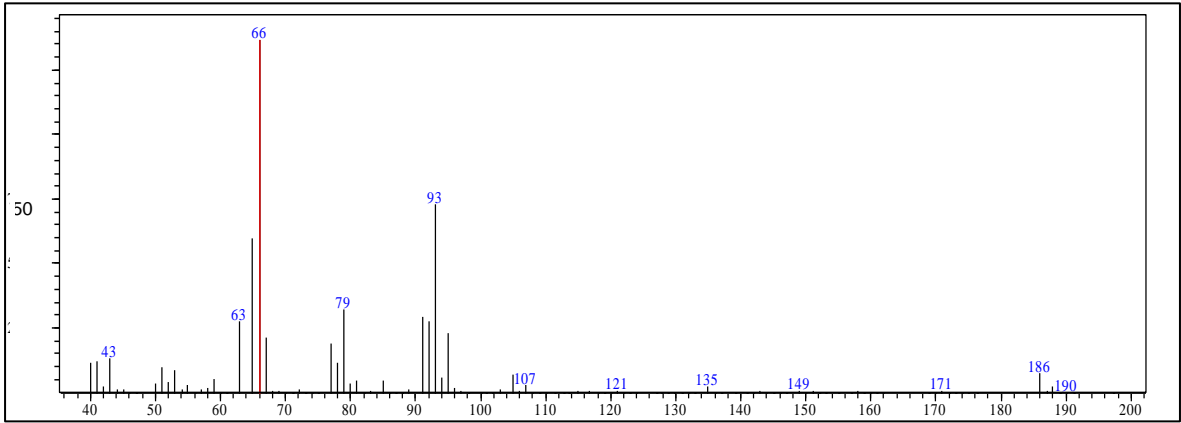
$C_{10}H_{18}Si$ : 166 g/mol, Alkonma Zamanı: 14 (ekzo), 14.6 (endo)



### Ek 1.5. 3a Monomerinin gaz kromotogramı

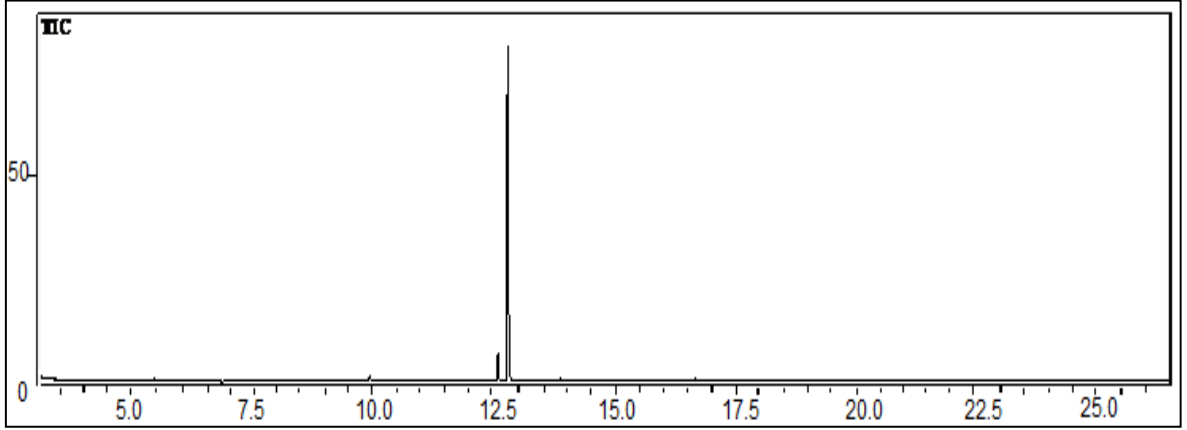


### Ek 1.6. 3a Monomerinin kütle spektrumu

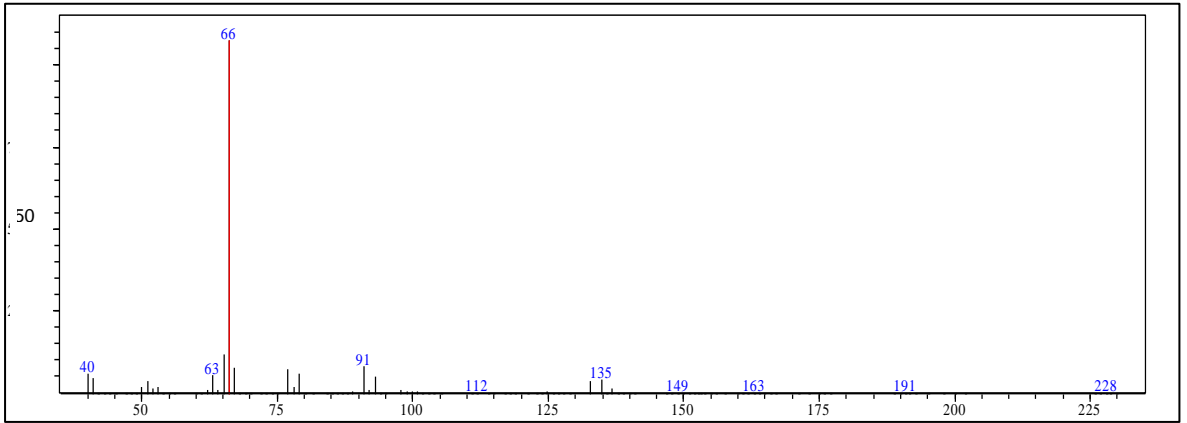


$C_9H_{15}SiCl$ : 186.5 g/mol, Alıkonma Zamanı: 15.5 (ekzo), 16 (endo)

### Ek 1.7. 4a Monomerinin gaz kromotogramı

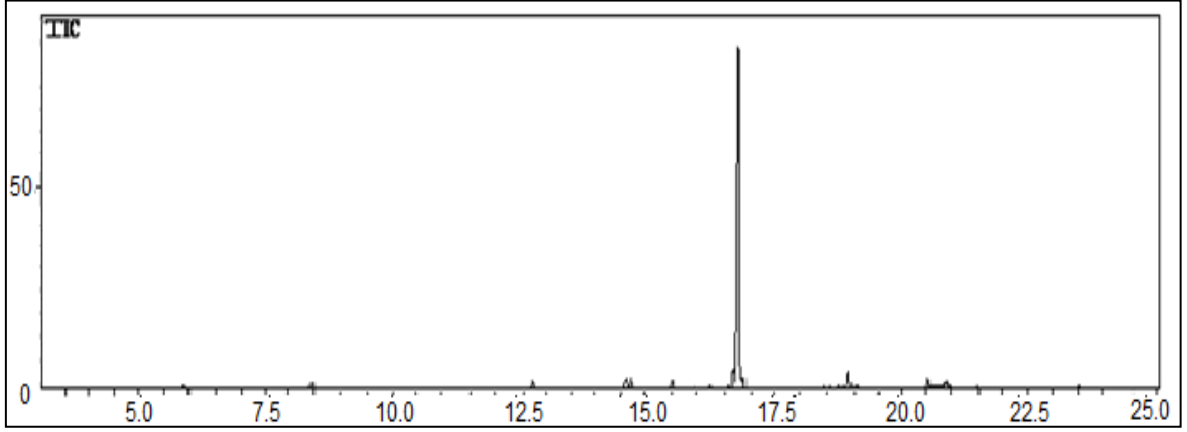


### Ek 1.8. 4a Monomerinin kütle spektrumu

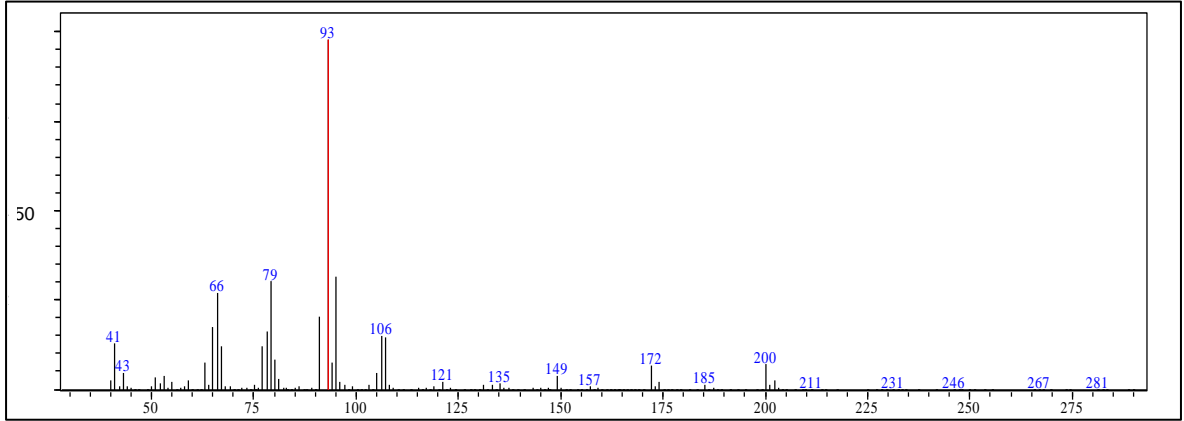


$C_7H_9SiCl_3$ : 227.5 g/mol, Alıkonma Zamanı: 12.6 (ekzo), 12.9 (endo)

### Ek 1.9. 5a Monomerinin gaz kromotogramı



### Ek 1.10. 5a Monomerinin kütle spektrumu



$C_{10}H_{17}SiCl$ : 200.5 g/mol, Alıkonma Zamanı: 16.7

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Volkan ŞAHİN

Doğum Yeri : İmranlı/SİVAS

Doğum Yılı : 1982

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1995 - 2000 Prof. Dr. Necati Erşen ANADOLU Öğretmen Lisesi ( SİVAS)

Lisans 2002 - 2008 Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği

Yabancı Dil: İngilizce, Almanca

İş Tecrübesi:

2009 - .... Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümün'de  
Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta.