

**TUNGSTEN ARİLOKSİT KOMPLEKSİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ
PS-DVB MİKROKÜRELERİNE İMMOBİLİZASYONU ÜZERİNE
BİR ÇALIŞMA: OLEFİN METATEZ TEPKİMELERİNDEKİ
AKTİVİTESİ VE UYGULAMALARI**

**A STUDY ON THE IMMOBILIZATION OF THE TUNGSTEN
ARILOXIDE COMPLEX ON MODIFIED PS-DVB MICROBEADS:
ACTIVITY AND ITS APPLICATION IN OLEFIN METATHESIS**

EMRE TOPRAK

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

2010

TUNGSTEN ARİLOKSİT KOMPLEKSİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ PS-DVB MİKROKÜRELERİNE İMMOBİLİZASYONU ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA: OLEFİN METATEZ TEPKİMELERİNDEKİ AKTİVİTESİ VE UYGULAMALARI

Emre Toprak

ÖZ

Bu çalışmada, metatez katalizörü $W(OC_6H_3Cl_2)Cl_4$, amin fonksiyonel grubu içeren Poly(styrene-divinylbenzene), (PS-DVB) mikroküre polimer üzerine kimyasal olarak tutturulmuş ve bir ko-katalizör varlığında aktive edilerek düz zincirli olefinlerin metatezine uygulanmıştır. Destek maddesi olarak kullanılan amin fonksiyonel grubuna sahip PS-DVB mikroküreler literatürdeki gibi sentezlenmiştir.

Hazırlanan bu modifiye PS-DVB destek materyali üzerine, elektron çekici ligandlar ile çözünürlüğü ve katalitik aktivitesi kontrol edilebilen W-Ariloksit kompleksi tutturulmuştur. İmmobilizasyon işlemi 80 °C sıcaklıkta ve reaksiyon ortamında (in-situ) yapılmış ve ko-katalizör (Bu_4Sn) varlığında aktive edilerek metatez tepkimelerine uygulanmıştır.

Katalizörün destek materyaline immobilizasyonu'nun kimyasal bir bağla olduğu ESCA ve FTIR analizleri ile anlaşılmıştır. Metatez ürünleri GC-MS tekniği ile incelenmiş ve iç standart yöntemi ile ürün verimleri hesaplanmıştır. Düz zincirli olefinlerin metatezinde, desteklenmiş katalizör herhangi bir yan reaksiyona sebep olmaksızın serbest katalizörden daha iyi katalitik performans göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: PS-DVB, immobilize katalizörler, olefin metatez, WCl_6 , tungsten ariloksit, heterojen katalizörler, XPS

Danışman: Doç. Dr. Bülent DÜZ, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı

A STUDY ON THE IMMOBILIZATION OF THE TUNGSTEN ARILOXIDE COMPLEX ON MODIFIED PS-DVB MICROBEADS: ACTIVITY AND ITS APPLICATION IN OLEFIN METATHESIS

Emre Toprak

ABSTRACT

In this study; the metathesis catalyst $W(OC_6H_3Cl_2)Cl_4$, was immobilized on amine functionalized Poly(styrene-divinylbenzene), micro beads and then applied to the metathesis of linear olefins after activation in the presence of a co-catalyst. PS-DVB microbeads used as support were synthesized according to the procedure described in literature.

Tungsten aryloxide catalyst; of which the solubility & activity can be controlled by binding electron withdrawing ligands was immobilized on the aminated PS-DVB support. The catalyst was in-situ immobilized at 80 °C, then activated with a co-catalyst (Bu_4Sn) and applied to the metathesis reactions.

ESCA & FTIR analysis indicates that, immobilization of the catalyst on PS-DVB support occurred through a chemical bonding. The metathesis products were analyzed by GC-MS technique and percentage yields of the products were calculated by internal standard method. The polymer supported catalyst showed an enhanced catalytic performance than the unsupported catalyst without causing any side reactions in the metathesis of linear olefins.

Keywords: Chemical immobilization, supported catalyst, olefin metathesis, polystyrene support, tungsten aryloxide, heterogeneous catalysts, XPS

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bülent DÜZ, Hacettepe University, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry Division

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda benden desteğini esirgemeyen ve zor zamanlarımda yanımda olan değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Bülent Düz'e teşekkür ederim.

Başta AnaBilim Dalı Başkanımız, Prof. Dr. Yavuz İmamoğlu hocam olmak üzere Anorganik Kimya AnaBilim Dalı'nın bütün öğretim üyelerine ve elemanlarına katkılarından ötürü sevgi ve saygılarımı sunarım.

Deneyisel çalışmalarda laboratuvarını kullanmama müsaade eden ve her türlü desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Fatma Sevin Düz'e teşekkür ederim.

Yrd. Doç. Dr. Cengiz Uzun hocama, polimerlerin hazırlanması ve karakterizasyonunda verdiği destekten ötürü teşekkür ederim.

Bilimsel çalışmalarda en büyük becerinin sorun çözebilme kabiliyeti olduğunu anlamamı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Kadir Pekmez'e yardımları ve öğrettikleri için sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Yrd. Doç. Dr. Dursun Ali Köse'ye kelimelerle ifade edilemeyecek katkısı ve her türlü desteği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İyi bir akademik çalışma gerçek arkadaşlıklarla desteklenmedikçe sonuca ulaşamaz. En büyük teşekkürü arkadaşlarım hak ediyorlar. Hepsine minnettarım.

Özellikle, Araş. Gör. Demet Baykan'a tez çalışmamın başından beri yanımda olduğu ve her zaman destek olduğu için teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tez çalışmamı, her zaman yanımda olmasalar da beni daima desteklediklerini bildiğim aileme ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Metatez Tepkimelerinin Bazı Özellikleri	3
2.1.1. Olefin Metatez (OM).....	4
2.1.2. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	5
2.1.3. Halka Kapanması Metatezi (RCM).....	6
2.1.4. Çapraz Metatez (CM).....	7
2.1.5. Asiklik Dien Metatez (ADMET) Polimerizasyonu.....	9
2.2. Olefin Metatez Tepkimelerinde Kullanılan Katalizör Sistemleri	10
2.2.1. Klasik Katalizör Sistemleri.....	12
2.2.2. İyi Karakterize Edilmiş (Well-defined) Katalizör Sistemleri.....	12
2.2.3. Fotokimyasal Katalizörler	15
2.2.4. Elektrokimyasal Sistemler	16
2.2.5. Polimer Destekli Metatez Katalizörleri.....	18
2.3. Metal Karben Oluşum Mekanizmaları	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
3.1. Reaktifler	25
3.2. Kullanılan Cihazlar	25
3.2. Kompleks Katalizörlerinin Sentezi	26
3.2.1. $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ Kompleksinin sentezi	26
3.3. $-NH_2$ Gruplarını İçeren Polistren Divinilbenzen Kürelerin Hazırlanışı.....	28
3.4. Serbest Katalizörün Aktivasyonu ve Metatez Tepkimelerine Uygulanması	29

3.5. Katalizörün PS-DVB Polimerik Destek Üzerine İmmobilizasyonu ve Metatez Tepkimelerine Uygulanması.....	29
3.6. Analiz	30
3.6.1. 7-Tetradesen ve 1-Okten İçin Respons Değerinin Bulunması ve Yüzde Verim Hesabının Yapılışı	31
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Tungsten Ariloksit Katalizörünün Modifiye Edilmiş PS-DVB Destek Üzerine Bağlanması	32
4.1.1. FTIR Karakterizasyonu	33
4.1.2. XPS Karakterizasyonu	34
4.2. Ariloksit Katalizörü İçin Optimum Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	39
4.2.1. PS-DVB Polimer Miktarının Ürün Verimine Etkisi	41
4.2.2. İmmobilize Katalizör Sisteminin İç Olefinlerin Metatezine Uygulanması: 2-Oktenin Metatezi	42
4.4. İmmobilize Katalizörün Yaşlandırılması	43
5. SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)	5
Şekil 2.2. Dimetilnorbornen'in Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu.....	6
Şekil 2.3. Halka Kapanması Metatez Reaksiyonu.....	7
Şekil 2.4. Çapraz metatez reaksiyonu şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.5. Viniltrietoksi silanların 1-alkenlerle çapraz metatezinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.6. Asiklik dien metatez polimerizasyonu reaksiyon mekanizması.....	9
Şekil 2.7. Oxo-tungsten keompleksinin kokatalizör varlığında aktifleşme reaksiyonu.....	15
Şekil 2.8. Elektrokimyasal tepkimede yürüyen metatez mekanizması.....	17
Şekil 2.9. Well -defined olarak bilinen katalizörlerin bozunma mekanizması	21
Şekil 2.10. Polimer üzerine tutturulmuş rutenyum katalizörüne bir örnek.....	21
Şekil 2.11. Polimer destekli rutenyum katalizörüne bir başka örnek.....	22
Şekil 3.1. $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kompleksinin 1H NMR spektrumu.....	27
Şekil 3.2. $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.1. a) İmmobilize katalizöre, b) Saf PS-DVB polimerine ait FTIR spektrumu.....	33
Şekil 4.2. a) Serbest b) İmmobilize katalizöre ait XPS spektrumu.....	34
Şekil 4.3. Serbest katalizöre ait W 4f XPS spektrumu.....	36
Şekil 4.4. İmmobilize katalizöre ait W 4f XPS spektrumu.....	36
Şekil 4.5. Serbest katalizöre ait O1s XPS spektrumu.....	37
Şekil 4.6. İmmobilize katalizöre ait O1s XPS spektrumu.....	37
Şekil 4.7. Serbest katalizöre ait Cl2p XPS spektrumu.....	38
Şekil 4.8. İmmobilize katalizöre ait Cl2p XPS spektrumu.....	38
Şekil 4.9. $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kullanılarak gerçekleştirilen 1-okten'in metatez reaksiyonu.....	39
Şekil 4.10. $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kompleksiyle 1-okten metatezi.....	40
Şekil 4.11. PS-DVB destek miktarının 1-oktenin metatez ürün verimine etkisi.	41
Şekil 4.12. Serbest (üstte) ve immobilize (altta) katalizör kullanılarak	

	gerçekleştirilen 2-okten metatez ürün dağılımı.....	42
Şekil 4.13.	İmmobilize katalizörün uzun süre bekletildikten sonra aktifleştirilmesi: 1-okten metatezi ürün dağılımı.....	43

1. GİRİŞ

Olefin metatez, uygulama alanındaki geniş potansiyeli sayesinde dünyada araştırmacıların ilgisini çekmeye devam etmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan metatez terimi ilk kez Calderon (1967) tarafından önerilmiştir. O zamandan günümüze kadar sayısız araştırmaya konu olmuş, endüstriyel ve akademik anlamda daima ilgi görmüştür. Grubbs ve grubunun çalışmalarından sonra bu ilgi daha da artan bir etki göstermiştir. Bunun başlıca nedenleri arasında Rutenyum katalizörünün yüksek fonksiyonel grup toleransı, oksijene ve neme karşı oldukça yüksek direnç göstermesi düşünölebilir. Bununla birlikte, 2005 yılında Chauvin, Grubbs ve Schrock tarafından kazanılan Nobel Ödölü'nden sonra yapılan çalışmalar farklı bir yönde ilerlemeye başlamıştır. Daha önce yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak homojen katalizör sistemlerini içerirken, son yıllarda heterojen katalizör sistemleri daha fazla ilgi görmeye başlamıştır.

Organik sentez konusunda devrim niteliği taşıyan bu reaksiyonlarda en önemli aşama metalik türlerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasıdır. Reaksiyon sonunda kalan katalizör kalıntıları ürünlerin kontaminasyonuna neden olmaktadır (Stelzer, 1998). Metatez katalizörlerinin bir polimer destek üzerine tutturulması, metatez ürünlerinin ortamdaki basit bir süzme işlemi ile uzaklaştırılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca bu şekilde polimer yüzeyine tutunan katalizörler, tekrar kullanıma imkan sağlamakta ve bunun için ekstra bir kromatografik ayırmaya gerek duymamaktadır. Günümüzde, çevre kirliliğinin en büyük sorunlardan biri olduğu düşünölrse, ağır metallerin doğaya bırakılmasının da böylece önüne geçilmesi mümkün olmaktadır. Katalizörün bir polimerik destek materyali üzerine bağlanması bazı durumlarda reaksiyon verimini düşürse de sağladığı avantajlar düşünöldüğünde, tercih edilme nedenini açıkça ortaya koymaktadır (Barrett, 1999).

Desteklenmiş katalizörlerle yapılan çalışmaların diğer bir amacı da, destek olmadan kullanıldıkları duruma nazaran düşük olan aktifliklerinin artırılmaya çalışılmasıdır. Hem havaya ve neme karşı dayanıklı hem de aktifliği yüksek immobilize sistemler keşfedebilmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. (Kobayashi, 2002).

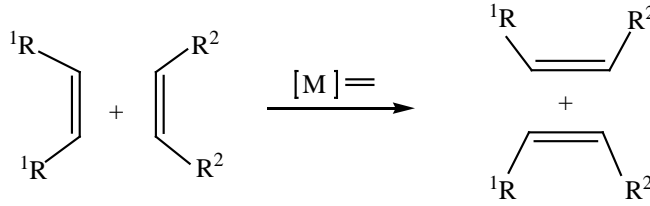
Bugün, uygun ligandların seçimi ile oluşturulan modifiye katalizör sistemleri kullanılarak çeşitli immobilize sistemler hazırlanabilmektedir. $W(OAr)_nCl_{6-n}$ tipi tungsten ariloksit kompleksleri WCl_6 ve fenol türevlerinden kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Bu katalizörler $EtAlCl_2$, $Et_3Al_2Cl_3$ ve Bu_4Sn gibi ko-katalizörler varlığında metatez tepkimelerinde oldukça aktiftirler. Bu komplekslere takılan ariloksit ligandlara bağlı sübstitüentlerin sayısı, yapısı ve pozisyonlarının değiştirilmesi ile katalizörün elektronik ve sterik özellikleri ile beraber kompleks kararlılığı ve çözünürlüğü de değiştirilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında, olefin metatez tepkimelerinde kullanılmak üzere yeni bir kimyasal bağla oluşturulmuş immobilize katalizör sistemi geliştirilmiş ve çeşitli iç ve uç olefinler üzerinde aktifliği denenmiştir. Katalizör olarak $W(OC_6H_3Cl_2)Cl_4$ kullanılırken, polimerik destek olarak özel olarak türevlendirilmiş PS-DVB kullanılmıştır. Tasarlanan immobilize sistemde katalizör ve destek arasındaki bağlanmayı açıklayabilmek için ESCA ve FTIR yöntemlerinden faydalanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Metatez Tepkimelerinin Bazı Özellikleri

Metatez terimi ilk kez Nissim Calderon tarafından kullanılmıştır. Yunancadaki meta (değişim) ve tithemi (yer) kelimelerinin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Metatez, olefin kimyasında iki molekül arasındaki atomların iç değişimi yerine kullanılır.



Calderon ile literatüre giren bu terim aynı genel tepkime tipindeki halkalı olefinlerin, halka açılımı metatez polimerizasyonunda da geçerlidir.

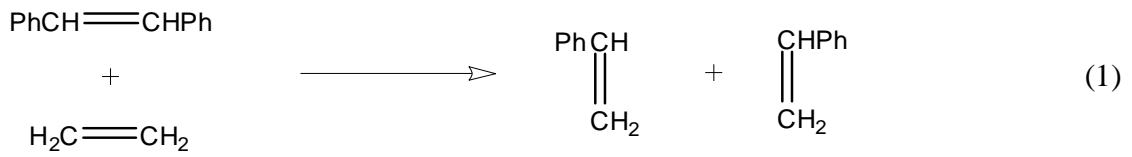
Metatez tepkimeleri asiklik olefinler için esasen termonötral ve bütün alkiliden gruplarının bir istatistiksel dağılımı ile sonuçlanan bir süreçtir. Tepkimeler genellikle tersinir ve doğru bir katalizör sistemiyle dengeye birkaç saniyede ulaşılabilir. Kullanılan katalizör sistemleri genellikle geçiş metal bileşiklerini içerir. Bu türden bileşiklerin bazen yalnız kendileri etkindirler (karben, metalosiklobütan ve karbin kompleksleri gibi), fakat çoğunlukla kokatalizör olarak kullanılan ikinci bileşiklerle aktiviteleri yükselir. Bazen de promotör denilen bir üçüncü bileşiklerle birlikte kullanılırlar. Katalizör sistemlerinde en çok ve oldukça yaygın olarak W, Mo, Re'un yanı sıra Ru, Rh, Os, Ir temelli geçiş metallerinin klorürleri, oksitleri, oksiklorürleri ve olefin kompleksleri kullanılır. Tipik kokatalizörler EtAlCl₂ ve R₄Sn gibi organometalik bileşikler, promotörler de genellikle O₂, EtOH ve PhOH gibi oksijen içeren bileşiklerdir.

Olefin metatez tepkimelerinde görülen temel yan tepkimeler, özellikle çift bağın kayması şeklinde gerçekleşen izomerizasyon, alkilleme, halkalaşma ve çift bağa çapraz katılmadır. Bu yan reaksiyonlar uygun çözücü seçimi, desteklenmiş sistemlerde alkali metal hidroksitlerin ilavesi (katyonik yan tepkimelerin

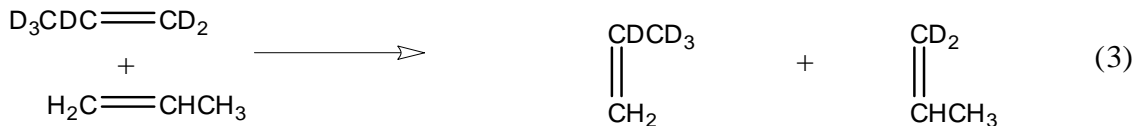
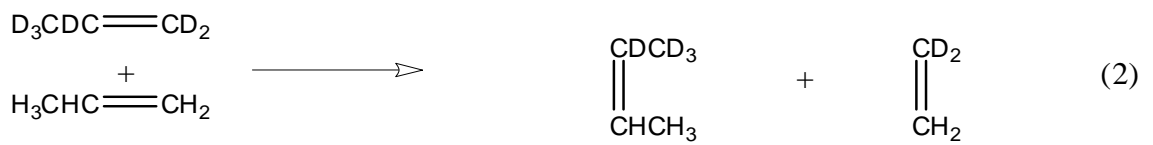
bastırılmasında), tersiyer aminlerin çözeltiliye ilavesi, katalizör, kokatalizör ve olefin oranının dikkatli seçimi ile önlenbilir veya azaltılabilir.

Metatez tepkimelerinin uygulamaları değişik gruplar halinde sınıflandırılabilir. Bu tür tepkimeler ve bazı özellikleri aşağıda kısaca özetlenmiştir.

2.1.1. Olefin Metatez (OM)



Bu tepkime iki farklı olefinin çapraz metatezine bir örnektir (tepkime 1). Olefin metatez tepkimeleri ürüne yönelik (productive) (tepkime 2) veya başlangıç olefinleri verecek şekilde (degenerate) (tepkime 3) olabilir (Grubbs 1982; Ivin, 1983).

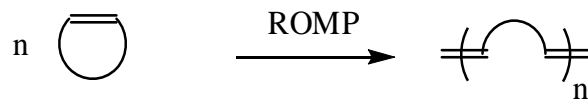


Izotopik çalışmalar göstermiştir ki, terminal olefinler ile reaktanta yönelik metatez tepkimesi ürüne yönelik metatez tepkimesinden çok daha hızlıdır (Tanaka, 1979).

2.1.2. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Olefin metatez tepkimeleri organik kimyada ve polimer sentezinde büyük önem taşır. Bu tepkimeler kendiliğinden gerçekleşmez, her zaman bir geçiş metal karben kompleksi (yapısı iyi aydınlatılmış katalizörler) veya genellikle iki veya üç bileşikten oluşan katalizör sistemleri kullanılarak gerçekleştirilir. Doymamış polialkenlerin sentezinde kullanılan ilk katalizörler, geçiş metal klorürleri (WCl_6 , $MoCl_5$, $OsCl_3$, $IrCl_3$, $ReCl_5$) ve ko-katalizör olarak kullanılan organometalik bileşikleri (Me_4Sn , Ph_4Sn , $n-Bu_4Sn$, $n-Bu_3Al$, Et_3Al , Et_2AlCl) içeren klasik katalizör sistemleridir. Ancak kullanılan klasik katalizör sistemlerinin dezavantajları nedeniyle yeni katalizör sistemleri geliştirilmeye çalışıldı. ROMP reaksiyonları iyi karakterize edilmiş (well-defined) tek bileşenli geçiş metal komplekslerinin sentezi ile de gerçekleştirilmiştir. Casey, Fischer ve Osborn karbenleri ilk tanımlanan tek bileşenli katalizörlerdir. Günümüzde özellikle Grubbs ve Schrock tarafından sentezlenen karben kompleksleri doymamış polialkenlerin sentezinde kullanılmaktadır (Dounis, 1995).

Monomerlerinin ucuz ve kolay bulunması nedeniyle en çok üretilen doymamış polialkenamerler; polidisiklopentadien, polinorbornen, polioktenamerdir (Ivin, 1997).

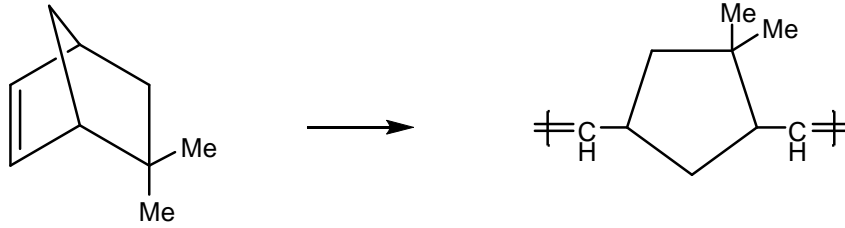


Şekil 2.1. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Sikloalkenlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu (Şekil 2.1.) sonucu, bir çift bağ ve metilen zincirini içeren polialkenamerler oluşur (Dallasta, 1972). Bu reaksiyon düşük (siklobüten) veya yüksek (siklopenten) gerginlikteki halkalı yapılara, siklopolienlere (1,5-siklooktadien), bisiklik olefinlere (norbornen) uygulanabilir.

Olefin metatez reaksiyonlarında kullanılan katalizöre bağılı olarak, cis bir reaktant tamamen -cis veya tamamen -trans veya cis / trans karışımı ürün oluşturabilir.

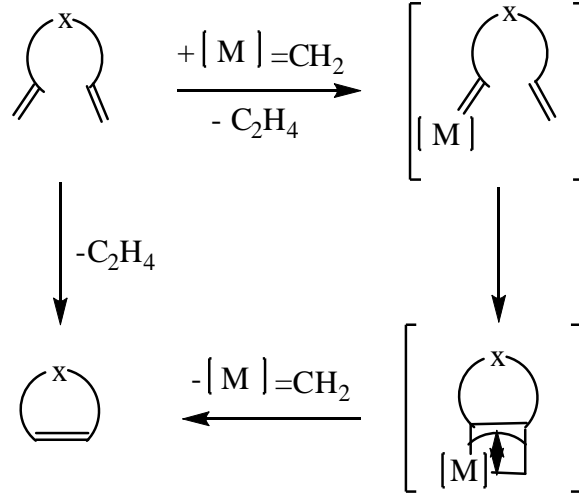
5,5-Dimetilnorbornen'in halka açılımı metatez polimerizasyonunda (Şekil 2.2.) kullanılan katalizör ReCl_5 olduğunda ürün tamamen cis olurken, RuCl_3 kullanıldığında tamamen trans olmaktadır (Ivin, 1997).



Şekil 2.2. Dimetilnorbornen'in Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu

2.1.3. Halka Kapanması Metatezi (RCM)

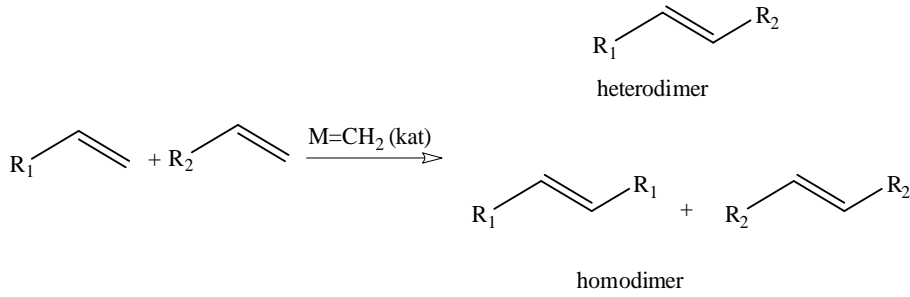
α - β Diolefinlerin molekül içi metatezi sonucu halkalı yapılar oluşur. Bu dönüşümü ilerleten etilen oluşumudur (Şekil 2.3.). 1980'lerde halka kapanması metatez tepkimeleri, Tsuji ve VILLEMIN tarafından sentetik amaçlar için kullanılmasına rağmen bir metot olarak tanımlanmamıştır. Ancak son yıllarda orta veya büyük halkalı yapıların sentezi bu yöntemle gerçekleştirilmektedir. Özellikle fonksiyonel grup içeren büyük halkalı yapıların sentezinin gerçekleştirilebilmesi için, katalizör geliştirilmeye çalışılmaktadır (Miller et al., 1996; Fürstner ve Langemann, 1996). Halka kapanması metatezi özellikle total sentezde anahtar tepkime rolü oynar. Bunun yanı sıra asiklik dienlerden heterohalkalı yapıların sentezine olanak tanınması sebebiyle farmasötik endüstride de oldukça büyük etkiler yapmıştır. Bu amaçla kullanılan en etkili katalizörlerin başında rutenyum katalizörleri gelmektedir (Wang, 2008).



Şekil 2.3 Halka Kapanması Metatez Reaksiyonu

2.1.4. Çapraz Metatez (CM)

Çapraz metatez tepkimeleri, organik moleküllerin sentezinde kullanılan çok önemli bir yöntemdir. Metal katalizli, iki olefin arasındaki çapraz metatez tepkimesinin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Çapraz metatez reaksiyonu şematik gösterimi

Tepkime sonucu üç ürün oluşumu gözlenir (Blackwell et al., 2000). Asiklik olefin çapraz metatezinin organik reaksiyonlarda kullanılabilir olması iki önemli özelliğe bağlıdır: İstenen ürünün istenmeyen ürünlerden daha fazla verimle elde edilmesi gerekir. Yeni oluşan bağda cis/trans oranının kontrol edilebilmesi gerekir (Grubbs ve Chang, 1998).

İki asiklik olefinin çapraz metatezi sonucu yüksek zincirli asiklik ürünler elde edilir. Dallanmış olefinlerin çapraz metatezi oluşan ürün spektrumunun artması nedeniyle pratik değildir. Terminal olefinlerin metatezi sonucu oldukça uçucu olan etilen açığa çıkar ve tepkimeleri iletir. Ancak reaksiyonlar genellikle seçimli değildir (Schuster ve Blechert, 1997). Terminal olefinlerin çapraz metatezi sonucu simetrik olefinler oluşur (Marciniec et al., 1994). Her iki terminal olefinin çapraz metatezi sonucu sadece çapraz metatez ürünü değil, homodimer ürünleri de oluşur. Bu nedenle, bu tepkimelerde seçimliliği etkileyen faktörlerin araştırılması önemlidir.

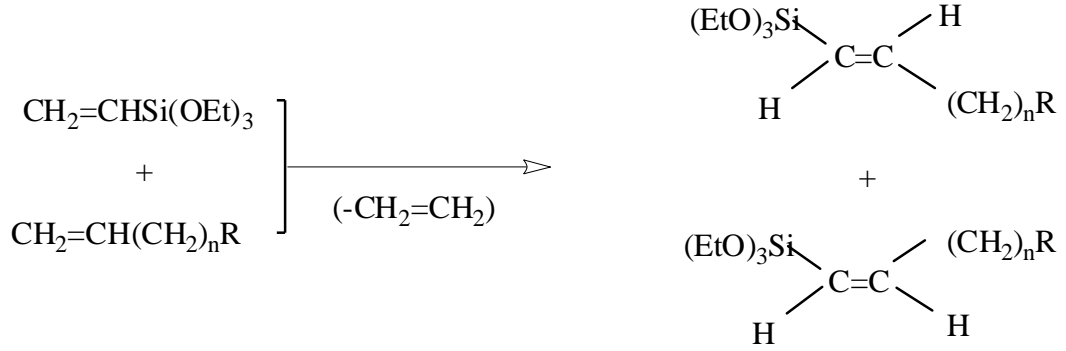
Bir veya daha fazla sayıda heteroatom içeren (fonksiyonel grup) olefinlerin metatezi ile önemli pek çok organik ürün sentezlenebilir (Mol, 1982). Ester, eter, amin gibi fonksiyonel grup içeren olefinlerin çapraz metatez tepkimeleri çeşitli araştırma grupları tarafından çalışılmıştır (Ivin, 1997). Bu reaksiyonlar, fonksiyonel grup içeren olefinlerin daha düşük veya daha yüksek homologlarına dönüşümünü veya mono ve difonksiyonel grup içeren olefinlerin sentezini sağlar. Reaksiyon ürünleri oldukça önemli hammaddelerdir.

Fonksiyonel gruplar, kullanılan katalizörü zehirleyerek reaksiyonun değişik basamaklarında metatez tepkimelerini önlerler (Mol, 1991):

- Eğer ko-katalizör kullanılıyorsa, ko-katalizörle etkileşerek,
- C=C bağının metal merkezi ile kompleksleşmesiyle rekabeti,
- Katalizör veya metal karbenlerin bozulmasıyla.

Alkil silanlar, organik kimyada kullanılan önemli reaktiflerdir. Bilinen en önemli metodlar silametilasyon, hidrosilasyondur. Rutenyum veya rodyum kompleksleri ile katalizli vinil silanların normal olefinlerle çapraz metatez tepkimeleri, alkenil silanların sentezinde yeni bir yöntemdir (Marciniec et al., 1992; Foltynowicz et al.,

1991). Viniltrietoksi silanların 1-alkenlerle çapraz metatezinin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 2.5.). Bu yöntem alkil silanların veya silikon içeren olefinlerin eldesinde kullanılan çok etkili bir yöntemdir.



Şekil 2.5. Viniltrietoksi silanların 1-alkenlerle çapraz metatezinin şematik gösterimi

2.1.5. Asiklik Dien Metatez (ADMET) Polimerizasyonu

Asiklik dien metatez polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbon veya fonksiyonel grup içeren polimerler ve kopolimerler oluşur. Aşağıda ADMET polimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması verilmiştir (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Asiklik dien metatez polimerizasyonu reaksiyon mekanizması

Sterik etkilerden dolayı ADMET reaksiyonlarında tercih edilen monomerler genellikle terminal dienlerdir. Terminal olefinin metatezi sonucu etilen oluşur ve tepkime ortamından vakumla uzaklaştırılır (Tindall et al., 1998).

ADMET polimerizasyon tepkimelerinin çoğu aşağıdaki katalizör sistemleri ile gerçekleştirilir:

- (i) $M(\text{CHR}')(\text{NAr})(\text{OR})_2$ türündeki oldukça aktif Schrock alkiliden katalizörleri: $M=W$ veya $M=Mo$ (Schrock et al., 1990), $\text{Ar}=2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-i-Pr}_2$, $\text{R}'=\text{CMe}_2\text{Ph}$, $\text{R}=\text{CMe}(\text{CF})_3$;
- (ii) Daha az aktif fakat daha kararlı Grubbs rutenyum katalizörleri, $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)$ (Schwab et al., 1995);
- (iii) Daha az yaygın, tungsten bazlı klasik katalizörler (Steiger et al., 1999). Karben katalizörleri ile yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilirken WCl_6 ve Re_2O_7 e dayalı katalizörler, düşük molekül ağırlıklı ürünler verir (Dereli et al., 2003).

2.2. Olefin Metatez Tepkimelerinde Kullanılan Katalizör Sistemleri

Bilinen çok sayıda katalizör sistemleri olefin metatez tepkimelerini başlatmaktadır. Tek bir bileşen bazen etkili olmakla birlikte çoğu sistemlerde iki, üç veya daha fazla bileşenden oluşan katalizör sistemleri kullanılmaktadır (Ivin, 1983). Bu sistemler homojen veya heterojen olabilir. Çoğu zaman bir sistemin homojen olup olmadığını tayin etmek zordur.

En önemli metatez katalizör sistemleri, aşağıda gösterilen geçiş metallere dayalıdır.

<i>IVB</i>	<i>VB</i>	<i>VIB</i>	<i>VIIB</i>	<i>VIIIB</i>
Ti	V	Cr		
Zr	Nb	<i>Mo</i>		Ru Rh
Hf	Ta	W	Re	Os Ir

W, Mo ve Re dan oluşan katalizör sistemleri en etkin olanlarıdır. Bir katalizör sisteminin aktivitesi bir çok faktöre bağlıdır: Bileşenlerin reaksiyon ortamına eklenme sırası, bileşenlerin oranları, ön işlemler ve reaksiyon süresi. Kullanılan bir katalizörün optime edilmesi oldukça zaman alıcı bir işlemdir. Bir katalizör sistemi için optimum koşullar, parametrelerin değiştirilmesi ile belirlenir. Optimizasyon, termonötral tepkimeler olan asiklik olefinlerin metatezi için oldukça gerekli olmakla birlikte, ekzotermik halka açılımı metatez polimerizasyonları için o kadar önemli değildir. Katalizör sistemlerinin aktivitelerini, aktif parçacıkların yapısı ve konsantrasyonu belirler. Ko-katalizörler geçiş metali içermeyen, genellikle I-IV grup elementlerinin organometalik bileşiklerinden oluşur. En çok kullanılan ko-katalizörler BuLi, EtAlCl₂, R₃Al ve R₄Sn (R= Me, Bu, Ph vb.) dir.

Katalizör sistemlerinin aktiviteleri birçok faktöre bağlıdır:

- I. Bileşenlerin oranına,
- II. Al₂O₃ ve SiO₂ ile desteklenmiş katalizörde hazırlama işlemine,
- III. Bileşenlerin tepkime ortamına ilave edilme sırasına,
- IV. Olefin ilave edilmeden önceki zaman dilimine bağlıdır.

Katalizör sistemleri üç grupta toplanabilir:

- I. Gerçek metal karben, W(=CPh₂)(CO)₅;
- II. Bileşenlerden birinin alkil veya allil olması, EtAlCl₂, bundan karben ligandı oluşturulabilir.
- III. Hiçbir bileşeni, alkil grubu ve karben içermeyen sistemler.

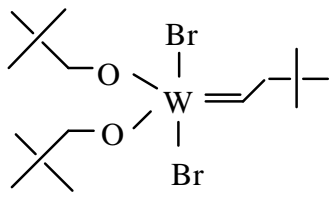
2.2.1. Klasik Katalizör Sistemleri

Klasik katalizör sistemleri geçiş metal tuzları (WCl_6 , $MoCl_5$, $ReCl_5$, vb.) ve organometalik bileşiklerden ($AlCl_3$, SnR_4 vb.) oluşur ve bu nedenle Ziegler-Natta türü katalizör sınıfına girmektedir. Tipik homojen klasik katalizör sistemleri, $WCl_6/EtOH/EtAlCl_2$, $WCl_6/Et_2O/SnR_4$, $MoCl_2(NO)_2(PR_3)_2/AlCl_3$, ve $ReCl_5/Al_2O_3$ dir. Oksijen içeren bileşiklerin (ROH , ROR , O_2) kullanılması ile aktivite artar. Bu katalizörler genellikle oda sıcaklığında aktiftir. Ru ve Os gibi geçiş meteline dayalı katalizörler, (örneğin; $[Ru(H_2O)_6](tos)_2$; $tos = MeC_6H_4SO_3^-$), iç geçiş metallerin tuzlarından daha aktiftir (Mühlebach et al., 1994). Klasik katalizör sistemleri kolaylıkla hazırlanabilir, ancak aktif katalitik bileşenin belirlenmesi oldukça zordur. Belirli bir dereceye kadar aktivitesi kontrol edilebildiğinden dolayı, organik sentezlerde kullanım alanı azdır.

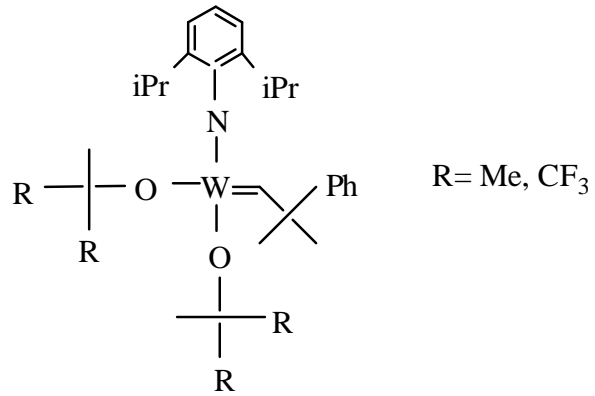
Heterojen katalizör sistemleri ($MoO_3/CoO/Al_2O_3$, $WO_3/SiO_2/Al_2O_3$ ve Re_2O_7/Al_2O_3) petrokimya alanında uzun yıllar kullanıldı. V_2O_5 , MoO_3 veya WO_3 gibi metal oksitler katalitik aktiviteyi artırır (Xiaoding et al., 1985). Gerekli reaksiyon sıcaklığı katalizörün meteline bağlıdır. Co/Mo katalizörleri $150\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar aktiftir, ancak diğer sistemlerde $300\text{ }^\circ\text{C}$ den yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Heterojen katalizörlerin reaksiyon ürünlerinden kolaylıkla ayrılması nedeniyle, homojen katalizörlere göre daha avantajlıdır.

2.2.2. İyi Karakterize Edilmiş (Well-defined) Katalizör Sistemleri

Olefin metatez tepkimelerinde kullanılan ilk katalizörler klasik katalizörlerdir. Homojen katalizör sistemlerine kullanılan bu katalizörlerin sentezi çok sayıda başlangıç maddesi ve çeşitli yollardan yapılmıştır. Sentezlenen yapılarda metalin yükseltgenme basamağı 0 ile VI arasında değişmektedir. Bu tür katalizör sistemlerinin yorumlanmasında fiziksel organik kimyasal bir yaklaşım yaygın olup metalin hangi yükseltgenme basamağında olduğu ve ligandın doğası henüz belirlenememiştir. Son yıllarda tek bileşenli iyi tanımlanmış metal karben kompleksleri hazırlanmış ve olefin metatezinde kullanılmıştır. Bu türdeki ilk katalizörler Osborn (1988) ve Schrock (1980) katalizörleridir.

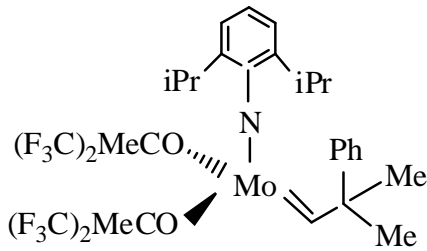


Osborn, 1988

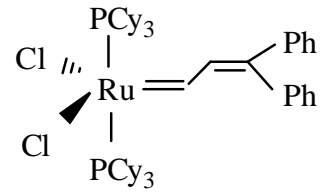


Schrock, 1980

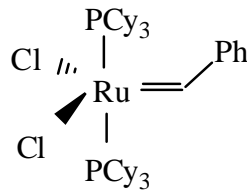
Metatez tepkimeleri için sayısız titanyum ve tungsten katalizörleri geliştirilmesine rağmen, iyi karakterize edilmiş molibden kompleksi (1) ve rutenyum sistemleri (2-3) pek çok uygulamada kullanılmıştır. Bu katalizörler ilk katalizörlere göre oldukça aktiftir.



(1)



(2)



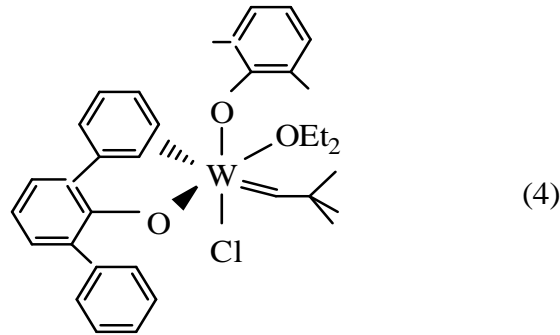
(3)

En önemli katalizör sistemi Schrock (1990) ve arkadaşları tarafından geliştirilen alkoksi imido molibden kompleksidir (1). Bu sistemin avantajı oldukça sterik olan pek çok olefinin metatezi için aktiflik göstermesidir. İyi tanımlanmış metal

karbenler üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Rutenyum viniliden kompleksi (2), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ve 3,3-difenil siklopropenin reaksiyonu ile oluşur (Mohr et al., 1996). Diğer Ru-benziliden karben kompleksi (3), siklopropen yerine difenildiazometan ile hazırlanır (Schwab et al., 1995).

Ru-karben kompleks katalizörlerinin birçok olefin metatez tepkimelerinde aktif olmasının yanı sıra, fonksiyonel gruplara da uygulanabilirliği nedeniyle önemli katalizörlerdir (Fu et al., 1993). Bu katalizörlerin katalitik aktivitesi hava, nem veya çözücülerde azalmaz. Çok uzun süre oda şartlarında bekletilse dahi aktivitesini kaybetmez.

Rutenyum ve molibdene dayalı komplekslere ilaveten, başka geçiş metali içeren katalizörlerinde olefin metatez tepkimelerine uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu tür katalizöre örnek olarak Basset ve arkadaşları tarafından hazırlanan siklometallenmiş ariloksi tungsten karben kompleksi (4) verilebilir (Couritier et al., 1992). Bu kararlı ve sterik etkisi büyük kompleks d^0 metal merkezine sahiptir ve ROMP, RCM ve çapraz metatez tepkimelerinde aktiflik göstermektedir.



Diğer bir tungsten bazlı kompleks Nugent ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır (1995). Oxo-tungsten kompleksi (5) kendi başına metatez tepkimelerinde aktiflik göstermez, ancak 2 eqv. tetraetilkurşun ile aktif katalizör elde edilir.

(Mortreux et al., 1977). Tersine, $W(CO)_6/CCl_4/h\nu$ (350 nm) katalizör sistemi kullanıldığında, 2-heptinin polimerizasyonu gözlenir. Bu iki sistem arasındaki fark, $Mo(CO)_6/non-4-in/h\nu$ sistemi bir metal karbin oluştururken, $W(CO)_6/CCl_4/h\nu$ katalizör sistemi sadece metal karben oluşturur.

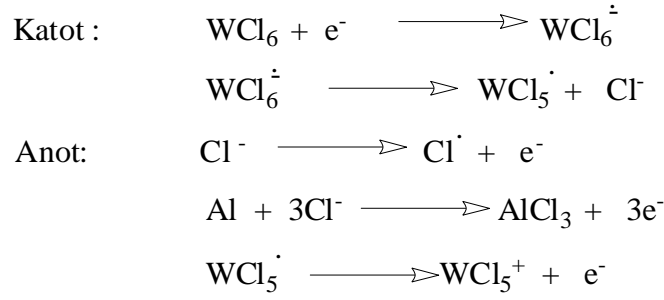
2.2.4. Elektrokimyasal Sistemler

Geçiş metal tuzlarının veya komplekslerinin elektrokimyasal davranışları konusunda birçok çalışma olmasına rağmen, bunlardan aktif parçacıkların oluşturulması üzerine çok az çalışma yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak aktif katalitik parçacıkların sentezi ilk kez 1973 de Lehmkuhl tarafından yapılmıştır (Lehmkuhl, 1973).

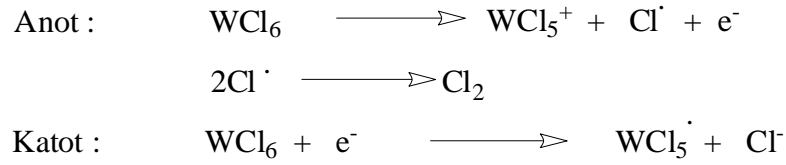
Geçiş metal kompleksleri veya tuzlarının indirgen bir reaktif ve organoalüminyum bileşikler gibi lewis asitleri ile parçalanması ile, doymamış hidrokarbonların aktivasyonu için katalitik özelliklere sahip parçacıklar oluşur. Elektrokimyasal tekniklerle de bu katalitik parçacıkların sentezinin mümkün olduğu görülmüş ve izomerizasyon olmadan yüksek verimle normal metatez ürünleri verdiği saptanmıştır (Gilet et al., 1979). Elektrokimyasal tekniklerle transfer edilen elektronların sayısı potansiyel kontrolü ile kolayca belirlenebilmekte ve istenen oksidasyon basamağı sağlanabilmektedir. WCl_6 ve $MoCl_5$ gibi geçiş metal tuzlarının sabit katodik potansiyelde indirgenmesi ile aktif parçacıklar oluşur.

WCl_6 den aktif parçacıkların üretilmesine ait mekanizma grubumuz tarafından çalışılmış ve aşağıdaki elektrot tepkimeleri önerilmiştir (Düz et al., 2003).

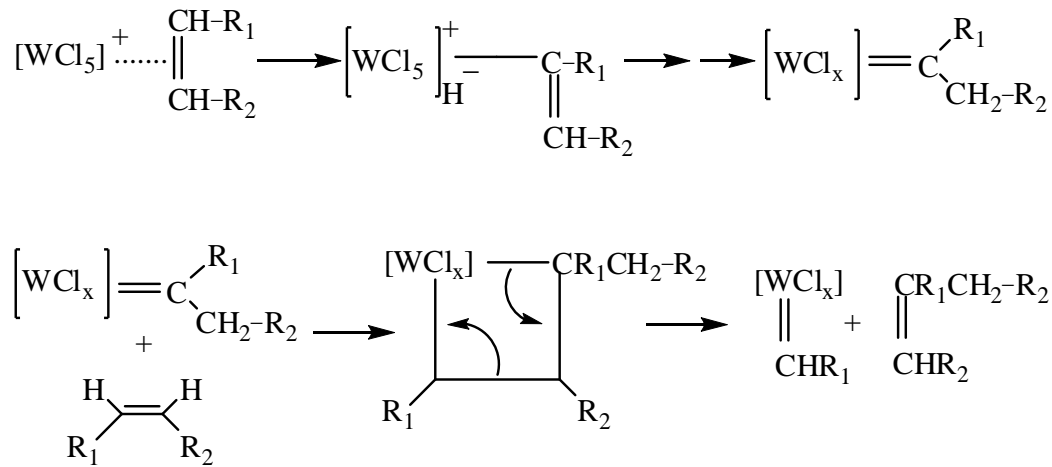
indirgenme (+0.9 V)



yükseltgenme (+1.6 V)



Bu elektrokimyasal tepkimelerde oluşan aktif türün WCl_5^+ olduğu önerilmiştir. Buna bağlı olarak yürüyen metatez mekanizması aşağıdaki gibidir (Şekil 2.8.)



($\text{R}_1 = \text{H}$, alkil; $\text{R}_2 = \text{alkil}$)

Şekil 2.8. Elektrokimyasal tepkimede yürüyen metatez mekanizması.

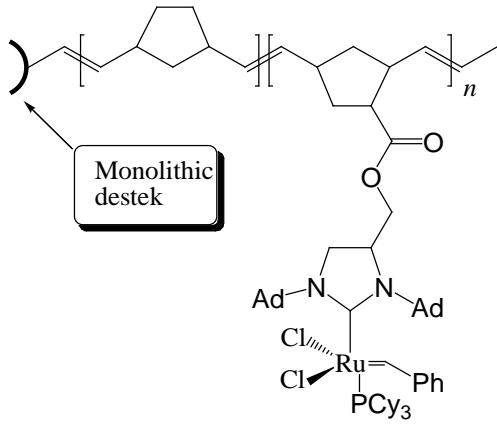
$\text{WCl}_6\text{-Al-CH}_2\text{Cl}_2$ katalizör sisteminin α - and β -olefinlerin (Düz et al.,) yanı sıra, fonksiyonel grup içeren (Çetinkaya et al., 2004) ve içermeyen (Çetinkaya et al. 2003) asiklik olefinlerin çapraz metatez tepkimelerini, siklik olefinlerin (Dereli et al., 2004 and Karabulut et al., 2004) ROMP ve asiklik dienlerin (Dereli et al., 2003) ADMET polimerizasyon tepkimelerini katalizlediği gözlenmiştir.

2.2.5. Polimer Destekli Metatez Katalizörleri

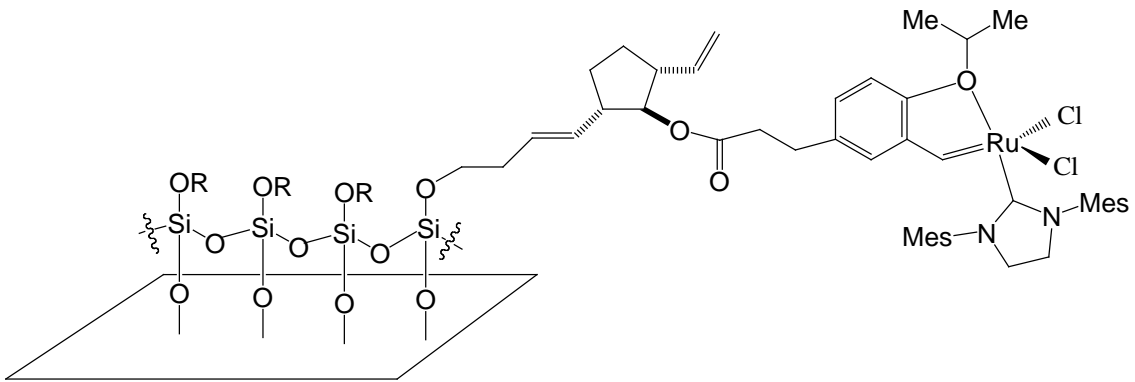
Katalitik organometalik tepkimelerde polimerlerin katalizör destek materyali olarak kullanımı oldukça çok çalışılmış ve geniş çapta kullanılmıştır (Grubbs 1977 ve Pittman 1982). Bu polimer destekli katalizörlerin araştırılmasının en temel nedenlerinden biri çok değerli rodyum ve platin kompleks katalizörlerinin tekrar geri kazanılması ve kullanılmasıdır. Olefin metatez tepkimelerinde de son derece pahalı metal karben komplekslerinin bir polimere tutturularak kullanılması ve aktivitelerinin artırılması ve tekrar kullanılabilirliklerinin araştırılması devam etmektedir. Bu sistemlerden Polistren-Divinil Benzen (PS-DVB) kopolimer destekli rutenyum karben olefin metatez katalizörlerinin destek olmadan (homojen) kullanımlarına göre metatez tepkime sürelerinde gecikme olmaktadır. Bu gecikme özellikle ROMP tepkimelerinde monomerin difüzyon hızının azalmasına bağlı olarak tepkime hızında yavaşlama gözlenmektedir(Nguyen et al., 1995). Tepkime hızındaki bu azalmayı katalizör ömrünün uzun olması ve tekrar kullanılabilir olması tolere etmektedir.

Bu tip reaksiyonların en büyük dezavantajı uygulamada istenilen düzeyde pratik olmamasıdır. Farklı tip çözücülerde kullanılabilen metatez katalizörlerinin sentezi bu nedenle önemli bir araştırma konusudur. Dowden ve ekibi tarafından sentezlenen aminometil polistiren destekli rutenyum alkiliden kompleksleri degaze edilmemiş çözücülerde dahi metatez reaksiyonlarını katalizlemektedir. (Dowden, 2000).

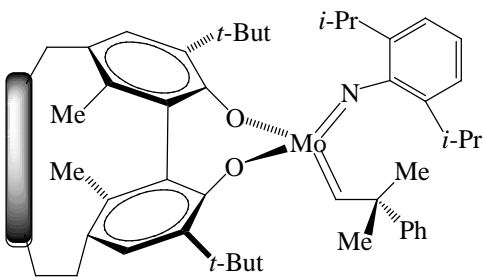
Mo ve W in ilk kuşak metatez katalizörlerinin (non-carbene multicomponent systems) polimer destekli sistemlerinde metatetik aktiviteler saptanmıştır (Basset et al.,1975 ve Grubbs et al., 1977). Aşağıda polimer destekli metatez katalizörleri ve yayın tarihleri verilmiştir.



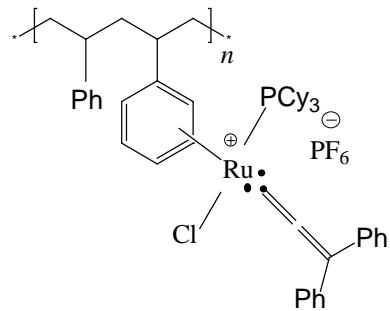
Buchmeiser (2001)



Hoveyda (2001)



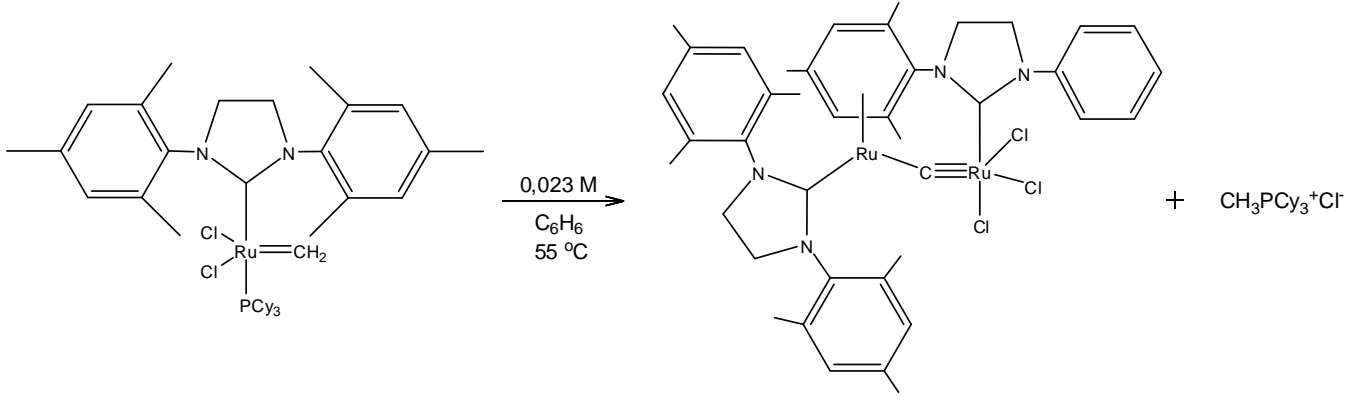
Schrock-Hoveyda (2002)



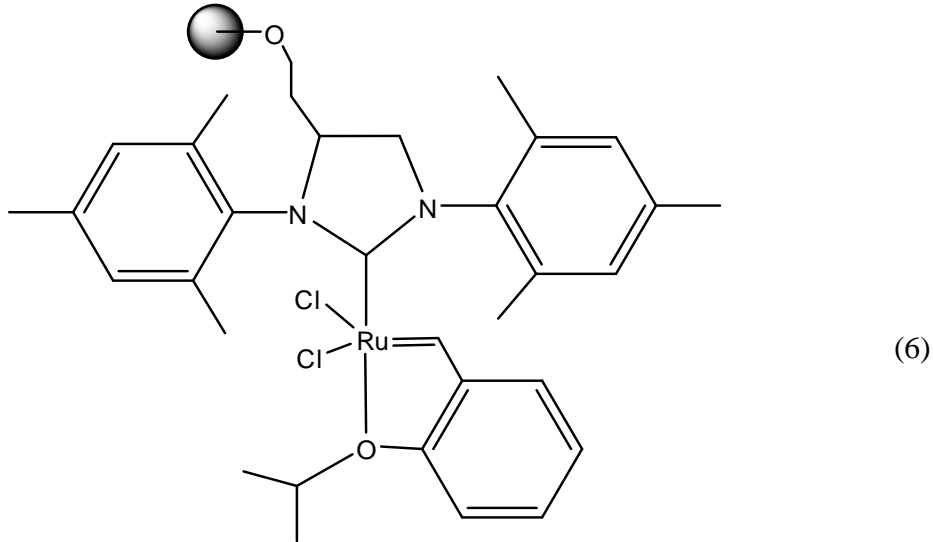
Kobayashi (2002)

Olefin metatez reaksiyonlarında oldukça yüksek aktivlik gösteren ve bunun yanı sıra oksijen, nem gibi katalizörün bozunmasına neden olan etkilere karşı dirençli katalizörler son yıllarda daha fazla önem kazanmıştır. Bu katalizörlerin başında Grubbs - Hoveyda katalizörleri gelmektedir. Well - defined sistemler olarak bilinen

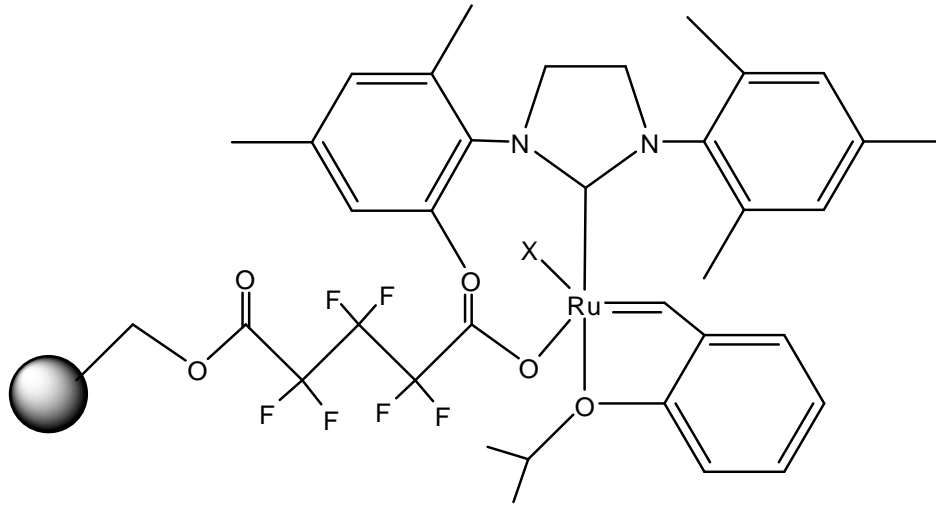
bu katalizör sistemleri aşağıda gösterildiği gibi bozunmaktadır (Şekil 2.9). Burada, reaksiyon esnasında oluşan PCy_3 (tricyclohexylphosphine) ligandı nedeniyle katalizörün tekrar kullanılabilmesi güçleşmektedir. Öte yandan aynı katalizörün (6) bir polimerik destek üzerine tutturulması ile oluşan heterojen sistemde (Şekil 2.10.) problem yaratan PCy_3 ligandının oluşmaması nedeniyle daha yüksek turnover sayılarına ulaşılabilmektedir. (Benaglia, 2009)



Şekil 2.9. Well -defined olarak bilinen katalizörlerin bozunma mekanizması



Şekil 2.10. Polimer üzerine tutturulmuş rutenyum katalizörüne bir örnek



Şekil 2.11. Polimer destekli rutenyum katalizörüne bir başka örnek.

Heterojen katalizör sistemlerinin son yıllarda oldukça yüksek gelişme göstermesi ve endüstriyel anlamda bir çok alanda uygulama bulması, bu sistemler üzerinde daha fazla araştırma yapılmasına neden olmaktadır. Çeşitli fonksiyonel gruplar içeren destek materyalleri üzerine yapılan çalışmalar, immobilize katalizör sistemlerinin gelişmesinde de önemli rol oynamıştır.

İlk olarak Bruce Merrifield çözünmeyen polistiren destek malzemesini organik sentez için kullanmıştır. Asıl büyük gelişme 1970 lerde destek üzerine tutturulan katalizörlerin farmasötik endüstride kullanılmaya başlamasıyla yaşanmış ve bu tarihten sonra immobilize katalizörler daha fazla araştırma konusu olmuştur. Bir polimerik destek üzerine tutturulan katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda seçiciliğin ve verimin yüksek olması biyolojik aktifliği olan maddelerin etkili bir biçimde yükseltgenmesine de olanak tanımaktadır.

Bir katalizörün polimerik destek üzerine immobilizasyonunun sağladığı kolaylıklar şu şekilde özetlenebilir:

- I. Destek maddesinin basit bir yıkama işlemi ile reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılabilmesi,
- II. Rejenerasyon sonrası katalizörün tekrar kullanılabilmesi,
- III. Akışkan yataklı sistemlere kolay uyum sağlaması ve dolayısıyla seri üretime olanak sağlaması,

- IV. Düşük molekül ağırlıklı türlere göre polimerik destek malzemelerinin toksik etkilerinin daha az olması,
- V. Çözünebilen formu ile karşılaştırıldığında yüksek aktivite & seçicilik gibi daha farklı kimyasal davranışlar göstermesi.

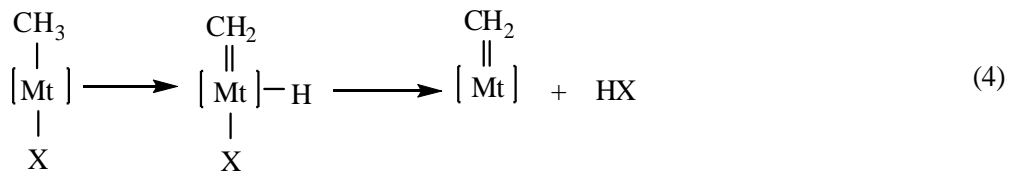
İmmobilize katalizör sistemlerinin homojen sistemlere sağladığı üstünlüklerin yanı sıra çeşitli dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajları şu şekilde sıralayabiliriz:

- I. Yüksek maliyet,
- II. Difüzyon sınırlamaları nedeniyle bazı durumlarda daha düşük aktivite,
- III. Destek maddelerinin karmaşık yapıları nedeniyle ortaya çıkan karakterizasyon problemleri,
- IV. Katı kirliliklerin destek üzerinden ayrılması sorunu.

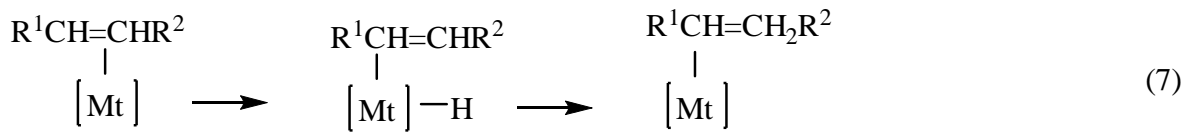
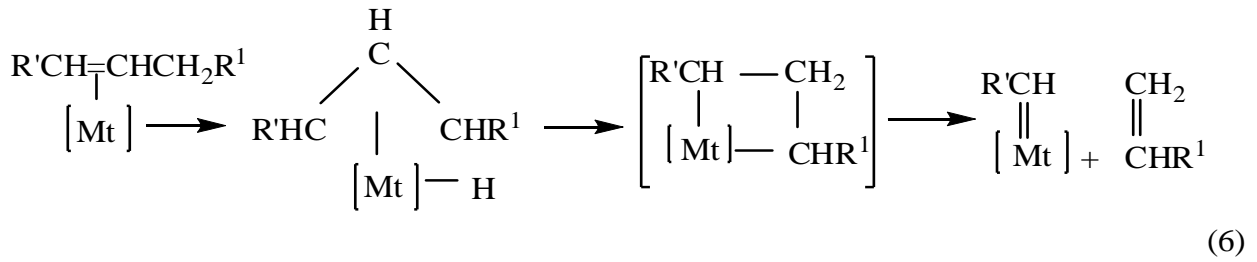
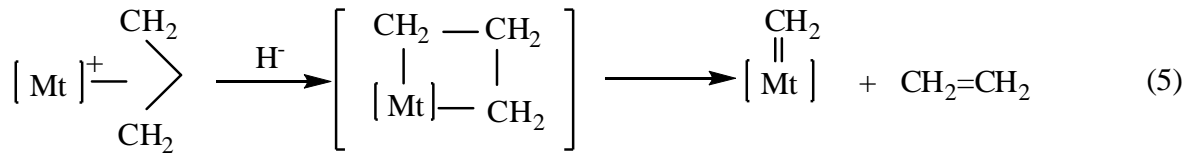
2.3. Metal Karben Oluşum Mekanizmaları

Metal karben, olefin ve geçiş metalini içerir. Aktif metal karben oluşuna ait bazı mekanizmalar aşağıda verilmiştir.

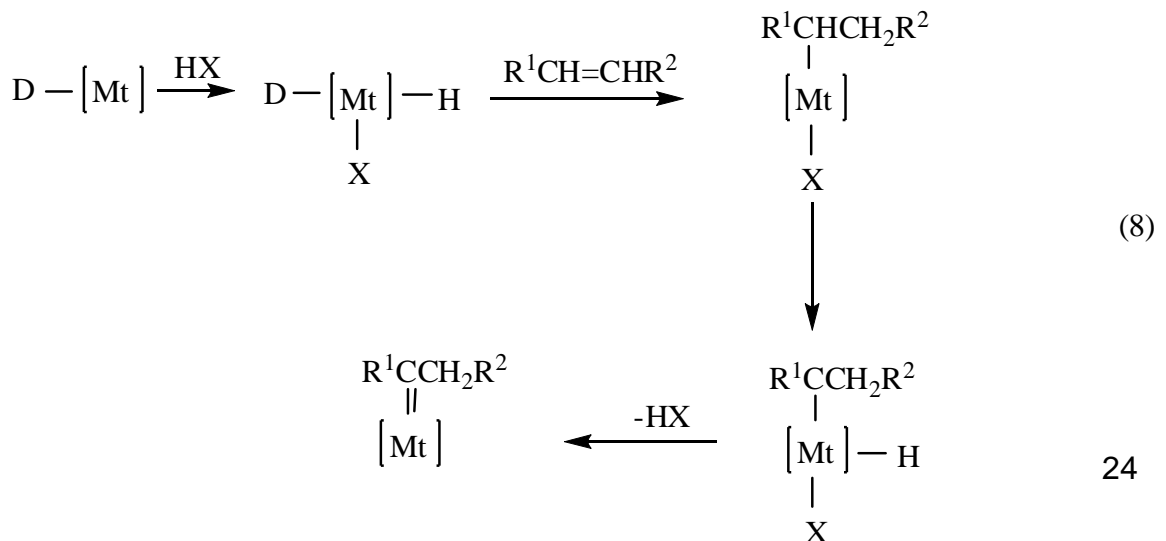
Ko-katalizörler geçiş metaline alkil ligandı sağlarlar ve indirgenme ile alkiliden ligandına dönüştürülürler (4).



Diğer bir olası mekanizma π-allyl mekanizmasıdır (5,6,7) . Aktivite için kokatalizör veya herhangi bir katkıya ihtiyaç yoktur ve metal karben oluşumu olefin ve geçiş metal merkezinin etkileşmesiyle gerçekleşir.



Hidroksilik bileşikler, hidritik bileşikler veya hidrojen, Mt-H bağlarının oluşmasına yardımcı olur (8). Bu da metal karben oluşumunu sağlar.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Reaktifler

WCl₆ (Aldrich), uçucu WO₂Cl₂ ve WOCl₄ gibi safsızlıklarından kurtulmak için 220°C de azot atmosferinde süblime edilmiştir. Fenol bileşiği (2,6-dichlorophenol) Aldrich firmasından satın alınıp herhangi bir saflandırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Ko-katalizör olarak kullanılan tetrabutyl kalay (Bu₄Sn) (Aldrich), vakum altında destile edildikten sonra kullanılmıştır.

Klorobenzen (Merck), karbon tetraklorür (Merck) ve fosfor pentaoksit (P₂O₅) üzerinden azot atmosferinde destile edilerek saflandırılmıştır.

Alkenler, 1-okten (Aldrich), 2-okten (Aldrich) CaH₂ üzerinden azot atmosferinde destile edilerek saflandırılmıştır.

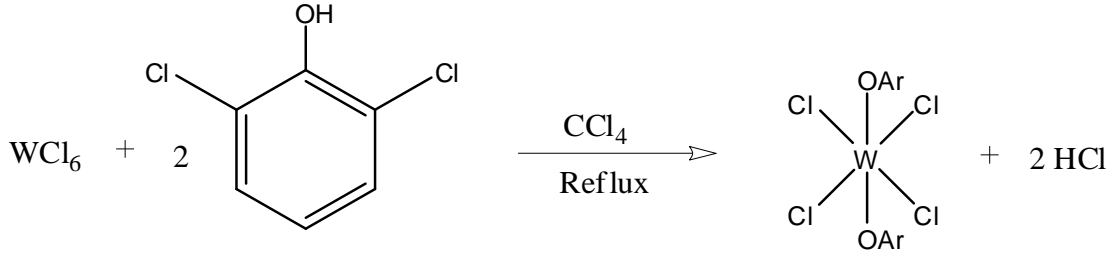
Polistiren destek polimerlerin hazırlanmasında kullanılan PS-DVB (%12 w/w DVB) mikro küreler Aldrich firmasından satın alınmıştır. Ağırlıkça % 90 'lık HNO₃ elde edebilmek için, HNO₃ / H₂SO₄ karışımı (% 50 v/v) % 95' lik HNO₃ elde edilene kadar distillenmiş daha sonra seyreltilerek % 90' lık HNO₃ elde edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Metatez ürünlerinin analizinde, Thermo DSQ II GCMS-, Varian kolon, 5-10 µm (100 m × 0.32 mm), 50-250 °C (20 °C dak⁻¹) taşıyıcı gaz helyum (1 ml dak⁻¹) kullanılmıştır. XPS analizlerinde Thermo Scientific K-Alpha XPS model cihaz kullanılmıştır. X-ışını kaynağı olarak monokromatize Al K-Alfa kullanılmıştır (hv = 1486 eV) . NMR analizlerinde BRUKER GmbH DPX-400, 400MHz High Performance Digital FT-NMR Spectrometresi (¹H, ¹⁹F, ¹³C, ³¹P Probları mevcuttur) kullanılmıştır.

3.2. Kompleks Katalizörlerinin Sentezi

3.2.1. $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ Kompleksinin sentezi



1,02 g WCl_6 (2,56 mmol) ün 20 mL. CCl_4 deki süspansiyon haldeki çözeltisine 20 mL CCl_4 de çözülmüş 0,83 g. (5,1 mmol) HO-2,6- $C_6H_3Cl_2$ (2,6-diklorofenol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 5 saat karıştırılarak kaynatıldı (reflaks). Tepkime sonrası karışım azot atmosferinde süzüldükten sonra elde edilen katı CH_2Cl_3 / C_2H_5OH (1:1) karışımında yeniden kristallendirildi. % 80 verimle (1,4 g) elde edilen siyah renkli mikrokristaller havada kararlıdır.

Element Analizi ($WC_{12}H_6O_2Cl_8$)

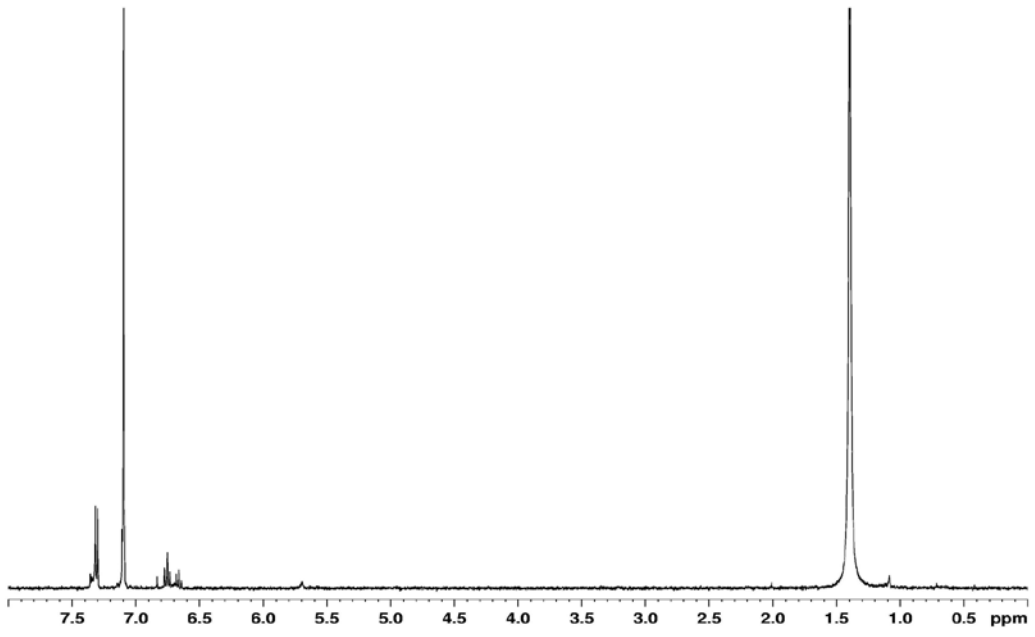
Hesaplama: %28.3 W; 22.2 C; 0.93 H; 43.6 Cl

Bulunan : % 22.4 C; 0.98 H; 42.8 Cl

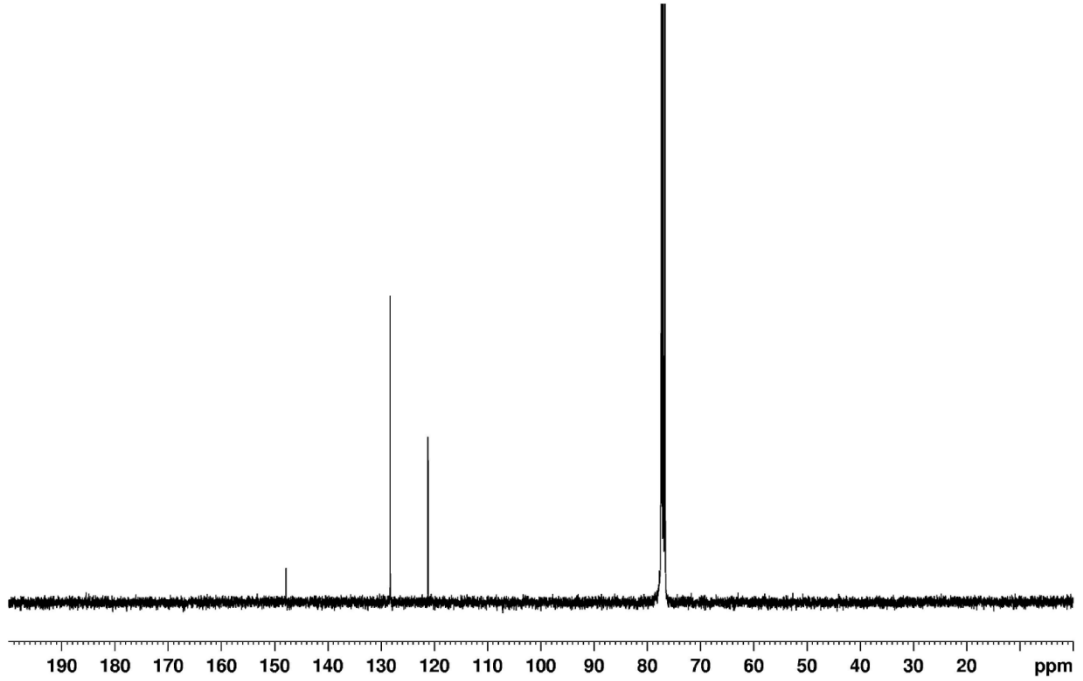
NMR sonuçları:

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm) : 7.28 (d, 2H, aromatik, $J=8.1$), 6.84 (t, 1H, aromatik, $J=8,1$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm) : 148,27; 128,69; 121,58



Şekil 3.1. W(O-2,6-C₆H₃Cl₂)₂Cl₄ kompleksinin ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.2. W(O-2,6-C₆H₃Cl₂)₂Cl₄ kompleksinin ¹³C NMR spektrumu.

3.3. -NH₂ Gruplarını İçeren Polistren Divinilbenzen Kürelerin Hazırlanışı

Polimerik destek olarak kullanılan mikro küreler literatürde verilen sentez yönteminden faydalanılarak sentezlenmiştir (Gülbakan et al., 2008), PS-DVB mikro küreler ilk olarak nitrolama reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu sayede polimerik mikro kürelerin modifiye edilebilmesi için gerekli fonksiyonlu grupların polimere bağlanması sağlanmıştır. 1,0 g PS-DVB mikro küre 4 mL % 90' lık HNO₃ üzerine küçük parçalar halinde eklenmiştir. Nitrolama reaksiyonu ekzotermik olduğu için reaksiyon 0°C de buz içerisinde gerçekleştirildi. Mikro kürelerin eklenmesi işlemi bittiğinde karışım oda sıcaklığında 1 saat bekletildi. Daha sonra mikro küreler süzüldü ve birkaç defa reaksiyona girmeden kalan HNO₃ 'ü ortamdan uzaklaştırmak için soğuk su ile yıkandı. Son olarak mikro küreler aseton ile yıkandı ve 60 °C de vakum altında kurutuldu. Nitrolama verimi, mikro kürelerin başlangıçtaki ağırlıklarındaki artışa bakılarak belirlendi. Son olarak -NO₂ gruplarının -NH₂ gruplarına dönüştürülmesi için bir indirgeme işlemi gerçekleştirildi. 1,0 g nitrolanmış mikro küre HCl / Sn varlığında 80 °C de reflux edildi. -NO₂ gruplarının tamamen -NH₂ gruplarına dönüşümünü kontrol etmek için belirli aralıklarla FTIR ölçümü yapıldı. Asimetrik ve simetrik -NO gerilimlerine ait titreşim bantları incelendi. 1520 cm⁻¹ ve 1342 cm⁻¹ dalga sayılarında görülen titreşim bantları indirgeme işleminden sonra kaybolmaktadır. Bu bantların yerine 1616 cm⁻¹ civarında görülen -N-H eğilme bantları görülmüştür. Bunun yanı sıra 3200 cm⁻¹ ve 3500 cm⁻¹ civarında -N-H gerilme titreşimine ait bantlar görülmektedir. Deneyin tamamlanması için toplam yaklaşık 3,0 g kalay ile 5 mL HCl kullanıldı. Son olarak ortamda reaksiyona girmeden kalması muhtemel kalay parçacıklarını yükseltgemek için fazladan 5 mL HCl eklendi. Elde edilen mikro küreler süzildükten sonra 1M HCl ile daha sonra 1M NaOH ile son olarak ta su ile yıkandı. -NH₂ fonksiyonlu gruplarıyla modifiye edilen mikro küreler 60 °C de vakum altında kurutuldu.

3.4. Serbest Katalizörün Aktivasyonu ve Metatez Tepkimelerine Uygulanması

Deneylerde Payreks camdan yapılmış su ceketli ve azot giriş ve çıkışı olan vakum da yapılabilen 25 mL hacimli reaktörler kullanılmıştır. Önce vakum ve sonra azot geçirilerek reaktör havanın neminden arındırıldı ve azot atmosferinde katalizör ve çözücü ilave edildi tepkime kabı magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak katalizörün tamamen çözünmesi sağlandı. Daha sonra 80-85 °C deki su reaktörün su ceketinden geçirilerek tepkime ortamının sıcaklığı 80-85 °C ye artırıldı. Bu sıcaklığa gelindiğinde ko-katalizör, Bu₄Sn, ilave edilerek 10 dakika beklenerek katalizörün aktivasyonu sağlandı ve daha sonra yine azot atmosferi altında olefinler (1-okten, 2-okten) ilave edilerek metatetik tepkime başlatıldı. Metatez tepkimesi 4 saat sonra sonlandırılarak GC-MS tekniği ile ürünlerin analizi yapıldı.

3.5. Katalizörün PS-DVB Polimerik Destek Üzerine İmmobilizasyonu ve Metatez Tepkimelerine Uygulanması

Klor içeren tungsten (VI) ariloksit kopleks katalizörün polistiren desteğe tutturulması tepkime ortamında (*in situ*) yapılmıştır. Tepkime şartları yukarıdakine benzer olarak ayarlanmıştır. 3 mL çözücü içerisine, PS-DVB polimeri belirli miktarlarda (0.0 - 0.20 g aralığında) tartıldı ve uygun miktarda katalizör (5×10^{-5} mol) ile birlikte ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 80 °C ye getirilerek 30 dakika süreyle katalizörün desteğe immobilizasyonu sağlandı. Daha sonra ko-katalizör ilave edilerek immobilize katalizörün aktivasyonu sağlandı. 10 dakika beklendikten sonra ortama olefin ilave edildi ve reaksiyonun tamamlanması için 4 saat süreyle aynı sıcaklıkta tepkime devam ettirildi. Elde edilen ürünler GC-MS tekniğiyle analiz edildi.

3.6. Analiz

Tepkime sonucu oluşan ürünlerin nitel ve nicel analizleri Thermo DSQ II GCMS-, Varian kolon, 5-10 μm (100 m \times 0.32 mm), 50-250 $^{\circ}\text{C}$ (20 $^{\circ}\text{C}$ dak^{-1}) taşıyıcı gaz helyum (1 ml dak^{-1}), ile yapılmıştır. Nicel analizlerde iç standart yöntemi kullanılmıştır. Ürünlerin miktarları iç standart olarak kullanılan n-heptadekana göre hesaplanmıştır. Gaz kromatografisi yönteminde bileşenlerin derişimleri ile bağıl pik alanları arasında şöyle bir matematiksel bağıntı vardır:

$$G_i = f_i \times A_i$$

A_i : i bileşeninin alanı

f_i : i bileşeni için dedektör respons faktörü

G_i : i bileşeninin miktarı.

Respons faktörü mutlak değer olarak değil, genellikle bir standarda bağılı olarak verilir. Herbir bileşen için respons faktörü hesaplanır. Ürünün mol sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır:

$$n_i = f_i/f_{st} \times [[A_i/MW_i] \times [MW_{st}/A_{st}]] \times n_{st}$$

Bileşenler içerdikleri karbon sayısına göre numaralandırılır ve C_n olarak sembolize edilir.

3.6.1. 7-Tetradesen ve 1-Okten İçin Respons Değerinin Bulunması ve Yüzde Verim Hesabının Yapılışı

Metatez reaksiyonu sonunda elde edilen ürünler GC-MS tekniğiyle analiz edildikten sonra iç standart yöntemiyle ürün verimleri hesaplanmıştır. Bir kap içerisinde, bilinen miktarlarda 1-okten, 7-tetradesen ve n-heptadekan karıştırıldıktan sonra yaklaşık 1,5 mL klorbenzen ile seyreltilmiştir. Daha sonra bu karışımdan 1 uL alınarak GC-MS ile incelenmiştir. GC kromatogramında, eklenen maddelere karşılık gelen pikler belirlendikten sonra bu maddelere ait piklerin altındaki alan program vasıtasıyla hesaplanmıştır. Aşağıda verilen respons faktörü hesabı eşitliği kullanılarak, 1-okten ve 7-tetradesen için respons faktörü değerleri hesaplanmıştır.

$$R_f (7\text{-tetradesen}) = \frac{A (C17) \times n (C14)}{A (C14) \times n (C17)} \quad R_f (7\text{-tetradesen}) = 1.10$$

$$R_f (1\text{-okten}) = \frac{A (C17) \times n (C8)}{A (C8) \times n (C17)} \quad R_f (1\text{-okten}) = 4,52$$

Bulunan respons faktörü değerleri, miktar analizi yapılacak bütün deneylerde kullanılmıştır. Deney sonrasında elde edilen ürün karışımlarına, bilinen miktarda n-heptadekan iç standardı eklenmiş ve aşağıda verilen eşitlik kullanılarak 1-okten ve 7-tetradesen miktarları hesaplanmıştır. İçerisinde aynı miktarda iç standart (n-heptadekan) bulunan bütün örnekler için ilgili piklerin altındaki alanlar, her bir örnekte bulunan 1-okten ve 7-tetradesen miktarı ile orantılıdır.

$$n(C_{14}) = R_f \times \frac{A (C14)}{A (C17)} \times n (C17) \quad n(C_8) = R_f \times \frac{A (C8)}{A (C17)} \times n (C17)$$

n_{C14} : 7-tetradesen'in mol sayısı

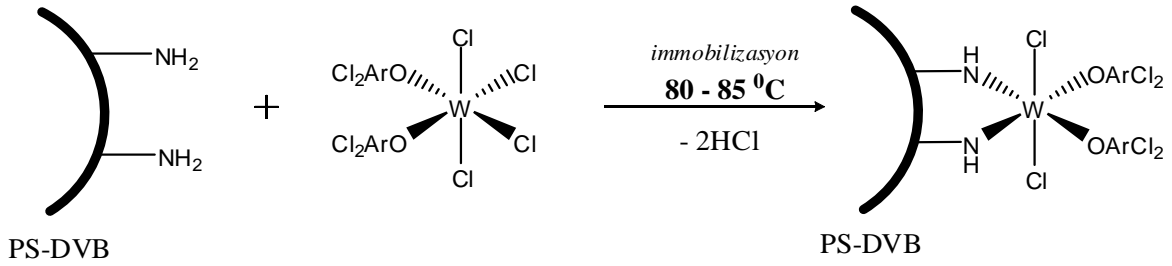
n_{C8} : 1-okten'in mol sayısı

$$\% \text{ Verim} = \frac{2 \times n (C14)}{n (C8)}$$

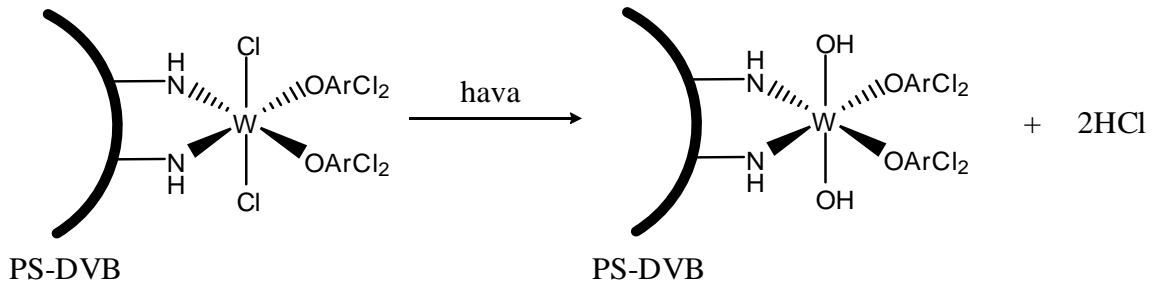
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Tungsten Ariloksit Katalizörünün Modifiye Edilmiş PS-DVB Destek Üzerine Bağlanması

$W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ katalizörünün amin grupları içeren PS-DVB mikro kürelerine bağlanmasında, partikül yüzeyini kaplayan amin gruplarının kompleks merkezindeki tungsten metali ile etkileştiği düşünülmektedir. Amin gruplarından ayrılan birer hidrojen ile kompleksten ayrılan klor atomları ortamdan HCl şeklinde uzaklaşmaktadır.



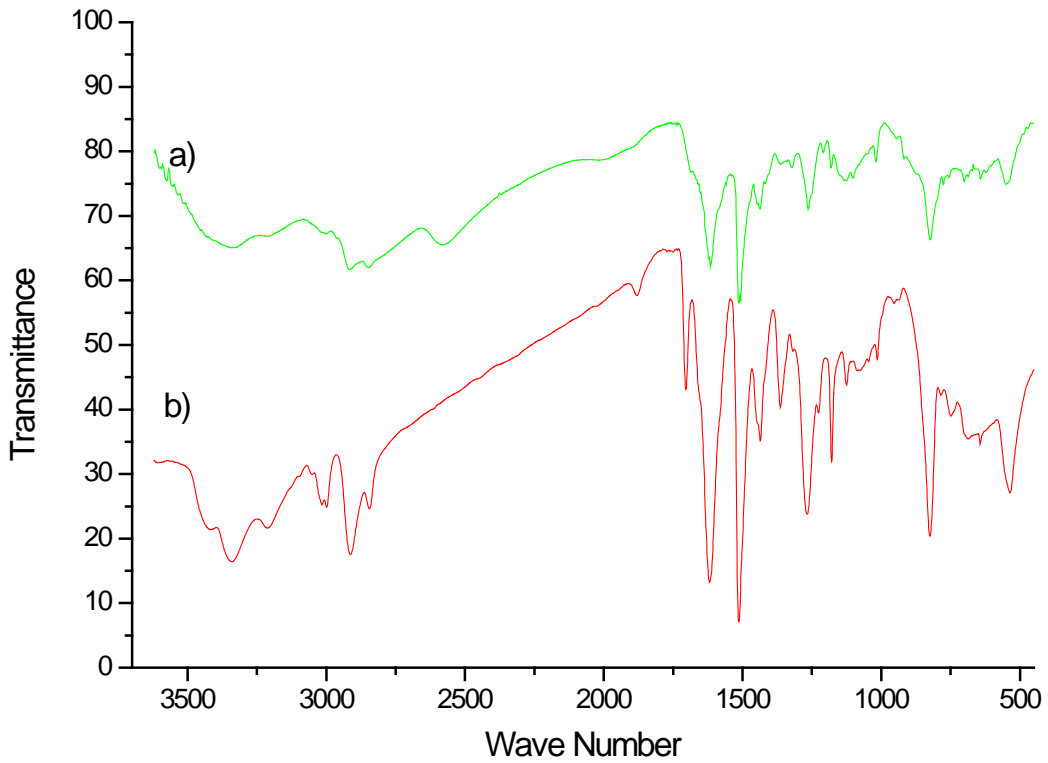
Benzer tepkime literatürde katalizörün silika destek yüzeyine (-OH grubu üzerinden) immobilizasyonunda da meydana gelmektedir (Verpoort et al., 1997). İmmobilize katalizör havaya açıldığında tungstene bağlı klor atomları yapıdan kopmakta ve W-OH bağlarına dönüşmektedir.



İmmobilize katalizörün yapısı FTIR ve XPS ile karakterize edilmiştir. Aşağıda sırasıyla elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

4.1.1. FTIR Karakterizasyonu

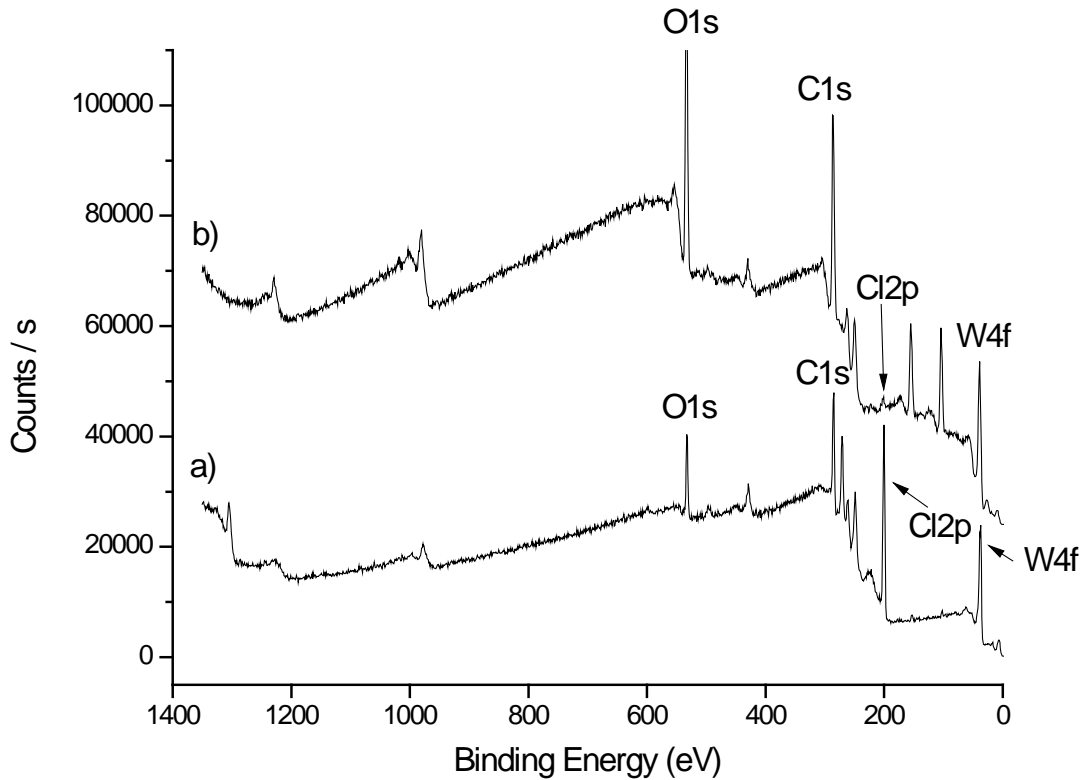
$W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ katalizörü ile PS-DVB polimerik destek arasındaki bağlanmayı saptamak amacıyla bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların başında günümüzde çok yaygın olarak kullanılan FTIR spektroskopisi yöntemi gelmektedir. Serbest polimer örneğinin ve belirli miktarda katalizör tutturulan polimerin FTIR analizleri karşılaştırıldığında 3200 cm^{-1} ve 3500 cm^{-1} civarında görülen polimerik desteğe ait -N-H gerilme titreşim bantlarında değişiklikler ve kaymalar olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra 1618 cm^{-1} civarında görülen -N-H bükülme titreşim bandınının 1613 cm^{-1} civarına kaydığı ve şiddetinin büyük ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu değişiklikler katalizörün -NH₂ grubu üzerinden desteğe bağlandığını desteklemektedir.



Şekil 4.1 a) İmmobilize katalizöre, b) Saf PS-DVB polimerine ait FTIR spektrumu.

4.1.2. XPS Karakterizasyonu

X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), bir molekülde bulunan belirli bir element hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bağlanma enerjisi her bir elementin her bir elektronu için belirli bir değere sahiptir, bu nedenle o elementin kimyasal çevresinin belirlenmesinde kullanılır. PS-DVB destek ile katalizör arasındaki bağlanmayı açıklayabilmek için XPS analizleri yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar "Origin" programı vasıtasıyla optimize edilmiş ve çeşitli fonksiyonlara göre ayarlanmıştır. Şekil 4.2 de serbest ve immobilize katalizöre ait survey spektrumları görülmektedir. Ayrıntılı XPS analizleri O1s, Cl2p, W4f bölgesinde yoğunlaştırılmıştır. Serbest katalizörde O1s, Cl2p, W4f orbitallerine ait bağlanma enerjileri ile immobilize katalizördeki aynı orbitallerdeki bağlanma enerjilerindeki değişiklikler incelenmiştir. Sonuçlar aşağıdaki tabloda karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

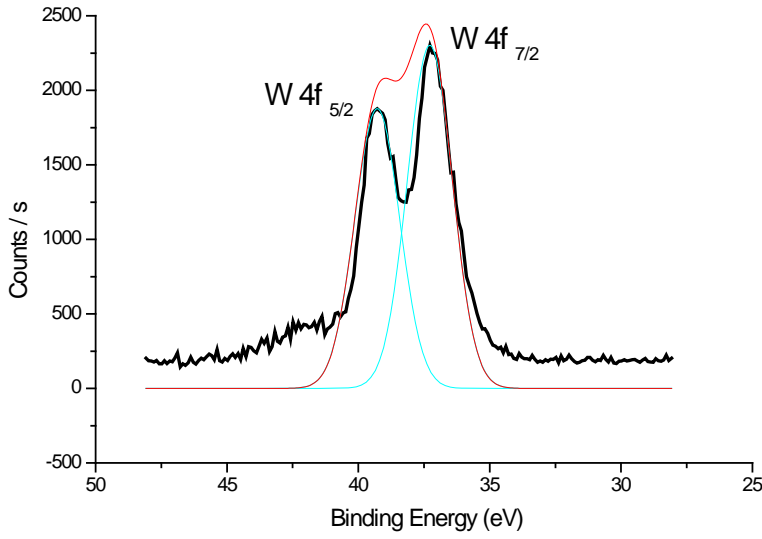


Şekil 4.2 a) Serbest b) Immobilize katalizöre ait XPS spektrumu

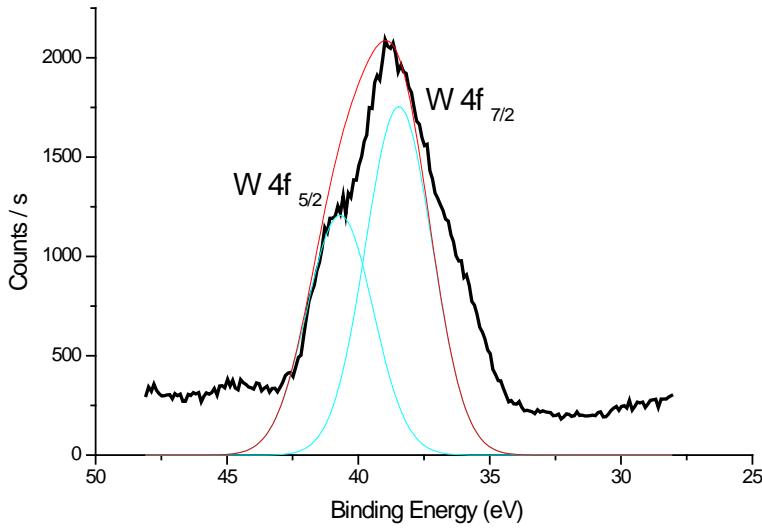
Element	$WCl_4(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2$		$(=PS-DVB)W(OH)_2(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2$	
	B.E. (eV)	Ait Olduğu Yer	B.E. (eV)	Ait Olduğu Yer
C 1s	285,28	C (ortamda bulunan)	285,28	C (ortamda bulunan)
	286,56	C (fenil)	288,41	C (fenil)
O 1s	532,99	O, W-O-Ar	532,41	O, W-O-Ar
			535,76	O ⁻² , [W] – OH
W 4f 7/2	37,23	W ⁺⁶ (dublet)	38,45	W ⁺ⁿ (dublet)
4f 5/2	39,28		40,70	
Cl 2p 3/2	199,71	Cl, HOC ₆ H ₃ Cl ₂	201,23	Cl, HOC ₆ H ₃ Cl ₂
2p 1/2	203,24		204,05	
Cl 2p 3/2	200,92	Cl, W-Cl		-
2p 1/2	202,20			

Tabloda verilen sonuçlar incelendiğinde serbest katalizörde bulunan W atomunun 4f orbitaline ait iki sinyal (dublet) gözlenmiştir. Bu sinyaller f orbitallerindeki 4f_{5/2} ve 4f_{7/2} iki farklı enerji seviyesine karşılık gelmektedir. Tungsten atomu için karakteristik olan 4f_{5/2} ve 4f_{7/2} sinyallerinin pik yüksekliklerinin oranı 0,78 ve bu sinyallerin pik orta noktaları arasındaki uzaklık 2,1 eV dir (Scofield, J.H., 1976). Tungstenin 4f bölgesinde immobilize katalizör ile serbest katalizör karşılaştırmalı olarak incelendiğinde bu dublet pik sinyallerinde 1.22 eV (W 4f_{7/2}) ile 1.42 eV (W 4f_{5/2}) bir fark olduğu görülmektedir. Bu farklılık bir katalizörün desteğe bir kimyasal bağla bağlandığına işaret etmektedir. Bu sinyallerin orta noktaları arasındaki uzaklık 2,13 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.3 te serbest katalizöre ait Şekil 4.4 te de immobilize olmuş katalizöre ait W4f orbitalerine ait XPS spektrumunun ayarlanmış hali verilmiştir.

Şekil 4.4 teki immobilize katalizöre ait spektrumda serbest katalizöre ait sinyallerin bulunmaması ortamda kimyasal çevresi aynı olan tek tip tungsten atomu bulunduğunu göstermektedir. Bu durum katalizörün tamamının immobilize olduğunu, yani serbest katalizörün bulunmadığının göstergesidir.



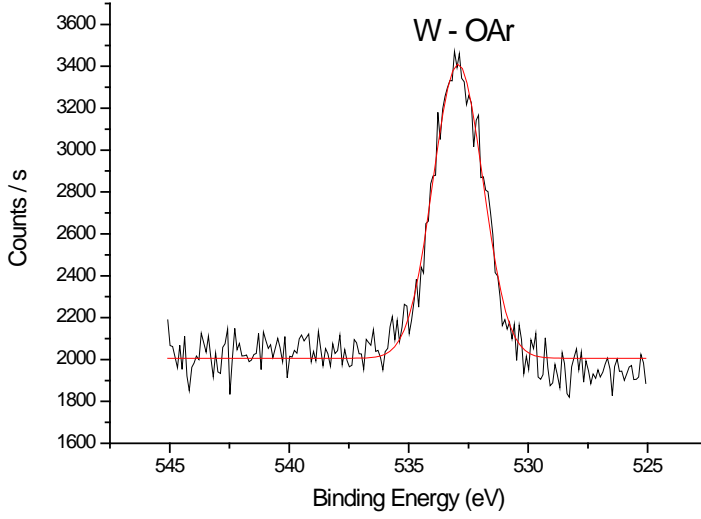
Şekil 4.3 Serbest katalizöre ait W 4f bölgesinin XPS spektrumu



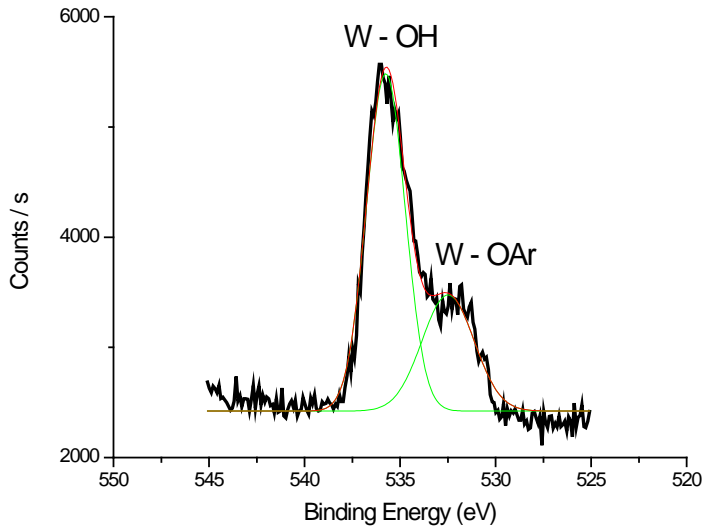
Şekil 4.4 İmmobilize katalizöre ait W 4f bölgesinin XPS spektrumu

Serbest katalizör ile immobilize katalizör arasındaki bir diğer farklılık ta O1s orbitallerindeki bağlanma enerjilerindeki değişimdir. Serbest katalizör üzerinde sadece fenol ligandının yapısında bulunan oksijen bulunmaktadır. W - O - Ar olarak tanımlayabileceğimiz bağlanmada O1s orbitali için tek bir sinyal liganda bağlı oksijene ait 532,99 eV da gözlenmektedir. Diğer yandan immobilizasyonun gerçekleşmesi ve immobilize katalizörün havaya açılması sonucu yapıda bulunan

W - Cl bağları önerilen mekanizmada olduğu gibi kopmakta ve yeni W - OH bağları oluşmaktadır. İmmobilize katalizörün O1s spektrumu incelendiğinde W - O - Ar ve W - OH bağlarına ait sinyaller sırasıyla 532,41 eV ve 535,76 eV bağlanma enerjileri ile karşımıza çıkmaktadır. Şekil 4.5 ve 4.6 da immobilize ve serbest katalizörlerdeki oksijenin 1s orbitaline ait XPS spektrumları görülmektedir.

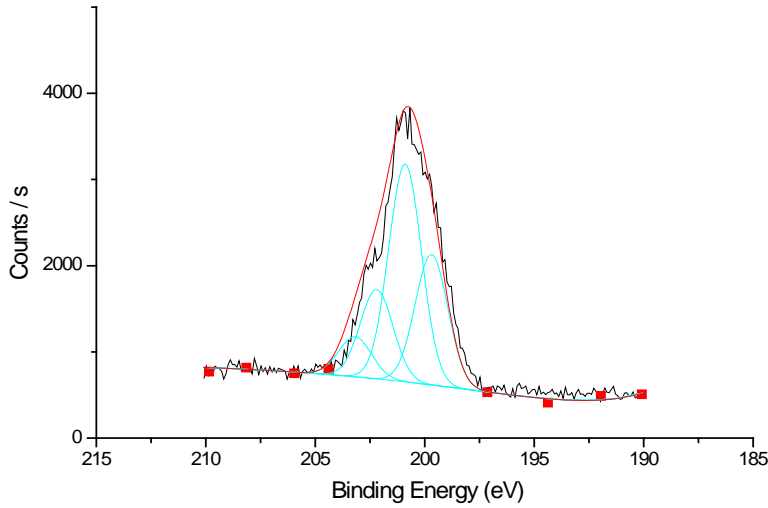


Şekil 4.5 Serbest katalizöre ait O1s bölgesinin XPS spektrumu

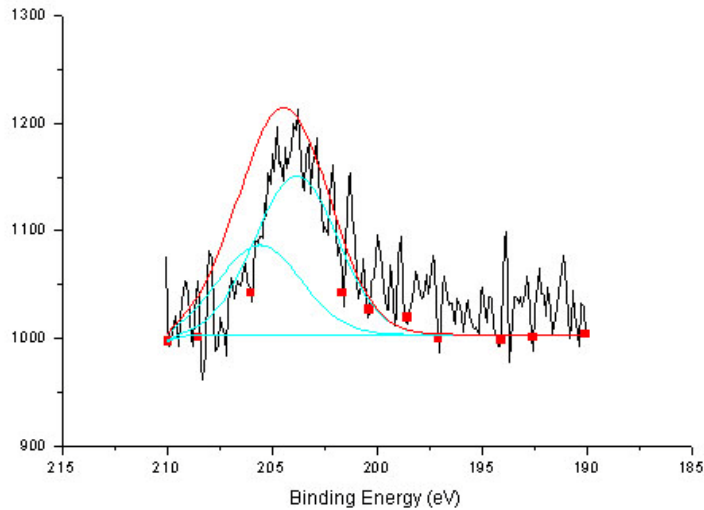


Şekil 4.6. İmmobilize katalizöre ait O1s bölgesinin XPS spektrumu

Ariloksit katalizörünün modifiye edilmiş PS-DVB üzerine immobilize olduğunu gösteren bir diğer bulgu da XPS survey spektrumdaki Cl2p bölgesinde görülmektedir. Serbest katalizörün XPS spektrumu ayrıntılı olarak incelendiğinde metale bağlı W-Cl ve W-OC₆H₃Cl₂ yapısındaki metal üzerindeki liganda bağlı benzen halkasının -2, -6 pozisyonundaki özdeş iki klor atomu olmak üzere iki tip klor atomu bulunmaktadır. İmmobilize katalizörde ise, immobilizasyonla ve katalizörün havayla teması sonucu olmak üzere W-Cl şeklindeki tüm klor atomları yapıdan ayrılmakta ve sadece liganda bağlı klor atomuna ait sinyaller kalmaktadır. Klor atomunun 2p orbitaline ait iki term sembolü olduğu için Cl2p_{3/2} ve Cl2p_{1/2} olmak üzere bu sinyaller dublet gözlenmektedir. Şekil 4.7 ve 4.8 de sırasıyla serbest katalizöre ve immobilize katalizöre ait Cl2p sinyalleri görülmektedir



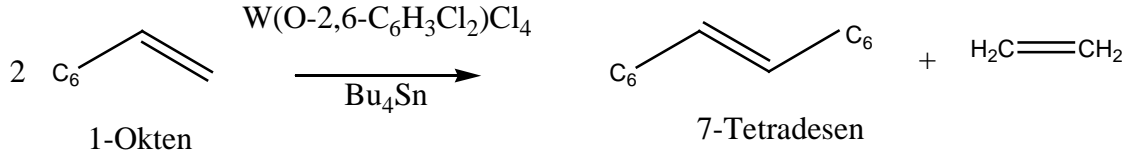
Şekil 4.7. Serbest katalizöre ait Cl2p bölgesinin XPS spektrumu



Şekil 4.8. İmmobilize katalizöre ait Cl2p bölgesinin XPS spektrumu

4.2. Ariloksit Katalizörü İçin Optimum Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi

$W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kompleksinin tetra-bütil kalay ($Sn(Bu)_4$) ko-katalizörü varlığında 1-okten ile yapılan deneylerinden optimum tepkime koşulları belirlenmiştir.

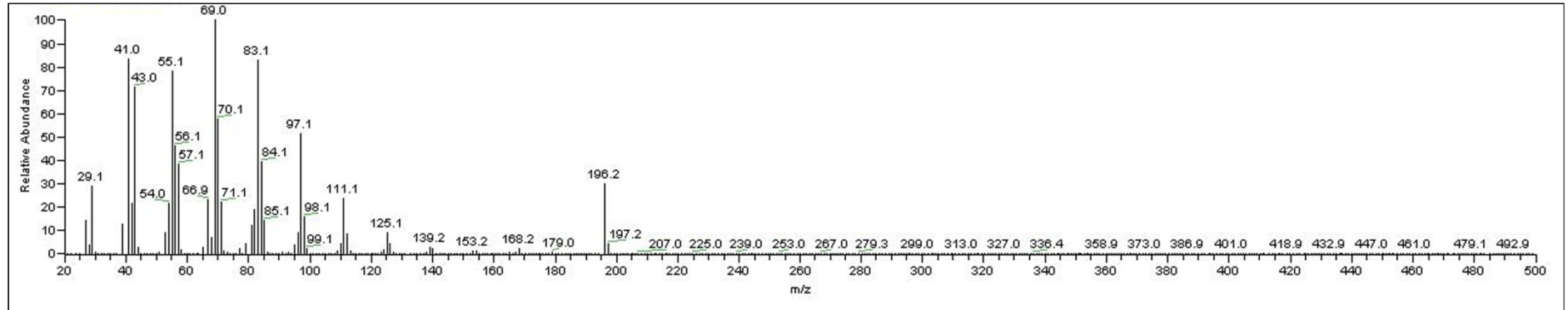
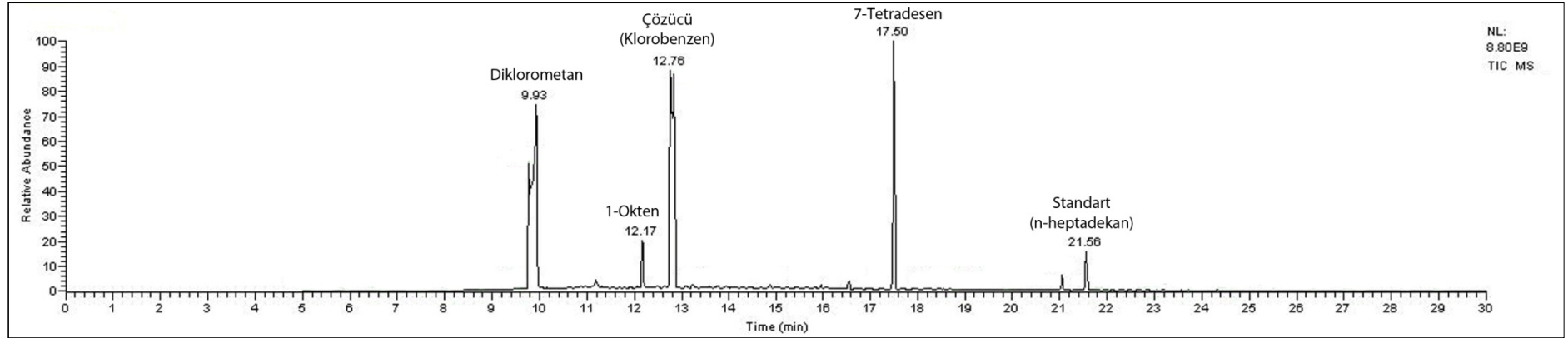


Şekil 4.9. $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kullanılarak gerçekleştirilen 1-okten'in metatez reaksiyonu

Optimum koşullar:

Katalizör, $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$: 5×10^{-5} mol
Kokatalizör, Bu_4Sn	: 1.5×10^{-4} mol (Sn/ W=3)
Olefin, 1-okten	: 2.5×10^{-3} (olefin / katalizör =50)
Sıcaklık	: 85 °C
Tepkime Süresi	: 4 saat

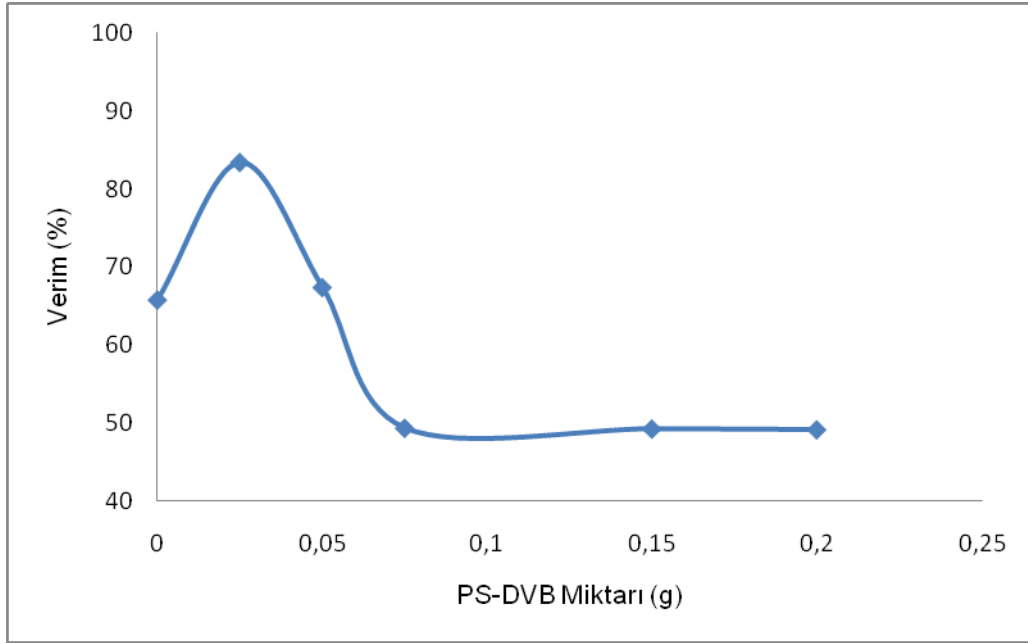
Bu koşullarda maksimum tepkime verimi % 64 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.9.'da bu koşullarda yapılan tepkimeden alınan örneğin GC-MS kromatogramı ve metatez ürünü 7-tetradesenin kütle spektrumu verilmiştir. GC kromatogramından görüldüğü gibi ana metatez ürünü 7- tetradesen yüksek verimde gerçekleşmektedir. Genellikle bu katalizör sistemlerinden kaynaklanan olefin izomerizasyonlarının neden olduğu ikincil metatez ürünlerine rastlanmamıştır.



Şekil 4.10. $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$ kompleksiyle 1-okten metatezi. Tepkime koşulları: Katalizör: 5×10^{-5} mol; Ko-katalizör: $1,5 \times 10^{-4}$ mol (Sn/W molar oranı=3); 1-okten: $2,5 \times 10^{-3}$ mol; diklorbenzen (çözücü) 3 mL; Tepkime Sıcaklığı: $80^\circ C$; Tepkime süresi: 4 saat.

4.2.1. PS-DVB Polimer Miktarının Ürün Verimine Etkisi

$W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4/Bu_4Sn$ serbest katalizör sisteminin 1-okten metatezinden elde edilen ürün 7-tetradesenin verimi %64 civarındadır. Elde edilen bu sonuç literatür değerlerine çok yakındır (Vosloo et al.,1997). $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4/Bu_4Sn/PS-DVB$ sisteminde kullanılan destek materyali PS-DVB, 0 ile 0,2 g (sabit katalizör miktarlarında: her biri için 5×10^{-5} mol) aralığında değiştirilerek PS-DVB' nin tepkime verimi üzerine etkileri incelenmiştir.



Şekil 4.11. PS-DVB destek miktarının 1-oktenin metatez ürün verimine etkisi

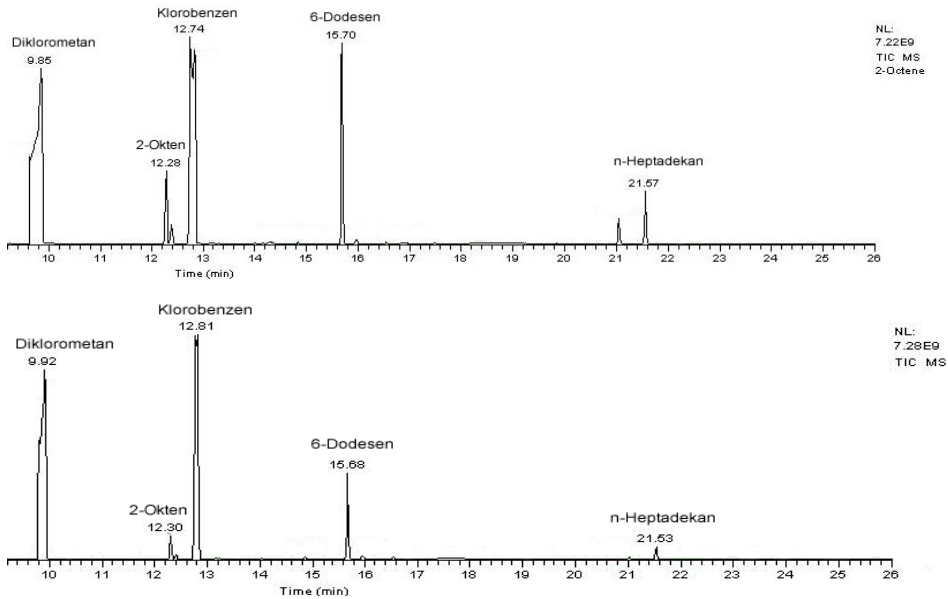
(Katalizör: 5×10^{-5} mol; Ko-Katalizör: $1,5 \times 10^{-4}$ mol (Sn/W molar oranı=3); 1-okten: $2,5 \times 10^{-3}$ mol; Tepkime Sıcaklığı: 85 °C; Tepkime süresi: 4 saat).

Grafikten görüldüğü gibi, verim %64'den (serbest katalizör) %84 civarlarına kadar PS-DVB miktarındaki artışla artmaktadır (optimum miktar: 0,025g). Bu durum immobilize katalizörün, metatez tepkimesinde katalizörün oluşturduğu karben kompleksinin birbiri ile tepkimeye girerek aktivitenin bu yolla azalması (inhibition) olayının engellenmesiyle verim artışına neden olmaktadır. Ancak beklendiği gibi yüksek polimer konsantrasyonlarında reaktantın katalizöre ulaşması (diffusion) ve aktif merkezlerin ortamdaki fazla miktardaki polimerlerle kapatılması gibi nedenlerden, aynı süredeki tepkime verimlerinde azalma olması muhtemeldir

(colloidal effect). Belirli bir değerden sonra bu etki aynı kalmaktadır. Bu da, fazla polimerin katalizörü zehirlemediğini ancak tepkime hızını yavaşlattığını göstermektedir.

4.2.2. İmmobilize Katalizör Sisteminin İç Olefinlerin Metatezine Uygulanması: 2-Oktenin Metatezi

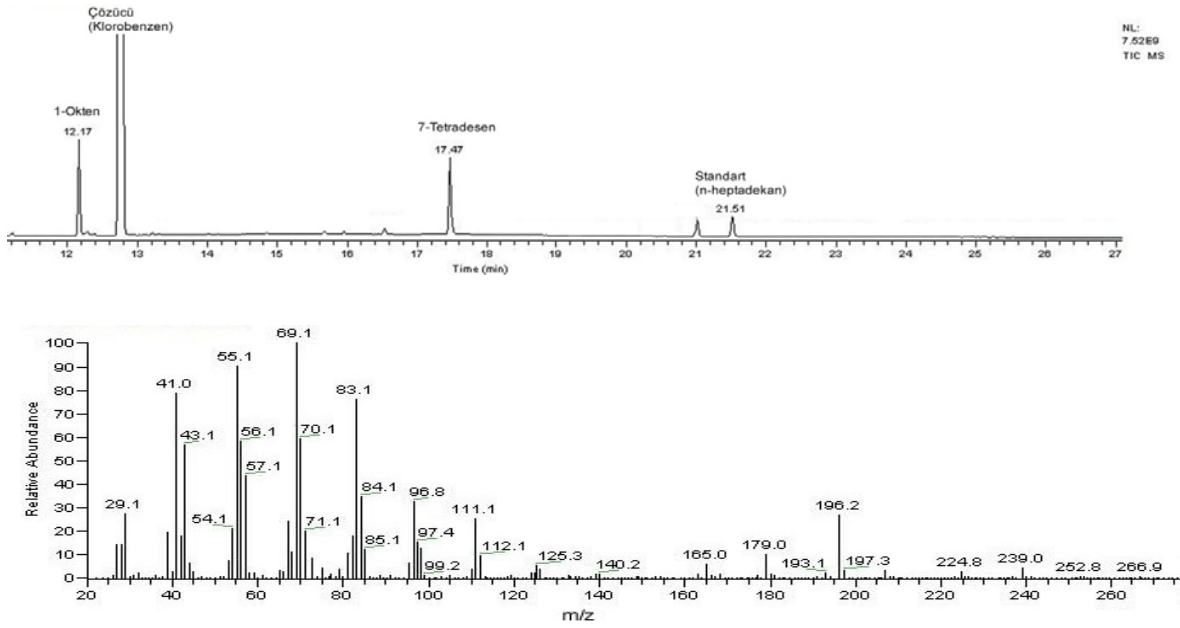
Yapılan çalışmada modifiye edilmiş PS-DVB - $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4/Bu_4Sn$ immobilize katalizörünün uç olefin olan 1-oktenin metatez reaksiyonunda aktifliğinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak bir iç olefin olan 2-oktenin metatez reaksiyonu da incelenmiş ve 1-oktenin metatezindeki kadar yüksek verimle olmasa da eklenen olefinin büyük bölümünü ana metatez ürünü 6-dodesen'e dönüştürmeyi başarmıştır. 2-oktenin serbest ve immobilize katalizör kullanılarak aynı şartlarda yapılan metatez reaksiyonu sonucu elde edilen ürünler benzer şekilde GC-MS kullanılarak analiz edildi ve iç standart n-heptadekan varlığında verim hesabı yapıldı. Serbest katalizör ile yapılan deney sonunda reaksiyon verimi % 40 olarak hesaplanırken, immobilize katalizör ile yapılan deneyde reaksiyon veriminin % 58 civarında olduğu görülmüştür. Şekil 4.11'de serbest ve immobilize katalizör varlığında elde edilen ürünlerin dağılımını gösteren GC kromatogramı karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.12. Serbest (üstte) ve immobilize (altta) katalizör kullanılarak gerçekleştirilen 2-okten metatez ürün dağılımı.

4.4. İmmobilize Katalizörün Yaşlandırılması

Katalizörün polimerle desteklendikten sonra azot atmosferinde 12 saat bekletildikten sonra aktivitesini belirlemek için bir deney planlanmıştır. Bunun için belirlenen optimum koşullarda immobilizasyon (80 °C ve 30 dk) gerçekleştirildikten sonra çözücü vakum vasıtasıyla ortamdan uzaklaştırılmış ve azot gazı geçirilerek iyice kurutulmuş immobilize olmuş katalizör azot atmosferinde saklanmıştır. (spektroskopik çalışmaların yapıldığı şekilde). 12 saat geçtikten sonra desteğe bağlı bu katalizörün üzerine tekrar çözücü klorobenzen ilave edilmiş ve Bu₄Sn ko-katalizörü eklenerek aktif hale getirilmiştir. Bu sistemin metatetik etkinliği araştırılmıştır. Ortama ilave edilen 1-oktenin metatezinden % 40 verimle ana ürün 7-tetradesene dönüşüm saptanmıştır. Şekil 4.12. de 1-oktenin metatezi ürünlerinin alınan GC-MS kromatogramı görülmektedir.



Şekil 4.13. 12 saat bekletilen immobilize katalizörün aktifleştirildikten sonra 1-okten' den elde edilen ürünün GC kromatogramı ve kütle spektrumu.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada klasik metatez katalizör sistemlerinde kullanılan, $W(OC_6H_3Cl_2)Cl_4$ kompleksi amin fonksiyonel grubu içeren PS-DVB mikroküre polimer üzerine kimyasal olarak tutturulmuş ve bir ko-katalizör varlığında aktifleştirilerek düz zincirli olefinlerin metatezine başarı ile uygulanmıştır.

Amin fonksiyonel grubuna sahip Poly(styrene-divinylbenzene), PS-DVB, mikroküreler literatürdeki gibi sentezlenmiş ve destek materyali olarak kullanılmıştır. Katalizörün immobilizasyon işlemi 80 °C sıcaklıkta termal olarak reaksiyon ortamında (in-situ) yapılmış ve ko-katalizör (Bu_4Sn) varlığında aktifleştirilerek metatez tepkimelerine uygulanmıştır.

Katalizörün destek materyaline immobilizasyonunu aydınlatılabilmek için XPS çalışmaları yapılmıştır. Ayrıntılı XPS analizleri O1s, Cl2p, W4f bölgesinde yoğunlaştırılmıştır. Serbest katalizörde O1s, Cl2p, W4f orbitallerine ait bağlanma enerjileri ile immobilize katalizördeki aynı orbitallerdeki bağlanma enerjilerine ait piklerdeki değişiklikler ve kaymalar bağlanmanın kimyasal olduğunun en önemli kanıtıdır. Ayrıca yapılan FTIR çalışmalarından da modifiye polimerdeki $-NH_2$ piklerinin gerilme ve bükülme titreşim bantlarındaki bariz değişiklikler ve kaymalar kompleks katalizörün azot üzerinden önerilen mekanizmaya uygun olarak bağlandığını göstermektedir.

Metatez ürünleri GC-MS tekniği ile incelenmiş ve iç standart yöntemi ile ürün verimleri hesaplanmıştır. Düz zincirli olefinlerin metatezinde, desteklenmiş katalizörün herhangi bir yan reaksiyona sebep olmaksızın serbest katalizörden daha iyi katalitik performans göstermesi (1- oktenden % 84 verimle, 2-oktenden % 60 verimle metatez ürünleri elde edilmiştir) çalışmanın önemli sonuçlarından biri olmuştur.

Katalizörün polimerle desteklendikten sonra azot atmosferinde 12 saat bekletildikten sonra aktivitesini belirlemek için yapılan çalışmada 1-oktenin metatezinden % 40 verimle ana ürün 7-tetradesene dönüşüm saptanmıştır.

Bu çalışma katalizör kompleksindeki ligandların değiştirilerek katalizör etkinliğini kontrol edebilmeyi amaçladığımız daha sonraki çalışmalarımıza ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

Bilimsel Periyodikler

Barret, A.G.M., Cramp, S.M., and Roberts R.S., 1999, ROMP-Spheres: A novel High-loading polymer support using cross metathesis between vinyl polystyrene and norbornene derivatives, *Organic Lett.* 1, p. 1083-1086.

Basset, J.M., Mutin, R., Desotes, G. and Sinou, D., C.R., 1975, *Acad. Sci. Ser. C*, 280, p. 1181.

Bell, A., 1992, *J. Mol. Catal.*, 76, p. 165.

Blackwell, H.E., O'Leary, D.J., Chatterjee, A.K., Washenfelder, R.A., Busmann, D.A. and Grubbs, R.H., 2000, New approaches to olefin cross-metathesis, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 58-70.

Buchmeiser, M.R., Mayr, M., Mayr, B., 2001, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, p. 3839-3842.

Calderon, N., Ofstead, E.A., Ward, J.P., Judy, W.A. and Scott, K.W., 1968, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, p. 4133.

Coutirier, J., Paillet, C., Leconte, M., Basset, J.M., Weiss, K., 1992, A cyclometalated aryloxy(chloro)neopentylidene tungsten complex. A highly active and selective catalyst for the metathesis of cis-2-pentene and trans-2-pentene, norbornene and ethyl oleate, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 5, p. 628-631.

Çetinkaya, S., Düz, B., İmamoğlu Y., 2003, Study of the stability and activity of electrochemically produced tungsten-based metathesis catalyst with symmetrical alkenes, In *Novel Metathesis Chemistry Designing Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Materials Applications*, Y. İmamoğlu, L. Bencze (Eds.), NATO ASI Series V122. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 160-164.

Çetinkaya, S., Düz, B., 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, p. 232-235.

Çetinkaya, S., Düz, B., 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, p. 19-22.

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, p. 1-19.

Dereli, O., Düz, B., Zümreoğlu-Karan, B. and İmamoğlu, Y., 2003, Electrochemically generated tungsten-based active species as catalysts for metathesis related reactions: 1. Acyclic diene metathesis polymerization of 1,9-decadiene, *Appl. Organometal. Chem.* 17, p. 23-27.

Dereli, O., Düz, B., Zümreoğlu-Karan, B. 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, p. 130-134.

Dounis, P., Feast, W.J., Kenwright, A.M., 1995, Ring-opening metathesis polymerization of monocyclic alkenes using molybdenum and tungsten alkylidene (Schrock-type) initiators and ^{13}C nuclear magnetic resonance studies of the resulting polyalkenamers, *Polymer*, 36, p. 2787-2796.

Dowden, J., Savovic, J., 2001, Olefin metathesis in non-degassed solvent using a recyclable, polymer supported alkylideneruthenium, *Chem. Commun.*, p. 37.

Düz, B., Pekmez, K., İmamoğlu, Y., Süzer, Ş., Yıldız, A., 2003, Electrochemically generated catalyst system with increased specificity and efficiency for olefin metathesis. *J. Organomet. Chem.*, p. 684, 77-81.

Ficher, .E.O., 1964, *Adv. Organomet. Chem.* 14, p. 1.

Foltynowicz, Z., Marciniak, B., and Pietraszuk, C., 1991, Cross-metathesis of vinyltriethoxysilane with olefins catalyzed by ruthenium complexes, *J. Mol. Catal.*, 65, p. 113-125.

Fu, G.C., Nguyen, S.T., Grubbs, R.H., 1993, Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 21, p. 9856-9857.

Fürstner, A., Langemann, K.J., 1996, A concise total synthesis of dactyolol via ring closing metathesis, *J. Org. Chem.*, 61, 25, p. 8746-8749

Gilet, M., Mortreux, A., Folest, J.C., Petit, F., 1983, Electrochemically induced generation of catalytic species for olefin metathesis from Mo and W chlorides, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, p. 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.*, p. 521-522.

Gomez, F.J., Manak, M.S., Abboud, K.A. Wagener, K.B., 2000, *J. Mol. Catal.* 160, p. 145.

Grubbs, R.H., 1982, *Comprehensive Organometallics Chemistry*, Wilkinson, G., Ed., Pergamon Press, Ltd., New York Vol 8, p. 499.

Grubbs, R.H., 1977, *Chemtech*, p. 512.

Grubbs, R.H. and Chang, S., 1998, Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis, *Tetrahedron*, 54, p. 4413-4450.

Gülbakan, B., Uzun, C., Çelikbıçak, Ö., Güven, O., Salih, B., 2008, *Reactive & Functional Polymers* 68, p. 580 – 593

Hoveyda, A.H., Kingsbury, J.S., Garber, S.B., Giftos, J.M. Gray, B.L., Okamoto, M.M., Farrer, R.A. and Fourkas, J.T., 2001, Immobilization of olefin metathesis catalysts on monolithic sol-gel: Practical, efficient and easily recyclable catalysts for organic and combinatorial synthesis. *Angew Chem. Int. Ed.* 40, p. 4251-4256.

Ivin, K.J., Mol, J.C., 1997, *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, Academic press, London.

Ivin, K.J., 1983, *Olefin Metathesis*, Academic press, London.

Jafarpour, L., Nolan, S.P., 2000, *Organic Lett.*, 2, p. 4075.

Karabulut S., Çetinkaya S., Düz B. and İmamoglu, Y., 2004, Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclododecene using electrochemically reduced tungsten-based, *Applied Organometallic Chemistry*, 18, p. 375-379.

Karan, B., İmamoğlu, Y., 1989, On the presence of dichloro-W-carbenes in photocatalytic olefin metathesis reactions, In *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Schubert, U. (ed.), NATO ASI Series C269, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 347-349.

Kesley, D.R., Hadlin, D.L., Narayana, M., Scartino, B.M., 1997, *J. Poly. Sci., A, Poly. Chem.*, 35, p. 3027.

Kingsbury, J.S., Carber, S.B., Giftos, J.M., Gray, B.L., Okamoto, M.M., Farrer, R.A., Fourkas, J.T., Hoveyda, A.H., 2001, *Angew. Chem., Int. Ed* 40, p. 4251.

Kobayashi, S., Akiyama, R., 2002, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, p. 2602-2604.

Krausz, P., Garnier, F and Dubois, J.E., 1976, Reaction de metathese des olefines induite photochimiquement en presence d'un complexe de metal de transition: II. Caracterisation spectroscopique et cinetique de $W(CO)_5Cl$, *J. Organometal. Chem.*, 108, p. 197-202.

Lehmkuhl, H., 1973, in 'Organic Electrochemistry', Baizer, M., Ed., Marcel Dekker, Newyork.

Marciniec, B., Gulinski, M.J., Rzejak, Z., 1994, Metathesis of silicon-containing olefins X. Metathesis of vinyltrimethylsilane catalysed by ruthenium complexes, *J. Organomet. Chem.*, 474, p. 83-87.

Marciniec, B., Pietraszuk, C. and Foltynowicz, Z., 1992, Effect of substituents on silicon on cross-metathesis of vinylsilanes with 1-alkenes in the presence of ruthenium complexes, *J. Mol. Catal.*, 76, p. 307-317.

Miller, S.J., Blackwell, H.E., Grubbs, R.H., 1992, Application of ring-closing metathesis to the synthesis of rigidified amino acids and peptides, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 40, p. 9606-9614.

Mohr, B., Lynn, D.M., Grubbs, R.H., 1996, Synthesis of water-soluble, aliphatic phosphines and their application to well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts, *Organometallics*, 15, 20, p. 4317-4325.

Mol, J.C., 1991, Metathesis of functionalized acyclic olefins, *J. Mol. Catal.*, 65, p. 145-162.

Mol, J.C., 1982, Metathesis of functionalized olefins, *J. Mol. Catal.*, 15, p. 35.

Mortreux, A., Delgrange, J.C., Blanchard, M., Lubochinsky, B., 1977, Rôle du phénol dans la métathèse des hydrocarbures acétyléniques sur les catalyseurs à base de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, *J. Mol. Catal.*, 2, p. 73-82.

Müblebach, A., Bernhard, P., Bühler, N., Karten, T., Ludi, A., 1994, Ring-opening metathesis polymerization of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (2-norbornene) and exo, exo-5,6-bis (methoxycarbonyl)-7-oxabicyclo [2.2.1]hept-2-ene using Ru(II) and Ru(III) complexes-polymerization kinetics and ruthenium content in polymers, *J. Mol. Catal.*, 90, p. 143-156.

Nguyen, S.T., Grubbs, R.H., 1995, The synthesis and activities of polystyrene-supported olefin metathesis catalysts based on $\text{Cl}_2(\text{PR}_3)\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$, *J. Organometallic Chem.* 497, p. 195-200.

Nugent, W.A., Feldman, J., Calabrese, J.C., 1995, Practical catalyst for cyclic metathesis. Synthesis of functional and enantiopure cycloalkenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, p. 8992-8998.

Ohm, R.F., 1980, Polynorbornene-porous polymer, *Chemtech.*, 10, 3, p. 183-187.

Osborn, J.A., Youinou, M.T., Kress, J., Fisher, J., 1988, *J. Am. Chem. Soc.* 110, p. 1488.

Pittman, C.U., 1982, in Wilkinson, G., Stone, F.G.A. and Abel, E.A. (eds), *Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 8*, Pergamon, Oxford, p. 553.

Schilder, P.G.M., Stufkens, D.J., Oskam, A., 1992, Mol, J.C., Metathesis of 2-pentene with the $\text{W}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4/h\nu$ -system. Role and physical properties of the photogenerated precipitate, *J. Organomet. Chem.*, 426, p. 351-359.

Schrock, R.R., 1986, In Reaction of Co-ordinated Ligands, Plenum Press, New York, Ch.3, p. 221.

Schrock, R.R., Rocklage, S., Wengrovius, J.H., Rupprecht G., Fellman J., 1980, Preparation and characterization of active niobium, tantalum and tungsten metathesis catalysts, J. Mol. Catal., 8, p. 73-83.

Schrock, R.R., Depue, R.T., Feldeman, J., Yap, K.B., Yang, D.C., Davis, W.M., Park, L., Dimare, M., Schofield, M., Anhaus, J., Walborsky, E., Evitt, E., Kruger, C. and Betz, P., 1990, Further-studies of imido alkylidene complexes of tungsten, well-characterized olefin metathesis catalysts with controllable activity, Organometallics, 9, 8, p. 2262-2275.

Schrock, R.R., Hoveyda, A.H., Hultsch, K.C., Jernelius, J.A., 2002, The first polymer-supported and recyclable chiral catalyst for enantioselective olefin metathesis. Angew. Chem. Int. Ed., 41, p. 589-593.

Schrock, R.R., Murdzek, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., Dimare, M. and O'Regan, M., 1990, Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins, J. Am. Chem. Soc., 112, 10, p. 3875-3886.

Schuster, M., Blechert, S., 1997, Olefin metathesis in organic chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36, p. 2037-2056.

Schwab, P.F., Marcia, B., Ziller, J.W. and Grubbs, R.H., 1995, A series of well-defined metathesis catalysts. Series of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2]$, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, p. 2039-2041.

Schofield, J.H., 1976, J. Electron Spectrosc., Relat. Phenom., 8, p. 129.

Steiger, D., Weder, C. and Smith, P., 1999, Poly(p-phenylene butylene): A new, processable, high-melting hydrophobic polymer, Macromolecules, 32, p. 5391-5398.

Tanaka, K., 1979, J. Chem. Soc. Commun., p. 314.

Taniélian, C., Kieffer, R., Harfouch, A., 1981, Photocatalyse appliquee a la metathese dans le cas du systeme $W(CO)_6/CCl_4/h\nu$. Proprietes des precurseurs et role du solvant, *J. Mol. Catal.*, 10, p. 269-284.

Tindall, D., Pawlow, J.H., Wagener, K.B., 1998, Recent advances in ADMET chemistry, in A. Fuerstner (Ed.), *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, p. 184.

Tsuji, J., Hashiguchi, S., 1980, Application of olefin metathesis to organic synthesis, syntheses of civetone and macrolides, *Tetrahedron lett.*, 21, p. 2955-2958.

Verpoort, F., Bossuyt, A.R., Verdonck, L., Coussens, B., 1997, Catalytic activity of supported tungsten phenoxide complex in olefin metathesis ; XPS characterization; application of molecular modelling to surface organometallic chemistry. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 115, p. 207-218.

Vosloo H.C.M., Dickinson AJ and du Plessis JAK., 1997, *J. Mol. Catal. A Chem.* 115, p. 199.

Wang, H., Goodman, S.N., Dai, Q., Stockdale, G.W., Clark, W.M., 2008, *Jr. Org. Process DeV.*, 12, p. 226–234.

Warwel, S., 1992, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 40, p. 314.

Xiaoding, X., Imhoff, P., Vander Aardweg, G.C.N., Mol, J.C., 1985, Mixed-oxide catalysts for the metathesis of functionalized alkenes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 5, p. 273-275.

Kitaplar

Grubbs., R.H., 2003, *Handbook of Metathesis*, p. 1-3.

Ivin, K.J., 1997, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, p. 1-4.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 06.02.1985

Doğum Yeri : Amasya

Cinsiyeti : Erkek

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Diller : İngilizce, Almanca

Mail Address: Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü, Beytepe, 06800
Ankara/Türkiye

e-mail : toprak@hacettepe.edu.tr

Eğitim:

BSc : Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2003-2007

MSc : Kimya Bölümü, Anorganik Kimya AnaBilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi,
Ankara, 2007- 2010

Akademik Kariyer:

Araştırma Görevlisi: Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, 2008 - devam
etmektedir.