

T.C.

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİHIPE-DESTEKLİ RUTENYUM KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ

VE

KATALİTİK UYGULAMALARI

VESİLE ŞİMA ÜNNÜ

HAZİRAN 2018

Kimya Anabilim Dalında Vesile Şima ÜNNÜ tarafından hazırlanan POLİHIPE-DESTEKLİ RUTENYUM KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Adnan BULUT

Danışman : Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Üye : Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

POLİHIPE-DESTEKLİ RUTENYUM KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

ÜNNÜ, Vesile Şima

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Haziran, 2018, 114 sayfa

Olefin metatezi polimerler, siklik ve asiklik moleküllerin sentezi için kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Genel olarak, rutenyum esaslı birinci ve ikinci nesil Grubbs ve Hoveyda-Grubbs katalizörleri, endüstriyel uygulamalarda metatez reaksiyonlarını başlatmak için kullanılmasına rağmen, heterojen katalizörlerin kullanımı, yeşil kimya için önemli bir araştırma hedefi haline gelmiştir. Homojen katalizörlerin, polistiren (PS), poli (vinilpiridin) (PVPy), monolitik silis, alümina gibi katı desteklere immobilizasyonu, çevre dostu metatez katalizörlerinin elde edilmesinin en etkili yoludur. Bu tez çalışmasında olefin metatez reaksiyonları için poliHIPE destekli NHC içeren rutenyum katalizörlerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Tez çalışmasının ilk aşamasında, poliHIPE örnekleri, w/o yüksek iç fazlı emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Üçlü yüzey aktif madde oranının ve porojen türünün poliHIPE özellikleri üzerine etkileri, poliHIPE polimerinin hazırlanmasındaki uygun koşulları seçmek üzere incelendi. Yüzey aktif madde türünün etkisini araştırmak için farklı miktarlarda katyonik setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), anyonik sodyum dodesilbensensülfonat (DDBSS) ve iyonik olmayan sorbitan monolaurat (SPAN 20) yüzey aktif madde karışımları kullanılarak kararlı w/o HIPE'lar hazırlandı. PoliHIPE polimerleri FTIR, SEM, BET yüzey alanı ve ¹³C CPMAS katı NMR analizleri ile karakterize edildi. 68-

575 m²g⁻¹ yüzey alanlı poliHIPE örneklerinin gözenekli ve açık hücreli mikroyapıya sahip olduğu gözlemlendi. Yüzey alanı en yüksek olan poliHIPE örnekleri, yeni nesil metatez katalizörlerin tasarımı için destek malzemeleri olarak seçildi.

Tezin ikinci aşamasında, yeni olefin metatez katalizörleri elde etmek için, RuCl₂(PCy₃)(H₂IMes)(=CHPh) kompleksini alkiliden değişim reaksiyonu ile gözenekli poliHIPE katı desteklere bağlandı. Yüklenen başlatıcı miktarı, ICP-OES vasıtasıyla fosfor ve rutenyum analizleri ile belirlendi. Rutenyum analizine dayanılarak, poliHIPE numuneleri üzerinde başlatıcı yüklemesi 0.0336-0.0514 mmol/g olarak bulundu.

Tezin son bölümünde, yeni katalizörlerin aktivitesi norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) ve bunların bir dizi türevinde test edildi. Yeni katalizörün ROMP'da iyi aktivite göstermesi nedeniyle, araştırmalarımız, poliHIPE üzerine desteklenen rutenyum başlatıcıların RCM, ADMET, CM ve SM gibi diğer olefin metatez reaksiyonlarındaki uygulaması ile devam etmiştir. PoliHIPE-destekli Ru katalizörünün, sadece % 0.015 mol Ru varlığında olefin metatez reaksiyonlarını etkili bir şekilde katalizleyebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Destekli katalizör, olefin metatez, poliHIPE, ROMP, RCM, ADMET, CM, SM, alkiliden değişimi, rutenyum, Grubbs katalizörü, gözenekli polimer.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CATALYTIC APPLICATIONS OF POLYHIPE-SUPPORTED RUTHENIUM CATALYSTS

ÜNNÜ, Vesile Şima

Kırıkkale University

Institute of Science and Technology

Chemistry Department, M.Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

June, 2018, 114 pages

Olefin metathesis is one of the most important methods used for the synthesis of polymers, cyclic and acyclic molecules. Although generally the ruthenium based first and second generation Grubbs and Hoveyda–Grubbs catalysts are used to initiate metathesis reactions in industrial applications, the use of heterogeneous catalysts has become an important research target for green chemistry. Immobilizing of homogeneous catalysts on solid supports like polystyrene (PS), poly(vinylpyridine) (PVPy), monolithic silica, alumina is the most effective way to obtain environmentally friendly metathesis catalysts.

In this thesis, the development of ruthenium catalysts containing polyHIPE supported NHC are aimed for olefin metathesis reactions.

In the first part of the thesis, polyHIPE samples were synthesized by the polymerization of the continuous phase of w/o high internal phase emulsions. Effects of triple surfactants ratio and porogen type on the properties of the polyHIPE were examined to select a suitable condition for preparation. Stable w/o HIPEs were prepared using mixtures of different amounts of cationic cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), anionic sodium dodecylbenzenesulfonate (DDBSS) and nonionic sorbitan monolaurate (SPAN 20) surfactants for investigating the effect of surfactant type. The polyHIPE polymers were characterized by FTIR, SEM, BET surface area

and ^{13}C CP/MAS solid NMR analyses. PolyHIPE samples were observed to be porous and open-cell microstructures with the surface area of 68-575 m^2g^{-1} . PolyHIPE samples with the highest surface areas were chosen as support materials for the design of new generation metathesis catalysts.

In the second part of the thesis, $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})(=\text{CHPh})$ complex was attached to porous polyHIPE solid supports via alkylidene exchange reaction to obtain new olefin metathesis catalysts. The amount of initiator loading was determined by phosphorus and ruthenium analyses via ICP-OES. The loading of the initiator on the polyHIPE samples, based on ruthenium analysis, was found to be 0.0336–0.0514 mmol/g.

In the final part of the thesis, activity of the new catalysts was tested in ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene and a series of its derivatives. Given the good activity of the new catalyst in ROMP, our researches were continued to the application of ruthenium initiator supported on polyHIPE to other olefin metathesis reactions such as RCM, ADMET, CM and SM. It was concluded that the polyHIPE-supported Ru catalyst could effectively catalyze olefin metathesis reactions in the presence of only 0.015 mol % Ru.

Keywords: Supported catalyst, olefin metathesis, polyHIPE, ROMP, RCM, ADMET, CM, SM, alkylidene exchange, ruthenium, Grubbs catalyst, porous polymer.



Babam Fuat ÜNNÜ'ye...

TEŞEKKÜR

*Çalışmamın başından sonuna kadar değerli bilgilerini benimle paylaşan, bana faydalı olabilmek için elinden geleni yapan, gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm danışman hocam **Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA**'ya teşekkür ederim.*

*Çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, tüm zorlukları benimle göğüsleyen **laboratuvar arkadaşlarıma** sonsuz teşekkürlerimi sunarım.*

*Ayrıca bana her türlü desteği çekinmeden sağlayan, verdiğim her kararda arkamda olan, sevgilerini ve varlıklarını her zaman hissettiğim başta babam **Fuat ÜNNÜ** olmak üzere, annem **Neşe ÜNNÜ**'ye ve ablam **Vesile Şeyma ÜNNÜ**'ye binlerce kez teşekkür ederim.*

*Bu çalışma 2015/070 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. **Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine** katkılarından dolayı teşekkür ederim.*

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Metatez Reaksiyonları	2
1.2. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP)	5
1.3. Asiklik Dien Metatez (ADMET) Polimerizasyonu	8
1.4. Çapraz ve Self Metatez (CM)	11
1.5. Halka Kapanma Metatez (RCM)Reaksiyonu	14
1.6. Destekli Katalizör	17
1.7. Yüksek İç Faz Emülsiyonu (HIPE) ve PoliHIPE	24
2. MATERYAL VE YÖNTEM	30
2.1. Malzemeler	30
2.2. Analizler	31
2.2.1. Elementel Analiz	31
2.2.2. FTIR Analizi	31
2.2.3. SEM Analizleri.....	31
2.2.4. BET Yüzey Analizi	31
2.2.5. ICP-OES Analizleri	31
2.2.6. ¹³ C CPMAS Katı NMR Analizi	32
2.3. Yöntemler	32
2.3.1. PoliHIPE Sentezi	32
2.3.2. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizör Sentezi ve Katalitik Uygulamaları	34

2.3.2.1.	Katalizör Sentezleri.....	34
2.3.2.2.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu	35
2.3.2.3.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu.....	37
2.3.2.3.1.	Olefin Sentezleri	38
2.3.2.3.2.	Dietil diallilmalonatın halka kapanma metatez reaksiyonu	39
2.3.2.3.3.	Diallil tosilaminin halka kapanma metatez reaksiyonu	39
2.3.2.3.4.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması	40
2.3.2.4.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu.....	41
2.3.2.5.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Self ve Çapraz Metatez Reaksiyonu.....	42
2.3.3.	PoliHIPE Destekli Ru-I Katalizörü Sentezi ve Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu.....	42
3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA		44
3.1.	PoliHIPE Sentezleri	44
3.2.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörünün Sentezi	55
3.3.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu	60
3.4.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Halka Kapanma Metatez Reaksiyonları	68
3.5.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu.....	79
3.6.	PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Self ve Çapraz Metatez Reaksiyonları	81
3.7.	PoliHIPE destekli Ru-I Katalizörünün Sentezi.....	88
3.8.	PoliHIPE Destekli Ru-I Katalizörü ile Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu.....	94
4. SONUÇLAR		99
5. KAYNAKLAR		101

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildiği firmalar	30
2.2. PoliHIPE örnekleri hazırlanırken kullanılan sentez şartları.....	34
2.3. ROMP reaksiyonlarında kullanılan norbornen türevleri (Ru-II)	36
3.1. Farklı reaksiyon koşullarında hazırlanan poliHIPE'lere ait morfolojik parametreler	45
3.2. PoliHIPE örneklerine ait elementel analiz sonuçları	49
3.3. PoliHIPE serilerine ait pencere/boşluk oranları.....	53
3.4. PoliHIPE üzerine yüklenen katalizör miktarları	56
3.5. ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı	61
3.6. Norbornene ait ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı	62
3.7. ROMP reaksiyonlarında kullanılan norbornen türevleri.....	65
3.8. Norbornen türevlerine ait ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı ...	66
3.9. Katalizör 3 kullanılarak hazırlanan polimer 1-6'ya ait FTIR pik pozisyonları	67
3.10. Olefin/katalizör oranının dietil diallilmalonatın RCM ürün verimine etkisi.....	73
3.11. Çözücü değişiminin dietil diallilmalonatın RCM ürün verimine etkisi.....	73
3.12. Olefin/katalizör oranının diallil tosilaminin RCM ürün verimine etkisi.....	76
3.13. Çözücü değişiminin diallil tosilaminin RCM ürün verimine etkisi	77
3.14. Polioktenemar ürün verimleri	81
3.15. Olefin/katalizör oranının 1-heptenin self metatez ürün verimine etkisi.....	82
3.16. Olefin/katalizör oranının 1-heptenin self metatez ürün verimine etkisi.....	83
3.17. PoliHIPE üzerine yüklenen katalizör miktarları	90
3.18. Norbornene ait ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı	94
3.19. Katalizör 6 ile gerçekleştirilen ROMP reaksiyonları	96

3.20.	Norbornen türevlerine ait ROMP polimerlerinin yüklenme miktar.....	95
3.21.	PoliHIPE destekli Ru-II katalizörünün RCM reaksiyonundaki aktivitesi ve literatür sonuçları ile karşılaştırılması.....	98



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>		<u>Sayfa</u>
1.1.	Grubbs-tipi katalizörde immobilizasyonun gerçekleşme olasılığının bulunduğu konumlar.....	1
1.2.	Metatez reaksiyon türleri.....	3
1.3.	Olefin metatezin katalitik çevrimi.....	5
1.4.	Siklooktenin ROMP Polimerizasyonu.....	5
1.5.	Grubbs-tipi katalizörlerle gerçekleştirilen olefin metatez reaksiyon mekanizması.....	6
1.6.	ADMET reaksiyon mekanizması.....	10
1.7.	İki olefin arasındaki çapraz ve self metatez.....	12
1.8.	Halka kapanma metatez reaksiyonu.....	14
1.9.	RCM reaksiyonu	15
1.10.	Chauvin mekanizması.....	16
1.11.	Ticari olarak satılan önemli rutenyum metatez katalizörleri.....	18
1.12.	$RuCl_2(PR_3)_2(=CH-CH=CPh_2)$ kompleksinin fosfin türevi destek üzerine immobilizasyonu.....	18
1.13.	Grubbs-tipi katalizörün piridin değişim yöntemi ile immobilizasyonu.....	19
1.14.	Grubbs ve Grubbs-Hoveyda tipi destekli katalizörler.....	19
1.15.	Alkiliden değişimi ile destekli birinci nesil Grubbs katalizör sentezi ve norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarında kullanımı.....	20
1.16.	Alkiliden değişimi ile desteklenen ikinci nesil Grubbs katalizörü.....	21
1.17.	Merrifield reçine-destekli çözünmeyen ikinci nesil Grubbs katalizörü	22
1.18.	PEGA reçine-destekli çözünmeyen ikinci nesil Grubbs-Hoveyda katalizörü.	22
1.19.	Desteklenen rutenyum karben kompleksi.....	23
1.20.	Poli(vinilpiridin) destekli üçüncü nesil Grubbs katalizörü.....	23

1.21.	PoliHIPE'nin SEM görüntüsü.....	24
1.22.	Tipik bir w/o HIPE'in oluşumu ve poliHIPE sentezi	25
2.1.	PoliHIPE sentezi.....	33
2.2.	Norbornen türevlerinin halka açılma metatez polimerizasyonuna ait deneysel aşamalar.....	37
2.3.	Halka kapanma metatez reaksiyonuna ait deneysel aşamalar.....	38
2.4.	Dietil diallilmalonatın halka kapanma metatez reaksiyonu.....	39
2.5.	Diallil tosilaminin halka kapanma metatez reaksiyonu.....	40
2.6.	PoliHIPE destekli Ru-II katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması.....	40
2.7.	PoliHIPE destekli Ru-II katalizörü ile 1,9-dekadienin ADMET polimerizasyonu.....	41
2.8.	Polioktenamer sentezine ait deneysel aşamalar.....	42
3.1.	PoliHIPE polimerinin hazırlanması.....	44
3.2.	X80PV90(1C ₂ B)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE polimerinin fotoğrafı.....	46
3.3.	X80PV90(1C ₂ B)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE polimerinin ¹³ C CPMAS katı NMR spektrumu.....	50
3.4.	PoliHIPE örneklerine ait SEM fotoğrafları.....	51
3.5.	PoliHIPE örneklerine ait ölçüm yapılan SEM fotoğrafları.....	52
3.6.	X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4 polimerine ait FTIR spektrumu.....	54
3.7.	X80PV90(1C ₂ B)S6.3A0.3D0.4 polimerine ait FTIR spektrumu.....	55
3.8.	X80PV90(1C ₂ B)S5.7A0.9D0.4 polimerine ait FTIR spektrumu.....	55
3.9.	PoliHIPE destekli Ru-II katalizör sentezi	55
3.10.	Katalizör 3'e ait fotoğraf.....	56
3.11.	Katalizör 3'e ait ¹³ C CPMAS katı NMR spektrumu.....	57
3.12.	Katalizör 3'e ait SEM fotoğrafları.....	58
3.13.	Katalizör 1'e ait FTIR spektrumu.....	59
3.14.	Katalizör 2'ye ait FTIR spektrumu.....	59
3.15.	Katalizör 3'e ait FTIR spektrumu.....	60
3.16.	Norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu.....	60
3.17.	Polimer 3'e ait FTIR spektrumu.....	63
3.18.	Polimer 3'e ait SEM fotoğrafları.....	64

3.19.	Polimer 1-6'ya ait FTIR spektrumları.....	66
3.20.	Dietil diallilmalonat sentezi	68
3.21.	Dietil diallilmalonata ait ¹ H-NMR spektrumu..	69
3.22.	R1 reaksiyonuna ait ¹ H-NMR spektrumu.....	70
3.23.	R2 reaksiyonuna ait ¹ H-NMR spektrumu.....	70
3.24.	R1 ve R2 reaksiyonuna ait ¹ H-NMR spektrumu.....	71
3.25.	Dietil diallilmalonatın farklı olefin/katalizör oranlarında gerçekleştirilen RCM reaksiyonlarına ait ¹ H-NMR spektrumları.....	72
3.26.	Dietil diallilmalonatın farklı çözücülerle gerçekleştirilen halka kapanma metatez reaksiyonu.....	73
3.27.	Diallil tosilamin sentezi.....	74
3.28.	Diallil tosilamine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	75
3.29.	Diallil tosilaminin farklı olefin/katalizör oranlarında gerçekleştirilen RCM reaksiyonlarına ait ¹ H-NMR spektrumları.....	76
3.30.	Diallil tosilaminin farklı çözücülerle gerçekleştirilen halka kapanma metatez reaksiyonu.....	77
3.31.	RCM ürünlerine ait verim değerleri (%).....	78
3.32.	RCM ürünlerine ait ¹ H-NMR spektrumları.....	79
3.33.	a) İzole edilen polioktenamera ait ¹ H-NMR b) Polioktenamera ait ¹³ C CPMAS katı NMR spektrumu.....	80
3.34.	1-Heptenin SM reaksiyonu.....	71
3.35.	1-Hepten ve SM reaksiyonlarına ait ¹ H-NMR spektrumları.....	82
3.36.	1-Oktenin SM reaksiyonu.....	83
3.37.	1-Okten ve SM reaksiyonlarına ait ¹ H-NMR spektrumları.....	84
3.38.	1-Nonenin SM reaksiyonu	85
3.39.	1-Nonen ve SM reaksiyonuna ait ¹ H-NMR spektrumları.....	85
3.40.	1-Pentadesenin SM reaksiyonu.....	86
3.41.	1-Pentadesen ve SM reaksiyonuna ait ¹ H-NMR spektrumları.....	86
3.42.	7-Tetradesen ve 4-oktenin çapraz metatez reaksiyonu.....	87
3.43.	4-Okten, 7-tetradesen ve CM reaksiyonuna ait ¹ H-NMR spektrumları.....	88
3.44.	PoliHIPE destekli Ru-I katalizör sentezi.....	89

3.45.	Katalizör 6'ya ait fotoğraf.....	90
3.46.	Katalizör 6'ya ait ¹³ C CPMAS katı NMR spektrumu.....	91
3.47.	Katalizör 6'ya ait SEM fotoğrafı.....	92
3.48.	Katalizör 4'e ait FTIR spektrumu.....	92
3.49.	Katalizör 5'e ait FTIR spektrumu.....	93
3.50.	Katalizör 6'ya ait FTIR spektrumu.....	93
3.51.	Norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu.....	94
3.52.	Polimer 5'e ait FTIR spektrumu.....	95

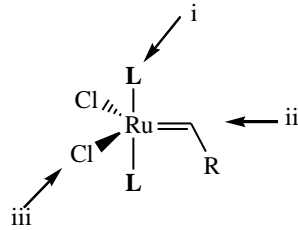


SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Brunauer Emmett Teller
FTIR	Fourier Dönüşümlü IR
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
DVB	Divinilbenzen
DCM	Diklorometan
HIPE	Yüksek İç Faz Emülsiyonu
μm	Mikrometre
mL	Mililitre

1. GİRİŞ

Olefin metatez, karbon-karbon çift bağlarının oluşumunda kullanılan ve özellikle Grubbs komplekslerinin keşfinden sonra oldukça önem kazanan organik sentez yöntemidir. Birinci nesil Grubbs katalizörü olarak bilinen ($\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru} = \text{CHPh}$) katalizöründe, bir tane PCy_3 fonksiyonel grubunun, daha az labil, güçlü elektron verici ve sterik olarak tercih edilen N-heterosiklik karben (NHC) ligandı ile yer değiştirmesi ile oluşan ikinci nesil Grubbs katalizörünün de oldukça etkin başlatıcı olduğu bilinmektedir. Özellikle önemli kimyasalların sentezinden malzeme bilimindeki kullanımına kadar, pek çok alanda etkin bir katalizör olarak kullanılmaktadır. Kararlılık, yüksek aktivite gibi önemli özelliklere sahip bu ticari katalizörlerin katı malzemeler üzerine desteklenmesi ile hazırlanan destekli rutenyum katalizörleri hem ekonomik, hem de çevresel açıdan büyük ilgi görmektedir. Genel olarak Grubbs katalizörleri i) fosfin, süstitüe-piridin veya heterosiklik karben (NHC) ligandları gibi nötr, elektron verici ligandlar, ii) alkiliden ligandı, iii) halojen, iv) kovalent olmayan etkileşimlerin değişimi gibi çeşitli yöntemler ile immobilize edilebilir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Grubbs-tipi katalizörde immobilizasyonun gerçekleşme olasılığının bulunduğu konumlar.

Bu tez çalışmasında Grubbs ikinci nesil katalizörü ilk kez poliHIPE destek malzemesine tutturularak poliHIPE destekli ikinci nesil Grubbs katalizörü sentezlenmiştir. Bu amaç ile öncelikle yüksek yüzey alanına sahip poliHIPE sentezi

gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ikinci nesil Grubbs katalizörünün destek malzemesine alkiliden değişim reaksiyonu ile tutturulması sağlanmıştır. Sentezlenen katalizörün olefin metatez reaksiyonlarındaki katalitik etkinliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

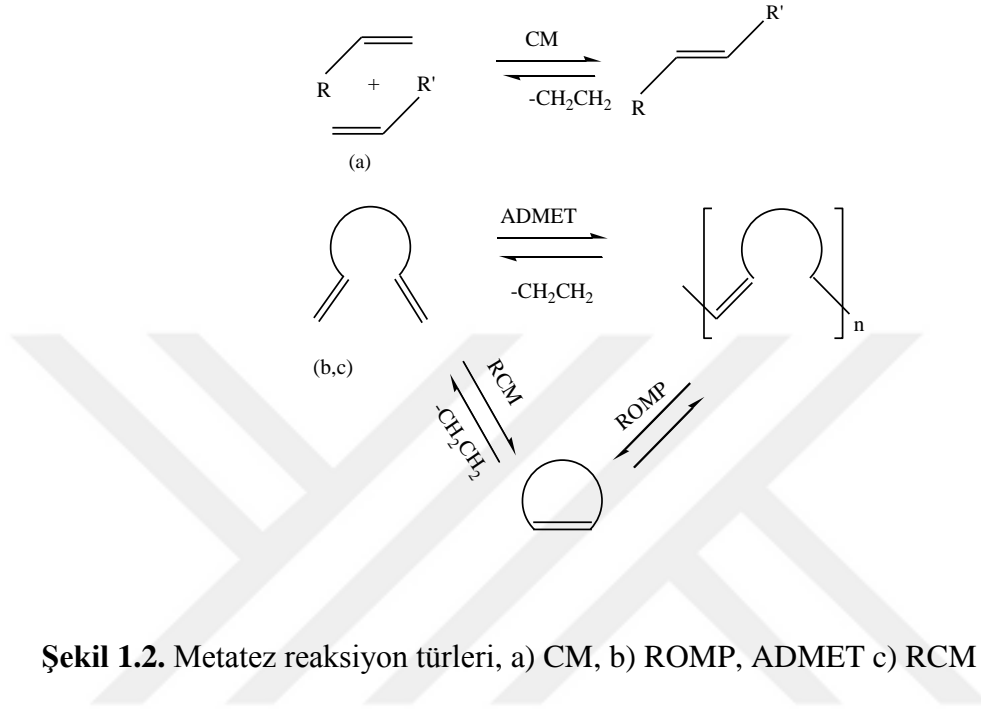
1.1. Metatez Reaksiyonları

Yunancadan türetilen metatez kelimesi ‘yer değişikliği’ anlamına gelmektedir. İki iyon çiftinin çözelti içinde değiştirilmesi veya en kararlı iyon çiftlerinin üretilmesi için metatez reaksiyonlarına ihtiyaç duyulur. Bu reaksiyona ‘metatez’ adı ilk kez 1967’de Calderon tarafından verilmiştir. Yüksek sıcaklıkta propenin metatezi ilk kez 1931 yılında rapor edilmiştir [1]. Olefin metatez iki süstitüe alken arasındaki alkiliden birimlerinin bir geçiş metali ile katalizlenen değişim reaksiyonu olup, C=C çift bağı oluşturmak için kullanılan etkin ve kullanışlı bir yöntemdir [2]. Değerli petrokimyasallar, polimerler, oleokimyasallar ve özel kimyasalların sentezi için yeni endüstriyel yollar açar. Günümüzde ise yaygın olarak potansiyel ilaç, biyomedikal ve gıda uygulamalarında kullanılan, karmaşık halkalı ve asiklik moleküllerin sentezi için kullanılır. Olefin metatezi için geliştirilmiş en etkili başlatıcılar termal olarak kararlı olan ($L_nM=CHR$) yapısındaki molibden, tungsten, tantal, renyum, rutenyuma dayalı alkiliden kompleksleridir [3]. Çeşitli öncü ve aktif fosfin grupları içeren karben başlatıcıları, birçok araştırma grubu tarafından metatez katalizörleri olarak geliştirilmiştir [4]. Bu reaksiyon birkaç farklı sonuca neden olabilir;

- İki asiklik olefin arasındaki grupların değişimini içeren **çapraz metatez (CM)**,
- **Halka kapanması metatezi (RCM)** ile büyük halkaların kapanması,
- **Halka açılma metatezi (ROM)**, halkalı olefinlerden asiklik dienlerin oluşumu,
- **Halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP)**, halkalı olefinlerin polimerizasyonu,
- Asiklik dienlerin polimerizasyonu **asiklik dien metatez (ADMET) polimerizasyonu**.

Metatez reaksiyonu tersinirdir, cis ve trans izomer ürünler oluşturur (Şekil 1.2)[5].

Son yılların etkileyici reaksiyonlarından olan RCM, ROMP, CM ya da ADMET ve bunların kombinasyonu gibi yöntemler kullanılarak sentetik olarak sentezlenmesi zor olan ürünler elde edilir [6].



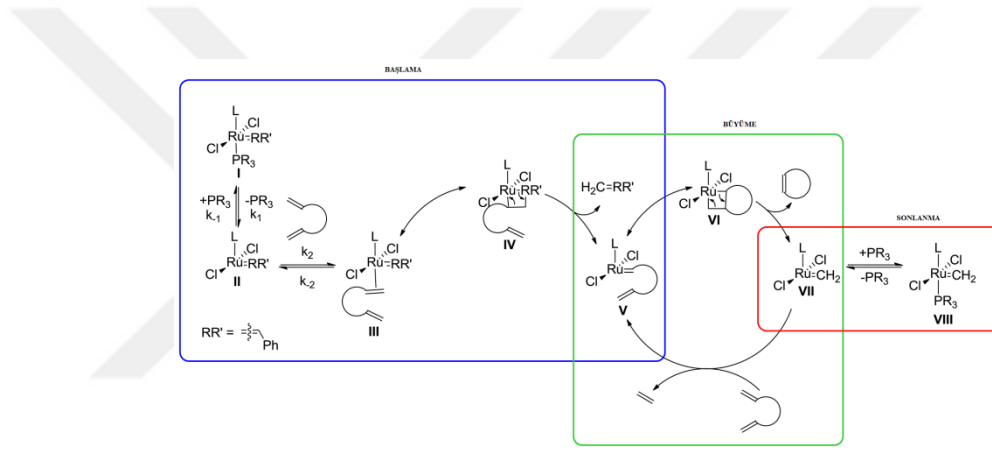
Şekil 1.2. Metatez reaksiyon türleri, a) CM, b) ROMP, ADMET c) RCM

Genel olarak kabul edilen olefin metatez reaksiyonlarının mekanizması 1970 yılında J.L. Hérisson ve Y. Chauvin tarafından önerilmiştir [7]. Bu mekanizmaya göre olefin metatez, olefinin metal alkiliden koordinasyonu ile başlar ve metalasiklobütan ara ürününün oluşumu ile ilerler. Katalitik döngünün bütün basamaklarının tersinirliği nedeniyle olefinlerin denge karışımı elde edilir. Metatezin kullanılabilirliği ve ürün lehine gerçekleşmesi için dengenin bir yöne kayması gerekir. Bu mekanistik açıklamalar ilk iyi tanımlanmış olefin metatez katalizörlerinin sentezine yol açmıştır [8]. Gergin, doymamış halkalar içeren monomerlerin halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP), olefin metatezinin ticari uygulamalarından biridir [9-11]. ROMP'un itme gücü, polimerize ürünlere geçtikten sonra halka gerilimi salınımıdır. Döngüsel bileşiklere giden yolun önemli bir termodinamik bariyerin üstesinden gelmesi gerektiğinden, halka gerilimi salınımı da ROMP'un geri döndürülemez doğasını belirler. Halka kapanma metatezi (RCM), organik sentezde yaygın olarak kullanılmaktadır. RCM'nin itici gücü esasen entropiktir, çünkü bir substrat molekülü

iki molekül üretir; ayrıca, bu reaksiyondan salınan küçük moleküller uçucu (gazsız değilse) olduğundan, RCM pratik olarak geri döndürülemez ve tamamlanıncaya kadar devam edebilir. Öte yandan, çapraz metatez (CM) hem RCM'nin hem de ROMP'un entropik itici gücünden ve ROMP'un halka gerginliğinden yoksun olduğundan, RCM'den ve ROMP'dan daha zor ilerler ve bu da arzu edilen çapraz ürünün nispeten düşük verimle elde edilmesine yol açabilir [10]. Bu nedenlerden dolayı CM, yeterince kullanılmayan bir metatez reaksiyonu olarak bilinir. Diğer olefin metatez reaksiyon tipleri ise, asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET), halka açılma çapraz metatezi (ROCM), halka yeniden düzenlenme metatezi (RRM) ve etenolizdir (etenoliz, etilenin bir iç olefin ile çapraz metatezidir).

İlk tek bileşenli metatez katalizörleri, 1970'lerin sonunda bildirilen bu katalitik ailelerin ilk üyelerinin sentezi ile titanyum [12], tantal [13] ve tungsten [14] üzerine kurulmuştur. Daha sonra iyi tanımlanmış molibden esaslı katalizörler de sentezlendi [15]. Maalesef, bu geçiş metali katalizörlerinin yüksek katalitik aktivitesine rağmen, sınırlı işlevsel grup toleransı, oksijen ve neme yüksek duyarlılığı çoğu durumda kullanımı zorlaştırır [16-17]. Dikkatli bir işlem gerekliliğinin yanı sıra, alkoller veya aldehitler gibi substratlar içeren yapılarda zaman alıcı koruma grubu stratejileri de kullanılmalıdır. Geçiş metal sistemlerindeki fonksiyonel grup toleransı ve oksofilisite problemlerinin birçoğu, iyi tanımlanmış rutenyum bazlı metatez katalizörlerinin geliştirilmesi ile ele alınmıştır [18-20]. Bu mekanizmaya göre, olefin metatezi, olefinlerin bir metal alkilidene koordinasyonu ile üretilen metalasiklobütan ara ürünleri, bir dizi alternatif [2+2] siklo katılması ve siklo dönüşümü yoluyla ilerlemektedir (Şekil 1.3) [21].

sıcaklıkta en yüksek monomer konsantrasyonunun kullanılmasıdır. Polimer kimyası alanında makromoleküler malzemelerin sentezlenmesi için etkili, geniş ve uygulanabilir bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. ROMP halkalı olefin karışımlarının polimerik malzemeye dönüştüğü bir zincir büyüme polimerizasyonudur. Grubbs tipi katalizörlerle gerçekleştirilen olefin metatezde ilk basamak, fosfin (PR_3) ligandının ayrılması, 14 elektronlu ara ürün (II) oluşması ve olefine koordinasyonu ile başlar. Metalasiklo (IV) yapısının oluşmasını, başlangıçta metal merkezine bağlı benzilidenin ayrılması ve bağların yeniden düzenlenmesi ile yeni bir karben (V) oluşumu izler (Şekil 1.5) [23].



Şekil 1.5. Grubbs-tipi katalizörlerle gerçekleştirilen olefin metatez reaksiyon mekanizması.

Norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu ilk kez 1965 yılında $RuCl_3$ katalizli ROMP ile açıklanmıştır. Birkaç yıl sonra, norbornenin Ru katalizlenmiş halka açılma polimerizasyonunun, metatez mekanizması vasıtasıyla ilerlediği belirlenmiştir [24-27]. 1988 yılında, $RuCl_3$ siklooktadienin çeşitli fonksiyonel gruplara sahip 7-oksanorbornenin ROMP reaksiyonlarını katalizlediği görülmüş, ancak polimerizasyon derecesi kontrol edilememiştir [28]. 1992 yılında, norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu ile ilk iyi tanımlanmış, tek bileşenli $[Ru(=CHPh)Cl_2(PPh_3)_2]$ kompleksi bildirilmiştir [29].

Günümüzde çeşitli metatez aktif Ru karben kompleksleri mevcuttur. Bunlar arasında en başarılı kompleks birinci nesil Grubbs katalizörleridir. Bu katalizörler diazobenziliden ve ardından fosfin değişimiyle reaksiyona girerek $(PPh_3)_3RuCl_2$ kompleksinden sentezlenir [30-32]. İkinci nesil Hoveyda Grubbs katalizörü köprülenmiş stirenil eter yapısıyla son derece kararlıdır ve metatez reaksiyon karışımlarından kolaylıkla geri kazanılır [33]. NHC ligandlarını taşıyan suda çözünür Ru katalizörleri, halka açılma metatez polimerizasyonunda daha yüksek aktiflik göstermektedir [34]. Bu katalizör karışımları ile gerçekleştirilen ROMP reaksiyonlarında oldukça kuru ve oksijensiz şartlara ihtiyaç duyulmasına rağmen, olefin metatez mekanizmalarının aydınlanmasını sağlamış ve iyi tanımlanmış katalizörlerin geliştirilmesine yol açmıştır. J.K Lee ve G.L. Gould tarafından halka açılma metatez polimerizasyonu, yeni yalıtım malzemelerinin hazırlanmasında kullanıldı. Çalışmada monomer olarak disiklopentadien kullanılmış ve polimerizasyon sırasında çözeltisi opak bir jel haline gelmiştir [35]. Polimerik malzemelerin sentezinde olefin metatezinin kullanım potansiyeli W.L. Truett ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir [36]. Bağımsız olarak, çoğu zaman kuvvetli Lewis asit katalizörleri ile zenginleştirilen çeşitli Ti, W veya Mo halojenürlerin heterojen karışımlarını kullanarak, bir polimerin norbornenden elde edilebileceğini bulmuş ve polimerizasyon sırasında norbornen halkasının bir şekilde açıldığını ileri sürmüşlerdir. Kısa süre sonra, norbornen ve diğer halkalı olefinlerin doymamış polimerlere dönüştürülmesine ilişkin benzer raporlar ortaya çıkmaya başlamıştır. N. Calderon ve arkadaşları tarafından, WCl_6 , $AlEt_2Cl$ ve etanol karışımından hazırlanan yeni bir katalizör sistemi tanımlandı [37]. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri ve dünya çapındaki diğer araştırmacılar tarafından geniş bir yelpazede bulunan geçiş metallerine dayanan, çok sayıda katalizör sistemi keşfedilmiştir. Katalizör aynı zamanda yeni makromoleküler materyal sentezinde ROMP'un potansiyelini göstermede de yardımcı olmuştur [38]. Bu katalizörlerin birçoğunun ROMP'daki performansı hakkında ayrıntılı çalışmalar K.J. Ivin ve çalışma grubu tarafından gösterilmiştir [39]. ROMP reaksiyonuna aracılık edebilen iyi tanımlanmış katalizörün ilk raporlarından biri, 1976 yılında Katz tarafından sunulmuş, çeşitli halkalı olefinlerin (siklobüten, siklohepten, siklookten ve norbornen) iyi tanımlanmış tungsten-alkiliden kompleksleri ile halka açılma metatez polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. ROMP

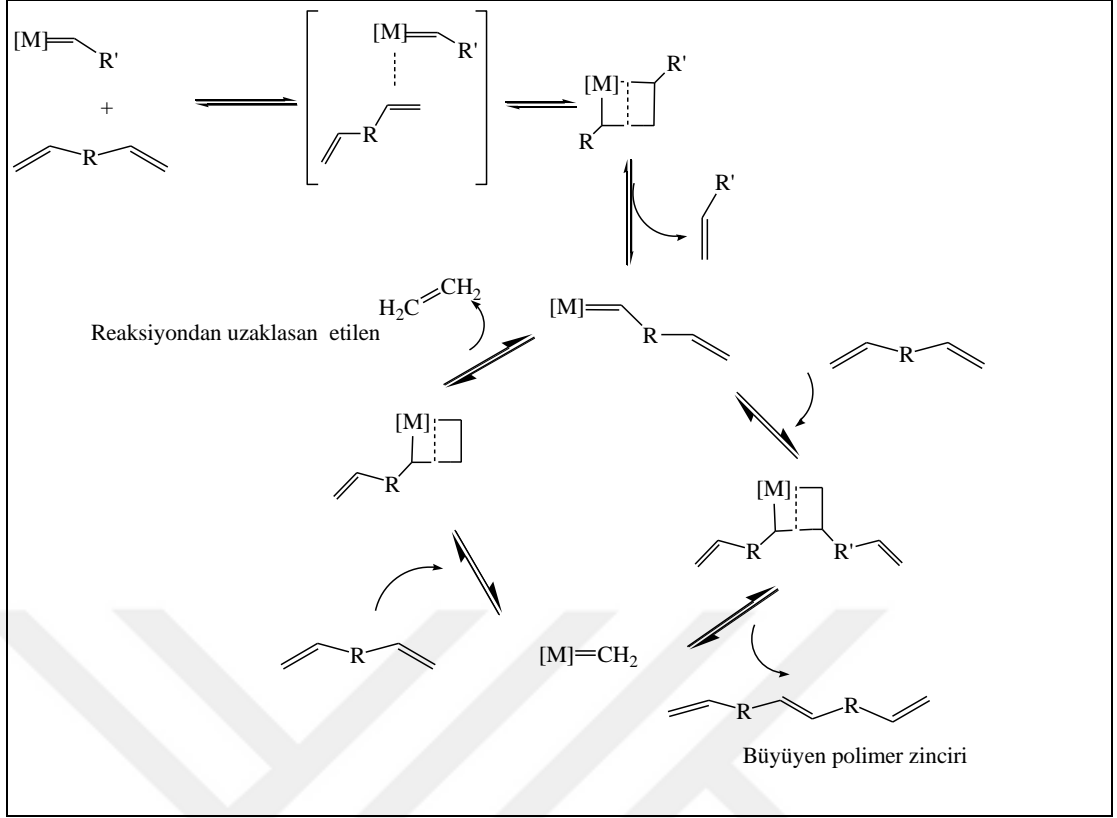
reaksiyonları tungsten [40], molibden [41] vb. geçiş metallere bulduğu katalizörlerle de gerçekleştirilmektedir. Geçiş metallere çoğunda olduğu gibi, rutenyum da düşük oksit oluşturma yeteneği gösterir, bu da birçok fonksiyonel gruba karşı istikrarlı bir yapıda olmasını sağlar. Bununla birlikte Ru, karbonla kolayca bağ oluşturur ve bu da olefin metatez reaksiyonlarına aracılık etme fırsatını açar [42]. Rutenyum metale ait ilk çalışmalarda, $RuCl_3$ tuzlarının sulu ortamda çeşitli norbornen türevlerinin polimerizasyonunu başlattığı belirtilmiştir [38]. Daha sonra bu metalin kullanımı ROMP polimerlerin hazırlanmasında yeniden araştırılmıştır [43]. Ayrıca katalizörlerin, norbornen, 7-oksanorbornen ve norbornadienin ROMP reaksiyonlarına aracılık ettiği bulunmuştur [44].

1.3. Asiklik Dien Metatez (ADMET) Polimerizasyonu

ADMET polimerizasyonu, 1960'lı yıllara kadar aktive edici bir ajan ilavesi ile zayıf karakterize edilebilen (katalitik türlerin spektroskopik olarak tanımlanamayacağı anlamına gelen) metal oksit katalizörlerle [45] denenmiştir. Bu reaksiyon sonucu genellikle çözünmeyen madde ve oligomerlerden oluşan bir karışım elde edilmiştir [46]. Olefin metatez katalizör teknolojisindeki gelişmeler [47], ADMET polimerizasyonunu uygulanabilir bir teknik haline getirmiştir. Olefin metatezinin tam mekanizması, literatürde önemli tartışmaların kaynağı olmuş ve iyi tanımlanmış olefin metatez katalizörlerin geliştirilmesi, ilk ADMET polimerizasyonunun başarılı bir şekilde gösterilmesini mümkün kılmıştır [48]. Schrock [49] ve Grubbs [50] tarafından, Chauvin mekanizmasını destekleyen bir dizi metatez aktif metal kompleks üretilmiştir. Daha sonra, Wagener ve çalışma arkadaşları tarafından $WCl_6/EtAlCl_2$ kullanılarak α,ω -dienlerin polimerizasyonu (daha sonraları ADMET polimerizasyonu olarak bilinen) ile ilgili çeşitli çalışmalar gerçekleştirildi [51]. Bu reaksiyon sonucu katı polimer ve çözünmeyen oligomerleri içeren karışımların olduğu görüldü. Elde edilen katının, vinil katılması sonucu olduğu varsayıldı. Bu hipotez, stiren ve $WCl_6/EtAlCl_2$ ile reaksiyonlar gerçekleştirerek desteklendi. Reaksiyon sonucunda hem stilben (beklenen metatez ürünü) hem de polistiren (vinil katılması ürünü) üretildi. Bu deney, istenen polimerlerin sentezinde kullanılabilir ADMET tekniğinin geliştirilmesine ışık tutmuştur. Yüksek molekül ağırlıklı polimer

elde etmek için, vinil katılmalı yan reaksiyon ortadan kaldırılmalıdır. Vinil katılmalı yan reaksiyon varlığı daima çapraz bağlı materyallere neden olur. Schrock ve Grubbs tarafından iyi tanımlanmış katalizörlerin geliştirilmesi, ADMET'in kesin olarak tanımlanmış polimerleri sentezlemek için uygulanabilir bir yöntem haline gelmesini sağladı. ADMET polimerizasyonu sırasında yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek için genellikle yüksek vakumla reaksiyon karışımından etilenin uzaklaştırılması sağlanır ve böylece reaksiyon ileri doğru yürür. Tüm metatez olayları polimer oluşumunu sağlamaz. ADMET reaksiyonunun tersi de (reaksiyonun etilen ile depolimerizasyonu) gerçekleşebilir. Bu nedenle reaksiyon karışımından etilenin yok edilmesi, reaksiyonun ileriye doğru ilerlemesi ve ters reaksiyonun oluşmasını önlemesi nedeniyle önemlidir. Polimer omurgası boyunca bir iç olefin ile metatezden kaynaklanan değişim reaksiyonlarının gerçekleştiği bilinmektedir. Bu reaksiyonlar teorik olarak polimerin toplam moleküler ağırlığını etkilemez ve bir ADMET monomerini önceden sentezlenmiş doymamış bir ADMET polimerine rastgele eklemek için kullanılabilir.

Katalitik döngü, metalmetiliden türüyle bir metal alkiliden ve bir etilen molekülü ile sonuçlanan bir terminal olefinin (monomer, oligomer veya polimer) metateziyle başlar. Yeni oluşan metal alkiliden türleri metalmetiliden türlerini geri kazanmak ve bir iç olefin üretmek için ikinci bir terminal olefin ile metateze girer (Şekil 1.6) [52].



Şekil 1.6. ADMET reaksiyon mekanizması.

Son olarak, halkalaşmanın ADMET polimerizasyonunda belli bir dereceye kadar devam ettiği bilinmektedir. Bu reaksiyon, kullanılan monomerler üzerinde bir sınırlama getirir, çünkü ADMET monomerleri potansiyel olarak küçük molekül döngüleri oluşturmak için molekül içi reaksiyona girebilir. Bu sınırlamanın bir sonucu olarak, 5-, 6- veya 7- elemanlı halkaları oluşturabilen monomerler ADMET’de kullanılmazken, genellikle halka kapanma metatezinde daha büyük veya daha küçük halkalar oluşturacak olan monomerler polimerizasyonda tercih edilmektedir. Monomer tasarımında ilave bir kısıtlama da, herhangi bir heteroatom ve aktif terminal olefin arasında yeterli ‘aralık’ içermesi gerekliliğidir. Olay, ‘negatif komşu grup etkisi’ [53] olarak bilinir. ADMET ile ester ve eter içeren monomerleri polimerleştirmek için yapılan ilk girişimlerde, başarılı bir polimerizasyon için esterin karbonil yanında en az iki metilen boşluğuna ihtiyaç duyduğu gözlenmiştir, muhtemelen oksijen üzerindeki elektronlar metal merkezine koordine olacağı için metatez sırasında katalizörü inhibe eder [54-55]. Bu davranış, esterler, eterler,

karbonat esterler, tiyoeterler, aminler, silanlar, siloksanlar, sülfonik esterler, fosfoesterler gibi koordine fonksiyonel grupları içeren bir dizi ADMET monomerlerinde gözlenmiştir [52].

Aktif olan iyi tanımlanmış metal komplekslerinin ilk raporlarından bu yana daha iyi olefin metatez katalizörleri geliştirmeye yönelik önemli araştırmalar yapılmıştır. Schrock'un molibden katalizörü [57], yüksek aktivitesi ve herhangi bir ters yan reaksiyon bulunmaması nedeniyle hidrokarbon monomerler için tercih edilmektedir. Grubbs katalizörleri (1, 2 ve 3. nesil) havaya, rutubete karşı stabil olmaları ve ayrıca çeşitli işlevsel gruplara karşı genel toleransı nedeniyle ADMET polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, birinci nesil Grubbs katalizörü, daha sonraki nesil *N*-heterosiklik karben (NHC) içeren katalizörlerin olefin izomerizasyon yan reaksiyonlarına yol açması nedeniyle, ADMET polimerizasyonunda çoğunlukla tercih edilir. ADMET polimerizasyonu dahil olmak üzere bu yan reaksiyonu ortadan kaldırmak için sayısız araştırmalar yapılmıştır [58].

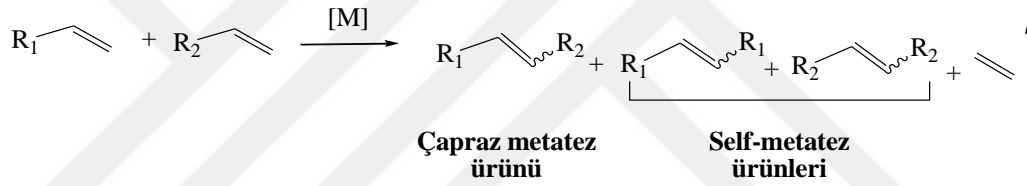
Etilenin giderilmesi yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşumunda çok önemli olduğu için ADMET reaksiyonları statik atmosfer altında hemen hemen hiç gerçekleştirilemez. Yüksek vakum koşullarına duyulan ihtiyaç, etkili ADMET polimerizasyonunun gerçekleşmesine olanak sağlayan anlayışlardan biriydi. Ek olarak, monomer konsantrasyonunun en üst düzeye çıkarılmasının, yüksek monomer dönüşümü ve dolayısıyla yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesi için önemli olduğu bulunmuştur [56].

1.4. Çapraz (CM) ve Self Metatez (SM) Reaksiyonları

Son on yılda, olefin çapraz metatezinin ılımlı ve değiştirilebilir doğası, polimer kimyasında güçlü bir etki yaratmıştır. İyi tanımlanmış, kolay kullanımlı ve büyük reaktivite ve kararlılığa sahip ticari olarak elde edilebilen katalizörler, bu sentetik tekniğin yaygın bir şekilde uygulanmasını sağlamıştır. Olefinlerin, metatez reaktivliklerine göre sınıflandırılması, çok sayıda araştırmacı tarafından hali hazırda uygulanan çapraz ve self- metatez arasındaki seçimliliği kolaylaştırmıştır. Ek olarak,

ılımlı reaksiyon koşulları, çeşitli işlevsel gruplara karşı büyük toleransa izin verir. Bu durum, seçici ve spesifik elektronik veya sterik özelliklere sahip substratların tasarlanması imkanını sunar. Bu nedenle, CM uygulaması küçük molekül sentezinden polimerizasyona, polimer yan zincir işlevselleştirmesine ve yüzey modifikasyonuna kadar uzanır [59].

Çapraz metatez etkinliği kararlı katalizörlerin geliştirilmesine bağlı olsa da, çapraz metatez seçiciliği reaktantın yapısal özelliklerinden önemli ölçüde etkilenir. CM seçiciliği, olefin homodimerizasyonuna karşılık gelen self metatez (SM) seçiciliğini ve olefinlerin *Z* ve *E* ürün izomerleri arasındaki stereokimyasal seçiciliğini kapsar (Şekil 1.7) [60-62]. 2003 yılında Grubbs ve arkadaşları, CM için çeşitli olefinlerin reaktivliklerine göre birkaç kategoriye ayrıldığı bir model önerdi.



Şekil 1.7. İki olefin arasındaki çapraz ve self metatez.

Olefin CM'nin çeşitli özellikleri bulunmaktadır;

- (1) İyi tanımlanmış, reaktif ve fonksiyonel gruba toleranslı rutenyum metatez katalizörleri ticari olarak temin edilebilir.
- (2) Terminal ve iç olefinler arasında CM oluşabilir.
- (3) CM, nispeten ılımlı reaksiyon koşullarında (oda sıcaklığı, nötr pH, hızlı kinetik, tam dönüşüm ve neredeyse niceliksel verim) yürütülebilir ve çok çeşitli fonksiyonel gruplara tolerans gösterebilir [63].

Havaya karşı kararlı ve fonksiyonel gruplara toleranslı OM katalizörü ticari olarak mevcuttur. Bunlara birinci nesil Grubbs katalizörü, ikinci nesil Grubbs katalizörü ve ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü dahildir. Bu aktif, sağlam katalizörler ile

olefin substratların oranı önemli ölçüde genişlemiştir ve farklı OM dönüşümlerinin uygulanması yaygın şekilde araştırılmaktadır. CM'nin etkili olabilmesi için, hızlı, yüksek verimli, geniş kapsamlı ve seçici olması gerekir. 1. Nesil Grubbs katalizörü çok çeşitli substratlar için etkilidir, ancak düşük nükleofilik özelliklerinden ötürü akrolein gibi elektron eksikliği olan ya da konjüge edilmiş orta dereceli olefinlerin CM'yi etkili bir şekilde katalizlemez [64]. Rutenyum katalizörlerinin keşfedilmesi, olefin CM alanında devrim yaratmıştır. 2. nesil Grubbs katalizörü ve 2. nesil Hoveyda-Grubbs katalizöründeki NHC ligandı, 1. nesil Grubbs katalizöründeki fosfin ligandına kıyasla daha güçlü σ -verici ve daha az π geri-bağlanma oluşturma özelliğine sahip olduğundan dolayı, 2. nesil Grubbs katalizörü ve 2. nesil Hoveyda-Grubbs katalizörleri daha aktif, hava ve neme karşı karardır. Bu katalizatörler ayrıca, α,β -doymamış karbonil bileşikleri de dahil olmak üzere orta düzeyde elektron eksik olefinlerle de reaksiyona girer [65]. Grubbs'ın 2. nesil katalizörü ve 2. nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü, küçük moleküllerin olefin metatezinde ve polimer sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. 2. Nesil Hoveyda Grubbs *o*-izopropoksibenziliden hareketliliği de büyük bir kararlılık ve hızlı başlamayı sağlar. Sonuç olarak, 2. nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü olefin CM için en yaygın kullanılan katalizörlerden biridir ve yüksek verimde ürünler üretir. Elektron eksikliği olan olefinler (örn. akrilonitril) de dahil olmak üzere çeşitli olefinik substratların dönüşümünü sağlar [65,66]. Basamaklı ve zincir büyüme polimerizasyonu yanında, son zamanlarda ortaya çıkan makromonomer polimerizasyonuna ilgi artmıştır [67-69]. CM'nin tersinir olması nedeniyle farklı polimer kompozisyonları ve özelliklerde, çok-bloklı kopolimerler ve amorf rastgele kopolimerler, makromoleküllere karıştırma reaksiyonlarıyla elde edilebilir. Makromoleküller CM ile hazırlanan hibrid poliester/PED'de biyolojik olarak bozunabilir polimerler için umut vericidir. CM ürünlerinin daha fazla hidrojenlenmesi de doymuş ve kimyasal olarak kararlı polietilen/poliester blok kopolimerlerinin hazırlanmasını mümkün kılar [68]. Çapraz metatez, halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) [70] ve halka kapanma metatezleri (RCM) [71] ile karşılaştırıldığında, olefin metatezini daha az temsil eden bir alan olarak kalmaktadır.

Bu durumun birkaç sebebi vardır;

1) Düşük katalizör etkinliğinin etkisi, kuvvetli bir entalpik itici kuvvet olmaksızın (ROMP'da halka gerilimi salınımı gibi) veya intramoleküler reaksiyonlarının (RCM gibi) entropik avantajı olmayan bir reaksiyon olması,

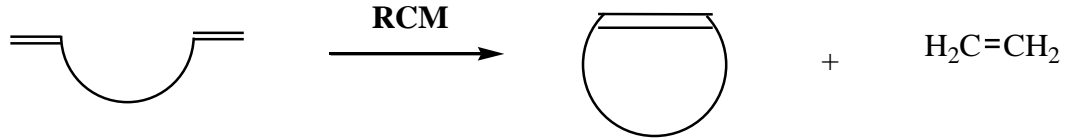
2) CM ürünü için düşük ürün seçiciliği,

3) Yeni oluşan olefinde zayıf stereoseçicilik.

Gittikçe artan aktif katalizörlerin geliştirilmesi bu endişelerin birçoğunu çözerken, çapraz metatez reaksiyonlarının seçiciliğinin doğru olarak tahmin edilememesi, çapraz metatezin pratik uygulamasında sınırlayıcı bir etkiye sahiptir [72].

1.5. Halka Kapanma Metatez (RCM) Reaksiyonu

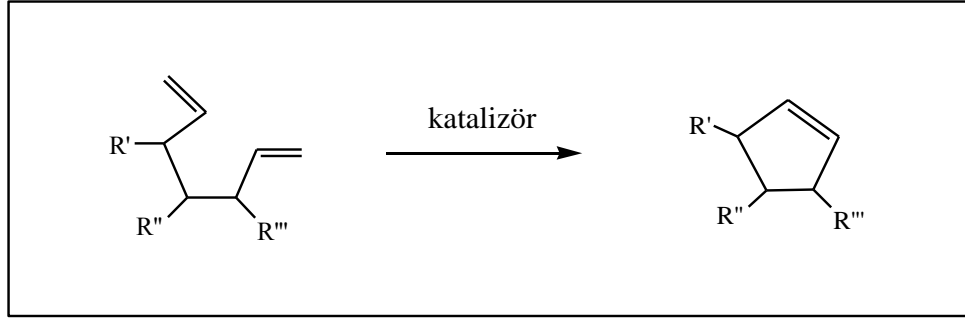
Son zamanlarda halka kapanma olefin metatezi (RCM) orta veya büyük halkalı yapıların sentezinde ilgi uyandırmıştır (Şekil 1.8). Bu yoğun çalışma temel olarak, çeşitli fonksiyonel gruplara karşı toleranslı olan ve çeşitli substratlara karşı reaktif olan iyi tanımlanmış metatez katalizörlerinin geliştirilmesine bağlıdır [73].



Şekil 1.8. Halka kapanma metatez reaksiyonu.

Pek çok fonksiyonel gruba toleranslı, fakat çeşitli olefinik substratlar dizisine karşı reaktif olan iyi tanımlanmış metatez katalizörlerinin geliştirilmesi, RCM reaksiyonunun karbon-karbon çift bağların oluşumu ve makro-düzenlemeler için güçlü bir yöntem olarak hızlı bir şekilde kabul edilmesine yol açmıştır. RCM reaksiyonu termodinamiğinin uygun olmadığı hallerde, substratın polimerizasyonu ile sonuçlanabilir. Bu reaksiyon substrat, katalizör ve reaksiyon koşullarına duyarlıdır [74].

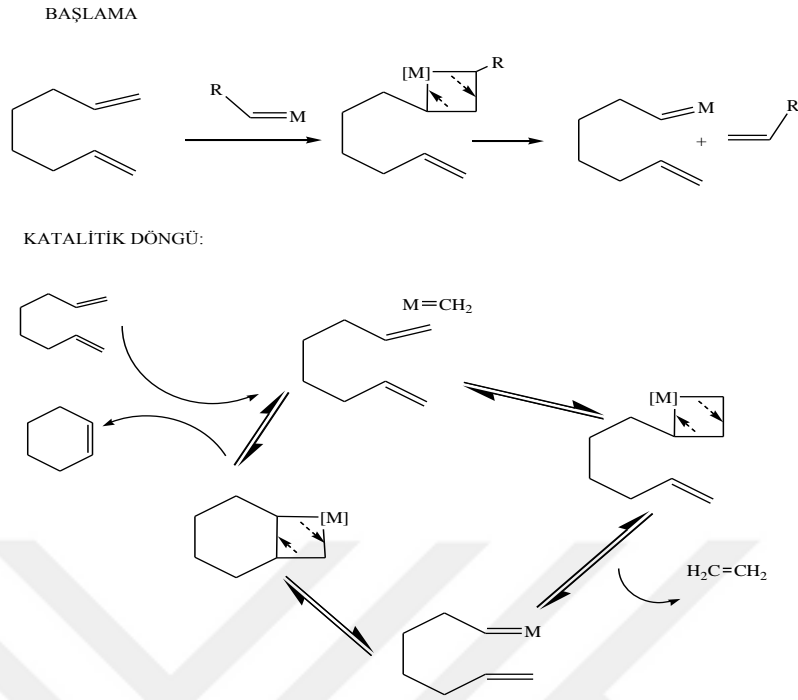
RCM vasıtasıyla, molekül içi dönüşümlerle basit halkasız yapılardan, kompleks halka sistemleri hazırlanır (Şekil 1.9.) [75-76]



Şekil 1.9. RCM reaksiyonu.

Chauvin mekanizması, RCM reaksiyonları için önemli bir adım olmuştur. Bu mekanizmada, ara ürün ya ürünlere doğru ya da başlangıç malzemelerine geri dönebilen bir metallasiklobütandır. Substratın olefinleri terminal olduğunda, RCM için itici kuvvet, etilenin reaksiyon karışımından uzaklaştırılmasıdır.

Bu mekanizma Şekil 1.10'da verilmektedir [77].



Şekil 1.10. Chauvin mekanizması.

Kolay katalizör ayrımı ve daha sonra tekrar kullanımı, hem endüstriyel hem de akademik alanda birinci dereceden önemlidir. Ekonomik açıdan, katalizörün tamamen geri alınabilir ve tekrar kullanılabilir olması istenir [78]. Bu bağlamda, destekli ve heterojen katalizörler, homojen benzerlerine göre operasyonel ve ekonomik avantajlar sunmaktadır. Metal karben kompleksleri ile gerçekleştirilen olefin metatezinin son başarısı, iyi tanımlanmış birkaç katalizörün mevcut olmasından kaynaklanmaktadır (Schrock molibden alkiliden [79-80] ve Grubbs-tipi rutenyum alkiliden).

Dienlerin halka kapanma metatezi (RCM), halkalı organik bileşiklerin eldesinde kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. İlk olarak, Villemin ve Tsuji tarafından yaklaşık otuz yıl önce çalışılan reaksiyon, kontrollü reaksiyona olanak tanıyan ve kolayca işlenen katalizörlerin geliştirilmesine bağlı olarak, son on yılda organik sentezlerde kullanımı şaşırtıcı bir şekilde yükseldi [81-82]. RCM, birçok sentetik alanda önemli bir adımı temsil etmektedir: son incelemeler, diğerlerinin yanı sıra,

fosfor, [83] sülfür, [83] oksijen, [84] veya azot içeren heterosiklik halkalar gibi sentetik olarak değerli yapı bloklarının yapımındaki kullanımını açıklamaktadır.

RCM'nin en büyük avantajlarından biri, çeşitli substitüentlerin aromatik halkalara esnek bir şekilde dahil edilmesidir. Modern sentetik organik kimya, seçici olarak asiklik bileşikler oluşturmak için yeterli esneklik sunduğundan, çeşitli substitüentlere sahip olan asiklik öncülerden aromatik bileşiklerin oluşumu, rejioizomer oluşmaksızın çok çeşitli aromatik bileşiklerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır [85].

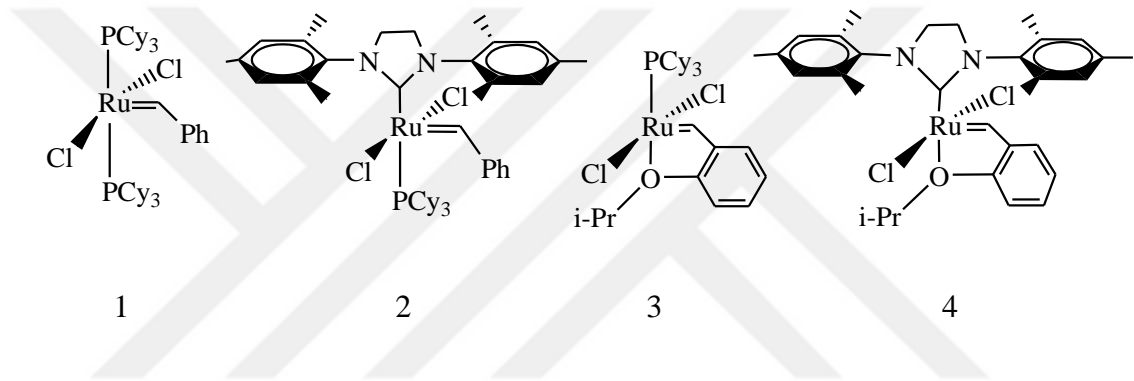
1.6. Destekli Katalizör

Homojen katalizörün kararlılığını arttırmak amacıyla homojen analogların çeşitli polimerik destekler üzerine immobilizasyonu ilgi konusu olmuştur. Katalizöre en çok desteklenen malzemeler polistiren taneleri ya da inorganik bazlı desteklerdir [86]. Daha önceki çalışmalarda bu destekli katalizörlerin tekrar kullanılabilir olduğu ve çoğunlukla homojen türlerinden daha iyi aktivite gösterdiği belirlenmiştir [87]. Destekli metatez katalizörlerini elde edebilmek için en sık kullanılan yöntemlerden bazıları, çözünebilir polimerlere, çözünemez polimerlere ve inorganik desteklere rutenyum alkiliden komplekslerinin immobilizasyonudur [88]. Biyo, gıda, elektronik ve optik malzemelerde katalizörün reaksiyon sonunda uzaklaştırılması önemli bir konudur, son ürünlerdeki az miktarda metal katalizörlerin varlığı zehir ve renklendirici etkisi yaparak istenmeyen sonuçlara yol açabilir [89].

1995 yılında R.H. Grubbs moleküler olarak yeni iyi tanımlanmış $[Ru(=CHPh)Cl_2(PR_3)_2]$ ($R=Ph$ veya Cy) katalizörlerini sentezledi. Bu katalizör 1. nesil Grubbs katalizörü olarak bilinir [90]. Grubbs (G1, G2 ve G3) ve Hoveyda-Grubbs (HG1-HG2) rutenyum bazlı katalizörler akademi ve endüstride yaygın olarak kullanılan kompleksler arasında yer almaktadır [91]. Grubbs kompleksleri en tercih edilen katalizörlerden biridir; ılımlı koşullarda yüksek katalitik aktivite sergiler, fonksiyonel gruplar, hava ve neme karşı kararlılık gösterir [92]. R.H. Grubbs ve arkadaşları tarafından hazırlanan rutenyum karben kompleksleri şüphesiz olefin metatez reaksiyonları için en popüler ve çok yönlü katalizörlerdir. Sınırlı termal

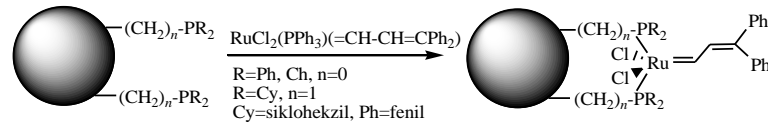
stabilitesine rağmen 1. nesil Grubbs alkiliden katalizörü bu metatez reaksiyonları için oldukça etkin ve bütün 2. nesil (NHC) N-heterosiklik rutenyum karben metatez kompleksleri ise elektron eksikli substratlara karşı yüksek katalitik aktivite gösterir [93]. Ancak bu katalizörlerin bir takım dezavantajları vardır, bunlardan en önemlisi reaksiyon sonunda ortamda kalan rutenyum artıklarının uzaklaştırılmamasından kaynaklanan safsızlık sorunudur [94].

Metatez reaksiyonlarında kullanılan en önemli ticari katalizörler rutenyum bazlı metatez katalizörleridir (Şekil 1.11) [95].



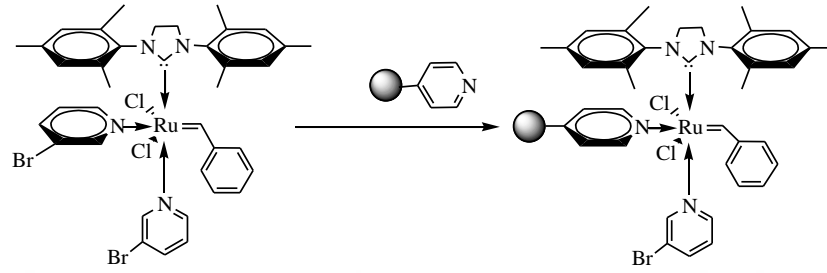
Şekil 1.11. Ticari olarak satılan önemli rutenyum metatez katalizörleri. (1) Grubbs I; (2) Grubbs II; (3) Hoveyda-Grubbs I; (4) Hoveyda-Grubbs II.

Polimer destekli Grubbs-tipi metatez katalizörünün ilk örneği Grubbs ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. % 2 çapraz bağlı poli(stiren-ko-divinilbenzen) reçineleri içeren fosfin türevleri (fosfin değişimi yöntemi) kullanılmıştır (Şekil 1.12) [96].



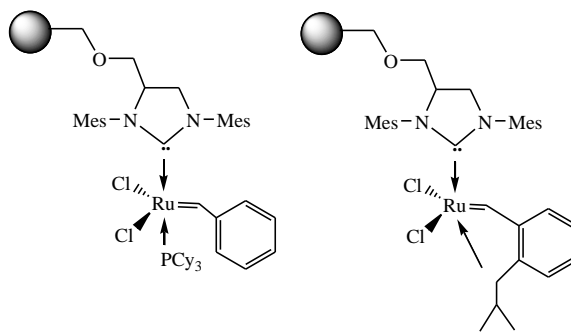
Şekil 1.12. $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)$ kompleksinin fosfin türevi destek üzerine immobilizasyonu.

K. Mennecke ve arkadaşları tarafından $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$ ve $\text{RuCl}_2(3\text{-Br-py})_2(=\text{CHPh})$ kompleksleri poli(vinilpiridin)-bazlı reçineler üzerine, piridin değişim yöntemi kullanılarak immobilize edilmiştir [97] (Şekil 1.13).



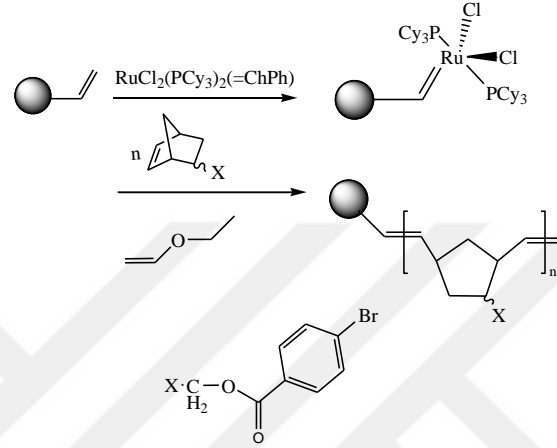
Şekil 1.13. Grubbs-tipi katalizörün piridin değişim yöntemi ile immobilizasyonu.

N-heterosiklik karben (NHC) değişim yolu ile immobilizasyona ait ilk örnek S.C. Schurer tarafından rapor edilen Grubbs- ve Grubbs-Hoveyda tipi katalizörlerdir (Şekil 1.14) [98].



Şekil 1.14. Grubbs ve Grubbs-Hoveyda tipi destekli katalizörler.

S.C. Schurer ve arkadaşları Grubbs I katalizörünü polistiren Merrifield reçinelerine destekleyerek halka kapanması, çapraz ve enyne metatezinde kullanılan katalizör sentezlemiştir (Şekil 1.15) [99]. M. Weck ve arkadaşları polinorborneni Grubbs katalizörüne destekleyip, destekli katalizörün halka kapanması metatezinde yüksek aktivite gösterdiğini rapor ettiler [100].



Şekil 1.15. Alkiliden değişimi ile destekli Grubbs katalizör sentezi ve norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarında kullanımı.

Destekli katalizörlerin önemini vurgulayan D. Fischer ve S. Blechert, Hoveyda-Grubbs katalizörüne 2-izopropoksi-1-propoksi (3-trimetoksilil)-3-vinilbenzenin bağlayıcısı ile silikajeli immobilize etmiştir. Bütün durumlarda Ru içeriği % 1-3 (w/w) olan heterojen katalizörler elde edilmiştir [101].

Pleixats R. ve ark. hibrit silika mezo gözenekli MCM-41 malzeme üzerinde yüzey modifikasyonu ile Grubbs ve Hoveyda-Grubbs katalizörlerini hareketsiz hale getirerek, hazırlanan heterojen katalizörlerin RCM reaksiyonunda oldukça aktif olduğu belirlediler [102-103]. Benzer çalışmalarda ise 2. nesil Hoveyda-Grubbs katalizör kompleks çözeltisi, destek ile basit olarak karıştırılarak silika yüzeyine (silika, MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-1, SBA-16, FDU-1) kolaylıkla desteklenmiştir. Bu yolla hazırlanan katalizörler lineer alken ve doymamış esterlerin

metatezi, RCM ve ROMP reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite göstermiştir [104-106].

Grubbs katalizörünün gözenekli moleküler elekler üzerine ilk immobilizasyonu fosfin ligandlarının değişimi yoluyla Melis ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir [107]. MCM-41 üzerine immobilize edilen 1. nesil Grubbs katalizörünün (ağırlıkça % 0.96 Ru) norbornenin ROMP'u, diallilamin ve diallilmalonatın RCM'de aktif olduğu görülmüştür.

NHC-rutenyum esaslı katalizör, poli(etilen glikol) ve poli(stiren) reçine gibi çeşitli çözünebilir ve çözünmeyen polimerler üzerine desteklenmiştir. Barrett ve Nolan olefin metatezi için ikinci nesil Grubbs katalizörünün çözünmez bir polimerik destek üzerine ilk immobilizasyonunu bildirdiler (Şekil 1.16) [108].

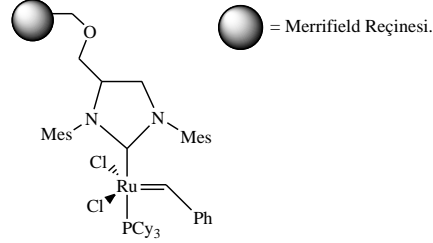


Şekil 1.16. Alkiliden değişimi ile desteklenen ikinci nesil Grubbs katalizörü.

Çalışmada destek olarak vinil modifiyeli poli(stiren) taneler kullanılarak, katalizör alkiliden değişim reaksiyonu ile desteklenmiştir. Desteklenen katalizör, dienlerin halka kapanma metatezinde (RCM) kullanıldı. Her durumda, katalizörün üç katalitik döngüye kadar tekrar kullanılabilir olduğu belirlendi. L. Jafarpour ve arkadaşları polidivinil benzeni ikinci nesil Grubbs katalizörüne destekleyerek, desteklenen katalizörlerin, halka kapanma metatezindeki analogları kadar aktif olduklarını belirlediler [109-110].

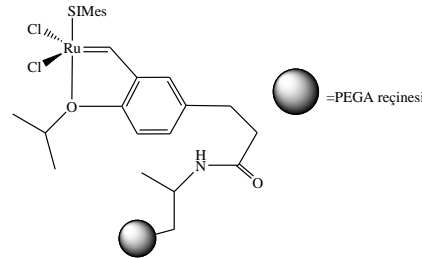
2000 yılında S.C. Schurer ve çalışma arkadaşları ikinci nesil Grubbs katalizörünü N-heterosiklik karben vasıtasıyla polistiren-bazlı Merrifield reçinesine destekledi (Şekil

1.17). Bu şekilde hazırlanan yapı ile katalizden sonra kompleksin tamamen geri kazanılması sağlanmıştır [111].



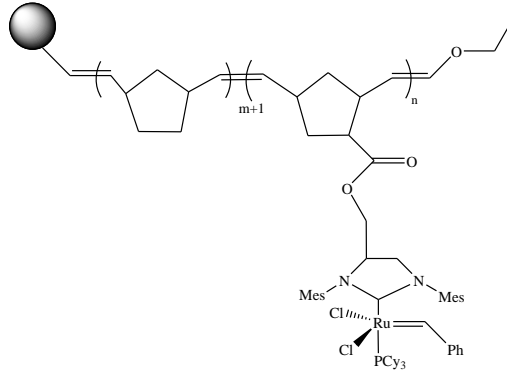
Şekil 1.17. Merrifield reçine-destekli çözünmeyen ikinci nesil Grubbs katalizörü.

Bir başka çalışmada ise Grubbs-Hoveyda katalizörü poli(etilenglikol)dimetilakrilamid kopolimer reçinesi (PEGA) üzerine fenil karbenden desteklenmiştir (Şekil 1.18) [112].



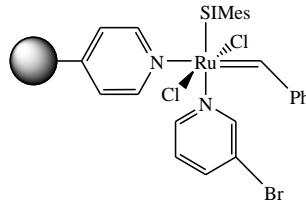
Şekil 1.18. PEGA reçine-destekli çözünmeyen ikinci nesil Grubbs-Hoveyda katalizörü.

Monolitik desteklerin ikinci nesil Grubbs katalizörüne immobilizasyonu ilk kez M. Mayr ve çalışma grubu tarafından rapor edildi (Şekil 1.19) [113-114].



Şekil 1.19. Desteklenen rutenyum karben kompleksi.

2005 yılında K. Mennecke ve ark. destek malzemesi olarak poli(vinilpiridin) kullanarak üçüncü nesil Grubbs katalizörünü, piridinlerden biri vasıtasıyla polimere destekledi (Şekil 1.20) [115]. Katalizörlerin yeniden kullanılabilir ve üçüncü denemeden sonra dönüşümlerde belirgin bir düşüş olduğu (diallilmalonat için % 90'dan % 65'e) görülmüştür.

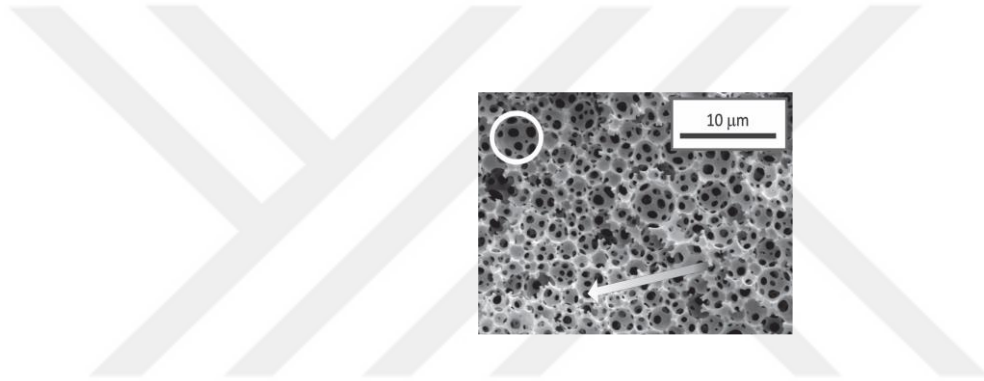


Şekil 1.20. Poli(vinilpiridin) destekli üçüncü nesil Grubbs katalizörü.

Destekli katalizörlerin kararlı ve tekrar kullanılabilir özelliğe sahip olmasından dolayı gelişmiş katalizörlerin eldesine yönelik akademik çalışmalar günümüzde hızla devam etmektedir.

1.7. Yüksek İç Faz Emülsiyonu (HIPE) ve PoliHIPE

Yüksek iç faz emülsiyonu (HIPE) % 74' den fazla iç faz hacmi içeren emülsiyonlar olarak bilinir. Emülsiyonda iç faz, sürekli organik fazın içinde damlacıklar halinde dağılır. Sürekli organik faz; stiren (St), akrilat gibi monomer, divinil benzen (DVB) gibi çapraz bağlayıcı komonomer ve emülsiyonu stabilize etmek için sürfaktan karışımından oluşur [116]. Yüksek iç faz emülsiyonuna ait sürekli fazın polimerizasyonu ve dağılmış fazın damlacıklarının uzaklaşması sonucu açık hücreli, oldukça gözenekli, yüksek yüzey alanına sahip poliHIPE olarak isimlendirilen çapraz bağlı yapılar oluşur [117] (Şekil 1.21).

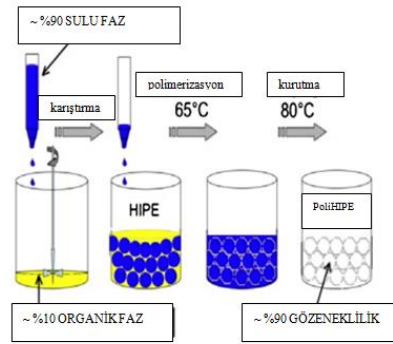


Şekil 1.21. PoliHIPE'nin SEM fotoğrafı (yuvarlak hücreyi, ok ise gözenegi göstermektedir) [118].

Cameron'un çalışmasında poliHIPE hazırlanırken çapraz bağlayıcı oranı (% 80) ve porojen olarak toluen kullanıldığı zaman, yüksek yüzey alanına sahip polimerik malzeme elde edilmiştir [118]. Bir başka çalışmasında çalışma şartlarına bağlı olarak ortalama gözenek boyutu 5-100 µm ve yüzey alanı 5 m²/g olan poliHIPE'ler elde edilmiştir [119]. PoliHIPE polimerinin hazırlanma süreci son derece basittir. Monomer, genellikle çapraz bağlayıcı ve uygun bir yüzey aktif madde ile karıştırılır, damlacık fazı yavaş yavaş eklenir. Karıştırma işlemi büyük damlacıklar kırılana kadar devam eder. PoliHIPE polimeri 24 ile 30 saat arasında ve 60 °C sıcaklıkta kararlı hale gelir. Elde edilen gözenekli malzeme Soxhlet sisteminde yıkanır ve kurutulur. Yapılan işlem emülsiyonla ilgili olduğu için sıvı faz genellikle sudur. Bugüne kadar en çok incelenen poliHIPE taban malzemesinin polistiren olduğu bilinmektedir. Stiren su ile karışmayan bir sıvıdır, dolayısıyla HIPE'lar polistiren

poliHIPE'leri oluşturmak için kullanılır. Genellikle, divinilbenzen gibi hidrofobik çapraz bağlayıcılar yapısal kararlılığı arttırmak için eklenir. İç faz damlacıklarının uzaklaştırılmasıyla açık gözenekli küresel boşluklar oluşur [120]. Düşük sürekli faz oranı nedeni ile HIPE oldukça viskoz olma eğilimindedir, bu nedenle jel emülsiyonlar olarak adlandırılır [121]. Polimerleşmiş HIPE ya da poliHIPE olarak isimlendirilen malzemeler doku mühendisliği, hücre kültürü alanında, saf protein yapılarında, enzim immobilizasyonunda, su arıtmada, karbondioksit tutumunda, hidrojen depolama ve sensör malzemeleri gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır [122]. Kararlı bir HIPE hazırlanabilmesi için, yüzey aktif madde yüzeyde hızlıca adsorplanır ve sert film oluşturmak için fazlar arasındaki yüzey gerilimini düşürür [123]. 1-100 µm çapındaki poliHIPE'nin büyük hücreleri daha küçük gözeneklerle birbirlerine bağlıdır. İletken kompozit köpük, adsorban, ayırma membranları ve katalizör destekleri gibi poliHIPE malzemelerin, pek çok uygulama alanlarında, yüksek spesifik yüzey alanı ve gözenekli yapıya sahip olması istenir.

Tipik bir w/o HIPE'nin (dış fazda hidrofobik monomerler içerisinde dağınık bir sulu iç fazı) oluşması ve poliHIPE'nin sentezi Şekil 1.22'de şematik olarak gösterilmiştir. PoliHIPE'nin gözenekli yapısı ve özellikleri, içeriğinin ve sentez parametrelerinin değişimi ile modifiye edilir [124].



Şekil 1.22. Tipik bir w/o HIPE'nin oluşumu ve poliHIPE sentezi [125].

Bu alandaki yeni çalışmalar, hem granüler hem de monolitik formlarda amin ile işlevselleştirilmiş poliHIPE'lerin üretimini konu almaktadır [126]. Reaktif vinil benzil klorür içeren poliHIPE malzemelerin eldesinde VBC, stiren ve DVB ile birlikte kullanılır. Reaktif benzil klorür gruplarına ek olarak, aktif aril esterler, katı faz kimyasında poliHIPE desteklerinin işlevselleştirilmesi için bir araç olarak kullanılır [127]. Diğer çalışmalarda ise, poliHIPE materyallerini fonksiyonlaştırmak için DVB'nin tepkimeye girmemiş karbon-karbon çift bağları kullanılmıştır [128].

Biyolojik olarak bozunmayan, büyük boşluklara (çap 50-100 µm) sahip polistiren poliHIPE'ler, kontrollü birleştirme tekniği ile üretilebilir. Oluşan malzemeler, polimerlerin içinde kaplanmış ve ardından insan embriyonal kök hücrelerinden türetilen nöronlarla tohumlanmıştır [129]. Nöronların yedi güne kadar iyi büyüdüğü görülmüştür. Ayrıca doku kültürü, plastik ile yapılan deneylerle karşılaştırıldığında, nörit büyümesinin poliHIPE desteklerinde daha fazla olduğu görülmüştür.

PoliHIPE polimerinin boyutları ince zarlardan, çok büyük monolitik maddelere kadar değişebilir. Günümüzde bu parametrelerin her birinin çeşitlendirilebileceği yöntemler hakkında pek çok şey bilinmektedir. PoliHIPE'lerin hücresel yapısı, açık ve kapalı hücreler arasında değişebilir. Maddenin hücresel yapısını etkileyen faktörlerin ilk örneği J.M. Williams ve D.A. Wroblewski [130] çalışmalarından gelmiştir, iç faz hacim oranı önemli bir rol oynamasına rağmen, yüzey aktif madde konsantrasyonunun daha önemli olduğu saptanmıştır. Böylece, nispeten düşük bir yüzey aktif madde konsantrasyonu ([Span80]= % 5 (w/w) monomer faza göre) kullanılarak kapalı hücreli poli(stiren-DVB) poliHIPE malzemesi üretilebilir. Artan yüzey aktif madde konsantrasyonunun, komşu emülsiyon damlacıklarını ayıran monomer filmlerin incelmeye neden olduğu ileri sürülmüştür. Belirli kritik film kalınlığında, komşu damlacıklar arasında pencereler oluşur. Bu pencere oluşumunun nedeninin, vinil polimerizasyon kimyasında monomerin polimer haline dönüştürülmesinde iyi bilinen bir özellik olan hacim daralması olduğu düşünülmektedir. Bu hipotezin doğruluğu SEM ile kanıtlanmıştır [131]. Bir poliHIPE malzemesindeki ortalama boşluk çapı, yaklaşık 1 µm'den 100 µm'ye kadar olan bir aralıkta değişebilir. D.P. Gregory [132], J.M. Williams ve ark. [133] boşluk çapını kontrol eden parametrelere ilişkin ilk öneri verilerini sunmuştur. Stiren/DVB

HIPE'lerde, DVB:stiren oranı % 0'dan, % 100'e artarken, ortalama boşluk çapının 15 µm'den 5 µm'ye azaldığı görülmüştür. DVB stirenden daha hidrofobiktir, böylece boşluk çapındaki azalmanın HIPE damlacıklarının çapındaki artış nedeniyle olduğu öne sürülmüştür. DVB'nin miktarındaki artış emülsiyon kararlılığının artmasına neden olmaktadır. Emülsiyon kararlılığındaki artış daha küçük damlacık büyüklüğüne neden olur. Yüzey gerilimindeki azalma daha büyük yüzey alanına sebep olur. Yüzey aktif madde konsantrasyonunda oluşacak artış aynı zamanda arttırılmış emülsiyon kararlılığına bağlı olarak, ortalama boşluk çapında bir azalmaya neden olur. Bununla birlikte, monomer içeriğine göre yüzey aktif madde konsantrasyonunun % 50'nin (w/w) üstünde olduğu durumda, zayıf bağlanmamış gözenekli malzemeler elde edilmiştir. Materyalin morfolojisi çok gözenekli ve birbirine bağlı olmasına rağmen, nispeten büyük gözenek boyutu düşük bir yüzey alanına neden olur. PoliHIPE malzemelerinin belirli potansiyel uygulamalarında, örneğin katalizörler için destek veya kromatografi için sabit faz olarak kullanılmasında, daha yüksek yüzey alanlarına ihtiyaç duyulur. Örneğin, sıvı kromatografisinde kullanılan silika malzemeleri 200-300 m² g⁻¹ civarında yüzey alanlarına sahiptir ve heterojen katalizörler sıklıkla 500 m² g⁻¹'den büyük yüzey alanlarına sahiptir. Bunun sebebi, bu uygulamalarda tüm olay katı yüzeyde gerçekleşir. PoliHIPE polimeri hazırlanırken çözücü değişimi ile yapılan çalışmada, mekanik özellikler ile yüzey alanı arasındaki ilişki araştırılmıştır. Çalışmada 2-kloroetilbenzen (CEB), klorobenzen (CB), toluen (T) gibi çözücülerin kullanılmasının 350 m² g⁻¹ olan yüzey alanını 550 m² g⁻¹'e kadar arttırdığı belirlenmiştir. Yüzey aktif maddenin değiştirilmesi (örneğin SPAN 80'den SPAN 20'ye) ya da iyonik ve iyonik olmayan sürfaktan karışımlarının kullanılması (SPAN 20, CTAB, DDBSS) yüzey alanlarını önemli ölçüde arttırır. Yüzey alanındaki artma, iyonik ve iyonik olmayan sürfaktanların karışımlarının her bir emülsiyon damlası çevresinde daha sağlam bir ara yüzey filmi oluşturması ve emülsiyon kararlılığını arttırması nedeniyledir [134-135].

Çoğu poliHIPE araştırmaları, % 74'ün üzerinde iç faz içeriğine odaklanmıştır. Ne yazık ki, bu malzemeler genellikle düşük modül ve ezme mukavemetleri sergilemektedir ve bu da pratik uygulamalar için uygun değildir. İç faz içeriğini yükseltmek mekanik özelliklerde önemli gelişmeler sağlamaktadır [136]. Yoğunluk

arttıkça açık hücreli poliHIPE'ler oluşur. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, iç faz içeriği % 25 ile % 84 arasında değişen emülsiyon içeriğine sahip ve mini emülsiyonla doldurulmuş gözenekli polimerlerin mekanik özellikleri, gaz geçirgenliği ve civa geçirgenliği araştırılmıştır [137]. PoliHIPE'ler, depolama uygulamaları için kullanılabilir mikro gözenekli yapılara ulaşımı kolaylıkla sağlayan, birbirine bağlı yüksek gözenekli yapılara sahiptir. M. Schwab ve çalışma arkadaşları bu konu hakkında çalışarak belirledikleri gözenek sistemleri ile yüksek yüzey alanına sahip poliHIPE'ler sentezlediler [138]. Bir diğer uygulama alanı olan poliHIPE'nin biyodizel üretimi için kullanılması üzerine yapılan çalışmada ise, ticari olarak temin edilen lipaz enzimi poliHIPE tozları ile muamele edilerek hareketsiz hale getirildikten sonra kanola yağı ve metanol varlığında biyodizel sentezlenmiştir [139]. Bu çalışmadan sonra ayçiçeği, soya fasulyesi ve atık yağlardan biyodizel sentezi için benzer çalışmalar yapılmıştır [140]. PoliHIPE gibi polimerler şekillerini bir uyarı (termal, kimyasal, ışık) altında değiştirirler ve bir şekilde diğerine dönüşebilirler. Bu tür polimerler, genellikle, geçişin etkilediği kimyasal veya fiziksel değişimi sınırlayan çapraz bağlar içerir. Gözenekli polimerler, köpükler ve hidrojeller, termal olarak etkiye uğradıklarında yoğun malzemelerden daha fazla deformasyona uğrayabilirler [141].

PoliHIPE'ler, gözenekli seramiklerin (silis, alümina) ve gözenekli karbonların üretimi için kullanılmaktadır. Karbon iletkenliği; gözenekli karbonlar, süper kapasitörler, piller ve yakıt hücreleri gibi 'yeşil' enerji depolama uygulamaları için ilginç uygulama alanları sunmaktadır. PoliHIPE yapısındaki gözenekli karbonlar, polimetakrilonitril veya polivinilbenzilklorür bazlı poliHIPE'lerin inert atmosferde piroliziyle üretilmiştir [142-143]. Yapılan son araştırmalar, gözenekli karbonların üretilmesi için silika tabanlı poliHIPE'lerin kullanımı gibi yeni yaklaşımları getirmiştir [144-145].

PoliHIPE'ler, gözenekli seramikler ve gözenekli karbonların sentezi için temel malzeme olarak kullanılabilir. Yapılan bir çalışmada, PAN (poliakrilonitril) bazlı poliHIPE'lerin pirolizi yoluyla, gözenekli karbon monolitlerin üretimini açıklanmaktadır. PAN bazlı poliHIPE'lerin porozitesi % 86'nın üzerindedir ve gözenekli yapılar tipik poliHIPE'lerden farklıdır. Sonuç olarak gözenekliliğin % 95

civarında olduğu karbon monolitleri, büyük ölçüde makro gözenekli, mezo gözenekli ve mikro gözeneklidir. Yapılan çalışmalar PAN tabanlı poliHIPE polimerlerin gözenekli karbon monolitlerin hazırlanması için kullanılabileceğini göstermektedir. P. Krajnc ve arkadaşları 2014 yılında gözenekli yüksek iç fazlı emülsiyonlar (HIPE'lar) hazırlamıştır. Çalışmadaki amaç poliHIPE polimerinin radikal başlatıcılar nedeniyle büzülmesinin önüne geçmektir. Uygulanan yöntem ile poliHIPE malzemelerin tipik açık makro gözenekli morfolojisi korunmuş ve tepkimeye girmemiş vinil grupları miktarları belirlenmiştir. Sonuç olarak, parametre değişimlerinden sonra malzemedeki mezo ve mikro gözeneklerin miktarının önemli ölçüde artması, orijinal poliHIPE'lere kıyasla 7.2 kat daha fazla yüzey alanı artışına sebep olmuştur. Kullanılan porojen mekanik özellikleri de olumsuz yönde etkilemiştir [146].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Kullanılan kimyasal maddeler ve firmalar Çizelge 2.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildiği firmalar

No	Kimyasal Maddeler	Firma
1	Kalsiyum klorür dihidrat ($\geq\%99$)	Sigma Aldrich
2	Etil vinil eter (%95)	Sigma Aldrich
3	1. Nesil Grubbs katalizörü (%97)	Sigma Aldrich
4	2. Nesil Grubbs katalizörü	Sigma Aldrich
5	Divinilbenzen (4-ter-butilpirokatekol ile stabilize edilmiş, alümina kolonundan geçirilerek saflaştırılmıştır.)	Sigma Aldrich
6	Potasyum persülfat ($\geq\%99$)	Sigma Aldrich
7	Toluen, HPLC (%99.9)	Sigma Aldrich
8	Hekzan, HPLC ($\geq\%95$)	Sigma Aldrich
9	Hekzadesiltrimetilamonyum bromür ($\geq\%99$)	Sigma Aldrich
10	Sodyum dodesilbensülfonat	Sigma Aldrich
11	Sorbitan monolaurat (SPAN 20)	Sigma Aldrich
12	Diklorometan, HPLC ($\geq\%99$). Diklorometan, fosforpentoksit üzerinden damıtılarak kullanılmıştır.	Sigma Aldrich
13	Klorobenzen (%99.9)	Sigma Aldrich
14	1,2-Diklorobenzen ($\geq\%99$)	Sigma Aldrich
15	Norbornen (%99)	Sigma Aldrich
16	2,5-Norbornadien (%99)	Sigma Aldrich
17	1,9-Dekadien (%97)	Sigma Aldrich
18	Allil bromür (%99)	Sigma Aldrich
19	p-Toluensülfonamid (%98)	Merck
20	Etil alkol ($\geq\%99.8$)	Sigma Aldrich
21	Asetonitril ($\geq\%99.9$)	Sigma Aldrich
22	Dietil malonat (%99)	Sigma Aldrich
23	1-Okten (%98)	Sigma Aldrich
24	1-Hepten (%97)	Sigma Aldrich
25	1-Nonen (%96)	Sigma Aldrich
26	7-Tetradesen (%90)	Fluka
27	1-Pentadesen (%98)	Sigma Aldrich
28	4-Okten ($\geq\%90$)	Sigma Aldrich
29	Dietileter ($\geq\%99.5$)	Sigma Aldrich
30	Sodyum sülfat ($\geq\%99$)	Sigma Aldrich

2.2. Analizler

2.2.1. Elementel Analiz

Sentezlenen polimer örneklerinin elementel analizi, Elementar Vario Micro Cube marka cihaz ile yapılmıştır.

2.2.2. FTIR Analizi

Sentezlenen polimer örneklerinin ve katalizörlerin FTIR analizleri, Bruker marka Vertex 70v model cihaz ile 400-4000 cm^{-1} spektrum aralığında yapılmıştır.

2.2.3. SEM Analizleri (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Sentezlenen polimer örneklerinin ve katalizörlerin SEM analizleri, Quanta 400F Field Emission (Alan Emüsyon) 1.2 nm çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.4. BET (Yüzey Analizi)

Polimerlerin BET yüzey alanları, Quantachrome Corporation Autosorb-6 marka cihaz ile tayin edilmiştir.

2.2.5. ICP-OES Analizleri

Destekli katalizörlerdeki rutenyum miktarları, Perkin Elmer Optima 4300DV model ICP-OES Spektrometresi ile tayin edilmiştir.

2.2.6. NMR Analizleri

- **¹³C CPMAS Katı NMR Analizi**

Sentezlenen polimerlerin ve katalizörlerin ¹³C CPMAS katı NMR analizi Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB cihaz ile tayin edilmiştir.

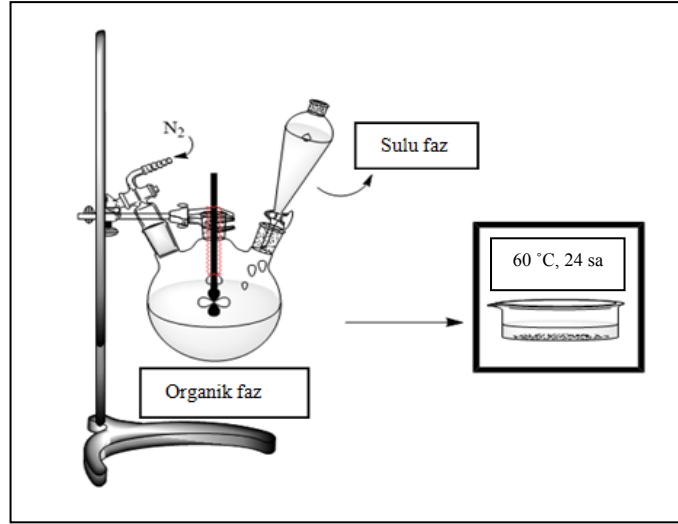
- **Sıvı NMR Analizi**

Sentezlenen örneklerin ¹H-NMR (Proton) spektrumu Bruker Ultrashield Superconducting 400 MHz cihaz ile alınmıştır.

2.3. YÖNTEMLER

2.3.1. PoliHIPE Sentezi

PoliHIPE sentezlenirken iç faz olarak K₂S₂O₈, CaCl₂.2H₂O ve deiyonize su; sürekli organik faz olarak divinilbenzen, yüzey aktif madde (SPAN 20, DDBSS ve CTAB) karışımı ve porojen (toluen, 1,2-diklorobenzen, klorobenzen) kullanıldı. Azot ortamında gerçekleştirilen çalışmada sulu faz organik faz üzerine damla damla 1sa süresince eklendi, 300 rpm hızında karıştırıldı. Hazırlanan HIPE (High Internal Phase Emulsion) cam kaba alınıp etüvde 60 °C'de 24 sa bekletildi. PoliHIPE polimeri içerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılması ve gözeneklerin temizlenmesi amacıyla şerit halinde kesilerek selüloz kartuşa konuldu ve Soxhlet ekstraktör ve kondansör yardımıyla kurulan sistem içerisinde yerleştirildi. Önce deiyonize su ile daha sonra 2-propanol ile 24 sa boyunca yıkandı (Şekil 2.1). Yıkama işlemi bittikten sonra vakum etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Bütün poliHIPE sentezleri bu deney koşulları altında yapıldı [147].



Şekil 2.1. PoliHIPE sentezi.

PoliHIPE polimeri sentezlerinde sürekli organik faz 5.25 ml DVB, 5.25 ml porojen, değişen miktarlarda yüzey aktif madde karışımlarından (CTAB, DDBSS, SPAN 20) oluşmaktadır. Tüm sentezlerde sulu faz olarak 0.999 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.198 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve 88.8 ml destile su kullanılmıştır. Yüzey aktif madde ve porojen değişimi ile hazırlanan polimerlere ait sentez parametreleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Polimerlerin birbirinden farkının belirtilmesi amacı ile kodlama sistemi kullanılmıştır. X çapraz bağ yoğunluğu, PV gözenek hacmi yüzdesini (% olarak sulu faz içeriği) göstermektedir. T (toluen), C₂B (1,2-diklorobenzen), CB (klorobenzen) porojenlerini, S (SPAN 20), A (heksadesiltrimetilamonyum bromür), D (sodyum dodesilbenzensülfonat) yüzey aktif maddelerini göstermektedir. Ağırlıkça toplam divinilbenzen ve porojen miktarına göre, yüzey aktif maddelerin ağırlıkça yüzdeleri S, A ve D’nin yanındaki rakamlar ile verilmiştir. Porojenlerin önündeki ‘1’ rakamı monomer ve porojenin miktarlarının hacimce eşit olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.2. PoliHIPE örnekleri hazırlanırken kullanılan sentez şartları

Polimer	DDBSS (m, g)	CTAB (m, g)	SPAN 20 (V, ml)	Porojen
X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4	0.037	0.028	0.570	T
X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4	0.037	0.085	0.521	T
X80PV90(1T)S5.7A0.3D1.0	0.093	0.028	0.521	T
X80PV90(1C ₂ B)S6.3A0.3D0.4	0.037	0.028	0.570	C ₂ B
X80PV90(1CB)S6.3A0.3D0.4	0.037	0.028	0.570	CB
X80PV90(1C ₂ B)S5.7A0.9D0.4	0.037	0.085	0.521	C ₂ B
X80PV90(1T)S3.6A3.0D0.4	0.037	0.283	0.329	T
X80PV90(1C ₂ B)S3.6A3.0D0.4	0.037	0.283	0.329	C ₂ B

2.3.2. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizör Sentezi ve Katalitik Uygulamaları

1. nesil Grubbs katalizörü Ru-I, 2. nesil Grubbs katalizörü Ru-II olarak isimlendirildi.

2.3.2.1. Katalizör Sentezleri

En yüksek yüzey alanına sahip olan X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4, X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4, X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimerleri destek malzemesi olarak seçilmiştir. Öğütülmüş 50 mg poliHIPE polimeri kuru Schlenk tüpüne alındı. 3 ml DCM içinde çözülen 15 mg 2. nesil Grubbs katalizörü [RuCl₂(PCy₃)(H₂IMes)(=CHPh)] Schlenk tüpüne ilave edilerek 2 sa karıştırıldı. DCM vakum altında uzaklaştırıldı. Destekli katalizörün koyu pembe rengi berraklaşınca kadar DCM ile yıkandı, kurutuldu ve azot atmosferi altında saklandı. X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4, X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4, ve X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimerleri ile hazırlanan katalizörler sırasıyla 1, 2, 3 olarak kodlandı (Verim: 1: 0.037 g, 2: 0.041 g, 3: 0.0033 g). Katalizördeki rutenyum

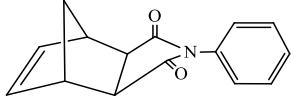
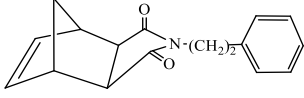
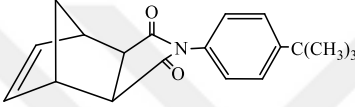
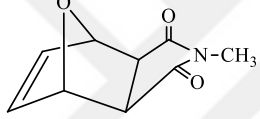
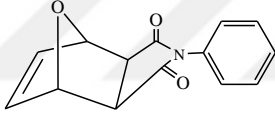
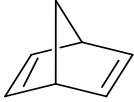
miktarları ICP-OES analizi ile belirlendi. Her üç destekli katalizörün de ROMP reaksiyonlarında aktif olduğu gözlemlendi. En yüksek rutenyum içeriğine sahip olan X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 koduna sahip poliHIPE destekli Ru-II katalizörü seçilerek katalitik reaksiyonlarda kullanıldı (% Ru: 0.52±0.01). Katı desteğe yüklenen Ru miktarları mmol Ru/g cinsinden hesaplandı.

2.3.2.2. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Yüksek yüzey alanı ve rutenyum miktarına sahip X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE polimeri ile elde edilen destekli katalizörün aktivitesi norbornen ve norbornen türevlerinin ROMP'ünü başlatmak için kullanıldı. Tipik bir deneyde, desteklenen katalizör (0.004 g, 0.0002 mmol Ru), azot atmosferi altında bir manyetik karıştırıcı ile DCM'de (0.5 ml) süspansiyon edildi. 2 ml DCM içinde çözülün 0.032 g (0.34 mmol)* norbornen, katalizör karışımına eklendi ve 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra, reaksiyon etil vinil eter ile sonlandırıldı. Polimer hekzan içinde çöktürüldü ve süzüldü. Polimer, kalan monomerlerin ve çözücüde üretilen muhtemel ikincil ROM-polimerinin ayrılması için ayrıca saflaştırıldı ve oda sıcaklığında gece boyu vakum altında kurutuldu. Polimerizasyon deneyleri, sabit katalizör ve farklı monomer/katalizör oranları kullanılarak tekrarlandı. Monomer konsantrasyonunun etkisini araştırmak için, monomer/katalizör oranları 8:1*, 16:1, 32:1, 64:1, 128:1 ve 256:1 olarak değiştirildi. En yüksek polimerizasyon verimi, monomer/katalizör oranı 32:1 olarak kullanıldığında elde edildi ve bu oran, bir dizi norbornen türevinin ROMP reaksiyonlarında kullanıldı.

Monomerler literatürdeki yöntemlere göre sentezlendi [148]. Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan monomerler ve miktarları Çizelge 2.3'de listelenmiştir. Deneysel aşamalara ait şematik gösterim Şekil 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. ROMP reaksiyonlarında kullanılan norbornen türevleri

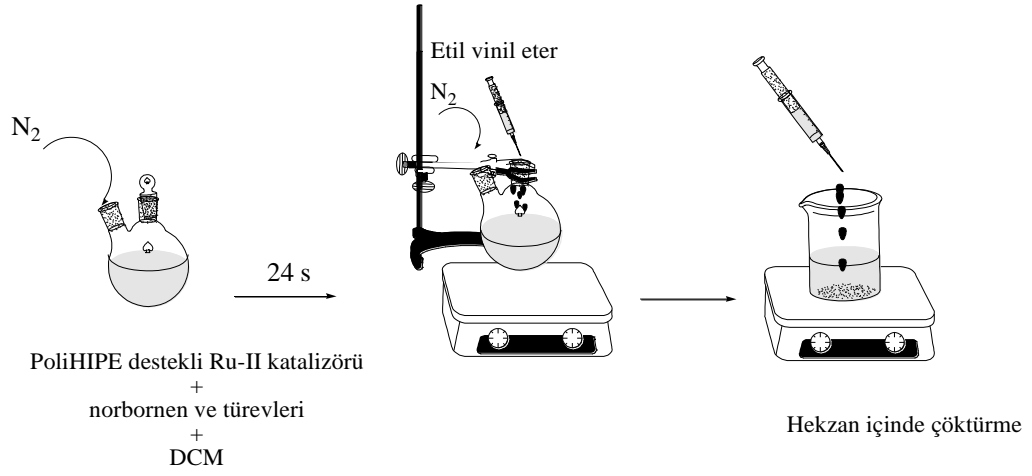
Monomer	Monomer ismi	Monomer miktarları m, g (n, mmol)	Polimer
	Ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhNDI)	0.321 (1.34)	1
	Ekzo-N-feniletıl-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhC ₂ NDI)	0.358 (1.34)	2
	Ekzo-N-t-bütılfenıl-norbornen-5,6-dikarboksimid (BuPhNDI)	0.395 (1.34)	3
	Ekzo-N-metil-7-oksano-rbornen-5,6-dikarboksimid (MeONDI)	0.240 (1.34)	4
	Ekzo-N-fenıl-7-oksano-rbornen-5,6-dikarboksimid (PhONDI)	0.324 (1.34)	5
	2,5-Norbornadien (NBD)	0.122 (1.34)	6

Monomerin katılma yüzdesi, yükleme ve teorik yükleme miktarları aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Monomerin katılma yüzdesi (\%)} = \frac{m(\text{ürün}) - m(\text{katalizör})}{m(\text{kullanılan monomer})} \times 100$$

$$\text{Yükleme} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{n(\text{yapıya katılan monomer})}{m(\text{ürün})}$$

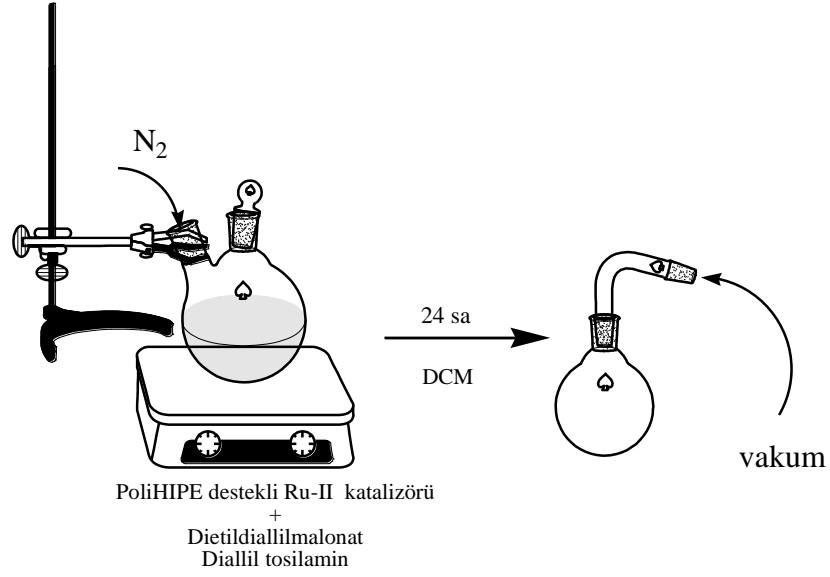
$$\text{Teorik yükleme} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{n(\text{kullanılan monomer})}{m(\text{kullanılan monomer}) + m(\text{katalizör})}$$



Şekil 2.2. Norbornen türevlerinin halka açılma metatez polimerizasyonuna ait deneysel aşamalar.

2.3.2.3. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu

X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 kodlu poliHIPE örneği ile elde edilen Ru-II destekli katalizörden belirli bir miktar alınarak, dietil diallilmalonat ve diallil tosilamin adsorbentlerinin halka kapanma metatezi gerçekleştirilmiştir. Azot atmosferi altında Schlenk tüpünde balona 1 ml DCM içinde süspanse edilen 0.01 g destekli katalizör üzerine, 0.32 g dietil diallilmalonat ilave edildi. Reaksiyon sonunda DCM vakum altında uzaklaştırıldı (Şekil 2.3). Reaksiyon karışımları NMR analizleri ile incelendi. Aynı işlemler diallil tosilamin için tekrarlandı.



Şekil 2.3. Halka kapanma metatez reaksiyonuna ait deneysel aşamalar.

2.3.2.3.1. Olefin Sentezleri

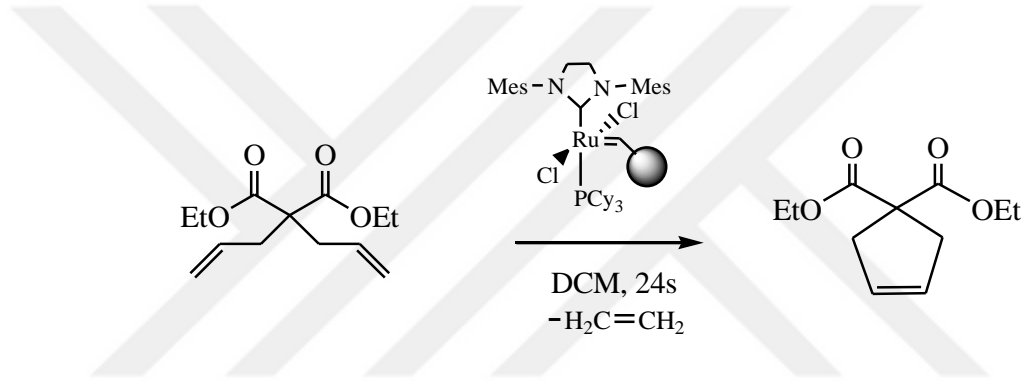
Dietil diallilmalonat sentezi için, dietilallilmalonat literatürdeki yöntemlerle [149] sentezlendikten sonra, azot atmosferi ve oda sıcaklığında iki boyunlu balonda allil bromür (23.19 mmol) ve etil alkol (7 ml) içerisinde çözüldü. Üzerine bir başka beherde hazırlanan 4.614 g dietilallilmalonat, sodyum (23.19 mmol) ve etil alkol (11.5 ml) karışımı damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 24 sa boyunca karıştırıldı, üzerine su (11.63 ml) ilave edildi. Çözeltideki etil alkol vakum evaporatör ile uzaklaştırıldı ve dietileter ile 3 kez ekstrakte edildi. Na_2SO_4 eklenerek kurutuldu ve süzüldü. Dietileter vakum evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen dietil diallilmalonat ^1H NMR ile karakterize edildi (verim: % 90).

Diallil tosilamin literatürdeki yöntemlere göre sentezlendi [150]. Azot atmosferi altında ve oda sıcaklığında iki boyunlu balonda p-toluen sülfonamid (36.4 mmol), asetonytril (200 ml) içinde çözüldü. Üzerine bir başka beherde hazırlanan potasyum karbonat (K_2CO_3 , (171 mmol)) ve allil bromür (137 mmol) karışımı damla damla eklendi. Oluşan ürün 60 °C'de 12 sa boyunca karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra gooch krozesi ile süzüldü. Çözeltideki asetonytril vakum

evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen diallil tosilamin ^1H NMR ile karakterize edildi (verim: % 92).

2.3.2.3.2. Dietil diallilmalonatın halka kapanma metatez reaksiyonu

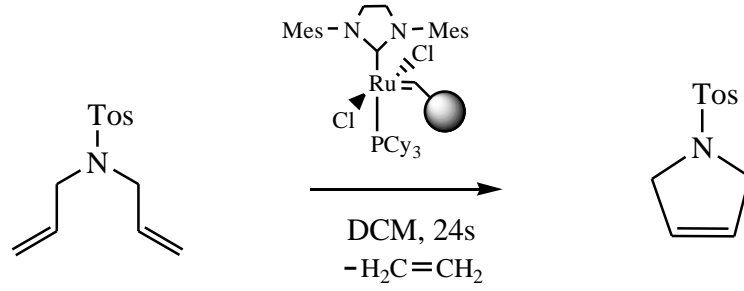
Dietil diallilmalonat bileşiğinin sentezi gerçekleştirildikten sonra, poliHIPE destekli Ru-II katalizörünün halka kapanma metatez reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelendi. Bu reaksiyonlarda sıcaklık sabit tutuldu, çözücü, olefin/katalizör oranı değiştirilerek reaksiyon sürelerinin etkisi incelendi. Reaksiyon karışımlarındaki halka kapanma ürünü miktarları ^1H NMR spektrum verilerinden hesaplandı (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Dietil diallilmalonatın halka kapanma metatez reaksiyonu.

2.3.2.3.3. Diallil tosilaminin halka kapanma metatez reaksiyonu

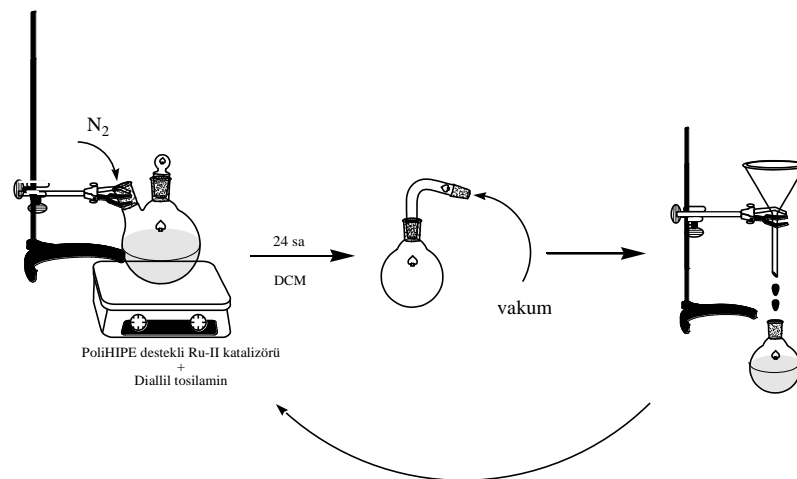
Diallil tosilamin sentezi gerçekleştirildikten sonra, poliHIPE destekli Ru-II katalizörünün (0.01 g) halka kapanma metatez reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelendi. Bu reaksiyonlarda sıcaklık ve reaksiyon süresi sabit tutuldu, çözücü ve olefin/katalizör oranı değişiminin etkisi incelendi. Reaksiyon karışımlarındaki halka kapanma ürünü miktarları ^1H NMR spektrum verilerinden hesaplandı (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Diallil tosilaminin halka kapanma metatez reaksiyonu.

2.3.2.3.4. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

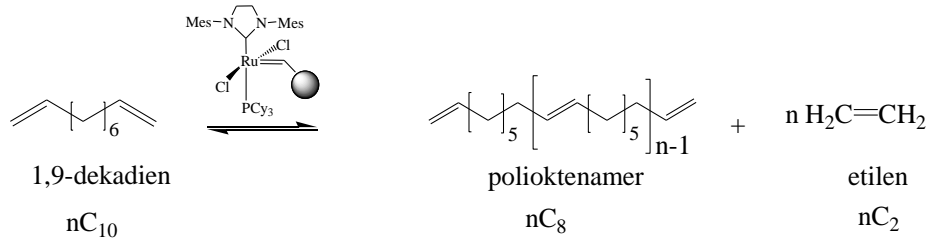
PoliHIPE destekli Ru-II katalizörü ile diallil tosilaminin halka kapanma metatez reaksiyonu genel prosedüre göre gerçekleştirildi. Azot atmosferi altında iki 1 ml DCM’de süspanse edilen 0.01 g destekli katalizör üzerine 0.32 g diallil tosilamin eklendi ve 24 sa karıştırıldı. 24 sa sonunda çözücü uçurulup uzaklaştırıldı (Şekil 2.6.). Reaksiyon karışımı süzülerek, katı destekli katalizör geri kazanıldı. Geri kazanılan katalizörün aynı reaksiyonda kullanılabilirliği 4 kez daha denendi. Her döngü sonunda ^1H NMR spektrumu alınarak ürün miktarı hesaplandı.



Şekil 2.6. PoliHIPE destekli Ru-II katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması.

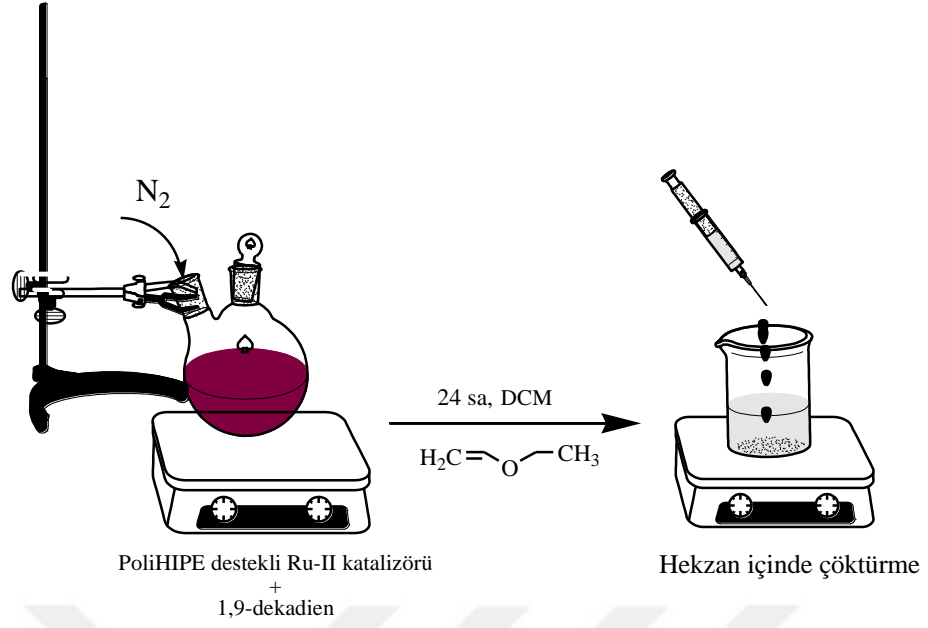
2.3.2.4. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu

1,9-dekadienin asiklik dien metatez polimerizasyonuna ait reaksiyon Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. PoliHIPE destekli Ru-II katalizörü ile 1,9-dekadienin ADMET polimerizasyonu.

X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 kodlu poliHIPE örneği ile elde edilen Ru-II destekli katalizörden belirli bir miktar alınarak, 1,9-dekadienin asiklik dien metatez polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Azot atmosferi altında iki boyunlu balona 1 ml DCM de süspansiyon edilen 0.01 g destekli katalizör ve diklorometanda (DCM) çözünen 1,9-dekadien ilave edildi. Reaksiyon 24 sa sonunda etil vinil eter eklenerek sonlandırıldı. Karışım 20 ml hekzan içerisine damla damla eklenerek polimerler çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen polimer karışımı DCM’de çözüldü ve süzüldü. Süzüntü alınarak hekzanda tekrar çöktürüldü. Böylece ortamdaki poliHIPE polioktenamerden ayrıldı. Polimerler vakum etüvde 24 sa boyunca kurutuldu (Şekil 2.8). Sabit katalizör ve artan monomer miktarları ile aktifliğin incelenmesi için farklı monomer/katalizör oranları kullanılarak polimerizasyonlar tekrarlandı.



Şekil 2.8. Polioktenamer sentezine ait deneysel aşamalar.

2.3.2.5. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Self ve Çapraz Metatez Reaksiyonu

PoliHIPE destekli Ru-II katalizörden belirli bir miktar alınarak, self ve çapraz metatez reaksiyonları 1-hepten, 1-okten, 1-nonen, 1-pentadesen, 7-tetradesen, 4-okten olefinleri ile gerçekleştirilmiştir. Azot atmosferi altında 1 ml DCM’de süspanse edilen 0.01 g destekli katalizöre, 1 ml DCM’de çözünen olefin ilave edildi. 24 sa sonunda çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. 1-hepten ve 1-oktenin self metatez reaksiyonları farklı olefin/katalizör oranlarında tekrarlandı. Reaksiyon karışımları $^1\text{H-NMR}$ analizleri ile incelendi.

2.3.3. PoliHIPE Destekli Ru-I Katalizörü Sentezi ve Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

PoliHIPE örneklerinden en yüksek yüzey alanına sahip olan X80PV90 (1T)S5.7A0.9D0.4, X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4, X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4

polimerleri destek malzemesi olarak seçilmiştir. Bu polimerlerden 0.05 g alındı, ayrı ayrı toz haline getirildikten sonra her biri Schlenk tüpüne konularak 3 ml DCM içerisinde çözüldü. 0.5 ml DCM içerisindeki 0.015 g Ru-I katalizörü azot atmosferi altında karışıma ilave edilerek 2 sa boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 2 sa boyunca karıştırılan destekli katalizörler süzgeç kâğıdında süzülür, koyu rengi berraklaşmaya kadar DCM ile yıkandı. Daha sonra, hazırlanan destekli katalizörler vakum altında kurutuldu. Sabit tartıma gelen katalizörlerin ICP-OES analizi ile üç farklı destekli katalizör içindeki rutenyum miktarları belirlendi. Her üç destekli katalizörün de ROMP reaksiyonlarında aktif olduğu gözlemlendi. En yüksek rutenyum içeriğine sahip olan X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 koduna sahip poliHIPE üzerine destekli Ru-I katalizörü polimerizasyon reaksiyonlarında kullanıldı. (% Ru: 1.36±0.04).

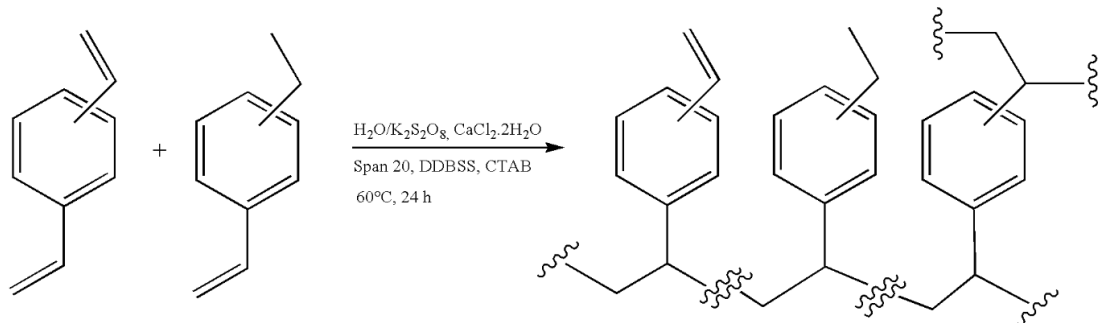
Yüksek yüzey alanı ve rutenyum miktarına sahip X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE örneği ile elde edilen Ru-I destekli katalizörden belli bir miktar alınarak, norbornen monomerinin halka açılma metatez polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Desteklenen katalizör (0.004 g, 0.0005 mmol Ru), azot atmosferi altında bir manyetik karıştırıcı ile DCM'de (0.5 ml) süspansiyon edilmiştir. 2 ml DCM içinde çözülen 0.032 g (0.34 mmol)* norbornen, katalizör karışımına eklendi ve 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra, reaksiyon etil vinil eter ile sonlandırıldı. 20 ml hekzan içerisinde damla damla eklenerek çöktürüldü ve süzülür. Gece boyu vakum altında kurutuldu. Deney koşulları sabit kalmak şartıyla monomer konsantrasyonunun etkisini araştırmak için monomer/katalizör oranları (8:1*, 16:1, 32:1, 64:1, 128:1 ve 256:1) değiştirildi. Norbornen ile gerçekleştirilen ROMP reaksiyonlarında en yüksek katılma monomer/katalizör oranı 32:1 (% 91.92) olduğunda elde edildi. Bu oran, bir dizi norbornen türevinin ROMP reaksiyonlarında kullanıldı (Çizelge 2.3).

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 2. nesil Grubbs katalizörü olarak bilinen $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})(=\text{CHPh})$ kompleksi ilk kez poli(DVB-st) destek malzemesine tutturularak poliHIPE destekli rutenyum katalizörleri sentezlenmiştir. Bu amaç ile öncelikle yüksek yüzey alanına sahip poliHIPE sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra rutenyum katalizörünün destek malzemesine alkiliden değişim reaksiyonu ile tutturulması sağlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin ROMP, RCM, ADMET, SM ve CM gibi olefin metatez reaksiyonlarındaki katalitik etkinliği araştırılmıştır.

3.1. PoliHIPE Sentezleri

PoliHIPE'ler yüksek iç faz emülsiyonun polimerizasyonu ile elde edildi. Kararlı poliHIPE'ler farklı miktarda katyonik yüzey aktif madde (CTAB), anyonik yüzey aktif madde (DDBSS), iyonik olmayan yüzey aktif madde (SPAN 20) karışımı, porojen olarak toluen veya 1,2-diklorobenzen ve monomer olarak ticari olarak temin edilen DVB (% 20 etilstiren) kullanılarak hazırlandı. PoliHIPE'ler, w/o yüksek iç faz emülsiyonun sürekli fazının polimerizasyonu ile hazırlandı. Sentezlenen polimerlerin yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi hazırlanan poliHIPE'de reaksiyona girmemiş vinil grupları bulunmaktadır.



Şekil 3.1. PoliHIPE polimerinin hazırlanması.

Farklı reaksiyon koşullarında hazırlanan poliHIPE'lere ait morfolojik parametreler Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Farklı reaksiyon koşullarında hazırlanan poliHIPE'lere ait morfolojik parametreler

Polimer	Spesifik yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	Birikimli gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	Mikro gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	Mikro gözenek alanı (cm ² g ⁻¹)	Verim (%)
1	356	0.4287	0.1770	49.69	75
2	470	0.6726	0.2328	65.36	72
3	73	0.1636	0.0359	10.10	75
4	469	0.4844	0.2315	64.97	80
5	113	0.2761	0.0559	15.71	88
6	575	0.6092	0.2911	81.70	93
7	68	0.1209	0.0304	08.54	91
8	506	0.6829	0.2504	70.29	58

1) X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4; 2) X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4; 3) X80PV90(1T)S5.7A0.3D1.0; 4) X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4; 5) X80PV90(1CB)S6.3A0.3D0.4; 6) X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4; 7) X80PV90(1T)S3.6A3.0D0.4; 8)X80PV90(1C₂B)S3.6A3.0D0.4.

Şekil 3.2'de sentezlenen bu polimerlerden en yüksek yüzey alanına sahip olan X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimerinin fotoğrafı görülmektedir. Polimerler beyazdır.



Şekil 3.2. X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE polimerinin fotoğrafı.

a) X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4

X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4 polimerine ait BET yüzey analizi karakterizasyonu sonucunda spesifik yüzey alanı $356 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu seri % 0.3 CTAB, % 0.4 DDBSS, % 6.3 SPAN 20 oranları ve porojen olarak toluen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu seri standart poliHIPE sentezi olarak kaydedilerek, değişimlere bu oranlar üzerinden devam edilmiştir.

b) X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4

% 0.9 CTAB, % 0.4 DDBSS, % 5.7 SPAN 20 oranları ve toluen kullanılarak sentezlenen X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE polimerinin yüzey alanı $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. SPAN 20 miktarının X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4 serisindeki orana göre daha az, CTAB oranının ise daha fazla kullanılması yüzey alanında gözle görülür bir artışa sebep olmuştur.

c) X80PV90(1T)S5.7A0.3D1.0

Mikro gözenek alanının $10.10 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak ölçülmesiyle yüzey alanında doğru orantılı bir şekilde azalma meydana gelen X80PV90(1T)S5.7A0.3D1.0 poliHIPE polimerinin hazırlanmasında % 0.3 CTAB, % 1.0 DDBSS, % 5.7 SPAN 20 kullanılmıştır. Spesifik yüzey alanı $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ölçülen ve porojen olarak toluen

kullanılan X80PV90(1T)S5.7A0.3D1.0 polimerinde, X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4 polimerine göre SPAN 20 oranının sabit kalıp CTAB oranının azaltılıp, DDBSS oranının artırılması, yüzey alanında önemli ölçüde azalma meydana getirmiştir.

d) X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4

% 80 verimle sentezi gerçekleştirilen X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4 poliHIPE polimeri 469 m² g⁻¹ yüzey alanına sahiptir. Bu seride kullanılan oranlar % 0.3 CTAB, % 0.4 DDBSS, % 6.3 SPAN 20 olarak belirlenmiş, X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4 serisinden farklı olarak toluen yerine, aynı oranda 1,2-diklorobenzen (C₂B) kullanılmıştır. Bu değişim poliHIPE polimerinin spesifik yüzey alanında büyük bir artışa neden olmuş, buna bağlı olarak mikro gözenek alanı da doğru orantılı bir şekilde artış göstermiştir.

e) X80PV90(1CB)S6.3A0.3D0.4

Bu polimere ait spesifik yüzey alanı 113 m² g⁻¹ olarak ölçülmüş ve kullanılan oranlar % 0.3 CTAB, % 0.4 DDBSS, % 6.3 SPAN 20 olarak sabit bırakılmış, fakat porojen olarak klorobenzen kullanılmıştır. Porojen olarak klorobenzen (CB) kullanıldığında, 1,2-diklorobenzen ve toluene göre daha düşük yüzey alanına sahip polimerler elde edilmiştir.

f) X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4

X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimeri % 0.4 CTAB, % 0.9 DDBSS, % 5.7 SPAN 20 ve porojen olarak 1,2-diklorobenzen kullanılarak hazırlanmıştır. X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4 polimeri ile aynı oranlara sahip olmasına rağmen kullanılan porojen farklılığından dolayı X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimeri daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Aynı yüzey aktif madde oranlarına sahip X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4 ve X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimeri üzerinden porojen farklılığının yüzey alanı üzerindeki etkisi incelenmiştir. 575 m² g⁻¹ yüzey alanına sahip X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 serisi, sentezlenen tüm seriler arasında en yüksek yüzey alanına sahip poliHIPE serisidir. Bu nedenle katalizör sentezlerinde

destek malzemesi olarak X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE polimeri de seçilmiştir.

g) X80PV90(1C₂B)S3.6A3.0D0.4

Bu seride DDBSS oranının sabit kalması, CTAB ile SPAN 20 oranlarının değişimi göz önüne alındığında yüzey alanında belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Porojen olarak toluen kullanılan bu seride, oranlar % 3.0 CTAB, % 0.4 DDBSS, % 3.6 SPAN 20 şeklinde belirlenmiştir. Birinci ve ikinci seride CTAB miktarının % 0.3'den % 0.9'a artması yüzey alanında önemli artışa neden olmuştu. Bu nedenle CTAB miktarı daha da arttırıldı ancak ikinci seri ile karşılaştırıldığında CTAB oranının % 0.9'dan % 3.0'a artması ile yüzey alanında önemli ölçüde azalma meydana gelmiştir. Mikro gözenek hacmi $8.54 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ve spesifik yüzey alanı $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

h) X80PV90(1C₂B)S3.6A3.0D0.4

Düşük verimle sentezlenmesine rağmen (% 58) yüksek yüzey alanına sahip olan X80PV90(1C₂B)S3.6A3.0D0.4 poliHIPE polimerinde % 3.0 CTAB, % 0.4 DDBSS, % 3.6 SPAN 20 oranları ve porojen olarak 1,2-diklorobenzen kullanılmıştır. CTAB artışının yüzey alanına etkisinin belirlenmesi amacı ile 6. serideki CTAB oranı % 0.9'dan % 3.0 değerine arttırılmıştır. 7. serideki aynı eğilim bu seride de gözlenmiştir. BET yüzey alanı karakterizasyonu ile spesifik yüzey alanı $506 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulunan bu seride, mikro gözenek yüzey alanı $70.29 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir.

Sentezlenen tüm seriler göz önüne alındığında X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4, X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4 ve X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 serilerinde spesifik yüzey alanı sırasıyla $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $469 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. PoliHIPE'ler, $0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'ye kadar geniş bir gözenek hacmine ve yüksek yüzey alanına ($575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahiptir. Yağ fazında porojenik bir çözücü olarak toluen yerine 1,2-diklorobenzen varlığının hücre büyüklüğünü ve yüzey alanını önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur. Katyonik yüzey aktif madde miktarının % 0,3'ten % 0,9'a çıkarılması, yüzey alanında bir artışa yol açmıştır. X80PV90 (1C₂B) S5.7A0.9D0.4 polimer örneği en yüksek yüzey alanına sahiptir.

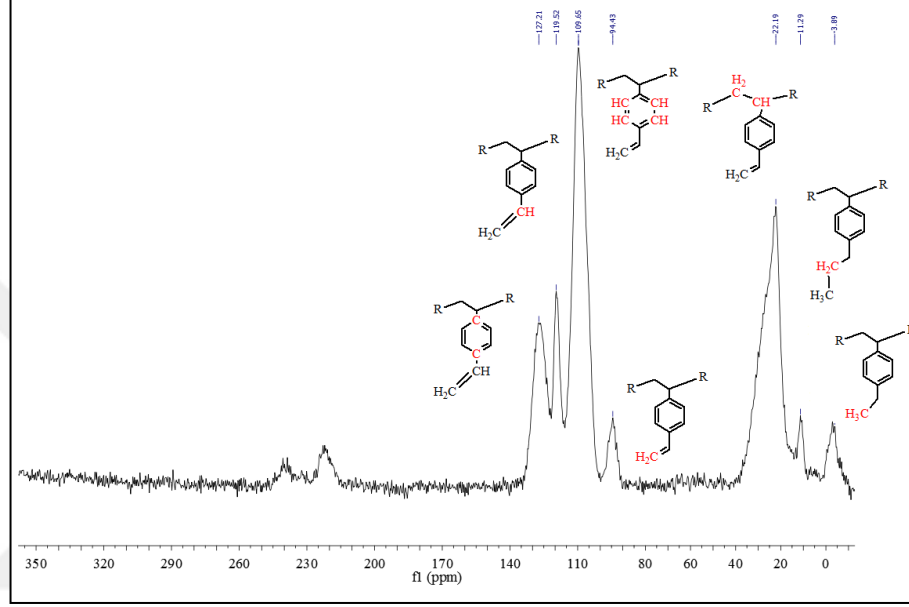
Sentezlenen sekiz poliHIPE serisine ait elementel analiz sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir. PoliHIPE polimerlerinde elementel analiz sonuçlarının deneysel ve teorik değerlerinde önemli farklar bulunmasından dolayı pratikte kullanımı yoktur. Genellikle, hem karbon hem de hidrojen için hesaplanan değerler ile bulunan değerler arasındaki tutarsızlıklar nedeniyle, poliHIPE numunelerin element analizi, literatürde bildirilmemiştir. PoliHIPE üzerinde çalışan araştırmacılar, atık yüzey aktif maddelerin varlığı nedeniyle, hem karbon hem de hidrojen için bulunan değerlerin hesaplanandan daha düşük olduğunu düşünmektedirler. PoliHIPE numunelerinin içerisinde % 3-5 oranında atık yüzey aktif maddenin her zaman bulunduğu kabul edilmektedir. Bunun yanında, poliHIPE numunelerinin, hazırlanması sırasında kullanılan atık kalsiyum klorür dihidrat içerdiği de bilinmektedir. PoliHIPE numunelerimizin elementel analizindeki tutarsızlığa yüzey aktif madde ve kalsiyum klorür dihidrat kalıntısının neden olduğu düşünülmektedir [147].

Çizelge 3.2. PoliHIPE örneklerine ait elementel analiz sonuçları

PoliHIPE	C (%)	H (%)
X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4	84.43	7.34
X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4	86.21	7.74
X80PV90(1T)S5.7A0.3D1.0	81.76	7.79
X80PV90(1C ₂ B)S6.3A0.3D0.4	88.54	7.86
X80PV90(1CB)S6.3A0.3D0.4	73.98	7.38
X80PV90(1C ₂ B)S5.7A0.9D0.4	87.45	7.41
X80PV90(1T)S3.6A3.0D0.4	79.06	7.69
X80PV90(1C ₂ B)S3.6A3.0D0.4	88.39	7.88

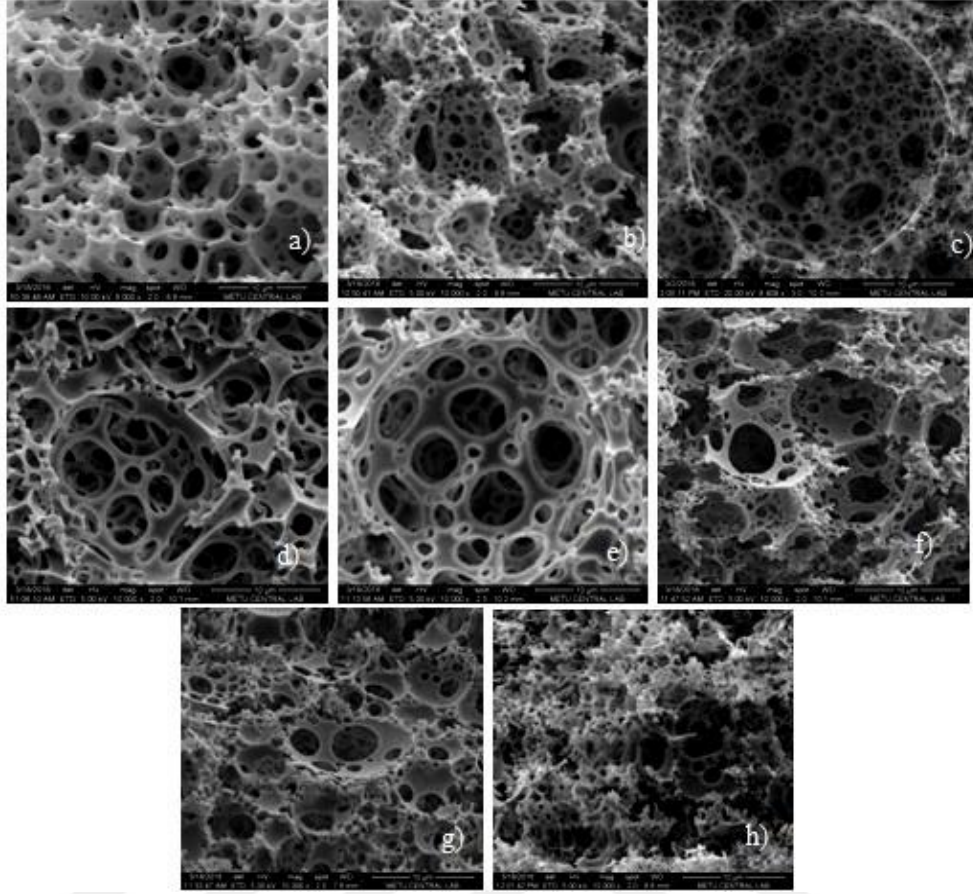
% C (hesaplanan): % 91.98; % H (hesaplanan): % 8.02.

Reaksiyona girmemiş vinil gruplarının varlığı Şekil 3.1’de verilen poliHIPE’nin ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumu ile desteklenmiştir. Poli(DVB-St)’nin tüm karakteristik pikleri Şekil 3.3’de gösterilmiştir. 119.5 ppm ve 94.4 ppm’deki pikler reaksiyona girmemiş vinil gruplarının ($=\text{CH}-$) ve ($=\text{CH}_2$) karbon atomlarına aittir. ^{13}C CPMAS katı NMR sonuçları literatürdeki verilerle uyumludur [151,152].



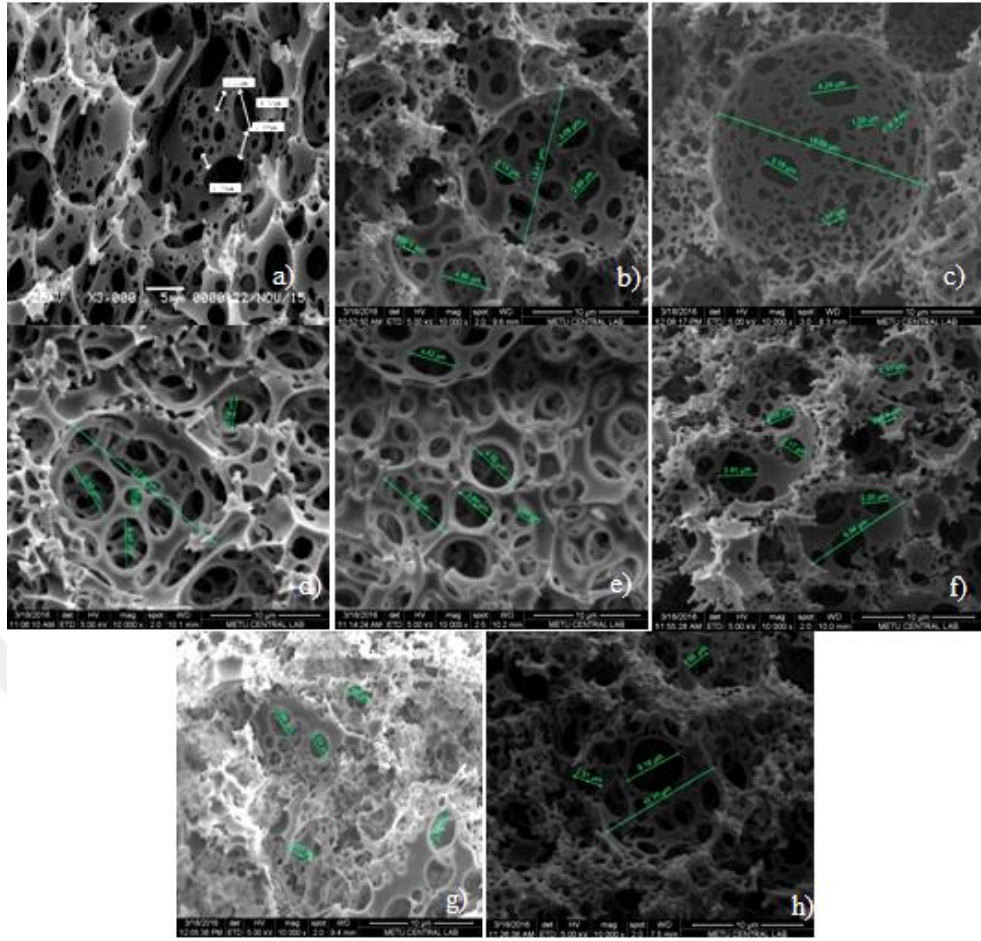
Şekil 3.3. X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE polimerinin ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumu.

Sentezlenen poliHIPE’lerin yüzey morfolojisi SEM ile araştırıldı (Şekil 3.4). SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi sentezlenen poliHIPE’ler tipik açık gözenekli poliHIPE yapısına sahiptir. Ortalama boşluk ($\langle D \rangle$), pencere çapı ($\langle d \rangle$) ve ara bağlantı derecesi ($\langle d \rangle / \langle D \rangle$), poliHIPE’lerin yapısı hakkında kullanışlı bilgiler sağlar. Elde edilen tüm poliHIPE serilerinin ortalama boşluk çapı, pencere çapı ve ara bağlantı derecesi ($\langle d \rangle / \langle D \rangle$) değerleri, poliHIPE’lerin SEM fotoğraflarından ölçülerek hesaplanmıştır (Şekil 3.5) ve Çizelge 3.2’de listelenmiştir.



Şekil 3.4. PoliHIPE örneklerine ait SEM fotoğrafları.

- a) X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4; b) X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4,
c) X80PV90(1T)S5.7A0.3D1.0; d) X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4,
e) X80PV90(1CB)S6.3A0.3D0.4; f) X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4,
g) X80PV90(1T)S3.6A3.0D0.4; h) X80PV90(1C₂B)S3.6A3.0D0.4.
Ölçüm skalası: 10 µm.



Şekil 3.5. PoliHIPE örneklerine ait ölçüm yapılan SEM fotoğrafları.

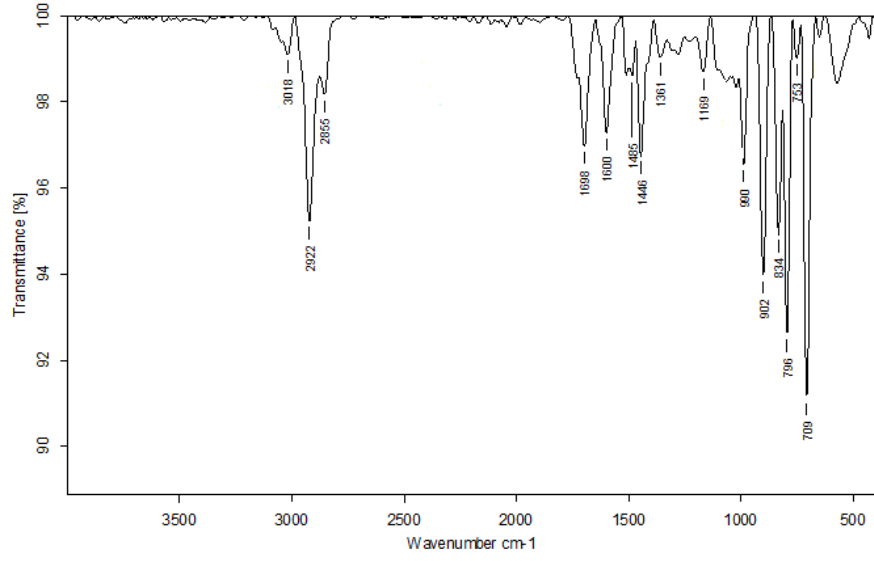
- a) X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4; b) X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4,
c) X80PV90(1T)S5.7A0.3D1.0; d) X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4,
e) X80PV90(1CB)S6.3A0.3D0.4; f) X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4,
g) X80PV90(1T)S3.6A3.0D0.4; h) X80PV90(1C₂B)S3.6A3.0D0.4.
Ölçüm skalası: 10 µm.

Çizelge 3.3. PoliHIPE serilerine ait pencere/boşluk oranları

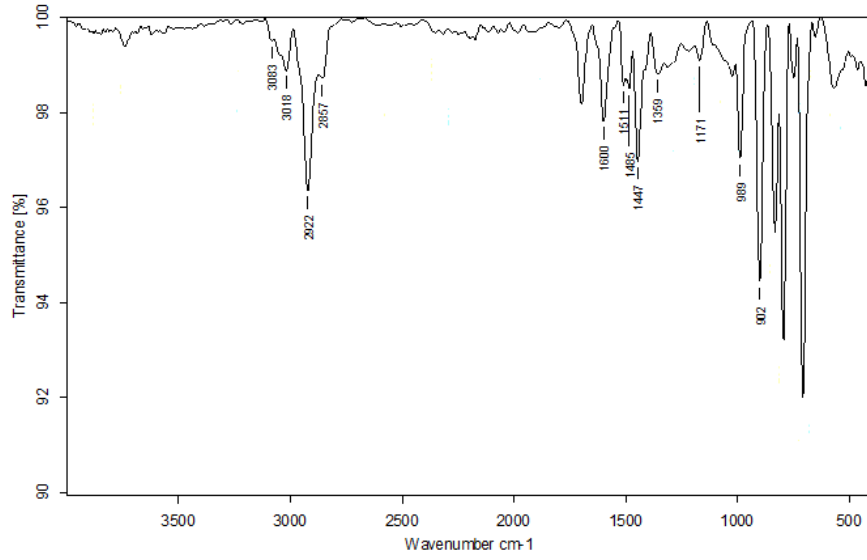
PoliHIPE	Pencere (μm)<d>	Boşluk (μm)<D>	<d>/<D>
X80PV90(1T)S6.3A0.3D0.4	1.92±0.18	8.02±0.07	0.239
X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4	1.83±0.92	7.30±1.04	0.250
X80PV90(1T)S5.7A0.3D1.0	2.18±2.17	10.70±1.32	0.204
X80PV90(1C ₂ B)S6.3A0.3D0.4	1.96±1.50	7.93±2.07	0.247
X80PV90(1CB)S6.3A0.3D0.4	2.15±0.18	10.15±1.79	0.211
X80PV90(1C ₂ B)S5.7A0.9D0.4	1.82±1.11	7.10±2.03	0.256
X80PV90(1T)S3.6A3.0D0.4	2.20±1.12	10.80±4.22	0.203
X80PV90(1C ₂ B)S3.6A3.0D0.4	1.99±1.25	7.91±2.08	0.252

Katyonik yüzey aktif madde miktarının % 0.3'den % 0.9'a artırılması, pencere ve boşluk çapını azaltmış, bu da yüzey alanının artmasına neden olmuştur. PoliHIPE serilerinde pencere çapı arttıkça, ($\langle d \rangle / \langle D \rangle$) oranı ters orantılı olarak azalmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip olduğu bilinen X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimeri, diğer polimerlerden daha yüksek pencere/boşluk oranına sahiptir. Bu sonuçlar birbirini destekler niteliktedir.

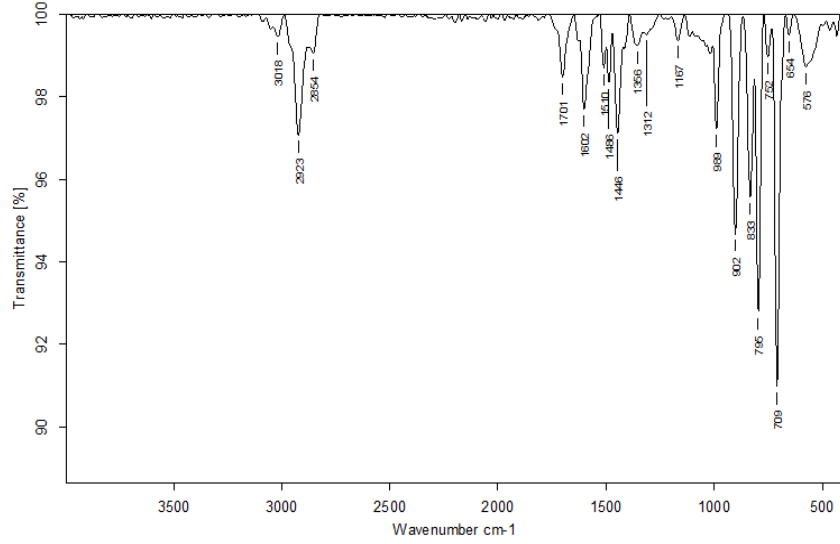
PoliHIPE polimerlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde 3018 cm⁻¹, 2923 cm⁻¹ ve 2854 cm⁻¹'de gözlenen bant aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 3.6- Şekil 3.8). 1602 cm⁻¹ ve 1486 cm⁻¹ gözlenen, benzenin C=C, C-C gerilme bantları ile ilişkilendirilmiştir. Alifatik C-H eğilme bandı 1446 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Stiren ve benzene ait C-H eğilme bantları 834 cm⁻¹, 795 cm⁻¹, 752 cm⁻¹, 709 cm⁻¹ belirgin bir şekilde varlığını göstermiştir. Vinilik C=CH grubuna ait eğilme bantları 1039 cm⁻¹ ve 989 cm⁻¹'de gözlenmiştir.



Şekil 3.6. X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4 polimerine ait FTIR spektrumu.



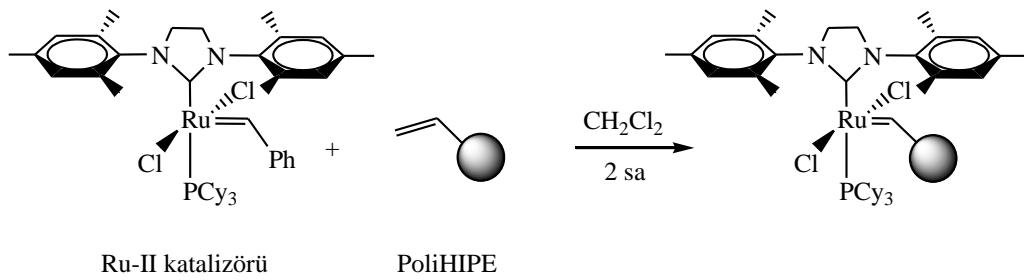
Şekil 3.7. X80PV90(1C2B)S6.3A0.3D0.4 polimerine ait FTIR spektrumu.



Şekil 3.8. X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimerine ait FTIR spektrumu.

3.2. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörünün Sentezi

2. Nesil Grubbs katalizörü olarak bilinen RuCl₂(PCy₃)(H₂IMes)(=CHPh) kompleksi, Şekil 3.9’da gösterildiği gibi alkiliden değişim reaksiyonları yoluyla üç farklı gözenekli vinil-poliHIPE’ye bağlanmıştır.



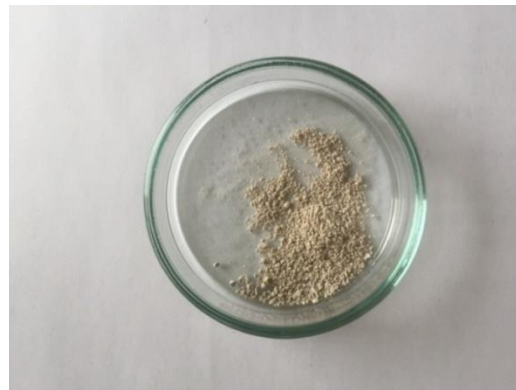
Şekil 3.9. PoliHIPE destekli Ru-II katalizör sentezi.

PoliHIPE polimerleri üzerine yüklenen rutenyum miktarını belirlemek için ICP-OES analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3.4’de gösterilmiştir. En yüksek

yüzey alanına sahip üç poliHIPE serisi üzerinden yapılan desteklemeden sonra, X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE polimeri ile desteklenen Ru-II katalizörü içerisindeki Ru miktarının diğer iki seriye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Sentezlenen bej renkli bu katalizörün fotoğrafı Şekil 3.10'da verilmektedir. Destekli katalizör eldesinde yüzey alanı daha yüksek olan poliHIPE serisi kullanıldığında, bu polimerin Ru bazlı katalizör ile daha fazla alkiliden değişimi reaksiyonuna girdiği belirlenmiştir. X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4, X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4, ve X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimerleri ile hazırlanan katalizörler sırasıyla **1, 2, 3** olarak simgelenmiştir.

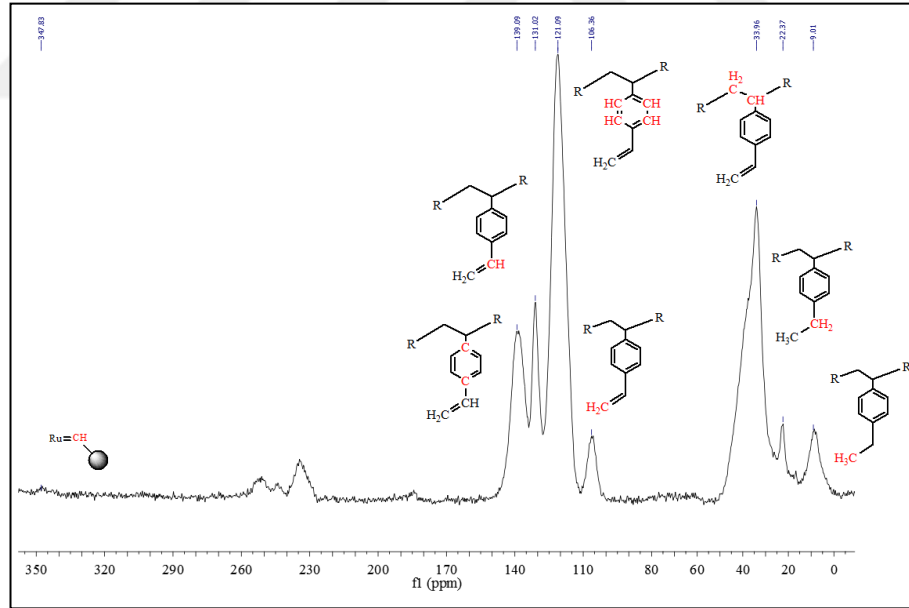
Çizelge 3.4. PoliHIPE üzerine yüklenen katalizör miktarları

PoliHIPE destekli Ru-II katalizörü	Ru (%)	Yüklenen Ru miktarı (mmol/g)
1	0.35±0.02	0.0346
2	0.34±0.02	0.0336
3	0.52±0.01	0.0514



Şekil 3.10. Katalizör 3'e ait fotoğraf.

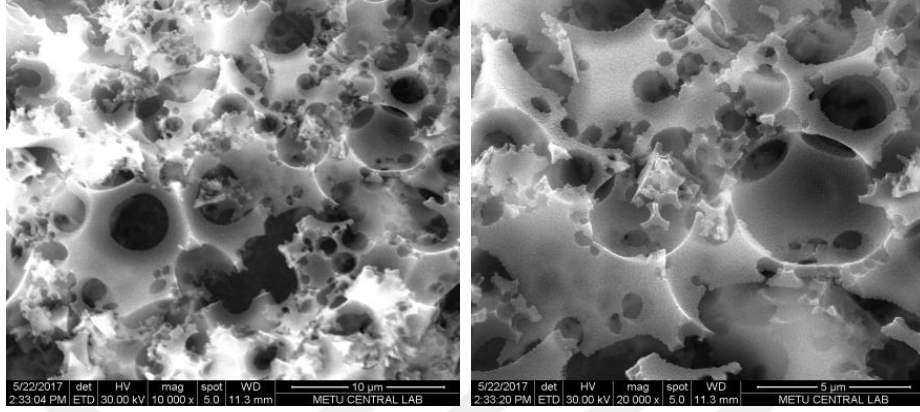
Desteklenen katalizör **1-3**'ün yapısı ^{13}C CPMAS katı NMR spektroskopisi ile doğrulandı. Katalizör **3**'e ait tipik bir ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumu Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Literatürde, $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})(=\text{CHPh})$ katalizörüne ait ^{13}C NMR spektrumunda benziliden karbonuna ait sinyalin 302.6 ppm'de gözlemlendiği belirtilmiştir [153]. Şekil 3.11'de verilen spektrum incelendiğinde, $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})(=\text{CHPh})$ kompleksinin benziliden karbonunun pik pozisyonundaki değişim, poliHIPE'nin benziliden grubu ile yer değiştiğini kanıtlamıştır. Bu değişim, 302.6 ppm'deki pik değerinin 347,83 ppm'e doğru kaymasına neden olmuştur. Destekli Ru-II katalizörüne ait ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumları ile poliHIPE ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumları karşılaştırıldığında ise, ~350.0 ppm'deki sinyalin varlığı ($\text{Ru}=\text{CH}-\text{R}$, $\text{R}=\text{poliHIPE}$) polimere katalizör immobilizasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca katalizörlere ait ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumlarında poli(DVB-St) polimerlerine ait tüm karakteristik pikler belirlenmiştir.



Şekil 3.11. Katalizör **3**'e ait ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumu.

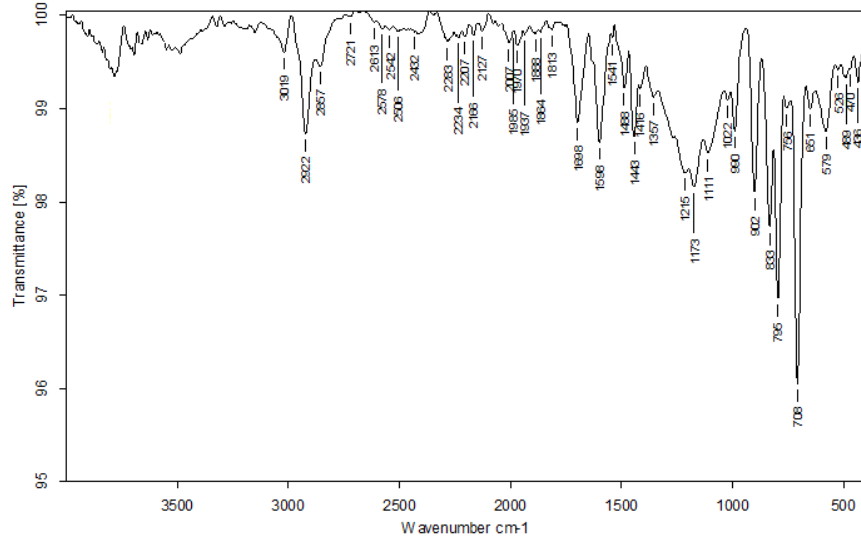
Şekil 3.12'de destekli katalizör **3**'e ait SEM fotoğrafı verilmiştir. Katalizörde, karakteristik poliHIPE polimerine ait boşluk ve pencere yapıları belirgindir, ancak

desteklendikten sonra poliHIPE'lerin duvar kalınlıklarının önemli ölçüde arttığı ve gözeneklerin küçüldüğü görülmektedir.

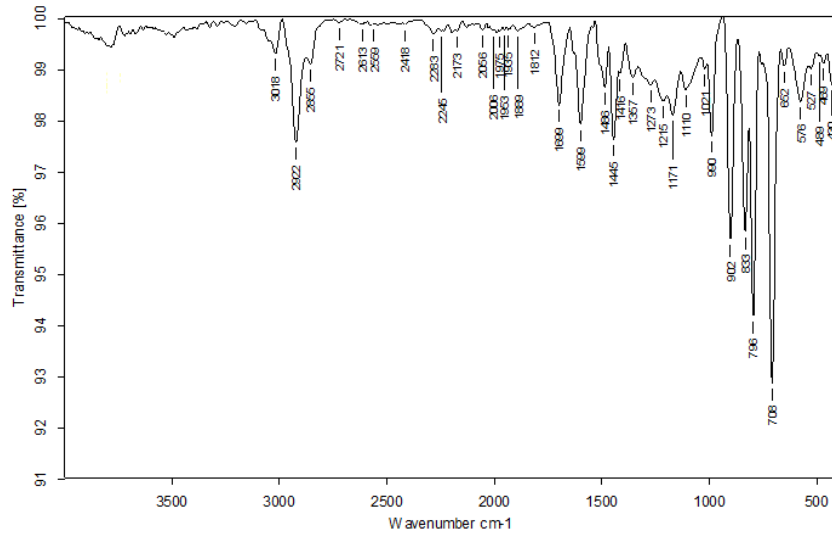


Şekil 3.12. Katalizör 3'e ait SEM fotoğrafları. (Ölçüm skalası: 5,10 µm.)

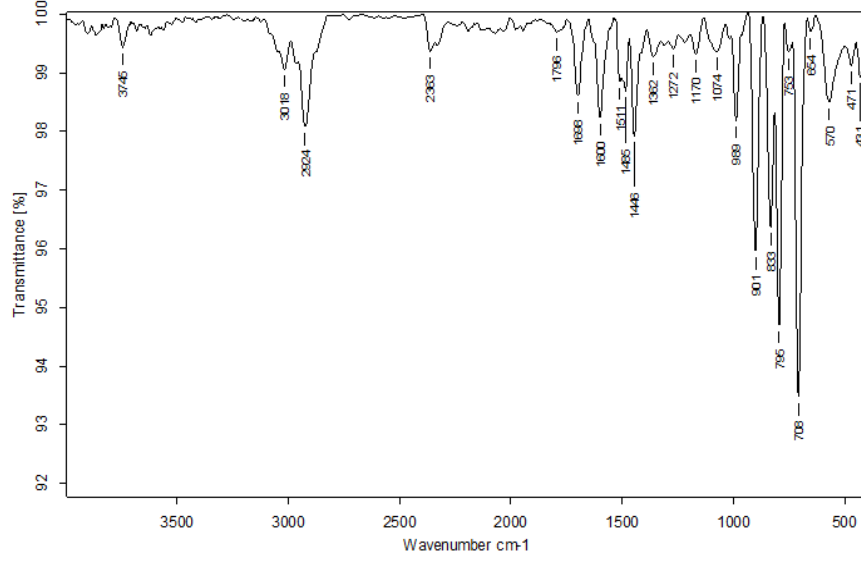
PoliHIPE destekli katalizörlerin FTIR spektrumları, Şekil 3.13-3.15'de verilmiştir. Katalizörlere ait FTIR spektrumlarında, poliHIPE polimerine ait karakteristik tüm piklerin varlığı alkiliden değişim reaksiyonunun gerçekleşerek, rutenyuma poliHIPE polimerinin bağlandığını kanıtlamaktadır. 2. nesil Ru kompleksinin H₂IMes yapısına ait C-N gerilme bandı 1480 cm⁻¹'de görülmektedir [23]. Alkiliden değişim reaksiyonundan sonra bu bant 1485 cm⁻¹'e kaymıştır ve poliHIPE yapısında bulunan fenil halkasına ait C-C titreşim bandları ile örtüşmektedir.



Şekil 3.13. Katalizör 1'e ait FTIR spektrumu.



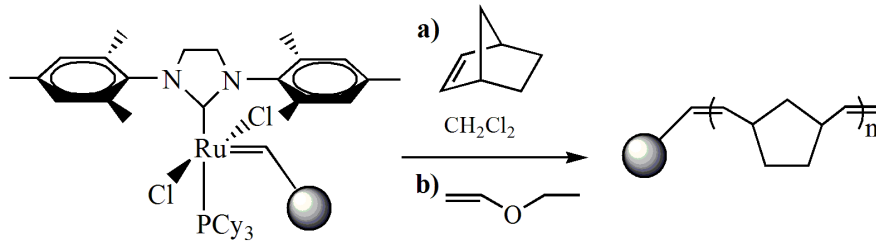
Şekil 3.14. Katalizör 2'ye ait FTIR spektrumu.



Şekil 3.15. Katalizör 3'e ait FTIR spektrumu.

3.3. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

PoliHIPE destekli Ru alkiliden komplekslerinin, norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu üzerindeki katalitik etkinliği araştırıldı. ROMP polimerizasyonu ile katı destek üzerine polinorbornen birimleri eklendi ve polimer fırçaları hazırlandı (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu.

ROMP ürünlerinin yüklenen miktarları, ürün ağırlığındaki artışa göre hesaplandı (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı

PoliHIPE destekli Ru-II katalizörü	Katılma (%)	Yüklenen (mmol/g)	Teorik yüklenen (mmol/g)
1	76.18	10.30	10.40
2	63.40	10.23	10.41
3	82.36	10.14	10.21

Sentezlenen tüm katalizörlerin ROMP’u başlattığı ve yüksek aktiviteye sahip olduğu gözlemlendi. En yüksek katılma, en yüksek Ru içeriğine sahip katalizör **3** ile elde edildi. Sentezlenen katalizörler altı ay boyunca azot atmosferi altında saklandı ve bu süre içinde ROMP’daki katalitik aktivitesinde herhangi bir azalma tespit edilmedi. Diğer tüm polimerizasyonlara yüksek Ru içeriğine sahip katalizör **3** kullanılarak devam edildi (Çizelge 3.6).

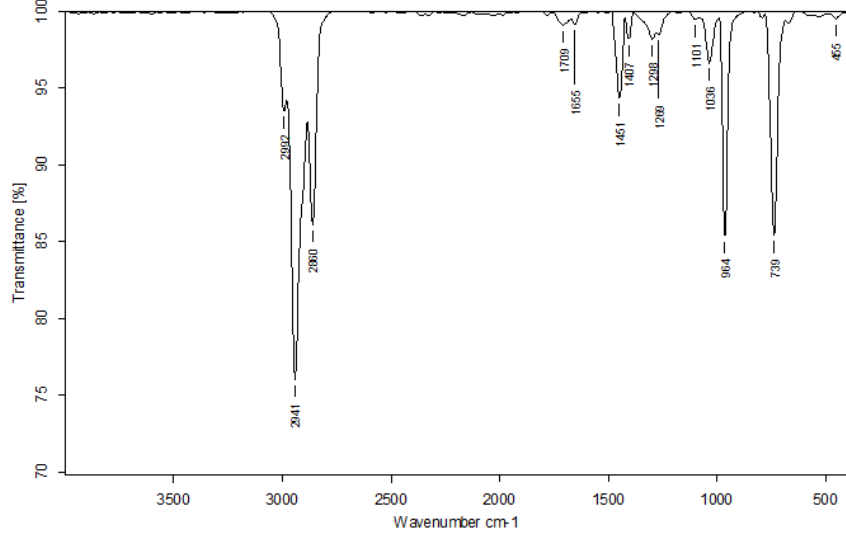
Çizelge 3.6. Norbornene ait ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı

Polimer	Monomer/katalizör (g/g)	Katılma^a (%)	Yüklenen^b (mmol/g)	Teorik yüklenen^b (mmol/g)
1	8:1	1.29	0.93	9.28
2	16:1	58.04	9.48	9.89
3	32:1	82.36	10.14	10.21
4	64:1	36.67	10.08	10.37
5	128:1	17.60	10.07	10.44
6	256:1	6.30	9.82	10.48

^a Kullanılan norbornenin poliHIPE'ye katılma yüzdesi.

^b ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı.

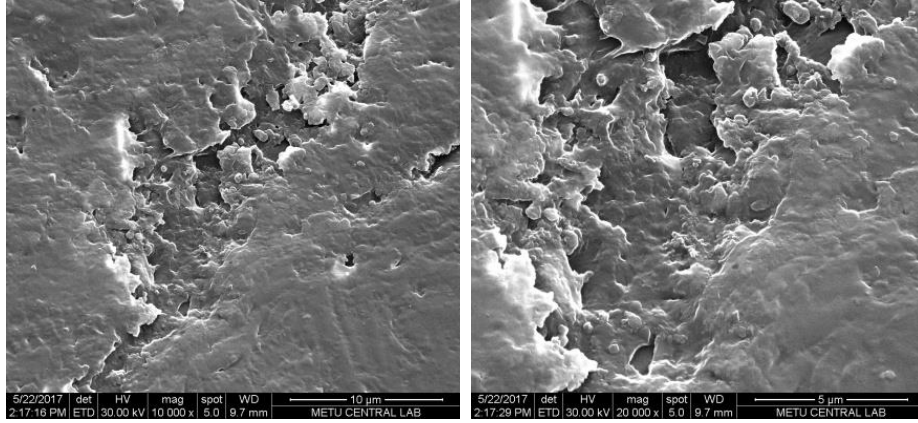
Ağırlıkça monomer/katalizör oranının ROMP polimerlerinin yüklenme değerine etkisi detaylı olarak araştırılmıştır. Monomer/katalizör oranı 32:1 (w/w) olarak kullanıldığında en yüksek yüklenme miktarı (10.14 mmol/g'dır; teorik yüklemenin ~% 99'u) elde edilmiştir. Yapıya en yüksek katılma oranı % 82.36 olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürdeki benzer katalizörlerle elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Monomer konsantrasyonu, ROMP'un termodinamiği ile yakından ilişkilidir. Elde ettiğimiz sonuçlar, belirli bir sıcaklıkta polimerleşmenin gerçekleşmediği kritik bir monomer konsantrasyonu olduğunu desteklemektedir. Polimerizasyon sırasında poliHIPE desteği tekrarlanan birimlere uç ajan olarak bağlandığından destekli katalizörler, ROMP reaksiyonlarında tekrar kullanılamaz. En yüksek katılma değerine sahip olan polimer 3'e ait FTIR spektrumu Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17. Polimer 3'e ait FTIR spektrumu.

Yukarıda gözlenen 2992, 2941 ve 2860 cm^{-1} 'deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Polimerin FTIR spektrumunda, trans ve cis çift bağların varlığı, 964 cm^{-1} 'de gözlenen trans C=CH düzlem dışı eğilme bantları ve 739 cm^{-1} 'de gözlenen ise cis C=CH düzlem dışı eğilme bantlarının varlığı ile kanıtlandı. 1655 cm^{-1} 'deki absorpsiyon C=C gerilmesine aittir. Alifatik C-H eğilme bandı, 1451 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

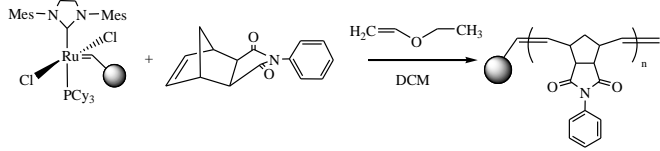
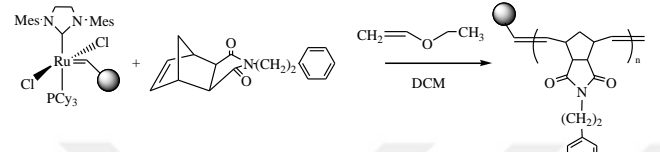
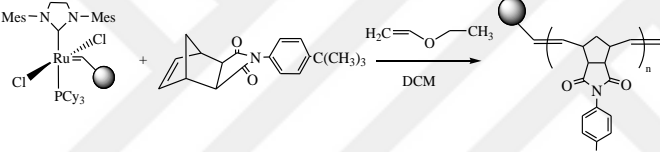
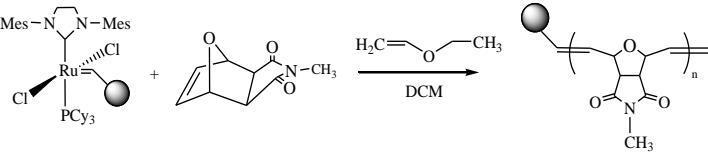
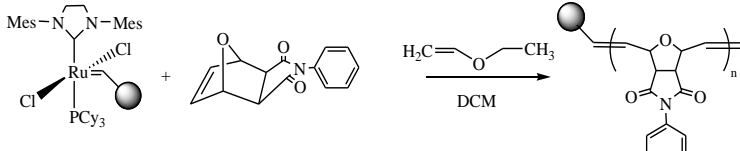
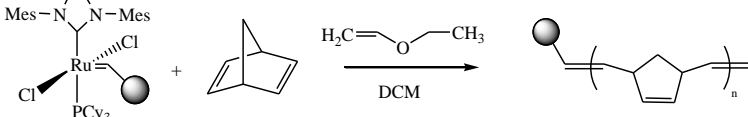
Elde edilen polimere ait SEM fotoğrafları Şekil 3.18'de verilmektedir. Polinorbornenin pürüzlü ve şekilsiz yüzeylere sahip olduğu gözlemlendi.



Şekil 3.18. Polimer 3'e ait SEM fotoğrafları (Ölçüm skalası: 5,10 µm).

Katalizör 3'ün katalitik aktivitesi, olefin metatez reaksiyonlarında test maddesi olarak kullanılan bir dizi norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonunda test edildi (Çizelge 3.7). Aşağıda norbornen türevleri içeren polimer fırçalarının halka açılma metatez polimerizasyon reaksiyonları ile oluşumu gösterildi. Reaksiyonlar, DCM içerisinde oda sıcaklığı ve inert koşullar altında % 0.015 mol Ru katalizörü kullanılarak gerçekleştirildi. Monomerlerin beklenen polimerlere (1-6) dönüştüğü gözlenmiştir. En yüksek aktivite ve katılma polimer 5'de (% 97.20) belirlenmiştir (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.7. ROMP reaksiyonlarında kullanılan norbornen türevleri

ROMP Reaksiyonları	Monomer
	<p>Ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhNDI)</p>
	<p>Ekzo-N-feniletıl-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhC₂NDI)</p>
	<p>Ekzo-t-bütılfenıl-norbornen-5,6-dikarboksimid (BuPhNDI)</p>
	<p>Ekzo-N-metil-7-oksano-rbornen-5,6-dikarboksimid (MeONDI)</p>
	<p>Ekzo-N-fenıl-7-oksano-rbornen-5,6-dikarboksimid (PhONDI)</p>
	<p>2,5-norbornadien (NBD)</p>

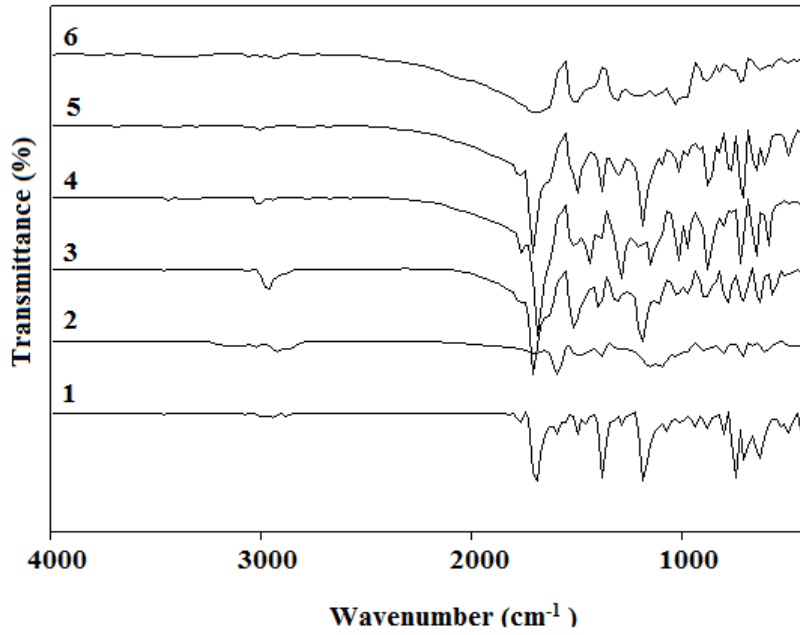
Çizelge 3.8. Norbornen türevlerine ait ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı

Polimer	Monomer/Ru (mmol/mmol)	Katılma ^a (%)	Yüklenen ^b (mmol/g)	Teorik yüklenen ^b (mmol/g)
1	6395	96.17	4.13	4.13
2	6534	55.27	3.64	3.68
3	6578	70.63	3.34	3.36
4	6568	97.14	5.49	5.49
5	6361	97.20	4.09	4.13
6	6421	72.78	10.27	10.39

^a Kullanılan norbornen türevinin poliHIPE'ye katılma yüzdesi.

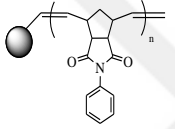
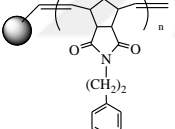
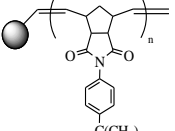
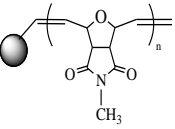
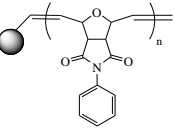
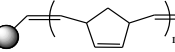
^b ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı.

Monomerlerin katılması FTIR analizleri ile belirlendi. Polimer 1-6'ya ait FTIR spektrumları Şekil 3.19'da verilmiştir. Yapılara özgü belirlenen fonksiyonel gruplar ve pik pozisyonları Çizelge 3.9'da listelenmiştir.



Şekil 3.19. Polimer 1-6'ya ait FTIR spektrumları.

Çizelge 3.9. Katalizör 3 kullanılarak hazırlanan polimer 1-6'ya ait FTIR pik pozisyonları

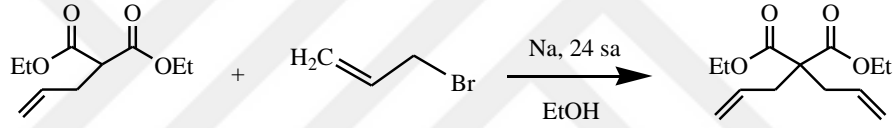
Polimer	<u>Fonksiyonel gruplar</u>								
	Pik pozisyonları (cm ⁻¹)								
	C=C-H grl	C-H grl	C=O Grl	C=C, C-C, grl C-H, eğl	C-H	C-N grl	C-O eğl	C=CH eğl	C-H eğl
	3104	2991 2944 2877	1694	1593 1491	1374 1283	1182	-	1014	798 743 694
	3023	2922 2862	1700	1591 1477	1380 1296	1154	-	1026	799 755 708
	3050	2965 2876	1702	1590 1509	1390 1297	1189	-	1019	785 704
	3008	2945 2773	1682	1511 1491 1438	1386 1285	1190	1142	1015	796 762 715
	3062 3003	2945 2777	1706	1590 1493	1378 1296	1182	1140	1013	815 769 710
	3054	2997 2938	-	1509	1408 1304	-	-	1031	815 760 713

Sonuç olarak, katalizör **3**'ün norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarında aktif olduğu belirlenmiştir.

3.4. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Halka Kapanma Metatez Reaksiyonları

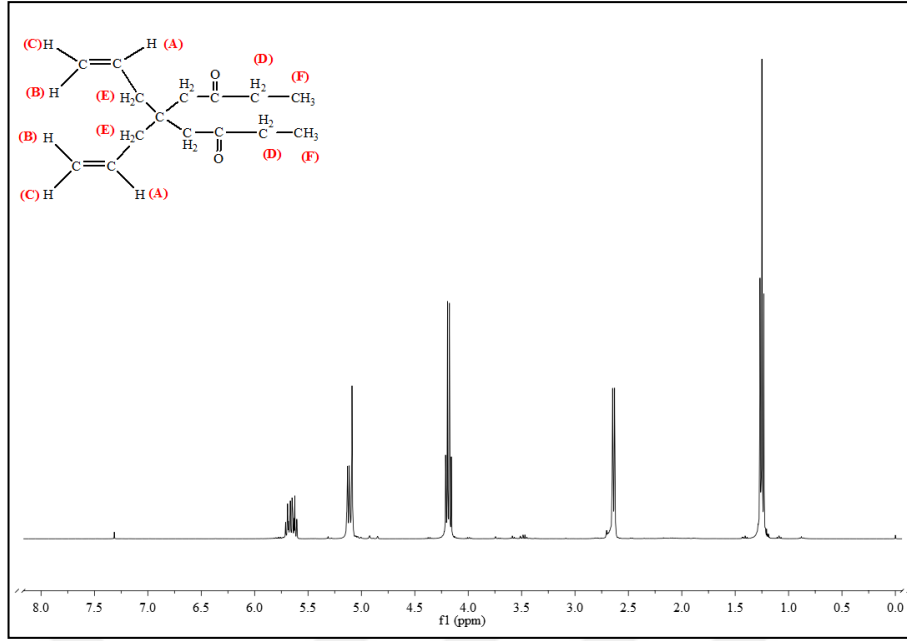
Katalizör **3**'ün RCM reaksiyonlarındaki katalitik etkinliğinin araştırılması amacıyla dietil diallilmalonat ve diallil tosilamin test olefinleri olarak seçilmiştir.

Kullanılan dietildiallil malonat, dietilallilmalonat bileşiğinin allil bromür ile reaksiyonundan % 90 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. Dietil diallilmalonat sentezi.

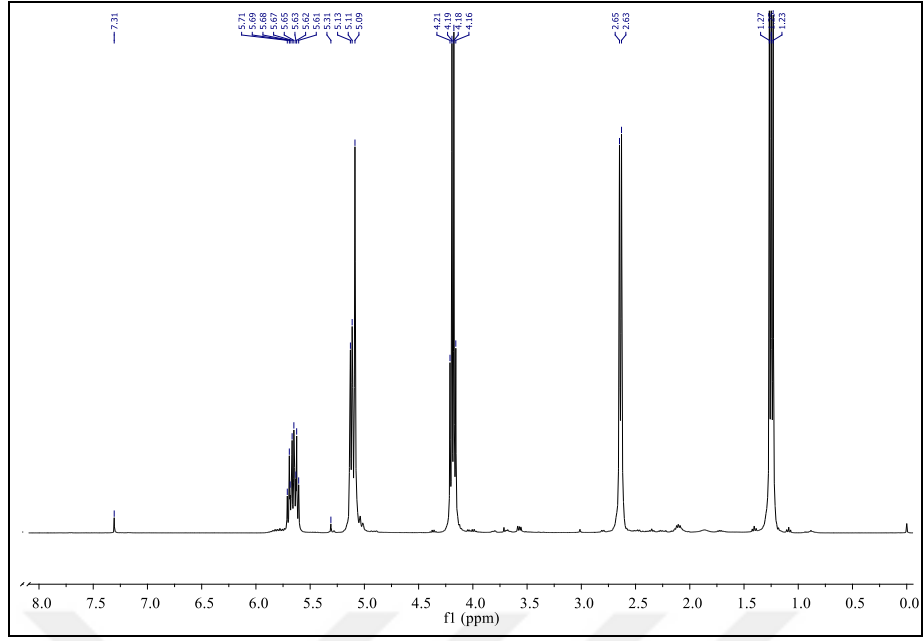
Dietil diallilmalonata ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.21'de verilmiştir.



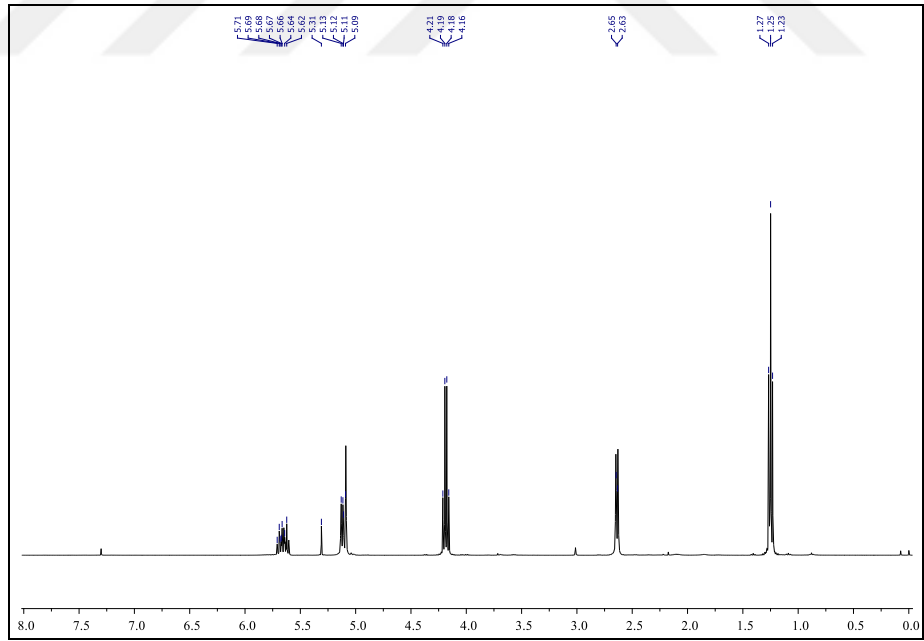
Şekil 3.21. Dietil diallilmalonata ait ¹H-NMR spektrumu.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.66 (m, 2H), 5.11 (m, 4H), 4.19 (m, 4H), 2.64 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

Dietil diallilmalonatın halka kapanma metatez reaksiyonları sırasıyla 30 dk (R1) ve 24 sa (R2) süre ile gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımlarının ¹H-NMR spektrumları alındı (Şekil 3.22 ve Şekil 3.23).

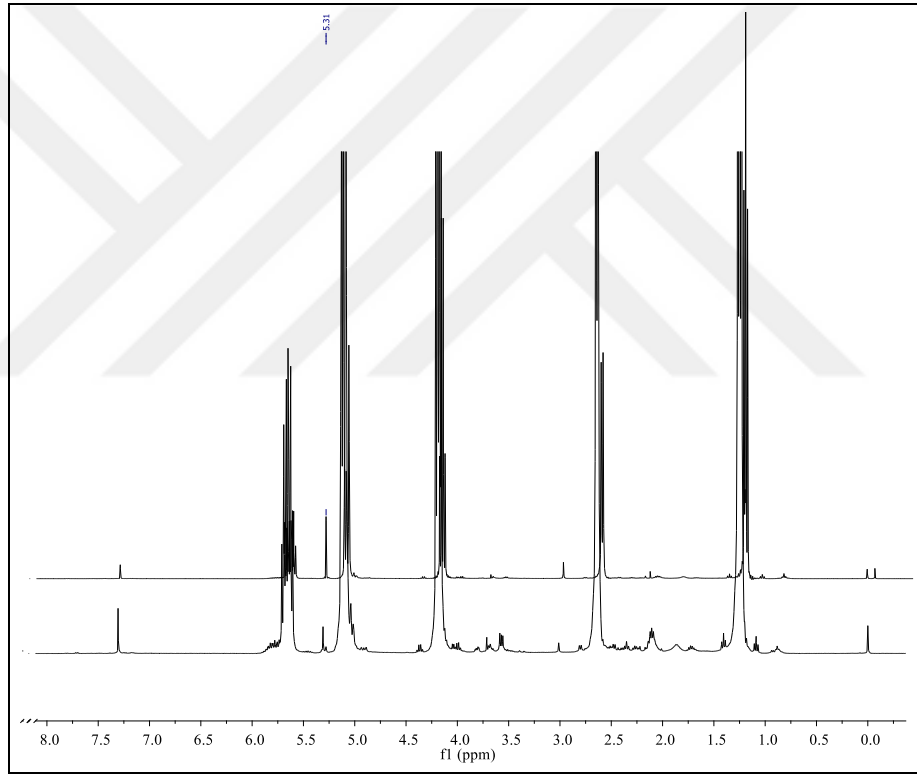


Şekil 3.22. R1 reaksiyonuna ait ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 3.23. R2 reaksiyonuna ait ^1H -NMR spektrumu.

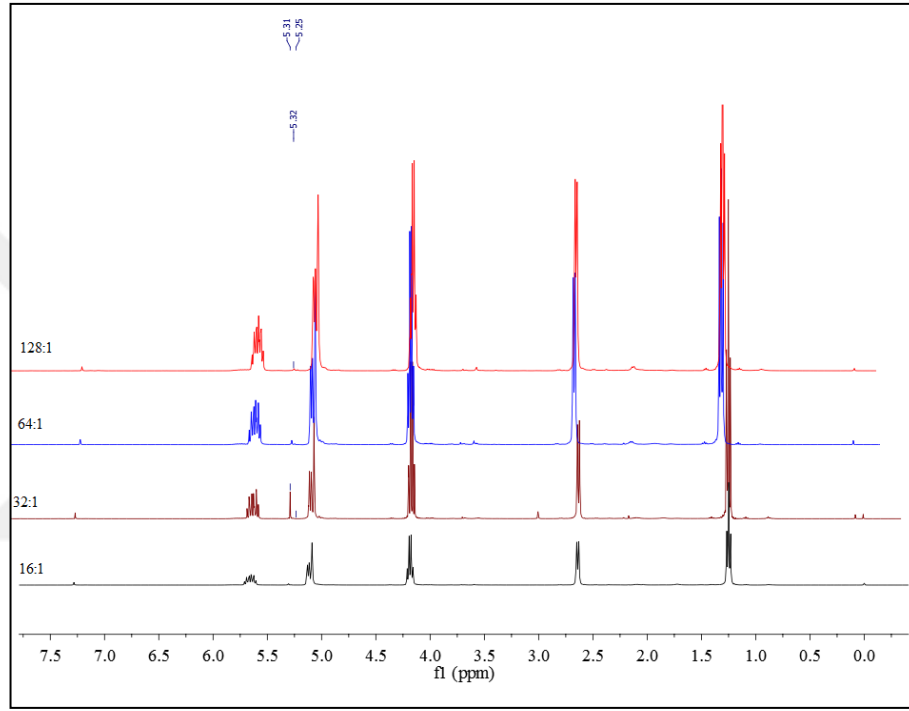
Halka kapanma metatezinde 30 dk ve 24 sa reaksiyon süresinde elde edilen reaksiyon karışımlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 3.24’de birlikte verilmiştir. Şekil 3.24’de verilen her iki spektrum incelendiğinde, dietil diallilmalonata ait olefinik pikler 5.65 ppm ve 5.15 ppm’de çoklu olarak belirlenmiştir. Allilik protonlara ait sinyaller ise 2.64 ppm’de dublet olarak çıkmıştır. RCM ürününe ait olefinik sinyaller her iki reaksiyonda da 5.31 ppm’de singlet olarak görülmektedir. RCM ürününe ait allilik proton sinyali 3.01 ppm’de gözlenmiştir. RCM ürün verimi olefinik proton sinyallerinin (5.65 ve 5.31) integrasyon değerleri alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.24. R1 ve R2 reaksiyonuna ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Gerçekleştirilen ilk reaksiyonda 30 dakika sonunda % 2 halka kapanma ürünü belirlenmiştir. 24 saat sonunda ise halka kapanma ürün verimi yaklaşık % 10 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon süresi arttıkça RCM ürün miktarının arttığı belirlenmiştir. Gerçekleştirilen diğer RCM reaksiyonlarında reaksiyon süresi 24 sa olarak

kullanılmıştır. Olefin/katalizör oranının halka kapanma ürün verimine etkisini incelemek amacıyla 16:1, 32:1, 64:1, 128:1 olefin/katalizör oranları kullanılmış ve reaksiyonlar tekrarlanmıştır. Gerçekleştirilen RCM reaksiyonlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.25 ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.10'da verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek RCM ürün verimi 32:1 olefin/katalizör oranında (% 10) belirlendi.

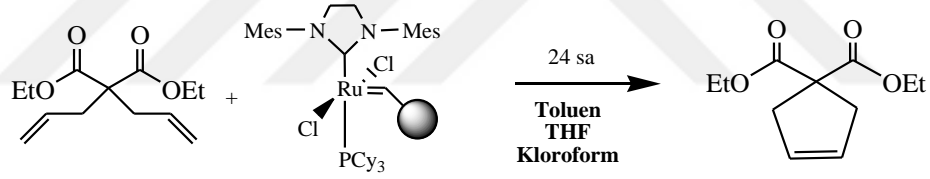


Şekil 3.25. Dietil diallilmalonatın farklı olefin/katalizör oranlarında gerçekleştirilen RCM reaksiyonlarına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

Çizelge 3.10. Olefin/katalizör oranının dietil diallilmalonatın RCM ürün verimine etkisi

Deney	Olefin/katalizör (g/g)	Olefin miktarı (g)	Verim (%)
1	16:1	0.16	3
2	32:1	0.32	10
3	64:1	0.64	2
4	128:1	1.28	1

Çözücü çeşidinin halka kapanma ürün verimine etkisini incelemek amacıyla reaksiyonlar DCM yerine toluen, tetrahidrofuran (THF) ve kloroform kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.26.). Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.11’de verilmektedir.



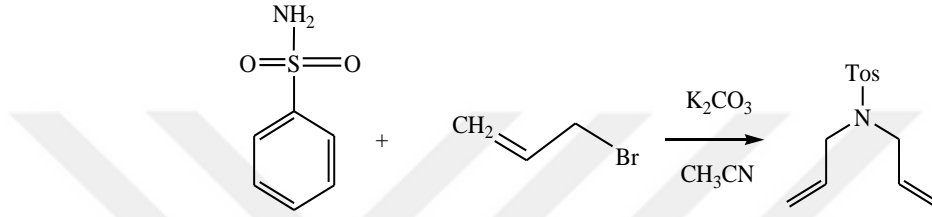
Şekil 3.26. Dietil diallilmalonatın farklı çözücülerle gerçekleştirilen halka kapanma metatez reaksiyonu.

Çizelge 3.11. Çözücü değişiminin dietil diallilmalonatın RCM ürün verimine etkisi

Deney	Çözücü	Verim (%)
1	Toluen	8
2	THF	5
3	Kloroform	3

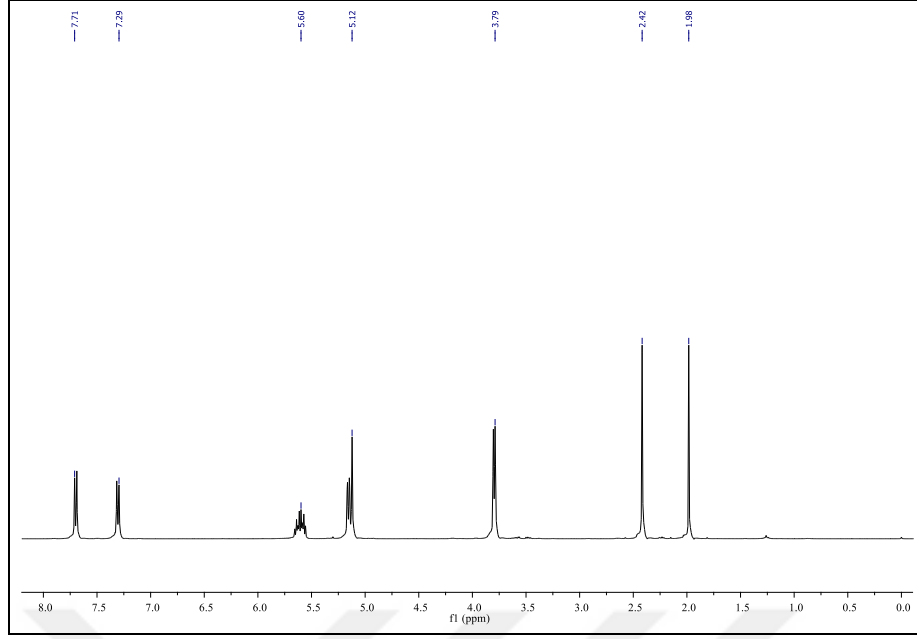
Çözücü değişimi ile tekrarlanan reaksiyonlarda olefin/katalizör oranı 32:1 ve reaksiyon süresi 24 sa olarak kullanıldı. Ürün verimleri incelendiğinde, DCM'nin dietil diallilmalonatın RCM reaksiyonlarında en uygun çözücü olduğu sonucuna varıldı.

Kullanılan diallil tosilamin, p-toluen sülfonamid bileşiğinin allil bromür ile reaksiyonundan % 92 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.27).



Şekil 3.27. Diallil tosilamin sentezi.

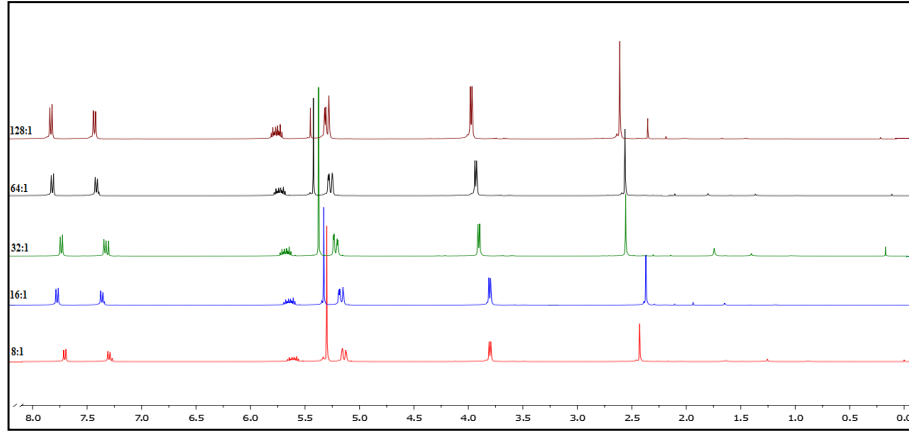
Diallil tosilamin bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.28'de verilmektedir.



Şekil 3.28. Diallyl tosilamine ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.61 (m, 2H), 5.15 (m, 4H), 3.80 (d, $J = 6.3$ Hz, 4H), 2.42 (s, 3H).

Diallyl tosilaminin RCM metatez reaksiyonları 24 sa süresinde gerçekleştirilmiştir. Olefin/katalizör oranının halka kapanma ürün verimine etkisini incelemek amacıyla 16:1, 32:1, 64:1, 128:1 olefin/katalizör oranları kullanılmıştır. Gerçekleştirilen RCM reaksiyonlarının ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.29 ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek RCM ürün verimi 32:1 olefin/katalizör oranında (% 96) belirlendi.



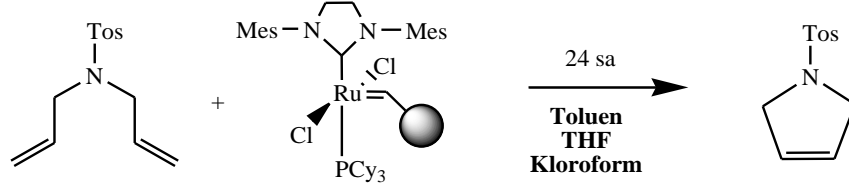
Şekil 3.29. Diallyl tosilaminin farklı olefin/katalizör oranlarında gerçekleştirilen RCM reaksiyonlarına ait ^1H -NMR spektrumları.

Diallyl tosilaminin RCM reaksiyonunda ürün verimleri ^1H NMR spektrumlarının analizi ile elde edildi. Şekil 3.29’da gösterilen, RCM reaksiyonlarına ait spektrumlarda diallyl tosilamine ait olefinik hidrojen sinyalleri yaklaşık 5.61 ppm ve 5.14 ppm’de çoklu olarak gözlemlendi. RCM ürününe ait olefinik hidrojen sinyali ise 5.30 ppm’de singlet olarak belirlenmiştir. Ürün verimleri olefinik piklerin (5.61 ve 5.30) integrasyonu alınarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.12. Olefin/katalizör oranının diallyl tosilaminin RCM ürün verimine etkisi

Deney	Olefin/katalizör (g/g)	Olefin miktarı (g)	Verim (%)
1	8:1	0.08	26
2	16:1	0.16	61
3	32:1	0.32	96
4	64:1	0.64	47
5	128:1	1.28	17

Çözücü çeşidinin halka kapanma ürün verimine etkisini incelemek amacıyla reaksiyonlar DCM yerine toluen, tetrahidrofuran (THF) ve kloroform kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.30). Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.13’de verilmektedir.



Şekil 3.30. Diاللil tosilaminin farklı çözücülerle gerçekleştirilen halka kapanma metatez reaksiyonu.

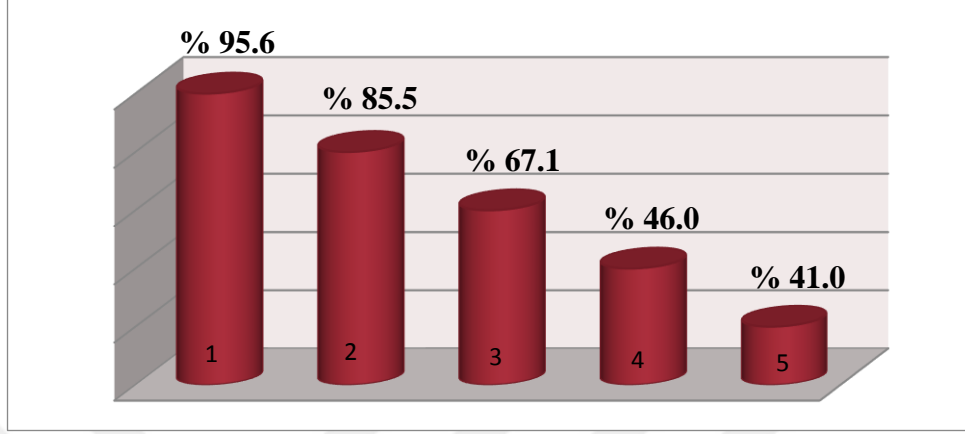
Çizelge 3.13. Çözücü değişiminin diاللil tosilaminin RCM ürün verimine etkisi

Deney	Çözücü	Verim (%)
1	Toluen	10
2	THF	5
3	Kloroform	3

İyi tanımlanmış homojen Ru katalizörlerinin reaksiyonlardan geri kazanımı oldukça zordur ve genellikle katalizör kalıntıları tarafından renkli ürünler elde edilir. Bu bileşiklerin sentezlenmesinin yüksek maliyet gerektirmesi nedeniyle, katalizörlerin geri kazanılması ve geri dönüştürülmesi için yöntemler tasarlanması olefin metatez reaksiyonlarının maliyetini düşürebilir ve böylelikle daha saf metatez ürünleri elde edilebilir. Bu amaçla, hazırlanan poliHIPE destekli katalizörün geri kazanılabilirliği ve tekrar kullanılabilirliği RCM reaksiyonlarında test edildi.

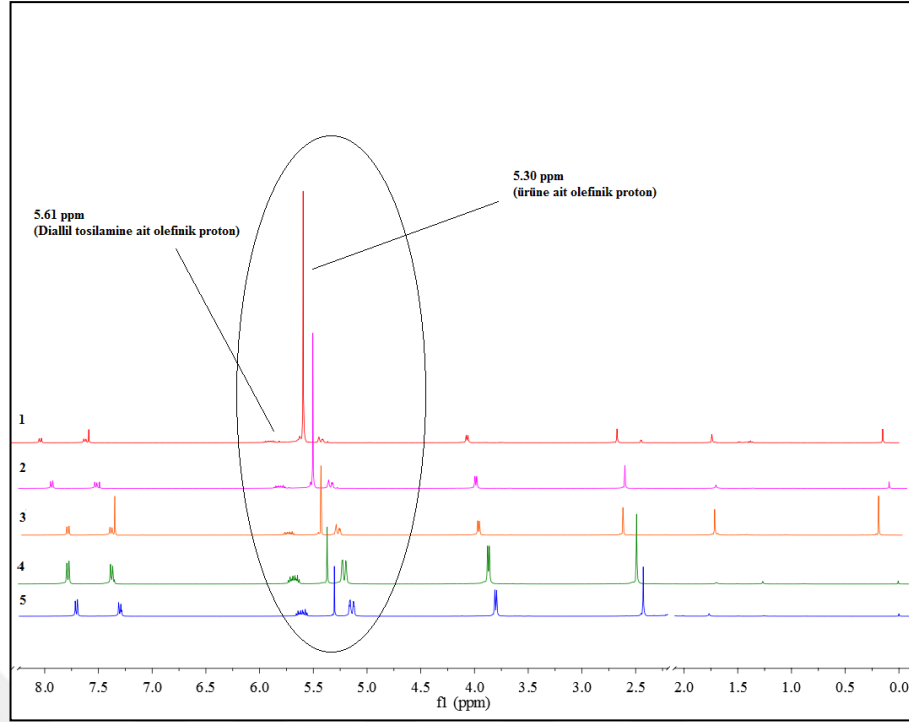
Ağırlıkça 32:1 olefin/katalizör oranı ve 24 saat reaksiyon süresi sabit kalmak suretiyle, destekli katalizör 3’ün diاللil tosilaminin RCM reaksiyonlarındaki katalitik

aktivitesi incelendi. Katalizör reaksiyon ortamından geri kazanılarak 4 kez reaksiyonda kullanıldı. Sonuçlar Şekil 3.31’de verilmiştir.



Şekil 3.31. RCM ürünlerine ait verim değerleri (%)

Destekli katalizör **3**, diallil tosilamini halka kapanma ürününe etkin bir şekilde dönüştürmüştür (Verim: %95.6). Birinci döngüde de katalizörün iyi bir performans sergilediği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre poliHIPE destekli Ru-II katalizörünün diallil tosilaminin RCM reaksiyonunda dört (% 41.0) dönüşüme kadar aktifliğini devam ettirdiği ve katalizörün yavaş yavaş etkinliğini kaybetmeye başladığı belirlendi. Bu sonuçlara göre sentezlenen katalizörün tekrar kullanılabilir olduğu kanıtlandı (Şekil 3.32.).



Şekil 3.32. RCM ürünlerine ait ^1H -NMR spektrumları.

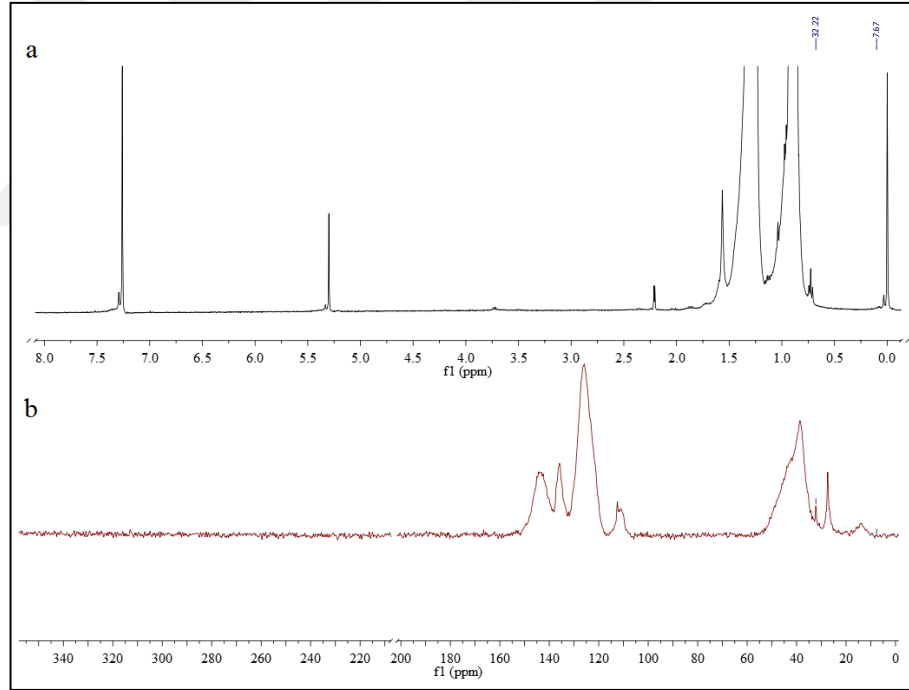
3.5. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu

Sentezlenen katalizör **3**'ün ADMET polimerizasyonlarındaki katalitik aktivitesinin incelenmesi amacıyla 1,9-dekadien hem kolay bulunabilmesi hem de ürünün kolay karakterize edilebilecek olması nedeniyle model monomer olarak seçilmiştir. 1,9-dekadienin ADMET polimerizasyonu polioktenamer ($n\text{C}_8$) ve etilen ($n\text{C}_2$) oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.7.). 0.01 g katalizör ve farklı monomer miktarları kullanılarak gerçekleştirilen ADMET polimerizasyonu sonucu elde edilen polioktenemarlara ait ürün verimleri Çizelge 3.14'de verilmiştir. 40:1 monomer/katalizör oranında % 92 polimer verimi elde edilmiştir.

Çizelge 3.14. Polioktenemar ürün verimleri

Polimer	Monomer/katalizör g/g	Monomer/Ru (mmol/mmol)	Verim (%)
1	10:1	1406	23
2	20:1	2813	46
3	40:1	5628	92
4	80:1	11345	86

Polioktenamere ait ^1H -NMR ve ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumu Şekil 3.33'de verilmektedir.



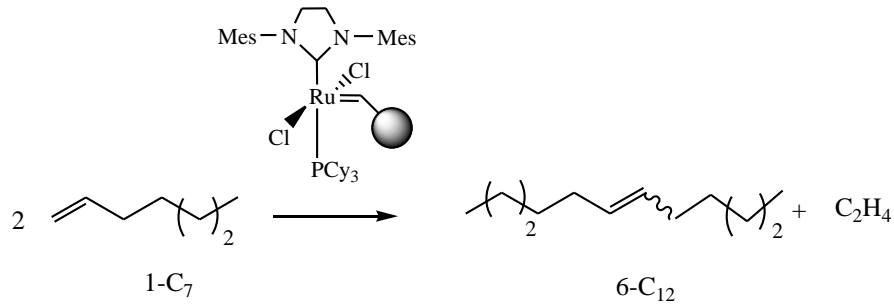
Şekil 3.33. a) İzole edilen polioktenamera ait ^1H -NMR, b) Polioktenamera ait ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumu.

Reaksiyon ortamında kalan poliHIPE ve sentezlenen polioktenamer birlikte çökmüştür. ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumu incelendiğinde, benzer grupların bulunmasından dolayı karbon atomlarına ait piklerin çakıştığı gözlenmiştir. 32.216 ppm'de belirlenen yeni keskin pik ve diğer piklerin de keskinleşmesi polioktenamerin varlığını desteklemektedir. ^1H -NMR spektrumunda 5.30 ppm'de görülen sinyal polioktenamere ait ürün pikidir.

3.6. PoliHIPE Destekli Ru-II Katalizörü ile Self ve Çapraz Metatez Reaksiyonları

Katalizör 3'ün 1-hepten, 1-okten, 1-nonen ve 1-pentadesenin self metatez reaksiyonlarındaki katalitik etkinliği araştırıldı. Bütün verimler olefinik proton sinyallerinin integrasyon değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

1-Heptenin self metatez ürünü 6-dodesendir (6-C₁₂) (Şekil 3.34). 0.01 g katalizör ve farklı monomer miktarları kullanılarak gerçekleştirilen metatez reaksiyonlarına ait reaksiyon koşulları ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.15'de verilmektedir.

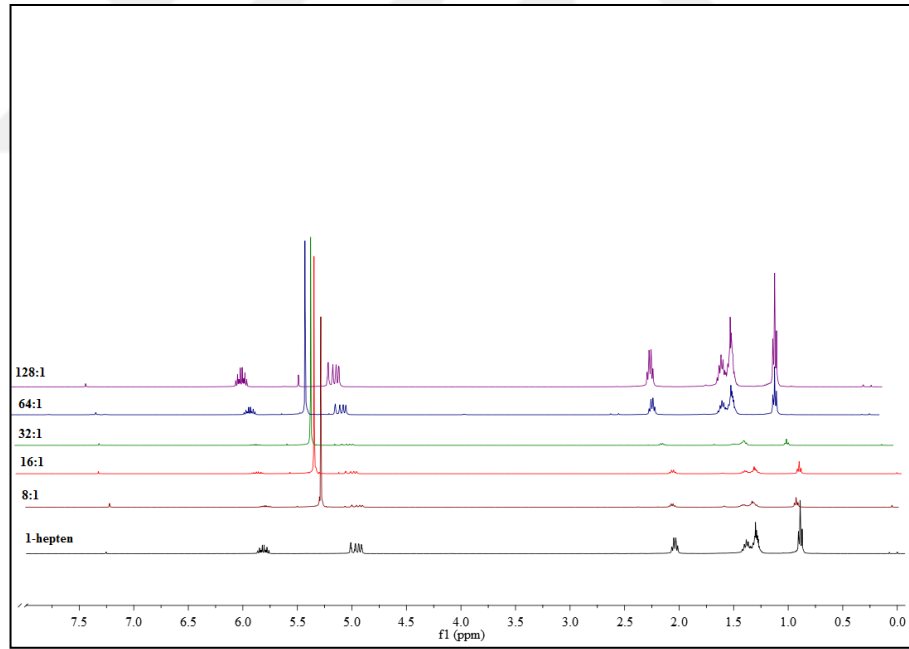


Şekil 3.34. 1-Heptenin SM reaksiyonu.

Çizelge 3.15. Olefin/katalizör oranının 1-heptenin self metatez ürün verimine etkisi

Deney	Olefin/katalizör (g/g)	Verim (%)
1	8:1	94
2	16:1	97
3	32:1	96
4	64:1	82
5	128:1	9

1-Heptenin ve SM ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 3.35’de verilmektedir.

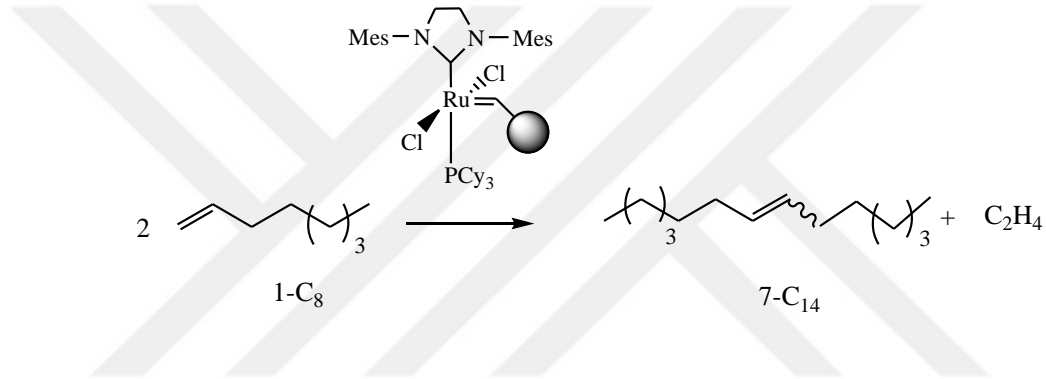


Şekil 3.35. 1-Hepten ve SM reaksiyonlarına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

1-Heptenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde olefinik hidrojenlere ait pikler yaklaşık 5.81 ppm ve 4.96 ppm’de çoklu olarak belirlenmiştir. Reaksiyon

karışımlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda self metatez ürünü 6- C_{12} 'e ait olefinik proton sinyali 5.30 ppm'de singlet olarak belirlenmiştir. En yüksek self metatez ürün verimi 16:1 (% 97) olefin/katalizör oranında elde edilmiştir.

1-Oktenin self metatez ürünü 7-tetradesendir (7- C_{14}) (Şekil 3.36). Farklı olefin/katalizör oranlarında gerçekleştirilen metatez reaksiyonlarında ürün veriminin değişmesi katalizörün aktifliğinin olefin konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. 1-Oktenin en yüksek SM ürün verimi 8:1 (% 95) olefin/katalizör oranında elde edilmiştir (Çizelge 3.16).

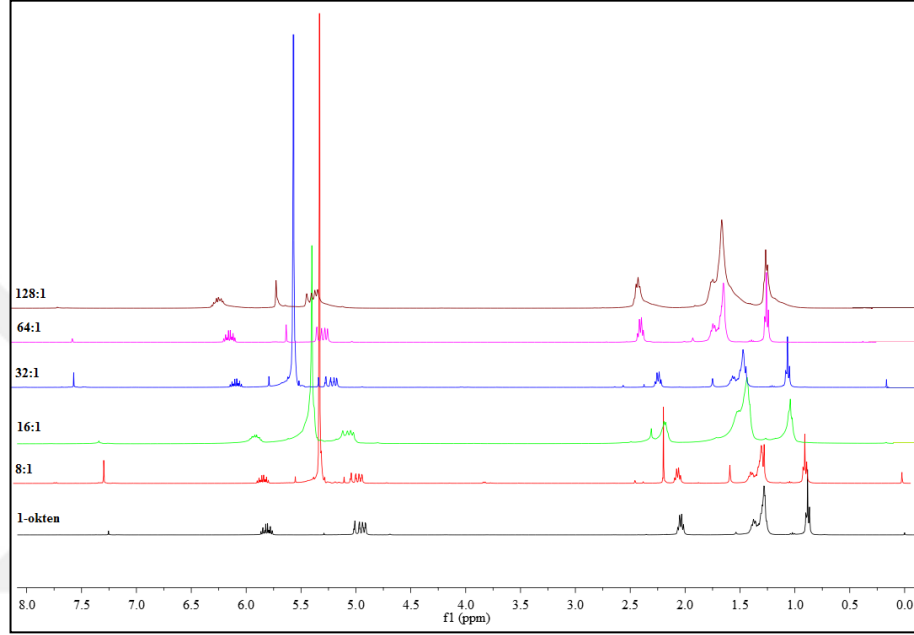


Şekil 3.36. 1-Oktenin SM reaksiyonu.

Çizelge 3.16. Olefin/katalizör oranının 1-oktenin self metatez ürün verimine etkisi

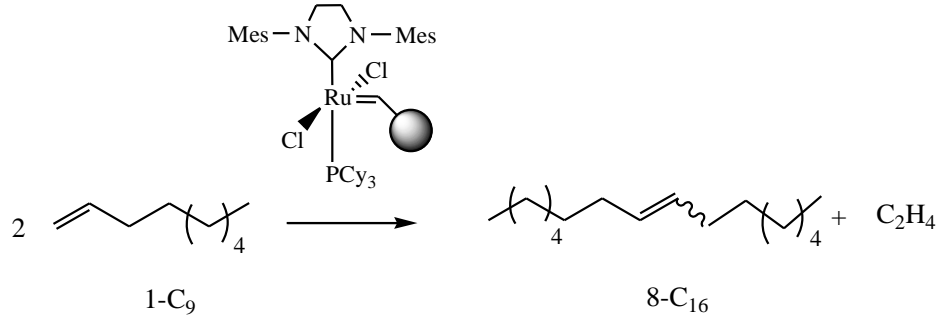
Deney	Olefin/katalizör (g/g)	Verim (%)
1	8:1	95
2	16:1	86
3	32:1	84
4	64:1	81
5	128:1	38

Reaksiyon karışımlarının ve 1-oktenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 3.37’de verilmektedir. 1-Oktenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1-oktene ait olefinik proton sinyalleri yaklaşık 5.81 ppm (1H) ve 4.95 ppm’de (2H) çoklu olarak belirlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ürünün (7- C_{14}) olefinik proton sinyali 5.30 ppm singlet olarak belirlenmiştir.



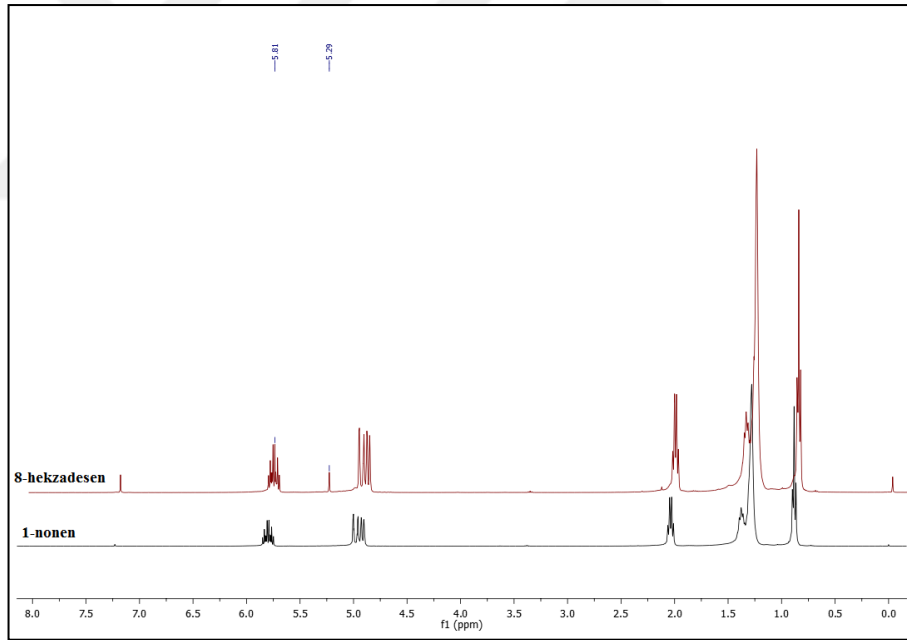
Şekil 3.37. 1-Okten ve SM reaksiyonlarına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

1-Nonenin SM ürünü 8-hekzadesendir (8- C_{16}) (Şekil 3.38). 32:1 olefin/katalizör oranı kullanılarak gerçekleştirilen 1-nonenin self metatez ürün verimi % 8 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.38. 1-Nonenin SM reaksiyonu.

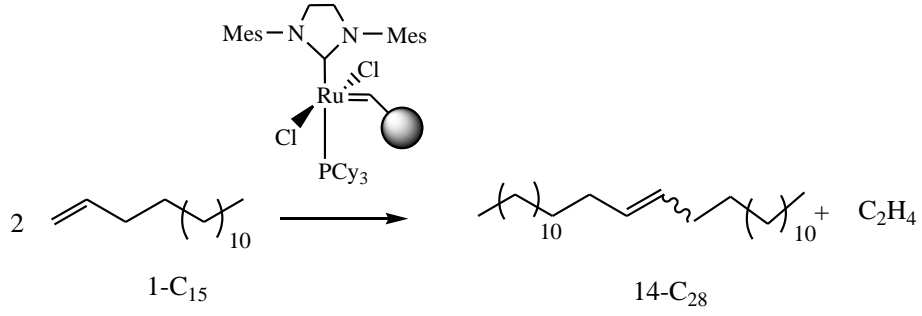
Reaksiyon karışımının ve 1-nonenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 3.39'da verilmektedir.



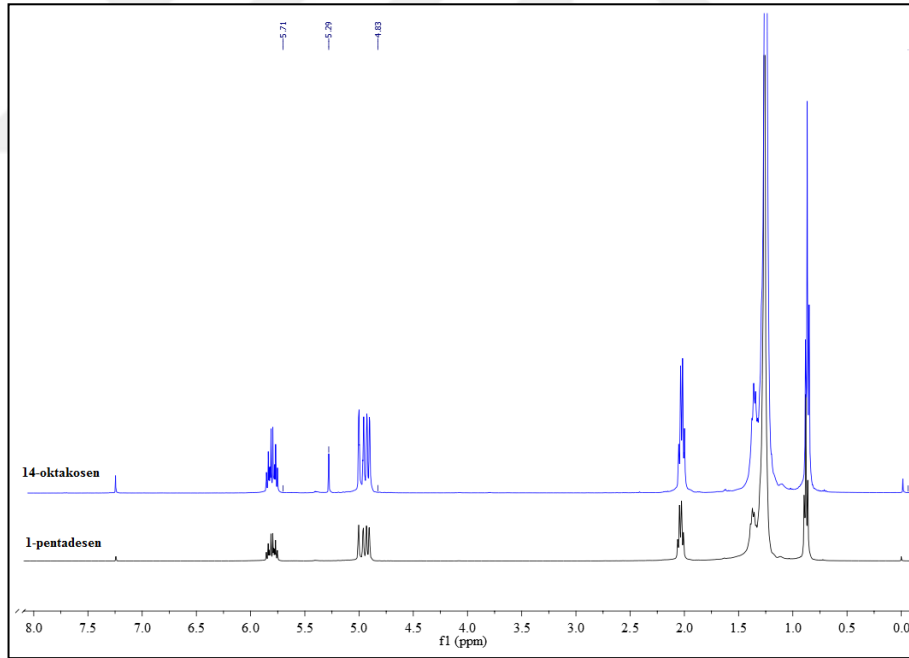
Şekil 3.39. 1-Nonen ve SM reaksiyonuna ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

1-Nonenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna ait olefinik proton sinyalleri 5.81 ppm ve 4.97 ppm'de çoklu olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen self metatez ürünü 8-C₁₆'ya ait olefinik proton sinyali 5.29 ppm'de singlet olarak gözlemlendi.

1-Pentadesenin self metatez ürünü 14-oktakosendir (14-C₂₈) (Şekil 3.40). Olefin/katalizör oranı 32:1 kullanılarak gerçekleştirilen 1-pentadesenin self metatez ürün verimi % 9 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.41).



Şekil 3.40. 1-Pentadesenin SM reaksiyonu.

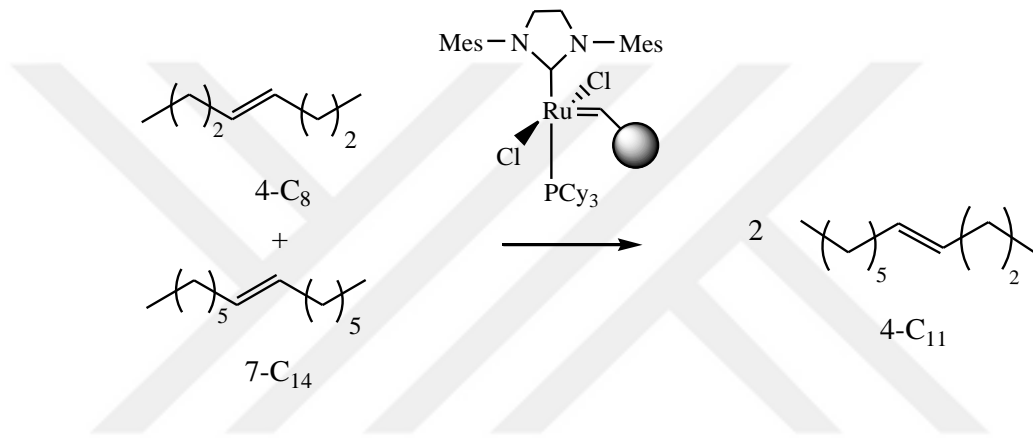


Şekil 3.41. 1-Pentadesen ve SM reaksiyonuna ait ¹H-NMR spektrumları.

1- Pentadesenin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde olefinik proton sinyalleri yaklaşık 5.80 ppm ve 4.95 ppm'de çoklu olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonucu

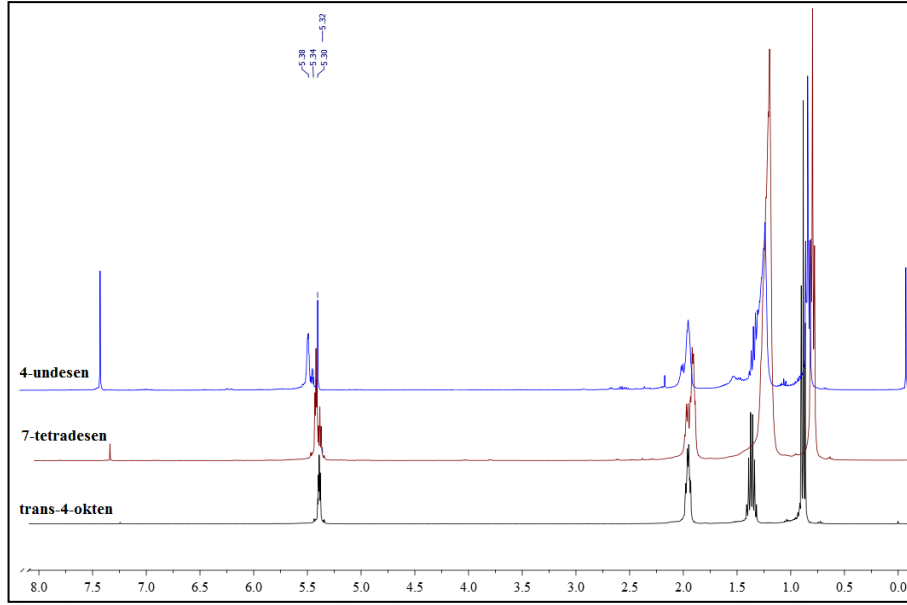
elde edilen karışımlarda 5.81 ppm ve 4.97 ppm'de 1-C₁₅'e ait olefinik proton sinyallerine ilave olarak 14-C₂₈'e ait olefinik proton sinyali 5.29 ppm'de singlet olarak belirlenmiştir.

Katalizör **3** varlığında, 7-tetradesenin eşit miktarda 4-okten ile çapraz metatez reaksiyonu sonucu çapraz metatez ürünü 4-undesen (4-C₁₁) oluşur (Şekil 3.42). İki olefin de simetrik olduğundan, bu reaksiyon sonucu self metatez ürünü oluşmaz.



Şekil 3.42. 7-Tetradesen ve 4-oktenin çapraz metatez reaksiyonu.

Çözücüsü uzaklaştırılan reaksiyon karışımının ¹H-NMR spektrumu alındı. Olefinler ve reaksiyon ürün karışımına ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.43'de verilmektedir.



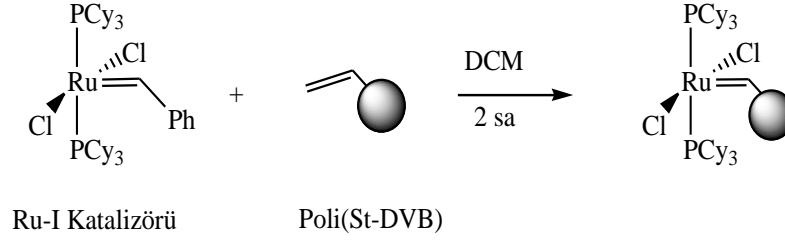
Şekil 3.43. 4-Okten, 7-tetradesen ve CM reaksiyonuna ait ^1H -NMR spektrumları.

4-Oktene ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde olefinik proton sinyalleri yaklaşık 5.40 ppm'de çoklu olarak belirlenmiştir. 7-tetradesenin ^1H -NMR spektrumunda ise olefinik proton sinyali 5.37 ppm'de görülmüştür. Reaksiyon ürün karışımının ^1H -NMR spektrumunda çapraz metatez ürünü 4- C_{11} 'e ait olefinik proton sinyalleri 5.30 ppm'de belirlenmiştir. 32:1 olefin/katalizör oranı ile gerçekleştirilen çapraz metatez ürün verimi % 20'dir.

3.7. PoliHIPE destekli Ru-I Katalizörünün Sentezi

Destekli katalizörlerin katalitik performansını karşılaştırmak için, 1.nesil Grubbs katalizörüne dayanan destekli katalizörler de literatürdeki yöntemlere göre tekrar sentezlendi [153]. 1. Nesil Grubbs katalizörü $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ alkiliden değişim reaksiyonu yoluyla üç farklı gözenekli vinil-poliHIPE'ye bağlandı (Şekil 3.44).

Yüksek yüzey alanına sahip üç farklı X80PV90(1T)S5.7A0.9D0.4, X80PV90(1C₂B)S6.3A0.3D0.4 ve X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 poliHIPE polimeri destek malzemeleri ile hazırlanan rutenyum katalizörleri sırasıyla **4**, **5**, **6** olarak simgelenildi.



Şekil 3.44. PoliHIPE destekli Ru-I katalizör sentezi.

Katalizördeki rutenyum ve fosfor miktarları ICP-OES analizi ile belirlendi (Çizelge 3.17). Her üç destekli katalizörün de ROMP reaksiyonlarında aktif olduğu gözlemlendi. En yüksek rutenyum ve fosfor içeriğine sahip olan X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 koduna sahip poliHIPE destekli Ru-I katalizörü seçilerek katalitik reaksiyonlarda kullanıldı (Katalizör **6**: % Ru 1.36±0.04). PoliHIPE örneğine desteklenen Ru miktarı 0.135 mmol/g olarak hesaplandı. Bu yükleme miktarının 2. nesil Grubbs katalizörüne yüklenen Ru miktarından daha yüksek olduğu görüldü.

Çizelge 3.17. PoliHIPE üzerine yüklenen katalizör miktarları

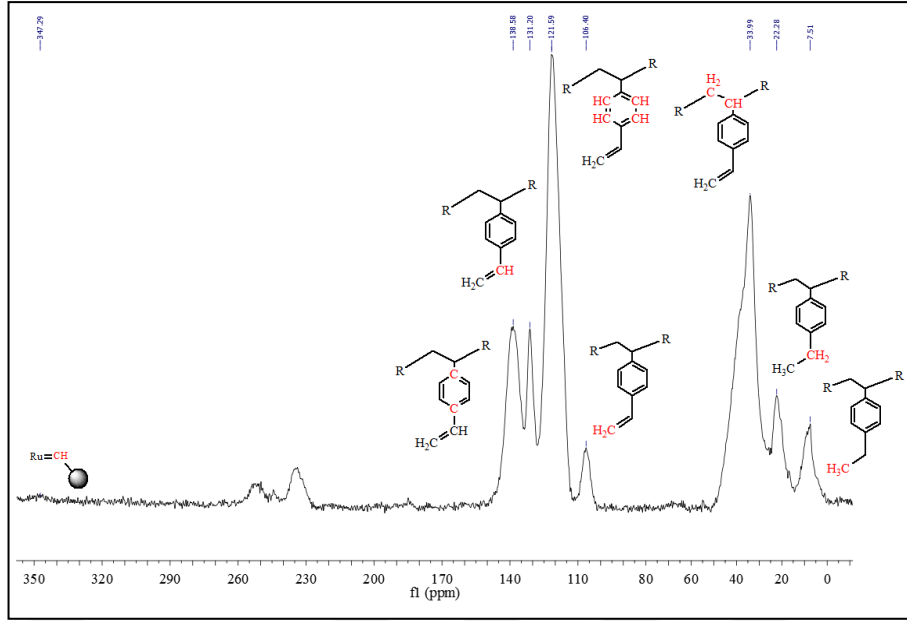
PoliHIPE destekli Ru-I katalizörü	Ru ve P (%)		Yüklenen Ru ve P miktarları (mmol/g)	
	Ru	P	Ru	P
4	0.99±0.01	0.32±0.01	0.098	0.051
5	0.78±0.03	0.63±0.02	0.077	0.101
6	1.36±0.04	0.57±0.02	0.135	0.092

Katalizör **6**'nın fotoğrafı Şekil 3.45'de verilmiştir. PoliHIPE destekli Ru-I katalizörünün açık pembe renkte olduğu görülmüştür.



Şekil 3.45. Katalizör **6**'ya ait fotoğraf.

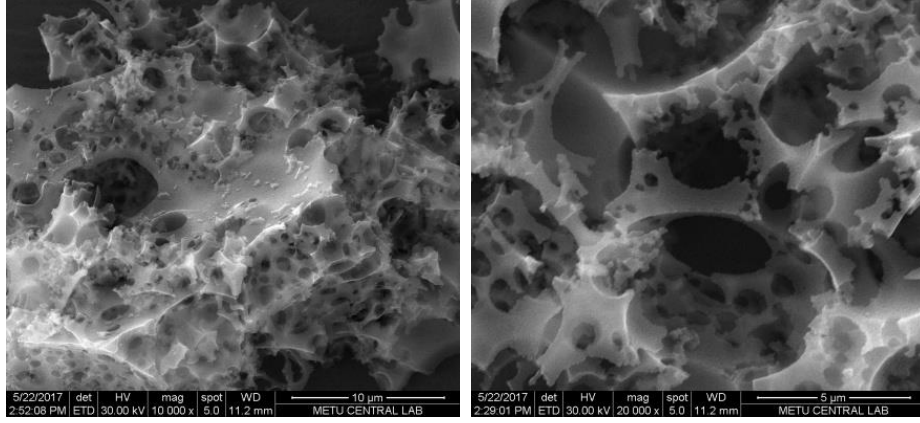
Katalizör **6**'ya ait ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumu Şekil 3.46'da verilmektedir.



Şekil 3.46. Katalizör **6**'ya ait ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumu.

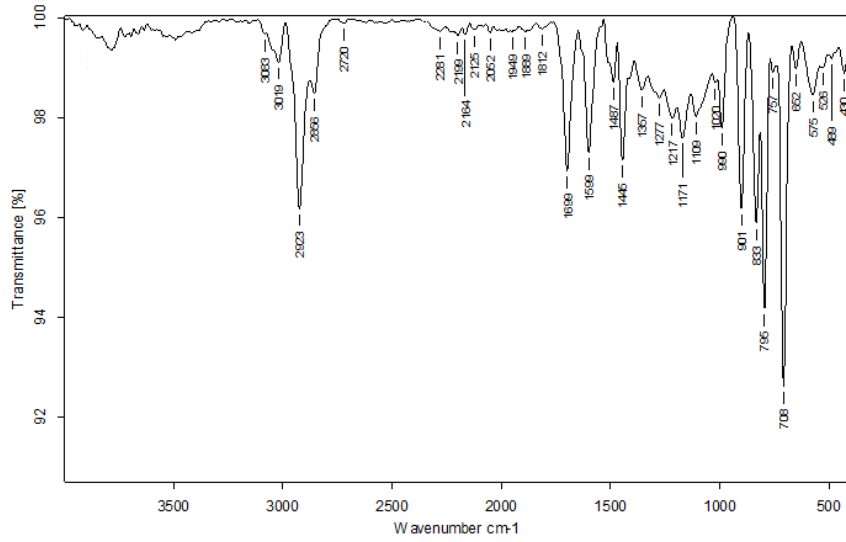
Literatürde Ru-I katalizörüne ait ^{13}C NMR spektrumu ile Şekil 3.46'da verilen spektrumlar karşılaştırıldığında; Ru-I katalizörünün karben karbonuna ait pik pozisyonunun değişmesi, benziliden grubunun yerine gözenekli poliHIPE polimeri bağlandığını kanıtlamıştır. Bu durum 294.12 ppm'de gözlenen karben karbonuna ait pik pozisyonunun 347.29 ppm'e doğru kaymasına neden olmuştur [153]. Ayrıca katalizöre ait ^{13}C CPMAS katı NMR spektrumunda poli(DVB-St) polimerlerine özgü tüm pikler gözlenmektedir (Şekil 3.3).

Şekil 3.47'de katalizör **6**'ya ait SEM fotoğrafı verilmiştir. Katalizör **6**'da poliHIPE polimerlerine özgü gözenek yapıları açıkça gözükmemektedir. Ancak gözeneklerin daraldığı ve düzgün yapısının kaybolduğu belirlenmiştir.

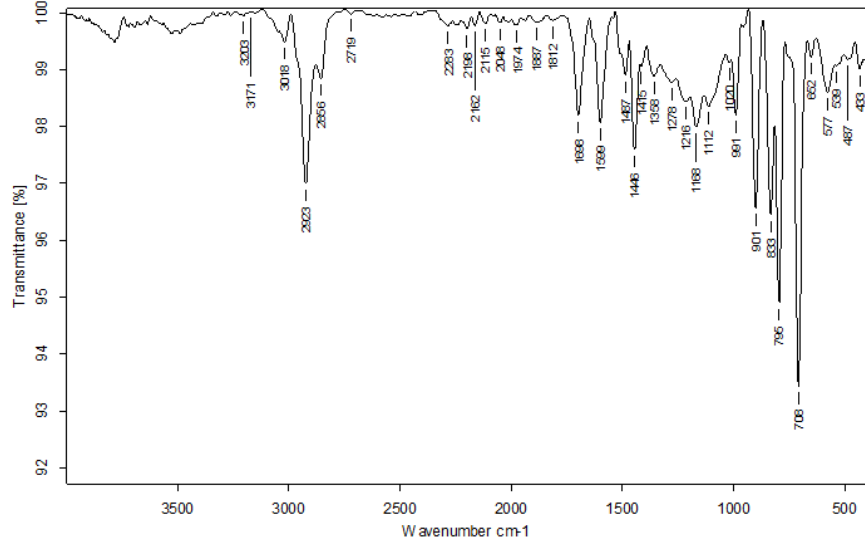


Şekil 3.47. Katalizör 6'ya ait SEM fotoğrafı (Ölçüm skalası: 5-10 µm).

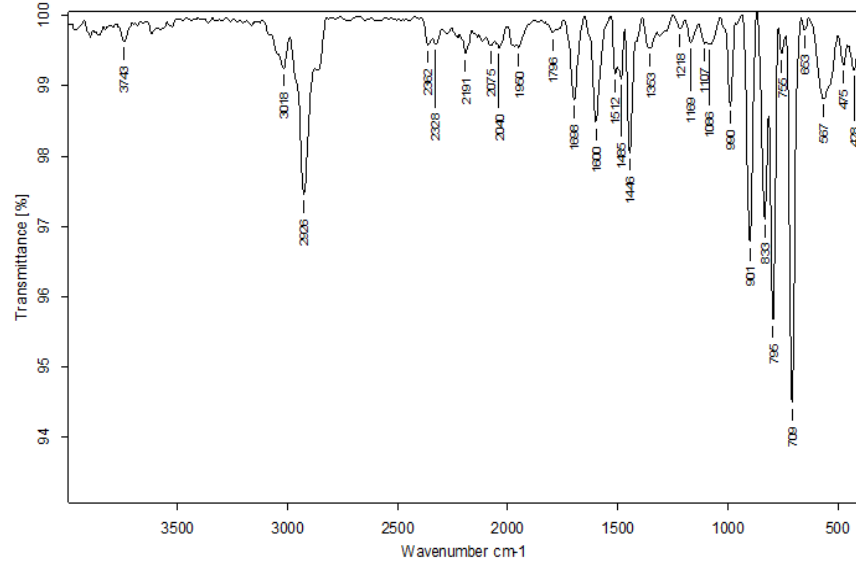
Katalizör 4, 5, 6'ya ait FTIR spektrumları Şekil 3.48-3.50'de verilmektedir.



Şekil 3.48. Katalizör 4'e ait FTIR spektrumu.



Şekil 3.49. Katalizör 5'e ait FTIR spektrumu.

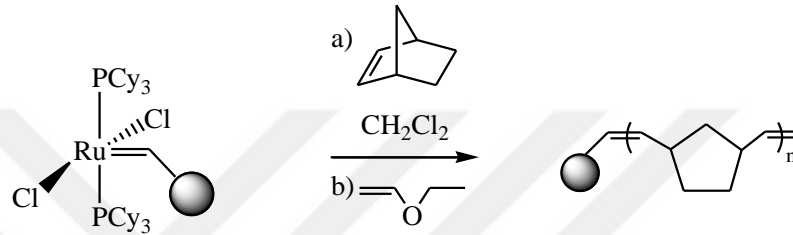


Şekil 3.50. Katalizör 6'ya ait FTIR spektrumu.

Katalizör 6'ya FTIR spektrumunda poli(DVB-St)'ne ait karakteristik tüm piklerin varlığı alkiliden değişim reaksiyonunun gerçekleşerek, rutenyuma poliHIPE polimerinin bağlandığını kanıtlamaktadır.

3.8. PoliHIPE Destekli Ru-I Katalizörü ile Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Katalizör **6**'nın norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu reaksiyonlarındaki katalitik etkinliği araştırıldı. ROMP polimerizasyonu ile katı destek üzerine polinorbornen birimlerinin eklenmesiyle polimer fırçaları hazırlandı (Şekil 3.51).



Şekil 3.51. Norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu.

ROMP ürünlerinin yüklenen miktarları, ürün ağırlığındaki artışa göre hesaplandı (Çizelge 3.18).

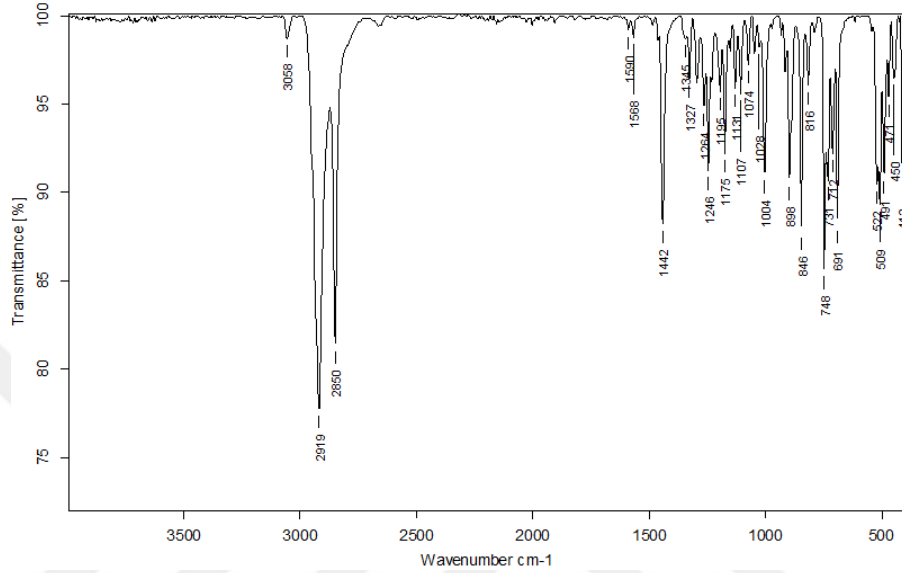
Çizelge 3.18. Norbornene ait ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı

Polimer	Monomer/katalizör (g/g)	Katılma ^a (%)	Yüklenen ^b (mmol/g)	Teorik yüklenen ^b (mmol/g)
1	4:1	63.82	7.33	8.37
2	8:1	81.09	9.00	9.27
3	16:1	87.86	9.69	9.79
4	32:1	91.92	10.23	10.26
5	64:1	41.40	10.18	10.40
6	128:1	31.77	9.31	10.21

^a Kullanılan norbornenin poliHIPE'ye katılma yüzdesi.

^b ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı.

Monomer/katalizör oranı 32:1 (w/w) olarak kullanıldığında en yüksek yüklenme miktarı (10.23 mmol/g'dır; teorik yüklemenin ~% 99'u) elde edilmiştir. Yapıya en yüksek katılma oranı % 91.92 olarak hesaplanmıştır. En yüksek katılma değerine sahip olan polimer 5'e ait FTIR spektrumu Şekil 3.52'de verilmiştir.



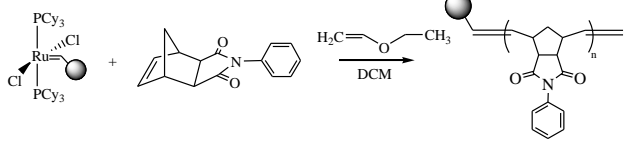
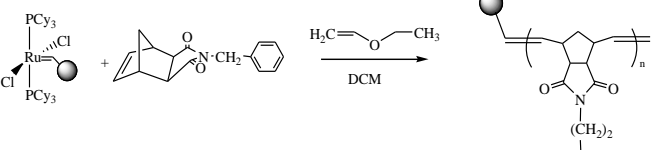
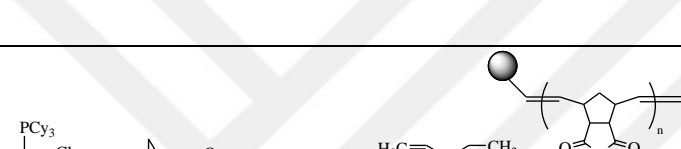


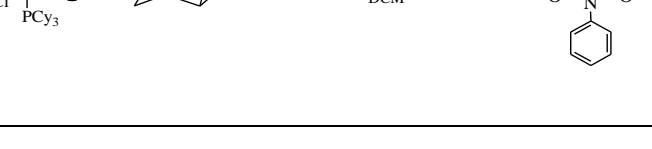
Şekil 3.52. Polimer 5'e ait FTIR spektrumu.

Polimer 5'e ait FTIR spektrumunda 3058, 2919 ve 2850 cm^{-1} 'deki bantlar yapıdaki aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. FTIR spektrumunda, trans ve cis çift bağların varlığı, 846 cm^{-1} 'de gözlenen trans C=CH düzlem dışı eğilme bantları ve 731 cm^{-1} 'de gözlenen ise cis C=CH düzlem dışı eğilme bantlarının varlığı ile kanıtlandı. 1568 cm^{-1} 'deki absorpsiyon C=C gerilmesine aittir. Alifatik C-H eğilme bandı, 1442 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Norbornen türevlerinin (**1-6**) ROMP reaksiyonları katalizör **6**'nın aktivitesini test etmek için aynı konsantrasyon (w/w) ve sıcaklıkta gerçekleştirildi.

Katalizör **6** ile gerçekleştirilen ROMP reaksiyonları Çizelge 3.19'da verilmiştir.

Çizelge 3.19. Katalizör 6 ile gerçekleştirilen ROMP reaksiyonları

ROMP reaksiyonları	Monomer
	<p>Ekzo-N-fenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhNDI)</p>
	<p>Ekzo-N-feniletıl-norbornen-5,6-dikarboksimid (PhC₂NDI)</p>
	<p>Ekzo-t-bütılfenıl-norbornen-5,6-dikarboksimid (BuPhNDI)</p>
	<p>Ekzo-N-metıl-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid (MeONDI)</p>
	<p>Ekzo-N-fenıl-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid (PhONDI)</p>
	<p>2,5-norbornadien (NBD)</p>

Çizelge 3.20’de raporlandığı gibi katalizör **6**, test edilen tüm norbornen türevlerinin ROMP reaksiyonlarında katalitik aktivite göstermiştir. En yüksek aktivite ve katılma polimer **5**’de (% 72.40) gözlenmiştir. Aynı monomerlerin katalizör **3** ile gerçekleştirilen ROMP reaksiyon sonuçları ile karşılaştırıldığında, katalizör **6**’nın katalitik aktivitesinin düşük olduğu belirlenmiştir. Aktiviteki bu fark NHC koordineli 14 e⁻’lu ara ürünün fosfin koordineli türevinden olefin metatez reaksiyonlarında daha aktif olmasından kaynaklanmaktadır [154].

Çizelge 3.20. Norbornen türevlerine ait ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı

Polimer	Monomer/Ru (mmol/mmol)	Katılma^a (%)	Yüklenen^b (mmol/g)	Teorik yüklenen^b (mmol/g)
1	2492	63.63	63.63	4.14
2	2462	66.65	66.65	3.70
3	2485	71.85	71.85	3.36
4	2062	60.90	60.90	5.47
5	2477	72.40	72.40	4.09
6	2426	67.80	67.80	10.39

^a Kullanılan norbornen türevinin poliHIPE’ye katılma yüzdesi.

^b ROMP polimerlerinin yüklenme miktarı.

PoliHIPE destekli Ru-II katalizörünün (katalizör **3**) RCM reaksiyonundaki aktivitesinin literatür sonuçları ile karşılaştırılması Çizelge 3.21’de verilmektedir.

Çizelge 3.21. PoliHIPE destekli Ru-II katalizörünün RCM reaksiyonundaki aktivitesi ve literatür sonuçları ile karşılaştırılması

Katalizör	Reaksiyon Şartları	Ürün Verimi	Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği	Refereanslar
Poli(St-DVB) destekli rutenyum karben katalizörü	Dietil diallilmalonat, DCM, 2 sa, 25 °C.	% 94	5 dönüşüm (% 23)	Nieczypor, P. et al., 2001.
Poli(DVB) destekli 2. nesil Grubbs katalizörü	Dietil diallilmalonat, DCM, 30 dk, 25 °C.	% 97	4 dönüşüm (% 81)	Jafarpour L, Nolan S.P., 2000.
Poli(DVB) destekli 2. nesil Grubbs katalizörü	Diallil tosilamin, DCM, 1 sa, 25 °C.	% 31	3 dönüşüm (% 30)	Jafarpour L, Nolan S.P., 2000.
PoliHIPE destekli 2. nesil Grubbs katalizörü	Diallil tosilamin, DCM, 24 sa, 25 °C.	% 96	4 dönüşüm (% 41)	Bu çalışma

4. SONUÇLAR

1) Yüksek iç faz emülsiyonunun polimerizasyonu ile 68-575 m²g⁻¹ yüzey alanlarına sahip, gözenekli ve açık hücreli poliHIPE'ler sentezlendi. En yüksek yüzey alanına sahip üç poliHIPE polimeri katalizör destek malzemesi olarak seçildi.

2) [RuCl₂(PCy₃)(H₂IMes)(=CHPh)] ve [RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)] kompleksleri alkiliden değişim reaksiyonu ile poliHIPE polimerlerine desteklendi. Hazırlanan katalizörler içerisindeki Ru miktarları ICP-OES analizi ile belirlendi (Ru-II: 0.0336-0.0514 mmol/g; Ru-I: 0.78-1.36 mmol/g).

3) Katalizörlerin ROMP reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlendi. PoliHIPE destekli 2. nesil Grubbs katalizörü ile gerçekleştirilen norbornen polimerizasyonunda ağırlıkça 32:1 monomer/katalizör oranında en yüksek ROMP katılması (% 82.36) gözlemlendi. Aynı reaksiyon 1. nesil Grubbs katalizörü ile gerçekleştirildiğinde ROMP katılması % 91.92 olarak belirlendi.

4) Norbornen türevleri ile gerçekleştirilen ROMP sonuçları karşılaştırıldığında, poliHIPE destekli Ru-II katalizörünün daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlendi.

5) X80PV90(1C₂B)S5.7A0.9D0.4 polimeri ile hazırlanan Ru-II katalizörü varlığında dietil diallilmalonat ve diallil tosilaminin RCM reaksiyonları gerçekleştirildi. Olefin/katalizör oranı ve çözücü değişiminin RCM ürün verimini oldukça değiştirdiği belirlendi. En yüksek RCM ürün verimi ağırlıkça 32:1 olefin/katalizör oranında ve çözücü olarak diklorometan kullanıldığında elde edildi.

6) PoliHIPE destekli Ru-II katalizörünün (Katalizör 3) RCM reaksiyonları için tekrar kullanılabilir olduğu ve 3. kullanımdan sonra katalitik aktivitesini yavaş yavaş kaybettiği belirlendi. Katalizör ilk kullanımda % 96'lık bir RCM ürün verimi sağlarken, 4.kullanımda % 41 oranında ürün verimi göstermiştir.

7) 1,9-dekadien monomerinin ADMET polimerizasyonu farklı monomer/katalizör oranları kullanılarak gerçekleştirildi. En yüksek polioktenemar verimi, ağırlıkça 40:1 monomer/katalizör oranında elde edildi (% 92).

8) PoliHIPE destekli Ru-II katalizörü kullanılarak 1-hepten ve 1-oktenin SM reaksiyonları farklı olefin/katalizör oranı kullanılarak gerçekleştirildi ve sırasıyla % 97 ve % 95 self metatez ürünleri elde edildi. Ayrıca ağırlıkça 32:1 olefin/katalizör oranı kullanılarak 1-nonen ve 1-pentadesenin SM reaksiyonları gerçekleştirildi, düşük molekül ağırlıklı olefinlerin SM ürünlerine kıyasla daha az ürün verimi elde edildi.



5. KAYNAKLAR

- [1] Astruc, D., The Metathesis Reactions: From a Historical Perspective to Recent Developments. *New J. Chem.*, (29): 42, 2005.
- [2] Zhang, H., Li, Y., Shao, S., Wu, H., Wu, P., Grubbs-type Catalysts Immobilized on SBA-15: A Novel Heterogeneous Catalyst for Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.*, (35): 372, 2013.
- [3] Petasis, N.A., Fu, D., Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene with Titanium Alkylidenes Generated by Thermolysis of Dimethyltitanocene and Related Cyclopentadienyltitanium(IV) Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* (115): 7208, 1993.
- [4] Six, C., Beck, K., Wegner, A., Leitner, W., Ligand Effects in Novel Ruthenium-Based ROMP Catalysts Bearing Bidentate Phosphines. *Organometallics* (19): 4639, 2000.
- [5] Matloka, P.P., Wagener, K.B., The Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization Approach to Silicon Containing Materials, *J. Mol. Catal. A-Chem.* (90): 257, 2006.
- [6] Huang, J., Schanz, H.J., Stevens, E.D., Nolan, S.P., Influence of Sterically Demanding Carbene Ligation on Catalytic Behavior and Thermal Stability of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* (18): 5375, 1999.
- [7] He'risson, J.L., Chauvin, Y., Catalyse de Transformation Des Oléfines Par Les Complexes Du Tungstène. II. Télomérisation Des Oléfines Cycliques en Présence D'oléfines Acycliques. *Makromol. Chem.* (141): 159, 1971.
- [8] Leconte, M., Basset, J.M., Quignard, F., Larroche, C., Mechanistic Aspects of the Olefin Metathesis Reaction. In *Reactions of Coordinated Ligands*. Braterman, P. S., Plenum Ed.: New York, (1): 371, 1986.
- [9] Ivin, K. J., Mol, J. C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. Academic Press: San Diego, CA, 1997.
- [10] Grubbs, R. H., *Handbook of Metathesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- [11] Slugovc, C., The Ring Opening Metathesis Polymerisation Toolbox. *Macromol. Rapid Commun.* (25): 1283, 2004.

- [12] Tebbe, F. N., Parshall, G. W., Reddy, G. S., Olefin Homologation with Titanium Methylene Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* (100): 3611, 1978.
- [13] Schrock, R. R., First Isolable Transition Metal Methylene Complex and Analogs. Characterization, Mode of Decomposition, and Some Simple Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* (97): 6577, 1975.
- [14] Katz, D. J., Lee, S. J., Acton, S., Stereospecific Polymerizations of Cycloalkenes Induced by a Metal-carbene. *Tetrahedron Lett.* (47): 4247. 1976.
- [15] Schrock, R. R., Murdzek, J. S., Bazan, G. C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M.B., Synthesis of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* (112): 3875. 1990.
- [16] Armstrong, S. K., Ring Closing Diene Metathesis in Organic Synthesis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. (1)*: 371, 1998.
- [17] Trnka, T. M., Grubbs, R. H., The Development of $L_2X_2Ru=CHR$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* (34), 18. 2001.
- [18] Grubbs, R. H., Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* (45): 3760, 2006.
- [19] Trnka, T.M., Grubbs R.H., The Development of $L_2X_2Ru=CHR$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* (34): 18, 2001.
- [20] R. H. Grubbs, Olefin Metathesis. *Tetrahedron* (60): 7117, 2004.
- [21] Katz, T. J., McGinnis, J., Mechanism of the Olefin Metathesis Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* (97): 1592, 1975.
- [22] Chevalier, P.M., Mackinnon, I.A., Ring-Opening Olefin Metathesis Polymerisation (ROMP) as a Potential Cross-Linking Mechanism for Siloxane Polymers. *J. Inorg. Organomet. P.* (3): 151, 1999.
- [23] Love, J.A., Sanford, M.S., Day, M.W., Grubbs, R.H., Synthesis, Structure, and Activity of Enhanced Initiators for Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* (125): 10100, 2003.

- [24] Hilf, S., Kilbinger, A.F.M., Functional End Groups for Polymers Prepared Using Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Nat. Chem.* (1): 46. 2009.
- [25] Michelotti, F.W., Keaveney, W.P., Coordinated Polymerization of the Bicyclo- [2.2.1]-heptene-2 Ring System (Norbornene) In Polar Media. *J. Polym. Sci. A.* (3): 895.1965.
- [26] Porri, L., Rossi, R., Diversi, P., Lucherini, A., Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins with Catalysts Derived From Ruthenium And Iridium. *Macromol. Chem.* (175): 3097, 1974.
- [27] Porri, L., Rossi, R., Diversi, P., Lucherini, A., Catalysts Derived From Ruthenium And Iridium For The Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins. *Macromol. Chem.* (176): 3121, 1975.
- [28] Novak, B.M., Grubbs, R.H., The Ring Opening Metathesis Polymerization of 7-Oxabicyclo [2.2.1] hept-5-ene Derivatives: A New Acyclic Polymeric Ionophore *J. Am. Chem. Soc.* (110): 960, 1988.
- [29] Nguyen, S.T., Johnson, L.K., Grubbs, R.H., Ring-opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Norbornene by a Group VIII Carbene Complex in Protic Media. *J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc.* (114): 3974, 1992.
- [30] Kanaoka, S., Grubbs, R. H., Ring-Opening Metathesis Polymerization of Functionalized Cyclooctenes by a Ruthenium-Based Metathesis Catalyst *Macromolecules* (28): 4707.1995.
- [31] Schwab, P., France, M. B., Ziller, J. W., Grubbs R. H., A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts—Synthesis of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2]$ and Its Reactions *Angew.Chem. Int. Ed.* (34): 2039, 1995.
- [32] Schwab, P., Grubbs, R. H., Ziller, J.W., Synthesis and Applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity. *J. Am. Chem. Soc.* (118): 100, 1996.
- [33] S.B. Garber, Kingsbury, J.S., Gray, B.L. Hoveyda, A.H., Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* (12): 8168, 2000.
- [34] Hong, S.H., Grubbs, R.H., Highly Active Water-soluble Olefin Metathesis Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* (128): 3508, 2006.
- [35] Lee, J.K., Gould. G.L., Polydicyclopentadiene Based Aerogel: a New Insulation Material. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (44): 29, 2007.

- [36] Truett, W.L., Johnson, D.R., Robinson, I.M., Montague B.A., Polynorbornene by Coordination Polymerization. *J. Am.Chem. Soc.* (82):2340, 1960.
- [37] Calderon, N., Chen, H.Y., Scott, K.W., Olefin metathesis - A Novel Reaction for Skeletal Transformations of Unsaturated Hydrocarbons. *Tetrahedron Lett.* (8): 3329, 1967.
- [38] Dall'Asta, G., Mazzanti, G., Natta, G., Porri, L., Anionic-Coordinated Polymerization of Cyclobutene. *Makromol. Chem.* (56): 7, 1962.
- [39] Ivin, K.J., Laverty, D.T., Rooney, J.J., The ^{13}C NMR Spectra of Poly(1-pentenylene) and Poly(1,3-cyclopentenylene). *Makromol. Chem.* (178): 60, 1977.
- [40] Rocklage, S.M., Fellmann, J.D., Rupprecht, G.A., Messerly, L.W., Schrock, R.R., *J. Am. Chem. Soc.* (103): 1440-1447, 1981.
- [41] Singh, R., Czekelius, C., Schrock, R.R., Living Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cyclopropenes. *Macromolecules* (39): 1317, 2006.
- [42] Trnka, T.M., Grubbs, R.H., The Development of $\text{L}_2\text{X}_2\text{Ru}=\text{CHR}$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* (34): 18. 2001,
- [43] Novak, B.M., Grubbs, R.H., The Ring Opening Metathesis Polymerization of 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene Derivatives: A New Acyclic Polymeric Ionophore. *J. Am. Chem. Soc.* (110): 961, 1988.
- [44] Calderon, N., Chen, N.Y., Scott, K.W., Olefin Metathesis - A Novel Reaction for Skeletal Transformations of Unsaturated Hydrocarbons. *Tetrahedron Lett.*(34): 3326, 1967.
- [45] Opper, K.L., Wagener, K.B., ADMET: Metathesis Polycondensation, *J. Polym. Sci.Part A Polym. Chem.* (49): 31, 2011.
- [46] Doyle, G., Olefin Metathesis Catalyzed by Zero-valent, Anionic Group VI Metal-Compounds. *J. Catal.* (30): 27-118, 1973.
- [47] Trnka T.M., Grubbs, R.H., The Development of $\text{L}_2\times 2\text{RuCHR}$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* (34):18, 2000.

- [48] Hérisson, P.J., Chauvin Y., Transformation Catalysis of Olefins by tungsten Complexes: 2. Telomerization in Presence of Acyclic Olefins. *Makromol. Chem.*(141): 76, 1971.
- [49] Schaverien, C.J., Dewan, J.C., Schrock, R.R., A well-characterized, Highly-Active, Lewis Acid Free Olefin Metathesis Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* (108): 3, 1986.
- [50] Howard, T.R., Lee, J.B., Grubbs, R.H. Titaniummetallacarbene-metallacyclobutane Reactions: Stepwise Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.*(102): 8, 1980.
- [51] Lindmark-Hamberg, M, Wagener, K.B., Acyclic Metathesis Polymerization: The Olefin Metathesis Reaction of 1,5-hexadiene and 1,9-decadiene. *Macromolecules* (20): 51, 1987.
- [52] Caire da Silva, Giovanni, L.R., Schulz, M.D., Wagener, K.B., Review Acyclic Diene Metathesis Polymerization: History, Methods and Applications *Progress in Polym. Sci.* (69): 81, 2017.
- [53] Wagener, K.B., Brzezinska, K., Anderson, J.D., Younkin, T.R., Steppe, K., DeBoer, W., Kinetics of Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization: Influence of the Negative Neighboring Group Effect. *Macromolecules* (30): 9, 1997.
- [54] Wagener, K.B., Brzezinska, K., Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization: Synthesis of Unsaturated Polyethers. *Macromolecules* (24): 7, 1991.
- [55] Patton, J.T., Boncella J.M., Wagener K.B., Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization: The Synthesis of Unsaturated Polyesters. *Macromolecules* (25): 7, 1992.
- [56] Marsico, F., Wagner, M., Landfester, K., Wurm, F.R., Unsaturated Polyphosphoesters via Acyclic Diene Metathesis Polymerization. *Macromolecules* (45): 8, 2012.
- [57] Schulz, M.D., Wagener, K.B., ADMET Polymerization. In: Grubbs, R.H., Wenzel, A.G., O'Leary, D.J., Khosravi, E., editors. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA*; 55, 2015.

- [58] Pederson, R.L., Fellows, I.M., Ung, T.A., Ishihara, H., Hajela, S.P., Applications of Olefin Cross Metathesis to Commercial Products. *Adv. Synth. Catal.* (344): 35, 2002.
- [59] Yifan, D., Matson, J.B., Edgar, K.J., Olefin Cross-Metathesis in Polymer and Polysaccharide Chemistry: A Review, *Biomacromolecules* (18): 1674, 2017.
- [60] Crowe, W.E., Zhang, Z.J., Highly Selective Cross-Metathesis of Terminal Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* (115): 10998, 1993.
- [61] Brümmer, O., Rückert, A., Blechert, S., Olefin Cross-Metathesis with Monosubstituted Olefins. *Chem. - Eur. J.* (3): 441, 1997.
- [62] Meek, S.J., O'Brien, R.V., Llaveria, J., Schrock, R.R., Hoveyda, H., Catalytic Z-selective Olefin Cross-metathesis for Natural Product Synthesis. *Nature* (471): 461, 2011.
- [63] Yifan, D., Matson, J.B., Edgar, K.J., Olefin Cross-Metathesis in Polymer and Polysaccharide Chemistry: A Review. *Biomacromolecules* (18): 1663, 2017.
- [64] Crowe, W.E., Goldberg, D.R., Coaxing Olefin Metathesis Reactivity From a Reluctant Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* (117): 5162, 1995.
- [65] Chatterjee, A.K., Morgan, J.P., Scholl, M., Grubbs, R.H., Synthesis of Functionalized Olefins by Cross and Ring-Closing Metatheses. *J. Am. Chem. Soc.* (122): 3783, 2000.
- [66] Imhof, S., Randl, S., Blechert, S., Ruthenium Catalysed Cross Metathesis with Fluorinated Olefins *Chem. Commun.* (37): 1692, 2000.
- [67] Ohishi, T., Suyama, K., Kamimura, S., Sakada, M., Imato, K., Kawahara, S., Takahara, A., Otsuka, H., Metathesis-driven Scrambling Reactions Between Polybutadiene or Naturally Occurring Polyisoprene and Olefin-containing Polyurethane. *Polymer* (78): 145, 2015.
- [68] Maeda, T., Kamimura, S., Ohishi, T., Takahara, A., Otsuka, H., Synthesis of Polyethylene/polyester Copolymers Through Main Chain Exchange Reactions via Olefin Metathesis. *Polymer* (55): 6245, 2014.
- [69] Otsuka, H., Muta, T., Sakada, M., Maeda, T., Takahara, A., Scrambling Reaction Between Polymers Prepared by Step-growth and Chain-growth Polymerizations: Macromolecular Cross-metathesis Between 1,4-Polybutadiene and Olefin-containing Polyester. *Chem. Commun.* (45): 1073, 2009.

- [70] Frenzel, U., Nuyken, O., Ruthenium-based Metathesis Initiators: Development and Use in Ring-opening Metathesis Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 40: 2895, 2002.
- [71] Fürstner, A., Olefin Metathesis and Beyond. *Angew. Chem., Int. Ed.* (39): 3140, 2000.
- [72] Chatterjee, A.K., Choi, T., Sanders D.P., Grubbs, R.H., A General Model for Selectivity in Olefin Cross Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* (125): 11360, 2003.
- [73] Grubbs, R.H., Chang, S., Recent Advances in Olefin Metathesis and its Application in Organic Synthesis. *Tetrahedron* (54): 4413, 1998.
- [74] A.G. Myers, The Olefin Metathesis Reaction, *Chem* (115):1,2005..
- [75] Grubbs, R.H., Miller, S.J., Fu, G.C., Ring-Closing Metathesis and Related Processes in Organic Synthesis. *Acc. Chem. Res.* (28): 446, 1995.
- [76] Fürstner, A., Recent Advancements in Ring Closing Olefin Metathesis. *Top. Catal.* (4): 285, 1997.
- [77] Hérrison, J.L., Chauvin, Y., Catalyse de Transformation des Oléfines par Les Complexes du Tungstène. II. Télomérisation des Oléfines Cycliques en Présence d'oléfines Acycliques. *Makromol. Chem.* (141): 161, 1971.
- [78] Trost, B.M., Atomökonomische Synthesen – eine Herausforderung in der Organischen Chemie: die Homogenkatalyse als wegweisende Methode. *Angew. Chem.* 107, 285,1995.; Atom Economy - a Challenge for Organic-synthesis Homogeneous Catalysis Leads The Way. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (34): 259, 1995.
- [79] Grubbs, R.H., Miller, S.J., Fu, G.C., Ring-Closing Metathesis and Related Processes in Organic Synthesis. *Acc. Chem. Res.* (28): 446-452, 1995.
- [80] Schrock, R.R., Murdzek, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., Synthesis of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* (112): 3875, 1990.
- [81] Villemin, D., Synthèse de Macrolides Par Méthathèse. *Tetrahedron Lett.* (21): 1718, 1980.

- [82] Tsuji, J., Hashiguchi, S., Application of Olefin Metathesis to Organic Synthesis. Syntheses of Civetone and Macrolides. *Tetrahedron Lett.* (21): 2955, 1980,
- [83] Schrock, R.R., Multiple Metal–Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions *Angew. Chem., Int. Ed.* (45): 3748, 2006.
- [84] Takahashi, H., Yoshida K., Yanagisawa, A., Synthesis of Carbocyclic Aromatic Compounds Using Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Enyne Metathesis. *J. Org. Chem.* (74): 3632, 2009.
- [85] Barret, A.G.M., Hopkins, B. T., Kobberling, J., ROMP gel Reagents in Parallel Synthesis. *Chem. Rev.* (102): 3304, 2002.
- [86] Thengarai, V.S., Keilitz, J., Haag, R., Hyperbranched Polyglycerol Supported Ruthenium Catalysts for Ring-closing Metathesis. *Inorganica Chimica Acta.* (409): 179, 2014,
- [87] Al-Hashimi, M., Tuba, R., Bazzi, H.S., Grubbs, R.H., Synthesis of Polypentenamer and Poly(Vinyl Alcohol) with a Phase-Separable Polyisobutylene-Supported Second-Generation Hoveyda-Grubbs Catalyst. *Chem.Cat.Chem.* (8): 228, 2016.
- [88] Lee, S.H., Kim, H.J., Choi, D.H., Hwang, S.S., Chae, H.S., Baek, K.Y., Communications Highly Purified Cyclic Olefin Polymer by ROMP and in Situ Hydrogenation with Ruthenium Supported Catalyst. *Macromolecular Research* (20): 777, 2012.
- [89] Chauvin, Y., Grubbs, R.H., Richard, R.S., Metathesis and Catalysis Honored. *Nobel Prize in Chemistry* (6): 2005.
- [90] Al-Hashimi, M., Abu Bakar, M.D., Bergbreiter, D.E., Elsaid, K., Bazzi, H.S., Ring-opening Metathesis Polymerization Using Polyisobutylene Supported Grubbs Second-generation Catalyst. *RSC Adv.* (4): 43766, 2014.
- [91] Dewaele, A., Berlo, B.V., Dijkmans, J., Jacobs, A.J., Sels, B.F., Immobilized Grubbs Catalysts on Mesoporous Silica Materials: Insight into Support Characteristics and Their Impact on Catalytic Activity and Product Selectivity. *Catal. Sci. Technol.* (6): 2580, 2016.
- [92] Ettari, R., Micale, N., Chloro-substituted Hoveyda–Grubbs Ruthenium Carbene: Investigation of Electronic Effects. *J. Organomet. Chem.* (692): 3574, 2007.

- [93] Schurer, S.C., Gessler, S., Buschmann, N., Blechert, S., Synthesis and Application of a Permanently Immobilized Olefin-Metathesis Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* (39): 3899, 2000.
- [94] Scholte, A.A., An, M.H., Snapper, M.L., Ruthenium-Catalyzed Tandem Olefin Metathesis-oxidations. *Organic Lett.* (21): 4759, 2006.
- [95] Nguyen, S., Grubbs, R.H., The Syntheses and Activities of Polystyrene-Supported Olefin Metathesis Catalysts Based on $\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$. *J. Organomet. Chem.* (497): 195, 1995.
- [96] Mennecke, K., Grela, K., Kunz, U., Kirschning, A., Immobilisation of the Grubbs III Olefin Metathesis Catalyst with Polyvinyl Pyridine (PVP). *Synlett.* (19): 2005, 2948.
- [97] Schurer, S.C., Gessler, S., Buschmann, N., Blechert, S., Synthese Und Anwendung Pines Permanent Immobilisierten Olefin Metathese-Katalysators. *Angew. Chem.* (112): 4062, 2000.
- [98] Schurer, S.C., Gessler, S., Buschmann, N., Blechert, S., Synthesis and Application of a Permanently Immobilized Olefin-Metathesis Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* (39): 3898, 2000.
- [99] Sommer, W.J., Weck, M., Poly(norbornene)-Supported N-Heterocyclic Carbenes as Ligands in Catalysis. *Adv. Synth. Catal.* (348): 2101, 2006.
- [100] Fischer, D., Blechert, S., Highly Active Silica Gel-Supported Metathesis (Pre)Catalysts *Adv. Synth. Catal.* (347): 1329, 2005.
- [101] Elias, X., Pleixats, R., Man, M.W.C., Moreau, J.J.E., Hybrid Organic-Inorganic Materials Derived from a Monosilylated Hoveyda-type Ligand as Recyclable Diene and Enyne Metathesis Catalysts *Adv. Synth. Catal.* (349): 1701, 2007.
- [102] Elias, X., Pleixats, R., Man, M.W.C., Hybrid Silica Materials Derived From Hoveyda-Grubbs Ruthenium Carbenes. Electronic Effects of the Nitro Group on the Activity and Recyclability as Diene and Enyne Metathesis Catalysts. *Tetrahedron* (64): 6770, 2008.
- [103] Van Berlo, B., Houthoofd, K., Sels, B.F., Jacobs, P.A., Silica Immobilized Second Generation Hoveyda-Grubbs: A Convenient, Recyclable and Storageable Heterogeneous Solid Catalyst. *Adv. Synth. Catal.* (350): 1949, 2008.

- [104] Balcar, H., Shinde, T., Zilková, N., Bastl, Z., Hoveyda–Grubbs Type Metathesis Catalyst Immobilized on Mesoporous Molecular Sieves MCM-41 and SBA-15. *Beilstein J. Org. Chem.* (7): 22, 2011.
- [105] Shinde, T., Zilková, N., Hanková, V., Balcar, H., The 4th Czech-Italian-Spanish (CIS-4) workshop on Molecular Sieves and Catalysis. *Catal. Today* (179): 123, 2012,
- [106] Melis, K., De Vos, D., Jacobs, P., Verpoort, F., ROMP and RCM Catalysed by $(R_3P)_2Cl_2Ru=CHPh$ Immobilised on a Mesoporous Support *J. Mol. Catal. A: Chem.* (169): 47, 2001.
- [107] Ahmed, M., Barrett, A.G.M., Braddock, D.C., Cramp, S.M., Procopiou, P.A., Second Generation Recyclable ‘Boomerang’ Polymer Supported Catalysts for Olefin Metathesis: Application of Arduengo Carbene Complexes. *Synlett* (7): 100, 2000.
- [108] Jafarpour, L., Heck, M.P., Baylon, C., Lee, H.M., Mioskowski, C., Nolan, S.P., Preparation and Activity of Recyclable Polymer-Supported Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* (21): 671, 2002.
- [109] Jafarpour, L., Nolan, S.P., Simply Assembled and Recyclable Polymer-Supported Olefin Metathesis Catalysts. *Org. Lett.* (2): 4075, 2000.
- [110] Schurer, S.C., Gessler, S., Buschmann, N., Blechert, S., Synthesis and Application of a Permanently Immobilized Olefin-Metathesis Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* (39): 3898, 2000.
- [111] Connon, S.J., Blechert, S., A Solid-supported Phosphine-Free Ruthenium Alkylidene For Olefin Metathesis in Methanol and Water. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (12): 1873, 2002.
- [112] Mayr, M., Mayr, B., Buchmeiser, M.R., Monolithic Materials: New High-Performance Supports for Permanently Immobilized Metathesis Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* (40): 3839, 2001.
- [113] Mayr, M., Mayr, B., Buchmeiser, M.R., Heterogeneous Metathesis Initiators. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (143): 305, 2000.
- [114] Mennecke, K., Grela, K., Kunz, U., Kirschning, A., Immobilisation of the Grubbs III Olefin Metathesis Catalyst with Polyvinyl Pyridine (PVP). *Synlett.* (19): 2948, 2005.

- [115] Nolan, S. P., Jafarpour, L., Simply Assembled and Recyclable Polymer-Supported Olefin Metathesis Catalysts. *Org. Lett.* (25): 4075, 2000.
- [116] Barbetta, A., Cameron, N.R., Morphology and Surface Area of Emulsion-Derived (PolyHIPE) Solid Foams Prepared with Oil-Phase Soluble Porogenic Solvents: Three-Component Surfactant System. *Macromolecules* (37): 3187, 2004.
- [117] Barbetta, A., Cameron, N.R., Morphology and Surface Area of Emulsion-Derived (PolyHIPE) Solid Foams Prepared with Oil-Phase Soluble Porogenic Solvents: Three-Component Surfactant System. *Macromolecules* (37): 3187, 2004.
- [118] Barbetta, A., Cameron, N.R., The Influence of Porogen Type on the Porosity, Surface Area and Morphology of Poly(divinylbenzene) PolyHIPE foams *J. Mater. Chem.* (10): 2465, 2000.
- [119] Ovadia, M., Silverstein, M.S., High Porosity, Responsive Hydrogel Copolymers From Emulsion Templating. *Polym Int.* (65): 279, 2016.
- [120] Mao, D.L., Li, T.T., Liu, H.R., Li, Z.C., Shao, H., Li, M., Preparation of Macroporous PolyHIPE Foams Via Radiation-Induced Polymerization at Room Temperature. *Colloid Polym Sci.* (291): 1649, 2013.
- [121] Du, F., Sun, L., Zhen, X., Nie, H., Zheng, Y., Ruan, G., Li, J., High-Internal-Phase-Emulsion Polymeric Monolith Coupled with Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry For Enrichment and Sensitive Detection of Trace Cytokinins in Plant Samples. *Anal Bioanal Chem.* (407): 6071, 2015.
- [122] Khodabandeh, A., Arrua, D.R., Desire, C.T., Rodemann, T., Bon, S.A.F., Preparation of Inverse Polymerized High Internal Phase Emulsions Using an Amphiphilic Macro-RAFT Agent as Sole Stabilizer. *Polym. Chem.* (7): 1812, 2016.
- [123] Dganit, D., Silverstein, M.S., Porous Polyurethanes Synthesized within High Internal Phase Emulsions. *J. Polym. Sci. A1.* (47): 5806, 2009.
- [124] Cameron, N.R., Krajnc, P., Silverstein, M.S., *Colloidal Templating*. Ed: by Silverstein, M.S., Cameron, N.R., Hillmyer, M.A., John Wiley & Sons; (72): 2011.

- [125] Ottens, M., Leene, G., Beenackers, A., Cameron, N., Sherrington, D.C., PolyHIPE: A New Polymeric Support for Heterogeneous Catalytic Reactions: Kinetics of Hydration of Cyclohexene in Two- and Three-Phase Systems Over a Strongly Acidic Sulfonated PolyHIPE: A New Polymeric Support for Heterogeneous Catalytic Reactions: Kinetics of Hydration of Cyclohexene in Two- and Three-Phase Systems Over a Strongly Acidic Sulfonated PolyHIPE. *Ind. Eng. Chem. Res.* (39): 259, 2000.
- [126] Krajnc, P., Brown, J.F., Cameron, N.R., Monolithic Scavenger Resins by Amine Functionalizations of Poly(4-vinylbenzyl chloride-co-divinylbenzene) PolyHIPE Materials. *Org. Lett.* (4): 2497, 2002.
- [127] Krajnc, P., Stefanec, D., Brown, J.F., Cameron, N.R., Aryl Acrylate Based High-Internal-Phase Emulsions as Precursors for Reactive Monolithic Polymer Supports. *J. Polym.Sci.Pt A: Polym. Chem.* (43): 296, 2005.
- [128] Hayman, M.W., Smith, K.H., Cameron, N.R. Przyborski S.A., Enhanced Neurite Out Growth by Human Neurons Grown on Solid Three-Dimensional Scaffolds. *Biochem. Biophys Res. Commun.* (314): 483, 2004.
- [129] Williams, J.M., Wroblewski, D.A., Spatial Distribution of the Phases in Water-in-oil Emulsions. Open and Closed Microcellular Foams from Cross-linked Polystyrene. *Langmuir* (4): 656, 1988.
- [130] Cameron, N.R., Sherrington, D.C., Albiston, L., Gregory, D.P., Study of the Formation of the Open-Cellular Morphology of Poly (styrene/divinylbenzene) polyHIPE Materials by Cryo-SEM. *Colloid.Polym. Sci.* (274): 592, 1996.
- [131] D.P. Gregory, M. Sharples, I.M. Tucker, *Eur. Pat. Appl.* (299): 762, 1989. *Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications* Ed: by Svec, F., Tennikova, T.B., Deyl, Z., 1989.
- [132] Williams, J.M., Gray, A.J., Wilkerson, M.H., Emulsion Stability and Rigid Foams from Styrene or Divinylbenzene Water-in-oil Emulsions. *Langmuir* (6): 437, 1990.
- [133] Cameron, N.R., Barbetta, A. J., The Influence of Porogen Type on the Porosity, Surface area And Morphology of poly (divinylbenzene) PolyHIPE Foams *Mater. Chem.* (10): 2466, 2000.

- [134] Tadros, T.F. Vincent, B. In: P. Becher, Encyclopedia of Emulsion Technology. Marcel Dekker, New York, (1): 25, 1983.
- [135] Gibson, L.J., Ashby, M.F., Cellular Solids: Structure and Properties 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press; New York, 510, 1997.
- [136] Manley, S.S., Graeber, N., Grof, Z., Menner, A., Hewitt, G.F, Stepanek, F., Bismarck, A., New Insights Into the Relationship between Internal Phase Level of Emulsion Templates and Gas-liquid Permeability of Interconnected Macroporous Polymers. *Soft Matter* (5): 7, 2009.
- [137] Schwab, M.G., Senkovska, I., Rose, M., Klein, N., Koch, M., Pahnke, J., Jonschker, G., Schmitz, B., Hirscher, M., High Surface Area PolyHIPEs with Hierarchical Pore System. *Soft Matter* (5): 1059, 2009.
- [138] Dizge, N., Keskinler, B., Tanriseven, A., Biodiesel Production From Canola Oil By Using Lipase Immobilized Onto Hydrophobic Microporous Styrene-Divinylbenzene Copolymer. *Biochemical Engineering Journal* (5): 44, 2009.
- [139] Dizge, N., Aydiner, C., Imer, D.Y., Bayramoglu, M., Tanriseven, A., Keskinler, B., Biodiesel Production from Sunflower, Soybean, and Waste Cooking Oils by Transesterification Using Lipase Immobilized Onto a Novel Microporous Polymer. *Bioresource Technology* (100): 91, 2009.
- [140] Grant, N.C., Cooper, A.I., Zhang, H., Uploading and Temperature-Controlled Release of Polymeric Colloids via Hydrophilic Emulsion-Templated Porous Polymers. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2): 6, 2010.
- [141] Even, W.R.J., Gregory, D.P., Emulsion-derived Foams Preparation, Properties and Application. *M. R. S. Bulletin* (19): 29, 1994.
- [142] Wang, D., Smith, N.L., Budd, P.M., Polymerization and Carbonization of High Internal Phase Emulsions. *Polymer International* (54): 297, 2005.
- [143] Ungureanu, S., Birot, M., Laurent, G., Deleuze, H., Babot, O., Julian-Lopez, B., Achard, M.F., Popa, M.I., Sanchez, C., Backov, R., One-Pot Syntheses of the First Series of Emulsion Based Hierarchical Hybrid Organic-Inorganic Open-Cell Monoliths Possessing Tunable Functionality (Organo-Si(HIPE) Series) *Chemistry of Materials* (19): 5796, 2007.
- [144] Carn, F., Colin, A., Achard, M.F., Deleuze, H., Sellier, E., Birot, M., Backov, R., Inorganic Monoliths Hierarchically Textured via Concentrated Direct

- Emulsion and Micellar Templates. *Journal of Materials Chemistry* (14): 1376, 2004.
- [145] Sevsek, U., Brus, J., Jerabek, K., Krajnc, P., Post-Polymerisation Hypercrosslinking of Styrene/divinylbenzene poly(HIPE)s: Creating Micropores within Macroporous Polymer. *Polymer* (55): 410, 2014.
- [146] Cetinkaya, S., Khosravi E., Thompson, R., Supporting Ruthenium Initiator on PolyHIPE. *J. Mol. Catal. A: Chem.* (254): 138, 2006.
- [147] Cetinkaya, S., Kaya Buyun P.H., Preparation of a New Nanoconductive ROMP Copolymer And its Application as Solid polymer Electrolyte. *Synthetic Metals* (180):60, 2013.
- [148] Poldy, J. Peakall, R., Barrow, R.A., Identification of the First Alkenyl Chiloglottone Congener. *Eur. J. Org. Chem.* (29): 5823, 2012.
- [149] Schmidt, B., Krehl S., Jablowski E., Assisted Tandem Catalytic RCM-Aromatization in the Synthesis of Pyrroles and Furans. *Org. Biomol Chem.* (26): 30, 2012.
- [150] Haaney, P., Huxham, I.M., Rowatt, B., Synthesis and Ultrastructural Studies of Styrene-Divinylbenzene Polyhipe Polymers. Sherrington D.C., *Macromolecules* (24): 117, 1991.
- [151] Law, R.V., Sherrington, D.C., Snape, C.E., Quantitative Solid State ¹³C NMR Studies of Highly Cross-Linked Poly(divinylbenzene) Resins. *Macromolecules* (30): 2868, 1997.
- [152] Schwab, P., Grubbs, R.H., Ziller, Synthesis and Applications of RuCl₂(=CHR')(PR₃)₂: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity, *J. Am. Chem. Soc.* (118):100, 1996.
- [153] Grubbs, R.H., Trnka, T.M., in: *Ruthenium in Organic Synthesis*, ed. Murahashi, S.I., Wiley-VCH, Weinheim, 153, 2004.