

**T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**N – SÜBSTİTÜE - FENİL NORBORNEN DİKARBOKSİMİD TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE RUTENYUM ALKİLİDEN KATALİZLİ METATEZ
REAKSİYONLARI**

TANER ÖZKER

ŞUBAT 2010

ÖZET
N – SÜBSTİTÜE FENİL NORBORNEN DİKARBOKSİMİD
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE RUTENYUM ALKİLİDEN KATALİZLİ
METATEZ REAKSİYONLARI

ÖZKER, Taner
Kırıkkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
Şubat 2010, 90 Sayfa

Rutenyum alkiliden katalizörleri olefin metatezinde yüksek aktivite gösterir ve sadece halka-kapanması metatezi (RCM) ve çapraz-metatez (CM) gibi organik reaksiyonlara değil aynı zamanda halka-açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) ve asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET) içeren polimer sentezlerine de geniş ölçüde uygulanmaktadır. Birinci ve ikinci nesil Grubbs katalizörlerinin keşfi, metatezin inorganik, organik ve polimer kimyasında yaygın olarak kullanımını sağlamıştır.

Bu çalışmada, rutenyum alkiliden katalizörlerinin ekzo-N-para sübstitüveli fenil norbornen dikarboksimidlerin halka açılımı metatez polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ekzo-N-4-florofenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (FPhNDI), ekzo-N-4-klorofenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (CPhNDI), ekzo-N-4-bromofenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (BrPhNDI), ekzo-N-4-iyodofenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (IPhNDI), exo-N-4-metoksifenil-norbornen-5,6-dikarboksimid (MeOPhNDI) monomerleri sentezlendi. ROMP yöntemi ile yüksek molekül ağırlıklı termoplastik polimerler elde edildi. Oluşan polimerlerin stereokimyası ¹H NMR ve ¹³C NMR ile

belirlendi. Polinorbornen dikarboksimidlerin camsı geçiş sıcaklıklarının 183 °C den yüksek olduğu gözlendi. ROMP polimerlerinin yüzey zellikleri SEM ile araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Olefin Metatezi, ROMP, Norbornen Dikarboksimid, Rutenyum Alkiliden, Katalizör

ABSTRACT
THE SYNTHESIS OF N – SUBSTITUTED PHENYL NORBORNENE
DICARBOXIMIDE DERIVATIVES AND RUTHENIUM
ALKYLIDENE CATALYZED METATHESIS REACTIONS

ÖZKER, Taner

Kırıkkale Universty

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

February 2010, 90 Pages

Ru alkylidene catalysts show high activity for olefin metathesis, and they are widely applied not only to organic reactions such as ring-closing metathesis (RCM) and cross-metathesis (CM) but also to polymer syntheses including ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. The discovery of the first- and second-generation Grubbs catalysts have allowed for the widespread use of metathesis in inorganic, organic and polymer chemistry.

In this study, the applicability of ruthenium alkylidene catalysts as initiators in the ring opening metathesis polymerization of *exo*-N-para substituted phenyl norbornene dicarboximides has been investigated. *Exo*-N-4-fluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (FPhNDI), *exo*-N-4-chlorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (CIPhNDI), *exo*-N-4-bromophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (BrPhNDI), *exo*-N-4-iodophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (IPhNDI), *exo*-N-4-methoxyphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (MeOPhNDI) monomers were synthesized. High-molecular –weight thermoplastic polymers were obtained via ROMP. The stereochemistry of the polymers formed was determined by ¹H NMR and ¹³C NMR. The glass transition temperatures of polynorbornene dicarboximides were observed to be higher than 183 °C. The surface properties of ROMP polymers were investigated by SEM.

Keywords: Olefin Metathesis, ROMP, Norbornene Dicarboximide, Ruthenium Alkylidene, Catalyst

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam esnasında her konuda yardımını esirgemeyen tez yöneticisi hocam, Sayın Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA' a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destek olan ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan annem Serpil ÖZKER' e ve ablam Tuğba ÖZKER' e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
KISALTMALAR	xvi
1.GİRİŞ	1
1.1.Metatez Tepkimelerinin Bazı Özellikleri	1
1.2. Metatez Tepkimelerinin Uygulamaları	2
1.2.1.Olefin Metatez (OM)	2
1.2.2.Degradatif Metatez (DM)	3
1.2.3.Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)	3
1.2.4.Halka Kapanması Metatezi (RCM)	4
1.2.5.Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)	4
1.3. Metatez Katalizör Sistemleri	7
1.3.1. Titanyum	8
1.3.2. Tantal	8
1.3.3. Tungsten	9
1.3.4. Molibden	10
1.3.5. Rutenyum	12
1.4. Çalışmanın Amacı	15
2. MATERYAL VE YÖNTEM	16
2.1 Kullanılan Teknikler	16
2.1.1. ¹ H NMR Analizi	16
2.1.2. ¹³ C NMR Analizi	16
2.1.3. DSC Analizi	16
2.1.4. GPC Analizi	16
2.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	17
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	17

2.3. Yöntem	17
2.3.1. Monomer Sentezleri	17
2.3.1.1. Ekzo – Norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit Sentezi.	17
2.3.1.2. Ekzo – N – 4 - Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI)	18
2.3.1.3. Ekzo – N – 4 - Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (ClPhNDI)	18
2.3.1.4. Ekzo – N – 4 - Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (BrPhNDI)	18
2.3.1.5. Ekzo – N – 4 - İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (IPhNDI)	19
2.3.1.6. Ekzo – N – 4 - Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (MeOPhNDI)	19
2.4. Polimer Sentezleri	20
2.4.1 Grubbs I Katalizörü ile Polimer Sentezi.	20
2.4.1.1. Poli(Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI)	20
2.4.1.2. Poli(Ekzo – N – 4 – Klorofenil– Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PClPhNDI)	20
2.4.1.3. Poli(Ekzo – N – 4 – Bromofenil – norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI)	21
2.4.1.4. Poli(Ekzo – N – 4 – İyodofenil– Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI)	21
2.4.1.5. Poli(Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI)	22
2.4.2 Grubbs II Katalizörü ile Polimer Sentezleri	22
2.4.2.1. Poli(Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI)	22
2.4.2.2. Poli(Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PClPhNDI)	23
2.4.2.3. Poli(Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI)	23

2.4.2.4. Poli(Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI)	24
2.4.2.5. Poli(Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI)	24
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.	26
3.1 Monomer Sentezlerine Ait Bulgular.	26
3.1.1. Ekzo – Norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit Sentezi.	26
3.1.2. Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI) Sentezi.	27
3.1.3. Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (CIPhNDI) Sentezi.	29
3.1.4. Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (BrPhNDI) Sentezi.	30
3.1.5. Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (IPhNDI) Sentezi.	32
3.1.6. Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (MeOPhNDI) Sentezi.	33
3.2 Polimer Sentezlerine Ait Bulgular.	34
3.2.1. Grubbs I Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular.	35
3.2.1.1. Poli(Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Sentezi.	35
3.2.1.2. Poli(Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Sentezi.	38
3.2.1.3. Poli(Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Sentez.	42
3.2.1.4. Poli(Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Sentezi.	45
3.2.1.5. Poli(Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Sentezi.	49
3.2.2 Grubbs II Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular.	52

3.2.2.1. Poli(Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Sentezi.	52
3.2.2.2. Poli(Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PClPhNDI) Sentezi.	55
3.2.2.3. Poli(Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Sentezi.	58
3.2.2.4. Poli(Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Sentezi.	61
3.2.2.5. Poli(Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Sentezi.	64
4. SONUÇ.	67
KAYNAKLAR.	69
EKLER.	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Olefin Metatez Mekanizması I.	2
1.2. Olefin Metatez Mekanizması II.	2
1.3. Degradatif Metatez Mekanizması.	3
1.4. ADMET Polimerizasyon Mekanizması.	3
1.5. Halka Kapanması Metatez Mekanizması.	4
1.6. ROMP Mekanizması Genel Gösterimi I.	5
1.7. ROMP Mekanizması Genel Gösterimi II.	5
1.8. Norbornen Bileşiğinin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu.	6
1.9. Tungsten Katalizörü ile Siklo Olefinlerin ROMP Polimerizasyonu.	7
1.10. Tebbe Reaktifi ile Titansiklobütan Sentezi.	8
1.11. Bazı Ta katalizörleri ile Norbornenin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu.	9
1.12. Tungsten – Alkiliden katalizörü.	10
1.13. Mo – alkiliden katalizörü.	11
1.14. Mo – alkiliden katalizörü ile N – alkil ekzo – endo – norbornen dikarboksimidin halka açılımı metatez polimerizasyonu.	11
1.15. İlk sentezlenen Ru katalizörü.	13
1.16. Ru katalizörü.	13
1.17. Grubbs I Katalizörü.	14
1.18. Grubbs II Katalizörü.	14
3.1. Ekzo – Norbornen – 5,6 – Dikarboksianhidrit Sentez Mekanizması.	26
3.2. Ekzo – Norbornen – 5,6 – Dikarboksianhidrit Monomere ait ¹ H NMR Spektrumu.	27
3.3. Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI) Sentez Mekanizması.	28
3.4. Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI) Monomere Ait ¹ H NMR Spektrumu.	28
3.5. Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (CIPhNDI) Sentez Mekanizması.	29

3.6. Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (CIPhNDI) Monomerinin ¹ H NMR Spektrumu.	30
3.7. Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (BrPhNDI) Sentez Mekanizması.	30
3.8. Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (BrPhNDI) Monomerinin ¹ H NMR Spektrumu.	31
3.9. Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (IPhNDI) Sentez Mekanizması.	32
3.10. Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (IPhNDI) Monomerinin ¹ H NMR Spektrumu.	33
3.11. Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (MeOPhNDI) Sentez Mekanizması.	33
3.12. Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (MeOPhNDI) Monomerinin ¹ H NMR Spektrumu.	34
3.13. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Sentez Mekanizması.	35
3.14. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	36
3.15. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	37
3.16. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	37
3.17. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi.	38
3.18. Poli(Ekzo– N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Sentez Mekanizması.	39
3.19. Poli(Ekzo– N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	40
3.20. Poli(Ekzo– N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	40
3.21. Poli(Ekzo– N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	41
3.22. Poli(Ekzo– N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi.	41

3.23. Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Sentez Mekanizması.	42
3.24. Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	43
3.25. Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	44
3.26. Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	44
3.27. Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi.	45
3.28. Poli(Ekzo– N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Sentez Mekanizması.	46
3.29. Poli(Ekzo– N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	47
3.30. Poli(Ekzo– N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	47
3.31. Poli(Ekzo– N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	48
3.32. Poli(Ekzo– N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi.	48
3.33. Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Sentez Mekanizması.	49
3.34. Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	50
3.35. Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	51
3.36. Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	51
3.37. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Sentez Mekanizması.	52
3.38. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	53
3.39. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	54

3.40. Poli(Ekzo- N - 4 - Florofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	54
3.41. Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PClPhNDI) Sentez Mekanizması.	55
3.42. Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PClPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	56
3.43. Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PClPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	57
3.44. Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PClPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	57
3.45. Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Sentez Mekanizması.	58
3.46. Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	59
3.47. Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	60
3.48. Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	60
3.49. Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Sentez Mekanizması.	61
3.50. Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	62
3.51. Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	63
3.52. Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	63
3.53. Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Sentez Mekanizması.	64
3.54. Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.	65
3.55. Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.	66
3.56. Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı.	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

3.1. Ekzo – Norbornen – 5,6 – Dikarboksianhidrit Monomerinin ¹ H NMR Analizi Verileri.	26
3.2. Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.	28
3.3. Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (CPhNDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.	29
3.4. Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (BrPhNDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.	31
3.5. Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (IPhNDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.	32
3.6. Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (MeOPhNDI) Monomerinin ¹ H NMR Analiz Verileri.	34
3.7. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	36
3.8. Poli(Ekzo– N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	39
3.9. Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	43
3.10. Poli(Ekzo– N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	46
3.11. Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	50
3.12. Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	53
3.13. Poli(Ekzo– N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	56
3.14. Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	59
3.15. Poli(Ekzo– N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	62

3.16. Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.	65
---	----

KISALTMALAR

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
PDI	Mol Kütlesi Dağılım İndeksi
Mn	Sayıca Ortalama Mol Külesi
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
THF	Tetrahidro furan
Ar	Aril
Ph	Fenil
Bu	Bütil
Cy	Siklohekzil
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EtOH	Etil Alkol

1. GİRİŞ

1.1 Metatez Tepkimelerinin Bazı Özellikleri

Geçiş elementlerinin kullanıldığı olefin metatez tepkimeleri, polimer alanında ve küçük molekül ağırlıklı ürünlerin sentezinde birçok uygulama alanı olan organik reaksiyonlar olarak kabul edilir. 1960 yılında norbornenin polimerizasyonu ile literatüre giren bu tepkimeler, daha sonra metatez olarak anılmıştır(1). İlk kez Calderon tarafından kullanılan metatez terimi Yunanca' da meta (değişimmeta) ve tithe mi (yer) kelimelerinden türemiş bir kelimedir. Metatez, olefin kimyasında iki molekül arasındaki atomların iç değişimi, yani olefinlerin çift bağı etrafındaki alkil gruplarının yer değiştirerek yeni olefinlerin oluştuğu tepkimelerdir(2).

Olefin metatez tepkimeleri genellikle tersinirdir ve doğru bir katalizör sistemiyle dengeye kısa sürede ulaşılır. Kullanılan katalizör sistemleri genellikle geçiş metal bileşiklerini içerir. Bu bileşiklerin bazen sadece kendileri etkindir (karben, karbin kompleksleri vb.), fakat yardımcı katalizör olarak kullanılan ikinci bileşiklerle aktiviteleri daha da yükselir. Bazen de bir üçüncü bileşik kullanılırlar. Katalizör sistemlerinde en çok ve yaygın olarak W, Mo, Re' un yanı sıra Ru, Rh, Os, Ir bazlı geçiş metallerinin klorürleri, oksitleri, oksiklorürleri ve olefin kompleksleri kullanılır. Üçüncü bileşik olarak da genellikle O₂, EtOH ve PhOH gibi oksijen içeren bileşikler kullanılır(3-9).

Tungsten (VI) ve molibden (VI)' in, alken metatezinde ve alkin polimerizasyonu tepkimelerinde kullanılan, ilginç aktivite gösteren karbin kompleksleri bulunmuştur(10).

WCl₆ ve MoCl₅ gibi geçiş metal tuzlarının sabit bir potansiyelde Pt elektrotta indirgenmesi ile metatez tepkimelerinde aktif katalizör oluşturulmuştur(11).

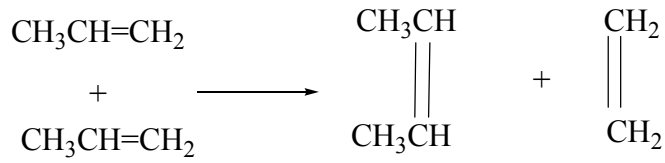
1.2. Metatez Tepkimelerinin Uygulamaları

Yayınlanan ilk metatez katalizörlerinden beri olefin metatezi, sentetik organik kimyada ve polimer kimyasında önemli bir yer almıştır. Özellikle iyi tanımlanmış Molibden ve rutenyum katalizörlerinin gelişimiyle organik moleküllerin sentezinde çeşitli uygulama alanları oluşmuştur(12-14).

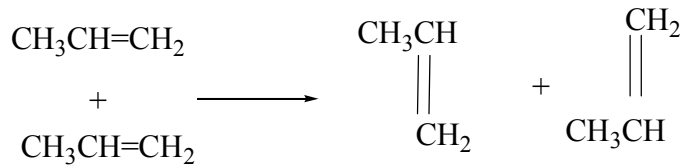
Metatez tepkimelerinin uygulamaları ve bazı özellikleri aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1.2.1 Olefin Metatez (OM)

Bu türden tepkimeler ürüne yönelik ya da başlangıç olefinleri verecek şekilde olabilir. İki farklı olefinin çapraz metatezine örnek, Şekil 1.1' de ve Şekil 1.2' de gösterilmiştir(15).



Şekil 1.1 Olefin Metatez Mekanizması I

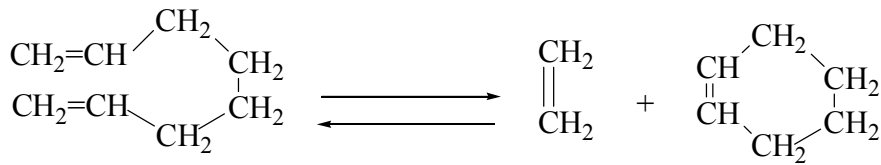


Şekil 1.2 Olefin Metatez Mekanizması II

Yapılan çalışmalara göre olefin metatez tepkimeleri ürünler yönünde çok daha hızlıdır(16).

1.2.2 Degradatif Metatez (DM)

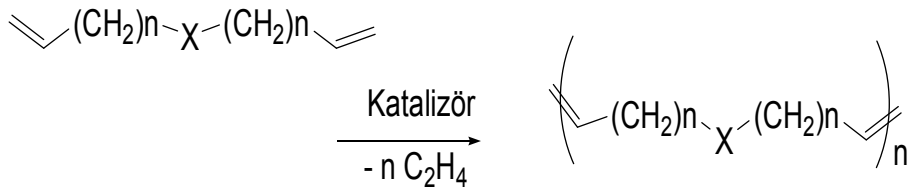
Degradatif metatez molekül içi metatez tepkimesidir. Bu türden dönüşümler 1,7 – oktadien gibi dienlerde rahatlıkla meydana gelir. Bu halkalı oligomerler, halkalı olefinlerin düşük monomer konsantrasyonlarındaki polimerizasyonlarında oluşur. Bu türden tepkimeler doymamış polimer ve kopolimerlerin degradasyona uğratılarak yeni ürünlerin elde edilmesi ve polimerlerin daha küçük molekül ağırlıklarına parçalanması için uygulanmaktadır(15,17). Degradatif metatez tepkimesine örnek Şekil 1.3’ de gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Degradatif Metatez Mekanizması

1.2.3 Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)

ADMET mekanizması hem polimerizasyon için hem de depolimerizasyon için çok yönlü bir metatez polimerizasyonudur. ADMET’ in tekniği diğer polimerizasyon tekniklerinden daha üstündür ve birçok uygulama alanı sunar(18). ADMET polimerizasyonunun mekanizması Şekil 1.4’ de verilmiştir(19).



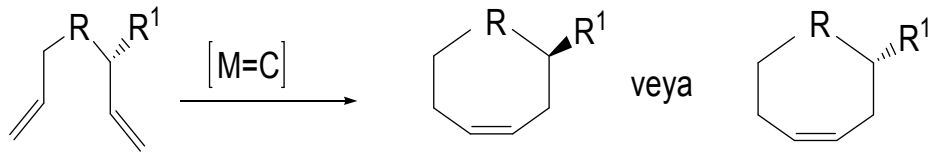
n = 2 ve 3; X = N – Ph

Şekil 1.4 ADMET Polimerizasyon Mekanizması

ADMET polimerizasyonu sırasında oluşan etilen karışımdan uzaklaştırılır. Bunun sebebi polimerizasyon – depolimerizasyon dengesini korumak amacıyla fonksiyonel dienlerin kullanımını sağlamaktır(20). ADMET polimerizasyonu Mo, W ve Ru bazlı iyi tanımlanmış katalizör sistemleri ile gerçekleştirilebilir(21).

1.2.4 Halka Kapanması Metatezi (RCM)

Son yıllarda geçiş metal alkiliden kompleksleriyle yapılan halka kapanması reaksiyonları organik sentezlerde çok önemli bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır(22-24). Halka kapanması metatezinin genel mekanizması Şekil 1.5’de gösterilmiştir.

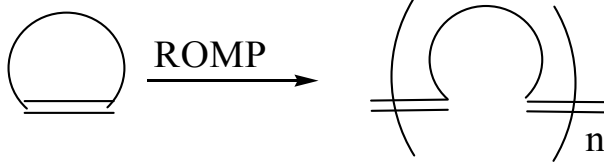


Şekil 1.5 Halka Kapanması Metatez Mekanizması

1.2.5 Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Polimer kimya alanında yeni bir yöntem olmasına rağmen halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP), makro moleküler materyallerin sentezinde geniş uygulama alanına sahip etkili bir yöntemdir(25). Olefin reaksiyonlarını kapsayan ve yeni dönüşümlerin meydana geldiği ROMP, 1950’lerin ortalarında bulunmuştur. Bununla beraber hızla yükselen popülaritesi ve polimerizasyon tekniklerine olan faydası, karmaşık olefin metatez reaksiyonlarının ayrılmasına ve geniş çalışma alanı belirlenmesine yer açmıştır. Ayrıca halka açılımı metatez polimerizasyonu, iyi tanımlanmış ROMP katalizörlerinin gelişimine ve yardımcı fonksiyonlarla geniş aralıkta polimer sentezine olanak tanır(26). ROMP, zincirleme büyüyen polimerizasyon metoduyla halkalı olefin karışımlarını polimerik materyallere dönüştürür(17). Halka açılımı metatez polimerizasyonu, halka açılımı sırasında karbon karbon çift bağının korunmasıyla olefin metatezine dayanan bir

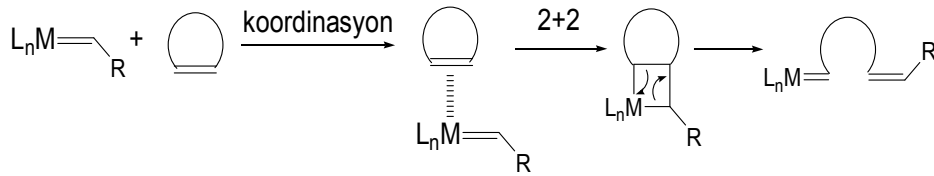
polimerizasyon yöntemidir. Genel mekanizması Şekil 1.6’da gösterilmektedir. Sonuçta doymamış bağ, monomerin polimere dönüşümü esnasında korunur (etilen → polietilen). Bu önemli özelliği ile ROMP diğer tipik olefin polimerizasyonlarından ayrılır(27).



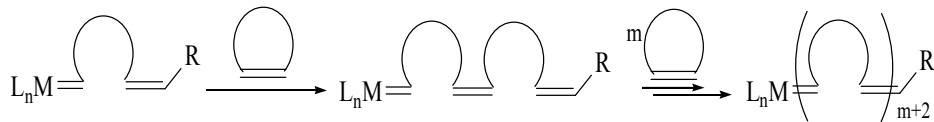
Şekil 1.6 ROMP Mekanizması Genel Gösterimi I

ROMP’ un genel mekanizması Şekil 1.7’de gösterilen Chauvin’ in ilk önerisine dayanır(28). Başlatma, metal alkil bileşiğinin siklik olefine koordinasyonu ile başlar. Sonra 2+2 – siklo’ nun katılmasıyla metal siklobütan oluştuğu ve gittikçe büyüyen polimer zincirinin etkin olan yapısı oluşur ve yeni metal alkiliden bileşiği meydana gelir. Oluşan bileşiğin boyutunun artmasına rağmen, bileşiğin reaksiyona girme kabiliyeti siklik olefinlere karşı başlatıcı gibidir. Bu nedenle, çoğalma kademesi esnasında benzer adımlar polimerizasyon durana kadar tekrarlanır(29).

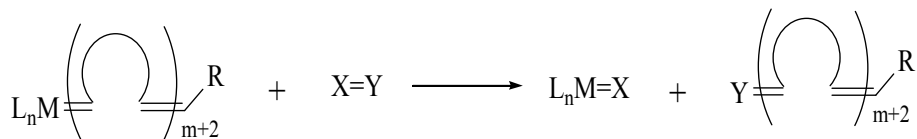
Başlangıç:



Büyüme:



Sonlandırma:

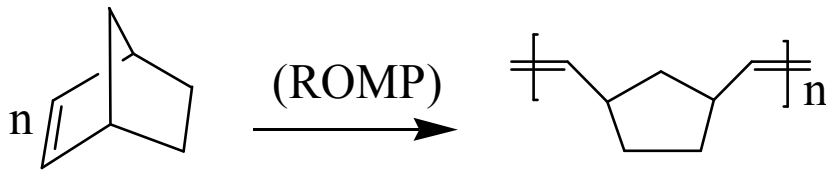


Şekil 1.7 ROMP Mekanizması Genel Gösterimi II

Ziegler ve Natta'nın etilen ve propilen polimerizasyonlarını keşfi, olefin polimerizasyonlarında ve bu reaksiyonların mekanizmalarını içeren geçiş metal katalizörlerinin araştırılmasında sınır taşı olmuştur(30). Gösterilen bu çabalar halka açılımı metatez polimerizasyonun keşfine yol açmıştır(31).

Geçiş metallere, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Co, Ir, Ru ve Os' a bağlı geniş aralıktaki katalizör bileşimleri, halka açılımı metatez polimerizasyonunu etkin hale getirir(32). Bununla beraber, iki veya üç parçadan oluşan tanımlanmamış katalizör karışımlarının çoğu, olefin metatez kimyasının ilk yirmi yılında geliştirilmiştir. Geliştirilen bu katalizörler, polimerizasyonda iyi kontrol sağlayamamış ve polimer oluşumunu kolaylaştıramamıştır(33).

Polimerik maddelerin sentezini içeren olası olefin metatez reaksiyonlarının keşfini, Truett, Dupont ve Natta'nın aynı dönemde yayınladıkları bildirimleri desteklemiştir(34). Truett, Dupont ve Natta birbirlerinden bağımsız olarak buldukları çeşitli Ti, W, Mo halojenürlerinin heterojen karışımlarını katalizör olarak, Lewis asidi olan Al'da ko-katalizör olarak kullanıp, norborneni polimerleştirmişlerdir (Şekil 1.8).



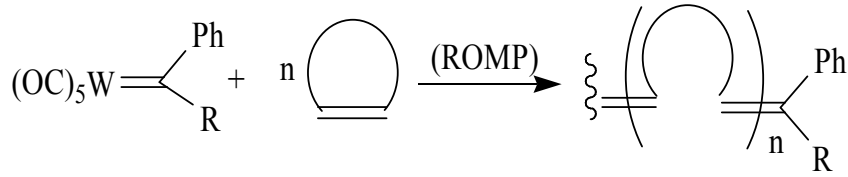
Şekil 1.8 Norbornen Bileşiğinin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Norbornenin değişimini içeren benzer yayınların çıkmasından hemen sonra, doymamış siklik olefinlerin polimerleri sentezlenmeye başlanmıştır. Calderon ve Goodyear, WCl_6 , $EtAlCl_2$ ve etanol karışımından oluşan yeni bir katalizör sistemini

yayınlamıştır. Homojen katalizör sistemi içeren bu karışımın tekrar kullanılabilir olması, ticari alanda fırsatlar oluşturmuştur(35).

Geniş aralığa sahip geçiş metallerine dayanan katalizör sistemlerinin büyük bir çoğunluğu, Natta, Michelotti, Dallasta, Banks, Rinehart gibi bilim adamları tarafından keşfedilmiştir. Buna rağmen, homojen veya heterojen katalizörlerin kullanıldığı halka açılımı metatez polimerizasyonu reaksiyonları, aşırı derecede kuru ve havasız ortamlara gerek duyar. Bu gereksinim sonucu iyi tanımlanmış katalizörler keşfedilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır.

Bir dizi tungsten bileşiklerinden oluşan iyi tanımlanmış katalizörlerin ilkinin Katz 1976 yılında yayınladı. Daha sonra Casey ve Fischer tarafından geliştirilen bu katalizör, ko-katalizöre ihtiyaç duymadan siklobüten, siklohepten, siklookten ve norbornen dahil birçok siklo olefinlerin polimerizasyonunda katalizör olarak kullanıldı (Şekil 1.9)(36).



Şekil 1.9 Tungsten Katalizörü ile Siklo Olefinlerin ROMP Polimerizasyonu

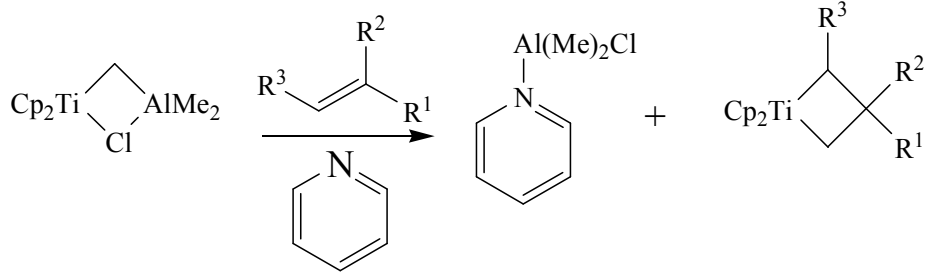
1.3 Metatez Katalizör Sistemleri

Metatez tepkimeleri kendiliğinden oluşmazlar. Bu nedenle, bu tepkimelerin gerçekleşmesi için bir katalizör sistemine ihtiyaç vardır. İlk katalizör sistemleri iki veya daha fazla bileşenden (örneğin; Lewis asitleri ve alkil metal ko-katalizörleri) meydana geliyordu. Bu sistemler homojen veya heterojen sistemler olabilir. Tungsten, molibden ve renyumdan türemiş bileşikler en aktif katalizörlerdir. Ayrıca titanyum, niobyum, tantal, rutenyum, osmiyum ve iridyumdan türemiş katalizörler de vardır(37).

Katalizör sistemlerinden bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1.3.1 Titanyum

Halka açılımı metatez polimerizasyonunun oluşumunu sağlayan iyi tanımlanmış katalizör sisteminin ilk örnekleri Ti metaline dayanır. Şekil 1.10' da, Tebbe reaktifiyle piridin yapısındaki olefinlerin metatezi sonucu titansiklobütan yapısının oluşumu gösterilmektedir(38-39). Ti katalizörü aşırı derecede aktif değildir fakat norbornenin halka açılımı metatez polimerizasyonu haricinde de zincir transfer reaksiyonu göstermez(40).



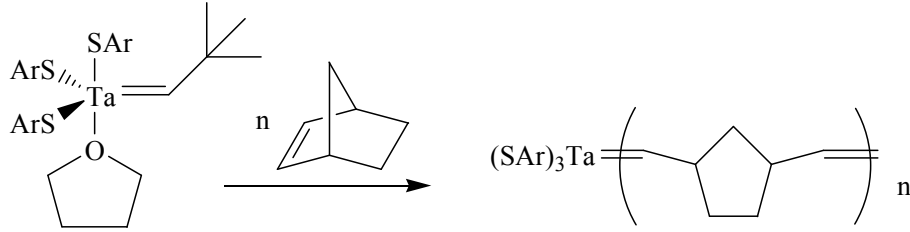
Şekil 1.10 Tebbe Reaktifi ile Titansiklobütan Sentezi

Daha sonralarda iyi tanımlanmış Ti katalizörüyle yapılan sentezlerin, metalsiklobütan halkalarındaki yan grupların değişimi boyunca uygun sıcaklıkta ve hızlı başlayan bir kinetikte olması nedeni ile ilgi odağı olmasını sağladı(41).

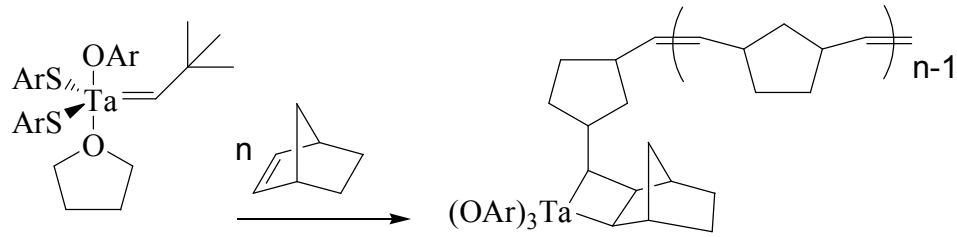
1.3.2 Tantal

Halka açılımı metatez polimerizasyonunu aktive eden iyi tanımlanmış katalizörlerden titanyum'un yayınlanmasından kısa bir süre sonra tantal'a dayalı katalizör sistemi Schrock tarafından yayınlandı (Şekil 1.11)(42). Bu katalizör sistemi, ticari olarak bulunan TaCl₅ bileşiğinin Zn(CH₂Me)₂, THF ve ariloksit ile ardı ardına gelen işlemleri sonucu elde edilir. Ta katalizörü norbornenin

polimerizasyonunda iyi kontrolü sağlayan ve aktivasyonu Ti katalizöründen daha yüksek olan bir katalizördür(43).



Ar= 2,4,6 – triizopropilbenzen



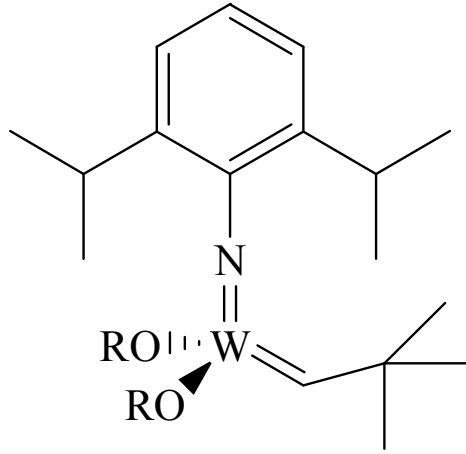
Ar= 2,6 – diizopropilbenzen

Şekil 1.11 Bazı Ta katalizörleri ile Norbornenin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu

1.3.3 Tungsten

Olefin metatezinde tungstene dayalı katalizör sistemi üzerinde yarım asırdan daha fazla sürede çalışılmıştır. Aslında bazı ticari yöntemlerde metatez katalizör sistemlerinde tungsten kullanıldı. Ancak kullanılan bu katalizörler, iyi tanımlanmamış veya heterojen karışımlardan oluşmakta idi. Bu katalizör sistemlerinden bazıları halka açılımı metatez polimerizasyonunda aktiflik göstermiş fakat karakterize edilememiştir. Bazıları ise çok fazla Lewis asidi özelliği göstermiş ve içerdiği yan gruplar başka atomlara duyarlılık göstermiştir.

Daha sonra Fischer ve Casey ilk iyi tanımlanmış tungsten katalizörünü elde etmiştir. Elde ettikleri bu katalizör siklik olefinlerin polimerizasyonuna eğilimlidir fakat uygun değildir. 1970'lerin sonunda Schrock ve Osborn genel yapısı $W(=CHC(CH_3)_3)(OCH_2-t-Bu)_2Br_2$ olan iyi tanımlanmış yeni tungsten - alkiliden katalizörünü geliştirdi (Şekil 1.12)(44,45).



R= tBu

R= C(CH₃)₂(CF₃)

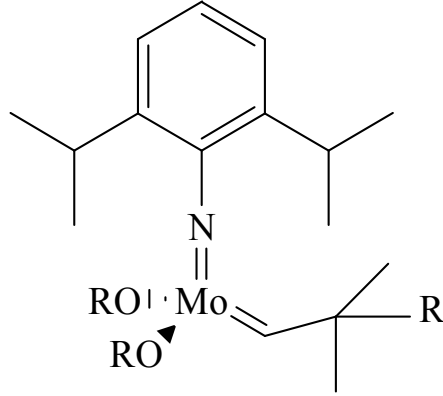
R=C(CH₃)(CF₃)₂

Şekil 1.12 Tungsten – Alkiliden katalizörü

1.3.4 Molibden

Metatez katalizörlerinde organik fonksiyonel gruplarının genel dizilimi, olefin metatez reaksiyonlarının başlamasında önemli bir yere sahiptir. İyi tanımlanmış tungsten - alkiliden katalizörleri üzerinde sonuca ulaşan Schrock, ilk iyi tanımlanmış Mo – alkiliden katalizörünü de geliştirmiştir(46). Bu katalizör yapı olarak W – alkiliden katalizörüne benzediği halde, ester, amid, imid, ketal, eter, siyano, triflorometil ve primer halojen gibi fonksiyonel grupları içeren monomerlerin polimerizasyonunda kullanılır. Bu katalizör sistemi, tungsten katalizör sistemine göre fonksiyonel grupların sentezlerinde daha fazla uygunluk gösterir. Suyu, oksijene, diğer safsızlıklara karşı daha dayanıklıdır. Ayrıca bu katalizör, ayrışma ve reaksiyon dengesini iyi sağlar(47). Şekil 1.13'de Mo – alkiliden katalizörünün yapısı

gösterilmiştir. Şekil 1.14’de ise Mo – alkiliden katalizörü kullanılarak N – alkil ekzo – endo – norbornen dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu gösterilmiştir(48).



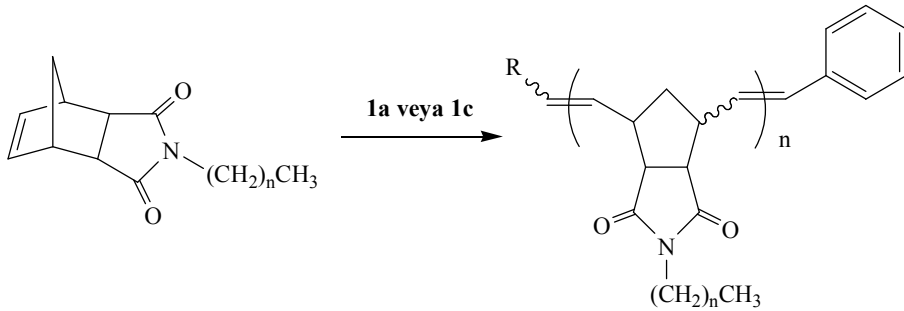
1a, R= tBu

1b, R= C(CH₃)₂(CF₃)

1c, R= C(CH₃)(CF₃)₂

(R= CH₃ veya Ph)

Şekil 1.13 Mo – alkiliden katalizörü



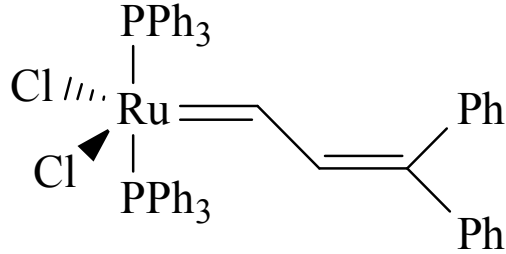
Şekil 1.14 Mo – alkiliden katalizörü ile N – alkil ekzo – endo – norbornen dikarboksimidin halka açılımı metatez polimerizasyonu

1.3.5 Rutenyum

Geçiş metalllerinde en son ilgi gören rutenyum düşük okzofilik özellik gösterir ve polar fonksiyonel gruplara karşı doğal bir denge gösterir. Ru karbon arasındaki bağları kolaylıkla açar ve olefin metatez reaksiyonlarının oluşması için uygun bir durum oluşturur. Bu avantajlarından dolayı rutenyumun popülaritesi ve olefin metatezine olan faydası son yıllarda gittikçe artmaktadır(49).

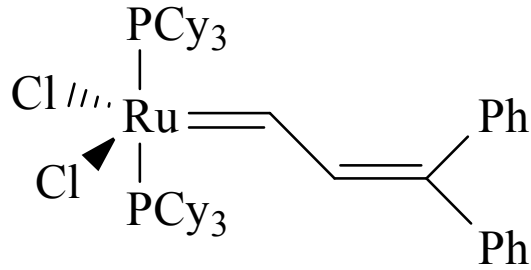
Rutenyuma dayalı ilk katalizör sistemi 1960'lı yıllarda keşfedildiğinde, $RuCl_3$ tuzlarının bazı norbornen türevlerinin polimerizasyonunu kolaylaştırdığı keşfedilmiştir(50). Son yirmi yıldır bu metalin kullanımıyla halka açılımı metatez polimerizasyonu yöntemi ile yeni polimerler hazırlandı(51). Bazı çalışmalar esnasında, $RuCl_3$ ve $Ru(p - toluensülfonat)_2$ 'nin hidratlarının kullanımında sulu veya protik özellikli okzanorbornenin halka açılımı metatez polimerizasyonunu gerçekleştirmediği, susuz ortam veya organik çözücülerin kullanıldığı reaksiyon sırasında uzun başlama süresine ihtiyaç duyduğu keşfedilmiştir(52). Yine de bu olumsuz şartlara rağmen rutenyum içerikli katalizör sistemi norbornen, oksanorbornen ve norbornedienlerin halka açılımı metatez polimerizasyonlarını gerçekleştirir. Daha da önemlisi, sulu veya protik ortamlardaki polimerizasyonun oluşma yeteneği, polar işlevselliğe karşı olağanüstü toleransa sahip olduğunu gösterir. İlk kullanılan metallerin mekanizmalarına benzer mekanizmalarla ilerletilen rutenyuma dayalı katalizör sistemlerinin halka açılımı metatez polimerizasyon reaksiyonlarından sonra iyi tanımlanmış Ru – alkiliden katalizör sistemi geliştirildi(53). Örneğin, asiklik olefinlerin halka açılımı metatez polimerizasyon reaksiyonu sonucunda olefinlere eklenmiş fonksiyonel gruplar içeren son gruplar ile polimerik materyaller elde edildi(54).

Halka açılımı metatez polimerizasyonunda aktivite gösteren ilk tek parça iyi tanımlanmış Ru katalizör sisteminin genel yapısı $(PPh_3)_2Cl_2Ru=CH-CH=CPh_2$ şeklindedir (Şekil 1.15)(55).



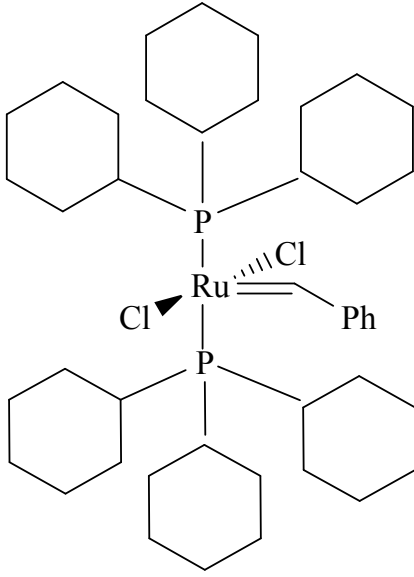
Şekil 1.15 İlk sentezlenen Ru katalizörü

Daha sonra bu bileşiğe PCy_3 eklenip PPh_3 'lerin ayrılmasıyla, ilk elde edilen katalizöre göre daha fazla toleransa sahip ve daha dengeli olan Şekil 1.16'daki katalizör elde edildi(56).

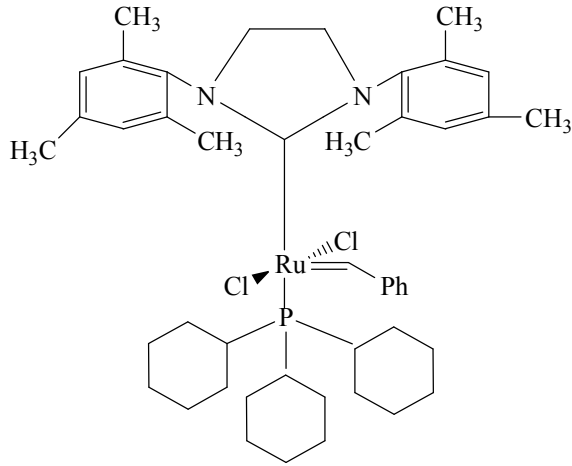


Şekil 1.16 Ru katalizörü

Daha sonra 1990'ların başında Robert Grubbs ve çalışma arkadaşları rutenyum bazlı farklı bir katalizör elde etti (Şekil 1.17, Şekil 1.18)(54). Elde ettikleri bu yeni iyi tanımlanmış katalizör ile Grubbs ve arkadaşları 2005 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmışlardır.



Şekil 1.17 Grubbs I Katalizörü



Şekil 1.18 Grubbs II Katalizörü

Geçiş metal katalizörlerinden rutenyum alkiliden (Grubbs I) katalizörüyle halka açılımı metatez tepkimelerinde yüksek verim elde edilir ve bu katalizörler fonksiyonel gruplara karşı oldukça duyarlıdır. Ayrıca üründen kolay bir şekilde uzaklaştırılmasından dolayı sıklıkla tercih edilen bir katalizördür.

1.3 Çalışmanın Amacı

Geçiş metal katalizli halka açılımı metatez polimerizasyonu ile endüstriyel açıdan kullanışlı pek çok malzeme hazırlanabilir. Bu yöntem ile norbornen dikarboksimid monomerlerinden yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip doymamış olefin polimerleri sentezlenebilir. Bu polimerler termoplastik özellik gösterir. Oluşan polimerlerin en önemli özellikleri yüksek sıcaklığa dayanıklı olması, düşük nem adsorpsiyonu ve düşük dielektrik geçirgenliğidir.

Bu çalışmada, rutenyum alkiliden katalizörlerinin ekzo - N - 4 - süstitüe fenil norbornen dikarboksimidlerin halka açılımı metatez polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bu nedenle bir seri ekzo – N - 4 – süstitüe fenil norbornen dikarboksimid monomerlerini sentezlenmesi, sentezlenen bu monomerlerden rutenyum bazlı Grubbs I ve Grubbs II katalizörleri kullanılarak, halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) yöntemiyle yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerlerin hazırlanması, monomer ve polimer yapılarının ¹H NMR, ¹³C NMR, DSC, GPC ve SEM analizleriyle karakterizasyonu amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Teknikler

2.1.1 ¹H NMR Analizi

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

2.1.2 ¹³C NMR Analizi

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

2.1.3 DSC Analizi

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

2.1.4 GPC Analizi

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

2.1.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

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

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Maleik anhidrit (%99), furan (%99), 4 – floroanilin (%99), 4 – kloroanilin (%98), 4 – bromoanilin (%97), 4 – iyodoanilin (%98), 4 – metoksianilin (anisidin) (%98), etilvinil eter (%99), Grubbs I (%98.5) ve Grubbs II (%98.5) katalizörleri, aseton (%99.8), metanol (%99.9) Sigma Aldrich firmasından, hekzan (%95) Riedel – de Helen firmasından, eter (%95) Fluka firmasından, 1,2 – disiklopentadien (%95) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Sigma Aldrich firmasından temin edilen diklorometan (%98) üzerine fosforpentaoksit eklendi ve damıtıldı.

2.3 Yöntem

2.3.1 Monomer Sentezleri

2.3.1.1 Ekzo – Norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit Sentezi

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, toz haline getirilen 1.00 mol (98.1 g) maleik anhidrit 100 ml 1,2 – diklorobenzen ile çözüldü ve sıcaklık 180 °C' ye gelene kadar ısıtıldı. Karışımın sıcaklığı 180 °C' ye gelince 0.25 mol (33.5 ml) disiklopentadien (DCPD) reaksiyon kabına damla damla ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. 24 saatin sonunda kahverengimsi bir karışım elde edildi. Ürüne az miktarda hekzan çözeltisi ilave edildi ve süzüldü. Elde edilen karışım asetonda çözüldü ve ekzo ürün ayrıldı. Elde edilen ekzo – norbornen 5,6 – dikarboksianhidrit vakum etüvde kurutuldu. Verim: 7 g (%85).

2.3.1.2 Ekzo – N – 4 - Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI)

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, 10 mmol (1.3 g) ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit 15 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 0.5 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucu altında ve azot atmosferinde ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 10 mmol (1.16 ml) 4 - floroanilin reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı ve 3 saatin sonunda tepkime sonlandırıldı. Sıcak olan çözelti 40 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortamın pH' sı 7 olana kadar saf suyla yıkandı. Çözülen ürün, ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı. Ürün, MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Verim: 0.75 g (% 86).

2.3.1.3 Ekzo – N – 4 - Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (ClPhNDI)

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, 10 mmol (1.3 g) ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit 15 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 0.5 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucu altında ve azot atmosferinde ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 10 mmol (1.02 g) 4 - kloroanilin reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı ve 3 saatin sonunda tepkime sonlandırıldı. Sıcak olan çözelti 40 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortamın pH' sı 7 olana kadar saf suyla yıkandı. Çözülen ürün, ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı. Ürün, MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Verim: 0.82 g (% 80).

2.3.1.4 Ekzo – N - 4 - Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (BrPhNDI)

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, 10 mmol (1.3 g) ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit 15 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 0.5 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucu altında ve azot atmosferinde ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 10 mmol (1.36 g) 4 - bromoanilin

reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı ve 3 saatin sonunda tepkime sonlandırıldı. Sıcak olan çözelti 40 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortamın pH' sı 7 olana kadar saf suyla yıkandı. Çözülen ürün, ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı. Ürün, MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Verim: 1.22 g (% 90).

2.3.1.5 Ekzo – N - 4 - İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (IPhNDI)

Azot atmosferi altında üç boyunlu balonda, 10 mmol (1.3 g) ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit 15 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 0.5 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucu altında ve azot atmosferinde ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 10 mmol (1.73 g) 4 - iyodoanilin reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı ve 3 saatin sonunda tepkime sonlandırıldı. Sıcak olan çözelti 40 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortamın pH' sı 7 olana kadar saf suyla yıkandı. Çözülen ürün, ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı. Ürün, MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Verim: 1.34 g (% 78).

2.3.1.6 Ekzo – N – 4 - Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (MeOPhNDI)

Üç boyunlu balonda, 10 mmol (1.3 g) ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit 15 ml toluen içerisinde çözüldü. Üzerine 0.5 ml buzlu asetik asit ilave edildi. Karışım 120 °C' ye gelinceye kadar geri soğutucu altında ve azot atmosferinde ısıtıldı. Sıcaklık 120 °C' ye gelince 10 mmol (0.97 g) 4 - metoksianilin (anisidin) reaksiyon kabına ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı ve 3 saatin sonunda tepkime sonlandırıldı. Sıcak olan çözelti 40 ml buzlu saf su içerisine döküldü. Katılaşılan karışım diklorometan ilave edilerek çözüldü. Ortamın pH' sı 7 olana kadar saf suyla yıkandı. Çözülen ürün, ayırma hunisiyle sulu fazdan ayrıldı. Ürün, MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Verim: 0.86 g (% 89).

2.4 Polimer Sentezleri

2.4.1 Grubbs I Katalizörü ile Polimer Sentezi

2.4.1.1 Poli(Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.68 g) ekzo – N – 4 – florofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde Grubbs I katalizörü (0.125 mmol 0.01 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Karışım 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Polimerizasyon 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml hekzana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzülür. Elde edilen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PFPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.1.2 Poli(Ekzo – N – 4 – Klorofenil– Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCIPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.72 g) ekzo - N-4 – klorofenil– norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde Grubbs I katalizörü (0.125 mmol 0.01 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Karışım 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml hekzana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzülür. Elde edilen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2

kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PCIPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.1.3 Poli(Ekzo – N – 4 – Bromofenil – norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.83 g) ekzo-N-4 – bromofenil– norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde Grubbs I katalizörü (0.125 mmol 0.01 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Çözelti 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml hekszana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Elde edilen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp hekszanda saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PBrPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.1.4 Poli(Ekzo – N – 4 – İyodofenil– Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.95 g) ekzo - N-4 – iyodofenil– norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kapta katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde Grubbs I katalizörü (0.125 mmol 0.01 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Çözelti 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml hekszana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Elde edilen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2

kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PIPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.1.5 Poli(Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.71 g) ekzo - N-4 – metoksifenil-norbornen– 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/200 olacak şekilde Grubbs I katalizörü (0.125 mmol 0.01 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Çözelti 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml heksana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Elde edilen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PMeOPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2 Grubbs II Katalizörü ile Polimer Sentezleri

2.4.2.1 Poli(Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.68 g) ekzo – N – 4 – florofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (0.025 mmol 0.002 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Çözelti 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml heksana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Elde

edilen polimerler tekrar diklorometanda çözümlenip saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PFPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2.2 Poli(Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PCIPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.72 g) ekzo – N – 4 – klorofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (0.025 mmol 0.002 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Çözelti 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml heksana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Elde edilen polimerler tekrar diklorometanda çözümlenip saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PCIPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2.3 Poli(Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.83 g) ekzo – N – 4 – bromofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (0.025 mmol 0.002 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Çözelti 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml heksana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Elde edilen polimerler tekrar diklorometanda çözümlenip saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2

kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PBrPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2.4 Poli(Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.95 g) ekzo – N – 4 – iyodofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (0.025 mmol 0.002 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Çözelti 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml heksana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Elde edilen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PIPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

2.4.2.5 Poli(Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI)

Azot atmosferi altındaki reaksiyon kabında 0.25 mmol (0.71 g) ekzo – N – 4 – metoksifenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomeri 6 ml saf diklorometan içerisinde çözüldü. Azot geçişi sağlanan başka bir kaptaki katalizör/monomer oranı 1/1000 olacak şekilde Grubbs II katalizörü (0.025 mmol 0.002 g) 1 ml saf diklorometanda çözüldükten sonra polimerin bulunduğu reaksiyon kabına ilave edildi ve ortam azot gazı altında tutuldu. Çözelti 24 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime 24 saatin sonunda 3 - 4 damla etilvinil eter ilave edilerek sonlandırıldı. Oluşan polimer çözeltisi yaklaşık 50 ml heksana mikropipetle damla damla eklenerek çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler filtre edildi. Elde edilen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi 2

kez daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler (PMeOPhNDI) 700 bar ve 30 °C' de vakum etüvde kurutuldu.

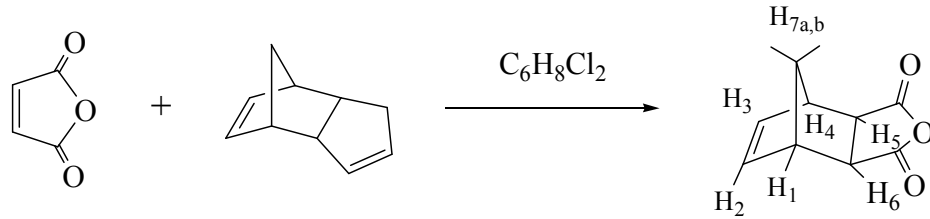
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1 Monomer Sentezlerine Ait Bulgular

N – süstitüe fenil norbornen dikarbosimid monomerleri sentezlendi. Elde edilen monomerlerin karakterizasyonu ^1H NMR analizi ile yapıldı.

3.1.1 Ekzo – Norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit Sentezi

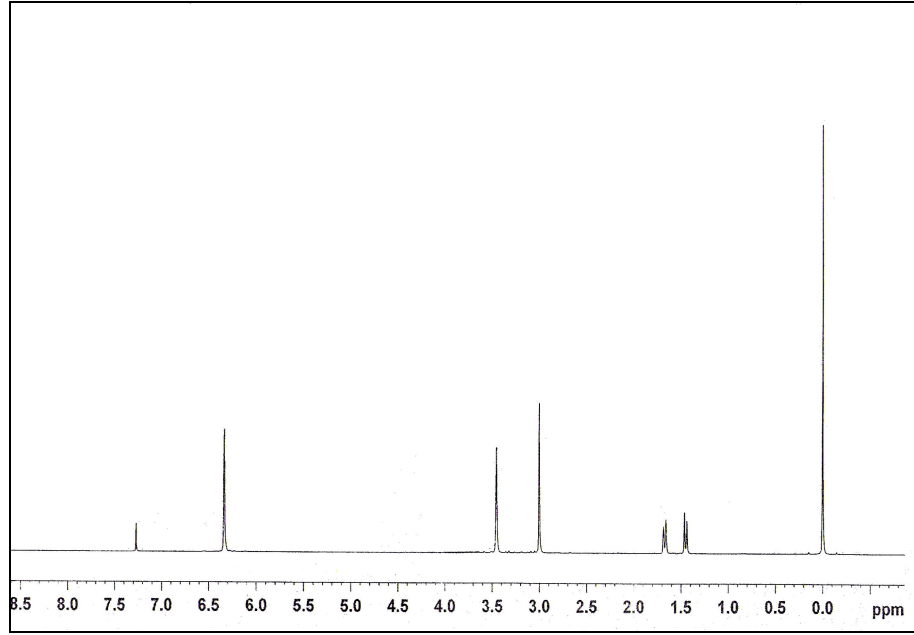
Disiklopentadien (DCPD) ile maleik anhidridin yüksek sıcaklıkta ve azot atmosferi altında reaksiyonu sonucu ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrit % 85 verimle elde edildi. Ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksimid sentez mekanizması Şekil 3.1’ de verilmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısı ve saflığı, ^1H NMR analizi ile doğrulandı (Şekil 3.2). ^1H NMR sonuçları Tablo 3.1’de verildi.



Şekil 3.1 Ekzo – Norbornen – 5,6 – Dikarboksianhidrit Sentez Mekanizması

Çizelge 3.1 Ekzo – Norbornen – 5,6 – Dikarboksianhidrit Monomerinin ^1H NMR Analizi Verileri

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)
H_1, H_4 : 3.01 (2H, s)
H_2, H_3 : 6.36 (2H, s)
H_5, H_6 : 3.45 (2H, s)
$\text{H}_{7a,b}$: 1.48 – 1.70 (2H, m)



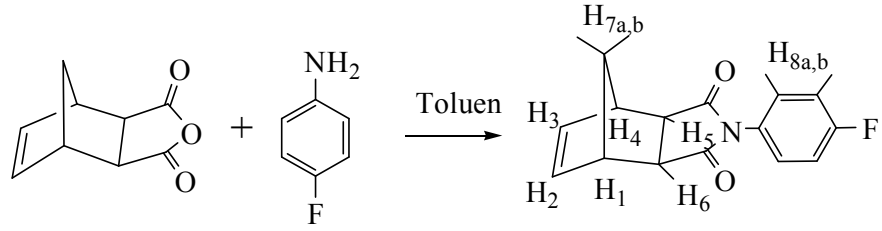
Şekil 3.2 Ekzo – Norbornen – 5,6 – Dikarboksianhidrit Monomerine ait ^1H NMR Spektrumu

3.1.2 Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI)

Ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidritin 4 – floroanilin ile reaksiyonu sonucu (Şekil 3.3) ekzo – N – 4 – florofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid (FPhNDI) monomeri yüksek verimle (% 86) sentezlendi.

Elde edilen FPhNDI monomerinin ^1H NMR analizi yapılmıştır (Şekil 3.4). ^1H NMR analiz sonuçları Tablo 3.2' de özetlenmiştir.

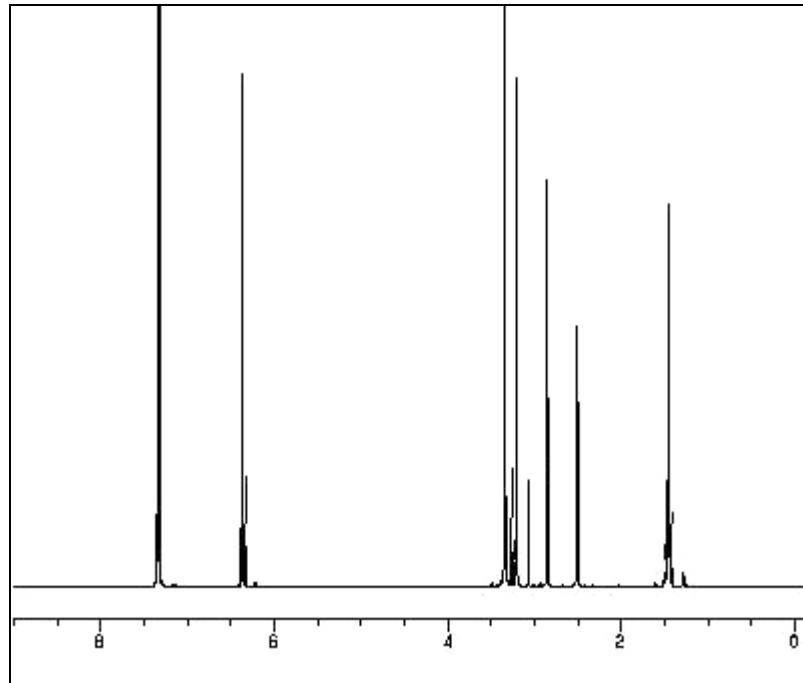
Bu sonuçlar sentezlenen monomerin beklenen yapısıyla uyum içindedir ve öngörülen yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 3.3 Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.2 Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)
H_1, H_4 : 3.27 (2H, s)
H_2, H_3 : 6.38 (2H, s)
H_5, H_6 : 2.85 (2H, s)
$\text{H}_{7a,b}$: 1.48 -1.42 (2H, m)
$\text{H}_{8a,b}$: 7.36 -7.31 (4H, m)



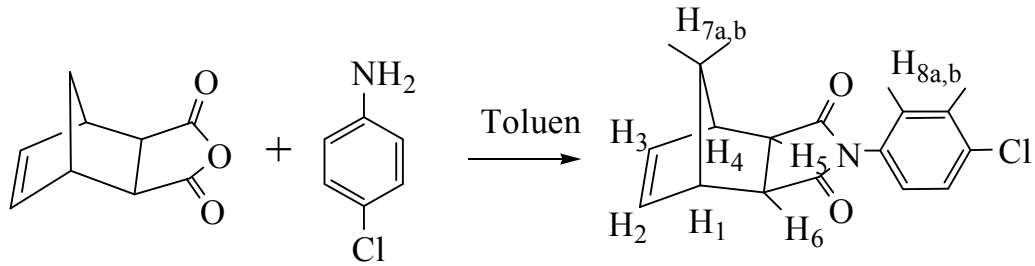
Şekil 3.4 Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (FPhNDI) Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu

3.1.3 Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (CIPhNDI) Sentezi

Ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrite 4 – kloroanilin katılması ile (Şekil 3.5) ekzo – N – 4 – klorofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid (CIPhNDI) monomeri % 80 verimle sentezlendi.

Elde edilen CIPhNDI monomerinin ^1H NMR analizi yapılmıştır (Şekil 3.6). ^1H NMR analiz sonuçları Tablo 3.3’ de özetlenmiştir.

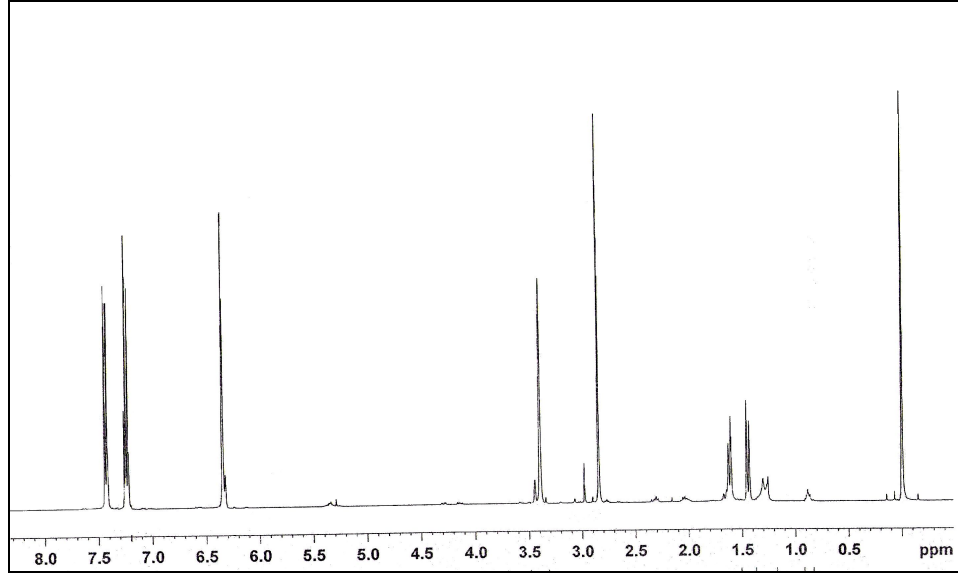
Bu sonuçlar monomerin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 3.5 Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (CIPhNDI)
Sentez Mekanizması

Çizelge 3.3 Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid
(CIPhNDI) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)
H_1, H_4 : 3.38 (2H, s)
H_2, H_3 : 6.34 (2H, d)
H_5, H_6 : 2.85 (2H, s)
$\text{H}_{7a,b}$: 1.64 -1.40 (2H, m)
$\text{H}_{8a,b}$: 7.45 -7.22 (4H, m)

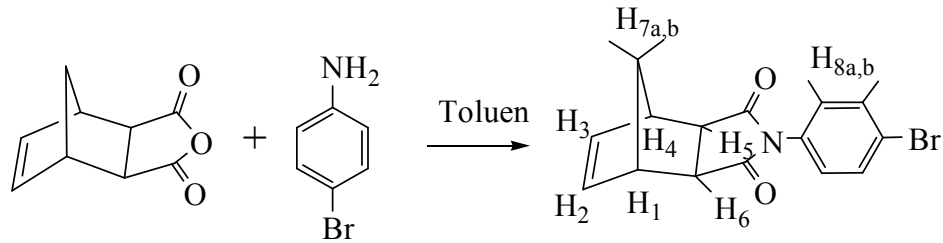


Şekil 3.6 Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (CIPhNDI)
Monomerinin ^1H NMR Spektrumu

3.1.4 Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (BrPhNDI) Sentezi

Ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrite 4 – bromoanilin katılması ile (Şekil 3.7) ekzo – N – 4 – bromofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid (BrPhNDI) monomeri sentezlendi.

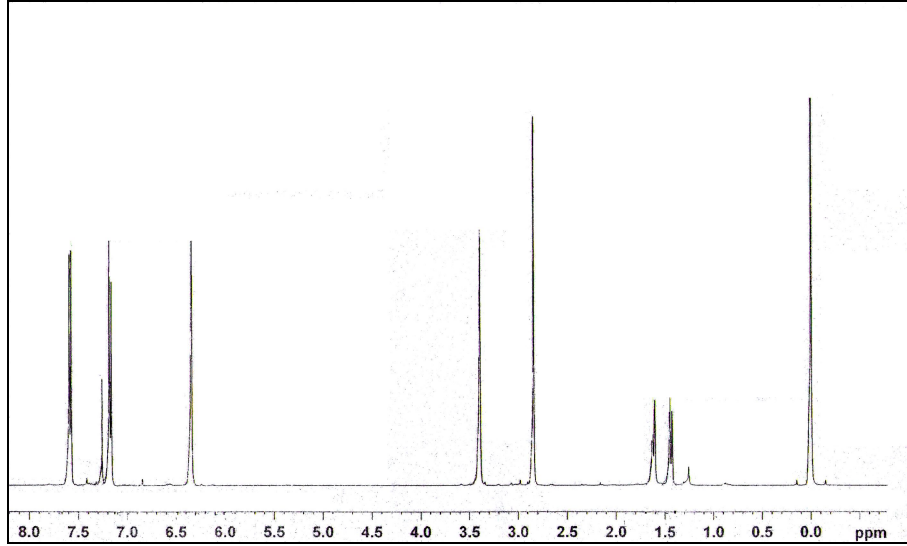
Elde edilen BrPhNDI monomerinin ^1H NMR analizi yapılmıştır (Şekil 3.8). ^1H NMR analiz sonuçları Tablo 3.4’ de özetlenmiştir. Bu sonuçlar sentezlenen monomerin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 3.7 Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (BrPhNDI)
Sentez Mekanizması

Çizelge 3.4 Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid
(BrPhNDI) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)
H_1, H_4 : 3.38 (2H, s)
H_2, H_3 : 6.35 (2H, d)
H_5, H_6 : 2.85 (2H, s)
$\text{H}_{7a,b}$: 1.66 -1.40 (2H, m)
$\text{H}_{8a,b}$: 7.63 -7.15 (4H, m)



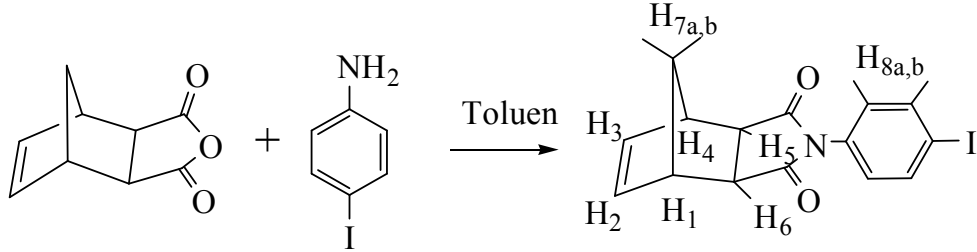
Şekil 3.8 Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (BrPhNDI)
Monomerinin ^1H NMR Spektrumu

3.1.5 Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (IPhNDI) Sentezi

Ekzo – norbornen – 5,6 – dikarboksianhidrite 4 – iyodoanilin katılması ile (Şekil 3.9) ekzo – N – 4 – iyodofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid (IPhNDI) monomeri sentezlendi (% 78).

Elde edilen IPhNDI monomerinin ^1H NMR analizi yapılmıştır (Şekil 3.10). ^1H NMR analiz sonuçları Tablo 3.5’ de özetlenmiştir.

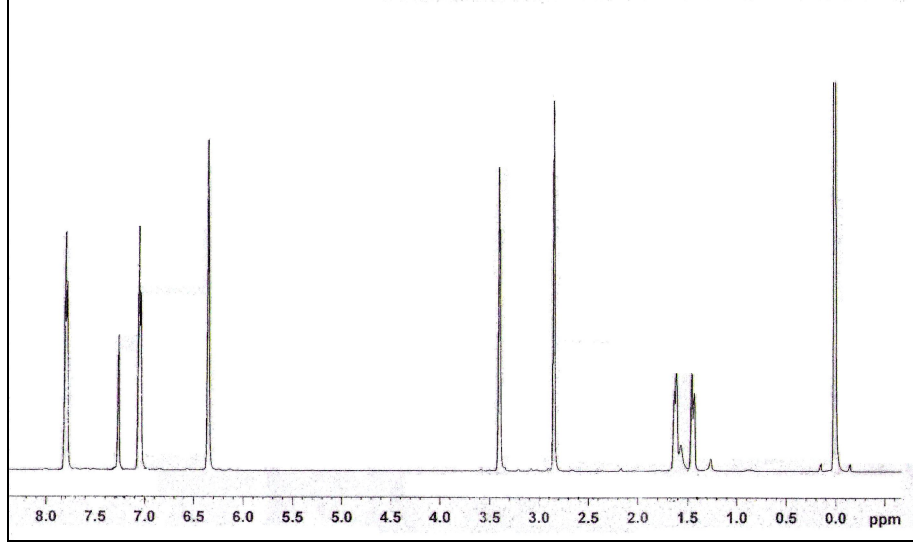
Sentezlenen monomerin yapısı bu sonuçlarla uyumludur.



Şekil 3.9 Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (IPhNDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.5 Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid (IPhNDI) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)
H_1, H_4 : 3.40 (2H, s)
H_2, H_3 : 6.35 (2H, d)
H_5, H_6 : 2.85 (2H, s)
$\text{H}_{7a,b}$: 1.66 -1.40 (2H, m)
$\text{H}_{8a,b}$: 7.83 -7.01 (4H, m)



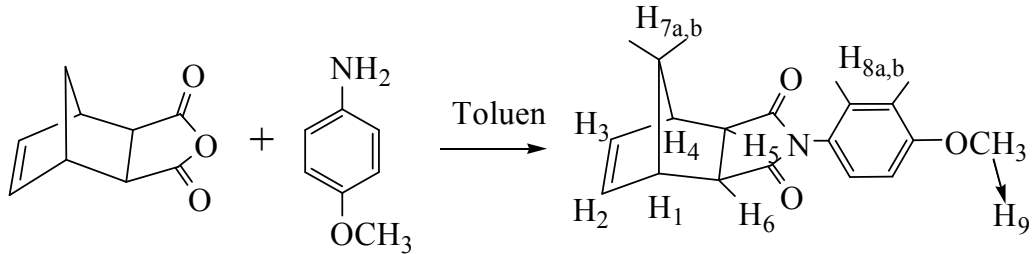
Şekil 3.10 Ekzo - N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid (IPhNDI) Monomerinin ^1H NMR Spektrumu

3.1.6 Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid (MeOPhNDI) Sentezi

Ekzo - norbornen - 5,6 - dikarboksianhidrite 4 - metoksianilin (anisidin) katılması ile (Şekil 3.11) ekzo - N - 4 - metoksifenil - norbornen - 5,6 - dikarboksimid (MeOPhNDI) monomeri % 89 gibi yüksek bir verimle sentezlendi.

Elde edilen MeOPhNDI monomerinin ^1H NMR analizi yapılmıştır (Şekil 3.12). ^1H NMR analiz sonuçları Tablo 3.6' de özetlenmiştir.

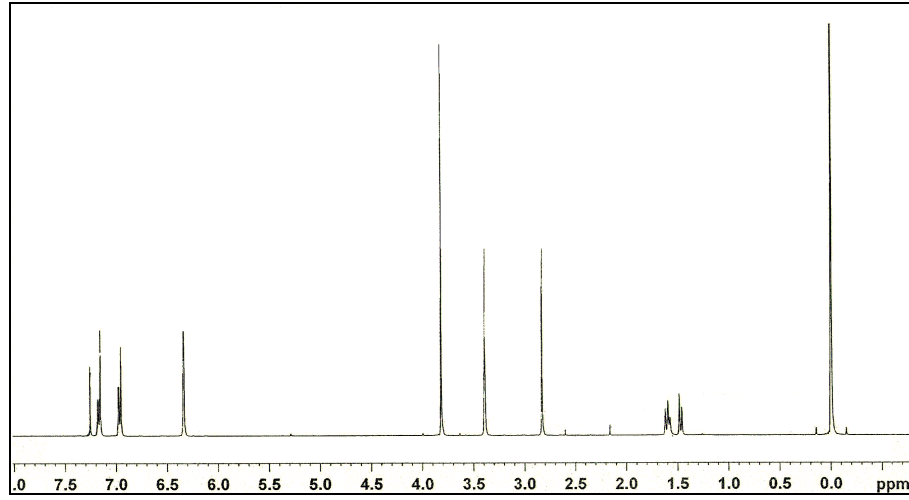
Elde edilen bu sonuçlar monomerin öngörülen yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 3.11 Ekzo - N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid (MeOPhNDI) Sentez Mekanizması

Çizelge 3.6 Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid
(MeOPhNDI) Monomerinin ^1H NMR Analiz Verileri

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)
H_1, H_4 : 3.38 (2H, s)
H_2, H_3 : 6.35 (2H, d)
H_5, H_6 : 2.82 (2H, s)
$\text{H}_{7a,b}$: 1.60 -1.45 (2H, m)
$\text{H}_{8a,b}$: 7.20 -6.97 (4H, m)
H_9 : 3.83 (3H, s)



Şekil 3.12 Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid
(MeOPhNDI) Monomerinin ^1H NMR Spektrumu

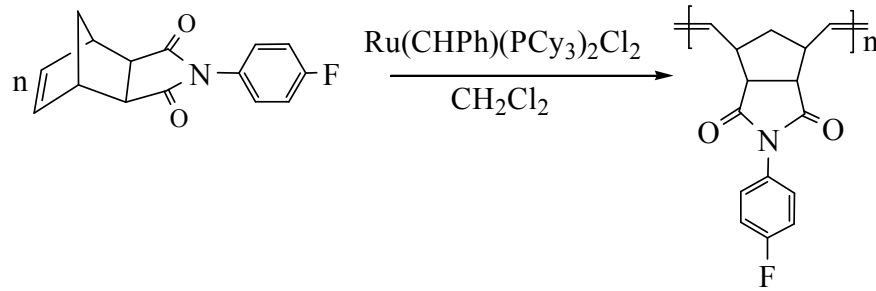
3.2 Polimer Sentezlerine Ait Bulgular

Monomerlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu Grubbs I katalizörü ve Grubbs II katalizörü kullanılarak gerçekleştirildi. Her bir monomer için iki ayrı polimerizasyon yapıldı. Bütün sentezler oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Elde edilen polimerler ^1H NMR, ^{13}C NMR, DSC, GPC ve Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılarak karakterize edilmiştir. Polimere ait GPC grafikleri ise ekte verilmiştir.

3.2.1 Grubbs I Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular

3.2.1.1 Poli(Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Sentezi

Ekzo – N – 4 – florofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak $\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2$ (Grubbs I) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 200/1) kullanıldı. Poli(ekzo– N – 4 – florofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid) (PFPhNDI) polimeri % 86 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.13’ de gösterilmektedir. Elde edilen polimer ^1H NMR (Şekil 3.14), ^{13}C NMR (Şekil3.15), DSC (Şekil3.16), GPC ve Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 3.17) ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.7’ de verilmiştir. Sentezlenen PFPhNDI polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 2.80×10^4 g/mol’ dür. Bu polimere ait olefinik hidrojen pikleri 5.73 ppm (trans) ve 5.52 ppm (cis)’ de, fenil grubuna ait pikler 7.40 – 7.20 ppm arasında gözlenmiştir. Elde edilen polimer % 89 oranında trans karakterdedir ve yüksek verimle sentezlenmiştir.



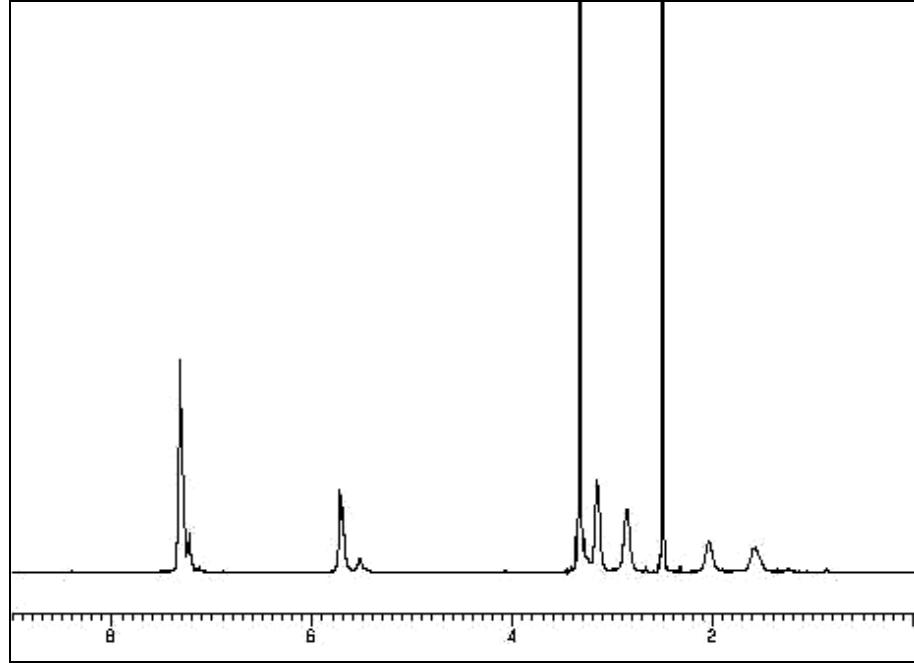
Şekil 3.13 Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri: ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.40–7.20 (4H, m), 5.73 (2H, d, trans), 5.52 (2H, d, cis), 3.16 (2H, s), 2.05 - 1.59 (2H, s).

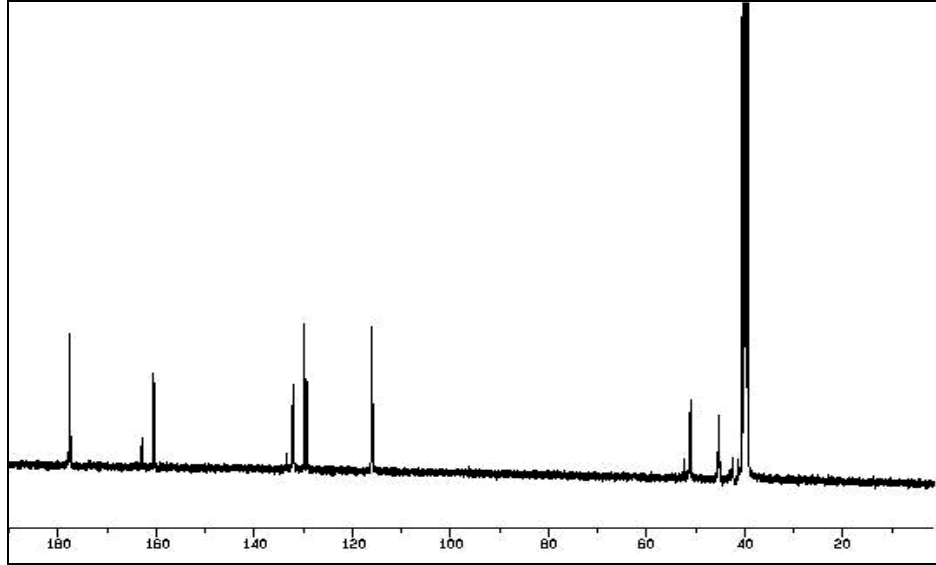
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 177.8, 177.3, 160.6, 132.3, 132.1, 129.9, 129.8, 129.2, 116.2, 116.0, 115.8, 51.1, 45.5, 45.3, 42.6, 41.4.

Çizelge 3.7 Poli(Ekzo- N - 4 - Florofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

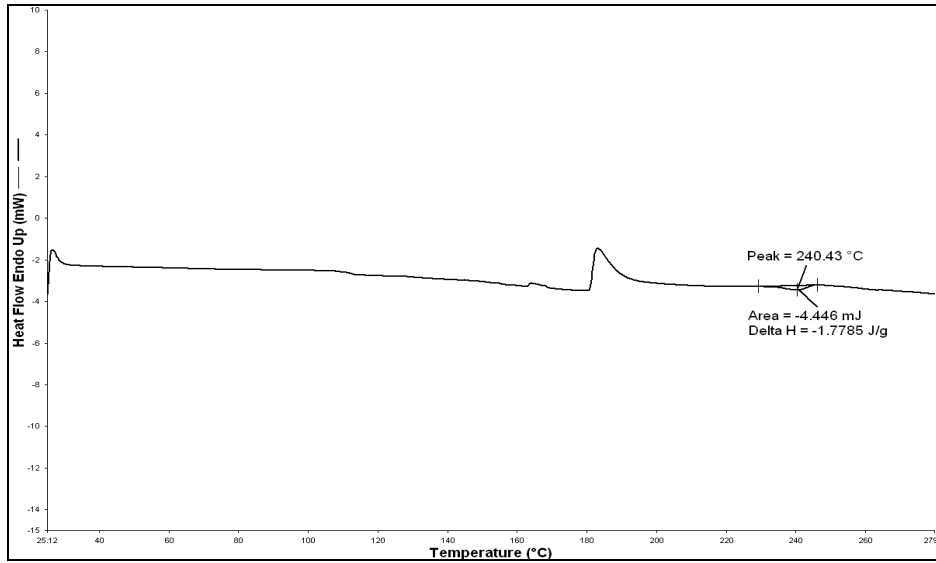
% Trans	89
PDI	1.51
Tg (°C)	183
Mn (g/mol)	2.80×10^4
% Verim	86



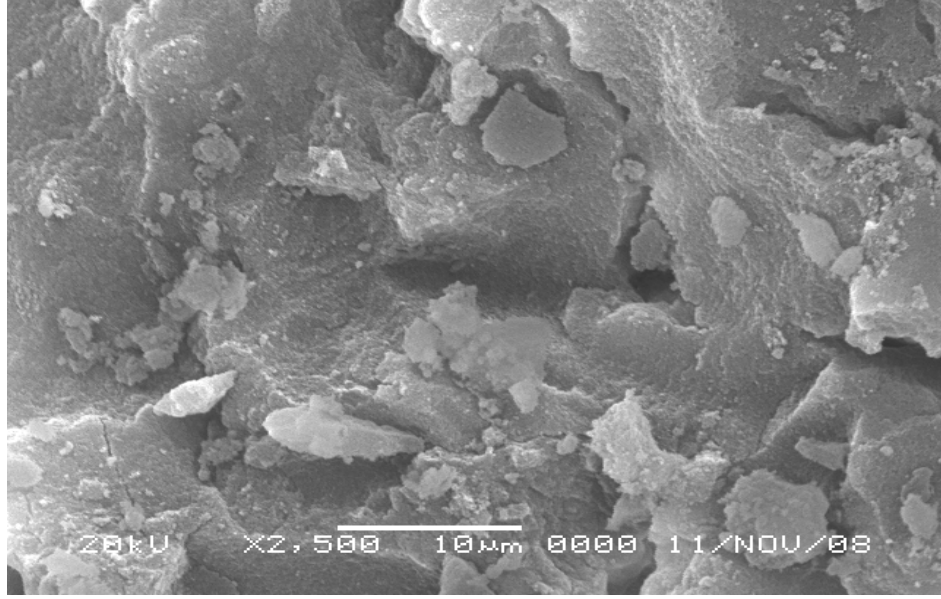
Şekil 3.14 Poli(Ekzo- N - 4 - Florofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.15 Poli(Ekzo- N - 4 - Florofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.16 Poli(Ekzo- N - 4 - Florofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

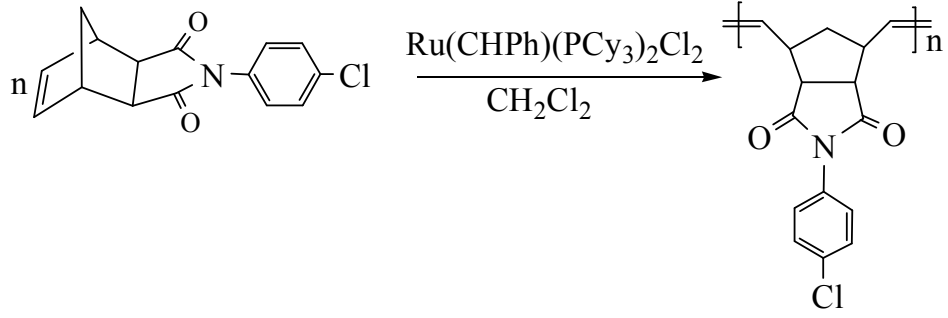


Şekil 3.17 Poli(Ekzo- N - 4 - Florofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi

3.2.1.2 Poli(Ekzo - N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Sentezi

Ekzo - N - 4 - klorofenil - norbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak $\text{Ru}(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2$ (Grubbs I) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 200/1) kullanıldı. Poli(ekzo- N - 4 - klorofenil - norbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PCIPhNDI) polimeri % 96 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.18' de gösterilmektedir. Elde edilen polimer ^1H NMR (Şekil 3.19), ^{13}C NMR (Şekil 3.20), DSC (Şekil 3.21), GPC ve Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 3.22) ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.8' de verilmiştir. Sentezlenen PCIPhNDI polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 1.34×10^4 g/mol' dür.

Yapılan analizler elde edilen polimerin yapısını doğrulamaktadır. Yüksek camısı geçiş sıcaklığına ait bu polimerin PDI değeri PFPhNDI polimerine göre daha yüksektir.



Şekil 3.18 Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhNDI)

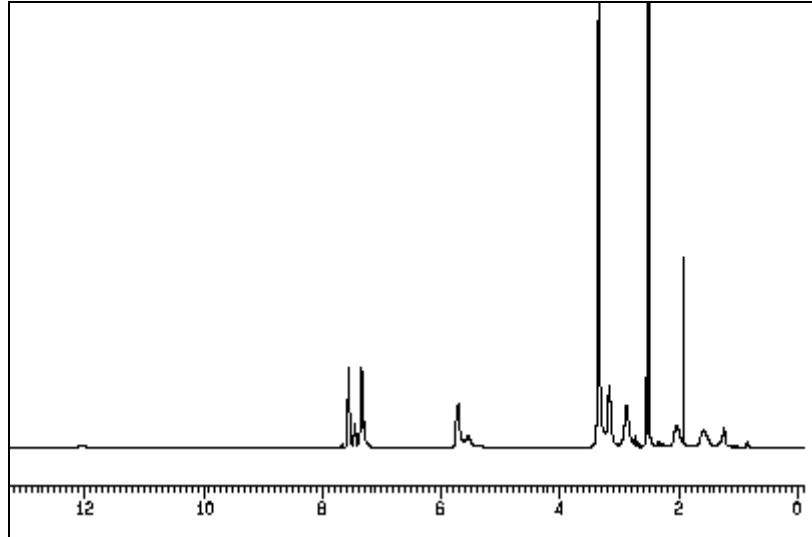
Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.60–7.22 (4H, m), 5.74 (2H, d, trans), 5.53 (2H, d, cis), 3.17 (2H, s), 2.86

(2H, s), 2.05 - 1.58 (2H, s).

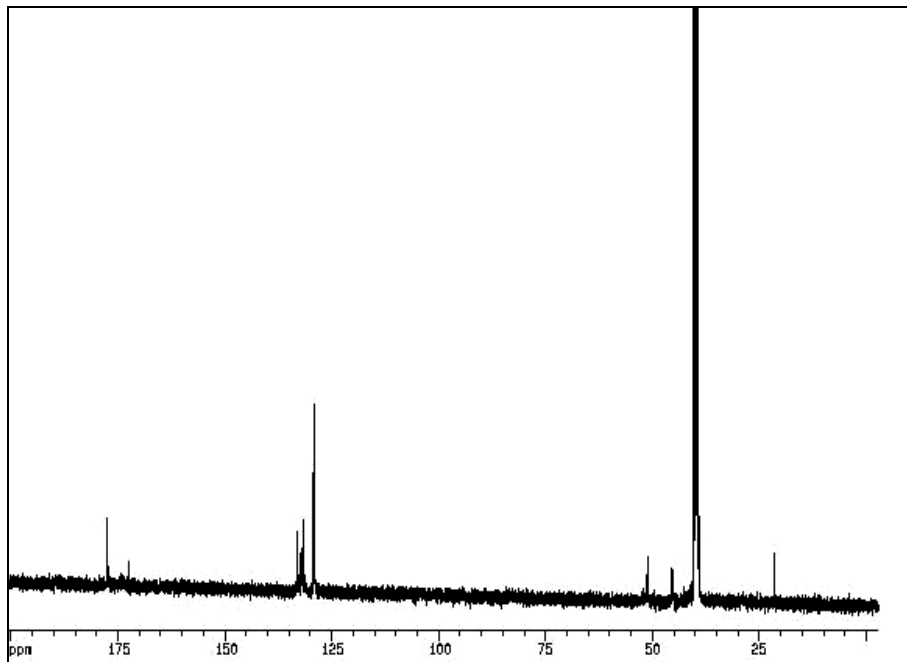
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 177.6, 172.5, 133.1, 132.3, 132.1, 129.4, 129.3, 129.1, 51.2, 45.5, 45.3, 42.5, 41.4.

Çizelge 3.8 Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

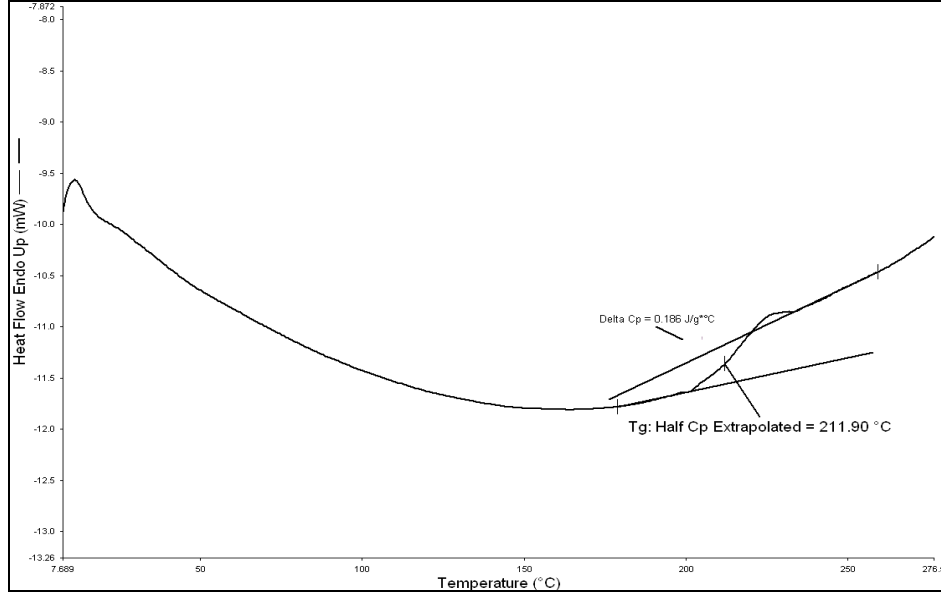
% Trans	86
PDI	1.99
Tg (°C)	212
Mn (g/mol)	1.34×10^4
% Verim	96



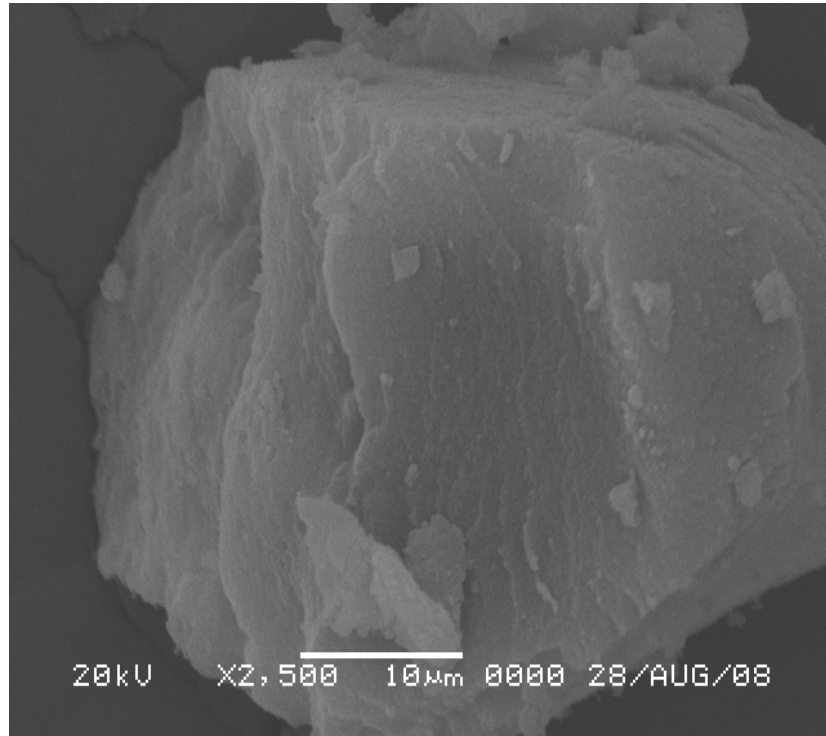
Şekil 3.19 Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



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



Şekil 3.21 Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

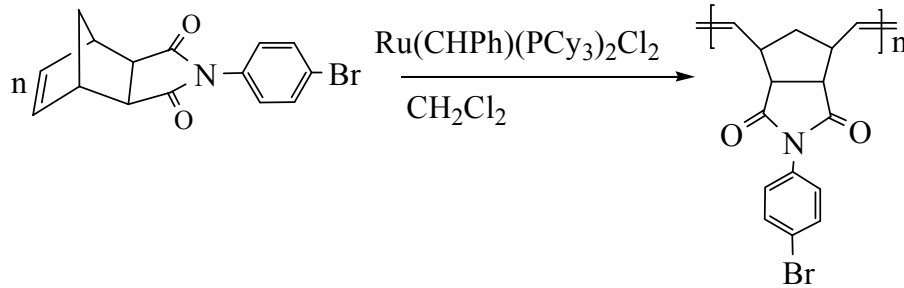


Şekil 3.22 Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi

3.2.1.3 Poli(Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Sentezi

Ekzo – N – 4 – bromofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak $\text{Ru}(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2$ (Grubbs I) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 200/1) kullanıldı. Poli(ekzo– N – 4 – bromofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid) (PBrPhNDI) polimeri % 88 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.23’ de gösterilmektedir. Elde edilen polimer ^1H NMR (Şekil 3.24), ^{13}C NMR (Şekil 3.25), DSC (Şekil 3.26), GPC ve Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 3.27) ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.9’ da verilmiştir. Sentezlenen PBrPhNDI polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 1.18×10^4 g/mol’ dür.

Elde polimerin camsı geçiş sıcaklığı diğer Grubbs I katalizörü ile sentezlenen PPhNDI ve PCIPNDI polimerlerine göre daha yüksektir.



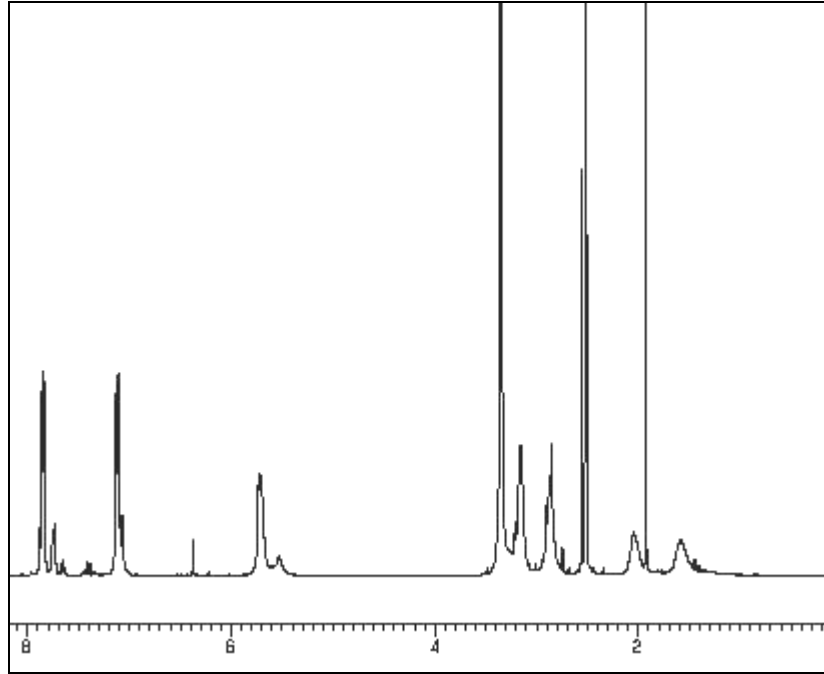
Şekil 3.23 Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PBrPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)(PBrPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.72–7.18 (4H, m), 5.73 (2H, d, trans), 5.54 (2H, d, cis), 3.17 (2H, s), 2.87 (2H, s), 2.04 - 1.59 (2H, s).

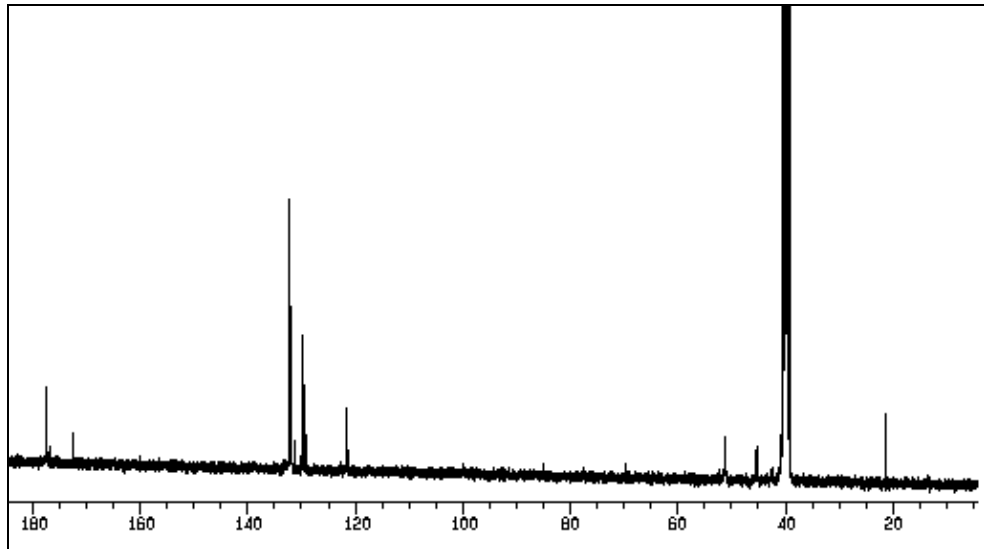
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 177.6, 172.5, 132.3, 132.2, 132.1, 129.8, 129.7, 121.6, 51.2, 45.5, 45.3, 42.5, 41.4.

Çizelge 3.9 Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PBrPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

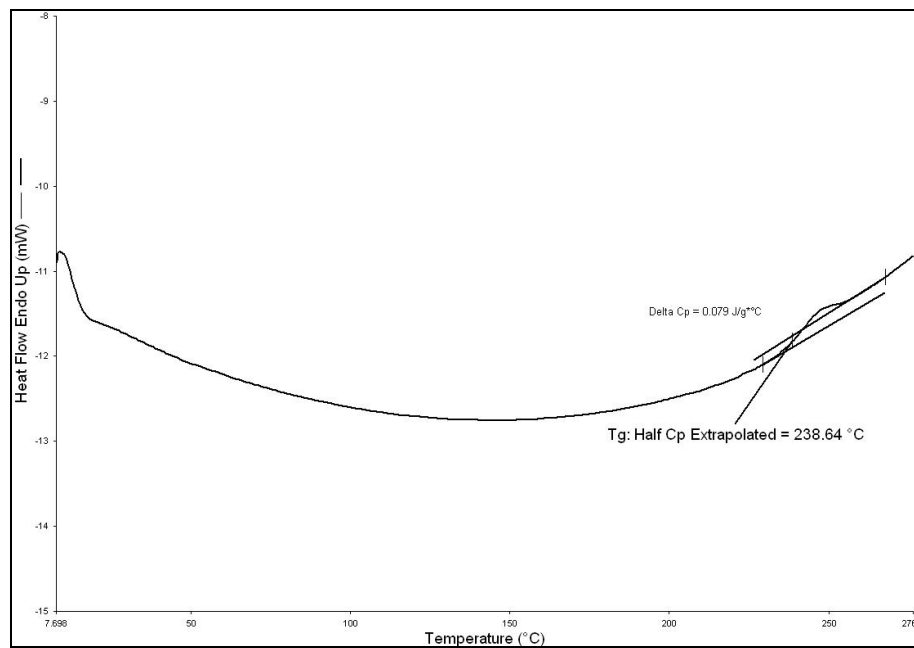
% Trans	88
PDI	1.52
Tg (°C)	239
Mn (g/mol)	1.18×10^4
% Verim	88



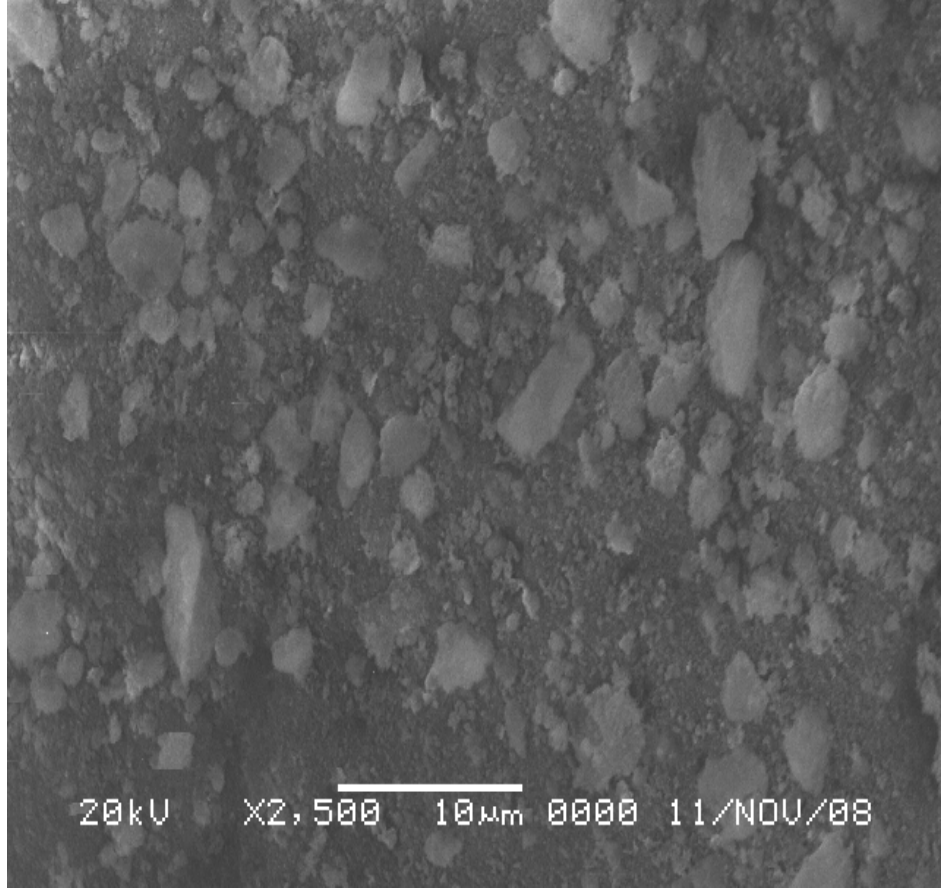
Şekil 3.24 Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PBrPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.25 Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.26 Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

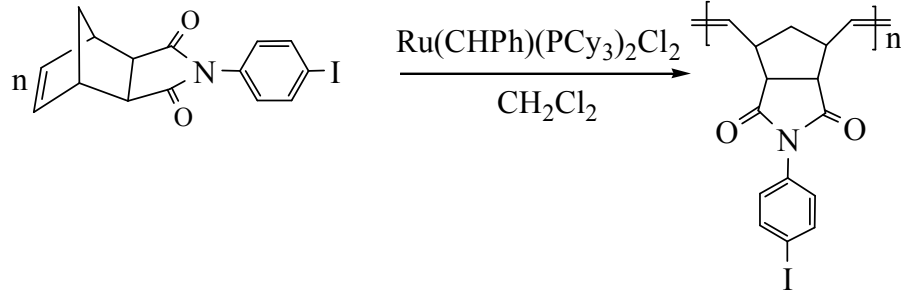


Şekil 3.27 Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi

3.2.1.4 Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Sentezi

Ekzo - N - 4 - iyodofenil - norbornen - 5,6 - dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak $Ru(=CHPh)(PCy_3)_2Cl_2$ (Grubbs I) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 200/1) kullanıldı. Poli(ekzo- N - 4 - iyodofenil - norbornen - 5,6 - dikarboksimid) (PIPhNDI) polimeri % 77 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.28’ de gösterilmektedir. Elde edilen polimer 1H NMR (Şekil 3.29), ^{13}C NMR (Şekil 3.30), DSC (Şekil 3.31), GPC ve Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 3.32) ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.10’ da verilmiştir. Sentezlenen PIPhNDI polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 1.65×10^4 g/mol’ dür.

Bu polimere ait olefinik hidrojen pikleri 5.73 ppm (trans) ve 5.53 ppm (cis)' de, fenil grubuna ait pikler 7.86 – 7.04 ppm arasında gözlenmiştir. Elde edilen bu polimer % 87 trans karakterdedir. Yüksek verimle elde edilen bu polimerin yapısı, yapılan analizler sonucunda doğrulanmaktadır.



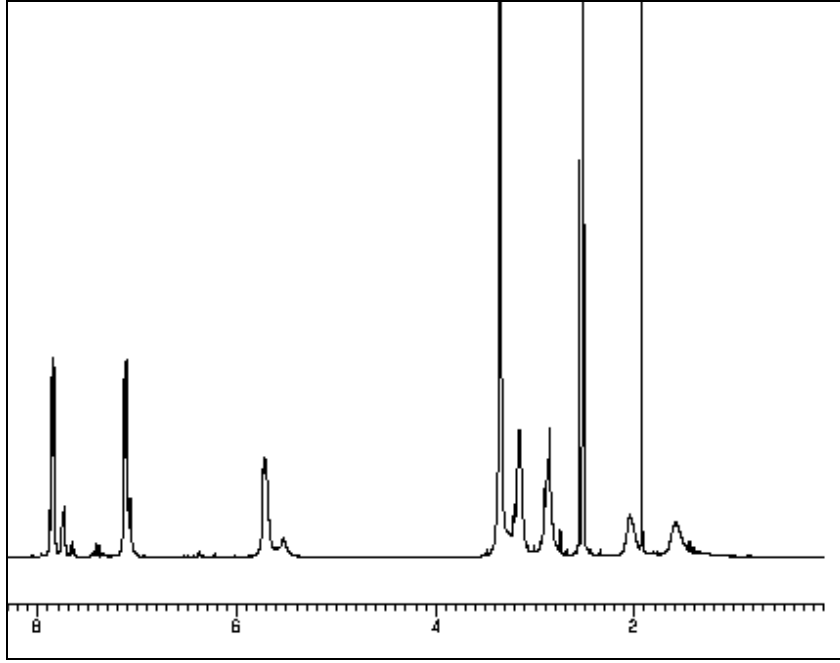
Şekil 3.28 Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo - N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.86–7.04 (4H, m), 5.73 (2H, d, trans), 5.53 (2H, d, cis), 3.16 (2H, s), 2.86 (2H, s), 2.04 - 1.58 (2H, s).

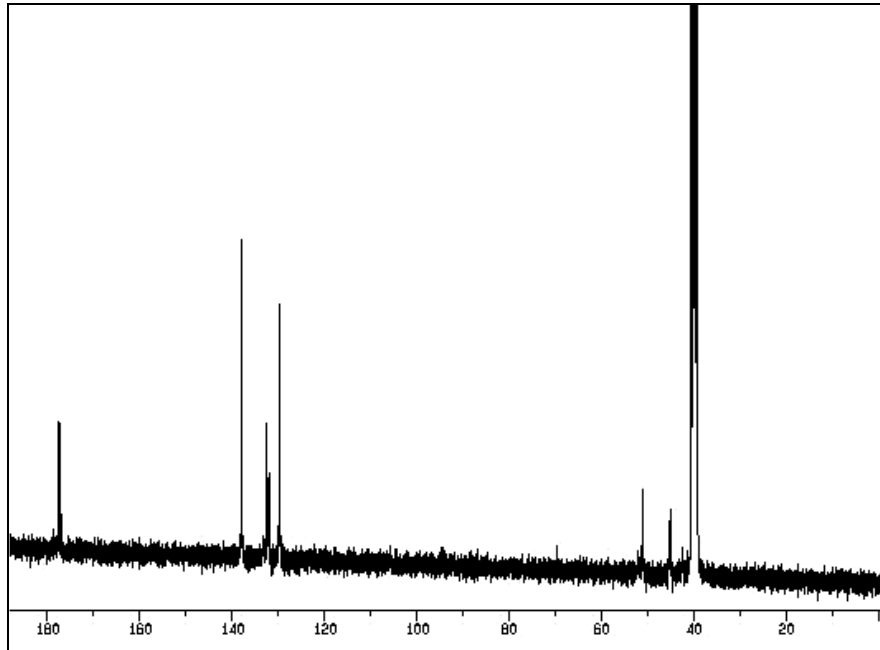
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 177.6, 172.5, 138.2, 138.0, 132.3, 132.2, 132.1, 129.8, 129.7, 121.6, 51.2, 45.5, 45.3, 42.5, 41.4.

Çizelge 3.10 Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

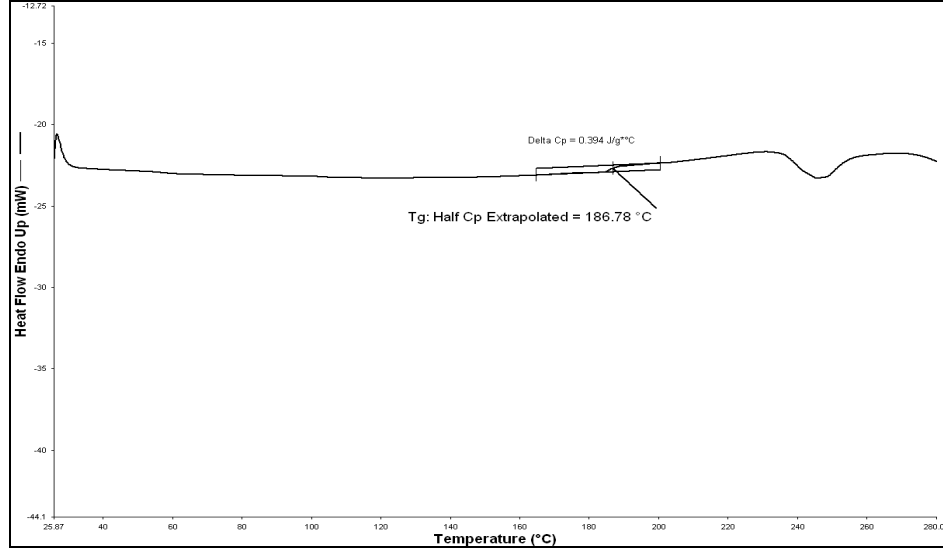
% Trans	87
PDI	1.79
Tg (°C)	186
Mn (g/mol)	1.65×10^4
% Verim	77



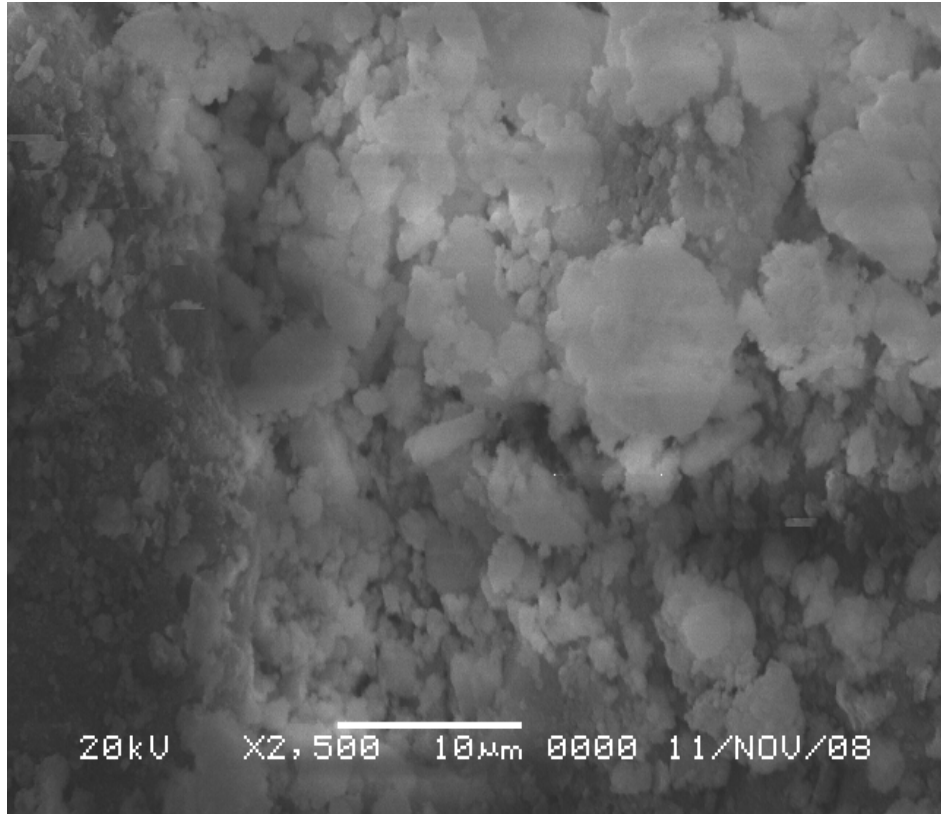
Şekil 3.29 Poli(Ekzo- N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PIPhNDI) Polimerine Ait ¹H NMR Spektrumu



Şekil 3.30 Poli(Ekzo- N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PIPhNDI) Polimerine Ait ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 3.31 Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

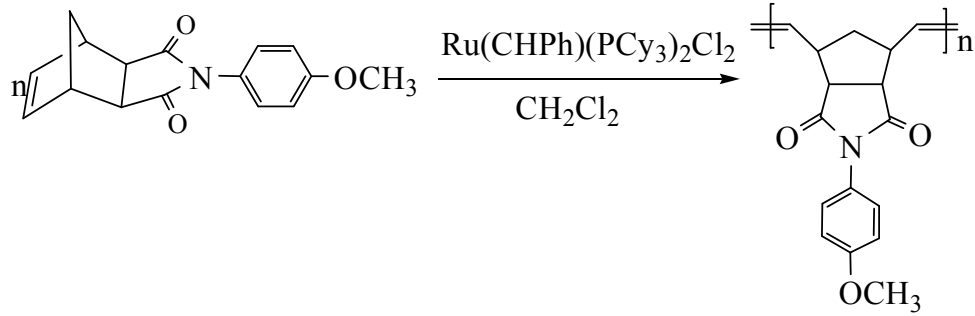


Şekil 3.32 Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait SEM Fotoğrafi

3.2.1.5 Poli(Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Sentezi

Ekzo – N – 4 – metoksifenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak $\text{Ru}(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2$ (Grubbs I) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 200/1) kullanılarak poli(ekzo– N – 4 – metoksifenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid) (PMeOPhNDI) polimeri % 78 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.33’ de gösterilmektedir. Elde edilen polimer ^1H NMR (Şekil 3.34), ^{13}C NMR (Şekil 3.35), DSC (Şekil 3.36), GPC ve Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 3.37) ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.11’ de verilmiştir.

Yüksek verimle elde edilen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık olarak 2.90×10^4 g/mol’ dür. Bu polimerin mol kütlesi dağılımı indeksi (PDI) Grubbs I katalizörüyle elde edilen diğer polimerlere göre daha düşüktür.



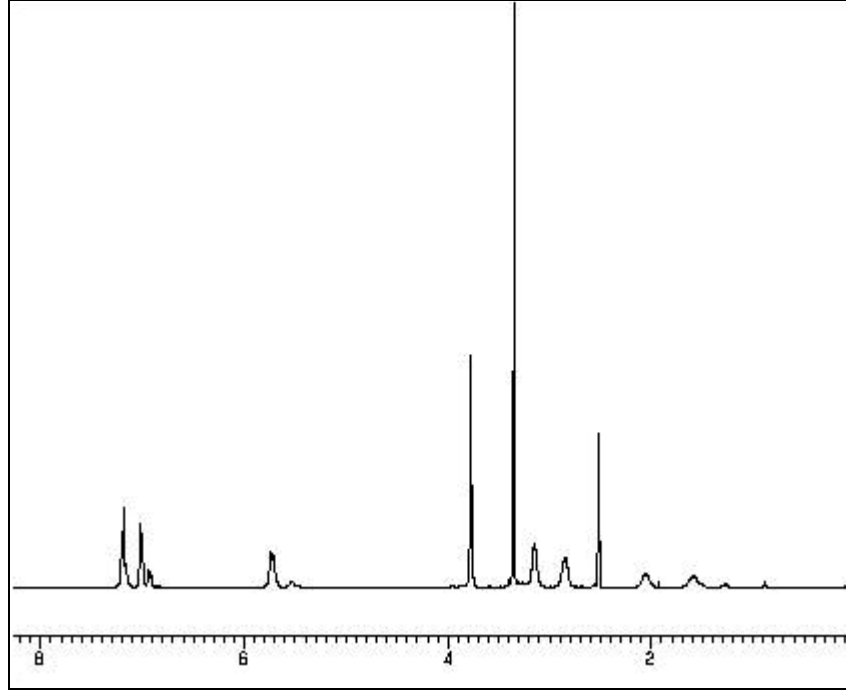
Şekil 3.33 Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PMeOPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PMeOPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri: ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.20–6.91 (4H, m), 5.73 (2H, d, trans), 5.51 (2H, d, cis), 3.77 (3H, d), 3.14 (2H, s), 2.84 (2H, s), 2.05 - 1.58 (2H, s).

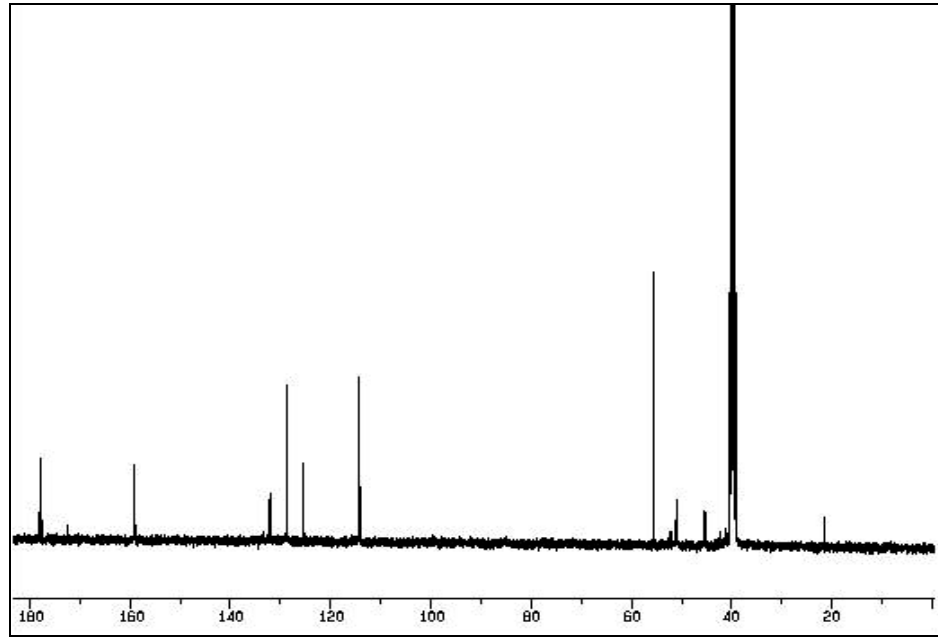
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 178.1, 159.3, 132.4, 128.9, 125.5, 114.4, 55.8, 51.1, 45.5, 21.5.

Çizelge 3.11 Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PMeOPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

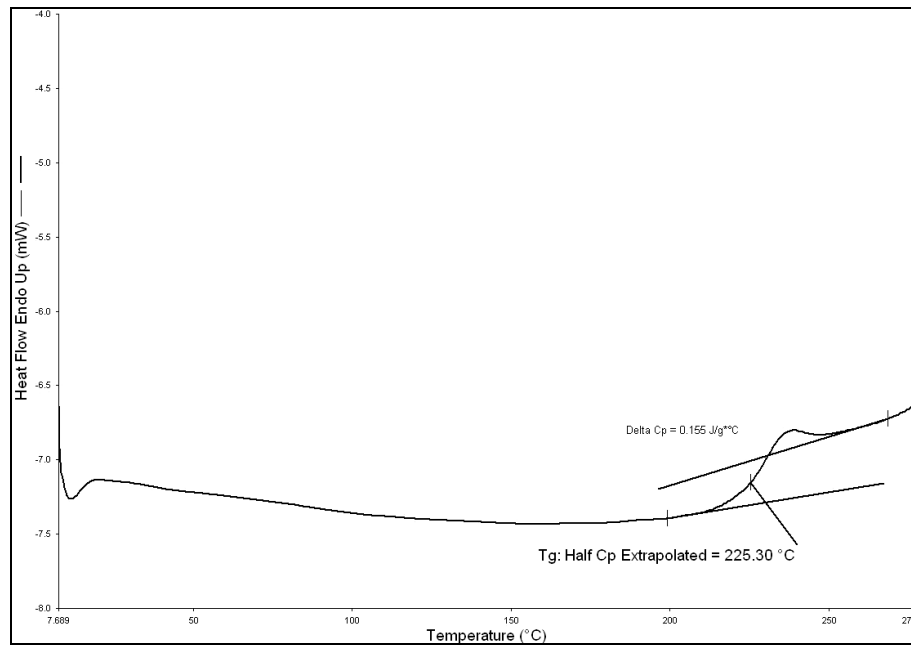
% Trans	86
PDI	1.3
Tg (°C)	225
Mn (g/mol)	2.90×10^4
% Verim	78



Şekil 3.34 Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PMeOPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.35 Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



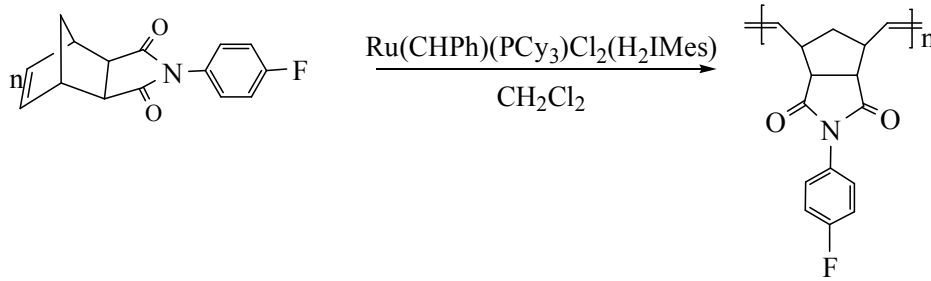
Şekil 3.36 Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

3.2.2 Grubbs II Katalizörü ile Sentezlenen Polimerlere Ait Bulgular

3.2.2.1 Poli(Ekzo – N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Sentezi

Ekzo – N – 4 – florofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak Ru(=CHPh)(PCy₃)Cl₂(H₂IMes) (Grubbs II) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 1000/1) kullanıldı. Poli(ekzo– N – 4 – florofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid) (PFPhNDI) polimeri % 89 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.37’ de gösterilmektedir. Elde edilen polimer ¹H NMR (Şekil 3.38), ¹³C NMR (Şekil 3.39), DSC (Şekil 3.40), GPC ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.12’ de verilmiştir. Sentezlenen PFPhNDI polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 8.83×10³ g/mol’ dür.

Elde edilen polimer yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptir.



Şekil 3.37 Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo– N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI)

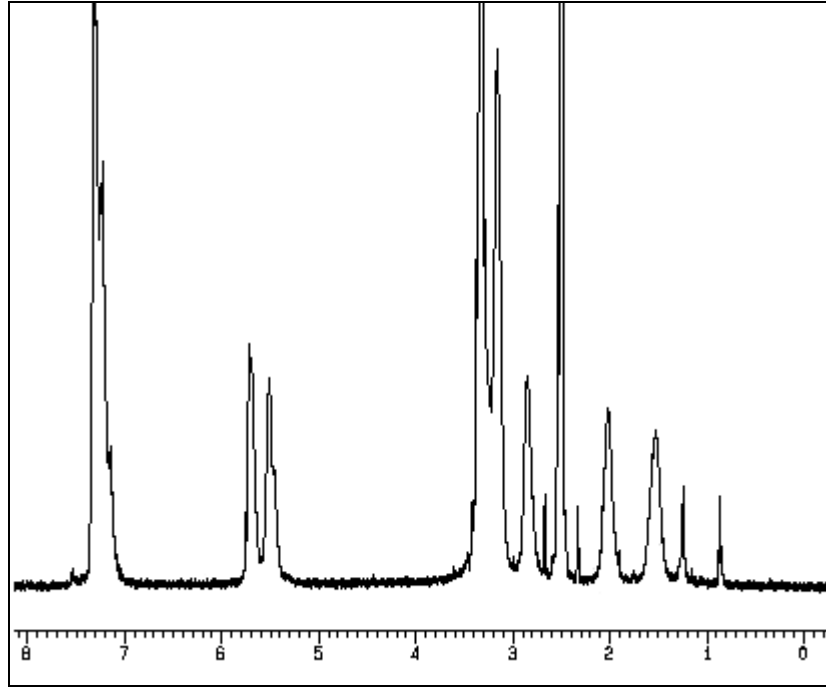
Polimerine Ait ¹H NMR ve ¹³C NMR Analiz Verileri: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ= 7.38–7.10 (4H, m), 5.72 (2H, d, trans), 5.52 (2H, d, cis), 3.17 (2H, s),

2.85 (2H, s), 2.02 - 1.53 (2H, s)

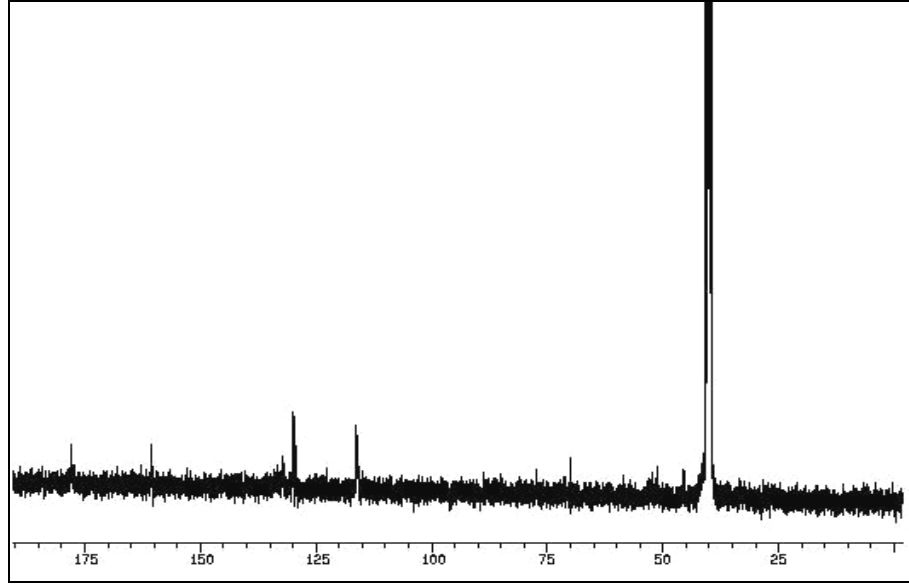
¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ= 177.8, 160.6, 132.3, 130.1, 129.8, 129.2, 116.2, 116.0, 115.8, 51.1, 45.5, 42.6, 41.4.

Çizelge 3.12 Poli(Ekzo- N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PFPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

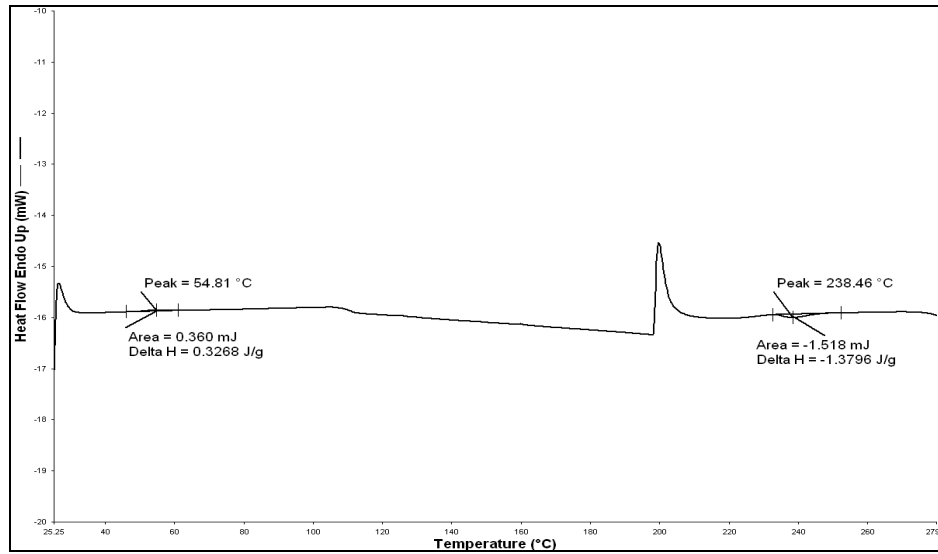
% Trans	51
PDI	4.02
Tg (°C)	205
Mn (g/mol)	8.83×10^3
% Verim	89



Şekil 3.38 Poli(Ekzo- N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PFPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.39 Poli(Ekzo- N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu

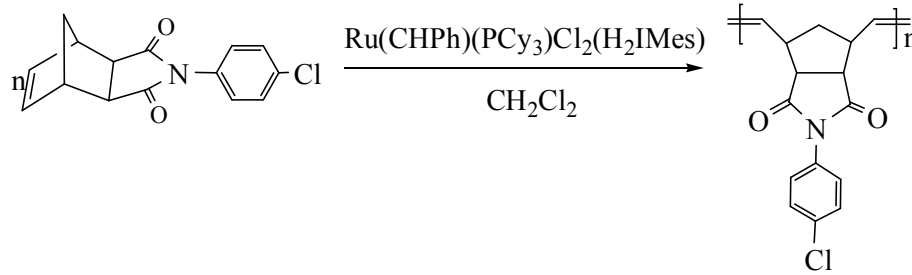


Şekil 3.40 Poli(Ekzo- N – 4 – Florofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PFPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

3.2.2.2 Poli(Ekzo – N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PClPhNDI) Sentezi

Ekzo – N – 4 – klorofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak Ru(=CHPh)(PCy₃)Cl₂(H₂IMes) (Grubbs II) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 1000/1) kullanıldı. Poli(ekzo– N – 4 – klorofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid) (PClPhNDI) polimeri sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.41’ de gösterilmektedir. Elde edilen polimer ¹H NMR (Şekil 3.42), ¹³C NMR (Şekil 3.43), DSC (Şekil 3.44), GPC ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.13’ de verilmiştir. Sentezlenen PClPhNDI polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 7.12×10³ g/mol’ dür.

% 92 verimle sentezlenen bu polimer ile PFPhNDI polimerinin molekül ağırlıkları birbirine çok yakındır ve bu polimerde yüksek camısı geçiş sıcaklığına sahiptir.



Şekil 3.41 Poli(Ekzo– N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PClPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo– N – 4 – Klorofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PClPhNDI)

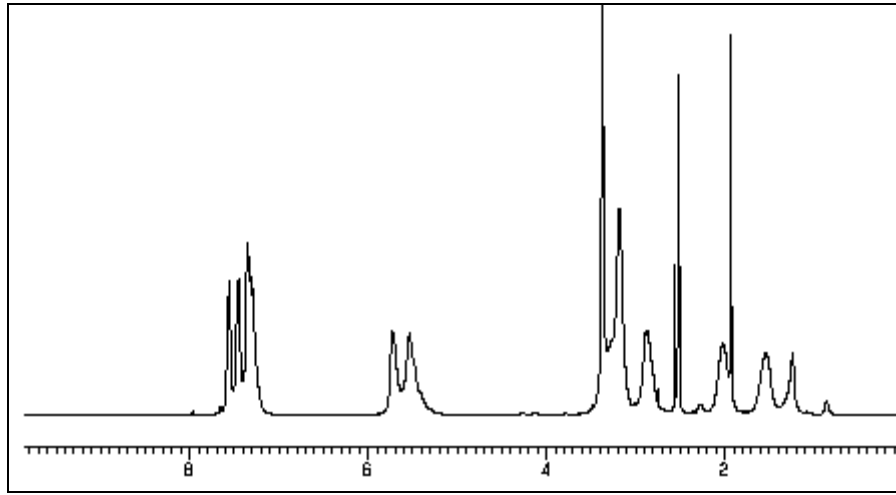
Polimerine Ait ¹H NMR ve ¹³C NMR Analiz Verileri: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ= 7.60–7.18 (4H, m), 5.72 (2H, d, trans), 5.53 (2H, d, cis),

3.17 (2H, s), 2.86 (2H, s), 2.01 - 1.53 (2H, s)

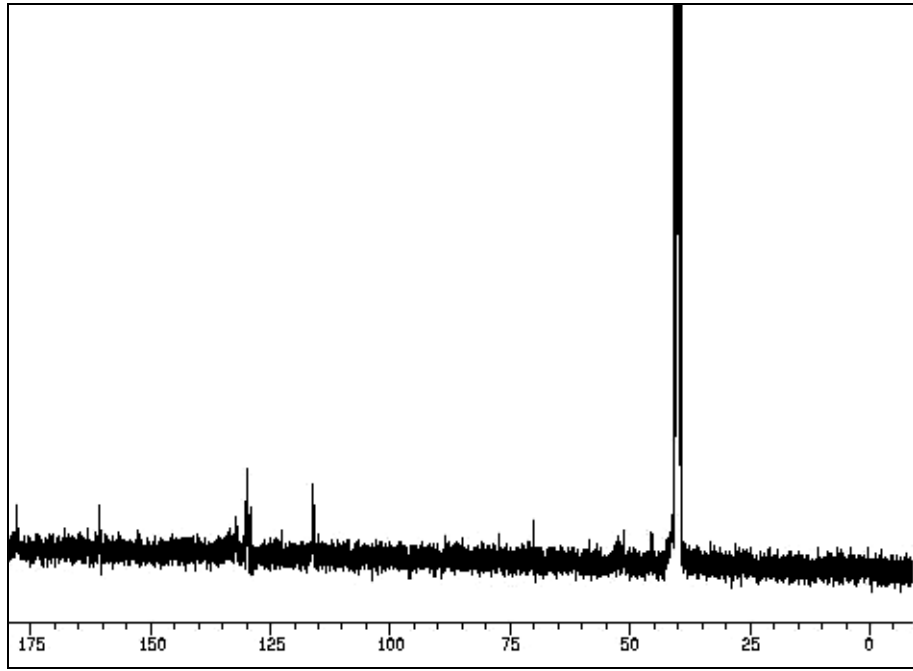
¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ= 177.6, 177.1, 172.5, 133.1, 133.0, 132.1, 131.8, 129.5, 129.3, 129.1, 52.3, 51.2, 45.5, 45.3, 42.5, 41.4.

Çizelge 3.13 Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PCIPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

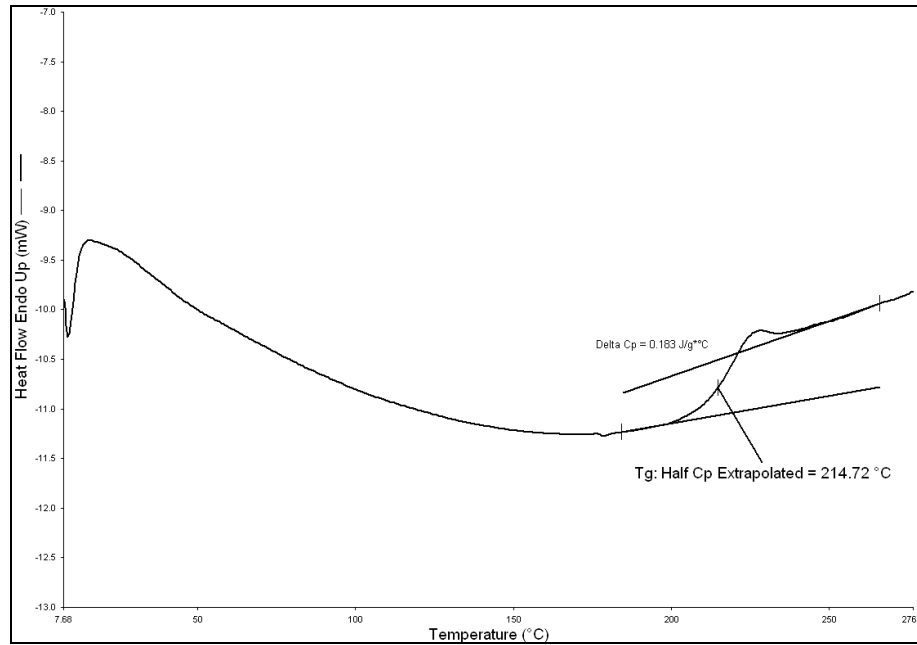
% Trans	51
PDI	3.45
Tg (°C)	215
Mn (g/mol)	7.12×10^3
% Verim	92



Şekil 3.42 Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PCIPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



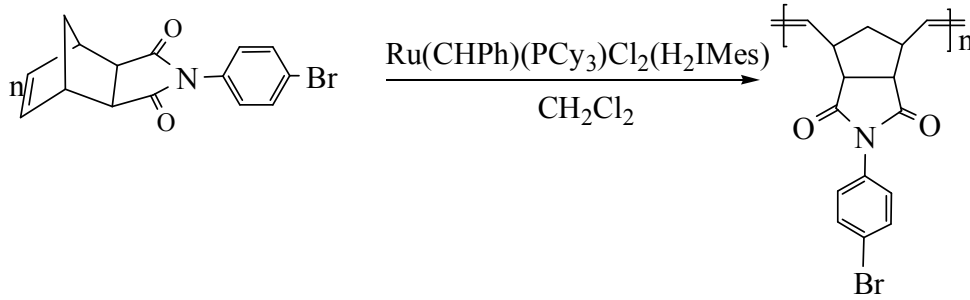
Şekil 3.43 Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.44 Poli(Ekzo- N - 4 - Klorofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PCIPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

3.2.2.3 Poli(Ekzo – N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Sentezi

Ekzo – N – 4 – bromofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak $\text{Ru}(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2\text{IMes})$ (Grubbs II) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 1000/1) kullanıldı Poli(ekzo– N – 4 – bromofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid) (PBrPhNDI) polimeri % 86 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.45’ de gösterilmektedir. Elde edilen polimer ^1H NMR (Şekil 3.46), ^{13}C NMR (Şekil 3.47), DSC (Şekil 3.48), GPC ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.14’ de verilmiştir.



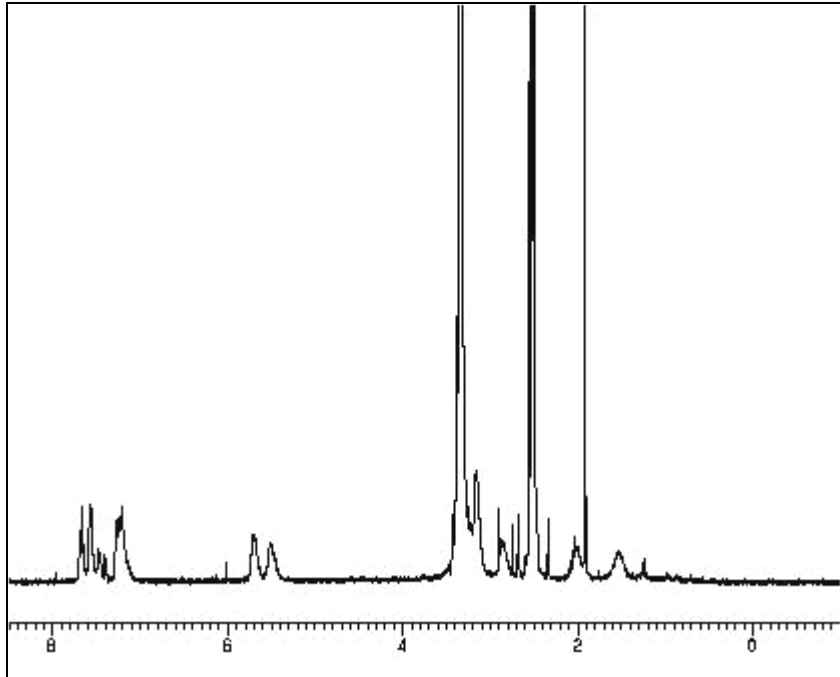
Şekil 3.45 Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PBrPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo– N – 4 – Bromofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri: ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.72–7.08 (4H, m), 5.70 (2H, d, trans), 5.51 (2H, d, cis), 3.16 (2H, s), 2.86 (2H, s), 2.00 - 1.52 (2H, s).

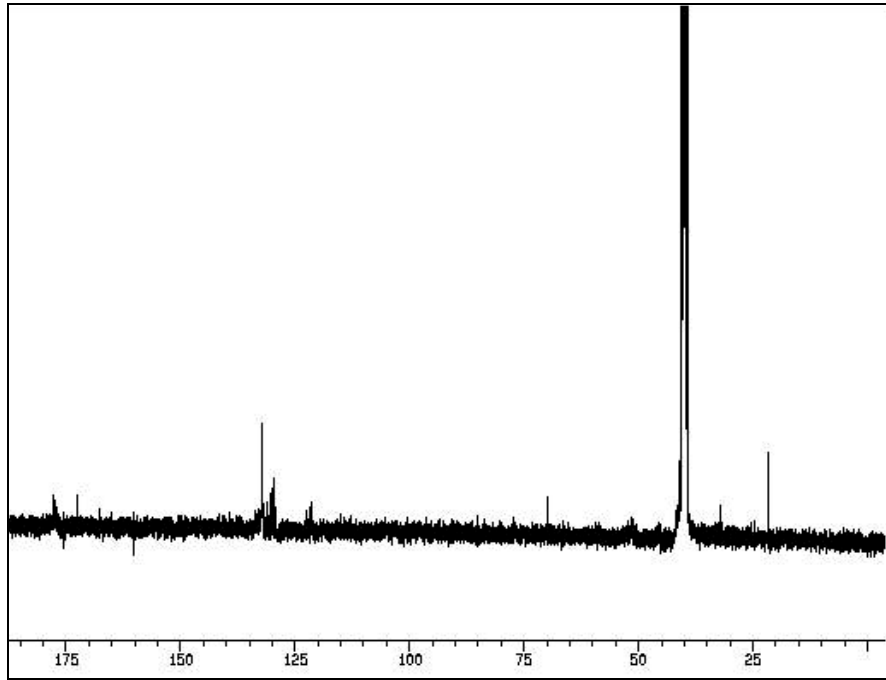
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 177.6, 172.5, 132.3, 132.2, 129.8, 129.7, 121.6, 51.2, 45.5, 45.3, 42.5, 41.4.

Çizelge 3.14 Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PBrPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

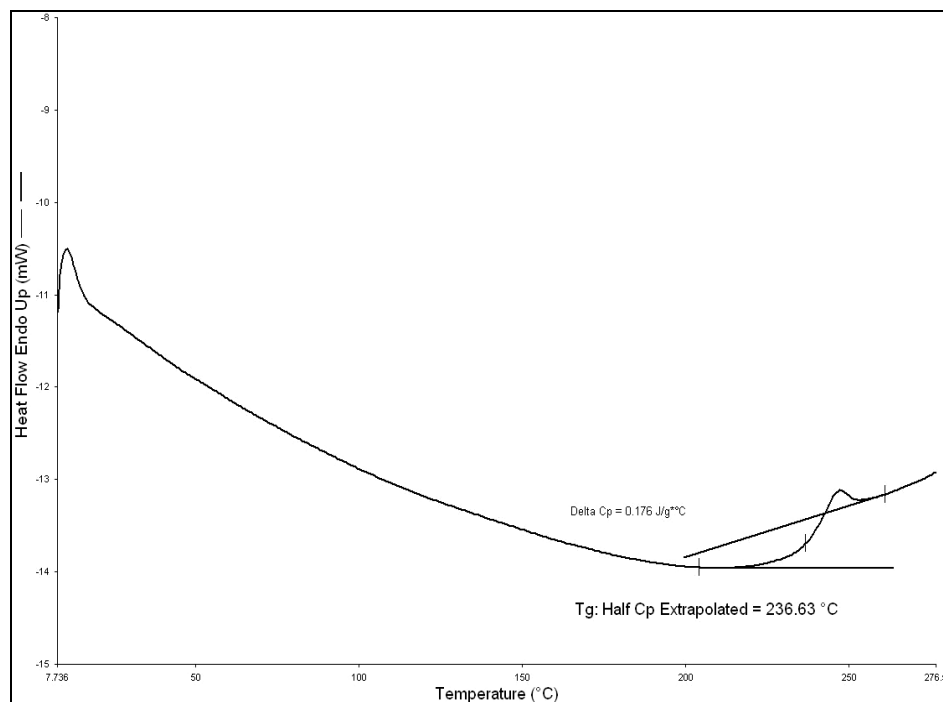
% Trans	51
PDI	-
Tg (°C)	237
Mn	-
% Verim	86



Şekil 3.46 Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PBrPhNDI) Polimerine Ait ¹H NMR Spektrumu



Şekil 3.47 Poli(Ekzo- N - 4 - Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu

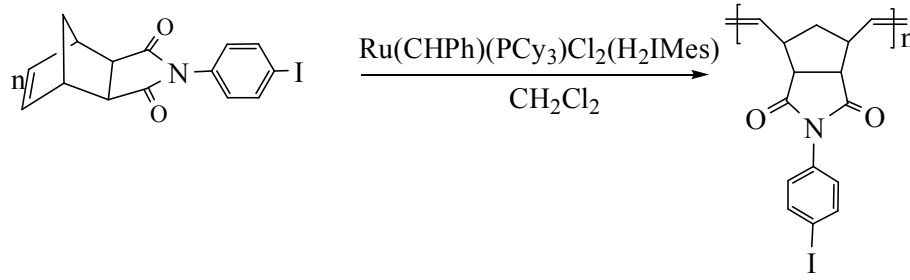


Şekil 3.48 Poli(Ekzo- N - 4 Bromofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PBrPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

3.2.2.4 Poli(Ekzo – N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Sentezi

Ekzo – N – 4 – iyodofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak Ru(=CHPh)(PCy₃)Cl₂(H₂IMes) (Grubbs II) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 1000/1) kullanıldı. Poli(ekzo– N – 4 – iyodofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid) (PIPhNDI) polimeri % 83 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.49’ da gösterilmektedir. Elde edilen polimer ¹H NMR (Şekil 3.50), ¹³C NMR (Şekil 3.51), DSC (Şekil 3.52), GPC ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.15’ de verilmiştir.

Yüksek verimle sentezlenen bu polimer Grubbs II katalizörüyle sentezlenen polimerler arasında en düşük camsı geçiş sıcaklığına sahiptir.



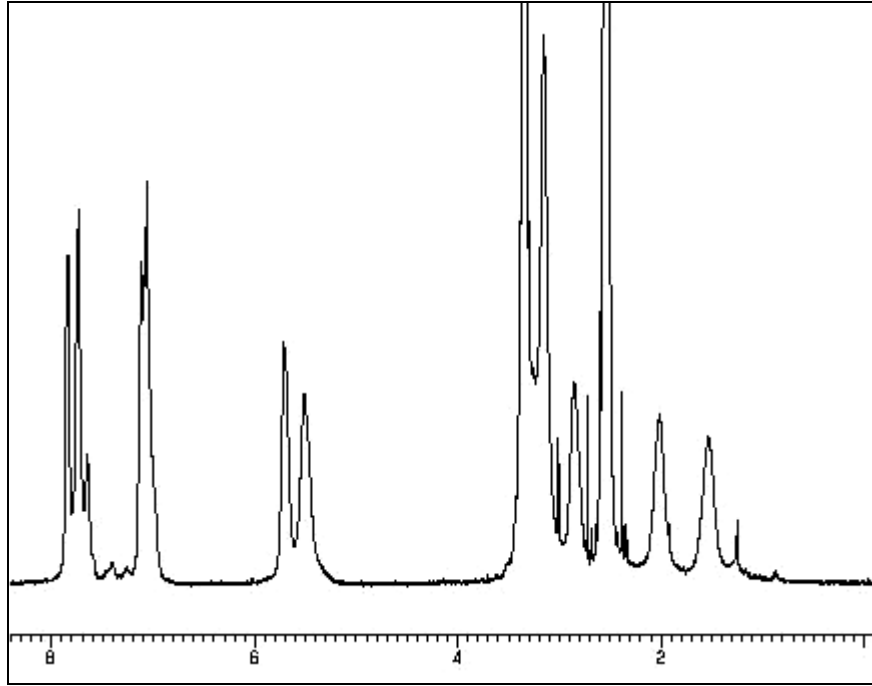
Şekil 3.49 Poli(Ekzo– N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo– N – 4 – İyodofenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait ¹H NMR ve ¹³C NMR Analiz Verileri: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ= 7.90–6.94 (4H, m), 5.71 (2H, d, trans), 5.51 (2H, d, cis), 3.15 (2H, s), 2.85 (2H, s), 2.00 - 1.52 (2H, s).

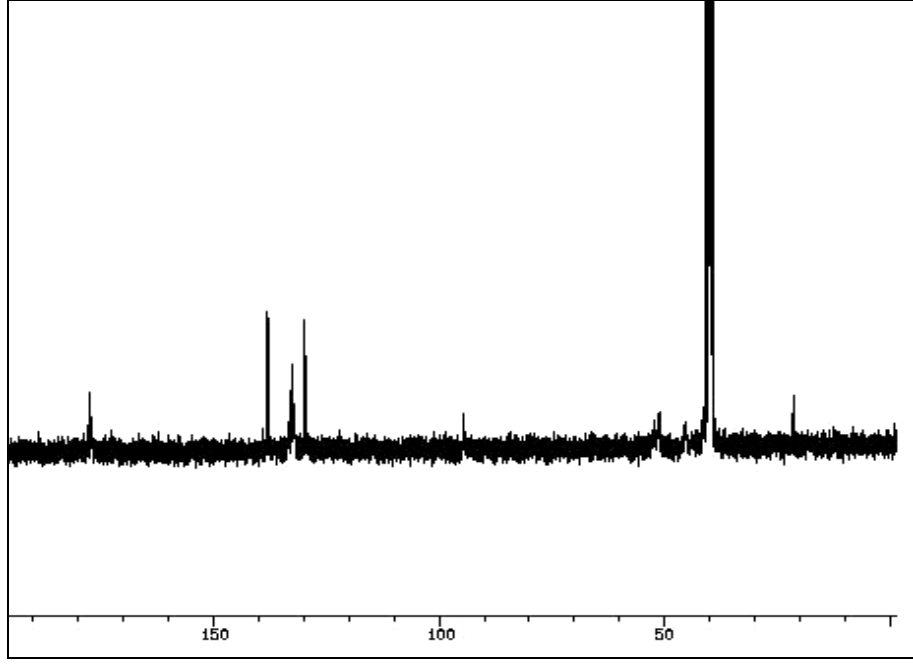
¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ= 177.6, 172.5, 138.2, 138.0, 132.3, 132.2, 132.1, 129.8, 129.7, 121.6, 51.2, 45.5, 42.5, 41.4.

Çizelge 3.15 Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PIPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

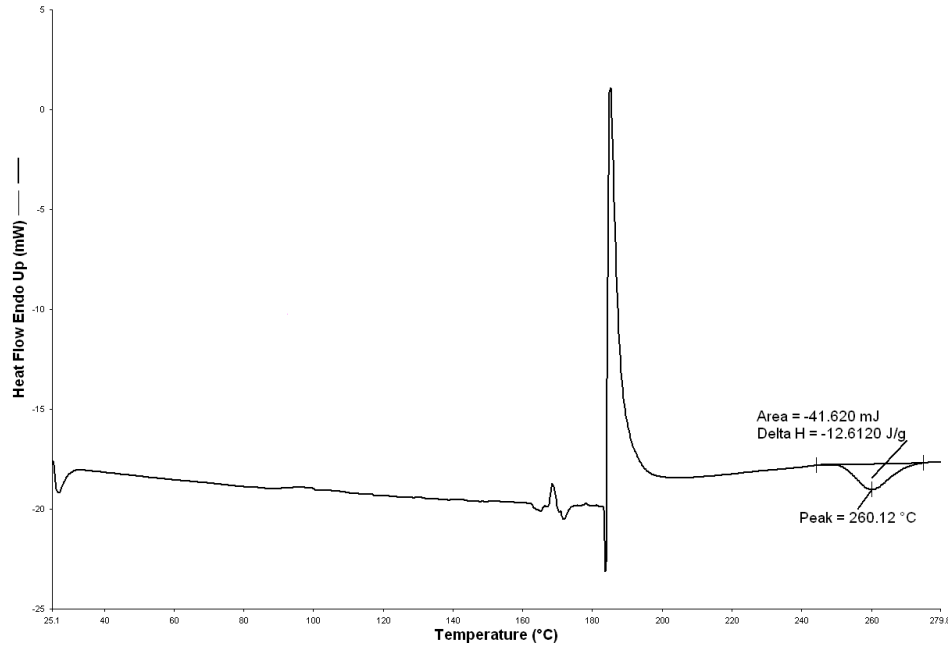
% Trans	51
PDI	-
Tg (°C)	189
Mn	-
% Verim	83



Şekil 3.50 Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PIPhNDI) Polimerine Ait ¹H NMR Spektrumu



Şekil 3.51 Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu

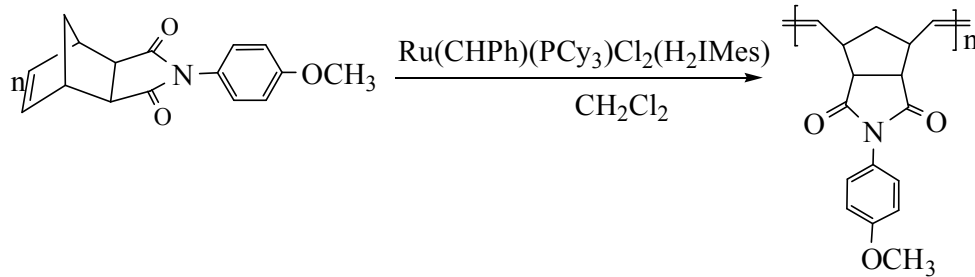


Şekil 3.52 Poli(Ekzo- N - 4 - İyodofenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PIPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

3.2.2.5 Poli(Ekzo – N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Sentezi

Ekzo – N – 4 – metoksifenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) başlatıcı olarak $\text{Ru}(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{IMes})$ (Grubbs II) katalizörü (monomer/katalizör oranı = 1000/1) kullanılarak poli(ekzo– N – 4 – iyodofenil – norbornen – 5,6 – dikarboksimid) (PMeOPhNDI) polimeri % 72 verimle sentezlendi. Sentez mekanizması Şekil 3.53’ de gösterilmektedir. Elde edilen polimer ^1H NMR (Şekil 3.54), ^{13}C NMR (Şekil 3.55), DSC (Şekil 3.56), GPC ile karakterize edildi. Bu polimere ait karakterizasyon sonuçları Tablo 3.16’ da verilmiştir. Sentezlenen (PMeOPhNDI) polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 1.14×10^4 g/mol’ dür.

Elde edilen bu polimer Grubbs II katalizörüyle sentezlenen diğer polimerlere göre en düşük PDI değerine ve en yüksek trans karaktere sahiptir.



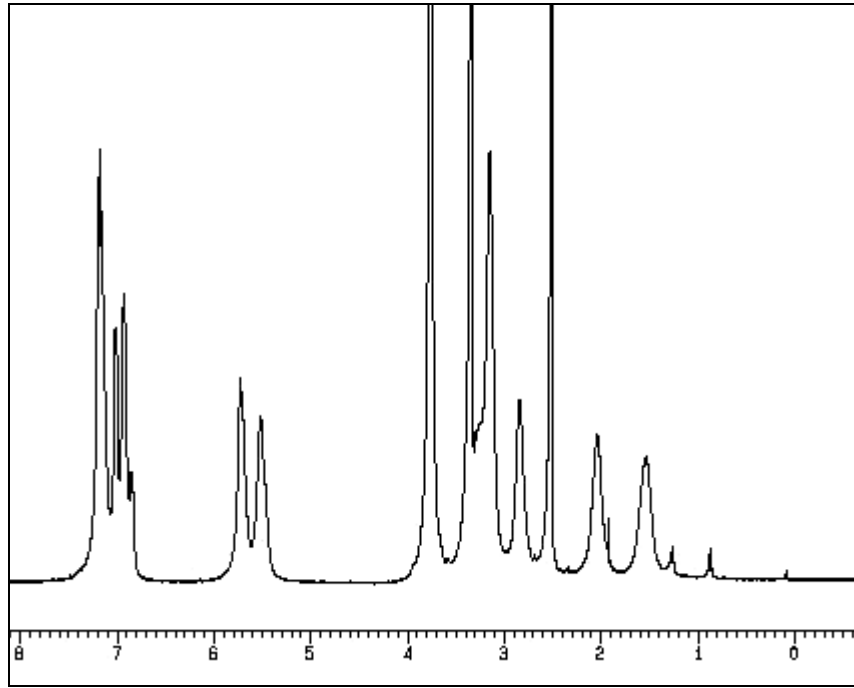
Şekil 3.53 Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PMeOPhNDI) Sentez Mekanizması

Poli(Ekzo– N – 4 – Metoksifenil – Norbornen – 5,6 – Dikarboksimid)
(PMeOPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR Analiz Verileri: ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.17–6.85 (4H, m), 5.72 (2H, d, trans), 5.51 (2H, d, cis), 3.76 (3H, s), 3.14 (2H, s), 2.83 (2H, s), 2.03 (2H, s), 1.53 (2H, s).

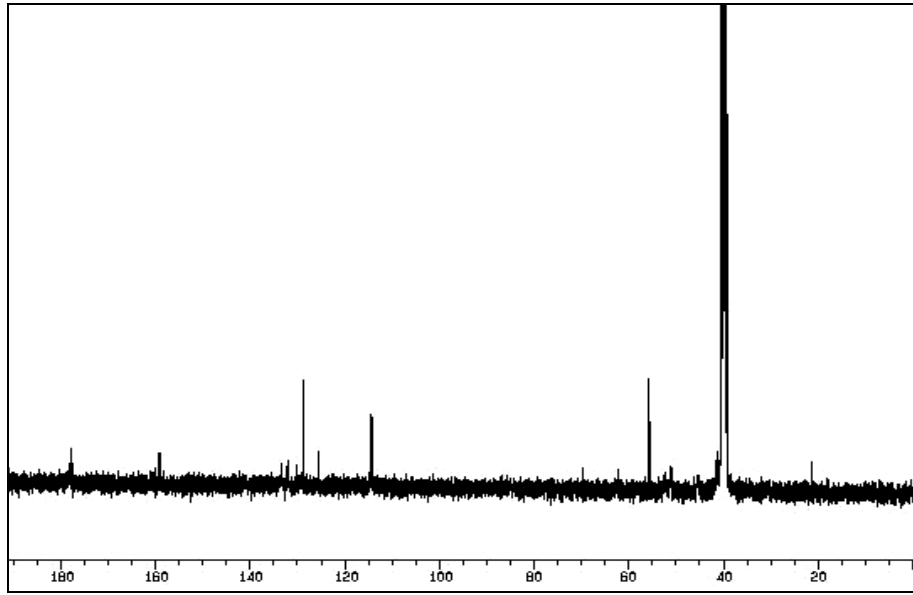
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 178.0, 159.3, 132.4, 128.9, 125.5, 114.4, 55.8, 51.1, 45.5, 21.5.

Çizelge 3.16 Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PMeOPhNDI) Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

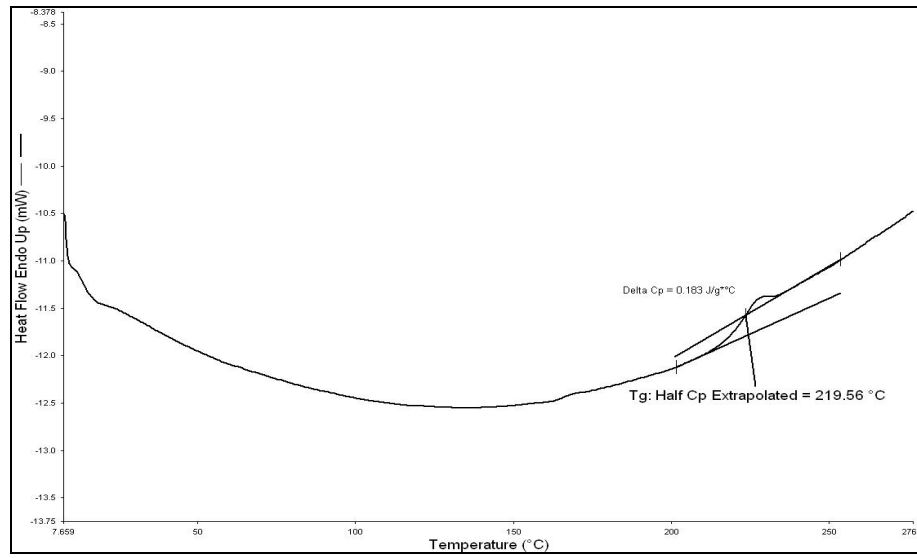
% Trans	55
PDI	1.4
Tg (°C)	220
Mn (g/mol)	1.14×10^4
% Verim	72



Şekil 3.54 Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid)
(PMeOPhNDI) Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.55 Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.56 Poli(Ekzo- N - 4 - Metoksifenil - Norbornen - 5,6 - Dikarboksimid) (PMeOPhNDI) Polimerine Ait DSC Termogramı

4. SONUÇ

1. Bu çalışmada; ekzo – N - 4 - florofenil – norbornen - 5,6 – dikarboksimid (FPhNDI), ekzo – N - 4 - klorofenil – norbornen - 5,6 – dikarboksimid (CIPhNDI), ekzo – N - 4 - bromofenil – norbornen - 5,6 – dikarboksimid (BrPhNDI), ekzo – N - 4 - iyodofenil – norbornen - 5,6 – dikarboksimid (IPhNDI), ekzo – N - 4 - metoksifenil – norbornen - 5,6 – dikarboksimid (MeOPhNDI) monomerleri yüksek verimle sentezlendi. Sentezlenen monomerlerin mikroyapıları ¹H NMR ile incelendi.
2. Sentezlenen N – 4 - süstitüe fenil norbornen dikarboksimid monomerlerinden, Grubbs I katalizörü, Ru(=CHPh)(PCy₃)₂Cl₂, kullanılarak halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) yöntemi ile yüksek verimle (% 77 - 96) ROMP polimerleri elde edildi. Sentezlenen polimerlere ait ¹H NMR ve ¹³C NMR analiz sonuçları polimerlerin yapısını doğruladı. Polimerler ayrıca DSC, GPC ve SEM analizleri ile incelendi.
3. Sentezlenen monomerlerden, Grubbs II katalizörü, Ru(=CHPh)(PCy₃)Cl₂(H₂IMes), kullanılarak halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) yöntemi ile yüksek verimle (%72 - 92) ROMP polimerleri elde edildi. Sentezlenen polimerlere ait ¹H NMR ve ¹³C NMR analiz sonuçları polimerlerin yapısını doğruladı. Polimerler ayrıca DSC, GPC ve SEM analizleri ile incelendi.
4. Grubbs I katalizörü kullanılarak elde edilen polimerlerin; Tg değerleri 183 °C – 239 °C, sayıca ortalama molekül ağırlıkları (Mn = 1.18×10⁴ – 2.90×10⁴ g/mol), PDI değerleri 1.30 – 1.99 arasındadır.
5. Grubbs II katalizörü kullanılarak elde edilen polimerlerin Tg değerleri 186 °C – 237 °C, sayıca ortalama molekül ağırlıkları (Mn= 7.12×10³ – 1.15×10⁴ g/mol), PDI değerleri 1.40 – 4.02 arasındadır.

6. Bu çalışmada yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip metatez polimerleri üretilmiştir. Üretilen bu polimerler elektronik endüstrisinde uygulama alanlarına sahiptir.

KAYNAKLAR

- (1) Truet, W.L., Johnson, D.R., Robinson, I.M., Motague, B.A., J. Am. Chem. Soc., 82, 2337, 1960.
- (2) Calderon, N., Chem. En. News, 45-51, 1967.
- (3) Calderon, N., Ofstead, E.A., Ward, J.R., Judy, W.A., Scott, K.W., J. Am. Chem. Soc., 90, 4133, 1968.
- (4) Huges, W.B., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 431, 1968.
- (5) Huges, W.B., J. Am. Chem. Soc., 92, 532, 1970.
- (6) Huges, W.B., Organomet. Chem. Synth., 1, 341, 1972.
- (7) McGinnis, J., Katz, T.J., Hurwitz, S., J. Am. Chem. Soc., 98, 605, 1976.
- (8) Grubbs, R.H., Swentnick, S., J. Mol. Catal. 8, 25, 1980.
- (9) Pennella, F., J. Mol. Catal. 69, 206, 1981.
- (10) Weiss, K., Löbel, G., Nato Olefin Metathesis and Polymerization Catalyst. NATO ASI Series C, Vol.,326, Kluver, Dortrecht, p,521, 1990.
- (11) Gilet, M., Mortreux, A., Folest, J.C., and Petit, F., J. Am. Chem. Soc., 105, 3876, 1983.
- (12) Fürstner, A., Angew. Chem. 112, 3140, 2000.
- (13) Ivin, K. J., Mol. Catal. A.: Chem., 1, 133, 1998.
- (14) Grubbs, R.H., Chang, S., Tetrahedron, 54, 4413, 1998.
- (15) Ivin, K.J., Olefin Metathesis Academic Press, New York, 105, 3876, 1983.
- (16) Tanaka, K., J. Chem. Soc. Commun., 314, 1979.
- (17) Wagener, K.B., Bocella, J.M., Nel, J.G. Macromolecules 24, 2649, 1996.
- (18) Grubbs, R.H., Comprehensive Organometallics Chemistry, Wilkinson, G., Pergamon Press Limited, New York, Vol. 8, 499, 1982.
- (19) Portmoss, J.D., Wagener, K.B., J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. 34, 1353, 1996.
- (20) Wagener, K.B., Boncella, J.M. Nel, J.G., Dutweiller, R.P., Hillmyer, M.A., Macromol. Chem. 191, 365, 1990.
- (21) Konzelman, J., Wagener, K.B., Macromolecules 28, 4686, 1995.
- (22) Grubbs, R.H., Fu, G.C., J. Am. Chem. Soc. 114, 5426, 1992.
- (23) Fujimua, O., Fu, G.C., Grubbs, R.H., J. Org. Chem. 59, 4029, 1994.

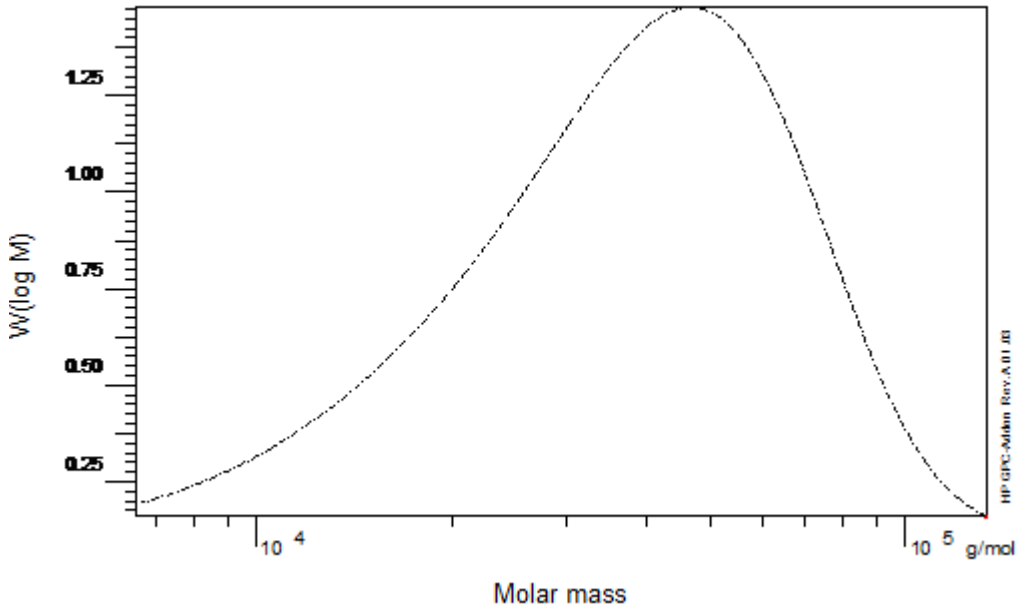
- (24) Miller, S.J., Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5855, 1995.
- (25) Calderon, N., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* 7, 105, 1972.
- (26) Schrock, R.R., *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 3748, 2006.
- (27) Calderon, N., *Acc. Chem. Res.* 127, 1972.
- (28) Herrisson, J.L., Chauvin, Y., *Macromol. Chem.* 161, 1971.
- (29) Bielawski, C.W., Grubbs, R.H., *Prog. Polym. Sci.* 1, 2007.
- (30) Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., Martin, H., *Angew. Chem.* 68, 393, 1955.
- (31) Anderson, A.W., Merckling, N.G., (Du Pont) US Patent 2,721,189, *Chem. Abstr.* 50, 3008i, 1955.
- (32) Trnka, T.M., Grubbs, R.H., *Acc. Chem. Res.* 34, 18, 2001.
- (33) Rinehart, R.E., Smith, H.P., *J. Polym. Sci. B-3*, 1049, 1965.
- (34) Eleuterio, H.S., *J. Mol. Catal.* 55, 1991.
- (35) Calderon, N., Chen, H.Y., Scott, K.W., *Tetrahedron Lett.* 3327, 1967.
- (36) Casey, C.P., Tuinstra, H.E., Saeman, M.C., *J. Am. Chem. Soc.* 608, 1976.
- (37) Ellison, A., *Olefin Metathesis and Polymerization Catalyst*, NATO ASI Series C, Vol. 326, Kluwer Dordrecht 335, 1990.
- (38) Jebbe, F.N., Parshall, G.W., Reddy, G.S., *J. Am. Chem. Soc.* 3611, 1978.
- (39) Howard, J.R., Lee, J.B., Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.* 6876, 1980.
- (40) Grubbs, R.H., Tumas, W., *Polymer Synthesis and Organotransition Metal Chemistry Science*, 907, 1989.
- (41) Staus, D.A., Grubbs, R.H., *Organometallics* 1658, 1982.
- (42) Schrock, R.R., Fellmann, J.D., *J. Am. Chem. Soc.* 3359, 1978.
- (43) Wallace, K.C., Liu, A.H., Dewan, J.C., Schrock, R.R., *J. Am. Chem. Soc.* 4964, 1988.
- (44) Rocklage, S.M., Fellmann, J.D., Rupprecht, G.A., Messerly, L.W., Schrock, R.R., *J. Am. Chem. Soc.* 1440, 1981.
- (45) Schrock, R.R., Feldman, J., Cannizzo, L.F., Grubbs, R.H., *Macromolecules* 1169, 1987.
- (46) Schrock, R.R., Murdzek, J.S., Bazab, C.C., Robinson, J., Dimare, M., O'Regan, M., *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1875, 1992.
- (47) Bazan, G.C., Schrock, R.R., Cho, H-N., Gibson, V.C., *Macromolecules* 24, 4495, 1991.

- (48) Khosravi, E., Feast, W.J., Al-Hajaji, A.A., Leejarkpai, T.J., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1,160, 2000.
- (49) Trnka, T.M., Grubbs, R.H., *Acc. Chem. Res.* 18, 34, 2001.
- (50) Porri, L., Rossi, R., Diversi, P., Lucherini, A., *Macromol. Chem.* 175, 3097, 1974.
- (51) Novak, B.M., Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.* 110, 960, 1988.
- (52) Hillmyer, M.A., Lepetit, C., McGrath, D.V., Novak, B.M., Grubbs, R.H., *Macromolecules* 25, 3345, 1992.
- (53) Zenkl, E., Stelzer, F., *J. Mol. Catal.* 1, 76, 1992.
- (54) France, M.B., Grubbs, R.H., McGrath, D.V., Paciello, R.A., *Macromolecules* 26, 4742, 1993.
- (55) Nguyen, S.T., Johnson, L.K., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., *J. Am. Chem. Soc.* 114, 3974, 1992.

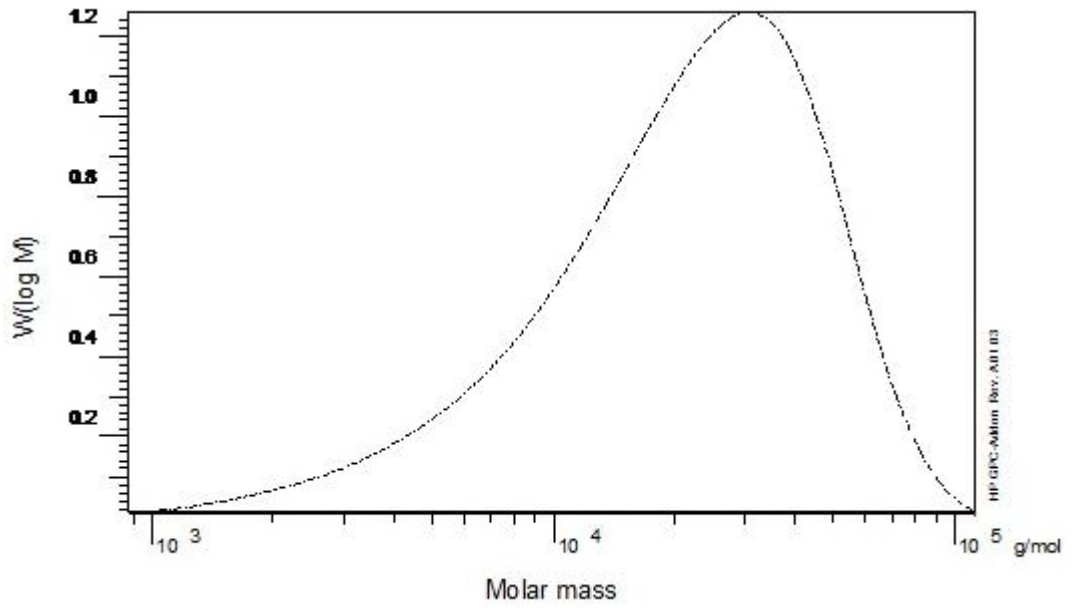
EK

Polimerlere Ait GPC Verileri

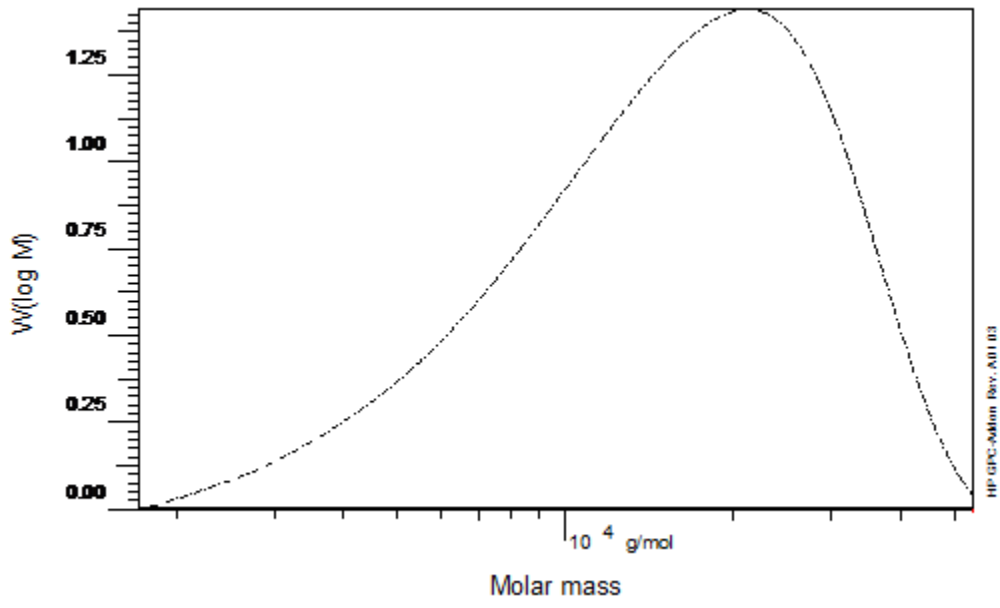
Grubbs I Katalizörüyle Sentezlenen Polimerlere Ait GPC Verileri



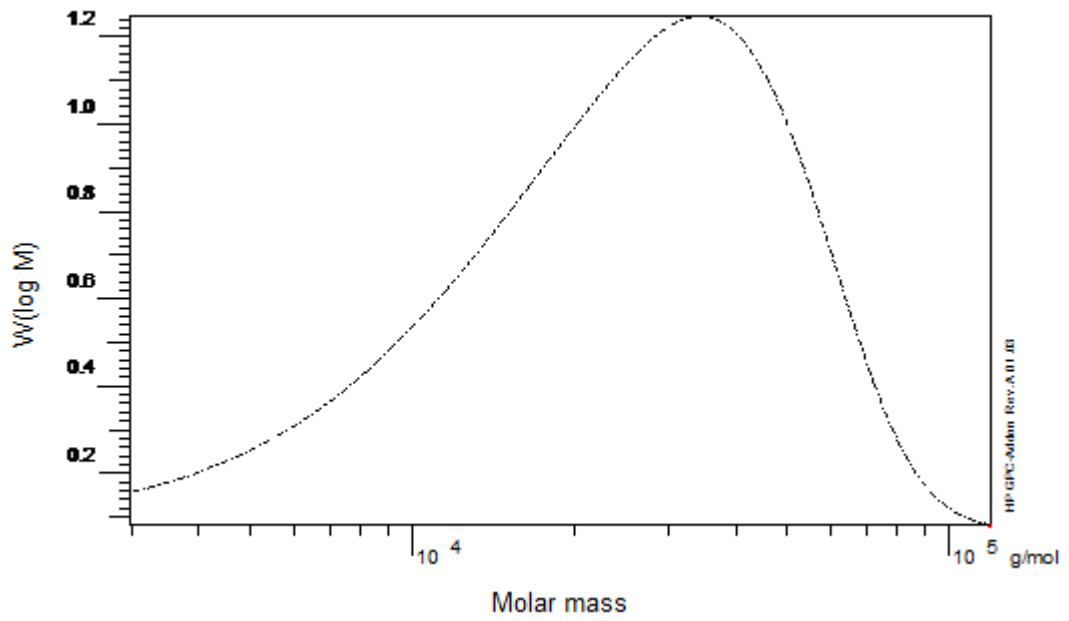
PFPhNDI Polimerine Ait GPC Grafiği



PCIPhNDI Polimerine Ait GPC Grafiği

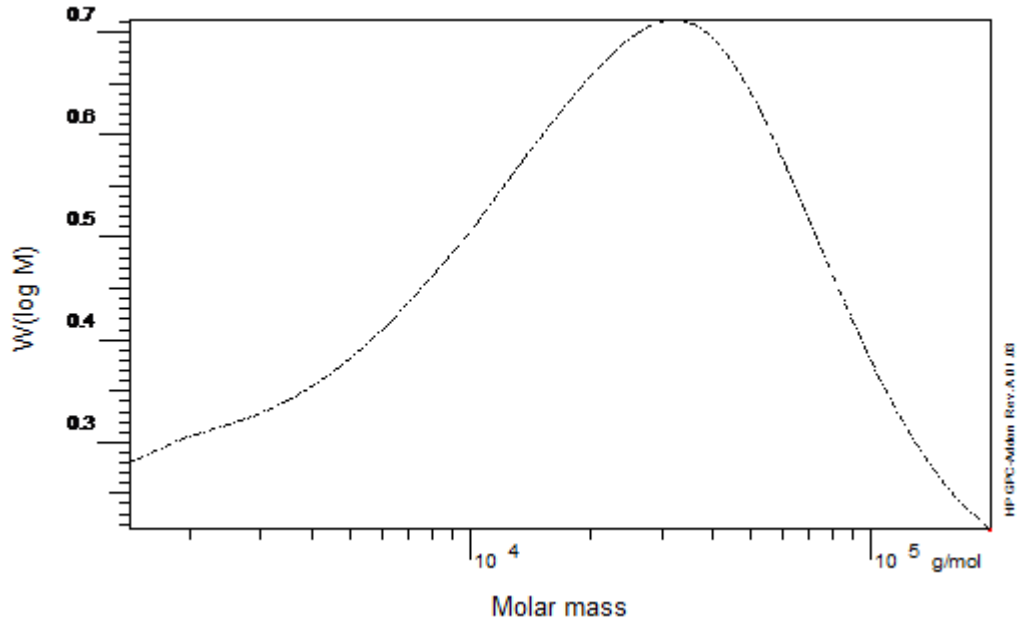


PBrPhNDI Polimerine Ait GPC Grafiği

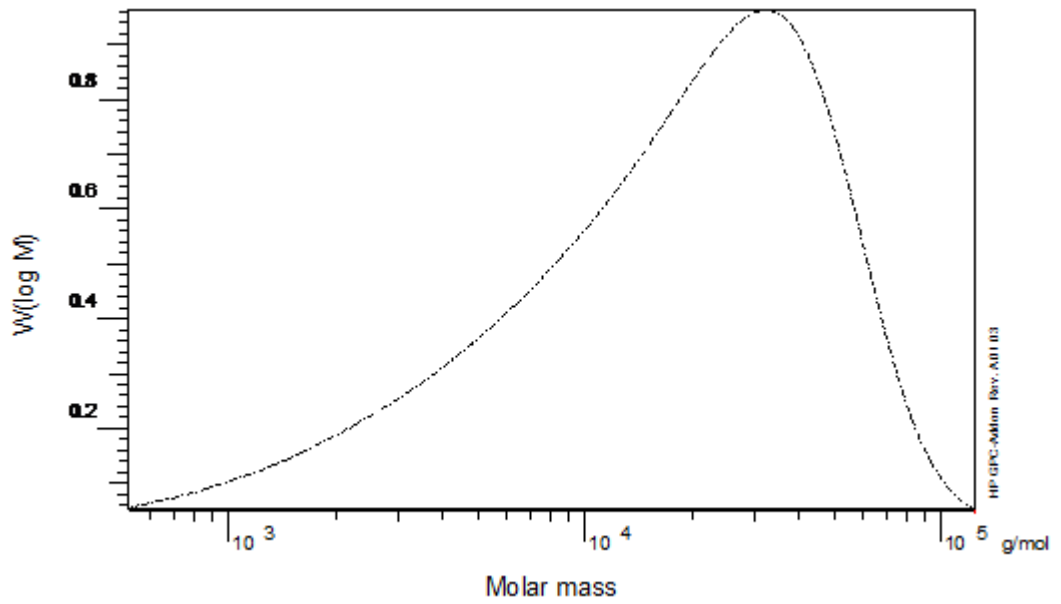


PIPhNDI Polimerine Ait GPC Grafiği

Grubbs II Katalizörüyle Sentezlenen Polimerlere Ait GPC Verileri



PFPhNDI Polimerine Ait GPC Grafiği



PCIPhNDI Polimerine Ait GPC Grafiği