

## KİMYANIN ÖNCÜ İSMİ: ROBERT HOWARD GRUBBS



KİMYANIN ÖNCÜ İSMİ: ROBERT HOWARD GRUBBS

# Robert Howard

## Grubbs

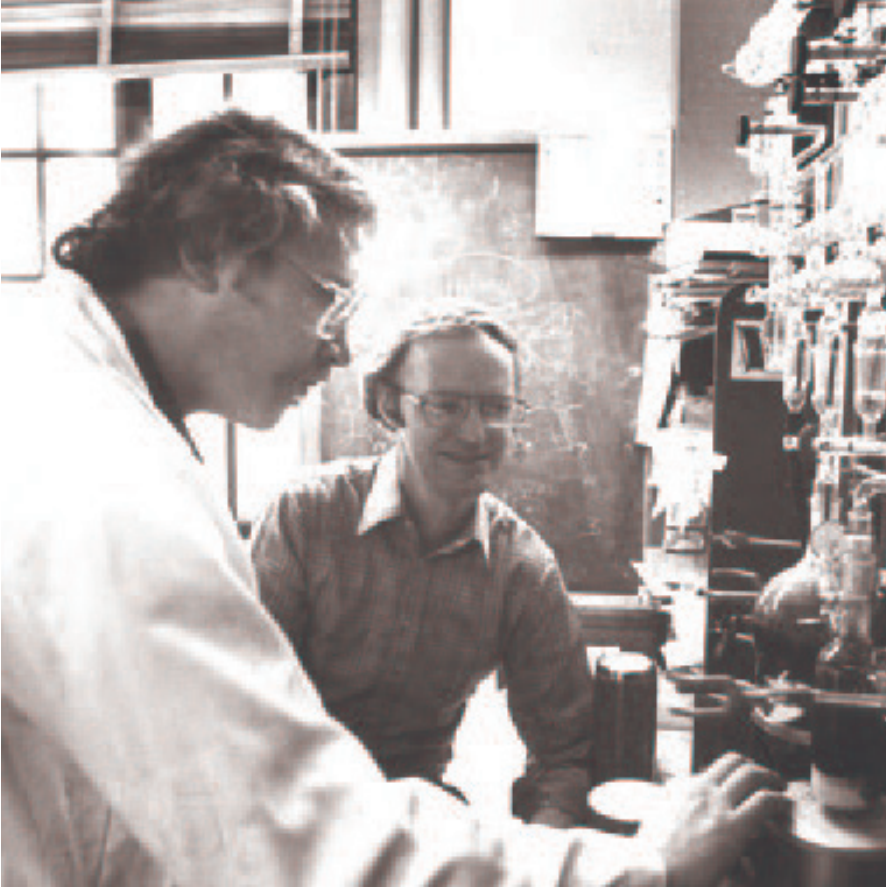
(27 Şubat 1942 - 19 Aralık 2021)

Merve Çalışır ve Dr. Adil Denizli

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

**R**obert H. Grubbs organometalik kimyada öncü ilerlemeler kaydetti ve polimer kimyasını akademik kimya bölümlerinde yeni bir çağa taşıdı. Kariyerinin baskın odağı olefin metatezinin katalizlenmesiydi ve çabaları, bu reaksiyonu organometalik bir meraktan, dünyadaki çoğu organik sentez laboratuvarında ve büyük ölçekli endüstriyel işlemlerde kullanılan temel bir reaksiyona dönüştürdü. Ortam atmosferinde ve hatta suda çalışan ilk ve tek olefin metatez katalizörlerini tanıttı. Bu katalizörler Grubbs Katalizörleri olarak bilinir ve bu katalizörlerin farklı nesilleri, metatez reaksiyonunda farklı seviyelerde aktivite ve seçicilik sağlar. Bu katalizörler organik sentezde, kimyasal üretimde ve polimer sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Grubbs'un polimerlerdeki yenilikleri, yüksek mukavemetli ve dayanıklı polimerlerin tasarımını, fotonik ve elektronik malzemeleri ve tıp için biyomateryalleri kapsıyordu.

## KİMYANIN ÖNCÜ İSMİ: ROBERT HOWARD GRUBBS



Robert (Bob) Howard Grubbs, 27 Şubat 1942'de babası tarafından Kentucky kırsalındaki Calvert City ile Possum Trot arasında yarı yol olarak tanımlanan Howards Grove adlı yerde inşa edilen aile evinde doğdu. Mütevazı taşra kökenleri hemen göze çarpıyordu ve Bob, son derece mütevazı ve dost canlısı bir insan olarak biliniyordu. Bob, kendi biyografisinde, erken yaşamını dolaylı olarak onu sentetik kimyager olmaya hazırlayan bir süreç olarak tanımladı. Çiftliğin etrafında bir şeyler inşa etmeyi, tamir etmeyi ve makinelerle çalışmayı seviyordu. Bu ilgisini molekül yapımına ve reaksiyonların nasıl çalıştığını anlamaya aktardı. Bob, Florida Üniversitesi'nde Profesör Merle Battiste'nin laboratuvarında lisans eğitimi alırken reaksiyon kimyası çalışmalarına ve özellikle reaksiyon mekanizmalarını çıkarmaya olan tutkusunu fark etti. Bob uzun boylu bir adamdı, boyu 1,80'di ve başlangıçta Florida'da basketbol oynamayı deneyebileceğini düşünmüştü ama neyse ki kimyager olarak daha iyi olduğunu fark etti. Profesör olarak 50'li yaşlarına kadar okul içi takımlarda oynamaya devam etti. Bob, Florida Üniversitesi'nde 1963'te Kimya alanında lisans derecesini ve 1965'te Yüksek Lisans derecesini aldı. O sırada Battiste, doktorasını sürdürmek için Columbia Üniversitesi'ndeki Profesör Ronald Breslow'un laboratuvarına yaptığı yolculuğu kolaylaştırdı. Breslow, organik bileşiklerdeki antiaromatiklik üzerinde çalışıyordu ve Bob, metal komplekslerinin bu yüksek derecede reaktif antiaromatik organik bileşikleri nasıl stabilize edebileceğini anlamakla ilgileniyordu. Bu, onun demirle stabilize edilmiş siklobutadien bileşiklerinin kimyası üzerinde çalışmasıyla sonuçlandı ve 1968'de Columbia Üniversitesi'nden doktorasını aldı. Bob'un organometalik kimyaya olan ilgisi derindi ve tüm kariyeri boyunca bu alana ve uygulamalarına birçok katkıda bulundu.

New York City'ye vardığında Bob'un taşralı geçmişi belliydi ve Robert yerine doğum adı olan Bobby veya Bobby Howard olarak tanınıyordu. Breslow, Bob'a adını akademik çevrelerde daha kabul edilebilir olacak şekilde Robert olarak değiştirmesini önerdi. Sonuç olarak, lisansüstü deneyiminin başlangıcında yasal olarak adını Bobby Howard Grubbs'tan Robert Howard Grubbs'a değiştirdi. Bununla birlikte, New York'ta doktora sonrası çalışması sırasında tanıştığı ve 1967'de evlendiği Brooklyn'den Helen O'Kane de dahil olmak üzere, onu gençlik yıllarından tanıyanlar ona Bobby veya Bobby Howard demeye devam ediyor. Bob'un Breslow'daki demir siklobutadien bileşikleri üzerine araştırması Laboratuar, muhtemelen, o dönemde organometalik demir kimyası alanında oldukça aktif olan Profesör James Collman ile Stanford Üniversitesi'nde doktora sonrası çalışmalar yapma kararını etkilemiştir.



Collman'ın laboratuvarında kısa bir NIH Bursunu (1968-1969) tamamladıktan sonra Bob, Michigan Eyalet Üniversitesi'ndeki fakülteye katıldı. Doktora sonrası araştırması sırasında, olefin metatezi olarak bilinen gizemli metal katalizli reaksiyon ilgisini çekmişti. Bu reaksiyon, karbon-karbon çift bağlarını ( $R_1R_2C=CR_3R_4$ ) etkili bir şekilde yarıya indirir ve bunları yeni alken ürünlerinin ( $R_1R_2C=CR_3R_4$ ,  $R_1R_2C=CR_1R_2$ ,  $R_3R_4C=CR_3R_4$ ) karışımları halinde yeniden birleştirir. Bu problem ilk olarak Bob'un ilgisini organometalik kimyada çözülmemiş bir mekanik problem olarak çekti, ancak bu süreci ve uygulamalarını mükemmelleştirmek onun tüm kariyerinin ana odak noktası haline geldi. Başlangıçta, olefin metatezi için önerilen mekanizma, tek ve çift bağların kırıldığı veya oluştuğunu gösteren, çok sayıda kesikli çizgiye sahip bir metalin etrafında düzenlenmiş alkenlerden dört CRR' grubuna sahip belirsiz bir şekilde formüle edilmiş bir ara ürünü içeriyordu. Organometalik kimya alanı henüz başlangıç aşamasındaydı ancak yakın zamanda keşfedilen yeni bileşik türleri, mekanik hipotezleri genişletiyordu. Karbona çift bağa sahip bir geçiş metalinin ( $M=CRR'$ ) tanımlandığı metal karbenler, birkaç yıl önce E. O. Fischer (Nobel Ödülü, 1973) tarafından keşfedilmişti ve genişleyen bir  $(L)_xM=CRR'$  sınıfı vardı. Yapılar izole edilmişti ve aralarında Charles Casey ve Richard Schrock'un da bulunduğu önemli kimyagerler tarafından reaktivite çalışmaları yapıyordu. Metal karbenler alkenlerle 2+2 siklokatalım reaksiyonuna girerse, halka çerçeve atomlarından birinin metal olduğu dört üyeli halkalar olan metallo siklobütanlar üreteceklerdir. 2+2 bölünmeyle ayrıştırma, yeni bir  $M=CRR'$  ve karıştırılmış alkenler (yani olefin metatezi) verebilir. Bu mekanizma ilk olarak Yves Chauvin tarafından önerildi, ancak o zamanlar  $M=CRR'$  reaktivitesinin tam kapsamı anlaşılmamıştı.

## KİMYANIN ÖNCÜ İSMİ: ROBERT HOWARD GRUBBS

**1980'lerin başında, en iyi yaşayan polimerizasyonlar organolityum reaksiyonları ile gerçekleştiriliyordu ve bu nedenle Grubbs metal döngüsü yolu yeni araştırma yolları açtı.**

Grubbs, bu reaksiyonu çeşitli bağlamlarda kullanmış ve Wittig reaksiyonu olarak bilinen fosforlu ilidlerle bu dönüşüme yönelik klasik yaklaşıma göre yüksek çok yönlülüğünü göstermiştir. Bob'un polimerlere karşı kalıcı bir ilgisi vardı ve Michigan Eyaleti'ndeyken polimer destekli organometalik katalizörler üzerine çalışmalar yürüttü ve metalosenler ve metal fosfin katalizörleri içeren polimer parçacıkları hazırladı. Ayrıca metalosikller üzerinde çalışmaya devam etti ve klasik bir çalışmada Grubbs, metalosikllerin gergin siklik alken olan norbornenin canlı polimerizasyonlarını başlatabildiğini kanıtladı. "Canlı" terimi, polimer zincirini oluşturan terminal reaktif türlerin kalıcı olduğunu ve bir birinci monomer tüketildikten sonra bir blok polimer üretmek için ikinci bir monomerin eklenebileceğini ima eder. Canlı polimerizasyonlar uygun kinetik gösterdiğinde, polimer blokların uzunluğu tekdüzedir ve blok polimerler, bileşimlerine bağlı olarak organize mikro yapılar halinde birleşir. 1980'lerin başında, en iyi yaşayan polimerizasyonlar organolityum reaksiyonları ile gerçekleştiriliyordu ve bu nedenle Grubbs metal döngüsü yolu yeni araştırma yolları açtı.

Bir karben katalizörüne karşı olan argüman, ortaya çıkan metalosiklobütan ara ürününün, bir siklopropan ve indirgenmiş bir metal merkezi oluşturmak için indirgeyici eliminasyona uğramasının daha muhtemel olduğu yönündeydi. Bu mekanik bataklığı incelemek için Bob, döteryum etiketli alkenleri yerinde üretilen bir tungsten katalizörle kullanarak deneyler tasarladı. Onun ufuk açıcı çalışmaları, M=CRR' gruplarının ve metalosikllerin aşağıda gösterildiği gibi olefin metatez reaksiyonunda olası ara ürünler olduğunu ortaya koydu. Bob, 1978'de Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'ne taşındı ve kendi programıyla John Bercaw'ın programının birleşimi, Caltech'i organometalik kimyanın sıcak yatağı haline getirdi. O zamanlar olefin metatezini katalize edebilen izole edilmiş M=CRR' bileşikler hâlâ yoktu. Bununla birlikte, DuPont'ta Fred Tebbe tarafından bir piridil grubu tarafından aktive edildiğinde metatez aktivitesine sahip olan bir titanyum metalosen kompleksi izole edilmiştir. Tebbe reaktifi, bir piridil grubu  $AlCl(CH_3)_2$  grubuna koordine olduğunda reaktif bir  $Cp_2Ti=CH_2$  grubu serbest bıraktı. Bu bileşikler havaya ve termal açıdan oldukça duyarlı olmasına rağmen Grubbs grubu, izobutilen ile oluşturulan metalosikli izole etmeyi ve karakterize etmeyi başardı. Tebbe Reaktifi, önceki Fisher karbenlerinden farklı olarak karbonda nükleoflikti ve karbonilleri yüksek verimle alkenlere ( $C=O \rightarrow C=CH_2$ ) dönüştürebildi.

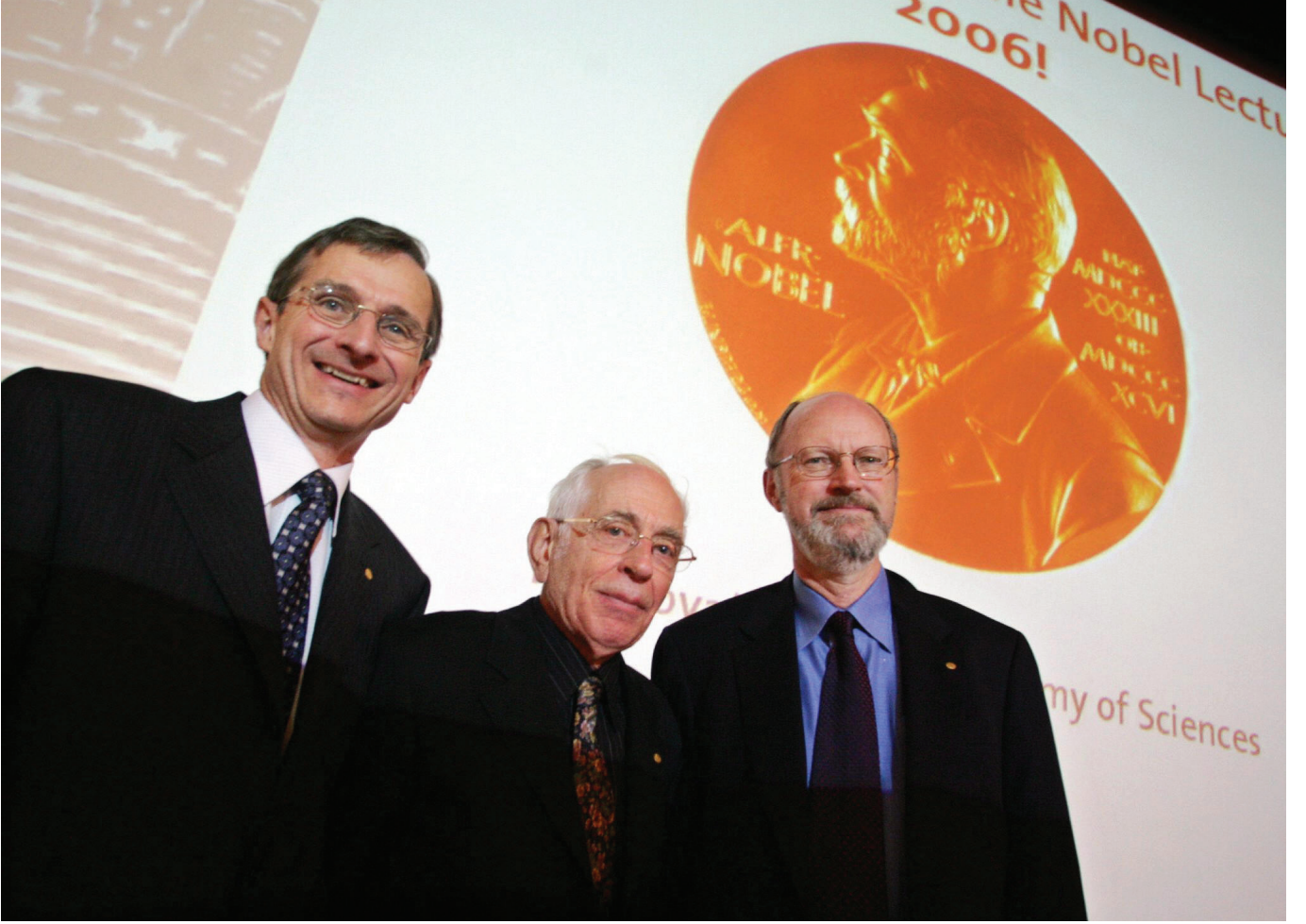




Canlı polimerizasyonların sağladığı fırsatların farkına varan Bob, Halka Açıcı Olefin Metatez Polimerizasyonundan (ROMP) yararlanan iletken polimerlerin sentezine öncü katkılarla başlayarak bir polimer programı başlattı. 1980'lerde, birkaç üst düzey akademik kimya bölümünün çekirdek araştırma alanı olarak polimer kimyası vardı ve ABD'deki polimer araştırmalarının çoğunluğu, polimerlerin tüm yönlerine (kimya, fizik ve mühendislik) odaklanan seçkin kurumlarda gerçekleştiriliyordu. Grubbs'un yıllar boyunca kazandığı birçok başarı ve onun birçok akademik çocuğunun başarıları polimer kimyasında bir dönüşüme yol açacaktır ve şu anda hemen hemen her büyük kimya bölümünün polimerler ve yumuşak malzemeler konusunda araştırma çalışmaları bulunmaktadır. 1980'lerin sonlarında Jean-Marie Basset, John Osborn ve en önemlisi Richard Schrock grupları tarafından bir dizi tungsten karben üretildi. Schrock katalizörü daha az liganda sahipti, alkenlerle reaksiyondan önce herhangi bir ayrışma reaksiyonu gerektirmiyordu ve olağanüstü aktivite sergiledi. Bununla birlikte, tüm bu katalizörler ve daha önceki titanyum bazlı sistemler, çok Lewis asidik karaktere ve düşük fonksiyonel grup toleransına sahip olmaları gibi bir sınırlamaya sahipti. Metatez literatüründe, metatez aktivitesi gösterebilen geç geçiş metalleri (örn. Ir, Rh, Re ve Ru) içeren, kötü tanımlanmış, katalizör öncül karışımlarına ilişkin raporlar görülmüştür. Bu metaller "daha yumuşak" elektronik yapıları nedeniyle polar işlevselliğe karşı dayanıklı olabilirler. Sonuç olarak, 1980 gibi erken bir tarihte Bob, metatez aktivitesi olan geç metallerden izole edilebilir katalizörler bulmaya çalışan öğrencilere sahip oldu. İlk ipucu, bir norbornen halkası analogunun halka açılması polimerizasyonunu içeren bir projeden geldi. Burada köprü oluşturan metilen, iyon kanalları halinde birleşecek polimerler oluşturmak için bir oksijenle değiştirilir; köprü oluşturan oksijenler, iyon kanallarında organize bir tetrahidrofuran benzeri tünel oluşturur.

RuCl<sub>3</sub>'ün etanol ve su dahil protonik çözücülerde yüksek ROMP aktivitesine sahip olduğu bulundu. RuCl<sub>3</sub>'ün aktivasyonu monomer tarafından güçlendirildi ve Ru'nun oksidasyon durumu da dahil olmak üzere sistemin bazı yönlerini ortaya çıkaran bir dizi ayrıntılı mekanik çalışmanın ardından 1995 yılında Grubbs, 1. Nesil Grubbs katalizörünü doğuran bir grup bileşiği tanıttı. Bu ilk katalizör, Ru(II) klorürün 3,3-difenilsiklopropen ile reaksiyona sokulmasıyla üretildi, ancak bir Ru=CHPh üreten reaktif grup olarak N=N<sub>2</sub>CHPh kullanılarak, oldukça kararlı Grubbs katalizörleri hızla kimya laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılmaya başlandı. Dünya çapında. Gen 1 Grubbs katalizörünün canlı ROMP ürettiği ve dolayısıyla kopolimerleri bloke ettiği gösterildi.

## KİMYANIN ÖNCÜ İSMİ: ROBERT HOWARD GRUBBS



Katalizör aynı zamanda son derece işlevselleştirilmiş sistemlerde geç aşama makrosiklizasyon stratejisi olarak kullanılabilir. Grubbs ayrıca halka kapanış olefin metatez reaksiyonunun dinamik dengesinin karmaşık moleküller arası komplekslere nasıl yol açabileceğini göstermeye devam etti. Önümüzdeki 25 yıl boyunca Grubbs, birçok aktif Ru katalizörü, farklı seçiciliğe sahip katalizörler ve hatta sulu çözeltilerde kullanılacak suda çözünür katalizörler yaratmaya devam edecektir. Gen 1-3 katalizörlerinin yanı sıra Amir Hoveyda grubu tarafından geliştirilen ilgili daha kararlı katalizörler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir düzineden fazla farklı tipte Grubbs katalizörü ticari olarak mevcuttur ve daha iyi bilinen varyantlardan bazıları burada gösterilmektedir. Bob, malzeme biliminde katalizörleriyle ROMP'ın gücünü gösteren bir dizi öncü çalışma gerçekleştirdi. Önceki araştırmacılar, dayanıklı kompozitler yapmak amacıyla çok ucuz bir hammadde olan disiklopentadienin (DCPD) polimerizasyonunu araştırmışlardı ancak sınırlı bir başarı elde etmişlerdi. Buradaki zorluk tam bir polimerizasyon elde etmektir.





DCPD, norbornen benzeri bir halka sisteminde bir gergin alkene ve gerilimsiz bir siklopentende olan bir başkasına sahiptir. Grubbs katalizörü, daha gergin alken ile seçici olarak reaksiyona girerek bir sıvı olan DCPD'nin, mermileri durdurabilen ve büyük darbelere kırılmadan dayanabilen sınırlı çapraz bağlamaya sahip poli(DCPD) nesnelere dönüştürülmesine olanak tanır. Grup, sırf eğlence olsun diye, kafanın yerini bu polimerin aldığı bir golf sopası yaptı. Bob poli(DCPD) sopasını bazı golfçülere ödünç verdi ve onlar da onun çok iyi performans gösterdiğini gördü. Bu buluşun potansiyelinin farkına varan Bob, Materia Inc. şirketini kurdu. Bob, melek yatırımcılarla yapılan ve Hall of Fame emekli bir Major League Baseball oyuncusunun seyirciler arasında olduğu bir toplantının hikayesini anlatmayı seviyordu. 1980'lerde, birkaç üst düzey akademik kimya bölümünün çekirdek araştırma alanı olarak polimer kimyası vardı ve ABD'deki polimer araştırmalarının çoğunluğu, polimerlerin tüm yönlerine (kimya, fizik ve mühendislik) odaklanan seçkin kurumlarda gerçekleştiriliyordu. Grubbs'un yıllar boyunca kazandığı birçok başarı ve onun birçok akademik çocuğunun başarıları polimer kimyasında bir dönüşüme yol açacaktır ve şu anda hemen hemen her büyük kimya bölümünün polimerler ve yumuşak malzemeler konusunda araştırma çalışmaları bulunmaktadır.