İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR YAŞAYAN KONTROLLÜ RADİKAL BAŞLATMA SİSTEMİ: ÇİNKO - ALKİL HALOJENÜR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan ÇANKAYA

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR YAŞAYAN KONTROLLÜ RADİKAL BAŞLATMA SİSTEMİ: ÇİNKO - ALKİL HALOJENÜR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gökhan ÇANKAYA
(509091046)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gürkan HIZAL (İTÜ)
Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ (GYTE)

HAZİRAN 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince yardımlarını, desteğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benimle bilgilerini paylaşan ve her konuda desteğini gördüğüm Dr. Bünyamin Karagöz'e ve Kimya Yüksek Mühendisi Deniz GÜNEŞ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında, ölçüm ve analizler konusunda yardımlarını aldığım Yağcı Grup, Gürkan ve Hızal Grup laboratuar çalışanlarına, başta Ahmet İNCE, Fatma CANTÜRK, Mustafa AKAR ve Barış GÜRE olmak üzere Fonksiyonel Polimerler Araştırma laboratuarındaki çalışma arkadaşlarıma destek ve yardımlarından ötürü teşekkür ederim. Son olarak, hayat boyunca yanımda olup tez çalışmam sırasında da desteklerini esirgemeyen aileme gösterdikleri sevgi, sabır ve anlayıştan dolayı çok teşekkür ederim.

Haziran 2011

Gökhan ÇANKAYA

(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. TEORİK KISIM **3**
2.1 Klasik Polimerleşmeden Makromoleküler Mühendisliğe 3
2.2 Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerleşme Teknikleri 5
2.2.1 Serbest kararlı radikal polimerizasyonu (SFRP, Nitroksil aracılığıyla polimerleşme) 5
2.2.2 Tersinir katılma-ayrışma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) 7
2.2.3 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) 9
2.2.3.1 Farklı geçiş metalin kullanıldığı sistemler 10
2.3 Çinkonun Kullanıldığı Organik Reaksiyonlar 12
2.3.1 Reformatsky reaksiyonu 12
2.3.2 Barbier kenetleme reaksiyonu (Barbier coupling) 13
2.3.3 Negishi kenetlenmesi (coupling) 13
2.3.4 McMurry reaksiyonu 14
2.3.5 Reductive dehalogenation 14
2.3.6 Bitişik (visinal) dihalojenürlerin çinko ile reaksiyonu 15
2.3.7 Heck reaksiyonu 16
2.3.8 Çinkonun kullanıldığı polimerleşme reaksiyonları 16
3. DENEYSEL **19**
3.1 Kullanılan Aletler 19
3.1.1 Nükleer Manyetik rezonans (NMR) 19
3.1.2 Gel geçirgenlik kromatografisi (GPC) 19
3.2 Kullanılan Kimyasallar 19
3.3 ATRP yöntemiyle PMMA'nın Sentezi 19
3.4 ATRP Yöntemiyle PS Sentezi 20
3.5 Çinko Tozunun Aktiflenmesi için Genel Prosedür 20
3.6 Vinil Monomerlerin Polimerizasyonu için Genel Prosedür 20
3.7 Vinil Monomerlerin Polimerleşme Kinetiklerinin İzlenmesi 21
3.8 Polimer Uç Gruplarının Ölü veya Diri Olduğunun Sınanması 21
3.9 ATRP ile Hazırlanmış PS ve PMMA'nın PVAc Blok Kopolimerlerin Sentezi 22
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR **23**
4.1 Yorumlar 32
KAYNAKLAR **33**

KISALTMALAR

C/LRP **:** Controlled/Living Radical Polymerization (Kontrollü/Yaşayan radikal polimerleşme)
GPC **:** Gel Permeation Chromotography **(**Jel geçirgenlik kromatografisi)
THF **:** Tetrahidrofuran
NMR **:** Nükleer Manyetik Rezonans
MMA **:** Methyl Methacrylate (Metil metakrilat)
THF **:** Tetrahidrofuran
VAc **:** Vinyl Acetate (Vinil asetat)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Alkil halojenür-aktif çinko başlatma sistemiyle farklı şartlarda gerçekleştirilen vinil monomerlerinin polimerleşmesi. 23

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İniferter tekniğinin mekanizması 4
Şekil 2.2 : Nitroksil aracılığıyla polimerleşme tekniğinin mekanizması 6
Şekil 2.3 : Serbest kararlı radikal polimerleşmesinde kullanılan en yaygın kalıcı radikal örnekleri. 6
Şekil 2.4 : Thiokarbomat RAFT ajanların sınıflandırlması 7
Şekil 2.5 : RAFT polimerleşmesinin mekanizması 8
Şekil 2.6 : ATRP tekniğinin mekanizması 9
Şekil 2.7 : Reformatsky reaksiyonun genel gösterimi 12
Şekil 2.8 : Organo-çinko bileşiklerinin THF ile yaptığı kompleksin gösterimi. 13
Şekil 2.9 : Barbier kenetleme reaksiyonu 13
Şekil 2.10 : Negishi kenetlenme reaksiyonu 14
Şekil 2.11 : Negishi kenetlenme reaksiyonun mekanizması 14
Şekil 2.12 : McMurry reaksiyonu 14
Şekil 2.13 : Reductive dehaloganetion reaksiyonu 16
Şekil 2.14 : α-haloketonların dehalojenasyonu 16
Şekil 2.15 : Heck reaksiyonu 17
Şekil 2.16 : Çinkonun kullanıldığı polimerleşme reaksiyonu 17
Şekil 4.1 : PMMA, VAc ve Stirenin aktif çinko-alkil halojenür başlatma sistemiyle birinci mertebeden polimerleşme kinetiğinin grafiği 24
Şekil 4.2 : Çinko alkil halojenür başlatıcı sistemiyle gerçekleştirilen polimerleşme için önerilen mekanizma 25
Şekil 4.3 : Çinko alkil halojenür başlatıcı sistemiyle elde edilen PVAc, PMMA ve PS'ın ortalma molekül ağırlığı dönüşüm eğrileri 26
Şekil 4.4 : Çinko alkil halojenür başlatıcı sistemde PVAc-b-PMMA eldesi 27
Şekil 4.5 : Çinko alkil halojenür başlatıcılı sistemde elde edilen PVAc ve PVAc-*b*-PMMA'a ait GPC eğrileri 28
Şekil 4.6 : Çinko alkil halojenür başlatıcı sisteminden elede edilen PVAc-b-PMMA'a ait ^{1}H-NMR spektrumu 28
Şekil 4.7 : PMMA ve PS'nin çinko kataliz ve VAc ile blok kopolimerleşmesi 29
Şekil 4.8 : Çinko kataliz ile elde edilen PMMA-*b*-PVAc ve PS-*b*-PVAc blok kopolimerlerinin GPC eğrileri 30
Şekil 4.9 : PMMA-*b*-PVAc ve PS-*b*-PVAc blok kopolimerlerinin ^{1}H-NMR spektrumları 31

YENİ BİR YAŞAYAN KONTROLLÜ RADİKAL BAŞLATMA SİSTEMİ: ÇİNKO - ALKİL HALOJENÜR

ÖZET

Bu çalışmada vinil asetat dahil vinil monomerlerinin yaşayan/kontrollü polimerleşmesinde kullanılan ve aktif çinko tozu-alkil halojenür karışımından meydana gelen yepyeni bir polimer başlatma sistemi ortaya konulmuştur. Bu başlatma sistenin etil bromoasetat veya benzil bromür varlığında ve kuru şartlarda 70 ^{o}C da polimerleşmeyi başlatabildiği fakat oda sıcaklığında ise polimerleşmeyi başlatmada çok yavaş kaldığı görülmüştür. Bu başlatıcı sistemiyle katyonik mekanizmaya göre polimerleşmeyen metil metakrilatın da polimerleştirebilmesi ve iyi bir radikal zehiri (inhibitor) olduğu bilinen metil izobutil keton(MIBK) varlığında hiç bir polimer elde edilememesi bu başlatıcı sistemin radikal mekanızmayla polimerleşme yürüttüğünü ortaya konmuştur. Vinil asetat (VAc), stiren ve metil metakrilatla (MMA) yapılan polimerleşme denemelerinde yaklaşık 2 saatte varan gecikme süreleri (induction periods) olduğu belirlenmiş ve bu polimerleşmelerin çözücüsüz ortamda birinci mertebeden reaksiyon kinetiğine (sırasıyla VAc, stiren ve MMA için $k=1.79\times10^{-5}$,1.82×10^{-5} ve 4.26×10^{-5} s^{-1}) göre yürüdüğü ortaya konmuştur. Jel geçirgenlik kromatografisi denemeleri elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımlarının 1.6-2.4 aralığında olduğunu, yani çözücüsüz şartlarda zincir büyümesindeki kontrolün biraz zayıf olduğunu göstermiştir. Enterasandır ki eser miktarda su varlığında bile polimerleşmenin gerçekleşmediği, ayrıca polimer oluştuktan sonraki saflaştırma işlemi sırasında suyla yıkama yapıldığı taktirde ele geçen polimerlerin yaşayan özellik taşımadığı belirlenmiştir. Susuz ortamda (kuru şartlarda) gerçekleştirilen reaksiyonlarda oluşan polimerlerin yaşayan türden olduğu bu yolla meydana getirilmiş PVAc'ın metil metakrilatla yapılan zincir büyütme (chain extension) denemesinde blok kopolimer oluşmasıyla kanıtlanmıştır. Bu başlatma sisteminin yaşayan polimer verebilmesi ve suyun olumsuz etkisi göz önüne alınarak, bu polimerleşme için radikalik ZnBr'in aktif zincir uçlarıyla tersinir olarak birleşip ayrılması yoluyla zincir büyümesini kontrol etmede anahtar rol oynadığı düşünülmüş ve suyun polimerleşmeyi etkisinin hidrojen transferi yoluyla aktif polimer uç gruplarını tahrip ettiği öngörülmüştür. Bu polimerleşme sisteminin diğer ilginç bir tarafı, atom transfer radikal polimerleşmeyle (ATRP) elde edilmiş stirenik veya akrilik polimerlerin bromo alkil uç gruplarından VAc'ın polimerleşmesini uç dönüştürme reaksiyonlarına ihtiyaç olmaksızın imkân vermesi ve blok kopolimerlerini oluşturabilmesidir.

ZINC - ALKYL HALIDE INITIATION SYSTEM FOR CONTROLLED / LIVING POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

SUMMARY

A novel initiation system comprising activated zinc powder and an alkyl halide is presented for controlled/living polymerization of vinyl monomers, including vinyl acetate. The initiation system with ethyl bromoacetate or benzyl bromide was demonstrated to be effective in dry conditions around 70 oC, but sluggish to start the polymerization at room temperature. Polymerizability of MMA (which is not susceptible to cationic initiation) MMA and failure of the polymerization in the presence of methyl isobutyl ketone, which is well-known inhibitor for radical polymerization are the evidences for a radical mechanism in this polymerization. About 2h of induction periods and nearly first order kinetics (k=1.82×10-5 1.79×10-5 and 4.26×10-5 s-1 for VAc, ST and MMA respectively) were determined as typical characteristics for the polymerization in bulk conditions. GPC traces of the polymers showed relatively high polydispersities (PDI: 1.6-2.4), indicating poor control of the chain growth in bulk conditions. Interestingly, no polymers were obtained in the presence of water (i.e. 0.1 %) and the polymers isolated in ordinary conditions were not living either. The polymerization in dry conditions however was determined living as evidenced by chain extension of PVAc with MMA to give block copolymers. Considering livingness of the system and the detrimental effect of water, a ZnBr radical fragment was proposed as key specie providing control of the chain growth by reversible combination with the active chain and inhibiting effect of water is due to easy destruction of the reactive end groups by hydrogen transfer. Notably, the initiation system was shown especially useful for preparing block copolymers of VAc by direct initiation from terminal bromoalkyl groups of ATRP grown acrylic and styrenic pre-polymers, without end-group transformation.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1990'lı yıllarda ortaya çıkan ve istenen zincir uzunluğunda polimer sentezlenmesine imkan veren yeni yaşayan/kontrollü radikalik polimerleşme teknikleri şimdiye kadar elde edilmesi mümkün olmayan yepyeni polimer yapılarının elde edilmesine imkan vermiştir. Bu tekniklerinden atom transfer radikal polimerleşme (ATRP) yöntemi akrilik ve stirenik monomerlerin polimerleşmesinde, veya yüzüye aşılanmalarında ve hatta katı yüzeylerine aşılamalarında başarıyla kullanılabilen bir yöntemdir.

Ancak bu yöntem vinil ester veya vinil amid gibi fonksiyonlu monomerlerin polimerleşmesinde uygulanamamaktadır. Alkenler hariç hemen her türlü vinil monomerini kontrollü radikal polimerleşmesine imkan veren, nikroksit aracılı (nikroksit mediated) ve radikal katılma-ayrışma zincir transferi (radical addition-fragmentation, RAFT) polimerleşme yöntemleri ise ATRP'den farklı olarak zincir transfer mekanızmasına göre çalışırlar ve reaksiyon ortamına ilave bir radikal kaynağı bulunmasını gerektiriller. Bu iki yöntem yüzeye aşılamada homo polimer de verdikleri için başarılı değillerdir. Ayrıca elde edilen polimerlerde hem zincir transfer reaktifinde hemde radikal başlatıcadan gelen molekül parçasını taşıyan polimer zincirleri verirler. Bu tekniklerinin bir olumsuz yönü de her transfer reaktifinin zincir büyümedeki kontrol etkisin monomerden monomere farklılık göstermesidir.

Biz buradaki çalışmada şimdiye kadar litarütürde bilinmeyen, aktif çinko tozu ve alkil halojenürden oluşan yepyeni bir başlatıcı sistemi keşfettik. Bu başlatma sisteminin radikal transfer mekanizmaya göre çalışmadığı ve ATRP'ın aksine stiren ve akriliklere ilaveten vinil esterlerine de uygulanabilir olduğu gösterilmiştir. Bu yeni başlatıcı sistemin en önemli özelliği 70 ^{0}C'ın yukarısında ve nemin bulunmadığı reaksiyon ortamlarında etkin olmasıdır. Nitekim reaksiyon ortamına kasten su ilave edilmesi halinde polimerleşmenin meydana gelmemekte ve oluşan polimerlerde tekrar aktifleştirilebilen uç grupların kalmadığı anlaşılmıştır. Burada aktif uç grupların yok olmasının nedeninin "reductive dehalogenation" denen ve çinko etkisiyle halojenlerin yerine sudan gelen hidrojen atomunun gelmesi olduğu anlaşılmıştır.

Bu polimerleşmenin yaşayan türden olduğu çinko-alkil halojenürle başlatılarak elde edilmiş PVAc'ın uç gruplarından itibaren MMA'nın polimerleştirilmesi ve blok kopolimer elde edilmesiyle kanıtlanmıştır. Bu polimer başlatma sisteminin diğer önemli bir avantajı ATRP yoluyla elde edilmiş polistiren ve PMMA'nın uçlarındaki bromo alkil gruplarından itibaren çinko varlığında blok kopolimerlerin elde edilebilmesidir. Böylece şimdiye kadar kimyasal reaksiyonlarla uç grup değiştirmeye dayanan yollarla zor elde edilebilen vinil ester-akrilik blok kopolimerleri gibi yapıların uç grup değiştirmeksizin elde edilmesi mümkün hale gelmiş olmaktadır.

2. TEORİK KISIM

2.1 Klasik Polimerleşmeden Makromoleküler Mühendisliğe

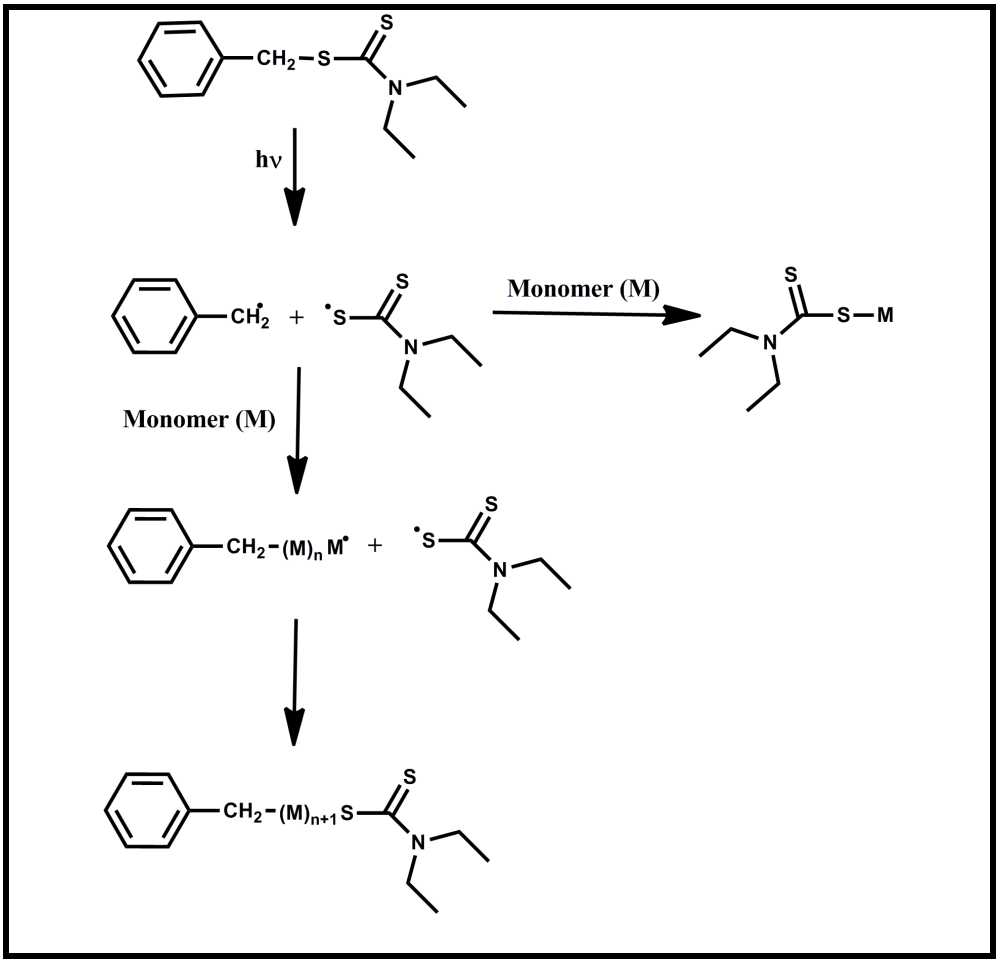
Serbest radikal polimerleşme (FRP), yüksek molekül ağırlıklı polimer hazırlamak amacıyla özellikle ticari alanda başvurulan yöntemlerin başında yeralmaktadır. Bu yöntem eser miktardaki safsızlıklara ve oksijene karşı toleranslı olup suda gerçekleştirilen emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları için yüksek maliyetler gerektirmediği için makul bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır [1].

FRP tekniğinde üretilen radikal ile polimerleşme başlar ve oluşan makroradikaller ile polimer zincirleri büyür. Radikal kaynağı olarak kullanılan bileşiğin ısıyla, elektokimyasal ya da fotokimyasal yollarla homolitik bölünmesi sağlanır ve böylece radikaller üretilebilir. Özetle söylecek olursak bu polimerizasyon yönteminin zor reaksiyon şartları gerektirmemesi ve bir çok monomere uygulanabilir olması avantajları olarak gösterilebilir. Ancak; polimerleşmenin kontrolsüz oluşu nedeniyle yüksek polidispersiteli ürünlerin oluşması ve ayrıca polimer uç grubunda fonksiyonel grup taşımaması nedeniyle blok, yıldız, graft kopolimer vb. makromoleküler yapıların tasarımına imkan vermemesi bir dezantaj olarak görülebilir.

Son zamanlarda ortaya çıkan kontrollü polimerleşme teknikleri sayesinde hedeflenen makromoleküler yapıların sentezi başarı ile gerçekleştirilmekte olup, bu konu akademik ve endüstriyel açıdan önemli konulardan biri haline gelmiştir. Bunun nedeni ise iyi tanımlanmış makromoleküler yapıların mekanik ve fiziksel özelliklerinin klasik yöntemlerle elde edilenlere kıyasla çok daha üstün olmasıdır. Böylece yüksek performanslı ve farklı topolojik yapıda polimerik malzemelerin üretiminin yolu açılmıştır [2].

1980'li yılların başında Otsu tarafından, serbest radikal polimerizasyonun dezavantajlarını yok etmek ve daha iyi kontrol sağlamayı hedefleyen, *iniferter* (initaitor-transfer agent-terminator) kavramı ortaya atılmıştır [3, 4]. Şekil 2.1 görülen Otsu'nun çalışmasında, benzil ve dietilamin grubu içeren, disülfür bileşiğindeki C-S bağının homolitik bölünmesi ile karbon atomu üzerinde polimerleştirici radikal ve

kükürt atomu üzerinde aracı radikal oluşur. Karbon atomu üzerinde oluşan radikal polimerleşmeyi başlatırken; kükürt atomu üzerinde meydana gelen radikal büyümekte olan polimer zinciri ile tersinir olarak kenetlenir ki böylece ucunda disülfür bileşiği içeren yani tekrardan büyüyebilecek bir polimer zinciri elde edilir. FRP ile kıyaslayacak olursak yaşayan bir sistem sağlanabilmektedir. Basit anlamda yaşayan bir sistem olarak düşünülebilecek olan bu reaksiyonda oluşan kükürt radikali ayrıca polimerizasyon başlattığı için, düşük polydispersite ve kontrollü molekül ağırlığı gibi diğer özellikleri tam olarak sağlayamamaktadır.



Şekil 2.1 : İniferter tekniğinin mekanizması.

Yaşayan polimerleşme terimi geçen yüzyılın ortalarında Szwarc tarafından polimer kimyasına sokulmuş ve 1990'lı yıllardan itibaren bu alanda muazzam bir gelişme yaşanmıştır [5, 6]. Polimerleşmenin yaşayan olması demek; polimer zincirinin uç grubu tekrar aktive edildiğinde polimerleşmeyi devam ettirebilecek olan başlatıcı fonksiyonu oluşabilmesidir. Bu açıdan bakılırsa Otsu'nun çalışmalarının, daha sonraki yıllarda keşfedilen, kontrollü/yaşayan radikal polimerleşme (C/LRP)

metodlarının ortaya çıkmasında ilham kaynağı olduğu düşünülebilir. Milenyuma damgasını vuran bu yöntemlerin ilki 1993 yılında Georges tarafından ortaya atılan nitroksil radikali aracılığıyla gerçekleştirilen polimerizasyon olmuştur [7]. Sawamoto, Matyjaszewski ve Wang 1995 yılında birbirinden bağımsız metal katalizli (sırasıyla Ru, Cu) atom transfer radikal polimerleşmesini (ATRP) yayınlamışlardır [8, 9]. 1998 yılına gelindiğinde ise Otsu'nun bulduğu yöntemin bir benzeri olan tersinir katılma-ayrışma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) Rizzardo ve ekibi tarafından keşfedilmiştir [10].

Tipik yaşayan kontrollü polimerizasyonda, molekül ağırlığı dağılımı M_w/M_n <1.2 olması istenirken, reaksiyon süresince molekül ağırlığının dönüşüme göre doğru orantılı olması beklenir.

Geleneksel polimerleşme yöntemleriyle kıyaslandığında, kontrollü/yaşayan radikal polimerleşme yöntemleri gerek uç grup dönüştürmesi yapılarak gerekse hiç uç grup değiştirmeden, daha önce mümkün olmayan çok sayıda blok, multi blok, yıldız ve graft kopolimer yapılarının inşasına imkan vermektedir [11].

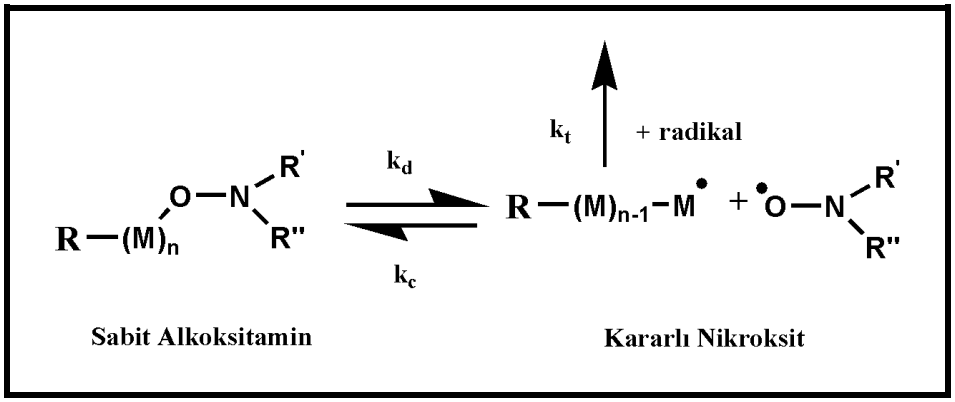
Burada bahsi geçen kontrollü polimerleşme yöntemleri detayları ile birlikte ikinci bölümde ele alınmıştır.

2.2 Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerleşme Teknikleri

2.2.1 Serbest kararlı radikal polimerizasyonu (SFRP, Nitroksil aracılığıyla polimerleşme)

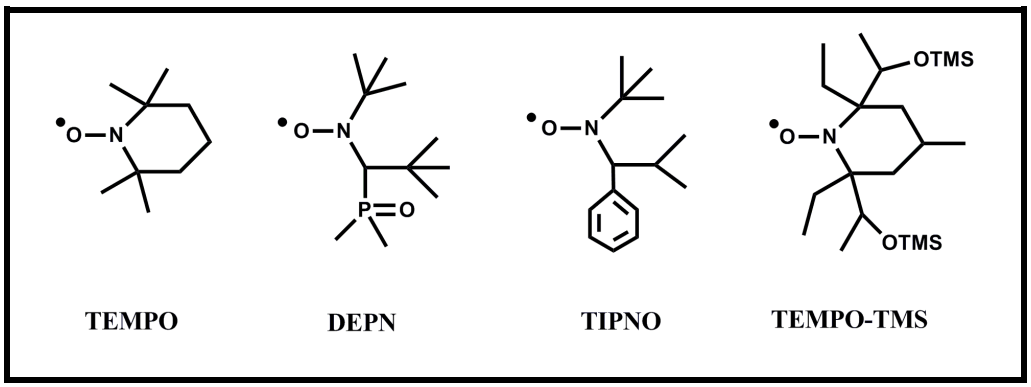
Bu kontrollü polimerleşme tekniğinin tarihsel gelişim süreci 1979 yılında Rizzardo ve Solomon tarafından nitroksit gruplarının karbon radikalleri ile etkileşerek alkoksi aminleri verdiğini rapor etmesiyle başlamıştır. Buradan hareketle nitroksitler polimer stabilizasyonunda da geniş bir yer bulmuştur [12-18]. Gerçekleştirilen bu çalışmalarda polimerleştirici (propagating) radikallerin bazı koşullar altında nitroksit grubu tarafından tersinir olarak tutulup/salındığı anlaşılmıştır. Alkoksi aminlerin polimerleşme başlattıkları ve NMP yöntemi ile blok ve fonksiyonel uç gruplu polimerler ilk kez 1985'te rapor edilmiştir . 1990 yılına gelindiğinde ise Johnson vd. tarafından kalıcı radikal etkisi kavramı tanımlanmış, NMP ile düşük polidispersiteli polimer eldesinin teorik olarak mümkün olduğu gösterilmiştir. 1993 yılında benzoil peroksit varlığında ve kalıcı radikal olarak TEMPO'nun (2,26,6-tetramethyl-1-piperidinyl 1-oxy) kullanıldığı bir sistemde stirenin kontrollü ve nispeten düşük

polidispersite değerlerinde polimer verdiğinin rapor edilmesiyle NMP daha geniş kitlelere ulaşmış ve büyük bir ilgi görmüştür [7]. Bu nitroksil bazlı başarılı CRP örneğinin ilkidir.



Şekil 2.2 : Nitroksil aracılığıyla polimerleşme tekniğinin mekanizması.

NMP'nin sahip olduğu başarının altında, şekil 2.2'de gösterildiği gibi uyuyan alkoksi amin ve aktif radikaller arasındaki dinamik denge yatmaktadır. Şekil 2.3'de SFRP' de kullanılan en yaygın kalıcı radikaller örnekleridir. Sıcaklık etkisiyle kopabilen bu uç grup büyümekte olun zincirin sonuna tekrar eklenir ve bu aktivasyon ve deaktivasyon polimerleşmenin kontrollü olmasını sağlamaktadır [20-22].



Şekil 2.3 : Serbest kararlı radikal polimerleşmesinde kullanılan en yaygın kalıcı radikal örnekleri.

Daha da açık söylemek gerekirse NMP yönteminde, düşük sıcaklıkta kararlı nikroksit radikali büyüyen polimer zincirinin sonuna kovalent bağla bağlanarak polimerleşmenin sonlanmasına sebep olur. Böylelikle polimer zincirinin son ünitesinde nitroksi grubu meydana gelir ki bu uç grup sisteme "Yaşayan" (Living) özelliği getirmektedir. Polimer uç grubu olan alkoksi aminin C-ON bağı yüksek sıcaklıklarda (100 – 130 ^{o}C) polimerik radikal ve kararlı serbest radikal vermek üzere

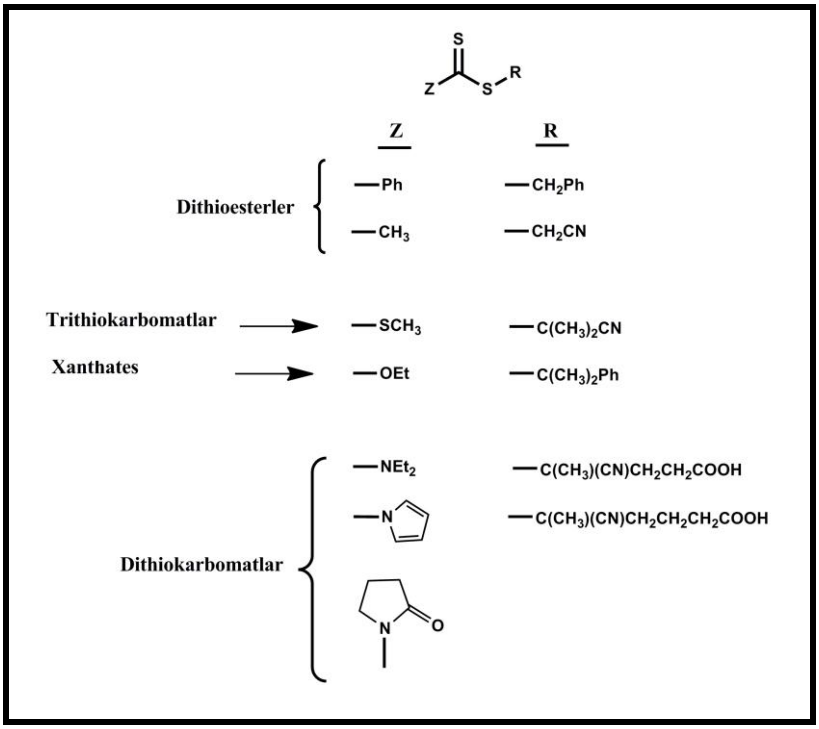
homolitik olarak parçalanır. Polimerik radikal monomerlerle reaksiyona girerek polimer zinciri büyür. Polimerik radikalin nitroksil ile tekrardan birleşmesiyle uyuyan ürün meydana gelir. Homolitik parçalanma, monomer katılımı, tekrar birleşme döngüsü tekrarlanarak polimer zinciri kontrollü bir şekilde büyümeye devam eder.

TEMPO ile NMP yöntemi, stiren türevi monomerlerin polimerleştirilmesinde daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak; NMP'nin uygulandığı sıcaklıkların çoğu akrilat türevi monomerlerin kaynama noktasından büyük olması nedeniyle NMP metodu akrilat türevlerinde etkin olarak kullanılmamaktadır.

Kontrollü ve yaşayan oluşunun dışında SFRP'nin bir diğer avantajı ise katalizör olarak herhangi bir metal kullanılmaması ve polimerleşme sonunda bir saflaştırma gerektirmemesidir.

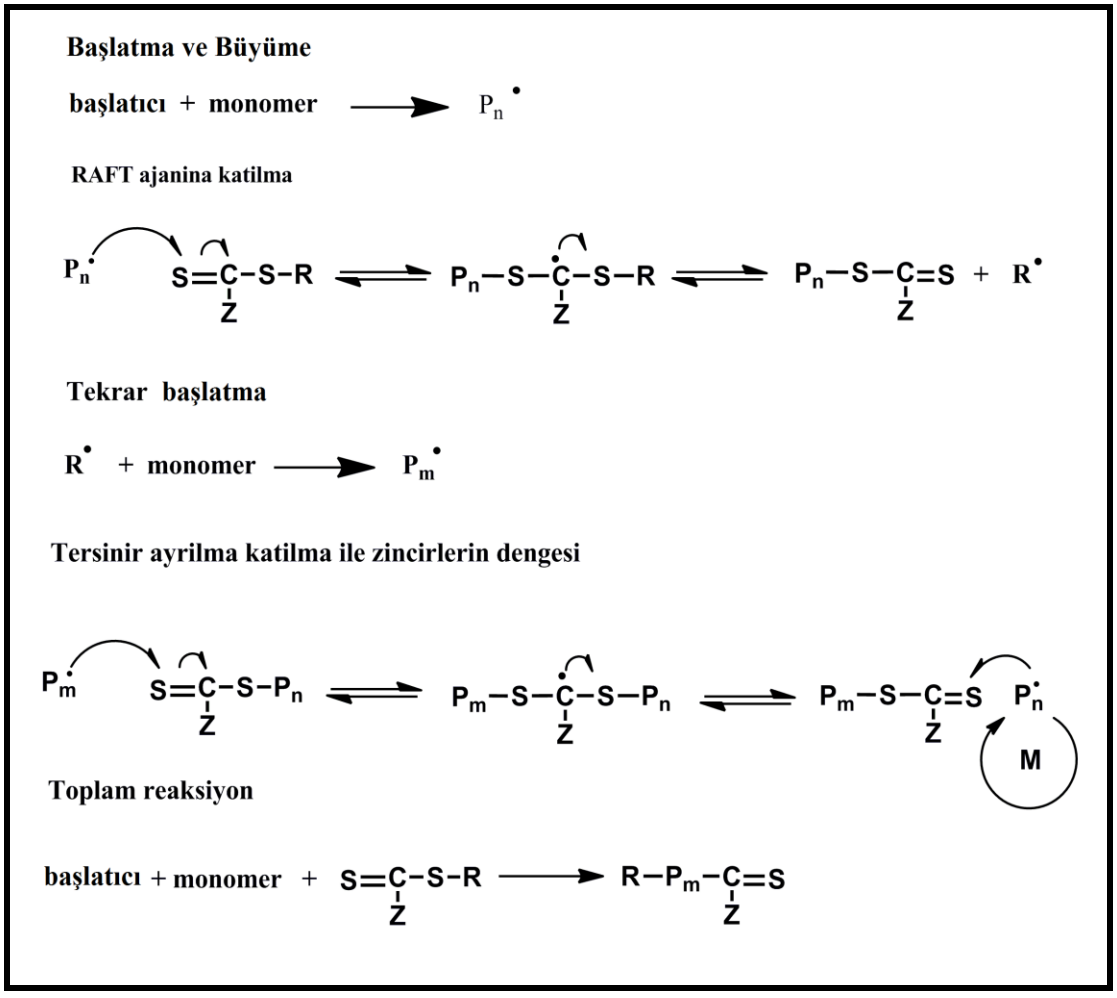
2.2.2 Tersinir katılma-ayrışma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir katılma-ayrışma zincir transfer polimerizasyonu, CSIRO (Commonwealth Scientific & Industrial Research Organization) ekibinin başındaki Ezio Rizzardo tarafından 1998 yılında keşfedilmiştir [10].



Şekil 2.4 : Thiokarbomat RAFT ajanların sınıflandırılması.

RAFT metodu çoğu monomere uygulanabildiğinden dolayı kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon metodları arasında önemli bir yere sahiptir. Tersinir zincir tranfer işlemini sağlamak için RAFT polimerizasyonda thiokarbonilthio esterler kullanılır [23]. RAFT polimerizasyonunda uygun bir RAFT ajanı seçilerek serbest radikal polimerizasyon ortamına ilave edilerek önceden belirlenmiş zincir uzunluğunda ve dar bir polidispersiteye sahip polimer elde edilebilir. Eğer uygun koşullarda reaksiyon yapılırsa 1.10' den daha düşük polidispersitelere ulaşmak mümkündür. RAFT prosesi OH, CO_2H, NR_2 gibi fonksiyonel gruplar taşıyan geniş bir monomer ailesine, (akrilat, stirenik, vinil) çözücülü ve çözücüsüz ortamlarda ve süspansiyon, emülsiyon gibi farklı reaksiyon şartlarında uygulanabilir. RAFT metodunda elde edilen polimerin uç grubu thiokarbonilthio ile sonlandığından dolayı çeşitli blok kopolimerleri sentezlemek mümkün olmaktadır [22].



Şekil 2.5 : RAFT polimerleşmesinin mekanizması.

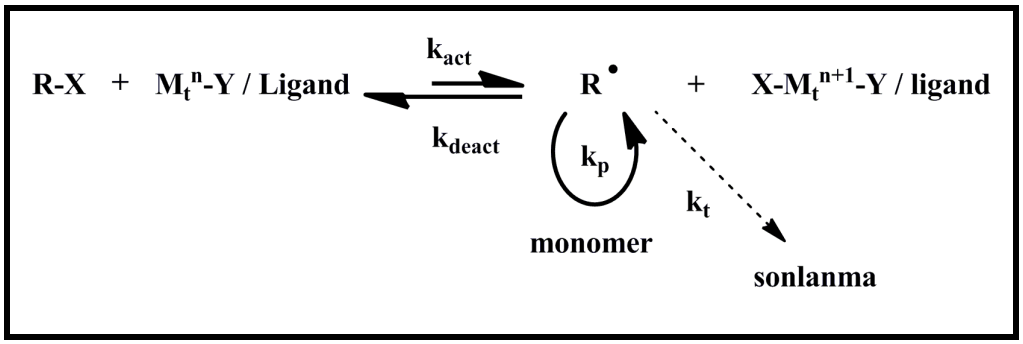
Thiokarbonilthio bazlı RAFT ajanının polimerizasyon mekanizması bir dizi katılma ve ayrılma basamakları içerir. Reaksiyon ortamına ilave edilen başlatıcının

bozunmasıyla meydana gelen radikal, polimerik bir zincir oluşmasına neden olur. Polimerizasyonun ilk basamaklarında oluşan makro-radikal ($P_n^{\cdot}$) thiokatbonilthio bileşiğine [S=C(Z)SR] bağlanırken, polimerik RAFT ajanı ve yeni bir radikal meydana gelir ($R^{\bullet}$). Oluşan bu yeni radikal tekrar başlatıcı gibi davranarak monomere katılıp yeni bir makro-radikal verir ($P_m^{\cdot}$). Monomerlerin varlığında aktif büyüme türleriyle ($P_n^{\cdot}$ ve $P_m^{\cdot}$) sabit (dormant) polimerik RAFT bileşiği arasında dinamik bir denge söz konusudur. RAFT metodunun bu özelliği oluşan ürünün polidispersitesinin oldukça küçük olmasını sağlamaktadır. Polimerizasyon tamamlandığında, polimer zincirlerin çoğunun uç grubunun thiokarbonilthio ile sonlandığı ^{1}H-NMR ve UV-vis spektroskopi yöntemleriyle kanıtlanmıştır [10]. Ayrıca önerilen bu mekanizmadaki ara ürün; thioketal radikalı, ESR spektroskopi yöntemi ile de kanıtlanmıştır [23].

RAFT polimerizasyonunda termal, fotolitik veya gamma ışınlamasıyla üretilen radikallerin kullanılmasıyla ilgili çok sayıda yayın mevcuttur.

2.2.3 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

ATRP 1995 yılında birbirinden bağımsız olarak Sawamoto, Matyjeaszewski ve Wang tarafından bulunmuştur [8, 9, 24]. Kontrollü/yaşayan radikal polimerleşme yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptir ve polimer kimyanın en hızlı gelişen alanları arasındadır. Söz konusu bu sistemde; kullanılan geçiş metal iyonu ligand sayesinde ortamda çözünür ve organik halojenürle birlikte bu sistemi katalizler. ATRP yöntemini farklı geçiş metalleri, ligandlar ve başlatıcılar kullanarak farklı şekillerde uygulamak mümkündür.



Şekil 2.6 : ATRP tekniğinin mekanizması.

Bu sistemde, tersinir bir redoks reaksiyonu sonucunda başlatıcıdan bir halojen atomunun ayrılıp geçiş metalinin yükseltgenmesi ile $R^{\cdot}$ radikali meydan gelir. Başka

bir deyişle bir aktivasyon (k_{act}) ve deaktivasyon (k_{deact}) süreci yaşanmaktadır. Oluşan bu radikal kontrollü bir şekilde monomere katılır ve belirli bir büyüme hız sabitinde (k_p) reaksiyon devam eder. Ayrıca ATRP de ara ürün radikallerin ($R^{\cdot}$) birbiriyle reaksiyon verip sonlanması da mümkündür (k_t) fakat reaksiyon şartları iyi kontrol edilen bir ATRP ortamında bu tip sonlanmalar ihmal edilecek kadar düşük bir oranda gerçekleşmektedir. ATRP şartlarında oluşan yükseltgenmiş metal kompleksi (X-Mt^{n+1}) bir deaktivator gibi davranarak, polimerik radikallarin konsantrasyonu en düşük seviyede tutar ve radikal-radikal sonlanma reaksiyonu azaltır [26]. ATRP' nin başarısı deaktivasyonun hızının aktivasyon hızına oranla büyük olmasından ileri gelmektedir ki böylece bütün polimer zincirlerinin hemen hemen aynı uzunlukta olması sağlanmış olur. Farklı bir açıdan bakmak gerekirse; her bir aktivasyon sürecinin sonunda yalnızca bir monomerin polimer zincirine katılmış olduğu da düşünülebilir. Bu üstün özellikleri dolayısıyla stiren, akrilat, metakrilat, akrilonitril gibi pek çok monomer ATRP yöntemi ile polimerleştilerek istenilen zincir uzunluğunda polimerler elde edilebilmektedir.

ATRP'de Cu(I), Fe(II), Ni(II), Ru(II), Re(V), Mo(V), Pd(0) ve Co(II) gibi birbirinden farklı bir çok geçiş metallinin kullanıldığına ilişkin literatür bilgileri mevcuttur[8, 25, 27-36]. Bunlar arasında Cu(I) en çok kullanılan geçiş metali olarak karşımıza çıkmaktadır.

ATRP'nin bu üstün özelliklerine rağmen endüstriyel bir yöntem olabilmesi için kullanılan Cu kompleksinin ortamdan uzaklaştırılması için ucuz, etkin ve pratik bir yöntem arayışı sürmektedir. Bu bakımdan grubumuzca yürütülen: ATRP ortamından aktif çinko ile Cu giderilmesi bu alanda milat olabilecek niteliktedir. Ancak ATRP vinil ester ve vinil amit türünden olan, vinil asetat, n-vinil pirolidon, vinil piridin, n-vinil formamid gibi monomerlerinin polimerleştirilmesinde kullanılamamaktadır. Bunun nedeni bu monomerlerde aktivasyon hızının deaktivasyona göre çok küçük olmasıdır.

2.2.3.1 Farklı geçiş metalin kullanıldığı sistemler

ATRP araştırmalarında güncel eğilim; katalizör, alkil halejenür, ligand ve monomerin moleküler yapısının polimerleşme üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır. Daha iyi bir kontrol sağlayabilmek adına farklı geçiş metalleri ve kompleksleri kullanılarak polimerleştirme çalışmalarının yapıldığını görmekteyiz.

Ni(II) iyonunun trifenil fosfin kompleksinin, $[NiX_2(PPh_3)_2]$ (X: Cl, Br) CCl_4, $CHCl_3$, $(CH_3)_2CBrCO_2C_2H_5$ gibi halojenürler varlığında MMA'ın kontrollü olarak polimerleştirebildiği ve bu sistemin yaşayan bir polimerleşme sistemi olduğu rapor edilmiştir [30]. Yine aynı monomerle 80 ^{0}C'de $Al(OiPr)_3$ varlığında ve benzen içerisinde gerçekleştirilen diğer bir polimerleştirmede ise ilaveten $NiCl_2(PPh_3)_2$ kullanılmış, ve halojenür olarak CCl_3Br kullanılmıştır. Bu sistemin [kontrollü olduğu (PDI=1.3-1.4), başlatıcı olarak CCl_4 kullanıldığında ise sistemde yine $NiCl_2(PPh_3)_2$] varlığında ise bimodal molekül ağırlığı dağılımı gözlenmiştir. Ayrıca, klor ve bromlu başlatıcıların birlikte kullanıldığı sistemde [CCl_4 / $NiBr_2(PPh_3)_2$], [CCl_3Br / $NiCl_3(PPh_3)_2$] ise yaşayan bir polimer elde edilememiştir.

MMA'nin yaşayan radikal polimerizasyonunda kullanılan bir başka etkili geçiş metali ise Ru(II) dur. Bu sistemde $RuCl_2(PPh_3)_3$ kompleksi ve $MeAl(ODBP)_2$ varlığında, halojenür olarak CCl_4 kullanılarak 60^{0}C'de gerçekleştirilen polimerleşmenin kontrollü ilerlediği ve elde edilen polimerin dar molekül ağırlığı dağılımı verdiği (PDI=1.3-1.4) belirtilmiştir.

Yakın zamanda $FeBr_2$'ün ATRP katalizi olarak kullanabileceği gösterilmiştir. Ancak ligand kullanmaksızın bu katalizör pek çok çözücüde çözünmediği için anisollu çözeltiye tetra(n-butil) amonyum triflat (TBAOTf) ilavesi ile polar kılınan ortamda ligand kullanmadan çözünür hale geldiği görülmüştür. Bu ortamda yapılan MMA polimerleşmesinin çok iyi zincir büyümesi sağladığı rapor edilmiştir [26]. Aynı sistemde $FeCl_2$ kullanıldığında ise polimerleşmenin kontrollü yürümediği ve ayrıca artan triflat oranının polimerleşme hızına etki etmediği görülmüştür. Strenin yaşayan radikal polimerleşmesinde $OsCl_2(PPh_3)_3$, $RuCl_2(PPh_3)_3$ ve $ReO_2I(PPh_3)_2$ kompleksleri kullanıldığında kontrollü bir şekilde polimerizasyon gerçekleştiği bildirilmiştir. Stirenin kontrollü bir şekilde polimerleştirilmesinde Re(V) kompleksi kullanıldığında halojen seçiminin çok önemli olduğu açıklanmıştır. Şöyle ki iyot içeren başlatıcılar kullanıldığında diğer halojenürlere göre dar bir molekül ağırlığı dağılımı (PDI=1.2) elde edilmiştir. Bu çalışma Re metalinin ATRP'de kullanılmasıyla ilgili ilk yayındır [32]. Os(II) kompleksi kullanılarak yapılan MMA, BA ve stiren polimerleşmelerinde en iyi kontrollü stirenin polimerleşmesinde olduğu görülmüştür [36]. Bir başka önemli çalışmada ise bis(acetylacetonate)kobalt(II) kompleksinin bulunduğu ortamda N-vinil pirolidon(NVP) ve vinil kloroasetat

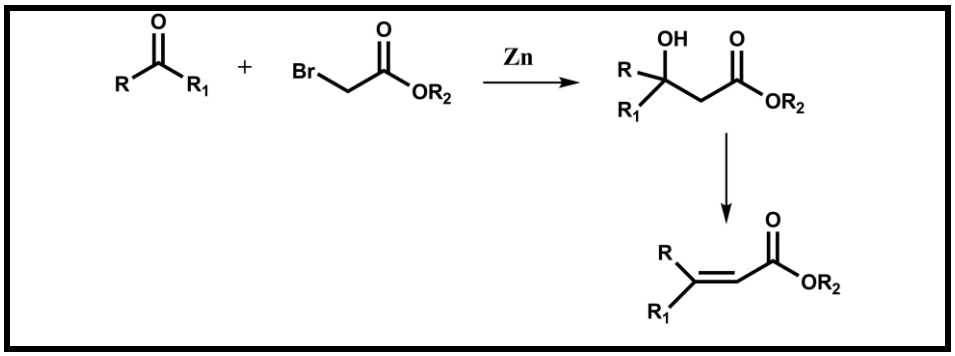
(VClOAc)'ın polimerleştirildiği, ayrıca bu yolla bakır katalizli sistemle elde edilemeyen VOAc blok kopolimerlerinin sentezlenebildiği bildirilmiştir [35] .

Kontrollü radikal polimerleşmesinde bugüne kadar pek çok geçiş metali kullanılmıştır. Ancak çinko kullanılmamıştır.

2.3 Çinkonun Kullanıldığı Organik Reaksiyonlar

2.3.1 Reformatsky reaksiyonu

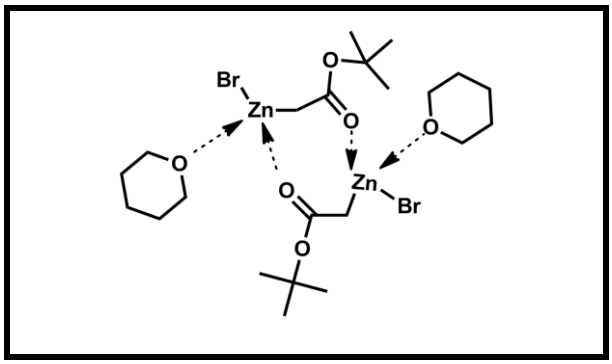
Sergey Nikolaevich Reformatsky tarafından 1887 yılında keşfedilen bu reaksiyonda bir aldehit veya keton ile bir α-bromo ester çinko metali varlığında β-hidroksi esterler meydana gelir [37]. Reaksiyon aldehit veya ketonun karbon iskeletini uzatır Bu reaksiyonda ara ürün çinko alkoksittir ve bunun hidrolizi sonucunda β-hidroksi esterler oluşur .



Şekil 2.7 : Reformatsky reaksiyonu.

Organo-çinko reaktifi, organo-lityum ve Grignard reaktifinden daha az etkin olduğundan ester karboniline katılma yapmaz. Reformatsky tepkimesiyle elde edilen β-hidroksi esterler oda koşullarında bile su çıkışıyla α,β-doymamış esterleri verir [38].

Reformatsky reaksiyonunda, kullanılan tersiyer butil çinko asetat ve etil bromo çinko asetat bileşiklerinin yapıları 1984 yılında aydınlatılmıştır. Organo-çinko bileşiklerinin dimetilsülfoksit çözücüsü içersinde monomerik yapıda olduğu, THF gibi polar bir çözücüde ise sekiz üyeli dimer komplekslerin oluştuğu kanıtlanmıştır [39].

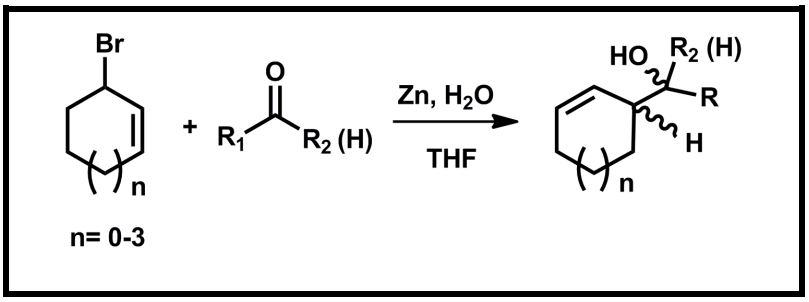


Şekil 2.8 : Organo-çinko bileşiklerinin THF ile yaptığı kompleksin gösterimi.

2.3.2 Barbier kenetleme reaksiyonu (Barbier coupling)

1899 yılında Phillippe Barbier tarafından bulunan bu reaksiyonda bir aldehit veya ketonu Zn, Mg, Li, Sn gibi bir metal varlığında sulu çözeltide, allil bromür ile reaksiyon vererek allil alkol meydana getirmektedir [40].

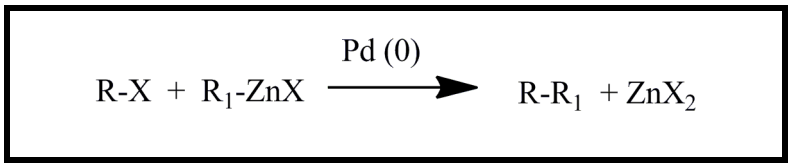
Barbier reaksiyonu siklo-imidlerin, allenik alkollerin ve yeni β-laktamların sentezlenmesinde kullanılan başarılı bir yöntemdir [41]. Sentezlerin yüksek verimlerle gerçekleşmesi ve karışımının toksik madde içermemesi bu reaksiyonu önemli kılmaktadır.



Şekil 2.9 : Barbier kenetleme reaksiyonu.

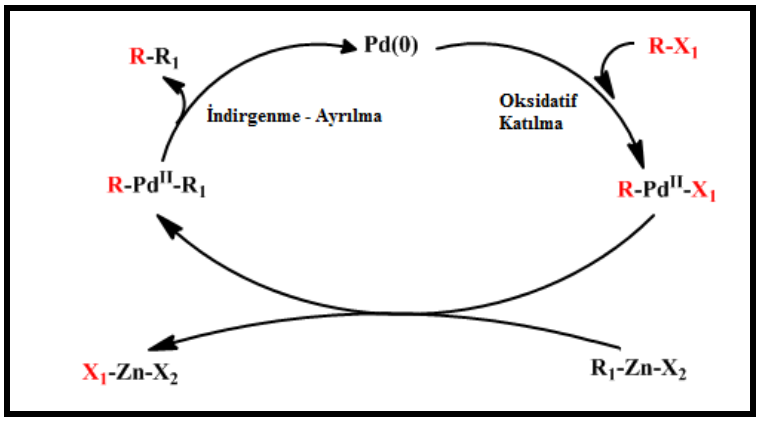
2.3.3 Negishi kenetlenmesi (coupling)

Organo-çinko, organik halojenür ve palladyum katalizi ile gerçekleşen bu reaksiyon bir karbon-karbon kovalent bağ oluşturma yoludur [42]. Pd katalizorü sayesinde yüksek bir ürün verimi sağlanır ve çok sayıda fonksiyonel gruba karşı (keton ester, amin ve nitril) torelanslıdır.



Şekil 2.10 : Negishi kenetlenme reaksiyonu.

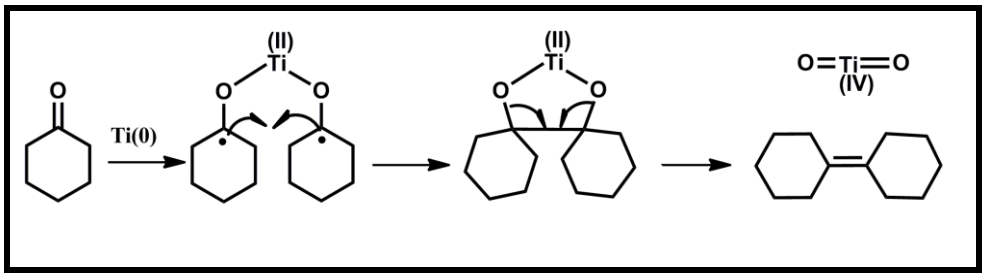
Burada halejenür olarak klorür veya bromür kullanılır ve R gubu alken, allil, fenil gibi gruplar olabilir.



Şekil 2.11 : Negishi kenetlenme reaksiyonun mekanizması.

2.3.4 McMurry reaksiyonu

Mcmurry reaksiyonu organik kimyada önemli bir reaksiyon olup, bu reaksiyonda keton veya aldehit karbonilleri, $Ti(III)Cl_3$ yükseltgenme ajanı varlığında birbirine kenetlenerek alkenleri verir [43]. McMurry reaksiyonda ilk olarak $TiCl_3$ ve $LiAlH_4$ karışımı kullanılmış, daha sonra ise $TiCl_3$ veya $TiCl_4$ le birlikte çeşitli metaller (Zn,Mg) kullanılmıştır.

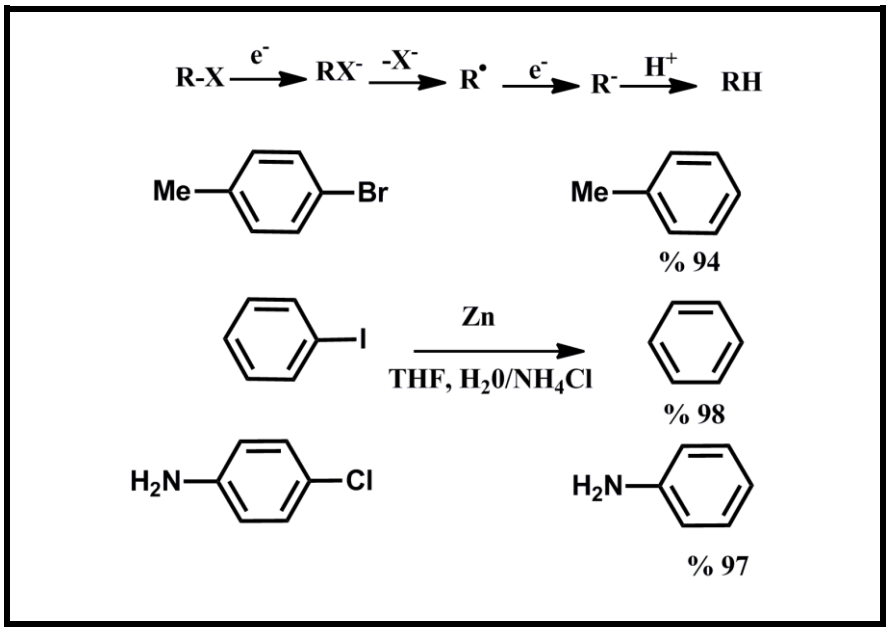


Şekil 2.12 : McMurry reaksiyonu.

2.3.5 Reductive dehalogenation

Aktif çinkonun bir diğer önemli reaksiyonu ise alkil halajenürlerin dehalojenasyonudur [44]. Bu reaksiyonda su veya asit gibi proton donörü varlığında çinko alkil halojenürlerden halojenür grubu koparak yerine hidrojen gelir**.** Kimya endüstrisinde geniş bir kullanım alanı bulan aril halojenürler aynı zamanda kimyevi atık olarak yeraltı sularını ve su sistemlerini kirletmektedir. Aril halojenürlerden doğan bu kirliliği ortadan kaldırmak için dehalojenasyon önemli bir yer tutmaktadır.

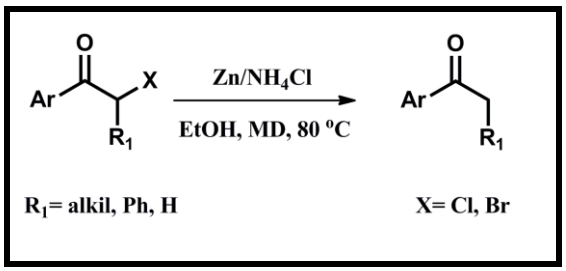
Son yıllarda sulu veya organik çözücü ortamlarında klorlu organik bileşiklerden klor giderilmesiyle ilgili olarak literatürde çok sayıda yayın bulunmaktadır [45]. Bu anlamda diğer etkin bir yöntem Pd(II) katalizörü kullanmaktır [46].



Şekil 2.13 : Reductive dehaloganetion reaksiyonu.

2.3.6 Bitişik (visinal) dihalojenürlerin çinko ile reaksiyonu

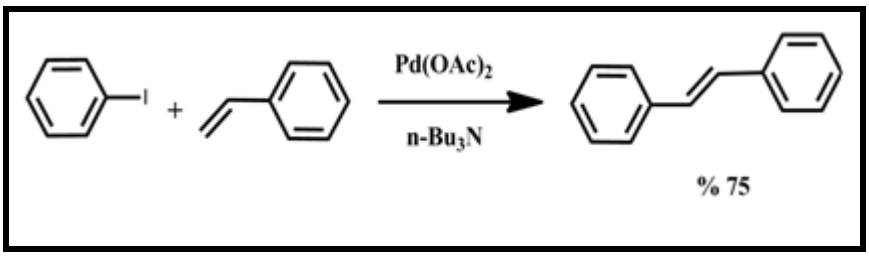
Bitişik dihalojenürler ise monoalkil halojenürlerden farklı olarak, asetik asit veya etanol içinde aktif çinko tozuyla ani olarak iki halojen çıkışına uğrıyarak alkenleri meydana getirirler. Molekülden çinko yardımıyla halojenür çıkışı metalin yüzeyinde meydana gelir ve mekanizması belirli değildir. Ayrıca dihalobileşikler genellikle alkenlerden kolayca elde edildiğinden bu yolla alkenlerin elde edilmesi, pek kullanılan bir yöntem değildir. Bu yöndeki bir çalışmada, mikrodalga etkisi altında α-haloketonların dehalojenasyonunun Zn/NH_4Cl varlığında 30 saniyede yüksek verimlerle gerçekleştirilebildiği rapor edilmiştir [47].



Şekil 2.14 : α-haloketonların dehalojenasyonu**.**

2.3.7 Heck reaksiyonu

1970'li yıllarda Heck tarafından keşfedilen bu reaksiyon, uctaki vinil grubu ile organik halojenürlerin paladyum katalizörlüğünde C-C kenetlenmesini sağlar. Daha sonra Heck Kenetlenme Reaksiyonu olarak anılacak olan bu reaksiyon önemli bir keşif olmuştur [48, 49]. HX eliminasyonu ile gerçekleşen bu reaksiyon, geçiş metallerinin katalizör olarak kullanıldığı polimer sentez yöntemleri arasında en çok kullanılan metotlardan biri olmuştur.

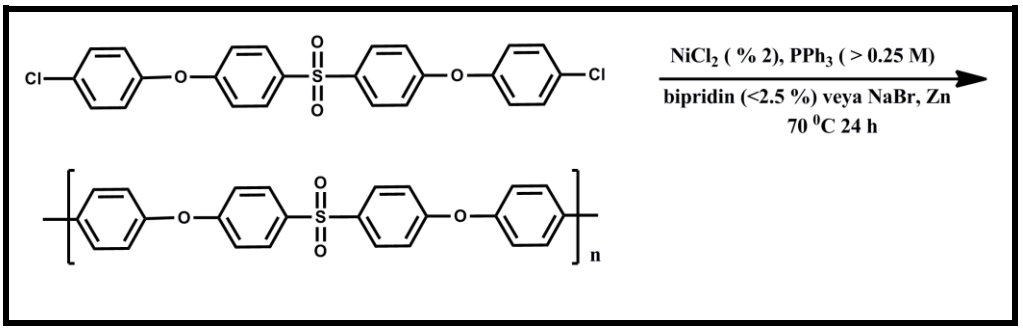


Şekil 2.15 : Heck reaksiyonu.

Heck reaksiyonunda daha az etkin olmakla birlikte Pd(II) yerine Ni kullanabildiği bilinmektedir. Bu reaksiyonlar stokiyometrik miktarlarda Ni kullanmak yerine az miktarda kullanmak için ortama aktif çinko tozu ilave edilmesinin başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Burada çinkonun görevi reaksiyon sırasında yükseltgenen Ni'li tekrar elementel hale dönüştürmektir. Heck reaksiyonu polimerlerin elde edilmesinde de başarıyla kullanılmıştır [51].

2.3.8 Çinkonun kullanıldığı polimerleşme reaksiyonları

Aril halojenürlerin ve sulfonatların Ni katalizli kenetlenmesinin az elementel Ni varlığında toz çinko ilavesiyle gerçekleştirebileceği ve bu yolla aromatik polimerlerin yüksek verimlerle elde edilebilceği ortaya konmuştur [52]. Bu metodla polifenilenler elde edilebildiği gibi yeni yüksek sıcaklıklara dayanıklıklı olan aromatik polieterler ve polietersulfonlar sentezlenebilmektedir [52].



Şekil 2.16 : Çinkonun kullanıldığı polimerleşme reaksiyonu.

Bu reaksiyonlarda yukarıda belirtildiği gibi elementel çinkonun görevi yükseltgenen nikeli tekrar indirgemektir.

3. DENEYSEL

3.1 Kullanılan Aletler

3.1.1 Nükleer Manyetik rezonans (NMR)

^{1}H-NMR spektrumları, oda sıcaklığında, 250 MHz - Bruker DPX 250 spektrofotometre ile ölçülmüştür. Çözücü olarak $CDCl_3$ kullanılmıştır.

3.1.2 Gel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Agilent 110 marka jel geçirgenlik kromatografisi, 110 model Agilent pompa, refraktif indeks dedektör ve değiştirilebilir dalga boylu UV dedektör ve 4 adet (HR 5E, 4E, 3, 2) Waters Styragel kolondan oluşmaktadır. Polimerin molekül ağırlıkları PS standartlar kullanılarak bulunmuştur. Ölçümler hareketli faz olan THF (HPLC kalite) 30 ^{o}C'de 0,3 mL/dk akış hızı kullanılarak yapılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasallar

Metil metakrilat (Aldrich), vinil asetat (Fluka), stiren (E.Merck), etilbromoasetat (Fluka) ve toluen (E.Merck) kullanılmadan önce destillenmiştir. Kullanılacak olan bakır(I)bromür literatürde belirtilen metodla sentezlenmiştir [53]. Etil bromoasetat (Fluka), benzil bromür (Merck), metil 2-bromopropinat (Fluka) , çinko (J.T.Baker), PMDETA (N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin) (Merck) analitik saflıkta ürünler olup ilave bir saflaştırma işlemi olmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.3 ATRP yöntemiyle PMMA'nın Sentezi

50 mL'lik iki boyunlu balona 10 gr (0,1 mol) MMA ilave edildi. Üzerine ligand olarak 0.173 gr PMDETA (1 mmol) konularak çözeltiden 5 dakika boyunca azot geçirildi. Azot atmosferinde 0,143 gr CuBr (1mmol) balona ilave edilip balon hava almayacak şekilde kapatılarak bir manyetik karıtırıcıda 20 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra karışımdan azot gazı geçerken 0,167 gr (1mmol) metil bromo propinat ilave edildi. Polimerleşme oranı [MMA] / [R-Br] / [CuBr] / [Ligand]: 100/

1/ 1/1 olup reaksiyon yağ banyosunda 80 ^{0}C'de 50 dakika boyunca gerçekleştirildi. Karışım soğutularak 30 mL THF ile seyreltildi ve bakırı uzaklaştırmak için çözelti nötral alümina kolondan geçirildi. Çözeltideki THF'ın fazlası uçurulduktan sonra polimer heptanda çöktürüldü. Elde edilen polimer tekrar THF'de çözülüp heptanda çöktürüldü. Ürün 40 ^{0}C'de vakum etüvünde 12 saat süreyle kurutuldu. GPC ile tespit edilen polimerin molekül ağırlığı Mn: 9.400 Da (PDI:1.19) bulunmuştur.

3.4 ATRP Yöntemiyle PS Sentezi

MMA'nin ATRP metoduyla sentezi yukarıda verilen prosedür ile aynı oranlar kullanılarak ([monomer] / [R-Br] / [CuBr] / [PMDETA]: 100/ 1/ 1/1) gerçekleştirildi. Reaksiyon yağ banyosunda 110 ^{0}C'de 4 saat sürdürüldü. Reaksiyon balonu soğutulup 30 mL THF ile seyreltildi. Elde edilen bu çözelti nötral alümina kolandan geçirilerek çözeltideki bakır uzaklaştırıldı. Karışımdaki THF'ın fazlası uçurulduktan sonra heptanda çöktürüldü. Elde edilen polimer tekrar THF'de çözülüp heptanda çöktürüldü. Ürün 12 saat vakum etüvünde 40 ^{0}C'de kurutuldu. Polimerin GPC ile tespit edilen molekül ağırlığı Mn: 9.000 Da (PDI:1.15) bulunmuştur.

3.5 Çinko Tozunun Aktiflenmesi için Genel Prosedür

İki gram çinko tozu 50 mL'lik bir erlene alınarak 10 mL NaOH çözeltisiyle (%30) 5 dakika karıştırıldıktan sonra su fazı dekante edildi. Bu işlem iki kere tekrarlandı. Burada çinko tozu NaOH çözeltisiyle muamele edilirken metalik bir renk aldığı gözlenmelidir. NaOH çözeltisini dekante edildikten sonra sırasıyla su (5×30 mL), metanol (2×10 mL) ve dietil eter (2x10 mL) ile hızlı bir şekilde yıkandı.

Bu şekilde aktifleştirilen çinko tozu hava oksijenine karşı çok duyarlı olduğundan reaksiyondan hemen önce taze olarak hazırlanmalıdır.

3.6 Vinil Monomerlerin Polimerizasyonu için Genel Prosedür

100 mL hacimli ve iki boyunlu bir balon içersine 0,7-1,0 g aktif çinko tozu konup üzerine hemen çabucak azot gazı atmosferinde 300 mmol monomer ve 6 mmol alkil halojenür ilave edildi. Balona geri soğutucu takılarak bir süre azot gazı geçirildi ve reaksiyon yağ banyosunda 70 ^{0}C' de 8 - 24 saat süreyle gerçekleştirildi.

Reaksiyon sonucunda karışım oda sıcaklığına soğutulup ve THF ile seyreltildi. Çinkodan kurtulmak için karışım su trompu yardımıyla süzüldü. Ardından süzüntüde bulunan PS veya PMMA 200 mL metanolde çöktürülerek polimerler izole edildi.

PVAc çöktürmek için ise farklı olarak saf su kullanıldı. Oluşabilecek ZnO safsızlığından kurtulmak için polimer ürün THF'de çözülüp asetik asidin % 5'lik sulu çözeltisinde yeniden çöktürüldü. Ürünler vakum altında 60 ^{0}C'de bir gece boyunca kurutuldu.

3.7 Vinil Monomerlerin Polimerleşme Kinetiklerinin İzlenmesi

Vinil monomerlerin yukarıda belirtilen preparatif polimerleşme prosedürü (70 ^{0}C sıcaklıkta ve [R-Br] /[Monomer]: 1 / 50 olacak şekilde) kinetik denemeleri için de uygulanmıştır. Polimerleşme kinetiği belirli aralıkla reaksiyon ortamından alınan örneklerin çöktürülüp, çöken ürünlerin ağırlık artışı ile takip edilmiştir. Zamana bağlı yüzde monomer dönüşümleri birinci mertebe kinetiğin temel göstergesi olan yarı logaritmik grafiğin elde edilmesinde kullanılmıştır.

3.8 Polimer Uç Gruplarının Ölü veya Diri Olduğunun Sınanması

50 mL hacimli ve iki boyunlu bir balon içersine aktive edilmiş yaklaşık 0.7-1.0 g çinko konup, üzerine azot akımı altında çabucak 150 mmol VAc ve 3 mmol etil bromoasetat ilave edildi. Geri soğutucu altında 5 dakika azot gazı geçirildi ve reaksiyon yağ banyosunda 70 ^{0}C da 6 saat sürdürüldü. Daha sonra reaksiyon balonundan azot gazı geçirilirken karışımın yaklaşık yarısı bir enjektör yardımıyla çekildi. Oluşan PVAc suda çöktürülerek izole edildi. Balonda kalan karışımdan azot gazı geçirilerek hem soğutulup hem de kalan VAc monomeri uzaklaştırıldı. Reaksiyon kabında kalan katı bakiye iyice kıvamlaşıp, monomer uçtuğu anlaşılınca ortama 10 mL MMA (100 mmol) ilave edilerek PVAc'nın çözünmesi sağlandı

Zincir uzatmayla yapılan bu blok kopolimerleşme reaksiyonu 70 ^{0}C'deki yağ banyosunda 3 saatlik sürede gerçekleştirildi ve 40 mL THF ile seyreltildikten sonra süzüldü. Süzüntüde kalabilecek ZnO safsızlığına karşı çöktürme işlemi 150 mL metanol-asetik asit (95/5 v/v) karışımında yapıldı. Polimer yeniden THF'de çözülüp yine metanol-asetik asit karışımda çöktürüldü. Ürünün molekül ağırlığı ve polidispersitesi GPC'den Mn:190.300 Da ve 1.65 olarak bulunmuştur.

3.9 ATRP ile Hazırlanmış PS ve PMMA'nın PVAc Blok Kopolimerlerin Sentezi

VAc blok kopolimer sentezinde, daha önceden ATRP ile hazırlanmış, brom uç grubu taşıyan, PS ve PMMA makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır.

Tipik prosedür şu şekilde gerçekleştirildi: Reaksiyon öncesinde 50 mL hacimli, iki boyunlu balonda aktive edilen çinko üzerine hava aldırmadan 10 mL VAc ve 1 gr kuru PMMA örneği konuldu ve polimerin çözünmesi sağlandı. Reaksiyon 70 ^{0}C ayarlanmış yağ banyosunda 2 saat sürdürüldü. Karışım oda sıcaklığına soğutulup 25 ml THF ile seyreltildikten sonra süzüldü. Süzüntü 200 mL asetik asit-su (5/95 v/v) karışımında çöktürüldü.

Yukarıda anlatılan prosedürün aynısı PS-b-PVAc sentezi için de uygulandı. Nihai ürün içerisinde kalmış olabilecek makro başlatıcıları uzaklaştırmak için, 15 mL THF'de çözülen blok kopolimerlerden, PS-b-PVAc bloğu 150 mL dietileterde: PMMA-b-PVAc bloğu ise 150 mL metanolde çöktürüldü. Çözeltide bulanıklaşma varsa süzülüp metanolün fazlası uçurulduktan sonra asetik asit-su (5/95 v/v) karışımında yeniden çöktürüldü.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Aktif çinko tozunun etil bromoasetat varlığında 70 ^{0}C'de çözüsüz şartlarda VAc, MMA ve stirenin polimerleşmesini başlattığı görülmüştür. Oda sıcaklığında ve eser miktarda su varlığında ise herhangi bir polimerleşmenin meydana gelmediği anlaşılmıştır.

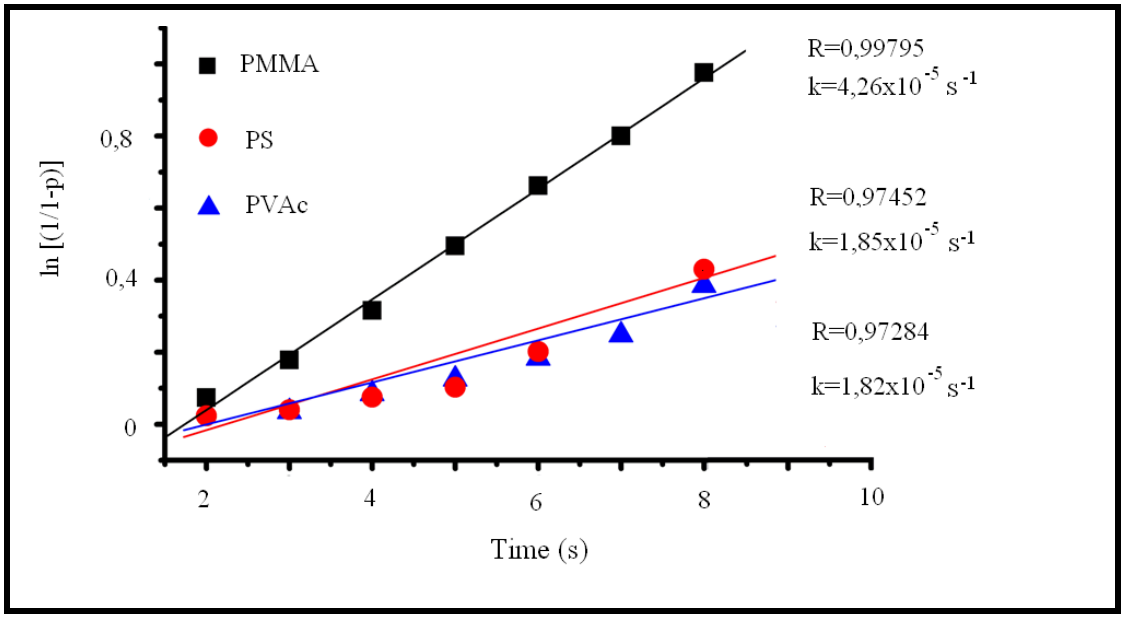
Çizelge 4.1 : Alkil halojenür-aktif çinko başlatma sistemiyle farklı şartlarda gerçekleştirilen vinil monomerlerinin polimerleşmesi.

	Başlatıcı	*Monomer*	*Su*	*Sıcak. (^{o}C)*	*Reak. Süresi(h)*	*Verim (%)*
1	Br-CH_2-$COOC_2H_5$	VAc	-	Oda sıc.	48	0.0
2	Br-CH_2-$COOC_2H_5$	VAc	+	70	24	0.0
3	Br-CH_2-$COOC_2H_5$	VAc	-	70	24	81
4	Br-CH_2-$COOC_2H_5$	MMA	+	70	24	0.0
5	Br-CH_2-$COOC_2H_5$	MMA	-	Oda sıc.	48	0.0
6	Br-CH_2-$COOC_2H_5$	MMA	-	70	8	62
7	Br-CH_2-$COOC_2H_5$	Stiren	-	55	24	0.0
8	C_6H_5-CH_2-Br	Stiren	-	90	8	48
9	C_6H_5-CH_2-Br	MMA	+	70	24	0.0
10	C_6H_5-CH_2-Br	VAc	-	70	24	42

Eser miktardaki suyun (20 mL monomere karşı 0,1 mL) polimerleşmeyi başarız kılması burada ortaya konulan başlatma sisteminin kritik noktalarından birisidir. Polimerleşmenin su varlığında başarısız olmasının nedeni, aktif çinkonun polimer zincirin ucundaki brom alkil grubunu reductive dehalojenasyona uğratmasından dolayıdır. Sonuç olarak alkil halojenür-aktif çinko başlatma sisteminde su, asit gibi proton verici maddeler varlığında polimerleşmenin başarız olduğu anlaşılmaktadır. Kuru şartlarda ve 70 ^{0}C'de gerçekleştirilen reaksiyonda monomer dönüşümlerinin %80'lere kadar çıkabildiği ve yarı logaritmik dönüşüm-zaman grafiğinin doğrusal olmasından polimerleşmenin monomere göre birinci mertebeden olduğu anlaşılmıştır. Bu başlatma sistemin diğer bir önemli noktası ise polimerleşme reaksiyonlarında 1-2 saatlik bir indüksiyon periyodunun olmasıdır. Bu indüksiyon periyodu organo-metalik reaksiyonlarda genel bir davranıştır.

Genellikle organo-metalik reaksiyonların başlaması için belli bir sürenin (İndüksiyon periyodu) aşılması gerekir daha sonra ise reaksiyon ani bir şekilde başlar ve şiddetli bir şekilde sürer. Bu nedenle çoğu organo-metalik reaksiyonun kontrolü zordur.

Ancak bu polimerleşme sisteminde eser sayılabilecek miktarlarda çinko tozu ve alkil halojenür kullanıldığı için burada böylesi bir sorun bulunmamaktadır.



Şekil 4.1 : PMMA, VAc ve Stirenin aktif çinko-alkil halojenür başlatma sistemiyle birinci mertebeden polimerleşme kinetiğinin grafiği.

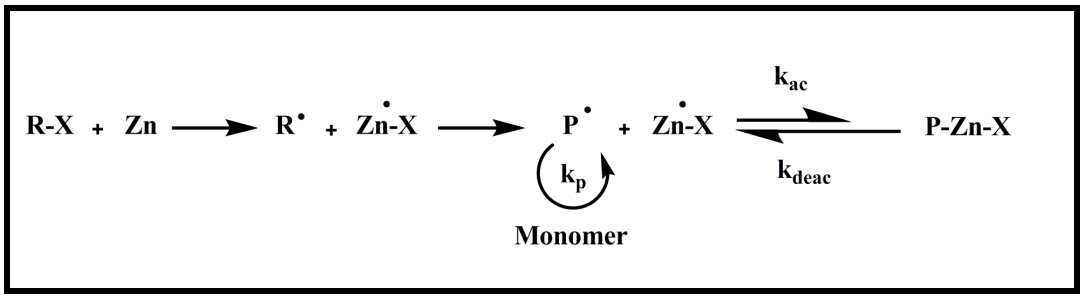
Farklı monomer/başlatıcı oranlarında (50/1 ,100/1) denenen VAc polimerleşmesinde de yine bir indüksiyon periyodu olduğu görülmüştür. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi doğrusal yarı logaritmik grafikler hız sabitlerinin MMA, stiren ve VAc için sırasıyla $k=4,26x10^{-5}$, $1,85x10^{-5}$, $1,82x10^{-5}$ s^{-1} olduğunu göstermektedir. GPC eğrileri çözüsüz şartlarda elde edilen polimerlerin poidispersitelerinin 1,6-2,4 olduğunu göstermektedir ki bu sonuç başlatma sisteminin zincir büyümedeki kontrolünün orta derecede olduğunu ortaya koymaktadır. İlk bakışta böylesi bir başlatma sisteminde katyonik, araya girme (insertion) ve radikal mekanızmaların her üçü de akla gelebilir. Çinkoyla alkil halojenür arasındaki reaksiyonun katyon ya da radikal mi oluşturduğu konusunda literatürde birbiriyle çelişen yayınlar bulunmaktadır. Ancak son çalışmalar bu reaksiyonda öncelikle radikal meydana geldiğini doğrular niteliktedir [53]. Naito grubu oksim eterlerindeki imino grup karbonunun elementel çinko etkisiyle izopropil iyodürle alkillenebildiğini ortaya koymuştur. Çinkoyla alkil halojenürlerinin reaksiyonunda alkil radikalinin meydana geldiğine ilişkin organik kimyada birkaç önemli yayın bulunmaktadır [54, 55].

Yakın zamanda Arriola ve grubunun çalışmasında çok ilginç ve yeni bir olefin polimerleşmesi keşfedilmişdir ki burada çinko dialkil ve bir hafniyum kompleksinden oluşan başlatma sistemiyle olefinlerin ataktik şekilde polimerleşerek yumuşak poliolefinlerin meydana geldiği rapor edilmiştir. Bu yazar ayrıca çinko dialkilin bozunmasıyla aktif alkil radikallerinin oluştuğunu ESR ile kanıtlamışlardır [56].

Bu çalışmanın bir uzantısı olarak burada ki tez çalışmasında biz reaksiyon ortamında anında oluşturulan alkil çinko bromürlerinin radikal oluturup oluşturamayacağını ve böyle bir radikal oluşabiliyorsa bunun vinil monomerinin polimerleşmesini başlatıp başlatamayacağını incelemek istedik.

Burada ortaya koyduğumuz başlatma sistemiyle katyonik olarak polimerleşemediği bilinen MMA'ın polimerleşebilmesi katyonik mekanizma olasıllığını ortadan kaldırmaktadır.

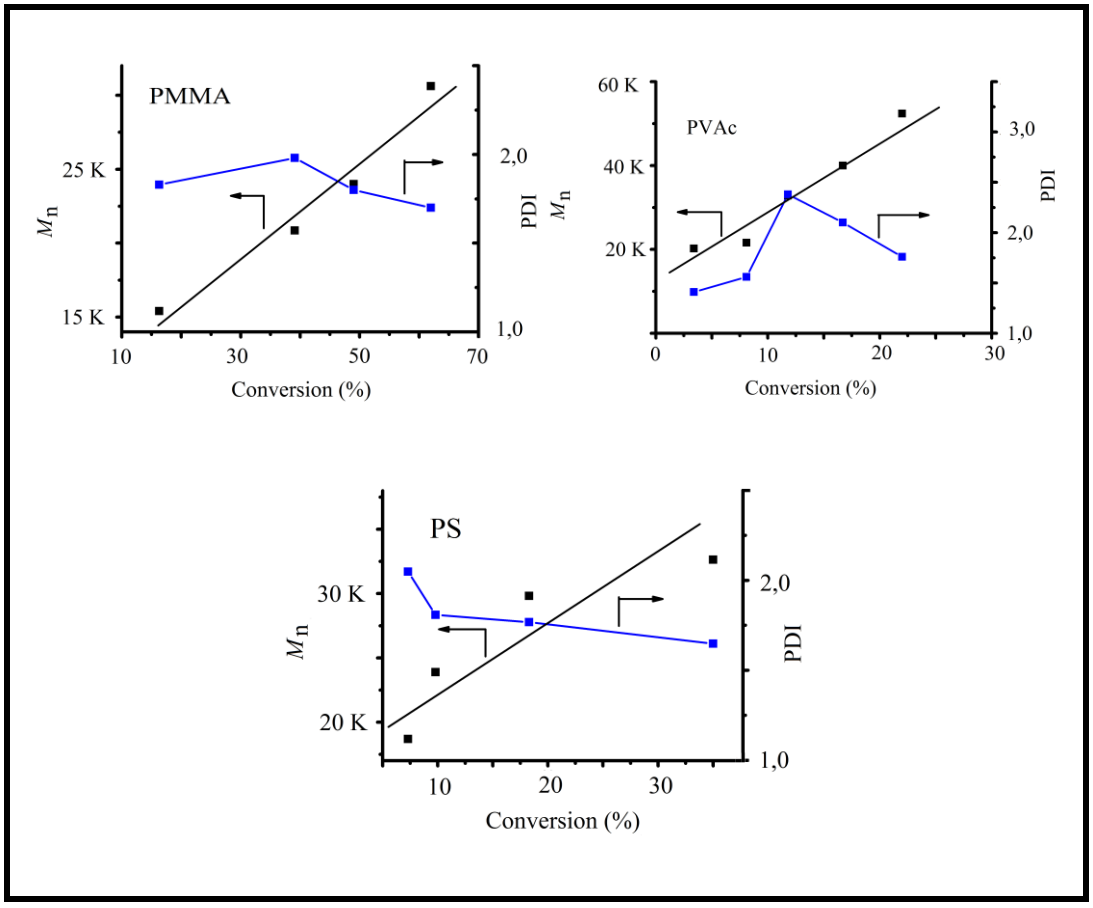
Katyonik mekanizmayı tamamen seçenek dışı bırakmak için çinko-etilbromoasetatla yapılan MMA polimerleşmesi, ortama radikal tutucu olduğu bilinen metil izobutil keton ilavesi yapılarak tekrarlandığında ise 24 saat sonunda ancak tartılamayacak kadar (yaklaşık 10 mg) polimer meydana geldiği görülmüştür. Bu sonuç alkil halojenür-aktif çinko başlatma sisteminin insertion mekanizmaya göre değil radikalik mekanizmaya yürüdüğünü kanıtlamaktadır. Ancak başlatma sisteminin radikalik olması buradaki zincir kontrolünün nasıl gerçekleştiğini açıklamamaktadır. Aktif çinko metalin halojen sökme etkisi gözönüne alındığında buradaki radikalin sıfır değerlikli çinkonun alkil halojenüre doğrudan etkisiyle veya alkil-çinko halojenürün bozulmasıyla meydana gelmesi beklenebilir.



Şekil 4.2 : Çinko alkil halojenür başlatıcı sistemiyle gerçekleştirilen polimerleşme için önerilen mekanizma.

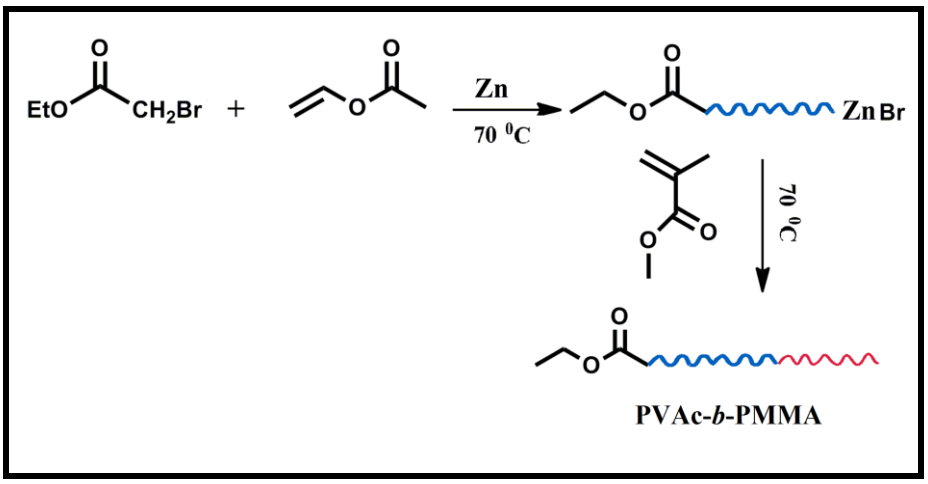
İkinci olasılık karbon çinko bağının homolitik kırılmasıyla bir çiftleşmemiş elektron taşıyan bromoçinko parçaçığının yanı sıra bir alkil radikali verecektir. Oluşan alkil radikali polimerleşmeyi başlatmaktadır. Muhtemelen bir eşleşmemiş elektrona sahip brom-çinko parçacığı büyüyen zincirlerin sonuyla tersinir olarak birleşir. Zincirin ucundaki bu karbon-çinkobrom bağı tekrardan ayrışarak makro-radikaller üretir ve bu makro-radikaller polimerleşmeyi tekrar başlatır. Buradaki tersinir reaksiyon, zincirlerinin büyümesindeki kontrollü sağlar.

Şekil 4.3'deki jel geçirgenlik kromatogramlarından (GPC) anlaşıldığına göre oluşan polimerlerin polidispersite indisleri (PDI) 1.6-2.4 arasında kalmakla beraber, molekül ağrılıkları dönüşümle orantılı olarak artmaktadır. Bu da zincir büyümesinin orta derecede kontrollü olduğunu göstermektedir.



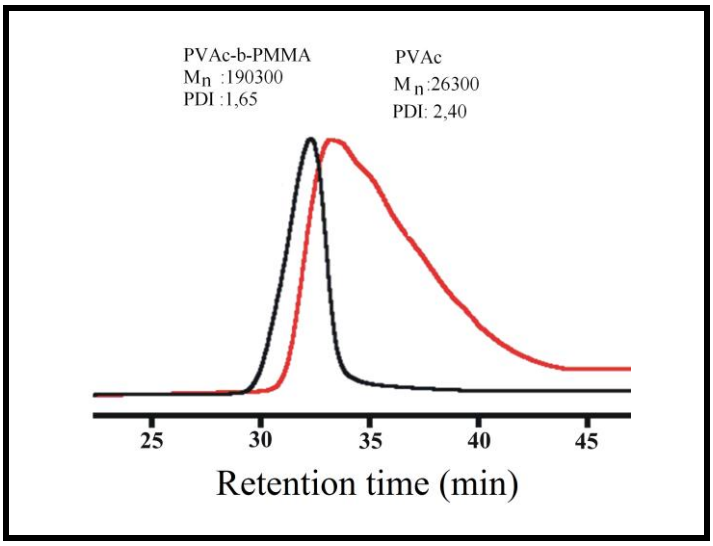
Şekil 4.3 : Çinko alkil halojenür başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA, PVAc ve PS'ın ortalama molekül ağırlığı dönüşüm eğrileri.

Çinko metali ile alkil halojenürün Wurtz tipi kenetlenmesine dayanan ve alkil-çinko ara ürünü üzerinden yürüyen olası yan reaksiyon alkil halojenürün konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle pek muhtemel değildir. Bu mekanizma, zincir ucunda bulunan çinkobromürün radikal üretme kabiliyetine sahip olduğunu önermektedir.



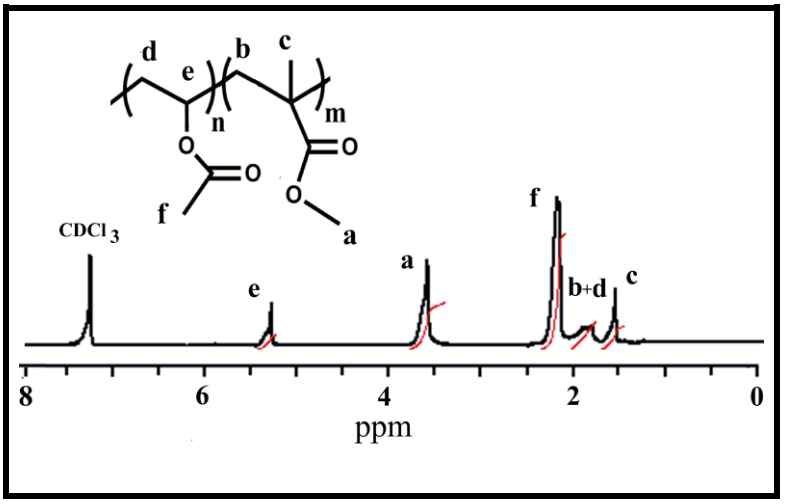
Şekil 4.4 : Çinko alkil halojenür başlatıcı sistemde PVAc-b-PMMA eldesi.

Eğer bu yaklaşım doğruysa polimerleşme doğal olarak "yaşayan" (living) türden olmalıdır. Bu varsayımı doğrulamak için çinko tozu-etilbromoasetatın başlatıcılığında, gerçekleştirilen VAc polimerleşme sistemine, "yaşayanlık" testi uygulanmıştır. Bunun için, 6 saatlik polimerleşme süresinin sonunda, reaksiyon karşımının yaklaşık yarısı ortamdan çekilmiştir ve PVAc suda çöktürülerek izole edilmiştir. Reaksiyon kabında kalan VAc'ın fazlası ortamdan azot gazı geçirilerek uzaklaştırıldıktan sonra ortama 10 mL MMA ilave edilerek 70 ^{0}C' de 3 saat reaksiyona devam edilmiştir. Çinko tozu süzüldükten sonra, MMA homopolimerini çözmeyen methonolde, çöktürülerek nihai ürün izole edilmiştir. Elde edilen PVAc-b-PMMA kopolimerin GPC kromatogramları başlangıçtaki PVAc'ınkine kıyasla (26300 Da), önemli miktarda molekül ağırlığı artışıyla 190.300 Da değerine ulaştığını göstermiştir. Kromatogramın tek başlı bir eğri (unimodal) vermesi üründe MMA homopolimerinin bulunmadığına yorumlanabilir (Şekil 4.5). Ayrıca, ^{1}H-NMR spektrumunda PVAc ve PMMA segmanlarının her ikisine de ait karakteristik piklerin görünmesi blok kopolimer oluşumuna işarettir.



Şekil 4.5 : Çinko alkil halojenür başlatıcılı sistemde elde edilen PVAc ve PVAc-*b*-PMMA'a ait GPC eğrileri.

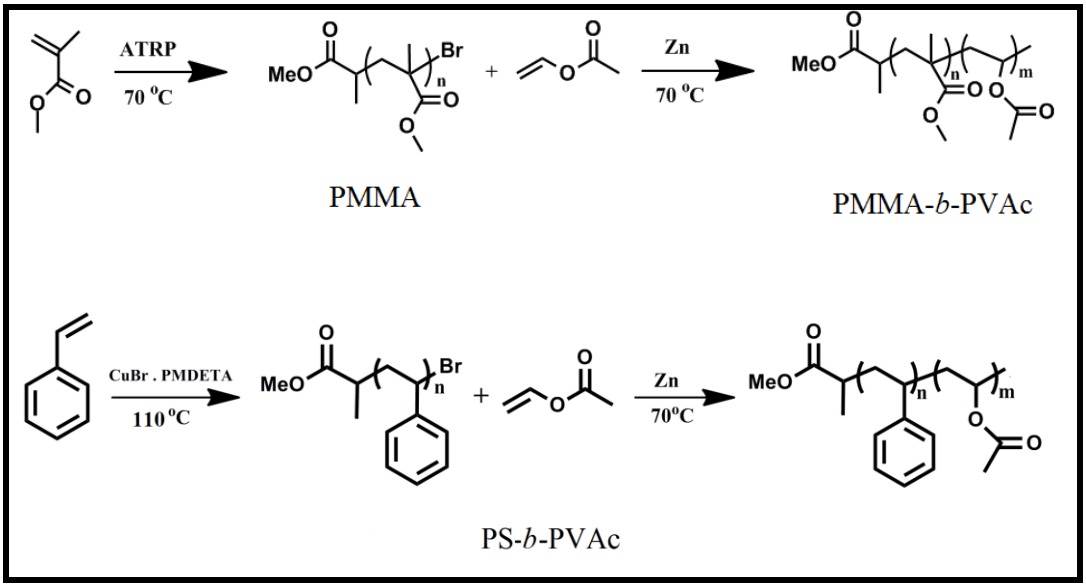
Şekil 4.6'da PVAc'a ait CH_3 grubunun proton sinyalleri 2.08-2.39 ppm de ve CH-O grubunu işaret eden pik ise 5.28-5.38 ppm de gözükmektedir. PMMA bloğunun yapısındaki O-CH_3 ve C-CH_3 gruplarına ait tipik proton sinyalleri sırasıyla 3.49-3.72 ppm ve 1.47-1.70 aralığında gözlenmektedir.



Şekil 4.6 : Çinko alkil halojenür başlatıcı sisteminde elde edilen PVAc-b-PMMA'a ait ^{1}H-NMR spektrumu.

MMA ile gerçekleştirilen zincir uzatma reaksiyonunun başarılı olması, PVAc uç gruplarında aktifleştirilebilecek ZnBr bulunduğunu ve polimerleşme sisteminin yaşayan olduğunu göstermektedir. Bu denemenin ilk aşamasında suda çöktürülerek ele geçirilen PVAc'a benzer şekilde uygulanan zincir uzatma teşebbüsü ise başarılıksızlıkla sonuçlanmış ve molekül ağırlığında herhangi bir artış gözlenmemiştir.

Bu durum, polimer izole edilirken sudan hidrojen transferiyle ZnBr uç gruplarının kolaylıkla kaybolmasından ileri gelmektedir. Bir başka deyişle, bu polimerleşme sistemi sadece kuru şartlarda yaşayandır ve yaşayanlık eser miktarda suyla kaybolmaktadır. Başlatma sisteminin neme karşı olan hassasiyeti önemli bir özelliğidir.Bilindiği gibi ATRP ile hazırlanmış polimerlerin uç grupları alkil halojenür ile sonlanmaktadır ve bu çalışmamız da öğrendiğimiz üzere alkil halojenürler çinko tozu varlığında radikal üretebilmektedir.

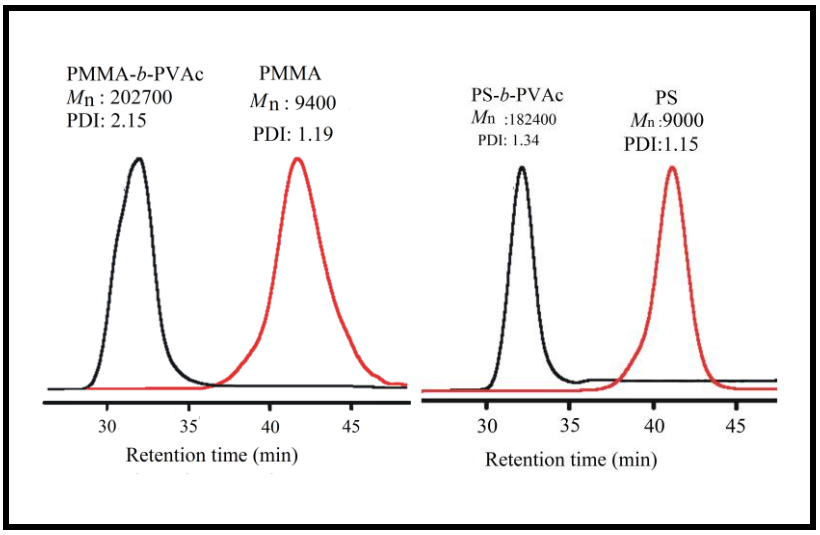


Şekil 4.7 : PMMA ve PS'nin çinko kataliz ve VAc ile blok kopolimerleşmesi.

Bu önemli bulgu bizi ATRP yöntemiyle büyütülmüş metakrilik ve stirenik hazır polimerlerin alkil halojenür uç gruplarından VAc polimerleştirmesini araştırmaya teşvik etmiştir. halojenür uç gruplarından VAc polimerleştirmesini araştırmaya teşvik etmiştir.

Bunun için daha önce bakır katalizli ATRP ile hazırlanmış polimer (PMMA veya PS) VAc içersinde çözündülerek aktive edilmiş çinko varlığında 70 ^{0}C' de 2 saat ısıtılmıştır.

ATRP yoluyla hazırlanmış başlangıç polimere kıyasla, yeni ürüne ait GPC eğrilerinin önemli ölçüde sola kaydığı gözlenmektedir ki bu durum molekül ağırlıklarındaki artışı işaret etmektedir. Şekil 4.8'de görüldüğü üzere VAc monomeri ve çinko kataliziyle yapılan zincir uzatma reaksiyonu sonunda PS'ın 9000 Da (PDI:1.15) olan molekül ağırlığı, VAc'la zincir uzatma işleminden sonra 182400 Da olmuştur.

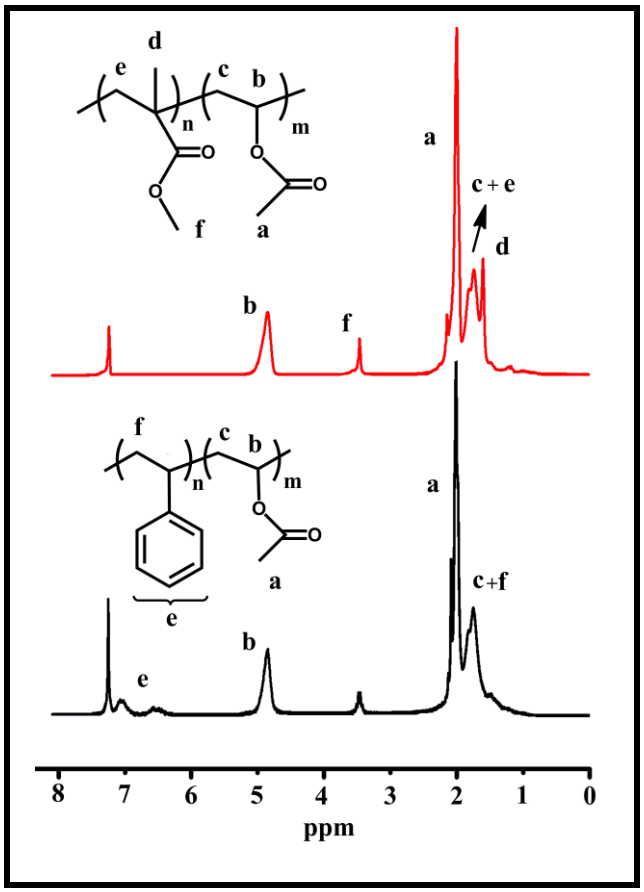


Şekil 4.8 : Çinko kataliz ile elde edilen PMMA-b-PVAc ve PS-b-PVAc blok kopolimerlerinin GPC eğrileri.

Benzer şekilde 9400 Da olan PMMA zinciri uzatıldıktan sonra ise 202700 Da olaşmıştır. Bu sonuç çinko katalizli zincir uzatma yoluyla blok kopolimerin sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştiğini apaçık göstermektedir.

ATRP ile büyütülmüş PMMA ve PS'nın makro-başlatıcı olarak kullanıldığı ve çinko katalizliyle elde edilen PMMA-b-PVAc ve PS-b-PVAc kopolimerlerine ait ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.9'da görülmektedir. ^{1}H-NMR spektrumarı GPC'den elde edilen verileri doğrulamaktadır. PMMA-*b*-PVAc ve PS-*b*-PVAc blok kopolimerlerine ait ^{1}H-NMR spektrumunda PVAc segmanına ait karakteristik CH-O ve CO-CH_3 proton sinyalleri sırasıyla 4.90 ppm ve 2.10 ppm civarında gözlenmektedir.

^{1}H-NMR spekturumundan da anlaşılacağı gibi, ATRP ile elde edilmiş PS ve PMMA'ın çinko katalizli zincir uzatma reaksiyonu sonucunda PMMA-*b*-PVAc ve PS-*b*-PVAc kopolimerlerinin başarıyla sentezlendiği kanıtlanmıştır. Ayrıca, çözücüsüz ortamda VAc ile yapılan kopolimerleşmenin daha az kontrollü oluşu nedeniyle, PMMA-*b*-PVAc ve PS-*b*-PVAc blok kopolimerlerinin polidispersitelerinin başlangıç PMMA ve PS polimerlerine kıyasla daha yüksek olduğu görünmektedir.



Şekil 4.9 : PMMA-*b*-PVAc ve PS-*b*-PVAc blok kopolimerlerinin ^{1}H-NMR spektrumları.

Bilindiği üzere VAc monomeri ATRP yöntemiyle polimerleşmediğinden bunlarla VAc'ın blok kopolimerinin elde edilebilmesi için genel yaklaşım ATRP ile elde edilmiş polimerin bromoalkil uç gruplarını zahmetli reaksiyonlarla başka fonksiyonel gruplara dönüştürmektir. ATRP ile büyütülmüş polimerlerin alkil halojenür uç gruplarında herhangi bir dönüşüm gerekmeden aktif çinko ile VAc polimerleşmesini başlatması bu tür blok kopolimerlerinin elde edilmesi anlamında önemli bir sonuçtur.

4.1 Yorumlar

Bu tez çalışmasının ortaya koyduğu sonuçlar şöyle özetlenebilir;

- Çinko-alkil halojenür başlatma sistemi, susuz ortamda, orta kontrollü bir yaşayan radikalik polimerleşme sağlamaktadır.
- Ortamdaki nemden olumsuz etkilenme ve uzun indüksiyon periyodu bu polimerleşme sisteminin tipik özellikleridir.

- ATRP ile birlikte stiren ve akrilik polimerlerin VAC ile blok kopolimerlerinin eldesine imkân vermektedir ki; bu sonuçlar ışığında çinko-alkil halojenür başlatma sisteminin pratik uygulama anlamında gelecek vaad ettiği söylenebilir.
- Bu yöntemle elde edilen polimerler renksiz olması ve kullanılan çinkonun ortamdan kolaylıkla uzaklaştırabilmesi ATRP metoduna göre bir üstünlük sayılabilir.
- ATRP'nin aksine bu yöntemle vinil amid ve vinil esterlerin de polimerleştirilebiliyor olması önemli bir avantajdır.
- Bu avantaj sayesinde farklı polimerik yapıların inşası daha kolaylıkla gerçekleştirebiliçektir.

KAYNAKLAR

[1] **Moad, G., and Solomon, D.H.,** 1995: *The Chemistry of Free Radikal Polymerization.* Pergamon Pres, Oxford, England.

[2] **Malmstrom, E.E., and Hawker.C.J.,** 1998: Macromolecular Engineering Via 'Living' Free Radical Polymerizations. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **199,** 923-935.

[3] **Otsu, T., Yoshida, M., and Tazaki, T.,** 1982: A Model for Living Radical Polymerizatıon, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, **3,** 133-140.

[4] **Otsu, T., and Yoshida, M.,** 1982: Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (Iniferter) in Radical Polymerizations - Polymer Design By Organic Dsulfides as Iniferters. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, **3,** 127-132.

[5] **Szwarc, M., Levy, M., and Milkovich R.,** 1956: Polymerizatıon Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers, *J. Am.Chem Soc.* **78,** 2656-2657.

[6] **Szwarc, M., Levy,M., and Milkovich R.,** 1956: Living Polymers, *Nature*, **178,** 1168-1169.

[7] **Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M., and Hamer G. K.,** 1993: *N*arrow Molecular-Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process, *Macromolecules*, **26,** 2987-2988.

[8] **Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., and Higashimura, T.,** 1995 : Polymerization of Methyl-Methacrylate with The Carbon-Tetrachloride Dichlorotris(Triphenylphosphine)Ruthenium(II) Methylaluminum Bis(2,6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initıating System - Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, **28,**1721-1723.

[9] **Wang, J.S., and Matyjaszewski K.,** 1995: Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in The Presence of Transition-Metal Complexes, *Journal of the American Chemical Society*, **117,** 5614-5615.

[10] **Chiefari, J., Chong, Y.K., Ercole, F., Krstina, J., Jesffery, J., Le, T., Mayadunne Roshan, T.A., Meijs, G.F., Moad, C.L., Moad, G., Rizzardo, E., and Thang, S.H.,** 1998: Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process, *Macromolecules*, **31,** 5559-5562.

[11] **Braunecker, W.A., and Matyjaszewski K.,** 2007: Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Progress in Polymer Science*, **32,** 1, 93-146.

[12] **Rizzardo, E., and Solomon D.H.,** 1979: *N*ew Method for Investigating The Mechanism of Initiation of Radical Polymerization, *Polymer Bulletin*, **1,** 8, 529-534.

[13] **Moad, G., Rizzardo E., and Solomon D.H..,** 1981: The Reaction of Acyl Peroxides with 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-Oxy, *Tetrahedron Letters*, **22,** 12, 1165-1168.

[14] **Moad, G., Rizzardo E., and Solomon D.H.,** 1982: *T*he Reaction of Benzoyloxy Radicals with Styrene - Implications Concerning The Structure of Polystyrene, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, **A17,** 1, 51-59.

[15] **Moad, G., Rizzardo E., and Solomon D.H.,** 1982: Selectivity of The Reaction of Free-Radicals with Styrene, *Macromolecules*, **15,** 3, 909-914.

[16] **Moad, G., Rizzardo E., and Solomon D.H.,** 1982: A Product Study of The Nitroxide Inhibited Thermal Polymerization of Styrene, *Polymer Bulletin*, **6,** 589-593.

[17] **Griffiths, P.G., Rizzardo E., and Solomon D.H.,** 1982: Initıation Pathways in The Polymerization of Alkyl Methacrylates Wıth Tert-Butoxy Radıcals. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*. **A17**(1)**,** 45-50.

[18] **Griffiths, P.G., Rizzardo E., and Solomon D.H.,** 1982: Quantitative Studies On Free-Radical Reactions with The Scavenger 1,1,3,3-Tetramethylisoindolinyl-2-Oxy, *Tetrahedron Letters*, **23,** 1309-1312.

[19] **Veregin, R.P.N., Georges, M.K., Kazmier, P.M., and Hamer, G.K.,** 1993: Free-Radical Polymerizations For Narrow Polydispersity Resins - Electron-Spin-Resonance Studies of The Kinetics And Mechanism, *Macromolecules*, **26,** 20, 5316-5320.

[20] **Husseman, M., Malmstrom, E.E., McNamara, M., Mate, M., Mecerreyes, D., Benoit, G.D., Hedrick, J.L., Mansky, P., Huang, E., Russell P.T., and Hawker C.J.,** 1999: Controlled Synthesis of Polymer Brushes by "Living" Free Radical Polymerization Techniques, *Macromolecules*, **32,** 5, 1424-1431.

[21] **Husemann, M., Mecerreyes, D., Hawker, C.J., Hedrick, J.L., Shah, R., and Abbott N.L.,** 1999: Surface-İnitiated Polymerization for Amplification of Self-Assembled Monolayers Patterned By Microcontact Printing, *Angewandte Chemie-International Edition*, **38,** 647-649.

[22] **Dag, A., Sahin, H., Durmaz, H., Hizal, G., and Tunca, U., 2011**: Block-Brush Copolymers via ROMP and Sequential Double Click Reaction Strategy, *Journal Of Polymer Scıence Part A-Polymer Chemıstry,* **49,** 886-892.

[23] **Hawthorne, D.G., Moad, G., Rizzardo, E., and Thang S.H.,** 1999: Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT): Direct ESR Observation of İntermediate Radicals, *Macromolecules*, **32,** 5457-5459.

[24] **Wang, J.S., and Matyjaszewski K.,** 1995: Controlled Livıng Radical Polymerization - Halogen Atom-Transfer Radical Polymerization Promoted By A Cu(I)Cu(II) Redox Process, *Macromolecules*, **28,** 7901-7910.

[25] **Fischer, H.,** 1999: The Persistent Radical Effect İn Controlled Radical Polymerizations, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **37,** 1885-1901.

[26] **Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J., and McDermott N.E.,** 1997 :Controlled/ Living radikal polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by iron Complexes, *Macromolecules*, **30,** 8161-8164.

[27] **Ando, T., Kamigaito M., and Sawamoto M.,** 1997: Iron(II) Chloride Complex For Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **30,** 4507-4510.

[28] **Granel, C., Dubois, Ph., Jerome, R., and Ph. Teyssie** 1996: Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in The Presence of a Bis(Ortho-Chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, *Macromolecules*, **29,** 8576-8582.

[29] **Uegaki, H., Kotani, Y., and Kamigaito. M.,** 1997: Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, **30,** 2249-2253.

[30] **Simal, F., Demonceau A., and Noels A.F.,** 1999: Kharasch Addition And Controlled Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP) Of Vinyl Monomers Catalysed By Grubbs' Ruthenium-Carbene Complexes, *Tetrahedron Letters*, **40,** 5689-5693.

[31] **Demonceau, A., Simal, F., Delaude, L., Jan, D., and Noels, A.,** 1999: Atom-Transfer Radical Polymerization Of Vinyl Monomers Mediated By Stable Ruthenium-Carbene Complexes. Abstracts of Papers of the American Chemical Society. **218,** 289.

[32] **Kotani, Y., Kamigaito M., and Sawamoto M.,** 1999: Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene: $ReO_2I(PPh_3)$(2)/R-I İnitiating Systems, *Macromolecules*, **32,** 2420-2424.

[33] **Brandts, J.A.M., Geijn, V.D.P., Faassen, E.E., Boersma, J., and Koten, G.,** 1999: Controlled Radical Polymerization of Styrene in The Presence of Lithium Molybdate(V) Complexes And Benzylic Halides, *Journal of Organometallic Chemistry*, **584,** 246-253.

[34] **Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Ph. Teyssie., and Jerome, R.,** 1997: Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in The Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, *Macromolecules*, **30,** 7631-7633.

[35] **Kaneyoshi, H., and Matyjaszewski K.,** 2006: Radical (Co)Polymerization of Vinyl Chloroacetate And N-Vinylpyrrolidone Mediated By Bis(Acetylacetonate)Cobalt Derivatives, *Macromolecules*, **39,** 2757-2763.

[36] **Braunecker, W.A., Itami Y., and Matyjaszewski K.,** 2005: Osmium Catalyzed Radical Polymerization, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **230,** 473

[37] **Reformatsky, S.,** 1887: Neue Synthese Zweiatomiger Einbasischer Sauren aus den, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **20,** 1210.

[38] **Zhang, M.Z., and Ma, X.,** 2003: An efficient enantioselective synthesis of an indane acetic acid derivative: methyl (2S)-2-[(1S)-5-hydroxy-2,3-dihydro-^{1}H-inden-1-yl]butanoate, *Tetrahedron: Asymmetry*, **14,** 3447-3453.

[39] **Dekker, P.H.M.B., Boersma, J., Van der Kerk G. J. M., and Spek A. J.,** 1984: The Nature of The Reformatsky Reagent. Crystal Structure of (Brznch2coo-T-Bu.THF)$_2$, *Organometallics*, **3,**1403-1407.

[40] **Barbier, P.,** 1899: For arecent monograph, Blomberg, C. The Barbier Reaction and Related One-Step Processe, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci*. **128,** 110.

[41] **Kurono, N.S., K., and Tokuda, M.,** 2000: Regioselective propargylation of aldehydes and ketones by electrochemical reaction using zinc and aluminum anodes, *Tetrahedron Letters*, **56,** 847-854.

[42] **Negishi, E., and Shigeru, B.,** 1976: Novel Stereoselective Alkenyl–Aryl Coupling *via* Nickel-Catalysed Reaction of Alkenylanes with Aryl Halides, *J. Chem. Soc, Chem. Commun*, **27,** 596.

[43] **McMurry, J.E.F., and Michael. P.,** 1974: New method for the reductive coupling of carbonyls to olefins. Synthesis of β-carotene, *J. Am. Chem. Soc*, **96,** 4708-4709.

[44] **Hekmatshoar, R., Sajadi, S., and Heravi M.M.,** 2008: Reductive dehalogenation of arylhalides and alkylhalides with zinc in THF saturated aqueous ammonium chloride, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **55,** 616-618.

[45] **Zhang, Y.P.L., S. J., and Xu, Y.,** 1994: Highly Active Polymer Anchored Palladium Catalyst for The Hydrodehalogenation of Organic Halides Under Mild Conditions, *Tetrahedrom Lett*. **26,** 4599-4602.

[46] **Hideaki, I.T., Motoo T., and Kazuo F.,** 1977: Transfer Hydrogenation And Transfer Hydrogenolysis. 14. Cleavage Of Carbon-Halogen Bond by The Hydrogen Transfer from Organic Compounds Catalyzed by Noble Metal Salts, *J. Org.Chem*, **42,** 2309-2313.

[47] **Jian, L.D., Hong, L., Xiaomin, L., and Jiang, A.H.,** 2008: Microwave-Assisted Dehalogenation of a-Haloketones by Zinc and AmmoniumChloride in Alcohol, *Synthetic Communications*, **38,** 567-575.

[48] **Heck, R.F.,** 1968: Acylation, Methylation and Carboxyalkylation of Olefins by Group VIII Metal Derivatives, *J. Am. Chem. Soc*, **90,** 5518-5526.

[49] **Heck, R.F., and Nolley J.P.,** 1972: Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl and Styryl Halides, *Journal of Organic Chemistry*, **37,** 2320.

[50] **Heitz, W., and Brügging, W.,** 1988: Synthesıs Of Monomers And Polymers By The Heck Reactıon, *Makromol Che,* **189,** 119-127.

[51] **Colon, I.K.G.T.,** 1900: High Molecular Weight Aromatic Polymers By Nickel Coupling Of Aryl Polychlorides, *J. Polym. Sci., Part A,* **28,** 367-383.

[52] **Furniss, B. S., Hannaford, A. J., and Smith, P. W. G.,** 1989; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry,* Prentice Hall, London, England.

[53] **Miyabe, H., Ueda, M., and Naito, T.,** 2000**:** N-Sulfonylimines as an excellent acceptor for intermolecular radical reactions, *Chem. Commun*, **20,** 2059–2060.

[54] **Samat, A., Vacher, B., and Chanon, M.,** 1991: Occurrence of Sıngle-Electron Transfer During The Reduction of Alpha-Halo Sulfones with Zinc, *J.Org. Chem*, **56,** 3524.

[55] **Barlet, R.,** 1978: Reduction of Gem-Dihalocyclopropanes with Zinc - Mono-Reductive Dehalogenation of Gem-Dihalocyclopropyl Methyl Ketones And Dıoxolanes *J. Org. Chem*, **43,** 3500-3505.

[56**]** **Arriola, D. J., Carnahan, E. M., Hustad, P. D., Kuhlman, R. L., Wenzel, T. T.,** 2006: Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization, *Science,* **312,** 714-719.

.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gökhan ÇANKAYA

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 20.03.1988

Adres: Yıldıztabya cad. No: 133 daire: 5 G.O.PAŞA / İstanbul

Lisans Üniversite: Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü