İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOFENOL ve TÜREVLERİNİN METİLMETAKRİLAT ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU ÜZERİNE ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alper ÜSTÜN

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYAGERLİK

MAYIS 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOFENOL ve TÜREVLERİNİN METİLMETAKRİLAT ATOM TRANSFER RADİKAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Alper ÜSTÜN

(509001253)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003

Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümit TUNCA

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ayşen ÖNEN

Doç.Dr. Okan SİRKECİOĞLU

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilimdalı bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, tez çalışmam süresince göstermiş oldukları yakın ilgi ve desteklerinden dolayı tez danışmanlarım sayın Prof. Dr. Ümit TUNCA ve sayın Prof. Dr. Gürkan HIZAL 'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen sevgili dostlarım Araş. Gör. Cüneyt Hüseyin ÜNLÜ, Araş. Gör. Volkan KUMBARACI, Araş. Gör. Abdullah AYDOĞAN, Araş. Gör. Demet ÇOLAK, Araş. Gör. Füsun Şeyma GÜNGÖR, Araş. Gör. Barış KIŞKAN'a teşekkür ediyorum.

Konu olarak benzer çalışmayı yaptığımız Hümeyra MERT'e ve laboratuar çalışmalarımda yardımı olan tüm polimer laboratuarı arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, bana yalnız olmadığımı hissettiren aileme göstermiş oldukları anlayış, sevgi ve tüm desteklerinden ötürü teşekkürü borç bilirim.

Mayıs 2003 Alper ÜSTÜN

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ **v**
ŞEKİL LİSTESİ **vi**
SEMBOL LİSTESİ **viii**
ÖZET **ix**
SUMMARY **x**

1.GİRİŞ **1**

2. TEORİK KISIM **3**

2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu **3**
2.1.1. ATRP'nin Kinetik ve Mekanizması 4
2.1.2. ATRP' de Bileşenlerin Rolleri ve Reaksiyon Koşulları 6
2.1.2.1. Monomerler 6
2.1.2.2. Başlatıcılar 8
2.1.2.3. Ligandlar ve Geçiş Metalleri 10
2.1.2.4. Çözücü ve Diğer Reaktifler 11
2.1.2.5. Sıcaklık ve Tepkime Süresi **12**
2.2. Fenollerin Oksidatif Birleşme Polimerizasyonu 12
2.2.1. Kataliz Sistemi 14
2.2.2. Oksidatif Birleşme Polimerizasyonun Mekanizması 15
2.3. O_2 Varlığında Gerçekleştirilen ATRP **16**
2.4. Zincir Transfer Reaksiyonları **18**
2.4.1. Geleneksel Zincir Transfer Metodları 18
2.4.2. Zincir Transfer Reaksiyonlarında Merkaptanlar 19

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **22**

3.1. Kullanılan Kimyasallar **22**
3.2. Tiyofenol türevleri ile reaksiyon prosedürü **22**
3.3. Tiyofenol konsantrasyonun değiştirildiği reaksiyonların prosedürü **23**
3.4. Ligand konsantrasyonun değiştirildiği reaksiyonların prosedürü **23**
3.5. Farklı başlatıcılar ile yapılan reaksiyonların prosedürü **23**
3.6. Reaksiyon kinetiğinin incelendiği prosedür **23**
3.7. Zincir uzatma reaksiyonu için prosedür **23**
3.8. Kullanılan Cihazlar **24**

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **25**

4.1. Tiyofenol Türevlerinin Polimerizayon Üzerine Etkisi **26**
4.2. Tiyofenol Konsantrasyonun Reaksiyon Üzerine Etkisi **29**
4.3. Ligand Konsantrasyonunun Reaksiyon Üzerine Etkisi **41**
4.4. Değişik başlatıcıların Reaksiyon Üzerine Etkisi **44**
4.5. Tiyofenol Bileşikleri Varlığında ATRP'nin Kinetiğinin İncelenmesi **46**
4.6. Zincir Uzatma Reaksiyonları **50**

SONUÇLAR VE ÖNERİLER **51**
KAYNAKLAR **52**
ÖZGEÇMİŞ **55**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Bazı fenil türevlerinin oksidatif birleşme polimerizasyon sonuçları.....14
Tablo 2.2. *n*-butil merkaptanın monomerlerle olan zincir transfer sabitleri.....20
Tablo 4.1. Metilmetakrilatın, tiyofenol türevleri ile gerçekleştirilen ATRP reaksiyonları..... 28
Tablo 4.2. Tiyofenol konsantrasyonunun MMA'ın ATRP üzerine etkisi.....30
Tablo 4.3. Sodyun tiyofenolat konsantrasyonunun MMA'ın ATRP üzerine etkisi.....34
Tablo 4.4. 4-Metoksibenzentiyol konsantrasyonunun MMA'ın ATRP üzerine etkisi.....38
Tablo 4.5. N, N, N', N', N"- Pentametildietilentriamin (PMDETA) konsantrasyonunun MMA'ın ATRP üzerine etkisi 42
Tablo 4.6. Tiyofenol konsantrasyonunun MMA'ın ATRP üzerine etkisi.....45
Tablo 4.7. MMA'ın sodyun tiyofenolat ile gerçekleştirilen polimerizasyonu.....46
Tablo 4.8. MMA'ın 4-metoksitiyofenol ile gerçekleştirilen polimerizasyonu.....48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa no

Şekil 4.4	Tiyofenol miktarının % Dönüşüm üzerine etkisi ……..….....	31
Şekil 4.5	Tiyofenol miktarının M_n üzerine etkisi ……..	31
Şekil 4.6	Tiyofenol miktarının molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) üzerine etkisi ……	32
Şekil 4.7	Tiyofenol miktarının polimerizasyon hızı (k_{app}) üzerine etkisi……	32
Şekil 4.8	Sodyum tiyofenolat miktarının % Dönüşüm üzerine etkisi…….	35
Şekil 4.9	Sodyum tiyofenolat miktarının M_n dönüşüm üzerine etkisi…….	35
Şekil 4. 10	Sodyum tiyofenolat miktarının molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) üzerine etkisi…….	36
Şekil 4.11	Sodyum tiyofenolat miktarının polimerizasyon hızı (k_{app}) üzerine etkisi……..	36
Şekil 4.12	4-Metoksibenzentiyol miktarının % dönüşüm üzerine etkisi……...	39
Şekil 4.13	4-Metoksibenzentiyol miktarının Mn üzerine etkisi……	39
Şekil 4.14	4-Metoksibenzentiyol miktarının molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) üzerine etkisi……..	40
Şekil 4.15	4-Metoksibenzentiyol miktarının polimerizasyon hızı (k_p) üzerine etkisi…….	40
Şekil 4.16	N, N, N', N', N"- Pentametildietilentriamin (PMDETA) konsantrasyonunun % dönüşüm üzerine etkisi…….…...	43
Şekil 4.17	N, N, N', N', N"- Pentametildietilentriamin (PMDETA) konsantrasyonunun M_n ve molekül ağırlığı dağılımı (Mw/Mn) üzerine etkisi…….	43
Şekil 4.18	MMA'ın 90°C'de [M] : [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [PhSNa] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75 ; $V_{monomer} = V_{Çözücü}$ (3 ml) ve $V_{toplam} = 2V_{hava}$ koşullarında gerçekleştirilen polimerizasyon için kinetik değerler…….	47
Şekil 4.19	MMA'ın 90°C'de [M] : [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [PhSNa] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75 ; $V_{monomer} = V_{Çözücü}$ (3 ml) ve $V_{toplam} = 2V_{hava}$ koşullarında gerçekleştirilen polimerizasyon için kinetik değerler……..	47

Şekil 4.20 MMA'ın 90°C'de [*M*] : [I]$_0$: [PMDETA] :[$CuCl_2$] :[MeOPhSH]= 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75 ; $V_{monomer} = V_{Çözücü}$ (3 ml) ve $V_{toplam} = 2V_{hava}$ koşullarında gerçekleştirilen polimerizasyon için kinetik değerleri. 49

Şekil 4.21 MMA'ın 90°C'de [*M*] :[I]$_0$:[PMDETA] :[$CuCl_2$] : [MeOPhSH]= 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75 ; $V_{monomer} = V_{Çözücü}$ (3 ml) ve $V_{toplam} = 2V_{hava}$ koşullarında gerçekleştirilen polimerizasyon için kinetik değerleri. 49

Şekil 4.22 PMMA makro başlatıcı ile yapılan zincir uzatma reaksiyonu sonucu …….. 50

SEMBOL LİSTESİ

M : Monomer
I : Başlatıcı
L : Ligand
M_n : Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w : Polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_w / M_n : Molekül ağırlık dağılımı
MMA : Metil metakrilat
PMMA : Poli(metil metakrilat)
k_a, k_d : Radikal polimerizasyonlarda aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitleri
k_t,k_p,k_i : Radikal polimerizasyonlarda sonlanma (termination), büyüme (propagation) ve başlama (initiation) hız sabitleri
k_{app} : Gözlenen polimerizasyon hız sabiti
MeOH : Metanol
PMDETA : N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin
PhSH : Tiyofenol
ATRP : Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

TİYOFENOL ve TÜREVLERİNİN METİLMETAKRİLAT ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU ÜZERİNE ETKİSİ

ÖZET

İyi tanımlanmış mimariye sahip polimerlerin tam kontrollü polimerizasyon yöntemleriyle üretilmesi polimer kimyasında gittikçe artan bir öneme sahiptir. Radikal polimerizasyon alanı kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin keşfiyle büyük bir patlama yapmıştır. Radikal polimerizasyonu, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde kullanılan çok önemli ticari bir yöntemdir. Klasik polimerizasyonun tek dezavantajı, zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarından dolayı maromolekülün yapısıyla birlikte fonksiyonalitesi ve molekül ağırlığı dağılımı değeri üzerine düşük bir kontrole sahip olmasıdır. Kontrollü mimari denilince; molekül ağırlığı kontrolü, uç grup kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme yeteneği ve yaşayan karakter akla gelmektedir. Klasik olarak makromoleküler mimarinin kontrolü yalnızca yaşayan anyonik ve katyonik polimerizasyon teknikleri ile başarılabilmektedir. Son yıllarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler içinde en etkili olanları kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) ve Cu(I) kataliz sistemli atom transfer radikal polimerizasyonudur (ATRP). Bir çok araştırmaya konu olan ATRP, metal/amin komplekslerinin redoks reaksiyonuna dayanan ve tersinir olarak alkil halojenürlerin aktivasyonu ve deaktivasyonunu içeren bir mekanizma üzerinden yürür. Cu, Ru, Fe, Ni ve Rh içeren amin kompleksleri stiren, akrilat ve metakrilat monomerlerinin polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Oksijenin radikal polimerizasyonları durdurduğu bilinmektedir. Oksijenin etkisi ATRP'da daha da fazladır. Katalizör olarak kullanılan Cu(I), oksijen ile reaksiyona girerek Cu(II)'ye dönüşür ve katalitik aktivitesinin yitirilmesi ile de polimerizasyon durur. Oksijenin bu istenmeyen etkisi, fenol türevleri kullanılarak ortadan kaldırılabilir. Fenol türevlerinin ATRP üzerindeki bu etkisi normal ATRP'dan farklı olarak yüksek oksidasyon basamağındaki metal tuzlarının kullanılmasına olanak sağlar (ters ATRP) ve sonuç üründeki metal miktarını azaltır.

Metal komplekslerinin redoks reaksiyonuna çevirimine dayanan böyle bir sistem sadece ATRP'a özgü değildir. 2,6-disübstitüye alkilfenollerin Cu(I) ve Cu(II)/amin katalizli oksidatif birleşme polimerizasyonu da bu sisteme dayanır.

Bu çalışmada metilmetakrilatın, $CuCl_2$/PMDETA varlığında ATRP sistemi üzerine tiyofenol ve tiyofenol türevlerinin etkisi incelenmiştir. Metilmetakrilatın tiyofenol ve hava oksijenin bulunduğu ortamda polimerleştiği gözlenmiştir. Düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler elde edilmiştir. Bu sonuçlarla, tiyofenol türevlerinin ATRP üzerindeki tahmin edilen mekanizması üzerinden etkisi doğrulanmıştır.

THE EFFECT OF THE THIOPHENOL DERIVATIVES ON ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION SYSTEM OF METHYLMETHACRYLATE

SUMMARY

Accurate control of polymerization process to give polymers with well defined architecture is becoming an increasingly important aspect of polymer chemistry. The field of radical polymerization has exploded with the advent of contrlled radical polymerization processes. Radical polymerization is a very important commercial process for preparing high moleculer weight polymers. The only disadvantage of conventional radical polymerization is the poor control of macromoleculer structures including end functionalities and polydispersities due to chain transfer and termination processes. Specifically, controlled architecture possesses some characteristics, which are molecular weight control, end group control, ability to form block copolymers and a living nature. Classically, the control of macromolecular architecture is only achieved by anionic and cationic polymerization techniques. Recently, the controlled living radical polymerizations have been utilized for the synthesis of well-defined, narrow polydipersity polymers. Among them stable free radical polymerization (SFRP) and copper catalyst mediated atom transfer radical polymerization (ATRP) are versatile methods for the controlled radical polymerization of various monomers. ATRP, which has been the subject of many researchs, involves the reversible activation and deactivation of organic halides by redox reaction transition metal complexes. Amin complexes containing Cu, Ru, Fe, Ni and Rh can be used as catalyst for the polymerization styren, acrylic and methacrylic monomers.

It is known that oxygen inhibits the radical polymerizations. This inhibition role is much more effective in atom transfer radical polymerizations. Cu(I) looses its catalytic activity and inhibits the polymerization. This is due to the oxidation of Cu(I) to Cu(II) by oxygen. The pronounced effect of the oxygen can be eliminated by using phenol derivatives. The effect of the phenol derivatives on ATRP; give a possibility to use Cu(II) salts instead of Cu(I) analogs and reduces the amount of metal in polymerization system and final product.

Such a system based on the redox couple of the metal complexes is not specific to the ATRP but is applied to the other polymerization systems such as oxidative coupling polymerization of 2,6-disubstituted alkyl phenols where the wide variety of the Cu(I) and Cu(II)-amine complexes were used as catalysts.

In the present work, the effect of the thiophenol derivatives on the ATRP system of methylmethacrylate in the presence of $CuCl_2$/PMDETA was researched. Methylmethacrylate was polymerized in the presence of thiophenol and air oxygen. Low molecular weight distributions were obtained. Possible mechanism of tiophenol derivatives on ATRP system was confirmed with these results.

1. GİRİŞ

Polimer kimyasında yeni özelliklere sahip polimerlerin dizaynı ve sentezi gittikçe artan bir öneme sahiptir. Son yıllarda, iyi tanımlanmış düşük molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n<1.2) değerine sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/'yaşayan' polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Klasik radikal polimerizasyon, zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarından dolayı makromolekülün yapısını, fonksiyonalitesini ve molekül ağırlığı dağılımını kontrol etmede yetersiz kalmıştır. Kontrollü mimari denilince, molekül ağırlığı kontrolü, uç grup kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan karakter akla gelmektedir. Anyonik ve katyonik polimerizasyonlar gibi makromoleküler yapı üzerinde, reaksiyon koşulları ve monomere bağlı olarak önceden tahmin edilebilen kontrolü sağlayan klasik teknikler, geniş bir uygulama alanı bulamamaktadır. Diğer yandan, yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlamak için serbest radikal polimerizasyonun önemli bir yöntem olduğu iyi bilinmektedir. Bu yöntemle basit reaksiyon koşulları altında birçok monomer polimerleştirilebilir veya kopolimerleştirilebilir. Bu nedenle, klasik serbest radikal sistemlerinin kolaylığı ile yaşayan polimerizasyonların istenilen özelliklerini birleştiren yaşayan serbest radikal polimerizasyon prosedürünün gelişimi, genel olarak polimer biliminde önemli bir gelişme olmuştur.

Son yıllarda, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemleri içinde en etkili olanı, M_t^n/Amin ligand ile katalizlenen sistemli atom transfer radikal polimerizasyonudur (ATRP). Bu yöntem ile molekül ağırlığı dağılımı 1'e yakın polimerler elde edilebilmektedir. Laboratuar koşullarında elde edilen bu polimerlerin sanayide uygulanabilmesi için birçok yönden bu sistemin geliştirilmesi üzerine çalışılmaktadır.

Biz yaptığımız bu çalışmada, hava oksijenine karşı son derece hassas olan ATRP'yi sınırlı miktarda hava bulunan şartlarda gerçekleştirmeye çalıştık. Çalışmalarımızda belirli miktarda tiyofenol ve türevleri kullanarak polimerizasyonlar incelendi. Kullandığımız metilmetakrilat monomeri saflaştırılmadan inhibitör katkılarıyla birlikte kullanıldı. Ayrıca reaksiyonda kullanılan diğer bir reaktif olan metal, yüksek oksidasyon basamağındaki haliyle kullanıldı. Bilindiği gibi düşük oksidasyon basamağındaki metal, hava oksijeninden oksitlenebiliyor. Bunların yanısıra kullanılan metal miktarı da azaltılarak reaksiyonlar gerçekleştiği gözlendi.

Sonuç olarak; yaptığımız çalışmalar ile reaksiyonun sanayi de uygulanabilirliğinin ve maliyetin azaltılmasında dikkate değer sonuçlara ulaşıldı.

2. TEORİK KISIM

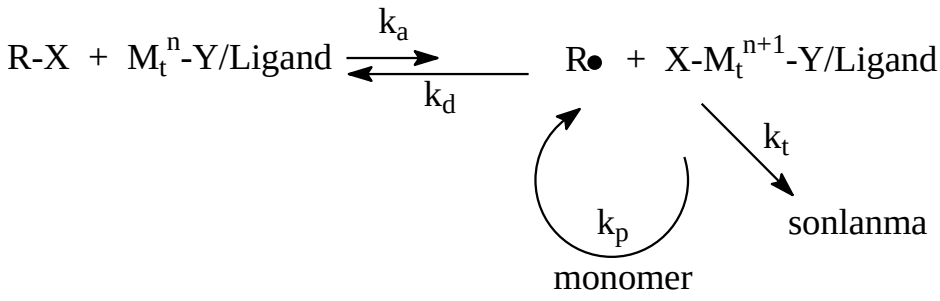
2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Son yıllara kadar katılma ve substitüsyon ürünlerinin düşük verimle elde edilmesine neden olan sonlanma reaksiyonları yüzünden, radikal reaksiyonlar organik sentezlerde sınırlı uygulama alanı bulmuştur. Radikal reaksiyonların önemi, sonlanma reaksiyonlarını en aza indiren ve ortamdaki radikalin sabit konsantrasyonunun azaltılmasında kullanılabilen kararlı radikallerin keşfinden sonra önem kazanmıştır. Bu konuda kullanılan en etkili methodlardan biri (ATRA) atom transfer radikal katılmadır. ATRA, alkil halojenürden geçiş metal kompleksine atom transferi ile oluşan radikalin , bir alkene katılması ve geçiş metalinden sonuç radikale geri transferi şeklinde gerçekleşir. ATRA'da metal katalizör olarak genellikle bakır(I) halojenür ve 2,2'-bipiridil kullanılır.

ATRA'da yalnızca bir katılma aşaması vardır. Eğer birden fazla katılma aşaması mümkün olursa atom transfer radikal katılma, atom transfer radikal polimerizasyonuna (ATRP) dönüştürülebilir.

ATRP yöntemi ile metakrilat, akrilat ve stiren gibi monomerlerin polimerizasyonu sonucunda istenilen molekül ağırlığı ve istenilen özelliklere sahip polimerler elde edilir [1,2].

Bir ATRP sistemi; başlatıcı, bakır halojenür, ligand ve monomerden oluşmaktadır. ATRP'nin genel mekanizması (2.1) 'de gösterilmiştir.

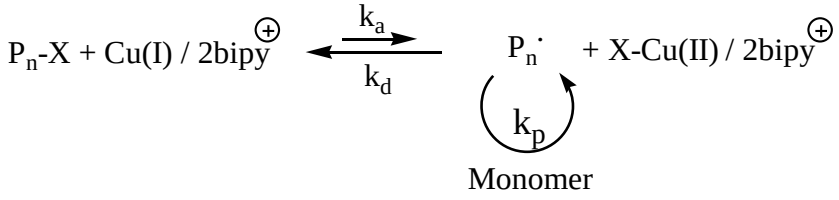


(2.1)

Reaksiyonun ilerleme aşaması halojenürün koparılması sonucu oluşan serbest radikal üzerinden ilerler. Serbest radikal metalden halojenürü tekrar koparır ve dormant ürün oluşur. Bu işlemler oldukça hızlıdır ve reaksiyonda denge dormant ürün oluşumu yönündedir. Bu şekilde bütün zincirler aynı anda başlatılabilir ve ortamda serbest radikal konsantrasyonu oldukça düşüktür, bunun sonucu olarak radikal-radikal sonlanma reaksiyonları azalır. Polimerizasyon derecesi önceden belirlenebilir (DP=Δ[M]/[I_o])ve Mw/Mn oranı oldukça düşüktür (1,05-1,5) [3].

2.1.1. ATRP'nin Kinetik ve Mekanizması

ATRP, Cu(I), Co , Rh, Fe, …./ Ligand sistemi ile katalizlenen yaşayan radikal polimerizasyon sistemlerinden biridir. Organik halojen ile Cu(I) tuzları gibi geçiş metali arasındaki redoks reaksiyonu yoluyla karbon-halojen bağının geri dönüşümlü homolitik bölünmesini içerir [4].



(2.2)

Bakır kompleksli ATRP sistemleri, stiren, akrilat, metakrilat, akrilonitril, izopren, akrilamid ve diğer bazı monomerlerin kontrollü/yaşayan (ko)polimerizasyonu için başarılı olarak kullanılmaktadır.

ATRP için hız denklemi, sonlanmanın katkısının ihmal edilmesi, başlama aşamasında başlatıcı moleküllerinin tamamen tükendiği varsayılarak aşağıdaki gibi türetilmiştir (2.3).

$$R_p = k_{app}[M] = k_p[P\cdot][M] = k_p K_{eq}[I]_o \frac{[Cu(I)]}{[Cu(II)X]}[M] \qquad (2.3)$$

$$K_{eq} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} = \frac{[P\cdot][Cu(II)X]}{[Cu(I)][PX]}$$

Homojen kataliz sistemlerinin kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonlarının kinetik sonuçları, polimerizasyon hızının monomer, başlatıcı (alkil halojenür) ve Cu(I) kompleks konsantrasyonuna göre birinci dereceden olduğunu göstermiştir [5].

Polimerizasyonun ve sonuç polimerin kontrolü, yalnızca büyüyen radikal konsantrasyonuna değil aynı zamanda büyüme ve deaktivasyon hızlarına da bağlıdır. Eğer deaktivasyon prosesi olmuyor veya çok yavaşsa ($k_p >> k_d$), ATRP bilinen redoks başlatılmış radikal polimerizasyon haline dönüşür, transfer ve sonlanma reaksiyonları olabilir.

Prosesin kontrolünün iyi sağlanması için, her aktivasyon aşamasında bir veya birkaç monomer ünitesinin katılması beklenir. Sistemin molekül ağırlık dağılımı (2.4)'daki formülden hesaplanabilir.

$$M_w / M_n = 1 + \left(\frac{k_p[RX]_0}{k_d[XCu^{II}]}\right)\left(\frac{2}{p} - 1\right) \qquad (2.4)$$

p: Polimerizasyon verimi
$[RX]_0$: Fonksiyonel polimer zincirlerinin konsantrasyonu
$[XCu^{II}]$: Deaktivatör konsantrasyonu

P=1 olduğunda yani %100 verime ulaşıldığında bu eşitlikten yararlanılarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılır :

a) Daha kısa polimer zincirleri için daha yüksek molekül ağırlık dağılımı elde edilir. Çünkü kısa polimer zinciri daha az aktivasyon-deaktivasyon aşaması içerir, dolayısıyla daha az kontrol sağlanır.

b) k_p / k_{deact} oranı yüksekse daha yüksek molekül ağırlık dağılımı elde edilir. Akrilatların k_p değeri stireninkinden daha büyük olduğu için akrilatların polimerizasyonunda stirene göre daha yüksek molekül ağırlık dağılımı elde edilir.

c) Sonuç molekül ağırlık dağılımı deaktivatör konsantrasyonu arttıkça azalır.
ATRP çok komponentli bir sistemdir. Bundan dolayı bütün bileşenlerin konsantrasyonu ve yapıları polimerizasyon hızını ve elde edilen polimerin özelliklerini etkiler.

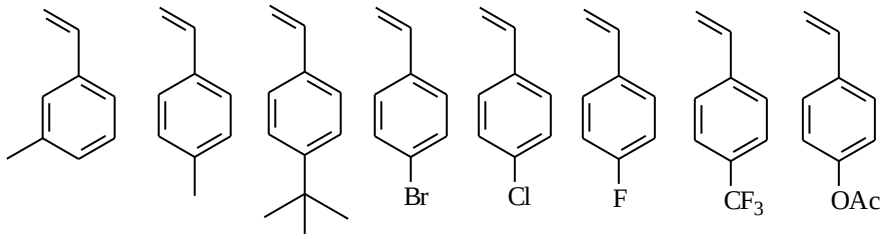
2.1.2. ATRP' de Bileşenlerin Rolleri ve Reaksiyon Koşulları

2.1.2.1. Monomerler

Birçok monomer ATRP kullanılarak sorunsuz bir şekilde polimerleştirilmiştir. Stiren, (met)akrilatlar, (met)akrilamidler ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri dengeleyebilecek gruplara sahip monomerler ATRP yönteminde kullanılan tipik örneklerlerdir [6,7]. Zincir açılma reaksiyonlarıda kusursuz çalışmaktadır [8,9].

Bütün koşulların aynı olmasına rağmen her monomer için özel bir atom transfer denge sabiti vardır. Bu eşitlik ($K_{eq} = k_a/k_d$) polimerizasyon miktarını belirler. Eğer denge sabiti çok küçük ise ATRP çok yavaş gerçekleşir veya gerçekleşmez. Tersi bir durumda yani büyük bir denge sabiti de yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı aşırı miktarda sonlama demektir. Her monomer kendine ait bir radikal büyüme oranına sahip olduğu için de polimerizasyonun kontrolu için aktivasyon ve deaktivasyon oranları ayarlanmalıdır. Bununla birlikte, ATRP katalitik bir proses olduğu için denge, radikal ve reaksiyona girebilecek türlerin miktarının yanısıra geçiş-metal katalizatörünün miktarı ve reaktivitesi ile de ilgilidir [10].

Stiren: Stirenin ATRP'u genellikle halojen olarak brom kullanıldığında 110 ^{0}C, klor kullanıldığında ise 130 ^{0}C'de gerçekleştirilir. Başlatıcı olarak ise 1-fenil etil halojenürler kullanılır [11,12]. Şekil (2.5)'de ATRP ile polimerleştirilebilen çeşitli stirenler gösterilmektedir.



(2.5)

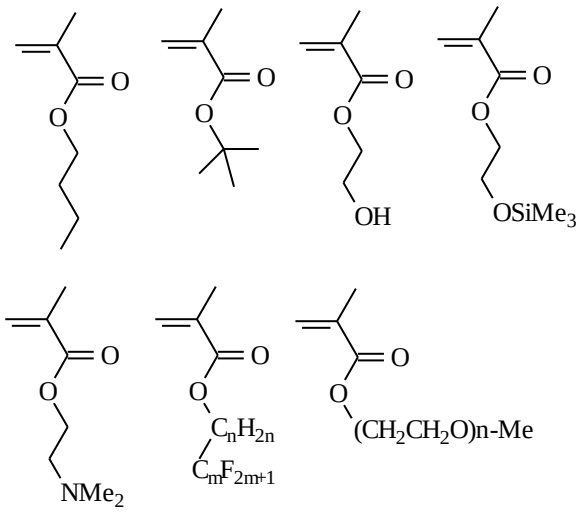
Ayrıca benzilik, allilik halojenürler, α-bromoesterler, çoklu halojene sahip alkanlar ve arensülfonil klorürler gibi çeşitli bileşikler de başlatıcı olarak kullanılmıştır. Stirenin ATRP'u için çözücü kullanılabilir, fakat çözücüye bağlı olarak halojen uç grubun kararlılığının etkilendiği görülmüştür. Bu yüzden polar olmayan çözücüler kullanılmalıdır.

Molekül ağırlığı 1000-90000 arasında istenilen özellikte polistiren hazırlanabilir. Molekül ağırlığı dağılımı ise molekül ağırlığı 1000-30000 arasında (M_w/M_n)<1.1, 30000 üzerinde ise 1.1< M_w/M_n<1.5'dir [13].

Metil Metakrilat: Metil metakrilatın ATRP için standart şartlar, daha az bakır(I) kullanılması ve polimerizasyonun 90 ^{0}C'de gerçekleştirilmesi dışında stiren polimerizasyonu ile benzerdir [14]. MMA için büyüme hızı (k_p= 1.6x10^3 M^{-1} s^{-1} ,90^{0}C), stiren radikalinin büyüme hızından k_p=8.95x10^2 M^{-1} s^{-1} ,90^{0}C) daha büyüktür.

Başlama hızı büyüme hızından daha büyük olduğu için MMA'ın ATRP'da kullanılan en iyi başlatıcılar p-toluensulfonil klorür, 2-bromo-2-metil malonat ve α-bromo esterlerdir.Molekül ağırlığı 1000 ile 180000 arasında istenilen özellikte polimetil metakrilat hazırlanabilir. Molekül ağırlığı dağılımı ise molekül ağırlığı 1000 ile 90000 arasında (M_w/M_n)<1.1, 90000 üzerinde ise 1.1< M_w/M_n<1.5 arasındadır.

Şekil (2.6)'de ATRP ile polimerleştirilmiş çeşit metakrilatlar örnek verilmiştir.



(2.6)

Akrilonitril: Akrilonitrilin ATRP'nunda çözücü kullanılması gerekir, çünkü poliakrilonitril kendi monomerinde çözünmez. Bu yüzden akrilonitril etilen karbonat çözeltisi içinde, polimer uç grubunun homologu olan başlatıcı α-halopropionitril ile katalizör olarak bakır(I) kullanılarak polimerleştirilebilir.1.05'den az molekül ağırlığı dağılımına sahip istenilen özellikte 1000-10000 molekül ağırlığına sahip poliakrilonitril hazırlanabilir [15].

2.1.2.2. Başlatıcılar

ATRP'de polimerizasyon hızı, R-X başlatıcı konsantrasyonuna göre birinci derecedendir. X halojen grup, hızlı ve seçici bir şekilde büyüyen zincir ve geçiş-metal kompleksi arasında göç etmelidir. Bu dönüşüm için Brom ve Klor en uygun halojendirler.

Alkil florürde C-F bağı atom transferinin olması için oldukça güçlü bir bağdır. İyot ise iyi ayrılan grup olmasına rağmen yan reaksiyonlara neden olur [16]. Ayrıca iyot, akrilatların polimerizasyonunda iyi çalışmasına rağmen , stiren polimerizasyonunda HI heterolitik eliminasyonuna neden olur.

İyi bir başlatıcı seçimi için başlama hız sabitinin $k_i.K_o$, çoğalma hız sabitine $k_p.K_{eq}$ oranı ele alınmalıdır. (k_i, başlatıcı radikalin alkene katılma hız sabiti ve K_o, başlatıcı merkezlerin atom transfer denge sabiti). Eğer ; $k_i.K_o$, $k_p.K_{eq}$'den küçük ise başlama

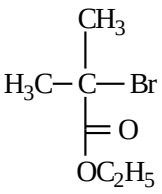
aşaması polimerizasyon boyunca tamamlanamaz ve molekül ağırlığı ile molekül ağırlık dağılımı çok yüksek olur.

Başlatıcıdaki alkil grubun yapısı, R, polimer uç grubu ile benzer yapıda olmalıdır. Örneğin, 1-feniletil türevleri polistiren zincir ucu ile, α-halopropionatlar akrilat uç grubu ile benzerdir. Başlatıcı seçimi polimer zincir ucu ile yapısal olarak tam ilgili değildir. Örneğin; alkil 2-kloroizobutirat ve arensulfonil klorür, stiren, alkil akrilat ve alkil metakrilatın ATRP için iyi başlatıcılardır, fakat kloroasetat, 2-kloropropionat ve 1-feniletil klorür MMA polimerizasyonu için zayıf başlatıcı etkinliği gösterirler. Genelde α karbonunda aril, karbonil veya alkil grubu taşıyan alkil halojenürler ATRP başlatıcısı olarak kullanılabilir. Çoklu halojenli bileşikler (CCl_4 ve $CHCl_3$) ile N-X,S-X ve O-X gibi zayıf R-X bağına sahip bileşikler de ATRP başlatıcısı olarak davranırlar [17,18]. Küçük moleküllerin yanında polimerik alkil halojenür de başlatıcı olarak kullanılarak graft ve kopolimerler de elde edilebilir.

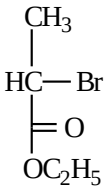
ATRP'de etkili başlama ve polimerizasyon kontrolü, başlama ve ilerleme basamaklarındaki dengenin pozisyonuna ve başlama aşamasında oluşan radikallerin reaktivitelerine bağlıdır. Bu yüzden kontrollü polimerizasyon için uygun bir alkil halojenür ve Cu^{I} halojenür seçimi önemlidir. ATRP'de R-X / Cu-Y (X,Y= Cl veya Br) arasındaki halojen değişiminin etkisi Matyjaszewski tarafından incelenmiştir.

90^0C'de MMA polimerizasyonunda alkil klorürü alkil bromüre tercih ettiğini görmüştür. Bunun nedeni, C-Cl bağının C-Br bağından çok daha güçlü olmasındandır. Etil-2-bromoizobutirat/CuCl ile Etil-2-bromoizobutirat/CuBr başlatıcı/kataliz sistemleri karşılaştırıldığında birinci sistemde yüksek dönüşümde çok daha iyi M_w kontrolü sağlanmıştır [19].

ATRP'de kullanılan başlatıcılar monomer olarak stiren kullanıldığında 1-bromo-1-fenil etan veya 1-Kloro-1-fenil etan; monomer olarak metilmetakrilat kullanıldığında 2-Bromo etilizobutirat veya 2-Bromo etil propiyonattır. Genel olarak α-haloizobütiratlar, α-halopropiyonatlara göre daha hızlı başlatıcı radikal üretirler. α-halopropiyonatlarda yavaş bir başlangıç olmasına karşılık yapı benzerleğinden dolayı ATRP'de akrilatlar için iyi başlatıcı olarak kabul edilirler [20,21].



Etil-2-Bromizobütirat



Etil-2-Brompropiyonat

(2.7)

2.1.2.3. Ligandlar ve Geçiş Metalleri

ATRP sistemlerinde kullanılan başlıca ligandlar ;

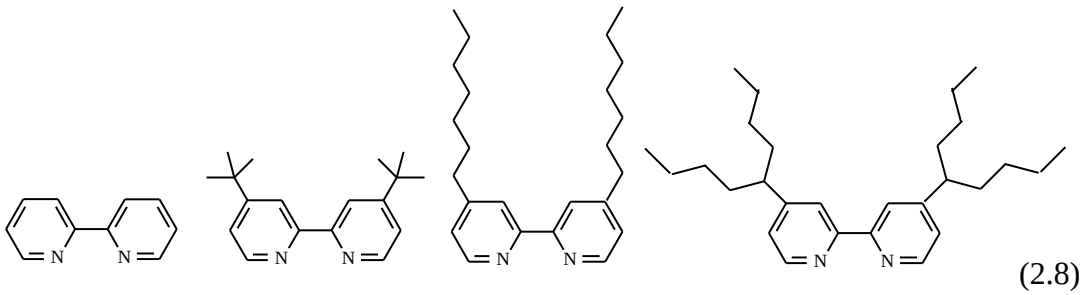
- 2,2-bipiridin türevleri [22]
- Basit amin ligandları [23]

N,N,N',N'',N''pentametildietilentriamin(PMDETA)

Tetrametiletilendiamin(TMEDA)

1,14,7,10,10-hegzametiltrietilentetraamin (HMTETA)

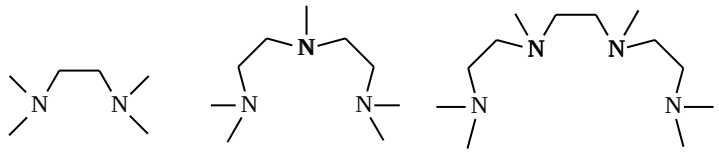
Piridin türevi olan ligandlar :



Bipy dTBipy dHBipy dNBipy

(2.8)

Basit amin ligandlar :



TMEDA PMDETA HMTETA

(2.9)

Bakır ve primer aminler arasındaki koordinasyon kompleksleri, bakır-bipy kompleksine göre daha düşük redoks potansiyeline sahip olduklarından, polimerizasyon hızını arttırır ve daha iyi kontrol sağlar. Bundan dolayı primer aminler bipy ve türevleri olan ligandların önemli alternatifleridir [24]. CuCl/PMDETA kompleks sistemi ilk olarak Gnanou, Y., Hızal, G [25] tarafından kullanılmıştır. PMDETA ve HMTETA kullanıldığında Cu^{I} / Ligand oranı 1:1 bipy veya TMEDA kullanıldığında ise oran 1:2 olduğunda maksimum reaksiyon hızı ve polimerizasyon kontrolü sağlanır.

Ligandlar, katalizi çözerek ve M_t^n / M_t^{n+1}'deki redoks potansiyelini elektronik olarak etkileyerek, ATRP'de önemli bir rol oynarlar. Sterik etkiler eşdeğer öneme sahiptir, çünkü atom transferi metalin koordinasyon yapısının genişlemesi ile ilerler [26].

ATRP katalizi seçerken veya dizayn ederken atom transfer dengesinin pozisyonu ile aktif ve dormant merkezler arasındaki dönüşüm reaksiyonu önemlidir. Atom transfer dengesinin yönü metal ve ligandın yapısına bağlıdır. Genellikle elektron verici gruplara sahip ligandlar metalin yükseltgenme aşamasını kararlı kılar ve polimerizasyonu hızlandırır. Başarılı bir metakrilat, stiren, akrilat ve akrilonitrilin ATRP için denge sabiti 10^{-6}-10^{-10} değerleri arasında olmalıdır. Kontrollü/yaşayan polimerizasyon için yalnızca denge sabiti değeri değil aynı zamanda dormant ve aktif merkezler arasındaki dönüşüm reaksiyonu da önemlidir. Deaktivasyon aşaması veya bakır(II) kompleksi ile polimerik radikal arasındaki reaksiyon çok hızlı olmalıdır ($k_d \approx 10^{7+1}$ M^{-1} s^{-1}), tersi duırumda kontrollü polimerizasyon gerçekleşmez .

2.1.2.4. Çözücü ve Diğer Reaktifler

ATRP genellikle kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir, fakat çözücü de kullanılabilir. Polimerizasyon için aynı miktarda reaktan kullanılsa bile, çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonuna göre, her bir bileşenin konsantrasyonunun reaksiyon hızına olan etkisinden dolayı daha yavaştır.

Çözücü olarak benzen, p-dimetoksibenzen ve difenileter gibi polar olmayan çözücüler kullanıldığı gibi, etilen karbonat, propilen karbonat gibi polar çözücüler de

kulanılmaktadır. Çözücü seçimi pek çok faktöre bağlıdır. İlk olarak, bazı çözücüler transfer sabitine bağlı olarak zincir transferine neden olur.

İkinci olarak katalizör sisteminin çözücü molekülleri ile çevrelenmesi veya ligandın yer değiştirmesi gibi çözücüyle katalizör sistemi arasındaki etkileşimler düşünülmelidir. Örneğin halojen olarak bromun kullanıldığı stirenin DMF veya asetonitrildeki ATRP'u daha yavaştır ve kütle veya polar olmayan çözücüdeki polimerizasyona göre molekül ağırlığı kontrolünün daha az olduğu görülmüştür. Üçüncü olarak , polistiril halojen gibi bazı polimer uç grupları (110^oC-130^oC arasında) birçok polar çözücü içinde HX eliminasyonuna uğrayabilir veya solvolize olabilir [13].

2.1.2.5. Sıcaklık ve Tepkime Süresi

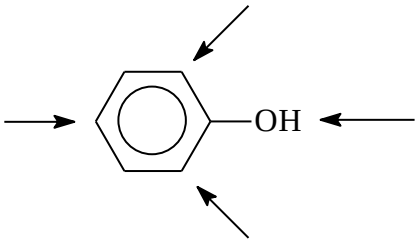
ATRP'de çoğalma ve atom transfer denge sabitlerinin her ikisi de sıcaklığın artmasıyla büyüdüğünden gözlenen polimerizasyon hızı yüksektir. Çoğalma aşamasındaki aktivasyon enerjisi birleşme ve bölüşme ile sonlanma aşamasındakinden oldukça yüksektir. Dolayısıyla k_p/k_t oranı daha yüksektir ve bu yüzden yüksek sıcaklıkta daha iyi polimerizasyon kontrolü sağlanır. Fakat yüksek sıcaklıkta zincir transferi ve yan reaksiyonların oluşumu da daha hızlı olur. Bu yüzden her ATRP sistemi için monomer, katalizör sistemi ve istenen molekül ağırlığı gibi etkenlere bağlı olarak optimum sıcaklık bulunmaktadır.

Reaksiyon süresinin etkisi de oldukça önemlidir. Yüksek dönüşümlerde çoğalma hızı monomer konsantrasyonuna bağlı olarak çok yavaştır.

2.2. Fenollerin Oksidatif Birleşme Polimerizasyonu

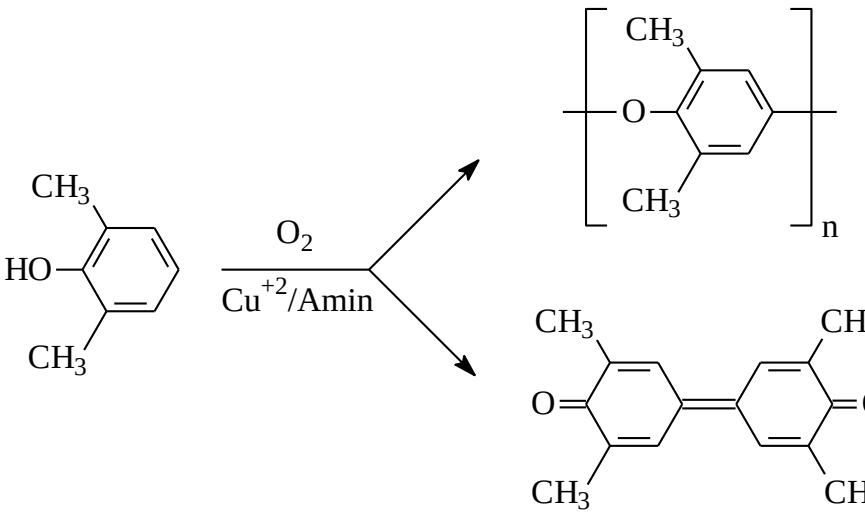
Metal komplekslerin katalizör olarak kullanıldığı oksidatif birleşme polimerizasyonu, poli(fenilenoksit)'lerin üretiminde sıklıkla tercih edilen bir metodtur [27,28]. Poli(fenilenoksit) kimyasal, oksidatif ve termal kararlılığından dolayı ticari öneme sahip bir materyaldir. 2,6-dimetilfenol'ün poli(fenilenoksit)'e bakır katalizli oksidasyonu 1959'da Alan S. Hay tarafından bulunmuştur [29].

Başlangıçta fenollerin direkt oksidasyonu araştırılmış ancak çok fonksiyonlu bir bileşik olan fenolde meydana gelmesi muhtemel C-C ve C-O kapling reaksiyonlarından dolayı başarılı olunamamıştır. Şekil (2.10)'da fenolün oksidasyonunda reaksiyon verebilecek bölümleri göstermektedir.



(2.10)

Buradan çıkılarak aktif pozisyonları bloke edilmiş fenoller üzerine yoğunlaşılmıştır. 2,6-dimetilfenol ile yapılan çalışma sonucunda az miktarda 3,3,5,5'-tetrametil-4,4'-difenokinon yan ürünüyle yüksek verimle polimer elde edilmiştir.



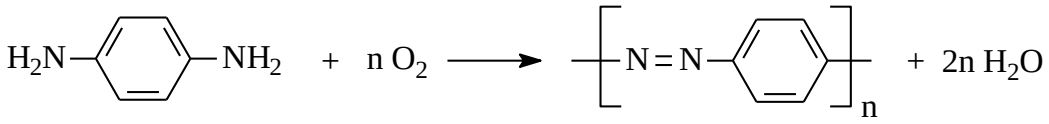
(2.11)

Genellikle iki orto pozisyonunda sübstitüent bulunduran fenoller olmak üzere bir çok fenol oksidatif kapling polimerizasyonlarında kullanılabilir. Orto pozisyonunda alkil, aril, klor, brom sübstitüenti bulunduran fenollerin çoğu yüksek verimle polimerleştirilebilir. Sübstitüentler hacimli olduğunda; difenilkinon ana ürün haline gelir ve düşük verimle polimer elde edilir. Ürün verimlerinin örnekleri tabloda gösterilmiştir.

Monomer	Polimer (%)	Difenokinon (%)
2,6-dimetilfenol	85	3
2,6-difenilfenol	96	3
2,6-di-t-butilfenol	-	97
2,6-dimetoksifenol	-	74
2-kloro-6-metilfenol	83	-

Tablo 2.1. Bazı fenil türevlerinin oksidatif birleşme polimerizasyon sonuçları [30, 31]

Disübstitüefenollerin yanında iç pozisyonda oynak hidrojen içeren organik bileşikler de oksidatif polimerizasyon reaksiyonuna girebilir [32, 33].



(2.12)

2.2.1. Kataliz Sistemi

Oksidatif polimerizasyonun katalizleri genellikle; geçiş metal tuzu ve bazdan(ligand) oluşur. Okside edici ajan olarak normalde moleküler oksijen kullanılır. Polimeri çözen benzen, toluen gibi sıvılar reaksiyonda çözücü olarak kullanılabilir. Polimerizasyonun yan ürünü olan suyun ayrı bir faz oluşturarak katalizle reaksiyona girmesini önlemek üzere polar sıvılar sıklıkla çözücü olarak kullanılır.Genellikle geçiş metali olarak Cu ya da Mn kullanılır.

Polimerizasyonda bakır ligandı olarak kullanılan farklı aminler çok farklı aktiviteler gösterir. Örneğin; N,N'-di-t-butiletilendiamin polimerizasyon esnasında kolaylıkla hidroliz olmayan çok aktif bir kataliz oluşturur [34]. N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin gibi diaminler ise genellikle bir monoaminle kombine edilerek kullanılır [35]. Di-n-butilamin'in bakırla oluşturduğu kataliz sudan etkilenmediği için kurutucu ajan ilavesi gerekmez [36]. Piridin [30], morfolin, 4-N,N-

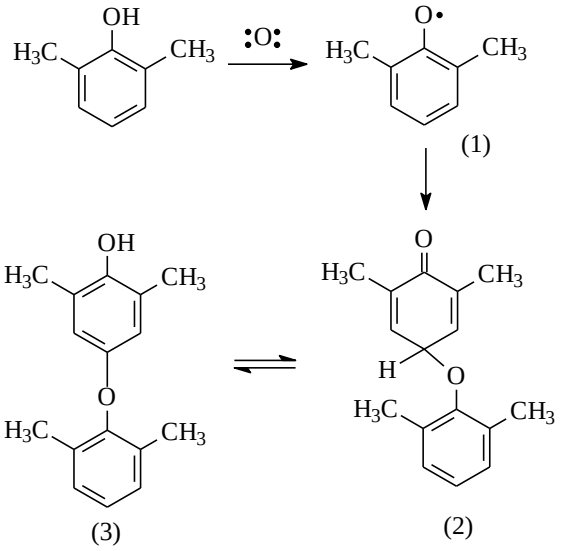
(dimetilamino)piridin [37], diazobisiklononen [38] kullanılan heterosiklik amin tiplerindendir. Poli(vinilpiridin) [39,40], imidazol polimerleri [41], poli(N,N-dialkilaminostiren) [42], poli(iminotrimetilen) [43] ligand görevi yapabilen polimerik aminlerdir.

2.2.2. Oksidatif Birleşme Polimerizasyonun Mekanizması

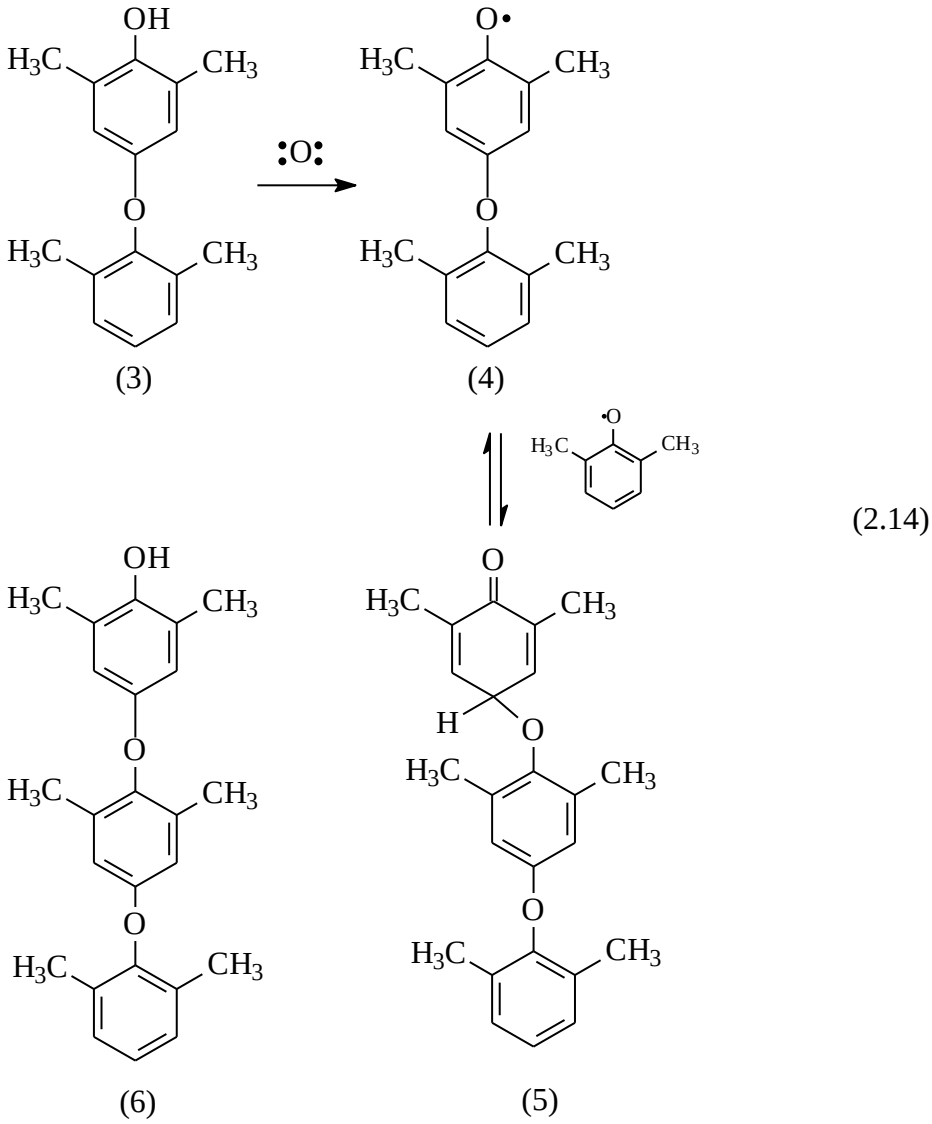
Fenollerin oksidatif birleşme polimerizasyonu için farklı mekanizmalar önerilmiştir [44]. Katalizlerin rolü ve polimerizasyon kinetiği üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır [45]. Önerilen mekanizmalardan biri şekil (2.13)'de gösterilmiştir.

Fenolün yüksek oksidasyon basamağındaki kataliz tarafından oksitlenmesi ile ariloksi radikali (1) oluşur. Ariloksi radikalinin dimerleşmesiyle oluşan siklohekzadienon (2) enolizasyon ile dimeri (3) verir.

Devamında bu dimerin oksidasyonu ile oluşan dimer radikali (4), ariloksi radikaliyle çiftleşerek kinol eteri (5) oluşturur. Kinol eterin enolizasyonu ile trimer (6) oluşur. Polimerizasyon, sadece büyüyen zincire bir ünitenin eklenmesi ile ilerlemez, oligomerik radikaller de birleşme yapar.



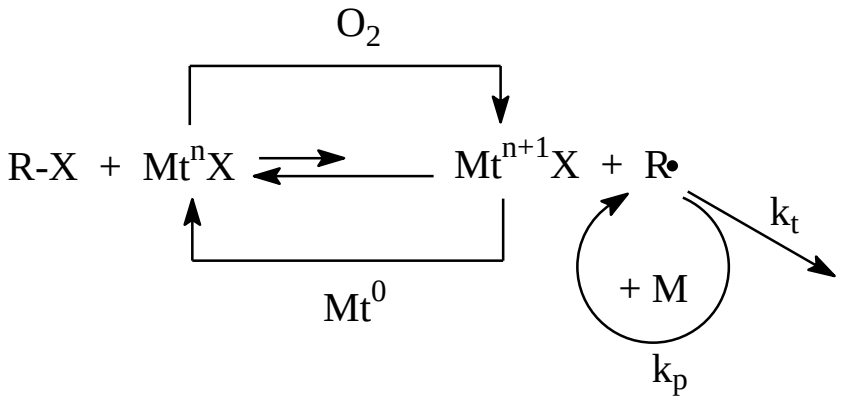
(2.13)



(2.14)

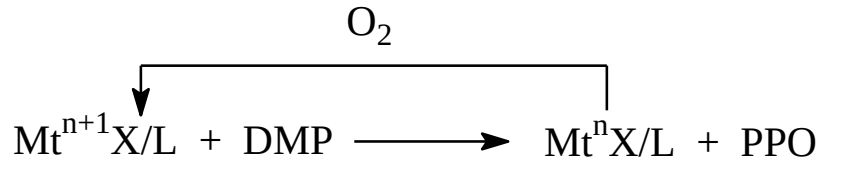
2.3. O_2 Varlığında Gerçekleştirilen ATRP

Fenolik bileşikler radikal polimerizasyonları durduran inhibitörler olarak bilinir. Bu tür bileşiklerin, metilmetakrilat atom transfer radikal polimerizasyonunda, inhibitör olmalarına rağmen polimerizasyonda artışa neden oldukları gözlenmiştir [46]. Ayrıca, fenolik inhibitör içeren saflaştırılmamış monomer ve az miktardaki oksijan varlığında ATRP'un gerçekleştiği bulunmuştur [47]. Yapılan bu çalışmada yüksek oksidasyon basamağındaki ve sıfır valensli metal tuzlarının bir karışımı kullanılmıştır. Şekil (2.15)'de görüldüğü üzere, sıfır valens metal ile $M_t^{n+1}X_2$ arasındaki redoks reaksiyonu, sürekli M_t^nX üretir. Oksijenin tükenmesi ile ortamda M_t^nX oluşması ile de kontrollu polimerizasyon için uygun şartlar yerine gelmiş olur.



(2.15)

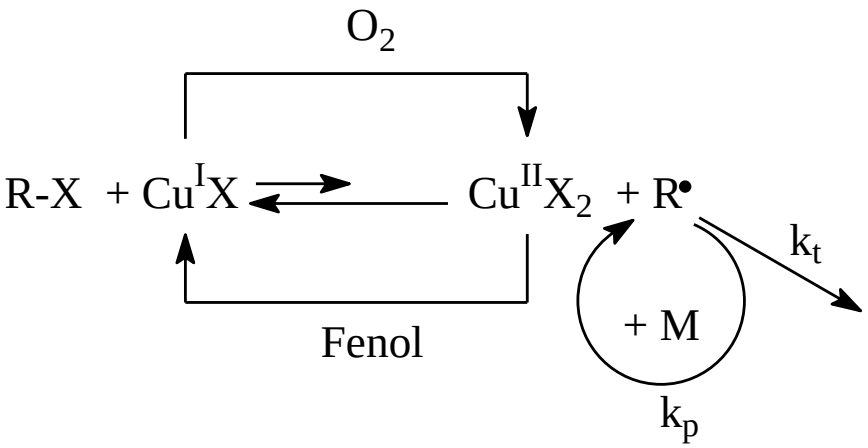
Metal komplekslerinin redoks çiftlerine dayalı bu tip sistemler sadece ATRP'ye özgü değildir. Buna benzer bir sistem, 2,6-disübstitüye alkil fenollerin oksidatif polimerizasyonunda mevcuttur [48]. 1959 yılında A. S. Hay tarafından yapılan reaksiyonda Cu(I) ve Cu(II)- amin kompleksleri katalizör olarak kullanılmıştır (2.16) .



(2.16)

DMP : 2,6-dimetilfenol
PPO : Poli(fenilenoksit)
L : Ligand (amin)

Bu proseste, fenol ve Cu(II) arasındaki elektron transferi, başka bir fenol molekülü ile reaksiyona girerek polimer verecek olan aktif fenolik türleri verir. Moleküler oksijen, polimerizasyondaki Cu(II) katalizörünü yeniden üretilmesinde oksitleyici araç olarak kullanılır. Bu iki polimerizasyon sistemi arasındaki benzerlikten faydalanılarak oksijenli ortamda fenolik bileşikler varlığında ATRP sistemi ortaya atılmıştır (2.17). Yapılan çalışmalarda fenol ve sodyum fenoksit kullanılarak sınırlı oksijen varlığında stiren, metilmetakrilat ve metilakrilat Cu(II) ve Cu(I) – amin kompleksleri kullanılarak ATRP uygulanmış ve dar bir molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilmiştir. Yapılan bu çalışma ile Cu(I) tuzlarının yerine Cu(II) tuzlarının başarıyla kullanılabildiği gözlenmiştir [49].



(2.17)

2.4. Zincir Transfer Reaksiyonları

2.4.1. Geleneksel Zincir Transfer Metodları

Serbest radikal polimerizasyondaki zincir transfer prosesi, polimerlerin molekül ağırlığının artışını durdurmada ve polimer zincir sonlarına fonksiyonellik kazandırmada kullanılır.

Zincir transfer ajanıyla gerçekleştirilen zincir transfer metodunun genel mekanizması şekil (2.18)'de gösterildiği gibidir.

Büyüyen radikal $P_n^{\cdot}$ zincir transferi ajanıyla R-X reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda P_nX polimeri ve monomerle reaksiyona girip yeni zincir üretecek olan $R^{\cdot}$ radikali üretilir.

Halometanlar, disülfitler ve kolay koparılabilir hidrojen atomu taşıyan diğer bileşikler sık kullanılan zincir transfer ajanlarındandır [50].

$$P_n^{\bullet} + R\text{-}X \xrightarrow{k_{tr}} P_nX + R^{\bullet} \quad (1)$$

$$R^{\bullet} + M \longrightarrow R\text{-}M^{\bullet} \quad (2) \qquad (2.18)$$

$$R\text{-}M^{\bullet} + mM \xrightarrow{k_p} RP^{\bullet}_{m+1} \quad (3)$$

2.4.2. Zincir Transfer Reaksiyonlarında Merkaptanlar

Işık, peroksitler ya da oksijen tarafından indüklenen merkaptanların alkenlerle reaksiyonu, serbest radikal katılma ürünleri olan sülfitleri verir [51].

$$RSH + CH_2{=}CHR' \longrightarrow RS{-}CH_2{-}CH_2R' \qquad (2.19)$$

Bir çok alken-merkaptan sisteminin yüksek sülfit ürünleri, reaksiyonların yüksek zincir transfer sabitlerini açıklar. Metilmerkaptan ve tiofenolün 1-okten gibi bir uç alkene katılması, transfer reaksiyonlarının enerjisi üzerine yapılan yorumlar her iki reaksiyonun da ekzotermik olduğu yolundadır.

$$RS + CH_2{=}CHC_6H_{13}\text{-}n \longrightarrow RSCH_2CHC_6H_{13}\text{-}n$$

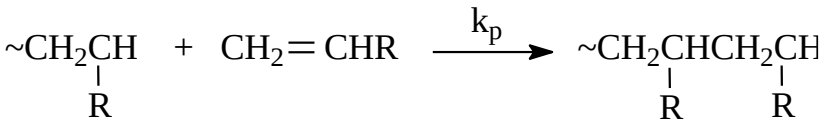
$$RSCH_2CHC_6H_{13}\text{-}n + RSH \longrightarrow RSCH_2CH_2C_6H_{13}\text{-}n + RS \qquad (2.20)$$

$R = CH_3 \qquad \Delta H = \sim -6{,}5$ kcal/mol

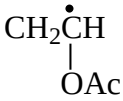
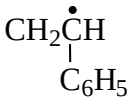
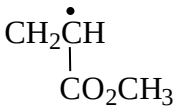
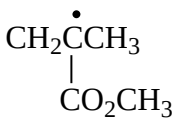
$R = C_6H_5 \qquad \Delta H = \sim -19{,}5$ kcal/mol

Hızlı zincir transferi için bir başka sebep ise; türeyen radikalin sağlayıcı ve merkaptanın kabul edici özelliğinin reaksiyonun ara ürününe kutupsal katkılarıdır. *n*-butil merkaptanın bazı polimerleşebilir monomerlerle olan zincir transfer sabitleri tablo 4.1.'de görülmektedir.

Hem vinilasetattan hem stirenden türeyen radikallerin, merkaptanla verdikleri zincir transfer reaksiyonları monomerleriyle verdikleri reaksiyonlarından daha hızlıdır.



(2.21)

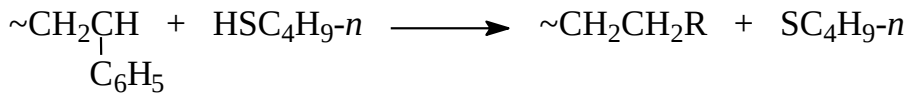
Monomer	Radikal	k_{tr} / k_p
Vinilasetat		>48
Stiren		22
Metil akrilat		1,69
Metil metakrilat		0,67

Tablo 2.2. *n*-butil merkaptanın monomerlerle olan zincir transfer sabitleri

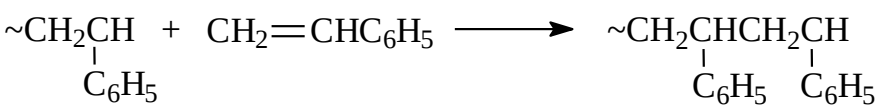
Vinilasetattan türeyen radikalin reaktivitesinin nedeni, rezonans stabilizasyonuna sahip olmamasıdır. Stirenden türeyen benzilik radikal, yüksek derecede stabilize edilir. Bu nedenle, türeyen radikalin stirene katılması reaksiyonu ekzotermik iken transfer reaksiyonun hafif endotermik olabileceği kabul edilir.

Endotermik transfer reaksiyonun ekzotermik eklenme reaksiyonuyla yarışma kabiliyeti, eklenme prosesindeki hidrojen koparma aşamasındaki ara üründe kutupsal etkileşimlerin önemli olduğunu gösterir.

Hidrojen koparma ve eklenme reaksiyonlarının enerji değerleri, akrilatlar ve stiren için yaklaşık aynıdır. Halbuki akrilattan türeyen radikallerin, alıcı özelliğinden dolayı stirene göre zincir transfer sabitleri daha küçüktür ve dolayısıyla kutupsal etki avantajına sahip değildirler.



$\Delta H = \sim + 4$ kcal/mol



(2.22)

$\Delta H = \sim - 18$ kcal/mol

Tiyil radikallerinin doymamış bağlara katılmasının genellikle tersinir bir reaksiyon olduğu unutulmamalıdır. Merkaptan katılmasında sıcaklığın artırılmasının, katılma aşamasının tersinir olmasından dolayı zincir transfer sabitine etkisi karmaşıktır. Zincir transfer prosesiyle yarışan türeyen radikal reaksiyonu, türeyen radikalin bozunmasıdır. Türeyen radikal ve onun parçalanma ürünleri arasında dengeye ulaşıldığında, eklenme ürünü oluşum hızı türeyen radikalin konsantrasyonuna bağlı olacaktır. Artan sıcaklıkla dengenin tiyil radikal alken bölümündeki entropi artışından dolayı denge konsantrasyonunun ve sonuç olarak eklenme ürünlerinin azalması beklenir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tiyofenoller ile yapılan çalışmalarda metilmetakrilat (MMA, %99 Acros) destillenmeden, zincir uzatma reaksiyonları için kullanılan metilmetakrilat ise CaH_2 üzerinden vakum destilasyonu yapıldı. N, N, N', N', N"- Pentametildietilentriamin (PMDETA, %99 Acros), sodyumhidroksit üzerinden destillendi. Metal tuzları olarak $CuCl_2$ (Merck) ve CuCl (Merck) kullanıldı. Başlatıcı olarak Etil-2-bromisobütirat (EBr-iB %98 Aldrich); Etil-2-brompropiyonat (EBrP, %99 Aldrich); p-toluensülfonil-klorür (TosCl, %98 Merck) seçildi. Kullanılan tiyofenol türevleri, Tiyofenol (PhSH, %99+ Acros); 4-metoksibenzentiyol (MeOPhSH, %97 Acros); 2,6-dimetiltiyofenol (Me_2PhSH, %96 Acros); 4-nitro tiyofenol (NO_2PhSH, %95 Acros). Sodyum tiyofenolat (PhSNa), tiyofenolden NaOH ile hazırlanmıştır. Toluen ve anisol, Na metali üzerinden destilasyonu gerçekleştirildi.

3.2. Tiyofenol türevleri ile reaksiyon prosedürü

Monomer olarak kullanılan MMA (3 ml, 0,028 mol), ligand olarak PMDETA (0,099 ml, $4{,}7.10^{-5}$ mol), metal halojenür olan $CuCl_2$ (0,0063 g, $4{,}7.10^{-6}$ mol) ve çözücü olarak toluen (3 ml) sırasıyla içerisine magnet bulunan erlene (yaklaşık hacmi 14,5 ml) koyuldu. Erlenin ağzı kauçuk bir septum ile kapatılarak 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Üzerine kullanılmak istenen tiyofenol türevi ($7{,}06.10^{-5}$ mol) eklenerek 90^{o}C sıcaklığındaki yağ banyosunda ağzı kapalı olarak 5 dakika karıştırıldı. Başlatıcı olarak kullanılan EBr-iB (0,014 ml, $9{,}4.10^{-5}$ mol) enjekte edildi.

Reaksiyonu 3 saat sonunda sonlandırmak için, reaksiyon karışımı hızlı bir şekilde soğutularak üzerine seyreltmek amacıyla THF eklendi. Metal kompleksi reaksiyon karışımından uzaklaştırmak için karışım, nötral alumina içeren kolondan geçirildi. Çözücü fazlası vakum evaparatöründe uzaklaştırıldı. Polimer, metanolde

çöktürülerek filtrede süzüldü. En az 24 saat 25ºC'de vakum altında kurutularak gravimetrik olarak verim hesaplandı. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanılarak bulundu.

3.3. Tiyofenol konsantrasyonun değiştirildiği reaksiyonların prosedürü

Önceki prosedürdeki miktarlarda monomer, ligand, bakır tuzu, başlatıcı hazırlandı. Değişik mol oranlarında tiyofenol türevi kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirildi.

3.4. Ligand konsantrasyonun değiştirildiği reaksiyonların prosedürü

Önceki prosedürdeki miktarlarda monomer, bakır tuzu, tiyofenol türevi, başlatıcı hazırlandı. Değişik mol oranlarında ligand kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirildi.

3.5. Farklı başlatıcılar ile yapılan reaksiyonların prosedürü

Önceki prosedürdeki miktarlarda monomer, ligand, bakır tuzu, tiyofenol türevi hazırlandı. Değişik başlatıcılar kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirildi.

3.6. Reaksiyon kinetiğinin incelendiği prosedür

Önceki proseste belirtilen miktarda kimyasallar erlen içerisine hazırlandı. Reaksiyon içerisine 0,5 ml anisol iç standart olarak eklendi. Erlene, örnek alımı sırasında hava girişini önlemek amacıyla azot balonu bağlandı. Başlatıcının eklenmesi ile birlikte ilk örnek alındı. Belirli sürelerde alınan örnekler gaz kromatografisine verilerek, azalan monomer miktarından teorik verimleri hesaplandı. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımını belirlemek için örnekler GPC'ye verildi.

3.7. Zincir uzatma reaksiyonu için prosedür

Yukarıda anlatılan tekniklerle polimetilmetakrilat makro başlatıcı hazırlandı. PMMA makro başlatıcı, MMA, CuCl ve PMDETA'nın konulduğu Schlenk tüp yüksek vakum hattında üç kez digaz edildikten sonra 90ºC'deki yağ banyosunda karıştırıldı. Polimerizasyon sonunda reaksiyon karışımı soğutularak THF ile seyreltildi. Metal kompleksi ayırmak için nötral alumina içeren kolondan geçirildi. THF fazlasını evapore ettikten sonra polimer metanolde çöktürüldü ve filtreden süzülerek vakum etüvünde kurutuldu.

3.8. Kullanılan Cihazlar

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

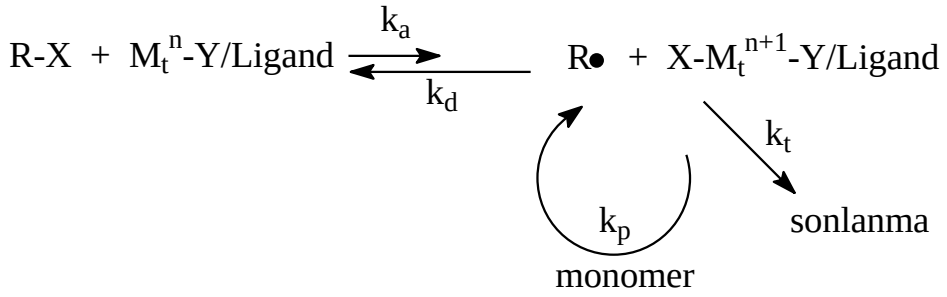
Agilent 1100 marka jel geçirgenlik kromotografisi, 1100 Model Agilent Pompa, Refraktif Indeks dedektör ve değiştirilebilir dalga boylu UV dedektör ve 4 adet (HR 5E, 4E, 3, 2) Waters styragel kolondan oluşmaktadır. Polimerlerin molekül ağırlıkları PMMA standartlar kullanılarak bulunmuştur. Ölçümler hareketli faz olan THF (HPLC kalitesinde) 30^0C'de 0.3 ml/dk akış hızı kullanılarak yapılmıştır.

Gaz Kromatografisi

Kinetik çalışmalarda monomer miktarındaki azalıştan % dönüşümün hesaplanmasında Gaz kromatografisi cihazı (J&W scientific15m DB WAX Widebore kapiler kolonlu, Unicam 610 Series GC) kullanıldı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bilinen ATRP reaksiyonunda, alkil halojenürden çıkan halojen atomu Cu(I)'in yüksek oksidasyon basamağındaki Cu(II)'ye dönüşmesine neden olur. Bu arada oluşan radikal monomer ile reaksiyon verir ve tekrar halojeni bağlar. Bu arada metal düşük oksidasyon basamağına geri döner. Reaksiyon mekanizması şekil (4.1)'de gösterilmiştir.



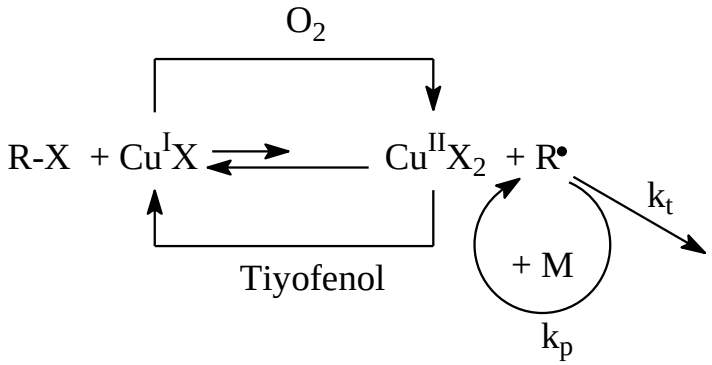
(4.1)

Klasik ATRP'nin dışında, sınırlı miktarda hava oksijeni ve fenolik inhibitörler varlığında, hatta fenol türevi bileşiklerin ilavesi ile polimerleşmenin gerçekleştiği bilinmektedir. Bu çalışmada da reaksiyonda sınırlı miktarda hava oksijeni ve saflaştırılmadan kullanılan monomerde fenolik inhibitörler vardı. Fenol bileşiği yerine ise tiyofenol türevleri kullanılarak reaksiyon incelenmiştir.

Fenol bileşiğindeki oksijen atomu yerine periyodik cetvelde aynı grupta yer alan kükürtün seçilmesindeki ana nedenlerden biri, kükürtün oksijene nazaran daha az elektronegatif oluşudur. Atom çapının artması ile kükürt elektronlarını daha kolay sunacağı için reaksiyonda fenole göre daha verimli çalışacağı düşünülmüştür.

Reaksiyonda klasik ATRP'dekinden farklı olarak başlangıçta yüksek oksidasyon basamağındaki Cu(II) metali kullanıldı. Bu demek değildir ki reaksiyon Cu(II) – amin kompleksi aracılığıyla yürür. Ortamdaki tiyofenol bileşiği, Cu(II)'yi indirgeyerek Cu(I)'e dönüştürür. Ortamda bulunan oksijenin diradikal özelliğinden

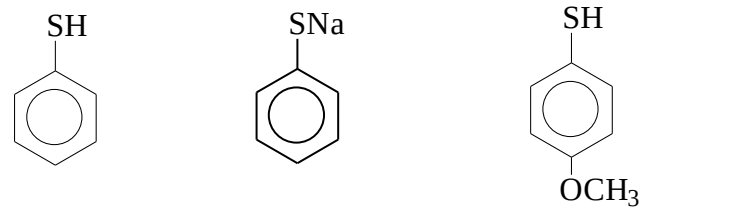
dolayı Cu(I) tekrar yükseltgenerek Cu(II)'ye çevrilir. Bu çevrim ortamda bulunan oksijen tükenene kadar devam eder. Sonunda ortamda klasik ATRP'de olduğu gibi Cu(I) – amin kompleksinin bulunduğu sisteme gelinir. Reaksiyon için düşünülen mekanizma şekil (4.2)'de verilmiştir.



(4.2)

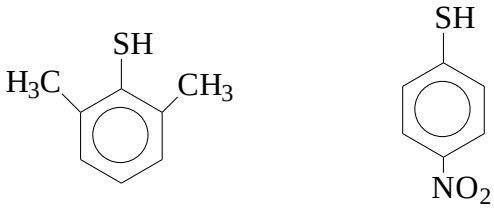
4.1. Tiyofenol Türevlerinin Polimerizasyon Üzerine Etkisi

Çalışmada ilk olarak tiyofenol ve türevlerinin polimerleşme üzerine nasıl bir etki yaptığı incelendi. Reaksiyonda Şekil (4.3)'de gösterilen tiyofenoller kullanıldı.



Tiyofenol Sodyum tiyofenolat 4-metoksibenzentiyol

(4.3)



2,6-dimetil tiyofenol 4-nitro tiyofenol

Tiyofenol türevi olarak, aromatik halkaya bağlı olan elektron çekici nitro gurubu, elektron verici metoksi gurubu, kükürt üzerinde negatif yük bulunan yani elektronca çok zengin sodyum tuzunu ve metil gurupları ile sterik engel teşkil eden türevleri tercih edildi. Bu tiyofenol türevleri varlığında yapılan polimerizasyonların sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Sonuçlarda, sodyum tiyofenolat ile en yüksek verime ulaşıldığı görülüyor. Bunun sebebi de daha önce belirtildiği gibi kükürt üzerindeki elektron yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Elektronlarını daha kolay sunması, Cu(II)'nin indirgenmesini kolaylaştıran etkendir. Aromatik halkaya bağlı bulunan elektron verici metoksi gurubu da konjugasyon ile kükürt üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırır. Burada da düşünüldüğü gibi 4-metoksibenzentiyol, tiyofenole göre polimerizasyon verimini arttırılmasında daha etkindir. Elektron çekici nitro gurubunun bağlı olduğu 4-nitrotiyofenolde ise reaksiyon süresinin sonunda kayda değer bir polimerizasyon gözlenemedi. 2,6-dimetiltiyofenolde ise tiyofenole göre reaksiyon veriminde az miktarda düşme gözlendi. Bunun sebebi de metil guruplarının metalin indirgenmesinde sterik engel oluşturmasından kaynaklanıyor.

Buradaki sonuçlardan yola çıkılarak sodyum tiyofenolatın en uygun reaktif olduğu söylenebilir. Kısa sürede en yüksek % dönüşüme ve dar bir molkül ağırlığında ulaşılmış olması bu reaktifi diğerlerine göre tercih sebebidir.

Tablo 4.1. Metilmetakrilatın, tiyofenol türevleri ile gerçekleştirilen ATRP reaksiyonları[a]

Örnek no	Tiyofenol türevi	% Dönüşüm	$M_{n\ Teorik}$	$M_{n\ GPC}$	M_w/M_n	f [b]
1.1	PhSH	39	11700	16700	1,07	0,7
1.2	PhSNa	69,5	20850	20250	1,12	1,03
1.3	MeOPhSH	42	12600	17000	1,05	0,74
1.4	Me_2PhSH	35	10500	14500	1,07	0,72
1.5	NO_2PhSH	-	-	-	-	-

(a) $[M]_0 : [\ I\ ]_0 : [PMDETA] : [CuCl_2] : [SH] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75$; polimerizasyonlar 90ºC'de toluen ($V_M = V_{toluen}$) içerisinde 180 dakikada gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı içerisindeki hava 7,5 ml. Başlatıcı : EBr-iB

(b) f : Başlatıcı etkinliği = $M_{n\ Teorik} / M_{n\ GPC}$

4.2. Tiyofenol Konsantrasyonun Reaksiyon Üzerine Etkisi

Tiyofenol türevlerinin polimerizasyona etkilerinin ne şekilde olduğu saptandıktan sonra konsantrasyonlarının reaksiyona ne gibi etkisi olduğu üzerine çalışıldı. Bunun için çeşitli konsantrasyonlarda tiyofenol, sodyum tiyofenolat ve 4-metoksibenzentiyolün etkileri incelendi.

Tiyofenol ile yapılan çalışmanın sonuçları Tablo 4.2. ve bu değerlerle ilgili grafikler Şekil 4. 4 – 7'te verilmiştir. % dönüşümler incelendiğinde tiyofenol konsantrasyonun 3,9-23,1 mmol/l arasında yüksek, sonrasında konsantrasyon artışı ile % dönüşüm düştüğü gözlendi. Polimerin molekül ağırlığına bakıldığında, bunlarında % dönüşümle aynı paralellikte olduğu gözlendi.

Polimerizasyon sonucu elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımları incelendiğinde, düşük tiyofenol konsantrasyonlarında düşük M_w/M_n gözlenirken konsantrasyon artışı ile M_w/M_n'nin arttığı belirlenmiştir. Bunun başlıca sebebi, ortamda bulunan hava oksijeni ile tiyofenol bileşiği oranının tiyofenol bileşiği yönünden fazla olmasıdır. Bu fazlalık, oksijenin tükenmesi ile ortamda tiyofenol kalmasına neden olur. Bunlar da zincir transfer bileşiği olarak davranır ve reaksiyonun kontrolden çıkmasına yol açar. Çok yüksek konsantrasyonlarda ise polidispersitenin küçülmesi, bu zincir transfer reaksiyonlarının reaksiyon başında gerçekleşmesinden kaynaklanır. Aslında polidispersitenin daha fazla artmış olması gerekir ki bu da doğrudur. Ancak aktif zincirler düşük molekül ağırlığında sonlandıkları için polimerlerin metanolde çöktürülmesi aşamasında bu düşük molekül ağılıklı oligomerler saptanamamaktadır. Sonuç olarak en uygun konsantrasyonun, belirlenen koşullarda, 10 mmol/l civarı olduğu gözlendi.

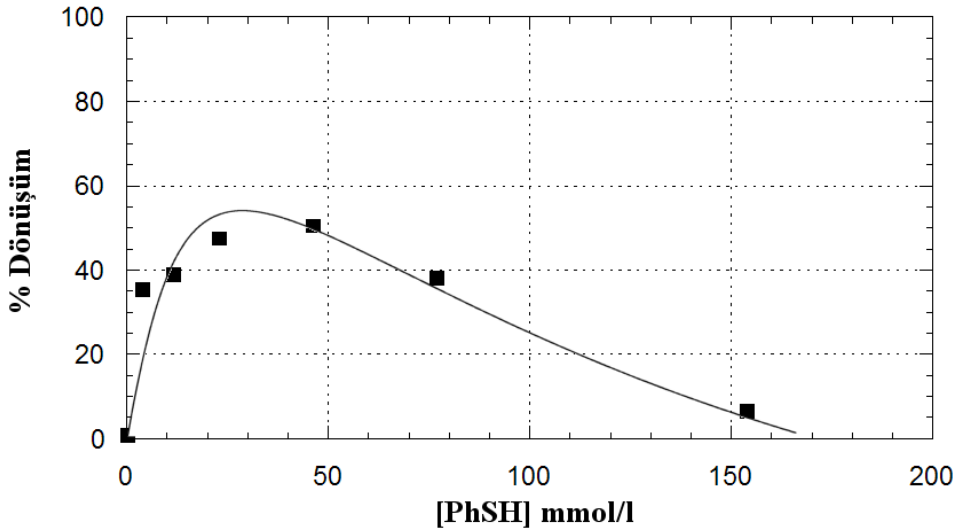
Reaksiyonun gözlenen hız sabitinin hesaplanabilmesi için bu konsantrasyondaki veriler kullanıldı. $\mathrm{Ln}([M]_0/[M]_t) = k_{app}.t$ formülünden yararlanılarak şekil 4.7'deki grafik elde edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi belirli bir konsantrasyona kadar reaksiyon hızının arttığı, daha sonra tiyofenol fazlasının reaksiyonu yavaşlatıcı etkisi olduğu gözlenmiştir. Bu hızdaki azalmanın lineer oluşu dikkat çekicidir.

Tablo 4.2. Tiyofenol konsantrasyonunun MMA'ın ATRP üzerine etkisi[a]

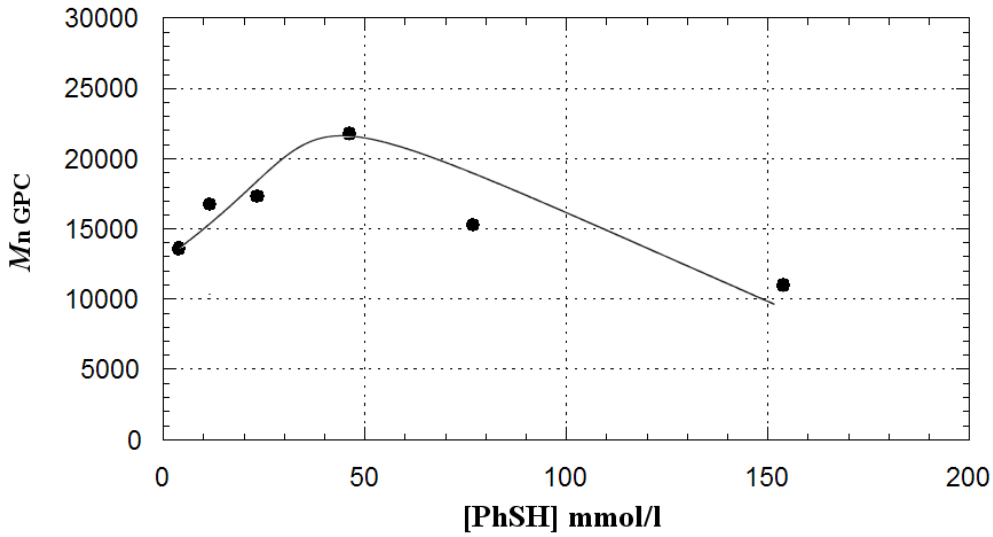
Örnek no	[PhSH]/[I]$_0$	[PhSH] mmol/l	% Dönüşüm	$M_{n\ Teorik}$	$M_{n\ GPC}$	M_w/M_n	f	k_{app} (sn^{-1})[b]
2.1	10	154	6,5	2000	11000	1,44	0,18	6,22.10^{-6}
2.2	5	77	38,2	11500	15250	2,04	0,75	4,46.10^{-5}
2.3	3	46,2	50,5	15100	21850	1,20	0,69	6,51.10^{-5}
2.4	1,5	23,1	47,4	14200	17350	1,08	0,82	5,95.10^{-5}
2.5	0,75	11,6	39	11700	16700	1,07	0,70	4,58.10^{-5}
2.6	0,25	3,9	35,3	10600	13600	1,07	0,78	4,03.10^{-5}
2.7	-	-	-	-	-	-	-	-

(a) $[M]_0$: [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] = 300 : 1 : 5 : 0,5 ; polimerizasyonlar 90^{o}C'de toluen ($V_M = V_{toluen}$) içerisinde 180 dakikada gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı içerisindeki hava 7,5 ml. Başlatıcı : EBr-iB

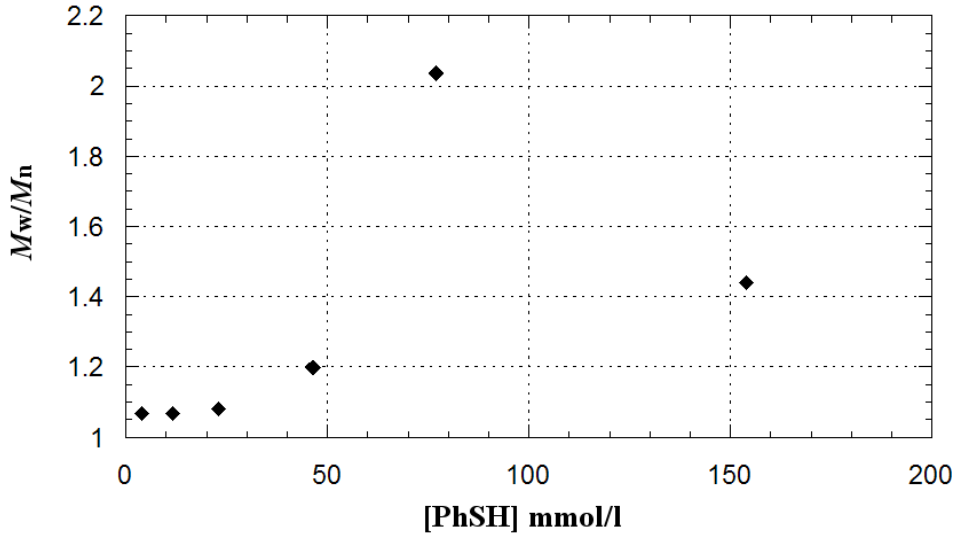
(b) k_{app} : Gözlenen reaksiyon hız sabiti Ln ($[M]_0/[M]_t$) = k_{app} . t



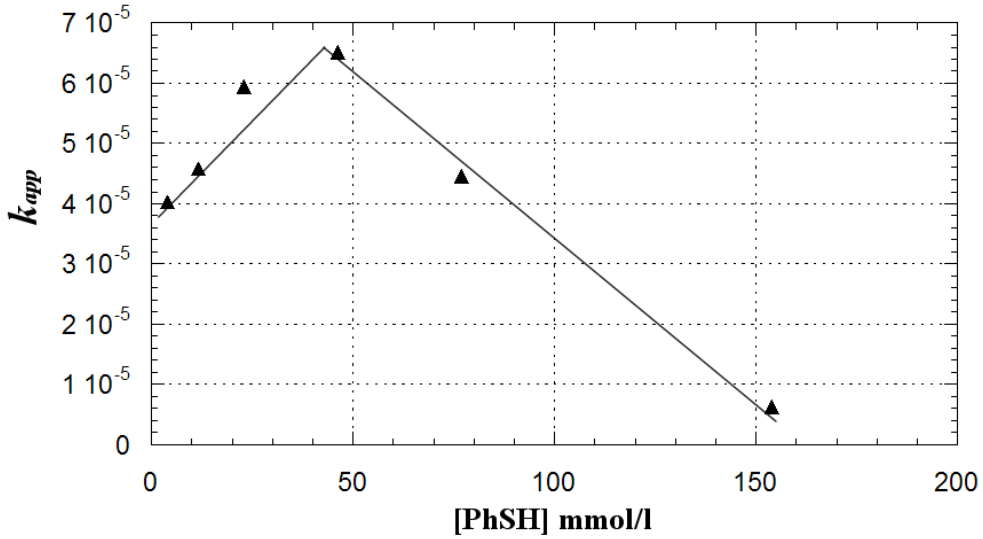
Şekil 4.4. Tiyofenol miktarının % Dönüşüm üzerine etkisi



Şekil 4.5. Tiyofenol miktarının M_n üzerine etkisi



Şekil 4.6. Tiyofenol miktarının molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) üzerine etkisi



Şekil 4.7. Tiyofenol miktarının polimerizasyon hızı (k_{app}) üzerine etkisi

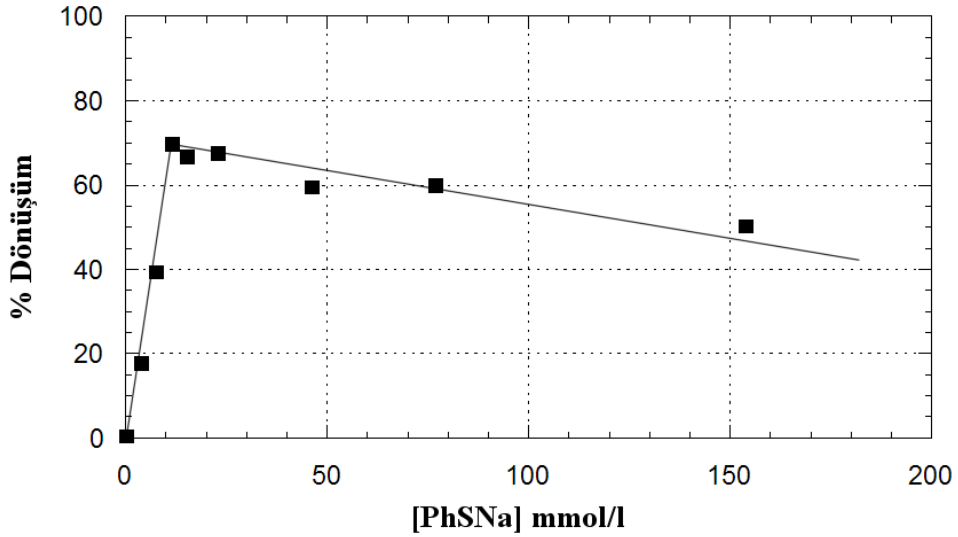
Tiyofenolün sodyum tuzu ile yapılan reaksiyonlarda, Tablo 4.3'de, tiyofenol varlığında gerçekleştirilen MMA polimerizasyonu sonuçlarına benzer veriler elde edilmiştir. Verilen sabit koşullar için kullanılabilecek en uygun sodyum tiyofenolat miktarı 11 mmol/l civarıdır. Bu konsantrasyonun altında reaksiyon verimi düşmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise yine verimde düşüş gözlenmektedir. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları incelendiğinde, dönüşüme bağlı olarak bu konsantrasyon değerleri dışında azalma gözlenmektedir. Molekül ağırlığı dağılımlarında, düşük sodyum tiyofenolat miktarlarında 1'e yakın değerler elde edilirken, sodyum tiyofenolat konsantrasyonunun 11 mmol/l üzerinde olması halinde artış gözlenmiştir.

Reaksiyonun gözlenen hız sabitleri incelendiğinde, düşük konsantrasyonlarda maksimum hıza ulaşılıp, bu konsantrasyon sonrasında tiyofenole göre konsantrasyon artışı ile reaksiyon hızında daha yavaş bir azalma görülmektedir.

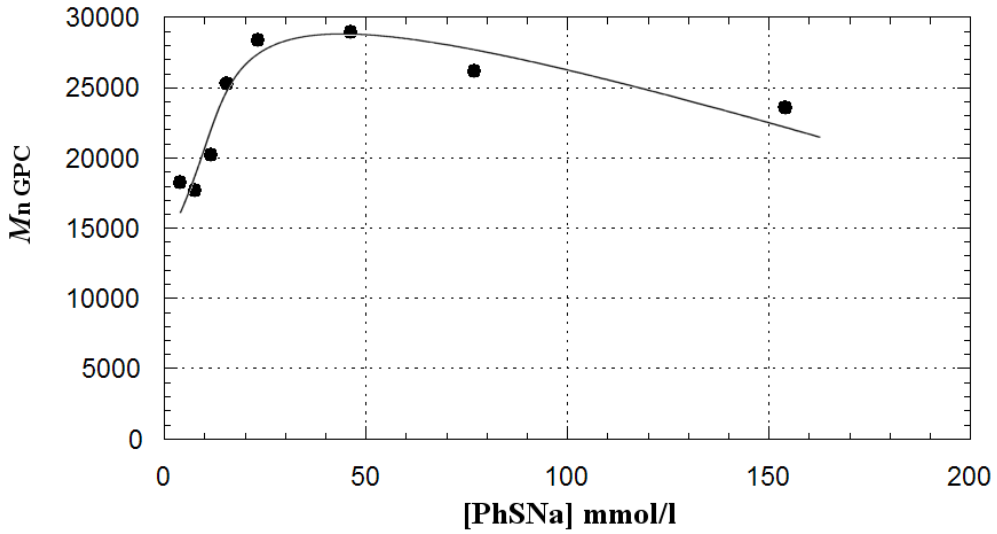
Tablo 4.3. Sodyun tiyofenolat konsantrasyonunun MMA'ın ATRP üzerine etkisi[a]

Örnek no	[PhSNa]/[I]$_0$	[PhSNa] mmol/l	% Dönüşüm	$M_{n\ Teorik}$	$M_{n\ GPC}$	M_w/M_n	f	k_{app} (sn^{-1})
3.1	10	154	50,2	15000	23600	1,78	0,64	$6{,}46.10^{-5}$
3.2	5	77	59,8	18000	26200	1,69	0,69	$8{,}44.10^{-5}$
3.3	3	46,2	59,4	17800	28900	1,58	0,62	$8{,}35.10^{-5}$
3.4	1,5	23,1	67,5	20250	28400	1,28	0,71	$1{,}04.10^{-4}$
3.5	1	15,4	66,6	20000	25350	1,16	0,79	$1{,}02.10^{-4}$
3.6	0,75	11,6	69,6	20900	20250	1,12	1,03	$1{,}10.10^{-4}$
3.7	0,5	7,7	39,3	11800	17600	1,08	0,67	$4{,}62.10^{-5}$
3.8	0,25	3,9	17,6	5300	18250	1,07	0,29	$1{,}79.10^{-5}$
3.9	-	-	-	-	-	-	-	-

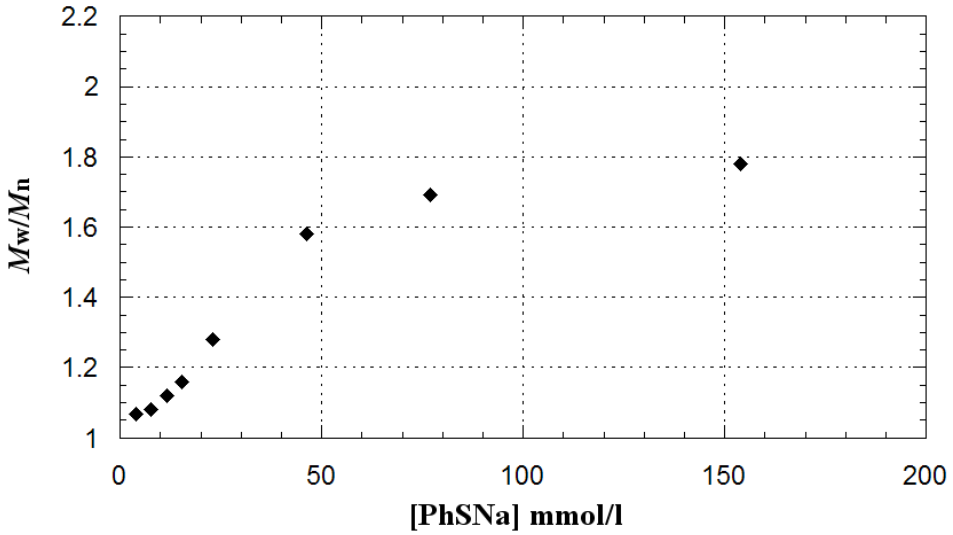
(a) $[M]_0$: [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] = 300 : 1 : 5 : 0,5 ; polimerizasyonlar 90^{o}C'de toluen ($V_M = V_{toluen}$) içerisinde 180 dakikada gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı içerisindeki hava 7,5 ml. Başlatıcı : EBr-iB



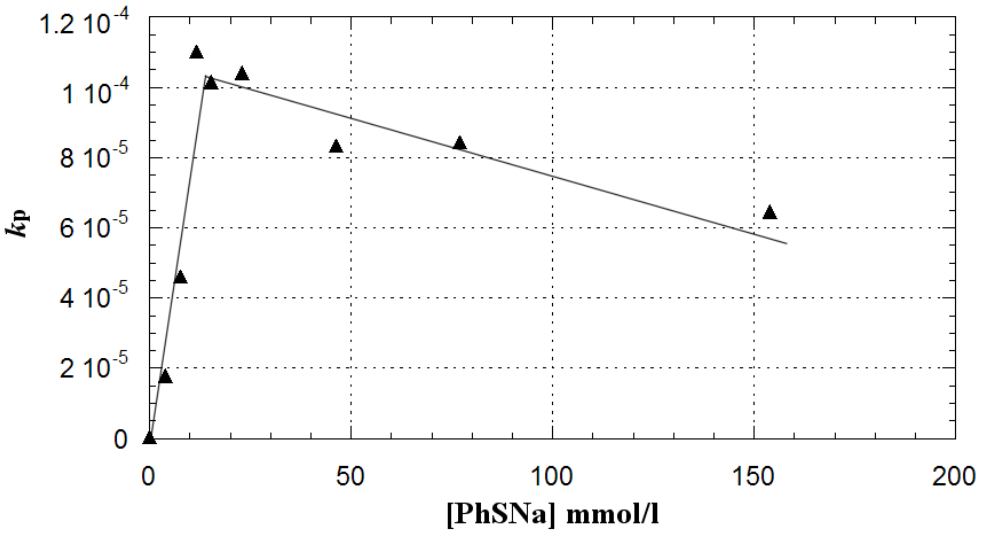
Şekil 4.8. Sodyum tiyofenolat miktarının % Dönüşüm üzerine etkisi



Şekil 4.9. Sodyum tiyofenolat miktarının M_n dönüşüm üzerine etkisi



Şekil 4.10. Sodyum tiyofenolat miktarının molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) üzerine etkisi



Şekil 4.11. Sodyum tiyofenolat miktarının polimerizasyon hızı (k_{app}) üzerine etkisi

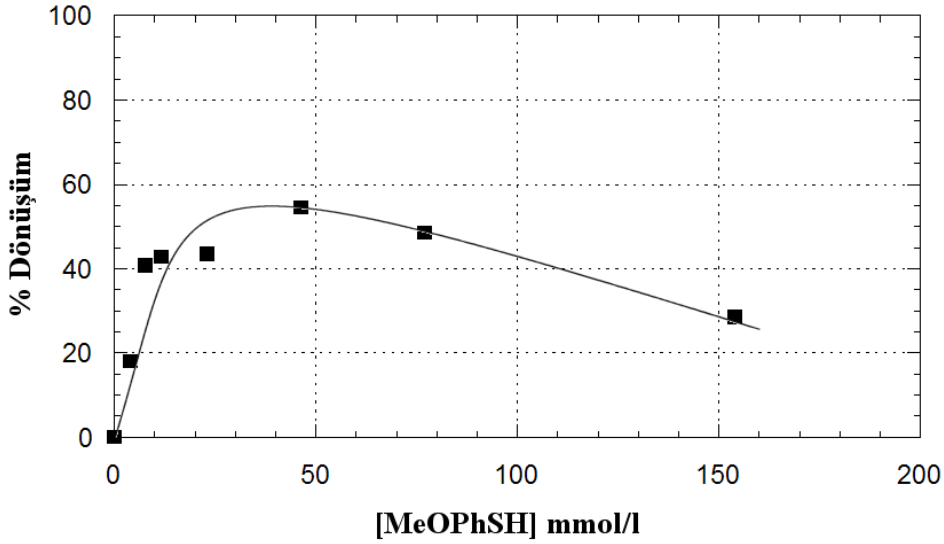
4-metoksibenzentiyol bileşiği de diğer iki tiyol bileşiğine benzer sonuçlar vermiştir (Tablo 4.4 ve Şekil 4.12-15). Konsantrasyonun 30 mmol/l olduğu değer en uygun molekül ağırlığının ve verimin alındığı yer olarak görünmektedir. Bunun altındaki konsantrasyonlarda polidispersitenin iyi olmasına karşılık verimler düşüktür. Yüksek konsantrasyonlarda ise reaksiyonun kontrollü polimerizasyondan çıkıp klasik radikalik poimerizasyona dönüştüğü açıktır. Ayrıca yine zincir transfer bileşiği olarak davranan 4-metoksibenzentiyol, yüksek konsantrasyonda % dönüşümün azalmasının sebebidir.

Üç sistemin k_{app} değerleri kıyaslanacak olursa, tiyofenollerin reaktiviteleri arasında şu sonuç görülmektedir. Reaksiyon hızının arttığı konsantrasyonlar, tiyofenol türevinin reaktivitesinin artması ile reaksiyon hızı artmaktadır. Yani k_{app}'lar PhSNa > MeOPhSH > PhSH oluyor. Reaksiyon hızındaki azalışta durum tersine dönmektedir. Reaktivitenin artması ile reaksiyon hızı daha yavaş azalmaktadır.

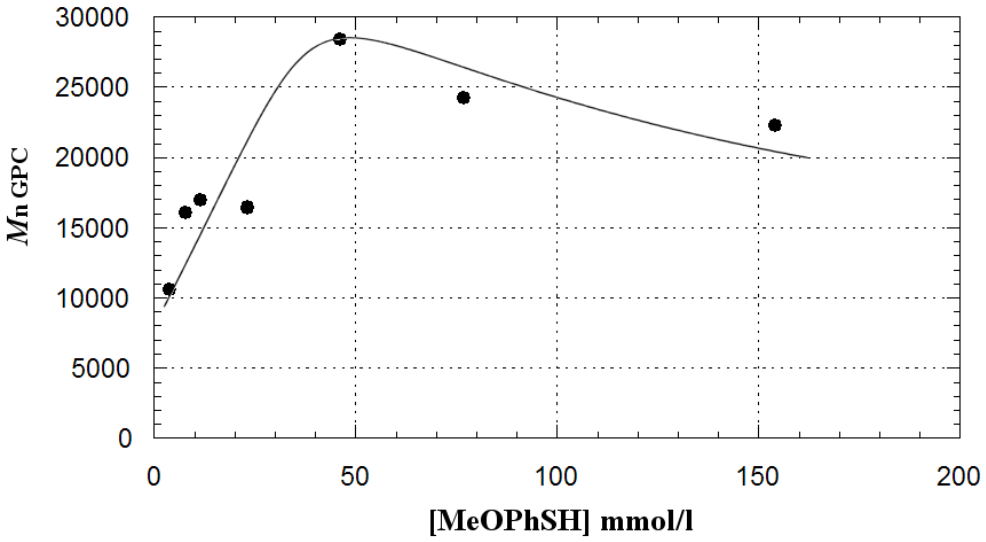
Tablo 4.4. 4-Metoksibenzentiyol konsantrasyonunun MMA'ın ATRP üzerine etkisi[a]

Örnek no	[MeOPhSH]/[I]$_0$	[MeOPhSH] mmol/l	% Dönüşüm	$M_{n\ Teorik}$	$M_{n\ GPC}$	M_w/M_n	f	k_{app}
4.1	10	154	28,5	8500	22250	1,28	0,40	$3{,}11.10^{-5}$
4.2	5	77	48,5	14500	24250	1,46	0,60	$6{,}14.10^{-5}$
4.3	3	46,2	54,5	16350	28400	1,33	0,58	$7{,}29.10^{-5}$
4.4	1,5	23,1	43,6	13100	16500	1,08	0,79	$5{,}30.10^{-5}$
4.5	0,75	11,6	42,8	12850	17000	1,05	0,76	$5{,}17.10^{-5}$
4.6	0,5	7,7	40,8	12250	16100	1,06	0,76	$4{,}85.10^{-5}$
4.7	0,25	3,9	18	5400	10600	1,07	0,51	$1{,}84.10^{-5}$
4.8	-	-	-	-	-	-	-	

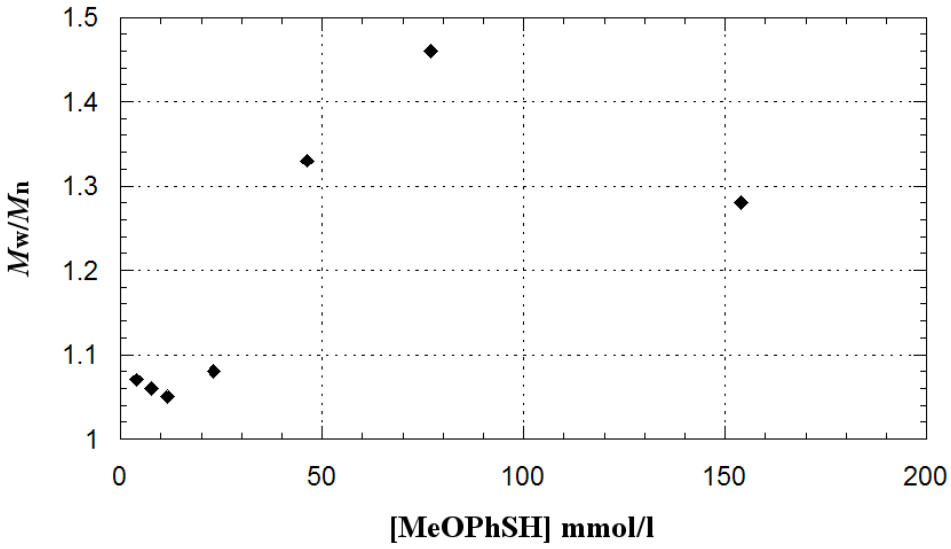
(a) $[M]_0 : [I]_0 : [PMDETA] : [CuCl_2] = 300 : 1 : 5 : 0{,}5$; polimerizasyonlar 90°C'de toluen ($V_M = V_{toluen}$) içerisinde 180 dakikada gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı içerisindeki hava 7,5 ml. Başlatıcı : EBr-iB



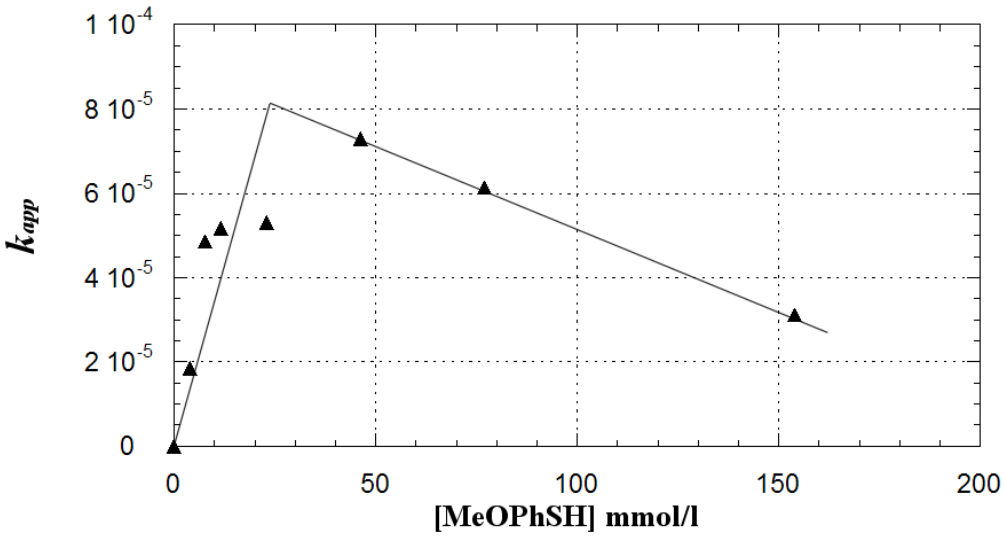
Şekil 4.12. 4-Metoksibenzentiyol miktarının % dönüşüm üzerine etkisi



Şekil 4.13. 4-Metoksibenzentiyol miktarının Mn üzerine etkisi



Şekil 4.14. 4-Metoksibenzentiyol miktarının molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) üzerine etkisi



Şekil 4.15. 4-Metoksibenzentiyol miktarının polimerizasyon hızı (k_p) üzerine etkisi

4.3. Ligand Konsantrasyonunun Reaksiyon Üzerine Etkisi

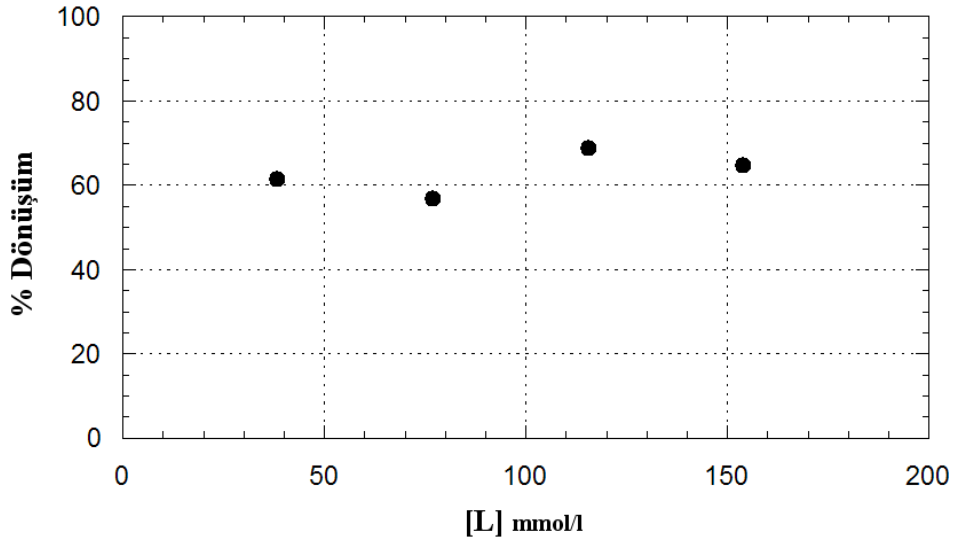
Reaksiyonda ligand konstrasyonun ne gibi değişikliklere yol açtığını anlayabilmek için, $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PhSNa] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75$ oranları sabit tutularak EBr-iB oranı değiştirilerek polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 4.5'de ve bunlara ait grafikler Şekil 4.16 – 17'da gösterilmiştir.

38,5 – 154 mmol/l arası ligand konsantrasyonlarında, % dönüşümün değişmediği gözlendi. Buna yanında elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları incelendiğinde bunların da birbirine yakın değerlerde olduğu görülüyor. Başlatıcı etkinliklerinin de yakın değerde olması bize bu konsantrasyon değerleri arasında ligand miktarının reaksiyon üzerinde fark edilebilir bir değişiklik yaratmadığı fikrini verdi. Genel olarak çalışmalarımızda 77 mmol/l ligand kullanmamıza rağmen, daha düşük konsantrasyonlarda da polimerizasyon gerçekleştirilebileceğini söyleyebiliriz.

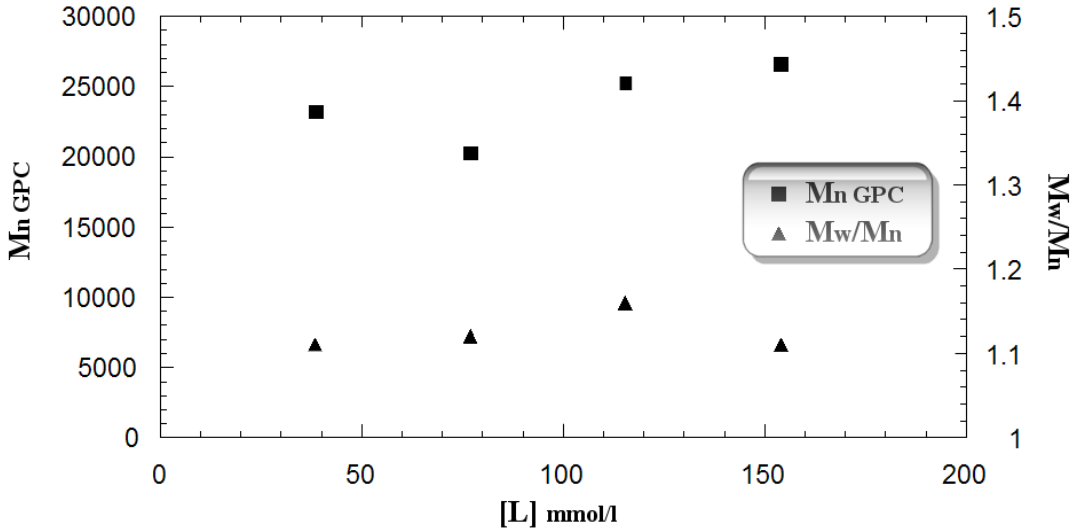
Tablo 4.5. N, N, N', N', N"- Pentametildietilentriamin (PMDETA) konsantrasyonunun MMA'ın ATRP üzerine etkisi[a]

Örnek no	[L]/[I]$_0$	[L] mmol/l	% Dönüşüm	$M_{n\ Teorik}$	$M_{n\ GPC}$	M_w/M_n	f
5.1	10	154	64,5	19350	26600	1,11	0,73
5.2	7,5	115,5	68,9	20650	25250	1,16	0,82
5.3	5	77	56,5	17000	20250	1,12	0,84
5.4	2,5	38,5	61,4	18400	23200	1,11	0,79

(a) $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PhSNa] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75$; polimerizasyonlar 90^{o}C'de toluen ($V_M = V_{toluen}$) içerisinde 180 dakikada gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı içerisindeki hava 7,5 ml. Başlatıcı : EBr-iB



Şekil 4.16. N, N, N', N', N"- Pentametildietilentriamin (PMDETA) konsantrasyonunun % dönüşüm üzerine etkisi



Şekil 4.17. N, N, N', N', N"- Pentametildietilentriamin (PMDETA) konsantrasyonunun M_n ve molekül ağırlığı dağılımı (Mw/Mn) üzerine etkisi

4.4. Değişik başlatıcıların Reaksiyon Üzerine Etkisi

Tiyofenollerin kullanıldığı bu ATRP sisteminde başlatıcıların ne sonuçlar verdiği de incelendi. Başlatıcı olarak, tersiyer karbon atomuna bağlı halojen içeren EBr-iB ve bunun benzeri olan sekonder EBrP ile PTSC kullanıldı. Sonuçlar Tablo 4.6'de verilmiştir.

EBr-iB'ile EBrP, % dönüşüm açısından kıyaslandığında reaksiyonun, sekonder olan EBrP'nin diğerine oranla daha yüksek verimle gerçekleştiği görülüyor. EBr-iB'de diğerine göre fazladan bir metil grubunun oluşturduğu sterik etkiye rağmen, başlatıcı etkinliğini daha yüksek gözlendi. Bu iki başlatıcının dışında p-toluensülfonilklorür kullananıldı. Bu başlatıcı ile yapılan polimerizasyonlarda yüksek dönüşüm elde edilemedi, başlatıcı etkiliği düşük bulundu. Bununla birlikte edilen polimerler, düşük molekül ağırlığı dağılımına sahipti. Bunun nedeni, reaksiyon ortamında bulunan aktif radikal miktarının az olmasıdır. Radikal konsantrasyonun düşük olması kontrollü bir polimerizasyona, bu da düşük polidispersiteye sahip polimerler elde edilmesi anlamına geliyor.

Polimerizasyon aynı şartlarda fakat başlatıcı kullanılmadan da gerçekleştirildi. Başlatıcılar ile yapılan polimerizasyonlardaki koşullar kullanılarak yapılan deneylerde herhangi bir polimer oluşumu gözlenemedi. Fakat reaksiyon süresinin uzatılması sonucunda polimer elde edilebildi. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri yüksek bulundu. Burada klasik bir polimerizasyon olduğu söylenebilir. Bunun yanında oluşan tiyil radikallerinin de başlatıcı olarak davranıp, reaksiyonun ilerlediği düşünülebilir. Fakat polidispersitenin yüksek oluşu polimerizasyonun kontrolsüz gerçekleştiğini göstermektedir. Buradan çıkarılacak bir sonuç da, reaksiyonda tiyofenol konsantrasyonunun artışı ile polidispersitenin neden yükseldiğine dair kanıtlar elde ediyoruz. Ortamda bulunabilecek tiyil radikallerinin de zincir başlatarak polimer zincirleri oluşturabileceğini söyleyebiliriz.

Tablo 4.6 Değişik başlatıcıların MMA'ın ATRP üzerine etkisi[a]

Örnek no	Başlatıcı	% Dönüşüm	$M_{n\ Teorik}$	$M_{n\ GPC}$	M_w/M_n	f
6.1	EBr-iB	56,5	16950	20250	1,12	0,84
6.2	EBrP	60	18000	27850	1,21	0,65
6.3	PTSC	9	2700	23300	1,06	0,12
6.4	Başlatıcısız[b]	-	-	-	-	-
6.5	Başlatıcısız[c]	31	12400	50750	1,89	0,25

(a) $[M]_0$: [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [PhSNa] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75; polimerizasyonlar 90°C'de toluen (V_M = V_{toluen}) içerisinde 180 dakikada gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı içerisindeki hava 7,5 ml.
(b) $[M]_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [PhSNa] = 300 : 5 : 0,5 : 0,75; polimerizasyonlar 90°C'de toluen (V_M = V_{toluen}) içerisinde 180 dakikada gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı içerisindeki hava 7,5 ml.
(c) Reaksiyon süresi 24 saattir.

4.5. Tiyofenol Bileşikleri Varlığında ATRP'nin Kinetiğinin İncelenmesi

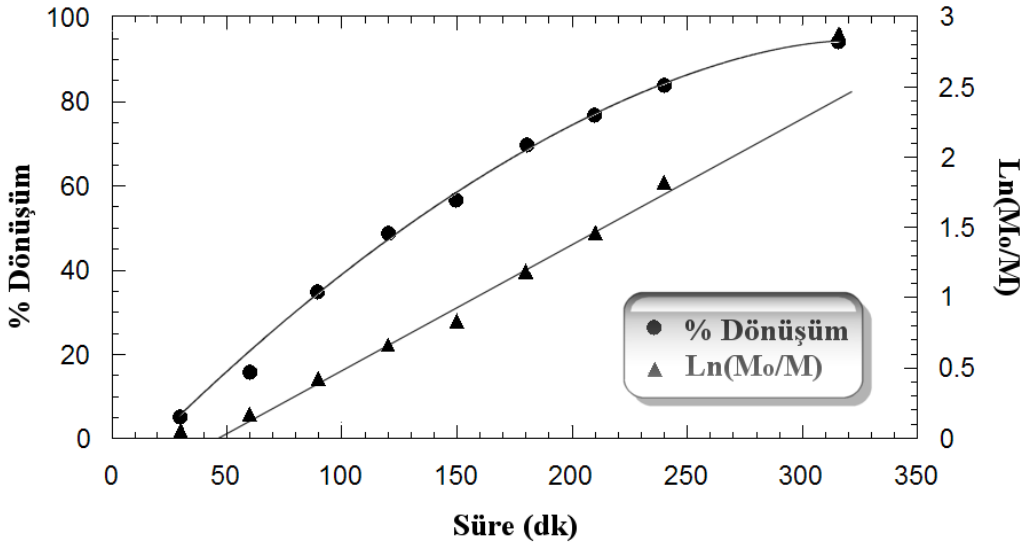
Reaksiyonun kinetiğini incelerken tiyofenol türevlerinde sodyum tiyofenolat ve 4-metoksibenzentiyol kullanıldı. Reaksiyon verimleri gaz kromatografisinde, monomer miktarındaki azalışın tespit edilmesinden faydalanılarak bulunmuştur. Molekül ağırlıkları ise aynı örneklerin GPC sonuçlarından elde edilmiştir.

Tablo 4.7'de sodyum tiyofenolat'ın kullanıldığı sistem için kinetik veriler gösterilmiştir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, zamana karşı Ln($[M]_0/[M]_t$) grafiği çizildiğinde sonuçların doğrusal olduğu görüldü. Bu da polimerizasyon reaksiyonumuzun birinci dereceden kinetiğe uyduğunu gösterir. Şekil 4.19'da sayıca molekül ağırlıklarının % dönüşüme karşılık çizilen grafiğinde de lineer bir artış gözlendiği için polimerizasyon süresince ortamdaki radikal konsantrasyonunun sabit kaldığını söyleyebiliriz. Molekül ağırlığı dağılımı reaksiyon başında 1'e yakın değerlerde olmasına rağmen molekül ağırlığının artması ile arttığı gözlendi.

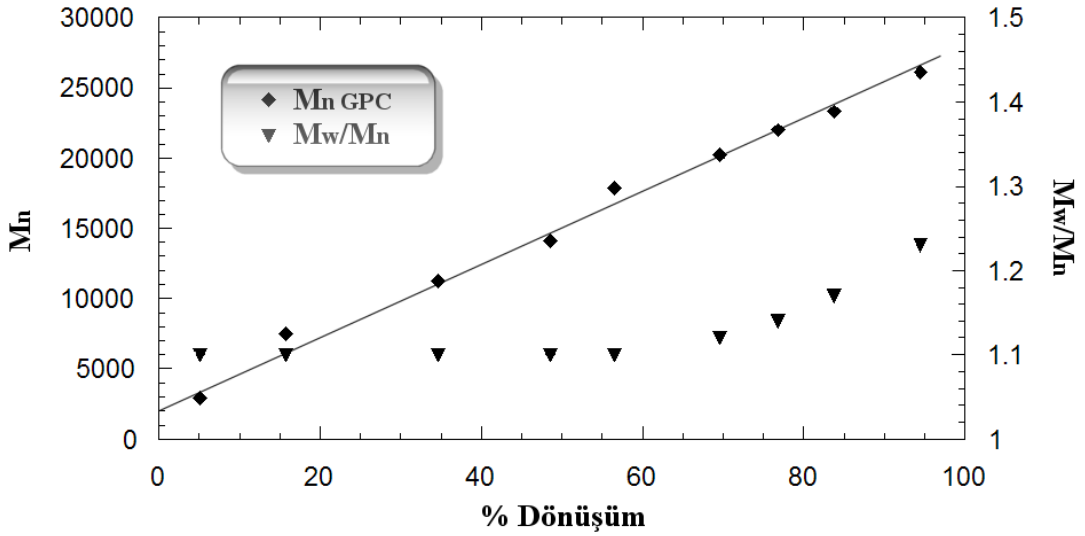
Tablo 4.7 MMA'ın sodyum tiyofenolat ile gerçekleştirilen polimerizasyonu[a]

Örnek no	Süre (dk)	% Dönüşüm	$M_{n\ Teorik}$	$M_{n\ GPC}$	M_w/M_n
7.1	30	5,1	1500	2900	1,10
7.2	60	15,7	4700	7500	1,10
7.3	90	34,7	10400	11250	1,10
7.4	120	48,6	14600	14100	1,10
7.5	150	56,5	17000	17850	1,10
7.6	180	69,6	20900	20250	1,12
7.7	210	76,8	23000	22000	1,14
7.8	240	83,8	25150	23300	1,17
7.9	315	94,5	28350	26100	1,23

(a) $[M]_0$: [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [PhSNa]= 300 : 1 : 5 : 0,5 :0,75; polimerizasyonlar 90^{o}C'de toluen ($V_M = V_{toluen}$) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı içerisindeki hava 7,5 ml ($V_{toplam} = V_{hava}$). Başlatıcı : EBr-iB



Şekil 4.18. MMA'ın 90°C'de [*M*] : [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [PhSNa] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75 ; $V_{monomer} = V_{Çözücü}$ (3 ml) ve $V_{toplam} = 2V_{hava}$ koşullarında gerçekleştirilen polimerizasyon için kinetik değerler



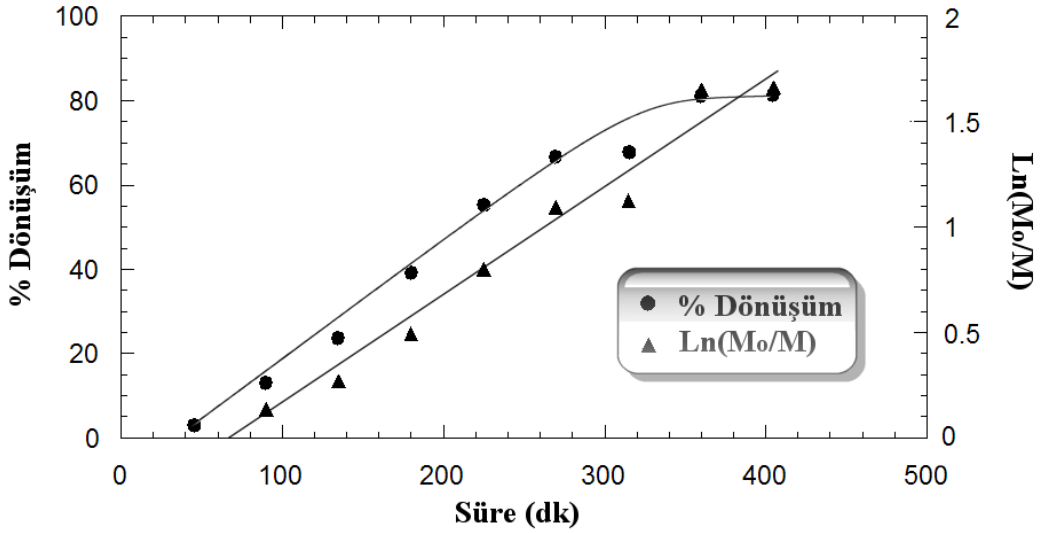
Şekil 4.19. MMA'ın 90°C'de [*M*] : [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [PhSNa] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75 ; $V_{monomer} = V_{Çözücü}$ (3 ml) ve $V_{toplam} = 2V_{hava}$ koşullarında gerçekleştirilen polimerizasyon için kinetik değerler

Tablo 4.8'de 4-metoksibenzentiyol'ün kullanıldığı sistem için kinetik veriler gösterilmiştir. Şekil 4.20'de de görüldüğü gibi, zamana karşı Ln($[M]_0/[M]_t$) grafiği çizildiğinde sonuçların doğrusal olduğu görüldü. Bu da polimerizasyon reaksiyonumuzun birinci dereceden kinetiğe uyduğunu gösterir. % Dönüşüm – zaman grafiğinden reaksiyon için yaklaşık olarak 40 dakika gibi bir gecikme zamanı olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 4.21'de sayıca molekül ağırlıklarının % dönüşüme karşılık çizilen grafiğinde de lineer bir artış gözlendiği için polimerizasyon süresince ortamdaki radikal konsantrasyonunun sabit kaldığını söyleyebiliriz. Molekül ağırlığı dağılımı yine sodyum tiyofenolatta olduğu gibi reaksiyon başında 1'e yakın değerlerde olmasına rağmen molekül ağırlığının artması ile arttığı gözlendi. Bu sonuç klasik ATRP'de gözlenen, molekül ağırlığı arttıkça molekül ağırlığının küçülmesinin tersidir. Burada böyle bir sonucun elde edilmesi, kullanılan tiyofenol bileşiklerinin zincir transfer bileşiği olarak aktif zincirleri sonlandırarak molekül ağırlığı dağılımında artışa neden olmasıdır.

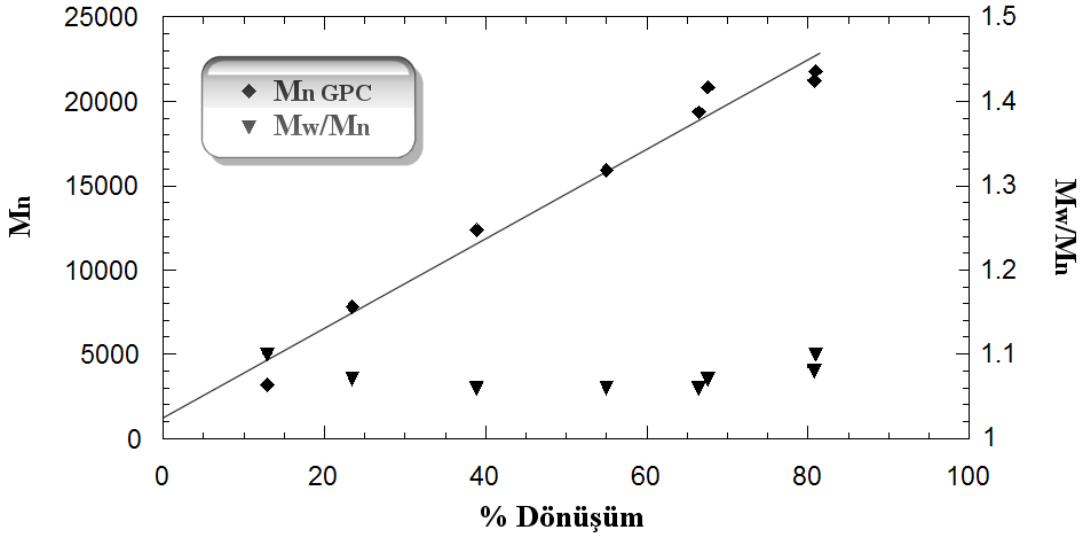
Tablo 4.8 MMA'ın 4-metoksibenzentiyol ile gerçekleştirilen polimerizasyonu[a]

Örnek no	Süre (dk)	% Dönüşüm	$M_{n\ Teorik}$	$M_{n\ GPC}$	M_w/M_n
8.1	45	3	900	-	-
8.2	90	12,9	3900	3200	1,10
8.3	135	23,5	7000	7800	1,07
8.4	180	38,9	11650	12350	1,06
8.5	225	55	1650	15900	1,06
8.6	270	66,5	20000	19350	1,06
8.7	315	67,6	20300	20850	1,07
8.8	360	80,8	24250	21250	1,08
8.9	405	81	24300	21800	1,10

(a) $[M]_0$: [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [MeOPhSH]= 300 : 1 : 5 : 0,5 :0,85; polimerizas-yonlar 90^{o}C'de toluen ($V_M = V_{toluen}$) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı içerisindeki hava 7,5 ml ($V_{toplam} = V_{hava}$). Başlatıcı : EBr-iB



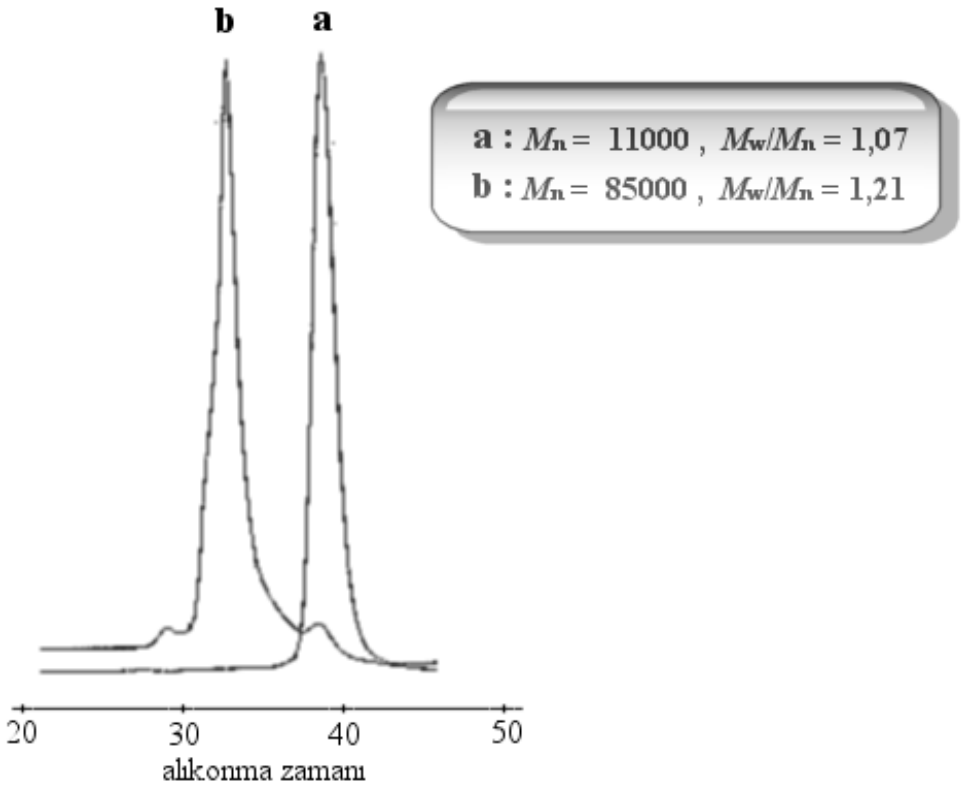
Şekil 4.20. MMA'ın 90°C'de [*M*] : [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [MeOPhSH] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75 ; $V_{monomer} = V_{Çözücü}$ (3 ml) ve $V_{toplam} = 2V_{hava}$ koşullarında gerçekleştirilen polimerizasyon için kinetik değerleri



Şekil 4.21. MMA'ın 90°C'de [*M*] : [I]$_0$: [PMDETA] : [$CuCl_2$] : [MeOPhSH] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75 ; $V_{monomer} = V_{Çözücü}$ (3 ml) ve $V_{toplam} = 2V_{hava}$ koşullarında gerçekleştirilen polimerizasyon için kinetik değerleri

4.6. Zincir Uzatma Reaksiyonları

Çalışmamızın bu aşamasında elde ettiğimiz polimerlerin uç guruplarında halojen içerdiğini göstermek için zincir uzatma reaksiyonları gerçekleştirdik. Tiyofenol kullanılarak elde ettiğimiz polimer ($[M]_0 : [I]_0 : [L] : [Cu^{II}] : [PhSH] = 300 : 1 : 5 : 0,5 : 0,75$; 3 ml toluen içerisinde 90°C'de 180 dakika, hava hacmi karışım hacminin yaklaşık 2 katı olacak şekilde), klasik ATRP yöntemi kullanılarak ($[M]_0 : [I]_0 : [L] : [Cu^{I}] = 600 : 1 : 1 : 1$; $V_M = V_{DPE}$; 90°C'de 24 saat) oksijensiz ortamda gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. PMMA makro başlatıcı ile yapılan zincir uzatma reaksiyonu sonucu

Bu sonuca göre, tiyofenol türevleri varlığında gerçekleştirilen ATRP ile elde edilen PMMA zincirlerinin uç guruplarında çok büyük bir kısmında halojen olduğu anlaşılıyor. Tiyil radikalleri ile sonlanmaların da olduğu tekrar polimerleşmemiş olan zincirlerin varlığından anlaşılmaktadır.

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada tiyofenol ya da türevlerinin indirgeyici reaktan olarak kullanıldığı metilmetakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu $CuCl_2$/PMDETA katalizliğinde ve sınırlı miktarda hava varlığında gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonuna göre 1. dereceden olduğu yapılan kinetik çalışmalarla gözlenmiştir. Bu metotla elde edilen polimerler düşük polidispersite indeksi ($M_w/M_n<1.5$) göstermiştir. Her ne kadar polimerizasyon sisteminin katalizi $CuCl_2$/PMDETA olsa da polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için Cu(II)'nin Cu(I)'e indergenmesi gerektiği unutulmamalıdır. Gerekli Cu(I)'in, Cu(II)'ye tiyofenolden elektron transferi sonucu oluşması deneysel sonuçlara bağlı olarak yapılabilecek en uygun açıklamadır. Sodyum tiyofenolat ve elektron verici grup taşıyan tiyofenollerin ATRP için etkili reaktanlar olduğu gözlenmiştir. Elde edilen polimerlerin halojen son grup taşıdığı, bu yöntemle yapılan polimerlerin klasik ATRP'de makro başlatıcı olarak kullanıldığı zincir uzatma polimerizasyonu ile kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar göstermektedir ki; katalitik miktarda tiyofenol ya da türevi kullanıldığında kolay oksitlenebilen Cu(I) tuzları yerine Cu(II) tuzları kullanılabilir ve sınırlı miktarda hava varlığında ATRP gerçekleştirilebilir. Bunun yanında monomer içerisinde bulunan fenol ya da türevi inhibitörlerin uzaklaştırlmasına gerek yoktur. Çünkü, inhibitör klasik ATRP'de reaksiyon ortamında üretilen Cu(II) tarafından tüketilmektedir. Tiyofenol türevleri, Cu(I) tuzları yerine Cu(II) analoglarının kullanılmasına olanak sağlamakta, polimerizasyon sisteminde ve sonuç üründeki metal miktarını azaltmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **Matyjaszewski, K.**, 1997. *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, **38** (1), 736

[2] **Greszta, D., Matyjaszewski, K**., 1997. *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, **38** (1), 709

[3] **Matyjaszewski, K., Jon-Lung Wang**, 1998. *Macromolecules*, **31**

[4] **Matyjaszewski, K.,** 1995**.** Introduction to living polymerization, Living and/or controlled polymerization, *J.Phys Org. Chem.*, **8**, 197

[5] **Matyjaszewski, K., Patent TE., Xia JH.,**1997**.** Controlled/ living radical polymerization-Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674

[6] **Patten, T. E.; Matyjaszewski, K.,** 1998**.** *Adv. Mater.*, **10**, 901

[7] **Matyjaszewski, K.,** 1999**.** *Chem. Eur. J.*, **5**, 3095

[8] **Pan, C.-Y.; Lou, X.-D.,** 2000**.** *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1115

[9] **Chen, X.-P.; Padias, A. B.; Hall, H. K.,** 2001. *Jr. Macromolecules*, **34**, 3514

[10] **Queffelec, J.; Gaynor S. G.; Matyjaszewski, K.,** 2000**.** *Macromolecules*, **33**, 8629

[11] **Wang J S., Matyjaszewski, K.,** 1995. Controlled/ living radical polymerization.Halojen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process, *Macromolecules*, **28** ,7901

[12] **Percec V., Barboiu B.,** 1995. Living radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and $Cu^{1}(bpy)_{n}Cl$., *Macromolecules*, **28**,7970

[13] **Matyjaszewski, K.,** 1997. Controlled radical polymerization, J. Am. Chem. Soc., Washington DC, chap.**16**, 258

[14] **Paik H., Matyjaszewski, K.,** 1996. Kinetic studies of atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Abstract of papers the Am.Chem. Soc.*, 212,92

[15] **Jo S.M., Paik H., Matyjaszewski, K.,** 1997. Polyacrylonitrile with low polydispersities by atom transfer radical polymerization, Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc., **213**, 325

[16] **Davis K., O'Malley J., Paik HJ., Matyjaszewski, K.,** 1997. Effect of the counter anion in atom transfer radical polymerization using alkyl halide initiators, Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc., **213**, 320

[17] **Wang J S., Matyjaszewski, K.,** 1995. Controlled/ living radical polymerization.Halojen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process,Macromolecules, **28** ,7901

[18] **Percec V., Barboiu B.,** 1995. Living radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and $Cu^{1}(bpy)_{n}Cl$., **Macromolecules**, **28**,7970

[18] **Matyjaszewski K.,** 1998. Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **31**, 6836

[19] **Wang, J.-L.; Grimaud, T.;Matyjaszewski K.,** 1997. *Macromolecules*, **30**, 6507

[20] **Brown, H. C.; Fletcher, R. S.,** 1949. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1845

[21] **Wang J.S., Matyjaszewski K.,** 1995. Controlled/"Living" Radical Polymerization.Atom Transfer Polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc*., **117**, 5614

[22] **Xia J., Matyjaszewski K.,** 1997. Controlled/"Living" Radical Polymerization.Atom Transfer Polymerization Using Multidentate Amine Ligand, *Macromolecules*, **30**, 7697

[23**] G. Odian** , 1991. *Principle Of Polymerization,3rd Edition*, Wiley, New York

[24] **Angot, S., Taton, D., Hızal, G., Murthy, K.S., Gnanou, Y.,** 1999. Stars and star-block copolymers of precise functionality by ATRP, *ACS poly.prep.*, Volume 40, **2,** 348

[25] **Matyjaszewski K.,** 1996. *Current Opinion in Solid State & Materials Science 1*, 769-776

[26] **C. A. Barson,** in *Comprehensive Polymer Science,* **G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo** and **P. Sigwalt**, eds., London, Pergamon, 1989. Vol. 3, p. 171

[27] **C. A. Barson,** in *Comprehensive Polymer Science,* **G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo** and **P. Sigwalt**, eds., London, Pergamon, 1989. Vol. 3, p. 171

[28] **M. S. Kharasch, A. T. Read, and F. R. Mayo** 1938. *Chem. and Ind.,* **57**, 752; **S. O. Jones and E. E. Reid** 1938. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2452

[29] **A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres and J. W. Eustance** 1959. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6335

[30] **A. S. Hay,** 1962. *J. Polym. Sci.* **58**, 581

[31] **D. M. White and H. J. Klopfer,**1972. *J. Polym. Sci.* Part A-1 **10**, 1565

[32] **E. Tsuchida, M. Kaneko, Y. Kurimura,** 1970. *Macromol. Chem.* **132**, 209

[33] **H. J. Kevelam, K. P. De Jong, H. C. Meinders, G. Challa,** 1975. *Macromol. Chem.* **176**, 1369

[34] **A. S. Hay,** 1977. *US Pat.* 4 028 341 (*Chem. Abstr.,* 1976, **84**, 5674)

[35] **A. S. Hay,** 1967. *US Pat.* 3 306 875, (*Chem. Abstr.*, 1965, **62**, 708)
[36] **J. G. Bennet and G. D. Cooper,** 1978. *US Pat.* 4 092 294, (*Chem. Abstr.*, 1978, **89**, 25 103)

[37] **J. P. J. Verlaan, P. J. T. Alferink and G. Challa,** 1984. *J. Mol. Catal.* **24,** 235

[38] **H. Wieden and U. Bahr,** 1969. Br. Pat. 1 134 613, (*Chem. Abstr.*, 1969, **70**, 29 589)

[39] **E. Tsuchida, M. Kaneko and H. Nishide** 1972. *Macromol. Chem.* **151**, 221

[40] **E. Tsuchida, H. Nishikawa and E. Terada,** 1976. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, *825*

[41] **E. Tsuchida,** 1982. *'New Frontiers in Organometallic and Inorganic Chemistry, 2nd Meeting',* Science Press, Beijing, **p. 207** (Chem. Abstr., 1985, **102**, 185 554z)

[42] **E. Tsuchida, H. Nishide and T. Nishiyama** 1974. *Macromol. Chem.*, **175**, 3047

[43] **C. E. Konin, B. L. Hiemstra, G. Challa, M. van de Velde and E. J Goethals** 1985. *J. Mol. Catal.*, **32**, 309

[44] **H. L. Finkbeiner, A. S. Hay and D. M. White,** in *'Polymer Processes, High Polymer', ed.* **C. E. Schildknecht and I. S. Skeist,** Wiley, New York, 1977. **vol.29**, p. 537

[45] **G. F. Endres, A. S. Hay, J. W. Eustance**, 1963. *J. Org. Chem.*, **28**, 1300; **E. Ochiai**,1964. *Tetrahedron*, **20**, 1831

[46] **Hay, A. S.**, 1962. *J. Polym. Sci.*, **58**, 581-591

[47] **Hay, A. S.**, 1998. *J. Polym. Sci. Part A: polym. Chem.,36, 510-517,*

[48] **Hay, A. S.; Blanchard, H. S.; Endres, G. F.; Eutace, J. W.,** 1959, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335

[49] **Haddleton, D. M., Jasieczek, C. B., Hannon, M. J., Shooter, A. J.,**, 1997. *Macromolecules*, **30**, 2190

[50] **C. A. Barson,** , **G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt,** 1989, in *Comprehensive Polymer Science* eds., London, Pergamon, , Vol. 3, p. 171

[51] **M. S. Kharasch, A. T. Read, and F. R. Mayo** 1938. *Chem. and Ind.*, **57**, 752; **S. O. Jones and E. E. Reid** 1938. *J. Am. Chem. Soc*. **60**, 2452

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Almanya Monheim'da doğdu. İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya bölümünden 2000 yılında mezun oldu ve İstanbul Teknik Üniversitesi Organik Kimya Bölümü Kimyagerlik Programı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi. 2001 yılında Yüksek Lisans çalışmalarına başladı.