

**1,2-POLİBÜTADİENE FOSFİT GRUPLARI VE TÜREVLERİNİN
UV IŞIK İLE MODİFİKASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve CINDIK

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ŞUBAT 2021

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**1,2-POLİBÜTADİENE FOSFİT GRUPLARI VE TÜREVLERİNİN
UV IŞIK İLE MODİFİKASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve CINDIK
509181317**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ümit TUNCA

ŞUBAT 2021

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509181317 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Merve CINDIK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “1,2-POLİBÜTADİENE FOSFİT GRUPLARI VE TÜREVLERİNİN UV IŞIK İLE MODİFİKASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ümit TUNCA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi Ufuk Saim GÜNAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **16.01.2021**
Savunma Tarihi : **12.02.2021**





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana bilgi birikimi ve desteğiyle yol gösterici olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Ümit TUNCA'ya teşekkür ederim.

Prof. Dr. Hakan DURMAZ'a çalışmalar boyunca bilgisini, deneyimlerini paylaştığı ve motive ettiği için, Dr. Öğr. Üyesi Ufuk Saim Günay'a bana her zaman destek olduğu ve deneysel çalışmalarımda bilgisini ve deneyimlerini benimle paylaştığı için tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Destekleri ve sabırla yardımcı oldukları için laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarım PhD. Özgün Dağlar'a, MSc. Gökhan Sağdıç'a,

Çalışmalarına olan destekleri için Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Her zaman yanımda olan ve eğitim hayatımda ilerlemem için bana umut veren olan aileme teşekkür ederim.

Şubat 2021

Merve CINDIK
Kimya Öğretmeni



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1.GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BÖLÜM.....	5
2.1 Polibütadien.....	5
2.2 H-Fosfonat ve Türevleri	7
2.2.1 Katılma reaksiyonları	9
2.2.2 Abromov reaksiyonu	10
2.2.3 Polialkil H-fosfonatlar	10
2.2.4 Fizyolojik olarak aktif maddeler	12
2.2.5 Herbisitler.....	12
2.2.6 Bitki büyümesi için düzenleyiciler	12
2.2.7 Mantar öldürücü ve bakterisitler	12
2.2.8 Böcek öldürücüler	13
2.2.9 Anti-HIV ilaçları	13
2.2.10 Kanser, tümör, virüs veya parazitlerin büyümesini önleyen ilaçlar	14
2.2.11 Polimerlere katılmaları	14
2.2.12 Alev geciktiriciler ve antioksidanlar	14
2.2.13 Polietilen teraftalat	15
2.2.14 Poliüretanlar	15
2.2.15 Polistiren	15
2.2.16 Poliakrolin.....	16
2.2.17 Kauçuk	16
2.2.18 Polietilen	17
2.2.19 Doymamış poliestерler	17
2.2.20 Epoksit reçine.....	17
2.3 Radikalik Polimerizasyon	17
2.3.1 Radikal polimerizasyonunda reaksiyonlar	18
2.3.2 Karbon karbon çift bağına katılma.....	19
2.3.3 Başlangıç basamağı.....	20
2.3.4 Fotobaşlatıcı	21
2.3.5 Çoğalma Basamağı	21
2.3.6 Sonlanma Basamağı.....	22
2.4 Polimerlerin Fotokimyasal Yolla Fonksiyonlandırılması	23
3. DENEYSEL BÖLÜM	25

3.1. Kimyasallar	25
3.2. Enstrümantasyon	25
3.3. Sentetik Prosedürler	25
3.3.1. Polibütadien'in UV-ışık altında DMPA ile reaksiyonu	25
3.3.2. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (1).....	26
3.3.3. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (2).....	26
3.3.4. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (3).....	26
3.3.5. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (4).....	27
3.3.6. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (5).....	27
3.3.7. Dibütil fosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (6).....	27
3.3.8. Dibütil fosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV ışık altında sentezi (7).....	28
3.3.9. Dibütil fosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (8).....	28
3.3.10. Dimetil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (9).....	28
3.3.11. Diizobütilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (10).....	28
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR

^1H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
^{13}C NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
THF	: Tetrahidrofuran
M_w	: Molekül kütlesi
PDI	: Polidispersite İndeksi
DMPA	: 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone
UV	: Ultraviyole
$^{\circ}\text{C}$	: Celsius
CRP	: Kontrollü Radikal Polimerizasyonu
EPSP	: Eksitator Postsinaptik Potansiyel



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Nmr Dönüşümü, Mw, GPC, Mn, GPC ve PDI verileri.....	43
Çizelge 4.2 : GPC sonuçlarının fiziksel özelliklere etkisi.....	45





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 :	1,4-Polibütadien'in cis trans yapısı.....	1
Şekil 1.2 :	Tepkimelerin Genel Şeması.	3
Şekil 2.3 :	Bazı H-fosfonik asit diesterlerinin fiziksel sabitleri [18].	7
Şekil 2.4 :	Dialkil H-fosfonatların hibritleşmesi.....	8
Şekil 2.5 :	Fosfonöz oksit grubunun yapısı.	8
Şekil 2.6 :	Organofosfor bileşiklerinin bağları.	9
Şekil 2.7 :	Pudovik reaksiyonu.	9
Şekil 2.8 :	Abromov reaksiyonu.	10
Şekil 2.9 :	Abromov mekanizması [19].	10
Şekil 2.10 :	Poli(alkilen H-fosfonatlar).	11
Şekil 2.11 :	Poli(alkilen H-fosfonatlar)'ın sentezi.	11
Şekil 2.12 :	Glifosfat-N-(fosfometil)glisin.	12
Şekil 2.13 :	Glifosfin(N,N-bis(fosfometil) glisin.	12
Şekil 2.14 :	Silikon içeren fosfonik asit diesterleri.....	13
Şekil 2.15 :	Dimetil-2,2,2-trikloro-1-hidroksietil fosfonat.	13
Şekil 2.16 :	AZT gösterimi.	14
Şekil 2.17 :	N-(fosfometil)glisin grupları.	14
Şekil 2.18 :	Polietilen teraftalat gösterimi.	15
Şekil 2.19 :	Poliüretan gösterimi.	15
Şekil 2.20 :	Polistiren gösterimi.	16
Şekil 2.21 :	Poliakrolin gösterimi.	16
Şekil 2.22 :	Kauçuk gösterimi.	16
Şekil 2.23 :	Polietilen gösterimi.	17
Şekil 2.24 :	Doymamış poliesterler.	17
Şekil 2.25 :	Radikal polimerizasyon mekanizması.....	18
Şekil 2.26 :	Karbon karbon çift bağına katılma.	18
Şekil 2.27 :	Karbon merkezli radikallerin kendi kendine reaksiyonu.	19
Şekil 2.28 :	Hidrojen atom transferi.	19
Şekil 2.29 :	Bağlarda bulunan radikaller.	19
Şekil 2.30 :	Başlangıç basamağı.	20
Şekil 2.31 :	Radikalin monomer ile reaksiyonu.....	20
Şekil 2.32 :	Jablonski diyagramı.....	21
Şekil 2.33 :	Işık etkisiyle radikal oluşumu.	21
Şekil 2.34 :	Çoğalma basamağı.	22
Şekil 2.35 :	Sonlanma basamağı.	22
Şekil 2.36 :	Polimerleşmenin durması.	22
Şekil 4.1 :	DMPA'nın polibütadiene katılımı sonucu oluşan ¹ H NMR spektrumu. ...	31
Şekil 4.2 :	DMPA'nın polibütadiene katılımının şematik gösterimi.....	31
Şekil 4.3 :	Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP1) ¹ H NMR spektrumu.....	32

Şekil 4.4 : Sentez PP1'in şematik gösterimi.	33
Şekil 4.5 : Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP2) ¹ H NMR spektrumu.....	33
Şekil 4.6 : Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP3) H NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.7 : Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP4) ¹ H NMR spektrumu.....	35
Şekil 4.8 : Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP5) ¹ H NMR spektrumu.....	36
Şekil 4.9 : Sentez PP5'in şematik gösterimi.	37
Şekil 4.10 : Dibütil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP6) ¹ H NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.11 : Sentez PP6'nın şematik gösterimi.	38
Şekil 4.12 : Dibütil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP7) ¹ H NMR spektrumu.....	38
Şekil 4.13 : Dibütil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP8) ¹ H NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.14 : Sentez PP8'in şematik gösterimi.	40
Şekil 4.15 : Dimetil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP9) ¹ H NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.16 : Sentez PP9 'un şematik gösterimi.....	41
Şekil 4.17 : Diizobütil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP10) ¹ H NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.18 : Sentez PP10 'un şematik gösterimi.....	42
Şekil 4.19 : 30 °C'de Polibütadien'in GPC sonucu.	44
Şekil 4.20 : 30°C'de PP1-PP5 sentezlerinin GPC sonuçlarının birleşimi.....	44
Şekil 4.21 : 30°C'de PP6-PP10 sentezlerinin GPC sonuçlarının birleşimi.....	44

1,2-POLİBÜTADIENE FOSFİT GRUPLARI VE TÜREVLERİNİN UV IŞIK İLE MODİFİKASYONU

ÖZET

Polibütadien ilk olarak 20. yüzyılın başında bütadienin sodyum katalizli polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Bununla birlikte, bu yöntemlerle ve daha sonra serbest radikal emülsiyon polimerizasyon teknikleri ile üretilen polimerler, istenilen onları kauçuk yapan özelliklere sahip değildi. Polibütadienler, yüksek cis içeriği yüzde 95 ile yüzde 97 veya sadece yüzde 35 cis içeriği ile birlikte yüzde 55 trans ve yüzde 10 "yan vinil" içerirler. Bu iki polimerin özellikleri oldukça farklıdır. Çoğu sentetik fonksiyonel polimer, olefinik polimer türevlerinin fonksiyonel monomerlerin serbest radikalik veya iyonik polimerizasyonu ile sınırlıdır veya olefinik polimerlerin hazırlandıktan sonra fonksiyonel grupların polimer zincirlerine eklenmesiyle meydana gelirler. Olefinik yapılar, sahip olduğu C=C çift bağları sebebiyle katılma tepkimeleri için ideal organik bileşiklerdir. Yeni polimerik malzemelerin sentezinde olefinik yapılardan yola çıkılarak meydana getirilebilir. Birçoğu dialkil H-fosfonatların türevleri olan organofosfor bileşikler, şu anda kullanılmakta olan en büyük pestisit sınıflarından birini temsil etmektedir. Esas olarak böcek öldürücüler, fungusitler, herbisitler, bakterisitler olarak ve ayrıca bitki büyüme düzenleyicileri olarak endüstride kullanılırlar. H-fosfonatlar ve bunların türevleri tarım, sanayi, ilaç vb. gibi farklı pratik alanlarda çok sayıda uygulamaya sahiptir. Bu sebeplerle büyük ölçüde, çeşitli substratlar için fosforilasyon ajanları olarak kullanılmalarına yol açan bu çok yönlülük bileşiğin yapısından kaynaklanmaktadır. Radikalik olarak meydana getirilen sentezler hem endüstride hem de laboratuvar ölçeğine rahatça uygulanabilir olduğundan tercih edilir. Radikalik polimerizasyonla birkaç adımda yapıya istenilen fonksiyonel grup bağlanabilir. Çoğu sentetik fonksiyonel polimer, fonksiyonel monomerlerle serbest radikal veya iyonik polimerizasyon yöntemleri kullanılarak üretilen olefinik polimerlerle sınırlıdır. UV-ışığın absorpsiyonu ile kimyasal reaksiyonlar kısa sürede büyük enerji engellerini aşarak meydana gelirler. Termal olarak meydana gelmesi zahmetli olan reaksiyonların daha kolay ve verimli gerçekleşmesi fotokimyasal yolun daha çok tercih edilmesine sebep olur. Foto-katılma reaksiyonlarında, UV ışığı ile moleküle fonksiyonel grup katılır. Bu tezde UV ışığı altında 1,2-Polibütadien yapısının fosforilasyonuna odaklanıldı. İlgimiz UV ışık yardımıyla polimerin fonksiyonel grup kazanmasını sağlamak. Endüstriyel ve akademik alanda yeni malzemelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada H-Fosfonat ve türevleri, 1,2-Polibütadien yapısına fonksiyonlandırıldı. Tüm karakterizasyon işlemleri GPC ve ¹H NMR kullanılarak yapıldı.



PHOSPHITE AND THEIR DERIVATIVE MODIFICATION OF 1,2-POLYBUTADIENE WITH UV LIGHT

SUMMARY

Polybutadiene is a synthetic rubber. Russian chemist Sergei Vasilyevich Lebedev was the first to polymerise butadiene in 1910. In 1926 he invented a process for producing from ethanol and 1928 he developed a method for producing polybutadiene using sodium as a catalyst. 1,3-Butadiene, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ is a simple diene structure. Because of the rich chemistry associated with conjugated diene structure, the reactivity butadiene has been investigated. As a result at this the hundreds of polymers defined in the literature represent by butadiene. Butadiene polymerizes by addition. Double bonds allows to be formed with many types of polymers. One of these, known as the vinyl or 1,2 type. Actually three vinyl structures possible depending on the position of bonds; isotactic polybutadiene, syndiotactic polybutadiene and atactic polybutadiene. Several methods can be followed to carry out the polymerization. Due to the reactants of the radical species, the formation of polymerization products with high branching takes place by free radical polymerization method. Ziegler-Natta polymerization, since the polymer molecules obtained by this technique contain a stereospecific order, this method is called stereospecific polymerization. Coordination catalysts that lead to stereospecific or Ziegler-Natta catalysts. Coordination catalysts achieve stereospecific settlement. Lastly, anionic polymerization based on alkali metal alkyl initiating systems can also afford a wide range of macrostructural possibilities for polybutadiene products. Most functional polymers are synthesized by ionic or free radical polymerization of functional polymers or by adding functional groups to the chains of olefinic polymers. However, there is not much work on the synthesis of condensation polymers. The reason of this because the polymerization of monomers with functional groups by thermal methods is difficult and problems such as dissolution in solvent are encountered. One main approach to develop high performance plastics is based on polymer blending. The properties of different polymers are combined to result in a new material with enhanced mechanical properties. 1,2-PB can be performed at low or ambient temperature employing UV light or sunlight for a generation of thiyl radicals (in the absence of photoinitiator) and minimal amounts of solvent. A recent achievement in synthetic chemistry is the preparation of large, well-defined polymeric systems which carry tailored functional groups and have been shown to be critical for a range of potential applications in microelectronics and biomedical systems. Recent research in synthetic chemistry is allowed well-defined, functional materials to become ubiquitous in both academic and industrial settings.

H-phosphonate and its derivatives are groups of compounds that have applications in many industrial areas such as agriculture, industry and medicine. They are used in various fields because they are used as phosphorylation agents with various substrates. Organophosphorus compounds are one of the pesticide classes, most of which are

dialkyl H-phosphonates and their derivatives. They are applied in fields such as insecticide, fungicide, herbicides, bactericides and plant growth regulators. The properties of polymers are hardly affected by the incorporation of phosphorus. Diesters of H-phosphonic acid and their immediate derivatives have found a number of applications in polymer synthesis such as flame retardants, antioxidants, heat and light stabilizers, catalysts, degrading agents, and alkylating agents. They are also used as corrosion inhibitors, scale inhibitors, and lubricants (antiwear and load-carrying additives). Synthetic methods for synthesizing C-phosphonates and related compounds are of great importance in contemporary bioorganic phosphorus chemistry, as phosphorus compounds containing P-C bonds have important uses in the medical, biological and industrial fields. In this respect, H-phosphonate diesters, with their ability to act as nucleophiles, electrophiles, and P-centered free radicals, provide a plethora of mechanistic ways in which the phosphorus-carbon bond can be formed; they are unrivalled phosphorus substrates. Currently, classical methods for the formation of the P-C bond (the Michaelis – Arbuzov, the Michaelis – Becker, the Pudovik, the Abramov, and the Kabachnik – Fields reactions) and organocatalysis or transition metal catalyzed cross couplings are preferable methods. The development of new synthetic methods for synthesizing phosphorus-containing oligomers is of great importance for phosphorus chemistry, because these oligomers are used to add functional groups to polymers. It is of great importance for the synthesis and development of new polymers. Functional polymers are macromolecules that have unique properties or uses. The chemical properties of polymers with functional groups are determined by the functional group, which is largely bound to the main chain. The ability of functional polymers to form self-assemblies or supramolecular structures is a further incentive. When the formation or dissociation of the self-assemblies is triggered by chemical or physical stimuli so called "smart" materials can result. One of the most important types of addition polymerization is polymerization initiated by electrically neutral free radicals containing unpaired electrons. In this type of polymerization, unsaturated monomers give the typical chain reaction. Due to the relatively low stability of the carbon-carbon double bond, it can react particularly easily with free radicals. Chain growth reactions of unsaturated molecules are initiated by radicals or ions. It acts on an initiator monomer unit, forming an actively centered intermediate compound that can be linked with another monomer; By adding a new monomer to this intermediate compound, a larger active center compound is formed and so on, the chain grows rapidly. The free radical in the growing chain can pass to a monomer molecule, a chain transferer, or a polymer molecule. Desired controls of molecular weight can be achieved by using transfer agents in a polymerization. Growing free-radical chains may end up association or disproportionately. Controlled / living radical polymerization (CRP) was performed by Michael Szwarc and the discovery enabled the production of designable molecular structures and nanostructured morphologies, and this discovery had a huge positive impact on polymer science. In this method, the block length distribution in the copolymers obtained due to the high initiation speed and the relatively slow chain elongation (propagation) is controllable. The basic logic of these methods; The balance established between the growing chains and the passive species causes the polymerization rate to decrease and therefore the life of the growing chains increases from milliseconds to minutes or hours. Thus, it is possible to produce polymers with adjustable molecular weight and polydispersity without being affected by chain transfer processes. In photoaddition reactions, the Woodward-Hoffmann rule of conservation of orbital symmetry applies. This rule explains that when reactants are converted into products, their orbital symmetries will not change. In other words, during the adiabatic

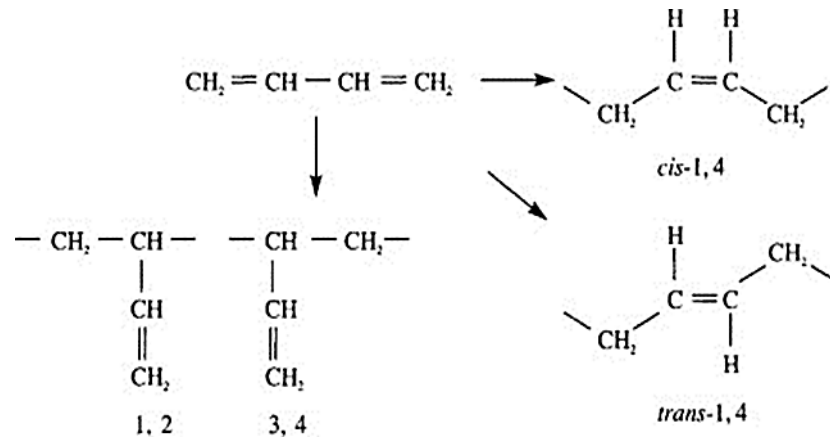
transformation of the molecular orbitals of reactants to the molecular orbitals of products, no change in symmetry occurs. Based on this rule, photochemical reactions differ from reactions which are thermally induced. In thermally induced reactions, the contrarotatory mode is more energetically favored. But in photochemical reactions the disrotatory mode is more favored. In most cases, this rule has been confirmed by experiment. Some of the most common photoaddition reactions involve a condensation mechanism that forms cyclic compounds, hydroperoxides, dioxetanes, and the addition of aldehydes and ketones. When a molecule absorbs UV light, it enters an excited state. The molecule in the singlet state can lose energy with a photon or heat emission and becomes triplet state or directly into the ground state. In the triplet state, the molecule may have a diradical character that undergoes chemical processes such as photoaddition/substitution reactions including hydrogen and electron abstractions, cycloadditions, isomerizations, and fragmentation. Many molecules are considered to be acceptor and operate as the singlet and triplet excited state of donors. In photoaddition reactions, a molecule functionalized with UV light. In this thesis, we have focused phosphorylation on the structure of 1,2-Polybutadiene under UV Light. Our interest in photoinitiation polymerization to polymer functionalization. We add H-Phosphonate and Their Derivatives of 1,2-Polybutadiene. All characterization processes are made by using GPC and ^1H NMR.



1.GİRİŞ

Polimerlere fonksiyonel grup kazandırılmasında, genellikle olefinik polimerler kullanılır. Fonksiyonel grupların polimer zincirlerine dahil edilmeleri ile elde edilirler. Geleneksel methodlarla fonksiyonel gruplara sahip olan polimerlerin üretilmesi, yaygın organik çözücülerde çözme zorluğu ve yüksek sıcaklıklarda eritme yöntemlerinin zorluğu gibi problemler nedeniyle kondenzasyon polimerlerinin sentezi sınırlıdır. Çift bağa sahip olan yapılar, fonksiyonel grup bağlamak için kullanışlıdır, çift bağlara katılma reaksiyonları yaygın olarak kullanılan birçok organik solvent içinde kolaylıkla meydana gelir. Bu sebeple çift bağa sahip olan yapılar, yeni fonksiyonlandırılmış polimerlerin üretilmesinde kullanmak için ideal yapılardır [25].

Polibütadien, ilk defa bütadienin sodyum katalizör kullanılarak polimerleştirilmesi sonucunda elde edilmiştir. Ancak üretilmiş olan polimerin amaçlanan özelliklere sahip olmadığı ve istedikleri yapıya tam olarak sahip olmadığı gözlemlendi. Zaman ilerledikçe yeni çözümler üretildi ve Ziegler-Natta katalizör sisteminin kullanılmasıyla artık istenilen düzenlemelere ve özelliklere sahip olan polimerler sentezlenmeye başlandı. Ziegler-Natta katalizör sistemi ile % 90-98 oranında cis-1,4 yapısı (Şekil1.1) içeren polimer elde edilebilir ancak titanyum, kobalt veya nikel bileşiklerinin alüminyum alkiler veya alkil halojenürler gibi indirgeyici etmenlerle birleşebilmelerine bağlıdır.



Şekil 1.1 : 1,4-Polibütadien'in cis trans yapısı.

Polibütadien bileşikleri, oda sıcaklığında yüksek esneklik özelliği gösteren, zayıf yapışma ve zayıf gerilme mukavemeti gösteren maddelerdir. Bu özellikleride onların daha çok başka maddelerle birlikte kullanılmasına yol açar [15].

H-fosfonatlar ve türevleri hem bilimsel hem de endüstriyel açıdan birçok farklı alanda uygulaması bulunan bileşikler olduğundan büyük önem arz etmektedir. Bunun sebebi H-fosfonatların ve türevlerinin çok yönlü özelliklere sahip olmasıdır, çok yönlülükleri ve geniş uygulama alanları sebebiyle bilimde yeni gelişmelerin gerçekleşmesini sağlayabilirler. Polimerler fosfat gruplarının katılmasından çok az etkilenir. H-fosfanatlar ve türevleri, antioksidan, ısı ve ışık stabilizatörü, katalizör, alev geciktirici, korozyon önleyici ve alkilleiyici etki yapma gibi birçok özellik gösteren yeni polimerlerin sentezlenmesi sağlarlar [30].

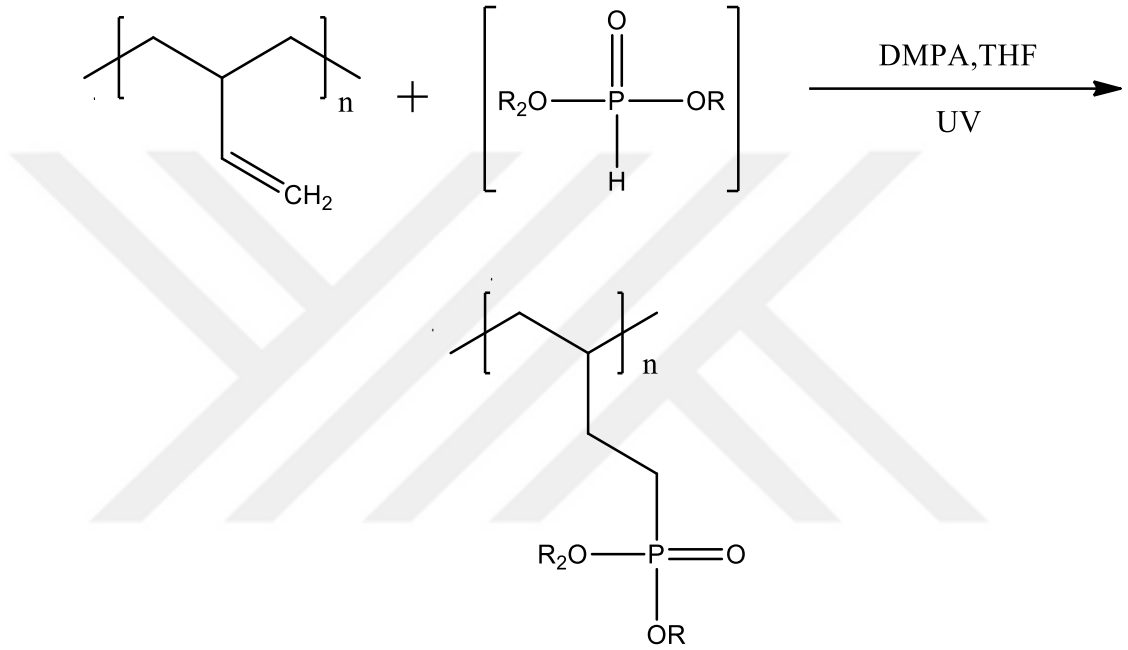
Fotosentez olayı, doğada ışık varlığında gerçekleşen kimyasal bir olaydır. Bilim insanları bu olaydan etkilenerek ışığı laboratuvarında gerçekleştirdikleri kimyasal tepkimeler için kullandılar. Çalışmalar sonunda ışığın kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde kullanışlı bir yöntem olduğuna ulaşıldı. Radikalik polimerizasyonların gerçekleşmesinde ışık kullanılabilir. Bu yöntem ile daha iyi işlevsel özelliklere sahip, istenen fiziksel ve kimyasal özellikte moleküler yapılar inşa edilebilir. Foto-CRP ile potansiyel olarak mikroelektronik, nanoparçacıkların fonksiyonlandırılması, ilaç taşınımı ve jel üretimi gibi birçok alanda yeni ürünler elde edilebilir [22].

Fonksiyonel polimerlerin üretilmesi, kendi kendini onarabilen veya supramoleküler yapıya sahip maddelerin üretimi anlamında gelmektedir. Bu yapıların elde edilmesiyle akıllı materyallerin ortaya çıkması sağlanır. Böylelikle fonksiyonel polimerlerin sentezi, benzersiz özelliklere ve kullanımlara sahip makromoleküllerin sentezi anlamına gelir. Sentezlenen malzemenin özelliklerini genellikle ana zincire bağlı olan fonksiyonel gruplar belirler [6].

Mikroelektronik ve biyomedikal gibi kritik öneme sahip çeşitli alanlar için yeni tasarlanmış polimerik sistemler gelecekteki başarılarında yolunu açmaktadır. Kontrollü radikal polimerizasyonu ve diğer birçok tekniğin ortaya çıkması ile istenilen özelliklere ve yapıya sahip fonksiyonlandırılmış materyaller üretilir. Bu tekniklerin geliştirilmesi daha iyi teknolojik malzemelerinde ortaya çıkmasına izin

verecektir. Hem sanayi hem de akademik başarıları önderlik edebilecek gelişmeler ortaya çıkabilmektedir [21].

Bu tezde 1,2-Polibütadien yapısının fosfit grupları ile fonksiyonlandırılması üzerine odaklanıldı. Şekil 1.2’de tepkimenin genel şeması görülmektedir. Modifikasyon yaparken kimyasal reaksiyonu gerçekleştirmek için UV ışığı kullanıldı. Difenilfosfit, Dibütilfosfit, Dimetilfosfit, Diizobütilfosfit grupları 1,2-Polibütadien yapısına UV ışığı altında bağlandı ve yeni yapılar sentezlendi.



Şekil 1.2 : Tepkimelerin Genel Şeması.

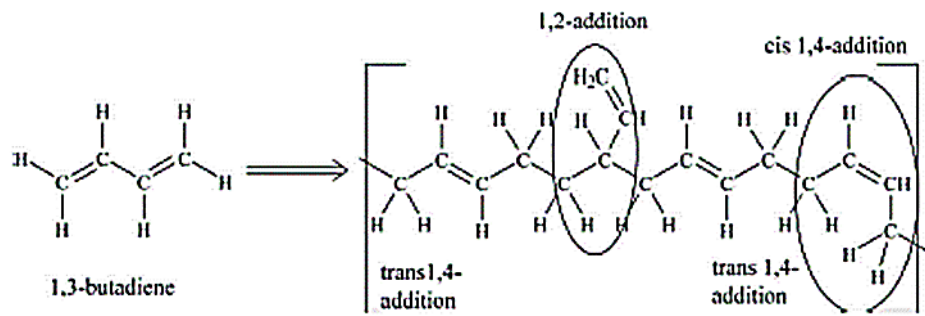


2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Polibütadien

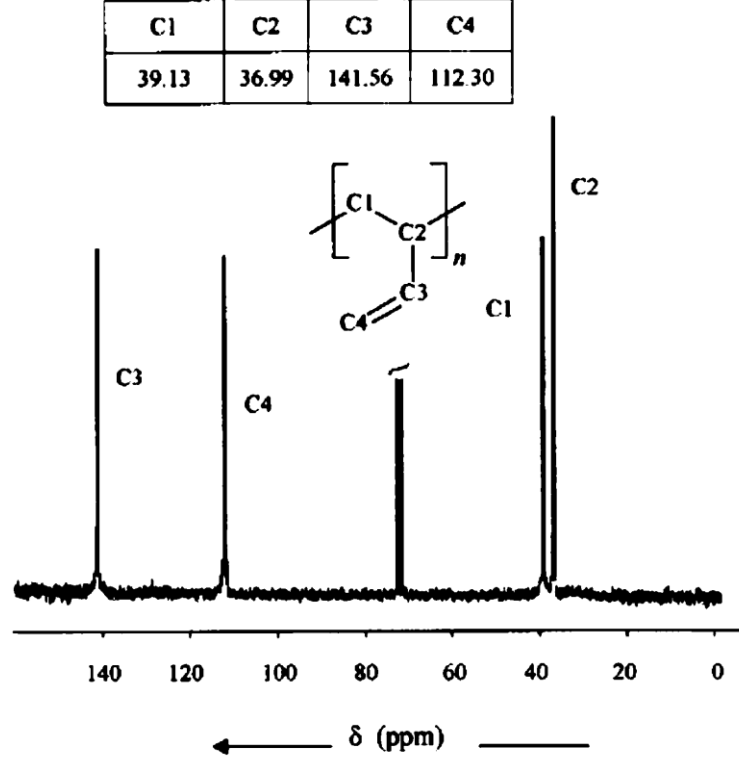
1955 yılında bilim insanları bütadienenin ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) gelecekte sentetik kauçukta önemli gelişmelere öncülük edeceğini öngördüler. Sahip olduğu yapı sayesinde yüksek potansiyele sahip olan diolefinik hidrokarbondur bütadien. Özellikle düşük maliyeti, kimyasal aktivitesi ve kolaylıkla bulunabilir olması bütadieni bilim adamlarının araştırmalarında tercih ettiği yapılardan biri haline getirdi. Bütadien, monomerlerle kopolimerize edilebilir, kolaylıkla reaksiyon verebilir ve ticari değeri yüksek kimyasalların sentezlenmesinde kullanılır. 1998 yılında ABD’de üretilen bütadien yaklaşık 4 milyar pound değerinde ticari genişliğe sahipken günümüzde ise dünya genelinde 20 milyar pound civarındadır bu miktar [28].

1,3-Bütadien karbon karbon çift bağına sahip olan bir hidrokarbondur. Polibütadien, monomerleri birçok izomere sahiptir (Şekil 2.1). Çift bağın yeri 1 ve 2 numaralı karbonlar arasında olabilir yada 3 ve 4 numaralı karbonlar arasında bulunabilir. Çift bağın konumunda ki farklılık farklı izomerlerin meydana gelmesini sağlar. Polibütadien sahip olduğu özellikler sebebiyle polyolefin ambalaj filmleri, basınçlı kaplar, mimaride kullanılan malzemelerin üretimi ve otomobil lastikleri gibi birçok alanda kullanıma sahiptir.



Şekil 2.1 : Polibütadien'in yapı izomerleri [21].

Yapının sindiyotaktik indeksi, 112 ppm civarındaki piklerin indeksi ile değerlendirilmiştir. Şekil 2.2’de 1,2-Polibütadien’in ^{13}C NMR spekturumu görülmektedir.



Şekil 2.2 : 1,2- Polibütadien'in ^{13}C NMR spekturumu [7].

1,3-Bütadien grubu kullanarak 3 stereoisomer elde edilebilir. Bunlar izotaktik, sindiyotaktik, ataktiktir. Sindiyotaktik yapı, doğal yada sentetik kauçukla karıştırılabilir. Sindiyotaktik yapı termoplastik reçinedir ve film, elyaf, kaplama gibi benzersiz birçok kullanım alanına sahiptir. 1,3-Polibütadien yapısına katılacak olan yapının bağlanabilmesi için sıcaklık, kullanılan solvent, katalizör, reaksiyonun gerçekleştiği koşullar çok önemlidir. Kobalt, krom, vanadyum katalizörleri kullanılarak fosfin grupları selektif olarak 1,2-Polibütadien'e bağlanabilir. Piyasada birçok yapıya katılabilecek reaktif bulunuyor, bu katkı maddeleri hakkında araştırmalar yapılırken daha az meşakkatli prosedürler elde edilebilir. Bilim insanlarının önemli çalışmaları ve araştırma faaliyetleri var. Son yıllarda ki araştırmalar yapılar katabilecekleri yeni maddelerin keşfedilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Böylelikle, yeni methodlar ve daha iyi, farklı özelliklere sahip, endüstriyel açıdan değerli ürünler sentezlenebilir. Sentezlenen bu polimerler

akademik ve endüstriyel alanda birçok potansiyel uygulamalara öncülük edebilir [33].

Elektrofilik, radikalik ve nükleofilik katılma reaksiyonları olefinik yapılar üzerinde kolaylıkla meydana gelebilir. Bunun sebebi çift bağların yüksek reaktivite göstermesidir. Yeni polimerler ve polimerik maddelerin üretilmesinde kauçuk ve türevleri, kimyasal modifikasyon için uygun bir yol olmuştur [3].

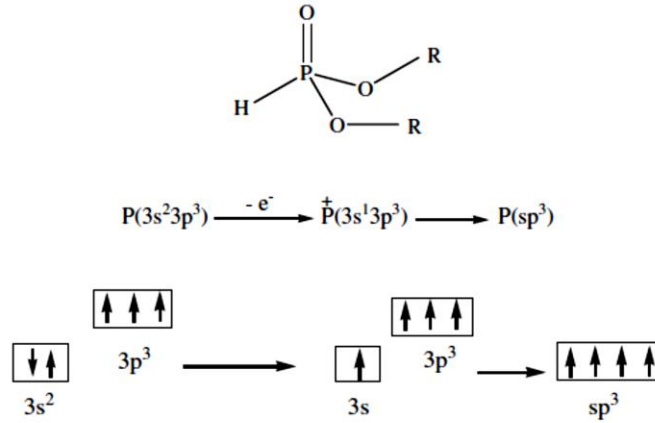
2.2 H-Fosfonat ve Türevleri

Dialkil H-fosfonatlar, kloroform, THF, aseton ve benzen gibi birçok organik solventte ve alkolde çözünebilen sıvılardır (Şekil 2.3). Dialkil fosfonatlar kararlı bileşiklerdir. Ancak yüksek sıcaklıklarda kararlı kalamazlar.

Compound	Boiling point (°C/mm Hg)	η_D (20°)	m_{exp}^a (D)	ρ (g/cm ³)
(CH ₃ O) ₂ P(O)H	56–58/10	1.4036	2.98	1.1944
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)H	68.7–70/10	1.4080	3.11	1.0756
(C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)H	87.0/6	1.4183		1.0179
(<i>i</i> -C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)H	80–81/16	1.4090	3.14	0.9981
(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)H	115/10	1.4240		0.9898
(<i>i</i> -C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)H	105/9	1.4210		0.9766
(C ₂ H ₅ O)(C ₆ H ₁₃ O)P(O)H	104–105/3.5	1.4268		0.9883
(C ₃ H ₁₁ O) ₂ P(O)H	102–105/1–2	1.4306		
(ClCH ₂ CH ₂ O) ₂ P(O)H	119–120/3.5–4	1.4708		1.4025
(C ₆ H ₅ O) ₂ P(O)H	100/0.008	1.5570		1.2268

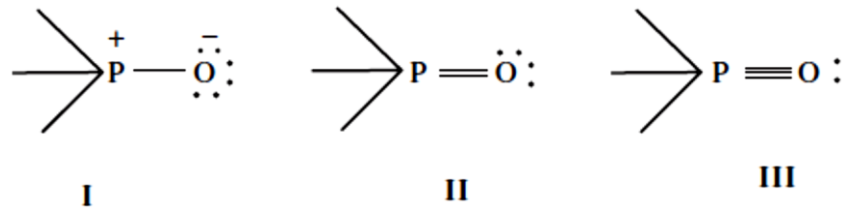
Şekil 2.3 : Bazı H-fosfonik asit diesterlerinin fiziksel sabitleri [18].

Dialkil H-fosfonatların, fosfor atomu sp³ hibritleşmesi yapar (Şekil 2.4). sp³ hibritinde, fosforil grubu 3s'teki elektronlarını oksijen atomuna aktarır ve hibritleşme gerçekleşir.



Şekil 2.4 : Dialkil H-fosfonatların hibritleşmesi.

Fosfor, 4 bağ yapar ve pozitif yükle yüklüdür. Fosforil gruplarının sahip olduğu kimyasal bağın yapısı, fosfor grubuna bağlı olan süstitüente bağlıdır. Bu yapının tam olarak nasıl bir kimyasal yapıya sahip olduğunu anlamak için fosfonöz oksit grubu (Şekil 2.5) incelenmelidir [16].

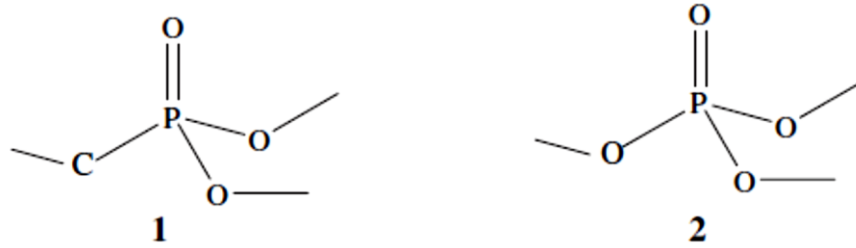


Şekil 2.5 : Fosfonöz oksit grubunun yapısı.

1.yapıda oksijen fosfor ile tekli bağ içerir ve 3 tane serbest elektron çiftine sahiptir. Fosfor grubunun d orbitalleri bağa katılmaz. 2.yapıda fosfor grubu oksijen ile π bağ kurar. 3.yapıda 2 π bağ ve bir sigma bağ kurulmuştur oksijen atomu ile. Birçok biyoaktif maddenin sentezlenmesinde H-fosfonik asit diesterleri organofosfor ailesi için büyük önem arz eder. Fosfatlar, nükleosit H-fosfonatlar, P-C fosfonatlar, hidroksialkil fosfonatlar ve fosfor içeren polyester bunlardan bazılarıdır. H-fosfonatların, fosforil grubunun polar olması sebebiyle yüksek reaksiyon aktivitesi gösterirler. Bu gibi özellikleri onları çeşitli sentetik uygulamalara açık hale getiriyor. P-H grupları oldukça reaktiftir ve C=C çift bağına katılma oksidasyon, kondenzasyon reaksiyonları verilebilir [11].

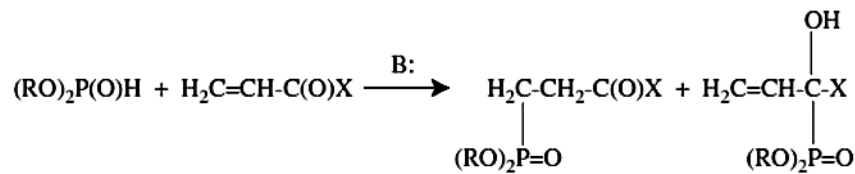
2.2.1 Katılma reaksiyonları

P-O bağı P-C bağı ile değiştirmek pK_a, H- bağlama gibi karakter özelliklerini değişiklikler meydana getirir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Organofosfor bileşiklerinin bağları.

İlk defa doğal olarak bulunan fosfonatın varlığı Horiguchi ve Kandatsu tarafından belirlenmiştir [24]. Ruman protozol lipidin hidrolizatın ayıklanmasıyla, özü çıkarılarak elde edilen bir amino asitdeki 2-aminoetilfosfonikasiti belirlemişlerdir. Organofosfor bileşiklerinde P-C bağına sahip olanların sentezlenmesi için yeni ve verimli methodların üretilmesi büyük bir ihtiyaçtır. Fosfonatlar, fosfat esterlerinden daha reaktiftirlerdir bunun sebebi C-P bağındaki karbon atomunun p-d'ye katacağı eşleşmemiş elektronları olmamasıdır [23]. Bu durum, fosfat esterlerden daha elektrofilik olmalarını sağlar. Bir alkil varlığında P-C bağı parçalanarak, yeniden düzenleme ile fosfat verir. H-fosfonat diesterleri, dialkilfosfonik asitlerin oluşturmak için, bazik ortamda elektrofilik doymamış bileşiklerle reaksiyona girer [1,2].

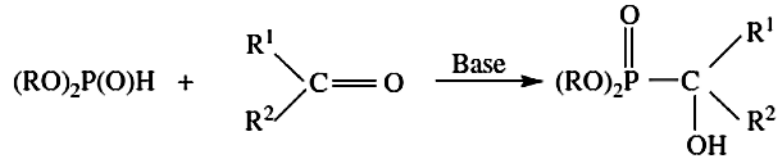


Şekil 2.7 : Pudovik reaksiyonu.

Bu reaksiyon, çift bağlara H-fosfonat katılmasıdır ve Pudovik reaksiyonu olarak bilinir (Şekil 2.7). Yapılan deneyler sonucunda, bazın eklenmesi ile reaksiyonun hızının arttığı ama reaksiyonun tamamlanma derecesini artırmadığı gözlemlenmiştir. Buna bakılarak reaksiyonun zincirleme olarak gerçekleştiği varsayımı ortaya çıkmıştır [31,32].

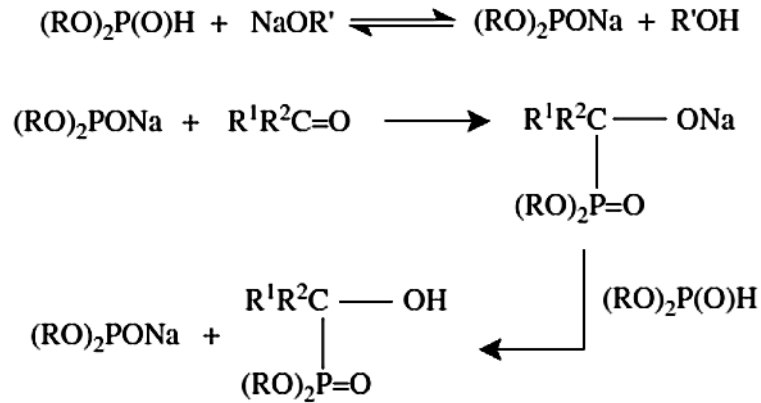
2.2.2 Abromov reaksiyonu

α -Hidroksi alkenfosfonik esterler, medikal ve biyolojik uygulamalara sahip bileşiklerdir, EPSP sentezi, biyofosfat benzerleri, antitümör aktiviteleri, antivinaller, antibiyotikler, HIV proteaz, inositol monofosfotaz, reninin engellenmesi gibi uygulamalara sahiptir. Abromov reaksiyonu, aldehit ve ketonlara dialkil H-fosfonatların katılma reaksiyonudur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Abromov reaksiyonu.

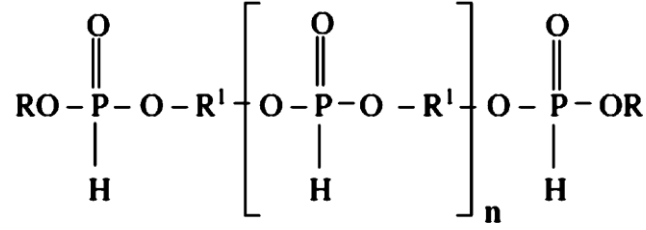
Reaksiyon genellikle bazik ortamda meydana gelir. Baz miktarının artırılması ile reaksiyon ortamında sıcaklığın büyük oranda arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 : Abromov mekanizması [19].

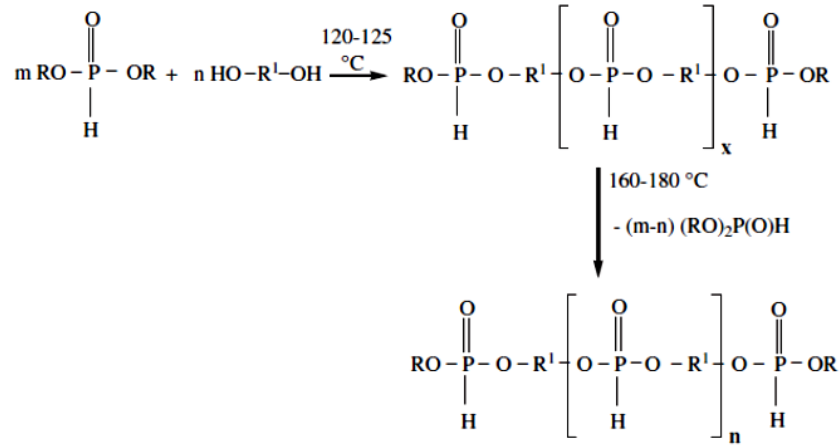
2.2.3 Polialkil H-fosfonatlar

Polimer kimyasının ilerlemesi için yeni polimerler sentezlenmelidir. Yeni polimerler üretmek için izlenebilecek yollardan biri, poli(alkilen fosfat) ana zinciri içeren yapıların sentezidir (Şekil 2.10). Bu yeni sentezler, biyoloji, biyokimya ve tıp gibi birçok alana katkıda bulunabilir ve yeni malzemeler üretilebilir. Poli(alkilen H-fosfonatlar) kullanılarak Poli(alkilen fosfatlar) sentezlenebilir.



Şekil 2.10 : Poli(alkilen H-fosfonatlar).

Poli(alkilen fosfonatlar), sahip olduğu P-H grupları dolayısıyla yeni fonksiyonel gruba sahip materyallerin sentezlenmesi açısından bilim adamlarının ilgisini çekmektedir. Özellikle farmasötik kimya, ilaç taşınımı ve biyolojik araştırmaların gelişimi için yeni bir polimer alanıdır. Poli(alkilen H-fosfonatlar), polikondenzasyon ile sentezlenebilir (Şekil 2.11). Başlangıç maddesi olarak H-fosfonat diesterleri kullanılarak polikondenzasyon ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilir. Reaksiyon 2 aşamada gerçekleşir, ilk aşama reaksiyonda 120-125 °C ‘de hidroksil içeren bileşikler dialkil H-fosfonatlar ile reaksiyon vererek uç alkil fosfonat gruplu oligomerler elde edilir.



Şekil 2.11 : Poli(alkilen H-fosfonatlar)'ın sentezi.

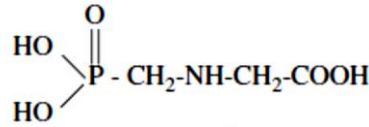
İkinci aşamada, ilk aşamada elde edilen oligomerler 160-180 °C’de ısıtılarak molekül ağırlığı yüksek olan poli(alkilen H-fosfonat) dialkil hidrojen fosfonat eliminasyonu eşliğinde meydana gelir [18].

2.2.4 Fizyolojik olarak aktif maddeler

Organofosforlar, pestisit kullanımında kullanılan en büyük sınıflardandır. Bitki büyümesi için, böcek öldürücü, mantarlanmaya karşı ilaçlar ve bakteri yok edici olarak kullanılırlar. Biyokimyasal proseslerde, yapısında birden fazla ester bağ bulunan organofosfor bileşikleri önemli rol oynar. Fosfonik asit ve türevleri fizyolojik olarak birçok uygulamaya sahiptir [12,4].

2.2.5 Herbisitler

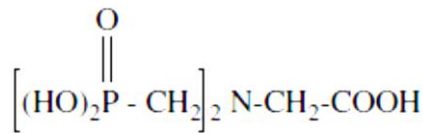
Herbisitler yabancı ot gibi istenmeyen bitkilerin yok edilmesi içinde kullanılır. Glifosfat-N-(fosfometil)glisin kullanılan önemli fosfonat herbisitlerindedir. (Şekil 2.12). Bu herbisit seçici değil birçok yabancı otlar, yıllık otlar ve geniş yapraklı yabancı otlar üzerinde etkilidir [5].



Şekil 2.12 : Glifosfat-N-(fosfometil)glisin.

2.2.6 Bitki büyümesi için düzenleyiciler

Çiçeklenmeyi sağlamak, meyveyi olgunlaştırmayı hızlandırmak veya geciktirmek gibi sebeplerle büyüme düzenleyiciler kullanılır. Glifosin (N,N-bis(fosfometil)glisin (Şekil 2.13) bir glifosfat anyonudur, olgunlaşma için kullanılır şeker kamışında sükröz seviyesini artırmak için glifosinde kullanılabilir ancak yüksek bir etkiye sebebiyet vermez [27].

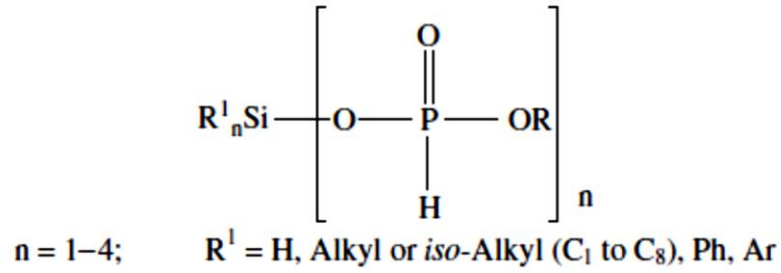


Şekil 2.13 : Glifosin(N,N-bis(fosfometil) glisin.

2.2.7 Mantar öldürücü ve bakterisitler

Mantar öldürücü ve bakterisit özelliği gösteren fosforik asit diesterleri silikon içerirler (Şekil 2.14). Birçok avantaja sahip olan bu öldürücüler, toksik olmayan

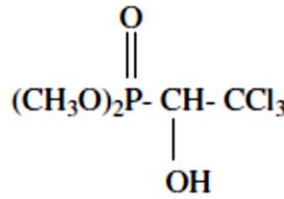
maddelere ayrışır ve düşük toksiteye sahiptirler. Ayrıca H-fosfonatların türevlerinin bazıları bitkileri bakteriyel hastalıklardan korumak için kullanılır [17].



Şekil 2.14 : Silikon içeren fosfonik asit diesterleri.

2.2.8 Böcek öldürücüler

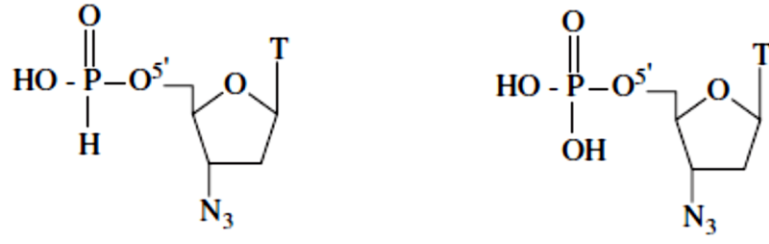
Dimetil-2,2,2-trikloro-1-hidroksietil fosfonat, böcek ilacı olarak kullanılır. Ticari olarak klorofos adı kullanılır (Şekil 2.15) [18].



Şekil 2.15 : Dimetil-2,2,2-trikloro-1-hidroksietil fosfonat.

2.2.9 Anti-HIV ilaçları

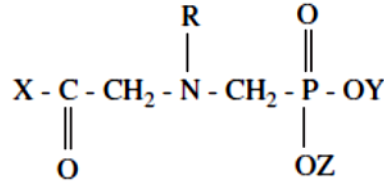
Amerika’da AIDS tedavisi için 3’-azido-3’-deoksitimin (AZT) (Şekil 2.16) antiviral ajan olarak kullanılmaktadır. AZT-5’-H-fosfonat önemli bileşiklerdendir AZT’den az toksiktir. Yüksek asidik karaktere sahip olan nükleosit 5’-fosfat hücrelere giremez, 5’-AZT H-fosfonat ise hücre zarına girebilir çünkü nükleosit 5’-fosfat gibi yüksek asidik karakter göstermez [13,26].



Şekil 2.16 : AZT gösterimi.

2.2.10 Kanser, tümör, virüs veya parazitlerin büyümesini önleyen ilaçlar

Aminofosfonik asit ve peptit grupları kanserli hücelere 4 ila 5 kat daha kolay geçer (membranlardan) normal hücelere göre. N-(fosfonometil) glisinlerin (Şekil 2.17) kanser, tümör, virüs veya bakterilerin büyümesini engellemede büyük etki gösterdiği keşfedilmiştir. [8,29].



Şekil 2.17 : N-(fosfonometil)glisin grupları.

2.2.11 Polimerlere katılmaları

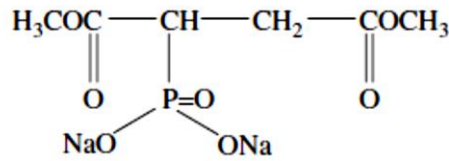
Polimerlere fosfor gruplarını eklediğimizde yapıları bundan çok az etkilenir. Birçok uygulama alanına sahip olan bileşik gruplarıdır fosfor grupları.

2.2.12 Alev geciktiriciler ve antioksidanlar

Birçok organik madde yanma açısından termodinamik olarak kararsızlık gösterir. Hava belli oranda oksijen içerdiğinden dolayı hassastırlar ve alev alabilir. Bu sebeple alev geciktirici malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkar. Alev geciktiriciler, oksijenle ilişkiyi kesebilir, ısıyı emerek su üretir veya sıcaklığı düşürerek çalışırlar. Organofosfor bileşikleride alev geciktirici olarak çalışır.

2.2.13 Polietilen teraftalat

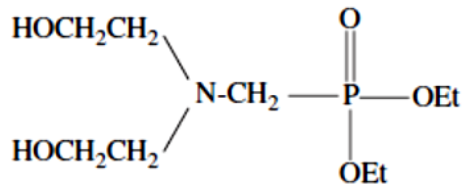
H-fosfonatlar termal olarak kararsızlardır. Dimetil-H.fosfonat, etilen glikol ve dimetil teraftalat arasındaki gerçekleşen esterlenme sürecini baskıladıkları öğrenilmiştir ve etilen glikol dehidrasyonu yan reaksiyonları hızlandırır. Bu problemi çözmek için dialkil fosfitlerin sodyum tuzları $(RO)_2P-ONa$ veya 1,2-bis(metoksi karbonil)etan fosfonik asidin disodyum tuzu kullanılabilir. Poli(etilen teraftalat) (Şekil 2.18), sodyum tuzunu kullanarak elde edilir.



Şekil 2.18 : Polietilen teraftalat gösterimi.

2.2.14 Poliüretanlar

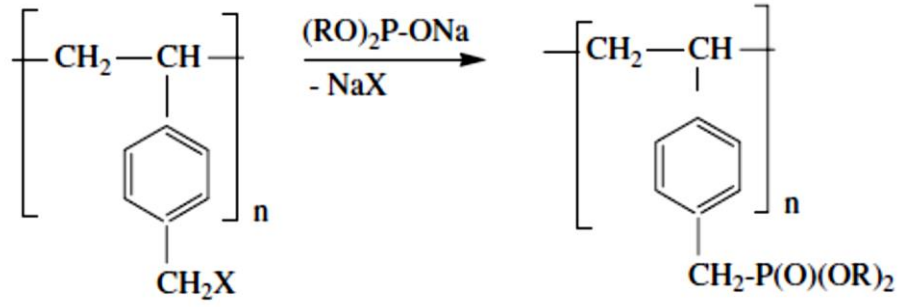
Dietonolaminin ve dietil H-fosfonatın kullanılarak dietil-bis(2-hidroksietil)aminofosfonat hazırlandı ve endüstride 'Fyrol 6' olarak bilinir. Büyük ölçüde sert poliüretan (Şekil 2.19) köpükler için reaktif alev geciktirici olarak kullanılır.



Şekil 2.19 : Poliüretan gösterimi.

2.2.15 Polistiren

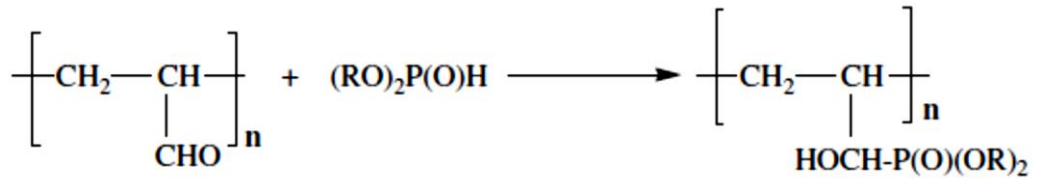
Kloronitile veya bromonitile polistirenin sodyumdialkil fosfit ile reaksiyonu sonucu yanmaya dirençli ürün elde edilir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 : Polistiren gösterimi.

2.2.16 Poliakrolin

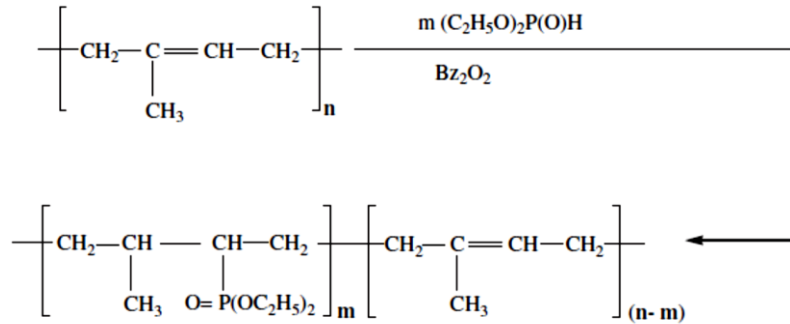
Dialkil H-fosfonatlar abromov reaksiyonu ile elde edilir. Yanmaya dirençli boya, poliüretan ve epoksi reçine üretiminde kullanılır. Akrolinin akrilonitril ile kopolimeri poliakrolin (Şekil 2.21) ile aynı yöntemle fosforile edilir.



Şekil 2.21: Poliakrolin gösterimi.

2.2.17 Kauçuk

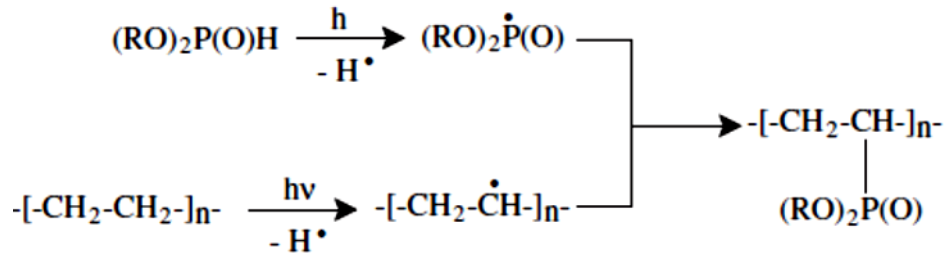
Yanmaya karşı dirençli kauçuk (Şekil 2.22) elde etmek için allil parçasına dialkil fosfonatların, anti Markovnikov katılması ile bir radikal başlatıcı varlığında reaksiyona girmesi gerekir.



Şekil 2.22 : Kauçuk gösterimi.

2.2.18 Polietilen

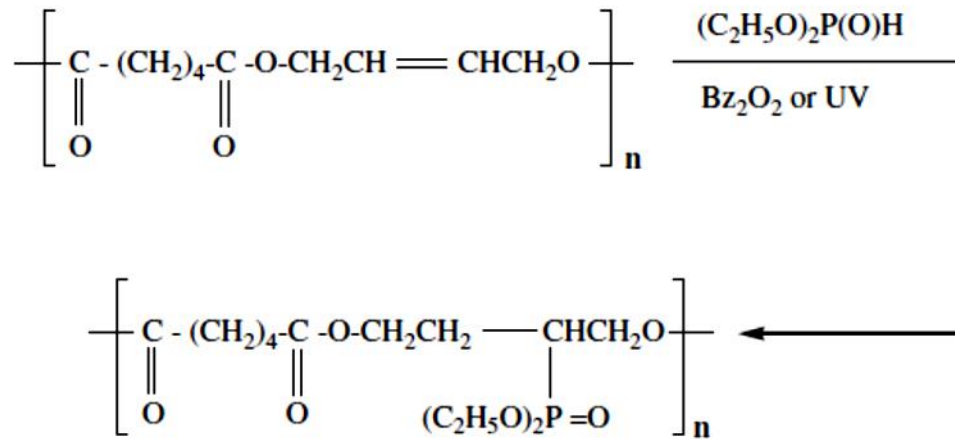
Dialkil H-fosfonat ile polietilen ışık altında Şekil 2.23’de ki reaksiyon ile parçalanır.



Şekil 2.23 : Polietilen gösterimi.

2.2.19 Doymamış poliesterler

Adipik asit ve cis-2-büten-1,4-diol’ün fosforilasyonu, dibenzoil peroksit yada UV ışık varlığında dietil H-fosfonat ile reaksiyon verir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 : Doymamış poliesterler.

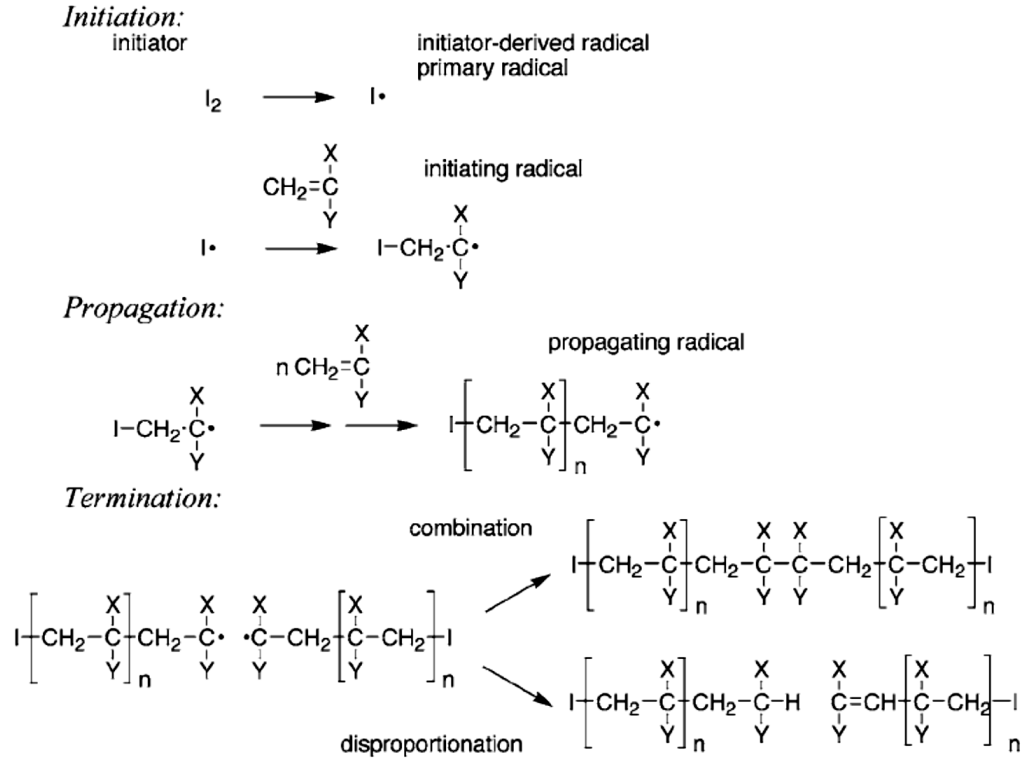
2.2.20 Epoksit reçine

Schiff bazlarına, dialkil H-fosfonat eklenmesiyle bis(aminofosfonatlar) meydana gelir. C=C çift bağlar sebebiyle polimerleşir. Epoksit reçineye eklenmesiyle yanmaya karşı daha dirençli malzemeler meydana gelir [18].

2.3 Radikalik Polimerizasyon

Radikal polimerizasyon ile hem laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel ölçekte sentezler yapılabilmesi onun bu kadar çok kullanılan bir yöntem olmasına sebep olmuştur. Polimerizasyon mekanizması, çift bağın ucuna radikallerin bağlanmasıdır.

Başlatma, çoğalma ve sonlanma olarak 3 adım içerir. Orantısız bir şekilde yada belli bir kombinasyonda zincir büyümesi gerçekleşir (Şekil 2.25).

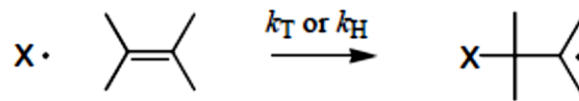


Şekil 2.25 : Radikal polimerizasyon mekanizması.

Radikal polimerizasyon ile tahmin edilebilir özelliklere sahip polimerler üretilebilir. Eğer radikal polimerizasyonu ve mekanizmasını daha iyi anlayabilirsek oluşacak olan polimerlerin kimyasal yapısı hakkında daha detaylı bilgiler edinebiliriz.

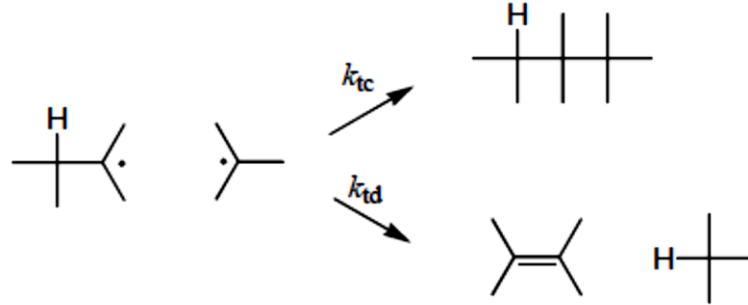
2.3.1 Radikal polimerizasyonunda reaksiyonlar

1-Karbon karbon çift bağına katılma (Şekil 2.26),



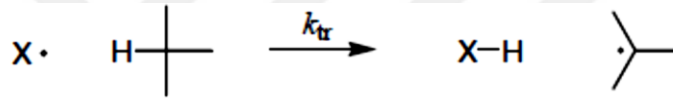
Şekil 2.26 : Karbon karbon çift bağına katılma.

2-Karbon merkezli radikallerin kendi kendine reaksiyonu (Şekil 2.27),



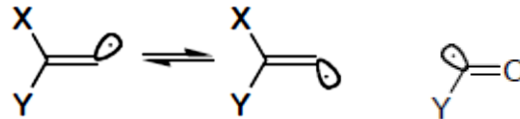
Şekil 2.27 : Karbon merkezli radikallerin kendi kendine reaksiyonu.

3-Hidrojen atom transferi (Şekil 2.28),



Şekil 2.28 : Hidrojen atom transferi.

Radikaller, eşleşmemiş elektrona sahip olan kimyasal türlerdir. Doymuş bağlarda bulunan radikallerin çoğu, planar konfigürasyon gösterirler ve p orbitalinde serbest dönüş yaparken tasvir edilirler. Radikaller polar gruplardır. Çift bağlardaki yada aromatik sistemlerdeki çoğu radikal sigma radikalidir (Şekil 2.29). Serbest dönebilen vinil radikalleri çift bağın üzerindeki yapılara bağlı olarak cis- veya trans- yapıda olabilir.



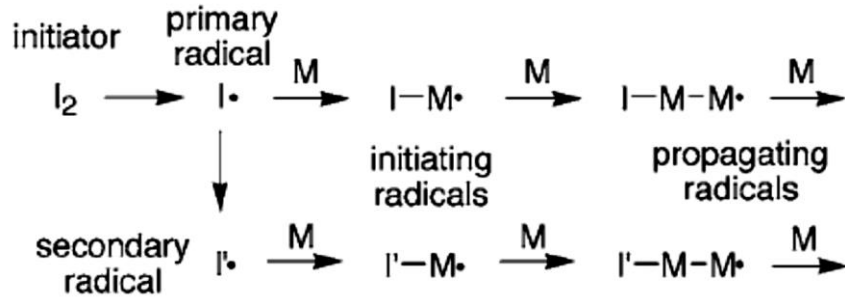
Şekil 2.29 : Bağlarda bulunan radikaller.

2.3.2 Karbon karbon çift bağına katılma

Radikaller, genellikle daha az asimetrik olefinlere katılırlar. Sterik engellerin az olması sebebiyle reaksiyon daha kolay meydana gelir.

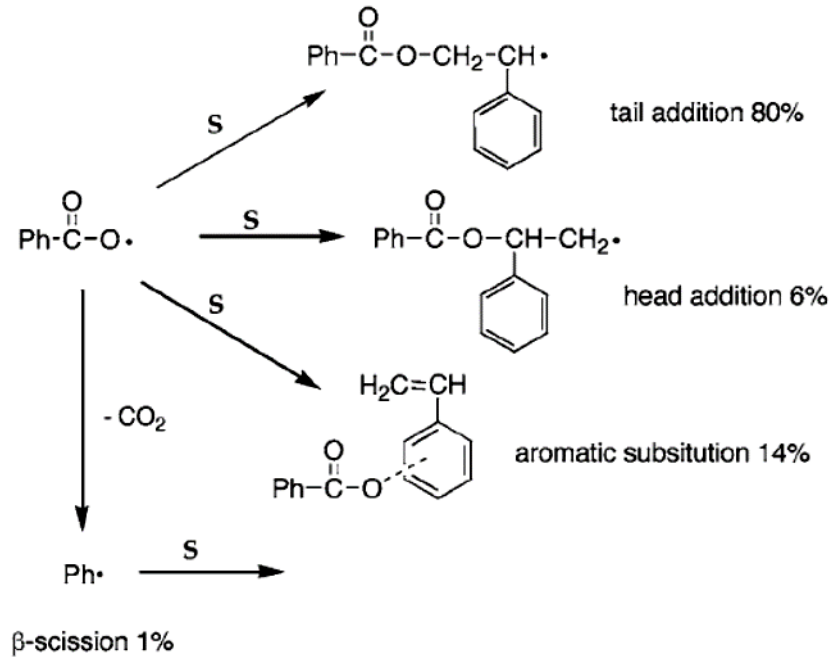
2.3.3 Başlangıç basamağı

Birinci radikaller oluşması için gerçekleşen birtakım reaksiyonlar dizisidir, başlangıç basamağı ve başlatıcı radikalleri oluşturmak için monomer karbon karbon çift bağına katılır (Şekil 2.30).



Şekil 2.30 : Başlangıç basamağı.

Bir radikalin monomer ile reaksiyona meydana getirirken izleyebileceği bir kaç yol mevcuttur (Şekil 2.31).

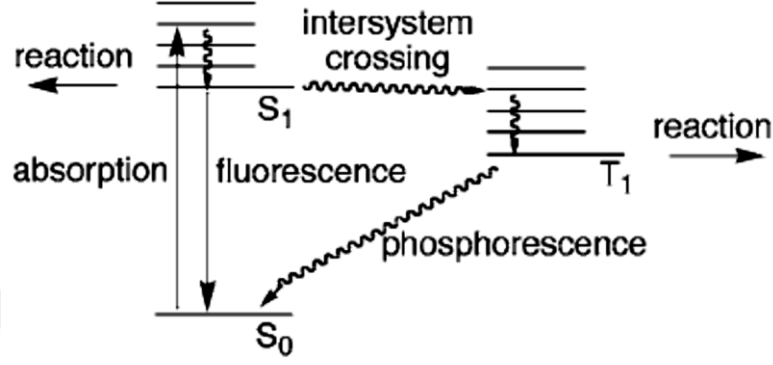


Şekil 2.31 : Radikalin monomer ile reaksiyonu.

Örnek resime bakıldığında, reaksiyonun izleyeceği yolun radikal ve monomerin yapısına bağlı olduğu sonucu çıkar.

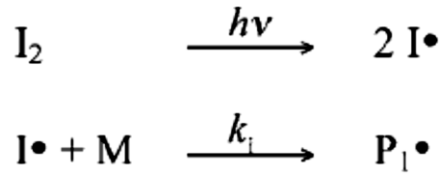
2.3.4 Fotobaşlatıcı

Işığın emilimiyle gerçekleşen olayları Jablonski diyagramıyla açıklanır. Temel haldeki molekül (S_0) ışığı emerek singlet duruma uyarılır (S_1). Molekül, elektronik, titreşimsel ve rotasyonel olarak 3 biçimde uyarılır (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 : Jablonski diyagramı.

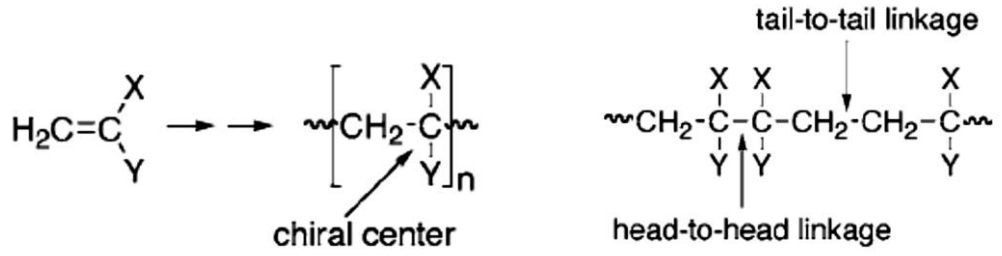
Belli süreçten sonra daha yüksek enerjiye sahip olan triplet duruma geçecek bulunduğu daha düşük enerjiye sahip olan singlet durumdan. Eğer monomer fotobaşlatıcı değilse UV ışığın belli spektrumunun belli bir bölgede absorblayacak başka başlatıcı kullanılmalıdır. Numune tarafından absorbe edilen ışık miktarının az olması önemlidir çünkü başlama hızı ışığın girdiği derinliğe göre değişir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33 : Işık etkisiyle radikal oluşumu.

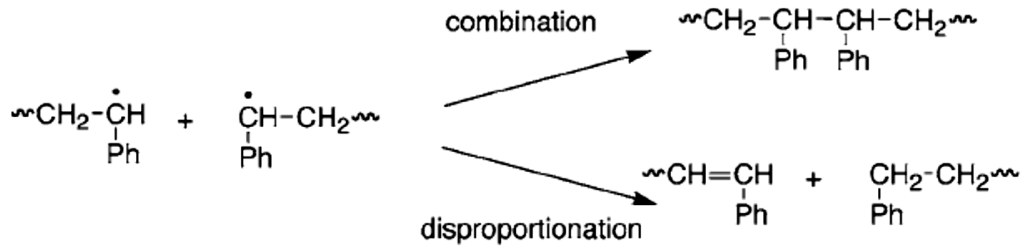
2.3.5 Çoğalma Basamağı

Çoğalma aşaması karbon karbon çift bağına radikaller eklemeyi içerir. Çift bağlara yapıları eklerken tamamen bölgeye özgü katılma olmayabilir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 : Çoğalma basamağı.

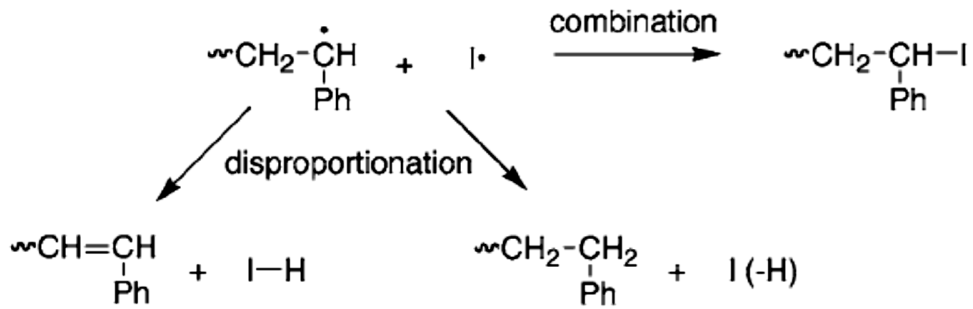
2.3.6 Sonlanma Basamağı



Şekil 2.35 : Sonlanma basamağı.

Sonlanma reaksiyonu 2 biçimde ayırt edilebilir. Yayılan radikallerin kendi içinde düzenlenmesi yada orantısız bir şekilde düzenlenmesi ile fark edilir (Şekil 2.35).

Sonlanma, başlatıcıdan türetilmiş bir radikal ile yada transfer ajan türevli radikalle olur. Radikalın yapısı önem arz eder.



Şekil 2.36 : Polimerleşmenin durması.

İnhibitör, yayılan bir radikalın diğer türler ile reaksiyonu ölü bir polimer zincirinin oluşmasını sebep olur (Şekil 2.36). İnhibitör örnekleri stabil radikaller (nitroksitler, oksijen gibi), kararlı radikaller vermek üzere reaksiyona giren radikal olmayan türler (fenoller, kinonlar, nitroso-bileşikler) ve geçiş metali tuzlarıdır [10, 20].

2.4 Polimerlerin Fotokimyasal Yolla Fonksiyonlandırılması

UV-ışığı ile kimyasal modifikasyon daha az sıklıkla kullanılan bir tekniktir. UV-ışığın kullanılması, polimerlerin yüksek absorpsiyonu sebebiyle yüksek verim sağlar. Molekül yüzey morfolojisini değiştirmeden kimyasal modifikasyon yapmak ve yeni ürünler sentezlemek önemlidir. Polimerik malzemelerin sentezlenmesi ile başka bir malzemeye yapışma yada başka bir malzemeden ayrılma yeteneği gibi birçok özelliğe sahip olan malzemeler elde edilir [14].

Fonksiyonel polimerler, fonksiyonel monomerlerin serbest radikal veya iyonik polimerizasyonlarla yada olefinik polimer zincirlerine fonksiyonel grupların bağlanmasıyla elde edilirler [34].

Işık altında gerçekleşen katılma reaksiyonlarında Woodward-Hoffman kuralı geçerlidir. Bu kurala göre ürünler meydana gelirken orbitalde simetri değişikliği meydana gelmez. Bu kurala göre fotokimyasal reaksiyonlar termokimyasal reaksiyonlardan farklıdır. Fotokimyasal reaksiyonların en yaygın olanları dioksosetanlar, hidroperoksitler, siklik bileşikler, aldehit ve ketonların kondenzasyon katılmalarıdır. Molekül UV-ışığı absorbladığında, uyarılmış singlet duruma yükselir. Bu durum foton yada ısı emisyonu ile kaybedebilir. Triplet duruma geçiş yapabilir ya da temel halinde geri döner. Triplet durumda iken, molekül diradikal karakter gösterebilir ve foto-katılma, süstitüsyon gibi kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirebilir. Birçok molekül alıcı olarak kabul edilir ve singlet, triplet halleri donör görevi görür [9].



3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Kimyasallar

Polibütadien ağırlıklı olarak 1,2-katkılı $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)]_n$ yaklaşık % 90 1,2-vinil, Sigma-Aldrich), Tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, % 99.9, Aldrich), DMPA (2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, 99%, Aldrich), Difenilfosfit $((\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, % 95, Aldrich), Dibütil fosfit $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, % 96, Aldrich), Dimetil fosfit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, % 98, Aldrich), Diizobütil fosfit ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$, % 95.0 Aldrich), hekzan (% 95 Sigma-Aldrich), dietileter (% 99.9 Sigma-Aldrich) ve metanol (% 99.9, Sigma-Aldrich) alındığı gibi kullanıldı. Diğer tüm reaktifler Aldrich'ten satın alındı ve daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.

3.2. Enstrümantasyon

^1H (500 MHz) NMR spektrumları, CDCl_3 içinde bir Agilent VNMRs 500 cihazı kullanılarak kaydedildi. Geleneksel jel permetasyon kromatografisi (GPC) ölçümleri, Agilent cihazı ile (Model 1100) gerçekleştirildi. UV dedektörü, dört Waters Styragel kolonu (HR 5E, HR 4E, HR 3, HR 2), (4.6 mm iç çap, 300 mm uzunlukta, 5 μm büyüklükte parçacıkla dolu) kullanılmıştır. Sütunların etkili kullanıldığı molekül ağırlık aralıkları sırasıyla 2000–4.000.000, 50–100.000, 500–30.000 ve 500–20.000 g / mol'dür. Eluent olarak 30 °C'de 0.3 mL / dk akış hızında THF ve dahili standart olarak toluen kullanılmıştır. Polimerlerin moleküler ağırlıkları lineer polistiren (PS) standartlarına (Polymer Laboratories) göre hesaplandı. Fotoreaktör, Pyrex Schlenk tüpü, 8 W 14 UV lamba ve 365 nm UV ışığı içerir.

3.3. Sentetik Prosedürler

3.3.1. Polibütadien'in UV-ışık altında DMPA ile reaksiyonu

Polibütadien 1,2 katkısı (162 mg, 3 mmol), DMPA (1540 mg, 6 mmol), 6 mL THF içerisinde çözündürüldü. . Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 4 saat boyunca UV – ışık altında karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez metanolde çöktürüldü ardından döner buharlaştırıcı ile

safsızlıklar uçuruldu, vakumda kurutularak madde elde edildi. (M_n , GPC = 5750 g / mol, M_w / M_n = 1,34 PS standartlarına göre)

3.3.2. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (1)

Polibütadien 1,2 katkısı (108 mg, 2 mmol), Difenilfosfit (766 μ L, 4 mmol), DMPA (256 mg, 1 mmol), 4 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 2 saat boyunca UV – ışık altında karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez metanolde çöktürüldü ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu, vakumda kurutularak madde elde edildi. (M_n , GPC = 7470 g / mol, M_w / M_n = 1,52 PS standartlarına göre)

3.3.3. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (2)

Polibütadien 1,2 ilavesi (108 mg, 2 mmol), Difenilfosfit (1900 μ L, 10 mmol), DMPA (256 mg, 1 mmol), 3 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 6 saat boyunca UV- ışık altında karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez metanolde çöktürüldü ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu sonra vakumda kurutularak madde elde edildi. (M_n , GPC = 9340 g / mol, M_w / M_n = 1,41 PS standartlarına göre)

3.3.4. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (3)

Polibütadien 1,2 ilavesi (108 mg, 2 mmol), Difenilfosfit (3800 μ L, 20 mmol), DMPA (256 μ L, 1 mmol), 4 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 6 saat boyunca UV-ışık altında karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez metanolde çöktürüldü ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu vakumda kurutularak madde elde edildi. (M_n , GPC = 18400 g / mol, M_w / M_n = 1,44 PS standartlarına göre)

3.3.5. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (4)

Polibütadien 1,2 ilavesi (162 mg, 3 mmol), Difenilfosfit (1148µL, 6mmol), benzofenon (54.6 mg, 0.3 mmol), 4 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 5,5 saat boyunca UV-ışık altında karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez metanolde çöktürüldü ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu vakumda kurutularak madde elde edildi. (Mn, GPC = 9400 g / mol, Mw / Mn = 1,87 PS standartlarına göre)

3.3.6. Difenilfosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (5)

Polibütadien 1,2 ilavesi (162 mg, 2 mmol), Difenilfosfit (2870 µL, 15 mmol), benzofenon (273 mg, 1,5 mmol), 4 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 5 saat boyunca UV-ışık altında karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez metanolde çöktürüldü ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu vakumda kurutularak madde elde edildi. (Mn, GPC = 12625 g / mol, Mw / Mn = 1,37 PS standartlarına göre)

3.3.7. Dibütil fosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (6)

Polibütadien 1,2-ilavesi (162 mg, 3 mmol), Dibütil fosfit (2927 µL, 15 mmol), benzofenon (109.33mg, 0.6 mmol), 4 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 5 saat boyunca UV-ışık altında karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez metanolde çöktürüldü, ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu vakumda kurutularak madde elde edildi. (Mn, GPC = 11865 g / mol, Mw / Mn = 1,40 PS standartlarına göre)

3.3.8. Dibütil fosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV ışık altında sentezi (7)

Polibütadien 1,2-ilavesi (162 mg, 3 mmol), Dibütil fosfit (2930 μ L, 15 mmol), DMPA (154 mg, 0.6 mmol), 3 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 5 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV dedektöründen alındı ve 2 kez hegzanda çöktürüldü ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu vakumda kurutularak madde elde edildi. (Mn, GPC = 14015 g / mol, Mw / Mn = 1,50 PS standartlarına göre)

3.3.9. Dibütil fosfit ile fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (8)

Polibütadien 1,2-ilavesi (162 mg, 3 mmol), Dibütil fosfit (2930 μ L, 15 mmol), DMPA (385 mg, 1,5 mmol), 3 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 5 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez hegzanda çöktürüldü, ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu vakumda kurutularak madde elde edildi. (Mn, GPC = 10650 g / mol, Mw / Mn = 1,38 PS standartlarına göre)

3.3.10. Dimetil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (9)

Polibütadien 1,2-ilavesi (162 mg, 3 mmol), Dimetil fosfit (1375 μ L, 15 mmol) DMPA (385 mg, 1,5 mmol), 3 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 5 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez dietileterde çöktürüldü ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu ve vakumda kurutularak madde elde edildi. (Mn, GPC = 2030 g / mol, Mw / Mn = 1,41 PS standartlarına göre)

3.3.11. Diizobütilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadien'in UV-ışık altında sentezi (10)

Polibütadien 1,2 ilavesi (108 mg, 2 mmol), Diizobutil fosfit (1971 μ L, 10 mmol) DMPA (256,3 mg, 1 mmol), 2 mL THF içerisinde çözündürüldü. Çözelti sıvı

nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi. Reaksiyon 5 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti UV reaktörden alındı ve 2 kez hekzanda çöktürüldü ardından döner buharlaştırıcı ile safsızlıklar uçuruldu ve vakumda kurutularak madde elde edildi. (M_n , GPC = 2030 g / mol, $M_w / M_n = 1,41$ PS standartlarına göre)

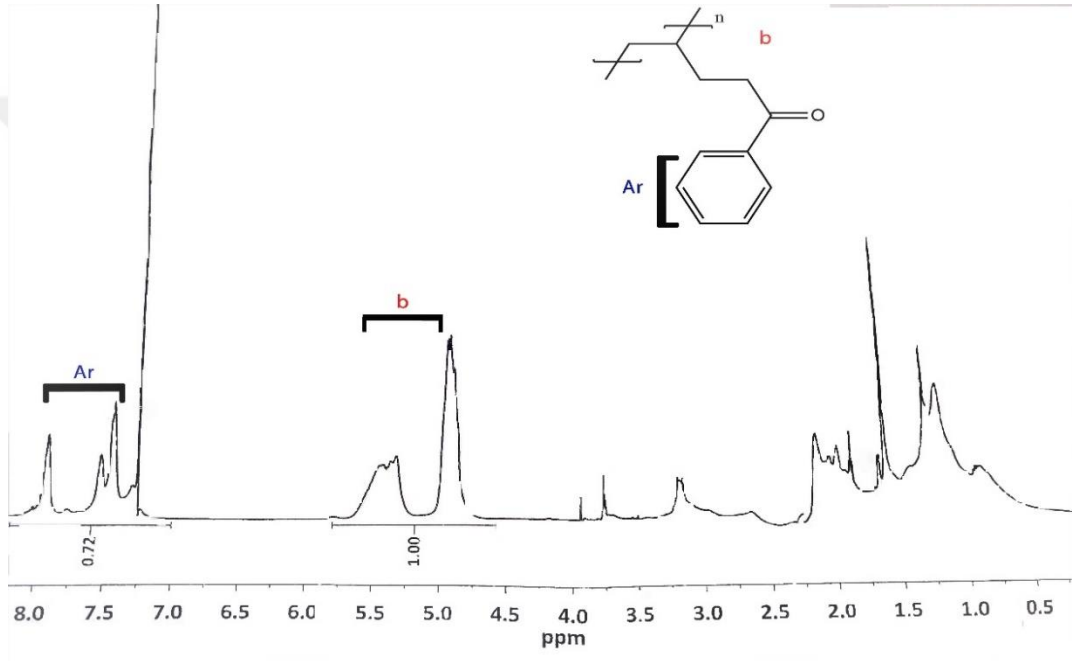




4. BULGULAR

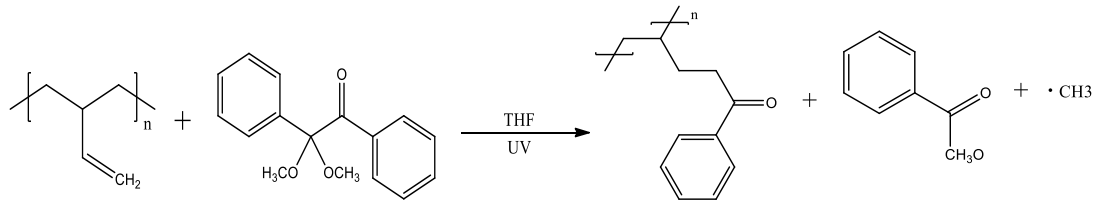
4.1. UV Işık Altında DMPA ile Polibütadien'in Reaksiyonu

1,2 katkılı polibütadien DMPA ile THF içinde UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra 4 saat boyunca UV reaktöründe reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez metanol ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.1) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.



Şekil 4.1 : DMPA'nın polibütadiene katılımı sonucu oluşan ^1H NMR spektrumu.

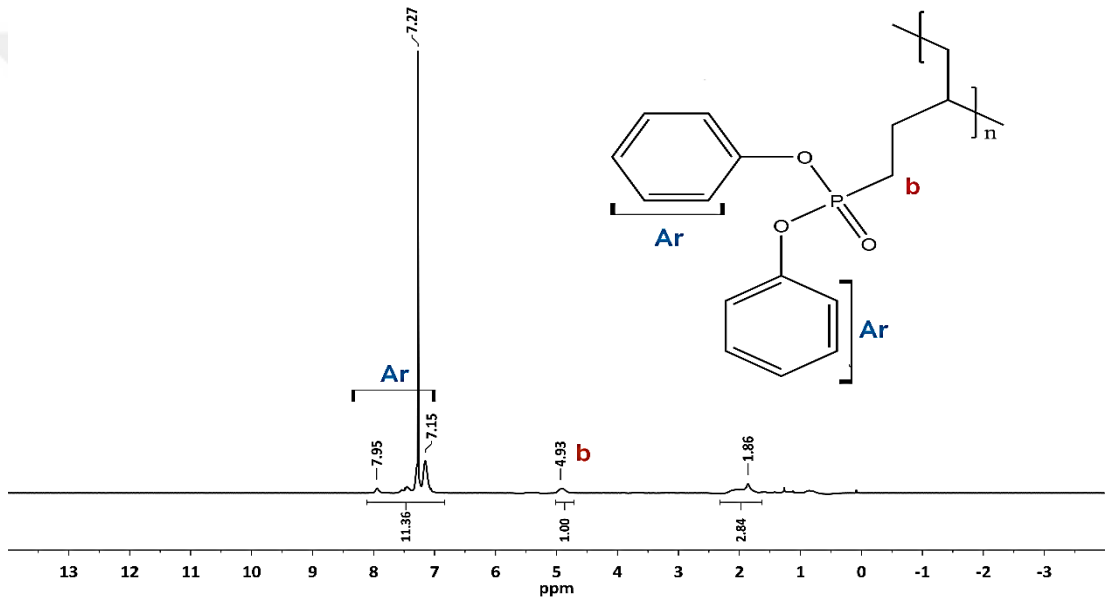
Sentezlenen, DMPA katılmış polibütadienin ^1H NMR spektrumu incelendiğine aromatik grubun 7-8 ppm civarında ve b grubunun 4.5-5.5 ppm civarında bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon hesaplanıp birbirine oranlanarak reaksiyonda DMPA'nın ne oranda polibütadiene katıldığı hesaplandı (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : DMPA'nın polibütadiene katılımının şematik gösterimi.

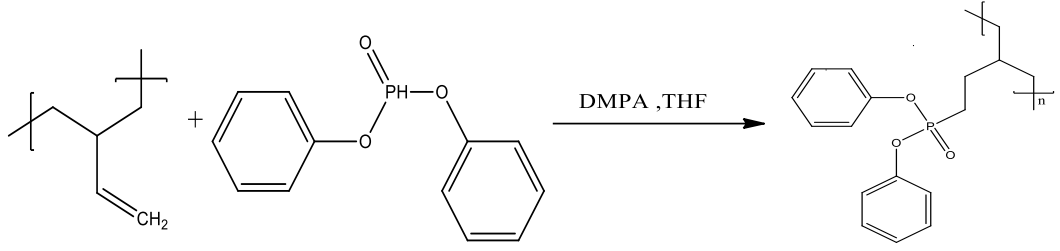
4.2. UV Işık Altında Difenilfosfit ile Polibütadien'in Fonksiyonellenme Sentezinin Hazırlanması (1)

1,2 katkılı polibütadien, DMPA ve THF içinde Difenilfosfit ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra 2 saat boyunca UV reaktöründe reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez metanol ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.3) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.



Şekil 4.3 : Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP1) ¹H NMR spektrumu.

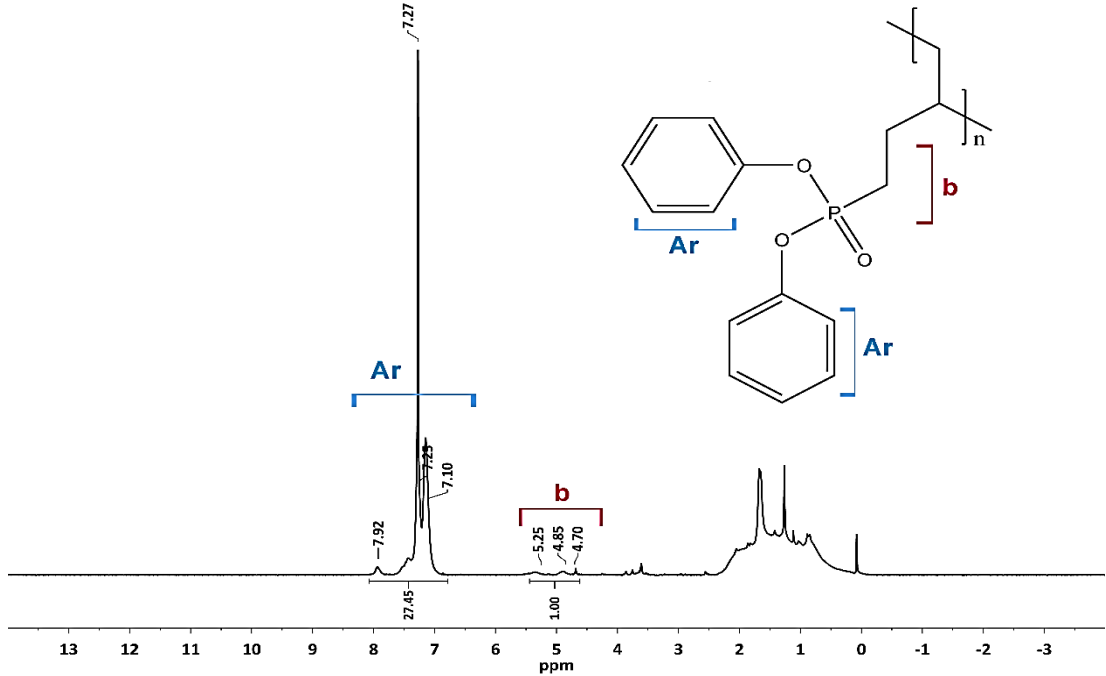
Sentezlenen difenilfosfit ile fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ¹H NMR spektrumu incelendiğine aromatik gruplar 7-8 ppm civarında ve b grubunun 5 ppm civarında bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon hesaplanıp birbirine oranlanarak reaksiyonda ne oranda dönüşümün gerçekleştiği hesaplandı (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 : Sentez PP1'in şematik gösterimi.

4.3. UV Işık Altında Difenilfosfit ile Polibütadien'in Fonksiyonellenme Sentezinin Hazırlanması (2)

1,2 katkılı polibütadien, DMPA ile THF içinde Difenilfosfit ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra UV reaktöründe 6 saat boyunca reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez metanol ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.5) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.



Şekil 4.5 : Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP2) ¹H NMR spektrumu.

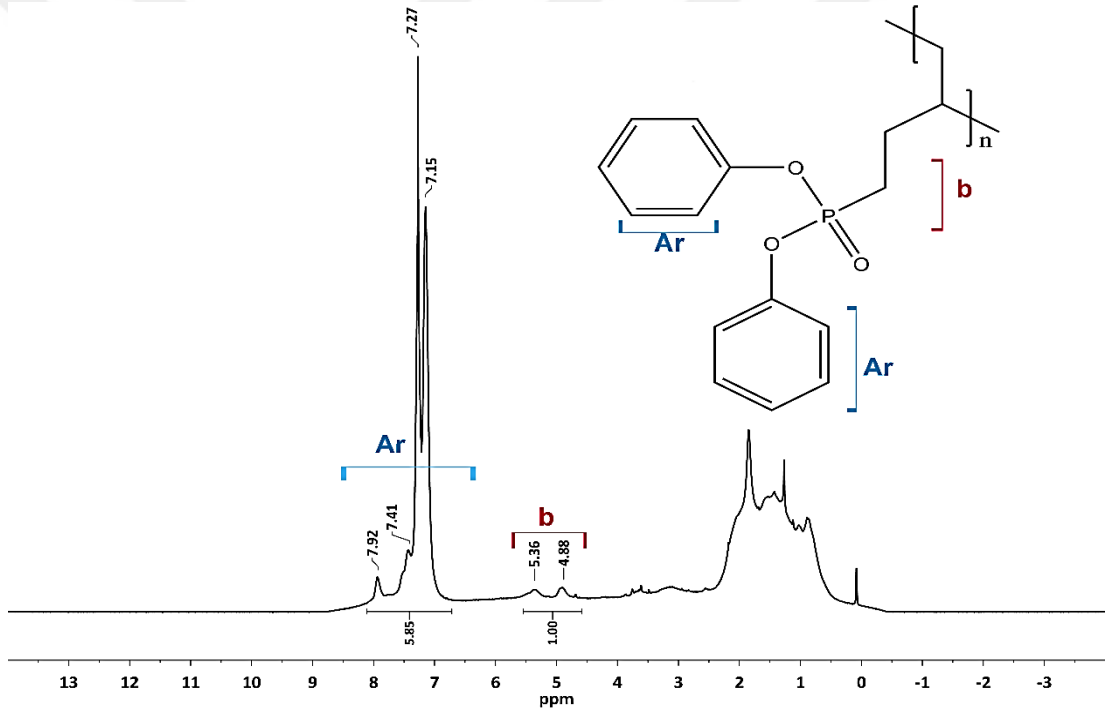
Sentezlenen difenilfosfit ile fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ¹H NMR spektrumu, incelendiğine aromatik grupların 7-8 ppm civarında ve b grubunun 4.5-5.5

ppm civarında bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon hesaplanıp birbirine oranlanarak reaksiyonda ne oranda dönüşümün gerçekleştiği hesaplandı.

4.4. UV Işık Altında Difenilfosfit ile Polibütadien Fonksiyonellenme

Sentezinin Hazırlanması (3)

1,2 katkılı polibütadien, DMPA ile THF içinde Difenilfosfit ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra UV reaktöründe 6 saat boyunca reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez metanol ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.6) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.

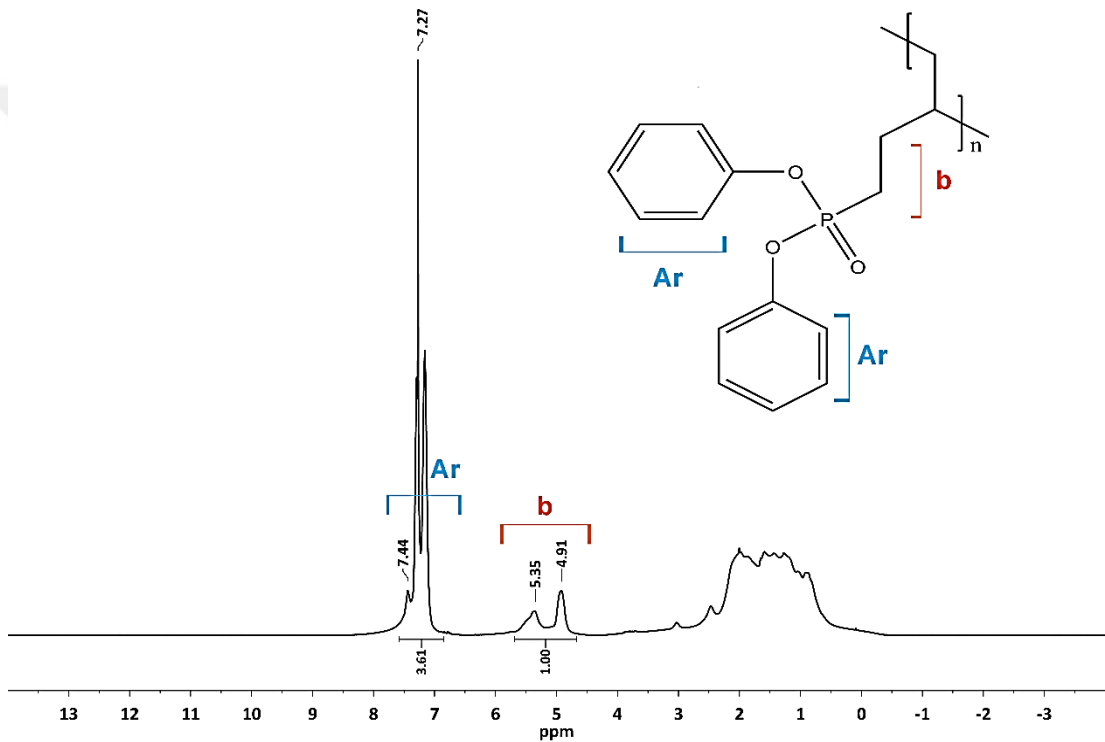


Şekil 4.6 : Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP3) H NMR spektrumu.

Sentezlenen difenilfosfit ile fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ¹H NMR incelendiğine aromatik grupların 7-8 ppm civarında ve b grubunun 4.5-5.5 ppm civarında bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon hesaplanıp birbirine oranlanarak reaksiyonda ne oranda dönüşümün gerçekleştiği hesaplandı.

4.5. UV Işık Altında Difenilfosfit ile Polibütadien'in Fonksiyonellenme Sentezinin Hazırlanması (4)

1,2 katkılı polibütadien, Difenilfosfit ve THF içinde benzofenon ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra UV reaktöründe 5,5 saat boyunca reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez metanol ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.7) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.

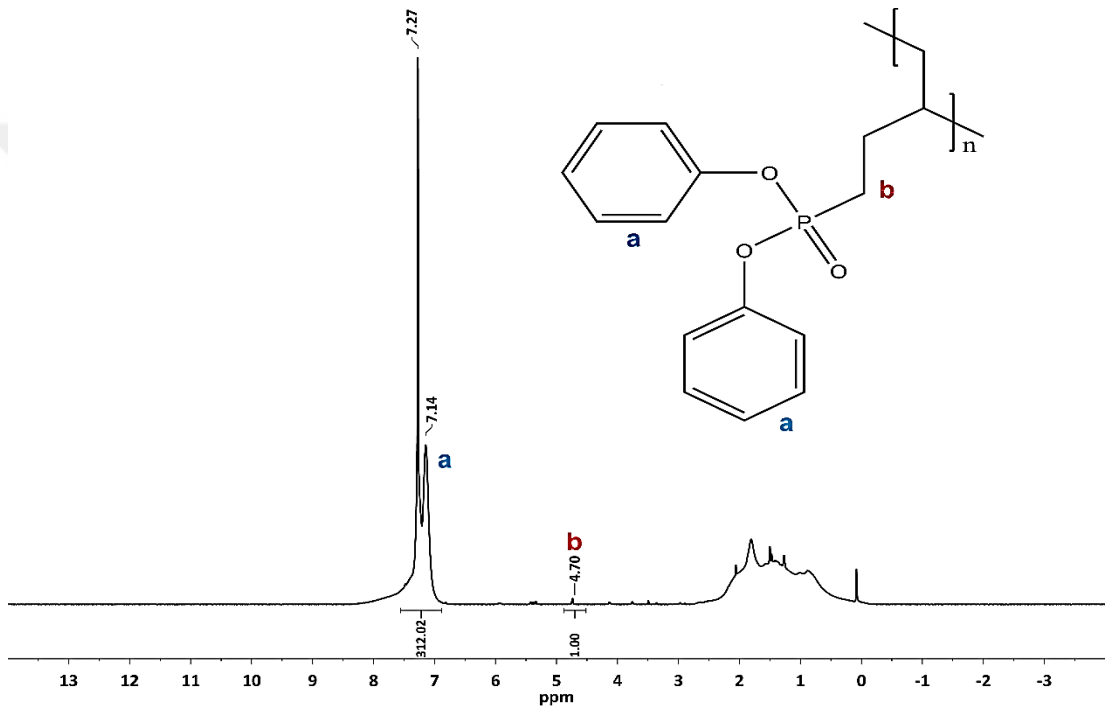


Şekil 4.7 : Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP4) ¹H NMR spektrumu.

Sentezlenen difenilfosfit ile fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ¹H NMR incelendiğine aromatik grupların 7-8 ppm civarında ve b grubunun 5 ppm civarında bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon hesaplanıp birbirine oranlanarak reaksiyonda ne oranda dönüşümün gerçekleştiği hesaplandı.

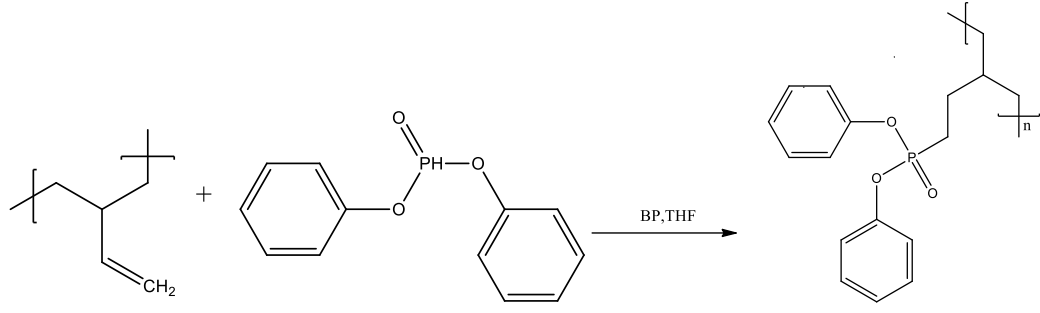
4.6. UV Işık Altında Difenilfosfit ile Polibütadien'in fonksiyonellenme Sentezinin Hazırlanması (5)

1,2 katkılı polibütadien, Difenilfosfit ve THF içinde benzofenon ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra UV reaktöründe 5 saat boyunca reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez metanol ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.8) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.



Şekil 4.8 : Difenilfosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP5) ¹H NMR spektrumu.

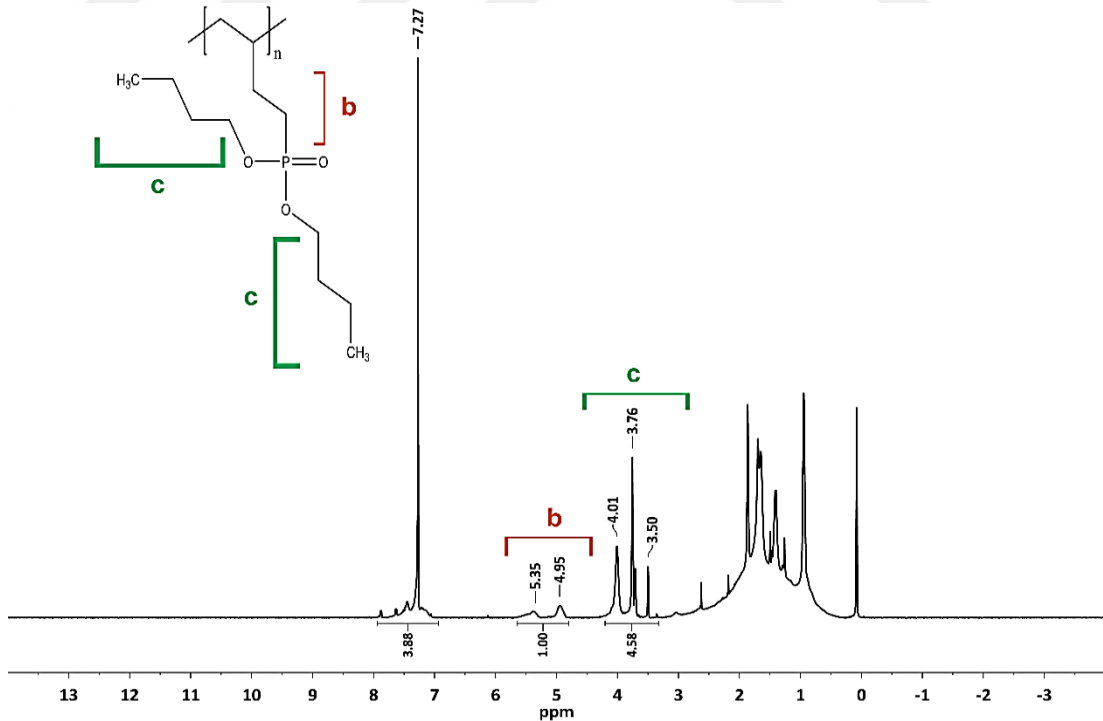
Sentezlenen difenilfosfit ile fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ¹H NMR incelendiğine aromatik grupların 7-8 ppm civarında ve b grubunun 5 ppm civarında bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon hesaplanıp birbirine oranlanarak reaksiyonda ne oranda dönüşümün gerçekleştiği hesaplandı (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 : Sentez PP5'in şematik gösterimi.

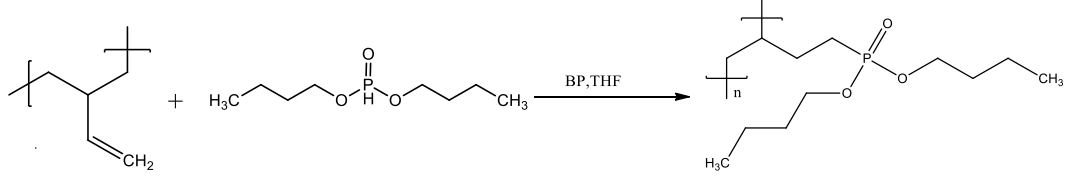
4.7. UV Işık Altında Dibütil Fosfit ile Polibütadien'in Fonksiyonellenme Sentezinin Hazırlanması (6)

1,2 katkılı polibütadien, Dibütilfosfit ve THF'de benzofenon ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra UV reaktöründe 5 saat boyunca reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez metanol ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.10) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.



Şekil 4.10 : Dibütil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP6) ¹H NMR spektrumu.

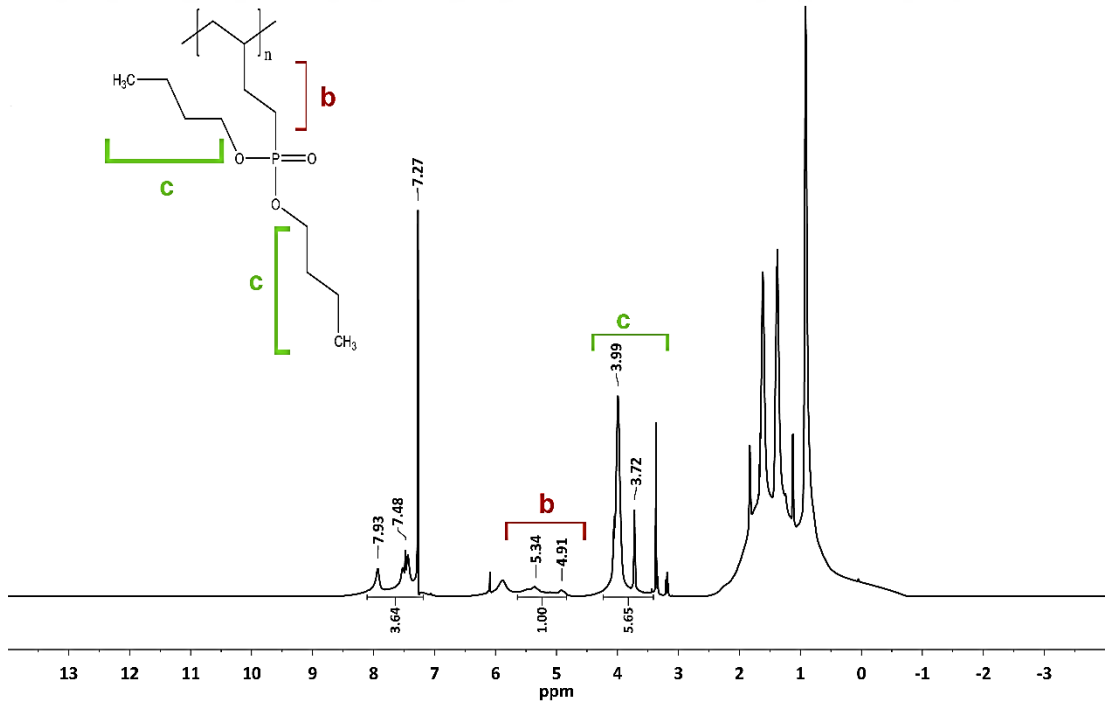
Sentezlenen dibütilfosfit fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde b grubunun 5 ppm civarında ve c grubunun 4 ppm civarına bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon alınıp oranlanarak reaksiyonun dönüşümünün ne oranda gerçekleştiği hesaplandı (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 : Sentez PP6'nın şematik gösterimi.

4.8. UV Işık Altında Dibütil Fosfit ile Polibütadien'in Fonksiyonellenme Sentezinin Hazırlanması (7)

1,2 katkılı polibütadien, DMPA ile THF içinde dibütilfosfit ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra UV reaktöründe 5 saat boyunca reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez hekzanda ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.12) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.

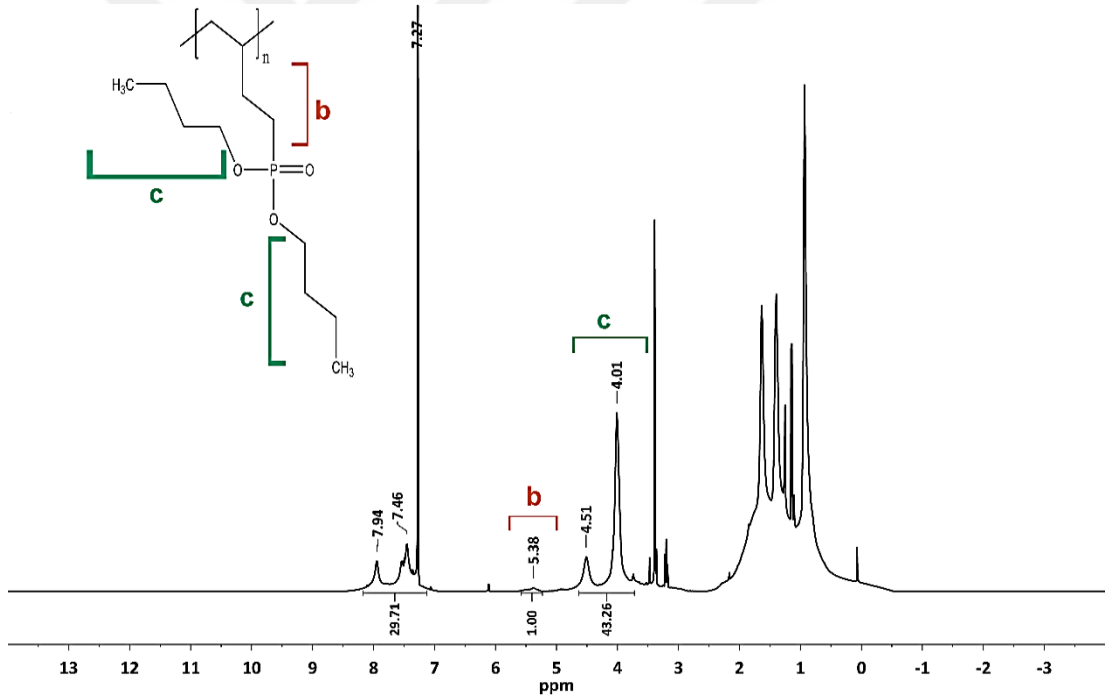


Şekil 4.12 : Dibütil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP7) ^1H NMR spektrumu.

Sentezlenen dibütilfosfit fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde b grubunun 5 ppm civarında ve c grubunun 4 ppm civarında bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon alınıp oranlanarak reaksiyonun dönüşümünün ne oranda gerçekleştiği hesaplandı.

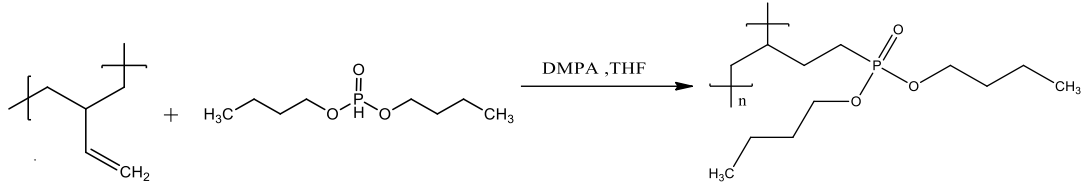
4.9. UV Işık Altında Dibütil Fosfit ile Polibütadien'in Fonksiyonellenme Sentezinin Hazırlanması (8)

1,2 katkılı polibütadien, DMPA ile THF içinde dibütilfosfit ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra UV reaktöründe 5 saat boyunca reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez hekzanda ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.13) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.



Şekil 4.13 : Dibütil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP8) ^1H NMR spektrumu.

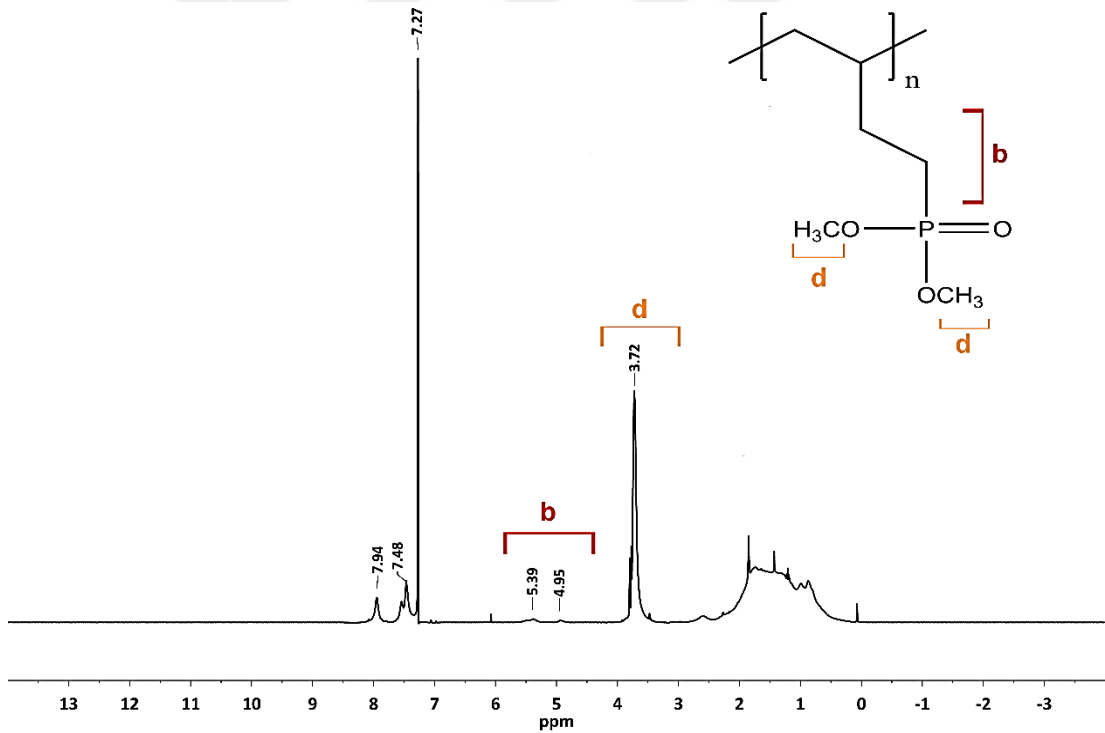
Sentezlenen dibütilfosfit fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde b grubunun 5 ppm civarında ve c grubunun 4 ppm civarına bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon alınıp oranlanarak reaksiyonun dönüşümünün ne oranda gerçekleştiği hesaplandı (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 : Sentez PP8'in şematik gösterimi.

4.10. UV Işık Altında Dimetilfosfit ile Polibütadien'in Fonksiyonellenme Sentezinin Hazırlanması (9)

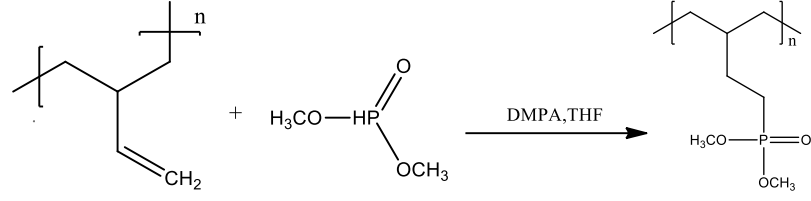
1,2 katkılı polibütadien, DMPA ile THF içinde dimetilfosfit ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra UV reaktöründe 5 saat boyunca reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez dietileter ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.15) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.



Şekil 4.15 : Dimetil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP9) ^1H NMR spektrumu.

Sentezlenen dimetilfosfit fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ^1H NMR spektrumun incelendiğinde b grubunun 5 ppm civarında d grubunun ise 4 ppm civarında

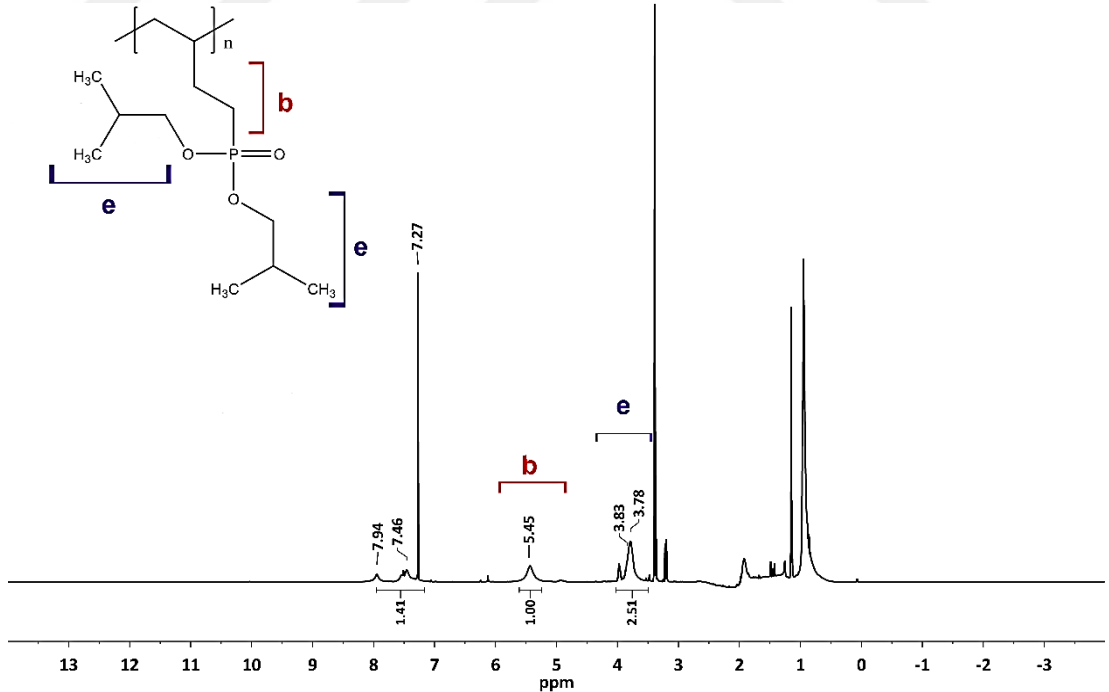
bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon alınıp oranlanarak reaksiyonun dönüşümünün ne oranda gerçekleştiği hesaplandı (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 : Sentez PP9 'un şematik gösterimi.

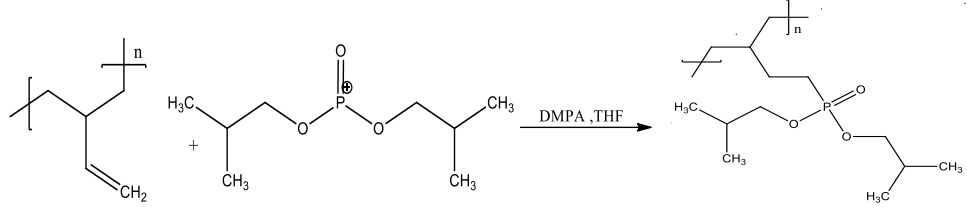
4.11. UV Işık Altında diizobütilfosfit ile Polibutadien'in Fonksiyonellenme Sentezinin Hazırlanması (10)

1,2 katkılı polibütadien, DMPA ile THF içinde diizobütilfosfit ile UV reaktöre alındı ve homojen görünüm kazanana kadar karıştırıldı. Çözelti sıvı nitrojen içinde dondurulup vakum uygulandı, vakumdan alınıp tekrar sıvı hale gelmesi sağlandı, işlem 2 defa tekrar edildi daha sonra UV reaktöründe 5 saat boyunca reaksiyonun ışık altında gerçekleşmesi beklenildi. Reaksiyon alındıktan sonra 2 kez hekzanda ile çöktürüldü, safsızlıklar uzaklaştırıldı. NMR (Şekil 4.17) ve GPC sonuçları ile analiz edildi.



Şekil 4.17 : Diizobütil fosfit fonksiyonlandırılmış polibütadienin (PP10) ^1H NMR spektrumu.

Sentezlenen diizobütilfosfit fonksiyonelleştirilmiş polibütadienin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde b grubunun 5.5 ppm civarında ve e grubunun 3.5-4 ppm civarında bulunduğu tespit edildi. İntegrasyon alınıp oranlanarak reaksiyonun dönüşümünün ne oranda gerçekleştiği hesaplandı (Şekil 4.18).



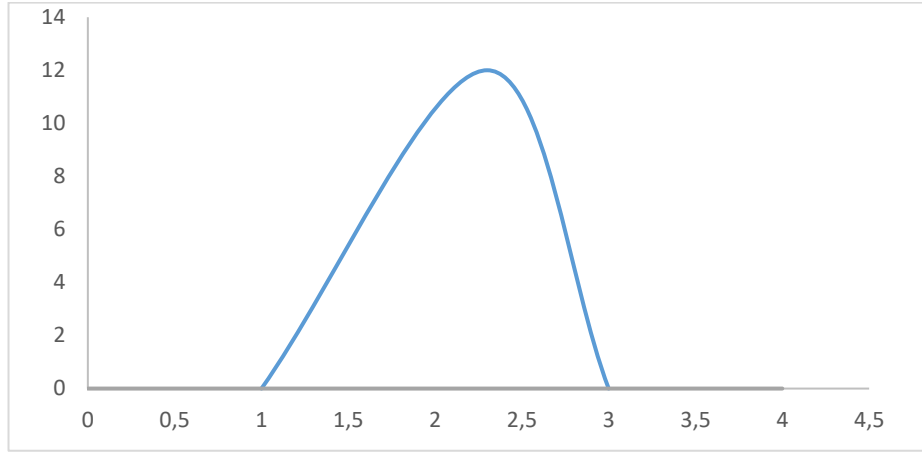
Şekil 4.18 : Sentez PP10 'un şematik gösterimi.

Polimer	Nmr Dönüşümü(%)	Mw (g/mol)^b	Mn (g/mol)^b	PDI
Polibütadien	19	7730	5750	1.34
PP1	84	11400	7470	1.52
PP2	96	13250	9340	1.41
PP3	52	26760	18400	1.44
PP4	100	17420	12625	1.37
PP5	56	17400	9400	1.87
PP6	85.5	16675	11865	1.40
PP7	100	14770	10650	1.38
PP8	76	21145	14015	1.50
PP9	100	2870	2030	1.41
PP10	61	15870	10920	1.45

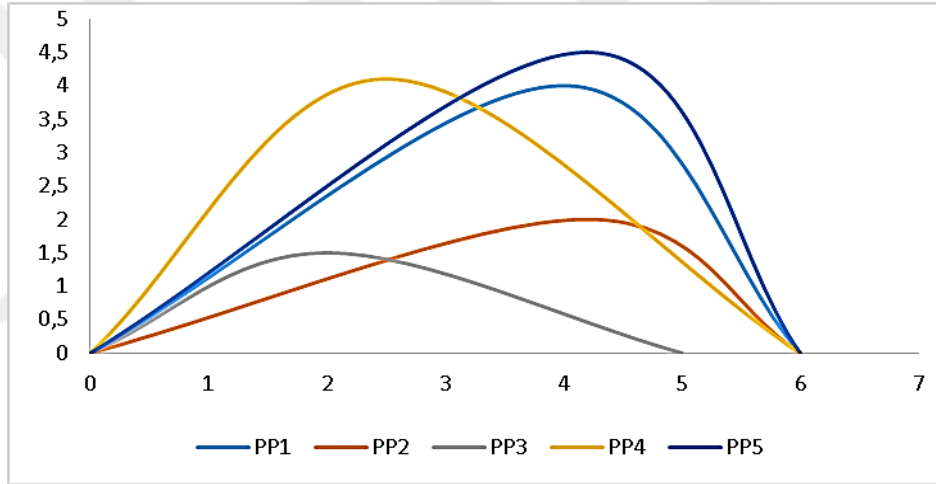
Çizelge 4.1 : Deneylerin NMR Dönüşümü, Mw, Mn, ve PDI Verileri.
İntegral oranlarına göre hesaplanır; GPC, 30°C'de THF'de doğrusal PS standartları temelinde kalibre edilmiştir.

GPC, polimerin yapısının anlaşılması için kullanılan yöntemlerdendir (Çizelge 4.1). Polimerin karakterinin anlaşılmasında birkaç parametrenin tanımlanması ve bunların oranlarından yola çıkılır. Bu değerler bulunarak polimerin karakteristik özellikleri saptanır çünkü değerler birçok fiziksel karakteristik özelliği etkiler; gerilme direnci,

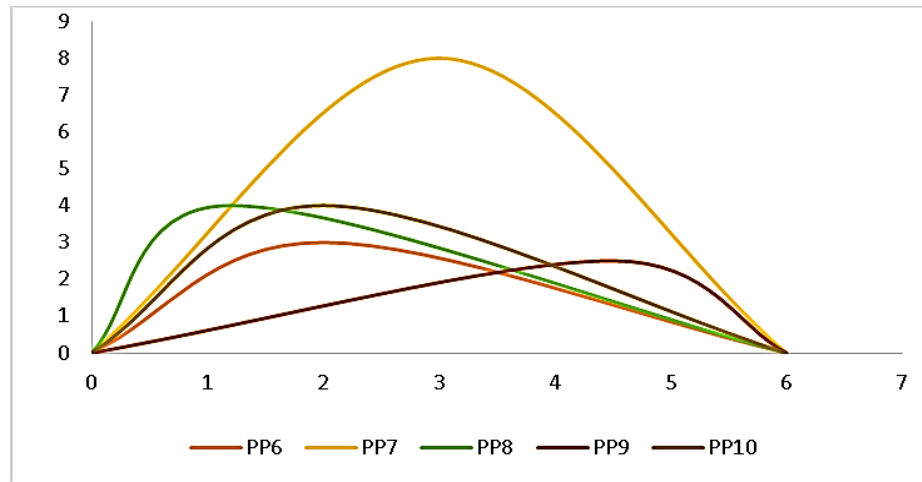
yapışma gücü, dayanıklılık, elastomer esnekliği, kırılmalık, kürlenme süresi, darbe dayanımı, yırtılma dayanımı, sertlik gibi özellikleri.



Şekil 4.19 : 30 °C'de Polibütadien'in GPC sonucu.



Şekil 4.20 : 30°C'de PP1-PP5 sentezlerinin GPC sonuçlarının birleşimi.



Şekil 4.21 : 30°C'de PP6-PP10 sentezlerinin GPC sonuçlarının birleşimi.

GPC eğrilerinin dağılım şekilleri, (Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21) aynı tür polimerler için bile farklı davranır ve polimerlerin tanımlanmasını sağlar. Eğrinin dağılımının genişliği azaldıkça polimerin gücü ve dayanıklılığı artar. Ancak dağılımın genişliğinin azalmasıda polimerin işlenmesinin zor hale geldiği anlamına gelir. (Çizelge 4.2)

	Dayanıklılık	Kırılğanlık	Çözünürlük	Kimyasal Direnç
Artan Mw	+	+	–	+
Azalan Dağılım	+	–	+	+

Çizelge 4.2 : GPC sonuçlarının fiziksel özelliklere etkisi.



5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, polibütadiene fosfit gruplarının fotokimyasal yolla bağlanmasını gerçekleştirdik. Polibütadiene, difenilfosfit, dibutilfosfit, dimetilfosfit, diizobutilfosfit grupları 365 nm UV ışığı altında bağlandı. Polibütadiene, DMPA veya benzofenon başlatıcıları kullanarak THF solvent içinde fonksiyonel grup kazandırıldı. PP1’de 2 saatde gerçekleştirilen reaksiyonun NMR’ı incelendiğinde % 84 oranında iyi bir dönüşüm oranına sahip olduğu bulunmuştur. PP2’de UV dedektörde bırakılma süresi 2’den 6’ya çıkarılmış ve dönüşüm oranının % 96’ya çıktığı gözlemlenmiştir. PP3’de difenilfosfit miktarı 10 eq miktarına çıkarıldığında reaksiyon % 52 oranında gerçekleşmiştir. PP4 ve PP5’de DMPA yerine benzofenon kullanıldığında, 0.5 eq benzofenonda % 100 0.1 eq benzofenonda ise oran% 56’ya gerilemiştir. PP6’da dibutilfosfit yapıya bağlanmaya çalışılmış ve % 85.5 oranı elde edilmiştir. PP7’de DMPA kullanıldığında % 100 dönüşüm gerçekleştirilmiştir. PP8’de DMPA miktarı azaltıldığında bu oran % 76’ya gerilemiştir. PP9’da dimetilfosfit PP10’da diizobutilfosfit % 100 ve % 61 oranında katılım gerçekleşmiştirler. Bu sonuçlara bakıldığında fosfit gruplarının iyi oranda yapıya katılım gerçekleştirdikleri sonucuna ulaşabiliriz. Kullanılan başlatıcı ve miktarları belli oranlarda değiştirdiğimizde dönüşümün gerçekleşme oranında ayaralanabildi ve yüksek oranlar elde edildi. Bu çalışmada fonksiyonel gruba sahip olan polimerlerin kolay ve düşük maliyetli yollardan üretilmesi için çalışıldı, bu amaç doğrultusunda sentezler ışık etkisi ile gerçekleştirilerek enerji, zaman ve ısı gibi etmenler verimli bir şekilde kullanıldı. Yapılan çalışmaların daha avantajlı olmasının sebebi daha kolay metodla, az zamanda, az maliyetle, az miktarda çözücünün kullanılması ile sentezlerin başarıyla gerçekleştirilmesidir.



KAYNAKLAR

- [1] **A. N. Pudovik**, (1950). Tesisi Dokl., Otd. Khim. Nauki, *Dokl. AN SSSR.*, **73**, 499- 500.
- [2] **A. N. Pudovik, M. Frolova**, (1952). Zh. Obshch. Khim., **22**, 2052-2053.
- [3] **Chih-Cheng Peng ve Volker Abetz**, (2005). A Simple Pathway toward Quantitative Modification of Polybutadiene: A New Approach to Thermoreversible Cross-Linking Rubber Comprising Supramolecular Hydrogen-Bonding Networks, *Makromolekulare Chemie II*, Universita't Bayreuth, Universita'tsstrasse 30, 95447 Bayreuth, Germany, and Institut fur Chemie, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Max-Planck-Strasse 1, 21502 Geesthacht, Germany., **38, 13**, 5575-5580.
- [4] **C. Fest, K. Schmidt**, (1973). The Chemistry of Organophosphorus Pesticides, 339 Seiten, 16 Abb., 30 Fig., 35 Schemen, 19 Tab. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York., **18**, 271-339.
- [5] **D. D. Baird, R. P. Upchurch, W. B. Homesley, J. E. Franz**, (1971). Introduction of a new broadspectrum postemergence herbicide class with utility for herbaceous perennial weed control, *Proceeding of the 26 th North Central Control Conference.*, **26**, 64-68.
- [6] **D. N. Schulz ve Abhimanyu O. Patil**, (1998). Functional Polymers: An Overview. Corporate Research Laboratory, Exxon Research and Engineering Company, Route 22 East, Clinton Township, Annandale, NJ 08801., **704**, 1-6.
- [7] **Fabio Bertini, Maurizio Canetti, Giovanni Ricci**, (2003). Crystallization and Melting Behavior of 1,2-Syndiotactic Polybutadiene. Istituto per lo Studio delle Macromolecole-C.N.R., Via E. Bassini 15, 20133 Milan, Italy., **92**, 1680-1681.
- [8] **F. Roberts, C. Roberts, J. Johnson, D. Kyle, T. Krell, J. Coggins, G. Coombs, W. Milhous, S.Tzipori, D. Freguson, D. Chakrabarti, R. Mcleod**, (1998). Evidence for the shikimate pathway in apicomplexan parasites, *Nature.*, **393**, 801-805.
- [9] **George Wypych**, (1995). Handbook of Material Weathering. ChemTec Publishing, 38 Earswick Drive, Toronto, Ontario M1E 1C6, Canada., 38-39.
- [10] **Graeme Moad, David H.Solomon**, (2005). The Chemistry of Radical Polymerization, *Chief Research Scientist, Materials Science and*

Engineering, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO), Clayton, Victoria, Australia., 1-278.

- [11] **H. H. Jaffe**, (1954). Studies In Molecular Orbital Theory Of Valence. III. Multiple Bonds Involving d-Orbitals, Venereal Disease Experimental Laboratory, U. S. Public Health Service, School of Public Health, University of North Carolina ., **58**, **2**, 185-189.
- [12] **H. Mel'nikov**, (1974). *Khimia i Tehnologiya Pestitsidov*, Moskva, Mir., 766-770.
- [13] **H. Mitsuya, K. J. Weinhold, P. A. Furman, M. H. St. Clair, S. N. Lehrman, R. C. Gallo, D. Bolognesi, D. W. Barry, S. Broder**, (1985). 3'-Azido-3'-deoxythymidine (BW A509U): an antiviral agent that inhibits the infectivity and cytopathic effect of human T-lymphotropic virus type III/lymphadenopathy-associated virus in vitro, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA.*, **82**, 7096-7100.
- [14] **H. van der Wel, F.C.B.M. Van Vroonhoven, J. Lub**, (1993). Surface modification of polycarbonate by u.v. light as studied by TOF-SIMS, Philips Research Laboratories, PO Box 80.000, 5600 JA Eindhoven, The Netherlands., **34**, 2065-2066.
- [15] **J.A. Brydson**, (1999). Aliphatic Polyolefins other than Polyethylene, and Diene Rubbers, *Plastics Materials (Seventh Edition).*, 247-310.
- [16] **J. Van Wazer, C. Ewig, J. Am.**, (1986). The ab initio structures of phosphorus acids and esters. 2. Methyl phosphinate, dimethyl phosphonate, and trimethyl phosphate, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4354-4360.
- [17] **Kolio D. Troev**, (2006). Application of H-Phosphonate Diesters and Their Derivatives, *Chemistry and Application of H-Phosphonates.*, 253-284.
- [18] **Kolio D. Troev**, (2006). Methods for Preparation and Physical Properties of H-Phosphonates, *Chemistry and Application of H-Phosphonates.*, 1-9.
- [19] **Kolio D. Troev**, (2006). Reactivity of H-Phosphonates, *Chemistry and Application of H-Phosphonates.*, 23-105.
- [20] **Laurence W. McKeen**, (2017). Polyolefins , *Film Properties of Plastics and Elastomers (Fourth Edition) Plastics Design Library.*, 229-272.
- [21] **Luis M. Campos, Kato L. Killops, Ryosuke Sakai, Jos M. J. Paulusse, Denis Damiron, Eric Drockenmuller, Benjamin W. Messmore and Craig J. Hawker**, (2008). Development of Thermal and Photochemical Strategies for Thiol-Ene Click Polymer Functionalization, Department of Chemistry & Biochemistry, Department of Materials, and Materials Research Laboratory, UniVersity of California., **41**, **19**, 7063-7070.
- [22] **Mao Chen, Mingjiang Zhong and Jeremiah A. Johnson**, (2016). Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods and Applications, Department of Chemistry and Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, Massachusetts 02139, United States., **116**, **17**, 10168-10169.
- [23] **M. Eto**, (1979). Organophosphorus Pesticides: Organic and Bioorganic Chemistry, *CRC Press, Boca Raton, FL*, 73-151.

- [24] **M. Horiguchi, M. Kandatsu**, (1959). Isolation of 2-aminoethane phosphonic acid from rumen protozoa, *Nature.*, **184**, 901-902.
- [25] **Naoya Ogata**, (1979). Synthesis of Polyamides and Polyesters Having Various Functional Groups, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry*, **13**, **4**, 477-501.
- [26] **P. A. Furman, J. A. Fyfe, M. H. St. Clair, J. Rideout, G. A. Freeman, S. N. Lehrman, D. P. Bolognesi, S. Broder, H. Mitsuya, D. W. Barry**, (1986). Phosphorylation of 3'-azido-3'-deoxythymidine and selective interaction of the 5'-triphosphate with human immunodeficiency virus reverse transcriptase, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA.*, **83**, 8333-8337.
- [27] **R. E. Hoagland**, (1980). Effects of Glyphosate on Metabolism of Phenolic Compounds: VI. Effects of Glyphosine and Glyphosate Metabolites on Phenylalanine Ammonia-Lyase Activity, Growth, and Protein, Chlorophyll, and Anthocyanin Levels in Soybean (*Glycine max*) Seedlings, *Weed Sci.*, **28**, 393-400.
- [28] **Sami Matar, Lewis F. Hatch**, (2001). Chemistry of Petrochemical Processes (Second Edition)., 238-261.
- [29] **T. A. Bandurina, V. N. Konyuhov, O. A. Ponomareva, A. S. Baribin, E. V. Pushkareva**, (1978). *Pharm.Chem.*, **12**, 35-37.
- [30] **Troev, K.D.**, (2006). Application of H-Phosphonate Diesters and Their Derivatives, *Chemistry and Application of H-Phosphonates.*, 253-264.
- [31] **V. Galkin, A. B. Khabibulina, I. V. Bakhtiyarova, R. A. Cherkasov, A. N. Pudovik**, (1988). *Zh., Obshch. Khim.*, **58**, 1002-1004.
- [32] **V. Galkin, K Kurdi, A. Khabibulina, R. Cherkasov**, (1990). *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 92-95.
- [33] **Weijing Pan, Huafeng Chen, Jingshan Mu, Wei Li, Feng Jiang, Gengsheng Weng, Yanming Hu, Dirong Gong, Xuequan Zhang**, (2017). Synthesis of high crystalline syndiotactic 1,2-polybutadienes and study on their reinforcing effect on Cis-1,4 polybutadiene, Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, P. R. China, Key Laboratory of Synthetic Rubber, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 5625 Renmin Street, Changchun 130022, P. R. China., **111**, 1-26.
- [34] **Zeng Q.H., Yu A.B., Lu GQ.** (2008). Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, Centre for Simulation and Modeling of Particulate Systems and School of Materials Science and Engineering, The University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia., **33**, 191-269.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Merve CINDIK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018,Marmara Üniversitesi , Atatürk Eğitim Fakültesi,
Kimya Öğretmenliği
- **Yükseklisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı,
Kimya

• MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2018-2019 yılları arasında Özel Beykoz Uğurlu Fen Bilimleri Temel Lisesi'nde çalıştı.