

142745.

**TİYOFENOL VE TÜREVLERİNİN STİRENİN ATOM
TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU
ÜZERİNE ETKİSİ**

742745

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hümeysra MERT

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gürkan HIZAL

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ümit TUNCA

Doç.Dr. Okan SİRKECİOĞLU

Süleyman Korkmaz
Ulyana
Doç.Dr. Okan SİRKECİOĞLU

MAYIS 2003

**Y.Ö. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON BİRİMİ**

ÖNSÖZ

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

Öncelikle tez çalışmam süresince deneyim ve birikimlerinden faydalanma fırsatı bulduğum tez danışmanlarım sayın Prof.Dr.Gürkan HIZAL ve sayın Prof.Dr.Ümit TUNCA'ya verdikleri sınırsız destek için teşekkürlerimi sunarım.

Arkadaşlarım Recep UÇAN, Tuba ERDOĞAN ve Alper ÜSTÜN'e ve tüm polimer laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma dostluk ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Son olarak bana her zaman destek olan aileme tez çalışmam süresince göstermiş oldukları anlayış ve özveri için teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2003

Hümeyra MERT

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon	3
2.1.1. Atom Transfer Radikal Eklenme Reaksiyonu	3
2.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun Mekanizması	4
2.1.3. ATRP'nin Kinetiği	5
2.1.4. ATRP'nin Genel Özellikleri	6
2.1.5. ATRP'nin Bileşenleri	6
2.1.5.1. Başlatıcı (R-X)	6
2.1.5.2. Geçiş Metali	8
2.1.5.3. Ligand	9
2.1.5.4. Deaktivatör	10
2.1.5.5. Monomer	11
2.1.5.6. Çözücü ve Diğer Reaktanlar	12
2.1.5.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi	12
2.2. Geleneksel Zincir Transfer Metotları	13
2.2.1. Zincir Transfer Reaksiyonlarında Merkaptanlar	13
2.3. Fenollerin Oksidatif Birleşme Polimerizasyonu	16
2.3.1. Kataliz Sistemi	18
2.3.2. Oksidatif Birleşme Polimerizasyonunun Mekanizması	18
2.4. O₂ Varlığında Gerçekleştirilen ATRP	20

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1. Kullanılan Kimyasallar	23
3.1.1. Sodyum Tiyofenolat Sentezi	23
3.2. Polistiren Örneklerinin Sentezi için Genel Prosedür	23
3.3. Gaz Kromotografi Cihazında Dönüşümün İncelenmesi	24
3.4. Zincir Uzatma Polimerizasyonu	24
3.5. Elde Edilen Polimerlerin Karakterizasyonu	24
3.5.1. Jel Geçirgenlik Kromotografi Cihazı	24
3.5.2. Gaz Kromotografi Cihazı	24
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	26
4.1. Genel Prosedürle Hazırlanan Polistrenler	27
4.1.1. Farklı Tiyofenollerin Stirenin ATRP Üzerine Etkisi	27
4.1.2. Stirenin ATRP Üzerine Sodyum Tiyofenolat Miktarının Etkisi	28
4.1.3. Stirenin ATRP Üzerine PMDETA Miktarının Etkisi	29
4.1.4. Stirenin ATRP Üzerine <i>p</i> -metoksi tiyofenol ve Boşluk Hacminin Etkisi	29
4.2. Kinetik Çalışmalar	34
4.2.1. Sodyum Tiyofenolatın Reaktan Olarak Kullanıldığı Kinetik Çalışma	34
4.2.2. <i>p</i> -metoksi tiyofenolün Reaktan Olarak Kullanıldığı Kinetik Çalışma	36
4.3. Zincir Uzatma Polimerizasyonu	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	43

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. <i>n</i> -butil merkaptanın monomerlerle olan zincir transfer sabitleri.....	14
Tablo 2.2 Farklı fenollerin oksidatif birleşme polimerizasyonunun ürün verimleri.....	17
Tablo 4.1. Farklı tiyofenol türevlerinin stiren polimerizasyonu üzerine etkisi.....	30
Tablo 4.2. Sodyum tiyofenolat miktarının stirenin ATRP üzerine etkisi.....	31
Tablo 4.3. PMDETA miktarının stirenin ATRP üzerine etkisi.....	32
Tablo 4.4. <i>p</i> -metoksi tiyofenol ve boşluk hacminin stirenin ATRP üzerine etkisi.....	33
Tablo 4.5. Stirenin sodyum tiyofenolat ile gerçekleştirilen polimerizasyonu.....	34
Tablo 4.6. Stirenin <i>p</i> -metoksi tiyofenol ile gerçekleştirilen polimerizasyonu.....	36

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1. Oksijenli ortamda gerçekleştirilen ATRP mekanizması.....	21
Şekil 2.2. Fenollerin oksidatif birleşme polimerizasyonunun mekanizması ...	21
Şekil 2.3. Fenol ve oksijen varlığında gerçekleştirilen ATRP mekanizması...	22
Şekil 4.1. ATRP'nin genel mekanizması.....	26
Şekil 4.2. Tiyofenol ve oksijen varlığında gerçekleştirilen ATRP'ye önerilen mekanizma.....	27
Şekil 4.3. $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [PhSNa] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 0,75$ 110°C'de gerçekleştirilen stiren polimerizasyonu için kinetik değerler	35
Şekil 4.4. $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [PhSNa] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 0,75$ 110°C'de gerçekleştirilen stiren polimerizasyonu için kinetik değerler.....	35
Şekil 4.5. $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [p\text{-metoksitiyofenol}] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 1,5$ 110°C'de gerçekleştirilen stiren polimerizasyonu için kinetik değerler	37
Şekil 4.6. $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [p\text{-metoksitiyofenol}] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 1,5$ 110°C'de gerçekleştirilen stiren polimerizasyonu için kinetik değerler.....	37
Şekil 4.7. Makro başlatıcı (a) ve zinciri uzatılmış polimerin (b) GPC pikleri.....	38

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
St	: Stiren
PS	: Polistiren
PMMA	: Poli(metilmetakrilat)
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
PMDETA	: N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin
PhSNa	: Sodyum tiyofenolat
f	: Başlatıcı etkinliği

TİYOFENOL VE TÜREVLERİNİN STİRENİN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU ÜZERİNE ETKİSİ

ÖZET

İyi tanımlanmış mimariye sahip polimerlerin kontrollü polimerizasyon yöntemleriyle eldesi polimer kimyasında gittikçe artan bir öneme sahiptir. Kontrollü mimari denilince; molekül ağırlığı, 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 başarılabilir. 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 M_t^n (Cu, Ru, Fe, Ni ve Rh) /Ligand kataliz sistemli atom transfer radikal polimerizasyonudur. (ATRP) Bir çok araştırmaya konu olan ATRP metal/amin komplekslerinin redoks reaksiyonuna dayanan ve tersinir olarak başlatıcı alkil halojenürlerin aktivasyonu ve deaktivasyonunu içeren bir mekanizma üzerinden yürür.

Oksijenin radikal polimerizasyonları durdurduğu bilinmektedir. Oksijenin etkisi ATRP’de daha da fazladır. Kataliz olarak kullanılan Cu(I) oksijen ile reaksiyona girerek Cu(II)’ye dönüşür ve katalitik aktivitesinin yitirmesi sonucu polimerizasyonu durdurur. Oksijenin bu istenmeyen etkisi fenol türevleri kullanılarak ortadan kaldırılabilir. Fenol türevlerinin ATRP üzerindeki bu etkisi normal ATRP’den farklı olarak yüksek oksidasyon basamağındaki metal tuzlarının kullanılmasına olanak sağlar ve sonuç üründeki metal miktarını azaltır.

Metal komplekslerinin redoks çevrimine dayanan böyle bir sistem sadece ATRP’ye özgü değildir. 2,6-disübstitüealkilfenollerin Cu(I) ve Cu(II)-amin katalizli oksidatif birleşme polimerizasyonu da bu sisteme dayanır.

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

THE EFFECT OF THE THIOPHENOL DERIVATIVES ON ATRP SYSTEM OF STYREN

SUMMARY

Accurate control of polymerization process to give polymers with well defined architecture is becoming an increasingly important aspect of polymer chemistry. 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 polydispersity polymers. Among them stable free radical polymerization (SFRP) and M_t^n (Cu, Ru, Fe, Ni and Rh)/Ligand 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 initiator organic halides by redox reaction transition metal complexes.

It is known that oxygen inhibits the radical polymerizations. This inhibition role is much more effective in atom transfer radical polymerizations. Cu(I) loses 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 catalyst.

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

1. GİRİŞ

Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde en önemli proseslerden biri olan serbest radikal polimerizasyon; toplam polimer üretiminde sınırlı bir kullanım alanı bulmuştur. Bunun nedeni; zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının sebep olduğu makromoleküler mimari kontrolsüzlüğüdür.

Son zamanlarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerizasyon, kontrollü/yaşayan sisteme çevrilerek; yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlanmıştır.

Yaşayan polimerizasyonlar zincir büyüme polimerizasyonlarıdır ve tersinir olmayan zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda gerçekleşirler. Başlangıç monomer/başlatıcı oranı değiştirilerek; sonuç polimerin ortalama molekül ağırlığı ve dar bir molekül ağırlığına sahip olması ayarlanabilir. Bu sisteme dayanan yöntemlerin içerisinde en büyük ilgiyi çeken ATRP olup bir çok araştırmaya konu olmuştur.

Organik kimya literatüründe alkil halojenürlerin metal/amin kompleksi katalizli olefinlere katılma reaksiyonu (Atom transfer radical addition, Kharasch Reaksiyonu) üzerine temellendirilen ATRP; geçiş metal kompleksinin redoks reaksiyonu ile organik halojenürlerin tersinir aktivasyon ve deaktivasyon aşamalarını içerir.

Fenolik polimerizasyon durdurucuların ATRP koşullarını etkilemediği hatta bazı durumlarda polimerizasyon hızını arttırdığının bulunması mekanizmanın radikal olup olmadığı tartışmalarını başlatmış ancak kararlı radikal tutucular varlığında polimerizasyonun gerçekleşmemesi ve bu yöntem ile elde edilen polimetilmetakrilat örneklerinin klasik radikal polimerizasyon ile elde edilen örneklerle aynı taktisite özelliklerine sahip olması radikal mekanizmanın delili olarak kabul edilmesine rağmen fenollerin etkisi açıklanamamıştır. Bunun yanında Matyjaszewski tarafından ATRP'un az miktarda oksijen varlığında, fenolik inhibitörler içeren saf olmayan

monomerler kullanılarak gerçekleştirilebileceği bulunmuştur. Cu(I) ve Cu(II)-amin komplekslerinin redoks çevirimine dayanan 2,6-disbstitealkilfenollerin oksidatif birleşme polimerizasyonu ile bu sistem arasındaki benzerlik ve sonuçlar; oksijen ve fazla miktarda fenolik bileşikler varlığında bir ATRP sisteminin araştırılmasına neden olmuştur.

Bu çalışmada stirenin 1-kloro-1-feniletan başlatıcısı, CuCl₂/PMDETA kompleksi katalizi yardımıyla, hava oksijeni ve tiyofenol/tiyofenol türevi varlığında kontrollü radikal polimerizasyonu incelenmiştir.

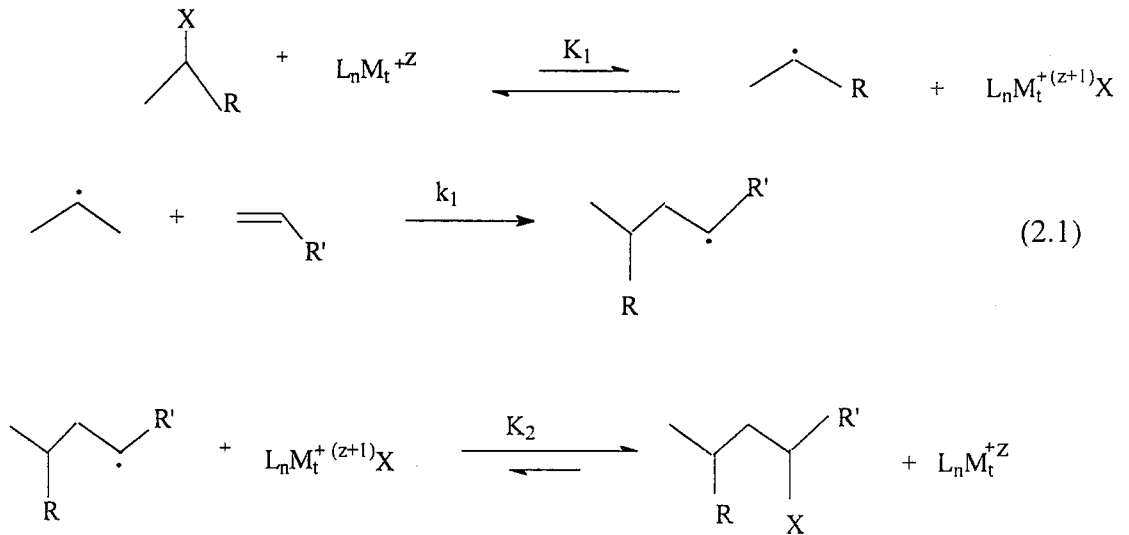
2. TEORİK KISIM

2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon

2.1.1. Atom Transfer Radikal Eklenme Reaksiyonu (ATRA)

Radikal sonlanma reaksiyonlarının sebep olduğu; istenen eklenme ve yer değiştirme ürünlerinin düşük verimi dolayısıyla, radikal reaksiyonlar organik sentezlerde sınırlı bir kullanım alanına sahipti. Aktif radikallerin sabit konsantrasyonunu düşürerek, sonlanma reaksiyonlarının katkısını en aza indirgeyen [1] kararlı radikallerin keşfinden sonra radikal reaksiyonlarının kullanım alanı artmıştır [2]. Bu içeriğe dayanarak geliştirilen metotların en etkili olanlarından biri de; atom transfer radikal eklenme reaksiyonudur (ATRA) [3].

ATRA; organik halojenürden geçiş metal kompleksine atom transferi sonucu oluşan radikalın, bir alkene katılması ve devamında ürünü oluşturmak üzere geçiş metal kompleksinden sonuç radikale atom transferi aşamalarını içerir. (2.1)'de ATRA'nın genel mekanizması gösterilmiştir.



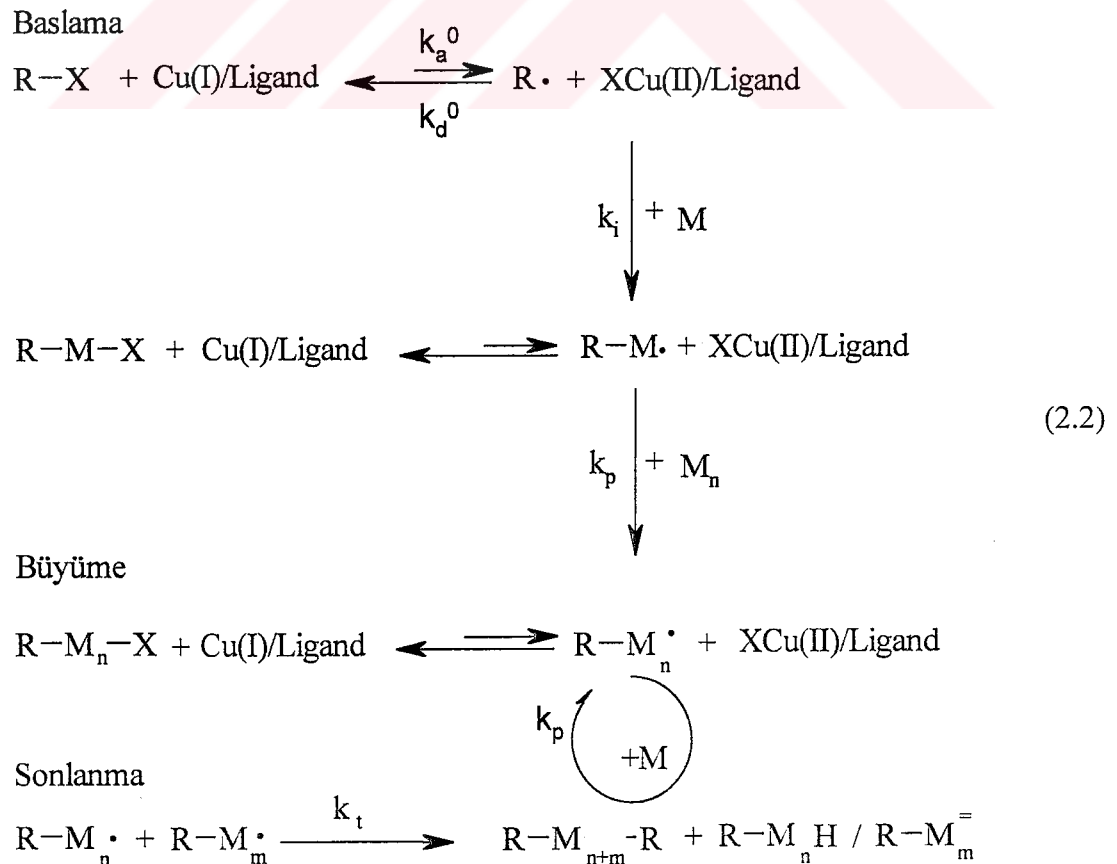
Bu reaksiyon için seçilen substratlar tipiktir. Şöyle ki; eklenme meydana geldiğinde oluşan yeni radikal başlangıçta oluşan radikale kıyasla daha az stabilize edilir. Dolayısıyla yüksek oksidasyon basamağındaki metalin kompleksiyle reaksiyona girerek inaktif alkilhalojenür ürünü oluşturur. ($K_2 \gg K_1$) Bu nedenle ATRA'da sadece bir eklenme basamağı gerçekleşir.

Gerekli koşullar sağlanarak birden fazla eklenme basamağı sağlanırsa; ATRA ATRP'ye genişletilebilir. Radikal türleri; doymamış substrata eklenmeden önce ve eklendikten sonra kıyaslanabilir bir kararlılığa sahip olursa, aktivasyon-eklenme-deaktivasyon çevrimi monomer tükenene kadar devam eder. Bu proses zincir büyüme polimerizasyonu ATRP'yi verir.

2.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun Mekanizması

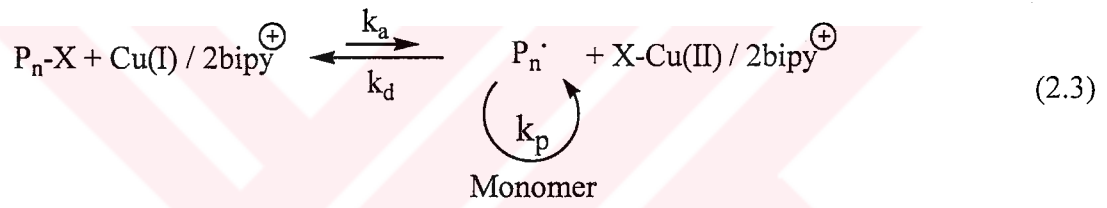
Bir ATRP sistemi; başlatıcı, Cu(I)halojenürün ligandlı kompleksi ve monomerden oluşur. ATRP, stiren, akrilatlar, metakrilatlar akrilonitril ve diğer monomerlerin kontrollü/yaşayan polimerizasyonuna başarıyla adapte edilebilmektedir.

ATRP'nin genel mekanizması (2.2)'de verilmiştir.



Substrattan çıkarılan bir halojen atomu Cu(I) kompleksinin yüksek oksidasyon mertebesine çıkmasına neden olur. Bu reaksiyon bir organik radikal ve Cu(II) kompleksinin oluşmasına neden olur. Sonuç radikal bir başka doymamış bileşiğe eklenebilir ya da Cu(II) kompleksinden halojen atomu kopartarak Cu(I) oluşmasına neden olup uyuyan organik halojenür haline yeniden dönebilir. Radikal ayrıca bir başka radikalle de reaksiyon verebilir. Fakat radikal konsantrasyonu çok düşük olduğundan; sonlanma reaksiyonlarının ürüne katkısı ihmal edilebilir düzeydedir.

ATRP için en etkili ligandlar 2,2'-bipiridin türevleri [4] ve bazı alifatik poliaminlerdir [5]. Örneğin (2.3)'te polimerizasyon; 2 tane 2,2'-bipiridin molekülüyle kompleks oluşturan bakırhalojenür katalizli tersinir redoks reaksiyonu sonucu uyuyan alkilhalojenürden oluşan büyüyen radikallere monomerin tekrar tekrar eklenmesiyle meydana gelir [6,7].



2.1.3. ATRP'nin Kinetiği

ATRP için hız denklemi; sonlanma katkısı ihmal edilerek, başlama aşamasında başlatıcının tamamen tükendiği [8] ve düşük molekül ağırlığı dağılımı için dengeye hızlı ulaşıldığı kabul edilerek [9] aşağıdaki gibi türetilmiştir (2.4).

$$R_p = k_{app} [M] = k_p [P^{\cdot}][M] = k_p K_{eq} [I]_0 \frac{[Cu(I)]}{[Cu(II)X]} [M] \quad (2.4)$$

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

Sonuç polimerin özellikleri ve kontrolü; büyüyen radikalın sabit konsantrasyonuna, büyüme ve deaktive olma aşamalarının göreceli hızlarına bağlıdır.

2.1.4. ATRP'nin Genel Özellikleri

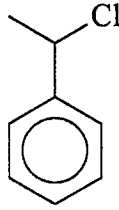
1. Hızlı başlama aşaması polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesini sağlar.
2. Alkilhalojenür ve geçiş metal kompleksi arasındaki denge büyük oranda uyuyan tür yönüne kayar. Bu denge durumu ise büyüyen polimer zincirlerinin uyuyan tür olmasına ve dolayısıyla düşük radikal konsantrasyonuna neden olur. Sonuç olarak polimerizasyonun tümüne radikal sonlanma reaksiyonlarının katkısı en aza indirgenir.
3. Halojen transferiyle aktif radikallerin deaktivasyonu polimer zincirlerinin yaklaşık olarak aynı hızda büyümesine bu ise dar molekül ağırlığına neden olur.
4. Uyuyan polimer zincirlerinin göreceli hızlı aktivasyonu makul polimerizasyon hızı sağlar.
5. β -hidrojen koparılması, radikallerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi gibi yan reaksiyonlar olmamalıdır [10].

2.1.5. ATRP'nin Bileşenleri

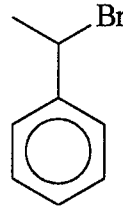
ATRP; alkilhalojenür (başlatıcı), düşük oksidasyon basamağındaki redoks aktif geçiş metali, ligand, deaktivatör, monomer ve eklenen diğer reaktanlardan oluşan çok bileşenli bir sistemdir.

2.1.5.1. Başlatıcı (R-X)

Alkilhalojenür başlatılmış zincirlerin sayısını belirler. Dolayısıyla alkilhalojenür konsantrasyonunun artmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır. ATRP'nin hızı başlatıcıya göre 1. mertebededir [4a,8]. Alkilhalojenürdeki R grubunun yapısı büyüyen zincirin yapısına benzer olmalıdır. Örneğin; stiren için; 1-kloro-1-feniletan ya da 1-bromo-1-feniletan; metilmetakrilat için ise; 2-bromoetilizobütirat ya da p-toluensülfoniklorür uygun başlatıcılardır. (2.5)'te ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar gösterilmiştir.

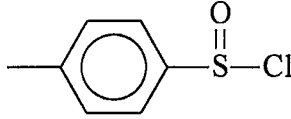


1-kloro-1-feniletan

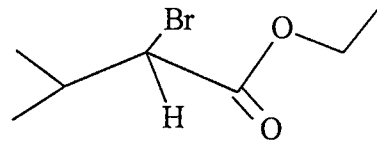


1-bromo-1-feniletan

(2.5)



p-toluensülfonilklörür



2-bromoetilizobütirat

ATRP'de Başlatıcı Yapısının Önemi

Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için iki önemli parametre vardır.

1. Başlama büyümeden hızlı olmalıdır.
2. Yan reaksiyonlar minimum düzeyde olmalıdır.

Başlatıcıyı seçerken aşağıdaki noktalar göz önünde bulundurulmalıdır.

1. Alkil halojenürdeki fonksiyonel gruplar alkil halojenürün reaktivitesini artırabilir. Tersiyer alkil halojenürler, sekonder olanlardan bunlar da primer alkil halojenürlerden daha iyi başlatıcılardır. Bu veri aktivasyon hız sabitlerinin ölçümüyle doğrulanmıştır.

2. Alkil halojenürdeki bağ kuvveti sıralaması; $R-Cl > R-Br > R-I$ şeklindedir. Bu veriye göre alkiliyodür en etkili başlatıcı olmalıdır. Bunun yanında alkiliyodür kullanımı özel önlemler alınmasını gerektirmektedir. Işığa duyarlıdır, düşük kararlılıkta metal-iyodür kompleksleri oluşabilir, $R-I$ bağı heterolitik olarak kopabilir [11,12]. Bu nedenlerle Brom ve Klor en sık kullanılan halojenlerdir. Genelde başlatıcıda ve metal tuzunda aynı halojen kullanılır. Bunun yanında farklı halojenler kullanılarak iyi bir polimerizasyon kontrolü elde edilebilir. $R-X / M_t-Y$ ($X, Y = Br$ ya da Cl) şeklindeki farklı halojenli başlatıcı sisteminde alkil- Cl bağının kuvvetli olmasından dolayı polimer zincirlerinin çoğu klor sonludur. Bu nedenle başlama hızı

büyüme hızına göre artar ve 2-bromrisobütirat/CuCl sisteminde 2-bromoisobütirat/CuBr sistemine göre daha iyi kontrollü polimerizasyon sağlanır [13]. Halojen değişim metodu yüksek denge sabitlerine sahip monomerlerin polimerizasyonunda daha düşük reaktivitede alkilhalojenürlerin kullanımına olanak sağlar. Bu, özellikle blok kopolimerlerin hazırlanmasında önemlidir [14,15].

3. ATRP’de başarılı bir başlama aşaması büyük oranda katalize bağlıdır. Örneğin; Metilmetakrilatın 2-bromoisobütirofenon başlatıcılı kontrollü polimerizasyonu Ru ve Ni kompleksleri kullanıldığında gerçekleşirken, Cu kompleksleri kullanıldığında başarılı bir ATRP elde edilemiyor. Bu sonuç; Cu katalizin düşük redoks potansiyelinden dolayı sonuç elektrofilik radikalin Cu(I) türleri tarafından indirgenmesine atfediliyor.

4. Reaktan eklenmesinin sırası ve metodu da önemli olabilir. Örneğin; metilmetakrilatın CuCl(dNbpy)₂- katalizli ATRP’sine benzihidril başlatıcısının yavaş yavaş ilave edilmesi daha düşük ani konsantrasyonda benzihidril radikallerini yaratır ve böylece radikaller arasındaki sonlanma azalır. dietil-2-bromomalonat/CuBr sistemi stirenin ATRP’sini başlatır. Kataliz, başlatıcı-monomer çözeltisine yavaşça ilave edildiğinde iyi kontrol elde edilir. Böylece malonil radikallerinin Cu(I) türleri tarafından indirgenmesinden kaçınılır. Çok reaktif alkilhalojenür başlatıcıları kullanıldığında heterojen kataliz sistemleri homojen kataliz sistemlerinden daha etkin bir başlama sağlar. Bunun nedeni; katalizin yavaş çözünmesi ve dolayısıyla düşük ani konsantrasyonudur. Örneğin; CuBr(bpy)₃ katalizinde CCl₄ stiren ve metilmetakrilat için iyi bir başlatıcıdır [16]. Fakat homojen CuBr(dNbpy)₂ kataliz sistemi kullanıldığında aynı başarı söz konusu değildir. Bunun yanında kataliz çözeltisi başlatıcı çözeltisine yavaşça ilave edildiğinde başlatıcı etkinliği artar [17].

2.1.5.2. Geçiş Metali

Etkili bir ATRP katalizinin sahip olması gereken birkaç özellik vardır.

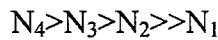
1. Metal kompleksinin tek elektronlu redoks çifti olmalıdır.
2. Yeni bir ligandın yerleşmesini sağlamak için metal merkezinin koordinasyon sayısı bir artabilmelidir.

3. Kataliz atom transferinde seçici olmalıdır. β -H eliminasyonu ve organometalik türevlerin oluşumu gibi transfer reaksiyonlarının önlenmesi için alkil radikallerine ve alkil gruplarındaki hidrojen atomlarına düşük ilgili olmalıdır.

4. Metal merkezi kuvvetli lewis asiti olmamalıdır. Aksi takdirde; başlatıcıdaki karbon halojen bağı heterolitik bölünebilir. Bu ise yan reaksiyonlara ve katyonik polimerizasyona neden olabilir [4].

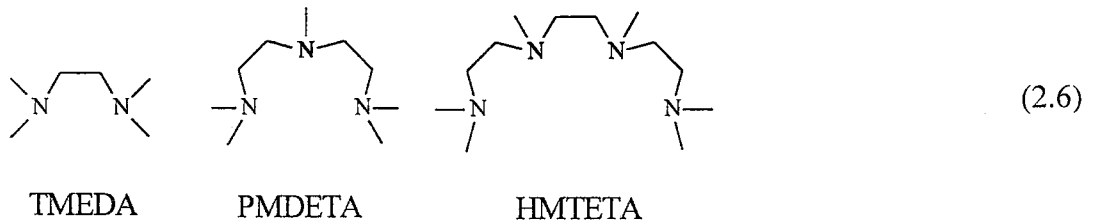
2.1.5.3. Ligand

Ligandın ATRP'deki ana rolü organik ortamda geçiş metal tuzlarını çözünür hale getirmek ve metal merkeze atom transferi için redoks potansiyelini ayarlamaktır [18]. Geçiş metali olarak bakırın kullanıldığı ATRP'de azotlu ligandlar iyi çalışır. Bunun aksine kükürt, oksijen ve fosforlu ligandlar uygun olmayan elektronik etkilerden dolayı daha az etkindirler. Bakır katalizli ATRP'de geçiş metal kompleksinin koordinasyon kimyası kataliz aktivitesini büyük ölçüde etkiler. Ligand seçiminde elektronik ve sterik etkiler göz önünde bulundurulmalıdır. Metal merkezi çevresi aşırı derecede sterik engelliyse ya da ligand güçlü elektron çekici süstitüent taşıyorsa kataliz aktivitesi düşer. Azot bazlı ligandlarda aktivite koordinasyon noktaları arttıkça artar.

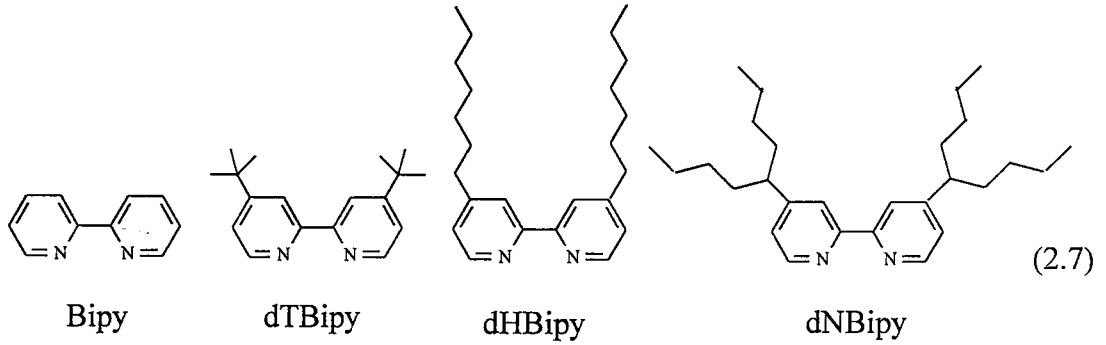


(2.6) ve (2.7)'de ATRP'de sıklıkla kullanılan azot bazlı ligandlar verilmiştir.

Basit Amin Ligandlar



Piridin Türevi Olan Ligandlar



2.1.5.4. Deaktivatör

Deaktivatörün polimerizasyon hızı ve sonuç polimerin polidispersitesi üzerinde çok büyük etkisi vardır. Deaktivasyon aşaması çok yavaş olduğunda ya da gerçekleşmediğinde ATRP klasik radikal polimerizasyona dönüşür. Polimerizasyon hızı Ligand/CuX₂ kompleksi konsantrasyonunun tersine göre 1. Mertebedendir. Sonuç molekül ağırlıkları eklenen deaktivatör konsantrasyonuna bağlı değildir. ATRP sisteminin molekül ağırlığı dağılımı (2.8)'de verilmiştir.

$$M_w / M_n = 1 + \left(\frac{k_p[RX]_0}{k_d[XCu^{II}]} \right) \left(\frac{2}{P} - 1 \right) \quad (2.8)$$

Dönüşüm %100 olduğunda yukarıdaki eşitlik için şu yorumlar yapılabilir.

1. Kısa polimer zincirlerinde daha yüksek molekül ağırlığı dağılımı elde edilir. Bunun nedeni ise; daha az aktivasyon-deaktivasyon aşaması içerdiğinden kontrolün sağlanamamasıdır.
2. k_p/k_{deact} oranı yüksekse daha yüksek molekül ağırlığı dağılımı elde edilir.
3. Deaktivatörün konsantrasyonu arttıkça sonuç polimerin molekül ağırlığı dağılımı azalır [19].

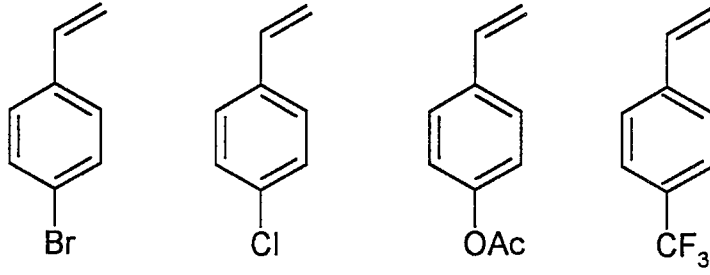
2.1.5.5. Monomer

Stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitril ve dienler gibi birçok vinilik monomere ATRP uygulanabilir. Etilen, α -olefinler, vinilklorür ve vinilasetat gibi az reaktif monomerler; stabilize edilmemiş, çok reaktif radikal üretecekleri için polimerleştirilemezler. Polimerleştirilemeyecek bir başka monomer sınıfı ise; karboksilikasit grubu içeren monomerler. Çünkü bu monomerler hızlı bir şekilde Cu(II) ile reaksiyon vererek aktif olmayan Cu(II)karboksilat deaktivatörünü üretirler. Bu deaktivatör ise aktif Cu(I) kompleksine indirgenemez [20].

Demir, rutenyum, renyum, bakır kataliz sistemleri kullanılarak stirenin ATRP'si gerçekleştirilmiştir. Ancak çalışmaların çoğu bakır kataliz sistemi üzerine yoğunlaşmıştır. 1-feniletihalojenürler ve benzilik halojenürlere ek olarak polihaloalkanlar gibi farklı bileşikler stirenin ATRP'sinde başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Reaksiyon çözücü kullanılarak yada kütle polimerizasyonu şeklinde gerçekleştirilebilir. Fakat halojen son grubun kararlılığı çözücüye bağlı olduğundan stirenin ATRP'sinde polar olmayan çözücüler önerilir [21].

Molekül ağırlığı 1000'den 100000'e kadar değişen aralıkta düşük polidispersiteli polistiren örnekleri hazırlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda, ısısal polimerizasyonun katkısı daha az olduğundan molekül ağırlığı kontrolü daha iyidir [17,22]. Buna ek olarak, aromatik halkada farklı sübstitüentler taşıyan stirenlerin kontrollü polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [23]. Aromatik halkada elektron çeken grup taşıyan stirenlerin daha hızlı polimerleştiği görülmüştür. Yani elektron çeken sübstitüent taşıyan stiren monomerlerinin atom transfer dengesi daha fazla sağa kaymaktadır. Bu sonuç elektron çeken grup taşıyan sekonderbenzilhalojenürlerin yüksek ATRP reaktivitesiyle açıklanabilir [24]. (2.9)'da ATRP ile polimerleştirilebilen çeşitli stirenler verilmiştir.



(2.9)

2.1.5.6. Çözücü ve Diğer Reaktanlar

ATRP genellikle kütle polimerizasyonu şeklinde gerçekleştirilir. Aynı miktarda reaktan kullanılsa bile çözelti polimerizasyonları kütle polimerizasyonlarına göre daha yavaştır. Benzen, *p*-metoksibenzen ve difenileter gibi polar olmayan çözücüler kullanıldığı gibi etilenkarbonat ve propilenkarbonat gibi polar çözücüler de kullanılabilir. Çözücü seçiminde bazı hususlara dikkat edilmelidir. Bunlardan birkaçı;

1. Bazı çözücüler zincir transfer reaksiyonlarına neden olur.
2. Kataliz sistemi ile çözücü etkileşebilir. Kataliz sistemi çözücü ile çevrelenebilir ya da ligand yer değiştirebilir.
3. Polistirilhalojenür gibi bir çok halojen son gruplar yüksek sıcaklıklarda; solvolize ya da HX eliminasyonuna uğrayabilir.

2.1.5.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi

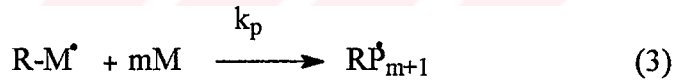
ATRP'de çoğalma ve atom transfer denge sabitlerinin her ikisi de sıcaklığın artmasıyla büyüdüğünden gözlenen polimerizasyon hızı yüksektir. Çoğalma aşamasındaki aktivasyon enerjisi birleşme ve bölüşme ile sonlanma aşamasındakinden oldukça yüksektir. Dolayısıyla k_p/k_t oranı daha yüksektir ve bu yüzden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

Yüksek monomer dönüşümlerinde; çoğalma hızı önemli derecede azalır. Bunun yanında monomer konsantrasyonundan bağımsız yan reaksiyonların hızı değişmez. Uzayan polimerizasyon süresi polidispersiteyi artırmayabilir ancak uç grup kaybına neden olur. Bu nedenle; blok kopolimer oluşturmak üzere son grup fonksiyonallitesine sahip polimer elde edilirken %95 dönüşümün üzerine çıkılmamalıdır.

2.2. Geleneksel Zincir Transfer Metodları

Serbest radikal polimerizasyondaki zincir transfer prosesi polimerlerin molekül ağırlığını frenlemede ve polimer zincir sonlarına fonksiyonellik kazandırmada kullanılır.

Zincir transfer ajanıyla gerçekleştirilen zincir transfer metodunun genel mekanizması (2.10)'da gösterildiği gibidir.



(2.10)

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

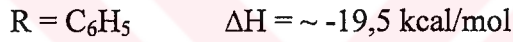
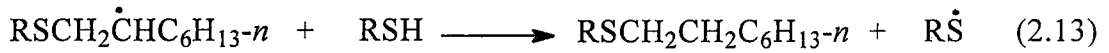
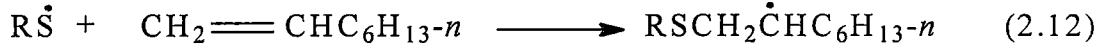
Halometanlar, disülfidler ve kolay koparılabılır hidrojen atomu taşıyan diğer bileşikler sık kullanılan zincir transfer ajanlarındandır [25].

2.2.1. Zincir Transfer Reaksiyonlarında Merkaptanlar

Işık, peroksitler ya da oksijen tarafından indüklenen merkaptanların alkenlerle reaksiyonu; serbest radikal katılma ürünleri sülfidleri verir [26].



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

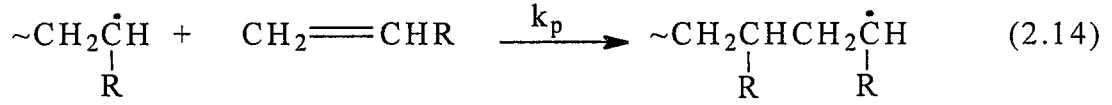


Hızlı zincir transferi için bir başka sebep ise; türeyen radikalın sağlayıcı ve merkaptanın kabul edici özelliğinin reaksiyonun ara ürününe kutupsal katkılarıdır. *n*-butil merkaptanın bazı polimerleşebilir monomerlerle olan zincir transfer sabitleri Tablo 2.1.'de görülmektedir.

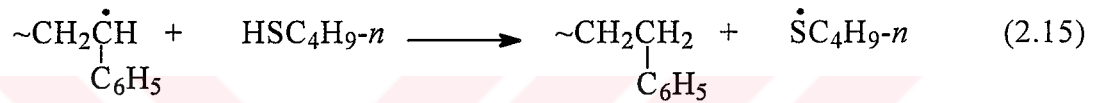
Tablo 2.1. *n*-butil merkaptanın bazı monomerlerle olan zincir transfer sabitleri

Monomer	Radikal	k_{tr} / k_p
Vinilasetat	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}$ OAc	>48
Stiren	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}$ C ₆ H ₅	22
Metil akrilat	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}$ CO ₂ CH ₃	1,69
Metil metakrilat	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{CH}_3$ CO ₂ CH ₃	0,67

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



Vinilasetattan türeyen radikalın reaktivitesinin nedeni rezonans stabilizasyonuna sahip olmamasıdır. Stirenden türeyen benzilik radikal yüksek derecede stabilize edilir, bu nedenle; türeyen radikalın stirene katılması reaksiyonu ekzotermik transfer reaksiyonun hafif endotermik olabileceği takdir edilir.



$$\Delta H = \sim +4 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = \sim -18 \text{ kcal/mol}$$

Endotermik transfer reaksiyonun ekzotermik eklenme reaksiyonu ile yarışma kabiliyeti; eklenme prosesindeki hidrojen koparım aşamasındaki ara üründe kutupsal etkileşimlerin önemli olduğunu gösterir.

Hidrojen koparımının 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 değildir.

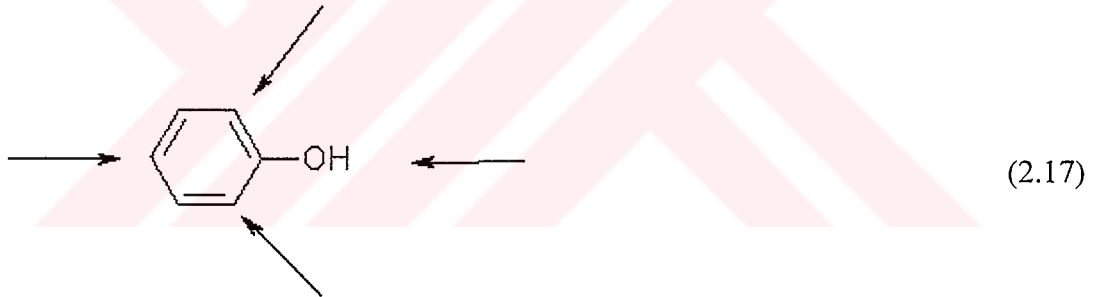
Tiyil radikallerinin doymamış bağlara katılmasının genellikle tersinir bir reaksiyon olduğu unutulmamalıdır. Merkaptan katılmasında sıcaklığın artırılmasının; katılma aşamasının tersinir olmasından dolayı; zincir transfer sabitine etkisi komplikedir. Zincir transfer prosesiyle yarışan türeyen radikal reaksiyonu; türeyen radikalın bozunmasıdır. Türeyen radikal ve onun parçalanma ürünleri arasında dengeye

ulaşıldığında, eklenme ürünü oluşum hızı türeyen radikalın konsantrasyonuna bağlı olacaktır. Artan sıcaklıkla dengenin tiil radikal alken bölümündeki entropi artışından dolayı; denge konsantrasyonunun ve sonuç olarak eklenme ürünlerinin azalması beklenir.

2.3. Fenollerin Oksidatif Birleşme Polimerizasyonu

Oksidatif birleşme polimerizasyon poli(fenilenoksit)'lerin üretiminde sıklıkla tercih edilen bir metottur. 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 [27].

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. (2.17)'de fenolün oksidasyonunda reaksiyon verebilecek bölümleri gösterilmektedir.



Bunun üzerine aktif pozisyonları bloke edilmiş fenoller üzerine yoğunlaşmıştır. 2,6-dimetilfenolle yapılan çalışma sonucunda az miktarda 3,3,5,5'-tetrametil-4,4'-difenokinon (2) yan ürünüyle yüksek verimle polimer (1) elde edilmiştir.

2.3.1. Kataliz Sistemi

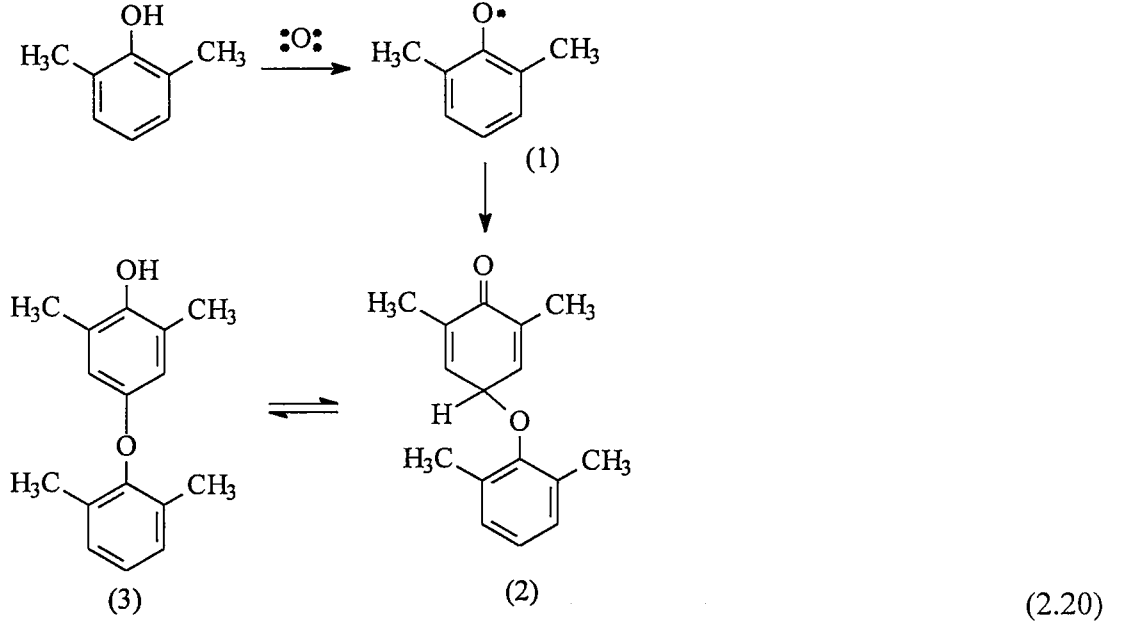
Oksidatif polimerizasyonun katalizleri genellikle; geçiş metal tuzu ve bazdan(ligand) oluşur. Okside edici ajan olarak normalde moleküler oksijen kullanılır. Polimeri çözen benzen, toluen gibi sıvılar reaksiyonda çözücü olarak kullanılabilir. Polimerizasyonun yan ürünü olan suyun ayrı bir faz oluşturarak 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-butiletilediamin polimerizasyon esnasında kolaylıkla hidroliz olmayan çok aktif bir kataliz oluşturur [32]. N,N,N',N'-tetrametiletilediamin gibi diaminler ise genellikle bir monoaminle kombine edilerek kullanılır [33]. Di-n-butilamin'in bakırla oluşturduğu kataliz sudan etkilenmediği için kurutucu ajan ilavesi gerekmez [34]. Piridin [27], morfolin, 4-N,N-(dimetilamino)piridin [35], diazobisiklononen [36] kullanılan heterosiklik amin tiplerindendir. Poli(vinilpiridin) [37,38], imidazol polimerleri [39], poli(N,N-dialkilaminostiren) [40], poli(iminotrimetilen) [41] ligand görevi yapabilen polimerik aminlerdir.

2.3.2. Oksidatif Birleşme Polimerizasyonun Mekanizması

Fenollerin oksidatif birleşme polimerizasyonu için farklı mekanizmalar önerilmiştir[42]. Katalizlerin rolü ve polimerizasyon kinetiği üzerine çalışmalar yapılmıştır [43].

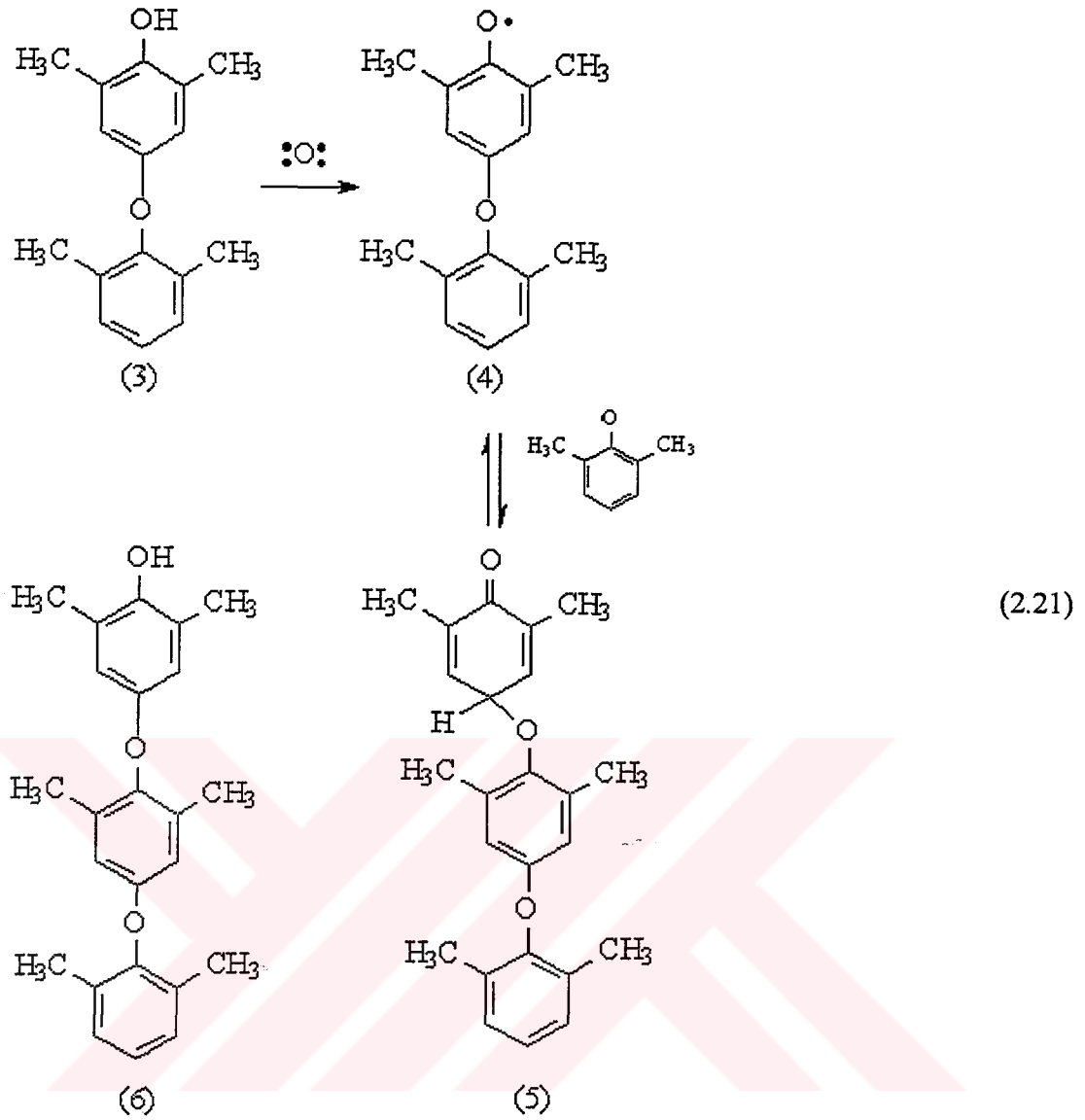
Önerilen mekanizmalardan biri (2.20)'de gösterilmiştir.



Fenolün yüksek oksidasyon basamağındaki kataliz tarafından oksitlenmesi ile ariloksi radikali oluşur (1). Ariloksi radikalının dimerleşmesi ile oluşan sikloheksadienon (2) enolizasyon ile dimeri verir (3).

Devamında (2.21)'de görüldüğü üzere bu dimerin oksidasyonu ile oluşan dimer radikali (4), ariloksi radikaliyle çiftleşerek kinoleteri oluşturur (5). Kinoleterin enolizasyonu ile trimer oluşur (6).

Polimerizasyon, sadece büyüyen zincire bir ünitenin eklenmesi ile ilerlemez, oligomerik radikaller de birleşme yapar.

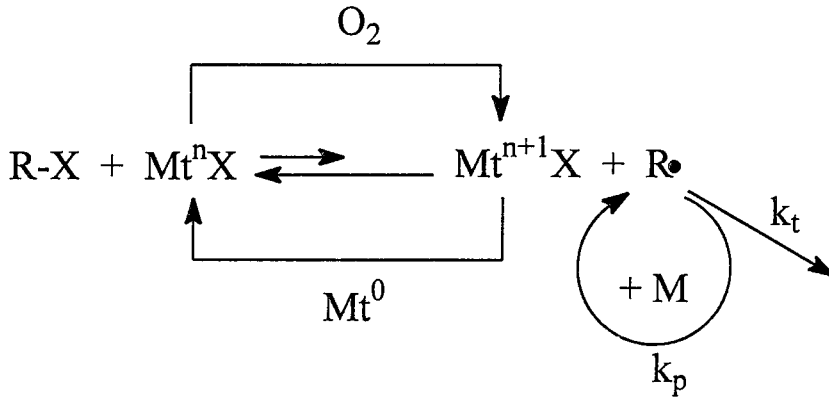


2.4. O_2 Varlığında Gerçekleştirilen ATRP

Fenolik bileşikler radikal polimerizasyonları durduran inhibitörler olarak bilinir. Bu tür bileşiklerin, metilmetakrilat atom transfer radikal polimerizasyonunda, inhibitör olmalarına rağmen polimerizasyonda artışa neden oldukları gözlenmiştir [44].

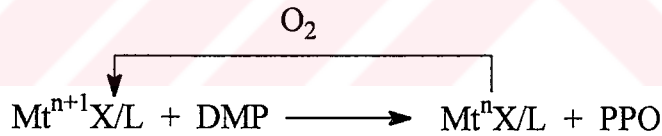
Ayrıca, fenolik inhibitör içeren saflaştırılmamış monomer ve az miktardaki oksijen varlığında ATRP'nin gerçekleştiği bulunmuştur [45]. Yapılan bu çalışmada yüksek oksidasyon basamağındaki ve sıfır valensli metal tuzlarının bir karışımı kullanılmıştır. Şekil (2.1)'de görüldüğü üzere, sıfır valens metal ile $\text{M}_t^{n+1}\text{X}_2$

arasındaki redoks reaksiyonu, sürekli $M_t^n X$ üretir. Oksijenin tükenmesi ile ortamda $M_t^n X$ oluşması ile de kontrollu polimerizasyon için uygun şartlar yerine gelmiş olur.



Şekil 2.1. Oksijenli ortamda gerçekleştirilen ATRP mekanizması

Metal komplekslerinin redoks çiftlerine dayalı bu tip sistemler sadece ATRP'ye özgü değildir. Buna benzer bir sistem, 2,6-disüstitüye alkil fenollerin oksidatif birleşme polimerizasyonunda mevcuttur [46].1959 yılında A. S. Hay tarafından yapılan reaksiyonda Cu(I) ve Cu(II)- amin kompleksleri katalizör olarak kullanılmıştır.

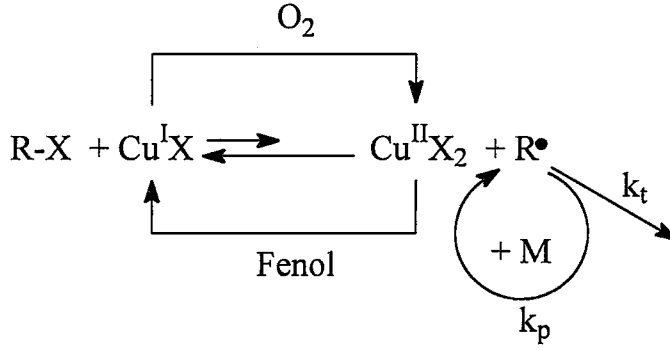


DMP : 2,6-dimetilfenol
PPO : Poli(fenilenoksit)
L : Ligand (amin)

Şekil 2.2. Fenollerin oksidatif birleşme polimerizasyonunun mekanizması

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. Şekil (2.3). 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 [47].



Şekil 2.3. Fenol ve oksijen varlığında gerçekleştirilen ATRP mekanizması

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Monomer olarak kullanılan Stiren (Merck, 99%) CaH_2 üzerinden vakum destilasyonu yapıldı. Ligand N,N,N',N'',N''' -pentametildietilentriamin (PMDETA) (Aldrich) NaOH üzerinden destillendi. Kinetik çalışmalarda iç standart olarak kullanılan anisol Na metali üzerinden destillendi. Sodyum tiyofenolatın hazırlanmasında kullanılan kuru THF; THF'in LiAlH_4 üzerinden destillenmesiyle elde edildi.

Diğer kimyasal bileşikler saflandırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. CuCl_2 ve CuCl (Merck), 1-koro-1-feniletan (Acros), tiyofenol(Aldrich, 97%), *p*-metoksitiyofenol (Aldrich, 99%), 2,6-dimetiltiyofenol (Acros, 99%), *p*-nitrotiyofenol (Acros, 95%).

3.1.1. Sodyumtiyofenolat Sentezi

50ml kuru THF, 1,1g. tiyofenol(1mol), 0,264g. NaH (%80'lik mineral yağ içinde 1,1mol) balon içine konulup karıştırılır. Gaz çıkışı bittikten sonra 2 saat daha karıştırılır, süzülür az miktarda kuru THF ile yıkandıktan sonra, oda sıcaklığındaki etüvde kurutulur ve desikatörde saklanır.

3.2. Polistiren Örneklerinin Sentezi İçin Genel Prosedür

İçinde magnet bulunan schlenk tüpüne(24ml) sırasıyla monomer, CuCl_2 , PMDETA, tiyofenol veya tiyofenol türevi ve başlatıcı konulup kauçuk serum kapak ile kapatılarak 110°C 'deki yağ banyosunda polimerleştirildi. Polimerizasyon sonunda reaksiyon karışımı soğutulup THF ile seyreltildi ve katalizden arındırmak için nötral alümina (Brockmann tip I) kolondan geçirildi. THF'in ve reaksiyona girmemiş monomerin fazlası düşük basınçta buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Polimer metanolde çöktürüldükten sonra filtreden (porsite No 4) süzülerek vakum etüvünde bir gece

oda sıcaklığında kurutuldu. Polimerizasyon dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı. Yapılan çalışmalarda yaklaşık boşluk hacmi;

Boşluk Hacmi= Kap Hacmi – Kullanılan Kimyasalların Toplam Hacmi

şeklinde hesaplandı.

3.3. Gaz Kromatografi Cihazında Dönüşümün İncelenmesi

19ml'lik erlene magnet, stiren, CuCl_2 , PMDETA, tiyofenol veya türevi, iç standart anisol ve başlatıcı 1-kloro-1-feniletan konulduktan sonra oda sıcaklığında karıştırıldı ve yağ banyosuna konulmadan önce örnek çekilerek gaz kromatografi cihazına verildi (0.örnek). Yağ banyosuna konulan reaksiyon erleninden belirli aralıklarda örnek çekilerek gaz kromatografi cihazına verilip polimerizasyon dönüşümü hesaplandı. Erlene örnek alımı esnasında hava girişini önlemek üzere azot balonu bağlandı. Çekilen örnekler molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlığı dağılımlarının belirlenmesi için GPC'ye verildi.

3.4. Zincir Uzatma Polimerizasyonu

Sırasıyla monomer, CuCl , PMDETA ve makrobaşlatıcının (üstte verilen yöntem ile hazırlanan polistiren örneği PS 9) konulduğu schlenk tüpü çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için yüksek vakum hattında üç kez degas edildi. sonra 110°C 'deki yağ banyosunda polimerleştirildi. Safılaştırma işlemi 3.2'de anlatıldığı gibi yapıldı.

3.5. Elde Edilen Polimerlerin Karakterizasyonu

3.5.1. Jel Geçirgenlik Kromatografi Cihazı

Agilent 1100 marka jel geçirgenlik kromatografi cihazı; 1100 model Agilent Pompa, Refraktif Index dedektör, değiştirilebilir dalga boylu UV dedektör ve 4 adet (HR 5E, 4E, 3, 2) waters styragel kolondan oluşmaktadır. Polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarının bulunmasında Polymer Laboratories'in PS ve PMMA

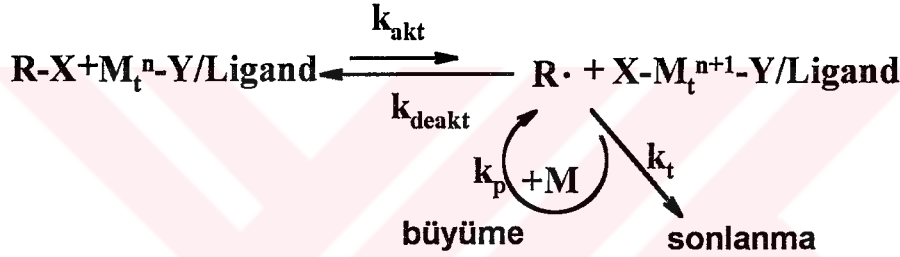
standartlarından yararlanılmıştır. Ölçümler hareketli faz olan THF (HPLC kalitesinde) 30°C’de 0.3ml/dk akış hızı kullanılarak yapılmıştır.

3.5.2. Gaz Kromatografi Cihazı

Polimerizasyon dönüşümü J&W scientific 15m DB WAX Widebore kapiler kolonlu, FID dedektörlü Unicam 610seri gaz kromatografi cihazı ve iç standart olarak anisol kullanılarak hesaplandı. Kromatografik Koşullar; injektör ve dedektör sıcaklığı 280°C’de, kolon başlangıç sıcaklığı: 40°C’ta (3 dakika), ısıtma hızı 20 °C / dakika kolon son sıcaklığı:120°C (1 dakika).

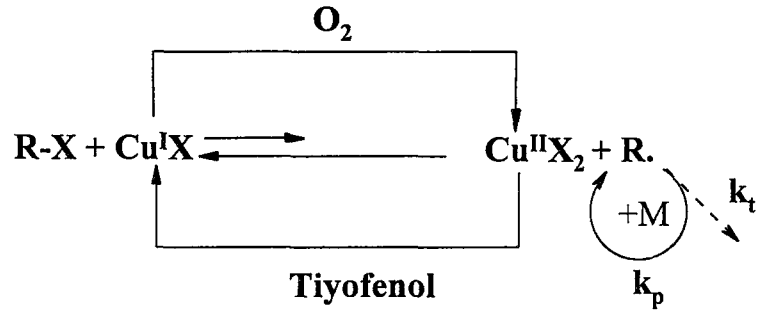
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

Klasik ATRP’de şekil 4.1.’de görüldüğü üzere; alkil halojenürden çıkarılan bir halojen atomu düşük oksidasyon basamağındaki metal tuzu kompleksinin yüksek oksidasyon mertebesine çıkmasına neden olur. Bu reaksiyon sonucu bir organik radikal ve yüksek oksidasyon basamağındaki geçiş metal tuzu kompleksi oluşur. Bu radikal doymamış monomere eklenir ya da yüksek oksidasyon basamağındaki geçiş metal tuzu kompleksinden halojen atomu kopararak uyuyan tür haline döner.



Şekil 4.1. ATRP’nin genel mekanizması

Bu çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise düşük oksidasyon basamağındaki Cu(I) reaksiyon ortamında Cu(II)’nin tiyofenol veya türevi tarafından indirgenmesi sonucu oluşmaktadır. Sonra sistem klasik ATRP’deki gibi alkil halojenürden atom transferi sonucu organik radikal ve Cu(II) halojenür oluşturur. Organik radikal doymamış monomere eklenir ve polimerizasyon devam eder. Reaksiyonun gösterimi şekil 4.2.’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Tiyofenol ve oksijen varlığında gerçekleştirilen ATRP'ye önerilen mekanizma

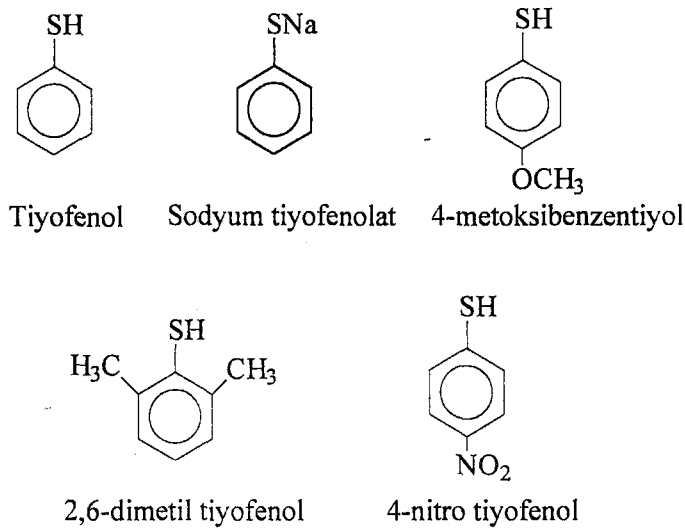
4.1. Genel Prosedürle Hazırlanan Polistirenler

4.1.1. Farklı Tiyofenollerin Stirenin ATRP'si Üzerine Etkisi

Tiyofenol yapısının stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu üzerine etkisini belirlemek üzere özel bir koşul seçildi. [PMDETA] : [CuCl₂] = 20 oranı sabit tutuldu ve tiyofenol türevlerinin dönüşüm üzerindeki etkisi iki değişkenden elde edildi.

1. Tiyofenol halkasına bağlı gruplar.
2. Tiyofenol halkasının sterik engeli.

(4.1)'de kullanılan tiyofenol türevleri gösterilmiştir.



(4.1)

Tablo 4.1.'den görülebileceği gibi tiyofenol ya da türevi kullanılmadığında polimerizasyon gerçekleşmemektedir. Bu veri Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun başlama aşamasının gerçekleşebilmesi için ortamda bulunması gereken düşük oksidasyon basamağındaki geçiş metal tuzunun, CuCl_2 'ün tiyofenol ya da türevleri tarafından indirgenmesiyle reaksiyon ortamında oluşturulduğunu öngören mekanizmayı desteklemektedir.

Elektron verici grup taşıyan tiyofenoller polimerizasyon dönüşümünü artırmış ve molekül ağırlığı dağılımını düşürmüştür. Yani sodyum tiyofenolatın en etkili, *p*-nitrotiyofenolün ise en az etkili olduğu bulunmuştur. Bunun yanında $[\text{CuCl}_2] : [\text{PhSNa}] = 6$ oranı kullanıldığında (PS1) kontrollü polimerizasyon koşulları kaybedilmektedir. Ortamda indirgeyici sodyum tiyofenolatın çok fazla bulunması; ATRP'de deaktivatör olan Cu(II) 'nin tümünün Cu(I) 'e indirgenmesine sebep oluyor ve molekül ağırlığı dağılımının yüksek olmasından anlaşıldığı üzere deaktivasyon aşaması olmadığı için sistem klasik radikal polimerizasyon sistemi haline geliyor.

Hiperkonjugasyonla tiyofenol halkasına elektron sağlayan metil grupları taşıyan 2,6-dimetil tiyofenolün kullanıldığı deneyde; polimerizasyonun öngörülen zamanda yüksek verimlere ulaşamaması, 2,6- pozisyonda grup taşıyor olmasından dolayı Cu^{+2} ile kompleksasyonunun zayıflamasına yani tiyofenolden Cu^{+2} 'ye elektron transferinin gecikmesine atfedilebilir.

4.1.2. Stirenin ATRP Üzerine Sodyum Tiyofenolat Miktarının Etkisi

Amaç minimum reaktanla makul sürede yüksek dönüşüm, düşük molekül ağırlığı dağılımı ve iyi bir başlatıcı etkinliği elde etmektir.

Tablo 4.2. reaktan olarak sodyum tiyofenolatın kullanıldığı stirenin ATRP'si üzerine sodyum tiyofenolat miktarının etkisini göstermektedir.

$[\text{PhSNa}] : [\text{CuCl}_2] = 1$ oranı kullanıldığında yavaş polimerizasyon elde edilirken, $[\text{PhSNa}] : [\text{CuCl}_2] = 1,5$ oranı kullanıldığında polimerizasyon hızıyla birlikte molekül ağırlığı dağılımının da arttığı gözlenmiştir. Bunun yanında $[\text{PhSNa}] : [\text{CuCl}_2] = 1,5$ oranı kullanılıp başlatıcı sonradan eklendiğinde hem hızlı polimerizasyon hem de düşük molekül ağırlığı dağılımı ve yüksek başlatıcı etkinliği

elde edilmiştir. $[\text{PhSNa}] : [\text{CuCl}_2] = 2$ oranı kullanıldığında ise hızlı polimerizasyon elde edilmesine rağmen; molekül ağırlığı dağılımının arttığı ve başlatıcı etkinliğinin azaldığı gözlenmiştir.

Sodyum tiyofenolat miktarının verdiğimiz aralıkta artırılması sonucu polimerizasyon dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç sodyum tiyofenolat miktarının artmasıyla ATRP’de deaktivatör olan Cu(II) ’nin, reaksiyon ortamında konsantrasyonu artan sodyum tiyofenolat tarafından kolayca Cu(I) ’e indirgenmesiyle açıklanabilir. Ancak tablo 4.1 PS1’den de hatırlanacağı üzere sodyum tiyofenolat miktarının belli bir sınırın üzerine çıkmasıyla kontrollü polimerizasyon koşulları kaybedilmektedir.

4.1.3. Stirenin ATRP Üzerine PMDETA Miktarının Etkisi

Reaktan olarak sodyum tiyofenolatın kullanıldığı stirenin ATRP’sine PMDETA miktarının etkisini tablo 4.3. göstermektedir. PMDETA miktarının artırılmasıyla polimerizasyon hızının arttığı ve molekül ağırlığı dağılımının düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuç, yüksek ligand konsantrasyonu ile reaksiyon karışımının bazikliğinin artırılarak Cu(II) ’nin indirgenmesinin kolaylaşmasına atfedilebilir. Ayrıca artan ligand konsantrasyonu ile Cu(II) ’nin çözünürlüğünün artacağı da göz önünde bulundurulmalıdır.

4.1.4. Stirenin ATRP Üzerine *p*-metoksi tiyofenol ve Boşluk Hacminin Etkisi

Tablo 4.4. reaktan olarak *p*-metoksi tiyofenolün kullanıldığı stirenin ATRP’sine; boşluk hacminin ve başlatıcının sonradan eklenmesinin etkisini göstermektedir

Boşluk hacminin dolayısıyla oksijen konsantrasyonun artmasıyla; ATRP’de deaktivatör olan Cu(II) ’nin; ortamda Cu(II) ’ye tiyofenolden elektron transferiyle oluşan Cu(I) ’in yükseltgenmesi sonucu oluşumunu hızlandırmakta ve polimerizasyon hızı yavaşlamaktadır.

Bunun yanında başlatıcının sonradan eklenmesinin dönüşümü pek fazla etkilemediği gözlenmiştir.

Tablo 4.1. Farklı tiyofenol türevlerinin stiren polimerizasyonu üzerine etkisi

PS	Tiyofenol veya Türevi	Dönüşüm(%)	Mn _{teo}	Mn _{GPC}	M _w /M _n	f
1	Sodyumtiyofenolat	60	6250	23600	1,94	0,26
2 ^a	Sodyumtiyofenolat	74	7700	7950	1,27	0,97
3	<i>p</i> -metoksitiyofenol	67	7000	6700	1,50	1,04
4	Tiyofenol	62	6450	8300	1,50	0,77
5	2,6-dimetiltiyofenol	44	4600	4900	1,72	0,94
6	<i>p</i> -nitrotiyofenol	Eser	-	-	-	-
7	Tiyofenol ya da türevi yok	Eser	-	-	-	-

[M]₀ : [I]₀ : [CuCl₂] : [PMDETA] : [Tiyofenol veya Türevi] = 100 : 1 : 0,5 : 10 : 3
Stiren 110°C'deki yağ banyosunda 240 dk polimerleştirildi. Boşluk hacmi ~ 24,4ml
a [PhSNa] : [CuCl₂] = 1,5

Tablo 4.2. Sodyum tiyofenolat miktarının stirenin ATRP üzerine etkisi

PS	[PhSNa]/[CuCl ₂] ₀	Dönüşüm (%)	Mn _{teo}	Mn _{GPC}	M _w /M _n	f
8	1	54	5600	6250	1,24	0,89
9	1,5	70	7300	7400	1,31	0,98
10 ^b	1,5	84	8750	8400	1,16	1,04
11 ^c	1,5	85	8850	12560	1,23	0,70
12	2	81	8450	10500	1,31	0,80

[M]₀ : [I]₀ : [CuCl₂] : [PMDETA] = 100 : 1 : 0,5 : 5 Boşluk hacmi ~ 24,8 ml
110°C'deki yağ banyosunda 360dk polimerleştirildi.

b Başlatıcı deney tüpü yağ banyosuna konulduktan 8dk sonra ortama ilave edildi.

c Boşluk hacmi ~ 12,40ml Tüm maddeler 2 kat alındı.

Tablo 4.3. PMDETA miktarının stirenin ATRP üzerine etkisi

PS	[PMDETA] / [CuCl ₂]	Dönüşüm (%)	M _n teo	M _n GPC	M _w /M _n	f
13	5	57	5950	5600	1,39	1,06
14 ^d	5	73	7600	8500	1,33	0,89
15	10	70	7300	7400	1,31	0,86
16	20	90	9400	11900	1,19	0,79

[M]₀ : [I]₀ : [CuCl₂] : [PhSNa] = 100 : 1 : 0,5 : 0,75

Stiren 110°C'deki yağ banyosunda 360 dk polimerleştirildi. Boşluk hacmi ~27,5ml

d [PhSNa] : (CuCl₂) = 2

Tablo 4.4. *p*-metoksitiyofenol ve boşluk hacminin stirenin ATRP üzerine etkisi

PS	Boşluk Hacmi (ml)	Dönüşüm (%)	M _n _{teo}	M _n GPC	M _w /M _n	f
17	24,6	62	6450	6500	1,32	0,99
18 ^b	24,6	68	7100	6400	1,34	1,11
19	15,6	80	8350	8000	1,31	1,04
20 ^b	15,6	82	8550	9900	1,28	0,86

[M]₀ : [I]₀ : [CuCl₂] : [PMDETA] : [*p*-metoksitiyofenol] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 1,5

Stiren 110°C'deki yağ banyosunda 360 dk polimerleştirildi.

^b Deney tüpü yağ banyosuna konulduktan 8 dk sonra başlatıcı ortama ilave edilmiştir.

4.2. Kinetik Çalışmalar

Bu çalışmalar polimerizasyon dönüşümünü gaz kromatografi cihazında incelemek amacıyla yapılmıştır.

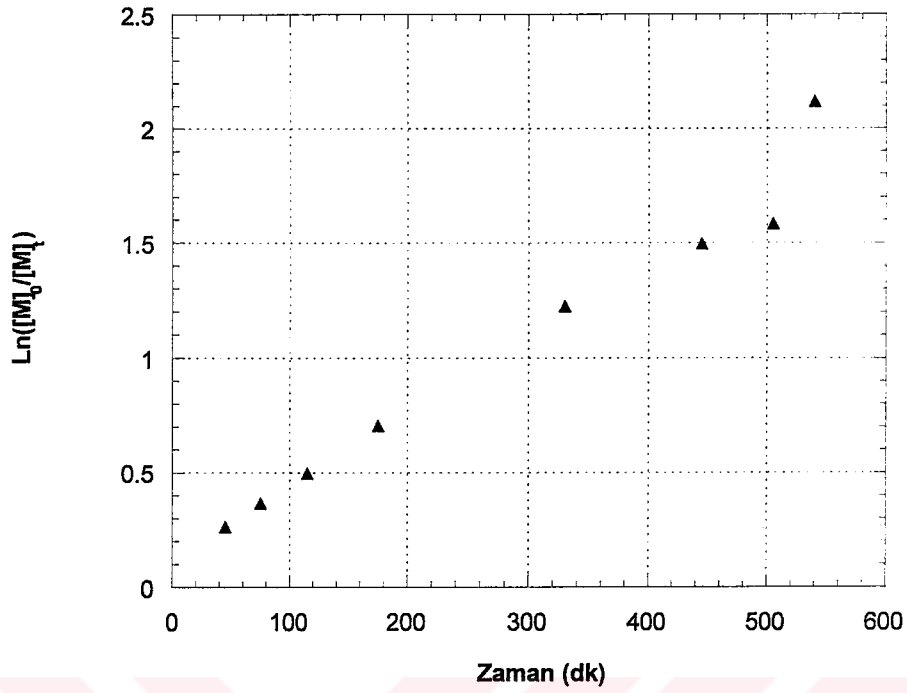
4.2.1 Sodyum Tiyofenolatın Reaktan Olarak Kullanıldığı Kinetik Çalışma

$[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [PhSNa] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 0,75$ iç standart olarak 0,3ml anisol ilave edildi. Elde edilen sonuçlar tablo 4.5.'te görülmektedir.

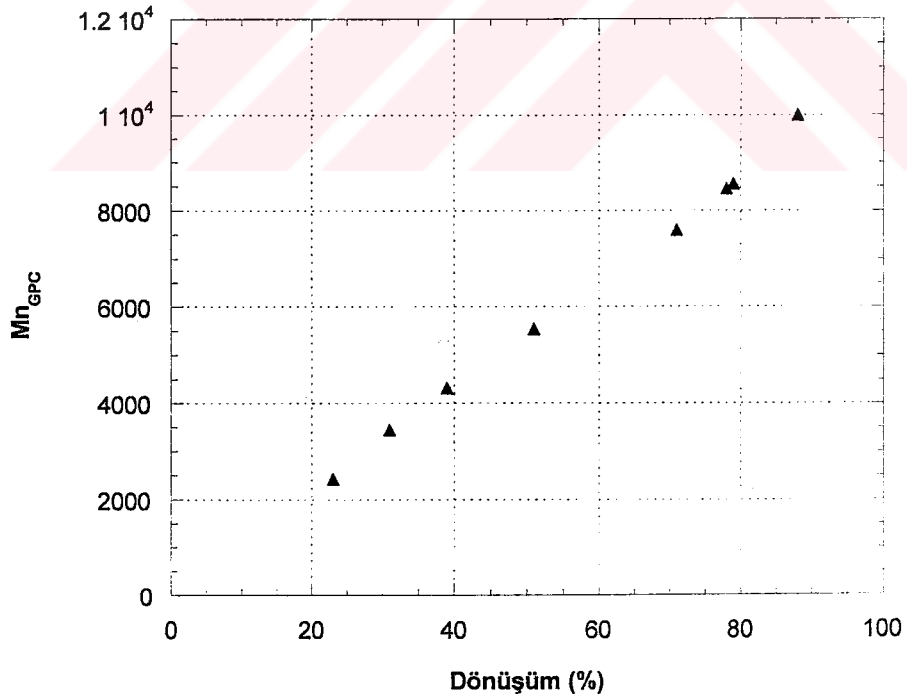
Tablo 4.5. Stirenin sodyum tiyofenolat ile gerçekleştirilen polimerizasyonu

Örnek	Süre(dk)	$\ln([M]_0/[M]_t)$	Dönüşüm (%)	$M_{n_{teo.}}$	$M_{n_{GPC}}$	M_w/M_n
1-1	45	0.263	23	2400	2430	2.035
1-2	75	0.366	31	3230	3450	1.577
1-3	115	0.497	39	4060	4320	1.445
1-4	175	0.704	51	5310	5540	1.320
1-5	330	1.224	71	7390	7590	1.269
1-6	445	1.496	78	8120	8450	1.229
1-7	505	1.583	79	8230	8550	1.250
1-8	540	2.120	88	9160	10000	1.224

Bu sonuçlara bağlı olarak çizilen grafikler şekil 4.3. ve şekil 4.4.'te görülmektedir.



Şekil 4.3. $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [PhSNa] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 0,75$ $110^\circ C$ 'de gerçekleştirilen stiren polimerizasyonu için kinetik değerler. Boşluk hacmi ≈ 14 ml $[St] = 8,73 \text{ mol.l}^{-1}$



Şekil 4.4. $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [PhSNa] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 0,75$ $110^\circ C$ 'de gerçekleştirilen stiren polimerizasyonu için kinetik değerler. Boşluk hacmi ≈ 14 ml $[St] = 8,73 \text{ mol.l}^{-1}$

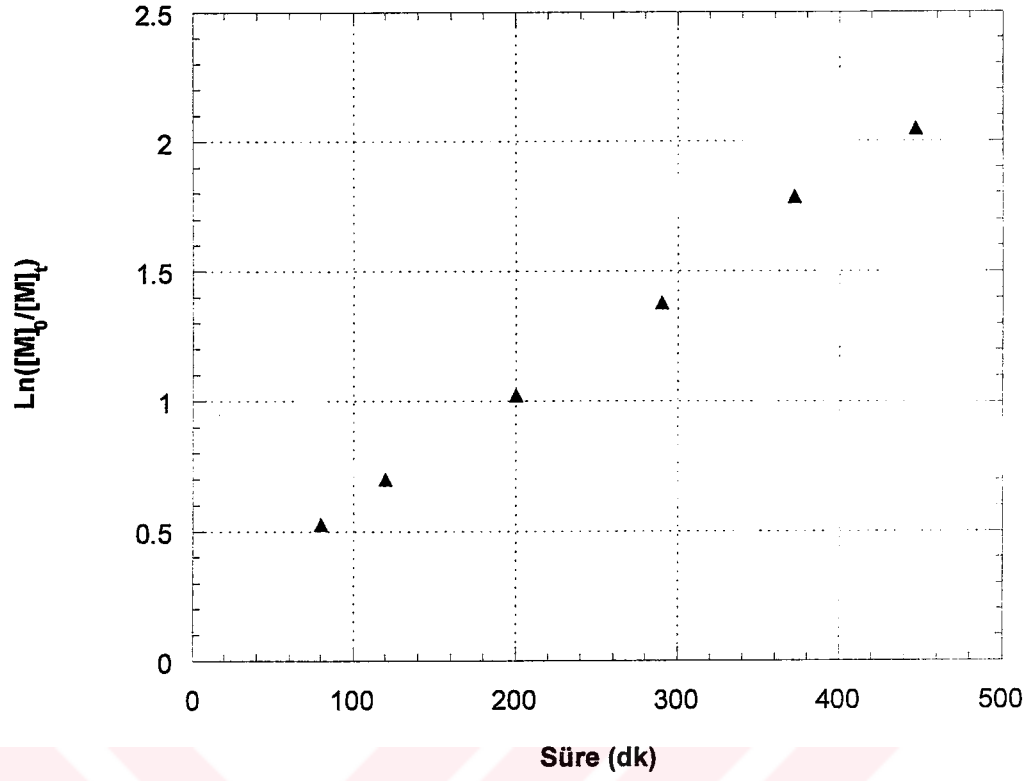
4.2.2. *p*-metoksi Tiyofenolün Reaktan Olarak Kullanıldığı Kinetik Çalışma

$[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [p\text{-metoksitiyofenol}] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 1,5$ İç standart olarak 0,3ml anisol ilave edildi. Başlatıcı yağ banyosuna yerleştirilen reaksiyon erlenine 8dk. sonra eklendi. Elde edilen sonuçlar tablo 4.6.'da görülmektedir.

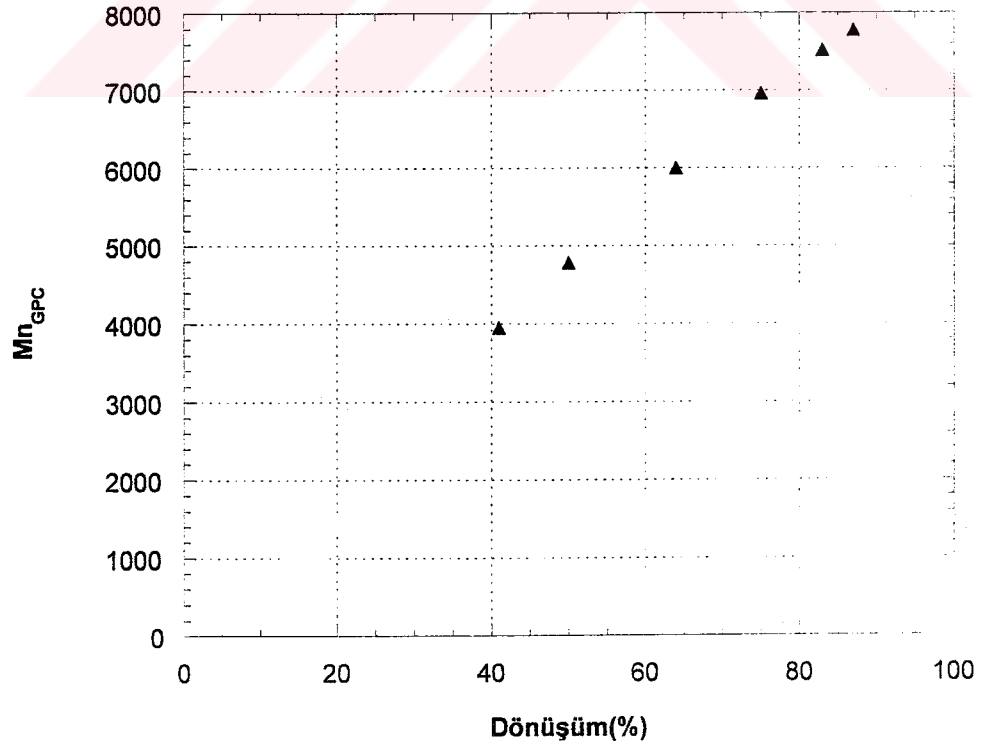
Tablo 4.6. Stirenin *p*-metoksi tiyofenol ile gerçekleştirilen polimerizasyonu

Örnek	Süre(dk)	$\ln([M]_0/[M])_t$	Dönüşüm (%)	$M_{n_{teo}}$	$M_{n_{GPC}}$	M_w/M_n
2-1	80	0.528	41	4270	3950	1.58
2-2	120	0.700	50	5200	4780	1.44
2-3	200	1.023	64	6670	6000	1.38
2-4	290	1.380	75	7810	6960	1.36
2-5	372	1.785	83	8650	7520	1.35
2-6	447	2.047	87	9060	7780	1.36

Bu sonuçlara bağlı olarak çizilen grafikler şekil 4.5. ve şekil 4.6.'da görülmektedir.



Şekil 4.5. $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [p\text{-metoksitiyofenol}] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 1,5$ $110^\circ\text{C}'de$ gerçekleştirilen stiren polimerizasyonu için kinetik değerler. Boşluk hacmi $\cong 14\text{ml}$ $[St]=8,73\text{mol.l.}^{-1}$

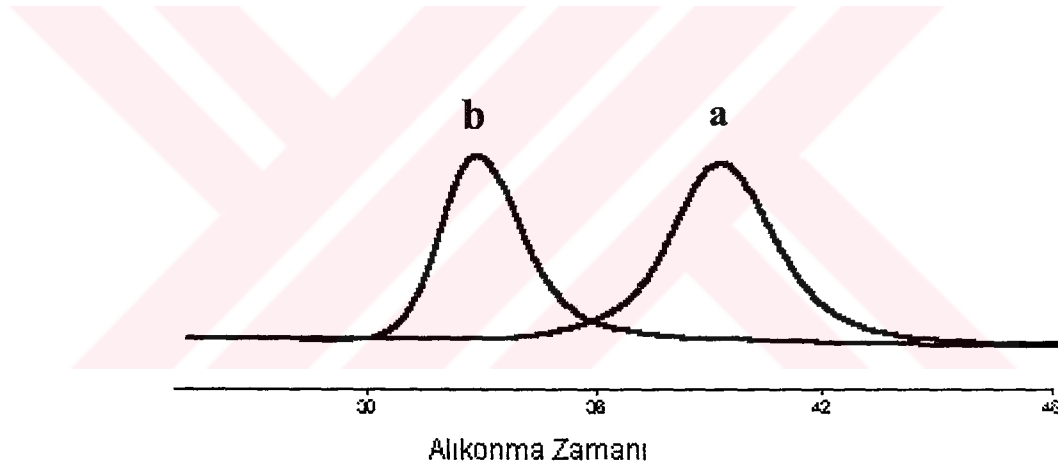


Şekil 4.6. $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] : [p\text{-metoksitiyofenol}] = 100 : 1 : 0,5 : 5 : 1,5$ $110^\circ\text{C}'de$ gerçekleştirilen stiren polimerizasyonu için kinetik değerler. Boşluk hacmi $\cong 14\text{ml}$ $[St]=8,73\text{mol.l.}^{-1}$

Her iki kinetik çalışmadan elde edilen sonuçlara bağlı olarak çizilen zamana karşı $\ln([M]_0/[M]_t)$ grafiklerinin doğrusal olması polimerizasyonun birinci dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir. Elde edilen polimerlerin jel geçirgenlik kromatografisi ile ölçülen sayıca ortalama molekül ağırlıklarının %dönüşüm ile doğrusal artması ise radikal konsantrasyonun polimerizasyon süresince sabit kaldığını gösterir.

4.3. Zincir Uzatma Polimerizasyonu

Elde edilen polimerlerin halojen son grup taşıdığını göstermek üzere zincir uzatma polimerizasyonu gerçekleştirildi. Yüksek alıkonma zamanına sahip a piki makro başlatıcıya, düşük alıkonma zamanlı b piki ise zincirleri klasik ATRP ile uzatılmış polimere aittir.



Şekil 4.7. Makro başlatıcı (a) ve zinciri uzatılmış polimerin (b) GPC pikleri.

a $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl_2] : [PMDETA] = 100 : 1 : 0.5 : 5 : 0.75$

$Mn_{GPC} = 7400$ $PDI = 1.31$

110°C'deki yağ banyosunda 360dk. polimerleştirildi.

b $[M]_0 : [I]_0 : [CuCl] : [PMDETA] = 500 : 1 : 1 : 1$

$Mn_{GPC} = 57500$ $PDI = 1.36$

110°C'deki yağ banyosunda 960 dk. polimerleştirildi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada tiyofenol ya da türevlerinin indirgeyici reaktan olarak kullanıldığı stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu $\text{CuCl}_2/\text{PMDETA}$ 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 $\text{CuCl}_2/\text{PMDETA}$ olsa da polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için Cu(II) 'nin Cu(I) 'e dönüşmesi 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 tiyofenol ya da türevi gibi inhibitörlerin monomerden uzaklaştırılmasına 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 ürünündeki metal miktarını azaltmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Fischer, H., 1986. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3925.
- [2] a) Minisci, F., 1975. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 165.
b) Bellus, D., 1985. *Pure App. Chem.*, **57**, 1827.
- c) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K., 1994. *Chem. Rev.*, **94**, 519.
- [3] Curran, D. P., 1988. *Synthesis*, 489.
- [4] a) Wang, J. J.; Matyjaszewski, K., 1995. *Macromolecules*, **28**, 7901.
b) Percec, V.; Bardoju, B., 1995. *Macromolecules*, **28**, 7970.
- [5] Matyjaszewski, K., *Unpublished results*.
- [6] T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, and K. Matyjaszewski, 1996. *Science*, **272**, 866.
- [7] J. S. Wang and K. Matyjaszewski, 1995. *Macromolecules*, **28**, 7901.
- [8] Matyjaszewski, K.; Patten, T.E.; Xia, J. H., 1997. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 674.
- [9] Matyjaszewski, K., 1995. *J. Phys. Org. Chem.* **8**, 197.
- [10] K. Matyjaszewski and J. Xia, 2001. Atom Transfer Radical Polymerization
Chem. Rev.
- [11] Tatemoto, M.; Oka, M., 1984. *Contemp. Topics Polym. Sci.* **4**, 763.
- [12] Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G.; Wang, J. -S., 1995. *Macromolecules* **28**, 2093.
- [13] Matyjaszewski, K.; Schipp, D.A.; Wang, J. -L.; Grimaud, T.; Patten, T.E., 1998. *Macromolecules* **31**, 6836.
- [14] Shipp, D. A.; Wang, J.-L.; Matyjaszewski, K., 1998. *Macromolecules* **31**, 8005.
- [15] Moineau, G.; Minet, M.; Teyssié, P.; Jerome, R., 2000. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1108.
- [16] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., 1995. *Macromolecules* **28**, 7901.
- [17] Matyjaszewski, K., 1998. *Macromol. Symp.* **134**, 105.
- [18] Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K., 2000. *ACS Symp. Ser.* **760**, 207.
- [19] Grimaud, T.; Matyjaszewski, K., 1997. *Macromolecules* **30**, 2216.
- [20] Matyjaszewski, K., 1997. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **A34(10)**, pp. 1785-1801

- [21] **Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M.**, 1997. *Tetrahedron* **53**, 15321.
- [22] **Matyjaszewski, K.**, 1998. *ACS Symp.* **685**, 258.
- [23] **Qiu, J.; Matyjaszewski, K.**, 1997. *Macromolecules* **30**, 5643.
- [24] **Clark, K. B.; Wayner, D. D. M.**, 1991. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9363.
- [25] **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.
- [26] **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.
- [27] **A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres and J. W. Eustance**, 1959. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6335.
- [28] **A. S. Hay**, 1962. *J. Polym. Sci.* **58**, 581.
- [29] **D. M. White and H. J. Klopfer**, 1972. *J. Polym. Sci. Part A-1* **10**, 1565.
- [30] **E. Tsuchida, M. Kaneko, Y. Kurimura**, 1970. *Macromol. Chem.* **132**, 209.
- [31] **H. J. Kevelam, K. P. De Jong, H. C. Meinders, G. Challa**, 1975. *Macromol. Chem.* **176**, 1369.
- [32] **A. S. Hay**, 1977. *US Pat.* 4 028 341
(*Chem. Abstr.*, 1976, **84**, 5674).
- [33] **A. S. Hay**, 1967. *US Pat.* 3 306 875.
(*Chem. Abstr.*, 1965, **62**, 708).
- [34] **J. G. Bennet and G. D. Cooper**, 1978. *US Pat.* 4 092 294
(*Chem. Abstr.*, 1978, **89**, 25 103).
- [35] **J. P. J. Verlaan, P. J. T. Alferink and G. Challa**, 1984. *J. Mol. Catal.* **24**, 235.
- [36] **H. Wieden and U. Bahr**, 1969. *Br. Pat.* 1 134 613
(*Chem. Abstr.*, 1969, **70**, 29 589)
- [37] **E. Tsuchida, M. Kaneko and H. Nishide**, 1972. *Macromol. Chem.* **151**, 221.
- [38] **E. Tsuchida, H. Nishikawa and E. Terada**, 1976. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 825.
- [39] **E. Tsuchida**, 1982. 'New Frontiers in Organometallic and Inorganic Chemistry, 2nd Meeting', Science Press, Beijing, **p. 207** (*Chem. Abstr.*, 1985, **102**, 185 554z)
- [40] **E. Tsuchida, H. Nishide and T. Nishiyama**, 1974. *Macromol. Chem.*, **175**, 3047.
- [41] **C. E. Konin, B. L. Hiemstra, G. Challa, M. van de Velde and E. J Goethals**, 1985. *J. Mol. Catal.*, **32**, 309.

- [42] **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.
- [43] **G. F. Endres, A. S. Hay, J. W. Eustance**, 1963. *J. Org. Chem.*, **28**, 1300;
E. Ochiai, 1964. *Tetrahedron*, **20**, 1831;
M. Kaneko, H. Nishide and E. Tsuchida, 1971. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 1194;
E. Tsuchida, H. Nishide and T. Nishiyama, 1974. *Macromol. Chem.*, **175**, 3047;
A. J. Schouten, N. Prak and G. Challa, 1977. *Macromol. Chem.*, **178**, 401;
D. P. Mobley, 1984. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3203;
C. C. Price and K. Nakaoka, 1971. *Macromolecules*, **4**, 363.
- [44] **Hay, A. S.**, 1962. *J. Polym. Sci.*, **58**, 581-591.
- [45] **Hay, A. S.**, 1998. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **36**, 505-517.
- [46] **Haddleton, D. M., Jasieczek, C. B., Hannon, M. J., Shooter, A. J.**, 1997. *Macromolecules*, **30**, 2190.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Çorum'da doğdu. 2001 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nden birincilikle mezun oldu ve İstanbul Teknik Üniversitesi Organik Kimya Bölümü Kimyagerlik Programı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi. 2001 yılında Yüksek Lisans çalışmalarına başladı.

