

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZA-WITTIG REAKSİYONU İLE
BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Dila KILIÇLIOĞLU**

Bölüm : Kimya

Program : Kimyagerlik

OCAK 2010

**AZA-WITTIG REAKSİYONU İLE
BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Dila KILIÇLIOĞLU
(509081212)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ocak 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümit TUNCA (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gürkan HIZAL (İTÜ)
Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)**

OCAK 2010

Anneme,

ÖNSÖZ

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

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

Laboratuvar çalışmalarım sırasında, daima yanımda olan, yakın ilgisi, sabrı ve desteği sayesinde tezimi tamamlamış olduğum Eda GÜNGÖR' e çok teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında tanıma fırsatı bulduğum ve yardımlarını benden esirgemeyen Aydan DAĞ' a ve Hakan DURMAZ' a teşekkür ederim.

Son olarak, aileme ve sevgili arkadaşlarım Çiğdem BİLİR, Volkan KIRMIZI, Elif ERDOĞAN, Ceyda Önen YALÇIN, Duygu GÜRSOY ve Başak BULBA' ya göstermiş oldukları anlayış, sevgi ve desteklerinden ötürü teşekkürü borç bilirim.

Aralık 2009

Dila KILIÇLIOĞLU
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	3
2.1.1 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması.....	3
2.1.2 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Genel Özellikleri	5
2.1.3 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Bileşenleri	5
2.1.3.1 Başlatıcı.....	5
2.1.3.2 Geçiş metali.....	7
2.1.3.3 Ligand	8
2.1.3.4 Deaktivatör	8
2.1.3.5 Monomer	9
2.1.3.6 Çözücü ve diğer reaktanlar.....	10
2.1.3.7 Sıcaklık ve reaksiyon süresi	11
2.2 Kopolimerler	11
2.3 Kontrollü Radikal Polimerizasyonları ile Blok Kopolimer Sentezi.....	12
2.3.1 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile Blok Kopolimer Sentezi	12
2.3.2 Nitroksit Ortamlı Radikal Polimerizasyonu (NMP) ile Blok Kopolimer Sentezi.....	13
2.3.3 Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi (RAFT) ile Blok Kopolimer Sentezi	14
2.4 Click Kimyası ile Blok Kopolimer Sentezi	15
2.4.1 Azid-Alkin [3+2] Click Tepkimeleri ile Blok Kopolimer Sentezi.....	15
2.4.2 Diels-Alder [4+2] Click Tepkimeleri ile Blok Kopolimer Sentezi.....	16
2.4.3 Hetero Diels-Alder Click Tepkimeleri ile Blok Kopolimer Sentezi	17
2.4.4 Alkin-Alkin Tepkimeleri ile Blok Kopolimer Sentezi	18
2.5 Aza-Wittig Reaksiyonu	20
2.5.1 Aza-Wittig Reaksiyonunun Mekanizması.....	20
2.5.2 Aza-Wittig Reaksiyonunun Uygulamaları	21
3. DENEYSEL KISIM.....	23
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	23
3.2 4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat sentezi	23
3.3 Aldehit Uç fonksiyonalitesine Sahip Poli(metil metakrilat) (PMMA-aldehit) Sentezi.....	24
3.4 Aldehit Uç Fonksiyonalitesine Sahip Polistiren (PS-aldehit) Sentezi	24
3.5 Azid Uç Fonksiyonalitesine Sahip Polistiren (PS-N ₃) Sentezi.....	24
3.6 Azid Uç Fonksiyonalitesine Sahip Poli(metilmetakrilat) (PMMA-N ₃)	25

3.7 Azid Uç Fonksiyonalitesine Sahip Poli(<i>tert</i> -bütül akrilat) (PtBA-N ₃)	26
3.8 PS- <i>b</i> -PMMA Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi	26
3.9 PS- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi.....	27
3.10 PMMA- <i>b</i> -PS Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi	27
3.11 N-benzilidin-1-feniletanamin Bileşiğinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi	27
3.12 Kullanılan Cihazlar	27
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	29
4.1 Model Organik Bileşiğin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi	29
4.2 4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat (1) sentezi	30
4.3 PS- <i>b</i> -PMMA Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi	31
4.3.1 Aldehit Uç fonksiyonalitesine Sahip Poli(metil metakrilat) (PMMA-aldehit) Sentezi.....	31
4.3.2 Azid Uç Fonksiyonalitesine Sahip Polistiren (PS-N ₃) Sentezi.....	33
4.3.3 PS- <i>b</i> -PMMA Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi ...	34
4.4 PS- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi.....	37
4.4.1 Aldehit Uç Fonksiyonalitesine Sahip Polistiren (PS-aldehit) Sentezi	37
4.4.2 Azid Uç Fonksiyonalitesine Sahip Poli(<i>tert</i> -bütül akrilat) (PtBA-N ₃)	38
4.4.3 PS- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi.....	39
4.5 PMMA- <i>b</i> -PS Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi	40
4.5.1 Aldehit Uç Fonksiyonalitesine Sahip Polistiren (PS-aldehit) Sentezi	40
4.5.2 Azid Uç Fonksiyonalitesine Sahip Poli(metil metakrilat) (PMMA-N ₃) ..	42
4.5.3 PMMA- <i>b</i> -PS Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi ...	43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	55

KISALTMALAR

ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
NMP	: Nitroksit Ortamlı Radikal Polimerizasyonu
RAFT	: Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi
CRP	: Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu
St	: Stiren
MMA	: Metil metakrilat
<i>t</i>BA	: <i>tert</i> -butilakrilat
PS	: Polistiren
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
P<i>t</i>BA	: Poli(<i>tert</i> -bütil akrilat)
R_m□ and R_n	: Büyüyen Radikal
P_n and P_m	: Sonlanmış Makromolekül
LFRP	: Yaşayan Serbest Radikal Polimerizasyonu
CTA	: Zincir Transfer Ajanı
TEMPO	: 2, 2', 6, 6'- Tetrametilpiperidiniloksi
M_tⁿ	: Geçiş Metali
L	: Ligand
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	: Kütlece Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w/M_n	: Molekül Ağırlığı Dağılımı
k_a	: Aktivasyon Hız Sabiti
k_d	: Deaktivasyon Hız Sabiti
k_p	: Büyüme Hız Sabiti
THF	: Tetrahidrofur
DMAP	: 4-dimetilaminopiridin
PMDETA	: <i>N,N,N',N'',N'''</i> - pentametildietilentriamin
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis.	: Ultra Görünür Bölge Spektroskopisi
VP	: Vinilpiridin

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1: Aza-Wittig reaksiyonu ile blok kopolimerlerin sentezi	32
Çizelge 4.2: ATRP metoduyla homopolimerlerin sentezi	35

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : ATRP' nin genel mekanizması.....	4
Şekil 2.2 : 2,2'-bipiridin ligandı içeren örnek ATRP mekanizması.....	4
Şekil 2.3 : ATRP' de kullanılan bazı başlatıcılar.....	6
Şekil 2.4 : ATRP' de kullanılan basit amin ligandlar	8
Şekil 2.5 : ATRP' de kullanılan piridin türevi ligandlar	9
Şekil 2.6 : ATRP ile polimerleştirilebilen çeşitli stirenler.....	10
Şekil 2.7 : Blok kopolimer sentezinin genel mekanizması.....	12
Şekil 2.8 : ATRP ile blok kopolimer sentezi	13
Şekil 2.9 : NMP polimerizasyonunun genel mekanizması.....	14
Şekil 2.10 : RAFT ile poli(2VP- <i>b</i> -4VP) kopolimerinin sentezi	15
Şekil 2.11 : Bakır I katalizli Huisgen [3+2] dipolar siklokatılması	15
Şekil 2.12 : Azid-alkin click [3+2] tepkimeleri ile blok kopolimer sentezi	16
Şekil 2.13 : Diels-Alder [4+2] tepkimeleri ile blok kopolimer sentezi	17
Şekil 2.14 : Dienlerin hetero Diels-Alder tepkimesi	18
Şekil 2.15 : Oksidatif homokenetlenme reaksiyonu ile simetrik dienlerin oluşumu ..	19
Şekil 2.16 : Alkin-alkin reaksiyonu ile blok kopolimer sentezi.....	19
Şekil 2.17 : Aza-Wittig reaksiyonunun genel mekanizması.....	20
Şekil 2.18 : Aza-Wittig ve Wittig reaksiyonlarının şematik gösterimi	21
Şekil 2.19 : Aromatik diazido monomerlerinin Aza-Wittig polimerizasyonu.....	21
Şekil 4.1 : N-benzilidin-1-feniletanamin bileşiğinin sentezi	29
Şekil 4.2 : N-benzilidin-1-feniletanamin bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.3 : 4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat sentezi	30
Şekil 4.4 : 4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu...	31
Şekil 4.5 : PMMA-aldehitin sentezi	32
Şekil 4.6 : PMMA-aldehitin ¹ H NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.7 : PS-N ₃ ' in sentezi.....	33
Şekil 4.8 : PS-N ₃ ' in ¹ H NMR spektrumu	34
Şekil 4.9 : PS- <i>b</i> -PMMA blok kopolimerinin sentezi	36
Şekil 4.10 : PS- <i>b</i> -PMMA blok kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu	36
Şekil 4.11 : PS, PMMA ve PS- <i>b</i> -PMMA blok kopolimerinin GPC pikleri	37
Şekil 4.12 : PS-aldehit sentezi	37
Şekil 4.13 : PS-aldehitin ¹ H NMR spektrumu	38
Şekil 4.14 : PtBA-N ₃ ' in sentezi	39
Şekil 4.15 : PtBA-N ₃ ' in ¹ H NMR spektrumu	40
Şekil 4.16 : PS- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerinin sentezi.....	41
Şekil 4.17 : PS- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu	41
Şekil 4.18 : PS-aldehit, PtBA-N ₃ ve PS- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerinin GPC pikleri ..	42
Şekil 4.19 : PMMA-N ₃ ' in sentezi	42
Şekil 4.20 : PMMA-N ₃ ' in ¹ H NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.21 : PMMA- <i>b</i> -PS blok kopolimerinin sentezi	44

Şekil 4.22 : PMMA- <i>b</i> -PS blok kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.23 : PS-aldehit, PMMA-N ₃ ve PMMA- <i>b</i> -PS blok kopolimerinin GPC pikleri	45

AZA-WITTIG REAKSİYONU İLE BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ

ÖZET

Kontrollü/ “Yaşayan” Polimerizasyon yöntemlerinin iyi tanımlanmış ve kompleks yapı polimerlerin sentezinde birçok açıdan faydalar sağladığı bilinmektedir. Kontrollü/ “Yaşayan” Polimerizasyon yöntemlerinin arasında Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) özel blok kopolimerler ve yıldız kopolimer gibi kompleks yapı polimerlerin sentezinde en etkili yöntemlerden biridir. ATRP gibi kontrollü polimerizasyon tekniklerinin bir avantajı da elde edilen polimerin molekül ağırlığının ve zincir uç grubu fonksiyonallitesinin kontrol edilebilir olmasıdır.

Sharpless tarafından bulunan Click reaksiyonları ya da click kimyası, yüksek stereo- ve regio-seçicilik gösteren, yüksek verimlerle ve basit olarak ana ürünün elde edildiği, kromatografik tekniklere ihtiyaç duymayan, yan ürünün olmadığı kimyasal reaksiyonlardan oluşmuştur. Click kimyası blok kopolimerlerden karmaşık makromoleküler yapılara kadar değişen birçok polimerik malzemenin yapılmasına kadar makromolekül kimyasında başarılı bir şekilde uygulandı.

Aza-Wittig reaksiyonu fosfazen türevlerinin, aldehit veya keton gibi karbonil bileşikleriyle olan reaksiyonudur ve karbon-azot çift bağı oluşturmak için etkili bir araçtır. Aza-Wittig reaksiyonu basit sentetik yöntemle, yüksek verimlerle ve yumuşak reaksiyon koşullarında gerçekleşmesiyle şüphesiz bir click reaksiyonunun birçok şartını yerine getirir.

Bu çalışmada, Aza-Wittig click reaksiyonunu ilk kez blok kopolimerlerin sentezi için etkili bir araç olarak tanımladık. Bu protokolda, azid ve aldehit uç fonksiyonalliteli polimerler, toluen içinde trifenilfosfin varlığında ve 80 °C’ de farklı tipte blok kopolimerlerin sentezinin bir uygulaması olarak basitçe kenetlenir. Bir dizi iyi tanımlanmış aldehit ve azid uç fonksiyonalliteli homopolimerler ATRP kullanılarak hazırlandı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), gaz kromatografisi (GC) ve ¹H NMR cihazlarından alınan sonuçlar blok kopolimer sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS WITH THE AZA-WITTIG REACTION

SUMMARY

Controlled/ “Living” Radical Polymerization processes have proven to be versatile for the synthesis of polymers with well-defined structures and complex architectures. Among the CRP processes, Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), is one of the most efficient method for the synthesis of special block copolymers and polymers with complex architectures such as stars. One of the advantageous of controlled radical polymerization techniques such as ATRP is that the molecular weight and the chain end functionality can be controlled.

Click reactions or click chemistry coined by Sharpless have comprised chemical reactions displaying high stereo- and regio-selectivity, high yields and simple recovery of the main product, thus no need for chromatographic techniques, no by product. Click chemistry strategy was successfully applied to macromolecular chemistry, affording polymeric materials varying from block copolymers to complex macromolecular structures.

The Aza-Wittig reaction is an efficient tool for the construction of the carbon-nitrogen double bonds and based on a reaction of phosphazene derivatives with several carbonyl compounds such as aldehydes, and ketones etc. The Aza-Wittig reaction clearly fulfils many requirements of a click reaction because of its simple synthetic procedure, high yields and mild reaction conditions.

In the current work, we first time describe the Aza-Wittig click reaction as an efficient tool for the synthesis of block copolymers. In this protocol, azide and aldehyde end-functionalized polymers are simply coupled as an application in the synthesis of various types of block copolymers in the presence of triphenylphosphine in toluene at 80 °C. A series of well-defined aldehyde and azide end-functionalized homopolymers is prepared by using ATRP. GPC (Gel Permeation Chromatography), GC (Gas Chromatography) and ¹H NMR spectral analysis showed that, block copolymers were successfully synthesized.

1. GİRİŞ

Sharpless tarafından bulunan click reaksiyonları ya da click kimyası, yüksek stereo- ve regio-seçicilik gösteren, yüksek verimlerle ve basit olarak ana ürünün elde edildiği, kromatografik tekniklere ihtiyaç duymayan, yan ürünün olmadığı, ılımlı reaksiyon koşullarında gerçekleşen, çok sayıda çözücüde çalışma kapasitesine sahip ve çok sayıda fonksiyonel gruplara dayanım gösteren kimyasal reaksiyonlardan oluşmuştur [1-4]. Triazol vermek üzere iki doymamış reaktifi (azid ve alkin) birleştiren ve heterohalka oluşumunu sağlayan Cu katalizli Huisgen 1,3-dipolar siklokatılmalar [3+2] click reaksiyonlarının ekzergonik prosesler olduğunun en önemli örneklerinden biridir. Burada, [3+2] gösterim biçimi iki bileşendeki 1,3-dipolar siklokatılmasına katılan atomların sayısını tanımlar [5,6]. Azid ve uç alkenlerin Cu katalizli reaksiyonu ılımlı reaksiyon koşullarında sadece 1,4-disübstitüye 1,2,3-triazol verir. Bir konjuge dienin (4π) bir dienofil (2π) ile 6 üyeli halka verdiği reaksiyonu kapsayan Diels-Alder siklokatılma [4+2] reaksiyonları click reaksiyonlarının yapıtaşdır. [4+2] gösterim biçimi siklokatılma prosesine katılan π -elektronlarının sayısını tanımlar [7]. Sentetik polimer kimyasında yaygın olarak kullanılan ve en çok karşılaşılan dien/dienofil çiftleri sırasıyla antrasen/maleimid, bütadien/elektron etkili diyoesterler ve furan/maleimiddir. Diels-Alder siklokatılması bir metal serbest click reaksiyonu olarak düşünülebilir [8].

Yaşayan radikal polimerizasyon yöntemleri, örneğin çoğunlukla atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) olarak adlandırılan metal katalizli radikal polimerizasyonu, nitroksit ortamlı serbest radikal polimerizasyonu (NMP) ve tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi (RAFT) birçok farklı türde polimerlerin kontrollü molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı ve uygun spesifik konumlu dallanma noktaları ve fonksiyonellikle sentezini sağlar. Bunların arasında, ATRP kararlılık, çok yönlülük ve birçok fonksiyonel gruplara karşı üstünlüğü dahil click kimyasıyla birçok önemli özelliği paylaşır. Bunun nedeni ATRP' nin sonuç olarak klasik organik reaksiyonları kullanarak, etkili biçimde diğer fonksiyonel gruplara dönüştürülebilen iyi tanımlanmış ω -klor veya -brom uç grupları sunmasıdır. Ayrıca

α -fonksiyonel uç grupları uygun fonksiyonalteli bir başlatıcı kullanılarak etkili biçimde polimer zincirine sokulabilir [9-12].

Aza-Wittig reaksiyonu fosfazen türevlerinin, aldehit veya keton gibi karbonil bileşikleriyle olan reaksiyonudur ve karbon-azot çift bağı oluşturmak için etkili bir araçtır. Aza-Wittig reaksiyonu basit sentetik yöntemle, yüksek verimlerle ve ılımlı reaksiyon koşullarında gerçekleşmesiyle şüphesiz bir click reaksiyonunun birçok şartını yerine getirir. Tipik bir Aza-Wittig reaksiyonunda protokol, alkil (veya aril) azidin, trialkil (veya trifenil) fosfin ile sonradan imin bileşiğini oluşturmak üzere karbonil grubuyla tepkime giren, fosfazen ara maddesini oluşturmasıdır [13-14].

Aza-Wittig reaksiyonu polimerlerin sentezine de uygulanabilir. Son zamanlarda Chujo dialdehit ve diazid bileşikleri arasındaki Aza-Wittig reaksiyonunu uygun fosfor(III) reaktifleri varlığında ve yumuşak reaksiyon koşulları altında yüksek molekül ağırlıklı poli(azometin)lerin sentezinde kullanmıştır. Üstelik çok yakın zamanda bu reaksiyon dendrimer büyümesinde bir uygulama alanı bulmuştur. Bu yaklaşımda azid fonksiyonalteli dendronların teraftaldehit ile etkili biçimde bağlanmasını, imin gruplarının indirgenmesi izler [15-16]. Tüm bu sonuçlar, Aza-Wittig reaksiyonunu kullanarak polimer kenetlenmesi stratejisi ile blok kopolimerlerin hazırlanmasına yöneltmiştir.

Bu çalışmada, Aza-Wittig click reaksiyonunu ilk kez blok kopolimerlerin sentezi için etkili bir araç olarak tanımlandı. Bu protokolde, azid ve aldehit uç fonksiyonalteli polimerler, toluen içinde trifenilfosfin varlığında ve 80 °C' de farklı tipte blok kopolimerlerin sentezinin bir uygulaması olarak basitçe kenetlenir. Bir dizi iyi tanımlanmış aldehit ve azid uç fonksiyonalteli homopolimerler ATRP kullanılarak hazırlandı.

2. TEORİK KISIM

2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Kontrollü/"yaşayan" radikal polimerizasyon (LRP) yöntemlerinin keşfi bu zamana dek kimyanın çeşitli alanlarında yapılan çalışmaların bir ürünüdür [17-19]. Bu çalışmalara dayanan LRP konseptine göre kontrollü radikal polimerizasyon prosesi düşük konsantrasyondaki aktif büyüyen zincir ve yüksek konsantrasyondaki monomer eklemeyen ve kendini sonlandırmayan inaktif zincirler arasında dinamik dengenin oluşabileceği koşulların sağlanmasıyla gerçekleşir. Büyük oranda aktif olmayan zincirler tarafına kayan denge büyüyen aktif zincir konsantrasyonunun düşük olmasını bunun sonucunda da istenmeyen sonlanma reaksiyonlarının önlenmesini sağlar. Bakır (Cu), Rutenyum (Ru), Nikel (Ni) gibi metallerin ligand kompleksleri katalizliğinde gerçekleşen atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) en etkili LRP yöntemlerindendir [20-22]. Bu yöntem birçok vinil monomerinden iyi tanımlanmış homo, blok, yıldız, gradiyent ve aşırı kopolimerlerin hazırlanmasında başarıyla kullanılmaktadır [23-26].

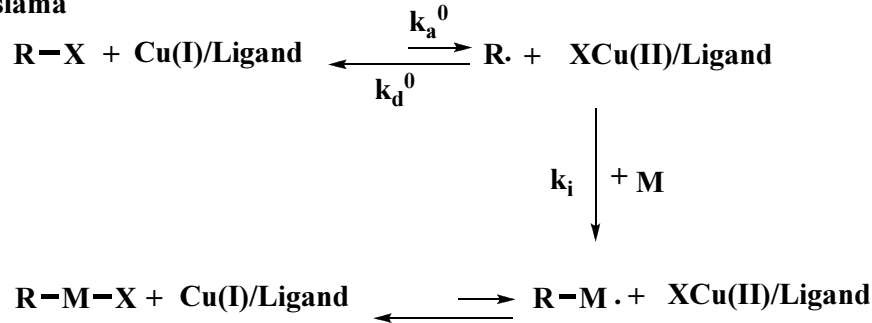
2.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun Mekanizması

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.

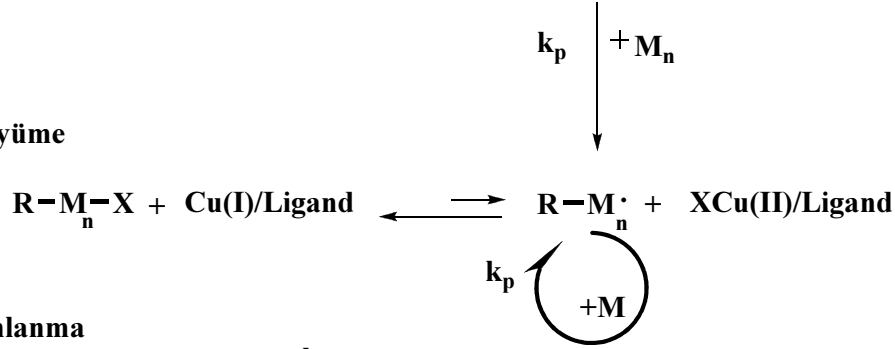
ATRP' nin genel mekanizması Şekil 2.1' de verilmiştir.

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 aktif olmayan organik halojenür haline yeniden dönebilir.

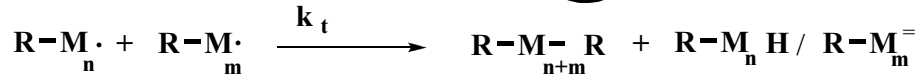
Baslama



Büyüme



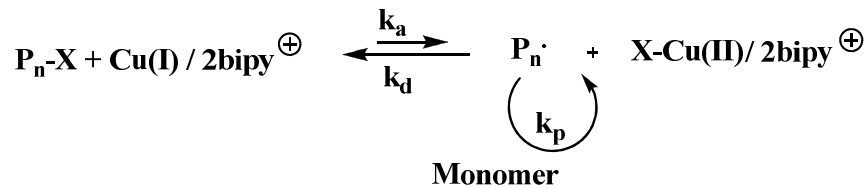
Sonlanma



Şekil 2.1: ATRP'nin genel mekanizması

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 [27] ve bazı alifatik poliaminlerdir [28]. Örneğin Şekil 2.2' de polimerizasyon; 2 tane 2,2'-bipiridin molekülüyle kompleks oluşturan bakırhalojenür katalizli tersinir redoks reaksiyonu sonucu aktif olmayan alkilhalojenürden oluşan büyüyen radikallere monomerin tekrar tekrar eklenmesiyle meydana gelir [27,29].



Şekil 2.2 : 2,2'-bipiridin ligandı içeren örnek ATRP mekanizması

2.1.2. ATRP' nin Genel Özellikleri

1. Hızlı başlama aşaması polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesini sağlar.
2. Alkilhalojenür ve geçiş metal kompleksi arasındaki denge büyük oranda aktif olmayan tür yönüne kayar. Bu denge durumu ise büyüyen polimer zincirlerinin aktif olmayan 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. Aktif olmayan polimer zincirlerinin göreceli hızlı aktivasyonu makul polimerizasyon hızı sağlar.
5. β -hidrojen koparılması, radikallerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi gibi yan reaksiyonlar olmamalıdır [28].

2.1.3. ATRP' nin Bileşenleri

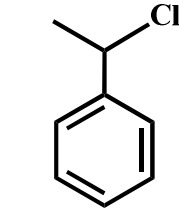
ATRP; alkilhalojenür (başlatıcı), düşük oksidasyon basamağındaki redoks aktif geçiş metali, ligand, deaktivatör, monomer ve eklenen diğer reaktanlardan oluşan çok bileşenli bir sistemdir.

2.1.3.1. Başlatıcı (R-X)

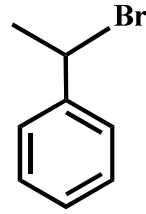
Alkilhalojenür başlatılmış zincirlerin sayısını belirler. Dolayısıyla alkilhalojenür konsantrasyonunun artmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır. ATRP' nin hızı başlatıcıya göre 1. mertebededir. Alkilhalojenürdeki R grubunun yapısı büyüyen zincirin yapısına benzer olmalıdır. Örneğin; stiren için; 1-kloro-1-feniletan ya da 1-bromo-1-feniletan; metilmetakrilat için ise; 2-bromoetilizobütirat ya da p-toluensülfonilklorür uygun başlatıcılardır. Şekil 2.3' de ATRP' de kullanılan bazı başlatıcılar gösterilmiştir.

Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için iki önemli parametre vardır.

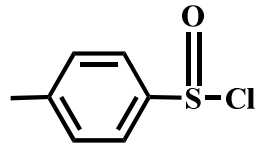
1. Başlama büyümeden hızlı olmalıdır.
2. Yan reaksiyonlar minimum düzeyde olmalıdır.



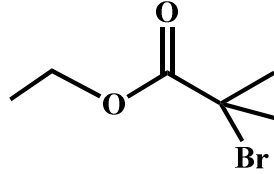
1-kloro-1-feniletan



1-bromo-1-feniletan



p-toluensülfonilklorür



2-bromoetilizobütirat

Şekil 2.3 : ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar

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 alkilyodür en etkili başlatıcı olmalıdır. Bunun yanında alkilyodür kullanımı özel önlemler alınmasını gerektirmektedir. Işığa duyarlıdır, düşük kararlılıkta metal-iyodür kompleksleri oluşabilir, $R-I$ bağı heterolitik olarak kopabilir [30]. 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. $R-X / Mt-Y$ ($X, Y = Br$ 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-bromoisobütirat/ $CuCl$ sisteminde 2-bromoisobütirat/ $CuBr$ sistemine göre daha iyi kontrollü polimerizasyon sağlanır [32]. Halojen değişim metodu yüksek denge sabitlerine sahip monomerlerin polimerizasyonunda daha düşük reaktivitede alkilhalojenürlerin kullanımına olanak sağlar. Bu, özellikle blok kopolimerlerin hazırlanmasında önemlidir [33].

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 $\text{CuCl}(\text{dNbpy})_2$ - katalizli ATRP' sine benzhidril başlatıcısının yavaş yavaş ilave edilmesi daha düşük ani konsantrasyonda benzhidril 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; $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$ katalizinde CCl_4 stiren ve metilmetakrilat için iyi bir başlatıcıdır [27]. Fakat homojen $\text{CuBr}(\text{dNbpy})_2$ kataliz sistemi kullanıldığında aynı başarı söz konusu değildir. Bunun yanında kataliz çözeltisi başlatıcı çözeltisine yavaşça ilave edildiğinde başlatıcı etkinliği artar [28].

2.1.3.2. 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.

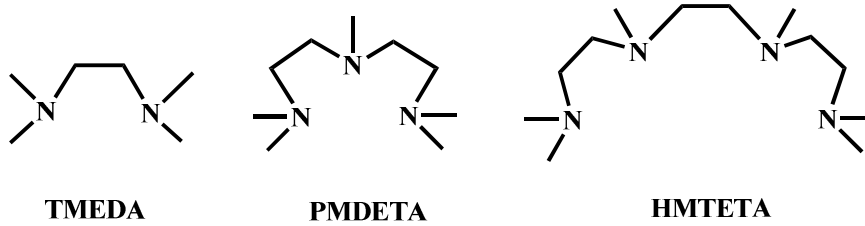
Bu ise yan reaksiyonlara ve katyonik polimerizasyona neden olabilir [27].

2.1.3.3. Ligand

Ligandın ATRP’ deki ana rolü organik ortamda geçiş metal tuzlarını çözünür hale getirmek ve metal merkeze atom transferi için redoks potansiyelini ayarlamaktır [34].

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.

Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’ de ATRP’ de sıklıkla kullanılan azot bazlı ligandlar verilmiştir.



Şekil 2.4 : ATRP’ de kullanılan basit amin ligandlar

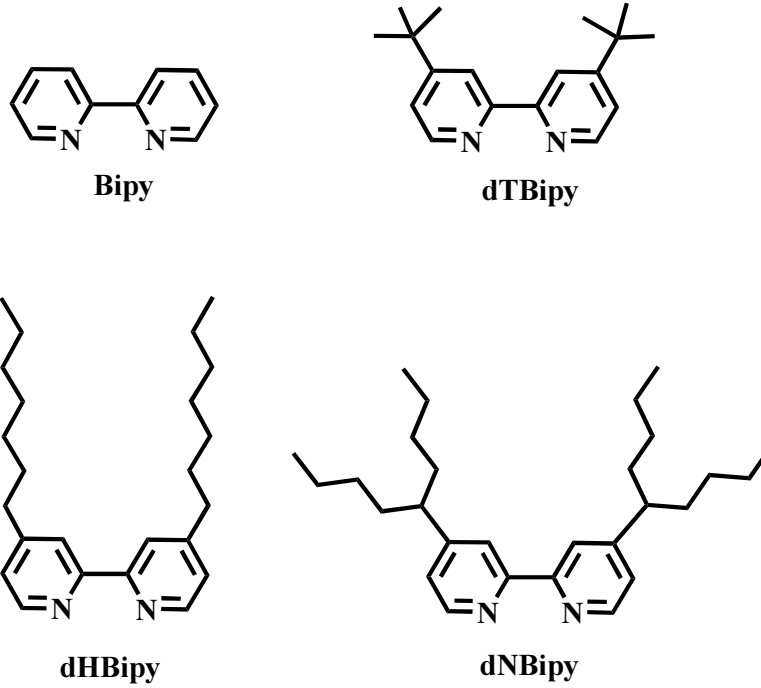
2.1.3.4. Deaktivatör

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.

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. kp/kdeact oranı yüksekse daha yüksek molekül ağırlığı dağılımı elde edilir.

3. Deaktivatörün konsantrasyonu arttıkça sonuç polimerin molekül ağırlığı dağılımı azalır [35].



Şekil 2.5 : ATRP’de kullanılan piridin türevi ligandlar

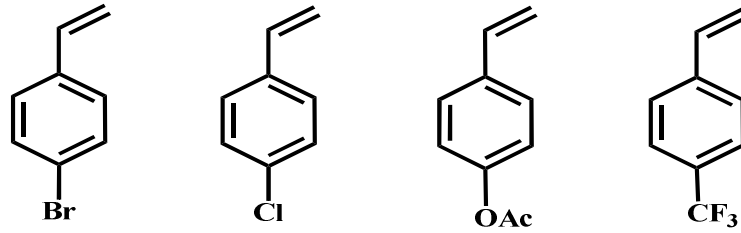
2.1.3.5. Monomer

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; karboksilik asit grubu içeren monomerlerdir. 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 [36].

Demir, Rutenyum, 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’ inde başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Reaksiyon çözücü kullanılarak ya da kütle polimerizasyonu şeklinde gerçekleştirilebilir. Fakat halojen son grubun kararlılığı çözücüye bağlı olduğundan stirenin ATRP' sinde polar olmayan çözücüler önerilir [37].

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 [38, 39]. Buna ek olarak, aromatik halkada farklı sübstituentler taşıyan stirenlerin kontrollü polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [38]. Aromatik halkada elektron çeken grup taşıyan stirenlerin daha hızlı polimerleştiği görülmüştür. Yani elektron çeken sübstituent taşıyan stiren monomerlerinin atom transfer dengesi daha fazla sağa kaymaktadır. Bu sonuç elektron çeken grup taşıyan sekonder benzilhalojenürlerin yüksek ATRP reaktivitesiyle açıklanabilir [41]. Şekil 2.6' da ATRP ile polimerleştirilebilen çeşitli stirenler verilmiştir.



Şekil 2.6 : ATRP ile polimerleştirilebilen çeşitli stirenler

2.1.3.6. 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 birçok halojen son gruplar yüksek sıcaklıklarda; solvolize ya da HX eliminasyonuna uğrayabilir.

2.1.3.7. 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. Kopolimerler

Polimer molekülü zincirinde birden fazla değişik tekrarlayan birim içeren polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler, monomerlerinin diziliş sıralarına göre gelişigüzel, periyodik, ardarda, graft ve blok kopolimer olmak üzere beş kısma ayrılırlar:

Gelişigüzel kopolimer; iki ayrı cins monomerin polimer zinciri boyunca düzensiz bir şekilde (rastgele) sıralandığı polimerlerdir.

Ardarda kopolimer; iki ayrı cins monomerin zincir boyunca birbiri ardına eşit oranda dizildiği polimerlerdir.

Graft kopolimer; ana zincirden farklı monomerler içeren zincirlerin, ana zincire bir veya birkaç yerinden dallanmalar göstererek bağlanması ile oluşmuş kopolimerlerdir. Periyodik kopolimerlerde ise monomerler periyodik sıralar halinde bağlanırlar.

Blok kopolimer; iki ya da daha fazla türde monomerden oluşan küçük polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan daha büyük polimer zincirleridir. Blok kopolimerler molekül başına karşılık gelen blok sayısına

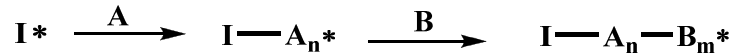
göre A_mB_p diblok, $A_mB_pA_m$ triblok, $A_mB_pA_mB_p$ tetrablok ve $(A_mB_p)_n$ multiblok olmak üzere dört grupta incelenebilirler.

Blok kopolimerlerin çoğu rastgele ve ardarda kopolimerlerden farklı davranış gösterirler. Blokların uzunluğu çok kısa olmadığı sürece, blok kopolimerdeki her bir blok kendisini oluşturan homopolimere benzer özellik (T_m, T_g vb.) gösterir. Bu iki farklı polimerin özelliklerini bir blok kopolimerde toplanabilmesini sağlar.

Blok kopolimerlerin serbest radikal polimerizasyonu ile sentezleri genellikle zor hatta imkansızdır. Çünkü gereken fonksiyonel kontrol sınırlıdır. Son on yıl içinde istenen özelliklerle blok kopolimer sentezi için çeşitli metodlar bulunmuştur. Bunlar; atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi (RAFT) ve nitroksit ortamı radikal polimerizasyonu (NMP) gibi yaşayan polimerizasyon teknikleri ve Diels-Alder tepkimesi gibi click kimyasının kullanıldığı tepkimelerdir.

2.3. Kontrollü Radikal Polimerizasyonları ile Blok Kopolimer Sentezi

Yaşayan polimerizasyonlar olarak tanımlanan ve zincir-kırılma reaksiyonları içermeyen zincir polimerizasyonları oldukça ilgi çekicidir. Çünkü bu reaksiyonlar, farklı monomerlerin sıralı olarak eklenmesiyle iki veya daha fazla homopolimerin istenen özelliklerini içeren ticari öneme sahip blok kopolimerlerin sentezine olanak sağlar. Bu polimerizasyonlarda, reaktif tür I^* , A monomerinin polimerizasyonunu başlatır. A monomerinin polimerizasyonu tamamlandığında, zincir-kırılma reaksiyonları olmayışı nedeniyle reaktif merkezler aktif değildir. İkinci monomer B'nin eklenmesi uzun A ve B blokları içeren bir blok kopolimer oluşumuyla sonuçlanır. Şekil 2.7' de genel mekanizma gösterilmiştir [11].

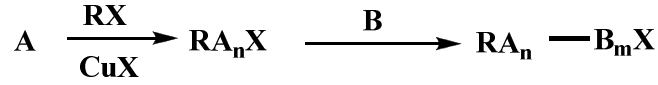


Şekil 2.7 : Blok kopolimer sentezinin genel mekanizması

2.3.1. ATRP ile Blok Kopolimer Sentezi

ATRP ile rasgele, gradient, blok ve graft gibi farklı tipte kopolimerler elde edilebilir [28]. Blok kopolimerler ATRP aracılığıyla iki metodla sentezlenir. Bunlardan ilki, iki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip tek bir başlatıcının bir türdeki polimerizasyonu sıralı olarak başlatabilmesi ve ilk polimer bloğunun zincir ucunda

bulunmakta olan fonksiyonel grubun ikinci bir türdeki polimerizasyonu başlatabilmesidir. Şekil 2.8’ de gösterilen bu yöntemde B monomeri A monomerinin çoğu reaksiyona girdiğinde ortama eklenir.



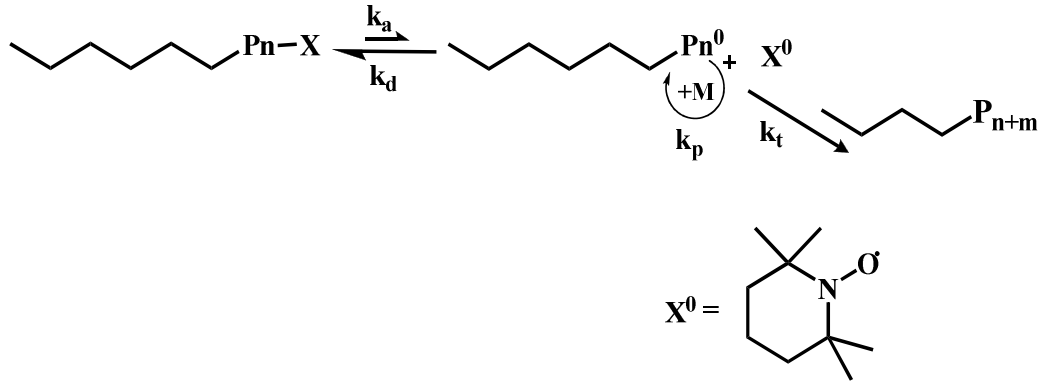
Şekil 2.8 : ATRP ile Blok Kopolimer Sentezi

İkincisinde ise, halojen uçlu poliA(RA_nX) izole edilir ve daha sonra CuX ile birlikte B monomerini polimerleştirmek üzere başlatıcı olarak kullanılır [28,42,43]. Halojen uçlu makrobaşlatıcı genellikle oldukça kararlıdır ve ikinci bloğun oluşumunda kullanılmak üzere uzun süre saklanabilir.

İki metod da ilk monomerin polimerizasyonunun tamamlanmamasını gerektirir, genellikle maksimum dönüşüm %90 olmalıdır, çünkü bimoleküler sonlanmanın normal miktarı monomer konsantrasyonunun azalmasıyla artar. Bu ikinci monomer eklendiğinde, halojen sonlu polimer zincirlerinin kaybedilmesiyle sonuçlanır. Yüksek dönüşüm için gerekli olan, ortamda normal sonlanmayı minimuma indirecek daha fazla deaktivatör bulunmasıdır, ama bu polimerizasyon hızının azalmasıyla sonuçlanır.

2.3.2. NMP ile Blok Kopolimer Sentezi

Nitroksit ortamlı radikal polimerizasyonu (NMP), kararlı serbest radikal polimerizasyonları olarak adlandırılan geniş bir takımın üyesidir. Bu polimerizasyonda çoğalan tür (Pn^o) kararlı radikal (X^o) ile Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi reaksiyona girer. Sonuçta oluşan dormant tür (Pn-X) serbest radikalleri tekrar oluşturmak için tersinir olarak bölünebilir. Pn^o oluştuktan sonra monomer (M) ile reaksiyona girer. En çok kullanılan kararlı radikaller nitroksitlerdir, özellikle 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi (TEMPO). NMP en basit polimerizasyon metodlarından biri olmasına karşın birçok dezavantajı vardır. Çoğu monomer alkoksiaminin kararlılığı nedeniyle polimerleşemez. Ayrıca ATRP ile kıyaslandığında, NMP genellikle yüksek sıcaklıklara ve uzun reaksiyon zamanına gereksinim duyar. Stiren ve 4-vinilpiridin dışındaki monomerlerle 1.1-1.2 PDI (dar molekül ağırlığı dağılımı) elde etmek zordur [11].



Şekil 2.9 : NMP polimerizasyonunun genel mekanizması

NMP, ATRP' den farklı olarak metakrilat monomerlerine uygulanamaz. Metakrilat monomerini NMP ile polimerleştirme çalışmaları başarısız olmuştur, çünkü düşük dönüşüm ya da geniş PDI değerleri elde edilmiştir.

Rastgele, gradient ve blok kopolimerler ve diğer polimer yapıları (graft,yıldız) ATRP için tanımlanan metodlarla benzer şekilde NMP ile sentezlenebilir [44]. Monomerlerin eklenme sırası genellikle önemlidir, örneğin akrilat-stiren ve akrilat-izopren blok kopolimerlerini oluşturmak için önce akrilat eklenmelidir [45,46].

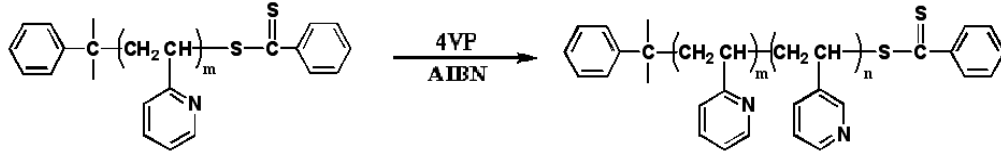
2.3.3. RAFT ile Blok Kopolimer Sentezi

ATRP ve NMP zincir büyümesini tersinir sonlanmayla kontrol eder. Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi (RAFT) ise zincir büyümesini tersinir zincir transferi ile kontrol eder [47,48].

RAFT serbest radikal polimerizasyonunu, etkili tersinir eklenme-parçalanma zincir transfer ajanı olarak davranan ditiyo bileşiklerinin varlığında gerçekleştirir. İlk iki yoldaki gibi, dormant ve aktif zincir sonları arasındaki hızlı yer değiştirme mekanizması, yaşayan polimerizasyon karakteri meydana getirir. RAFT' da genellikle kullanılan ditiyo bileşikleri, yaşayan polimerizasyon içinde dormant ara madde oluşturmak üzere büyüyen merkez ile reaksiyona girer.

Blok kopolimerler RAFT ile sentezlenebilir [49]. Şekil 2.10' da poli(2-Vinilpiridin) makro zincir transfer ajanı ile 4-Vinilpiridin (4VP) AIBN başlatıcısı varlığında 60 °C' de RAFT ile poli(2VP-*b*-4VP) blok kopolimerini oluşturması gösterilmiştir. RAFT kullanılarak diğer polimer yapılarının elde edilmesi üzerine de çalışmalar yapılmıştır, ancak bu çalışmalar ATRP ve NMP için yapılan çalışmalar kadar

kapsamlı değildir [50]. RAFT' ın en belirgin avantajı ATRP ve NMP' den daha büyük polimerleşebilen monomer hızıyla çalışmasıdır. Ama, bu yöntemin kullanılmasının bazı dezavantajları vardır. Ditiyo uç gruplarının polimeri terk etmesi koku, renk ve zehirliliğin artmasına neden olur. Ayrıca, RAFT ajanları çok pahalıdır ve ticari olarak bulunmaz. Diğer bir dezavantaj ise bu yöntemin istenmeyen uç gruplarını yaratan ve çok fazla yeni zincir oluşumuna neden olarak sonlanma hızını arttıran bir başlatıcıya ihtiyaç duymasındır.



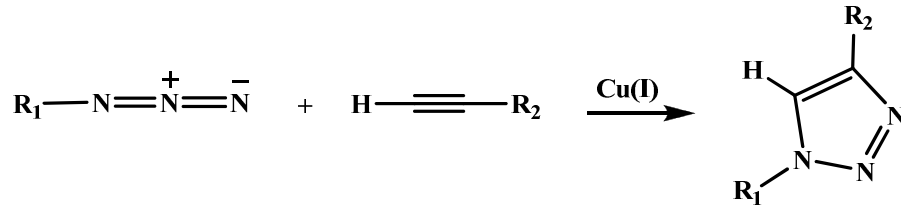
Şekil 2.10 : RAFT ile poli(2VP-*b*-4VP) kopolimerinin sentezi

2.4. Click Kimyası ile Blok Kopolimer Sentezi

Yüksek stereo- ve regio-seçicilik gösteren, yüksek verimlerle ve basit olarak ana ürünün elde edildiği, kromatografik tekniklere ihtiyaç duymayan, yan ürünün oluşmadığı, çok sayıda çözücünde çalışma kapasitesine sahip ve çok sayıda fonksiyonel gruplara dayanım gösteren click reaksiyonları ya da click kimyası kullanılarak blok kopolimerleri sentezlemek mümkündür.

2.4.1. Alkin-Azid Click [3+2] Tepkimeleri ile Blok Kopolimer Sentezi

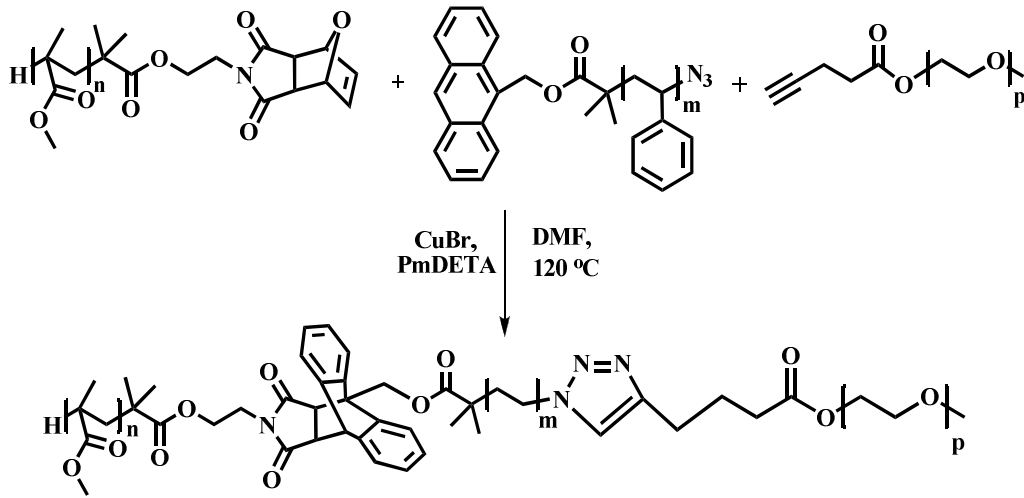
Sharpless tarafından alkin ve azid arasındaki bakır (I) katalizli Huisgen [3+2] dipolar siklokatılması en iyi click reaksiyonlarından biri olarak tanımlanmıştır (2.11).



Şekil 2.11 : Bakır(I) katalizli Huisgen [3+2] dipolar siklokatılması

Click kimyası kompleks makromoleküllere başarıyla uygulanmıştır. Azid ve alkin arasındaki click reaksiyonunun niteliği, başka yollarla hazırlanması güç olan blok kopolimerlerin (örneğin, yaşayan polimerizasyonla) sentezini başaran çekici bir yöntem olmasıdır. Üstelik azid ve alkin uç fonksiyonalliteli iki polimer arasındaki tek

bir click reaksiyonuyla diblok kopolimer sentezlenebilir [51]. Click reaksiyonları, C-C (ya da C-N) bağının yan reaksiyon veya ilave saflaştırma adımları olmadan yüksek verimlerle sentezine imkan verir. Son yıllarda Opsteen ve Van Hest click kimyasını kullanarak polistiren polistiren (PS)-*b*-poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(etilen glikol) (PEG)-*b*-PMMA ve PEG-*b*-PS blok kopolimerlerini başarıyla hazırlamışlardır. Şekil 2.12’ deki azid ve alkin uç fonksiyonalliteli gruplar arasında 120 °C’de CuBr/PMDETA katalizörlüğünde ve DMF çözücü ortamında gerçekleşen reaksiyon, [3 + 2] click reaksiyonunun uygulamalarında biridir [52].



Şekil 2.12 : Alkin-azid click [3+2] tepkimeleri ile blok kopolimer sentezi

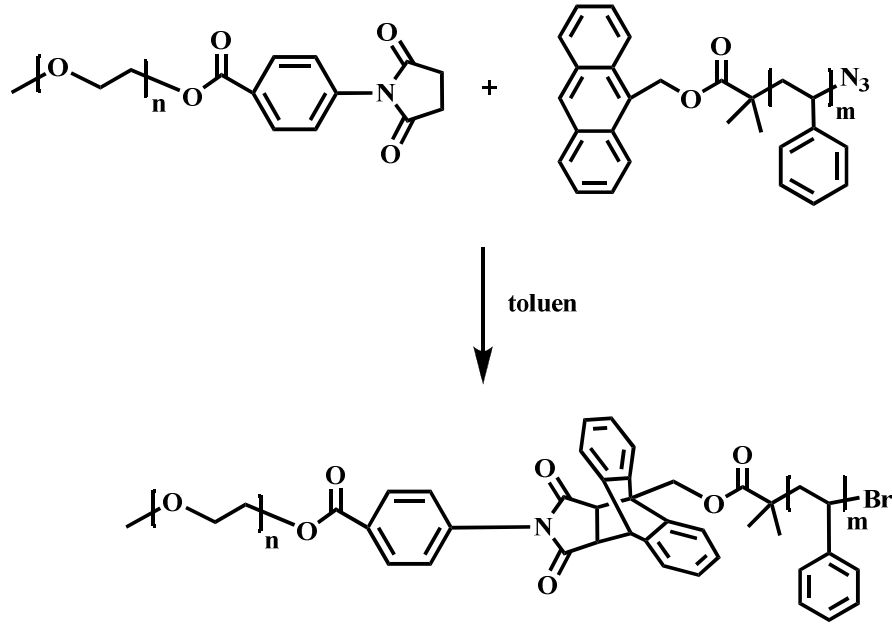
2.4.2. Diels-Alder [4+2] Tepkimeleri ile Blok Kopolimer Sentezi

Diels-Alder [4+2] reaksiyonu bir konjuge dien ile bir dienofilin siklokatılma reaksiyonudur. Bu reaksiyon perisiklik reaksiyonlarının geniş bir sınıfına aittir ve sübstitüe siklohekzenlerin yüksek derecede regioseçicilik, diastereoseçicilik ve enantiyoseçicilikle eşzamanlı yapılışına uygun birbirinden farklı yollar sağlar.

Molekül içi [4+2] siklokatılmalar, hetero Diels-Alder reaksiyonları, basınç-ivmeli Diels-Alder reaksiyonları ve Lewis asit ile hızlandırılmış Diels-Alder reaksiyonlarını kapsayan birçok değişik Diels-Alder reaksiyonu versiyonları vardır.

Diels-Alder reaksiyonunun orjinal versiyonunda konjuge dienler ve elektron çekici gruplara sahip alkinler birlikte istendiği gibi sübstitüe olabilen 6 karbon atomlu siklohekzen halkasını oluştururlar. Reaksiyon polar olmayan çözücülerde dien ve dienofilin ısıtılması ve ardından buharlaştırılması gibi oldukça basit reaksiyon koşullarında yüksek verimlerle gerçekleştirilebilir [7,52].

Birtakım diblok kopolimerler Diels-Alder reaksiyonu ile başarıyla hazırlanabilir. PEG, PS, PMMA veya PtBA blokları içeren diblok kopolimerler maleimid uç fonksiyonalliteli –PEG, -PMMA veya –PtBA ile antrasen uç fonksiyonalliteli –PS veya –PEG arasında 110 °C’ de toluen çözücü ortamında gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonu ile sentezlenebilir. Şekil 2.13’ de örnek bir Diels-Alder reaksiyonu gösterilmektedir [53].



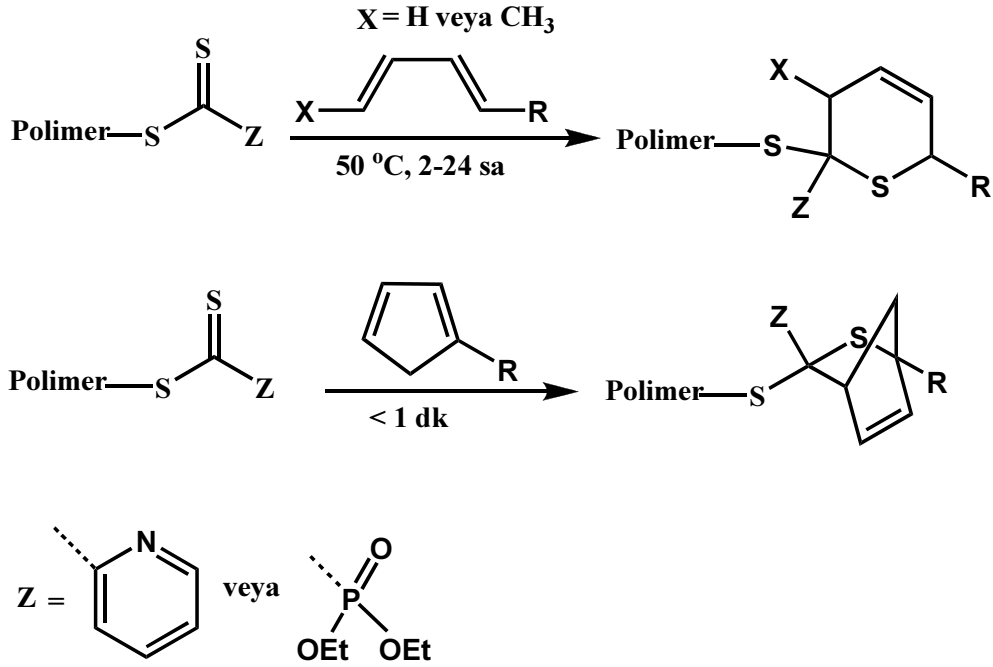
Şekil 2.13 : Diels-Alder [4+2] tepkimeleri ile blok kopolimer sentezi

2.4.3. Hetero Diels-Alder Tepkimesi ile Blok Kopolimer Sentezi

Dienler ve karbonil grubu içeren bileşikler arasındaki [4 + 2] siklokatılma reaksiyonu oksijen içeren altı üyeli hetero halka elde etmenin en kesin yollarından biridir. Sadece formaldehitler ya da elektron çekici gruplar içeren aldehitler gibi yüksek reaktiviteli karbonil grupları dienlerle reaksiyona girer. Daha az reaktif karbonil gruplarıyla yapılan neredeyse bütün hetero Diels-Alder reaksiyonları, yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve Lewis asit katalizörünün kullanılması gibi özel reaksiyon koşullarına gereksinim duyar. Sterik ve elektronik nedenlerden dolayı keton karbonil gruplarının reaktivitesi aldehit karbonil gruplarınınkinden daha zayıftır, bu nedenle hetero Diels-Alder reaksiyonlarında basit ketonların kullanımıyla ilgili çok az çalışma vardır [54].

Barner-Kowollik ve Stenzel, dienlerle RAFT ile elde edilmiş polimerler uç tiyokarboniltiyo grupları arasındaki hetero Diels-Alder reaksiyonu üzerine çalışmalar

yapmışlardır (2.14). Oluşan polimerdeki elektron-çekici Z gruplu zincir transfer ajanlarının yüksek verimli siklokatılma reaksiyonu yeteneği blok kopolimerleri ve star blok kopolimerleri oluşturur. Bu reaksiyon lineer dienlerle 50 °C’ de, birkaç saat içinde ve yüksek verimle gerçekleşirken, siklopentadienlerle oda sıcaklığında reaksiyona girer.



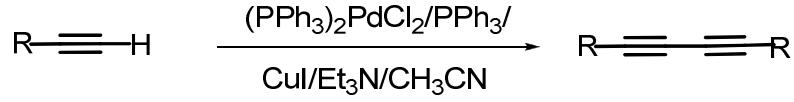
Şekil 2.14 : Dienlerin hetero Diels-Alder tepkimesi

2.4.4. Alkin-Alkin Tepkimeleri ile Blok Kopolimer Sentezi

Şekil 2.15’ de gösterildiği gibi oksidatif homokenetlenme aracılığı ile Pd/Cu katalizör sisteminin kullanıldığı uç alkin dimerizasyonu sonucu simetrik dien bileşikleri oluşur [56].

Cu(I) yardımcı katalizörün varlığında paladyum aracı, Pd(0) ve Pd(II), katalik sistemlerin uç alkinlerin oksidatif homokenetlenme reaksiyonları için etkili olduğu düşünülebilir. Sentetik organik kimyada oksidatif homokenetlenme için Et₃N/CH₃CN çözücü karışımında (PPh₃)₂PdCl₂ /PPh₃ /CuI kataliz sistemi yaygın olarak kullanılmıştır [57-58].

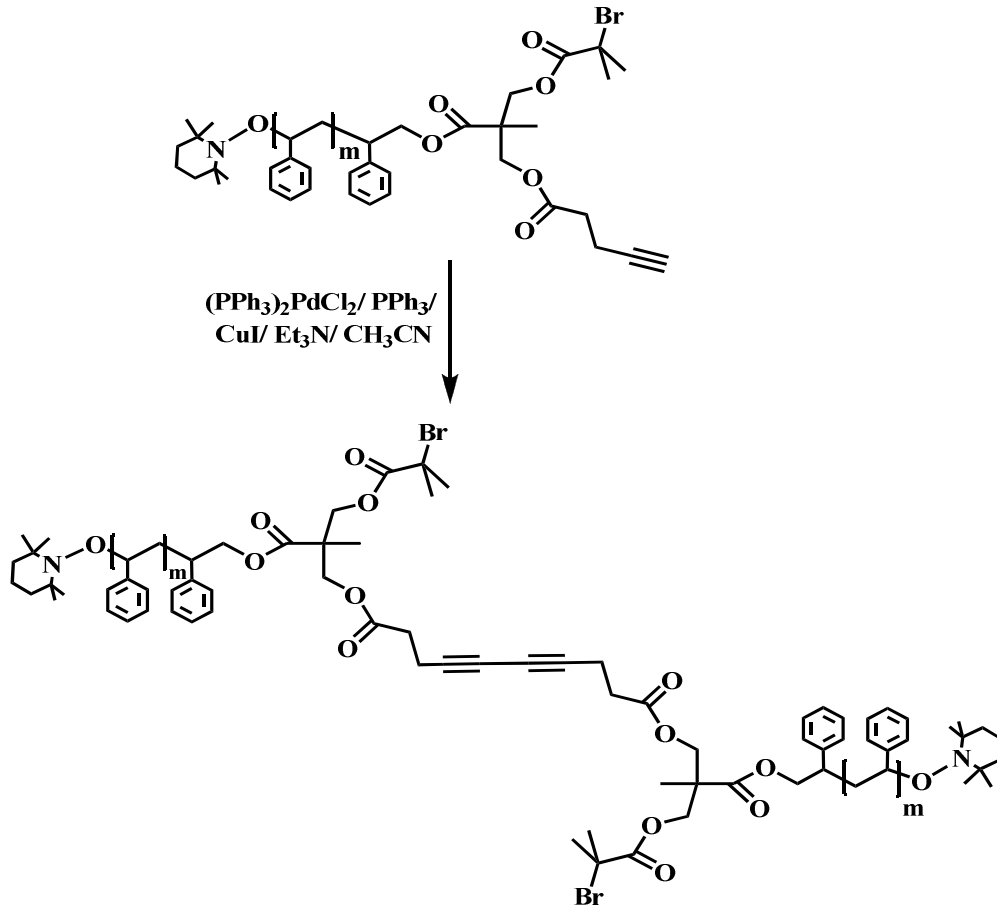
Alkin homokenetlenme reaksiyonu çeşitli polimerik yapıların hazırlanmasında kullanılmıştır [59,60]. Şekil 2.16’ da bu reaksiyon blok kopolimer oluşumu gösterilmektedir.



R = alkil, Ph

Şekil 2.15 : Oksidatif homokenetlenme reaksiyonu ile simetrik dienlerin oluşumu

Birçok farklı çeşit katalizör ve reaksiyon koşulları bildirilmiş olmasına karşın, bakır katalizör sisteminin kullanıldığı standard Glaser koşulları uç alkin grup içeren iki molekülün homokenetlenme reaksiyonunda yüksek verimle simetrik sübsitüye diasetilenleri oluşturmak için sıklıkla kullanılır. Glaser kenetlenmesi ve Huisgen 1,3-dipolar katılmalarda benzer katalizörler kullanılır. Glaser kenetlenmesi ve Huisgen 1,3-dipolar katılmalar arasındaki temel fark oksijenin rolüdür. Glaser kenetlenmesinde oksijenin (ya da uygun bir bazın) bakır I' i yükseltgediği ve reaksiyon sırasında bakır II oluşturduğu düşünülmektedir [60].



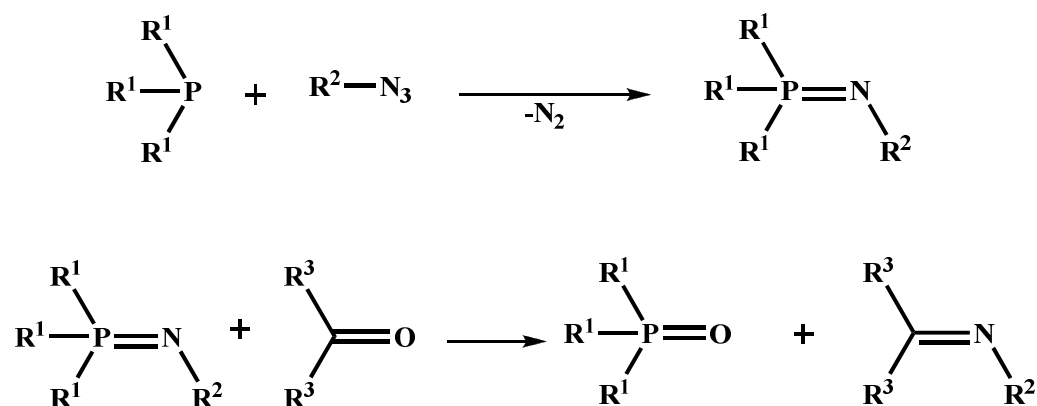
Şekil 2.16 : Alkin-alkin reaksiyonu ile blok kopolimerler sentezi

2.5. Aza-Wittig Reaksiyonu

2.5.1. Aza-Wittig Reaksiyonunun Mekanizması

İminler ($R_2C=NR$) içerdikleri kararsız ve kolaylıkla yeniden oluşabilen imin ($C=N$) bağlantısından dolayı biyokimyada ilgi çekici bileşiklerdir ve ayrıca organik sentezlerde önemli ara maddelerdir [61]. İmin grubu oluşumu reaksiyonu, organik azid ve karbonil bileşikleri arasındaki fosfor reaktifliğinde Staudinger reaksiyonu vasıtasıyla elde edilen fosfozenin, Aza-Wittig reaksiyonudur. Şekil 2.17’ deki bu reaksiyon yüksek reaktivitesi, seçiciliği ve tersinmezliğinden dolayı imin grubu oluşturma en etkili yöntemlerinden biri haline gelmiştir [15,16].

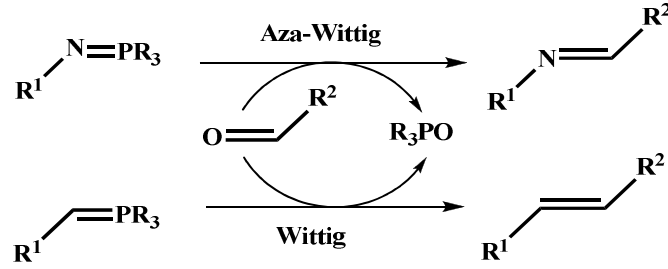
Fosfor ylidlerin azot analogları olan fosfazenler, organik sentezlerdeki kararsız ara maddelerdir. Şekil 2.18’ de gösterildiği gibi fosfor ilidler Wittig reaksiyonu ile seçici karbon-karbon çift bağı içeren bileşikler oluştururlar ve benzer şekilde, organik sentezlerde önemli araçlar olan fosfazenler bir Aza-Wittig reaksiyonu vasıtasıyla imin bağı içeren bileşikler oluştururlar [14].



Şekil 2.17 : Aza-Wittig reaksiyonunun genel mekanizması

Fosfin oksitteki PO bağının oluşumu sentetik olarak kullanışlı Wittig ve Arbusov reaksiyonlarındaki itici güçtür. Fosfor bağ yapmak için uygun beş elektrona sahiptir, oksijen ise iki değerliklidir ve çift bağa olanak sağlar. Fosfin oksitin yapısında fosfor sübstituentlerle 3 tekli bağ ve oksijen ile 1 çift bağ yapar. Bu yapıdaki PO bağının, fosforun diğer sübstituentlerle yaptığı tekli bağlardan daha güçlü olmasının nedeni bağın, oksijen ve fosfor atomları arasındaki elektronegativite farkı nedeniyle daha polar olmasıdır. Trifenilfosfin; Mitsunobu, Wittig ve Staudinger reaksiyonu gibi çoğu tip dönüşümler için organik reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılan bir reaktiftir. Ama trifenilfosfin oksit bu reaksiyonlarda yan ürün olarak oluşur ve

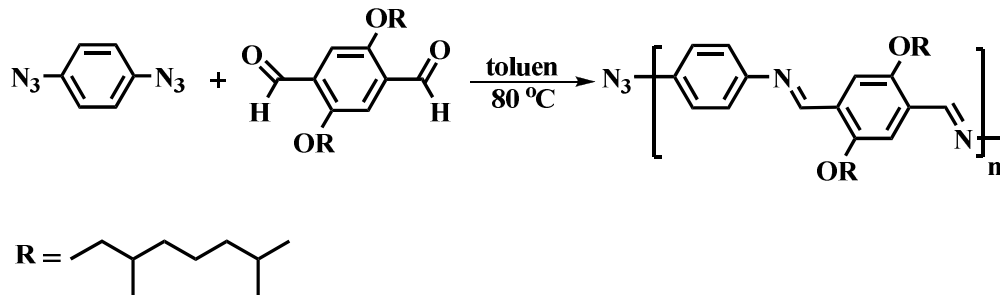
istenen üründen ayırmak zordur. Trifenilfosfin oksit yan ürünün ayrılması basit bir çöktürme/süzme veya ekstraksiyon yöntemiyle yapılabilir [62].



Şekil 2.18 : Aza-Wittig ve Wittig reaksiyonlarının şematik gösterimi

2.5.2. Aza-Wittig Reaksiyonunun Uygulamaları

Fosfinlerin Aza-Wittig polimerizasyon reaksiyonuna elektronik etkileri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bilindiği gibi fosfor atomlarının elektronik durumu fosfor atomuna bağlı süstitüentlerin değişmesiyle değişir. Örneğin, aril grupları içeren süstitüye fosfinin fosfor atomundaki elektron yoğunluğunun trialkilfosfininkinden daha düşüktür; bu yüzden, aril grupları içeren süstitüye fosfinin Staudinger reaksiyonundaki reaktivitesinin düşük olması beklenir. Aromatik diazido monomerlerinin Aza-Wittig polimerizasyonu ile ilgili Şekil 2.19’ da gösterilen çalışmada beklenenin aksine PMe₂Ph (Dimetilfenilfosfin) ve PMePh₂ (Difenilmetilfosfin), tri-n-bütilfosfinden daha etkilidir. Aza-Wittig reaksiyonunda sıklıkla kullanılan trifenil fosfin ise aromatik diazido monomerlerinin Aza-Wittig polimerizasyonunda beklenenin aksine daha düşük aktivite göstermiştir. Bunun nedeni trifenil fosfindeki fenil gruplarının sterik engellemesi ve oluşan fosfazenin yüksek kararlılığının Aza-Wittig polimerizasyonu için elverişsiz olmasındandır. Alifatik diazido monomerlerinin Aza-Wittig polimerizasyon reaksiyonu ile yüksek molekül ağırlıklı C=N grubu içeren polimerlerin oluşumunda ise trifenilfosfin ve PMePh₂ kullanılabilir [15,16].



Şekil 2.19 : Aromatik diazido monomerlerinin Aza-Wittig polimerizasyonu

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Stiren (St,99%,Merck), metil metakrilat (MMA, 99%, Aldrich) ve *tert*-bütül akrilat (tBA, 99 %, Aldrich) kullanılmadan önce inhibitörün uzaklaştırılması için bazik alumina içeren kolondan geçirildi ve CaH₂ üzerinden vakum destilasyonu yapıldı. *N, N, N', N'', N'''* Pentametildietilentriamin (PMDETA, Aldrich) kullanılmadan önce sodyum hidroksit üzerinden destillendi. 4-dimetilaminopridin (DMAP, 99%, Acros), CuBr (99.9%, Aldrich), ve CuCl (99.9%, Aldrich), sodyum azid (99%, Acros) alındığı gibi kullanıldı. Diklorometan (CH₂Cl₂, J. T. Baker), P₂O₅ üzerinden destillendikten sonra kullanıldı. Tetrahidrofuran (THF; 99.8%, J.T. Baker) kurutuldu ve benzofenon-sodyum üzerinden destillendi. Diğer çözücüler klasik yöntemlerle saflaştırıldı. Diğer tüm reaktifler Aldrich' ten alındı ve alındığı gibi kullanıldı.

3.2. 4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat (1) Sentezi

4-Hidroksibenzaldehit (1.98 g, 16.2 mmol) 15 mL CH₂Cl₂'de çözüldü ve trietil amin (4.96 mL, 35.6 mmol) karışıma eklendi ve 0 °C' ye soğutuldu. 2-Bromoisobütirilbromür (1.14 mL, 24.3 mmol) 10 ml CH₂Cl₂' de çözüldü ve 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra CH₂Cl₂/doygün NaHCO₃ çözeltisi ile ekstrakte edildi. Su fazı CH₂Cl₂ ile yeniden ekstrakte edildi ve toplanan organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözelti konsantre edildi ve ham ürün silika jel içeren kolondan hekzan/etil asetat (4:1) geçirilmesi ile saflaştırıldı ve ürün sarı yağ şeklinde elde edildi (ürün= 2.5 g, verim= %57). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 10 ppm (s, H, HC=O), 7.95 ppm (d, J = 8.2 Hz, 2H,HC=OCC₆H₄, aromatik protonlar), 7.32 ppm (d, J = 8.2 Hz, 2H, CHCOC=O aromatik protonlar), 2.0 ppm (s, 6H, CBr(CH₃)₂).

3.3. Aldehit Uç Fonksiyonalitesine Sahip Poli(metil metakrilat) (PMMA-aldehit)

Sentezi

PMMA-aldehit sentezi, metil metakrilatın toluen içerisinde CuCl/PMDETA katalizörlüğünde ATRP ile gerçekleştirildi. MMA (7 mL, 66 mmol), PMDETA (45.5 µL, 0.22 mmol), CuCl (21.6 mg, 0.22 mmol), toluen (7 mL), ve başlatıcı (**1**) (0.059 g, 0.22 mmol) sırasıyla Schlenk tübe konuldu ve yüksek vakum hattında üç kez degaz edildikten sonra yağ banyosunda 15 dakika karıştırıldı. Polimerizasyon 60 °C' de gerçekleştirildi. Polimerizasyondan sonra reaksiyon karışımı THF ile seyreltildi ve metal tuzu ayırmak için nötral alumina içeren kolondan geçirildi. Polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi ve hegzanda çöktürüldü. Elde edilen polimer 24 saat süresince 25 °C' deki vakum etüvde kurutuldu (ürün=0.79 g, dönüşüm= %12). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 9.98 ppm (s, H, HC=OPh), 7.9 ppm (d, 4H, J= 8.6, aromatik protonlar), 3.6-3.5 ppm (br, PMMA'in OCH₃ protonları), 2.2-0.6 ppm (alifatik protonlar).

3.4. Aldehit Uç Fonksiyonalitesine Sahip Polistirenin (PS-aldehit) Sentezi

PS-aldehit sentezi, stirenin CuBr/PMDETA katalizörlüğünde ATRP ile gerçekleştirildi. St (10 mL, 87.4 mmol), PMDETA (91.2 µL, 0.44 mmol), CuBr (62.7 mg, 0.44 mmol), ve başlatıcı (**1**) (0.12 g, 0.44 mmol) sırasıyla Schlenk tübe konuldu ve yüksek vakum hattında üç kez degaz edildikten sonra yağ banyosunda 1 saat karıştırıldı. Polimerizasyon 90 °C' de gerçekleştirildi. Polimerizasyondan sonra reaksiyon karışımı THF ile seyreltildi ve metal tuzu ayırmak için nötral alumina içeren kolondan geçirildi. Polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi ve metanolde çöktürüldü. Elde edilen polimer 24 saat süresince 25 °C' deki vakum etüvde kurutuldu (ürün=0.82 g, dönüşüm= %9). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 9.93 ppm (s, H, HC=OPh), 7.05-6.5 ppm (br, 5H, PS'in ArH protonları), 2.2-0.6 ppm (alifatik protonlar).

3.5. Azid Uç Fonksiyonalitesine Sahip Polistiren (PS-N₃) Sentezi

Br uçlu polistiren (PS-Br), stirenin etil-2-bromoisobütiratın (EiBr) başlatıcı olarak kullanıldığı ATRP metodu ile hazırlandı. Schlenk tübüne St (10 mL, 88 mmol), PMDETA (91 µL, 0.44 mmol), CuBr (63 mg, 0.44 mmol), ve EiBr (64 µL, 0.44

mmol) sırasıyla eklendi ve reaksiyon karışımı yüksek vakum hattında üç kez degaz edildikten sonra 90 °C' deki yağ banyosunda 45 dakika karıştırıldı. Polimerizasyondan sonra reaksiyon karışımı THF ile seyreltildi ve katalizörü ayırmak için nötral alümina içeren kolondan geçirildi. Polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi ve metanolde çöktürüldü. Elde edilen polimer 24 saat süresince 25 °C' deki vakum etüvde kurutuldu.

Elde edilen PS-Br (1 g, 0.34 mmol) dimetil formamidde (DMF) (15 mL) çözöldü ve çözeltiye sodyum azid (0.9 g, 13.8 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Karışıma diklorometan (25 mL) eklendi ve destile su ile 3 kez yıkandı. Organik katman susuz magnezyum sülfat ile kurutuldu ve çözöcö vakum ile uzaklaştırıldı. Polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi ve metanolde çöktürüldü. Ürün 0.95 g, %95 verimle beyaz katı şekilde ele geçti ($M_{n,GPC} = 2880$, $M_w/M_n = 1.16$, $M_{n,theo} = 2700$; $M_{n,NMR} = 2880$). 1H NMR ($CDCl_3$, δ) 3.9 ppm [H, CHN_3], 3.6 ppm [2H, CH_3CH_2], 6.6-7 ppm (aromatik protonlar, 5H, PS'in ArH protonları) ve 0.8-2 ppm (alifatik protonlar).

3.6. Azid Uç Fonksiyonalitesine Sahip Poli(metil metakrilat) (PMMA- N_3) Sentezi

Brom uçlu poli(metil metakrilat) (PMMA-Br), metil metakrilatın etil-2-bromoisobütiratın (EiBr) başlatıcı olarak kullanıldığı ATRP metodu ile hazırlandı. Sclenk tübüne MMA (10 mL, 93.5 mmol), PMDETA (65.1 μ L, 0.31 mmol), CuCl (31 mg, 0.31 mmol) ve EiBr (46 μ L, 0.31 mmol) sırasıyla eklendi ve reaksiyon karışımı yüksek vakum hattında üç kez degaz edildikten sonra 60 °C' deki yağ banyosunda 60 dakika karıştırıldı. Polimerizasyondan sonra reaksiyon karışımı THF ile seyreltildi ve katalizörü ayırmak için nötral alümina içeren kolondan geçirildi. Polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi ve hekzanda çöktürüldü. Elde edilen polimer 24 saat süresince 25 °C' deki vakum etüvde kurutuldu.

Elde edilen PMMA (1 g, 0.08 mmol) dimetil formamidde (DMF) (15 mL) çözöldü ve çözeltiye sodyum azid (0.22 g, 3.4 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Karışıma diklorometan (25 mL) eklendi ve destile su ile 3 kez yıkandı. Organik katman susuz magnezyum sülfat ile kurutuldu ve çözöcö vakum ile uzaklaştırıldı. Polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi ve hekzanda çöktürüldü. Ürün 0.94 g, %94 verimle beyaz katı şekilde ele geçti. ($M_{n,GPC} = 11680$,

$M_w/M_n = 1.07$, dönüşüm= 15%; $M_{n,theo} = 4700$; $M_{n,NMR} = 3738$). 1H NMR ($CDCl_3$, δ) 3.6 ppm [3H, PMMA' in OCH_3 protonları], 4 ppm [2H, CH_3CH_2] ve 0.8-2.2 ppm (alifatik protonlar).

3.7. Azid Uç Sonksiyonalitesine Sahip Poli(*tert*-bütil akrilat) (PtBA- N_3) Sentezi

Br uçlu poli(*tert*-bütil akrilat) (PtBA-Br), *tert*-bütil akrilatın etil-2-bromoisobütiratın (EiBr) başlatıcı olarak kullanıldığı ATRP metodu ile hazırlandı. Schlenk tübüne *t*BA (12 mL, 82 mmol), PMDETA (17 μ L, 0.82 mmol), CuBr (12 mg, 0.82 mmol), EiBr (12 μ L, 0.82 mmol), ve etilen karbonat (1.05 g, 1/10; w/w; *t*BA/çözücü) sırasıyla eklendi ve reaksiyon karışımı yüksek vakum hattında üç kez degaz edildikten sonra 80 °C' deki yağ banyosunda 15 dakika karıştırıldı. Polimerizasyondan sonra reaksiyon karışımı THF ile seyreltildi ve katalizörü ayırmak için nötral alümina içeren kolondan geçirildi soğuk su/metanol karışımında çöktürüldü (20/80; v/v). Elde edilen polimer 24 saat süresince 25 °C' deki vakum etüvde kurutuldu.

Elde edilen PtBA (1 g, 0.26 mmol) dimetil formamidde (DMF) (15 mL) çözüldü ve çözeltiye sodyum azid (0.68 g, 10.5 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Karışıma diklorometan (25 mL) eklendi ve destile su ile 3 kez yıkandı. Organik katman susuz magnezyum sülfat ile kurutuldu ve çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi ve heksanda çöktürüldü (Ürün=0.87 g, %87, $M_{n,GPC} = 3800$, $M_w/M_n = 1.16$, $M_{n,theo} = 2009$; $M_{n,NMR} = 2250$). 1H NMR ($CDCl_3$, δ) 3.6 ppm [H, CHN_3], 4 ppm [2H, CH_3CH_2] ve 0.8-2.2 ppm (alifatik protonlar).

3.8. PS-*b*-PMMA Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi

Schlenk tübe PMMA-aldehit (0.55 g, 0.12 mmol), PS- N_3 (0.35 g, 0.12 mmol), PPh_3 fazlası (314 mg, 1.2 mmol) ve susuz toluen (5 mL) konuldu ve reaksiyon karışımı yüksek vakum hattında üç kez degaz edildikten sonra 80 °C' deki yağ banyosunda 72 saat karıştırıldı. Karışım metanolde çöktürüldü ve filtreden geçirildikten sonra vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu (Verim= %85; PS standartlarına göre $M_{n,GPC} = 5230$; $M_w/M_n = 1.21$).

3.9. PtBA-*b*-PS Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi

Schlenk tübe PS-aldehit (0.77 g, 0.25 mmol), PtBA-N₃ (0.56 g, 0.25 mmol), PPh₃ (0.66 g, 2.5 mmol) ve susuz toluen (5 mL) konuldu ve reaksiyon karışımı yüksek vakum hattında üç kez degaz edildikten sonra 80 °C' deki yağ banyosunda 72 saat karıştırıldı. Karışım soğuk metanolde çöktürüldü ve filtreden geçirildikten sonra vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu (Verim= %41; PS standartlarına göre $M_{n, GPC} = 3130$; $M_w/M_n = 1.18$).

3.10. PMMA-*b*-PS Blok Kopolimerinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi

Schlenk tübe aldehit fonksiyonalliteli PS (PS-aldehit) (0.4 g, 0.13 mmol), azid fonksiyonalliteli PMMA (0.49 g, 0.13 mmol), PPh₃ (340 mg, 1.3 mmol) ve susuz toluen (5 mL) konuldu ve reaksiyon karışımı yüksek vakum hattında üç kez degaz edildikten sonra 80 °C' deki yağ banyosunda 72 saat karıştırıldı. Karışım soğuk metanolde çöktürüldü ve filtreden geçirildikten sonra vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu. (Verim=%10; $M_{n, GPC} = 3114$; $M_w/M_n = 1.06$ PS standartlarına göre)

3.11. N-benzilidin-1-feniletanamin Bileşiğinin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi

Schlenk tübe aldehit fonksiyonalliteli benzaldehit (0.14 g, 1.29 mmol), azid fonksiyonalliteli (1-azido etil)benzen (0.2 g, 1.29 mmol), PPh₃ (0.34 g, 1.29 mmol) ve susuz toluen (3 mL) konuldu ve reaksiyon karışımı yüksek vakum hattında üç kez degaz edildikten sonra 80 °C' deki yağ banyosunda 72 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı balona aktarıldı ve çözücü uzaklaştırıldı, N-benzilidin-1-feniletanamin %97 verimle elde edildi.

3.12. Kullanılan Cihazlar

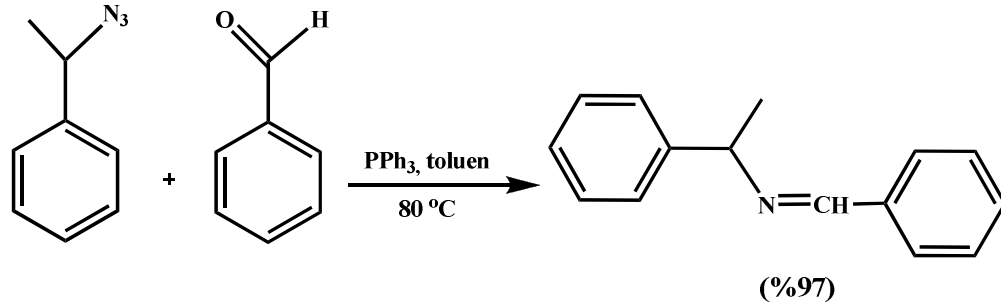
¹H-NMR spektrumu Bruker 250 MHz' lik cihazı kullanılarak standart olarak CDCl₃ kullanılmasıyla ölçülmüştür. GPC (jel geçirgenlik kromatografisi) analizi, Agilent 1100 model pompa, refraktif indeks dedektörü ve UV dedektör ve 4 Waters Styragel kolonu (HR 5E, HR 4E, HR 3, HR 2) içeren Agilent 1100 model aygıt ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler hareketli faz olan ve 30 °C' de 0.3 ml/dk akış hızına sahip THF (HPLC kalitesinde) kullanılarak yapılmıştır. Polimerlerin molekül ağırlığı, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polistiren standartları kullanılarak

ölçülmüştür. FT-IR spektrumu Perkin-Elmer Spektrum ¹FT-IR Spektrometre üzerinde kaydedildi. Kinetik çalışmalarda monomer miktarındaki azalışın % dönüşümün hesaplanmasında Gaz kromatografisi cihazı (J&W scientific 15m DB WAX Widebore kolonlu, Unicam 610 Series GC) kullanıldı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Model Organik Bileşiğin Aza-Wittig Reaksiyonu ile Sentezi

Şekil 4.1’de N-benzilidin-1-feniletanamin bileşiğinin sentezi gösterilmektedir.



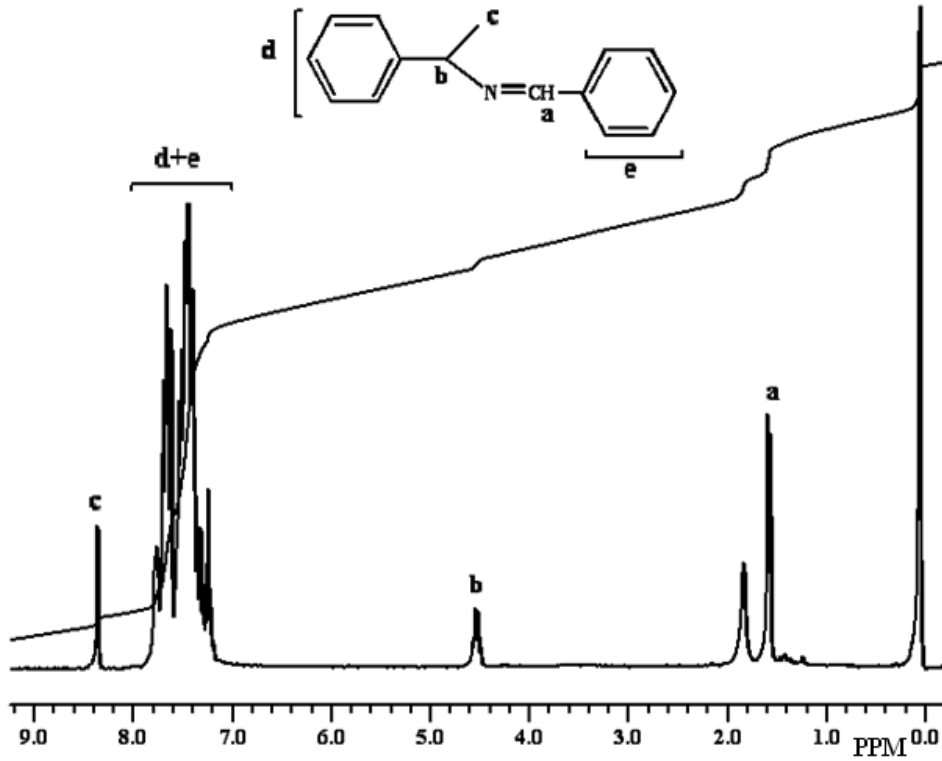
Şekil 4.1: N-benzilidin-1-feniletanamin bileşiğinin sentezi

Azid fonksiyonalliteli (1-azido etil)benzen, aldehit fonksiyonalliteli benzaldehit ile trifenilfosfin (PPh₃) katalizörlüğünde ve toluen çözücü ortamında 80 °C’ deki reaksiyon ile N-benzilidin-1-feniletanamin bileşiğini oluşturur. Reaksiyon sonucu % 97 verim elde edilmiştir ve ¹H-NMR ile karakterize edilir. Şekil 4.2’deki spektrumda a piki 1.5-1.6 ppm [1H,CH=N], b piki 4.5-4.6 ppm [1H, PhC=CHN], c piki 8.36 ppm [3H, CHCH₃] ve d ve e pikleri 7.1-7.6 ppm de aromatik protonlara ait pikler gözlenmektedir. Bu reaksiyon sonucu N-benzilidin-1-feniletanamin bileşiğinin yüksek verimle elde edilmesi Aza-Wittig reaksiyonunu kullanarak polimer kenetlenmesi stratejisi vasıtasıyla blok kopolimerlerin hazırlanması için bir model oluşturmaktadır.

Reaksiyon ortamında bulunan toluen iç standart olarak kullanılmıştır. Gaz kromatografisinden bulunan toluen ve (1-azido etil)benzene ait integral alanlarının oranlanmasıyla [M]_{son} ve [M]_o hesaplanır.

t=0 anında, [M]_o = Toluenin integral alanı/(1-azido etil)benzenin integral alanı =0.04

t=72 saat anında, [M]_{son}=Toluenin integral alanı/(1-azido etil)benzenin integral alanı =0.00117 %dönüşüm=1-[M]_{son}/ [M]_o= 1-0.0017/0.04= %97 olarak bulunmuştur.

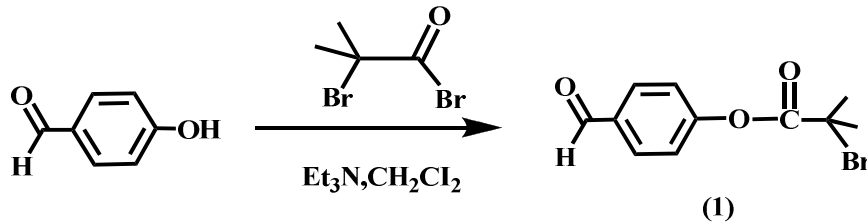


Şekil 4.2 : N-benzilidin-1-feniletanamin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

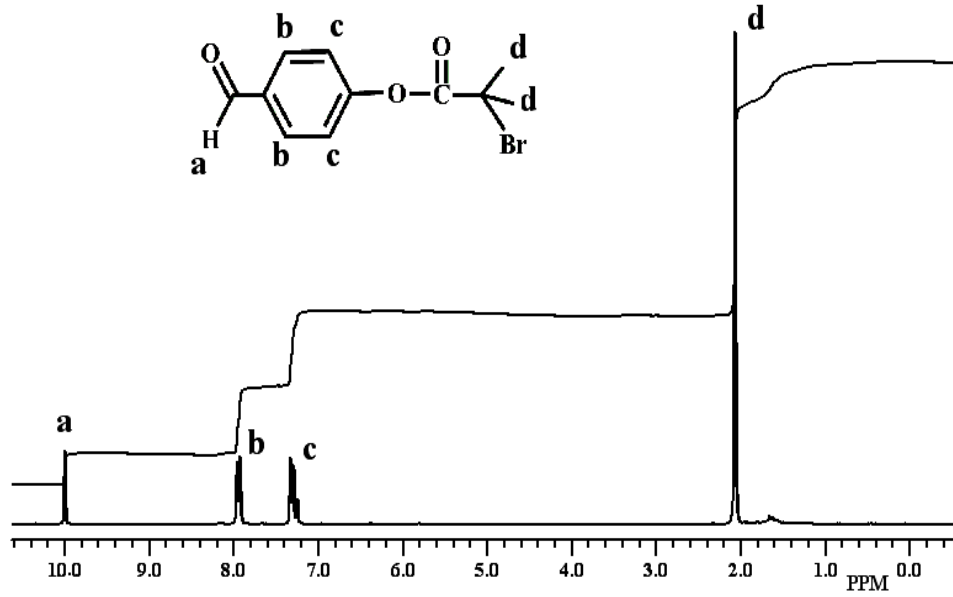
4.2. 4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat Sentezi

Başlatıcının sentezi Şekil 4.3' de gösterilmektedir.

4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat (**1**) bileşiği, diklorometan çözücü ortamında 4-Hidroksibenzaldehyt ile 2-Bromoisobütilbromür arasındaki oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyondan elde edilir ve ^1H -NMR ile karakterize edilir. Başlatıcının ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.4' de gösterilmektedir. Spektruma göre a piki 10 ppm [$\text{H}, \text{H}=\text{CO}$], b pikleri 7.95 ppm [$2\text{H}, \text{HC}=\text{OCCH}$ aromatik protonlar], c pikleri 7.32 ppm [$2\text{H}, \text{CHCOC}=\text{O}$ aromatik protonlar] ve d pikleri 2.07 ppm [$2\text{H}, 6\text{H}, \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$] de gözlenebilmektedir.



Şekil 4.3: 4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat sentezi



Şekil 4.4 : 4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat (**1**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

4.3. PS-*b*-PMMA Blok Kopolimerinin Sentezi

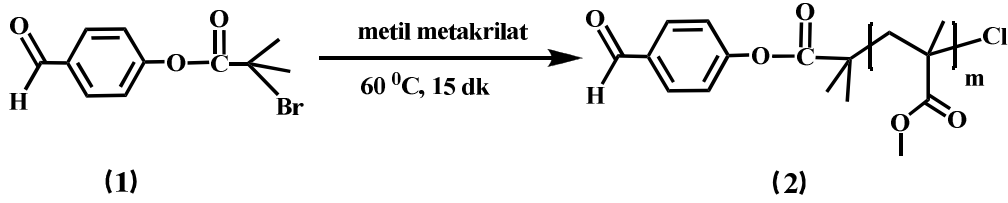
4.3.1. Aldehit uç fonksiyonalitesine sahip poli (metil metakrilat)'ın (PMMA-aldehit) ATRP ile sentezi

4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat (**1**), başlatıcı olarak metil metakrilatın atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP) kullanılmıştır. Şekil 4.5' de sentezi gösterilen PMMA-aldehit (**2**) bu reaksiyon ile CuCl/PMDETA katalizörlüğünde hazırlanır ve ^1H -NMR ile karakterize edilir. Polimerizasyon toluen çözücü ortamında 60 °C' de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PMMA-aldehitin ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.6' da gösterilmektedir. Spektruma göre a sinyali [H, HC=OPh] 9.98 ppm, b sinyali [2H, aromatik protonlar] 7.9 ppm, c sinyali [PMMA'in OCH₃ protonları] 3.6-3.7 ppm ve alifatik protonlar 0.6-2 ppm de gözlenebilmektedir. Elde edilen PMMA-aldehitin $M_{n,\text{NMR}}$ değeri, b ve c sinyallerinin integral alanlarının oranlarından yararlanılarak $M_{n,\text{NMR}} = 4576$ olarak bulunmuştur. $M_{n,\text{teo}} = [\text{M}]_0 / [\text{I}]_0 \times \text{dönüşüm}\% \times M_{\text{w}}(\text{MMA}) + M_{\text{w}}(\text{başlatıcı})$ formülünden $M_{n,\text{teo}} = 3880$ olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.

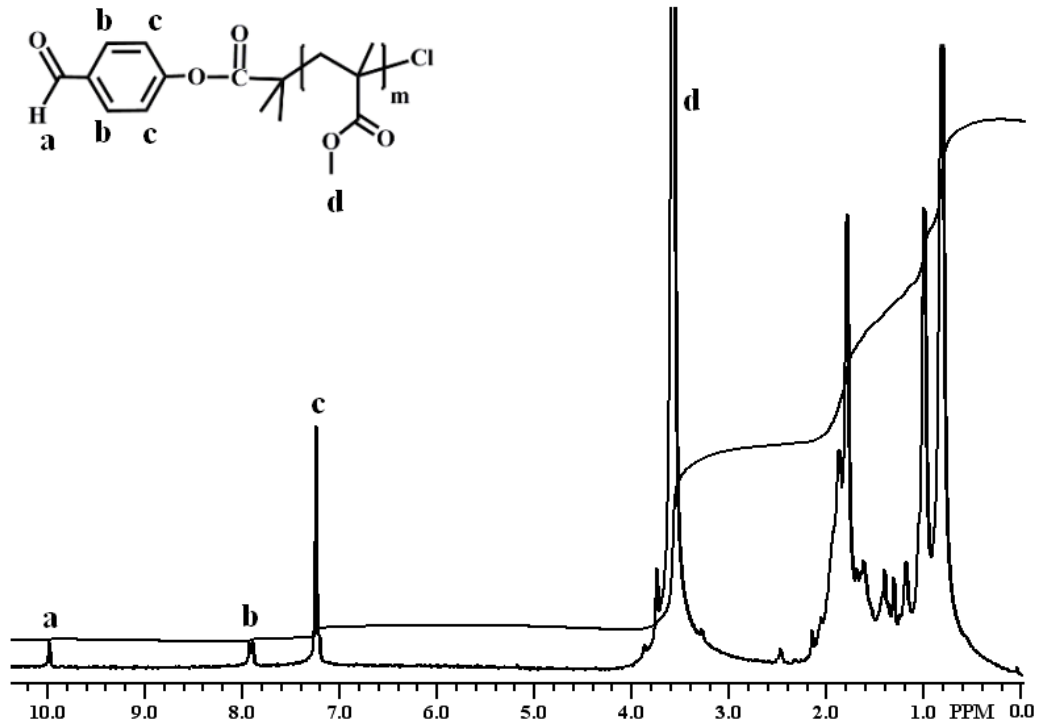
Çizelge 4.1 : Aza-Wittig reaksiyonu ile blok kopolimerlerin sentezi

Hedef blok kopolimerlerin bileşimi	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}^a$	M_w/M_n^a
PS- <i>b</i> -PMMA	6860	5230	1.21
PtBA- <i>b</i> -PS	3925	3130	1.18
PMMA- <i>b</i> -PS	3420	3114	1.06

^a PS standartlarına göre GPC ile hesaplandı.



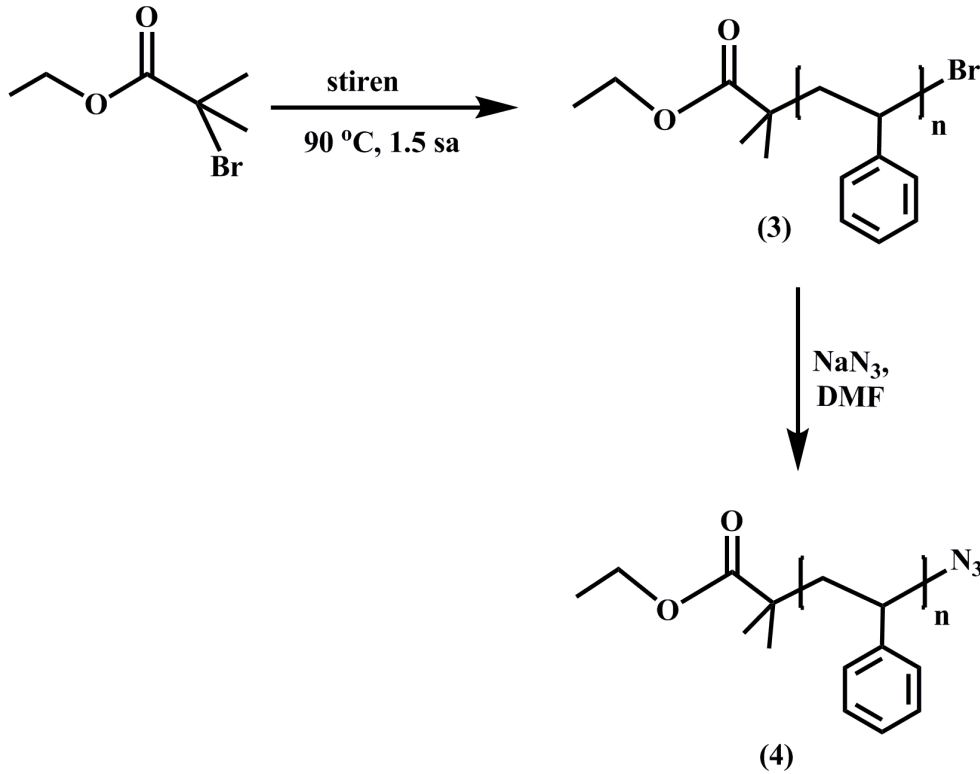
Şekil 4.5: PMMA-aldehitin sentezi



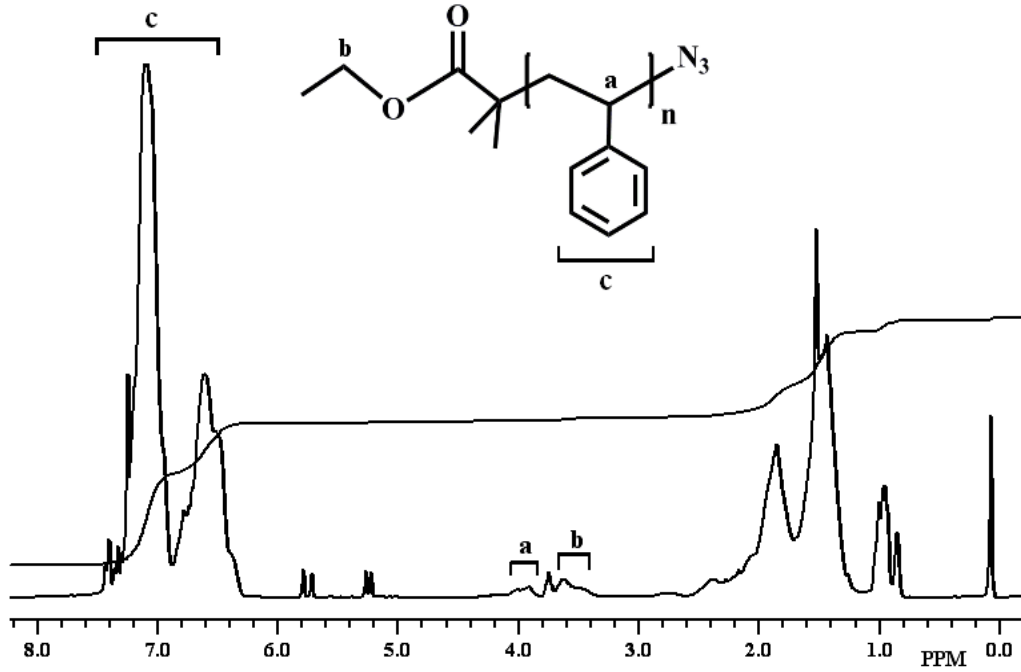
4.3.2. Azid uç fonksiyonlitesine sahip polistiren (PS-N₃) sentezi

PS-N₃' in sentezi Şekil 4.7' de gösterilmektedir.

Br sonlu polistiren (PS-Br) (3), etil-2-bromoisobütiratın(EiBr) başlatıcı olarak kullanıldığı ATRP polimerizasyon tekniği kullanılarak stirenin polimerleşmesiyle hazırlanır ve sodyum azid ile PS-N₃ (4) vermek üzere reaksiyona sokulur. Elde edilen PS- N₃ ' in ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.8' de gösterilmektedir. Spektruma göre a sinyali [H, CHN₃] 3.9 ppm, b sinyali [2H, CH₃CH₂] 3.6 ppm, aromatik protonlar 6.6-7 ppm ve alifatik protonlar 0.8-2 ppm de gözlenebilmektedir. Elde edilen PS- N₃ ' in $M_{n,NMR}$ değeri, aromatik halka protonları ve b sinyallerinin integral alanlarının oranlarından yararlanılarak $M_{n,NMR}=2900$ olarak bulunmuştur. Bulunan $M_{n,NMR}$ değeri, ölçülen $M_{n,GPC}$ değeri ile uyumludur.



Şekil 4.7: PS-N₃' in sentezi



Şekil 4.8 : PS- N₃’ in ¹H-NMR spektrumu

4.3.3. PS-*b*-PMMA Blok Kopolimerinin Sentezi

Şekil 4.9’ da sentezi gösterilen PS-*b*-PMMA blok kopolimeri, trifenilfosfin (PPh₃) katalizliğinde toluen içindeki PS-N₃ (4) bileşiğinin PMMA-Aldehit (2) ile 80 °C’deki reaksiyonundan PS-*b*-PMMA kopolimeri (5) elde edilir. PS-*b*-PMMA kopolimeri (5) önce hekzanda çöktürülerek elde edilmiştir, ama yapılan ölçümler ortamda polistirenin (4) fazlasının bulunduğunu göstermiştir. Bu nedenle ikinci kez çözme-çöktürme işlemi yapılmıştır, bu amaç doğrultusunda metanolde çöktürülmüştür. Daha sonra elde edilen blok kopolimer ¹H-NMR ile karakterize edilir. Elde edilen blok kopolimerin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.10’ da gösterilmektedir. Blok kopolimerlerin molekül ağırlığı ve kompozisyonu ¹H-NMR ölçümlerinden bulunmuştur. PS-*b*-PMMA blok kopolimerinin ¹H-NMR spektrumundan PS ve PMMA segmentlerine ait karakteristik ana pikler gözükmemektedir. PS’e ait aromatik protonlar 6.5-7.2 ppm aralığında, PMMA’ a ait OCH₃ protonları 3.6-3.7 ppm aralığındaki piklerin integrallerinden elde edilen blok kopolimerin molekül ağırlığı $M_{n,NMR} = 6860$ olarak hesaplanabilir. Elde edilen blok kopolimerin $M_{n,NMR}$ ve M_w/M_n değerleri Çizelge 4.2’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 : ATRP metoduyla homopolimerlerin sentezi

Hedef polimer	Monomer	[M] ₀ (mol/L)	[M] ₀ /[I] ₀	Başlatıcı	Zaman (dak)	Dönüşüm (%)	$M_{n,teo}$	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n
PS ^a	St	8.65	200	1	60	9	2195	3079	3660 ^d	1.11
PMMA ^c	MMA	4.66	300	1	15	12	3880	4576	6430 ^e	1.13
PS ^a	St	8.59	200	EiBr	45	12	2700	2900	2880 ^d	1.16
PtBA ^b	tBA	6.66	100	EiBr	15	14	2000	2250	2009 ^d	1.12
PMMA ^c	MMA	4.65	300	EiBr	10	13	4140	3738	4863 ^e	1.07

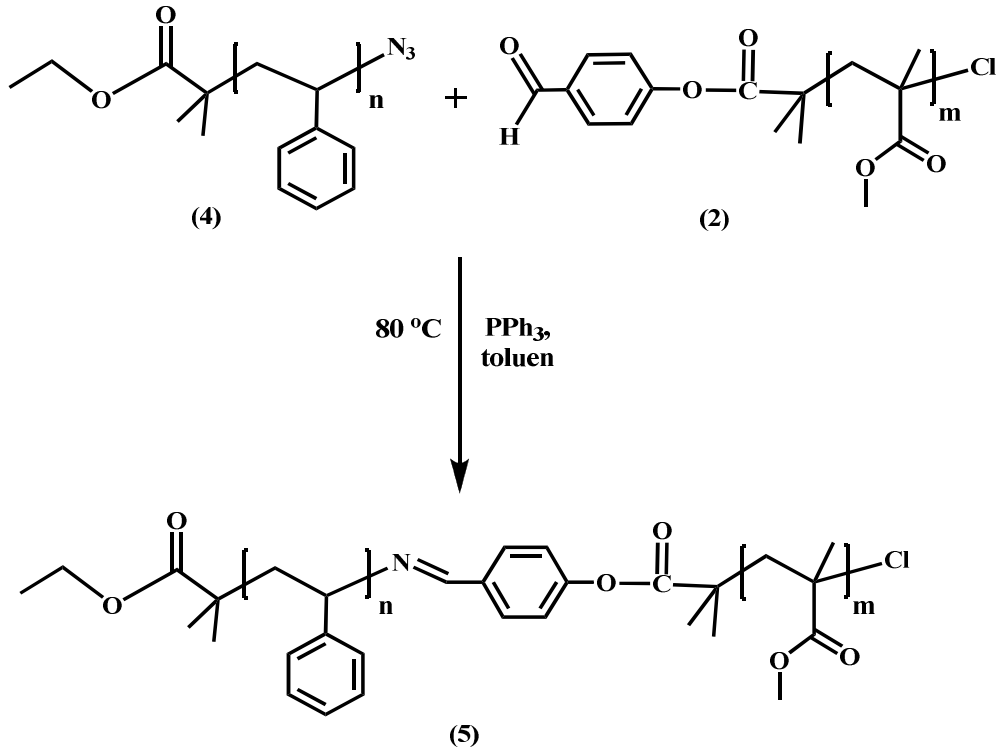
^a [I]₀: [PMDETA]₀: [CuBr]₀ = 1:1:1. Polimerizasyon 90 °C’de gerçekleştirilmiştir.

^b [I]₀: [PMDETA]₀: [CuBr]₀ = 1:1:1. Polimerizasyon 80 °C’de gerçekleştirilmiştir. tBA/ Etilen karbonat = 1/10 (w/w)

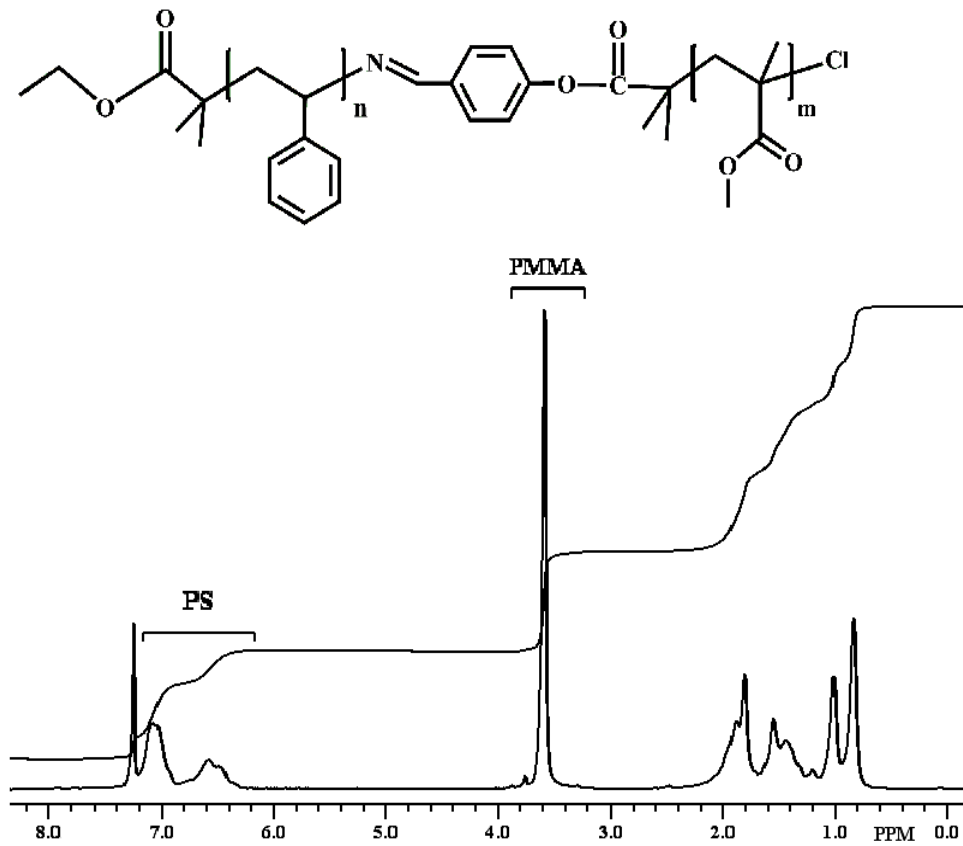
^c [I]₀: [PMDETA]₀: [CuCl]₀ = 1:1:1; Polimerizasyon 60 °C’de gerçekleştirilmiştir. MMA/ toluen = 1 (v/v)

^d Lineer PS standartlarına göre GPC’ den hesaplandı.

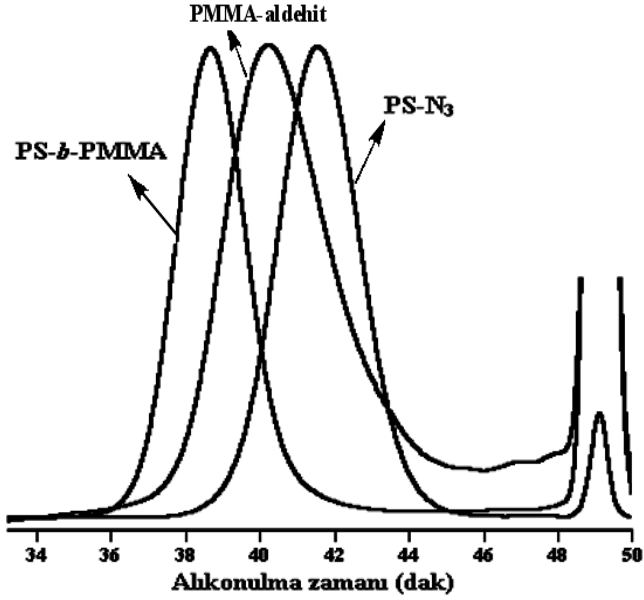
^e Lineer PMMA standartlarına göre GPC’ den hesaplandı.



Şekil 4.9 : PS-*b*-PMMA Blok Kopolimerinin Sentezi



Şekil 4.10 : PS-*b*-PMMA blok kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu



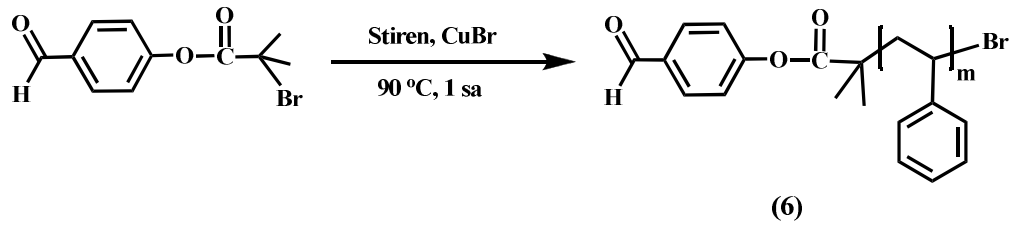
Şekil 4.11 : PS(polistiren), PMMA(polimetilmetakrilat) ve PS-*b*-PMMA blok kopolimerinin GPC pikleri.

Şekil 4.11’ de gösterilen GPC pikleri, PS-*b*-PMMA blok kopolimerinin, PS ve PMMA polimerlerine göre daha büyük molekül ağırlıklı alana doğru kaydığını göstermektedir. Blok yapının GPC pikinde düşük molekül ağırlığı bölgesinde PS ve PMMA’ a ait pik olmayışı bu iki polimer arasında etkili bir click reaksiyonu olduğunu gösterir.

4.4. PtBA-*b*-PS Blok Kopolimerinin Sentezi

4.4.1. Aldehit uç fonksiyonalitesine sahip polistirenin (PS-aldehit) ATRP ile sentezi

Şekil 4.12’ de PS-aldehit sentezi gösterilmiştir.



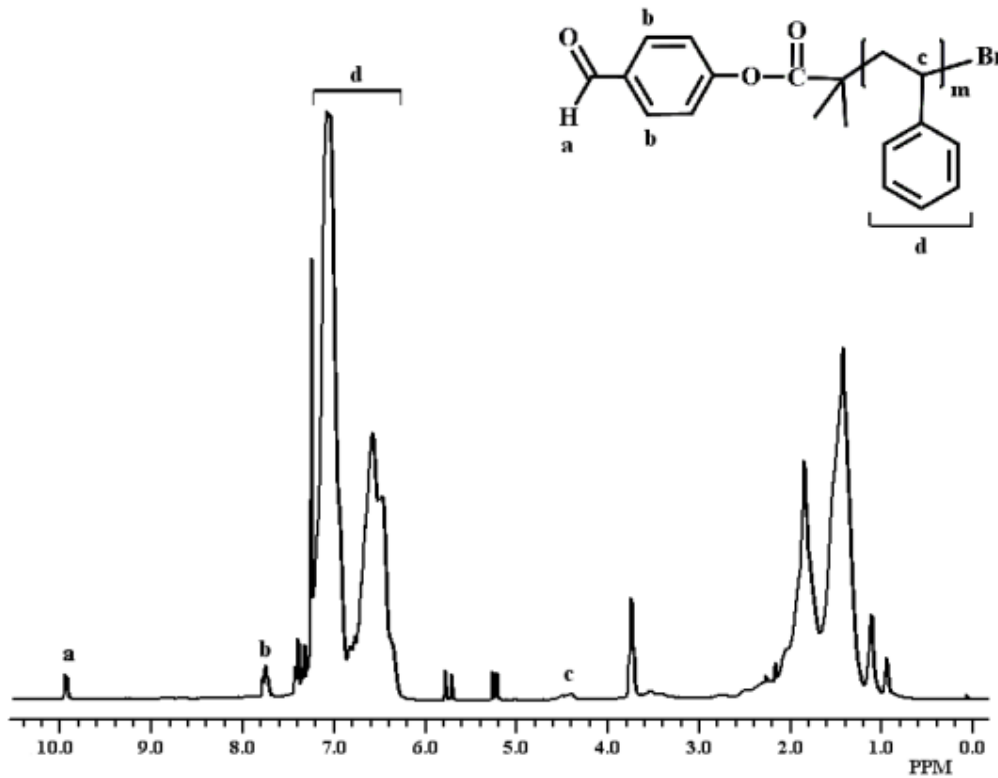
Şekil 4.12: PS-aldehit sentezi

4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat (1), başlatıcı olarak stirenin atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP) kullanılmıştır. Şekil 4.12’ de sentezi gösterilen

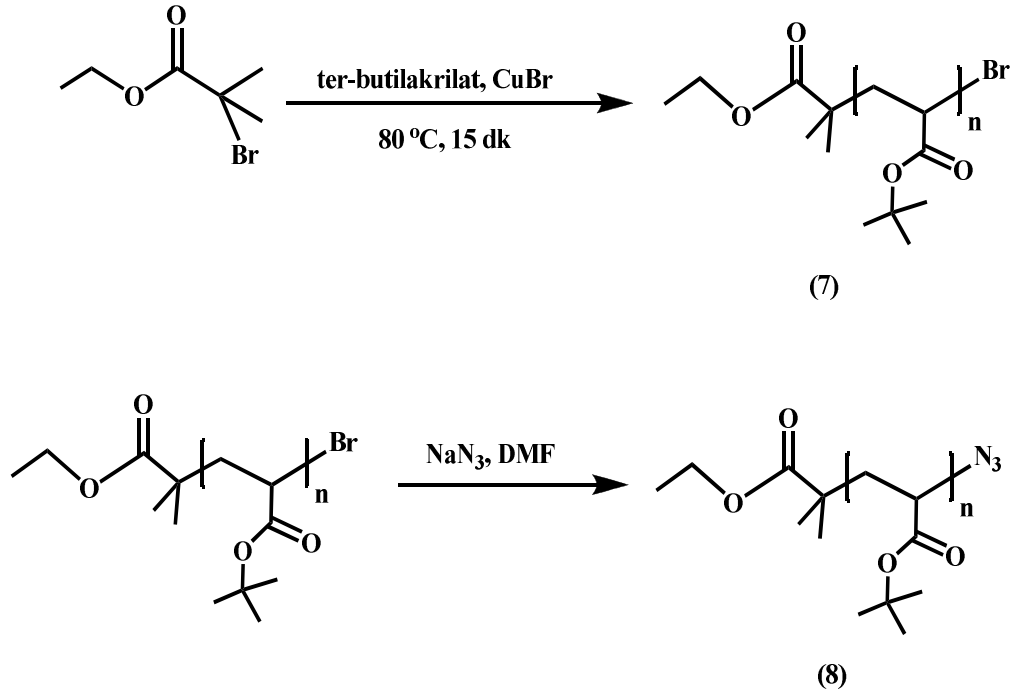
PS-aldehit (**6**) bu reaksiyon ile CuBr/PMDETA katalizörlüğünde hazırlanır ve ^1H -NMR ile karakterize edilir. Polimerizasyon toluen çözücü ortamında 90 °C’de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PS-aldehitin ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.13’ de gösterilmektedir. Spektruma göre a sinyali [H , $\text{HC}=\text{OPh}$] 9.98 ppm, b sinyali [2H, aromatik protonlar] 7.74 ppm, c sinyali [PS’ nin CHBr protonları] 4.4 ppm ve alifatik protonlar 0.8-2 ppm de gözlenebilmektedir. Elde edilen PS-aldehitin $M_{n,\text{NMR}}$ değeri, aromatik halka protonlarının ve b sinyallerinin integral alanlarının oranlarından yararlanılarak $M_{n,\text{NMR}} = 3079$ olarak bulunmuştur. $M_{n,\text{teo}} = [\text{M}]_0 / [\text{I}]_0 \times \text{dönüşüm\%} \times M_{\text{w}}(\text{St}) + M_{\text{w}}(\text{başlatıcı})$ formülünden $M_{n,\text{teo}} = 2195$ olarak hesaplanmıştır.

4.4.2. Azid uç fonksiyonlitesine sahip poli(*tert*-bütıl akrilat)’ın ATRP sentezi

Şekil 4.14’ de PtBA- aldehit sentezi gösterilmiştir. Br sonlu polistiren (PtBA-Br) (**7**), etil-2-bromoisobütiratın (EiBr) başlatıcı olarak kullanıldığı ATRP polimerizasyon tekniği ile *tert*-bütılakrilatın polimerleşmesiyle hazırlanır ve sodyum azid ile PtBA- N_3 (**8**) vermek üzere reaksiyona sokulur.



Şekil 4.13: PS-aldehitin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.14 : PtBA-N₃' in sentezi

Elde edilen PtBA-N₃'ün ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.15' de gösterilmektedir. Spektruma göre a sinyali [H, CHN₃] 3.6 ppm, b sinyali [2H, CH₃CH₂] 4 ppm ve alifatik protonlar 0.8-2.2 ppm de gözlemlenmektedir. Elde edilen PtBA-N₃' in $M_{n,NMR}$ değeri, a ve b sinyallerinin integral alanlarının oranlarından yararlanılarak $M_{n,NMR}=2250$ olarak bulunmuştur. $M_{n,teo}=[M]_0 / [I]_0 \times \text{dönüşüm}\% \times M_w(tBA) + M_w(\text{başlatıcı})$ formülünden bulunan $M_{n,teo}=2000$ değeri, ölçülen $M_{n,NMR}$ değeri ile uyumludur.

4.4.3. PtBA-*b*-PS Blok Kopolimerinin Sentezi

Şekil 4.16' da PtBA-*b*-PS blok kopolimerinin sentezi gösterilmiştir.

Trifenilfosfin (PPh₃) katalizliğinde toluen içindeki PtBA bileşiğinin PS-Aldehit ile 80 °C'deki reaksiyonundan PtBA-*b*-PS kopolimeri elde edilir. PS-*b*-PMMA kopolimeri, PS-*b*-PMMA ile benzer şekilde önce hekzanda çöktürülerek elde edilmiştir, polistirenin fazlasından kurtulmak için ikinci kez çözme-çöktürme işlemi yapılmıştır, bu amaç doğrultusunda metanolde çöktürülmüştür. Daha sonra blok kopolimer ¹H-NMR ile karakterize edilir. Blok kopolimerin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.17' de gösterilmektedir. Blok kopolimerlerin molekül ağırlığı ve kompozisyonu ¹H-NMR ölçümlerinden bulunmuştur. PtBA-*b*-PS blok

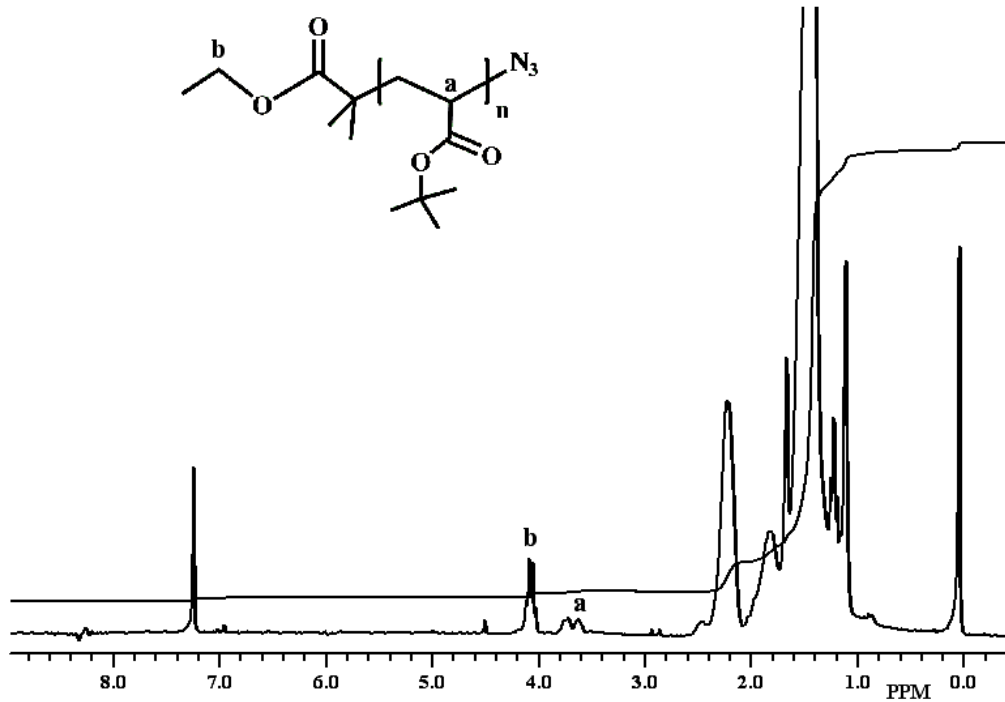
kopolimerinin ^1H -NMR spektrumundan PtBA ve PS segmentlerine ait karakteristik ana pikler gözükmemektedir. PS'e ait aromatik protonlar 6.5-7.3 ppm aralığında, PtBA'a ait CHN protonları 2.2-2.34 ppm aralığındaki piklerin integrallerinden elde edilen blok kopolimerin molekül ağırlığı $M_{n,\text{NMR}} = 3925$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.18' de PS-*b*-PtBA blok kopolimerinin GPC pikinde yüksek molekül ağırlıklı alana doğru kayım gözlenmektedir, ama bu kayım yeterince büyük değildir. GPC pikleri ve ^1H -NMR spektrumundan elde edilen sonuçlar polistirenin fazlasından tamamen kurtulunamadığını göstermektedir. Bu nedenle blok kopolimer oluşum etkinliği beklenenden daha düşük bulunmuştur.

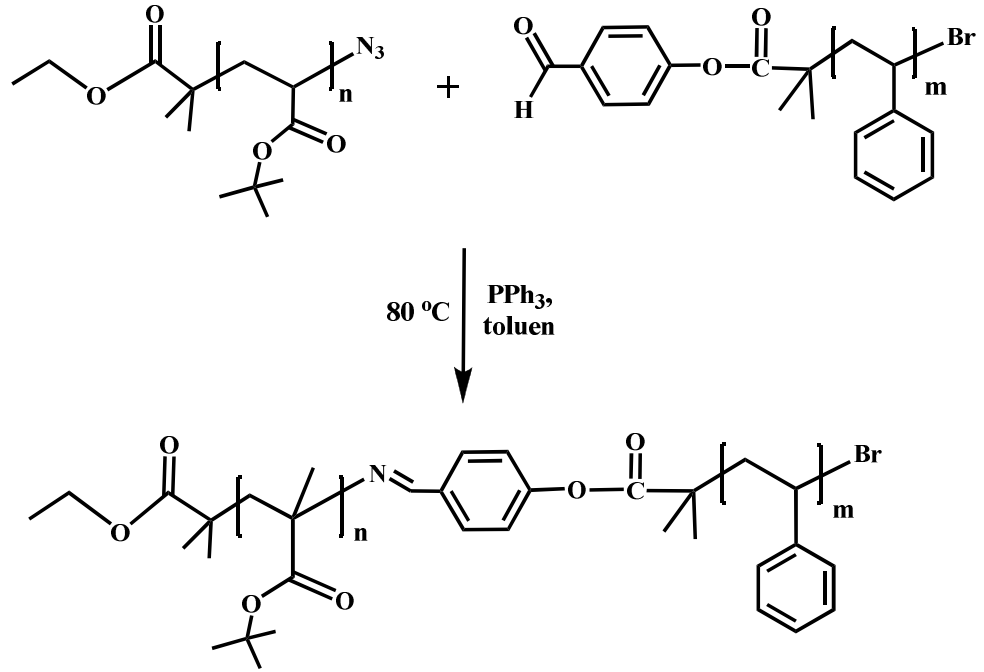
4.5. PMMA-*b*-PS Blok Kopolimerinin Sentezi

4.5.1. PS-aldehit sentezi

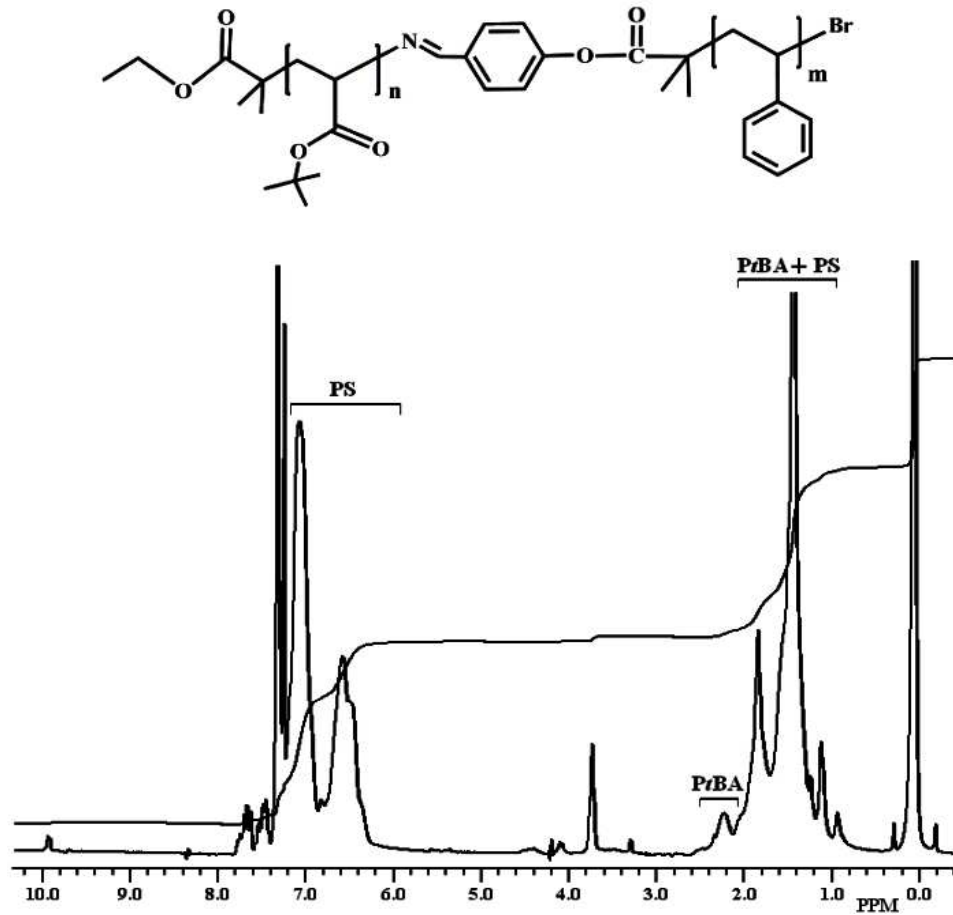
PS-aldehit (6), bölüm 4.4.1. de anlatıldığı gibi sentezlenmiş ve ^1H NMR ile karakterize edilmiştir.



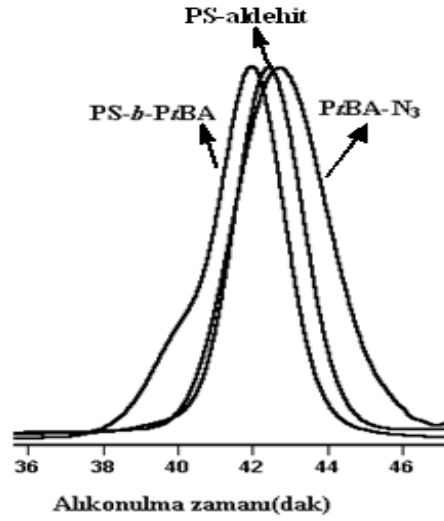
Şekil 4.15 : PtBA-N₃'ün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.16 : PtBA-*b*-PS blok kopolimerinin sentezi



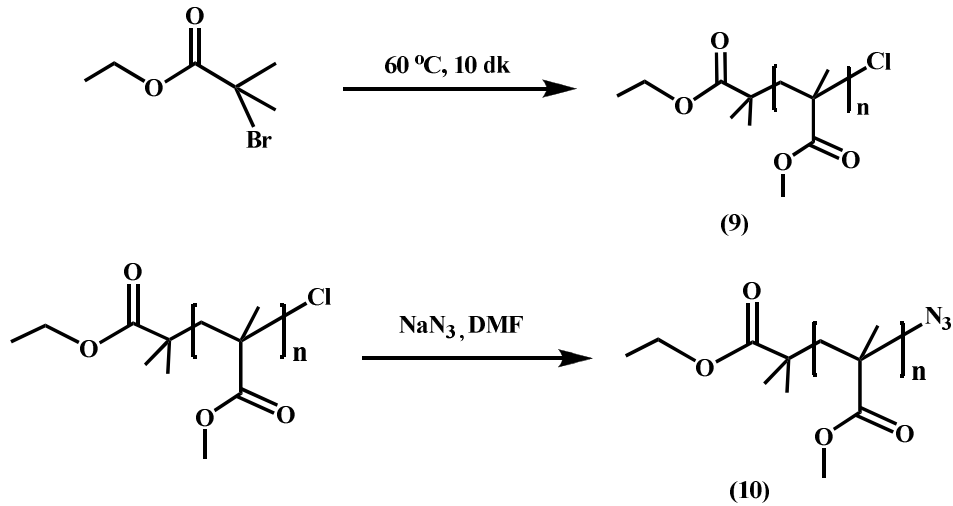
Şekil 4.17: PtBA-*b*-PS blok kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu



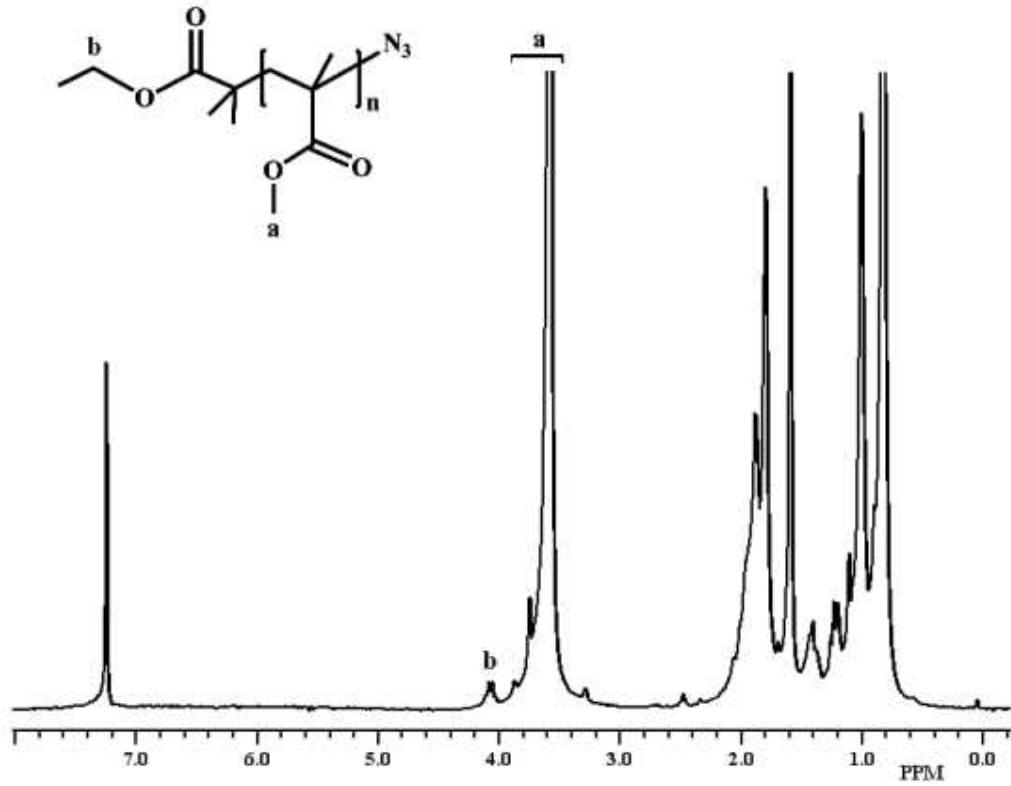
Şekil 4.18 : PS-aldehit, PtBA-N₃ve PS-*b*-PtBA blok kopolimerinin GPC pikleri.

4.5.2. Azid uç fonksiyonlitesine sahip poli(metilmetakrilat)’ın ATRP sentezi

Şekil 4.19’ da PMMA-N₃’ in sentezi gösterilmiştir. Br sonlu polistiren (PMMA-Br) **(9)**, etil-2-bromoisobütiratın (EiBr) başlatıcı olarak kullanıldığı ATRP polimerizasyon tekniği kullanılarak *tert*-bütillakrilatın polimerleşmesiyle hazırlanır ve sodyum azid ile PMMA-N₃ **(10)** vermek üzere reaksiyona sokulur. Elde edilen PMMA-Cl’ün ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.20’ de gösterilmektedir. Spektruma göre a sinyali [3H,PMMA’ in OCH₃ protonları] 3.6 ppm, b sinyali [2H, CH₃CH₂] 4 ppm ve alifatik protonlar 0.8-2.2 ppm de gözlenebilmektedir. Elde edilen PMMA-N₃’ in $M_{n,NMR}$ değeri, a ve b sinyallerinin integral alanlarının oranlarından yararlanılarak $M_{n,NMR} = 4863$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19 : PMMA-N₃’ in sentezi

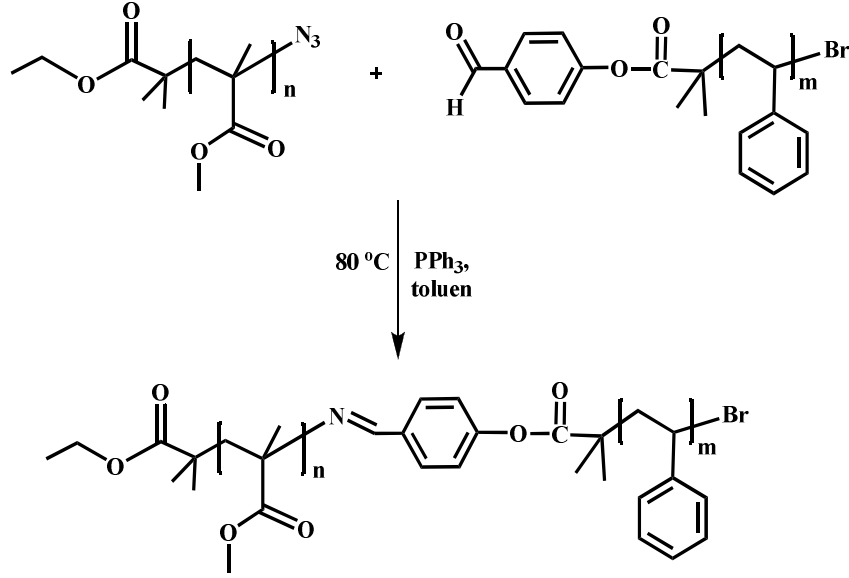


Şekil 4.20 : PMMA-N₃'in ¹H-NMR spektrumu

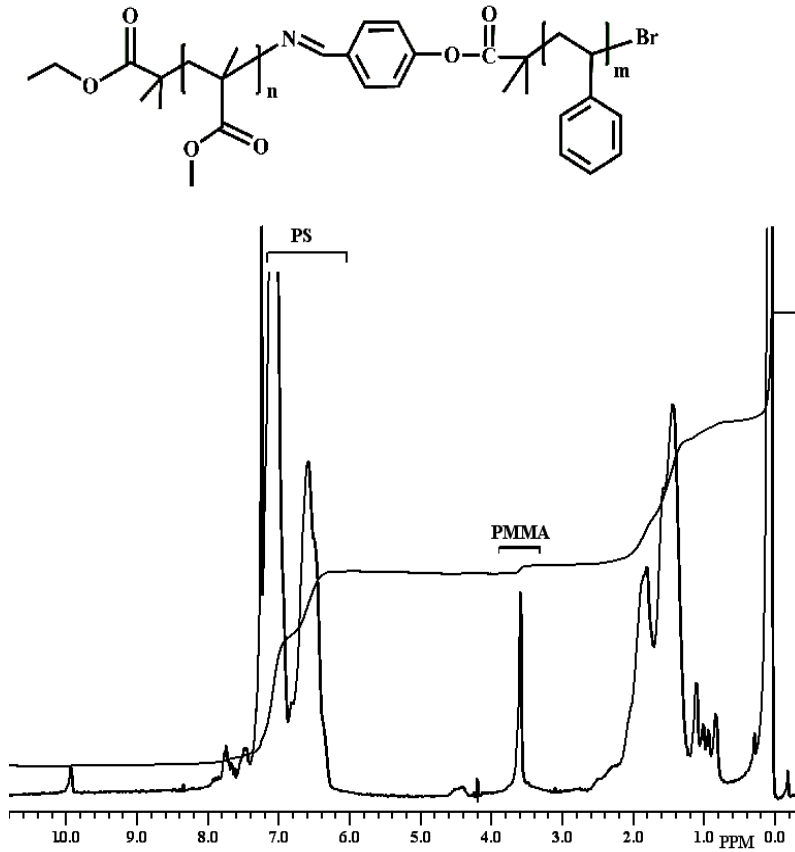
4.5.3. PMMA-*b*-PS Blok Kopolimerinin Sentezi

Şekil 4.21' de PMMA-*b*-PS blok kopolimerinin sentezi gösterilmiştir. Trifenilfosfin (PPh₃) katalizliğinde toluen çözücü ortamında PMMA-Azid (**9**) bileşiğinin PS-Aldehit (**6**) ile 80 °C' deki reaksiyonundan PMMA-*b*-PS (**10**) kopolimeri elde edilir. PMMA-*b*-PS kopolimeri, PS-*b*-PMMA ile benzer şekilde önce heksanda çöktürülerek elde edilmiştir, polistirenin fazlasından kurtulmak için ikinci kez çözme-çöktürme işlemi yapılmıştır, bu amaç doğrultusunda metanolde çöktürülmüştür. Daha sonra blok kopolimer ¹H-NMR ile karakterize edilir. Blok kopolimerin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.22' de gösterilmektedir. Blok kopolimerlerin molekül ağırlığı ve kompozisyonu ¹H-NMR ölçümlerinden bulunmuştur. PMMA-*b*-PS blok kopolimerinin ¹H-NMR spektrumundan PtBA ve PS segmentlerine ait karakteristik ana pikler gözükmemektedir. PS' e ait aromatik protonlar 6.5-7.3 ppm aralığında, PMMA' a ait OCH₃ protonları 3.5-3.6 ppm aralığındaki piklerin integrallerinden elde edilen blok kopolimerin molekül ağırlığı $M_{n,NMR}=3420$ olarak hesaplanmıştır. Spektrumda görüldüğü gibi PS' e ait CHO piki varlığı ve PMMA' ın OCH₃ protonlarına ait pikin integral alanının çok düşük olması etkili bir

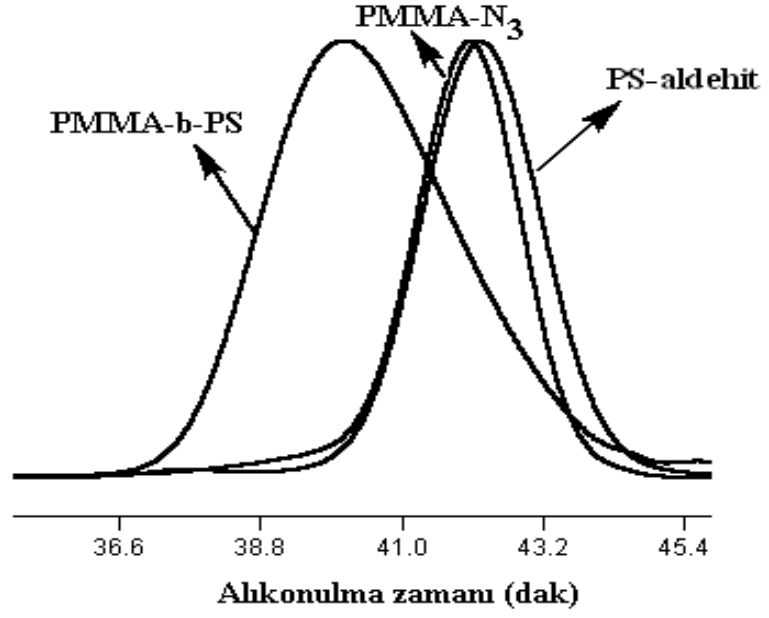
click reaksiyonu gerçekleşmediğini gösterir. Şekil 4.23' deki GPC piklerindeki yüksek molekül ağırlıklı alana doğru yüksek bir kayım olmasına rağmen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu etkili bir blok kopolimer oluşumu olduğunu desteklememektedir.



Şekil 4.21 : PMMA-*b*-PS blok kopolimerinin sentezi



Şekil 4.22 : PMMA-*b*-PS $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.23 : PS-aldehit, PMMA-N₃ve PMMA-*b*-PS blok kopolimerinin GPC pikleri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ilk olarak N-benzilidin-1-feniletanamin bileşiği, yüksek verimle başarıyla sentezlenmiştir ve Aza-Wittig reaksiyonunu kullanarak polimer kenetlenmesi stratejisi ile blok kopolimerlerin hazırlanması için bir model oluşturmuştur.

Aza-Wittig reaksiyonunu kullanarak blok kopolimerlerin hazırlanması için öncelikle 4-formilfenil-2-bromo-2-metilpropanoat (**1**) sentezlenmiştir ve PS-aldehit ve PMMA-aldehit homopolimerlerinin ATRP ile sentezinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. Benzer şekilde etil-2-bromoisobütirat (EiBr), PS-N₃, PMMA-N₃ ve PtBA-N₃ homopolimerlerinin ATRP ile sentezinde başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Azid ve aldehit uç fonksiyonlitenli homopolimerler arasındaki Aza-Wittig reaksiyonu ile sentezlenen PS-*b*-PMMA, PtBA-*b*-PS ve PMMA-*b*-PS blok kopolimerlerinin blok kopolimer oluşturma etkinlikleri sırasıyla %85, %41 ve %10 olarak bulunmuştur. Yapılan saflaştırma işlemlerine karşın reaksiyon ortamında kalmış olan polistirenin fazlası blok kopolimer oluşum etkinliğinin düşük olmasına neden olur.

GPC analizleri sentezlenen homopolimerlerin ve blok kopolimerlerin molekül ağırlığı dağılımının dar olduğunu (PDI<5) göstermektedir.

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere göre Aza-Wittig tepkimesi ile etkili bir blok kopolimer sentezi belli homopolimerler arasındaki Aza-Wittig tepkimesi ile sınırlıdır. Aza-Wittig tepkimesi ile etkili bir şekilde blok kopolimer sentezi uygun homopolimerlerin kullanılması ile mümkün olmaktadır. Bu reaksiyon ile etkili bir şekilde blok kopolimer oluşturacak homopolimerlerin belirlenmesi için, birçok homopolimerin farklı kombinasyonları denenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Manetsch, R., Krasinski, A., Radic, Z., Raushel, J., Taylor, P., Sharpless, K. B. and Kolb, H. C.,** 2004. In Situ Click Chemistry: Enzyme Inhibitors Made to Their Own Specifications, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12809-12818.
- [2] **Huisgen, R.,** 1963. 1,3-Dipolar Cycloadditions. Past Future, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 565.
- [3] **Diaz, D. D., Punna, S., Holzer, P., McPherson, A. K., Sharpless, K. B., Fokin, V. V. and Finn, M. G.,** 2004. Click Chemistry in Material Synthesis. 1. Adhesive Polymers from Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition, *J Polym Sci Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4392-4403.
- [4] **Tornøe, C. W., Christensen, C. and Meldal, M.,** 2002. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides, *J. Org. Chem.*, **67**, 3057.
- [5] **Diels, O. and Alder, K.,** 1928. "Synthesen in der hydroaromatischen Reihe". *Justus Liebig's Annalender Chemie*, **460**, 98-122.
- [6] **Diels, O. and Alder, K.,** 1929. Synthesis in the hydroaromatic series, IV. Announcement: The rearrangement of malein acid anhydride on arylated diene, triene and fulvene, *Chem. Ber.*, **62**, 2081- 2087.
- [7] **Bruice, P. Y.,** Organik chemistry, Prentice Hall, New Jersey, 2003.
- [8] **Gacal, B., Durmaz, H., Tasdelen, M. A., Hizal, G., Tunca, U., Yagci, Y. and Demirel, A. L.,** 2006. Anthracene-Maleimide-Based Diels-Alder "Click Chemistry" as a Novel Route to Graft Copolymers, *Macromolecules*, **16**, 5330-5336
- [9] **Wang, J. S. and Matyjaszewski, K.,** 1995. Controlled/"Living" radical polymerization, atom radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614.
- [10] **Coessens, V., Pintauer, T. and Matyjaszewski, K.,** 2001. Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 337.
- [11] **Odian, G.** Principles of polymerization, John Wiley Sons Inc., New York, 1991.
- [12] **Gao, H. and Matyjaszewski, K.,** 2006. Synthesis of Star Polymers by a Combination of ATRP and "Click" Coupling Method, *Macromolecules*, **39**, 4960-4965.

- [13] **Palacios, F., Alonso, C., Aparicio, D., Rubiales, G. and Santos, J.,** 2006. The aza-Wittig reaction: an efficient tool for the construction of carbon–nitrogen double bonds, *Tetrahedron*, **63**, 524-540
- [14] **Cosso, F. P., Alonso, C., Lecea, B., Ayerbe, M., Rubiales, G. and Palacios, F.,** 2006. Mechanism and Stereoselectivity of the Aza-Wittig Reaction between Phosphazenes and Aldehydes, *J. Org. Chem.*, **7**, 2839-2847
- [15] **Miyake, J. and Chujo, Y.,** 2008. Aza-Wittig Polymerization: A Simple Method for the Synthesis of Regioregular Poly(azomethine)s, *Macromolecules*, **24**, 9677-9682
- [16] **Miyake, J. and Chujo, Y.,** 2008. The Aza-Wittig Polymerization: An Efficient Method for the Construction of Carbon#Nitrogen Double Bonds-Containing Polymers, *Macromolecules*, **15**, 5671-5673
- [17] **Curran, D. P.,** 1988. The design and application of free radical chain reactions in organic synthesis, Part 2, *Synthesis*, **7**, 489-513.
- [18] **Kharasch, M. S., Kuderna, B. M. and Urry, W. H.,** 1948. Reactions of atoms and free radicals in solution. XV, The addition of bromodichloromethane and dibromodichloromethane to olefins, The preparation of 2-alkenals, *Journal of Organic Chemistry*, **13**, 895-902.
- [19] **Fischer, H.,** 2001. The persistent radical effect: A Principle for selective radical reactions and living radical polymerizations, *Chemical Reviews*, **101**, 3581-3610.
- [20] **Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. and Higashimura, T.,** 1995. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-tertbutylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization, *Macromolecules*, **28**, 1721-1723.
- [21] **Wang, J. S. and Matyjaszewski, K.,** 1995. Controlled/"living" radical polymerization, *Macromolecules*, **28**, 7901-7910.
- [22] **Percec, V. and Barboiu, B.,** 1995. "Living" Radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and CuI(bpy)_nCl, *Macromolecules*, **28**, 7970-7972.
- [23] **Qin, Y., Sukul, V., Pagakos, D., Cui, C. and Jaekle, F.,** 2005. Preparation of organoboron block copolymers via atp of silicon and boronfunctionalized monomers. *Macromolecules*, **38**, 8987-8990.
- [24] **He, T., Li, D., Sheng, X. and Zhao, B.,** 2004. Synthesis of abc 3-miktoarm star terpolymers from a trifunctional initiator by combining ring-opening polymerization, atom transfer radical polymerization, and nitroxide-mediated radical polymerization, *Macromolecules*, **37**, 3128-3135.

- [25] **Matyjaszewski, K., Ziegler, M. J., Arehart, S. V., Greszta, D. and Pakula, T.,** 2000. Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **13**, 775-786.
- [26] **Borner, H. G. and Matyjaszewski, K.,** 2002. Graft copolymers by atom transfer polymerization. *Macromolecular Symposia*, **177**, 1-15.
- [27] **Wang, J. J. and Matyjaszewski, K.,** 1995. Controlled/"living" radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process, *Macromolecules*, **23**, 7901-7910.
- [28] **Matyjaszewski, K. and Xia, J.,** 2001. Atom Transfer Radical Polymerization, *Chemical Reviews*, **9**, 2921-2942.
- [29] **Patten, T.E., Xia, J., Abernathy, T. and Matyjaszewski, K.,** 1996. Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization, *Invent. Science*, **272**, 866.
- [30] **Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G. and Wang, J. S.,** 1995. Controlled radical polymerizations: The use of alkyl iodides in degenerative transfer, *Macromolecules*, **28**, 2093-2095.
- [31] **Matyjaszewski, K., Schipp, D.A., Wang, J. L., Grimaud, T. and Patten, T.E.,** 1998. *Macromolecules*, **31**, 6836.
- [32] **Matyjaszewski, K., Schipp, D.A., Wang, J. L., Grimaud, T. and Patten, T.E.,** 1998. Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **31**, 6836.
- [33] **Shipp, D. A., Wang, J.L. and Matyjaszewski, K.,** 1998. Synthesis of acrylate and methacrylate block copolymers using atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **31**, 8005.
- [34] **Xia, J., Zhang, X. and Matyjaszewski, K.,** 2000. The effect of ligands on copper-mediated atom transfer radical polymerization, *ACS Symp. Ser.*, **760**, 207-223.
- [35] **Grimaud, T. and Matyjaszewski, K.,** 1997. Controlled/'Living' Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **30**, 2216.
- [36] **Matyjaszewski, K.,** 1997. Mechanistic and Synthetic Aspects of Atom Transfer Radical Polymerization, *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, **10**, 1785-1801.
- [37] **Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T. and Wei, M.,** 1997. Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene, *Tetrahedron*, **53**, 15321.
- [38] **Matyjaszewski, K.,** 1998. Inner Sphere and Outer Sphere Electron Transfer Reactions in Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecular Symposia*, **134**, 105-118.

- [39] **Matyjaszewski, K.**, 1998. Mechanistic Aspects of Atom Transfer Radical Polymerization, *ACS Symposium Series*, **685**, 258.
- [40] **Qiu, J. and Matyjaszewski, K.**, 1997. Polymerization of substituted styrenes by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **30**, 5643-5648.
- [41] **Clark, K. B. and Wayner, D. D. M.**, 1991. Are Relative Bond Energies a Measure of Radical Stabilization Energies?, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9363.
- [42] **Matyjaszewski, K.**, 1998. Controlled Radical Polymerization, **685**, *American Chemical Society*, Washington, DC.
- [43] **Kamigaito, M., Ando, T. and Sawamoto, M.**, 2001. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chemical Reviews*, **101**, 3689.
- [44] **Hawker, C. J., Bosman, A. W. and Harth, E.**, 2001. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chemical Reviews*, **101**, 3661.
- [45] **Benoit, D., S., Grimaldi, S., Robin, J.P., Finet, P.T. and Gnanou, Y.**, 2000. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5929.
- [46] **Tang, C., Kowalewski, T. and Matyjaszewski, K.**, 2003. Preparation of polyacrylonitrile-block-poly(n-butyl acrylate) copolymers using atom transfer radical polymerization and nitroxide mediated polymerization processes, *Macromolecules*, **36**, 1465.
- [47] **Barner-Kowollik, C., Quinn, J. F. and Morsley, D. R.**, 2001. Modeling the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Process in Cumyl Dithiobenzoate Mediated Styrene Homopolymerizations: Assessing Rate Coefficients for the Addition Fragmentation Equilibrium, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **39**, 1353.
- [48] **Barner-Kowollik, C., T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, and M. Whittaker**, 2003. RAFTing Down Under: Tales of Missing Radicals, Fancy Architectures and Mysterious Holes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **41**, 365.
- [49] **Gaillard, N., Guyot, A. and Claverie, J.**, 2003. Block copolymers of acrylic acid and butyl acrylate prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: synthesis, characterization, and use in emulsion polymerization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **41**, 684.
- [50] **Mayadunnee, R. T. A., Jeffrey, J., Moad, G. and Rizzardo, E.**, 2003. Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization): approaches to star polymers, *Macromolecules*, **36**, 1505.

- [51] **Zhang, X., Lian, X., Liu, Li, Zhang, J. and Zhao, H.,** 2008. Synthesis of Comb Copolymers with Pendant Chromophore Groups Based on RAFT Polymerization and Click Chemistry and Formation of Electron Donor-Acceptor Supramolecules, *Macromolecules*, **21**, 7863-7869.
- [52] **Durmaz, H., Dag, A., Altintas, O., Erdogan, T., Hizal, G. and Tunca, U.,** 2007. One-Pot Synthesis of ABC Type Triblock Copolymers via in situ Click [3 + 2] and Diels-Alder [4 + 2] Reactions, *Macromolecules*, **40**, 191-198.
- [53] **Durmaz, H., Colakoglu, B., Hizal, G. and Tunca, U.,** 2005. Preparation of Block Copolymers Via Diels Alder Reaction of Maleimide- and Anthracene-End Functionalized Polymers, *Wiley InterScience*, 1671-1673.
- [54] **Huang, Y. and Rawal, V. H.,** 2000. Hetero Diels-Alder Reactions of 1-Amino-3-siloxy-1,3-butadienes under Strictly Thermal Conditions, *Org. Lett.*, **21**, 3321-3323.
- [55] **Huang, Y. and Rawal, V. H.,** 2002. Hydrogen-Bond-Promoted Hetero-Diels-Alder Reactions of Unactivated Ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 9662-9663.
- [56] **Alper, H. and Saldana-Maldonado, M.,** 1989. Palladium-catalyzed alkyne-oxalate ester reaction: a formal carbon-carbon bond cleavage process, **4**, 1124-1125.
- [57] **Hay, A. S.,** 1962. "Oxidative Coupling of Acetylenes. II", *J. Org. Chem.*, **9**, 3320-3321.
- [58] **Fairlamb, I. J. S., Bäuerlein, P. S., Marrison, L. R. and Dickinson, J. M.,** 2003. Pd-catalysed cross coupling of alkynes to diynes in the absence of a stoichiometric additive, *Chem Commun*, 632-633.
- [59] **Gungor, E., Hizal, G. and Tunca, U.,** 2008. A2B2 Type Miktoarm Star Copolymers via Alkyne Homocoupling Reaction, *Wiley InterScience*, 6703-6709.
- [60] **Duxbury, C. J., Cummins, D. and Heise, A.,** 2009. Glaser Coupling of Polymers: Side-Reaction in Huisgens "Click" Coupling Reaction and Opportunity for Polymers with Focal Diacetylene Units in Combination with ATRP, *Wiley InterScience*, 3795-3798.
- [61] **Lu, W. C., Zhang, R. Q., Zang, Q. J. and Wong, N. B.,** 2003. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2061-2067.
- [62] **Charette, A. B., Boezio, A. A. and Janes, M. J.,** 2000. Synthesis of a Triphenylphosphine Reagent on Non-Cross-Linked Polystyrene Support: Application to the Staudinger/Aza-Wittig Reaction, *Organic Letters*, **24**, 3777-3779.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Dila KILIÇLIOĞLU
Doğum Yeri ve Tarihi: Kadıköy/İSTANBUL, 06.07.1987
Lisans Üniversitesi: Kocaeli Üniversitesi