

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FOTOKİMYASAL KATYONİK POLİMERİZASYON, ATRP VE
KLİK KİMYASI YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİ İLE
KOPOLİMER ELDESİ**

Zeynel YETİM

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2010

Doç.Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ danışmanlığında, Zeynel YETİM'in hazırladığı "Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon, ATRP ve Klik Kimyası Yöntemlerinin Birleştirilmesi ile Kopolimer Eldesi" konulu bu çalışma 02/06/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Üye : Doç. Dr. Elif ŞAHİN IŞGIN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalı'nda Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet CİCİ

Enstitü Müdürü

**Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No:889**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Fotokimyasal Polimerizasyon.....	3
2.1.1. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon.....	4
2.1.1.1. Klasik, ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar.....	6
2.1.1.2. Fotopolimerizasyon sisteminde ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar.....	7
2.1.2. Fotokimyasal radikal polimerizasyon.....	17
2.1.2.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar.....	20
2.1.2.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar.....	25
2.3. Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri.....	29
2.3.1. Atom transfer radikal polimerizasyon.....	31
2.3.1.1. ATRP’de kullanılan bileşikler.....	34
2.3.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu.....	38
2.3.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu.....	41
2.3.3.1. Başarılı bir RAFT yönteminin anahtarı.....	43
2.4. Dönüşüm (transformasyon) tepkimeleri.....	44
2.4.1. Direk dönüşüm.....	46
2.4.1.1. Katyonik ve anyonik direk dönüşüm.....	47
2.4.1.2. Radikalden katyona direk dönüşüm.....	47
2.4.2. İndirek dönüşüm.....	48
2.5. Klik Kimyası ve Klik Tepkimeleri.....	50
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	52
3.1. Materyal.....	52
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	52
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	52
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	53
3.2. Yöntem ve Sentez.....	54
3.2.1. 1,2- Difenil -2- (2- propiniloksi)-1-etanon Fotobaşlatıcısının sentezi (B-Alkin).....	54
3.2.2. Alkin uç fonksiyonlu Poli(Siklohegzenoksit) Polimerinin Sentezi (PCHO-Alkin).....	55
3.2.3. Brom-sonlu polistiren polimerinin sentezi (Pst-Br).....	55
3.2.4. Azit uç- fonksiyonlu Polistiren polimerinin sentezi.....	56
3.2.5. PCHO- aklin ve Pst- Azot ‘ den Klik reaksiyonu ile PCHO-Pst Blokkopolimerinin eldesi.....	56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	57
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	74
ÖZET.....	75
SUMMARY.....	76

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

FOTOKİMYASAL KATYONİK POLİMERİZASYON, ATRP VE KLİK KİMYASI YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİ İLE KOPOLİMER ELDESİ

Zeynel YETİM

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Yıl: 2010, Sayfa:76

Bu çalışmada, Poli(siklohekzen oksit)-polistiren blok kopolimeri (PCHO-*b*-PSt) fotokimyasal katyonik, atom transfer radikal polimerizasyon ve klik kimyası yöntemlerinin birleştirilmesi ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Alkin uç fonksiyonlu poli(siklohekzen oksit) (PCHO-alkin) polimeri, 1,2-difenil-2-(2-propiniloksi)-1-etanon (B-alkin) ve bir onyum tuzu olan 1-etoksi-2-metilpridinyum hekzaflorofosfat ($EMP^+PF_6^-$) başlatıcı sistemi varlığında siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal katyonik yolla polimerleştirilmesinden elde edildi. B-alkin bileşiği, benzoin fotobaşlatıcısının propargil bromürle tepkimesinden sentezlendi. İyi tanımlanmış brom sonlu polistiren (PSt-Br), 2-okso-1,2-difeniletıl-2-bromopropanoate (B-Br) başlatıcısı ve stiren monomeri varlığında ATRP yöntemiyle sentezlendi. Elde edilen PSt-Br polimerinin brom uç fonksiyonu nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile azit'e dönüştürülerek azit uç fonksiyonlu polistiren (PSt-N₃) elde edildi. Daha sonra kilkleme reaksiyonu, PSt-N₃ ve PCHO-alkin polimerleri varlığında ve Cu(I) katalizörlüğünde gerçekleştirilerek PCHO-PSt blok kopolimeri sentezlendi. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELELER: Fotokimyasal katyonik polimerizasyon; Klik kimyası; Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP); blok kopolimer

ABSTARCT

MSc Thesis

BLOCK COPOLYMER SYNTHESIS BY COMBINATION OF PHOTOINITIATED CATIONIC POLYMERIZATION, ATRP, END CLICK CHEMISTRY

Zeynel YETİM

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI

Year: 2010, Page: 76

In this study, the combination of radical promoted cationic polymerization, atom transfer radical polymerization (ATRP), and click chemistry was employed for efficient preparation of poly(cyclohexene oxide)-*b*-polystyrene (PCHO-*b*-PSt). Alkyne end-functionalized poly(cyclohexene oxide) (PCHO-alkyne) was prepared by radical promoted cationic polymerization of cyclohexene oxide (CHO) monomer in the presence of 1,2-diphenyl-2-(2-propynyloxy)-1-ethanone (B-alkyne) and an onium salt namely 1-ethoxy-2-methylpyridinium hexafluorophosphate ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$) as the initiating system. The compound B-alkyne was synthesized using benzoin photoinitiator and propargyl bromide. The well-defined bromine terminated polystyrene (PSt-Br) was prepared by ATRP using an initiator, 2-oxo-1,2-diphenylethyl-2-bromopropanoate (B-Br). Subsequently, the bromine chain end of PSt-Br was converted to an azide group to obtain PSt-N₃ by simple nucleophilic substitution reaction. Then the coupling reaction between the azide end group in PSt-N₃ and alkyne-functionalized PCHO was performed by Cu(I) catalysis in order to obtain PCHO-PSt block copolymer. All the structures of polymers were determined.

Keywords: free radical promoted cationic polymerization; click chemistry; atom transfer radical polymerization (ATRP); block copolymer.

TEŞEKKÜR

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım Harran Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın **Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ**'ye en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bize bu çalışmamızda maddi olarak destekte bulunan HÜBAK' a teşekkür ederim.

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren ailemin tüm fertlerine, en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması.....	5
Şekil 2.2. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı.....	8
Şekil 2.3. İzobutilvinileterin N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu.....	9
Şekil 2.4. N-Etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorofosfat'ın mekanizması.....	10
Şekil 2.5. Katyonik polimerizasyonunun başlama mekanizması.....	12
Şekil 2.6. Enerji transfer mekanizması.....	13
Şekil 2.7. Onyum tuzlarının serbest radikali katyona yükseltgemesi.....	13
Şekil 2.8. Nükleofil olmayan radikallerin monomerler ile reaksiyonundan serbest radikal.....	14
Şekil 2.9. Radikal polimerizasyonu başlatan fenil radikalinin oluşumu.....	15
Şekil 2.10. Piridinyum tuzlarının serbest radikalleri yükseltgeme reaksiyonu.....	15
Şekil 2.11. Piridin radikalinin bozunma reaksiyonu.....	16
Şekil 2.12. Onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks oluşumu.....	16
Şekil 2.13. Radikalik fotobaşlama basamağı.....	17
Şekil 2.14. Radikalik büyüme basamağı.....	17
Şekil 2.15. Birleşerek sonlanma mekanizması.....	18
Şekil 2.16. Orantısız sonlanma mekanizması.....	18
Şekil 2.17. Polimerleşme sırasında meydana gelen yan reaksiyonlar.....	19
Şekil 2.18. Unimoleküler reaksiyon mekanizması.....	19
Şekil 2.19. Bimoleküler reaksiyon mekanizması.....	20
Şekil 2.20. Benzoinin, benzil radikali ve α -süstitüe benzil radikali oluşturması.....	21
Şekil 2.21. Benzoin aril eterin α ve β bölünmesi reaksiyonu.....	21
Şekil 2.22. Benzoin esterin yan reaksiyonları.....	22
Şekil 2.23. Süstitüe benzil radikalleri ve reaksiyonları.....	23
Şekil 2.24. Benzofenonun tersiyer amin ile reaksiyonu.....	27
Şekil 2.25. Mişler ketonu.....	27
Şekil 2.26. Mişler ketonunun uyarılma reaksiyonu.....	28
Şekil 2.27. Tiyooksantanın yapısı.....	28
Şekil 2.28. RAFT yönteminin CRP reaksiyonları.....	31
Şekil 2.29. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması.....	32
Şekil 2.30. ATRP yönteminde başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları.....	33
Şekil 2.31. a: Bipy; b: dTBipy; c: dHBipy, d: dNBipy; e: TMDA; f: PMDETA; g: HMTETA.....	37
Şekil 2.32. NMP'nin genel mekanizması.....	38
Şekil 2.33. TEMPO'nun türevleri.....	39
Şekil 2.34. Maleikanhidrit (a) ve maleimit (b) türevlerinin reaksiyonları.....	40
Şekil 2.35. Stiren (a) ve n-butil akrilattan (b) blok kopolimer sentezi.....	41
Şekil 2.36. RAFT yönteminde kullanılan çeşitli CTA vasıtaları.....	43
Şekil 2.37. Benzil (dietoksifosforil) (1), ditiyoformat ve benzil (dietoksifosforil) ditiyofotmat (2).....	43
Şekil 2.38. 1-fenil etilditiyo benzoat (3) ve 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (4).....	44
Şekil 2.39. Direk transformasyon mekanizması.....	45
Şekil 2.40. İndirek dönüşüm reaksiyonu.....	46
Şekil 2.41. Anyonik ve katyonik polimerizasyon.....	46
Şekil 2.42. Anyonik ve katyonik sistemler arasında elektron transferi.....	46
Şekil 2.43. THF'nin blok kopolimeri.....	47
Şekil 2.44. p-metoksisitiren ve siklohekzen oksit bir blok kopolimer eldesi.....	48
Şekil 2.45. Bakır varlığında Azid Alkil siklo katılma tepkimesi(Klik reaksiyonu).....	51
Şekil 2.46. Bakır Yokluğunda gerçekleştirilen Azid Aklın siklo katılma tepkimesi.....	51
Şekil 4.1. 1,2-Difenil-2- (2- propiniloksi)-1-etanon Fotobaşlatıcısının Sentezi.....	57
Şekil 4.2. $CDCl_3$ çözücüsünde alınan B-alkin (a) ve PCHO-alkin (Tablo 1, Kod 2) (b) bileşiklerinin 1H -NMR spektrumları.....	58
Şekil 4.3. B-alkin ($3.34 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) ve $EMP^+PF_6^-$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mola L}^{-1}$) Nil CH_2Cl_2 çözücüsünde alınmış UV absorpsiyon spektrumları.....	59
Şekil 4.4. Alkin uç-fonksiyonlu poli(siklohekzen oksit) (PCHO-alkin) sentezi.....	60
Şekil 4.5. Azit uç-fonksiyonlu polistiren sentezi.....	62

Şekil 4.6. PSt-Br'nin GPC grafiği (Tablo 2, Kod 6).....	63
Şekil 4.7. CDCl ₃ çözücüsünde alınan PSt-N ₃ (Tablo 2, Kod 7) (a) ve PSt-Br (Tablo 2, Kod6) (b) bileşiklerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	64
Şekil 4.8. PCHO-PSt blok kopolimeri (a) ve PSt-N ₃ 'ün (b) FT-IR spektrumları.....	65
Şekil 4.9. PCHO-PSt blok kopolimerinin sentezi	66
Şekil 4.10.PCHO-alkin GPC grafiği (Table 1, Kod 2) (a), PCHO-PSt blok kopolimer (safılaştırılmamış) (b), ve PCHO-PSt blok kopolimer (safılaştırılmış, aşırı PCHO-alkin uzaklaştırılmış) (c).....	67
Şekil 4.11. CDCl ₃ çözücüsünde alınmış PCHO-PSt blok kopolimerin ¹ H-NMR spektrumu.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar.....	35
Çizelge 2.2. Blok kopolimer sentezinde kullanılan dönüşüm reaksiyonları.....	49
Çizelge 4.I. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile alkin uçlu poli(siklohekzen oksit) sentezi (oda sıcaklığı' da ve bulk).....	61
Çizelge 4.2. PSt-Br ^a and PSt-N ₃ polimerleri için reaksiyon koşulları ve elde edilen sonuçlar ...	65

SİMGELER DİZİNİ

AIBN	: Azobisbutironitril
[I] ₀	: Başlangıçtaki Başlatıcı Derişimi
$\Delta[M]$: Dönüşen Monomer Derişimi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
AMBA	: Sodyum-3-akrilamido-3-3metilbutanoat
AMPS	: Sodyum-2-akrilamido-2-metilpropan-sülfonat
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
B	: Benzoin
B-Br	: 2-okso-1,2-difenil-2-bromopropanoat
BP	: Benzofenon
Bpy	: Bipyridin
CHO	: Siklohekzen oksit
CRP	: Kontrollü Radikal Polimerizasyonu
CTA	: Zincir Transfer Vasıtası
DCM	: Diklorometan
EMP ⁺	: N-etoksi-2-metilpiridinyum
EMP ⁺ PF ₆ ⁻	: N-etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorfosfat
EPP ⁺	: N-etoksi-4-sionopiridinyum
ETQ ⁺	: N-etoksiisokinolinyum
FB	: Fotobaşlatıcı
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HI	: Heterojenlik İndisi
HMTETA	: 1,14,7,10,10-hekzametiltriethylentetraamin
I	: Başlatıcı
KoB	: Kobaşlatıcı
M	: Monomer
M _a	: Molekül Ağırlığı
MA	: Metilakrilat
MK	: Mişler Ketonu
MMA	: Metilmetakrilat
NMP	: Kararlı Serbest Radikal
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
On ⁺	: Onyum Tuzu
PCHO	: Poli(Siklohekzen oksit)
Ph ₂ I ⁺ PF ₆ ⁻	: Difeniliyodonyumhekzaflorfosfat
PI	: Fotobaşlatıcı
PMDETA	: N, N, N ^I , N ^{II} , N ^{II} pentametil dietilen etil amin
PSt	: Polistiren
R	: Alkil
RAFT	: Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyonu
S	: Uyarılmamış Molekül
S [*]	: Uyarıcı Molekül
SFRP	: Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon
St	: Stiren
TEMPO	: 2,2,6,6,-tetrametil-1-piperidinil-oksit
THF	: Tetrahidrofur
TMEDA	: Tetrametil Etilen Diamin
UV	: Ultra Viyole

1. GİRİŞ

Blok kopolimerler üstün mekanik ve dayanım özelliklerinden dolayı sanayide oldukça geniş bir uygulama alanı olan polimerlerdir. Blok kopolimerin sentezi ile ilgili olarak literatürde birçok metot önerilmiştir. Bunlar arasında bilinen en iyi metot yaşayan iyonik polimerizasyon ile blok kopolimer sentezlemektir. Fakat yöntemin zorluğu ve özel koşullar altında yapılması ve ayrıca bu yolla polimerleşebilen monomer sayısının sınırlı olması gibi nedenler, polimer sentezi ile uğraşan bilim adamlarının yeni yöntemler bulmasına sebep olmuştur. “Dönüşüm Polimerizasyonu” olarak bilinen yöntem, uygulanması oldukça kolay olup farklı mekanizmalarla polimerleşebilen monomere uygulanabilmektedir (Düz ve Yagci., 1999; Yildirim ve Ark.,1999; Degirmenci ve ark., 2002; Tasdelen ve Ark., 2003; Yagci ve Degirmenci., 2003; Degirmenci ve Ark., 2004; Degirmenci., 2004).

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının düşük aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, yüksek monomer dönüşümü, düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında maddelerin reaksiyona girme kabiliyeti, yanıcı veya toksik olmayan çözücülerin kullanılabilmesi gibi pek çok avantajları vardır. Fotobaşlatıcılar ışık absorplayan ve reaktif başlatıcı radikalleri oluşturan, bir kimyasal sistemde bir veya daha fazla yardımcı molekül gerektiren ve de yalnız başlarına kullanılan moleküller olup, UV ile polimerizasyon sistemlerinin en önemli bileşenleridir [Aydın M,ve Ark. (2003). Aydın M,ve Ark.(2005]

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon endüstriyel açıdan önemli bir yöntem olup, kaplama, baskı endüstrisi, yapıştırıcı ve fotolitografi... gibi birçok alanlarda kullanılmaktadır (Dietliker., 1991; Pappas., 1978; Fouassier., 1995). Bu yöntemin temeli, fotokimyasal yolla katyonik olarak polimerleşebilen monomere karşı aktif olan karbokasyon veya bronsted asiti elde etmeye dayanmaktadır.

Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) son yıllarda Matyjaszewski tarafından geliştirilen bir kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyon yöntemidir.

ATRP vinil asetatın homopolimerizasyonu dışında birçok monomer için başarılı bir şekilde kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde başlatıcı olarak çoğunlukla alkil halojenürler (RX), katalizör olarak Cu, Ni, Ru, Pd gibi bir geçiş metal bileşiği yanında uygun bir ligand (2,2'-bipiridin gibi) kullanılmaktadır (Matyjaszewski and Xia., 2001). Kullanılan başlatıcının fonksiyonlu grubuna bağlı olarak ATRP yöntemi ile değişik fonksiyonlulara sahip polimerler yanında tarak, dentrik, yıldız tipi, rastgele periyodik ve graft (aşı) kopolimeri sentezlemek mümkündür (Wang and Matyjaszewski., 1995; Gaynor and Ark., 1996; Matyjaszewski., 1998; Degirmenci ve Ark., 2002; Degirmenci., 2004).

“Klik kimyası” terminal asetilenler ve azidler arasında gerçekleşen reaksiyonların geneline verilen addır. Klik reaksiyonlarının tercih edilir olmalarının sebepleri arasında; makul reaksiyon koşullarında gerçekleştirilebilmeleri, yüksek verim alınabilmesi, yüksek seçicilik ile gerçekleşmeleri, fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak sağlamaları, kısa reaksiyon sürelerine sahip olmaları ve kullanılan çözücülere karşı hassas olmamaları gösterilebilir. Klik reaksiyonlarının uygulama alanları kullanılacak polimer tiplerine bağlı olarak çeşitlendirilebilir.

Bu çalışmanın amacı Poli(siklohekzene oksit)- polistiren (PCHO-PSt) blok kopolimerini fotokimyasal katyonik, ATRP ve klik kimyası yöntemlerinin birleştirilmesi ile sentezlemektir. Bu amaçla, fotokimyasal katyonik yolla sentezlenen alkin uç fonksiyonlu PCHO ve ATRP yöntemi ile sentezlenen azid uç fonksiyonlu PSt, PCHO-PSt blok kopolimerini klik kimyası yöntemi ile sentezlemek için başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Fotokimyasal Polimerizasyon

İnsanoğlunun, gerçekleşen en önemli olayları gözlemleyememiş olmasına rağmen, ilk fotokimyasal reaksiyonun milyarlarca yıl önce olduğu düşünülmektedir. İnsan düşüncesine göre en büyük fotokimyasal olgu ışığın bir kuantının fotosentetik bir ünite tarafından absorblanması sonucu moleküler oksijenin atmosfere yayılması ve böylece yaşamın başlamasıdır. Fotokimya çalışmaları yıllar boyunca teknolojik ilerlemeler paralelinde sürekli geliştirilerek yürütülmüştür. Spektroskopi tekniklerinin yüksek şiddete sahip ışık kaynaklarının gelişmesiyle fotokimyasal reaksiyonlar laboratuvar ortamlarında çok kısa sürede gerçekleştirilir. Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler (Cowan ve Drisko, 1976).

Polimerler ışığı absorbladıkları zaman, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklik gösterebilir. Birçok ticari plastik, oksijen varlığında UV-ışığı altında kaldığında renksizleşir ve mekanik kuvvetini yitirir. Işık altında kalan plastiklerin kullanım alanı fotoyükseltgenme ve fotobozunmaya uğradığından, sınırlıdır. Bununla birlikte bu durumun bir faydası vardır. Atıkları daha kolay yok olur. Bu sebepten dolayı özellikle paketlenme malzemeleri için üretilen plastikler, kolay parçalanabilecek şekilde geliştirilmiştir. Diğer bazı uygulama alanlarında (otomotiv, v.b.) ise foto bozunma olayının gerçekleşmemesi istenir. Bu nedenle fotostabilizatorlere ihtiyaç duyulur.

Işığın polimerler üzerindeki etkisi, özel teknik uygulamalarında önemli bir rol oynar. Fotopolimerizasyon üzerinden elde edilen çapraz bağlı polimerler kalıcı kaplamalarda ve lityografide (taş basma) kullanılır. UV-sertleştirici reçinelere dayanan çözünmeyen bağlar özellikle devlet işlerinde kullanılır. Fotokopinin

arkasında yatan temel prensip fotoiletkenliktir. Yarı-iletken polimerlerin fotovolttaik etkisi, güneş ışığından elektrik üretmek için kullanılan solar pillerinin geliştirilebilmesi için incelenmektedir. Bütün bu uygulama alanları, polimerlerin fotokimyası ve fotofiziği hakkında derin bir bilgi birikimini gerektirir.

Fotokimyasal yolla gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarında, reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adım bir fotokimyasal reaksiyondur. Bu amaçla kullanılan fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre

- Serbest radikal
- Katyonik
- Anyonik

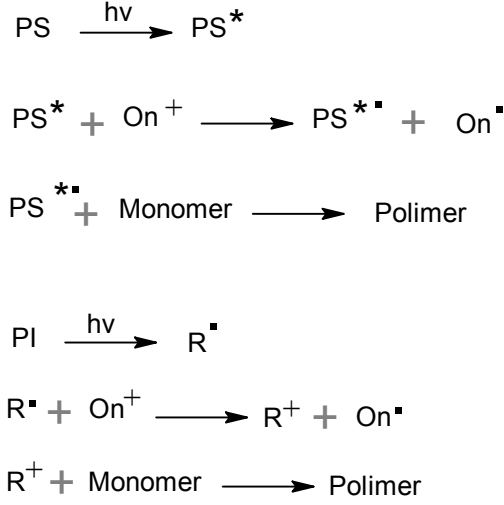
olarak sınıflandırılır. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığı ile polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için kullanılabilirler. Örneğin iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır. Ancak bu başlatıcılar serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

2.1.1. Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon

Fotopolimerizasyon ışık altında bir başlatıcının serbest radikal veya katyonik tanecikler oluşturulmasıyla başlar. Isısal ve fotokimyasal olarak onyum tuzları varlığında gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonlar, kaplama, baskı mürekkebi gibi endüstriyel uygulamalarından ve resist teknolojisindeki kullanımlarından dolayı büyük öneme sahiptirler.

Diaril iyodonyum, triaril sülfonyum, N-alkoksi piridinyum tuzları, siklik eter ve alkil vinil eterlerin katyonik polimerizasyonunda etkin bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu tuzlar absorpsiyon dalga boylarının kullanılan ışığın dalga boyuna uygunluğuna göre doğrudan ya da dolaylı polimerizasyonu başlatabilirler. Kullanılan ışığın emisyon dalga boyunda tuzun etkinlik kazanabilmesini sağlamak

için fotobaşlatıcılar ve fotouyarıcılar kullanılır. Böylece kullanılan tuzun spektral duyarlılığı daha uzun dalga boylarına kaydırılabilir.



Şekil 2.1. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması

Dışarıdan ısı veya ışık gibi bir etki uygulanarak başlatılan katyonik polimerizasyonlar şu avantajlara sahiptirler. Polimerizasyon zamanı istenildiği şekilde ayarlanabilir. Özellikle kaplama teknolojisinde kaplanacak malzeme yüzeye yayıldıktan sonra, sertleştirme işlemi daha sonra gerçekleştirilebilir.

Isısal ya da fotokimyasal polimerizasyonda büyüyen zincir sayısı sırasıyla sıcaklığın ya da ışık yoğunluğunun değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Böylece polimerizasyon hızı da kontrol edinilebilir. Son yıllarda katılma-bölünme mekanizması ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyon yöntemi önem kazanmıştır.

Başlamanın ilk aşamasında dışarıdan bir etki ile oluşturulan serbest radikaller allil onyum tuzu üzerine çift bağa katılırlar. Bunu başlatıcı katyonun oluşumuna neden olan parçalanma aşaması takip eder. Serbest radikallerin oluşumu için tüm radikal kaynakları uygulama koşullarına uygun olarak kullanılabilir. Bu nedenle, başlama hem ışık etkisiyle hem de ısı etkisiyle gerçekleştirilebilir.

2.1.1.1. Klasik, ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

Klasik ya da ısısal veya fotokimyasal etkilenmiş başlatıcılar kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilir. Ancak, elde edilen polimerin molekül ağırlık dağılımında farklılıklar gözlenir. Isısal veya fotokimyasal polimerizasyon süresince başlatıcı, kation oluşumuna neden olur. Bu durumda çok farklı uzunlukta büyüyen zincirler ortaya çıkar ve geniş bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilir. Klasik başlatıcılar ise başlatıcı ilavesi ile bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümeye başlamasına neden olur. Böylece sonlanma anında tüm polimer zincirleri hemen hemen aynı uzunluğa sahip olur. Molekül ağırlık dağılımı yaklaşık 1'dir. Klasik kationik başlatıcıların kullanılmasının bazı dezavantajları da vardır.

Bütün klasik başlatıcılar polimerizasyonun başlangıcında katı ya da derişik çözelti içine eklenir ve başlama işlemi derhal gerçekleşir. Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu tepkime süresince sabit kalmaz.

Başlatıcının ilavesiyle ortaya çıkan ısı artışı sıkça rastlanan bir durumdur. Bu yüzden olabildiğince düşük ısılarda çalışılmalıdır. Bu durum ise düşük polimerizasyon hızına yol açmaktadır.

Isısal ve fotokimyasal başlatıcılar, klasik başlatıcılar ile ortaya çıkan problemlerle karşılaşılmaması nedeniyle başlatıcı belirlenmesinde iyi bir seçenek olarak görülmüştür.

Dışarıdan etkilenmiş başlatıcı sistemlerinden olan onyum tuzları doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde etkinlik kazanabilirler. Fakat bu iki şekilde ortaya çıkan başlatıcı kısımlar birbirinin aynı değildir. Doğrudan etkilenmiş sistemde, enerji onyum tuzu tarafından absorplanır ve parçalanır. Bunun aksine dolaylı sistemde enerji, sisteme ilave edilen bir başka bileşik tarafından absorplanır. Enerji absorblayan bileşik, ya onyum tuzu ile reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkların oluşumuna neden olur ya da enerjisini onyum tuzu moleküllerine transfer eder.

İlave edilen bileşiğin seçimi ile polimerizasyon sistemindeki tercih edilen sıcaklık ya da dalga boyu kontrol edilebilir.

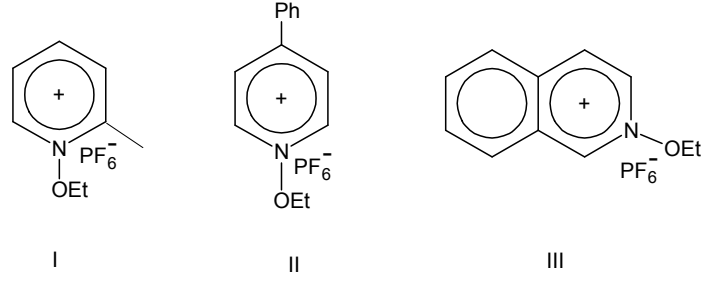
2.1.1.2. Fotopolimerizasyon sisteminde ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

Fotopolimerizasyonda onyum tuzlarının geniş bir kullanım alanı vardır. Bu tuzlar katyonik merkezi taşıyan heteroatomları içerirler. Karşıt iyon olarak çoğunlukla inorganik metal kompleks anyonları kullanılır.

Onyum tuzları genel olarak dışarıdan bir etki olmadığı sürece polimerizasyonu başlatmazlar. Ancak çok az bir kısmı karanlıkta ve oda sıcaklığında polimerizasyon başlatabilir (Wang ve Matyjaszewski, 1995).

Arildiazonyum, diariliyodonyum, sülfonyum ve fosfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen sentetik güçlükleri, sağlığa zararlı özellikleri ve uygun olmayan spektral özellikleri sebebiyle birtakım dezavantajlara sahiptirler. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan aydınlatma kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300 nm civarında ışığı absorblamaktadır. Bu uyumsuzluk nedeni ile bu tuzlar yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu nedenle tuzların ışık absorpsiyonunu yüksek dalga boyuna taşımak için yoğun bilimsel araştırmalar sürmektedir. Son yıllarda laboratuarda basit bir yöntemle sentezlenebilen piridinyum tuzları kullanılmaktadır.

Piridinyum Tuzları: Piridinyum tuzları yapısında bağlı bulunan gruplara göre geniş bir dalga boyunda aktivite göstermektedir. Bu tuzlar, katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak siklohekzen oksit gibi halkalı eterlerin ve N-bütül vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. N-alkoksi piridinyum ve N-alkoksi kinolinyum tuzlarının genel yapıları aşağıda verilmiştir (Yağcı ve ark., 1992).



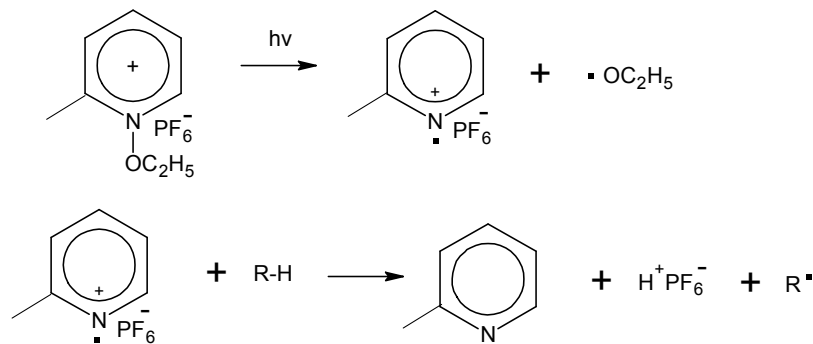
(I) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorafosfat

(II) N-Etoksi-4-Fenilpiridinyum-Hekzaflorafosfat

(III) N-Etoksi-izokinolinium-Hekzaflorafosfat

N-alkoksi piridinyum tuzları: N-alkoksi piridinyum tuzları, piridin N-oksitler ile trietiloksonyum tuzlarının metilklorür veya kloroform içinde tepkimeye girmesi ile yüksek verimde elde edilebilir. Her iki durumda da, trietiloksonyum tuzu nükleofilik olmayan bir karşıt iyonuna sahip olduğu için iyon değişimi yapmaya gerek yoktur.

Piridinli başlatıcıların absorpsiyon bandları uzak UV bölgesindedir. Katyonik yolla polimerleşebilen monomerler varlığında UV ışığını absorblayan piridinyum tuzları polimerleşmeyi başlatır. Bunun için önerilen iki mekanizma, başlatıcı olarak kullanılan N-etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorofosfat ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$) ile açıklanmıştır (Yağcı ve Schnabel, 1993).

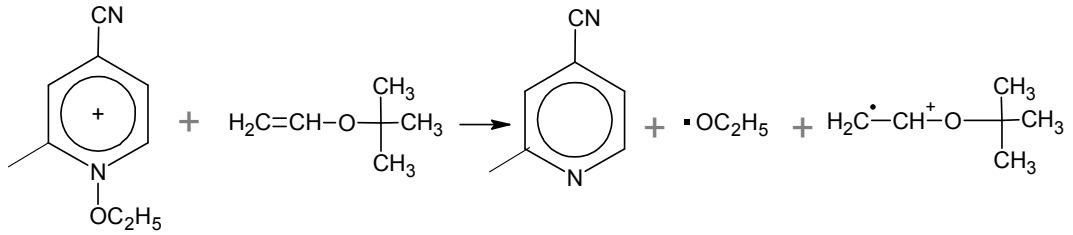


Şekil 2.2. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı

İşık etkisiyle başlatıcıdaki azot-oksijen bağı piridinyum radikal katyonu ve alkoksi radikali oluşturacak şekilde kopar. Radikal katyonun yanında, hidrojen veren bileşikler varlığında (çözücü, monomer) polimerizasyonu başlatabilen Bronsted asiti de oluşur

N-etoksi-2-metilpiridinyum (EMP⁺), N-etoksi-4-sionpiridinyum (EPP⁺) ve N-etoksiisokinolinyum (ETQ⁺) tuzlarının ayrıca karanlıkta polimerizasyonu denenmiştir (Yağcı ve Mishra, 1994).

İlk bahsedilen tuz uygun monomerlerle karanlıkta polimer vermezken diğer iki tuz izobutilvinileter ve N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu başlatmışlardır. Bununla birlikte siklohekzenoksit monomeri için tuzların üçü de karanlıkta polimerizasyon vermez. Karanlıkta polimerizasyonun gerçekleşmesi, monomer molekülünden onyum tuzuna elektron transferi ile açıklanabilir. Katyonik polimerleşebilen monomerin polimerizasyonu başlattığı kabul edilir.



Şekil 2.3. İzobutilvinileterin N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu

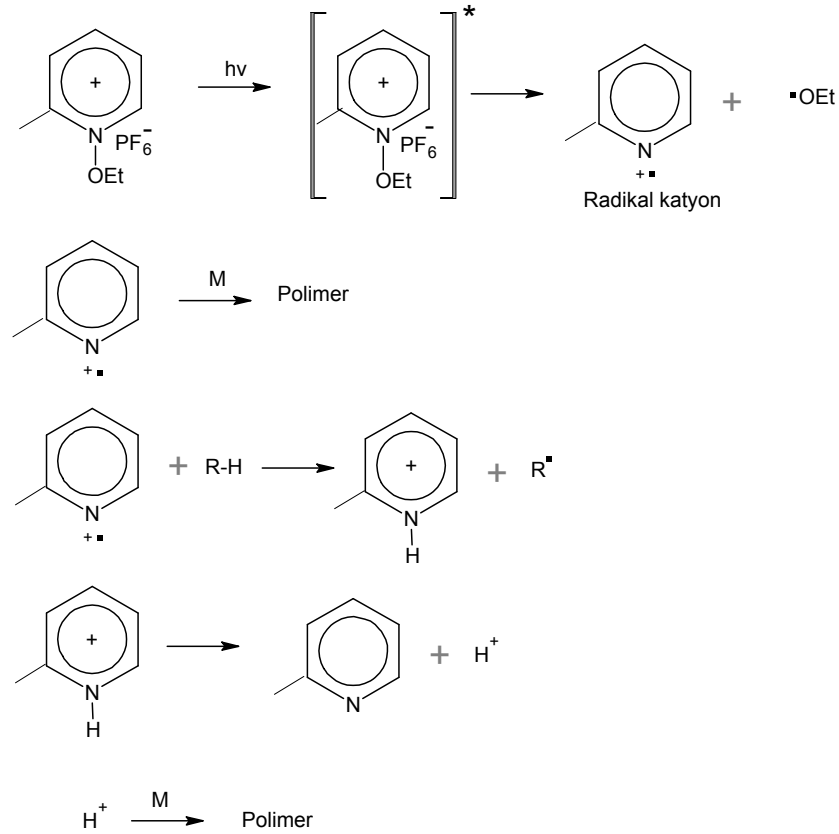
Fotokimyasal katyonik polimerizasyon piridinyum tuzlarının varlığında iki şekilde gerçekleşebilir.

- Doğrudan başlatılan Fotopolimerizasyon
- Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon

Doğrudan başlatılan fotopolimerizasyon: Piridinyum tuzları eğer kendi absorpsiyon bandlarına tekabül eden dalga boyunda ışınlandırılırsa doğrudan fotobaşlatıcı olarak davranırlar. Eğer piridinyum halkasına süstitüentler bağı ise absorpsiyon bandı daha uzun dalga boylarına kayar.

Örneğin; bifenilpiridinyum'un absorpsiyon spektrası piridinyum'un absorpsiyon spektrasına göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır (Yağcı ve ark., 1992).

Başlatıcıların, ışık etkisi altında parçalanma mekanizmaları incelenmiş ve polimerizasyonu nasıl başlattıkları ortaya konmuştur. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması şu şekildedir.



Şekil 2.4. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması

Bu mekanizmaya göre, fotoliz sonucunda oluşan radikal kation veya hidrojen abstraksiyonu sonucunda ortaya çıkan proton, polimerizasyonu başlatabilir. Bu mekanizma yakın zamanda yapılan flaş-fotoliz çalışmaları ile doğrulanmıştır (Yağcı ve ark., 1992).

Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon: Pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınç lambalarının ışık emisyonu sağlandığı dalga boyuna uygunluk sağlaması için fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350

nm'nin üzerinde absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle piridinyum tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Kromoforik grupların onyum tuzlarına kimyasal olarak bağlanması ile absorpsiyon dalga boyları daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir.

Yük transfer kompleksi yönteminde, uygun kimyasallar polimerizasyon karışımına eklenebilir. 1,2,4-trimetoksibenzen ya da heksametilbenzen gibi bazı aromatik gruplar piridinyum tuzlarıyla yük transfer kompleksi (CTA) oluşturmada kullanılırlar. Bu kompleksler, piridinyum tuzlarından daha yüksek absorpsiyona sahiptirler. Bunun sonucunda, ışık yük transfer kompleksi tarafından absorplanır.

Ayrıca çok güçlü bir şekilde ışık absorplayan komponentler polimerizasyon karışımına ilave edilebilir. Polimerizasyon için seçilen dalga boyunda onyum tuzu ışığı absorblamaz, gönderilen ışık ilave edilen bileşik tarafından absorblanır ve dolaylı olarak piridinyum tuzunu aktive eder. Bu sistemler katyonik polimerizasyonun başlatmada kullanılır. Mekanizmaları aşağıda açıklanmıştır.

Klasik enerji transferi yönteminde, elektronik olarak uyarılan uyarıcı bileşik enerjisini onyum tuzuna transfer eder. Bu şekilde uyarılan onyum tuzunun parçalanması, doğrudan fotoliz yoluyla gerçekleşenden farklılık gösterir.

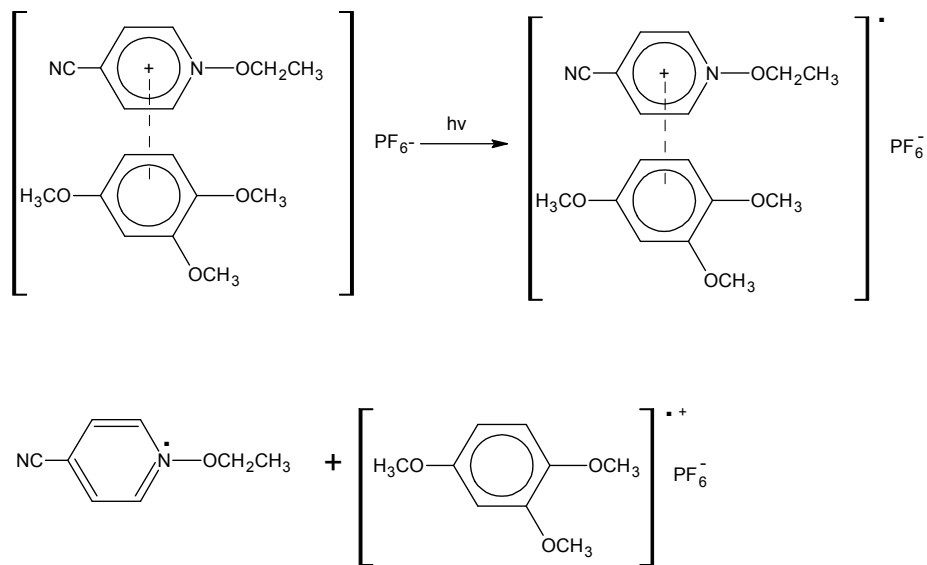
Serbest radikallerin oksidasyonu yönteminde, ışık etkisi ile oluşan radikallerin bir kısmı onyum tuzları tarafından oksidasyona uğratılırlar. Oluşan karbokatyonlar katyonik polimerizasyonu başlatırlar.

Eksipleks oluşumu ile elektron transferi yönteminde, antrasen, perilen ya da fenotiazon gibi uyarıcılar onyum tuzları ile eksipleks oluştururlar. Oluşan kompleks, temel haldeki onyum tuzu ve elektronik olarak uyarılmış uyarıcı moleküllerini içerir. Uyarıcı moleküllerinin pozitif yüklenmesi, uyarıcı molekülden onyum tuzuna elektron transferinin bir kanıtıdır.

Katılma-parçalanma reaksiyonunun mekanizması, ışık etkisi ile oluşan radikalın allil onyum tuzu ile reaksiyonu sonucu oluşan radikal-onyum ara ürünü ile açıklanabilir. Oluşan bu reaktif yapılar parçalanarak polimerizasyonu başlatan katyonları oluştururlar.

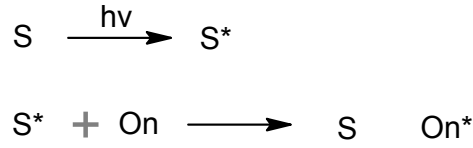
Açıklanan mekanizmalardan son üçü onyum tuzunun elektronik olarak uyarılmasını içermez. Başlama mekanizması, onyum tuzunun doğrudan fotolizi için bulunan başlama mekanizmasından tamamen farklıdır.

Temel haldeki yük transfer kompleksleri: Piridinyum tuzları metil ve metoksi sübtitüe benzenler gibi elektron donör bileşiklerle temel haldeki yük transfer komplekslerini oluşturabilirler. Bu kompleksler oldukça yüksek dalga boylarında absorpsiyon yaparlar. Örnek olarak N-etoksi-4-siyanopiridinyumhekzaflorafosfatın 1,2,4-trimetoksibenzen ile oluşturduğu kompleks 420 nm’de maksimum absorpsiyona sahiptir. Piridinyum ve trimetoksibenzen için maksimum absorpsiyonlar yaklaşık 270 nm ve 265 nm’dir. Piridinyum tuzlarının metil ve metoksi sübtitüe benzenler ile oluşturdukları kompleksler fotobaşlatıcı olarak sikloheksenoksit ve 4-vinilsikloheksen oksit’in katyonik polimerizasyonunda kullanılmışlardır. Katyonik polimerizasyonun başlama mekanizması şu şekilde önerilir (Hızal ve ark., 1994).



Şekil 2.5. Katyonik polimerizasyonunun başlama mekanizması

Klasik enerji transferi: Bu mekanizmada uygun absorpsiyon bandına sahip uyarıcı bir molekülün elektronik olarak uyarılmasını içerir. Uyarıcı molekülün (S^*) absorbladığı enerji, onyum tuzuna rezonans uyarılması ya da enerji transferi yoluyla aktarılır. Enerji transferi bu iki bileşiğe başlı olarak singlet ya da triplet halde gerçekleşir.



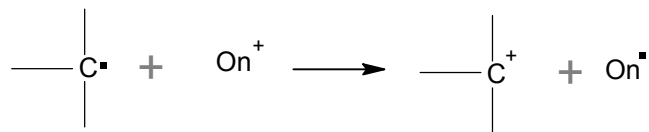
Şekil 2.6. Enerji transfer mekanizması

Transfer reaksiyonu sonucunda uyarıcı molekül temel hale dönerken enerjisini onyum tuzuna verir. Onyum tuz uyarılmış hale geçer (On^*). Enerji transferinin gerçekleşmesi ancak, uyarıcı molekülün uyarılma enerjisinin, $E^*(S)$, en az fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine, $E^*(I)$, eşit olması halinde mümkündür.

$$E^*(S) \geq E^*(On) \quad (2.1)$$

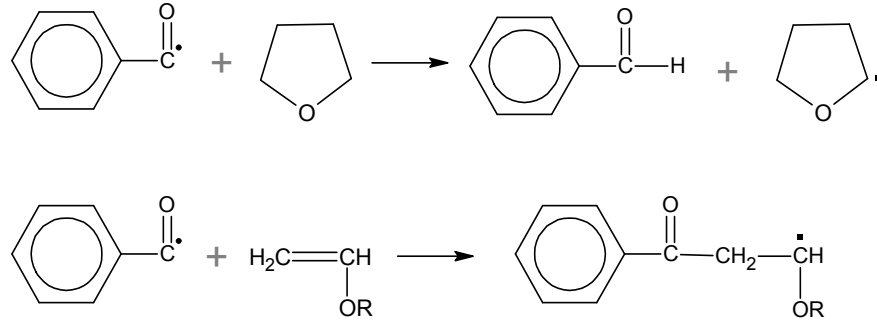
Onyum tuzları ile başlatılan fotopolimerizasyonlarda, asetofenon veya naftalin gibi fotouyarıcılar kullanılır.

Serbest radikallerin oksidasyonu: Onyum tuzları katyon olmalarına rağmen, tek başlarına polimerizasyonu başlatmazlar. Bunun yerine, serbest radikallerin katyona yükseltgenmesinde kullanılabilirler.



Şekil 2.7. Onyum tuzlarının serbest radikali katyona yükseltgenmesi

Serbest radikallerin onyum tuzu tarafından katyona yükseltgendiği bu reaksiyonlar dışarıdan etkilendirilmiş katyonik polimerizasyonda tercih edilen bir yol olmuştur. Serbest radikaller, fotokimyasal, termal veya sistemin yüksek enerjili ışınlar ile aydınlatılması ile üretilebilirler. Fotokimyasal olarak radikal üretimi çok düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Fotoaktif bileşiğin absorpsiyon spektrumu, seçilen lambanın emisyon spektrumu ile çakışmalıdır. Genellikle onyum tuzunun absorpsiyon yapmadığı dalga boyu aralığında çalışılır. Yüksek kuantum verimine sahip olduğu bilinen benzoin ve türevleri şimdiye kadar bilinen en etkili fotobaşlatıcılar olmuştur. Benzoin türevlerinin fotolizi sonucunda güçlü elektron veren radikaller üretilir. Elektron veren radikaller doğrudan üretildiği gibi ayrıca fotoaktif bileşiklerin fotolizi ile oluşan PhCO (R₁R₂) Po ve Ph gibi nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan da üretilebilir (Hızal ve ark. , 1994).



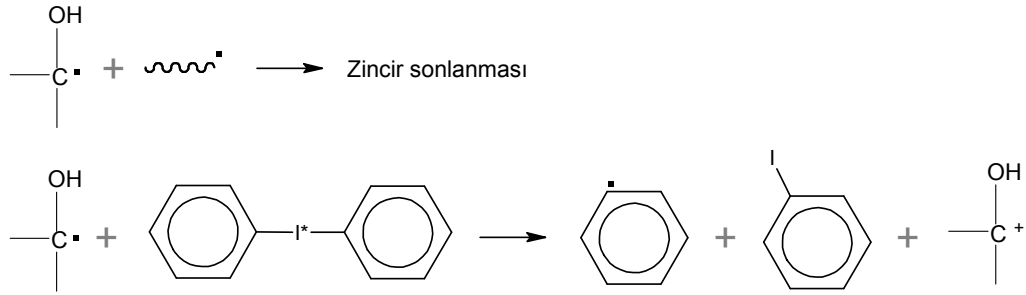
Şekil 2.8. Nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan serbest radikal

Reaksiyon sonucu oluşan bu radikaller başlatıcı parçacıkları vermek üzere onyum tuzları tarafından kolayca oksidasyona uğratılırlar.

Ayrıca arildiazonyum tuzları da radikallerin oksidasyonunda çok tercih edilmektedir. Ancak pratik uygulamaları ısısız kararsızlıkları nedeni ile yoktur. Difeniilyodonyum tuzları yüksek indirgeme potansiyelleri nedeni ile serbest radikallerin oksidasyonunda daha çok tercih edilirler. Bunun yanı sıra trifenil sülfonyum tuzları radikal tarafından etkilendirilmiştir. Katyonik polimerizasyon için

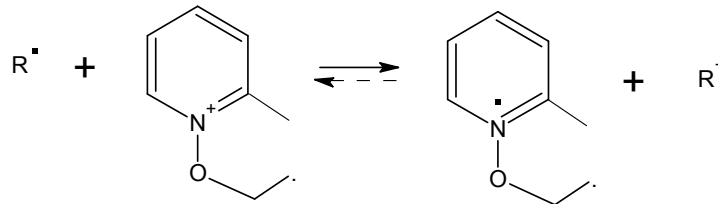
düşük indirgenme potansiyeline sahip olduklarından dolayı uygun değildirler. Ancak nükleofilitesi fazla olan radikaller, sülfonyum tuzları tarafından indirgenebilir.

Bazı durumlarda onyum tuzlarının polimerizasyon hızını arttırdığı görülmüştür. Bunun nedeni ortamdaki zincir sonlandırıcı radikallerin onyum tuzu tarafından oksidasyona uğratılması ve böylece sonlanma reaksiyonlarının azalmasıdır. Bununla birlikte onyum tuzunun parçalanması ile oluşan fenil radikalleri de radikal polimerizasyonu başlatabilir. Bu reaksiyonlar keton / amin / onyum tuzu başlatıcı sistemi ile α -hidroksil tipi radikallerin oluşumu ile açıklanmaktadır (Allen ve Rabek., 1985).



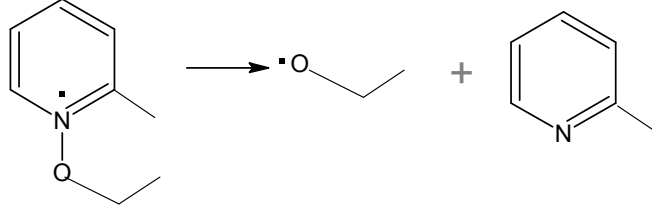
Şekil 2.9. Radikal polimerizasyonu başlatan fenil radikalinin oluşumu

Bunun yanı sıra piridinyum tuzları da karbon merkezli serbest radikallerin oksidasyonunda kullanılır. N-etoksi-2-metil piridinyum (EMP^+) katyonu butilvinileter ve siklohekzen oksit polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılırlar (Böttcher ve ark., 1991).



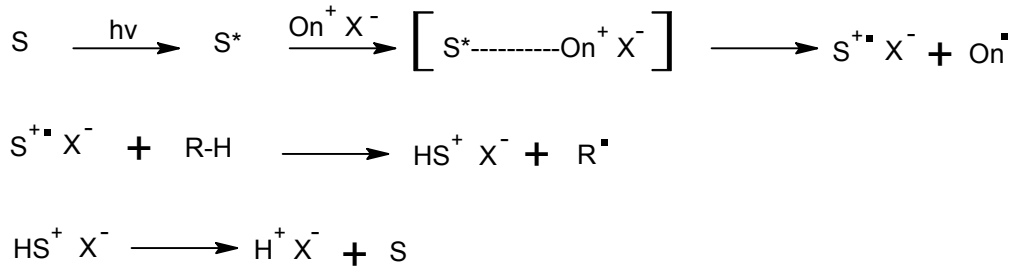
Şekil 2.10. Piridinyum tuzlarının serbest radikalleri yükseltgeme reaksiyonu

Bu reaksiyona göre oluşan piridin radikalinin ömrünün çok kısa olduğu ve reaksiyonuna göre hızla bozunduğu bulunmuştur. Bu nedenle (Şekil 2.11) reaksiyondaki geri dönüşüm ihmal edilebilir.



Şekil 2.11. Piridin radikalinin bozunma reaksiyonu

Eksipleks oluşumu: Antrasen ya da perilen gibi aromatik hidrokarbonların birçoğu, onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks adı verilen uyarılmış komplekslere bozunmasına neden olurlar. Bu şekilde başlatılan katyonik polimerizasyon için mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



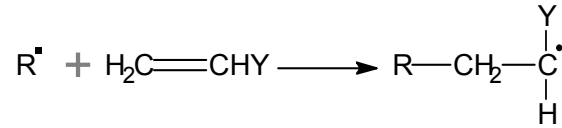
Şekil 2.12. Onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks oluşumu

Uyarıcının ışık etkisiyle aktif hale getirilmesinden sonra temel halde bulunan onyum tuzu ile uyarılmış halde bulunan uyarıcı molekülleri arasında kompleks oluşumu meydana gelir. Kompleks içinde uyarıcı molekülden onyum tuzuna bir elektron transferi sonucu uyarıcı radikal katyonu oluşur. Bunlar tek başlarına polimerizasyonu başlatabilecekleri gibi polimerizasyon karışımındaki çözücü ya da monomer gibi hidrojen veren bir bileşikten hidrojen kopararak Bronsted asitlerinin oluşumu ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

2.1.2. Fotokimyasal radikalik polimerizasyon

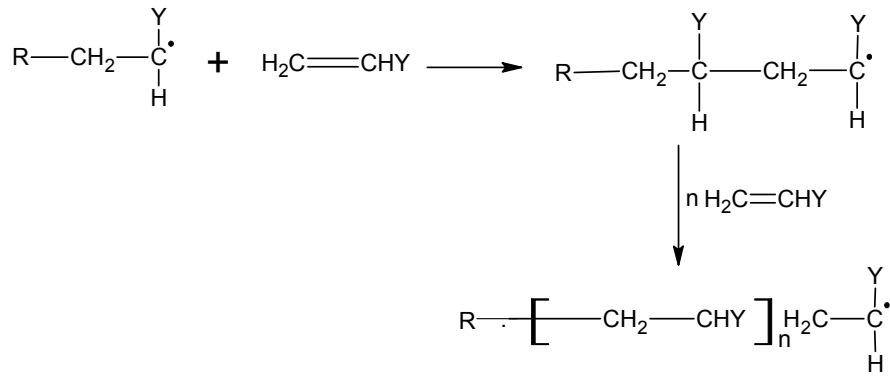
Fotobaşlama basamağı: Burada ışığa karşı duyarlı bir bileşiğin veya ışığa karşı duyarlı bir bileşiğe elektronik uyarılma enerjisini aktaran bir sensitizer ışığı absorblar. Böylece bileşiğin bağı homolitik olarak parçalanır ve monomer ile reaksiyon verebilen bir radikal oluşur.

Radikallerin kararlılığı tersiyer >sekonder >pirimer şeklindedir. Başlama işleminin ikinci kısmı radikal parçacığın monomerin çifte bağına katılarak, monomer üzerinde yeni bir radikal merkezi oluşturur (Butte ve ark., 2001).



Şekil 2.13. Radikalik fotobaşlama basamağı

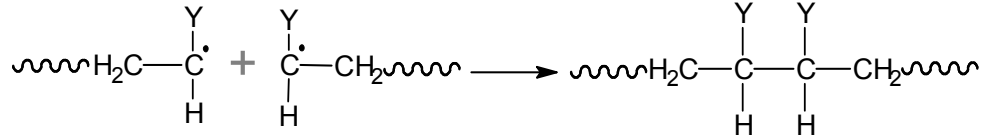
Büyüme (çoğalma) basamağı: Bu aşamada monomer birimleri radikalik zincire katılarak polimerin ana iskeletini oluşturur (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Radikalik büyüme basamağı

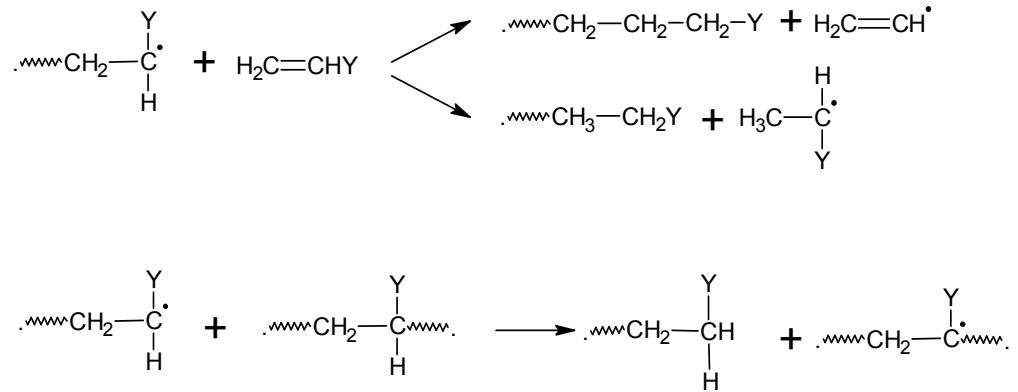
Sonlanma basamağı: Büyüyen bir polimer zincirinin sonlanması, iki polimer radikalinin bimoleküler bir reaksiyonunu kapsar. Sonlanma adımı, iki mekanizma yolu ile ilerler.

Birleşerek (kombinasyon) sonlanma: Bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti içindeki katılmalarıdır.



Şekil 2.15. Birleşerek sonlanma mekanizması

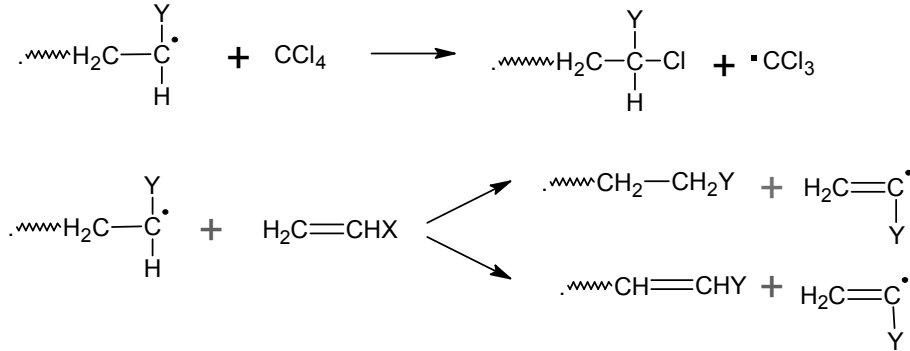
Orantısız (Disproporsiyonlanma) sonlanma: Bir polimer zinciri diğerinden bir hidrojen kopararak doymuş yapıya dönüşür. Doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zincirinin içindeki hidrojen transferi sonucu oluşur (Butte ve ark., 2001).



Şekil 2.16. Orantısız sonlanma mekanizması

Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlarından oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona

girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Butte ve ark., 2001).

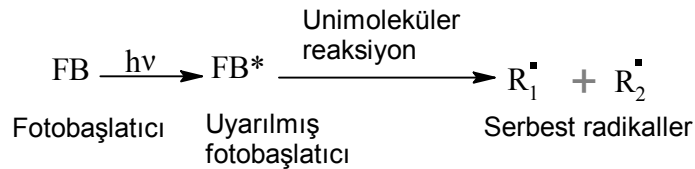


Şekil 2.17. Polimerleşme sırasında meydana gelen yan reaksiyonlar

Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan fotobaşlatıcılar, radikal polimerizasyonu için iki gruba ayrılırlar.

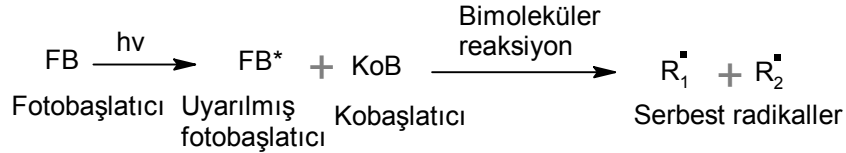
- Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar (Homolitik bölünme).
- Bir hidrojen donör'den hidrojen abstrakte eden moleküller arası fotobaşlatıcılar

Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar I. Tip fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Bu tür fotobaşlatıcılar unimoleküler bir reaksiyon sonucunda üretilirler (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Unimoleküler reaksiyon mekanizması

Moleküller arası hidrojen abstraksiyonuna uğrayan fotobaşlatıcılar ise II. Tip fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Verdikleri reaksiyon bir bimoleküler reaksiyondur (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Bimoleküler reaksiyon mekanizması

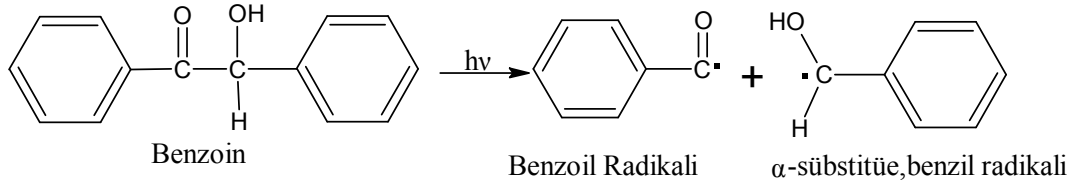
2.1.2.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar

Bu tür başlatıcılar ışığı absorbladıklarından homolitik bağ kırılmasına uğrarlar. Radikal oluşumuna neden olan bölünme, unimoleküler bir reaksiyondur. Başlatıcıların çoğunluğu uygun süstitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak foto parçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir.

Fotobaşlatıcı moleküllerdeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun, karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır (Allen ve Rabek, 1985). Kullanılan unimoleküler fotobaşlatıcılar aşağıda verilmiştir.

Benzoin ve türevleri: Benzoin ve türevleri etkili birer fotobaşlatıcılardır. Özellikle eter türevleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. 300-400 nm arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptirler. Çok hızlı reaksiyon verirler.

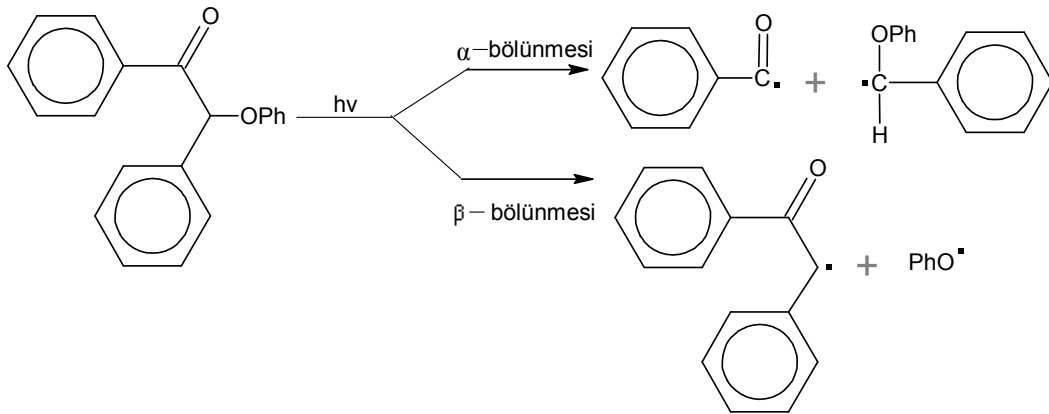
Genellikle mekanizması S^1 (π, π^*) şekline uyarılmasını, sonra sistemler arası geçişi ile T^1 (π, π^*) hale gelmesini içerir. Ürün analizi, radikal yakalanması, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle yapılan incelemeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüe benzil radikali olduğu saptanmıştır (Şekil 2.20) (Dietliker, 1991).



Şekil 2.20. Benzoinin, benzoil radikali ve α -süstitüe benzil radikali oluşturması

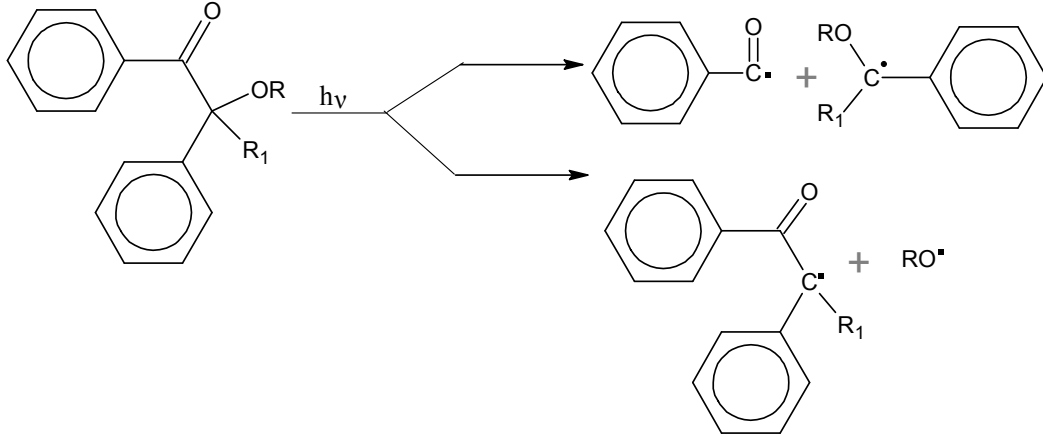
Oluşan benzoil radikali akrilatların metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüe benzil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın reaktif olmadığı, ve akrilatların kürleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışa sahip olduğu gözlenmiştir.

Benzoin aril eterleri çok yaygın olarak kullanılmaları da bazı ilginç fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu bileşikler α ve β bölünme reaksiyonlarının her ikisini de verirler (Şekil 2.21) .



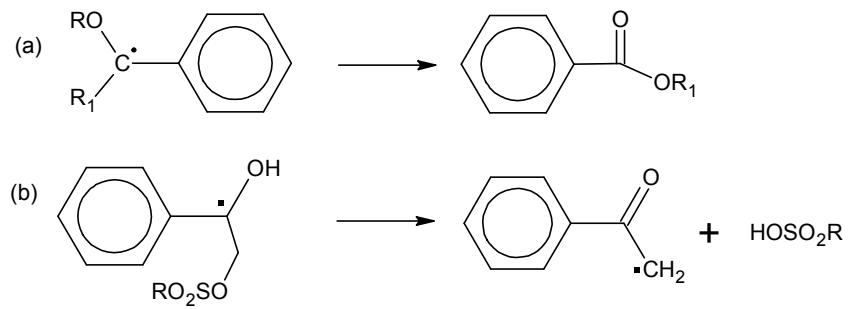
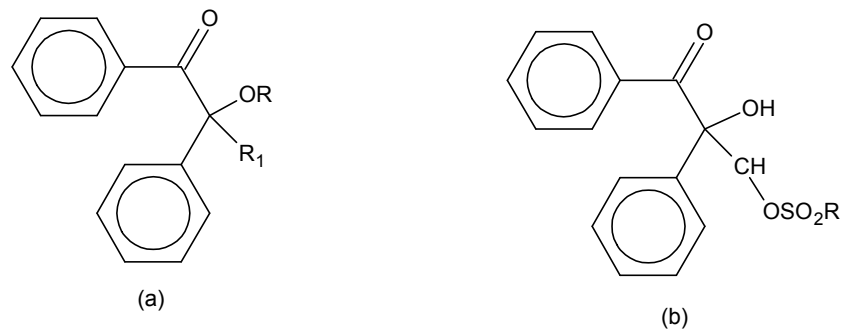
Şekil 2.21. Benzoin aril eterin α ve β bölünmesi reaksiyonu

Her benzoin türevi birer fotobaşlatıcı gibi davranmaz (Şekil 2.22). Örneğin benzoin esterler, furan türevlerini oluşturan yan reaksiyonlara uğrarlar. Aril esterlerde α -bölünmesi, fenoksi radikaller veren β - bölünmesi ile yarışmaktadır. α -H'ne sahip benzoin türevleri kendiliğinden yükseltgendikleri için raf ömürleri sınırlıdır.



Şekil 2.22. Benzoin esterinin yan reaksiyonları

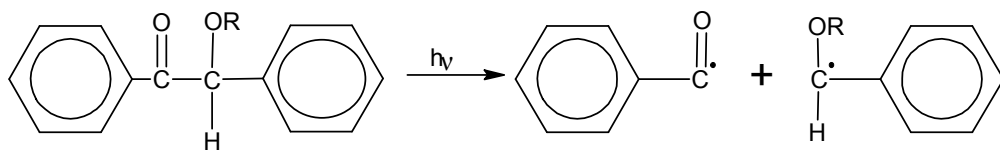
Oldukça kararlı radikallerin oluşturulması ile ilgili problemler α -alkoksi ve α -metil sülfonil türevlerinin azalması ile ilgilidir (Şekil 2.23). Her ikisinin α -bölünmesi sonucunda oluşan süstitüe benzil radikalleri kolayca bölünmeye uğrayarak daha reaktif radikaller verir.



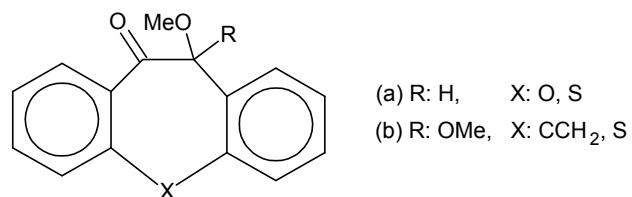
Şekil 2.23. Sübtütie benzil radikalleri ve reaksiyonları

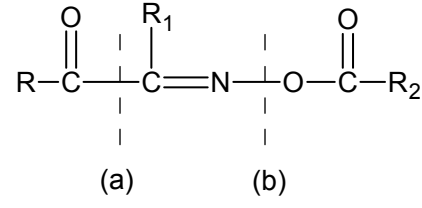
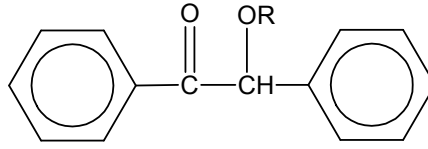
Diğer unimoleküler fotobaşlatıcılar

Aril alkil ketonlar

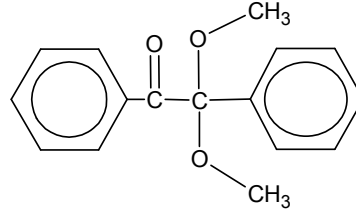
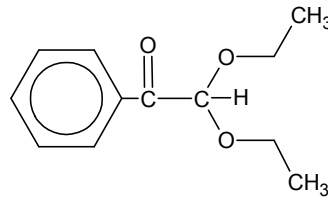


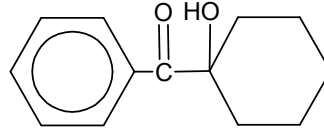
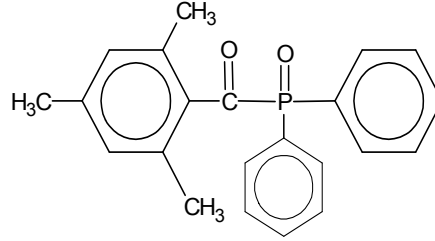
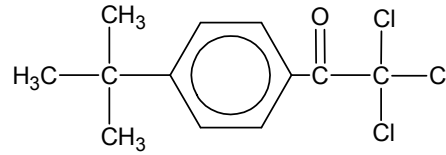
Halkalı fotobaşlatıcılar



Oksimo ketonlar**Benzoin türevleri**

- R: C₂H₅, Benzoin etil eter
R: i-Pro, Benzoin izopropil eter
R: C₄H₉, Benzoin n-bütül eter
R: i-Bü, Benzoin izobütül eter

Benzil dimetil ketal (BDK) (2,2-dimetoksi-1,2-difeniletanon) **α, α' -Dietoksiasetofenon (2,2-dietoksi-1-feniletanon)**

1-Hidroksi-sikloheksil-fenilketon**2,4,6-Trimetilbenzoil-difenil-fosfinoksit****2,2,2,-Trikloro-1-[4-(1,1-dimetiletıl)fenil]-etanon****2.1.2.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar**

Bu tür başlatıcılar I-tipi reaksiyonu vermezler. Çünkü sahip oldukları uyarılma enerjileri bağın kırılması için gerekli olan enerjiden daha düşüktür. Buna karşın uyarılmış molekül, karışımda bulunan bir yardımcı başlatıcı (ko-başlatıcı) ile etkileşerek polimerizasyonu başlatacak radikalleri oluşturur.

II-Tipi başlatıcıları benzofenon, Michler ketonu ve tiyooksanto, kinon ve 3-ketokumarinlerde olduğu gibi diaril ketonlar içerir. Bağımsız bir şekilde başlatıcı

radikalleri oluşturan I-Tipi fotobaşlatıcılarının tersine, II-Tipi fotobaşlatıcılar genellikle hidrojen donörler ile bimoleküler bir reaksiyon verir.

Başlatıcı serbest radikallerin etkin bir şekilde üretilebilmesi için bimoleküler hidrojen abstraksiyonu, uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının oksijen veya monomer tarafından bimoleküler giderici ile yarışmaması gerekir.

Hidrojen abstraksiyonunun gerçekleşme ihtimali, reaktif uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine, orbital doğasına ve spin çokluğu ile ortamda bulunan hidrojen donörüne bağlıdır. Bazı hidrojen donörlerde hidrojen oksijene, örneğin eterlerde (R_2CHOR) ve azota, örneğin R_2CHNR_2 α -konumunda bağı, iken, diğerlerinde doğrudan bağlıdır, örneğin tiyollerde (RSH).

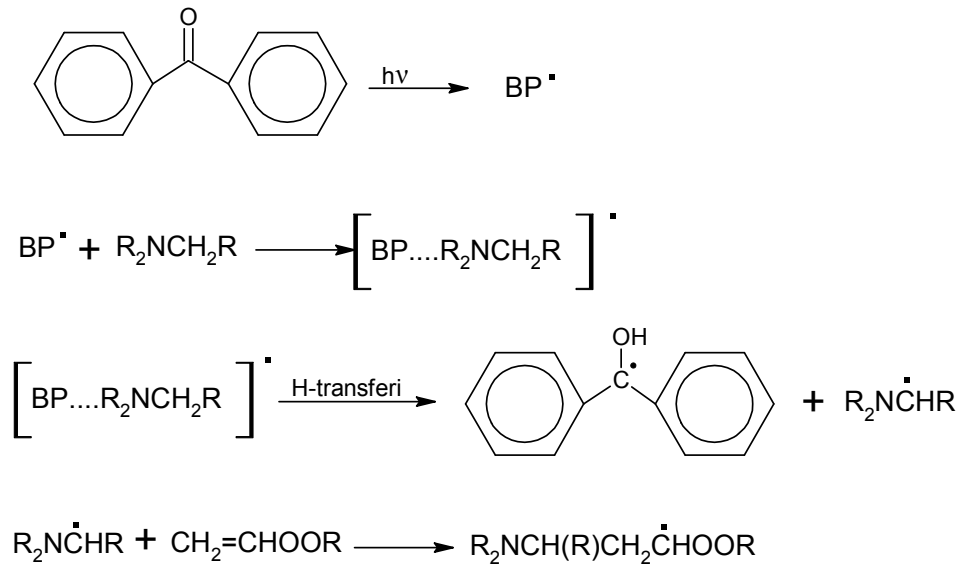
Uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcılar genellikle tersiyer aminlerle alkollere, eterlere veya tiyollere oranla daha reaktiftir. Bu ise aminin hidrojen donörünün açık havada (O_2 altında) başlatılan fotobaşlatıcının oksijen veya monomer ile giderilmesi ile rekabet edebilecek hale gelmesini sağlar. Örneğin stirenin ve metil metakrilatın benzendeki uyarılmış haldeyken giderilme hız sabitleri sırasıyla $3,3 \cdot 10^9$ ve $6,9 \cdot 10^7 M^{-1} cm^{-1}$ şeklindedir (Butte ve ark., 2001).

Tersiyer aminlerin uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcılara karşı olan reaktivitesi yüksek olduğundan hızlı bir şekilde exiplex adı verilen uyarılmış haldeki bir kompleksi oluşturur. Bu kompleksin kararlı hale gelmesi, elektronca zengin amin ile elektron akseptör olan uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcının arasında gerçekleşen yük transferi sayesinde (Chellini ve ark., 1994). Kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılar aşağıda verilmiştir

Diaril ketonlar: Uyarılmış halde bulunan benzofenonun yük transfer kompleksi üzerinden gerçekleştirdikten sonra bir tersiyer aminden hidrojen abstraksiyonu ile ilgili reaksiyonları aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.24). Ayrıca burada akrilat monomerinin, oluşan α -amino radikalının polimerizasyonu

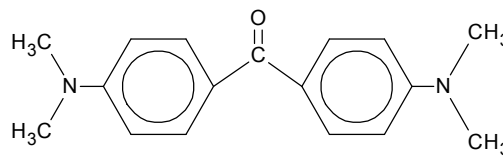
başlatabilme yeteneği önemlidir. Çünkü benzofenon ketil radikali başlatıcı olarak etkili olmadığı gibi polimerizasyonu sonlandıran bir reaktant gibi de davranabilir.

Benzofenon ketil radikalinin düşük bir başlatma reaktivitesine sahip olması, onların sterik kütle ve de rezonans kararlılığına sahip olmalarından kaynaklanabilir. Öte yandan α -amino radikali, akrilatlar için etkili bir başlatıcıdır. Fakat yine de stirenin polimerizasyonunu başlatabilecek etkinliğe sahip değildir.

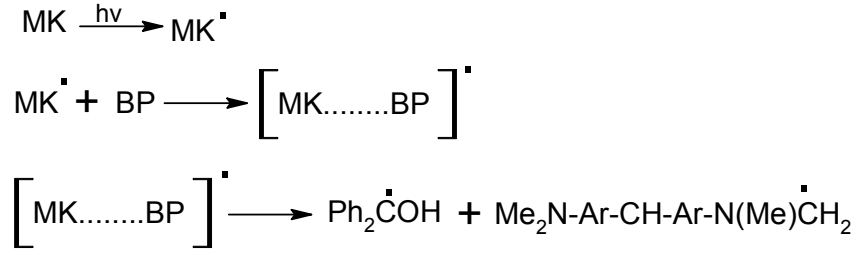


Şekil 2.24. Benzofenonun tersiyer amin ile reaksiyonu

Bis (4,4'-dimetil amin benzofenon'u (Michler ketonu) (Şekil 2.25) hem diaril keton hem de tersiyer amino gruplarına sahiptir ve uyarıldığında temel haldeki Michler ketonundan hidrojen abstrakte edebilir. Ancak bu etkisi düşüktür. Uyarılmış Michler ketonu bir hidrojen donör gibi davranır ve bu mekanizması bir eksipleks üzerinden yürür (Şekil 2.26).

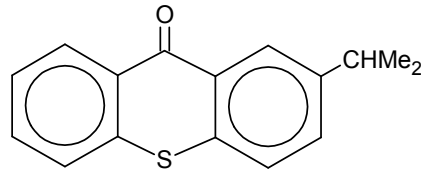


Şekil 2.25. Mişler Ketonu



Şekil 2.26. Mişler ketonunun uyarılma reaksiyonu

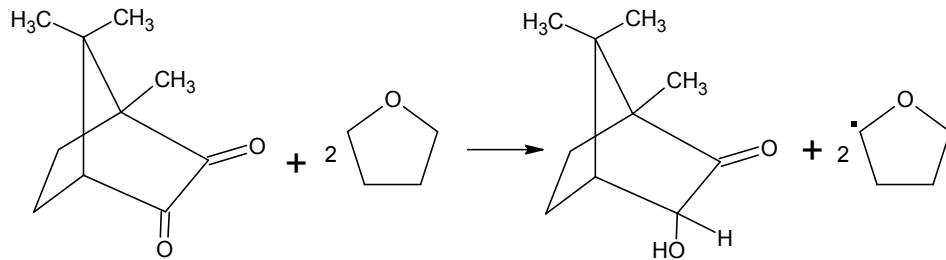
Bu şekilde yer alan Ar, 1,4-disübstitüe benzendir. Şekil 2.25 ve 2.26 nolu reaksiyonlar arasında bir kıyaslama yapıldığında, eksipleks'in oluşumu ya bir hidrojen donörün ya da bir akseptör ün uyarıldığı gözlenir. 2-izopropil benzen gibi tiyo oksantanlar, bir tersiyer aminden hidrojen abstrakte eden II-Tipi bir fotobaşlatıcı gibi bir fonksiyona sahiptir.



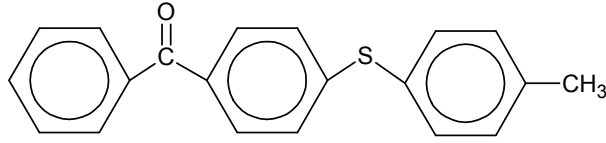
Şekil 2.27. Tiyo oksantanın yapısı

Diğer bimoleküler fotobaşlatıcılar

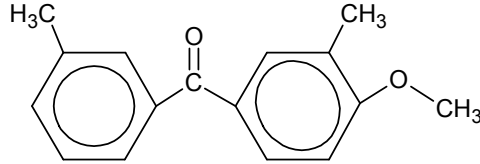
Kinon türevleri



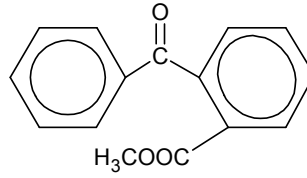
[4-(4-Metilfeniltiyo)fenil] fenilmetanon



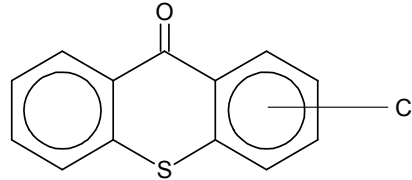
3,3'-Dimetil-4-metoksi benzofenon



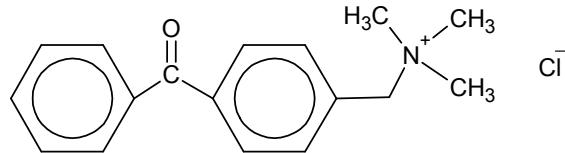
Metil-2-benzoilbenzoat



2-kloro ve 4-klorotiyoksanton



4-Benzoil-N,N,N-trimetilbenzenmetanamonyumklorür



2.3. Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri (CRP)

Radikal polimerizasyon yöntemi, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında önemli bir metottür. Çünkü bu yöntem birçok vinil monomeri için

ılıman reaksiyon koşulları altında kullanılır. Bu reaksiyon, oksijenin olmadığı suyun kullanılabilirdiği geniş bir sıcaklık aralığına sahiptir (-20 °C – 200 °C). Ayrıca birçok monomer kolayca radikale dönüşüp yardımcı monomerlerle kopolimerleşebilirler. Geleneksel radikal polimerizasyonun dezavantajı, polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü olmamasıdır. Yaşayan polimerizasyon tekniği, aşırı ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer, makrobaşlatıcı ve makromonomerler hazırlamaya imkan sağlar. Geçmiş yıllarda kontrolü zor olan birçok yaşayan polimerizasyon tekniği geliştirilmiştir. Yaşayan polimerizasyon ile HI / I₂ veya ZnI₂ kullanarak alkil vinil eterlerin polimerizasyonu Higashimura tarafından gerçekleştirilmiştir (Matyjaszewski, 1998).

Yaşayan polimerizasyon şu kriterlere uymalıdır.

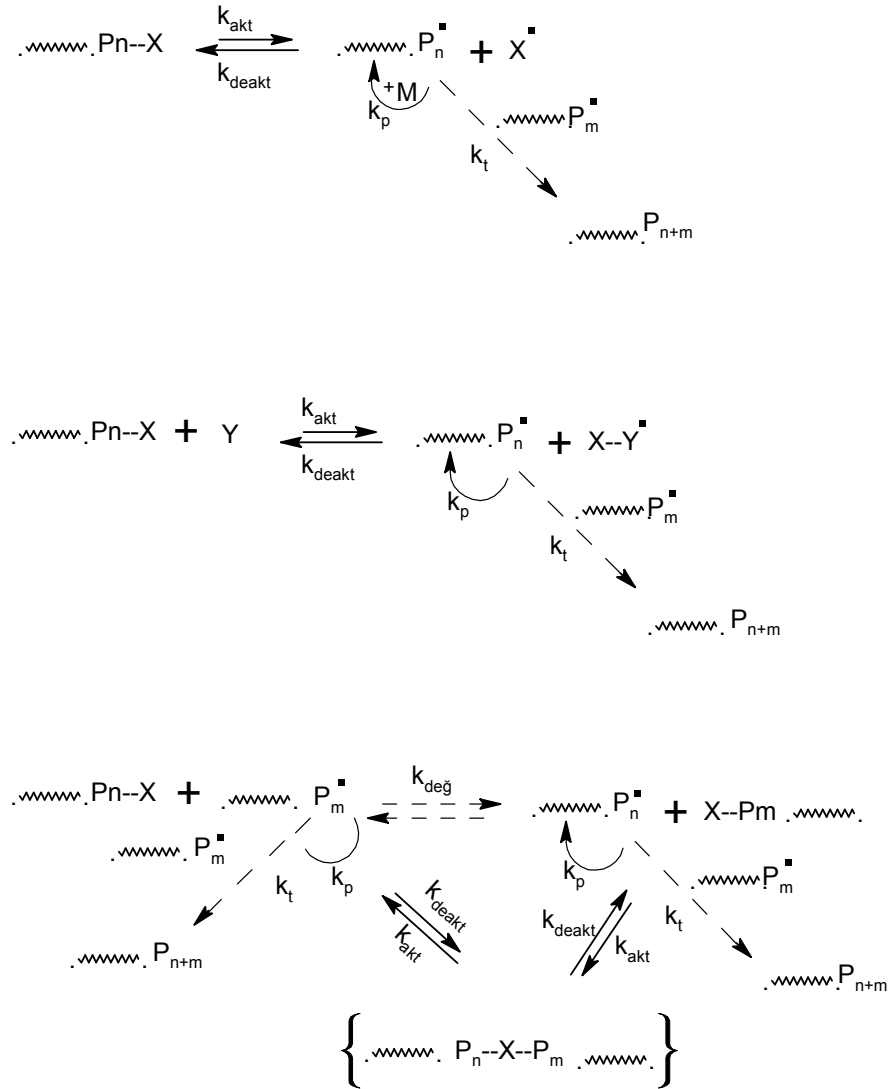
- Tüm monomerler tükense bile ürün polimerinde aktif uç olmalı.
- Molekül ağırlığı (M_n), dönüşüm ile doğru orantılı olmalı. Monomer ilave edildiğinde tekrar polimerleşme olmalı ve mol ağırlığı artmalı.
- Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon stokiyometrisi ile kontrol edilebilmeli.
- Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler üretilebilmeli.
- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimer hazırlanabilmeli.

Son yıllarda yeni kontrollü/yaşayan polimerlerin sentez yöntemleri geliştirilmiştir (CRP). Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Son yıllarda daha etkin kontrollü yaşayan serbest radikal

polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler, üç kategoriye ayrıldı (Matyjaszewski, 1998; Matyjaszewski, 2000).

- Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)
- Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)
- Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT).

Tüm kontrollü polimerizasyon reaksiyonlarının, aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.28. RAFT yönteminin CRP reaksiyonları

2.3.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)

ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşmıştır. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikler kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler. Katalizör olarak da iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu

Polimerik radikallerin en fazla %10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkabileceği ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamındaki deaktive olmuş türlerdir. Bunlar aktif halojen taşıdıkları için her an bir başlatıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan polimer denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları artar ve başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katmağa başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır, yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar, heterojenlik indisi küçük olur (H.I. = 1,05-1,7). Teorik olarak

$$DP = \Delta [M] / [I]_0 \quad (2.2)$$

yazılabilir. Burada $\Delta [M]$, dönüşen monomer derişimi, $[I]_0$ başlangıçtaki başlatıcı derişimdir.

ATRP ile yüksek derecede uç fonksiyonlu polimerler, blok kopolimerler, aş kopolimerler ve çok dallanmış polimerler kolayca sentezlenebilir.

2.3.1.1. ATRP’de kullanılan bileşikler

Monomerler: Çeşitli monomerler, ATRP yöntemi ile başarılı bir şekilde polimerleşir. Üretilen radikalleri oluşturan süstitüentlere stiren, metilakrilat, metilakrilamit, dienler, akrilonitril ve diğer monomerler örnek verilebilir. Halka açılma polimerizasyonu da muhtemeldir. Son zamanlarda kullanılan kataliz sistemi, düşük aktiviteye sahip α -olefin, vinil klorür ve vinilasetat gibi monomerlerin polimerleşmesinde yeterli değildir. Kopolimerizasyon bazen başarılıdır (Matyjaszewski, 1998). ATRP’de en çok kullanılan monomerler stiren ve metilmetakrilattır.

Stiren : Stiren, ATRP ile genellikle bromlu bileşikler kullanılarak 110 °C’de, klorlu bileşikler kullanılarak 130 °C’de polimerleşir. Genellikle çözücüsüz sistem

tercih edilir. Çözücü kullanılacaksa polar olmayan çözücüler tercih edilir (Nomura ve Endo, 1994).

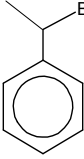
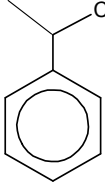
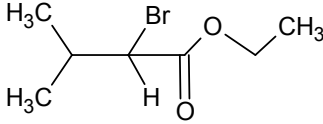
İyi tanımlanmış polistiren 1000-90.000 molekül ağırlığında hazırlanır. Polidispersite değeri 1000-30.000 molekül ağırlığına sahip polimerler için 1.10'dan azdır. 30.000'den yukarısı için 1,10-1.50 arasındadır (Matyjaszewski, 1998).

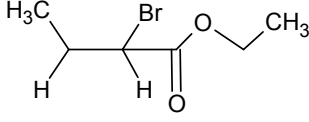
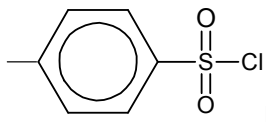
Metil metakrilat : Metilmetakrilat için standart koşullar stireninkine benzer şekilde eser Cu(I) katalizörlüğüne ihtiyaç vardır. Polimerizasyon %50'lik difenil eter veya dimetoksi benzende 90 °C'de yürür. Bakır (I) bromür, bakır (I) klorürden daha hızlıdır. Deaktivasyon basamağında bromür daha verimlidir. Polimerizasyon düşük konsantrasyonda N-bpy kullanıldığında düşük kontrollüdür (Matyjaszewski, 1998).

İyi tanımlanan poli(metil metakrilat) 1000-180.000 molekül ağırlığında hazırlanır. 1000-90.000 aralığında polidispersite < 1.10, 90.000'den daha yukarıda polidispersite 1.10-1.50 arasındadır.

Başlatıcılar: ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar tabloda verilmiştir.

Çizelge 2.1. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar

Başlatıcı	Monomer
 1-Brom-1-fenil etan	Stiren
 1-Klor-1-fenil etan	Stiren
 Etil-2-Bromizovalerat	Metilmetakrilat

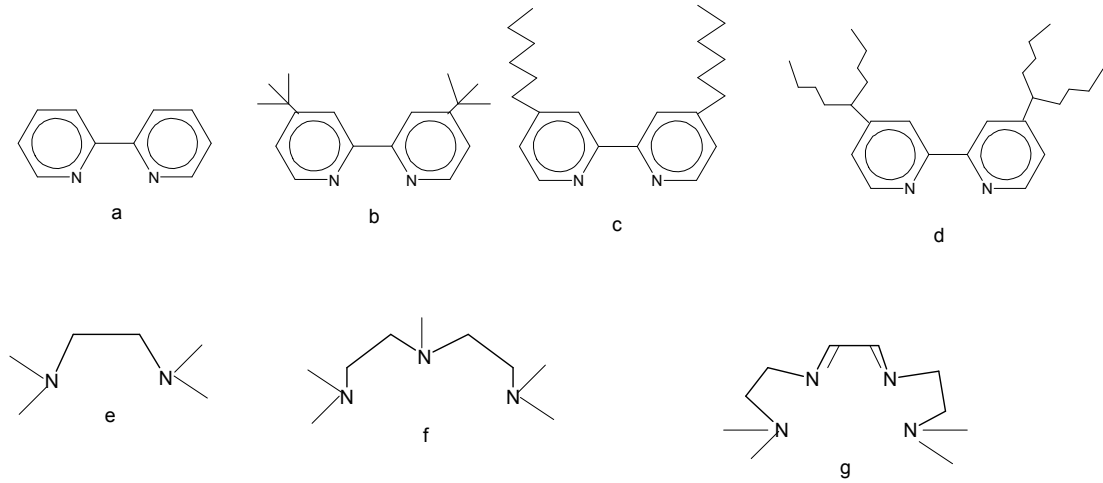
 <p style="text-align: center;">Etil-2-Brombütanoat</p>	Metil akrilat ve diğer akrilatlar
 <p style="text-align: center;">p-toluen sülfonil klorür</p>	Metilmetakrilat

ATRP'de aril, karbonil ve allil grubu içeren süstitüentler ve halojenürler kullanılır. N-Y, S-X ve O-X gibi zayıf bağlı R-X bileşikleri muhtemelen ATRP başaltıcısı olarak kullanılır. Verimsiz radikal başlatıcılar da vardır. Örneğin tritil halojenür zayıf bir başlatıcıdır (Matyjaszewski, 1998) .

Geçiş metalleri: İyi katalizör için temel ihtiyaç atom transferinde yüksek etkiye sahip ve sonuçta $X-M^{n+1}$ türünü verebilen (metalin yüksek oksidasyon basamağı) yüksek kararsızlıkta olmalı. Metal sonuçta yükseltgenerek katılabilen / indirgenerek ayrılabilen fakat atom transferinin içinde olmayan elektron prosesine katılabilmeli, ilaveten metal halojen için yüksek etkinlikte olmalı. Fakat H ve alkil radikali için düşük etkinlikte olmalı. Bir başka açıdan transfer reaksiyonu β -H eliminasyonu ve organometal türevlerinin oluşumunda ürünün indirgen etkisi ve prosesin kontrollü oluşu gözlenebilir. ATRP için katalizör seçiminde en önemli faktör aktif ve aktif olmayan türlerin arasında değişimin dinamik denge pozisyonudur. Bu parametreler redoks M_t^n / M_t^{n+1} döngüsüne bağlıdır. Fakat ATRP elektron transfer prosesi değil atom transfer prosedir. ATRP'de kullanılan en önemli katalizör Cu(I)Cl, Cu(I)Br, Ni (II), Ru (II) / Al(OR)₃ ve Fe (II) / 3 PR₃ 'dir (Mishra ve Nuyken, 1995; Matyjaszewski, 1995).

Ligandlar: Metal ve ligandlar atom transfer dengesinde doğal olarak birbirine bağlıdır. Genellikle daha fazla elektron vererek metalin yükseltgenmesini sağlayan ligandlar polimerleşmeyi de hızlandırır (Matyjaszewski, 1998).

Genellikle metalin çevresini saran ve alkil halojen radikalının yaklaşmasını engelleyen ligandlar ATRP için zayıf ligandlardır. Geniş çapta kullanılan ligandlar ve türevleri : 2,2-bipiridin ve azot bağlı ligandlar örneğin N, N, N^I, N^{II}, N^{III} pentametil dietilen etil amin (PMDETA), tetrametil etilen diamin (TMEDA), 1,14,7,10,10-hekzametiltrietilentetraamin (HMTETA), tris [2-dimetilamino etil amin (Me-TREN)] ve alkil piridil metanimin kullanılır (Matyjasewski, 1998).



Şekil 2.31 a: Bipy; b: dtBipy; c: dHBipy; d: dNBipy; e: TMEDA; f: PMDETA; g: HMTETA

Deaktivatörler: Deaktivatörler ATRP yönteminde polimerizasyon oranının ve polidispersitenin azalmasında çok önemli bir role sahiptirler. Deaktivasyon oranı oldukça yavaştır ya da olmaz. Sonra indirgenme polimerizasyonu gerçekleşir. ATRP için katalizör olarak kullanılan bakır deaktivatör olarak Cu (II) X kompleksine dönüşür (Matyjasewski, 1998).

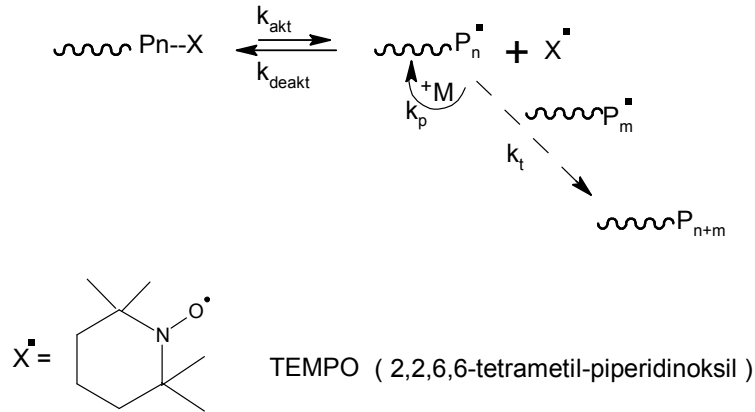
Deaktivatör konsantrasyonu en iyi sistem içinde sürekli. Fakat yavaştır. Radikal çifti tarafından artıstan kaynaklanan yavaş sonlanma gerçekleşir (Matyjasewski, 1998).

Sonuç olarak ATRP yöntemi ile stiren, metakrilat, akrilat ve akrilonitril monomerleri verimli bir şekilde polimerleşir. Reaksiyon zor değildir. Polimerizasyon sadece oksijensiz ortamda gerçekleşir (Matyjasewski, 1998).

2.3.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)

Kararlı serbest radikal polimerizasyonuna (NMP) ait bu yöntem, kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP) olarak adlandırılır. Bu yöntemde kararlı radikallerle (X^\bullet) çoğalan türlerin (P_n^\bullet) reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Sonuçta oluşan ölü tür (P_n-X) tekrar bölünerek serbest radikaller verebilir. P_n^\bullet radikali monomerlerle reaksiyona girerek çoğalır. Yaygın olarak kullanılan kararlı nitroksit radikallerine

özellikle 2,2,6,6-tetrametil piperidinoksi (TEMPO) örnek verilebilir (Şekil 2.32) (Bachofner ve ark., 1958).

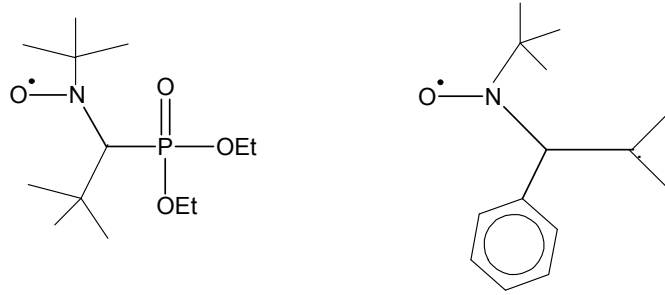


Şekil 2.32. NMP'nin genel mekanizması

SFRP bazı dezavantajlara da sahiptir. Birçok monomer, alkoksi aminin kararlılığından dolayı polimerleşmez. Reaksiyon kinetik olarak yavaş olduğundan çözücüsüz ortam ve yüksek sıcaklık gereklidir. Dönüşümü zor olan alkoksiamin son grubu radikal kimyası için gereklidir.

NMP'ye yönelik son çalışma, zincir sonu fonksiyonlu yeni nitroksit radikallerinin sentezi ve çoğalması ile ilgilidir (Hawker ve Bosman, 2001). Ayrıca blok, aşı, gelişigüzel ve yıldız tipi kopolimerlerin sentezleri de araştırılmıştır. NMP

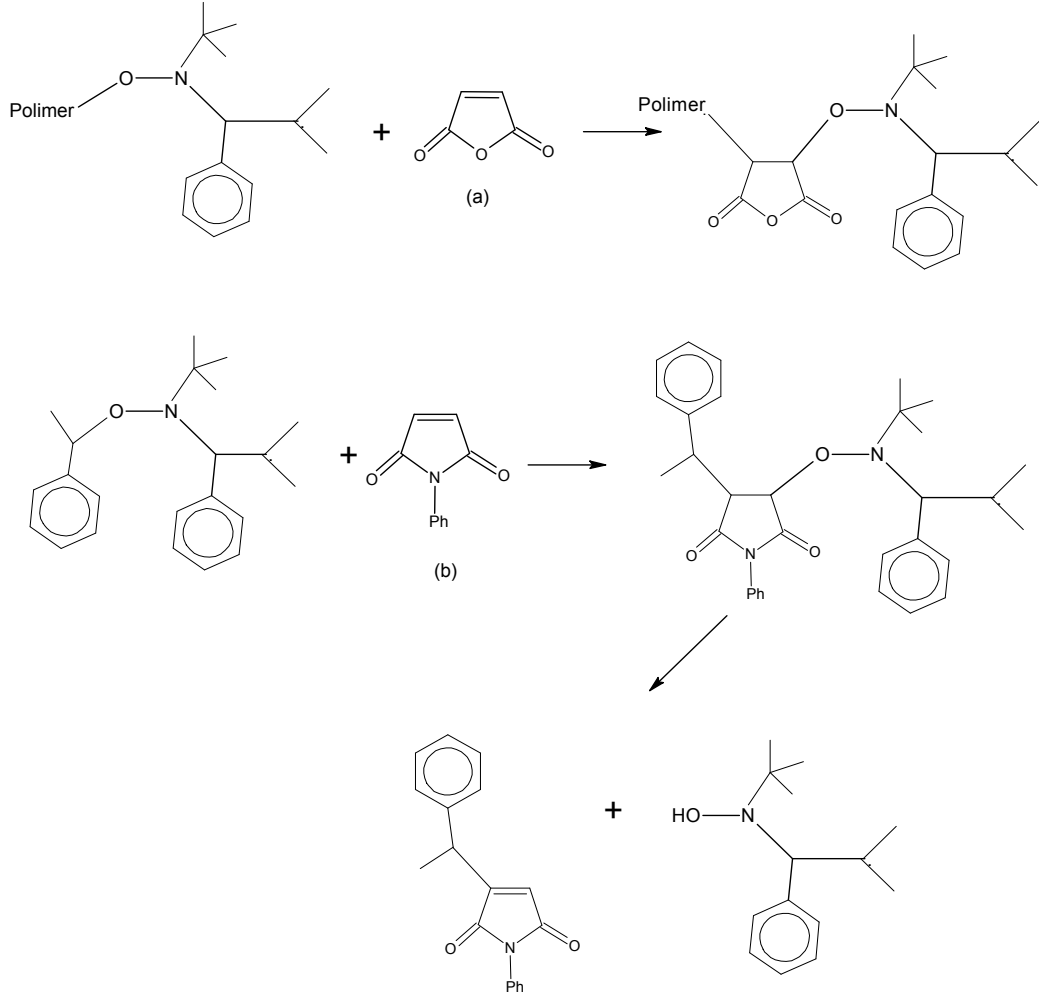
için en uygun nitroksit radikali 2,2,6,6,-tetrametil-1-piperidinil-oksi (TEMPO). TEMPO sınırlı sayıdaki monomerlerin polimerleşmesinde kullanılan kararlı bir radikaldir. Hawker ve çalışma arkadaşları son zamanlarda α -tersiyer karbon ile sekonder karbon atomunun yer değiştirerek kararlılığı azalmış yeni nitroksit radikali keşfettiler (Şekil 2.33) (Benoit ve ark., 2000). Bu radikal TEMPO'nun etkin olmadığı bir çok monomerin polimerleştirilmesinde etkilidir.



Şekil 2.33. TEMPO'nun türevleri

TEMPO ve TEMPO türevleri sadece stirenin polimerleşmesinde kullanılırken yeni türevler akril, akrilamit, 1,3-dien ve bazik akrilonitril monomerlerinin, kontrollü molekül ağırlığına sahip ve düşük polidispersitede, polimerleşmesini sağlarlar (Benoit ve ark., 2000). Gnanous ve çalışma grubu tarafından keşfedilen nitroksit ailesine ait fosfonat türevleri de aynı başarıyı göstermiştir.

NMP ile polimer sentezinde zincir sonu fonksiyonaliteye sahip gruplar önemli problemlerdir. Çünkü ölü zincir içeren alkoksiamin yüksek sıcaklıkta depolimerleşerek uç radikale dönüşür. Hawker ve çalışma grubu ilginç uç fonksiyonlu gruplar keşfettiler. Maleik anhidriti veya maleimit türevleri zincir sonundaki alkoksiamin ile yer değiştirir. Alkoksiamin kolayca ayrılır. Maleik anhidrit veya maleimit türevleri homopolimerleşmeye karşı dirençlidir (Hart ve ark., 2001).

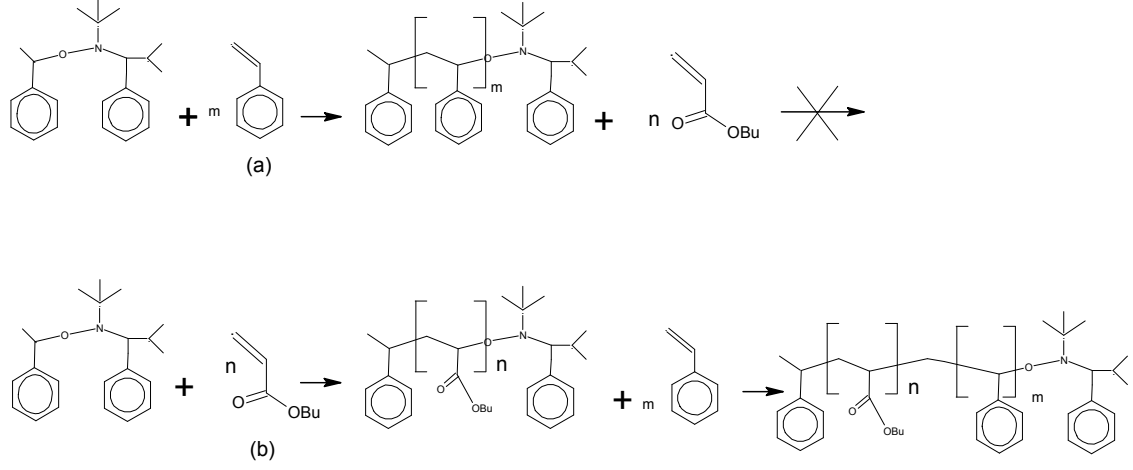


Şekil 2.34. Maleicanhidrit (a) ve Maleimit (b) türevlerinin reaksiyonları

NMP iyi tanımlanmış makromoleküllerin sentezi için iyi bir yöntemdir. Blok kopolimer sentezinde çok çeşitli yöntemler vardır. Frechet ve çalışma grubu tarafından polieter ve klorlanmış alkoksiamin türevlerinden makrobaşılatıcı sentezlediler. Bu makrobaşılatıcı kullanılarak stiren ile düşük polidispersitede ve düşük molekül ağırlığına sahip blok kopolimer sentezlendi (Tsoukatos ve ark., 2000; Puts ve Sogah, 1998).

Diğer blok kopolimerizasyon reaksiyonları, NMP yöntemi ile diğer polimerizasyon reaksiyonlarının (transfer metal, anyonik, halka açılması) birleştirilmesi ile gerçekleşir. Blok kopolimerler, monomerin bir diğer monomer ile birleşip polimerleşmesi ile gerçekleşir. Hawker ve arkadaşları alkoksiamini kullanarak stiren ve n-butil akrilattan blok kopolimer sentezlediler. Fakat bu

polimerleşmeden önce n-butil akrilat, makrobaşılatıcı olarak kullanılmak üzere, polimerleşir daha sonra stiren ile blok kopolimer oluşturulur.



Şekil 2.35. Stiren (a) ve n-butil akrilattan (b) blok kopolimer sentezi

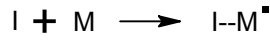
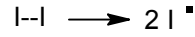
NMP ile yıldız, aşı ve dendritik tipi polimerler sentezlenebilir. Aşı kopolimerler alkoksiamin kullanılarak, Frechet ve çalışma grubu tarafından stiren ve p-klor metil stirenin reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir (Guo, ve ark., 1996; Puts ve Sogah, 1998).

Pispas ve çalışma grubu bu metodu geliştirerek dendritik yapıya sahip polimerler sentezlediler. Stiren ile p-klormetil stirenden gelişigüzel kopolimer sentezlediler ve halojen alkoksiamin ile yerdeğiştirdi. Aşı kopolimer, içinde gelişigüzel kopolimer grupları içerir (Tsoukatos ve ark., 2000).

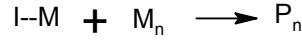
2.3.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

Bu reaksiyon Rizzardo tarafından basitçe açıklanmıştır. Reaksiyon tersinir olarak zincir transferini içermektedir. Ditiyoesterler zincir transfer vasıtası (CTA) gibi davranmaktadır. CTA diğer primer radikaller veya çoğalan zincir ile reaksiyon verir. Reaksiyonda ayrılan radikal ise yeni bir CTA olarak kullanılır (Fisher, ve Poser, 1996).

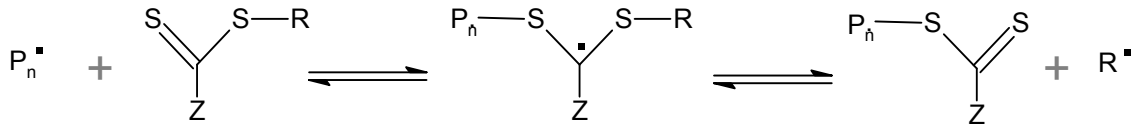
Başlama



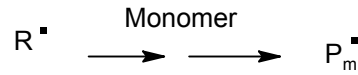
Çoğalma



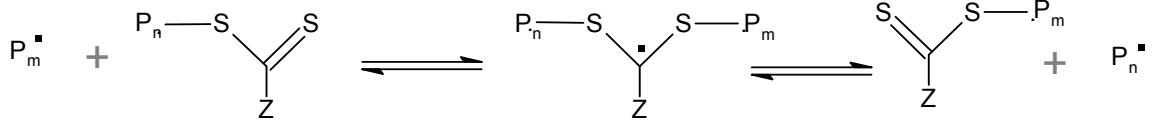
Ekleme-Bölünme



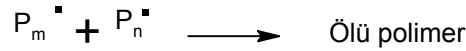
Tekrar başlama / çoğalma



Zincir eşitliği



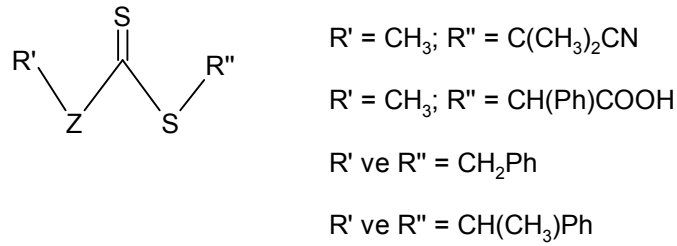
Sonlanma



RAFT yönteminde CTA “tuzak vasıta” olarak adlandırılır. Çünkü CTA, aktif ve tuzak zincir arasında transferdir. Tuzak zincir genellikle ölü (pasif) zincir olarak tanımlanır. Bu zincirler çoğalmazlar ve sonlanmazlar. Çünkü zincir sonlanma bimoleküler bir reaksiyondur. Bu yüzden sonlanma hızı radikal konsantrasyonuna (M_m^\bullet) göre ikinci mertebeden olduğu halde zincir çoğalması radikal konsantrasyonuna göre birinci mertebededir ve monomer konsantrasyonu (M) ile doğru orantılıdır.

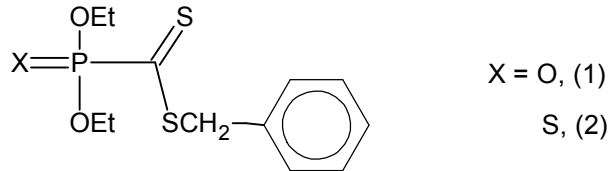
2.3.3.1. Başarılı bir RAFT yönteminin anahtarı

RAFT yönteminin normal serbest radikal polimerizasyondan çeşitli farklılıklar vardır (Şekil 2.36). RAFT aslında bozulmuş özel zincir transfer reaksiyonudur. Aktivasyon ve deaktivasyon aynı anda meydana gelir. Aktif kısım bir zincirden diğerine göç eder. RAFT yönteminin başarılı olması için yüksek etkiye sahip CTA (zincir transfer vasıtası) seçmek gerekir. CTA olarak sıklıkla ditiyoesterler kullanılır. Polimerizasyon Z-C(=S) S-R yapısına sahip bileşikler ile gerçekleştirilir ve Z, C=S çift bağıni aktive eder. Böylece katılma ve bölünme, çoğalmadan daha hızlı olur. Ayrılan grup R kolayca ayrılmalı ve tekrar başlama polimerizasyonunu ilerletmeli. Genellikle R homolitik olarak ayrılabilir. Genellikle R homolitik olarak ayrılabilir.



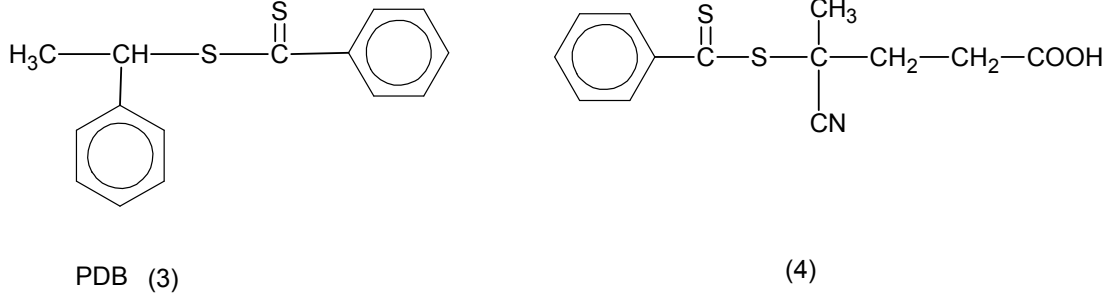
Şekil 2.36. RAFT yönteminde kullanılan çeşitli CTA vasıtaları

Yukarıdaki şekilde Z aril, alkil, NR'OR veya SR' ve R ise $(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, $\text{CH}(\text{Ph})\text{COOH}$ olabilir. Örneğin 2001 yılında Sparnacci (Laus ve ark., 2001) CTA olarak benzil (dietoksifosforil) (1), ditiyoformat ve benzil (dietoksifosforil) ditiyofotmat (2) kullanıldı. Formülleri aşağıdadır (Şekil 2.37).



Şekil 2.37. Benzil (dietoksifosforil) (1), ditiyoformat ve benzil (dietoksifosforil) ditiyofotmat (2)

Fukada, CTA olarak 1-fenil etilditiyo benzoat (3) ve McCormick ise 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (4) kullanmıştır (Davidson, 1999).



Şekil 2.38. 1-fenil etilditiyo benzoat (3) ve 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (4)

2.4. Dönüşüm (Transformasyon) Tepkimeleri

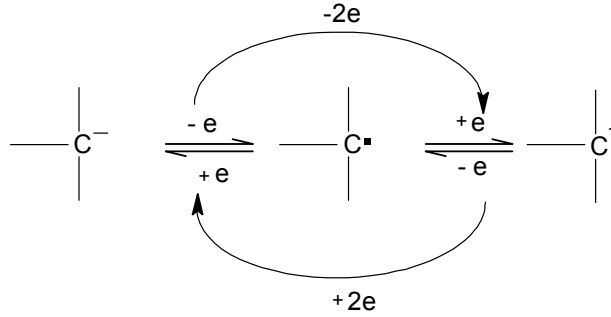
Blok ve aşırı kopolimerler farklı kopolimer özellikleri göstermelerinden dolayı çok çalışılan mühendislik materyalleridir. Üstün özellikler gösterebilen kopolimerler tekstil endüstrisinde uygun, çarpmaya dayanıklı, işlenebilen ve yapıştırıcı olarak kullanılabilir. Blok kopolimerler biyo materyal biliminin de ilgisini çekmiştir. Örneğin sentetik polimerler ve biyo polimerlerin birleştirilmesi ile oluşturulan blok kopolimerler geniş bir kullanım sahasına sahiptir. Ayrıca sıvı kristallere sahiptir ve amorf yada kristal yapıya sahip blok ve aşırı kopolimerler kullanım açısından büyük öneme sahiptir. Örneğin elektro optik alanı (Chellini ve ark., 1994; Fisher ve Poser, 1996).

Blok kopolimerlerin sentezinde bir çok üretim teknikleri geliştirilmiştir. Yaşayan iyonik polimerizasyon, kontrollü blok kopolimerlerin sentezinde mükemmel bir yöntemdir. Fakat yüksek saflık gerektiren bu teknik iyonik yolla polimerleşen monomerlerle sınırlıdır ve diğer polimerleşme yöntemleri polimerleşebilen monomere uygulanmaz. Aslında iyonik yolla polimerleşen monomerlerde de bazı sınırlamalar vardır. İyonik yolla polimerleşen iki monomerin, blok kopolimeri oluşturup oluşturmaması, monomerlerin ve iyonik türlerin aktivitesine bağlıdır. Örneğin sadece birkaç monomer, iyonik yolla blok kopolimer

sentezinde kullanılabilir. Benzer özellikler katyonik polimerizasyon için de geçerlidir (Matyjaszewski, 1998).

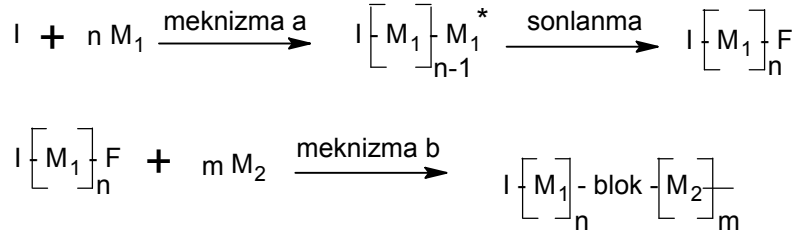
Blok kopolimerler kondenzasyon polimerizasyonu ile de elde edilebilir. Ancak bu yöntem de biraz zordur. Blok kopolimerlerin sentezinde farklı yapılaraya sahip çok sayıda monomerin kullanılabilmesi için dönüşüm reaksiyonları yöntemi son zamanlarda kullanılan en iyi yöntemdir. Son yıllarda dönüşüm tepkimeleriyle blok kopolimer sentezinin önemi giderek artmaktadır. Bu yöntemde aynı mekanizma ile polimerleştirilmeyen iki farklı monomerden yeni tipte farklı bloklara sahip polimerler sentezlemek mümkündür. (Yagci ve Mishra, 1994).

Direk dönüşüm: Bu yöntemde dönüşüm polimer karışımındaki ilk blok segmentinin son kısmında gerçekleşir. Yani farklı bir mekanizma ile polimerleşen monomerden elde edilen ilk segment sonlanma ve izolasyon olmadan bir redoks prosesi ile başka bir mekanizmaya dönüştürülüp ikinci monomer varlığında blok kopolimer elde edilmektedir.



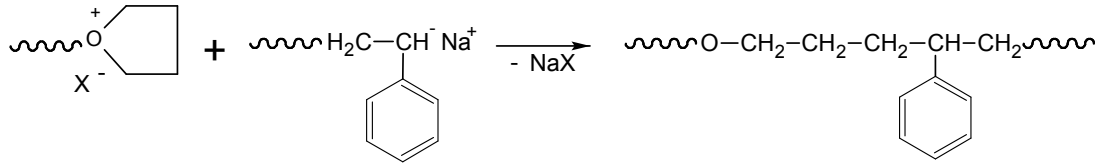
Şekil 2.39. Direk transformasyon mekanizması

İndirek (dolaylı) dönüşüm: Bu tür dönüşüm genellikle çoklu basamaklı reaksiyonlar gerektirir. Kararlı fakat reaktif fonksiyonlu gruplara sahip polimerler, birinci aşamada ya başlama ya da sonlanma reaksiyonlarından elde edilir.



Şekil 2.40. İndirek dönüşüm reaksiyonu

Oluşan polimer ayrılır ve saflaştırılır. Sonuçta fonksiyonlu gruplar fotoışınlama, ısıtma vb gibi yöntemlerle farklı türlere dönüştürülür ve ikinci monomer varlığında farklı bir mekanizma ile bir blok kopolimer elde edilir. Aşağıda verilen reaksiyon bir dönüşüm reaksiyonu değildir, bir kapling (anyon ve katyon birleşimi) reaksiyonudur (Laus ve ark., 2001).



Şekil 2.41. Anyonik ve katyonik polimerizasyon

2.4.1. Direk dönüşüm

Çoğalan aktif merkezler direkt olarak farklı aktif merkezlere dönüşür. Bu transfer anyonik ve katyonik sistemler arasında elektron transferi şeklinde olur gibi düşünülebilir.

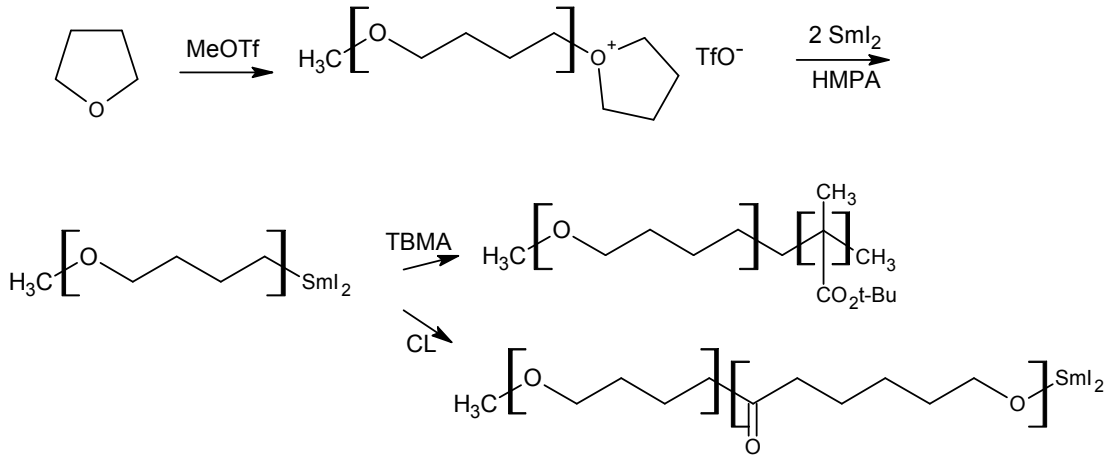


Şekil 2.42. Anyonik ve katyonik sistemler arasında elektron transferi

Direk dönüşüm yöntemine ilgi duyulmamıştır. Çünkü çoğalma basamağındaki radikal kısımlar kısa ömürlüdür. Oysa aktif merkez dönüşümü gerçekleştirecek kadar yaşam süresine sahip olmalı.

2.4.1.1. Katyonik ve anyonik direk dönüşüm

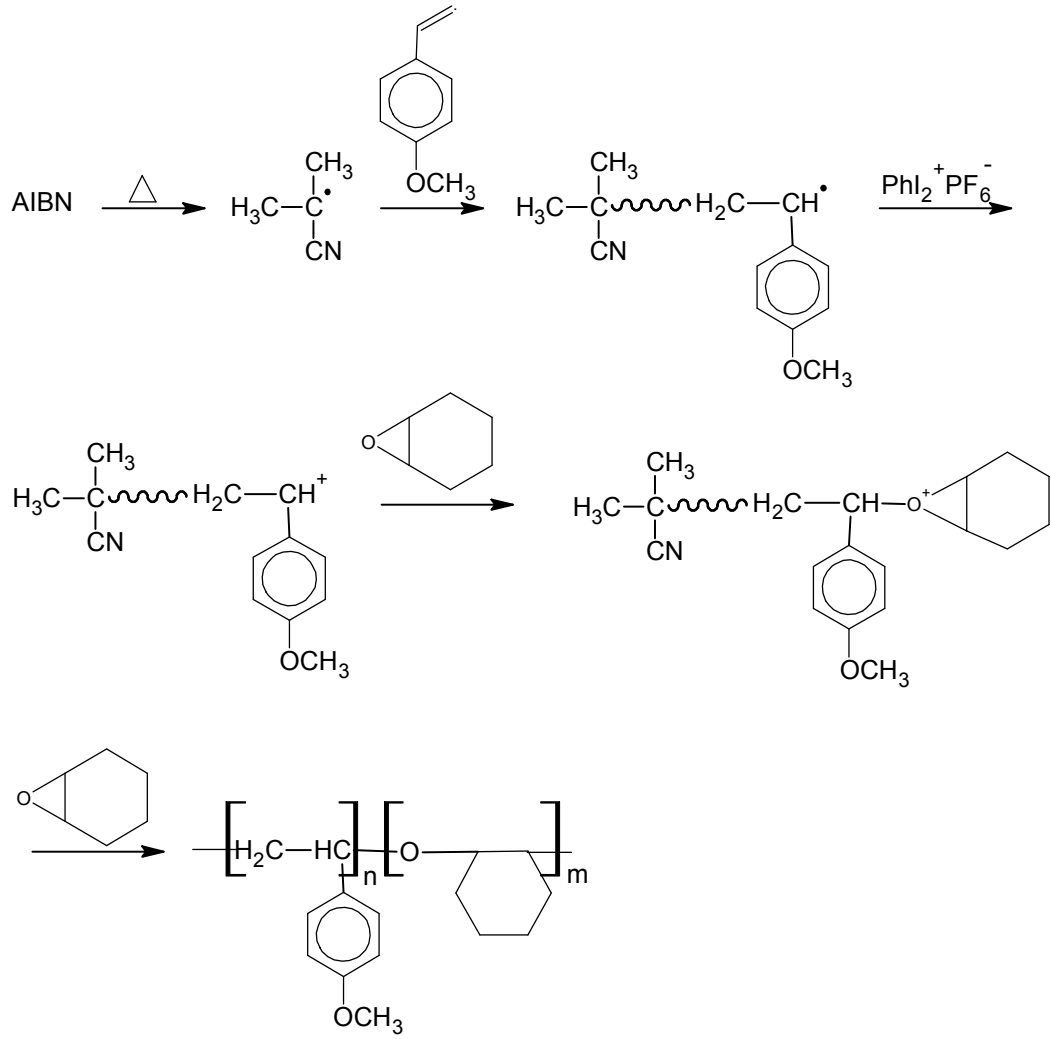
Direk dönüşüm ilk kez Endo ve çalışma grubu tarafından bulunmuştur (Nomura ve Endo, 1994). Bu proseste politetrahydrofuranın ucundaki katyonik tür SmI_2 / HMPA ile anyona dönüşür. Sonlanmış organosamarin türünü oluşturmak için oksonyum iyonu iki elektronunu poli-THF'na verir. Anyona dönüşen tür uygun monomerler kullanılarak ter-butil metakrilat (Nomura ve Endo, 1995), ϵ -kaprolakton (Nomura ve Endo, 1995) ve σ -valeroaseton (Nomura ve Endo, 1996) ile THF'nın blok kopolimerini oluşturur.



Şekil 2.43. THF'nin blok kopolimeri

2.4.1.2. Radikalden katyona direk dönüşüm

Direk dönüşümde çoğalan radikal uç, katyonik uca dönüşür. Bu dönüşüm onyum tuzlarının elektron transfer aracı olarak kullanılmasıyla gerçekleşir. Radikalden katyona direk dönüşüm, model radikaller kullanılarak ESR çalışmaları doğrulanmıştır ve ayrıca aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi p-metoksisitren ve sikloheksen oksit bir blok kopolimer eldesi de bu yöntemi doğrulamaktadır (Smerlin ve ark., 2001).



Şekil 2.44. p-metoksistiren ve siklohekzen oksit bir blok kopolimer eldesi

2.4.2. İndirek dönüşüm

İndirek dönüşümde çeşitli polimerizasyon türleri kullanılmıştır. İndirek dönüşüm çok basamaklı çeşitli yollar içerdiği halde aktif merkezlerin dönüşümü olduğunda direk dönüşümden daha başarılı gerçekleşir. Aşağıdaki tabloda blok kopolimer sentezinde kullanılan indirek dönüşüm reaksiyonlarının çizelgesi verilmiştir.

Çizelge 2.2. Blok kopolimer sentezinde kullanılan dönüşüm reaksiyonları

DÖNÜŞÜM REAKSİYON ÇEŞİTLERİ
1- Kondenzasyon Polimerizasyon İçeren Dönüşüm
<ul style="list-style-type: none">- Kondenzasyon polimerizasyonundan radikal polimerizasyonuna dönüşüm<ul style="list-style-type: none">• <i>Azo Başlatıcılarla Yapılan Dönüşüm Tepkimeleri</i>• <i>Fotobaslatıcılarla Yapılan Dönüşüm Tepkimeleri</i>- Kondenzasyon polimerizasyonundan yaşayan radikal polimerizasyonuna dönüşüm- Makrosiklik polimerizasyondan kondenzasyon polimerizasyonuna dönüşüm
2- Anyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm
<ul style="list-style-type: none">- Anyonikten foto uyarılmış radikale dönüşüm- Anyonikten yaşayan radikale dönüşüm
3-Katyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm
<ul style="list-style-type: none">- Katyonikten yaşayan radikale dönüşüm
4- Radikal Polimerizasyondan Anyonik Polimerizasyona Dönüşüm
5- Radikal Polimerizasyondan Katyonik Polimerizasyona Dönüşüm
6- Anyonik ve Katyonik Polimerizasyon İçeren Dönüşümler
7- Aktif Monomer Polimerizasyonu İçeren Dönüşümler
8- Metathesis Polimerizasyonu İçeren Dönüşümler
9- Ziegler-Natta Polimerizasyonu İçeren Dönüşümler
10- Grup Transfer Polimerizasyonu İçeren Dönüşümler

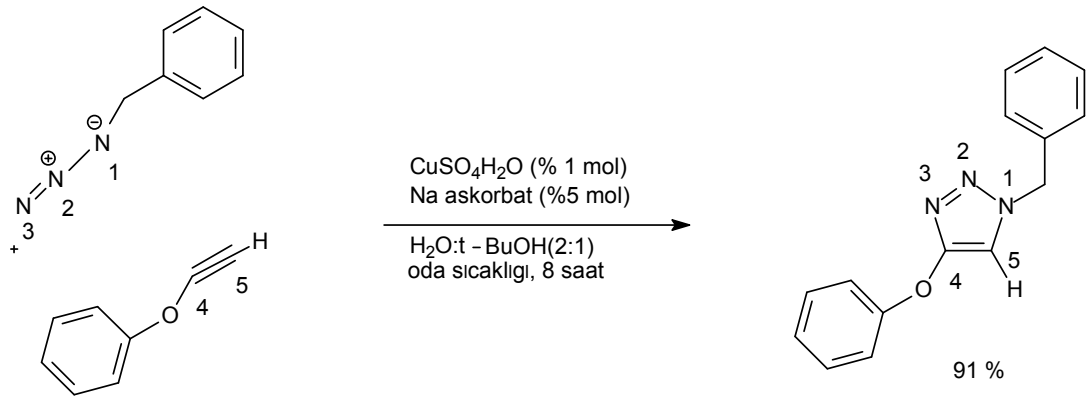
2.6. Klik Kimyası ve Klik Tepkimeleri

Klik kimyası, çok çeşitli tepkimeler yapılmasına rağmen Cu^{I} katalizli asit-alkin siklokatılma reaksiyonları en çok ilgiyi toplayan konu olmuştur. Günümüzde polimerlerin fonksiyonlandırılması ve madde sentezi üzerine çalışmalar gitgide artmaktadır. Özellikle ATRP gibi kontrollü radikal polimerleşme metodu bu fonksiyonlandırmada önemli paya sahiptir. Cu^{I} katalizli klik tepkimeleri, çeşitli mekanistik araştırmalara konu olmakla beraber polimer ve metalürjide kullanım alanlarını genişletmiştir. Klik tepkimeleri, virüslere biyolojik polimerlerin birleştirilmesinde, sentetik polimer ve katı yüzeyleri siklodekstrin ve siklopeptid benzerlerinin sentezinde, ayrıca makromonomer sentezinde, blok kopolimerler, yıldız polimerler, dendrimerler, organometalik polimerlerin eldesinden kullanılmaktadır. Klik kimyası aslında bir Cu^{I} katalizli azid-alkin siklokatılma tepkimesidir ve reaksiyon terminal alkinlerle sınırlıdır, ancak çeşitli katalizlerin seçiminden sonra iç alkinlere de uygulanmaya başlanmıştır. Bunlara ek olarak Ru^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} gibi Cu^{I} dışında diğer metallerde azid alkin siklo katılmayı katalizlemek için kullanılmaktadır (Golas, PL., Matyjaszewski, K., “Click Chemistry and ATRP: A Beneficial Union for the Preparation of Functional Materials”, QSAR Comb. Sci., (2007), 26, 1116., Kolb, HC.; Finn, MG.; Sharpless, KB. Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 2004–2021.)

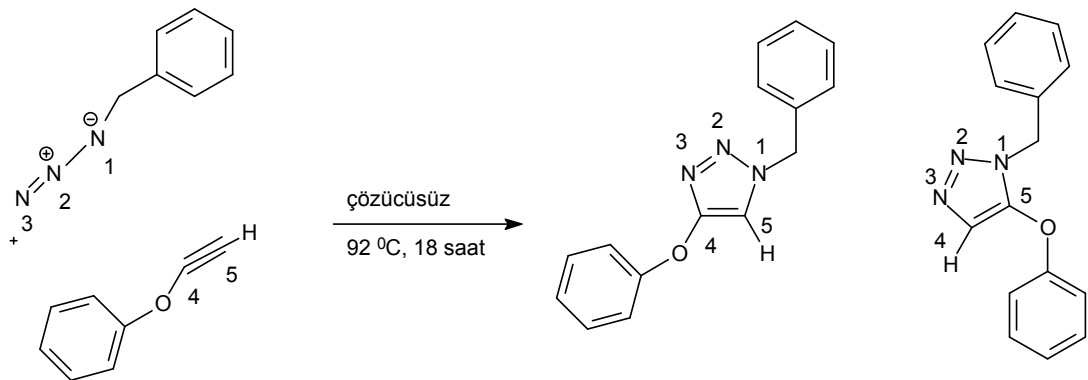
Azid-alkin siklokatılma ve ATRP aynı Cu bazlı kompleksler tarafından katalizlenmesine rağmen, iki teknik birbirinden mekaniksel olarak oldukça farklıdır. ATRP, düşük oksidasyon kademeli geçiş metal kompleks ve alkil halid arasındaki tersinir tepkime tarafından ara bulucu bir redoks prosesidir. Bu, çoğalan radikalleri ve daha yüksek oksidasyon kademeli metal kompleksleri yaratır. Cu^{I} katalizli azid-alkin siklokatılma mekanizması, Cu^{I} -asetilid π -kompleks oluşumuyla başlar; azid kompleksleşmesi ve siklikleşme ile devam eder. Piridinler, aminler, triazoller, fosfinler gibi ligandlar ile su, DMF, DMSO ve asetonitril gibi çözücüleri içeren çok çeşitli bileşik bu proseste kullanılabilir. Farklı koşullar altındaki deneyler sırasında, katalitik aktivite üzerinde gözlemlenen ligand etkisini karşılaştırmak oldukça zordur. Çünkü katalizör ve alkine göre tepkime sırası, derişim ve tepkime koşullarına bağlı

olarak çeşitlilik gösterir. Polimer sentezinde ATRP ve Cu bazlı klik kimyası birlikte kullanıldığı zaman her iki teknik için aynı katalitik kompleksle çalışmak uygun olmasına rağmen, bu verimli bir yaklaşım değildir.

Cu katalizörü varlığında ve yokluğunda yapılan tepkimeler Şekil 8. ve Şekil 9.' da gösterilmiştir (Molengraft, A., "Click Chemistry a New Approach to Familiar Reactions". 2005).



Şekil 8. Bakır Varlığında Azid Alkil Siklo Katılma Tepkimesi (Klik Reaksiyonu)



Şekil 9. Bakır Yokluğunda Gerçekleştirilen Azid Alkin Siklo Katılma Tepkimesi

3. MATERYAL ve YÖNTEM**3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler**

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balon, pyrex tüpü, schlenk tüpü, pastör pipeti, baget, nuçe krozesi, nuçe erleni, beherler, pipetler geri soğutucular.
- 1 ile 2 ml arasında cam pipet.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar, puar.
- Tartım için Sertorius CP 224S model hassas terazi .
- Isıtma için: manyetik ısıtıcılar ve yağ banyosu.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- **Siklohekzen oksit (CHO):** Polisiklohekzen oksit sentezinde monomer olarak kullanıldı. Kalsiyum hidrür (CaH₂) üzerinden fraksiyonlu destilasyon yapıldı ve buzdolabında 0 °C'de saklandı.
- **Stiren:** Polistiren sentezinde monomer olarak kullanıldı. Kalsiyum hidrür üzerinden vakum destilasyon yapıldı ve buzdolabında 0 °C'de saklandı.
- **Diklorometan (CH₂Cl₂):** Blok kopolimeri ve homopolimeri çözmek için ve kolonda yürütücü olarak kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Metanol:** Blok kopolimeri ve homopolimeri çöktürmek amacıyla kullanıldı. AK KİMYA firmasından temin edildi.
- **Kloroform:** Blok kopolimeri ve homopolimeri çözmek amacıyla ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.

- **Aseton** : Çözücü olarak ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Benzoin**: Kullanılmadan önce etanolde kristallendirildi ve fotobaşlatıcı olarak kullanıldı.
- **2-Bromopropiyonil Bromür**: Aldrich firmasından temin edildi.
- **Kalsiyum Hidrür**: Stirenin destillenmesinde kurutucu olarak kullanıldı. Aldrich Chemie firmasından temin edildi.
- **Bakır (I) Bromür**: Blok kopolimer sentezinde indirgen olarak kullanıldı. Nemden uzaklaştırmak için kullanılmadan önce etüvde 110 0 °C'de 10 dk bekletildi.
- **Alüminyum Oksit**: Blok kopolimeri saflaştırmak için kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- **Propargil bromür**: (80 wt. % in toluene) Alkin fonksiyonlu bileşik elde etmek için kullanıldı ve Aldrich firmasından temin edildi.
- **Vakum Yağı**: Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarına sürülmek için kullanıldı.
- **Parafin Yağı**: Ortamın sıcaklığını homojenleştirmek amacıyla 110 °C'ye ısıtılıp kullanıldı.
- **N-Etoksi-2-Metil-Piridinyumhekzaflorofosfat (EMP⁺PF₆⁻)**: bu tuzun hazırlanmasında Reicherdt tarafından geliştirilen temel yöntem izlendi. Homopolimer sentezinde başlatıcı olarak kullanıldı.
- **Difenil İyodonyumhekzaflorofosfat Tuzu (Ph₂I⁺ PF₆⁻)**: Fluka firmasından temin edildi. Homopolimer sentezinde başlatıcı olarak kullanıldı.
- **2,2'-Bipiridin**: Blok kopolimer sentezinde ligand olarak kullanıldı. MERCK firmasından temin edildi.
- **Piridin**: Lab-Scan firmasından temin edildi.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **¹H NMR:** ¹H NMR spektrumu standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak 250 MHz Bruker spektrometresinde alındı.
- **Fotoreaktör:** Fotopolimerizasyonu gerçekleştirmek için 16 Philips 8 W/08 lamps emitting light model monokromatör kullanıldı.
- **Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):** Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklının ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri Agilent 1100 RI aleti kullanılarak polistiren standartlara göre kalibre edilmiş conventional kolon yardımıyla saptandı. Çözücü olarak akış hızı 25 °C'de 1 ml/dk şeklinde ayarlanmış THF kullanıldı.
- **FT-IR:** IR ölçümleri için Perkin Elmer FT/IR spektrofotometresi kullanıldı.
- **Rotary Evaporator:** Heidolph LABORATA 40003-Central kullanıldı.
- **Hassas Teraz:** Sartorius CP 224S kullanıldı.
- **Etüv:** Nüve FN 500, Safety Termostat kullanıldı.
- **Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı:** Micromagmix Lovango SL 00739-00005 kullanıldı.
- **Vakum Pompası:** Neuberger N022AN, 18 kullanıldı.
- **Argon Tüpü:** RE-VA firmasından temin edildi.
- **Manyetik Karıştırıcı:** Chiltern magnetic stirrer MS21S kullanıldı.
- **Vakum Etüv:** Vacrotem-T (J.P. selecta, 0430229) kullanıldı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Shimadzu 1601 Pc Uv-Vis Spektrofotometresi

3.2. Yöntem ve sentez

1,2-Difenil-2-(2-propiniloksi)-1-etanon Fotobaşlatıcısının Sentezi (B-alkin)

İyice temizlenmiş bir balona 3 gr (0,0141 mol) benzoin konuldu ve üzerine 25 ml DMSO ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Sonra bu karışım üzerine %40 lıkNaOH'ten (10-15) ml eklendi. Bu işlemler azot gazı altında yapıldı balonun içerisine balık konuldu ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra balona 2,7 ml (30.30 mmol) propargil bromür eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir gece karıştırılarak devam edildi. Sonra madde ayırma hunisine alındı üzerine 50 ml saf su konuldu. Bunun üzerine 100 ml diklorometan eklenerek karışım bir ayırma hunisine

alındı ve ekstraksiyon işlemi yapıldı. Karışım iki kez 50 mL saf su ile yıkandıktan sonra su fazı atıldı. Organik faz içerisine kuru magnezyum sülfat ilave edildi ve 1 gece bekletildi. Sonra süzüldü ve çözücüsü vakum destilasyonu ile uçurularak turuncu renkte ürün elde edildi. Verim: 3.53 g, %76

$C_{17}H_{14}O_2$: (250,296): Hesaplanan: C 81.58, H 5.64; Bulunan: C 81.40, H 5.61

Alkin uç fonksiyonlu poli(siklohekzen oksit) polimerinin Sentezi (PCHO-alkin)

PCHO-alkin polimerleri fotokimyasal katyonik yolla sentezlendi. Bu amaçla bir pyrex tüpün içerisine bir miktar siklohekzen oksit (CHO) ve bunun üzerine miktarları belli olan $EMP^+PF_6^-$ (veya $Ph_2I^+PF_6^-$), B-alkin den konularak argon gazından geçirildi. CHO'nun katyonik polimerizasyonu, dalga boyu 350 nm olan lambaların bulunduğu fotoreaktörde gerçekleştirildi. Belli sürelerde aydınlatma sonucunda elde edilen alkin uç fonksiyonlu polisiklohekzen oksit diklorometan da çözülerek metanolde çöktürüldü ve Nuçe krozesinden süzülerek vakum etüvünde 40 °C'de 30 dk kurutuldu. Tartılarak % dönüşümler hesaplandı. PCHO-alkin polimerleri için reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 1. de verilmiştir.

Brom-sonlu Polistiren Polimerinin Sentezi (PSt-Br)

PSt-Br polimeri atom transfer polimerizasyonu yöntemi ile aşağıdaki procedure göre sentezlenmiştir. Bir schlenk tüp içerisine bir manyetik karıştırıcı konuldu. Sistem birkaç vakumdan ve azot gazından geçirildi. Tüpün içerisine azot gazı altında CuBr, bipridin (bpy), B-Br başlatıcısı ve stiren monomeri ilave edildi. Tüp dikkatli bir şekilde 110 °C deki yağ banyosuna yerleştirilerek 1.5 saat reaksiyona devam edildi. Daha sonra karışım CH₂Cl₂ ile seyreltilerek metanolde çöktürüldü. Ürün kurutuldu. Bakır tuzunun sistemden uzaklaştırılması için polimer THF de çözümlenerek

alümina kolondan geçirildi ve tekrar metanolde çöktürüldü. Kurutuldu ve % de dönüşümler hesaplandı (bakınız Tablo 2, Kod 6).

Azit Uç-Fonksiyonlu Polistiren Polimerinin Sentezi (PSt-N₃)

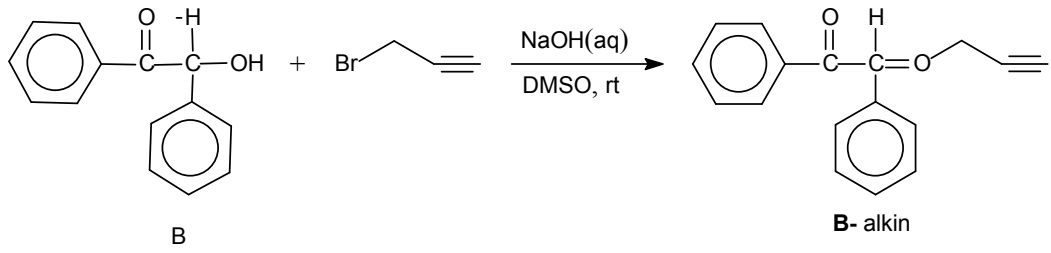
İyice temizlenmiş bir balona brom sonlu polistiren (PSt-Br) ($M_n = 2025$) (3 g, 1.20 mmol) konularak üzerine 30 mL DMF ilave edilerek çözülmesi sağlandı. Daha sonra bu çözeltiliye oda sıcaklığında ve azot gazı altında NaN₃ (0.117 g, 1.80 mmol) ilave edilerek aynı sıcaklıkta reaksiyona bir gece devam edildi. Çözücü uçuruldu ve karışım metanolde çöktürülerek kurutuldu ve dönüşüm hesaplandı (bakınız Tablo 2, Kod 7).

PCHO – alkin ve PSt-N₃'den Klık Reaksiyonu ile PCHO- Pst Blok Kopolimerinin Eldesi

PCHO-alkin (0.72g, M_n GPC = 4050, Tablo 1, Kod 2) ve PSt-N₃ (0.15 g, M_n GPC = 1900, M_w/M_n = 1.15, Tablo 2, Kod 7) 5 mL THF de çözüldü. Karışıma azot gazı altında bipyridine (0.05 g, 0.32 mmol) ilave edildi ve karışım 15-20 dk. Karıştırıldıktan sonra, üzerine CuBr (0.023 g, 0.16 mmol) ilave edildi. Karıştırma işlemi 35 °C'de 24 saat devam etti. Karışım THF ile seyreltikten sonra alümina kolondan geçirildi ve n-hekzanda çöktürüldü ve vakum altında kurutuldu

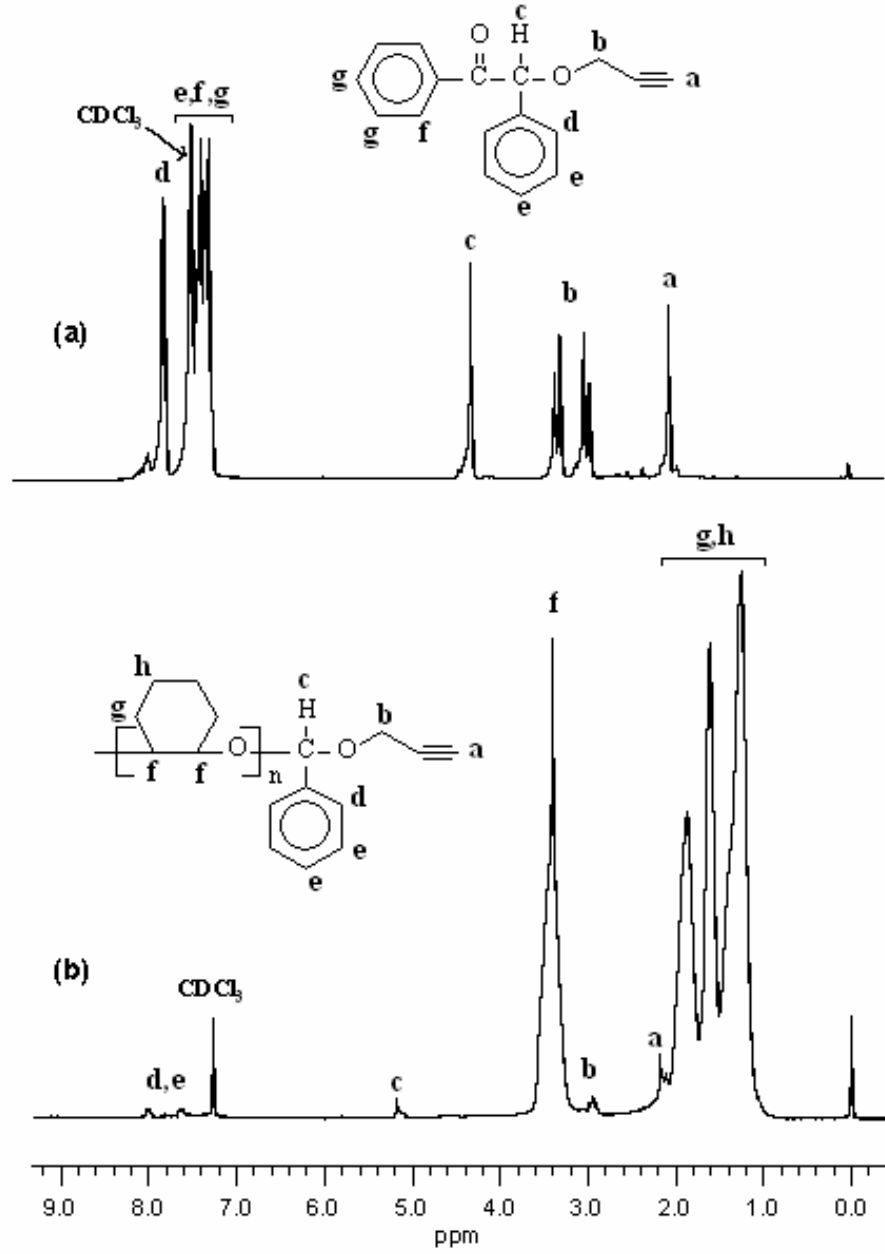
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

1,2-Difenil-2-(2-propiniloksi)-1-etanon yani alkin uç fonksiyonlu fotobaşlatıcısı (B-alkin) aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi benzoin'in (B) propargil bromürle reaksiyonundan elde edildi.



Şekil 4.1. 1,2-Difenil-2-(2-propiniloksi)-1-etanon Fotobaşlatıcısının Sentezi.

Sentezlenen yeni B-alkin fotobaşlatıcısının yapısı elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle belirlendi. B-alkin fotobaşlatıcısının IR spektrumunda karakteristik C=O keto grubu 1682 cm^{-1} 'de, propargil grubunun $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ ve $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bandları sırasıyla 3293 cm^{-1} ve 2120 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Aşağıdaki grafikte CDCl_3 çözücüsünde alınan B-alkin bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda bileşiğin yapısındaki karakteristik protonların rezonans sinyalleri görülmektedir.

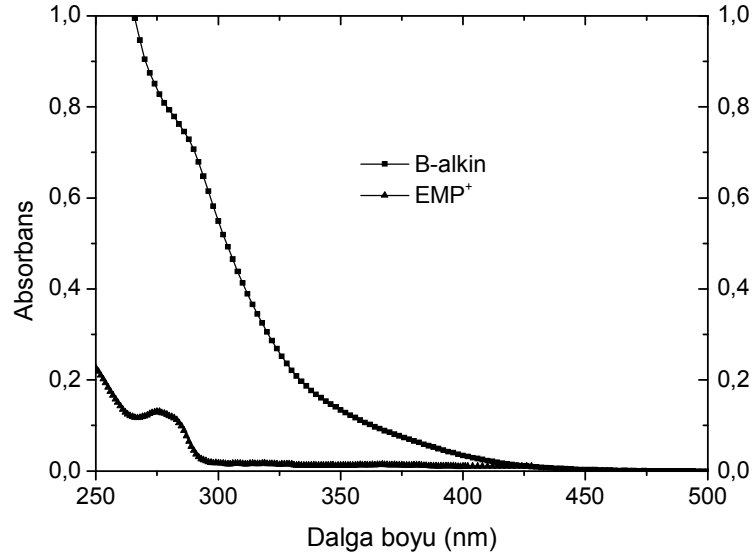


Şekil 4.2. CDCl₃ çözücüsünde alınan B-alkin (a) ve PCHO-alkin (Tablo 1, Kod 2) (b) bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları

Yukarıda açıklanan spektroskopik yöntemler, maddenin yapısının, gösterilen şekliyle uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

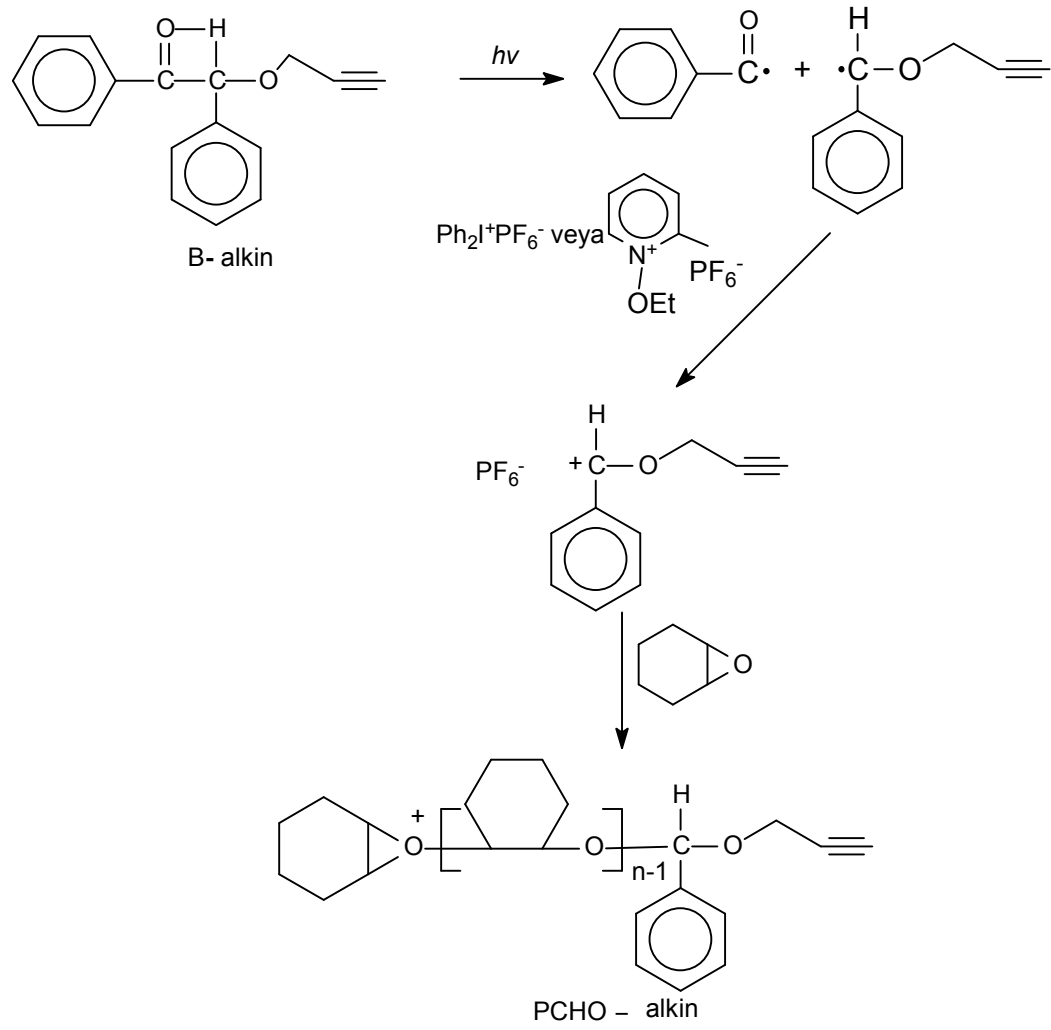
Şekil 3'de B-alkin ve EMP⁺PF₆⁻'nin UV absorpsiyon grafiği görülmektedir. Piridinyum tuzları 350 nm'de absorpsiyon yapmamaktadır. Grafikten de açıkça

görüldüğü gibi B-alkin'in absorpsiyon yaptığı yerde $EMP^+PF_6^-$ absorpsiyon yapmamakta ve tüm ışık B-alkin tarafından absorplanmaktadır. Sadece B-alkin absorpsiyon yapmaktadır.



Şekil 4.3. B-alkin ($3.34 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) ve $EMP^+PF_6^-$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mola L}^{-1}$) Nil CH_2Cl_2 çözücüsünde alınmış UV absorpsiyon spektrumları

CHO'nun fotokimyasal katyonik polimerizasyonu B-alkin ve onyum tuzları kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4'de görüldüğü gibi fotokimyasal yolla oluşan alkin benzil radikali onyum tuzuna elektron vererek yükseltgenir ve karbokatyona dönüşür. Oluşan bu karbokasyon CHO'nun katyonik polimerizasyonunu başlatır. Oluşan diğer benzoil radikali ise elektron alıcı bir grup olduğundan CHO'nun katyonik polimerizasyonunu başlatamaz.



Şekil 4.4. Alkin uç-fonksiyonlu poli(siklohekzen oksit) (PCHO-alkin) sentezi.

Tablo 1 den görüleceği gibi, EMP^+ tuzu yükseltgenme vasıtası olarak kullanıldığında CHO nun katyonik fotopolimerizasyonu etkili bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu durum pridinyum tuzunun redoks potansiyeli değeri açıklanabilir.

Tablo 4.1. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile aclin uçlu poli(siklohekzen oksit) sentezi (oda sıcaklığında ve bulk)

Ko d	B-alkin (mmol/L)	EMP^+ (mmol/L)	Ph_2I^+ (mmol/L)	Aydınlatma		M_n^a	M_w/M_n	M_n^{H} NMR ^b
				Süresi (min)	Dönüşüm (%)			
1	12.3	12.3	-	50	15	5250	1.60	5800
2	24.6	24.6	-	30	28	4050	1.85	4950
3	12.3	-	12.3	25	48	5950	2.18	6880
4	24.6	-	24.6	20	65	5200	2.24	5950
5 ^c	12.3	-	-	60	0	-	-	-

$[\text{CHO}]_0 = 9.91 \text{ mol/L}$ (bulk), $\lambda_{\text{inc}} = 350 \text{ nm}$

^a PSt standartlarına göre GPC ile belirlendi.

^b ¹H NMR verilerinden faydalanılarak bulundu

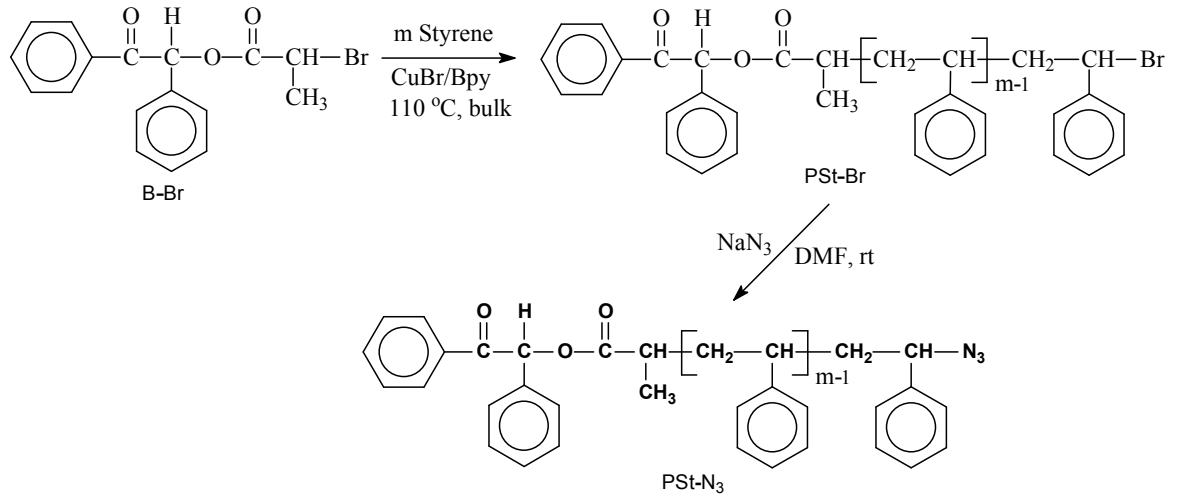
^c Ph_3S^+ onyum tuzu olarak kullanıldı (yükseltgeme vasıtası)

$\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ tuzu varlığında yapılan polimerizasyonlarda daha yüksek dönüşümlerin elde edilmesi bu tuzun daha etkili bir başlatıcı olduğunu göstermektedir. Bu durum $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ tuzunun kuyruk absorpsiyonundan dolayı olmaktadır. Farklı bir durum trifenilsülfonyum ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$) tuzu varlığında gözlemlendi. Bu tuzun, oldukça düşük redoks potansiyeline sahip olmasından dolayı fotokimyasal katyonik polimerizasyon için etkili bir başlatıcı olmadığı anlaşıldı. Üçlü tuzların potansiyelleri -1.2 V (Ph_3S^+), -0.2 V (Ph_2I^+) ve -0.7 V (EMP^+) şeklindedir.

Alkin-sonlu poli(siklohekzen oksit) (PCHO-alkin) ¹H-NMR spektroskopisi ile detaylı bir şekilde karakterize edildi (Şekil 2b). CDCl_3 'de alınan PCHO-alkin'in ¹H-NMR spektrumunda protonların rezonans sinyalleri açık bir şekilde görülmektedir.

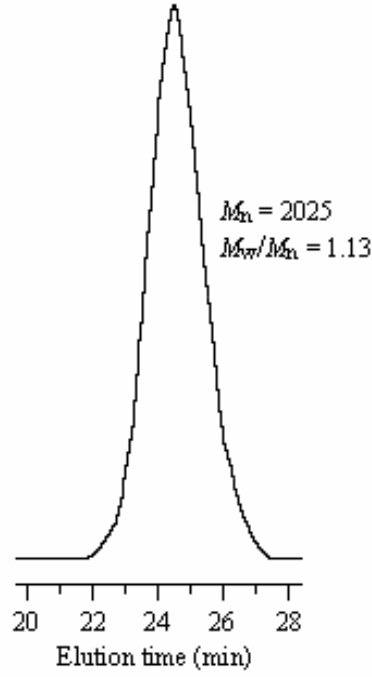
İyi tanımlanmış brom sonlu polistiren (PSt-Br), 2-okso-1,2-difeniletil-2-bromopropanoate (B-Br) başlatıcısı ve stiren monomeri varlığında ATRP yöntemiyle sentezlendi. Elde edilen PSt-Br polimerinin brom uç fonksiyonu şekil 5 de görüldüğü

gibi nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile DMF çözücüsünde azit'e dönüştürülerek azit uç fonksiyonlu polistiren (PSt-N₃) elde edildi.



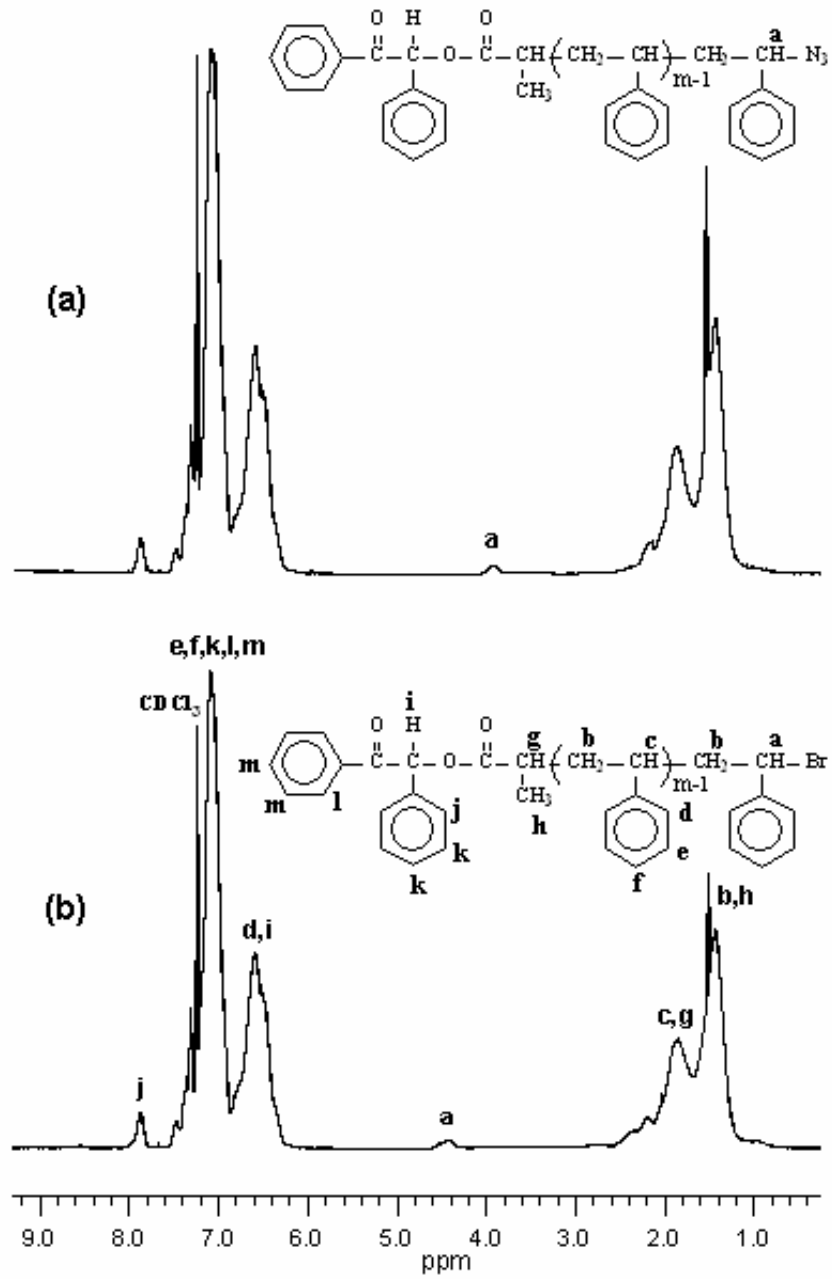
Şekil 4.5. Azit uç-fonksiyonlu polistiren sentezi.

Brom ve azit uç-gruplu polimerlerin (PSt-Br and PSt-N₃) yapıları Jel-geçirgenlik kromatografisi, IR ve ¹H-NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. Şekil 6 da görüldüğü gibi PSt-Br nin GPC grafiği dar dağılımlıdır. Ayrıca hesaplanan M_n ($M_{n, \text{theo}} = 2038$) ve ölçülen M_n 'ler ($M_{n, \text{GPC}} = 2025$, $M_w/M_n = 1.13$ and $M_{n, \text{HNMR}} = 2150$) oldukça birine yakın ve uyumlu olması iyi tanımlanmış Br uç-fonksiyonlu polimerin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. PSt-Br'nin GPC grafiği (Tablo 2, Kod 6)

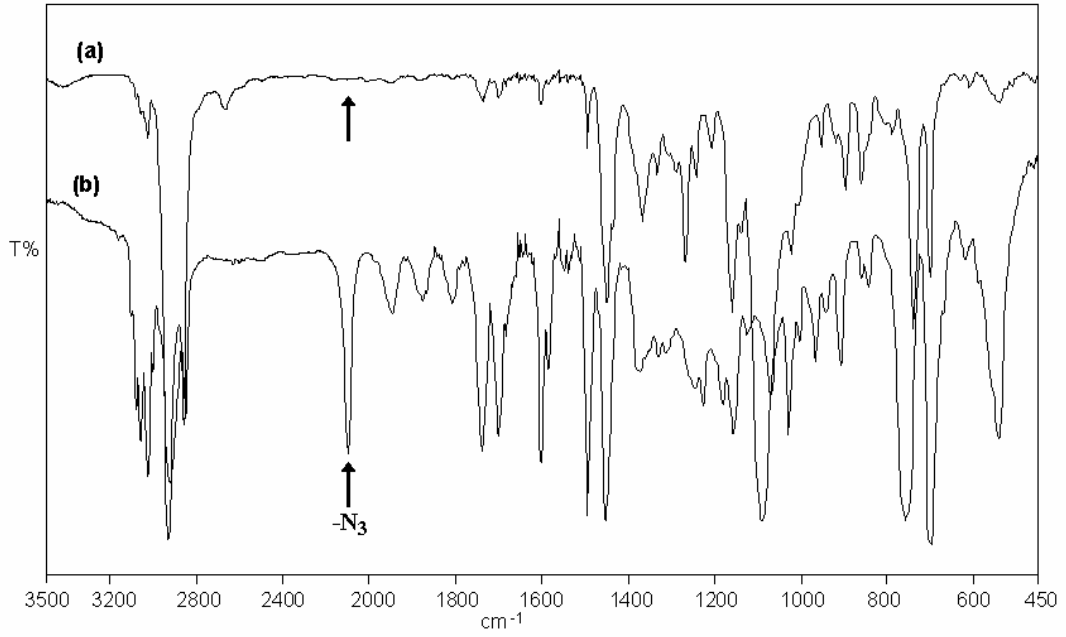
PSt-Br'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda sadece polistirenin karakteristik protonlarının sinyalleri değil aynı zamanda başlatıcıdan gelen protonların sinyalleri de çok rahat bir şekilde görülmektedir. Örneğin, j protonları 7.9 ppm ortaya çıkarken k, l ve m protonları polistirenin aromatik protonları (e, f) tarafından perdelenmiştir (Şekil 7b). Polimerin CH-Br protonları (a) 4.27-4.60 ppm de gözlemlendi.



Şekil 4.7. CDCl_3 çözücüsünde alınan PSt-N3 (Tablo 2, Kod 7) (a) ve PSt-Br (Tablo 2, Kod6) (b) bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Şekil 7a da verilen PSt-N₃'ün ¹H-NMR spektrumunda 4.27-4.60 ppm de CH-Br protonlarından ileri gelen sinyaller kaybolmuş ve 3.76-4.05 ppm de azit grubuna bağlı CH dan ileri gelen proton sinyalleri ortaya çıkmıştır. PSt-N₃'ün yapısı ve

sentezlenmiş olduğu ayrıca IR spektroskopisi ile de aydınlatıldı. Şekil 8b deki PSt-N₃'ün IR spektrumunda Azit den kaynaklanan band 2094 cm⁻¹ de gözlemlendi.



Şekil 4.8. PCHO-PSt blok kopolimeri (a) ve PSt-N₃'ün (b) FT-IR spektrumları

Ayrıca Tablo 2 den görülebileceği gibi PSt-N₃'ün mol kütlesi PSt-Br ile neredeyse aynı ve heterojenlik indeksi de hemen hemen değişmemiştir. Bu durum brom fonksiyonel grubunun azit fonksiyonel grubuna kolay ve etkili bir şekilde dönüştüğünü göstermektedir.

Tablo 4.2. PSt-Br^a and PSt-N₃ polimerleri için reaksiyon koşulları ve elde edilen sonuçlar

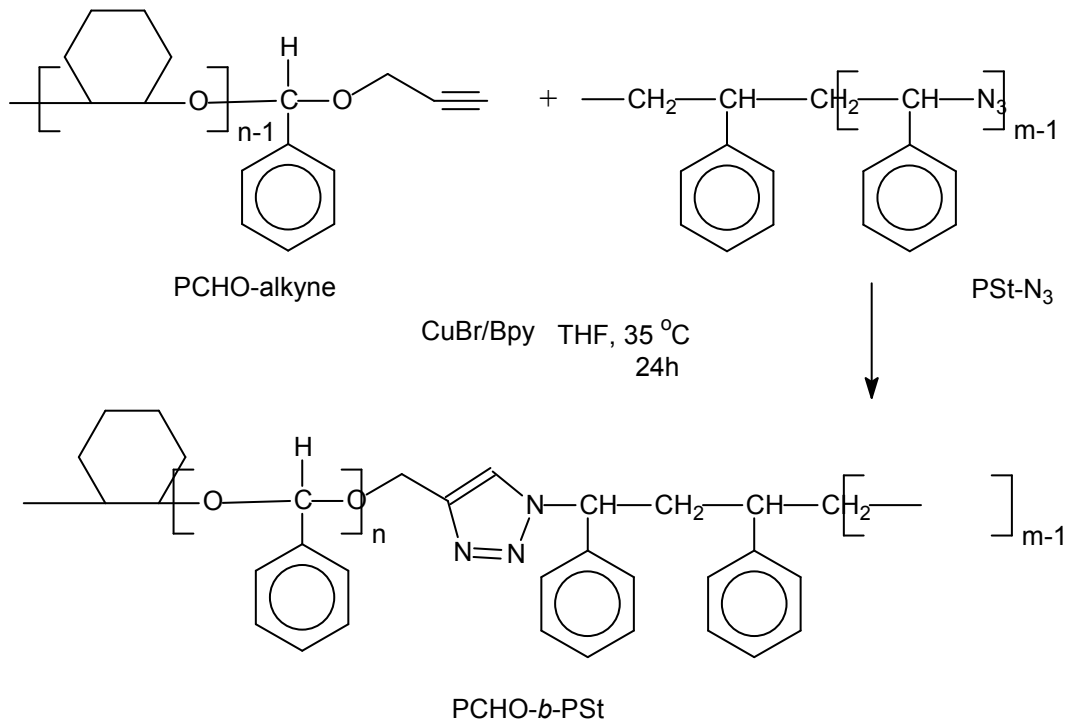
Kod	Polimer	Sıcaklık	Dönüşüm	M_n theo	M_n GPC ^b	M_w/M_n	M_n HNMR ^c
		(°C)	(%)				
6	PSt-Br	110	81	2038	2025	1.13	2150
7	PSt-N ₃	25	>99	2000	1900	1.11	1950

^a ATRP yöntemi ile elde edildi, $[I]_0:[St]_0:[CuBr]_0:[Bpy]_0 = 1:20:1:3$ ve 110 °C.

^b PSt standartlarına göre GPC ile belirlendi

^c ¹H NMR verilerinden faydalanılarak bulundu

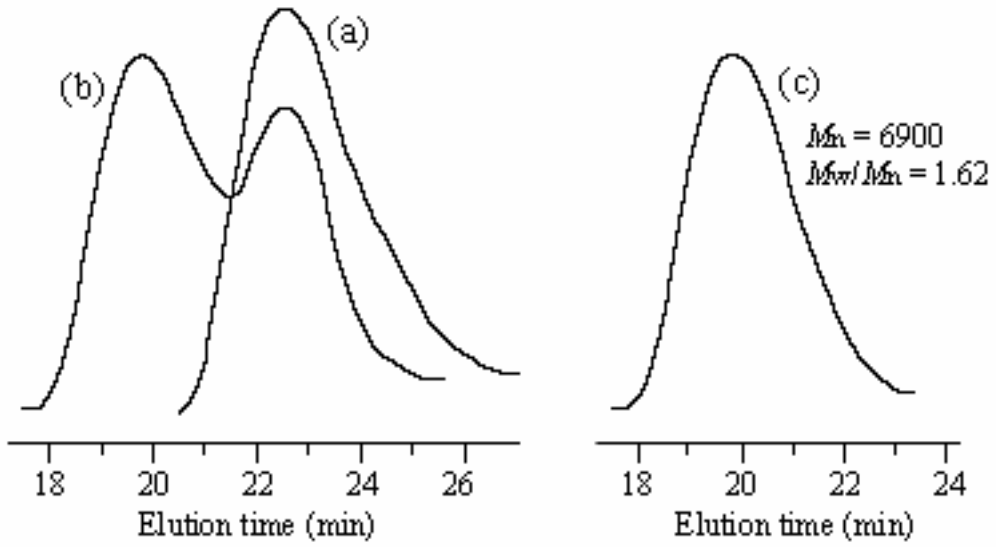
PCHO-PSt kopolimerinin sentezi klik kimyası yöntemi ile PSt-N₃ ve PCHO-alkin polimerlerinin reaksiyonundan aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sentezlendi. Klicleme tepkimesi tetrahidrofur (THF) çözücüsünde 35 °C ve 24 saat de katalizör olarak Cu(I) bromür ve ligand olarak 2,2'-bipyridil kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 4.9. PCHO-PSt blok kopolimerinin sentezi

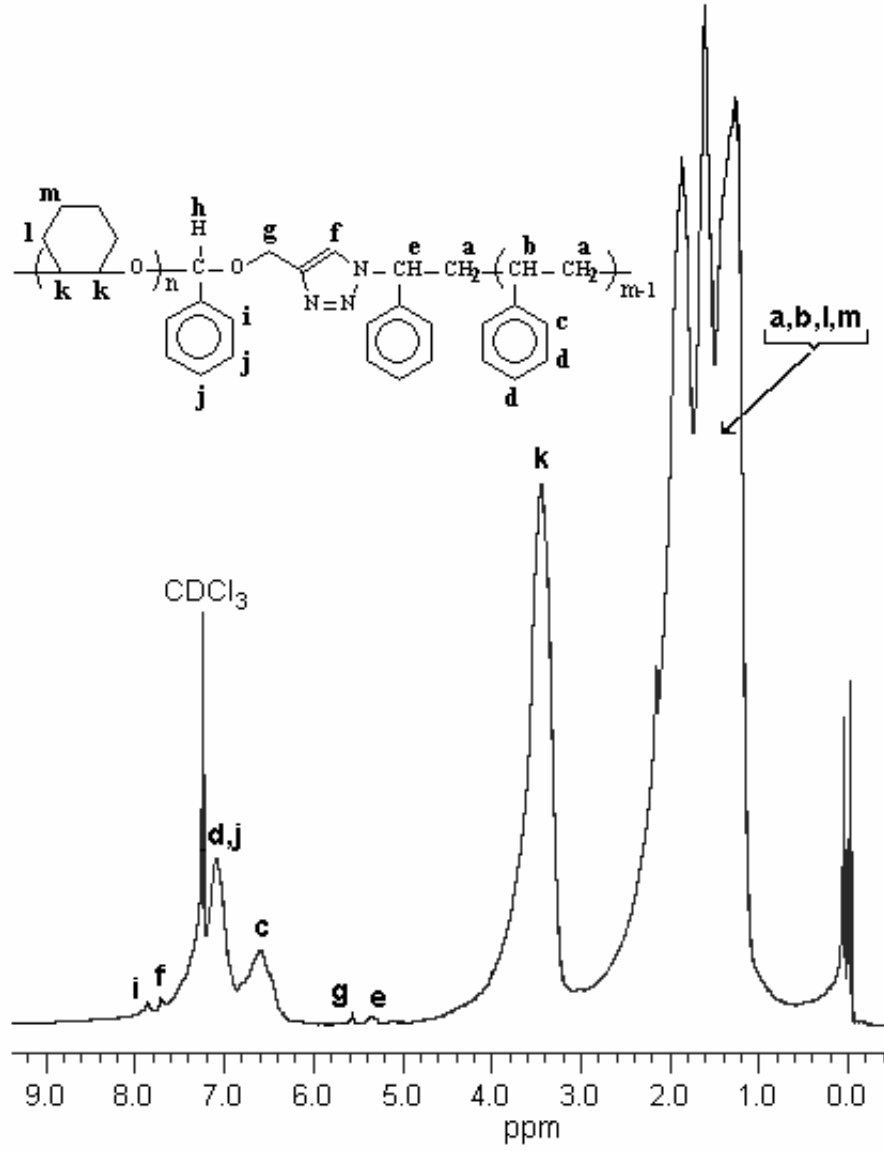
Şekil 10 daki GPC grafiklerinden iki polimerin (PCHO ve PSt) birbiriyle etkili bir şekilde kliklendiği görülmektedir.

Şekil 10b de PCHO-alkin ve PSt-N₃ arasındaki klikleme reaksiyonu elde edilen kopolimerin GPC si reaksiyon ortamındaki aşırı PCHO-alkinden dolayı iki tepeli çıkmıştır. Blok kopolimerin saflaştırma işlemi n-hekzan çözücüsü ile yapıldı. n-hekzan ile homo PCHO ortamından uzaklaştırılarak saf halde PCHO-PSt blok kopolimeri elde edildi (şekil 10c).



Şekil 4.10. PCHO-alkin GPC grafiği (Table 1, Kod 2) (a), PCHO-PSt blok kopolimer (saflaştırılmamış) (b), ve PCHO-PSt blok kopolimer (saflaştırılmış, aşırı PCHO-alkin uzaklaştırılmış) (c).

PCHO-PSt'in blok kopolimerinin saf bir şekilde elde edildiği ¹H-NMR (şekil 11) ve IR (şekil 8a) spektrumlarından da anlaşılmaktadır. Blok kopolimerin ¹H-NMR spektrumunda iki polimer bloğu arasındaki triazol protonları 5.24– 5.42, 5.60 ve 7.65 ppm de gözlemlendi. Ayrıca blok kopolimerin IR spektrumunda azit fonksiyonel grubun kaybolması bize blok kopolimerin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. CDCl₃ çözücüsünde alınmış PCHO-PSt blok kopolimerin ¹H-NMR spektrumu

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, PCHO-PSt blok kopolimerinin alkin uç-fonksiyonlu PCHO (PCHO-alkin) ve azit uç-fonksiyonlu PSt (PSt-N₃) polimerlerinden Huisgen 1,3 dipolar klik siklokatalma reaksiyonu ile sentezi gösterilmiştir.

PCHO-alkin bileşiği, B-alkin ve onyum tuzları fotobaşlatıcı sistemi varlığında fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendi. PSt-N₃ ATRP ve sonrasında nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile elde edildi. Spektroskopik çalışmalar bize uç fonksiyonlu polimerlerin (PCHO-alkin, PSt-Br ve PSt-N₃) sentezlenmiş olduğunu gösterdi. FT-IR, ¹H-NMR ve GPC analizlerinden de PCHO-alkin ve PSt-N₃ arasındaki klikleme tepkimesinin etkili ve başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Polimerik malzemelerin üretimi günden güne artmaktadır. Otomobil parçalarından, uzay araçlarına, oyuncaklardan atık su borularına, çok yumuşağından çok sert malzemeye kadar pek çok ürünün yapımında polimerler kullanılmaktadır. Mühendislik plastikleri, elastomerler, yapıştırıcılar, köpükler ve pek çok ambalaj malzemesinin temel maddesi polimerlerdir.

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon endüstriyel açıdan önemli bir yöntem olup, kaplama, baskı endüstrisi, yapıştırıcı ve fotolitografi gibi birçok alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) ise özellikle 1995 ten sonra geliştirilen kontrollü/yaşayan bir radikalik polimerizasyon yöntemi olup, birçok monomere uygulanabilen ve kullanılan başlatıcının fonksiyonlu grubuna bağlı olarak değişik özelliğe sahip polimerler yanında tarak, dentrik, yıldız tipi, rastgele periyodik ve graft (aşı) kopolimerin sentezlendiği bir yöntemdir.

“Klik kimyası” terminal asetilenler ve azidler arasında gerçekleşen reaksiyonların geneline verilen addır. Klik reaksiyonlarının tercih edilir olmalarının sebepleri arasında;

makul reaksiyon koşullarında gerçekleştirilebilmeleri, yüksek verim alınabilmesi, yüksek seçicilik ile gerçekleşmeleri, fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak sağlamaları, kısa reaksiyon sürelerine sahip olmaları ve kullanılan çözücülere karşı hassas olmamaları gösterilebilir. Bu bu üç yöntem mekanizma olarak birbirinden tamamen farklıdır. Dönüşüm reaksiyonları ile bu yöntemler birleştirilerek değişik blok kopolimerler sentezlemek mümkündür. Son yıllarda bu konu ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Klik reaksiyonları gerek kimya alanında ve gerekse tıp alanında gelecekte daha çok önem kazanacağı açıktır.

KAYNAKLAR

- ALLEN, N. S., and RABEK, J. F., 1985. *New Trends in the Photochemistry of Polymers*, Elsevier Applied Science Publishers, London. 582p.
- BACHOFNER, H. E., BERINGER, F. M., and MEITES. L., 1958. Diaryliodonium Salts. The Electroreduction of Diphenyliodonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 4269-4274.
- BENOIT, D., GRIMALDI, S., ROBIN, S., FINET, J.P., TORDO, P., and GNANOU, Y., 2000. Kinetics and Mechanism of Controlled Free - Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic β -Phosphonylated Nitroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 5929-5935.
- BÖTTCHER, A., HASEBE, K., HIZAL, G., YAĞCI, Y., STELLBERG, P., and SCHNABEL, W., 1991. Initiation of Cationic Polymerization Via Oxidation of Free Radicals Using Pyridinium Salts. *Polymer*, 32(12): 2289-2293.
- BUTTE, A., STORTI, G., and MORBIDELLI, M., 2001. Miniemulsion Living Free Radical Polymerization by RAFT. *Macromolecules*, 34: 5885-5896.
- CHELLINI, E., GALLI, G., and ANGELONI, A. S., 1994. Solid State NMR Study Polymerisation of Poly(ether sulphone). *Trends Polym. Sci.*, 2: 244-248.
- COWAN, D. O., and DRISKO, R. L., 1976. *Elements of Organic Photochemistry* Plenum Press, New York and London. 562p.
- DAVIDSON, R.S., 1999. *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*, SITA Technology Ltd., London. 359p.
- DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., HIZAL, G., ve YAGCI, Y., 2002. Synthesis, Characterization and Application of Polymeric Photoinitiators Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization and Ring-Opening Polymerization. *Polym. Prep.*, 43: 22-29.
- DIETLIKER, K., 1991. *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints*, Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization. Ed.P.T.Oldring SITA, 3: 45-53.
- FISHER, H., and POSER, S., 1996. Broadband Dielectric Spectroscopy On The Collective and Molecular Dynamic in (Low Molecular Weight and Polymeric) Ferroelectric Liquid Crystals. *Acta Polym.*, 47: 417-425.
- GUO, H-Q., KAJIWARA, A., MORISHIMA, Y., and KAMACHI, M., 1996. Radical/Cation Transformation Polymerization and Its Application to the Preparation of Block Copolymers of *p*-Methoxystyrene and Cyclohexene Oxide. *Macromolecules*, 29:2354-2361.
- HARTH, E., HAWKER, C.J., FAN, W., and WAYMOUTH, R. M., 2001. Chain End Functionalization in Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations. *Macromolecules*, 34: 3856-3860.
- HIZAL, G., YAĞCI, Y., and SCHNABEL, W., 1994. Charge Tranfer Complexes of Pyridinium Ions and Methyl and Methoxy-Substituted Benzenes as Photoinitiators For The Cationic Polymerization of Cyclohexene Oxide and Related Compounds. *Polymer*, 35(11), 2428-2431.
- LAUS, M., PAPA, R., and SPARNACCI, K., 2001. Mechanism and Kinetics of RAFT-Based Living Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, 34:402-408.
- MATYJASZEWSKI, K., 1998. *Controlled Radical Polymerization*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. 685p.
- MATYJASZEWSKI, K., Ed., 2000. *Controlled/Living Radical Polymerization:*

- Progress in ATRP, NMP and RAFT. *Journal of American Chemical Society*, 7: 36-41.
- MATYJASZEWSKI, K., and XIA, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.*, 101: 2921-2930.
- MATYJASZEWSKI, K., SHIPP, A. D. and WANG, J., 1998. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 31: 8005-8011.
- MISHRA, M.K., NUYKEN, O., KOBAYASHI, S., YAĞCI, Y., ve SAR, B., 1995. *Macromolecular Engineering Recent Advances*, P. 11, Plenum Press, New York. 625p.
- MITSUKAMI, Y., DONAVAN, M. S., LOWE, A. B., and MCCORMICK, C.L., 2001. Water-Soluble Polymers. 81. Direct Synthesis of Hydrophilic Styrenic-Based Homopolymers and Block Copolymers in Aqueous Solution via RAFT. *Macromolecules*, 34:2248-2256.
- NOMURA, R., and ENDO, T., 1994. Two-Electron Reduction of the Cationic Propagating End of Poly(tetrahydrofuran) into Terminating Nucleophiles by Samarium Iodide. *Macromolecules*, 27: 5523-5530.
- NOMURA, R., and ENDO, T., 1995. One-Pot Transformation of Living Cationic Polymerization into a Living Anionic One by Samarium(II) Iodide. Synthesis of Poly(tetrahydrofuran-*b*- ϵ -caprolactone) Block Copolymer. *Macromolecules*, 28:1754-1760.
- NOMURA, R., NARITA, M., and ENDO, T., 1995. Synthesis of Poly (ϵ -Caprolactone -*b*- Tetrahydrofuran-*b*- ϵ -Caprolactone) Through The Samarium Iodide-Induced Transformation. *Macromolecules*, 28, 5372-5381.
- NOMURA, R., NARITA, M., and ENDO, T., 1996. Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps *Macromolecules*, 33: 243-245.
- PUTS, R.D. and SOGAH, D. Y., 1998. Multifunctional Initiators Containing Orthogonal Sites. One-Pot, One-Step Block Copolymerization by Simultaneous Free Radical And Either Cationic Ring-Opening or Anionic-Ring-Opening Polymerization. *Macromolecules*, 31(23): 8425-8428.
- SMERLIN, B. S., DONAVAN, M. S., MITSUKAMI, Y., LOWE, A. B. and MCCORMICK, C.L., 2001. Charge on Poly(ethylene imine): Comparing Electrophoretic NMR Measurement and pH Titrations. *Macromolecules*, 34 (19): 6561-6564.
- TSOUKATOS, T., PISPAS, S., and HADJICHRITIDIS, N., 2000. Complex Architectures by Combining TEMPO Living Free Radical and Anionic Polymerization. *Macromolecules*, 33: 9504-9510.
- WANG, J. S., and MATYJASZEWSKI, K., 1995. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in The Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:5614-5619.
- YAGCI, Y., KORNOWSKI, A., and SCHNABEL W., 1992. N- Alkoxy Pyridinium and N-Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 30: 45-50.
- YAGCI, Y., and SCHNABEL W., 1993. Flash Photolysis Experiments with Pyridinium Salts Regarding the Initiation of Cationic Polymerization, *Macromol. Reports, A* 30: 175-180.
- YAGCI, Y., and MISHRA, M.K., 1994. In *Macromolecular Design: Concept and*

Practise, edited by Mishra, M. K., (Polymer Frontriers Int., Inc., New York,) Chap. 10.

AYDİN M, Arsu N, ve Yagci Y, Macromol. Rapid Commun. (2003) 24:718

AYDİN M, Arsu N, Yagci Y, Jockusch S, and Turro NJ, Macromolecules (2005) 38:4133].

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladıktan sonra 1998 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nü kazandı. 2003 yılında bölümünden mezun oldu. 2007 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı.

ÖZET

Son yıllarda blok kopolimerlerinin sentezi için bir çok metot önerilmiştir. Bunlar içerisinde dönüşüm polimerizasyonu, değişik polimerizasyon mekanizmalarının birleştirilmesine imkan veren alternatif bir metottur. Bu yöntemin kullanılmasıyla, farklı kimyasal yapılara sahip çok sayıda monomerin kullanılmasıyla, ilginç özelliklere sahip blok kopolimerler sentezlemek mümkündür.

Bu çalışmadaki amaç, bir dönüşüm polimerizasyon yöntemi olan “Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyon yöntemlerinin birleştirilmesi” ile poli(siklohekzen oksit) (PCHO)-polistiren (PSt) blok kopolimerlerini sentezlemektir.

Çalışmanın birinci aşamasında, başlatıcı olarak kullanılmak amacıyla 2-okso-1,2-difenil-2-bromo-propanoat (B-Br) bileşiği, benzoin (B) ve 2-bromopropanoil bromürün kondenzasyonu sonucu sentezlendi. Elde edilen ürün CH_2Cl_2 de çözüldü ve etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün elementel analiz, IR, UV ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleriyle karakterize edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında, elde edilen B-Br bileşiği başlatıcı, değişik oranlarda alınan onyum tuzları (1-etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorofosfat ($\text{EMP}^+\text{SbF}_6^-$) ve difeniliyodonyumhekzaflorofosfat ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$)) yükseltgenme vasıtası olarak kullanılmasıyla, siklohekzen oksit monomeri fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilerek brom uç fonksiyonlu Poli(siklohekzen oksit) ön polimerleri (makrobaşlatıcıları) sentezlendi. Sentezlenen polimerler çözeltileri metanolde çöktürüldü, süzüldü, vakum etüvünde $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu ve IR, Jel Geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri ile karakterize edildi.

Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında, PCHO-Br başlatıcısı, CuBr/bipiridin katalizörlüğünde ve çözücüsüz ortamda stirenin atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile polimerleştirilmesinde makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla, iyi tanımlanmış poli(siklohekzen oksit) (PCHO)-polistiren (PSt) blok kopolimerleri sentezlendi. Oluşan ürünler metanolde çöktürüldü, süzüldü ve vakum etüvünde $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Elde edilen blok kopolimerler IR, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik ve (GPC), analizleri ile aydınlatılmıştır.

SUMMARY

In recent years, there have been various methods proposed and used for the synthesis of block copolymers. Among them the transformation polymerization is an alternative method that allows combining various polymerization mechanisms. By using this way many monomers with different chemical structure can be polymerized to yield block copolymers with novel properties.

The aim of this study is to synthesis of poly(cyclohexene oxide) (PCHO)-polystyrene (PSt) block copolymers by using a transformation polymerization, namely “combination of free radical promoted cationic and atom transfer radical polymerization (ATRP) methods”.

In the first step of this study, 2-oxo-1,2-diphenylethyl-2-bromopropanoate, shortly bromobenzoin, (B-Br), as a initiator, was prepared by condensation reaction in the presence of benzoin (B) and 2-bromopropanoyl bromide. The product obtained was purified by dissolving in CH_2Cl_2 and finally crystallized from ethanol. Product was characterized by elemental analysis, IR, UV, and $^1\text{H-NMR}$ techniques.

In the second step of study, bromine terminated poly(CHO)s (PCHO-Br) were prepared by free radical promoted cationic polymerization of CHO monomer in the presence of bromobenzoin, (B-Br), initiator, and onium salts (1-ethoxy-2-methylpyridinium hexafluorophosphate ($\text{EMP}^+\text{SbF}_6^-$) and Diphenyliodonium hexafluorophosphate ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$)) as oxidizing agent. Polymer solutions were precipitated in methanol, filtered off and dried in vacuo at $40\text{ }^\circ\text{C}$, and characterized by IR, gel permeation chromatography (GPC) and $^1\text{H-NMR}$ techniques.

In the third and last step, the bromine functionalized polymers thus prepared were used as macroinitiators in ATRP of St, in bulk, in conjunction with $\text{CuBr}/2,2'$ -bipyridine as catalyst gave well-defined block copolymer of cyclohexene oxide (CHO) and styrene (St). Precipitated products were precipitated in methanol, filtered off and dried in vacuo at $40\text{ }^\circ\text{C}$. Block copolymer formations were evidenced by IR, $^1\text{H-NMR}$ spectroscopic and gel permeation chromatography (GPC) measurements.