

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR ESASLI ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDA 2,6-BİS
(BENZİMİDAZOL-2-İL) PİRİDİN VE TÜREVLERİNİN ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇİĞDEM AVCI

OCAK 2017

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR ESASLI ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDA 2,6-BİS
(BENZİMİDAZOL-2-İL) PİRİDİN VE TÜREVLERİNİN ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem AVCI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

ZONGULDAK

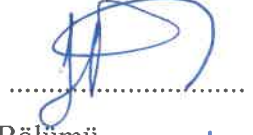
Ocak 2017

KABUL:

Çiğdem AVCI tarafından hazırlanan “Bakır Esaslı Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunda 2,6-bis(benzimidazol-2-il)piridin ve Türevlerinin Etkinliğinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 23/01/2017

Danışman: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



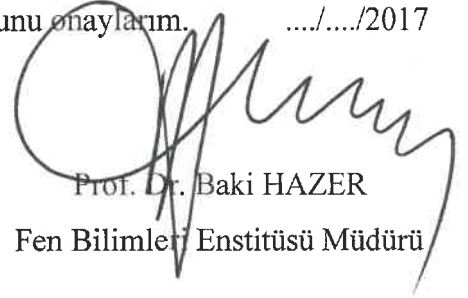
Üye: Prof. Dr. Ayfer MENTEŞ

Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../2017



Prof. Dr. Baki HAZER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Çiğdem AVCI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR ESASLI ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDA 2,6-BİS (BENZİMİDAZOL-2-İL) PİRİDİN VE TÜREVLERİNİN ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Çiğdem AVCI

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

Ocak 2017, 87 sayfa

2,6-bis(NH-benzimidazol-2-yl)pyridine (L1) ve 2,6-bis(N-methyl-benzimidazol-2-yl)pyridine (L2) ligandları 200 °C’de sırasıyla 2,6-piridindikarboksilik asit ile bir diaminin (o-fenilendiamin veya N-metil-1,2-fenilendiamin) yoğun fosforik asitteki tek adımdaki tepkimesi ile sentezlendi. Ligandların metilmetakrilat (MMA)’ın Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda katalizör olarak etkinlikleri incelendi. Elde edilen birinci dereceden kinetik eğriler polimerizasyon süresince aktif türlerin sayısının sabit olduğunu gösterdi. CuCl/L1 katalizör sistemi ile MMA’nın 90 °C’de asetonitrildeki atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP), polimerizasyon süresi boyunca düşük radikal konsantrasyonunu belirten görünür hız sabiti (k_p^{app}) değerleri $3.83 \times 10^{-5} s^{-1}$ - $1.33 \times 10^{-4} s^{-1}$ arasında bulundu. CuCl/L2 katalizör sistemi ile MMA’nın 90 °C’de asetonitrildeki ATRP’sinin polimerizasyon süresi boyunca düşük radikal konsantrasyonunu belirten k_p^{app} değerleri $1.86 \times 10^{-4} s^{-1}$ - $4.40 \times 10^{-4} s^{-1}$ arasında bulundu. Her iki durumda da düşük k_p^{app} değerleri elde edildi ve bu genellikle ATRP’nin kontrol altında olduğunu gösterdi. [Ligand]/[katalizör] oranına karşı k_p^{app} eğrisi “[ligand]/[katalizör]=2” değerinde maksimumu gösterdi. CuCl/L2 katalizör sisteminin

ÖZET (devam ediyor)

MMA'daki ATRP'sinde $M_{n,GPC}$ değerlerinin, dönüşüm ile doğrusal olarak arttığı, $M_{n,th}$ değerlerine daha yakın olduğu gözlemlendi.

Dönüşümlü voltametri ölçümleri, asetonitrildeki CuCl/L1 ve CuCl/L2 komplekslerinin tersinir redoks çiftleri verdiğini ve CuCl/L1 ve CuCl/L2 katalizör komplekslerindeki Cu(I) merkezlerinin oldukça kolay yükseltgendiğini ve potansiyel olarak ATRP için uygun olduğunu doğruladı.

Anahtar Kelimeler: 2,6-bis(NH-benzimidazol-2-il)piridin (L1), 2,6-bis(N-metil-benzimidazol-2-il)piridin (L2), Cu-esaslı Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP), Dönüşümlü Voltametri (CV) ölçümleri

Bilim Kodu: 405.04.02

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF EFFICIENCY OF 2,6-BIS(BENZIMIDAZOL-2-YL) PYRIDINE AND ITS DERIVATIVES IN COPPER BASED ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

Çiğdem AVCI

Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Thesis Advisor: Prof. Hülya ARSLAN

January 2017, 87 pages

The ligands, 2,6-bis(NH-benzimidazol-2-yl)pyridine (L1) and 2,6-bis(N-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine (L2) were synthesized by a one-step reaction of 2,6-pyridinedicarboxylic acid with a diamine (*o*-phenylenediamine or N-methyl-1,2-phenylenediamine), respectively in syrupy phosphoric acid at *ca.* 200 °C. Their efficiency as a catalyst in Cu-based Atom Transfer Radical Polymerizations (ATRP) of methylmethacrylate (MMA) was investigated. Linear first-order kinetic plots were observed; indicating that the number of active species is constant during the polymerization and termination reactions is limited. The apparent rate constant values of ATRP of MMA with CuCl/L1 catalyst system at 90 °C in acetonitrile were found to be between $3.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $1.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ while they were between $1.86 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $4.40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in the case of CuCl/L2 catalyst, indicating the presence of lower radical concentration throughout the polymerization of MMA by using CuCl/L1 catalyst system. In both cases low apparent rate constant values are obtained. This indicates

ABSTRACT (continued)

that ATRP proceeded at reasonable rates and a good control over ATRP in general. Apparent rate constant vs [ligand]/[catalyst] ratio plots showed a maximum at the [ligand]/[catalyst] ratio of two. $M_{n, GPC}$ values increased linearly with conversion and molecular weight values were closer to $M_{n, th}$ in the case of ATRP of MMA by using CuCl/L2 catalyst complex. Cyclic voltammetry measurements confirmed that CuCl/L1 and CuCl/L2 complexes in acetonitrile give reversible redox couples and copper(I) centers in CuCl/L1 and CuCl/L2 catalyst complexes are readily oxidized and they potentially suit to facile ATRP.

Keywords: 2,6-bis(NH-benzimidazol-2-yl)pyridine (L1), 2,6-bis(N-methyl-benzimidazol-2-yl)pyridine (L2), Cu-based Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Cyclic Voltammetry (CV) measurements.

Science Code: 405.04.02

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince çalışmalarımın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi konusunda her türlü yardımını, bilgi birikimini ve tecrübesini esirgemeyen çalışmaktan onur duyduğum çok saygı değer hocam Prof. Dr. Hülya ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

GPC analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Vural BÜTÜN (ESOGÜ)'e ve çalışma grubuna çok teşekkür ederim.

Çalışmalarına verdikleri desteklerden dolayı Prof. Dr. Şadi ŞEN'e ve Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL ile Arş. Gör. Fatih PEKDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince benden yardımını ve desteğini esirgemeyen U. Semih AYTAÇ ve Fatma Nur ÇETİN'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım ve tez yazım aşamasında yanımda olan ve yardımlarını benden hiç esirgemeyen arkadaşlarım Pelin TÜRKOĞLU, Sena APAYDIN, Sebile IŞIK BÜYÜKEKŞİ ve Nilgün KAYACI'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında maddi destek sağlayan Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP)'a (Proje No: 2015-72118496-06) teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında da maddi, manevi her konuda benden desteklerini esirgemeyen ailem; annem, babam ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 KONTROLLÜ/ “YAŞAYAN” RADİKAL POLİMERİZASYON.....	3
2.1 CRP ‘NİN TARİHSEL GELİŞİMİ	4
2.2 ÜÇ BÜYÜK CRP PROSESİ İÇİN DENGE (TERSİNİR AKTİVASYON/ DEAKTİVASYON) REAKSİYONLARI.....	5
2.3 CRP’nin GENEL ÖZELLİKLERİ	6
2.3.1 Birinci-derece kinetik davranış	6
2.3.2 Önceden belirlenebilen polimerizasyon derecesi	7
2.3.3 Tasarlanmış (ortalama) dar molekül ağırlığı dağılımı	8
2.3.4 Uzun yaşayan polimer zinciri	9
2.4 CRP PROSESİNİN POTANSİYEL UYGULAMALARI	9
BÖLÜM 3 ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNUN İLKELERİ.....	11
3.1 ATRP MEKANİZMASI.....	11
3.2 ATRP BİLEŞENLERİ.....	14
3.2.1 Katalizörler (Metal/Ligand)	14

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2.2 Başlatıcılar	18
3.2.2.1 Normal/ters/eş zamanlı ters ve normal başlama.....	20
3.2.2.2 Elektron transferi ile üretilen aktivatörler (AGET).....	21
3.2.2.3 Hibrit ve bimetalik katalitik sistemler	22
3.2.2.4 Sürekli yeniden oluşan aktivatörler için başlatıcılar (ICAR)	23
3.2.2.5 Elektron transferi ile yenilenen aktivatörler (ARGET).....	24
3.2.2.6 Ek aktivatör ve indirgeme ajanı olarak sıfır-değerlikli metaller	25
3.2.2.7 Her Sistemin doğal farklılıkları/avantajları.....	25
3.2.3 Monomer.....	26
3.2.4 Çözücüler	27
3.2.5 Sıcaklık	28
3.2.6 Reaksiyon Zamanı ve Dönüşümü	28
3.2.7 Yan reaksiyonlar	28
3.3 ATRP DENGESİ.....	29
3.3.1 Aktivasyon ve deaktivasyon hız sabiti ve denge sabiti.....	32
3.3.2 Aracının indirgenme potansiyeli.....	34
3.3.3 E_{ET} ile K_{ATRP} veya k_p^{app} arasındaki ilişki	34
3.3.4 Halidofilite, K_x	35
3.3.5 Başlatıcının indirgenme potansiyeli.....	35
3.4 ATRP TEKNİKLERİ VE UYGULAMALARI	36
BÖLÜM 4 METAL KATALİZÖRLER (Cu).....	39
4.1 AZOT TEMELLİ LİGANDLAR	39
4.1.1 İki Dişli Ligandlar	39
4.1.1.1 Bipyridin türevleri	39
4.1.1.2 Diamin Ligandları	41
4.1.1.3 Diimin ligandlar	43
4.1.1.4 Pridin-imin ligandlar	43
4.1.1.5 Siklik aminler ve imidamidler.....	44
4.1.2 Üç Dişli Ligandlar.....	44
4.1.2.1 Doğrusal alifatik aminler.....	44

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.1.2.2. Doğrusal aromatik aminler.....	44
4.1.2.3. Karışık azot tipli ligandlar.....	45
4.1.2.4. Siklik alifatik aminler.....	47
4.1.3 Dört Dişli Ligandlar.....	47
4.1.3.1 Doğrusal alifatik aminler.....	47
4.1.3.2 Karışık azot tipli ligandlar.....	47
4.1.3.3 Dallı aminler.....	48
4.1.3.4. Siklik aminler.....	51
4.1.4 Yüksek yoğunluklu ligandlar.....	51
4.1.5 Karışık donör atomlara sahip ligandlar.....	52
4.1.6 Karbon temelli ligandlar.....	53
4.1.7 Özetle Ligand Etkisi.....	53
4.1.8 Karşıt İyon Etkisi.....	54
BÖLÜM 5 DENEYSEL KISIM.....	55
5.1 KULLANILAN MADDELER.....	55
5.2 KULLANILAN CİHAZLAR.....	55
5.2.1 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR).....	55
5.2.2 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	56
5.2.3 Dönüşümlü Voltametri (CV).....	56
5.2.4 Vakum Etüvü.....	56
5.2.5 Magnetik Karıştırıcı.....	56
5.2.6 Dijital Hassas Terazî.....	56
5.2.7 Döner Buharlaştırıcı Cihazı.....	57
5.3 DENEYİN YAPILIŞI.....	57
5.3.1 Ligandların Sentezi.....	57
5.3.2 Metilmetakrilat'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu.....	57
5.3.2.1 CuCl/L1 Katalizör Sistemi ile ATRP.....	57
5.3.2.2 CuCl/L2 Katalizör Sistemi ile ATRP.....	58

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.3.3 Yeni Katalizör Komplekslerinin Dönüşümlü Voltametri (CV) Ölçümleri.....	58
5.3.3.1 Yeni CuCl/ L1 katalizör kompleksinin CV ölçümleri	58
5.3.3.2 Yeni CuCl/ L2 katalizör kompleksinin CV ölçümleri	59
BÖLÜM 6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
6.1 LİGANDLARIN METİLMETAKRİLAT'IN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDAKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ	61
6.1.1 CuCl/L1 Katalizör Sistemi İle MMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	61
6.1.2 CuCl/L2 Katalizör Sistemi İle MMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	64
6.2 DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ (CV) ÖLÇÜMLERİ	68
BÖLÜM 7 SONUÇLAR.....	71
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 CRP'nin genel mekanizması.....	3
Şekil 2.2 Kimyanın çeşitli alanlarındaki avantajların birleşmesi ile CRP'nin gelişimi.	4
Şekil 2.3 Ayrılma-birleşme (coupling) ile tersinir deaktivasyon.	5
Şekil 2.4 Atom Transfer ile tersinir deaktivasyon.....	6
Şekil 2.5 Dejeneratif zincir transferi (RAFT).	6
Şekil 2.6 $\ln[M]_0/[M]$ in zamana bağlılığı.	7
Şekil 2.7 Molekül ağırlığının monomer dönüşümüne karşı grafiği.	8
Şekil 2.8 Kontrollü/ “yaşayan” radikal polimerizasyon kullanılarak hangi yeni polimerler ve materyallerin hazırlanabildiğinin şematik gösterimi.	10
Şekil 3.1 Bir alkeneye polihalojenli bir alkanın eklenmesi Kharasch reaksiyonu	11
Şekil 3.2 ATRA mekanizması.....	11
Şekil 3.3 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için genel mekanizma	12
Şekil 3.4 Kontrollü radikal polimerizasyonları için atom transfer (ATRP) prosesi ile tersinir deaktivasyon.	14
Şekil 3.5 Demir Metal/Ligand katalizör sistemleri.	15
Şekil 3.6 Rutenyum Metal/Ligand katalizör sistemleri.....	15
Şekil 3.7 Nikel Metal/Ligand katalizör sistemleri.	16
Şekil 3.8 Paladyum Metal/Ligand katalizör sistemleri.	16
Şekil 3.9 Kobalt Metal/Ligand katalizör sistemleri.	17
Şekil 3.10 ATRP’de kullanılan başlatıcılar.....	19
Şekil 3.11 Geçiş metal kompleksi-aracılı ATRA ve ATRP ve düşük-katalizör-konsantrasyonu ATRA ve ATRP tekniklerinin artan miktarda indirgeyici ajan varlığındaki mekanizmaları.	20
Şekil 3.12 Eş zamanlı ters ve normal başlama tekniği kullanılarak radikal oluşumu.	21
Şekil 3.13 Hibrit sistemlerin genel mekanizması.	23
Şekil 3.14 ICAR genel mekanizması.	24
Şekil 3.15 SET ATRP (solda) ve SARA ATRP (sağda) için mekanizmalar.	25

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.16 ATRP ile polimerleştirilebilen akrilat, metakrilat ve stiren türevleri	27
Şekil 3.17 Alkil halojenürün (RX) C-X bağ homolizinin, iki redoks prosesinin ve Cu ^{II} -X bağının heterolitik ayrılmasının bir kombinasyonu olarak atom transferinin sunumu. L bir ligandı temsil etmektedir.....	29
Şekil 3.18 Çeşitli ligandların aktivasyon sıralaması.	33
Şekil 4.1 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan iki dişli azot temelli ligandlar.	42
Şekil 4.2 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan üçdişli azot temelli ligandlar.	46
Şekil 4.3 Cu-esaslı ATRP’de kullanılan dört dişli azot temelli ligandlar.	50
Şekil 4.4 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan beş ve altıdişli azot temelli ligandlar.	52
Şekil 4.5 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan karışık donör atomlara sahip ligandlar.....	53
Şekil 4.6 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan karbon-temelli ligandlar.	53
Şekil 6.1 MMA’nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L1 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP için yarı logaritmik kinetik eğrileri. [MMA] ₀ = 8.5 mol L ⁻¹ [MMA] ₀ /[EBIB] ₀ /[CuCl] ₀ /[L1] ₀ = 200/1/1/x.	62
Şekil 6.2 (a) Ligand olarak L1 kullanılarak 90°C’de asetonitril içerisinde MMA’nın ATRP’si için [Ligand]/[CuX] oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği [MMA] ₀ = 8.5 mol L ⁻¹ [MMA] ₀ /[EBIB] ₀ /[CuCl] ₀ /[L1] ₀ =200/1/1/x. (b) Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.....	63
Şekil 6.3 MMA’nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L1 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP’si için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. [MMA] ₀ =8.5 mol L ⁻¹ [MMA] ₀ / [EBIB] ₀ /[CuCl] ₀ /[L1] ₀ = 200/1/1/x.	64
Şekil 6.4 Ligand olarak L1 kullanılarak ATRP mekanizması ve katalizör kompleksimiz için Mt ⁿ /L ve Mt ⁿ⁺¹ X/L arasındaki dengenin şematik gösterimi.	64
Şekil 6.5 MMA’nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP’si için yarı logaritmik kinetik eğrileri. [MMA] ₀ = 8.5 mol L ⁻¹ [MMA] ₀ /[EBIB] ₀ /[CuCl] ₀ /[L2] ₀ = 200/1/1/x.	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.6 MMA'nın ligand olarak L1 ve L2 kullanılarak 90 °C de asetonitrilde ATRP'si için [Ligand]/[CuX] oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği [MMA] ₀ = 8.5 mol L ⁻¹ [MMA] ₀ /[EBIB] ₀ /[CuCl] ₀ /[L2] ₀ =200/1/1/x.....	66
Şekil 6.7 (a) MMA'nın ligand olarak L2 kullanılarak 90°C'de asetonitrilde ATRP'si için [Ligand]/[CuX] oranı-görünür hız sabitlerinin grafiği [MMA] ₀ = 8.5 mol L ⁻¹ [MMA] ₀ /[EBIB] ₀ /[CuCl] ₀ /[L2] ₀ =200/1/1/x.(b) Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.....	67
Şekil 6.8 MMA'nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. [MMA] ₀ =8.5 mol L ⁻¹ [MMA] ₀ / [EBIB] ₀ /[CuCl] ₀ /[L2] ₀ = 200/1/1/x.	68



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 ATRP ve RAFT metodlarında kullanılan tipik oranlar.....	26
Çizelge 3.2 Alkil halojenürün farklı indirgenme potansiyelleri (E_{BH}) ^a kullanılarak Eşitlik 3.7 den hesaplanan ATRP denge sabiti (K_{ATRP}).....	36
Çizelge 6.1 CuCl/L1 katalizör sistemi ile MMA'ın asetonitril içerisindeki ATRP'si.....	61
Çizelge 6.2 CuCl/L2 katalizör sistemi ile MMA'ın asetonitril içerisindeki ATRP'si.....	65
Çizelge 6.3 CuCl/L1 komplekslerinin oda sıcaklığında asetonitrilde dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçülmüş redoks potansiyelleri ^a	69
Çizelge 6.4 CuCl/L2 komplekslerinin oda sıcaklığında asetonitrilde dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçülmüş redoks potansiyelleri ^a	69



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

AIBN	:	Azobisisobutironitril
ATRA	:	Atom Transfer Radikal Ekleme
ATRP	:	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
AGET	:	Elektron transferi ile üretilen aktivatörler
ARGET	:	Elektron transferi ile yenilenen aktivatörler
Bpy	:	2,2'-bipridin
BEB	:	1-bromoetilbenzen
BPO	:	benzoil peroksit
CRP	:	Kontrollü Radikal Polimerizasyon
CMRP	:	Kobalt Aracılı Polimerizasyon
CuCl	:	Bakır klorür
DMCBCy	:	Dimetil çapraz bağlı cyclam
DP_n	:	Polimerizasyonun sayı- ortalama derecesinin değeri
DMF	:	Dimetilformamid
DTC	:	<i>N,N</i> -diethilditiyokarbamat
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DT	:	Dejeneratif transfer
EPR	:	Elektron Paramagnetik Rezonans
EBİB	:	Etil 2-bromoizobutirat
HMTETA	:	1,1,4,7,10,10-hexamethyl trietilentetramin
ISET	:	İç küre elektron transfer prosesi
ICAR	:	Sürekli yeniden oluşan aktivatörler için başlatıcılar
<i>k_{act}</i>	:	Aktivasyon hız sabiti
<i>k_{deact}</i>	:	Deaktivasyon hız sabiti
<i>K_{ATRP}</i>	:	Aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitleri oranı
L1	:	2,6-bis(NH-benzimidazol-2-il)piridin
L2	:	2,6-bis(N-metil-benzimidazol-2-il)piridin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

M_n	:	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
$M_{n,GPC}$:	GPC ile bulunan sayıca molekül ağırlığı
$M_{n,th}$:	Teoriksel molekül ağırlığı
MWD (PDI)	:	Molekül ağırlığı dağılımı (polidispersite)
Me₆TREN	:	tris[2-(dimetilamino)etil]amin
Me₄Cyclam	:	1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraaza siklotetradekan
MeCN	:	Asetonitril
MCP	:	Metil-2-kloropropiyonat
MMA	:	Metilmetakrilat
NMP	:	Nitroksit Aracılı Polimerizasyon
NHPyMIm	:	N-(n-hexil)piridil metanimin
NPPyMIm	:	N-(n-pentil)piridil metanimin
nBA	:	n-butil akrilat
RP	:	Radikal Polimerizasyon
PDI	:	Poli Dispersite İndeksi
PRE	:	Kalıcı Radikal Etkisi
PMDETA	:	1,1,4,7,7-pentametildiethilentriamin
PyMIm-R	:	N-alkil-(2-piridil)metanimin
PAN	:	Polialrilonitril
PEBr	:	1-feniletıl bromür
RX	:	Alkil halojenür
SCE	:	Doymuş kalomel elektrot
SFRP	:	Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon
SR&NI	:	Eş zamanlı ters ve normal başlama
SET-LRP	:	Tek elektron transfer yaşayan radikal polimerizasyonu
TMG3-TREN	:	Tetrametilguanidino-tris(2-aminoetil)amin
TEMPO	:	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil
TsCl	:	p-toluensülfonil klorür
TMS	:	Tetrametilsilan

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Kontrollü “yaşayan” radikal polimerizasyon, (CRP; IUPAC tarafından geri döndürülebilir/durdurulabilen radikal polimerizasyon RDRP olarak gösterilir) geleneksel serbest radikal polimerizasyon ve iyonik polimerizasyonun avantajları olan; daha fazla monomer çeşidi ve daha az kısıtlayıcı tepkime koşullarını birleştirerek polimer kimyası ve molekül sentezi için en önemli ve güçlü bir araç haline gelmiştir. RDRP ilk kez 1982 yılında Otsu tarafından keşfedilmiştir. O tarihten günümüze kadar da çok güçlü RDRP tekniklerinden; nitroksi aracılı radikal polimerizasyon (NMP) ile kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRD), tersinir katılma ayrılma transfer polimerizasyonu (RAFT) ve atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) gibi kararlı serbest radikal polimerizasyon türleri geliştirilmiştir [1-3]. Tüm RDRP prosedürlerinde kontrol, baskın durgun türler ve etkili bir geri dönüşümlü deaktivasyon ile elde edilen düşük yayımlı radikal konsantrasyonu arasında dinamik bir denge kurularak başarılıdır. RDRP sadece hassas şekilde kontrol edilen molekül ağırlığı (M_w) ve dar molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) olan polimerlerin üretimini değil aynı zamanda makro moleküler mimarinin her yönünü, diğer bir deyişle bileşimi, topolojisi ve işlevselliğini hazırlayabilir [4-7].

ATRP 1990’ların ortalarında Sawamoto ve Matyjaszewski ile birlikte rutenyum ve bakır komplekslerinin redoks kimyasından yararlanılarak keşfedildi. Basit deney düzeneği, geniş monomer yelpazesi ve kullanılan çözücü, başlatıcıların(alkil halojenürler) ticari olarak temin edilebilirliği ve katalizör bileşenleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Ayrıca başlatıcıların yüzeylere veya biyolojik moleküllere kolayca bağlanabilme imkanı, daha fazla modifikasyon yapma fırsatları tanımaktadır. Re(II), Ru(II), Fe(II), Ni(II), Pd(II), Rh(III) ve ağırlıklı olarak Cu(I) içeren geçiş-metal kompleksleri ATRP için katalizör olarak kullanılmıştır [8-10]. ATRP ile ilgili yapılan çalışmaların bir çoğu (met)akrilatlar, stirenler, akrilonitril, akrilamidler ve vinilpiridin gibi çok sayıda monomere uygulanabilen ve en çok görülen de bakır aracılı süreç ile ilgilidir [11-31]. Azot-temelli ligandlar genellikle bakır aracılı ATRP için çok iyi çalışırlar.

Örneğin, iki dişli ligandlar olarak; bipyridin türevleri, diammin ligandları, piridin-imin ligandları [32-35], üç dişli ligand olarak; bazı doğrusal alifatik aminler (1,1,4,7,7-pentametildietilentriamin (PMDETA)) [36-38], doğrusal aromatik aminler, halkalı alifatik aminler, dört dişli ligand olarak ise; bazı doğrusal alifatik aminler (1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietilentetramin (HMTETA)) [39], dallı aminler (tris[2-(dimetilamino)etil]amin (Me₆TREN)) [40], tetrametilguanidino-tris(2-aminoetil)amin (TMG₃-TREN)) [41], halkalı aminler (1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraaza siklotetradekan (Me₄Cyclam) [42] ve dimetil çapraz bağlı cyclam (DMCBCy)) [43] bakır esaslı ATRP için başarılı bir şekilde kullanılmıştır [44-46].

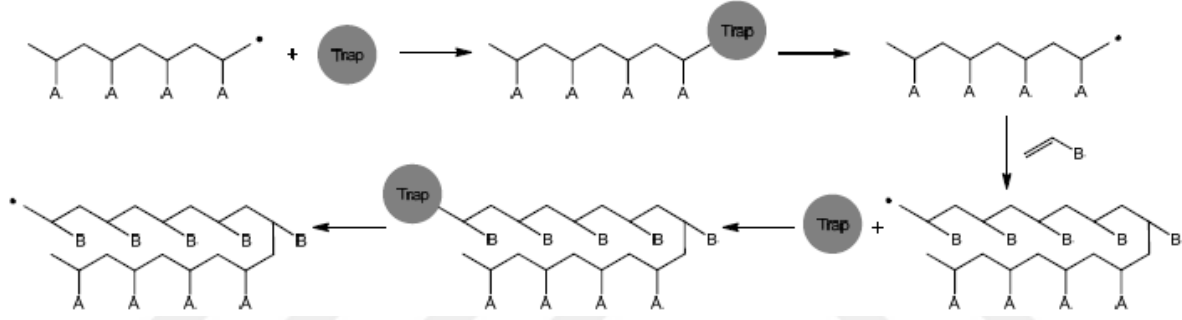
Çalışmaların çoğunda katalizörün seçiciliğini ve aktifliğini arttıran yeni metallere ve yeni ligandların geliştirilmesine odaklanılmıştır. Ligand seçimi, katalizörün reaktifliğini etkileyen anahtar faktörlerden birisidir ve oldukça önemlidir. Daha indirgeyici kompleksler oluşturan ve daha fazla halofilik ligandlar, daha yüksek oksidasyon basamağındaki kompleksler ile ATRP için daha aktif katalizörleri üretirler. Sübstitüentin elektron verici gücü arttıkça, redoks potansiyeli daha negatif hale gelir ve ATRP'nin katalitik aktivitesi artar [3, 45, 46].

Bu çalışmada, Cu-esaslı ATRP için yeni N-heterosiklik ligandların sürekli araştırılması nedeniyle [47, 48] 2,6-bis(NH-benzimidazol-2-il)piridin (L1) ve 2,6-bis(N-metilbenzimidazol-2-il)piridin (L2) ligandları sentezlendi ve bu ligandların metilmetakrilatın Cu-esaslı ATRP'sindeki katalizör olarak etkinlikleri araştırıldı.

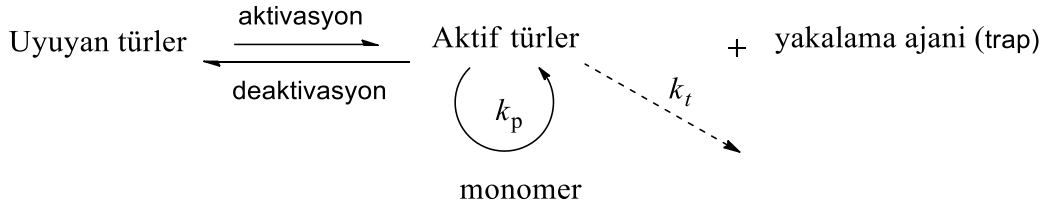
BÖLÜM 2

KONTROLLÜ/ “YAŞAYAN” RADİKAL POLİMERİZASYON

Eksternal(dışarıdan yapılan bir etki ile) kontrol altında durdurulabilen ve yeniden başlatılabilen bir radikal polimerizasyon türü, kontrollü/“yaşayan” radikal polimerizasyon (CRP) olarak Şekil 2.1 deki gibi tanımlanabilir. CRP’ nin genel mekanizması Şekil 2.1 de özetlenmiştir.



Şekil 2.1 CRP kontrol mekanizması.



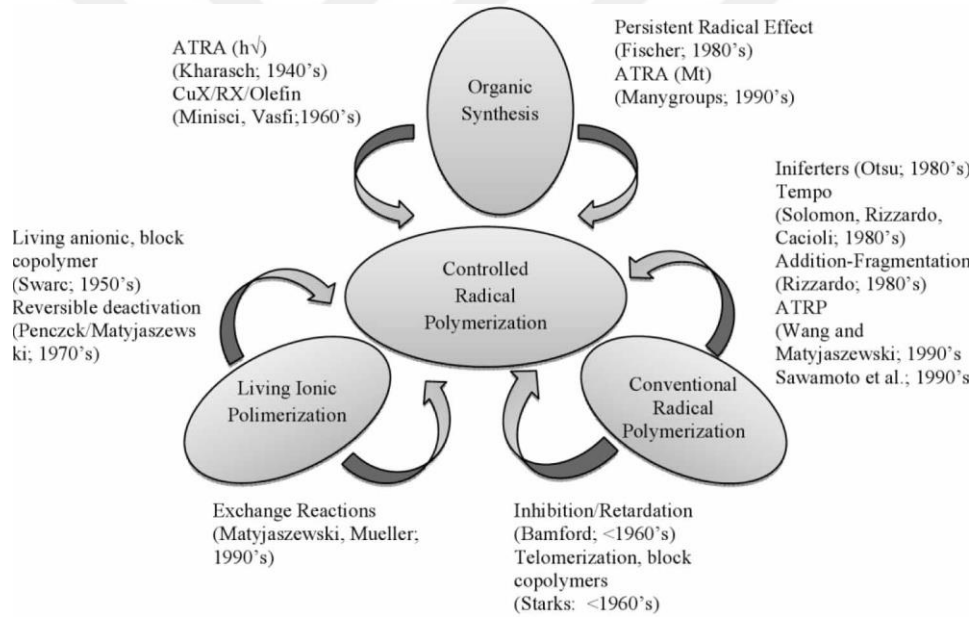
Şekil 2.1 CRP'nin genel mekanizması.

Denge, uyuyan ucu kapalı zincirler ve aktif türler arasında kurulur. Aktif ve uyuyan türler arasındaki dönüşüm, büyüme basamağına göre nispeten hızlı olmalı ve denge uyuyan türlere doğru kaymalıdır. CRP sistemlerinin tümü uyuyan türler ve büyüyen radikaller (aktif türler) arasındaki dinamik denge üzerine kurulmuştur. Deaktivasyon, aktivasyondan hızlı olduğu için sonlanma ihmal edilebilecek düzeyde tutulur. Mekanizma sonlanmaya izin vermediği için polimerizasyon radikalik aktif merkez üzerinden ancak “yaşayan” karakterde ve kontrollü olarak yürür [49].

CRP; serbest radikal polimerizasyonunun uygun reaksiyon şartları altında yürümesi, fonksiyonel monomerler ile çalışılabilme kolaylığı ve çeşitli safsızlıkları tolere edebilme özellikleri ile yaşayan polimerizasyonun zincir uzunluğu kontrolü (MA kontrolü), dar PDI ve iyi-tanımlanmış polimerlerin sentez edilebilmesi özelliklerini bir araya getirerek geniş uygulama alanlarına sahip yeni polimer türlerinin sentezini mümkün kılmaktadır. Özet olarak, radikalik ve anyonik polimerizasyon yöntemlerinin avantajlarını bir arada bulundurmasından dolayı CRP amacımıza yönelik polimerleri sentezlememizde tercih edilen yol olmuştur.

2.1 CRP 'NİN TARİHSEL GELİŞİMİ

CRP'nin başarısı, geleneksel radikal polimerizasyon, yaşayan iyonik polimerizasyon ile sentetik organik kimyadaki avantajların Şekil 2.2'de gösterildiği gibi birleşimidir [50,51].



Şekil 2.2 Kimyanın çeşitli alanlarındaki avantajların birleşmesi ile CRP'nin gelişimi.

Kaçınılmaz olan sonlanma reaksiyonları nedeniyle, uzun bir süre radikal katılma reaksiyonlarında kontrolün çok zor sağlandığı kabul edilmiştir. Muhtemelen radikal ara ürünler (atom transfer radikal katılma, ATRA) üzerinden alkenlere polihalojenli bileşenlerin başarılı katılmasının ilk örneği, fotokimyasal şartlar altında Kharash tarafından sağlandı. Bu atom transfer radikal prosesi daha sonra 1960'lı yıllarda Minisci, Vosfi ve diğerleri tarafından metal katalizli reaksiyonlara çevrilmiştir.

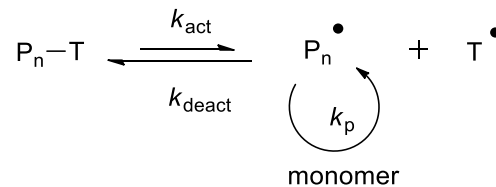
1982 yılında Otsu ve arkadaşları ditiyokarbamatlar varlığında serbest radikal polimerizasyonu tanımlamak için, ilk kez yaşayan radikal polimerizasyon terimini kullandılar. Karbokasyonik sistemlerde kullanılan inifertere benzer bir şekilde ditiyokarbamatların iniferteler (başlama, transfer ve sonlanmanın olduğu ajanlar) olarak davrandığı önerildi. Daha önce tartışılan sistemlerde olduğu gibi PDI'ler genellikle yüksektir. Aynı zamanda PDI'ler molekül ağırlıkları, dönüşüm ve başlatıcı etkinliğinin düşük olması nedeniyle lineer bir şekilde gelişme göstermemiştir. 1986 yılında kararlı serbest radikal olarak nitroksi temelli kontrollü radikal polimerizasyonlar için yeni bir sistem Solomon, Rizzardo ve Cacioli tarafından geliştirildi. Kararlı radikal olarak 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) kullanılarak büyüyen radikal zincirin tersinir bağlanması yoluyla metakrilat oligomerleri sentezlendi. Büyüyen zincirlerin tersinir bağlanması CRP için üç genel yolun birinci mekanizması olarak tanımlandı. Bu yöntem kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP) olarak adlandırıldı. İlerleyen yıllar içinde tekniğin üç ana tipi geliştirildi.

1. Nitroksi aracılı radikal polimerizasyon (NMP) ile kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)
2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)
3. Tersinir katılma ayrılma transfer polimerizasyonu (RAFT)

2.2 ÜÇ BÜYÜK CRP PROSESİ İÇİN DENGE (TERSİNİR AKTİVASYON/DEAKTİVASYON) REAKSİYONLARI

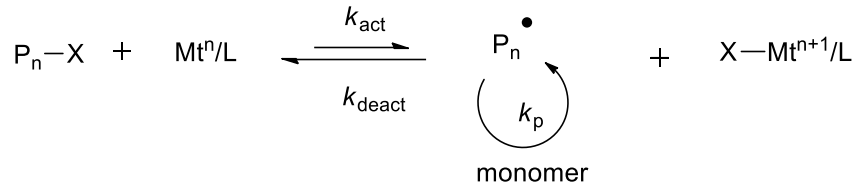
Etkili CRP prosesinde tersinir aktivasyon/deaktivasyon reaksiyonları (dinamik denge), a) ayrılma-birleşme (DC) (coupling), b) atom transfer (AT) ve c) dejeneratif zincir transferi (DT) olmak üzere üç tip mekanizma üzerinden sınıflandırılabilir.

a) Ayrılma-birleşme (coupling) ile tersinir deaktivasyon. Örneğin; Nitroksit-aracılı polimerizasyon (NMP)



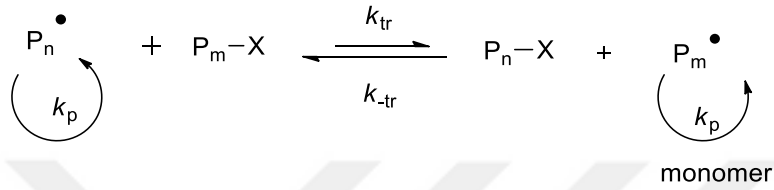
Şekil 2.3 Ayrılma-birleşme (coupling) ile tersinir deaktivasyon.

b) Atom Transfer ile tersinir deaktivasyon (ATRP)



Şekil 2.4 Atom Transfer ile tersinir deaktivasyon.

c) Dejeneratif zincir transferi (RAFT)



Şekil 2.5 Dejeneratif zincir transferi (RAFT).

Bu metodların her biri düşük konsatrasyondaki aktif büyüyen zincirlerin ve üstün miktardaki uyuyan zincirlerin dinamik eşitliğini kurmaya dayanır.

2.3 CRP'nin GENEL ÖZELLİKLERİ

Kontrollü/"yasayan" polimerizasyon prosesi aşağıdaki özellikleri göstermektedir:

1. Birinci derece kinetik davranış
2. Önceden belirlenebilen polimerizasyon derecesi
3. Tasarlanmış (ortalama) dar molekül ağırlığı dağılımı
4. Uzun yaşayan polimer zinciri

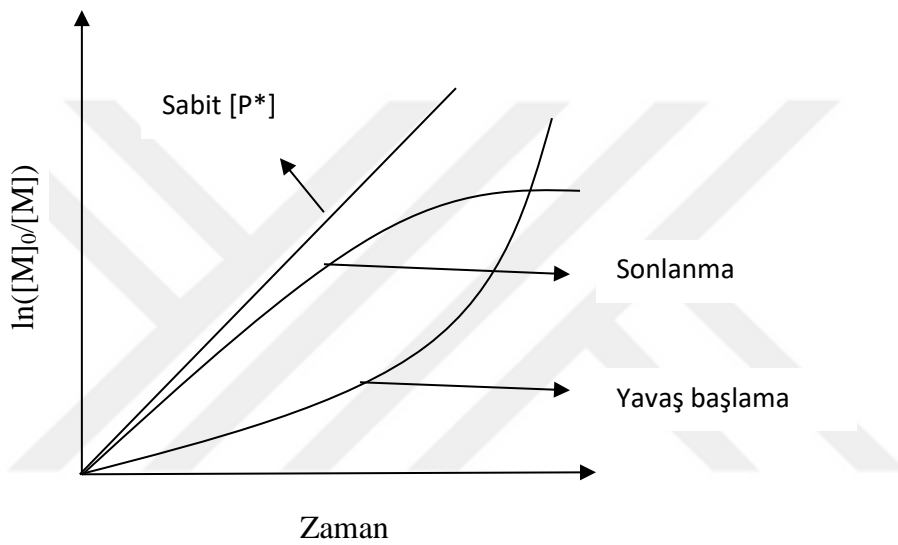
2.3.1 Birinci-derece kinetik davranış

Monomer konsatrasyonunun logaritmasına göre polimerizasyon hızı (R_p) zamanın doğrusal bir fonksiyonudur. Sonlanmanın olmaması için aktif büyüyen türün konsatrasyonu ($[P^*]$) sabit olmalıdır.

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[P^*][M] \quad (2.1)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p[P^*]t = k_p^{app}t \text{ (Şayet } [P^*] \text{ sabit ise)} \quad (2.2)$$

k_p büyüme sabitidir. Eşitlik 2.2'ye göre P^* değişiminin etkisi aşağıda Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6 $\ln[M]_0/[M]$ in zamana bağlılığı.

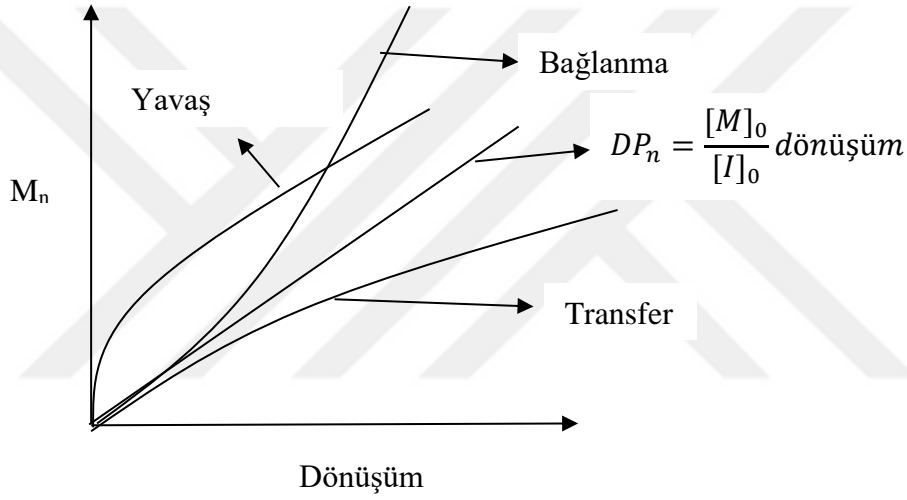
Bu yarı-logaritmik grafik aktif büyüyen türlerin konsatrasyonunun değişimine çok duyarlıdır. $[P^*]$ sabiti doğrusal çizgi ile açıklanmaktadır. Yavaş başlama durumunda yukarı doğru eğri, $[P^*]$ artışının meydana geldiğini gösterir. Diğer taraftan aşağı doğru eğri $[P^*]$ 'nin azalmasının gösterir. Şöyle ki, sürekli radikal ya da başka yan reaksiyonlar konsatrasyonun artmasına neden olarak reaksiyonu sonlandırır. Bu yarı logaritmik grafiğin zincir transferine ya da farklı aktif türler arasındaki yavaş değişime duyarlı olmaması, aktif büyüyen türlerin sayısının etki etmemesinden dolayıdır.

2.3.2 Önceden belirlenebilen polimerizasyon derecesi

Polimerizasyon derecesi (DP_n); sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), monomer dönüşümünün doğrusal bir fonksiyonudur.

$$DP_n = \frac{M_n}{M_o} = \frac{\Delta[M]}{[I]_o} = \frac{[M]_o}{[I]_o} (\text{Dönüşüm}) \quad (2.3)$$

İki farklı şartı gerektiren bu sonuç polimerizasyon boyunca zincirlerin sayısının sabit olmasından ileri gelir. Başlamada tüm zincirler eş zamanlı büyümeye başlayacak kadar hızlı olmalıdır. Zincirlerin toplam sayısı artarken zincir transferi meydana gelmemelidir. Şekil 2.7 önceden belirlenebilen polimerizasyon derecesini gösterir. Monomer dönüşümü ile molekül ağırlığının ideal büyümesi grafikten gözlenebilir. Ayrıca yavaş başlama etkilerini ve molekül ağırlığı değişiminde zincir transferini de gösterir. Zincirlerin sayısı sabit kaldığı için molekül ağırlığı artışı, zincir sonlanmasında duyarlı değildir.



Şekil 2.7 Molekül ağırlığının monomer dönüşümüne karşı grafiği.

2.3.3 Tasarlanmış (ortalama) dar molekül ağırlığı dağılımı

Dar molekül ağırlığı dağılımı kontrollü polimerizasyonun mutlak sonucu olmasına rağmen bu özellik, zincir transferini ve sonlanma olmamasını gerektirdiğinden çok caziptir. Fakat büyümenin durması, başlama oranının etkisi ve yerdeğiştirme göz ardı edilebilir.

Dar molekül ağırlığı dağılımlı polimeri elde etmek için sırasıyla aşağıdaki şartların her biri yerine getirilmelidir.

- i Başlama hızı büyüme hızıyla kıyaslandığında hızlıdır. Bu şart tüm polimer zincirlerinin eşzamanlı büyümesine izin verir.

- ii Farklı aktivitedeki türler arasındaki yer değişimi büyüme ile kıyaslandığında daha hızlıdır. Bu şart düzenli büyüme için monomerlerle reaksiyona duyarlı bütün aktif zincir uçlarının aynı derecede olmasını sağlar.
- iii Zincir transferi veya sonlanma ihmal edilebilmelidir.
- iv Sonlanma oranı büyüme oranından çok daha düşüktür. Bu aslında polimerizasyonun tersinir olmadığını gösterir.

Eşitlik 2.4'den sayısal olarak Poisson dağılımı elde edilmelidir.

$$PDI = \frac{X_w}{X_n} = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{X_n}{(X_n + 1)^2} \cong 1 + \frac{1}{X_n} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'e göre PDI ($PDI=M_w/M_n$) molekül ağırlığı artışı ile azalır.

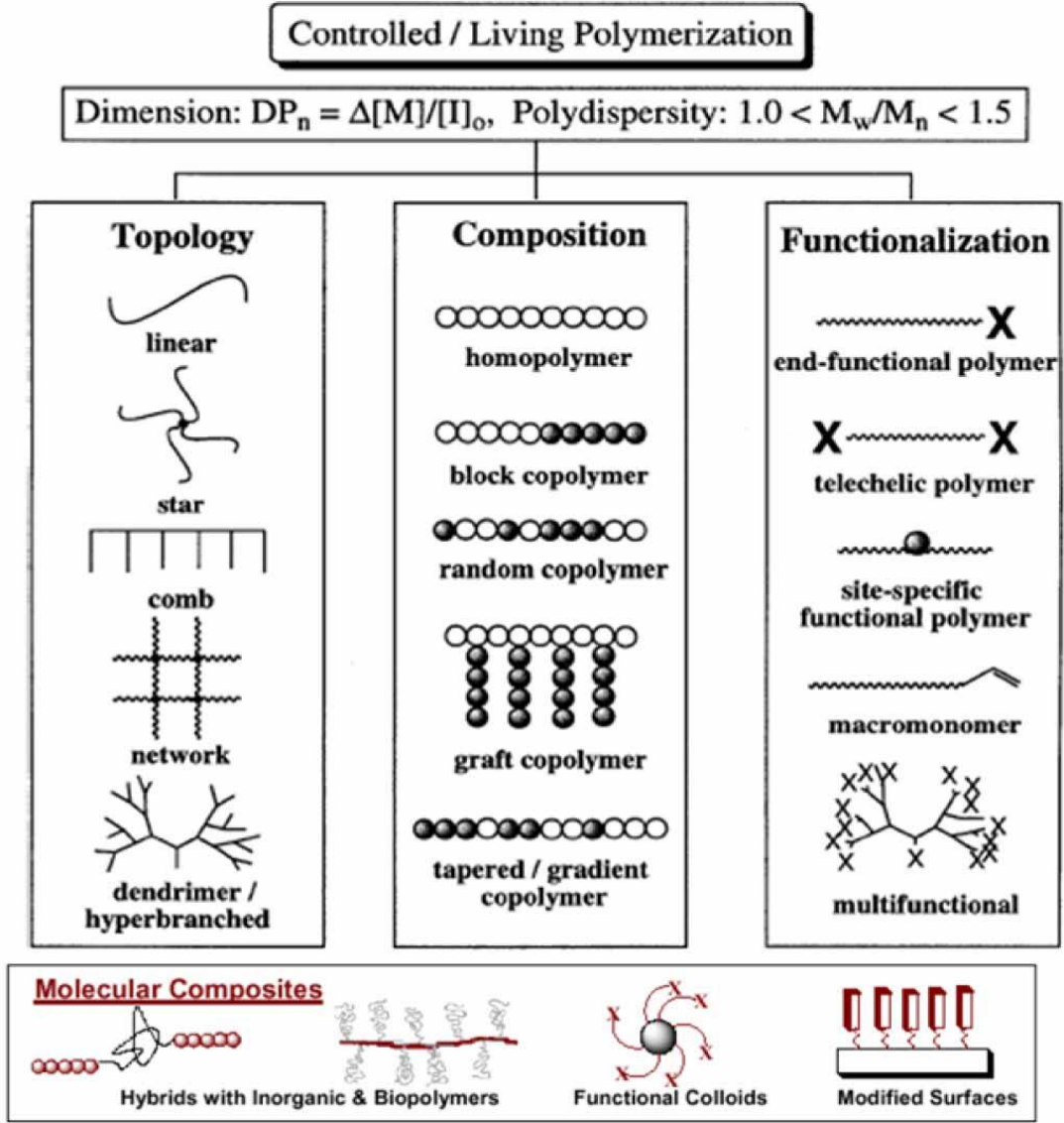
2.3.4 Uzun yaşayan polimer zinciri

Bu ihmal edilebilir tersinir olmayan zincir transferi ve sonlanmanın sonucudur. Bu nedenle monomerlerin hepsi tükendikten sonra tüm zincirlerin aktif merkezleri korunur. Monomer ilavesi üzerinden büyüme devam eder. Bu eşsiz özellik sıralı monomer ilavesi üzerinden blok kopolimerlerin hazırlanmasını sağlar. Sentetik bir araç olarak kontrollü polimerizasyonun önemi, tahmin edilebilir homojen zincir uzunluğuna sahip polimerlerin kullanıma hazır olması ve yaygın olarak kullanılmasıdır. Kontrollü polimerizasyon moleküler düzeyde ulaşılabilir topoloji ve fonksiyonellikler ile bileşimde olası değişimlerin kontrolü üzerinden hedef malzemenin bulk özelliklerini kontrol etmek için en iyi fırsatı sağlar. Fonksiyonel (makro) başlatıcının uygun seçimi aracılığıyla kontrollü/ "yaşayan" polimerizasyon prosesinde üretilen kopolimerler herhangi istenilen bir topolojiye sahip olabilirler. Bu yüzden, mekanizmanın yapısı blok kopolimer yapmak için ikinci monomerin eklenmesi ile spesifik uç fonksiyonellik sağlar.

2.4 CRP PROSESİNİN POTANSİYEL UYGULAMALARI

CRP'nin gelişimi, değişen polimer topolojisine (tarak, yıldız, dendirik), polimer bileşimine (rastgele, periyodik, graft) veya polimerde çeşitli durumlardaki fonksiyonel gruplara (son,

merkez, yan) ve büyük ölçüde farklı özelliklere sahip yeni materyallerin hazırlanmasına olanak sağlar (Şekil 2.8) [50].



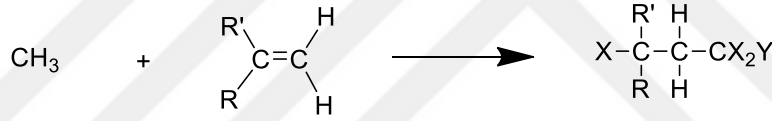
Şekil 2.8 Kontrollü/ “yaşayan” radikal polimerizasyon kullanılarak hangi yeni polimerler ve materyallerin hazırlanabildiğinin şematik gösterimi.

BÖLÜM 3

ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNUN İLKELERİ

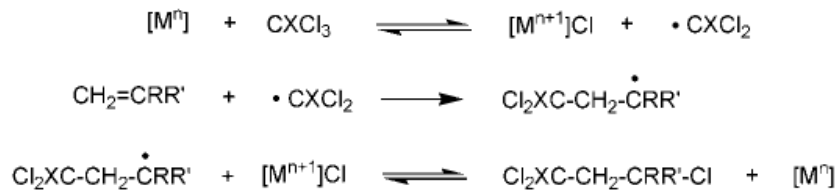
3.1 ATRP MEKANİZMASI

Atom transfer radikal polimerizasyonu, geçiş metal katalizli Atom Transfer Radikal Ekleme (ATRA) bir genişlemesi olarak 1995 yılında Wang, Matyjaszewski, Kato ve arkadaşları tarafından birbirinden bağımsız bir şekilde geliştirilmiştir. Kökeni genellikle Kharasch ekleme olarak bilinen polihalojenli alkanın (CCl₄) alkene 1:1 oranında eklenmesi reaksiyonudur ve bu reaksiyon Şekil 3.1’de verilmiştir.



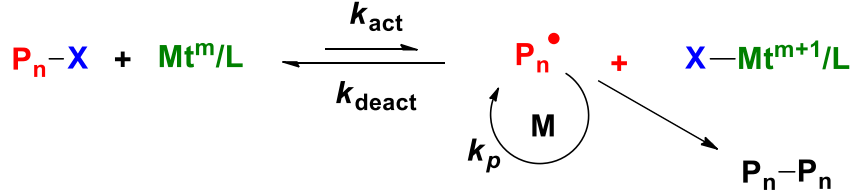
Şekil 3.1 Bir alkene polihalojenli bir alkanın eklenmesi Kharasch reaksiyonu [52].

Işık tarafından üretilen radikalın alkenin çifte bağına eklenmesi sonrasında halojen, organik halojenden ayrılır. Bu reaksiyon, ATRA’da kullanılan redoks mekanizması ile geçiş metal kompleksleri tarafından da katalizlenebilir [53,54]. Burada, radikal oluşumu ve halojen transferi, çok daha etkili bir halojen transferi yapan metal kompleksi tarafından Şekil 3.2’de gösterildiği gibi katalizlenir. Pratikte, halojen transferi tersinirdir ve ara alkil radikalının kararlılığını, metal komplekslerinden halojen transferinin kolaylığı belirler. Ürünler telomer/polimer olarak seçilir iseler 1:1 oranında seçimli ilavesi üzerinden oluşup oluşmadığını gösterir [52].



Şekil 3.2 ATRA mekanizması [52].

Alkenin çifte bağına, başlatıcı ilavesi (Şekil 3.2 de adım 2) öncesi ve sonrasında radikal türlerin reaktivitesi kıyaslanabilirse, radikal türlere alkenlerin tekrarlayan eklenmesi (polimerizasyon) meydana gelebilir ve radikal türler yeterince kararlı olabilirler. Bu ATRP'nin belirlenen temelidir. ATRP için önerilen genel mekanizma Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için genel mekanizma [55].

ATRP'de dinamik denge; geçiş metal kompleksinin ($\text{M}_t^m/\text{L} - \text{X-M}_t^{m+1}/\text{L}$) aracılığıyla ilgili radikal ($\text{R}\cdot$) ve alkil halojenür (polimer zinciri sonuna bağlı halojen) arasında kurulur. Denge, minimum radikal konsantrasyonunun sağlamak için uyuyan türlere doğru kayar. Böylece radikal sonlanmaları baskılanarak polimer yapıların molekül ağırlığı üzerinden kontrolü sağlanır. Ancak, deaktivatör konsantrasyonunun artması polimerizasyon başlangıcında sonlanmalara yol açacaktır ve sonlanmalar ATRP'de tamamen kaçınılmaz olabilir. Sonuç olarak, radikal konsantrasyonunun azalmasıyla denge uyuyan türlere doğru kaymış olacaktır. Böylece polimerizasyon kendiliğinden kontrollü olur. Bu kalıcı radikal etkisi (PRE) olarak da bilinir [56]. Deaktivatör konsantrasyonu ATRP süresince elektron paramagnetik rezonans (EPR)'nin kullanımıyla ölçülmüştür [57, 58]. Bu sonuçlar deaktivatör konsantrasyonunun, polimerizasyon sırasında başlangıç aktivatör konsantrasyonunun % 5-10'una ulaştığını gösterir.

Bu kontrol, ATRP reaksiyonu üzerinden deaktivatörün küçük bir miktarının eklenmesiyle geliştirilebilir, Bundan dolayı denge uyuyan türlere doğru kayar. Genellikle, deaktivatörün %10'u, yukarıda bahsedildiği gibi tersinir olmayan sonlandırmalar nedeniyle polimerizasyon süresince oluşan deaktivatör miktarına karşılık gelen aktivatör konsantrasyonu ile ilgilidir.

Gerçek yaşayan polimerizasyon sistemlerinde (anyonik polimerizasyon), polimerizasyon sonunda zincir sonları geri dönüşümsüz sonlandırılmamalıdır ve yaşamalıdır. Çünkü ileride polimerizasyonlar için makro başlatıcı olarak kullanılabilirler. Bu ATRP'de sona bağlı tersinir halojen tarafından gerçekleştirilir. Bu yüzden, polimerizasyon bir zamana ulaştığında, tüm

polimer zincirleri zincir sonunda halojen atomuna sahip olmalıdır. Bunlar oluşan blok kopolimerler için (ya da diğer ilave polimer yapıları) makro başlatıcılar olarak daha sonra kullanılabilirler [52].

ATRP’de kontrol, büyük ölçüde aktivasyon hızı (k_{act}) ve deaktivasyon hızına (k_{deact}) bağlıdır. Bu hız sabitleri ve oranları ($K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$) radikal konsantrasyonunu ve çoğunlukla PDI ların yanı sıra sonlanma ve polimerizasyon hızını belirler (Eşitlik 3.1 ve 3.2). K_{ATRP} , k_{act} , k_{deact} değerleri reaksiyon şartları ve çözücü tiplerinin yanı sıra monomer yapısı, başlatıcı ve katalizöre bağlıdır.

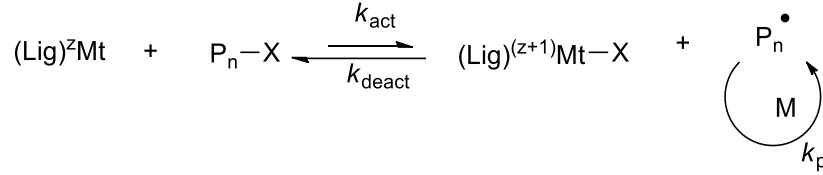
Bu üç parametrenin reaksiyon hız sabitlerini nasıl etkilediğinin anlaşılması, daha etkili ATRP katalizörlerinin geliştirilmesini sağlayacaktır. Tipik ATRP’de, düşük radikal konsantrasyonunun korunması için K_{ATRP} ’nin küçük olması gerekir ve böylece sonlanma reaksiyonları minimuma iner.

$$R_p = k_p [P_n] [M] = k_p K_{ATRP} [RX] \frac{[(Lig)Mt^z]}{[(Lig)Mt^{z+1}X]} [M] \quad (3.1)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p [RX]_0}{k_{deact} [(Lig)Mt^{z+1}X]} \right) \left(\frac{2}{conv} - 1 \right) \quad (3.2)$$

Hem k_{act} hem de k_{deact} makul bir polimerizasyon hızı sağlarken, PDI üzerinden iyi bir kontrol sağlamak için k_{deact} yeteri kadar büyük olmalıdır ($k_{act} \ll k_{deact}$) [59].

Atom transfer radikal polimerizasyonunda, geçiş-metal kompleksi $[(lig)Mt^z]$, alkil halojenürlerden aralıklı olarak büyüyen radikallerin üretimi için aracı olarak kullanılmıştır. Şekil 3.4’de aktif türler (P_n) üretmek için halojen sonlu uyuyan türlerden halojen atomu transfer edilerek $[(Lig)Mt^z]$, $[(Lig)Mt^{z+1}X]$ ‘e yükseltgenir. Bu atom transferi iç küre elektron transfer (ISET) prosesi üzerinden gerçekleşir [60, 61]. Kalıcı radikal etkisi nedeniyle kurulan dinamik denge, düşük kararlı radikal konsantrasyonu sağlayan uyuyan türlere doğru güçlü bir şekilde kayar. Bu süreç tüm polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesine imkân sağlar ve aynı zamanda bimoleküler sonlanmaları azaltır. Sonuçta elde edilen polimerizasyon, kontrollü prosesin özelliklerine sahiptir.

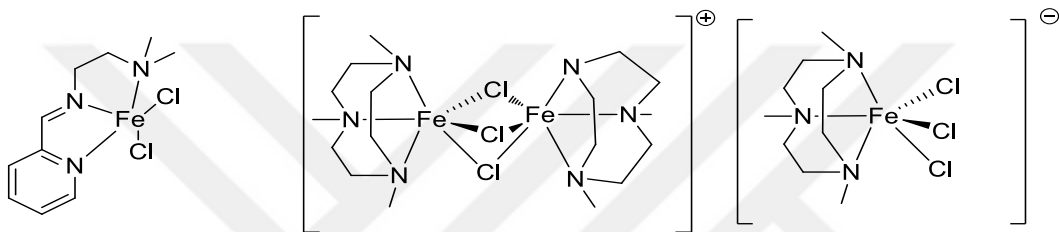
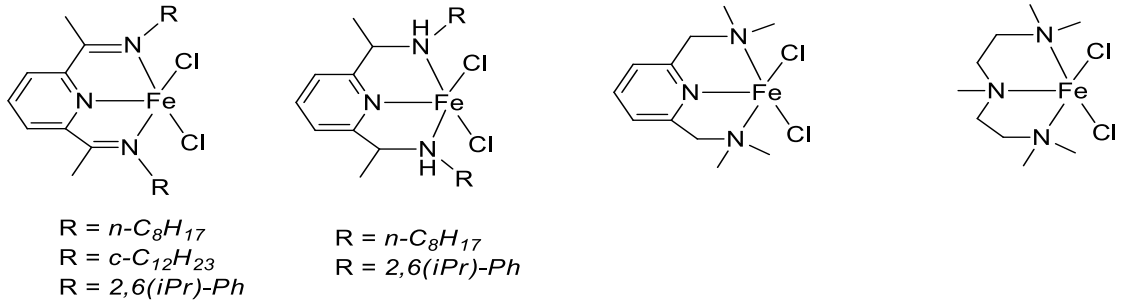
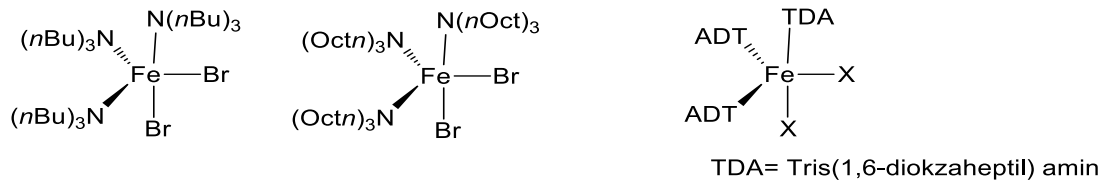


Şekil 3.4 Kontrollü radikal polimerizasyonları için atom transfer (ATRP) prosesi ile tersinir deaktivasyon.

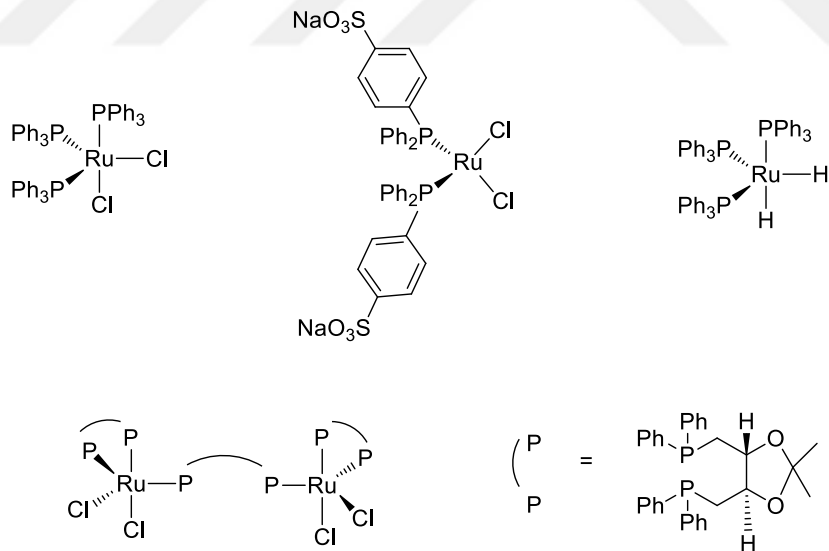
3.2 ATRP BİLEŞENLERİ

3.2.1 Katalizörler (Metal/Ligand)

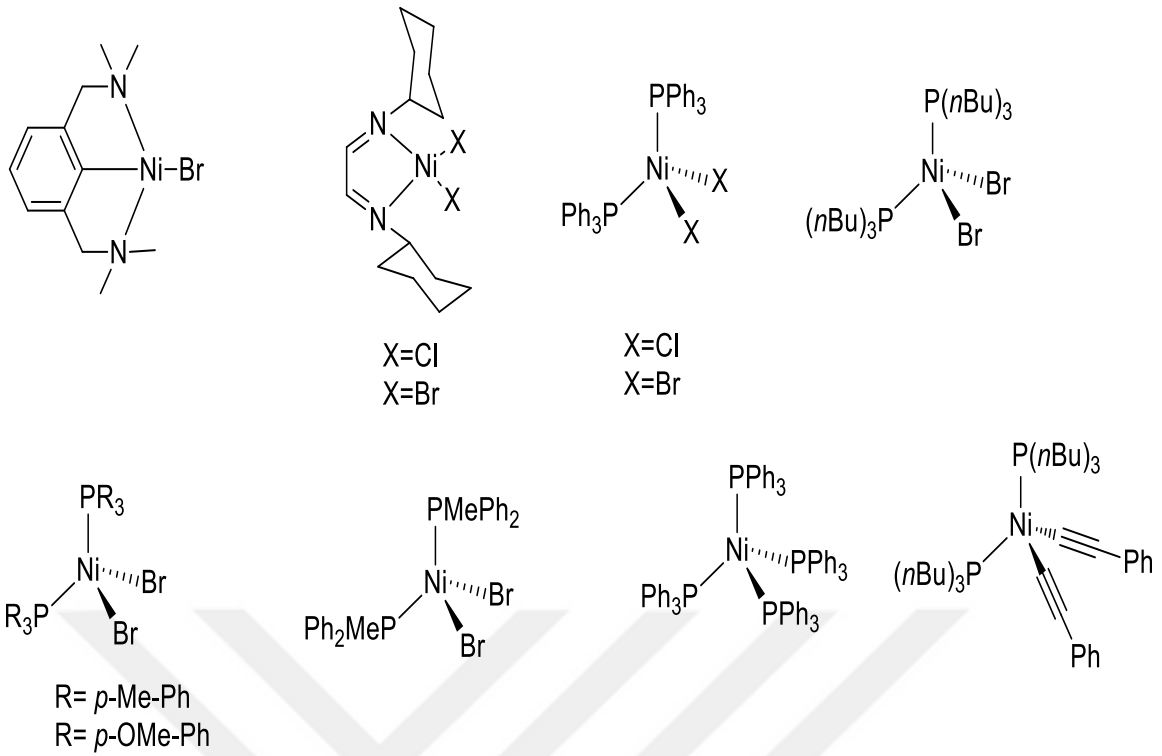
ATRP'nin belki de en önemli bileşeni katalizörlerdir. Aktif ve uyuyan türler arasındaki değişimin dinamiğini ve atom transfer dengesinin konumunu belirlediğinden ATRP'nin anahtarıdır [62]. Bir metal kompleksinin etkin bir ATRP katalizörü olabilmesi için birkaç ön koşul vardır. Bu ön koşulların birincisi, metal merkez bir elektron ayrılması ile kolayca ulaşılabilir en az iki yükseltgenme durumuna sahip olmalıdır. İkincisi, metal merkez (sözde) halojene karşı makul bir yakınlığa sahip olmalıdır. Üçüncüsü, metal etrafındaki koordinasyon küresi seçici bir halojeni barındırmak için yükseltgenmeye uğraması ile genişletilebilir olmalıdır. Dördüncüsü ise bu ligand ve (sözde) halojen nispeten güçlü metal kompleksi olmalıdır. Atom transfer radikal polimerizasyonunda en sık kullanılan metalleri Bakır (Cu), Demir (Fe) ve Rutenyum (Ru) olarak sıralayabiliriz. Ayrıca Nikel (Ni), Kobalt (Co), Paladyum (Pd), Renyum (Re), Rodyum (Rh) gibi geçiş metalleri de katalizör sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu metaller ile uygun çalışan ligandlar Şekil 3.5 , Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Çeşitli geçiş metal kompleksleri ATRP katalizörü olarak çalışılmıştır [59].



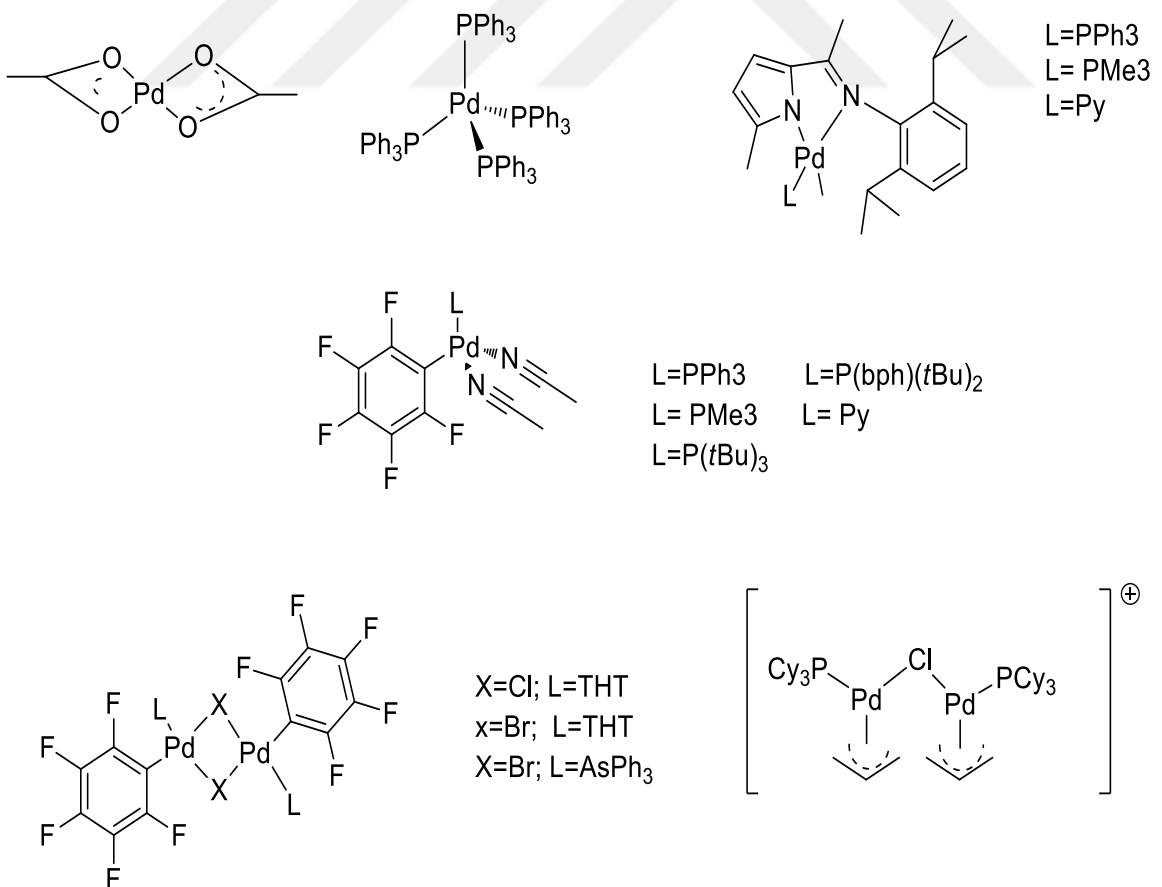
Şekil 3.5 Demir Metal/Ligand katalizör sistemleri.



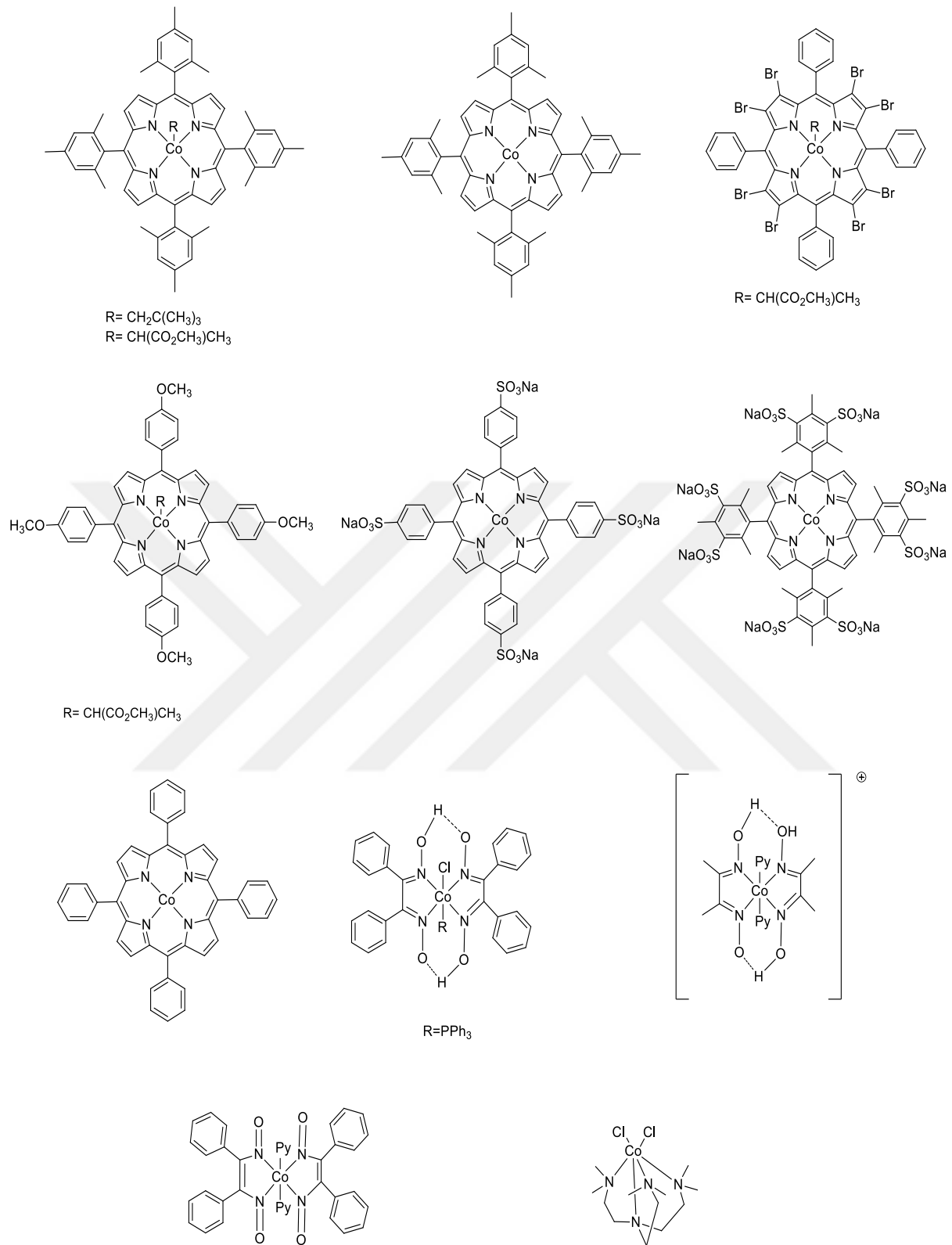
Şekil 3.6 Rutenyum Metal/Ligand katalizör sistemleri.



Şekil 3.7 Nikel Metal/Ligand katalizör sistemleri.



Şekil 3.8 Paladyum Metal/Ligand katalizör sistemleri.

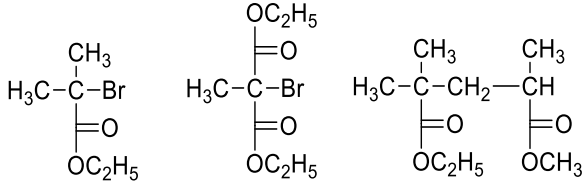


Şekil 3.9 Kobalt Metal/Ligand katalizör sistemleri.

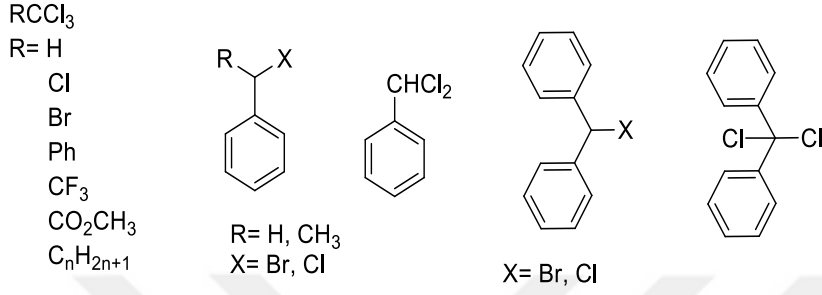
3.2.2 Başlatıcılar

Polimer topolojileri, bileşimleri, mikroyapıları ve işlevsellikleri üzerinde sağlanabilen olağanüstü kontrol ile ATRP'nin gerçekleşmesi son yıllarda malzeme bilimi üzerinde önemli gelişmelere yol açmıştır. Ancak, bu teknikler ile yapılan malzemelerin birçoğunun potansiyel ticari uygulamalarına rağmen, endüstriyel ölçekteki üretimleri çeşitli nedenlerle oldukça sınırlandırılmıştır: (i) özel işlem prosedürleri, oksijen ve oksidantları yüksek aktif (çok indirgen) ATRP katalizörleri sağlayan sistemlerden kaldırmak için sık sık gerekir; (ii) ATRP tarafından gerekli katalizör konsantrasyonları bulk monomerde 0.1 M'a yaklaşabilir ve ürünün polimerizasyon sonrası genellikle kapsamlı olarak saflaştırılması gerekir ve bu pahalıdır [63] ve (iii) bu teknikte kullanılan geçiş metal türlerinin bazıları (örneğin Cu kompleksleri) genel olarak zehirli kabul edilmektedir. Bu katalizörlerin çevreye etkisi olabileceğinden büyük bir miktarının ortamdaki uzaklaştırılması gerekir [64]. Yukarıda anlatılan sınırlamaları aşmak için tasarlanan birkaç ATRP başlatıcı sisteminin gelişimi, aşağıdaki bölümlerde verilecektir. Bunlar, öncü katalizörlerin kullanımını kolaylaştırmak için tasarlanan eş zamanlı ve normal başlama sistemleri, ekonomik olarak ucuz ve çevre dostu katalizörler ile kontrolü en üst düzeye çıkarmak için tasarlanan hibrit ve bimetalik sistemler ve gereken katalizör miktarını büyük ölçüde azaltmak için kullanılan organik indirgen ajan sistemleridir. ATRP'de kullanılan başlatıcıların birkaçı Şekil 3.10'da gösterilmiştir [62].

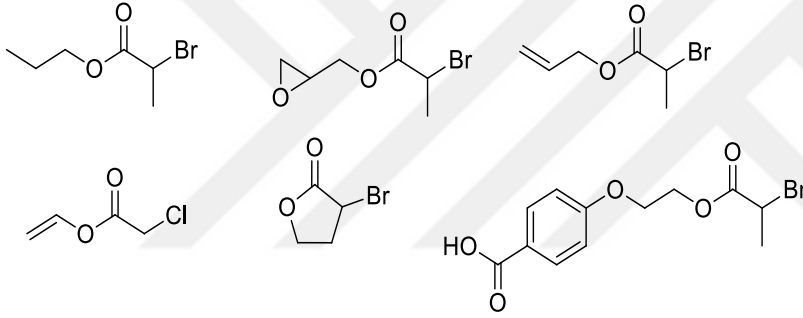
α -Bromoesterler



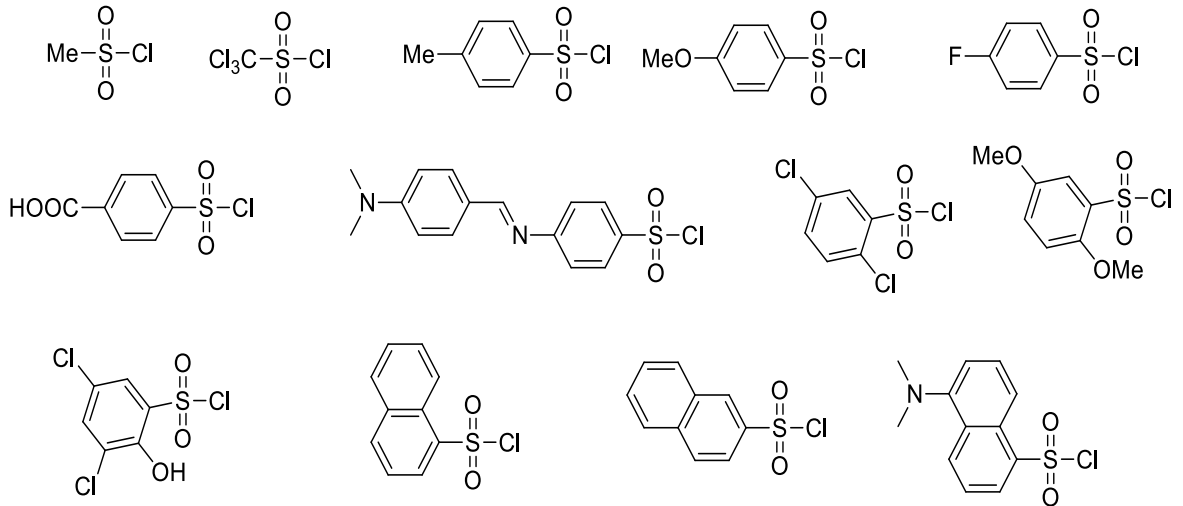
α - Benzilik halojenür başlatıcılar



α - Haloesterlerden türetilen fonksiyonel başlatıcılar

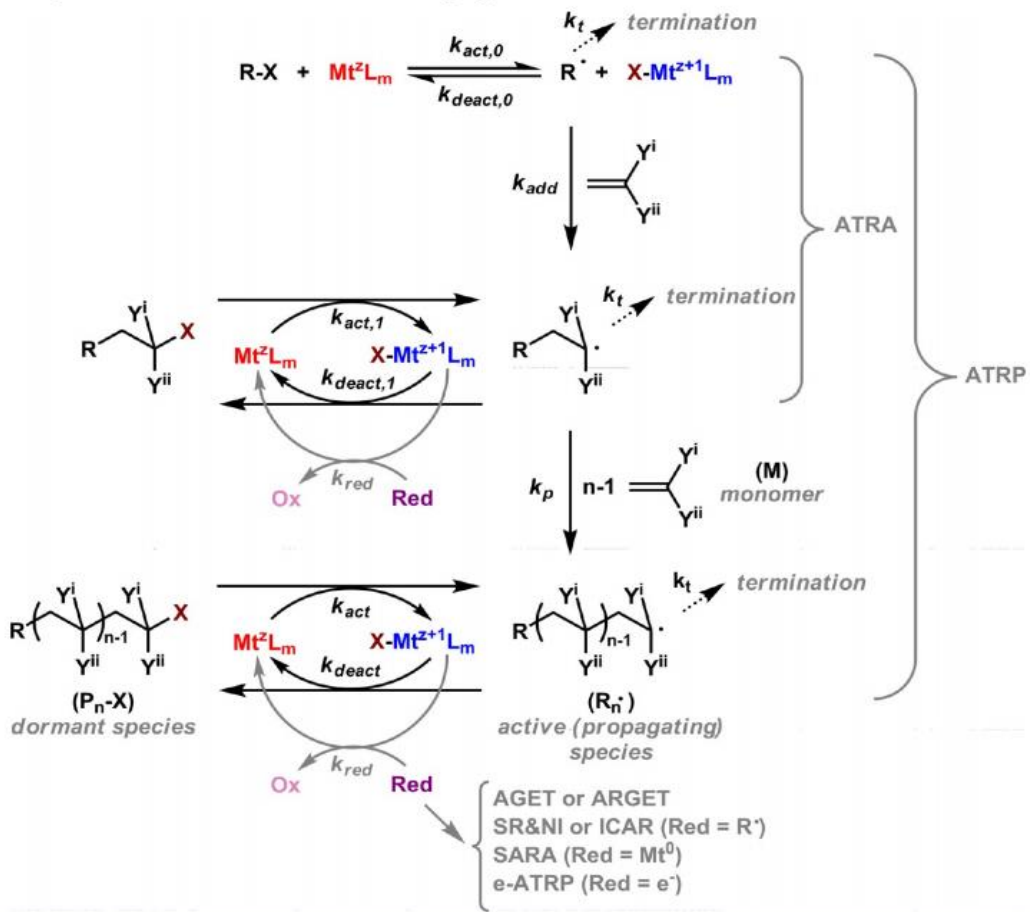


α - Sülfonil klorür başlatıcılar



Şekil 3.10 ATRP’de kullanılan başlatıcılar.

3.2.2.1 Normal/ters/eş zamanlı ters ve normal başlama



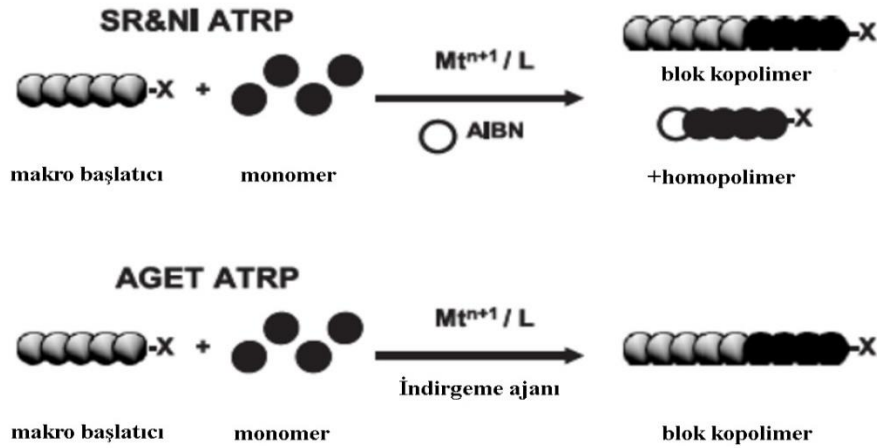
Şekil 3.11 Geçiş metal kompleksi-aracılı ATRA ve ATRP ve düşük-katalizör-konsantrasyonu ATRA ve ATRP tekniklerinin artan miktarda indirgeyici ajan varlığındaki mekanizmaları.

Düşük oksidasyon durumundaki geçiş metal katalizörü ve alkil halojenür bir başlatıcıyı içeren normal bir ATRP başlatıcı sistemi, havaya nispeten duyarsız akademik bir ölçekteki sistemlerde çalışır. Halbuki, indirgen katalizörler, doğal olarak oksidasyon yoluyla daha az kararlı sistemleri, katalizörlerin toplamından küçük miktar kullanmak için ve daha az reaktif monomerleri polimerleştirmek için geliştirilmiştir [64-67]. ATRP katalizörlerinin kaybına ve tersinir olmayan yükseltgenmesine yol açan oksijeni uzaklaştırmak, sulu ortamda ve geniş alanda gerçekleşen polimerizasyon sistemleri için farklı olabilir.

Ters ATRP, yükseltgenme problemlerini önlemek için kullanışlı bir metottür. Bu ATRP başlatıcıları ve düşük yükseltgenme halindeki geçiş metal aktivatörleri (örneğin Cu^I), yüksek yükseltgenme halinde deaktivatör (Cu^{II}) ve geleneksel radikal başlatıcılardan in situ formunda üretilir [68-70]. Bu başlangıç polimerizasyon bileşimleri ters ATRP'de oksijene daha az duyarlıdır ve bu nedenle ticari kullanımlar için sevk edilebilir, saklanabilir ve kolayca

hazırlanabilirler. Ayrıca, bu teknik bir başka yönden ATRP dengesinin kurulmasına izin verirken, işleyen ATRP mekanizmasını doğrulamak için yeni katalizörlerin geliştirilmesini sağlayabilir.

Ancak, ters ATRP’de bakır tuzlarının bir kısmı olarak eklenen transfer edilebilir atom veya gruplar nedeniyle katalizör konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonuna kıyaslanabilmeli ve bağımsız olarak düşürülmemelidir. Blok kopolimerler bu teknik ile oluşturulamazlar. Transfer edilebilir atom veya gruba sahip başlatıcılar, her iki standart radikal başlatıcının azobisisobutironitril (AIBN) ikili başlamasına sahip sistemler kadar iyi değildir. Basitçe eş zamanlı ters ve normal başlama (SR&NI) olarak bilinen bu teknikte, AIBN ile oluşturulan radikaller, bazı halojenli zincirler ve oksidatif olarak kararlı Cu^{II} den oluşturulan Cu^I tuzu ile daha sonra Şekil 3.6’ da gösterildiği gibi etkisiz hale getirilebilir [71]. Cu^I , alkil halojenür (makro)başlatıcı ve aracılı normal ATRP’de yeniden aktifleştirilebilir. Bulk ve çözelti sistemlerinin yanı sıra bu teknik miniemülsiyon ve emülsiyon ortamda başarılı bir şekilde sağlanabilir.



Şekil 3.12 Eş zamanlı ters ve normal başlama tekniği kullanılarak radikal oluşumu.

3.2.2.2 Elektron transferi ile üretilen aktivatörler (AGET)

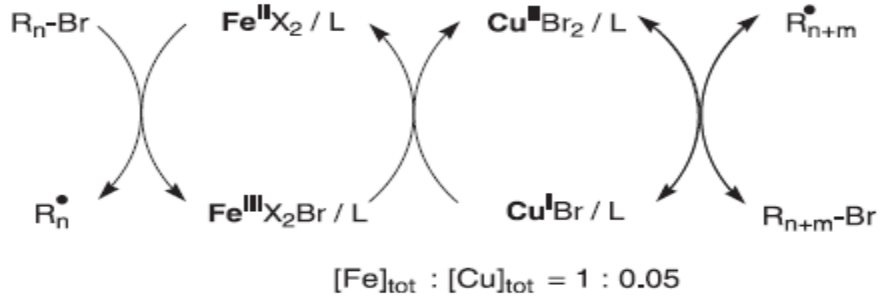
Bu teknik her iki eşzamanlı ters ve normal başlamanın sınırları, saf blok kopolimerler üretmek için yetersizdir. AGET ATRP’de yeni zincir başlatamayan indirgenme ajanları, yüksek oksidasyon durumundaki geçiş metal komplekslerini azaltmak için Şekil 3.6 ‘daki gibi kullanılmıştır. Bu teknik ile blok kopolimerizasyon süresince homo polimerler üretilemez. Çoğu indirgen ajan teorik olarak kullanılabilir. İlk çalışmaların ardından ATRP’de

polimerizasyon hızını artırmak ve Cu^{II} ile reaksiyon için sıfır değerlikli olan Cu indirgen ajan olarak kullanılabilir [66, 72, 73]. AGET'in prensibinin Cu^{I} ATRP aktivatörü üretmek için indirgen ajan kalay $^{\text{II}}$ 2-etilhekzanoat [74], askorbik asit [75] veya trietilamin [76] kullanılarak Cu^{II} kompleksleri ile reaksiyona girmesi gerektiği görülmüştür. Ardından makromonomer veya alkil halojenürün varlığında normal ATRP devam eder. Bu tekniğin özellikle sulu ve mini emülsiyon ortamlarında başarılı olduğu kanıtlanmıştır [77-79].

3.2.2.3 Hibrit ve bimetalik katalitik sistemler

İmmobilize destekli katalizörler, polimerizasyon sonrası saflaştırma esnasında katalizörün ayrılmasına yardım etmek için ATRP'de orijinal olarak geliştirilmiştir [80- 82]. Ancak, bu şartlar altında yürütülen ATRP, büyüyen zincirin dağılımının muhtemel bir sonucu olarak molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı terimlerinde kontrollü değildir [83]. Kontrollü polimerizasyon çözünebilen etkin Cu^{II} deaktivatörünün ($[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{Cu}^{\text{II}}]=1:0.03$) küçük bir miktarı kullanıldığında immobilize Cu^{I} katalizörler elde edilebilir [84,85]. Bu çözünür Cu^{II} türleri, hibrit sistemlerde çözültide büyüyen radikal zincirin deaktivasyonunu hızlandırır ve hızlıca destek katalizöre yayılır. Bu tür immobilize Cu türler, redoks reaksiyonları ile yeniden Cu^{II} türlerine dönüştürülür. Katalizörün büyük bir çoğunluğu basit filtrasyon ile üründen kolayca uzaklaştırılabilir [86].

Bu konsept halojen serbest nötr Cu^{I} katalizörleri ve doğrusal aminler ile Fe kompleksleri tarafından katalizli ATRP'de kontrolü artırmak için kullanılmıştır. Stiren ve metakrilatların homopolimerizasyonunda molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı üzerinden kontrol, etkin bir Cu^{II} deaktivatörünün (Cu^{I} veya Fe^{II} aktivatörlere dair) % 3 ile % 5 mol arasında eklenmesi ile önemli ölçüde sağlanabilir. Bimetalik veya çift katalitik sistemlerdeki daha indirgen Cu deaktivatörleri, zincirin çoğunda hibrit sistemlere benzediği mekanizma Şekil 3.7 de sunulmuştur. Benzer bimetalik sistemler olan Ni, Co ve Mn katalizörler polimerizasyon üzerinden kontrolü düzenlemek için geliştirilmiştir [87].

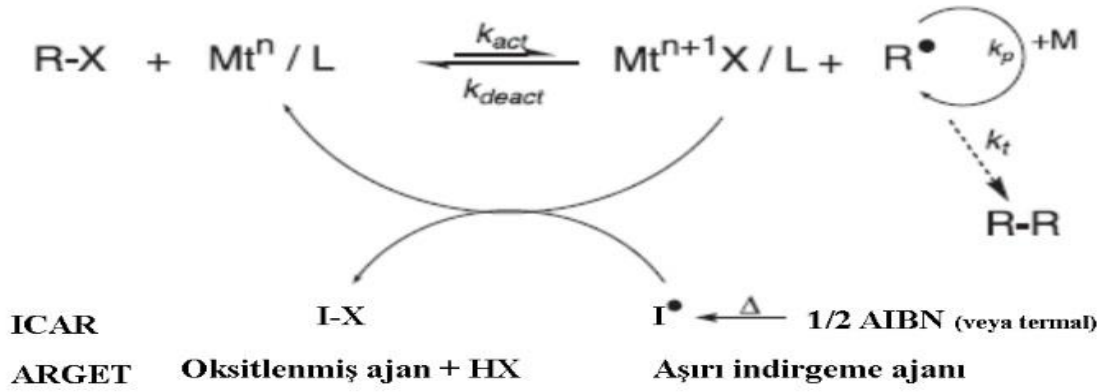


Şekil 3.13 Hibrit sistemlerin genel mekanizması.

3.2.2.4 Sürekli yeniden oluşan aktivatörler için başlatıcılar (ICAR)

Radikal sonlanma reaksiyonları tipik ATRP şartları altında kalıcı radikal deaktivatörlerinin geri dönüşümsüz birikimine yol açar. Eğer kullanılan başlangıç katalizörünün konsantrasyonu çok düşükse, aktivatörlerin hepsi kalıcı radikal şeklinde tükenmiş olacak ve polimerizasyon sınırlı dönüşüme ulaşacaktır. Dolayısıyla, nispeten yüksek katalizör konsantrasyonları ATRP’de gereklidir. Çoğu araştırmalar, iyon değişim reçinelerin [88, 89], bifazik sistemleri [13, 90, 91] ve immobilize katalizörlerin kullanımı üzerinden katalizör kaldırılması ve geri dönüşüm verimliliğini maksimize etmek üzerine yapılmaktadır. Ancak, ATRP’de aktivatörleri sürekli yenilemek için başlatıcılar hem oksidantları temizlemek hem de gereken katalizör miktarını (ppm düzeyde) azaltmak amacıyla kullanılabilir. Burada endüstriyel uygulamalar için katalizörü kaldırmak ve geri döndürmek gereksizdir.

ICAR ATRP’de, serbet radikaller kalıcı radikal olarak biriken Cu’yu yeniden oluşturmak ve daima azaltmak için polimerizasyon boyunca AIBN gibi geleneksel radikal başlatıcılar tarafından sürekli ve yavaşça üretilir (Şekil 3.8). Bu tekniğin gelişimi molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı üzerinden mükemmel kontrole henüz izin verirken normal şartlar altından gerekli Cu katalizörlerin miktarını birkaç bin ppm den 50 ppm’e düşürülerek endüstriyel katkı sağlamıştır. ICAR ATRP, reaksiyon gidişatı üzerinden yavaşça üretilir ve kullanılan katalizör için serbest radikal indirgeyici ajanın büyük bir fazlalığı ile SR&NI prosedürlerinden ayrılır.



Şekil 3.14 ICAR genel mekanizması.

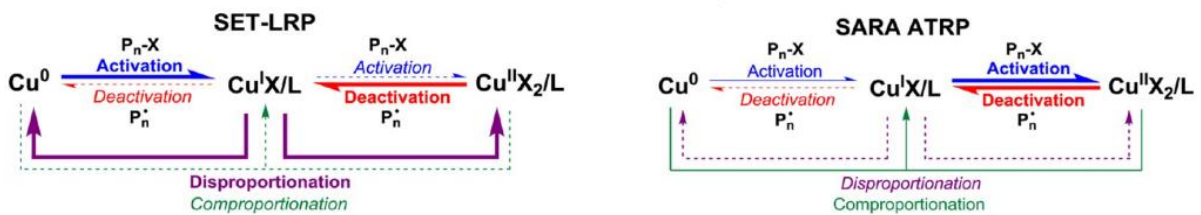
Son mekanistik çalışmalar da ICAR'ın kinetikleri, büyüyen radikal zincirler arasında kararsız ditiyoester uç gruplarını tersinir olarak transfer etmek için kullanılan zincir transfer ajanının olduğu RAFT tekniğine çok benzediğini göstermektedir [92]. ICAR 'da polimerizasyon hızı (RAFT da ki gibi) serbest radikalın üretim hızına bağlı olduğu görülmüştür.

3.2.2.5 Elektron transferi ile yenilenen aktivatörler (ARGET)

Blok kopolimerlerin üretimi için endüstriyel olarak en yakın gelişme, başlatıcı için indirgeyici ajan katalizöre aşırı bağlı olarak katalizör konsantrasyonunun, azaltılabileceğinin anlaşılmasıdır. Kalıcı radikal olarak biriken Cu^{II} sürekli olarak ARGET ATRP'de Cu^{I} e indirgenir (Şekil 3.8) [93]. Akrilat polimerizasyonu üzerinden iyi kontrol 50 ppm Cu kullanılarak, ARGET ile stiren polimerizasyonu için ise sadece 10 ppm Cu katalizörü kullanılarak kurulmuştur [94]. AGET ATRP'de kullanılan indirgen ajanlar Cu^0 ve Sn^{II} gibi inorganik türler, hidrazin, fenol, şeker veya askorbik asit içeren organik türler ARGET için prensip olarak kullanılabilirler. Şartların rasyonel seçimi, ligand katalizör kompleksi ve indirgen ajan yakın zamanda tartışılmıştır [95]. İyi-tanımlanmış blok kopolimerler Cu katalizöründen sadece 50 ppm kullanılarak sentezlenmiştir. Buna ek olarak, katalizör ve indirgen ajanın fazlası, polimerizasyon sistemlerinden çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak ve kaldırmak için etkili biçimde kullanılır [96].

3.2.2.6 Ek aktivatör ve indirgeme ajanı olarak sıfır-değerlikli metaller

ARTP’de sıfır-değerlikli metallerin (Cu^0 ve Fe^0) kullanılması ilk kez 1997 yılında rapor edildi [31], ve deaktivatörün indirgenmesiyle düşük oksidasyon seviyesinde aktivatör oluşturmak için metaller kullanıldı. Sıfır-değerlikli metaller Cu^{II} türlerinin eklenmediği durumlarda direk aktivatörler olarak da kullanılır. 2006 yılında, polar sistemlerde Cu^0 ve Me_6TREN varlığında alkil halojenür başlatıcıyla akrilat polimerizasyonu tekrardan incelendi.⁴⁵ Alkil halojenürlerin küre-dışı elektron transfer (OSET) prosesiyle Cu^0 tarafından aktive edildiği, radikal anyonunun $\text{RX}^{\cdot-}$ ve akabinde radikalik oluşturduğu görüldü. Aktivasyon sırasında oluşan Cu^{I} halojenür-bazlı deaktivatörleri olan Cu^0 ve Cu^{II} reformasyonunun orantısız olduğu iddia edildi. Polimerizasyon kontrolünde aktif rol oynayan türler Cu^0 ve Cu^{II} ’dir. Bu prosese verilen isim bütün bileşenler (Cu^0 , polar çözücüler, akrilatlar ve Me_6TREN) daha evvel ATRP’de^{5b} kullanılmış olmasına rağmen tek-elektron-transfer yaşayan radikal polimerizasyonu (SETLRP)’dir.⁴⁶ SET-LRP prosesinde teklif edilen mekanizma Şema 3’ün solunda anlatılmıştır. Şema 3’ün sağ tarafı ise aynı reaksiyon için ek aktivatör ve indirgeme ajanları (SARA) ATRP üzerine tasarlanmış alternatif bir mekanizmayı anlatır.⁴⁷ İki mekanizmada da reaksiyon aynıdır (tek bir farkla SET ATRP’de alkil halojenürler OSET ile aktive edilirken SARA ATRP’de küre içi elektron transferi (ISET) ile aktive edilirler) ama Cu^0 ve/veya Cu^{I} ’in alkil halojenürlerin aktivasyonuna katkısı farklıdır. Bu yüzden polimerizasyon ile ilgili koşullar üzerine polimerizasyon reaksiyonunu hangi mekanizmanın daha iyi açıkladığı yönünde emin olabilmek için detaylı kinetik çalışmaları yapıldı.



Şekil 3.15 SET ATRP (solda) ve SARA ATRP (sağda) için mekanizmalar.

3.2.2.7 Her Sistemin doğal farklılıkları/avantajları

SR&NI ve AGET ATRP sırasıyla organik ve organik olmayan radikallerin stokiyometrik olarak yakın miktarları ile oksidatif olarak kararlı Cu^{II} katalizörlerden Cu^{I} aktivatörleri oldukça hızlı bir şekilde üretirler. ICAR ve ARGET reaksiyon boyunca sürekli olarak Cu^{I}

türlerinin yeniden oluştuğu ve kullanılan indirgen ajan için katalizör oranından dolayı önceki tekniklerden ayrılırlar. Aracılı polimerizasyon da sadece katalizörün küçük bir miktarının kullanılması avantajdır. Zincir sonu ve katalizör arasındaki bazı yan reaksiyonlar (dış tabakadaki elektron transferi veya β -hidrojeni eliminasyonu gibi) polimerin molekül ağırlığını etkileyebilir ve zincir sonu fonksiyonelliği ICAR ve ARGET’de azalır. Bunun dışındaki diğer yan reaksiyonlar ICAR’da yeni zorluklar yaratarak katalizör performansını (düşük konsantrasyonlarda kompleks çözünmesi ve katalizör için monomer koordinasyonu, lewis ve protik asit gelişimi gibi) etkileyebilir. ICAR, ligandların daha düşük konsantrasyonlarda kullanılabilir olduğu gerçeği ve ligandların daha kapsamlı seçimini içeren ARGET üzerinden birkaç avantaja sahiptir. Bunun yanı sıra, indirgen ajanlar ARGET’de yeni zincir oluşturamazlar ve ARGET, blok kopolimerlerin yapılmasında daha uygundur. Bu teknikle kullanılan tüm reaktantların oranlarının özeti Çizelge 3.1’de verilmiştir.

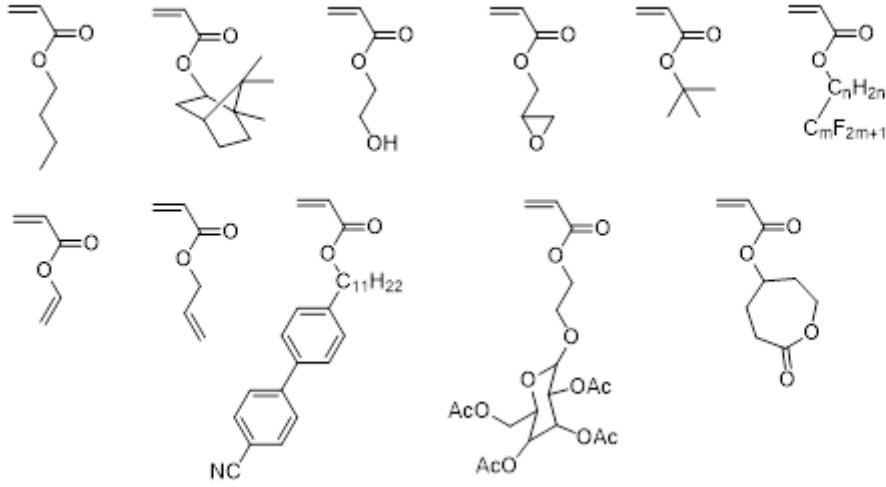
Çizelge 3.2 ATRP ve RAFT metotlarında kullanılan tipik oranlar.

Metot	M/R-X/Cu ^I X/Cu ^{II} X	L	RA	AIBN
Normal ATRP	200/1/1/-	1	-	-
Ters ATRP	200/-/-/1	1	-	0.5
SR&NI ATRP	200/1/-/0.2	0.2	-	0.1
AGET ATRP	200/1/1/-0.2	0.2	0.18	-
ARGET ATRP	200/1/-/< 0.01	0.1	<0.1	-
ICAR ATRP	200/1/- /0.01	0.01	-	<0.1
RAFT	200/1 ditiyoster/-/-	-	-	0.1

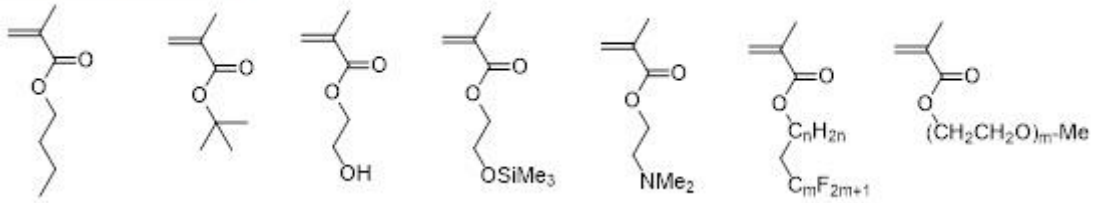
3.2.3 Monomer

Stirenler, (met)akrilatlar, (met)akrilik amidler ve akrilonitril gibi monomerler ATRP ile başarılı olarak polimerleştirilmişler [50,97]. Her bir monomer, aynı katalizörlerin kullanıldığı aynı koşullar altında K_{ATRP} , k_{act} ve k_{deact} için kendileri tarafından belirlenen değerlere sahiptirler. Ayrıca her bir monomer kendi radikal intiristik büyüme hız sabitlerine (k_p) sahiptir. Bundan dolayı spesifik monomer için uygun reaktifliğe sahip bir katalizör, polimerizasyon kontrolünü sağlamak için kullanılabilir [59]. ATRP ile polimerleştirilen bazı monomer türleri Şekil 3.16’de gösterilmiştir.

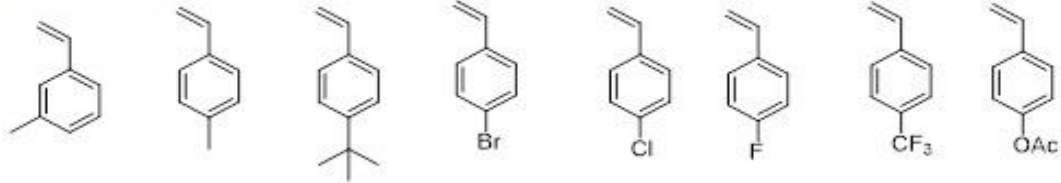
Akrilat türevleri



Metakrilat türevleri



Stiren türevleri



Şekil 3.16 ATRP ile polimerleştirilebilen akrilat, metakrilat ve stiren türevleri [62].

3.2.4 Çözücüler

Benzen, toluen, anisol, difenileter, etilasetat, aseton, dimetilformamid, etilen karbonat, alkoller, su ve karbondioksit de [98-101] dahil, çeşitli çözücüler farklı monomerler için kullanılmıştır. Bir çözücü, özellikle elde edilen polimer kendi monomeri içerisinde çözünmediğinde gerekir. ATRP' de iyi bir çözücü için birkaç ön koşul vardır. Birincisi, bir zincir transfer ajanı olarak hareket etmemelidir (THF de olduğu gibi). İkincisi, katalizörü bozmamalıdır (bakır esaslı ATRP'deki karboksilik asit veya fosfinler gibi). Üçüncüsü, yan reaksiyonlara destek vermemelidir (polar protonlu çözücüde daha belirgin olan polisitril

halojenürden HX' in giderilmesi gibi). Dahası, muhtemelen katalizörün birikme durumu veya yapısının farklı çözücülerde değişebileceği dikkate alınmalıdır [59].

3.2.5 Sıcaklık

Sıcaklık ATRP reaksiyonuna katılan bütün türlerin reaktivitesi ve ayrıca katalitik olarak aktif kompleksin kararlılığı üzerine etkilidir. Kompleksleşme ekzotermiktir ve artan sıcaklık katalizörün her iki oksidasyon basamağının kararlılığını azaltır.[19] Sıcaklık aktivasyonunun hız sabitini de etkiler.[69] Cu^I/PMDETA kompleksi ile aktivasyonun entropisi negatiftir (-156 ile -131 kJ mol⁻¹ arasında alkil halojenüre bağlıdır) ve bu istenilen geçiş-hali yapılarının oluşmasını sağlar.

3.2.6 Reaksiyon Zamanı ve Dönüşümü

Yüksek monomer konsantrasyonunda büyüme hızı önemli ölçüde yavaşlar. Halbuki, yan reaksiyonların hızı, monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğundan önemli bir değişiklik olmamalıdır [62]. Neredeyse tam bir monomer dönüşümüne yol açan uzun süreli reaksiyon zamanları uç grupların kaybına neden olabilir. Fakat son polimerin PDI'ni artırmazlar. Bu yüzden yüksek son-grup işlevselliğine sahip polimerler sentezlemek için veya blok kopolimerler sentezlemek için dönüşüm % 95'i geçmemelidir. Hızlı reaksiyonlar; radikallerin yüksek konsantrasyonu ile ve devam eden daha belirgin sonlanmalar ile gelecektir. Polimerizasyon hızları k_p değerlerine de bağlıdır. Bundan dolayı aynı hıza sahip akrilatların polimerizasyonunda sonlanma, metakrilat ve stirene göre çok daha azdır [102].

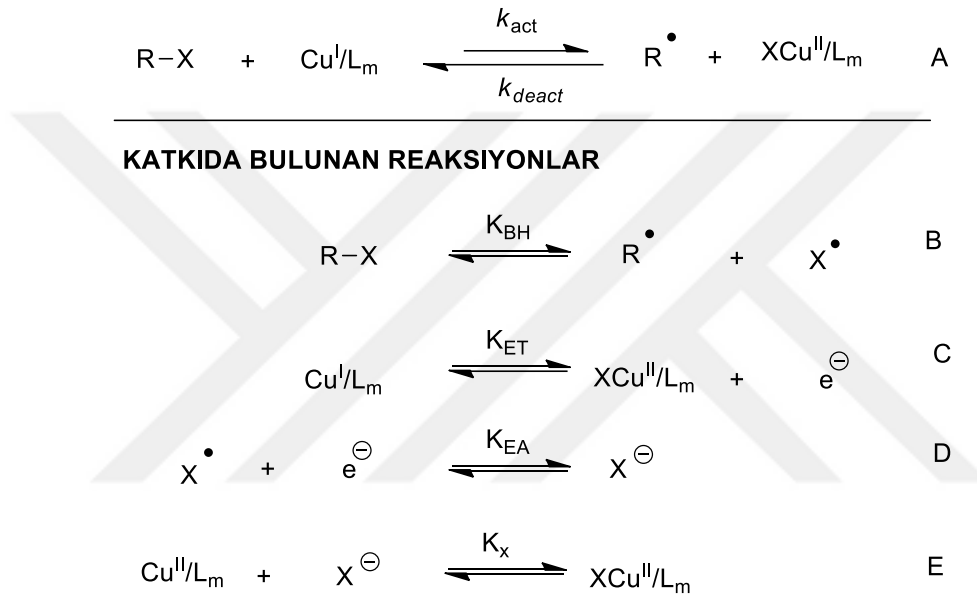
3.2.7 Yan reaksiyonlar

Çeşitli reaksiyonlar atom transfer radikal polimerizasyonu ile tamamlanabilir ve katalizör performansı, molekül ağırlığı ve zincir sonu işlevselliğini etkileyebilir [103-105]. Bunlar şunları içerir: (i) Yan ligand yer değişimi ile aktivatör ve deaktivatör kaybı. (ii) Ya yüksek sıcaklıklardaki gibi sonradan hidrojen ayrılması ve organometalik türlerin oluşumu ile ya da protonlu çözücülerdeki gibi disproportionation ile aktivatörün kaybı. (iii) Halojenür ayrışması ile deaktivatörün kaybı (sudaki gibi). (iv) Aktivatör veya deaktivatör ile büyüyen radikalin dış küre elektron transfer (OSET) reaksiyonu tarafından aktif radikallerin kaybı. Genelde,

monomer, çözücü, katalizör kombinasyonunun uygun seçimi ve polimerizasyon şartları bu yan reaksiyonları minimuma indirmek için yeterlidir [59].

3.3 ATRP DENGESİ

ATRP dengesinin ve faktörünün belirlenmesi, aktif ATRP katalizörlerinin gelişimi için çok önemli bir yere sahiptir. Genel olarak, ATRP dengesi Şekil 3.17 ve Eşitlik 3.7’de gösterildiği gibi dört basit tersinir reaksiyonunun kombinasyonu ile oluşur [44].



Şekil 3.17 Alkil halojenürün (RX) C-X bağ homolizinin, iki redoks prosesinin ve $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X}$ bağının heterolitik ayrılmasının bir kombinasyonu olarak atom transferinin sunumu. L bir ligandı temsil etmektedir.

ATRP bir redoks potansiyelidir ve redoks potansiyellerine sahip ATRP reaksiyonlarındaki bakır-temelli komplekslerin davranışları ile bağlantı kurulması doğaldır [60, 106].

Denge B; alkil halojenür (R-X) bağının homolizidir ve denge sabiti Eşitlik 3.4 ile verilmiştir. Burada, E_{BH} , alkil halojenürün indirgenme potansiyelidir

$$E_{BH} \approx \frac{RT}{F} \ln K_{BH} \quad (3.4)$$

Denge C; Cu^I kompleksinin yükseltgenmesidir ve denge sabiti Eşitlik 3.5 ile verilmiştir. Burada, F faraday sabiti, R gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve E_{ET}, Cu^{II} komplekslerinin indirgenme potansiyelidir.

$$E_{ET} \approx -\frac{RT}{F} \ln K_{ET} \quad (3.5)$$

Denge D; Halojen atomunun halojen iyonuna indirgenmesidir (X'in elektron ilgisi, K_{EA}).

Denge E; Eşitlik 3.6'da (Cu^{II}/L_m ve XCu^{II}/L_m sırasıyla Cu^{II} ve XCu^{II} için basitleştirilmiştir) ifade edilen denge sabiti XCu^{II}-L_m kompleksinin oluşmasıdır ve halidofilite olarak da adlandırılır ve K_x ile gösterilir.

$$K_x = \frac{[XCu^{II}]}{[Cu^{II}][X^-]} \quad (3.6)$$

Genel denge sabiti aşağıdaki formülle verilir:

$$K_{ATRP} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} = K_{BH}K_{ET}K_{EA}K_x \quad (3.7)$$

Burada k_{act} ve k_{deact} sırasıyla; aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitidir. Aracının daha düşük indirgenme potansiyeli ve/veya alkil halojenürün daha yüksek indirgenme potansiyeli sonucunda denge uyuyan türlere doğru kayar.

Dikkat edilmelidir ki, ATRP dengesi Şekil 3.17'de gösterildiği gibi diğer kısmi dengelelere bölünebilir. Örneğin; alkil halojenürün ve aracının homolizi [61, 101]. Genel sonuçlar aynıdır fakat ATRP dengesindeki bileşimlerin özelliklerine bağlıdır ve dengenin bölünmesi için farklı yollarla çözücü etkisi gibi ATRP dengesinin farklı özelliklerinin araştırılması kolaylaştırılabilir.

Polimerizasyon oranı (R_p), Eşitlik 3.8'de ifade edilmiştir.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R\cdot] \quad (3.8)$$

Burada [M] monomer konsatrasyonu, [R·] radikal konsatrasyonu ve k_p büyüme hız sabitidir. [R·] sabit varsayılarak bu ifadenin integrasyonu Eşitlik 3.9'da verilmiştir.

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [R\cdot] t = k_p^{app} t \quad (3.9)$$

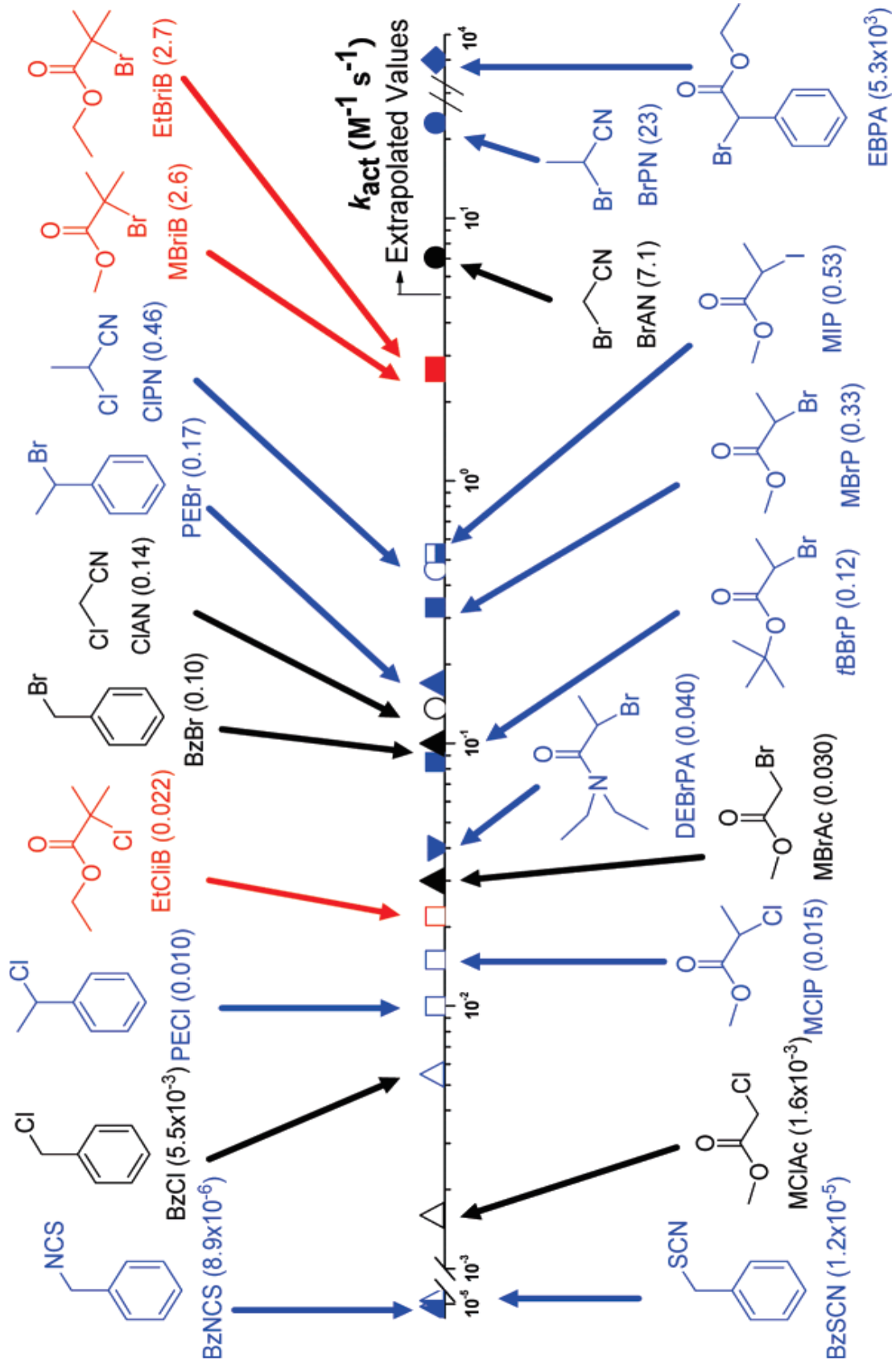
Burada $k_p^{app} = k_p [R\cdot]$ görünen hız sabitidir. İdeal durumda, başka bir deyişle ATRP'de, [R·] sabiti ve sonlanma reaksiyonları olmaksızın, zamana karşı $\ln([M]_0/[M])$ grafiği doğrusal bir grafiğe sahiptir ve eğimi k_p^{app} 'yi verir. Doğrusal olmayan eğriler sonlanmaları gösteririr, bir başka deyişler [R·] azalır. Doğrusal olmayan eğri [R·] artması gibi önemli ölçüde sonlanmaları içerir. Kontrolün iyi olduğu bir ATRP prosesi bu yüzden birinci derece görünen kinetiğe sahip olacaktır, ama aynı zamanda dönüşüm ile doğrusal olarak artan molekül ağırlıklarına sahip olacaktır. Teoriksel molekül ağırlığı $M_{n,th} = M_{mon} \times \text{conversion} \times [M]_0/[I]_0$. ATRP dengesinin dinamiği, polimerizasyon akıbeti için çok önemlidir. Yukarıda da bahsedildiği gibi büyüme için aktif türler ve uyuyan türler arasındaki değişim çok hızlı gerçekleşmelidir. Başlangıçta çok hızlı (anlık) olmalıdır. Bu tüm polimer zincirlerinin aynı oranda büyümesini sağlar ve dar molekül ağırlığı dağılımına yol açar. Sonlandırmaya dair hızlı deaktivasyon, tersinir olmayan sonlanmaların miktarının en aza inmesi için de önemlidir. ATRP prosesinin anlaşılabilirliğini artırmanın bir yolu ATRP dengesinin farklı yönlerinin içine bakmak bir yöntemdir. Dengeyi yöneten parametrelerin birkaçı aktivasyon deaktivasyon hız sabitleri (sırasıyla k_a ve k_d), denge sabiti (K_{ATRP}), bir alkil halojenür ve aracının indirgenme potansiyeli (sırasıyla bakır aracılı ATRP için E_{BH} ve E_{ET}) ve halidofilite (K_X) deneysel olarak ve teoriksel olarak incelenmiştir. Denge sabitinin büyüklüğünü etkileyecek olan alkil halojenür ve aracının özellikleri; alkil halojenürün karbon-halojen bağ gücü (C-Cl > C-Br), geçiş metal-halojen atom arasındaki bağ gücü (Cu-Br > CuCl), radikal kararlılığı ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$) ve alkil halojenür, radikal ve metal komplekslerindeki sterik etkilerdir. Bu karbon-halojen bağ gücü ve radikal kararlılığı alkil halojenür indirgenme potansiyelini etkiler. Örneğin; daha kararlı radikal ve/veya daha düşük bağ homolizi (K_{BH}) radikal türlere Şekil 3.9 da gösterildiği gibi Denge B'ye kayar ve E_{BH} artar. Bu metal-halojen bağ gücü halidofiliteyi etkiler. Radikal ve alkil halojenürdeki sterik etkiler ise E_{ET} ve K_X 'i etkiler [52, 64].

3.3.1 Aktivasyon ve deaktivasyon hız sabiti ve denge sabiti

Aktivasyon hız sabiti k_{act} , çeşitli gruplar ile bakır aracılı ATRP için deneysel olarak tespit edilmiştir [83, 107-109]. Deneyleerin büyük çoğunluğu kararlı nitroksi radikali 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil (TEMPO) ile aktivasyon basamağında tersinir olmayan yakalama tarafından oluşan radikal deaktivasyon prosesinden aktivasyon prosesine, izole edilmesi ile yapılmıştır. TEMPO'nun fazlalığı yakalanmanın nicel ve anlık olmasını sağlar.

Deaktivasyon hız sabiti k_{deact} , k_{act} 'dan çok daha az erişilebilirdir. Kinetik verilerin doğrulanmasından birisi olan k_{deact} 'nin belirlenmesinin sadece iki çalışması vardır [83, 110, 111]. Ancak K_{ATRP} denge sabitini belirleyerek, deaktivasyon değerleri üzerinden aktivasyon değerlerine erişilebilir. K_{ATRP} model reaksiyonlarda (mevcut alkil halojenür ve sadece aracı ile reaksiyon çözültisinde) deaktivatörün konsantrasyonu ölçülerek tespit edilebilir. Bu değerlendirme, kalıcı radikal etkisinden kaynaklanan denkleme dayanmaktadır [77, 101]. K_{ATRP} ve k_{act} deneylerinin büyük çoğunluğu oda sıcaklığında yapılmıştır.

Bakır komplekslerin aktiflikleri arasındaki genel eğilim, k_{act} 'da olduğu gibi K_{ATRP} içinde aynıdır. Alkil halojenürler grubu içerisinde bulunan alkil bromürler, alkil klorürlerden daha yüksek aktivasyon hız sabitine sahiptir. Bu da alkil klorürlerin yüksek bağ kuvvetine dayandırılır ve K_{ATRP} nin büyüklüğü genelde $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ sırasını izler. Buda aynı zamanda radikalın kararlılık sıralamasıdır. Ligandlar için farklı ligandlar ile bakır kompleksleri için genel aktiflik sıralaması dört dişliler için (siklik köprülüler > fırçalılar (Me_6 -TREN) > siklik > doğrusal) > üç dişli (PMDETA) > iki dişli (bipy) ligandlar şeklindedir [46, 110]. Aktiflik sabiti çözücü polaritesi ile artar. Aktivasyon hız sabiti 10^{-3} de $3 M^{-1} s^{-1}$ e üçten fazla büyüklük sıralamasını kapsar ve K_{ATRP} değerleri 10^{-11} den 10^{-4} e yediden fazla büyüklük sıralamasına ligand ve başlatıcı tipinde bağlıdır.



Şekil 3.18 Çeşitli ligandların aktivasyon sıralaması.

3.3.2 Aracının indirgenme potansiyeli

Aracının indirgenme potansiyelleri ATRP’de kullanılan bakır, demir, osmium ve rutenyum gibi bazı geçiş metal kompleksleri dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçülmüştür [112-115]. Oksitlenmiş türler anlamına gelen kompleks/aracının daha düşük (daha negatif) indirgenme potansiyeline sahip (Cu^{II}) indirgenen türlerden (Cu^{I}) daha karardır.

En yaygın kullanılan bakır kompleksleri için asetonitrildeki indirgenme potansiyelleri çok aktif $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$ kompleksleri için $-0,30$ V (SCE) ve daha az aktif CuBr/bipy kompleksleri için $0,035$ V (SCE) arasında değişmektedir. Genelde asetonitril içerisindeki CuCl indirgenme potansiyelleri CuBr ’ün indirgenme potansiyellerinden daha düşüktür [115]. Bakır klorür ve bakır bromürler arasındaki fark, bakır ve klorüre kıyasla bakır ve bromür arasındaki bağın gücüne bağlanabilir. Bakır komplekslerinin indirgenme potansiyelleri dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve MeOH gibi organik çözücülerde ölçülmüştür ve E_{ET} ’ da çözücü önemli etkiye sahiptir [114].

3.3.3 E_{ET} ile K_{ATRP} veya k_p^{app} arasındaki ilişki

Literatürde belirtildiği gibi aracının indirgenme potansiyeli, denge sabiti ve polimerizasyon kinetiği ile bağlantılıdır. Bakır kompleksleri için doğrusal ilişkiler $E_{1/2}$ ile $\log(K_{\text{eq}}^{\text{app}})$ arasında ve $E_{1/2}$ ile $\log(K_{\text{ATRP}})$ arasında gösterilmiştir [116]. Daha düşük indirgenme potansiyelleri sonucu olarak yüksek denge sabitlerinde, denge aktif türlere doğru kaydığı gibi yüksek radikal konsantrasyonlarında olur. $E_{1/2}$ ile $\log(k_p^{\text{app}})$ arasındaki ilişki, $E_{1/2}$ ile $\log(K_{\text{eq}}^{\text{app}})$ arasındaki ilişkiye sulu çözeltide (su^+ monomer) bakır kompleksleri için benzerlik göstermiştir [116]. Ancak, bakır kompleksleri verilen bir grup içinde aracı özellikleri üzerinde önemli ölçüde çözücü etkisi gösteren sulu ve organik çözeltiler arasında farklılık gösterir.

ATRP’de ilgili aktifliğe sahip demir ve rutenyum komplekslerinin indirgenme potansiyellerinin nitel karşılaştırılmaları ayrıca yapılmıştır [1, 116, 117]. Genel sonuç, hızlı polimerizasyonlarda (yüksek k_p^{app}) aracının indirgenme potansiyelinin düşük olduğu sonucunu gösterir.

3.3.4 Halidofilite, K_x

Bakır (Cu), rutenyum (Ru) ve osmium (Os) kompleksleri incelenirse, yüksek halojenür ilgilerinden kaynaklanan yüksek (pozitif) indirgenme potansiyellerine rağmen, Os ve Ru komplekslerinin Cu komplekslerine kıyasla daha aktif olduğu gösterilmiştir [1]. Sudaki (10^{-1} M civarında) bakır komplekslerinin halidofiliteleri diğer çözücülere (10^{-6} M civarında MeCN içerisinde) kıyasla daha düşük görünür ki deaktivatörden alkil halojenürün ayrılması, protonlu çözücülerde daha düşük deaktivasyon etkinliğine katkıda bulunmuştur [118].

3.3.5 Başlatıcının indirgenme potansiyeli

Alkil halojenürlerin indirgenme potansiyelleri (E_{BH}) hakkında bazı çalışmalar vardır. Son zamanlarda, polimer zincir sonları ve ATRP başlatıcılarına yapısal olarak benzer olan çeşitli alkil halojenürler için başlangıçtan itibaren E_{BH} ' in hesaplamaları üzerine çalışmalar vardır [61]. MMA-Br (=MBriB) tarafından örneklenen DMF içerisindeki üçüncül alkil bromür için indirgenme potansiyeli bölünme indirgenmesi ($RX \rightarrow R^+ + X^-$) için 0,33 V (SCE) ve adiyabatik indirgenme için (-0,80 V) dur. Ancak, alkil halojenür için yapılan ilk çalışmalarda, indirgenme potansiyelleri deneysel olarak hesaplanan termodinamik parametrelerden belirlenmiştir. Üçüncül alkil bromürün bölünme indirgenmesi için DMF'deki indirgenme potansiyeli -1 V (SCE) civarındadır [119]. E_{BH} değerlerindeki ve hesaplanan K_{ATRP} (Eşitlik 3.7) değerlerindeki bu tutarsızlık önemli etkiye sahiptir. E_{BH} ' deki 100 mV farkın K_{ATRP} ' deki 25 farklı faktöre karşılık geldiği unutulmamalıdır.

E_{BH} ' in üç literatür değerinin büyüklüğü aynı sistem için deneysel denge sabiti ile kıyaslanarak ve ilgili denge sabiti kıyaslanarak değerlendirilebilir. Kullanılan sistem için DMF'deki tersiyer alkil bromür ile birlikte CuBr/PMDETA kıyaslanabilir.

K_{ATRP} etil 2-bromoizobutirat (EBIB)+CuBr/PMDETA için asetonitril de (MeCN) belirlenmiştir. Fakat DMF de belirlenemedi. Ancak, MBriB+CuBr/HMTETA benzer sistemi için K_{ATRP} hem DMF hem de MeCN de belirlenmiş ve K_{ATRP} ' nin deneysel verileri arasındaki oran bu iki çözücüde 6'ya eşittir [101]. Farz edelim ki bu oran bu çözücülerde diğer sistemler içinde hemen hemen aynı olsun. EBIB+CuBr/PMDETA MeCN deki için deneysel veri ($K_{ATRP}=7.6 \times 10^{-8}$) DMF için ($K_{ATRP}=4.6 \times 10^{-7}$) yeniden hesaplanır.

İlgili denge sabitleri $K_X = 10^6$ ve DMF CuBr/PMDETA için $E_{ET} = -0.2$ V ile birlikte E_{BH} 'in üç literatür değeri kullanılarak Eşitlik 3.7'den hesaplanabilir. K_{ATRP} 'nin hesaplanan değerleri Çizelge 3.2'de karşılaştırılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki alkil halojenür indirgenme potansiyeli -1V ve 0.8 V (SCE) arasında olduğu gözükmemektedir.

Çizelge 3.3 Alkil halojenürün farklı indirgenme potansiyelleri (E_{BH})^a kullanılarak Eşitlik 3.7 den hesaplanan ATRP denge sabiti (K_{ATRP}).

	E_{BH}	K_{ATRP}	$\log(K_{ATRP})$
Experimental calculated K_{ATRP}^b		4.6×10^{-7}	-6.3
Dissociative reduction	-0.33	6300	3.8
Adiabatic reduction	-0.80	7.1×10^{-5}	-4.1
Exp. det. E_{BH} (diss. red.)	-1	3.0×10^{-8}	-7.5

a) SCE 'ye göre E_{BH} ($E_{Cu} = -0.2$ V vs. SCE (CuBr/PMDETA, DMF içerisinde) $K_X = 10^6$ M⁻¹ 22 °C.

b) CuBr/PMDETA + EBiB için MeCN'de deneysel olarak belirlenen K_{ATRP}

Bu sonuçlar son değerler ile hesaplanan denge sabitlerinin (tekrar hesaplanan) deneysel değerlerden uzak olduğunu ve alkil halojenürün indirgenme potansiyelinin -0.3 V yerine -1V ve -0.8 V (vs. SCE) arasında olması gerektiğini göstermiştir [52].

3.4 ATRP TEKNİKLERİ VE UYGULAMALARI

ATRP stiren, metakrilat ve metakrilamit gibi çeşitli monomerleri polar ve apolar çözücülerde (metanol, su, difenil eter, anisol ve toluen) polimerleştirmek için kullanılabilir [120-122]. Bununla birlikte, bu polimerizasyon genelde polar çözücüler de hızlı ve daha az kontrollü olduğundan dikkat çekmiştir [123]. Aracı üzerine polar çözücülerin iki önemli etkisi vardır. Bunlar halojenür ligandın solvatik kaybı ve disproporsiyonlaşmadır. Ancak bu reaksiyon, su ve alkol gibi genelde polar ortamda yürütülen tek elektron transfer yaşayan radikal polimerizasyonu (SET-LRP) denilen nispeten yeni polimerizasyon tekniğinde kullanılmaya başlanmıştır [124].

Orijinal ATRP prosesinin birkaç modifikasyonu (Şekil 3.3) ortaya çıkmıştır. Aktivatör oksijene karşı duyarlı olduğundan polimerizasyon öncesinde oksijenin uzaklaştırılması

gerekir ve başlatıcı (alkil halojenür) aracıya eşdeğer mol miktarında kullanılmalıdır. Bu geleneksel ATRP'nin dezavantajıdır. Ters ATRP yüksek oksidasyon durumlarında (deaktivatör) aracından başlar ve geleneksel radikal başlatıcılar (AIBN) kullanılır [125]. Başlatıcı tarafından üretilen radikaller tersine çevrilebilir şekilde, karşılık gelen alkil halid oluşturmak için deaktivatörü tarafından tutulur. Ters ATRP nin bir avantajı polimerizasyon karışımının kolay hazırlanması oksijene daha az duyarlı olmasıdır.

Aktivatörler, geleneksel radikal başlatıcılardan oluşan radikallerin reaksiyonları ile ters ATRP'deki gibi üretilir ve aynı zamanda aktivatör alkil halojenür eklenmesi ile de aktif hale getirilebilir. Diğer bir teknik, elektron transfer (AGET) ATRP ile üretilen aktivatörler yüksek oksidasyon durumlarında da aracı ile başlar [74]. Bu polimerizasyonlar; çoğunlukla alkil halojenür başlatıcının ardışık aktivasyonu ve kalay(II) etilhekzonat veya askorbik asit indirgenleri ile aracının indirgenmesi yoluyla başlar.

Yüksek aracı miktarı, başlatıcıya eşdeğer mol miktarının bir sonucudur ve özellikle (zehirli) bakır kompleksleri kullanıldığında, polimerizasyon sonrasında aracının kaldırılması gerekir. Laboratuvar ölçeğinde, bu prosedür önemli değildir. Fakat; endüstriyel uygulamalar için ATRP ölçeğinin büyümesi önemli bir sorun ortaya çıkarabilir. Aracı miktarı geleneksel ATRP de bir ölçüde azaltılabilir. Fakat; aktivatörün çok düşük kaçınılmaz tersinir radikal sonlanmaları nedeniyle tüketilen tüm aktivatörlerin, polimerizasyonları durdurmasıyla sonuçlanır. Aracının gereken miktarını azaltan iki teknik bulunmaktadır. Birincisi, AGET ATRP ye ilişkilendirilen elektron transfer (ARGET) ATRP ile yenilenebilen aktivatörlerdir [94]. Bu aracı düşük konsantrasyonlarda yüksek oksidasyon durumunda eklenilmektedir. Reaksiyonu başlatmak için aşırı eklenen aracı indirgenmeyi azaltır, Fakat tersinir olmayan sonlanmalar nedeniyle biriken deaktivatörü sürekli olarak yeniden oluşturmak için mevcuttur. İkinci teknik, ICAR (aktivatör üretimi devam etmesi için başlatıcılar) ATRP, geleneksel radikal başlatıcıların eklenmesi ile ters ATRP için ilişkilendirilmiştir [95]. Aracının miktarı azaltılabilir. Çünkü; biriken deaktivatör geleneksel radikal başlatıcılardan serbet radikallerin yavaş ama sürekli olarak üretilmesi ile yeniden üretilmektedir. ATRP'nin iki ilginç uygulaması vardır. Bunlar tek tip monomer dağılımına (benzer monomer dizilimine sahip tüm polimer zincirleri) sahip kopolimerizasyonlar ve yüzeyde başlatılan ATRP (SI-ATRP) dir. ATRP nin çok sayıda uygulamaları katı substratdan kontrollü bir şekilde büyüeyebilen polimer zincirlerinin olduğu SI-ATRP kullanılarak ortaya çıkmıştır. Bu yüzden, yüzeylerin yeni özellikleri hazırlanır. Bu ATRP başlatıcıları yüzeye doğrudan yetiştirilen polimer grafları ve

yüzeylerinde immobilize edilir. Örnekler; selülozun yüzey modifikasyonları, silika (nano)parçacıklar, altın ve demir nanoparçacıklar ve silika plakalardır. Biyomedikal uygulamalar; büyümenin olduğu bu alanlardan birisidir. Uyarıya duyarlı polimerler SI-ATRP için de sık sık incelenmiştir. Ortaya çıkan modifiye edilmiş yüzey özellikleri pH veya sıcaklık değişimlerine yanıt olarak değişir [126-128].

Gelişmiş yapı polimer mimarileri büyük potansiyele sahip ATRP alanlarından birisidir. Ayrıca blok kopolimerler, ATRP (genelde CRP ve) FRP den çok farklı zincir bileşimlerine sahip kopolimerleri içerir. Tüm polimer zincirleri polimerizasyon boyunca eş zamanlı büyür. Ve böylece aynı monomer bileşimleri tabi tutulur. Halbuki FRP'de, zincirler polimerizasyon süresince farklı zamanlarda büyümeye başlar, aynı zamanda bu da monomer bileşimini sürekli değiştirir [52].

BÖLÜM 4

METAL KATALİZÖRLER (Cu)

4.1 AZOT TEMELLİ LİGANDLAR

Bakır katalizörlerinin CRP deki etkinliğini, ligand seçimi büyük ölçüde etkilemektedir. Bakır aracılı ATRP için azot temelli ligandlar en uygundur. Uygun olmayan elektronik etkileri ve olumsuz bağlanma sabitleri nedeniyle sülfür, oksijen ve fosforlu ligandlar daha az tercih edilir. Görüldüğü gibi aynı başlatıcı kullanıldığında bakır komplekslerinin aktifliği 6. mertebeden daha fazla büyüklük sıralamasını kapsar [77]. Yapısı açısından Cu (I) iki adet iki dişli liganda sahip veya dört dişli ligandlara sahip katyonik komplekslerde tetrahedral veya kare düzlem yapılanmayı tercih eder [44]. Üç dişli ligandlar muhtemelen nötr kompleksler oluşturabilirler. Diğer bir taraftan, Cu (II) ise iki adet iki dişli ligandlara veya dört dişli ligandlara sahip katyonik trigonal bipiramidal yapılar oluştururlar. Tüm bu anlatılanlara göre üç dişli ligandlar, tepe konumunda oldukça uzun Cu-X bağına sahip nötr karepiramit yapılar oluştururlar. Halojenlerin, Cu türlere zayıf bağlandığını gösteren ipuçları vardır [129].

4.1.1 İki Dişli Ligandlar

4.1.1.1 Bipridin türevleri

Wang ve Matyjaszewski 1995 yılında CRP için, ligand olarak 2,2'-bipiridin (bpy, 1) kullanıldığı, ilk bakır katalizörünü bildirilmiştir. Molekül ağırlığı ile dönüşümün doğrusal olarak arttığı kontrollü polimerizasyonlar St, MMA ve MA için uygulanmıştır [125]. PDI'lerin ($M_w/M_n = 1.2-1.5$) oldukça dar ve molekül ağırlığının 100,000'e ulaştığı polimerler kontrollü olarak sentezlenmiştir. İyi tanımlanmış poliakrilonitril (PAN)' da hazırlanmıştır [130]. Bazı deneysel verilere dayanan bu polimerizasyonun radikal bir yol üzerinden gerçekleştiği ileri sürülmüştür [60]. İlk olarak, radikal temizleyiciler (örneğin; galvinoxyl ve TEMPO) polimerizasyon esnasında sonlanır. İkinci olarak, polimerizasyon, $-OH$ ve $-NH_2$

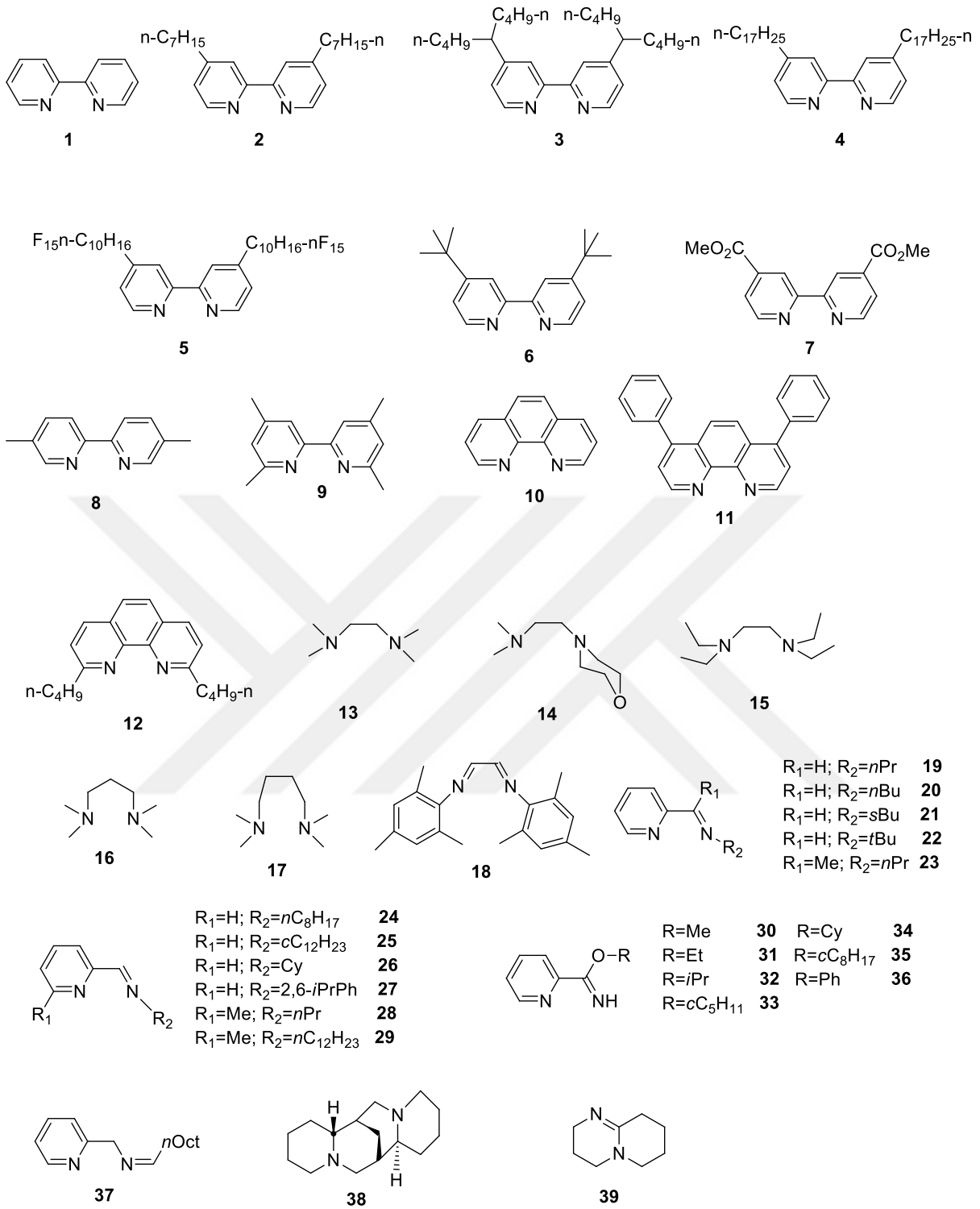
gibi çeşitli fonksiyonel gruplara toleranslıdır ve H₂O, CH₃OH, ve CH₃CN gibi katkı maddelerine karşı duyarlıdır [131]. Bakır kompleksleri tarafından katalizlenen ATRP ile hazırlanan PMMA'nın taktisitesi, regio- ve chemoselectivitelere yanı sıra serbest radikal prosesi ile hazırlananlara benzer olmuştur [120, 132-134]. ATRP'de kinetik izotop etkisi, FRP'de olduğu gibi olmuştur [135]. PRE sonuçları, paramanyetik Cu(II) türlerinin oluşumunda EPR tarafından tespit edilmiştir [57, 58]. Büyüyen radikaller de EPR ile gözlenmiştir [136].

Bununla birlikte; Cu/bpy sistemlerinin apolar çözücülerdeki heterojenliği işlendi. Ayrıca, kinetik çalışmalar zor ve reaksiyon kapsamı sınırlıydı. Örneğin, metakrilatların ters ATRP'sindeki sınırlı kontrol, Cu(II)/bpy türlerinin düşük çözünürlükleri nedeniyle elde edilmiştir. Şekil 4.1'de gösterilen 2-4 numaralı ligandlar, bu sınırlamayı aşmak ve homojen katalitik çözümler sağlamak için hazırlanmıştır [137]. Büyüyen radikallerin deaktivasyon hızının artması nedeniyle, gerçekten çok düşük PDI'lere (M_w/M_n ~1.05) sahip polimerler, bu katalizörler ile çözümlerde hazırlanmıştır. MA, MMA ve stirenin ters ATRP'sinin yanı sıra kinetik çalışmaları da yapılmıştır [138, 139]. Perfloroalkil yan zinciri bpy'e bağlandığında kontrollü polimerizasyonlar süperkritik karbondioksit varlığında yapılabilmektedir [139]. Bpy'nin 4-4' pozisyonundaki doğal süstitüenlerin ATRP'nin kontrolünü ve hızını büyük ölçüde etkilediği bulunmuştur. Örneğin elektron verici gruplar (tert-butil, 6) radikal formlara doğru dengeyi kayması ile düşük indirgenme potansiyeline sahip Cu kompleksleri oluşturabilir ve bu durum daha hızlı polimerizasyon hızına yol açar. Bunun aksine elektron verici gruplar dengeyi, uyuyan türlere kaydıran yüksek redoks potansiyeline sahip bakır komplekslerini oluştururlar. Örneğin, radikal formları için 7 ile kompleks oluşturan Cu(I) kompleksleri polimerik halojenür veya alkil halojenürlerden halojenürün ayrılması zor olduğundan kararlı değildirler. 8 ve 9 numaralı ligandlarda dahil bpy türevleri bakır esaslı ATRP'de kullanılmıştır [140]. Bpy'nin 6,6' pozisyonundaki değişiklikler, Br-Cu(II) türlerinin oluşumu için olumsuz siterik etkiler içerir. Buda kontrolsüz polimerizasyona yol açar.

1-10 fenantrolin ve türevleri (10-12) stirenin bakır esaslı ATRP'si için ligand olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır [141, 142]. Bpy komplekslerinin çözünürlüğü kontrollü polimerizasyonda önemli bir faktör olarak tespit edilmiştir. Düşük PDI'ler, çözücü olarak 1,2-dimetoksibenzen ve ligand olarak da 11 kullanılarak homojen şartlar altında gerçekten de elde edilmiştir.

4.1.1.2 Diamin Ligandları

N,N,-N,N-tetrametiletilediamin (TMEDA, 13) düşük polimerizasyon hızı ve nispeten düşük PDI'li stiren, MA ve MMA'nın nispeten kontrollü polimerizasyonuna yol açmıştır [72]. (14) veya (15) varlığındaki gibi azot atomları üzerinde sterik arttığında, teoriksel değerlerden çok daha yüksek molekül ağırlığına ve yüksek PDI'lere sahip olarak üretilen polimerler kötü kontrollü polimerizasyonlar ile elde edilmiştir. Azot atomları arasındaki mesafe uzunluğunun etkisi 16 ve 17 kullanılarak çalışılmıştır. İki azot arasındaki karbon sayısının artması ile çok düşük monomer konsantrasyonunda oluşan yüksek molekül ağırlıklı polimerler ile polimerizasyon hızı kademeli olarak düşmüştür. Özellikle 17 varlığında, redoks-başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonları için, polimerizasyonlar normal davranış göstermiştir.



Şekil 4.1 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan iki dişli azot temelli ligandlar.

4.1.1.3 Diimin ligandlar

Diarildiiminler genellikle yüksek sterik etkileri sebebiyle bakır esaslı ATRP’de ligand olarak iyi çalışmazlar [143, 144]. Örneğin, ligand olarak 18’in kullanıldığı polimerizasyonlar teorik değerlerden çok daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumunu sağlamıştır [144].

4.1.1.4 Pridin-imin ligandlar

Çeşitli piridin-imin ligandları ATRP’de (19–29) kullanılmış ve sentezlenmiştir. Tüm durumlarda, deneysel molekül ağırlıkları ile dönüşüm doğrusal olarak artmış ve teoriksel değerlerden biraz daha yüksek çıkmıştır. Genelde, n-alkil sübtitüe imin gruplarını içeren katalizörlerin, dallı imin sübtitüe gruplarını içeren katalizörlerden daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Örneğin; 19-21 ($M_w/M_n \sim 1.3$) ile kompleks oluşturan bakır kullanılarak üretilen polimerler için PDI’ler düşük kalmıştır. Halbuki; 22 ve 23 ($M_w/M_n > 1.5$) ile kompleks olan bakır kullanılarak üretilen polimerler için PDI’lerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, 19, 20 ve 23 ligandlarının kullanıldığı polimerizasyonların 21 ve 22 ligandlarının kullanıldığı polimerizasyonlara göre daha hızlı olduğu görülmüştür. Bu etkinin nedeni tam olarak anlaşılmamıştır ve bakır(I) oksidasyonuna, siterik ve elektronik etkinin ilgisi olduğu tahmin edilmiştir.

Lee ve çalışma arkadaşları tarafından hazırlanan piridin-2-karboksiimidler, (30–36) ligandlarının CuBr ile kombinasyonu sağlandıktan sonra MMA’nın ATRP’inde kullanılmıştır [145]. Ligand 33 ile kompleksleri daha etkili olduğu kanısına varılmıştır. Örneğin; 2:1 oranında ligand/bakır oranı ile 1.14 dar molekül ağırlığı dağılımına sahip iyi tanımlanmış PMMA, başlatıcı olarak EBİB varlığında ve 60°C de veratrole de hazırlanmıştır. 37 nolu ligand gibi konjuge olmayan piridin-imin ligandları da çalışılmıştır(2000). Konjuge olan benzer 24,27 ligandları ile kıyaslandığında önemli polimerizasyon hızlarına yol açar. Her iki ligandın nispeten düşük PDI'lere sahip teoriksel değerlerinin deneysel değerlere yakın olduğu makul kontrollü polimerizasyonları sağlanmıştır. Polimerizasyon hızındaki fark, kısmen ligandların farklı elektronik özelliklerine bağlanabilir [59].

4.1.1.5. Siklik aminler ve imidamidler

Sparteine (38) sırasıyla St ve MMA'nın 1-bromoetilbenzen (BEB) ve *p*-toluensülfonil klorür (TsCl) ile başlatılmış bakır esaslı ATRP sinde etkili bir ligand olduğu bulunmuştur [146]. Her iki durumda da zamana karşı $\ln([M]_0/[M])$ grafiğinde ve monomer dönüşümüne karşı M_n grafiğinde doğrusal davranış sergilemiştir. pSt ve pMMA'nın polidispersiteleri her bir yığın ve çözücü polimerizasyonunda oldukça düşüktü. Ancak Stirenin yığın polimerizasyonu sırasında bir gecikme zamanı gözlenmiştir.

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU, 39) MMA, MA ve St ATRP' sinde CuBr için iki dişli ligand olarak kullanılmıştır [147]. MMA ile polimerizasyonu yüksek dönüşüme ulaşmış ve düşük polidisperiste (~ 1.2) ile molekül ağırlığı üzerinden iyi bir kontrolle polimerler elde edilmiştir. Buna karşılık, yüksek PDI'lere sahip polistiren ve polimetakrilatlar elde edilmiştir.

4.1.2 Üç Dişli Ligandlar

4.1.2.1 Doğrusal alifatik aminler

ATRP'yi geliştirmek için üç dişli doğrusal aminler olan 40 (PMDETA,) ve 2 numaralı ligand aynı şartlar altında başarılı bir şekilde kullanılmıştır [72]. Polimerizasyon ortamı St ve MMA'nın her ikisi içinde heterojen ve MA için başlangıç homojendir. MA'nın St ile polimerizasyon hızı karşılaştırıldığında 40 ligandı ile yapılan polimerizasyon 2 numaralı ligand ile olandan daha hızlıydı. St ve MA polimerizasyonları için, doğrusal yarı-logaritmik kinetik grafikler elde edilirken MMA'nın kinetik grafiklerinde ciddi bir şekilde eğrilik gözlemlendi. Bu yüksek ATRP denge sabiti nedeniyle olasılıklı sonlanma reaksiyonlarının önemli miktarda olduğunu göstermektedir. Tüm üç monomer için dönüşüm ile molekül ağırlığı doğrusal olarak artmıştır ve St, MA ve MMA için PDI sırasıyla yaklaşık 1.3, 1.05 ve 1.15 olarak elde edilmiştir.

4.1.2.2. Doğrusal aromatik aminler

Ligand olarak terpiridin (41) ile yığın ATRP, çoğu monomer için heterojendir [148]. Kontrolsüz polimerizasyonlar, redoks-başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonuna benzer molekül ağırlığı gelişimiyle elde edilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler 5 saat

içerisinde elde edilmiştir. St ve MA'ın polimerizasyonu sonunda PDI'ler 2'ye yakın çıkmıştır. Diğer taraftan, 42/bakır(I) tarafından desteklenen St ve MA'ın ATRP'si başlangıçta homojendir. Polimerizasyon ilerledikçe yeşil renkli bir çökelti oluşmuştur. Halbuki bu polimerizasyonlar 1,2 den küçük PDI'ler ve monomerlerin dönüşümü ile doğrusal olarak değişen molekül ağırlıkları ile iyi-kontrollüdürler [148]. 41 ve 42 ligandları ile yapılan polimerizasyonlar arasındaki fark, polar olmayan organik çözücülerde bakır komplekslerinin iyi çözünürlüğüne bağlanmıştır ve bu yüzden çözelti deaktif haldeki bakır (II) türlerini yeterli miktarda içermektedir.

4.1.2.3. Karışık azot tipli ligandlar

Ligand olarak 43'ün kullanıldığı St, MA ve MMA iyi kontrollü ATRP polimerizasyonları, tüm üç monomer için oldukça düşük polidispersiteler ($M_w/M_n < 1.2$) ile elde edilmiştir [139]. 24 ve 43'in aksine katalizörlerin çözünürlüğünün daha iyi olması için atfedilen MMA için kinetik eğriler elde edilmiştir. St ve MMA'nın her ikisi için de 44 ligandı ile iyi kontrollü polimerizasyonlar elde edilmiştir. MMA polimerizasyonunda 24 ligandına benzer çözünürlük problemleri nedeniyle polidispersitesi 2.8 olan polimerler üretilmiştir. Pikolilamin ligandları sulu ortamda dağılan ATRP için de çok etkilidir [149, 150]. St ve MA için ligand olarak 45 kullanıldığında polimerizasyon iyi kontrollü şekilde yürümüştür ve MMA'nın polimerizasyonu biraz daha geliştirilmiştir. Mamak'ı polimerleştirmek için kullanılan 46/CuBr kompleksinin, MA ve Set'i polimerleştirmeye göre daha etkili olduğu bulunmuştur [110, 151]. MMA ile PDI~1.2 ve doğrusal kinetiğe sahip polimerler 3.5 saat sonra 90°C de % 68 monomer dönüşümü ile elde edilmiştir. Buna karşılık, MA'ın sadece % 15'i aynı sıcaklıklarda 20 saat sonra polimerleşmiş ve sonuçta polidispersitesi yaklaşık 1.4 olan polimerler elde edilmiştir. %55 monomer dönüşümüyle St, 110°C de 13 saat sonra polimerleşmiş ve 1.7 PDI'ye sahip polimerler elde edilmiştir. 47 ve 48 ligandları ile bakır kompleksleri, üç polimer için redoks başlatıcılı serbest radikal polimerizasyon ile sonuçlanmıştır. Kıyaslanabilir deneysel şartlar altında, 49 ligandı ile MA ve MMA'nın bakır esaslı ATRP'lerinin St'den daha etkili olduğu görülmüştür. PSt, PMA ve PMMA için monomer dönüşümü %60'dan fazlayken PDI'lerinin sırasıyla yaklaşık olarak 1.2, 1.3 ve 1.6 olduğu bulunmuştur. Diğer bir yandan, 47 ligandına benzeyen 50 ligandı ile MMA'nın 90°C de toluen içerisinde başlatıcı olarak EBİB kullanılarak kontrollü radikal polimerizasyonu etkili olarak yapılmıştır. Sonuç olarak 1.18 kadar düşük PDI'lere sahip iyi-tanımlanmış polimerler elde edilmiştir [152]. Polimerizasyon hızı, ligand/metal oranı 2:1 olduğunda maksimuma

4.1.2.4. Siklik alifatik aminler

1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacyclononane (53) ve 1,5,9-trimethyl-1,5,9-triazacyclodecane (54) gibi ligandlar ATRP'de de kullanılmıştır. İki dişli ligandlarda olduğu gibi benzer azot atomları arası mesafe etkisi daha önceden tartışıldığı gibi gösterilmiştir. Etilen bağlayıcıya sahip bir ligand tarafından koordine edilen bakır St, MA ve MMA'nın iyi-kontrollü ATRP'si desteklemiştir. Fakat, aynı reaksiyon şartları altında yüksek PDI'ler ile elde edilen polimerler propilen bağlı (58 deki gibi) ligandlar ile bakır koordinelidir [59].

4.1.3 Dört Dişli Ligandlar

4.1.3.1 Doğrusal alifatik aminler

Doğrusal tetramin 55 (HMTETA) St, MA ve MMA'nın ATRP sini geliştirmek için ligand olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır [72]. MMA için bakır/40 kompleks sistemine karşılık zamana karşı doğrusal yarı-logaritmik dönüşüm grafikleri elde edilmiştir. Dönüşüm ile molekül ağırlıklarının doğrusal olarak artmasıyla birlikte her üç monomer için teorik değerlere yakın ve PDI'leri çok düşük çıkmıştır. (Mw/Mn ~1.1).

4.1.3.2 Karışık azot tipli ligandlar

Mapolie ve arkadaşları, MMA'nın ATRP'sinde bakır bromür ile 56 ligand birleşiminin kullanımını anlatmışlardır [106]. Başlatıcı olarak EBİB ile 90°C de bulkta molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı üzerinden kontrolsüz elde edilmiştir. Bu MMA da bakır komplekslerinin zayıf çözünürlüğünün sonucu olarak düşünülmüştür. Gerçekten de, DMF veya MeCN gibi polar çözücülerin varlığında önemli ölçüde çözünürlüğü etkilediği ve aynı zamanda nispeten yüksek (1.6–1.4) olan PDI'lere rağmen, dönüşüm ile molekül ağırlığının doğrusal artışı gözlenmiştir. Frere ve arkadaşları tarafından (57–65) ligandları ile çeşitli bakır tuzlarının kombinasyonunda, amin, piridin ve kinlin donar grupları sahip doğrusal teravente ligandların bir serisi kullanılarak yapılan MMA'nın ATRP'si üzerine çeşitli sterik ve elektronik etkileri incelenmiştir [154]. En iyi uyumlu kompleks, ligand olarak 57 kullanıldığında bulunmuştur. Örneğin; Başlatıcı olarak EBİB kullanılarak 80°C de iyi başlama etkinliği gözlemlenen polimerizasyonda makul polimerizasyon hızı (anisol toluendekinden daha hızlı), dar molekül ağırlığı dağılımları (1.1 kadar düşük PDI), hesaplanan molekül

ağırlıkları ve ölçülen molekül ağırlıkları arasında güçlü bir ilişki kurulmuştur. Flor taşıyan ligandlar (58, 62 ve 65) ile büyük hacimli sübstitüentler taşıyan ligandlarda (59, 60, 63 ve 64), düşük reaktivite ve polimer molekül ağırlığı üzerinde kontrolün olmadığı gözlenmiştir. Bu sırasıyla olumsuz sterik ve elektronik etkilere bağlanmıştır. Bunun nedeni, daha esnek sübstitüentler ile benzer bir ligandın (66) MA, MMA ve St'in ATRP'sinde bakır halojenürler ile kombinasyonu Shen ve arkadaşları tarafından test edilmiştir [155]. CuBr ile polimerizasyonlar tüm üç monomer için de yavaştır. MA'nın 100°C de CuCl ile bulk ATRP'si için gerekli olan başlatıcı metil-2-kloropropiyonat (MCP) ile ilgili katalizörün sadece %10'u kadar hızlı olmuştur. 1,1 kadar düşük Mw/Mn sahip monomer dönüşümü ile PDI'ler azalırken molekül ağırlıkları artmıştır. Deaktif zincirlere sahip 66/CuCl₂'ın yetersizliği nedeniyle MMA'nın polimerizasyonu kontrolsüz sonuçlandığından benzer bir davranış St için de sergilenmiştir. 66/CuCl/MCP katalitik sisteminin yüksek aktivitesi N,N-dimetilakrilamit gibi "güç" monomerlerini polimerleştirmek için yararlanılmıştır [156]. Özellikle de, polimerizasyon 80 ve 100°C de düşük polidispersiteler ve teorik değerlere çok yakın molekül ağırlıklı polimerler üretilerek yüksek dönüşüme (> % 90) ulaşılmıştır.

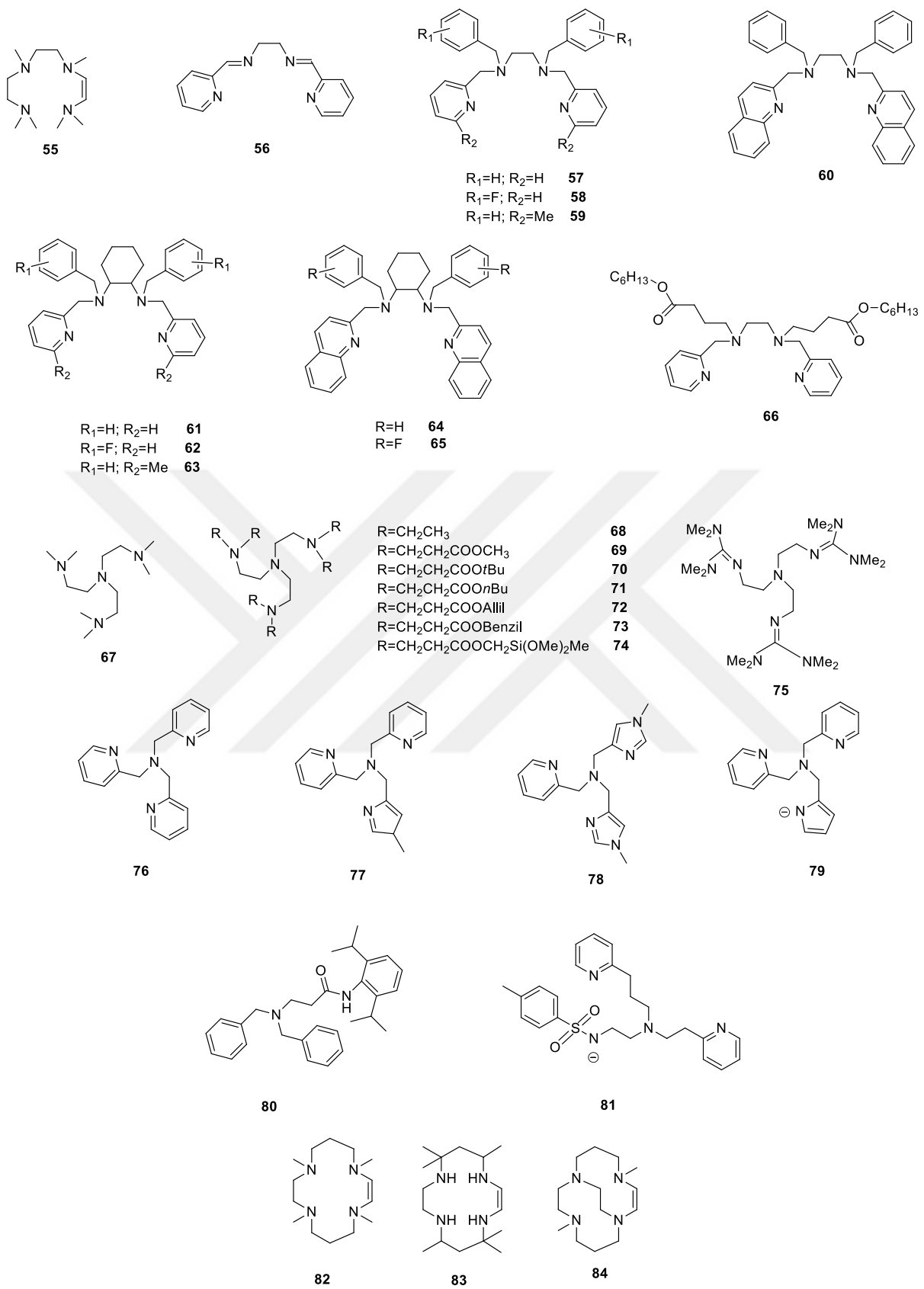
4.1.3.3 Dalı aminler

Akrilatların, kontrollü ve hızlı ATRP'si Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından ortam sıcaklığında ve ligand olarak 67 (Me₆TREN) ile başlatıcı olarak EBİB kullanılarak yapılmıştır [65]. MA dönüşümü 0,1/1/232 katalizör, başlatıcı ve monomer oranında 22°C de 3 saat içerisinde % 80'e ulaşmış ve PDI'ler 1,09 kadar düşük çıkmıştır. Bu katalizörün yüksek aktifliği MMA gibi yüksek reaktif monomerler ile kontrollü polimerizasyon elde edebilmek için olumsuzken 4-vinilpiridine benzer daha az reaktif monomerlerin ATRP'sinde avantajlı olduğu ortaya çıkmıştır [70]. Ayrıca 67/Cu(II) kompleksinin apolar ortamdaki çözünürlüğü, yüksek dönüşümde aynı polimerizasyon reaksiyonları üzerinden kontrolde azalmaya yol açar. Bu sınırlamaları aşmak için 68-74 ligandları hazırlanmıştır [67, 157]. Bakır komplekslerinin çoğu artan çözünürlükleri nedeniyle apolar ortamlarda düşük PDI'ler (Mw/Mn < 1.2) ve molekül ağırlığı üzerinden kontrol sağlamıştır. Ayrıca, sterik etkisi 67 ligandan daha fazla olan ligandlar. Bunlar azalmış aktiviteye sahip katalizör formunda olduğundan, MMA'nın da kontrollü polimerizasyonu için uygundur. Benzer bir etki, katalizör aktifliğinde *n*-butil akrilat (*n*BA)'ın ATRP'sinde 68 ligandı ile bakır kompleksleri için bulunmuştur [158]. 75 ile bu kompleksler *n*BA polimerizasyonunda 67'e birçok benzer davranışta bulunmuştur [41]. Başlatıcı ile ilgili olan katalizörün 0,05 ekivalentinin minimumum ortam sıcaklığında düşük

PDI ile istenilen molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlemek için gerekmektedir. MMA ve Ani'nin ATRP si için başlatıcı ile ilgili olan katalizörün 0.5 ekiverendi gerekmektedir. 1:1 katalizör/başlatıcı oranında etilen karbonat da Cu(0) varlığında kullanıldığında stirenin ATRP'si meydana gelmiştir.

Matjaszewski ve Xia sırasıyla St ve MA'nın 110 ve 50 °C de iyi kontrollü polarizasyonlarını 76 (TPMA) ligandları ile bakır komplekslerinin desteklediğini gösterilmiştir [139]. Özellikle MA için, 1 saat içinde iyi tanımlanmış ($M_n = 15,200$ ve $M_w/M_n = 1.05$) polimerler üretmek için katalizör başlatıcı oranının 0,2 olması yeterlidir. İmidazol gruplara sahip TPMA da bir veya iki piridin kısmının süstitüsüyonu, karşılaştırılabilir şartlar altında Aget ATRP' de de eşit ve aktif bakır kompleksleri tarafından üretilmiştir [159]. Diğer bir yaklaşım, ilgili bakır(II) türlerinin çok kötü deaktivasyon kapasitesi nedeniyle bozulan reaksiyon kontrolü, hızlı bir polimerizasyonu desteklerken ligand yapısındaki (79) anyonik değişimin bir girişi olur [158].

Patten ve arkadaşları, ligandın b merkez amin donörü ve pridil dimerik türleri CuCl varlığında, protonu uzaklaştırılmış alkoksitin birinci bakır merkeze koordine olduğunu ve aynı ligandın amit azotunun ikinci bakır merkeze koordine olduğu 80 ligandını çalışmışlardır [160]. Başlatıcı olarak EBİB'in tBA polimerizasyonunda ATRP katalizörü gibi davrandığı zaman polimerizasyon, kontrollü polimerizasyondan daha çok redoks başlatıcılı polimerizasyonun özelliklerini göstermiştir. Sadece 10 dk. sonra dönüşüm % 85'e ulaşmıştır ve dönüşüme karşı molekül ağırlığı doğrusallıktan sapmış ve geniş MWD (~2.05). ye sahiptir. Bir başka çalışmada, Patten ve çalışma arkadaşları MMA ve St' in ATRP'si için katalizör olarak CuBr ile 81 ligandının kombinasyonunu kullanarak açıklamıştır [161]. Stirenin polimerizasyonu 110 °C 'de başlatıcı olarak PEBr ile yapılırken MMA'ın polimerizasyonu başlatıcı olarak EBİB kullanılarak 80°C de çözücü olarak veratrol de yapılmıştır. Her iki durumda, dar PDI elde edildi. Ancak polimerlerin molekül ağırlıkları yavaş başlama etkisini içeren teorik değerlerden çok daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.3 Cu-esaslı ATRP’de kullanılan dört dişli azot temelli ligandlar.

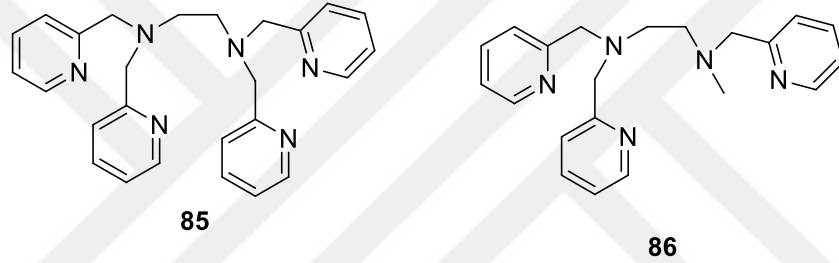
4.1.3.4. Siklik aminler

Ligand 82'a sahip bakır kompleksleri N,N-dimetilakrilamid, N-tert-butilakrilamid ve N-(2-hidroksipropil)metakrilamid gibi metakrilatların atom transfer radikal polimerizasyonun da ilk kez Teodorescu ve Matyjaszewski tarafından kullanılmıştır. Tüm durumlarda, bu polimerizasyonlar oda sıcaklığında dakikalar içerisinde tamamlanmıştır. Bu prosesler yüksek polidispersitelerinin yanı sıra tahmin edilen değerlerinden daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerleri karşılayabilirken kontrollü değildirler. Buna rağmen; akrilik makrobaşılatıcıların varlığında poli(metil akrilat-b-N,N-dimetilakrilamid) ($M_n = 48,600$, $M_w/M_n = 1.33$) ve poli[butil akrilat-b- N-(2-hidroksipropil)metakrilamid] ($M_n = 34,000$, $M_w/M_n = 1.69$) blok kopolimerleri sentezlenebilirdi. Karşılaştırılabilir deneysel şartları altında, ligand olarak 379 ile mentil akrilatın bakır katalizli kopolimerizasyonu yapılmış ve aynı zamanda polimerizasyonun kontrolsüz olduğu ortaya çıkmıştır [162]. Diğer bir taraftan, oda sıcaklığında başlatıcı olarak MCP 'ın kullanıldığı ve içerisinde küçük miktar $CuCl_2$ ve $CuCl$ ile 380 ligandının kombinasyonun bulunduğu 1,4-diokzan/isopropanol karışımı ile N-vinilpirrolidon'un ATRP'si çok daha başarılı olarak gerçekleştirilmiştir [163]. Dönüşüm 3 saatte %65 den fazla, molekül ağırlıkları teorik değerlere yakın ve PDI'ları 1.2 ve 1.3 arasında elde edilmiştir. Makrobaşılatıcıların nicel zincir uzaması da rapor edilmiştir. Sonuçta, nBA'nın 84/ $CuBr$ /MBP sistemi ile $30^\circ C$ 'de bulk da veya asetonda ATRP'si çok hızlıdır ve reaksiyon karışımına (84/ $CuBr_2$) deaktivatörün yeterli miktarı ilave edilmesiyle özellikle düşük polidispersitede polimerler elde edilmiştir [64].

4.1.4 Yüksek yoğunluklu ligandlar

2006 yılında Shen ve arkadaşları tarafından MA, MMA ve St'in ATRP'si için yüksek aktif katalizörlerin $CuBr$ ile azot temelli heksadenta ligandan (85) oluştuğu rapor edilmiştir [164]. Başlatıcı olarak EBİB ile katalizör aracılı polimerizasyon 0.005 katalizör/başlatıcı oranında ve 1.17 kadar düşük polidispersiteler ile doğrusal kinetiklere sahip iyi kontrollü polimerler üretilmiştir. MMA ve St polimerizasyonlarında, trietilamin gibi tersiyer aminler bakır (II) kompleksleri, bakır (I) komplekslerine indirgeyerek katalizör performansını daha fazla geliştirmek için bulunmuştur. Bu özellik sonraları başlatıcıya kıyasla, katalizörün %1 molüne sahip 85/ $CuBr_2$ /tersiyer amin sistemi ile üç monomerin AGET ATRP'sini yapmak için kullanılmıştır [76]. Katalizör yapıları ve mekanizma üzerindeki detaylı çalışmalar gösterdi ki sadece 85/ $CuBr_2$ deaktivatör mononükleer pentakoordineli, 85/ $CuBr$ yapıya sahip iken

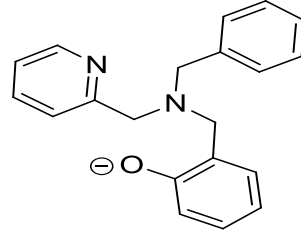
çözeltide her iki tek çekirdekli penta koordineli yapılar ve binükleer trikoordineli yapılar aktivatör olarak bulunmaktadır. Bu polimerizasyonu katalizlemek için mononükleer yapıların yeniden düzenlemek zorunda kaldığı binükleer bakır (I) türlerini ileri sürmüştür ve böylece tüm 85/CuBr kompleksleri, indirgen katalizörlerin etkinliğini katalitik türlerdeki gibi davranmazlar. Aslında, her iki bakır(I) ve bakır(II) halojenürlerden oluşturulan 85 ligandının beş dişli versiyonu (86) ligandı, MA'ın ATRP'sinde düşük sıcaklıklarda yüksek katalitik aktiflik göstermiştir [165]. Ancak, düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında 86/bakır halojenürler başlatıcıya karşı yüksek reaktivlikleri nedeniyle MA kontrollü bir şekilde polimerleştirilememiştir. Dahası, trietilamin gibi indirgen ajan ile MA'ın ARGET-ATRP'si 0.003-0.001 katalizör/başlatıcı mol oranlarında düşük PDI'li ve iyi-kontrollü molekül ağırlığına sahip polimerler ve blok kopolimerler üretilerek yapılmıştır.



Şekil 4.4 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan beş ve altı dişli azot temelli ligandlar.

4.1.5 Karışık donör atomlara sahip ligandlar

2003 yılında Matyjaszewski ve Inoue tarafından 87 ligandını taşıyan nötr, halojensiz bakır(I) kompleksleri ile nBA'nın ATRP'si incelenmiştir [166]. Başlatıcı olarak EBİB ile 70°C ve toluende yarı-logaritmik kinetik eğrileri polimerizasyon zamanına karşı lineerlik göstermiş olup monomer dönüşümü 4 saatte %84'e ulaşmıştır. Ancak; molekül ağırlığı üzerinden kontrol ve molekül ağırlığı dağılımı aktif zincirlerin yetersiz deaktivasyonu nedeniyle oldukça kötüydü. Bir miktar Me₆TREN/CuBr₂ eklendiğinde, molekül ağırlıklarının kabul edilen teorik değerleri, dönüşüm ile doğrusal olarak artmış ve polimerlerde dar molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n = 1.17) gözlenmiştir. Bu mekanizma, Me₆TREN/CuBr₂ kompleksini hem zincir deaktivatörü hem de indirgen ajan olarak [87/Cu(II)Br] kompleksi için önermiştir.

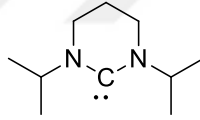


87

Şekil 4.5 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan karışık donör atomlara sahip ligandlar.

4.1.6 Karbon temelli ligandlar

Buchmeiser ve arkadaşları tarafından ATRP katalizörü olarak 88 kodlu bakır karben kompleksleri ilk kez incelenmiştir. Burada X Cl⁻ veya Br⁻ ve [(88)₂Cu]⁺ dir [167]. Monomer olarak MMA'ın başlatıcı olarak EBİB, çözücü olarak difenileter ile 90°C deki polimerizasyonu, molekül ağırlığı ve PDI'ler arasında çok az kontrollü olarak hemen gerçekleşmiştir. Bu, reaksiyon ortamında komplekslerin çözünürlüğüne bağlanmıştır. En iyi çözünebilirlerden biri olan [88/CuBr] gerçekten de en iyi sonuçları vermiştir.



88

Şekil 4.6 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan karbon-temelli ligandlar.

4.1.7 Özetle Ligand Etkisi

Katalizör reaktivitesinde ligand yapısının etkisi yukarıdaki bu sistemlerin çoğu için k_{act} , k_{deact} ve K_{ATRP} ölçülerek sayısallaştırılmıştır ve rasyonelize edilmiştir [102]. k_{act} daki artış ve k_{deact} azalmanın her ikisinin sonucu olarak K_{ATRP} 'nin arttığı bulunmuştur ve bu k_{act} K_{ATRP} 'nin değişimine k_{deact} dan daha çok katkıda bulunmuştur. Dahası, katalizör aktivitesine şunlara bağlı olduğu gözlenmiştir: (i) azot atom sayısı ; (ii)Azot atomları arasında bağlı birimlerin sayısı ;(iii) ligandın topolojileri; (iv) N-ligandının yapısı ;(v) metal merkez etrafındaki sterik yığın; (vi) liganddaki yük varlığı. Bakır komplekslerinin redoks potansiyelleri ve aynı zamanda deaktivatörün halidofilitesi ile ATRP aktifliği arasında iyi bir ilişki vardır [101, 105, 112, 114].

4.1.8 Karşıt İyon Etkisi

Halojenler dışındaki karşıt iyonlar da ATRP' de kullanılmıştır. Bakır karboksilatlar ve tiyofen karboksilatlar ile polimerizasyon hızı önemli ölçüde artmıştır, Bununla birlikte; bu hız artışı CuOAc(dNbpy) katalitik sistemi için, PDI artışı ve deneysel molekül ağırlığının hesaplanandan daha yüksek olduğu, polimerizasyon üzerinde kontrol azalarak eşlik eder [168]. Cu(II) veya Cu(I) halojenürün küçük bir miktarının bakır karboksilat sistemine ilavesi hala hızlı bir polimerizasyon sürdürürken St'in ATRP'si daha kontrollü olarak elde edilmiştir. Benzer bir hız artışı CuPF₆(dNbpy)₂ kompleksi ile katalizlenmiş MA'nın ATRP' si için gözlenmiştir. Bakır tiyosiyanat MMA akrilat ve Stiren ATRP'sinde kullanılmıştır [169]. Buna ek olarak, bakır triflat kontrollü polimerizasyonu desteklemek için çeşitli ligandlar ile başarılı bir şekilde kullanılmıştır [170]. Y=O, S, Se olduğu CuY/bpy sistemler, alkil halojenür ile birleşmesinde MMA'nın ATRP'sinde de başarılı olarak uygulanmıştır [171].

Benzoil peroksit (BPO)-başlatıcılı, N,N-dietiltiyokarbomat (DTC)/Cu(II)Br/bpy sistemi ile 120°C de bulk ortamda St'in ters ATRP'si çalışılmıştır [172]. Benzer sonuçlar DTC/Cu(II)Cl/bpy ve (DTC)₂/Cu(II)/bpy sistemleri ile 100°C de MMA'nın ATRP sine de elde edilmiştir [173]. Ayrıca BPO/sistemi yerine başlatıcı olarak AIBN de kullanılmıştır [174]. Diğer çalışmada, başlatıcı olarak TsCl'nin varlığında DTC/Cu(I) sistemleri ile MMA'nın normal ATRP'si açıklanmıştır [175]. Tüm durumlarda, heterojen olmasına rağmen doğrusal kinetikler gösteren polimerizasyon molekül ağırlıkları nispeten dar MWD (1.1 kadar düşük) ve teorik olanlardan biri ile iyi uyumludur. Makro başlatıcılar zincir uzantısı gibi iyi çalışmıştır. Bpy varlığında, metal kompleksler polimerizasyonu engellerler. Mekanistik çalışmalar gösterir ki DTC ve diğer ditiyol-bileşimler sözde halojen ve ligand olarak bpy gibi rol oynarlar [60, 176, 177].

BÖLÜM 5

DENEYSEL KISIM

5.1 KULLANILAN MADDELER

Asetonitril: ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Bakır(I) klorür (CuCl): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Etil- α -isobütirat(EBİB): FLUKA firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Metanol: ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Metilmetakrilat: ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Tetra-n-bütülamonyum tetrafloroborat: MERCK firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

5.2 KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada elde edilen maddelerin karakterizasyonları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü GPC laboratuvarı ve B.E.Ü. Kimya Bölümünde bulunan cihazlarla yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

5.2.1 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

Bu çalışmada ATR (Attenuated Total Reflectance) sistemine sahip Perkin Elmer Pyris 1 kullanılmıştır. Dalga boyu genişliği 400-4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Örnekler ATR yöntemiyle katı olarak ölçülmüştür.

5.2.2 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Agilent 1200 serisi bir GPC cihazı ile numunelerin molekül ağırlığı ölçümü yapılmıştır. Eluent olarak [0.05 wt% Bütil hidroksi toluen (BHT) ve 2 v% trietilamin (TEA)] içeren THF kullanılmıştır. Akış hızı 1 ml/dk.'dır. Molekül kütleleri polimetilmetakrilat (pMMA) standardına karşı kalibre edildi.

5.2.3 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri ölçümleri bilgisayar kontrollü Potentiostan Wenking POS 88 potansiyostatı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal ölçümler, çalışma ve referans elektrot olarak gümüş tel ile karşıt olarak platin tel kullanılarak üç elektrot hücre sisteminde argon altında yapıldı. Dönüşümlü voltametri ölçümleri için hücre sisteminde asetonitrilde çözülmüş yardımcı elektrolit olarak 0,05 M tetrabutylamonyumtetrafluoroborat (Bu_4NBF_4) kullanıldı. Tarama hızı 100 mV/s olarak ayarlandı.

5.2.4 Vakum Etüvü

Elde edilen polimerleri kurutabilmek amacıyla VacuCell marka VUS-B2V/VU22 model bir vakumlu etüv kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve vakummetre vardır. Basıncı 760 mmHg ya düşürmek için EDWARDS marka (Model no: E2M0.7) vakum pompası kullanılmıştır.

5.2.5 Magnetik Karıştırıcı

Heildolph marka MR Hei-Standard, No: 505-20000-00-2 model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar kullanıldı. Buna bağlı olarak kontak termometre ünitesi de bulunmaktadır.

5.2.6 Dijital Hassas Terazi

Sentezler boyunca tartımlar maksimum 220 g tartım yapabilen 0,0001 g hassasiyetli Precisa marka XB220A model hassas terazi ile yapılmıştır.

5.2.7 Döner Buharlastırıcı Cihazı

Heildolph marka Hei-Vap Precision döner buharlastırıcı cihazı kullanıldı. Basıncı düşürmek amacıyla da Heildolph marka Rotavac valve tec No:591-00160-00-0 model pompa kullanılmıştır.

5.3 DENEYİN YAPILIŞI

5.3.1 Ligandların Sentezi

Bu çalışmada sırasıyla 2,6-bis(NH-benzimidazol-2-il)piridin (L1) ve 2,6-bis(N-metil benzimidazol-2-il)piridin (L2) ligandları literatürde [178] belirtildiği gibi sentezlenmiştir.

5.3.2 Metilmetakrilat'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

5.3.2.1 CuCl/L1 Katalizör Sistemi ile ATRP

Ligand olarak L1 kullanılarak Metilmetakrilat (MMA)'ın ATRP'si şu deneysel prosedür izlenerek yapıldı: Belirli miktarlardaki CuCl, Ligand (L1) ve başlatıcı (Etil-2-bromoizobütirat) (EBIB) plastik kapak ile ağzı kapatılmış altı yuvarlak 25 ml reaktör içine konuldu. Reaktörden vakum altında argon gazı (Ar) geçirilerek sistem oksijenden uzaklaştırıldı. Belirli bir miktar monomer (MMA) ve 5 ml çözücü (asetonitril) reaktör içerisine şırınga yardımıyla eklenildi ve reaktör 90°C deki silikon yağı banyosuna daldırıldı. Tüm sıvı reaktifler reaktör içerisine konulmadan önce Ar gazı ile muamele edildi. Polimerizasyonlar monomer/başlatıcı/CuCl/ligand 200/1/1/3, 200/1/1/2, 200/1/1/1.5, 200/1/1/1, 200/1/1/0.5, 200/1/1/0.33 gibi çeşitli mol oranlarında gerçekleştirildi ve polimerizasyon proseslerinin kinetiklerini izlemek için şırınga yardımıyla 20 dakikada bir yaklaşık 1 ml örnekler alındı. Elde edilen polimer metanolde çöktürüldü, süzüldü ve 35°C de vakum etüvünde kurutuldu. Bu dönüşümler monomerin başlangıç kütlesi ve izole edilen polimerin kütlesinin oranı ile gravimetrik olarak belirlenimdi. Polimerler, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve FTIR ile karakterize edildi.

5.3.2.2 CuCl/L2 Katalizör Sistemi ile ATRP

Ligand olarak L2 kullanılarak Metilmetakrilat (MMA)'ın ATRP'si şu deneysel prosedür izlenerek yapıldı: Belirli miktarlardaki CuCl, Ligand (L2) ve başlatıcı (Etil-2-bromoizobütirat) (EBIB) plastik kapak ile ağzı kapatılmış altı yuvarlak 25 ml reaktör içine konuldu. Reaktör vakum altında argon gazı (Ar) geçirilerek oksijenden uzaklaştırıldı. Belirli bir miktar monomer (MMA) ve 5 ml çözücü (asetonitril) reaktör içerisine şırınga yardımıyla eklenildi ve reaktör 90°C deki silikon yağı banyosuna daldırıldı. Tüm sıvı reaktifler reaktör içerisine konulmadan önce Ar gazı ile muamele edildi. Polimerizasyonlar monomer/ başlatıcı/ CuCl/ligand 200/1/1/3, 200/1/1/2, 200/1/1/1.5, 200/1/1/1 gibi çeşitli mol oranlarında gerçekleştirildi ve polimerizasyon proseslerinin kinetiklerini izlemek için şırınga yardımıyla 20 dakikada bir yaklaşık 1 ml örnekler alındı. Elde edilen polimer metanolde çöktürüldü, süzüldü ve 35°C de vakum fırınında kurutuldu. Bu dönüşümler monomerin başlangıç kütlesi ve izole edilen polimerin kütlesinin oranı ile gravimetrik olarak belirlenildi. Polimerler jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve FTIR ile karakterize edildi.

5.3.3 Yeni Katalizör Komplekslerinin Dönüşümlü Voltametri (CV) Ölçümleri

CV ölçümleri bilgisayar kontrollü Potentioscan Wenking POS88 cihazı ile oda sıcaklığında yapıldı. Elektrokimyasal deneyler referans elektrotu olarak gümüş tel, çalışma ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılarak Ar atmosferin altında üç elektrot hücre sisteminde yapıldı. Hücre sistemi CV ölçümleri için sırasıyla destek elektrolit ve çözücü olarak 0.05 M tetrabütülamonyumtetrafloroborat (Bu_4NBF_4) ve asetonitril çözeltisi kullanıldı. Tarama hızı 50 mV/s olarak ayarlandı. CuCl/Ligand kompleksleri konsantrasyonları sırasıyla 0.05 M ve 0.01 M olarak çalışıldı.

5.3.3.1 Yeni CuCl/ L1 katalizör kompleksinin CV ölçümleri

0.08 mmol CuCl ve 0,08 mmol L1 tartılarak 25 ml bir balon jojede çözüldü. Daha sonra CV hücresine konuldu. Elektrotlar bağlandıktan sonra ölçümlere başlandı. Elde edilen potansiyeller Çizelge 6.1'de özetlenmiştir.

5.3.3.2 Yeni CuCl/ L2 katalizör kompleksinin CV ölçümleri

0.02 mmol CuCl ve 0.02 mmol L2 tartılarak 25 ml bir balon jodede çözüldü. Daha sonra CV hücresine konuldu. Elektrotlar bağlandıktan sonra ölçümlere başlandı. Elde edilen potansiyeller Çizelge 6.2’de özetlenmiştir.





BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 LİGANDLARIN METİLMETAKRİLAT'IN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDAKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

6.1.1 CuCl/L1 Katalizör Sistemi İle MMA'nın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

CuCl/L1 kompleksi (yeşilimsi) oda sıcaklığında asetonytril içerisinde kısmen çözünürdür. CuCl, L1, EBİB, MMA ve asetonytril 90°C'de kahverengimsi koyu yeşil heterojen bir karışım oluşturdu ve bu yüzden polimerizasyonlar heterojen ortamda gerçekleşti. Başlangıç konsantrasyonları ve polimerizasyon sonuçları Çizelge 6.1 de listelendi. Ligand olarak L1 kullanılarak MMA'nın ATRP'si için sınırlandırılmış sonlanma reaksiyonlarından dolayı polimerizasyon süresince aktif türlerin sayısının sabit olduğunu gösteren doğrusal birinci dereceden kinetik eğriler elde edildi (Şekil 6.1).

Çizelge 6.1 CuCl/L1 katalizör sistemi ile MMA'nın asetonytril içerisindeki ATRP'si.

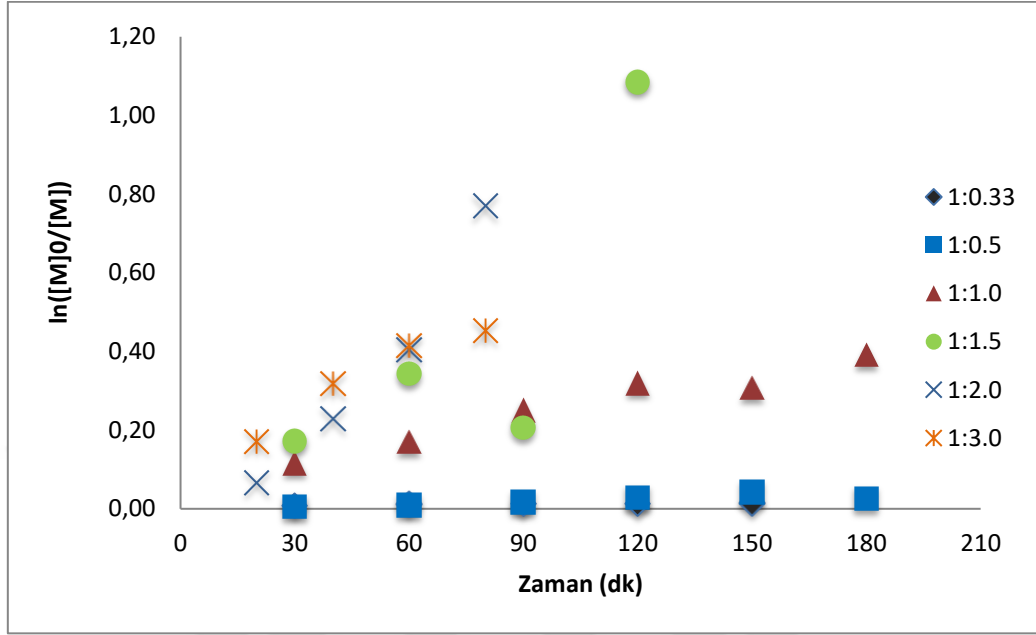
Deney no	[L1]/[CuCl] ^a x	% Dönüşüm ^b	Süre ^b (dk.)	M _{n,th} ^b (g mol ⁻¹)	M _{n,GPC} ^b (g mol ⁻¹)	M _w /M _n ^b	k _p ^{app} (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	f _{ini,eff.} ^c
1	0.33	1.20	60	568.24	44465	1.23	1.66	0.01
2	0.50	1.00	60	490.22	10831	1.17	3.33	0.05
3	1.00	15.70	60	6224.69	65185	1.28	38.3	0.10
4	1.50	29.10	60	11452.03	52021	1.26	108	0.22
5	2.00	33.30	60	13090.45	44511	1.30	133	0.29
6	3.00	33.90	60	13324.51	41233	1.27	106	0.32

^a[MMA]_o = 8.5 mol L⁻¹ 90 °C de asetonytrilde. [MMA]_o/[EBİB]_o/[CuCl]_o/[L1]_o = 200/1/1/x.

^bKinetik verilerden elde edilen değerler. Molekül ağırlıkları PMMA standardı kullanılarak GPC ile ölçüldü.

^cf_{ini,eff.} = M_{n,th}/M_{n,GPC}, M_{n,th} = ([M]_o / [I]_o) x Conv. x MW_(monomer) + MW_(başlatıcı).

Polimerizasyonların görünür hız sabiti değerleri (k_p^{app}) Şekil 6.1’ deki farklı ligand oranları için $\ln([M]_0/[M])$ -zaman grafiklerinin eğiminden hesaplandı ve Çizelge 6.1’de listelendi.

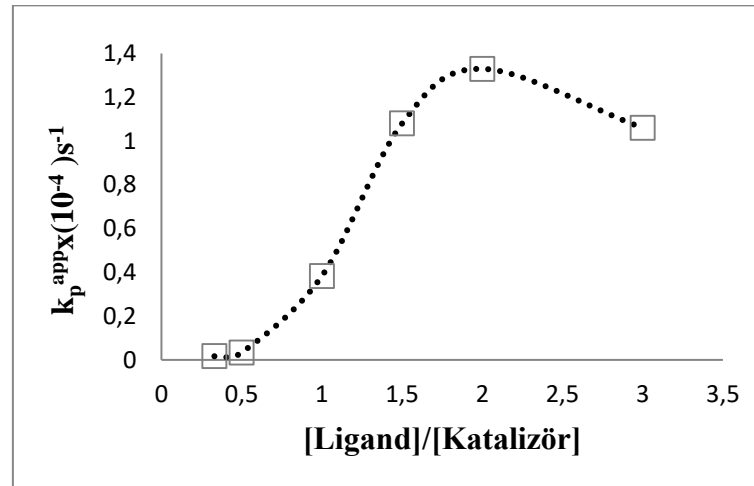


Şekil 6.1 MMA'nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L1 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP için yarı logaritmik kinetik eğrileri. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$
 $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L1]_0 = 200/1/1/x$.

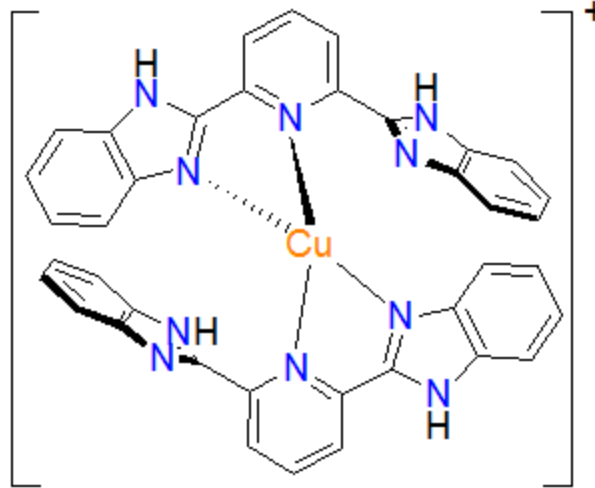
CuCl/L1 katalizör sistemi ile 90°C’de asetonitril içerisindeki MMA’nın ATRP’sinin elde edilen k_p^{app} polimerizasyon boyunca düşük radikal konsantrasyonunun ($k_p^{app} = k_p[R\cdot]$) varlığını göstermiştir ve $3.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ve $1.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ arasında bulunmuştur. İyi kontrollü sistem, dönüşüm ve düşük PDI değerleri ile doğrusal olarak artan molekül ağırlıkları, birinci dereceden kinetiklere sahip olarak tanımlanır. En düşük k_p^{app} değerlerine sahip sistemler genellikle daha iyi kontrol edilebilir.

MMA’nın CuCl/L1 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP’sinde farklı miktarlarda ligand kullanılarak çizilen $[Ligand]/[CuX]-k_p^{app}$ grafiği $[Ligand]/[CuX]=2$ ’de bir maksimum gösterdi. Bu $[Ligand]/[CuX]=2:1$ oranında en hızlı ve en etkili reaksiyonun olduğu anlamına gelir Şekil 6.2 (a) ve Şekil 6.2 (b)’de görüldüğü gibi iki ligand molekülü bir katalizör molekülü ile kompleks oluşturur.

(a)

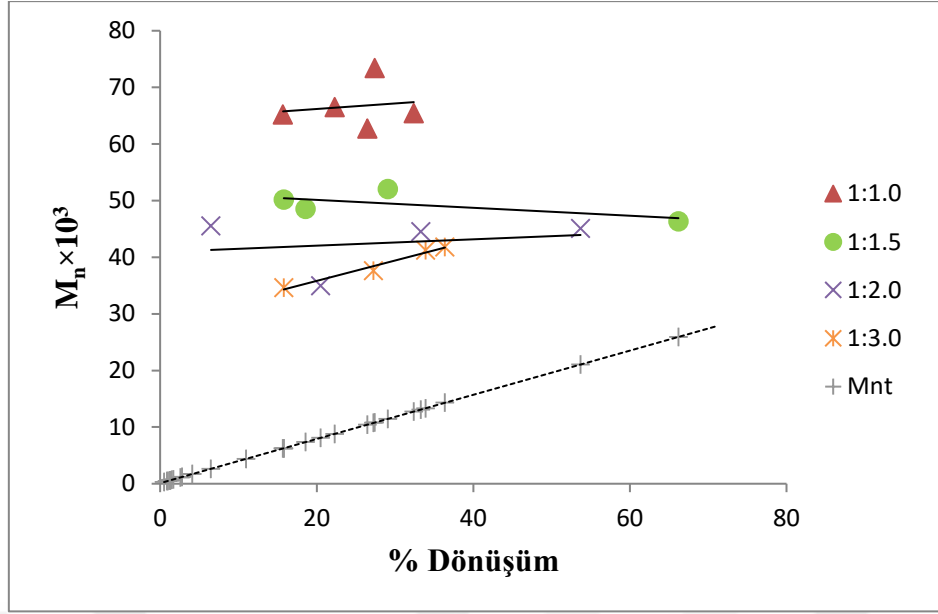


(b)



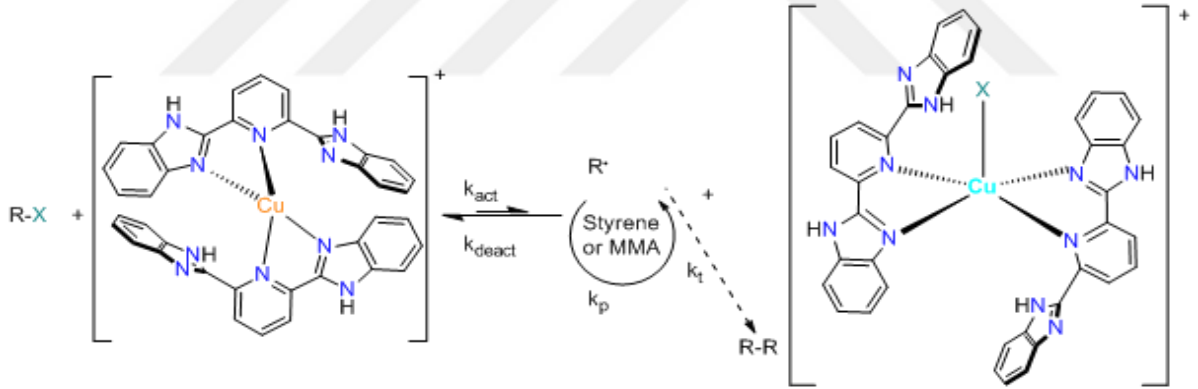
Şekil 6.2 (a) Ligand olarak L1 kullanılarak 90°C’de asetonitril içerisinde MMA’nın ATRP’si için [Ligand]/[CuX] oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği [MMA]₀ = 8.5 mol L⁻¹ [MMA]₀/[EBIB]₀/[CuCl]₀/[L1]₀=200/1/1/x. **(b)** Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.

Homopolimerlerin GPC eğrileri monomodaldır. $M_{n,GPC}$ değerlerinin dönüşüm ile doğrusal olarak arttığı, $M_{n,th}$ değerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir ve bu yüzden $M_{n,th}/M_{n,GPC}$ oranı olan $f_{ini,eff}$ değerleri 0,10 ve 0,32 arasında kısmen düşük olduğu ancak polimerlerin düşük molekül ağırlığı dağılımı değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir ($M_w/M_n = 1.26-1.30$, Çizelge 6.1) (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 MMA'nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L1 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için (%) dönüşümüne karşı molekül ağırlığı grafiği. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0 / [EBIB]_0 / [CuCl]_0 / [L1]_0 = 200/1/1/x$.

Elde edilen kinetik veriler ışığında, bizim katalizör sistemimiz (CuX/L1) için Şekil 6.4'teki gibi ATRP diyagramı yazılabilir.



Şekil 6.4 Ligand olarak L1 kullanılarak ATRP mekanizması ve katalizör kompleksimiz için Mt^n/L ve $Mt^{n+1}X/L$ arasındaki dengenin şematik gösterimi.

6.1.2 CuCl/L2 Katalizör Sistemi İle MMA'nın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

CuCl/L2 kompleksi (kahverengimsi) oda sıcaklığında asetonitril içerisinde kısmen çözünürdür. CuCl, L2, EBİB, MMA ve asetonitril 90°C'de kahverengimsi koyu yeşil heterojen karışım oluşturur ve bu yüzden polimerizasyonlar heterojen ortamda gerçekleşti. Başlangıç konsantrasyonları ve polimerizasyon sonuçları Çizelge 6.2' de listelendi. Birinci dereceden kinetik eğriler ligand olarak L2 kullanılarak MMA'nın ATRP'si için gözlemlendi. (Şekil 6.5).

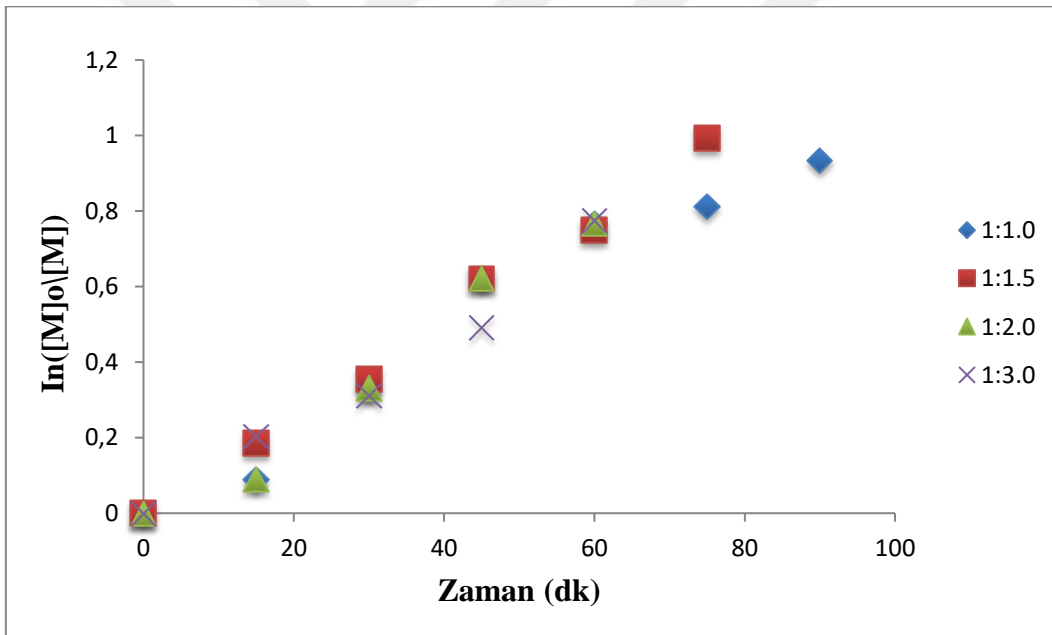
Çizelge 6.2 CuCl/L2 katalizör sistemi ile MMA'nın asetonitril içerisindeki ATRP'si.

Deney no	[L2]/[CuCl] ^a x	% Dönüşüm ^b	Süre (dk.) ^b	M _{n,th} (g mol ⁻¹) ^b	M _{n,GPC} (g mol ⁻¹) ^b	M _w /M _n ^b	k _p ^{app} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	f _{ini,eff.} ^c
1	1.00	53.60	60	10927.90	35266	1.33	1.86	0.31
2	1.50	52.70	60	10747.70	50663	1.22	2.20	0.21
3	2.00	81.73	60	16560.70	34976	1.35	4.40	0.47
4	3.00	53.90	60	10987.90	39093	1.31	2.05	0.28

^a[MMA]₀ = 8.5 mol L⁻¹ 90 °C de asetonitrilde. [MMA]₀/[EBIB]₀/[CuCl]₀/[L2]₀ = 200/1/1/x.

^bKinetik verilerden elde edilen değerler. Molekül ağırlıkları PMMA standardı kullanılarak GPC ile ölçüldü.

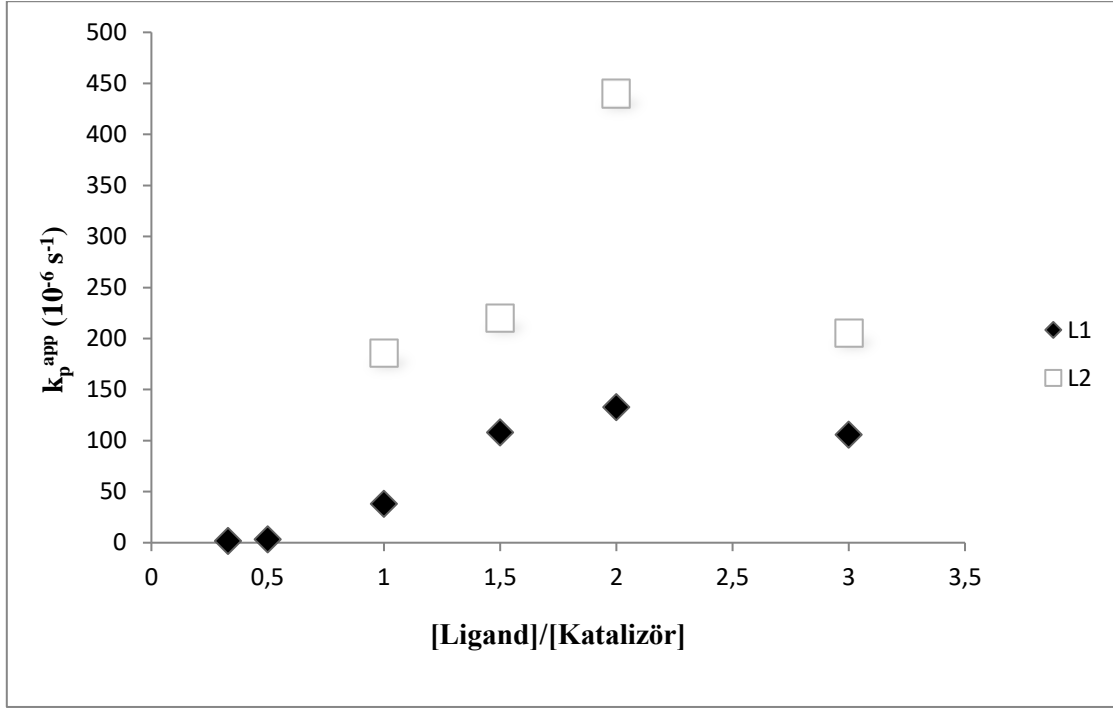
^cf_{ini,eff.} = M_{n,th}/M_{n,GPC}, M_{n,th} = ([M]₀/[I]₀) x Conv. x M_{W(monomer)} + M_{W(başlatıcı)}.



Şekil 6.5 MMA'nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için yarı logaritmik kinetik eğrileri. [MMA]₀ = 8.5 mol L⁻¹ [MMA]₀/[EBIB]₀/[CuCl]₀/[L2]₀ = 200/1/1/x.

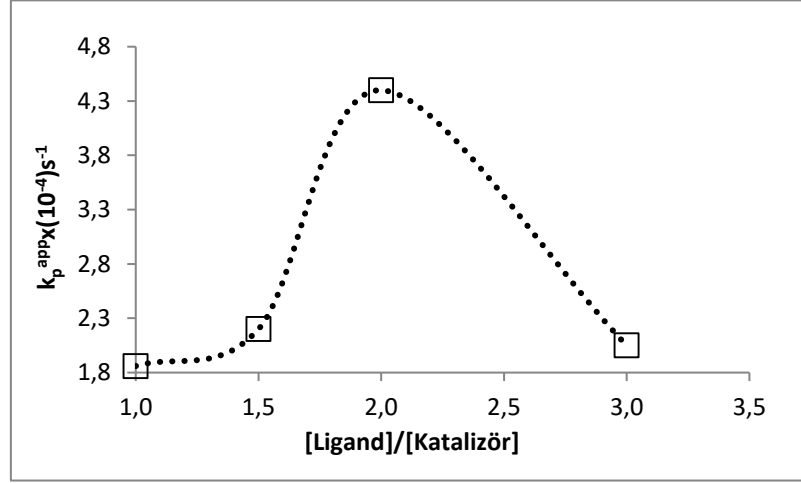
CuCl/L2 katalizör sistemi için de polimerizasyonların görünen hız sabiti değerleri (k_p^{app}) Şekil 6.5'deki farklı ligand oranları için çizilen ln([M]₀/[M])-zaman grafiklerinin eğiminden hesaplandı ve Çizelge 6.2'de listelendi. CuCl/L2 katalizör sistemi ile 90°C'de asetonitril içerisindeki MMA'nın ATRP'sinin k_p^{app} değerlerinin 1.86x10⁻⁴ s⁻¹ ve 4.40x10⁻⁴ s⁻¹ arasında olduğu bulundu. CuCl/L1 katalizör sistemi durumunda bu değerler 3.83x10⁻⁵ s⁻¹ ve 1.33x10⁻⁴ s⁻¹ olarak CuCl/L2 sistemindeki k_p^{app} değerlerinden daha düşük olduğu görüldü. Bu da

CuCl/L1 durumunda polimerizasyon süresince daha düşük radikal konsantrasyonunun varlığını işaret eder (Şekil 6.6). Her iki durumda da düşük k_p^{app} değerleri elde edilmiştir. Bu durum her iki katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'lerin makul hızlarda ve iyi kontrol edilerek yürüdüğünü gösterir.

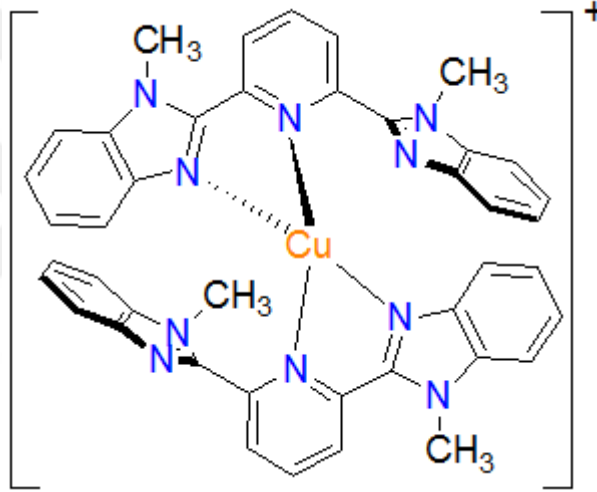


Şekil 6.6 MMA'nın ligand olarak L1 ve L2 kullanılarak 90 °C de asetonitrilde ATRP'si için [Ligand]/[CuX] oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$.

(a)



(b)



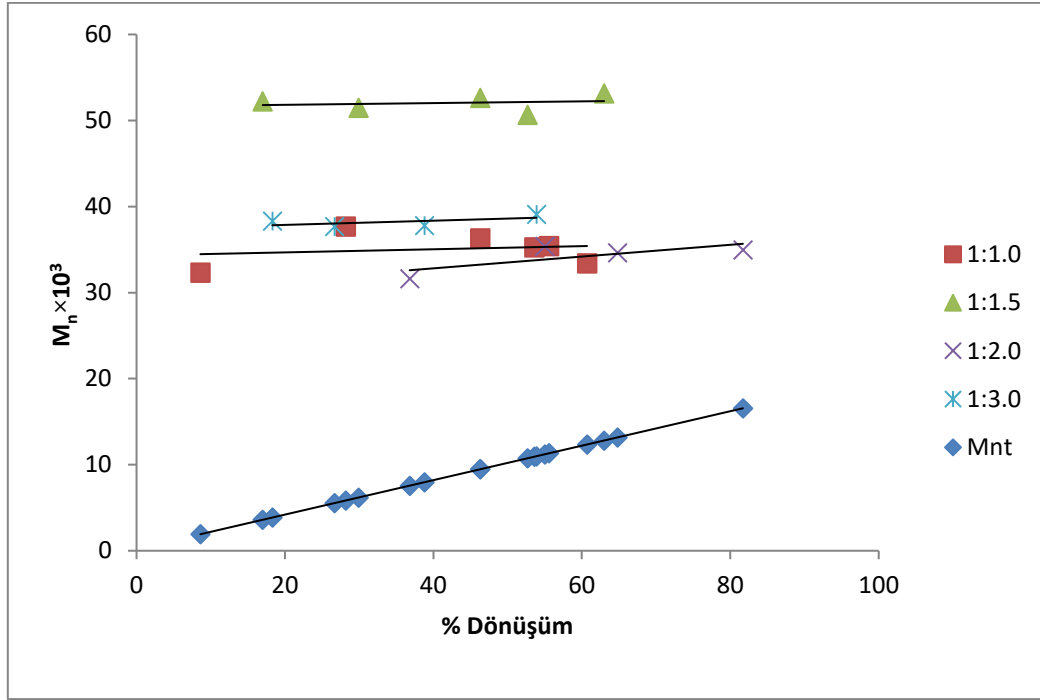
Şekil 6.7 (a) MMA'nın ligand olarak L2 kullanılarak 90°C'de asetonitrilde ATRP'si için [Ligand]/[CuX] oranı-görünür hız sabitlerinin grafiği [MMA]₀= 8.5 mol L⁻¹ [MMA]₀/[EBIB]₀/[CuCl]₀/[L2]₀=200/1/1/x. **(b)** Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.

MMA'nın CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'sinde farklı miktarlarda ligand kullanılarak çizilen [Ligand]/[CuX]- k_p^{app} grafiği [Ligand]/[CuX]=2'de bir maksimum gösterdi. Bu [Ligand]/[CuX]=2:1 oranında en hızlı ve en etkili reaksiyonun olduğu anlamına gelir Şekil 6.7 (a) ve Şekil 6.7 (b)'de görüldüğü gibi iki ligand molekülü bir katalizör molekülü ile kompleks oluşturur.

Homopolimerlerin GPC eğrileri monomodaldır. $M_{n,GPC}$ değerlerinin dönüşüm ile doğrusal olarak arttığı, $M_{n,th}$ değerlerinden daha yüksek olduğu ve bu yüzden $M_{n,th}/M_{n,GPC}$ oranı olan

$f_{ini,eff}$ değerlerinin 0,21 ve 0,47 arasında ve biraz düşük olduğu görüldü. Polimerler düşük molekül ağırlığı dağılımına ($M_w/M_n = 1.22-1.35$, Çizelge 6.2) sahiptir.(Şekil 6.8).

L1 ve L2 ligandlarının GPC sonuçları karşılaştırıldığında, genel olarak CuCl/L2 sisteminin daha iyi sonuç verdiği görülür.(L2/CuCl: 2 oranı ile $f_{ini,eff} = M_{n,th}/M_{n,GPC} = 0.47$ (Çizelge 6.2).



Şekil 6.8 MMA'nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. $[MMA]_o = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_o / [EBIB]_o / [CuCl]_o / [L2]_o = 200/1/1/x$.

6.2 DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ (CV) ÖLÇÜMLERİ

L1 ve L2 ligandlarının bakır kompleksleri ile dönüşümlü voltametri ölçümleri (CV) bu metal komplekslerinin çözelti içindeki tersinirliklerini ve kararlılıklarını incelemek amacıyla yapılmıştır. Dönüşümlü voltogramlar oda sıcaklığında asetonitrilde CuCl/L1 ve CuCl/L2 komplekslerinin sırasıyla 0.05 M ve 0.01 M konsantrasyonlarında kaydedildi ve ölçüm sonuçları Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'te toplandı.

Çizelge 6.3 CuCl/L1 komplekslerinin oda sıcaklığında asetonitrilde dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçülmüş redoks potansiyelleri^a.

Deney No	[CuCl]/[L1] ₀ (mol/L)	E _{p,a} ^b (V)	E _{p,c} ^b (V)	E _{1/2} ^c (mV)	ΔE ^d (mV)	i _b /i _f ^e
1	0.05	0.725	0.560	642	165	1.08
2	0.01	0.674	0.576	625	98	1.07

^a0,05 M Bu₄NBF₄; tarama hızı: 50mV/s, [CuCl]:[L1]= 1:2

^bE_{p,a} ve E_{p,c} sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleridir.

^cE_{1/2} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2 (redoks potansiyeli)

^dΔE = E_{p,a} - E_{p,c}

i_b/i_f = ileri pik akımının geri pik akımına oranıdır.

Çizelge 6.4 CuCl/L2 komplekslerinin oda sıcaklığında asetonitrilde dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçülmüş redoks potansiyelleri^a.

Deney No	[CuCl]/[L2] ₀ (mol/L)	E _{p,a} ^b (V)	E _{p,c} ^b (V)	E _{1/2} ^c (mV)	ΔE ^d (mV)	i _b /i _f ^e
1	0.05	0.644	0.534	589	110	0.67
2	0.01	0.774	0.688	717	86	0.78

^a0,05 M Bu₄NBF₄; tarama hızı: 50mV/s, [CuCl]:[L2]= 1:2

^bE_{p,a} ve E_{p,c} sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleridir.

^cE_{1/2} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2 (redoks potansiyeli)

^dΔE = E_{p,a} - E_{p,c}

i_b/i_f = ileri pik akımının geri pik akımına oranıdır.

CuCl/L1 ve CuCl/L2 komplekslerinin her iki konsantrasyonu için E_{1/2} değerleri ([CuCl]/[L2]₀ = 0.01 mol/L değeri hariç) 600 mV civarındadır. Bu durum CuCl/L1 ve CuCl/L2 katalizör komplekslerindeki Cu(I) merkezlerinin oldukça kolay yükseltgendiğini ve potansiyel olarak ATRP için uygun olduğunu göstermektedir. ATRP kinetiklerinin ve redoks potansiyellerinin gözlenen paralel trendleri elektrokimyanın aslında ATRP katalizörleri için görüntüleme sağlayabileceğini işaret eder. Öyle görünüyor ki, -0.3 V ile +0.6 V (NHE karşı) aralığında redoks potansiyellerine sahip metal komplekslerinden, stiren ve (met)akrilatların polimerizasyonunda ATRP katalizörleri olarak yararlanılabilir. Redoks potansiyeli -0.3 V'dan daha düşük olduğunda, katalitik reaksiyon çok hızlı olur ve aşırı radikal sonlanması nedeniyle kontrollü polimerizasyon için özel teknikler gerekebilir. Diğer taraftan, redoks potansiyelleri

0.6 V'dan daha yüksek olduğunda, polimerizasyon hızı pratik olarak çok yavaştır, başka bir deyişle Cu(I) kompleksleri zayıf bir indirgendir ve yükseltgenmesi zordur [64, 112a].

Pikten pike ayrılma (ΔE) sırasıyla 0.05 M ve 0.01 M konsantrasyonlardaki CuCl/L1 katalizör kompleksleri için 165 mV, 98 mV, CuCl/L2 katalizör kompleksleri için 110 mV, 86 mV olarak bulundu. Bu değerler (tek elektron prosesleri için teoriksel olarak 60 mV beklenir) her iki katalizör sisteminin tersinir olduğunu doğrular. Aynı zamanda katalizör kompleksinin konsantrasyonunun azalması sistemin daha da tersinirliğe doğru kaydđını göstermektedir (izelge 6.5).



BÖLÜM 7

SONUÇLAR

2,6-bis(NH-benzimidazol-2-il)piridin (L1) ve 2,6-bis(N-metil-benzimidazol-2-il)piridin (L2) ligandları kullanışlı ve kolay bir reaksiyon yolu ile sentezlendi. Polimerizasyon süresince aktif türlerin sayısının sabit olduğunu belirten doğrusal birinci derece kinetik eğriler sırasıyla L1 ve L2 ligandları kullanılarak metilmetakrilatın ATRP'si için elde edildi. k_p^{app} değerleri CuCl/L1 sistemi için $3.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ - $1.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ arasındayken, CuCl/L2 sistemi için $1.86 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ - $4.40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ arasında bulunmuştur ve bu değerler polimerizasyon boyunca düşük radikal konsantrasyonunun ($k_p^{app} = k_p[R\cdot]$) varlığını göstermektedir. Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri, CuCl/L1 ve CuCl/L2 kompleksinin asetonitrilde tersinir redoks çiftleri verdiğini doğruladı. CuCl/L1 ve CuCl/L2 katalizör kompleksinde Cu(I) merkezlerinin, oldukça kolay yükseltgendiğini ve potansiyel olarak ATRP için uygun olduğunu gösterdi.



KAYNAKLAR

- [1] **Braunecker W A and Matyjaszewski K** (2007) Controlled/living radical polymerization: Features, developments ve perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32: 93-146.
- [2] **Wang W, Zhao J, Zhou N, Zhu J, Zhang W, Pan X, Zhang Z and Zhu X** (2014) Reversible deactivation radical polymerization in the presence of zero-valent metals: from components to precise polymerization. *Polymer Chemistry* 5: 3533-3546.
- [3] **Matyjaszewski K and Tsarevsky N V** (2014) Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of The American Chemical Society*: 136, 6513-6533.
- [4] **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(20): 5614.
- [5] **Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M and Higashimura T** (1995) Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris- (triphenylphosphine) ruthenium(II)/ methyl aluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: Possibility of living radical polymerization, *Macromolecules* 28(5): 1721-1723.
- [6] **Percec V and Barboiu B** (1995) "Living" radical polymerization of styrene initiated by arene- sulfonyl chlorides ve CuI(bpy)_nCl. *Macromolecules* 28(23): 7970-7972.
- [7] **Arslan H** (2012) *Polymerization/Book 1* "Block ve Graft Copolymerization by Controlled/ "Living"Radical Polymerization Methods" Edited by Ailton De Souza Gomes, ISBN 978-953-51-0745-3, *Published by INTECH in 2012, pp.* 279-320.
- [8] **Kamigaito M, Ando T and Sawamoto M** (2001) Metal-catalyzed living radical polymerization. *Chem. Rev.* 101: 3689-3746.
- [9] **Quchi M, Terashima T and Sawamoto M** (2009) Transition metal-catalyzed living radical polymerization: Toward perfection in catalysis ve precision polymer synthesis. *Chem. Rev.* 109: 4963-5050.
- [10] **Lena F and Matyjaszewski K** (2010) Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. *Progress in Polymer Science* 35: 959-1021.
- [11] **He W, Jiang H, Zhang L, Cheng Z and Zhu X** (2013) Atom transfer radical polymerization of hydrophilic monomers and its applications. *Polymer Chemistry* 4: 2919-2938.
- [12] **Ran J, Wu L, Zhang Z and Xu T** (ty) Atom transfer radical polymerization (ATRP): A versatile and forceful tool for functional membranes. *Progress in Polymer Science* 39: 124-144.

KAYNAKLAR (devam ediyör)

- [13] **Haddleton D M, Jackson S G and Bon S A F** (2000) Copper(I)-mediated living radical polymerization under fluorous biphasic conditions. *J. Am.Chem.Soc.* 122: 1542-1543.
- [14] **Sarbu T, Lin K, Spanswick J, Gil R R, Siegwart D J and Matyjaszewski K** (2004) Synthesis of hydroxy-telechelic poly(methyl acrylate) and polystyrene by atom transfer radical coupling. *Macromolecules* 37:9694.
- [15] **Cai Y, Hartenstein M and Müller A H E** (2004) Synthesis of amphiphilic graft copolymers of n-butyl acrylate and acrylic acid by atom transfer radical copolymerization of macromonomers. *Macromolecules* 37:7484.
- [16] **Chung L S and Matyjaszewski K** (2003) Synthesis of degradable poly(methyl methacrylate) via ATRP: Atom transfer radical ring-opening copolymerization of 5-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-one and methyl methacrylate. *Macromolecules* 36: 2995.
- [17] **Coessens V, Pintauer T and Matyjaszewski K** (2001) Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 26: 337-377.
- [18] **Yuan X, Lu J, Xu Q and Wang L** (2005) Atom transfer radical polymerization of styrene initiated by 2-(4-chloromethyl-phenyl)-benzoxazole with high activity and fluorescent property. *Polymer* 46: 9186-9191.
- [19] **Muthukrishnan S, Jutz G, Andre X, Mori H and Müller A H E** (2005) Synthesis of hyperbranched glycopolymers via self-condensing atom transfer radical copolymerization of a sugar-carrying acrylate. *Macromolecules*, 38: 9-18.
- [20] **Muthukrishnan S, Mori H and Müller A H E** (2005) Synthesis and characterization of methacrylate-type hyperbranched glycopolymers via self-condensing atom transfer radical copolymerization. *Macromolecules* 38: 3108-3119.
- [21] **Senkal B F, Hizal G and Bicak N** (2001) Atom transfer radical polymerization through N-chlorosulfonamides. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym.Chem.* 39:2691-2695.
- [22] **Ydens I, Degee P, Dubois P, Libiszowski J, Duda A and Penczek S** (2003) Combining ATRP of methacrylates and ROP of L,L-dilactide and ϵ -caprolactone. *Macromol. Chem. Phys.* 204: 171-179.
- [23] **Beers K L and Matyjaszewski K** (2001) The atom transfer radical polymerization of lauryl-acrylate. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* A38(7): 731-739.
- [24] **Zhang Z, Ying S, Zhang Q and Xu X** (2001) Well-controlled radical copolymerization of styrene with 2-[(perfluorononyl)oxy] ethyl methacrylate and characterization of its copolymers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym.Chem.* 39: 2670-2676.
- [25] **Batt-Coutrot D, Haddleton D M, Jarvis A P and Kelly R L** (2003) Synthesis and properties of amphiphilic vinyl acetate triblock copolymers prepared by copper mediated living radical polymerisation. *Eur. Polym. J.* 39:2243-2252.
- [26] **Strissel C, Matyjaszewski K and Nuyken O** (2003) Block copolymers from organomodified siloxane-containing macroinitiators by atom transfer radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* 204: 1169-1177.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [27] Lee S B, Russell A J and Matyjaszewski K (2003) ATRP synthesis of amphiphilic random, gradient, and block copolymers of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate and n-butyl methacrylate in aqueous media. *Biomacromolecules* 4:1386-1393.
- [28] Cassebras M, Pascual S, Polton A, Tardi M and Vairon J (1999) Synthesis of di- and triblock copolymers of styrene and butyl acrylate by controlled atom transfer radical polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* 20: 261-264.
- [29] Zhu S and Yan D (2000) Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate catalyzed by iron II chloride/isophthalic acid system. *Macromolecules* 33: 8233-8238.
- [30] Zhang M, Breiner T, Mori H and Müller A H E (2003) Amphiphilic cylindrical brushes with poly(acrylic acid) core and poly(n-butyl acrylate) shell and narrow length distribution. *Polymer* 44: 1449-1458.
- [31] Arslan H, Yesilyurt N and Hazer B (2007) The synthesis of poly(3-hydroxybutyrate)-g-poly(methylmethacrylate) brush type graft copolymers by atom transfer radical polymerization method. *J. Appl. Polym. Sci.* 106:1742-1750.
- [32] Zhang H, Klumperman B and Linde R (2002) Synthesis of anthracene end-capped poly(methyl methacrylate)s via atom transfer radical polymerization and its kinetic analyses. *Macromolecules* 35: 2261.
- [33] Zhang H, Van Der and Linde R (2002) Atom transfer radical polymerization of n-butyl acrylate catalyzed by CuBr/N-(n-hexyl)-2-pyridylmethanimine. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 40(21): 3549-3561.
- [34] Haddleton D M, Clark A J, Crossman M C, Duncalf D J, Heming A M, Morsley S R and Shooter A (1997) Atom transfer radical polymerisation (ATRP) of methyl methacrylate in the presence of radical inhibitors. *J. Chem. Commun.* 1173-1174.
- [35] Raghunadh V, Baskaran D and Sivaram S (2004) Efficiency of ligands in atom transfer radical polymerization of lauryl methacrylate and block copolymerization with methyl methacrylate. *Polymer*, 45: 3149-3155.
- [36] Davis K A and Matyjaszewski K (2000) Atom transfer radical polymerization of tert-butyl acrylate and preparation of block copolymers. *Macromolecules* 33: 4039.
- [37] Gurr P A, Mills M F, Qiao G G and Solomon D H (2005) Initiator efficiency in ATRP: the tosyl chloride/CuBr/PMDETA system. *Polymer* 46: 2097-2104.
- [38] Mühlebach A, Gaynor S G and Matyjaszewski K (1998) Synthesis of amphiphilic block copolymers by atom transfer radical polymerization (ATRP). *Macromolecules* 31: 6046.
- [39] Shen Y, Zhu S, Zeng F and Pelton R (2000) Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate by silica gel supported copper bromide/multidentate amine. *Macromolecules* 33: 5427-5431.
- [40] Wootthikanokkhan J, Peesan M and Phinyocheep P (2001) Atom transfer radical polymerizations of (meth)acrylic monomers and isoprene. *Eur. Polym. J.*, 37: 2063-2071.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [41] **Brar A S and Kaur S** (2005) Tetramethylguanidino-tris(2-aminoethyl)amine: A novel ligand for copper-based atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym.Chem.* 43: 5906-5922.
- [42] **Teodorescu M and Matyjaszewski K** (1999) Atom Transfer Radical Polymerization of (meth)acrylamides. *Macromolecules* 32: 4826.
- [43] **Tsarevsky N V, Braunecker W A, Tang W, Brooks S J, Matyjaszewski K, Weisman G R, Wong E H** (2006) Copper-based ATRP catalysts of very high activity derived from dimethyl cross-bridged cyclam. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 257: 132-140.
- [44] **Pintauer T and Matyjaszewski K** (2005) Structural aspects of copper catalyzed atom transfer radical polymerization. *Coord. Chem. Rev.* 249:1155-1184.
- [45] **Tsarevsky N V and Matyjaszewski K** (2007) "Green" atom transfer radical polymerization: From process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials. *Chem. Rev.* 107: 2270-2299.
- [46] **Tang W and Matyjaszewski K** (2006) Effect of ligand structure on activation rate constants in ATRP. *Macromolecules* 39:4953-4959.
- [47] **Arslan, H, Küçük, Y, Menten, A and Acar, M H** (2013) A kinetic study of atom transfer radical polymerization of styrene with bis(2-pyridyl)ethylenedimethanimine derivative ligands Turk. *J. Chem.* 37: 824-831.
- [48] **Arslan H, Kaptan M G, Zırtıl O, Hanhan M E and Şen Ş** (2014) The Synthesis of (N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-Bis(pyridine-2-yl) ethylene)benzene-1,4-diamine and Investigation of its Efficiency as New Binuclear Catalyst Complex in Copper Based ATRP. *Polymer Bulletin* 71(5): 1043-1059.
- [49] **Arslan H** (2012) Block and Graft Copolymerization by Controlled/Living Radical Polymerization Methods.
- [50] **Patten T E and Matyjaszewski K** (1998) Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials. *Adv. Mater.* 10 (12) 901-915.
- [51] **Matyjaszewski K and Spanswick J** (2005) Controlled/living radical polymerization. *Materials Today* 8 (3) 26-33.
- [52] **Bergenudd H** (2011) Understanding The Mechanisms Behind Atom Transfer Radical Polymerization-Exploring The Limit of Control
- [53] **Minisci F** (1975) Free-radical additions to olefins in the presence of redox systems. *Acc. Chem. Res.* 8 (5) 165-171.
- [54] **Matyjaszewski K** (2002) From Atom Transfer Radical Addition to Atom Transfer Radical Polymerization. *Curr. Org. Chem.* 6 (2) 67-82.
- [55] **Matyjaszewski K** (2012) Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* 45 (10) 4015-4039.
- [56] **Fischer H** (2001) The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* 101 (12) 3581-3610.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [57] **Kajiwara A and Matyjaszewski K** (1998) EPR study of the atom transfer radical polymerization (ATRP) of (meth)acrylates. *Macromolecular Rapid Communications* 19 (6) 319-321.
- [58] **Kajiwara A, Matyjaszewski K and Kamachi M** (1998) Simultaneous EPR and Kinetic Study of Styrene Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Macromolecules* 31 (17) 5695-5701.
- [59] **di Lena F and Matyjaszewski K** (2010) Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 35 (8) 959-1021.
- [60] **Matyjaszewski K** (1998) Radical Nature of Cu-Catalyzed Controlled Radical Polymerizations (Atom Transfer Radical Polymerization). *Macromolecules* 31 (15) 4710-4717.
- [61] **Lin C Y, Coote M L, Gennaro A and Matyjaszewski K** (2008) Ab Initio Evaluation of the Thermodynamic and Electrochemical Properties of Alkyl Halides and Radicals and Their Mechanistic Implications for Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (38) 12762-12774.
- [62] **Matyjaszewski K and Xia J** (2001) Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* 101 (9) 2921-2990.
- [63] **Shen Y, Tang H and Ding S** (2004) Catalyst separation in atom transfer radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 29 (10) 1053-1078.
- [64] **Tsarevsky N V, Braunecker W A, Tang W, Brooks S J, Matyjaszewski K, Weisman G R and Wong E H** (2006) Copper-based ATRP catalysts of very high activity derived from dimethyl cross-bridged cyclam. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 257 (1-2) 132-140.
- [65] **Xia J, Gaynor S G and Matyjaszewski K** (1998) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylates at Ambient Temperature. *Macromolecules* 31 (17) 5958-5959.
- [66] **Queffelec J, Gaynor S G and Matyjaszewski K** (2000) Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a Catalyst. *Macromolecules* 33 (23) 8629-8639.
- [67] **Gromada J, Spanswick J and Matyjaszewski K** (2004) Synthesis and ATRP Activity of New TREN-Based Ligands. *Macromol. Chem. Phys.* 205 (5) 551-566.
- [68] **Xia J and Matyjaszewski K** (1997) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands. *Macromolecules* 30 (25) 7697-7700.
- [69] **Moineau G, Dubois P, Jérôme R, Senninger T and Teyssié P** (1998) Alternative Atom Transfer Radical Polymerization for MMA Using FeCl₃ and AIBN in the Presence of Triphenylphosphine: An Easy Way to Well-Controlled PMMA†. *Macromolecules* 31 (2) 545-547.
- [70] **Xia J and Matyjaszewski K** (1999) Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by Peroxides. *Macromolecules* 32 (16) 5199-5202.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [71] **Gromada J and Matyjaszewski K** (2001) Simultaneous Reverse and Normal Initiation in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 34 (22) 7664-7671.
- [72] **Matyjaszewski K, Mu Jo S, Paik H-j and Gaynor S G** (1997) Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization. *Macromolecules* 30 (23) 7348-7350.
- [73] **Li M, Jahed N M, Min K and Matyjaszewski K** (2004) Preparation of Linear and Star-Shaped Block Copolymers by ATRP Using Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process in Bulk and Miniemulsion. *Macromolecules* 37 (7) 2434-2441.
- [74] **Jakubowski W and Matyjaszewski K** (2005) Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 38 (10) 4139-4146.
- [75] **Min K, Gao H and Matyjaszewski K** (2005) Preparation of Homopolymers and Block Copolymers in Miniemulsion by ATRP Using Activators Generated by Electron Transfer (AGET). *J. Am. Chem. Soc.* 127 (11) 3825-3830.
- [76] **Tang W, Tsarevsky N V and Matyjaszewski K** (2006) Determination of Equilibrium Constants for Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (5) 1598-1604.
- [77] **Min K, Jakubowski W and Matyjaszewski K** (2006) AGET ATRP in the Presence of Air in Miniemulsion and in Bulk. *Macromolecular Rapid Communications* 27 (8) 594-598.
- [78] **Oh J K and Matyjaszewski K** (2006) Synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) in protic media through atom transfer radical polymerization using activators generated by electron transfer. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44 (12) 3787-3796.
- [79] **Oh J K, Tang C, Gao H, Tsarevsky N V and Matyjaszewski K** (2006) Inverse Miniemulsion ATRP: A New Method for Synthesis and Functionalization of Well-Defined Water-Soluble/Cross-Linked Polymeric Particles. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (16) 5578-5584.
- [80] **Haddleton D M, Duncalf D J, Kukulj D and Radigue A P** (1999) 3-Aminopropyl Silica Supported Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate: Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) Mediated Atom Transfer Polymerization. *Macromolecules* 32 (15) 4769-4775.
- [81] **Kickelbick G, Paik H-j and Matyjaszewski K** (1999) Immobilization of the Copper Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 32 (9) 2941-2947.
- [82] **Shen Y, Zhu S and Pelton R** (2000) Packed column reactor for continuous atom transfer radical polymerization: Methyl methacrylate polymerization using silica gel supported catalyst. *Macromolecular Rapid Communications* 21 (14) 956-959.
- [83] **Matyjaszewski K, Paik H-j, Zhou P and Diamanti S J** (2001) Determination of Activation and Deactivation Rate Constants of Model Compounds in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 34 (15) 5125-5131.
- [84] **Hong S C, Paik H-j and Matyjaszewski K** (2001) An Immobilized/Soluble Hybrid Catalyst System for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 34 (15) 5099-5102.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [85] **Faucher S and Zhu S** (2006) Feasibility Analysis of Surface Mediation in Supported Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 39 (14) 4690-4695.
- [86] **Hong S C and Matyjaszewski K** (2002) Fundamentals of Supported Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Application of an Immobilized/Soluble Hybrid Catalyst System to ATRP. *Macromolecules* 35 (20) 7592-7605.
- [87] **Jian C, Chen J and Zhang K** (2005) Novel catalyst system of $MCl_2/FeCl_3 \cdot 6H_2O/PPh_3$ ($M = Ni, Co, \text{ or } Mn$) for the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 43 (12) 2625-2631.
- [88] **Matyjaszewski K, Pintauer T and Gaynor S** (2000) Removal of Copper-Based Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization Using Ion Exchange Resins. *Macromolecules* 33 (4) 1476-1478.
- [89] **Honigfort M E and Brittain W J** (2003) Use of JandaJel Resins for Copper Removal in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 36 (9) 3111-3114.
- [90] **Sarbu T and Matyjaszewski K** (2001) ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Ionic Liquids with Ferrous and Cuprous Anions. *Macromol. Chem. Phys.* 202 (17) 3379-3391.
- [91] **Sarbu T, Pintauer T, McKenzie B and Matyjaszewski K** (2002) Atom transfer radical polymerization of styrene in toluene/water mixtures. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40 (18) 3153-3160.
- [92] **Rizzardo E, Chiefari J, Mayadunne R, Moad G and Thang S** (2001) Tailored polymer architectures by reversible addition-fragmentation chain transfer. *Macromol. Symp* 174 (1) 209-212.
- [93] **Jakubowski W and Matyjaszewski K** (2006) Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates and Related Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (27) 4482-4486.
- [94] **Jakubowski W, Min K and Matyjaszewski K** (2005) Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *Macromolecules* 39 (1) 39-45.
- [95] **Matyjaszewski K, Jakubowski W, Min K, Tang W, Huang J, Braunecker W A and Tsarevsky N V** (2006) Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents. *PNAS* 103 (42) 15309-15314.
- [96] **Braunecker W A, Brown W C, Morelli B C, Tang W, Poli R and Matyjaszewski K** (2007) Origin of Activity in Cu-, Ru-, and Os-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules* 40 (24) 8576-8585.
- [97] **Shinoda H and Matyjaszewski K** (2001) Structural Control of Poly(Methyl Methacrylate)-g-poly(Lactic Acid) Graft Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Macromolecules* 34 (18) 6243-6248.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [98] **Acar A E, Yağci M B and Mathias L J** (2000) Adventitious Effect of Air in Atom Transfer Radical Polymerization: Air-Induced (Reverse) Atom Transfer Radical Polymerization of Methacrylates in the Absence of an Added Initiator. *Macromolecules* 33 (21) 7700-7706.
- [99] **Fischer H** (2001) The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* 101 (12) 3581-3610.
- [100] **Coullerez G, Carlmark A, Malmström E and Jonsson M** (2004) Understanding Copper-Based Atom-Transfer Radical Polymerization in Aqueous Media. *The Journal of Physical Chemistry A* 108 (35) 7129-7131.
- [101] **Braunecker W A, Tsarevsky N V, Gennaro A and Matyjaszewski K** (2009) Thermodynamic Components of the Atom Transfer Radical Polymerization Equilibrium: Quantifying Solvent Effects. *Macromolecules* 42 (17) 6348-6360.
- [102] **Tang W and Matyjaszewski K** (2008) Kinetic Modeling of Normal ATRP, Normal ATRP with [CuII]0, Reverse ATRP and SR&NI ATRP. *Macromol. Theory Simul.* 17 (7-8) 359-375.
- [103] **Matyjaszewski K, Tsarevsky N V, Braunecker W A, Dong H, Huang J, Jakubowski W, Kwak Y, Nicolay R, Tang W and Yoon J A** (2007) Role of Cu0 in Controlled/"Living" Radical Polymerization. *Macromolecules* 40 (22) 7795-7806.
- [104] **Tsarevsky N V, Braunecker W A and Matyjaszewski K** (2007a) Electron transfer reactions relevant to atom transfer radical polymerization. *J. Organomet. Chem.* 692 (15) 3212-3222.
- [105] **Tsarevsky N V, Braunecker W A, Vacca A, Gans P and Matyjaszewski K** (2007) Competitive Equilibria in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Symp* 248 (1) 60-70.
- [106] **Iovu M C, Maithufi N G and Mapolie S F** (2003) Evaluation of bis(2-pyridinal)ethylenediimine as ligand for atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate: influence of polar solvents. *Polym. Int.* 52 (6) 899-907.
- [107] **Ohno K, Goto A, Fukuda T, Xia J and Matyjaszewski K** (1998) Kinetic Study on the Activation Process in an Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 31 (8) 2699-2701.
- [108] **Goto A and Fukuda T** (1999) Determination of the activation rate constants of alkyl halide initiators for atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* 20 (12) 633-636.
- [109] **Seeliger F and Matyjaszewski K** (2009) Temperature Effect on Activation Rate Constants in ATRP: New Mechanistic Insights into the Activation Process. *Macromolecules* 42 (16) 6050-6055.
- [110] **Matyjaszewski K, Göbelt B, Paik H-j and Horwitz C P** (2001) Tridentate Nitrogen-Based Ligands in Cu-Based ATRP: A Structure–Activity Study. *Macromolecules* 34 (3) 430-440.
- [111] **Chambard G, Klumperman B and German A L** (2002) Experimental Determination of the Rate Constant of Deactivation of Poly(styrene) and Poly(butyl acrylate) Radicals in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 35 (9) 3420-3425.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [112] **Qiu J, Matyjaszewski K, Thouin L and Amatore C** (2000) Cyclic voltammetric studies of copper complexes catalyzing atom transfer radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* 201 (14) 1625-1631.
- [113] **Gibson V C, O'Reilly R K, Wass D F, White A J P and Williams D J** (2003) Polymerization of Methyl Methacrylate Using Four-Coordinate (α -Diimine)iron Catalysts: Atom Transfer Radical Polymerization vs Catalytic Chain Transfer. *Macromolecules* 36 (8) 2591-2593.
- [114] **Coullerez G, Malmström E and Jonsson M** (2006) Solvent Effects on the Redox Properties of Cu Complexes Used as Mediators in Atom Transfer Radical Polymerization. *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (34) 10355-10360.
- [115] **O'Reilly R K, Shaver M P, Gibson V C and White A J P** (2007) α -Diimine, Diamine, and Diphosphine Iron Catalysts for the Controlled Radical Polymerization of Styrene and Acrylate Monomers. *Macromolecules* 40 (21) 7441-7452.
- [116] **Tang W, Kwak Y, Braunecker W, Tsarevsky N V, Coote M L and Matyjaszewski K** (2008) Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (32) 10702-10713.
- [117] **O'Reilly R K, Gibson V C, White A J P and Williams D J** (2004) Five-coordinate iron(II) complexes bearing tridentate nitrogen donor ligands as catalysts for atom transfer radical polymerisation. *Polyhedron* 23 (17) 2921-2928.
- [118] **Tsarevsky N V, Pintauer T and Matyjaszewski K** (2004) Deactivation Efficiency and Degree of Control over Polymerization in ATRP in Protic Solvents. *Macromolecules* 37 (26) 9768-9778.
- [119] **Saveant J M** (1987) A simple model for the kinetics of dissociative electron transfer in polar solvents. Application to the homogeneous and heterogeneous reduction of alkyl halides. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (22) 6788-6795.
- [120] **Wang J-S and Matyjaszewski K** (1995) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules* 28 (23) 7901-7910.
- [121] **Matyjaszewski K, Nakagawa Y and Jasieczek C B** (1998) Polymerization of n-Butyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and Other Solvents. *Macromolecules* 31 (5) 1535-1541.
- [122] **Wang X S and Armes S P** (2000) Facile Atom Transfer Radical Polymerization of Methoxy-Capped Oligo(ethylene glycol) Methacrylate in Aqueous Media at Ambient Temperature. *Macromolecules* 33 (18) 6640-6647.
- [123] **Perrier S and Haddleton D M** (2002) Effect of water on copper mediated living radical polymerization. *Macromol. Symp* 182 (1) 261-272.
- [124] **Percec V, Guliashvili T, Ladislav J S, Wistrand A, Stjerndahl A, Sienkowska M J, Monteiro M J and Sahoo S** (2006) Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Mass Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25 °C. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (43) 14156-14165.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [125] Wang J-S and Matyjaszewski K (1995) "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator. *Macromolecules* 28 (22) 7572-7573.
- [126] Barbey R, Lavanant L, Paripovic D, Schüwer N, Sugnaux C, Tugulu S and Klok H A (2009) Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* 109 (11) 5437-5527.
- [127] Edmondson S and Armes S P (2009) Synthesis of surface-initiated polymer brushes using macro-initiators. *Polym. Int.* 58 (3) 307-316.
- [128] Fristrup C J, Jankova K and Hvilsted S (2009) Surface-initiated atom transfer radical polymerization-a technique to develop biofunctional coatings. *Soft Matter* 5 (23) 4623-4634.
- [129] Pintauer T and Matyjaszewski K (2005) Structural aspects of copper catalyzed atom transfer radical polymerization. *Coord. Chem. Rev.* 249 (11–12) 1155-1184.
- [130] Matyjaszewski K, Patten T E and Xia J (1997) Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 30 (20) 6398-6400.
- [131] Matyjaszewski K, Patten T E and Xia J (1997) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (4) 674-680.
- [132] Heuts J P A, Mallesch R and Davis T P (1999) Atom transfer radical polymerization in the presence of a thiol: more evidence supporting radical intermediates. *Macromol. Chem. Phys.* 200 (6) 1380-1385.
- [133] Matyjaszewski K, Ziegler M J, Arehart S V, Greszta D and Pakula T (2000) Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization. *J. Phys. Org. Chem.* 13 (12) 775-786.
- [134] Matyjaszewski K, Paik H-j, Shipp D A, Isobe Y and Okamoto Y (2001) Free-Radical Intermediates in Atom Transfer Radical Addition and Polymerization: Study of Racemization, Halogen Exchange, and Trapping Reactions. *Macromolecules* 34 (10) 3127-3129.
- [135] Singleton D A, Nowlan D T, Jahed N and Matyjaszewski K (2003) Isotope Effects and the Mechanism of Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 36 (23) 8609-8616.
- [136] Wang A R and Zhu S (2002) ESR Study on Diffusion-Controlled Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Ethylene Glycol Dimethacrylate. *Macromolecules* 35 (27) 9926-9933.
- [137] Percec V, Barboiu B, Neumann A, Ronda J C and Zhao M (1996) Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis. *Macromolecules* 29 (10) 3665-3668.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [138] **Matyjaszewski K, Mu Jo S, Paik H-j and Gaynor S G** (1997) Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 30 (20) 6398-6400.
- [139] **Xia J and Matyjaszewski K** (1999) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Catalyzed by Copper(I) and Picolyamine Complexes. *Macromolecules* 32 (8) 2434-2437.
- [140] **Schubert U S, Hochwimmer G, Spindler C E and Nuyken O** (1999) Design of effective systems for controlled radical polymerization of styrene: Application of 4,4'-dimethyl and 5,5'-dimethyl 2,2'-bipyridine copper(II) complexes. *Macromolecular Rapid Communications* 20 (6) 351-355.
- [141] **Destarac M, Bessière J M and Boutevin B** (1997) Transition metal catalyzed atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): from heterogeneous to homogeneous catalysis using 1,10-phenanthroline and its derivatives as new copper(I) ligands. *Macromolecular Rapid Communications* 18 (11) 967-974.
- [142] **Cheng G L, Hu C P and Ying S K** (1999) Kinetics of heterogeneous atom transfer radical polymerization of styrene by using bis(1,10-phenanthroline)copper bromide. *Macromolecular Rapid Communications* 20 (6) 303-307.
- [143] **DiRenzo G M, Messerschmidt M and Mülhaupt R** (1998) Comparison of N,N'-bidentate ligands in copper-catalyzed atom transfer polymerization of styrene. *Macromolecular Rapid Communications* 19 (7) 381-384.
- [144] **Haddleton D M, Crossman M C, Dana B H, Duncalf D J, Heming A M, Kukulj D and Shooter A J** (1999) Atom Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Alkylpyridylmethanimine Type Ligands, Copper(I) Bromide, and Alkyl Halides in Hydrocarbon Solution. *Macromolecules* 32 (7) 2110-2119.
- [145] **Lee D W, Seo E Y, Cho S I and Yi C S** (2004) Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate by copper(I)-pyridine-2-carboximidate catalysts. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42 (11) 2747-2755.
- [146] **Yu B and Ruckenstein E** (1999) Controlled radical polymerization catalyzed by copper(I)-sparteine complexes. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 37 (22) 4191-4197.
- [147] **Fournier D, Romagné M-L, Pascual S, Montembault V and Fontaine L** (2005) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) as ligand for atom transfer radical polymerization (ATRP). *Eur. Polym. J.* 41 (7) 1576-1581.
- [148] **Kickelbick G and Matyjaszewski K** (1999) 4,4',4''-Tris(5-nonyl)-2,2' : 6',2''-terpyridine as ligand in atom transfer radical polymerization (ATRP). *Macromolecular Rapid Communications* 20 (6) 341-346.
- [149] **Patten T E, Xia J, Abernathy T and Matyjaszewski K** (1996) Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization. *Science* 272 (5263) 866-868.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [150] Qiu J, Pintauer T, Gaynor S G, Matyjaszewski K, Charleux B and Vairon J P (2000) Mechanistic Aspect of Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Methacrylate in Aqueous Dispersed System. *Macromolecules* 33 (20) 7310-7320.
- [151] Göbelt B and Matyjaszewski K (2000) Diimino- and diaminopyridine complexes of CuBr and FeBr₂ as catalysts in atom transfer radical polymerization (ATRP). *Macromol. Chem. Phys.* 201 (14) 1619-1624.
- [152] Mittal A and Sivaram S (2005) A novel tridentate nitrogen donor as ligand in copper catalyzed ATRP of methyl methacrylate. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 43 (21) 4996-5008.
- [153] Cho H, Han B, Kim I and Paik H J (2006) New tridentate ligands with mixed donor atoms for Cu-based atom transfer radical polymerization. *Macromol. Res.* 14 (5) 539-544.
- [154] Johnson R M, Ng C, Samson C C M and Fraser C L (2000) Copper ATRP Catalysts with Quadridentate Amine Ligands: The Effects of Steric and Electronic Tuning on the Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* 33 (23) 8618-8628.
- [155] Ding S, Shen Y and Radosz M (2004) A new tetradentate ligand for atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42 (14) 3553-3562.
- [156] Ding S, Radosz M and Shen Y (2004) Atom Transfer Radical Polymerization of N,N-Dimethylacrylamide. *Macromolecular Rapid Communications* 25 (5) 632-636.
- [157] Shen Y, Zhu S, Zeng F and Pelton R H (2000) Atom transfer radical polymerization of alkyl methacrylates using T-triazine as ligand. *Macromol. Chem. Phys.* 201 (11) 1169-1175.
- [158] Inoue Y and Matyjaszewski K (2004) New Amine-Based Tripodal Copper Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 37 (11) 4014-4021.
- [159] Yamamura Y and Matyjaszewski K (2008) Tripodal imidazole containing ligands for copper catalyzed ATRP. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 46 (6) 2015-2024.
- [160] Patten T E, Troeltzsch C and Olmstead M M (2005) Copper(I) and -(II) Complexes of Neutral and Deprotonated N-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-[bis(2-pyridylmethyl)amino]propanamide. *Inorg. Chem.* 44 (25) 9197-9206.
- [161] Goodwin J M, Olmstead M M and Patten T E (2004) Identification and Characterization of Monoanionic Tripodal Tetradentate Ligand Complexes of Copper(I) and Copper(II) Involved in Halogen Atom Transfer Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (44) 14352-14353.
- [162] Liu S and Mishra M K (2007) Atom Transfer Radical Polymerization of Menthyl Acrylate. *Macromolecules* 40 (4) 867-871.
- [163] Lu X, Gong S, Meng L, Li C, Yang S and Zhang L (2007) Controllable synthesis of poly(N-vinylpyrrolidone) and its block copolymers by atom transfer radical polymerization. *Polymer* 48 (10) 2835-2842.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [164] **Tang H, Arulsamy N, Radosz M, Shen Y, Tsarevsky N V, Braunecker W A, Tang W and Matyjaszewski K** (2006) Highly Active Copper-Based Catalyst for Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (50) 16277-16285.
- [165] **Inoue Y and Matyjaszewski K** (2003) A Dual Catalyst System for Atom Transfer Radical Polymerization Based on a Halogen-Free Neutral Cu(I) Complex. *Macromolecules* 36 (20) 7432-7438.
- [166] **Zhang L, Tang H, Tang J, Shen Y, Meng L, Radosz M and Arulsamy N** (2009) Pentadentate Copper Halide Complexes Have Higher Catalytic Activity in Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate Than Hexadentate Complexes. *Macromolecules* 42 (13) 4531-4538.
- [167] **Bantu B, Wang D, Wurst K and Buchmeiser M R** (2005) Copper (I) 1,3-R²-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes (R=mesityl, 2-propyl): synthesis, X-ray structures, immobilization and catalytic activity. *Tetrahedron* 61 (51) 12145-12152.
- [168] **Matyjaszewski K, Nakagawa Y and Jasieczek C B** (1998) Polymerization of n-Butyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and Other Solvents. *Macromolecules* 31 (5) 1535-1541.
- [169] **Singha N K and Klumperman B** (2000) Atom-transfer radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) using CuSCN as the catalyst. *Macromolecular Rapid Communications* 21 (16) 1116-1120.
- [170] **Woodworth B E, Metzner Z and Matyjaszewski K** (1998) Copper Triflate as a Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl Acrylate. *Macromolecules* 31 (23) 7999-8004.
- [171] **Percec V, Asandei A D, Asgarzadeh F, Bera T K and Barboiu B** (2000) CuI and CuII salts of group VIA elements as catalysts for living radical polymerization initiated with sulfonyl chlorides. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38 (20) 3839-3843.
- [172] **Li P and Qiu K Y** (2002) Reverse atom transfer radical polymerization of styrene in the presence of tetraethylthiuram disulfide. *Polymer* 43 (10) 3019-3024.
- [173] **Li P and Qiu K Y** (2002) Copper(II) Compound Catalyzed Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Benzoyl Peroxide. *Macromolecules* 35 (23) 8906-8908.
- [174] **Li P and Qiu K Y** (2002) Cu(S₂CNEt₂)Cl-Catalyzed Reverse Atom-Transfer Radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Macromolecular Rapid Communications* 23 (18) 1124-1129.
- [175] **Li P and Qiu K Y** (2002) Synthesis of Well-Defined Poly(methyl methacrylate) by a Normal Atom-Transfer Radical Polymerization Procedure with a New Catalyst, Cuprous N,N-Diethyldithiocarbamate. *Macromol. Chem. Phys.* 203 (16) 2305-2311.
- [176] **Kwak Y and Matyjaszewski K** (2008) Effect of Initiator and Ligand Structures on ATRP of Styrene and Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Dithiocarbamate. *Macromolecules* 41 (18) 6627-6635.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [177] **Kaptan M G** (2013) Bakır Esaslı Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunda Yeni İki Çekirdekli Katalizör Kompleksi Sistemlerinin Etkinliğinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 101 s.
- [178] **Arslan H, Avcı Ç, Tutkun B and Şengül A** (baskıda) “2,6-Bis-benzimidazolylpyridines as new catalyst in copper-based ATRP” *Polymer Bulletin* DOI: 10.1007/s00289-016-1754-8.



ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem AVCI 1989 yılında Zonguldak'da doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı; 2008 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2013 yılında mezun olduktan sonra 2014 yılında BEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya hak kazandı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Perşembe Beldesi Sarıkadı Mah. Sağlık Ocağı Cad.
Avcı Apart. No:5 Kat:2 Daire:4
67960 ÇAYCUMA/ZONGULDAK

Tel : (0372) 638 63 07

E-posta : cigdem.6761@gmail.com