

**BAKIR ESASLI ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDA YENİ
İKİ ÇEKİRDEKLİ KATALİZÖR KOMPLEKSİ SİSTEMLERİNİN ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Muammer Gürkan KAPTAN

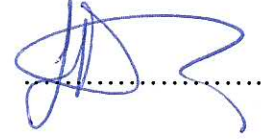
**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK
Haziran 2013**

KABUL:

Muammer Gürkan KAPTAN tarafından hazırlanan "BAKIR ESASLI ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDA YENİ İKİ ÇEKİRDEKLİ KATALİZÖR KOMPLEKSİ SİSTEMLERİNİN ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 21/06/2013

Başkan: Doç. Dr. Hülya ARSLAN (BEÜ)



Üye : Prof. Dr. Şadi ŞEN (BEÜ)



Üye : Prof. Dr. Günay KİBARER (HÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2013



Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN
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.”


Muammer Gürkan KAPTAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR ESASLI ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDA YENİ İKİ ÇEKİRDEKLİ KATALİZÖR KOMPLEKSİ SİSTEMLERİNİN ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Muammer Gürkan KAPTAN

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hülya ARSLAN

Haziran 2013, 101 Sayfa

(N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-bis(piridin-2-ilmetilen)benzen-1,4-diamin (L1), (N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-bis(piridin-2-il) etilene) benzen-1,4-diamin (L2) ve (N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-bis(fenil (piridin-2-il)metilen)benzen-1,4-diamin (L3) ligandları sırasıyla 2-piridinkarboksialdehit, 2-asetilpiridin ve 2-benzoilpiridin'in 1,4-diaminobenzen ile kondensasyonu ile sentezlendi. Ligandların metilmetakrilat (MMA)'ın Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda katalizör olarak etkinlikleri araştırıldı. Tüm ligandlar (L1, L2, L3) için elde edilen birinci dereceden kinetik eğriler polimerizasyon süresince aktif türlerin sayısının sabit olduğunu gösterdi. Ancak, bu ligandların kinetik çalışmalarında gecikme periyotları gözlemlendi. CuCl/L1 katalizör sistemi ile MMA'nın 90°C'de toluendeki atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP), polimerizasyon süresi boyunca düşük radikal konsantrasyonunu belirten görünür hız sabiti (k_p^{app}) değerleri $8.3 \times 10^{-6} s^{-1}$ - $2.16 \times 10^{-5} s^{-1}$ 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 $6.67 \times 10^{-6} s^{-1}$ - $3.30 \times 10^{-5} s^{-1}$ arasındayken toluende

ÖZET (devam ediyor)

$2.10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ - $9.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ arasında bulundu. CuCl/L3 katalizör sistemi ile MMA'ın 90°C 'de toluendeki ATRP'sinin, polimerizasyon süresi boyunca düşük radikal konsatrasyonunu belirten k_p^{app} değerleri $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ve $2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ arasında bulundu. Her durumda düşük k_p^{app} değerleri elde edildi ve bu genellikle ATRP'nin kontrol altında olduğunu göstermektedir. Tüm ligandlar için $[\text{Ligand}]/[\text{katalizör}]$ oranına karşı k_p^{app} eğrisi “[Ligand]/[katalizör]=1” değerinde maksimumu ve $M_{n,\text{GPC}}$ değerleri, polimerizasyonun toluende daha kontrollü meydana geldiğini gösterdi.

Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri, sırasıyla CuCl/L1 ve CuCl/L2 binükleer katalizör komplekslerinde merkezdeki bakır (I) komplekslerinin kolayca yükseltgendiğini gösterdi. CuCl/L1 kompleksi asetonitrilde tersinir redoks çiftleri verirken CuCl/L2 kompleksi asetonitrilde yarı-tersinir redoks çiftleri verdi. CV ölçümleri iki kompleksin potansiyellerinin ATRP için uygun olduğunu doğruladı.

Anahtar Kelimeler: ($\text{N}^1\text{E}, \text{N}^4\text{E}$)- N^1, N^4 -bis(piridin-2-ilmetilen)benzen-1,4-diamin (L1), ($\text{N}^1\text{E}, \text{N}^4\text{E}$)- N^1, N^4 -bis(piridin-2-il) etilen) benzen-1,4-diamin (L2), ($\text{N}^1\text{E}, \text{N}^4\text{E}$)- N^1, N^4 -bis (fenil (piridin-2-il)metilen)benzen-1,4-diamin (L3), Cu-esaslı based Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP), Binükleer katalizör kompleksi, Dönüşümlü Voltametri (CV) ölçümleri

Bilim Kodu: 405.04.02

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF EFFICIENCY OF NEW BINUCLEAR CATALYST COMPLEX SYSTEMS IN COPPER BASED ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

Muammer Gürkan KAPTAN

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

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Hülya ARSLAN

June 2013, 101 Pages

(N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-bis(pyridin-2-yl)methylene)benzene-1,4-diamine (L1), (N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-bis(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)benzene-1,4-diamine (L2) and (N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-bis (phenyl (pyridine-2-yl)methylene)benzene-1,4-diamine were synthesized by condensation of 2-pyridinecarboxylaldehyde, 2-acetyl pyridine and 2-benzoyl pyridine with 1,4-diaminobenzene, respectively and its efficiency as a catalyst in Cu-based Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of methylmethacrylate (MMA) was investigated. Linear first-order kinetics obtained for all these ligands (L1, L2, L3) indicated that the number of active species is constant during the polymerization. However, induction periods in kinetic studies of these ligands were observed. The apparent rate constant (k_p^{app}) values of ATRP of MMA with CuCl/L1 catalyst system at 90°C in toluene, indicating the presence of low radical concentration throughout the polymerizations were found between $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and $2.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The apparent rate constant values of ATRP of MMA with CuCl/L2 catalyst system at 90°C in toluene were found to be between $2.10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $9.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ while they were

ABSTRACT (continued)

between $6.67 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and $3.30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ in the case of acetonitrile, indicating the presence of low radical concentration throughout the polymerizations. The apparent rate constant values of ATRP of MMA with CuCl/L3 catalyst system at 90°C in toluene, were determined as around $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and $2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ again proving low radical concentration.

All ligands for k_p^{app} vs [ligand]/[catalyst] ratio plots showed a maximum at the [ligand]/[catalyst] ratio of one and $M_{n,\text{GPC}}$ values showed that controlled polymerization occurs at a larger extent in toluene.

Cyclic voltammetry (CV) measurements, respectively CuCl/L2 CuCl/L1 and binuclear complexes catalyst central copper (I) complexes showed easily oxidized. While CuCl/L1 reversible redox couples in acetonitrile complex gave, quasi-reversible redox couples in acetonitrile CuCl/L2 complex. CV measurements is suitable for ATRP confirmed the potential of the two complexes.

Keywords: ($\text{N}^1\text{E}, \text{N}^4\text{E}$)- N^1, N^4 -bis(pyridin-2-yl)methylene)benzene-1,4-diamine (L1) ($\text{N}^1\text{E}, \text{N}^4\text{E}$)- N^1, N^4 -bis(pyridin-2-yl) ethylene) benzene-1,4-diamine (L2), ($\text{N}^1\text{E}, \text{N}^4\text{E}$)- N^1, N^4 -bis (phenyl(pyridin-2-yl)methylene)benzene-1,4-diamine (L3), Cu-based Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Binuclear catalyst complex, Cyclic Voltametry (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 Doç. Dr. Hülya ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına verdikleri desteklerden dolayı Prof. Dr. Şadi ŞEN'e ve Yrd. Doç. Dr. M. Emre HANHAN'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince benden yardımını ve desteğini esirgemeyen Orçun ZIRTIL'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım ve tez yazım aşamasında yanımda olan ve yardımlarını benden hiç esirgemeyen Zekeriya H. DOGAN, Özgür KURT, Erol KULAÇ'a, arkadaşlarım Arş. Gör. Hakan Alıcı , Arş. Gör. Eda Alıcı'ya ve M. Samet KILIÇ'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında maddi destek sağlayan Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP)'a (Proje No: 2012-10-03-11) teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER 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
2.4 CRP PROSESİNİN POTANSİYEL UYGULAMALARI.....	10
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
3.2.2 Başlatıcılar	17
3.2.2.1 Normal/ters/eş zamanlı ters ve normal başlama	19

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2.2.2 Elektron transferi ile üretilen aktivatörler (AGET).....	20
3.2.2.3 Hibrit ve bimetalik katalitik sistemler	21
3.2.2.4 Sürekli yeniden oluşan aktivatörler için başlatıcılar (ICAR)	22
3.2.2.5 Elektron transferi ile yenilenen aktivatörler (ARGET)	23
3.2.2.6 Her Sistemin doğal avantajları/ farklılıkları	23
3.2.3 Monomer	24
3.2.4 Çözücüler	25
3.2.5 Sıcaklık	26
3.2.6 Reaksiyon Zamanı ve Dönüşümü	26
3.2.7 Yan reaksiyonlar	26
3.3 ATRP DENGESİ	27
3.3.1 Aktivasyon ve deaktivasyon hız sabiti ve denge sabiti	30
3.3.2 Aracının indirgenme potansiyeli	31
3.3.3 E_{ET} ile K_{ATRP} veya k_p^{app} arasındaki ilişki	31
3.3.4 Halidofilite, K_x	32
3.3.5 Başlatıcının indirgenme potansiyeli	32
3.4 ATRP TEKNİKLERİ VE UYGULAMALARI	33
BÖLÜM 4 METAL KATALİZÖRLER (Cu).....	37
4.1 AZOT TEMELLİ LİGANDLAR	37
4.1.1 İki dişli Ligandlar	37
4.1.1.1 Bipridin türevleri	37
4.1.1.2 Diamin Ligandları	39
4.1.1.3 Diimin ligandlar	40
4.1.1.4 Pridin-imin ligandlar	41
4.1.1.5. Siklik aminler ve imidamidler	41

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.1.2 Üçdişli Ligandlar	42
4.1.2.1 Doğrusal alifatik aminler	42
4.1.2.2. Doğrusal aromatik aminler	42
4.1.2.3. Karışık azot tipli ligandlar	43
4.1.2.4. Siklik alifatik aminler	44
4.1.3 Dört dişli Ligandlar	45
4.1.3.1 Doğrusal alifatik aminler	45
4.1.3.2 Karışık azot tipli ligandlar	45
4.1.3.3 Dallı aminler	46
4.1.3.4. Siklik aminler	49
4.1.4 Yüksek yoğunluklu ligandlar	49
4.1.5 Karışık donör atomlara sahip ligandlar	50
4.1.6 Karbon temelli Ligandlar	51
4.1.7 Özetle Ligand Etkisi	51
4.1.8 Karşıt İyon Etkisi	52
BÖLÜM 5 DENEYSEL KISIM	53
5.1 KULLANILAN MADDELER	53
5.2 KULLANILAN CİHAZLAR	54
5.2.1 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)	54
5.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	54
5.2.3 Sıvı Kromatograf Kütle Spektrometresi (LC-MS)	54
5.2.4 Elementel Analiz Cihazı	55
5.2.5 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	55
5.2.6 Dönüşümlü Voltametri (CV)	55
5.2.7 Vakum Etüvü	55

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.2.8 Magnetik Karıştırıcı	55
5.2.9 Dijital Hassas Terazî	56
5.2.10 Dean-Stark Aparatı.....	56
5.2.11 Döner Buharlastırıcı Cihazı	56
5.2.12 Erime Noktası Cihazı	56
5.3 DENEYİN YAPILIŞI	56
5.3.1 Ligand Sentezi	56
5.3.1.1 (N^1E,N^4E)- N^1,N^4 -bis(piridin-2-iletîlen)benzen-1,4-diamin, [L1], Sentezi	56
5.3.1.2 (N^1E,N^4E)- N^1,N^4 -bis(piridin-2-il)etilen)benzen-1,4-diamin, [L2], Sentezi	57
5.3.1.3 (N^1E,N^4E)- N^1,N^4 -bis(fenil(piridin-2-il)metilen)benzen-1,4-diamin,[L3], 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
5.3.2.3 CuCl/L3 Katalizör Sistemi ile ATRP.....	58
5.3.3 Yeni Binükleer Katalizör Komplekslerinin Dönüşümlü Voltametri (CV) Ölçümleri	59
5.3.3.1 Yeni Binükleer CuCl/ L1 katalizör kompleksinin CV ölçümleri	59
5.3.3.2 Yeni Binükleer CuCl/ L2 katalizör kompleksinin CV ölçümleri	59
BÖLÜM 6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	61
6.1 LİGANDLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	61
6.1.1 L1 Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu	61
6.1.2 L2 Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu	63
6.1.3 L3 Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu	64
6.2 LİGANDLARIN METİLMETAKRİLAT'IN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDAKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ	66

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
6.2.1 CuCl/L1 Katalizör Sistemi İle MMA'ın Toluen İçerisindeki Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	66
6.2.1.1 CuCl/L1 kompleksinin CV Ölçümleri	70
6.2.2 CuCl/L2 Katalizör Sistemi İle MMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	71
6.2.2.1 Toluendeki ATRP'si.....	72
6.2.2.2 Asetonitrildeki ATRP'si	75
6.2.2.3 CuCl/L2 kompleksinin CV Ölçümleri	78
6.2.3 CuCl/L3 Katalizör Sistemi İle MMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	80
BÖLÜM 7 SONUÇLAR	85
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	101

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 CRP kontrol mekanizması.....	3
2.2 CRP'nin genel mekanizması.	3
2.3 Kimyanın çeşitli alanlarındaki avantajların birleşmesi ile CRP'nin gelişimi.	4
2.4 Ayrılma-birleşme (coupling) ile tersinir deaktivasyon.	6
2.5 Atom Transfer ile tersinir deaktivasyon.....	6
2.6 Dejeneratif zincir transferi (RAFT).	6
2.7 $\ln[M]_0/[M]$ in zamana bağlılığı.	7
2.8 Molekül ağırlığının monomer dönüşümüne karşı grafiği.	8
2.9 Kontrollü/ “yaşayan” radikal polimerizasyon kullanılarak hangi yeni polimerler ve materyallerin hazırlanabildiğinin şematik gösterimi (Arslan 2012).	10
3.1 Bir alkene polihalojenli bir alkanın eklenmesi Kharasch reaksiyonu. (Bergenudd 2011).....	11
3.2 ATRA mekanizması (Bergenudd 2011).	12
3.3 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için genel mekanizma (Matyjaszewski 2012).....	12
3.4 Kontrollü radikal polimerizasyonları için atom transfer (ATRP) prosesi ile tersinir deaktivasyon.....	14
3.5 Demir Metal/Ligand katalizör sistemleri.	15
3.6 Rutenyum Metal/Ligand katalizör sistemleri.	15
3.7 Nikel Metal/Ligand katalizör sistemleri.	16
3.8 Paladyum Metal/Ligand katalizör sistemleri.....	16
3.9 Kobalt Metal/Ligand katalizör sistemleri.....	17
3.10 ATRP'de kullanılan başlatıcılar.	18
3.11 Eş zamanlı ters ve normal başlama tekniği kullanılarak radikal oluşumu.	20
3.12 Hibrit sistemlerin genel mekanizması.....	21
3.13 ICAR genel mekanizması.....	22
3.14 ATRP ile polimerleştirilebilen akrilat, metakrilat ve stiren türevleri (Matyjaszewski and Xia 2001).	25

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.15 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.....	27
4.1 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan iki dişli azot temelli ligandlar.....	40
4.2 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan üçdişli azot temelli ligandlar.....	44
4.3 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan dörtdişli azot temelli ligandlar.....	48
4.4 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan beş ve altıdişli azot temelli ligandlar.....	50
4.5 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan karışık donör atomlara sahip ligandlar.....	51
4.6 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan karbon-temelli ligandlar.....	51
6.1 L1 ligandının sentezi.....	61
6.2 (a)1,4-fenilen diamin, (b) 2-piridinkarboksi aldehit ve c) (N ¹ E,N ⁴ E)-N ¹ ,N ⁴ -bis (piridin-2-iletillen)benzen-1,4-diamin FTIR (ATR) spektrumu.....	62
6.3 L1 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	62
6.4 L2 ligandının sentezi.....	63
6.5 (a)1,4-fenilen diamin, (b) 2-asetilpiridin ve c) (N ¹ E,N ⁴ E)-N ¹ ,N ⁴ -bis(piridin-2-iletillen)benzen-1,4-diamin FTIR (ATR) spektrumu.....	63
6.6 L2 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	64
6.7 L3 ligandının sentezi.....	64
6.8 (a)1,4-fenilen diamin, (b) 2-benzoilpiridin ve c) (N ¹ E,N ⁴ E)-N ¹ ,N ⁴ -bis(fenil(piridin-2-iletillen)benzen-1,4-diamin IR (ATR) spektrumu.....	65
6.9 L3 ligandının ¹ H NMR spektrumu.....	65
6.10 MMA'nın 90°C de toluen 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.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.11 (a) MMA'nın ligand olarak L1 kullanılarak 90°C'de toluene içerisinde $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L1]_0 = 200/1/1/x$, ATRP'si için ligand /CuX oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği (b) Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.	68
6.12 Katalizör kompleksimiz için $Mt^{n+1}X/L$ ve Mt^n/L arasındaki dengenin şematik gösterimi.	69
6.13 MMA'nın 90°C de toluen içerisinde CuCl/L1 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L1]_0 = 200/1/1/x$	69
6.14 CuCl/L1 komplekslerinin asetonitrildeki dönüşümlü voltogramı. $[Bu_4NBF_4] = 0.05 \text{ M}$, $[CuCl]:[L1] = 1:1$, $[CuCl/L1]_0 = 0.01 \text{ M}$, tarama hızı: 100mV/s.	71
6.15 MMA'nın 90°C'de toluen içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP için yarı logaritmik kinetik eğrileri. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$	73
6.16 (a) MMA'nın ligand olarak L2 kullanılarak 90°C' de toluene içerisinde $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$, ATRP'si için ligand/CuX oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği (b) Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.	74
6.17 Katalizör kompleksimiz için $Mt^{n+1}X/L$ ve Mt^n/L arasındaki dengenin şematik gösterimi.	75
6.18 MMA'nın 90°C de toluen içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$	75
6.19 MMA'nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için yarı logaritmik kinetik eğrileri. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$	76
6.20 MMA'nın ligand olarak L2 kullanılarak 90 °C de asetonitril içerisinde $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$ oranlarında ATRP'si için ligand /CuX oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği.	77

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.21 MMA 'nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. $[MMA]_0=8.5\text{mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$	78
6.22 CuCl/L2 komplekslerinin asetonitrildeki dönüşümlü voltogramı. $[Bu_4NBF_4]=0.05\text{ M}$, $[CuCl]:[L2]= 1:1$, $[CuCl/L2]_0= 0.01\text{ M}$, tarama hızı: 100mV/s.	79
6.23 MMA 'nın 90°C de toluen içerisinde CuCl/L3 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için yarı logaritmik kinetik eğrileri. $[MMA]_0= 8.5\text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0 / [CuCl]_0 / [L3]_0 = 200/1/1/x$	81
6.24 (a) MMA'ın ligand olarak L3 kullanılarak 90 °C de toluene içerisinde $[MMA]_0= 8.5\text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L3]_0=200/1/1/x$, ATRP'si için ligand /CuX oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği (b) Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.	82
6.25 Katalizör kompleksimiz için $Mt^{n+1}X/L$ ve Mt^n/L arasındaki dengenin şematik gösterimi	83
6.26 MMA 'nın 90°C de toluen içerisinde CuCl/L3 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. $[MMA]_0=8.5\text{mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L3]_0 = 200/1/1/x$	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 ATRP ve RAFT metodlarında kullanılan tipik oranlar.	24
3.2 Alkil halojenürün farklı indirgenme potansiyelleri (E_{BH})a kullanılarak Eşitlik 3.7 den hesaplanan ATRP denge sabiti (K_{ATRP}).	33
6.1 CuCl/L1 katalizör sistemi ile MMA'nın toluen içerisindeki ATRP'si.	66
6.2 CuCl/L1 komplekslerinin redoks potansiyelleri oda sıcaklığında asetonitrilde dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçülmüştür.	71
6.3 CuCl/L2 katalizör sistemi ile MMA'nın toluen içerisindeki ATRP'si.	72
6.4 CuCl/L2 katalizör sistemi ile MMA'nın asetonitril içerisindeki ATRP'si.	76
6.5 CuCl/L2 komplekslerinin redoks potansiyelleri oda sıcaklığında asetonitrilde dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçülmüştür.	79
6.6 CuCl/L3 katalizör sistemi ile MMA'nın asetonitril içerisindeki ATRP'si.	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	:	Azobisisobutironitril
ATRA	:	Atom Transfer Radikal Ekleme
ATRP	:	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
AGET	:	Elektron transferi ile üretilen aktivatörler
ARGET	:	Elektron transferi ile yenilenen aktivatörler
BPIEP	:	2,6-bis[1-(2,6-diizopropil fenilimino) etil]piridin
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
k_{act}	:	Aktivasyon hız sabiti
k_{deact}	:	Deaktivasyon hız sabiti
K_{ATRP}	:	Aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitleri oranı
M_n	:	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
$M_{n,GPC}$:	GPC ile bulunan sayıca molekül ağırlığı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

$M_{n,th}$: Teoriksel molekül ağırlığı
MWD (PDI)	: Molekül ağırlığı dağılımı (polidispersite)
Me ₆ TREN	: tris[2-(dimetilamino)etil]amin
Me ₄ Cyclam	: 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraaza siklotetradekan
MeCN	: Asetonitril
MCP	: Metil-2-kloropropiyonat
NMP	: Nitroksit Aracılı Polimerizasyon
NHPyMIm	: N-(n-hexil)piridil metanimin
NPPyMIm	: N-(n-pentil)piridil metanimin
<i>n</i> BA	: <i>n</i> -butil akrilat
RP	: Radikal Polimerizasyon
PDI	: PDI
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

Polimer kimyacılar uzun yıllar tek bir polimerizasyon prosesinde hem iyonik hem de radikal polimerizasyonun avantajlarını birleştirmek için çalışmışlardır. Bu girişimler, ilk olarak Sawamoto ve arkadaşları tarafından 1995 yılına kadar kısmen başarılmıştır. Daha sonra büyüyen radikal zincirlerinin küçük popülasyonu ve uyuyan türlerin büyük popülasyonu arasında hızlı ve dinamik bir denge kurmak için Wang and Matyjaszewski tarafından sırasıyla rutenyum ve bakır komplekslerinin redoks kimyasından yararlanılmıştır (Kato et al. 1995, Percec and Barboiu 1995, Wang and Matyjaszewski 1995a). Kimyanın hızla gelişen bir alanı ve en güçlü tekniklerinden olan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), polimer biliminde yaygın kullanılan sentetik tekniklerden birisidir. ATRP, molekül mimarileri, istenilen bileşimlerinin yanı sıra dar molekül ağırlığı ve önceden belirlenebilen molekül ağırlığına sahip polimerleri sentezlemesi sayesinde ilgi çekmiştir. Cu(I), Ru(II), Fe(II), Ni(II), Pd(II), Rh(III) ve Re(II) içeren geçiş-metal kompleksleri ATRP için katalizör olarak kullanılmıştır (Kamigaito et al. 2001, Ouchi et al. 2009, di Lena and Matyjaszewski 2010). Azot-temelli ligandlar genellikle bakır aracılı ATRP için çok iyi çalışırlar. Örneğin, İkidişli ligandlar olarak; bipyridin türevleri, diamin ligandları, diimin ligandları, piridin-imin ligandları, üç dişli ligand olarak; bazı doğrusal alifatik aminler (1,1,4,7,7-pentametildietilentriamin (PMDETA)), doğrusal aromatik aminler, halkalı alifatik aminler, dört dişli ligand olarak ise; bazı doğrusal alifatik aminler (1,1,4,7,10,10-hekzametil trietilentetramin (HMTETA)), dallı aminler (tris[2-(dimetilamino)etil]amin (Me₆TREN), tetrametilguanidino-tris(2-aminoetil)amin (TMG3-TREN)), halkalı aminler (1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraaza siklotetradekan (Me₄Cyclam) ve dimetil çapraz bağlı cyclam (DMCBCy)) bakır esaslı ATRP için başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Pintauer and Matyjaszewski 2005, Tang and Matyjaszewski 2006). Yaygın olarak kullanılan imin ligandları; N-(n-hekzil)piridil metanimin (NHPyMIm), N-(n-pentil)piridil metanimin (NPPyMIm), N-(n-propil)piridil metanimin (NPPyMIm), N-alkil-(2-piridil)metanimin

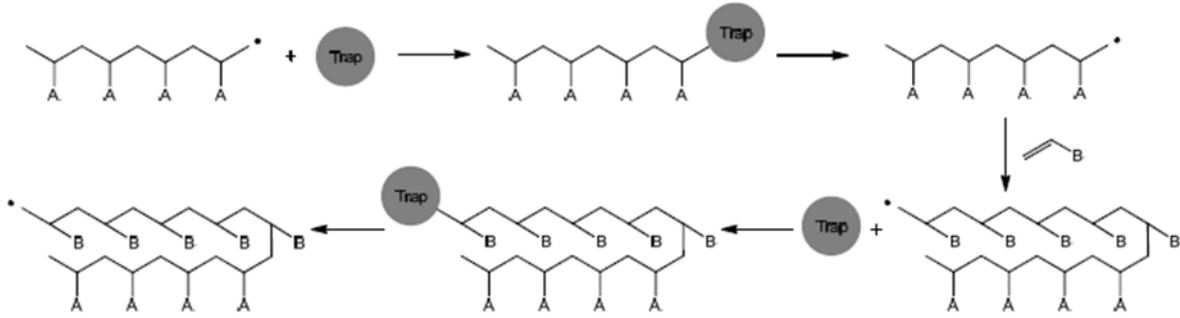
(PyMIm-R) ve 2,6-bis[1-(2,6-diizopropil fenilimino) etil]piridin (BPIEP); glioksal diimin tipi(GIIm-R); ve bis(2-piridil)metanimin gibi üç dişli ligandlar olarak sınıflandırılabilirler.

(Met)akrilatlar, stirenler, akrilonitril, akrilamidler ve vinilpiridinler gibi monomerler geniş bir yelpazede amin, piridin veya imin substratlara sahip ligandlar kullanılarak Cu-esaslı katalizörler ile başarılı bir şekilde polimerleştirilmiş ve kopolimerleştirilmiştirler (Haddleton et al. 2000, Cai et al. 2004, Sarbu et al. 2004, Muthukrishnan et al. 2005). Çalışmaların çoğunda katalizörün seçiciliğini ve aktifliğini artıran yeni metallere ve yeni ligandların geliştirilmesine odaklanılmıştır. Ligand seçimi, katalizörün reaktifliğini etkileyen anahtar faktörlerden birisidir ve çok önemlidir. İncelenen katalizörlerin hemen hemen hepsi Cu-esaslı ATRP için literatürde mononükleer (tek çekirdekli) katalizörlerdi. Literatür incelendiğinde, şimdiye kadar binükleer (iki çekirdekli) katalizör sistemlerinde Cu-esaslı ATRP için kullanılan sadece birkaç çalışmanın olduğu farkedilmiştir (Lahtinen et al. 2005, Tang et al. 2006a, Zhang et al. 2009). Bu da, bize Cu-esaslı ATRP için yeni binükleer katalizör sistemleri tasarlamayı ve onların etkinliğini inceleme fikrini vermiştir. Bu çalışmada L1, L2 ve L3 ligandları sırasıyla sentezlendi ve bu ligandların, metil metakrilat (MMA)' ın toluen içerisindeki Cu-esaslı ATRP'sinde katalizör olarak etkinlikleri sırasıyla incelendi. Ayrıca L2 ligandının asetonitrilde MMA'nın Cu-esaslı ATRP'sinde de katalizör olarak etkinliği de incelenmiştir. Kinetik çalışmalar sırasıyla L1, L2 ve L3 ligandlarının Cu-esaslı ATRP'de binükleer katalizör olarak işlev yaptığını göstermiştir. Böylece, literatürde ilk defa bu çalışma ile ATRP'de binükleer katalizörler kullanıldı ve binükleer katalizörlerin ATRP'deki etkinlikleri incelendi.

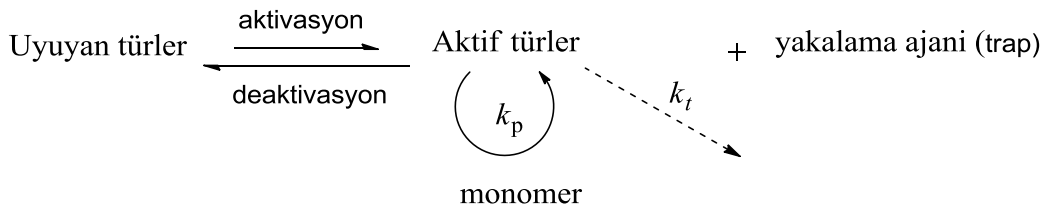
BÖLÜM 2

KONTROLLÜ/ “YAŞAYAN” RADİKAL POLİMERİZASYON

Kontrollü/“yaşayan” radikal polimerizasyon (CRP), eksternal (dışarıdan gelen) kontrol ile durdurulabilen ve tekrardan başlatılabilen bir radikal polimerizasyon olarak Şekil 2.1 deki gibi tanımlanabilir. CRP’ nin genel mekanizması Şekil 2.2 de özetlenmiştir.



Şekil 2.1 CRP kontrol mekanizması.



Şekil 2.2 CRP'nin genel mekanizması.

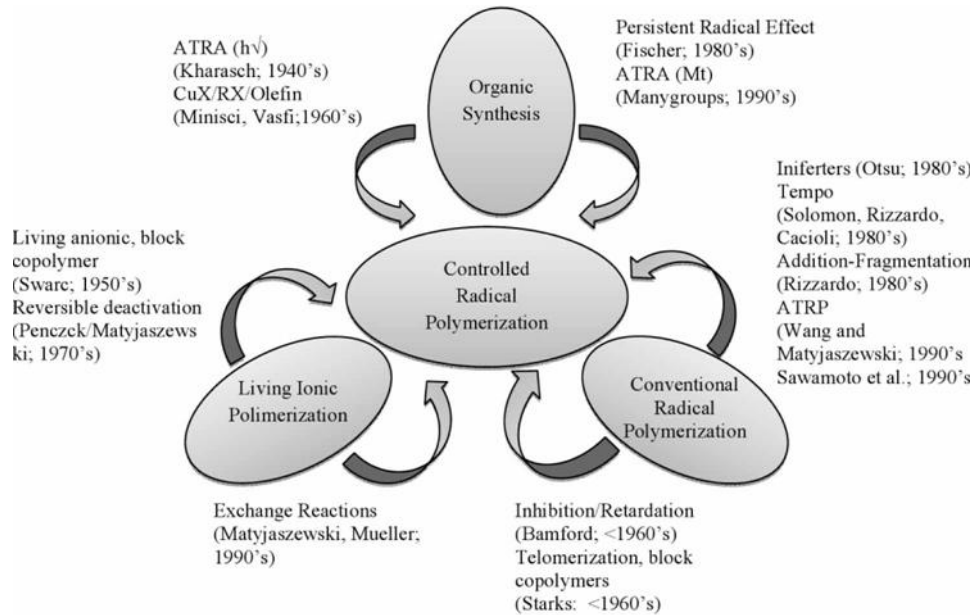
Denge, uyuyan ucu kapalı zincirler ve aktif türler arasında kurulur. Aktif ve uyuyan türler arasındaki dönüşüm, büyüme basamağına göre nispeten hızlı olmalı ve denge uyuyan türlere doğru kaymalıdır. CRP sistemlerinin tümü uyuyan türler ve büyüyen radikaller (aktif türler) arasındaki dinamik denge üzerine kurulmuştur. Deaktivasyon basamağı, aktivasyon basamağından daha hızlı olduğundan, sonlanmalar ihmal edilebilecek düzeyde tutulur.

Mekanizma sonlanmaya izin vermediğinden dolayı polimerizasyon, radikalik aktif merkez üzerinden ancak “yaşayan” karakterde ve kontrollü olarak yürür (Arslan 2012).

CRP; serbest radikal polimerizasyonunun uygun reaksiyon şartları altında yürütülebilmesi, 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 gibi 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 bir yol olmuştur.

2.1 CRP ‘NİN TARİHSEL GELİŞİMİ

CRP’nin başarısı, geleneksel radikal polimerizasyon, yaşayan iyonik polimerizasyon ile sentetik organik kimyanın avantajlarının Şekil 2.3’de gösterildiği gibi birleşimidir. (Patten and Matyjaszewski 1998, Matyjaszewski and Spanswick 2005).



Şekil 2.3 Kimyanın çeşitli alanlarındaki avantajların birleşmesi ile CRP’nin gelişimi (Arslan 2012).

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 çevirilmiştir.

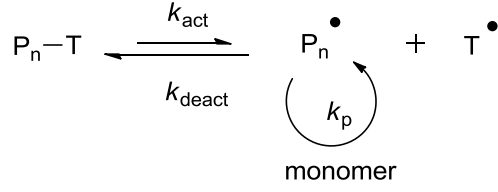
1982 yılında Otsu ve arkadaşları ditiyokarbamatlar varlığında serbest radikal polimerizasyonu tanımlamak için, ilk kez yaşayan radikal polimerizasyon terimini kullanmışlardır. Karbokasyonik sistemlerde kullanılan inifertere benzer bir şekilde, ditiyokarbamatların iniferter (başlama, transfer ve sonlanmanın olduğu ajanlar) olarak davrandığı önerilmiştir. 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-tetrametilpiperidin-N-oksil (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 serbet 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

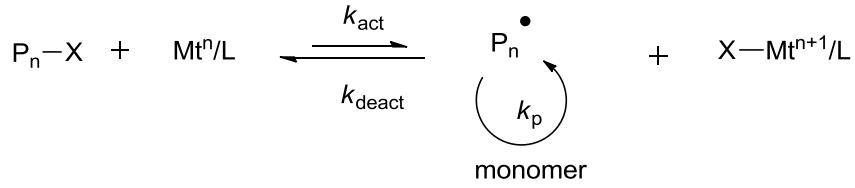
Etkili CRP prosesinde tersinir aktivasyon/deaktivasyon reaksiyonları (dinamik denge), a) ayrılma-birleşme (DC) (coupling), b) atom transfer (AT) ve c) dejeneratif zincir transferi (DT) olmak üzere üç tip mekanizma üzerinden sınıflandırılabilir.

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



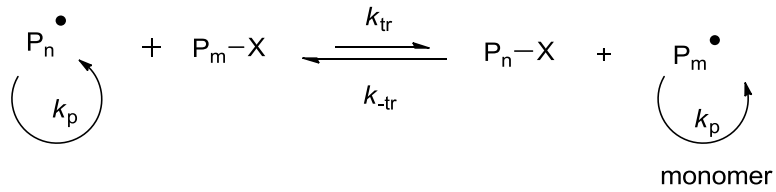
Şekil 2.4 Ayrılma-birleşme (coupling) ile tersinir deaktivasyon.

b) Atom Transfer ile tersinir deaktivasyon (ATRP)



Şekil 2.5 Atom Transfer ile tersinir deaktivasyon.

c) Dejeneratif zincir transferi (RAFT)



Şekil 2.6 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

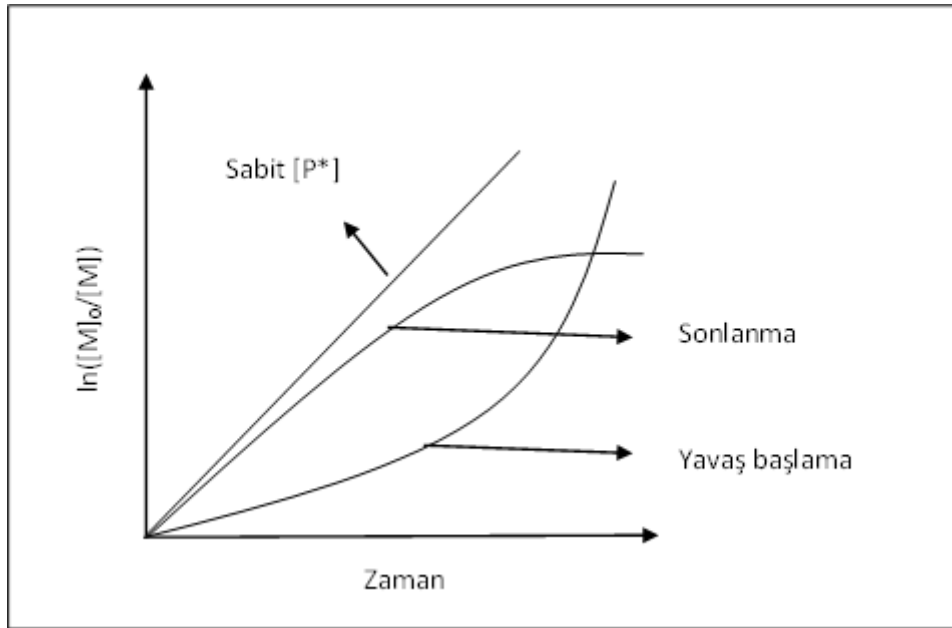
Birinci-derece kinetik davranış

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 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7 $\ln[M]_0/[M]$ 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.

Önceden belirlenebilen polimerizasyon derecesi

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

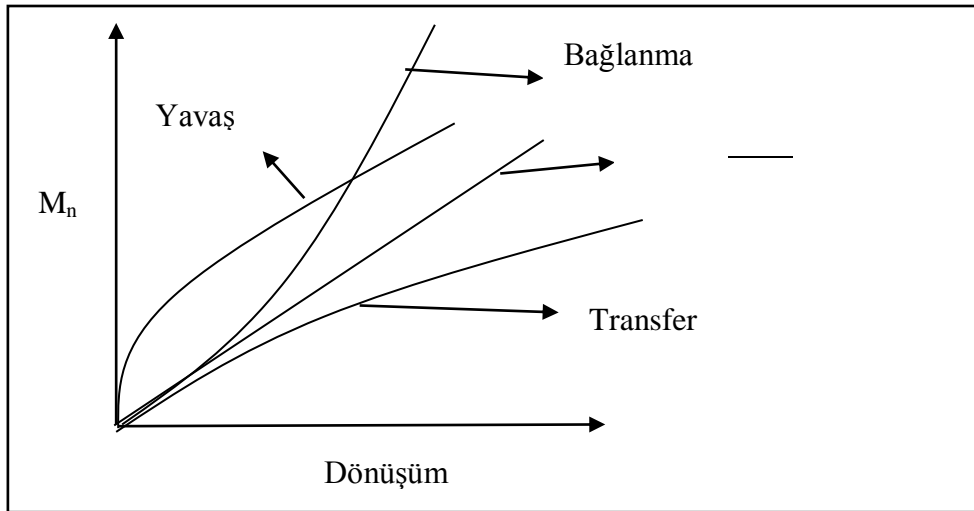
$$DP_n = \frac{M_n}{M_o} = \frac{\Delta[M]}{[I]_o} = \frac{M_o}{I_o} (\text{Dönüşüm}) \quad 2.3$$

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 2.8 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 sonlanmasına duyarlı değildir.



Şekil 2.8 Molekül ağırlığının monomer dönüşümüne karşı grafiği.

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 yerdeğişimi 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.

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

Eşitlik 2.4'e göre PDI (PDI=Mw/Mn) molekül ağırlığı artışı ile azalır.

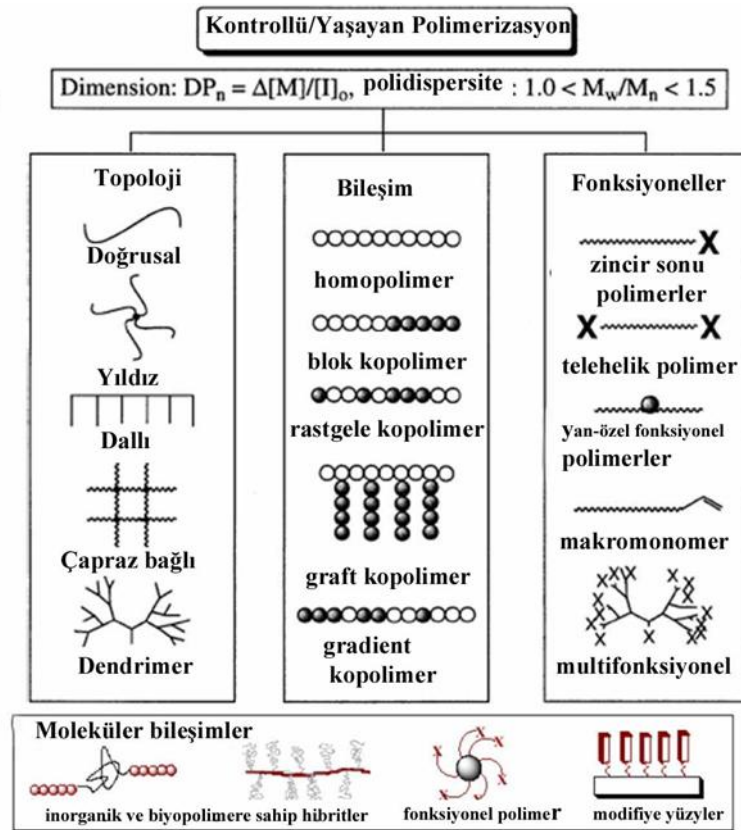
Uzun yaşayan polimer zinciri

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 2.9) (Patten and Matyjaszewski 1998).



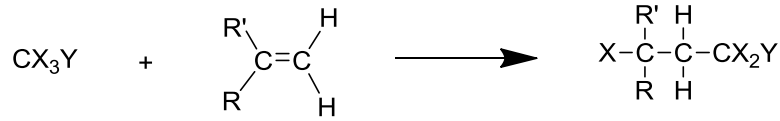
Şekil 2.9 Kontrollü/ “yaşayan” radikal polimerizasyon kullanılarak hangi yeni polimerler ve materyallerin hazırlanabildiğinin şematik gösterimi (Arslan 2012).

BÖLÜM 3

ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNUN İLKELERİ

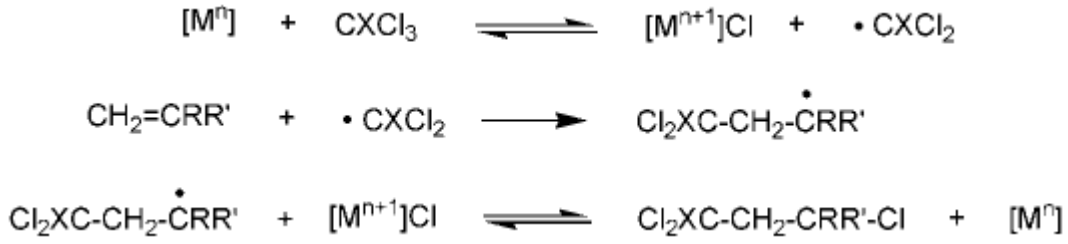
3.1 ATRP MEKANİZMASI

Atom transfer radikal polimerizasyonu, geçiş metal katalizli Atom Transfer Radikal Eklemesinin (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.



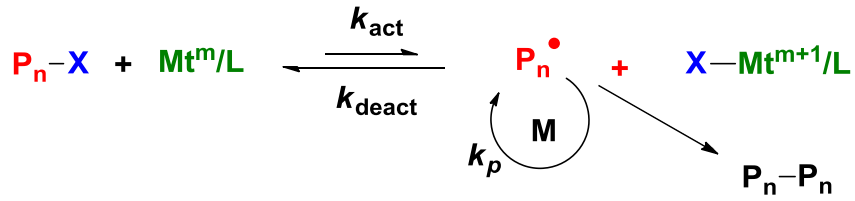
Şekil 3.1 Bir alkene polihalojenli bir alkanın eklenmesi Kharasch reaksiyonu. (Bergenudd 2011)

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 (Minisci 1975, Matyjaszewski 2002). 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 (Bergenudd 2011).



Şekil 3.2 ATRA mekanizması (Bergenudd 2011).

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 (Matyjaszewski 2012).

ATRP'de dinamik denge; geçiş metal kompleksinin ($M_t^m/L - X-M_t^{m+1}/L$) aracılığıyla ilgili radikal ($R\cdot$) ve alkil halojenür (polimer zinciri sonuna bağlı halojen) arasında kurulur. Denge, minimum radikal konsatrasyonunu sağlamak için uyuyan türlere doğru kayar. Böylece radikal sonlanmaları baskılanarak polimer yapıların molekül ağırlığı üzerinden kontrolü sağlanır. Ancak, deaktivatör konsatrasyonunun artması polimerizasyon başlangıcında sonlanmalara yol açacaktır ve sonlanmalar ATRP'de tamamen kaçınılmaz olabilir. Sonuç olarak, radikal konsatrasyonunun azalmasıyla denge uyuyan türlere doğru kaymış olacaktır. Böylece polimerizasyon kendiliğinden kontrollü olur. Bu kalıcı radikal etkisi (PRE) olarak da bilinir (Fischer 2001). Deaktivatör konsatrasyonu ATRP süresince elektron paramagnetik rezonans (EPR)'nin kullanımıyla ölçülmüştür (Kajiwara et al. 1998, Matyjaszewski and Kajiwara 1998). Bu sonuçlar deaktivatör konsatrasyonunun, polimerizasyon sırasında başlangıç aktivatör konsatrasyonunun % 5-10'una ulaştığını gösterir.

ATRP reaksiyonu üzerinden bu kontrol, 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 konsatrasyonu ile ilgilidir.

Gerçek yaşayan polimerizasyon sistemlerinde (anyonik polimerizasyon), polimerizasyon sonunda zincir sonları geri dönüşümsüz sonlandırılmamalıdır ve yaşamalıdır. 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) makrobaşlatıcılar olarak daha sonra kullanılabilirler (Bergenudd 2011).

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 konsatrasyonunu 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 konsatrasyonunun korunması için K_{ATRP} ' nin küçük olması gerekir. Böylece sonlanma reaksiyonları minimuma iner.

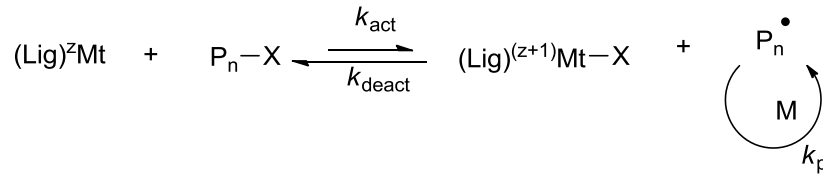
$$R_p = k_p P_n M = k_p K_{ATRP} RX \frac{[(Lig)Mt^z]}{[Lig Mt^{z+1}X]} [M] \quad 3.1$$

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

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 ($k_{act} \ll k_{deact}$) (di Lena and Matyjaszewski 2010).

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 (Matyjaszewski 1998, Lin et al. 2008). Kalıcı radikal etkisi nedeniyle kurulan dinamik denge, düşük kararlı radikal konsatrasyonu sağlayan uyuyan türlere doğru güçlü bir şekilde kayar. Bu süreç tüm polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesine imkan sağlar ve aynı zamanda bimoleküler sonlanmaları azaltır. Sonuçta elde edilen polimerizasyon, kontrollü prosenin özelliklerine sahiptir.

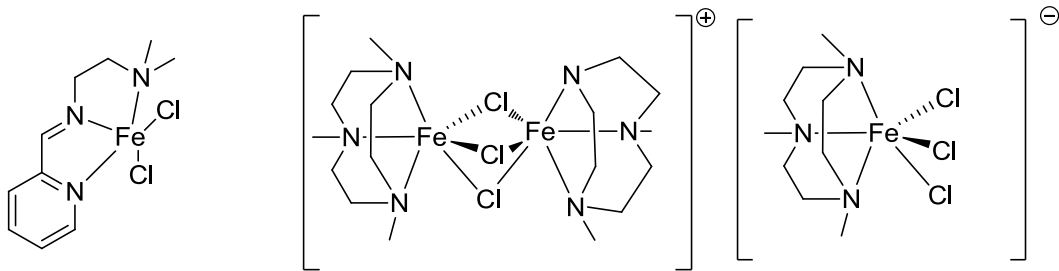
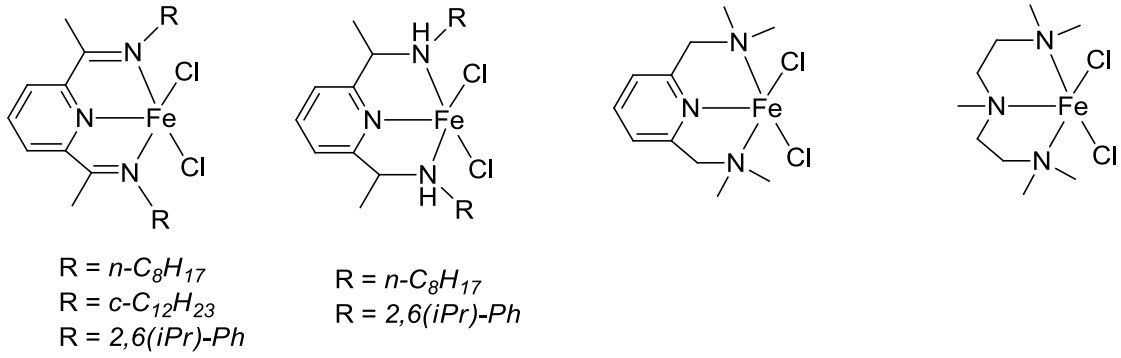
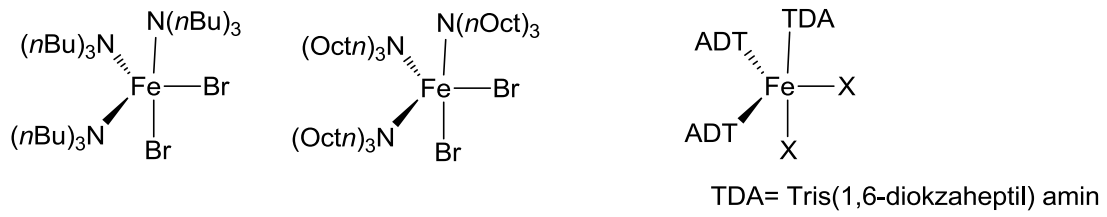


Şekil 3.4 Kontrollü radikal polimerizasyonları için atom transfer (ATRP) prosesi ile tersinir deaktivasyon.

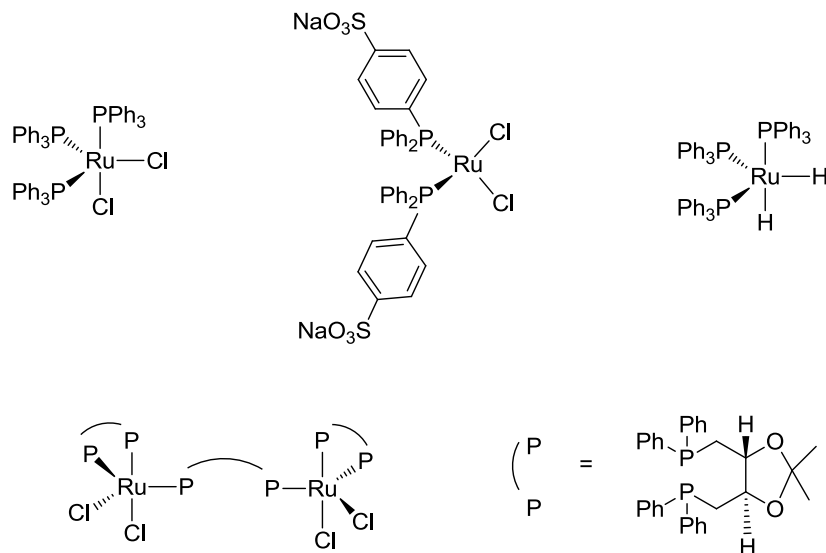
3.2 ATRP BİLEŞENLERİ

3.2.1 Katalizörler (Metal/Ligand)

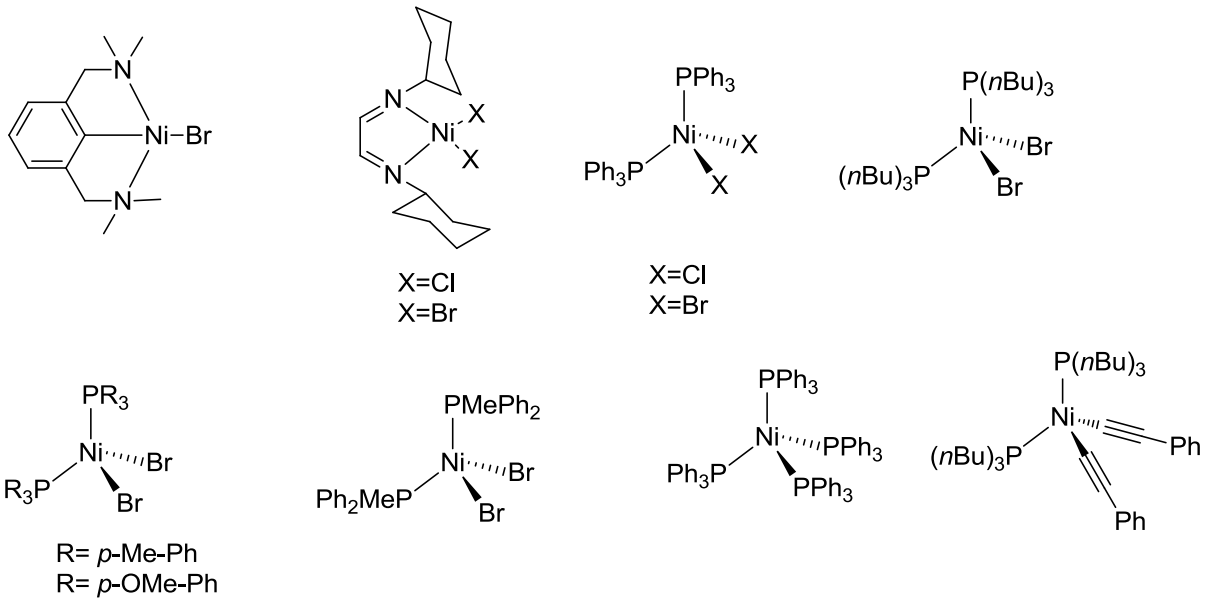
ATRP’nin belki de en önemli bileşeni katalizörlerdir. Aktif ve uyuyan türler arasındaki değişimin dinamiğini ve atom transfer dengesinin konumunu belirlediğinden ATRP’nin anahtarıdır (Matyjaszewski and Xia 2001). Bir metal kompleksinin etkin bir ATRP katalizörü olabilmesi için birkaç ön koşul vardır. 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 oluşturmalıdır. 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 çalisan 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 (di Lena and Matyjaszewski 2010).



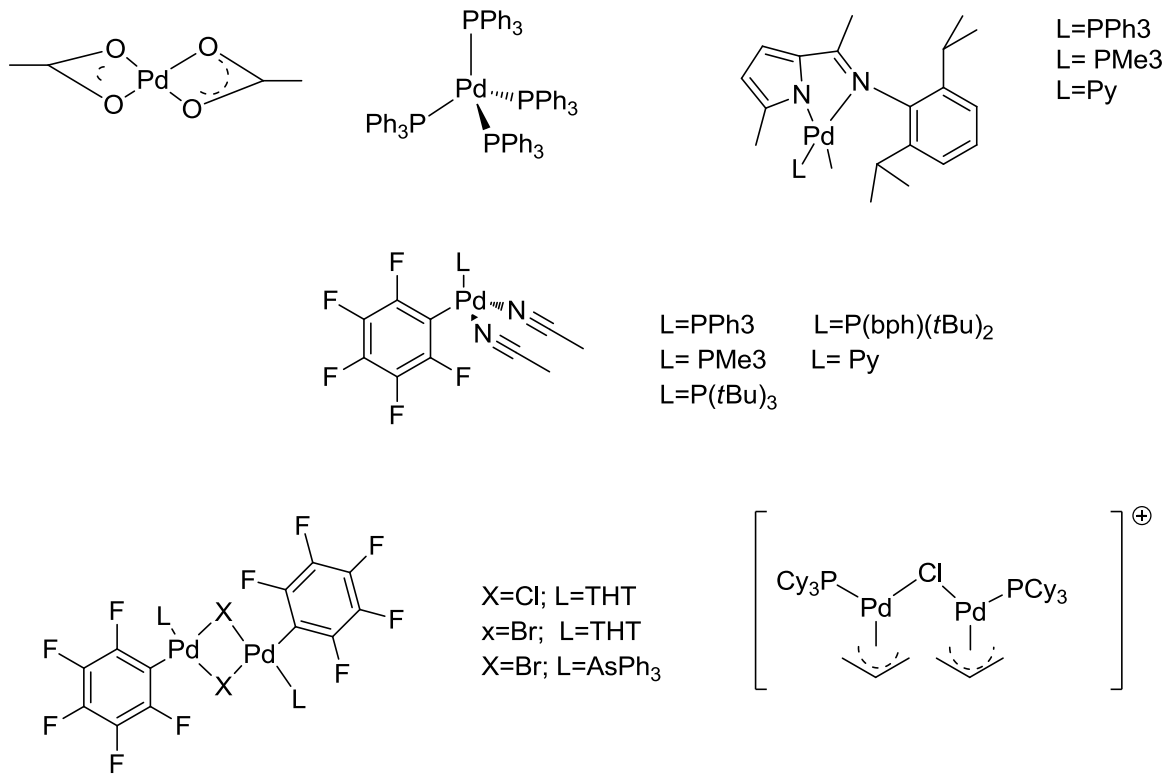
Şekil 3.5 Demir Metal/Ligand katalizör sistemleri.



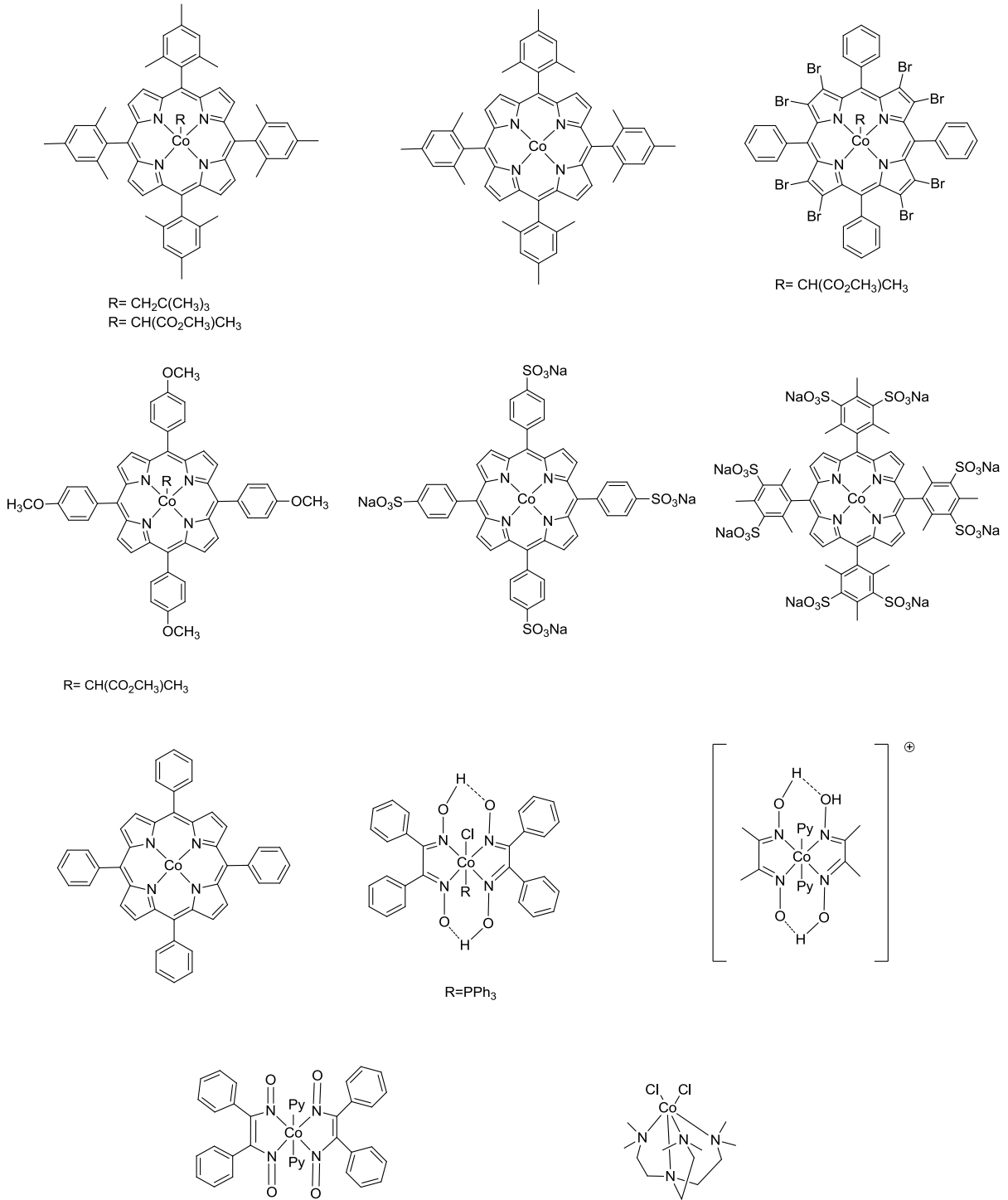
Şekil 3.6 Rutenyum Metal/Ligand katalizör sistemleri.



Şekil 3.7 Nikel Metal/Ligand katalizör sistemleri.



Şekil 3.8 Paladyum Metal/Ligand katalizör sistemleri.

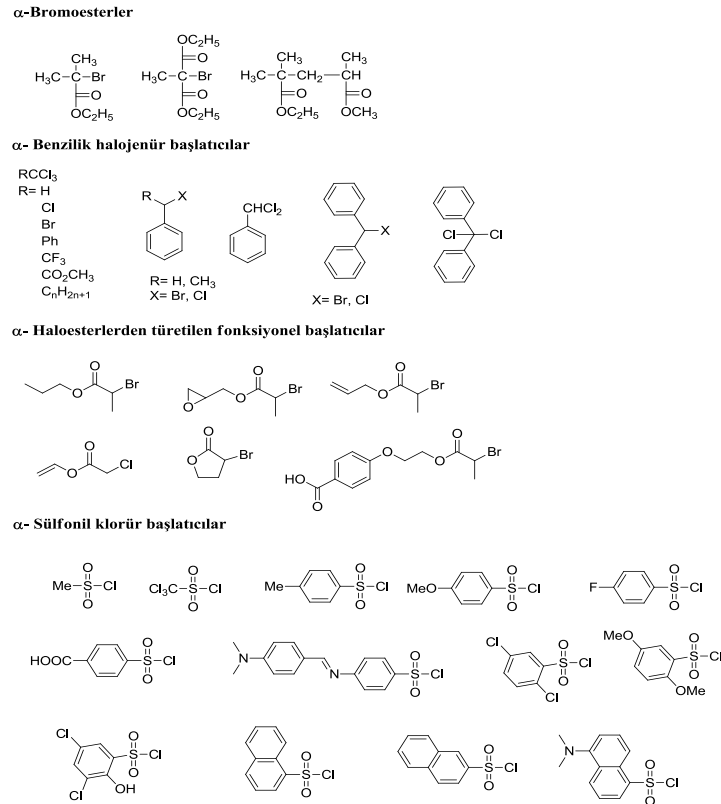


Şekil 3.9 Kobalt Metal/Ligand katalizör sistemleri.

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 (Shen et al. 2004) 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 (Tsarevsky and Matyjaszewski 2006). 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'de gösterilmiştir (Matyjaszewski and Xia 2001).



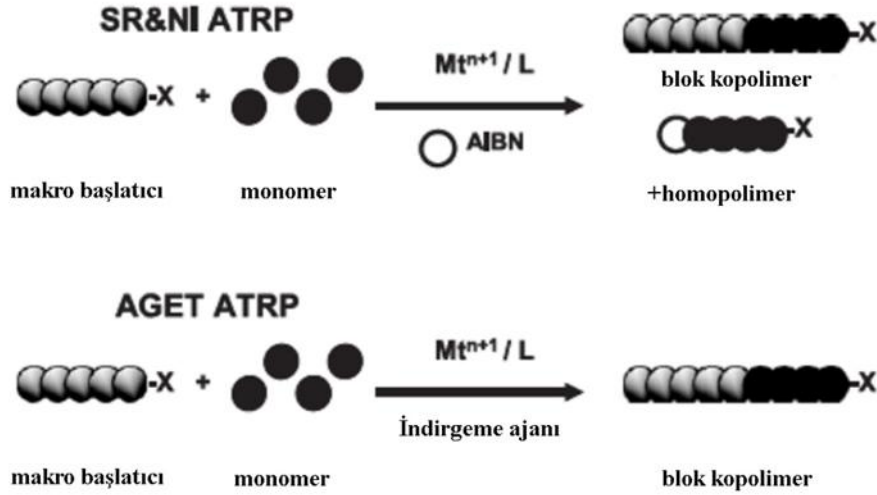
Şekil 3.10 ATRP'de kullanılan başlatıcılar.

3.2.2.1 Normal/ters/eş zamanlı ters ve normal başlama

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. (Xia et al. 1998, Queffelec et al. 2000, Gromada et al. 2004, Tsarevsky et al. 2006). 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 CuI), yüksek yükseltgenme halinde deaktivatör (CuII) ve geleneksel radikal başlatıcılardan in situ formunda üretilir (Xia and Matyjaszewski 1997b, Moineau et al. 1998, Xia and Matyjaszewski 1999b). 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 3.11’ de gösterildiği gibi etkisiz hale getirilebilir (Gromada and Matyjaszewski 2001). CuI, 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 3.11 Eş zamanlı ters ve normal başlama tekniği kullanılarak radikal oluşumu (Braunecker and Matyjaszewski 2007).

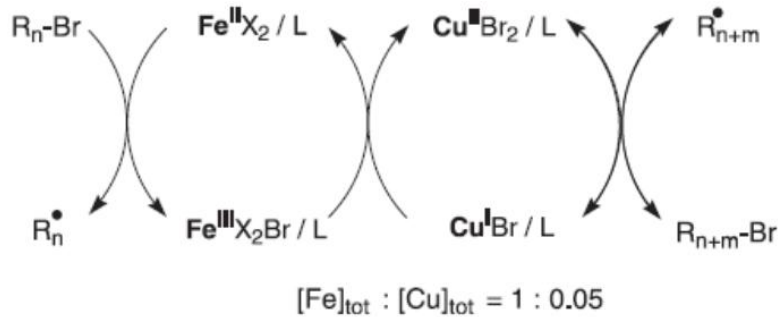
3.2.2.2 Elektron transferi ile üretilen aktivatörler (AGET)

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 3.11 ‘deki gibi kullanılmıştır. Bu teknik ile blok kopolimerizasyon süresince homopolimerler üretilmez. Çoğu indirgen ajan, ATRP’de ilk çalışmaların ardından polimerizasyon hızını artırmak için Cu^{II} ile reaksiyon sırasında sıfır değerlikli Cu indirgen ajan olarak kullanılabilir (Matyjaszewski et al. 1997a, Queffelec et al. 2000, Li et al. 2004). AGET’in prensibinin Cu^{I} ATRP aktivatörü üretmek için indirgen ajan tin^{II} 2-etilhekzanoat, askorbik asit veya trietilamin kullanılarak Cu^{II} kompleksleri ile reaksiyona girmesi olduğu görülmüştür (Jakubowski and Matyjaszewski 2005, Min et al. 2005, Tang et al. 2006b). Ardından makromonomer veya alkil halojenürün varlığında normal ATRP devam eder. Bu tekniğin özellikle sulu ve miniemülsiyon ortamlarında başarılı olduğu kanıtlanmıştır (Min et al. 2006, Oh and Matyjaszewski 2006, Oh et al. 2006).

3.2.2.3 Hibrit ve bimetalik katalitik sistemler

İmmobilize destekli katalizörler, polimerizasyon sonrası saflaştırma esnasında katalizörün ayrılmasına yardım etmek için ATRP’de orjinal olarak geliştirilmiştir (Haddleton et al. 1999b, Kickelbick et al. 1999, Shen et al. 2000a). Ancak, bu şartlar altında yürütülen ATRP’de, büyüyen zincirin dağılımının muhtemel bir sonucu olarak molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı terimlerinde kontrol sağlanamamaktadır (Matyjaszewski et al. 2001c). Kontrollü polimerizasyon çözünebilen etkin Cu^{I} deaktivatörünün ($[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{Cu}^{\text{II}}]=1:0.03$) küçük bir miktarı kullanıldığında immobilize Cu^{I} katalizörler elde edilebilir (Hong et al. 2001, Faucher and Zhu 2006). Bu çözünür Cu^{II} türleri, hibrit sistemlerde çözeltide 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 (Hong and Matyjaszewski 2002).

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 3.12 de sunulmuştur. Benzer bimetalik sistemler olan Ni, Co ve Mn katalizörler polimerizasyon üzerinden kontrolü düzenlemek için geliştirilmiştir (Jian et al. 2005).

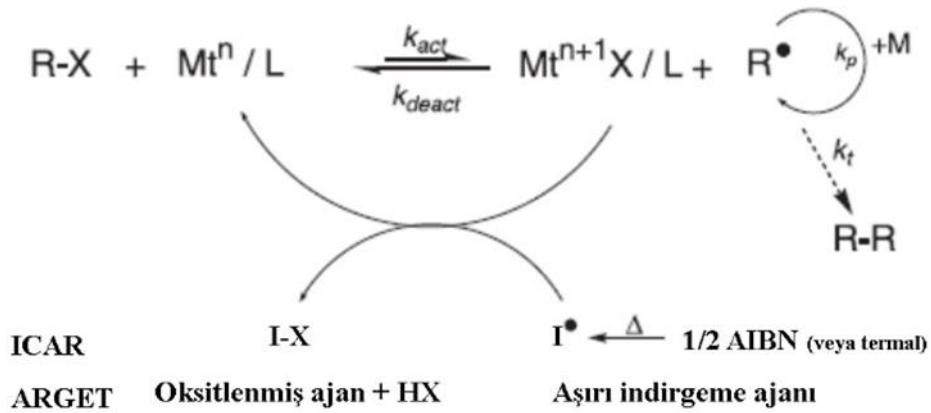


Şekil 3.12 Hibrit sistemlerin genel mekanizması (Braunecker and Matyjaszewski 2007).

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, iyondeğişim reçinelerin (Matyjaszewski et al. 2000a, Honigfort and Brittain 2003), bifazik sistemleri (Haddleton et al. 2000, Sarbu and Matyjaszewski 2001, Sarbu et al. 2002) 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 dönüştürmek 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 3.13). 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 3.13 ICAR genel mekanizması (Braunecker and Matyjaszewski 2007).

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 (Rizzardo et al. 2001). 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 CuII sürekli olarak ARGET ATRP'de Cu^I e indirgenir (Şekil 3.13) (Jakubowski and Matyjaszewski 2006). Akriyat polimerizasyonu üzerinden iyi kontrol 50 ppm Cu kullanılarak, ARGET ile stiren polimerizasyonu için ise sadece 10 ppm Cu katalizörü kullanılarak sağlanmıştır (Jakubowski et al. 2005). AGET ATRP'de kullanılan indirgen ajanlar Cu⁰ ve Sn^{II} gibi inorganik türler, hidrazin, fenol, şeker veya askorbik asit içeren organik türler ARGET için prensip olarak kullanılabilirler. İyitanımlanmış blok kopolimerler Cu katalizöründen sadece 50 ppm kullanılarak sentezlenmiştir. Buna ek olarak, katalizör ve indirgen ajanın fazlası, polimerizasyon sistemlerinden çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak ve kaldırmak için etkili biçimde kullanılır (Braunecker and Matyjaszewski 2007).

3.2.2.6 Her Sistemin doğal avantajları/ farklılıkları

SR&NI ve AGET ATRP sırasıyla organik ve organik olmayan radikallerin stokiometrik 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 bir 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.

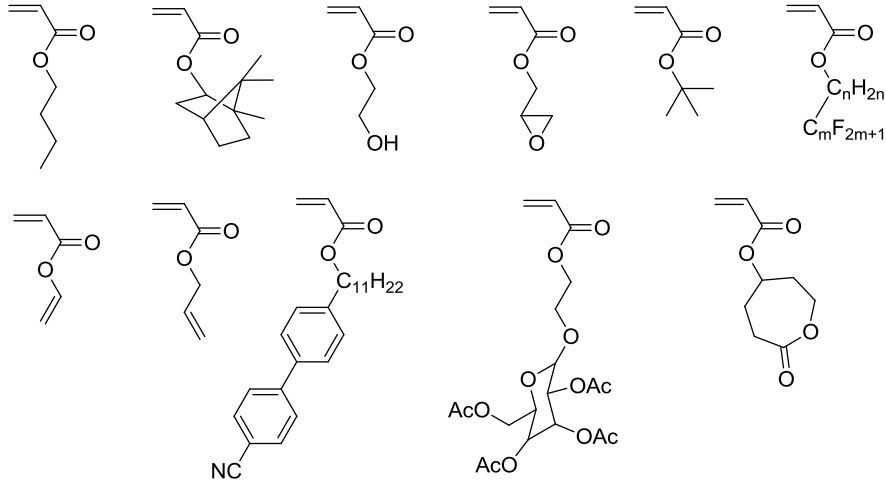
Çizelge 3.1 ATRP ve RAFT metodlarında kullanılan tipik oranlar.

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

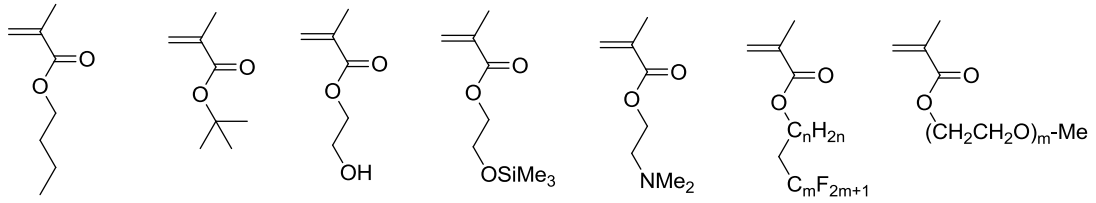
3.2.3 Monomer

Stirenler, (met)akrilatlar, (met)akrilik amidler ve akrilonitril gibi monomerler ATRP ile başarılı olarak polimerleştirilmişler (Patten and Matyjaszewski 1998, Shinoda and Matyjaszewski 2001). Her bir monomer, aynı katalizörlerin kullanıldığı aynı koşullar altında KATRP, kact ve kdeact için kendileri tarafından belirlenen değerlere sahiptirler. Ayrıca herbir monomer kendi radikal intiristik büyüme hız sabitlerine (kp) sahiptir. Bundan dolayı spesifik monomer için uygun reaktifliğe sahip bir katalizör, polimerizasyon kontrolünü sağlamak için kullanılabilir (di Lena and Matyjaszewski 2010). ATRP ile polimerleştirilen bazı monomer türleri Şekil 3.14’de gösterilmiştir.

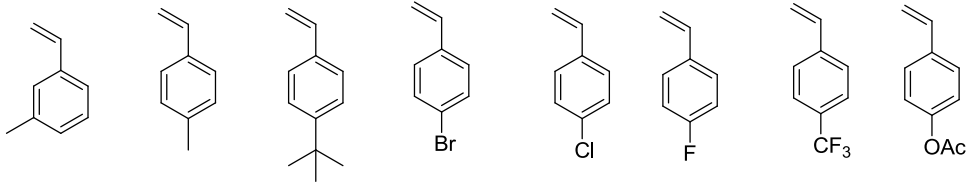
Akrilat türevleri



Metakrilat türevleri



Sitiren türevleri



Şekil 3.14 ATRP ile polimerleştirilebilen akrilat, metakrilat ve stiren türevleri (Matyjaszewski and Xia 2001).

3.2.4 Çözücüler

Benzen, toluen, anisol, difenileter, etilasetat, aseton, dimetilformamid, etilen karbonat, alkoller, su ve karbondioksit de (Acar et al. 2000, de la Fuente et al. 2001, Coullerez et al. 2004, Braunecker et al. 2009) 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 (di Lena and Matyjaszewski 2010).

3.2.5 Sıcaklık

Yüksek sıcaklıklar genelde ATRP için yararlıdır. Çünkü; (i) Polimerizasyon hızı hem k_p hem de K_{ATRP} nin artmasıyla artar. (ii) Yüksek k_p/k_t oranı ve molekül ağırlıkları üzerinden daha iyi bir kontrol, radikal sonlanmadan daha radikal büyüme için yüksek aktivasyon enerjisinin sonucu olarak gözlenebilir. (iii) Katalizörün çözünürlüğü artar (Matyjaszewski and Xia 2001, Seeliger and Matyjaszewski 2009). Halbuki, zincir transferi ve diğer yan reaksiyonların olması yüksek sıcaklıklarda daha belirgindir ve katalizörün ayrışması da oluşabilir. Optimum sıcaklık monomer, katalizör ve hedeflenen molekül ağırlığına çok bağlıdır (di Lena and Matyjaszewski 2010).

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 (Matyjaszewski and Xia 2001). Neredeyse tam bir monomer dönüşümüne yol açan uzun süreli reaksiyon zamanları uç grupların kaybına neden olabilir. Fakat son polimerin PDI sini 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 (Tang and Matyjaszewski 2008).

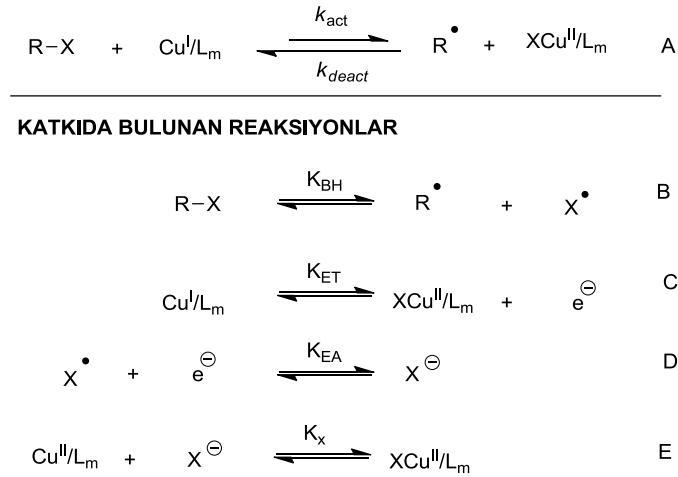
3.2.7 Yan reaksiyonlar

Çeşitli reaksiyonlar, atom transfer radikal polimerizasyonu ile tamamlanabilir ve katalizör performansı, molekül ağırlığı ve zincir sonu işlevselliğini etkileyebilir (Matyjaszewski et al. 2007, Tsarevsky et al. 2007a, Tsarevsky et al. 2007b). Bunlar şunları içerir: (i) Yan ligand yerdeğişimi 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 radikalın 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 (di Lena and Matyjaszewski 2010).

3.3 ATRP DENGESİ

ATRP dengesinin ve faktörünün belirlenmesi, aktif ATRP katalizörlerinin gelişimi için çok önemli bir yere sahiptir. Genel olarak, ATRP dengesi Şekil 3.15 ve Eşitlik 3.7'de gösterildiği gibi dört basit tersinir reaksiyonunun kombinasyonu ile oluşur (Pintauer et al. 2003).



Şekil 3.15 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 (Matyjaszewski 1998, Iovu et al. 2003).

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

$$E_{BH} \approx \frac{RT}{F} \ln K_{BH} \quad 3.5$$

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 3.15'de gösterildiği gibi diğer kısmi dengelere bölünebilir. Örneğin; alkil halojenürün ve aracının homolizi (Lin et al. 2008, Braunecker et al. 2009). 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.

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

Burada $[M]$ monomer konsatrasyonu, $[R\cdot]$ radikal konsatrasyonu ve k_p büyüme hız sabitidir. $[R\cdot]$ 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, $[R\cdot]$ 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 $[R\cdot]$ azalır. Doğrusal olmayan eğri $[R\cdot]$ 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_{act} and k_{deact}), denge sabiti (K_{ATRP}), bir alkil halojenür ve aracının indirgenme potansiyeli (sırasıyla bakır aracılı ATRP için E_{BH} ve E_{ET}) ve halidofiliteyi (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 (Tsarevsky et al. 2006, Bergenudd 2011).

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 (Ohno et al. 1998, Goto and Fukuda 1999, Matyjaszewski et al. 2001c, Seeliger and Matyjaszewski 2009). 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 (Matyjaszewski et al. 2001a, Matyjaszewski et al. 2001c, Chambard et al. 2002). Ancak K_{ATRP} denge sabitini belirleyerek, deaktivasyon değerleri üzerinden aktivasyon değerlerine ulaşılabilir. K_{ATRP} model reaksiyonlarda (mevcut alkil halojenür ve sadece aracı ile reaksiyon çözeltisinde) deaktivatörün konsatrasyonu ölçülerek tespit edilebilir. Bu değerlendirme, kalıcı radikal etkisinden kaynaklanan denkleme dayanmaktadır (Tang et al. 2006c, Braunecker et al. 2009). 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. Farklı ligandlar ile bakırın oluşturduğu kompleksler için genel aktiflik sıralaması dört dişli ligandlar için (siklik köprülüler > fırçalılar (Me_6 -TREN) > siklik > doğrusal) > üç dişli (PMDETA) > iki dişli (bipy) şeklindedir (Matyjaszewski et al. 2001a, Tang and Matyjaszewski 2006). Aktiflik sabiti çözücü polaritesi ile artar.

Aktivasyon hız sabiti 10^{-3} de $3 M^{-1} s^{-1}$ e üçden fazla büyüklük sıralamasını kapsar ve K_{ATRP} değerleri 10^{-11} den 10^{-4} e yediden fazla büyüklük sıralamasına ligand ve başlatıcı tipinde bağlıdır.

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 (Qiu et al. 2000a, Gibson et al. 2003, Coullerez et al. 2006, O'Reilly et al. 2007). 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 (vs SCE) ve daha az aktif CuBr/bipy kompleksleri için $0,035$ V (vs SCE) arasında değişmektedir. Genelde asetonitril içerisindeki CuCl indirgenme potansiyelleri CuBr 'ün indirgenme potansiyellerinden daha düşüktür (Qiu et al. 2000a). 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 (Coullerez et al. 2006).

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

Literatürde belirtildiği gibi aracının indirgenme potansiyeli, denge sabiti ve polimerizasyon kinetiğine bağlantılıdır. Bakır kompleksleri için $E_{1/2}$ ile $\log(K_{\text{eq}}^{\text{app}})$ ve $E_{1/2}$ ile $\log(K_{\text{ATRP}})$ arasındaki doğrusal ilişkiler gösterilmiştir (Tang et al. 2008). Daha düşük indirgenme potansiyelleri sonucu yüksek denge sabitleri elde edilir ve denge aktif türlere doğru kaydığı gibi yüksek radikal konsantrasyonlarda olur. $E_{1/2}$ ile $\log(k_p^{\text{app}})$ arasındaki ilişki ve $E_{1/2}$ ile $\log(K_{\text{eq}}^{\text{app}})$ arasındaki ilişki sulu çözeltide (su^+ monomer) bakır kompleksleri için benzerlik göstermiştir (Tang et al. 2008). 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. (O'Reilly et al. 2004, Braunecker et al. 2007, Tang et al. 2008). Genel sonuç, hızlı polimerizasyonlarda (yüksek k_p^{app}) aracının indirgenme potansiyelinin düşük olduğu gösterir.

3.3.4 Halidofilite, K_x

Bakır (Cu), rutenyum (Ru) ve osminyum (Os) kompleksleri incelenirse, yüksek halojenür ilgilerinden kaynaklanan yüksek (pozitif) indirgenme potansiyellerine rağmen, Os ve Ru komplekslerinin Cu komplekslerine kıyasla daha aktif olduğunu gösterilmiştir (Braunecker et al. 2007). Sudaki (10^{-1} civarında) bakır komplekslerinin halidofiliteyi diğer çözücülere (10^{-6} M^{-1} civarında MeCN içerisinde) kıyasla daha düşük görünür. Bu da deaktivatörden alkil halojenürün ayrılmasının, protonlu çözücülerde daha düşük deaktivasyon etkinliğine katkıda bulunduğunu gösterir (Tsarevsky et al. 2004).

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 (Lin et al. 2008). MMA-Br (=MBriB) tarafından örneklenen DMF içerisindeki üçüncül alkil bromür için indirgenme potansiyeli bölünme indirgenmesi ($RX \rightarrow R \cdot + X^-$) 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 (Saveant 1987). 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 (Braunecker et al. 2009). Farzedelim 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 dan 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 gözükmektedir.

Çizelge 3.2 Alkil halojenürün farklı indirgenme potansiyelleri (E_{BH})a kullanılarak Eşitlik 3.7 den hesaplanan ATRP denge sabiti (K_{ATRP}).

	E_{BH}	K_{ATRP}	$\log(K_{ATRP})$
Deneyssel hesaplanan K_{ATRP}^b		4.6×10^{-7}	-6.3
dissociative indirgenme	-0.33	6300	3.8
adiabatic indirgenme	-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 (Bergenudd 2011).

3.4 ATRP TEKNİKLERİ VE UYGULAMALARI

ATRP stiren, metakrilat ve metakrilamit gibi çeşitli monomerleri polar ve apolar çözücüler de (methanol, su, difenil eter, anisol ve toluen) polimerleştirmek için kullanılabilir (Wang and Matyjaszewski 1995b, Matyjaszewski et al. 1998a, Wang and Armes 2000). Bununla birlikte, bu polimerizasyonun genellikle polar çözücüler de hızlı ve daha az kontrollü olduğu dikkat çekmiştir (Perrier and Haddleton 2002). Aracı üzerine polar çözücülerin iki önemli etkisi vardır. Bunlar halojenür ligandın solvatik kaybı ve disproporsiyonlaşma dır. 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 (Percec et al. 2006).

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 (Wang and Matyjaszewski 1995c). 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 (Jakubowski and Matyjaszewski 2005). Bu polimerizasyonlar; çoğunlukla alkil halojenür başlatıcının ardışık aktivasyonu ve tin(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 şartlarında, 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 ile ilişkilendirilen elektron transfer (ARGET) ATRP ile yenilenebilen aktivatörlerdir (Jakubowski et al. 2005). 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 (Matyjaszewski et al. 2006). 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 tektip 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 büyüyebilen polimer zincirlerinin olduğu SI-ATRP kullanılarak ortaya çıkmıştır. Bu yüzden, yeni özellikte yeni yüzeyler hazırlanır. Bu ATRP başlatıcıları yüzeye doğrudan yerleştirilen 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 (Barbey et al. 2009, Edmondson and Armes 2009, Fristrup et al. 2009).

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 tabii tutulur. Halbuki FRP’de, zincirler polimerizasyon süresince farklı zamanlarda büyümeye başlar, aynı zamanda bu da monomer bileşimini sürekli değiştirir (Bergenudd 2011).

BÖLÜM 4

METAL KATALİZÖRLER (Cu)

4.1 AZOT TEMELLİ LİGANDLAR

Bakır katalizörlerinin CRP' deki etkinliğini, ligand seçimi büyük ölçüde etkilemektedir. Bakır esaslı 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 (Tang et al. 2006c). Yapısı açısından Cu (I) iki adet ikidişli liganda sahip veya dördü dişli ligandlara sahip katyonik komplekslerde tetrahedral veya kare düzlem yapılanmayı tercih eder (Pintauer and Matyjaszewski 2005). Üç dişli ligandlar muhtemelen nötr kompleksler oluşturabilirler. Diğer bir taraftan, Cu (II) ise iki adet ikidişli 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 türlerine zayıf bağlandığını gösteren ipuçları vardır (Pintauer and Matyjaszewski 2009).

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 (Wang and Matyjaszewski 1995c). 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 (Matyjaszewski et al. 1997b). Bazı deneysel verilere dayanan bu polimerizasyonun radikal bir yol üzerinden gerçekleştiği ileri sürülmüştür (Matyjaszewski

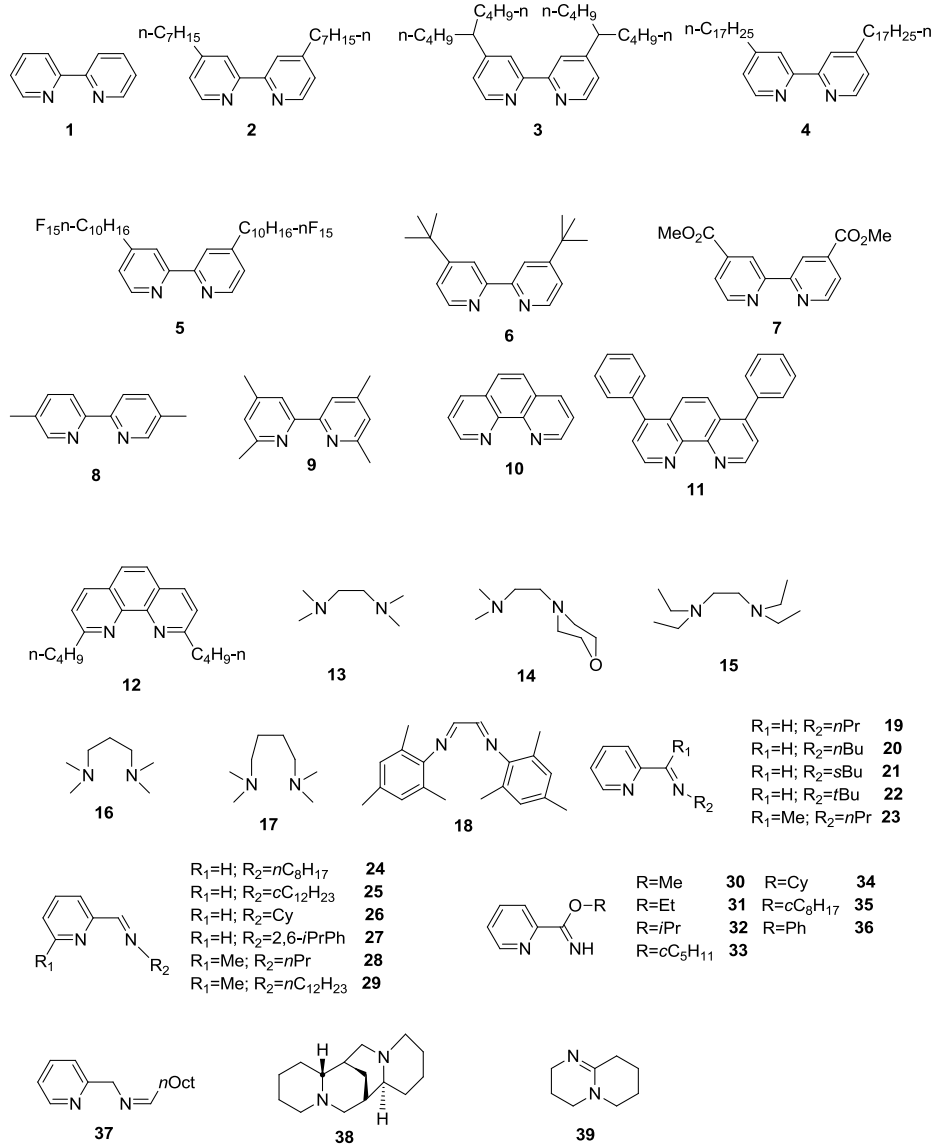
1998). İlk olarak, radikal temizleyiciler (örneğin; galvinoxyl ve TEMPO) polimerizasyon esnasında sonlanır. İkinci olarak, polimerizasyon, –OH and –NH₂ gibi çeşitli fonksiyonel gruplara toleranslıdır ve H₂O, CH₃OH, ve CH₃CN gibi katkı maddelerine karşı duyarlıdır (Matyjaszewski et al. 1997c). Bakır kompleksleri tarafından katalizlenen ATRP ile hazırlanan PMMA'nın taktisitesi, regio- ve chemoselectiviteilerin yanı sıra serbest radikal prosesi ile hazırlananlara benzer olmuştur (Wang and Matyjaszewski 1995b, Heuts et al. 1999, Matyjaszewski et al. 2000b, Matyjaszewski et al. 2001b). ATRP'de kinetik izotop etkisi, FRP'de olduğu gibi olmuştur (Singleton et al. 2003). PRE sonuçları, paramanyetik Cu(II) türlerinin oluşumunda EPR tarafından tespit edilmiştir (Kajiwara and Matyjaszewski 1998, Kajiwara et al. 1998). Büyüyen radikaller de EPR ile gözlenmiştir (Wang and Zhu 2002).

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 çözeltiler sağlamak için hazırlanmıştır (Percec et al. 1996). Büyüyen radikallerin deaktivasyon hızının artması nedeniyle, gerçekten çok düşük PDI'lere (M_w/M_n ~1.05) sahip polimerler, bu katalizörler ile çözeltide hazırlanmıştır. MA, MMA ve stirenin (Xia and Matyjaszewski 1997b) Ters ATRP'sinin yanı sıra kinetik çalışmaları da yapılmıştır (Matyjaszewski et al. 1997c, Xia et al. 1999a). Perfloroalkil yan zinciri bpy'e bağlandığında kontrollü polimerizasyonlar süperkritik karbondioksit varlığında yapılabilmektedir (Xia et al. 1999a). 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 dengenin 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 numaralı ligand 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 (Schubert et al. 1999). 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 (Destarac et al. 1997, Cheng et al. 1999). 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 gerçekte 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 (Xia and Matyjaszewski 1997a). (14) veya (15) varlığındaki gibi azot atomları üzerinde sterik etki 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 ligandları kullanılarak çalışılmıştır. İki azot arasındaki karbon sayısının artması ile çok düşük monomer konsantrasyonunda oluşan yüksek molekül ağırlıklı polimerler ile polimerizasyon hızı kademeli olarak düşmüştür (Xia et al. 2000). Özellikle 17 numaralı ligand 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 (DiRenzo et al. 1998, Haddleton et al. 1999a). Örneğin, ligand olarak 18’in kullanıldığı polimerizasyonlar teorik değerlerden çok daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumunu sağlamıştır (Haddleton et al. 1999a) .

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 süstitüe imine gruplarını içeren katalizörlerin, dallı imin süstitüe gruplarını içeren katalizörlerden daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Örneğin; 19-21 ($M_w/M_n \sim 1.3$) ligandları ile kompleks oluşturan bakır kullanılarak üretilen polimerler için PDI’ler düşük kalmıştır. Halbuki; 22 ve 23 ($M_w/M_n > 1.5$) ligandları 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 anlaşılmamış 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 (Lee et al. 2004). 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. 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 (di Lena and Matyjaszewski 2010).

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’inde etkili bir ligand olduğu bulunmuştur (Yu and Ruckenstein 1999). 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

polidisperisteleri 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'inde CuBr için ikidişli ligand olarak kullanılmıştır (Fournier et al. 2005). MMA ile polimerizasyonu yüksek dönüşüme ulaşmış ve düşük polidisperiste (~ 1.2) ile molekül ağırlığı üzerinden iyi bir kontrole polimerler elde edilmiştir. Buna karşılık, yüksek PDI'lere sahip polistiren ve polimetakrilatlar elde edilmiştir.

4.1.2 Üçdişli 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 (Xia and Matyjaszewski 1997a). 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

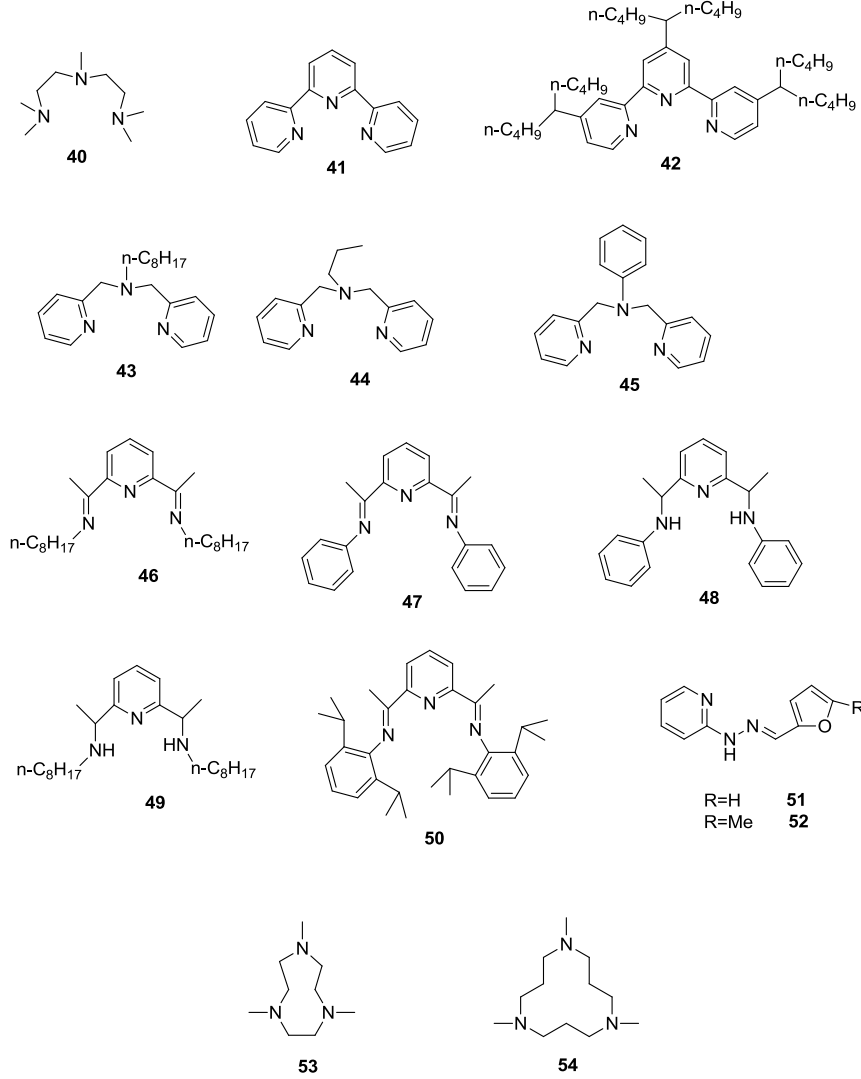
Ligand olarak terpiridin (41) ile yığın ATRP, çoğu monomer için heterojendir (Kickelbick and Matyjaszewski 1999). Kontrolsüz polimerizasyonlar, redoks-başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonuna benzer molekül ağırlığı gelişimiyle elde edilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler 5 saat içerisinde 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-kontrollüdüler (Kickelbick and

Matyjaszewski 1999). 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 polidisperisteler ($M_w/M_n < 1.2$) ile elde edilmiştir (Xia and Matyjaszewski 1999a). 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 polidisperitesi 2.8 olan polimerler üretilmiştir. Pikolilamin ligandları sulu ortamda dağılan ATRP için de çok etkilidir (Patten et al. 1996, Qiu et al. 2000b). St ve MA için ligand olarak 45 kullanıldığında polimerizasyon iyi kontrollü şekilde yürümüştür ve MMA'nın polimerizasyonu biraz daha geliştirilmiştir. MMA'yı polimerleştirmek için kullanılan 46/CuBr kompleksinin, MA ve St'i polimerleştirmeye göre daha etkili olduğu bulunmuştur (Göbelt and Matyjaszewski 2000, Matyjaszewski et al. 2001a). MMA ile $PDI \sim 1.2$ 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 polidisperitesi 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 pomezasyon 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 PDİlerinin 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 PDİlere sahip iyi-tanımlanmış polimerler elde edilmiştir. (Mittal and Sivaram 2005). Polimerizasyon hızı, ligand/metal oranı 2:1 olduğunda maksimuma ulaşmış ve polar çözücülerde yüksek çıkmıştır. Toluende monomer konsatrasyonunun artması sonucu polimerizasyon kontrollü bir şekilde sonuçlanmıştır. MMA'nın ters ATRP'si, AIBN kullanılarak çözeltinin yanısıra bulkta da başarılı bir şekilde yapılmıştır. Paik ve arkadaşlarının çalıştığı 2-furankarboksialdehit-2-piridinilhidrazon (51) ve

5-metill-2-furankarboksialdehit-2-piridinilhidrazon (52) sırasıyla EBİB ve 1-feniletıl bromür (PEBr) ile başlatılan MMA ve stirenin ATRP’inde, CuBr için üçdişli ligandlar olarak davrandığı tespit edilmiştir (Cho et al. 2006). MMA’ın düşük polidisperisteli (~1.3) ve iyi moleköl ağırlığı kontrolü ile polimerizasyonu sonucu yüksek dönüşümlerde polimerler sentezlenmiştir. Stiren polimerizasyonunda yüksek PDI’lar elde edilmiştir.



Şekil 4.2 Cu-esaslı atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan üçdişli azot temelli ligandlar.

4.1.2.4. Siklik alifatik aminler

1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacyclononane (53) ve 1,5,9-trimetil-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 PDİler ile elde edilen polimerler propilen bağlı (58 deki gibi) ligandlar ile bakır koordinelidir (di Lena and Matyjaszewski 2010).

4.1.3 Dörtüdişli 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 (Xia and Matyjaszewski 1997a). 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 PDİleri çok düşük çıkmıştır. ($M_w/M_n \sim 1.1$).

4.1.3.2 Karışık azot tipli ligandlar

Mapolie ve arkadaşları, MMA'nın ATRP'sinde bakır bromür ile 56 ligand birleşiminin kullanımını anlatmışlardır (Iovu et al. 2003). 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. Gerçektende, DMF veya MeCN gibi polar çözücülerin varlığında önemli ölçüde çözünürlüğü etkilediği ve aynı zamanda nispeten yüksek (1.6–1.4) olan PDİlere rağmen, dönüşüm ile molekül ağırlığının doğrusal artışı gözlenmiştir. Fraser ve arkadaşları tarafından (57–65) ligandları ile çeşitli bakır tuzlarının kombinasyonunda, amin, piridin ve kinolin donör grupları sahip doğrusal tetradentate ligandların bir serisi kullanılarak yapılan MMA'nın ATRP'si üzerine çeşitli sterik ve elektronik etkileri incelenmiştir (Johnson et al. 2000). 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 süstitüentler taşıyan ligandlarda (59, 60, 63 ve 64), düşük reaktiflik ve polimer molekül ağırlığı üzerinde

kontrolün olmadığı gözlenmiştir. Bu sırasıyla olumsuz sterik ve elektronik etkilere bağlanmıştır. Bunun nedeni, daha esnek süstitüenler ile benzer bir ligandın (66) MA, MMA ve St'in ATRP'sinde bakır halojenürler ile kombinasyonu Shen ve arkadaşları tarafından test edilmiştir (Ding et al. 2004b). 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 PDİler 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 (Ding et al. 2004a). Özellikle de, polimerizasyon 80 ve 100°C de düşük polidisperiteler ve teorik değerlere çok yakın molekül ağırlıklı polimerler üretilerek yüksek dönüşüme (> % 90) ulaşılmıştır.

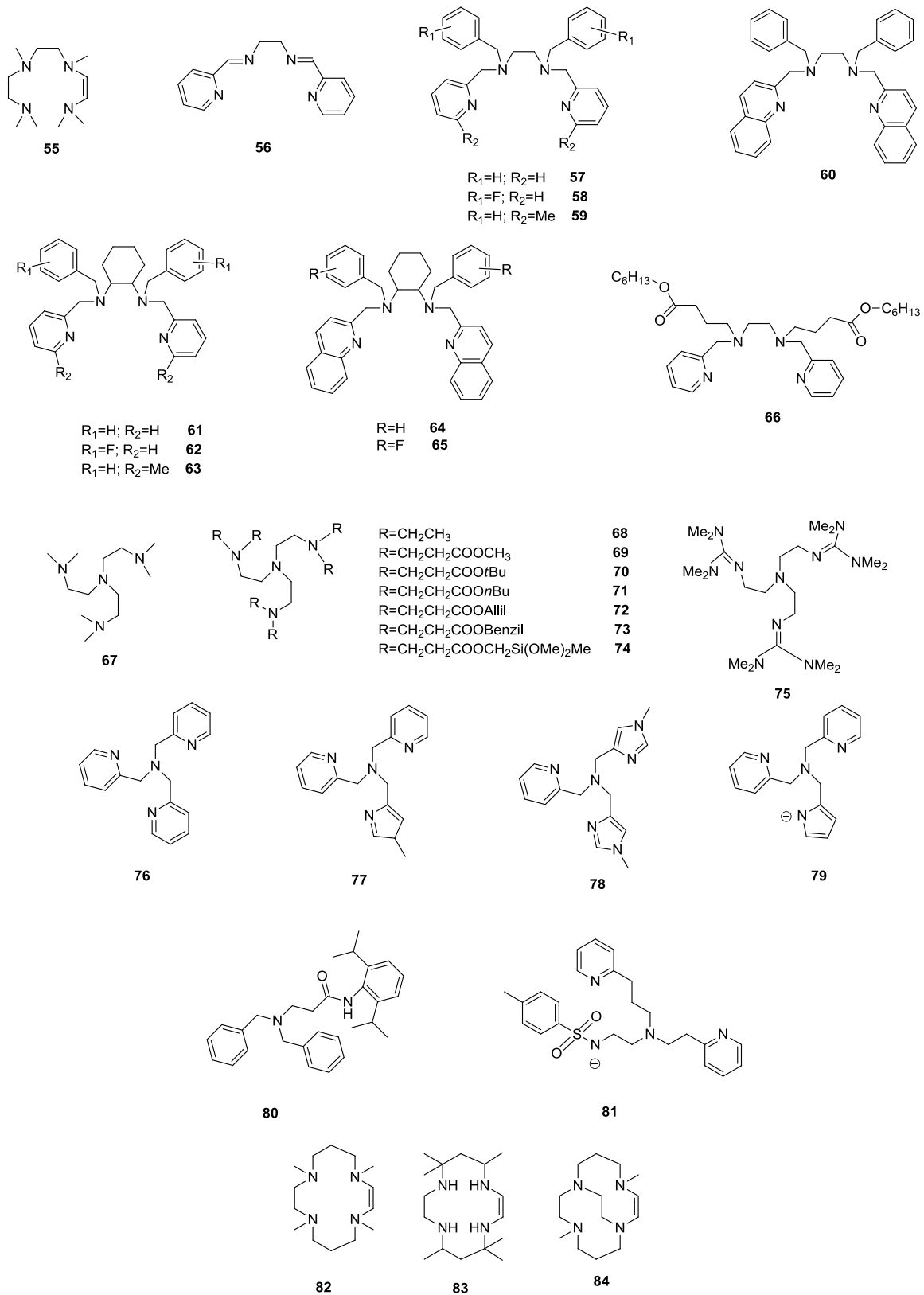
4.1.3.3 Dallı aminler

Akrilatların, kontrollü ve hızlı ATRP'si Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından ortam sıcaklığında ve ligand olarak 67 (Me₆TREN) ile başlatıcı olarak EBİB kullanılarak yapılmıştır. (Xia et al. 1998). MA dönüşümü 0,1/1/232 katalizör, başlatıcı ve monomer oranında 22°C de 3 saat içerisinde % 80'e ulaşmış ve PDİler 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 (Xia et al. 1999b). 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 (Shen et al. 2000b, Gromada et al. 2004). Bakır komplekslerinin çoğu artan çözünürlükleri nedeniyle apolar ortamlarda düşük PDİler (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 (Inoue and Matyjaszewski 2004). 75 ile bu kompleksler *n*BA polimerizasyonunda 67'e birçok benzer davranışta bulunmuştur (Brar and Kaur 2005). Başlatıcı ile ilgili olan katalizörün 0,05 ekivalentinin minimumum ortam sıcaklığında düşük

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

Matyjaszewski ve Xia sırasıyla St ve MA nın 110 ve 50 °C de iyi kontrollü polimerizasyonlarını 76 (TPMA) ligandları ile bakır komplekslerinin desteklediğini göstermiştir (Xia and Matyjaszewski 1999a). Özellikle MA için, 1 saat içinde iyi tanımlanmış ($M_n = 15,200$ and $M_w/M_n = 1.05$) polimerler üretmek için katalizör başlatıcı oranının 0,2 olması yeterlidir. İmidazol gruplara sahip TPMA da bir veya iki piridin kısmının süstitosyonu, karşılaştırılabilir şartlar altında Aget ATRP' de de eşit ve aktif bakır kompleksleri tarafından üretilmiştir (Yamamura and Matyjaszewski 2008). 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 (Inoue and Matyjaszewski 2004).

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 (Patten et al. 2005). 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 (Goodwin et al. 2004). 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 atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan dördünlü azot temelli ligandlar.

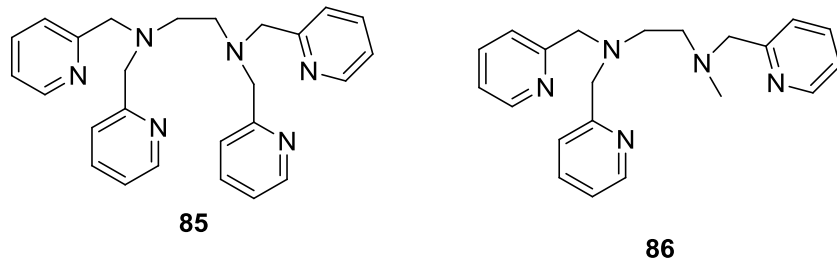
4.1.3.4. Siklik aminler

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 polidisperitelerinin 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 (Liu and Mishra 2007). 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 (Lu et al. 2007). 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°C'de bulk da veya asetonda ATRP'si çok hızlıdır ve reaksiyon karışımına (84/CuBr₂) deaktivatörün yeterli miktarı ilave edilmesiyle özellikle düşük polidisperistede polimerler elde edilmiştir (Tsarevsky et al. 2006).

4.1.4 Yüksek yoğunluklu ligandlar

2006 yılında Shen ve arkadaşları tarafından MA, MMA ve St'nin ATRP'si için yüksek aktif katalizörlerin CuBr ile azot temelli heksadenta ligand dan (85) olduğu rapor edilmiştir (Tang et al. 2006a). Başlatıcı olarak EBİB ile katalizör aracılı polimerizasyon 0.005 katalizör/başlatıcı oranında ve 1.17 kadar düşük polidisperisteler 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/CuBr₂/tersiyer amin sistemi ile üç monomerin AGET ATRP'sini yapmak için kullanılmıştır (Tang et al. 2006b). Katalizör yapıları ve mekanizma üzerindeki detaylı çalışmalar gösterdi ki sadece 85/CuBr₂ deaktivatör

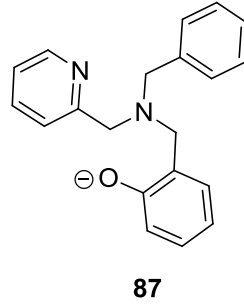
mononükleer pentakoordineli, 85/CuBr yapıya sahip iken çözeltide her iki tek çekirdekli penta koordineli yapılar ve binükleer trikoordineli yapılar aktivatör olarak bulunmaktadır. Bu polimerizasyonu katalizlemek için mononükleer yapıların yeniden düzenlemek zorunda kaldığı binükleer bakır (I) türlerini ileri sürmüştür ve böylece tüm 85/CuBr kompleksleri, indirgen katalizörlerin etkinliğini katalitik türlerdeki gibi davranmazlar. Aslında, heriki bakır(I) ve bakır(II) halojenürlerden oluşturulan 85 ligandının beşdişli versiyonu (86) ligandı, MA 'ın ATRP'sinde düşük sıcaklıklarda yüksek katalitik aktiflik göstermiştir (Zhang et al. 2009). 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 PDİli ve iyi-kontrollü molekül ağırlığına sahip polimerler ve blok kopolimerler üretilerek yapılmıştır.



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

4.1.5 Karışık donör atomlara sahip ligandlar

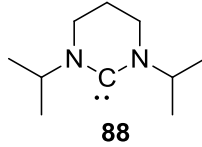
2003 yılında Matyjaszewski ve Inoue tarafından 87 ligandını taşıyan nötr, halojensiz bakır(I) kompleksleri ile nBA'nın ATRP'si incelenmiştir (Inoue and Matyjaszewski 2003). Başlatıcı olarak EBİB ile 70°C ve toluende yarı-logaritmik kinetik eğrileri polimerizasyon zamanına karşı lineerlik göstermiş olup 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 (Mw/Mn = 1.17) gözlenmiştir. Bu mekanizma, Me₆TREN/CuBr₂ kompleksini hem zincir deaktivatörü hem de indirgen ajan olarak [87/Cu(II)Br] kompleksi için önermiştir.



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 (Bantu et al. 2005). Monomer olarak MMA'ın başlatıcı olarak EBİB, çözücü olarak difenileter ile 90°C deki polimerizasyonu, molekül ağırlığı ve PDİler 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.



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

4.1.7 Özetle Ligand Etkisi

Katalizör reaktifitesinde ligand yapısının etkisi yukarıdaki bu sistemlerin çoğu için k_{act} , k_{deact} ve K_{ATRP} ölçülerek sayısallaştırılmıştır ve rasyonelize edilmiştir (Tang et al. 2008). 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 yığılma; (vi) ligand daki yük varlığı. Bakır komplekslerinin redoks potansiyelleri ve aynı zamanda deaktivatörün halidofilitesi ile ATRP aktifliği arasında iyi bir ilişki vardır (Qiu et al. 2000a, Coullerez et al. 2006, Tsarevsky et al. 2007b, Braunecker et al. 2009).

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 (Matyjaszewski et al. 1998b). Cu(II) veya Cu(I) halojenürün küçük bir miktarının bakır karboksilat sistemine ilavesi hala hızlı bir polimerizasyon sürdürürken St’nin ATRP’si daha kontrollü olarak elde edilmiştir. Benzer bir hız artışı CuPF₆(dNbpy)₂ kompleksi ile katalizlenmiş MA’nın ATRP’ si için gözlemlenmiştir. Bakır tiyosiyanat MMA akrilat ve Stiren ATRP’sinde kullanılmıştır (Singha and Klumperman 2000). Buna ek olarak, bakır triflat kontrollü polimerizasyonu desteklemek için çeşitli ligandlar ile başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Woodworth et al. 1998). Y=O, S, Se olduğu CuY/bpy sistemler, alkil halojenür ile birleşmesinde MMA’nın ATRP’sinde de başarılı olarak uygulanmıştır (Percec et al. 2000).

Benzoil peroksit (BPO)-başlatıcı, N,N-dietiltiyokarbomat (DTC)/Cu(II)Br/bpy sistemi ile 120°C de bulk ortamda St’nin ters ATRP’si çalışılmıştır (Li and Qiu 2002c). Benzer sonuçlar DTC/Cu(II)Cl/bpy ve (DTC)₂/Cu(II)/bpy sistemleri ile 100°C de MMA’nın ATRP sinde de elde edilmiştir (Li and Qiu 2002a). Ayrıca BPO/sistemi yerine başlatıcı olarak AIBN de kullanılmıştır (Li and Qiu 2002b). Diğer çalışmada, başlatıcı olarak TsCl’nin varlığında DTC/Cu(I) sistemleri ile MMA’nın normal ATRP’si açıklanmıştır (Li and Qiu 2002d). 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 ditiyör-bileşimler sözde halojen ve ligand olarak bpy gibi rol oynarlar (Matyjaszewski 1998, Kwak and Matyjaszewski 2008).

BÖLÜM 5

DENEYSEL KISIM

5.1 KULLANILAN MADDELER

Asetonitril: ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

2-Asetilpridin (NC₇H₇O): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

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

2-Benzoilpridin: ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Dietileter: MERCK firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Diklorometan: ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Etanol: MERCK firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

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

1,4-fenilendiamin: ABC firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Metanol: ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Metilmetakrilat: ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

2-Pridinkarboksialdehit: ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Toluen: MERCK 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 Fatih Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarı, 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 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Elde edilen ligandın ¹H NMR spektrumları; BRUKER BIOSPIN marka 300 MHz cihazı ile, çözücü olarak DMSO, standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak alınmıştır. Kimyasal kayma değerleri TMS (Trimetilsilan) rezonans frekansına göre aşağı alandan ppm (δ) cinsinden verilmiştir.

5.2.3 Sıvı Kromatograf Kütle Spektrometresi (LC-MS)

LC/MSD Diod-Array marka spektrofotometre kullanılarak APCI (Atmosferik Basınç Kimyasal İyonizasyon) moduyla Na ile bombardıman yapılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.4 Elementel Analiz Cihazı

Elementel analizler CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı kullanılarak alınmıştır.

5.2.5 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) and 2 v% trietilamin (TEA)] içeren THF kullanılmıştır. Akış hızı 1 ml/dk dır. Molekül kütleleri polimetilmetakrilat (pMMA) standardına karşı kalibre edildi.

5.2.6 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri ölçümleri bilgisayar kontrollü Potentioscan Wenking POS 88 potensiyostatı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal ölçümler, çalışma ve karşıt elektrot olarak platin tel ile referans elektrot olarak gümüş tel kullanılarak üç elektrot hücre sisteminde argon altında yapıldı. Dönüşümlü voltametri ölçümleri için hücre sisteminde asetonitrilde çözülmüş yardımcı elektrolit olarak 0,05 M tetrabutylamonyumtetrafluoroborat (Bu₄NBF₄) kullanıldı. Tarama hızı 100 mV/s olarak ayarlandı.

5.2.7 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.

5.2.8 Magnetik Karıştırıcı

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

5.2.9 Dijital Hassas Terazi

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

5.2.10 Dean-Stark Aparatı

Ligand sentez reaksiyonları süresince 10 ml su toplama hacmine sahip ildam marka musluksuz Dean-Stark aparatı kullanıldı.

5.2.11 Döner Buharlastırıcı Cihazı

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

5.2.12 Erime Noktası Cihazı

Erime noktaları bölümümüzün anorganik kimya laboratuvarına ait BÜCHI Melting Point B-540 cihazında yapılmıştır.

5.3 DENEYİN YAPILIŞI

5.3.1 Ligand Sentezi

Bu çalışmada sırasıyla (N^1E,N^4E)- N^1,N^4 -bis(piridin-2-ilmetilen)benzen-1,4-diamin (L1), (N^1E,N^4E)- N^1,N^4 -bis(piridin-2-il)etilen)benzen-1,4-diamin (L2) ve (N^1E,N^4E)- N^1,N^4 -bis (fenil (piridin-2-il)metilen)benzen-1,4-diamin (L3) ligandları aşağıda belirtildiği gibi sentezlenmiştir.

5.3.1.1 (N^1E,N^4E)- N^1,N^4 -bis(piridin-2-ilmetilen)benzen-1,4-diamin, [L1], Sentezi

1 mmol 1,4-diaminbenzen ve 2 mmol 2-piridinkarboksialdehit 50 mL toluene içerisinde Dean-Stark düzeneği kullanılarak 1 gün geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılır. Karıştırma

işlemi bittikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulur ve çökme işlemi tamamlanıncaya kadar buzdolabında (+4°C) bekletildi. Çöken madde süzüldü. Soğuk metanol (1 x 5 mL) ve dietileter (3 x 15 mL) ile yıkanarak vakum altında kurutuldu.

5.3.1.2 (*N¹E,N⁴E*)-*N¹,N⁴*-bis(piridin-2-il)etilen)benzen-1,4-diamin, [L2], Sentezi

1 mmol 1,4-diaminbenzen ve 2 mmol asetilpiridin 50 mL toluene içerisinde Dean-Stark düzeneği kullanılarak 6 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulur ve çökme işlemi tamamlanıncaya kadar buzdolabında (+4°C) bekletildi. Çöken madde (parlak sarı renkte) süzüldü. Soğuk metanol (1 x 5 mL) ve dietileter (3 x 15 mL) ile yıkanarak vakum altında kurutuldu.

5.3.1.3 (*N¹E,N⁴E*)-*N¹,N⁴*-bis(fenil(piridin-2-il)metilen)benzen-1,4-diamin,[L3], Sentezi

1 mmol 1,4-diaminbenzen ve 2 mmol 2-benzoilpiridin 50 mL toluene içerisinde Dean-Stark düzeneği kullanılarak 1 gün geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulur ve çökme işlemi tamamlanıncaya kadar buzdolabında (+4°C) bekletildi. Çöken madde süzüldü. Soğuk metanol (1 x 5 mL) ve dietileter (3 x 15 mL) ile yıkanarak vakum altında kurutuldu.

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. Reaktör vakum altında argon gazı (Ar) geçirilerek oksijenden uzaklaştırıldı. Belirli bir miktar monomer (MMA) ve 1 ml çözücü (toluen) reaktör içerisine şırınga yardımıyla eklendi ve reaktör 90°C deki silikon yağı banyosuna daldırıldı. Tüm sıvı bileşimler reaktör içerisine konulmadan önce Ar gazı ile muamele edildi. Polimerizasyonlar monomer/başlatıcı/CuCl/ligand 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 1ml 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 belirlenildi. Polimerler, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile karakterize edildi.

5.3.2.2 CuCl/L2 Katalizör Sistemi ile ATRP

Ligand olarak L2 kullanılarak MMA'nın ATRP'si şu deneysel prosedür izlenerek yapıldı: Belirli miktarlardaki CuCl, Ligand (L2) ve EBIB plastik kapak ile ağzı kapatılmış altı yuvarlak 25 ml reaktör içine konuldu. Reaktör vakum altında argon gazı geçirilerek oksijenden uzaklaştırıldı. Belirli bir miktar monomer (MMA) ve 1 ml çözücü (toluen veya asetonitril) reaktör içerisine şırınga yardımıyla eklenildi ve reaktör 90°C deki silikon yağı banyosuna daldırıldı. Tüm sıvı bileşimler reaktör içerisine konulmadan önce Ar gazı ile muamele edildi. Polimerizasyonlar monomer/ başlatıcı/ CuCl/ ligand 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 1ml 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 GPC ile karakterize edildi.

5.2.3.3 CuCl/L3 Katalizör Sistemi ile ATRP

Ligand olarak L3 kullanılarak MMA'nın ATRP'si şu deneysel prosedür izlenerek yapıldı: Belirli miktarlardaki CuCl, Ligand (L3) ve başlatıcı (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 1 ml çözücü (toluen ve asetonitril) reaktör içerisine şırınga yardımıyla eklenildi ve reaktör 90°C deki silikon yağı banyosuna daldırıldı. Tüm sıvı bileşimler reaktör içerisine konulmadan önce Ar gazı ile muamele edildi. Polimerizasyonlar monomer/başlatıcı/CuCl/ligand 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 40 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 belirlenildi. Polimerler GPC ile karakterize edildi.

5.3.3 Yeni Binükleer Katalizör Komplekslerinin Dönüşümlü Voltametri (CV) Ölçümleri

CV ölçümleri bilgisayar kontrollü Potentiostat 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 tetrabutylamonyumtetrafloroborat (Bu_4NBF_4) ve asetonitril çözeltisi kullanıldı.

5.3.3.1 Yeni Binükleer $\text{CuCl}/\text{L1}$ katalizör kompleksinin CV ölçümleri

0,08 mmol CuCl ve 0,08 mmol L1 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.

5.3.3.2 Yeni Binükleer $\text{CuCl}/\text{L2}$ 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. 3’de özetlenmiştir.

BÖLÜM 6

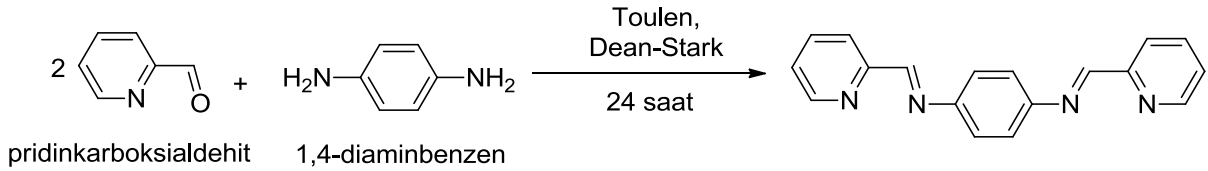
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 LİGANDLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada sırasıyla (N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-bis(piridin-2-ilmetilen)benzen-1,4-diamin (L1), (N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-bis(piridin-2-il)etilen)benzen-1,4-diamin (L2) ve (N¹E,N⁴E)-N¹,N⁴-bis(fenil (piridin-2-il)metilen)benzen-1,4-diamin (L3) ligandları sentezlenmiştir.

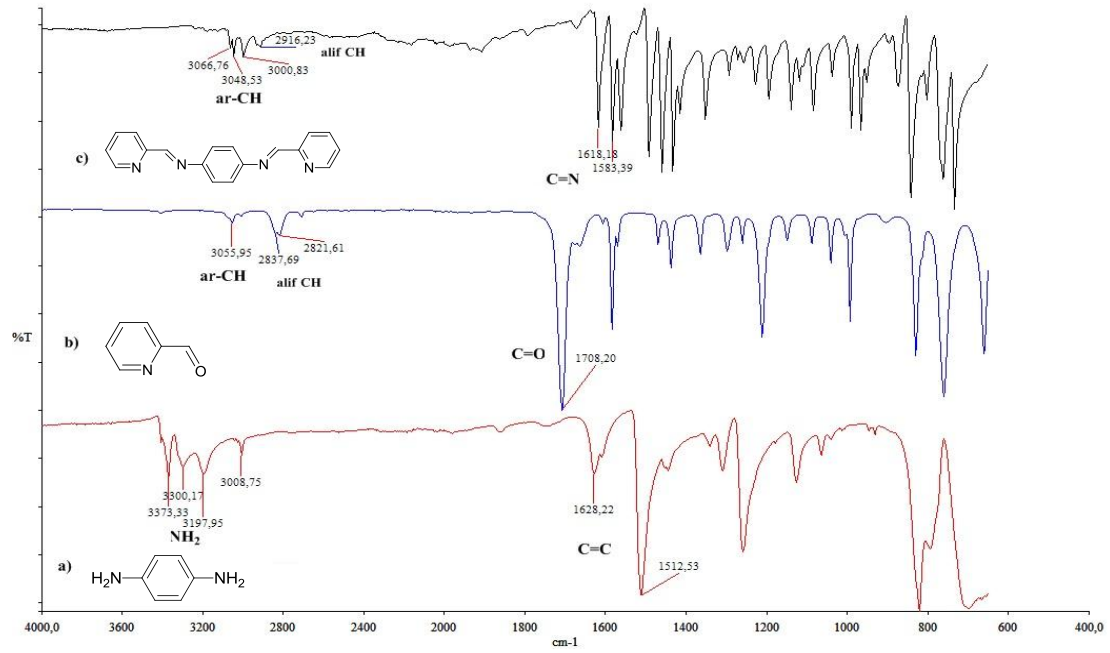
6.1.1 L1 Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu

L1 ligandı 2-piridinkarboksialdehit ile 1,4-fenilendiamin'in (2:1 oranında) toluen içerisinde iminizasyon reaksiyonu ile Şekil 6.1'de gösterildiği gibi sentezlendi. Verim: 73 %. Elemental analiz; C₈H₁₄N₄: C, 75.50; H, 4.93; N, 19.57. Deneysel C, 74.96; H, 4.38; N, 20.21. LC-MS (API-ES) *m/z*: 287.4.

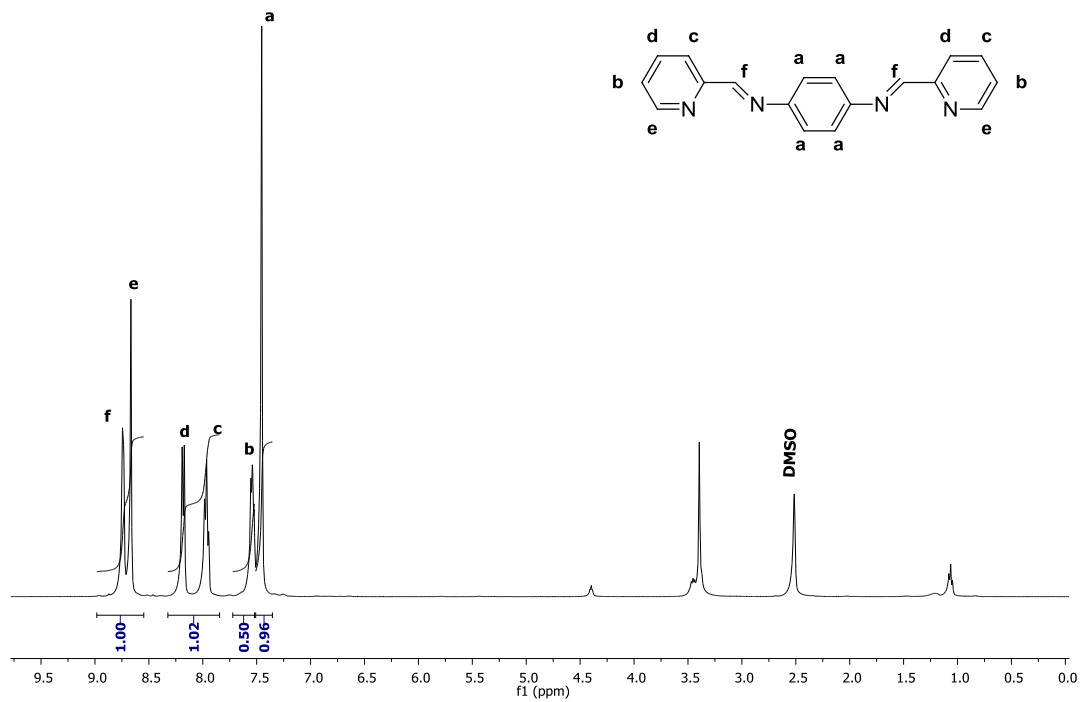


Şekil 6.1 L1 ligandının sentezi.

¹H NMR, FTIR, LC-MS spektral teknikleri ve elemental analiz sonuçlarının gösterdiği gibi L1 ligandı başarılı bir şekilde sentezlenilmiştir. Şekil 6.2 ve Şekil 6.3 'de sırasıyla FTIR ve ¹H NMR spektrumları gösterilmiştir.



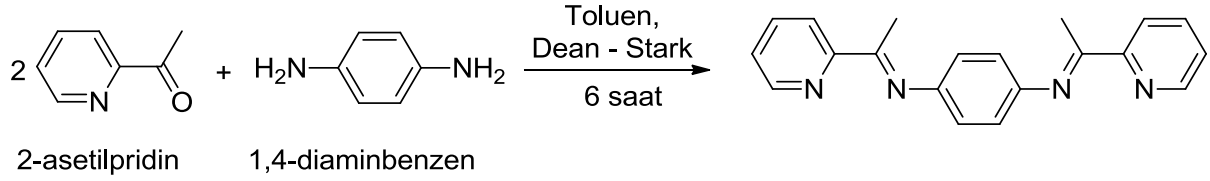
Şekil 6.2 (a)1,4-fenilen diamin, (b) 2-pridinkarboksi aldehit and c) (N1E,N4E)-N1,N4-bis (piridin-2-ilmetilen)benzen-1,4-diamin FTIR (ATR) spektrumu.



Şekil 6.3 L1 ligandının ¹H-NMR spektrumu.

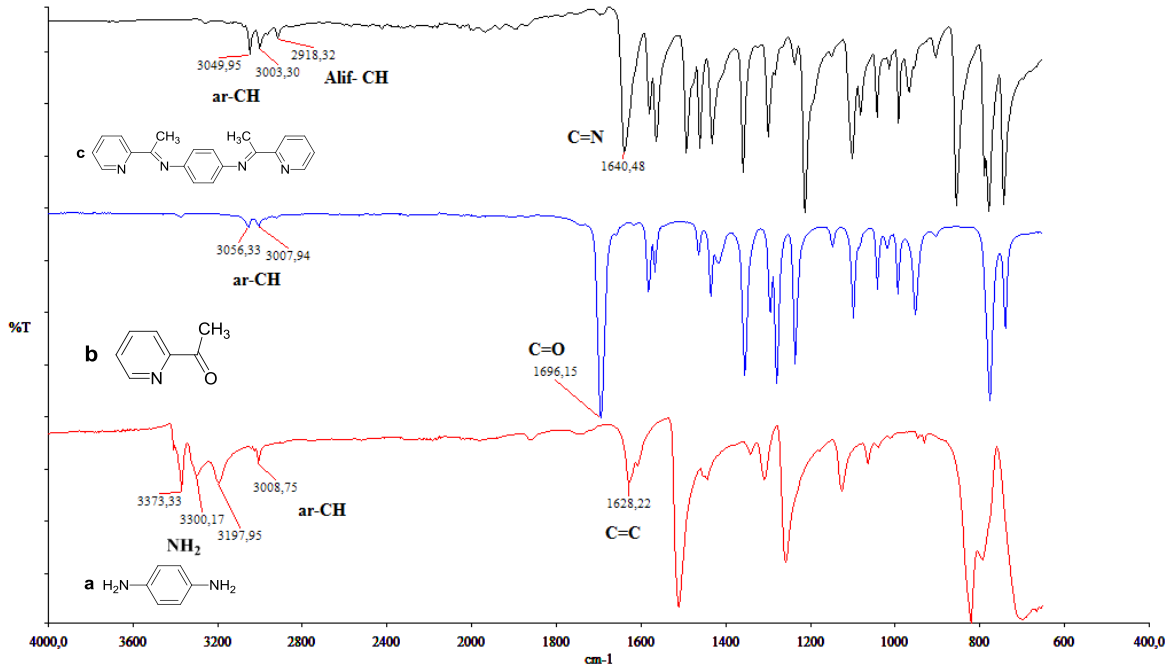
6.1.2 L2 Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu

L2 ligandı 2-asetilpiridin ile 1,4-fenilendiamin' in (2:1 oranında) toluen içerisinde iminizasyon reaksiyonu ile Şekil 6.4 'de gösterildiği gibi sentezlenildi. Verim: 78%; E.N: 236 °C; LC-MS (API-ES) m/z 315 (314); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 -ppm)168.1, 156.9, 149.2, 147.6, 136.7, 125.1, 122.3, 120.7, 115.7, 16.0; $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$ için : C, 76.41; H, 5.77; N, 17.82 Deneysel: C, 75.90; H,5.68; N, 17.87

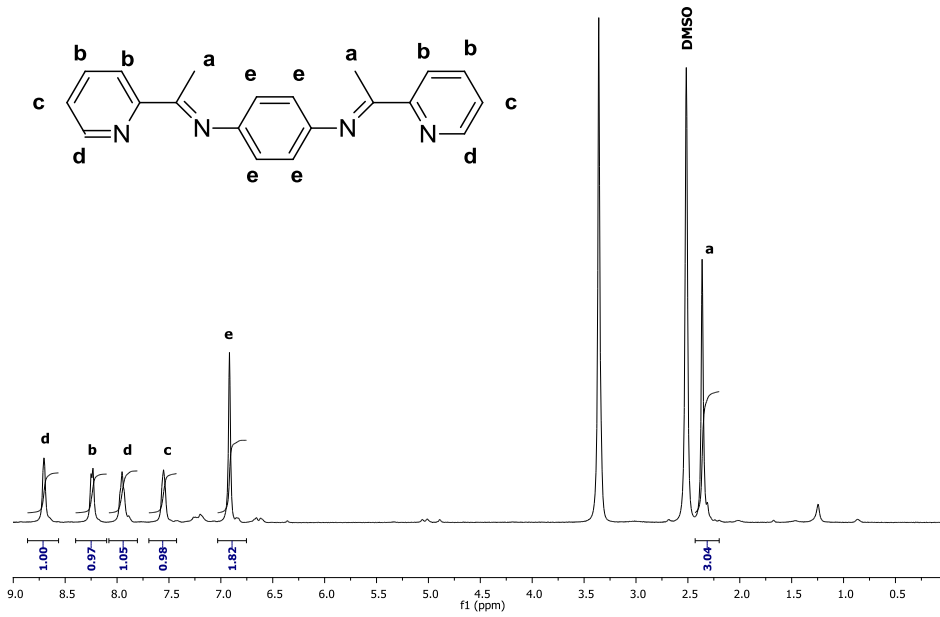


Şekil 6.4 L2 ligandının sentezi.

^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR, LC-MS spektral teknikleri ve elemental analiz sonuçlarının gösterdiği gibi L2 ligandı başarılı bir şekilde sentezlenilmiştir. Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'de sırasıyla FTIR ve ^1H NMR spektrumları gösterilmiştir.



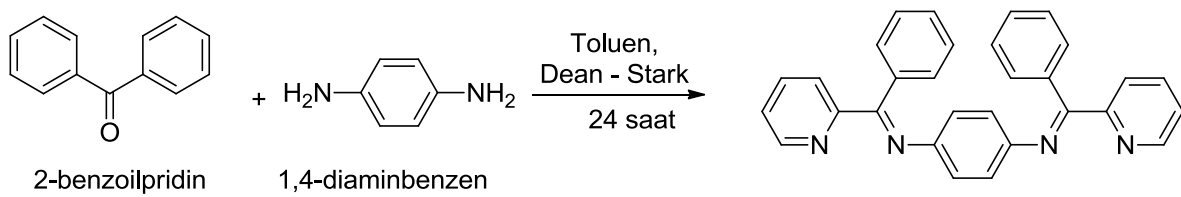
Şekil 6.5 (a)1,4-fenilen diamin, (b) 2-asetilpiridin ve c) $(N^1E,N^4E)\text{-}N^1,N^4\text{-bis(piridin-2-iletillen)benzen-1,4-diamin}$ FTIR (ATR) spektrumu.



Şekil 6.6 L2 ligandının ^1H NMR spektrumu.

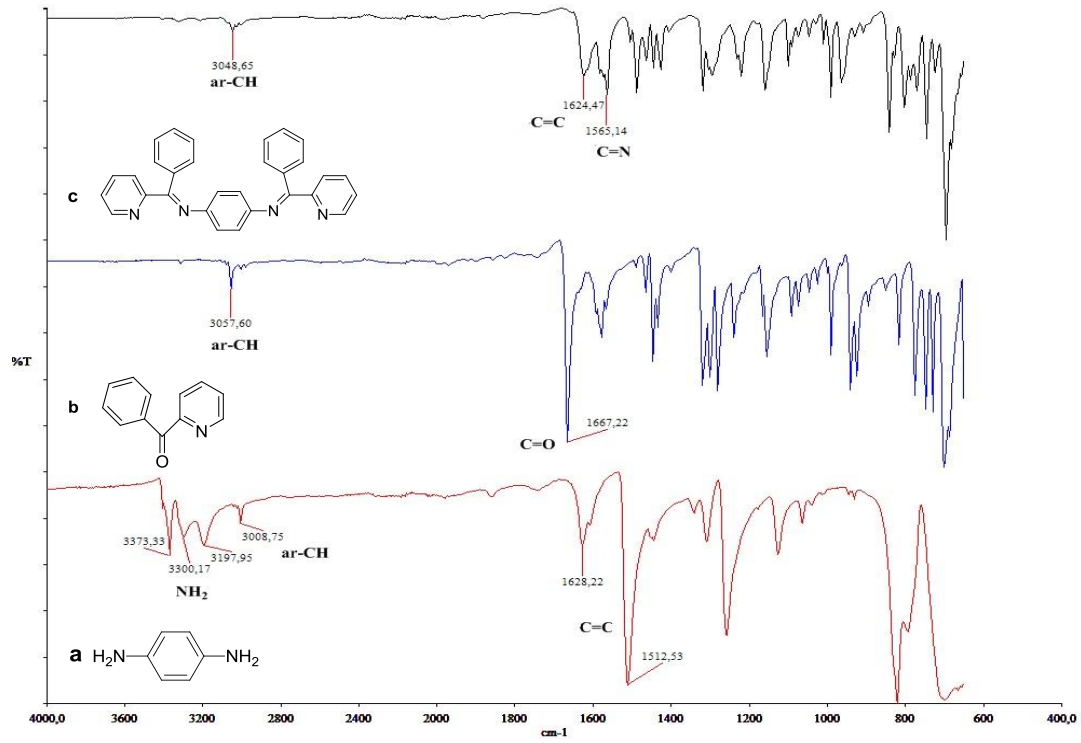
6.1.3 L3 Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu

L3 ligandı 2-benzoilpiridin ile 1,4-fenilendiamin' in (2:1 oranında) toluen içerisinde iminizasyon reaksiyonu ile Şekil 6.7 'de gösterildiği gibi sentezlenildi. E.N: 179.9°C, LC-MS (API-ES) m/z 438,52 Elemental Analysis: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4$ C, 82.17; H, 5.06; N, 12.78 Deneysel: C, 81.61; H,6.57; N,13.09.

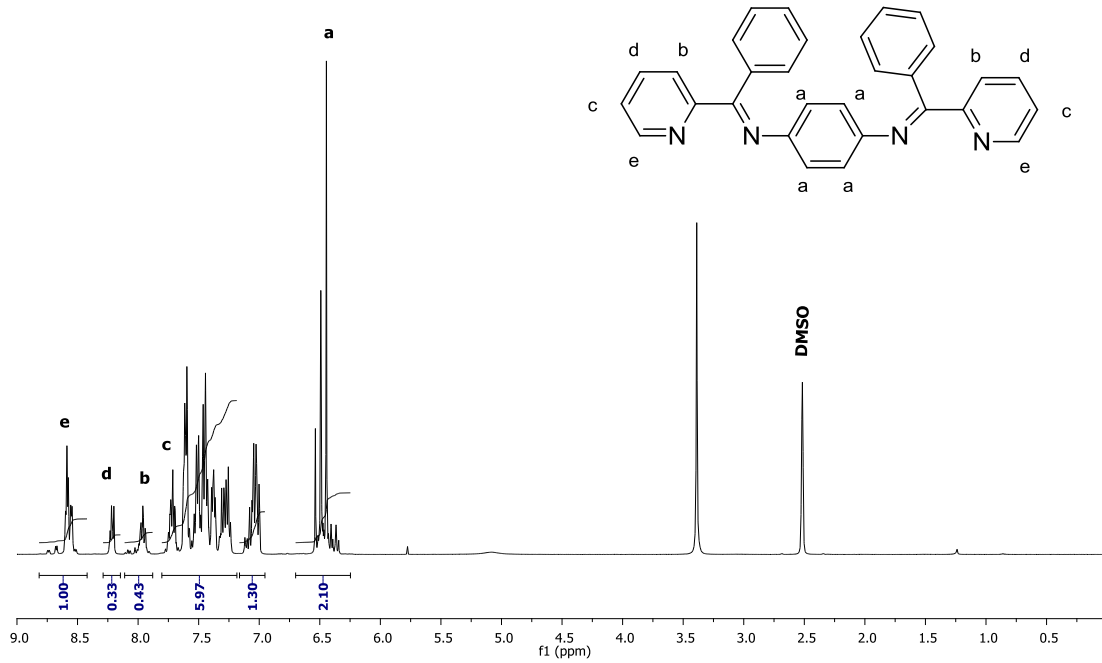


Şekil 6.7 L3 ligandının sentezi.

^1H NMR, FTIR, LC-MS spektral teknikleri ve elemental analiz sonuçlarının gösterdiği gibi L3 ligandı başarılı bir şekilde sentezlenilmiştir. Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'de sırasıyla FTIR ve ^1H NMR spektrumları gösterilmiştir. Diğer spektral teknikler ve elemental analiz sonuçları deneysel kısımda listelenmiştir.



Şekil 6.8 (a)1,4-fenilen diamin, (b) 2-benzoilpiridin ve c) (N^1E,N^4E)- N^1,N^4 -bis(fenil(piridin-2-il)metilen)benzen-1,4-diamin IR (ATR) spektrumu.



Şekil 6.9 L3 ligandının 1H NMR spektrumu.

6.2 LİGANDLARIN METİLMETAKRİLAT'IN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUNDAKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

6.2.1 CuCl/L1 Katalizör Sistemi İle MMA'nın Toluen İçerisindeki Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

CuCl/L1 kompleksi (yeşilimsi parlak sarı) oda sıcaklığında toluen içerisinde kısmen çözünür. CuCl, L1, EBİB, MMA ve toluen 90°C'de kahverengimsi koyu yeşil heterojen karışım oluşturur 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 polimerizasyon süresince aktif türlerin sayısının sabit olduğunu gösteren doğrusal birinci dereceden kinetik eğriler elde edildi. Ve bu sonlanma reaksiyonlarının katkısıyla sınırlandırılır (Şekil 6.10). Ancak, gecikme periyotları sırasıyla 0.3; 0.5;1;1.5 ligand/CuX oranları için 98; 95; 120 ve 113 dk da gözlemlendi.

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

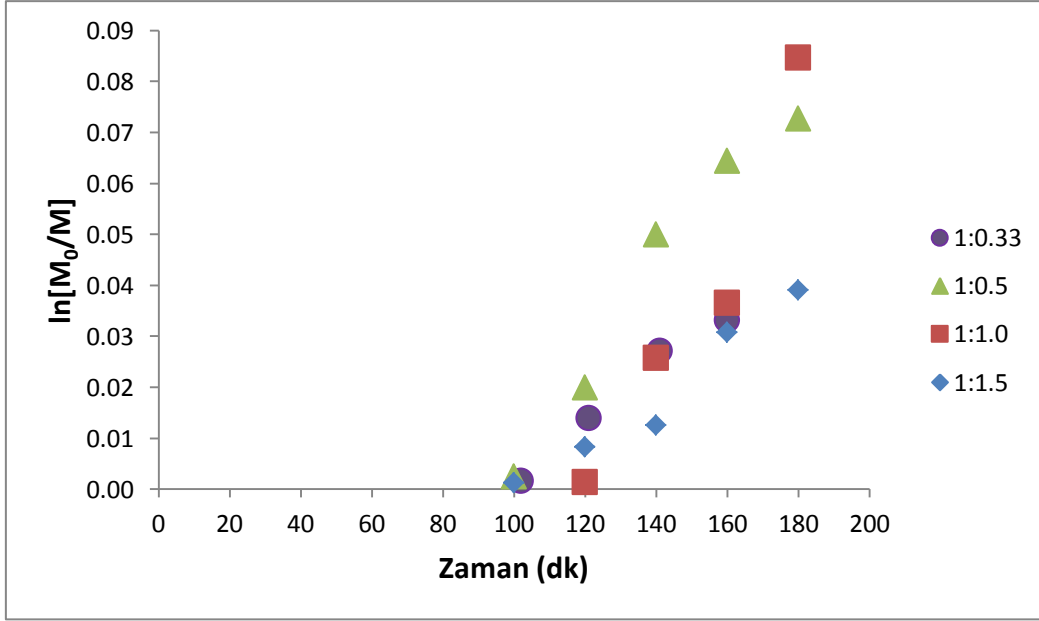
Deney no	[L1]/[CuCl] ^a x	% Dönüşüm ^b	Süre ^b (dk)	M _{n(th)} ^b (g/mol)	M _{n(GPC)} ^b (g/mol)	k _p ^{app} 10 ⁻⁵ s ⁻¹	M _w /M _n ^b	f _{ini,eff}
1	0.33	1,4	121	475,396	94336	1	1,29	0,005
2	0.50	2	120	595,54	146870	1,5	1,25	0,004
3	1.00	1,4	120	475,396	62981	2,16	1,27	0,008
4	1.50	0,8	120	355,252	111560	0,83	1,31	0,003

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

^bKinetik verilerden elde edilen değerler. Molekül ağırlıkları pMMA standartı kullanılarak GPC ile ölçüldü .

^cf_{ini,eff}. = M_{n,th}/M_{n,GPC}

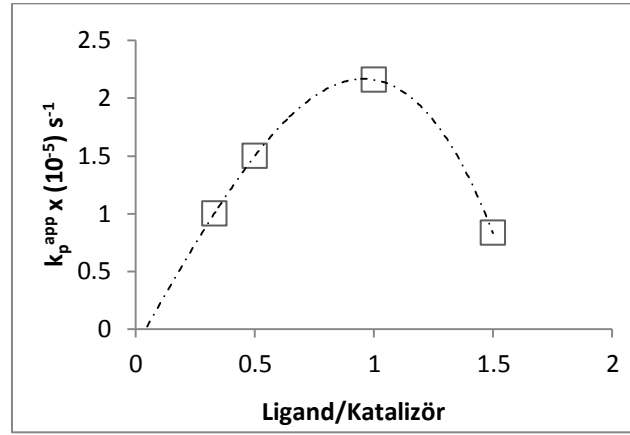
Polimerizasyonları görünür hız sabiti değerleri (k_p^{app}) Şekil 6.10' daki farklı ligand oranları için ln;([M]_o/[M]) - zaman grafiklerinin eğiminden hesaplandı ve de Çizelge 6.1'de listelenmiştir.



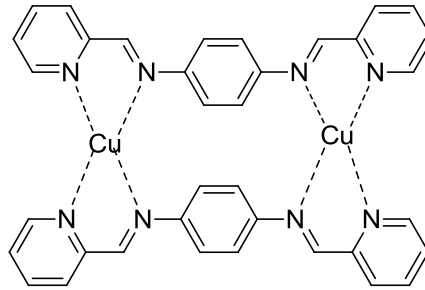
Şekil 6.10 MMA'nın 90°C de toluen içerisinde CuCl/L1 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP için yarı logaritmik kinetik eğrileri. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0 / [EBIB]_0 / [CuCl]_0 / [L1]_0 = 200/1/1/x$.

CuCl/L1 katalizör sistemi ile 90°C'de toluen içerisindeki MMA'nın ATRP'sinin elde edilen k_p^{app} polimerizasyon boyunca düşük radikal konstantesini ($k_p^{app} = k_p[R\cdot]$) varlığını göstermiştir ve $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ve $2.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ arasında bulunmuştur. İyi kontrollü sistem, dönüşüm ve düşük PDI değerleri ile doğrusal olarak artan molekül ağırlıkları, birinci dereceden kinetiklere sahip olarak tanımlanır. Daha düşük k_p^{app} bu sistemlerde genellikle en iyi kontrol sağlanır. MMA'nın ATRP'sinde farklı miktarlarda ligand kullanıldığında ligand/CuX 'e karşı k_p^{app} grafiğinde ligand katalizör oranlarından birisi maksimumu göstermiştir. Bu 1:1 ligand/CuX oranında en hızlı ve en etkili reaksiyonun olduğu anlamına gelir ve aşırı kullanımı gerekmez. Ligand dörtüçlü olmasına rağmen ligandın orta kısmında konumlandırılmış benzen halkası nedeniyle bükülme ihtimali vardır. Bu molekülde muhtemelen iki ligand iki bakır tuzuyla binükleer kompleks yapar ve böylece molekül 2:2 olarak davranır buda 1:1 olduğu anlamına gelir (Şekil 6.11).

a)



b)

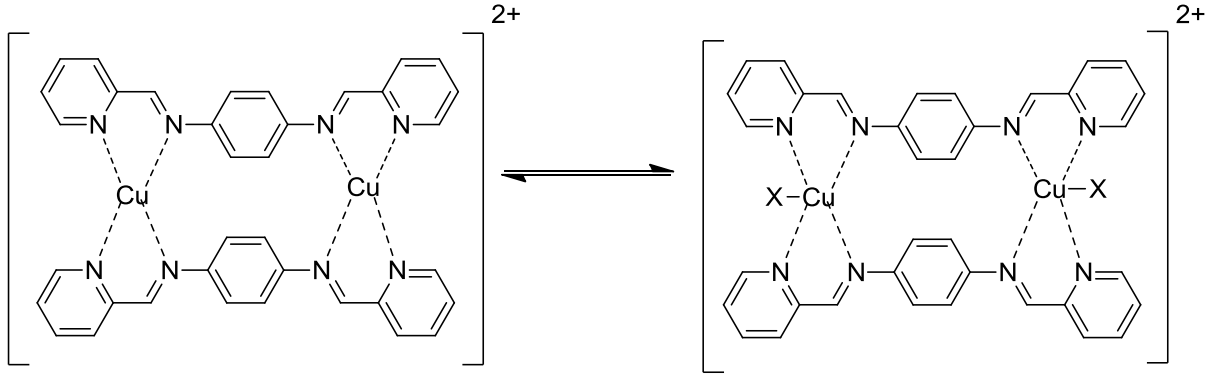


Şekil 6.11 (a) MMA'nın ligand olarak L1 kullanılarak 90°C'de toluene içerisinde $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$, $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L1]_0 = 200/1/1/x$, ATRP'si için ligand /CuX oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği (b) Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.

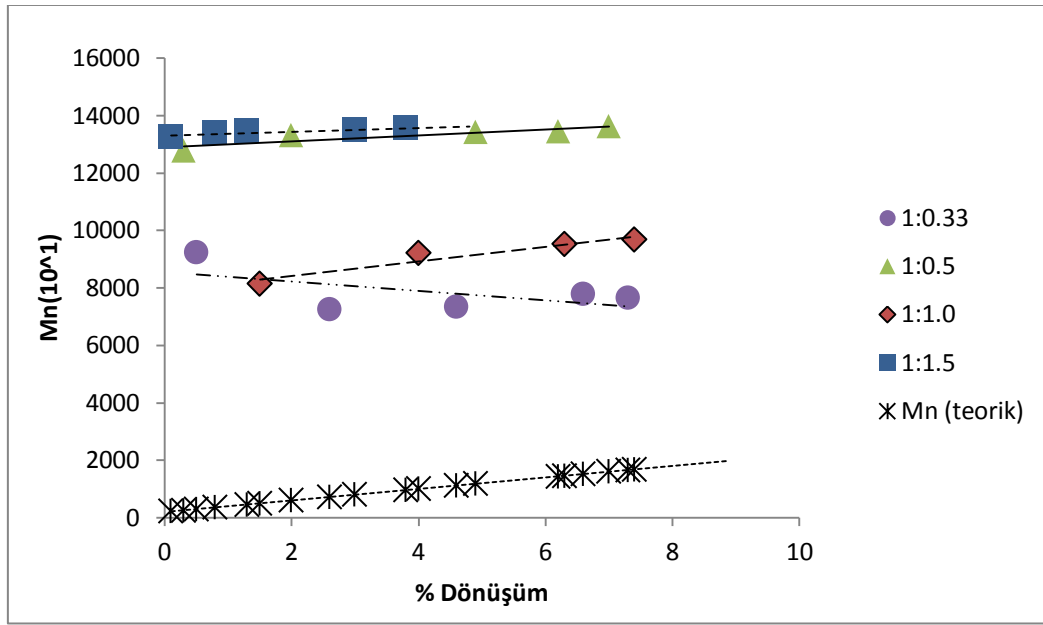
Şekil 6.11(b) de gösterildiği gibi ligand olarak L1'nin düzenlenmesi nedeniyle CuCl/L1 'in binükleer davranışı gecikme periyodunun gözlenmesinin başlıca nedeni aktivasyonun yavaş gerçekleşmesi olabilir (Xu et al. 2005, Al-Harhi et al. 2007, Chen et al. 2009, Zhao et al. 2009).

Görüldüğü gibi $M_{n,GPC}$ değerleri dönüşüm ile doğrusal olarak artar, $M_{n,GPC}$ değerleri $M_{n,th}$ değerlerinden daha yüksektir ve buyüzden $M_{n,th}/M_{n,GPC}$ oranı olan $f_{ini,eff}$ değerleri 0,003 ve 0,008 arasında ve biraz düşüktür. Polimerler Şekil 6.13'de olduğu gibi biraz geniş molekül ağırlığı dağılımına ($M_w/M_n = 1.25-1.31$, Çizelge 6.1) sahiptir. Bu sonuçlar, teorik olarak daha kararlı metal halojenür ($M_t^{n+1}X/L$) komplekslerinin yüksek oksidasyon durumunun olduğu katalizör sistemlerimiz için beklenmektedir (Şekil 6.12). Bu nedenle deaktivasyon basamağı aktivasyon basamağından daha yavaş olabilir, bu ATRP için istenen bir durum

değildir. Bu molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı üzerinden kötü kontrol sağlar ve de gecikme periyodunun başka bir nedeni olabilir.



Şekil 6.12 Katalizör kompleksimiz için $Mt^{n+1}X/L$ ve Mt^n/L arasındaki dengeyi şematik gösterimi.



Şekil 6.13 MMA'nın 90°C'de toluen içerisinde CuCl/L1 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için (% dönüşüm) karşı molekül ağırlığı grafiği. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$
 $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L1]_0 = 200/1/1/x$.

6.2.1.1 CuCl/L1 kompleksinin CV Ölçümleri

L1 ligandının bakır komplekslerindeki dönüşümlü voltametri ölçümleri (CV) bu metal komplekslerinin çözeltideki tersinirliklerini ve kararlılıklarını incelemek amacıyla yapılmıştır. Dönüşümlü voltogramlar oda sıcaklığında asetonitrilde 0.01 M konsantrasyonlarında CuCl/L1 kompleksleri için kaydedildi ve Çizelge 6.2’de ilişkilendirildi (Şekil 6.14).

0.01 M kompleksin konsantrasyonu için $E_{1/2}$ değerleri CuCl/L1 binükleer katalizör kompleksindeki Cu(I) merkezlerinin oldukça kolay yükseltgendiğini ve potansiyel olarak kolay ATRP için uygun olduğunu göstermektedir. Elde edilen ATRP kinetiklerinin ve elektrokimyanın redoks potansiyellerinin paralel trendleri ATRP katalizörleri için tarama penceresi sağlar. 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’den 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’den yüksek olduğunda polimerizasyon hızı pratik olarak çok yavaştır, başka bir deyişle Cu(I) kompleksleri zayıf bir indirgendir ve yükseltgenmesi zordur (Qiu et al. 2000a) . Pikten pike ayrılma (ΔE) 0.01 M konsantrasyonlardaki CuCl/L1 katalizör kompleksi için 101 mV olarak bulundu. Bu değer (tek elektron prosesleri için teoriksel olarak 58.5 mV beklenir) bizim söz konusu binükleer CuCl/L1 katalizör kompleksinde iki elektron redoks prosesi için beklenen değeri 117 mV’den daha küçüktür ve bu bize kompleksin tersinir olduğunu gösterir (Çizelge 6.2).

Çizelge 6.2 CuCl/L1 komplekslerinin redoks potansiyelleri oda sıcaklığında asetonitrilde dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçülmüştür.

Numune	$E_{p,a}$ ^b (V)	$E_{p,c}$ ^b (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE (mV)	I_b/i_f ^c
Cu(I)Cl	0.88	0.706	0.793	174	2.1
LİGAND (L1)	1.806	-1.683	0,0615	3489	0,90
CuCl/L1*	0.467	0.366	0,4165	101	0,92

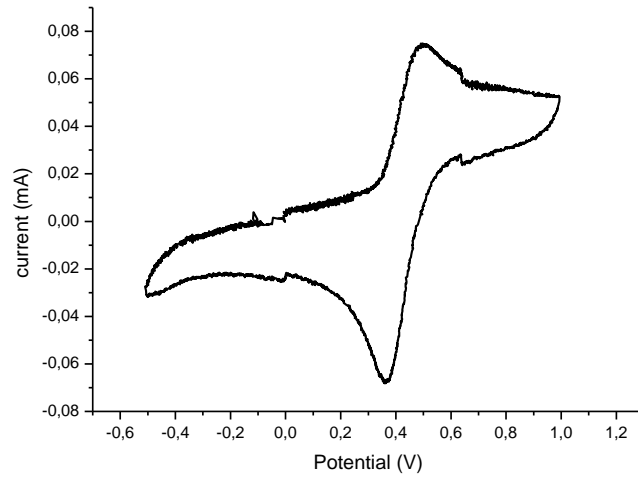
^a0,05 M Bu₄NBF₄; tarama hızı: 100mV/s, [CuCl]:[L1]= 1:1

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

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

^d $\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c}$;

^e i_b/i_f ileri pik akımının geri pik akımına oranıdır.



Şekil 6.14 CuCl/L1 komplekslerinin asetonitrildeki dönüşümlü voltogramı. [Bu₄NBF₄]=0.05 M, [CuCl]:[L1]= 1:1, [CuCl/L1]₀= 0.01 M, tarama hızı: 100mV/s.

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

MMA'nın CuCl/L2 katalizör sisteminin ATRP'deki çözücü etkisini araştırmak amacıyla apolar çözücü olarak toluen ve polar çözücü olarak asetonitril kullanılarak gerçekleştirildi.

6.2.2.1 Toluendeki ATRP'si

CuCl/L2 kompleksi (yeşilimsi parlak sarı) oda sıcaklığında toluen içerisinde kısmen çözünür. CuCl, L2, EBİB, MMA ve toluen 90°C'de kahverengimsi koyu yeşil heterojen karışım oluşturur ve bu yüzden polimerizasyonlar heterojen ortamda gerçekleşir. Başlangıç konsantrasyonları ve polimerizasyon sonuçları Çizelge 6.3 de listelenmiştir. MMA'nın ATRP'sinde ligand olarak L2 kullanıldığında polimerizasyon süresince aktif türlerini sayısının sabit olduğunu gösteren doğrusal birinci dereceden kinetik eğriler elde edildi. Ve bu sonlanma reaksiyonlarının katkısıyla sınırlandırılır (Şekil 6.15). Ancak, gecikme periyotları yaklaşık olarak 0.5; 1; 1.5 ligand/CuX oranları için 20-40 dk ve 0,33 ligand/CuX oranı için yaklaşık 80 dk da gözlenmiştir.

Çizelge 6.3 CuCl/L2 katalizör sistemi ile MMA'nın toluen içerisindeki ATRP'si.

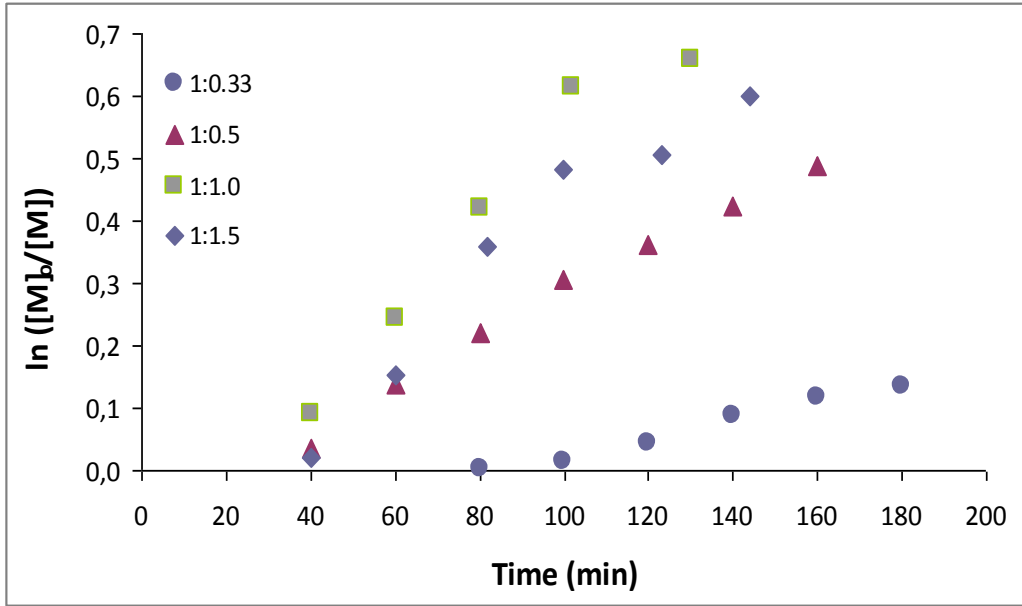
Deney no	[L2]/[CuCl] ^a x	% Dönüşüm ^b	Süre ^b (dk)	M _{n(th)} ^b (g/mol)	M _{n(GPC)} ^b (g/mol)	M _w /M _n ^b	k _p ^{app} 10 ⁻⁵ s ⁻¹	f _{ini.eff} ^c
1	0.33	1.50	100	495	11750	1.28	2.10	0.04
2	0.50	24.2	100	5041	15620	1.46	5.50	0.32
3	1.00	42.0	102	8605	17638	2.35	9.83	0.49
4	1.50	35.1	100	7223	28687	1.73	8.30	0.25

^a[MMA]_o = 8.5 mol L⁻¹ 90 °C de toluende. [MMA]_o/[EBIB]_o/[CuCl]_o/[L2]_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}

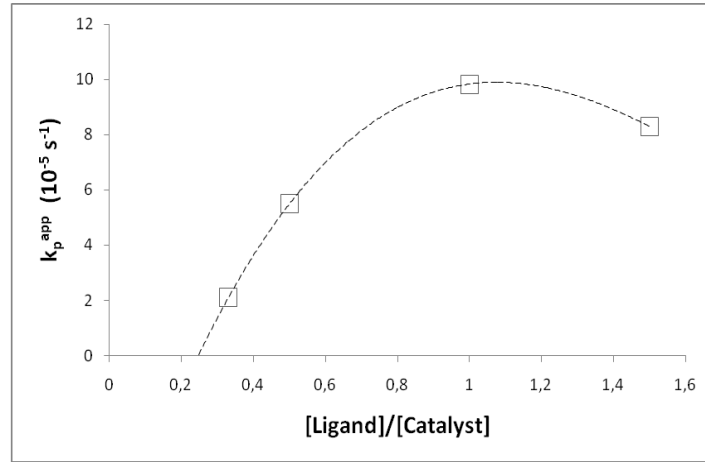
Polimerizasyonları görünür hız sabiti değerleri (k_p^{app}) Şekil 6.15'deki farklı ligand oranları için ln; ([M]_o/[M])_o-zaman grafiklerinin eğiminden hesaplandı ve de Çizelge 6.13'de listelenmiştir.



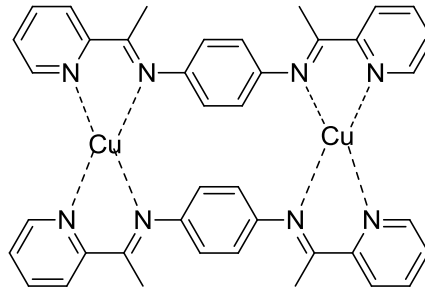
Şekil 6.15 MMA'nın 90°C'de toluen içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP için yarı logaritmik kinetik eğrileri. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$
 $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$.

CuCl/L2 katalizör sistemi ile 90°C'de toluen içerisindeki MMA'nın ATRP'sinin elde edilen k_p^{app} polimerizasyon boyunca düşük radikal konsantrasyonunun ($k_p^{app} = k_p[R\cdot]$) varlığını göstermektedir ve $2,10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ve $9,83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ arasında bulunmuştur. İyi kontrollü sistemde, dönüşüm ve düşük PDI değerleri ile doğrusal olarak artan molekül ağırlıklarının olması, birinci dereceden kinetiklere sahip olduğu anlamına gelir. Daha düşük görünür hız sabitlerine sahip bu sistemlerde genellikle en iyi kontrol sağlanır. MMA'nın ATRP'sinde farklı miktarlarda ligand kullanıldığında ligand/CuX'e karşı k_p^{app} grafiğinde ligand katalizör oranlarından birisi maksimumu göstermiştir. Bu 1:1 ligand/CuX oranında en hızlı ve en etkili reaksiyonun olduğu anlamına gelir ve aşırı kullanımı gerekmez. Ligand dördüçlü olmasına rağmen ligandın orta kısmında konumlandırılmış benzen halkası nedeniyle bükülme ihtimali vardır. Bu molekülde muhtemelen iki ligand iki bakır tuzuyla binükleer kompleks yapar ve böylece molekül 2:2 olarak davranır buda 1:1 olduğu anlamına gelir (Şekil 6.16).

a)

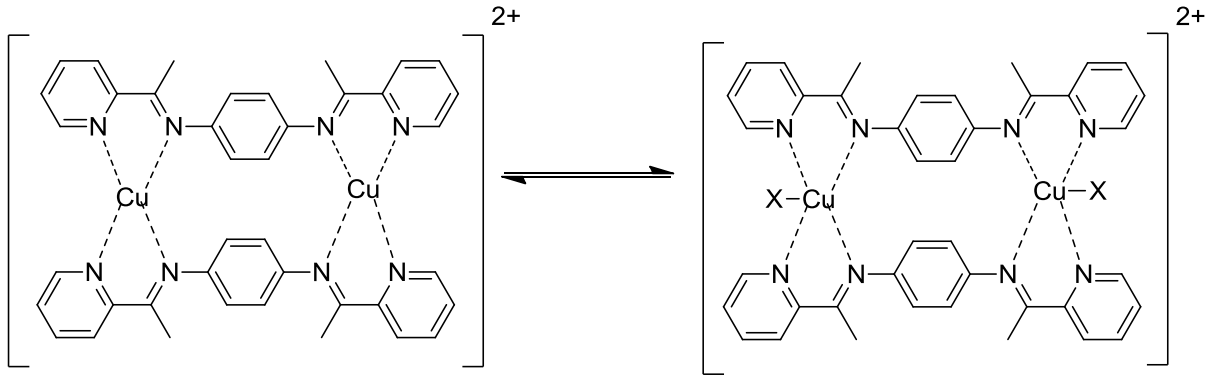


b)

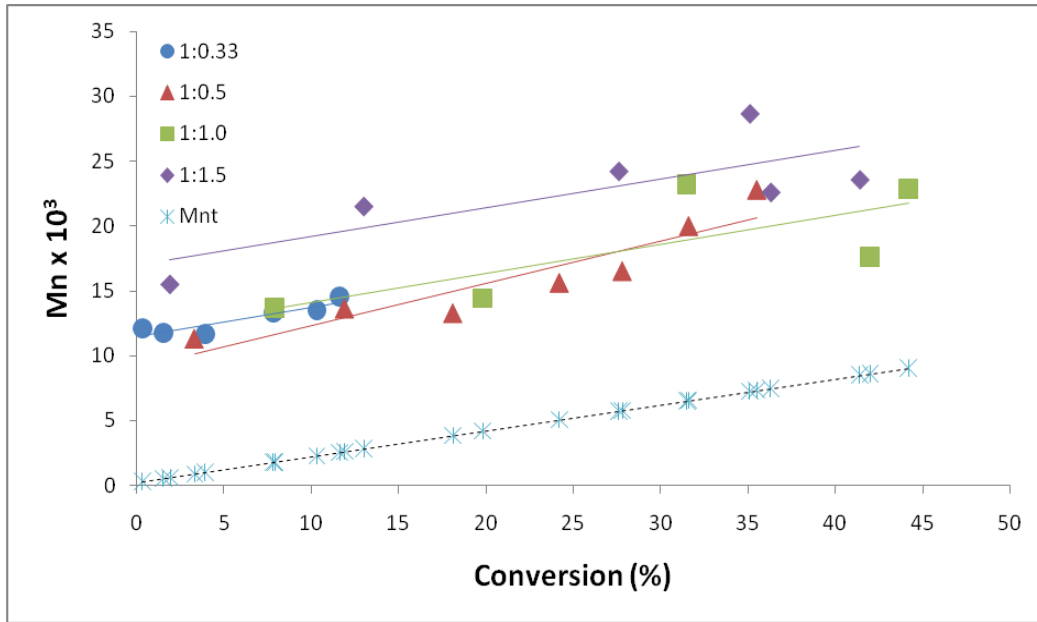


Şekil 6.16 (a) MMA'nın ligand olarak L2 kullanılarak 90oC' de toluene içerisinde $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$, $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$, ATRP'si için ligand /CuX oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği (b) Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.

Şekil 6.16 b'de gösterildiği gibi ligand olarak L2'nin düzenlenmesi nedeniyle CuCl/L2 'nin binükleer davranışı gecikme zamanının gözlenmesi için başlıca nedeni olabilen yavaş aktivasyona yönelir (Xu et al. 2005, Al-Harhi et al. 2007, Chen et al. 2009, Zhao et al. 2009). Görüldüğü gibi $M_{n,GPC}$ değerleri dönüşüm ile doğrusal olarak artar, $M_{n,GPC}$ değerleri $M_{n,th}$ değerlerinden daha yüksektir ve bu yüzden $M_{n,th}/M_{n,GPC}$ oranı olan $f_{ini,eff}$ değerleri 0,04 ve 0,49 arasında ve biraz düşüktür. Polimerler Şekil 6.18 de olduğu gibi biraz geniş molekül ağırlığı dağılımına ($M_w/M_n = 1,28-2,35$, Çizelge 6.3) sahiptir. Bu sonuçlar, teoriksel olarak daha kararlı metal halojenür ($M_t^{n+1}X/L$) komplekslerinin yüksek oksidasyon durumunun olduğu katalizör sistemlerimiz için beklenmektedir (Şekil 6.17). Bu nedenle deaktivasyon basamağı aktivasyon basamağından daha yavaş olabilir. Ancak bu durum ATRP için istenen bir durum değildir. Bunun molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı üzerinden kötü kontrol sağlar ve de gecikme periyodunun başka bir nedeni olabilir.



Şekil 6.17 Katalizör kompleksimiz için $\text{Mt}^{n+1}\text{X/L}$ ve Mt^nL arasındaki dengenin şematik gösterimi.



Şekil 6.18 MMA'nın 90°C'de toluen içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. $[\text{MMA}]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{MMA}]_0/[\text{EBIB}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{L2}]_0 = 200/1/1/x$.

6.2.2.2 Asetonitrildeki ATRP'si

CuCl/L2 kompleksi (kırmızımsı-kahve) oda sıcaklığında asetonitril içerisinde çözünür. CuCl , L2 , EBİB , MMA ve asetonitril 90°C'de kırmızımsı kahve homojen karışım oluşturur ve böylece polimerizasyonlar homojen ortamda gerçekleşir. Başlangıç şartları ve polimerizasyon sonuçları Çizelge 6.4'de listelenmiştir. Ligand olarak L2 kullanılarak MMA 'nın ATRP'si için polimerizasyon süresince aktif türlerin, sayısının sabit olduğunu gösteren doğrusal birinci

dereceden kinetik eğriler elde edildi ve bu sonlanma reaksiyonlarının katkısını sınırlandırır (Şekil 6.19). Ancak, gecikme periyotlar yaklaşık olarak 0.5; 1.5; 2 ligand/CuX oranları için 25-40 dk ve 1 ligand/CuX oranı için asetonitrilde yaklaşık 10 dk da gözlenmiştir.

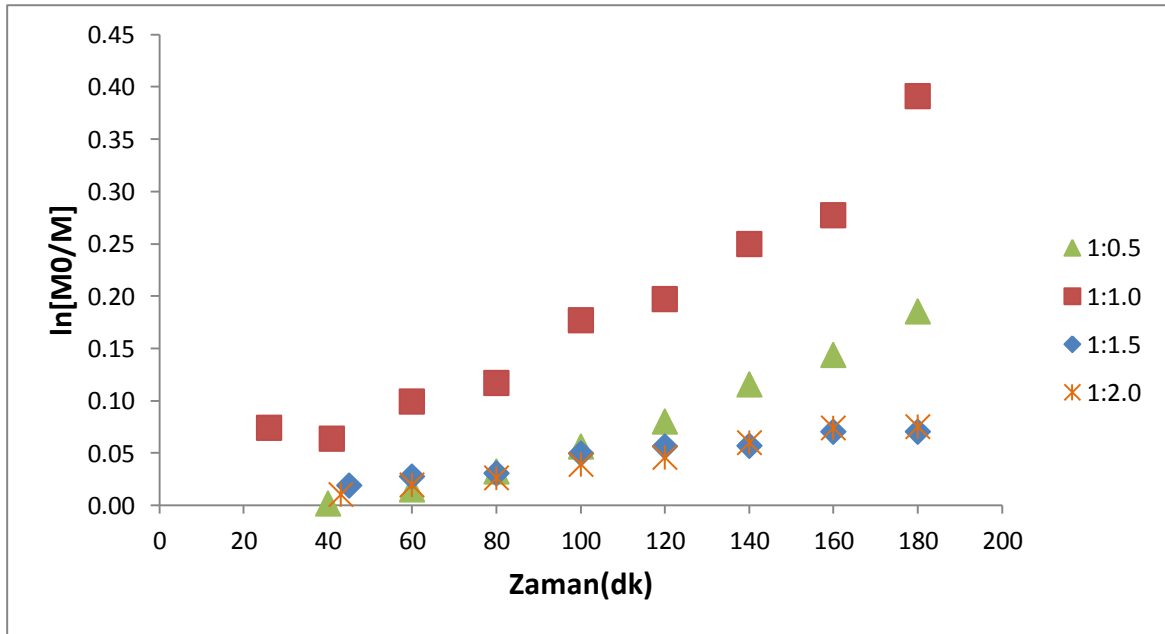
Çizelge 6.4 CuCl/L2 katalizör sistemi ile MMA'nın asetonitril içerisindeki ATRP'si.

Deney no	[L2]/[CuCl] ^a x	% Dönüşüm ^b	Süre ^b (dk)	M _{n(th)} ^b (g/mol)	M _{n(GPC)} ^b (g/mol)	M _w /M _n ^b	k _p ^{app} 10 ⁻⁵ s ⁻¹	f _{ini.eff} ^c
1	0.50	5.40	100	3438.95	40009	1.38	2.17	0.03
2	1.00	16.20	100	2377,676	28603	1,42	3.30	0.12
3	1.50	4.80	100	1156.21	30508	1.35	0.67	0.04
4	2.00	3.90	100	975.99	24300	1.29	0.83	0.04

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

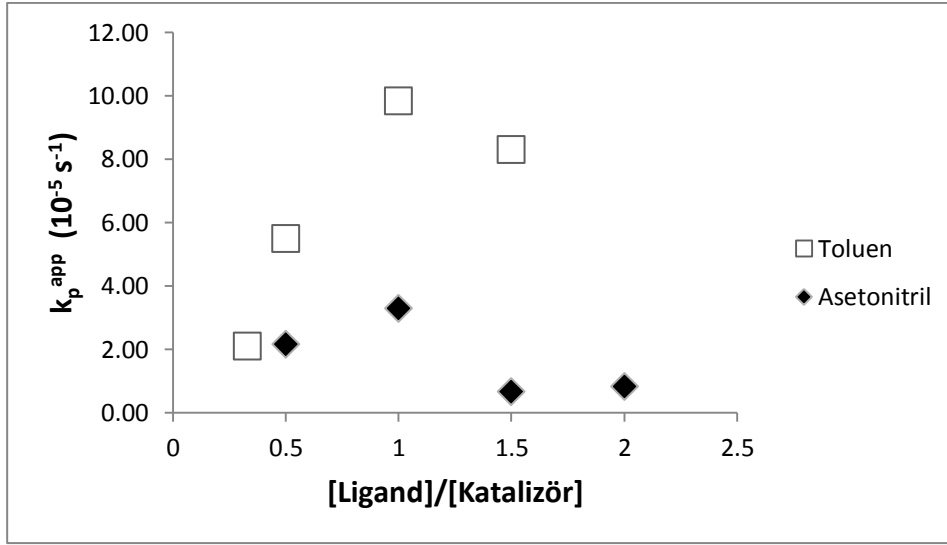
^bKinetik verilerden elde edilen değerler.Molekül ağırlıkları pMMA standartı kullanılarak GPC ile ölçüldü .

^cf_{ini.eff}.=M_{n,th}/M_{n,GPC}



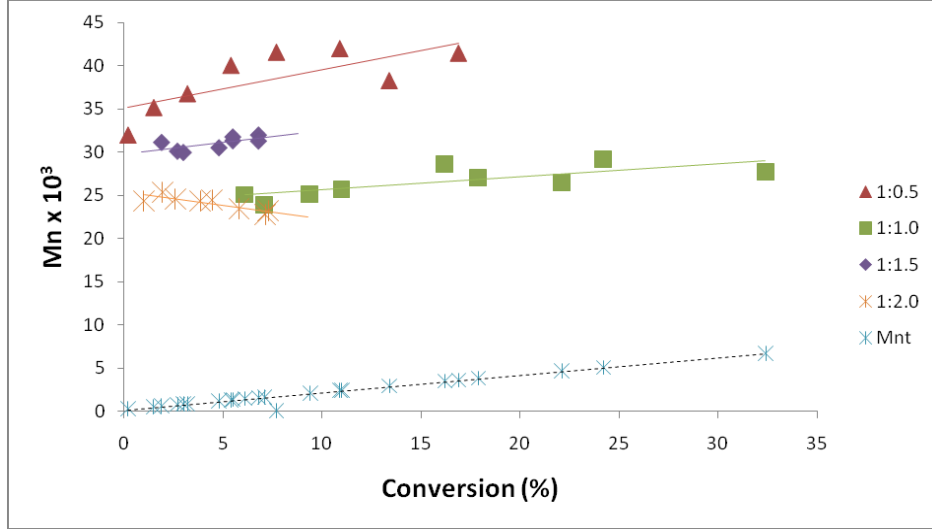
Şekil 6.19 MMA'nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için yarı logaritmik kinetik eğrileri. [MMA]_o= 8.5 mol L⁻¹ [MMA]_o/ [EBIB]_o/ [CuCl]_o/ [L2]_o = 200/1/1/x.

Polimerizasyonların (k_p^{app}) Şekil 6.16a daki farklı ligand oranları için $\ln([M]_0/[M])$ -zaman grafiklerinin eğiminden hesaplandı ve Çizelge 6.4 de listelendi. CuCl/L2 katalizör sistemi ile 90°C de asetonitril içerisindeki MMA'nın ATRP'sinin elde edilen k_p^{app} polimerizasyon boyunca düşük radikal konstantesini ($k_p^{app} = k_p[R\cdot]$) varlığını göstermektedir ve $6.67 \times 10^{-6} s^{-1}$ ve $3.30 \times 10^{-5} s^{-1}$ arasında bulunmuştur. MMA'nın ATRP'sinde farklı miktarlarda ligand kullanıldığında ligand/CuX'e karşı k_p^{app} grafiğinde $[ligand]/[katalizör]$ oranlarından birisi maksimumu göstermiştir (Şekil 6.20).



Şekil 6.20 MMA'nın ligand olarak L2 kullanılarak 90 oC de asetonitril içerisinde $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$ oranlarında ATRP'si için ligand /CuX oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği.

Elde edilen $M_{n,(GPC)}$ değerleri $M_{n,(th)}$ değerlerden daha yüksektir ve bu yüzden $M_{n,(th)}/M_{n,(GPC)}$ oranı olan $f_{ini,eff}$ değerleri 0.03-0.12 arasında düşüktür ve elde edilen polimerler biraz geniş molekül ağırlığı dağılımına sahiptir ($M_w/M_n = 1.29-1.42$, Çizelge 6.4) (Şekil 6.21).



Şekil 6.21 MMA 'nın 90°C de asetonitril içerisinde CuCl/L2 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. $[MMA]_0=8.5\text{molL}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L2]_0 = 200/1/1/x$.

6.2.2.3 CuCl/L2 kompleksinin CV Ölçümleri

L2 ligandının bakır komplekslerindeki dönüşümlü voltametri ölçümleri (CV) çözeltideki bu metal komplekslerinin tersinirliklerini ve kararlılıklarını incelemek amacıyla yapılmıştır. Dönüşümlü voltogramlar oda sıcaklığında asetonitrilde sırasıyla 0.0025 M ve 0.01 M konsantrasyonlarında CuCl/L2 kompleksleri için kaydedildi ve Çizelge 6.5'de ilişkilendirildi (Şekil 6.22).

Kompleksin her iki konsantrasyonu için $E_{1/2}$ değerleri CuCl/L2 binükleer katalizör komplekslerindeki Cu(I) merkezlerinin oldukça kolay yükseltgendiğini ve potansiyel olarak kolay ATRP için uygun olduğunu göstermektedir. Elde edilen ATRP kinetiklerinin ve elektrokimyanın redoks potansiyellerinin paralel trendleri ATRP katalizörleri için tarama penceresi sağlar. 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 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 yüksek olduğunda polimerizasyon hızı pratik olarak çok yavaştır, başka bir deyişle Cu(I) kompleksleri zayıf bir indirgendir ve yükseltgenmesi zordur (Qiu et al. 2000a). Pikten pike ayrılma (ΔE) sırasıyla 0.01 M ve 0.0025 M konsantrasyonlardaki CuCl/L2 katalizör

kompleksleri için 924 mV ve 624 mV olarak bulundu. Bu değerler (tek elektron prosesleri için teoriksel olarak 58.5 mV beklenir) bizim söz konusu binükleer CuCl/L2 katalizör komplekslerinde iki elektron redoks prosesi için beklenen değeri 117 mV dan daha büyüktür ve bu bize kompleksin tersinir olmadığını veya yarı tersinir olduğunu gösterir. Aynı zamanda katalizör kompleksinin konsatrasyonunun azalması sistemin tersinirliğe doğru kaydığını göstermektedir (Çizelge 6.5).

Çizelge 6.5 CuCl/L2 komplekslerinin redoks potansiyelleri oda sıcaklığında asetonitrilde dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçülmüştür.

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	0.01	0,771	-0,158	307	929	0,72
2	0.0025	0,619	-0,007	306	626	1,38

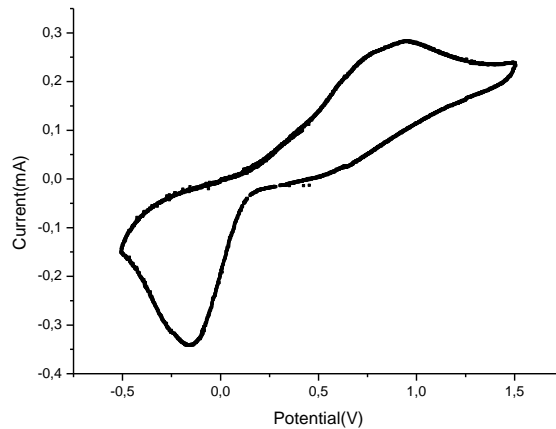
^a0,05 M Bu₄NBF₄ ;tarama hızı: 100mV/s, [CuCl]:[L2]= 1:1

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

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

^dΔE =E_{p,a}- E_{p,c}^e

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



Şekil 6.22 CuCl/L2 komplekslerinin asetonitrildeki dönüşümlü voltogramı. [Bu₄NBF₄]=0.05 M, [CuCl]:[L2]= 1:1, [CuCl/L2]₀= 0.01 M, tarama hızı: 100mV/s.

6.2.3 CuCl/L3 Katalizör Sistemi İle MMA'nın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

CuCl/L3 kompleksi (yeşilimsi parlak sarı) oda sıcaklığında toluen içerisinde kısmen çözünür. CuCl, L3, EBİB, MMA ve toluen 90°C de kahverengimsi koyu yeşil heterojen karışım oluşturur ve buyüzen polimerizasyonlar heterojen ortamda gerçekleşir. Başlangıç konsatrasyonları ve polimerizasyon sonuçları Çizelge 6.6'da listelendi. MMA'nın ATRP'sinde ligand olarak L3 kullanıldığında, polimerizasyon süresince aktif türlerini sayısının sabit olduğunu gösteren doğrusal birinci dereceden kinetik eğriler elde edildi. Ve bu sonlanma reaksiyonlarının katkısıyla sınırlandırılır (Şekil 6.23). Ancak, gecikme periyotlar yaklaşık olarak 0.5; 1; 1.5 ligand/CuX oranları için 20-40 dk ve 0,33 ligand/CuX oranı için yaklaşık 80 dk da gözlenmiştir.

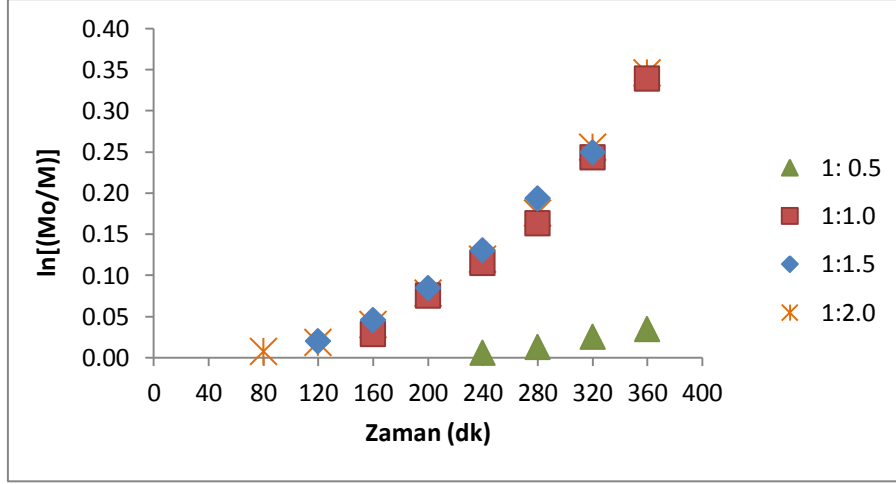
Çizelge 6.6 CuCl/L3 katalizör sistemi ile MMA'nın asetonitril içerisindeki ATRP'si.

Deney no	[L3]/[CuCl] ^a x	% Dönüşüm ^b	Süre ^b (dk)	M _{n(th)} ^b (g/mol)	M _{n(GPC)} ^b (g/mol)	M _w /M _n ^b	k _p ^{app} 10 ⁻⁵ s ⁻¹	f _{ini.eff} ^c
1	0.50	0.60	240	315,204	21332	1,24	0,33	0,01
2	1.00	10.90	240	2377,676	23867	1,42	2,5	0,10
3	1.50	12.30	240	2658,012	20843	1,32	2,16	0,13
4	2.00	11.30	240	2457,772	20862	1,32	2,16	0,12

^a[MMA]_o = 8.5 mol L⁻¹ 90 °C de toluende. [MMA]_o/[EBIB]_o/[CuCl]_o/[L3]_o = 200/1/1/x.

^bKinetik verilerden elde edilen değerler. Molekül ağırlıkları pMMA standartı kullanılarak GPC ile ölçüldü .

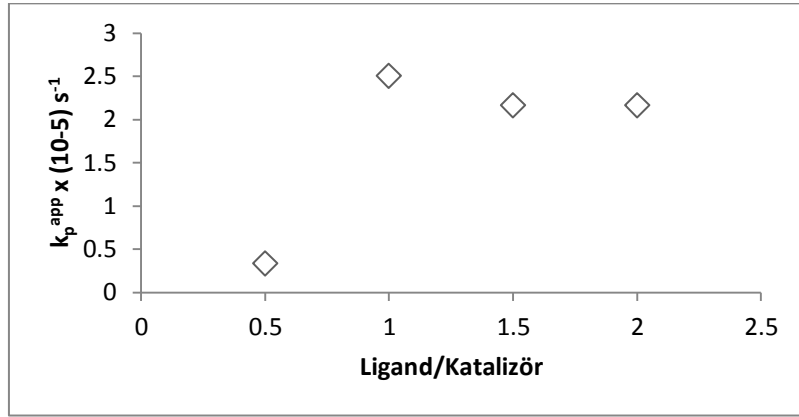
^cf_{ini.eff.} = M_{n,th}/M_{n,GPC}



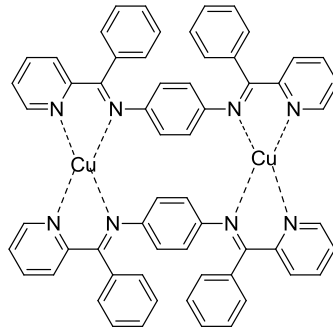
Şekil 6.23 MMA'nın 90°C de toluen içerisinde CuCl/L3 katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için yarı logaritmik kinetik eğrileri. $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L3]_0 = 200/1/1/x$.

CuCl/L3 katalizör sistemi ile 90°C de toluen içerisindeki MMA'nın ATRP'sinin elde edilen k_p^{app} polimerizasyon boyunca düşük radikal konstantesini ($k_p^{app} = k_p[R\cdot]$) varlığını göstermektedir ve $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ve $2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ arasında bulunmuştur. İyi kontrollü sistem dönüşüm ve düşük PDI değerleri ile doğrusal olarak artan molekül ağırlıkları, birinci dereceden kinetiklere sahip olarak tanımlanır. Daha düşük görünür hız sabitlerine sahip bu sistemlerde genellikle en iyi kontrol sağlanır. MMA'nın ATRP'sinde farklı miktarlarda ligand kullanıldığında ligand/CuX'e karşı k_p^{app} grafiğinde ligand katalizör oranlarından birisi maksimumu göstermiştir. Bu 1:1 ligand/CuX oranında en hızlı ve etkili reaksiyonun olduğu anlamına gelir ve aşırı kullanımı gerekmez. Ligand dördüçlü olmasına rağmen ligandın orta kınsmında konumlandırılmış benzen halkası nedeniyle bükülme olasılıklıdır. Bu molekülde muhtemelen iki ligand iki bakır tuzuyla binükleer kompleks yapar ve böylece molekül 2:2 olarak davranır buda 1:1 olduğu anlamına gelir (Şekil 6.24).

a)

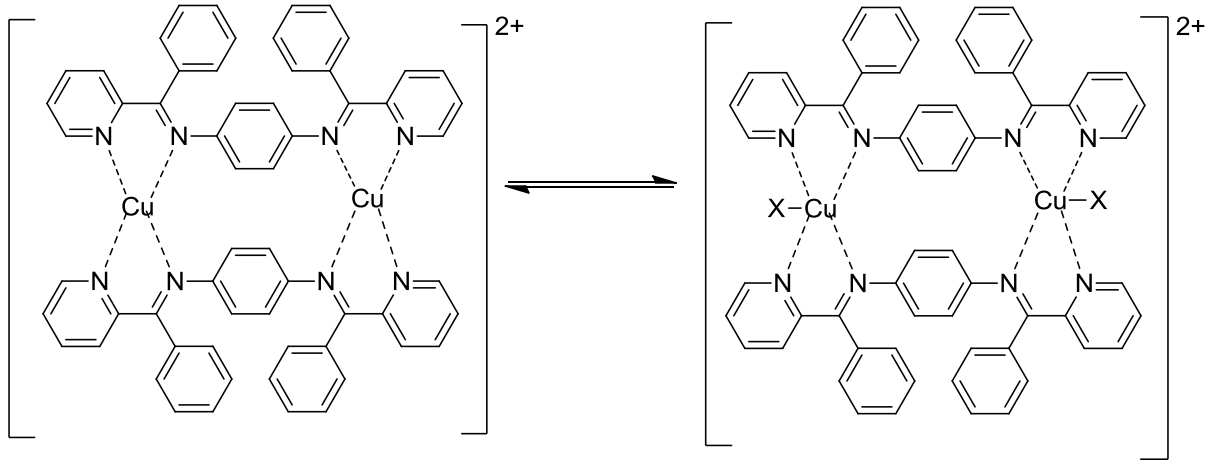


b)

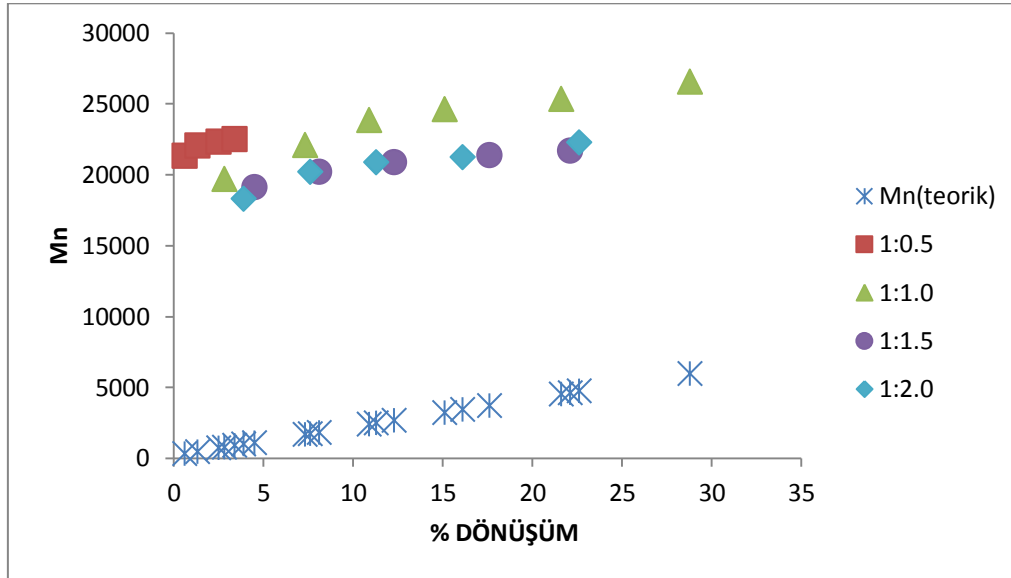


Şekil 6.24 (a) MMA'nın ligand olarak L3 kullanılarak 90 °C de toluene içerisinde $[MMA]_0 = 8.5 \text{ mol L}^{-1}$ $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L3]_0 = 200/1/1/x$, ATRP'si için ligand /CuX oranına karşı görünür hız sabitlerinin grafiği (b) Ligand/katalizör kompleksinin şematik gösterimi.

Şekil 6.24 b de gösterildiği gibi Ligand olarak L3'nin düzenlenmesi nedeniyle CuCl/L3 'nin binükleer davranışı gecikme zamanının gözlenmesi için başlıca nedeni olabilen yavaş aktivasyona yönelir (Xu et al. 2005, Al-Harhi et al. 2007, Chen et al. 2009, Zhao et al. 2009). Görüldüğü gibi $M_{n,GPC}$ değerleri dönüşüm ile doğrusal olarak artar, $M_{n,GPC}$ değerleri $M_{n,th}$ değerlerinden daha yüksektir ve buyüzden $M_{n,th}/M_{n,GPC}$ oranı olan $f_{ini,eff}$ değerleri 0.01 ve 0.13 arasında ve biraz düşüktür. Polimerler Şekil 6.26 da olduğu gibi biraz geniş molekül ağırlığı dağılımına ($M_w/M_n = 1.24-1.42$, Çizelge 6.3) sahiptir. Bu sonuçlar ,teoriksel olarak daha kararlı metal halojenür ($M_t^{n+1}X/L$) komplekslerinin yüksek oksidasyon durumunun olduğu katalizör sistemlerimiz için beklenmektedir (Şekil 6.25). Bu nedenle deaktivasyon basamağı aktivasyon basamağından daha yavaş olabilir, bu ATRP için istenen bir durum değildir. Bunun molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı üzerinden kötü kontrole ve de gecikme zamanlar için başka bir nedeni olabilir.



Şekil 6.25 Katalizör kompleksimiz için $Mt^{n+1}X/L$ ve Mt^n/L arasındaki dengenin şematik gösterimi.



Şekil 6.5 MMA 'nın 90°C de toluen içerisinde $CuCl/L3$ katalizör sistemi ile gerçekleştirilen ATRP'si için (%) dönüşüme karşı molekül ağırlığı grafiği. $[MMA]_0=8.5\text{mol L}^{-1}$
 $[MMA]_0/[EBIB]_0/[CuCl]_0/[L3]_0 = 200/1/1/x$

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

(N^1E, N^4E)- N^1, N^4 -bis(piridin-2-iletillen)benzen-1,4-diamin(L1), (N^1E, N^4E)- N^1, N^4 -bis(piridin-2-il)etilen)benzen-1,4-diamin (L2) ve (N^1E, N^4E)- N^1, N^4 -bis(fenil(piridin-2-il)metilen)benzen-1,4-diamin (L3) ligandları sırasıyla basit ve kullanışlı bir reaksiyon yoluyla sentezlenmiştir. Metilmetakrilat'ın ATRP'sindeki etkinlikleri incelenen L1, L2 ve L3 ligandları için polimerizasyon süresince aktif türlerin sayısının sabit olduğunu belirten doğrusal birinci derece kinetik eğriler elde edildi. Buna ek olarak, gecikme periyotları L1/CuX oranları için sırasıyla 0.3; 0.5; 1; 1.5 oranlarında çözücü olarak toluende 98; 95; 120 ve 113 dk da gözlemlendi. Gecikme periyotları L2/CuX oranı için toluende yaklaşık olarak 0.5; 1; 1.5 L2/CuX oranları için 20-40 dk ve 0,33 L2/CuX oranı için yaklaşık 80 dk da gözlemlenirken asetonytrilde 0.5; 1.5; 2 L2/CuX oranları için yaklaşık olarak 25-40 dk ve 1.0 L2/CuX oranı için yaklaşık 10 dk da gözlemlendi. L1/CuX oranları için sırasıyla 0.3; 0.5; 1; 1.5 oranlarında çözücü olarak toluende 98; 95; 120 ve 113 dk da gözlemlendi. L3/CuX oranları (0.5; 1; 1.5;2) için sırasıyla 220,158,130 ve 145 dk da gecikme periyotları gözlemlendi. MMA'nın ATRP'sinde elde edilen k_p^{app} polimerizasyon boyunca düşük radikal konstantısının ($k_p^{app} = k_p[R\cdot]$) varlığını göstermektedir. k_p^{app} değerleri CuCl/L1 katalizör sistemi ile 90°C'de toluende $8.3 \times 10^{-6} - 2.16 \times 10^{-5} s^{-1}$, CuCl/L2 ligandı için toluende $2.10 \times 10^{-5} - 9.83 \times 10^{-5} s^{-1}$ iken asetonytrilde $6.67 \times 10^{-6} - 3.30 \times 10^{-5} s^{-1}$ arasında ve CuCl/L3 ligandı için toluende $3.3 \times 10^{-6} - 2.5 \times 10^{-5} s^{-1}$ arasında bulunmuştur. Tüm ligandlar (L1, L2, L3) için ligand/CuX 'e karşı görünür hız sabiti grafiğinde ligand katalizör oranlarından 1:1 oranında maksimumu göstermiştir. Bu tüm ligandlar için en hızlı ve en etkili reaksiyonun 1:1 ligand/CuX oranında meydana geldiği anlamına gelir. Sırasıyla L1, L2 ve L3 ligandı varlığında, iki ligand iki bakır ile binükler kompleks yapar ve bu da kompleksin 2:2 oranında yani 1:1 oranında oluştuğu anlamına gelir. Ligandın ortasında bulunan benzen halkası nedeniyle bükülme olmasının imkansız olması nedeniyle gecikme periyotları gözlemlenir. Her bir ligand için M_n değerlerinin % dönüşüm ile doğrusal olarak arttığı fakat $M_{n,(GPC)}$ değerlerinin $M_{n,th}$ değerlerine L2 ligandında daha yakın olduğu görüldü. L2 ligandı için , asetonytril ile toluendeki durum karşılaştırıldığında, $M_{n,(GPC)}$

değerleri dönüşüm ile doğrusal olarak artar ve bu değerler $M_{n,(th)}$ değerlerine yakındır. Bu da daha kontrollü polimerizasyonun toluen içerisinde olduğunu gösterdi

KAYNAKLAR

- Acar A E, Yağcı 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.
- Al-Harathi M, Sardashti A, Soares J B P and Simon L C** (2007) Atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene and acrylonitrile with monofunctional and bifunctional initiators. *Polymer*, 48 (7): 1954-1961.
- Arslan H** (2012) Block and Graft Copolymerization by Controlled/Living Radical Polymerization Methods.
- 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
- Barbey R, Lavanant L, Paripovic D, Schuwer 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.
- Bergenudd H** (2011) Understanding The Mechanisms Behind Atom Transfer Radical Polymerization-Exploring The Limit of Control
- 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 (23): 5906-5922.
- 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
- 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
- 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 (20): 7484-7490.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- 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.
- Chen H, Liang Y, Meng Y, Yang L, Chen L, Chen L and Niu Y** (2009) Reverse ATRP of 4-vinylpyridine with Diethyl 2,3-Dicyano-2,3-Diphenylsuccinate/CuCl₂/5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetranazamacrocyclotetradecane. *Materials Science and Engineering: C*, 29 (5): 1604-1608.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- de la Fuente J L, Fernández-Sanz M, Fernández-García M and Madruga E L** (2001) Solvent Effects on the Synthesis of Poly(methyl methacrylate) by Atom-Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (12): 2565-2571.
- 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.
- di Lena F and Matyjaszewski K** (2010) Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 35 (8): 959-1021.
- Ding S, Radosz M and Shen Y** (2004a) Atom Transfer Radical Polymerization of N,N-Dimethylacrylamide. *Macromolecular Rapid Communications*, 25 (5): 632-636.
- Ding S, Shen Y and Radosz M** (2004b) A new tetradentate ligand for atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42 (14): 3553-3562.
- 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Edmondson S and Armes S P** (2009) Synthesis of surface-initiated polymer brushes using macro-initiators. *Polym. Int.*, 58 (3): 307-316.
- Faucher S and Zhu S** (2006) Feasibility Analysis of Surface Mediation in Supported Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 39 (14): 4690-4695.
- Fischer H** (2001) The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.*, 101 (12): 3581-3610.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Gromada J and Matyjaszewski K** (2001) Simultaneous Reverse and Normal Initiation in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 34 (22): 7664-7671.
- Gromada J, Spanswick J and Matyjaszewski K** (2004) Synthesis and ATRP Activity of New TREN-Based Ligands. *Macromol. Chem. Phys.*, 205 (5): 551-566.
- Haddleton D M, Crossman M C, Dana B H, Duncalf D J, Heming A M, Kukulj D and Shooter A J** (1999a) 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Haddleton D M, Duncalf D J, Kukulj D and Radigue A P** (1999b) 3-Aminopropyl Silica Supported Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate: Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) Mediated Atom Transfer Polymerization. *Macromolecules*, 32 (15): 4769-4775.
- 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 (7): 1542-1543.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Inoue Y and Matyjaszewski K** (2004) New Amine-Based Tripodal Copper Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 37 (11): 4014-4021.
- 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.
- Jakubowski W and Matyjaszewski K** (2005) Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 38 (10): 4139-4146.
- 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.
- 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Kamigaito M, Ando T and Sawamoto M** (2001) Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chem. Rev.*, 101 (12): 3689-3746.
- Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M and Higashimura T** (1995) Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules*, 28 (5): 1721-1723.
- 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.
- Kickelbick G, Paik H-j and Matyjaszewski K** (1999) Immobilization of the Copper Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 32 (9): 2941-2947.
- 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.
- Lahtinen P, Lankinen E, Leskelä M and Repo T** (2005) Insight into copper oxidation catalysts: Kinetics, catalytic active species and their deactivation. *Appl. Catal., A* 295 (2): 177-184.
- 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- 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.
- Li P and Qiu K-Y** (2002a) Copper(II) Compound Catalyzed Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Benzoyl Peroxide. *Macromolecules*, 35 (23): 8906-8908.
- Li P and Qiu K-Y** (2002b) Cu(S₂CNEt₂)Cl-Catalyzed Reverse Atom-Transfer Radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Macromolecular Rapid Communications*, 23 (18): 1124-1129.
- Li P and Qiu K-Y** (2002c) Reverse atom transfer radical polymerization of styrene in the presence of tetraethylthiuram disulfide. *Polymer*, 43 (10): 3019-3024.
- Li P and Qiu K-Y** (2002d) 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.
- 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.
- Liu S and Mishra M K** (2007) Atom Transfer Radical Polymerization of Menthyl Acrylate. *Macromolecules*, 40 (4): 867-871.
- 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.
- Matyjaszewski K** (2012) Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules*, 45 (10): 4015-4039.
- Matyjaszewski K** (2002) From Atom Transfer Radical Addition to Atom Transfer Radical Polymerization. *Curr. Org. Chem.*, 6 (2): 67-82.
- Matyjaszewski K** (1998) Radical Nature of Cu-Catalyzed Controlled Radical Polymerizations (Atom Transfer Radical Polymerization). *Macromolecules*, 31 (15): 4710-4717.
- Matyjaszewski K, Coca S, Gaynor S G, Wei M and Woodworth B E** (1997a) Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization. *Macromolecules*, 30 (23): 7348-7350.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Matyjaszewski K, Göbelt B, Paik H-j and Horwitz C P** (2001a) Tridentate Nitrogen-Based Ligands in Cu-Based ATRP: A Structure–Activity Study. *Macromolecules*, 34 (3): 430-440.
- 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.
- Matyjaszewski K and Kajiwara A** (1998) EPR Study of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Styrene. *Macromolecules*, 31 (2): 548-550.
- Matyjaszewski K, Mu Jo S, Paik H-j and Gaynor S G** (1997b) Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 30 (20): 6398-6400.
- Matyjaszewski K, Nakagawa Y and Jasieczek C B** (1998a) Polymerization of n-Butyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and Other Solvents. *Macromolecules*, 31 (5): 1535-1541.
- Matyjaszewski K, Paik H-j, Shipp D A, Isobe Y and Okamoto Y** (2001b) Free-Radical Intermediates in Atom Transfer Radical Addition and Polymerization: Study of Racemization, Halogen Exchange, and Trapping Reactions. *Macromolecules*, 34 (10): 3127-3129.
- Matyjaszewski K, Paik H-j, Zhou P and Diamanti S J** (2001c) Determination of Activation and Deactivation Rate Constants of Model Compounds in Atom Transfer Radical Polymerization1. *Macromolecules*, 34 (15): 5125-5131.
- Matyjaszewski K, Patten T E and Xia J** (1997c) Controlled/“Living” Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (4): 674-680.
- Matyjaszewski K, Pintauer T and Gaynor S** (2000a) Removal of Copper-Based Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization Using Ion Exchange Resins. *Macromolecules*, 33 (4): 1476-1478.
- Matyjaszewski K and Spanswick J** (2005) Controlled/living radical polymerization. *Materials Today*, 8 (3): 26-33.
- 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.
- Matyjaszewski K, Wei M, Xia J and Gaynor S G** (1998b) Atom transfer radical polymerization of styrene catalyzed by copper carboxylate complexes. *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (10): 2289-2292.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Matyjaszewski K and Xia J** (2001) Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.*, 101 (9): 2921-2990.
- Matyjaszewski K, Ziegler M J, Arehart S V, Greszta D and Pakula T** (2000b) Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization. *J. Phys. Org. Chem.*, 13 (12): 775-786.
- 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.
- 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.
- Minisci F** (1975) Free-radical additions to olefins in the presence of redox systems. *Acc. Chem. Res.*, 8 (5): 165-171.
- 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.
- 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.
- 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 (8): 3108-3119.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- 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.
- Ouchi M, Terashima T and Sawamoto M** (2009) Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis. *Chem. Rev.*, 109 (11): 4963-5050.
- Patten T E and Matyjaszewski K** (1998) Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials. *Adv. Mater.*, 10 (12): 901-915.
- 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.
- 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.
- 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.
- Percec V and Barboiu B** (1995) "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl. *Macromolecules*, 28 (23): 7970-7972.
- 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.
- Percec V, Guliashvili T, Ladislaw 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.
- Perrier S and Haddleton D M** (2002) Effect of water on copper mediated living radical polymerization. *Macromol. Symp*, 182 (1): 261-272.
- Pintauer T and Matyjaszewski K** (2005) Structural aspects of copper catalyzed atom transfer radical polymerization. *Coord. Chem. Rev.*, 249 (11–12): 1155-1184.
- Qiu J, Matyjaszewski K, Thouin L and Amatore C** (2000a) Cyclic voltammetric studies of copper complexes catalyzing atom transfer radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 201 (14): 1625-1631.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Qiu J, Pintauer T, Gaynor S G, Matyjaszewski K, Charleux B and Vairon J-P** (2000b) Mechanistic Aspect of Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Methacrylate in Aqueous Dispersed System. *Macromolecules*, 33 (20): 7310-7320.
- 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.
- 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.
- Sarbu T, Lin K-Y, 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 (26): 9694-9700.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Shen Y, Tang H and Ding S** (2004) Catalyst separation in atom transfer radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 29 (10): 1053-1078.
- Shen Y, Zhu S and Pelton R** (2000a) Packed column reactor for continuous atom transfer radical polymerization: Methyl methacrylate polymerization using silica gel supported catalyst. *Macromolecular Rapid Communications*, 21 (14): 956-959.
- Shen Y, Zhu S, Zeng F and Pelton R H** (2000b) Atom transfer radical polymerization of alkyl methacrylates using T-triazine as ligand. *Macromol. Chem. Phys.*, 201 (11): 1169-1175.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- 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.
- 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.
- 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.
- Tang H, Arulsamy N, Radosz M, Shen Y, Tsarevsky N V, Braunecker W A, Tang W and Matyjaszewski K** (2006a) Highly Active Copper-Based Catalyst for Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (50): 16277-16285.
- Tang H, Radosz M and Shen Y** (2006b) CuBr₂/N,N,N',N'-Tetra[(2-pyridyl)methyl]ethylenediamine/Tertiary Amine as a Highly Active and Versatile Catalyst for Atom-Transfer Radical Polymerization via Activator Generated by Electron Transfer. *Macromolecular Rapid Communications*, 27 (14): 1127-1131.
- 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.
- Tang W and Matyjaszewski K** (2006) Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP. *Macromolecules*, 39 (15): 4953-4959.
- 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.
- Tang W, Tsarevsky N V and Matyjaszewski K** (2006c) Determination of Equilibrium Constants for Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (5): 1598-1604.
- 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.
- 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Tsarevsky N V, Braunecker W A, Vacca A, Gans P and Matyjaszewski K** (2007b) Competitive Equilibria in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Symp*, 248 (1): 60-70.
- Tsarevsky N V and Matyjaszewski K** (2006) Environmentally benign atom transfer radical polymerization: Towards “green” processes and materials. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 44 (17): 5098-5112.
- 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.
- 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.
- Wang J-S and Matyjaszewski K** (1995a) Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (20): 5614-5615.
- Wang J-S and Matyjaszewski K** (1995b) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules*, 28 (23): 7901-7910.
- Wang J-S and Matyjaszewski K** (1995c) "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator. *Macromolecules*, 28 (22): 7572-7573.
- 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.
- 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.
- 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.
- Xia J, Johnson T, Gaynor S G, Matyjaszewski K and DeSimone J** (1999a) Atom Transfer Radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecules*, 32 (15): 4802-4805.
- Xia J and Matyjaszewski K** (1999a) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Catalyzed by Copper(I) and Picolyamine Complexes. *Macromolecules*, 32 (8): 2434-2437.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Xia J and Matyjaszewski K** (1997a) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands. *Macromolecules*, 30 (25): 7697-7700.
- Xia J and Matyjaszewski K** (1997b) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization Using AIBN as the Initiator. *Macromolecules*, 30 (25): 7692-7696.
- Xia J and Matyjaszewski K** (1999b) Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by Peroxides. *Macromolecules*, 32 (16): 5199-5202.
- Xia J, Zhang X and Matyjaszewski K** (1999b) Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine. *Macromolecules*, 32 (10): 3531-3533.
- Xu Y, Lu J, Xu Q and Wang L** (2005) Atom transfer radical polymerization of styrene initiated by triphenylmethyl chloride. *Eur. Polym. J.*, 41 (10): 2422-2427.
- 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.
- 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.
- 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.
- Zhao K, Cheng Z, Zhang Z, Zhu J and Zhu X** (2009) Synthesis of fluorescent poly(methyl methacrylate) via AGET ATRP. *Polym. Bull.*, 63 (3): 355-364.

ÖZGEÇMİŞ

M. Gürkan KAPTAN 1987 yılında Zonguldak'da doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı; 2006 yılında Rize Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2010 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl içerisinde BEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya hak kazandı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Bahçelievler mah. Ethem Bircan cad.
Çelik Apart. No:3 Kat:3 Daire:5
67100 ZONGULDAK/MERKEZ

Tel : (0372) 257 80 86

E-posta : gurkaptan@hotmail.com