

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYON VE KLİK KİMYASI
YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİ İLE
MAKROFOTOBAŞLATICILARIN ELDESİ**

Selma ALTER

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2011

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYON VE KLİK KİMYASI
YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİ İLE
MAKROFOTOBAŞLATICILARIN ELDESİ**

Selma ALTER

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2011

Doç.Dr. Mustafa DEĞİRMENCI danışmanlığında Selma ALTER'in hazırladığı "Atom Transfer Radikal Polimerizasyon ve Klık Kimyası Yöntemlerinin Birleştirilmesi ile Makrofotobaşlatıcıların Eldesi" konulu bu çalışma 17.01.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ANABİLİM Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI



Üye: Doç. Dr. Elif ŞAHİN İŞGİN



Üye: Yrd. Doç. Dr. Gamze BARIM



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



Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 1019

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Fotokimyasal Polimerizasyon.....	7
2.1.1. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon.....	8
2.1.1.1. Klasik, ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar.....	10
2.1.1.2. Fotopolimerizasyon sisteminde ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar.....	11
2.1.2. Fotokimyasal radikalik polimerizasyon.....	21
2.1.2.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar.....	24
2.1.2.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar.....	29
2.2. Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri.....	34
2.2.1. Atom transfer radikal polimerizasyon.....	37
2.2.1.1. ATRP’de kullanılan bileşikler.....	39
2.2.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu.....	43
2.2.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu.....	47
2.2.3.1. Başarılı bir RAFT yönteminin anahtarı.....	49
2.3. Dönüşüm (transformasyon) tepkimeleri.....	50
2.3.1. Direk dönüşüm.....	51
2.3.1.1. Katyonik ve anyonik direk dönüşüm.....	53
2.3.1.2. Radikalden katyon direk dönüşüm.....	54
2.3.2. İndirek dönüşüm.....	55
2.4. Klik kimyası ve klik tepkimeleri.....	59
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	62
3.1. Materyal.....	62
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	62
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	62
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	63
3.2. Yöntem.....	64
3.3. Sentez.....	65
3.3.1. ATRP yöntemi ile zincir uç grubunda brom bulunan polistiren sentezi (PSt-Br).....	65
3.3.2. Azit uç fonksiyonlu polistiren sentezi (PSt-N ₃).....	66
3.3.3. Bialkin fonksiyonlu fotobaşlatıcı sentezi (alkin-FB-alkin).....	66
3.3.4. Zincir ortası fotoaktif polistiren makrofotobaşlatıcısının klik kimyası yöntemi ile sentezi (PSt-FB-PSt).....	67
3.3.5. Blok kopolimer sentezi (PSt- <i>b</i> -PMMA).....	67
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	69
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	78
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	81
ÖZET.....	82
SUMMARY.....	83

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYON VE KLİK KİMYASI YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİYLE MAKROFOTOBASLATICILARIN ELDESİ

Selma ALTER

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI
Yıl: 2011, Sayfa:83

Bu çalışmada, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve klik kimyası yöntemlerinin birleştirilmesi ile zincir ortası fotoaktif yeni ve iyi tanımlanmış bir polistiren makrofotobaslatıcısı elde edildi. Brom uç fonksiyonlu polistiren (Pst-Br), metil-2-bromopropiyonat başlatıcısı ve CuBr/*N,N,N',N',N''* pentametildietilentriamin (PMDETA) katalizör sistemi varlığında stirenin ATRP'si ile hazırlandı. Daha sonra Pst-Br' nin brom ucu bir nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonuyla azid grubuna dönüştürülerek Pst-N₃ elde edildi. 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil propan-1-one, (HE-HMPP), olarak adlandırılan dihidroksi fonksiyonlu bir fotobaslatıcı ve propargyl bromür kullanılarak dialkin fonksiyonlu bir fotobaslatıcı (alkin-FB-alkin) sentezlendi. Pst-N₃ ve alkin-FB-alkin arasındaki klik reaksiyonu Cu(I) katalizörlüğünde gerçekleştirildi. Düşük molekül ağırlığı dağılımına ve zincir ortasında istenilen foto-fonksiyonaliteye sahip polistiren (PSt-FB-PSt) nin sentezlenmiş olduğu spektroskopik çalışmalar ile ispatlandı.

ANAHTAR KELİMELER: Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP); Klik kimyası; Fotokimyasal polimerizasyon; Makrofotobaslatıcı

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF MACROPHOTOINITIATORS BY COMBINATION OF ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION AND CLIK CHEMISTRY METHODS

Selma ALTER

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENÇİ

Year: 2011, Page:83

The combination of atom transfer radical polymerization (ATRP) and click chemistry was employed for efficient preparation of a novel well-defined mid-chain functional macrophotoinitiator of polystyrene. Bromo terminated polystyrene (PSt-Br) was prepared by ATRP of styrene using methyl 2-bromopropanoate initiator with CuBr/*N,N,N',N',N''* pentamethyldiethylenetriamin (PMDETA). Subsequently, the bromine chain-end of PSt-Br was converted to an azide group by simple nucleophilic substitution reaction for obtaining PSt-N₃. Dialkyne functionalized a photoinitiator (alkyne-PI-alkyne) was synthesized by using a dihydroxy functional photoinitiator namely, 2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl propan-1-one (HE-HMPP), and propargyl bromide. Then the coupling reaction between PSt-N₃ and alkyne-PI-alkyne was performed by Cu(I) catalysis. The spectroscopic studies revealed that low-polydispersity polystyrene with desired photoinitiator functionality in the middle of the chain (PSt-PI-PSt) was obtained.

Keywords: Atom transfer radical polymerization (ATRP); Click chemistry; Photoinduced polymerization; Macrophotoinitiator

TEŞEKKÜR

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

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

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

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren ailemin tüm fertlerine, Annem Nevin ALTER'e en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Benzoin Türevi Fotobaşlatıcıların Sentezi.....	3
Şekil 1.2. Benzoin Türevi Polimerik Başlatıcıların Sentezi.....	4
Şekil 1.3. Azid Bazlı Polistirenin Sentezi.....	4
Şekil 2.1. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması.....	9
Şekil 2.2. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı.....	12
Şekil 2.3. İzobutilvinilelerin N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu.....	13
Şekil 2.4. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması.....	14
Şekil 2.5. Katyonik polimerizasyonunun başlama mekanizması.....	16
Şekil 2.6. Enerji transfer mekanizması.....	17
Şekil 2.7. Onyum tuzlarının serbest radikali katyona yükseltgemesi.....	17
Şekil 2.8. Nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan serbest radikal.....	18
Şekil 2.9. Radikal polimerizasyonu başlatan fenil radikalinin oluşumu.....	19
Şekil 2.10. Piridinyum tuzlarının serbest radikalleri yükseltgeme reaksiyonu.....	19
Şekil 2.11. Piridin radikalinin bozunma reaksiyonu.....	19
Şekil 2.12. Onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks oluşumu.....	20
Şekil 2.13. Radikalik fotobaşlama basamağı.....	21
Şekil 2.14. Radikalik büyüme basamağı.....	21
Şekil 2.15. Birleşerek sonlanma mekanizması.....	22
Şekil 2.16. Orantısız sonlanma mekanizması.....	22
Şekil 2.17. Polimerleşme sırasında meydana gelen yan reaksiyonlar.....	23
Şekil 2.18. Unimoleküler reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 2.19. Bimoleküler reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 2.20. Benzoinin, benzoil radikali ve α -süstitüe benzil radikali oluşturması.....	25
Şekil 2.21. Benzoin aril eterin α ve β bölünmesi reaksiyonu.....	26
Şekil 2.22. Benzoin esterin yan reaksiyonları.....	26
Şekil 2.23. Süstitüe benzil radikalleri ve reaksiyonları.....	27
Şekil 2.24. Benzofenonun tersiyer amin ile reaksiyonu.....	31
Şekil 2.25. Mişler Ketonu.....	32
Şekil 2.26. Mişler ketonunun uyarılma reaksiyonu.....	32
Şekil 2.27. Tiyo oksantanın yapısı.....	32
Şekil 2.28. RAFT yönteminin CRP reaksiyonları.....	36
Şekil 2.29. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması.....	37
Şekil 2.30. ATRP yönteminde başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları.....	38
Şekil 2.31 a: Bipy; b: dTBipy; c: dHBipy; d: dNBipy; e: TMDA; f: PMDETA; g: HMTETA.....	42
Şekil 2.32. NMP'nin genel mekanizması.....	43
Şekil 2.33. TEMPO'nun türevleri.....	44
Şekil 2.34. Maleikanhidrit (a) ve Maleimit (b) türevlerinin reaksiyonları.....	46
Şekil 2.35. Stiren (a) ve n-butil akrilattan (b) blok kopolimer sentezi.....	47
Şekil 2.36. RAFT yönteminde kullanılan çeşitli CTA vasıtaları.....	49
Şekil 2.37. Benzil (dietoksifosforil) (1), ditiyoformat ve benzil (dietoksifosforil)ditiyofotmat(2)..	50
Şekil 2.38. 1-fenil etilditiyo benzoat (3) ve 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (4).....	50
Şekil 2.39. Direk transformasyon mekanizması.....	51
Şekil 2.40. İndirek dönüşüm reaksiyonu.....	51
Şekil 2.41. Anyonik ve katyonik polimerizasyon.....	52
Şekil 2.42. Anyonik ve katyonik sistemler arasında elektron transferi.....	52
Şekil 2.43. THF'nin blok kopolimeri.....	53
Şekil 2.44. p-metoksisitiren ve siklohekzen oksit bir blok kopolimer eldesi.....	55
Şekil 2.45. Bakır Varlığında Azid Alkil Siklo Katılma Tepkimesi (Klik Reaksiyonu).....	61
Şekil 2.46. Bakır Yokluğunda Gerçekleştirilen Azid Alkin Siklo Katılma Tepkimesi.....	61
Şekil 4.1. Pst- Br ve Pst-N ₃ sentezleri.....	69
Şekil 4.2. CDCl ₃ çözücüsünde alınan PSt-Br ve PSt-N ₃ NMR spektrumları.....	70
Şekil 4.3. PSt-Br (a) ve PSt-N ₃ (b) polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	70

Şekil 4.4. PSt-Br'nin GPC grafiği.....	72
Şekil 4.5. alkin-FB-alkin ve PSt-FB-PSt sentezleri.....	72
Şekil 4.6. PSt-FB-PSt (a) ve aclin-FB-alkin (b) bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	73
Şekil 4.7. CDCl ₃ çözücüsünde alınan aclin-FB-alkin (a) ve PSt-FB-PSt (b) bileşiklerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	74
Şekil 4.8. alkin-FB-alkin (2.5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹) ve PSt-FB-PSt (0.1 g L ⁻¹) bileşiklerinin CH ₂ Cl ₂ çözücüsünde alınmış UV absorpsiyon spektrumları.....	75
Şekil 4.9. alkin-FB-alkin (1.29 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹) ve PSt-FB-PSt (2 g L ⁻¹) bileşiklerinin CH ₂ Cl ₂ çözücüsünde alınmış Floresans emisyon spektrumları.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar.....	41
Çizelge 2.2. Blok kopolimer sentezinde kullanılan dönüşüm reaksiyonları.....	56

SİMGELER DİZİNİ

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

1.GİRİŞ

Son zamanlarda gerek araştırmalarda gerekse sanayi uygulamalarında fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonları yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu reaksiyonların yaygın olarak kullanılmalarının nedenleri reaksiyonlarda çözücü kullanılmaması, reaktörlerin az yer kaplaması ve reaksiyonun çok kısa sürelerde etkin bir şekilde gerçekleşmesi UV ile sertleştirme sistemlerine uygunluğudur.

UV ile sertleştirilen formülasyonların en önemli bileşenlerinden biri fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcılar, ışığı etkin bir biçimde absorplayarak, polimerizasyonu başlatacak radikalleri üreten bileşenlerdir. Endüstriyel çalışmalar açısından ışıkla polimer sentezi (fotopolimerizasyon) kaplama sanayiinde, lazer mürekkeplerde, biyolojik uygulamalarda ve pek çok alanda kendine önemli ölçüde yer bulmakta ve bu sistemlerin en önemli bileşenlerinden olan fotobaşlatıcı sistemlerine duyulan ilgi de artmaktadır. UV ile sertleştirilmiş sistemlerde kaplamalardan meydana gelebilecek migrasyonu önleyebilmek amacıyla yeni polimerik başlatıcıların sentezi de son yıllarda ilgi odağı haline gelmiştir.

Serbest radikal fotobaşlatıcıları iki sınıfa ayrılmaktadırlar. I.Tip adı verilen başlatıcılar bir α -bölünmesi sonucunda reaktif iki radikal oluşturarak polimerizasyonu başlatırken; II. Tip başlatıcılar ek bir yardımcı başlatıcı olmaksızın reaktif moleküller oluşturamazlar. Bu yüzden reaksiyon ortamına amin, alkol veya eter gibi yardımcı başlatıcı görevi gören bir hidrojen verici eklenerek polimerizasyon başlatılır.

Benzoin fotobaşlatıcıları, stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır. Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet çözücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa olması bunda en büyük etkendir. Benzoin ve türevleri

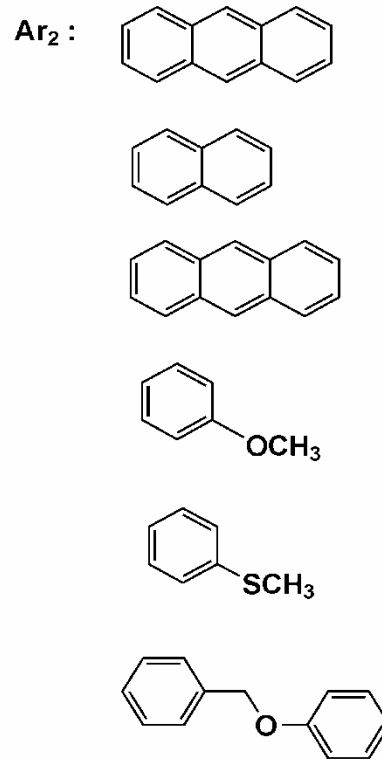
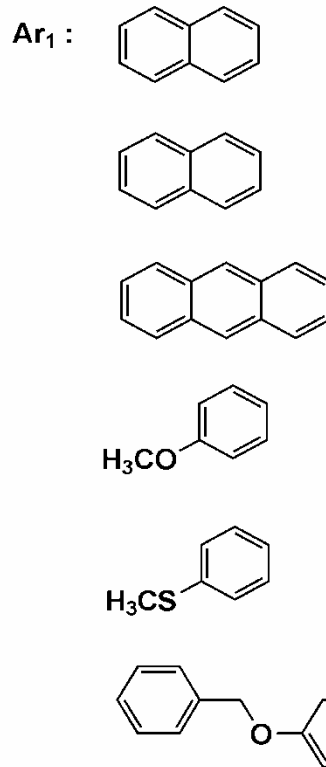
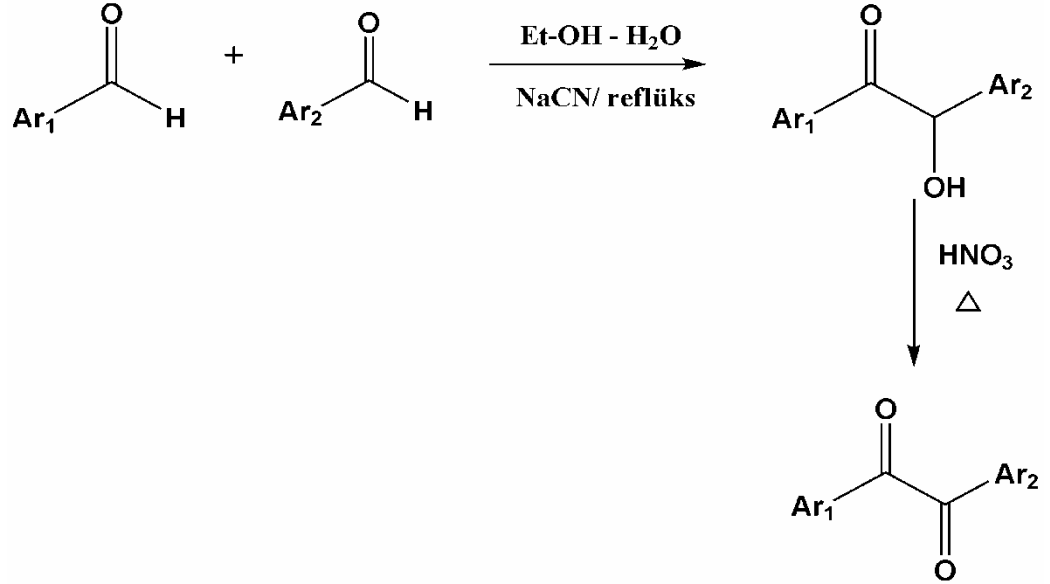
vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda çok uzun zamandır kullanılan fotobaşlatıcılardandır. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak-UV bölgede ($\lambda = 300-400$ nm, $\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ arasında) kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptir. Radikal oluşumunda yüksek kuvantum verimine sahiplerdir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür, böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler.

Sentezlenecek olan benzoin türevlerinin polimerik fotobaşlatıcılara dönüştürülmesi için uygulanacak olan klik kimyası son yıllarda sıklıkla görülen bir fonksiyonlandırma yöntemi olarak literatürde yer almaktadır. Bu yöntemle reaksiyonun kısa sürelerde ve yüksek verimle gerçekleşmesi sağlanır. Klik kimyası, polimerin uç grupları veya yan zincirlerini fonksiyonlandırmada, dendrimer sentezinde, ilaç salınım sistemleri için hazırlanan biyolojik polimerlerin sentezi gibi çok çeşitli malzemelerin sentezinde özgün bir yöntem olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak benzoin bazlı polimerik fotobaşlatıcıların yüksek verimlerde sentezlenmesi projeye özgünlük katmaktadır.

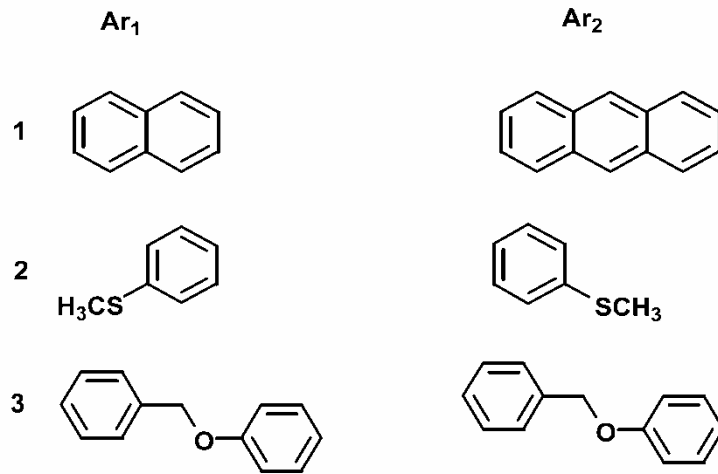
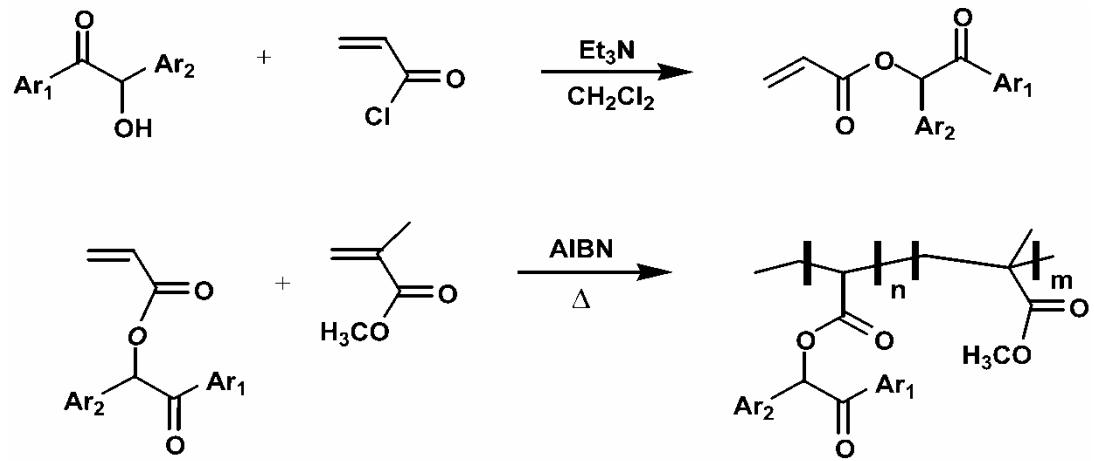
Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) son zamanlarda Matyjaszewski tarafından geliştirilen bir kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyon yöntemidir. ATRP vinil asetatın homopolimerizasyonu dışında birçok monomer için başarılı bir şekilde kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde başlatıcı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

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

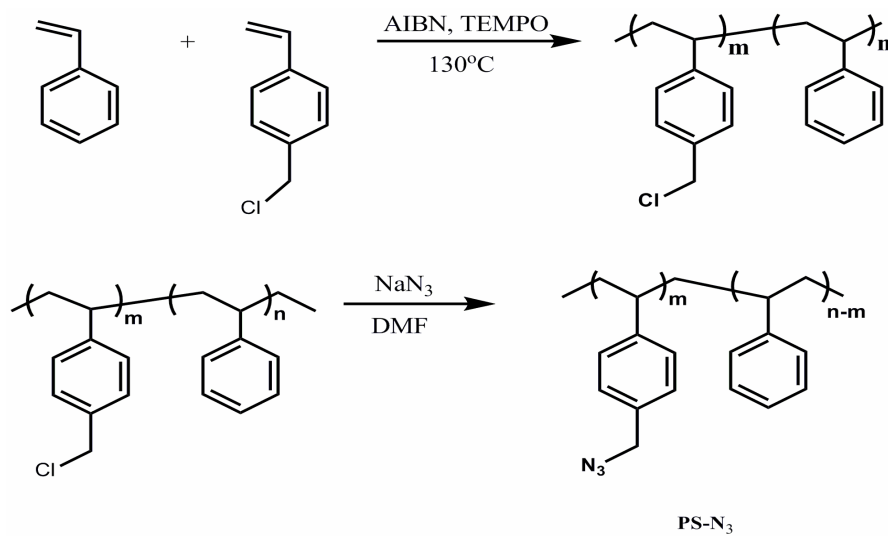
sebepleri arasında; makul reaksiyon koşullarında gerçekleştirilebilmeleri, yüksek verim alınabilmesi, yüksek seçicilik ile gerçekleşmeleri, fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak sağlamaları, kısa reaksiyon sürelerine sahip olmaları ve kullanılan çözücülere karşı hassas olmamaları gösterilebilir. Klık reaksiyonlarının uygulama alanları kullanılacak polimer tiplerine bağlı olarak çeşitlendirilebilir.



Şekil 1.1. Benzoin Türevi Fotobaşlatıcıların Sentezi



Şekil 1.2. Benzoin Türevi Polimerik Başlatıcıların Sentezi



Şekil 1.3. Azid Bazlı Polistirenin Sentezi

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

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

Makrofotobaşlatıcı kavramı makromoleküler ve fotobaşlatıcı kelimelerinin kısaltılmış şeklidir. Genellikle bir makrofotobaşlatıcı, ana zincir veya zincir ucunda polimerizasyon reaksiyonlarının başlatılmasını sağlayan bir fotoaktif grup içeren makromolekülü ifade etmektedir. Makrofotobaşlatıcılar UV-sertleştirme uygulamalarında kullanılmaları ve aynı zamanda fotoaktif grubun konumuna bağlı olarak graft ve blok kopolimerlerin sentezinde başlatıcı fonksiyonu görmelerinden dolayı bilimsel ve teknolojik olarak büyük bir öneme sahiptirler. Polimerik fotobaşlatıcılardan beklenen avantajlar iyi uyumluluk, göçme olaylarının az olması ve istenmeyen kokulara neden olan düşük mol ağırlıklı analoglarına göre az uçucu olmalarıdır.

Bu çalışma dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, stiren monomeri metil-2-bromopropanoate başlatıcısı ve CuBr/PMDETA kompleksi varlığında ATRP yoluyla zincir uç grubunda brom bulunan polistiren (MBP-PSt-Br) sentezlenmiştir. İkinci aşamada, MBP-PSt-Br Sodyum Azit varlığında (MBP-PSt-N₃) azitlenmiştir. Üçüncü aşamada 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) bileşiği 3-bromo-1-propin bileşiği ile tepkimesinden uç grupta alkin fonksiyonel grubu bulunan bir foto başlatıcı (A-**FB**-A) elde edilmiştir. Dördüncü ve son aşamada ise A-**FB**-A ve MBP-PSt-Br bileşiklerinden klik reaksiyonu ile zincir ortası foto aktif olan polistiren makrofotobaşlatıcısı sentezlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Fotokimyasal Polimerizasyon

Fotokimyasal reaksiyonlarının ilkinin milyarlarca yıl önce oluşup, insanlar tarafından gözlemlendiği düşünülmektedir. Bu gözlemler sonucunda oluşan düşünceye göre; en büyük fotokimyasal oluşum ışığın bir kuantının fotosentetik bir ünite tarafından absorblanması sonucu moleküler oksijenin atmosfere yayılması ve böylece yaşamın başlamasıdır. Teknolojik ilerlemelerin beraberinde fotokimya çalışmaları sürekli geliştirilerek yürütülmüştür. Fotokimyasal reaksiyonlar, spektroskopi tekniklerinin, yüksek şiddetli ışık kaynaklarının gelişmesiyle laboratuvar koşullarında çok kısa sürede gerçekleştirilir. Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler (Cowan ve Drisko, 1976).

Işığı absorblayan polimerler, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklik gösterebilir. Birçok ticari plastik, oksijen varlığında UV-ışığı altında kaldığında renksizleşir ve mekanik kuvvetini yitirir. Işığa maruz kalan plastikler fotoyükseltgenme ve fotobozunmaya uğradığından kullanım alanı sınırlıdır. Bu durumun bir faydası; bu tür plastiklerin atıklarının daha kolay yok olmasıdır. Bu sebepten dolayı özellikle paketleme sektöründe kullanılan plastikler, kolay parçalanabilecek şekilde geliştirilmiştir. Bu tür bir faydanın yanısıra bazı uygulama alanlarında (otomotiv, v.b.) ise foto bozunma olayının gerçekleşmemesi istenir. Bu nedenle fotostabilizatorlere ihtiyaç duyulur.

Polimerlerin özel teknik uygulamalarında ışığın polimerler üzerindeki rolü büyüktür. Fotopolimerizasyon yoluyla elde edilen çapraz bağlı polimerler kalıcı kaplamalarda ve lityografide (taş basma) kullanılır. UV-sertleştirici reçinelere dayanan çözünmeyen bağlar özellikle devlet işlerinde kullanılır. Fotoiletkenlik, fotokopinin arkasında yatan temel prensiptir. Güneş ışığından elektrik üretmek için kullanılan solar pillerinin geliştirilebilmesi için yarı-iletken polimerlerin fotovoltaiik

etkisi incelenmektedir. Polimerlerin fotokimyası ve fotofiziği hakkındaki veriler bütün bu uygulama alanları için gereklidir.

Fotokimyasal reaksiyon, fotokimyasal yolla gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarında reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adımdır. Bu amaçla kullanılan fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre:

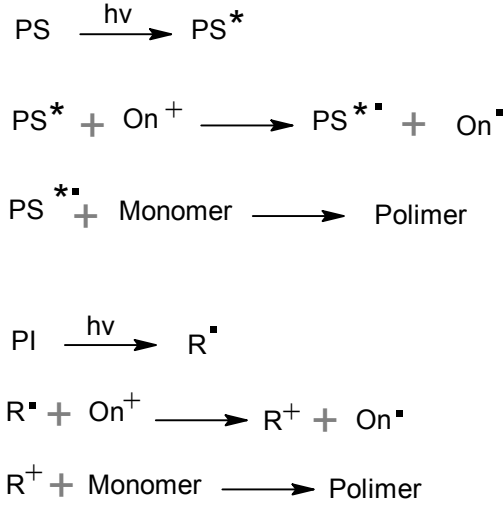
- Serbest radikal
- Katyonik
- Anyonik

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

2.1.1. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon

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

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



Şekil 2.1. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması

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

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

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

2.1.1.1. Klasik, ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

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

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

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

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

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

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

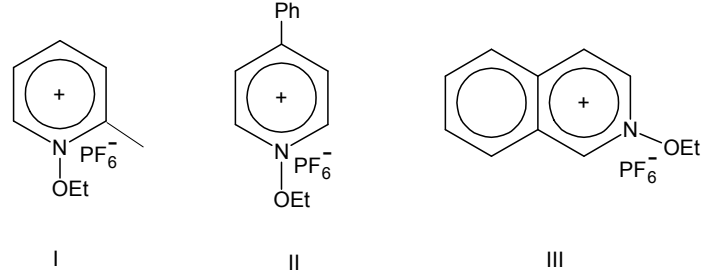
2.1.1.2. Fotopolimerizasyon sisteminde ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

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

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

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

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



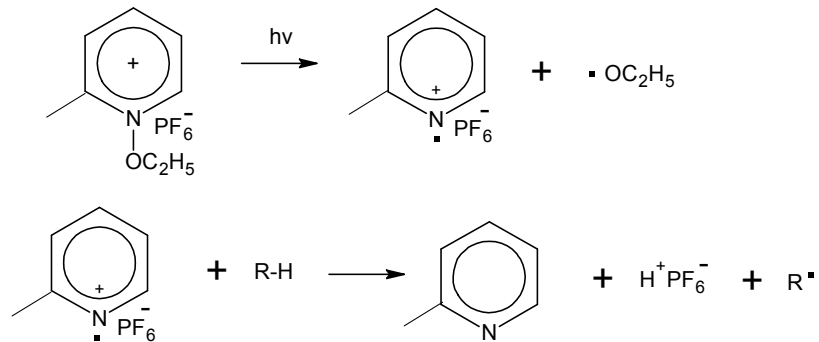
(I) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorafosfat

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

(III) N-Etoksi-izokinolinyum-Hekzaflorafosfat

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

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

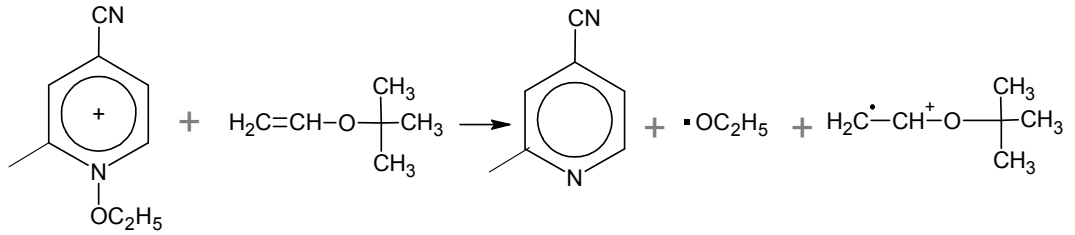


Şekil 2.2. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı

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

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

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



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

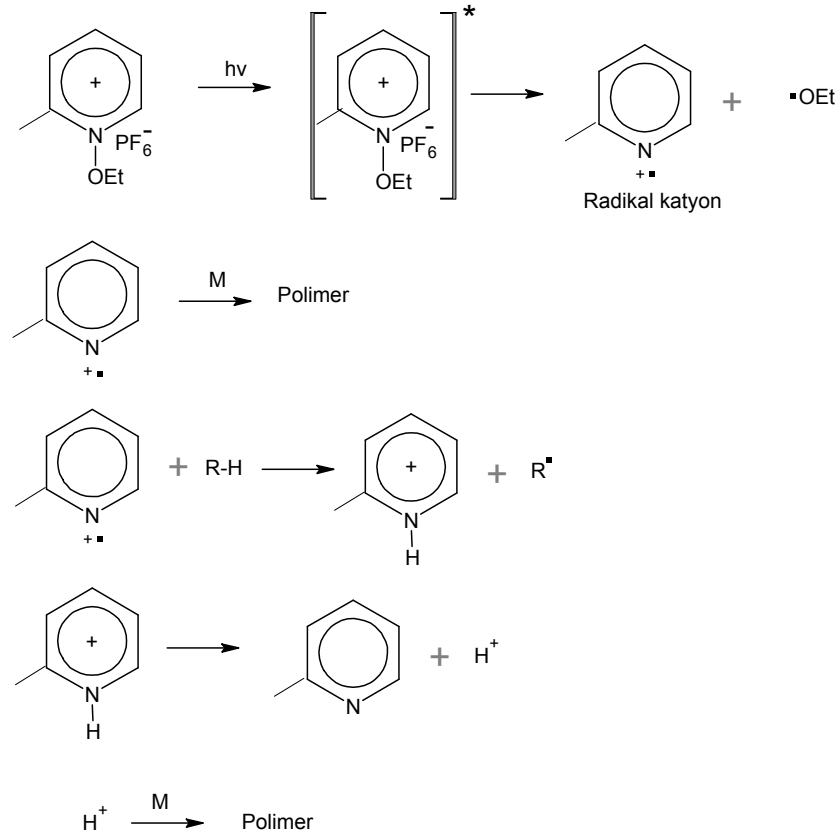
Fotokimyasal katyonik polimerizasyon piridinyum tuzlarının varlığında iki şekilde gerçekleşebilir.

- Doğrudan başlatılan Fotopolimerizasyon
- Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon

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

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

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



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

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

Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon: Pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınç lambalarının ışık emisyonu sağlandığı dalga

boyuna uygunluk sağlaması için fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350 nm'nin üzerinde absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle piridinyum tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Kromoforik grupların onyum tuzlarına kimyasal olarak bağlanması ile absorpsiyon dalga boyları daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir.

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

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

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

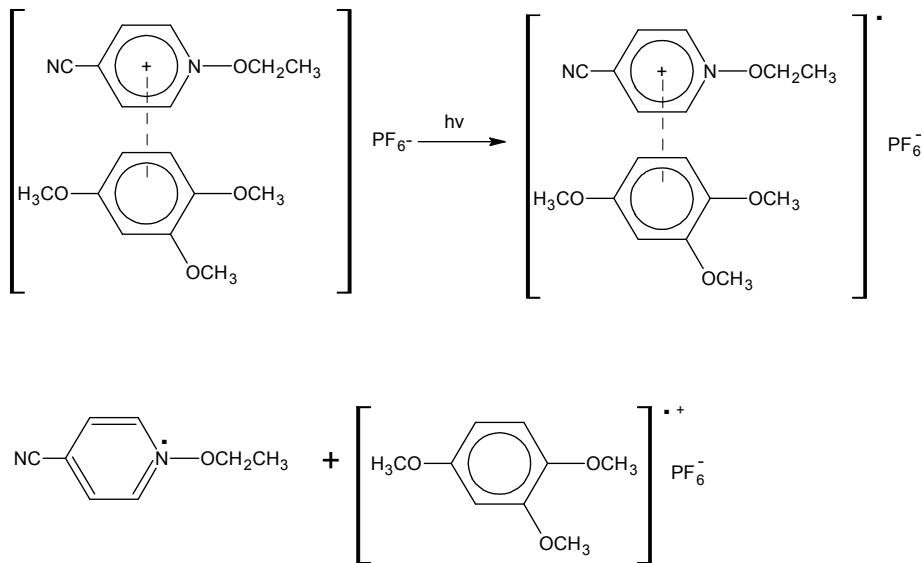
Serbest radikallerin oksidasyonu yönteminde, ışık etkisi ile oluşan radikallerin bir kısmı onyum tuzları tarafından oksidasyona uğrattılırlar. Oluşan karbokatyonlar katyonik polimerizasyonu başlatırlar.

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

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

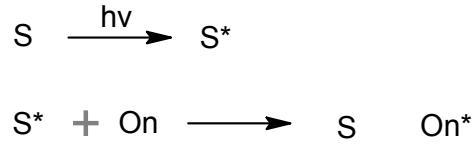
Açıklanan mekanizmalardan son üçü onyum tuzunun elektronik olarak uyarılmasını içermez. Başlama mekanizması, onyum tuzunun doğrudan fotolizi için bulunan başlama mekanizmasından tamamen farklıdır.

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



Şekil 2.5. Katyonik polimerizasyonunun başlama mekanizması

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



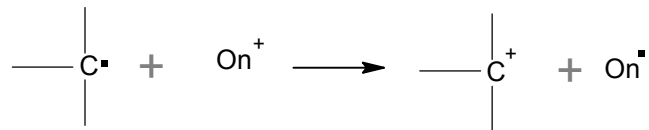
Şekil 2.6. Enerji transfer mekanizması

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

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

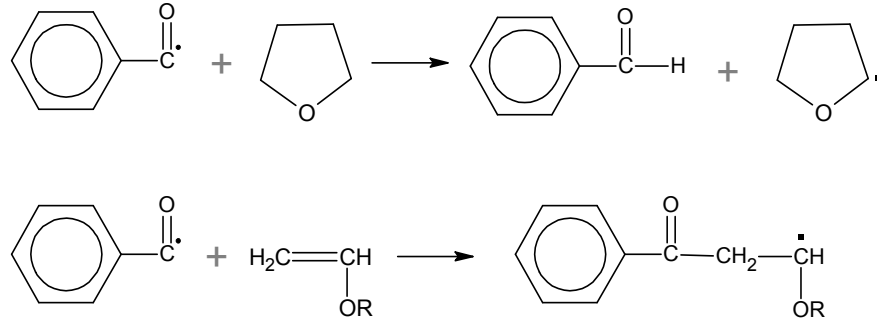
Onyum tuzları ile başlatılan fotopolimerizasyonlarda, asetofenon veya naftalin gibi fotouyarıcılar kullanılır.

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



Şekil 2.7. Onyum tuzlarının serbest radikali katyona yükseltgenmesi

Serbest radikallerin onyum tuzu tarafından katyona yükseltgendiği bu reaksiyonlar dışarıdan etkilendirilmiş katyonik polimerizasyonda tercih edilen bir yol olmuştur. Serbest radikaller, fotokimyasal, termal veya sistemin yüksek enerjili ışınlar ile aydınlatılması ile üretilebilirler. Fotokimyasal olarak radikal üretimi çok düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Fotoaktif bileşiğin absorpsiyon spektrumu, seçilen lambanın emisyon spektrumu ile çakışmalıdır. Genellikle onyum tuzunun absorpsiyon yapmadığı dalga boyu aralığında çalışılır. Yüksek kuantum verimine sahip olduğu bilinen benzoin ve türevleri şimdiye kadar bilinen en etkili fotobaşlatıcılar olmuştur. Benzoin türevlerinin fotolizi sonucunda güçlü elektron veren radikaller üretilir. Elektron veren radikaller doğrudan üretildiği gibi ayrıca fotoaktif bileşiklerin fotolizi ile oluşan $\text{PhCO}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{Po}$ ve Ph gibi nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan da üretilebilir (Hızal ve ark. , 1994).



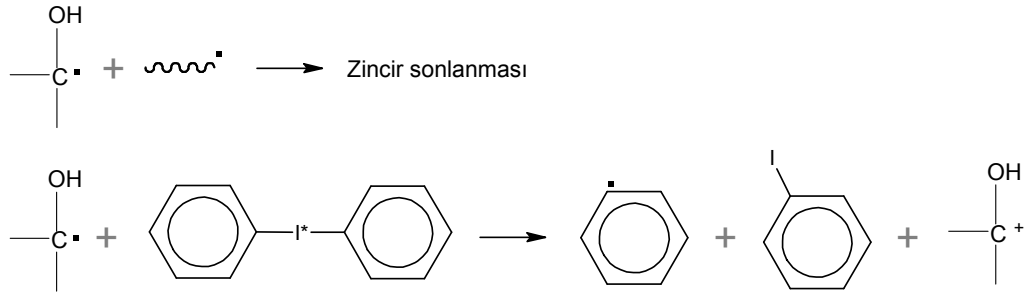
Şekil 2.8. Nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan serbest radikal

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

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

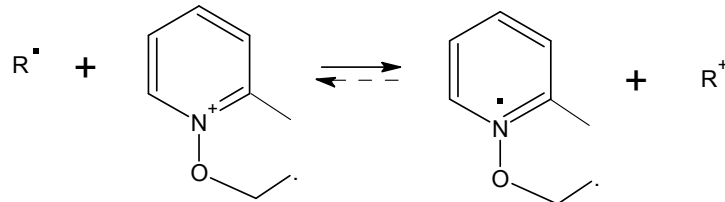
düşük indirgenme potansiyeline sahip olduklarından dolayı uygun değildirler. Ancak nükleofilitesi fazla olan radikaller, sülfonyum tuzları tarafından indirgenebilir.

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



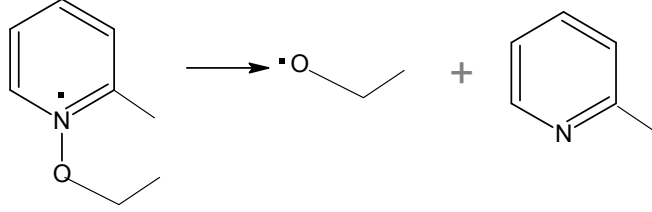
Şekil 2.9. Radikal polimerizasyonu başlatan fenil radikalinin oluşumu

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



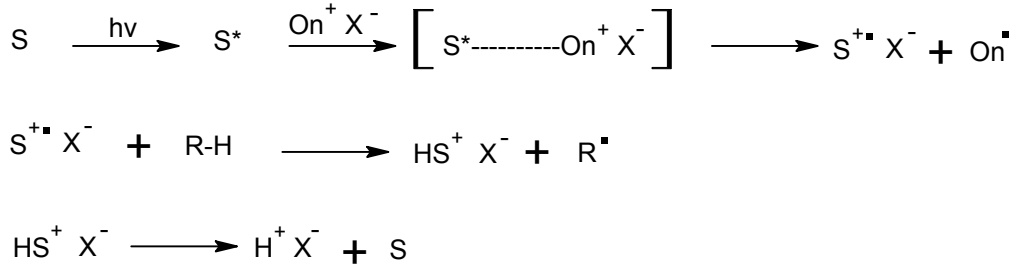
Şekil 2.10. Piridinyum tuzlarının serbest radikalleri yükseltgeme reaksiyonu

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



Şekil 2.11. Piridin radikalinin bozunma reaksiyonu

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



Şekil 2.12. Onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks oluşumu

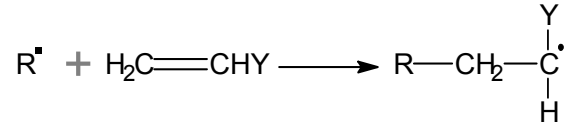
Uyarıcının ışık etkisiyle aktif hale getirilmesinden sonra temel halde bulunan onyum tuzu ile uyarılmış halde bulunan uyarıcı molekülleri arasında kompleks oluşumu meydana gelir. Kompleks içinde uyarıcı molekülden onyum tuzuna bir elektron transferi sonucu uyarıcı radikal katyonu oluşur. Bunlar tek başlarına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

monomer gibi hidrojen veren bir bileşikten hidrojen kopararak Bronsted asitlerinin oluşumu ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

2.1.2. Fotokimyasal radikalik polimerizasyon

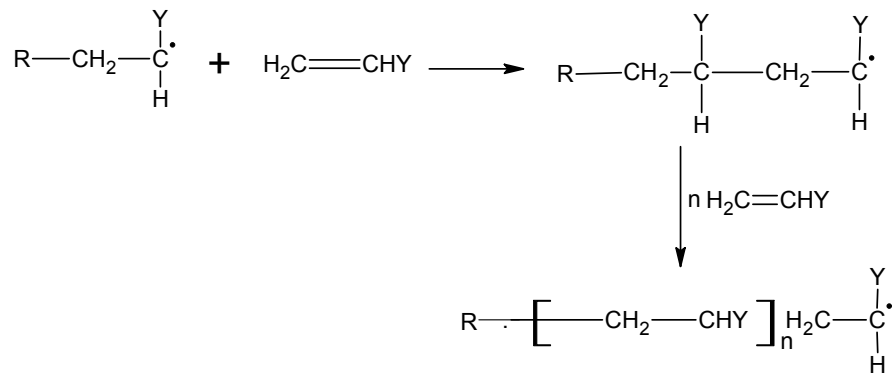
Fotobaşlama basamağı: Burada ışığa karşı duyarlı bir bileşiğin veya ışığa karşı duyarlı bir bileşiğe elektronik uyarılma enerjisini aktaran bir sensitizer ışığı absorblar. Böylece bileşiğin bağı homolitik olarak parçalanır ve monomer ile reaksiyon verebilen bir radikal oluşur.

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



Şekil 2.13. Radikalik fotobaşlama basamağı

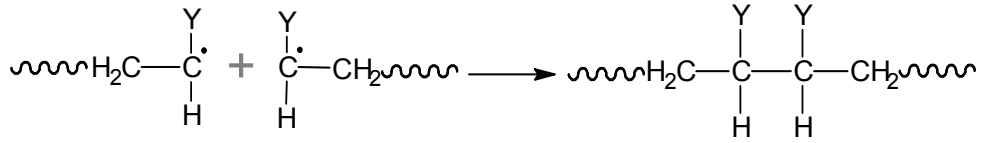
Büyüme (çoğalma) basamağı: Bu aşamada monomer birimleri radikalik zincire katılarak polimerin ana iskeletini oluşturur (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Radikalik büyüme basamağı

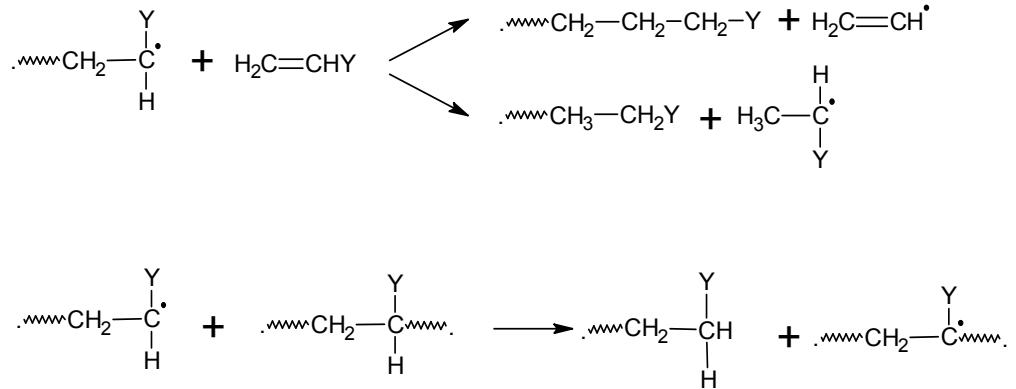
Sonlanma basamağı: Büyüyen bir polimer zincirinin sonlanması, iki polimer radikalinin bimoleküler bir reaksiyonunu kapsar. Sonlanma adımı, iki mekanizma yolu ile ilerler.

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



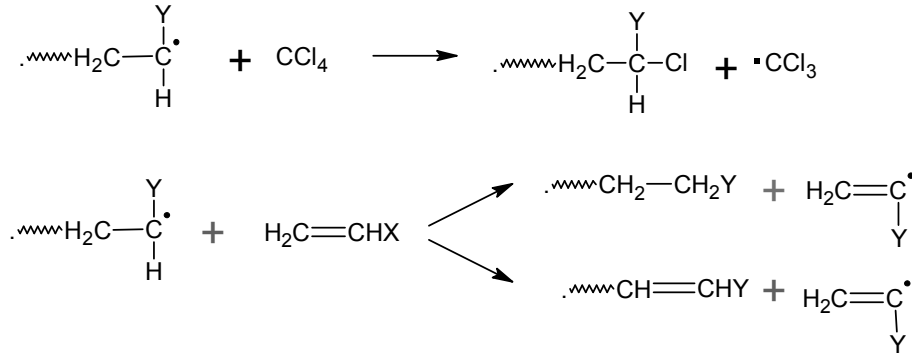
Şekil 2.15. Birleşerek sonlanma mekanizması

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



Şekil 2.16. Orantısız sonlanma mekanizması

Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlarından oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Butte ve ark., 2001).

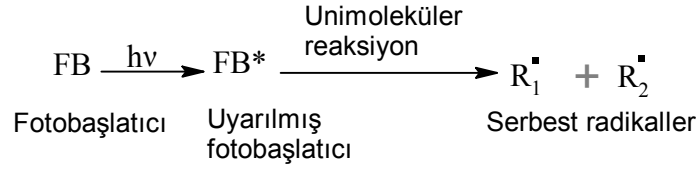


Şekil 2.17. Polimerleşme sırasında meydana gelen yan reaksiyonlar

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

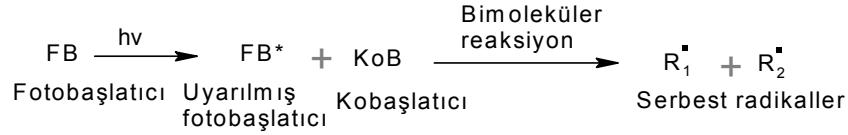
- Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar (Homolitik bölünme).
- Bir hidrojen donör'den hidrojen abstrakte eden moleküller arası fotobaşlatıcılar

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



Şekil 2.18. Unimoleküler reaksiyon mekanizması

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



Şekil 2.19. Bimoleküler reaksiyon mekanizması

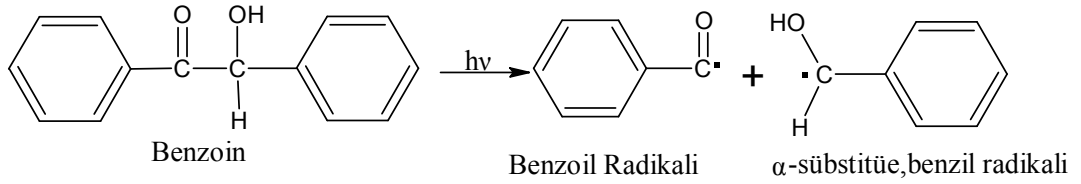
2.1.2.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar

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

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

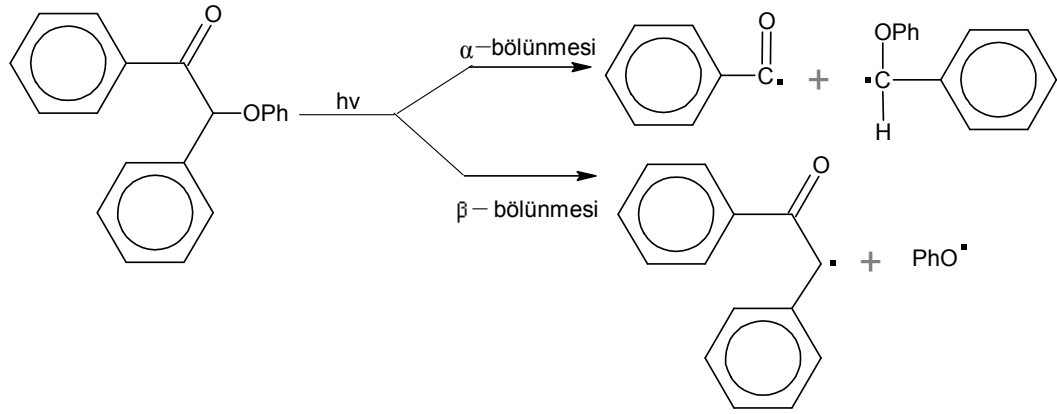
Benzoin ve türevleri: Benzoin ve türevleri etkili birer fotobaşlatıcılardır. Özellikle eter türevleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. 300-400 nm arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptirler. Çok hızlı reaksiyon verirler.

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

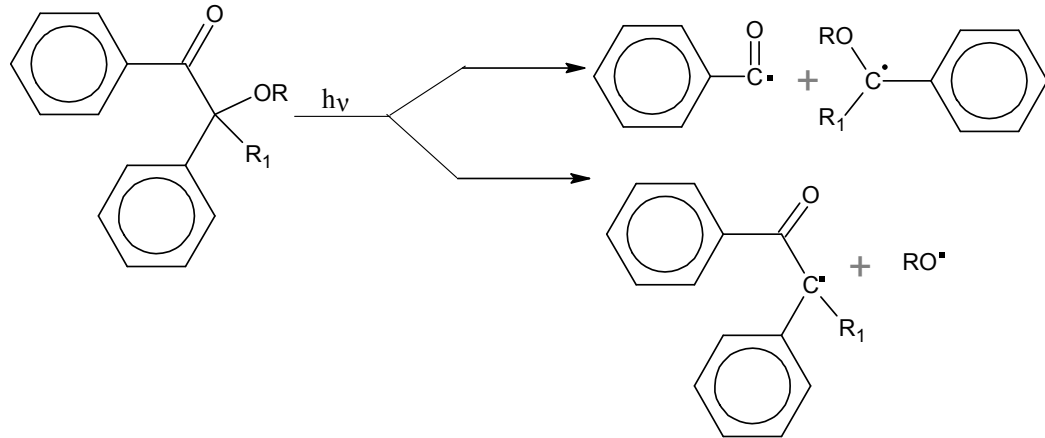


Şekil 2.20. Benzoinin, benzoil radikali ve α -süstitüe benzil radikali oluşturması

Oluşan benzoil radikali akrilatların metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüe benzil radikalinin başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın reaktif olmadığı, ve akrilatların kürleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışa sahip olduğu gözlenmiştir. Benzoin aril eterleri çok yaygın olarak kullanılınsalar da bazı ilginç fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu bileşikler α ve β bölünme reaksiyonlarının her ikisini de verirler (Şekil 2.21) .

Şekil 2.21. Benzoin aril eterin α ve β bölünmesi reaksiyonu

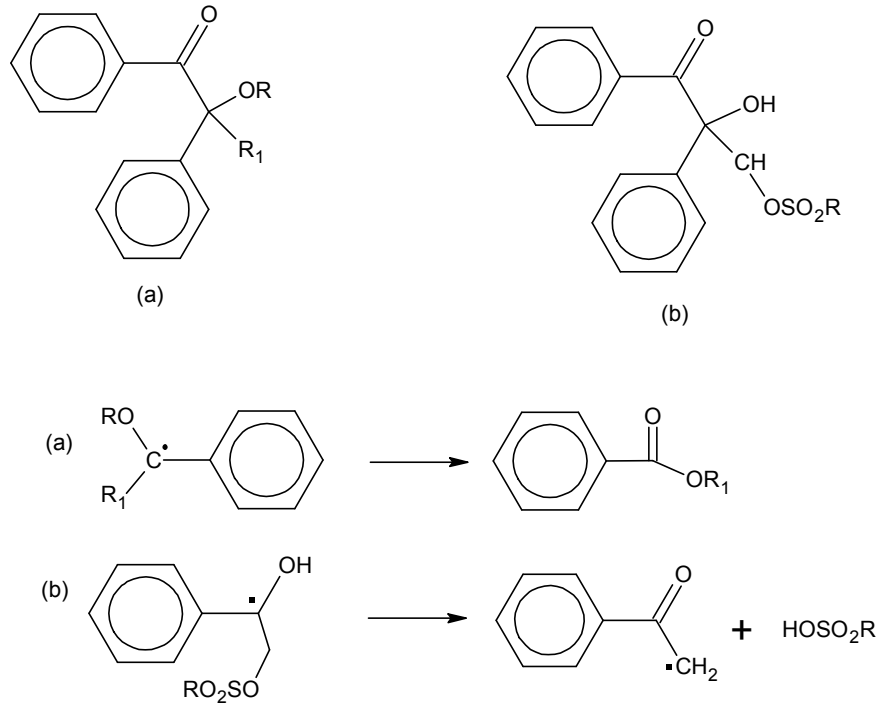
Her benzoin türevi birer fotobaşlatıcı gibi davranmaz (Şekil 2.22). Örneğin benzoin esterler, furan türevlerini oluşturan yan reaksiyonlara uğrarlar. Aril esterlerde α -bölünmesi, fenoksi radikaller veren β -bölünmesi ile yarışmaktadır. α -H'ne sahip benzoin türevleri kendiliğinden yükseltgendikleri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



Şekil 2.22. Benzoin esterin yan reaksiyonları

Oldukça kararlı radikallerin oluşturulması ile ilgili problemler α -alkoksi ve α -metil sülfonil türevlerinin azalması ile ilgilidir (Şekil 2.23). Her ikisinin α -

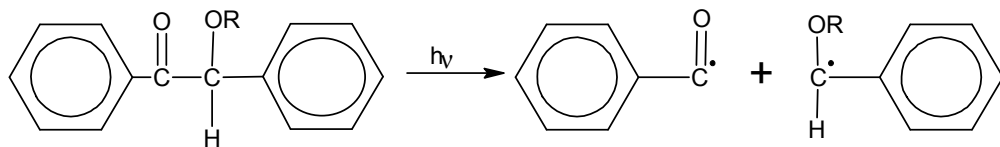
bölünmesi sonucunda oluşan sübtitüe benzil radikalleri kolayca bölünmeye uğrayarak daha reaktif radikaller verir.

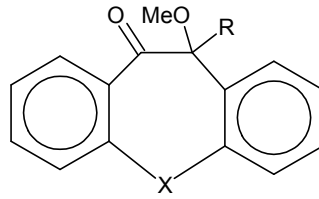


Şekil 2.23. Sübtitüe benzil radikalleri ve reaksiyonları

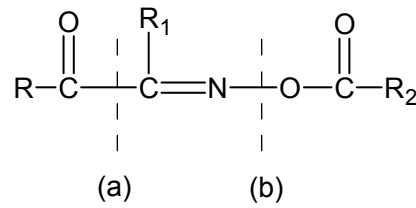
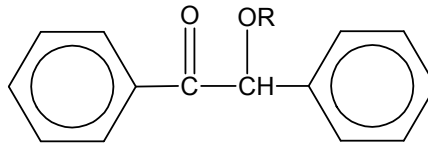
Diğer unimoleküler fotobaşlatıcılar

Aril alkil ketonlar

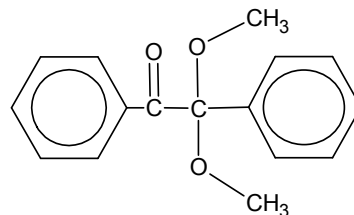


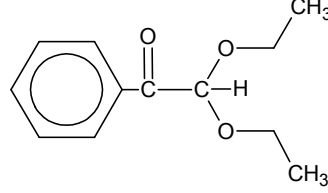
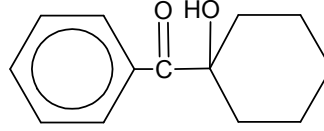
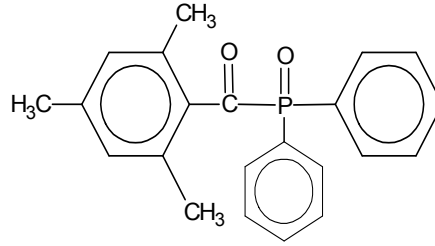
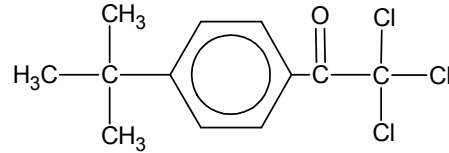
Halkalı fotobaşlatıcılar

- (a) R: H, X: O, S
 (b) R: OMe, X: CCH₂, S

Oksimo ketonlar**Benzoin türevleri**

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

Benzil dimetil ketal (BDK) (2,2-dimetoksi-1,2-difeniletanon)

α , α' -Dietoksiasetofenon (2,2-dietoksi-1-feniletanon)**1-Hidroksi-sikloheksil-fenilketon****2,4,6-Trimetilbenzoil-difenil-fosfinoksit****2,2,2,-Trikloro-1-[4-(1,1-dimetiletıl)fenıl]-etanon****2.1.2.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar**

Bu tür başlatıcılar I-tipi reaksiyonu vermezler. Çünkü sahip oldukları uyarılma enerjileri bağın kırılması için gerekli olan enerjiden daha düşüktür. Buna

karşın uyarılmış molekül, karışımda bulunan bir yardımcı başlatıcı (ko-başlatıcı) ile etkileşerek polimerizasyonu başlatacak radikalleri oluşturur.

II-Tipi başlatıcıları benzofenon, Michler ketonu ve tiyooksanto, kinon ve 3-ketokumarinlerde olduğu gibi diaril ketonlar içerir. Bağımsız bir şekilde başlatıcı radikalleri oluşturan I-Tipi fotobaşlatıcılarının tersine, II-Tipi fotobaşlatıcılar genellikle hidrojen donörler ile bimoleküler bir reaksiyon verir.

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

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

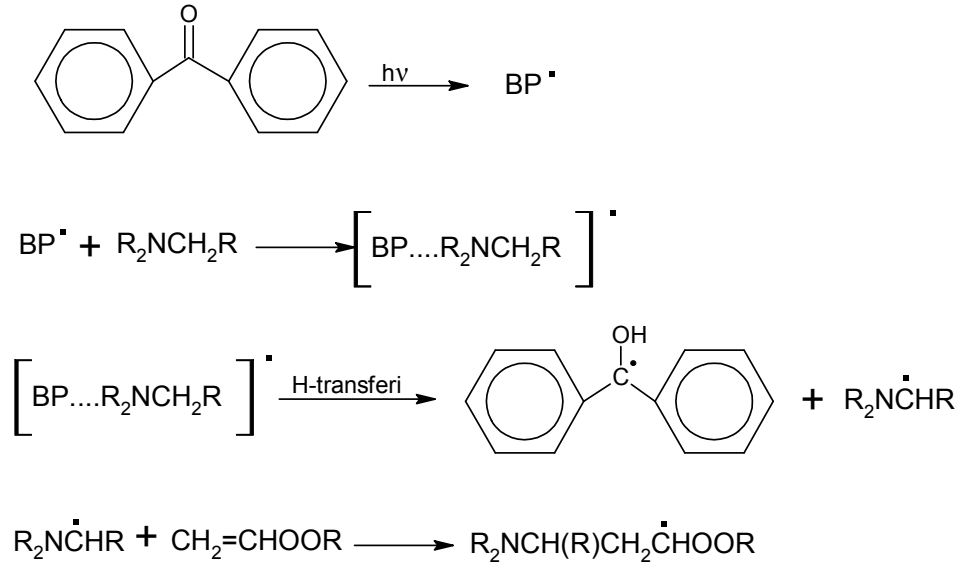
Uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcılar genellikle tersiyer aminlerle alkollere, eterlere veya tiyollere oranla daha reaktiftir. Bu ise aminin hidrojen donörünün açık havada (O_2 altında) başlatılan fotobaşlatıcının oksijen veya monomer ile giderilmesi ile rekabet edebilecek hale gelmesini sağlar.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

Tersiyer aminlerin uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcılara karşı olan reaktivitesi yüksek olduğundan hızlı bir şekilde exiplex adı verilen uyarılmış haldeki bir kompleksi oluşturur. Bu kompleksin kararlı hale gelmesi, elektronca zengin amin ile elektron akseptör olan uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcının arasında

gerçekleşen yük transferi sayesinde (Chellini ve ark., 1994). Kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılar aşağıda verilmiştir

Diaril ketonlar: Uyarılmış halde bulunan benzofenonun yük transfer kompleksi üzerinden gerçekleştirdikten sonra bir tersiyer aminden hidrojen abstraksiyonu ile ilgili reaksiyonları aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.24). Ayrıca burada akrilat monomerinin, oluşan α -amino radikalının polimerizasyonu başlatabilme yeteneği önemlidir. Çünkü benzofenon ketil radikali başlatıcı olarak etkili olmadığı gibi polimerizasyonu sonlandıran bir reaktant gibi de davranabilir.

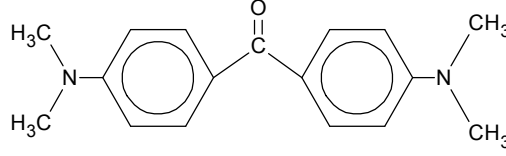
Benzofenon ketil radikalının düşük bir başlatma reaktivitesine sahip olması, onların sterik kütle ve de rezonans kararlılığına sahip olmalarından kaynaklanabilir. Öte yandan α -amino radikali, akrilatlar için etkili bir başlatıcıdır. Fakat yine de stirenin polimerizasyonunu başlatabilecek etkinliğe sahip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



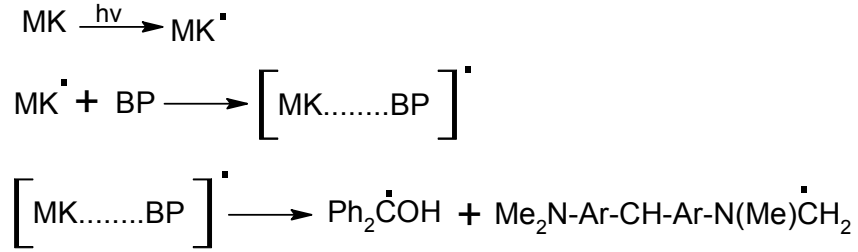
Şekil 2.24. Benzofenonun tersiyer amin ile reaksiyonu

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

Michler ketonu bir hidrojen donör gibi davranır ve bu mekanizması bir eksipleks üzerinden yürür (Şekil 2.26).

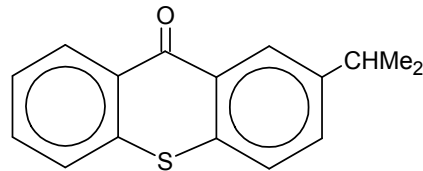


Şekil 2.25. Mişler Ketonu

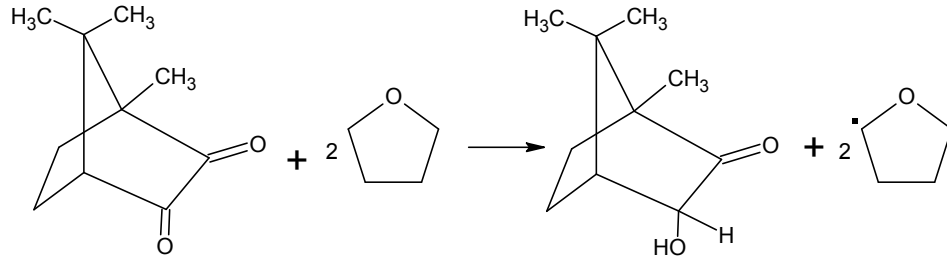
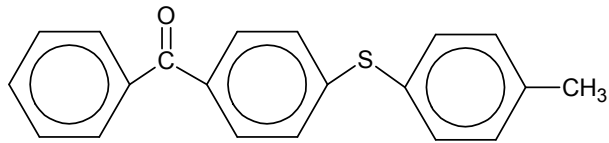
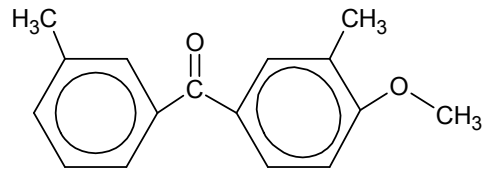


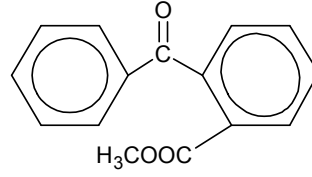
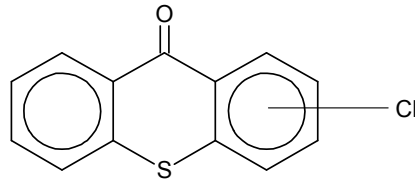
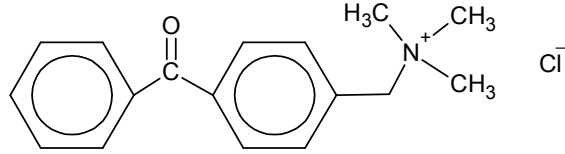
Şekil 2.26. Mişler ketonunun uyarılma reaksiyonu

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



Şekil 2.27. Tiyo oksantanın yapısı

Diğer bimoleküler fotobaşlatıcılar**Kinon türevleri****[4-(4-Metilfeniltiyo)fenil] fenilmetanon****3,3'-Dimetil-4-metoksi benzofenon**

Metil-2-benzoilbenzoat**2-kloro ve 4-klorotiyoksanon****4-Benzoil-N,N,N-trimetilbenzenmetanamoniyumklorür****2.2. Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri (CRP)**

Radikal polimerizasyon yöntemi, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında önemli bir metottür. Çünkü bu yöntem birçok vinil monomeri için ılıman reaksiyon koşulları altında kullanılır. Bu reaksiyon, oksijenin olmadığı suyun kullanılabilirdiği geniş bir sıcaklık aralığına sahiptir (-20 °C – 200 °C). Ayrıca birçok monomer kolayca radikale dönüşüp yardımcı monomerlerle kopolimerleşebilirler. Geleneksel radikal polimerizasyonun dezavantajı, polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü olmamasıdır. Yaşayan polimerizasyon tekniği, aşırı ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer, makrobaşlatıcı ve makromonomerler hazırlamaya imkan sağlar. Geçmiş yıllarda kontrolü zor olan birçok yaşayan polimerizasyon

tekniki geliştirilmiştir. Yaşayan polimerizasyon ile HI / I₂ veya ZnI₂ kullanarak alkil vinil eterlerin polimerizasyonu Higashimura tarafından gerçekleştirilmiştir (Matyjaszewski, 1998).

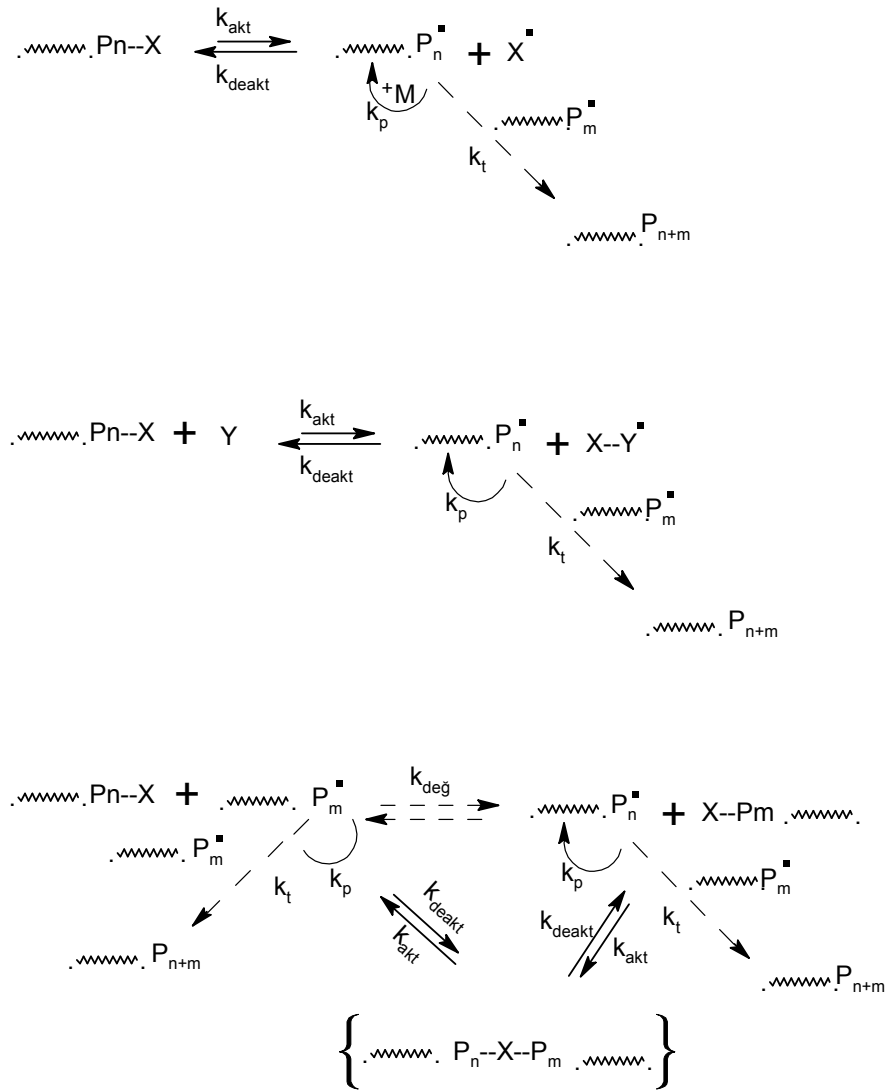
Yaşayan polimerizasyon şu kriterlere uymalıdır.

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

Son yıllarda yeni kontrollü/yaşayan polimerlerin sentez yöntemleri geliştirilmiştir (CRP). Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Bu yöntemler, üç kategoriye ayrıldı (Matyjaszewski, 1998; Matyjaszewski, 2000).

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

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

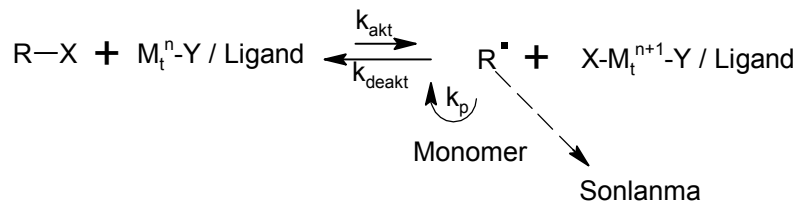


Şekil 2.28. RAFT yönteminin CRP reaksiyonları

2.2.1. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)

ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşmıştır. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikleri kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler. Katalizör, iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd, ve Pt dir. İlk ikisi belki de ucuzluğundan dolayı daha yaygın kullanılmaktadır. Bunların CuBr, CuCl ve FeCl₂ bileşikleri kullanılmaktadır. Cu bileşikleri için daha çok tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak kullanılırken Fe bileşikleri için süksinik asit, izofitalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

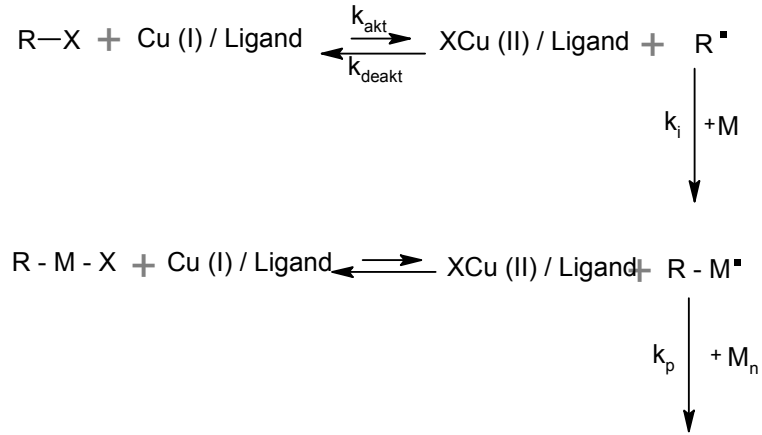
Metal / ligand (M_t^n-Y / L) kompleksi katalizörlüğünde çeşitli monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonunun nasıl yürüdüğü aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. M_t^n-Y / L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikalik olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağladığı için kompleksteki metal yükseltgenir. $X-M_t^{n+1}-Y / L$ kompleksi oluşur (Matyjaszewski, 2001; Matyjaszewski, 1998).



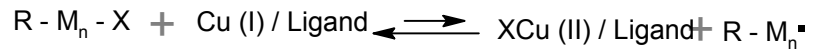
Şekil 2.29. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması

Halojenini kaybeden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarında bu basamakta başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır (Matyjaszewski, 1998).

Başlama



Çoğalma



Sonlanma



Şekil 2.30. ATRP yönteminde başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları

Birkaç monomeri kattıktan sonra bu monomerik radikal X-Cu-II /L kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğin kaybeder. Bu basamağa da deaktivasyon basamağı denir. Halojeni radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal önceki elektronunu geri aldığı için tekrar indirgenerek Cu-I /L kompleksine dönüşür. Birkaç monomer katarak halojeni alıp aktifliğini kaybetmiş olan türlerden Cu-I /L kompleksinin tekrar halojeni önceki gibi kopararak monomerik ucu aktifleştirmesiyle tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. Atom transfer radikal polimerizasyonunda geleneksel radikal polimerizasyonundaki gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla %10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkabileceği ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamındaki

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

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

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

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

2.2.1.1. ATRP’de kullanılan bileşikler

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

Stiren : Stiren, ATRP ile genellikle bromlu bileşikler kullanılarak 110 °C’de, klorlu bileşikler kullanılarak 130 °C’de polimerleşir. Genellikle çözücüsüz sistem tercih edilir. Çözücü kullanılacaksa polar olmayan çözücüler tercih edilir (Nomura ve Endo, 1994).

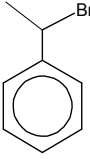
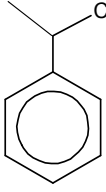
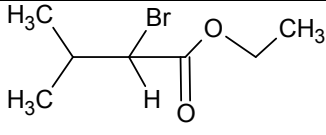
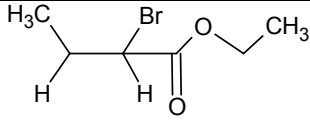
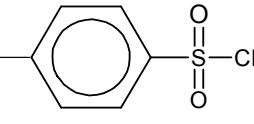
İyi tanımlanmış polistiren 1000-90.000 molekül ağırlığında hazırlanır. Polidispersite değeri 1000-30.000 molekül ağırlığına sahip polimerler için 1.10'dan azdır. 30.000'den yukarı için 1,10-1.50 arasındadır (Matyjaszewski, 1998).

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

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

Başlatıcılar: ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar tabloda verilmiştir.

Çizelge 2.1. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar

Başlatıcı	Monomer
 1-Brom-1-fenil etan	Stiren
 1-Klor-1-fenil etan	Stiren
 Etil-2-Bromizovalerat	Metilmetakrilat
 Etil-2-Brombütanoat	Metil akrilat ve diğer akrilatlar
 p-toluen sülfonil klorür	Metilmetakrilat

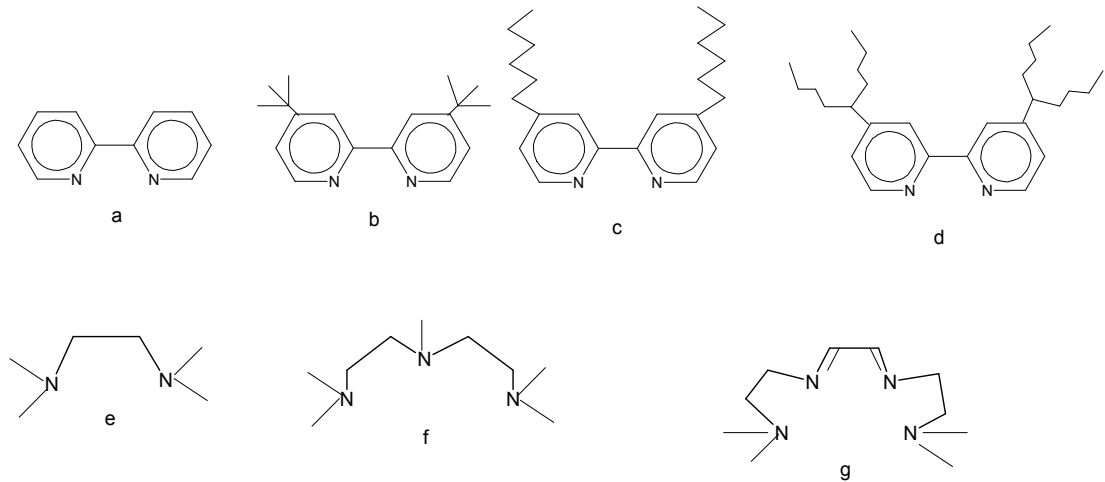
ATRP'de aril, karbonil ve allil grubu içeren süstitüentler ve halojenürler kullanılır. N-Y, S-X ve O-X gibi zayıf bağlı R-X bileşikleri muhtemelen ATRP başaltıcısı olarak kullanılır. Verimsiz radikal başlatıcılar da vardır. Örneğin tritil halojenür zayıf bir başlatıcıdır (Matyjaszewski, 1998) .

Geçiş metalleri: İyi katalizör için temel ihtiyaç atom transferinde yüksek etkiye sahip ve sonuçta $X-M^{n+1}$ türünü verebilen (metalin yüksek oksidasyon basamağı) yüksek kararsızlıkta olmalıdır. Metal sonuçta yükseltgenerek katılabilen /

indirgenerek ayrılabilen fakat atom transferinin içinde olmayan elektron prosesine katılabilmeli, ilaveten metal halojen için yüksek etkinlikte olmalı. Fakat H ve alkil radikali için düşük etkinlikte olmalı. Bir başka açıdan transfer reaksiyonu β -H eliminasyonu ve organometal türevlerinin oluşumunda ürünün indirgen etkisi ve prosesin kontrollü oluşu gözlenebilir. ATRP için katalizör seçiminde en önemli faktör aktif ve aktif olmayan türlerin arasında değişimin dinamik denge pozisyonudur. Bu parametreler redoks M_t^n / M_t^{n+1} döngüsüne bağlıdır. Fakat ATRP elektron transfer prosesi değil atom transfer prosesidir. ATRP’de kullanılan en önemli katalizör Cu(I)Cl, Cu(I)Br, Ni (II), Ru (II) / Al(OR)₃ ve Fe (II) / 3 PR₃ ‘dir (Mishra ve Nuyken, 1995; Matyjaszewski, 1995).

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

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



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

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

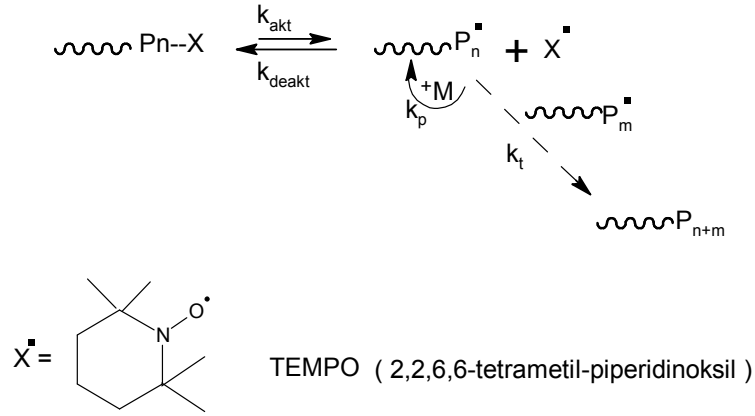
Deaktivatör konsantrasyonu en iyi sistem içinde sürekli. Fakat yavaştır. Radikal çifti tarafından artıktan kaynaklanan yavaş sonlanma gerçekleşir (Matyjasewski, 1998).

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

2.2.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)

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

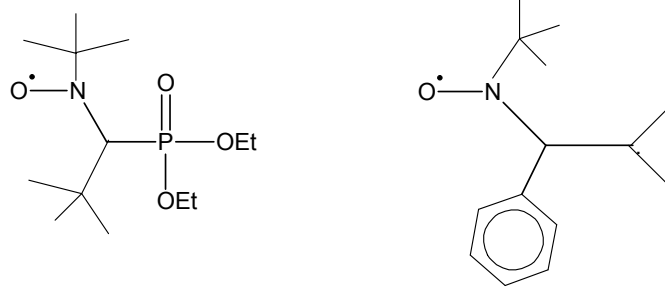
özellikle 2,2,6,6-tetrametil piperidinoksi (TEMPO) örnek verilebilir (Şekil 2.32) (Bachofner ve ark., 1958).



Şekil 2.32. NMP'nin genel mekanizması

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

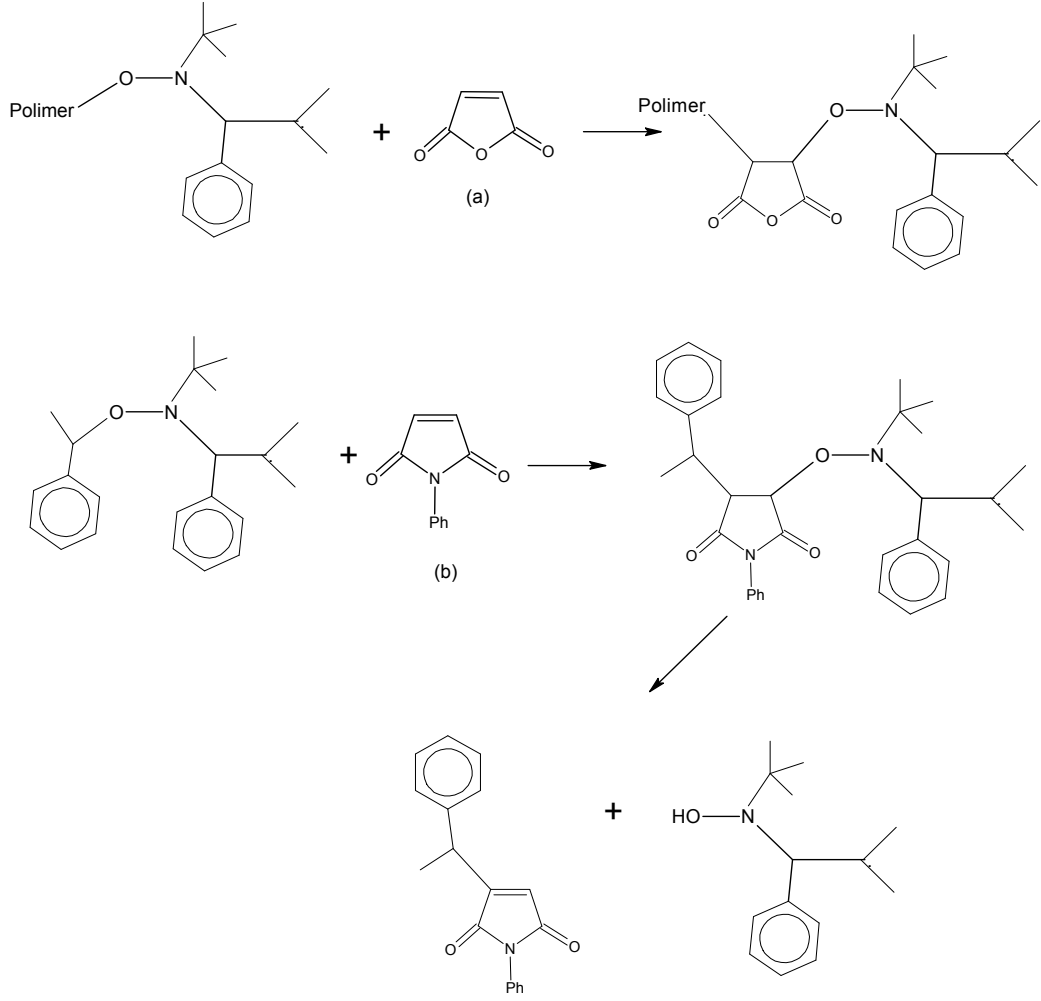
NMP'ye yönelik son çalışma, zincir sonu fonksiyonlu yeni nitroksit radikallerinin sentezi ve çoğalması ile ilgilidir (Hawker ve Bosman, 2001). Ayrıca blok, aşı, gelişigüzel ve yıldız tipi kopolimerlerin sentezleri de araştırılmıştır. NMP için en uygun nitroksit radikali 2,2,6,6,-tetrametil-1-piperidinil-oksi (TEMPO). TEMPO sınırlı sayıdaki monomerlerin polimerleşmesinde kullanılan kararlı bir radikaldir. Hawker ve çalışma arkadaşları son zamanlarda α -tersiyer karbon ile sekonder karbon atomunun yer değiştirerek kararlılığı azalmış yeni nitroksit radikali keşfettiler (Şekil 2.33) (Benoit ve ark., 2000). Bu radikal TEMPO'nun etkin olmadığı bir çok monomerin polimerleştirilmesinde etkilidir.



Şekil 2.33. TEMPO'nun türevleri

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

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



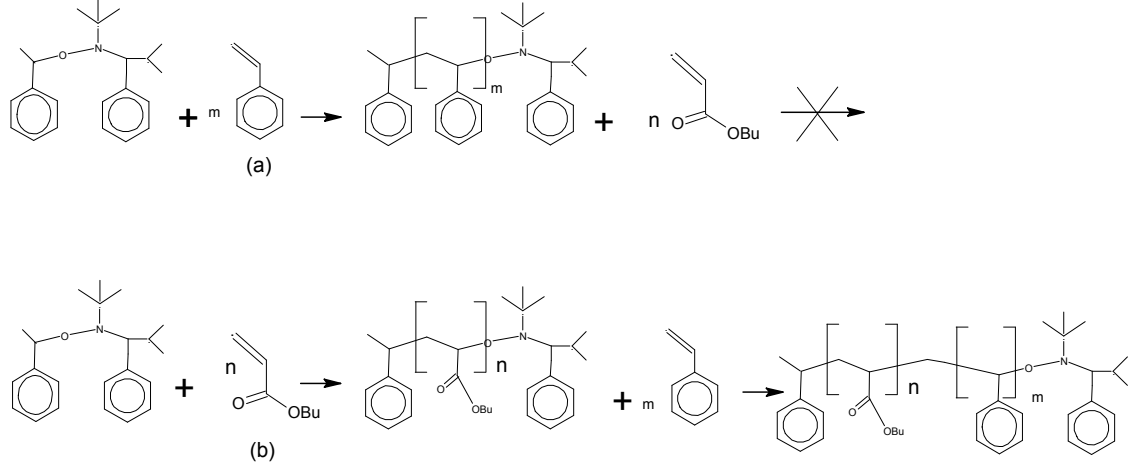
Şekil 2.34. Maleicanhidrit (a) ve Maleimit (b) türevlerinin reaksiyonları

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

Diğer blok kopolimerizasyon reaksiyonları, NMP yöntemi ile diğer polimerizasyon reaksiyonlarının (transfer metal, anyonik, halka açılması) birleştirilmesi ile gerçekleşir. Blok kopolimerler, monomerin bir diğer monomer ile

birleşip polimerleşmesi ile gerçekleşir. Hawker ve arkadaşları alkoksiamini kullanarak stiren ve n-butil akrilattan blok kopolimer sentezlediler.

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



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

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

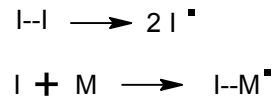
Pispas ve çalışma grubu bu metodu geliştirerek dendritik yapıya sahip polimerler sentezlediler. Stiren ile p-klorometil stirenden gelişigüzel kopolimer sentezlediler ve halojen alkoksiamin ile yerdeğiştirdi. Aşı kopolimer, içinde gelişigüzel kopolimer grupları içerir (Tsoukatos ve ark., 2000).

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

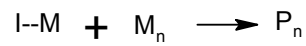
Bu reaksiyon Rizzardo tarafından basitçe açıklanmıştır. Reaksiyon tersinir olarak zincir transferini içermektedir. Ditiyoesterler zincir transfer vasıtası (CTA) gibi davranmaktadır. CTA diğer primer radikaller veya çoğalan zincir ile reaksiyon

verir. Reaksiyonda ayrılan radikal ise yeni bir CTA olarak kullanılır (Fisher, ve Poser, 1996).

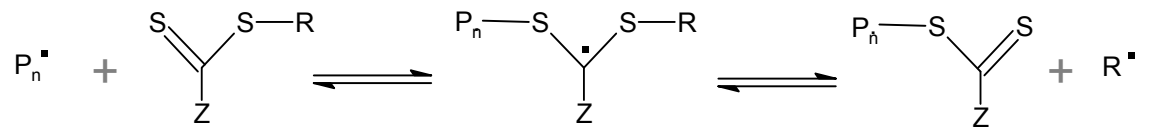
Başlama



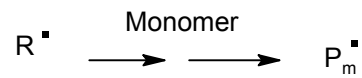
Çoğalma



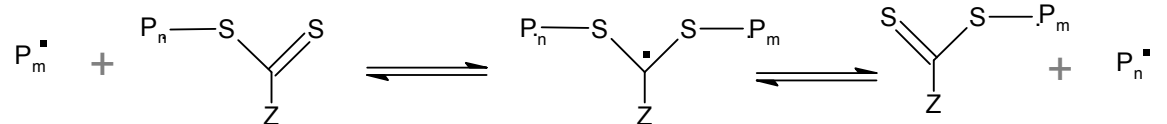
Ekleme-Bölünme



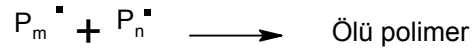
Tekrar başlama / çoğalma



Zincir eşitliği



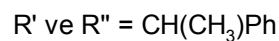
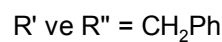
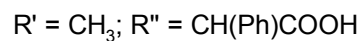
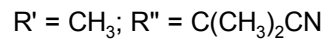
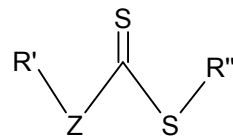
Sonlanma



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

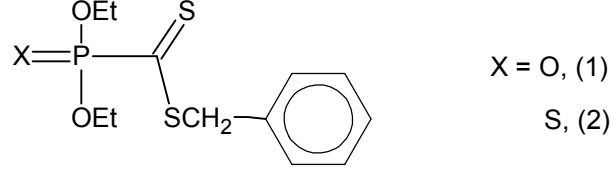
2.2.3.1. Başarılı bir RAFT yönteminin anahtarı

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



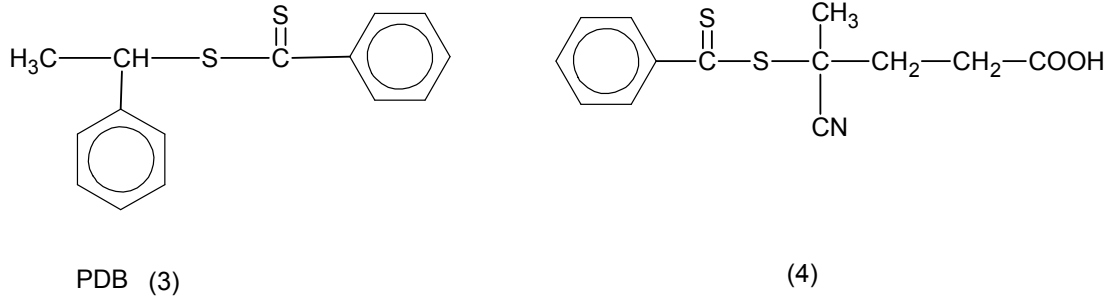
Şekil 2.36. RAFT yönteminde kullanılan çeşitli CTA vasıtaları

Yukarıdaki şekilde Z aril, alkil, NR'OR veya SR' ve R ise (CH₃)₂CN, CH(Ph)COOH olabilir. Örneğin 2001 yılında Sparnacci (Laus ve ark., 2001)CTA olarak benzil (dietoksifosforil) (1), ditiyoformat ve benzil (dietoksifosforil) ditiyofotmat (2) kullanıldı. Formülleri aşağıdadır (Şekil 2.37).



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

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



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

2.3. Dönüşüm (Transformasyon) Tepkimeleri

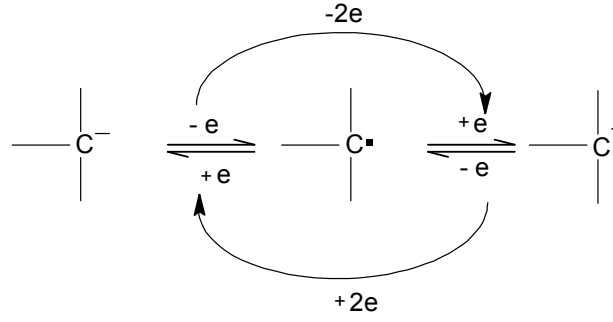
Blok ve aşırı kopolimerler farklı kopolimer özellikleri göstermelerinden dolayı çok çalışılan mühendislik materyalleridir. Üstün özellikler gösterebilen kopolimerler tekstil endüstrisinde uygun, çarpmaya dayanıklı, işlenebilir ve yapıştırıcı olarak kullanılabilir. Blok kopolimerler biyo materyal biliminin de ilgisini çekmiştir. Örneğin sentetik polimerler ve biyo polimerlerin birleştirilmesi ile oluşturulan blok kopolimerler geniş bir kullanım sahasına sahiptir. Ayrıca sıvı kristallere sahiptir ve

amorf yada kristal yapıya sahip blok ve aşırı kopolimerler kullanım açısından büyük öneme sahiptir. Örneğin elektro optik alanı (Chellini ve ark., 1994; Fisher ve Poser, 1996).

Blok kopolimerlerin sentezinde bir çok üretim teknikleri geliştirilmiştir. Yaşayan iyonik polimerizasyon, kontrollü blok kopolimerlerin sentezinde mükemmel bir yöntemdir. Fakat yüksek saflık gerektiren bu teknik iyonik yolla polimerleşen monomerlerle sınırlıdır ve diğer polimerleşme yöntemleri polimerleşebilen monomere uygulanmaz. Aslında iyonik yolla polimerleşen monomerlerde de bazı sınırlamalar vardır. İyonik yolla polimerleşen iki monomerin, blok kopolimeri oluşturup oluşturmaması, monomerlerin ve iyonik türlerin aktivitesine bağlıdır. Örneğin sadece birkaç monomer, iyonik yolla blok kopolimer sentezinde kullanılabilir. Benzer özellikler katyonik polimerizasyon için de geçerlidir (Matyjaszewski, 1998).

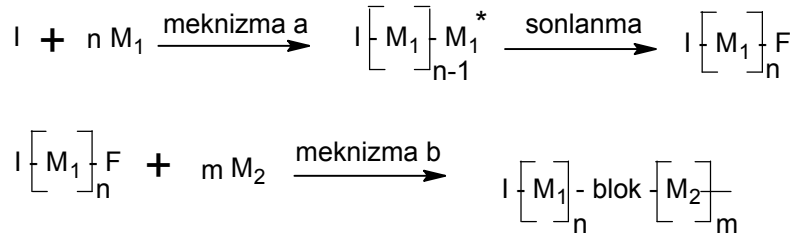
Blok kopolimerler kondenzasyon polimerizasyonu ile de elde edilebilir. Ancak bu yöntem de biraz zordur. Blok kopolimerlerin sentezinde farklı yapılara sahip çok sayıda monomerin kullanılabilmesi için dönüşüm reaksiyonları yöntemi son zamanlarda kullanılan en iyi yöntemdir. Son yıllarda dönüşüm tepkimeleriyle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

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



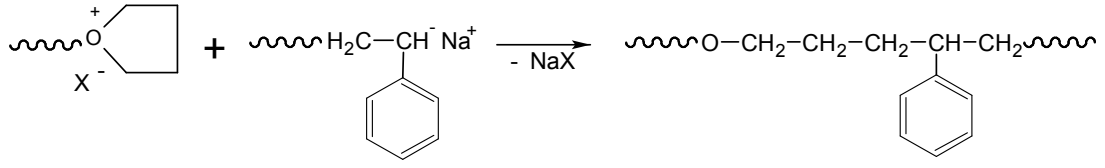
Şekil 2.39. Direk transformasyon mekanizması

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



Şekil 2.40. İndirek dönüşüm reaksiyonu

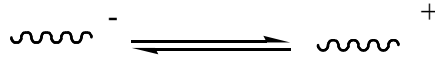
Oluşan polimer ayrılır ve saflaştırılır. Sonuçta fonksiyonlu gruplar fotoışınlama, ısıtma vb gibi yöntemlerle farklı türlere dönüştürülür ve ikinci monomer varlığında farklı bir mekanizma ile bir blok kopolimer elde edilir. Aşağıda verilen reaksiyon bir dönüşüm reaksiyonu değildir, bir kapling (anyon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



Şekil 2.41. Anyonik ve katyonik polimerizasyon

2.3.1. Direk dönüşüm

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

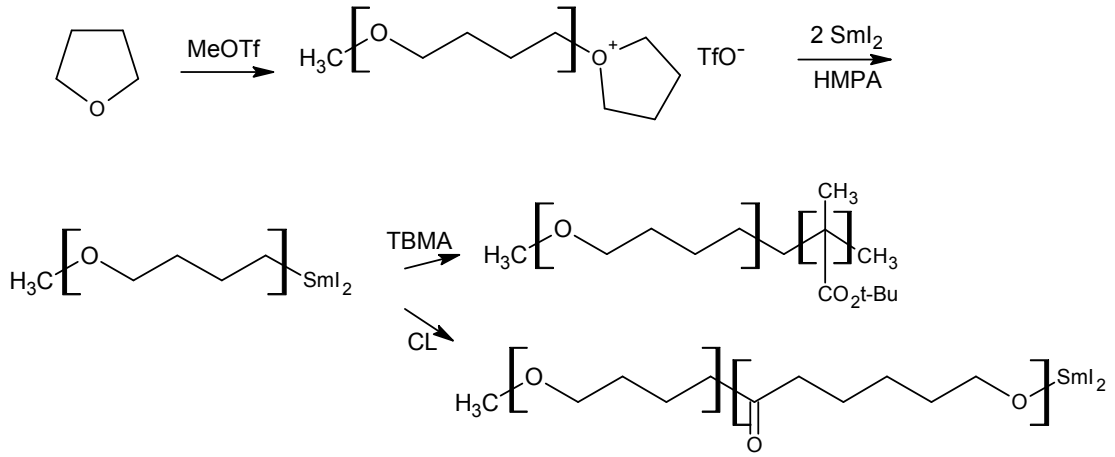


Şekil 2.42. Anyonik ve katyonik sistemler arasında elektron transferi

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

2.3.1.1. Katyonik ve anyonik direk dönüşüm

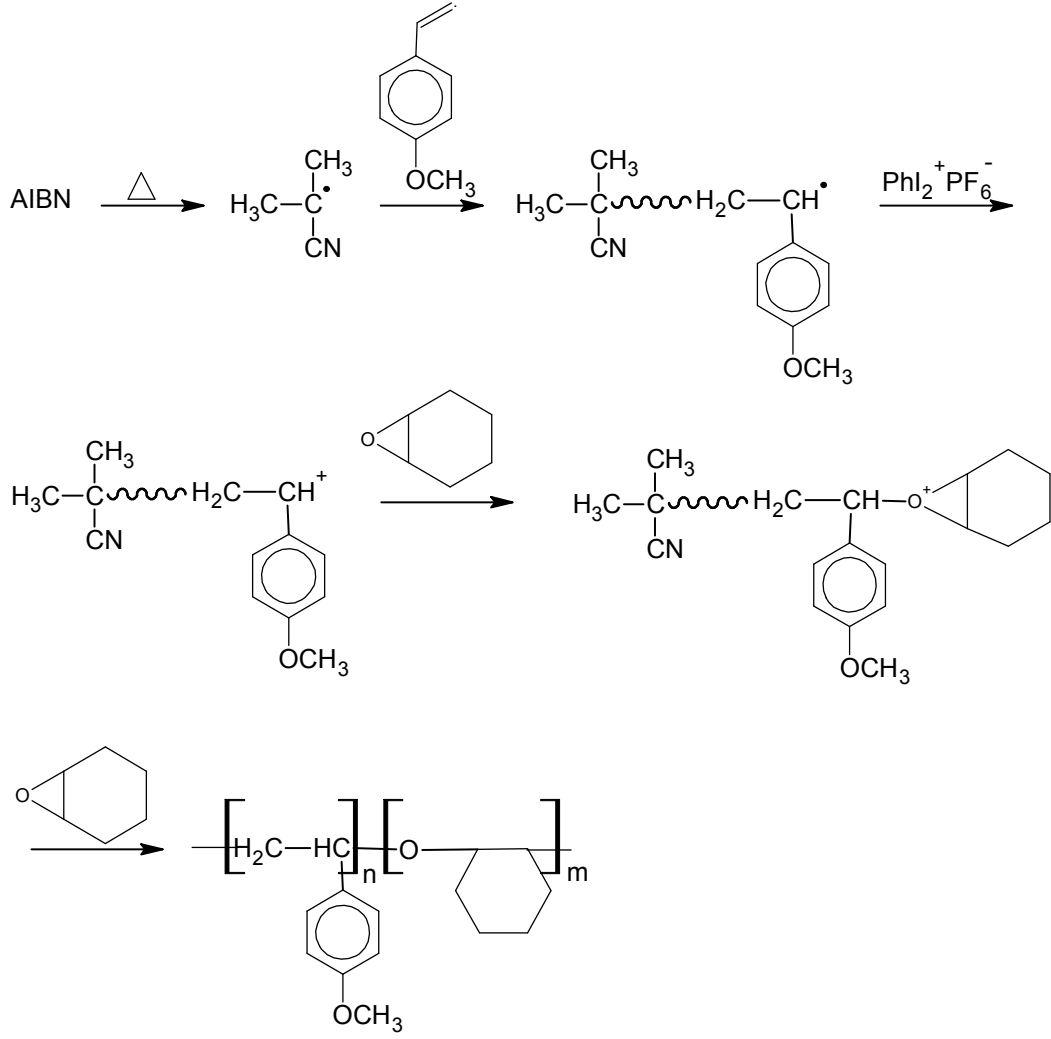
Direk dönüşüm ilk kez Endo ve çalışma grubu tarafından bulunmuştur (Nomura ve Endo, 1994). Bu proseste politetrahidrofuranın ucundaki katyonik tür SmI_2 / HMPA ile anyona dönüşür. Sonlanmış organosamarin türünü oluşturmak için oksonyum iyonu iki elektronunu poli-THF'na verir. Anyona dönüşen tür uygun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



Şekil 2.43. THF'nin blok kopolimeri

2.3.1.2. Radikalden katyona direk dönüşüm

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



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

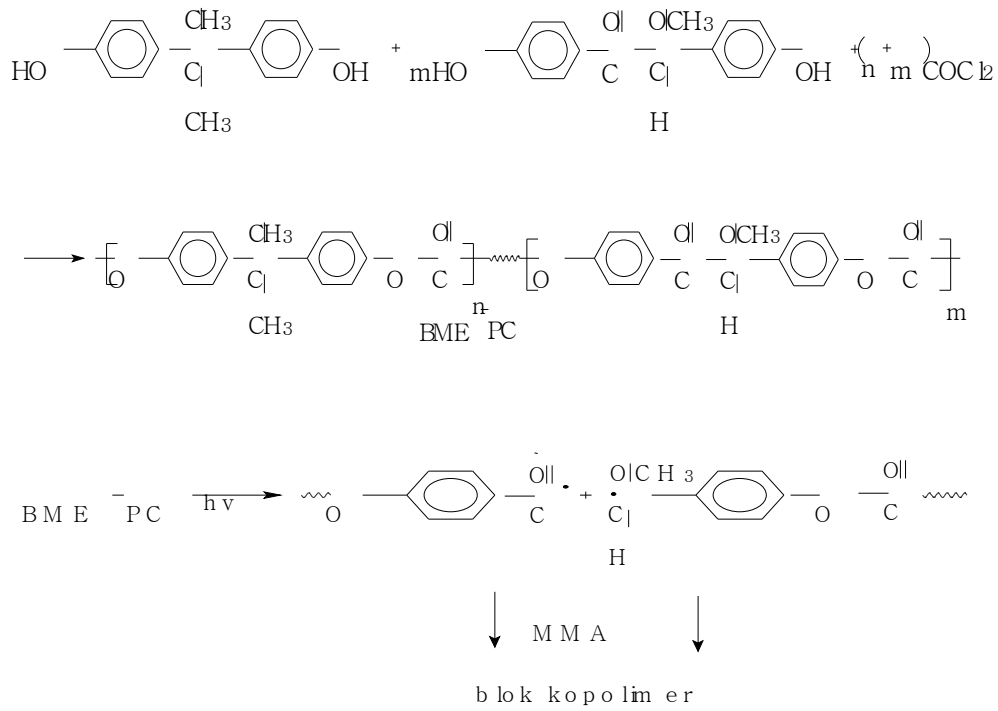
2.3.2. İndirek dönüşüm

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

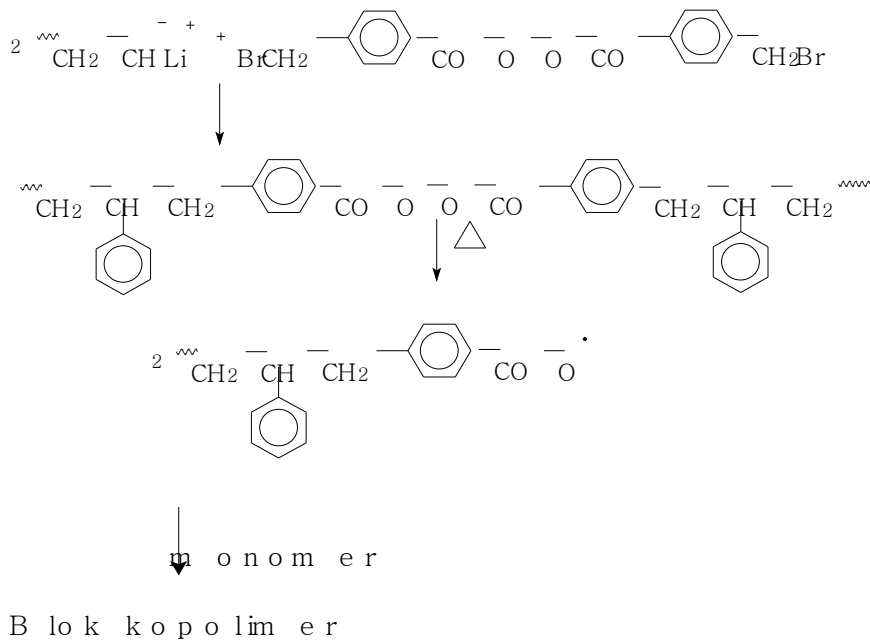
Çizelge 2.2. Blok kopolimer sentezinde kullanılan dönüşüm reaksiyonları

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

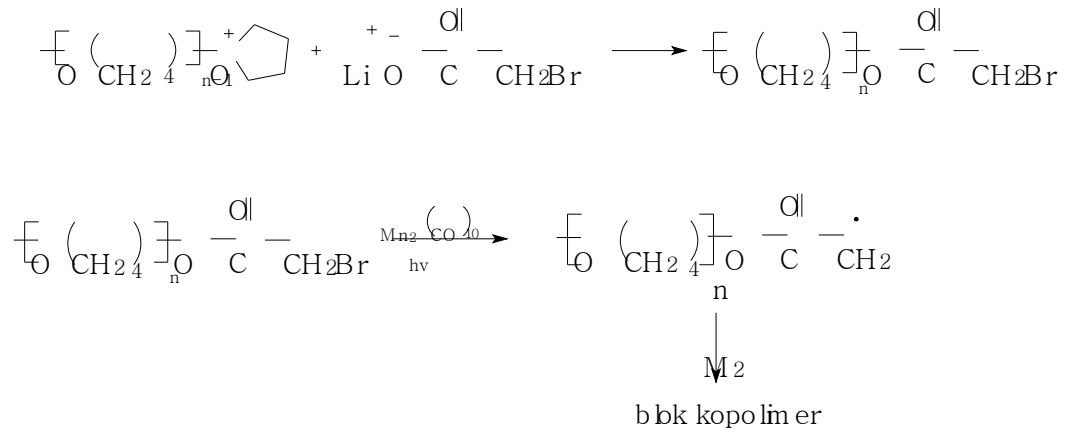
Kondenzasyon Polimerizasyon İçeren Dönüşüm



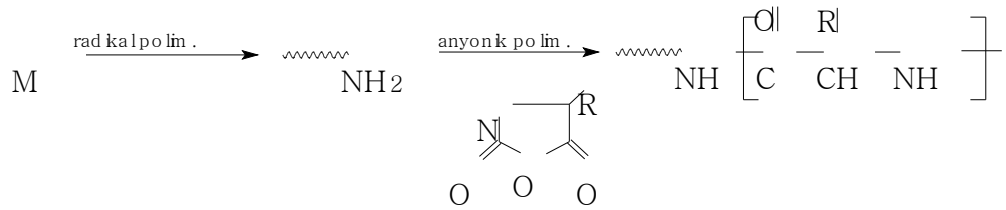
Anyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm



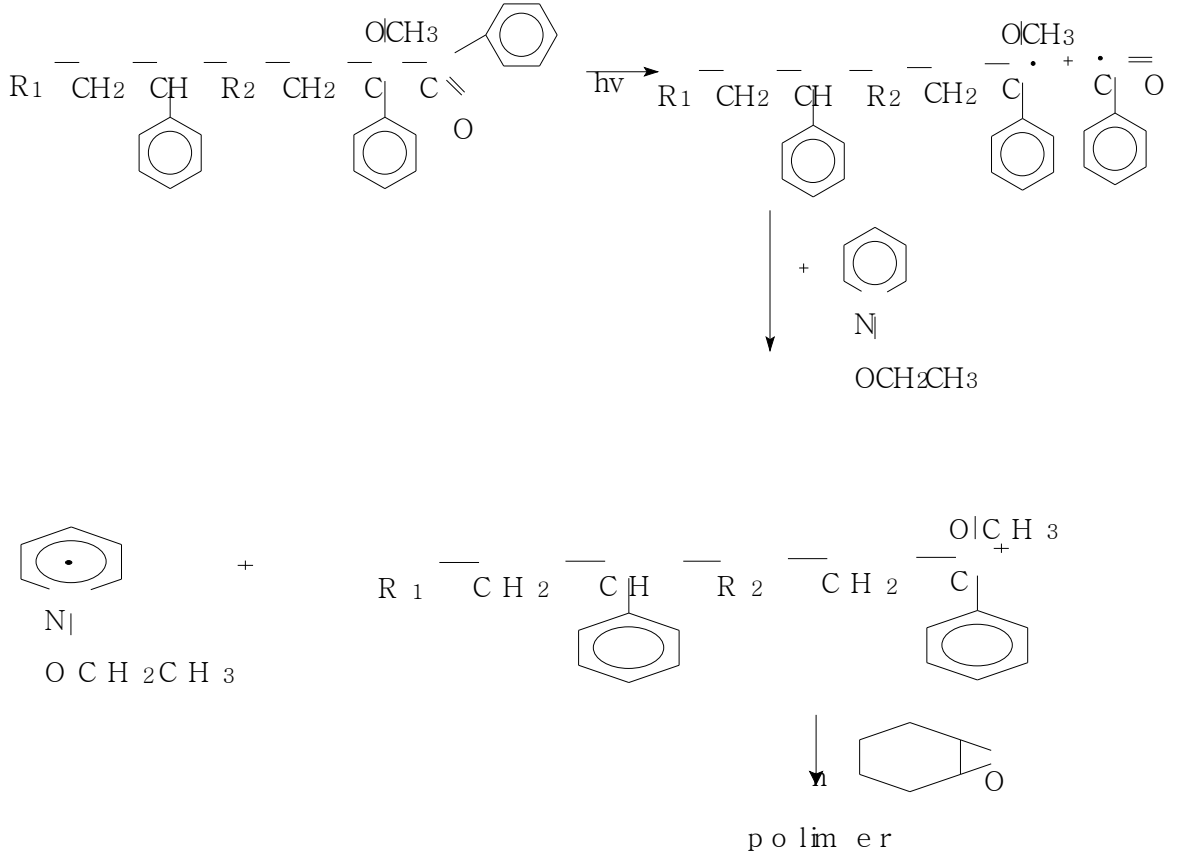
Katyonik polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm



Radikal Polimerizasyondan Anyonik Polimerizasyona Dönüşüm



Radikal Polimerizasyondan Katyonik Polimerizasyona Dönüşüm



Sonuç olarak, dönüşüm reaksiyonlarının kullanılması ile, farklı mekanizmalarla polimerleşen monomerlerde farklı segmentlere, özelliklere ve gruplara sahip blok ve aşırı kopolimerler sentezlenebilmektedir.

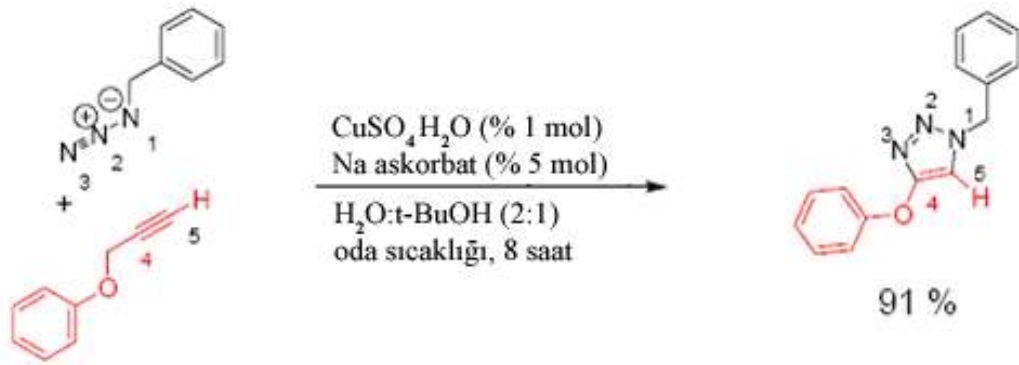
2.4. Klık Kimyası ve Klık Tepkimeleri

Klık kimyası, çok çeşitli tepkimeler yapılmasına rağmen Cu^I katalizli asit-alkin siklokatılma reaksiyonları en çok ilgiyi toplayan konu olmuştur. Günümüzde polimerlerin fonksiyonlandırılması ve madde sentezi üzerine çalışmalar gitgide artmaktadır. Özellikle ATRP gibi kontrollü radikal polimerleşme metodu bu fonksiyonlandırmada önemli paya sahiptir. Cu^I katalizli klık tepkimeleri, çeşitli mekanistik araştırmalara konu olmakla beraber polimer ve metalürjide kullanım alanlarını genişletmiştir. Klık tepkimeleri, virüslere biyolojik polimerlerin

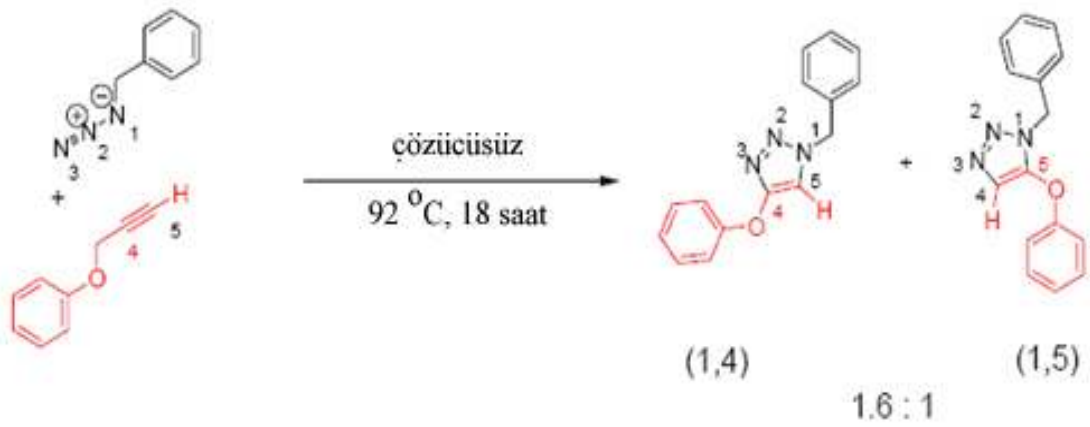
birleştirilmesinde, sentetik polimer ve katı yüzeyleri siklodekstrin ve siklopeptid benzerlerinin sentezinde, ayrıca makromonomer sentezinde, blok kopolimerler, yıldız polimerler, dendrimerler, organometalik polimerlerin eldesinden kullanılmaktadır. Klik kimyası aslında bir Cu^{I} katalizli azid-alkin siklokatılma tepkimesidir ve reaksiyon terminal alkinlerle sınırlıdır, ancak çeşitli katalizlerin seçiminden sonra iç alkinlere de uygulanmaya başlanmıştır. Bunlara ek olarak Ru^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} gibi Cu^{I} dışında diğer metallere azid alkin siklo katılmayı katalizlemek için kullanılmaktadır (Golas, PL., Matyjaszewski, K., “Click Chemistry and ATRP: A Beneficial Union for the Preparation of Functional Materials”, QSAR Comb. Sci., (2007), 26, 1116., Kolb, HC.; Finn, MG.; Sharpless, KB. Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 2004–2021.)

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

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



Şekil 2.45. Bakır Varlığında Azid Alkil Siklo Katılma Tepkimesi (Klik Reaksiyonu)



Şekil 2.46. Bakır Yokluğunda Gerçekleştirilen Azid Alkin Siklo Katılma Tepkimesi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balon, pyrex tüpü, pastör pipeti, baget, nuçe krozesi, nuçe erleni, beherler, pipetler geri soğutucular.
- 1 ile 10 ml arasında cam pipet.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar, puar.
- Tartım için Sertorius CP 224S model hassas terazi.
- Isıtma için: manyetik ısıtıcılar ve yağ banyosu.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

- **Stiren:** Polistiren sentezinde monomer olarak kullanıldı. Kalsiyum hidrür üzerinden vakum destilasyon yapıldı ve buzdolabında 0 °C'de saklandı.
- **Diklorometan (CH₂Cl₂):** çözücü olarak kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Metanol:** Blok ve homopolimerleri çöktürmek amacıyla kullanıldı. AK KİMYA firmasından temin edildi.
- **Kloroform:** Blok kopolimeri ve homopolimeri çözmek amacıyla ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Metil-2-bromopropiyonat (MBP):** PSt- Br 'un sentezinde kullanıldı.
- **Aseton :** Çözücü olarak ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Tetrahidrofuran:** Maddeleri çözmek için kullanıldı.
- **N,N,N',N',N'' pentametildietilentriamin (PMDETA):** PSt- Br 'un sentezi ve klik tepkimesinde Cu(I) ile birlikte katalizör olarak kullanıldı.

- **Bakır (I) Bromür:** PSt- Br 'un sentezi ve klik tepkimesinde Cu(I) ile birlikte katalizör olarak kullanıldı. Nemden uzaklaştırmak için kullanılmadan önce etüvde 110 °C'de 10 dk bekletildi.
- **Alüminyum Oksit:** Kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- **Propargil Bromür:** (80 wt. % in toluene) Alkin fonksiyonlu bileşik (alkin-FB-alkin) sentezinde kullanıldı ve Aldrich firmasından temin edildi.
- **Sodyum Azit:** PSt- Br 'un azitlenmesine kullanıldı.
- **Dimetilformamit (DMF):** PSt-N₃ sentezinde çözücü olarak kullanıldı.
- **Igraccure 2959:** Ciba firmasından temin edildi. Alkin fonksiyonel grubu bulunan bir fotobaşlatıcı (alkin-FB-alkin) sentezinde kullanıldı.
- **Sodyum Hidroksit:** Alkin fonksiyonel grubu bulunan fotobaşlatıcı (alkin-FB-alkin) sentezinde kullanıldı.
- **Dimetilsülfoksit:** Alkin fonksiyonel grubu bulunan fotobaşlatıcı (alkin-FB-alkin) sentezinde kullanıldı.
- **Tetrabütilamonyumbromür:** Alkin fonksiyonel grubu bulunan fotobaşlatıcı (alkin-FB-alkin) sentezinde faz transfer maddesi olarak kullanıldı.
- **Metil Metakrilat:** Blok kopolimer sentezinde kullanıldı.
- **Vakum Yağı:** Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarına sürülmek için kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- **¹H NMR:** ¹H NMR spektrumu standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak Varian^{UNITY} INOVA 500 MHz NMR spektrometresinde alındı.
- **Fotoreaktör:** Fotopolimerizasyonu gerçekleştirmek için 16 Philips 8 W/08 lamps emitting light model fotoreaktör kullanıldı.
- **Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):** Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklının ölçülmesi amacıyla kullanıldı.

Polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri Agilent 1100 RI aleti kullanılarak polistiren standartlara göre kalibre edilmiş cihaz yardımıyla saptandı. Çözücü olarak akış hızı 30 °C’de 0,3 ml/dk şeklinde ayarlanmış THF kullanıldı.

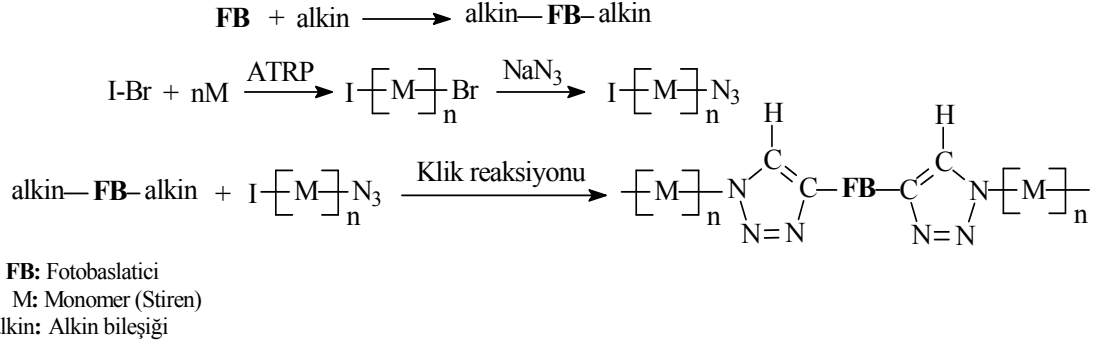
- **FT-IR:** IR ölçümleri için Perkin Elmer FT/IR spektrofotometresi kullanıldı.
- **Rotary Evaporator:** Heidolph LABORATA 40003-Central kullanıldı.
- **Hassas Teraz:** Sartorius CP 224S kullanıldı.
- **Etüv:** Nüve FN 500, Safety Termostat kullanıldı.
- **Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı:** Micromagmix Lovango SL 00739-00005 kullanıldı.
- **Vakum Pompası:** Neuberger N022AN, 18 kullanıldı.
- **Argon ve Azot Tüpleri:** RE-VA firmasından temin edildi.
- **Manyetik Karıştırıcı:** Chiltern magnetic stirrer MS21S kullanıldı.
- **Vakum Etüv:** Vacrotem-T (J.P. selecta, 0430229) kullanıldı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Shimadzu 1601 Pc Uv-Vis Spektrofotometresi kullanıldı.
- **Flouresans Spektrofotometresi:** Shimadzu RF-1501 spectrofluorophotometer cihazı kullanıldı.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada, ATRP ve “Klik kimyası” yöntemlerinin birleştirilmesi ile zincir ortamında fotoaktif grup içeren polimerik bir fotobaşlatıcı sentezlenmiştir. Bu çalışma dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, stiren monomeri metil-2-bromopropiyonat başlatıcısı ve CuBr/PMDETA kompleksi varlığında ATRP yoluyla zincir uç grubunda brom bulunan polistiren (**PSt-Br**) sentezlenmiştir. İkinci aşamada, **PSt-Br** Sodyum azit varlığında **PSt-N₃**’e dönüştürülmüştür. Üçüncü aşamada 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) bileşiği 3-bromo-1-propin bileşiği ile tepkimesinden her iki uça alkin fonksiyonel grubu bulunan bir fotobaşlatıcı (**alkin-FB-alkin**) elde edilmiştir. Dördüncü ve son aşamada ise **alkin-FB-alkin** ve **PSt-N₃** bileşiklerinden klik reaksiyonu ile zincir

ortası foto aktif olan polistiren makrofotobaşlatıcısı sentezlenmiştir. Ayrıca elde edilen tüm maddelerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Bu çalışmada kullanılmış olan yöntemler şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



3.3. Sentez

3.3.1. ATRP Yöntemi ile Zincir Uç Grubunda Brom Bulunan Polistiren Sentezi (PSt-Br)

İyice temizlenmiş, musluklu 50 ml'lik bir balon önce bek alevi ile ısıtılıp aynı anda vakum pompası altında havası alındı. Daha sonra azot gazı altında 0.1872 gr (1.308 mmol) CuBr ve 12 mL (104.64mmol) stiren konulup 20 dk. karıştırıldı. Sırasıyla 0.27036 ml PMDETA ve 0.2917 mL MBP eklendi. Açık yeşil renkteki çözelti 90° C' ye getirilmiş yağ banyosuna yerleştirildi ve 7 saat boyunca bu şekilde reaksiyona devam edildi. Daha sonra elde edilen çözülden Cu kompleksini uzaklaştırmak için çözelti THF çözücüsü varlığında alümina kolondan geçirildi. Kolon işleminden sonra elde edilen çözeltinin çözücüsü (THF) evaporatör yardımıyla uçuruldu. Elde edilen vizkos sıvı metanolde çöktürüldü ve krozede süzüldü ve kurutuldu. Beyaz renkte ürün elde edildi.

Verim : 7.94 g, (% 69), $M_{n\text{GPC}}$: 2700 g/mol , HI = 1.27

3.3.2. Azit uç fonksiyonlu Polistiren Sentezi (PSt-N₃)

İki boyunlu bir balon içerisine azot gazı altında 3 g (0.002 mol) PSt-Br konulup üzerine 10 mL DMF eklendi. Çözelti içerisine 0.78 g (0.012 mol) NaN₃ eklendi. Beyaz renkteki çözelti 30° C sıcaklıkta 48 saat karıştırılmaya bırakıldı. Bu süre sonunda çözeltinin çözücüsü evaporatörde uçurulup madde metanolde çöktürüldü. Elde edilen madde 5 mL diklormetanda tekrar çözülüp 100 mL saf su ve 100 mL metanol karışımında çöktürüldü ardından süzülde ve kurutuldu. Beyaz renkte ürün elde edildi.

Verim : ~3 g, (> % 99), $M_{n\text{GPC}}$: 2700 g/mol

3.3.3. Bialkin Fonksiyonlu Fotobaşlatıcı Sentezi (alkin-FB-alkin)

Azot gazı altında 100 mL 'lik bir balon içerisine 2.5 g (0.011 mol) Igraccure 2959 konulup üzerine % 40'lık 20 mL NaOH çözeltisi ve 15 mL DMSO eklenip turuncu renkli çözelti yarım saat karıştırılmaya bırakıldı. Bu süre sonunda 3.331 g (0.028 mol) propargil bromür eklendi. Sonra 0.903 g (0.0028 mol) tetrabütülamonyum bromür eklendi. Bu işlem sonunda renk turuncudan kiremit kırmızıya döndü. Sistem iyice izole edilip karıştırıcıya bırakıldı. 48 saat sonra karıştırıcıdan alınan siyahımsı çözeltinin açık ve koyu renkli iki fazı ayırma hunisi ile birbirinden ayrıldı. Açık renkli faz diklorometan ile yıkanıp beklemeye bırakılıp koyu renkli faz alınıp saf su ile yıkandı ve beklendi. Bu işlemler toplam 3 defa

yapıldı. Alınan kiremit kırmızısı renkli çözeltiye MgSO₄ eklenip ağzı kapatıldı. Bir süre sonra çözelti süzülüp elde edilen ürün karanlık ortamda saklandı.

Verim: 3.04 g, (% 91)

C₁₈H₂₀O₄: (300.35): Hesaplanan: C 71.98, H 6.71; Bulunan: C 71.48, H 6.51.

3.3.4. Zincir Ortası Fotoaktif Polistiren Makrofotobaşlatıcısının Klık Kimyası Yöntemi ile Sentezi (PSt-FB-PSt)

PSt-FB-PSt makrofotobaşlatıcısı, alkin-FB-alkin ve PSt-N₃'ün klicklenmesi ile sentezlendi. İki boyunlu bir balon içerisine azot gazı altında 1.5 g PSt-N₃ (0.001 mol) konulup üzerine 0.15 g (0.0005 mol) alkin-FB-alkin ve 5 mL THF eklenip biraz bekletildi. Ardından 0.215 g (0.0015 mol) CuBr ve 0.31 mL (0.0015 mol) PMDETA eklenip reaksiyon kabının ağzı kapatıldı. Koyu yeşil renkli çözelti 40 °C sıcaklıkta su banyosu içerisinde 24 saat karıştırılmaya bırakıldı. Bu süre sonunda sistemden alınan koyu yeşil renkli çözelti kolondan geçirildi. Kolondan alınan sıvının çözücüsü uçuruldu. Elde edilen açık yeşil renkteki madde metanolde çöktürüldü ve vakum fırınında kurutuldu.

Verim: ~1.5 g, (>% 99).

3.3.5. Blok kopolimer sentezi (PSt-*b*-PMMA)

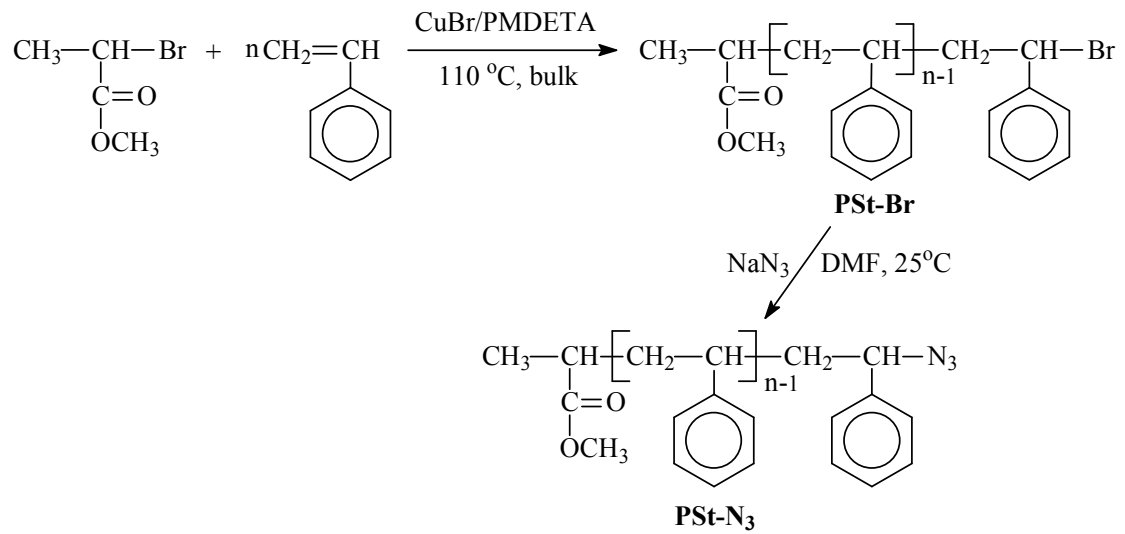
Azot gazı altında bir pyreks tüp içerisine 0.10 g polistiren makrofotobaşlatıcısı ve 1 mL metil metakrilat monomeri eklenip polistiren makrofotobaşlatıcısının çözünmesi sağlandı ve ince kıvamdaki bal sarısı renkteki çözelti tüpü $\lambda > 300$ nm dalga boyunun

üzerindeki fotoreaktöre yerleştirilerek polimerizasyon 120 dk.' da gerçekleştirildi. Sonra koyu kıvam ve bal sarısı rengindeki çözelti fotoreaktörden alındı ve 100 mL metanolde çöktürüldü ve kurutuldu.

Verim : 0.1556 g, (% 16.5)

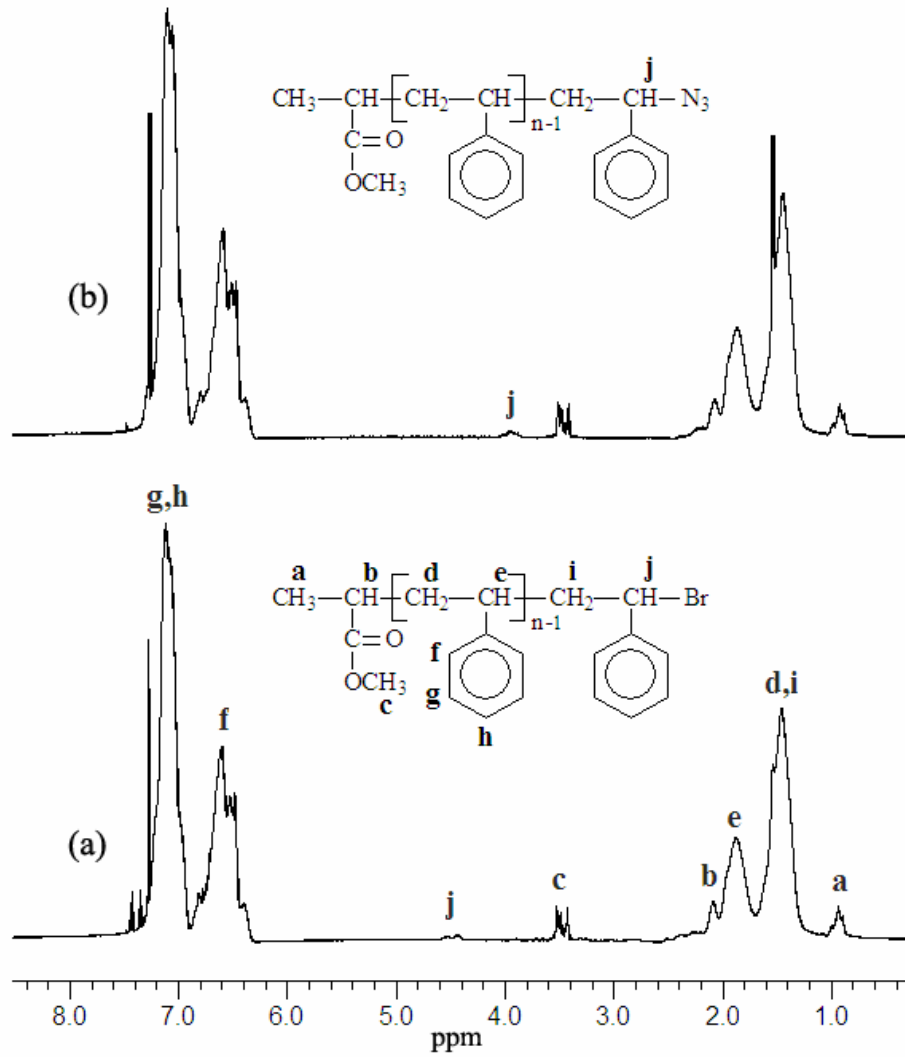
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Brom uç fonksiyonlu polistiren (**PSt-Br**), metil-2-bromopropiyonat başlatıcısı ve Cu(I)Br/PMDETA katalizör sistemi varlığında atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi ile sentezlendi. Daha sonra PSt-Br' deki brom fonksiyonel grubu NaN₃ varlığında bir nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesiyle azit grubuna dönüştürüldü. İlgili reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



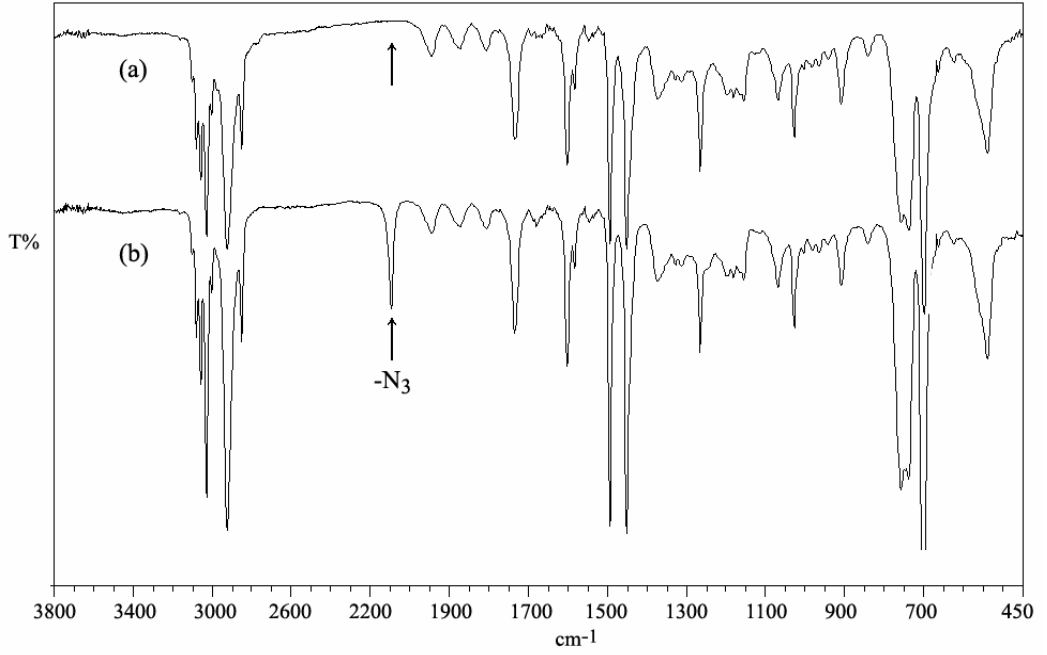
Şekil 4.1. PSt-Br ve PSt-N₃ sentezleri

Sentezlenen **PSt-Br** ve **PSt-N₃** önpolimerlerinin yapıları Jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC), FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. **PSt-Br**'nin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.2.(a)) sadece polistirenin karakteristik protonlarının sinyalleri değil aynı zamanda başlatıcıdan gelen protonların sinyalleri de çok rahat bir şekilde görülmektedir. Örneğin, polimerin -CH-Br protonları (j protonları) 4.39-4.61 ppm'de ortaya çıkarken başlatıcıdan gelen spesifik -OCH₃ protonları 3.42-3.56 ppm, -CH₃ protonları 0.82-1.00 ppm ve -CH protonları 2.09-2.09 ppm' de gözlemlendi. Diğer protonlara ait sinyaller Şekil 4.2.'de görülmektedir.



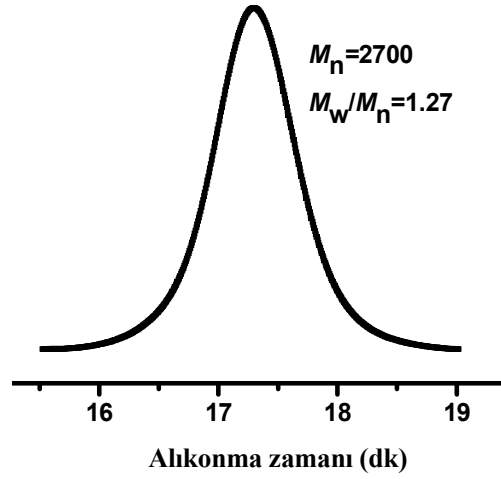
Şekil 4.2. CDCl₃ çözücüsünde alınan PSSt-Br (a) ve PSSt-N₃ (Tablo 1, Kod 2) (b) polimerlerinin ¹H-NMR spektrumları

PSSt-Br ve PSSt-N₃ önpolimerlerinin FT-IR spektumları aşağıdaki şekilde görülmektedir. 1735 cm⁻¹'de spesifik ester pikinin her iki spektrumda gözlemlenmesi polimerlerin sentezlenmiş olduklarını göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.3.(b)'de azitten kaynaklanan yeni bir pikin 2094 cm⁻¹ ortaya çıkması PSSt-Br den PSSt-N₃' dönüşümün tam olduğunu göstermektedir.



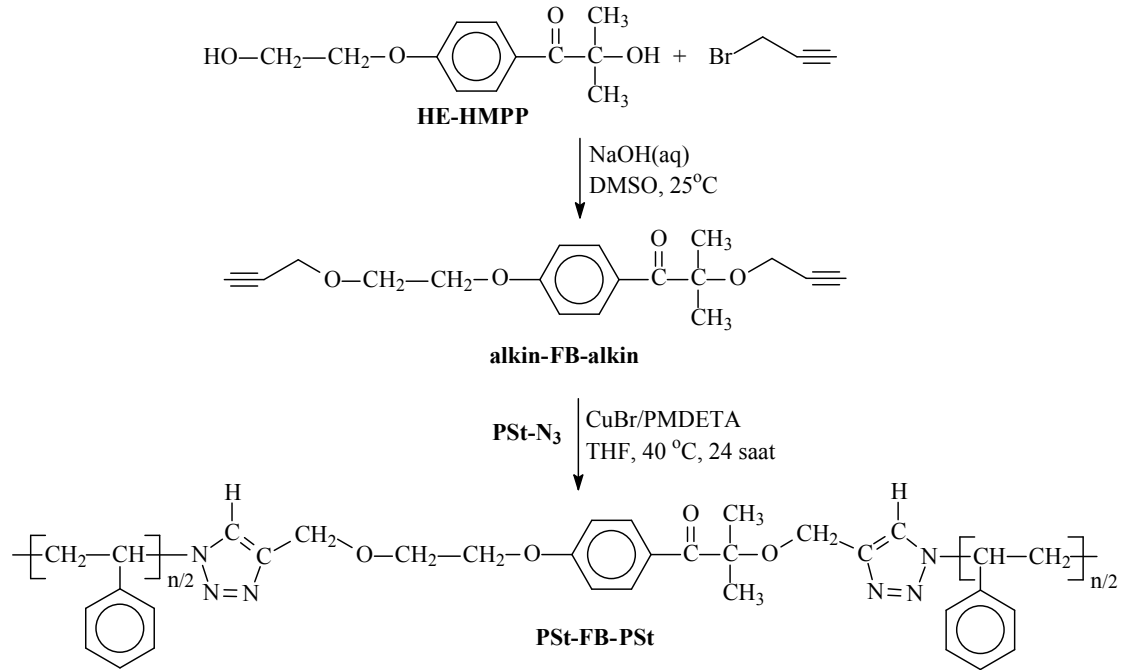
Şekil 4.3. PSt-Br (a) ve PSt-N₃ (b) polimerlerinin FT-IR spektrumları

PSt-Br ve **PSt-N₃** polimerlerinin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlıkları dağılımları GPC kromatografisi ile belirlendi. Şekil 4.4 de görüldüğü gibi PSt-Br nin GPC grafiği dar dağılımlıdır. Ayrıca hesaplanan M_n (M_n teorik = 3030) ve ölçülen M_n 'ler (M_n GPC = 2700, $M_w/M_n = 1.27$ and M_n HNMR = 2850) oldukça birbirine yakın ve uyumlu olması iyi tanımlanmış Br- uç-fonksiyonlu polimerin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. **PSt-N₃** polimerinin de GPC grafiği dar dağılımlı olup, hesaplanan ve bulunan molekül ağırlıklarının birbiriyle uyumludur (M_n teorik = 2992, M_n GPC = 2700, $M_w/M_n = 1.26$, M_n HNMR = 2800). Bu durum, nükleofilik yerdeğiştirme sırasında herhangi bir yan reaksiyonun olmadığını ve iyi tanımlanmış azit uç fonksiyonlu polistirenin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.



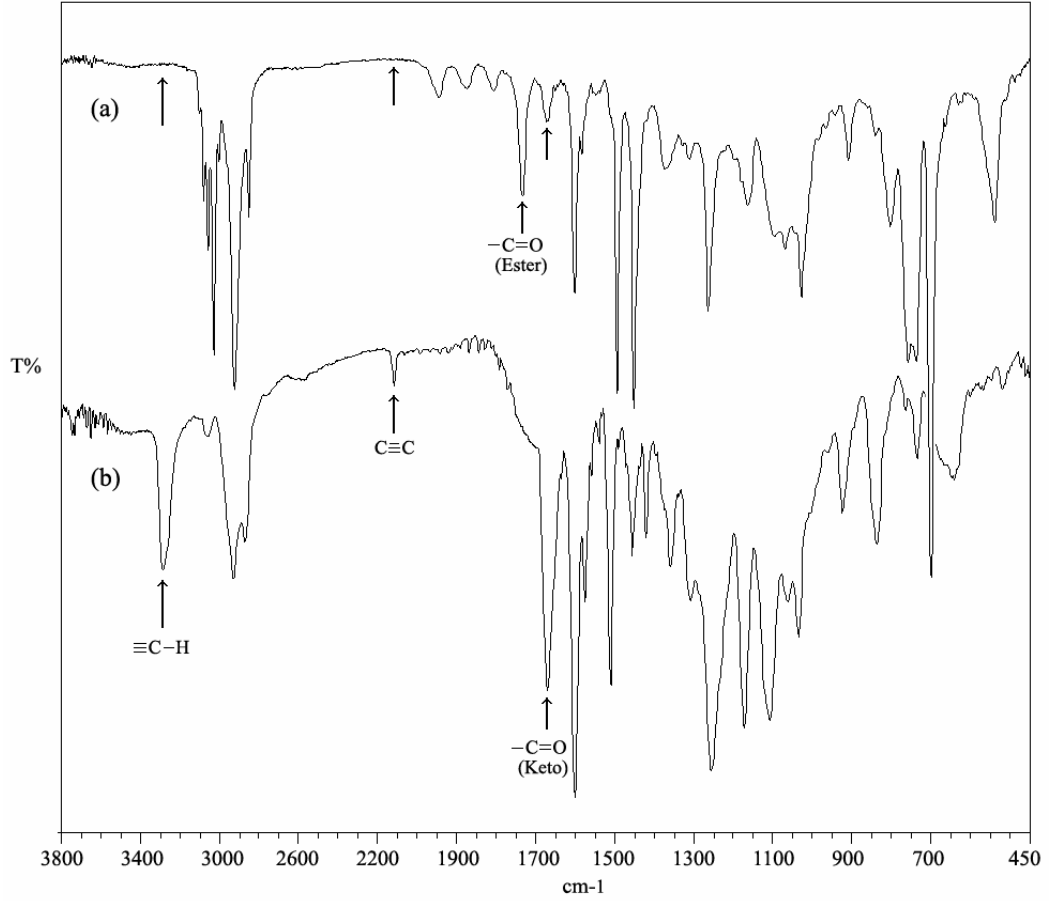
Şekil 4.4. PSt-Br'nin GPC grafiği

Bialkin fonksiyonlu fotobaşlatıcı (**alkin-FB-alkin**) 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil propan-1-on (HE-HMPP)'nin propargil bromürle tepkimesinden sentezlendi. Zincir ortası fotoaktif iyi tanımlanmış polistiren **PSt-FB-PSt**) makrofotobaşlatıcısı **alkin-FB-alkin** ve **PSt-N₃** arasındaki klik reaksiyonundan sentezlendi. **PSt-FB-PSt**, **alkin-FB-alkin** bileşikleri ile ilgili sentez reaksiyonları Şekil 4.5.'de gösterilmiştir.



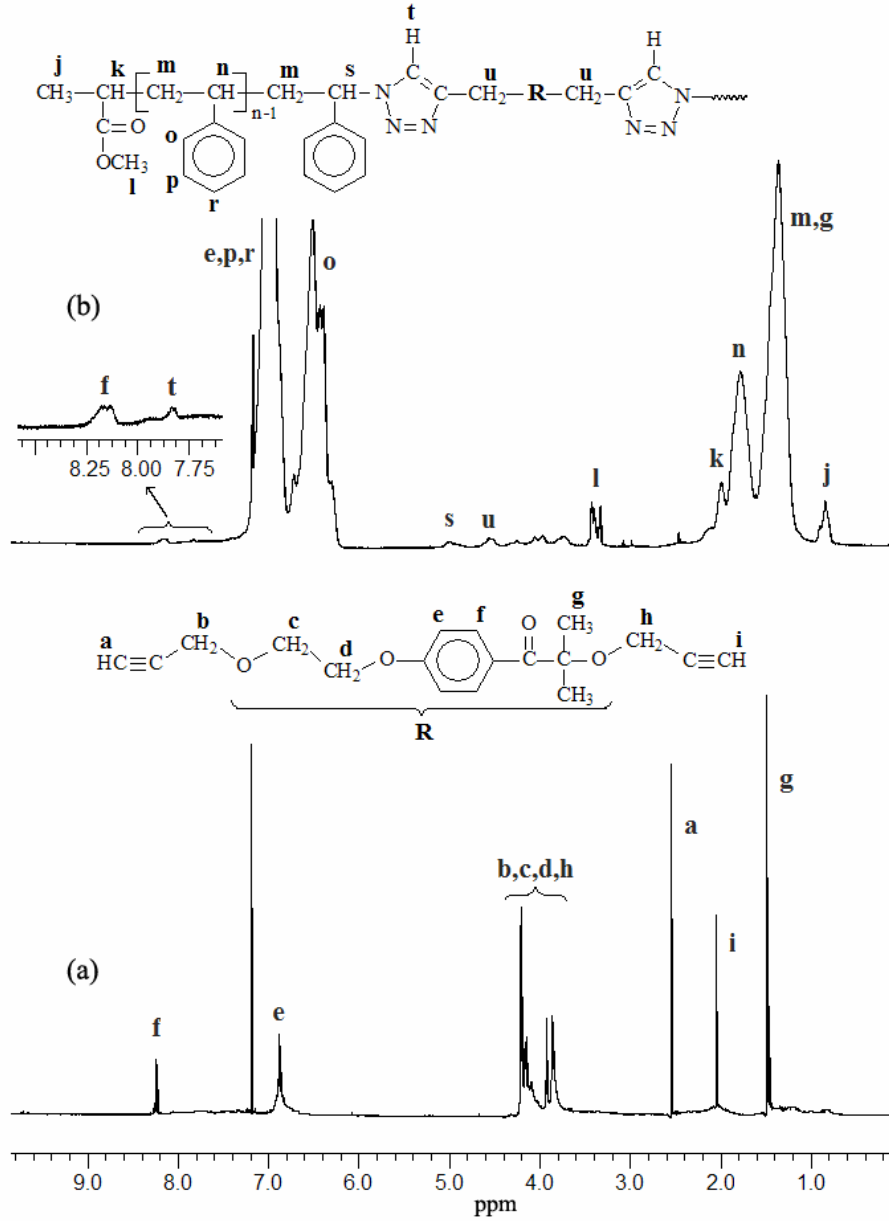
Şekil 4.5. alkin-FB-alkin ve PSt-FB-PSt sentezleri

Bialkin fonksiyonlu fotobaşlatıcısının (**alkyne-FB-alkyne**) yapısı elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle belirlendi. Bu fotobaşlatıcısının FT-IR spektrumunda (Şekil 4.6.(b)) karakteristik C=O keto grubu 1669 cm^{-1} 'de, propargil grubunun H—C≡C ve —C≡C— bandları sırasıyla 3287 cm^{-1} ve 2116 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6. PSt-FB-PSt (a) ve alkin-FB-alkin (b) bileşiklerinin FT-IR spektrumları

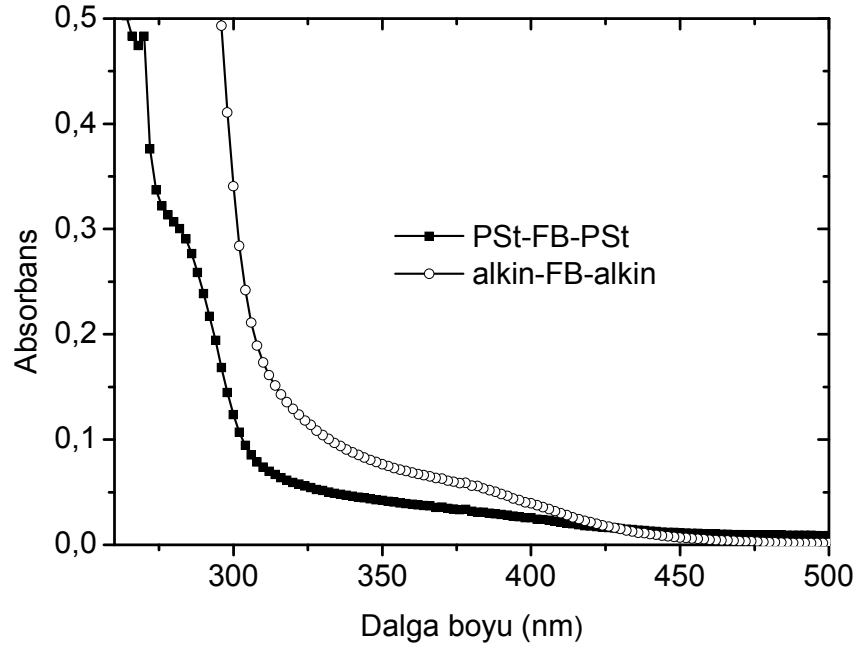
Aşağıdaki grafikte CDCl_3 çözücüsünde alınan **alkin-FB-alkin** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda bileşiğin yapısındaki karakteristik protonların rezonans sinyalleri görülmektedir.



Şekil 4.7. CDCl₃ çözücüsünde alınan **alkin-FB-alkin** (a) ve **PSt-FB-PSt** (b) bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları

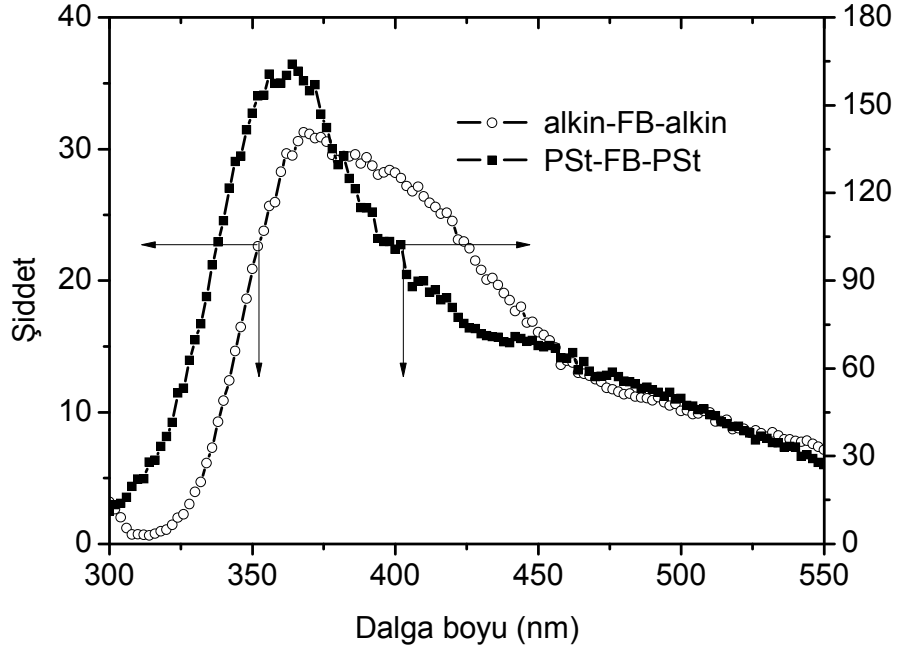
Yukarıda açıklanan spektroskopik yöntemler, maddenin yapısının, gösterilen şekliyle uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.8’de **alkin-FB-alkin** bileşiğinin UV absorpsiyon grafiğinde başlatıcıdan gelen spesifik alkoksifenil keton grubunun absorpsiyonu açıkça görülmektedir.



Şekil 4. 8. alkin-FB-alkin ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) ve PSt-FB-PSt (0.1 g L^{-1}) bileşiklerinin CH_2Cl_2 çözücüsünde alınmış UV absorpsiyon spektrumları

Alkoksifenil keton grubunun **alkin-FB-alkin** bileşiginde korunduğu floresans emisyon spektrofotometresi ile aydınlatıldı (Şekil 4.9).



Şekil 4. 9. **alkin-FB-alkin** ($1.29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) ve **PSt-FB-PSt** (2 g L^{-1}) bileşiklerinin CH_2Cl_2 çözücüsünde alınmış Floresans emisyon spektrumları, uyarılma dalga boyu = 320 nm.

İyi tanımlanmış zincir ortası fotoaktif polistiren makrofotobaşlatıcısının (**PSt-FB-PSt**) yapısı GPC ve FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, UV ve floresans spektroskopileri ile detaylı bir şekilde karakterize edildi. (Şekil 4.6-7-8-9). **PSt-FB-PSt**' nin alınan GPC kromatogramında molekül ağırlığı **PSt-FB-PSt**' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.6. (a)' verilmiştir. Spektrumdan görülebileceği gibi **PSt-N₃**'den gelen 2094 cm^{-1} deki azit pikine ait sinyalin, **alkin-FB-alkin**' den gelen 3287 cm^{-1} ve 2116 cm^{-1} ' deki asetilenden kaynaklanan sinyallerin kaybolması klikleme reaksiyonunun tam gerçekleştiğini ve makrofotobaşlatıcının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. CDCl_3 'de alınan **PSt-FB-PSt**' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu da bu durumu desteklemekte ve protonların rezonans sinyalleri açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.6. (b)). Ayrıca **PSt-FB-PSt**' nin alınan GPC kromatogramında molekül ağırlığı 5700 g/mol çıkmıştır. Bu değer **PSt-N₃** ($M_n = 2700$) ve **alkin-FB-alkin**' in molekül ağırlıkları

($M_A = 300$ g/mol) dikkate alındığında da ($M_n \text{ PSt-FB-PSt} = 2700 \times 2 + 300 = 5700$) klikleme reaksiyonunun tamamlandığını göstermektedir.

Klikleme reaksiyonunun tam gerçekleştiği ve makrofotobaşlatıcının sentezlenmiş olduğu UV ve Floresans spektroskopileri ile de aydınlatıldı. Alkoksifenil keton grubunun makrofotobaşlatıcıda korunduğu Şekil 4.8. ve Şekil 4.9. da verilen UV ve floresans emisyon spektrofotometresinde görülmektedir.

Aynı zamanda bu makrofotobaşlatıcının fotokimyasal başlatıcı kapasitesi de test edildi. 0.10 g polistiren makrofotobaşlatıcısı 25 °C'de 1 mL metil metakrilat (MMA) monomeri varlığında ve çözücüsüz ortamda aydınlatıldığında, 120 dakikada % 16.5 lik bir dönüşüm verdiği tespit edildi. Aynı koşullarda polimerik fotobaşlatıcı kullanılmadan yapılan kontrol deneyinde aynı süre sonunda kantitatif olarak hesaplanamayacak miktarda bir dönüşüm gözlemlendi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ATRP ve “Klik kimyası” yöntemlerinin birleştirilmesi ile zincir ortasında fotoaktif grup içeren polimerik bir fotobaşlatıcının (**PSt-FB-PSt**) sentezi ve karakterizasyonu gösterilmiştir.

Zincir uç grubunda brom bulunan polistiren (**PSt-Br**), stiren monomeri, metil-2-bromopropiyonat başlatıcısı ve CuBr/PMDETA kompleksi varlığında ATRP yoluyla sentezlendi. **PSt-Br** sodyum azit varlığında **PSt-N₃**’ e dönüştürüldü. 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) bileşiği 3-bromo-1-propin bileşiği ile tepkimesinden her iki uçta alkin fonksiyonel grubu bulunan bir fotobaşlatıcı (**alkin-FB-alkin**) elde edildi. **PSt-N₃** ve **alkin-FB-alkin** bileşiklerinin klik reaksiyonu ile zincir ortası foto aktif olan polistiren makrofotobaşlatıcısı sentezlendi. Spektroskopik çalışmalar bize uç fonksiyonlu polimerlerin (**PSt-Br** ve **PSt-N₃**) elde edildiğini gösterdi. FT-IR, ¹H-NMR, UV, Floresans ve GPC analizlerinden de **alkin-FB-alkin** ve **PSt-N₃** arasındaki klikleme tepkimesinin başarılı olduğu ve iyi tanımlanmış zincir ortası fotoaktif yeni bir polistiren makrofotobaşlatıcısının (**PSt-FB-PSt**) sentezlenmiş olduğu anlaşıldı.

Bilindiği gibi macrofotobaşlatıcılar UV-sertleştirme uygulamalarında kullanılmaları ve aynı zamanda fotoaktif grubun konumuna bağlı olarak graft ve blok kopolimerlerin sentezinde başlatıcı fonksiyonu görmelerinden dolayı bilimsel ve teknolojik olarak büyük bir öneme sahiptirler. Polimerik fotobaşlatıcılardan beklenen avantajlar iyi uyumluluk, göçme olaylarının az olması ve istenmeyen kokulara neden olan düşük mol ağırlıklı analoglarına göre az uçucu olmalarıdır. Bu nedenle elde edilen **PSt-FB-PSt** polimeri de makrofotobaşlatıcılardan beklenen özellikleri göstermesi önem taşımaktadır. Bu çalışmada, fotobaşlatıcı fonksiyonluluğa sahip iyi tanımlanmış polimerler için yeni bir sentetik yol önerilmiştir. Bu tür polimerlerin kullanılmaları ile ilgili çalışmalar halen devam etmektedir.

KAYNAKLAR

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

- MATYJASZEWSKI, K., Ed., 2000. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT. *Journal of American Chemical Society*, 7: 36-41.
- MATYJASZEWSKI, K., and XIA, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.*, 101: 2921-2930.
- MATYJASZEWSKI, K., SHIPP, A. D. and WANG, J., 1998. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 31: 8005-8011.
- MISHRA, M.K., NUYKEN, O., KOBAYASHI, S., YAĞCI, Y., and SAR, B., 1995. *Macromolecular Engineering Recent Advances*, P. 11, Plenum Press, New York. 625p.
- MITSUKAMI, Y., DONAVAN, M. S., LOWE, A. B., and MCCORMICK, C.L., 2001. Water-Soluble Polymers. 81. Direct Synthesis of Hydrophilic Styrenic-Based Homopolymers and Block Copolymers in Aqueous Solution via RAFT. *Macromolecules*, 34:2248-2256.
- NOMURA, R., and ENDO, T., 1994. Two-Electron Reduction of the Cationic Propagating End of Poly(tetrahydrofuran) into Terminating Nucleophiles by Samarium Iodide. *Macromolecules*, 27: 5523-5530.
- NOMURA, R., and ENDO, T., 1995. One-Pot Transformation of Living Cationic Polymerization into a Living Anionic One by Samarium(II) Iodide. Synthesis of Poly(tetrahydrofuran-*b*- ϵ -caprolactone) Block Copolymer. *Macromolecules*, 28:1754-1760.
- NOMURA, R., NARITA, M., and ENDO, T., 1996. Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps *Macromolecules*, 33: 243-245.
- PUTS, R.D. and SOGAH, D. Y., 1998. Multifunctional Initiators Containing Orthogonal Sites. One-Pot, One-Step Block Copolymerization by Simultaneous Free Radical And Either Cationic Ring-Opening or Anionic-Ring-Opening Polymerization. *Macromolecules*, 31(23): 8425-8428.
- SMERLIN, B. S., DONAVAN, M. S., MITSUKAMI, Y., LOWE, A. B. and MCCORMICK, C.L., 2001. Charge on Poly(ethylene imine): Comparing Electrophoretic NMR Measurement and pH Titrations. *Macromolecules*, 34 (19): 6561-6564.
- TSOUKATOS, T., PISPAS, S., and HADJICHRITIDIS, N., 2000. Complex Architectures by Combining TEMPO Living Free Radical and Anionic Polymerization. *Macromolecules*, 33: 9504-9510.
- YAGCI, Y., KORNOWSKI, A., and SCHNABEL W., 1992. N- Alkoxy Pyridinium and N-Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem: Ed.*, 30: 45-50.
- YAGCI, Y., and SCHNABEL W., 1993. Flash Photolysis Experiments with Pyridinium Salts Regarding the Initiation of Cationic Polymerization, *Macromol. Reports, A* 30: 175-180.
- YAGCI, Y., and MISHRA, M.K., 1994. In *Macromolecular Design: Concept and Practise*, edited by Mishra, M. K., (Polymer Frontiers Int., Inc., New York,) Chap. 10.
- AYDİN M, Arsu N, Yagci Y, *Macromol. Rapid Commun.* (2003) 24:718
- AYDİN M, Arsu N, Yagci Y, Jockusch S, Turro NJ, *Macromolecules* (2005) 38:4133].

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladıktan sonra 2004 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2008 yılında bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı.

ÖZET

Bu çalışmadaki amaç, Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) ve Klık Kimyası yöntemlerinin birleştirilmesi ile makrofotobaşlatıcıları sentezlemektir. Bu çalışma dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, stiren monomeri metil-2-bromopropanoate başlatıcısı ve CuBr/PMDETA kompleksi varlığında ATRP yoluyla zincir uç grubunda brom bulunan polistiren (PSt-Br) sentezlenmiştir. İkinci aşamada, PSt-Br sodyum azit (NaN_3) varlığında bir nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile azitlendirilerek PSt- N_3 'e dönüştürülmüştür. Üçüncü aşamada, 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) bileşiğinin propargil bromür bileşiği ile tepkimesinden uç grupta alkin fonksiyonel grubu bulunan bir foto başlatıcı (alkin-**FB**-alkin) elde edilmiştir. Dördüncü ve son aşamada ise alkin-**FB**-alkin ve PSt- N_3 bileşiklerinden klık reaksiyonu ile düşük molekül ağırlığı dağılımlı ve iyi tanımlanmış zincir ortası foto aktif olan polistiren makrofotobaşlatıcısı (PSt-**FB**-PSt) sentezlenmiştir.

SUMMARY

The aim of this study is to synthesize macrophotoinitiators by combination of atom transfer radical (ATRP) polymerization and click chemistry. The study has been done in four steps. In the first step, bromo terminated polystyrene (PSt-Br) was prepared by ATRP of styrene monomer using methyl 2-bromopropanoate initiator with CuBr/(PMDETA) complex. In the second step, the bromine chain-end of PSt-Br was converted to an azide group by simple nucleophilic substitution reaction for obtaining PSt-N₃. In the third step, Dialkyne functionalized a photoinitiator (alkin-**FB**-alkin) was synthesized by using a dihydroxy functional photoinitiator namely, 2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl propan-1-one (Irgacure 2959) and propargyl bromide. In the fourth and final step, low-polydispersity polystyrene with desired photoinitiator functionality in the middle of the chain (PSt-**FB**-PSt) was synthesized by the click reaction of PSt-N₃ and alkin-**FB**-alkin compounds.