

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO TOZU İLE ATRP REAKSİYON ORTAMINDAN BAKIR
KATALİZİN KİMYASAL İNDİRGEME İLE GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fatma CANTÜRK**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO TOZU İLE ATRP REAKSİYON ORTAMINDAN BAKIR
KATALİZİN KİMYASAL İNDİRGEME İLE GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fatma CANTÜRK
(509091043)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail YILMAZ (İTÜ)

**Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ
(GYTE)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanım olarak, her zaman beni yönlendiren, her konuda desteğini eksik etmeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a ve Dr. Bünyamin KARAGÖZ'e en derin sevgi ve saygılarımı ifade eder, teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında, ölçüm ve analizler konusunda yardımlarını aldığım Yağcı Grup, Gürkan ve Hızal Grup laboratuvar çalışanlarına, başta Kimya Yüksek Mühendisi Deniz GÜNEŞ, Gökhan ÇANKAYA ve Ahmet İNCE olmak üzere Fonksiyonel Polimerler Araştırma laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma destek ve yardımlarından ötürü teşekkür ederim. Son olarak, hayat boyunca yanımda olup tez çalışmam sırasında da desteklerini esirgemeyen canım aileme gösterdikleri sevgi, sabır ve anlayışlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Haziran 2011

Fatma CANTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Katı Yüzeye Tutturulmuş Ligand Kullanılması	5
2.2 Özel tip ligand tasarımı	9
2.3 Bakırın Reaksiyon Sonrasında Ortamdan Giderilmesi	12
2.4 Bu Çalışmada Ortaya Konan Bakır Giderme Yönteminin Önemi	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	15
3.1 Kullanılan Aletler.....	15
3.1.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR).....	15
3.1.2 Gel geçirgenlik kromatografisi (GPC).....	15
3.1.3 UV-visible spektrofotometresi	15
3.1.4 Atomik absorpsiyon spektrometre (AAS).....	15
3.2 Kullanılan Kimyasallar	15
3.3 Çinko Tozunun Aktiflenmesi.....	16
3.4 ATRP Yöntemi ile PMMA Stok Çözeltisinin Hazırlanması	16
3.5 ATRP Çözeltisinden Bakırın Uzaklaştırılması	16
3.6 Model Reaksiyon	17
3.7 Polimer Uç Grubunun Aktifliğinin Test Edilmesi	17
3.8 PMMA Zincir Ucunun Çinko ve Asetik Asit Kullanarak Hızlı Dehalojenasyonu	18
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	19
4.1 Bakır Kompleksinin Kimyasal İndirgenmesi	19
4.2 Yan Reaksiyon	21
4.3 Asetik Asitle Hızlandırılmış Dehalojenizasyon	26
4.4 Yorumlar	27
KAYNAKLAR	29
ÖZGEÇMİŞ.....	33

KISALTMALAR

M	: Monomer
I	: Başlatıcı
L	: Ligand
MMA	: Metil metakrilat
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PS	: Poli(stiren)
PEA	: Poli(etil akrilat)
PTBA	: Poli(ter-butil akrilat)
ATRP	: Atom transfer radical polymerization
RAFT	: Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer
NMP	: Nitroxide-mediated polymerization
GPC	: Gel Permeation Chromotography
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV	: Ultraviyole
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre
TEDETA	: Tetraetildietilentriamin
DVB	: Divinil benzen
EBA	: Etil bromo asetat
DETA	: Dietilen triamin
TREN	: Tris(2-aminoethyl)amine
THF	: Tetrahidrofuran
PMDETA	: N,N,N',N'',N'''- pentametildietilentriamin
HTETA	: 1,1,4,7,10,10-hekzakis [heksil 1,4,7,10- tetra azadekan)
PMMA-<i>b</i>-PS	: Poli(metil metakrilat) blok Poli(stiren)
PMMA-<i>b</i>-PEA	: Poli(metil metakrilat) blok Poli(etil akrilat)
PMMA-<i>b</i>- PTBA	: Poli(metil metakrilat) blok Poli(ter-butil akrilat)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : EBA'nın değişik sürelerde çinko ile muamelesi.	23
Çizelge 4.2 : ATRP çözeltisindeki bakırın çinko tozu ile kimyasal indirgenmesinde ligand ve çözücü etkisi.....	25

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : ATRP çözeltisindeki bakırın susuz ortam elektrolizi ile giderilmesi....	12
Şekil 4.1 : PMMA'ın toluendeki ATRP çözeltisinin (1/250 misli seyreltilmiş) çinko ile muamele edilmeden önceki(a) ve sonraki UV-vis spektrumu (b).....	20
Şekil 4.2 : Model bileşik, etilbromoasetatın (EBA) tolüendeki çözeltisinin çinko tozu ile muamelesinden önceki (a), ve çinko tozuyla 24 saat karıştırıldıktan sonraki ¹ H-NMR spektrumu.	22
Şekil 4.3 : ATRP çözeltisinin çinko tozu ile muamelesiyle (15 dk) bakır uzaklaştırıldıktan sonra çöktürülen PMMA'ın ve stiren, etilakrilat ve tert-butil akrilat ile zincir uzatması işleminden sonraki jel geçirgenlik kromatogramları (GPC).	23
Şekil 4.4 : Çinko tozuyla 15 dakika muamele edilerek bakırdan arındırılan ATRP çözeltisinden çöktürülen PMMA'ın stiren,etil akrilat ve tert-butil akrilat ile zincir uzatma reaksiyonundan sonra ele geçen ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları.....	24
Şekil 4.5 : ATRP karışımına küçük miktarlarda aktif çinko tozu ilavesi çözeltinin birkaç dakika içinde renginin gitmesine ve dipte elementel bakırın toplanmasına sebep olur. Bu işlemde polimer ucundaki halojenlere pratikçe bir etki söz konusu olmazken, 24 saat gibi uzun süreli bir etkileşimde ise halo alkil gruplarındaki halojenler de sudaki protonla yer değiştirmektedir.....	27

ÇİNKO TOZU İLE ATRP REAKSİYON ORTAMINDAN BAKIR KATALİZİN KİMYASAL İNDİRGEME İLE GİDERİLMESİ

ÖZET

1990 yılların başında geliştirilen “Atom transfer radikal polimerleşme” (ATRP) yaşayan tipte kontrollü bir polimerleşme tekniğidir. Bu tarihe kadar yalnızca iyonik polimerleşme metotlarında görülen yaşaya bilirlilik özelliğinin radikalik esaslı polimerleşmelere uygulanabilmesi polimer kimyada önemli bir dönüm noktasıdır. Bu alandaki yoğun araştırmalar ATRP’nin akrilik ve stirenik esaslı monomere uygulabileceğini göstermiş ve bu yolla blok, graft, star ve star-blok yapıları polimerlerin inşasında kullanılabileceğini ortaya koymuştur. ATRP daha sonraki yıllarda geliştirilmiş olan RAFT ve NMP gibi diğer kontrollü polimerleşme tekniklerine göre birçok üstünlük arz etmektedir. Bu üstünlükler; polimerleşmede zincir büyümesinin daha kontrollü olması ve katı yüzeye aşılama çok daha mükemmel sonuç vermesidir. Diğer iki teknik prensip olarak zincir transfer mekanizmasına göre çalıştığından katı yüzeylere polimer aşılama ATRP’ye göre daha az başarılıdır. Ancak bu üstün özelliklerine rağmen ATRP’nin tek ve en önemli kusuru, bu yöntemle elde edilen polimerin renkli olmasıdır. Bunun nedeni bakır kompleks katalizörün izole edilen polimerik yapının içinde safsızlık olarak kalmasıdır. Reaksiyon sonucunda polimerik üründe kalan bakır kompleksinin giderilmesi için bu güne kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Katı destekli veya kolay uzaklaştırılabilen ligandların kullanılması bakır içermeyen ürün elde etmede başarılı olmakla beraber polimerik ürünlerin polydispersitelerinin yüksek olması bu çabaların pratikte çok başarılı olmadıklarını ortaya koymaktadır. Bu tez çalışmasında ATRP çözeltilerindeki bakırın çinko tozuyla kimyasal olarak indirgenerek uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Yapılan deneyler göstermiştir ki; ATRP karışımının az miktarda su ve silika jel varlığında çinko tozu ile karıştırılması çözeltinin renginin çabucak gitmesine ve elementel bakırın çökmesine yol açmaktadır. Bu denemelerde mmol bakır başına 0.325 g ıslak çinko tozu kullanıldığında kimyasal indirgemenin ile hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 5 dakikadan daha az bir sürede tamamlandığı görülmüştür. Süzülen polimer çözeltilerinin AAS ve UV spektrometre ile yapılan analizler ortamda bakır bakiyesinin kalmadığını göstermiştir. ATRP çözeltilerinin oda sıcaklığında çinko tozu ile kısa süreli muamelesiyle polimerlerin bromo-alkil uç gruplarının değişmeden kaldığı ve tam bir redüktif dehalojenizasyon için 24 saat etkileşme süresinin gerektiği çinko ile etil bromoasetat model bileşiğinin reaksiyonu üzerinde kanıtlanmıştır. Gerçekten de, çinko ile 15 dakika etkileştirilerek bakırı uzaklaştırılan ATRP çözeltisinde izole edilen PMMA’nın (Mn: 7.9 K, PDI: 1.086) hala yaşayan polimer olduğu stiren, etil akrilat ve t-butil akrilat ile yapılan zincir uzatma reaksiyonları ile sırasıyla PMMA-PS (Mn: 35.9 K, PDI: 1.073), PMMA-PEA (Mn: 47.8 K PDI:1.155), PMMA-PTBA(Mn:21.4 K PDI:1.033) blok kopolimerini vermesiyle ispat edilmiştir. Bunlara ilaveten çinko ile muamelenin asetik asit varlığında gerçekleştirilmesinin redüktif dehalojenizasyonu hızlandırdığı ve 2 saat etkileşimle ölü uçlu polimer verdiği gösterilmiştir.

REMOVAL OF THE COPPER CATALYST FROM ATRP MIXTURES BY CHEMICAL REDUCTION WITH ZINC POWDER

SUMMARY

Atom transfer radical polymerization (ATRP) is a controlled radical polymerization technique developed in early 1990's. The ionic techniques were the only way to attain living polymers until that time. To attain living polymers by a radical method is an important corner stone in polymer chemistry. Extensive investigations revealed that, ATRP is applicable to acrylic and styrenic monomers for design of block, graft, star, star-block polymer architectures. ATRP is superior to newly other controlled polymerization techniques such as RAFT and NMP in many respects. ATRP provides excellent control of the chain growth and especially successful for grafting from solid surfaces comparing with the other techniques operating with chain transfer mechanism. Despite these peculiarities, color of the resulting polymers is one important drawback of ATRP. This is due to presence of trace quantities of the copper complex remaining in the polymer product. There appear many endeavors to remove the copper complex. The use of supported copper complexes or design of easily removable new ligands can give copper-free polymers, but have limited success in practice to obtain polymers in narrow polydispersities. In this work, we have developed a novel method for quick removal of the copper complex from ATRP solutions based on chemical reduction with zinc powder. It was demonstrated that, simple mixing of an ATRP mixture with zinc powder was demonstrated to result in rapid decolorizing of the solution and precipitation of elemental copper, using small amounts of silica gel as seeding material. The experiments revealed that, the chemical reduction of copper by wetted zinc powder (i.e. 0.325 g per mmol copper) is fast and completed within less than 5 min. AAS and UV spectra of the filtered polymer solution showed no any trace of copper. Terminal bromoalkyl groups of the polymers in the ATRP solution were determined to be unchanged by short term contact with zinc powder at room temperature and a nearly complete reductive dehalogenation takes place only after 24 h of interaction, as evidenced by reaction of elemental zinc with a model compound, ethyl bromoacetate. Indeed, PMMA sample (Mn: 7.9 K, PDI: 1.086) isolated from ATRP mixture after the copper removal a by short contact with zinc powder (i.e. 15 min) was determined "still living" as confirmed by chain extension with styrene, ethyl acrylate, *t*-butyl acrylate yielding block copolymer, PMMA-*block*-PS (Mn: 35.9 K, PDI: 1.073), PMMA-*block*-PEA (Mn:47.8 K, PDI:1.155), PMMA-*block*-PTBA (Mn:21.4 K PDI:1.033). Presence of acetic acid was demonstrated to accelerate reductive dehalogenation of PMMA end-groups by zinc and yields non-living polymer within 2 h.

1. GİRİŞ

ATRP akrilik ve stirenik esaslı monomerlere uygulabilen ve bu yolla blok, graft, yıldız ve yıldız-blok yapılı vb. çeşitli polimerlerin inşasında kullanılabilen kontrollü bir polimerleşme tekniğidir [1]. Elde edilen polimerin renkli bakır kompleksi içermesi yöntemin dezavantajı olup, bu yöntem endüstriyel boyutta polimer üretiminde kullanılamamaktadır. ATRP yöntemi ile bakır içermeyen polimer elde etmek için yapılan çalışmalar üç yönde yoğunlaşmış olup bunlar;

- i) İmmobilize bakır kompleksi kullanılması,
- ii) Kolay ayrılabilen özel ligand dizaynı,
- iii) Alışılacelmış ligandların sonradan uzaklaştırılmasına dayanan çalışmalardır [2].

Buradaki her üç yaklaşımla bakır içermeyen polimer elde etmek için epeyce gayret sarf edilmiştir. Bunlardan birinci yaklaşımda katı destekli bakır kataliz kullanımı, katalizörün reaksiyon ortamından filtrasyonla kolay uzaklaştırılabilir olmasından dolayı uygun bir yöntem olarak düşünülmüştür. Ancak prosesin heterojen olması nedeniyle polimerin molekül ağırlığı dağılımı beklenenden yüksek olmaktadır. İkinci yaklaşım ise oldukça kontrollü polimerleşme sağlaması nedeniyle caziptir. Ancak zahmetli ligand sentezlerini gerektirmesi nedeniyle uygulamada pratik değildir. Sonuncu yaklaşımda ise ATRP bilinen ligandlarla gerçekleştirdikten sonra kompleksi reaksiyon ortamından fiziksel ve kimyasal yollarla uzaklaştırmaktır.

Bu alandaki en basit yaklaşım hidrate kilin bakırın fiziksel olarak uzaklaştırılmasında kullanılmasıdır [3]. Ticari iyon değiştirici reçinelerin asit veya sodyum formları da bakır katalizörünü uzaklaştırmada kullanılmıştır. Fakat bu işlem yavaş olup, solvent polaritesinden oldukça etkilenmektedir [4].

Ding grubu amid grupları içeren multiamin fonksiyonlu ligandı reaksiyon sonunda onunla hidrojen köprü bağı oluşturan ve yine amid fonksiyonu taşıyan silika ile muamele ederek ortamdan uzaklaştırmayı başarmıştır [5]. Susuz ortam elektrolizi ile (tetrabutyl amonyum hidroksit taşıyıcı elektrolit kullanılarak) ATRP çözeltisinden

bakır uzaklaştırılarak bakır içermeyen polimer elde edilmiştir [6]. Kullanılan solventten dolayı yöntem pratik değildir.

Biz bu tez çalışmamızda ATRP yöntemi ile bakır içermeyen polimer elde edebilmek için bakırın çinko tozu ile kimyasal indirgenmesine dayanan yeni, basit ve hızlı bir yöntem geliştirmek hedeflenmiştir. Bakır ve çinko elementlerinin elektrokimyasal gerilim sırasındaki yerleri bakır iyonunun elementel bakıra indirgenmesine imkan vermektedir. Çünkü bakır-çinko ikilisinin standart hücre potansiyeli (1.1):

$$\text{Cu}^0 - \text{Zn}^0 = 0.337 \text{ V} - (-0.763) \text{ V} = 1.1 \text{ Volt} \quad (1.1)$$

Bu metal çifti elektrokimyada Daniel pili olarak bilinen bir sistem olup, sulu ortamda Cu(II) iyonlarının indirgenmesine ve çinkonun yükseltgenmesine dayanır. Ancak sulu ortamda kolayca gerçekleşen bu reaksiyonu organik çözücü içeren ATRP ortamında gerçekleştirmek pratikçe mümkün değildir.

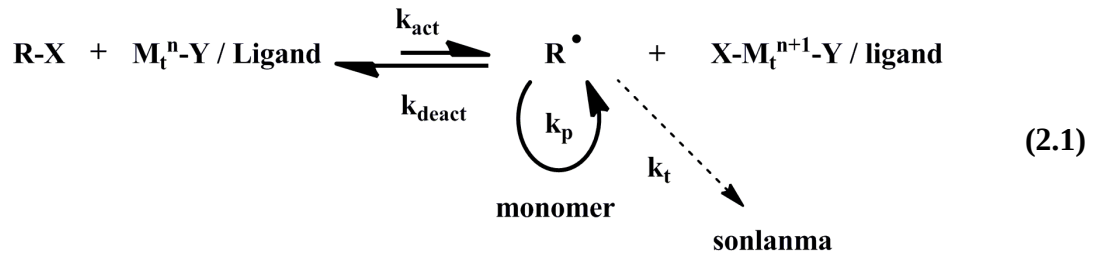
Bu çalışmada bu indirgeme ile aşağıdaki reaksiyon yoluyla (1.2) ATRP çözeltisinin kısa sürede renksiz hale gelmesi için gereken reaksiyon şartları incelenmiştir.



Bu incelemede çinko tozunun aktiflenmesinin, indirgenen bakırın kolay çöktürülmesi için silika jel kullanımının, elektron transferi sağlamak için kullanılacak eser miktardaki suyun etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda ayrıca elde edilen polimerin bromlu aktif ucunun muhafaza edilmesinin veya tamamen giderilmesinin şartları incelenmiştir. Bu optimizasyon işlemleri sonunda birkaç dakikada tamamen renksiz ATRP çözeltisi elde etmek için gereken bir reçete ortaya konulmuştur.

2. TEORİK KISIM

ATRP 1995 yılında birbirinden bağımsız bir şekilde Sawamoto [7], Matyjaszewski ve Wang [8] tarafından ortaya konmuş kontrollü/yaşayan bir polimerleşme tekniğidir. Bu yöntem ile metakrilat, akrilat ve stiren gibi birçok vinilik monomerler polimerleştirilerek istenilen molekül ağırlığında, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilmektedir. Tipik bir ATRP sistemi; halojen kaynağı, başlatıcı, ligand ve monomerden oluşmaktadır. ATRP' nin genel mekanizmasına baktığımızda R-X bağının Cu(I) katalizörlüğünde homolitik kırılması ile R. (radikal) meydana gelirken Cu(I), Cu(II)' ye yükseltgenmektedir [9] (2.1). Oluşan radikal polimerleşmeyi başlatır, ancak büyümekte olan radikal CuBr₂ ile etkileşerek tekrar alkil bromür oluşur. İlk basamak polimerizasyonun başlaması ve ilerlemesi, ikinci basamak ise büyüyen ucun aktifliğini geçici olarak kaybetmesidir. Bu iki basamak denge halindedir ve zincir büyümesinin kontrollü büyümesini sağlar.



Büyüyen zincir radikali Cu (II) gibi yükseltgenmiş metalden halojenürü alarak tekrar başa dönmektedir. Ayrıca oluşan serbest radikal başka bir radikal ile de kenetlenme reaksiyonu verebilir ki bu durumda sonlanma olmaktadır.

ATRP' de bakır yerine Fe, Ni, Pd, Pt, Ru gibi geçiş metallerinin kullanıldığı birçok örnek bulunmakla beraber en yaygın kullanılan metal bakırdır [1].

ATRP ile kontrollü polimerleşebilen monomerler stirenik ve akrilik türden monomerlerdir. Stiren [1], metil akrilat [10] ve metil metakrilatın [11, 12] homojen bir ortamda gerçekleştirilen ATRP'sinin kinetik çalışmaları incelendiğinde polimerleşme hızının monomer, başlatıcı ve Cu (I) konsantrasyonlarına göre 1. dereceden olduğu gözlenmiştir [1].

ATRP’de hız denklemi (2.2) yazılırken başlama aşamasında başlatıcının tamamen tükendiği [13] ve kısa sürede Cu (I) ve Cu (II) iyonlarının dengede olduğu kararlı hal durumuna varıldığı kabul edilir. Polimerleşme bundan sonra prensip olarak sonlanma meydana gelmeden yürür [1].

$$R_p = k_{app} [M] = k_p [P.] [M] = k_p K_{eq} [I]_0 \frac{[Cu (I)]}{[Cu (II) X]} [M] \quad (2.2)$$

$$K_{eq} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} = \frac{[P.] [Cu (II) X]}{[Cu (I)] [PX]}$$

Bu denklemlere bakıldığında reaksiyonun bütünü monomer konsantrasyonuna göre 1. Mertebedendir.

Oluşan polimerin dispersitesi iyi kontrol edilip edilemediğine bağlı olarak değişir. Bu aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitleri monomerin cinsine bağlı olarak değiştiğinden K_{eq} ve dolayısı ile k_{app} her monomer için farklı olacaktır.

Sonlanmanın ihmal edildiği durumda molekül ağırlığı dağılımı ifadesi aşağıdaki şekilde verilir (2.3).

$$M_w / M_n = 1 + \frac{k_p [RX]_0}{k_d [X Cu(II)]} \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (2.3)$$

Burada k_p polimerleşmenin ilerleme hızını, RX_0 başlangıçtaki başlatıcı konsantrasyonu, p dönüşümü gösterir. ATRP tekniği ile farklı topolojide pek çok polimer; blok, multiblok, yıldız-blok, graft, katı yüzeyden graft (SIP), dallanmış, çok dallanmış, taraksı [1], çintıraklı (Arborescent) [13] inşa edilebilir.

Ancak ATRP bu mükemmel özellikliğine rağmen endüstriyel bir üretim prosesi olamamıştır. Bunun nedeni elde edilen polimer ürünün renkli bakır kompleksi içermesi, yani renkli olmasıdır. Elde edilen polimerin renkli safsızlık olarak bakır kompleksi içermesi aynı zamanda perapratif çalışmalarda NMR spektrumlarının alınmasında da önemli bir engel teşkil eder.

Laboratuvar ölçekli çalışmalarda bakır kompleksinin uzaklaştırılmasında başvuru en genel yol reaksiyon sonunda ele geçen çözeltinin basit olarak alumina veya silica kolondan geçirilmesidir [14]. ATRP yönteminin daha büyük ölçekli üretimlerde

kullanılabilmesi amacıyla bilim adamları ATRP çözeltisindeki bakırı uzaklaştırmak, renksiz bir polimer elde edebilmek için bu yönde birçok çalışma yapmışlardır.

ATRP ortamından bakır kompleksini gidermek için yapılan çalışmalar 3 yönde yoğunlaşmıştır.

1-Katı yüzeye tutturulmuş ligand kullanılması

2-Özel tip ligand dizaynı

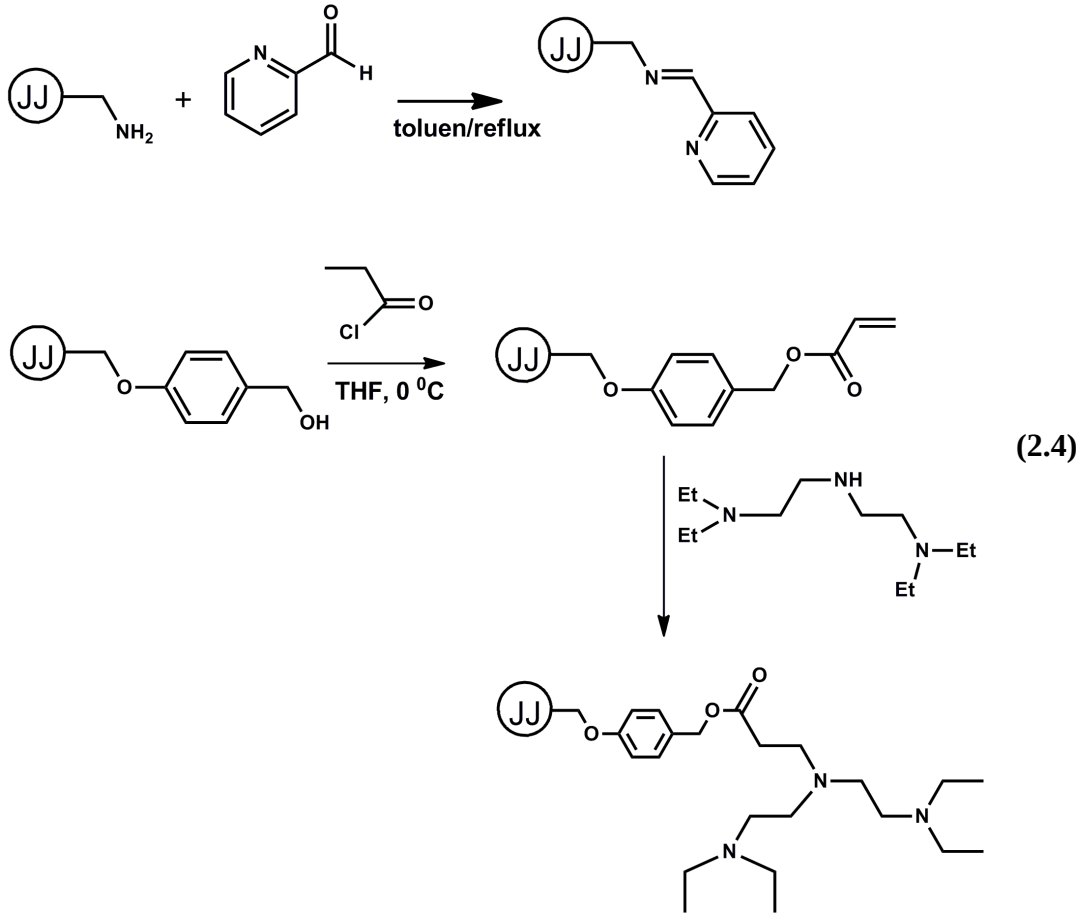
3-Bakırın reaksiyon sonrasında ortamdan giderilmesi

2.1 Katı Yüzeye Tutturulmuş Ligand Kullanılması

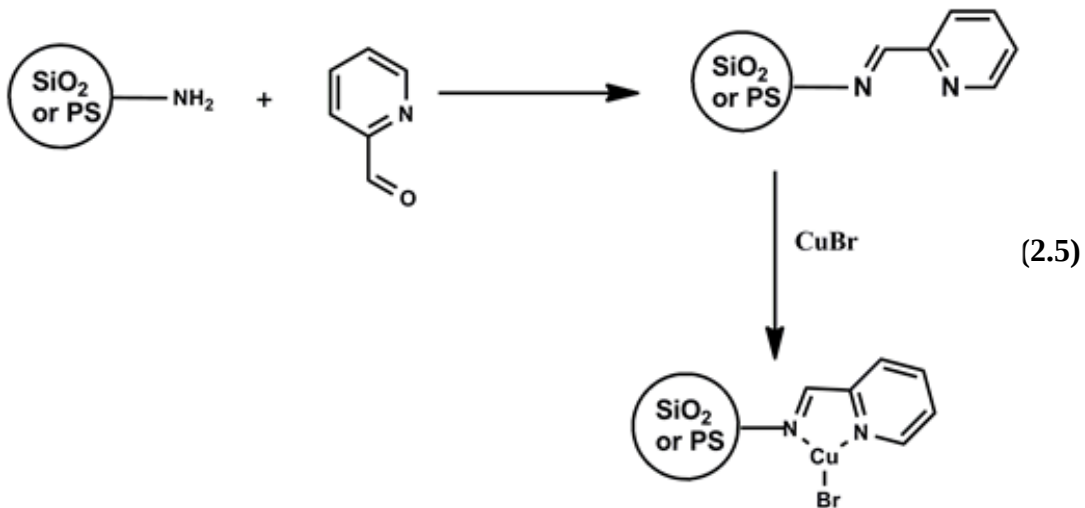
Katı yüzeye tutturulmuş ligandların bakır kompleksleri süzülerek ortamdan kolay uzaklaştırılabildiği için ATRP ile renksiz polimer elde edilmesi için ümit ışığı olmuştur. Katı yüzeylerde fiziksel olarak adsorplanmış amin fonksiyonlu ligandların en basit şekilde metalsiz polimer elde edilmesinde çare olabileceği düşünülmüştür. Silika yüzeye çözeltiden HMTETA emridilmesi ile elde edilen tutturulmuş ligandların bakır [15, 16] ve rutenyum komplekslerinin polimerik ürünlerdeki metal miktarlarını kaydadeğer oranlarında (%0.1) düşürdüğü ancak ele geçen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımlarının oldukça geniş olduğu görülmüştür. Bu sonuçta sistemin heterojen oluşu nedeniyle bu tür katı destekli katalizlerle zincir büyümesinin kontrollü gerçekleştirilebilmediğini göstermektedir. Daha iyi kontrollü zincir büyümesi sağlamak amacıyla katı destekli ligandın yanısıra Matyjeswski grubu tarafından ortama çözünür ligand-Cu kompleksi ilave edilmesi denenmiş ve elde edilen ürünlerdeki bakır bakiyesinin önemli ölçüde düşürülebildiği görülmüştür. Ancak polidispersitelerin polistiren için tatminkar olduğu, MMA polimerleşmesi için ise iyi olmadığı görülmüştür.

Honigfort grubu bakır katalizi taşıyıcı olarak amin fonksiyonlu Janda jel reçine tasarlamışlardır [17]. Burada janda jel reçinenin tercih edilmesinin nedeni bu ticari reçinenin organik solventlerle uyumlu oluşu ve kullanılan çapraz bağlayıcının esnekliği nedeniyle fonksiyonel gruplara ulaşmayı kolaylaştırmasıdır. Burada karşılaştırma amacıyla Janda jele bağlı iki farklı tip polimerik ligand geliştirilmiştir **(2.4)**. Birinci tip ligandın bakır kompleksini geri kazanılıp tekrar kullanılması halinde aynı polidispersite değerlerinin bu kez dahada arttığı ve 1.5-1.76' lara çıktığı görülmüştür. Bunun nedeni tam olarak açıklanamamıştır.

Ayrıca oluşan üründe % 0.05-0.07 oranında bakır kalması bu yaklaşımın çok da başarılı olmadığını gösterir.

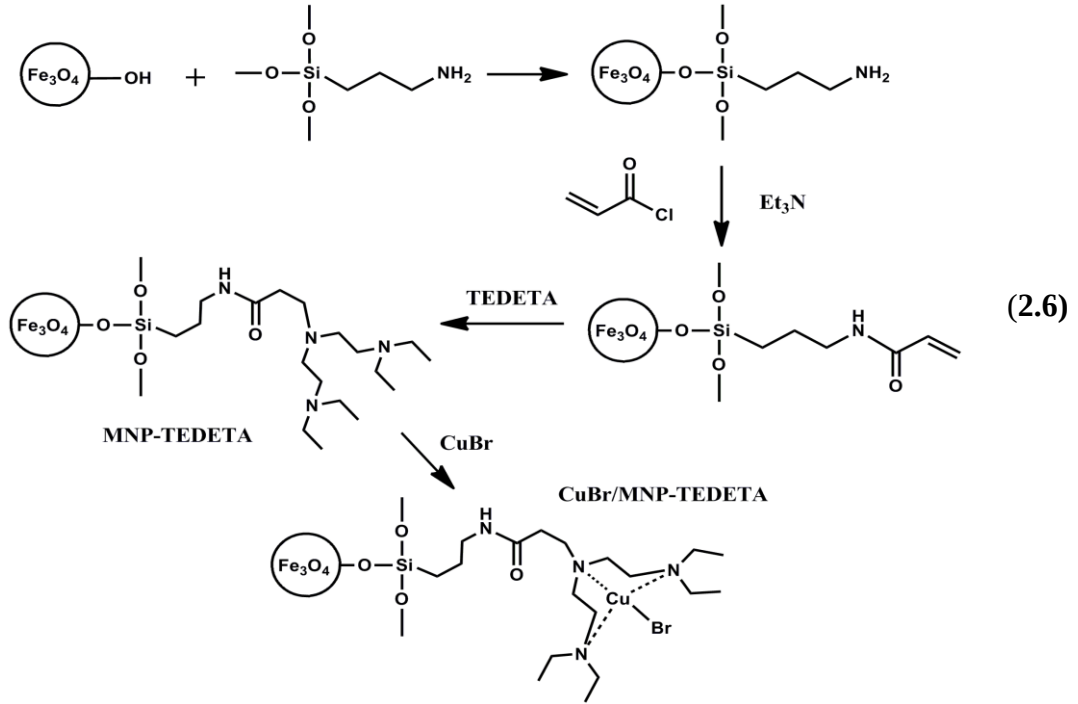


Haddleton grubu amin fonksiyonlu silika yada polistiren reçine üzerine 2-piridilaldehit etkisiyle imino piridin fonksiyonlu polimerik ligand sentezlemiş ve bunların bakır kompleksleriyle MMA'nın polimerleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir [18] (2.5) .



Sonuçlar reaksiyon sonunda elde edilen polimerin renksiz olduğunu fakat polidispersitelerinin 1.3-1.6 aralığında olduğunu göstermiştir.

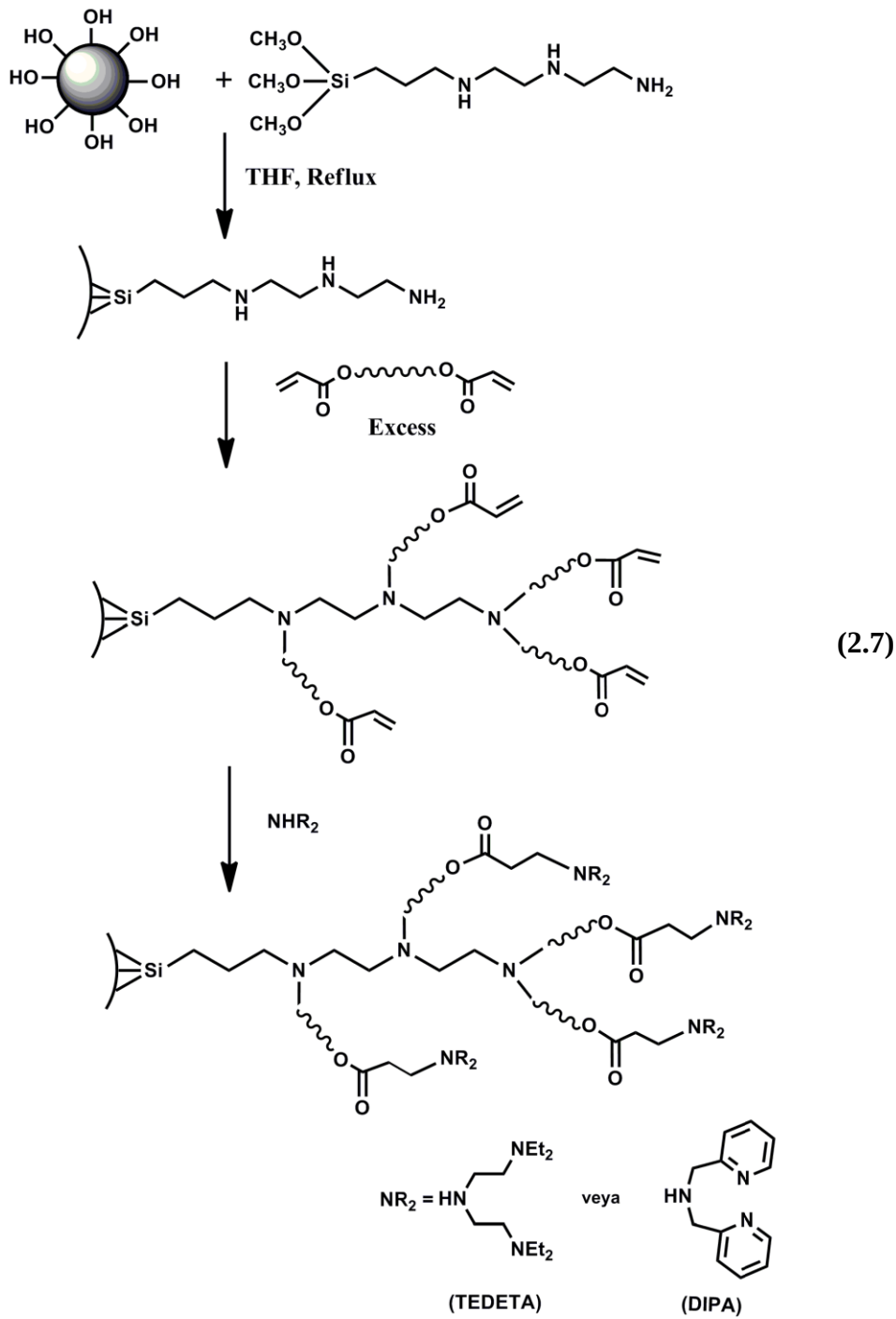
Shen grubu reaksiyon ortamından bir mıknatıs yardımıyla kolayca ayrılabilen magnetit çekirdekli ve TEDETA (tetraetildietilentriamin) fonksiyonlu reçineler sentezlemiş ve bunların bakır kompleksleri ile ATRP denemeleri gerçekleştirmiştir [19] (2.6).



Bu konuyla ilgili sürdürülen çalışmalarda Pelton grubu dietilentriamin (DETA) fonksiyonlu silan kenetleme ajanı kullanarak silika yüzeyini triaza fonksiyonlu hale getirmiştir [19].

Bu maddenin polietilen glikol dimetakrilatın aşırısı ile reaksiyonunda metakrilat çift bağlarını içeren yüzeyli silika küreleri elde edilmiştir. Bu çifte bağlara Micheal katılması yolu ile yapısında 3 tane tersiyer amin fonksiyonu içeren katı destekli ligandlar elde edilmiştir (2.7).

Buradaki dimetakrilatın yapısındaki polietilen glikol zincir uzunluğunun mikro küre çekirdeğinden olan uzaklığı nedeniyle elde edilen ligandların bakır komplekslerinin ATRP’ de daha iyi kontrol sağlayacağı öngörülmüştür. Bu çalışmada katalizin uzun bir zincir vasıtasıyla mikro küreye bağlanmasının daha iyi kontrol sağladığı ve elde edilen polimerlerin polidispersitelerinin 1.2-1.4 aralığında olduğu gösterilmiştir.

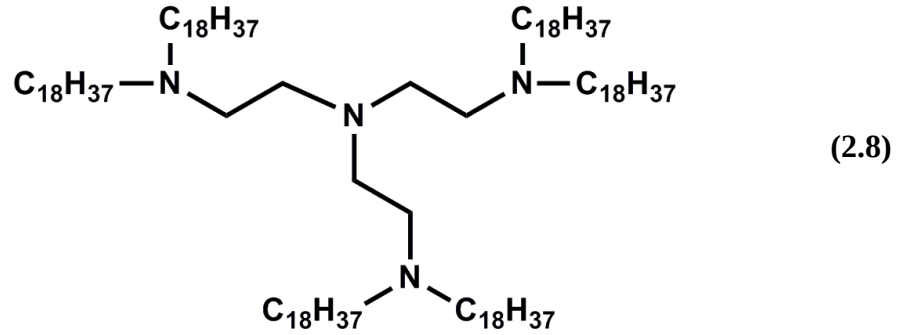


Bu yolla elde edilen polimerlerde düşük dönüşümlerde polidispersiteleri 1.2 civarında kalmakla birlikte dönüşümün %70' lere çıkması halinde polidispersitelerin 2.4' lere kadar yükseldiği görülmüştür. Yukarıda da belirtildiği gibi bu enterasan ligandın özelliği magnetit oluşu nedeniyle reaksiyon ortamından bir magnetik çubuk kolayca uzaklaştırılmasıdır.

2.2 Özel Tip Ligand Tasarımı

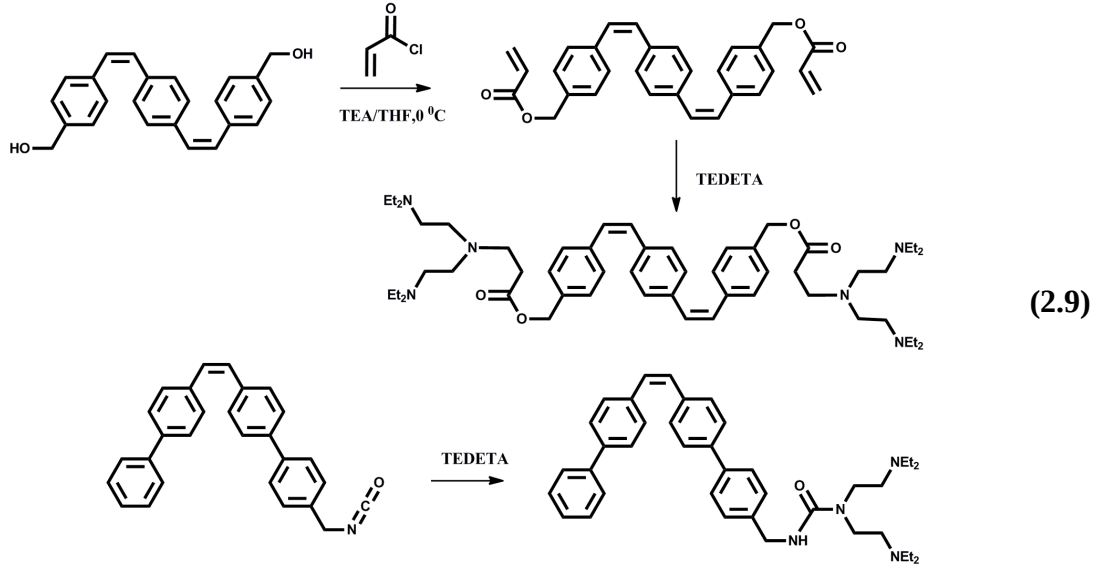
Katı destekli bakır komplekslerinin ATRP’ de zincir büyümesini iyi kontrol edememesi nedeniyle özel tip ligandların dizayn edilmesi yönünde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu ligandlarda aranan özellik reaksiyon gerçekleştirildikten sonra ortamdan çökme veya başka bir dış etkiyle ortamdan kolayca ayrılabilmesidir.

Bunlardan biri Barre ve grubu tarafından önerilen uzun alkilli amin ligandları kullanılmasıdır. Bu tür ligandların değişik organik çözücülerde farklı çözünme

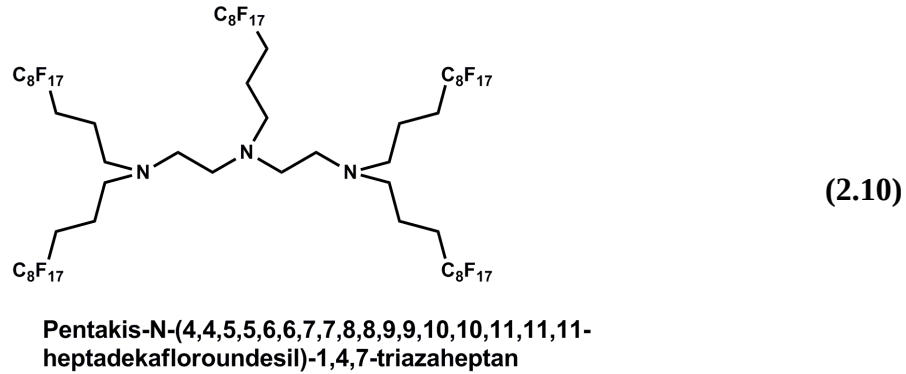


davranışı göstermesi beklenir. Örneğin, 6 oktadesilli TREN ligandın bakır kompleksi metanol ve asetonitril gibi polar çözücülerde sıcakta çözünmekte soğukta ise çökmektedir [20] (2.8). Kompleks süzülüp reaksiyon ortamından ayrılır. Böylece bakırdan arındırılmış hale gelir.

Özel ligand dizaynı konusunda önemli bir yaklaşım Honigfort grubunca ortaya konan “Precipiton Ligand” kavramıdır. Burada yapısında stilben grupları taşıyan amin ligandları sentezlenmiş ve bunların bakır komplekslerinin UV etkisiyle çözünmez hale geldiği görülmüştür. Bu çözünmezlik özelliğinin ligandların yapısındaki stilben ünitelerinin ışık etkisiyle cis-trans izomerleşmesinden ileri geldiği kanıtlanmıştır [21]. Yapısında 1 ve 2 tane stilben ünitesi taşıyan 3 amin azotu içeren (triazin) ligandlar (2.9) da gösterilen reaksiyon aşamaları ile elde edilmiştir. Bu ligandların bakır kompleksleri ile elde edilen çözeltiler 2 saat UV ışığına maruz bırakıldıktan sonra çöktürülmüşlerdir. Süzüntüde kalan bakırın miktarı 680 nm’deki absorbans bandının değişimi ile tayin edilmiş ve ortamda kullanılan bakırın %1’ den daha azının kaldığı gözlenmiştir. Bu da ışık etkisiyle çökmenin kantitatif yakın verimle gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen polimerlerin polidispersitelerinin tek stilben gruplu ligandlar takdirinde 1.2 civarında kaldığını 2 tane stilben grubu içeren ligand kullanıldığında ise daha yüksek (1.4-1.5) olduğu görülmüştür.

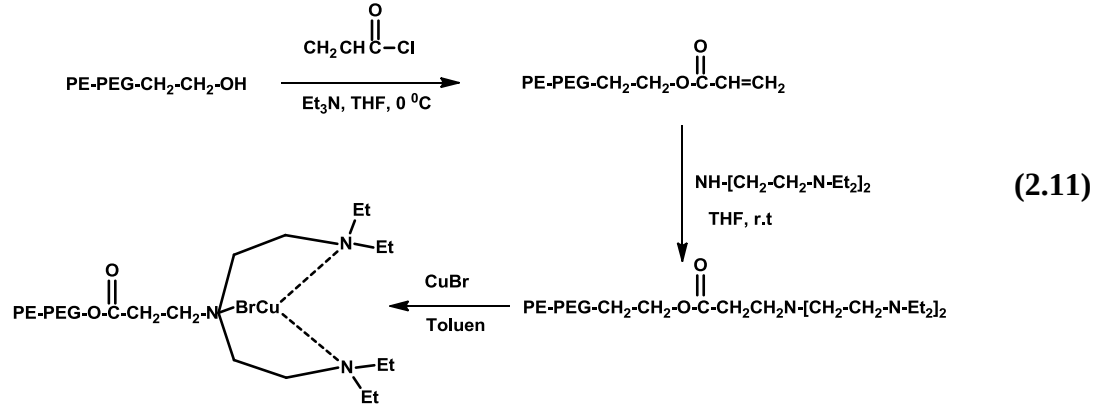


Haddleton grubu bakır içermeyen ATRP çözeltisi elde etmek için enterasan bir yol ortaya koymuştur [22]. Burada 5 tane perfloro oktil grubu içeren **(2.10)** dietilen triaminin bakır kompleksinin perflorooktilmetil sikloheksandaki çözeltisinde ATRP gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığında (90 °C) bu ligandın bakır kompleksi perflorooktilmetil sikloheksanda çözünmekte fakat toluende çökmektedir. Birbirleri ile karışmayan toluen ve perflorooktilmetil sikloheksandan oluşan 2 fazlı sistemde gerçekleştirilen reaksiyonla elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımlarının 1.2' nin üstünde olduğu görülmüştür.



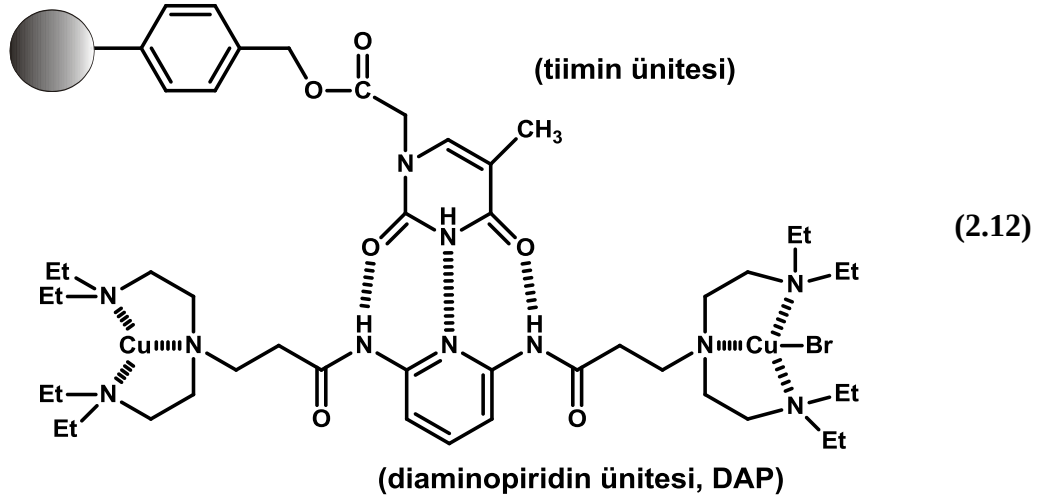
Shen grubu ucunda tetraetil trietilen diamin taşıyan polietilen – polietilen glikol blok kopolimerini ortamdaki kolay ayrılan ligand olarak ATRP' de kullanmıştır [23] **(2.11)**. Bu ligandın bakır kompleksi reaksiyon sıcaklığında toluende çözünmekte, fakat oda sıcaklığında çözünmemektedir. Burada polietilen zincir uzunluğunun kataliz aktivitesinde ve polimerizasyonun kontrollüne önemli derecede etkilediği görülmüş, artan polietilen zincir uzunluğunun hem aktivitede hem de zincir büyümesi kontrolünde olumsuz yönde etki ettiği anlaşılmıştır. Fakat polietilene poli-

etilen glikol eklenmesinin bu olumsuzlukları ortadan kaldırdığı ve hem zincir büyümede kontrolü sağladığı ayrıca kataliz etkinliğinin arttırdığı gösterilmiştir. Bu prosesin diğer bir avantajı katalizin geri kazanılıp tekrar kullanıldığında aktivitesinin pratikçe aynı kalmasıdır.



Shen grubu diğer bir çalışmasında 2 tane dietilen triamin ligandını diamino piridin köprüsüyle ve amid fonksiyonu taşıyacak şekilde sentezlemiştir (2.12). Bunun bakır kompleksi ile ATRP gerçekleştirdikten sonra ortama timin bağlı PS- DVB reçine ilave edildiğinde liganddaki amid grupları ile hidrojen köprü bağı meydana getirilerek oda sıcaklığında bakır kompleksinin ortamdan giderilebildiği görülmüştür.

silica jel

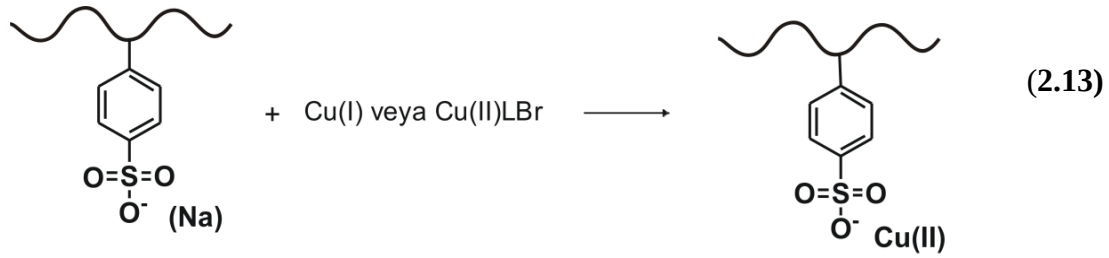


Burada hem ligand hem de ligand bağlayıcı özel olarak dizaynedilmiştir [5]. Bu yolla ele geçen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımları 1.1-1.2 arasında olmaktadır. Bu şekilde ortamdan uzaklaştırılan bakır kompleksi amid gruplarının hidrojen köprü bağlarının tersinir olması nedeniyle tolüenli ortamda ısıtmakla tekrar geri kazanılabilmekte ve kullanılabilmektedir.

2.3 Bakırın Reaksiyon Sonrasında Ortamdan Giderilmesi

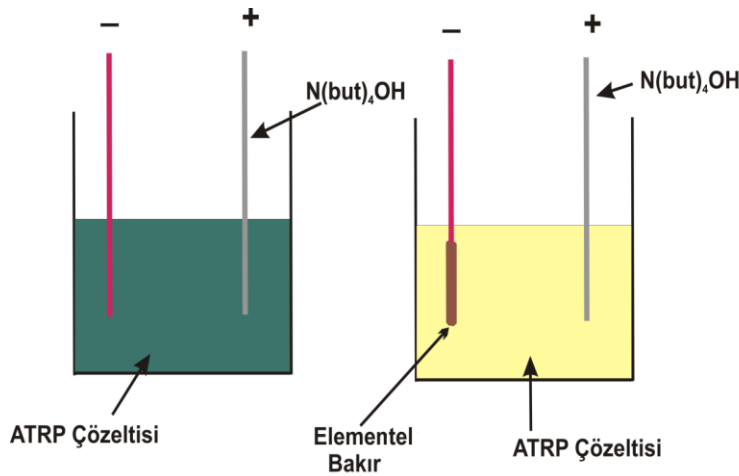
Katı destekli bakır komplekslerinin polimerleşmede zincir büyümesini iyi kontrol edememesi ve özel ligand dizaynının zahmetli kimyasal prosesleri gerektirmesi nedeniyle renksiz polimer elde etmenin en iyi yolu ATRP çözeltisinden bakırın etkin bir sorbent ile çekilmesi en uygun yol gibi gözükmemektedir .

Bu anlamda en basit yaklaşım Matyjaszewski grubunca önerilen asit veya Na formundaki katyon değiştirici Sülfone PS-DVB reçine kullanmaktır [4]. Burada bakırın giderilmesi basit olarak görülmektedir (2.13).



Burada bakır reçine yapısındaki sülfonat grupları ile tuz teşkil ederek uzaklaştırılmaktadır. İyon değiştirici ile bakır gidermede reaksiyonun yavaş yürümesi bir yana, kapasite düşük olup 1 mmol bakır başına 3,5 gramdan fazla reçine kullanılması gerekmektedir. Bu önemli bir olumsuzluktur.

ATRP gerçekleştikten sonra bakır kompleksini uzaklaştırmak için başvurulan diğer bir yöntem susuz ortam elektrolizidir [6]. Burada iletkenliği sağlamak için ortama tetrabutil amonyum hidroksit destek elektrolit olarak ilave edilir ve elementel bakır katot yüzeyinde toplanır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : ATRP çözeltisindeki bakırın susuz ortam elektrolizi ile giderilmesi.

Elektrot olarak civa ve platin elektrot kullanılmış olup platin elektrotta kantitatif olarak istenilen bir bakır ayrılması gözlenememiştir. Civa elektrot kullanıldığında başarılı olunmuş ve bakır amalgam şeklinde ayrılmaktadır. Bu yöntem laboratuvar koşullarında elverişli bir yöntemdir. Ancak susuz ortam elektroliz prosesi büyük çaplı üretimler için pratik bir çözüm olamamaktadır.

Bu anlamda diğer basit bir yaklaşım ATRP ortamına kil ilave edilmesidir. Montmorillonitin sodyum formunda bakırın ağırlıkça yirmi katı miktarda kullanılması ile berrak çözeltilerin elde edilebildiği görülmüş, çözeltide kalan bakırın 1.74 ppm' den daha az olduğu gösterilmiştir [3].

2.4 Bu Çalışmada Ortaya Konan Bakır Giderme Yönteminin Önemi

Buraya kadar yapılmış olan çalışmalar göstermiştir ki, katı destekli bakır kompleksi kullanımı ancak ligandların uzun bir zincir aracılığı ile bağlandığı ligandlarla mümkün olabilmektedir. Ayrıca özel ligand sentezleri zor ve zahmetli sentez aşamaları gerektirmektedir ve bu çalışmaların pek çoğu büyük çaplı üretimlerde kullanılacak özellikte değildir.

Bu tez çalışmasında ilk kez bakırın ATRP ortamından çinko tozu ile kimyasal indirgenmesi sonucu giderilebileceği ve böylelikle bakır içermeyen polimer elde edilebileceği gösterilmiştir. Kısa süreli çinko etkileşimi ile bakır giderme işlemi sırasında uçtaki halo-alkil grubunun etkilenmediği, ayrıca istenildiği takdirde uç grubunda halojen içermeyen polimerlerin de elde edilebileceği ispatlanmıştır. Buradaki bakır giderme işleminin endüstriyel boyutlu ATRP üretiminde uygulanabileceği görülmüştür.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kullanılan Aletler

3.1.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR)

¹H-NMR spektrumları, oda sıcaklığında, 250 MHz - Bruker DPX 250 spektrofotometre ile ölçülmüştür. Çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır.

3.1.2 Gel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Agilent 110 marka jel geçirgenlik kromatografisi, 110 model Agilent pompa, refraktif indeks dedektör ve değiştirilebilir dalga boylu UV dedektör ve 4 adet (HR 5E, 4E, 3, 2) Waters Styragel kolondan oluşmaktadır. Polimerin molekül ağırlıkları PS standartlar kullanılarak bulunmuştur. Ölçümler hareketli faz olan THF (HPLC kalite) 30 °C' de 0,3 mL/dk akış hızı kullanılarak yapılmıştır.

3.1.3 UV-visible spektrofotometresi

Uv-Vis. Ölçümleri Chebios Optimum-One markalı UV-vis. Spektrometresinde yapılmıştır.

3.1.4 Atomik absorpsiyon spektrometre (AAS)

Çinko ve bakır iyonu High-resolution continuum source atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CS AAS) (ContrAA 700) cihazı ile tayin edilmiştir. Alevli atomik spektrometre ile grafit fırında tayin yapılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasallar

Metil metakrilat (Aldrich), stiren (Merck), etilbromoasetat (Fluka) ve toluen (Merck) kullanılmadan önce destillenmiştir. ATRP katalizi olarak kullanılan CuBr literatürde belirtilen prosedürle sentezlenmiştir [24]. Ayrıca ATRP yönteminde ligand olarak kullanılan PMDETA (N,N',N'',N'''- pentametildietilentriamin) (Merck),

2,2' bipiridin (J.T.Baker) satın alındığı gibi kullanılmış olup, homojen bir ATRP çözeltisi oluşturan HTETA literatürde belirtildiği gibi laboratuvarımızda sentezlenmiştir. Etilakrilat (Aldrich), tersiyer butil akrilat, etilen karbonat, çinko (J.T.Baker) ve silika jel (Merck) kullanılan diğer kimyasallardır.

3.3 Çinko Tozunun Aktiflenmesi

100 ml'lik bir erlene 2 gr çinko tozu ve % 30' luk 10 mL NaOH çözeltisi ilave edildi. Meydana gelen heterojen karışım cam baget ile 5 dakika boyunca çinko tanecikleri ezilmek suretiyle karıştırıldı. Bu işlem en az 2 kez tekrar edilerek çinko tozları aktif hale getirildi. Reaksiyon ortamında kalan fazla NaOH'ın uzaklaştırılması ve aktif çinko tozlarının kurutulması amacıyla çinko tozları önce su (5×30 mL) daha sonra metanol (2×10 mL) ve son olarak dietil eter ile yıkandı.

Aktif çinko tozları hava oksijeni ile tekrar oksitlenebileceği için kullanılmadan hemen önce aktiflenmeli ve kısa süre içinde kullanılmalıdır.

3.4 ATRP Yöntemi ile PMMA Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Yuvarlak dipli 250 mL'lik iki boyunlu bir balona sırasıyla 0.25 mol (25 mL) metil metakrilat, 25 ml toluen ve 5 mmol (1.042 mL) PMDETA konuldu. Reaksiyon karışımından azot gazı geçirilirken 5 mmol (0.7 gr) CuBr ilave edilip 5 dk boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı ve son olarak yine azot gazı varlığında 5 mmol (0.955 gr, 0.71 mL) etil-2-bromo-ısobutirat ilave edildi. 3 kez degas edilip, vakum altında polimerleşme reaksiyonu yağ banyosunda 90 °C'de 1 saat boyunca gerçekleştirildi. Polimerleşme oranı [MMA] / [R-Br] / [CuBr] / [Ligand] oranı 50 / 1 / 1 / 1 olarak seçilmiştir.

Aynı polimerleşme koşulları altında kullanılan ligand HTETA veya 2,2' bipiridin ile değiştirilerek deneyler tekrar edildi. Bu süre sonrasında üç farklı ligandla yapılmış olan renkli viskoz polimer çözeltisi elde edildi.

3.5 ATRP Çözeltisinden Bakırın Uzaklaştırılması

Hazırlanan stok ATRP çözeltisinden, 0,8 mmol bakır kompleksi içeren, 8 mL örnek çekilerek 100 ml' lik bir erlene konuldu. Karışmakta olan ortama 0.2 gr silika jel,

0.1 gr su ve yeni hazırlanmış 0.26 gr aktif çinko tozu ilave edildi. Bakırdan kaynaklı renk tamamen giderilene kadar karıştırılmaya devam edildi ve sonrasında karışım süzüldü. Elde edilen polimer çözeltisi metanol-asetik asit (95 /5, v/v) karışımında çöktürüldü.

3.6 Model Reaksiyon

ATRP çözeltisindeki bakırın çinkoyla giderilmesi esnasında polimer zincirinin ucundaki bromun redüktif dehalojenasyona uğrayıp uğramadığı ayrı bir model reaksiyon ile incelenmiştir. Polimer uç grubuna yapısal benzerliği nedeniyle model bileşik olarak etil bromoasetat seçilmiştir. Bu amaçla, 100 mL' lik bir erlene 3 gr aktif çinko tozu, 0.9 gr su, 20 ml tolue ve 5.6 gr etil bromoasetat konuldu ve karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Redüktif dehalojenasyon takibi için reaksiyon ortamından 15 dk, 30 dk, 1 saat ve 24 saat sonunda örnek çekilip doğrudan ¹H-NMR ölçümü alındı. ¹H-NMR spektrumlarında bromo metil grubuna ait sinyal şiddetinin değişimi gözlemlendi.

3.7 Polimer Uç Grubunun Aktifliğinin Test Edilmesi

Önceden ATRP yöntemi ile hazırlanmış PMMA içeren stok çözeltisinden (başlangıç reaksiyon şartları: [MMA] / [R-Br] / [CuBr] / [Ligand] : 50 / 1 / 1 / 1) 16 ml alınıp 2 kısma ayrıldı. Çözeltilerin her ikisi de, 0.52 gr (10 mmol) aktif çinko tozu, 0.1 gr su ve 0.2 gr silika jel ile muamele edilip, karışımların biri 15 dk süreyle diğeri ise 24 saat süreyle karıştırıldı. Bu sürelerin sonunda çözeltiler süzülüp, polimerler 30 mL metanol-asit (50/5, v/v) karışımında çöktürüldü.

Kurutulan polimerlerin yaşayan uç grup testi için; 10 mL'lik schlenk tüp içersine 0.2 gr PMMA, 0.869 mL destillenmiş stiren, 0.869 mL tolue, 3.6 mg CuBr, 0.0052 mL PMDETA ilave edilip 3 kez degas edilip ve vakum altında 90 °C'deki yağ banyosuna yerleştirildi ve reaksiyon 24 saat süreyle gerçekleştirildi. Elde edilen polimer çözeltisindeki bakır aktif çinko üzerinden uzaklaştırıldı. Polimer metanolde çöktürülerek izole edildi.

Ayrıca, aktif çinko tozu ile 15 dk muamele edilip izole edilen PMMA yine aynı oranlarda ([PMMA-Br] / [monomer] / [CuBr] / [Ligand] : 1 / 300 / 1 / 1) etil akrilat ve *tert*-butil akrilat ile 80 °C' de polimerleştirilerek yaşayan uç grup testi yapıldı.

PMMA-b-PEA kopolimerinin izolasyonu hekzanda çöktürülerek, PMMA-b-PTBA kopolimerinin izolasyonu ise metanol-su karışımında (4:1, v/v) çöktürülerek yapıldı.

24 saat boyunca aktif çinko ile muamele edilip izole edilen PMMA' nın ise stiren ile polimerleşmediği gözlemlendi ve bu nedenle diğer monomerler için deneme yapılmadı.

3.8 PMMA Zincir Ucunun Çinko ve Asetik Asit Kullanarak Hızlı Dehalojenasyonu

Bu çalışmada; aktif çinko tozu ile bakırın ortamdan uzaklaştırılması işleminde, su yerine asit kullanılarak ATRP çözeltisinin dehalojenasyonu gerçekleştirildi. Bu amaçla 50 ml' lik yuvarlak dipli bir balona; PMMA'nın stok ATRP çözeltisinden 4 ml, 0.4 gr (6 mmol) çinko tozu, 0.2 gr silika jel ve 1 mL asetik asit ilave edilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bakırdan kaynaklanan renk 2-3 dakika içerisinde giderildi. 1 saat boyunca karıştırılan

karışım süzülüp metanol ve asetik asit karışımında (95/5, v/v) çöktürülerek elde edilen polimer 40 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Stiren ile zincir uzama reaksiyonu denenmiş olup, elde edilen polimerin ¹H-NMR spektrumu alındığında polistiren pikine rastlanmamıştır. Sonuç olarak çinko tozu ve asetik asit ile dehalojenizasyon işlemi hızlı bir şekilde gerçekleştirilebileceği görülmüştür.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

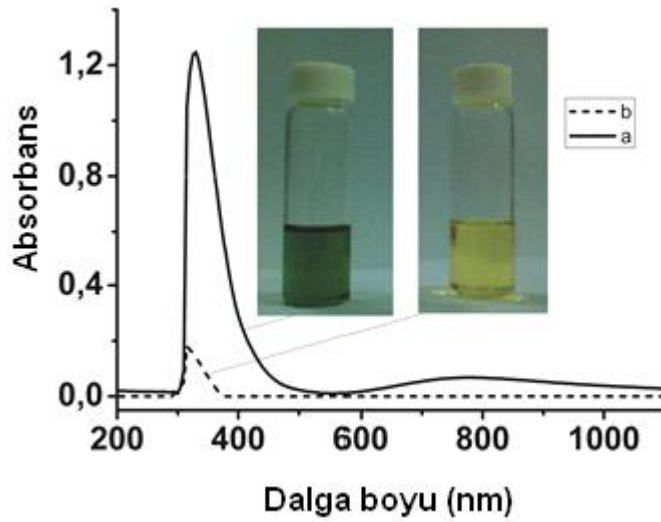
4.1 Bakır Kompleksinin Kimyasal İndirgenmesi

ATRP çözeltisinin aktive edilmiş çinko ile 5 dk çalkalanmasıyla yeşil renginin kolayca gittiği ve renksiz hale geldiği görülmüştür. Buradaki olay bakırın çinko etkisiyle kimyasal indirgenmesine dayanmaktadır. Ön denemelerden bu reaksiyonun gerçekleşmesi için ortamda az miktarda da olsa suyun gerekli olduğu belirlenmiştir. Gerçekten reaksiyon susuz ortamda yapıldığında bakırın giderilmesi daha uzun sürede olmaktadır. Bu reaksiyonda suyun görevinin organik fazdaki elektron transferini kolaylaştırmak olduğu düşünülmektedir.

Denemelerde ayrıca manipülasyon şartlarının da önemli olduğu görülmüştür. Örneğin çinko tozu karıştırılmaksızın ATRP çözeltisine ilave edildiğinde yüzeylerinin elementel bakır tabakası ile kaplandığı çıplak gözle görülmüş ve bu durumda ortamda bakırı indirgeyecek miktardan bile fazla çinko tozu kullanılmış olmasına rağmen rengin tamamen gitmediği görülmüştür. Bunu önlemek için çinko tozunun şiddetle karışmakta olan ATRP karışımına ilave edilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Sonuç olarak çinko zerreciklerinin yüzeylerinin aktif halde kalmasının önemli olduğu ortaya konmuştur.

Her ne kadar bazı denemelerde ticari çinko tozu kullanıldığında bile bakırın indirgenebildiği görülmüşse de denemelerde aktifleştirilmiş çinko tozunun daha etkili olduğu görülmüştür. Bu çalışmada uygulanan aktiflendirme işlemi çinko tozunun yüzeyindeki oksit tabakasının derişik NaOH ile çözündürülerek uzaklaştırılmasına dayanır. Kalitatif denemelerde aktif çinko ile indirgenmenin çok daha kısa sürede meydana geldiği görülmüştür. Bu nedenle denemelerde çinko tozu aktif hale getirildikten sonra kullanılmıştır. ATRP çözeltisinden bakırın giderilmesi için aynı zamanda az miktarda silika jel kullanılmasının yararlı olduğu görülmüştür. Burada silika jelin rolü elementel bakır için çökme merkezleri oluşturması ve böylelikle bakır giderme işlemi daha hızlı yapılabilir. Burada ATRP çözeltisindeki bakırın indirgenmesi ekivalent miktarın biraz üstünde aktif çinko, az

miktarda su ve silica jel kullanılarak kısa sürede etkili bir şekilde gerçekleşmektedir. Elde edilen renksiz polimer çözeltisinin UV spektrumuna bakıldığında orjinal ATRP çözeltisine ait 330 nm ve 780 nm deki absorpsiyon bantları görülmemektedir. 315 nm’de gözlenen zayıf absorpsiyon bandının bakır kompleksinden geldiği düşünülebilirse de çinko ile muamele edilmiş ATRP çözeltisinin AAS ile analizinde bakırın bulunmadığı, buna karşılık 4.1 ppm çinkonun varlığı belirlenmiştir. Yani burada bakır iyonları elementel bakıra indirgenirken çinko yükseltgenerek Zn (II) iyonlarına dönüşmekte ve bunun ligandla yapmış olduğu kompleks UV spektrumunda 315 nm’de çok zayıf bir band vermektedir. Bakır kompleksinin görünür bölgedeki karakteristik bandı tamamen ortadan kalkmaktadır. Bu da ATRP çözeltisinin bakırdan arındırılmış olduğunun delilidir.



Şekil 4.1 : PMMA’ın toluendeki ATRP çözeltisinin (1/250 misli seyreltilmiş) çinko ile muamele edilmeden önceki (a) ve sonraki UV-vis spektrumu (b).

UV-vis spektrumunda 315 nm’ de gözlenen bandın çinko-ligand kompleksinden kaynaklandığı ispatlamak için $ZnCl_2$ ’ün ligandla ekivalent karışımının (10^{-4} M) toluen çözeltisinin UV spektrumu alınmış, bu bandın aynı dalga boyunda görüldüğü ortaya çıkmıştır.

Bu sonuç söz konusu zayıf şiddetli bandın çinko-ligand kompleksinden geldiğini göstermiştir. Doğal olarak 315 nm dalga boyu görünür bölgede olmadığından çinkonun polimer çözeltisinde kalmış olması herhangi bir renklilik meydana getirmemektedir.

Ancak buradaki çalışmada çinko iyonlarını da çözeltiden uzaklaştırmak için basit olarak renksiz çözeltinin % 5’lik asetik asitli metanolde çöktürülme işlemi

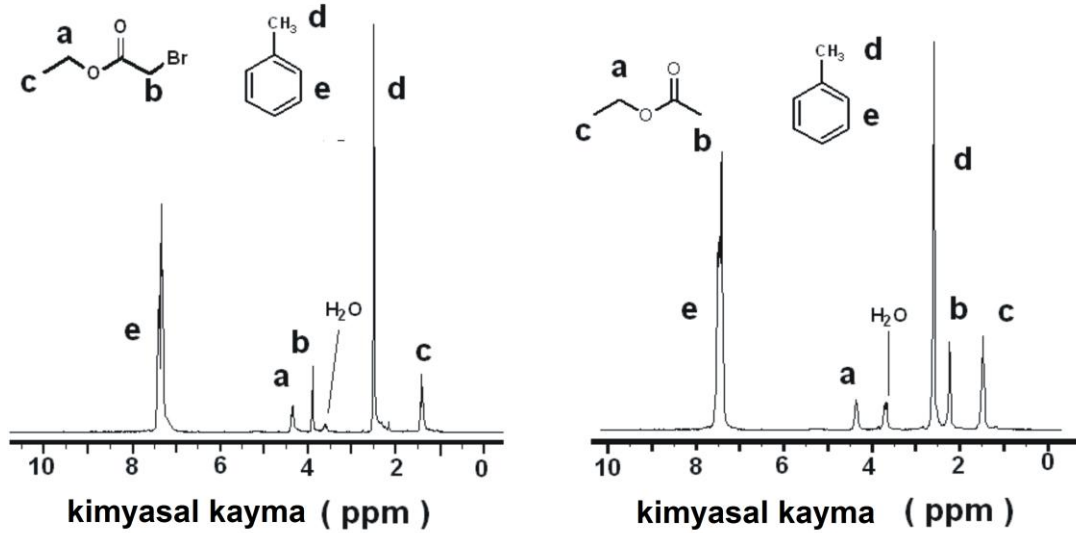
yapılmıştır. Bu işlemdeki amaç oluşacak çinko asetatın metanolde çözünmüş halde kalmasını sağlamaktır. Çünkü çinko asetat metil alkolde oldukça iyi çözünür.

4.2 Yan Reaksiyon

Burada ortaya konan yeni yöntemle ATRP çözeltisindeki renkli safsızlığın giderilmesi basit bir şekilde başarılmış olmakla beraber, bu proseste istenmeyen bir yan reaksiyon olasılığı söz konusudur. Söz konusu muhtemel yan reaksiyon ATRP ile büyüyen polimer zincir ucundaki halojen atomunun (bromun) elementel çinkonun etkisi ile sökülmesidir. Alkil halojenürlerin, özellikle iyodür ve bromürlerin elementel çinko ile reaksiyona uğradıkları organik kimyada iyi bilinen bir olgudur [25]. Bu reaksiyon ortamında su veya asit gibi proton verici bir madde bulunduğunda halojen grubunun yerine hidrojen atomu geçmektedir ki, bu reaksiyona organik kimyada “Reductive Dehalogenation” (halojen çıkışı ile indirgenme reaksiyonu) denir. Bunun yanı sıra çinko ile alkil halojenürlerden Wurtz tipi kenetlenmeyle alkil gruplarının dimerleşmesi söz konusu olabilir [26]. Bütün bu yan reaksiyonlar ATRP çözeltisindeki polimerlerin haloalkil uç gruplarının tahrip olmasına ve yaşayan polimer olma özelliğini ortadan kaldırır.

Bakırın çinko tozu ile uzaklaştırılmasında meydana gelebilecek redüktif dehalojenlenmenin hangi derece gerçekleşebileceğini tahmin etmek için bu çalışmada küçük molekül ağırlıklı model bileşik olarak etil bromoasetat (EBA) kullanılarak model reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu işlem 5.6 gr (0,04 mol) EBA’nın 20 ml toluendeki çözeltisinin 3 gr aktif çinko tozu ve bir miktar su (0.9 gr 0,05 mol) varlığında 24 saat oda sıcaklığında karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir.

Bu reaksiyonun esas reaksiyondan tek farkı ortamda bakır kompleksinin bulunmayışıdır. 24 saat karıştırma sonunda süzülerek ayrılan çözeltinin ¹H-NMR spektrumunda 3.9 ppm’de CH₂-Br grubuna ait tipik singletin tamamen ortadan kalktığı gözlenmiştir. Bunun yerine 2.2 ppm’ de yeni bir singlet ortaya çıkmış olup bu durum bromometil grubunun redüktif dehalojenizasyona uğradığını göstermektedir. Şekil 4.2-b de görülen spektrumdaki toluene ait pikler dışındakiler meydana gelen yapının basit bir etil asetat yapısında olduğunu işaret etmektedir. Bu sonuç çinko tozu ile uzun etkileşim sürelerinde ATRP çözeltilerindeki polimerlerin haloalkil uç gruplarının redüktif dehalojene uğramasının mümkün olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.2 : Model bileşik, etilbromoasetatın (EBA) toluendeki çözeltisinin çinko tozu ile muamelesinden önceki (a), ve çinko tozuyla 24 saat karıştırıldıktan sonraki ¹H-NMR spektrumu.

Ancak ATRP çözeltisinin yeşil renginin çinko varlığında çok çabuk kaybolması bakırın indirgenmesinin redüktif dehalojenizasyon reaksiyonuna kıyasla daha hızlı bir şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Model bileşikle redüktif dehalojenizasyon reaksiyonunun zamana bağlı olarak ilerleyişini anlamak için model denemelerde karışımdan 15, 30, 60 ve 100 dakikalarda alınan örneklerin ¹H-NMR spektrumları çekilmiştir. Bu spektrumlardaki integral oranları kullanılarak dehalojenasyon dönüşüm oranları aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmıştır (4.1)

$$\text{Dehalojenasyon Yüzdesi} = \frac{\left(\frac{I_1^0}{I_2^0} - \frac{I_1}{I_2} \right)}{\left(\frac{I_1^0}{I_2^0} \right)} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada I_1 ve I_2 sırasıyla $-\text{CH}_2\text{-Br}$ ve $-\text{OCH}_2-$ gruplarının proton sinyallerinin integrallerini göstermektedir. Üst indislerdeki sıfır, pik integrallerin başlangıçtaki değerlerini ifade etmektedir. Sonuçlar Çizelge 4. 1' de de görüldüğü gibi; EBA' nın brom kaybının 30 dakika çinko ile etkileşimiyle hemen hemen sıfır olduğunu ve ancak 1 saatten fazla karıştırmanın anlamlı bir brom çıkışına yol açtığını göstermektedir.

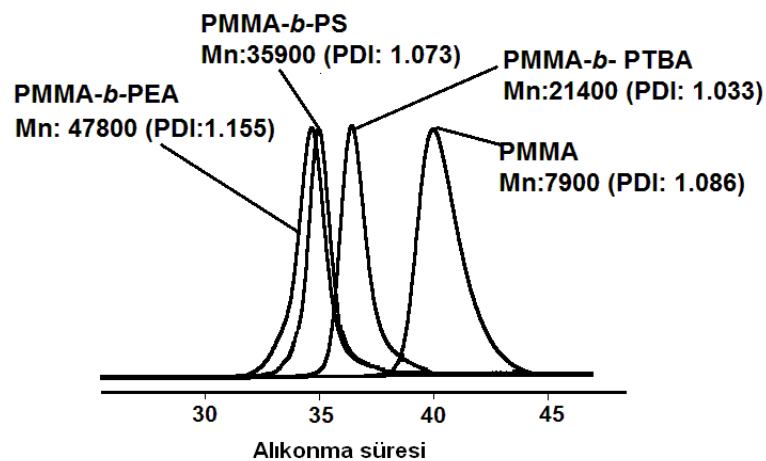
Bu sonuç göstermektedir ki, ATRP çözeltisindeki bakırın çinko tozuyla indirgenmesi polimer uç grubunun dehalojenizasyonundan çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Dolayısıyla çinko ile kısa süreli etkileşimlerde bakırın giderildiği fakat dehalojenlenmenin meydana gelmeyeceği beklenmektedir.

Çizelge 4.1 : EBA'nın değişik sürelerde çinko ile muamelesi.

[Zn] / [EBA]	Reaksiyon süresi	Brom kaybı a
1.37	15 dak	0
1.37	30 dak	0
1.37	60 dak	< 1 %
1.37	100 dak	~ 3.4 %
1.37	24 saat	~ 100 %

(a) : ^1H -NMR ile belirlenmiştir.

Bunu test etmek için 8 mL ATRP çözeltisi kısa süre (15 dk) aktive edilmiş çinko tozu ile muamele edildikten sonra süzülüp ele geçen renksiz çözeltideki polimer metanol-asit karışımında çöktürülerek izole edilmiştir. Ele geçen polimer ucundaki bromun etkilenmeden kaldığını göstermek için stiren, tert-butil akrilat ve etil akrilat ile zincir uzaması reaksiyonu verip vermeyeceği test edilmiştir. Bu reaksiyonlar stiren için 90 $^{\circ}\text{C}$, tert-butil akrilat ve etil akrilat için 80 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 gece süreyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3 : ATRP çözeltisinin çinko tozu ile muamelesiyle (15 dk) bakır uzaklaştırıldıktan sonra çöktürülen PMMA'nın ve stiren, etilakrilat ve tert-butil akrilat ile zincir uzatması işleminden sonraki jel geçirgenlik kromatogramları (GPC).

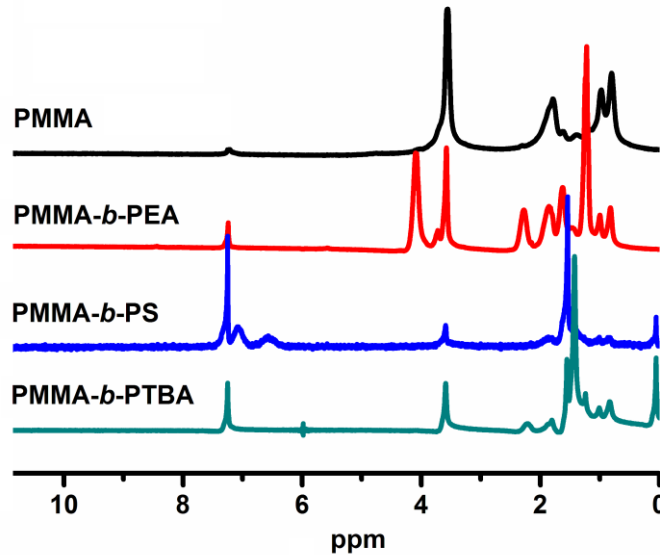
Elde edilen polimerlerin Şekil 4.3' deki jel geçirgenlik kromatogramı (GPC) molekül ağırlığı dağılımının (polydispersity) pratikçe değişmediğini, molekül ağırlığının ise 7900'den 35900'e çıktığını, yani PMMA-blok-PS oluştuğunu göstermektedir. Aynı şekilde etil akrilat ve tert-butil akrilat ile yapılan zincir uzatma ile elde edilen ürünlerin molekül ağırlıklarının sırasıyla 47800 ve 21400'e yükseldiği yani blok ko-polimer oluştuğu gözlenmiştir.

Elde edilen bu polimerin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil-4.4) 7.2-7.4 ppm de stirenin fenil halka protonlarına ait tipik sinyaller açık şekilde gözlenmektedir.

Spektrumda ayrıca PMMA bloğuna ait proton sinyalleri gözlenmektedir. Örneğin 3.6 ppm'deki $-\text{OCH}_3$ ve 1.9 ppm'deki metil singleti MMA bloğuna aittir.

Bu sonuçlar PMMA-*b*-stiren kopolimerinin oluştuğunu, izole edilen PMMA' nın yaşayan uç grup taşıdığını yani kısa süreli çinko tozu ile etkileşimde debromlanma reaksiyonunun gerçekleşmediğini yani yaşayan olma özelliğinin devam ettiğini kanıtlamaktadır.

Etil akrilat ile yapılan zincir uzatma reaksiyonunda elde edilen ürünün ^1H -NMR spektrumunda PMMA bloğuna ait yukarıda belirtilen sinyallere ilaveten PEA bloğundan ileri gelen 4.1 ppm'deki karakteristik $-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ proton pikleri beklenen blok ko-polimer yapısının oluştuğuna delildir.



Şekil 4.4 : Çinko tozuyla 15 dakika muamele edilerek bakırdan arındırılan ATRP çözeltisinden çöktürülen PMMA' nın etil akrilat, stiren ve tert-butil akrilat ile zincir uzatma reaksiyonundan sonra ele geçen ürünlerin ^1H -NMR spektrumları.

Benzer şekilde, *tert*-butil akrilat ile yapılan zincir uzatma reaksiyon ürünün spektrumu, 1.42 ppm’de bu bloğa ait identik üç metil grubunun taşıdığı 9 protona ait keskin bir singlet göstermektedir. Bu da reaksiyon sonunda *tert*-butil akrilat blok kopolimerinin meydana geldiğinin kanıtıdır.

Buna karşılık 3 gr çinko ile 24 saat muamele edildikten sonra metanol-asit karışımında çöktürülerek anımlanan PMMA’ nın stiren ile zincir uzatma reaksiyonu aynı şekilde gerçekleştirilmiş fakat ele geçen ürünün GPC eğrisi molekül ağırlığının pratikçe değişmediğini ortaya koymuştur. Ayrıca bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda stirene ait proton sinyalleri gözlenmemiştir ki, bu sonuç 24 saat çinko tozu ile muamele edilen ATRP çözeltisinden ele geçen PMMA’ nın yaşayan uç grup taşımadığını ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada bakırın indirgenmesinde ligand etkisini incelemek için bakır katalizörlerinin PMDETA ve bipyridil ligandları ile kompleksleri kullanılarak elde edilen ATRP çözeltileri benzer şekilde çinko tozuyla muamele edilmiştir. Bu kez reaksiyon hızlarının öncekinden bile daha hızlı olduğu ve çözeltideki renklerin 1.5 ve 3.3 saniyede (sırasıyla PMDETA ve bipyridil ligandları için) gittikleri görülmüştür (Çizelge 4.2). Açık ki, aradaki fark bu ligandların HTETA’ya kıyasla daha hidrofilik olmalarından ileri gelmektedir.

Çizelge 4.2 : ATRP çözeltisindeki bakırın çinko tozu ile kimyasal indirgenmesinde ligand ve çözücü etkisi.

<i>Deneme^a</i>	<i>[Zn] / [Cu] (mol/mol)</i>	<i>Ligand</i>	<i>Çözücü</i>	<i>Çinko tozu ile renk gidermede etkileşim (dak)</i>
1	5	HTETA	Toluen	3.5
2	5	PMDETA	Toluen	1.5
3	5	Bipiridil	Toluen	3.3
4	5	HTETA	Toluen + THF ^b	10.2
5	5	HTETA	Toluen+aseton ^b	13.1
6	5	HTETA	Toluen + MMA ^b	8.8

(a): Şartlar; 0.133 M bakır, 0.2 g silika jel. 0.1 g su ve 0.3 gr aktif çinko tozu içeren 7.5 mL ATRP çözeltisi renk kayboluncaya kadar karıştırıldı. (b): Çözeltiler eşit hacimde çözücü ile seyreltildi.

THF ve aseton ATRP’de alışılmış solventler olmamasına rağmen bu çalışmada bunların çinko ile bakır gidermeye etkileri de incelenmiştir.

Bu inceleme göstermiştir ki, yarı yarıya THF ve asetonla seyreltilen çözeltilerde bakır renginin 10.2 ve 13.1 dakikada kaybolmaktadır. Muhtemelen burada suyla karışabilen bu çözücüler polimerin ıslak partikül yüzeylerine çökmelerine neden olmakta böylece bakırın çinko partikülleri ile giderilmesi daha yavaş gerçekleştirilmektedir.

Çözücü yerine MMA monomerle yapılan seyreltmede ATRP’nin renginin gitmesi biraz daha uzun (8.8 dakika) sürmektedir ki bunun nedeni bu monomerin suyla karışmazlığından ileri gelmektedir.

4.3 Asetik Asitle Hızlandırılmış Dehalojenizasyon

ATRP yoluyla elde edilen polimerlerin uçlarındaki halojenlerin giderilmesi kalıplama vs. gibi bazı uygulamalar için arzu edilen bir işlemdir [27].

Bu durum göz önüne alınarak çalışmanın bu kısmında ATRP çözeltilerinde bakır giderirken aynı zamanda halojen uç gruplarının indirgenmesi ele alındı. Burada redüktif dehalojenizasyon işlemini hızlandırmak için proton verici olarak organik çözücülerle karışabilir olması nedeniyle ortama asetik asit ilave edilmiştir. Bunun için çinko tozu-ATRP karışımına 1 mL asetik asit ilave edilip 10-15 dakika karıştırıldığında gözle görünür şekilde çinko asetat çökeltisinin oluştuğu görülmüştür. Karıştırmaya oda sıcaklığında 2 saat daha devam edilip anımlanan PMMA’ nın zincir uçlarındaki bromo alkil gruplarının kaybolduğunu ispatlamak için yukarıda bahsedilen denemede yapıldığı gibi aynı şartlarda (90 °C) stirenin ATRP si ile zincir uzatma reaksiyonu gerçekleştirildi.

Beklenildiği gibi elde edilen ürünün ¹H-NMR spektrumunda 7 ppm civarındaki stirene ait aromatik proton piklerine rastlanmamıştır. Bu sonuç asetik asit varlığında PMMA’ nın bromo alkil uç gruplarının tamamen indirgendiğinin kanıtıdır.

Bu işlemde kullanılan çinkonun yüzeyindeki oksit tabakası asetik asit etkisiyle zaten uzaklaştırıldığı için, burada çinkonun önceden aktive edilmesi şart değildir.

4.4 Yorumlar

Bu tez çalışmasında ortaya konulan “ıslak çinko tozu prosesi”,

- ATRP çözeltilerindeki polimerlerin bromo-alkil uç gruplarına dokunmadan bakırın kolayca giderilmesini sağlamaktadır.
- Denemeler Şekil-4.5’de gösterildiği gibi çinkonun kısa sürede etkileşiminde sadece ortamdaki bakır katalizörün indirgenmesini sağladığını, uzun süreli etkileşimde ise polimer uçlarındaki bromun da redüktif dehalojenizasyonla giderilmesine yol açtığını göstermiştir.



Şekil 4.5 : ATRP karışımına küçük miktarlarda aktif çinko tozu ilavesi çözeltinin birkaç dakika içinde renginin gitmesine ve dipte elementel bakırın toplanmasına sebep olur. Bu işlemde polimer ucundaki halojenlere pratikçe bir etki söz konusu olmazken, 24 saat gibi uzun süreli bir etkileşimde ise halo alkil gruplarındaki halojenler de sudaki protonla yer değiştirmektedir.

- Tipik ATRP çözeltilerindeki bakır konsantrasyonunun 10^{-3} M olduğu göz önüne alınırsa 1 litre ATRP çözeltisini bakırından arındırmak için 3 gram aktif çinko tozu ve 2 gram silika jel kullanmak yeterli olacaktır.
- Ayrıca bakırın elementel halde geri kazanılması prosenin büyük çaplı ATRP prosesleri için önemlidir. Ortaya konan basit ve etkin olup büyük çaplı üretimler için kullanılabilir.
- Burada ortaya konan yeni yöntemin diğer bir yararı; az miktarda asetik asit ilave edilerek istendiğinde halojen ucu içermeyen polimerlerin de elde edilmesine imkan vermesidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Matyjaszewski, K. and Xia J.H.**, 2001: Atom transfer radical polymerization, *Chemical Reviews*. **101**(9): p. 2921-2990.
- [2] **Shen, Y.Q., Tang H.D., and Ding S.J.**, 2004: Catalyst separation in atom transfer radical polymerization, *Progress in Polymer Science*. **29**(10): p. 1053-1078.
- [3] **Munirasu, S., Deshpande A. and Baskaran D.**, 2008: Hydrated clay for catalyst removal in copper mediated atom transfer radical polymerization(a), *Macromolecular Rapid Communications*. **29**(18): p. 1538-1543.
- [4] **Matyjaszewski, K., Pintauer T., and Gaynor S.**, 2000: Removal of copper-based catalyst in atom transfer radical polymerization using ion exchange resins, *Macromolecules*,. **33**(4): p. 1476-1478.
- [5] **Ding, S.J., et al.**, 2004: Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate via reversibly supported catalysts on silica gel via self-assembly, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*. **42**(1): p. 22-30.
- [6] **Nasser-Eddine, M., et al.**, 2004: Copper removal in atom transfer radical polymerization through electrodeposition, *Macromolecular Materials and Engineering*,. **289**(2): p. 204-207.
- [7] **Kato, M., et al.**, 1995: Polymerization Of Methyl-Methacrylate With The Carbon-Tetrachloride Dichlorotris(Triphenylphosphine)Ruthenium(Ii) Methylaluminum Bis(2,6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System - Possibility Of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*. **28**(5): p. 1721-1723.
- [8] **Wang, J.S. and Matyjaszewski K.**, 1995: Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization In The Presence Of Transition-Metal Complexes, *Journal of the American Chemical Society*. **117**(20): p. 5614-5615.
- [9] **Matyjaszewski, K., Patten T.E., and Xia J.H.**, 1997: Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene. *Journal of the American Chemical Society*. **119**(4): p. 674-680.
- [10] **Davis, K.A., Paik H.J., and Matyjaszewski K.**, 1999: Kinetic investigation of the atom transfer radical polymerization of methyl acrylate, *Macromolecules*. **32**(6): p. 1767-1776.
- [11] **Wang, J.L., Grimaud T., and Matyjaszewski K.**, 1997: Kinetic study of the homogeneous atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Macromolecules*. **30**(21): p. 6507-6512.

- [12] **Percec, V., Barboiu B., and Kim H.J.**, 1998: Arenesulfonyl halides: A universal class of functional initiators for metal-catalyzed "living" radical polymerization of styrene(s), methacrylates, and acrylates. *Journal of the American Chemical Society*. **120**(2): p. 305-316.
- [13] **Gromadzki, D., Tereshchenko A., and Makuska R.**, 2010: Synthesis by self-condensing AGET ATRP and solution properties of arborescent poly(sodium 2-acrylamido-2-methyl-N-propane sulfonate), *Polymer*. **51**(24): p. 5680-5687.
- [14] **Kasko, A.M., Heintz A.M., and Pugh C.**, 1998: The effect of molecular architecture on the thermotropic behavior of poly 11-(4 '-cyanophenyl-4 "-phenoxy)undecyl acrylate and its relation to polydispersity, *Macromolecules*.. **31**(2): p. 256-271.
- [15] **Hizal, G., et al.**, 2006: Air-stable and recoverable catalyst for copper-catalyzed controlled/living radical polymerization of styrene; In situ generation of Cu(I) species via electron transfer reaction, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. **44**(1): p. 77-87.
- [16] **Shen, Y.Q., et al.**, 2000: Synthesis of methacrylate macromonomers using silica gel supported atom transfer radical polymerization, *Macromolecular Chemistry and Physics*. **201**(13): p. 1387-1394.
- [17] **Honigfort, M.E. and Brittain W.J.**, 2003: Use of JandaJel resins for copper removal in atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*. **36**(9): p. 3111-3114.
- [18] **Haddleton, D.M., Kukulj D., and Radigue A.P.**, 1999: Atom transfer polymerisation of methyl methacrylate mediated by solid supported copper catalysts, *Chemical Communications*. (1): p. 99-100.
- [19] **Shen, Y.Q., Zhu S.P., and Pelton R.**, 2001: Effect of ligand spacer on silica gel supported atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Macromolecules*. **34**(17): p. 5812-5818.
- [20] **Barre, G., et al.**, 2004: Closer to the "ideal recoverable catalyst" for atom transfer radical polymerization using a molecular non-fluorous thermomorphic system, *Journal of the American Chemical Society*. **126**(25): p. 7764-7765.
- [21] **Honigfort, M.E., et al.**, 2002: Use of precipitons for copper removal in atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*. **35**(13): p. 4849-4851.
- [22] **Haddleton, D.M., Jackson S.G., and Bon S.A.F.**, 2000: Copper(I)-mediated living radical polymerization under fluorous biphasic conditions, *Journal of the American Chemical Society*. **122**(7): p. 1542-1543.

- [23] **Shen Y. and Zhu S.**, 2001: Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Copper Bromide–Tetraethyldiethylenetriamine Grafted on Soluble and Recoverable Poly(ethylene-b-ethylene glycol) Supports, *Macromolecules*. **34**(25): p. 8603-8609.
- [24] **Furniss, B.S., et al.**, eds. 1989: Practical organic chemistry. 5th ed. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry.*, Prentice Hall: London. 428.
- [25] **Zhang, Y.P., Liao S.J., and Xu Y.**, 1994: Highly-Active Polymer Anchored Palladium Catalyst For The Hydrodehalogenation Of Organic Halides Under Mild Conditions, *Tetrahedron Letters.* **35**(26): p. 4599-4602.
- [26] **Vongyldenfeldt, F., Marton D., and Tagliavini G.**, 1994: Wurtz-Type Reductive Coupling Reaction Of Allyl Bromides And Haloorganotins In Cosolvent H₂O(NH₄Cl)/Zn Media As A Route To Allylstannanes And Hexaaryldistannanes. *Organometallics*. **13**(3): p. 906-913.
- [27] **Coessens, V. and K. Matyjaszewski**, 1999: Dehalogenation of polymers prepared by atom transfer radical polymerization, *Macromolecular Rapid Communications*. **20**(2): p. 66-70.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Fatma CANTÜRK

Doğum Yeri ve Tarihi: Yenimahalle - 04.01.1987

Adres: Levazım Mah. Güneş Sitesi M-Blok D:9 Levent/ İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yayın Listesi:

- Fatma Canturk, Bunyamin Karagoz, Niyazi Bıcak 2011: Removal of the Copper Catalyst from ATRP Mixtures by Chemical Reduction with Zinc Powder. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. (Accepted)