

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZODİOKSİNONLARIN FOTOKİMYASAL REAKSİYONLARI İLE
DEĞİŞİK MAKROMOLEKÜLER YAPILARIN SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ
İbrahim Volkan KUMBARACI**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

MAYIS 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZODİOKSİNONLARIN FOTOKİMYASAL REAKSİYONLARI İLE
DEĞİŞİK MAKROMOLEKÜLER YAPILARIN SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ
İbrahim Volkan KUMBARACI
(509022106)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Şubat 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 6 Mayıs 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Naciye TALINLI (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet AKAR (İTÜ)
Prof. Dr. Selim KÜSEFOĞLU (BÜ)
Prof. Dr. Yusuf YAĞCI (İTÜ)
Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)**

MAYIS 2010

Eşime ve kızıma,

ÖNSÖZ

Hayatımın belki de bu en zorlu ama bir o kadar da öğretici döneminde, kendisinden hem bilimsel anlamda hem de hayata dair çok şey öğrendiğim, bana olan desteğini hiç esirgemeyen, bana duyduğu güvenle beni her zaman cesaretlendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Naciye TALINLI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca bana olan inancı ve güveni sayesinde çok şey başardığım, verdiği fikirlerle bana her zaman yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Yusuf YAĞCI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın ilerlemesine katkı sağlayan ve değerli görüşlerinden yararlandığım jüri üyeleri Prof. Dr. Ahmet AKAR ve Prof. Dr. Selim KÜSEFOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Gerek kişiliğiyle gerekse bilimsel olarak her zaman örnek aldığım, özellikle yüksek lisans çalışmam sırasında bana öğrettikleriyle çok işler başardığım, değerli yorumlarını hiçbir zaman esirgemeyen hocam Prof. Dr. Olcay ANAÇ'a bana olan desteği için çok teşekkür ederim.

Yardımları için hocam Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU'na, birlikte zevkle çalıştığım ve bana çok şey öğreten arkadaşım Dr. Bekir KARLIĞA'ya, tez çalışmam sırasında ortak çalışmalar yaptığım arkadaşlarım Dr. Atilla TAŞDELEN, Dr. Yasemin DURMAZ ve Binnur AYDOĞAN'a ve tüm yardımları için arkadaşım Araş. Gör. Ufuk Saim GÜNAY'a çok teşekkür ederim.

Tüm bu süreç içinde birlikte çalıştığım diğer tüm arkadaşlarıma ve maddi desteği için İTÜ Rektörlüğü'ne de teşekkür ederim.

Hayat boyu yanımda olan, her zaman bana destek olan anneme, babama ve son olarak beni her şeyden çok seven, tüm sıkıntılarımın ve neşemin ortağı sevgili eşim Aslı KUMBARACI'ya sonsuz teşekkürler...

Şubat 2010

İbrahim Volkan KUMBARACI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Ketenler.....	3
2.1.1 Ketenlerin hazırlanması.....	3
2.1.2 Ketenlerin reaksiyonları.....	5
2.1.3 Siklokatılma reaksiyonu.....	5
2.1.3.1 Elektrofilik katılma reaksiyonları.....	6
2.1.3.2 Nükleofilik katılma reaksiyonları.....	6
2.1.3.3 Radikalik katılma reaksiyonları.....	7
2.1.3.4 Ketenlerin polimerleşmeleri.....	7
2.2 Dioksinonlardan α -Oksoketen Oluşumu ve Benzodioksinonların Fotokimyası.....	8
2.3 Benzodioksinonların Organik Kimyadaki Uygulamaları.....	10
2.3.1 Fonksiyonel salisilik asit esterlerin fotokimyasal yolla sentezi.....	10
2.3.2 Doğal bileşiklerin sentezinde benzodioksinonların kullanımı.....	12
2.3.3 Benzodioksinonların katalitik reaksiyonları.....	15
2.4 Polimerleşme Reaksiyonları.....	17
2.4.1 Basamaklı polimerleşme.....	19
2.4.1.1 Poliesterler.....	20
2.4.1.2 Poliesterlerin sentezi.....	20
2.4.2 Serbest radikal katılma polimerizasyonu.....	24
2.5 Fotopolimerizasyon.....	24
2.5.1 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu.....	25
2.5.1.1 Işığın Absorpsiyonu.....	26
2.5.1.2 Fotobaşlama.....	27
2.5.1.3 <i>Tip I</i> fotobaşlatıcılar.....	28
2.5.1.4 <i>Tip II</i> fotobaşlatıcılar (Bimoleküler Fotobaşlatıcılar).....	30
2.5.2 Foto çapraz bağlama.....	31
2.5.2.1 Foto çapraz bağlanabilen polimerler.....	32
2.5.2.2 Fotobaşlatılmış çapraz bağlı reaksiyonlar.....	32
2.6 Benzodioksinon Fotokimyasının Polimer Kimyasında Kullanımı.....	35
2.6.1 Fotokimyasal maskelenmiş benzofenon ile fotobaşlama.....	35
2.6.2 Monofonksiyonel monomerlerin fotobaşlatıcı ve bilinen çapraz bağlayıcılar olmadan fotouyarılmış çapraz bağlanmaları.....	36
2.6.3 Benzodioksinonlar kullanılarak fotobaşlatıcılı katyonik polimerizasyon.....	37
2.6.4 Benzodioksinonların ve ATRP'nin birleşimi ile aşı kopolimer eldesi.....	38
3. DENEYSEL BÖLÜM	41
3.1 Kullanılan Cihaz ve Teknikler.....	41

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
3.3 Benzo ve Naftodioksinonlar İçin Genel Sentez Yöntemleri.....	42
3.4 Benzo ve Naftodioksinon Türevlerinin Sentezleri	43
3.4.1 5-Hidroksi-2,2-difenil-4h-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (1) sentezi.....	43
3.4.2 7-Hidroksi-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (2) sentezi	43
3.4.3 7-Hidroksi-2,2-difenil-4H-nafto[2,3-d][1,3]dioksin-4-on (3) sentezi.....	44
3.5 Benzodioksinonların Alkilbromür ile Genel Eterleşme Reaksiyonu	44
3.5.1 5-(3-Hidroksipropoksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (HDPD) (4) sentezi	45
3.5.2 5-(3-Hidroksipropoksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (HDPD2) (5) sentezi	45
3.5.3 7-(3-Hidroksipropoksi)-2,2-difenil-4H-nafto[2,3-d][1,3]dioksin-4-on (HDNP) (6) sentezi	46
3.5.4 1,2-Bis-(4-okso-2,2-difenil-[1,3]-dioksin-7-il-oksi) etan (7) sentezi.....	46
3.5.5 7-(2-Bromoetoksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (8) sentezi	47
3.5.6 5-(9-Bromononiloksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (9) sentezi	47
3.5.7 1,9-Bis-(4-okso-2,2-difenil-[1,3]-dioksin-5-il-oksi) nonan (10) sentezi ...	48
3.6 Naftodioksinon ile Maskelenmiş Fotobaşlatıcı Sentezi	49
3.6.1 5-Benzoil-1,3-Benzodioksol (BBDO) sentezi.....	49
3.6.2 2-(Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-2-fenil)-9-hidroksi-4H-nafto [2,3-d] [1,3]- dioksin-4-on (NBDO) (11) sentezi.....	49
3.7 Heterobifonksiyonel Benzodioksinonların Fotolizi ile Oligoester Sentezi	50
3.7.1 HDPD'nin fotolizi ile oligoester sentezi.....	50
3.7.2 HDPD2'nin fotolizi ile oligoester sentezi.....	50
3.7.3 HDNP'nin fotolizi ile oligoester sentezi.....	51
3.8 Bisbenzodioksinon ile Dihidroksi ve Diamin Bileşiklerinin Fotolizi.....	51
3.8.1 Bisbenzodioksinon (7) ile 1,2-benzendimetanol'ün fotolitik reaksiyonu	51
3.8.2 Bisbenzodioksinon (7) ile bifenil-4,4'diol'ün fotolitik reaksiyonu.....	52
3.8.3 Bisbenzodioksinon (7) ile 1,4-benzendimetanol'ün fotolitik reaksiyonu	52
3.8.4 Bisbenzodioksinon (7) ile 1,6-hekzametildiamin'in fotolitik reaksiyonu	52
3.8.5 Bisbenzodioksinon (7) ile benzidin'in fotolitik reaksiyonu.....	53
3.9 HEMA ve MMA'nın Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	53
3.10 Bisbenzodioksinonlar Kullanılarak Fotolizle Çapraz Bağlı Polimer Sentezi..	54
3.10.1 Bisbenzodioksinon (10) ile P(HEMA-ko-MMA)'nın çözeltide fotolizi ...	54
3.10.2 Bisbenzodioksinon (10)'un P(HEMA-ko-MMA)-2 kopolimeri ile cam yüzeyde film oluşturması ve fotolizi	54
3.11 P(HEMA-ko-MMA) Kopolimerlerinin Nafto ve Benzodioksinonlarla Fotolizi .	55
3.11.1 Naftodioksinon (3) ile modifiye P(HEMA-ko-MMA) kopolimerin eldesi	55
3.11.2 Bromo-benzodioksinon (8) ile modifiye P(HEMA-ko-MMA)-3 eldesi...	56
3.12 ATRP Metodu ile Sentezlenen Kopolimerler	56
3.12.1 Polistiren sentezi (PS-Br)	56
3.12.2 2-Hidroksietil-2-brom-2-metil-propanoat Sentezi (başlatıcı 1).....	57
3.12.3 α -Hidroksi- ω -bromo-uçlu poli(metil metakrilat) (HO-PMMA) sentezi...	57
3.13 Fotoliz ile Blok Kopolimer Sentezi	57
3.13.1 Benzodioksinon uçlu polistirenin sentezlenmesi (PS-B)	57
3.13.2 Fotoliz ile blok kopolimerlerin hazırlanması.....	58
3.14 Fotokalorimetri (Foto-DSC)	58
3.14.1 2-(Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-2-fenil)-9-hidroksi-4H-nafto [2,3-d] [1,3]- dioksin-4-on (NBDO) ile metil metakrilatın fotopolimerizasyonu.....	59
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
5. SONUÇLAR.....	101
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	117

KISALTMALAR

¹H-NMR	: Hidrojen Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spektrofotometre
¹³C-NMR	: Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV	: Ultraviyole
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
GC-MS	: Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
CHO	: Sikloheksenoksit
BP	: Benzofenon
THF	: Tetrahidrofur
HEMA	: 2-Hidroksietil metakrilat
MMA	: Metil metakrilat
PS	: Polistiren
AIBN	: Azo bisisobutironitril
PMDETA	: Pentametildietilentriamin
DMAP	: 4-Dimetilaminopridin
TFA	: Triflorasetik asit
TFAA	: Triflorasetik anhidrit
HO-PEG	: Hidroksi-poli(etilenglikol monometileter)
HO-PMMA	: Hidroksi-poli(metil metakrilat)
TMPTA	: Trimetilolpropan triakrilat
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PEG	: Poli(etilenglikol monometileter)
BBDO	: 5-Benzoil-1,3-Benzodioksol
NBDO	: 2-(Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-2-fenil)-9-hidroksi-4H-nafto [2,3-d] [1,3]-dioksin-4-on
HDPD	: 5-(3-Hidroksipropoksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on
HDPD2	: 5-(3-Hidroksipropoksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on
HDNP	: 7-(3-Hidroksipropoksi)-2,2-difenil-4H-nafto[2,3-d][1,3]dioksin-4-on

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Keten oluşumu için farklı yollar.	4
Çizelge 2.2 : Ketenlerin doymamış bileşiklerle [2+2] siklokatalımları.	6
Çizelge 2.3 : Ketenlere nükleofilik katılma reaksiyonları.	7
Çizelge 2.4 : Tipik kromoforlar için maksimum absorpsiyonun bölgesel dalgaboyu ve ilgili sönüm katsayısı.	26
Çizelge 2.5 : Fotoduyarlı monomerler.	27
Çizelge 2.6 : <i>Tip I</i> fotobaşlatıcılar.	29
Çizelge 2.7 : <i>Tip II</i> fotobaşlatıcılar.	30
Çizelge 2.8 : Çapraz bağlanma hızına duyarlayıcının etkisi.....	34
Çizelge 4.1 : Hidroksibenzo ve naftodioksinon türevlerinin spektral verileri.	66
Çizelge 4.2 : HDPD ve HDNP'nin oda sıcaklığında, kendi kendilerine ışınlanması.	68
Çizelge 4.3 : HDPD2'nin oda sıcaklığında kendi kendine ışınlanması.	72
Çizelge 4.4 : Bisbenzodioksinonun dihidroksi ve diaminlerle farklı koşullarda 300 nm'de fotolizi.	74
Çizelge 4.5 : HEMA ile MMA'nın toluen içinde 60 °C'de serbest radikal polimerizasyonu.	80
Çizelge 4.6 : Modifiye polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g).....	87
Çizelge 4.7 : Öncül polimerlerin sentez koşulları ve özellikleri.....	90
Çizelge 4.8 : Blok kopolimerlerin dönüşüm oranları ve molekül ağırlıkları.	93
Çizelge 4.9 : MMA'nın NBDO ile ışınlanması sonucu PMMA sentezi.	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

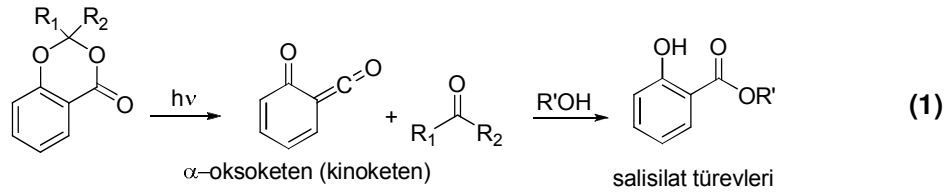
Şekil 2.1 : (a) Benzodioksinonun 350 nm'de ışınlanmasıyla elde edilen tipik UV (a) ve GC-MS (b) kromatogramları.	36
Şekil 2.2 : Genel ATRP reaksiyonu gösterimi.	39
Şekil 4.1 : HDPD (a) ve HDNP (b)'nin UV spektrumları.	67
Şekil 4.2 : HDPD'nin fotolizi sonucu elde edilen oligoesterin Jel Geçirgenlik kromatogramı (GPC).	68
Şekil 4.3 : HDPD'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	69
Şekil 4.4 : HDPD'nin fotolizi ile elde edilen oligoesterin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	69
Şekil 4.5 : HDPD'nin FT-IR spektrumu.	70
Şekil 4.6 : HDPD'nin fotolizi ile elde edilen oligoesterin FT-IR spektrumu.	70
Şekil 4.7 : Naftodioksinonun fotolizi ile elde edilen oligoesterin (c), HDNP (b) ve naftodioksinonun (3) (a) ¹ H-NMR spektrumları (CDCl ₃).	71
Şekil 4.8 : Bisbenzodioksinon (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	73
Şekil 4.9 : Bisbenzodioksinon (7) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	73
Şekil 4.10 : Bisbenzodioksinon (7) ve 1,4-dihidroksimetilbenzenin fotolizi ile oluşan oligomerin FT-IR spektrumu.	75
Şekil 4.11 : Bisbenzodioksinon (7) ve dihidroksimetil benzenin fotolizi ile oluşan oligomerin ¹ H-NMR spektrumu (d-DMSO).	76
Şekil 4.12 : Bisbenzodioksinon (7) ve 1,6-heksametilendiaminin fotolizi sonucu oluşan oligoamidin FT-IR spektrumu.	76
Şekil 4.13 : Bisbenzodioksinon (7) ve 1,6-heksametilendiaminin fotolizi ile oluşan oligoamidin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	77
Şekil 4.14 : Bisbenzodioksinon (7) ve benzinin fotolizi sonucu oluşan oligoamidin ¹ H-NMR spektrumu (d-DMSO).	77
Şekil 4.15 : Bromobenzodioksinon (9) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	79
Şekil 4.16 : Bisbenzodioksinon (10) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	79
Şekil 4.17 : P(HEMA-ko-MMA)-1 ve bisbenzodioksinonun (10) ışınlanması ile elde edilen çapraz bağlı polimerin FT-IR spektrumu.	81
Şekil 4.18 : P(HEMA-ko-MMA)-1'nin ve bisbenzodioksinon (10)'un fotolizi sırasında ölçülen FT-IR spektral değişim grafiği.	82
Şekil 4.19 : Cam yüzeyde oluşturulan filmin ışlandıktan sonraki görüntüsü.	83
Şekil 4.20 : P(HEMA-ko-MMA)-2 kopolimerin ve naftodioksinon (3) bileşiğinin fotoliz sonucu elde edilen modifiye polimerin FT-IR spektrumu.	84
Şekil 4.21 : Modifiye P(HEMA-ko-MMA)-2 polimerin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	84
Şekil 4.22 : P(HEMA-ko-MMA)-3 (a) ve modifiye P(HEMA-ko-MMA)-3 (b) nin FT-IR spektrumları.	85
Şekil 4.23 : Bromobenzodioksinon (8) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃) (A), P(HEMA-ko-MMA)-3 (B) ve ikisinin fotoliz ürünü (C).	86
Şekil 4.24 : PS-B, PS-Br ve HDPD nin UV spektrumları.	89
Şekil 4.25 : PS-B, HO-PEG ve PS- <i>b</i> -PEG'in Jel Geçirgenlik Kromatogramları.	91
Şekil 4.26 : PS- <i>b</i> -PEG blok kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).	92
Şekil 4.27 : PS- <i>b</i> -PMMA, HO-PMMA ve PS-B'in Jel Geçirgenlik Kromatogramları.	92
Şekil 4.28 : PS- <i>b</i> -PMMA kopolimer (a), (PS-B) (b) ve HO-PMMA (c)'nin ¹ H-NMR spektrumları (CDCl ₃).	93
Şekil 4.29 : 5-Benzoil-1,3-benzodioksolün (BBDO) ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	96

Şekil 4.30 : Naftodioksinonun (13) (NBDO) ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	97
Şekil 4.31 : BBDO ve NBDO'nun UV spektrumları.....	97
Şekil 4.32 : PMMA'in UV spektrumu.	98
Şekil 4.33 : PMMA'in ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	99
Şekil 4.34 : TMPTA'nın λ= 315 - 400 nm'de ışınlanması ile çapraz bağlı polimer eldesinde foto-DSC grafikleri.	100

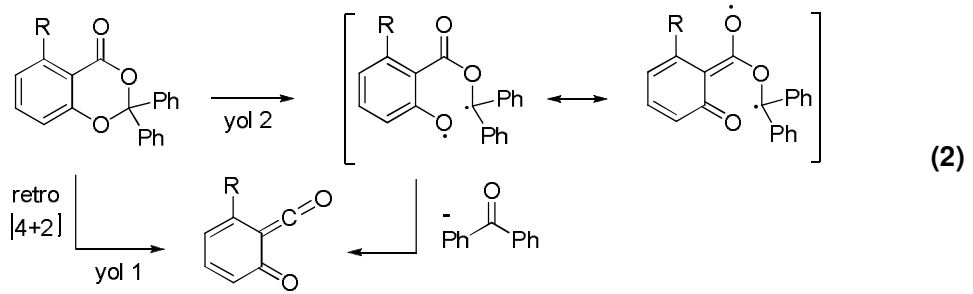
BENZODİOKSİNONLARIN FOTOKİMYASAL REAKSİYONLARI İLE DEĞİŞİK MAKROMOLEKÜLER YAPILARIN SENTEZİ

ÖZET

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda, benzodioksinonlar üzerinden fotoliz ile oluşan α -oksoketen arayapılarının çok reaktif olduğu, ortamdaki nükleofil karakter taşıyan hidroksil ve amin grubu içeren bileşiklerle kolaylıkla reaksiyona girip, ester ya da amid yapılarının sentezinde kullanıldığı anlaşılmıştır (1).



α -Oksoketen arayapılarının benzodioksinonlardan oluşumu için iki alternatif yol önerilmektedir (2). Olası yollardan biri uyarılmış bir singlet halden doğrudan α -oksoketen oluşturmak üzere retro [4+2] halka açılmasıdır (yol 1). Diğeri ise uyarılmış bir triplet halden homolitik C-O bağı kırılmasıdır. Bu kırılma bir biradikal arayapı üretmekte ve yapı ısısal parçalanmayla α -oksoketen oluşturmaktadır (yol 2).

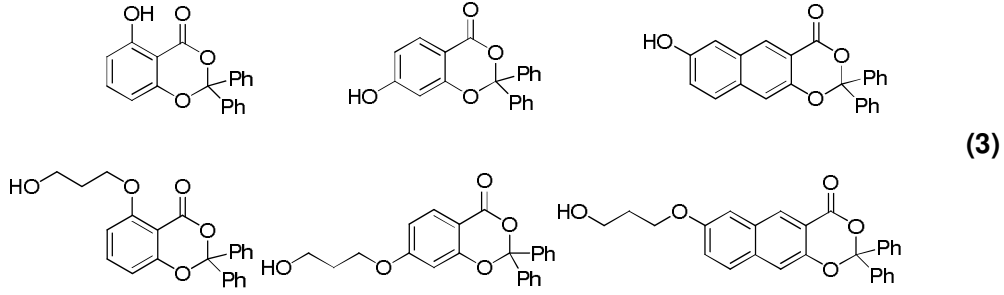


Süstitüe benzodioksinonların diğer açılme yöntemlerine cevap vermeyen sterik engelli alkol, fenol ve anilinlerin varlığındaki fotolizleri sonucunda, birçok doğal bileşiğin yapı iskeletinde yer alan salisilik asit esterleri ve amidleri yüksek verimle elde edilebilmektedir. Ancak, bugüne kadar benzodioksinonlar kullanılarak makromoleküllerin sentezine rastlanmamıştır.

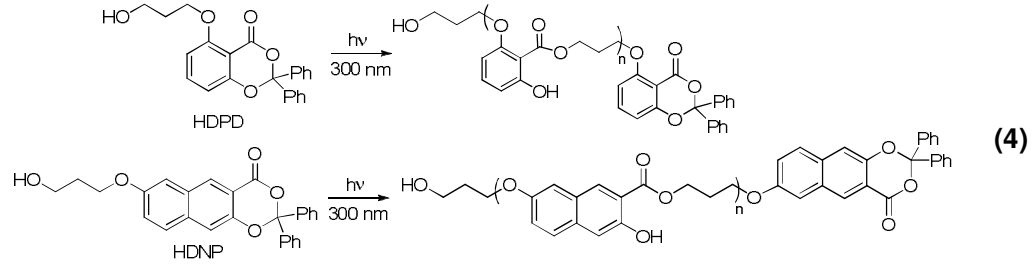
Bu çalışmada; benzodioksinonların ışınlanma ile α -oksoketen arayapısı oluşturmasından yararlanılıp, katalitik yöntemlerle sentez edilen poliester ya da poliamid grupları taşıyan makromoleküllerin ilk kez fotoliz ile elde edilmesi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle, benzodioksinon ve naftodioksinon bileşikleri kullanılarak fotokimyasal anlamda bir basamaklı polimerizasyon, poliesterleştirme, ilk kez başarılmıştır.

İlk olarak, benzo ve naftodioksinon türevlerinin fotolizi ile oluşturulan ketenler üzerinden yürüyen esterleşme reaksiyonları, kendi kendine reaksiyon ve moleküller arası reaksiyon olacak şekilde iki kısımda incelenmiştir.

Birinci kısımda, fenolik hidroksil grubu taşıyan benzo ve naftodioksinon türevleri sentezlenmiştir. Ardından, eterleşme reaksiyonu ile alifatik hidroksil grubu içeren benzo ve naftodioksinonlar elde edilmiştir (3).



Daha sonra, hem hidroksil grubu hem de kromoforik grup içeren bu bileşikler kendi kendilerine çeşitli şartlarda ışınlarak, kinoketen arayapısı üzerinden oligoester türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (4). Fotokimyasal olarak elde edilen oligoesterlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle ispatlanmıştır. Naftodioksinon kullanıldığı durumda, naftalen halkasının kuvvetli absorpsiyonundan dolayı fotoliz daha yüksek ($\lambda=350$ nm) dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir.

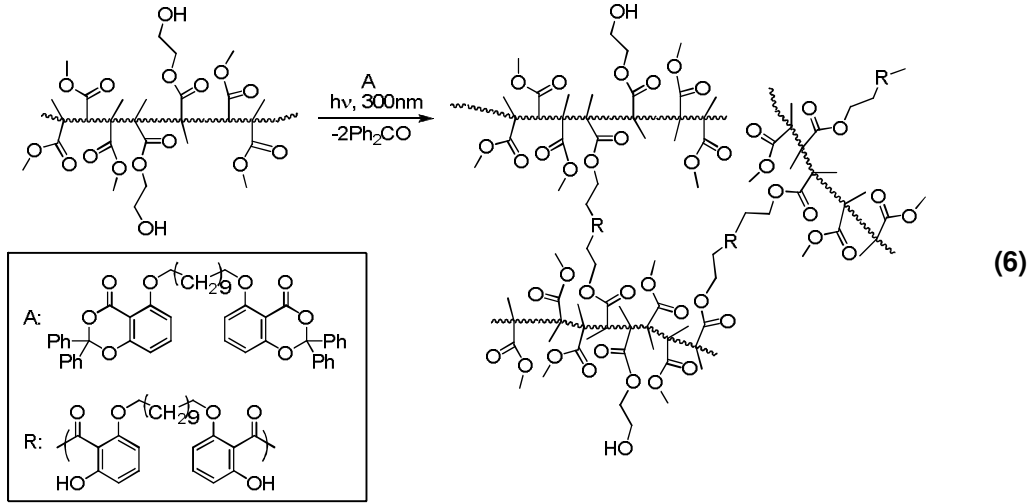


Çalışmanın ikinci kısmında, bisbenzodioksinon bileşiği sentezlenmiş ve bisbenzodioksinon ile dihidroksi veya diamin grubu taşıyan bileşiklerin fotolizi sonucu oligomerler elde edilmiştir (5).

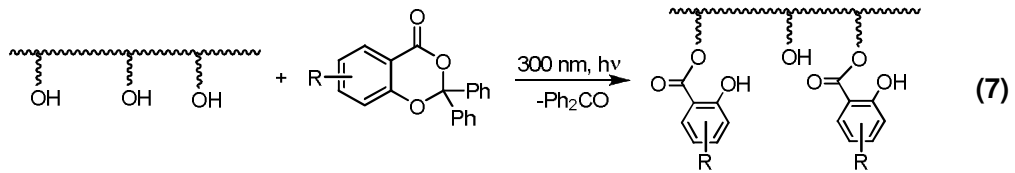


Çalışmanın devamında benzodioksinon kimyasını polimerler üzerine uygulamaya karar verilmiştir. Bunun için yan grubunda hidroksil fonksiyonu içeren polimerlerin sentezlenmesi ve bu polimerlerin benzodioksinonlarla fotoliz reaksiyonları sonucu hem çapraz bağlı polimerler elde edilmesi, hem de polimerlerin modifiye edilmesi

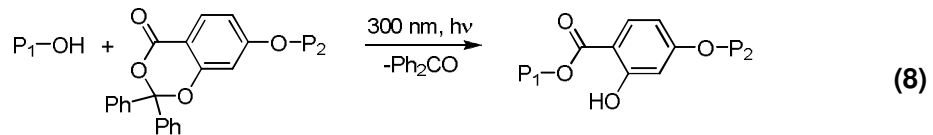
hedeflenmiştir. Bunun için önce, serbest radikal polimerizasyonu ile yan grubunda çeşitli oranlarda hidroksil grubu içeren hidroksietil metakrilat (HEMA) ve metil metakrilat (MMA) kopolimerleri, P(HEMA-ko-MMA), sentezlenmiştir. Ayrıca, fotoliz ile çapraz bağlı polimer elde edebilmek için bisbenzodioksinon bileşiği elde edilmiştir. Bu kopolimerlerin ve bisbenzodioksinonun cam yüzeyde ve çözelti içinde fotolitik reaksiyona sokulması ile çapraz bağlı polimerler elde edilmiştir (6).



Daha sonra, hidroksil grubu içeren kopolimerler benzodioksinonlarla ve naftodioksinonlarla ışınlanarak yan gruplarda meydana gelen esterleşme reaksiyonları sonucu modifiye kopolipolimerlerin eldesi gerçekleştirilmiştir (7).

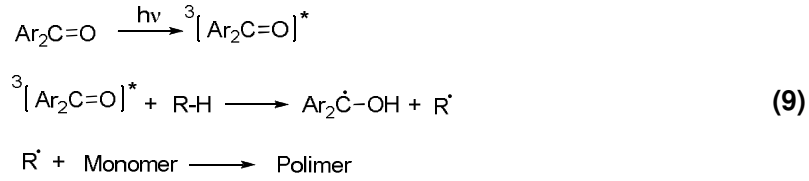


Üçüncü çalışmada benzodioksinon bileşiklerinin polimerler üzerine uygulanmasının devamı olarak, uç grubunda benzodioksinon türevi içeren polimer ile hidroksi uçlu polimerin ışınlanması sonucu blok kopolimer sentezlenmiştir. İlk aşamada, ATRP yöntemi ile sentezlenen polistiren (PS), benzodioksinon ile reaksiyona sokularak benzodioksinon uçlu polimer (P₂) elde edilmiştir. Daha sonra, bu polimer ile hidroksil uç grubuna sahip bir başka polimerin (P₁) fotolitik reaksiyonu sonucu blok kopolimerler elde edilmiştir (8). Hidroksil uçlu polimer olarak, poli(etilenglikol monometileter) ve ATRP ile sentezlenen hidroksil uçlu poli(metil metakrilat) ayrı ayrı kullanılmıştır. Blok polimerizasyon ışınlama sonucu başarıyla gerçekleştirilmiştir, ancak ikincisi ile yapılan blok kopolimerizasyonda homopolimerin farklı çözünürlük özelliğinden dolayı ayırım rahatlıkla yapılabilmiş ve blok kopolimer saf olarak elde edilebilmiştir.



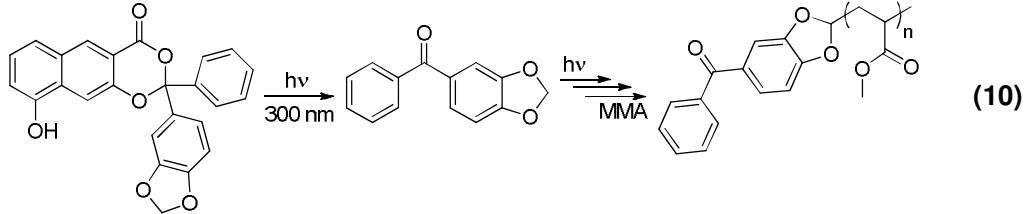
Çalışmanın son aşamasında ise polimerizasyon, yukarıda bahsedilen yaklaşımlardan farklı olarak, keten arayapısı üzerinden değil, fotolizle açığa çıkan benzofenon türevi üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Bilindiği gibi, bimoleküler proses (*Tip II*) ile başlatıcı serbest radikalleri oluşturan fotobaşlatıcı sistemler çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu sistemler genellikle bir aromatik karbonil bileşiği ve bir hidrojen donör bileşiğinden oluşmaktadır. Aromatik karbonil bileşiği olarak özellikle aminlerle hidrojen koparmada yüksek kuantum verimine sahip olan benzofenon, serbest radikal polimerizasyonunda yaygınca kullanılan bir *Tip II* fotobaşlatıcıdır. Bu sistemde ışınla uyarılan benzofenon triplet hale geçer ve hidrojen donörden hidrojen koparır. Hidrojen donör üzerinde oluşan radikal de monomere hücum ederek polimerleşmeyi başlatır (9). Bu tip fotobaşlatıcılar arasında diğer sık kullanılanlar benzofenon türevleri, tiyoksanton, ve kinonlardır. Hidrojen donör olarak ise alkoller, aminler, eterler ve tioller sık olarak kullanılmaktadır.



Polimerleşmede benzo veya naftodioksinonlardan başlatıcı olarak faydalanılmak istenirse, bu bileşiklerin ışınlanması yöntemi kullanılabilir. Açığa çıkacak benzofenon türevi aynı zamanda hidrojen donör gibi davranabilirse ayrıca bir hidrojen donör ilavesine de gerek kalmayacaktır. Yani, fotolizle açığa çıkacak benzofenon türevi hem fotobaşlatıcı hem de hidrojen donör özelliğine sahip olacaktır. Bu amaca uygun bir benzofenon türevi sentezlenmesi için yapılan literatür araştırmalarında, 5-benzoil-1,3-benzodioksol'un istenen özelliklere sahip olduğu ve serbest radikal polimerizasyonunda iyi bir başlatıcı olduğu görülmüştür. 5-Benzoil-1,3-benzodioksol, herhangi bir hidrojen donör gerektirmeden, hem akrilatları hem de çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilmektedir.

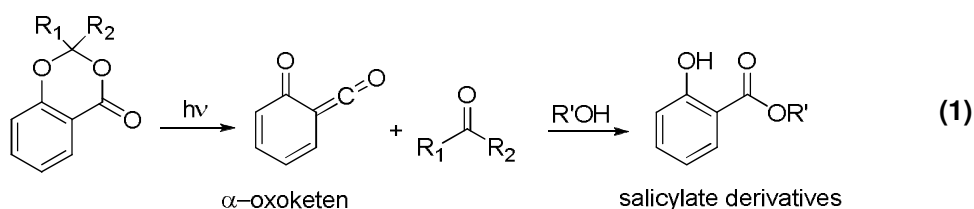
9-Hidroksi-2-fenil-2-(5-benzodioksonil)naftodioksinon sentezi için 3,5-dihidroksi naftoik asit, 5-benzoil-1,3-benzodioksol ile reaksiyona sokulmuş ve hedeflenen naftodioksinon bileşiği sentezlenmiştir. Naftodioksinon ve metil metakrilatın ışınlanması ile açığa çıkan 5-Benzoil-1,3-benzodioksol polimerleşmeyi başlatarak 72000 molekül ağırlığında poli(metil metakrilat) ilave bir hidrojen donöre gerek kalmadan sentezlenmiştir (10).



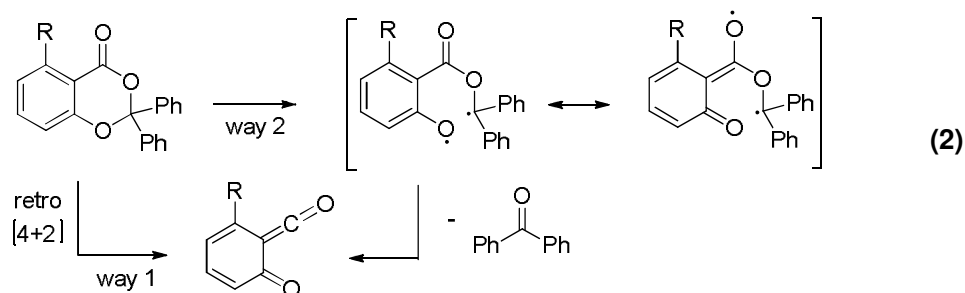
SYNTHESIS OF DIFFERENT MACROMOLECULAR STRUCTURES BY THE PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF BENZODIOXINONES

SUMMARY

It is seen in the literature that the intermediate α -oxoketenes, which formed by the photolysis of benzodioxinones, are very reactive species and can undergo reactions with nucleophilic groups, such as hydroxyl and amine groups to form ester and amide structures (1).



Two general ways are suggested for the formation of α -oxoketene intermediate which is derived from the photolysis of benzodioxinones (2). The first way is the retro [4+2] ring opening from an excited singlet state to form directly an α -oxoketene (way 1). The other is a C-O bond cleavage from an excited triplet state. This cleavage forms a biradical intermediate which then yield α -oxoketene by thermolysis (way 2).

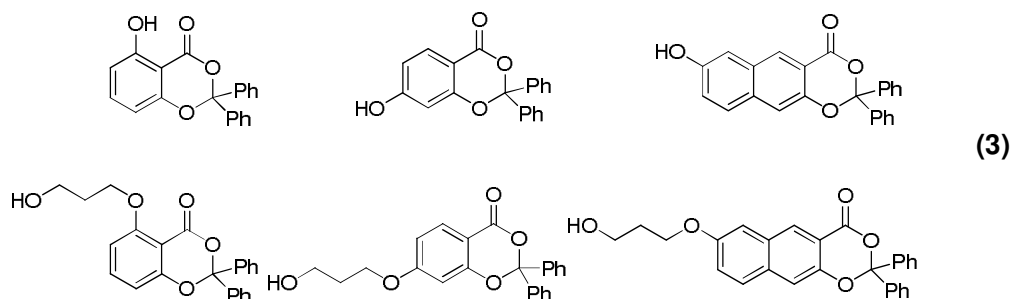


The photolysis of benzodioxinone in the presence of sterically hindered alcohols, phenols and anilines which do not work with the other acylating methods, yielded sterically hindered salicylic acid esters and amides. However, by this time, macromolecular synthesis has not been achieved by using benzodioxinones.

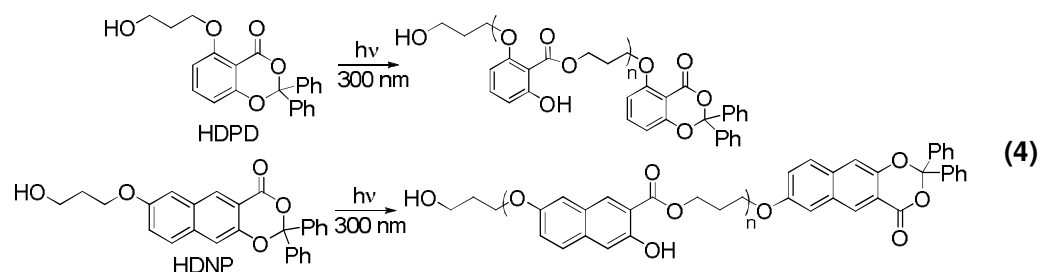
In this work on benzodioxinone chemistry, the α -oxoketene formation is achieved by the photolysis of benzodioxinones, and by using these intermediates, polyester and polyamide containing macromolecules synthesized at first time, instead of using catalytical methods. For the first time, a step-growth polymerization i.e. polyesterification, was achieved by photochemical means.

Initial effort was to produce bifunctional monomers and various types of benzo and naphthodioxinone derivatives were synthesized. Then, aliphatic hydroxyl group

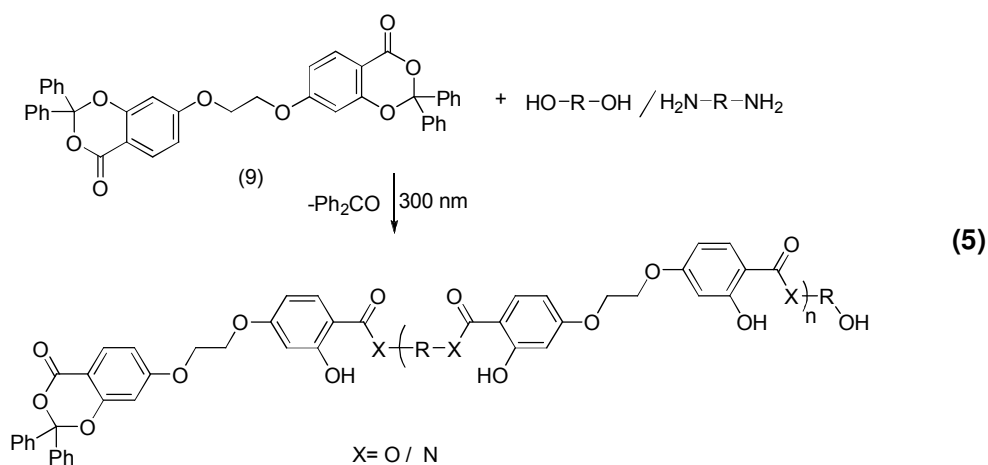
containing benzo and naphthodioxinones were obtained by the etherification reactions (3).



After that, these compounds possessing both hydroxyl and chromophoric group, were irradiated at different reaction conditions, and oligoester derivatives with narrow molecular weight distribution were obtained from the ketene intermediates (4). The structures of the photochemically formed oligoesters were confirmed by spectroscopic methods. In the naphthodioxinone case, photolysis was performed at higher wavelengths ($\lambda=350$ nm), because of the extended absorption introduced by the naphthalen ring.

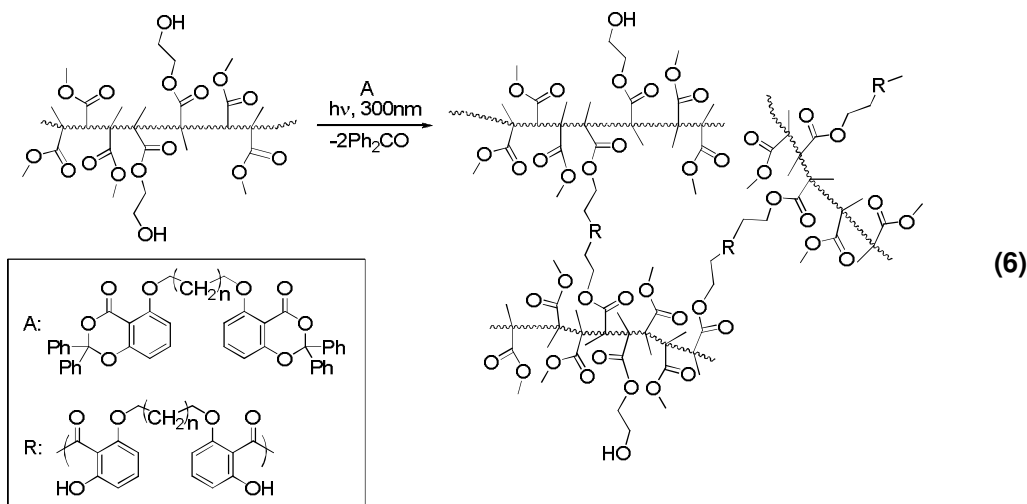


In the second part, the compound bisbenzodioxinone was synthesized and by the photolysis of this compound with dihydroxyl (aliphatic and aromatic) or diamine (aliphatic and aromatic) functionalized compounds, oligomers were obtained (5).

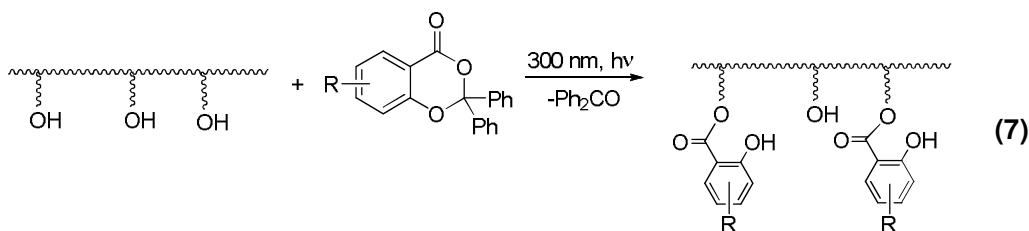


Secondly, it has been shown that polymers containing pendant hydroxyl groups could undergo photoinitiated crosslinking upon irradiation in the presence of bisbenzodioxinones. Hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and methyl methacrylate (MMA) copolymers including pendant hydroxyl groups were synthesized by free

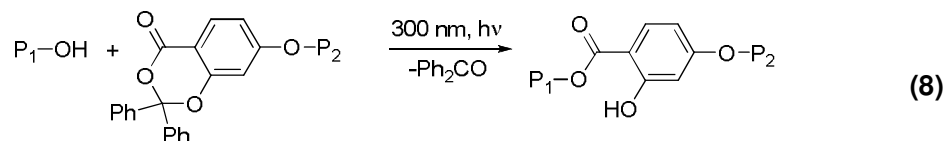
radical polymerization. These copolymers were irradiated with bisbenzodioxinone on glass surface or in solution to form crosslinking polymers (6).



Because of the insolubility of the network, in order to reveal the crosslinking process modification of copolymer P(HEMA-co-MMA) was achieved as model compound with the monofunctional naphthodioxinone (7).

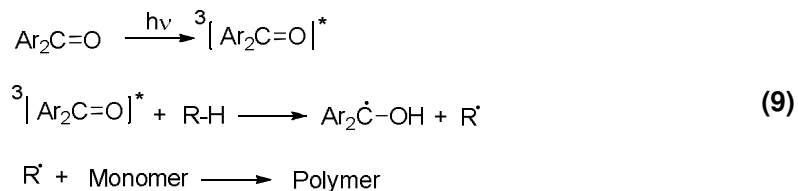


In the third step of the study, the block copolymers were synthesized by photolysis of benzodioxinone ending polymer with hydroxy ending polymers. Polystyrene which obtained by ATRP method was reacted with benzodioxinone to give benzodioxinone ending polystyrene. The photolytic reaction of this polymer with the hydroxy ending polymer yielded block copolymers (8). As, hydroxyl ending group polymers, poly(ethyleneglycol monomethylether) and hydroxy ending poly(methyl metacrylate) which was synthesized by ATRP, was used separately. The polymerization was achieved photochemically, but the latter was much more successive because of the better solubility features.



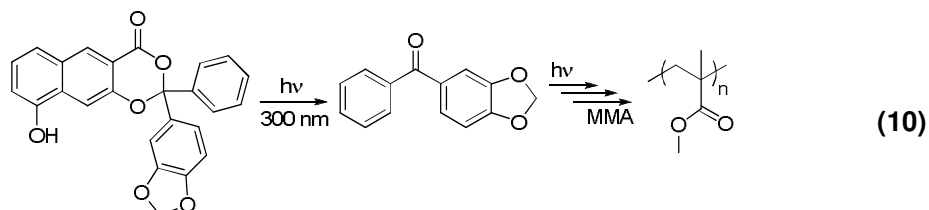
The first three work is about the esterification reactions of ketenes which derived from the photolysis of benzodioxinones. In the last step of the work, the polymerization is achieved in a very different way. The benzophenone derivative which formed by the photolysis of benzodioxinone was used in polymerization instead of the other photolysis product, ketene intermediate.

As known, the photoinitiating systems in which the initiating free radicals formed by bimolecular process (*Type II*) are widely used. These systems generally include an aromatic carbonyl compound with a hydrogen donor. As an aromatic carbonyl compound, benzophenone is a very useful *Type II* photoinitiator in free radical polymerization because it has a good quantum yield in abstraction hydrogen from amines. In this system, the photoinduced benzophenone transfer to the triplet state and abstract hydrogen from the hydrogen donor. The radical which formed by this hydrogen abstraction, react with monomer to initiate the polymerization (9). In this system benzophenone derivatives, thioxanthone and quinones are mostly used *Type II* photoinitiators and alcohols, amines, ethers, thiols are mostly used hydrogen donors.



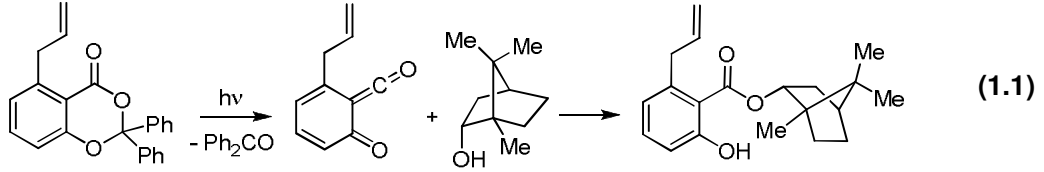
If the benzophenone derivative can act as a hydrogen donor, there would not be any need of an extra hydrogen donor in the system. As seen in literature, 5-benzoyl-1,3-benzodioxole has the desirable features and is a good initiator for free radical polymerization. 5-benzoyl-1,3-benzodioxole, can initiate the polymerization of acrylates and multifunctional monomers without an extra hydrogen donor in the mixture. This benzophenone derivative formed photochemically is both a photoinitiator and a hydrogen donor.

In order to synthesize 9-hydroxy-2-phenyl-2-(5-benzodioxanyl)naphthodioxinone, 3,5-dihydroxynaphthoic acid was reacted with 5-benzoyl-1,3-benzodioxole. Irradiation of methylmetacrylate with the synthesized naphthodioxinone formed poly(methyl metacrylate) with 72000 molecular weight, without any extra hydrogen donors (10).



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son on yıldır benzodioksinonlar birçok organik reaksiyonda kullanılmaktadır. Benzodioksinonların fotolizi ile oluşan α -oksoketenler (kinoketenler) çok reaktif arayapılardır ve bu arayapıların fotokimyasal yolla elde edilmesi benzodioksinon kimyasının önemini arttırmaktadır. Bunun nedeni işlemin daha temiz olması ve az enerji gerektirmesidir. Benzodioksinonlar, başka açılme yöntemleri ile sentez edilmesi mümkün olmayan sterik engelli nükleofillerin kullanıldığı esterleşme reaksiyonlarında, özellikle salisilatların sentezinde kullanılmaktadırlar. Salisilat yapıları da bazı doğal ilaç etken maddelerinin ve enzimlerin yapılarında bulunmaktadır. Sterik engelli azot nükleofilleri ile de salisilamidlerin sentezi yapılabilmektedir. Benzodioksinonlar, ayrıca α -hidroksi karboksilli asitlerin korunması için de kullanılmaktadırlar.

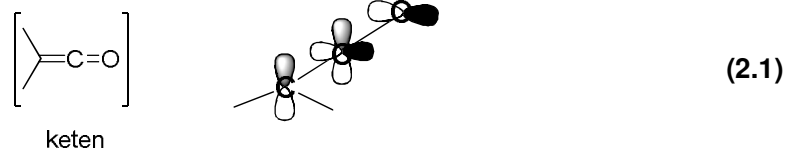


Bu tez çalışmasının amacı, benzodioksinon kimyasının polimer alanına uygulanmasıdır. Poliesterler, polikondenzasyon reaksiyonları uyarınca katalitik olarak sentez edilmektedir. Bu çalışmada ise poliesterler ve poliamidlerin ilk kez *fotolitik* olarak sentezlenmesi ve benzodioksinon kimyasının polimerlerin modifikasyonunda, blok kopolimer ve çapraz bağlı polimer sentezinde kullanılması amaçlanmaktadır. Ayrıca fotoliz sırasında kinoketen arayapısı ile eşzamanlı olarak oluşan benzofenon türevlerinin, polimerleşme reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılması da incelenecektir.

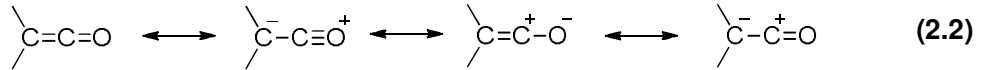
2. TEORİK KISIM

2.1 Ketenler

Tezin ana konusu olan benzodioksinonların kullanıldığı reaksiyonlar, benzodioksinonların termoliz veya fotolizinden oluşan reaktif keten arayapıları üzerinden yürür. Bu nedenle benzodioksinonların fotokimyasal davranışlarına değinmeden önce, keten kimyasının özelliklerinin gözden geçirilmesi gerekir. Ketenler sahip oldukları özellikler sayesinde oldukça reaktif arayapılardır. Lineer bir molekül olan ketenler, karbon-karbon çift bağına ve bu çift bağa bağlı doğrusal açıda ekstra bir π bağına (C=O) sahip yapılardır. Ortadaki karbon atomu sp hibritleşmiştir. σ - π Etkileşimi ile elektron sunan elektropozitif sübstitüentlerle ve açıl grubu gibi π -akseptör sübstitüentlerle kararlı hale gelebilirler. Oksijen ve halojenler gibi π -donörler ketenleri kararsız kılarlar.



Ketenlerin rezonans yapıları incelendiğinde, elektrofilik özellik gösterdikleri görülebilir.



Ketenler birçok farklı yolla hazırlanabilirler ve genellikle reaksiyon ortamında (*in situ*) diğer reaktiflerle etkileşerek yeni bileşiklerin sentezlenmesine olanak verirler [1].

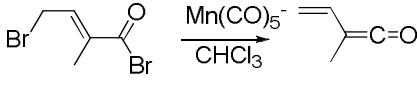
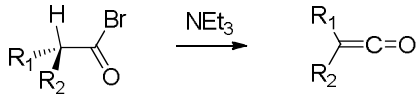
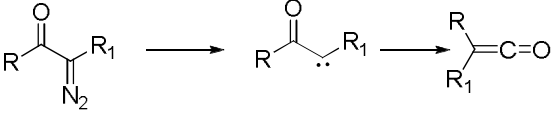
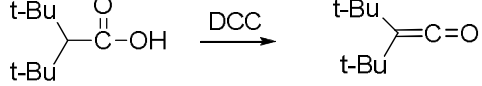
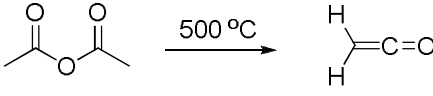
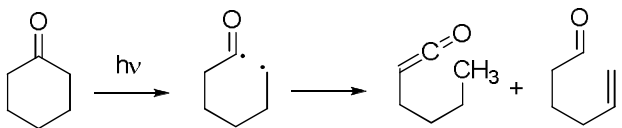
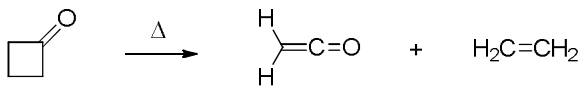
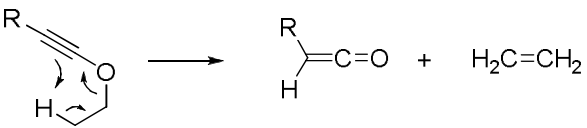
2.1.1 Ketenlerin hazırlanması

Ketenler organik sentezlerde çok yönlü ve iyi bilinen yapılardır. Kümüle çift bağları sayesinde çok farklı mekanizmalar üzerinden, çok sayıda farklı ürünler oluşturabilirler. Ketenleri termolitik ve fotolitik reaksiyonlarla sentezlemek için çok sayıda yöntem vardır (Çizelge 2.1) [1]. Birçok keten yüksek reaktivitelerinden dolayı izole edilemez, ancak oluşumları genellikle, alkol ve siklopenten ile reaksiyonları

sonucu oluşan ürünlerin izolasyonu ile kanıtlanır. Böylece, oluşan üründen keten arayapısının varlığı ispatlanır [2].

Aktive edilmiş çinko varlığında 2-haloaçıl halojenürlerin dehalojenasyonu ketenlerin oluşturulmasında en eski [3] ve en çok kullanılan yöntemdir [4-6]. Hermann Staudinger bilinen en eski keten olan difenil keteni, α -bromodifenilasetil bromürün dehalojenasyonu ile sentezlemiştir. Bu yöntem kararlı ketenlerin sentezinde yüksek verim sağlar. Mangan pentakarbonil ve krom tetrakarbonil nitrozil gibi metal anyonlarının da dehalojenasyonda etkili oldukları belirtilmiştir [7-9].

Çizelge 2.1 : Keten oluşumu için farklı yollar [1].

Reaksiyon türleri	Reaksiyonlar
Dehalojenasyon	
Dehidrohalojenasyon	
Wolff düzenlenmesi	
Karboksilli asitlerin dehidrasyonu	
Asit anhidritlerin pirolizi	
Sikloketonların parçalanması	
Siklobutanonun halka açılması	
Alkinil eterin parçalanması	

Açıl halojenürlerin dehidrohalojenasyonları, bir tersiyer aminle hidrojen halojenür eliminasyonunu içerir [10,11]. Reaksiyonun ilk aşaması, bir açilamonyum tuzunun oluşmasıdır [12-14]. Ama tersiyer aminin kullanılması başka ürünlerin oluşmasına da sebep olabilir [12,15]. Trietilamin hidroklorür varlığında dimerleştiklerinden,

monoalkilketenler bu yöntemle sentezlenemezler. Açıl klorürün dehidroklorinasyonu metal kataliz ile de sağlanabilir [16,17].

Yapılarında α -diazokarbonil içeren bileşiklerin Wolff çevrilme reaksiyonuna girmesiyle keten arayapıları oluşturulabilir. Çevrilme ısısal [18], fotokimyasal [19,20] veya metal katalizör ile başlatılabilir. Ancak, ısısal ve katalizörlü reaksiyonlar, fotokimyasal olanlara göre karben arayapısına C-H katılması veya ketenin parçalanması [21,22] gibi yan reaksiyonlara sebebiyet verebilirler. Wolff çevrilmesi ketenlerin hazırlanmasında çok yönlü bir yöntemdir. Çünkü çevrilme sırasındaki göç sayesinde farklı yapılardaki ketenlerin sentezlenmesine olanak sağlar. Bunların dışında bazı özel durumlarda karboksilli asitlerin doğrudan dehidrasyonu ile kararlı ketenler elde edilebilir [23]. Asit anhidritlerin pirolizi [24] ve halkalı yapıdaki ketonların fotokimyasal bozunmaları [25,26] yoluyla da ketenler elde edilebilir. Bu reaksiyonların çoğu alkol türevi çözücülerde gerçekleştirildiğinden ketenler esterlere dönüşür [27-29].

Ketenler aynı zamanda alkinil eterlerin termoliziyle de elde edilebilirler [30-32]. Bu yöntemdeki en büyük engel, alkinil eterlerin reaksiyon koşullarında kararlı kalamamasıdır [31].

Ketenler retro [2+2] ve retro [4+2] halka açılması reaksiyonları ile de elde edilebilirler. Siklobutan 1,3-dionun (keten dimeri) ısısal parçalanması keten oluşturur. Fotokimyasal parçalanma da keten oluşturur ama yan reaksiyonlar yüzünden verim düşük olur [33].

2.1.2 Ketenlerin reaksiyonları

Ketenler doymamış bileşikler ve nükleofiller karşısında oldukça reaktiftirler [34]. Bununla beraber, [2+2] siklokatalizma reaksiyonları ketenlerin en çok kullanıldıkları reaksiyonlar arasındadır. Ketenlerin alkol, amin ve asit ile yapılan reaksiyonları; sonuç ürünleri olan ester, amid ve anhidritlerin daha basit yollarla da sentezlenebilmelerinden dolayı çok kullanılmazlar.

2.1.3 Siklokatalizma reaksiyonu

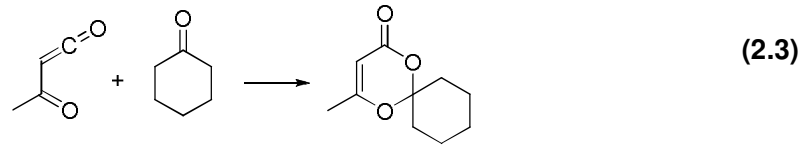
Ketenler [2+2] siklokatalizma ürünü vermek üzere doymamış bileşiklerle reaksiyona girerler. Karbon-karbon çift bağ [35-37] ve üçlü bağ [38-40] ile reaksiyona girerek, sırasıyla, siklobutanon ve siklobutenon verirler. Örneğin haloketenin alkin ile reaksiyonu ve reaksiyon sonrası asitli ortamda hidroliz ile dehalojenasyon sonrası siklobutenon sentezlenir [39]. Ketenler ayrıca karbonil [41], imin [42,43] ve azo

bileşikleri [44,45] ile reaksiyona girerek, sırasıyla, 2-oksetanon, 2-azetidinon ve diazetidinon verirler (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 : Ketenlerin doymamış bileşiklerle [2+2] siklokatalımları [1].

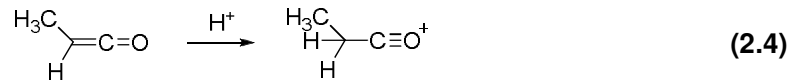
Bileşikler	Reaksiyonları
Alkenler ile	
Alkinler ile	
Karbonil bileşikleri ile	
İmin bileşikleri ile	
Azo bileşikleri ile	

[2+2] Siklokatalıma reaksiyonları ketenlerin baskın olan siklokatalıma reaksiyonlarıdır. Ancak, bazı durumlarda [4+2] siklokatalıma reaksiyonunun bir parçası olabilir. α -Oksoketenin [4+2] siklokatalıma reaksiyonu bunun en bilinen örneklerindedir [46].



2.1.3.1 Elektrofilik katılma reaksiyonları

Ketenlere elektrofilik katılma, proton ve metal alkoksitlerle gerçekleşir [47,48].



2.1.3.2 Nükleofilik katılma reaksiyonları

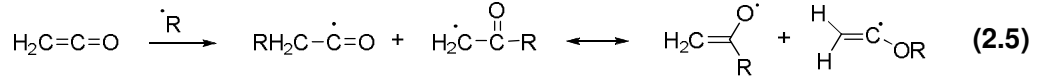
Ketenler hidrür [49], su [50], alkoller [51,52], aminler [53,54] ve amidlerle [55], reaksiyon verirler (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 : Ketenlere nükleofilik katılma reaksiyonları [1].

Bileşikler	Reaksiyonları
Hidrür	<p>Reaction of benzophenone ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) with $1. \text{LiAlH}_4$ yields an enol lithium salt ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{OLi})\text{H}$), which then reacts with CH_3COCl to form an enol ether ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}_2\text{CCH}_3)\text{H}$).</p>
Su	<p>Reaction of benzophenone ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) with H_2O yields a gem-diol ($\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})_2$), which then undergoes further reaction to form a carboxylic acid ($\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{COOH}$).</p>
Alkol	<p>Reaction of a substituted enone ($\text{Ph}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) with an alcohol to form a cyclic acetal ($\text{Ph}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}$).</p>
Amin	<p>Reaction of a cyclic enone ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})-\text{C}(\text{O})=\text{C}$) with Et_2NH to form a cyclic imine ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Et})_2$).</p>

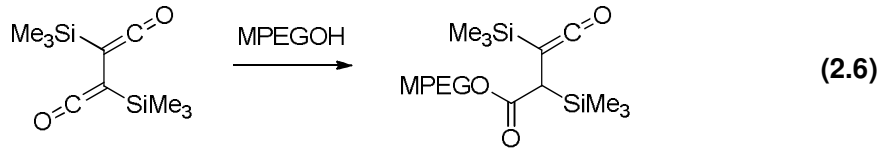
2.1.3.3 Radikalik katılma reaksiyonları

Ketenlere radikalik katılma reaksiyonları hidroksil, hidrojen, metil, florür ve klorür radikalleri ile denenmiştir [56]. Radikali ketendeki her iki karbona da atak edebilir ve sonrasında bağ kırılması meydana gelir.

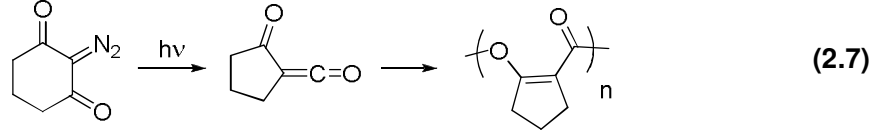


2.1.3.4 Ketenlerin polimerleşmeleri

Ketenlerin yüksek çeşitlilikteki reaktiviteleri onları polimerik reaksiyonlar için cazip adaylar haline getirmektedir. Bu tip reaksiyonlarda en çok rastlanan başlangıç maddelerinden biri bisketenidir. Örneğin uzun ömürlü bisketen, polimer destekli keten oluşturmak üzere, poli(etilenglikol monometileter) (MPEGOH) gibi nükleofilik bir polimerle çabucak reaksiyon verir.

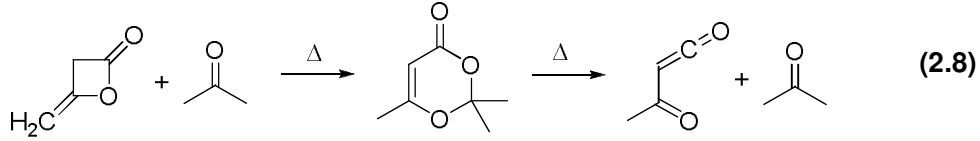


Ketenlerin polimerleşmesine, 2-diazo-1,3-diketonların dietil eter içinde fotolizi ile oluşan ketoketenlerin, pollester vermek üzere polimerleşmeleri örnek verilebilir [57].

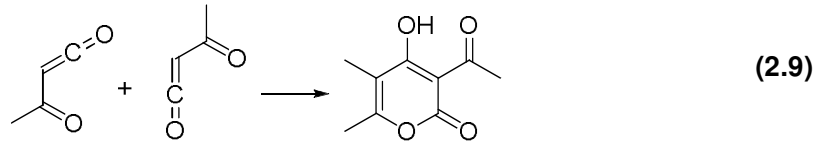


2.2 Dioksinonlardan α -Oksoketen Oluşumu ve Benzodioksinonların Fotokimyası

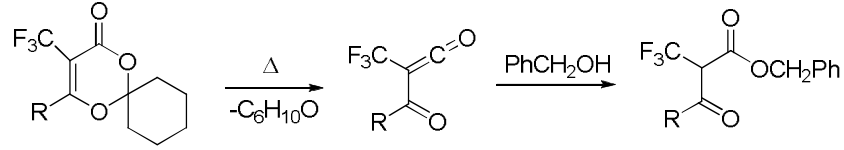
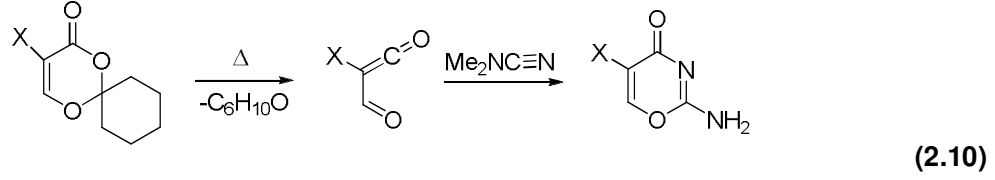
α -Oksoketenler sıradışı yeniden düzenlenme ve birleşik katılma reaksiyonları verebilen, çok reaktif türlerdir. Dioksinonlar, bir α -oksoketen olan asetilketen oluşumu için çok uygun öncü maddelerdir [58]. Dioksinon, diketen ve asetonun reaksiyonuyla oluşur ve ısıl olarak parçalandığında asetilketen ve aseton verir. Diketenin aseton içinde hazırlanması endüstride genişçe kullanılan bir yöntem olmasına karşın, keton oluşumu uzun süre farkedilememiştir [59].



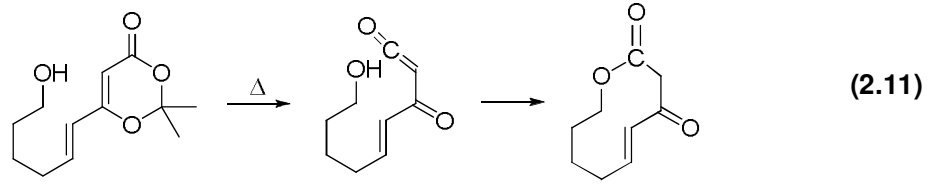
Dioksinonun 180-240 °C'deki pirolizi ile oluşan ürünün argon atmosferi altında 5-12 K'de tutulmasıyla, asetilketen ve asetonun yapısı FT-IR ile anlaşılabilir [60]. 2135 ve 2142 cm^{-1} 'deki oluşan bantlar s-cis ve s-trans konformasyonlarının her ikisinin de varlığını kanıtlar. Asetilketenin dimerleşmesi [4+2] siklokatılma ile aromatik bir ürün oluşturur (60).



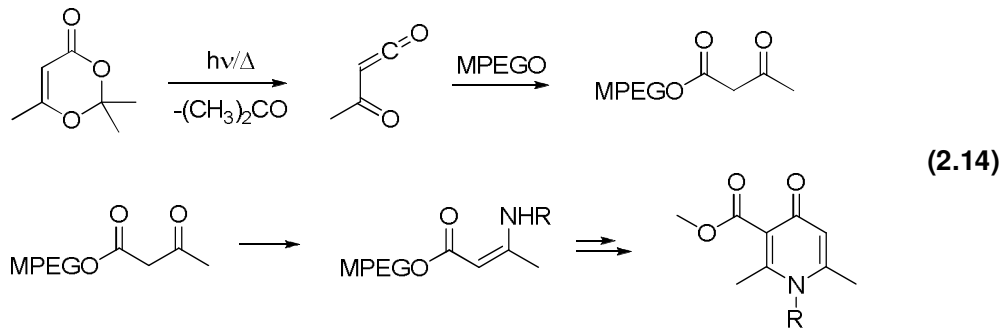
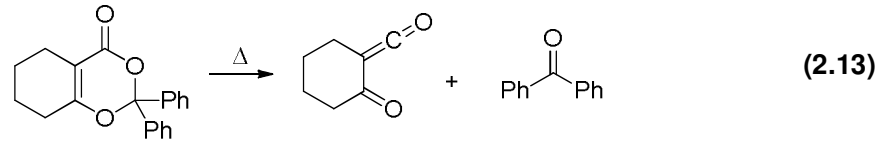
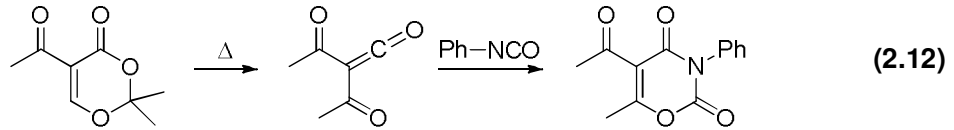
Sübstitüe asetilketenlerin birçok çeşidi dioksinonlardan sentezlenmiştir. Örneğin, haloaçilketen halodioksinonlardan oluşturulmuş ve yapının oluşumunun ispatı için dimetilsiyanamid ile haloooksazinon vermek üzere reaksiyona sokulmuştur [61,62]. Kloroketenin floroketene göre daha kolay oluştuğu bildirilmiştir ki bu, ketenlerin florürlerle kararlı hale getirildiği bilinen yöntemle uyumludur. Triflorometil dioksinon, triflorometil keten verir ve bu da benzil alkol ile reaksiyona girer, böylece arayapı oluşumu ispatlanır [63]. Yan zincirlerinde nükleofilik gruplar taşıyan dioksinonlardan oluşan açilketenler, bu gruplarla moleküliçi nükleofilik atakla halkalı yapıdaki ürün verirler.



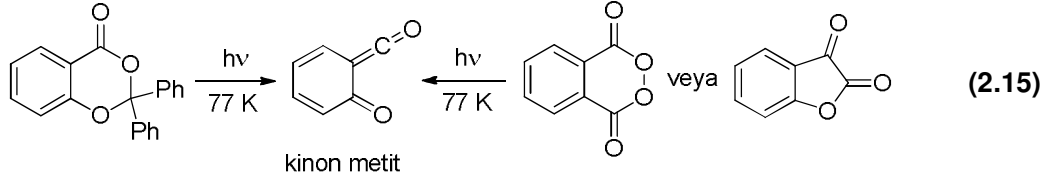
Bu reaksiyon ayrıca orta büyüklükteki laktonların sentezinde de kullanılır [52,64,65].



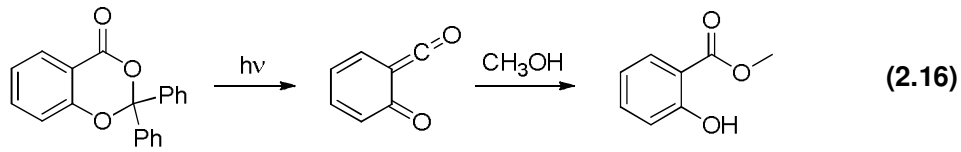
Açıldıksinonların termolizi ile oluşan diasetilketenler, fenilizosiyanat varlığında [4+2] siklokatalıma reaksiyonuyla oksazinon oluştururlar [66].



α -Oksoketenlerin bir başka türü benzodioksinonlardan oluşan kinoketenlerdir. Kinonmetit arayapıları 77 K'de benzodioksinonların fotolizi ile oluşturulmuş ve IR'de 2118 cm^{-1} 'de bant oluşumu ile gözlenmiştir. Ayrıca, kinonmetit arayapıları ftalil peroksit ve furan-2,3-dion yapılarının fotolizi sonucu da oluşturulmuştur.



Çok yüksek reaktivitedeki bu α -oksoketen, oda sıcaklığında benzodioxinlar üzerinden çözelti içinde oluşturulabilir ve bu yapılar infrared spektroskopi (IR 2118 cm^{-1}) kullanılarak tanımlanabilir. Bu yapıların su, metanol ve dietilaminle olan reaksiyonlarının kinetiği ayrıntılı olarak incelenmiştir. Metanolla yapılan reaksiyon ürününün salisilat esteri olduğu açıkça gösterilmiştir.

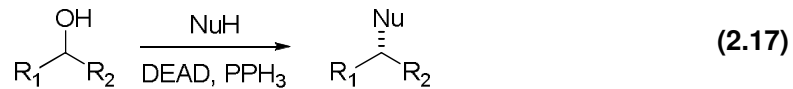


2.3 Benzodioxinların Organik Kimyadaki Uygulamaları

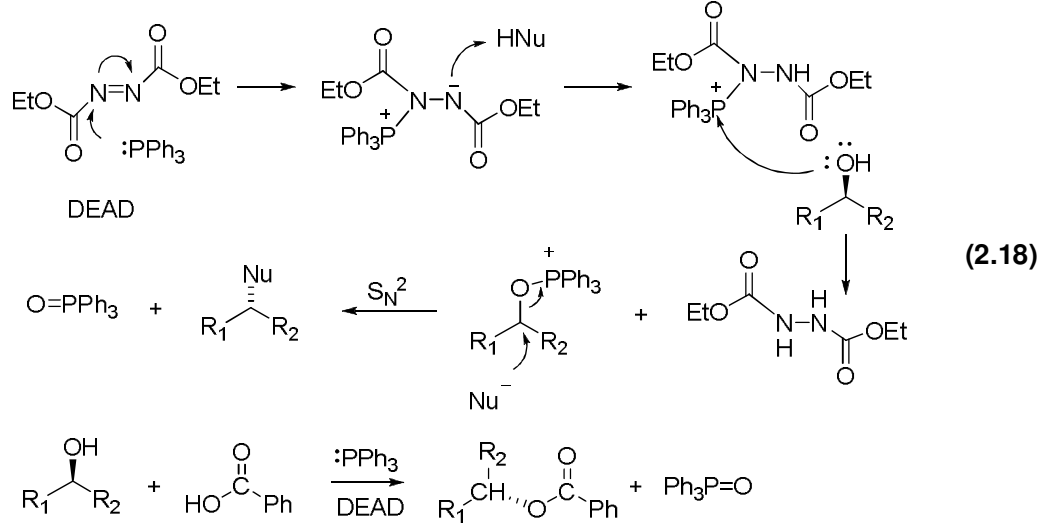
2.3.1 Fonksiyonel salisilik asit esterlerin fotokimyasal yolla sentezi

orto-Süstitüe salisilat esterleri çeşitli doğal ürünlerin önemli alt birimleridir. Açılma işlemi üzerinden üretilmeleri girişimlerinin çoğu, hem artan elektron yoğunluğu, hem de karbon merkezindeki sterik engel (*orto* süstitüsyon) yüzünden başarısız olmuştur. Mitsunobu reaksiyonu ile sadece sınırlı bir başarı elde edilmiş ve işlem daha çok süstitüe olmamış alkoller için uygun bulunmuştur [67,68].

Mitsunobu reaksiyonu birincil ve ikincil alkollerin ester, fenil eter ve tiyoeter gibi çeşitli bileşiklere dönüşümünü sağlar. Alkole reaksiyona girecek olan nükleofilin asidik olması, verebileceği bir hidrojeninin olması gerekir.



Mitsunobu reaksiyonunda ilk aşamada, dietil azodikarboksilat (DEAD) bileşiği trifenil fosfin ile N-fosfonyum tuzunu oluşturur. Bu aşamadan sonraki kısım karmaşık olmakla birlikte temel olarak nükleofil ve elektrofilin ayrı ayrı aktifleştirilerek reaksiyona sokulmasıdır. Reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir.

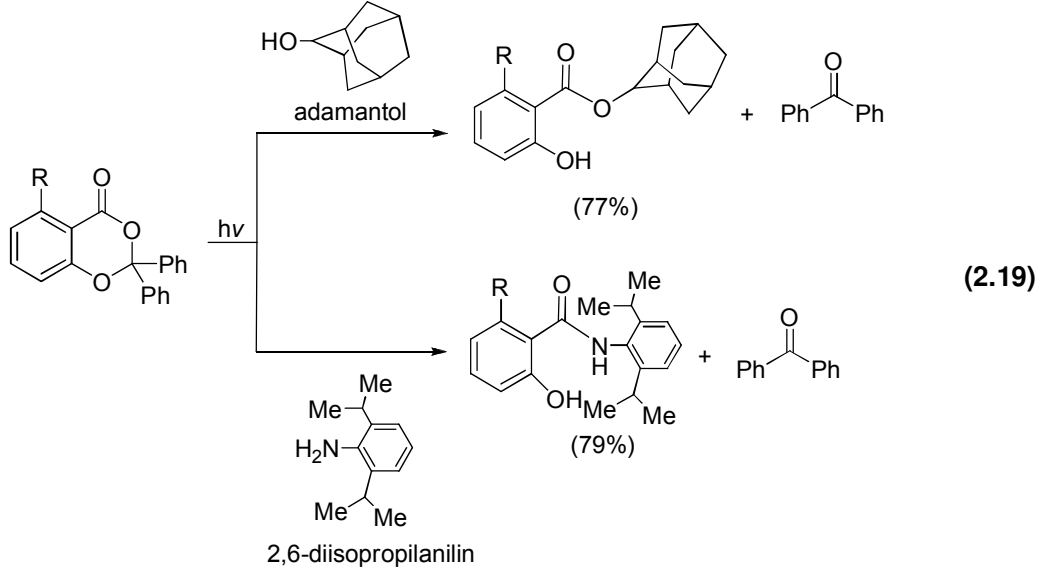


Nükleofil atağı sonucu ikincil alkollerde inversiyon gerçekleşir. Eğer ikincil alkol enantiyosaf ise reaksiyon inversiyonla stereospesifik gerçekleşir. Bu özelliği sayesinde Mitsunobu reaksiyonu birçok sentezde tercih edilen bir yöntemdir.

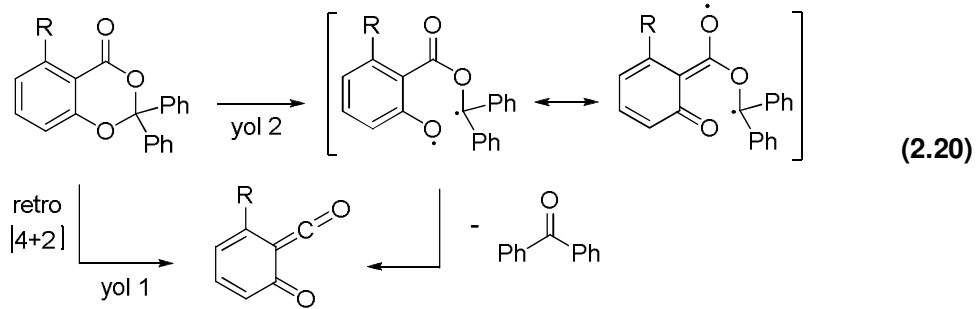
Alternatif yaklaşımlar olarak alkoksit oluşumu ile alkol aktivasyonu ve salisilat siyanometil esteri ile yüksek sıcaklıkta trans esterleşme önerilmiştir. Trost–Chisholm laktonizasyonu [69,70] veya geç aşama de novo aril sentezi [71,72] de denenmiştir. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalarda, sterik engelli *orto*-sübstitüe salisilatlar, sübstitüe benzodioksinonlardan oluşan kinoketenler üzerinden yüksek verimle sentezlenmektedir.

Benzodioksinonların fotolizi ile *orto*-sübstitüe salisilatların sentezlenmesi yeni bir yöntemdir. Sübstitüe benzodioksinonların, diğer açılma yöntemlerine cevap vermeyen sterik engelli alkol, fenol ve anilinlerin varlığında fotolizi sonucu, fonksiyonel salisilat ester ve amidleri yüksek verimle elde edilmiştir [73]. Sterik engelli alkollere örnek olarak 1-adamantol verilebilir. 1-adamantolden yola çıkılarak, 2-fenil-benzo-[1,3]dioksin-4-on'un fotolizi ile oda sıcaklığında %77 verimle 1-adamantil salisilat elde edilmiştir.

Kinoketen arayapılarının benzodioksinonlardan oluşumu için iki alternatif yol önerilmiştir. Olası yollardan biri uyarılmış bir singlet halden, doğrudan kinoketen oluşturmak üzere retro [4+2] ile halka açılmasıdır (yol 1). Diğeri ise uyarılmış bir triplet halden homolitik C-O bağı kırılmasıdır. Bu kırılma bir biradikal arayapı üretir ve yapı ısısal parçalanmayla kinoketene gider (yol 2).

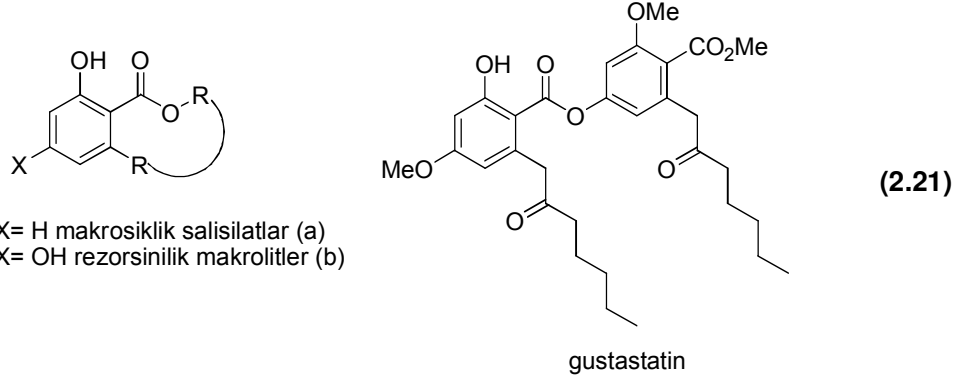


2,2-Dialkil benzodioksinon bileşikleri çok zayıf fotoliz substratlarıdır. 2,2-Difenil sübstitüsyonu 2,2-dialkil sübstitüsyonuna göre biradikal arayapıyı daha kararlı hale getirdiğinden, reaksiyonlar muhtemelen bu arayapının oluşumu üzerinden ilerler (yol 2).



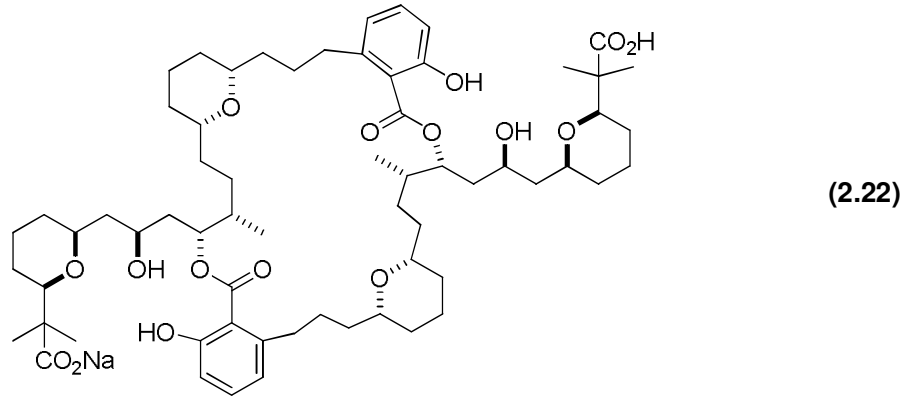
2.3.2 Doğal bileşiklerin sentezinde benzodioksinonların kullanımı

Biyolojik olarak aktif olan birçok doğal ürün *orto*-fonksiyonel salisilik veya rezorsinilik yapı içerir. Örneğin, radisisol gibi rezorsinilik makrolidler moleküler koruyucu Hsp90'ı [74] inhibe ederlerken, makrohalkalı salisilat ailesinin üyeleri [75,76], yeni bir potansiyel etki şekliyle memelilere özel, boşluklu ATPazın güçlü inhibitörüdürler. Rezorsinilik doğal bileşiklerin benzer ya da farklı düz alkil veya 2-okso-alkil zinciri taşıyan bir başka sınıfı, rezorsinilik asit türevlerinden oluşan orsinol tipi bileşiklerdir. Brezilya fındık ağacı *Gustavia hekzaapetalan*ın kök ve dallarından, Pettit ve grubu tarafından izole edilip karakterize edilen gustastatin bu yapılara bir örnektir [77]. Bu tür depsidler geniş biyolojik aktiviteye sahiptirler ama henüz iyileştirici etkileri tam olarak keşfedilememiştir.



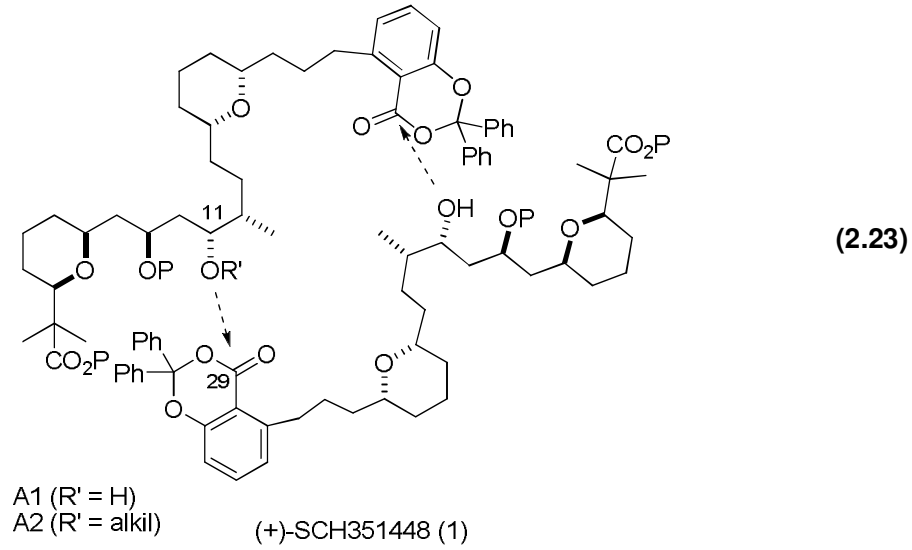
Rezorsinilik ester sentezinde, bilinen klasik yöntemlerle sentezin zor olmasından dolayı, yeni bir yöntem olan benzodioksinonların fotolizi kullanılmıştır. Nötral şartlar altında benzodioksinonların fotolizi ile fonksiyonel salisilat ester sentezinin yapılabildiği daha önce incelenmiştir. Gustastatin molekülü, 2005 yılında benzodioksinon türü bileşiklerin fotolizi ile sentezlenmiştir [78].

2000 yılında, Schering-Plough Araştırma Enstitüsü ve Duke Üniversitesindeki araştırmacılar, SCH 351448 olarak isimlendirdikleri bir dimerik poliketidin izolasyonunu ve yapı aydınlatmasını bildirmişlerdir (79). SCH 351448'in düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) reseptör düzenleyicisinden kopyalamayı aktive etme yeteneği, mekanistik ve biyomedikal önem taşır. Bu şaşırtıcı biyolojik aktivite ve yeni yapının birlikteliği sentetik camiadan ilgi görmüştür. Yapısal yeniliğe ve potansiyel biyolojik öneme sahip olması, doğal olarak üretilen küçük moleküller konusundaki ilginin, *Micromonospora* türünün fermantasyon besi yerinden saflaştırılmış, hegzanda çözünebilen SCH 351448 maddesine yönelmesini sağlamıştır [79]. Bu bileşik hakkında iki total sentez rapor edilmiştir [80,81].



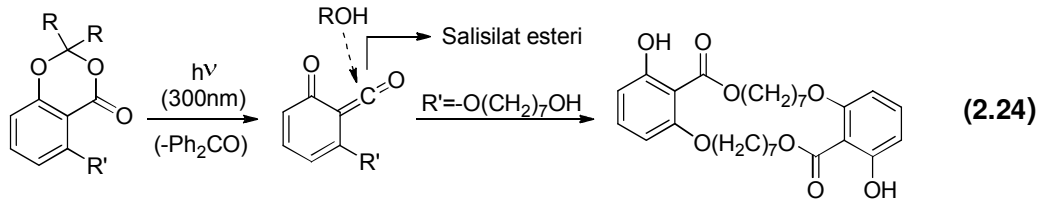
SCH 351448'in tek kristal yapısı üstün bir topoloji gösterir. İyonize ve iyonize olmamış karboksil grupları molekül içi hidrojen bağı yaparlar, fenol ve hidroksi grupları ile birlikte hidrofobik küre yapısının iç boşluğuna heptakoordine edilmiş

sodyum iyonunu yerleştirirler [79]. SCH 351448'in sodyum veya diğer iyonların hücre içine geçişinde nasıl bir rol oynadığı açık değildir. Ayrıca, SCH 351448 bileşiğinin, hücre reseptörü için hidrofobik küçük molekül ligandı olarak davranıp davranmadığı net değildir. Bu soruları cevaplayabilmek için; yapısal, fizikokimyasal ve biyolojik incelemeler gereklidir ve bu incelemelere materyal sağlayabilmek için SCH 351448 bileşiğinin kısa bir sentezi bildirilmiştir [80,82]. C11-C29 karbonları arasında benzer yapıları laktonizasyon/esterifikasyon ile birleştirmek dimerik yapı için umut olmuştur.



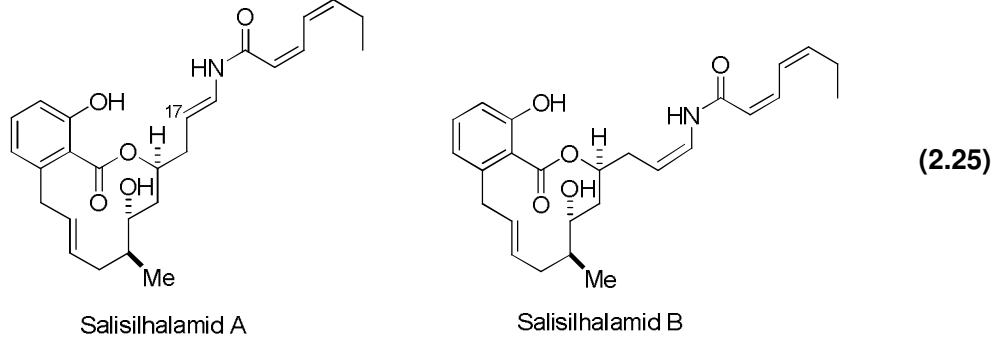
Sterik olarak engelli salisilat esterlerinin sentezi zor olmasına rağmen, bu bileşikler 2-fenil-benzo[1,3]dioksinon bileşiklerinin alkol varlığında fotolizi ile rahatlıkla sentezlenmiştir. Ancak 2-metilbenzodioksinon kullanıldığında, kinoketen arayapısı vermek üzere fotoliz geçekleşmemiştir [73].

Fotoduyarlı parçaların serbest bir alkol ile fotokimyasal homodimerleşmesinden dilaktonlar sentezlenebilmiştir. Bu prosedürde, benzodioksinonun fotolizi ile dilakton ana ürün olarak elde edilmiştir [83].



Yukarıda bahsedilen dimerleşme stratejilerini gerçekleştirmek için çeşitli korunmuş gruplar hazırlanıp hedef moleküle ulaşılmıştır [81].

Bu yöntemle sentezlenmesi hedeflenmiş başka doğal bileşikler de vardır. Deniz süngerleri çok çeşitli moleküler yapıda ve farmakolojik özellikte bileşikler sağlarlar. Avustralya kıyılarında Rottneest adası sularından toplanan Haliclona türündeki süngerden elde edilen salisilhalamid A ve B bileşikleri, sentezlenmesi hedeflenen bu bileşiklere örnektir [84,85].



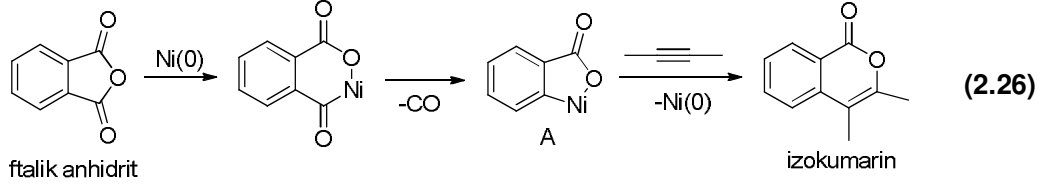
Bu bileşikler, yeni doymamış 12 üyeli benzlakton halka sistemine ve sıra dışı enamid yan zincirine sahip olan yeni ve oldukça sitotoksik makrolitler olarak tanımlanırlar. İki bileşik arasındaki fark, 17. ve 18. karbonlar arasındaki enamid çift bağının geometrisidir. Amerikan Ulusal Kanser Enstitüsünün yaptığı incelemeler, Salisilhalamid A bileşiğinin, bilinen antitümör ajanlarından daha farklı davrandığını göstermiştir. Bu durum antitümör ajanlarının yeni sınıfının potansiyel gelişimi için, bu bileşikler ilgi çekici sentetik hedef haline getirmiştir. Bunun dışında, biyolojik değerlendirmeler salisilhalamid A'nın memelilere özel boşluklu tip (H⁺)-ATPaz inhibitörünün yeni bir türünün ilki olduğunu göstermiştir [86].

Bu bileşiklerin lakton çekirdeğini sentezlemek için birçok yol önerilmiştir [87-91]. Salisilhalamid A'nın ilk total sentezi De Brabander ve ekibi tarafından yapılmıştır [92-94]. Salisilhalamid A'nın sentezinde benzodioksinon bileşiklerinden salisilik asit türevinin korunmasında faydalanılmış, ardından ısısal reaksiyonla lakton halkası elde edilmiştir [95].

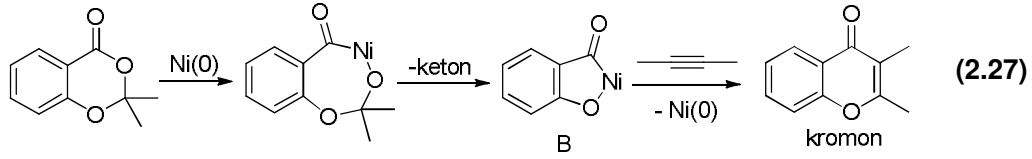
2.3.3 Benzodioksinonların katalitik reaksiyonları

Uygun başlangıç maddelerinin kompleks moleküllere hızlı dönüşümleri, modern organik kimyadaki değişmez istektir. Bu amaçla geçiş metal katalizli çok sayıda reaksiyon geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Geçiş metal katalizörlüğünde karbon-karbon doymamış bağının, oksijen içeren heterohalkalı bileşiklerdeki C-O bağının arasına girmesi ile daha karmaşık yapıdaki heterohalkalı bileşikler tek basamakta elde edilebilir.

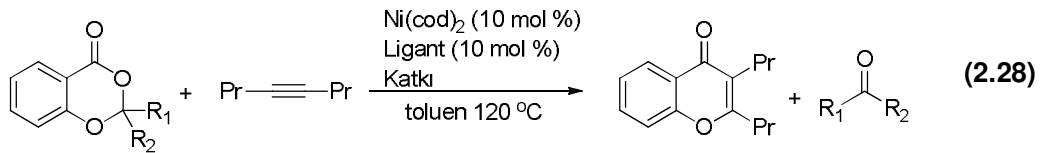
Ftalik anhidritlerin, Ni(0) komplekslerine oksidatif katılması ve takip eden dekarbonilasyon ile, alkinlerin araya girmesine imkan veren oksanikel halkaları (A) oluşmuş ve alkinlerin bu araya girme reaksiyonu ile izokumarin bileşiklerinin oluşumu sağlanmıştır [96].



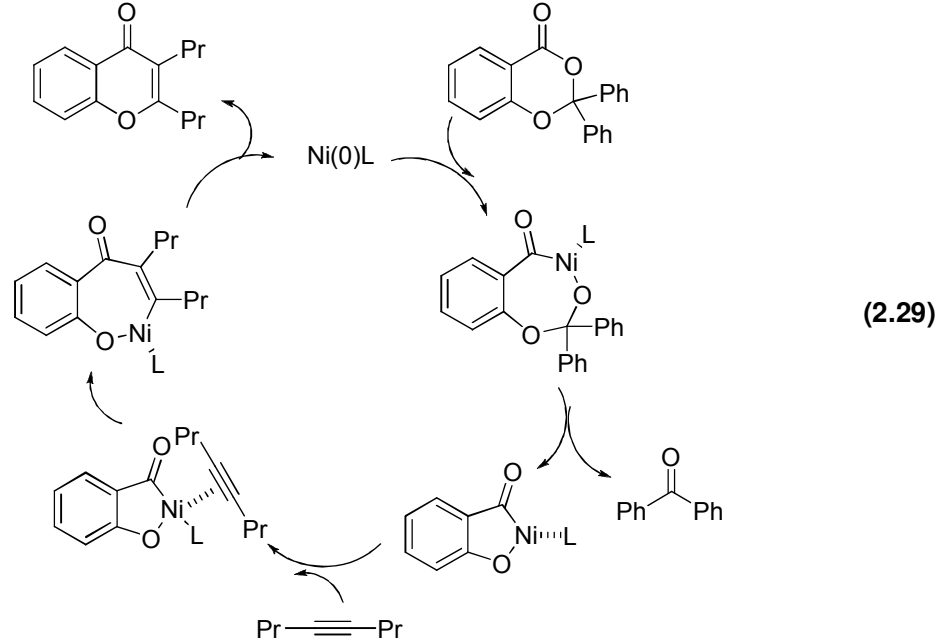
Bu sonuç, A halkasının izomeri olan B halkasının sentezlenmesi ve bu sayede alkinlerin araya girme reaksiyonu ile izokumarinlerin izomerik bir bileşiği olan kromonların elde edilebilmesi fikrini doğurmuştur. Salisilik asit ve ketondan hazırlanan, altı üyeli salisilik asit ketaline (benzodioksinon) Ni(0)'ın oksidatif katılması, yedi üyeli oksanikel halkalı bileşiğini verir [97]. Yedi üyeli halkalı gergin yapıdan, ketonun beta-eliminasyonu ile A'nın izomeri olan oksanikel B halkası oluşur [98]. B oksanikel halkasına alkinlerin araya girmesi reaksiyonuyla kromon sentezi başarılmıştır [99]. Bu, alkinle ketonun benzeri görülmemiş bir yer değiştirme reaksiyonudur.



Benzodioksinonlarla katalitik ortamda kromon sentezi için kullanılan bu yöntemde optimum şartların sağlanması için R₁, R₂ ve ligant değiştirilerek birçok deneme yapılmıştır. R₁ ve R₂'nin fenil, ligantın PCy₃ olduğu ve katkı maddesi olarak 1 ekivalent piridin kullanıldığı optimum koşullarda, kromon türevi % 99 verimle sentezlenmiştir [99].

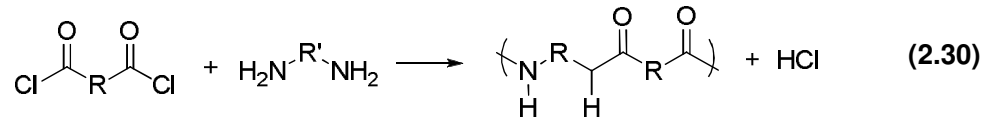


Benzodioksinonlarla katalitik ortamda kromon sentezi için genel reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir.

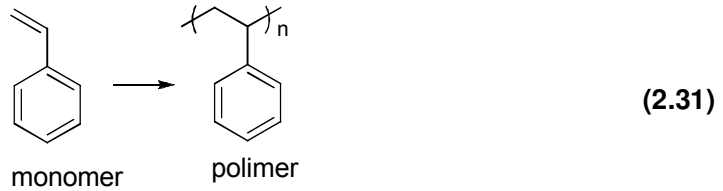


2.4 Polimerleşme Reaksiyonları

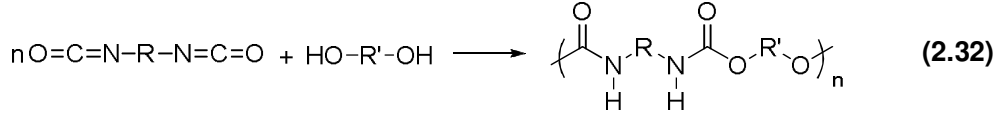
1929 Yılında Carothers [100-102], polimerleri kondenzasyon ve katılma polimerleri olarak iki sınıfa ayırmayı önermiştir. Kondenzasyon polimerlerini reaksiyona giren monomerlerden küçük bir molekülün ayrılması ile oluşmuş polimerler olarak tanımlamıştır. Bu polimerlerin birimleri, kendilerini oluşturan monomer birimlerinden daha az sayıda atom içerirler. Katılma polimerleri ise, tekrarlanan birimlerin benzer yapılarının türetilmiş monomerlere katılması ile elde edilen polimerler olarak tanımlanmıştır. Bu tanımlara göre, diasit klorürün diamin ile hidrojenklorür çıkarıp reaksiyona girmesi, kondenzasyon polimerlerine örnek olarak verilebilir.



Katılma polimerlerine de stirenin radikalik polimerizasyonu örnek olarak verilebilir.



Tanımlamada çift bağıın kaybolması dikkate alınmaz. Carothers tanımı, kondenzasyon polimerleri sınıfına giren tüm polimerler için geçerli değildir. Örnek olarak glisöl ile diisosiyanatın poliüretan oluşturması verilebilir.



Reaksiyon mekanizmalarını inceleyerek iki tip polimerin oluşumunu gören Flory [103] bu konuda daha iyi bir tanımlama önermiştir. Birinci kategori tüm kondenzasyon polimerlerini içerir. Bunlar basamaklı reaksiyonlar vasıtasıyla oluşan makromoleküllerdir. Bu yüzden bu tip polimerleşme basamaklı polimerleşme diye adlandırılır. Her bir makromolekülü oluşturmak için genellikle uzun zaman aralıkları gerekir. İkinci kategori zincir büyüme reaksiyonları ile oluşan polimerleri içerir. Bunlar katılma polimerleri olarak adlandırılırlar. Bu tür reaksiyonlar büyüyen zincirin sonunda aktif merkezin varlığına bağlıdır. Bu reaktif bölgelere, monomerlerin katılarak çoğalmasıyla zincirler büyür. Bu katılma çok hızlı olur ve zincir büyümesi, zincirler monomere eklenirken bir saniyenin altında meydana gelebilir [104].

Katılma polimerizasyonun önemli özellikleri şöyledir:

Reaktif bölgelerde, monomerlerin büyüyen zincirlere tekrarlanan eklenmeleriyle zincir büyümesi meydana gelir.

Monomerler yavaşça tükenir ve tüm polimerleşme sürecinde ortamda bulunurlar.

Polimer oluşumu süresince iki farklı mekanizma vardır. Bunlar başlama ve çoğalmadır.

Çoğu kez, ayrıca sonlanma basamağı vardır.

Basamaklı polimerizasyonun önemli özellikleri ise şöyledir:

Molekül ağırlığı artması yavaşça olurken, reaksiyonun başlangıcında monomerler tükenir.

Monomerlerden, oligomerler ve polimerler ile polimerik zincirlerin büyümesi meydana gelir.

Polimerlerin uç grupları veya polimerleşmenin sonlanma basamağı yoktur. Polimerler tüm polimerleşme sürecinde reaktiflerdir.

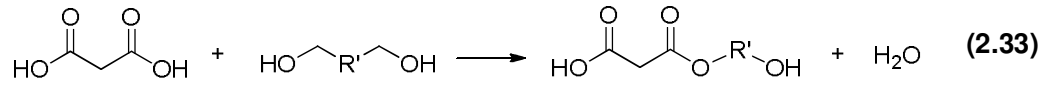
Tüm polimerleşme sürecinde aynı fonksiyonel grupların reaksiyonları bulunur.

2.4.1 Basamaklı polimerleşme

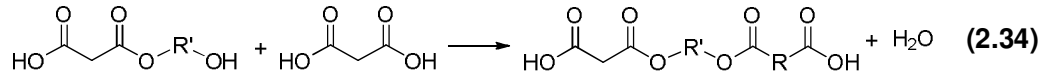
İki tip monomer basamaklı polimerizasyona gidebilir. Bunlardan ilki, birden fazla fakat tek tür fonksiyonel grup içeren monomerlerdir [105,106]. İki adet fonksiyonel karboksil grubu taşıyan adipik asit ve fonksiyonel iki amin grubuna sahip heksametilen diamin bunlara örnek verilebilir.

İkincisi ise kondenzasyon yapabilecek iki farklı grubun aynı molekül üzerinde bulunduğu monomerlerdir. Amino ve karboksilik asit grubunu aynı molekül üzerinde ihtiva eden *p*-aminobenzoik asit bunlara örnek verilebilir. İki farklı fonksiyonel gruba sahip monomerlerin reaksiyonlarından zincir büyümesi gerçekleşir.

Zincir reaksiyonları aralıklı basamaklardan meydana gelir. Her basamak iki grup arasındaki reaksiyondan oluşur. Örneğin poliestерleşme reaksiyonu –COOH ve –OH grupları arasındaki reaksiyondur. Molekül ağırlığının artması yavaş olur. İlk basamakta dimer oluşur.



Dimer diğer monomerle reaksiyona girerek trimer oluşturur ve bu reaksiyon devam eder.



Her basamak polimerin molekül ağırlıklarının yavaşça artmasıyla devam eder. Birçok basamaklı polimerleşmede, ortalama zincir uzunluğu on tane birleşmiş monomerik birimin büyüklüğüne ulaşana kadar, %1'den daha az monomerik türler geriye kalır [106,107].

Basamaklı polimerleşmenin önemli bir özelliği, herhangi bir molekül üzerinde bulunan fonksiyonel grup ile herhangi bir karşıt molekül üzerindeki fonksiyonel grubun reaksiyon verebiliyor olmasıdır. Böylelikle, örneğin poliestерleşme reaksiyonunda herhangi bir karboksilik asit grubu herhangi bir molekül üstünde, boyutu düşünülmeden herhangi bir hidroksi ile reaksiyon verebilir. Bunun anlamı, basamaklı polimerizasyonun derecesi, çeşitli büyüklükteki moleküller arasındaki tüm reaksiyonların toplamıdır. Buradan, molekül boyutu önemsenmeksizin, birbirine eklenen fonksiyonel grupların tümünün reaktivitesinin aynı olduğu tahmini yapılabilir. Genel fikir, büyük moleküllere eklenen fonksiyonel grupların reaktivitesinin daha yavaş olduğudur. Bu durum genellikle büyük moleküllerin daha küçük difüzyon

oranına sahip olmasından dolayıdır. Büyük moleküllerin ucu üzerindeki fonksiyonel gruplar, molekülün geri kalan kısmına göre daha büyük hareket kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca, bifonksiyonel moleküldeki fonksiyonel grubun reaktivitesi, diğer grupların reaksiyonu ile değişmez (komşu grup etkisi yok ise). Bu da fonksiyonel grupların reaktivitesinin polimerleşme süresince değişmediğine işaret eder.

Basamaklı polimerizasyonla poliesterler, poliamidler, polisülfonlar, poliüretanlar, fenol formaldehit reçineleri, polisilanlar ve aminopolimerler gibi çok çeşitli polimerler sentezlenebilmektedir.

2.4.1.1 Poliesterler

Bu çalışmada ester fonksiyonlu makromolekül sentezi yapıldığından, poliesterler hakkında özet bilgi verilmiştir. Poliester olarak isimlendirilen bileşikler ana iskeletinde, tekrarlanan karboksilik asit esteri gruplarını taşıyan makromoleküler bileşiklerdir. Örneğin; akrilik ve metakrilik polimerler, poli(vinil esterler) ve ester selülozlar veya nişastalar gibi yan grubunda ester fonksiyonu taşıyan polimerler bu gruba dahil değildir [104]. Çünkü bu bileşiklerin ana zincirlerinde ester fonksiyonu yoktur.

Lineer poliesterler bu yüzyılın başında ticari öneme sahip materyaller olmuşlardır ve günümüzde bu önemlerini endüstrinin birçok alanında halen sürdürmektedirler. İlk çalışmalarda etilen, trimetilen, heksametilen ve dekametilen glikollerin; malonik, adipik, sebasoik ve *orto*-ftalik asitlerle kondenzasyonları yapılmıştır [100,108-110]. Ancak bu tip polimerler kolay hidroliz olabilirler ve düşük erime sıcaklığına sahiptirler. Sonradan, aromatik dikarboksilli asitlerin verdiği yüksek erime sıcaklığına (265 °C) sahip poli(etilen tereftalat) gibi ticari önem poliesterler bulunmuştur. Alifatik esterler düşük erime noktalı katılar veya viskoz sıvılar olurlarken, aromatik esterler yüksek erime noktalı poliesterler olabilirler. Ayrıca, hidrojen bağları, dipol etkileşimleri, polarizasyonlar, zincirler arası sıkı bağlar, moleküler simetri ve polimerik zincirlerin yakın dizilimi erime noktasını artırır. Buna karşın, hacimli yan zincirler ve esnek zincirler arası bağları olanlar daha düşük erime noktasına sahiptirler [104].

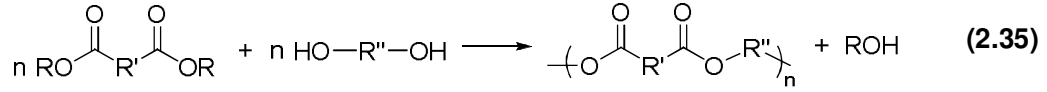
2.4.1.2 Poliesterlerin sentezi

Lineer poliesterlerin sentezi aşağıdaki gibi özetlenebilir [104].

1) Glikollerle dibazikasitlerin reaksiyonları ile elde edilebilirler. Düşük kaynama noktalı glikoller kullanıldığında, monomerlerin bir kısmı vakum altında çalışmada ve inert gaz çözültiden geçirilirken kaybedilir. Stokiyometrik denge korunması için,

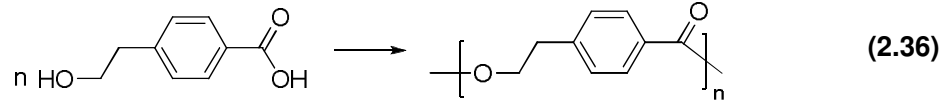
düşük kaynama noktalarının başlangıçta biraz fazlası alınır. Bu yöntem, dikarboksilli asitlerle kullanışlıdır [100,108,109,111]. Aksi takdirde yüksek sıcaklık ve güçlü katalizörler gerekmektedir. Yüksek sıcaklıkta çalışmak glikollerin eterlere kondanse olmasına ve dikarboksilli asitlerin bozunmasına yol açmaktadır.

2) Asitlerin; amin tuzlarının veya dikarboksilli asitlerin diesterleri veya esterlerinin glikollerle reaksiyonları ile elde edilebilirler.

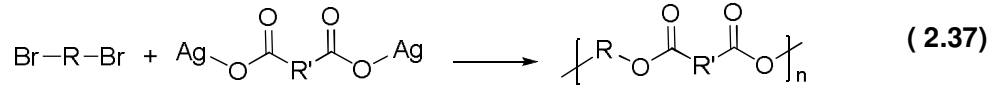


(2.35)'teki reaksiyon, yüksek erime sıcaklığına sahip ve az çözünen dikarboksilli asitler için kullanışlıdır. Ayrıca alkolü ortamdan uzaklaştırmak suya göre daha kolaydır.

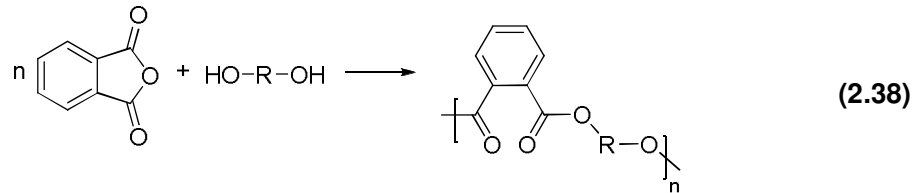
3) *p*-Hidroksibenzoik asitler veya ω -dekanolik asitler gibi hidroksi asitler kendi kendilerine kondenzasyon yaparak poliesterler oluşturabilirler [112].



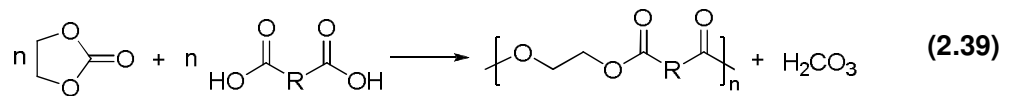
4) Ticari olarak pratik uygulaması olmasa da, poliesterler, dibazik asitlerin gümüş tuzlarıyla alifatik dibromürlerin ile reaksiyonları ile de hazırlanabilirler [100,108,109].



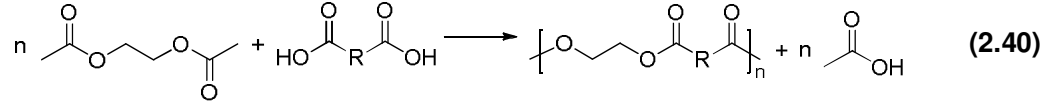
5) Dikarboksilli asit anhidritlerin glikoller ile reaksiyonundan da elde edilirler [112].



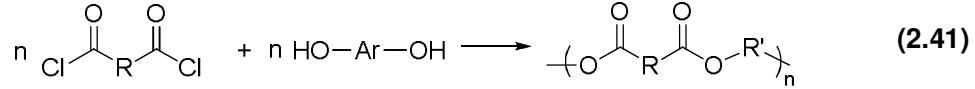
6) Glikol karbonatların, dibazik asitlerle ester değişimi ile poliester sentezi mümkündür [113].



7) Glikol asetatlar veya difenol diasetatların dikarboksilli asitler arasında ester değişim reaksiyonlarıyla sentezleri rapor edilmiştir [114,115].



8) Asit klorürler ve difenollerin reaksiyonlarıyla poliester oluşur. HCl tutacak madde (tert-amin gibi) sulu faza eklendiğinde reaksiyon oldukça verimli olur [116]. Dikarboksilli asit olarak fosgenler kullanıldığında polikarbonatlar oluşur.

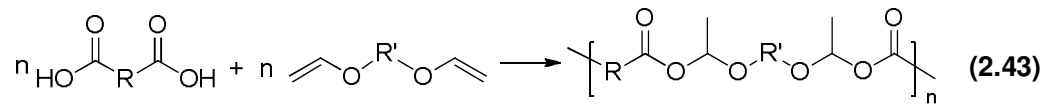


9) Poliesterler, laktonların halka açılma polimerizasyonu ile de sentezlenebilirler. Laktonların halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen poliesterlerin ticari önemi pek yoktur. Fakat bu alandaki ilgi, bu poliesterlerin suyla hidrolize karşı dayanıklı olmalarından dolayı yoğun olarak devam etmektedir. Polipivalillakton bunlara örnek gösterilebilir.

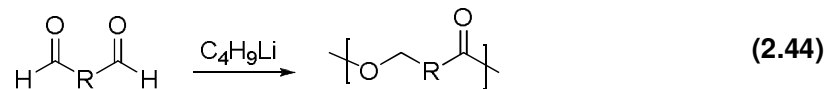


Ticari poliesterlerin kalıplamada naylonlar ile rahatlıkla kıyaslanacak kadar iyi mekanik özellikler gösterdiği iddia edilmiştir. Ayrıca polikaprolaktonun medikal uygulamalarda kullanıldığı da bildirilmiştir [117].

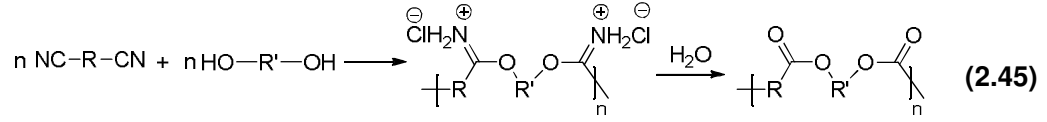
Yukarıda bahsedilen sentez yöntemlerine ek olarak, literatürde bulunan fakat yaygın olarak kullanılmayan birçok poliester sentezi daha vardır. Örneğin, dikarboksilli asitlerin divinil eterlere katılması ile poliesterler oluşur [118].



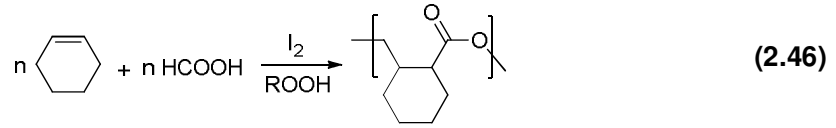
Ayrıca poliesterler, tipik bazlarla katalizlenen, tipik molekül içi hidrür transferi ile dialdehitlerden Tischenko reaksiyonu ile oluşurlar [119].



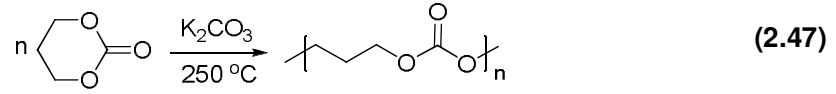
Bir başka raporda, nitriller ile glikollerin kondenzasyonu ile oluşan polimerin hidrolizi ile poliester oluşturulduğu yer almaktadır [120].



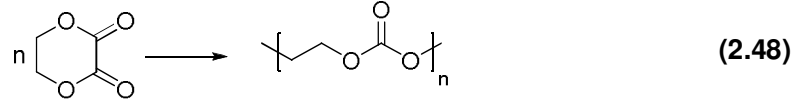
Ayrıca, sikloheksen ve formik asidin serbest radikal katılma polimerizasyonu, donör akseptör kompleksleri, muhtemelen yük transfer aracılığıyla poliester oluşturur [121].



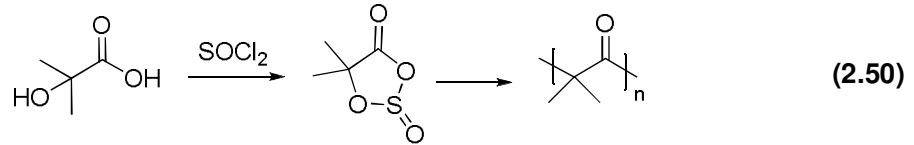
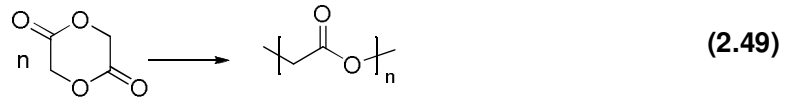
Halkalı karbonatlar, oksalatlar ve glikolatlar halka açılma polimerizasyonu ile poliester oluştururlar. Halkalı karbonatın düşük molekül ağırlıklı bir polimere dönüşmesi örnek olarak verilebilir [117,122].



Bir diğer örnek, oksalatın halka açılma polimerizasyonudur [117].



Laktidler lewis asitleri varlığında yüksek molekül ağırlıklı poliesterler oluştururlar [123]. Ayrıca, α -hidroksikarboksilik asitler, anhidrosülfidlerin oluşumu üzerinden, yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşturulabilirler [124].



2.4.2 Serbest radikal katılma polimerizasyonu

Serbest radikal zincir polimerizasyonu; radikallerin olduğu başlangıç, ürünlerin molekül ağırlıklarının arttığı çoğalma ve radikallerin yok olduğu sonlanma aşamalarından oluşur. Polimerizasyonda, çoğalma zincir reaksiyonlarıdır. Tek harekette başlayan ve hızlı tekrarlanan basamaklar serisi, binlerce monomerin katılımına neden olur. Başlatıcılar tarafından gerçekleştirilen polimerizasyonda, başlatıcı radikallerin oluşumu hız belirleyen basamaktır.

Peroksitler ve diazo bileşikleri gibi başlatıcıların bağ kırılmasıyla işlem başlar ve bunlar polimerizasyonu başlatan radikalleri oluştururlar. Bunun gibi birçok reaksiyon serbest radikalin oluşmasına neden olabilir. Ancak bu oluşan radikallerin vinil bileşiklerine atak edebilecek enerjiye sahip olması gerekir [125].

Katılma polimerizasyonunun başlama kısmında çeşitli kimyasallar başlatıcı olarak kullanılabilir. Bu kullanılan kimyasallardan başlatıcı oluşturulması aşaması çok çeşitli yollarla yapılabilmektedir. Bu çalışmada başlatıcıların sentezlenmesi fotoduyarlı bileşiklerin ışınlanması yoluyla yapıldığından, bu konu fotopolimerizasyon başlığı altında detaylandırılacaktır.

2.5 Fotopolimerizasyon

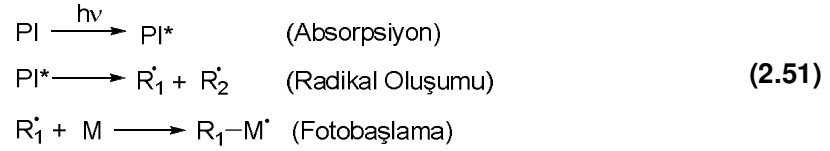
Fotopolimerleşme ticari öneme sahip çok hızlı gelişen işlemlerden biridir. Geleneksel termal polimerleşme yöntemleri ile karşılaştırıldığında fotopolimerleşme yöntemi, daha ekonomik, daha verimli ve daha çevreci bir yöntemdir. Işığın kullanımı ısıya göre çeşitli avantajlar sağlar. Çözücü kullanılmadan gerçekleştirilebilme, oda sıcaklığında yüksek oranda dönüşüm, polimerleşme sınırını kontrol edebilme ve düşük enerji gereksinimi bu avantajlardan birkaçıdır. Bu sayede fotopolimerleşme, ağaç, metal ve kağıt üzerine kaplamanın kürlenmesi, lazer video disklerinin üretimi, yazıcı mürekkepleri, diş dolgularının kürlenmesi gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir.

Fotopolimerizasyon, ultraviyole veya görünür bölgede ışınla başlatılan basit polimerleşme reaksiyonlarıdır. Elektromanyetik spektrumun belirli bir kısmında ışığı absorplayabilen belirli tip bileşikler ile fotopolimerleşmeler başlatılır. Işıkla başlama hususunda, polimer karışımını oluşturacak bir veya birkaç bileşik tarafından ışığın absorplanması zorunludur. Foton enerjisi doğrudan fotoduyarlı bileşik (monomerin kendisi veya başlatıcı) tarafından absorplanırsa, fotoduyarlı madde homolitik bağ kırılması ile polimerleşmeyi başlatıp radikal oluşumunu gerçekleştirir. Ancak bazı durumlarda, ışın absorplayan madde radikal oluşturmaya yatkın değildir. Bunlar da

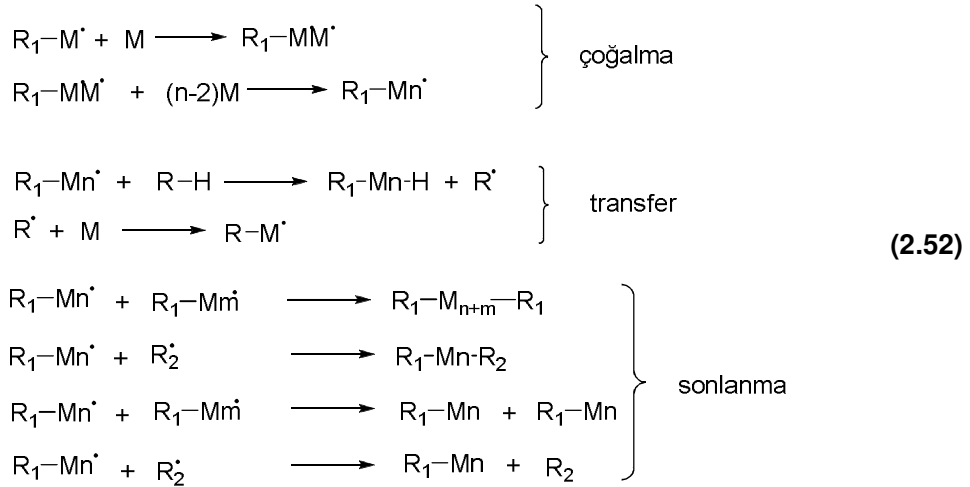
elektronik uyarılma enerjilerini polimerizasyon karışımının reaktif bileşenlerine aktararak radikal oluşturan başlatıcılar olarak bilinir. Uygun şartlar altında oluşmuş serbest radikaller polimerleşmeyi başlatabilir. Fotokürlenebilir karışımlar genellikle çözücü içermezler ve hava kirliliğine sebep olmadan, ışınla katıya veya reçinelere dönüşürler. Ultraviyole prosesleri genellikle yukarıda bahsedildiği gibi, hızlı ve ısı gerektirmeyen yöntemlerdir [126].

2.5.1 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu

Işığın fotopolimerizasyondaki rolü, sadece absorpsiyonun ve başlatıcı radikallerin olduğu ilk aşama ile sınırlıdır. Bu radikallerin monomerle reaksiyonları, çoğalma, transfer ve sonlanma aşamaları ısısal işlemlerdir ve ışıktan etkilenmezler [126].



Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu dört ayrı basamaktan oluşur (2.52):



Fotobaşlama: Fotoduyarlı bir bileşik tarafından ışığın absorpsiyonu veya ışık absorplayan duyarlayıcıdan, fotoduyarlı bileşiğe elektronik uyarım enerjisinin transferiyle gerçekleşir.

Çoğalma: Monomer birimlerinin zincir radikallerine tekrarlanan katılmaları polimer ana iskeletini oluşturur.

Zincir transferi: Çeşitli türlerden hidrojen koparılması ile büyüyen zincirlerin sonlanması ve bir başka zincir reaksiyonunu başlatabilecek yeni radikallerin eşzamanlı üretimi şeklinde gerçekleşir.

Sonlanma: Zincir radikalleri, birleşme reaksiyonlarıyla veya orantısız sonlanma ile tükenirler. Ayrıca sonlanmalar fotoreaksiyon ile üretilen, primer radikaller içeren herhangi bir radikal ile birleşerek de olabilir.


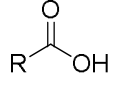
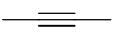
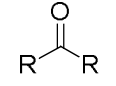
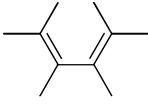

2.5.1.1 Işığın absorpsiyonu

Fotokimya, optik ışınımın sebep olduğu kimyasal reaksiyonlar ile ilgilidir [127-129]. En çok kullanılan ışınlar, ultraviyole UV (200-400nm) veya görünür ışık (400-800 nm), bazı zamanlarda da infrared ışınıdır (800-2500 nm).

Herhangi bir bileşik tarafından bir ışının fotonunun absorplanması bileşiğin uyarılmasına sebep olur. Uyarılmaya sebep olan enerji, E , $E=hc/\lambda$, h Planck sabiti, c ışık hızı, λ ise uyarıcı ışığın dalga boyudur. Işık absorpsiyonu $A=\epsilon.C.l$ formülü ile ifade edilir. ϵ , molar absorpsiyon katsayısı (sönüm katsayısı), C konsantrasyon, l ise ışık yolunun uzunluğudur.

Bir bileşik için belirli dalga boyundaki bir sabit olan tükenme katsayısı, o dalga boyundaki absorpsiyonun deneysel ölçümüdür. Tükenim katsayısının büyüklüğü, bileşiklerin ışığı absorplamasından sorumlu kısım olan kromofor gruplarına bağlıdır. Tipik kromoforlar, $C=C$, $C=O$, NO_2 veya $N=N$ gibi doymamış fonksiyonel grupları içerirler [127-130].

Çizelge 2.4 : Tipik kromoforlar için maksimum absorpsiyonun bölgesel dalgaboyu ve ilgili sönüm katsayısı.

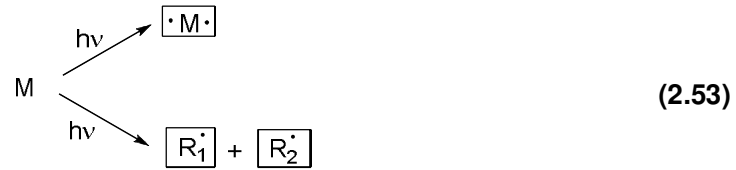
Kromofor	λ_{max}	ϵ_{max}	Kromofor	λ_{max}	ϵ_{max}
	195	10.000		205	60
	195	2.000		190 280	900 15
$-N=N-$	345	10		215	20.000
NO_2	270	18.6		185 200 255	60.000 8.000 200
$S=O$	210	1500			

Çizelge 2.3'te bazı kromoforlar, onların maksimum absorpsiyon dalgaboyları ve o dalga boyundaki tükenim katsayıları listelenmiştir. Kromofor absorpsiyonu, yüksek oranda komşu sübstitüentlere bağlı olduğundan bu veriler niteldir. Örneğin, konjuge dienlerin tükenim katsayılarının ve maksimum absorpsiyonlarının, konjuge dienlerin çift bağ sayısına, alkil sübstitüentlerine ve halka yapısına bağlı olduğu bilinir [127-129].

2.5.1.2 Fotobaşlama

a) Monomer ışınlanması ile radikal oluşumu

Bazı monomerler ışının absorpsiyonu ile radikal üretebilirler. Fotoduyarlı monomerler ile polimerizasyonun fotobaşlaması için aşağıda gösterilen iki olası yol önerilir. Reaksiyon (2.53)'te görüldüğü gibi bir biradikal veya monomerin basit alfa yarılması polimerizasyonun başlamasına sebep olabilir.



Oluşan radikaller, monomer molekülleri ile reaksiyon vererek zincirlerin büyümesine neden olurlar. UV ışınlanması ile polimerleşebilen, ticari olarak hazır bazı monomerler Çizelge 2.5'te listelenmiştir [126,131].

Çizelge 2.5 : Fotoduyarlı monomerler.

Allil metakrilat	2-Hidroksietil metakrilat	Tetraetilen glikol dimetakrilat
Baryum akrilat	2-Hidroksipropil akrilat	Tetrafloroetilen
Sinamil metakrilat	N,N'-Metilenbisakrilamid	N-Vinilkarbazol
Diallil ftalat	Metil metakrilat	Vinil sinnamat
Diallil izoftalat	1,6-heksandiol diakrilat	Vinil 2-furoat
Diallil tereftalat	Pentaeritol tetrametakrilat	Vinil 2-furilakrilat
2-Etilheksil akrilat	Stiren	

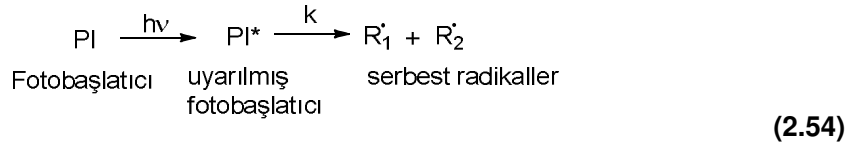
Ancak, vinil monomerlerin ışınlanması ile radikal oluşumu, radikal oluşumunun yetersizliği ve genellikle tatmin edici olmayan absorpsiyon özelliklerinden dolayı, teknik uygulamalar açısından önemli rol oynamazlar [128].

b) Fotobaşlatıcılar ile Radikal Oluşumu

Çoğu kez, fotouyarılmış polimerleşmede, başlatıcılar radikal oluşturmak için kullanılır. Başlatıcı radikaller, oluşum yöntemlerine göre ikiye ayrılırlar [132].

2.5.1.3 Tip I fotobaşlatıcılar

Başlatıcılar, ışığı absorplama ile bağ yarılmaya uğrarlar. Radikallerin oluşumuna neden olan bu parçalanma, kimyasal kinetik açıdan bakıldığında monomoleküler bir reaksiyondur. Tip I fotobaşlatıcılar, oldukça reaktif UV fotobaşlatıcılar olmalarına rağmen, görünür bölge kütleme sistemlerinde daha az kullanılırlar [126].



$$\frac{d[\text{R}_1^{\cdot}]}{dt} = \frac{d[\text{R}_2^{\cdot}]}{dt} = k[\text{PI}^*]$$

Bir fotonun absorpsiyonu ile oluşan başlatıcı radikallerin sayısı, radikal oluşumunun quantum verimi (Φ_R) olarak tanımlanır.

$$\Phi_R = \frac{\text{oluşan başlatıcı radikallerin sayısı}}{\text{fotobaşlatıcı tarafından absorplanan fotonların sayısı}} \quad (2.55)$$

Teorik olarak, yarıma tipi fotobaşlatıcılarının Φ_R değerinin, fotokimyasal reaksiyon ile iki radikal oluştuğundan, iki olması gerekir. Fakat, çeşitli deaktivasyon yollarından ötürü bu değer beklenenden az olduğu görülür. Bunlar, floresans, ışımaz sonlanma, söndürme ve diğer enerji transferleri gibi fiziksel deaktivasyon yolları içerirler. Polimerleşebilen monomerler ile ışıkla oluşmuş radikallerin reaktivitesi ayrıca dikkate alınır. Birçok başlatıcı sistemde, oluşan iki radikalden yalnız biri monomere katılır ve bu yolla polimerleşme başlar. Diğer radikal ya birleşmeye ya sonlanmaya gider. Fotouyarılmış radikallerin başlama verimliliği (f_p) aşağıdaki formülle hesaplanır.

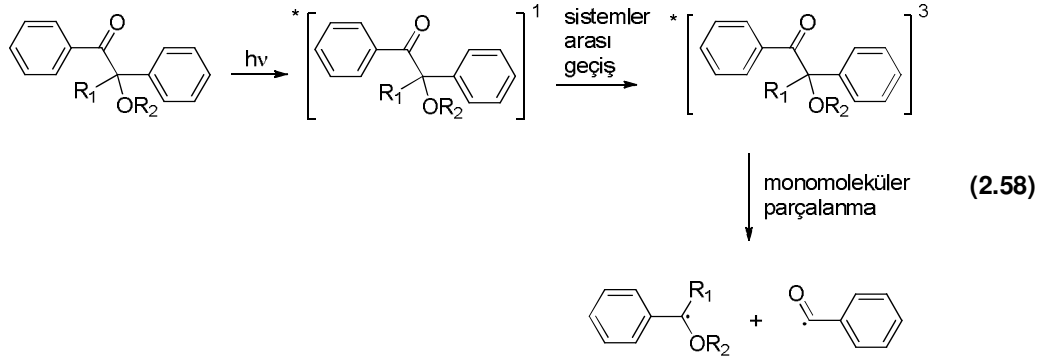
$$f_p = \frac{\text{oluşan zincir radikallerinin sayısı}}{\text{oluşan primer radikallerin sayısı}} \quad (2.56)$$

Eşitlik (2.57)'de tüm bu anlatılan fotobaşlama verimliliği, fotobaşlamanın quantum verimi (Φ_p) olarak tanımlanır.

$$\Phi_p = \Phi_R \cdot f_p \quad (2.57)$$

Bağın kopması için ihtiyaç duyulan enerji düşünüldüğünde, fotobaşlatıcıların uyarılma enerjisi, bağın kopma enerjisinden daha büyük olmalıdır. Buna karşılık,

bağın kopma enerjisi, uzun raf ömrü için yeterince yüksek olmalıdır. Işığın absorpsiyonu ile doğrudan fotoparçalanma (α , daha az β yarıma) işlemi yapan *Tip I* fotobaşlatıcılar, başlatıcı radikallerin oluşumu ile polimerleşmeyi başlatabilirler. Reaksiyon (2.58)'de gösterildiği gibi, ultraviyole ışığın absorpsiyonu ile fotobaşlatıcılar uyarılır ve fotobaşlatıcı hızlı bir şekilde sistemler arası geçiş ile triplet hale geçer. Aktif benzoil grubu ve diğer parçayı bir arada tutan bağ, aktif merkezler oluşturmak üzere bölünür. Çoğunlukla benzoil grubu başlatıcı türdür ancak bazı durumlarda diğer parça da başlatıcı görevi görebilir.



Çizelge 2.6'da görüldüğü gibi benzoin eter türevleri, benzil ketaller, hidroksialkil fenonlar, α -aminoketonlar ve açılıfosfin oksitler en verimli *Tip I* başlatıcılarıdır [133-136].

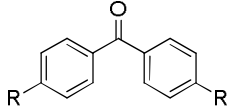
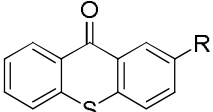
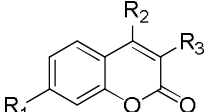
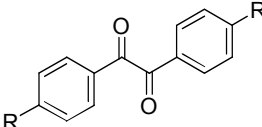
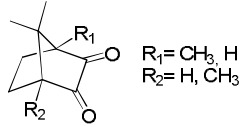
Çizelge 2.6 : *Tip I* fotobaşlatıcılar.

Fotobaşlatıcılar	Bileşikler	λ_{max} (nm)
Benzoin eter türevleri // Benzil ketal türevleri	<p>$R_1 = H, \text{ alkil}$ $R_2 = H, \text{ sübstityüe alkil}$</p>	323 365
Asetofenon türevleri // Benzil oksim türevleri	<p>$R_1 = OCH_3, OC_2H_5$ $R_2 = OCH_3, H$ $R_3 = C_6H_5, OH$</p>	340 335
Açıl fosfinoksid türevleri // Aminoalkil fenon türevleri	<p>$R = C_6H_5, OCH_3$</p>	380 320

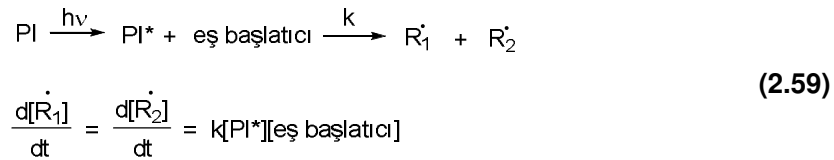
2.5.1.4 Tip II fotobaşlatıcılar (Bimoleküler Fotobaşlatıcılar)

Tip II fotoduyarlayıcılar arasında benzofenonlar, tiyoksantonlar, kamforkinonlar, benziller ve ketokumarinler gösterilebilir (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7 : Tip II fotobaşlatıcılar.

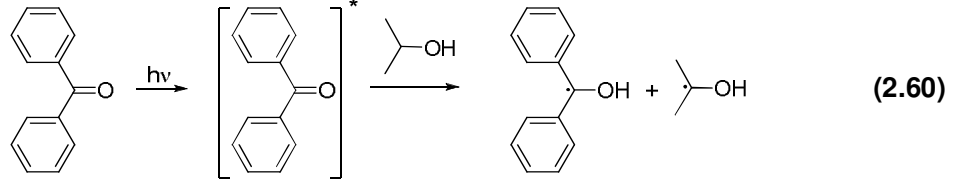
Fotoduyarlayıcılar		
Benzofenon türevleri  R= H, OH, N(C ₂ H ₅) ₂ , C ₆ H ₅ $\lambda_{\max} > 335$	Tioksanton türevleri  R= H, Cl, isopropil $\lambda_{\max} > 390$	Kumarin türevleri  R ₁ = N(C ₂ H ₅) ₂ , N(CH ₃) ₂ R ₂ = CH ₃ , siklopentan R ₃ = benzotiazol, H $\lambda_{\max} > 370$
Benzil türevleri  $\lambda_{\max} > 340$	Kamforkinon türevleri  R ₁ = CH ₃ , H R ₂ = H, CH ₃ $\lambda_{\max} > 470$	

Uyarılmış halde ikinci bir molekülle etkileşerek radikal oluşturan fotobaşlatıcılardır. Bazı bileşikler, uyarılmış hal enerjilerinin bağ kopma enerjilerinden daha düşük olmasından dolayı parçalanamazlar ve Tip I şeklinde reaksiyon vermezler. Fakat, uyarılmış molekül, başlatıcı radikali oluşturmak için, eşbaşlatıcı olarak anılan, polimerizasyon karışımındaki başka bir bileşenle reaksiyona girebilir. Bu durumda, radikal oluşumu ikinci derece kinetik izler [126].



Tip II başlatıcı sisteminde radikal oluşumu için iki ayrı yol vardır.

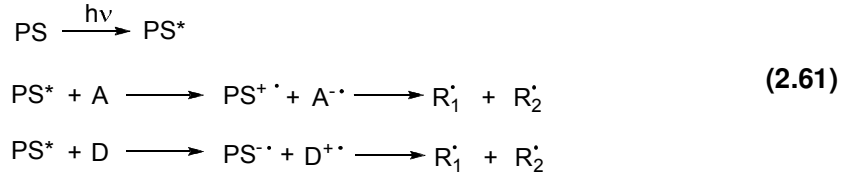
1) Hidrojen koparma: Uygun hidrojen donöründen hidrojen koparma için, izopropanol ile benzofenonun foto indirgenmesi örnek olarak gösterilebilir [137]. Termodinamik olarak bakıldığında, diaril ketonun triplet enerjisi, hidrojen atomunun bağ kopma enerjisinden yüksek ise hidrojen koparma gerçekleşebilir.



Burada oluşan semipinacol radikali polimerleşmeyi başlatamaz. Buna karşılık, sonlandırıcı tür olarak sistem içindeki diğer radikaller ile reaksiyon vererek polimerizasyon oranının azalmasına sebep olur.

2) Fotouyarılmış elektron transfer reaksiyonları ve takip eden parçalanmalar

Elektron transfer reaksiyonlarında, fotouyarılmış molekül, eşbaşlatıcının ve duyarlayıcının niteliğine göre, ya elektron verici ya da elektron alıcı olarak hareket edebilir. Parçalanma, genellikle doğrudan başlatıcı parçacık olarak davranmayan, ama başlatıcı serbest radikali oluşturmak üzere reaksiyona giren radikal anyon ve radikal katyonlar oluşturur [126].



2.5.2 Foto çapraz bağlama

Monomer, oligomer ve polimerlerin foto çapraz bağlama alanında kullanımı, polimer biliminin önemli bir dalı haline gelmiştir. Foto çapraz bağlı polimerler sadece kaplamalar, mürekkepler, yapıştırıcılar, fotolitografi gibi alanlarda kaplama malzemesi olarak değil, aynı zamanda kablo, tel ve sıcak su borularının izolasyonunda, büzülebilir tüp, boru ve köpüklerde de kullanılmaktadır. Bu alandaki araştırma sayısı hızla artmaktadır [138,139].

Polimerlerin, çapraz bağlanmasını sağlamak için ışığın (UV, görünür, veya lazer ışını) kullanıldığı yöntem foto çapraz bağlama olarak tanımlanmıştır. Işınlanan polimerler aynı zincir üzerinde iki veya daha fazla reaktif gruplar içerirler ve bu gruplar çapraz bağlanmayı başlatarak üç boyutlu ağ yapısını oluştururlar. Reaksiyon ayrıca, aynı molekülde iki veya daha fazla fonksiyonel grubu içeren çapraz bağlama reaktiflerinin eklenmesi ile de gerçekleşebilir. Poli ve di fonksiyonel monomerler çapraz bağlayıcı olarak davranabilirler. Alkinglikol, trimetilolpropan, pentaeritrol, triallil siyanürat ve triallil izosiyanüratın akrilatları en çok kullanılanlardır.

Foto kürlleme ve foto çapraz bağlama birbirinden farklı terimlerdir. Foto kürlleme, özellikle foto çapraz bağlama yapabilecek fonksiyonel grup içermeyen monofonksiyonel monomerlerin polimerleşmesini kapsar. Çalışmanın perspektifi açısından bu fark önemli değildir. Çözünebilir polimeri çözünemeyen yapan veya sıvıyı katıya dönüştüren herhangi bir fotoişlem, fotokürlleme adı altında incelenir. Fotokürlleme alanı, polimerlerin foto çapraz bağlanmasının önemli bir dalı olarak gelişmiştir. Bu konu Fouassier ve Rabek tarafından tarama ve değerlendirme makalesi olarak da ele alınmıştır [140].

2.5.2.1 Foto çapraz bağlanabilen polimerler

Foto çapraz bağlanabilir polimerler, doğrudan çapraz bağlı polimer oluşturabilmek için ışınla uyarılmış reaksiyonlar verebilen fonksiyonel gruplara sahiptirler. Foto çapraz bağlanabilir polimerler aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır:

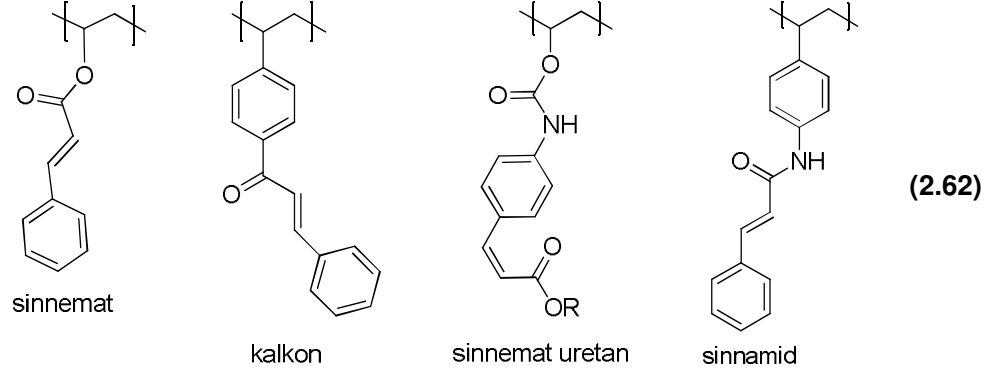
- a) Fotoliz anında kendi kendine çapraz bağlama yapabilecek fonksiyonel gruplara sahip polimerler.
- b) Fotobaşlatıcı ile karıştırılan polimerler.
- c) Çapraz bağlayıcı ile karıştırılan polimerler.
- d) Polifonksiyonel monomerler varlığında, radikalik, iyonik veya polikatılma reaksiyonları üzerinden polimerlerin sentezi.

Dört işlemin uygulanabilirliği fotoçaprazbağlanabilir polimerik materyallerin kendilerine bağlıdır. Örneğin, polietilenin (PE) zincirinde kromoforik grup olmadığından dolayı, foto çapraz bağlanmada benzofenon gibi bir başlatıcı eklenir.

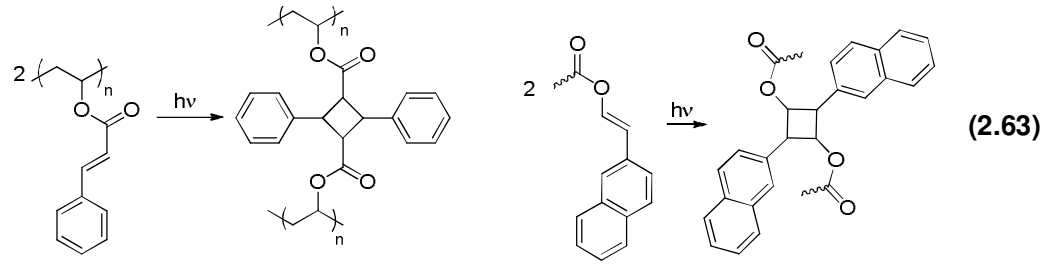
Fotoduyarlı gruplara sahip iki makromolekül zinciri arasında çapraz bağların oluşumu alternatif bir işlemdir. Fakat bu yöntem, yüksek çapraz bağlama verimliliğine neden olacak fotoaktif grupların fazla olmaması nedeniyle daha az kullanılır [141].

2.5.2.2 Fotobaşlatılmış çapraz bağlı reaksiyonlar

Foto çapraz bağlama kademeli bir yöntemdir. Başlangıç basamağı, serbest makromoleküler zincirin çapraz bağlanarak moleküler kütleleri artırmasıdır. İşlem jel oluşumu ve çapraz bağlar arasındaki zincir uzunluklarının azalması ile devam eder. Sinamat [142,143], kalkon [142,144], stilben [145,146], maleimid veya antrasen [147] yan gruplarına sahip polietilen, fotouyarılmış siklokatalma reaksiyonları ile çapraz bağ yapabilen polimerler, bunlara örnek olarak verilebilir.



Günümüzde, sinnemat grubunun çapraz bağlı reaksiyonu gibi [148,149], ticari olarak [2+2] katılmasıyla siklobutan halkalaşma (dimerleşme) reaksiyonları sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemeler, fotorezist teknolojisinde, fotolitografi alanında ve birçok UV kürenelenebilir malzemenin kullanılmasının istendiği alanda kullanılabilirler [150]. Poli(vinil sinnemat) ve poli(naftilvinil akrilat)'ın çapraz bağlanma reaksiyonu denklem (2.63)'te gösterilmiştir.

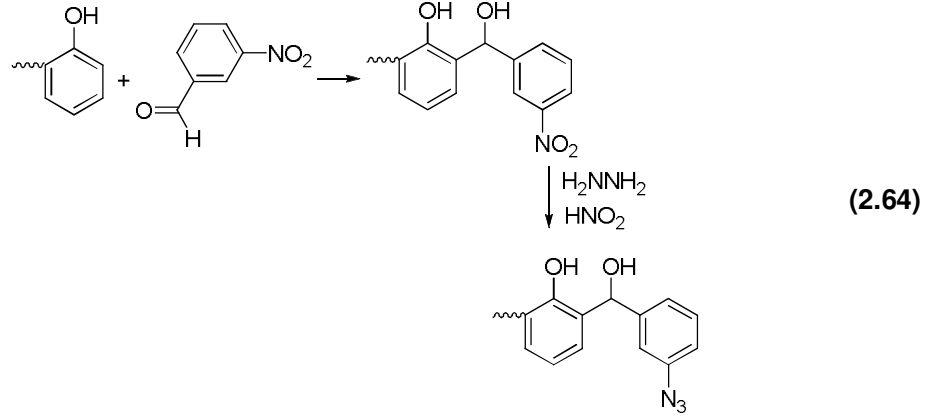


Bazı durumlarda, başlatıcı polimere eklenir ya da polimer zincirine aşılır [151-158]. Fotobaşlatıcının ışık altında uyarılması, polimer içeren ortamda alt reaksiyonları başlatan reaktif radikaller oluşturur ve bu radikaller iki makromolekül zinciri arasında çapraz bağlar üretirler. Bazen polimerin kendisi fotoçapraz bağlanabilir. Sınırlı miktarda fotobaşlatıcının polimere karıştırılması ya da polimer zincirine aşılması sonucu çapraz bağlanma reaksiyonlarında kayda değer bir artma tespit edilmiştir.

Çapraz bağlama hızının fotoduyarlayıcıların eklenmesi ile arttığı rapor edilmiştir. Bu fotoduyarlayıcılar ışığın absorpsiyonundan sonra triplet hale geçer ve diğer moleküllere enerji transfer ederler [104]. Polivinil sinnematın reaksiyon hızına fotoduyarlayıcının etkisi Çizelge 2.8'de gösterilmiştir [159,160].

Fotoliz ile, çok reaktif nitren grubuna ve azota dönüşen azidler, diğer fotoduyarlı gruplardan biridir [161-163]. Yan azid grubunun polimere eklenmesi birçok yolla

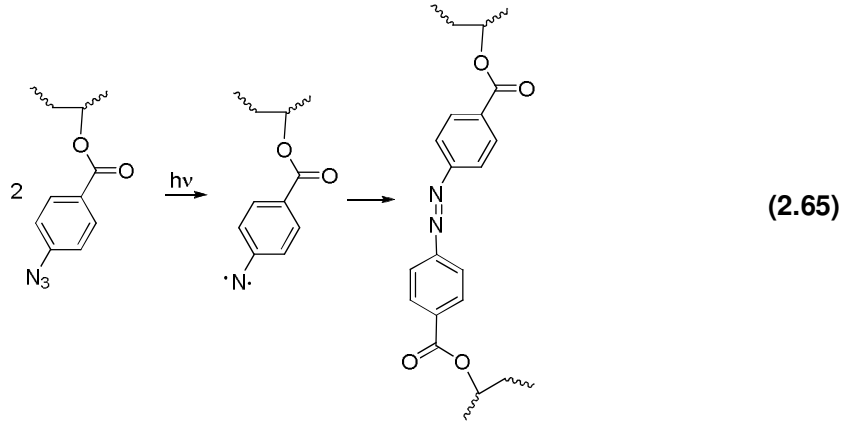
mümkündür. Bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. Novalaklara azid grubunun eklenmesi buna örnek olarak verilebilir [164].



Çizelge 2.8 : Çapraz bağlanma hızına duyarlayıcının etkisi.

Duyarlayıcı	Göreceli hız	Duyarlayıcı	Göreceli hız
-	1	2-nitrofloren	113
Naftalen	3	4-nitrometilanilin	137
Benzantron	7	4-nitrobifenil	200
Fenantren	14	Pikramid	400
Krisen	18	4-nitro-2,6-diklorodimetilanilin	561
Benzofenon	20	Michler ketonu	640
Antron	31	4-nitro-2,6-dibromodimetil anilin	797
5-nitroasetonaftalen	84	N-açıl-4-nitro-1-naftilamin	1100
4-nitroanilin	100		

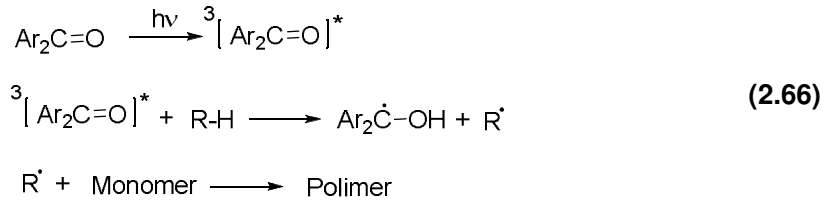
Fotoduyarlı grup içeren birçok polimer 260 nm dalga boyunda ışınlandığında, hızlıca çapraz bağlanma reaksiyonu verir. Yan grubunda azido fonksiyonel grubu taşıyan ana polimer zinciri elde edebilmek için *p*-azido-benzoil klorür ile polivinil alkol esterleştirilmiştir. Sonrasında, polimerin foto çapraz bağlanması IR ile incelenmiş ve denklem (2.65)'te görülen mekanizma önerilmiştir [165].



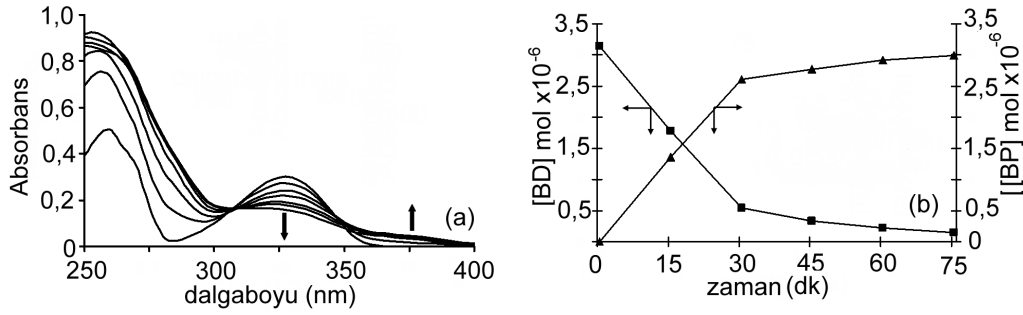
2.6 Benzodioksinon Fotokimyasının Polimer Kimyasında Kullanımı

2.6.1 Fotokimyasal maskelenmiş benzofenon ile fotobaşlama

Çevresel katkıları, düşük enerji harcamaları, oda sıcaklığında gerçekleştirilmeleri gibi birçok nedenden dolayı, fotobaşlatılmış polimerizasyonlar önemli oranda ilgi çekmektedirler. Aromatik karbonil bileşiğinin triplet uyarılmış halini, eşbaşlatıcı olarak hidrojen donör bileşiği içeren ve bimoleküler proses ile başlatıcı serbest radikalleri oluşturan fotobaşlatıcı sistemler çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar içinde, özellikle aminlerle hidrojen koparmada yüksek quantum verimine sahip olan benzofenon, serbest radikal polimerizasyonunda yaygınca kullanılan *Tip II* fotobaşlatıcıdır. Hidrojen donör olarak alkoller, aminler, eterler ve tioller; bu tip fotobaşlatıcılar olarak benzofenon türevleri, tiyoksanton, kinonlar yaygınca kullanılırlar. Benzofenon tipi başlatıcılar kullanılırken başlama bimoleküler esaslı olduğundan, yarıma tipi fotobaşlatıcılara göre daha yavaş reaksiyonu başlatırlar. Bu yüzden ışıkla uyarılmış başlamanın reaktif ön maddesi olan bu maddeler, uyarılmış triplet halde söndürülmeye daha duyarlıdırlar.

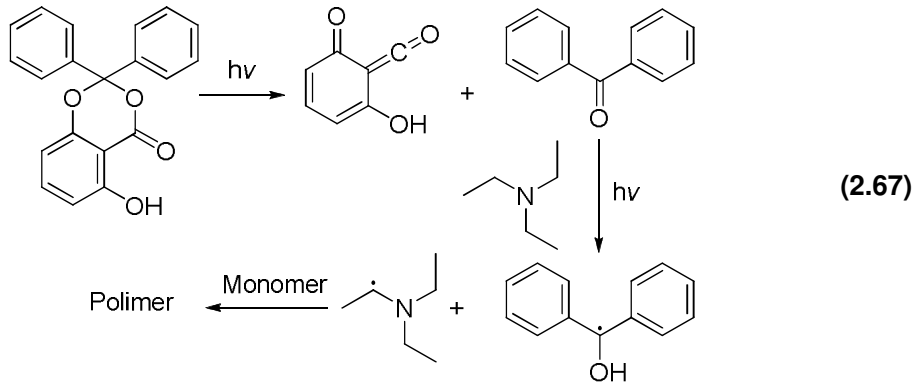


Benzodioksinonların fotolizi sırasında, ketenlerle birlikte eşzamanlı olarak benzofenon üretilir. Benzofenonların, benzodioksinonlarla maskelenmiş fotobaşlatıcı olarak üretimi, başlatıcı kabiliyeti olarak raf ömrünü uzatabilir. Bu sistemde [166], asıl fotobaşlatıcı olan benzofenon, sadece benzodioksinonların foto bozunması ile oluşur. Sonraki aşama, fotouyarılmış benzofenonun aminler ve eterler gibi hidrojen donörlerinden hidrojen koparmasıyla meydana gelen olağan radikal oluşumudur. Benzodioksinon kullanılarak maskelenmiş benzofenonla, serbest radikal polimerizasyonu için yeni bir fotobaşlatıcı sistem geliştirildiği gösterilmiştir. Benzodioksinonun 350 nm'de diklormetan içinde ışınlanması ile UV spektral değişimi incelendiğinde, benzodioksinonun hızla azalmasına ait 325 nm'deki absorpsiyon ve benzofenon artışına tekabül eden 360 nm civarındaki absorpsiyonu görülmektedir (Şekil 2.1, a). Bu durum, benzodioksinonun tükendiğini, aynı zamanda da benzofenonun arttığı GC-MS analizi ile de göstermektedir (Şekil 2.1, b).



Şekil 2.1 : (a) Benzodioksinonun 350 nm’de ışınlanmasıyla elde edilen tipik UV (a) ve GC-MS (b) kromatogramları.

Trietilamin (TEA), *N,N*-dimetil etanol amin (DMEA) ve tetrahidrofuran (THF)’den birini ve benzodioksinonu içeren karışıma, metil metakrilat (MMA), eklenip $\lambda_{inc.} = 350$ nm’de ışınlandığında poli(metil metakrilat) oluştuğu görülmektedir. Işınlanma sonucu ortaya çıkan temel haldeki benzofenonun, hidrojen donöründen (TEA) hidrojen koparmasıyla başlatıcı radikal oluşmuş ve polimer elde edilmiştir. Aminler vasıtasıyla oluşan karbon merkezli radikaller, MMA’nın serbest radikal polimerleşmesini başlatabilirler (2.67). α -Amino radikaller özellikle akrilat ve metakrilatların polimerleşmeleri için uygun hidrojen donörlerdir [167].

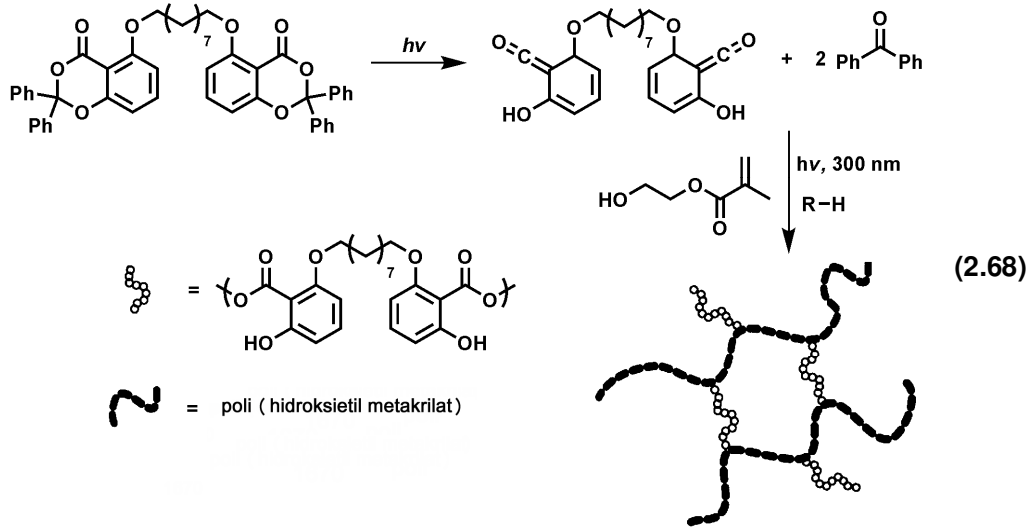


Bu başlatıcı sisteminde, başlatıcı ekleme ve gerçek başlama arasındaki zaman farkı seçilebilir. Bu durum, bu tarz başlatıcıların, kaplamanın kürlenmesinin istenen zamanda başlatıldığı ve kürlenme (polimerizasyon veya çaprazbağlama) oranının istenen düzeyde olduğu kürlenme formülasyonlarında kullanılabilmesini sağlar.

2.6.2 Monofonksiyonel monomerlerin fotobaşlatıcı ve bilinen çapraz bağlayıcılar olmadan fotouyarılmış çapraz bağlanmaları

Yan zincirlerinde hidroksil grupları içeren monovinil monomerlerinin, özel olarak tasarlanmış benzodioksinonlar kullanılarak, eşzamanlı fotouyarılmış polimerizasyonu ve çapraz bağlanması önerilmiştir [168]. Bu moleküller, hem

başlatıcı maddeyi, hem de fotouyarılmış polimer ağ oluşumunu yapan çapraz bağlama reaktifini üretme yeteneğine sahiptirler.



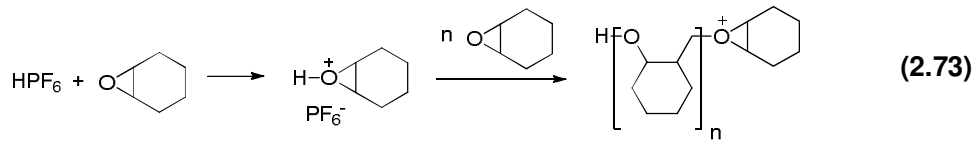
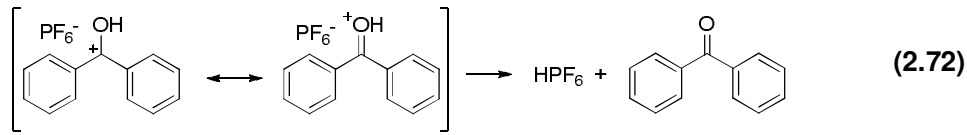
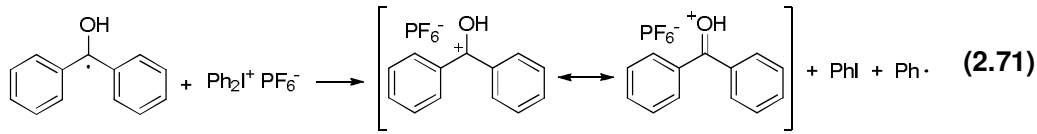
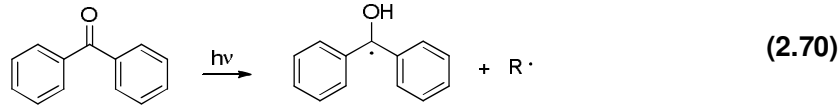
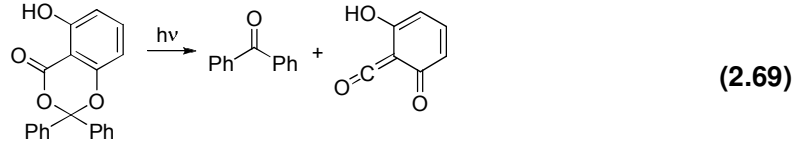
Bisbenzodioksinonların ışınlanması ile, bisketen ve benzofenon birlikte oluşurlar. İlk aşamada oluşan temel haldeki benzofenonun absorpsiyonu ile oluşan, benzofenonun uyarılmış tripleti, hidrojen donörlerinden hidrojen koparmıştır. Böylelikle, aminler vasıtasıyla oluşan karbon merkezli radikaller, HEMA'nın serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilmişlerdir. Aynı zamanda, bisketenin HEMA'nın hidroksil gruplarıyla veya eşzamanlı bir şekilde büyüyen polimerlerle reaksiyonu (2.68) ve zircirlerarası ester oluşturması yoluyla fotoçapraz bağlama gerçekleşmiştir.

2.6.3 Benzodioksinonlar kullanılarak fotobaşlatıcılı katyonik polimerizasyon

Serbest radikal sistemlerinden elde edilen bilgilere dayanarak, benzodioksinon ve naftodioksinonun, katyonik polimerizasyonun başlatılması için asit üretimini sağlamada kullanılan difeniliyodinyum tuzları için, hapsolmuş duyarlayıcı olarak davranabilmeleri uygundur. Bu durumda fotoliz anında, absorplanan ilk foton duyarlayıcıyı serbest bırakmalıdır [169]. Açığa çıkan duyarlayıcı iyodinyum tuzunu indirgemek için ikinci fotonu absorplar. Böylece katyonik polimerizasyonun başlaması için protonik asit üretilmiş olur.

Deneyssel olarak, sikloheksenoksit (CHO) iyodinyum tuzu varlığında, benzofenon, benzodioksinon ve naftadioksinonla etkili bir şekilde polimerleştirilmiştir. Işın absorplanması üzerine, benzodioksinon reaksiyon (2.69)'a göre fotoliz olmuştur. Benzofenonun ikinci fotonu absorplaması, çözücü veya monomerden hemen hidrojen koparan triplet benzofenonun oluşumunu sağlamıştır (2.70). (2.72)'deki reaksiyonun ispatı için lazer flaş fotoliz denemeleri yapılmıştır. Benzofenonun triplet

hal formunun hidrojen koparmasında, $k_q = 1.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olan bimoleküler bir hız sabiti gözlenmiştir. Bu işlemde, güçlü indirgeyici ajan olarak bilinen ($E_{1/2}^{\text{ox}} \sim -0.7 \text{ V}$ (SCE)) difenilketil radikalleri oluşturulmuş [170] ve difenilketil radikallerinin iyodinyum tuzlarını indirgediği rapor edilmiştir (2.71) [171-173]. Oksokarbenyum iyonu benzofenon ve aside parçalandığından (2.72) geri elektron transfer reaksiyonu göz ardı edilebilir [174]. Ardından gelen protonik asit, CHO'nun katyonik polimerizasyonunu başlatır (2.73).

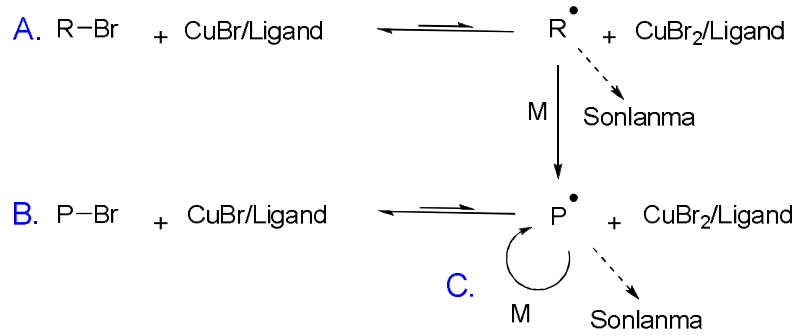


2.6.4 Benzodioksinonların ve ATRP'nin birleşimi ile aşı kopolimer eldesi

Son yıllarda temel bilimsel ve uygulamalı ilgi, polimerik meteryallerin kompozisyonunun, moleküler yapısının, fonksiyonlitesinin ve moleküler ağırlık dağılımının kontrolüne izin veren yeni sentetik yöntemlerin gelişimine odaklanmıştır. Son on yıl boyunca, kontrollü yaşayan radikal polimerizasyonu [175-178], blok [179], aşı [180], yıldız [181] ve fonksiyonel polimerler gibi, polimerlerin yeni kompleks yapılarını hazırlamak için çok kullanılan sentetik yöntem olmuştur. Bu konuda, Nitroksid aracılığıyla polimerizasyon (NMP) [182,183], kararlı radikal aracılığıyla serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) , atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) [175,177,184-187], tersinir katılma ayırma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) [188,189] yöntemleri ilgi çekmişlerdir. Bu yöntemler

makromoleküler yapıların sentezinde başarılı bir şekilde kullanılmışlardır. Bunların arasında, moleküler ağırlığı ve yapıyı kontrol edebilme kabiliyeti, işleme kolaylığı ve geniş aralıktaki monomere uygulanabilirliği sayesinde ATRP en çok kullanılan yöntem olmuştur. ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu), çeşitli monomerlerin, katalizörlerin, çözücülerin ve sıcaklıkların kullanılabilirdiği elverişli bir yöntemdir. Uygun katalizörlerin tasarlanmasıyla, başlatıcı yapıların uygun seçilmesiyle ve polimerleşme şartlarının ayarlanması ile ATRP geliştirilebilir. Molekül ağırlığı lineer olarak artar ve yaşayan polimerleşme yöntemlerinde olduğu gibi düşük polidisperiteye sahip polimerler elde edilir [186,187]. Başlatıcı olarak genellikle halojen içeren organik bileşikler seçilir. Bu bileşiklerin α -karbonunda karbonil, siyano ve halojenler gibi, oluşacak serbest radikali kararlı kılacak elektron çekici gruplar bulunur.

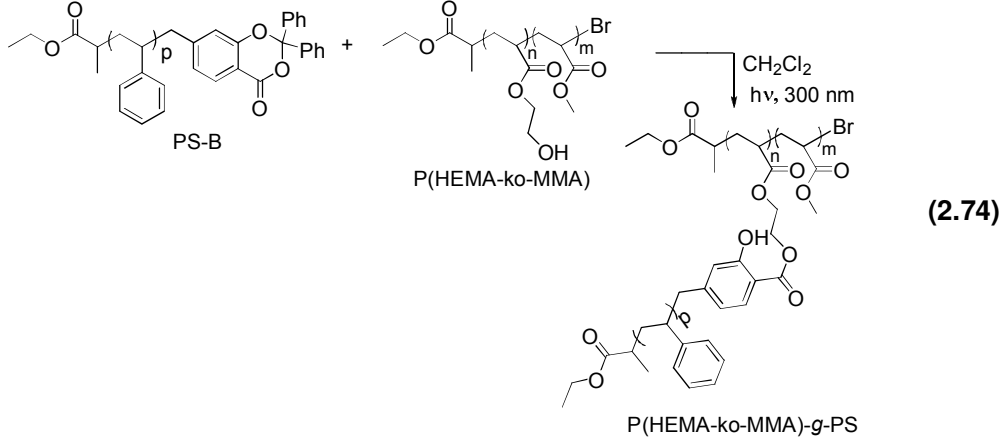
Katalizörler, ATRP'deki en önemli bileşiklerdir. Aktif ve hareketsiz türler arasındaki değişim dinamiğinin ve atom transfer dengesinin pozisyonunu belirler. ATRP'de çok çeşitli metal kompleksleri ve ligandlar denenmiştir. Ancak, en çok kullanılan geçiş metali bakırdır. Ligandların ana rolü, geçiş metal tuzlarını organik ortamda çözmektir. Bipiridin (BPY) ve pentametildietilentriamin (PMDETA) en çok kullanılan ligandlar arasındadır. ATRP'de temel reaksiyonlar başlangıç, çoğalma ve sonlanma aşamalarını içermektedir. Genel ATRP reaksiyonu gösterimi Şekil 2.2'te görülmektedir.



A. Başlama, B. hareketsiz türler ile denge, C. Çoğalma

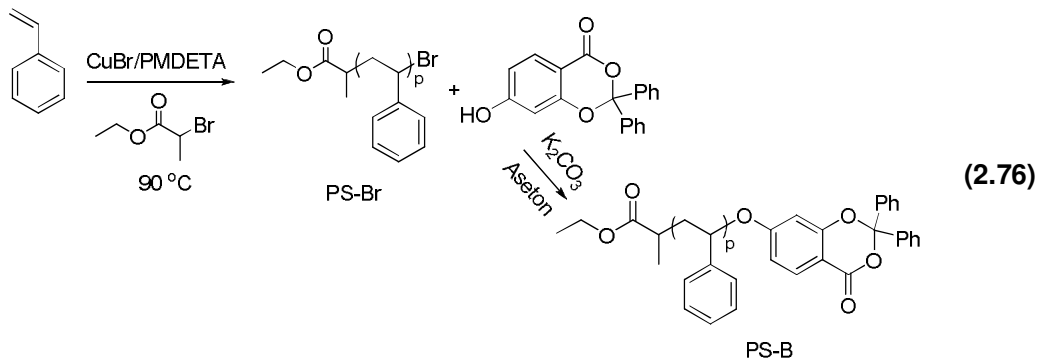
Şekil 2.2 : Genel ATRP reaksiyonu gösterimi.

Benzodioksinonların fotolizi ile oluşan keten arayapılarının, hidroksil gruplarıyla kemoseçici reaksiyonlarının avantajlarını kullanan fotouyarılmış aşırı polimerizasyonu elde edilebildiği görülmektedir [190].



Metil metakrilat (MMA) ve 2-hidroksietil metakrilatın (HEMA) metanol içinde, başlatıcı olarak etil-2-bromopropionat ve katalizör olarak CuCl/2,2'-bipiridin kullanılarak ATRP yöntemi ile 10°C'de sentezlenmiş lineer kopolimerleri, aşırı polimerizasyonunda kullanılarak, fotoliz ile esterleşme sonucu hidroksi yan gruplarından aşılarmıştır.

Fotokimyasal olarak aktif benzodioxinon fonksiyonlu polistirenin (PS-B)'nin iki basamakta sentezlendiği gösterilmiştir. İlk olarak, CuBr/PMDETA (N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin) kullanılarak, ATRP yöntemi ile stirenin polimerleştirilmesinde uç grubunda Br olan bir öncül polimer elde edilmiş, ardından elde edilen polimerin (PS-Br), aseton içinde, K₂CO₃ varlığında benzodioxinon ile reaksiyonu sonucu, uç biriminde benzodioxinon grubu taşıyan polistirenin elde edildiği gösterilmiştir.



ATRP yöntemi ile sentezlenmiş ve hidroksil fonksiyonuna sahip ana zincir ile benzodioxinon uç gruplu yan zincir segmentlerinin fotolizi sonucu oluşan keten ve hidroksil gruplarının esterleşme reaksiyonları sonucu aşılarmış kopolimerin elde edilmiş olduğu gösterilmiştir [190].

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan Cihaz ve Teknikler

Erime noktası ölçümleri Gallenkamp marka elektrotermal cam banyolu düzenekte gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünlerin ^1H -NMR spektrumları Bruker 250.133 MHz cihazında, ^{13}C -NMR spektrumları Varian Unity 300MHz cihazında alınmıştır. Kimyasal kaymalar TMS iç standartına göre δ (ppm) cinsinden, etkileşme sabitleri (^1H - için 250 ve ^{13}C için 75 MHz) J ise Hz cinsinden verilmiştir. Gaz kütle spektrumları Thermo Finnigan Trace DSQ cihazında, Zebron ZB-5MS (5% silarilen, 95% polidimetilsiloksan) kolonu kullanılarak alınmış, ayrıca cihaza entegre prob kullanılarak da doğrudan kütle spektrumları alınmıştır. UV spektrumları Shimadzu UV-1601 spektrometre ile ölçülmüştür. Polimerlerin molekül ağırlıkları GPC'de Waters Styragel kolon (HR series 2, 3 and 5E), Waters 410 Differensiyal Refraktometre dedektör ve polistiren standardı ile 0.3 mL/dk akış hızında, THF veya DMF elüenti ile alınmıştır. FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum One B spektrometresinde ölçülmüştür. T_g ölçümleri Perkin Elmer Diamond DSC cihazında, $10\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ ısıtma oranı ve azot akış altında gerçekleştirilmiştir. Fotoliz deneyleri Rayonet fotoreaktörde, $\lambda > 300\text{ nm}$ ve $\lambda > 350\text{ nm}$ ışık yayan ve ışık şiddeti, Delta ohm HD-9021 güç metresi ile $2.3 \cdot 10^{-3}\text{ mW cm}^{-2}$ olarak ölçülen 16 adet lamba ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar Merck marka analitik ince tabaka kromatografi (TLC) (Silicagel HF₂₅₄) ile izlenmiş, zonlar 254 nm UV ışık altında, vanilin sülfürik asit spreyi ile veya iyot buharı ile renklendirilerek görünür hale getirilmiştir. Kolon kromatografisi için E. Merck marka silikajel (Silicagel 60, 230-400 mesh) kullanılmıştır. Preparatif ince tabaka kromatografisi için Merck marka Silicagel 60 HF₂₅₄ kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler Aldrich, Acros, Merck firmalarından sağlanmış ve doğrudan kullanılmıştır. Susuz reaksiyonlarda kullanılan tüm cam malzemeler $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat süreyle etüvde kurutulmuş, azot atmosferinde ortam sıcaklığına getirilerek kullanılmıştır. THF, benzen, toluen sodyum teli üzerinden; diklormetan CaH_2 üzerinden; aseton 4 A moleküler sieve üzerinden; etilasetat ve hekzan damıtılarak; dietileter ise doğrudan kullanılmıştır. MMA ve HEMA bazik alümina kolondan geçirilip, AIBN ise etilalkolden kristallendirilip kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Etilenglikol dimetileter,	(Acros, %99+),
2,6-Dihidroksibenzoik asit,	(Acros, %97),
4-Dimetilaminopridin,	(Acros, %99),
Benzofenon,	(Acros, %99),
Tiyonil klorür,	(Acros, %99.7),
Triflorasetik asit,	(Acros, %99),
Triflorasetik anhidrit,	(Acros, %99),
2,4-Dihidroksibenzoik asit,	(Acros, %97),
3,7-Dihidroksi-2-naftoik asit,	(Aldrich, %95),
1,4-Dihidroksi-2-naftoik asit,	(Aldrich, %98),
3,5-Dihidroksi-2-naftoik asit,	(Aldrich, %97),
Potasyum karbonat,	(Aldrich, >%99),
3-Bromo-1-propanol,	(Aldrich, %97),
1,2-Dibromoetan,	(Acros, %99),
1,9-Dibromononan,	(Acros, %99),
1,3-Benzodioksolan,	(Acros),
Benzoil klorür,	(Acros, %99),
Demir(III)klorür,	(susuz, Fluka, >% 97),
1,2-Benzendimetanol,	(Aldrich, >%95),
1,4-Benzendimetanol,	(Aldrich, >%97),
Bifenil-4,4'diol,	(Merck, >%96),
1,6-Hekzametilendiamin,	(Aldrich, %98),
Benzidin,	(Fluka, >%98),
Metil metakrilat,	(Aldrich, %99),
Hidroksietil metakrilat,	(Aldrich, %96),
2,2'-Azobis(2-metilpropionitril),	(Aldrich, %98),
Trimetilolpropan triakrilat	(Aldrich, %95).

3.3 Benzo ve Naftodioksinonlar İçin Genel Sentez Yöntemleri

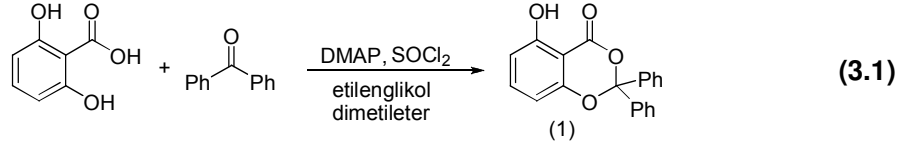
Yöntem 1: İki boyunlu bir balona azot altında 2-hidroksi benzoik asit veya 2-hidroksi naftoikasit (1 ek.) türevleri ve benzofenon (1.5 ek.) konur. Balon dıştan soğutularak 0 °C'ye getirilir. Üzerine, azot atmosferi altında, triflorasetik asit (12 mmol asit için 10 mL) ve triflorasetik anhidrit (12 mmol asit için 11 mL) eklenir. Hazırlanan çözelti yavaşça oda sıcaklığına getirilir ve 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda TFA ve TFAA dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün etilasetatta çözülür ve NaHCO₃

çözeltisi ile asitliği giderilene kadar yıkanır. Organik faz MgSO₄ ile kurutulduktan sonra çözücüsü uçurulur. Geriye kalan ham ürün kolon kromatografisi (Etilasetat-hekzan) ile saflaştırılır [191].

Yöntem 2: Bir balona 2-hidroksibenzoik asit türevleri (1ek.) ve DMAP (0.1 ek) konur. Etilenglikol dimetileter (0.1mol asit için 125 mL) ve benzofenon (1.5 ek.) karışıma eklenir. Karışım 0°C'ye soğutulur ve üzerine azot atmosferi altında damla damla tiyonil klorür (1.5 ek) eklenir. Karışım oda sıcaklığında 18 saat karıştırılır. Bu süre sonunda, uçucu bileşikler vakum altında karışım üzerinden azot gazı geçirilerek giderilir. Ham ürün kolon kromatografisi (Etilasetat-hekzan) ile saflaştırılır [192].

3.4 Benzo ve Naftodioksinon Türevlerinin Sentezleri

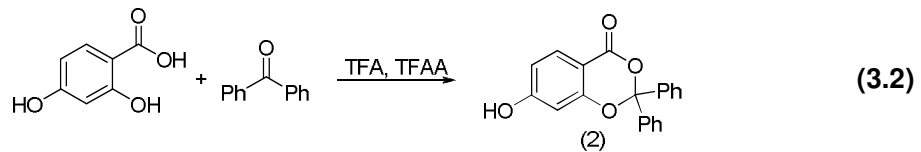
3.4.1 5-Hidroksi-2,2-difenil-4h-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (1) sentezi



2,6-Dihidroksibenzoik asit (5.0 g, 32 mmol), DMAP (0.38 g, 3.2 mmol), etilenglikol dimetileter (20 mL) ve benzofenon (8.8 g, 24 mmol) yöntem 2'ye göre, reaksiyona konulur. 0°C'deki karışıma, damla damla tiyonil klorür (5.6 g, 48 mmol) eklenir. Ele geçen ham ürün kolon kromatografisi (5/95, Etilasetat/Hekzan) ile saflaştırılır. Verim, 3.6 g (% 35).

¹H-NMR (CDCl₃): δ= 10.12 (s, 1H, OH), 7.58-7.53 (m, 4H, Ar), 7.42-7.30 (m, 7H, Ar), 6.64 (d, *J*= 8.23, 1H, Ar), 6.54 (d, *J*= 8.20, 1H, Ar). FT-IR (cm⁻¹): 3260, 3063, 1696, 1629, 1589, 1200, 1056, 810, 754. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}, nm (ε, L mol⁻¹ cm⁻¹); 327 (3295), 259 (5544), 230 (9802).

3.4.2 7-Hidroksi-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (2) sentezi

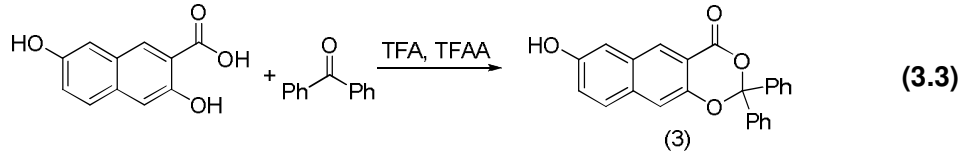


2,4-Dihidroksibenzoik asit (2.5 g, 16 mmol), benzofenon (4.4 g, 24 mmol), triflorasetik asit (13 mL) ve triflorasetik anhidrit (14 mL) yöntem 1'e göre reaksiyona

konulur. Ele geçen ham ürün kolon kromatografisi (20/80, Etilasetat/Hekzan) ile saflaştırılır. Verim, 0.9 g (17 %). E.n.: 63-65 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ= 10.43 (s, 1H, OH), 7.60-7.54 (dd, J=7.4, 1.4, 4H, Ar), 7.35-7.31 (m, 6H, Ar), 7.71 (d, J=8.7, 1H, Ar), 6.63 (s, 1H, Ar), 6.52 (d, J=8.6, 1H, Ar). FT-IR (cm⁻¹): 3230, 2975, 1687, 1612, 1594, 1491, 1447, 1240, 1121, 960, 750. UV (CH₂Cl₂): λ_{max.}, nm (ε, Lmol⁻¹ cm⁻¹); 303 (8932), 263(18470), 229 (21869). MS (EI) m/z (%): 318(60), 273(7), 241(8), 183(80), 136(100), 105(67), 77(47), 71(42), 43(27).

3.4.3 7-Hidroksi-2,2-difenil-4H-nafto[2,3-d][1,3]dioksin-4-on (3) sentezi



3,7-Dihidroksi-2-naftoik asit (5.0 g, 24 mmol), benzofenon (6.7 g, 37 mmol), triflorasetik asit (21 mL) ve triflorasetik anhidrit (23 mL) yöntem 1'e göre reaksiyona konulur. Ele geçen ham ürün kolon kromatografisi (10/90, Etilasetat/Hekzan) ile saflaştırılır. Verim, 1.6 g (%18), E.n.: 267-270 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ= 9.82 (s, 1H, OH), 8.29 (s, 1H, Ar-H-1), 7.88-7.12 (m, 12H, Ar), 7.45 (s, 1H, Ar), 7.11 (s, 1H, Ar). FT-IR (cm⁻¹): 3462, 3065, 1717, 1615, 1353, 1249, 1203, 1143, 950, 760 UV (CH₂Cl₂): λ_{max.}, nm (ε, Lmol⁻¹ cm⁻¹); 386 (2814), 299 (12486) ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): 161.50, 155.80, 149.29, 140.48, 132.46, 131.10, 130.39, 129.96, 129.49, 129.22, 126.79, 123.87, 115.38, 114.29, 110.71. MS (EI) m/z (%): 368(22), 323(3), 186(100), 158(65), 130(55), 105(45), 102(25), 77(45), 42(23).

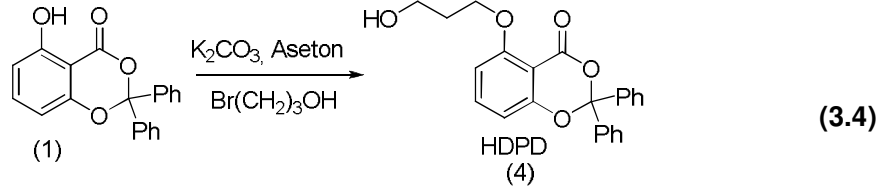
3.5 Benzodioksinonların Alkilbromür ile Genel Eterleşme Reaksiyonu

Yöntem 3: Dibi yuvarlak bir balonda fenolik hidroksi içeren benzo veya nafto dioksinon bileşiği (1 ek), aseton (1.5 mmol dioksinon için 15 mL) ile çözülür ve üzerine susuz potasyum karbonat (10 ek) eklenir. 2 Saat oda sıcaklığında karıştırılır. Sonra, karışıma bromo-alkan (3 ek) eklenir ve karışım 4 saat süreyle kaynatılır. TLC ile reaksiyonun takibi yapılır. Çıkış bileşiği tükenmemişse kaynatmaya devam edilir. Kaynatma sonrası oda sıcaklığına gelen karışım süzülür. Aseton dönel buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ham ürün dietileterde çözülür. Çözelti Na₂SO₄ ile

kurutulur. Dietileter çözültü hacminin yarısına kadar uçurulduktan sonra, kolon kromatografisi (Etilasetat-Hekzan) uygulanarak saf ürün elde edilir.

3.5.1 5-(3-Hidroksipropoksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (HDPD)

(4) sentezi

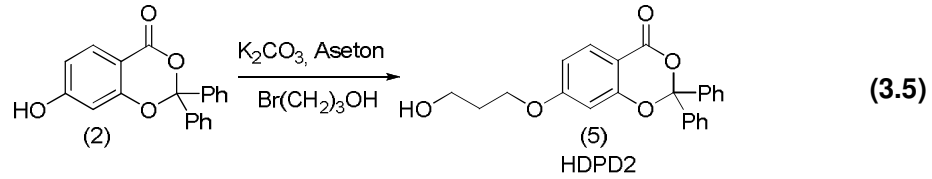


Hidroksi-benzodioksinon bileşiği, (1), (0.5 g, 1.6 mmol), susuz potasyum karbonat (2.2 g, 16 mmol), aseton (15 mL) ve 3-bromo-1-propanol (0.40 mL, 4.8 mmol) yöntem 3' e göre reaksiyona konulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile (10/90, Etilasetat -Hekzan) saflaştırılır. Verim, 0.47 g (% 80), E.N.; 155-158°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ=7.57-7.26 (m, 11H, Ar), 6.76 (d, *J*=8.2, 1H, Ar), 6.51 (d, *J*=8.3, 1H, Ar), 4.17 (s, 1H, OH), 4.12 (t, *J*= 5.6, 2H, OCH₂), 3.85 (t, *J*= 6.1, 2H, CH₂OH), 2.11-2.02 (m, 2H, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ= 159.50, 156.98, 138.55, 135.87, 128.09, 127.49, 125.44, 108.62, 104.97, 68.35, 64.84, 60.75, 30.62, 14.25. FT-IR (cm⁻¹): 3400, 2948, 2800, 1728, 1608, 1460, 1250, 1208, 1100, 705. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}., nm (ε, L mol⁻¹ cm⁻¹): 320 (4482), 258 (6105), 230(10283). MS (EI) *m/z* (%): 378 (2), 377 (6), 273 (3), 195 (32), 194 (100), 136 (87), 110 (40), 105 (48), 77 (32), 41 (11).

3.5.2 5-(3-Hidroksipropoksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (HDPD2)

(5) sentezi

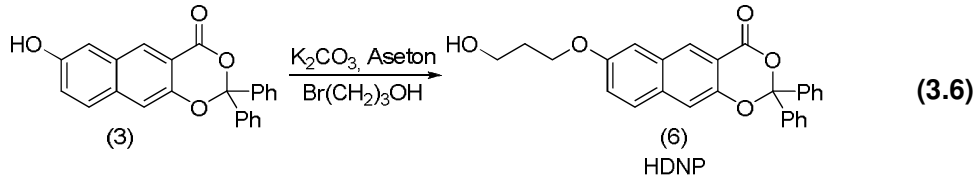


Hidroksi-benzodioksinon bileşiği, (2), (0.27 g, 0.85 mmol), susuz potasyum karbonat (1.3 g, 9.4 mmol), aseton (10 mL) ve 3-bromo-1-propanol (0.22 mL, 2.6 mmol) yöntem 3'e göre reaksiyona konulur. Elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi ile (30/70, % Etilasetat-Hekzan) saflaştırılır. Verim, 0.15 g (% 47).

¹H-NMR (CDCl₃): δ= 7.69 (d, *J*= 8.75, 1H, Ar), 7.59-7.55 (m, 4H, Ar), 7.35-7.26 (m, 6H, Ar), 6.60 (s, 1H, Ar), 6.50 (dd, *J*= 8.81, 2.3, 1H, Ar), 4.14 (s, 1H, OH), 4.10 (t,

$J=6.12$, 2H, OCH_2), 3.81 (t, $J=5.89$, 2H, CH_2OH), 2.02 (m, 2H, CH_2). FT-IR (cm^{-1}): 3421, 3065, 2952, 1737, 1617, 1583, 1498, 1447, 1274, 1175, 1124, 1019, 838, 764. UV (CH_2Cl_2): λ_{max} , nm (ϵ , $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$); 296 (8308), 266 (20101), 232 (25800). MS (EI) m/z (%): 378 (1), 376 (15), 273 (3), 194 (63), 137 (100), 105 (42), 77 (21), 43 (22).

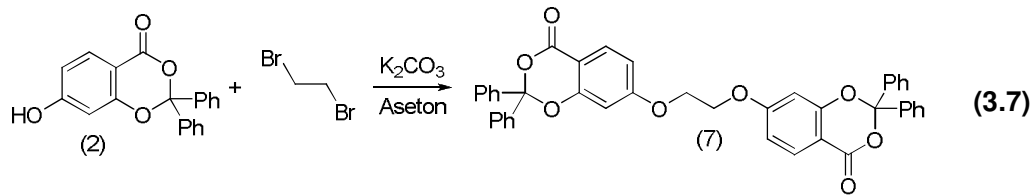
3.5.3 7-(3-Hidroksipropoksi)-2,2-difenil-4H-nafto[2,3-d][1,3]dioksin-4-on (HDNP) (6) sentezi



Naftodioksinon bileşiği, (3), (0.15 g, 0.41 mmol), susuz potasyum karbonat (0.57 g, 4.1 mmol), aseton (10 mL) ve 3-bromo-1-propanol (0.10 mL, 1.2 mmol) yöntem 3'e göre reaksiyona konulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile (30/70, Etilasetat-Hekzan) saflaştırılır. Sarı renkte ürün, 0.15 g (% 85), E.n.: 127-130 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$): 8.29 (s, 1H, Ar), 7.65-7.60 (m, 4H, Ar), 7.42 (s, 1H, Ar), 7.36-7.17 (m, 8H, Ar), 7.03 (s, 1H, Ar), 4.11 (t, $J=6.0$, OCH_2 , 2H), 3.86 (t, $J=5.9$, CH_2OH , 2H), 2.10-2.04 (m, 2H, CH_2), 1.93 (br.s, 1H, OH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 162.03, 156.59, 150.44, 140.11, 133.49, 130.88, 129.39, 128.78, 128.61, 126.91, 123.41, 115.58, 113.60, 107.79, 65.88, 60.42, 32.08. FT-IR: 3426, 3061, 2949, 2880, 1741, 1614, 1248, 1132, 701 cm^{-1} . UV (CH_2Cl_2): λ_{max} , nm (ϵ , $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$); 382 (1678), 299 (8730), 240 (7521). MS (EI) m/z (%): 426 (3), 286 (3), 244 (100), 186 (20), 158 (28), 105 (30), 77 (7), 28 (12).

3.5.4 1,2-Bis-(4-okso-2,2-difenil-[1,3]-dioksin-7-il-oksi) etan (7) sentezi

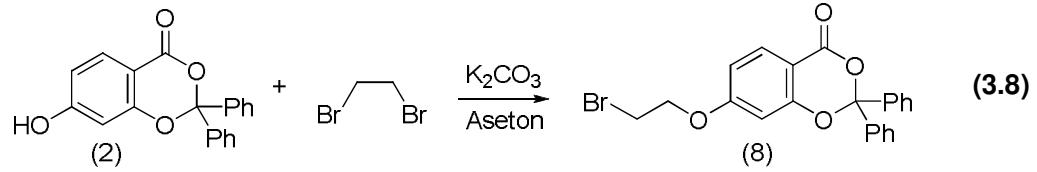


Hidroksi-benzodioksinon, (2), (1.0 g, 3.1 mmol) ve susuz potasyum karbonat (4.3 g, 31 mmol) aseton (25 mL) içerisinde 3 saat süreyle karıştırılır. Sonra, karışıma 1,2-dibrometan (0.3 g, 1.6 mmol) eklenir ve 16 saat boyunca kaynatılır. Bu süre sonunda karışım oda ısısına getirilir ve diklormetan (100 mL) ile seyreltilir. Karışım

süzülür ve dönel buharlaştırıcıda çözücüler uçurular. Kalan katı petrol eteri ile yıkanır. Sonra, karışım kolon kromatografisi ile saflaştırılır (30/70, Etilasetat-Hekzan). Verim, 0.18 g (17 %), E.n.: 246-248 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.79-7.76 (d, J = 8.7, 2H, Ar), 7.59-7.55 (m, 8H, Ar), 7.38-7.30 (m, 12H, Ar), 6.65 (s, 1H, Ar), 6.64 (s, 1H, Ar), 6.61-6.58 (d, J = 8.7, 1H, Ar), 6.60-6.57 (d, J = 8.7, 1H, Ar), 4.35 (s, 4H, CH_2O). FT-IR (cm^{-1}): 3090, 1728, 1613, 1449, 1263, 1179, 1124, 1020, 956, 700. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ =165, 161, 158, 140, 132, 130,129, 126, 110, 108, 107, 102, 67. MS (EI) m/z (%): 662 (1), 480 (10), 298 (55), 270 (20), 253 (15), 182 (100), 152 (5), 106 (7), 105 (85), 77 (25), 71 (27), 43 (8), 42 (25). UV (CH_2Cl_2): λ_{max} , nm (ϵ , $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 296.5 (8748), 267 (21763), 231 (30468).

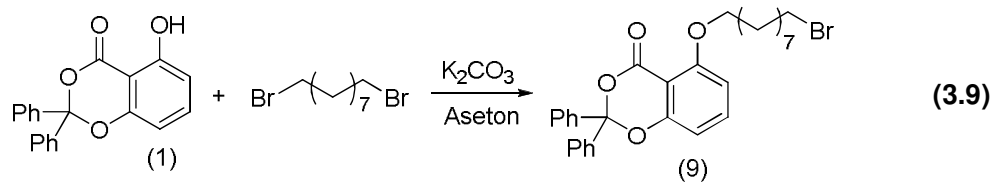
3.5.5 7-(2-Bromoetoksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (8) sentezi



Hidroksi-benzodioksinon, (2), (0.70 g, 2.2 mmol), aseton (20 mL), potasyum karbonat (3.4 g, 22 mmol), 1,2-dibromoetan (1.2 g, 6.4 mmol) yöntem 3'e göre reaksiyona konular. Reaksiyon sona erdiğinde karışım kolon kromatografisi ile saflaştırılır (30/70,Etilasetat-Hekzan). Elde edilen bromo-benzodioksinon (8), tetraklorometan ile tekrar kristallendirilir. Verim, 0.2 g (% 21), E.n.:143-145 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.76 (d, J = 8.7, 1H, Ar), 7.59 -7.56 (m, 4H, Ar), 7.36-7.31 (m, 6H, Ar), 6.62 (s, 1H, Ar), 6.57 (d, J = 8.6, 1H, Ar), 4.31 (t, J = 6.2, 2H, CH_2O), 3.63 (t, J = 6.1, 2H, CH_2Br). FT-IR (cm^{-1}): 3059, 2920, 1723, 1615, 1581, 1444, 1263, 1165, 959, 760. UV (CH_2Cl_2): λ_{max} , nm (ϵ , $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 296 (5110), 263 (13122), 229 (20055). MS (EI) m/z (%): 427 (10), 424 (10), 244 (72), 242 (80), 136 (80), 105 (65), 77 (45), 51 (10).

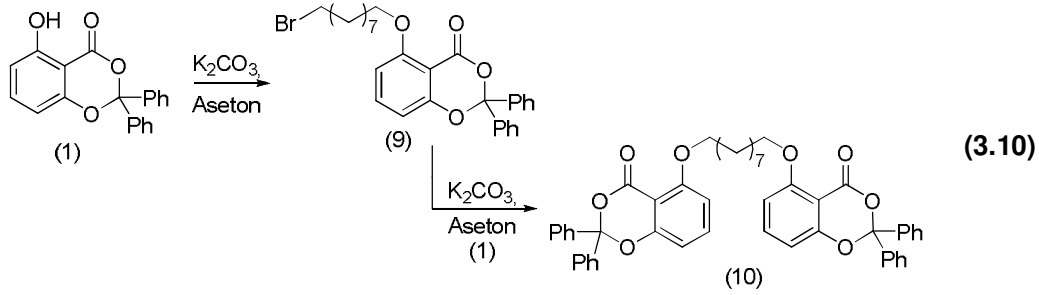
3.5.6 5-(9-Bromononiloksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (9) sentezi



Hidroksi-benzodioksinon, (1), (0.60 g, 1.9 mmol), aseton (20 mL), potasyum karbonat (2.6 g, 19 mmol), 1,9-dibromononan (1.6 g, 5.6 mmol) yöntem 3'e göre reaksiyona konulur. Reaksiyon sona erdiğinde, ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (20/80, Etilasetat-Hekzan). Verim, 0.70 g (% 71), E.n.: 80-83 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ= 7.59-7.58 (dd, *J*= 8.1, 2.3, 4H, Ar), 7.56-7.55 (m, 1H, Ar), 7.38-7.28 (m, 6H, Ar), 6.72-6.69 (d, *J*= 8.1, 1H, Ar), 6.50-6.47 (d, *J*= 8.3, 1H, Ar), 3.95 (t, *J*= 6.7, 2H, CH₂O), 3.39 (t, *J*= 6.6, 2H, CH₂Br), 1.86-1.64 (m, 4H, CH₂), 1.43-1.25 (m, 10H, CH₂). FT-IR (cm⁻¹): 3064, 2924, 2847, 1742, 1609, 1580, 1242, 1090, 850, 750 cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}, nm (ε, l mol⁻¹ cm⁻¹); 320 (5523), 258 (6887), 230 (13284). MS (EI) *m/z* (%): 524 (1), 396 (2), 340 (71), 182 (15), 136 (100), 105 (55), 77 (12), 55 (25).

3.5.7 1,9-Bis-(4-okso-2,2-difenil-[1,3]-dioksin-5-il-oksi) nonan (10) sentezi

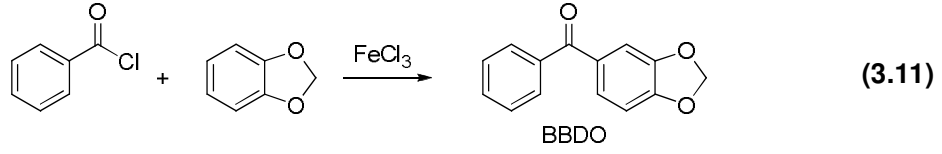


Hidroksi-benzodioksinon, (1), (0.6 g, 1.9 mmol) ve susuz potasyum karbonat (5.0 g, 36 mmol) aseton (25 mL) içerisinde 3 saat süreyle karıştırılır. Sonra, 5-(9-bromononyloksi)-2,2-difenil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on, (9), (0.7 g, 1.3 mmol) karışıma eklenir ve 16 saat boyunca kaynatılır. Sonra karışım oda ısısına getirilir ve eter (100 mL) ile seyreltilir. Karışım süzülür ve dönel buharlaştırıcıda çözücüler uçurulur. Kalan katı petrol eteri ile yıkanır. Sonra kolon kromatografisi ile saflaştırılır (20/80, Etilasetat-Hekzan). Verim, 0.6 g (% 59), E.n.: 138-141 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ= 7.59-7.58 (dd, *J*= 8.1, 2.3, 8H, Ar), 7.41-7.28 (m, 10H, Ar), 6.72-6.69 (d, *J*= 8.3, 2H, Ar), 6.52-6.49 (d, *J*= 8.7, 2H, Ar), 3.96 (t, *J*= 6.7, 4H, CH₂O), 1.86-1.74 (m, 4H, CH₂), 1.43-1.22 (m, 10H, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 160.2, 156.9, 138.8, 135.4, 127.9, 127.7, 127.6, 127.4, 125.4, 107.9, 105.8, 104.7, 103.6, 68.5, 68.3, 52.7, 30.7, 28.3, 28.2, 28.0, 27.7, 24.6. FT-IR (cm⁻¹): 3059, 2927, 2853, 1749, 1608, 1508, 1247, 1083, 694. UV (THF): λ_{max}, nm (ε, l mol⁻¹ cm⁻¹); 318 (8780), 256 (10760), 232 (15180). MS (EI) *m/z* (%): 761 (1), 396 (15), 331 (10), 244 (5), 182 (73), 152 (15), 105 (100), 77 (65), 51 (37).

3.6 Naftodioksinon ile Maskelenmiş Fotobaşlatıcı Sentezi

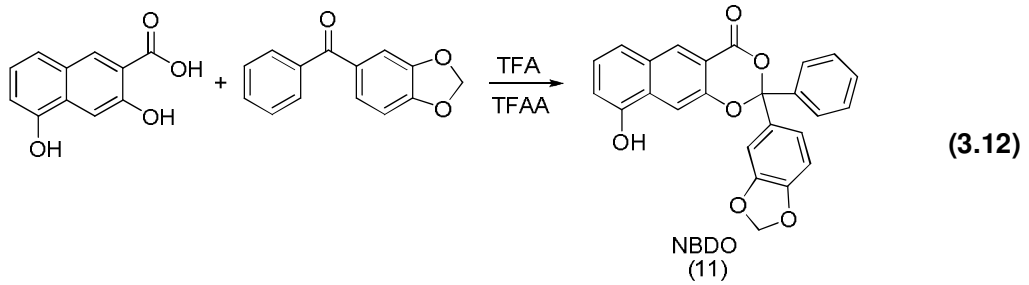
3.6.1 5-Benzoil-1,3-Benzodioksol (BBDO) sentezi



Dibi yuvarlak balon içerisine, azot altında 1,3-benzodioksol (6.0 g, 49 mmol), 50 mL CH_2Cl_2 ve benzoil klorür (7.5 g, 54 mmol) konulur. 0-5 °C' ye soğutulan karışımın üzerine kuru FeCl_3 (9.0 g, 55 mmol) eklenir. Karışım oda sıcaklığında iki saat karıştırıldıktan sonra, buza dökülür ve HCl ile asitlendirilir. Diklormetan ile ekstrakte edilir. Organik faz suyla nötralleşene kadar yıkanır ve Na_2SO_4 ile kurutulur. Çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra kahverengi ham ürün elde edilir. Kolon kromatografisi (10/90, Etilasetat/Hekzan) ile saflaştırılır. Verim, 4.0 g, (% 36).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.74-7.71 (d, J = 7.5, 2H), 7.52-7.42 (m, 2H), 7.55 (t, J =7.5, 1H), 7.37-7.35 (m, 1H), 7.35 (s, 1H), 6.85 (d, J = 7.5, 1H), 6.05 (s, CH_2 , 2H). FT-IR (cm^{-1}): 3065, 3025, 2903, 1746, 1651, 1601, 1578, 1503, 1485, 1445, 1352. UV (CH_2Cl_2): λ_{max} , nm (ϵ , $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); 316 (9050), 279 (6492), 238 (20941).

3.6.2 2-(Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-2-fenil)-9-hidroksi-4H-nafto [2,3-d] [1,3]-dioksin-4-on (NBDO) (11) sentezi



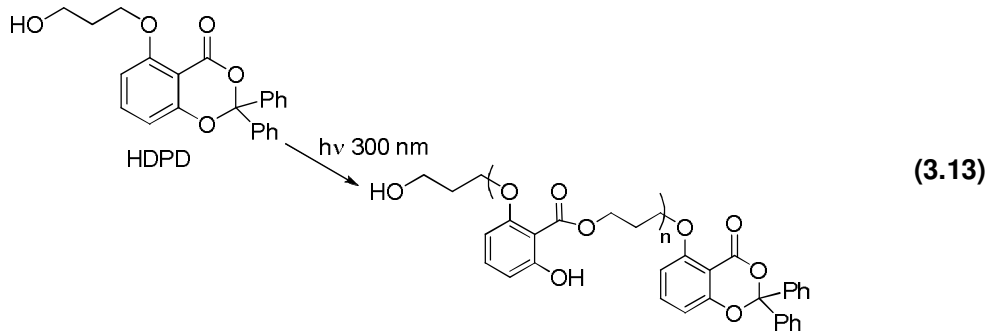
3,5-Dihidroksi-2-naftoikasit (1.5 g, 7.4 mmol) ve 5-benzoil-1,3-benzodioksol (BBDO) (2.5 g, 11 mmol), triflorasetik asit (10 mL) ve triflorasetik anhidrit (11 mL) yöntem 1'e göre reaksiyona konulur. Ele geçen ham ürün kolon kromatografisi (10/90, Etilasetat/ Hekzan) ile saflaştırılır. Verim, 0.16 g, (% 5), E.n.:245-247 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.44 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.62 (d, J =6.5, 1H), 7.42-7.18 (m, 7H), 7.08 (s, 1H), 6.89 (d, J = 7.5, 1H), 6.71 (d, J = 7.5, 1H), 5.91 (s, CH_2 , 2H). FT-IR (cm^{-1}): 3447, 3359, 1702, 1628, 1579, 1504, 1484, 1282, 1240, 1103, 1070, 1036, 830. UV (CH_2Cl_2): λ_{max} , nm (ϵ , $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); 376 (3458), 291 (12933), 263 (52391).

3.7 Heterobifonksiyonel Benzodioksinonların Fotolizi ile Oligoester Sentezi

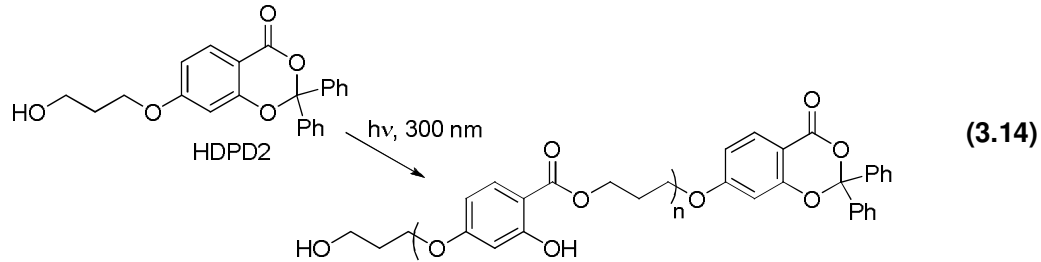
Yöntem 4: Hidroksi-benzo veya hidroksi-naftodioksinonlar kuvarz tüp içerisine konur. Üzerine çözücüsü eklendikten sonra, septumla ağzı hava almayacak şekilde kapatılır. Çözelti içinden kuru azot geçirilerek oksijen ve nem giderilir. Hazırlanan çözelti fotoreaktörde ışınlanır. Reaksiyon sonucu oluşan makromoleküller, hacimce en az 10 kat fazla hekzanda çöktürülür. Süzülerek alınan katılar vakum altında 3-4 saat kurutulur. Fotolitik reaksiyonda kullanılan şartlar ve sonuçlar Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te verilmiştir.

3.7.1 HDPD'nin fotolizi ile oligoester sentezi



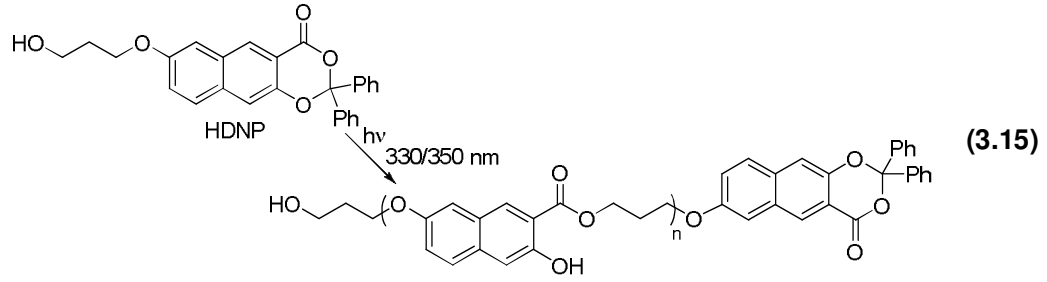
Çizelge 4.2, sıra 1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.08-11.19 (Ar-OH, 7H), 7.80-6.35 (Ar, 34H), 4.57-4.45 (m, OCH_2 , 14H), 4.07 (m, CH_2O , 16H), 3.86-3.73 (m, CH_2OH , 2H), 3.49-3.51 (m, OH, 1H), 2.40-1.66 (br, CH_2 , 16H). FT-IR (cm^{-1}): 3430, 2959, 1730, 1650, 1606, 1581, 1454, 1395, 1351, 1298, 1254, 1225, 1176, 1073, 969, 811, 757, 701.

3.7.2 HDPD2'nin fotolizi ile oligoester sentezi



Çizelge 4.3, sıra 1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10.94-10.92 (Ar-OH), 7.76-6.40 (Ar-H), 4.57-4.45 (t, J = 6.07, OCH_2), 4.17-4.10 (m, CH_2O), 3.84 (t, J = 5.95, CH_2OH), 2.26-2.24 (m, CH_2OH), 2.06-2.01 (m, CH_2). FT-IR (cm^{-1}): 3430, 2956, 1737, 1665, 1618, 1582, 1504, 1449, 1398, 1340, 1252, 1144, 1049, 838, 767.

3.7.3 HDNP'nin fotolizi ile oligoester sentezi

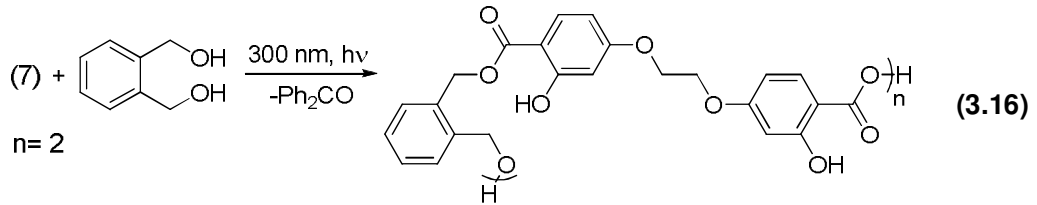


Çizelge 4.2, sıra 5: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.32-10.26$ (Ar-OH), 8.33-8.30 (s, 3H, Ar-H), 7.66-7.07 (m, 25H, Ar-H), 4.62 (t, $J = 6.10$, 1H, CH_2OH), 4.22 (t, $J = 6.0$, 2H, CH_2O), 4.16 (m, 4H, CH_2O), 3.89 (m, 4H, OCH_2), 2.36 (t, $J = 6.0$, 2H, CH_2OH), 2.12-2.03 (m, 6H, CH_2). FT-IR (cm^{-1}): 3436, 3060, 2953, 2880, 1741, 1681, 1635, 1614, 1578, 1512, 1451, 1395, 1273, 1225, 1150, 1132, 1053, 970, 867, 766, 700.

3.8 Bisbenzodioksinon ile Dihidroksi ve Diamin Bileşiklerinin Fotolizi

Yöntem 5: Bisbenzodioksinon (7), dihidroksi veya diamin grubu içeren bileşik ve çözücü kuvarz tüpe konur. Çözelti içinden kuru azot gazı geçirilerek oksijen ve nem giderilir ve tüpün ağzı hava almayacak şekilde septumla kapatılır. Hazırlanan çözelti fotoreaktörde 300 nm'de ışınlanır. Reaksiyon sonucu oluşan makromoleküller, hacimce en az 10 kat fazla heksanda çöktürülür ve vakum altında 3-4 saatte kurutulur.

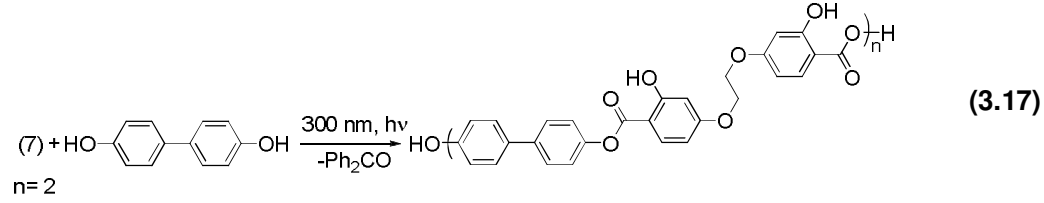
3.8.1 Bisbenzodioksinon (7) ile 1,2-benzendimetanol'ün fotolitik reaksiyonu



Bisbenzodioksinon (1ek) ve 1,2-benzendimetanol (1ek) alınıp Çizelge 4.4. Sıra 1' de belirtilen koşullarda yöntem 5'e göre reaksiyona konmuş ve yukarıda gösterilen ürün elde edilmiştir. T_g : 66 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.78-10.41$ (s, Ar-OH, 4H), 7.97-6.53 (m, Ar, 20H), 5.44 (s, CH_2OAr , 2H), 4.64 (s, CH_2OH , 2H), 4.41 (s, CH_2OAr , 4H), 4.37 (m, OCH_2 , 8H). FT-IR (cm^{-1}): 3253, 3094, 2880, 1715, 1653, 1648, 1621, 1580, 1500, 1447, 1337, 1246, 1182, 1152, 1093, 1055, 986, 833, 775.

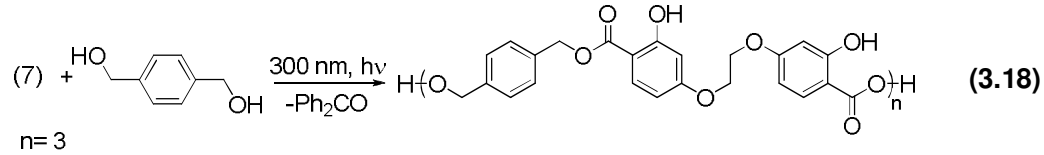
3.8.2 Bisbenzodioksinon (7) ile bifenil-4,4'diol'ün fotolitik reaksiyonu



Bisbenzodioksinon (1ek) ve Bifenil-4,4'diol (1ek) alınıp Çizelge 4.4. Sıra 2'de belirtilen koşullarda yöntem 5'e göre reaksiyona konmuş ve yukarıda gösterilen ürün elde edilmiştir. T_g : 69 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 9.4 (s, Ar-OH, 1H), 7.71-6.49 (m, Ar, 28H), 4.35 (s, OCH₂, 8H). FT-IR (cm⁻¹): 3400, 2958, 2542, 1654, 1622, 1590, 1502, 1437, 1380, 1245, 1188, 1156, 1100, 1040, 820, 773, 690.

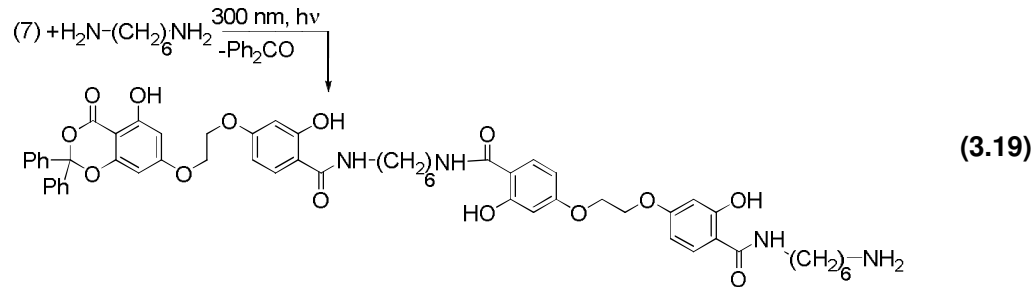
3.8.3 Bisbenzodioksinon (7) ile 1,4-benzendimetanol'ün fotolitik reaksiyonu



Bisbenzodioksinon (1ek) ve 1,4-benzendimetanol (1ek) alınıp Çizelge 4.4. Sıra 4'de belirtilen koşullarda yöntem 5'e göre reaksiyona konmuş ve yukarıda gösterilen ürün elde edilmiştir. T_g : 54 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 10.80-10.42 (Ar-OH), 7.94-6.59 (Ar, 34H), 5.38-5.16 (m, CH₂OAr, 12H), 4.50-4.37 (m, CH₂OH, OCH₂, 16H). FT-IR (cm⁻¹): 3322, 2860, 1668, 1618, 1580, 1504, 1336 1245, 1134, 1050, 770, 690.

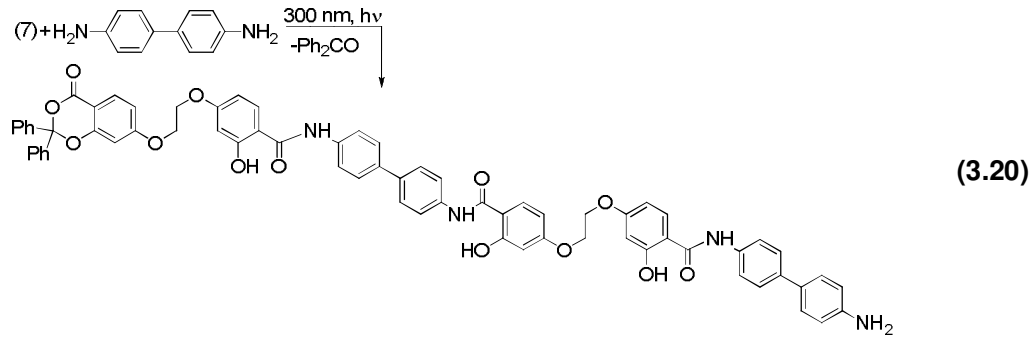
3.8.4 Bisbenzodioksinon(7) ile 1,6-hekzametilendiamin'in fotolitik reaksiyonu



Bisbenzodioksinon (1ek) ve 1,6-hekzametilendiamin (1ek) alınıp Çizelge 4.4. Sıra 8' da belirtilen koşullarda yöntem 5'e göre reaksiyona konmuş ve yukarıda gösterilen ürün elde edilmiştir. T_g : 69 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.79-6.45 (Ar, NH, 22H), 4.33-4.36 (br, OCH_2 , 8H), 3.44-3.33 (br, NHCH_2 , 6H), 3.30 (t, J = 6.75, CH_2NH_2 , 2H), 1.58 (CH_2 , 16H). FT-IR (cm^{-1}): 3364, 3060, 2933, 1735, 1615, 1587, 1502, 1448, 1370, 1255, 1165, 1119, 1060, 1019, 990, 836, 758, 700, 658.

3.8.5 Bisbenzodioksinon (7) ile benzidin'in fotolitik reaksiyonu



Bisbenzodioksinon (1ek) ve benzidin (1ek) alınıp Çizelge 4.4, Sıra 9'da belirtilen koşullarda yöntem 5'e göre reaksiyona konmuş ve yukarıda gösterilen ürün elde edilmiştir. T_g : 145 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 10.35-10.15 (br, Ar-OH), 8.04-6.51 (m, Ar, NH, 38 H), 5.76 (s, NH_2 , 2H), 4.37-4.35 (br, OCH_2 , 8H). FT-IR (cm^{-1}): 3364, 2950, 2868, 1728, 1591, 1615, 1501, 148, 1263, 1178, 1145, 1054, 987, 817, 766, 702 cm^{-1} .

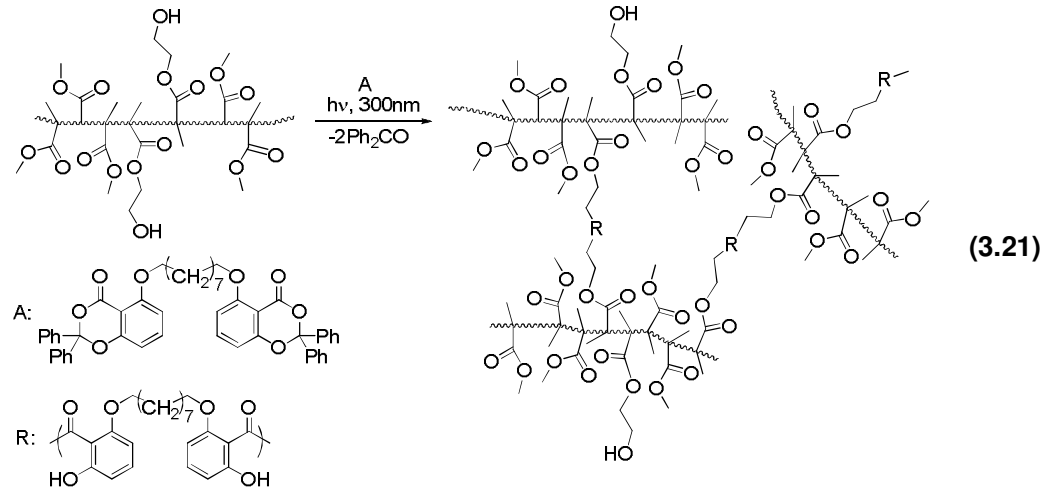
3.9 HEMA ve MMA'nın Serbest Radikal Polimerizasyonu

MMA (4.0 mL, 37 mmol), HEMA (0.75 mL, 6.0 mmol), toluen (0.60 mL) ve AIBN (3.5 mg, 0.021 mmol) bir Schlenk tüpüne konur ve karışımdan azot gazı geçirilerek çözelti oksijensizleştirilir. Tüp, önceden 60 °C'ye ısıtılmış yağ banyosuna konularak jelleşme başlayana kadar karıştırılır. Reaksiyon sonunda Schlenk tüpü oda ısısına getirilir. THF ile seyreltilir, heksanda çöktürülerek kopolimer geri kazanılır. Kopolimer 12 saat vakum etüvünde 40 °C'de kurutulur. Sentezlenen kopolimerlerin şartları ve sonuçları Çizelge 4.5'de gösterilmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.10 (br, s, COOCH_2), 3.84 (br, CH_2OH), 3.58 (s, OCH_3), 1.90-1.85 (br, OH), 1.95-1.70 (br, CH_2), 1.2-1.0 (br, CH_3), 0.95-0.75 (br, CH_3). FT-IR (cm^{-1}): 3524, 2950, 1726, 1448, 1147, 750.

3.10 Bisbenzodioksinonlar Kullanılarak Fotolizle Çapraz Bağlı Polimer Sentezi

3.10.1 Bisbenzodioksinon (10) ile P(HEMA-ko-MMA)'nın çözeltide fotolizi



Bisbenzodioksinon (35 mM), HEMA ve MMA kopolimerinin (33 g/L) diklorometan veya THF içerisinde hazırlanmış çözeltisi bir Pyrex tüpe konur ve çözültiden azot geçirilerek tüpün ağzı hava almayacak şekilde septumla kapatılır. Sonra, Rayonet, fotoreaktörde, 16 adet $\lambda > 300$ nm ışık yayan ve ışık şiddeti $2.3 \cdot 10^{-3}$ mW cm⁻² (Işık şiddeti Delta ohm HD-9021 güç metresi ile ölçülmüştür) olan lambalarla aydınlatılır. Aydınlatma zamanı sonunda, çözücü vakumda uçurularak çapraz bağlı polimer elde edilir.

FT-IR (cm⁻¹): 3431, 2987, 2948, 1726, 1653, 1608, 1581, 1453, 1382, 1241, 1145, 1086, 965, 806, 750, 702.

3.10.2 Bisbenzodioksinon (10)'un P(HEMA-ko-MMA)-2 kopolimeri ile cam yüzeyde film oluşturması ve fotolizi

Cam yüzeyde film oluşturmak için, bisbenzodioksinon (30 mg), HEMA ve MMA kopolimeri, (50 mg), THF (1 ml) içeren çözelti, cam yüzeye birkaç damla olacak şekilde damlatılır, cam üzerine beher kapatılarak hava ile teması kesilir. Bu şekilde bekletilen cam üzerindeki beher 24 saat sonra kaldırılır. Kendi halinde 1-2 saat tamamen kuruyuncaya kadar bekletilir. Bu süre sonunda yaklaşık 6 μ m kalınlığında film cam yüzeyinde oluşturulur. Bu film bir maske ile kapatılarak, Rayonet, fotoreaktöründe, 16 adet $\lambda > 300$ nm ışık yayan ve ışık şiddeti $2.3 \cdot 10^{-3}$ mW cm⁻² (Işık şiddeti Delta ohm HD-9021 güç metresi ile ölçülmüştür) olan lambalarla 4 saat aydınlatılır. Sonra, cam THF ve diklorometan ile yıkanır. Cam yüzeyde

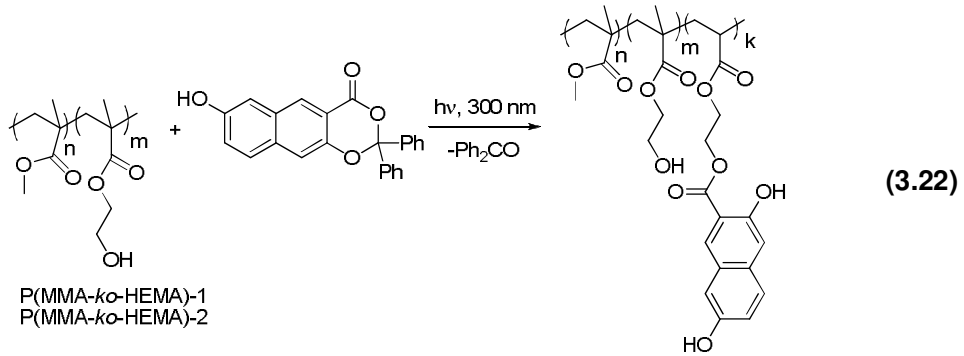
aydınlanmayan kısımlar kolaylıkla çözünür, diğer kısımlarda elde edilmiş olan çözünmeyen çapraz bağlı polimerler kalır.

FT-IR (cm^{-1}): 3406, 2994, 2949, 1723, 1650, 1607, 1584, 1479, 1435, 1386, 1265, 1239, 1146, 1062, 987, 965, 843, 750, 696.

3.11 P(HEMA-ko-MMA) Kopolimerlerinin Nafto ve Benzodioksinonlarla Fotolizi

Yöntem 6: HEMA ve MMA kopolimeri, (1 g / 25 mL THF veya CH_2Cl_2), kuvartz tüp içerisine konulur. Benzo veya naftodioksinon (OH grubuna göre en az 3 ek.) karışıma eklenir. Çözelti içinden kuru azot gazı geçirilerek, oksijen ve nem giderilir. Tüpün ağzı hava almayacak şekilde septumla kapatılır. Hazırlanan çözelti, Rayonet fotoreaktörde $\lambda > 300$ nm ışık altında 4 saat süreyle ışınlanır. Reaksiyon sonucu oluşan modifiye polimer, hacimce en az 10 kat fazla hekzanda çöktürülür. Çöken katılar metanolla yıkanır ve vakum altında 24 saat tutularak kurutulur.

3.11.1 Naftodioksinon (3) ile modifiye P(HEMA-ko-MMA) kopolimerin eldesi

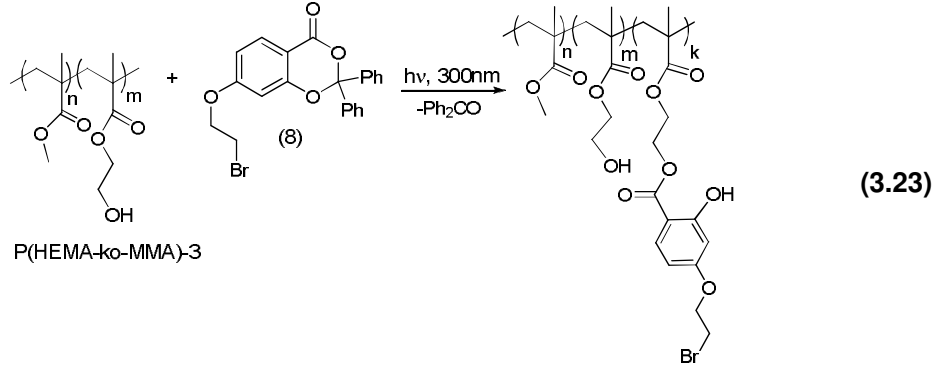


1. Kuvartz tüp içerisinde kopolimer P(MMA-ko-PHEMA)-1 40 mg, 50 mg naftodioksinon ve 1 mL THF Yöntem 6' ya göre reaksiyona konulur ve modifiye polimer elde edilir. T_g : 133 °C.

2. Kuvartz tüp içerisinde kopolimer P(MMA-ko-PHEMA)-2 40 mg, 105 mg naftodioksinon ve 1 mL THF Yöntem 6' ya göre reaksiyona konulur ve modifiye polimer elde edilir. T_g : 124 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.4-6.7 (Ar), 4.10 (br, s, CH_2OCOAr), 4.1 (br, s, COOCH_2), 3.8 (br, CH_2OH), 3.6 (s, OCH_3), 1.9 (br, OH), 1.9-1.5 (br, CH_2), 1.2-0.9 (br, CH_3), 0.9-0.7 (br, CH_3). FT-IR (cm^{-1}): 3421, 2986, 2950, 1719, 1649, 1638, 1612, 1577, 1448, 1242, 1148, 1076, 1024, 748.

3.11.2 Bromo-benzodioksinon (8) ile modifiye P(HEMA-ko-MMA)-3 eldesi

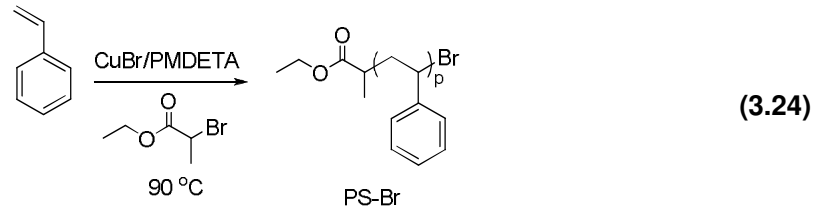


Kuvartz tüp içerisine kopolimer P(MMA-ko-PHEMA)-3, 40 mg, 30 mg bromo-benzodioksinon (10) ve 1 mL THF yöntem 6'ya göre reaksiyona konulur ve modifiye polimer elde edilir. T_g :106 °C'dir.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ =10.84, 10.46, 10.84 (br.s, Ar-OH), 6.30-8.20 (Ar), 4.37 (br.s, 2H, CH_2OCOAr), 4.33 (br.s, 4H, CH_2O), 4.12 (br.s, 2H, OCH_2), 3.87 (br.s, 2H, CH_2OH), 3.67 (br, 2H, CH_2Br), 3.58 (s, OCH_3), 1.90-1.50 (br.s, CH_2), 1.20-0.90 (br.s, CH_3), 0.90-0.70 (br.s, CH_3). FT-IR (cm^{-1}): 3421, 2986, 2950, 1719, 1649, 1638, 1612, 1577, 1448, 1242, 1148, 1076, 1024, 748.

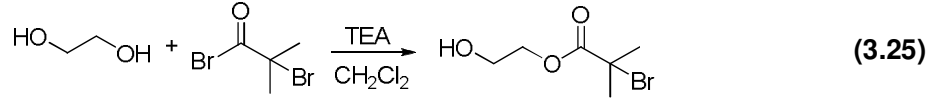
3.12 ATRP Metodu ile Sentezlenen Kopolimerler

3.12.1 Polistiren sentezi (PS-Br)



Bir Schlenk tüpüne, CuBr (0.25 g, 1.72 mmol), PMDETA (361 μL 1.72 mmol), başlatıcı olarak etil-2-bromopropionat (225 μL , 1.72 mmol) ve stiren (20 mL, 172 mmol) konur. Daha sonra reaksiyon karışımı vakum altında dondurup çözme yöntemiyle üç kere deoksijene edilir ve vakum altında bırakılır. Tüp yağ banyosunda 90 °C'de ısıtılır ve 46 dakika karıştırılır. Karışım THF ile seyreltilir ve kompleks tuzların uzaklaşması için alümina kolondan geçirilir. Polimer hacimce on kat metanolden çöktürülür. Katı süzülerek alınır (190). (dönüşüm: %32, $M_{n,\text{teo}}$: 3500, $M_{n,\text{NMR}}$: 3630, $M_{n,\text{GPC}}$: 3470, M_w/M_n : 1.08)

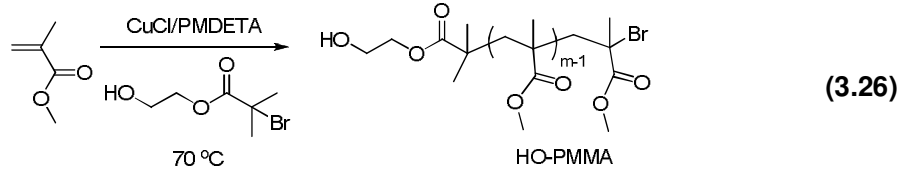
3.12.2 2-Hidroksietil-2-brom-2-metil-propanoat Sentezi (başlatıcı 1)



2-Hidroksietil-2-brom-2-metil-propanoat, diklorometan (45 mL) içinde, 2-brom-2-metil-propanoilbromür (4.0 mL, 32 mmol) ve etilen glikolün (2.0 mL, 36 mmol), trietilamin (TEA, 5 mL, 36 mmol) varlığında 0 °C' de azot atmosferi altındaki reaksiyonuyla sentezlenir. Sekiz saat sonra, süzülen çözelti su ile ekstrakte edilir ve Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulur ve ham ürün kolon kromatografisi (2/5, Etilasetat/Hekzan) ile saflaştırılır. Renksiz sıvı ürün elde edilir (verim: 2.7 g, 39 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ= 1.93 (s, 6H), 2.12 (b, 1H, OH), 3.86 (bs, 2H, HOCH₂), 4.29 (bs, 2H, CH₂OCO).

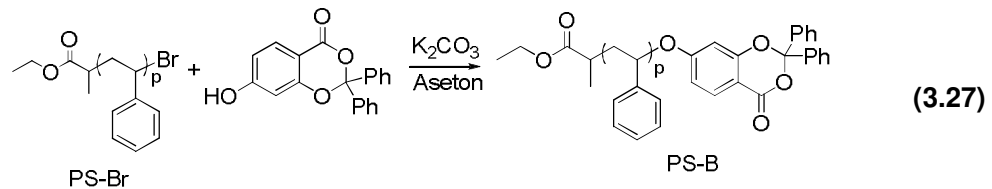
3.12.3 α-Hidroksi-ω-bromo-uçlu poli(metil metakrilat) (HO-PMMA) sentezi



CuCl (0.037 g, 0.373 mmol), *N,N,N',N''* pentametildietilentriamin (PMDETA) (78 µL, 0.373 mmol), başlatıcı 1 (0.079 g, 0.373 mmol), metil metakrilat (4mL, 37.3 mmol) ve çözücü olarak 4 mL toluen bir Schlenk tüpüne konur. Vakum altında dondurup çözme yöntemi üç kez tekrarlanır ve tüp yağ banyosunda 70 °C'de 18 dakika karıştırılır. Reaksiyon sonunda, karışım THF ile seyreltilir ve bakır kompleksinin uzaklaştırılması için nötral alüminadan geçirilir. Seyreltilmiş karışım heksanda çöktürülür ve süzülerek alınır ve oda sıcaklığında vakumda kurutulur.

3.13 Fotoliz ile Blok Kopolimer Sentezi

3.13.1 Benzodioksinon uçlu polistirenin sentezlenmesi (PS-B)



$$C = \Delta H_t / \Delta H_0 \quad (3.29)$$

Burada ΔH_t t zamanında oluşan reaksiyon ısısını, ΔH_0 ise tam dönüşüm için gerekli olan teorik ısıyı ifade eder. Akrilik bir çift bağ için $\Delta H_0 = 86 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir (193). Polimerizasyon hızı (R_p), (3.30)'de gösterildiği gibi doğrudan ısı akışına (dH/dt) bağlıdır.

$$R_p = dC/dt = (dH/dt) / \Delta H_0 \quad (3.30)$$

Fotokalorimetri deneyi için 3 farklı karışım hazırlanmıştır:

Karışım 1: 1 mL TMPTA (0.0037 mol), % 0.1 mol BP (0.0000037 mol), % 1 mol TEA 13.8 μL TEA (0.000037 mol)

Karışım 2: 1 mL TMPTA (0.0037 mol), % 0.1 mol, 0.8 mg (0.0000037 mol) BBDO

Karışım 3: 1 mL TMPTA (0.0037 mol), % 0.1 mol 1.5 mg NBDO (0.0000037 mol)

Ölçümler her bir karışımdan 3'er mg alınarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.34).

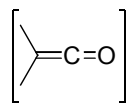
3.14.1 2-(Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-2-fenil)-9-hidroksi-4H-nafto [2,3-d] [1,3]-dioksin-4-on (NBDO) ile metil metakrilatın fotopolimerizasyonu

1mL diklormetan, 1.5 mL (0.014 mol) MMA, 5 mg NBDO (1.2×10^{-5} mol), kuvarz tüpte azot altında çözelti halinde hazırlanıp septumla ağzı kapatıldıktan sonra, 300 nm'de Rayonet fotoreaktöründe 4 saat aydınlatılır. Reaksiyon sonunda elde edilen PMMA metanolde çöktürülür. Elde edilen polimer vakum altında 24 saat kurutulur.

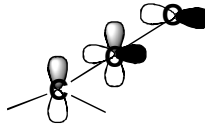
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Günümüzde, birçok yararlı ve teknolojik öneme sahip polimerik malzemeler temel organik reaksiyonların sentetik polimer kimyasında kullanılması ile elde edilmektedir. Ayrıca doğal ya da sentetik birçok polimerin temel organik reaksiyonların kullanılması ile modifiye edildiği ve tekstil malzemesi, kaplama malzemesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir [194]. Modifikasyonun yanında, yine temel organik reaksiyonlar kullanılarak, blok polimerler, graft polimerler ya da çapraz bağlı polimerler sentez edilerek istenilen niteliklere sahip malzemeler elde edilmektedir [126].

Bu çalışmadaki organik reaksiyonların büyük bir kısmı keten arayapıları üzerinden yürüyen esterleşme reaksiyonlarıdır. Ketenler, organik reaksiyonlarda sıklıkla kullanılan arayapılardır ve güncelliklerini yitirmemişlerdir. Ketenlerin bu kadar kullanılabilir olmasının nedeni hem alken hem de karbonil grubunu ortak karbondan buluşturmaları ve dolayısıyla çok reaktif olmalarıdır. Ketenlerin ortadaki karbonu sp hibritleşmişken uç atomu sp^2 hibritleşmiştir (4.1). Ketenler, elektrofilik karakterde olduklarından nükleofillerle çok kolaylıkla reaksiyona girerler. π -Donörü olan gruplar (oksijen ve halojenler gibi) ketenleri kararsız hale getirirken, π -akseptörler kararlı kılarlar.



keten

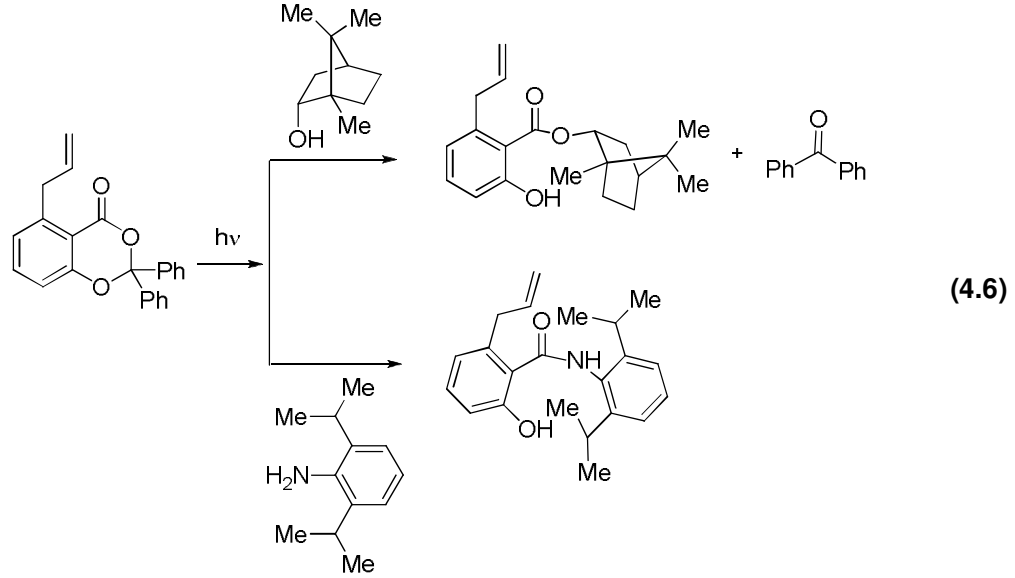


(4.1)

Haloketenler, bisketenler ve α -oksoketenler gibi çok çeşitli keten türleri vardır. Bu arayapılar gerek sentetik organik kimyada gerekse de polimer kimyasında kullanılmaktadırlar. Örneğin, uzun ömürlü bisketenler, nükleofilik karakterli polimerik malzemelerle tepkimeye sokularak polimer bağlı ketenler elde edilmektedir (4.2) [195,196].

α -Oksoketenler de çok reaktif ara taneciklerdir ve benzeri reaksiyonları verirler (4.3) [197].

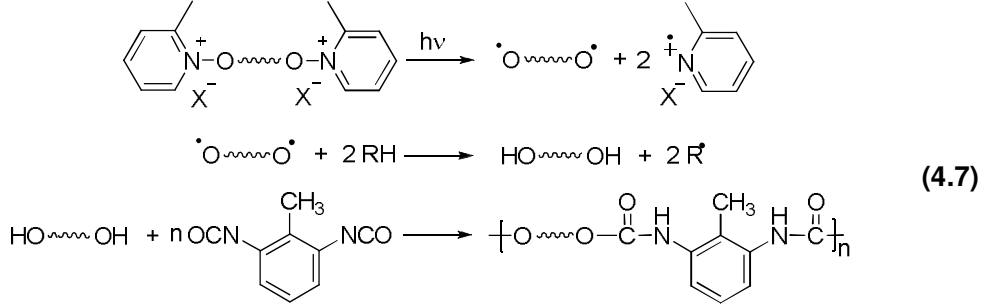
[73]. Örneğin, 5-allyl-2,2-difenil-benzo[1,3]dioksin-4-on'un fotolizi ile oda sıcaklığın da % 76 verimle salisilat esteri elde edilmiştir (4.6).



Görüldüğü gibi sübstitüe benzodioksinonlarla birçok doğal bileşiğin yapı iskeletinde yer alan salisilik asit esterleri ve amidleri yüksek verimle elde edilebilmektedir. Ancak, bugüne kadar benzodioksinonlar kullanılarak makromoleküllerin sentezine rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, benzodioksinonun ışınlanma ile kinoketen arayapısı oluşturmasından yararlanılıp, katalitik yöntemlerle sentez edilen poliester grupları taşıyan makromoleküllerin *ilk* kez fotopolimerizasyon ile elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, benzodioksinon kimyasının, polimerlerin modifikasyonunda, blok kopolimer ve çapraz bağlı polimer sentezinde kullanılması planlanmıştır.

İlk olarak, fotokimyasal anlamda ilk kez gerçek bir basamaklı polimerizasyon, poliesterleştirme hedeflenmiştir. Fotobaşlatılmış polimerizasyon, genellikle ışıkla başlatılan bir zincir proses olarak anılır. Hem başlatıcı yapı hem de büyüyen zincirin ucu radikal veya katyon ve bazı durumlarda anyondur [126]. Bununla beraber, buna denk gelen, bir makromolekülün düşük molekül ağırlıklı malzemelerin kademeli katılmasıyla elde edildiği polikondenzasyon prosesi, fotopolimerizasyon olarak anılır. Birçok durumda, fotopolimerizasyon işlemi, konjuge olmayan olefinlerin, singlet ve triplet uyarılmış halleri üzerinden dimerleşmesine dayanır. Elde edilen makromoleküller, poliester, poliamid ve poliüretan gibi klasik polikondanse yapı göstermezler. Bu yöndeki tek girişim (4.7) , alkoksipiridinyum uçlarının toluen diizosiyanat varlığında fotolizi üzerinden *in situ* poliüretan oluşumu ile ilgilidir [198].

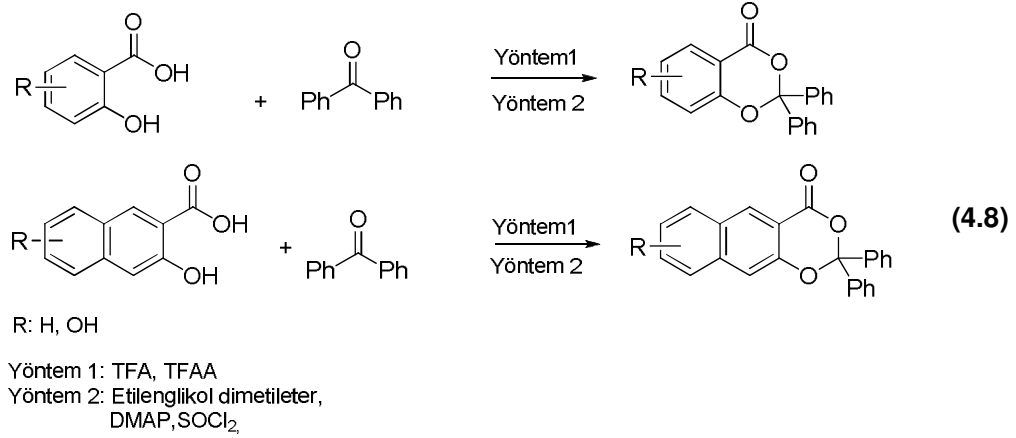


Ancak, bu proses kontrol edilememektedir ve ışınlama sonucunda çözünmeyen bir poliüretan elde edilmektedir.

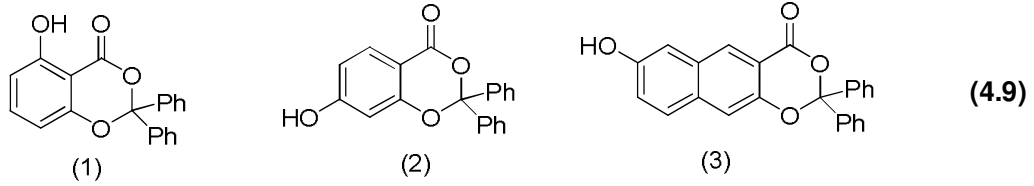
Son dönemde, Yokozawa ve çalışma arkadaşları [199, 200], polikondenzasyon reaksiyonlarında, polidisperse ve molekül ağırlığı üzerinde kontrole izin veren yeni bir teknik sunmuşlardır. Teknikleri polikondenzasyon reaksiyonlarının zincir-büyüme reaksiyonlarına dönüştürülmesine dayanır. Bu, monomerlerin, başlatıcıların ve seçilmiş reaksiyon koşullarının kullanımı yoluyla, büyümenin sadece polimer zincirlerinin uç grubundan olması sağlanarak başarılmıştır. Görüldüğü gibi basamaklı polimerleşme ile yürüyen polikondenzasyon prosesleri çoğunlukla katalitik olarak yürümektedir.

Tez kapsamında yapılan ilk çalışmada, üzerinde hem kromoforik grup hem de hidroksil grubu bulunan benzodioksinon bileşiklerinin ışınlanması ile, ilk kez fotolitik olarak poliester sentezinin gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle, öncelikle, hidroksil fonksiyonu içeren çeşitli benzodioksinonlar sentezlenip, fotokimyasal davranışları incelenmiştir. Hidroksibenzodioksinon bileşiklerinin sentezi literatürdeki yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birinci yöntem, ortama başka çözücü ekmeden, triflorasetik asit (TFA) ve trifloroasetik anhidrit (TFAA) kullanılarak salisilik asit türevinin ketonla halka kapatması sonucunda dioksinon bileşiğinin elde edilmesidir [191]. İkinci yöntemde ise, etilenglikol dimetileter çözücüsü eşliğinde katalitik oranda N,N-dimetilamino piridin (DMAP) kullanarak, keton ve salisilik asit türevi ortama konular ve tiyonil klorür eklenir. Oluşan asit klorür arayapısı üzerinden dioksinon sentezlenir (4.8) [192].

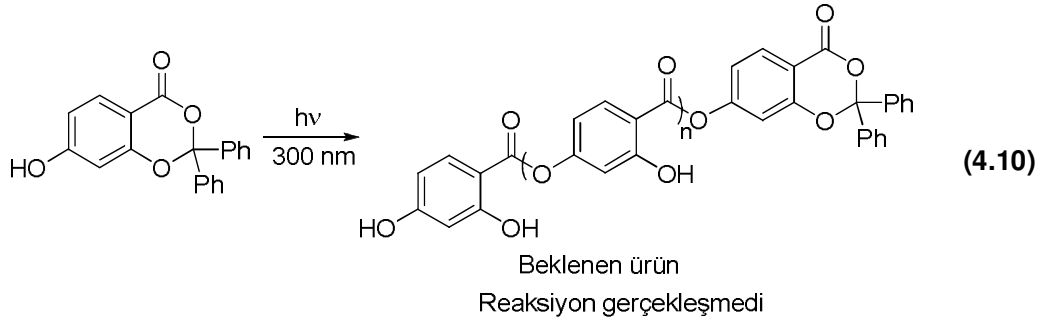
Naftodioksinon bileşiklerinin sentezi için her iki yöntem de denenmiş ancak tiyonil klorür ve benzofenon kullanılarak yapılan denemede verim diğer yöntemlere göre daha düşük bulunmuş ve ürünün izolasyon aşaması daha zor olmuştur. Dolayısıyla, iki yöntemden ağırlıklı olarak trifloroasetik asidin kullanıldığı yöntem sıklıkla kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiştir.



Aşağıdaki bileşikler, sentezlenen hidroksibenzo ve naftodioksinonlardan bazıları olup, fotokimyasal yolla poliester grubu taşıyan makromolekül sentezlerinde kullanılmışlardır (4.9).

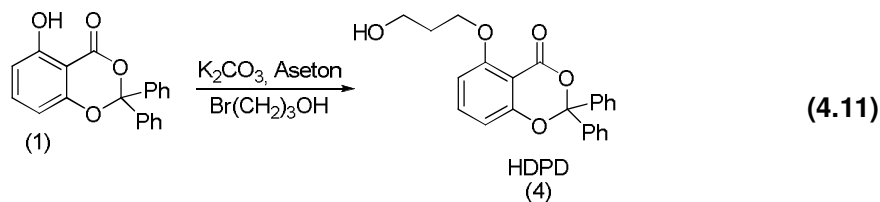


Öncelikle fenolik hidroksil fonksiyonu içeren benzo ve naftodioksinon bileşiklerinin kendi kendilerine reaksiyon verip vermediklerini araştırmak üzere fotolitik reaksiyonları incelenmiştir (4.10). Yapılan literatür çalışmasından fenolik bileşiklerin de benzodioksinonlarla yüksek verimle salisilat ürevleri oluşturdukları rapor edilmesine rağmen [73], 2 ve 3 numaralı bileşikler fotoliz reaksiyonuna konduğunda FT-IR'de karbonil grubuna ait bantlarda bir değişim olmadığı, yani bu yapıların kendi kendilerine esterleşme reaksiyonu vermedikleri belirlenmiştir.



Fenolik hidroksi içeren benzo (2) ve naftodioksinonların (3) fotolizinde esterleşme reaksiyonlarının gerçekleşmemesinin nedeni nükleofil gücü ya da moleküldeki esneklik ile ilgili olabileceğinden, benzo ve naftodioksinonlar üzerindeki fenolik

hidroksil grupları eterleşme reaksiyonu ile alifatik hidroksile dönüştürülüp nükleofilik gücü artırılmıştır. 1,2,3 Numaralı bileşikler K_2CO_3 varlığında, 3-bromo-1-propanol ile alifatik hidroksil grubu içeren benzo ve naftodioksinon türevlerine dönüştürülmüştür (4.11).

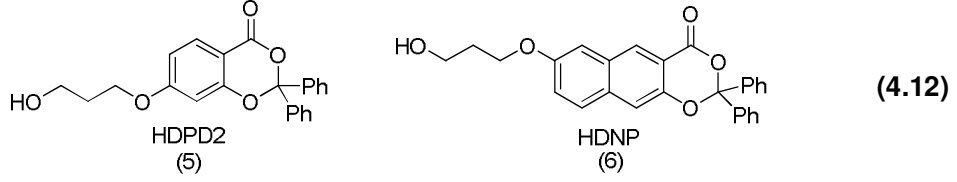


Aynı yolla sentezlenen, alifatik hidroksil grubu taşıyan diğer benzo ve naftodioksinon bileşikleri aşağıda verilmiştir (4.12). Bu bileşiklerden benzodioksinon olanlar HDPD ve HDPD2, naftodioksinon yapılarındakiler ise HDNP ile kısaca belirtilmektedir.

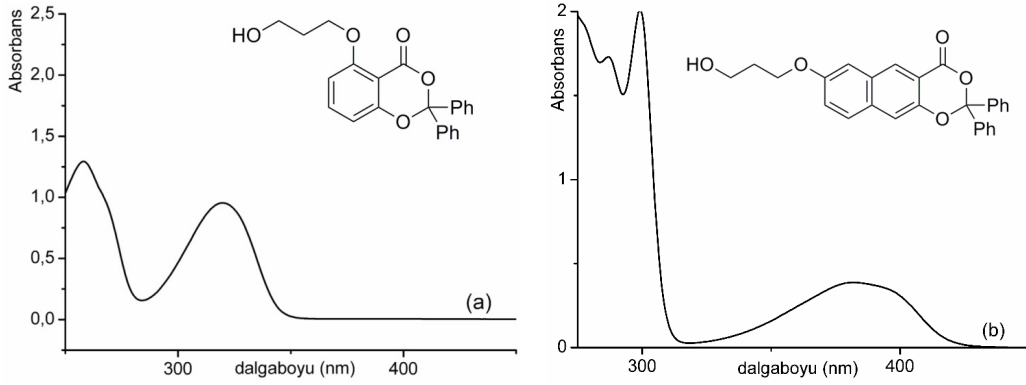
Hidroksil grubu içeren benzo/naftodioksinon bileşiklerinin spektral verileri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : Hidroksibenzo ve naftodioksinon türevlerinin spektral verileri.

Bileşik numarası	Grup	1H -NMR δ (ppm)	FT-IR %T (cm^{-1})	UV λ_{max} (nm) // ϵ_{max} ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)
1	OH Ar-H	10.13 (s,1H) 7.59-6.54 (13H)	3260, 3063, 1696, 1629, 1589	327 // 3295
2	OH Ar-H	10.43 (s, 1H) 7.60-6.52 (13H)	3230, 2975, 1687, 1612, 1594, 1491, 1447, 1240, 1121	303 // 8932
3	OH Ar-H	9.79 (s, 1H) 8.30-7.12 (15H)	3462, 3065, 1717, 1615, 1353, 1249	386 // 2814
4	Ar-H OH CH ₂ -CH ₂ -O CH ₂ -CH ₂ -OH CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	7.57-6.52 (13H) 4.17 (s, 1H) 4.14-4.10 (t, J=5.6, 2H) 3.87-3.84 (t, J=6.1, 2H) 2.11-2.02 (m, 2H)	3400, 2948, 2800, 1728, 1608, 1460, 1250	320 // 4482
5	Ar-H OH OCH ₂ CH ₂ OH CH ₂	7.69-6.50 (13H), 4.14 (s, 1H), 4.10 (t, J=6.12, 2H), 3.81 (t, J=5.89, 2H), 2.02 (m, 2H).	3421, 3065, 2952, 1737, 1617, 1583, 1498, 1447, 1274	296 // 8308
6	Ar-H-1 CH ₂ -CH ₂ -O CH ₂ -CH ₂ -OH OH CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	8.29 -7.03(15H) 4.16-4.11 (t, J= 6.0, 2H) 3.88-3.83 (t, J=5.9, 2H) 3.50 (br.s, 1H) 2.10-2.04 (m, 2H)	3426, 3061, 2949, 2880, 1741, 1614, 1248	382 // 1678

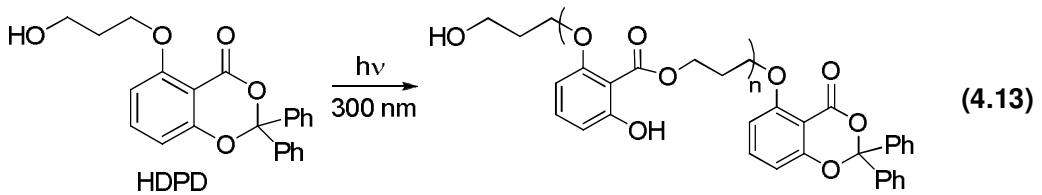


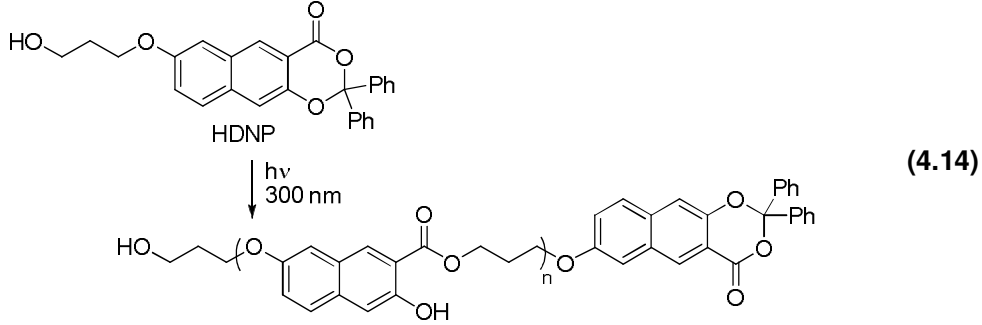
Sentezlenen bileşiklerin UV spektrumları (Şekil 4.1) incelendiğinde, benzodioksinonların 320 nm civarında olan absorpsiyon maksimumlarının, naftodioksinon bileşiklerinde hem 380 nm’de, hem de 300 nm’de olduğu belirlenmiştir. Bu özellik de naftodioksinonla yapılacak fotoliz reaksiyonlarının yüksek dalga boyunda gerçekleşebileceğinin göstergesidir. Böylelikle, reaksiyonların daha düşük enerji ile yapılması mümkün olacak ve yan ürünlerin oluşumu azalacaktır.



Şekil 4.1 : HDPD (a) ve HDNP (b)’nin UV spektrumları.

HDPD ve HDNP oda sıcaklığında, diklormetan içinde, 300 nm’de kendi kendilerine çeşitli konsantrasyonlarda oligoester elde etmek üzere ışınlanmıştır. HDPD (4.13) ve HDNP’nin (4.14) kendi kendilerine gerçekleştirilen fotoliz reaksiyonu sonucunda, tekrarlanan birim sayısı 3’den 8’e kadar olan, düşük polidispersiteli oligoesterler sentezlenmiştir [201].





HDPD ve HDNP'nin diklormetan içinde kendi kendilerine ışınlanma reaksiyonlarının koşulları, dönüşüm oranları ve elde edilen oligoesterlerin molekül ağırlıkları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

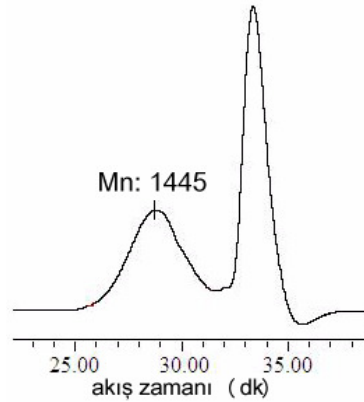
Çizelge 4.2 : HDPD ve HDNP'nin oda sıcaklığında, kendi kendilerine ışınlanması.

Deney sıra no	Dioksinon	[M] (mol.L ⁻¹)	$\lambda_{inc.}$ (nm)	Zaman (saat)	Dönüşüm (%)	M_n^a	M_w/M_n^a
1	HDPD	0.20	300	16	40	1445	1.03
2	HDPD	0.35	300	16	45	1354	1.01
3	HDPD	0.35	300	45	50	1482	1.01
4	HDPD	1.00	300	16	60	<900	-
5	HDNP	0,20	300	16	60	1333	1.01
6	HDNP	0,20	350	16	55	1312	1.01

^a Polistiren standartında GPC ile ölçülen değerler

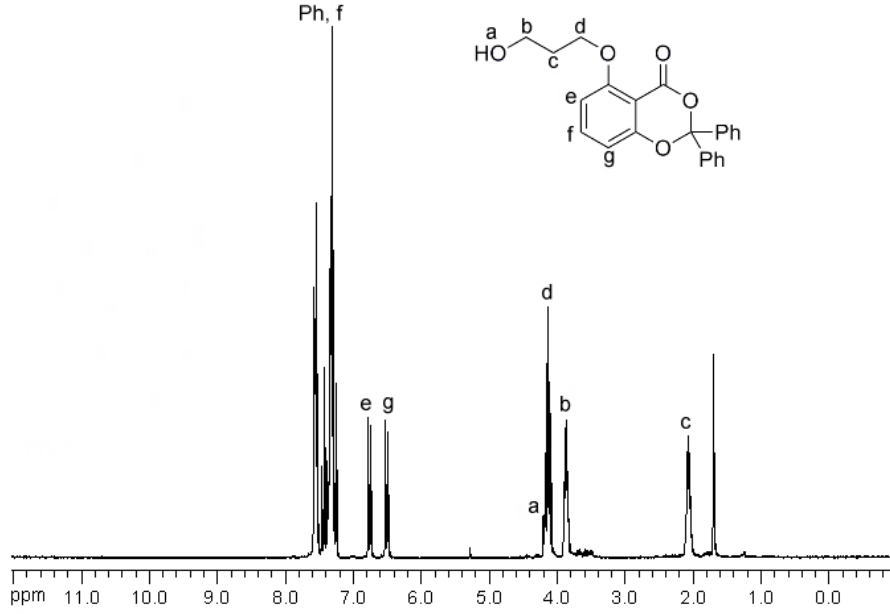
Çizelgeden görüldüğü gibi monomer konsantrasyonu arttıkça, polimerizasyon derecesi oldukça düşük olmakta, sadece dimer ve trimer ürünler oluşmaktadır (Çizelge4.2,sıra 4).

HDPD'nin fotoliz ürünü (Çizelge 4.2, sıra 1) olan oligoesterlerin GPC analizi, oligoesterin monomodel ağırlık dağılımı gösterdiğini ortaya çıkarmıştır (Şekil 4.2).

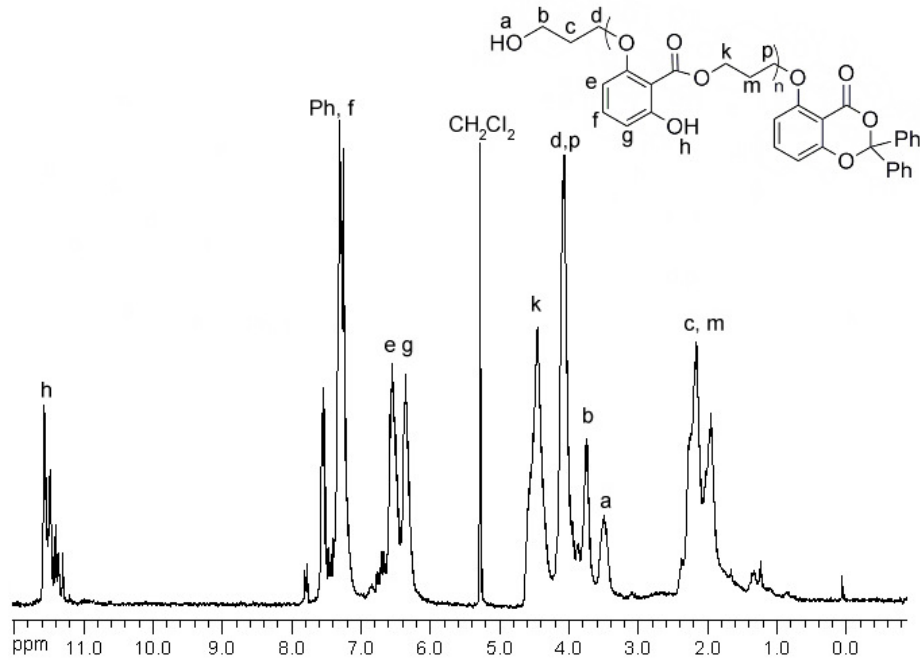


Şekil 4.2 : HDPD'nin fotolizi sonucu elde edilen oligoesterin Jel Geçirgenlik kromatogramı (GPC).

Benzer şekilde yapılan literatür çalışmalarında da benzodioksinon konsantrasyonu nun 0.2 mol.L^{-1} olduğu durumlarda yüksek verimle salisilat türevleri elde edildiği belirtilmektedir [73]. Çizelge 4.2'deki verilerin literatür verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Çıkış benzodioksinon bileşiğinin (HDPD) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Şekil 4.3'te, oligoesterinki Şekil 4.4'te verilmiştir.

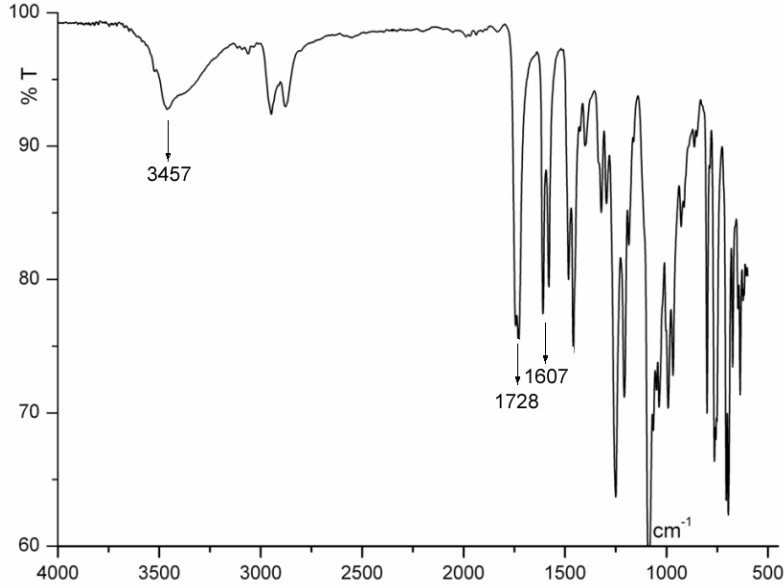


Şekil 4.3 : HDPD'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

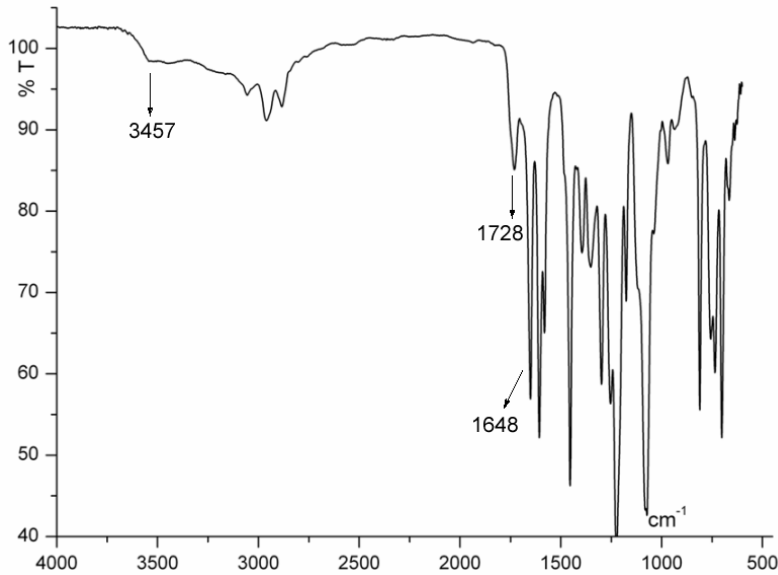


Şekil 4.4 : HDPD'nin fotolizi ile elde edilen oligoesterin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

Ayrıca, FT-IR analizinde (Çizelge 4.2 sıra 1), 1728 cm^{-1} de (Şekil 4.5) dioksinon yapısındaki karbonil bandının azaldığı ve 1650 cm^{-1} de molekül içi hidrojen bağı yapan yeni ester karbonil bandının olduğu görülmektedir (Şekil 4.6). Böylelikle, FT-IR spektrumu polikondenzasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini ve oligomerik yapının oluştuğunu desteklemektedir.



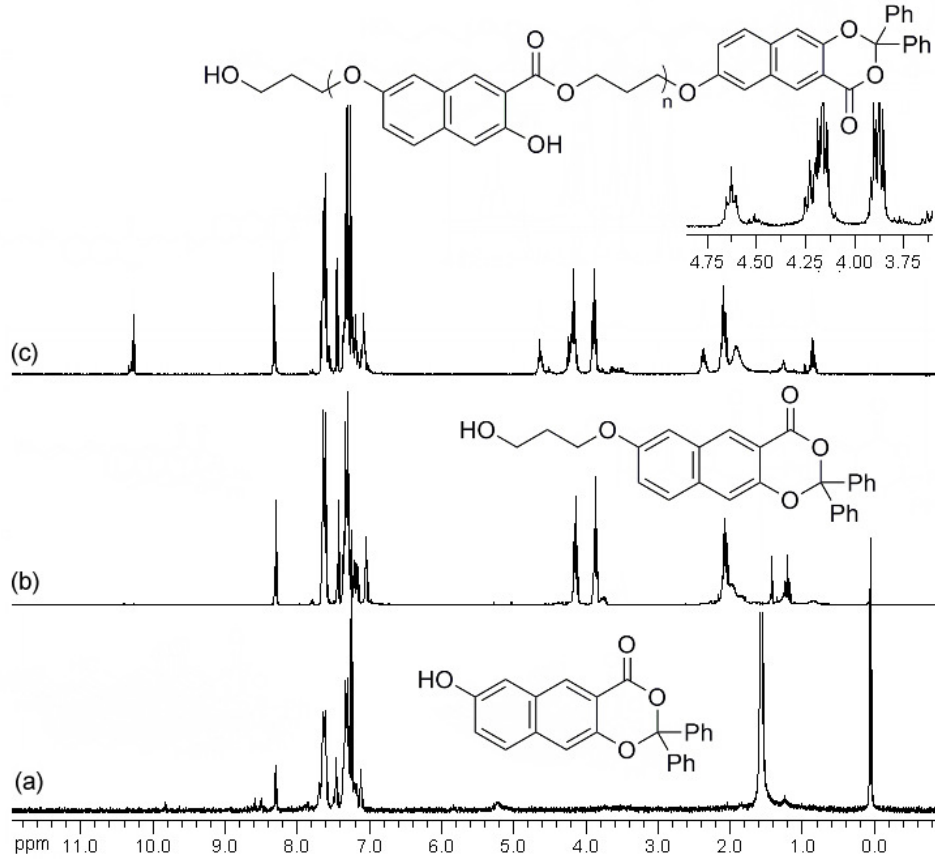
Şekil 4.5 : HDPD'nin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.6 : HDPD'nin fotolizi ile elde edilen oligoesterin FT-IR spektrumu.

Sentez edilmiş olan alifatik hidroksil grubu içeren naftodioksinon bileşiği de benzer şekilde ışınlanmıştır. Elde edilen oligoesterin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Şekil 4.7), sırasıyla oligoester yapı (c), çıkış bileşikleri alifatik hidroksil grubu içeren

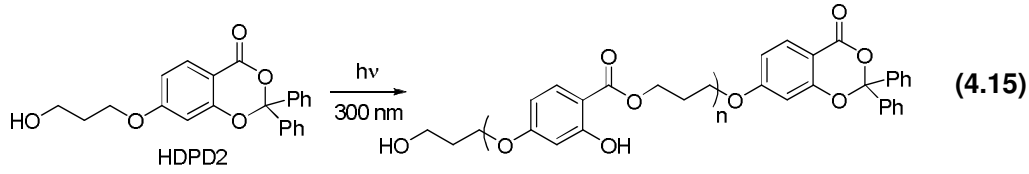
naftodioksinon (b), naftodioksinon (a) ile birlikte verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, fotoliz sonrası (Şekil 4.7, c) 10.2-10.3 ppm arası fenolik hidroksillerin, 4.61 ppm de triplet uç hidroksil grubunun, 2.36 da uç CH_2 grubunun çıkması oligoester yapıyı doğrulamıştır.



Şekil 4.7 : Naftodioksinonun fotolizi ile elde edilen oligoesterin (c), HDNP (b) ve naftodioksinonun (3) (a) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (CDCl_3).

Alifatik hidroksil grubunun halkadaki yerinin kondenzasyon reaksiyonuna olan etkisini incelemek amacı ile sterik olarak daha rahat olan ve 2,4-dihidroksibenzoik asitten başlayarak sentez edilen HDPD2 bileşiği, sabit konsantrasyonda, farklı çözücülerde kendi kendine fotoliz reaksiyonuna tabi tutulmuştur (4.15). Kullanılan çözücüler, elde edilen oligoesterlerin dönüşüm oranı ve molekül ağırlıkları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Yapılan fotoliz reaksiyonlarında, oligoesterlerin molekül ağırlığı 1600 civarında kalmış, daha fazla zincir büyümesi olmamıştır. $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR ile sentezlenen oligomerlerin yapıları doğrulanmıştır. Buradan hidroksil grubunun yerinin çok önemli olmadığı sonucu çıkmıştır.



Çizelge 4.3 : HDPD2'nin oda sıcaklığında kendi kendine ışınlanması.

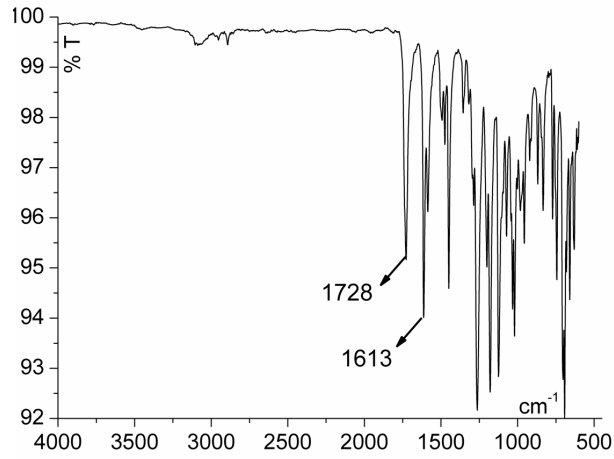
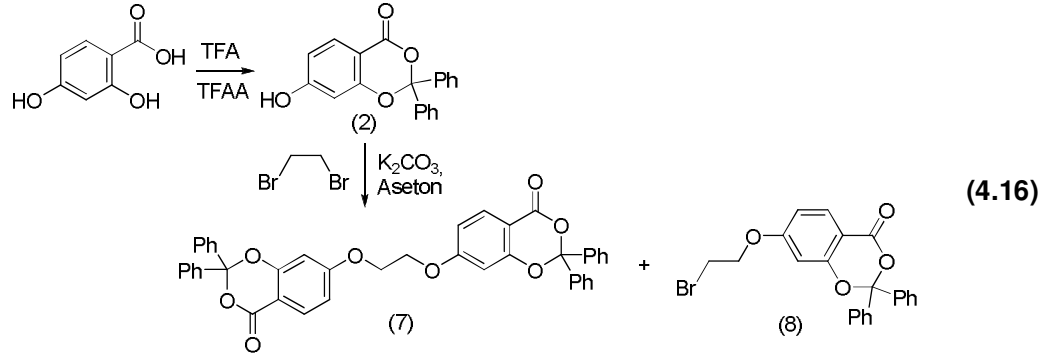
Deney sıra no	Bileşik	[M] (mol.L ⁻¹)	Çözücü	Zaman (saat)	Dönüşüm (%)	M _n ^a	M _w /M _n ^a
1	HDPD2	0.20	CH ₂ Cl ₂	8	14	1616	1,103
2	HDPD2	0.20	CH ₃ CN	3	16	1430	1,021

^a Polistiren standartında GPC ile ölçülen değerler

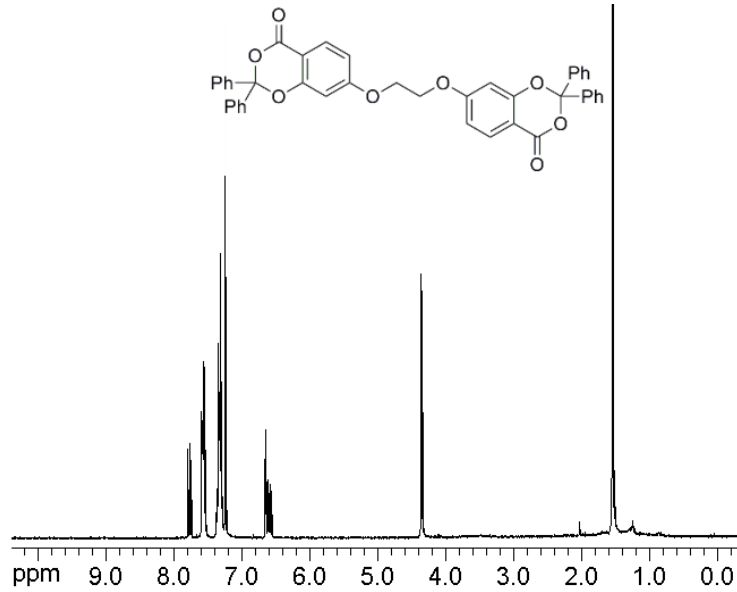
Sonuç olarak ilk kez, fotokimyasal yolla, alifatik hidroksil grubu taşıyan benzodioxinonların oligoester oluşturabileceği gösterilmiştir. Ancak, zincir büyümesi sınırlı olmuş, sadece oligomerler sentezlenebilmiştir. Fakat yöntem, oda sıcaklığında, ilave reaktif gerektirmeksizin gerçekleşen ve ürün izolasyonunun kolay olması açısından önemlidir. Ayrıca, elde edilen oligoesterlerin polidispersitesi oldukça dar bir aralıkta olup, bire çok yakındır. Bu özel bir durumdur, çünkü, klasik kondenzasyon reaksiyonları ile daha büyük molekül ağırlığı dağılımına sahip ürünler oluşmaktadır. Polidispersitenin kontrol edilebilmesinin nedeni, zincir uzamasının sınırlı olması veya büyüyen zincir ucunun fotokimyasal olarak aktiflenmesi olabilir. Bu konu ayrıca incelenebilir, ancak tez kapsamında irdelenmemiştir.

Çalışmanın ikinci adımında bisbenzodioxinon ile dihidroksil ve diamin grubu içeren bileşiklerin fotoliz reaksiyonları sonucu oligoester veya oligoamid sentezleri yapılmıştır. İlk olarak, 2,4-dihidroksibenzoik asitten yola çıkılarak, benzofenon ile halka kapatması sonucu (2) numaralı benzodioxinon bileşiği sentezlenmiş, sonra bu bileşik, 1,2-dibromo etan ile K₂CO₃ ve aseton varlığında eterleşme reaksiyonu ile bisbenzodioxinon (7) ve yan ürün olarak bromoetoksi-benzodioxinon (8) bileşikleri elde edilmiştir (4.16).

Ürün karışımı kolon kromatografisi (Etilasetat/Hekzan) ile ayrılmıştır. (7) Numaralı bisbenzodioxinon bileşiğinin FT-IR (Şekil 4.8) ve ¹H-NMR (Şekil 4.9) spektrumları aşağıda verilmiştir.



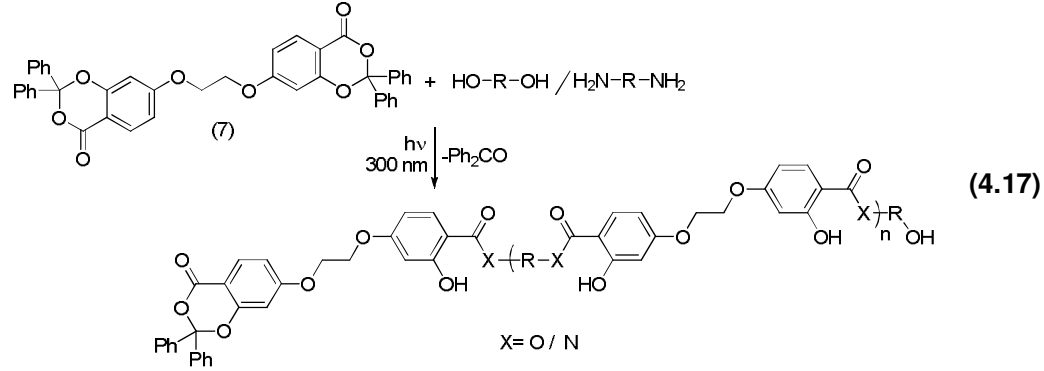
Şekil 4.8 : Bisbenzodioxinon (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.9 : Bisbenzodioxinon (7) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

Daha sonra, 7 numaralı bisbenzodioxinonun, dihidroksil ve diamin grubu içeren bileşiklerle, 300 nm'de farklı koşullarda fotoliz reaksiyonları incelenmiştir (4.17).

Reaksiyon sonrası, çözelti hezanda çöktürülüp, oligoester ve oligoamid türevleri elde edilmiştir. Kullanılan koşullar Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Çizelge 4.4 : Bisbenzodioksinonun dihidroksi ve diaminlerle farklı koşullarda 300 nm'de fotolizi.

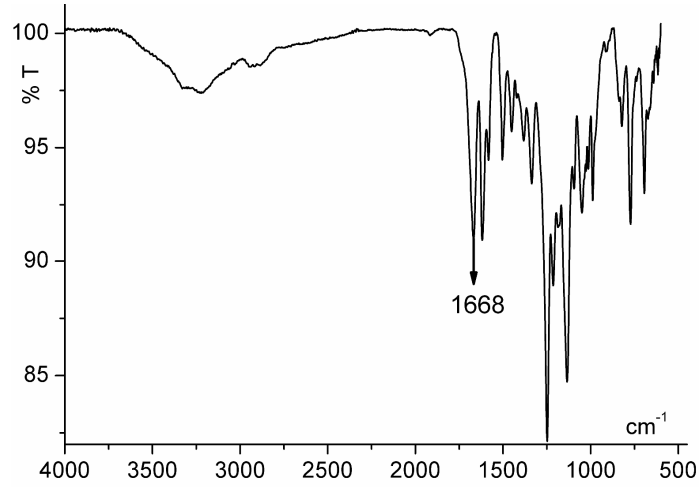
Sıra	B/C	Çözücü	[M]	Dön.	M_n^a :	M_n^b :
1		THF	0,04	30	791	906
2		THF	0,04	34	816	986
3		THF	0,01	50	-	906
4		CH ₂ Cl ₂	0,03	34	1200	1441
5		Propilenkarbonat/ CH ₂ Cl ₂ (1/1)	0,03	11	2650	2714
6		Propilenkarbonat/ CH ₂ Cl ₂ (2/1)	0,03	<3	-	-
7		Propilenkarbonat/ CH ₂ Cl ₂ (2/1)	0,04	-	-	-
8	H ₂ N-(CH ₂) ₆ -NH ₂	THF	0,01	42	1044	1026
9		THF	0,04	17	-	1146

^a Polistiren standartına göre hesaplanan GPC değeri

^b ¹H-NMR'dan hesaplanan değer

Konsantrasyonlar seçilirken bisbenzodioksinon bileşiğinin çözünürlüğüne bağlı kalınmıştır. Bisbenzodioksinonun en iyi çözücüsü CH₂Cl₂ ve THF olmasına rağmen, çözelti yaklaşık olarak 0.04 M'dan daha derişik hazırlanamamıştır. Çözücü olarak tek başına diklormetan ve THF kullanıldığında fotoliz reaksiyonu sırasında, oligomerler belirli molekül ağırlığına ulaştığında çökme gerçekleşmiştir. Bunu engelleyip daha fazla molekülün birbirine bağlanmasını sağlamak için çözücü

karışımları kullanılmıştır. Çözücü karışımları olarak propilenkarbonat/CH₂Cl₂ karışımı tercih edilmiştir. Çizelge 4.4, sıra 5'de ışınlanan çözelti, metanolde çöktürülmüş ve elde edilen polimerin molekül ağırlığının M_n : 2650 olduğu GPC ile bulunmuş, ¹H-NMR ve FT-IR analiz ile polimerik yapı doğrulanmıştır. Fakat dönüşüm düşük olmuştur. Bunun sonucunda CH₂Cl₂, THF ve propilen karbonat'ın kullanıldığı çeşitli denemeler yapılmıştır. Karışımdaki propilen karbonat miktarının artması ile fotoliz sonrası dönüşüm oranı çok azalmıştır (Çizelge 4.4, sıra 6). Propilen karbonat fazlasında reaksiyon hiç gerçekleşmemiştir (Çizelge 4.4, sıra 7). Ayrıca, yukarıda anlatılan heterobifonksiyonel benzodioksinonlar üzerinden fotolizle oligoester sentezinde olduğu gibi, alifatik hidroksi grubu içeren bileşiklerden fenolik bileşiklere kıyasla daha büyük molekül ağırlığına sahip oligoesterler elde edilmiştir. 1,4-Dihidroksimetilbenzen ve bisbenzodioksinonun fotoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen oligomerin (Çizelge 4.4, sıra 4) FT-IR (Şekil 4.10) ve ¹H-NMR (Şekil 4.11) spektrumu aşağıda verilmiştir. FT-IR spektrumunda benzodioksinona ait yaklaşık 1730 cm⁻¹ de çıkan karbonil bandının tamamen yok olması oligomerin uç grubunda dioksinon yapısının olmadığını, uç grupların alkol ile bittiğini göstermektedir.

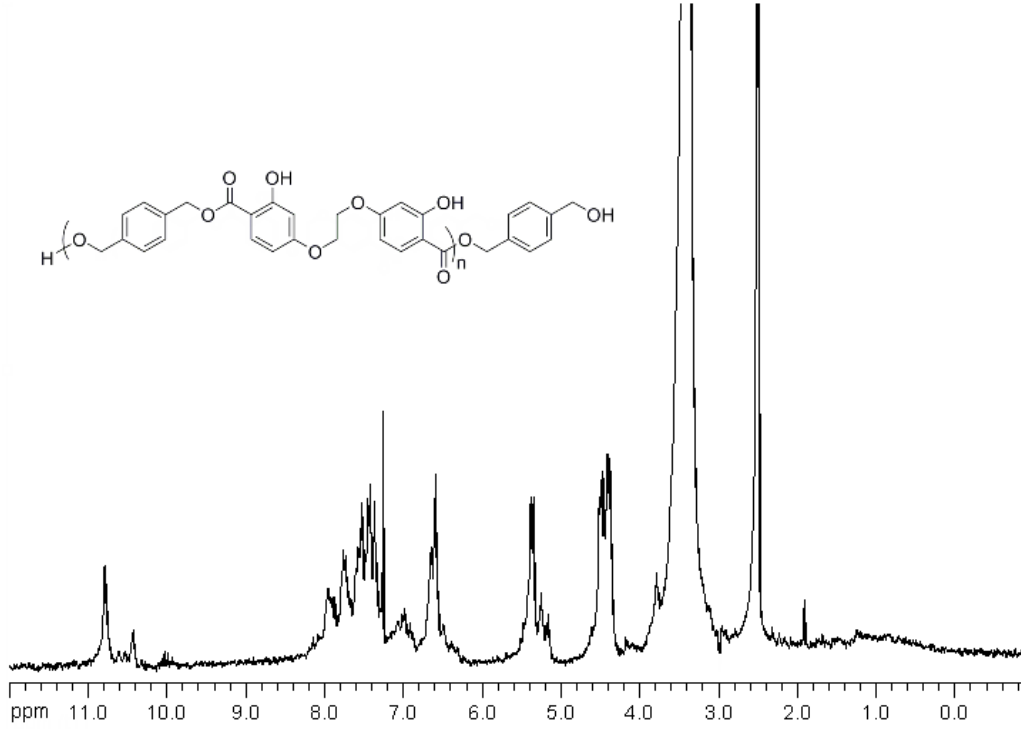


Şekil 4.10 : Bisbenzodioksinon (7) ve 1,4-dihidroksimetilbenzenin fotolizi ile oluşan oligomerin FT-IR spektrumu.

Dihidroksil grubu içeren bileşiklerin reaksiyonların incelenmesinden sonra diamin gruplu bileşiklerin bisbenzodioksinonlarla fotolitik reaksiyonlarının incelenmesine karar verilmiştir.

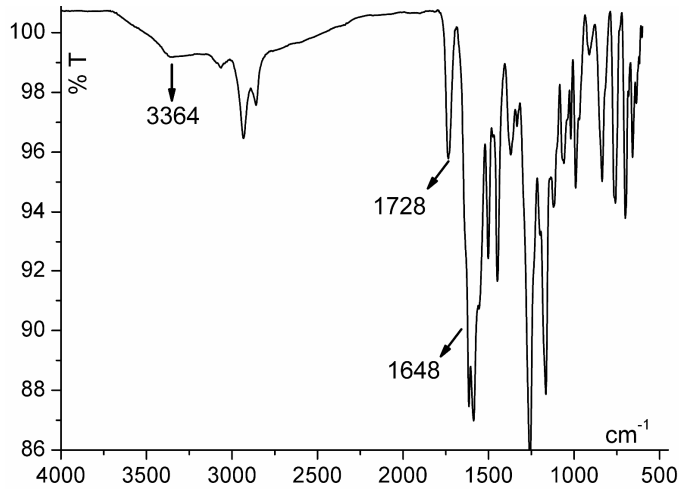
Nükleofil olarak hidroksil grubu yerine amino grubu kullanıldığında fotoliz sonrası molekül ağırlığında değişim olup olmadığına bakılmıştır. Diamin fonksiyonlu bileşik olarak, heksametilendiamin ve benzidin kullanılmıştır. Heksametilendiamin

kullanıldığında Çizelge 4.4, sıra 8'de gösterilen şartlarda fotoliz sonucu molekül ağırlığı M_n :1044 olan oligomerik yapı sentezlenmiştir.

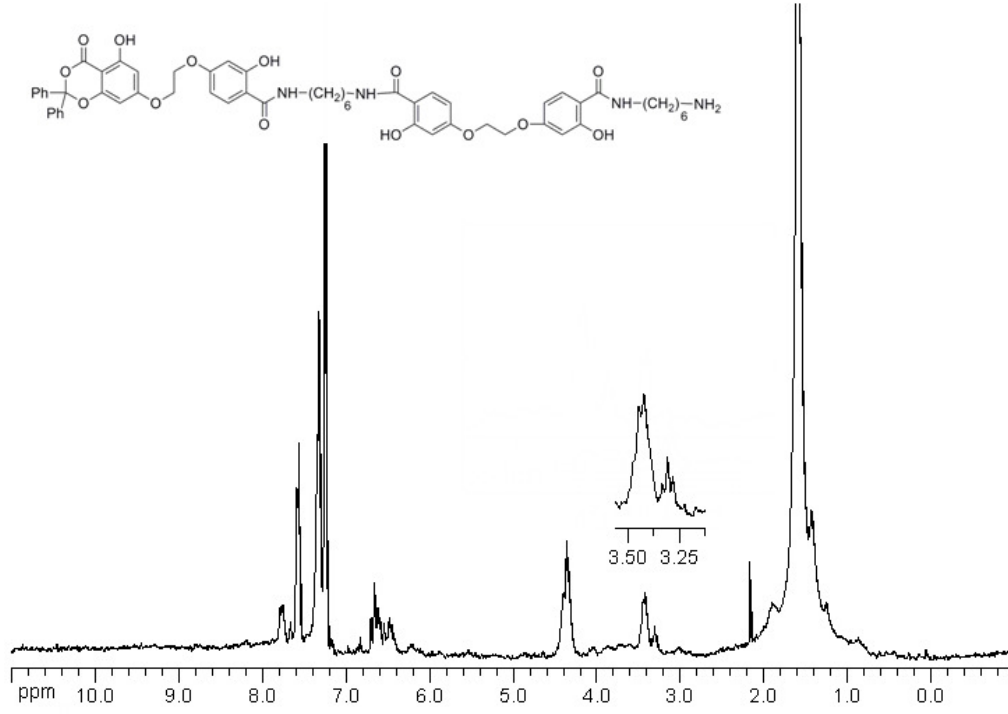


Şekil 4.11 : Bisbenzodioxin (7) ve dihidroksimetil benzenin fotolizi ile oluşan oligomerin ¹H-NMR spektrumu (d-DMSO).

Sentezlenen oligoamidin FT-IR (Şekil 4.12) ve ¹H-NMR (Şekil 4.13) Spektrumu aşağıda verilmiştir. Oligomer yapının uç grubunda benzodioxin olduğu 1728 cm⁻¹ deki karbonil bandının varolması ancak şiddetinin azalması ile anlaşılmaktadır.

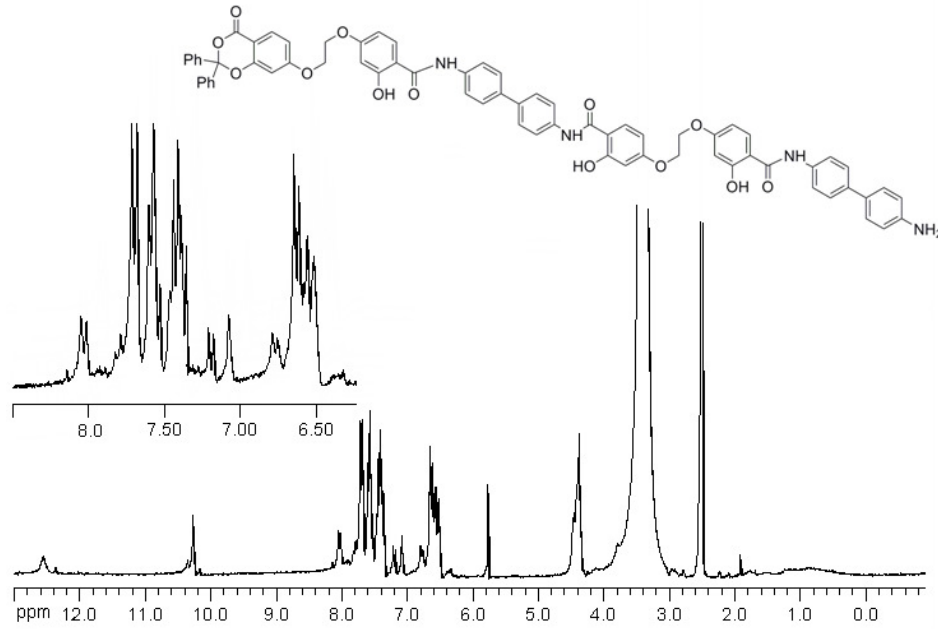


Şekil 4.12 : Bisbenzodioxin (7) ve 1,6-heksametildiaminin fotolizi sonucu oluşan oligoamidin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.13 : Bisbenzodioxinon (7) ve 1,6-heksametilendiaminin fotolizi ile oluşan oligoamidin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

Sonrasında, amin değiştirilmiş; alifatik amin yerine aromatik amin olan benzidin kullanılarak yapılan fotoliz sonrası, molekül ağırlığı 1146 olan oligoamid sentezlenmiştir. Oligoamidin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 4.14) aşağıda verilmiştir.

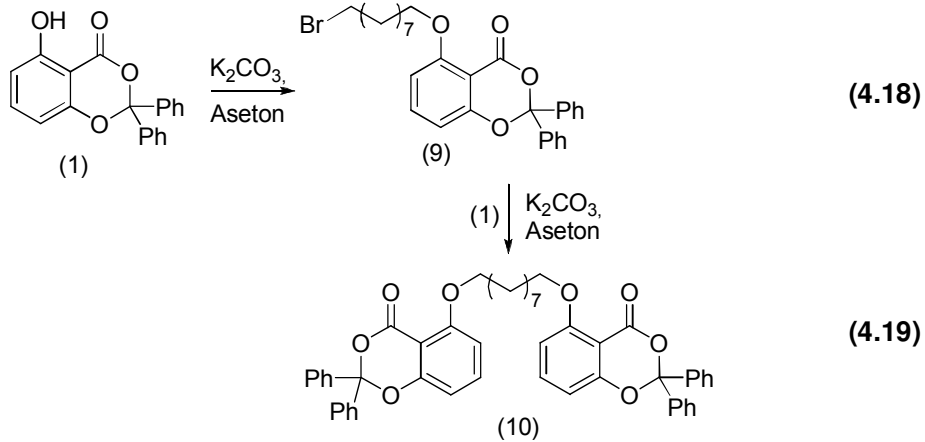


Şekil 4.14 : Bisbenzodioxinon (7) ve benzidin fotolizi sonucu oluşan oligoamidin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ($d\text{-DMSO}$).

Sonuç olarak, fotokimyasal yolla dihidroksil ve diamin grubu içeren bileşiklerle bisbenzodioksinon kullanılarak poliester ve poliamid sentezlenmeye çalışılmıştır. Hidrojen verebilen çözücü varlığında reaksiyon veriminin çok düştüğü ya da reaksiyonun gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Bu durumda, hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonlarının yüksek olmaması ve oluşan oligomerik yapının, seçilen çözücülerde belirli bir molekül ağırlığına ulaştığında çökmesi, zincir büyümesini engellemiştir. Nükleofil olarak hidroksil yerine amin kullanılması, fotoliz sonrası sentezlenen oligomerik yapının molekül ağırlığını değiştirmemiştir.

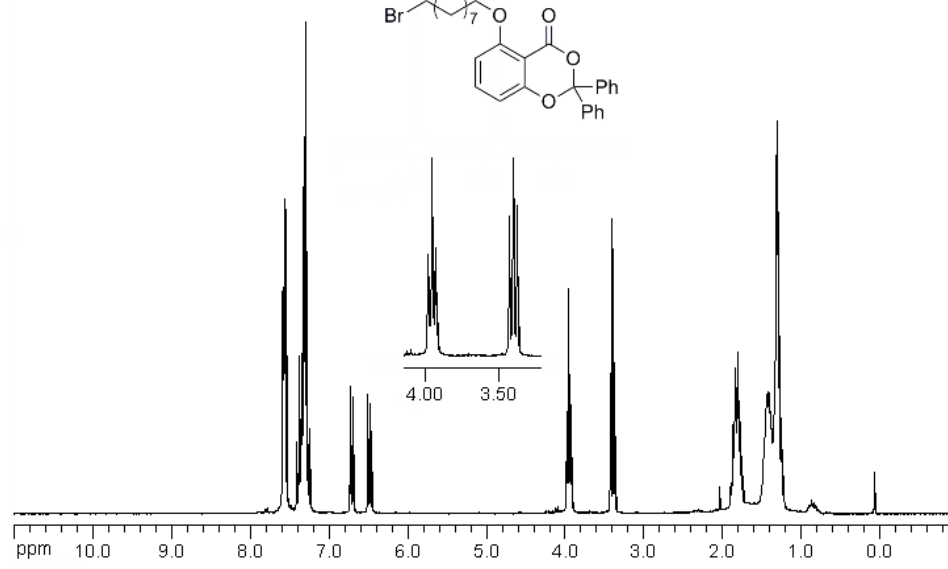
Benzodioksinon bileşikleri ile hidroksil grubu içeren bileşiklerin fotolitik reaksiyonları ile makromoleküllerin sentezinden sonra, polimer zincirleri üzerinde benzodioksinon kimyasının nasıl kullanılabileceği düşünülmüştür. Çalışmanın bu kısmında hidroksil grubu içeren polimerlerin bisbenzodioksinon türevi ile ışınlanması sonucu fotoresist teknolojisinde yeni bir yöntem olabilecek, ışıkla poliester oluşumuna dayalı çapraz bağlı polimer sentezi yapılması amaçlanmıştır.

Çapraz bağlı polimer elde etmek için kullanılacak olan bisbenzodioksinon (10), daha önce yapılan bisbenzodioksinon bileşiğinden farklı olarak üç aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada, (1) nolu benzodioksinon bileşiği sentezlenmiş, ikinci aşamada bu bileşik, aşırı oranda 1,9-dibromnonan ile reaksiyona sokularak eterleşme reaksiyonu ile (9) nolu bileşik sentezlenmiştir (4.18). (9) nolu bileşik ve (1) nolu bileşiğin K_2CO_3 eşliğinde eterleşme reaksiyonu ile (10) nolu bisbenzodioksinon bileşiği elde edilmiştir (4.19).

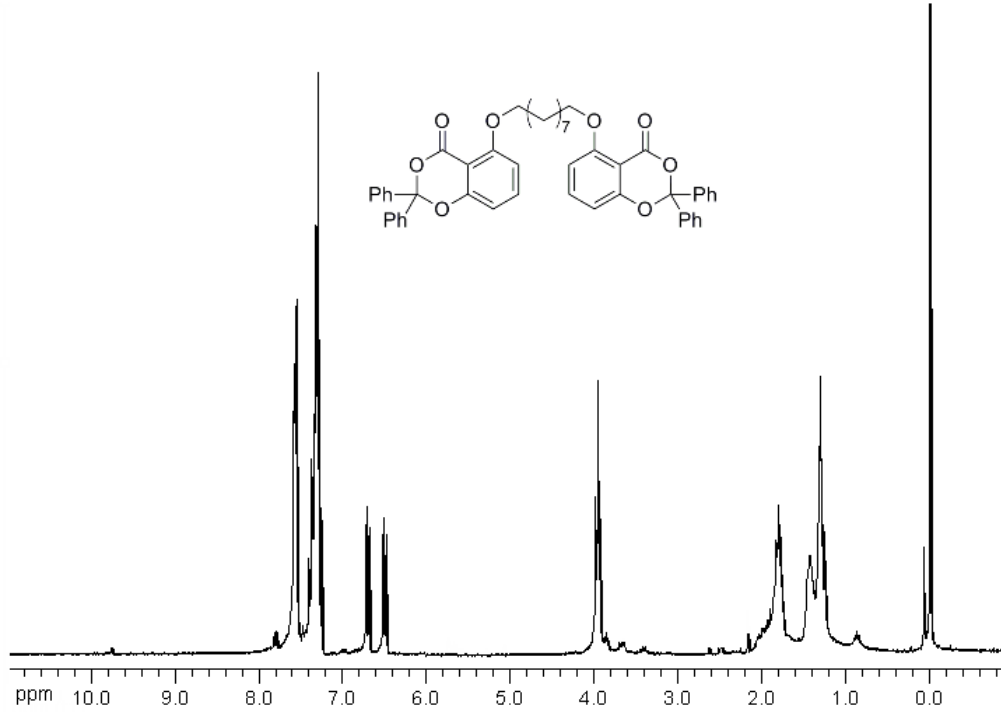


Molekülün rahat hareket ederek polimerdeki hidroksil grupları ile kolay reaksiyon verebilmesi için benzodioksinon bileşiklerini bağlayan alkil grubu uzun seçilmiştir. Şekil 4.15'de, araürün olan bromobenzodioksinon (9) ve bisbenzodioksinon (10) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu (Şekil 4.16) verilmiştir.

Bromobenzodioksinon (9) bileşğinde uç grup karbona ait protonlar 3.4 ppm de çıkarken, bisbenzodioksinon yapısı oluştuğunda bu protonlara ait pik kaybolarak, 3.9 ppmde oksijene komşu karbonlara ait protonlar tek pik olarak görülmektedir.



Şekil 4.15 : Bromobenzodioksinon (9) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 4.16 : Bisbenzodioksinon (10) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

Bisbenzodioksinon bileşğinin sentezlenmesinin ardından yan grubunda hidroksil grubu içeren polimerin sentezlenmesi gerekmiştir. Yan grubunda hidroksil grubu

içeren polimer olarak, çözünürlük ve absorpsiyon özelliklerinden dolayı metil metakrilat (MMA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kopolimeri seçilmiştir. Serbest radikal polimerizasyonu ile toluen içinde, 60 °C'de ve başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) kullanılarak, değişik oranlarda 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve metil metakrilat (MMA) içeren, üç tip kopolimer P(HEMA-ko-MMA) sentezlenmiştir. Polimerleşme şartları, amaçlanan oranlarda hidroksil grubu içeren kopolimerleri sentezlemek üzere seçilmiştir. Sentezlen polimerlerin şartları ve sonuçları Çizelge 4.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.5 : HEMA ile MMA'nın toluen içinde 60 °C'de serbest radikal polimerizasyonu.

f_{HEMA}^a	[AIBN] (mol L ⁻¹)	Zaman (dakika)	Dönüşüm ^b (%)	F_{HEMA}^c	$M_n^d \times 10^{-5}$ (g mol ⁻¹)	Kopolimer
0.16	1.32×10^{-2}	60	30	0.15	1.74	P(HEMA-ko-MMA)-1
0.33	4.92×10^{-3}	120	13	0.31	1.70	P(HEMA-ko-MMA)-2
0.05	14×10^{-2}	35	7	0.07	0.8	P(HEMA-ko-MMA)-3

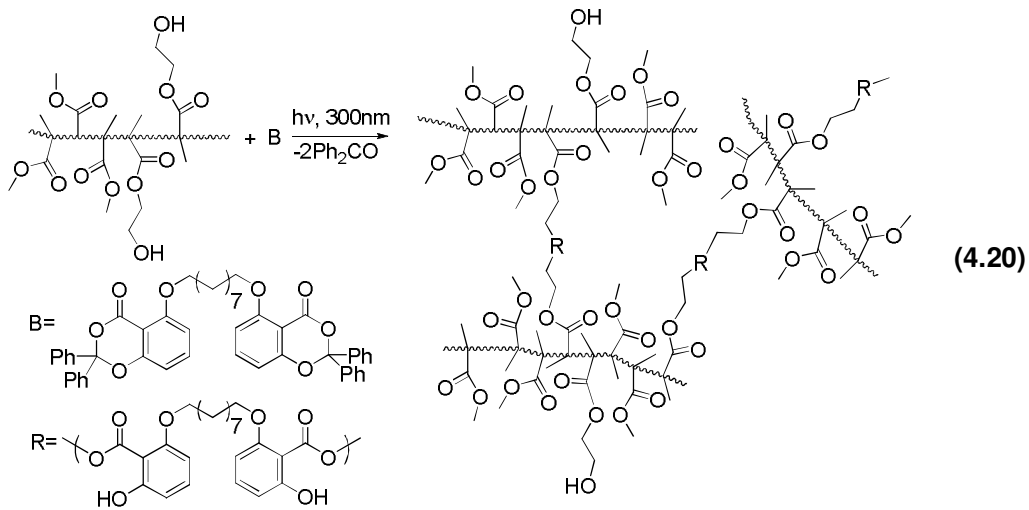
^a HEMA'nın mol olarak besleme oranı.

^b Ağırlıkça hesaplanan dönüşüm.

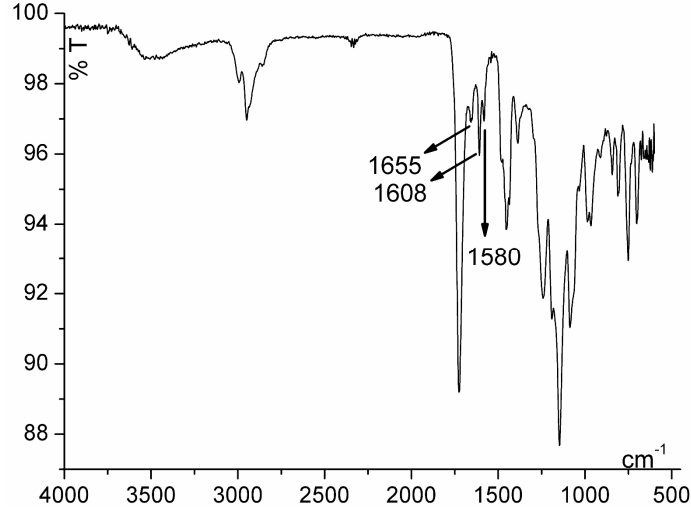
^c HEMA'nın kopolimerdeki ¹H-NMR ile hesaplanan mol oranı.

^d Polistiren standartına göre hesaplanan GPC değeri.

P(HEMA-ko-MMA)-1, P(HEMA-ko-MMA)-2 ve P(HEMA-ko-MMA)-3 ile bis-benzodioksinonun çapraz bağlanma reaksiyonları, 300 nm UV ışını altında, hem çözelti halinde hem de cam yüzeyinde incelenmiştir (4.20). Her iki sistemde de polimer zincirlerindeki hidroksil fonksiyonlarının, bisbenzodioksinondan fotoliz ile oluşan diketenle ester oluşturması sonucu, zincirleri arası çapraz bağlanmalar oluşmuştur [202].



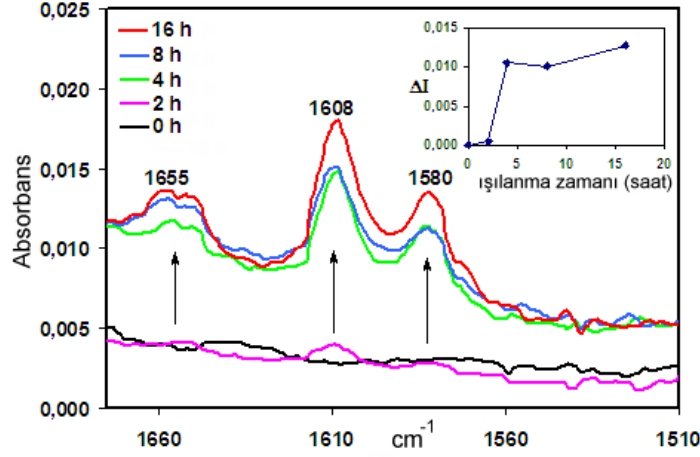
İlk olarak % 16 hidroksil grubu içeren P(HEMA-ko-MMA)-1 (33g/L) ve bis-benzodioksinon (35 mM) diklormetan içerisinde $\lambda > 300$ nm de ışınlanmıştır. Fotoliz sırasında, gözle görünür jelleşme başlamıştır. Oluşan çapraz bağlı polimer CH_2Cl_2 içinde şişme yapmıştır. Çapraz bağlanma oluşumu, FT-IR spektroskopide, 1655, 1608 ve 1580 cm^{-1} deki bantların değişimi ile takip edilmiştir. Bantların oluşumu ve bu bantlardaki artış hidroksil ile diketenin reaksiyona girdiğini (çapraz bağlanmanın oluştuğunu) göstermiştir. Çapraz bağlı polimerin FT-IR spektrumu Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17 : P(HEMA-ko-MMA)-1 ve bisbenzodioksinonun (10) ışınlanması ile elde edilen çapraz bağlı polimerin FT-IR spektrumu.

Farklı sürelerde fotolitik reaksiyon tekrarlanıp, FT-IR spektroskopisinde, esterleşme sırasında oluşan 1655,1608,1580 cm^{-1} deki bantlardaki değişim ölçülmüştür (Şekil 4.18). Ayrıca iç şekilde, 1608 cm^{-1} bandının şiddetinin zamanla değişim grafiği incelenmiştir. Oluşan çapraz bağlı polimerin jelleşerek hareket kabiliyetini yitirmesinden dolayı, ışınlanma zamanı arttırıldığında, ester oluşum oranında önemli bir değişiklik oluşmadığı görülmüştür. Bu çapraz bağlanma hızının durma noktasına geldiğini göstermektedir.

P(HEMA-ko-MMA)-1’in, termal geçiş sıcaklığının (T_g) değeri, başlangıçta 108 °C ölçülmüşken, fotoliz sonrası oluşan çapraz bağlı polimerin, 30-400 °C arası ölçümünde T_g değerinin olmadığı gözlenmiştir, bu da çapraz bağ oluşumunu desteklemektedir.

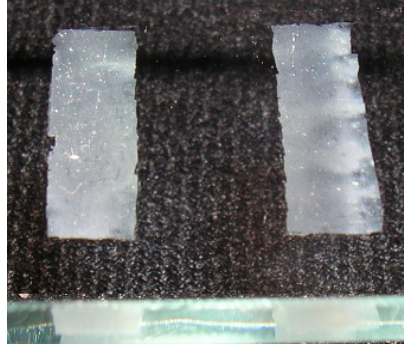


Şekil 4.18 : P(HEMA-ko-MMA)-1'nin ve bisbenzodioksinon (10)'un fotolizi sırasında ölçülen FT-IR spektral değişim grafiği.

Sonraki denemede, kopolimerdeki HEMA oranı % 33 olan, P(HEMA-ko-MMA)-2 ile yapılmış ve çapraz bağlanma oranının nasıl değişim gösterdiği araştırılmıştır. P(HEMA-ko-MMA)-2 diklormetan içinde çözünmediğinden, çözücü olarak THF seçilmiştir. P(HEMA-ko-MMA)-2'de hidroksil grubu içeren monomer oranı artmasına rağmen, çapraz bağlanma hızının diğerine göre artmadığı, hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Yapılan literatür araştırmasında da THF ile yapılan fotoliz reaksiyonlarının, diklormetana göre daha düşük verimle gerçekleştiğinin rapor edildiği görülmektedir [73]. Bunun nedeni de THF' in hidrojen donör olarak davranabilmesinden kaynaklandığı, fotoliz sırasında radikalik yolla keten oluşum aşamasında (4.4), reaksiyonu bir miktar inhibe ettiği düşünülmektedir.

Benzodioksinon üzerinden fotoliz ile çapraz bağlı polimer elde etme yönteminin, yüzey kaplama ve fotoresist teknolojisinde kullanılıp kullanılmayacağını araştırmak için cam yüzeyde film oluşturulmuştur. Film oluşturmak için, bisbenzodioksinon (30 mg) içeren P(HEMA-ko-MMA)-1 (50 mg) THF (1 mL) çözeltisi cam yüzeye birkaç damla olacak şekilde damlatılmıştır. Sonra çözücüsü 24 saatte giderilerek 6 µm kalınlığında film oluşturulmuştur. Bu film bir maske ile kapatılarak aydınlatılmıştır. Sonra cam yüzey, THF ve diklormetan ile yıkanmış, aydınlanmayan kısımlar kolaylıkla çözülmüş, diğer kısımlarda çözünmeyen çapraz bağlı polimer oluşmuştur (Şekil 4.19).

Bu durumda, bisbenzodioksinonlar kullanılarak OH grubu taşıyan doğal veya sentetik polimerlerden fotolitik olarak çapraz bağlı polimerler elde edilmesi mümkündür.

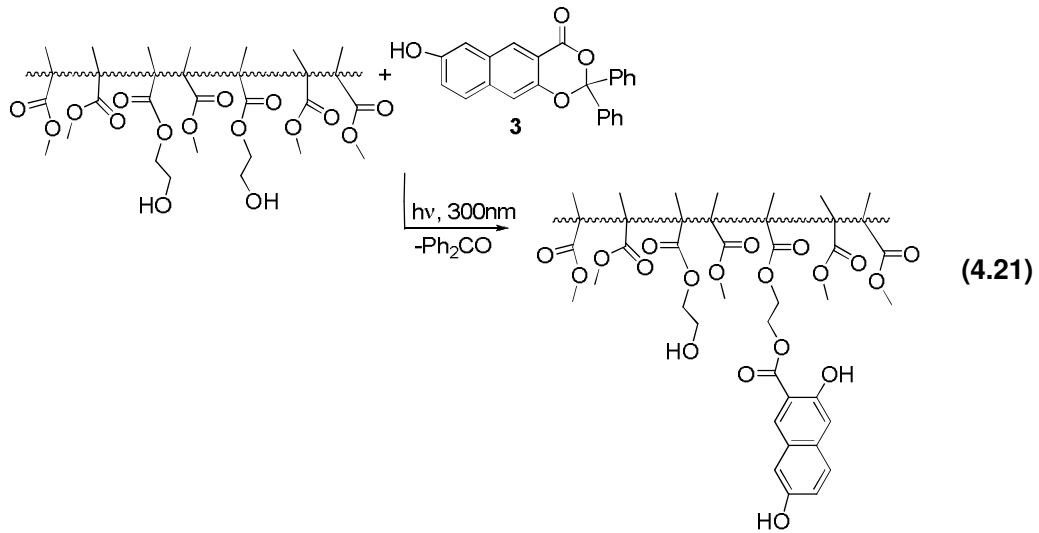


Şekil 4.19 : Cam yüzeyde oluşturulan filmin ışınlandıktan sonraki görüntüsü.

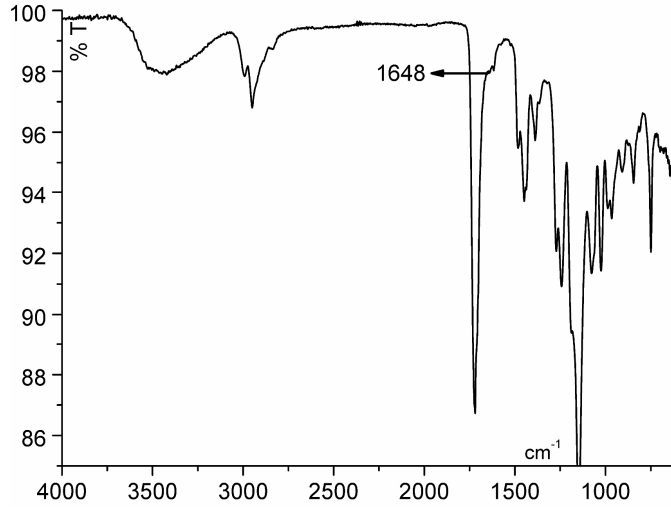
Ayrıca daha sonra suda çözünebilir bisbenzodioksinonların sentez edilmesi durumunda sulu ortamda kütleme ile kaplama yapılabilir ve bu da çevreye duyarlı bir prosesin gerçekleşmesi demektir.

Çapraz bağlı polimerin çözünürlüğü olmadığından, çapraz bağlanma oranını incelemek için çözünürlüğe sahip modifiye kopolimerler elde edilmesine karar verilmiştir. Bunun için, P(HEMA-ko-MMA)-1 ve P(HEMA-ko-MMA)-2 kopolimerleri naftodioksinonla (3) aynı şartlarda ışınlanarak, yan gruplarında ester oluşması sonucu nafto yapılarının polimerlere bağlanması ile modifiye polimerler elde edilmiştir. Ayrıca, daha kısa zincir uzunluğuna sahip P(HEMA-ko-MMA)-3 ise brombenzodioksinon (10) ile ışınlanıp modifiye edilmiştir.

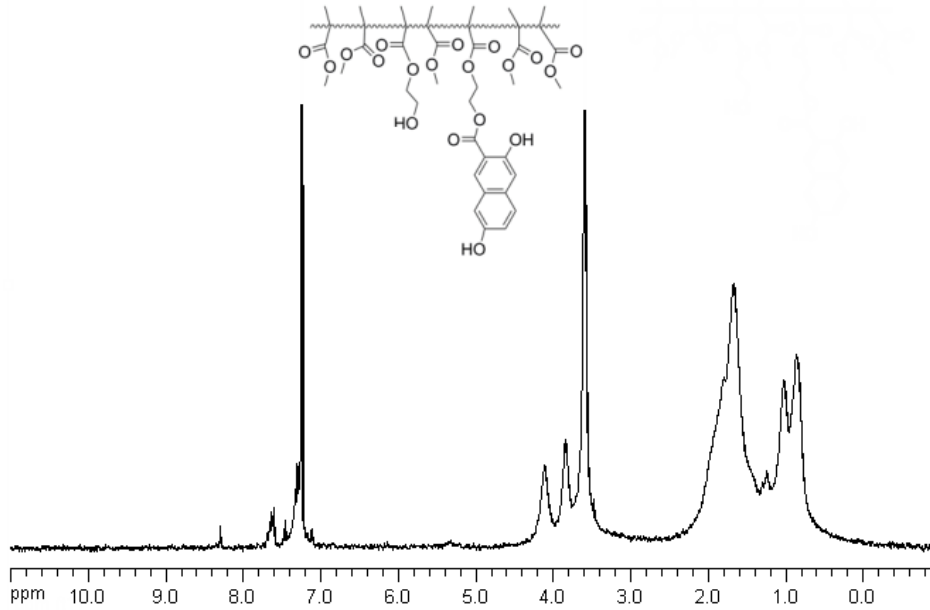
Bunun için ilk olarak, naftodioksinon (3) ile P(HEMA-ko-MMA)-1 ve P(HEMA-ko-MMA)-2 kopolimerleri ayrı ayrı THF içerisinde çözülerek, çapraz bağlanma reaksiyonlarında kullanılan şartlarda fotolitik reaksiyona konulmuştur (4.21).



FT-IR spektrumunda 1580 ve 1680 cm^{-1} arası yeni bandların oluşması, Ayrıca ^1H -NMR spektrumlarında (Şekil 4.21) 7-8.2 ppm de aromatik protonların çıkması polimer zincirlerinin modifiye olduğunu göstermiştir (Şekil 4.20).



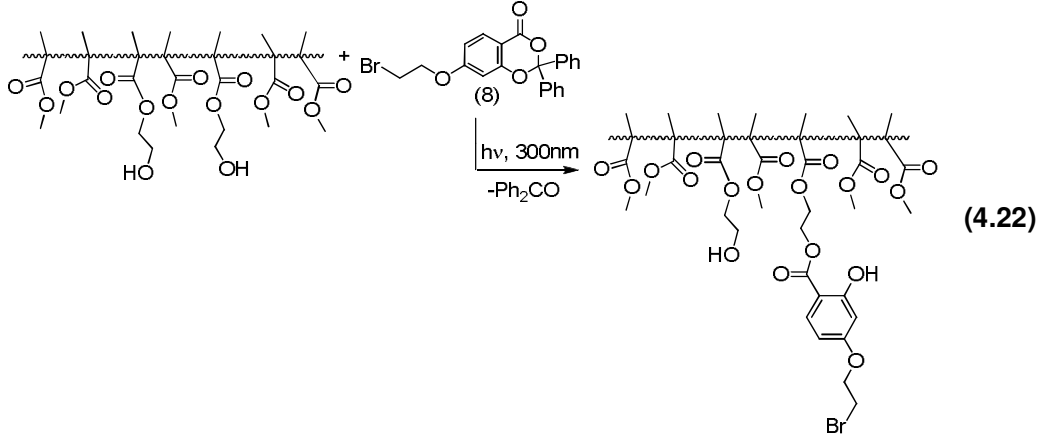
Şekil 4.20 : P(HEMA-ko-MMA)-2 kopolimerin ve naftodioksinon (3) bileşiğinin fotoliz sonucu elde edilen modifiye polimerin FT-IR spektrumu.



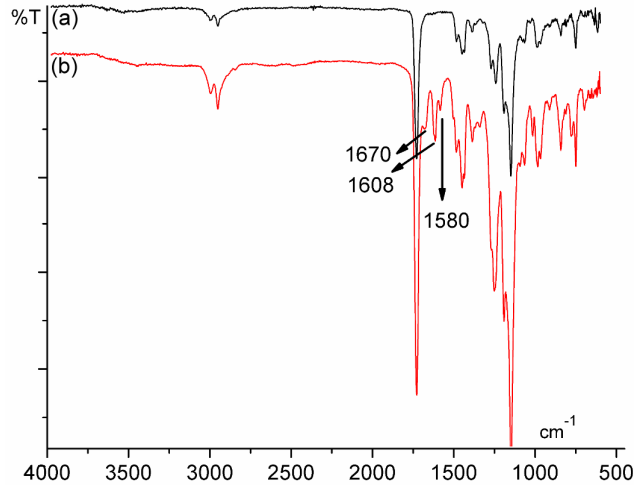
Şekil 4.21 : Modifiye P(HEMA-ko-MMA)-2 polimerin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Naftodioksinon ve hidroksil gruplarının reaksiyonuyla modifiye olan P(HEMA-ko-MMA)-1 ve P(HEMA-ko-MMA)-2 kopolimerlerinde, sırasıyla %7 ve %20 oranında hidroksil grubunun modifiye olduğu ^1H -NMR spektrumunda integral alanlarından hesaplanmıştır.

Daha sonra, daha kısa polimer zincirlerinin ışınlanmasında esterleşme veriminin nasıl değişim gösterdiğini incelemek üzere P(HEMA-ko-MMA)-3, bromo-benzodioksinon (8) ile diklormetan içerisinde aynı şartlarda ışınlanmıştır (4.22).



P(HEMA-ko-MMA)-3'ün benzodioksinonla fotolizi sonrası, FT-IR spektrumunda 1670 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} de karbonile ve aromatik yapıya ait bantların çıkması, kopolimerin modifikasyonunun gerçekleştiğini ayrıca desteklemektedir. Aşağıda, başlangıç kopolimeri P(HEMA-ko-MMA)-3 ve bromo-benzodioksinon (8) ile fotolizi sonrası elde edilen modifiye polimer (b) FT-IR spektrumu verilmiştir (Şekil 4.22).

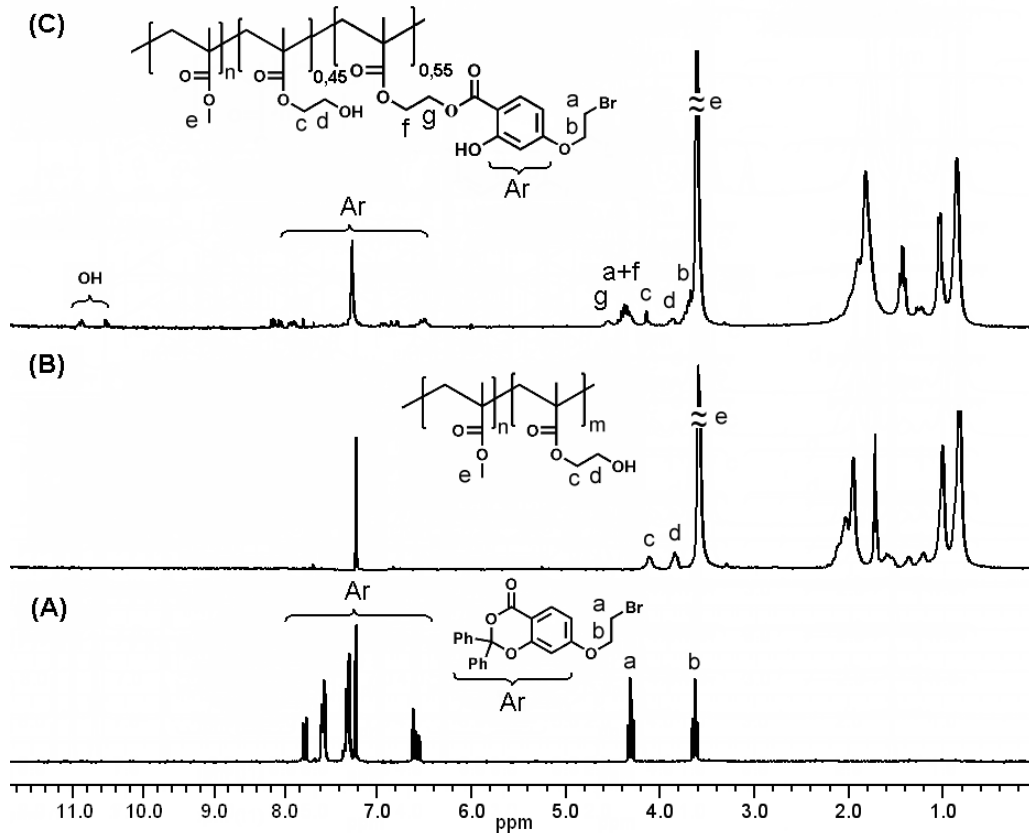


Şekil 4.22 : P(HEMA-ko-MMA)-3 (a) ve modifiye P(HEMA-ko-MMA)-3 (b) nin FT-IR spektrumları.

P(HEMA-ko-MMA)-3 kopolimeri diğer kopolimerler P(HEMA-ko-MMA)-1 ve 2'ye göre daha düşük molekül ağırlığında olup, içerdiği HEMA miktarı diğerlerine göre daha azdır. HEMA miktarının az olması diklormetan içindeki çözünürlüğünü iyi yönde etkilemektedir. Daha düşük molekül ağırlıklı polimer olduğundan, elde edilen

modifiye kopolimerde yeni oluşan FT-IR Bantları ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki pikler daha net bir şekilde görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.23) integral alanlarından yapılan hesaplama fotoliz sonrası polimer üstündeki hidroksil gruplarının % 55'inin esterleşmiş olduğu hesaplanmıştır.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 6-8 ppm arası aromatik yapıya ait protonlar, 10-11 ppm de fenolik hidroksil protonları, 4.5 ppm de modifiye OCH_2 , 4.35 ppm de OCH_2 ve CH_2Br protonları, 4.1 ppm'de HEMA'ya ait olan OCH_2 ve 3.8 ppm de CH_2OH protonları görülmektedir (168) (Şekil 4.23).



Şekil 4.23 : Bromobenzodioxinon (8) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3) (A), P(HEMA-ko-MMA)-3 (B) ve ikisinin fotoliz ürünü (C).

Fotoliz ile polimerlerin yan zincirlerinde ester oluşturulması, polimer zincirlerinin termal özelliklerinde bazı değişiklikler meydana getirmiştir. P(HEMA-ko-MMA)-1 ve 2'nin naftodioxinon (3) ile, P(HEMA-ko-MMA)-3'ün benzodioxinon (8) ile fotolitik reaksiyonları sonrası oluşan polimerlerin camı geçiş sıcaklıkları (T_g) Çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6 : Modifiye polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g).

Polimer	Fotoliz öncesi T_g^a (°C)	Fotoliz sonrası T_g^a (°C)	modifikasyon ^b (mol %)
P(HEMA-ko-MMA)-1	108	133	7
P(HEMA-ko-MMA)-2	112	124	20
P(HEMA-ko-MMA)-3	126	106	55

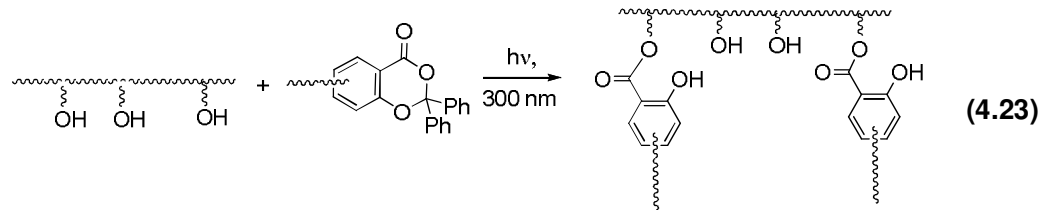
^a DSC ile bulunan değer.

^b ¹H-NMR'dan hesaplanan % oran.

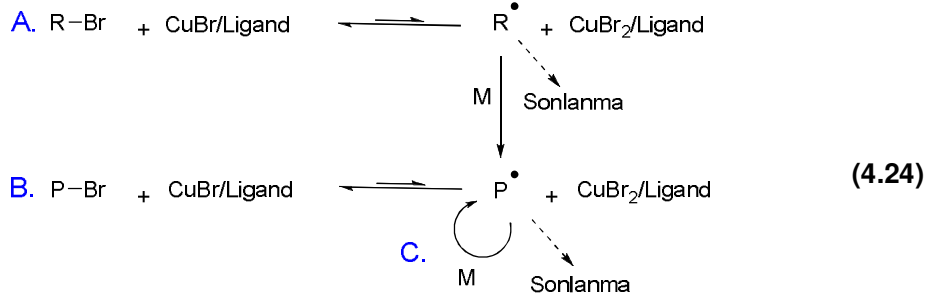
P(HEMA-ko-MMA)-1 ve P(HEMA-ko-MMA)-2 de kopolimer zincirleri naftodioksinon ile modifiye edildiklerinde ortaya çıkan fenolik hidroksiller ve alifatik hidroksiller arasındaki zincirler arası hidrojen bağları nedeniyle T_g değeri fotoliz öncesine göre artmıştır. P(HEMA-ko-MMA)-2 de ise modifikasyon oranının artması nedeniyle daha fazla naftalen halkası polimere katıldığından, hacimli grup etkisi ile T_g değeri, diğerine göre biraz düşmüştür. P(HEMA-ko-MMA)-3'de ise fotoliz öncesi HEMA oranı %7 dir. Çözünürlük özelliğinin farklı olması ve zincir boyunun daha kısa olmasından dolayı, diğer kopolimerlere göre daha verimli bir şekilde bromo-benzodioksinon ile modifikasyon reaksiyonu vermiştir. Reaksiyon sonucunda P(HEMA-ko-MMA)-3 kopolimerinde %55 oranında HEMA modifiye olmuştur. Hacimli grupların fazla oranda yapıya girmiş olması nedeniyle T_g değeri başlangıçtaki değerine göre daha düşük oranda çıkmıştır. Dolayısıyla, sonuç olarak modifikasyon oranı arttıkça T_g değerlerinde düşme saptanmıştır.

Şimdiye kadar olan polimerler üzerine benzodioksinon kimyasının uygulanması çalışmalarında, polimer zincirleri üzerindeki hidroksil gruplarının, benzodoksinonun fotolizi sonrası oluşan keten arayapısı ile ester oluşturması sonucunda modifiye polimer sentezlenmesi veya iki polimer zinciri arasında bisbenzodioksinonlar kullanarak çaprazbağlı polimer elde edilmesine yöneliktir.

Prof.Dr.Yusuf Yağcı ve Dr. Yasemin Durmaz ile yapılan bir çalışmada, daha önce yapılan modifiye polimer sentezi ile benzer bir yaklaşımla, yan grubunda hidroksi fonksiyonu içeren polimer, bir başka benzodioksinon uçlu polimer ile ışınlanarak, aşırı polimerleri elde edilmiştir (4.23) [190].

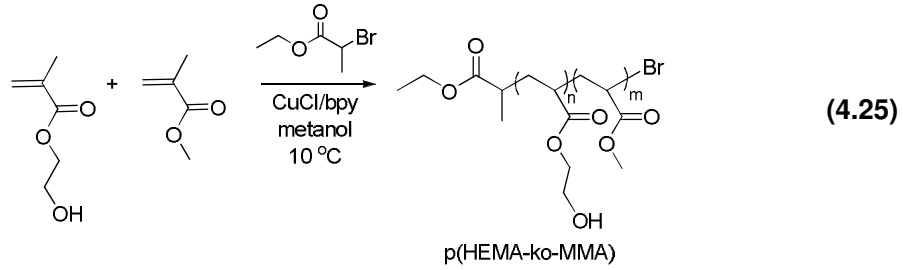


Aşağıda gösterilen, ATRP yöntemi kullanılarak elde edilen kopolimerler Dr. Yasemin Durmaz tarafından sentezlenmiştir. Gerçekleştirilmiş aşırı kopolimerizasyonunda, ana ve yan zincir polimerleri ayrı ayrı ATRP yöntemiyle sentezlenmiş, ayrıca yan zincir polimerine eterleşme ile benzodioksinon eklenmiştir. Genel ATRP reaksiyonu gösterimi (4.24) aşağıdaki gibidir.

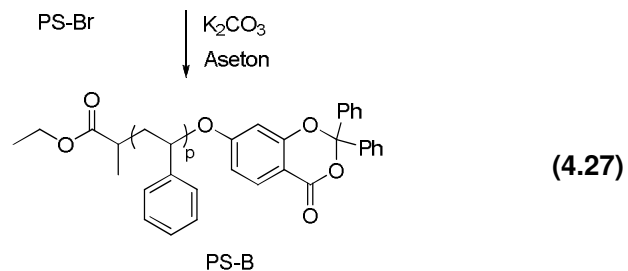
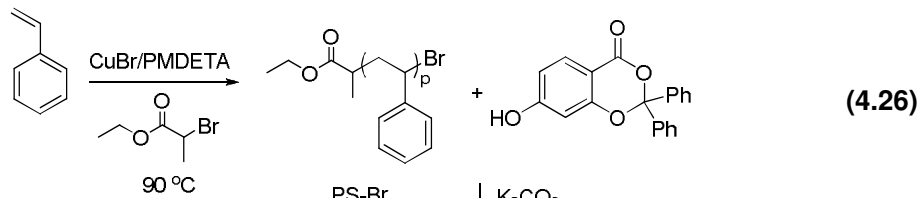


A. Başlama, B. hareketsiz türler ile denge, C. Çoğalma

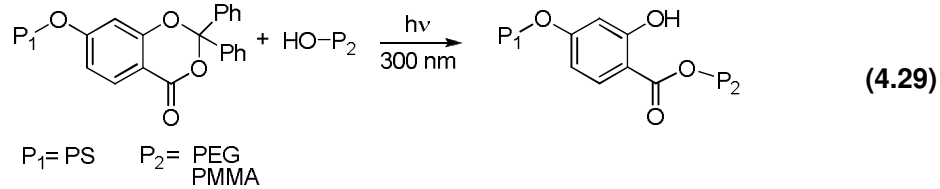
Hidroksil grubu içeren ana P(HEMA-ko-MMA) kopolimeri ise doğrudan ATRP ile sentezlenmiştir (4.25).



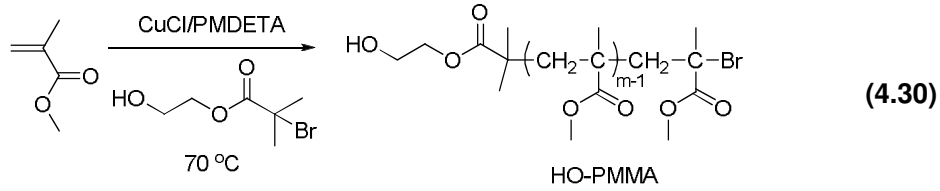
Fotoaktif olan yan zincir polimeri ise iki basamakta sentezlenmiştir. Önce stirenin ATRP polimerizasyonu sonucunda brom uçlu polistiren elde edilmiş (4.26) ve fotoaktif uç grup olan benzodioksinon yapısı eterleşme yoluyla bağlanmıştır (4.27).



Bu çalışmaların devamı olarak da bu tez çalışması kapsamında, benzeri yaklaşımın blok kopolimer sentezinde uygulanabileceği düşünülmüş ve (4.27)'de sentezlenen benzodioksinon uçlu polistiren PS-B ile hidroksil uçlu polimer zincirlerinin fotolitik reaksiyonu ile genel formülü aşağıda gösterilen blok kopolimer sentezi yapılmıştır (4.29).



Hidroksi uçlu polimerler olarak, hidroksi-poli(etilenglikol monometileter) (HO-PEG) ve ATRP yöntemiyle sentezlenen hidroksi poli(metilmetakrilat) (HO-PMMA) kullanılmıştır (4.30).



Blok kopolimer sentezinde kullanılacak olan öncül hidroksil uçlu polimerlerin özellikleri ve reaksiyon koşulları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Öncül polimerlerin sentez koşulları ve özellikleri

Polimer	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	Dön. ^d (%)	M _n NMR ^e (g/mol)	M _n GPC ^f (g/mol)	M _w /M _n ^f
HO-PEG ^a	-	-	-	-	5440	1.02
HO-PMMA ^b	70	18	20	2870	3650	1.16
PS-Br ^c	90	30	33	3630	3470	1.08
PS-B	-	-	96 ^f	-	4130	1.07

^a Ticari olarak satın alınabilen ürün.

^b Toluende, [M]₀/[I]₀/ [CuCl]₀/[PMDETA]₀ = 100/1/1/1

^c Büyük kısımda, [M]₀/[I₂]₀/ [CuBr]₀/[PMDETA]₀ = 100/1/1/1

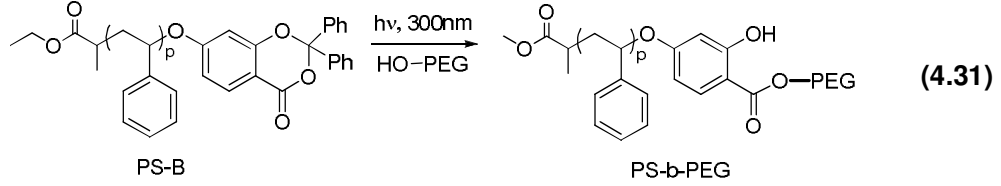
^d Gravimetrik olarak belirlendi.

^e ¹H NMR spektrumu ile belirlenir.

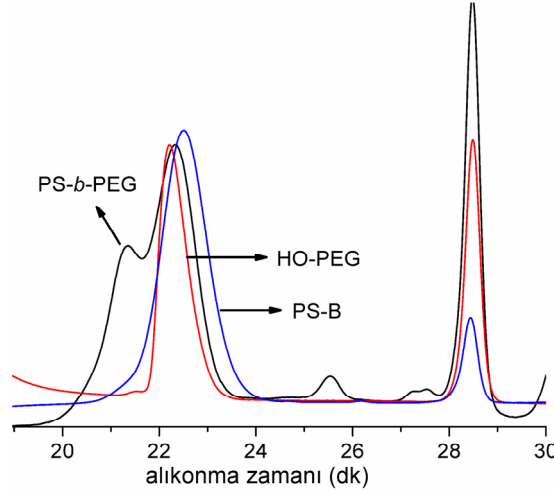
^f Polistiren standartlarına dayanan GPC ile belirlenmiştir.

Sonra, ışınlama ile blok kopolimer elde etmek için, polistiren (PS-B) ile poli(etilen glikol monometileter) (HO-PEG) ışınlanmıştır (4.31). Yirmi saat süren ışınlamanın ardından çözelti metanolde çöktürülmüştür. Elde edilen ham blok kopolimerin (PS-b-

PEG) molekül ağırlık dağılımı GPC ile ölçülmüş ve diğer çıkış polimerleri ile aynı grafikte çakışık olarak verilmiştir (Şekil 4.25).



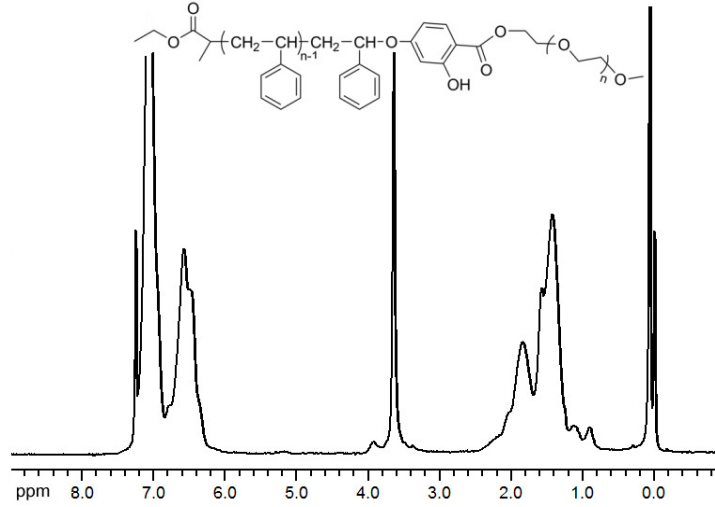
GPC kromatogramında molekül ağırlık dağılımları blok kopolimerin yanında homopolimerin varlığını da göstermektedir. ¹H-NMR spektrumundan (Şekil 4.26) yapılan hesapla dönüşüm oranı düşük bulunmuştur. Reaksiyon veriminin düşük olmasının nedeni, HO-PEG'in hidrofilik karakterinden dolayı su içerebilir olmasına bağlanmıştır. Ayrıca, çözünürlük özelliklerinden dolayı homopolimeri kopolimerden ayırmada zorluk yaşanmıştır.



Şekil 4.25 : PS-B, HO-PEG ve PS-*b*-PEG'in Jel Geçirgenlik Kromatogramları.

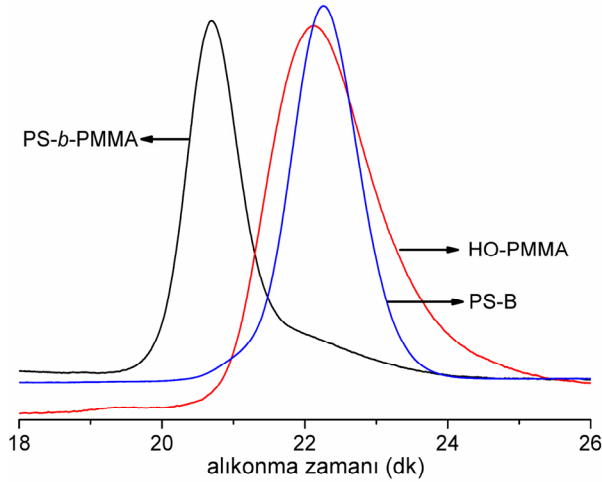
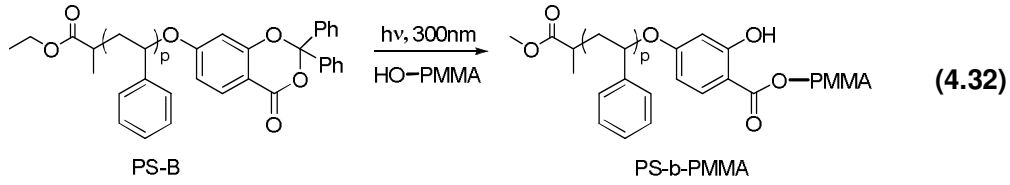
Elde edilen PS-*b*-PEG blok kopolimerinin ¹H-NMR spektrumunda 3.85 ppm'de HO-PEG'in OCH₂ protonlarına ait pik, iki polimer zincirinin birbirine bağlandığının kanıtıdır (Şekil 4.26).

PS-*b*-PEG kopolimerinde homopolimerin karışım içerisinde giderilememesinden dolayı, HO-PEG yerine farklı çözünürlük özelliklerine sahip HO-PMMA kullanılmasına karar verilmiş ve PS ile aynı şartlarda blok polimer oluşturmak üzere aydınlatıldığında, belirgin bir kopolimer oluşumu gözlenmiştir (4.32). Bunun nedeni, daha önce belirtildiği gibi, gerek su içermemesi gerekse de farklı çözünürlük özelliğine sahip olmasından dolayı ham karışımdan ayrılabilmiş olmasıdır.



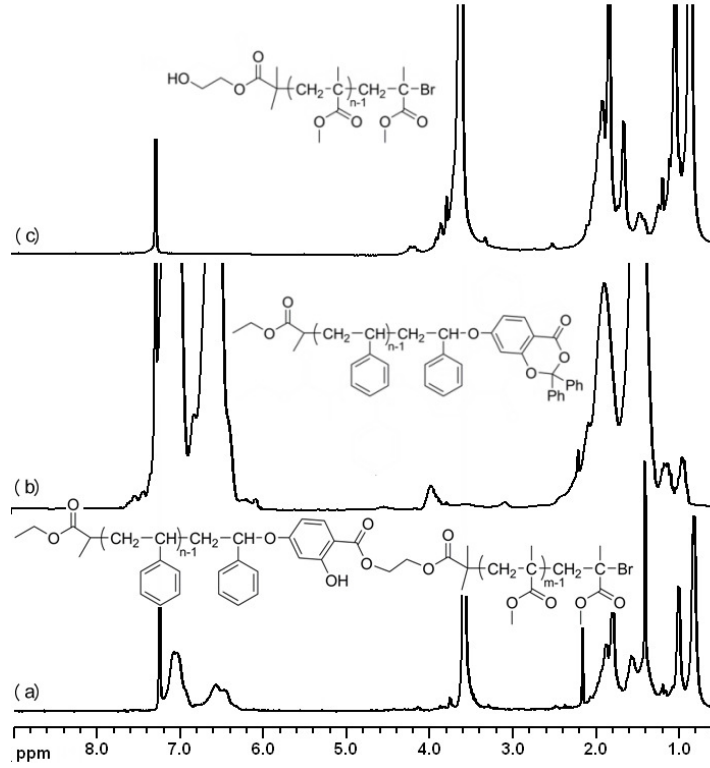
Şekil 4.26 : PS-*b*-PEG blok kopolimerinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

Işınlatma sonrası oluşan blok kopolimer içerisindeki reaksiyona girmemiş PS fazlası blok kopolimerin sikloheksanda çöktürülmesiyle ayrılmıştır. Soldan sağa doğru blok kopolimer PS-*b*-PMMA, HO-PMMA ve PS'in çakışık GPC kromatogramları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27 : PS-*b*-PMMA, HO-PMMA ve PS-B'in Jel Geçirgenlik Kromatogramları.

¹H-NMR spektrumlarındaki değişim PS-*b*-PMMA kopolimer (a), (PS-B) (b), HO-PMMA (c) olarak Şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4.28 : PS-*b*-PMMA kopolimer (a), (PS-B) (b) ve HO-PMMA (c)'nin ¹H-NMR spektrumları (CDCl₃).

Blok kopolimerin ¹H-NMR (Şekil 4.28, a) spektrumunda 7 ppm civarından aromatik pikler çıkmıştır. Ayrıca, 4.2 ppm'de HO-PMMA'daki CH₂OH'a ait pik, blok kopolimerin oluşması nedeniyle ester karboniline komşu hale geldiğinden yok olmuş, aynı bölgede başlatıcıya ait ester CH₂ ise omuz vermiştir. ¹H-NMR verileri blok kopolimerin başarılı bir şekilde olduğunu göstermiştir.

Yapılan çalışmada elde edilen blok kopolimerlerin verimi ve M_{nGPC} değerleri Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 : Blok kopolimerlerin dönüşüm oranları ve molekül ağırlıkları.

Blok Kopolimer	Verim ^b (%)	M_{nGPC} ^c (g/mol)	M_w/M_n ^c	$X_{esterleşme}$ ^d (%)
PS- <i>b</i> -PEG	35	7450	1.03	5
PS- <i>b</i> -PMMA	42	8450	1.05	40

^a Reaksiyonlar [PS-B]/[OH] : 1/1.5 mol oranı ile oda sıcaklığında CH₂Cl₂ içinde, 300 nm'de 20 saatte gerçekleştirilmiştir; $M_{nGPC,PS-B}$: 4130, M_w/M_n :1.07.

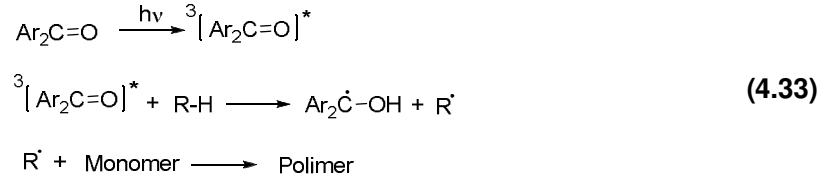
^b Verim ilk çöktürmeden sonra gravimetrik olarak belirlenmiştir.

^c Polistren standardına dayanan GPC ölçümlerinden belirlenir.

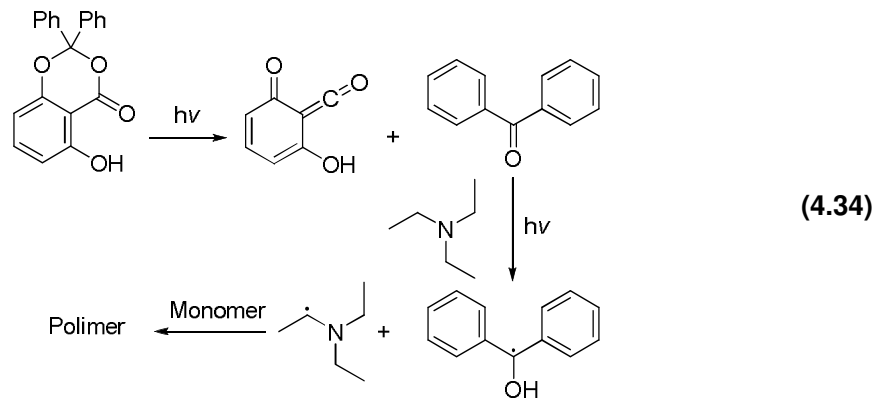
^d Aşılama verimi ¹H NMR spektrumundan hesaplanır.

Tez çalışmasının son aşaması, yukarıda bahsedilen yaklaşımlardan farklı olarak polimerleşme reaksiyonunun keten arayapısı üzerinden değil, fotolizle açığa çıkan benzofenon türevi üzerinden gerçekleştirilmesine yöneliktir.

Bilindiği gibi, bimoleküler proses (*Tip II*) ile başlatıcı serbest radikalleri oluşturan fotobaşlatıcı sistemler çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu sistemler genellikle bir aromatik karbonil bileşiği ve bir hidrojen donör bileşiğinden oluşmaktadır. Aromatik karbonil bileşiği olarak özellikle aminlerle hidrojen koparmada yüksek quantum verimine sahip olan benzofenon, serbest radikal polimerizasyonunda yaygınca kullanılan bir *Tip II* fotobaşlatıcıdır (4.33). Bu sistemde ışınla uyarılan benzofenon triplet hale geçer ve hidrojen donörden hidrojen koparır. Hidrojen donör üzerinde oluşan radikal de monomere hücum ederek polimerleşmeyi başlatır (4.24). Bu tip fotobaşlatıcılar arasında diğer sık kullanılanlar benzofenon türevleri, tiyoksanton, ve kinonlardır. Hidrojen donör olarak ise alkoller, aminler, eterler ve tioller sık olarak kullanılmaktadır.



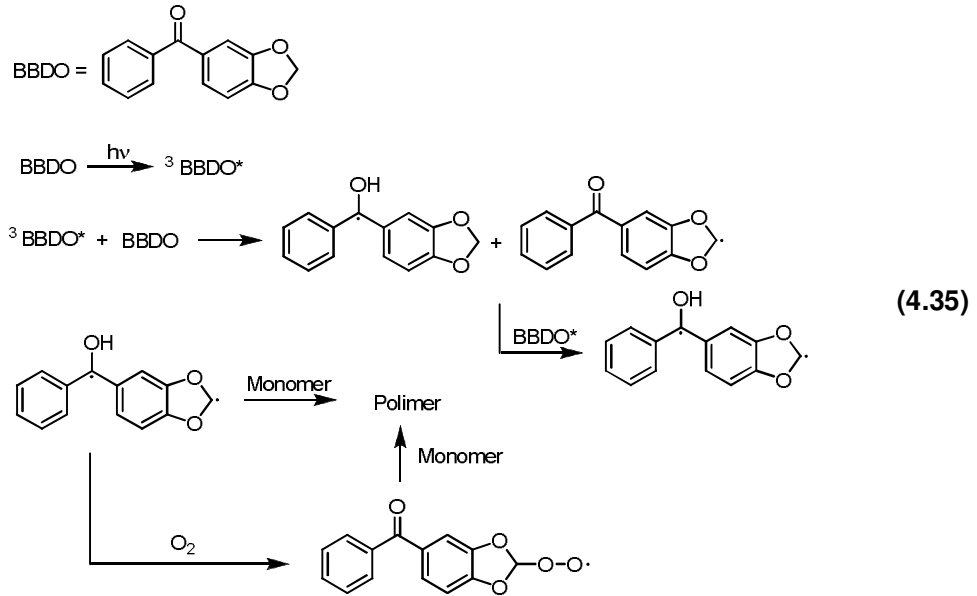
Benzodioksinonun fotolitik parçalanması ile açığa çıkan benzofenon trietilamin varlığında fotobaşlatıcı olarak davrandığı 2006 yılında yapılan bir çalışma ile ispatlanmıştır (4.34) [166].



Bu sistem serbest radikal polimerleşmesi için yeni bir fotobaşlatma sistemi olmuştur. Çünkü, benzofenonun benzodioksinonun ışınlanması ile açığa çıkması, aslında, benzodioksinonun fotokimyasal olarak maskelenmiş başlatıcı özelliği göstermesini sağlar. Benzofenonun açığa çıkması ve uyarılmış benzofenonun oluşmasından

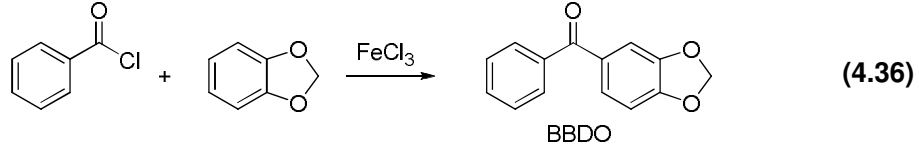
sonraki adım normal radikal polimerleşmelerinde olduğu gibi fotouyarılmış benzofenonun bir hidrojen donöründen radikal oluşturma aşamasıdır. Bu yeni sisteminin olağan radikal polimerleşme reaksiyonlarından farkı, başlatıcının ilavesi ve başlatıcının reaksiyonu başlatma zamanları arasındaki sürenin kontrol edilebilmesidir. Yani, çapraz bağla kaplama (kürleme) yapılmak istendiğinde, kürleme işleminin istenen zamanda ve istenen hızla gerçekleştirilebilir olmasıdır. Bilindiği gibi serbest radikal polimerleşmeleri çok hızla yürüyen reaksiyonlardır, kürleme hızının kontrol edilmesi çok zordur.

Reaksiyonun yürümesi için mutlaka bir hidrojen donörün eklenmesi gerekmektedir. Ancak, açığa çıkacak olan benzofenon türevi aynı zamanda hidrojen donör gibi davranabilirse, ayrıca bir hidrojen donör ilavesine gerek kalmayacaktır. Yani, benzofenon hem fotobaşlatıcı hem de hidrojen donör özelliğine sahip olacaktır. Bu amaca uygun bir benzofenon türevi sentezlenmesi için yapılan literatür araştırmalarında, 5-benzoil-1,3-benzodioksolün istenen özelliklere sahip olduğu ve serbest radikal polimerizasyonunda iyi bir başlatıcı görevi yaptığı belirlenmiştir (4.35). 5-benzoil-1,3-benzodioksol, herhangi bir hidrojen donör gerektirmeden, hem akrilatları hem de çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilmektedir [203]. Bu başlatıcının en büyük avantajlarından biri de hava varlığında çalışabilmesidir.

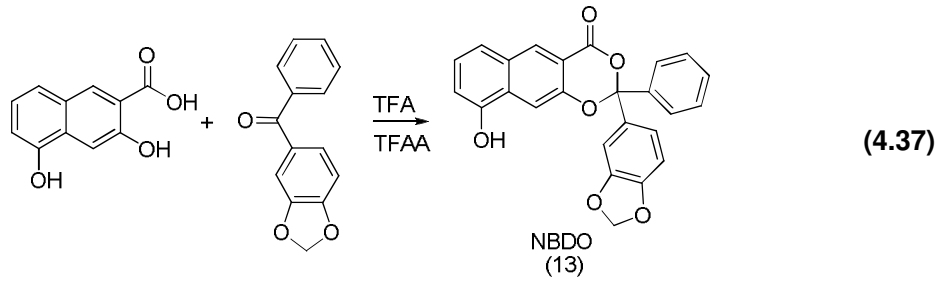


Aynı anlayışın benzodioksinon sistemi üzerinde uygulanabileceği düşünülerek, naftodioksinon sentezinde benzofenon yerine 5-benzoil-1,3-benzodioksolün kullanılması planlanmıştır. 5-benzoil-1,3-benzodioksol aşağıdaki reaksiyon denklemi

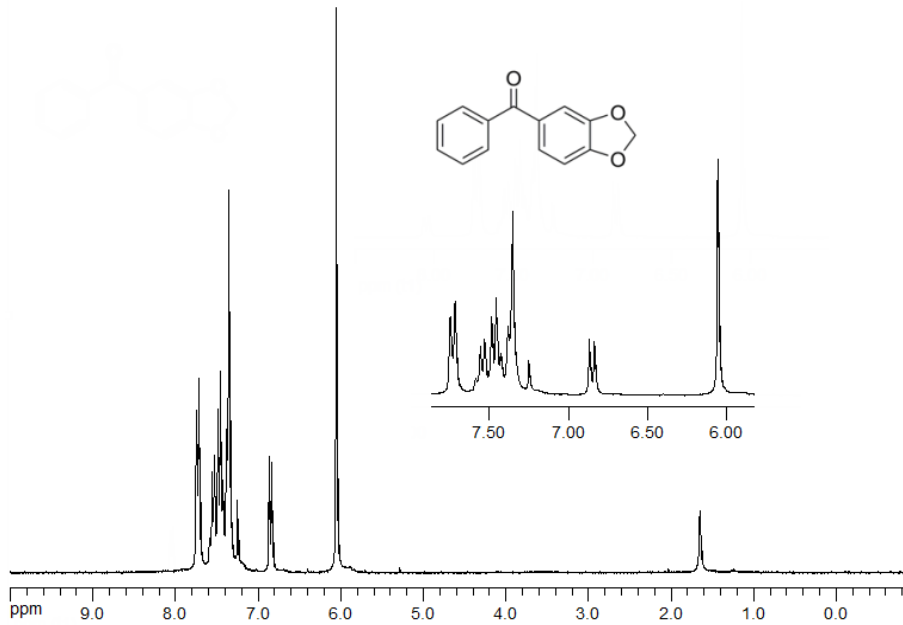
uyarınca, Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonu ile demir(III)klorür varlığında elde edilmiştir (4.36).



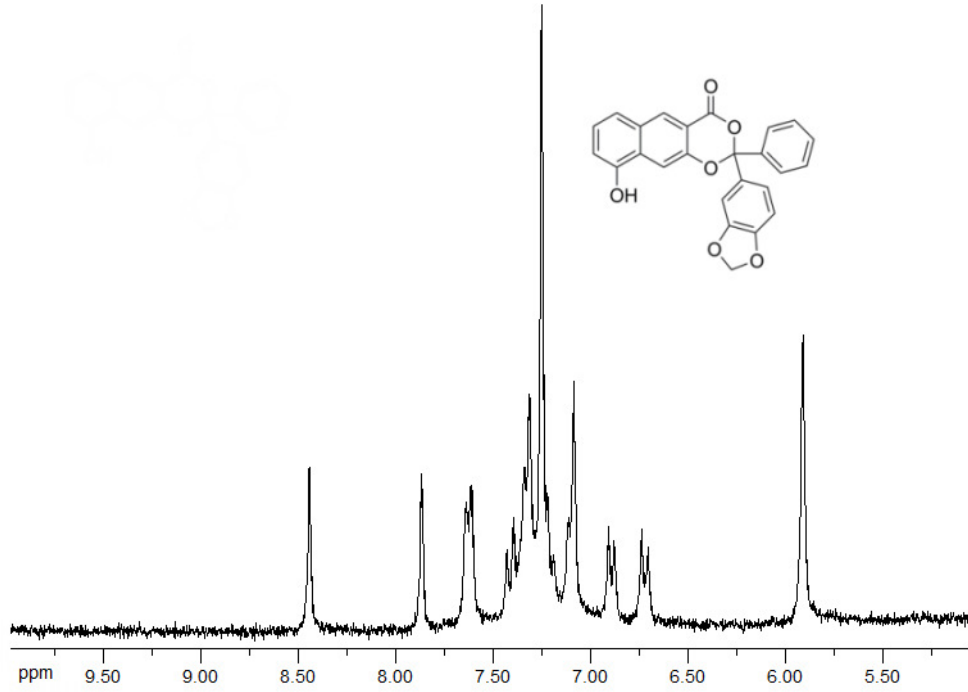
Sonra, BBDO ile 3,5-dihidroksi-2-naftoikasıit, trifloroasetikasit ve trifloroasetikanhidrit varlığına reaksiyona konularak naftodioksinon türevi olan NBDO sentezlenmiştir (4.37).



Elde edilen 5-benzoil-1,3-benzodioksolün ve naftodioksinon türevinin (NBDO) ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'de verilmektedir. ¹H-NMR spektrumlarında 6 ppm civarında OCH₂O protonlarına ait pik görülmektedir. Ayrıca, 8.5 ppm ile 6 ppm arası aromatik C-H protonları görülmektedir.

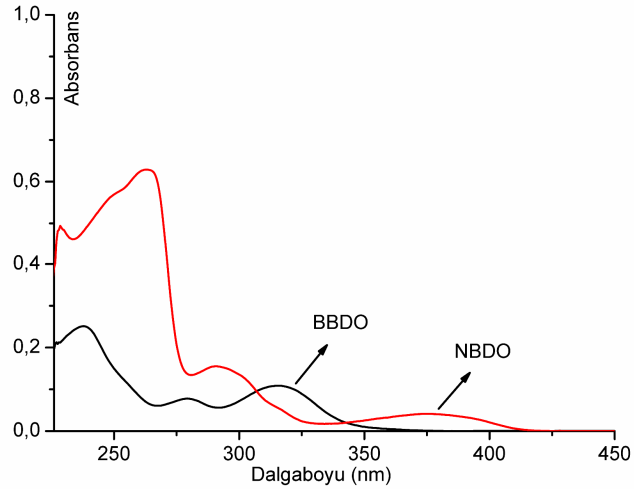


Şekil 4.29 : 5-Benzoil-1,3-benzodioksolün (BBDO) ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 4.30 : Naftodioksinonun (13) (NBDO) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

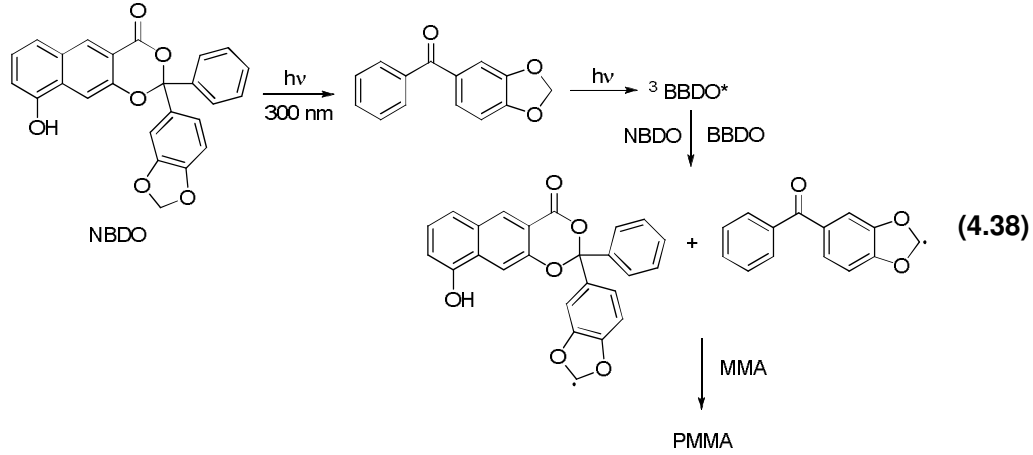
Elde edilen BBDO ve NBDO bileşiklerinin UV spektrumları ölçüldüğünde (Şekil 4.31), BBDO'nun 315 ve 280 nm'de maksimum absorpsiyon yaptığı ve NBDO'da naftalen halkasından kaynaklı daha uzun dalgaboyunda da yaklaşık 380 nm'de absorpsiyon yaptığı görülmüştür.



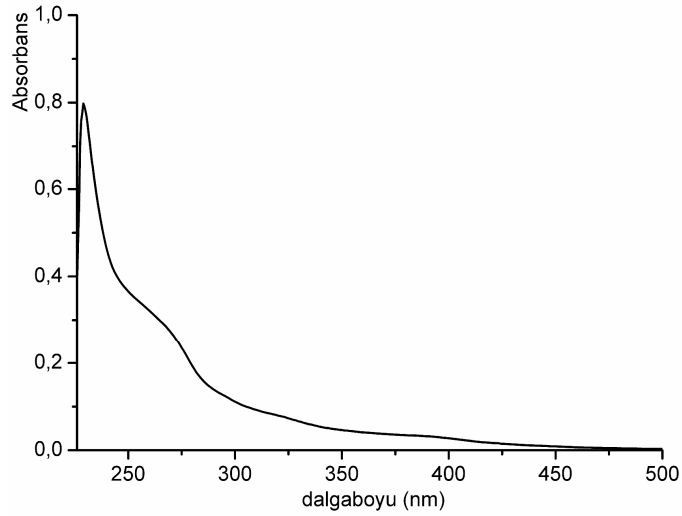
Şekil 4.31 : BBDO ve NBDO'nun UV spektrumları.

NBDO ile metilmetakrilat 300 nm'de 4 saat süreyle diklorometan içinde ışınlanmıştır. Fotoliz sonrası ham karışım metanolde çöktürülmüş, %10 dönüşümle, M_n : 72000 olan polimer elde edilmiştir. NBDO'nun fotolizi ile açığa çıkan BBDO molekülü uyarılmış triplet halde hem kendisinden (4.35) hemde NBDO üzerindeki asetalik

karbondan hidrojen alarak radikalik başlatıcıları meydana getirmiştir. Ardından başlatıcıların etkisiyle ile metilmetakrilatın polimerleşmesini sağlamıştır (4.38).



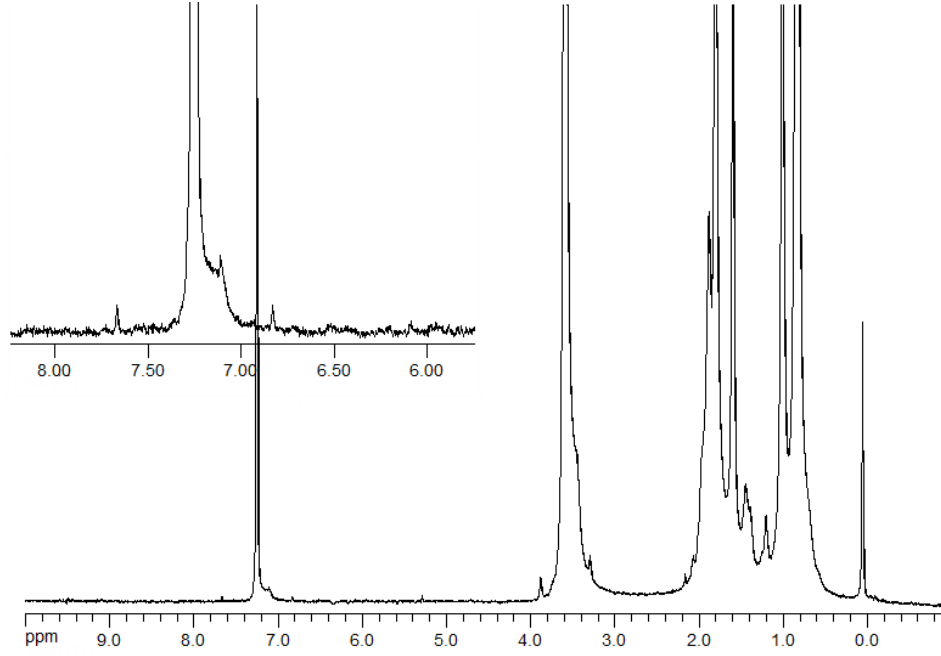
Elde edilen PMMA'in UV spektrumunda (Şekil 4.32)'da 400 nm civarında absorpsiyonun olması polimerleşmeyi NBDO'nun da başlattığını göstermektedir.



Şekil 4.32 : PMMA'in UV spektrumu.

PMMA'in, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.33) elde edilen polimerde aromatik bölgede piklerin gözükmesi başlatıcı olarak polimere NBDO ve BBDO'nun bağlandığını göstermektedir.

NBDO sistemini kullanarak PMMA elde etmek için farklı koşullarda dikormetan içinde yapılan polimerleşme denemeleri Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Reaksiyonlar sonrası istenilen amaca uygun olacak şekilde polimerleşme gerçekleşmiştir.



Şekil 4.33 : PMMA'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

Reaksiyondaki amaç ortama herhangi bir hidrojen donör eklemekten istenildiği zamanda ışınlanma ile polimerleşmeyi gerçekleştirmektir. Böylelikle ortama başlatıcının eklenmesi ile değil, istenildiği zamanda ışınlanma ile polimerleşme gerçekleştirilebilecektir.

Çizelge 4.9 : MMA'nın NBDO ile ışınlanması sonucu PMMA sentezi.

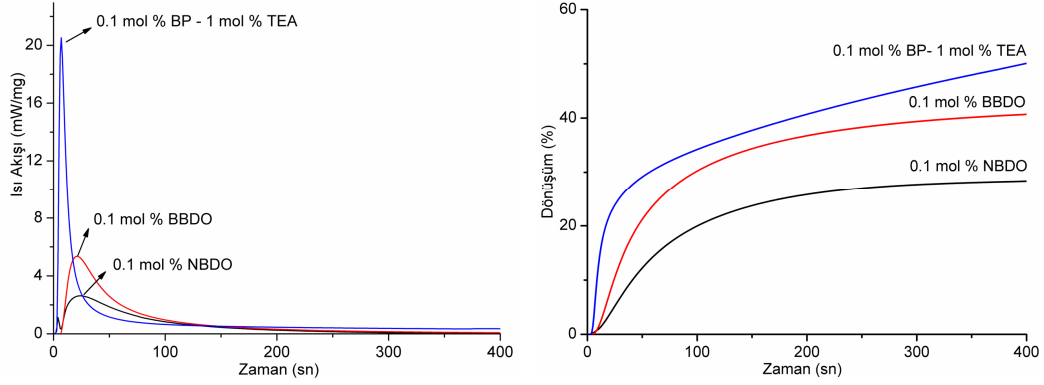
Deney sıra numarası	λ_{inc} (nm)	Zaman (saat)	Dönüşüm ^a (%)	$M_n^b \times 10^3$ (g mol ⁻¹)	$[\text{M}] \times 10^{-3}$ (mol.L ⁻¹)
1	300	4	0	0	4.85
2	350	16	13	61	4.85
3	300	4	10	72	4.85

^a Ağırlıkça hesaplanan dönüşüm.

^b Polistiren standartına göre hesaplanan GPC değeri.

Ayrıca, bu çalışmayı desteklemek üzere, üç fonksiyonlu akrilat monomeri olan trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) kullanılarak foto DSC çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.34). İlk olarak TMPTA klasik benzofenon-TEA ikilisi, 5-benzoil-1,3-benzodioksol ve naftodioksinon (NBDO) ile ayrı ayrı hazırlanmış çözeltiler ışınlanarak, foto DSC ile değişim incelenmiştir. Sonuç olarak Şekil 4.34'ten, klasik benzofenon-TEA ikilisinin en verimli sistem olduğu görülmektedir. Ayrıca, BBDO sisteminde herhangi bir hidrojen donöre ihtiyaç olmaksızın, sistemin çalıştığı görülmektedir. NBDO sisteminde ise, naftodioksinonun ışınlanmasında BBDO'nun açığa çıkma gerekliliğinden dolayı göreceli olarak daha az dönüşümler elde edilmiştir. Ancak, maskelenmiş yapısı ve hidrojen donör verme özelliğinin

bulunması nedeni ile NBDO'nun pratik uygulamalarda kullanılabilmesi ortaya konmuştur.



Şekil 4.34 : TMPTA'nın $\lambda = 315 - 400$ nm'de ışınlanması ile çapraz bağlı polimer eldesinde foto-DSC grafikleri.

Bilindiği gibi kütleme formülasyonlarında hidrojen donör olarak yer alan aminler plastifiyan etkilerinden dolayı kaplamanın sertliğinin az olmasına sebep olmaktadır ki bu istenmeyen bir özelliktir, bu sorun NBDO kullanılarak giderilebilir.

5. SONUÇLAR

İlk olarak, yapılarında hem kromoforik hem de alifatik hidroksil gruplarına sahip benzodioksinon ve naftodioksinon bileşikleri kullanılarak fotokimyasal anlamda gerçek bir basamaklı polimerizasyon, poliesterleştirme, ilk kez gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen alifatik hidroksil grubu içeren bileşiklerin, kendi kendilerine $\lambda_{inc} > 300$ nm'de fotolizi sonucu oldukça düşük polidispersiteye sahip oligoesterler sentezlenmiştir. Naftodioksinonlarda naftalen halkasının yüksek absorpsiyonundan dolayı, fotoliz $\lambda_{inc} > 350$ nm gibi daha yüksek dalga boylarında da yapılabilmektedir. Fotokimyasal olarak oluşturulmuş oligoesterin yapısı FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektral ölçümlerle doğrulanmıştır. Farklı deneysel koşullar altında yapılan çalışmalar, her durumda, 3 ile 8 arası tekrarlayan birime ve düşük polidispersiteye sahip oligoesterlerin oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Ancak zincir büyümesi sınırlı olmuş, sadece oligomerler sentezlenebilmiştir. Bununla birlikte yöntem, oda sıcaklığında ilave reaktif gerektirmeksizin gerçekleşen ve ürün izolasyonunun kolay olması açılarından önemlidir.

İkinci olarak, benzodioksinon bileşiklerinin fotolizi ile çapraz bağlı polimer elde edebilmek için bisbenzodioksinon bileşiği sentezlenmiştir. Çapraz bağlanmada kullanılacak yan grubunda çeşitli oranlarda hidroksil grubu içeren kopolimerler P(HEMA-ko-MMA), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve metil metakrilat (MMA) monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Ardından, hidroksil yan grubu içeren kopolimer P(HEMA-ko-MMA) ile bisbenzodioksinon ışınlanarak çapraz bağlı polimer elde edilmiştir. Bu işlem hem çözelti içindeki halin, hem de cam yüzeyde oluşturulan filmin ışınlanması ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu durum, bisbenzodioksinonların kullanımı ile OH grubu taşıyan doğal veya sentetik polimerler üzerinden fotolitik yolla çapraz bağlı polimerlerin elde edilebilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir.

Ayrıca, çeşitli oranlarda hidroksil grubu içeren kopolimerlerin benzo ve naftodioksinonla ışınlanması sonucu, kopolimerin yan gruplarında meydana gelen esterleşme reaksiyonları ile modifiye polimerler elde edilmiştir.

Üçüncü olarak, uç grubunda benzodioksinon türevi içeren polimer ile hidroksi uçlu polimerin ışınlanması sonucu blok kopolimer sentezlenmiştir. ATRP yöntemi ile

sentezlenen polistiren (PS), benzodioksinon ile reaksiyona sokularak benzodioksinon uçlu polimer elde edilmiştir. Bu polimer ile hidroksil uç grubuna sahip bir başka polimerin fotolitik reaksiyonu ile blok kopolimer elde edilmiştir.

Tez çalışmasının son aşaması, yukarıda bahsedilen yaklaşımlardan farklı olarak polimerleşme reaksiyonunun keten arayapısı üzerinden değil, fotolizle açığa çıkan benzofenon türevi üzerinden gerçekleştirilmesine yöneliktir. Bu amaca yönelik olarak, Friedel Crafts reaksiyonu ile benzodioksalan sentezlenmiş ve keton olarak bu yapının kullanılmasıyla naftodioksinon sentezi gerçekleştirilmiştir. Benzofenon türevi olarak 5-benzoil-1,3-benzodioksolün seçimiyle ortama ilave bir hidrojen donör koymaya gerek kalmamıştır, çünkü 5-benzoil-1,3-benzodioksol hem bir fotobaşlatıcı hem de bir hidrojen donördür. 5-benzoil-1,3-benzodioksol kullanılarak sentezlenen naftodioksinonun uygun bir monomer varlığında ışınlanmasıyla polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Burada benzodioksalan naftodioksinon ile maskelenmiş haldedir ve fotolizle yavaşça açığa çıkmaktadır. Bu da sistemin pratik uygulamalarda kullanılabilirliğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Tidwell, T. T.**, 2006. *Ketenes*, 2nd Edition ed., John Wiley & Sons Ltd., USA.
- [2] **Andraos, J. ve Kresge, A. J.**, 1992. The mechanism of the reaction of diphenylketene with bases in aqueous-solution - nucleophilic-attack versus general base catalysis of ketene hydration, *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 5643-5646.
- [3] **Staudinger, H.**, 1905. Ketene, eine neue Körperklasse, *Chemische Berichte*, **38**, 1735-1739.
- [4] **Darling, S. D. ve Kidwell, R. L.**, 1968. Diphenylketene Triphenylphosphine Dehalogenation of Alpha-Bromodiphenylacetyl Bromide, *Journal of Organic Chemistry*, **33**, 3974-3975.
- [5] **Mccarney, C. C. ve Ward, R. S.**, 1975. Improved method for preparation of Monoalkylketenes, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions*, **1**, 1600-1603.
- [6] **Rieke, R. D.**, 1977. Preparation of highly reactive metal powders and their use in organic and organometallic synthesis, *Accounts of Chemical Research*, **10**, 301-306.
- [7] **Masters, A.P., Sorensen, T. S. ve Ziegler, T.**, 1986. A new synthesis of reactive ketenes (solutions), *Journal of Organic Chemistry*, **51**, 3558-3559.
- [8] **Masters, A. P., Sorensen, T. S. ve Tran, P. M.**, 1987. A new procedure for the insitu generation of methylene ketenes, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, **65**, 1499-1502.
- [9] **Masters, A. P. ve Sorensen, T. S.**, 1989. Low-temperature ketene preparations using nitrosyltetracarbonylchromium (-II) anion, *Tetrahedron Letters*, **30**, 5869-5872.
- [10] **Newman, M. S., Arkell, A. ve Fukunaga, T.**, 1960. The Synthesis and Some Reactions of Di-Tert-Butylacetic Acid and Di-Tert-Butylketene, *Journal of the American Chemical Society*, **82**, 2498-2501.
- [11] **Banik, B. K., Manhas, M. S., Kaluza, Z., Barakat, K. J. ve Bose, A. K.**, 1992. Microwave-induced organic-reaction enhancement chemistry .4. convenient synthesis of enantiopure alpha-hydroxy-beta-lactams, *Tetrahedron Letters*, **33**, 3603-3606.
- [12] **Brady, W. T. ve Waters, O. H.**, 1967. Halogenated Ketenes V. Cycloadditions of Dichloroketene to Olefins, *Journal of Organic Chemistry*, **32**, 3703-3705.
- [13] **Brady, W. T. ve Scherube.Ga**, 1973. Halogenated ketenes .23. studies on mechanism of dehydrohalogenation of acid halides, *Journal of the American Chemical Society*, **95**, 7447-7449.
- [14] **Brady, W. T. ve Lloyd, R. M.**, 1980. Halogenated ketenes .33. cycloaddition of ketenes and trimethylsilyl enol ethers, *Journal of Organic Chemistry*, **45**, 2025-2028.

- [15] **Brady, W. T. ve Smith, L.**, 1971. Halogenated ketenes .21. cycloadditions with carbonyl compounds, *Journal of Organic Chemistry*, **36**, 1637.
- [16] **Singh, S. ve Baird, M. C.**, 1988. Substituted ketene elimination from acid-chlorides induced by ruthenium(0) compounds, *Journal of Organometallic Chemistry*, **338**, 255-260.
- [17] **Ishii, Y., Kobayashi, Y., Iwasaki, M. ve Hidai, M.**, 1991. Novel ketene formation by reactions of acid-chlorides with low-valent platinum complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **405**, 133-140.
- [18] **Ando, W., Sekiguchi, A., Migita, T., Kammula, S., Green, M. ve Jones, M.**, 1975. Role of alkoxysilylketenes and absence of carbon-silicon double-bonds in gas-phase decomposition of trimethylsilyldiazoacetates, *Journal of the American Chemical Society*, **97**, 3818-3819.
- [19] **Krantz, A.**, 1973. Matrix photolysis of diazoacetaldehyde, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **18**, 670-671.
- [20] **Zeller, K. P.**, 1977. Alpha-oxocarbene-oxirene isomerization - photolysis of [1-c-13]-2-diazo-1-phenyl-1-propanone and [2-c-13]-1-diazo-1-phenyl-2-propanone, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **16**, 781-782.
- [21] **Gibson, T. ve Erman, W. F.**, 1966. Structures of photolysis products of carvonecamphor, *Journal of Organic Chemistry*, **31**(9), 3028-3032.
- [22] **Kammula, S. L., Tracer, H. L., Shevlin, P. B. ve Jones, M.**, 1977. Intramolecular decomposition of isopropylidene diazomalonate (diazomeldrum's acid), *Journal of Organic Chemistry*, **42**, 2931-2932.
- [23] **Olah, G. A., Wu, A. H. ve Farooq, O.**, 1989. Synthetic methods and reactions .139. intramolecular dehydration of dialkylacetic acids and trimethylsilylacetic acid with dicyclohexylcarbodiimide to the corresponding stable ketenes, *Synthesis-Stuttgart*, **7**, 568.
- [24] **Jenkins, A. D.**, 1952. The preparation and dimerization of methylketene, *Journal of the Chemical Society*, 2563-2568.
- [25] **Wagner, P. J. ve Spoerke, R. W.**, 1969. Triplet Lifetimes of Cyclic Ketones,, *Journal of the American Chemical Society*, **91**, 4437-4440.
- [26] **Dalton, J. C., Dawes, K., Turro, N. J., Weiss, D. S., Barltrop, J. A. ve Coyle, J. D.**, 1971. Molecular chemistry .48. type-I and type-II photochemical reactions of some 5-membered and 6-membered cycloalkanones, *Journal of the American Chemical Society*, **93**, 7213.
- [27] **Ayralkaloustian, S., Wolff, S. ve Agosta, W. C.**, 1978. Photochemistry of 2 beta,beta'-epoxy ketones, 3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-one and 3-oxatricyclo[3.3.1.0^{2,4}]nonan-9-one - intra-molecular reactions of alpha,beta-unsaturated aldehyde ketenes, *Journal of Organic Chemistry*, **43**, 3314-3319.
- [28] **Kaprinidis, N. A., Woning, J., Schuster, D. I. ve Ghatlia, N. D.**, 1992. Photochemistry of steroidal ketones - formation of an exceptionally stable ketene by an alpha-cleavage reaction, *Journal of Organic Chemistry*, **57**, 755-757.
- [29] **Padwa, A., Carter, S. P., Nimmesgern, H. ve Stull, P. D.**, 1988. Rhodium(II) acetate induced intramolecular dipolar cyclo-additions of ortho-carboalkoxy-alpha-diazoacetophenone derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 2894-2900.

- [30] **Terlouw, J. K., Burgers, P. C. ve Holmes, J. L.**, 1979. Thermochemistry and generation of vinylketene, *Journal of the American Chemical Society*, **101**, 225-226.
- [31] **Pericas, M. A., Serratosa, F. ve Valenti, E.**, 1987. An efficient synthesis of tert-alkoxyethynes, *Tetrahedron*, **43**, 2311-2316.
- [32] **Hyatt, J. A., Feldman, P. L. ve Clemens, R. J.**, 1984. Thermal-decomposition of "2,2,6-trimethyl-4h-1,3-dioxin-4-one and 1-ethoxybutyn-3-one - acetylketene, *Journal of Organic Chemistry*, **49**, 5105-5108.
- [33] **Haller, I. ve Srivinas, R.**, 1965. Primary process in photochemistry of tetramethyl-1,3-cyclobutandione, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1144-1145.
- [34] **Pommerening, H. ve Pflaum, S.**, 1996. Ketene and ketene acetals, *Chimica Oggi-Chemistry Today*, **14**, 13-17.
- [35] **Binsch, G., Feiler, L. A. ve Huisgen, R.**, 1968. Steric Discharge and Mechanism of Cycloadditions of Ketenes on CC-double bonds, *Tetrahedron Letters*, **9** (43), 4497-4501.
- [36] **Brook Pr, Eldeeb Am, Hunt K, Mcdonald Ws.**, 1978. Stereochemistry Of Adduct From T-Butylcyanoketen And 2-Methylbut-2-Ene - X-Ray Crystal And Molecular-Structure Of 2-Cyano-3,3,4-Trimethyl-2-T-Butyl-Cyclobutyl P-Chlorobenzoate, *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications*, **1**, 10-11.
- [37] **Martin, J. C., Gott, P. G., Goodlett, V. W. ve Hasek, R. H.**, 1965. Ketenes 5. Reactions of ketenes dienes and olefins, *Journal of Organic Chemistry*, **30**, 4175-4180.
- [38] **Ammann, A. A., Rey, M. ve Dreiding, A. S.**, 1987. Cyclobut-2-enones from alkynes via dichlorocyclobut-2-enones, *Helvetica Chimica Acta*, **70**, 321-328.
- [39] **Gheorghii, Md., Draghici, C., Stanescu, L. ve Avram, M.**, 1973. 2-Cyclobuten-1-one derivatives from acetylenes and tert butylcyanoketene, *Tetrahedron Letters*, **1**, 9-12.
- [40] **Hasek, R. H., Gott, P. G. ve Martin, J. C.**, 1964. Ketenes 3. Cycloaddition of Ketenes to acetylenic ethers,, *Journal of Organic Chemistry*, **29**, 2510-2513.
- [41] **Brady, W. T.**, 1981. Synthetic applications involving halogenated ketenes, *Tetrahedron*, **37**, 2949-2966.
- [42] **Georg, G. I., Akgun, E., Mashava, P. M., Milstead, M., Ping, H., Wu, Z. J., Vandervelde, D. ve Takusagawa, F.**, 1992. Galactose-imines in the staudinger reaction, *Tetrahedron Letters*, **33**, 2111-2114.
- [43] **Palomo, C., Aizpurua, J. M., Legido, M. ve Galarza, R.**, 1997. N-methylidene[bis(trimethylsilyl)methyl]amine: The first isolable and stable monomeric methanimine allowing thermal [2+2] cycloadditions with ketenes, *Chemical Communications*, **2**, 233-234.
- [44] **Day, A. C., Mcdonald, A. N., Anderson, B. F., Bartczak, T. J. ve Hodder, O. J. R.**, 1973. Photochemical generation of a vinylketene from 5-acetyl-3,3-dimethyl-3h-pyrazole and identification of end product as 7-acetyl-3,5,5,9,9-pentamethyl-1,6-diazabicyclo[4,3,0]nona-3,7-dien-2-on e by x-ray crystallographic analysis, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **7**, 247-248.

- [45] Kerber, R. C., Ryan, T. J. ve Hsu, S. D., 1974. Mechanism of cycloaddition of diphenylketene with azo-compounds, *Journal of Organic Chemistry*, **39**, 1215-1221.
- [46] Coleman R.S, Fraser J.R., 1993. Acylketene [4+2] Cycloadditions - Divergent Denovo Synthesis of 2,6-Dideoxy Sugars, *Journal of Organic Chemistry*, **58** (2), 385-392.
- [47] Shibata, I., Baba, A. ve Matsuda, H., 1986. Control of product in the reaction of tributyltin omega-haloalkoxide (NORMAL-BU₃SNO(CH₂)_NX) with diphenylketene, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **59**, 4000-4002.
- [48] Olah, G. A., Alemayehu, M., Wu, A. H., Farooq, O. ve Prakash, G. K. S., 1992. Stable carbocations .281. evidence for the intermediacy of pentaphenylethyl and heptaphenylpropyl cations in the reaction of triphenylmethyl cation with diphenyldiazomethane or diphenylketene, *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 8042-8045.
- [49] Micovic, V. M., Rogic, M. M. ve Mihailovic, M. L., 1957. Reduction of ketenes with aluminium hydride .1. diphenylketene, *Tetrahedron*, **1**, 340-342.
- [50] Chiang Y, Fedorov A.V., Kresge A.J., Onyido L., Tidwell T.T., 2004. Hydration of phenylketene revisited: A counter-intuitive result, *Journal of The American Chemical Society*, **126** (30), 9382-9386.
- [51] Naidorfmeir S., Hassner A., 1992. Synthetic methods .39. reactions and rearrangements in 2-oxa[3.2.0]bicycloheptanones, *Journal of Organic Chemistry*, **57** (19), 5102-5105.
- [52] Boeckman, R. K. ve Pruitt, J. R., 1989. A new, highly efficient, selective methodology for formation of medium-ring and macrocyclic lactones via intramolecular ketene trapping - an application to a convergent synthesis of (-)-kromycin, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 8286-8288.
- [53] Kanzian T., Nigst T.A., Maier A., Pichl S., Mayr H., 2009. *Nucleophilic Reactivities of Primary and Secondary Amines in Acetonitrile*, *European Journal Of Organic Chemistry*, **36**, 6379-6385.
- [54] Kessar, S. V., Mankotia, A. K. S., Scaiano, J. C., Barra, M., Gebicki, J. ve Huben, K., 1996. Photochemistry of o-vinylbenzaldehyde formation of a ketene methide intermediate and its trapping with secondary amines, *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 4361-4365.
- [55] Benati, L., Montevecchi, P. C., Spagnolo, P. ve Foresti, E., 1992. Synthesis and reactivity of 4-acyl-5-hydroxytriazolines resulting from thermal-reaction of aryl azide and tosyl azide with 2-substituted indane-1,3-diones, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 2845-2850.
- [56] Sung K., Tidwell T.T., 1998. Theoretical study of the reactivity of ketene with free radicals, *Journal Of Organic Chemstriy*, **63** (26), 9690-9697.
- [57] Nikolaev, V. A., Frenkh, Y. ve Korobitsyna, I. K., 1978. Synthesis and properties of 2-diazo-1,3-dicarbonyl compounds .4. photolysis of 2-diazo-1,3-diketones in dialkyl sulfides, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **14**, 1433-1441.
- [58] Clemens, R. J. ve Ed. Paquette, L. A., 1995. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York.

- [59] **Bader, A. R., Gutowsky, H. S. ve Heeschen, J. P.**, 1956. The proton magnetic resonance and structure of the diketene-acetone adduct, *Journal of Organic Chemistry*, **21**, 821-822.
- [60] **Clemens, R. J. ve Witzeman, J. S.**, 1989. Kinetic and spectroscopic studies on the thermal-decomposition of 2,2,6-trimethyl-4h-1,3-dioxin-4-one generation of acetylketene, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 2186-2193.
- [61] **Sato, M., Kaneko, C., Iwaoka, T., Kobayashi, Y. ve Iida, T.**, 1991. Synthesis of 5-fluoro-1,3-dioxin-4-ones - versatile building-blocks of fluorinated compounds, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **10**, 699-700.
- [62] **Iwaoka, T., Murohashi, T., Sato, M. ve Kaneko, C.**, 1992. Synthesis of 5-fluoro-1,3-dioxin-4-ones - novel alternatives to alpha-fluorinated acyl ketenes, *Synthesis-Stuttgart*, **10**, 977-981.
- [63] **Iwaoka, T., Sato, M. ve Kaneko, C.**, 1991. Synthesis of 1,3-dioxin-4-ones having a trifluoromethyl group at the 5-position - versatile building-blocks for trifluoromethylated compounds, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **18**, 1241-1242.
- [64] **Sakaki, J. I., Sugita, Y., Sato, M. ve Kaneko, C.**, 1991. Synthesis of 1,3-dioxin-4-ones and their use in synthesis .32. synthesis of 1,3-dioxin-4-ones having chiral hydroxyalkyl groups at the 6-position by means of baker's-yeast reduction and their uses for epc synthesis, *Tetrahedron*, **47**, 6197-6214.
- [65] **Sato, M., Sakaki, J., Sugita, Y., Yasuda, S., Sakoda, H. ve Kaneko, C.**, 1991. Lactone formation reactions from 1,3-dioxin-4-ones having hydroxyalkyl group at the 6-position - difference in ring-opening and closure, *Tetrahedron*, **47**, 5689-5708.
- [66] **Little, R. D. ve Russu, W. A.**, 2000. A facile synthesis of 5-acyl-6-alkyl/aryl-2,2-dimethyl-1,3-dioxin-4-ones, *Journal of Organic Chemistry*, **65**, 8096-8099.
- [67] **Mitsunobu, O.**, 1981. The use of diethyl azodicarboxylate and triphenylphosphine in synthesis and transformation of natural-products, *Synthesis-Stuttgart*, **1**, 1-28.
- [68] **Garbaccio, R. M., Stachel, S. J., Baeschlin, D. K. ve Danishefsky, S. J.**, 2001. Concise asymmetric syntheses of radicicol and monocillin I, *Journal of the American Chemical Society*, **123**, 10903-10908.
- [69] **Trost, B. M. ve Chisholm, J. D.**, 2002. An acid-catalyzed macrolactonization protocol, *Organic Letters*, **4**, 3743-3745.
- [70] **Petri, A. F., Bayer, A. ve Maier, M. E.**, 2004. Total synthesis of apicularen A through transannular pyran formation, *Angewandte Chemie-International Edition*, **43**, 5821-5823.
- [71] **Graetz, B. R. ve Rychnovsky, S. D.**, 2003. Formal synthesis of (-)-apicularen A, *Organic Letters*, **5**, 3357-3360.
- [72] **Yang, Z. Q., Geng, X. D., Solit, D., Pratilas, C. A., Rosen, N. ve Danishefsky, S. J.**, 2004. New efficient synthesis of resorcinylic macrolides via ynolides: Establishment of cycloproparadicicol as synthetically feasible preclinical anticancer agent based on Hsp90 as the target, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 7881-7889.

- [73] **Soltani, O. ve De Brabander, J. K.**, 2005. Synthesis of functionalized salicylate esters and amides by photochemical acylation, *Angewandte Chemie-International Edition*, **44**, 1696-1699.
- [74] **Roe, S. M., Prodromou, C., O'brien, R., Ladbury, J. E., Piper, P. W. ve Pearl, L. H.**, 1999. Structural basis for inhibition of the Hsp90 molecular chaperone by the antitumor antibiotics radicicol and geldanamycin, *Journal of Medicinal Chemistry*, **42**, 260-266.
- [75] **Yet, L.**, 2003. Chemistry and biology of salicylihalamide A and related compounds, *Chemical Reviews*, **103**, 4283-4306.
- [76] **Beutler, J. A. ve Mckee, T. C.**, 2003. Novel marine and microbial natural product inhibitors of vacuolar ATPase, *Current Medicinal Chemistry*, **10**, 787-796.
- [77] **Pettit, G. R., Zhang, Q. W., Pinilla, W., Herald, D. L., Doubek, D. L. ve Duke, J. A.**, 2004. Isolation and structure of gustastatin from the Brazilian nut tree *Gustavia hexapetala*, *Journal of Natural Products*, **67**, 983-985.
- [78] **Garcia-Fortanet, J., Debergh, J. R. ve De Brabander, J. K.**, 2005. A photochemical entry to depsides: Synthesis of gustastatin, *Organic Letters*, **7**, 685-688.
- [79] **Hegde, V. R., Puar, M. S., Dai, P., Patel, M., Gullo, V. P., Das, P. R., Bond, R. W. ve Mcphail, A. T.**, 2000. A novel microbial metabolite, activator of low density lipoprotein receptor promoter, *Tetrahedron Letters*, **41**, 1351-1354.
- [80] **Kang, E. J., Cho, E. J., Lee, Y. E., Ji, M. K., Shin, D. M., Chung, Y. K. ve Lee, E.**, 2004. Total synthesis of (+)-SCH 351448, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 2680-2681.
- [81] **Soltani, O. ve De Brabander, J. K.**, 2005. A concise synthesis of (+)-SCH 351448, *Organic Letters*, **7**, 2791-2793.
- [82] **Bhattacharjee, A., Soltani, O. ve De Brabander, J. K.**, 2002. Synthesis of the C1-C21 (C1'-C21') fragment of the dimeric polyketide natural product SCH 351448, *Organic Letters*, **4**, 481-484.
- [83] **Chen, C. X., Quinn, E. K., Olmstead, M. M. ve Kurth, M. J.**, 1993. Thermal cycloreversion of 2,2-dimethyl-6-(omega-hydroxyalkyl)-4h-1,3-dioxin-4-ones - monomeric, dimeric, and trimeric macrocyclic beta-keto lactones by intramolecular trapping of (omega-hydroxy)acylketenes, *Journal of Organic Chemistry*, **58**, 5011-5014.
- [84] **Erickson, K. L., Beutler, J. A., Cardellina, J. H. ve Boyd, M. R.**, 1997. Salicylihalamides A and B, novel cytotoxic macrolides from the marine sponge *Haliclona* sp, *Journal of Organic Chemistry*, **62**, 8188-8192.
- [85] **Erickson, K. L., Beutler, J. A., Cardellina, J. H. ve Boyd, M. R.**, 2001. Salicylihalamides A and B, novel cytotoxic macrolides from the marine sponge *Haliclona* sp. (vol 112, pg 4478, 2000), *Journal of Organic Chemistry*, **66**, 1532-1532.
- [86] **Boyd, M. R., Farina, C., Belfiore, P., Gagliardi, S., Kim, J. W., Hayakawa, Y., Beutler, J. A., Mckee, T. C., Bowman, B. J. ve Bowman, E. J.**, 2001. Discovery of a novel antitumor benzolactone enamide class that selectively inhibits mammalian vacuolar-type (H⁺)-ATPases,

Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, **297**, 114-120.

- [87] **Furstner, A., Seidel, G. ve Kindler, N.**, 1999. Macrocycles by ring-closing-metathesis, XI: Syntheses of (R)-(+)-lasiodiplodin, zeranol and truncated salicylihalamides, *Tetrahedron*, **55**, 8215-8230.
- [88] **Feutrill, J. T., Holloway, G. A., Hilli, F., Hugel, H. M. ve Rizzacasa, M. A.**, 2000. Synthetic studies on the salicylihalamides: macrolactone formation via ring closing metathesis versus macrolactonization, *Tetrahedron Letters*, **41**, 8569-8572.
- [89] **Furstner, A., Thiel, O. R. ve Blanda, G.**, 2000. Asymmetric synthesis of the fully functional macrolide core of salicylihalamide: Remote control of olefin geometry during RCM, *Organic Letters*, **2**, 3731-3734.
- [90] **Georg, G. I., Ahn, Y. M., Blackman, B., Farokhi, F., Flaherty, P. T., Mossman, C. J., Roy, S. ve Yang, K. L.**, 2001. Short and efficient chiral pool and RCM approach towards the synthesis of the macrocyclic core of the salicylihalamides, *Chemical Communications*, **3**, 255-256.
- [91] **Bauer, M. ve Maier, M. E.**, 2002. Synthesis of the core structure of salicylihalamide A by intramolecular Suzuki reaction, *Organic Letters*, **4**, 2205-2208.
- [92] **Wu, Y. S., Seguil, O. R. ve De Brabander, J. K.**, 2000. Synthesis and initial structure-activity relationships of modified salicylihalamides, *Organic Letters*, **2**, 4241-4244.
- [93] **Wu, Y. S., Liao, X. B., Wang, R. F., Xie, X. S. ve De Brabander, J. K.**, 2002. Total synthesis and initial structure-function analysis of the potent V-ATPase inhibitors salicylihalamide A and related compounds, *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 3245-3253.
- [94] **Wu, Y. S., Esser, L. ve De Brabander, J. K.**, 2000. Revision of the absolute configuration of salicylihalamide a through asymmetric total synthesis, *Angewandte Chemie-International Edition*, **39**, 4308.
- [95] **Holloway, G. A., Hugel, H. M. ve Rizzacasa, M. A.**, 2003. Formal total synthesis of salicylihalamides A and B, *Journal of Organic Chemistry*, **68**, 2200-2204.
- [96] **Kajita, Y., Kurahashi, T. ve Matsubara, S.**, 2008. Nickel-Catalyzed Decarbonylative Addition of Anhydrides to Alkynes, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 17226.
- [97] **Montgomery, J. ve Savchenko, A. V.**, 1996. Nickel-catalyzed cyclizations of alkynyl enones with concomitant stereoselective tri- or tetrasubstituted alkene introduction, *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 2099-2100.
- [98] **Murakami, M. ve Igawa, H.**, 2002. Rhodium-catalysed addition of arylboronic acids to oxabenzonorbornadienes, *Chemical Communications*, **4**, 390-391.
- [99] **Ooguri, A., Nakai, K., Kurahashi, T. ve Matsubara, S.**, 2009. Nickel-Catalyzed Cycloaddition of Salicylic Acid Ketals to Alkynes via Elimination of Ketones, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 13194.

- [100] **Carothers, W. H.**, 1929. Studies on polymerization and ring formation. I. an introduction to the general theory of condensation polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548-2559.
- [101] **Carothers, W. H.**, 1931. Polymerization, *Chem. Rev.*, **8**, 353-426.
- [102] **Mark, H. ve Whitby, G. S.**, 1926. *Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances*, Wiley-Intersci., New York.
- [103] **Flory, P. J.**, 1951. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y.
- [104] **Ravve, A.**, 2000. *Principle of Polymer Chemistry*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, London, Moscow.
- [105] **Odian, G.**, 1991. *Principles of polymerization*, 3rd ed., Wiley, New York.
- [106] **Solomon, D. H.**, 1972. *Step-Growth Polymerization*, Dekker, New York.
- [107] **Flory, P. J.**, 1946. Fundamental Principles of Condensation Polymerization, *Chem. Rev.*, **39**, 137-197.
- [108] **Carothers, W. H. ve Arvin, J. A.**, 1929. Studies on polymerization and ring formation. I. an introduction to the general theory of condensation polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548-2559.
- [109] **Carothers, W. H. ve Hill, J. W.**, 1932. Studies of polymerization and ring formation. XII. linear superpolyesters, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1559-1566.
- [110] **Breslow, D. S., Hulsa, G. A. ve Metlack, A. S.**, 1957. Synthesis of Poly- β -alanine from Acrylamide. A Novel Synthesis of β -Alanine¹, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3760-3763.
- [111] **Jedlinski, Z.**, 1992. *Handbook of Polymers Synthesis*, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong.
- [112] **Whinfield, J. R.**, 1946. Chemistry of 'Terylene', *Nature*, **158**, 930.
- [113] **Yulin, W.**, 1981. Esterification process, *U.S. Pat.*, No: 4266046.
- [114] **Cook, J. G.**, 1947. New process for the manufacture of highly polymeric linear esters of terephthalic acid, *Brit. Pat.*, No: 590417.
- [115] **Reeder, F. ve Wallsgrove, E. R.**, 1952. Improvements in and relating to the production of polymeric esters, *Brit. Pat.*, No: 636,429.
- [116] **Wilfong, R. F.**, 1961. Linear polyesters *J. Polymer Sci.*, **54**, 385.
- [117] **Sanders, H. J.**, 1985. Improved drug delivery, *Chem. Eng. News*, **63**, 30.
- [118] **Gaylord, N. G.**, 1963. *Polyethers*, Wiley-Interscience, New York.
- [119] **Hayashi, K.**, 1970. Reactions of 2,2'- Dithiobis(2-methylpropionaldehyde), *Macromolecules*, **3**, 5-9.
- [120] **Zilberman, E. N., Kulikova, A. E. ve Teplyakov, N. M.**, 1962. New methods for the synthesis of polyesters and their oligomers, *J. Polym. Science*, **56**, 417.
- [121] **Gebelein, C. G.**, 1972. Polyester formation by free-radical copolymerization of cyclohexene and formic acid, *J. Polym. Science*, **10**, 1763.
- [122] **Devi, K. S. ve Vasudevan, P.**, 1985. Absorbable surgical structures, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol Chem. Phys.*, **C25**, 315.

- [123] **Hall H. K.**, 1958. Polymerization and Ring Strain in Bridged Bicyclic Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6412.
- [124] **Bawn C.E.N. ve Ledwith, A.**, 1965. Monomer-polymer equilibrium and ceiling temperature for tetrahydrofuran polymerization, *Polymer*, **6**, 95.
- [125] **Fueno, T., Tsuruta, T. ve Furukawa, J.**, 1959. Molecular orbital considerations on the reactivities of vinyl compounds. III. Polarographic reduction, *J. Polym. Science*, **40**, 511-519.
- [126] **Reetz, I., Mishra K. M. ve Yagci, Y.**, 1998. *Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization in Handbook of Radical vinyl Polymerization*, Marcel Dekker, Inc., Newyork.
- [127] **Wayne R. P.**, 1988. *Principles and applications of photochemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford UK.
- [128] **Rabek, J. F.**, 1987. *Mechanisms of photophysical and photochemical reactions in polymer: Theory and applications*, Wiley, Newyork.
- [129] **Calvert J.G. And Pitts, J. N.**, 1966. *Photochemistry*, Wiley & Sons, Newyork.
- [130] **Silverstein, R. V., Bassler, G. C. ve And Morrill, T. C.**, 1991. *Spectrometric identification of organic compounds*, 5th ed ed., Wiley & Sons Newyork.
- [131] **Scherzer, T.**, 2004. Photopolymerization of acrylates without photoinitiators with short-wavelength UV radiation: A study with real-time Fourier transform infrared spectroscopy, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **42**, 894-901.
- [132] **Walling, C.**, 1957. *Free radicals in solution*, Wiley, Newyork.
- [133] **Monroe, B. M. ve Weed, G. C.**, 1993. Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems, *Chemical Reviews*, **93**, 435-448.
- [134] **Hageman, H. J.**, 1985. Photoinitiators for free-radical polymerization, *Progress in Organic Coatings*, **13**, 123-150.
- [135] **Gruber, H. F.**, 1992. Photoinitiators for free-radical polymerization, *Progress in Polymer Science*, **17**, 953-1044.
- [136] **Davidson, R. S.**, 1993. The chemistry of photoinitiators - some recent developments, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **73**, 81-96.
- [137] **Turro, N. J.**, 1978. *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin /Cummings Publishing Co., Menlo Park CA.
- [138] **Pappas, S. P.**, 1978 and 1985. *UV: Curing: Science and Technology*, Technology Marketing Corp Stamford, CT
- [139] **Pappas, S. P.**, 1989. *Comprehensive Polymer Science* Pergamon, Oxford, England.
- [140] **Fouassier, J. P. ve Rabek, J. F.**, 1993. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Elsevier, London, England.
- [141] **Green, G. E., Stark, B. P. ve Zahir, S. A.**, 1981. Photocross-linkable resin systems, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, **C21**, 187-273.
- [142] **Green, G. E., Stark, B. P.**, 1981. Photo-polymer systems and their applications, *Chemistry In Britain*, **17** (5), 228.

- [143] **Lin, A. Y. A., Chu, C. F., Huang, W. Y. ve Reiser, A.**, 1992. Reactant preordering in solid photopolymers, *Pure and Applied Chemistry*, **64**, 1299-1303.
- [144] **Davidson, R. S. ve Lowe, C.**, 1989. A simple statistical-model for predicting the efficiency of photocrosslinking in polymers containing groups which undergo [2+2] cyclo-addition reactions, *European Polymer Journal*, **25**, 173-175.
- [145] **Allen, N. S., Barker, I. C., Edge, M., Williams, D. A. R., Sperry, J. A. ve Batten, R. J.**, 1992. Spectroscopic properties and photodimerization of water-soluble poly(vinyl alcohol) modified with pendant (e)-2-[para-formylstyryl]-3,4-dimethyl-thiazolium methyl sulfate groups - polymer and model chromophore studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **68**, 227-237.
- [146] **Ichimura, K. ve Watanabe, S.**, 1980. Immobilization of enzymes with use of photosensitive polymers having the stilbazolium group, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **18**, 891-902.
- [147] **Finter, J., Haniotis, Z., Lohse, F., Meier, K. ve Zweifel, H.**, 1985. A new class of photopolymers with pendant dimethylmaleimide groups .3. comparative-study of different photopolymers with pendant olefinic structures including dimethylmaleimide groups, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **133**, 147-170.
- [148] **Herkstroeter, W. G. ve Farid, S.**, 1986. Photodimerization relevant triplet-state parameters of methyl cinnamate, diethyl 1,4-phenylenediacrylate and methyl 1-naphthylacrylate, *Journal of Photochemistry*, **35**, 71-85.
- [149] **Reiser, A.**, 1980. The physical-chemistry of crosslinking photopolymers, *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*, **77** (6) 469-481.
- [150] **Wang, Z. Y., Mccourt, F. R. W. ve Holden, D. A.**, 1992. Fluorescence studies of photo-cross-linkable poly[vinyl 3-(1-naphthyl and 2-naphthyl)acrylate-co-vinyl hexanoate-co-vinyl acetate] and its model compounds, *Macromolecules*, **25**, 1576-1581.
- [151] **Bousquet, J. A. ve Fouassier, J. P.**, 1983. Mechanism of photooxidation of an elastomer, *Polymer Degradation and Stability*, **5**, 113-133.
- [152] **Chen, Y. L. ve Ranby, B.**, 1989. Photocrosslinking of polyethylene .1. photoinitiators, crosslinking agent, and reaction-kinetics, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **27**, 4051-4075.
- [153] **Chen, Y. L. ve Ranby, B.**, 1989. Photocrosslinking of polyethylene .2. properties of photocrosslinked polyethylene, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **27**, 4077-4086.
- [154] **Hilborn, J. ve Ranby, B.**, 1989. Photocrosslinking of epdm elastomers - photocrosslinkable compositions, *Rubber Chemistry and Technology*, **62**, 592-608.
- [155] **Hilborn, J. ve Ranby, B.**, 1989. Photocross-linking of epdm elastomers - reactions with model compounds studied by electron-spin resonance, *Macromolecules*, **22**, 1154-1159.
- [156] **Qu, B. J. ve Ranby, B.**, 1993. Photocross-linking of low-density polyethylene .3. supermolecular structure studied by salts, *Journal of Applied Polymer Science*, **49**, 1799-1807.

- [157] **Qu, B. J. ve Ranby, B.**, 1993. Photocross-linking of low-density polyethylene .1. kinetics and reaction parameters, *Journal of Applied Polymer Science*, **48**, 701-709.
- [158] **Qu, B. J. ve Ranby, B.**, 1993. Photocross-linking of low-density polyethylene .2. structure and morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, **48**, 711-719.
- [159] **Nakamura, K. ve Buchi, S. K.**, 1968. Studies of Photosensitive Resins. IV. Photosensitization Mechanism of Polyvinyl Cinnamate, *Bull. Che. Soc. Japan*, **41**, 1977.
- [160] **Tsuda, M.**, 1969. Poly(Vinyl 2-furylacrylate), a new photosensitive polymer, *J. Polymer Sci.*, **7**, 259.
- [161] **Reiser, A. ve Marley, R.**, 1968., Photoelimination reactions, *Trans faraday soc.*, **64**, 1806.
- [162] **Reiser, A., Wagner, H. M., Marley, R. ve Bowes, G.**, 1967. Photolysis of aromatic azides. Part 2. Formation and spectra of dinitrenes, *Trans Faraday Soc.* , **63**, 2403.
- [163] **Reiser, A., Willets, F. W., Terry G. C., Williams, V. ve Marley, R.**, 1989. *Trans Faraday Soc.*, **65**, 3265.
- [164] **Roffey, C. G.**, 1989. *Photopolymerization of Surface Coatings*, Wiley, New York.
- [165] **Tazuke. S., Tanabe T.**, 1979. Functionality and structure of polymers .4. photo-chemical and photophysical behavior of polymers having a dianthracene main chain with special reference to terminal segment mobility in the solid-state, *Macromolecules*, **12** (5), 853-862.
- [166] **Tasdelen, M. A., Kumbaraci, V., Talinli, N. ve Yagci, Y.**, 2006. Photochemically masked benzophenone: Photoinitiated free radical polymerization by using benzodioxinone, *Polymer*, **47**, 7611-7614.
- [167] **Sandner, M. R., Osborn, C. L. ve Trecker, D. J.**, 1972. Benzophenone-triethylamine-photoinitiated polymerization of methyl acrylate, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **10**, 3173-3181.
- [168] **Tasdelen, M. A., Kumbaraci, V., Talinli, N. ve Yagci, Y.**, 2007. Photoinduced cross-linking polymerization of monofunctional vinyl monomer without conventional photoinitiator and cross-linker, *Macromolecules*, **40**, 4406-4408.
- [169] **Tasdelen, M. A., Kumbaraci, V., Jockusch, S., Turro, N. J., Talinli, N. ve Yagci, Y.**, 2008. Photoacid generation by stepwise two-photon absorption: Photoinitiated cationic polymerization of cyclohexene oxide by using benzodioxinone in the presence of idonium salt, *Macromolecules*, **41**, 295-297.
- [170] **Baumann, H., Merckel, C., Timpe, H. J., Graness, A., Kleinschmidt, J., Gould, I. R. ve Turro, N. J.**, 1984. The laser versus the lamp - reactivity of the diphenyl ketyl radical in the ground and excited-states, *Chemical Physics Letters*, **103**, 497-502.
- [171] **Pappas, S. P., Pappas, B. C., Gatechair, L. R. ve Schnabel, W.**, 1984. Photoinitiation of cationic polymerization .2. laser flash-photolysis of diphenyliodonium salts, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **22**, 69-76.

- [172] **Pappas, S. P., Pappas, B. C., Gatechair, L. R., Jilek, J. H. ve Schnabel, W.,** 1984. Photoinitiation of cationic polymerization .4. direct and sensitized photolysis of aryl iodonium and sulfonium salts, *Polymer Photochemistry*, **5**, 1-22.
- [173] **Pappas, S. P., Gatechair, L. R. ve Jilek, J. H.,** 1984. Photoinitiation of cationic polymerization .3. photosensitization of diphenyliodonium and triphenylsulfonium salts, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **22**, 77-84.
- [174] **Ledwith, A.,** 1979. New initiation systems for cationic polymerization, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 348-358.
- [175] **Kamigaito, M., Ando, T. ve Sawamoto, M.,** 2001. Metal-catalyzed living radical polymerization, *Chemical Reviews*, **101**, 3689-3745.
- [176] **Matyjaszewski, K. ve Davis, T. P.,** 2002. *Handbook of free Radical Polymerization*, Wiley, Hoboken, NJ.
- [177] **Matyjaszewski, K. ve Xia, J. H.,** 2001. Atom transfer radical polymerization, *Chemical Reviews*, **101**, 2921-2990.
- [178] **Yagci, Y. ve Tasdelen, M. A.,** 2006. Mechanistic transformations involving living and controlled/living polymerization methods, *Progress in Polymer Science*, **31**, 1133-1170.
- [179] **Davis, K. A. ve Matyjaszewski, K.,** 2002. *Statistical, gradient, block, and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Newyork.
- [180] **Beers, K. L., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., Sheiko, S. S. ve Moller, M.,** 1998. The synthesis of densely grafted copolymers by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **31**, 9413-9415.
- [181] **Matyjaszewski, K.,** 2003. The synthesis of functional star copolymers as an illustration of the importance of controlling polymer structures in the design of new materials, *Polymer International*, **52**, 1559-1565.
- [182] **Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. ve Hamer, G. K.,** 1993. Narrow molecular-weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, **26**, 2987-2988.
- [183] **Hawker, C. J., Bosman, A. W. ve Harth, E.,** 2001. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations, *Chemical Reviews*, **101**, 3661-3688.
- [184] **Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. ve Higashimura, T.,** 1995. Polymerization of methyl-methacrylate with the carbon-tetrachloride dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of living radical polymerization, *Macromolecules*, **28**, 1721-1723.
- [185] **Percec, V. ve Barboiu, B.,** 1995. Living radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and Cu-I(bpy)(N)Cl, *Macromolecules*, **28**, 7970-7972.
- [186] **Wang, J. S. ve 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**, 5614-5615.

- [187] Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., 1995. Controlled living radical polymerization - halogen atom-transfer radical polymerization promoted by a cu(I)cu(II) redox process, *Macromolecules*, **28**, 7901-7910.
- [188] Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Heuts, J. P. A., Stenzel, M. H., Vana, P. ve Whittaker, M., 2003. RAFTing down under: Tales of missing radicals, fancy architectures, and mysterious holes, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **41**, 365-375.
- [189] Rizzardo, E., Chiefari, J., Mayadunne, R., Moad, G. ve Thang, S., 2001. Tailored polymer architectures by reversible addition-fragmentation chain transfer, *Macromolecular Symposia*, **174**, 209-212.
- [190] Durmaz, Y. Y., Kumbaraci, V., Demirel, A. L., Talinli, N. ve Yagci, Y., 2009. Graft Copolymers by the Combination of ATRP and Photochemical Acylation Process by Using Benzodioxinones, *Macromolecules*, **42**, 3743-3749.
- [191] Dushin, R. G. ve Danishefsky, S. J., 1992. Total synthesis of ks-501, ks-502, and their enantiomers, *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 655-659.
- [192] Hadfield, A., Schweitzer, H., Trova, M. P. ve Green, K., 1994. Practical, large-scale synthesis of 2,2-dimethyl-5-hydroxy-4-oxo-benzo-1,4-dioxin, *Synthetic Communications*, **24**, 1025-1028.
- [193] Andrzejewska, E.; Andrzejewski, M., 1998. Polymerization kinetics of photocurable acrylic resins, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 665-673.
- [194] Rempp, P. ve Merrill, E. W., 1991. *In polymer synthesis*, 2 nd ed., Huthig&Wepf, Basel.
- [195] Far, A. R., 2003. Ketenes in polymer-assisted synthesis, *Angewandte Chemie-International Edition*, **42**, 2340-2348.
- [196] Far, A. R. ve Tidwell, T. T., 1999. Soluble polymer-bound allenecarboxylates: Useful beta-ketoester equivalents, *Journal of Combinatorial Chemistry*, **1**, 458-460.
- [197] Chang, J. A., Kresge, A. J., Nikolaev, V. A. ve Popik, V. V., 2003. The 2-oxocyclohexanecarboxylic acid keto-enol system in aqueous solution, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 6478-6484.
- [198] Hizal, G., Sarman, A. ve Yagci, Y., 1995. Synthesis of hydroxy-terminated polytetrahydrofuran by photoinduced process, *Polymer Bulletin*, **35**, 567-573.
- [199] Yokozawa, T. ve Suzuki, H., 1999. Condensative chain polymerization in solid-liquid phase. Synthesis of polyesters with a defined molecular weight and a narrow molecular weight distribution by polycondensation, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 11573-11574.
- [200] Yokozawa, T. ve Shimura, H., 1999. Condensative chain polymerization. II. Preferential esterification of propagating end group in Pd-catalyzed CO-insertion polycondensation of 4-bromophenol derivatives, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **37**, 2607-2618.
- [201] Kumbaraci, V., Talinli, N. ve Yagci, Y., 2006. Photoinduced synthesis of oligoesters, *Macromolecules*, **39**, 6031-6035.

- [202] **Kumbaraci, V., Talinli, N. ve Yagci, Y.**, 2007. Photoinduced crosslinking of polymers containing pendant hydroxyl groups by using bisbenzodioxinones, *Macromolecular Rapid Communications*, **28**, 72-77.
- [203] **Wang, K. M. ve Nie, J.**, 2009. 6-Benzoyl-1,3-benzodioxolane as a photoinitiator for free radical polymerization, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **204**, 7-12.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : İbrahim Volkan KUMBARACI
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul / 24.07.1977
Adres : Basıncıköy mah. Atayurt cd. No:24/8, Florya, İstanbul
Lisans Üniversitesi : İTÜ, Kimya Bölümü, 1999
Yüksek Lisans Üniversitesi : İTÜ, Kimya Bölümü, 2003

Yayınlar:

- Durmaz Y.Y., **Kumbaracı V.**, Demirel A.L., Talinli N., Yagci Y., 2009. Graft copolymers by the combination of ATRP and photochemical acylation process by using benzodioxinones, *Macromolecules*, **42** (11), 3743-3749.
- **Kumbaracı V.**, Ergunes D., Midilli M., Begen S., Talinli N., 2009. Investigation on the reactions of o-hydroxybenzyl alcohols with vinyl ethers under acidic and/or thermal conditions, *Journal Of Heterocyclic Chemistry*, **46** (2), 226-230.
- Tasdelen M.A., **Kumbaracı V.**, Jockusch S., Turro N.J., Talinli N., Yagci Y., 2008. Photoacid generation by stepwise two-photon absorption: Photoinitiated cationic polymerization of cyclohexene oxide by using benzodioxinone in the presence of iodonium salt, *Macromolecules*, **41** (2), 295-297.
- Ergunes D., **Kumbaracı V.**, Karlıga B., Talinli N., 2007. A new method for the synthesis of bicyclic pyran acetals, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **44** (6), 1493-1495.
- Tasdelen M.A., **Kumbaracı V.**, Talinli N., Yagci Y., 2007. Photoinduced cross-linking polymerization of monofunctional vinyl monomer without conventional photoinitiator and cross-linker, *Macromolecules*, **40** (13), 4406-4408.
- Omurtag G.Z., Tozan A., Sirkecioglu O., **Kumbaracı V.**, Rollas S., 2007. Occurrence of diacetoxyscirpenol (anguidine) in processed cereals and pulses in Turkey by HPLC, *Food Control*, **18** (8), 970-974 .
- **Kumbaracı V.**, Talinli N., Yagci Y., 2007. Photoinduced crosslinking of polymers

containing pendant hydroxyl groups by using bisbenzodioxinones, *Macromolecular Rapid Communications*, **28** (1), 72-77.

- Tasdelen M.A., **Kumbaraci V.**, Talinli N., Yagci Y., 2006. Photochemically masked benzophenone: Photoinitiated free radical polymerization by using benzodioxinone, *Polymer*, **47** (22), 7611-7614.
- **Kumbaraci V.**, Talinli N., Yagci Y., 2006. Photoinduced synthesis of oligoesters, *Macromolecules*, **39** (18), 6031-6035.
- **Kumbaraci V.**, Karliga B., Kumbaraci A., Akar A., Talinli N., 2004. Synthesis of dinaphtho[2,1-d, g][1,3] dioxocin derivatives from alpha,alpha-bishydroxymethyl-2-butanone, *Revue roumaine de chimie*, **49** (7), 603-606.
- Talinli N., Anac O., **Kumbaraci V.**, 2003, Competing formations of oxonium and carbonyl ylides with carbonylcarbenes, *Helvetica chimica Acta*, **86**, 2779-2783.

Kitaplar:

- M. A. Tasdelen, **V. Kumbaraci**, N. Talinli, Y. Yagci, 2009, *Benzodioxinone Photochemistry: A Versatile Synthetic Route to Various Polymer Structures, Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, Ed: J. P. Fouassier, X. Allonas, Research Signpost., Trivandrum.

Bildiriler :

- Durmaz Y., **Kumbaraci V.**, Demirel A.L., Talinli N., Yagci Y., 2009. Graft copolymers by combination of ATRP and photochemical acylation process by using benzodioxinones, *APME*, October 4th-6th, Germany.
- **Kumbaraci V.**, Yagci Y., Talinli N., 2008. *Benzodioksinonlar üzerinden ester fonksiyonlu makromoleküllerin sentezi*, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 6-10 ekim, Kıbrıs.
- **Kumbaraci V.**, Karliga B., Talinli N., 2006. Synthesis and reactions of novel mono and bicyclic acetalic compounds, *4th Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry*, Yunanistan – Selanik.
- Ergunes D., **Kumbaraci V.**, Karliga B., 2006. Talinli N., New method for the synthesis of cis-fused bicyclic acetals, *4th Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry*, Yunanistan – Selanik.
- **Kumbaraci V.**, Karliga B., Talinli N., 2003. Competing formations of oxonium and carbonyl ylides with carbonylcarbenes, *10th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry*, September 3rd-6th, Austria-Vienna.
- Kumbaraci A., Aslanhan Z., Karliga B., **Kumbaraci V.**, Talinli N., 2003. Synthesis of dihydroxymethyl carbonl compouns via bis-oxazolines, *10th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry*, September 3rd-6th, Austria-Vienna.
- Karliga B., Talinli N., Dincer A., **Kumbaraci V.**, 1999. Rearrangement products from dimethylol ketones, *17th International Congress of Heterocyclic Chemistry*, Vienna-Austria.
- **Kumbaraci V.**, Talinli N., Anac O., 2002. 1,3-Dioksepinlerin cu(acac)₂ varlığında dimetildiazomalonat bis(asetilasetonat) ile reaksiyonlarının incelenmesi, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya.