

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HALKA AÇILMA METATEZ POLİMERİZASYONU İLE 3 FARKLI
KOLLU YILDIZ POLİMER ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Aziz GÖZGEN**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

Haziran 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HALKA AÇILMA METATEZ POLİMERİZASYONU İLE 3 FARKLI
KOLLU YILDIZ POLİMER ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Aziz GÖZGEN
(509071201)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Haziran 2009**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Okan SİRKECİOĞLU (İTÜ)
Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ümit TUNCA (İTÜ)
Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)**

Haziran 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca danışmanım olarak fikirlerini benden esirgemeyen, hep destek olan sayın hocam Doç. Dr. Okan SİRKECİOĞLU'na, deneylerim sırasında bana her türlü yardımda bulunan çok değerli Araş. Gör. Hakan DURMAZ, Aydan DAĞ ve Eda GÜNGÖR'e, laboratuvarlarında bana çalışma imkanı sağladıkları ve değerli bilgilerini benden esirgemedikleri için Prof. Dr. Ümit TUNCA ve Prof. Dr. Gürkan HIZAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Diğer çalışmalarımda benden ilgisini hiç eksik etmeyen Prof.Dr. E.Naciye TALINLI, Araş. Gör. İ.Volkan KUMBARACI'ya da ayrıca teşekkür ederim.

Laboratuvardaki tüm arkadaşlarıma da çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana hertürlü yardımdan kaçınmayan sevgili annem Nazemin Gözgen, babam Özkan GÖZGEN ve kardeşim Nurten GÖZGEN'e şükranlarımı sunarım.

Haziran 2009

Aziz Gözgen
Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR	vii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Polimerler.....	3
2.2 Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP).....	4
2.3 Atom Radikal Transfer Polimerizasyonu	6
2.3.1 ATRP Reaksiyonlarında Kullanılan Bileşikler	7
2.3.2 Başlatıcılar	8
2.3.3 Ligandlar ve Geçiş Metalleri.....	9
2.3.4 Çözücü ve Diğer Reaktifler	10
2.3.5 Sıcaklık ve Tepkime Süresi	11
2.4 Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu	11
2.4.1 Çapraz Metatez.....	13
2.4.2 Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET).....	14
2.4.3 Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	14
2.5 Diels-Alder Reaksiyonu.....	17
2.5.1 Diels Alder Reaksiyonlarının Stereokimyası	18
2.6 Click Reaksiyonu	19
3. DENEYSEL.....	23
3.1 Kullanılan Kimyasallar	23
3.2 Kullanılan Cihazlar	23
3.3 Okzabornan İmid Sentezi Aşama	24
3.4 N-butyl okzabornan İmid Sentezi	24
3.5 Romp İçin Sonlandırıcı (2-bromo-2-metil propanoil bromür) Eldesi	25
3.6 Grubb's Katalizörü İle Norbornan Monomerinin Polimerizasyonu.....	25
3.7 Romp Polimerinin Uç Grubunu Azitleme Reaksiyonu	26
3.8 Farklı Kollu Başlatıcıda NMP Polimerleşme Reaksiyonu	26
3.9 Çoklu Başlatıcıda 2. Kolun ATRP ile Polimerleştirilmesi.	27
3.10 Click Reaksiyonu İle 3 Farklı Kollu Yıldız Polimer Eldesi	27
4. SONUÇLAR.....	29
4.1 Okzabornan İmid ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Sonuçları	29
4.2 N-Bütül Okzabornan imid ¹ H NMR ve ¹³ C NMR sonuçları	30
4.3 2-bromo-2-metil propanoil bromür ¹ H NMR ve ¹³ C NMR sonuçları	31
4.4 N-Bütül Okzabornan imid polimerinin ¹ H NMR ve GPC sonuçları.....	32
4.5 Azit uçlu N-butyl okzanorbarnan imid polimerinin NMR ve IR sonuçları.....	33
4.6 Polistirenli çoklubaşlatıcı bileşiğinin ¹ H NMR Sonucu	34

4.7 PS-PMMA alkin kopolimer bileşiminin ¹ H NMR ve GPC sonuçları.....	34
4.8 PS-PMMA-PNBONI 3-farklı kollu yıldız kopolimerinin ¹ H NMR ve GPC Sonuçları	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	39

KISALTMALAR

M_n	: Polimerlerin sayıca ortalama moleköl ağırlığı
M_w	: Polimerlerin ağırlıkça ortalama moleköl ağırlığı
PMMA	: Poli(metilmetakrilat)
PS	: Polistiren
PMDETA	: N,N,N',N'',N'''-pentametil dietilentriamin
PNBONI	: Poli N-butil okzabornan imid polimeri
k_a, k_d	: Radikal polimerizasyon aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitleri
k_t, k_p, k_i	: Radikal polimerizasyon sonlanma büyüme ve başlama hız sabitleri
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
ROMP	: Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
St	: Stiren

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 : PS ve PMMA polimerlerinin karakterizasyonu.....	36
Çizelge 4.2 : Üç kollu yıldız kopolimerinin karakterizasyonu	37

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Okzabornan imid eldesi	24
Şekil 3.2 : N-butil okzabornan imid sentezi	24
Şekil 3.3 : 2-bromo-2-metil propanoil bromür sentezi	25
Şekil 3.4 : N-butil okzabornan imid monomerinin polimerizasyonu	26
Şekil 3.5 : N-butil okzabornan imid polimerinin uç grup azitlenmesi	26
Şekil 3.6 : Farklı Kollu Başlatıcıda NMP Polimerleşme Reaksiyonu	27
Şekil 3.7 : Çoklu Başlatıcıda ATRP Reaksiyonu	27
Şekil 3.8 : PS-PMMA-alkin kopolimeri ile PNBONİ-N ₃ arasında click reaksiyonu.....	28
Şekil 4.1 : Okzabornan imid ¹ H NMR spektrumu	24
Şekil 4.2 : Okzabornan imid ¹³ C NMR spektrumu	29
Şekil 4.3 : N-Bütül okzabornan imid ¹ H NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.4 : N-butil okzabornan imid ¹³ C NMR spektrumu	30
Şekil 4.5 : 2-bromo-2-metil propanoil bromür ¹ H NMR spektrumu	31
Şekil 4.6 : 2-bromo-2-metil propanoil bromür ¹³ C NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.7 : N-Bütül Okzabornan imid polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.8 : N-Bütül Okzabornan imid polimerinin GPC spektrumu	32
Şekil 4.9 : Azit uçlu N-Bütül Okzabornan İmid polimerinin ¹ H NMR spektrumu	33
Şekil 4.10 : Azit uçlu N-Bütül Okzabornan İmid polimerinin GPC spektrumu.....	33
Şekil 4.11 : Polistirenli çoklubaşlatıcı bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	34
Şekil 4.12 : PS-PMMA alkin kopolimer bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.13 : PS-PMMA alkin kopolimer bileşiğinin GPC spektrumları	35
Şekil 4.14 : PS-PMMA-PNBONI yıldız polimer ¹ H NMR spektrumu.....	36
Şekil 4.15 : PS-PMMA-PNBONI yıldız polimer GPC NMR spektrumu	37

HALKA AÇILMA METATEZ POLİMERİZASYONU İLE ÜÇ FARKLI KOLLU YILDIZ POLİMER SENTEZİ

ÖZET

Metal alkilidin kullanarak siklik olefinlerin Yaşayan Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP) ile blok, graft, yıldız, ve siklik polimerler gibi bir sürü iyi tanımlı ürünler elde edebiliriz. İyi tanımlı yapılar uç grup kontrolü , moleküler ağırlık kontrolü, yaşayan karakter gibi özelliklere sahip yapılardır.

Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından ortaya çıkarılan Click Kimyası yüksek oranda ürün eldesi, fonksiyonel gruplara karşı olan toleransları ve seçiciliği ile önemli bir yere sahiptir. Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar siklik katılması da terminal alken be alkil azit arasında baz katalizörlü oda sıcaklığında gerçekleşen bir click reaksiyonudur. Bu reaksiyonu molekülleri birbirine bağlamada kullanabiliriz. Cu(I) katalizli click ve Diels Alder reaksiyonları farklı kompozisyonlarda kullanılarak polimerlerin hazırlanmasında giderek artan ilgiye sahiptirler.

Farklı kollu yıldız polimerler en az bir kolu diğerlerinden farklı bir yapıya sahip olan yıldız polimerlerdir. A_2B , A_3B , A_2B_2 , A_nB_n , ABC tipi farklı kollu yıldız polimerler literatürde en çok rastlanan türlerdir. Bizim elde edeceğimiz ürün ise ABC tipinde yıldız polimerdir. Son zamanlarda farklı kollu yıldız polimerlerin sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. [atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), nitroksi ortamlı radikal polimerizasyonu (NMP) gibi çeşitli kontrollü/yaşayan polimerizasyonların diğer kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleriyle kombine edilmesiyle farklı kollu yıldız polimerler sentezlenmektedir.

Üç farklı kollu yıldız terpolimer eldesinde halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) ve click kimyasının kombinasyonundan ilk kez yararlanılmıştır. Bromür uç grublu poli (N-bütül okzabornan imid) (PNBONİ-Br) ilk önce azit uçluya çevrilir ve sonra polistiren-*b*-poli(metil metakrilat) kopolimerinin alkin ucu ile click kimyası kullanılarak bağlantı noktasında reaksiyona sokulur. PNBONİ-Br N-butül okzabornan imidin (NBONİ-Br) (Z)-but-2-en-1,4-diyl bis(2-bromopropanoat) sonlandırıcısı kullanılarak ROMP reaksiyonu ile hazırlanır. PS-*b*-PMMA-alkin kopolimeri stirenin Nitroksi-Ortamlı Radikal Polimerizasyonu (NMP) ve Metilmetakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile hazırlanır. Ürünlerimizin analizi NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), IR (İNFRARED), GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) kullanılarak yapılmıştır.

SYNTHESIS OF THREE MIKTOARM ARM STAR POLIMER VIA RING OPENING METATHESIS POLYMERIZATION

SUMMARY

The Living Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of cyclic olefins by using metal alkylidene initiators has led to a number of welldefined architectures including block, graft, star, and cyclic polymers. Welldefined architectures are polymers which has controlled molecular weight, controlled end group and living character.

The Click chemistry (reactions) as coined by Sharpless and coworkers has important features including high yields, functional group tolerance and selectivity. Cu(I) catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition as a distinguished member of click reactions occurs between terminal alkyne and alkyl azide in the presence of a base at room temperature. We can use that reaction to click two molecule each other. The click chemistry using Cu(I) catalyzed Huisgen and Diels-Alder reactions for the preparation of polymers with different composition and topology has been receiving increasing interest nowadays.

Miktoarm star polymers are the star polymers, which have at least one arm with a chemically different nature than others. The type of miktoarm star polymers, A_2B , A_3B , A_2B_2 , A_nB_n , ABC are the most common examples found in the literature. Our product is ABC type miktoarm star polymer. More recently various methods have been reported for the preparation of miktoarm star polymers, ranging from the combinations of the controlled/living radical polymerization systems [atom transfer radical polymerization (ATRP), nitroxide-mediated radical polymerization (NMP), to the combinations of them with other living polymerization methods

A combination of ring opening metathesis polymerization (ROMP) and click chemistry approach is first time utilized in the preparation of 3-miktoarm star terpolymer. The bromide end-functionality of monotelechelic poly(N-butyl oxanorbornene imide) (PNBONI-Br) is first transformed to azide and then reacted with polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate) copolymer with alkyne at the junction point (PS-*b*-PMMA-alkyne) via click chemistry strategy, producing PS-PMMA-PNBONI miktoarm star terpolymer. PNBONI-Br was prepared by ROMP of N-butyl oxanorbornene imide (NBONI-Br) in the presence of (*Z*)-but-2-ene-1,4-diyl bis-(2-bromopropanoate) as terminating agent. PS-*b*-PMMA-alkyne copolymer was prepared successively via Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) of styrene and Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of methylmethacrylate. The analys of our product is made by using NMR(nuclear magnetic rezonance) , IR(infrared) and GPC(gel permeation chromatography) techniques.

1. GİRİŞ

Yıldız polimerler birkaç lineer polimer zincirinin bir merkez çekirdeğe bağlı olduğu dallanmış yapılardır. Yıldız polimerler dallı yapıları ve farklı üç boyutlu biçimleri nedeniyle oldukça popülerdir.

Farklıkollu yıldız polimerler ise en az bir kolu diğer kollarından farklı olan yıldız polimerlerdir. Bu tip polimerler son zamanlara kadar yaşayan iyonik polimerizasyon yöntemleri ile elde ediliordu [1-4]. Fakat son zamanlarda ATRP, NMP, RAFT, ROP gibi yöntemler kullanılarak çokkollu yıldız polimerler sentezlenmeye başlanmıştır.

Polimerdeki dallanmış yapı malzemenin fiziksel özelliğini, işlenebilirlik karakterini etkileyen önemli bir yapısal etkidir. Dallanmış yapıdaki polimerler yüksek segment yoğunluklarından dolayı lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında çok daha sıkı bir yapıdadırlar. Bu da malzemenin kristalin, mekanik ve viskoelastik özelliklerini etkileyen bir faktördür.

Kontrollü polimerizasyon sistemleri iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça etkili bir yöntemdir. Radikal polimerizasyon alanı kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin bulunmasıyla oldukça genişlemiştir. Klasik radikal polimerizasyonda zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarından dolayı makromolekülün yapısıyla birlikte fonksiyonallitesi ve molekül ağırlığı dağılımı üzerinde düşük bir kontrole sahip olmasıdır. Kontrollü polimerizasyon denilince molekül ağırlığı kontrolü, uç grup kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan karakter akla gelir. Bu kontrollü (yaşayan) polimerizasyonlara örnek olarak kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) verilebilir.

Yıldız polimerler dallanmış yapıli makromoleküllerin en temel halidir. Bir yıldız polimerdeki bütün zincirler (polimerik kollar) çekirdek adı verilen tek bir merkeze bağlıdır. Yıldız tipli polimerler Kol Öncelikli ve Çekirdek Öncelikli stratejilerle yapılırlar. Kol öncelikli yaklaşımda ilk olarak tek fonksiyonlu, yaşayan karakterli

lineer polimerler sentezlenir ve yıldız oluşumu sonrada gerçekleştirilir. Çekirdek öncelikli yaklaşımda ise merkez çekirdekten zincir büyümesi gerçekleştirilir. Bu yöntemde çoklu başlatıcılar kullanılır.

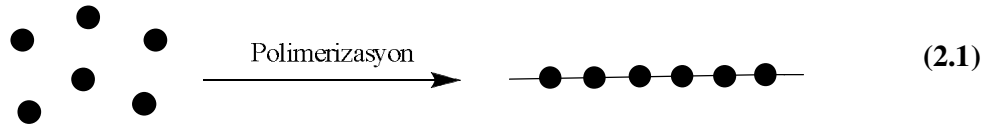
Yıldız polimer Çekirdek Öncelikli yaklaşımdan yola çıkılarak sentezlemek yaygındır. Çoklu başlatıcıların kolları ATRP, SFRP, ROP, ROMP gibi çeşitli yöntemlerle, click reaksiyonu gibi seçici reaksiyonlardan da yararlanılarak polimerleştirilebilir.

Yıldız polimeri oluştururken yapılan her aşamada $^1\text{H-NMR}$ ve GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) gibi yöntemleri kullanarak gerekli kontroller yapılır.

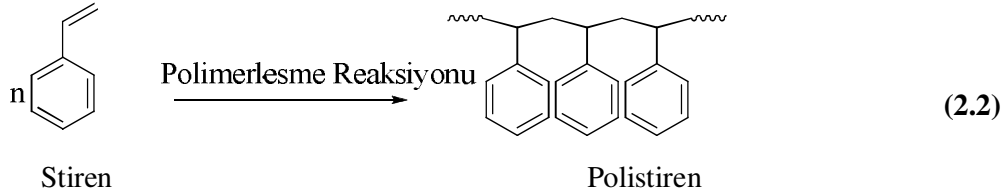
2. TEORİK KISIM

2.1 Polimerler

Küçük moleküllerin birbirlerine eklenmesiyle oluşan uzun zincirli büyük molekül ağırlıklı bileşikler . “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Mer ise küçük parça anlamına gelen –meros- kelimesinden türemiştir. Birbirleriyle reaksiyona girip polimerleri oluşturan küçük moleküllere monomer adı verilir.



Örneğin stiren monomerinden elde edilen polistiren oldukça yaygın bir polimerdir.



Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler:

Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “**homopolimer**” denir.

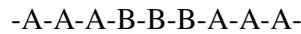


Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “**kopolimer**” denir. Bunlar 3’e ayrılır;

Ardışık kopolimer



Blok kopolimer



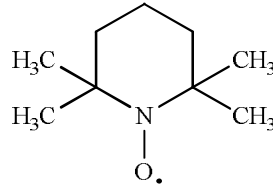
Düzensiz kopolimer

-A-A-B-A-B-B-B-A-

Terpolimer: Polimer zincirinde tekrarlanan monomer sayısı ikiden fazla ise oluşan polimere terpolimer denir.

2.2 Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP)

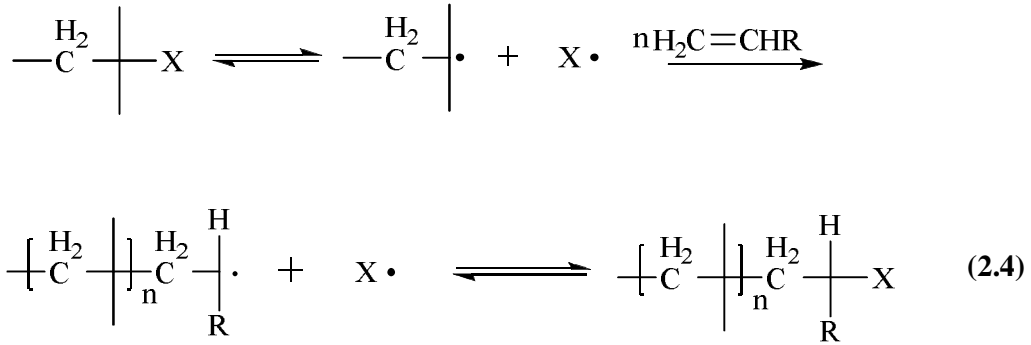
SFRP, kararlı nitroksit serbest radikalının, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) (2.3), kullanımına dayanmaktadır.



(2.3)

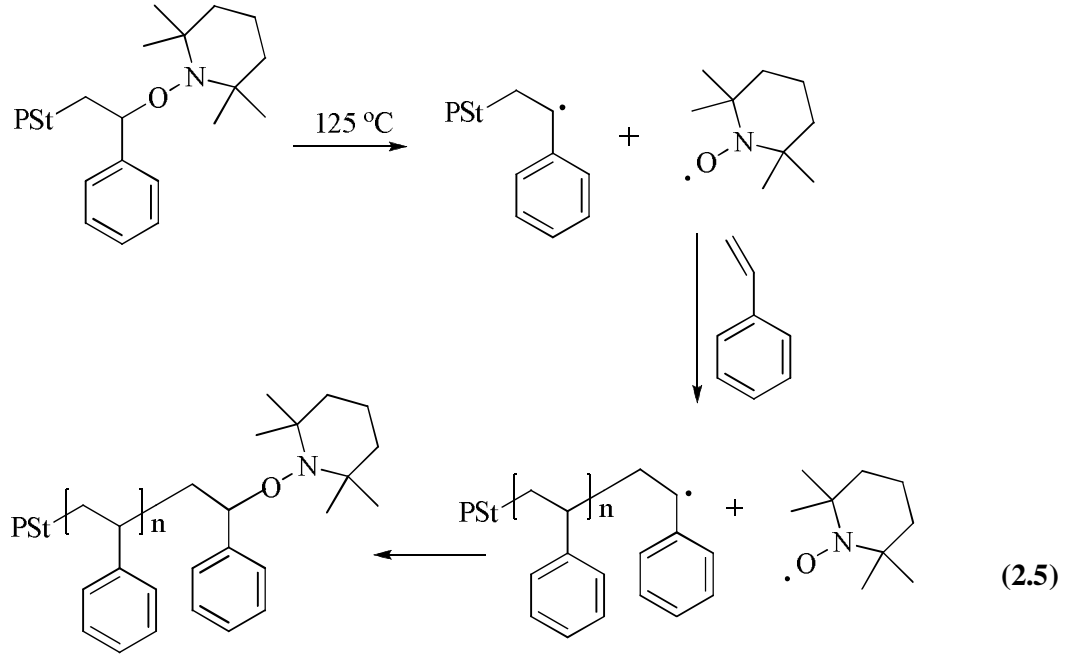
2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi(TEMPO) gibi kararlı nitroksil radikallerinin düşük sıcaklıklarda ($T < 100$ °C) polimerizasyon önleyici olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Vinil monomeri ve nitroksi radikali ile yürüyen mekanizma (2.4) incelendiğinde kalıcı radikal etkisi açıkça görülmektedir. Bundan çıkan sonuç ise geçici (transient) radikaller ile sonlanan zincirlerin sistemden ayrıldığı ve kalıcı ürünlerin konsantrasyonunun arttığıdır [5].



Nitroksi içeren serbest radikal polimerizasyonda, kararlı serbest radikali ile büyüyen, iki yönlü sonlanmaya sahip polimerik radikal, dormant veya inaktif ürünler verir. Bundan dolayı, düşük sıcaklık polimerizasyonun sonlanmasına yol açar. Fakat

yüksek sıcaklıklarda (100 °C veya üzeri) alkoksi aminin C-O-N bağı (2.5) ısısal kararsızdır ve kararlı serbest radikal ile polimerik radikali oluşturmak üzere homolitik olarak parçalanır. Polimerik radikal polimerizasyon derecesini artıran benzer bir polimerik zincir oluşturabilmek için monomerlerle beraber zinciri uzatır. Bu döngü homolitik parçalanma, monomer katılımı, tekrar birleşme sırasında tekrarlanır.



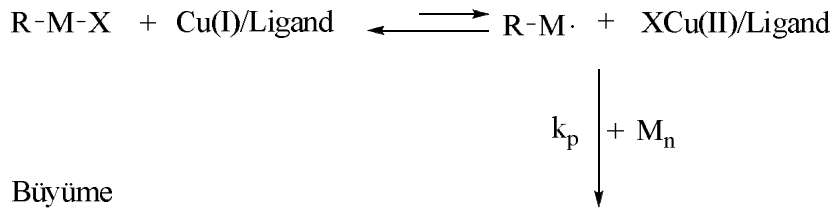
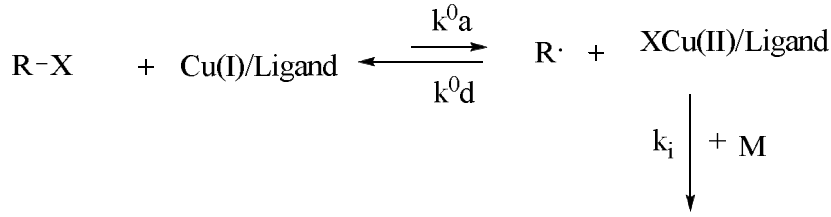
Tempo ile kararlı serbest polimerizasyon yöntemi, stiren monomeri için daha uygundur. Metil metakrilat ve diğer polar monomerlerin polimerizasyonunda etkin olarak kullanılmaktadır. Alkoksi aminlerin homolitik bölünme hızı polar , steril elektronik faktörlere bağlıdır. Bunların en önemlisi nitroksi yapısı ve bölünme sonucunda karbon merkezli radikal oluşumudur. Primer alkoksi radikalleri MMA polimerizasyonu için sekonder ve tersiyer alkoksi aminlere göre daha seçicidir. Sekonder ve tersiyer alkoksi radikaller daha büyük oranda H abstraksiyonu yaparlar. Nitroksi radikali veya oluşan heteroatom içeriyorsa, bunların (F, S, CN) polar etkileri önemli rol oynar.

2.3 Atom Radikal Transfer Polimerizasyonu

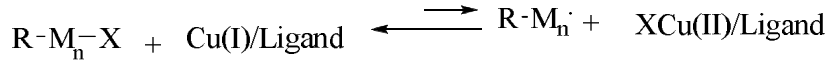
Bir ATRP sistemi; başlatıcı, Cu(I) halojenürün ligandlı kompleksi ve monomere oluşur. ATRP, stiren, akrilatlar, metakrilatlar akrilonitril ve diğer monomerlerin kontrollü/yaşayan polimerleşmesine başarıyla adapte edilebilmektedir. ATRP sisteminde alkil halojenürden geçiş metal kompleksine atom transferi ile oluşturulan radikalın monomere katılması ve daha sonra bu katılma ile oluşan yeni radikalın halojenürü geri alması prensibiyle oluşur. Her monomer eklenmesinde bu olay gerçekleşir. Her adımda serbest radikal halojenürü metalden kopardığı için ortamda serbest radikal konsantrasyonu oldukça düşüktür ve bundan dolayı radikaller arasında sonlanma reaksiyonları azalır. ATRP yöntemi ile metakrilat, akrilat ve stiren gibi monomerlerin polimerizasyonu sonucunda istenilen molekül ağırlığı ve istenilen özelliklere sahip polimerler elde edilir [6,7].

ATRP'nin genel mekanizması (2.6)'da verilmiştir

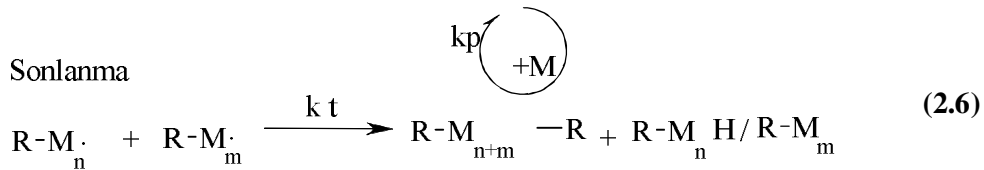
Başlama



Büyüme



Sonlanma



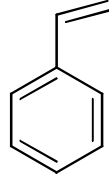
2.3.1 ATRP Reaksiyonlarında Kullanılan Bileşikler

Monomerler

Çeşitli vinil monomerleri ATRP yöntemleri kullanılarak polimerleştirilebilir. Bunlara örnek olarak stiren, akrilat, metakrilat ve dienler verilebilir.

Stiren

Stiren genellikle halojen olarak brom kullanıldığında 110°C, klor kullanıldığında ise 130°C'de gerçekleştirilir. Başlatıcı olarak ise 1-fenil etil halojenürler kullanılır [8,9]. Ayrıca benzilik, alilik halojenürler, alfa bromo esterler ve çoklu halojene sahip alkanlar da kullanılabilir. Stirenin ATRP'si için çözücü kullanılabilir, fakat polar çözücüler halojen uç grubunun kararlılığını etkilediğinden polar olmayan çözücüler kullanılmalıdır.

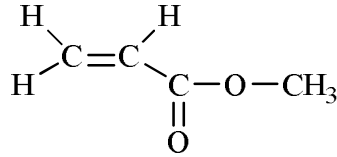


Stiren

(2.7)

Metil Metakrilat (MMA)

Stirenin ATRP'sine benzer. Stirenden farkı daha az Cu(I) kullanılması ve polimerizasyonun 90°C'de gerçekleşmesidir. MMA'in büyüme hızı stirenin büyüme hızından daha fazladır. MMA için en çok kullanılan başlatıcılar p-toluenesulfonyl klorür, 2-bromo-2metil malonat ve alfa-bromo esterleridir. Molekül ağırlığı 100 ile 18,000 arasında değişen polimetil metakrilat hazırlanabilir.

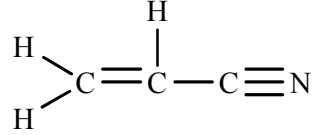


MMA

(2.8)

Akrilonitril

Akrilonitrilin ATRP’unda çözücü kullanılması gerekir, çünkü poliakrilonitril kendi monomerinde çözülmez. Bu yüzden akrilonitril etilen karbonat çözeltisi içinde, polimer uç grubunun homoloğu olan başlatıcı alfa-halopropionitril ile katalizör olarak bakır(I) kullanılarak polimerleştirilir. 1000 ile 10000 arasında molekül ağırlığına sahip poliakrilonitril hazırlanabilir [10].



Akrinonitril

(2.9)

2.3.2 Başlatıcılar

ATRP’de polimerizasyon hızı, R-X başlatıcı konsantrasyonuna göre birinci derecedendir. X halojen grup, hızlı ve seçici bir şekilde zincir ve geçiş metal kompleksi arasında göç etmelidir. Bu dönüşüm için brom ve klor en uygun halojenlerdir.

Alkil florürde C-F bağı atom tranferinin olması için oldukça güçlü bir bağıdır. İyot ise iyi ayrılan olmasına rağmen yan reaksiyonlara neden olur [11]. Ayrıca iyot, akrilatların polimerizasyonunda iyi çalışmasına rağmen, stiren polimerizasyonunda HI heterolitik eliminasyonuna neden olur.

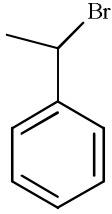
İyi bir başlatıcı seçimi için başlama hız sabitinin $k_i \cdot K_o$, çoğalma hız sabitine $k_p \cdot K_{eq}$ oranı ele alınmalıdır. (k_i , başlatıcı radikalinin alkene katılma hız sabiti ve K_o , başlatıcı merkezlerin atomtransfer denge sabiti i), Eğer $k_i \cdot K_o$, $k_p \cdot K_{eq}$ ’den küçük ise başlama aşaması polimerizasyon boyunca tamamlanamaz ve molekül ağırlığı ile molekül ağırlık dağılımı yüksek olur.

Başlatıcıdaki alkil grubunun yapısı, R, polimer uç grubu ile benzer yapıda olmalıdır. Örneğin 1-fenil etil türevleri polistiren zincir ucu ile, alfa-halopropionatlar akrilat ucu ile benzerdir. Genelde alfa-karbonunda aril, karbonil veya alkil grubu taşıyan alkil halojenürler ATRP başlatıcısı olarak kullanılabilirler.

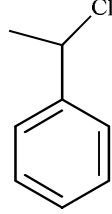
ATRP’de etkili başlama ve polimerizasyon kontrolü, başlama ve ilerleme basamaklarındaki dengenin pozisyonuna ve başlama aşamasında oluşan radikallerin reaktivitelerine bağlıdır. Bu yüzden kontrollü polimerizasyon için uygun bir alkil

halojenür ve Cu(I) halojenür seçimi önemlidir. ATRP’de R-X/Cu-Y (X, Y=Cl veya Br) arasındaki halojen değişiminin etkisi Matyjaszewski tarafından incelenmiştir, 90°C’de MMA polimerizasyonunda alkil klorürü alkil bromüre tercih ettiğini görmüştür. Bunun nedeni, C-Cl bağının C-Br bağından çok daha güçlü olmasındandır. Etil-2-bromoizobutirat/CuCl ile etil-2-bromoizobutirat/CuBr başlatıcı/kataliz sistemleri karşılaştırıldığında birinci sistemde yüksek dönüşümde çok daha iyi M_w kontrolü sağlanmıştır.

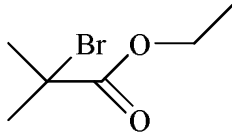
ATRP’de kullanılan başlatıcılar monomer olarak stiren kullanıldığında 1-bromo-1-fenil etan veya 1-kloro-1-fenil etan; monomer olarak metil metakrilat kullanıldığında 2-bromo etilizobutirat veya 2-bromo etil propionattır (2.10).



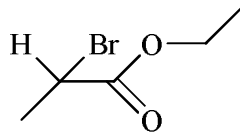
1-bromo-1-fenil etan



1-kloro-1-fenil etan



Etil-2-bromo izobutirat

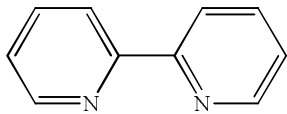


Etil-2-bromo propionat

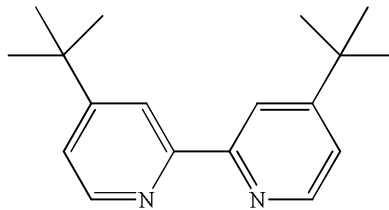
(2.10)

2.3.3 Ligandlar ve Geçiş Metalleri

ATRP sistemlerinde kullanılan başlıca ligandlar;

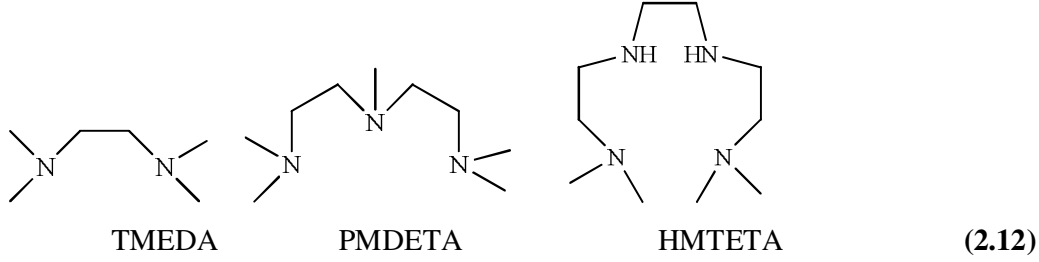


Bipy



dtBipy

(2.11)



Bakır ve primer aminler arasındaki koordinasyon kompleksleri, bakır-bipy komplekslerine göre daha düşük redoks potansiyeline sahip olduklarından, polimerizasyon hızını artırır ve daha iyi kontrol sağlar [12-13]. Bundan dolayı primer aminler bipy ve türevleri olan ligantların önemli alternatifleridir [14]. CuCl/PMDETA kompleks sistemi ilk defa Gnanou, Y., Hızal G. [15] tarafından kullanılmıştır. PMDATA kullanıldığında Cu/Ligand oranı 1:1 bipy veya TEMDA kullanıldığında ise oran 1:2 olduğunda maksimum reaksiyon hızı ve polimerizasyon kontrolü sağlanır [13].

Ligandlar, katalizi çözerek ve M_t^n / M_t^{n+1} 'deki redoks potansiyelini elektronik olarak etkileyerek, ATRP'de önemli bir rol oynarlar. Sterik etkiler eşdeğer öneme sahiptir, çünkü atom transferi metalin koordinasyon yapısının genişlemesi ile ilerler [16].

ATRP katalizi seçerken veya dizayn ederken atom transfer dengesinin pozisyonu önemlidir. Atom transfer dengesinin yönü metal ve ligand yapısına bağlıdır. Genellikle elektron verici gruplara sahip ligandlar metalin yükseltgenme aşamasını kararlı kılar ve polimerizasyon hızlandırılır. Başarılı bir metakrilat, stiren, akrilat ve akrilonitrilin ATRP için denge sabiti 10^{-6} - 10^{-10} arasında olmalıdır. Kontrollü/"yaşayan" polimerizasyon için yalnızca denge sabiti değil aynı zamanda dormant ve aktif merkezler arasındaki dönüşüm reaksiyonu da önemlidir. Deaktivasyon aşaması veya bakır(II) kompleksi ile polimerik radikal arasındaki reaksiyon çok hızlı olmalıdır ($k_d=10^{7+1}M^{-1}s^{-1}$), tersi durumunda kontrollü polimerizasyon gerçekleşmez.

2.3.4 Çözücü ve Diğer Reaktifler

ATRP genellikle kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir fakat çözücü de kullanılabilir. Polimerizasyon için aynı miktarda reaktant kullanılsa bile, çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonuna göre, her bir bileşenin konsantrasyonunun reaksiyon hızına olan etkisinden dolayı daha yavaştır.

Çözücü olarak benzen, p-dimetoksibenzen ve difeniller gibi polar olmayan çözücüler kullanıldığı gibi, etilen karbonat, propilen karbonat gibi polar çözücüler de kullanılmaktadır. Çözücü seçimi pek fektöre bağlıdır. İlk olarak, bazı çözücüler transfer sabitine bağlı olarak zincir trasferine neden olur.

İkinci olarak katalizör sisteminin çözücü molekülleri ile çevrenmesi veya ligantın yer değiştirmesi gibi çözücü ile katalizör sistemleri arasındaki etkileşimler düşünülmelidir. Örneğin halojen olarak bromun kullanıldığı stirenin DMF veya asetonitrildeki ATRP' u daha yavaştır ve kütle veya polar olmayan çözücüdeki polimerizasyona göre molekül ağırlığı kontrolünün daha az olduğu görülmüştür. Üçüncü olarak polistiril halojen gibi polimer uçlu grupları birkaç çözücü içinde HX eliminasyonuna uğrayabilir veya solvotize olabilir.

2.3.5 Sıcaklık ve Tepkime Süresi

ATRP' de çoğalma ve atom transfer denge sabitlerinin her ikisi de sıcaklığın artması ile büyüdüğünden gözlenen polimerizasyon hızı yüksektir. Çoğalma aşamasındaki aktivasyon enerjisi birleşme ve bölüşme ile sonlanma aşamasındakinden oldukça yüksektir. Dolayısıyla k_p/k_t oranı daha yüksektir ve bu yüzden yüksek sıcaklıkta daha iyi polimerizasyon kontrolü sağlanır. Fakat yüksek sıcaklıkta zincir transferi ve yan reaksiyonların oluşumu daha hızlı olur. Bu yüzden her ATRP sistemi için monomer katalizör sistemi ve istenilen molekül ağırlığı gibi etkenlere bağlı olarak optimim sıcaklık bulunmaktadır.

Reaksiyon süresinin etkisi de oldukça önemlidir. Yüksek dönüşümlerde çoğalma hızı monomer konsantrasyonuna bağlı olarak çok yavaştır.

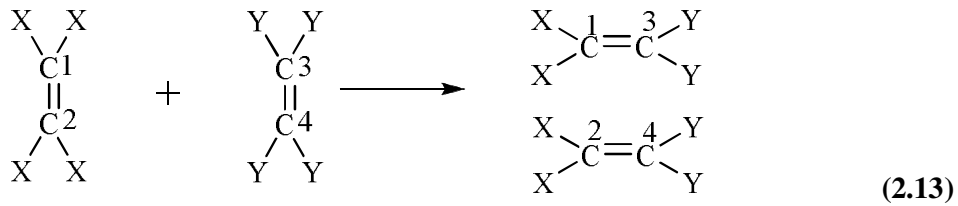
2.4 Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

Metal katalizörlü karbon karbon bağ oluşum reaksiyonları organik ve polimer kimyasında önemli bir araç haline gelmiştir. Olefin metatez reaksiyonları karbon karbon bağ oluşum reaksiyonlarının önemli bir örneğidir. 4 çeşidinden bahsedilebilir.

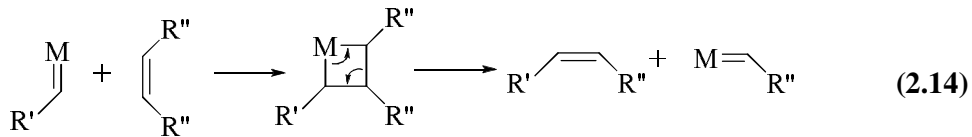
- Çapraz Metatez (CM)
- Halka Kapama Metatez(RCM)
- Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP)
- Asiklik Dien Metatez (ADMET)

2005 yılında Chauvin, Grubbs ve Schrock metatez için geliştirdikleri katalizörlerden dolayı Nobel Ödülü kazanmışlardır. Bu tür reaksiyonlara ait katalizörler ilk defa 1900 başlarında Shrock'un molibden temelli katalizörleri bulmasıyla başlamıştır. Fakat neme hassas ve fonksiyonlu gruplara düşük tolerans göstermesi dezavantaj olarak görülebilir. Grubbs ise 1900'lerin ortalarında bir dizi alkilidin rutenyum katalizörleri geliştirmiştir. Bunlar fonksiyonlu alkenlere yüksek tolerans göstermiştir. 1900'lerin sonlarında ise Hermann N-heterosiklik karben ligandı içeren yeni tip rutenyum katalizör geliştirmiştir. Bundan sonra ise Grubbs ve Nolan Fonsin ve N-heterosiklik karben ligandı içeren rutenyum katalizörleri bulmuşlardır. Bu tip katalizörler ise yüksek aktivite, kararlılık ve fonksiyonlu alkenlere yüksek tolerans gösterme özelliği göstermişlerdir.

Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu olefin metatez reaksiyonlarının türü olduğu için Halka Açılma Metatez Polimerizasyonunu anlatmadan önce olefin metatez reaksiyonlarından biraz bahsetmek gerekir. Olefin çift bağlı karbon-karbon bağı içeren moleküllerdir. Olefin metatez ise adından da anlaşılacağı gibi olefinleri içeren bir tepkime çeşididir. İki olefin gerektiren bir reaksiyondur. Bu tip reaksiyonlarda olefine bağlı substituenler reaksiyon sonunda şekilde görüldüğü gibi yerdeğiştirir. Zaten Yunancada meta değişim, tithemi ise yer anlamına gelir. Yani çift bağların yerlerinin değişmesi bu tip reaksiyonlara ismini vermektedir (2.13).



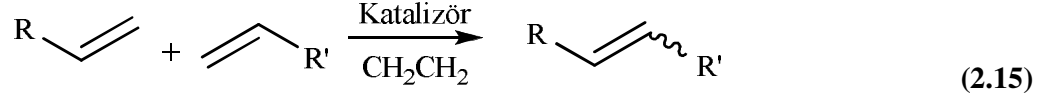
Bu reaksiyonun mekanizması aşağıdaki gibidir (2.14)



Bu reaksiyon 1920'lerden beri biliniyordu. Fakat bu reaksiyonun polimerleşme reaksiyonlarında kullanılmasına 50 yıl geçtikten sonra başlandı.

2.4.1 Çapraz Metatez

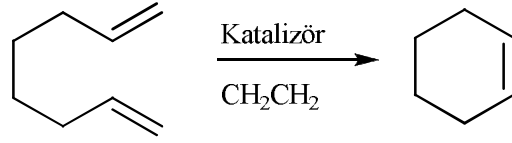
Rutenyum merkezli katalizörlerle katalizlenen iki terminal alkenin eten çıkışı ile sonuçlanan transalkilasyonu reaksiyonudur (2.15).



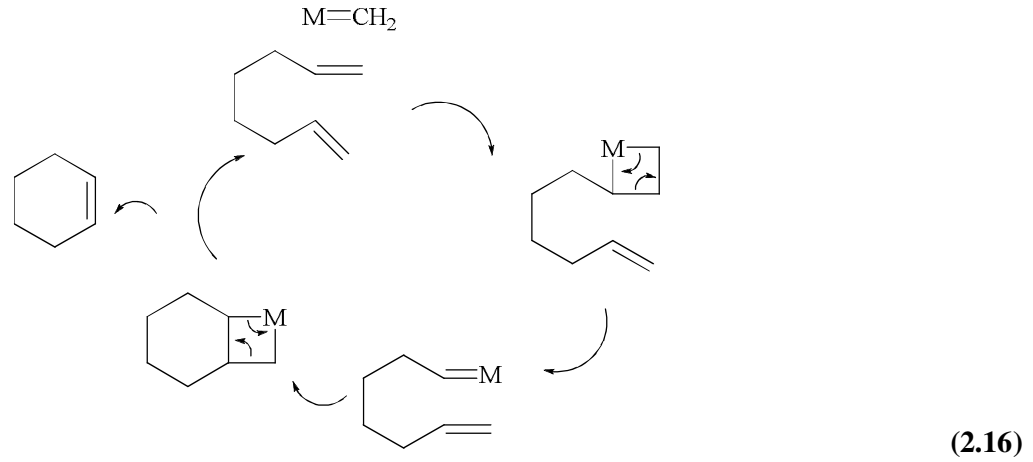
Bu reaksiyonda altı tip ürün oluşabilir. Bunlar farklı alkil veya aynı alkil gruplarının bağlandığı ürünlerin (R-CH=CH-R, R'-CH=CH-R', and R-CH=CH-R') trans ve cis şekilleridir.

Halka Kapanma Metatez

5 üyeli den 30 üyeli alken halkalarının oluşumunu sağlayan metatez reaksiyonudur. Trans veya Cis oluşumu zincir uzunluğuna bağlıdır.



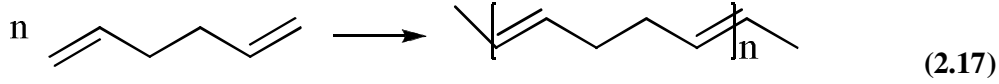
Mekanizması ise şöyledir:



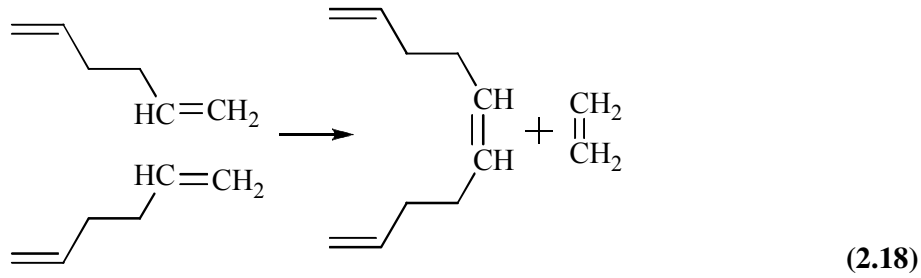
Olefin metatez reaksiyonlarından polimer sentezi iki yolla gerçekleşir.

2.4.2 Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)

Asiklik dien metatez polimerizasyonu diğer yönteme göre hem daha kolay hem daha ucuzdur. Bu yönteme bir asiklik dienle başlanır ve ürün olarak çift bağ iskeletine sahip bir polimerik ürün ve eten gazı yan ürünü elde edilir. Örnek olarak 1-7 oktadienin reaksiyonunu inceleyebiliriz (2.17).



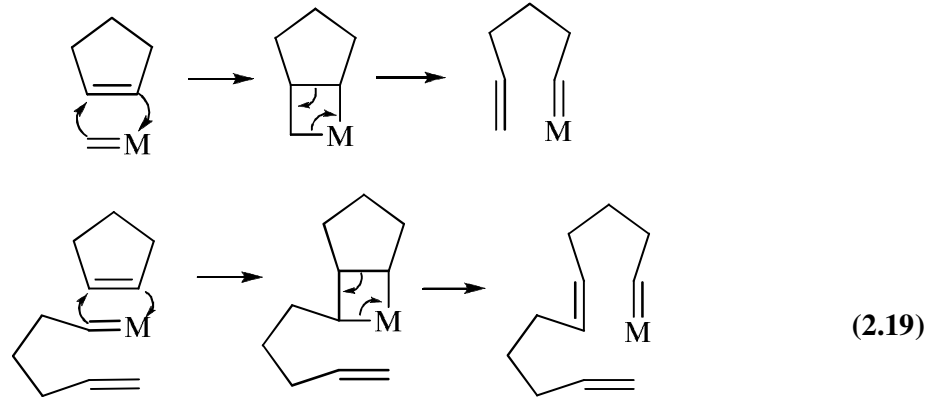
Bunun nasıl olduğuna bakalım (2.18):



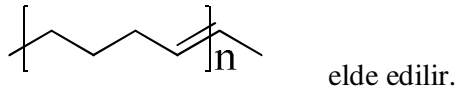
Oluşan bu yeni molekül ortamda bol bulunan asiklik dienlerle aynı reaksiyonu vererek zinciri uzatırlar ve polimerik ürün elde edilir.

2.4.3 Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

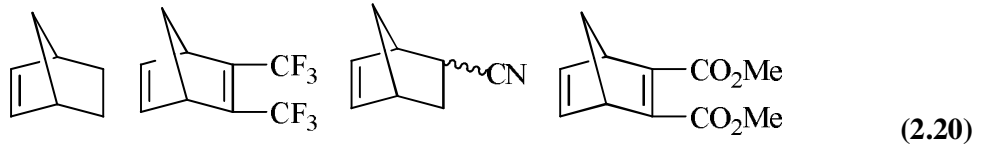
Halka açılma metatez polimerizasyonu siklik olefinlerden lineer makromoleküler yapıdaki bileşiklerin kısa sürede elde edilme imkanı veren polimerizasyon türüdür. Bu polimerizasyonda yukarıda açıklanan olefin metatez için gerekli iki olefinden biri monomer diğeri ise katalizördür. Monomer olarak bir siklik olefin ve katalizör olarak metal alkilidin kullanılır. Olefin ile katalizör arasında olan polimerleşme reaksiyonların ara aşamalarında siklobütan oluşur. Siklik olefinlere örnek olarak nonbornanlar verilebilir [17-22]. Bir norbornan bileşiğinin katalizörle olan ROMP reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir (2.19).



Sonuç ürün olarak

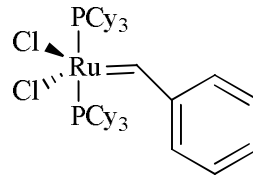


Aşağıda ROMP reaksiyonlarında kullanılabilecek bazı norbornan bileşikleri gösterilmiştir:

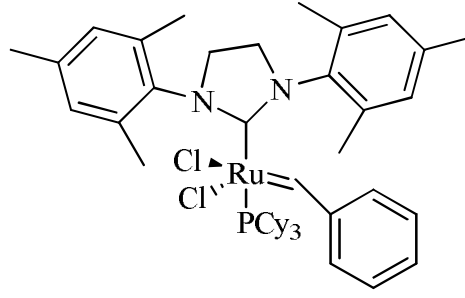


Halka açılma reaksiyonlarında norbornan bileşiklerinin popüler olmasının sebebi onların Diels Alder reaksiyonları ile kolaylıkla elde edilebilme özellikleridir. Mesela siklopentadienden yola çıkarak yukarıdaki bileşikler Diels Alder reaksiyonu ile elde edilebilirler.

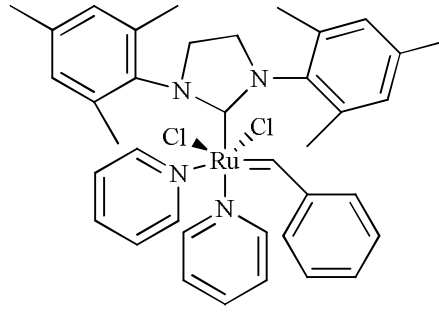
Yukarıdaki reaksiyonda görülen metal alkilidin katalizörlerine ise örnekler aşağıda gösterilmiştir (2.21):



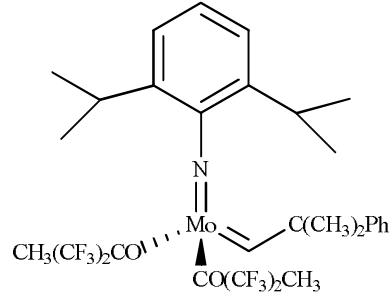
1.Jenerasyon Grubb's Katalizörü



1. Jenerasyon Grubb's Katalizörü



3. Jenerasyon Grubb's katalizörü

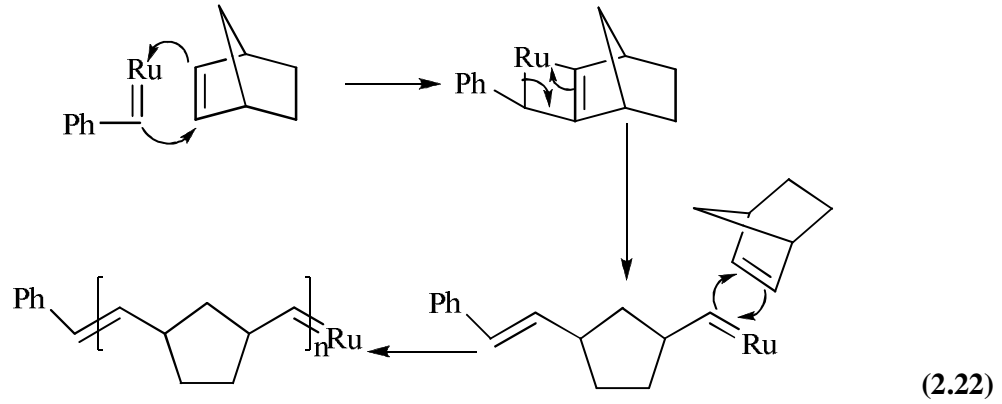


Shrock katalizörü

(2.21)

2005 yılında Chauvin, Grubbs ve Schrock Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu için geliştirdikleri katalizörlerle Nobel Ödülü kazanmışlardır.

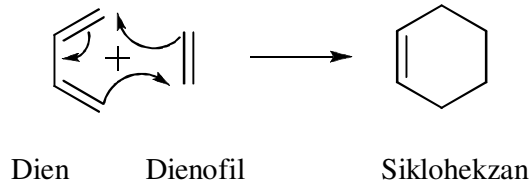
Rutenyumun *N*-Heterosiklik karben kompleksleri, birçok organik tepkimeyi katalizlemektedir. Aşağıda Rutenyum bazlı katalizör ile bir norbornan siklik olefininin ROMP reaksiyonunun mekanizması gösterilmiştir (2.22).



2.5 Diels-Alder Reaksiyonu

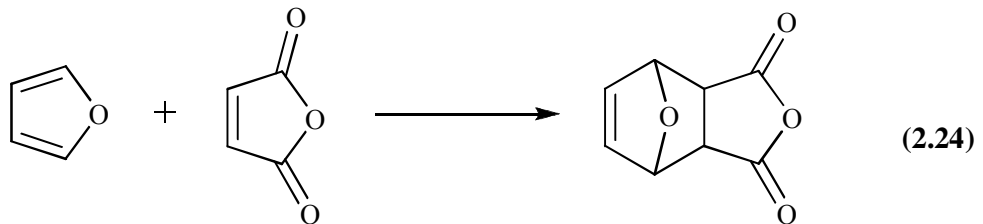
Diels-Alder reaksiyonları ilk olarak Diels ve Alder tarafından 1928 yılında siklopentadienin benzokinonla reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir.

Diels Alder reaksiyonu genel olarak 4+2 siklo katılma reaksiyonudur. Reaksiyonda dienofil (dien seven demek) ve konjuge bir dien (4 π elektron sistemi) arasındadır. Reaksiyon sonunda iki tane σ ve bir tane yeni π bağı oluşur. σ bağları π bağlarından genelde daha kuvvetli olduğundan dolayı reaksiyon enerji bakımından desteklenir. Altı halkalı bir yapı oluşur. Diende elektron veren ve dienofilde elektron çeken gruplar reaksiyonun hızını artırır. Reaksiyon ısı verilerek geri soğutucu ortamında yapılır.



Şekil 2.23 Genel Diels Alder reaksiyonu

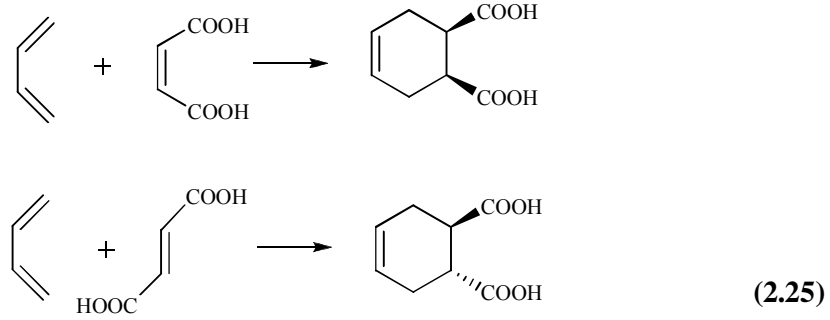
Bu reaksiyona örnek olarak furan ile maleik anhidrit arasındaki reaksiyonu gösterebiliriz (2.24).



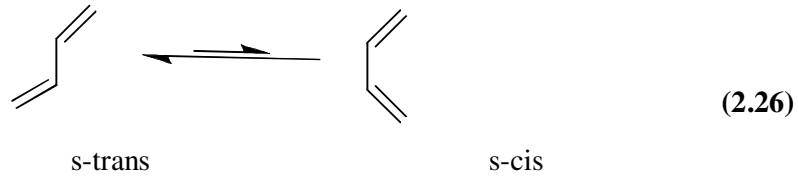
Diels alder reaksiyonlarında dienofildeki elektron çekici ve diendeki elektron verici grupların varlığı reaksiyonu hızlandırır. Ayrıca sıcaklık, basınç veya Lewis asitlerinin kullanımı da reaksiyonu hızlandırır.

2.5.1 Diels Alder Reaksiyonlarının Stereokimyası

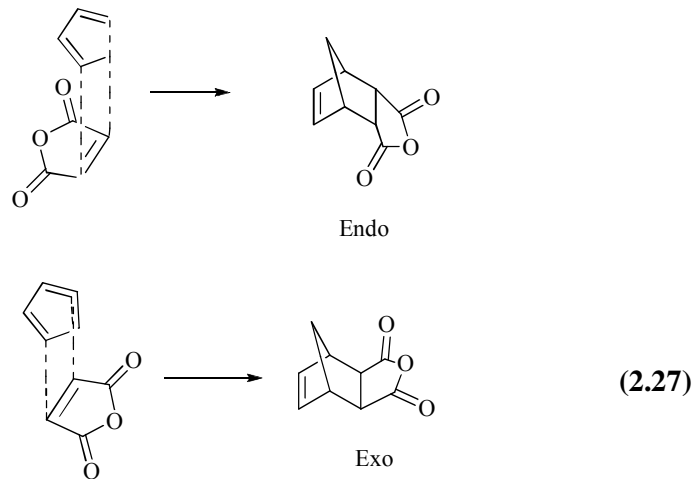
1-Diels alder reaksiyonları sin katılma yapar ve dienofilin konfigürasyonu üründe korunur. Yeni dien ve dienofil birbirlerine paralel taraflardan yaklaşır (2.25).



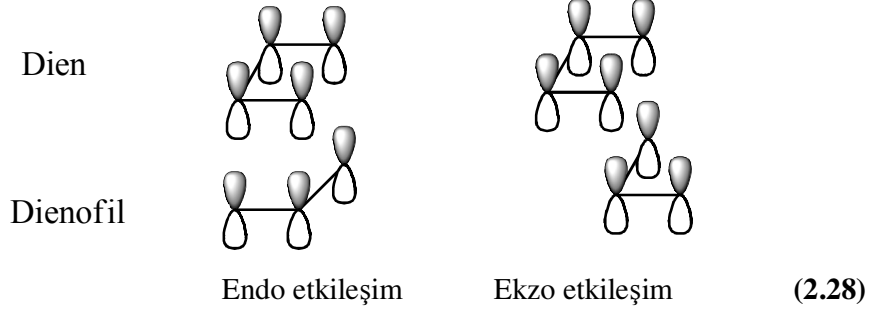
2-Diels Alder reaksiyonlarında dien molekülünün cis formunda olması gerekir, çünkü trans yapı 6 üyeli halkanın oluşumu için sterik olarak uygundur değildir.



3-Dien siklik yapıda olduğunda stereoseçicilik gözlenir. Maleik anhidrit ve siklopentadien arasındaki reaksiyonda endo ürün ekzo ürüne göre daha fazla oluşur.



Çoğu Diels Alder reaksiyonunda endo oluşumu gözlenir.

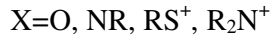
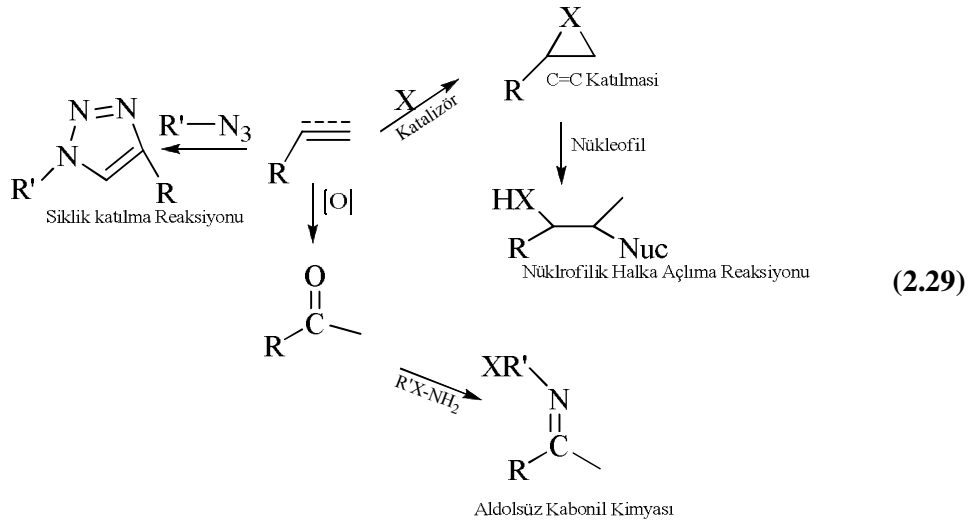


Şekillerde görüldüğü gibi endo formda p orbitallerinin örtüşmesi ekzo forma göre daha olasıdır. Çünkü orbitallerin örtüşmesi endo formda daha kolaydır (2.28).

2.6 Click Reaksiyonu

Click kimyası 2001 yılında Sharpless tarafından ortaya atılan ve molekülleri birbirlerine seçici ve hızlı bir şekilde bağlanmasını ve yüksek miktarda ürün elde edilmesini sağlayan reaksiyonları ifade eden konudur [23]. Click kimyasında reaksiyon için gereklilikleri karşılamak zor olsada, bir çok click prosesi keşfedildi (2.29).

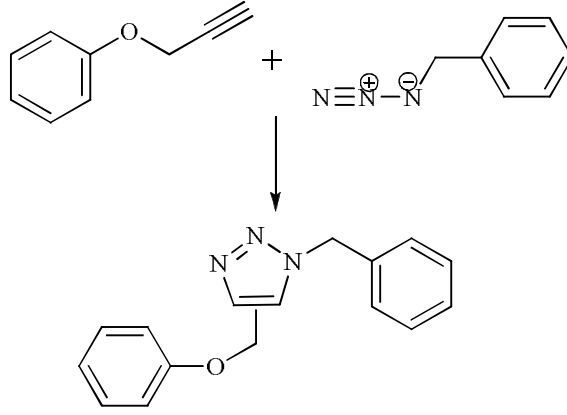
- Nükleofilik halka açılma reaksiyonu
- Aldolsüz karbonil kimyası
- Karbon karbon çoklu bağına katılmalar
- Siklik katılma reaksiyonları



Tüm bu reaksiyonlar içinde Cu(I) katalizli olan azitlerin alkinlere 1-3 dipolar siklo katılması click kimyasının en önemli reaksiyonu haline gelmiştir [24]. Başlıca sebepleri:

- Seçicilik
- Güvenilirlik
- Biyouyumluluk

Ilımlı koşullarda gerçekleşir, etkilidir, koruma grubu gerektirmez ve çoğu zaman saflaştırmaya gerek yoktur [25-26]. Click reaksiyonu 1,2,3 triazol vermek üzere azitde terminal alkin arasında gerçekleşen reaksiyondur. Rolf Huisgen bu reaksiyonu ilk bulan kişidir. Bu reaksiyon click kimyasının özü olarak da bilinir. Huisgen reaksiyonu olarak da bilinir. Yüksek seçiciliğinden yararlanılarak polimerleri veya küçük molekülleri birbirlerine bağlamak için kullanılmaları yaygındır (2.30).



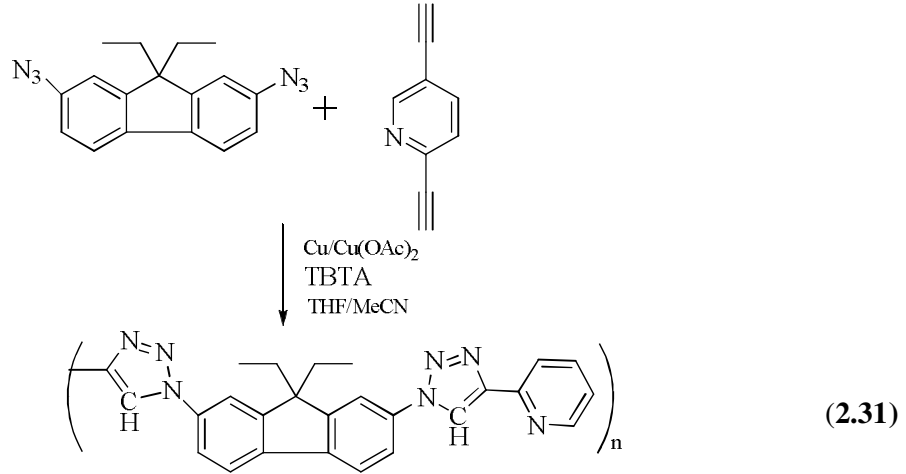
Şekil 2.30. Click reaksiyonu ile 2 molekülün birbirine bağlanması

Click reaksiyonunun kullanıldığı bazı alanlar:

- Biyokonjugasyon
- Polimer ve madde kimyası
- İlaç Kimyası

Bu reaksiyonlarda bakır(I) katalizörleri kullanılır. Reaksiyon çeşitli çözücülerde yürütülebilir veya suyun alkol, DMSO, DMF, *t*BuOH and aseton gibi karışımları ile de yürütülebilir.

Eğer reaksiyonda bis-azid ve bis-aklin kullanırsak polimerleri oluşturabiliriz.



Yukarıda anlattığımız avantajlarından dolayı Cu(I) katalizli Huisgen Click reaksiyonu ve Diels Alder reaksiyonu farklı biçim ve dizilişteki polimerlerin hazırlanışında giderek artan bir öneme sahiptirler [27-34].

3. DENEYSEL

3.1 Kullanılan Kimyasallar

a) Monomerler

Stiren (%99, Aldrich)

Metil Metakrilat (MMA, %99, Aldrich)

1-bromobütan (%99, Aldrich)

2- bromopropinoilbromür (%97, Aldrich)

Sodyum azit (%99, Acros)

b) Katalizör

Grubbs katalizörü (Aldrich)

DMAP (%99, Aldrich)

c) Çözücüler

Tetrahidrofuran (THF, %99.8 J.T.Baker HPLC kalitesinde) alındığı gibi kullanıldı.

Diklorometan (Teknik) P₂O₅ üzerinden destillenerek kullanıldı.

Hekzan (Merch), Toluen (Merch), Etilasetat (Merch) HPLC kalitesinde şişeden kullanıldı.

DMF (%99,Aldrich) alındığı gibi kullanıldı.

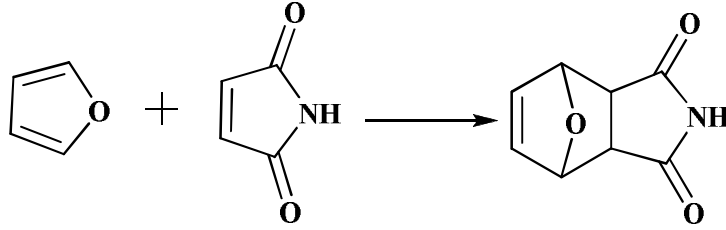
3.2 Kullanılan Cihazlar

Bruker NMR AC 250 spektrometresi (250 MHz)

Jel Geçirgenlik Kromatografi Cihazı (Agilent 1100 Modeli)

3.3 Okzabornan İmid Sentezi Aşama

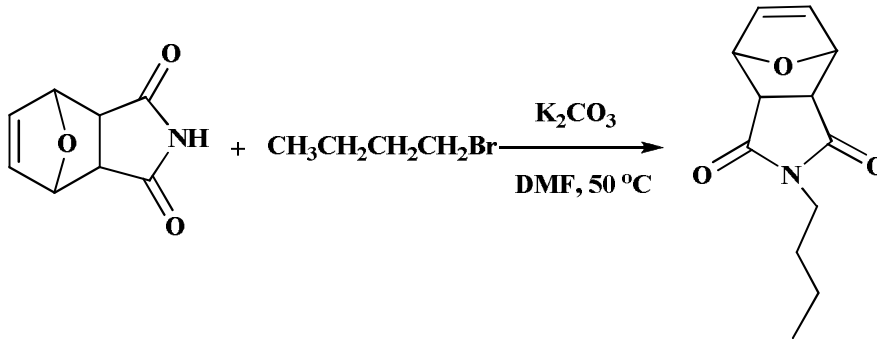
Maleimid (5 gr; 51 mmol), furan (7.5 ml; 103 mmol) 100 ml toluenle birlikte bir balona konur. 80°C’de gece boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon ürünü metanolde çözüldü. Uçurup, hekzan ekleyip süzuyoruz. Daha sonra karışımı evaporatörde uçurup, vakum etüvünde kurutuyoruz. Sonuç ürün olarak 7.1 gr (42.2.9 mmol) madde elde edildi.



Şekil 3.1 : Okzabornan imid eldesi

3.4 N-butil okzabornan İmid Sentezi

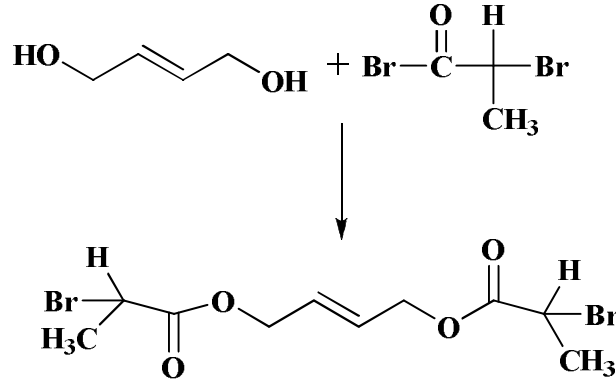
1.aşamada elde edilen monomer (2gr; 12.1 mmol), 1-bromobütan (2.6 ml; 12.1 mmol), K₂CO₃ (3.34 gr; 24.2 mmol) 50 ml DMF’de çözümlenerek 50°C’de 4 saat reaksiyonda tutulur. 4 saat sonunda renk pembeye döndü. Reaksiyon karışımı ilk önce süzülür. Sonra evaporatörde uçurulur. Daha sonra Etil Asetat:Hekzan (1:1) kullanılarak silika kolondan geçirildi. Çözücü evaporatörde uçuruldu. Kalan madde oda sıcaklığında kristallerini oluşturdu. Ürün 1.9 gr (8.6mmol) beyaz kristal halde elde edildi [35].



Şekil 3.2 : N-butil okzabornan imid sentezi

3.5 Romp İçin Sonlandırıcı (2-bromo-2-metil propanoil bromür) Eldesi

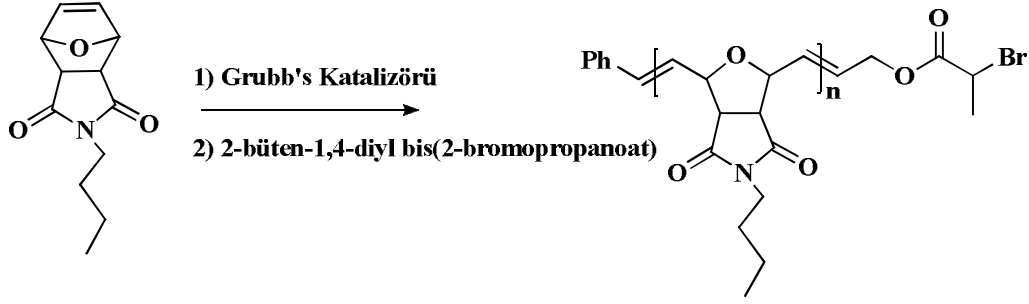
2 büten 1-4 diol (2.14gr; 24.28 mmol), trietil amin (7.402 ml; 53.4 mmol) ve 2.96 gr; (24.28 mmol) DMAP (N,N-dimetilaminopiridin) reaksiyon balonuna konur. 100 ml CH₂Cl₂ çözücü olarak eklenir. Oda sıcaklığında biraz karıştırılır. Daha sonra damlatma hunisine 2 bromo propinoil bromür (5.6 ml; 53.4 mmol) katılır. Damlatma hunisine 10 ml CH₂Cl₂ katılır. Damlatma hunisindeki çözelti buz banyosuna oturtulmuş balona azot ortamında damla damla ilave edilir. İlave bittikten sonra reaksiyon karışımı 1 gece boyunca oda sıcaklığında karışmaya devam eder. Ertesi gün reaksiyon karışımı su ile ekstrakte edilir. Organik faz evaporatör ile uçurulur. Hekzan:etilasetat (10:1) ile silika kolondan geçirilir. Ürünümüz olan önden gelen sarı fraksiyon toplanır (4.74 gr; 13.3mmol) [36].



Şekil 3.3 : 2-bromo-2-metil propanoil bromür sentezi

3.6 Grubb's Katalizörü İle Norbornan Monomerinin Polimerizasyonu

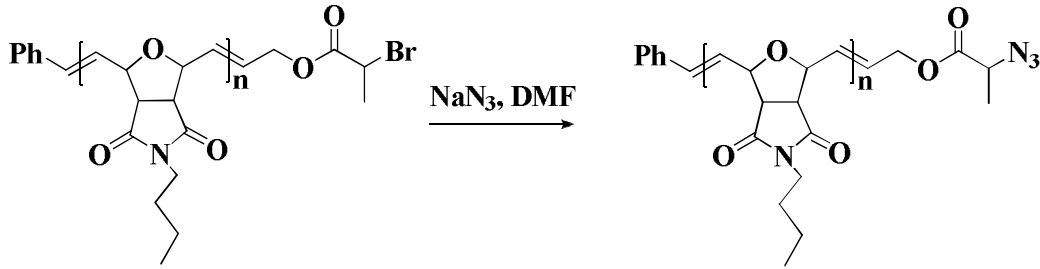
Grubb's katalizörü havaya oldukça duyarlı olduğu için katalizörün monomere eklenmesi eldivenli kabinde yapılır. Eldivenli kabinde 1. Jenerasyon Grubbs katalizörü (0.074 g; 0.09 mmol) Schlenk tüpünde 2 ml susuz CH₂Cl₂'de çözülür. Yine eldivenli kabinde içerisinde monomer (1.0 g; 4.52 mmol) 3 ml susuz CH₂Cl₂'de bir shlenk tüpü içerisinde çözülür. Sonra bir şırınga ile katalizörün bulunduğu tüpe eklenir. Bu karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. 10 dakika sonunda renk mordur. 10 dakika sonunda sonlandırıcı reaktif eklenir ve renk kahverengileşmeye başlar. Reaksiyon karışımı 24 saat karışmaya bırakılır. 24 saat sonunda dietil eter/hekzan karışımında çöktürülür. Çökelti monomer vakum etüvünde 24 saat 25 °C'de kurutulur. Ürün olarak 1 gr polimer (%100 dönüşüm) elde edilir.



Şekil 3.4 : N-butil okzabornan imid monomerinin polimerizasyonu

3.7 Romp Polimerinin Uç Grubunu Azitleme Reaksiyonu

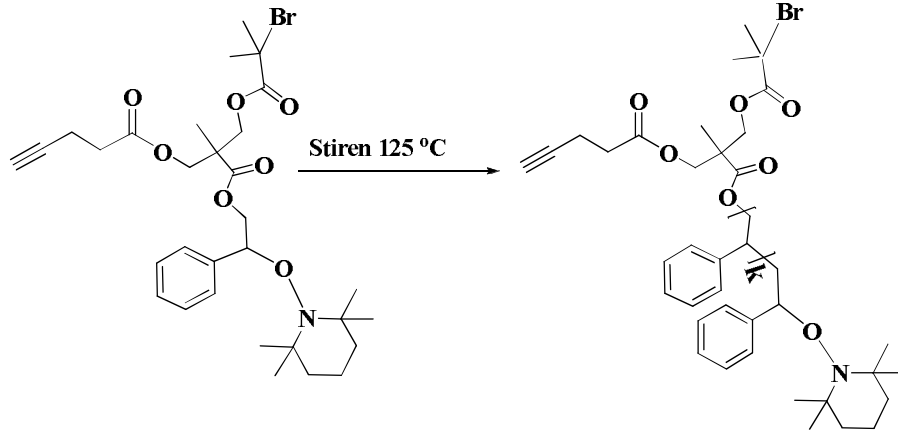
Elde edilen PNBONİ polimeri (0.8 g; 0.07 mmol) 20 ml DMF de çözülür. Bunun üzerine NaN_3 (0.046 g, 0.7 mmol) eklenir ve bu karışım oda sıcaklığında gece boyunca karışır. Ertesi gün reaksiyon karışımı 2 kez metanolde çöktürülür. Çöken azit uçlu polimer vakum etüvünde $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat bekletilir.



Şekil 3.5 : N-butil okzabornan imid polimerinin uç grup azitlenmesi

3.8 Farklı Kollu Başlatıcıda NMP Polimerleşme Reaksiyonu

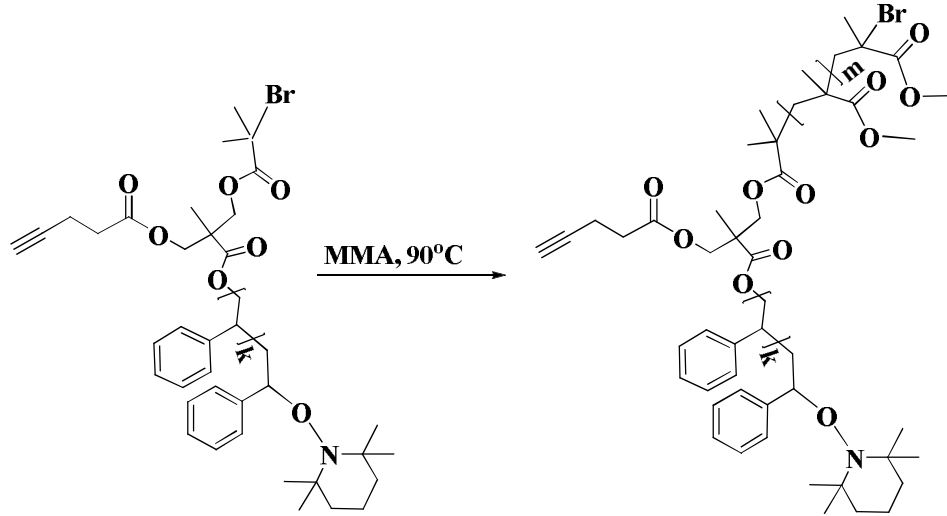
Farklı kollu başlatıcı (0.19 g; 0.31 mmol) ile stiren (7.00 ml; 61.1 mmol) bir shlenk tüpüne konur ve 3 kez degaz sisteminde havası alınır. Daha sonra shlenk tüpündeki karışım $125\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat kalır. Ertesi gün metanolde çöktürülür [30]. (1.4 g , %22 dönüşüm) .



Şekil 3.6 : Farklı Kollu Başlatıcıda NMP Polimerleşme Reaksiyonu

3.9 Çoklu Başlatıcıda 2. Kolun ATRP ile Polimerleştirilmesi

Yukarıda elde ettiğimiz bir kollu polimer olan 3'lü başlatıcı (0.65 gr; 0.0001144 mol), MMA (3.671 ml), Toluene (3.671 ml), PMDETA (0.02388 ml), CuCl (0.01132 gr) bir shlenk tüpüne alınır. 3 kez degaz sisteminden geçirilip içerisindeki hava ve nem alınır. Sonra 90°C'de 2 saat tutulur. Saflandırma için önce silika kolondan geçirilir. Daha sonra çözücü uçurulur, biraz THF'de çözülüp metanolde çöktürülür (%14 verimle elde edilir) [30].

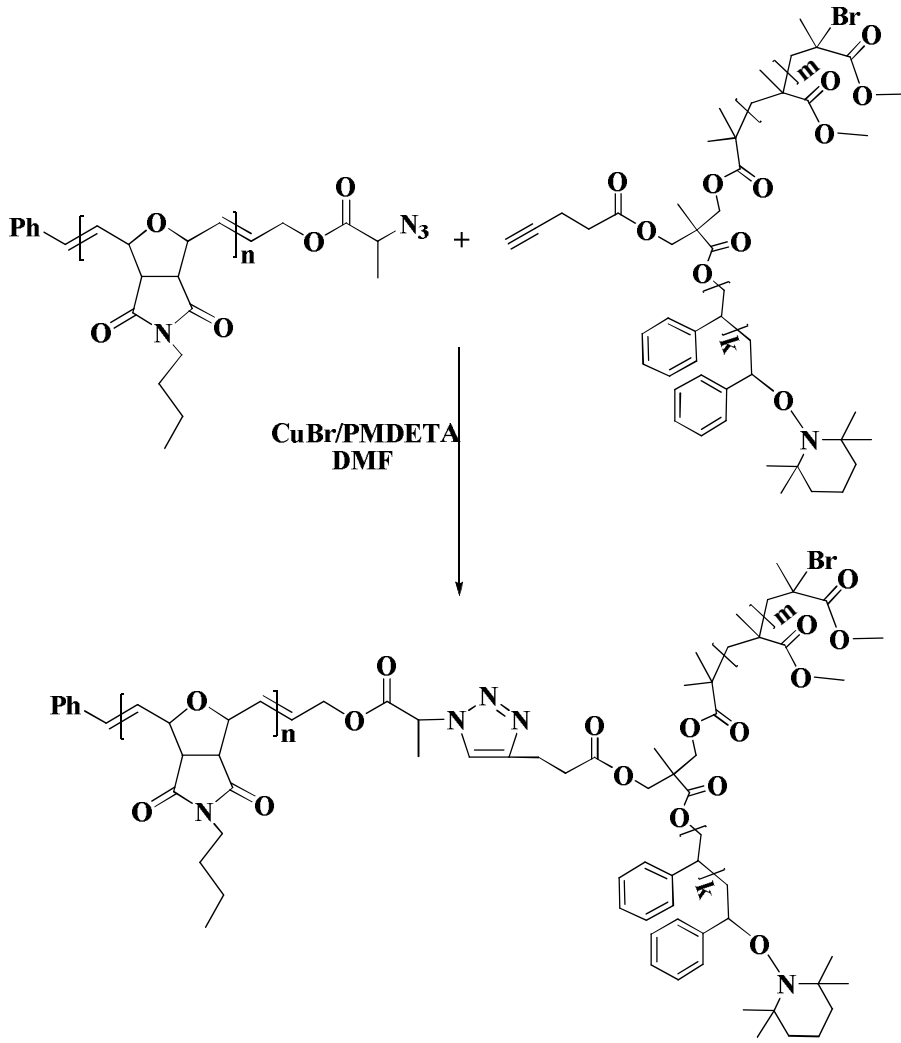


Şekil 3.7 : Çoklu Başlatıcıda ATRP Reaksiyonu

3.10 Click Reaksiyonu İle 3 Farklı Kollu Yıldız Polimer Eldesi

Shlenk tüpünde PS-PMMA-alkin kopolimeri (0.181 g; 0.0170 mmol) ve PNBONI-N₃ (0.175 g; 0.0150 mmol) DMF'de çözülür. CuBr (0.0066 g; 0.046 mmol) ve PMDETA (0.010 mL; 0.046 mmol) eklenir ve degaz sisteminden 3 kez geçirilerek

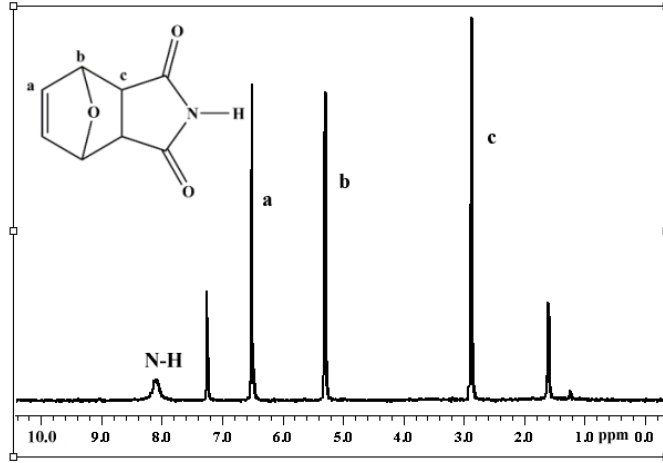
havası alınır. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Ertesi gün silika kolondan geçirilir ve önce metanolde sonra dietil eterde çöktürülür (0.17gr) .



Şekil 3.8 : PS-PMMA-alkin kopolimeri ile PNBOI-N₃ arasında click reaksiyonu

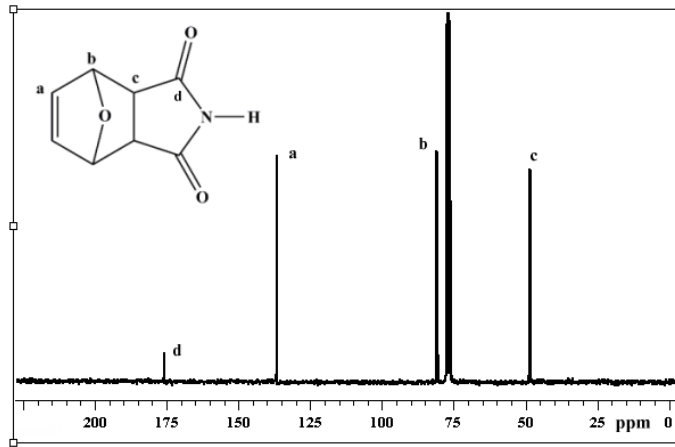
4. SONUÇLAR

4.1 Okzobornan İmid ^1H NMR ve ^{13}C NMR Sonuçları



Şekil 4.1 : Okzobornan imid ^1H NMR spektrumu

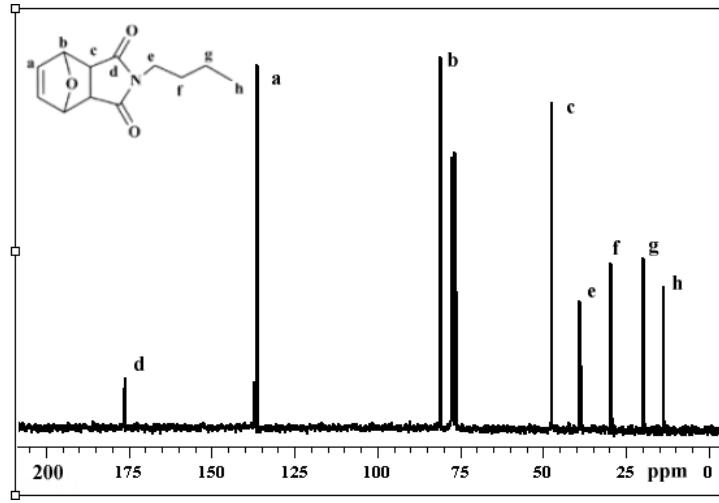
Şekilde görüldüğü gibi a,b,c harfleri ile işaretlenmiş protonlar ve N-H protonu NMR’da açıkça görülmektedir. NMR’da 7.4 civarı gözlenen pik ise CDCl_3 içerisinde bulunan CHCl_3 safsızlığına ait piktir.



Şekil 4.2 : Okzobornan imid ^{13}C NMR spektrumu

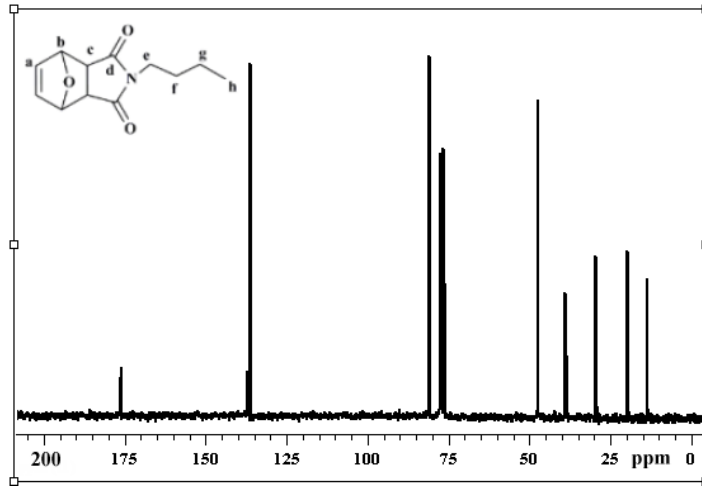
^{13}C NMR’da a, b, c, d karbonlarına ait pikler spektrumda net olarak gözlenmektedir. Ayrıca 75 ppm üzeri gözlenen pik ise CDCl_3 karbonuna ait piktir. Bu sonuçlar bize istediğimiz ürünün başarı ile elde edildiğini göstermektedir.

4.2 N-Bütül Okzabornan imid ^1H NMR ve ^{13}C NMR sonuçları



Şekil 4.3 : N-Bütül Okzabornan imid ^1H NMR Spektrumu

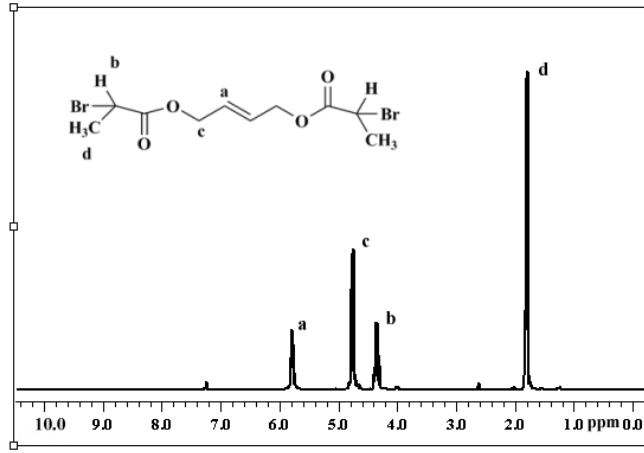
Yapıya bütül katıldıktan sonra ilaveten d, e, f, g protonları gözlenmekte ve N-H piki kaybolmaktadır. Spektrum üzerindeki bu değişiklikler bize yapının elde edildiğini gösterir.



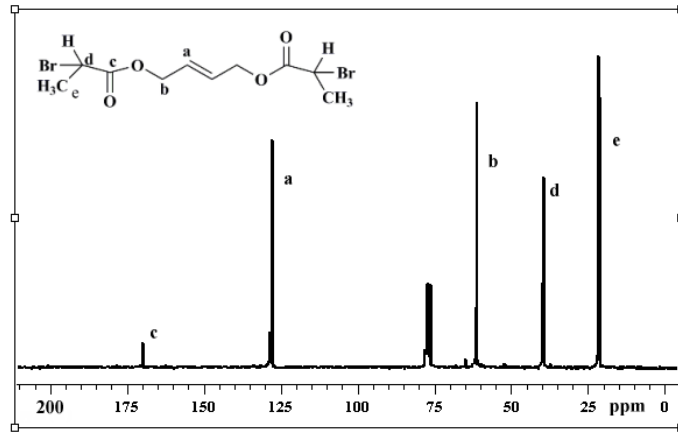
Şekil 4.4 : N-Bütül Okzabornan imid ^{13}C NMR spektrumu

^{13}C NMR alındıktan sonra yapıdaki karbonların aynen spektrumda gözlemlendiği görülmektedir. Buda yapının başarıyla elde edildiğini gösterir.

4.3 2-bromo-2-metil propanoil bromür ^1H NMR ve ^{13}C NMR sonuçları



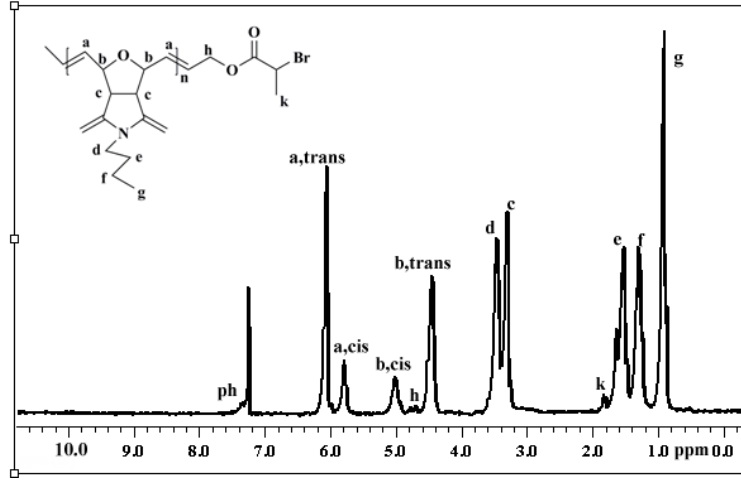
Şekil 4.5 : 2-bromo-2-metil propanoil bromür ^1H NMR spektrumu



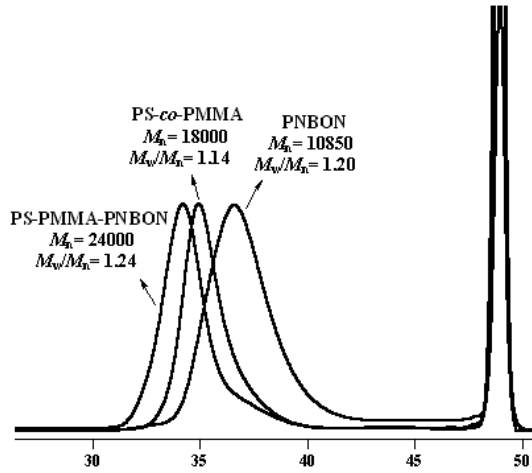
Şekil 4.6 : 2-bromo-2-metil propanoil bromür ^{13}C NMR spektrumu

2-bromo-2-metil propanoil bromür imid bileşiğinin analizi önceki organik bileşiklerin analizi gibi ^1H NMR ve ^{13}C NMR sonuçları alınarak yapılmıştır. 2-bromo-2-metil propanoil bromür imid de diğer organik bileşikler gibi başarıyla elde edilmiştir.

4.4 N-Bütül Okzabornan imid polimerinin ^1H NMR ve GPC sonuçları



Şekil 4.7 : N-Bütül Okzabornan imid polimerinin ^1H NMR spektrumu

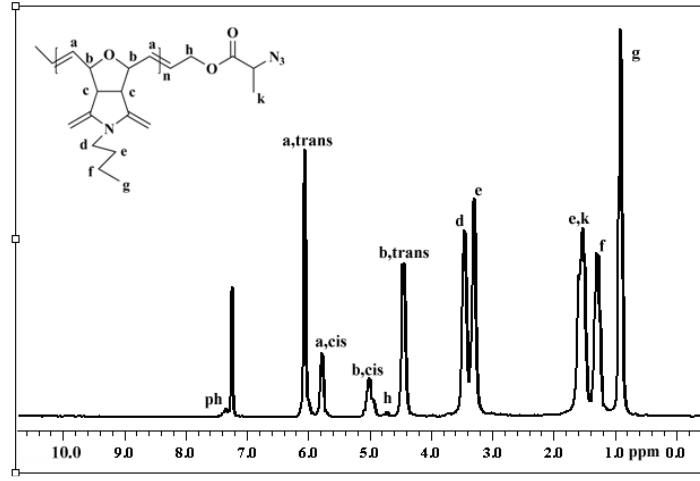


Şekil 4.8 : N-Bütül Okzabornan imid polimerinin GPC grafiği

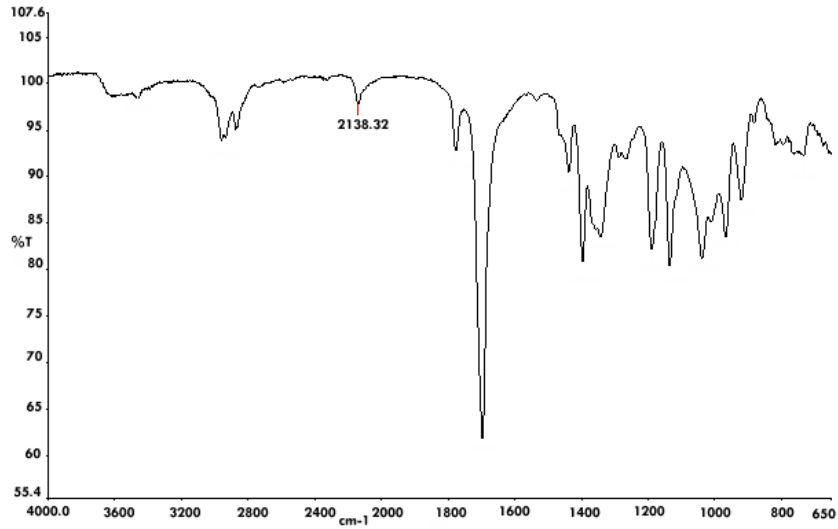
Bu polimerin GPC ile elde edilen ortalama molekül ağırlığı 10,850 ve polidispersite indeksi (M_w/M_n) 1.2 çıkmıştır. Hesaplamamızda teorik ortalama molekül ağırlığı ise $M_{n,teo}=(\text{monomer/katalizör}) \times \text{monomerin moleküler ağırlığı} + \text{sonlandırıcının moleküler ağırlığı} = 50 \times 221 + 269 = 11320$ olarak bulunur. NMR ortalama molekül ağırlığı ise $M_{n,NMR} = 49.8 \times 221 + 269 = 11272$ olarak bulunur. Görüldüğü gibi tüm moleküler ağırlık bilgileri birbirleriyle örtüşmektedir. Bu durum yapının oluştuğunu göstermektedir.

4.5 Azit uçlu N-butyl okzanorbornan imide polimerinin ^1H NMR ve IR sonuçları

N-butyl okzanorbornan imide polimerinin ^1H NMR sonucu ile azitlendikten sonraki halinin ^1H NMR sonuçları bize farkı göstermektedir. Azit grubu geldikten sonra k protonları e protonları tarafından örtülmekte ve spektrumda gözlenmemektedir.



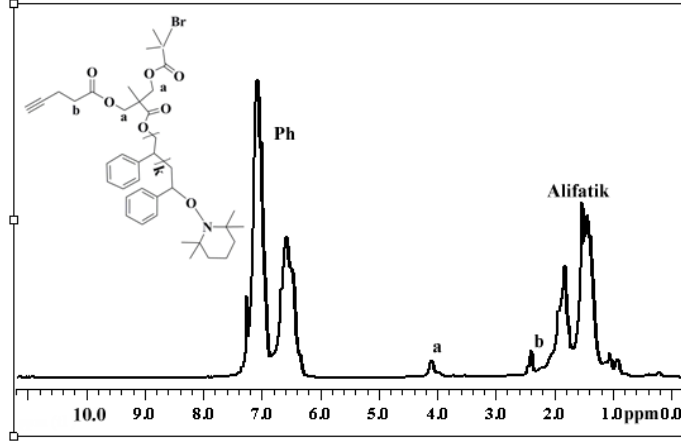
Şekil 4.9 : Azit uçlu N-Bütül Okzabornan imid polimerinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.10 : Azit uçlu N-Bütül Okzabornan imid polimerinin IR spektrumu

Azit grubunun tayini için kullanılan yaygın metot IR'dir. Çünkü azit piki IR'de 2100 civarında karakteristik pik vermektedir. Şekilde görüldüğü gibi 2100 cm^{-1} civarındaki pik bize azit grubunun varlığını göstermektedir.

4.6 Polistirenli çoklubaşlatıcı bileşiğinin ^1H NMR Sonucu



Şekil 4.11 : Polistirenli çoklubaşlatıcı bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

$$7 / 5n = 1.165 / 45.923$$

Bunun sonucunda n yani tekrarlanan birim yaklaşık olarak 55.18 gibi bir sayıya denk gelmektedir.

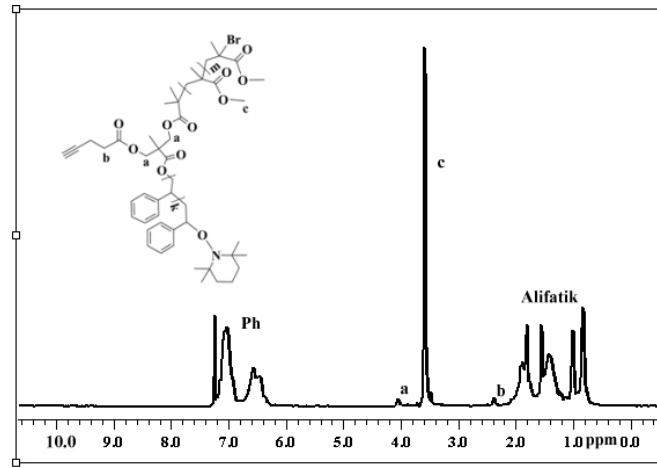
$$55.18 \times 104.15 + 622 = 6369$$

Yani PS bileşiğinin $M_{n,NMR}$ yaklaşık olarak 6370 bulunur.

Yapılan Jel Geçirgenlik Kromatografisi analizi sonucunda ise $M_{n,GPC}=5680$ olarak bulunur.

4.7 PS-PMMA alkin kopolimer bileşiğinin ^1H NMR ve GPC sonuçları

Bu bilgiler doğrultusunda GPC, ^1H NMR ortalama ağırlıkları hesaplanabilir.



Şekil 4.12 : PS-PMMA alkin kopolimer bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Grafikte 7.5–6.3 arası olan pikler polistirendeki fenil hidrojenlerine aittir. 2-0.8 arası pikler ise polistiren ve polimetakrilatlardaki alifatik gruplara ait piklerdir.

ATRP'nin 120 dakika gerçekleştiği reaksiyonda $M_{n,NMR}$

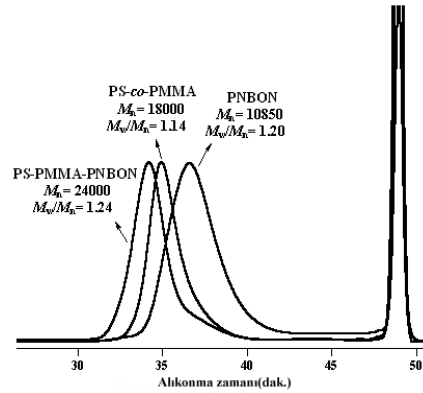
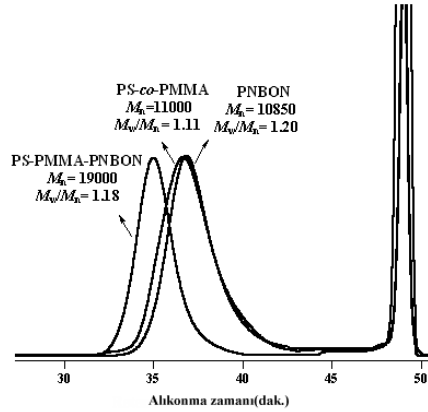
Tekrarlayan birim sayısı 42 bulunur buna göre;

$$42 \times 100.12 + 6370(M_{n,NMR,PS}) = 10570 \text{ yani yaklaşık olarak } 10600$$

ATRP'nin 195 dakika gerçekleştiği reaksiyonda $M_{n,NMR}$

Tekrarlayan birim sayısı 92 bulunur buna göre;

$$92 \times 100.12 + 6370(M_{n,NMR,PS}) = 15550 \text{ olarak bulunur.}$$



Şekil 4.13 : PS-PMMA alkin kopolimer bileşiminin GPC spektrumları

Yukarıdaki spektrumlardan biri 120 dakikalık diğeri 195 dakikalık ATRP sonucu oluşan PS-PMMA alkin kopolimer bileşiminin GPC spektrumlarını vermektedir. Bunun sonucu 120 dakika sonunda oluşan bileşimin $M_{n,GPC}=11000$, 195 dakika

sonucu oluşan bileşiğinki ise 18000 çıkmıştır. Şekillerden görüleceği gibi ATRP süresi artırılınca elde edilen blok kopolimerin molekül ağırlığı da artmıştır.

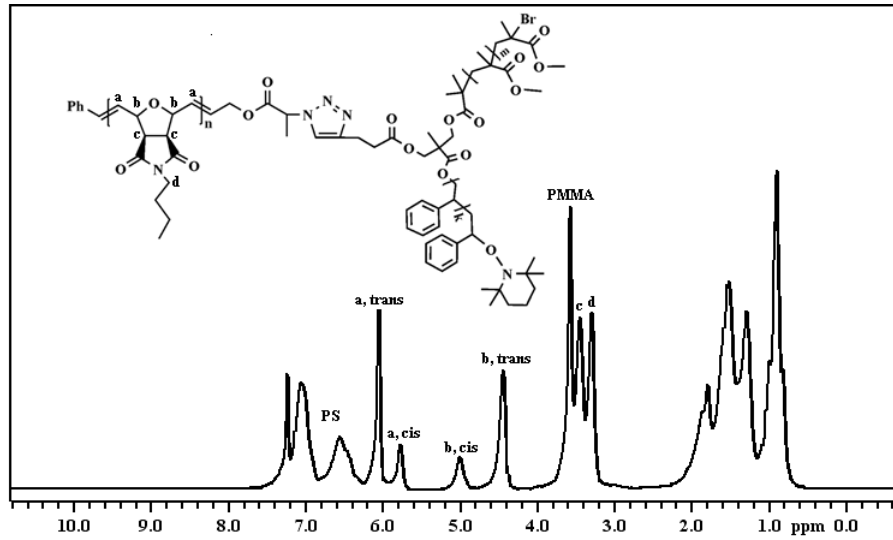
Çizelge 4.1 : PS ve PMMA polimerlerinin karakterizasyonu

Polimer	Mon.	[M] ₀ /[I] ₀	Zaman	Dön.(%)	<i>M_n</i> _{GPC} ^a	<i>M_n</i> _{theo}	<i>M_n</i> _{NMR}	<i>M_w</i> / <i>M_n</i> ^a
PS	St	200	240	23	5680	5400	6370	1.22
PS--PMMA	MMA	300	120	14	11000	10500	10600	1.11
PS--PMMA	MMA	300	195	29	18000	15000	15550	1.14

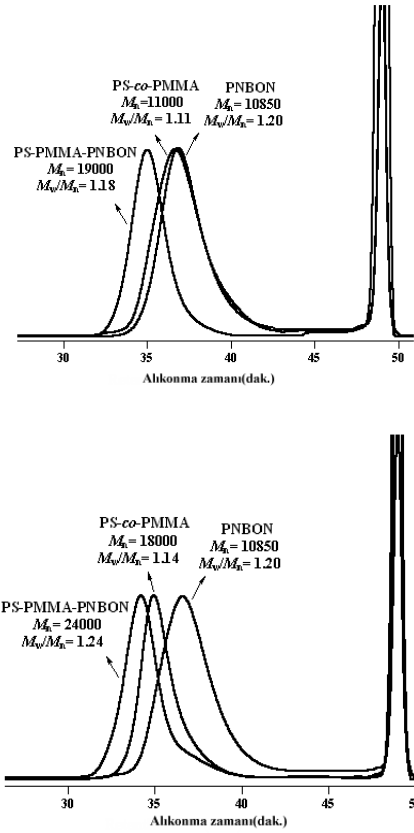
a :RI dedektörle GPC sonucu

4.8 PS-PMMA-PNBONI 3-farklı kollu yıldız kopolimerinin ¹H NMR ve GPC

Sonuçları



Şekil 4.14 : PS-PMMA-PNBONI 3-farklı kollu yıldız kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.15 : PS-PMMA-PNBONI 3-farklı kollu yıldız kopolimerinin GPC spektrumu

İki GPC eğrisinden de görülebileceği gibi sabit molekül ağırlığındaki N-butil oksanorbornan imid polimerleri ile değişen molekül ağırlığındaki PS-PMMA alkin kopolimerlerinin alkin-azit click reaksiyonun ürünü yaklaşık olarak reaksiyona giren iki polimerin molekül ağırlığının toplamı olarak başarı ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.2 : 3-kollu yıldız kopolimerinin karakterizasyonu

Polimer	$M_{n,teo}$	$M_{n,NMR}$	Mn	Mw/Mn	dn /dc (ml/g)
Yıldız Polimer	21900	21500	24100	1.17	0.128
Yıldız polimer	26800	27900	30100	1.21	0.116

TD-GPC^b

b =Üçlü dedektöre sahip GPC ile THF’de 35 °C’de yapılan ölçümleri verir.

$M_{n,teo}$ ’ları click yapılan polimerlerin $M_{n,NMR}$ ’ların toplamı ile hesaplıyoruz.

Elde edilen yıldız polimeri NMR değerlerini kullanarak yukarıdaki tabloda bulunan değerlerde dn/dc ve $M_{n,NMR}$ değerlerinin bir yıldız polimer üzerinde nasıl hesaplandığını gösterecek olursak :

$$\frac{5 \times n}{2 \times 50} = \frac{12,915}{5,196} = 2.5 \longrightarrow n=50 \text{ (PS)}$$

$$\frac{4n}{3x} = \frac{10,854}{7,184} \longrightarrow n=44 \text{ (PMMA)}$$

$$50 \times 104.15 + 44 \times 100.12 + 50 \times 221 = 20662.7$$

$$M_{n,NMR} = 20700 + 622 = 21322 \quad (622 = \text{PSPMMA uç grup})$$

$$21322 + 269 = 21590 \quad (269 = \text{ROMP uç grup})$$

$$W_{PS} = \frac{5207.5}{20622.7} = 0.25$$

$$W_{PMMA} = \frac{4405.2}{20662.7} = 0.21$$

$$W_{PNBONI} = \frac{11050}{20662.7} = 0.54$$

$$(dn/dc)_{yıldız} = 0.185 \times 0.25 + 0.076 \times 0.21 + 0.54 \times 0.122 = 0.128$$

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 3 kollu çoklu başlatıcı üzerinde ROMP, SFRP (NMP), ATRP yöntemleri uygulanarak, 3 farklı kollu yıldız polimer başarıyla elde edilmiştir. Bu çalışmanın özelliği halka açılma metatez polimerizasyonu yıldız polimer kullanımında ilk kez kullanılmış olmasıdır.

Çalışmalarda sırasıyla SFRP-ATRP-ROMP (Click) yolu izlenmiştir. Bunun sebebi ise ATRP'nin SFRP'den önce uygulanması çoklu başlatıcının ucunda TEMPO fonksiyonlitesinin kaybına neden olabilmesidir.

Karakterizasyon sonucunda yıldız blok kopolimerin teorik olarak hesaplanan molekül ağırlıkları ile ¹H NMR'dan bulunan molekül ağırlığı uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Görüldüğü gibi dallı yapının sadece tek bir kolunda alkin azit click reaksiyonundan yararlanılıp polimerleştirilmiştir. Eğer alkin ucu bir değil birden fazla olan çoklu başlatıcılar sentezlenebilirse ROMP'un bağlı dal sayısı artar ve böylece çok daha farklı yapıda ve özellikte yıldız polimerler sentezlemek mümkün olur.

KAYNAKLAR

- [1] **Hadjichristidis, N.**, 1999: "Synthesis of Miktoarm Star (m-Star) Polymers", *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem*, **37**, 857–871.
- [2] **Hadjichristidis, N. Pispas, S. Pitsikalis. M., Iatrou H. and Vlahos C.** 1999: "Asymmetric Star Polymers: Synthesis and Properties ", *Adv. Polym. Sci.*, **142**,71–127.
- [3] **Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M. , Pispas, S. and Iatrou, H.** 2001: "Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization", *Chem. Rev.*, **101**, 3747–3792.
- [4] **Hirao, A., Hayashi, M., Loykulant, S, Sugiyama, K., Ryu, S. and Haraguchi, N.** 2005: "Precise syntheses of chain-multi-functionalized polymers, star-branched polymers, star-linear block polymers, densely branched polymers, and dendritic branched polymers based on iterative approach using functionalized 1,1-diphenylethylene derivatives" *Prog Polym*, **30**, 111–182.
- [5] **Fischer. H**, 2001: "The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations", *Chem. Rev.*, **101**, 3581-3610
- [6] **Matyjaszewski, K**; 1997: *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, **38** (1),736
- [7] **Greszta, D and Matyjaszewski, K**; 1997: *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, **38** (1), 709
- [8] **Wang, J S and Matyjaszski, K**, 1995: "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process", *Macromolecules*, **28**, 7901-7910
- [9] **Percec V and Barboiu B**; 1995: "Living Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)nCl", *Macromolecules*, **28**, 7970-7972
- [10] **Jo S.M , Paik H and Matyjaszewski, K**, 1997: "Polyacrylonitrile with low polydispersities by atom transfer radical polymerization", Abstract of papers the *Am. Chem. Soc*; **213**,320
- [11] **Davis K , Paik H and Matyjaszewski, K**, 1997: "Effect of the counter anion in atom transfer radical polymerization using alkyl halide initiators", Abstract of papers of the *J. Am. Chem. Soc*; **213**, 320
- [12] **Wang J.S and Matyjaszewski, K**, 1995: "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes", *J. Am. Che. Soc.*; **117**, 5614

- [13] **Xia, J and Matyjaszewski, K**, 1997: “Controlled/“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands”, *Macromolecules*, **30**, 7697-7700
- [14] **Odian G.**, 1991: Principle Of Polymerization, 3rd Edition, Wiley, New York
- [15] **Angot, S, Taton, D, Hizal, G; Murthy, K.S and H nanou**, 1999: *ACS poly.preb*; Volume 40, **2**, 348
- [16] **Matyjaszewski, K**; 1996: “Controlled radical polymerization”, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1**, 769-776
- [17] **Bielawski, C. W., Grubbs, R. H.** 2007: “Living ring-opening metathesis polymerization” *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1–29.
- [18] **Hilf, S., Berger-Nicoletti, E., Grubbs, R. H. and Kilbinger, A. F. M.** 2006: “Monofunctional Metathesis Polymers via Sacrificial Diblock Copolymers”, *Angew Chem Int Ed*, **45**, 8045–8048.
- [19] **Hilf, S. and Kilbinger, A. F. M**, 2007: “An All-ROMP Route to Graft Copolymers”, *Macromol Rapid Commun*, **28**, 1225–1230.
- [20] **Hilf, S., Hanik, N. and Kilbinger, A. F. M**, 2008: “A “click” approach to ROMP block copolymers”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, **46**, 2913–2921.
- [21] **Owen, R. M., Gestwicki, J. E., Young, T. and, Kiessling, L.**, 2002: “Synthesis and Applications of End-Labeled Neoglycopolymers”, *Org. Lett.*, **4**, 2293–2296.
- [22] **Bielawski, C. W., Benitez, D., Morita, T. and Grubbs, R. H.** 2001: “Synthesis of End-Functionalized Poly(norbornene)s via Ring-Opening Metathesis Polymerization”, *Macromolecules*, **34**, 8610–8618.
- [23] **Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless and K. B.** *Angew* 2001: “Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions”, *Chem. Int. Ed.*, **40**, 2004–2021.
- [24] **Huisgen, Angew R.** 1963: “1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future”, *Chem. Int. Ed. Engl.*, **2**, 565–598.
- [25] **Tornøe, C. W., Christensen, C. and Meldal, M**, 2002: “Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides”, *J. Org. Chem.*, **67**, 3057–3064..
- [26] **Demko, Z., Sharpless P. and Angew K. B.**, 2002: “1,3-Dipolar Cycloadditions of Azides and Alkynes: A Universal Ligation Tool in Polymer and Materials Science”, *Chem. Int. Ed.*, **41**, 2596–2599.
- [27] **Sumerlin, B. S., Tsarevsky, N. V., Louche, G., Lee, R. Y. and Matyjaszewski, K.**, 2005: “Highly Efficient “Click Functionalization of Poly(3-azidopropyl methacrylate) Prepared by ATRP”, *Macromolecules*, **38**, 7540–7545.

- [28] **Durmaz, H. , Karatas, F., Tunca, U. and Hizal, G.,** 2006: “The preparation of ABC miktoarm star terpolymer containing poly(ethylene glycol), polystyrene, and poly(*tert*-butylacrylate) arms via combination of Diels-Alder reaction, atom transfer radical and stable free radical polymerization routes”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, **44**, 499–509.
- [29] **Durmaz, H., Dag, A., Altintas, O., Erdogan, T., Hizal, G. and Tunca, U.** 2007: “One-Pot Synthesis of ABC Type Triblock Copolymers via in situ Click [3+2] and Diels–Alder [4+2] Reactions”, *Macromolecules*, **40**, 191–198.
- [30] **Gungor, E., Cote, G., Erdogan, T., Durmaz, H., Demirel, A. L., Hizal, G. and Tunca, U.** 2007: “Heteroarm H-Shaped Terpolymers through Click Reaction”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 1055–1065.
- [31] **Altintas, O. , Hizal, G. and Tunca, U.,** 2008: “ABCD 4-Miktoarm Star Quarterpolymers using Click [3+2] Reaction Strategy”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, **46**, 1218–1228.
- [32] **Wang, G., Luo, X., Liu, C. and Huang J.** 2008: “Synthesis of ABCD 4-Miktoarm star-shaped quarterpolymers by combination of the “click” chemistry with multiple polymerization mechanism”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, **46**, 2154–2166.
- [33] **Dag, A., Durmaz, H., Hizal, G. and Tunca, U.** 2008: “Preparation of 3-Arm Star Polymers (A₃) via Diels-Alder Click Reaction”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, **46**, 302–313.
- [34] **Gungor, E., Durmaz, H., Hizal, G. and Tunca, U,** 2008: “H-Shaped (ABCDE Type) Quintopolymer via Click Reaction [3+2] Strategy”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, **46**, 4459– 4468.
- [35] **AL-Badri, Z. M. and Tew, G. N.,** 2008: “Well-Defined Acetylene-Functionalized Oxanorbornene Polymers and Block Copolymers”, *Macromolecules*, **41**, 4173–4179.
- [36] **Matson, J. B. and Grubbs, R. H.,** 2008: “ROMP–ATRP Block Copolymers Prepared from Monotelechelic Poly(oxa)norbornenes Using a Difunctional Terminating Agent”, *Macromolecules*, **41**, 5626– 5631.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Aziz Gözgen

Doğum Yeri ve Tarihi: Kıbrıs, 12 Kasım 1986

Adres: Emirhan Cad., Sincap Sok., Ortaklar Apt., No:18, D:14, Dikilitaş, Beşiktaş,
İstanbul

Lisans Üniversite: Trakya Üniversitesi

Yayın Listesi:

Aziz Gözgen, Aydan Dağ, Hakan Durmaz, Okan Sırkecioglu, Gurkan Hızal, Umit Tunca, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 47: 497–504, 2009