

Atom Transfer Radikal Polimerizasyon'da aktif bakır (I) kompleks katalizinin reaksiyon ortamında üretilmesi

Hümevra MERT BALABAN*, Gürkan HIZAL

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polymer Science and Technology Programme, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) yakın dönemde birçok akademik araştırmaya konu olmuş kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon (LRP) yöntemlerindedir. Yüksek maliyetli ve hazırlık esnasında kolaylıkla oksitlenebilen düşük oksidasyon basamağındaki metal tuzları katalizliğinde gerçekleşmesi ATRP'nin en büyük dezavantajlarından biridir. Bu çalışmada stiren (St) ve metil metakrilatın (MMA) ATRP'si Cu (II)/N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA)/p-metoksitiyofenol ya da sodyum tiyofenolat (PhSNa) katalizliğinde belirli miktarda hava varlığında sırasıyla 110 ve 90 °C'de gerçekleştirilmiştir. Normal ATRP'den farklı olan bu yeni yaklaşım, tiyofenol türevi gibi elektron transfer bileşiklerinden Cu (II)'ye (deaktivatör) elektron transferi sonucu Cu(I)'in (aktivatör) in situ oluşumuna dayanmaktadır. In situ Cu(I) oluşumu CuCl₂/PMDETA/PhSNa'nın N,N-dimetilformamid içindeki karışımından belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin UV-VIS ölçümleriyle izlenmiştir. Bunun yanında p-metoksitiyofenol ve PhSNa'nın elektron transfer bileşiği olarak polimerizasyon kinetiği üzerine etkileri incelenmiştir. Polimerizasyonların monomer konsantrasyonuna göre 1. dereceden kinetik izlediği ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının % dönüşümle orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Ayrıca CuBr₂/PMDETA/p-metoksitiyofenol katalizliğinde belirli miktarda hava varlığında gerçekleştirilen ATRP ile sentezlenen polistiren (PS) homopolimeri MMA ile zincir uzatma polimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanılıp PS-PMMA blok kopolimeri sentezlenmiştir. Yapılan zincir uzatma polimerizasyonu ve kinetik çalışmalar ile Cu(II)/PMDETA/p-metoksitiyofenol ya da PhSNa katalizli polimerizasyonların yaşayan karakterde olduğu kanıtlanmıştır. ATRP'de in situ Cu(I) oluşumu metodu normal ATRP'nin bütün avantajlarını taşımasının yanı sıra düşük maliyetli ve hava koşullarında kararlı Cu(II) tuzlarının kullanılmasına ve polimerizasyonun sınırlı miktarda hava varlığında gerçekleştirilmesine olanak tanımaktadır. Böylelikle ATRP'nin uygulanabilirliğini kısıtlayan en önemli dezavantajlardan biri ortadan kaldırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atom transfer radikal polimerizasyon, stiren, metilmetakrilat, tiyofenol.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Hümevra MERT BALABAN. humeyramert@gmail.com; Tel: (212) 285 31 67.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polymer Science and Technology Programında tamamlanmış olan "In situ copper(I) formation in atom transfer radical polymerization" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 14.06.2007 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 28.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

***In situ* copper (I) formation in atom transfer radical polymerization**

Extended abstract

Radical polymerization is industrially the most widespread method to produce polymeric materials. This is due to its tolerance to protic compounds (such as water), a high reaction rate, convenient temperature range and very minimal requirements for purification of monomers, solvents. Furthermore, radical polymerizations can be carried out in bulk, in solution, aqueous suspension, emulsion, and dispersion. The major drawback of conventional radical polymerization is the lack of control over polymer structure. Due to slow initiation fast propagation, and subsequent transfer or termination, polymers with high molecular weight and broad molecular weight distribution are generally produced. These features are reflected in the physical and mechanical properties of the produced polymers. Living polymerization is free from side reactions such as termination and chain transfer and can thus generate polymers of well-defined architectures and molecular weights. However, ionic polymerization is limited to a handful of monomers; it also requires very stringent drying, exclusion of moisture, and also very low temperatures.

The recent development of the living (or controlled/"living") radical polymerization (LRP) opened up a new and versatile route to the synthesis of well-defined, polymers with low polydispersities and various possible architectures. Among them atom transfer radical polymerization (ATRP) is the most convenient and useful method to synthesize polymers with well-controlled molecular weight and molecular weight distribution from a wide range of monomers. The advantages of ATRP, in comparison with other LRP processes, include the large range of available monomers and (macro)initiators, the simplicity of reaction setup, and the ability to conduct the process over a large range of temperatures, solvents, and dispersed media. However, major disadvantages of ATRP are high cost and easy oxidation of metal salt in lower oxidation state. These can be overcome by *in situ* Cu(I) generation via an electron transfer from a reducing agent to a more stable higher oxidation state metal salt.

This approach is different than the normal ATRP in two respects:

(i) In this system, reactive Cu(I) species are formed *in situ* via redox process between Cu(II) and reducing agents. Therefore, the small concentration of Cu(I) promotes the low concentration of transient radicals, in addition, the initial presence of Cu(II) (persistent radical) facilitates the deactivation process and thus suppresses undesirable radical-radical coupling reaction.

(ii) The unavoidable oxidation of catalyst or the oxygen induced polymerization by the diffused oxygen as it was reported in normal ATRP does not play detrimental role in this system.

In this study ATRP of styrene (St) and methyl-methacrylate (MMA) were conducted in the presence of limited amount of air using Cu(II)/PMDETA as catalyst, sodium thiophenolate (PhSNa) or *p*-methoxythiophenol as reducing agent. Electron transfer to higher oxidation state metal salts from reducing agents such as PhSNa or *p*-methoxythiophenol provided the *in situ* formation of copper (I) species which is activator in copper catalyzed LRP. During the *in situ* generation of activator, thiophenol derivative is oxidized to yield disulfide. In this respect, UV-VIS measurements were performed to prove the electron transfer reaction between PhSNa and Cu(II)/PMDETA complex. Secondly, polymerization kinetics were followed to compare the efficiency of *p*-methoxythiophenol and PhSNa as reducing agent. Besides, to investigate chain-end functionality of synthesized polymers, PS macroinitiator prepared by this method was used as macroinitiator for chain extension polymerization with MMA under similar conditions.

In summary a new method for conducting ATRP was developed. The procedure used to generate copper (I) species relies on electron transfer from reducing agents to copper (II) species rather than reduction by organic radicals. This novel procedure has all the benefits of a normal ATRP process combined with the additional benefit of adding the catalyst complex to the reaction mixture in its more stable higher oxidation state. It is anticipated that *in situ* copper (I) formation method will facilitate the commercial application of ATRP.

Keywords: Atom transfer radical polymerization (ATRP), styrene, methyl methacrylate, thiophenol.

Giriş

Kontrollü/"yaşayan" radikal polimerizasyon (LRP) yöntemlerinin keşfi bu zamana dek kimyanın çeşitli alanlarında yapılan çalışmaların bir ürünüdür (Kharasch vd., 1948, Curran, 1988, Fischer, 2001). Bu çalışmalara dayanan LRP konseptine göre kontrollü radikal polimerizasyon prosesi düşük konsantrasyondaki aktif büyüyen zincir ve yüksek konsantrasyondaki monomer eklemeyen ve kendini sonlandırmayan inaktif zincirler arasında dinamik dengenin oluşabileceği koşulların sağlanmasıyla gerçekleşir. Büyük oranda aktif olmayan zincirler tarafına kayan denge büyüyen aktif zincir konsantrasyonunun düşük olmasını bunun sonucunda da istenmeyen sonlanma reaksiyonlarının önlenmesini sağlar. Bakır (Cu), rutenyum (Ru), nikel (Ni) gibi metallerin ligand kompleksleri katalizliğinde gerçekleşen atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) en etkili LRP yöntemlerindedir (Kato vd., 1995, Wang ve Matyjaszewski, 1995, Percec ve Barboiu, 1995). Bu yöntem bir çok vinil monomerinden iyi tanımlanmış homo, blok (Qin vd., 2005) yıldız (He vd., 2004), gradiyent (Matyjaszewski vd., 2000) ve aşı (Borner ve Matyjaszewski, 2002) (ko)polimerlerin hazırlanmasında başarıyla kullanılmaktadır. Katalitik prosesten oluşan ATRP için doğru kataliz en önemli parametredir. Kataliz olarak Cu(I)/ligand ve başlatıcı olarak alkil halojenürlerin kullanıldığı ATRP en fazla ilgiyi çekmiştir. Fakat yüksek maliyetli ve kolaylıkla oksitlenebilen Cu(I) tuzları katalizliğinde gerçekleşmesi bu sistemin en önemli dezavantajlarından. Bu dezavantaj elektron transfer bileşiklerinden, yüksek oksidasyon basamağındaki kararlı metal tuzuna elektron transferiyle Cu(I) tuzunun polimerizasyon ortamında oluşturulmasına dayanan *in situ* Cu(I) oluşumu metoduyla ortadan kaldırılabılır. Bu şekilde Cu(I) oluşumu için kendi kendini düzenleyen katalitik sistem ilk kez arilsülfonilklorür ve bakıroksit (Cu₂O) arasındaki reaksiyonla rapor edilmiştir (Percec vd., 1998). Daha sonra ATRP ve ters ATRP prosesleri birleştirilerek yüksek oksidasyon basamağındaki türevinden *in situ* Cu(I) oluşumuna dayanan bir metod geliştirilmiştir (Gromada ve Matyjaszewski, 2001). Bu metodda fazla miktardaki alkil halojenür ve termal radikal başlatıcı

Cu(II)-kataliz kompleksiyle birlikte dual başlatıcı olarak kullanılmıştır (eş zamanlı ters ve normal başlama ATRP (SR&NI ATRP)). Daha sonra fenol türevleri ya da sodyum fenoksitin Cu(II)-amin kompleksleriyle birlikte metil metakrilat (MMA), stiren (St) ve metil akrilatın (MA) sınırlı miktarda hava oksijeni varlığındaki ATRP'sini katalizlemek için kullanılabilceği gösterilmiştir (Gnanou ve Hizal, 2004). Sistemde ATRP'nin başlaması için gerekli olan Cu(I) türlerinin fenolden Cu(II)'ye elektron transferiyle oluştuğu açıklanmıştır. Bu sayede düşük oksidasyon basamağındaki metal tuzları katalizliğinde gerçekleşen ATRP'deki katalizin kaçınılmaz oksidasyonunun zararlı etkisi ortadan kaldırılmıştır. Bunun devamında St ATRP'si havaya dayanıklı silika jel (SG) destekli Cu(II)/N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA) kompleksi kullanılarak fenol türevleri ve sınırlı miktarda hava varlığında gerçekleştirilmiştir (Hizal vd., 2006). Alternatif olarak Cu(II) kompleksini Cu(I)'e indirgemek için klasik radikal başlatıcı yerine kalay(II)-2-etilhekzanoatın kullanılabilceği gösterilmiştir (proses elektron transferiyle aktivator oluşumu şeklinde adlandırılmıştır (AGET)) (Jakubowski ve Matyjaszewski, 2005).

Bu çalışmada St ve MMA ATRP'si Cu(II)/PMDETA/ *p*-metoksitiyofenol ya da sodyum tiyofenolat (PhSNa) katalizliğinde belirli miktarda hava varlığında gerçekleştirilmiştir. Yine bu kataliz sistemini kullanarak hazırlanan polistiren (PS) homopolimerleri PS-PMMA blok kopolimerinin hazırlanmasında makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen homo- ve blok ko-polimerler ¹H NMR, MALDI TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight) ve GPC (Gel Permeation Chromatography) ile analiz edilmiştir.

Deneysel çalışmalar

Kimyasallar

Stiren (St; Acros) ve metil metakrilat (MMA; Acros) bazik alumina kolondan geçirildi ve kalsiyum hidrür (CaH₂) üzerinden destillendi. 1-kloro-1-feniletan (1-PECl; Acros), etil-2-bromoizobütirat (EiBr; Aldrich), anisol (Acros), bakır(II) klorür (CuCl₂; Fluka), bakır(II) bromür

(CuBr₂; Acros), *p*-metoksitiyofenol (Aldrich), tetrahidrofuran (THF; J.T.BAKER), *N,N*-dimetilformamid (DMF; Fluka) temin edildiği gibi kullanıldı. Toluen metalik sodyum üzerinden destillenmiş ve azot atmosferi altında saklanmıştır.

Sodyum tiyofenolat (PhSNa) sentezi

PhSNa, tiyofenol (PhSH) ve sodyum hidrürün (NaH; Aldrich) kuru THF'deki reaksiyonuyla elde edildi. Tiyofenolün (1.1g, 0.01 mol) kuru THF'deki (50 mL) çözeltisine NaH (0.264g, 0.011 mol) eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Filtre edilen ürün kuru THF ile yıkandı. Oda sıcaklığındaki vakum etüvünde bir gün kurutuldu.

UV-VIS ölçümleri

10 mL'lik Volumetrik flask içine PMDETA (450 µL, 2.16 mmol), CuCl₂ (29 mg, 0.216 mmol), PhSNa (43 mg, 0.32 mmol) eklendi ve DMF ile 10 mL'ye tamamlandı. Çözelti 25 mL'lik Schlenk tüpe aktarıldı ve sistemdeki hava vakumla uzaklaştırıldı. İçine 8 mL hava enjekte edilen reaksiyon karışımı 110 °C'deki yağ banyosuna yerleştirilmeden önce 0.5 mL'lik ilk örnek alındı ve 10 mL'ye tamamlandıktan sonra UV-VIS ölçümü alındı. Belirli zaman aralıklarında çekilen 0.5 mL'lik çözeltiler 10 mL'ye tamamlanıp hemen UV-VIS ölçümü alındı.

***In situ* bakır(I) oluşumu metoduyla gerçekleştirilen St ATRP'sinin kinetik çalışmaları için genel prosedür**

Manyetik karıştırıcılı Schlenk tüpe 10 mL St (87.2 mmol), 911 µL PMDETA (4.36 mmol), 58.6 mg CuCl₂ (0.436 mmol) eklenip 5-10 dakika karıştırıldıktan sonra elektron transfer bileşiği olarak 0.1728 g PhSNa (1.308 mmol) ya da 160 µL *p*-metoksitiyofenol (1.308 mmol) ilave edildi. Gaz kromatografi (GC) ölçümlerinde iç standart olması için 1 mL anisol eklendi ve başlatıcı olarak 115 µL 1-PECl (0.872 mmol) ilave edildikten sonra, GC ölçümü için ilk örnek alındı. Sistemdeki hava vakumla uzaklaştırıldı. İçine 8 mL hava ([O₂] = 1.3x10⁻² mol/L) enjekte edilen tüp 110 °C'deki yağ banyosuna yerleştirildi. Belirli zaman aralıklarında azot atmosferi

altında çekilen örnekler THF ile seyreltilip bakır katalizinden arındırmak için nötral alumina kolondan geçirildi ve oda sıcaklığında gerçekleştirilecek polimerizasyonu önlemek için sıvı azotla soğutulmuş devar kabında muhafaza edildi. Bu örnekler monomer dönüşümünü hesaplamak üzere GC'de, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve molekül ağırlığı dağılımını ($MWD = M_w/M_n$) hesaplamak üzere GPC'de analiz edildi. Monomer dönüşümü %80 civarındayken reaksiyon tüpü havaya açılarak polimerizasyon durduruldu.

***In situ* bakır(I) oluşumu metoduyla gerçekleştirilen MMA ATRP'sinin kinetik çalışmaları için genel prosedür**

Manyetik karıştırıcılı Schlenk tüpe 10 mL MMA (93.3 mmol), 974 µL PMDETA (4.66 mmol), 62.6 mg CuCl₂ (0.466 mmol) eklenip 5-10 dakika karıştırıldıktan sonra elektron transfer bileşiği olarak 92.4 mg PhSNa (0.699 mmol) ya da 86 µL *p*-metoksitiyofenol (0.699 mmol) ilave edildi. 8 mL toluen ve gaz kromatografi (GC) ölçümlerinde iç standart olması için 2 mL anisol eklendi ve başlatıcı olarak 136 µL EiBr (0.933 mmol) ilave edildikten sonra, GC ölçümü için ilk örnek alındı. Tüp vakumlandıktan sonra içine 8 mL hava ([O₂] = 1.3x10⁻² mol/L) enjekte edildi ve 90 °C'deki yağ banyosuna yerleştirildi. Belirli zaman aralıklarında azot atmosferi altında çekilen örnekler THF ile seyreltilip bakır katalizinden arındırmak için nötral alumina kolondan geçirildi ve oda sıcaklığında gerçekleştirilecek polimerizasyonu önlemek için sıvı azotla soğutulmuş devar kabında muhafaza edildi. Bu örnekler monomer dönüşümünü hesaplamak üzere GC'de, M_n ve MWD hesaplamak üzere GPC'de analiz edildi. Monomer dönüşümü %80 civarındayken reaksiyon tüpü havaya açılarak polimerizasyon durduruldu.

Lineer polistiren (PS-Br) hazırlanması

Manyetik karıştırıcılı 25 mL Schlenk tüpe 11 mL St (96 mmol), 1.002 mL PMDETA (4.8 mmol), 107 mg CuBr₂ (0.48 mmol) eklendi ve 10 dakika karıştırıldı. Sonra 177 µL *p*-metoksitiyofenol (1.44 mmol), 140 µL etil-2-bromoizobütirat (EiBr, 0.96 mmol) ilave edildi.

Tüp vakumlandıktan sonra içine 19 mL hava enjekte edildi ($[O_2]=3.1 \times 10^{-2}$ mol/ L) ve 110 °C'deki yağ banyosuna yerleştirildi. 30 dakika sonra tüp havaya açılarak polimerizasyon durduruldu. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı THF ile seyreltilip bakır katalizden arındırmak için nötral alumina kolondan geçirildi. THF'in fazlası uçuruldu ve polimer 10 kat metanol içinde çöktürüldü. Katı ürün 25 °C'deki vakum etüvünde bir gece kurutuldu ($M_{n, \text{theo}} = 2600$, $M_{n, \text{GPC}} = 2800$, başlatıcı etkinliği (f) = 0.93, $M_w/M_n = 1.17$, %18). Dönüşüm gravimetrik olarak hesaplandı.

PS-*b*-PMMA kopolimerinin hazırlanması

Lineer makrobaşlatıcı PS-Br (0.3 g, 0.107 mmol) manyetik karıştırıcı 25 mL Schlenk tüpte 5.73 mL toluende çözüldü. Sonra MMA (5.73 mL, 53.5 mmol), PMDETA (111 µL, 0.53 mmol), CuCl₂ (7 mg, 0.053 mmol) belirtilen sırada ilave edildi ve karışım 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra *p*-metoksitiyofenol (6 µL, 0.053 mmol) eklendi. Tüp vakumlandıktan sonra içine 11 mL hava enjekte edildi ve 90 °C'deki yağ banyosuna yerleştirildi. 48 saat sonra tüp havaya açılarak polimerizasyon durduruldu. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı THF ile seyreltilip bakır katalizden arındırmak için nötral alumina kolondan geçirildi. THF'in fazlası uçuruldu ve polimer 10 kat metanol içinde çöktürüldü. Katı ürün 25 °C'deki vakum etüvünde bir gece kurutuldu ($M_{n, \text{theo}} = 51900$, $M_{n, \text{GPC}} = 87000$, $f = 0.56$, $M_w/M_n = 1.27$, %98). Dönüşüm gravimetrik olarak hesaplandı.

Karakterizasyon

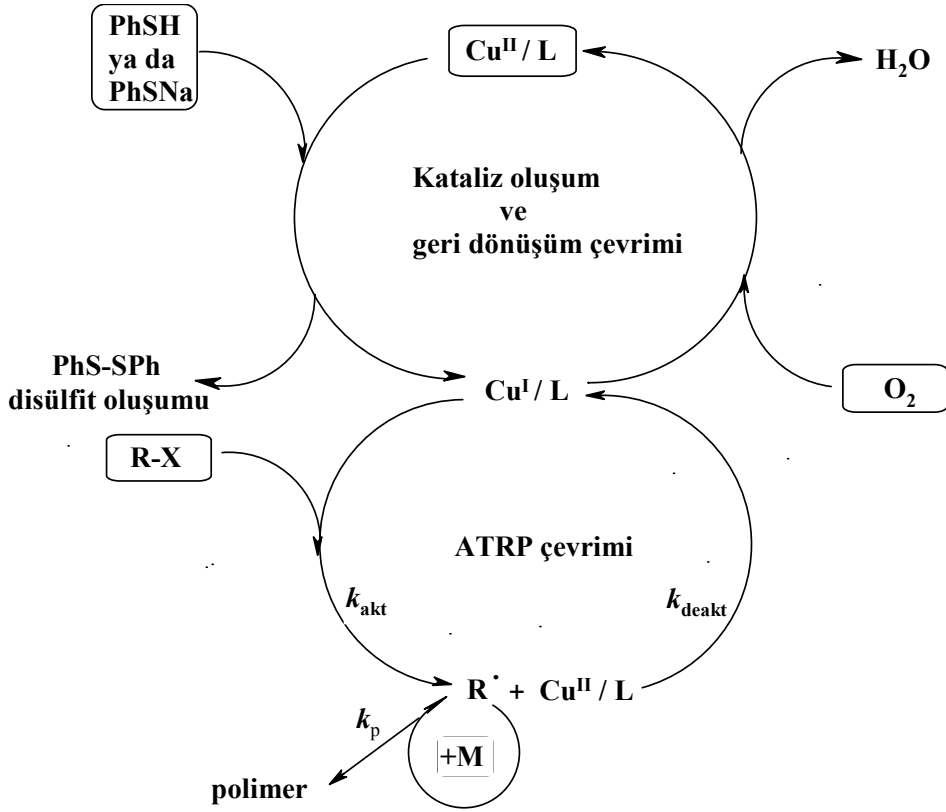
Molekül ağırlığı Agilent Model 1100 GPC, pompa, refraktif index ve UV dedektörleri, dört Waters styragel seri kolonlarından (HR5E, HR4E, HR3 ve HR2) oluşan GPC sisteminde ölçüldü. Ölçümlerde sürükleyici solvent olarak kullanılan THF'in akış hızı 0.3 mL/dk, sıcaklığı 30 °C olarak ayarlandı. Göreceli molekül ağırlıkları polistiren ve polimetilmetakrilat standartlarına göre oluşturulan kalibrasyon eğrisinden hesaplandı. Monomer dönüşümleri FID dedektör ve T&W scientific 15 m DB WAX Wide-bore kapiler kolonlu Unicam 610 gaz kromatografi cihazı ile ölçüldü. Enjektör 280

°C'de, dedektör 285 °C'de sabit tutuldu ve kolon sıcaklığı 40 °C'den 40 °C/dk ile 120 °C'ye ulaştı ve bu sıcaklıkta 1 dakika bekletildi. ¹H-NMR spektrumları CDCl₃ çözeltilisinde Bruker 250 MHz spektrometresinde CDCl₃ çözeltilisinde tetrametilsilan (TMS) iç standartı kullanarak alındı. UV-VIS ölçümleri Perkin Elmer λ-2 UV-VIS spektrofotometrede yapıldı. MALDI TOF spektrumu 2-m lineer ve 3-m yansıtıcı uçuş tüplü Applied Biosystems Voyager DE STR MALDI-TOF spektrometrede kaydedilmiştir. Matrix olarak ditiranol (10 mg/mL THF içinde), katyonlama bileşiği olarak gümüş trifloroasetat (AgTFA) (1 mg/mL THF içinde) kullanıldı ve PS örnekleri THF içinde çözüldü. Kalibrasyon için poli(etilen oksit) ($M_n = 2000$ g/mol) standartları kullanıldı. Sonuçlar Data Explorer (Applied Biosystems) kullanılarak işlendi ve M_n 'in saptanması için Polymerix (Siera Analytics) paketi kullanıldı.

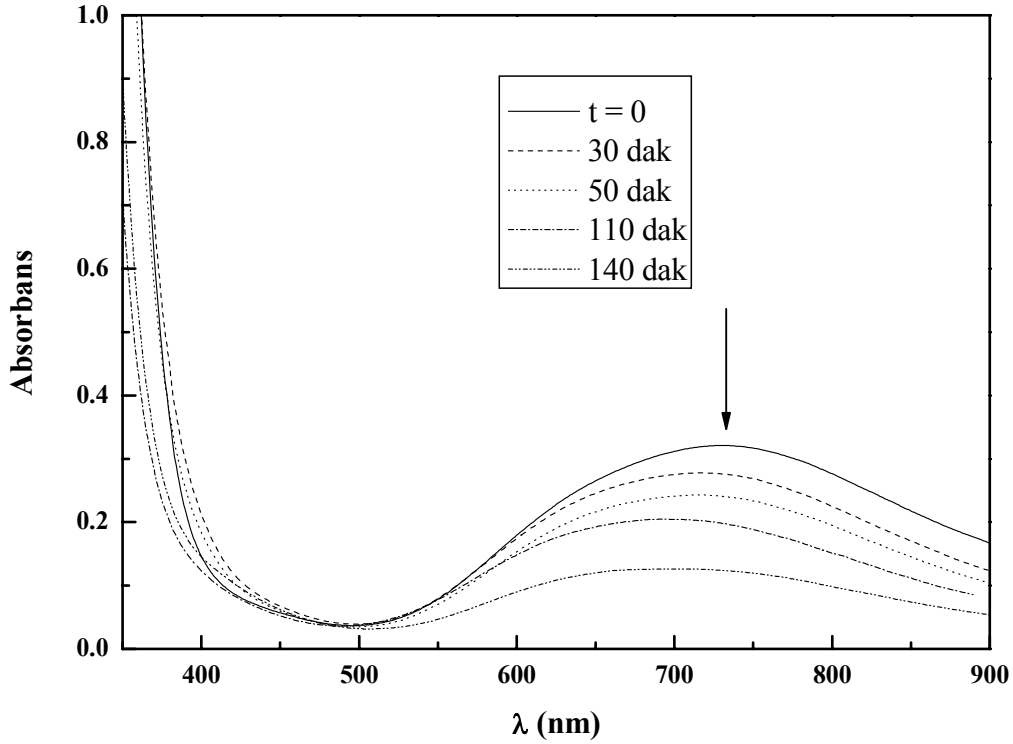
Deneyel çalışma sonuçları

Tiyofenol türevleri varlığındaki Cu(II)/PMDETA katalizli ATRP için öngördüğümüz mekanizma Şekil 1'de görülmektedir. Bu bağlamda Cu(II)/PMDETA kompleksinin PhSNa varlığında zamanla tükendiğini kanıtlamak için Cu(II)Cl₂/PMDETA/PHSNa'nın DMF'teki karışımından belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin UV-VIS ölçümlerini gerçekleştirdik. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de görülmektedir. UV-VIS spektrumda 720 nm'de görülen ve Cu(II)-halojenürün d-d band geçişine atfettiğimiz absorbanın zamanla azaldığını gözlemledik. Bu sonuç PhSNa'nın elektron transfer bileşiği olarak Cu(II) halojenürü Cu(I) halojenüre indirgediğini göstermektedir. Elektron transfer bileşiği, yüksek oksidasyon basamağındaki metal tuzundan elektron kopararak Cu(I) yani aktivatör oluşmasına sebep olduğu için polimerizasyonun en önemli parametrelerindedir.

Bu sebeple elektron transfer bileşiği olarak PhSNa ve *p*-metoksitiyofenolün etkinliklerini kıyaslayabilmek için diğer tüm koşullar aynı olmak suretiyle 1-PECl/PMDETA/CuCl₂/*p*-metoksitiyofenol ya da PhSNa katalizli St ATRP'sini inceledik. $\ln([M]_0/[M])$ 'e karşılık zaman ve monomer dönüşümüne karşılık M_n 'e



Şekil 1. Tiyofenol türevleri ve sınırlı miktarda hava varlığında gerçekleşen ATRP için önerilen mekanizma



Şekil 2. UV-VIS spektrum $[CuCl_2] = 2.18 \times 10^{-4} M$, $[CuCl_2] : [PMDETA] : [PhSNa] = 1 : 10 : 1.5$

bağlı grafikler Şekil 3 ve 4'te görülmektedir. Şekil 3'teki grafiğin linear olması aktif tür konsantrasyonunun polimerizasyon süresince sabit olduğunu göstermektedir. Bunun yanında $\ln([M]_0/[M])$ karşılık zaman grafiğinin eğimi polimerizasyonun görünen hız sabitini vermektedir.

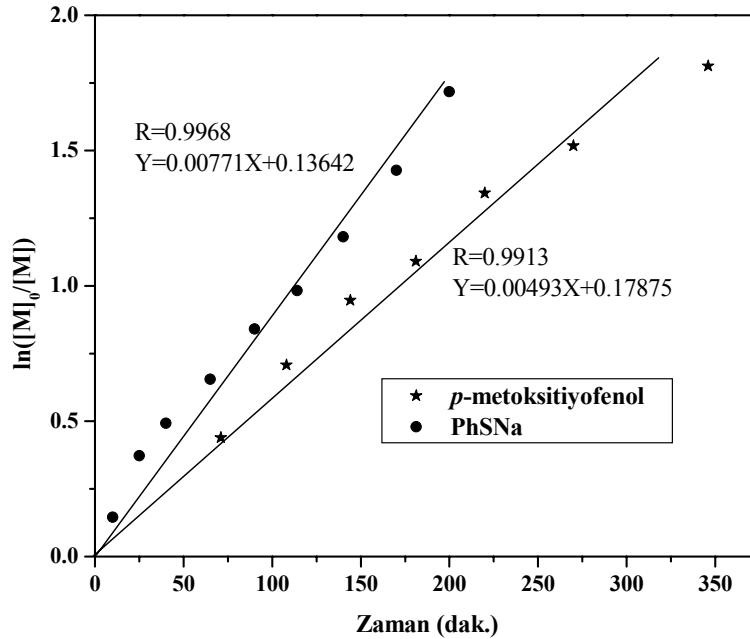
$$(\ln([M]_0/[M])=k_p^{gör} \times Zaman(sn)) \quad (1)$$

Bu denkleme göre PhSNa ve *p*-metoksitiyofenolün kullanıldığı polimerizasyonlar için $k_p^{gör}$ değerleri sırasıyla 1.28×10^{-4} ve $8.21 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 'dir. Bu sonuç tiyofenolat anyonunun daha kuvvetli elektron sağlayıcı bir grup olmasına, dolayısıyla Cu(II)'yi Cu(I)'e daha hızlı indirgemesine atfedilebilir. % Dönüşüm karşılık M_n grafiğinin linear olması ve teorik molekül ağırlıklarının ($M_{n,theo}$) deneysel molekül ağırlıklarıyla uyumlu olması ise polimerizasyon süresince radikal konsantrasyonunun sabit olduğunu yani zincir transferi ve istenmeyen sonlanma reaksiyonlarının gerçekleşmediğini göstermektedir. Bunun yanında M_w/M_n değerlerinin monomer dönüşümü arttıkça azaldığı ve polimerizasyon sonunda yaklaşık olarak 1.3'e ulaştığı görülmektedir. Tüm bu veriler kontrollü

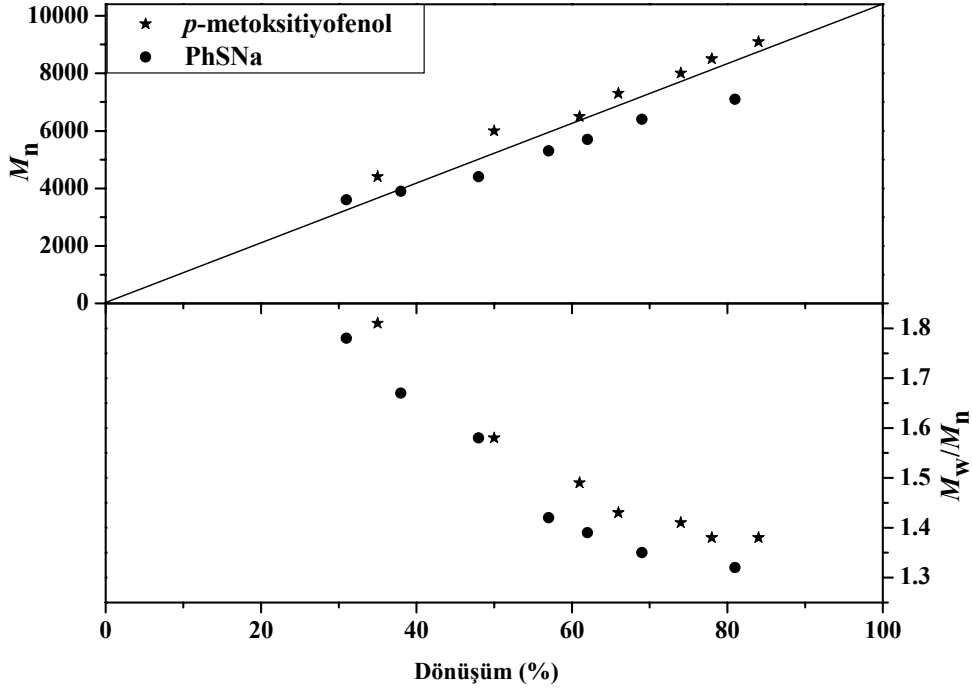
polimerizasyon koşullarının sağlandığını kanıtlamaktadır.

St polimerizasyonu ile benzer koşullarda fakat MMA polimerizasyonunun daha hızlı olması sebebiyle daha az miktarda indirgen kullanılarak gerçekleştirilen MMA ATRP'sinden elde edilen $\ln([M]_0/[M])$ karşılık zaman grafiği Şekil 5'te görülmektedir. Bu grafiğin eğiminden elde edilen MMA için $k_p^{gör}$ değerleri PhSNa ve *p*-metoksitiyofenolün kullanıldığı polimerizasyonlar için sırasıyla 1.59×10^{-4} ve 9.65×10^{-5} 'tir. Bu değerlerden de anlaşılacağı üzere St polimerizasyonunda olduğu gibi PhSNa'nın kullanıldığı polimerizasyon daha hızlı gerçekleşmiştir. Bunun yanında monomer dönüşümüne karşılık M_n ve M_w/M_n grafiği Şekil 6'da görülmektedir.

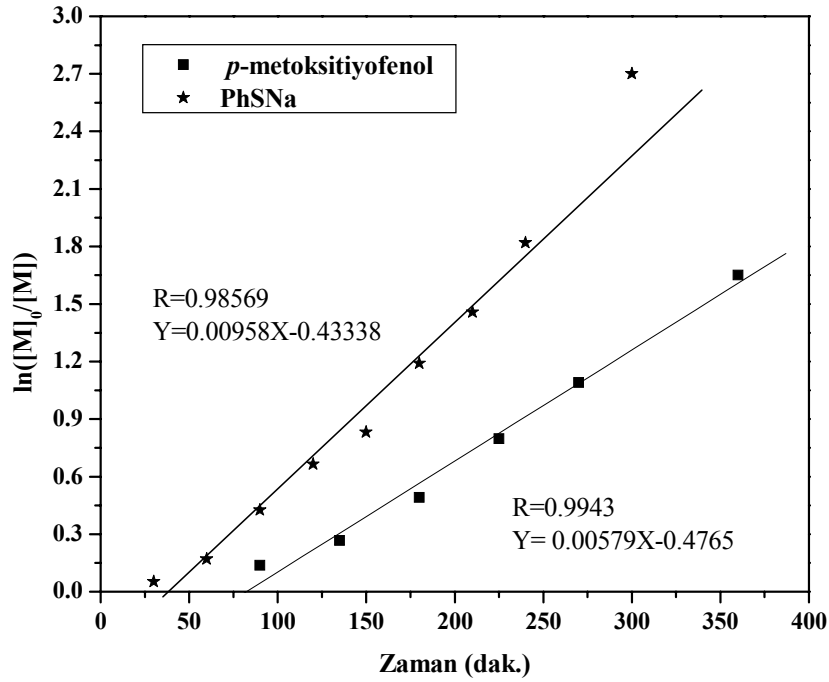
Bu grafikte deneysel molekül ağırlıklarının teorik molekül ağırlıklarıyla oldukça uyumlu olduğu ve molekül ağırlığı dağılımının polimerizasyon süresince 1.3'ten küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar MMA ATRP'si için Cu(II)Cl₂/PMDETA/PhSNa ya da *p*-metoksitiyofenol kataliz sisteminin kontrollü polimerizasyon koşullarını sağladığını göstermektedir. Bu metotla elde edilen polimerlerin



Şekil 3. Stirenin 110 °C'de gerçekleştirilen kütle ATRP'si için 1. dereceden kinetik grafik. $[St]_0 : [1-PECl]_0 : [CuCl_2]_0 : [PMDETA]_0 : [PhSNa \text{ ya da } p\text{-metoksitiyofenol}]_0 = 100 : 1 : 0.5 : 5 : 1.5$; $[St]_0 = 7.26 \text{ mol.L}^{-1}$



Şekil 4. Stirenin p -metoksitiyofenol ya da PhSNa varlığında $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen kütle ATRP'sinde M_n ve M_w/M_n 'nin monomer dönüşümüne bağlılığı (DeneySEL koşullar bir önceki grafikte aynı)

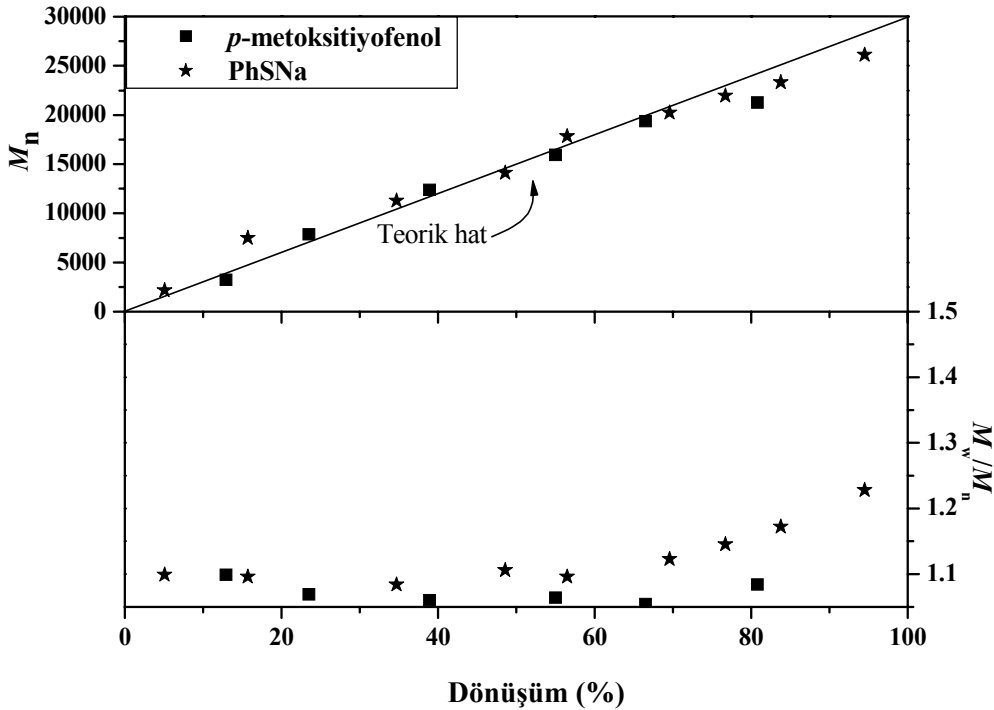


Şekil 5. Metil metakrilatın $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen çözelti ATRP'si için 1. dereceden kinetik grafik (toluen (1/1, v/v)). $[MMA]_0 : [EiBr]_0 : [CuCl_2]_0 : [PMDETA]_0 : [PhSNa\text{ ya da } p\text{-metoksitiyofenol}]_0 = 100 : 1 : 0.5 : 5 : 0.75$; $[MMA]_0 = 4.58\text{ mol.L}^{-1}$

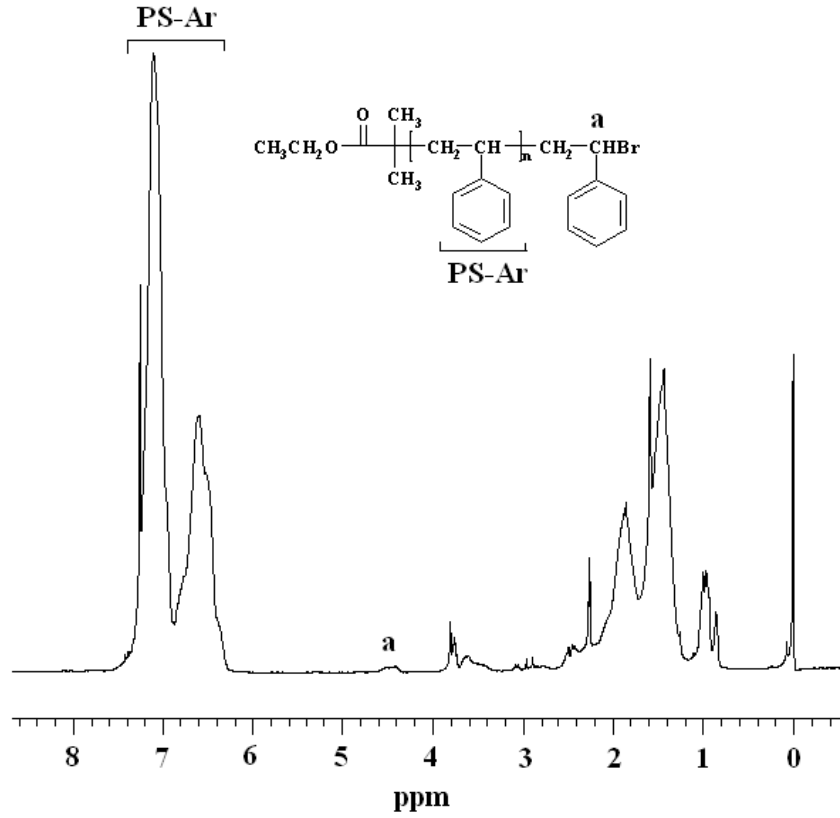
halojen uç gruba sahip olduğunu kanıtlamak için zincir uzatma polimerizasyonu yapıldı. $\text{Cu(II)Br}_2/\text{PMDETA}/p\text{-metoksitiyofenol}$ katalizliğinde belirli miktarda hava oksijeni varlığında gerçekleştirilen ATRP ile sentezlenen PS-Br homopolimerine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 7'de görülmektedir. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ ve $\text{PhCH}-\text{Br}$ 'ye yani α ve ω uç gruplarına ait sinyaller sırasıyla 3.7 ve 4.5 ppm'de gözlemlendi. Polimerizasyon sırasında HBr eliminasyonundan kaynaklanabilecek alken uçlu PS homopolimerine dair pik gözlemlenmedi. Buna ek olarak, hazırlanan PS-Br makrobaşılatıcı MALDI-TOF ile analiz edildi, spektrum Şekil 8'de görülmektedir. Makrobaşılatıcının ($M_{n,\text{MALDI}} = 2865$, $M_w/M_n = 1.13$) spektrumunda birbirinden 104 Dalton (St tekrar eden ünitesinin molar kütlesi) ile ayrılan iki farklı pik serisi gözlemlenmiştir. Ölçülen ve teorik izotop dağılımı karşılaştırıldığında (Polimerizasyon derecesi (DP_n) = 26 için Teorik kütle = 2926.60, deneysel = 2926.50) ana seri (1) EiBr ile başlatılan ve alken uç gruba sahip PS gümüş (Ag) eklenme-

sine atfedilebilir. HBr eliminasyonu karbon-brom bağına MALDI prosesinde fragmentasyonundan kaynaklanmaktadır (Nonaka vd., 2001). Ana seriden 18 Da fazla olan diğer seri (2) ise yeniden birleşme ile oluşmuş PS zincirine tekabül etmektedir ($\text{DP}_n = 25$ için Teorik kütle = 2941.92; deneysel kütle = 2942.45).

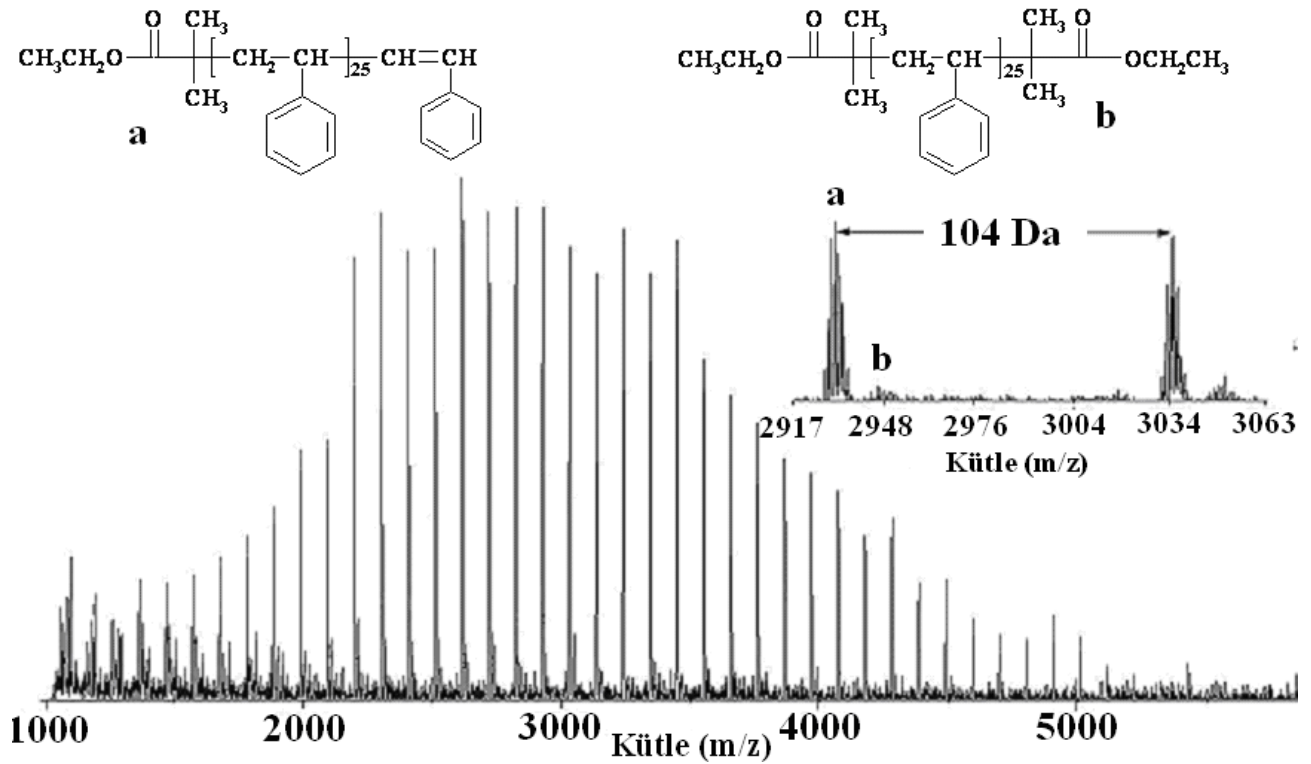
MALDI-TOF analizi $p\text{-metoksitiyofenol}$ varlığında polimerizasyonların kontrollü karakterini desteklemiştir. MALDI-TOF ve ^1H NMR sonuçları elde edilen polimerin büyük oranda α pozisyonunda başlatıcı fragmentini ve ω pozisyonunda halojen atomunun varlığını kanıtladığından tiyl radikali ile başlama ya da sonlanma reaksiyonu olmadığını göstermektedir. Bu sonuç tiyofenol türevleri varlığında gerçekleşen ATRP için öngördüğümüz mekanizmayı desteklemektedir. PS-Br homopolimerine ve aynı metodla sentezlenen lineer PS-b-PMMA kopolimerlerine ait GPC kromatogramları Şekil 7'de görülmektedir.



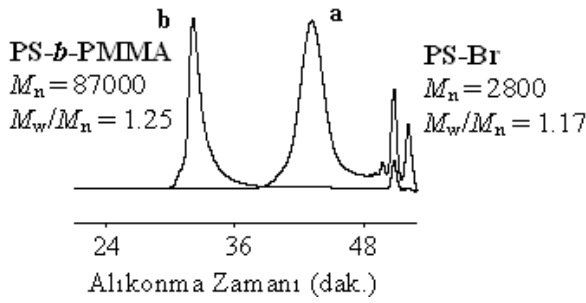
Şekil 6. Stirenin $p\text{-metoksitiyofenol}$ ya da PhSNa varlığında $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen kütle ATRP'sinde molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımının monomer dönüşümüne bağlılığı (Deneysel koşullar bir önceki grafikte aynı)



Şekil 7. PS-Br makrobaşlatıcının $CDCl_3$ içindeki 1H -NMR spektrumu



Şekil 8. PS-Br makrobaşlatıcıya ait MALDI-TOF spektrumu ($M_{n,GPC} = 2800$, $M_w/M_n = 1.17$)



Şekil 9. *p*-Metoksitiyofenol varlığında gerçekleştirilen ATRP ile sentezlenen lineer PS-Br makrobaşılatıcı ve PS-*b*-PMMA kopolimerine ait GPC pikleri

Zincir uzatma polimerizasyonundan sonra piklerin yüksek molekül ağırlığı bölgesi olan sol tarafa kayması tüm zincirlerin halojen sonlu olduğunu ve ATRP başlatıcısı olarak görev yaptığını kanıtlamaktadır.

Sonuçlar

Sonuç olarak bu çalışmada St ve MMA'nın ATRP'si $CuX_2/PMDETA/PhSNa$ ya da *p*-metoksitiyofenol katalizliğinde belirli miktarda hava varlığında başarıyla gerçekleştirilmiştir. *In situ* Cu (I) oluşumuna dayanan bu yöntem, pahalı ve hazırlık esnasında kolaylıkla oksitlenebilen Cu (I) tuzlarının yerine Cu (II) analoglarının kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Yapılan kinetik çalışmalar sistemin kontrollü polimerizasyon koşullarını sağladığını göstermektedir. Ayrıca bu yöntem PS-PMMA blok kopolimerlerinin hazırlanmasında da başarıyla kullanılmıştır. ATRP'nin uygulamasını kolaylaştıran ve maliyetini düşüren *in situ* bakır (I) oluşumu yönteminin ATRP'nin endüstriye yönelik uygulamalarına büyük katkı sağlayacağı kuvvetle muhtemeldir.

Kaynaklar

- Borner, H. G. Matyjaszewski, K. (2002). Graft copolymers by atom transfer polymerization. *Macromolecular Symposia*, **177**, 1-15.
- Curran, D. P., (1988). The design and application of free radical chain reactions in organic synthesis. Part 2. *Synthesis*, **7**, 489-513.
- Fischer, H., (2001). The persistent radical effect: A Principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, **101**,

- 3581-3610.
- Gromada, J. Matyjaszewski, K., (2001). Simultaneous reverse and normal initiation in atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, **34**, 7664-7671.
- Gnanou, Y. Hizal, G., (2004). Effect of phenol and derivatives on atom transfer radical polymerization in the presence of air. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **42**, 351-359.
- He, T. Li, D. Sheng, X., Zhao, B., (2004) Synthesis of abc 3-miktoarm star terpolymers from a trifunctional initiator by combining ring-opening polymerization, atom transfer radical polymerization, and nitroxide-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, **37**, 3128-3135.
- Hizal, G. Tunca, U. Aras, S. Mert, H., (2006). Air-stable and recoverable catalyst for copper-catalyzed controlled/living radical polymerization of styrene; in situ generation of cu(i) species via electron transfer reaction. *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44**, 77-87.
- Jakubowski, W. Matyjaszewski, K., (2005). Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, **38**, 4139-4146.
- Kharasch, M. S. Kuderna, B. M. Urry, W. H., (1948). Reactions of atoms and free radicals in solution. XV. The addition of bromodichloromethane and dibromodichloromethane to olefins. The preparation of 2-alkenals. *Journal of Organic Chemistry*, **13**, 895-902.
- Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, M. 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.
- Matyjaszewski, K. Ziegler, M. J. Arehart, S. V. Greszta, D. Pakula, T., (2000). Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **13**, 775-786.
- Nonaka H. Ouchi M. Kamigaito M. and Sawamoto M., (2001). MALDI-TOF-MS analysis of ruthenium(II)-mediated living radical polymerizations of methyl methacrylate, methyl acrylate, and styrene. *Macromolecules*, **34**, 2083-2088.
- Qin, Y. Sukul, V. Pagakos, D. Cui, C. Jaekle, F., (2005). Preparation of organoboron block copolymers via atp of silicon and boron-functionalized monomers. *Macromolecules*, **38**, 8987-8990.
- Percec, V. Barboiu, B., (1995). "Living" Radical

- polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and CuI(bpy)_nCl. *Macromolecules*, **28**, 7970-7972.
- Percec, V. Barboiu, B. Sluis, M. V., (1998). Self-regulated phase transfer of Cu₂O/bpy, Cu(0)/bpy, and Cu₂O/Cu(0)/bpy catalyzed "living" radical polymerization initiated with sulfonyl chlorides. *Macromolecules*, **31**, 4053-4056.
- Wang, J. S. 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.