

Kontrollü polimerizasyon ve çapraz eşleşme metodlarıyla poli(*p*-fenilen) sentezi

Seda YURTERİ*, Yusuf YAĞCI

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

Özet

Polifenilenler (PF) ve türevleri, mükemmel termal ve mekanik özelliklerinden dolayı yüksek teknoloji polimerlerin önemli bir sınıfını oluştururlar. PF lerin birçok organik çözücüde çözünmemesi işlenebilirliklerini kısıtlayıcı rol oynar. Bu yüzden, ana zincire hareketli alkil yan zincirlerinin eklenmesi, çözünür ve işlenebilir yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kontrollü sentezine izin vermesi yönünden önem kazanmıştır. Ana zincirin uzunluğu ve yan zincirlerin esnekliğinden dolayı bu tür polimerler "hairy-rod" olarak adlandırılırlar. Sert, çözünmez, çubuk şeklindeki PF lere yumuşak bir Polistiren (PSt) grubunun eklenmesiyle tamamen yeni özelliklere sahip bir polimerin sentezi mümkün olabilir. Son yıllarda PF lerin sentezi Ni ve Pd katalizli çapraz-kenetlenme reaksiyonları ile yapılmaktadır. Bu çalışmada, 2,5-Dibromo-1,4-(dihidroksimetil)benzen, kalay oktoatin ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) katalizör olduğu ϵ -kaprolaktonun (KL) halka açılma polimerizasyonunda (ROP) başlatıcı olarak kullanılarak poli(ϵ -kaprolakton)(PKL) makromonomeri sentezlendi. Makromonomer Suzuki eşleşme tepkimesinde ve $\text{NiCl}_2/\text{bpy}/\text{PPh}_3/\text{Zn}$ sisteminin kullanıldığı Yamamoto tipi polimerizasyonda kullanılarak, oda sıcaklığında genel organik çözücülerde çözünebilir PKL yan zincirli poli(*p*-fenilen)ler (PPF) elde edildi. Ayrıca PKL makromonomeri 4-bromometil benzoil klorür ile reaksiyona sokularak Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) için uygun çift fonksiyonlu makrobaşlatıcı sentezlendi. Makrobaşlatıcının Stiren (St) ile ATRP reaksiyonundan iyi tanımlanmış, düşük polidispersitede bir polimer elde edildi. Bu polimerin Suzuki eşleşme tepkimesinde kullanılmasıyla alternatif hekzil ve PKL-b-PSt yan zincirleri içeren PPP ler sentezlendi. Polimerler spektral, GPC, DSC ölçümleriyle analiz edildi.

Anahtar kelimeler: Halka açılma polimerizasyonu, atom transfer radikal polimerizasyonu, Suzuki eşleşme tepkimesi, makromonomer, poli(*p*-fenilen).

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Seda YURTERİ. s_yurteri@yahoo.com; Tel: (212) 285 68 19.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Science and Technology Programı'nda tamamlanmış olan "Macromolecular architectures based on polyphenylation process" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 28.11.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 03.03.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Synthesis of poly(*p*-phenylene)s by controlled polymerization and cross-coupling methods

Extended abstract

*Poly(*p*-phenylene) (PPP), one of the most structurally simple of all the linear, rigid-rod polymers, is arguably one of the potentially most useful engineering materials. Its primary properties include high mechanical strength, excellent thermal and thermal oxidative stability, insolubility in all solvents, intractability, and the ability to conduct electricity upon oxidative or reductive doping. Despite its deceptively simple structure and its unique combination of attractive materials properties, PPP has traditionally been a very difficult polymer to synthesize and fabricate. The struggle to find efficient methods for producing PPP with both a regioregular linear structure and high molecular weight, together with the inherent lack of processability of the material, have retarded the development of PPP as a viable, useful material. Only within the past five to ten years has the problematic synthesis of high molecular weight, structurally regular PPP been solved through a number of ingenious strategies. In addition, a number of methods have been recently found to overcome the processing difficulties commonly associated with this polymer. Furthermore, non-traditional roles have also been found for PPPs of all qualities in applications far removed from the traditional roles of the polymer as a high-performance structural material and organic conductor. Polyphenylene (PP) is used as a coating material in the packaging industry to protect integrated circuits from breakage, humidity, and corrosion. Other interesting and important properties that PPPs exhibit include liquid crystallinity and photo- and electroluminescence.*

As PPPs are insoluble in many organic solvents, which limit their processability, attachment of conformationally mobile alkyl side chains to the backbone has been important because it has allowed the controlled synthesis of soluble and processable polymers with high molecular weight. In view of the expected large persistence length of the main chain and of the flexibility of the side chains, such molecules have been termed "hairy-rod" polymers. On combining a stiff, insoluble, rod-like polymer such as PPP with a soft coil, for example polystyrene (PSt), it is possible to form a new polymer with novel and interesting properties. Taking in account the considerable interest not only in the synthesis of new types of plastic materials, but also in the modification of the commodity polymers to improve their properties to meet the requirements for high-tech applications, PSt or

poly(methyl methacrylate) (PMMA) were used, in which nanostructured photoactive conjugated oligo(phenylene vinylene)s segments are attached as side chains to the backbone.

Living polymerizations are chain growth reactions that the final average molecular weight of the polymer can be adjusted by varying the initial monomer/initiator ratio, with a narrow molecular weight distribution. Atom transfer radical polymerization (ATRP), appears to be a powerful tool for the polymer chemists, providing new possibilities in structural and architectural design.

Current methodologies for the direct synthesis of derivatized PPs are primarily based upon nickel- and palladium-mediated cross-coupling reactions due largely to their preservation of regiochemistry and nearly quantitative yields.

The present work described the synthesis and characterization of PPs with well-defined polymeric side-chains by cross-coupling methods. 2,5-Dibromo-1,4-(dihydroxymethyl)benzene was used as initiator in ring opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolactone (CL) in the presence of stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) catalyst. As this polymer was intended to be used in further polymerization reactions, the efforts were directed toward obtaining a low molecular weight combined with a low polydispersity. The cross-coupling of aryl halides and aryl boronic acids (Suzuki coupling) and Yamamoto method is one of the most common methods for the synthesis of polyarylenes so, the resulted PCL macromonomer, with a central 2,5-dibromo-1,4-diphenylene group, was used in combination with 1,4-dibromo-2,5-dimethylbenzene for a Suzuki coupling in the presence of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ as catalyst or using the system $\text{NiCl}_2/\text{bpy}/\text{PPh}_3/\text{Zn}$ for a Yamamoto type polymerization. The obtained polyphenylenes, with PCL side chains, have high solubility in common organic solvents at room temperature similar with the starting macromonomer. On the other hand, (PCL) macromonomer with OH end groups and having a central 2,5 dibromo-1,4-phenylene moiety was reacted with 4-bromomethyl benzoyl chloride to give a bifunctional macroinitiator for ATRP. The polymerization of styrene (St) in the presence of benzyl bromide functionalized PCL furnished a well defined block-copolymer having 25 repeating units of ϵ -caprolactone and 19 of styrene with a low polydispersity. The new polymers were analyzed by $^1\text{H-NMR}$, UV spectroscopy, GPC and DSC measurements.

Keywords: Ring opening polymerization, atom transfer radical polymerization, Suzuki coupling, macromonomer, poly(*p*-phenylene).

Giriş

Son yıllarda modern malzeme biliminin ilgisi ve uygulamaları, çevresel faktörlere aşırı duyarlı olan ve dış etkilere (elektriksel veya manyetik alan, ışık, sıcaklık, basınç, çözücü vs.) kolaylıkla cevap verebilen, “akıllı” olarak adlandırılan malzemelerin tasarımı üzerinedir. İletken polimerler, bu tür malzemeler arasında önemli alternatiflerdir. Bunlar ışık yayan diyotlar (LED) veya ışık yayan elektrokimyasal hücreler (LEC) olarak elektronik aygıtlarda kullanılabilirler.

PF, mükemmel mekanik özelliklere sahip, termal ve termo oksidatif olarak kararlı, tipik bir konjuge polimerdir. Polifenilenler, integre devrelerin kırılmasını ve korozyonu önlemek amacı ile paketleme endüstrisinde yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. PF’lerin sergilediği diğer önemli ve ilginç özellikler arasında sıvı kristallik (Witteler vd., 1993), foto ve elektrolüminesans da bulunmaktadır (Grem ve Leising, 1993). Eğer sentez ve malzeme bilimleri arasında disiplinler arası bir bağlantı kurulması hedeflenirse, iyi tanımlanmış makroskopik mimarilerin geliştirilmesi gereklidir. PF’lerin supramoleküler düzenliliği bunları diğer esnek polimerlerden ayıran çubuk görüntülü anizotropik yapıları sonucudur (Berresheim vd., 1999). Ancak, birçok organik çözücüde çözünmemeleri işlenebilirliklerini kısıtlamaktadır. Bu nedenle, konformasyonel olarak hareketli alkil yan zincirlerin ana zincire eklenmesi oldukça önemlidir çünkü yüksek molekül ağırlıklı, işlenebilir ve çözünebilir PF’lerin kontrollü sentezi böylelikle mümkün hale gelir. Ana zincire bağlı esnek yan zincirlere sahip bu tip moleküller “saçaklı-çubuk” polimerler olarak adlandırılırlar. PF gibi rijit, çözünmez, çubuk tipi polimer ile örneğin, polistiren gibi esnek bir yumağın birleştirilmesi ile görülmemiş ve ilginç özelliklere sahip yeni bir polimer elde edilebilir (Francois vd., 1995). Türevlendirilmiş PF’lerin doğrudan sentezi için şu anki yöntemler, rejiokimyasal özelliklerin korunması ve yüksek verimler nedeniyle, çoğunlukla, nikel ve palladyum ortamında çarpaz-kenetlenme reaksiyonlarına dayanmaktadır (Schluter ve Wegner, 1993; Witteler vd., 1993; Grem ve Leising, 1993; Yamamoto, 1992).

Yaşayan polimerizasyonlar geri dönüşümsüz zincir transferi veya zincir sonlanması olmaksızın ilerleyen zincir büyüme reaksiyonlarıdır. Polimerin sonuç molekül ağırlığı, dar bir molekül ağırlığı dağılımı sağlanarak ($M_w/M_n < 1.5$), başlangıç monomer/başlatıcı oranı değiştirilerek ayarlanabilir (Matyjaszewski, 1998). Böylelikle polimerlerin zincir uçları fonksiyonlandırılabilir veya bunlar diğer monomerler ile kopolimerize edilebilirler. Bu da polimerin topolojisi (tarak, yıldız, dendrik, vs.), kompozisyonu/mimarisi (rastgele, periyodik, aşı, vs.) ya da değişik bölgelerindeki fonksiyonel grupları (uç, merkez, yan) değiştirilerek farklı özelliklere sahip birçok yeni malzemenin hazırlanmasına olanak sağlamıştır.

Önceki çalışmalarımızda ATRP başlatıcıları olarak 1,4-dibromo-2,5-bis(bromometil)benzen (Cianga vd., 2002) veya benzen-2,5-dibromometil-1,4-bis(boronik asit propandiol diester)’den yola çıkılarak PSt yan zincirli PF sentezleri bildirilmiştir (Cianga ve Yağcı 2001). Bu çalışmada amaç, KL temelli makromole-küllerin sentezi ve PPF oluşumunda kullanılmasıdır.

Deneysel çalışmalar

Kimyasallar

Pd(PPh₃)₄ (Aldrich), NiCl₂, Zn (Merck), 2,2’-bipiridin (bpy) ve trifenil fosfin(PPh₃) (Fluka), Sn(Oct)₂ (Sigma), α -bromo-*p*-toluik asit temin edildikleri gibi kullanılmışlardır. Tüm çözücüler saflandırılıp kurutulmuş kullanılmıştır. 1,4-Dibromo-2,5-dimetilbenzen (**1**) *p*-ksilenin 2,5-pozisyonlarının Br₂ ile bromlanması ile elde edilmiştir. ¹H-NMR (**1**) (CDCl₃) (δ , ppm): 7.35 (s, 2H, aromatik), 2.30 (s, 6H, CH₃).

2,5-Dihekzilbenzen-1,4-diboronik asit literatürde belirtilen işlemlerle sentezlenmiştir (Rehahn vd., 1990) : ¹H-NMR (asetone-d₆) (δ , ppm) : 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.3 (m, 12H, CH₂), 1.55 (m, 4H, β CH₂), 2.74-2.78 (t, 4H, α CH₂), 7.09 (s, 4H, B-OH), 7.33 (s, 2H, aromatik).

2,5-Dibromotereftalaldehit (Tepkime 1, literatürdeki yöntemlerle (**1**) in iki basamaklı yükseltgenmesi ile elde edilmiştir (Advincula vd., 2000).

A. 10g (0.038 mol) of 1,4-dibromo-2,5-dimethylbenzen 50 mL asetik asit ve 100 mL asetik anhidrit karışımında süspansiyon haline getirilir. 35mL sülfürik asit 0°C’de damla damla süspansiyona eklenir. Daha sonra CrO₃ 21g (0.21 mol) sıcaklık 10°C’nin altında kalacak şekilde kısımlar halinde balona eklenir. Ekleme işleminden sonra 0°C’de 5 saat kadar karıştırılır. Oluşan yeşil bulamaç buzlu suya dökülür ve ardından katı kısım süzülür. Ham diasetat çok miktarda su ile ve en son soğuk metanol ile yıkanır. E.N. (DSC): 166-167°C ¹H-NMR (CDCl₃) (δ, ppm): 7.82 (s, 2H, Ar), 7.72 (s, 2H, Ar-CH-), 2.14 (s, 12H, CH₃).

B. Diasetat 50 mL etanol, 50 mL su ve 5mL sülfürik asit çözeltisi içinde 5 saat karıştırılarak hidroliz edilir. Ardından soğutma işlemi yapılır ve soluk sarı renkli katı bileşik çöker. Çökelek süzülür, su ile yıkanır. Ele geçen katı diklorometanın hareketli faz silikajelin sabit faz olarak kullanıldığı kolondan geçirilir. Ham ürün iki kez kloroformdan kristallendirilerek sarı kristaller ele geçirilir. 4.964 g (Verim %45) E.N. (DSC): 190-191°C ¹H-NMR (2) (CDCl₃) (δ, ppm): 10.32 (s, 2H, CHO), 8.13 (s, 2H, Ar) IR (cm⁻¹): 1678 (CHO) Anal. (C₈H₄Br₂O₂) Hesap. C 32.92; H 1.38 Bulunan C 32.85; H 1.56.

2,5-Dibromo-1,4-(dihidroksimetil)benzen (3), (2)nin sodyum borhidrür ile indirgenmesiyle elde edilir. 2,5-Dibromotereftaldehit (2) (1.38g, 4.72 mmol) ve 5 mL metanol karıştırıcı içeren 100 mL’lik balona konur. Bu balona geri soğutucu ve bir huni bağlanır. 10 mL metanolde çözünmüş NaBH₄ 1.51g (40 mmol) yavaşça huniden balona eklenir. Sonra karışım iki saat boyunca kaynatılır ve yirmidört saat oda sıcaklığında karıştırılır. Balonun içindekiler soğuk su/HCl (10/1, v/v) karışımına dökülür ve dietil eter ile organik faza çekilir. Organik faz magnezyum sülfat üzerinden kurutulur ve çözücünün bir kısmı dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Deriştirilen çözelti silikajel ile doldurulmuş kolondan süzülür. Ham ürün benzenden kristallendirilir. Beyaz katı ürün ele geçer. E.N. (DSC) : 217-218 °C (Verim %92).¹H-NMR (3) (asetone-d₆) (δ, ppm): 7.74 (s, 2H, Ar), 4.65 (s, 4H, CH₂), 3.29 (s, 2H, OH) IR (cm⁻¹): 3350

(OH), aldehide ait 1678 (CHO) deki band kaybolmuştur. Anal. (C₈H₈Br₂O₂) Hesap. C 32.47; H 2.72 Bulunan C 32.61;H 2.93.

4-Brommetil benzoil klorür literatürde belirtilen şekilde sentezlendi (Yurteri vd., 2003) m.p (DSC): 33-34°C. ¹H-NMR (CDCl₃) (δ, ppm): 8.12-8.11 (d, 2H, Ar *ortho* to CO), 8.09-8.06 (d, 2H, Ar *ortho* to CH₂), 4.63 (s, 2H, CH₂Br).

ε-Kaprolaktonun (KL) halka açılma polimerizasyonu

Alevle kurutulmuş ve azot geçirilmiş içinde karıştırıcı bulunan Schlenk tüpüne uygun miktarda monomer (KL), Sn(Oct)₂ ve iki fonksiyonlu başlatıcı (3) eklenir. Polimerizasyonlar 110°C’da kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir (Tepkime 2). Tüpteki karışımın 24 saat ısıtma işleminden sonra diklorometan ile seyreltilip on misli soğuk metanol içine dökülür. Ele geçen katı süzülür ve oda sıcaklığında vakumlanarak 3 gün kurutulur.

Alternatif PKL ve hekzil yan zincir içeren PPF (5) nin Suzuki eşleşme tepkimesi ile sentezi

Kauçuk septum, karıştırıcı ve sürekli azot geçişi bulunan 100 mL’lik üç boyunlu balona 20 mL 1M NaHCO₃ çözeltisi ve 30 mL THF konur. Karışım 30 dakika azot gazı ile köpürtülür. Sonra bu karışım azot gazı altında 4 saat kaynatılır ve oda sıcaklığına kendiliğinden soğuması için bırakılır. Böylece Suzuki tepkimesi için çözücü karışımı elde edilir.

A. Kauçuk septum, karıştırıcı içeren ve sürekli azot geçişi bulunan 20 mL üç boyunlu balona 0.46g (0.15 mmol) 4B (Tablo 1), 0.05g (0.15 mmol) 2,5-diheksilbenzen-1,4-diboronik asit ve 0.0026 g (0.0023 mmol) Pd(PPh₃)₄. 1.2 mL önceden Suzuki tepkimesi için hazırlanan çözücü karışımı bir şırınga yardımı ile balona eklenir. Karışım ışık ve oksijenden korunarak azot altında şiddetli karıştırma ile kaynatılır. 24 saat kaynatmadan sonra 1 mL daha çözücü karışımı balona eklenir. Ardından 48 saatlik kaynatmadan sonra polimer metanol içerisinde çöktürülerek elde edilir. Bu polimer THF de çözülerek tekrar metanolde çöktürülür. Beyaz toz halinde katı ele

geçer (verim %83) (Tepkime 3). (M_n , GPC = 38700, $M_w/M_n = 1.7$)

PKL (6) yan zincirleri içeren PPF nin Yamamoto eşleşme tepkimesi ile sentezi

Kauçuk septum, geri soğutucu, karıştırıcı ve sürekli azot geçişi olan 20 mL'lik üç boyunlu balona 0.75g (0.13 mmol) **4B**, 0.0033g (0.0125 mmol) PPh_3 , 0.0253g (0.3875 mmol) Zn , 0.001g (0.006 mmol) bpy , 0.0008g (0.0063 mmol) $NiCl_2$ ve 0.6 mL kuru dimetil asetamid konur. Tepkime $85^\circ C$ 'de azot gazı altında gerçekleştirilir. Birkaç dakika içinde balon içindeki karışım oluşan kompleks bileşikler nedeniyle kahverengine döner. Bu karışım $85^\circ C$ 'de 24 saat daha karıştırılır. Sonra oluşan polimer metanol/HCl ($v/v = 9/1$) karışımında çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Polimer THF'de çözülüp silikajel dolgululu kolondan süzülür ve tekrar metanolden çöktürülür. Beyaz toz halinde polimer ele geçirilir (verim %78) (Tepkime 4) (M_n , GPC = 27150, $M_w/M_n = 1.41$).

Benzil bromür uç gruplu PKL(7) sentezi

Geri soğutucu, karıştırıcı ve sürekli azot geçişi olan 50 mL'lik üç boyunlu balona (1.5 g, 0.49 mmol)PKL **4**, 5 mL kuru CH_2Cl_2 ve trietilamin (TEA) (0.219g, 21.6 mmol), diğer bir yandan da 4-(bromometil)-1-benzenkarbonilklorür (0.8563 g, 3.6 mmol) içeren 3mL CH_2Cl_2 eklendi. Balon buz banyosuna oturtuldu, 4-bromometil benzoil klorür damla damla 1 saatte azot altında eklendi. Karışımın oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve iki gün karıştırıldı. Polimer soğuk metanol/HCl

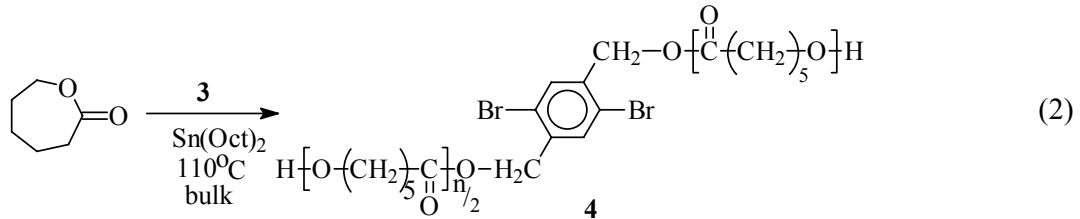
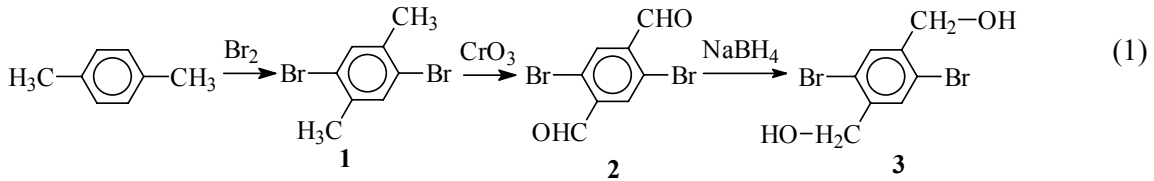
ile çöktürüldü (Tepkime 5). Ele geçen katı süzülür ve oda sıcaklığında vakumlanarak kurutulur.

Blok kopolimer makromonomerin (8) sentezi

Manyetik karıştırıcı ve kapaklı yan boyunlu dibi yuvarlak bir balon kullanılmıştır. Sistem birçok kez vakumlanmış ve kuru azotla doyurulmuştur. Katalizör $CuBr$ (0.0631g, 0.44 mmol), ligand bipiridin (bpy , 0.2061g, 1.32 mmol), çift fonksiyonlu makrobaşılatıcı (0.726g, 0.22 mmol) ve stiren (2mL) azot atmosferi altında eklenmiştir. Balon $110^\circ C$ 'deki yağ banyosuna yerleştirilmiş ve bu sıcaklıkta belirli bir süre karıştırılmıştır. Karışım THF ile seyreltilerek on-kat fazla metanol içerisine dökülmüştür. Katı süzülerek toplanır ve $40^\circ C$ 'de vakum altında bir gece süre ile kurutulur (Tepkime 6).

Karakterizasyon

1H -NMR spektrumları $CDCl_3$ çözeltisinde Bruker 250 MHz spektrometresinde alınmıştır. GPC ölçümleri HR serisi (4, 3, 2 narrow bore) Waters Styragel kolonu yüklü Agilent1100 RI cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler kolonda 0.3 mL/dak THF akışı altında ve $30^\circ C$ 'de kırılma indisi ölçülerek yapılmıştır. Molekül ağırlıkları stiren standartı kullanılarak hesaplanmıştır. IR spektrumları Shimadzu IR-470 Infrared Spektrofotometresi ile alınmıştır. UV analizleri Lambda 2 Perkin Elmer Spektrometresi ile yapılmıştır. Örnekler $0.044 gL^{-1}$ derişiminde CH_2Cl_2 da hazırlanmıştır. DSC analizleri Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter DSC-6 ile $30-300^\circ C$ sıcaklığı aralığında $10^\circ C/dak$ tarama hızında azot akışı altında yapılmıştır.



Tablo 1. ϵ -kaprolakton^a 'un halka açılma polimerizasyonu ve koşulları

PCL	[CL]/[3] (molar oran)	M _{nHNMNR}	M _{nGPC} ^b	PDI ^b
4A	40	6000	7722	1.36
4B	20	3050	4270	1.12

^aT=110°C, çözücüsüz, 24saat, [OH]/[Sn(Oct)₂] = 200/1 (molar oran).

^b GPC ile PSt standartlar kullanılarak ölçülmüştür.

Sonuçlar ve tartışma

2,5-Dibromo-1,4 (dihidroksimetil)benzen (**3**) aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi hazırlanmıştır. Sentezlenen bu başlatıcı ile KL'nin kütle polimerizasyonu katalizör Sn(Oct)₂ varlığında yapıldı. Halka açılma polimerizasyonunda tahmin edildiği gibi merkezinde 2,5-dibromo-1,4-benzen halkası içeren difonksiyonel başlatıcının (**3**) türevi polimerler elde edildi. Polimerizasyonun bazı sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen makromonomer daha sonraki polimerizasyon tepkimeleri için kullanılarak düşük molekül ağırlıklı ve düşük polidispersiteli polimerler hedeflenmiştir. Molekül ağırlıkları hem GPC hem de ¹H-NMR spektrumları kullanılarak bulunmuştur. Düşük polimerizasyon derecesi nedeniyle başlatıcıya (**a** ve **b** Şekil 1a ve 1b) ait diğer protonların integral alanları PKL zincirindeki O-CH₂ protonlarının alanlarına oranlanmıştır. Polimerizasyon dereceleri (**4A** için 50 ve **4B** için 24) Tablo 1'de gösterilen molekül ağırlıkları tespitinde bir düzeltme faktörü kullanılmıştır (Carlbom ve Pappas, 1977)

$$M_{n\text{PCL}} = 0.259M_{n\text{GPC}}^{1.073}$$

M_{nGPC} polistiren standardı kullanılarak GPC'de bulunan değerdir.

Tablo 1'deki GPC sonuçlarına bu formül uygulandığında molekül ağırlıkları sırasıyla şöyle bulunur: **4A** için 3844 ve **4B** için 2036. ¹H-NMR kullanılarak hesaplanan molekül ağırlıkları bu sonuçlara göre daha güvenilir bulunmuştur ve sonraki hesaplamalar için bunlar kullanılmıştır. Geçiş metali katalizli çapraz eşleşme tepkimesiyle aşılmiş PPF eldesi için düşük molekül ağırlıklı ve polidispersiteli PKL **4B** seçilmiştir.

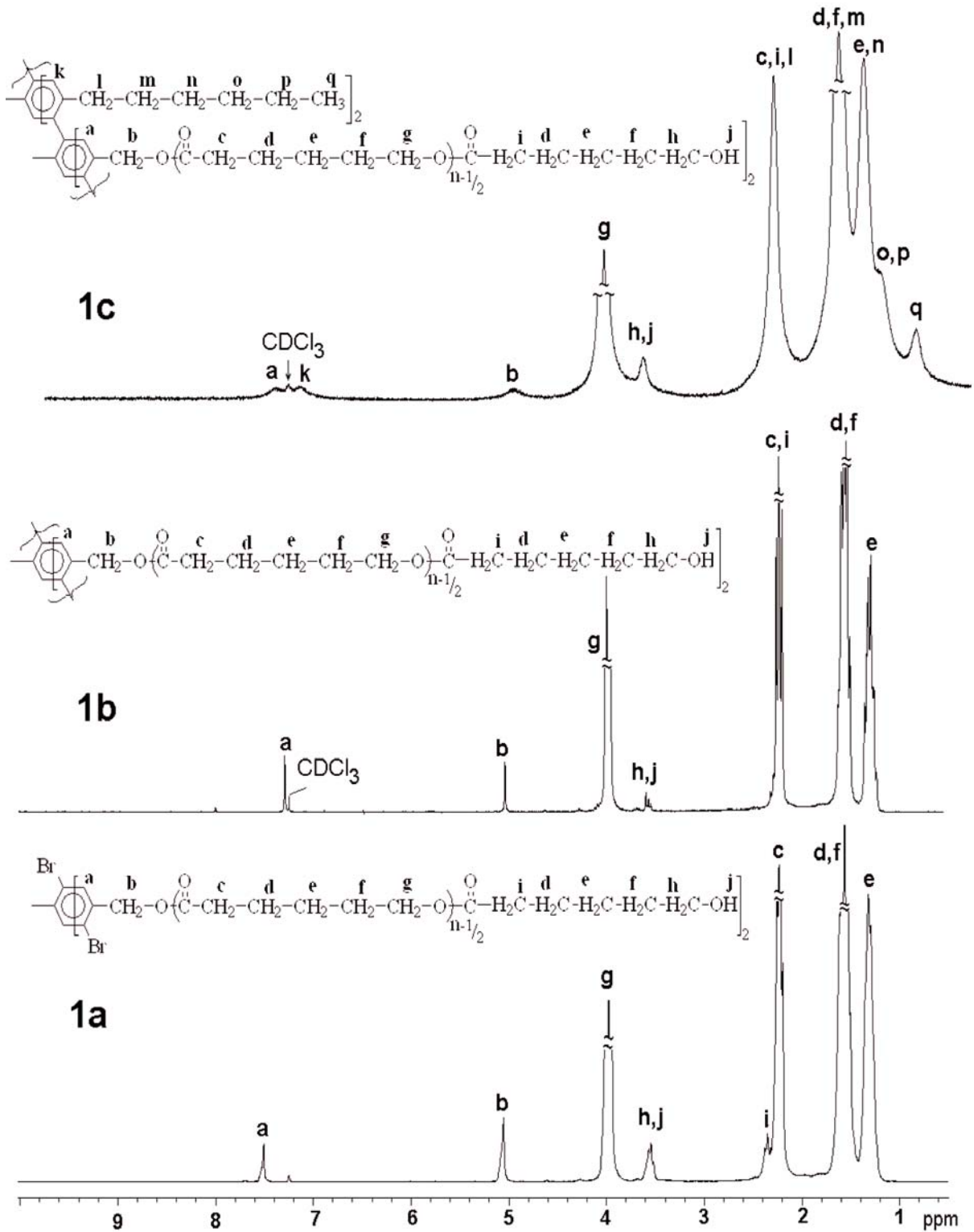
Poliarilen sentezinde aril halojenür ve aril boronik asitlerin çapraz eşleşme tepkimeleri (Suzuki eşleşmesi) sık kullanılan bir yöntemdir.

Buradaki çalışmada PKL makromonomeri (**4B**) 2,5-diheksilbenzen-1,4-diboronik asit ile tepkimeye sokularak M_{n, GPC} = 38700, M_w/M_n = 1.7 olan bir polimer (**5**) elde edilmiştir. ¹H-NMR spektrumu bu polimerlerin yapısına heksil gruplarının girdiği açıkça göstermektedir (Şekil 1c). Alifatik p, o ve q protonları ve iki tip aromatik proton a, k görülmektedir. Bu spektrumda I_q/6 = I_g/2 (n-1) ilişkisi de görülmektedir.

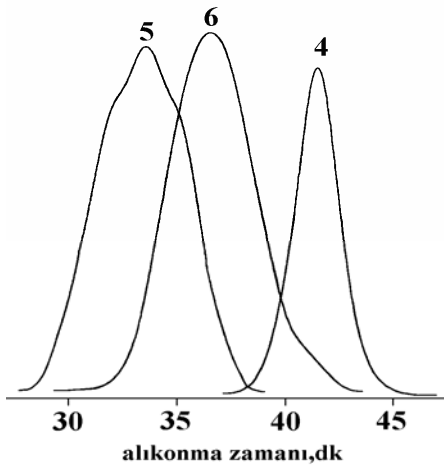
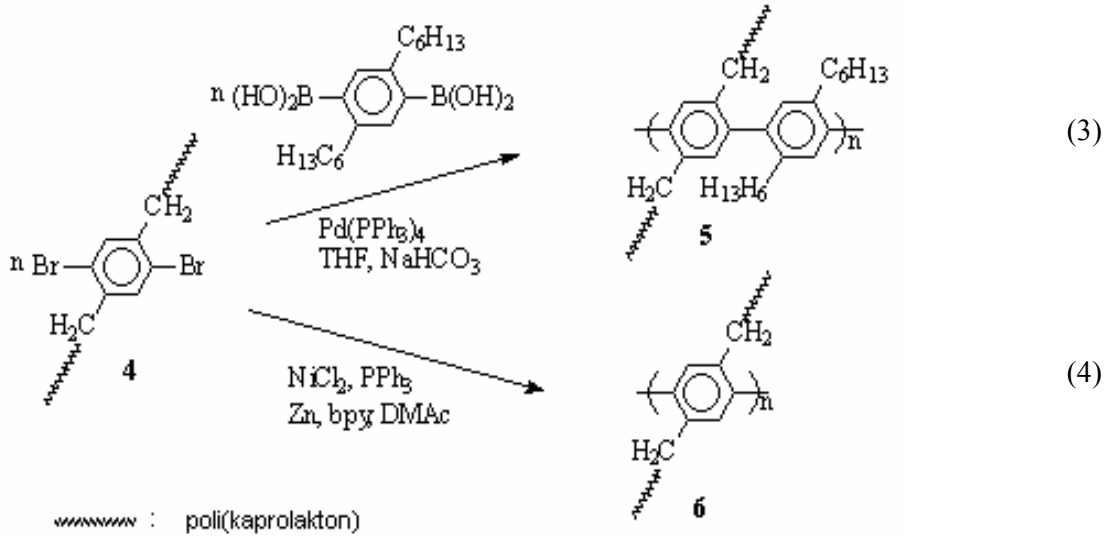
I_q ve I_g heksil grubuna ait sırasıyla CH₃ ve PKL'ye ait O-CH₂ protonlarının sinyal şiddetleridir ve n başlangıç makromonomerinin (**4**) polimerizasyon derecesidir.

Sonuçlar PKL zincirlerinin ve heksil gruplarının PPF yapısı içinde eşit miktarda ve alternatif olduğunu göstermektedir.

Ürünün ¹H-NMR spektrumu başlangıç makromonomerine kıyasla çok az fark içermektedir. 7.5 ppm'deki pikin 7.28 ppm'e kayması PPF oluşumunu gösteren aromatik protonlardan kaynaklanmaktadır. Sentezlenen yeni polimer, PKL makromonomeri gibi genel organik çözücülerde iyi çözünmektedir (CHCl₃, THF, DMAc ve DMF). Dallı veya tarak şekilli poliarenler nedeniyle PSt iç standardı ile yapılan GPC ölçümlerinden elde edilen molekül ağırlıkları minimum olarak tahmin edilmelidir. Şekil 2 elde edilen polimerlerin GPC sonuçlarını göstermektedir. İlginç olan PPF'nin GPC'den elde edilen pikinin geniş fakat simetrik oluşudur. Polimer **6** için elde edilen düşük molekül ağırlığı, Yamamoto yönteminden kaynaklanan sterik engellerden dolayıdır. Burada bitişik iki PKL zinciri arasında mesafe kısadır. Yamamoto yöntemi ile elde edilen PPF'nin düşük molekül ağırlıklı olmasının diğer bir sebebi, literatürde daha önce belirtildiği gibi Ni katalizörlü polikondenzasyon tepkimesi sırasında belki de debrominasyon nedeniyle kendi kendine sonlanmasıdır.



Şekil 1. PKL nin 4B (a) ve takip eden PPF nin 6 (b) ve 5 (c) ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumları



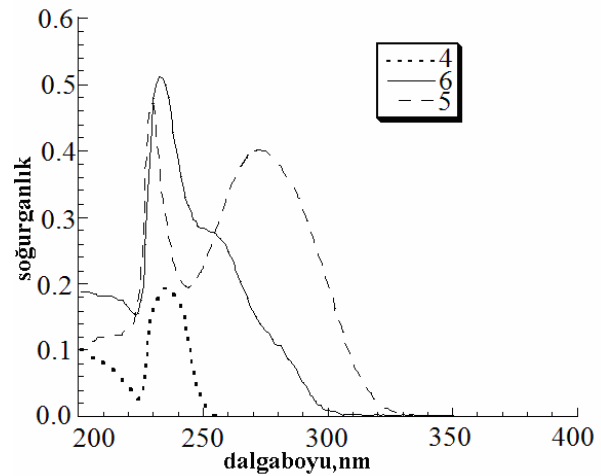
Şekil 2. 4B, 5 ve 6 Polimerlerinin GPC kromatogramları

PKL ve ilgili PPF'nin CH_2Cl_2 çözültisinde elde edilen UV spektrumları arasında belirgin farklar vardır (Şekil 3). 232 nm'de görülen makromonomere ait maksimum soğurma bandı PPF'nin UV spektrumunda da şiddetli şekilde görülmektedir. UV spektrumunda 6 no'lu polimerin 250 nm'de görülen omuz, polifenilen oluşumunu göstermektedir ve 271 nm'de gözlenen geniş pik PPF zincirlerini gösteren bir başka kanıttır.

Öte yandan, PKL'dan PKL-b-PSt makromonomeri sentezlemek için, uçtaki OH grupları 4-

bromometil benzen ile reaksiyona sokularak ATRP için elverişli yeni bir makrobaşılatıcı sentezlenmiş ve stiren ile polimerizasyonundan blok kopolimer elde edilmiştir. Çift fonksiyonlu başlatıcının (7) kloroformda alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 4b) 8.13-7.91, 7.55-7.34 ve 4.60-4.52 ppm'de yeni grupların oluşumunu göstermiştir.

Aynı zamanda, KL'nun ROP'unda kullanılan başlatıcıya ait olan ve 5.09-5.02 ppm'de görülen $\text{CH}_2\text{-O}$ protonları da polimer 7'nin spektrumunda



Şekil 3. PKL (4) ve 5 ve 6 no'lu PPF lerin UV spektrumları

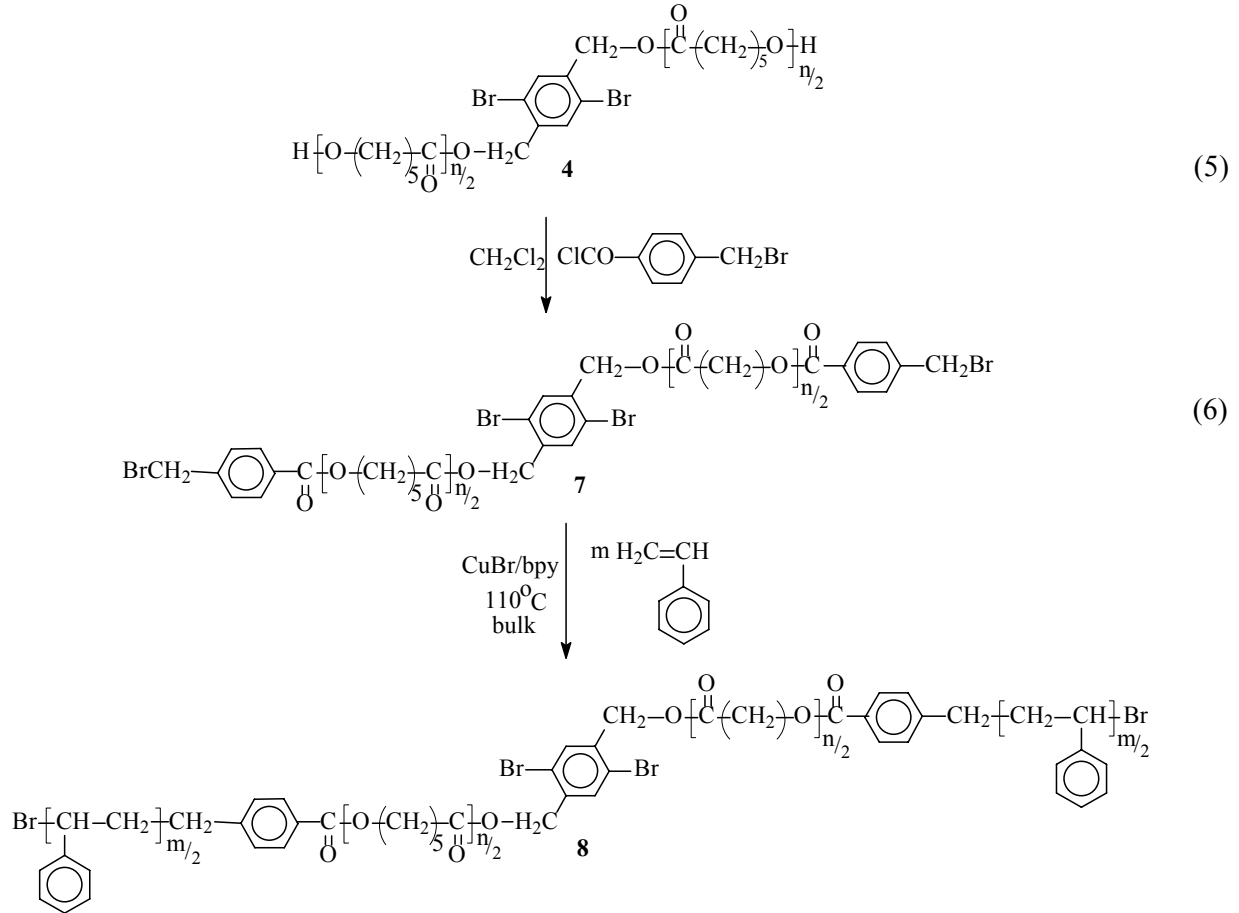
görülmüştür. Bunun ötesinde PKL spektrumunda bulunan CH₂-OH protonları görülmemiştir ve 4.30- 4.22 ppm'deki pikler yeni oluşan uçlardaki CH₂-Br gruplarına aittir. Kopolimer 8'in ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4a) PSt ve PKL bloklarına ait pikler tanımlanmıştır. 2,5-dibromo-1,4(dihidroksimetil) benzenin pikleri (7.61-7.52 ve 5.21-5.08 ppm) kopolimerde de mevcuttur. Ek olarak, bu pikler polimer 4 ve 7'de olduğu gibi, PKL bloğunun polimerizasyon derecesinin hesaplanmasını da mümkün kılmıştır. n_{CL}= 25 değeri polimer 7 için hesaplanandan çok az daha yüksektir. Aynı hesaplama PSt için kullanıldığında n_{St}=19 bulunmuştur. Bu sebeple, ¹H-NMR spektrumundan bulunan 5200 molekül ağırlığı daha güvenilirdir ve ileriki hesaplamalarda bu değer kullanılmıştır.

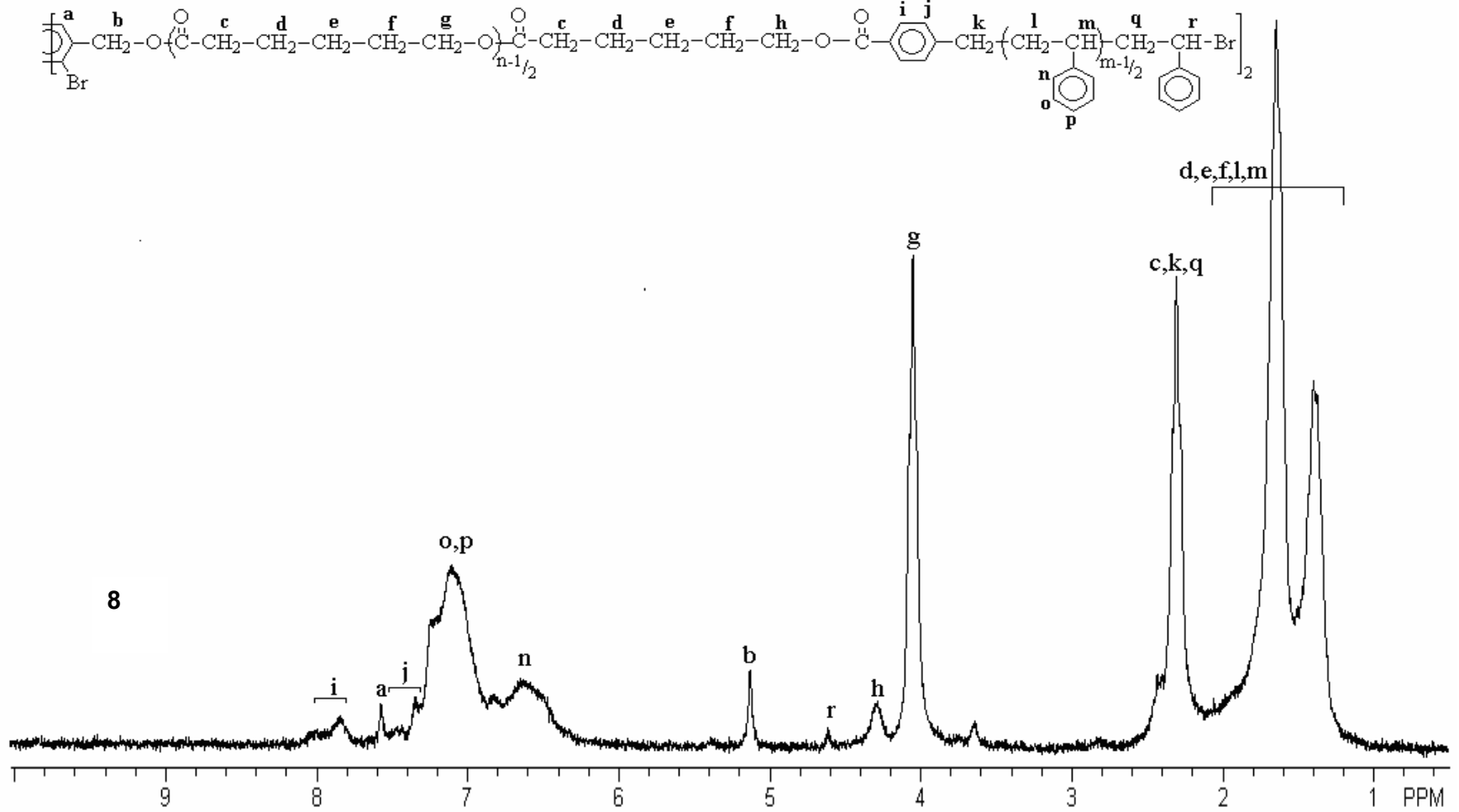
Tablo 2'de görüldüğü gibi ¹H-NMR ve GPC'den elde edilen molekül ağırlıkları birbirlerinden farklıdır. Bu, GPC kalibrasyon grafiğindedir. PSt standartlarına göre kalibre edil-

diği için, kopolimerdeki PKL bileşeni sonucun farklı çıkmasına sebep olabilir.

Blok kopolimer 20 ve 2,5-dihexzilbenzen-1,4-diboronik asit, Suzuki kopolikondenzasyon metodunda kullanılarak PKL-b-PSt yan zincirleri içeren PPF'ler sentezlenmiştir. Oluşan PPF'lerin ¹H-NMR spektrumunda heksil gruplarının varlığı 0.66 ve 0.99 ppm' de görülen alifatik CH₃ pikleriyle kanıtlanmıştır. Bunun ötesinde, Şekil 5'teki spektrumda I_q/6 ≈ I_g/2n_{CL}, ilişkisi de görülmektedir. I_q ve I_g heksil grubuna ait sırasıyla CH₃ ve PKL ye ait O-CH₂ protonlarının sinyal şiddetleridir. Bu, PPF'lerin yapısında, PSt zincirlerinin ve heksil gruplarının eşit miktarlarda (alternatif) bulunduğunu göstermiştir.

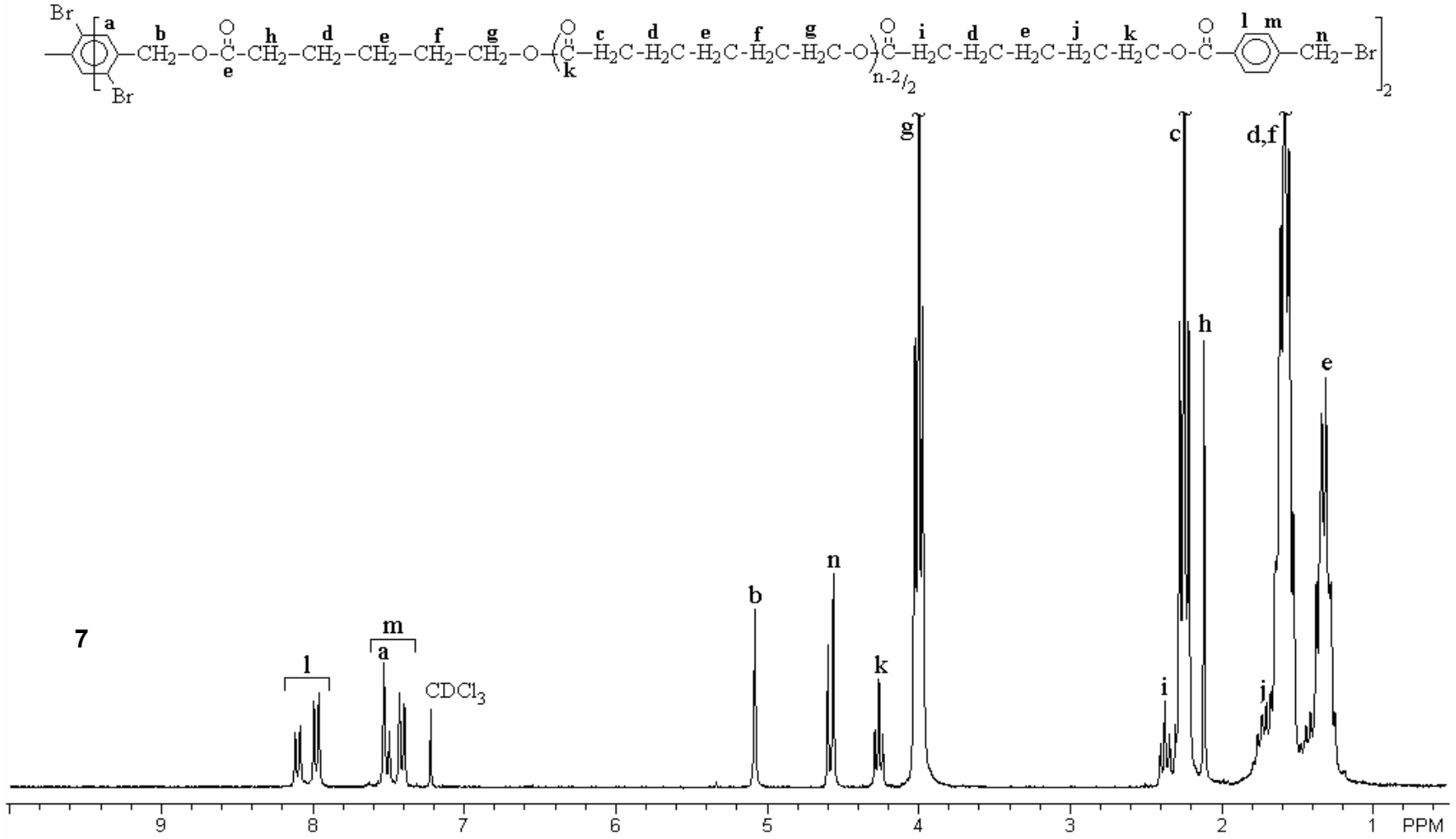
PPF'lerin (9) yüksek polidispersiteli (M_w/M_n = 2.87) ve yüksek molekül ağırlıklı (M_nGPC=62800) olması pikin genişlemesine ve uç grupların ¹H-NMR ile tanımlanamamasına sebep olmuştur. GPC ile ölçülen molekül ağırlığı,



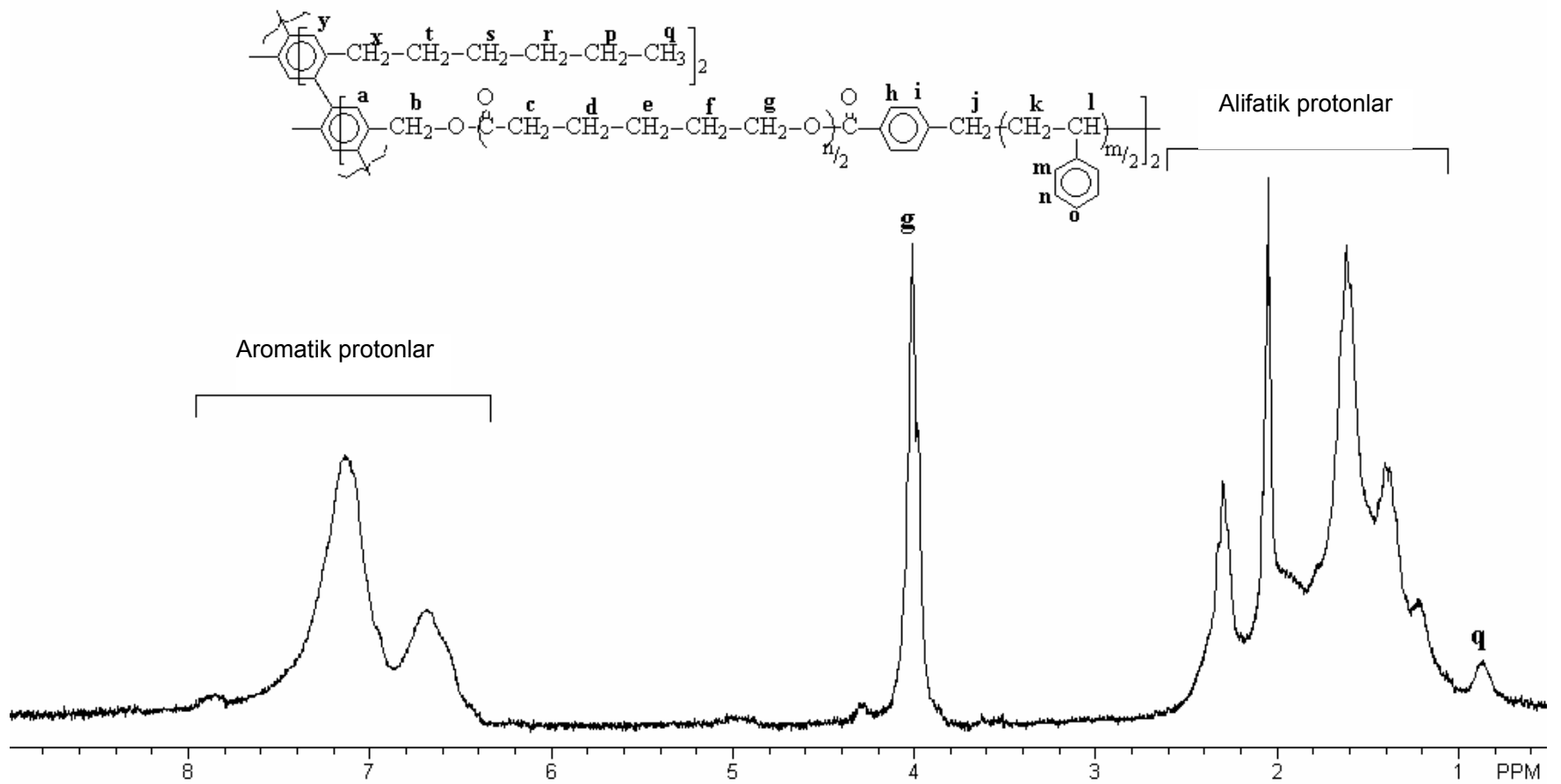


Şekil 4a. Benzil Bromür fonksiyonlu PCL-b-PS kopolimerinin(8) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Poli(p-fenilen) sentezi



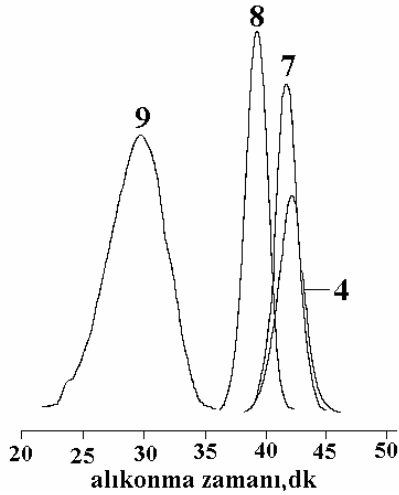
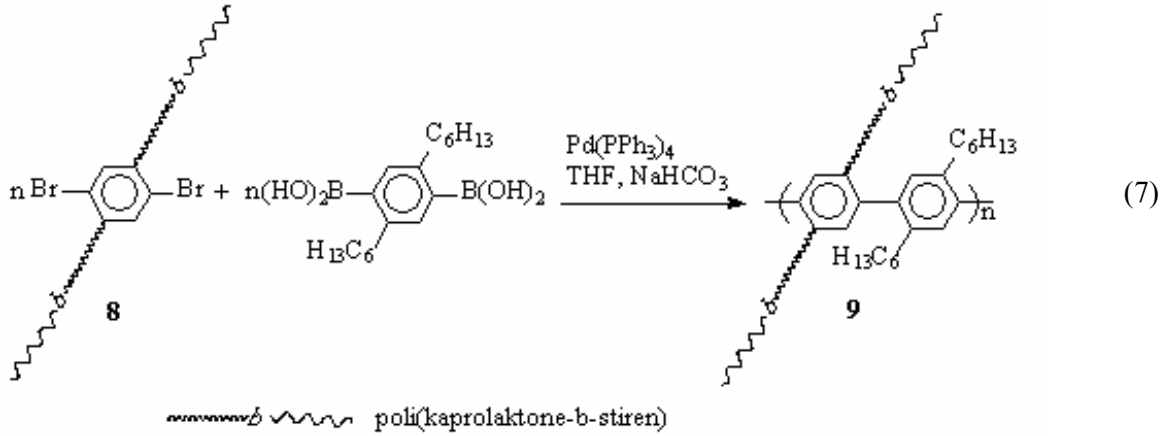
Şekil 4b. Benzil Bromür fonksiyonlu PKL(7) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



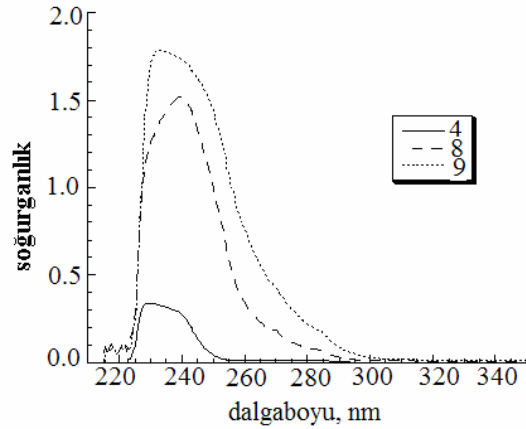
Şekil 5. PKL-b-PSt yan zincirleri içeren PPF lerin ¹H-NMR spektrumu

Tablo 2. PKL bazlı polimerlerin moleküler ağırlıkları

Polimer	Mn _{H¹NMR}	Mn _{GPC}	PDI
4	3050 (n _{CL} =24)	4270	1.12
7	3300 (n _{CL} =24.6)	5300	1.11
8	5200 (n _{CL} =25, m _{St} =19)	11500	1.07



Şekil 6. Polimerlerin GPC kromatogramları



Şekil 7. Polimerlerin UV spektrumları

oluşan yapının yüksek derecede dallanmış ve tarak şeklinde bir yapıda olmasından dolayı tam olarak bir sonuç vermeyebilir. Ancak, Şekil 6'da PPF pikinin makromonomere göre önemli bir derecede yüksek molekül ağırlığına kaydığını ve yeni bir polimerin oluştuğunu göstermektedir.

PKL(4), PKL-b-PSt blok kopolimer (20) ve PPF(21)'in Şekil 7'deki UV spektrumları aynı konsantrasyonda CH₂Cl₂ çözeltisinde ölçülmüş-

tür. 225-250 nm arasında görülen soğurma bandlarının şiddetleri sırasıyla 4<20<21 şeklindedir. 4 ve 20 polimerlerinin

arasındaki büyük fark yeni eklenen PSt bileşenin aromatik halkalarından, 21'in daha yüksek soğurma şiddeti ise PPF oluşumdan kaynaklanmaktadır. Bunun yanısıra, 270 ve 285 nm bandlarında görülen omuzlar PPF oluşumunun başka bir kanıtı olarak görülebilir.

Kaynaklar

- Advincula, R.C., Xia, C. ve Inaoka, S., (2000). Conjugated fluorene- and polyfluorene-containing polymers using the ionene precursor route: Cross-linked light-emitting polymer materials., Abstracts of Papers of the A.C.S., 219:406-Polymer.
- Berresheim, A.J., Müller, M. ve Müllen, K., (1999). Polyphenylene nanostructures, *Chemical Reviews*, **99**, 1747-85.
- Carlbon, L.H. ve Pappas, S.P., (1977). Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate and methyl acrylate with ¹⁴C-labeled benzoin methyl ethers, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **15**, 1381-91.
- Cianga, I. ve Yagci, Y., (2001). Polystyrene macromonomer with boronic acid propanediol diester functionality prepared by ATRP for synthesis of comb-like polyphenylenes, *Polymer Bulletin*, **47**, 17-24
- Cianga, I., Hepuzer, Y. ve Yagci, Y., (2002). Poly(p-phenylene) graft copolymers with polytetrahydrofuran/polystyrene side chains, *Polymer*, **43**, 2141-9.
- Francois, B., Widawski, G., Rawiso, M. ve Cesar, B., (1995). Block-copolymers with conjugated segments - synthesis and structural characterization, *Synthetic Metal*, **69**, 463-66.
- Grem, G. ve Leising, G., (1993). Electroluminescence of wide-bandgap chemically tunable cyclic conjugated polymers, *Synthetic Metal*, **57**, 4105-10.
- Matyjaszewski, K., (1998). Controlled radical polymerization; ACS Symposium Series; Washington DC, **685**.
- Rehahn, M., Schluter, A.D. ve Wegner, G., (1990) Soluble poly(p-phenylene).3.Variation of the length and density, *Makromolekular Chemistry and Physics*, **191**, 1991-2003.
- Schluter, A.D. ve Wegner, G., (1993). Pd and Ni catalyzed polycondensation - the key to structurally defined polyarylenes and other aromatic polymers, *Acta Polymer*, **44**, 59-69.
- Witteler, H., Lieser, G., Wegner, G. ve Schulze, M., (1993). Textures of liquid-crystalline phases of substituted poly(p-phenylene)s, *Makromolekular Chemistry and Physics, Rapid Communication.*, **14**, 471.
- Yamamoto, T., (1992). Electrically conducting and thermally stable pi-conjugated poly(arylene)s prepared by organometallic processes, *Progress in Polymer Science*, **17**, 1153.
- Yurteri, S., Cianga, I. ve Yagci, Y.,(2003). Synthesis and characterization of α - ω telechelic polymers by ATRP and coupling processes, *Macromolekular Chemistry ans Physics*, **204**,1771.