

# POLİMER DESTEKLİ ORGANOKALAYHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN YAPIMI VE HALKA KAPANMA REAKSİYONLARINDA KULLANIMI

Hasan ÖZYILDIRIM\*, Ömer ZAIM\*\*

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı geniş bir kullanım alanı olan kalay hidrürlerin reaksiyon sonrası saflaştırma problemlerini minimuma indirmek için bir polimere bağlayarak kullanmaktır. İlk olarak MA 280 000 olan lineer polistiren ile çalışılmış, bu polimere önce brom bağlanmış, ardından bu bromun farklı alkil grupları ile yer değiştirilmesi denenmiştir. Lineer polimerin n-BuLi ile kullanılması sorun olduğundan kullanımından vazgeçilmiştir. Toz halindeki çapraz bağlı polimerlerden de aynı nedenle vazgeçilerek ticari olarak satılan XAD4 tipi boncuk 20-50 mesh büyüklüğündeki polimerler ile çalışmalar yapılmıştır. Amacımıza uygun çapraz bağlı polimerler süspansiyon polimerleşmesi ile de elde edilerek kullanılmıştır. Yapılan deneylerle çok değişik boyutlarda ve çapraz bağlı yapıya sahip polimerler elde edilmiş ama bu polimerler ile de yapılan çalışmalarda polimer destekli kalay hidrür bileşiği oluşmamıştır. Amacımızı gerçekleştirmek için çalışmalarda monomerlerden başlanılmasına karar verilmiş, bunun için ilk olarak DVB ile Bu<sub>2</sub>SnHCl reaksiyona sokularak, sonraki aşamada polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Bu polimerleşme; süspansiyonel, çözelti polimerleşmesi ve kütle polimerleşmesi olarak da yapılmıştır. Bunlardan süspansiyonel polimerleşmeden sonuç alınmadığı için vazgeçilmiş, diğer iki çalışmadan ise istenilen sonuç alınmıştır. Elde edilen polimer hem LiAlH<sub>4</sub> hemde DIBAL-H ile indirgenmiş, LiAlH<sub>4</sub> ile daha iyi sonuç alınmıştır. Amaçlanan polimer elde edilince aktifliğini incelemek için oktil bromür ile reaksiyona sokulmuş ve oktil bromürün indirgendiği gaz kromatografisi, TLC ve IR spektrumu ile ispatlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Polimer, polistiren, organokalay reaktifleri, polimer destekli organokalay reaktifleri,

## SUMMARY

### SYNTHESIS OF POLYMER-SUPPORTED ORGANOTINHYDRIDE REAGENTS AND THEIR USE IN CYCLIZATION REACTIONS

The purpose of this study is to prepare polymer-supported organotin hydrides, which have a wide range of use, so that, purification problems may be eliminated. First of all, linear polystyrene (MA 280 000) was used in our studies. Initially, bromine was attached, followed by some different alkyl groups. We stopped working with this polymer due to problematic use of n-BuLi, and then it was done with the powdered cross-linked resins for the same reason. Instead, commercially available XAD4 bead resin (20-50 mesh), which can easily be swollen in appropriate solvents, became the one worked with. We tried to synthesize the desired resin, which was appropriate for our purpose, by suspension polymerization with different degree of cross-linking and with different "mesh" size. We classified synthesized resins using different size of the sieves and worked with these resins. The studies that have been done with these resins have also not helped us to get the polymer-supported organotin compounds. As a result, tin compound was connected to monomer by reacting DVB with Bu<sub>2</sub>SnHCl, followed by the polymerization which has been

\* Arş. Gör. Dr. Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü

\*\* Prof. Dr. Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü

performed via suspension polymerization, solution polymerization, and bulk polymerization. Suspension polymerization was dropped because it didn't give expected results. Yet, other two studies that have been done via solution and bulk polymerization did give expected results. Obtained resins were reduced both with  $\text{LiAlH}_4$  and with DIBAL-H. The results obtained from the reduction reactions with  $\text{LiAlH}_4$  were more satisfactory.

After synthesizing the desired reagent, we test the activity by using 1-bromooctane and monitored the reaction with TLC, GC and IR proofing the reduction of 1-bromooctane to octane

**Keyword:** Polymer, polystyrene, organotin reagents, polymer supported organotin reagents,

## GİRİŞ:

Polimer kimyasında “*destekli*” tanımı, belirli oranlarda, karışık veya düzgün bir şekilde bir polimer zincirine bağlanmış olan reaktif grupların oluşturdukları polimer yapıları anlamında kullanılmaktadır. Burada destek, reaktif grubun bağlı olduğu polimer veya kopolimerdir. Bu polimerler çapraz bağlı veya lineer olabilmektedir. Reaktif gruplar, polimer zincirinin sağladığı bu desteğe, doğrudan veya bazı alifatik gruplarla birlikte bağlanabilmektedir.

Son yıllarda polimer destekli reaktifler ile çalışmalarda çok önemli gelişmeler olmuştur. Kombinatorial kimya adı altında yeni bir kimya dalı ortaya çıkmıştır. Hatta ticari olarak belirli grupların bağlı olduğu polimerler satılmakta bu polimerlerden uygun olanı alınarak bilimsel amaçlarla kullanılmaktadır. (Daniel, Villalgordo, 1998) Ayrıca biyokimyada da çok geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Artık bu yöndeki çalışmalar bir endüstri halini almıştır.

Polimer destekli bileşiklerle çalışmanın en önemli, yararları şöyle özetlenebilir:

1. Polimer destekli reaktifler, süzülerek safsızlığa neden olmadan kolayca ortamdan ayrılabilir.
2. Saflaştırma kolaylığı nedeniyle yapılan reaksiyonun verimini arttırmak amacıyla normalden daha fazla miktarda reaksiyona sokulacak olan reaktif madde, polimer destekli olduğu için, sorun yaratmayacaktır.
3. Bir polimer destekli reaktifin kullanıldığı bir reaksiyonda harcanan reaktif rejenere edilerek yeniden geri kazanılabilir, bu da hem zaman hem ekonomi açısından önemlidir.
4. Endüstrideki uygulamalarında, neredeyse tüm polimer reaksiyonlarından sonra yapılması gereken, polimerlerin filtrelenmesi ve yıkanması işlemleri için bir sürekli proses kurulabilir.
5. En önemli yararlarından biride, organokalay bileşikleri gibi monomer haldeki çözünebilir, kokulu, uçucu ve özellikle toksik olan reaktiflere bir çapraz bağlı veya lineer polimer desteği sağlanarak bu özelliklerin ortadan kaldırılabilmesidir. Ayrıca toksik olmamaları açısından çevreye verecekleri zararlarda asgari düzeye indirilmiş olur.

## MATERYAL ve METOD

### DeneySEL ÇALIŞMALAR:

#### Çapraz bağlı (boncuk) polistirenin $Tl(Ac)_3$ katalizörlüğünde bromlanması

500 ml lik iki boyunlu cam balona geri soğutucu ve damlatma hunisi takıldı. 10 g çapraz bağlı polimer 150 ml  $CCl_4$  de şişirildi. 0.59 g (1.8 mmol)  $Tl(Ac)_3 \cdot 3H_2O$  katılarak karanlıkta 30 dakika karıştırıldı. 10 ml  $CCl_4$  içinde 6.8 gr (0.042 mol) brom damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş katıldı. Reaksiyon karışımı 2 saat oda koşullarında karıştırıldıktan sonra 2 saat geri yıkama yapıldı. (Süre daha uzun tutulursa polimerler parçalanıyor.) Bromun rengi tamamen kaybolduktan sonra filtre edildi. Sırayla  $CCl_4$ , aseton,aseton-su karışımı, aseton, benzen ve en son olarak metanol ile sokslet cihazında yıkandı.  $40^\circ C$  de vakum altında 24 saat kurutuldu. IR: 2928, 1587, 1484, 1443, 1401, 1072, 1020, 822, 755, 700,  $537\text{ cm}^{-1}$

#### Çapraz bağlı polistiren ile klorometiletil eterin reaksiyonu

100 ml' lik 2 boyunlu balona geri soğutucu ve damlatma hunisi takıldı. Balonun içinde 0.95 g çapraz bağlı polistiren, 3 ml  $CCl_4$  ve 1.2 g (12.7 mmol) klorometiletil eter karıştırıldı. Damlatma hunisine 1 ml  $CCl_4$ , 1 ml klorometiletil eter ve 0.4 ml  $SnCl_4$  karışımı  $0^\circ C$ ' de damla damla balonda karışmakta olan çözeltiye katıldı. 2 saat sonra deney sonlandırıldı. Filtre edildi. Aseton, metanol ve eter ile yıkandıktan sonra sokslet cihazında THF ile 4 saat yıkandı. Vakumda  $30^\circ C$ ' de kurutuldu. IR: 2928, 1600, 1553, 1260, 1017, 864, 793, 707,  $520\text{ cm}^{-1}$

#### Divinil benzen $Bu_2SnHCl$ ' ün radikalik katılması ve ürünün stiren ile çözücü içinde polimerleştirilmesi

2 Boyunlu cam balon içinden argon geçirilerek 6.15 g (47 mmol) DVB, 7.15 g (23.5 mmol)  $Bu_2SnCl_2$  ve 0.15g AIBN balon içinde karıştırıldı. 5.6 g (23.5mmol) taze hazırlanmış  $Bu_2SnH_2$  katılarak karışım  $30-35^\circ C$  arasında 36 saat çalkalandı. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile sürekli takip edildi. Başlangıç maddeleri tamamen kaybolunca reaksiyon bitirildi. Bu karışıma 2.08 g (20mmol) stiren katıldı ve tüm karışım 20 ml benzen içinde çözülerek kontrollü olarak ısıtıldı.  $70^\circ C$  üzerinde polimerleşme başladı. Polimer bir kütle halinde oluştu. Reaksiyon tamamlanarak aseton içinde çöktürüldü, filtre edildi. Sırayla aseton, dietileter, metanol ile yıkandı. Aseton ile sokslet cihazında 4 saat yıkama yapıldıktan sonra  $40^\circ C$ ' de vakumda kurutuldu. IR: 2928, 1600, 1488, 1452, 1075, 758, 700,  $540\text{ cm}^{-1}$

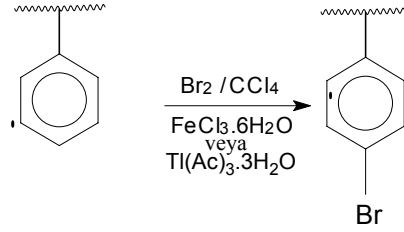
Not: Ayrı bir deneyde yukarıdaki şartlar kullanılarak benzen kullanılmadan polimerleşme gerçekleştirildi.

#### Polimer Destekli Organokalay Klorürün $LiAlH_4$ ile indirgenmesi

İki boyunlu 100 ml cam balonun bir ucuna geri soğutucu diğerine damlatma hunisi takıldı. Düzenekten argon gazı geçirildi. 4 g para-n-dibutilkalayklorür polistiren 10 ml kuru THF içinde oda koşullarında 2 saat şişirildi. Argon altında 5 ml THF içinde 1.14 g (30 mmol)  $LiAlH_4$  hazırlanarak damlatma hunisinin içine konuldu. Yavaşça bir saat içinde vortex cihazında çalkalanarak damlatıldı. Bütün gece çalkalanmaya bırakıldı. Polimer ters çevrilmiş huni kullanarak argon altında filtre edildi ve birkaç kez kuru THF ile yıkandı. Vakumda oda koşullarında kurutuldu IR spektrumunda  $1801\text{ cm}^{-1}$  de Sn-H piki gözlemlendi.

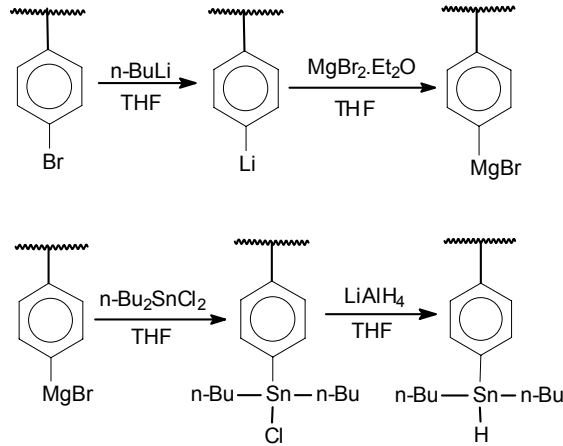
## ÇALIŞMALARDA KULLANILAN YÖNTEMLER:

İlk çalışmalarda lineer polistiren kullanıldı. Lineer polistirene (MA 280.000) önce bromlama yapıldı. Bromlama işleminde  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Tl}(\text{Ac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kullanıldı. Bromlama işleminde kullanılan  $\text{Tl}(\text{Ac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Lewis katalizörü ile daha saf ürün elde edildiği için tercih edildi. (M.J. Farral, J.M.J. Fréchet.,1976) (Şekil 1)



Şekil 1: Polistirenden bromopolistiren eldesi

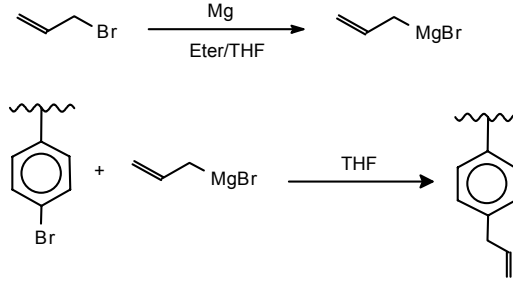
Elde edilen p-brom polistiren birkaç basamakta polimer destekli kalay hidrürüne dönüştürüldü. (N.M.Weinshenker, G.A Crospy ve J. Y Wong, 1975)) (Şekil 2)



Şekil 2: p-bromopolistirenden polimer destekli kalayhidrür hazırlama basamakları

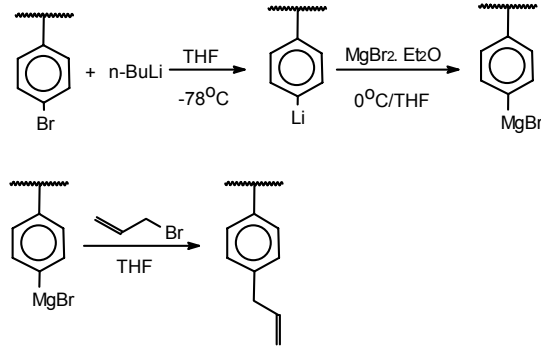
Bu reaksiyonlarda amaçlanan polimer destekli kalay hidrür bileşiği elde edilmiş olmasına rağmen ürünün çabuk bozunması nedeniyle önce stiren halkasına alkil grupları bağlanıp daha sonra alkil gruplarının ucuna organokalay bileşiği bağlayarak daha kararlı polimer destekli organokalay hidrürler elde edilmek istendi ve bu yönde çalışmalara ağırlık verildi.

p-brom polistiren ile allil bromür reaksiyonu denendi. Bu amaçla önce allil bromür Grignard reaktifine dönüştürüldü Sonra lineer p-bromo polistiren (MA 280 000) ile reaksiyona sokuldu.(Şekil 3)



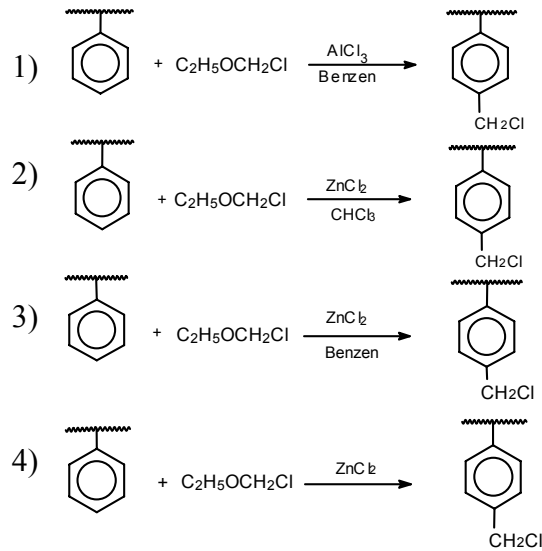
Şekil 3: Lineer p-bromopolistirenin Grignard reaktifi ile reaksiyonu

Allil grubunun bağlanması için literatürde kullanılan yöntemle benzer bir yöntem denendi. (N.M.Weinshenker, G.A Crospy ve J. Y Wong, 1975 ) (Şekil4)



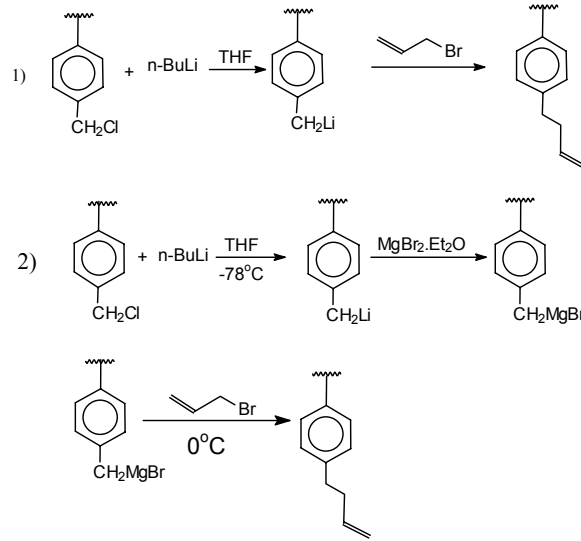
Şekil 4: p-bromopolistiren ile allil bromürün reaksiyon basamakları

Başka bir çalışmada polistiren Lewis asitleri katalizörlüğünde, klorometil etil eter ile reaksiyona sokuldu. Bunun için birkaç yöntem denendi. (P.Hudge, D.C.Sherrington, 1980) (Şekil5)



Şekil 5: Polistiren ve klorometil etil eterin reaksiyonları

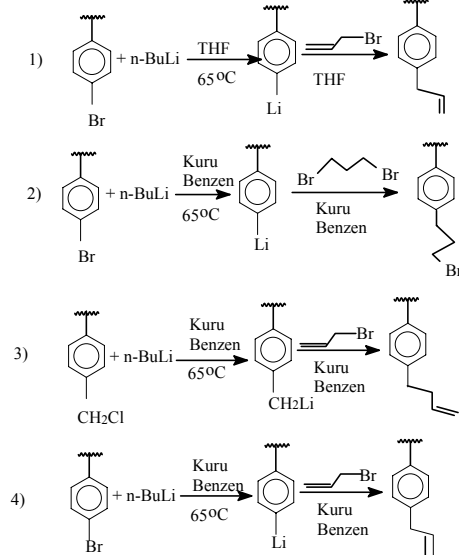
Elde edilen p-kloro metil polistiren halkasına allil bromür bağlamak için bir seri reaksiyon denendi (Şekil 6)



Şekil 6: p-klorometil polistiren ile allil bromürün reaksiyonları

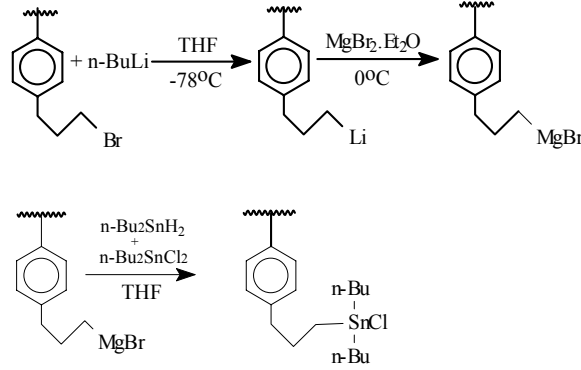
Bu çalışmalarda alkil grupları bağlanmış olmasına rağmen polimere organokalay bileşikleri bağlanamadı. İstenilen sonuç alınamayınca hazır boncuk makroporöz özellikteki polimer alınarak çalışmalara bu şekilde devam edildi. Çalışmalar için önce XAD4 tipi polistiren tercih edildi. Bu polimer 20-60 mesh büyüklüğünde çapraz bağlı özellik göstermekte ve THF içinde şişebilmektedir. Bu polimer ile de organokalayhidrür bileşiği oluşturulamadı. Aynı bir reaksiyon olarak XAD4 polimeri ile klorometil etil eter, SnCl<sub>4</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> katalizörlüğünde klorometil bağlanma reaksiyonları gerçekleştirildi. Sonraki aşamalarında ise allil grubu bağlanamadı

Farklı bir yöntem olarak daha önce yapılmış bir çalışmadan yararlandı. (M.J. Farral, J.M.J. Fréchet.,1976) Bu amaçla çapraz bağlı polimer önce 65°C de n-BuLi ile reaksiyona sokulduktan sonra farklı dibromo alkil grupları ile ve allil bromür ile reaksiyonları denendi. (Şekil 7)



Şekil 7: p-klorometil polistiren ile allil bromür ve dibromo alkanların değişik koşullardaki reaksiyonları: (Dibromoalkan olarak 1,2-dibromo etan; 1,3-dibromo propan ve 1,4 dibromo bütan kullanıldı)

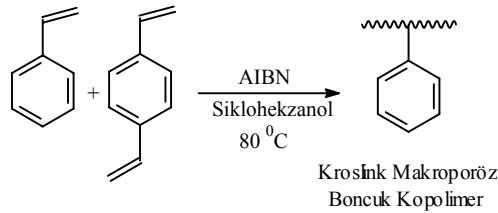
Stirenin 4- pozisyonuna Şekil7'deki 2. denkleimde elde edilen alkil halojenür bağı polistiren ile organokalay bileşiğinin reaksiyonları denendi.



**Şekil 8: Alkil halojenür bağı polistiren ile organokalay bileşiğinin reaksiyon denklemi** <sup>(a)</sup>Deneylerde boncuk ve toz halindeki çapraz bağı polimerler kullanılmıştır. <sup>(b)</sup>Bu çalışmada elde edilen ürünün indirgenmesi yapılamamıştır.)

Burada amaçlanan polimer destekli organokalay klorür elde edilemeyince reaksiyonların yönü monomerlere kaydırıldı. monomer olarak stiren, çapraz bağ yapıcı olarak divinilbenzen (DVB) kullanılarak değişik boyutlarda ve kroslink özelliklerde polimerler elde edilmeye çalışıldı.

Deneyisel çalışmalarda süspansiyon polimerleşmesi sistemleri kuruldu. Bu sistemlerde monomerlerden, mikroporöz ve makroporöz polimerler elde edilerek bu polimerler ile de farklı koşullarda, polimer destekli kalay hidrür bileşikleri elde etme reaksiyonları denendi. Bu amaçla değişik kaynaklardan yararlanıldı. (D.C.Sherrington ve P.Hodge 1980; Oğuz Okay, 1986) Süspansiyon polimerleşmesinde temel amaç su ve organik faz olan iki ayrı fazı bir arada bir mekanik karıştırıcı ile karıştırarak organik fazı su içinde kürecikler halinde dağıtmak ve her bir kürenin içinde ayrı ayrı polimerleştirme gerçekleştirmektir. Bu deneylerde DVB ve stiren oranları değiştirilerek farklı kroslink özellikte polimerler elde edildi.

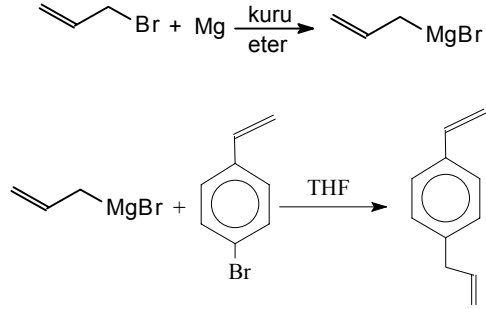


**Şekil 9: Süspansiyon polimerleştirilmesi ile kroslink polimer eldesi**

Bu yöntemle yapılan %5 ve %12 kroslink polimerler ile önce p-brompolistiren elde edildi. Bu reaksiyon sorunsuz yürümektedir.(Şekil1) %5 ve %12 kroslink polimerler ile Şekil 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 deki deneyler tekrarlandı. Sonuçlar karşılaştırıldığında ticari olarak satılan toz ve XAD4 tipi kroslink polimerlere benzer şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Farklı olarak çözücü içinde daha iyi şişmekte ama daha kolay parçalanmaktadır. Polimerlerin parçalanmasını azaltmak için mekanik karıştırıcı ile karıştırmak ve çözücü oranını yüksek tutmak gerekmektedir. %1 ve %2 kroslink polimerler de elde edilmesine rağmen şişerek çok çabuk parçalanması nedeniyle kullanımından vazgeçildi.

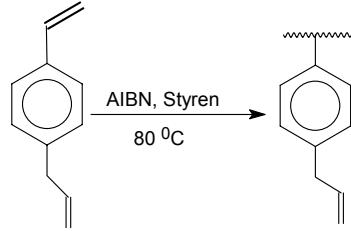
Diğer yandan monomerden başlayarak aynı polimerleri elde etmek için yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

İlk olarak allil magnezyum bromür p-bromostiren ile reaksiyona sokulmuştur



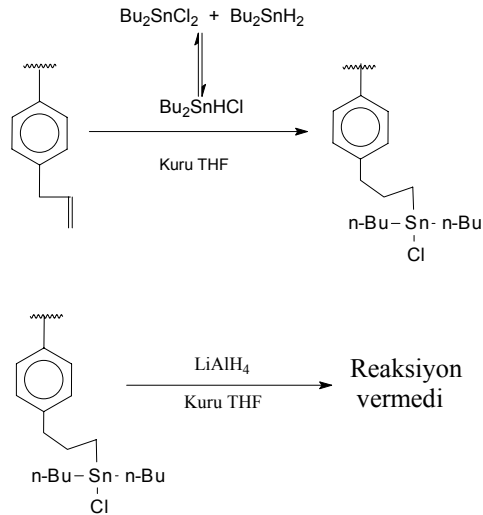
**Şekil 10: Grignard reaktifi ile stirenin reaksiyonu**

Daha sonra polimerleştirme işlemine geçilmiş ve p-allil stiren, stiren ile karıştırılarak AIBN aracılığıyla radikalik olarak polimerleştirilmiştir.



**Şekil 11: p-allil stirenin polimerleşmesi**

Oluştığı varsayılan polimer allilik yapıdaki çift bağa dibütilkalay grubu bağlamak amacıyla ışık altında bir reaksiyon gerçekleştirilmiştir. (Şekil 12)

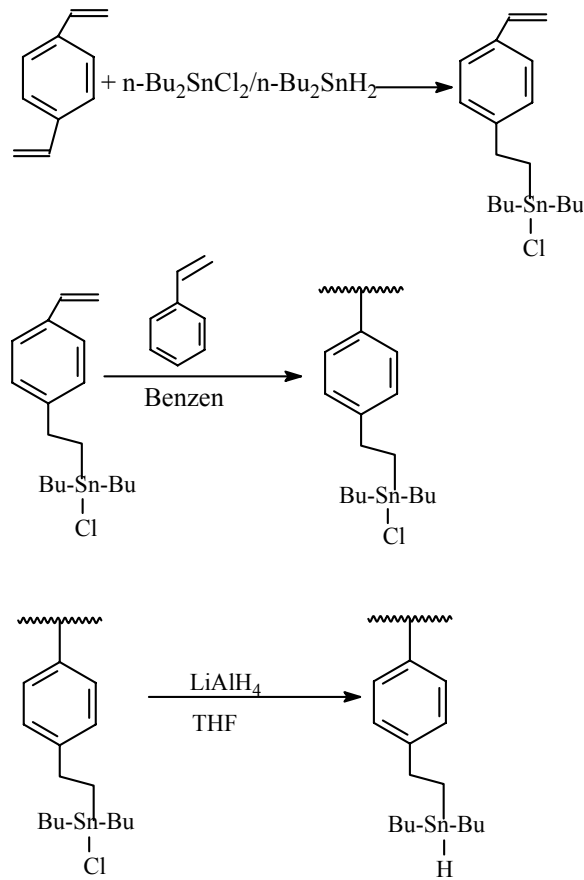


**Şekil12: p-allil polistiren ile organokalay bileşiğinin katılma ve indirgenme reaksiyonları**



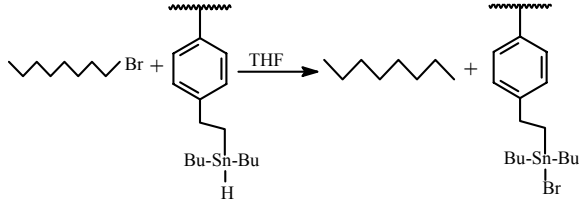
Monomer kullanılarak yapılan çalışmalardan biride DVB ile  $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  ve  $n\text{-Bu}_2\text{SnH}_2$  karışımının reaksiyonudur. DVB'e, dibutilkalayklorür bileşiği bağlandıktan sonra süspansiyon polimerleştirilmesi ile boncuk polimerler elde edilmeye çalışıldı. ( U. Gerigk, M. Gerlach, P. Neumann, 1990)

Reaksiyon pek çok kez tekrarlanarak en uygun reaksiyon koşulları bulunmaya çalışıldı. Bu çalışmaların sonucunda en iyi yöntemin DVB halkasına organokalay bileşiğini bağladıktan sonra elde edilen ürün ile stirenin AIBN katalizörlüğünde yavaşça polimerleşmesidir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenildiğinde yapılmaya çalışılan polimer destekli organo kalayhidrür bileşiği elde edildi. (Şekil 13) Yapılan IR spektrumu sonucunda istenilen Sn-H bağının varlığında görülmesi gereken  $1801\text{ cm}^{-1}$  piki belirgin bir şekilde gözlemlendi. Deneyden sonra yapılan analiz sonucunda polimerde % 24- 26 oranında kalay bağlı olduğu görülmektedir



Şekil 13: Monomerlerden başlayarak polimer destekli organokalay hidrür bileşiği eldesi

Buraya kadar yapılan polimerler içinde en uygun olan ve indirgenebilen polimer destekli organokalay hidrür bileşiğinin aktifliğini incelemek için polimer ile oktilbromür kuru THF içinde reaksiyona sokuldu.(Verim %78) (**Şekil14**)



**Şekil 14: Polimer destekli kalay hidrür ile oktilbromürün indirgenme reaksiyonu**

Reaksiyon sonrası yapılan analizler polimer destekli kalay hidrür bileşiğinin indirgenme reaksiyonlarında aktif olduğunu göstermektedir. TLC, IR ve GC sonuçları da bu sonucu desteklemektedir

#### TARTIŞMA:

Reaksiyonlarda kullanılan lineer ve kroslink polistirenlerin tümünde bromlama işlemleri sorunsuz gerçekleşmektedir. Katalizör olarak  $FeCl_3$  yerine  $Tl(Ac)_3$  kullanıldığında elde edilen p-brom polistiren daha saf elde edilmektedir. Hem lineer hem de kroslink p-brom polistiren ile alil bromür ve dibromo alkan bileşikleri ile reaksiyonları gerçekleştirilmekte ama sonraki aşamada organokalay grubunun bağlanması gerçekleşmemektedir. Klorometiletil eter ile hem kroslink hemde lineer polimerler reaksiyona girmekte ve p-klorometil polistiren oluşmaktadır. Reaksiyon sırasında lineer polimerler kroslink özellik kazanmaktadır. Lineer polimerler ile çalışılırken karşılaşılan en önemli sorun n-BuLi ile yapılan reaksiyon sonucunda oluşan BuBr ve aşırı n-BuLi'un ortamdan uzaklaştırılması olmaktadır. Bu sorun kroslink polimerlerde yaşanmaması nedeniyle, bu tür yapıların kullanılması ve elde edilmesi tercih edildi. Süspansiyon polimerleştirilmesi ile istenilen büyüklükte ve kroslink özellikte polimerler elde edilmesine rağmen polimerlerin yapılışı pek çok faktöre bağlı olduğundan reaksiyon koşullarına çok dikkat etmek gerekmektedir Bu yöntemle elde edilen kroslink polimerler, XAD4 tipi polimere göre daha iyi şişmekte ama daha kolay parçalanmaktadır. (Monomer kullanarak polimer destekli organokalay hidrür bileşiği yapmak için yapılan başka bir çalışmada önce DVB'e organokalay bileşiği bağlandı.) Elde edilen organokalay bağlı bu monomer önce kroslink polimerleşmesi ardından  $LiAlH_4$  ile indirgenme reaksiyonları ile amaçlanan polimerler elde edildi

Bu deneysel çalışma sonuçları polimer destekli organokalay hidrürler yapmak için en uygun yöntemin monomerlerden başlayarak önce organokalay bileşiği bağlanması, ardından polimerleştirme ve indirgenme yapılmasının daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir. Bu polimerlerin indirgenme reaksiyonlarında aktiflikleri de ispatlanmış ama rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi, ayrıca organik reaksiyonlarda halka kapanma ve indirgenme reaksiyonlarında kullanılabilmesi için polimerin geliştirilmesi yönünde çalışmalara devam etmek gerekmektedir

## KAYNAKÇA:

Daniel Obrecht ve Jose M. Villalgorido. (1998) “*Solid-Supported Combinatorial and Parallel Synthesis of Small-Molecular-Weight Compound Libraries*” Pergamon

N.M. Weinshenker, G.A. Crospy ve J. Y. Wong, (1975) “*J.org.chem.*”, 40, 1966

P. Hodge and D.C. Sherrington (1980) “*Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis*” John Wiley & Sons Ltd.

M.J. Farral ve J.M.J. Fréchet. (1976), “*J.Org.Chem.*” 41, 3877

D.C. Sherrington ve P. Hodge, (1980) “*Preparation, functionalization, and Characteristics of Polymer Supports*” John Wiley & Sons LTD .

Oğuz Okay, (1986) “*Journal of Applied Polymer Science*” Vol.32,5533-5542,

Ursula Gerigk, Martin Gerlach, Wilhelm P. Neumann, Robert Vieler, Volker Weintritt, (1990) “*Polymer-Supported Organotin Hydrides as Immobilized Reagents for Free Radical Synthesis*”, Papers, Synthesis, 10 Jan., 448-452