

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**FOTO-“CLICK” (CuAAC) KİMYASIYLA AROMATİK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülşah DEMİR

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

UBAT 2014

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**FOTO-“CLICK” (CuAAC) KİMYASIYLA AROMATİK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gülşah DEMİR
(125101001)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

UBAT 2014

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 125101001 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Gül ah DEM RC**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**FOTO-“CLICK” (CuAAC) KİMYASIYLA Aİ KOPOLMERLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarıyla sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TA DELEN**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TA DELEN**
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. İsmail Gökhan TEMEL
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : **25 Ocak 2014**
Savunma Tarihi : **4 Şubat 2014**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalışmamın her aşamasında beni bilgilendiren ve yaptığım çalışmamın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca jüri üyelerim sayın Doç. Dr. . Gökhan TEMEL ve Yrd. Doç.Dr. Hüseyin ESEN hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu çalışmamı 112T528 nolu TÜBİTAK ve 2013/YL/028 nolu Yalova Üniversitesi BAP projeleri tarafından desteklenmiştir.

Ekim 2014

Gülşah DEMİR
(Kimyager)

Ç NDEK LER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
Ç NDEK LER	ix
KISALTMALAR	xi
EK L L STES	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. G R	1
2. TEOR K B LG	5
2.1 A 1 Kopolimerler	5
2.2 A 1 Kopolimerlerin Sentezi	5
2.2.1 Üzerine a ılama (Grafting onto):	6
2.2.2 Üzerinden a ılama (Grafting from):.....	7
2.2.3 Makromonomer Yöntemi (Grafting through):.....	8
2.3 Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri	9
2.3.1 Nitroksitle Büyütülmü Radikal Polimerizasyonu (NMRP).....	9
2.3.2 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	10
2.3.3 Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP)	10
2.4 Click Kimyası.....	11
2.5 Click Kimyası Tepkimelerinin Sınıflandırılması	12
2.5.1.1 Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılma tepkimeleri.....	12
2.5.1.2 Nükleofilik halka açılmaları.....	14
2.5.1.3 Diels-Alder tepkimeleri.....	14
2.5.1.4 Tiyol-Alken tepkimeleri.....	15
2.5.2 CuAAC “Click” Kimyasının Dezavantajları.....	15
2.5.3 CuAAC Click Kimyasında Kullanılan Katalizör Sistemleri.....	16
2.5.4 CuAAC “Click” Kimyasında Kullanılan Ligantlar	18
2.5.5 Foto-“Click” Kimyası	19
2.5.6 CuAAC “Click” Kimyasının Kullanıldığı Yerler	22
3. DENEYSEL KISIM	25
3.1 Malzemeler.....	25
3.2 Cihazlar	25
3.3 Alkin Uçlu Poli(epsilon kaprolakton) (PCL-Alkin) Sentezi	26
3.4 Azit Fonksiyonlu Poli(vinil klorür) (PVC-N ₃) Sentezi	27
3.5 Polistiren-rastgele-Poli(klorometilstiren) Sentezi	27
3.6 Azit Yan Fonksiyonlu Polistirenin (PSt-N ₃) Sentezi	28
3.7 PVC Tabanlı A 1 Kopolimerlerin Sentezi	28
3.8 PSt Tabanlı A 1 Kopolimerlerin Sentezi	28
4. SONUÇ VE ÖNER LER	31
5. SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇM	45

KISALTMALAR

AIBN	: Azobis(izobütiro)nitrit
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
CuAAC	: Bakır (I) katalizörlü azit-alkin dipolar siklokatılma tepkimesi
CDCl₃	: Dötero kloroform
Cu(II)Br₂	: Bakır (II) bromür
DMF	: Dimetilformamid
DMPA	: 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
¹H-NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
NMRP	: Nitroksitle büyütölmü radikal polimerizasyonu
M_n	: Sayıcı ortalama moleköl a ırlı 1
PMDETA	: <i>N,N,N',N'',N''</i> - pentametildietilentriamin
PDI	: Polidispersite indeksi
PSt	: Polistiren
PVC	: Poli(vinilklorür)
RI	: Kırılma indeksi
ROP	: Halka açılması polimerizasyonu
Si(CH₃)₄	: Tetrametilen silan
TEMPO	: Nitroksil 2,2,6,6- tetrametilpiperidinoksi
THF	: Tetrahidrofuran
T_g	: Camsı geçi sıcaklı 1
T_e	: Erime sıcaklı 1

EK L L STES

Sayfa

ekil 1.1 : Homopolimer ile kopolimer türlerinin gösterimi	1
ekil 2.1 : A ₁ kopolimerler	5
ekil 2.2 : A ₁ kopolimerlerin sentez yöntemleri i) üzerine a ₁ lama, ii) makromonomer yöntemi ve iii) üzerinden a ₁ lama	6
ekil 2.3 : Üzerine a ₁ lama yöntemi	6
ekil 2.4 : Üzerine a ₁ lama yöntemiyle polistiren- <i>a</i> <i>t</i> -poli(etilen oksit) kopolimerlerinin sentezi	7
ekil 2.5 : Üzerinden a ₁ lama yöntemi	7
ekil 2.6 : Üzerinden a ₁ lama yöntemiyle poli(vinil alkol) tabanlı a ₁ kopolimerlerin sentezi	8
ekil 2.7 : Makromonomer yöntemi	8
ekil 2.8 : Makromonomer yöntemiyle polistiren- <i>a</i> <i>1</i> -politetrahidrofuran a ₁ kopolimerlerin sentezi	9
ekil 2.9 : Nitroksitle büyütülmü radikal polimerizasyonun genel mekanizması	9
ekil 2.10 : Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması	10
ekil 2.11 : Halka açılması polimerizasyonun genel mekanizması	11
ekil 2.12 : Poli(epsilon kaprolakton)'un halka açılma polimerizasyonuyla sentezi	11
ekil 2.13 : Click kimyası konseptinin genel gösterimi	12
ekil 2.14 : 1,3-dipolar Huisgen siklokatılması reaksiyonları; A) termal katalizörsüz, B) bakır katalizörlü	13
ekil 2.15 : Bakır(I) katalizörlü azid-alkin dipolar siklo katılma tepkimesinin mekanizması	14
ekil 2.16 : Nükleofilik halka açılması	14
ekil 2.17 : Diels-Alder reaksiyonlarının genel gösterimi	15
ekil 2.18 : Tiyol-alken reaksiyonlarının genel gösterimi	15
ekil 2.19 : Bakır(I)'ın oksijenle bakır(II)'ye yükseltgenmesi	16
ekil 2.20 : 1,3-dipolar Huisgen azid-alkin siklokatılma tepkimesinde yan ürün oluşumu	17
ekil 2.21 : Click kimyası için bakır(I)'in e zamanlı üretilmesi	18
ekil 2.22 : Click reaksiyonunda ligant sistemleri	19
ekil 2.23 : Tiyol-Alken tepkimesinin genel mekanizması	20
ekil 2.24 : Polistiren-b-poly(- kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge $1 \times 1 \times 1$ ile ba ₁ latılmı CuAAC "Click" tepkimesiyle sentezi	22
ekil 2.25 : CuAAC "Click" tepkimesiyle a ₁ kopolimerlerin sentezi	23
ekil 2.26 : Polikarbonat tabanlı a ₁ kopolimerlerin antrasen-maleimit Diels-Alder "Click" tepkimesiyle sentezi	24
ekil 3.1 : Alkin uçlu poli(epsilon kaprolakton)'un sentezi	27
ekil 3.2 : Azit fonksiyonlu PVC'nin sentezi	27
ekil 3.3 : Polistiren-rastgele-poli(klorometilstiren) sentezi	28
ekil 3.4 : Azit yan fonksiyonlu polistirenin (PSt-N ₃) sentezi	28

ekil 4.1 : PVC- <i>asi</i> -PCL kopolimerlerin foto-“Click”tepkimesiyle sentezi	32
ekil 4.2 : PVC-N ₃ ve PVC- <i>a</i> <i>t</i> -PCL'nin FT-IR spektrumları	33
ekil 4.3 : PVC-N ₃ , PCL-Alkin ve PVC- <i>a</i> <i>t</i> -PCL'nin GPC kromatogramları.....	34
ekil 4.4 : PVC-N ₃ ve PVC- <i>a</i> <i>t</i> -PCL'nin ¹ H-NMR spektrumları.....	35
ekil 4.5 : PVC-N ₃ ve PVC- <i>a</i> <i>t</i> -PCL'nin DSC termogramları	35
ekil 4.6 : PSt- <i>a</i> <i>t</i> -PCL kopolimerlerin foto-“Click”tepkimesiyle sentezi.....	36
ekil 4.7 : PSt-N ₃ ve PSt- <i>a</i> <i>t</i> -PCL'nin FT-IR spektrumları	37
ekil 4.8 : PSt-N ₃ ,PCL-Alkin ve PSt- <i>a</i> <i>t</i> -PCL'nin ¹ H-NMR spektrumları.....	37
ekil 4.9 : PSt-N ₃ , PCL-Alkin ve PSt- <i>a</i> <i>t</i> -PCL'nin GPC kromatogramları	38
ekil 4.10 : PSt-N ₃ ve PSt- <i>a</i> <i>t</i> -PCL'nin DSC termogramları	38

FOTO-“CLICK” (CuAAC) KİMYASIYLA A1 KOPOLİMERLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

A1 kopolimer özellikle morfolojisi, faz davranışları vb. gibi spesifik özellikleri sayesinde her geçen gün büyük ilgi uyandırmaktadır. A1 kopolimerler genel olarak i) üzerine a1lama ii) üzerinden a1lama ve iii) makromonomer yöntemi olmak üzere üç şekilde elde edilir. A1 kopolimerlerin sentezinde genellikle iyonik polimerizasyon kullanılmaktadır. Zor deneysel koşullar gerektiren ve sınırlı monomer türüyle gerçekleştirilen iyonik polimerizasyona alternatif olarak, kontrollü radikal polimerizasyonu ve “Click” kimyası tepkimelerinin ortak farklı yapılarda iyi tanımlanmış A1 blok kopolimerlerin çok daha basit deneysel koşullarda sentezlenebileceği gösterilmiştir.

“Click” kimyası çeşitli tepkime koşullarında gerçekleştirilen, yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, birçok fonksiyonel gruplarla uyumlu ve etkisiz yada hiç yan ürün vermeyen kimyasal tepkimeler topluluğudur. 2000’li yılların başında Sharpless ve Meldal tarafından bulunan bakır katalizörlü azid ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu (CuAAC) en çok tercih edilen “Click” kimyası reaksiyonudur. Bu reaksiyon sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, biyokonjugasyon ve malzeme bilimi gibi birçok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor gözükten gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir. Fotokimyasal tepkimeler ısıyla gerçekleştirilen tepkimelere göre, daha düşük enerji ihtiyacı, hızlı gerçekleştirilmeleri ve hem konum hemde zaman olarak kontrol edilebilmelerinden dolayı önemli avantajlara sahiptirler. Son zamanlarda fotouyarımlı tiyol-alken ve tiyol-alkin, fotouyarımlı 1,3-dipolar siklokatılması, fotouyarımlı gerilmeli halkalı sikloalkin ve azidlerin siklokatılması, fotouyarımlı benzodioksinon ve alkollerden ester oluşumu ve fotokimyasal diels-alder tepkimeleri foto “Click” tepkimeri olarak geliştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında öncelikle ticari poli(vinil klorür) ve nitroksitle büyütülmüş radikal polimerizasyonu ile elde edilen poli(klorometilstiren-*rastgele*-stiren) polimerlerindeki klor grupları sodyum azid tepkimesine sokularak azid yan grupları içeren polimerler sentezlenmiştir. Diğer taraftan alkin uç fonksiyonlu poli(epsilon kaprolakton) polimeri propargil alkol/kalay oktoat başlatıcı sisteminin kullanıldığı halka açılması polimerizasyonu ile hazırlandı. Daha sonra elde edilen azid ve alkin fonksiyonlu polimerler UV ışığıyla üretilmiş bakır (I) katalizörlü azid-alkin foto-“Click” (CuAAC) tepkimesiyle birleştirilerek A1 kopolimerler sentezlenmiştir. Elde edilen A1 kopolimerlerin spektroskopik (FT-IR ve ¹H-NMR), kromatografik (GPC) ve termal (DSC) özellikleri de diğer analiz yöntemleriyle incelendi.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAFT COPOLYMERS BY PHOTO -“CLICK” (CuAAC) CHEMISTRY

SUMMARY

Graft copolymers belong to the general class of segmented copolymers and generally consist of a linear backbone of one composition and randomly distributed branches of a different composition. Well-defined graft copolymers are most frequently prepared by either i) a "grafting through" or ii) a "grafting from" and ii) macromonomer techniques. Traditionally, graft copolymers have been prepared by ionic polymerizations. However, these techniques suffer from rigorous synthetic conditions and incompatibility wide range of monomer units. The combination of controlled radical polymerization and “Click” chemistry reactions overcomes these problems and allows the synthesis of well-defined graft block copolymers under mild conditions.

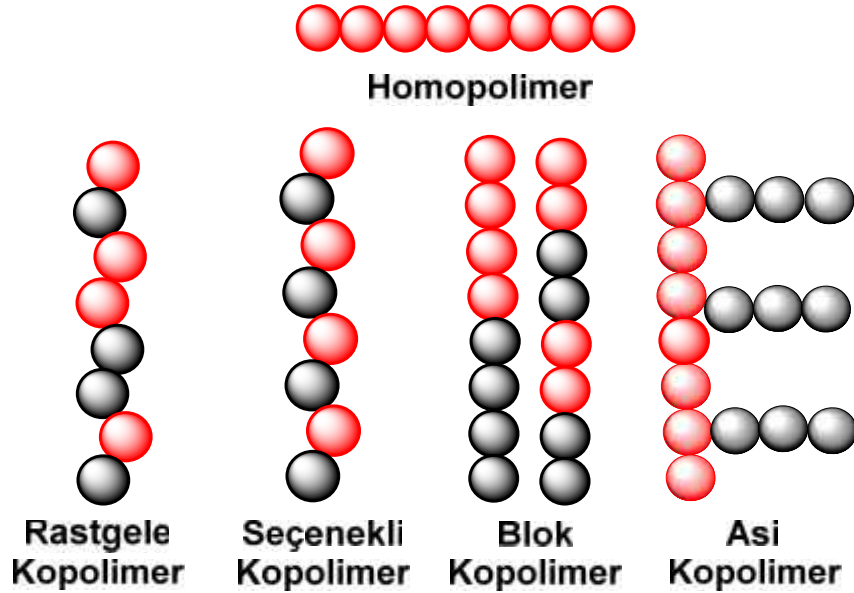
“Click” chemistry describes a class of chemical reactions that are easy to perform, give rise to their intended products in very high yields with little or no byproducts, work well under many conditions, and are unaffected by the nature of the groups being connected to each other. The most prominent example of click chemistry reaction is based on the well-established copper(I)-catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC) reaction between azides and terminal alkynes, discovered by the groups of Sharpless and Meldal. The CuAAC click reaction has received considerable attention as powerful modular synthesis approach, which has found numerous applications in organic chemistry, supramolecular chemistry, drug discovery, bioconjugation and materials science. Light-induced reactions offer the possibility of both spatial and temporal control over the reaction, which are not available in thermal conjugation-reactions. In recent years, photoinduced thiol-ene/thiol-yne coupling, photoinduced 1,3-dipolar cycloaddition reaction of alkenes and nitrile imines, “strain promoted” cycloaddition reaction of the photochemically generated cycloalkynes and azides photoinduced ester formation reaction of benzodioxinones with alcohols and photoinduced Diels-Alder reactions have been developed.

In this thesis, firstly, chlorine groups of commercially available poly(vinyl chloride) or polystyrene-*random*-poly(chloromethyl styrene), which was obtained by nitroxide mediated radical polymerization, were converted to azide groups by substitution reactions with sodium azide. On the other hand, alkyne end-functional poly(epsilon caprolactone) was synthesized by ring-opening polymerization using propargyl alcohol/tin(II) 2-ethylhexanoate as initiator. After, the photo CuAAC “Click” reaction of azide and alkyne functional polymers were conducted under UV light irradiation to give corresponding graft copolymers. The structures of obtained graft copolymers were characterized by spectroscopic (FT-IR and NMR), chromatographic (GPC) and thermal (DSC) analyses.

1. G R

Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküllerin kimyasal ba la birle erek bir zincir olu turmasıyla meydana gelen makromoleküllerdir. Polimerlerin özellikleri büyük ölçüde zincir yapısı ve elde edilme yöntemlerine ba lıdır. Aynı monomer biriminin farklı polimerizasyon metodu sonucu elde edilen polimerler de farklı özelliklere sahiptirler.(Grubbs and Tumas 1989)

Zincir yapısı incelendiğinde; tek tür monomerden olu an polimer zincirine homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimer zincirine ise kopolimer denir. Kopolimerler kendisini olu turan monomer birimlerinin dizili ne göre; ardı ık (alternatif), blok (block), rastgele (random) ve a ı (graft) kopolimer olarak adlandırılır. ekil 1.1'de zincir yapısına göre kopolimer çe itleri verilmi tir.(Hadjichristidis, Pitsikalis et al. 2001)



ekil 1.1 : Homopolimer ile kopolimer türlerinin gösterimi

Kopolimer sentezi için birçok polimerizasyon tekni i kullanılmaktadır. Bunlardan ba lıcaları; kondenzasyon (basamaklı) (Sharma and Kundu 2008), katılma (zincir) (Boffa and Novak 2000) ve ya ayan polimerizasyondur.(Webster 1991) Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki çok fonksiyonlu

monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak gerçekle en reaksiyonları sonucu elde edilir. Katılma polimerleri ise, monomerlerin aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirinin büyümesiyle elde edilir. Aktif merkez bir iyon (bu anyonya da kation olabilir) olabildiği gibi çiftle memi bir elektronu bulunan ve serbest radikal adı verilen yapılarda olabilir. Polimerizasyon sırasında zincir uçları, karbonyum iyonlarıysa kationik polimerizasyon; karbanyon iyonlarıysa anyonik polimerizasyon denir. Radikalik polimerizasyonda ise zincir üzerindeki radikal uçların monomerlerin çift ba larını açarak zincirin büyümesi sa lanır. Ya ayan polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamaklarının olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Bu tür polimerizasyonlarda, polimerle me monomerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi, tekrar monomer ilavesinde de polimerizasyonun devamı söz konusu olmaktadır. Bu özellik sayesinde, mükemmel yapılu kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem olmakla beraber, tahmin edilebilir moleküler a ırlıklı ve dar moleküler a ırlık da ılımlı polimerler de elde edilebilmektedir. Ba lıca ya ayan polimerizasyon teknikleri, ya ayan anyonik, ya ayan kationik, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Matyjaszewski and Xia 2001) ve nitroksitle büyütölmü radikal polimerizasyonunu (NMRP) (Hawker, Bosman et al. 2001) olu maktadır.

A 1 kopolimerler ise i) üzerine a ılama (grafting onto), ii) üzerinden a ılama (grafting from) ve iii) makromonomer yöntemi (grafting through) olmak üzere üç farklı sentez yöntemiyle elde edilirler.(Chen and Hoffman 1995) Her yöntem kendi içerisinde bazı üstünlük ve eksikliklere sahiptir. Özellikle iki farklı polimerle me tepkimesiyle elde edilen zincirlerin birle tirilmesi güçtür. Örne in iyonik polimerle en monomerlerle radikalik polimerle en monomerlerden sentezlenen a 1 kopolimerler için her iki polimerizasyon yöntemine ayrı ayrı ihtiyaç duyulmaktadır. Her iki polimerizasyonu aynı zamanda yapmak mümkün olmadı ı için önce bir zinciri daha sonrada di er zinciri sentezleyip birle tirmek gerekmektedir. Üzerine a ılama yönteminde polimerler önceden hazırlandı ı için polimerizasyon ko ullarından kaynaklı problemler ya anmamaktadır.

“Click” kimyası çe itli tepkime ko ullarında gerçekle tirilen, yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, birçok fonksiyonel grupla uyumlu ve etkisiz yada hiç yan ürün vermeyen kimyasal tepkimeler toplulu udur.(Kolb, Finn et al. 2001) Bu tepkimeler sayesinde polimer sentezinde bir araya gelmesi çok zor gözüken gruplar kolaylıkla

birle tirilmektedir. “Click” kimyası tepkimeleriyle, farklı mimarilere sahip, blok, a 1, yıldız, fırça ve çapraz-ba lı polimerler kolaylıkla sentezlenmektedir.

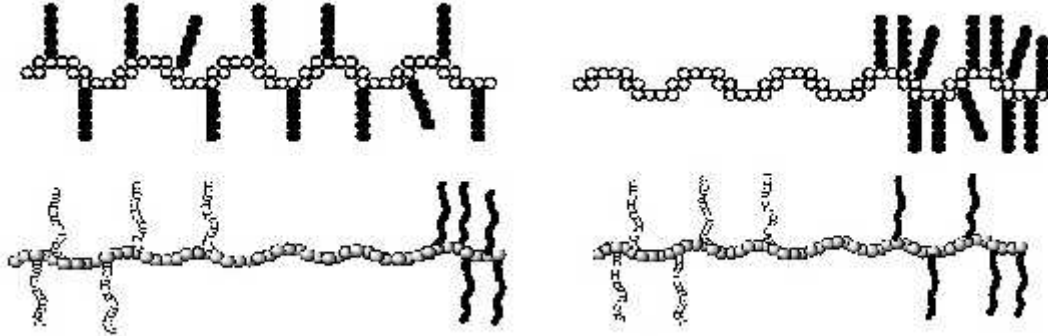
Bu çalı mayla, polistiren-*a* ı-poli(epsilon kaprolakton) ve poli(vinil klorür)-*a* ı-poli(epsilon kaprolakton) polimerleri bakır katalizörlü foto-Click tepkimesi sayesinde daha uygun ve daha çevreci ko ullarda (açık atmosferde, oda sıcaklı ında ve güne altında) sentezlendi. Elde edilen polimerlerin özellikleri spektroskopik, kromatografik ve termal analiz yöntemleriyle incelendi. Böylelikle farklı zincirlere sahip a 1 kopolimerler daha ekonomik bir ekilde elde edilmesi irdelendi.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 A 1 Kopolimerler

Polimer zincirlerinde ço u zaman dallanmalar gözlemlenir. Eğer bir polimer zinciri ana zincir üzerindeki bir noktaya, dallanma ekinde ba lanarak kopolimer olu turursa bu tür polimerlere a 1 kopolimer denilir.(Chen and Hoffman 1995)

Yan zincirlerin cinsi, boyu, sayısı ve ba lanma yerleri kontrol edilebilirse, o polimere ba ımsız zincirlerin fiziksel özelliklerinden farklı ve yeni bir takım özellikler istenilen oranda kazandırılabilir. Ana zincirde ve yan zincirlerde yer alan monomer türlerinin sayısına ve yerine ba lı olarak çok de i ik yapılarda a 1 kopolimerler elde etmek mümkündür (ekil 2.1).(Bhattacharya and Misra 2004)



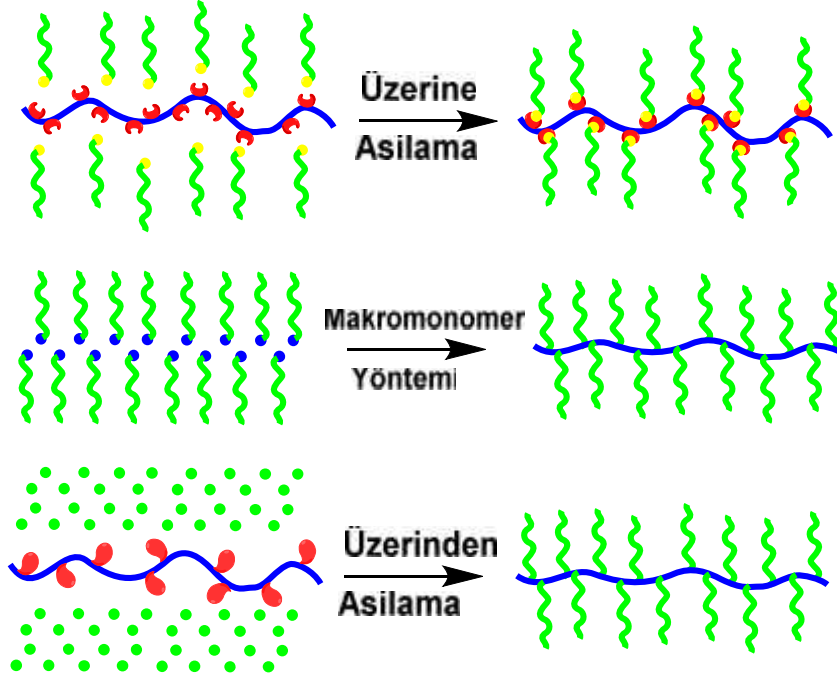
ekil 2.1 : A 1 kopolimerler

A 1 kopolimerler iyi faz ayrımları sergiler ve çarpmaya kar ı dirençlidirler. Bir arada tutucu özellik gösterdiklerinden polimerik emulsifiyer ve termoplastik elastomer gibi çe itli uygulamalar için kullanılırlar. Dallanmı yapılarından dolayı genellikle proses için avantajlı olan dü ük erime viskozitesine sahiptirler.

2.2 A 1 Kopolimerlerin Sentezi

A 1 kopolimerler ise i) üzerine a ılama (grafting onto): önce yan zincirler sentezlenip ana zincire eklerenek , ii) üzerinden a ılama (grafting from): monomerlerin ana zincir üzerinden polimerle tirilmesiyle ve iii) makromonomer yöntemi (grafting

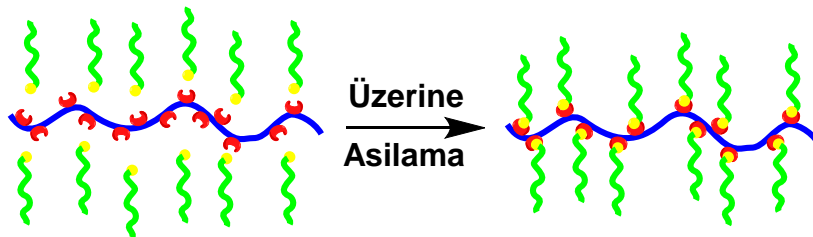
through): polimerle ebilen gruplara sahip zincirlerin ikinci bir monomer varlı ında kopolimerle mesi olmak üzere üç farklı sentez yöntemiyle elde edilirler (ekil 2.2).(Chung 2002)



ekil 2.2 : A 1 kopolimerlerin sentez yöntemleri i) üzerine a ılama, ii) makromonomer yöntemi ve iii) üzerinden a ılama

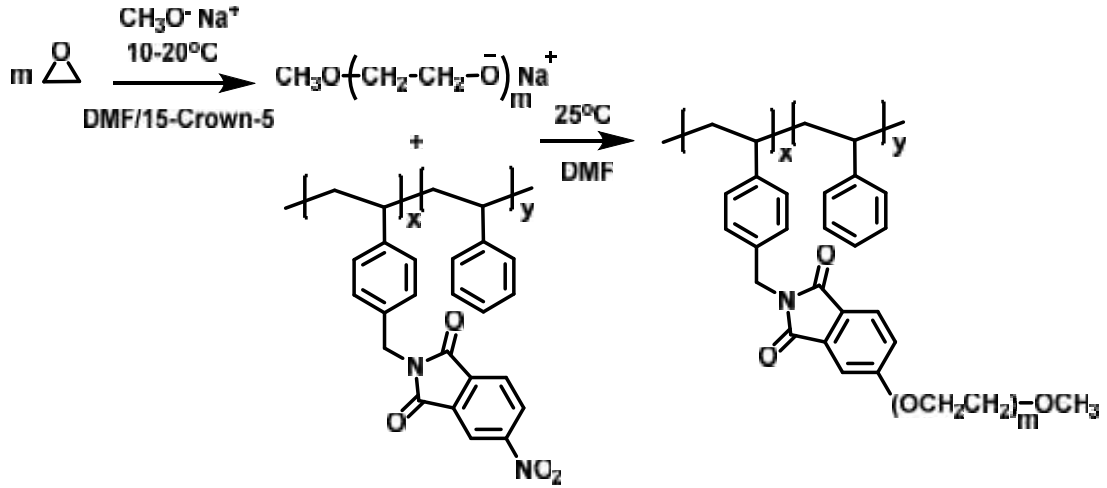
2.2.1 Üzerine a ılama (Grafting onto):

Ana zincir üzerindeki uygun fonksiyonel gruplarla uç grubu tanımlı ve ana zincirdeki fonksiyonel grupla tepkimeye girebilecek fonksiyonel gruba sahip polimerlerin tepkimeleri sonucu sentezlenir. Bu yöntem daha çok ya ayan iyonik (anyonik ya da katyonik) polimerle mesi için uygundur. Yan zincirde elektrofilik yada nükleofilik gruplar içeren polimerlerle önceden sentezlenmi uygun fonksiyonel gruplara sahip polimer zincirinin tepkimeye sokulmasıyla elde edilir.



ekil 2.3 : Üzerine a ılama yöntemi

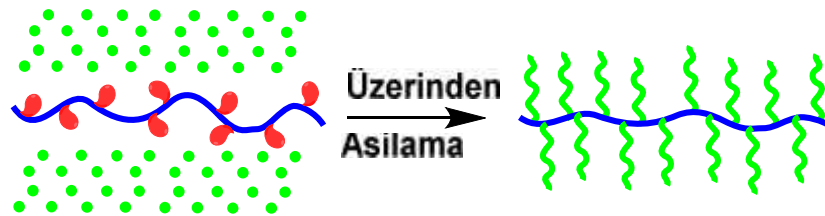
Overberger ve arkadaşları 4-nitroftalimidometil grubu içeren polistireni hazırlayıp, ya anyonik polimerizasyonu ile elde edilmiş düşük molekül ağırlıklı poli(etilen oksit) polimeriyle tepkimeye sokarak polistiren-a 1-poli(etilen oksit) kopolimerlerini sentezledi. Polistiren üzerindeki tüm nitro grupları %100 verimle hızlı bir şekilde poli(etilen oksit) zincirine dönüştürüldü. (Shalati and Overberger 1983)



ekil 2.4 : Üzerine a ılama yöntemiyle polistiren-a 1-poli(etilen oksit) kopolimerlerinin sentezi

2.2.2 Üzerinden a ılama (Grafting from):

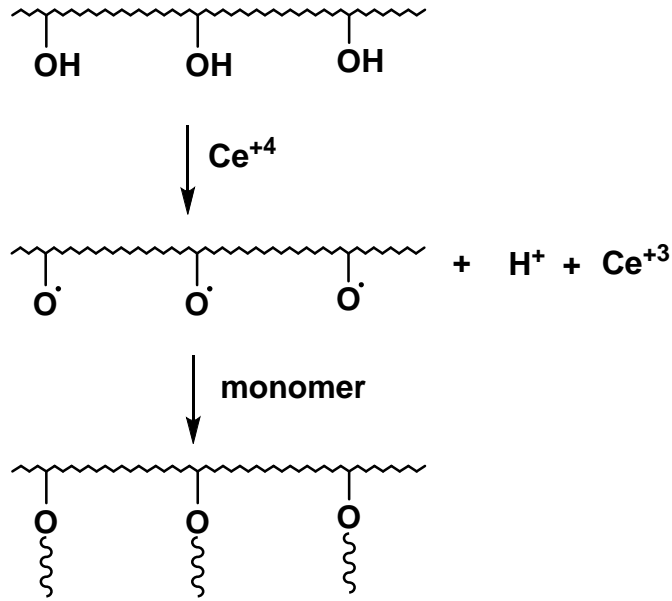
Üzerinden a ılama metodunda, ana zincir üzerinde aktif merkezler olur. Aktif merkezlerin başlattığı polimerizasyonla, monomerler buraya katılarak dallanmış zincirleri oluşturur. A 1 kopolimerlerin sentezin temel bir makromolekül üzerinde a ılamayı başlatabilecek aktif merkezler oluşturmaya dayanır. Bu aktif merkezler bir serbest radikal olabilir gibi, anyonik veya katyonik merkez ya da kondensasyon polimerizasyonunu başlatabilecek bir kimyasal grup olabilir.



ekil 2.5 : Üzerinden a ılama yöntemi

Üzerinde hidroksi grupları içeren poli(vinil alkol) seryum nitrat ile redoks tepkimesi sonucu ana zincir üzerinde aktif radikaller oluşmaktadır. Uygun monomer (akrilamid yada akrilonitril) varlığında bu radikaller ana zincir üzerinde polimerleştirilerek a 1

kopolimer sentezine yol açmaktadır. Bu yöntemin önemli bir dezavantajı polimerizasyon sonucu a 1 kopolimerler elde edildi i gibi serbest homopolimer olu umuda söz konusudur.(Mino and Kaizerman 1958)



ekil 2.6 : Üzerinden a 1 lama yöntemiyle poli(vinil alkol) tabanlı a 1 kopolimerlerin sentezi

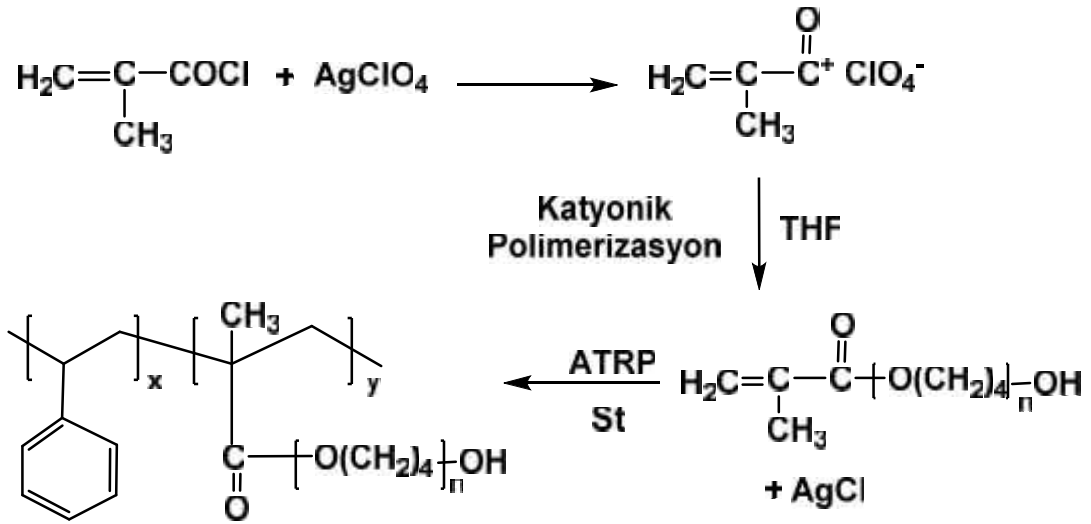
2.2.3 Makromonomer Yöntemi (Grafting through):

Bu yöntemde uç grubu polimerle ebilen bir fonksiyonel gruba (akrilik, vinilik gibi) sahip makromonomerlerin ikinci bir monomerle gerçekleşen kopolimerizasyon sonucu a 1 kopolimerler elde edilir.



ekil 2.7 : Makromonomer yöntemi

Metakrilat uç grup içeren politetrahidrofuranın stiren monomeriyle beraber atom transfer radikal polimerizasyonu sonucu polistiren-*a* 1-politetrahidrofuran kopolimeri sentezlenmektedir. Bu yöntemde makromonomer zincirinin boyu ve polimerle ebilen grupların reaktivitesi çok önemlidir.(Guo, Wang et al. 2001)

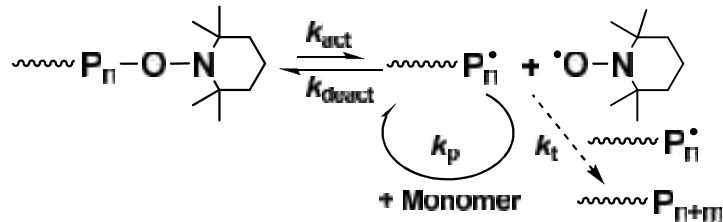


ekil 2.8 : Makromonomer yöntemiyle polistiren-a 1-politetrahidrofuran a 1 kopolimerlerin sentezi

2.3 Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri

2.3.1 Nitroksitle Büyütülmü Radikal Polimerizasyonu (NMRP)

Nitroksitler, havadan etkilenmeyen, belli sıcaklıklara kadar sterik etkisi ve daha çok elektronik yapısı nedeniyle inert davranabilen kararlı radikallerdir. Bu nedenle, çift bağlara karşı reaktif özellik göstermezler, fakat diğer radikallerle genellikle kenetlenme tepkimesi verirler. Dolayısıyla çok iyi radikal tutucu oldukları söylenebilir. NMRP’de en yaygın olarak kullanılan organik Nitroksil 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi (TEMPO)’dir. Radikal başlatıcının, TEMPO’nun ve monomerin de bulunduğu (genellikle stiren) bir ortamda NMRP polimerizasyonu gerçekleşir ve sonuçta dar moleküler ağırlıklı ve ılımlı polimer elde edilir. (Hawker, Bosman et al. 2001)

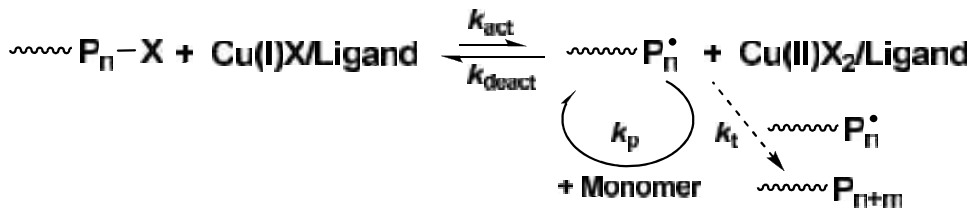


ekil 2.9 : Nitroksitle büyütülmü radikal polimerizasyonun genel mekanizması

2.3.2 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

İlk kez Matyjaszewski tarafından keşfedilen ve Sawamoto'nun da katkıda bulunduğu ATRP sentetik polimerlerin elde edilmesinde kullanılan önemli yöntemlerdendir. (Wang and Matyjaszewski 1995, Wang and Matyjaszewski 1995) ATRP'nin bu kadar yaygın kullanılmasının en önemli nedeni yaayan/kontrollü polimerizasyon yöntemlerinin bir sonucu olan moleküler ağırlık kontrolünün sağlanmasıdır. Belirgin fonksiyonel gruplara karşı toleranslı ve deneysel basitliği kullanımlarını arttırmıştır. Polimerizasyonlar genelde inert bir solventte ya da doğrudan monomer içerisinde (bulk) yapılır ve ayrıca elde edilen polimerin uç çoğunlukla brom ya da klor gibi bir halojendir.

ATRP'nin mekanizması ise; uygun bir organik halojenürden halojen atomunun merkezde düşük yükseltgenme basamağındaki bakır (Cu(I)) tarafından koparılması ve oluşan radikal bir monomer eklenmesi ile başlar. Daha sonra bu zincir monomer ekleyerek büyür fakat her ekleme basamağından önce yükseltgenmiş haldeki bakır (Cu(II)) büyüyen radikal uçlu zincire tekrar halojen atomu transfer ederek Cu(I)'e geri döner. Dolayısıyla ilerleme ile transfer tepkimeleri denge halindedir. Bu tersinirlik polimerizasyonunda kontrolü sağlar. (Patten and Matyjaszewski 1999)

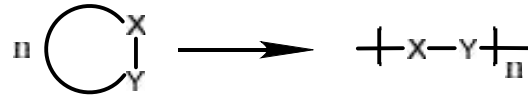


ekil 2.10 : Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması

Geni bir monomer yelpazesine uygulanabilen ATRP, ayrıca telekellik polimerler, blok, ağırlık, fırça ve yıldız polimerlerin sentezi içinde kullanılmaktadır. (Davis and Matyjaszewski 2002)

2.3.3 Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP)

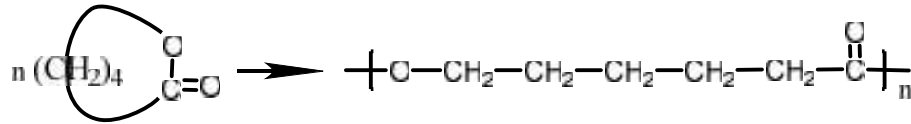
Doymamış halkalı eterler, asetaller, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar), halkalı aminler (iminler) ve siloksanlar gibi bazı monomerler halka açılması polimerizasyonu ile polimerleştirilir. Halka açılması polimerizasyonu genel olarak aşağıdaki tepkime üzerinden ilerler. (Albertsson and Varma 2003, Dechy-Cabaret, Martin-Vaca et al. 2004)



ekil 2.11 : Halka açılması polimerizasyonun genel mekanizması

Genel gösterimden anlaşılabilir gibi halka açılması polimerizasyonunda molekül zincirlerinin büyümesi monomer katılması ile yürüdüğü için zincir polimerleşmesine benzer. Bununla beraber, zincir tepkimesinin başlaması ve ardıllık katılma basamakları birbirine benzer ve benzer hızlarla ilerler. Bu açıdan basamaklı polimerleşme olduğu gibi, polimer moleküllerinin mol kütleleri tepkime boyunca artmaya devam eder.

Halkalı monomerlerin polimerleşmeleri, halkada bulunan fonksiyonel grubun tepkime vermeye yatkınlığına, kullanılan katalizöre ve halka büyüklüğüne bağlıdır. Halka açılması polimerizasyonuna örnekler verecek olursak laktonlar, halkalı esterlerdir. Anyonik ve kationik katalizörlerle polimerleşmelerinde polimerleşirler. Polimerizasyonda alkoller, aminler, organometalik bileşikler ve alkol-titanyum alkoksit karışımları başlatıcı olarak kullanılır. Halkanın büyüklüğü laktonların polimerizasyonunda önemlidir.(Chamberlain, Cheng et al. 2001)



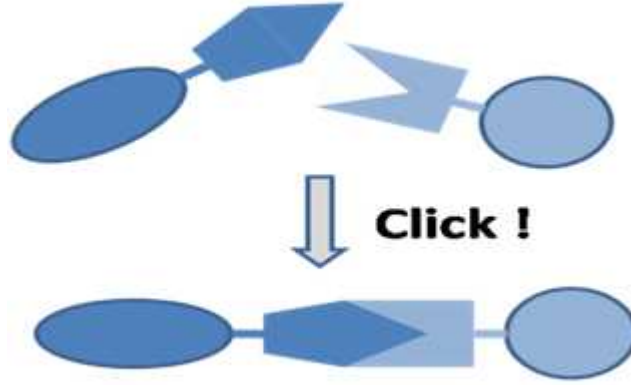
ekil 2.12 : Poli(epsilon kaprolakton)'un halka açılma polimerizasyonu ile sentezi

2.4 Click Kimyası

“Click” kimyası terimi ilk kez 1999’da Dr. Barry Sharpless tarafından ortaya konulmuştur. Bunu takip eden senelerde önemi anlaşılmış ve sonrasında konu üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. “Click” kimyası çeşitli tepkime koşullarında gerçekleştirilen, yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, birçok fonksiyonel grupla uyumlu ve etkisiz yada hiç yan ürün vermeyen kimyasal tepkimeler topluluğudur.(Kolb, Finn et al. 2001)

Bir tepkimenin “Click” tepkimesi olarak tanınabilmesi için bazı kriterlere uygunluk göstermesi beklenmektedir. Buna göre “Click” tepkimeleri çok yüksek verimli, kromatografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen, zararsız ve ihmal edilebilir

derecede dü ük konsantrasyonda yan ürünler olu turan reaksiyonlardır. Bunların yanında tepkime, hava, su ve çözücü cinsinden etkilenmemeli, olu an ürün kararlı olmalıdır.



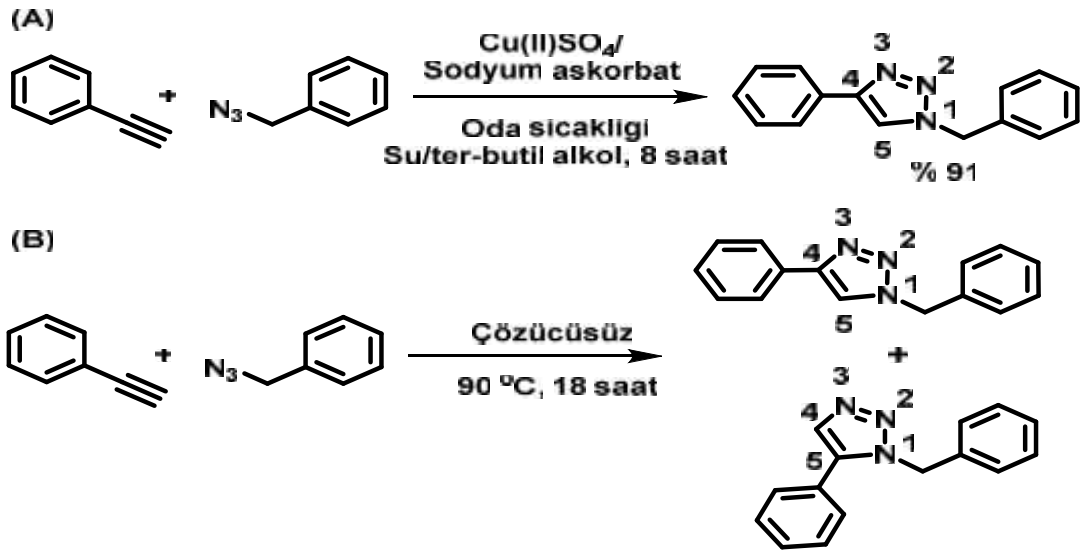
ekil 2.13 : Click kimyası konseptinin genel gösterimi

2.5 Click Kimyası Tepkimelerinin Sınıflandırılması

“Click” reaksiyonları genel olarak dört ana grupta toplanmaktadır. Bakır katalizörlü ünde gerçekte en azid ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu (CuAAC) ba ta olmak üzere; epoksit, aziridin ve aziridinyum gibi küçük üyeli halkaların nükleofilik halka açılma tepkimeleri, Diels-Alder (DA) tepkimeleri ve tiyol fonksiyonel grubu ile bir çifte ba arasında meydana gelen tiyol-en tepkimesi de “Click” kimyası olarak sınıflandırılmı tır.

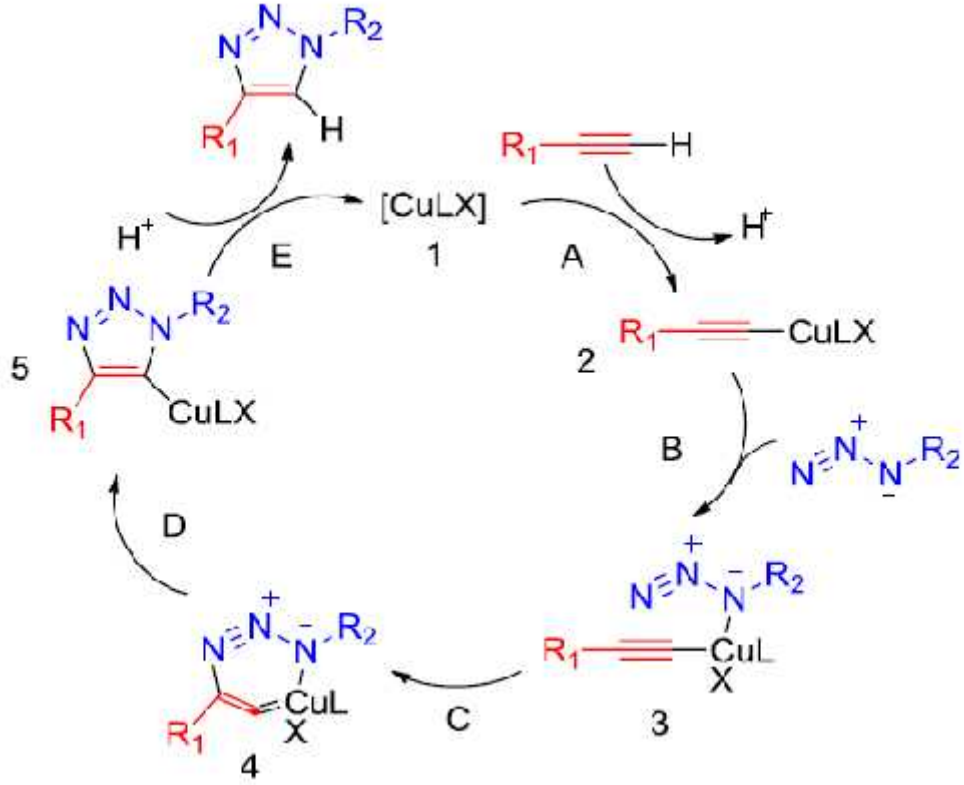
2.5.1.1 Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılma tepkimeleri

Bakır katalizörlü ünde gerçekte en uç fonksiyonlu azid ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu Click kimyası reaksiyonları arasında en çok tercih edilendir. Azid-alkin siklokatılma reaksiyonu aslında 1980 yılında Huisgen tarafından ke fedilmi tir.(Huisgen, Szeimies et al. 1967) Ancak bu tepkime yüksek sıcaklıkta ve dü ük seçicilikte ve daha uzun sürede gerçekte mektedir. Daha sonra Sharpless ve Meldal bu reaksiyonu oda sıcaklı ında, basit reaksiyon ko ullarında, yüksek seçicilikte ve verimde gerçekte tirdiler. Bu özelliklerinden dolayı bakır katalizörlü azid-alkin siklokatılma reaksiyonu en çok kullanılan “Click” reaksiyonudur.(Rostovtsev, Green et al. 2002, Meldal and Tornoe 2008)



ekil 2.14 : 1,3-dipolar Huisgen siklokatılması reaksiyoları; A) bakır katalizörlü, B) termal katalizörsüz

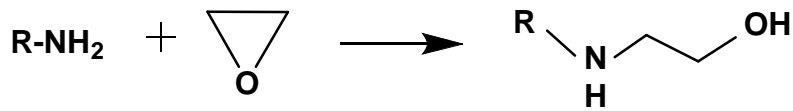
Bakır(I) katalizörlü ünde gerçekte en azid-alkin siklokatılma tepkimesinin mekanizması tamamiyle ortaya konulmu olmasada bir kaç basamaktan oluştuğu bilinmektedir. Öncelikle Cu(I) katalizörü (1) ile alkin uç grubu asetil ylidini (2) oluştururlar. Daha sonra azid grupları ile asetil ylidini etkileyerek (3) ara ürün meydana gelir. Ara ürün deki üçlü alkin bağları açılarak halkalı ürüne dönüşmektedir (5). Oluşan halka ürünü daha kararlı hale gelmek suretiyle triazol halkasını içeren son ürünü (6) oluşturur (ekil 2.15). Alkine bağlı elektron çekici gruplar halka kapanmasını hızlandırdığı literatürde bilinmektedir. Bakır (I) katalizörü tepkime karışımına doğrudan katıldığı gibi dolaylı olarak bakır (II)'nin indirgenmesiyle de sisteme dahil edilebilir. Özellikle bakır(II) sulfatın suda sodyum askorbat ya da askorbik asitle indirgenmesiyle üretilen bakır (I) katalizörlü yaygın olarak kullanılmaktadır.



ekil 2.15 : Bakır(I) katalizörlü azid-alkin dipolar siklo katılma tepkimesinin mekanizması

2.5.1.2 Nükleofilik halka açılmaları

Epoksitler, aziridinyum, aziridinler gibi gergin yapıdaki heterohalkalı bileşiklerin, bir nükleofil varlığında halka açılması bu gruba girer (ekil 2.9).

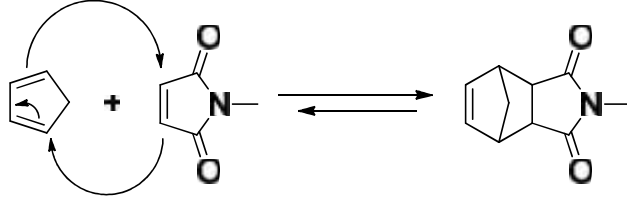


ekil 2.16 : Nükleofilik halka açılması

2.5.1.3 Diels-Alder tepkimeleri

Diels-Alder reaksiyonları genellikle organik kimyada kullanılan 1928'de Otto Diels ve Kurt Alder tarafından keşfedilen çok yönlü bir reaksiyondur. (Sauer and Sustmann 1980) Bu tepkimede reaksiyona giren maddelerden birisi dien (iki tane konjuge çift bağı olan) diene dienofil (dien seven-bir tane çift bağı olan) elde edilen ürün ise katılma ürünü olarak adlandırılır. Diels-Alder tepkimesinde, dien ve dienofilin iki pi bağı harcanarak iki yeni sigma bağı oluşur. Katılma ürünü, bir ikili bağı olan altı üyeli yeni bir halka eklindedir. Sigma bağıları genellikle pi bağılarından daha

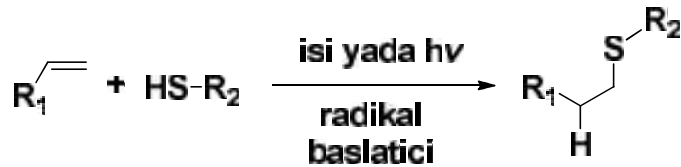
kuvvetli oldu undan, ürünün olu umu genellikle enerji olarak desteklenir, fakat ço u Diels-Alder tepkimesi tersinirdir. Diels-Alder siklokatalıma reaksiyonları özellikle kataliz gerektirmeyen kullanılan dienofil ve dien moleküllerine ba lı olarak de i ik sıcaklıklarda, su yada organik çözücülerde gerçekleştirilen etkin kimsayal reaksiyonlardır (ekil 2.10) .(Kagan and Riant 1992, Nicolaou, Snyder et al. 2002)



ekil 2.17 : Diels-Alder reaksiyonlarının genel gösterimi

2.5.1.4 Tiyol-Alken tepkimeleri

Tiyol ve en (allil, akrilat ve metakrilat) fonksiyonlu moleküller arasında gerçekleşen hem termal hem de fotokimyasal yollarla üretilen radikallerle başlatılan tiyol-en “Click” reaksiyonları da son günlerde büyük ilgi uyandırmaktadır (ekil 2.11). Özellikle a ır metallere gerek duymadan katalizlenmesi ve fotokimyasal yöntemlerin getirdi i avantajları da kullanabilmesi yönünden bu reaksiyonların önemi gittikçe artmaktadır.(Hoyle, Lee et al. 2004, Hoyle and Bowman 2010)

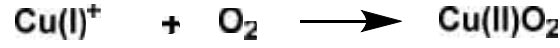


ekil 2.18 : Tiyol-alken reaksiyonlarının genel gösterimi

2.5.2 CuAAC “Click” Kimyasının Dezavantajları

CuAAC “Click” tepkimeleri her ne kadar çok yüksek verimlerle gerçekleşen ve bir çok avantajı beraberinde getiren bir tepkime olsa da, kendi içinde bazı dezavantajları vardır. A ır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalı amaması ve dı bir etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Özellikle toksik bakır katalizörü ve bu katalizörün hava atmosferinde oksijen varlı ında deaktive olması sonucu reaksiyonun verimi dü mektedir (ekil 2.19). Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için bakır(I) katalizörünü ortamda olu turan (in situ) yeni yöntemler

geli tirilmi tir. (Lewis, Green et al. 2002, Manetsch, Krasinski et al. 2004, Mamidyala and Finn 2010)



ekil 2.19 : Bakır(I)'ın oksijenle bakır(II)'ye yükseltgenmesi

Seçilen alkin ve azitin cinside tepkimenin verimini etkiler. Genellikle bir azit grubunun ba lı oldu u alkil grubunun elektronca zengin olması istenir. Alkin grubu ta ıyan reaktif için ise genellikle elektron çekici grupların yapıda bulunması istenir. Alkin grupları kendi arasında kenetleme reaksiyonları verebilir. Bunu engellemek içinde büyük hacimli bazların kullanılması gerekir.

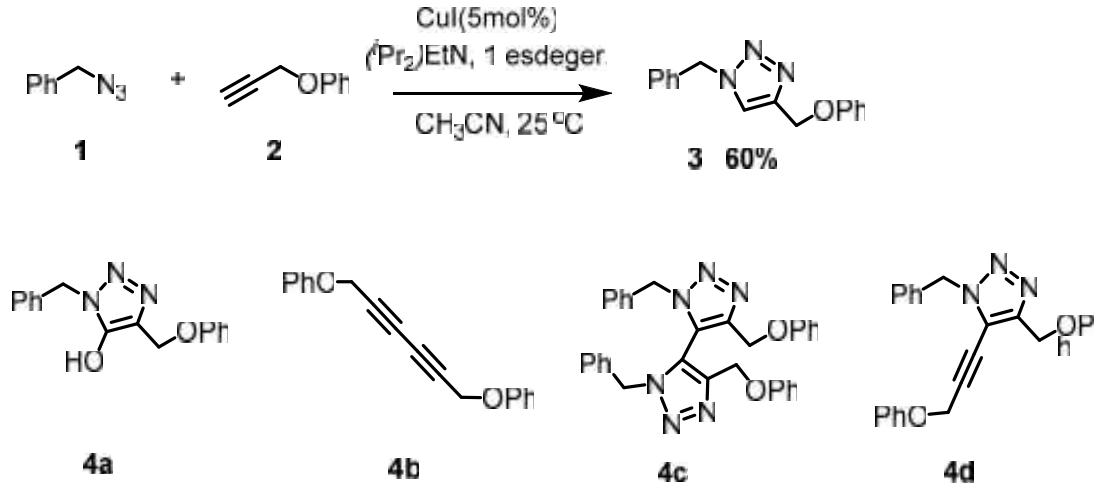
2.5.3 CuAAC Click Kimyasında Kullanılan Katalizör Sistemleri

Click kimyası tepkimesinin ke finden itibaren tepkimenin fonksiyonel gruplara, çözücülere ve katkı maddelerine kar ı uyumlulu u test edilmi tir. stenen ürünlerin eldesi için farklı katalizör çe itleri belirlenmi tir. Bir çok bakır(I) türevleri, Cu(I)Cl, Cu(I)Br, Cu(I)I, Cu(I)OAc, [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ ve [Cu(CH₃CN)₄]OTf , tepkimeyi katalizledi i görülmü tür. Özellikle iyot anyonu alkin gruplarıyla tepkimeye girerek iodoalkin olu turdu undan dolayı Click tepkimesi için uygun olmadı ı tespit edilmi tir. Ayrıca Cl anyonlarının fazlalı ı biyomoleküllere zarar vermesinden dolayı tercih edilmemektedir. Sulu ortamda gerçekte en “Click” tepkimeleri için genellikle Cu(I)Br, Cu(I)OAc ya da Cu(II)SO₄ e zamanlı indirgenmesiyle elde edilen Cu(I) katalizörleri önerilmektedir.(Moses and Moorhouse 2007, Wu and Fokin 2007, Amblard, Cho et al. 2009)

Cu(II) tuzları indirgenmeden “Click” tepkimesini katalizlemedi i literatürde belirtilmi tir. Bu tuzlar genellikle alkol, amin, aldehit, tiyol, fenol ve karboksilik asit gibi organik bile ikler tarafından indirgenerek “Click” tepkimesinde kullanılmaktadır.(Hein and Fokin 2010)

Bakır elementi +2, +1 ve 0 olmak üzere üç farklı oksidasyon basamı na sahiptir. Termodinamik olarak en kararlı olan olan Cu⁺ iyonudur. Cu⁺ iyonu elektron vererek Cu²⁺ yükseltgendi i gibi orantısız parçalanarak Cu²⁺ ve Cu⁰ iyonlarına dönü ebilmektedir. Cu²⁺ iyonları Glaser tipi alkin-alkin kenetlenme tepkimelerini katalizledi i için a ırı miktarda ortamda bulunması uygun de ildir. Cu⁺ iyonları ise oksijenli varlı nda Cu²⁺ yükseltgendi i için tepkime ko ullarında ortamdan

oksijenin uzakla tırılması gerekmektedir. Bu dezavantaj oksijenden etkilenmeyen Cu^{2+} iyonunun tepkime sırasında kimyasal, fotokimyasal yada elektrik akımıyla indirgenmesiyle elde edilen Cu^+ iyonun katalizör olarak kullanılmasıyla giderilmiştir.



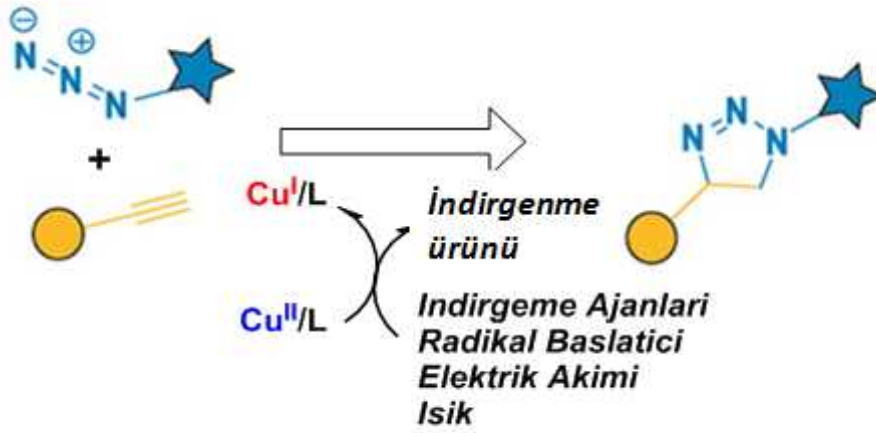
ekil 2.20 : 1,3-dipolar Huisgen azid-alkin siklokatalıma tepkimesinde yan ürün oluşumu

Askorbat ve türevleri oksijen varlığında gerçekleşen “Click” kimyasında gerekli Cu^+ katalizörün Cu^{2+} ’den üretilmesini sağlayan ılımlı bir indirgeyicidir. Ticari olarak kolay bulunan bakır (II) sülfat/sodyum askorbat yada bakır (II) asetat/sodyum askorbat katalizör çiftleri “Click” kimyasında çok çabuk kendilerine yer bulmuşlardır. (Hong, Presolski et al. 2009) Bu katalizör çiftlerinin kullanıldığı “Click” tepkimelerde bakır asetil yitidlerin oluşumunu desteklemesinden dolayı su en ideal çözücüdür. Bu prosedür sayesinde tepkime ortamındaki oksijen miktarı azaltılarak yan ürünlerin büyük kısmı engellendiği gibi triazol halkasında %90 verimle elde edilmektedir.

Bakır katalizörlü azid-alkin siklokatalıma tepkimesi için gerekli Cu^+ iyonları elementel bakırın (Cu^0) yükseltgenmesiyle de üretilmektedir. Bir parça metalik bakır teli ortama eklenip karışımı 12-48 saat arasında bekletildiğinde de tepkime yine yüksek verimle gerçekleşmektedir. Sulu alkol (metanol, etanol ve tert-butanol) çözeltileri, tetrahidrofur ve dimetilsülfoksit çözücü olarak bu prosedür için uygundur. Bakır(II) sülfat tepkimeyi hızlandırmak için eklenebileceği gibi ortamda karbonat, bakır oksit ve metalik yüzeyler varsa bakır(II) sülfata gerek duyulmayabilir. Metalik bakır katalizörlüğünde gerçekleşen Click tepkimeleri oda koşullarında uzun sürede gerçekleşebilir sonuç ürünü yüksek verimle ve çok düşük

miktarda bakır kalıntısı bırakarak sentezine imkan sağlamaktadır. Mikrodalgalarıyla yüksek sıcaklıkta “Click” tepkimesi 10-30 dakika gibi çok kısa sürede tamamlanmaktadır. Bakır nanopartikülleri, bakır oksit nanopartikülleri ve bakır nanodemetleri gibi bir çok heterojen Cu^0 ve Cu^+ katalizörleride ayrıca iyi katalitik özellikler sergilemektedir.

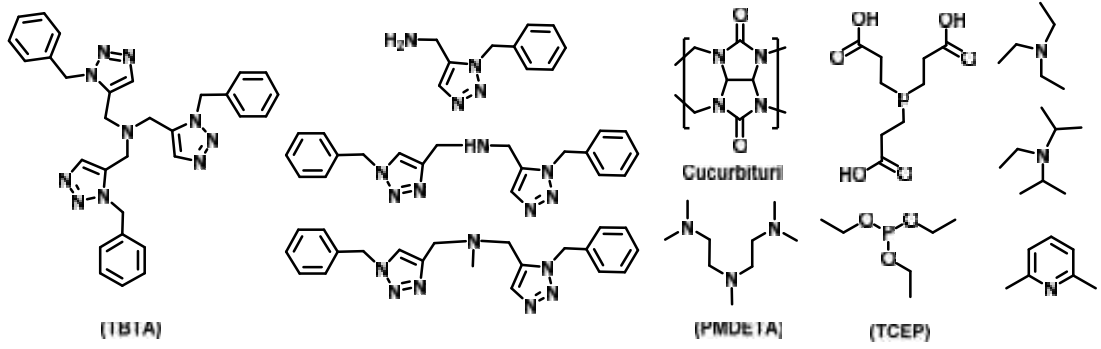
Tepkime ortamında bakır (I)’in farklı yollarla üretiminde “Click” tepkimesi için son derece kullanışlı bir yöntemdir. Uygun indirgenme ajanları kullanarak kimyasal yollarla, elektrokimyasal veya fotokimyasal yöntemlerle bakır (II)’den bakır (I)’e üretimi etkin bir şekilde gerçekleştirilmektedir (ekil 2.21). Bu yöntemlerle “Click” kimyası yüzey kaplama, biyokonjugasyon ve nanoteknoloji gibi bir çok farklı alanlarda kullanımı yaygınlaşmıştır.



ekil 2.21 : Click kimyası için bakır(I)’in etkin ve zamanlı üretilmesi

2.5.4 CuAAC “Click” Kimyasında Kullanılan Ligantlar

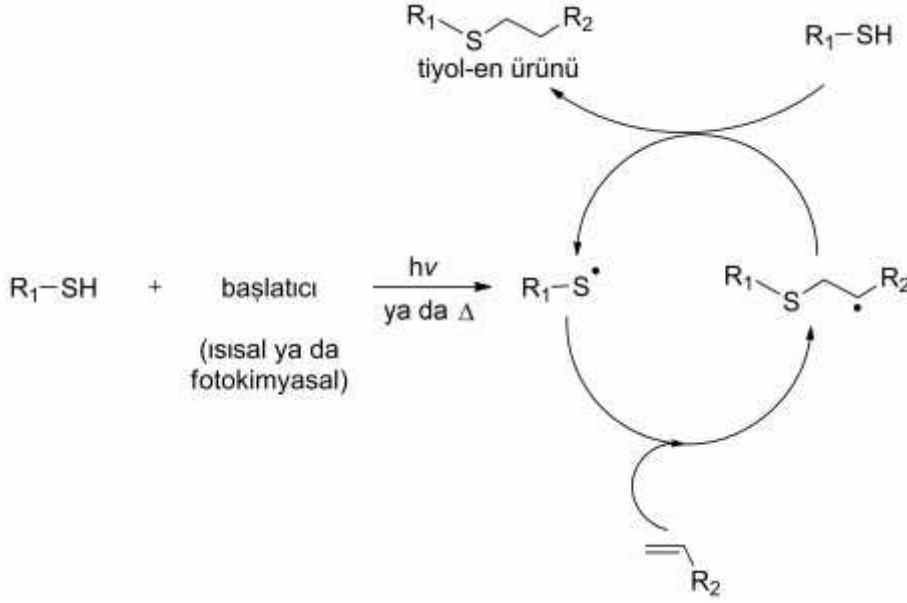
Cu(I) metalinin direkt kullanıldığı sistemlerde, Cu(I) metali ile kompleks yapıp, metalin oksidasyon basamağını kararlı hale getiren ligandlara ihtiyaç duyulmaktadır.(Chan, Hilgraf et al. 2004) Bu ihtiyaç duyulan ligandların bir kısmı ekil 22’de verilmiştir.



ekil 2.22 : Click reaksiyonunda ligant sistemleri

2.5.5 Foto-“Click” Kimyası

Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma “Click” kimyası tepkimesi sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, biyokonjugasyon ve malzeme bilimi gibi bir çok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor gözükten gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir. Buna rağmen “Click” tepkimesi özellikle ağır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalışamaması ve dış etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için “Click” kimyası konseptine uygun alternatif yeni tepkimelerin keşfi ya da iyi bilinen “Click” tepkimelerinin modifikasyonu üzerine halen bir çok araştırma yapılmaktadır. Foto kimyasal tepkimeler termal tepkimelere göre, daha düşük enerji ihtiyacı, hızlı gerçekleşmeleri ve hem konum hemde zaman olarak kontrol edilebilmelerinden dolayı önemli avantajlara sahiptirler. Son zamanlarda foto uyarımlı tiyol-en ve tiyol-in, foto uyarımlı 1,3-dipolar siklo katılması, foto uyarımlı gerilmi halkalı siklo alkin ve azidlerin siklo katılması, foto uyarımlı benzodioksinon ve alkollerden ester oluşumu ve fotokimyasal Diels-Alder tepkimeleri foto “Click” tepkimeri olarak geliştirilmiştir. Özellikle foto uyarımlı tiyol-en ve tiyol-in tepkimeleri uygun koşullarda (odasıcaklı 1, hava atmosferinde) çok hızlı olmalarına rağmen radikal mekanizması yüzünden dış etkenlerden çok çabuk etkilenmektedir. Bununla beraber çifte bağların kendi içerisinde katılma tepkimesi vermelerinden dolayı da polimer-polimer birleştirilmelerinde düşük etkinliğe sahiptirler.(Tasdelen and Yagci 2013)

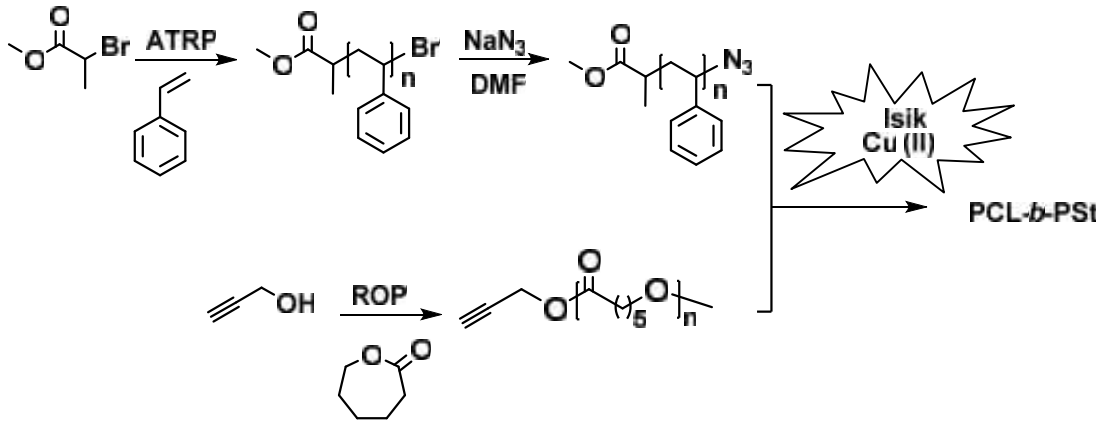


ekil 2.23 : Tiyol-Alken tepkimesinin genel mekanizması

Ba lama a amasında ısı yada foto kimyasal yollarla parçalanana başlatıcıların olu turdu u radikaller, tiyol yapısından hidrojen koparır ve tiyil radikali ($RS\cdot$) ile di er yan ürünler olu ur. Son dönemde yapılan bazı çalı malarda tiyol grubundaki S-H ba mının termal ve fotokimyasal olarak homolitik olarak parçalanabildi ini, dolayısıyla geleneksel bir başlatıcıya gerek kalmadan da tiyol-en tepkimesinin gerçekleşebilece ini ortaya koymu tur. Bununla birlikte radikal başlatıcıların varlı ı tepkimenin net bir ekilde çok daha hızlı gerçekleşmesine olanak tanımaktadır. İlerleme a amasında, tiyil radikali $C=C$ çifte ba ına kenetlenerek karbon merkezli, radikal formda bir ara yapı olu turur. Buradaki katılma anti-Markovnikov kuralına göre dir ve tiyil radikalinin sterik olarak daha az engelli karbona saldırı dı ı, yapılan çalı malarda ortaya konmu tur. Sonlanma a amasında ise karbon merkezli bu radikal, di er bir tiyolün hidrojenini koparır ve sonuç ürün olu mu olur. Son a amada olu an tiyil radikali de tekrar tepkimeyi başlatma döngüsüne girer. Tepkime özellikle çifte ba a konjuge halde electron çekici karbonil gruplarını içeren reaktantlar kullanıldı ında (i.e. akrilik yapılar) daha da verimli gerçekleşmektedir. Bunun sebebi, tek elektronun bu fonksiyonel grup üzerinede lokalize olabilmesi ve negatif indüktif etki nedeniyle karbon üzerindeki kararsızlı ı azaltması olarak gösterilebilir (Hoyle and Bowman 2010)

2010 yılının sonunda, Tasdelen ve arkadaşları UV ışığıyla üretilmiş bakır (I) katalizörlü ünde gerçekleşen azid-alkin foto-“Click” (CuAAC) tepkimesini geli tirmi tir. (Tasdelen and Yagci 2010) Daha sonra Bowman ve arkadaşları bu

konsepti standart fotolitografik uygulamalarda kullanarak istenilen fonksiyonel grupları kontrollü bir şekilde istenilen konum ve zamana göre monte etmenin mümkün olacağını ispatlamışlardır. (Adzima, Tao et al. 2011, Gong, Adzima et al. 2013) 2012 yılı başında ise Tasdelen ve Yagci tarafından bu tepkime fotobalıtıcılarla görünür bölge ışığıyla telekelik ve blok kopolimer sentezinde etkin olarak kullanılmıştır. (Tasdelen, Yilmaz et al. 2012) Öncelikle bir model çalışması yapılarak bileşiklerinin “click” tepkimesi üzerindeki etkinlikleri incelendi. Bu model tepkimeyi gerçekleştirebilmek için kullanılan bileşikler ise benzil azit ve fenil asetildir. Çalışmada (2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon, 2-benzil-2-dimetilamino-4-morfolino butirofenon, 2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfin oksit ve disiklopentadienil bis[2,6-difloro-3-(1-pirrolil)fenil] titanyum gibi I. Tip fotobalıtıcıların yanı sıra, kamforkinon gibi II. Tip bir fotobalıtıcı da kullanılmıştır. Aydınlatma işlemi bakır tuzlarının absorpsiyonunun olmadığı ve ışığın daha çok fotobalıtıcılar tarafından absorbe edildiği 400-500 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Başlangıçta, ortamda fotobalıtıcı yokken, sadece Cu(II)Cl₂ and N, N, N', N'', N''-pentametil dietilentriamin varlığında benzil azit ve fenil asitenin tepkimesi incelenmiştir. ¹H-NMR spektroskopisiyle 10-90 dakika sürede %83 ve üzeri verimlere ulaşıldığı tespit edildi. Hem I. Tip hem de II. Tip görünür bölge fotobalıtıcılarının Cu(II) varlığında “click” tepkimesini başlatabildiği gözlemlendi. Her bir balıtıcı için tepkime verimlerine bakıldığında I. Tip balıtıcıların daha etkin oldukları söylenebilir. Bunun sebebi de II. Tip balıtıcılarının bimoleküler bir tepkime üzerinden ve düşük kuantum verimleriyle radikal oluşturabilmesidir. Öte yandan I. Tip balıtıcıların uyarılmış halleri (singlet ya da triplet) çok düşük ömre sahiptir ve sönmeye uğramadan monomoleküler bir yolla fotolize uğrayabilir. Bu yöntem polimer kimyasındaki sentetik çalışmalara uygulanabilirliğini ortaya koymak için benzer “click” tepkimelerini polimer fonksiyonlandırma ve blok kopolimer sentezinde de kullanılmıştır. Telekelik polimer sentezleri için azit ve alkin fonksiyonlu polimerleri propargil alkol, 4-pentenoik asit, propargil piren ve benzil azid gibi küçük moleküllü ağırlıklı bileşiklerle tepkimeye sokuldu. Polimerlerin karakteristik protonlarına ait piklerinin integral oranlarının fonksiyonel gruplara bağlı protonlarına ait piklerinin integral alanlarına oranlanmasıyla bulunan tepkime verimleri incelendiğinde %75 ve üzeri verimlerle fonksiyonlandırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



ekil 2.24 : Polistiren-b-poly(ϵ -kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge 1 1 1 ile ba latılmı CuAAC “Click” tepkimesiyle sentezi

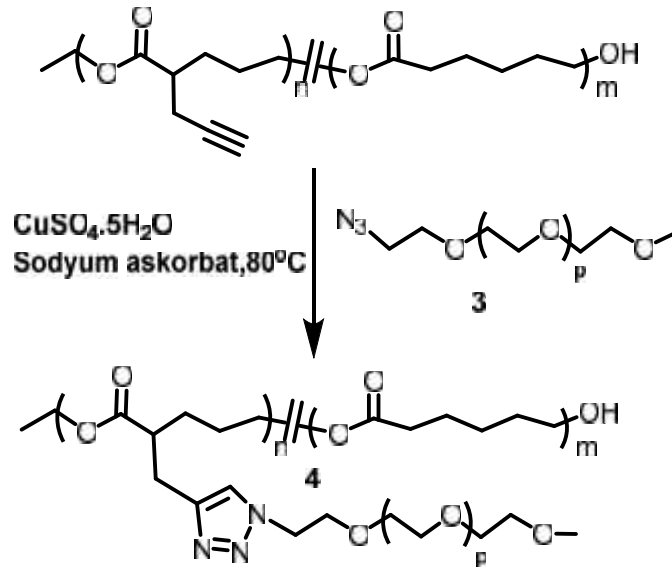
Görünür bölge 1 1 1 ile ba latılmı “click” tepkimesiyle alkin uçlu poly(ϵ -kaprolakton) (PCL-Alkin) ($M_n = 4400$, PDI = 1.12) ile azit uç gruplu polistireni (PSt-N₃) ($M_n = 2000$, PDI = 1.12) tepkimeye sokularak blok kopolimer sentezide gerçekleştirildi. Tepkimeler polimer fonksiyonlandırımadaki ile benzer deneysel koşullarda yapıldı. ¹H-NMR spektroskopisiyle hesaplanan verimlerden blok kopolimer sentezinin verimi %86 olarak bulunmuştur. Diğer foto “Click” tepkimelerinde ise özellikle etkin grupların çok basamaklı sentezlerden elde edilmelerinden dolayı yeterince pratik ve kullanımlı olamamışlardır.(Tasdelen, Yilmaz et al. 2012)

2.5.6 CuAAC “Click” Kimyasının Kullanıldığı Yerler

“Click” reaksiyonları sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, malzeme bilimi, biyokonjugasyon gibi bir çok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor gözükken gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir.(Meldal 2008)

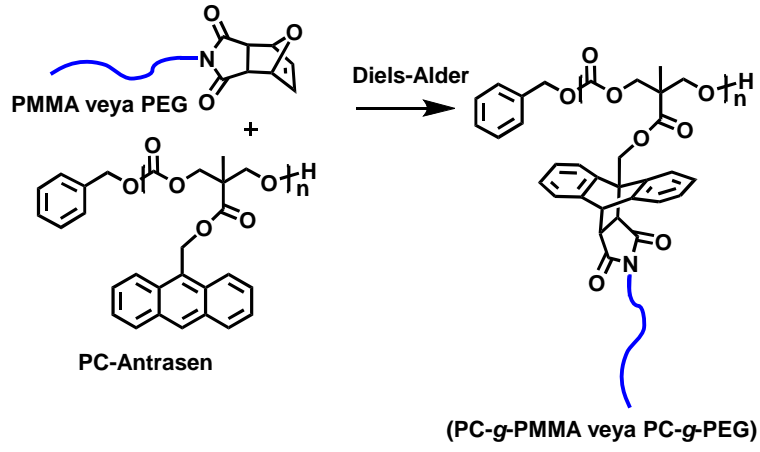
“Click” kimyasının en büyük kullanımlarından birisi biyokonjugasyondur. Biyokonjugasyon, canlı yapılarda bulunan protein, nükleik asit gibi biyomoleküllerin, özel bazı tepkimelerle polimerler, ligantlar ya da tepkimeye uygun fonksiyonel gruplar ile modifikasyonunu içerir.Bu modifikasyonun yüksek verimle gerçekleştiriyor olması çok önemlidir böylece tepkimeye girmemi modifikasyon ürünlerini biyomoleküllerden uzaklaşturma gibi ekstra bir safırlama işlemine gerek kalmaz. Ayrıca “click” tepkimelerinin ortagonal özellik taşıması (yan ürün oluşma ihtimalinin çok düşük olması) da biyomoleküllerin yapısının korunmasına yardımcı olur.(Kolb and Sharpless 2003, Tron, Pirali et al. 2008)

“Click” kimyası blok, a 1 ve yıldız polimerlerin sentezinde, ana polimerlerin yan zincirlerinin fonksiyonlandırılmasında sıklıkla kullanılır.(Binder and Sachsenhofer 2007, Nandivada, Jiang et al. 2007, Binder and Sachsenhofer 2008) Bu tür tepkimeler yüksek verimle gerçekleşiyor olması, tepkimeye giren reaktanların e de er mol sayıda kullanılıyor olması gibi özellikleri nedeniyle karma ık yapılı polimerlerin sentezinde kullanımı son dönemde oldukça yaygın hale gelmiştir. Böylelikle yan ürünleri ya da tepkimeye girmeden kalan reaktanlardan herhangi birini ortamdan uzakla tırmanın zorlu u ile kar ıla ılmaz. Emrick ve çalı ma arkadaşları asetilen yan grubuna sahip alifatik polyester üzerine azit uç gruplu poli(etilen glikol)’ü “click” kimyasıyla ba arılı bir ekilde a ılayarak a 1 kopolimerlerini sentezlemi lerdir.(Parrish, Breitenkamp et al. 2005)



ekil 2.25 : CuAAC “Click” tepkimesiyle a 1 kopolimerlerin sentezi

Tunca ve arkadaşları antrasen yan fonksiyonlu polikarbonatı, monomer olarak 9-antrasenil metil 5-metil-2-okso-1,3-dioksan-5-karboksilat, başlatıcı olarak benzilalkol, ve kataliz sistemi olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en ve 1-(3,5-bis(triflorometil)- (3,5-bis (triflorometil))-3-sikloheksil-2-tiyüre kullanılarak halka açılma polimerizasyonu ile sentezlediler. Yan zincirdeki antrasen grupları ile maleimite uç fonksiyonlu poli(etilen oksit) ya da poli(metil metakrilat) polimerleriyle Diels Alder “click” tepkimesi sonucu a 1 kopolimerler elde edildi.(Dag, Aydın et al. 2012)



ekil 2.26 : Polikarbonat tabanlı a 1 kopolimerlerin antrasen-maleimit Diels-Alder “Click” tepkimesiyle sentezi.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

-Kaprolakton (98%, Merck), propargil alkol (99%, Merck),tin(II) 2-etilhekzanoat (96%, Alfa Easer), klorometilstiren (90%, Acros), nitroksil 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi (TEMPO, 98% Aldrich), azobisizobütironitril(AIBN, 98%, Aldrich), poli(vinilklorür) (PVC, Aldrich, Mn= 47.000 g/mol), 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA,99%, Aldrich), bakır(II)bromür (99%, Aldrich), *N,N,N',N'',N''*- pentametildietilentriamin (PMDETA, 98%, Merck), sodyum askorbat (98%, Alfa Easer), sodyum azit (99%, Merck), dimetilformamid (99.8%, Merck), kloroform(99.8%, Merck), toluen(99.5%, Panreac), tetrahidrofuran (99.7%, VWR) ve metanol (100%, VWR) satın alındı ı gibi kullanılmı tır. Stiren(98%, Merck) bazik aluminadan geçirildikten sonra kullanılmı tır.

3.2 Cihazlar

Manyetik Karı tırıcı

Kimyasal tepkimelerin gerçekte tirilmesinde kullanıldı.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹H NMR)

Sentezlenen bile iklerin yapı tayin çalı malarında ¹H NMR ölçümleri CDCl₃ ve Si(CH₃)₄ standardı varlı nda, Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazı kullanılarak yapılmı tır.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerlerin molekül a ırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülmü tür. Kullanılan cihaz,Viscotek GPCmaxAutosampler sistemli, bir pompadan (GPCmax, ViscotekCorp., Houston, TX), bir ık saçılım (Model 270 dual detector, Viscotek Corp.) ve bir kırılma indeksi (RI) dedektöründen (VE 3580, Viscotek Corp.) olu maktadır. I ık saçınım dedektörünün ($\lambda_0 = 670 \text{ nm}$) 7° ve 90° de olmak üzere iki saçılma açısı vardır.RI dedektörü dar molekül a ırlı ıda lımına sahip polistiren standartları ile kalibre edilmi tir. İki adet kolon $7.8 \times 300 \text{ mm}$, (LT5000L, Mixed, Medium Org and LT3000L, Mixed, Ultra-Low Org) ve bir ön kolondan $4.6 \times 10 \text{ mm}$ (Viscotek, TGuard) olu maktadır ve içinden 1 mL min^{-1} hızında 35°C 'de kloroform geçmektedir. Veriler Viscotek OmniSEC Omni-01 programı kullanılarak alınmı tir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

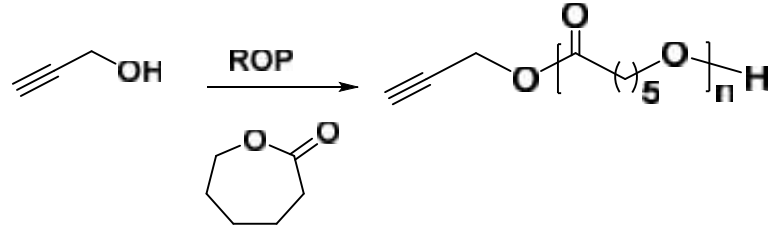
Faz geçi sıcaklıklarının belirlenmesi için Perkin-Elmer Diamond DSC cihazı ile kullanıldı. DSC deneyleri sırasında ısıtma hızı 10°C/dk olarak ayarlandı. DSC deneyleri kuru nitrojen atmosferi altında yapıldı.

FT-IR Spektrometresi

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One-B spektrometresi ile kaydedilmi tir.

3.3 Alkin Uçlu Poli(epsilon kaprolakton) (PCL-Alkin) Sentezi

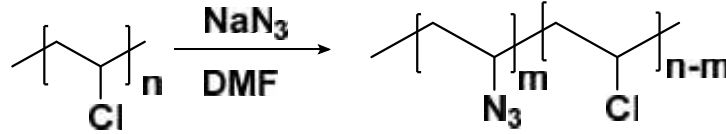
-Kapolakton (15mmol, 1.6ml), propargil alkol (0,26 mmol, 15.2 ml), tin(II)-2-etil hekzonoat (0,012mmol, 4 µl), toluen (1 ml) ısı tabancasıyla ısıtılmı ve nemi alınmı lifli tüpe konuldu. Reaksiyon tüpü sıvı azotla dondurularak vakum altında tutuldu. Daha sonra 120°C 'ye ayarlı manyetik karı tırıcılı ya banyosunda 4 saat bekletildi. Tepkime süresi sonunda reaksiyon karı ımı hacimce 10 kat fazla olan metanolde çöktürüldü ve süzülüp vakum etüvünde kurutuldu. (PCL-Alkin) (Verim % 64) ($M_n, \text{GPC}: 8000, M_w/M_n:1.37$)



ekil 3.1: Alkin uçlu poli(epsilon kaprolakton)'un sentezi

3.4 Azit Fonksiyonlu Poli(vinil klorür) (PVC-N₃) Sentezi

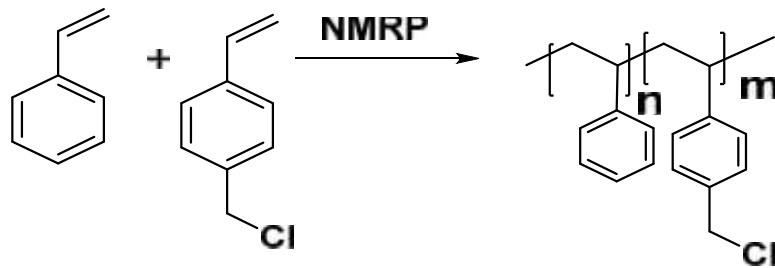
Poli(vinil klorür) (0.07mmol, 4gr) ($M_{n,GPC}$: 57860) içerisinde balık bulunan 250 mL'lik balona alınıp DMF (150 mL) ve su (30 mL) karışımı içerisinde çözüldü. Daha sonra karışıma NaN₃ (70mmol, 4.16 gr) eklendi. İhtan etkilenmemesi için balon alüminyum folyo ile sarıldı ve 50°C deki ya banyosunda karıştırılarak tepkimenin 24 saat devam etmesine izin verildi. Tepkime karışımı hacimce 10 kat fazla olan metanolde çöktürüldü. Elde edilen polimer süzülüp bol metanolle yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu ve karakterize edildi. ($M_{n,GPC}$: 58000, M_w/M_n :2.28)



ekil 3.2: Azit fonksiyonlu PVC'nin sentezi

3.5 Polistiren-rastgele-Poli(klorometilstiren) Sentezi

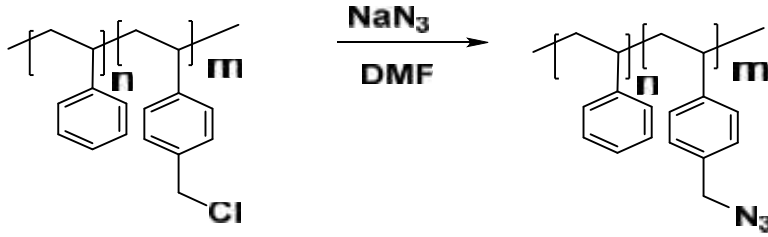
Önce stiren (0.016mol, 1,89 ml), klorometilstiren (0.016mol, 2.325 ml), AIBN (0.3mmol, 54.2 mg) ve TEMPO (0.8mmol, 0,129 gr) tartılarak balona konuldu.Karışım, dondurma, vakumlama ve çözme i lemlerinden sonra vakum altında125⁰C'deki manyetik karıştırıcı ya banyosunda 16 saat boyunca karışım halinde bekletildi. Daha sonra tepkime karışımı so uk metanole döküldü ve çöken polimer süzülüp kurutuldu.($M_{n,GPC}$: 6200, M_w/M_n :1.22)



ekil 3.3: Polistiren-rastgele-poli(klorometilstiren) sentezi

3.6 Azit Yan Fonksiyonlu Polistirenin (PSt-N₃) Sentezi

Polistiren-rastgele-poli(klorometilstiren) (0.07mmol, 0.6 gr) içerisinde balık bulunan 250 mL'lik balona alınıp THF (50 mL) içerisinde çözüldü. Sonra karışım sodyum azit(6mmol, 0.4 gr) eklendi. Reaktan etkilenmemesi için balon alüminyum folyo ile sarıldı ve 50°C deki banyosunda karıştırılarak tepkimenin 24 saat devam etmesine izin verildi. Elde edilen azit yan zincirli polistiren hacimce 10 kat fazla metanolde çöktürüldü. Süzülüp vakum etüvünde kurutuldu ve karakterize edildi.(M_n ,GPC: 6300, M_w/M_n :1.25)



ekil 3.4: Azit yan fonksiyonlu polistirenin (PSt-N₃) sentezi

3.7 PVC Tabanlı A₁ Kopolimerlerin Sentezi

Bir çözelti tüpüne PVC-N₃(0.01mmol, 0.05 gr), PCL-Alkin (0.03mmol, 0.25 gr), Cu(II)Br₂(0.02mmol, 2.7 mg), PMDETA (0.09mmol, 20 µl), DMPA (0.02mmol, 5.15 mg) tartıldı ve DMF te (1 ml) çözüldü. Daha sonra tüpten azot geçirilerek, karışım 400-500 nm aralığında UV ışık yayan 12 lambalı (Philips TL-D 18W) bir fotoreaktörün içine konarak 24 saat aydınlatıldı. Tepkime karışımı hacimce 10 kat fazla olan metanolde çöktürülerek süzüldü. Elde edilen A₁ kopolimer vakum etüvünde kurutuldu.(M_n ,GPC: 88000, M_w/M_n :1.55)

3.8 PSt Tabanlı A₁ Kopolimerlerin Sentezi

PSt-N₃(0.0015mmol, 12.5 mg), PCL-Alkin (0.03mmol, 0.2 gr), bakır(II)bromür (0.048mmol, 6.6 mg), PMDETA (0.03mmol, 5µl), DMPA (0.025mmol, 6.5 mg) bir cam tüpe alınıp DMF (1 ml) içerisinde çözüldü. Sonra tüpten azot geçirilerek,

karı ım 400-500 nm aralı ında ık yayınlayan 12 lambalı (Philips TL-D 18W) fotoreaktör yardımıyla 24 saat boyunca aydınlatıldı. Tepkime karı ımı hacimce 10 kat fazla olan metanolde çöktürüldü. Elde edilen PSt tabanlı a ı kopolimer süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. ($M_{n, GPC} = 10700$, PDI=1.38).

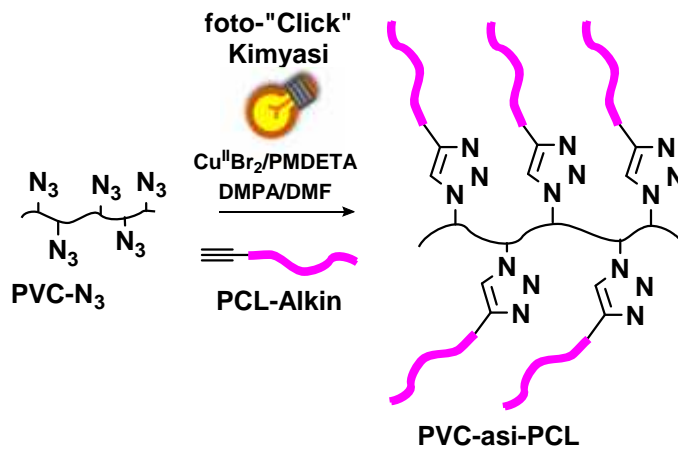
4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Polivinil klorür (PVC) kullanım miktarına göre dünyada en çok tüketilen ilk be polimerden biridir. Monomeri olan vinil klorürün uygun bir başlatıcı ile radikal polimerizasyonu sonucunda; kütle, süspansiyon, emülsiyon ve mikrosüspansiyon tekniklerinin herhangi birisiyle üretilmektedir. Genel olarak polimerizasyon derecesi $n=500-1500$ arasında olmakla beraber teorik molekül ağırlığı, sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı sırasıyla 31.000-94.000 ve 100.000-200.000 arasındadır. PVC ürünleri genelde sert (rijid) ve yumuşak (soft) olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Sert PVC'ler genellikle boru ve profil, yumuşaklar ise film ve folyo gibi mamullerin üretiminde kullanılır.(Moulay 2010)

PVC beyaz veya açık sarı renkli, işleme sıcaklığı 250-400 °C olan toz bir polimerdir. Ticari polimerler arasında en ucuz termoplastiklerden biri olan PVC iyi mekanik özellikleri, kimyasal dayanımı, düşük tutuculuk ve çok yönlü formülasyona (esnek/sert) uygunluğu gibi özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen termoplastikler arasındadır. Yapısında var olan klor atomu (Cl), karbon-klor arasında polar bağ (C-Cl) oluşumuna neden olup, polimer zincirleri arasında da klor ve hidrojen atomlarının dipol etkileşimiyle polimer zincirleri arasında daha güçlü bir etkileşimin olmasına neden olmakta ve PVC'ün sertliğini ve sağlamlığını arttırmaktadır. Ayrıca içerdiği yüksek klor miktarından dolayı çok zor yanabilmektedir. Klorun kendisi yanmayı engeller. Bu nedenle PVC'lerde bu özelliklerinden dolayı yangından korur. Klor atomunun PVC'e kattığı olumlu etkilerden biride polar olmayan çözücülerden çok az etkilenmesini sağlamasıdır.

PVC'nin en önemli avantajı çok çeşitli katkı maddeleri ile olan uyumdur. Plastikler ısı ve elektrik geçirgenlerinden sorumlu serbest elektronlara sahip olmadıkları için mükemmel elektrik yalıtımı sağlar ve kablolarda elektrik yalıtımı için kullanılır. Kuvvetli olması ve hava kokuullarına olan dayanımı sebebiyle ideal bir yapı malzemesidir. Saydam ve renkli, sert ve esnek formülasyonları arasındaki rahat geçişini çok sık kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca yüksek performansı ve ucuz

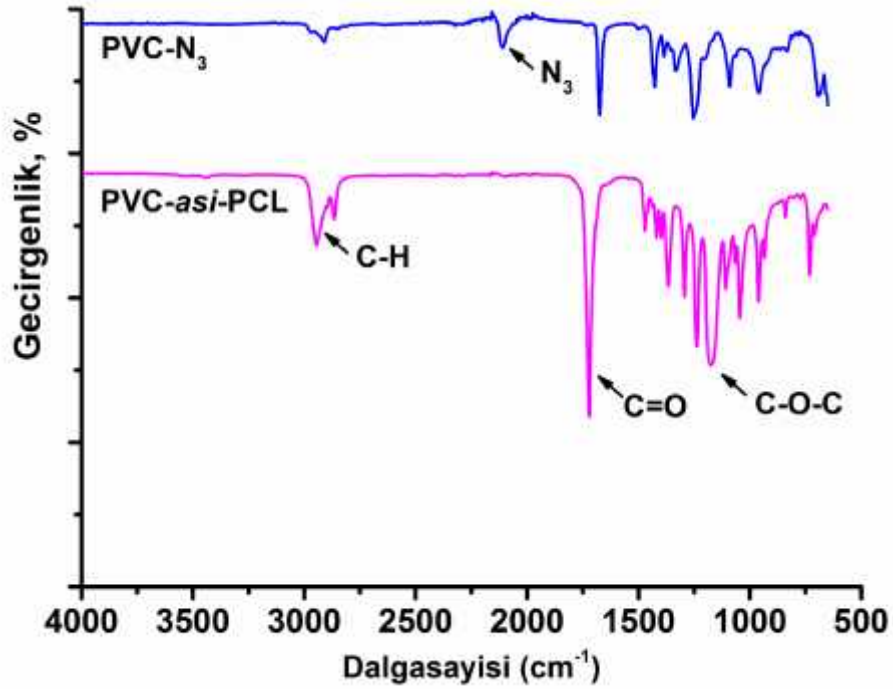
maliyeti sebebiyle otomobil sektöründe sıkça kullanılmaktadır. Pencere profili, kanalizasyon ve su boruları, medikal ürünler, yer kaplamaları, paketlenme, kredi kartları, suni deri ve kaplama kuma larda da PVC sıkça kullanılmaktadır. Modifiye edilmemi saf PVC polimeri kırılğan, ısıl kararlılı ı dü ük, i lenebilmesi zor olan bir polimer olup ekillendirme prosesinde maruz kalaca ı ısı ve basınç etkisiyle bozunabilmektedir. Bu etkilerin ortadan kalkması için çe itli katkı maddeleriyle karı tırılarak nihai ürüne dönü türülmektedirler. Ticari olarak büyük öneme sahip olan PVC'den a ı kopolimerlerin sentezinde bakır katalizörlü ünde gerçekleştirilen foto“Click” tepkimesi gibi basit bir yöntem kullanmak büyük avantajlar sa lamaktadır. Foto“Click” tepkimesine uygun alkin uç fonksiyonlu poli(epsilon kaprolakton) (PCL) ile yan zincirde azid içeren PVC ayrı ayrı sentezlendi. PVC yüzeylerindeki klor gruplarının sodyum azitle nükleofilik yer de i tirme tepkimesi vermesi sonucunda yan zincirde azit içeren PVC sentezlendi. Önceden ısıtılmış ve nemi alınmış bir balonda azot altında -kaprolakton, propargil alkol, tin(II)-2-etil hekzonoat ve toluen varlı ında halka açılması polimerizasyonu ile alkin fonksiyonlu PCL elde edildi. Bu bile enler daha sonra dimetilformamid çözütüsünde çözülerek, Cu(II)Br₂/PMDETA ve 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA) varlı ında UV 1 1 1 altında aydınlatıldı. UV 1 1 1 ıyla üretilen radikaller Cu(II)Br₂'yi Cu(I)Br ye indirgeyerek azid-alkin siklokatalımını katalizlenemesi sonucu a ı tipi kopolimerler elde edildi (ekil 4.1).



ekil 4.1 : PVC-asi-PCL kopolimerlerin foto-“Click”tepkimesiyle sentezi

A ı kopolimerinin sentez basamakları FT-IR spektroskopisiyle takip edilmiştir. Bile i in yapı aydınlatma çalışmaları sırasında, FT-IR spektrumunda 2250 cm⁻¹ de

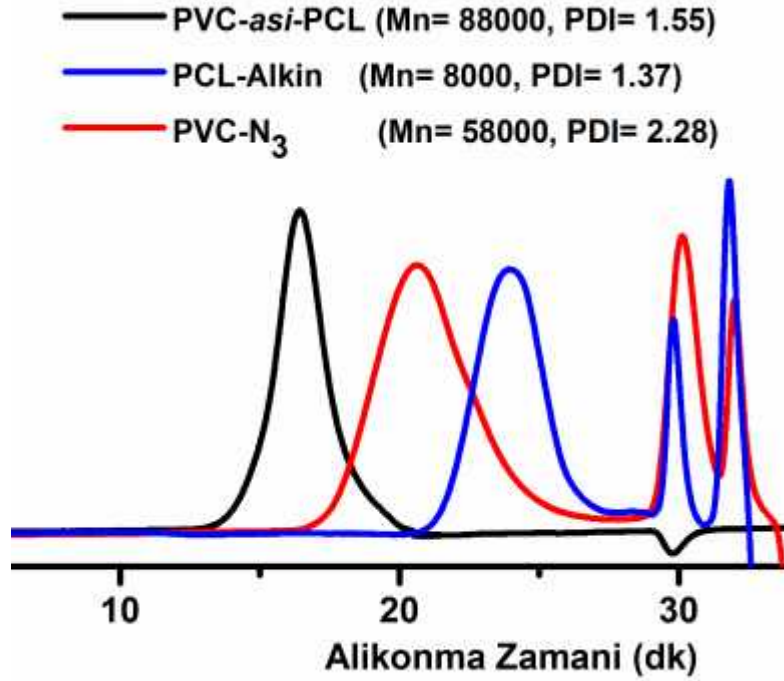
çıkan PVC-azit polimerindeki azit gruplarına ait pik foto-Click tepkimesi sonrası kaybolmu tur. A 1 kopolimerinin FT-IR spektroskopisinde ise PCL'eye ait karbonil ve eter gruplarının karakteristik pikleri sırasıyla 1700 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} de gerilme titre imleri olarak gözlemlenmi tir. Ayrıca $2800\text{-}2900$ civarında alifatik C-H gruplarına ait karakteristik pikler a 1 kopolimerindeki PCL miktarının artı ıyla artmı tur.



ekil 4.2 : PVC-N₃ ve PVC-a 1-PCL'nin FT-IR spektrumları

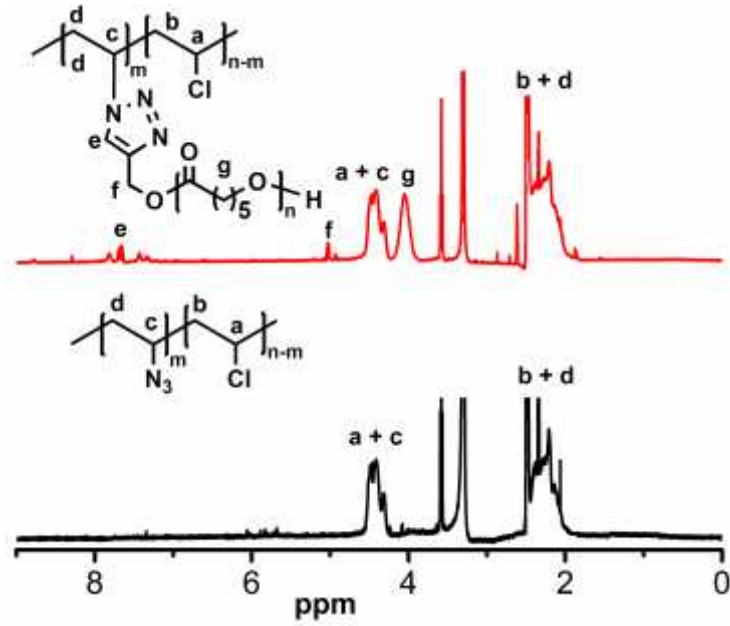
Ön polimerlerin ve a 1 kopolimerlerin molekül a ırlı ı ve da ılımları jel geçirgenlik kromatografisiyle ölçülmü tür. GPC ölçümleri 1 mL min^{-1} akı hızında $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kloroform çözüsüyle gerçekleştirildi. Ön polimerlerden PVC-N₃'nin ($M_{n,PVC} = 58000\text{ g/mol}$ ve $PDI = 2.28$), PCL-Alkin'in ($M_{n,PCL} = 8000\text{ g/}$, $PDI = 1.37$) ve a 1 kopolimerin ($M_{n,PVC-g-PCL} = 88000\text{ g/mol}$, $PDI = 1.55$) molekül a ırlık ve da ılımları GPC yöntemiyle ölçüldü. Polimerlerin GPC grafikleri tek boyunlu ve dardır. Buda molekül a ırlık da ılımlarının dü ük oldu unu göstermektedir. Ayrıca a 1 kopolimer sentezi sırasında zincir kopması gibi yan tepkimelerin olu madı ı ve son üründe homopolimer kalıntısı kalmadı ı gözlemlenmi tir. A 1 kopolimerin molekül a ırlık da ılımının PVC'nin molekül a ırlık da ılımından daha dü ük

olması polimerin yapısı ve hidrodinamik hacminin de i mesinden kaynaklandı 1 dü ünülmektedir.



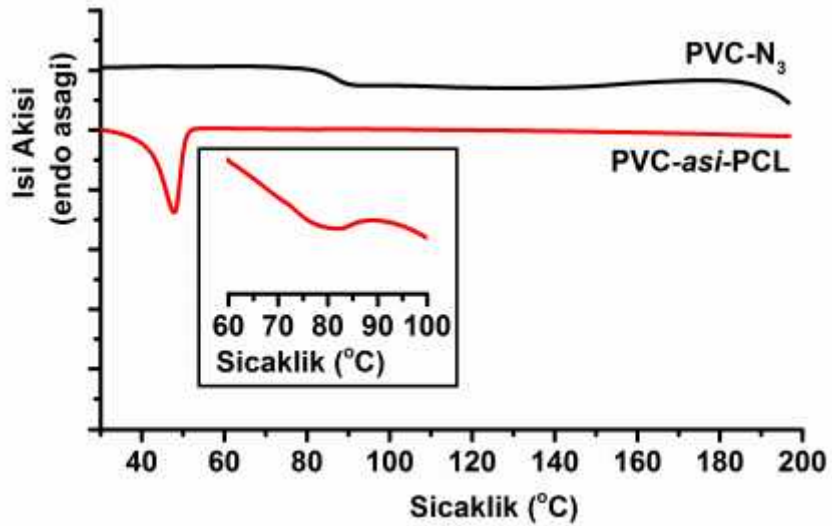
ekil 4.3 : PVC-N₃, PCL-Alkin ve PVC-asi-PCL'nin GPC kromatogramları

A 1 kopolimer sentezi ayrıca ¹H-NMR spektroskopisiyle de takip edildi. ekil 4.4'te görüldü ü gibi azidleme sonucu klor ve azid gruplarına kom u metilen (-CH₂-) protonlarına ait a ve c piklerinin iddetleri azalmı tır. Bunun yanında hem yan zincirdeki PCL polimerindeki eter ait (g) hem de foto“Click” tepkimesiyle olu an triazol halkasına ait yeni pikler (e ve f) gözlemlenmi tir. PVC'deki azit ve klor gruplarına kom u metilen (-CH₂-) protonların a ve c üstüste çakı masından dolayı tüm ana zincir üzerindeki azit gruplarının foto-“Click” tepkimesine girip girmedi ini ¹H-NMR spektroskopisiyle tespit etmek zordur. Fakat hem FT-IR hemde olu an a 1 kopolimerdeki triazol halkasına ait piklerin ¹H-NMR'da net bir ekilde tespit edilmesinden dolayı tüm azit gruplarının tepkimeye girmi oldu unu söylemek mümkündür.



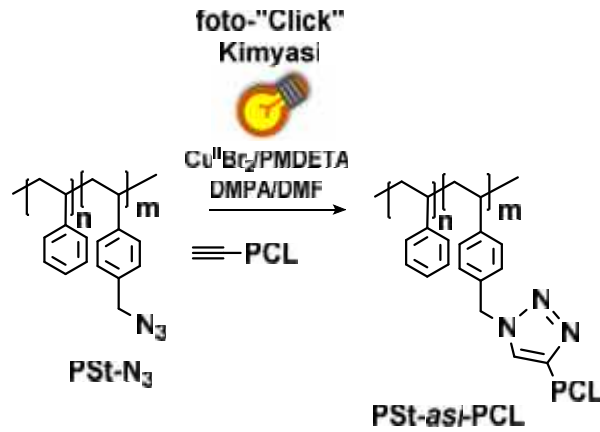
ekil 4.4 : PVC-N₃ ve PVC-a 1-PCL'nin ¹H-NMR spektrumları

PVC-a 1-PCL kopolimeri ve PVC-N₃ ön polimerinde termal özellikleri 10°C/dakika ısıtma/so utma hızında azot atmosferi altında DSC analiziyle incelendi. DSC e risinden alınan sonuçlara göre PVC'nin camsı geçi sıcaklı ı 87 °C dir. Bu sıcaklık a 1 kopolimerin de 76 °C'ye dü tü ü gözlemlenmi tir. Ayrıca PCL segmentine ait erime sıcaklı ıda 47 °C civarında oldu u tespit edilmi tir.



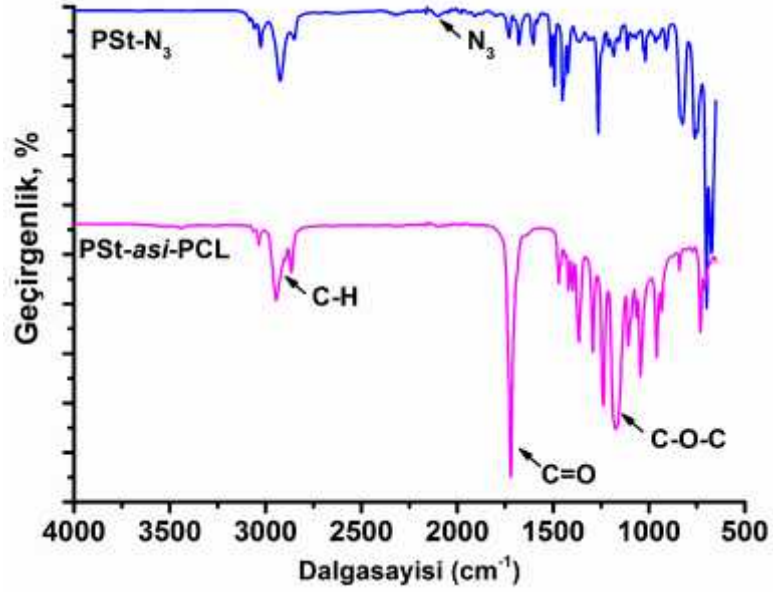
ekil 4.5 : PVC-N₃ ve PVC-a 1-PCL'nin DSC termogramları

Aynı yaklaşımla polistiren (PSt) tabanlı a₁ kopolimerleri de sentezlemek mümkündür. PSt ana zincirindeki azid gruplarına alkin uçlu PCL polimerlerin foto-“Click” tepkimesi üzerinden PSt-a₁-PCL a₁ kopolimeri sentezlenmiştir (ekil 4.5). Önce stiren, klorometilstiren, AIBN ve TEMPO varlığında NMRP yöntemiyle PSt-rastgele-Poli(klorometil stiren) sentezlendi. Daha sonra bu polimerdeki klor gruplarının sodyum azitle nükleofilik yer değiştirme tepkimesi vermesiyle ana zincirinde azit içeren PSt elde edildi. Alkin fonksiyonlu PCL’de halka açılması polimerizasyonu ile sentezlendi.



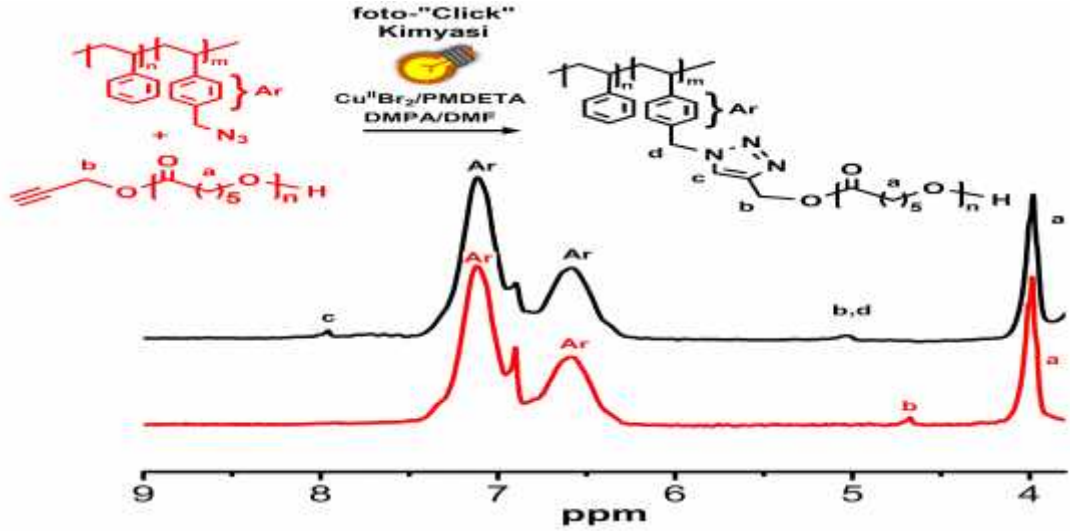
ekil 4.6 : PSt-a₁-PCL kopolimerlerin foto-“Click”tepkimesiyle sentezi

FT-IR spektroskopisinde azit gruplarına ait 2200’deki karakteristik (N=N) piki takip edilerek a₁ kopolimer oluşumu incelendi. ekil 4.6’ta görüldüğü gibi foto-“Click” tepkimesi sonucu azit pikleri tamamen kaybolurken PCL’ye ait karbonil(C=O) piki 1740’ta ve eter (C-O-C) piki ise 1100 civarında ortaya çıkmıştır. Ayrıca 2950’teki alifatik metil gruplarına ait (C-H) piklerinde de a₁ kopolimerde artmıştır.



ekil 4.7 : PSt-N₃ ve PSt-asi-PCL'nin FT-IR spektrumları

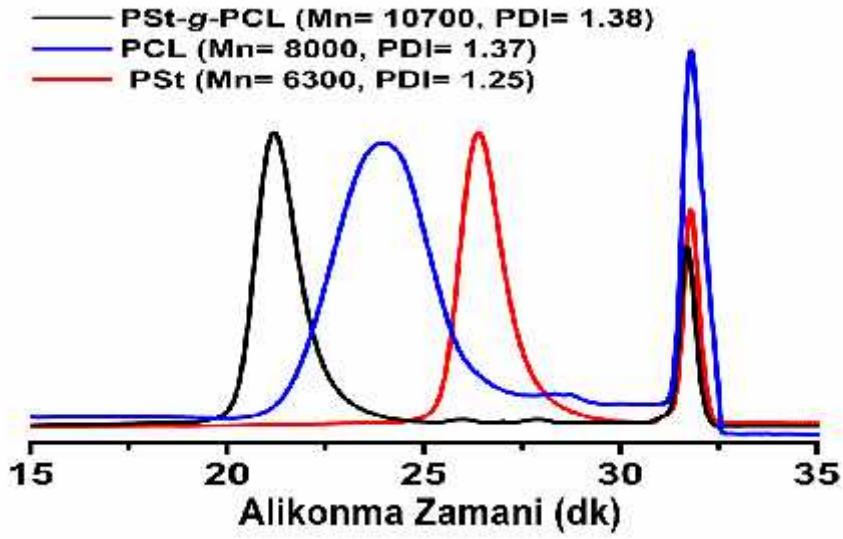
ekil 4.8'te görülen ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında ön polimerlere ait karakteristik aromatik (Ar) ve ester (a) gruplarının pikleri tepkime öncesi ve tepkime sonrasında tespit edildi. Tepkime sonrasında ayrıca a 1 kopolimer oluşumunda oluşan triazol halkasının pikleri (b, c ve d) 5 ve 8 ppm civarında ortaya çıkmıştır.



ekil 4.8 : PSt-N₃, PCL-Alkin ve PSt-asi-PCL'nin ¹H-NMR spektrumları

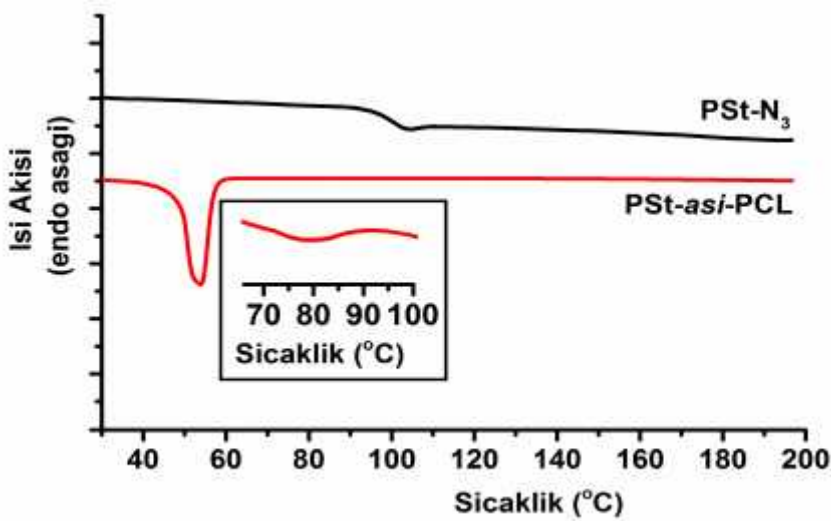
Ön polimerlerin, PSt-N₃ ($M_{n, PSt} = 6300$, PDI = 1.25) ve PCL-Alkin ($M_{n, PCL} = 8000$, PDI = 1.25), ve a 1 kopolimerin ($M_{n, PSt-asi-PCL} = 10700$, PDI = 1.38) moleküllerini ve dağılımlarını jel geçirgenlik kromatografisiyle ölçülmüştür. Jel geçirgenlik kromatogramlarında, elde edilen a 1 kopolimerinin moleküllerindeki artış açıkça

görülmektedir. A₁ kopolimerinin molekül ağırlık dağılımı yine ön polimerler gibi dar dağılım sergilemektedir.



ekil 4.9 : PSt-N₃, PCL-Alkin ve PSt-a₁-PCL'nin GPC kromatogramları

Ön polimer (PSt-N₃) ve A₁ kopolimerinin (PSt-a₁-PCL) ısısal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile 10 °C/dak.'lık ısıtma hızı ve azot atmosferi altında incelenmiştir. Ekilde 4.9'da görüldüğü gibi, ön polimere ait camı geçi sıcaklığı 100 °C civarında tespit edilmiştir. A₁ kopolimerde PSt segmentine ait camı geçi sıcaklığı 71 °C'düğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi PSt segmentinin PCL segmentiyle karıabilirden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca PCL segmentine ait erime sıcaklığı da 54 °C civarında olduğu tespit edilmiştir.



ekil 4.10 : PSt-N₃ ve PSt-a₁-PCL'nin DSC termogramları

5. SONUÇLAR

Kontrollü/ya ayan radikal polimerizasyon ve “Click” kimyasının ke fi ve birbiri ile olan kombinasyonları, sentetik polimer kimyasına yeni bir metot sunmu tur. Böylelikle öncesinde kontrollü bir ekilde sentezlenmesi zor olan blok, a 1, yıldız kopolimerler gibi karma ık yapıların sentezi çok daha etkin ve kolay ko ullarda gerçekleştirilebilir hale gelmi tir.

“Click” kimyasının en önemli sınıfı olan bakır katalizörlü azit-alkin dipolar siklokatlma (CuAAC) tepkimesinin bazı dezavantajları mevcuttur. Tepkimenin gerçekleştirilmesi için birinci yükselteme basama ında bulunan bir bakır tuzunun (Cu(I)) katalitik etkisi arttır. Bununla birlikte, bakır tuzunun oda ko ullarında oksitlenebilir olması önemli bir dezavantaj olu turmaktadır. kinci oksidasyon basama ında bulunan bakır (II), ortamda bulunan fotoba laticıların fotolizi ile olu turulan radikaller sayesinde Cu(I) tuzuna indirgenmi , böylece CuAAC tepkimeleri mümkün kılınmı tir. Bu yöntemin adıda kısaca foto-“Click” kimyası olarak tanımlanmı tir. Bu tez çalı masında, havaya açık ortamda yapılan foto-“Click” kimyası yöntemiyle a 1 kopolimerleri de sentezlenmi tir.

A 1 kopolimerlerini olu turan ba langıç polimerleri ya ticari olarak satın alınarak modifiye edildi yada kontrollü polimerizasyon tepkimeleriyle sentezlendi. Hem PVC-*a* 1-PCL hem de PSt-*a* 1-PCL kopolimerlerin molekül a ırlıkları çıkı polimerlerinin molekül a ırlıklarından daha yüksek çıktı ı GPC analizleriyle tespit edildi. A 1 kopolimerlerin FT-IR spektrumlarında çıkı polimerlerine ait azid pikleri kaybolmu tur. A 1 kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumlarında triazol halkasının karakteristik pikleri tespit edilmi tir. Hem spektroskopik hem de kromatografik analizlerden elde edilen veriler ı ı ında PVC ve PSt tabanlı a 1 kopolimer bakır katalizörlü azid/alkin foto-“click” tepkimesiyle ba arılı bir ekilde sentezlendi. Bu da önerilen bu yeni yöntemin ba arısını ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- Adzima, B. J., Y. H. Tao, C. J. Kloxin, C. A. DeForest, K. S. Anseth and C. N. Bowman**, 2011: Spatial and temporal control of the alkyne-azide cycloaddition by photoinitiated Cu(II) reduction. *Nature Chem.* **3**, 256-259.
- Albertsson, A. C. and I. K. Varma**, 2003: Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. *Biomacromolecules* **4**, 1466-1486.
- Amblard, F., J. H. Cho and R. F. Schinazi**, 2009: Cu(I)-Catalyzed Huisgen Azide-Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction in Nucleoside, Nucleotide, and Oligonucleotide Chemistry. *Chem. Rev.* **109**, 4207-4220.
- Bhattacharya, A. and B. N. Misra**, 2004: Grafting: a versatile means to modify polymers - Techniques, factors and applications. *Prog. Polym. Sci.* **29**, 767-814.
- Binder, W. H. and R. Sachsenhofer**, 2007: 'Click' chemistry in polymer and materials science. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 15-54.
- Binder, W. H. and R. Sachsenhofer**, 2008: 'Click' chemistry in polymer and material science: An update. *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 952-981.
- Boffa, L. S. and B. M. Novak**, 2000: Copolymerization of polar monomers with olefins using transition-metal complexes. *Chem. Rev.* **100**, 1479-1493.
- Chamberlain, B. M., M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates**, 2001: Polymerization of lactide with zinc and magnesium beta-diiminate complexes: Stereocontrol and mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3229-3238.
- Chan, T. R., R. Hilgraf, K. B. Sharpless and V. V. Fokin**, 2004: Polytriazoles as copper(I)-stabilizing ligands in catalysis. *Org. Lett.* **6**, 2853-2855.
- Chen, G. H. and A. S. Hoffman**, 1995: Graft-copolymers that exhibit temperature-induced phase-transitions over a wide-range of PH. *Nature* **373**, 49-52.
- Chung, T. C.**, 2002: Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures. *Prog. Polym. Sci.* **27**, 39-85.
- Dag, A., M. Aydin, H. Durmaz, G. Hizal and U. Tunca**, 2012: Various polycarbonate graft copolymers via Diels-Alder click reaction. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **50**, 4476-4483.
- Davis, K. A. and K. Matyjaszewski**, 2002: Statistical, gradient, block, and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations. *Adv. Polym. Sci.* **159**, 1-169.

- Dechy-Cabaret, O., B. Martin-Vaca and D. Bourissou**, 2004: Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide. *Chem. Rev.* **104**, 6147-6176.
- Gong, T., B. J. Adzima, N. H. Baker and C. N. Bowman**, 2013: Photopolymerization Reactions Using the Photoinitiated Copper (I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition (CuAAC) Reaction. *Adv. Mater.* **25**, 2024-2028.
- Grubbs, R. H. and W. Tumas**, 1989: Polymer synthesis and organotransition metal chemistry. *Science* **243**, 907-915.
- Guo, Y. M., T. Wang, Y. F. Zou and C. Y. Pan**, 2001: Atom transfer radical copolymerization of styrene and poly(THF) macromer. *Polymer* **42**, 6385-6391.
- Hadjichristidis, N., M. Pitsikalis, S. Pispas and H. Iatrou**, 2001: Polymers with complex architecture by living anionic polymerization. *Chem. Rev.* **101**, 3747-3792.
- Hawker, C. J., A. W. Bosman and E. Harth**, 2001: New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chem. Rev.* **101**, 3661-3688.
- Hein, J. E. and V. V. Fokin**, 2010: Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1302-1315.
- Hong, V., S. I. Presolski, C. Ma and M. G. Finn**, 2009: Analysis and Optimization of Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition for Bioconjugation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9879-9883.
- Hoyle, C. E. and C. N. Bowman**, 2010: Thiol-Ene Click Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1540-1573.
- Hoyle, C. E., T. Y. Lee and T. Roper**, 2004: Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **42**, 5301-5338.
- Huisgen, R., G. Szeimies and L. Möbius**, 1967: 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen. *Chem. Ber.* **100**, 2494-2507.
- Kagan, H. B. and O. Riant**, 1992: Catalytic asymmetric Diels-Alder reactions. *Chem. Rev.* **92**, 1007-1019.
- Kolb, H. C., M. G. Finn and K. B. Sharpless**, 2001: Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2004-2021.
- Kolb, H. C. and K. B. Sharpless**, 2003: The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discov. Today* **8**, 1128-1137.
- Lewis, W. G., L. G. Green, F. Grynszpan, Z. Radic, P. R. Carlier, P. Taylor, M. G. Finn and K. B. Sharpless**, 2002: Click chemistry in situ: Acetylcholinesterase as a reaction vessel for the selective assembly of a femtomolar inhibitor from an array of building blocks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1053-1057.

- Mamidyala, S. K. and M. G. Finn**, 2010: In situ click chemistry: probing the binding landscapes of biological molecules. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1252-1261.
- Manetsch, R., A. Krasinski, Z. Radic, J. Raushel, P. Taylor, K. B. Sharpless and H. C. Kolb**, 2004: In situ click chemistry: Enzyme inhibitors made to their own specifications. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12809-12818.
- Matyjaszewski, K. and J. H. Xia**, 2001: Atom transfer radical polymerization. *Chem. Rev.* **101**, 2921-2990.
- Meldal, M.**, 2008: Polymer "Clicking" by CuAAC reactions. *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 1016-1051.
- Meldal, M. and C. W. Tornoe**, 2008: Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Chem. Rev.* **108**, 2952-3015.
- Mino, G. and S. Kaizerman**, 1958: A new method for the preparation of graft copolymers. Polymerization initiated by ceric ion redox systems. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31**, 242-243.
- Moses, J. E. and A. D. Moorhouse**, 2007: The growing applications of click chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1249-1262.
- Moulay, S.**, 2010: Chemical modification of poly(vinyl chloride)-Still on the run. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 303-331.
- Nandivada, H., X. W. Jiang and J. Lahann**, 2007: Click chemistry: Versatility and control in the hands of materials scientists. *Adv. Mater.* **19**, 2197-2208.
- Nicolaou, K. C., S. A. Snyder, T. Montagnon and G. Vassilikogiannakis**, 2002: The Diels-Alder reaction in total synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1668-1698.
- Parrish, B., R. B. Breitenkamp and T. Emrick**, 2005: PEG- and peptide-grafted aliphatic polyesters by click chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7404-7410.
- Patten, T. E. and K. Matyjaszewski**, 1999: Copper(I)-catalyzed atom transfer radical polymerization. *Acc. Chem. Res.* **32**, 895-903.
- Rostovtsev, V. V., L. G. Green, V. V. Fokin and K. B. Sharpless**, 2002: A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2596-2599.
- Sauer, J. and R. Sustmann**, 1980: Mechanistic aspects of Diels-Alder reactions - a critical survey. *Angew. Chem. Int. Ed.* **19**, 779-807.
- Shalati, M. D. and C. G. Overberger**, 1983: Grafting of living poly(ethylene oxide) onto polystyrene via aromatic nucleophilic displacement of activated nitro-groups. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **21**, 3425-3442.
- Sharma, V. and P. P. Kundu**, 2008: Condensation polymers from natural oils. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 1199-1215.
- Tasdelen, M. A. and Y. Yagci**, 2010: Light-induced copper(I)-catalyzed click chemistry. *Tetrahedron Lett.* **51**, 6945-6947.

- Tasdelen, M. A. and Y. Yagci**, 2013: Light-Induced Click Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 5930-5938.
- Tasdelen, M. A., G. Yilmaz, B. Iskin and Y. Yagci**, 2012: Photoinduced Free Radical Promoted Copper(I)-Catalyzed Click Chemistry for Macromolecular Syntheses. *Macromolecules* **45**, 56-61.
- Tron, G. C., T. Pirali, R. A. Billington, P. L. Canonico, G. Sorba and A. A. Genazzani**, 2008: Click chemistry reactions in medicinal chemistry: Applications of the 1,3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes. *Med. Res. Rev.* **28**, 278-308.
- Wang, J. S. and K. Matyjaszewski**, 1995: Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614-5615.
- Wang, J. S. and K. Matyjaszewski**, 1995: Controlled living radical polymerization - halogen atom-transfer radical polymerization promoted by a cu(i)cu(ii) redox process. *Macromolecules* **28**, 7901-7910.
- Webster, O. W.**, 1991: Living polymerization methods. *Science* **251**, 887-893.
- Wu, P. and V. V. Fokin**, 2007: Catalytic azide-alkyne cycloaddition: Reactivity and applications. *Ald. Acta.* **40**, 7-17.

ÖZGEÇM



AdSoyad:Gül şah DEM RC

Do umYeriveTarihi: BURSA 19.05.1990

Adres: Güzelyalı Beldesi, E itim Mah. Sa lık Sok. No: 10, Bursa

E-Posta: glsh_dmrci@hotmail.com

Lisans: Selçuk Üniversitesi, Kimya Bölümü

YüksekLisans: Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisli i

TEZDEN TÜRET LEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Demirci G.,Tinmaz H.B. and Tasdelen M.A., 2013: Synthesis and Characterization of PVC-based Graft Copolymers via Light-induced CuAAC “Click” Chemistry, 44th IUPAC World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey.

