

TC  
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

“KLİK” KİMYASI VE HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU YÖNTEMLERİ  
İLE POLİ(ε-KAPROLAKTON-KO-ETİLEN GLİKOL) YILDIZ TİP AMFİFİLİK  
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ALİ KILIÇLIOĞLU  
KASIM-2017

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

.....

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tez olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.



Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK

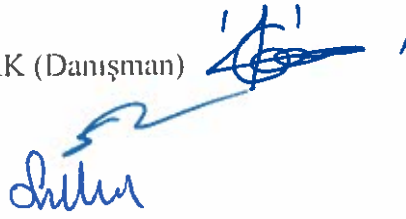
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK (Danışman)

Doç. Dr. Saim TOPÇU

Doç. Dr. Sedat KELEŞ



## ÖZET

### “KLİK” KİMYASI VE HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU YÖNTEMLERİ İLE POLİ(ε-KAPROLAKTON-KO-ETİLEN GLİKOL) YILDIZ TİP AMFİFİLİK KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

KILIÇLIOĞLU, Ali

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK

KASIM 2017, 69 sayfa

Bu çalışmada, poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) AAB yıldız tip amfifilik kopolimerlerin sentezi propargil son uçlu polietilen glikol (propargil PEG) ve azit son uçlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-N<sub>3</sub>) kullanılarak “klik” kimyası yöntemiyle gerçekleştirildi. Bu amaçla propargil PEG’ler, farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG’ler (3000 Da, 2000 Da, 1500 Da ve 1000 Da) ile propargil klorürün reaksiyonuyla elde edildi. Klor son uçlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-Cl), 3-klor-1,2-propandiol ile ε-kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonunu vasıtasıyla sentezlendi. PCL-N<sub>3</sub>, PCL-Cl ile sodyum azidin (NaN<sub>3</sub>) tepkimesinden elde edildi. En son aşamada ise propargil PEG ve PCL-N<sub>3</sub> kullanılarak yıldız tip amfifilik kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen ürünler nükleer magnetik rezonans spektroskopisi, fourier-transform infrared spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi, termogravimetrik analiz ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Ek olarak amfifilik kopolimerlerin hidrofilik karakterleri, polimer filmler üzerine damlatılan su damlalarının yüzey temas açılıları tayin edilerek belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** “Klik” kimyası, halka açılması polimerizasyonunu, yıldız tip amfifilik kopolimer, azit son uçlu poli(ε-kaprolakton), propargil polietilen glikol.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF POLY( $\epsilon$ -CAPROLACTONE-CO-ETHYLENE GLYCOL) STAR-TYPE AMPHIPHILIC COPOLYMERS BY "CLICK" CHEMISTRY AND RING-OPENING POLYMERIZATION METHODS

KILIÇLIOĞLU, Ali

Giresun University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK

NOVEMBER 2017, 69 pages

In this study, the synthesis of poly( $\epsilon$ -caprolactone-co-ethylene glycol) AAB star-type amphiphilic copolymers were carried out by use of a "click" chemistry reaction to block propargyl polyethylene glycol (propargyl-PEG) to terminally azide poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL-N<sub>3</sub>). For this purpose, propargyl-PEG was synthesized by the reaction of PEGs (3000 Da, 2000 Da, 1500 Da, and 1000 Da) and propargyl chloride. Terminally chloride poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL-Cl) was carried out by means of ring-opening polymerization (ROP) of  $\epsilon$ -caprolactone (CL) and 3-chloro-1,2-propanediol. Synthesis of PCL-N<sub>3</sub> was obtained by the chemical interaction of PCL-Cl and sodium azide. By reacting propargyl-PEG and PCL-N<sub>3</sub>, the star-type amphiphilic copolymers were obtained. The characterization of products was accomplished by using multiple instruments including <sup>1</sup>H-nuclear magnetic resonance, Fourier-transform infrared spectroscopy, gel-permeation chromatography, thermogravimetric analysis, and elemental analysis techniques. The hydrophilic character of the copolymers was also explored by contact angles of the water drops on the polymer films.

**Keywords:** "Click" chemistry, ring-opening polymerization, star-type amphiphilic copolymer, terminally azide poly( $\epsilon$ -caprolactone), propargyl polyethylene glycol.

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın yűrűtűlmesinde bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, çalıőmalarım konusunda kazandıđım bilgi ve birikiminin kaynađı deđerli tez danıőman Hocam Sayın **Prof. Dr. Temel ŐZTŪRK**'e sonsuz teőekkűrlerimi sunarım. Bana her zaman sevgisini ve desteđini sunan sevgili eőim ađla **KILIÇLIOĐLU** 'na sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
EK TABLOLAR DİZİNİ	VII
EK ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	2
1.2.1. Polimer Zincir Yapısına Göre Polimerler	2
1.2.2. Monomerlerin Sıralamasına Göre Polimerler	2
1.2.2.1. Gelişigüzel Kopolimerler	3
1.2.2.2. Ardarda Kopolimerler	3
1.2.2.3 Graft Kopolimerler	3
1.2.2.4 Blok Kopolimerler	4
1.3. Halka-Açılma Polimerizasyonu	4
1.3.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	5
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi	6
1.5. Klık Kimyası	8
1.5.1. Klık Kimyasının Gelişim Süreci	8
1.5.2. Klık Kimyasının Özellikleri	9
1.5.3. Klık Reaksiyonlarının Sınıflandırılması	10
1.5.3.1. Halka Katılma Reaksiyonları	10
1.5.3.2. Nükleofilik Halka Açılmaları	10
1.5.3.3. Karbonil Kimyası	10
1.5.3.4. Staudinger Reaksiyonu	11
1.5.3.5. Michael Katılma Reaksiyonu	12

1.5.4. Cu(I) Katalizörlüğünde Terminal Alkinler ve Azidlerin Huisgen 1,3_dipolar Halka Katılma Reaksiyonu	13
1.5.5. Klık Kimyasının Uygulama Alanları	13
1.5.5.1. Klık Kimyasının Biokonjugasyonda Uygulanması	14
1.5.5.2. Klık Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması	14
1.5.5.3. Klık Kimyasının İlaç Biliminde Uygulanması	15
1.5.6. Klık Kimyasının Avantajları	16
1.5.7. Klık Kimyasının Dezavantajları	16
1.5.8. Klık Kimyasında Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri	16
1.5.8.1. Kolon Kromatografisi Yöntemi	17
1.5.8.2. Çöktürme Yöntemi	17
1.6. Blok Kopolimerler	17
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	20
2.1. Kullanılan Maddeler	20
2.2. Kullanılan Aletler	21
2.2.1. Rotary Evaporator	21
2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	21
2.2.3. Vakumlu Etüv	21
2.2.4. Etüv	21
2.2.5. Hassas Terazi	21
2.2.6. Yağ Banyosu	21
2.2.7. Buz Makinası	22
2.2.8. Buzdolabı	22
2.2.9. Saf Su Cihazı	22
2.2.10. FT-IR Spektrofotometre	22
2.2.11. NMR Spektrofotometre	22
2.2.12. Elemental Analiz	22
2.2.13. Jel Geçirgenlik Kromatografisi(GPC)	22
2.2.14. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	23
2.3. DeneYlerin Yapılışı	23
2.3.1. PEG-3000 İçin Propargil PEG-3000 Sentezi	23
2.3.2. PEG-2000 İçin Propargil PEG-2000 Sentezi	24

2.3.3. PEG-1500 İçin Propargil PEG-1500 Sentezi	25
2.3.4. PEG-1000 İçin Propargil PEG-1000 Sentezi	25
2.3.5. Klor Son Uçlu Poli(ε-Kaprolakton)'un (PCL-CL) Halka Açılması	26
Polimerizasyonunu (ROP) Kullanılarak Sentezi	
2.3.6. Azit Son Uçlu Poli(ε-Kaprolakton) (PCL-N <sub>3</sub> ) Sentezi	27
2.3.7. Poli(ε-Kaprolakton-ko-Etilen glikol) AAB Yıldız Tip Amfifilik	28
Kopolimerlerin "Klik" Kimyası Kullanılarak Sentezi	
2.3.8. Polimer Filmlerinin Hazırlanışı	29
<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI</b>	<b>31</b>
3.1. Çeşitli Moleköl Ağırlıklarında Propargil-PEG Sentezleri	31
3.2. PCL-Cl'nin Halka Açılması Polimerizasyonunu ile Sentezi	31
3.3. PCL-N <sub>3</sub> Sentezi	31
3.4. Poli(CL-ko-EG) AAB Yıldız Tip Amfifilik Kopolimerlerin "Klik" Kimyası ile	32
Sentezi	
<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>34</b>
<b>5. KAYNAKLAR</b>	<b>36</b>
<b>6. EKLER</b>	<b>43</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŐ</b>	<b>59</b>



## EK TABLOLAR DİZİNİ

<b>Ek Tablo 1.</b> Propargil-PEG sentezi.	44
<b>Ek Tablo 2.</b> Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-ko-etilen glikol) [poli(CL-ko-EG)] yıldız blok kopolimerlerin sentezi.	45

## EK ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Ek Şekil 1.</b> Propargyl-PEG' in FT-IR spektrumu.	46
<b>Ek Şekil 2.</b> Propargyl-PEG' in (AK-1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	47
<b>Ek Şekil 3.</b> PCL-N <sub>3</sub> ' ün FT-IR spektrumu.	48
<b>Ek Şekil 4.</b> PCL-N <sub>3</sub> ' ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	49
<b>Ek Şekil 5.</b> Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerlerin FT-IR spektrumu.	50
<b>Ek Şekil 6.</b> Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerlerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	51
<b>Ek Şekil 7.</b> Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerlerin TGA Eğrileri ((a) AK-25; (b) AK-47; c) AK-52; d) AK-57).	52
<b>Ek Şekil 8.</b> Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerlerin su damlası deneylerinin fotoğrafları [(a) AK-25; (b) AK-47; c) AK-52; d) AK-57].	53
<b>Ek Şekil 9.</b> PCL-N <sub>3</sub> ' ün GPC Analiz Diyagramı.	54
<b>Ek Şekil 10.</b> Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerin GPC Analiz Diyagramı (AK-25).	55
<b>Ek Şekil 11.</b> Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerin GPC Analiz Diyagramı (AK-47).	56
<b>Ek Şekil 12.</b> Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerin GPC Analiz Diyagramı (AK-52).	57
<b>Ek Şekil 13.</b> Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerin GPC Analiz Diyagramı (AK-57).	58

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Gelişigüzel kopolimerlerin gösterimi	3
Şekil 2. Ard arda kopolimerlerin gösterimi	3
Şekil 3. Graft kopolimerlerin gösterimi	4
Şekil 4. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi	4
Şekil 5. Halka-Açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler	5
Şekil 6. Mekanizma A	6
Şekil 7. Mekanizma B	6
Şekil 8. Bir GPC kromatogram örneği	8
Şekil 9. Nükleofilik halka açılması	10
Şekil 10. Non-aldol karbonil kimyası	11
Şekil 11. Staudinger reaksiyonu	12
Şekil 12. Michael Katılma Reaksiyonu	12
Şekil 13. Bakır (I) katalizörlü klik reaksiyonunda 1,4-triazol oluşumu.	13
Şekil 14. Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri	14
Şekil 15. Blok kopolimer zinciri	18
Şekil 16. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu	18
Şekil 17. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerleri	19
Şekil 18. Propargil PEG-3000 sentezi.	24
Şekil 19. Propargil PEG-2000 sentezi.	24
Şekil 20. Propargil PEG-1500 sentezi.	25
Şekil 21. Propargil PEG-1000 sentezi.	26
Şekil 22. Klor son uçlu poli( $\epsilon$ -kaprolakton)'un (PCL-Cl) halka açılması polimerizasyon ile sentezi	27
Şekil 23. Azit son uçlu poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL- N <sub>3</sub> ) sentezi.	28
Şekil 24. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-ko-etilen glikol)[poli(CL-ko-EG)] yıldız blok kopolimerlerin sentezi.	29

## SİMGELER DİZİNİ

mL	Mililitre
Da	Dalton
g	Gram

## KISALTMALAR

NaN <sub>3</sub>	Sodyum azid
DMF	N,N-dimetilformamid
PEG	Polietilen glikol
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Dietil eter
CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	Trietilamin
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl	Propargil klorür
CuBr	Bakır (I) bromür
PCL	Poliepsilonkaprolakton
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilentriamin
THF	Tetrahidrofuran
TEA	Trietilamin
M	Monomer
M <sub>n</sub>	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
M <sub>v</sub>	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
M <sub>w</sub>	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1.Giriş

Makromoleküller olarak da adlandırılan polimerler birçok biyoteknolojik uygulama alanlarının vazgeçilmez ana materyallerinden birisi haline gelmiştir. Poliüretan yataktan polivinilklorür pencere çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına, akrilik ya da poliester gömleklerden Kevlar kurşungeçirmez yeleklerle kadar birçok örnek verilebilmekte ve bu örneklerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır (1).

1830'da İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius Yunanca'da çok anlamında kullanılan 'poly' sözcüğü ile parça anlamında kullanılan 'meros' sözcüğünü birleştirerek çok parçalı anlamına gelen 'polimer' sözcüğünü ortaya koymuştur (2). Polimer büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak için birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir (3). Monomer kelimesi, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal parçalarına denir. Polimer zincirindeki tekrarlanan kimyasal birim sayısına da "polimerizasyon derecesi" denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer molekülleri elde edilen reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir (4). Polimerler, doğal ya da yapay olarak elde edilebilir. Doğal polimerler basit bir tekrar eden birime sahiptir (5).

Naylon, fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiberdir. Naylon 6,6'yı 1935'de Wallace Carothers sentezledi. Aynı yıllarda, Almanya'da P. Schlack kaprolaktamdan halka açılmasıyla Naylon 6'yı sentezledi, bu da 1939'da I. G. Farben tarafından Perlon ticari adıyla üretilmeye başlandı. II. Dünya Savaşı öncesinde çok sayıda önemli polimerler sentez edildi. 1941-1946 yılları arasında stiren-butadien kauçuğu üretimi 0'dan 700000 ton üzerine çıktı. Savaş sonrası yeni polimerlerin sentezi hız kazandı. 1947'de epoksi reçineleri, 1948'de ABS (akrilonitril-butadien-stiren) kopolimeri sentez edildi. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütillereftalat v.b. önemli plastikler geliştirildi. Tarihsel süreç içerisinde polimerler metalik malzemelere rakip olarak düşünülmekte, polimer malzemelerin üretim ve kullanımları devamlı olarak artmaktadır. 1979'de ABD'de yıllık plastik üretimi 19 milyon ton değerini aşıp, çelik üretim miktarını geçti. 1980'de ise hacimce toplam

polimer malzeme üretim miktarı dünya metalik malzeme üretim miktarını geçti. Bu olay ile birlikte, plastik çağı başlamış oldu ve bu yıla da dünya plastik yılı denildi. Günümüzde, geliştirilen polimer malzemeler birçok metal malzemenin alternatifi haline geldi ve geleceğe ilişkin tahminler, bu 'yerine kullanılabilirliğin' daha da büyük bir hızla devam edeceğini göstermektedir (3, 6-8).

Genel olarak polimerler, sentez yöntemine bağlı olarak kondenzasyon ve katılma polimerleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Kondenzasyon polimerleri, hidroksil, karboksilli asit ve türevleri vb. en az iki farklı fonksiyonlu grup taşıyan bir ya da iki ayrı monomerden çıkılarak elde edilirler. Kondenzasyon polimerinin tekrarlayan birimlerindeki atom sayısı, polimeri oluşturan monomerlerinkinden azdır. Buna karşılık, katılma polimerlerin demonomerlerin ve polimerdeki tekrarlayan birimlerin molekül formülleri aynıdır. Dolayısıyla bu tip polimerlerin molekül ağırlığı, kendisini oluşturan monomerlerin toplam ağırlığı kadardır. Katılma polimerleri, çoğunlukla doymamış bağlar içeren ya da halkalı monomerlerden başlanarak sentezlenirler. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluştururlar. Oluşan aktif merkezin cinsine göre de; serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılırlar (9).

## **1.2. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI**

### **1.2.1. Polimer Zincir Yapısına Göre Polimerler**

Polimer zincirinin fiziksel ve kimyasal yapısına göre polimerler doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı polimerler olarak üçe ayrılır (12).

### **1.2.2. Monomerlerin Sıralamasına Göre Polimerler**

Monomer sıralamasına göre polimerler, homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılır. Tek bir cins monomerlerden oluşan polimerlere homopolimerler denir. Kopolimerler ise en az iki çeşit monomerlerden oluşmuştur. Kopolimerlerde diziliş sırasına göre sınıflandırılabilirler:

- i) Gelişigüzel kopolimerler
- ii) Ardarda kopolimerler
- iii) Blok kopolimerler
- iv) Graft (aşı) kopolimerler

### 1.2.2.1 Gelişigüzel Kopolimerler

A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele dağılmışlardır.

-ABAABBBABAAABABBAAA-

Şekil 1. Gelişigüzel kopolimerlerin gösterimi

### 1.2.2.2 Ardarda Kopolimerler

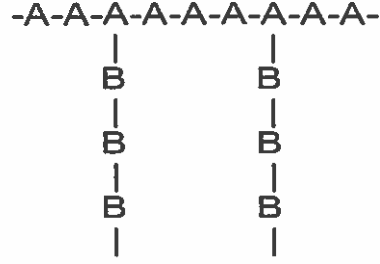
Bu tür kopolimerlerde iki ayrı cins monomer eşdeğer miktarda ardarda olarak dizilmişlerdir.

-ABABABABABABABABAB-

Şekil 2. Ar arda kopolimerlerin gösterimi

### 1.2.2.3. Graft Kopolimerler

Bu tür kopolimerler aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesi ile oluşan kopolimerlerdir. A ana zinciri monomerini, B yan zincir monomerini göstermek üzere graft kopolimerler aşağıdaki şekilde gösterilir (8).



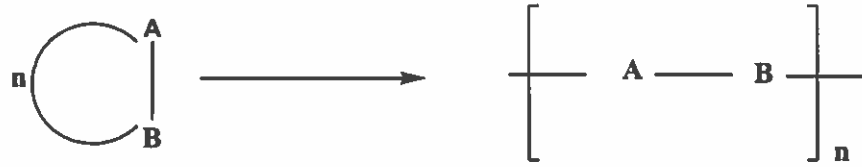
Şekil 3. Graft kopolimerlerin gösterimi

### 1.2.2.4. Blok Kopolimerler

Blok kopolimerler farklı cins monomerlerin birbiri ardına bloklar oluşturacak şekilde dizilmesi ile oluşurlar. Bu tür kopolimerler herhangi bir A monomerinden oluşan polimer bloklarının herhangi bir B monomerinden oluşan polimer bloklarına kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen polimerlerdir. Blokların birbirine bağlanma şekline göre farklı tiplere ayrılmaktadır (2, 3).

### 1.3. HALKA-AÇILMA POLİMERİZASYONU

Halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılan halka-açılma polimerizasyonu aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler.



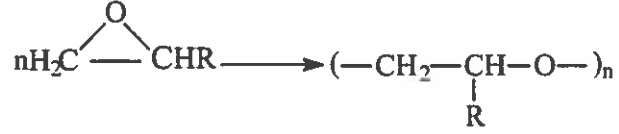
Şekil 4. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Halka-açılma polimerizasyonu ile doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamatlar) ve halkalı aminler (iminler) polimerleşebilirler. Halka-açılma polimerizasyonu ile elde edilen poli(bütilen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin), polikaprolaktam üretilen bazı ticari polimerlere örnektir. Halka-açılması polimerizasyonu ile radikal polimerizasyonlarının aynı anda ve tek basamakta yapıldığına dair çalışmalar literatürde mevcuttur (11, 13-17).

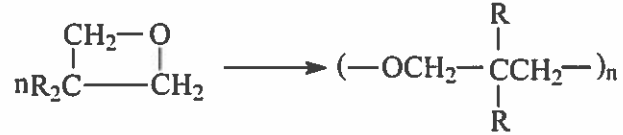


Halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşen monomerlerin örnekleri aşağıda verilmiştir.

Etilen oksit(R=H), Propilen oksit(R=CH<sub>3</sub>),



Oksasiklobutanlar,



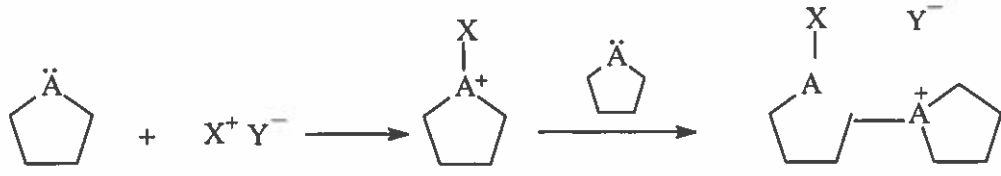
Şekil 5. Halka-Açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler

Bu polimerler, monomerlerine göre, poli(etilen oksit), poli(propilen oksit), poli-oksasiklobutan adlarını alırlar. Halka-açılması polimerizasyonu ile elde edilen polimerler, polimerik zincirde eter, amid bağları gibi fonksiyonlu grupların bulunması nedeniyle, genellikle kondensasyon bölümüne girmektedir (1, 43).

Halka-açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar, polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir.

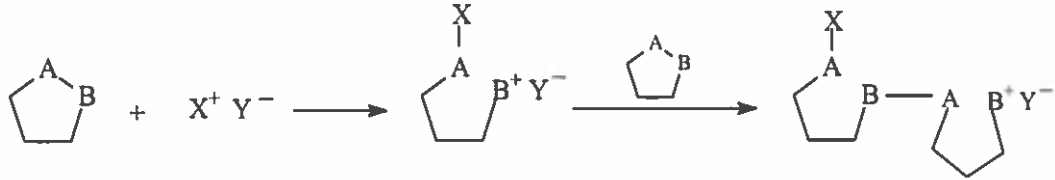
### 1.3.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Halkalı bileşiklerin bazıları katalizörsüz halka-açılma ya da radikalik halka-açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de, halka-açılma polimerizasyonu genelde anyonik veya kationik mekanizmayı takip eder. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir. Mekanizmaların birisinde (mekanizma A), halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürünün (genellikle bir oksonyum iyonu) oluştuğu öne sürülür. Kationik halka-açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 6. Mekanizma A

Önerilen diğer mekanizmada (mekanizma B), katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomerle reaksiyona girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıdaki genel tepkimeyle gösterilir (1, 43).



Şekil 7. Mekanizma B

#### 1.4. JEL GEÇİRGENLİK KROMATOĞRAFİSİ

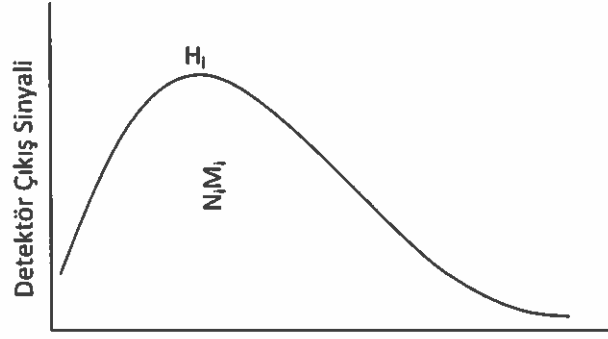
Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden faydalanarak, molekülleri büyüklüklerine göre ayıran bir kromatografik tekniktir. GPC polimerlerin mol kütlelerini tespit etmede kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir.

GPC'nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır. Bu nedenle bir GPC cihazı; esas itibarıyla pompa, kolon ve dedektörlerden meydana gelir. Pompalar taşıyıcı çözününün çözücü deposu, kolon ve detektör içinden belli bir basınç altında belli bir hızla sirkülasyonunu sağlarlar. Kolonlar, katı halde farklı büyüklükte gözeneklere sahip olan, çözücü ile temas edince şişen kolon dolgu maddeleri ile doludur. Biri örnek diğeri kıyas kolonu olmak üzere iki kolon vardır. Dedektörler ise polimerde bulunan belli bir

spektrofotometrik özelliğe veya kırılma indisine dayanarak çözeltideki polimer miktarı ile orantılı bir sinyal oluşturan sistemlerdir.

GPC ile bir polimerin mol kütlesini tayin etmek için, önce istenen sıcaklık ve sirkülasyon hızında kolon içerisinde belirli bir süre çözücü geçirilir. Farklı büyüklükte gözeneklere sahip olan kolon dolgu maddesi çözücü ile şişerek belli bir dengeye gelir. Sonra, derişimleri % 0.1-1 arasında hazırlanan seyreltik polimer çözeltileri GPC'deki örnek kolonunun içinden belli bir basınç altında belli bir hızla akan çözücü içine enjekte edilir. Kolon farklı büyüklükte gözenekler içeren jel ile doludur. Jel olarak en çok kullanılan maddeler arasında çapraz bağlı polistiren ve gözenekli cam ilk sırayı alır. Burada amaç, polimer moleküllerinin, kolondan aşağı akarken jeldeki mikro gözenekler tarafından tutulmasıdır. Büyük polimer molekülleri bu jelin gözeneklerine giremezler ve bu yüzden fazla zaman kaybetmeden çözücünün akış hızına yakın bir hızla jeller arasından geçerek kolondan çıkarlar. Bu sebeple büyük moleküllerin kolonda alıkonma süreleri kısadır. Küçük polimer molekülleri ise jel gözeneklerine girebildiklerinden gözenekler tarafından tutulurlar ve kolonda alıkonma süreleri daha uzundur (8). Kısaca polimer moleküllerinin kolonda alıkonma süreleri ile molekül büyüklüğü ters orantılıdır. Bu nedenle bir GPC kolonunda polimerlerin molekül ağırlığına göre bir ayrılma olur.

Kolondan çıkan çözelti aynı hızla dedektör hücresi içinden geçer. Bu sırada dedektörde şiddeti, içinde bulunan polimer miktarı ile orantılı bir sinyal meydana gelir. Şekil 8'de şematik olarak gösterilen bir GPC kromatogramı, dedektör çıkış sinyalinin alıkonma hacmine ( $V_R$ ) karşı kaydedilmesi ile elde edilir (10). Uygulamada genelde dedektör çıkış sinyali yerine temel çizginin üzerindeki  $H_i$  yüksekliği kullanılır. Kromatogramları kaydederken her defasında eşit miktarda örneğin enjeksiyonu mümkün olmadığı için GPC kromatogramlarında kullanılmadan önce mutlaka bir normalleştirme yapılmalı sonra standart kromatogram ile karşılaştırılmalıdır.



Şekil 8. Bir GPC kromatogram örneği

Bu metot, kullanılan jelin cinsine göre birçok değişik çözücü ve polimerlere uygulanabilir (10). Polistiren jel için, tetrahidrofur, toluen veya yüksek sıcaklıklarda o-diklorobenzen gibi çözücülerde apolar polimerler çözülebilir. Gözenekli cam jeli için, sulu çözücüler içeren daha polar sistemler kullanılabilir (2).

## 1.5. KLİK KİMYASI

### 1.5.1. Klık Kimyasının Gelişim Süreci

Klık kimyası K. Barry Sharpless tarafından 2001 yılında tanıtılmıştır (18). Genelde “klık” reaksiyonu olarak bilinen alkin-azid sikloadisyon, biyoloji başta olmak üzere bir çok uygulama için çeşitli nanomateryallerin tasarımında muazzam bir potansiyel ortaya koymuştur (19). Bu reaksiyon kovalent molekülleri bağlamak için en yaygın ve güvenilir yöntemlerden biri haline gelmiştir. Nanomalzemeler, biyoloji, kimya, ilaç kimyası ve tıbbi kimya olmak üzere çeşitli disiplinlerde uygulamaları bulunur (18, 20-25). Terminal alkinler ile azidlerin 1,3-dipolar Huisgen siklokatılma reaksiyonu (HDC) 1963 yılında keşfedilmesine rağmen, bakır katalizliğinde Huisgen reaksiyonu (CuAAC) son on yılda giderek popüler hale gelmiştir (26, 27). Bunun nedenlerinden bazıları, geleneksel 1,3-dipolar Huisgen siklo katılmanın yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi (26-28) ve Huisgen’in 1,3-dipolar halkalanmasının katalizsiz ortamda gerçekleştiği için genellikle yavaş bir reaksiyon olmasıdır (18). Klık tipi reaksiyonlarının geniş kullanım alanlarına sahip olacak atılımı yapması ise,

Huisgen prosesinin çeşitli metal katalizleri (Ru, Ni, Pt, Pd ve Cu(I)) yardımıyla önemli ölçüde hızlandırılması ve verimli hale getirilmesi (verim > % 95) sağlanmıştır. Bu amaçla kullanılan en yaygın katalizör Cu(I)' dir. Sharpless tipi "klik" reaksiyonu metal kataliz varlığında uç grup C-C üçlü bağ, C-N bağları, alkillenilmiş sülfonil-azid fonksiyonelleri arasında gerçekleşerek ve ilgili fonksiyoneliteye bağlı olarak 1,2,3-triazole, tetrazole veya 1,2-oksazol oluşumuna neden olur. Klik kimyası adı altında toplanan bu reaksiyonlar 20 kcal/mol' lük düşük termodinamik entalpileriyle tanımlanır ve bu düşük enerji değeri reaksiyonların yüksek verimle, basit reaksiyon koşullarında, kısa süre içerisinde yüksek seçicilikle gerçekleşmesine sebep olur (28). CuAAC reaksiyonu su, etanol, tert-bütül alkol vb. gibi çeşitli çözücüler içinde gerçekleştirilebilir (29). Bu kavram başlangıçta ilaç geliştirilmesi için kullanıldı (18).

### 1.5.2. Klik Kimyasının Özellikleri

"Klik" kimyası reaksiyonu son yıllarda sıkça gündeme gelen, geçmiş 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları (18) tarafından sağlamaştırılan "klik" kimyası kimya dünyasına yeni bir soluk getirmiştir.

"Klik" kimyası reaksiyon özellikleri genel olarak aşağıdaki gibidir;

1. İstenilen ürünler yüksek verimlere sahiptirler.
2. Hazır yapı bloklarının birleşmesine imkan sağlar.
3. Yok denecek kadar az yan ürün vermektedir.
4. Kromatografik olmayan yöntemlerle basit ürün izolasyonu sağlar.
5. Reaksiyon hem suda hem de organik çözücülerde rahatlıkla gerçekleşir.

"Klik" kimyası reaksiyon sistemiyle tekrar kristalleştirme veya kolon kromatografisi gibi yeniden saflaştırmaya ihtiyaç olmadan %100'e yakın verimle istenen ürünler elde edilebilir. Böylece çevreyi koruyan bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (32, 33, 34, 35).

### 1.5.3. “Klik” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

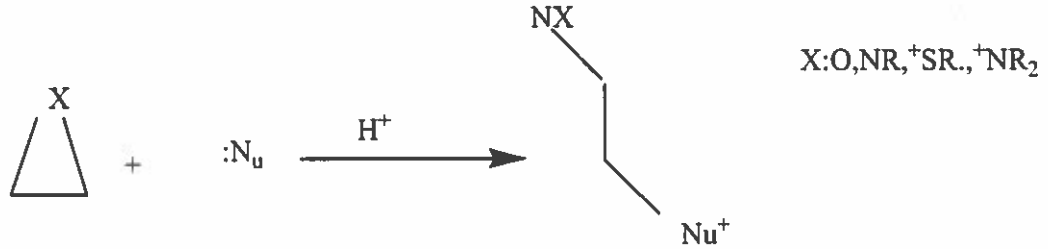
“Klik” reaksiyonu özelliklerine göre beş ana başlık altında incelenmektedir (35, 36).

#### 1.5.3.1. Halka Katılmaları Reaksiyonu

Bu reaksiyonda azidlerden triazol eldesi için alkinler ile reaksiyona sokulur. Reaksiyon Huisgen 1,3-dipolar siklokatalıma ve Diels-Alder reaksiyonu olarak ikiye ayrılmıştır (37, 38, 35).

#### 1.5.3.2. Nükleofilik Halka Açılması

Bu reaksiyonda aziridinler, epoksitler, siklik sülfatlar, aziridinyum iyonları vb. gibi gergin heterosiklik elektrofillerin halka açılması anlamına gelir (39). Bu heterosikliklerin “klik” reaksiyonu için en yaygın substratları epoksi ve aziridinlerdir ve onların regioselektif halka açılması çeşitli bileşiklerin oluşumunda kullanılır. Oksiran ve aziridin nükleofilik halka açılımı reaksiyonunun verimi oldukça yüksektir (39, 35). Nükleofilik halka açılması reaksiyonu Şekil 9’da verilmiştir.

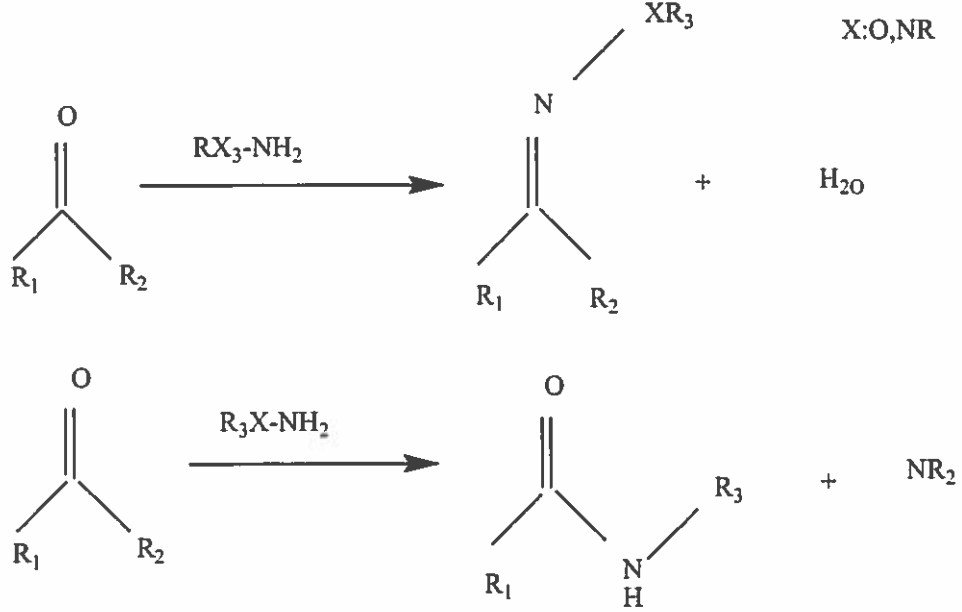


Şekil 9. Nükleofilik halka açılması

#### 1.5.3.3. Karbonil Kimyası

Aldol tipi olmayan karbonil kimyası üreler, tioüreler, hidrazonlar, oksimler, eterler, amidler, aromatik heterosikliler vb. olarak formasyonların eldelerini içerir. Bu eldelerin reaksiyona sokulması kolay ve yüksek termodinamikte ayırıcı güce sahiptirler, bu sebeple “klik” reaksiyonu olarak adlandırılırlar.

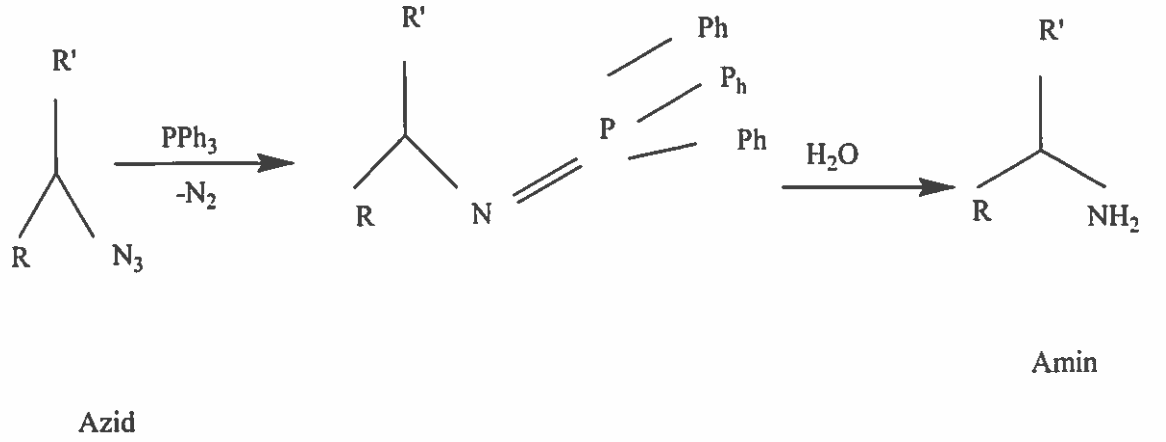
Aldol tipi karbonil reaksiyonlar ise genellikle düşük termodinamik gücüne sahiptirler. Bu sebeple reaksiyon süresi daha uzun ve yan ürün oluşturma ihtimali yüksektir. Bu nedenle bu reaksiyonlar “klik” reaksiyonları olarak kabul edilmezler (37, 39, 35). Non-aldol karbonil kimyası reaksiyonları aşağıdaki Şekil 10’da verilmiştir.



Şekil 10. Non-aldol karbonil kimyası

#### 1.5.3.4. Staudinger Reaksiyonu

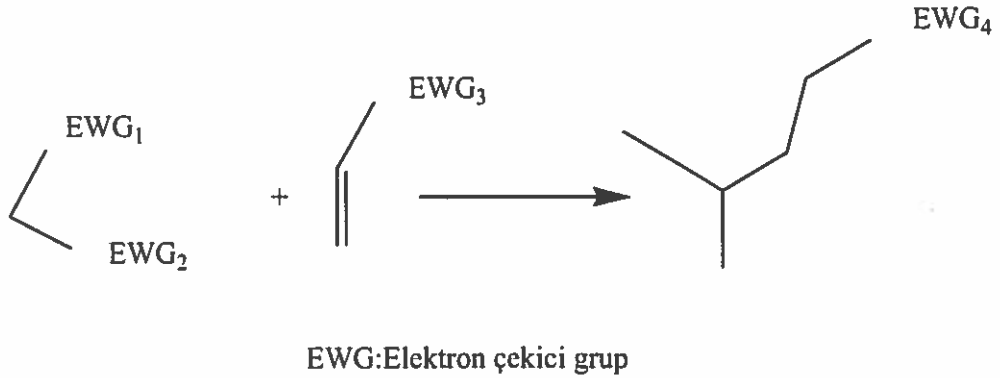
Azidler hidrojenasyon ile aminlere dönüştürülür. Staudinger reaksiyonunun diğer ihtimali çok hafif azid azaltılmasıdır. Bir çok çeşit kolayca azid hazırlama reaksiyonu olduğu gibi Staudinger reaksiyonu N<sub>3</sub>’den septon olarak NH<sub>2</sub> kullanımını uygun bulur (40, 41, 35). Staudinger reaksiyonu Şekil 11’de gösterilmiştir.



Şekil 11. Staudinger reaksiyonu

#### 1.5.3.5. Michael Katılma Reaksiyonu

Michael'in katılma reaksiyonu karbanyonun nükleofil katılmasıdır veya  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil bileşiğe nükleofildir. Oluşan bileşik katılmanın en büyük grubuna dahildir. Bu C-C bağları hafif oluşan en sık kullanılan metodlardan birisidir. (41, 42, 35). Michael Katılma Reaksiyonu Şekil 12'de gösterilmiştir.



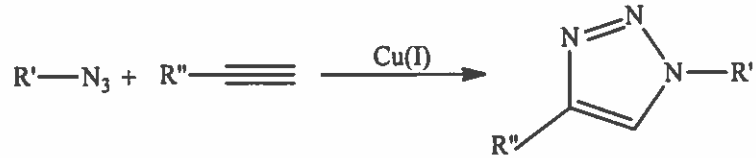
Şekil 12. Michael Katılma Reaksiyonu



#### 1.5.4. Cu(I) Katalizörlüğünde Terminal Alkinler ve Azidlerin Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılma Reaksiyonu

Terminal alkinler ile organik azidlerin 1,3-dipolar Huisgen siklokatılma reaksiyonu (CuAAC) 1963 yılında keşfedilmesine rağmen, son on yılda giderek popüler hale gelmiştir. Bunun nedenlerinden biri geleneksel 1,3-dipolar Huisgen siklokatılmanın yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir (26, 27). Bu reaksiyon organik azid ve termal alkinlerin birleşmesiyle 1,2,3-triozellerin 1,4-regioizomerini oluşturur. Bugüne kadar en iyi klik reaksiyonlarından biri olan CuAAC'nin termal kataliz üzerinde Huisgen reaksiyonuna göre çok verimli, destek grup gerektirmeyen reaksiyon oranını  $10^6$  yükselterek sonuçlanan reaksiyonlar elde edildi (27, 31). Geniş bir sıcaklık aralığı üzerinde başarılı fonksiyonel grupların 4-12 arasında pH aralığı ve zira sulu şartlara hassas geniş bir yelpazede tahammül vardır (29). CuAAC reaksiyonu su, etanol ya da tert-bütül alkol gibi çeşitli çözücüler içinde gerçekleştirilebilir (59). Saf ürünler kromatografi ve kristallendirmeye gerek kalmadan basit bir süzme veya ekstraksiyon ile izole edilebilir (29).

CuAAC reaksiyonun diğer avantajları fizyolojik koşullar altında peptidler, proteinler, nükleik asitler, polisakaritler gibi fonksiyonel biyomolekülleri etiketlemeden etkinliğini sağlamasıdır ve kemo-seçicilik içermesidir (31).



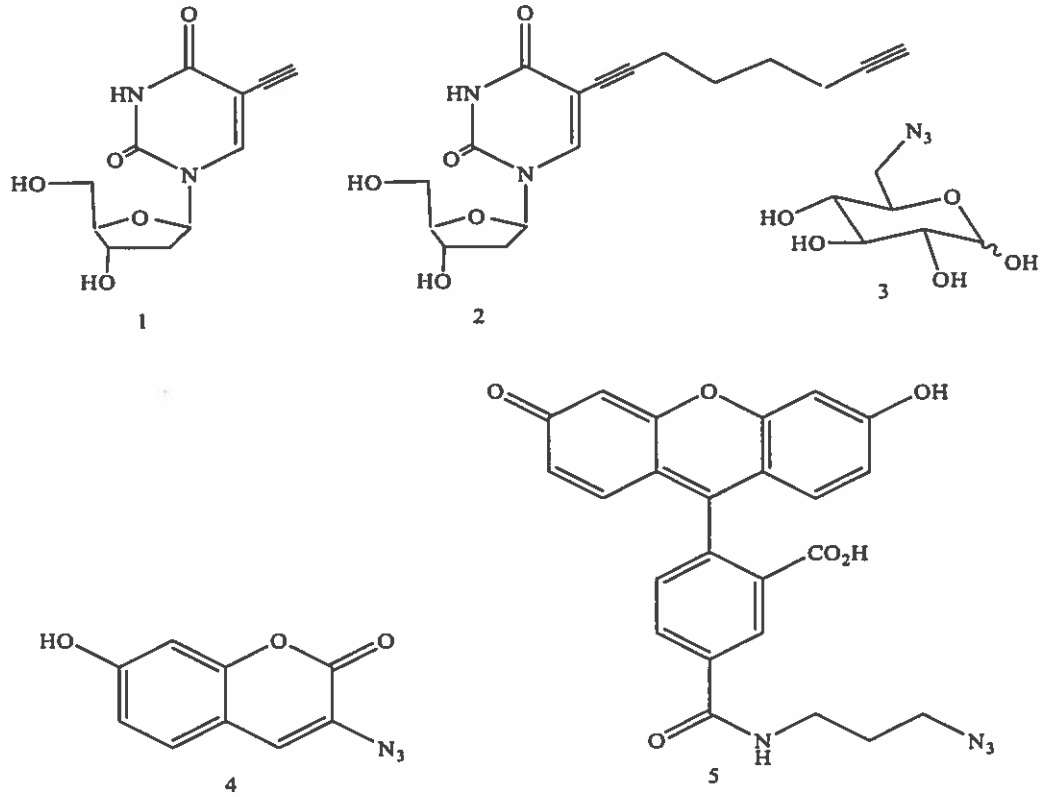
Şekil 13. Bakır (I) katalizörlü klik reaksiyonunda 1,4-triazol oluşumu.

#### 1.5.5. Klik Kimyasının Uygulanma Alanları

Genel olarak üç ana bölümde klik kimyasının uygulanma alanları aşağıda açıklanmıştır (43).

### 1.5.5.1. Klık Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması

Biyokonjugasyon, kimya ve moleküler biyoloji arasında geniş bir bilim alanını kapsar. Biyokonjugasyon teknikleri genellikle bir biyomolekül iskeletine sentetik basamakların kovalent bağlanmasını içerir. Örnekler, proteinler ve nükleik asitlerin ligandlar, şelatlar, radyoizotoplar ve benzer uçlar tarafından modifikasyonunu içerir. Biyokonjugasyon canlı sistemlerde biyomoleküllerin belirlenmesine yardım eder. Halen, bu bağlamda işe yarar sadece birkaç reaksiyon ispat edilmiştir. “Klık” kimyası biyokonjugasyonun bilimsel gelişiminde başvurulan en son stratejidir (43).



Şekil 14. Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri

### 1.5.5.2. Klık Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması

Dendrimerler malzeme ve ilaç kimyasında uygulamaları ve benzersiz özellikleri ile büyük ilgi görmeye devam eden sentetik moleküllerdir. Dendrimer sentezi 25 yıldan

daha uzun zamandır yapılmasına rağmen, saflaştırmadaki zorlukları ve saf olmayan ürünlerin kromatografik ayrımının uzun olması gibi problemler ortaya çıkmaya devam etmektedir. Bu problemler bir dereceye kadar Cu(I) katalizli klik kimyasının dendrimer sentezine uygunluğu ile giderilebilir. Klik kimyası temelli dendrimerin ilkörneği Fokin ve arkadaşları tarafından sentezlendi. Fokin, birbirinden ayrı kolları, azid anyonu ile süstitüsyondan sorumlu, değışken bir klor grubu içeren bir bis-alkinil iskeleti üzerinden ardışık klik reaksiyonları ile ilk defa sentezlendi. Sonuç olarak aşağıda görülen dentritik molekül elde edildi. Az verimli dönüşümler, bir polimerin yapısında reaksiyon ortamının sterik ulaşılmazlığının bir sonucu olarak tamamlanmamış reaksiyonlardan kaynaklanır (43).

### 1.5.5.3. “Klik” Kimyasının İlaç Biliminde Uygulanması

Kimyada “Klik” reaksiyonları ilk olarak ilaç keşfi amacıyla kullanılmaya başlanmıştır (30). CuAAC basit yapı bloklarının büyük bir çeşitlilik ve yeni bileşiklerin büyük yapılarını oluşturulmasına izin veren basit bir bağlanma reaksiyonudur. Bu reaksiyon sulu çözelti içinde çalışması ve koruyucu gruplara gerek kalmadan çeşitli şekillerde işlevselleştirilmiş yapı bloklarının kullanımına elverişlidir. Bu şekilde yüksek verimli bir yöntem olan “klik” kimyası ile insanda bulunan R-1,3-fukosiltransferaz yeni bir inhibitörü nanomolar afinite ile bilinen ilk önleyicisi keşfine yol açmıştır (60). İnhibisyon aktivitesi çözeltilisinden doğrudan elenmiştir ve birden fazla bulunduğu tespit edilmiştir.

“Klik” kimyası da hedeflendirme sentezi (TGS) gibi bir yöntem doğurmuştur. TGS hedefi kendi ligandların sentezi ve seçiminde bir rol oynadığı ilaç keşfi şeklidir. (61). TGS kinetik kontrolü altında olduğu bir başka varyantı, sadece geri dönüşü olmayan bağlar oluşturur (62). Bu teknik aynı zamanda, HIV-1 proteaz ve karbonik anhidraz II yeni inhibitörleri bulmak için kullanılmıştır (63). “Klik” kimyası da özellikle karbonhidrat sentezi alanında birçok karmaşık bileşiklere yeni yolları sağlayarak basitçe ilaç keşfine bir etkisi olmuştur (21).

### **1.5.6. “Klik” Kimyasının Avantajları**

Genellikle sulu koşullarda oluşur ve bu nedenle hiç bir yan ürün vermezler. Kısa reaksiyon süresi, yüksek verim, yüksek saflık, maliyeti uygun etkili bir yöntem olan Husgen reaksiyonunda hiçbir koruma grupları yoktur ve yapısal belirsizlikler olmadığı için gereksiz arıtmalar yapılmaz (64-68).

### **1.5.7. “Klik” Kimyasının Dezavantajları**

Büyük dezavantajlarından biri alkin homo bağlanmadır. Alkinler yerine azid başka alkin ile reaksiyona girebilir. Klik reaksiyonu etkin bir şekilde gerçekleşmesi için alkin ile azid bir alkil zincirin terminal pozisyonunda olmalıdır. Bazı klik kimya reaksiyonları canlı bünyesiyle uyumlu olmayabilir bakır gibi metal bir katalizör gerektirir. Aşırı bakır hepatit, nörolojik ve renal hastalıklar gibi fizyolojik yan etkilere neden olduğu bilinmektedir. Başka bir endişe bazı azid türevlerinin istikrarıdır. Bazı ağır metal azidler veya metil azit patlayıcı olduğu bilinen, ancak bu özellik kesinlikle küçük ölçekli ilaç araştırma düzeyinde büyük bir sorun olmamalıdır. Staudinger ligasyon reaksiyonu için dezavantajlarından biri sorunlu ve reaksiyon kinetiği etkileyebilir fosfin reaktifleri hava oksidasyonudur (64, 65).

### **1.5.8. “Klik” Kimyasında Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri**

Bir kaç yıl içinde “klik” kimya kavramı tartışmasız başarı sağlamasına rağmen bu kavram ile ilişkili bir kaç sınırlama hala vardır. Çünkü “klik” reaksiyonları özünde sınırlıdır. En yaygın kullanılan “klik” reaksiyonu CuAAC reaksiyonudur. Ancak bu reaksiyonun yan etkisi olarak sitotoksik bir özellik taşıdığına inanılıyor. Klik reaksiyonları canlı sistemlerde kullanılabilmesi için bakır katalizör tamamen kaldırılmış olmalıdır, aksi takdirde aşırı bakır emme hepatit, nörolojik ve renal hastalıklar gibi fizyolojik yan etkilere neden olduğu bilinmektedir. Polimerlerdeki büyük orandaki katalizör kalıntıları polimerin endüstriyel kullanımını engelleyebilmektedirler. Klik reaksiyonlarında çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılır (66).

#### **1.5.8.1 Kolon Kromatografisi Yöntemi**

Bu yöntemde, polimerizasyon sonunda meydana gelen artık katalizörleri uzaklaştırmak için polimer önce THF’de çözülür ve daha sonra alümine bir kolondan geçirilir (2).

#### **1.5.8.2 Çöktürme Yöntemi**

Polimerlerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılan bir diğer yöntem de çöktürme yöntemidir. Bu yöntem çözelti içerisinde polimerin çöktürülmesine dayanır. Bazı polimerler için kolon kromatografisinden daha uygundur ve daha verimli sonuçlar verir (2).

### **1.6. Blok Kopolimerler**

Blok polimerizasyonu monomerlerin direkt veya çok az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Basamaklı polimerizasyona uğratan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleştirilir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok fazla olmayıp polimerik ürünün ayrılması kolaydır. Blok polimerizasyon yönteminin kondensasyon polimerizasyonları için uygun ürünler olduğu söylenebilir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer reaksiyonun son aşamasına kadar oluşamaz. Bunun sonucu olarak, polimerizasyon süresince ortamın viskozitesi oldukça düşük kalır ve reaksiyona giren maddelerin karıştırılması daha kolaydır (3, 35).

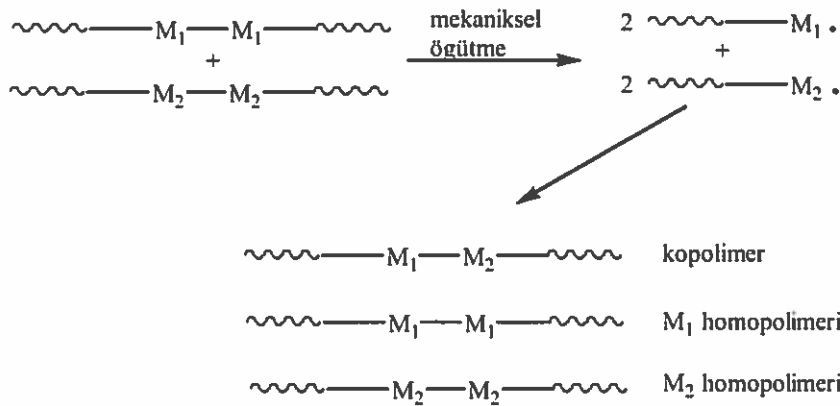
Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uç uca kimyasal olarak bağlanmış şeklidir (69). Bu zincir parçaları ana zincir boyunca birbirini izlerler (Şekil 7). Oysa graft kopolimerlerde bir monomerden oluşan zincir ikinci monomerden oluşan ana zincir üzerine eklenir (35).

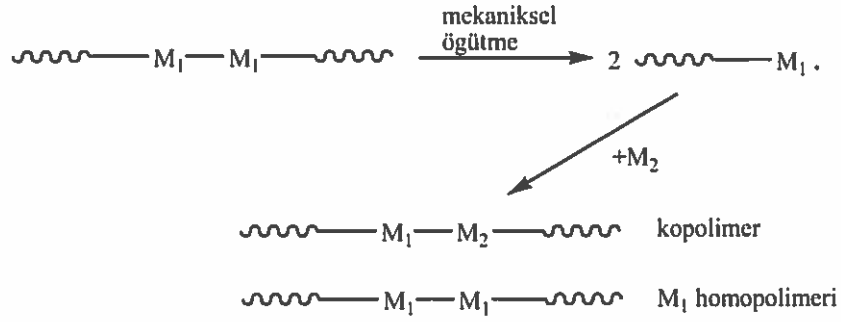


Şekil 15. Blok kopolimer zinciri

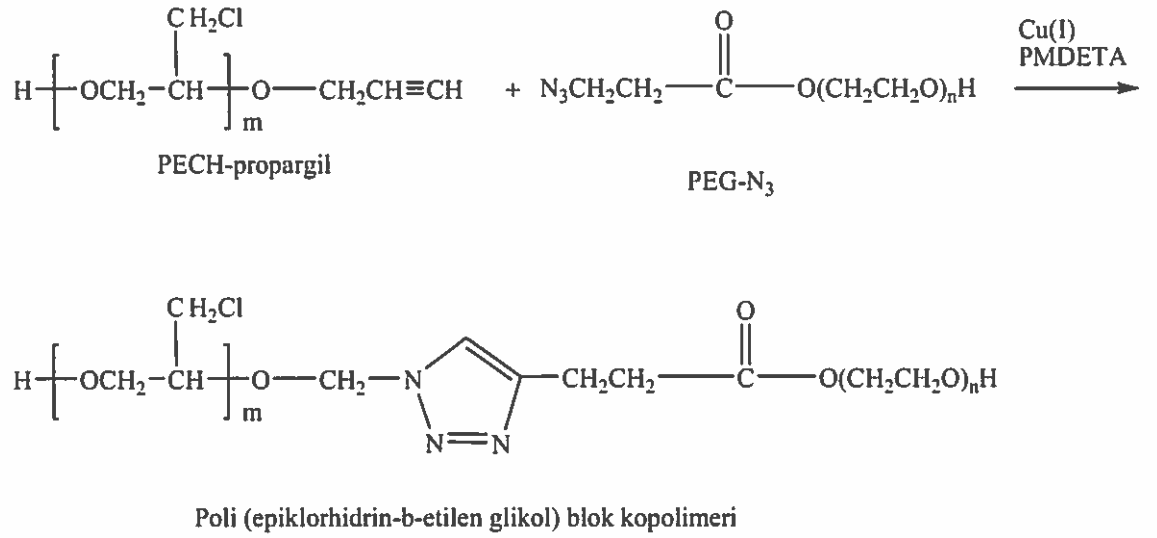
Blok kopolimerlerin özellikleri, her iki homopolimerin veya rastgele kopolimerlerin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri daha dikkat çekicidir. Bu nedenle, yapılan kopolimerlerde homopolimer veya başka maddelerin olmaması istenir. Yapılan çalışmalar sonucunda çok sayıda blok kopolimer sentezi yapılmıştır (44-46).

İki farklı homopolimerin birlikte parçalanması sırasında zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zinciri yeniden birleşerek blok kopolimer verebilir. Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer sentezine yol açar (3). Literatürde çok sayıda kopolimer sentezi ile ilgili yayınlar mevcuttur (47-58, 70-73)





Şekil 16. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu



Şekil 17. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerleri

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler

1. Sodyum sülfat Merck Millipore ürünüdür.
2. Tetrahidrofuran (THF) Merck Millipore ürünüdür.
3. Trietil amin (TEA) Merck Millipore ürünüdür.
4. Polietilen glikol Merck Millipore ürünüdür ve çeşitli molekül ağırlıklı olanları kullanıldı.
5. 3-klor-1,2-propandiol Sigma-Aldrich ürünüdür.
6. Toluen Sigma-Aldrich ürünüdür.
7. Bakır (I) bromür (CuBr) %98, Sigma Aldrich ürünüdür.
8. Sodyum azid (NaN<sub>3</sub>) Sigma-Aldrich ürünüdür.
9. N,N-dimetilformamid (DMF) Sigma-Aldrich ürünüdür.
10. 2,2'-bipiridil (bpy) Sigma-Aldrich ürünüdür.
11. Propargil klorür Sigma-Aldrich ürünüdür.
12. Kloroform Sigma-Aldrich ürünüdür.
13. Aseton Sigma-Aldrich ürünüdür.
14. Kalay oktoat [Sn(Oct)<sub>2</sub>] Sigma Aldrich ürünüdür.
15. ε-Kaprolakton (CL) Alfa Aesar ürünüdür.
16. Dietil eter Carlo Erba Reagent ürünüdür.
17. Metanol Kimetsan ürünüdür.



## **2.2. Kullanılan Aletler**

### **2.2.1. Rotary Evaporatör**

Büchi R3 model olup, dönen buharlaştırıcı bir balon kullanılarak çözücülerin buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması amacıyla kullanıldı.

### **2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı**

IKA C-MAG HS7 ve Dragon MS7-H550-Promodel ısıtıcıli magnetik karıştırıcılar kullanıldı. Sıcaklık ve devir sayısı ayarlanabilir.

### **2.2.3. Vakumlu Etüv**

Wisd marka kurutma işlemlerini gerçekleştirmek için kullanıldı. Homojen sıcaklık dağılımı sağlar ve nemi yok eder. Vakumlu etüv, vakum ve ısıyı aynı anda kontrol edebilme imkânı sağlar.

### **2.2.4. Etüv**

Nüve incubator EN 120 model etüv kullanıldı.

### **2.2.5. Hassas Terazı**

Shimadzu ATX224 model olup, madde miktarını belirleme amacıyla kullanıldı.

### **2.2.6. Yağ Banyosu**

Reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanıldı. Isıtıcıli magnetik karıştırıcının üzerine konularak sıcaklığın homojen dağılımı sağlandı. Cam balon içinde gerçekleşen reaksiyonların sıcaklığı, yağ banyosu sayesinde olmuştur.

### **2.2.7. Buz Makinası**

Scotsman AF100 model olup, buz elde etmek amacıyla kullanıldı.

### **2.2.8. Buzdolabı**

Arçelik marka olup soğutma işlemlerinde kullanıldı.

### **2.2.9. Saf Su Cihazı**

Nüve marka NS 108 model olup, saf su elde etmek için kullanıldı.

### **2.2.10. FT-IR Spektrofotometre**

Perkin Elmer spectrum 100 olup, maddelerin karakterizasyonunda kullanıldı.

### **2.2.11. NMR Spektrofotometre**

Bruker Ultra Shield Plus markalı olup, Ultra long hold time 400MHz NMR Spektrometresi sentezlenen bileşiklerin yapısının anlaşılmasında kullanıldı.

### **2.2.12. Elementel Analiz**

Costech ECS 4010 markalı cihaz kullanıldı.

### **2.2.13. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)**

Tosoh HLC-8320GPC GPC cihazı kullanıldı. Taşıyıcı faz olarak da 40 °C THF kullanıldı.

#### **2.2.14. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)**

Seiko II Exstar 6000 TG/DTA 6200 model olup, azot atmosferi altında kullanıldı.

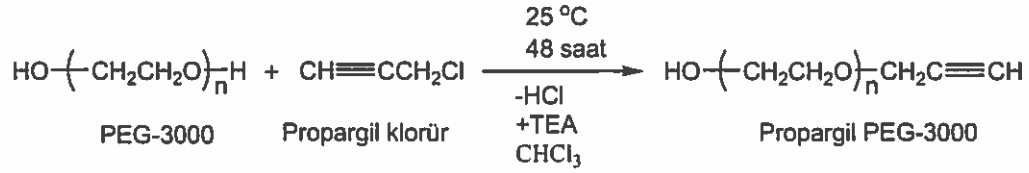
#### **2.2.15. Profesyonel Fotoğraf Makinası**

AF-S DX Nikkor 18-55mm objektifine sahip Nikon D3100 fotoğraf makinası olup temas açısı ölçümleri için kullanıldı.

### **2.3. Deneylerin Yapılışı**

#### **2.3.1. PEG-3000 İçin Propargil PEG-3000 Sentezi**

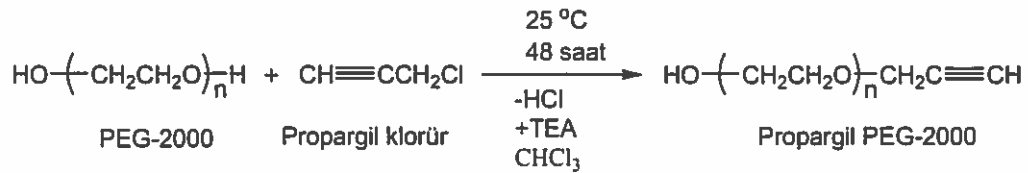
Çeşitli molekül ağırlıklarında PEGler kullanılarak sentezlenen propargil PEG sentezleri için benzer yöntemler literatürde mevcuttur (35, 70-72). Bir 200 mililitrelik cam balonun içerisine 15 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 10.006 gram  $3000 \text{ g.mol}^{-1}$  molekül ağırlığına sahip PEG-3000 ve karıştırmak için magnet koyularak oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıyla azot gazı ortamında çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.5 mL trietilamin eklendi. 0.260 gram propargil klorür 5 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmiş bu propargil klorür 60 dakika süreyle damlatma hunisi yardımıyla damla damla cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karıştırıcı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 60 dakika buz banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat süre zarfında magnetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirildi. Bu süre zarfından sonra balon muhteviyatı, magnetik karıştırıcı üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözeltiden uzaklaştırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da bir cam bagetle karıştırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sağlandı. Dekante işleminden sonra oda sıcaklığında  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta etüvde iki gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 1' de belirtildiği gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl açığa çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda oluşan HCl' yi tutması amacıyla eklenmiştir. Reaksiyon Şekil 18' de gösterildi.



Şekil 18. Propargil PEG-3000 sentezi.

### 2.3.2. PEG-2000 İçin Propargil PEG-2000 Sentezi

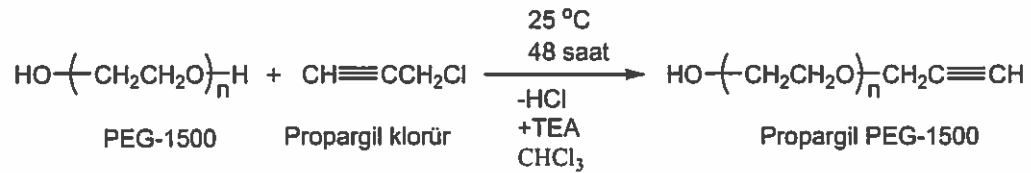
Bir 200 mililitrelik cam balonun içerisine 15 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 10.073 gram 2000 g.mol<sup>-1</sup> molekül ağırlığına sahip PEG-2000 ve karıştırmak için magnet koyularak oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıyla azot gazı ortamında çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.8 mL trietilamin eklendi. 0.390 gram propargil klorür 5 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmiş bu propargil klorür 60 dakika süreyle damlatma hunisi yardımıyla damla damla cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karıştırıcı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 60 dakika buz banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat süre zarfında magnetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirildi. Bu süre zarfından sonra balon muhteviyatı, magnetik karıştırıcı üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözeltiden uzaklaştırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da bir cam bagetle karıştırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sağlandı. Dekante işleminden sonra oda sıcaklığında 25 °C sıcaklıkta etüvde iki gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 1' de belirtildiği gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl açığa çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda oluşan HCl' yi tutması amacıyla eklenmiştir. Reaksiyon Şekil 19' da gösterildi.



Şekil 19. Propargil PEG-2000 sentezi.

### 2.3.3. PEG-1500 İçin Propargil PEG-1500 Sentezi

Bir 200 mililitrelik cam balonun içerisine 15 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 10.001 gram 1500 g.mol<sup>-1</sup> moleköl ağırlığına sahip PEG-1500 ve karıştırmak için magnet koyularak oda sıcaklığında magnetik karıştırmacıyla azot gazı ortamında çözünmesi sağlandı. Üzerine 1.0 mL trietilamin eklendi. 0.510 gram propargil klorür 5 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmiş bu propargil klorür 60 dakika süreyle damlatma hunisi yardımıyla damla damla cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karıştırmacı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 60 dakika buz banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat süre zarfında magnetik karıştırmacı üzerinde gerçekleştirildi. Bu süre zarfından sonra balon muhteviyatı, magnetik karıştırmacı üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözeltiden uzaklaştırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da bagetle karıştırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sağlandı. Dekante işleminden sonra oda sıcaklığında 25 °C sıcaklıkta etüvde iki gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 1' de belirtildiği gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl açığa çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda oluşan HCl' yi tutması amacıyla eklenmiştir. Reaksiyon Şekil 20' de gösterildi.

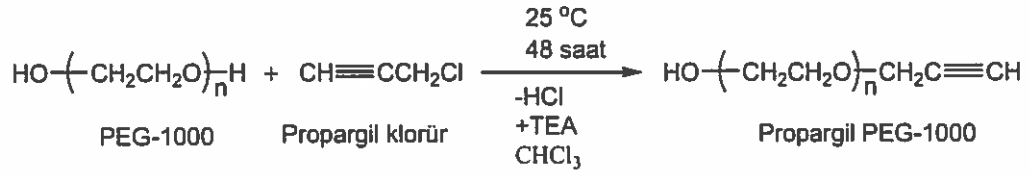


Şekil 20. Propargil PEG-1500 sentezi.

### 2.3.4. PEG-1000 İçin Propargil PEG-1000 Sentezi

Bir 200 mililitrelik cam balonun içerisine 15 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 10.059 gram 1000 g.mol<sup>-1</sup> moleköl ağırlığına sahip PEG-1000 ve karıştırmak için magnet koyularak oda sıcaklığında magnetik karıştırmacıyla azot gazı ortamında

çözünmesi sağlandı. Üzerine 1.5 mL trietilamin eklendi. 0.780 gram propargil klorür 5 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmiş bu propargil klorür 60 dakika süreyle damlatma hunisi yardımıyla damla damla cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karıştırıcı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 60 dakika buz banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat süre zarfında magnetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirildi. Bu süre zarfından sonra balon muhteviyatı, magnetik karıştırıcı üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözeltilen uzaklaştırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da bagetle karıştırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sağlandı. Dekante işleminden sonra oda sıcaklığında 25 °C sıcaklıkta etüvde iki gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 1' de belirtildiği gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl açığa çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda oluşan HCl' yi tutması amacıyla eklenmiştir. Reaksiyon Şekil 21' de gösterildi.

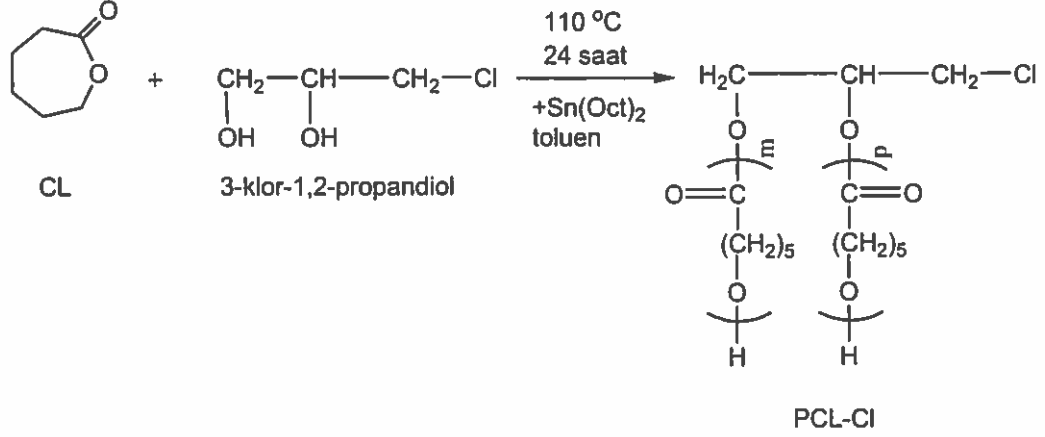


Şekil 21. Propargil PEG-1000 sentezi.

### 2.3.5. Klor Son Uçlu Poli(ε-Kaprolakton)'un (PCL-Cl) Halka Açılması Polimerizasyonunu (ROP) Kullanılarak Sentezi

20.26 gram ε-kaprolakton (CL), 1.04 gram 3-klor-1,2-propandiol, çözücü olarak 20 mililitre toluen ve 2 damla kalay oktoat (CL'nin halka açılması polimerizasyonu için) 200 mililitrelik bir cam balona koyuldu. 5 dakika süreyle balon içerisinden bir iğne yardımıyla azot gazı geçirildi. Balon 110 °C sıcaklıktaki magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosuna daldırıldı. 24 saat sonra halka açılması polimerizasyonu tamamlandığında balon muhteviyatı bir beher içerisindeki dietil etere döküldü. Bu arada da bagetle karıştırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında

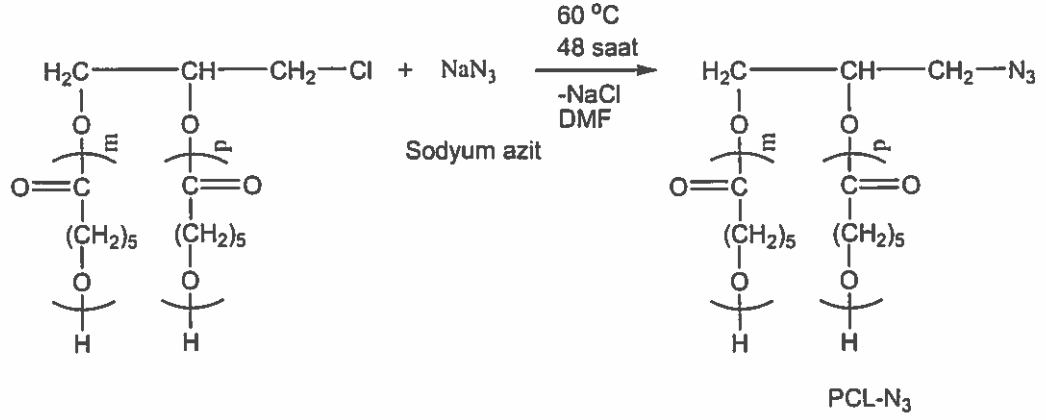
bekletildi. Dekante işleminden sonra oda sıcaklığında 25 °C sıcaklıkta etüvde iki gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 22' de gösterildi.



**Şekil 22.** Klor son uçlu poli( $\epsilon$ -kaprolakton)'un (PCL-Cl) halka açılması polimerizasyonu ile sentezi.

### 2.3.6. Azit Son Uçlu Poli( $\epsilon$ -Kaprolakton) (PCL- N<sub>3</sub>) Sentezi

13.03 gram PCL-Cl, 1.31 gram NaN<sub>3</sub> ve 150 mL DMF 300 mililitrelik bir cam balona koyuldu. 5 dakika süreyle balon içerisinde bir iğne yardımıyla azot gazı geçirildi. Balon 60 °C sıcaklıktaki magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosuna daldırıldı. 48 saat sonra balon muhteviyatı adi süzgeç kâğıdı kullanılarak süzüldü. Çözücü fazlası rötary evapöratör kullanılarak uzaklaştırıldı. Muhteviyat bir beher içerisindeki dietil etere döküldü. Bu arada da bagetle karıştırıldı. Dekante işleminden sonra oda sıcaklığında 25 °C sıcaklıkta etüvde iki gün boyunca kurutuldu. PCL-N<sub>3</sub> tartılıp, yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 23' de gösterildi.

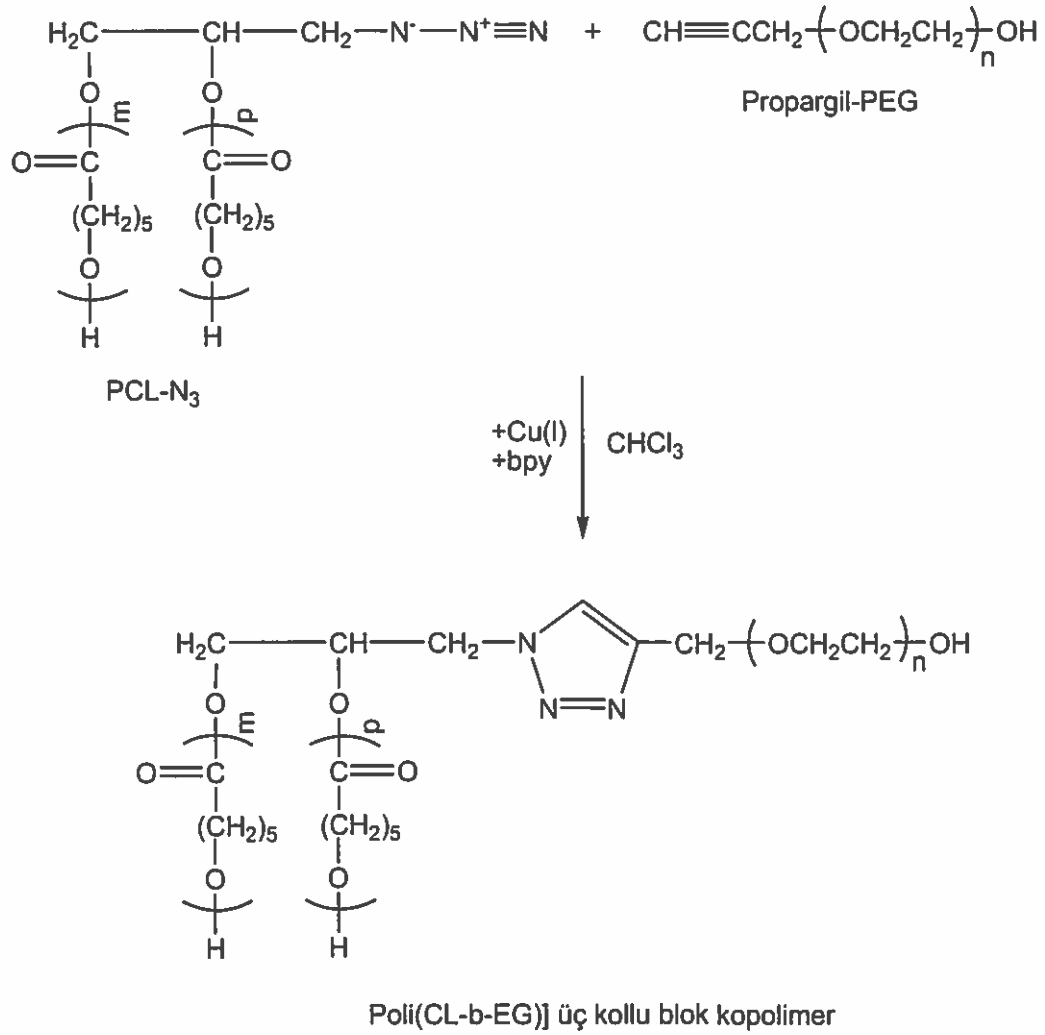


Şekil 23. Azit son uçlu poli(ε-kaprolakton) (PCL- N<sub>3</sub>) sentezi.

### 2.3.7. Poli(ε-Kaprolakton-ko-Etilen glikol) AAB Yıldız Tip Amfifilik Kopolimerlerin "Klik" Kimyası Kullanılarak Sentezi

Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) [poli(CL-ko-EG)] AAB yıldız tip amfifilik kopolimerlerin sentezi "klik" kimyası kullanılarak gerçekleştirildi. Ek Şekil 2’de görüldüğü gibi belirli miktarlardaki propargil-PEG, PCL-N<sub>3</sub>, bpy ve çözücü olarak da kloroform 250 mililitrelik cam balona yerleştirildi. Çözünme işleminden sonra belirli miktarlardaki bakır (I) bromür (CuBr) eklendi. İnert ortam sağlamak amacı ile azot gazı çözültiden 5 dakika süreyle geçirildi. Oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı üzerinde 24 saat boyunca cam balon içeriğinin karışımı sağlandı. Reaksiyon bitiminde balon içeriği adi süzgeç kağıdı kullanılarak süzüldü. Rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Metanolde çöktürme işlemi yapıldı. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Oluşan yıldız tip amfifilik kopolimerler tartıldı ve yüzde verimleri hesaplanarak paketlenildi. Polimerizasyon aşamaları Şekil 24’ de gösterildi.





Şekil 24. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerlerin sentezi.

### 2.3.8. Polimer Filmlerinin Hazırlanışı

Literatüre uygun olarak (73), 0.5 gram poli(CL-ko-EG) yıldız tip amfifilik kopolimerleri 10 mL kloroform içerisinde çözdürüldü. Çözelti bir cam lam üzerine döküldü. Çözücünün oda sıcaklığında uzaklaştırılması sağlandı. Elde edilen ince filmler oda sıcaklığında vakum etüvünde 48 saatte kurutuldu. Bu ince filmler, kopolimerlerin hidrofilik karakterlerini belirlemek yani yüzey temas açılarını tayin etmek için su damlası deneylerinde kullanıldı. Bunun için hazırlanan polimer

filmlerinin üzerine 1 damla deiyonize su damlatıldı. Damlatıldıktan sonraki 10'uncu, 20'nci, 40'ıncı, 60'ıncı ve 80'inci saniyelerde profesyonel fotoğraf makinesi ile su damlalarının fotoğrafları çekildi. Su damlalarının yüzey temas açıları fotoğraflar üzerinde bir gönye yardımıyla bulundu.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. Çeşitli Molekül Ağırlıklarında Propargil-PEG Sentezleri

Ek Tablo 1’de görüldüğü gibi 25 °C’ de 48 saatte 20 mL kloroform içerisinde PEG-1000, PEG-1500, PEG-2000, PEG-3000 ve propargil klorürün reaksiyonu ile propargil PEG-1000, propargil PEG-1500, propargil PEG-2000 ve propargil PEG-3000’ler sentezlendi. Verim ağırlıkça % 59.2 ile % 90.9 arasındaki idi. En yüksek verim PEG-2000 (2000 Da), en düşük verim ise PEG-1500 (1500 Da) kullanılarak elde edildi. Propargil PEG’ler, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edildi. Propargyl-PEG’ in Ek Şekil 1’deki FT-IR spektrumunda, 3450 cm<sup>-1</sup>’de –OH grupları, 2900 cm<sup>-1</sup>’de alifatik –CH<sub>2</sub> grupları, 2150 cm<sup>-1</sup>’de C≡C grupları ve 1150 cm<sup>-1</sup>’de –COC grupları görülebilmektedir. Propargil-PEG’in Ek Şekil 2’deki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, 4.8 ppm’de –OCH<sub>2</sub>≡C protonları, 3.6 ppm’de PEG grubunun –OCH<sub>2</sub> protonları, 2.5 ppm’de PEG grubunun –OH protonları ve 1.5 ppm’de –C≡CH protonlarının pikleri görülmektedir.

#### 3.2. PCL-Cl’nin Halka Açılması Polimerizasyonunu ile Sentezi

PCL-Cl, 110 °C’ de 24 saatte 20 mL toluen içerisinde CL ile 3-klor-1,2-propandiolun halka açılması reaksiyonuyla sentezlendi. Reaksiyon sonucunda 18.01 g PCL-Cl elde edildi. Verim ağırlıkça % 85.6 idi. PCL-Cl’nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, 4.1 ppm’de PCL segmentinin –OCH<sub>2</sub> protonları, 3.8 ppm’de –ClCH<sub>2</sub> protonları, 2.3 ppm’de PCL segmentinin –CH<sub>2</sub>CO protonları, 1.7 ppm’de PCL segmentinin –OH protonları ve 1.4 ppm’de PCL segmentinin –CH<sub>2</sub> protonları görüldü.

#### 3.3. PCL-N<sub>3</sub> Sentezi

PCL-N<sub>3</sub>, 60 °C’ de 48 saatte 150 mL DMF içerisinde PCL-Cl ile NaN<sub>3</sub>’ün reaksiyonu ile sentezlendi. Reaksiyon sonucunda 10.68 g PCL-N<sub>3</sub> elde edildi. PCL-N<sub>3</sub>’ ün verimi ağırlıkça % 74.6 idi. PCL-N<sub>3</sub>, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edildi. PCL-N<sub>3</sub>’ ün Ek Şekil 3’deki FT-IR spektrumunda, 3400 cm<sup>-1</sup>’de –OH grupları, 2850 cm<sup>-1</sup>’de alifatik –CH<sub>2</sub> grupları, 2100 cm<sup>-1</sup>’de N<sub>3</sub> grupları, 1700 cm<sup>-1</sup>’de –C=O

grupları ve  $1100\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{COC}$  grupları görülebilmektedir. PCL- $\text{N}_3$ ' ün Ek Şekil 4'deki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, 4.1 ppm'de PCL biriminin  $-\text{OCH}_2$  protonları, 3.6 ppm'de  $-\text{CH}_2\text{N}_3$  protonları, 2.3 ppm'de PCL biriminin  $-\text{CH}_2\text{CO}$  protonları ve 1.4 ppm'de PCL biriminin  $-\text{CH}_2$  protonlarının pikleri görülmektedir. PCL- $\text{N}_3$ ' ün elementel analiz sonucuna göre ağırlıkça % 1.93 N bulundu. PCL- $\text{N}_3$ ' ün elementel analiz sonucunda elde edilen bu değeri ve  $M_n, \text{GPC}$  değeri ( $2,395\text{ g.mol}^{-1}$ ) kullanılarak PCL- $\text{N}_3$ ' ün teorik ağırlıkça % 1.75 N ihtiva edebileceği hesaplandı.

### 3.4. Poli(CL-ko-EG) AAB Yıldız Tip Amfifilik Kopolimerlerin "Klik" Kimyası ile Sentezi

Propargil-PEG ve PCL- $\text{N}_3$  30 mL toluende "klik" kimyası yöntemi ile oda sıcaklığında ve 24 saat sürelerde poli(CL-ko-EG) AAB yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin sentezinde kullanıldı. Ek Tablo 2'de görüldüğü gibi yıldız tip amfifilik ağırlıkça % 46.62 ile % 91.48 arasındaki dönüşümlerinde elde edildi. En düşük verim PEG-1500'den elde edilen propargil-PEG kullanılarak elde edildi. En yüksek verim ise PEG-2000'den elde edilen propargil-PEG kullanılarak sağlandı. Sentezlenen yıldız tip amfifilik kopolimerler  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR, TGA, GPC ve yüzey temas açısı ölçümleri teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Poli(CL-ko-EG) yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin Ek Şekil 5' deki FT-IR spektrumunda,  $3600\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{OH}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik  $-\text{CH}_2$ ,  $2100\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{N}_3$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}=\text{O}$  ve  $1100\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{COC}$  gruplarının pikleri görülebilmektedir. Ek olarak triazol grubunun  $1625\text{ cm}^{-1}$  ve  $1450\text{ cm}^{-1}$ 'de görünmesi poli(CL-ko-EG) AAB yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin sentezinin gerçekleştiğinin ispatıdır. Poli(CL-ko-EG) yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin Ek Şekil 6' deki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, 8.0 ppm'de triazol grubunun aromatik  $-\text{CH}$  protonları, 4.1 ppm'de PCL grubunun  $-\text{OCH}_2$  protonları ve triazol grubuna bağlı  $-\text{OCH}_2$  protonları, 3.6 ppm'de PEG grubunun  $-\text{OCH}_2$  protonları, 3.0 ppm'de triazol grubuna bağlı  $-\text{NCH}_2$  protonları, 1.7 ppm'de PCL biriminin karbonil grubuna bağlı  $-\text{CH}_2$  protonları ve 1.4 ppm'de PCL biriminin  $-\text{CH}_2$  protonlarının pikleri görülmektedir. Poli(CL-ko-EG) yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 8.0 ppm'de görülen triazol grubunun aromatik  $-\text{CH}$  protonları kopolimer oluşumunu bir başka kanıttır.

Poli(CL-ko-EG) yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin GPC sonuçlarına göre Mn değerleri sırasıyla 2728, 4250, 4440 ve 7026 g.mol<sup>-1</sup> ve Mw/Mn (heterojenlik indisi) değerleri sırasıyla 1.54, 1.14, 1.58 ve 1.26 olarak Ek Tablo 2’de görülmektedir. Yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin Mn değerleri 2728 g.mol<sup>-1</sup> ile 7026 g.mol<sup>-1</sup> değeri arasındaydı. Mw/Mn değerleri ise 1.14 ile 1.58 değeri arasındaydı. Kopolimerlerin nispeten düşük heterojenlik indisine sahip olmaları mekanik özelliklerinin istenilen düzeyde olabileceğini gösterebilmektedir. Poli(CL-ko-EG) yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin termal analizleri TGA kullanılarak tayin edildi. Kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları (Td) Ek Tablo 2’de görülebilmektedir. Poli(CL-ko-EG) yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin TGA termogramlarında 387, 381, 389 ve 396 °C ’de Td’ler görüldü. Poli(CL-ko-EG) yıldız tip amfifilik kopolimerler durumunda Ek Şekil 7 (d)’de görüldüğü gibi 320 °C’ den başlayarak 420 °C’ye kadar tek bir bozunma sıcaklığı göstererek (396 °C) yaklaşık olarak % 98.7’ü bu sıcaklık değerleri arasında bozunmuştur. Bu sentezlenen kopolimerlerde blokların iyi bir uyum içerisinde olduğunu gösterebilmektedir.

Poli(CL-ko-EG) yıldız tip amfifilik kopolimerlerinden hazırlanan ince filmler, yüzey temas açılarını tayin ederek kopolimerlerin hidrofilik karakterlerini belirlemek için su damlası deneylerinde kullanıldı. Su damlalarının 10’uncu, 20’nci, 40’ıncı, 60’ıncı ve 80’inci saniyelerdeki yüzey temas açıları fotoğraflar üzerinde bir gönye yardımıyla bulundu. Ek Şekil 8’de yıldız tip amfifilik kopolimerlerinden su damlası deneylerinde çekilen fotoğrafları görülmektedir. 90°’den küçük yıldız tip amfifilik kopolimerlerin yüzey temas açıları kopolimerlerin hidrofilik karakterini ispatlamaktadır. Literatüre göre (73-75), homo-PCL 90°’den büyük yüzey temas açısına sahiptir. Ek Şekil 8’de görüldüğü gibi zaman artarken su damlalarının yüzey açıları da azalmaktadır.

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tezde propargil-PEG ve PCL-N<sub>3</sub> ile “klik” kimyası yöntemi kullanılarak poli( $\epsilon$ -kaprolakton-ko-etilen glikol) üç kollu yıldız tip amfifilik kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Bunun için farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG’ler ile propargil klorür reaksiyona sokularak farklı molekül ağırlıklarındaki propargil-PEG’ler sentezlendi. CL’nin 3-klor-1,2-propandiol ile halka açılması reaksiyonu ile PCL-Cl elde edildi. PCL-Cl ve NaN<sub>3</sub> reaksiyonu ile PCL-N<sub>3</sub> sentezi yapıldı. Propargil-PEG ve PCL-N<sub>3</sub>’ler kullanılarak AAB yıldız tip amfifilik kopolimerlerinin sentezi çeşitli parametreler (PCL-N<sub>3</sub> miktarı ve propargil-PEG) değiştirilerek sentezlendi. Ek olarak bu parametrelerin sentez üzerine etkileri araştırıldı. Yıldız tip amfifilik kopolimerlerin blok uzunlukları PCL-N<sub>3</sub> miktarı ve propargil-PEG konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için daha çok spektroskopik metotlar kullanıldı. Bu kullanımlar yapı oluşumlarını ispatlamaktadır. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-ko-etilen glikol) üç kollu yıldız kopolimerlerinin sentezinde en düşük verim PEG-1500’den elde edilen propargil-PEG kullanılarak elde edildi. En yüksek verim ise PEG-2000’den elde edilen propargil-PEG kullanılarak sağlandı. “Klik” kimyası yöntemi kopolimer sentezinde kullanımı oldukça yenidir. “Klik” kimyası yöntemiyle sentezlenebilen polimerler birçok kolaylık ve yenilikleri beraberinde getirmektedir. Son yıllarda, diğer popüler yöntemlere göre birçok avantajı olan “klik” kimyası yöntemiyle kopolimer sentezinde başarılı olunmuştur. Temelleri 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından sağlamlaştırılan “klik” kimyası, Huisgen reaksiyonu olarak bilinmekte ve organik sentez dünyasına yeni bir yaklaşım getirmektedir. Bu yöntemle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri nispeten diğer yöntemlerle sentezlenenlerden daha düşüktür ve kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. PEG içeren kopolimerler kimyasal, endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda ilgi çekicidir. PEG hidrofilitiklik, esneklik, iyon absorblayabilirlik ve biyoyumluluk gibi eşsiz özelliklere sahiptir. PCL biyoyumluluğu ve biyobozunabilirliği ile hidrofobik poliesterdir ve vücutta hidrolize uğramaktadır. Sentezlenen polimerlerin düşük maliyetli olması polimerik malzemelerin sentezinde ekonomik hafiflemeler sağlayabilecektir. Kopolimerlerin

özellikleri, oluştuğu monomerlerin homopolimerinin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir.

Sentezlenen AAB yıldız tip amfifilik kopolimerlerin GPC diyagramları sonuçlarına göre  $M_n$  değerleri sırasıyla 2728, 4250, 4440 ve 7026  $g \cdot mol^{-1}$  ve  $M_w/M_n$  (heterojenlik indisi) değerleri sırasıyla 1.44, 1.14, 1.41 ve 1.26 olarak bulunmuştur. Kopolimerlerin nispeten düşük heterojenlik indisine sahip olmaları mekanik özelliklerinin istenilen düzeyde olabileceğini gösterebilmektedir. Sentezlenen yıldız tip amfifilik kopolimerlerin tek bir bozunma sıcaklığına sahip olmaları kopolimerlerdeki blokların iyi bir uyum içerisinde olduğunu gösterebilmektedir. Yıldız tip amfifilik kopolimerlerin yapılan su damlası deneyinde, yüzey temas açılarının  $90^\circ$ 'den küçük olması yıldız tip amfifilik kopolimerlerin hidrofilik karakterini ispatlamaktadır. Zamanla su damlalarının yüzey açıları ters orantılı olduğu görülebilmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1]. Saçak, M. 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- [2]. Öztürk, T. 2006. Yeni Bir Başlatıcı Sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 231, Trabzon.
- [3]. Baysal, B. 1994. Polimer Kimyası. O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- [4]. Göktaş, M. 2010. Tersinir Katımlı /Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile Aynı Anda ve Tek Basamakta Gerçekleştirilen Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, pp. 92, Kars.
- [5]. Pişkin, E. 1987. Polimer Teknolojisine Giriş. İnkılap Kitabevi, Ankara.
- [6]. Kaygın, O. 2013. Tersinir Katımlı \ Ayrışmalı Zincir Transfer ve Katyonik Polimerizasyon ile Graft Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, pp. 107, Kars.
- [7]. Young, R. J. ve Lovell, P. A. 1991. Introduction to Polymers (2nd edition). Chapman & Hall Inc, London.
- [8]. Carraher, C. E. 1996. Polymer Chemistry 1. Marcel Dekker, Inc., New York.
- [9]. Lenz R. W. (1968) Organic chemistry of synthetic high polymers. John Wiley and Sons, Inc., New York, pp.3-17.
- [10]. Campell, D. ve White, J. R., 1989. Polymer Characterization, Chapman and Hall Ltd., London.
- [11]. Öztürk, T., Atalar, M.N., Göktaş, M., and Hazer, B. 2013. One-Step Synthesis of Block-Graft Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novelmacroinitiator. Journal of Polyner Science Part A: Polymer Chemistry 51(12): 2651-2659
- [12]. Young, R. J. ve Lovell, P. A., 1997. Introduction to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London.
- [13]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., "One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1638–1645 (2010).



- [14]. Öztürk, T., M. Gökteş ve B. Hazer., “Yeni Bir Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Başlatıcı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekleştirilen RAFT ve Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu,”*XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-081, Sivas, (2009).
- [15]. Öztürk, T., M. Gökteş., M. Işıklar., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcının Graft Kopolimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik İnceleme,”*XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-036, Zonguldak, 2010.
- [16]. Öztürk, T., M. Gökteş., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Ayrışmalı-Katımlı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok–Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-089, Zonguldak, 2010.
- [17]. Şanal, T., Oruç, O., Öztürk, T., and Hazer, B, "Synthesis of pH- and Thermo-responsive Poly( $\epsilon$ -caprolactone-b-4-vinyl benzyl-g-dimethyl amino ethyl methacrylate) Brush Type Graft Copolymers via RAFT Polymerization", *Journal of Polymer Research*, 22(2), 1-12 (2015).
- [18]. Kolb, H.C., Finn, M.G. and Sharpless, K.B. 2001. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 40: 2004–2021.
- [19]. Pramod, K., A. Dusica, M. and Ashok K. 2013. Alkyne-Azide “Click” Chemistry in Designing Nanocarriers for Applications in Biology. *Molecules* 18: 9531-9549.
- [20]. Binder, W.H. 2008. “Click” Chemistry in Polymer and Material Science: The Update. *Macromol. Rapid Commun* 29: 951–951.
- [21]. Hou, J., Liu, X., Shen, J., Zhao, G. and Wang, P.G. 2012. The Impact of Click Chemistry in Medicinal Chemistry. *Expert Opin. Drug Discovery* 7: 489–501.
- [22]. Kolb, H.C. and Sharpless, K.B. 2003. The Growing Impact of Click Chemistry on Drug Discovery. *Drug Discovery Today* 8: 1128–1137.
- [23]. Lahann, J. 2009. “Click” Chemistry For Biotechnology and Materials Science. Lahann, J., Ed. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester. United Kingdom.

- [24]. Neibert, K., Gosein, V., Sharma, A., Khan, M., Whitehead, M.A., Maysinger, D. and Kakkar, A. 2013. "Klik" Dendrimers As Anti-Inflammatory Agents: With Insights Into Their Binding From Molecular Modeling Studies. *Mol. Pharm* 10: 2502–2508.
- [25]. Severson, S. and Tomalia, D.A. 2012. Dendrimers in Biomedical Applications-Reflections on The Field. *Adv. Drug Delivery Rev* 64: 102–115.
- [26]. Huisgen, R. 1963. 1,3-Dipolare Cycloadditionen - Ruckschau Und Ausblick. *Angew. Chem. Int. Edit.*
- [27]. Tornøe, C.W., Christensen, C. and Meldal, M. 2002. Peptidotriazoles on Solid Phase: 1,2,3-Triazoles By Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem* 67: 3057–3064.
- [28]. Davulga, G. (2011). 'Klik kimyası' SEMİNER. Reference on available <http://tr.scribd.com/doc/48557964/klik-kimyas%C4%B1-SEM%C4%B0NER>. Web adresinden 06 Mart 2015 tarihinde edinilmiştir.
- [29]. Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V. and Sharpless, K.B. 2002. A Stepwise Huisgen Cycloadditionprocess: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Edit* 41: 2596–2599.
- [30]. Moses, E. J. ve Moorhouse, A. D., "The Growing Application of Click Chemistry", *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1249-1262. (2007).
- [31]. Himo F., Lovell T., Hilgraf R., Rostovtsev V., Noodleman L., Sharpless K.B. and Fokin V.V, Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. Dft study predicts unprecedented reactivity andintermediates. *Journal of the American Chemical Society* 127, (1), 210-216.(2004).
- [32]. Yu, J, Lu, CW, Wang, CP, Wang, JF, Fan, YM, Chu, FX. Sustainable thermoplastic elastomers derived from cellulose, fatty acid and furfural via ATRP and click chemistry. *Carbohydrate Polymers*. 176. 83-90, (2017).
- [33]. Matyjewicz, J., Lesniewski, A. and Joanna, Niedziolka-Jonsson. 2014. Click Chemistry Modification of Glassy Carbon Electrode with Gold Nanoparticles For Electroactive İon Discrimination. *Journal of Macromolecular Science* 1388-2481.
- [34]. Whiting, M., Tripp, J. C., Y.C. Lin., Lindstrom, W. Olson, A. J. Elder, J. H. Sharpless, K. B. and Fokin, V.V. 2006. Rapid Discovery and Structure-Activity Profiling of Novel İnhibitors of Human İmmunodeficiency Virus Type 1 Protease

Enabled by the Copper(I)-Catalyzed Synthesis of 1,2,3-Triazoles and Their Further Functionalization. *J. Med. Chem* 28;49(26): 7697-710.

[35]. Yörümez, C. 2017. "Click" Kimyası Yöntemi Kullanılarak Poli(Epiklorhidrin-B-Etilen Glikol) Blok Kopolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, Giresun.

[36]. Evans, R.A. 2007. The Rise of Azide-Alkyne 1,3-Dipolar 'Click' Cycloaddition and its Application to Polymer Science and Surface Modification. *Australian Journal of Chemistry* 65: 233-6.

[37]. Hein, C.D., Liu, X.M. and Wang, D. 2008. Click Chemistry: A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences. *Pharmaceutical Research* 25: 2216-26.

[38]. Greenberg, A. and Liebman, J.F. 1978. Strained Organic Molecules. New York, Academic Press.

[39]. Moses, J.E. and Adam, D. 2007. The Growing Applications of Click Chemistry. *Chem Soc Rev* 36: 1249-62.

[40]. Tian, W.Q and Wang, Y.A. 2004. Mechanisms of Staudinger Reactions within Density Functional Theory. *J Org Chem* 69: 4299-308.

[41]. Little, R., Masjedizadeh, M., Wallquist, O. and Mcloughlin. 1995. The Intramolecular Michael Reaction. *Organic Reactions*. 47: 315-552.

[42]. Mather, B.D., Viswanathan, K., Miller, K.M. and Long, T.E. 2006. Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies. *Progress in Polymer Science* 31: 487-531.

[43]. Meyvacı, E. 2016. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-b-etilen glikol-b- $\epsilon$ -kaprolakton) blok kopolimerlerinin "click" kimyası yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, pp.114, Giresun.

[44]. S.B. Darling., 2007, Directing the self-assembly of block copolymers, *Progress in Polymer Science*, 32, 1152-1204.

[45]. Öztürk, T., and Meyvacı, E. 2016. Synthesis of Environmentally Degradable Block Copolymers by "Click" Chemistry, 1st International Black Sea Congress on Environmental Sciences (1st IBCCESS), Giresun, Turkey, OP96, page 97, August 31-September 03.

[46]. Öztürk, T., ve Meyvacı E. "Synthesis and Characterization Poly( $\epsilon$ -Caprolactone-b-Ethylene Glycol-b- $\epsilon$ -Caprolactone) Block Copolymers via "Click"

- Chemistry and Ring-Opening Polymerization”, *J. Macromol. Sci., Part A*, (2017). (accepted)
- [47]. Öztürk, T., and Hazer, B. “Synthesis and Characterization of a Novel Macromonomer Initiator for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). Evaluation of the Polymerization Kinetics and Gelation Behaviors,” *J. Macromol. Sci., Part A*, 47(3), 265–272 (2010).
- [48]. Öztürk, T., and Cavicchi, K. 2017. Poli(epiklorhidrin-g-ε-kaprolakton) Graft Kopolimerlerin "Klik" Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu", 6. Fiziksel Kimya Kongresi, Zonguldak, Turkey, May 15-May 18.
- [49]. Öztürk, T., Göktaş, M., and Hazer, B. "Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-block-ethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization", *J. Macromol. Sci., Part A*, 48(1), 65-70 (2011).
- [50]. Torchilin VP., 2005, Block copolymer micelles as a solution for drug delivery problems, *Expert Opin Therapeut Patents*; 15, 63–75.
- [51]. Öztürk, T., Göktaş, M., Savaş, B., Işıklar, M., Atalar, M.N., and Hazer, B. "Synthesis and characterization of poly(vinyl chloride-graft-2-vinylpyridine) graft copolymers using a novel macroinitiator by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization", *e-Polymers*, 14(1), 27-34 (2014).
- [52]. Göktaş, M., Öztürk, T., Atalar, M.N., Tekeş, A.T., and Hazer, B. "One-Step Synthesis of Triblock Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) and Ring-Opening Polymerization using a Novel Difunctional Macro-RAFT Agent Based on Polyethylene Glycol", *J. Macromol. Sci., Part A*, 51(11), 854-863 (2014).
- [53]. Şanal, T., Oruç, O., Öztürk, T., and Hazer, B, "Synthesis of pH- and Thermo-responsive Poly(ε-caprolactone-b-4-vinyl benzyl-g-dimethyl amino ethyl methacrylate) Brush Type Graft Copolymers via RAFT Polymerization", *Journal of Polymer Research*, 22(2), 1-12 (2015).
- [54]. Öztürk, T., Kaygın, O., Göktaş, M., and Hazer, B. "Synthesis and Characterization of Graft Copolymers Based on Polyepichlorohydrin via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization”, *J. Macromol. Sci., Part A*, 53(6), 362-367 (2016).

- [55]. Öztürk, T., Yavuz, M., Gökteş, M., and Hazer, B. "One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers by Simultaneous Atom Transfer Radical and Ring Opening Polymerization," *Polymer Bulletin*, 73(6):1497–1513 (2016).
- [56]. Savaş, B., Kılıçlıoğlu, A., Öztürk, T., and Hazer, B. "Synthesis of the Block Copolymers using a Novel Macroinitiator by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization," *Advanced Materials World Congress (AMWC 2013)*, Ref no: 440, Abstract: 0162, 196 pp, Çeşme, İzmir, Turkey, September 16-19, 2013.
- [57]. Kılıçlıoğlu, A., Savaş, B., Öztürk, T., and Hazer, B. "Synthesis of Poly( $\epsilon$ -caprolactone-*b*-ethylene glycol) Triarm Block Copolymers by Click Chemistry," *Advanced Materials World Congress (AMWC 2013)*, Ref no: 450, Abstract: 0232, 201 pp, Çeşme, İzmir, Turkey, September 16-19, 2013.
- [58]. Öztürk, T., and Cavicchi, K. "Poli(epiklorhidrin-*g*- $\epsilon$ -kaprolakton) Graft Kopolimerlerin "Klik" Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu", 6. Fiziksel Kimya Kongresi, Zonguldak, Turkey, D20, page 38, May 15-May 18, 2017.
- [59]. Nwe, K. and Brechbiel, M.W. 2009. Growing Applications of "Klik Chemistry" for Bioconjugation in Contemporary Biomedical Research. *Cancer Biother. Radiopham* 24: 289–302.
- [60]. Lee, L.V., Mitchell, M.L., Huang, S.J., Fokin, V.V., Sharpless, K.B. and Wong, C.H. 2003. A Potent and Highly Selective Inhibitor of Human Alpha-1,3-Fucosyltransferase via Klik Chemistry. *J Am Chem Soc.* 125: 9588-9589.
- [61]. Lehn, J.M. and Eliseev, A.V. 2001, *Dynamic Combinatorial Chemistry. Science* 291 (5512): 2331–2332
- [62]. Kirby, A.J. 1980. Effective Molarities for Intramolecular Reactions. *Adv. Phys. Org.Chem*, 17 183-278.
- [63]. Mocharla, V.P., Colasson, B.L., Lee, V., Röper, S., Sharpless, K.B., Wong, C. H., Kolb, H.C. 2005. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 116-120
- [64]. Hein, C.D., Liu, X.M. and Wang, D. 2008. Klik Chemistry: A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences. *Pharmaceutical Research* 25: 2216-26.
- [65]. Becer, C.R., Hoogenboom, R., Schubert, U.S. 2009. Klik Chemistry Beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition. *Weinheim Angew Chem Int Ed* 48: 4900-8.

- [66]. Dag, A., Durmaz, H., Kirmizi, V., Hizal, G., Tunca, U. Polym. 2010. An Easy Way to The Preparation of Multi-Miktoarm Star Block Copolymers via Sequential Double Klik Reactions. Chem. 1: 621–623.
- [67]. Seneci, P. 2000. Solid-Phase Synthesis and Combinatorial Technologies. John Wiley & Sons, New York.
- [68]. Huisgen, R. 1989. Kinetic and Reaction Mechanisms: Selected Examples From the Experience of 40 Years. Pure Appl Chem 61:618.
- [69]. Hazer, B., “Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi,” Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon (1978).
- [70]. Asan, N., and Öztürk, T. "Synthesis and Characterization of Poly(vinyl chloride-graft-ethylene glycol) Graft Copolymers by "Click" Chemistry," Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 45(1), 35–42 (2017).
- [71]. Öztürk, T., Ayyıldız, H., Meyvacı, E., and Gökteş M. "Synthesis and characterization of poly (epichlorohydrin-graft-ethylene glycol) graft copolymers by "click" chemistry," Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, 7(1):47-54, (2017).
- [72]. Öztürk, T., and Meyvacı E. "Synthesis and Characterization Poly( $\epsilon$ -Caprolactone-b-Ethylene Glycol-b- $\epsilon$ -Caprolactone) Block Copolymers via "Click" Chemistry and Ring-Opening Polymerization", J. Macromol. Sci., Part A, 2017, 54(9), 575–581 (2017).
- [73]. Şanal, T., Koçak, İ., Hazer, B. Synthesis of comb-type amphiphilic graft copolymers derived from chlorinated poly( $\epsilon$ -caprolactone) via click reaction (2017) Polym. Bull., 74: 977-995.
- [74]. Hazer B (2015) Simple synthesis of amphiphilic poly(3-hydroxy alkananoate)s with pendant hydroxyl and carboxylic groups via thiol-ene photo click reactions. Polym Degrad Stabil 119:159–166.
- [75]. Bahrami AGKSH, Kochaksaraie AS (2012) Morphological, mechanical and biological properties of novel PCL-Cs/PVA multi layer nanofibrous scaffolds. Dig J Nanomater Biostructures 7:1437–1445.

## 6. EKLER

**Ek Tablo 1. Propargil-PEG sentezi.**

Reaksiyon sıcaklığı: 25 °C, reaksiyon zamanı: 48 saat, kloroform: 20 mL.

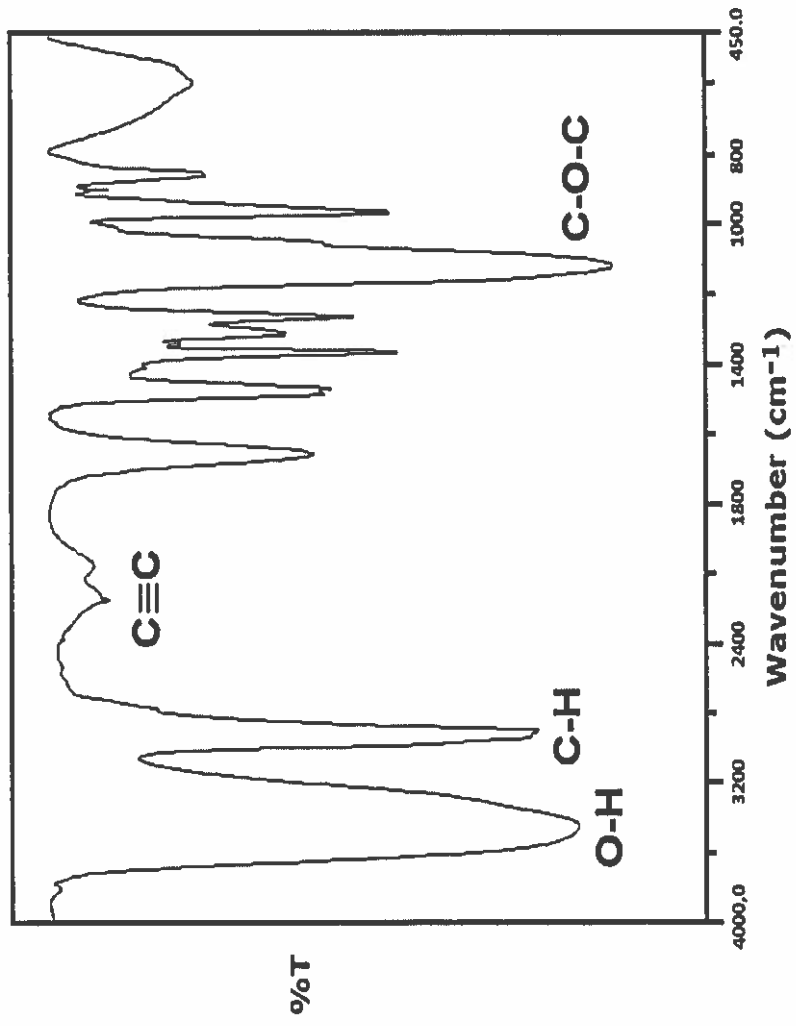
Kod	PEG (g)	Propargil klorür (g)	Trietilamin (mL)	Ürün (g)	Dönüşüm (wt%)
AK-1	10.059 (PEG-1000)	0.780	1.5	9.414	87.9
AK-2	10.001 (PEG-1500)	0.510	1.0	6.213	59.2
AK-3	10.073 (PEG-2000)	0.390	0.8	9.424	90.9
AK-4	10.006 (PEG-3000)	0.260	0.5	9.164	89.8



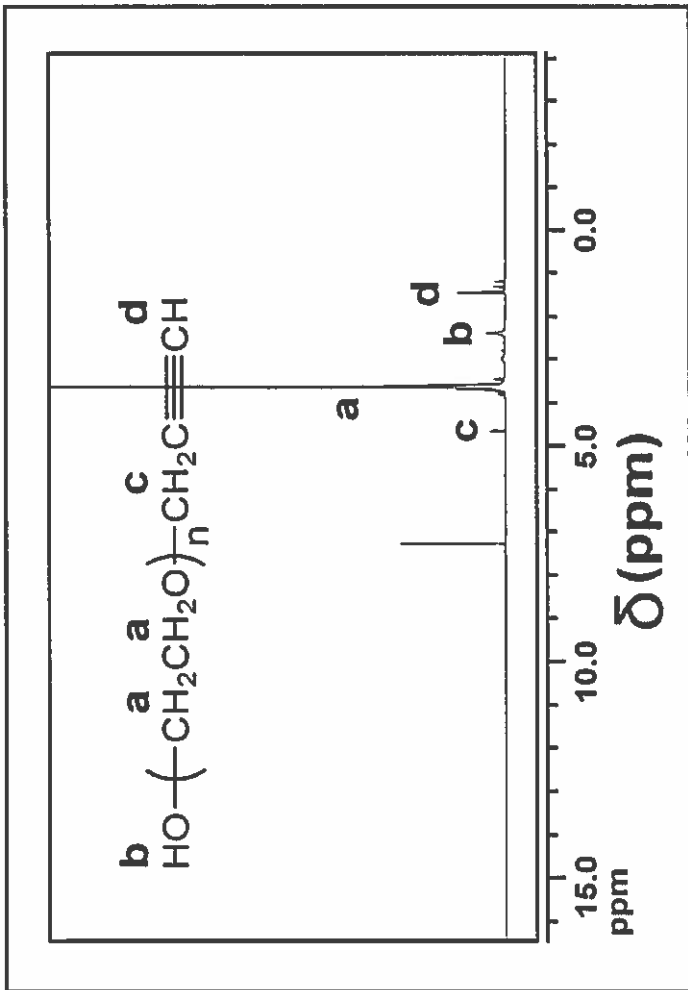
**Ek Tablo 2.** Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-ko-etilen glikol) AAB yıldız tip amfiyolik kopolimerlerin sentezi.

Reaksiyon sıcaklığı: oda sıcaklığı, reaksiyon zamanı: 24 saat, kloroform: 30 mL.

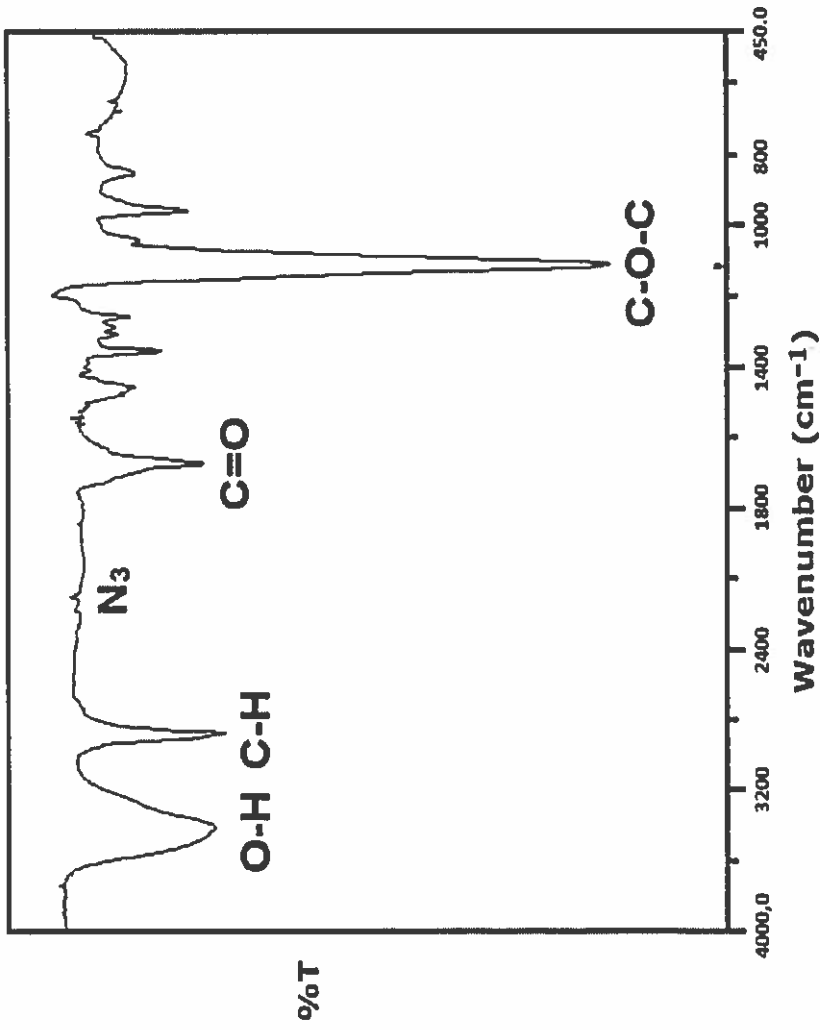
Kod	Propargil-PEG (g)	PCL-N <sub>3</sub> (g)	CuBr (g)	bpy (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (wt %)	M <sub>n,GPC</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>w</sub>	T <sub>d</sub> (°C)
AK-25	5.088	2.501	0.717	1.560	3.894	51.30	2728	1.54	387
(AK-1 Tablo 1)									
AK-47	5.162	1.661	0.478	1.039	3.183	46.62	4250	1.14	381
(AK-2 Tablo 1)									
AK-52	5.097	1.252	0.363	0.781	5.801	91.48	4440	1.58	389
(AK-3 Tablo 1)									
AK-57	5.132	0.833	0.243	0.524	3.578	62.06	7026	1.26	396
(AK-2 Tablo 1)									



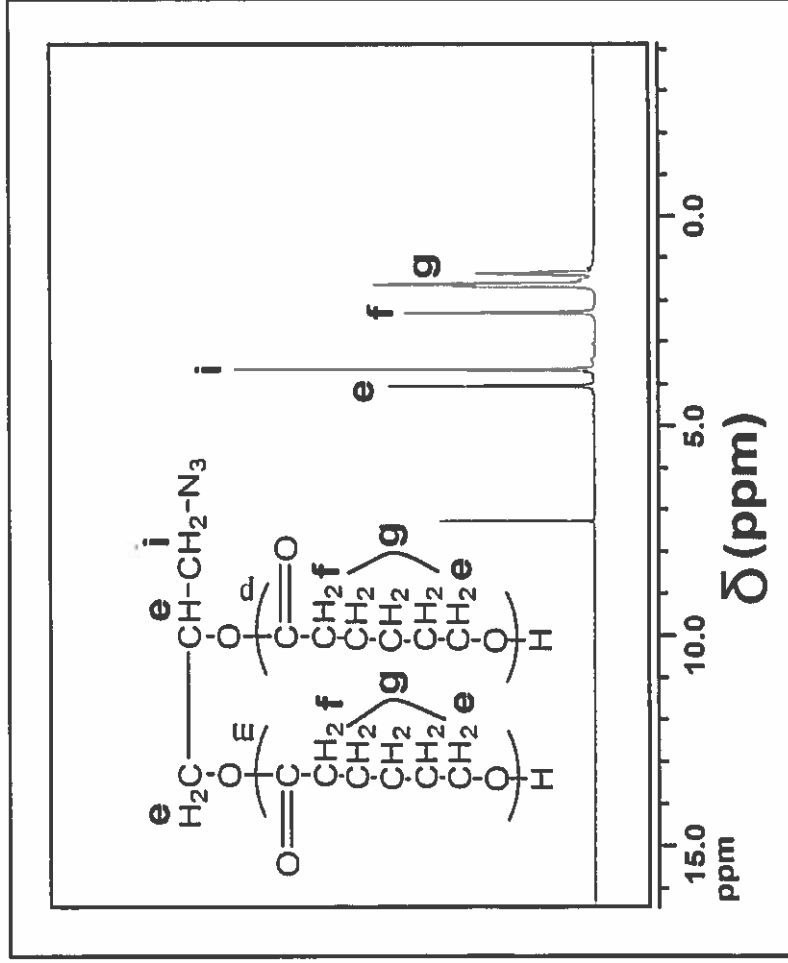
Ek Şekil 1. Propargyl-PEG' in FT-IR spektrumu.



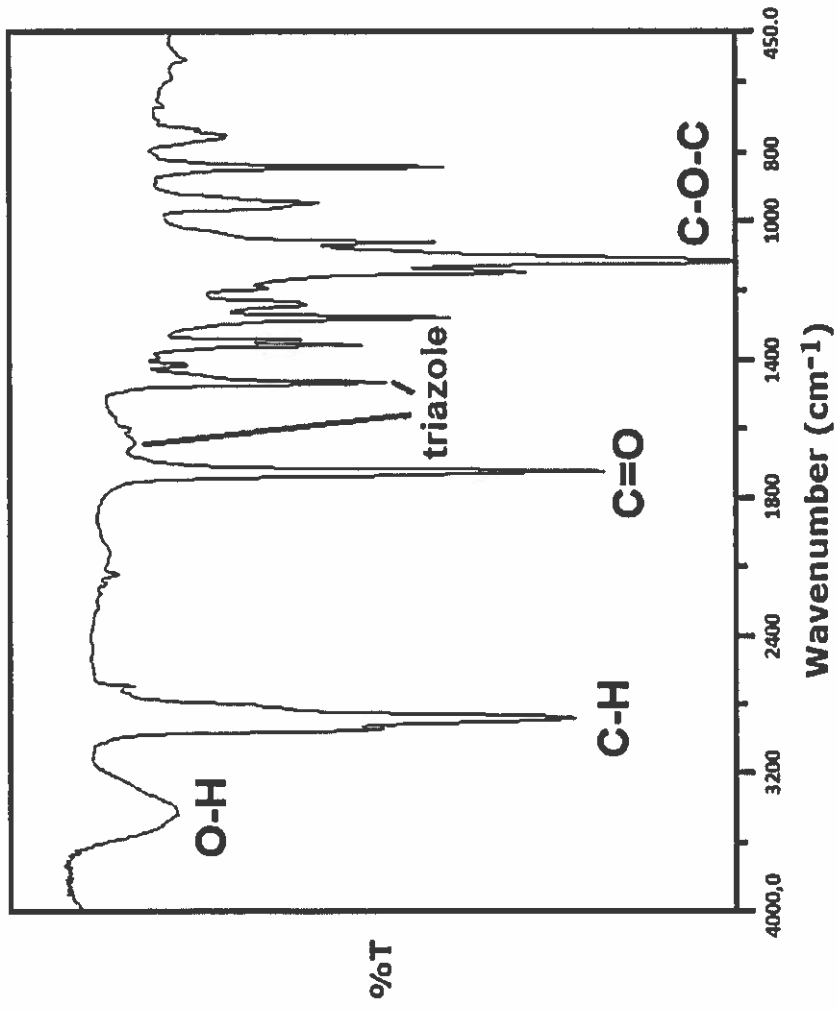
Ek Şekil 2. Propargyl-PEG' in (AK-1) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



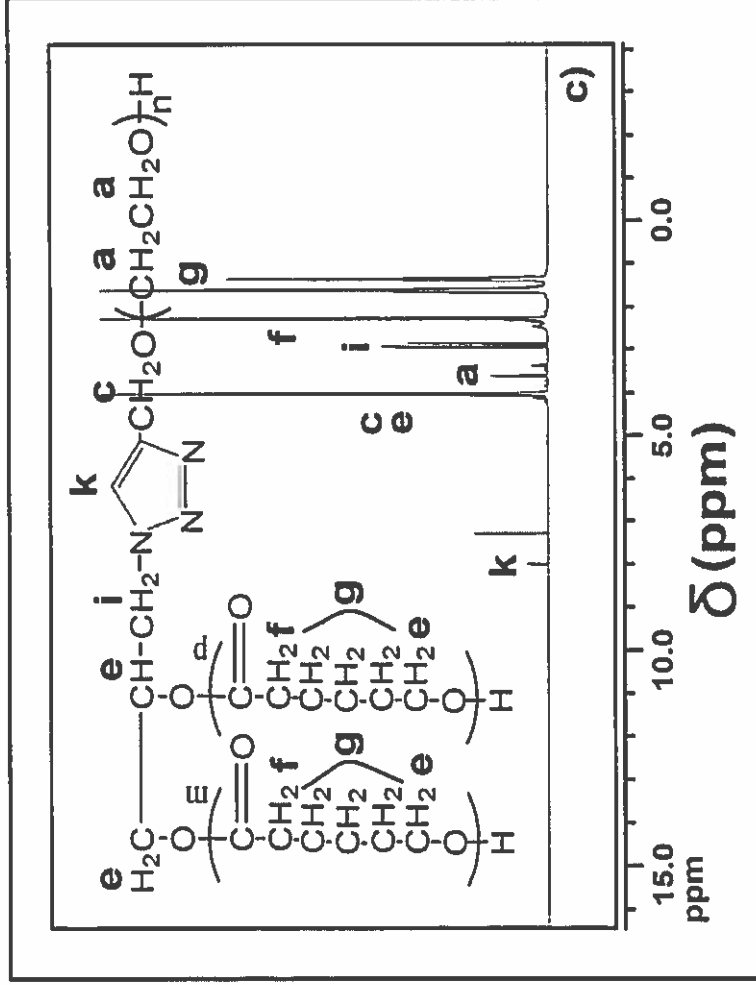
Ek Şekil 3. PCL-N<sub>3</sub>' ün FT-IR spektrumu.



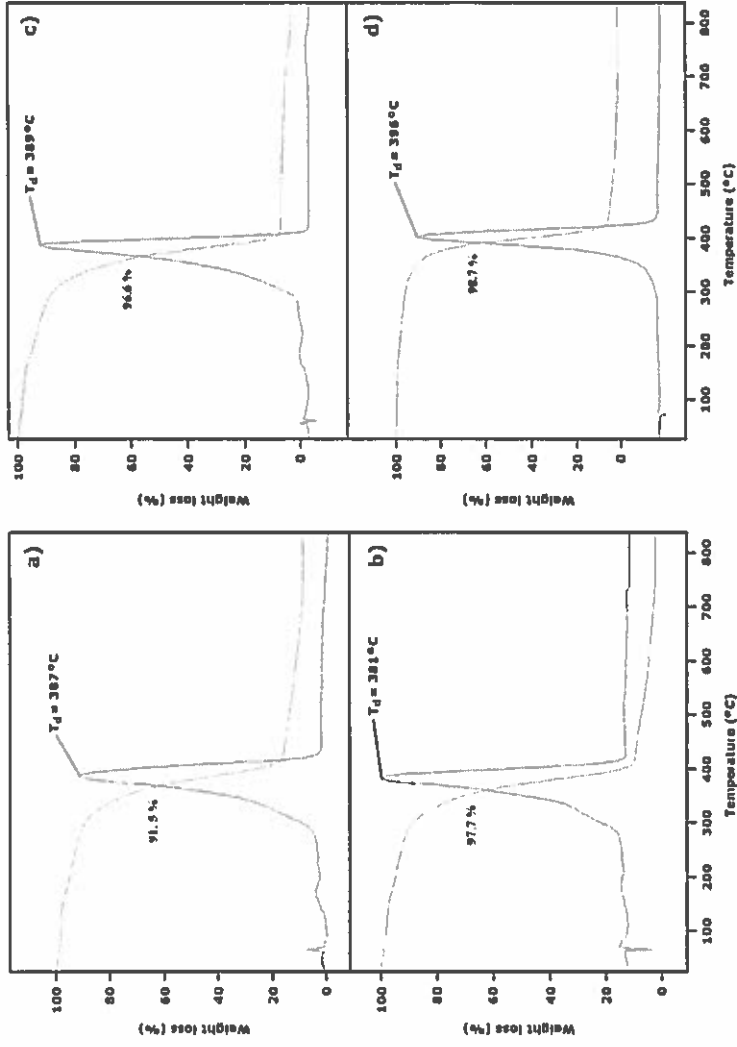
Ek Şekil 4. PCL-N<sub>3</sub>' ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Ek Şekil 5. Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerlerin FT-IR spektrumu.



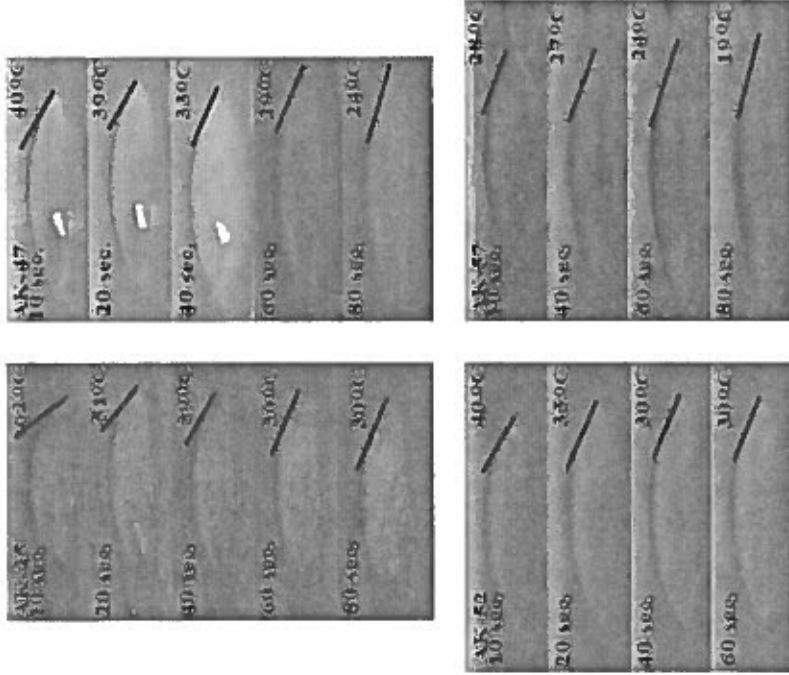
Ek Şekil 6. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Ek Şekil 7. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerlerin TGA Eğrileri (a) AK-25; (b) AK-47; (c) AK-52; d) AK-

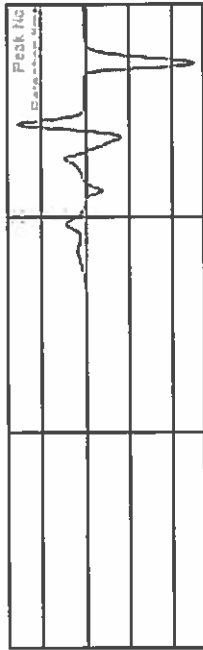
57).





**Ek Şekil 8. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerlerin su damlası deneylerinin fotoğrafları [(a) AK-25; (b) AK-47;**

**c) AK-52; d) AK-57].**



Result of molecular weight distribution (RI)

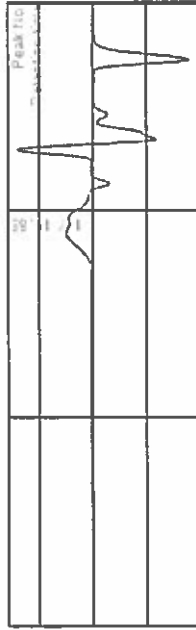
Peak No.	Time (min)	Area (mV)	Height (mV)	Area (%)	Height (%)	Mn	Mw	Mz	Mn+1	Mn+2	Mn+3	Mn+4	Mn+5	Mn+6	Mn+7	
1	2.378	4038	1.843	100	100	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Result of molecular weight distribution (RI)

Peak No.	Time (min)	Area (mV)	Height (mV)	Area (%)	Height (%)	Mn	Mw	Mz	Mn+1	Mn+2	Mn+3	Mn+4	Mn+5	Mn+6	Mn+7	
1	2.378	4038	1.843	100	100	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Peak No.	Retention Time (min)	Height (mV)	Area (mV)	Area (%)	Height (%)	Theoretical Plate	Approx. Molar	Peak No.	Kind of Peak
1	2.378	1.843	4038	100	100	1000	1000	1	Peak

Ek Şekil 9. PCL-N<sub>3</sub>'ün GPC Analiz Diyagramı.



Result of molecular weight calibration (RI)

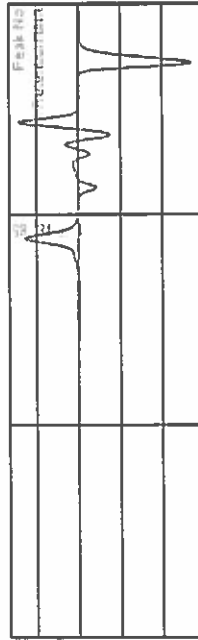
Peak No.	Peak Ht. [mV]	Peak Wt. [mg]	Mn
1	17.10	0.326	2,728
2	18.87	4.170	4,224
3	20.62	460	6,090
4	4.503	497.201	7,973
5	100.000	422.45408	4,224
6	422.45408		4,224
7			1,444
8			1,549
9			1,877

Result of molecular weight calibration (UV)

Peak No.	Peak Ht. [mV]	Peak Wt. [mg]	Mn
1	17.10	0.326	2,728
2	18.87	4.170	4,224
3	20.62	460	6,090
4	4.503	497.201	7,973
5	100.000	422.45408	4,224
6	422.45408		4,224
7			1,444
8			1,549
9			1,877

Peak No.	Retention time [min]	Height [mV]	Area [mV*sec]	Height% [%]	Half Barwidth [sec]	Theoretical Plates	Asymmetry factor	Resolution factor	Kind of peak
1	17.10	0.326	0.326	0.326	0.326	1000	1.000	1.000	Peak
2	18.87	4.170	4.170	4.170	4.170	1000	1.000	1.000	Peak
3	20.62	460	460	460	460	1000	1.000	1.000	Peak
4	4.503	497.201	497.201	497.201	497.201	1000	1.000	1.000	Peak
5	100.000	422.45408	422.45408	422.45408	422.45408	1000	1.000	1.000	Peak

Ek Şekil 10. Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerin GPC Analiz Diyagramı (AK-25).



Result of molecular weight calculation (RI)

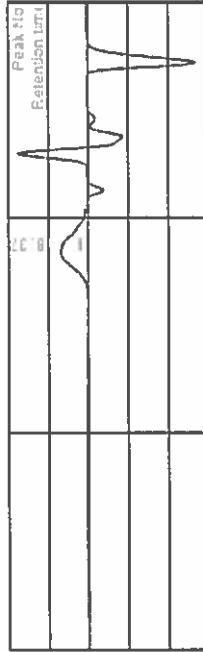
Peak	RT [min]	Area [mV]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	MW
Peak 1	16.860	21.823	4.293	24.633	4.293	M1
Peak 2	18.867	12.741	4.293	12.741	4.293	M2
Peak 3	25.177	0.124	1.040	0.124	1.040	M2+1
Peak 4						M3
Peak 5						M3+1
Peak 6						M2+1+M3
Total						

Result of molecular weight calculation (UV)

Peak	RT [min]	Area [mV]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	MW
Peak 1	16.860	21.823	4.293	24.633	4.293	M1
Peak 2	18.867	12.741	4.293	12.741	4.293	M2
Peak 3	25.177	0.124	1.040	0.124	1.040	M2+1
Peak 4						M3
Peak 5						M3+1
Peak 6						M2+1+M3
Total						

Result (UV)	No.	Retention time [min]	Height [mV]	Area [mV*sec]	Height [%]	Area [%]	Height Barwocm [sec]	Theoretical Plates	Asymmetry factor	Resolution factor	Kind of peak

Ek Şekil 11. Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfifilik kopolimerin GPC Analiz Diyagramı (AK-47).



Result of molecular weight calculation (RI)

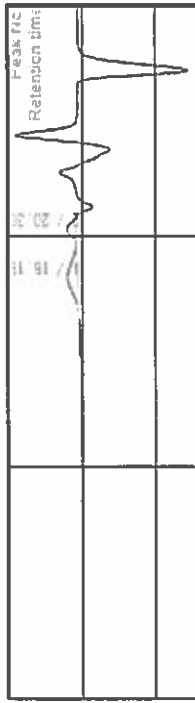
Peak	Start [min]	End [min]	Area [mV*sec]	Height [mV]	Height% [%]	Resolution factor	Asymmetry factor	Kn of peak
Peak 1 Base peak	15.912	16.038	54.723	6.759	100.000	1.591	1.591	1.591
Peak 2	18.375	6.919	460	6.554	741.604	1.591	1.591	1.591
Peak 3	20.822	0.088	460	6.554	100.000	1.591	1.591	1.591
Height [mV]			6.554					
Area [mV*sec]			741.604					
Height% [%]			100.000					
Resolution factor			7335.43273					

Result of molecular weight calculation (RI)

Peak	Start [min]	End [min]	Area [mV*sec]	Height [mV]	Height% [%]	Resolution factor	Asymmetry factor	Kn of peak
Peak 1	15.912	16.038	54.723	6.759	100.000	1.591	1.591	1.591
Peak 2	18.375	6.919	460	6.554	741.604	1.591	1.591	1.591
Peak 3	20.822	0.088	460	6.554	100.000	1.591	1.591	1.591
Height [mV]			6.554					
Area [mV*sec]			741.604					
Height% [%]			100.000					
Resolution factor			7335.43273					

No.	Retention time [min]	Area [mV*sec]	Height [mV]	Height% [%]	Theoretical Plates	Resolution factor	Asymmetry factor	Kn of peak
1	15.912	54.723	6.759	100.000	7335.43273	1.591	1.591	1.591

Ek Şekil 12. Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfiylik kopolimerin GPC Analiz Diyagramı (AK-52).



Result of molecular weight calculation (RI)

Peak 1 Base Peak	[min]	[mV]	[mV]	RI
Peak start	15.418	0.716	34.668	7.626
Peak top	15.197	3.987	7.545	8.507
Peak end	15.623	1.859	1.954	11.136
				13.555
Height [mV]			2.783	8.507
Area [mV <sup>2</sup> /sec]			236.623	0.190
Height% [%]			50.494	1.251
Area%			6305.75631	1.266
				1.232

Peak 2 Base Peak	[min]	[mV]	[mV]	RI
Peak start	15.583	1.622	1.710	626
Peak top	20.306	4.144	690	698
Peak end	20.915	1.195	405	970
				1.041
Height [mV]			2.729	698
Area [mV <sup>2</sup> /sec]			103.653	691
Height% [%]			43.908	1.081
Area%			687.75968	1.087
				1.165

Result of molecular weight calculation (RI)

Peak 3 Base Peak	[min]	[mV]	[mV]	RI
Peak start	16.418	0.716	34.668	2.169
Peak top	15.197	3.987	7.545	6.517
Peak end	20.915	1.195	405	10.720
				13.528
Height [mV]			5.512	6.517
Area [mV <sup>2</sup> /sec]			332.278	8.150
Height% [%]			100.000	1.645
Area%			6516.59699	3.025
				2.073

Result (UV)	No.	Retention time [min]	Height [mV]	Area [mV <sup>2</sup> /sec]	Height% [%]	Area% [%]	Theoretical Plates	Asymmetry factor	Resolution factor	Kind of peak

Ek Şekil 13. Poli(ε-kaprolakton-ko-etilen glikol) yıldız tip amfiylik kopolimerin GPC Analiz Diyagramı (AK-57).

## **ÖZGEÇMİŐ**

1990 yılında Manisa'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmir'de tamamladı. 2008 yılında girdiği Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.