

**Bu tez çalışması FEN-BAP-A-140316-48 numaralı proje ile Giresun Üniversitesi  
Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından  
desteklenmiştir.**

**TC  
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POLİ(EPIKLORHİDRİN-B-ETİLEN GLİKOL) BLOK KOPOLİMERLERİNİN  
'CLICK' KİMYASI YÖNTEMİ KULLANILARAK SENTEZİ**

**CANSU YÖRÜMEZ  
AĞUSTOS-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.

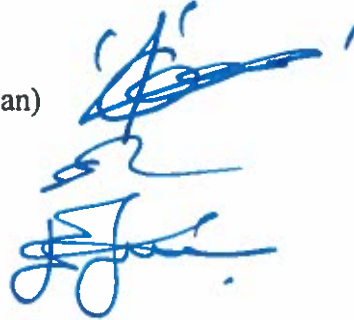
  
Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK  
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK (Danışman)

Doç. Dr. Saim TOPÇU

Yrd. Doç. Dr. Efkan ÇATIKER



## ÖZET

### “CLICK” KİMYASI YÖNTEMİ KULLANILARAK POLİ(EPİKLORHİDRİN-B-ETİLEN GLİKOL) BLOK KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÖRÜMEZ, Cansu

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

AĞUSTOS-2017, 87 sayfa

Bu çalışmada, poli(epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerler, propargil son uçlu poliepioklorhidrin (PECH-propargil) ve farklı molekül ağırlıklarına sahip propiyonil azit son uçlu polietilen glikoller kullanılarak (PEG-N<sub>3</sub>) “click” kimyası yöntemiyle sentezlendi. Bu amaçla önce propiyonil brom son uçlu polietilen glikoller (PEG-Br), farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG’ler (10000 Da, 60000 Da, 4000 Da, 3000 Da ve 2000 Da) ile 3-brompropiyonil klorürün reaksiyonuyla gerçekleştirildi. PEG-N<sub>3</sub>, PEG-Br ile sodyum azidin (NaN<sub>3</sub>) tepkimesinden sentezlendi. PECH-propargil, poliepioklorhidrin ile propargil klorürün reaksiyonuyla elde edildi. En son aşamada ise PECH-propargil ve PEG-N<sub>3</sub> kullanılarak poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Konsantrasyon, çözücü miktarı ve polimerizasyon zamanı gibi reaksiyonu etkileyen temel parametreler değerlendirildi. Elde edilen ürünler nükleer magnetik rezonans spektroskopisi, fourier-transform infrared spektroskopisi, termogravimetrik analiz, jel geçirgenlik kromatografisi ve fraksiyonlu çöktürme [çöktürücü (petrol eteri-mL) /çözücü (THF-mL)] teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** “Click” kimyası, blok kopolimer, poliepioklorhidrin, polietilen glikol, fraksiyonlu çöktürme.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(EPICHLOROHYDRIN-b-ETHYLENE GLYCOL ) BLOCK COPOLYMERS BY “CLICK” CHEMISTRY METHOD

YÖRÜMEZ, Cansu

Giresun University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK

August 2017, 87 pages

In this study, synthesis of poly(epichlorohydrin-b-ethylene glycol) block copolymers were carried out by “click” chemistry of terminally propargyl polyepichlorohydrin ester (PECH-propargyl) and terminally azido polyethylene glycol with different molecular weight (PEG-N<sub>3</sub>). For this purpose, primarily terminally propionyl polyethylene glycols (PEG-Br) were synthesized by the reaction of PEGs (10000 Da, 60000 Da, 4000 Da, 3000 Da, and 2000 Da) and 3-bromopropionyl chloride. Synthesis of PEG-N<sub>3</sub> was carried out by means of reaction PEG-Br with sodium azide (NaN<sub>3</sub>). PECH-propargyl was synthesized by using polyepichlorohydrin and propargyl chloride. Finally, synthesis of poly(epichlorohydrin-b-ethylene glycol) block copolymers were carried out by using PECH-propargyl and PEG-N<sub>3</sub>. The principal parameters such as concentration, amount of solvent, and polymerization time that affect the reaction were evaluated. The characterization of the products was achieved using nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, gel-permeation chromatography, and fractional precipitation [non-solvent (petroleum ether-mL)/solvent (THF-mL)] techniques.

**Keywords:** “Click” chemistry, block copolymer, polyepichlorohydrin, polyethylene glycol, fractional precipitation

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, çalışmalarım konusunda kazandığım bilgi ve birikiminin kaynağı değerli tez danışman Hocam Sayın **Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK**' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımızı FEN-BAP-A-140316-48 kodlu proje ile destekleyen Giresun Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve deney aşamasında yardımlarını esirgemeyen Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına çok teşekkür ederim. Sevgili annem **Sakine YÖRÜMEZ**'e ve babam **Halil YÖRÜMEZ** sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca desteklerini esirgemeye kardeşlerim ve manevi aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLolar DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1.Giriş	1
1.2. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler	3
1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	4
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $M_n$ )	5
1.3.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlık Ortalaması ( $M_w$ )	6
1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması ( $M_v$ )	6
1.4.Polimerizasyon Yöntemleri	6
1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	6
1.4.2. Katılma Polimerizasyonu	7
1.5. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri	7
1.5.1. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonun Özellikleri	9
1.5.2. Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)	9
1.5.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	10
1.5.4. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu	11
1.6. Blok Kopolimerler	11
1.7. CLICK KİMYASI	14
1.7.1. Click Kimyasının Gelişimi	14
1.7.2. "Click" Kimyasının Özellikleri	15
1.7.3. Click Kimyasının Uygulanma Alanları	15
1.7.3.1. Click Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması	15
1.7.3.2. Click Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması	16

1.7.3.3. “Click” Kimyasının ilaç biliminde uygulanması	16
1.7.4. “Click” Kimyasında Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri	16
1.7.4.1 Kolon Kromatografisi Yöntemi	17
1.7.4.2. Çöktürme Yöntemi	17
1.7.5. “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması	17
1.7.5.1. Halka Katılmaları Reaksiyonu	17
1.7.5.2. Nükleofilik Halka Açılması	18
1.7.5.3. Karbonil Kimyası	18
1.7.5.4. Staudinger Reaksiyonu	19
1.7.5.4. Michael Katılma Reaksiyonu	20
1.7.6. “Click” Kimyasının Avantajları	20
1.7.7. “Click” Kimyasının Dezavantajları	20
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	22
2.1. Kullanılan Maddeler	22
2.2. Kullanılan Aletler	22
2.2.1. Rotary Evaporator	22
2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	23
2.2.3. Vakumlu Etüv	23
2.2.4. Hassas Terazi	23
2.2.5. Yağ Banyosu	23
2.2.6. Buz Makinası	24
2.2.7. Soğutucu	24
2.2.8. Saf Su Cihazı	24
2.2.9. FT-IR Spektrofotometre	24
2.2.10. NMR Spektrofotometre	25
2.2.11. Liyofilizatör	25
	25

2.3. Deneylerin Yapılışı	
2.3.1. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 10000 (PEG10000-Br) Sentezi	26
2.3.2. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 6000 (PEG6000-Br) Sentezi	26
2.3.3. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 4000 (PEG4000-Br) Sentezi	27
2.3.4. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 3000 (PEG3000-Br) Sentezi	28
2.3.5. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 2000 (PEG2000-Br) Sentezi	29
2.3.6. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 10000 (PEG10000-N <sub>3</sub> ) Sentezi	29
2.3.7. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 6000 (PEG6000-N <sub>3</sub> ) Sentezi	30
2.3.8. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 4000 (PEG4000-N <sub>3</sub> ) Sentezi	30
2.3.9. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 3000 (PEG3000-N <sub>3</sub> ) Sentezi	31
2.3.10. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 2000 (PEG2000-N <sub>3</sub> ) Sentezi	31
2.3.11. Propargil Son Uçlu Poliepioklorhidrin (PECH-propargil) Sentezi	32
2.3.12. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) Blok Kopolimerlerinin 'Click' Kimyası Yöntemi Kullanılarak Sentezi	33
2.3.13. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	34
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	35
3.1. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikollerin (PEG-Br) Sentezleri	35
3.2. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikollerin (PEG-N <sub>3</sub> ) Sentezi	35
3.3. PECH-propargil Sentezi	36
3.4. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) Blok Kopolimerlerinin 'Click' Kimyası ile Sentezi	36
3.5. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	37
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	38
5. KAYNAKLAR	40
6. EKLER	47
7. ÖZGEÇMİŞ	87



## TABLÖLAR DİZİNİ

<b>Ek Tablo 1.</b> Propiyonil son uçlu polietilen glikollerin (PEG-Br) sentezi.	48
<b>Ek Tablo 2.</b> Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol (PEG-N <sub>3</sub> ) sentezi.	49
<b>Ek Tablo 3.</b> Propargil son uçlu PECH (PECH-propargil) sentezi.	50
<b>Ek Tablo 4.</b> Poli(epiklorhidrin–b-etilen glikol) blok kopolimerlerin ‘click’ kimyası yöntemi kullanarak sentezi.	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Monomer moleküllerinin polimer oluşturma reaksiyonu	1
Şekil 2. Homopolimer	3
Şekil 3. Gelişigüzel kopolimer	3
Şekil 4. Ard arda kopolimer	4
Şekil 5. Graft kopolimer	4
Şekil 6. Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma	8
Şekil 7. Blok kopolimer zinciri	12
Şekil 8. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu	13
Şekil 9. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerleri	13
Şekil 10. Nükleofilik halka açılması	18
Şekil 11. Non- aldol karbonil kimyası	19
Şekil 12. Staudinger reaksiyonu	19
Şekil 13. Michael Katılma Reaksiyonu	20
Şekil 14. Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 10000 (PEG10000-Br) sentezi.	26
Şekil 15. Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 6000 (PEG6000-Br) sentezi.	27
Şekil 16. Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 4000 (PEG4000-Br) sentezi.	28
Şekil 17. Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 3000 (PEG3000-Br) sentezi.	28
Şekil 18. Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 2000 (PEG2000-Br) sentezi.	29
Şekil 19. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 10000 (PEG10000-N <sub>3</sub> ) sentezi.	30
Şekil 20. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 6000 (PEG6000-N <sub>3</sub> ) sentezi.	30
Şekil 21. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 4000 (PEG4000-N <sub>3</sub> ) sentezi.	31
Şekil 22. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 3000 (PEG3000-N <sub>3</sub> ) sentezi.	31
Şekil 23. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 2000 (PEG2000-N <sub>3</sub> ) sentezi.	32
Şekil 24. Propargil son uçlu poliepioklorhidrin (PECH-propargil) sentezi.	32
Şekil 25. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin 'click' kimyası yöntemi kullanılarak sentezi.	33
Ek Şekil 1. PEG10000-Br'nin FT-IR spektrumu (CYa-Ek Tablo 1).	52
Ek Şekil 2. PEG10000-Br'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CYa-Ek Tablo 1).	53
Ek Şekil 3. PEG6000-N <sub>3</sub> 'nin FT-IR spektrumu (CY1.2-Ek Tablo 2).	54
Ek Şekil 4. PEG3000-N <sub>3</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CY1.4-Ek Tablo 2).	55
Ek Şekil 5. PECH-propargil'in FT-IR spektrumu (CY2.1-Ek Tablo 3).	56

<b>Ek Şekil 6.</b> PECH-propargil'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CY2.2-Ek Tablo 3).	57
<b>Ek Şekil 7.</b> Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (CY3.1-Ek Tablo 4).	58
<b>Ek Şekil 8.</b> Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CY3.4-Ek Tablo 4).	59
<b>Ek Şekil 9.</b> Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.1-Ek Tablo 4).	60
<b>Ek Şekil 10.</b> Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.2-Ek Tablo 4).	61
<b>Ek Şekil 11.</b> Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.3-Ek Tablo 4).	62
<b>Ek Şekil 12.</b> Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.4-Ek Tablo 4).	63
<b>Ek Şekil 13.</b> Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.5-Ek Tablo 4).	64
<b>Ek Şekil 14.</b> PEG6000-Br'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CYb-Ek Tablo 1).	65
<b>Ek Şekil 15.</b> PEG4000-Br'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CYc-Ek Tablo 1).	66
<b>Ek Şekil 16.</b> PEG3000-Br'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CYd-Ek Tablo 1).	67
<b>Ek Şekil 17.</b> PEG2000-Br'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CYe-Ek Tablo 1).	68
<b>Ek Şekil 18.</b> PEG6000-N <sub>3</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CY1.2-Ek Tablo 2).	69
<b>Ek Şekil 19.</b> PEG4000-N <sub>3</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CY1.3-Ek Tablo 2).	70
<b>Ek Şekil 20.</b> PEG2000-N <sub>3</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CY1.5-Ek Tablo 2).	71
<b>Ek Şekil 21.</b> PECH-propargil'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CY2.1-Ek Tablo 3).	72
<b>Ek Şekil 22.</b> PECH-propargil'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CY2.3-Ek Tablo 3).	73
<b>Ek Şekil 23.</b> Poli(epiklorhidrin–b-etilen glikol) blok kopolimerlerin GPC analiz diyagramı (CY3.2-Ek Tablo 4).	74
<b>Ek Şekil 24.</b> Poli(epiklorhidrin–b-etilen glikol) blok kopolimerlerin GPC analiz diyagramı (CY3.3-Ek Tablo 4).	75
<b>Ek Şekil 25.</b> Poli(epiklorhidrin–b-etilen glikol) blok kopolimerlerin GPC analiz diyagramı (CY3.4-Ek Tablo 4).	76

## SİMGELER DİZİNİ

mL	Mililitre
Da	Dalton
g	Gram

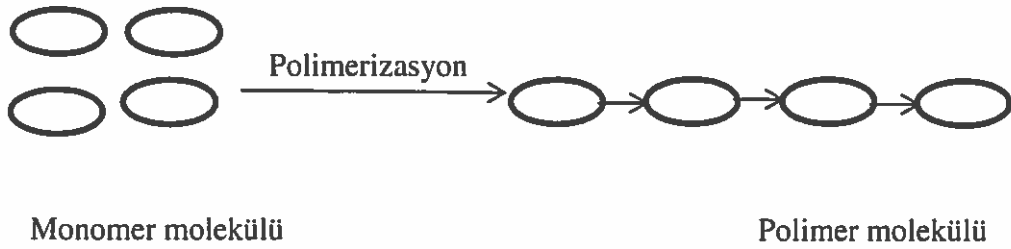
## KISALTMALAR

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
PECH	Poliepioklorhidrin
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

Yunanca'da çok anlamına gelen 'poly' sözcüğü ile parça anlamına gelen 'meros' sözcüğünü birleştiren İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen 'polimer' sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur (1). Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak meydana getirdikleri yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler 'monomer' denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Monomer kelimesi, birbirine kovalent bağla bağlanarak büyük molekül oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal parçasına 'mer', polimer zincirinde tekrarlanan kimyasal birim sayısına da 'polimerizasyon derecesi' denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir (2). Reaksiyonun gösterimi Şekil 1'de gösterildiği gibidir.



Şekil 1. Monomer moleküllerinin polimer oluşturma reaksiyonu

Endüstride ve günlük yaşamda sıklıkla kullanılan polimerler, her alanda karşımıza çıkmaktadır. Poliüretan ev eşyaları, poli(vinilklorür) (PVC) pencere çerçeveleri, polistiren diş fırçaları, akrilik ya da polietilen(tereftalat)(poliester) gömlekler, Kevlar ve Nomex karışımından oluşan kurşun geçirmez yeleklere kadar çeşitli örnekler verilmektedir. (2)

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli olan, kolay şekillenebilen, değişik kullanımlara uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıları değil; makine, kimya ve kimya mühendislerinin, tekstil, endüstri ve fizik

mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da dikkatini çeken materyallerdir (3). Polimerlerin büyük bir grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 yılında Amerika'da üretilen selüloiddir. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi, telefon ahizelerinde ve birçok alanlarda kullanıldı (4). Genel olarak polimerler, sentez yöntemine bağlı olarak kondenzasyon ve katılma polimerleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Kondenzasyon polimerleri, hidroksil, karboksilli asit ve türevleri, amin vb. en az iki farklı fonksiyonlu grup taşıyan bir ya da iki ayrı monomerden elde edilirler. Kondenzasyon polimerinin tekrarlayan birimlerindeki atom sayısı, polimeri oluşturan monomerinkinden daha azdır. Buna karşılık, katılma polimerlerin demonomerin ve polimerdeki tekrarlayan birimlerinin molekül formülleri aynıdır. Dolayısıyla bu tip polimerlerin molekül ağırlığı, kendisini oluşturan monomerlerin toplam ağırlığına eşittir. Katılma polimerleri, genellikle doymamış bağlar içeren ya da halkalı monomerlerden başlayarak sentezlenirler. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Oluşan aktif merkezin cinsine göre de serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılırlar (5). Serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlıca azo ve peroksit başlatıcılarının yanında, kontrollü yasayan polimerizasyon yönteminde öne çıkmaktadır (6). Polimerler zincir yapılarına göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar olarak sınıflandırılırlar. Doğrusal polimerler ana zincirler üzerindeki atomlarda yalnız yan gruplar bulunur. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücüde çözünürler ve defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler. Dallanmış polimerler; ana zincirleri kendi kimyasal yapısına özdeş başka zincir yapılarına kovalent bağlarla bağlanmış dal görünümünde yapılardır. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi üzerinde başka dallarda bulunabilir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genel olarak doğrusal polimerlere daha yakındır. Dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinden farklıdır (7).

Polimerler monomer çeşitlerine göre, homopolimerler ve kopolimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Homopolimer tek tür monomerin polimerleşmesiyle elde edilir.

Kopolimerler ise iki ya da daha fazla monomerin birleşmesi ile oluşmuş polimerlerdir. Kopolimerler zincir boyunca tekrarlayan türlerin dağılımına göre sınıflandırılır. Kopolimerler; gelişigüzel, ard arda, blok ve graft kopolimerler olmak üzere dört başlık altında incelenir. Polimer zincirleri üzerindeki monomerler zincir boyunca dağılmışlarsa bu polimerlere gelişigüzel polimerler denir. Polimer zincirinde eş değer miktardaki iki farklı monomer ardı ardına dizilmişlerse bu tür polimerlere ardarda polimerler denir. Blok kopolimerler, iki ya da daha fazla polimerin uç uca bağlanmasıyla oluşan yapılardır. Graft kopolimerler, aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerden dallanma yaparak polimerleşmesiyle oluşurlar (8).

## 1.2. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler

Monomer çeşitlerine göre polimerler, homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere ikiye gruba ayrılırlar.

**A. Homopolimerler:** Tek bir monomerin polimerleşmesinden elde edilen ve tek tür monomerin tekrarlanan birimini içeren polimerlere homopolimer adı verilir.



Şekil 2. Homopolimer

**B. Kopolimerler:** Polimer molekülü zincirinde birden fazla değişik tekrarlayan birim içeren polimerlere kopolimer denilir. Bunlar zincir düzenleme şekline göre, ardarda, gelişigüzel, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört kısma ayrılırlar.

**i. Gelişigüzel kopolimer:**  ve  iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele dağılmışlardır.



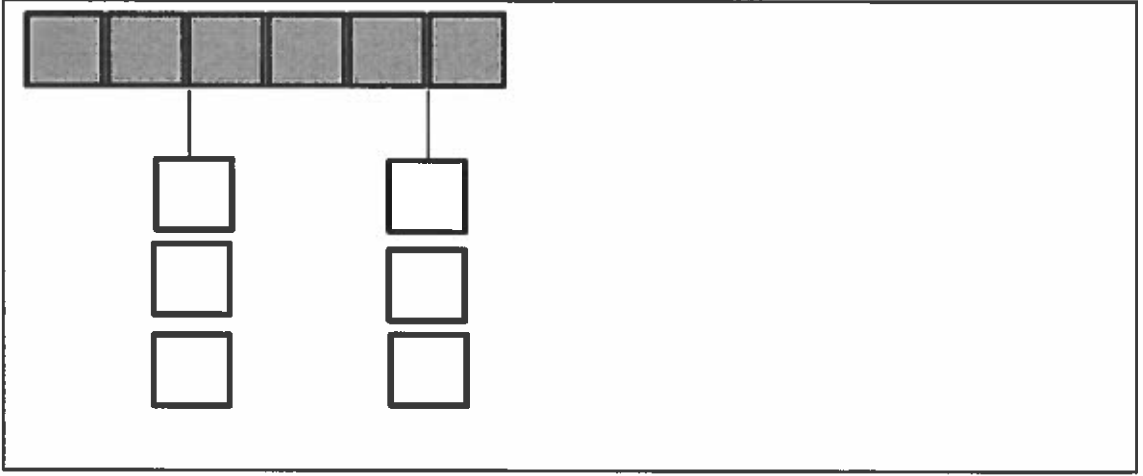
Şekil 3. Gelişigüzel kopolimer

ii. **Ardarda kopolimer:** Bu tür kopolimerlerde iki ayrı cins monomer eşdeğer miktarda ardarda olarak dizilmişlerdir.





Şekil 4. Ard arda kopolimer

iii. **Graft kopolimer:** Bu tür kopolimerler aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesi ile oluşan kopolimerlerdir.



Şekil 5. Graft kopolimer

iv. **Blok kopolimerler:** Bu tür kopolimerler herhangi bir  monomerinden oluşan polimer bloklarının herhangi bir  monomerinden oluşan polimer bloklarına kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen polimerlerdir. Blokların birbirine bağlanma şekline göre farklı tiplere ayrılmaktadır (1,9,10).

### 1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ile Molekül Ağırlığı Dağılımları

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir. Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin



özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir ilkedir. Genelde mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılamaz. Bu nedenle, bir polimerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol kütlelerinin sayısal değeri olmalıdır. Polimerler uçucu olmadıkları, her zaman iyi çözünmedikleri ve büyük moleküllü oldukları için basit bir işlemle molekül ağırlıkları bulunmaz. Ayrıca, hangi mol kütlesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır. Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim kuvveti artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), viskozimetrik ölçüm, ozmotik basınç, son grup analizi, ultrasantrifüj ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir.

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ), viskozite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ ) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır ( $M_z$ ) (1,11,12,).

### 1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $M_n$ )

Çözeltilerde gözlenen buhar basıncının düşmesi, kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi) ve osmotik basınç gibi kolligatif özellikler yalnızca çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri sayıca ortalama molekül ağırlığını verir. Bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam  $W$  ağırlığını, bütün moleküllerin toplam  $N_x$  sayısına bölmekle bulunur.

$$M_n = \frac{\sum w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (\text{denklem 1})$$

Burada  $N_x$ , molekül ağırlığını  $M_x$  ise moleküllerin sayısıdır.

### 1.3.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlık Ortalaması ( $M_w$ )

Işık saçılması, ultrasantrifüj ve sedimantasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdıkları ağırlığı yansıtan yöntemle elde edilir.

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (\text{denklem 2})$$

Burada  $C_x$ , ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin ağırlık konsantrasyonunu,  $W_x$  ağırlığı  $M_x$  olan ise moleküllerin ağırlık kesrini temsil eder.

### 1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması ( $M_v$ )

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

$$M_v = \left[ \sum W_x M_x^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[ \frac{\sum N_x M_x^{\alpha+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{denklem 3})$$

3 nolu denklemde  $\alpha$  bir sabittir.  $\alpha = 1$  için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle,  $\alpha = 0.5 - 0.9$  arasında değerler aldığından,  $M_v < M_w$  olur. Heterojen (polidispers) bir polimer için,  $M_w > M_v > M_n$  şeklindedir. Molekül ağırlığı dağılımını gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi (HI),  $M_w / M_n$  oranı olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değer büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir (1).

## 1.4. Polimerizasyon Yöntemleri

### 1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

İki ya da daha fazla fonksiyonel grubu içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması ve genellikle basit moleküllerin ayrılmasıyla gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu denir.  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$  gibi fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında kondenzasyon polimerizasyonu

gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerlerin olması gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda peş peşe ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Kondenzasyon polimerizasyonunda monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, asit anhidritleri, dikarboksilli asitler ve laktonlar kullanılır(13). Polimerizasyon basamaklı bir yolla ard arda ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli artış gösterir (14). Tepkimeye girenlerden biri tükeninceye kadar devam eder. İyi bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, eşit konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdan iyice uzaklaştırılmalıdır (11).

#### **1.4.2. Katılma Polimerizasyonu**

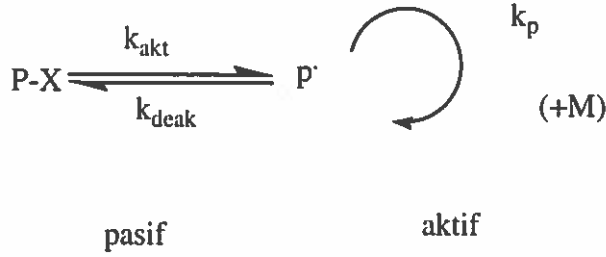
Katılma polimerizasyonu için kullanılan en uygun monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamış molekül birleşerek büyük bir molekülü oluşturur (15). Bu polimerizasyonda aktif merkez oluşturmak için başlangıç aşamasında katalizör kullanılır. Polimerleşme ısı ve ışık yardımıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcı katalizör tarafından oluşturulan aktif merkez ile başlar.

#### **1.5. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri**

İnsanların sıklıkla tercih ettiği klasik radikal polimerizasyonun en önemli avantajı birçok monomerin bu yöntemle polimerleştirilebilmesi ve bu polimerizasyonun verimli koşullarda uygulanabilmesidir. Bu polimerizasyon tekniğinin önemli dezavantajı polimer içeriği ve molekül ağırlığının kontrol edilememesidir. Bundan farklı olarak geniş molekül ağırlığına sahip polimerlerin üretilmesidir(16,17). Son senelerde moleküllerin içeriği incelenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur (16-19).

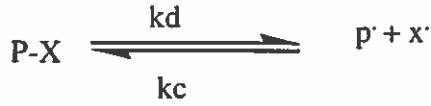
Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerine nitroksit merkezli polimerizasyon (20) atom transfer radikal polimerizasyonu (21) ve tersinir katılmalı-ayrışmalı zincir transfer (22) polimerizasyonu örnek olarak verilebilir. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler

istenilen molekül ağırlığında ve istenilen moleküler şekilde kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretilebilmektedir. Yıldız, petek, fırça, kurtçuk veya graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile sağlanmaktadır (20,30). En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 6'da verilmektedir (47).

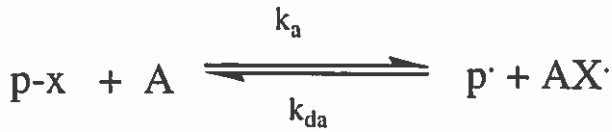


tersinir aktivasyon genel mekanizma

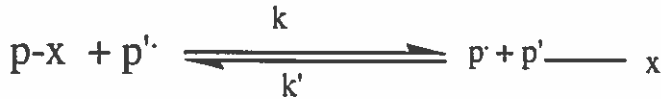
a) Ayrışma- Birleşme (DC)



b) Atom Transfer (AT)



c) Bozulmuş Zincir Transferi (DT)



Şekil 6. Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma

### 1.5.1. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonun Özellikleri

Geleneksel ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu arasındaki en önemli fark ortalama bir zincirin ömrüdür. Geleneksel yöntemlerde zincirler oluşur, çoğalır ve yaklaşık olarak bir saat içinde tükenirler. Bu süre içerisinde zincir uzatma, son grup fonksiyonelliği veya monomer takviyesi gibi herhangi bir etki söz konusu değildir. Diğer yandan, kontrollü şartlar altında, zincirin büyümesi uzun süre devam eder ve bu da makromoleküler mühendisliğe uygun şartlar sağlar. Yeterince küçük makroradikal derişimi ve yeterince uzun çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzunluğuna olanak sağlar. Bu da aktif serbest radikaller ile değişik geçici tür zincirler arasındaki denge ile mümkündür. Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sisteminde radikallerin derişimi geleneksel sistemlerle benzerdir, yani toplam polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derişimi benzerdir. Buna karşılık, kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür (genellikle  $< 10\%$ ). Sonuç olarak, çoğu zincir pasif (geçici) tür durumunda bulunduğu ve radikaller düşük derişimde olduğu için bütün zincirler yaklaşık olarak aynı zamanda büyümeye başlar. Böylece zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapılar ve blok kopolimer sentezlemeye imkân verecek şekilde büyümesi mümkündür (4, 31).

### 1.5.2. Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminde pasif olan polimerik alkoksiaminler  $k_d$  hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere parçalanırlar. Daha sonra nitroksitle yeniden birleşerek ( $k_c$ ) denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu küçük adımlarla büyüyen nitroksit yavaşça azalan çoğalan radikal derişimi ile karakterize edilir. Aynı zamanda monomerin ilave edilmesi ile çoğalma adımı ( $k_p$ ) gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise bitiş adımı ( $k_t$ ) meydana gelir. NMP genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Fakat değişik yapıdaki başlatıcıların kullanılması ile farklı yapılarda polimerlerde sentezlenmektedir.

### 1.5.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Son zamanlarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü / yaşayan polimerizasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerizasyon, kontrollü / yaşayan sisteme dönüştürülerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine imkan sağlamaktadır. Yaşayan polimerizasyonlar zincir büyüme polimerizasyonlarıdır, tersinir olmayan zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının olmadığı anlarda gerçekleşirler. Başlangıç monomer / başlatıcı oranı değiştirilerek sentezlenen polimerin ortalama molekül ağırlığı ayarlanabilir ve dar bir molekül ağırlığına sahip olması sağlanabilir. Yaşayan polimerizasyon tekniklerinden biri olan atom transfer radikal polimerizasyonun (ATRP) başlangıcı, organik reaksiyonlarda uygun bir şekilde kullanılmış olan atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır.

ATRP diğer yaşayan radikal sistemleri ile kıyaslandığı zaman daha basit, daha ucuz ve kontrollü radikal polimerizasyonları için daha uygun bir yöntemdir. ATRP reaksiyonları ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek verimli polimerler elde edilebilmektedir.

ATRP diğer yaşayan radikal sistemleri ile kıyaslandığı zaman daha basit, daha ucuz ve kontrollü radikal polimerizasyonları için daha güzel bir yöntemdir. ATRP reaksiyonları ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek verimli polimerler sentez edilebilmektedir. (32).

ATRP reaksiyonlarında oksijen, difüzyon kontrollü radikal oksijen reaksiyonlarına ek olarak katalizör olarak kullanılan Cu (I)'i Cu (II)'ye tersinmez olarak dönüştürmesiyle (redoks birleşmesiyle oluşan katalizör kompleksini yükseltgeyerek) katalitik aktivitenin ortadan kaybolması sonucu polimerizasyonun durmasına neden olmaktadır. Bu yüzden reaksiyonlar inert (azot, argon atmosferleri gibi) ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır. ATRP, kontrollü ortamda çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı polimerleşme metotlarından biridir. ATRP çoğunlukla kütle ya da susuz ortamlarda uygulanmaktadır (33).

#### 1.5.4. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu

Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri arasında daha geç ortaya çıkan, günümüze daha yakın bir geçmişe sahip olan tekniktir. 1998 yılında Rizzardo ve çalışma arkadaşları RAFT adını verdikleri polimerizasyon tekniğini ortaya çıkarmışlardır (34).

RAFT ve tekniği ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer dağılımına sahiptir(18,35-29). RAFT için kullanılan ayrışan R grubu genellikle,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$   $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$ ,  $-\text{CH}_2(\text{Ph})\text{COOH}$ , gibi gruplar olabilir. R grubunun ayrışabilirliği kararlılığın ve R' radikallerinin oluşmasıyla artar. Örneğin,  $\text{CH}_3$  çok zayıf ve  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$  de çok iyi derecede homolitik ayrışan bir gruptur. RAFT yöntemi kontrollü radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi zor olan (met)akrilik asitler, akrilamidler ve vinil asetat gibi değişik monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılabilir. Oldukça geniş polimerizasyon şartları kullanılabilir.  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda, birçok farklı çözücü ile (su da olabilir) ve kütle (bulk), emülsiyon ve süspansiyon gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir (29). RAFT yöntemi, dönüşümle orantılı şekilde artan molekül ağırlığına, düşük heterojenlik indislerine ve birinci mertebeden kinetik denkleme sahip tipik bir yaşayan radikal polimerizasyonu yöntemidir.

#### 1.6. Blok Kopolimerler

Blok polimerizasyonu monomerlerin direkt veya çok az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Basamaklı polimerizasyona uğratılan 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 (9).

Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uç uca kimyasal olarak bağlanmış şeklidir(36). Bu zincir parçaları ana zincir boyunca birbirini izlerler (Şekil 7). Oysa graft kopolimerlerde bir monomerden oluşan zincir ikinci monomerden oluşan ana zincir üzerine eklenir (37).

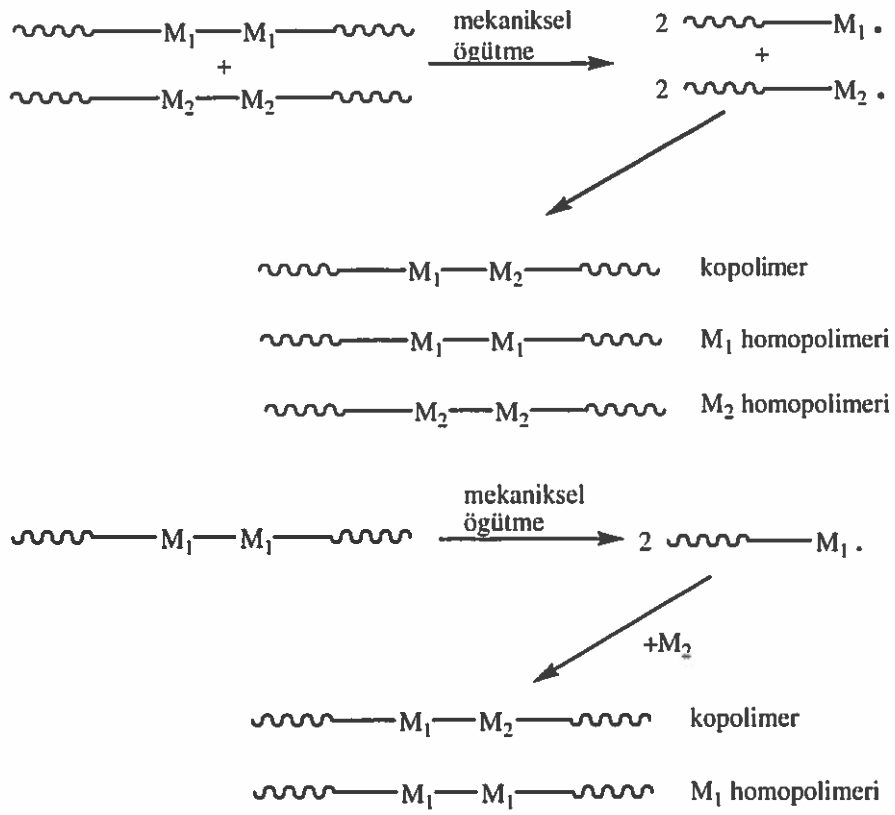


**Şekil 7.** Blok kopolimer zinciri

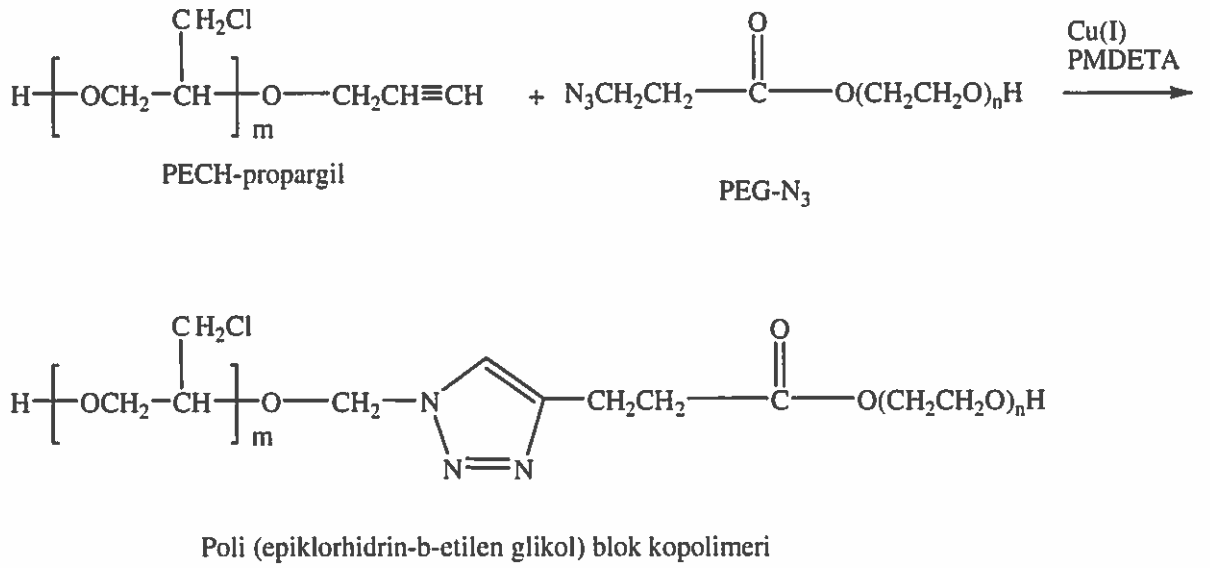
Blok kopolimerlerin özellikleri, her iki homopolimerin veya rastgele kopolimerlerin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri daha dikkat çekicidir. Bu nedenle, yapılan kopolimerlerde homopolimer veya başka maddelerin olmaması istenir. Yapılan çalışmalar sonucunda çok sayıda blok kopolimer sentezi yapılmıştır (38-39).

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.





Şekil 8. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu



Şekil 9. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerleri

## 1.7. CLICK KİMYASI

### 1.7.1. Click Kimyasının Gelişimi

Tarihte ilk olarak 2000'li yıllarda ortaya çıkan "click" kimyası American Chemical Society yıllık toplantısında Dr. Barry Sharpless ve çalışma arkadaşlarının ortaya koyduğu bir kavramdır. Daha sonra buna benzer yayınların sayısındaki artış ile büyük ilerleme sergilemiştir (30). Click kimyasının temelleri kurulduğundan bu yana, bu duyarlı ve hassas kimyasal yaklaşımın uygulamalarını içeren yayınların miktarı fark edilir ölçüde artmıştır. Nanomalzeme, biyoloji, kimya, ilaç sanayi ve tıp olmak üzere çeşitli bilimlerde kullanılmaya başlanmıştır. İnsanların kişisel bakış açıları ve incelemeleriyle yeni ufuklar açacağı da kesinleşmiştir (40). "Click" reaksiyonu kovalent molekülleri bağlamak için yaygın ve güvenilir yöntemlerden biri haline gelmiştir (41-43). Click kimyası; yaygın kullanım alanı, yüksek verimi, kromotografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen, etken maddesi olmayan, yan ürünleri ve stereospesifik bir reaksiyon olarak tespit edilmiştir. Gerekli karakteristik aşamalar, basit reaksiyon koşulları, başlangıç materyal ve reaksiyona giren maddelerin kolay bulunur olması, çözücü kullanılmaması veya kullanılan çözücünün ortamdan kolayca uzaklaştırılması ve basit yöntemlerle ürünün izolasyonunu kapsar (44).

"Click" tipi reaksiyonlarının yaygın kullanım alanlarına sahip olacak öncülüğü yapması ile, Huisgen prosesinin çeşitli metal katalizleri (Ru, Ni, Pt, Pd ve Cu(I)) yardımıyla önemli ölçüde hızlandırılması ve verimli hale getirilmesi (verim > % 95) ile sağlanmıştır. Bu gaye de kullanılan en yaygın katalizör Cu(I)' dir. Sharpless tipi "click" reaksiyonu metal katalizör eşliğinde uç grup C-C üçlü bağ, C-N bağları, alkil-aril-sülfonil-azid fonksiyonelleri arasında gerçekleşerek ve ilgili fonksiyoneliteye bağlı olarak 1,2,3-triazole, tetrazole veya 1,2-oksazol oluşumuna neden olur. "Click" kimyası adı altında toplanan bu reaksiyonlar 20 kcal/mol' lük düşük reaksiyon entalpileriyle tanımlanır ve bu düşük enerji değeri reaksiyonların yüksek verimle, basit reaksiyon koşullarında, kısa süre içerisinde yüksek verimlilik ile gerçekleşmesine neden olur (45). CuAAC reaksiyonu su, etanol, tert-bütül alkol vb. gibi çeşitli çözücüler içinde gerçekleştirilir (46).

### 1.7.2. “Click” Kimyasının Özellikleri

“Click” kimyası reaksiyonu son yıllarda sıkça gündeme gelen, geçmişi 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları (41) tarafından sağlamaştırılan “click” kimyası kimya dünyasına yeni bir soluk getirmiştir.

“Click” 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.

“Click” 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 (48, 49).

### 1.7.3. Click Kimyasının Uygulanma Alanları

Click kimyasının uygulanma alanları üç ana başlık altında incelenmiştir.

#### 1.7.3.1. Click Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması

Biyokonjugasyon, kimya ve moleküler biyoloji gibi geniş bilim alanını kapsar. Biyokonjugasyon teknikleri genellikle bir biyomolekül iskeletine sentetik basamakların kovalent bağlar ile bağlanmasını kapsamaktadır. Örneğin, proteinlerin ve nükleik asitlerin ligandlar, şelatlar, radyoizotoplar ve benzer uçlar tarafından modifikasyonunu içerir. Biyokonjugasyon canlı sistemindeki biyomoleküllerin belirlenmesine yardımcı olur. Hala, bu yöntem ile yapılmış sadece birkaç reaksiyon ispatlanmıştır. “Click” kimyası biyokonjugasyonun bilimsel gelişiminde başvurulan en son tekniklerden birisidir.

### **1.7.3.2. Click Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması**

Dendrimerler malzeme ve ilaç biliminde uygulanması ve birbiri ile benzer olmayan özellikleri ile ilgiyi üzerinde tutmaya devam eden sentetik moleküllerdir. Dendrimer sentezi çok uzun yıllardan bu yana yapılmasına rağmen, saflaştırmadaki zorlukları ve saf olmayan ürünlerin kromatografik ayrımının uzun sürmesi gibi problemler hala devam etmektedir. Bu problemler bir dereceye kadar Cu(I) katalizli click kimyasının dendrimer sentezine uygunluğu ile giderilebilir. Click kimyası temelli dendrimerin ilkörneği Fokin ve arkadaşları tarafından sentezlendi. Fokin, birbirinden ayrı kolları, azid anyonu ile süstitüsyondan sorumlu, değişken bir klor grubu içeren bir bis-alkinil iskeleti üzerinden ardışık click reaksiyonları ile ilk defa sentezlendi. Az verimli dönüşümler, bir polimerin yapısında reaksiyon ortamının sterik ulaşılmazlığının bir sonucu olarak tamamlanmamış reaksiyonlardan kaynaklanır. Click reaksiyonunu kullanarak Haddleton ve arkadaşları neoglikopolimer sentezini gerçekleştirmiştir (40).

### **1.7.3.3. “Click” Kimyasının ilaç biliminde uygulanması**

“Click” reaksiyonları ilk önce ilaçları keşfetmek amacıyla kullanılmıştır. Elde edilmek istenilen uygun özelliklere sahip olan basit bileşiklere büyük araştırmalar sonucunda ulaşılabilir (50). CuAAC basit yapı bloklarını ve yeni bileşiklerin büyük arşivlerini oluşturmak için alt basamak görevi gören basit bir bağlanma reaksiyonudur. Bu reaksiyon koruyucu gruplara gerek kalmadan ve sulu çözelti içinde çalışması için çeşitli şekillerde uygulanmış ve yapı bloklarının kullanımına uygun hala getirilmiştir. Bu şekilde istenilen verimli bir yöntem yani “click” kimya ile insanda bulunan R-1,3-fukosiltransferaz yeni bir inhibitörü nanomolar afinite ile bilinen ilk önleyicisi keşfine yol açmıştır (51).

### **1.7.4. “Click” Kimyasında Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri**

Birkaç yıl içinde “click” kimya kavramı tartışmasız başarı sağlamasına rağmen bu kavram ile ilişkili birkaç sınırlama hala vardır. Çünkü “click” reaksiyonları özünde

sınırlıdır. En çok tercih edilen “click” reaksiyonu CuAAC reaksiyonudur. Ancak bu reaksiyonun olumsuz bir özelliği olarak sitotoksit olan Cu kalıntısı taşıdığına inanılıyor. “Click” reaksiyonları canlı sistemlerde kullanılabilmesi için bakırın ortamdaki tamamen uzaklaştırılması gerekir, aksi takdirde yüksek bakır emme hepatit, nörolojik ve renal rahatsızlıklar gibi fizyolojik yan etkilere sebep olduğu bilinmektedir. Polimerlerdeki büyük dezavantaj katalizör kalıntılarının polimerin endüstriyel kullanımını engellemesidir. ‘Click’ reaksiyonlarında çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri ile saflaştırma işlemleri yapılır (52).

#### **1.7.4.1 Kolon Kromatografisi Yöntemi**

Bu yöntemde, polimerizasyon sonucunda oluşan atık katalizörleri uzaklaştırmak için polimer önce THF’de çözülür ve daha sonra alümine bir kolondan geçirilir (1).

#### **1.7.4.2. 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 uygun ve daha verimli sonuçlar verir (1).

### **1.7.5. “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması**

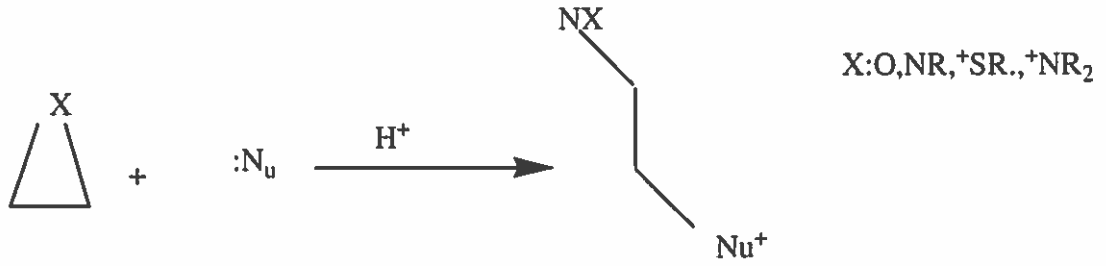
“Click” reaksiyonu özelliklerine göre beş ana başlık altında incelenmektedir (53).

#### **1.7.5.1. Halka Katılmaları Reaksiyonu**

Bu reaksiyonda azidlerden triazol eldesi için alkinler ile reaksiyona sokulur. Reaksiyon Hüsgen 1,3-dipolar siklokatalım ve Diels-Alder reaksiyonu olarak ikiye ayrılmıştır (54, 55).

### 1.7.5.2. Nükleofilik Halka Açılması

Bu reaksiyonda aziridinler, epoksitler, siklik sülfatlar, aziridinyum iyonları vb. gibi gergin heterosiklik elektrofillerin halka açılması anlamına gelir (56). Bu heterosikliklerin “click” 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 (56). Nükleofilik halka açılması reaksiyonu şekil 10’da verilmiştir.

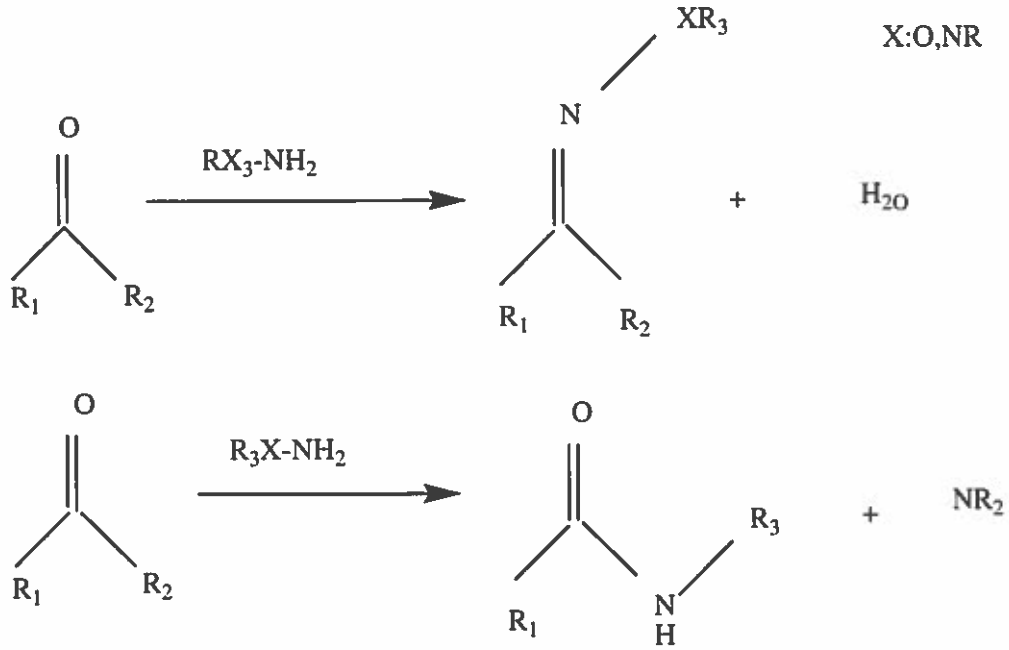


Şekil 10. Nükleofilik halka açılması

### 1.7.5.3. Karbonil Kimyası

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

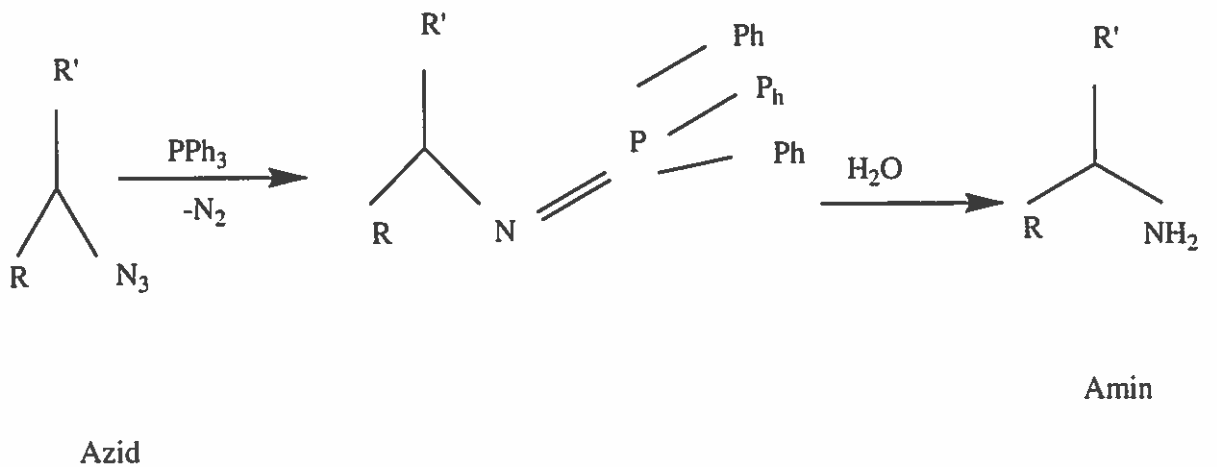
Aldol tipi karbonil reaksiyonlar ise genellikle düşük termodinamik gücüne sahiptirler. Bu sebeple reaksiyon süresi daha uzun ve yan ürün oluşturma ihtimali yüksektir. Bu nedenle bu reaksiyonlar “click” reaksiyonları olarak kabul edilmezler (54, 56). Non-aldol karbonil kimyası reaksiyonları aşağıdaki Şekil 11’de verilmiştir.



Şekil 11. Non- aldol karbonil kimyası

#### 1.7.5.4. Staudinger Reaksiyonu

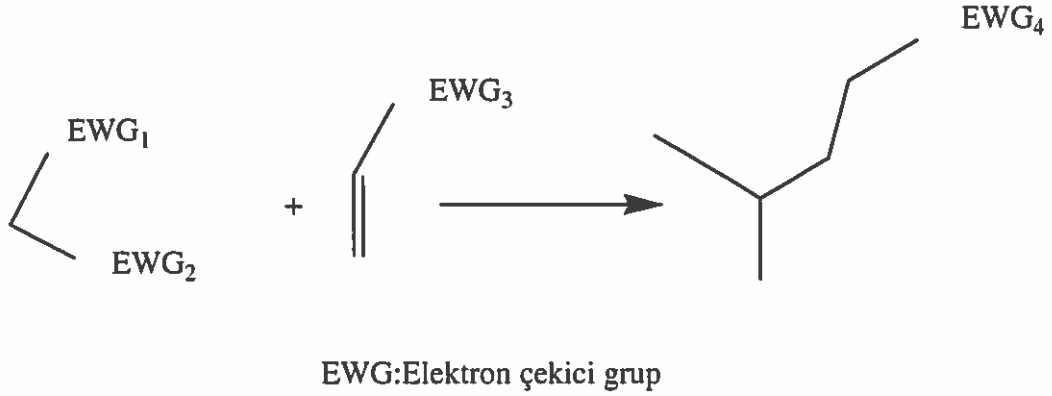
Azidler hidrojenasyon ile aminlere dönüştürülür. Staudinger reaksiyonunun diğer ihtimali çok hafif azid azaltılmasıdır. Bir çok çeşit kolayca azid hazırlama reaksiyonu olduğu gibi Staudinger reaksiyonu N<sub>3</sub>-den septon olarak NH<sub>2</sub> kullanımını uygun bulur (57-58). Staudinger reaksiyonu Şekil 12’de gösterilmiştir.



Şekil 12. Staudinger reaksiyonu

#### 1.7.5.4. 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. (58, 59). Michael Katılma Reaksiyonu Şekil 13'de gösterilmiştir.



Şekil 13. Michael Katılma Reaksiyonu

#### 1.7.6. “Click” Kimyasının Avantajları

Genellikle sulu ortamlarda oluşurlar ve bu sayede hiç bir yan ürün vermezler. Kısa reaksiyon süresi, yüksek verim ve yüksek saflık ile maliyeti uygun etkili bir yöntem olan “click” reaksiyonunda hiçbir koruma grupları yoktur ve yapısal belirsizlikler olmadığı için gereksiz arıtmalar yöntemleri kullanılmadan uygulanan bir yöntemdir (54, 60, 61, 62).

#### 1.7.7. “Click” Kimyasının Dezavantajları

Büyük dezavantajlarından biri alkin homo bağlanmasıdır. Alkinler yerine azid başka alkin ile reaksiyona girebilir. “Click” reaksiyonunun etkili bir şekilde gerçekleşmesi



için alkin ile azid bir alkil zincirin terminal pozisyonunda olmalıdır. Tornoe ve ark. sterik olarak engellenmiş bir azid daha yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun süreli reaksiyon ile tepkimeye girmekte yetersiz kaldığını buldular. Bazı “Click”kimya reaksiyonları vitroyla uyumlu olmayabilir bakır gibi metal katalizörler gerektirir. Aşırı bakır hepatit, nörolojik ve renal hastalıklar gibi fizyolojik yan etkilere de sebep olmaktadır. Başka bir dezavantaj ise bazı azid türevlerinin istikrarlı olmasıdır. 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 (54, 60).

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler

1. 3-Bromopropiyonil klorür Aldrich ürünüdür.
2. Sodyum azid ( $\text{NaN}_3$ ) Sigma-Aldrich ürünüdür.
3. Dietil eter ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) Carlo Erba ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
4. Azot gazı Habaş A.Ş. ürünü olup Erkuloğlu A. Ş.' den alındı.
5. Saf su.
6. N,N-dimetilformamid (DMF),  $[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]$ , Sigma-Aldrich ürünüdür.
7. Kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) Aldrich ürünü olup saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
8. Polietilen glikol (PEG) Merck ürünü olup, çeşitli molekül ağırlıklı olanları kullanıldı.
9. Trietilamin (TEA), ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ ), Merck ürünü olup, saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.
10. Propargil klorür ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$ ) Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
11. Bakır (I) bromür ( $\text{CuBr}$ ) %98 Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
12. Etanol, Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
13. Metanol Kimetsan ürünü olup saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
14. Petrol eteri Merck ürünüdür.
15. N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilentriamin (PMDETA) Sigma-Aldrich ürünüdür.
16. Poliepioklorhidrin (PECH) Sigma-Aldrich ürünüdür.

### 2.2. Kullanılan Aletler

#### 2.2.1. Rotary Evaporator

Büchi R3 model olup, dönen buharlaştırıcı bir balon kullanılarak çözücülerin buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması amacıyla kullanıldı. Su banyosu sıcaklığı 20-

180°C arasındadır. Dönme hızı 20-280 rpm 'dır. 10 mbar'dan daha düşük bir vakumla kontrollü olarak çözücünün uzaklaştırılması için uygundur.

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

Dragon MS7-H550-Promodel ısıtıcıli magnetik karıştırıcı kullanıldı. Sıcaklık ve devir sayısı ayarlanabilir. Çözeltinin tamamen karışması amacıyla içine magnet atılır ve manyetik karıştırıcının üst tarafına konulur. Isıtıcıli magnetik karıştırıcı çalıştırılır ve kısa zamanda maddenin bütünüyle karışması sağlanır.

### **2.2.3. Vakumlu Etüv**

Wisd model kurutma işlemlerini gerçekleştirmek için kullanıldı. Homojen sıcaklık dağılımı sağlar ve arta kalan çözücüyü uzaklaştırır. Vakumlu etüv, vakum ve ısıyı aynı anda kontrol edebilme imkanı sağlar. Gözetleme camı sayesinde cihaz içindeki numunelerin takibi yapılabilmektedir.

### **2.2.4. Hassas Terazi**

Shimadzu ATX224 model olup, madde miktarını belirleme amacıyla kullanıldı. Çok düşük miktarları bile tartmakta kullanılan terazilerdir. 10 mg - 220 g arası ölçüm yapmaktadır.

### **2.2.5. Yağ Banyosu**

PEG-N<sub>3</sub> sentezi reaksiyonlarında kullanıldı. Isıtıcıli magnetik karıştırıcının üzerine konularak sıcaklığın homojen dağılımı sağlandı. Cam balon içinde gerçekleşen reaksiyonların sıcaklığı yağ banyosu sayesinde olmuştur.

### **2.2.6. Buz Makinası**

Scotsman AF100 model olup, buz elde etmek amacıyla kullanıldı. Bu makinenin çalışma prensibi şöyledir: Önce su püskürtülür daha sonra su tankına dolan suyu, su pompası aracılığıyla soğutmanın olduğu kısma sürekli su püskürterek buz oluşumu sağlanır.

### **2.2.7. Soğutucu**

Arçelik marka olup soğutma işlemlerinde kullanıldı. Sentezlenen ürünlerin dietil eter içinde çöktürme işlemi buzdolabındaki derin dondurucu içerisinde gerçekleştirildi.

### **2.2.8. Saf Su Cihazı**

Nüve marka NS 108 model olup, saf su elde etmek için kullanıldı. Suyu, bünyesinde çözünmüş olabilecek iyonlardan ayırıp, kimyasal olarak saflaştırmak için kullanılan bir alettir. Suda bulunan yabancı kimyasal bileşik ve partikülleri damıtma (buharlaştırıp soğutma işlemi) vasıtasıyla ayırıştıran ve sadece yapısı H<sub>2</sub>O olan saf su oluşturan cihazlardır.

### **2.2.9. FT-IR Spektrofotometre**

Jasco FT/IR 6600 model olup, sentezlenen PEG-Br, PEG-N<sub>3</sub>, PECH propargil ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı. Infrared spektrofotometresinde kullanılan ışık kaynağı infrared ışınması yayan ve elektrikle 1600-200 K kadar ısınabilen sert katı maddelerdir. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın, madde ile etkileştikten sonra algılayıcılar vasıtasıyla algılanır ve bilgisayar tarafından ölçülebilecek anlamlı sinyallere çevrilir.

### **2.2.10. NMR Spektrofotometre**

Bruker Ultra Shield Plus markalı olup, Ultra long hold time 400 MHz NMR spektrometresi sentezlenen bileşiklerin yapısının anlaşılmasında kullanıldı. NMR spektroskopisinin çalışma prensibi atom numarası ve/veya kütle numarası tek sayı olan atomların çekirdeklerinin dış bir manyetik alanın etkisi altındayken uygun radyo frekansındaki bir foton ile rezonansa gelmesi ilkesine dayanır. NMR ile bir bileşikte atomların bağlanma şekilleri, kimyasal bağların niteliği gibi yapısal özelliklerin aydınlatılması mümkündür.

### **2.2.11. Liyofilizatör**

Telstar Cryodos marka olup ürünlerden suyun uzaklaştırılması için kullanıldı.

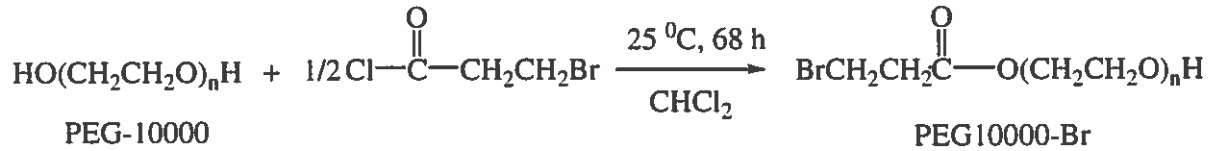
### **2.2.12. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)**

HPLC/GPC-Shimadzu RID-10A aleti kullanıldı. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırtıran bir kromatografik yöntemdir. GPC vasıtasıyla polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayininde kullanılır. Refractive Index Detector (RID-10A) dedektör ve çözücü olarak da THF kullanıldı.

## 2.3. Deneylerin Yapılışı

### 2.3.1. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 10000 (PEG10000-Br) Sentezi

10000 Da molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol (PEG) ile 3-bromopropiyonil klorür reaksiyona sokularak propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 10000 (PEG10000-Br) sentezi gerçekleştirildi. Bunun için bir cam balon içerisindeki 5.1146 g polietilen glikol (10000 Da) üzerine 136 ml kloroform eklendi. Cam balonun içerisine bir tane magnet atıldı. Damlatma hunisine ise 0.0438 g (25.7 mikrolitre) 3-bromopropiyonil klorür ve çözücü olarak da 20 ml kloroform eklendi. Tuz-buz banyosuna yerleştirilen cam balon içerisine damlatma hunisindeki 3-bromopropiyonil klorür çözeltisi damla damla yaklaşık 20 dakikada aktarıldı. Aktarıma bittikten sonra yarım saat daha tuz-buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında devam ettirilmek üzere 68 saat bekletildi. 40 °C' de rotary evapöratörde çözücünün fazlası çekirildi ve dietil eter de çöktürme işlemi yapıldı. Buzdolabında bir gece bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde iki gün süre ile oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Ürün tartılıp ağırlıkça % verim hesaplandı. Reaksiyon Şekil 14' de gösterildi.

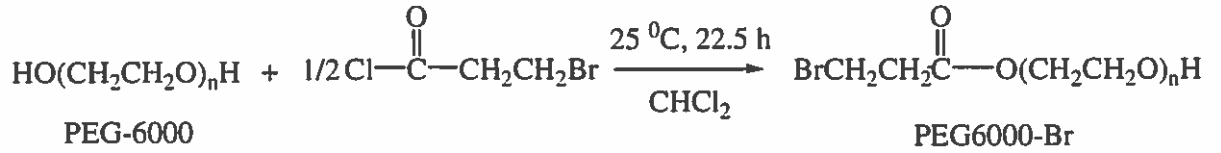


Şekil 14. Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 10000 (PEG10000-Br) sentezi.

### 2.3.2. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 6000 (PEG6000-Br) Sentezi

6000 Da molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol (PEG) ile 3-bromopropiyonil klorür reaksiyona sokularak propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 6000 (PEG6000-Br) sentezi gerçekleştirildi. Bunun için bir cam balon içerisindeki 5.0030 g polietilen glikol (6000 Da) üzerine 135 ml kloroform eklendi. Cam balonun içerisine bir tane magnet atıldı. Damlatma hunisine ise 0.0714 g (42.0 mikrolitre) 3-bromopropiyonil klorür ve çözücü olarak da 15 ml kloroform eklendi. Tuz-buz banyosuna yerleştirilen cam balon içerisine damlatma hunisindeki 3-

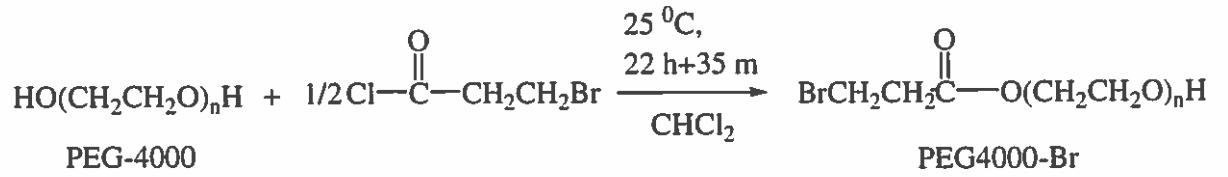
bromopropiyonil klorür çözeltisi damla damla yaklaşık 20 dakikada aktarıldı. Aktarıma bittikten sonra yarım saat daha tuz-buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında devam ettirilmek üzere 22.5 saat bekletildi. 40 °C' de rotary evapöratörde çözücünün fazlası çektilirdi ve dietil eter de çöktürme işlemi yapıldı. Buzdolabında bir gece bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde iki gün süre ile oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Ürün tartılıp ağırlıkça % verim hesaplandı. Reaksiyon Şekil 15' de gösterildi.



**Şekil 15.** Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 6000 (PEG6000-Br) sentezi.

### 2.3.3. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 4000 (PEG4000-Br) Sentezi

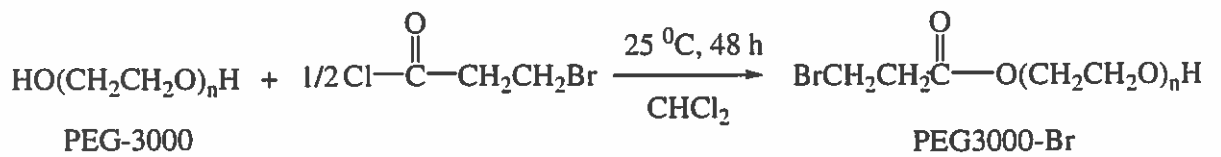
4000 Da molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol (PEG) ile 3-bromopropiyonil klorür reaksiyona sokularak propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 4000 (PEG4000-Br) sentezi gerçekleştirildi. Bunun için bir cam balon içerisindeki 4.0064 g polietilen glikol (4000 Da) üzerine 100 ml kloroform eklendi. Cam balonun içerisine bir tane magnet atıldı. Damlatma hunisine ise 0.0857 g (50.00 mikrolitre) 3-bromopropiyonil klorür ve çözücü olarak da 10 ml kloroform eklendi. Tuz-buz banyosuna yerleştirilen cam balon içerisine damlatma hunisindeki 3-bromopropiyonil klorür çözeltisi damla damla yaklaşık 20 dakikada aktarıldı. Aktarıma bittikten sonra yarım saat daha tuz-buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında devam ettirilmek üzere 22 saat 35 dakika bekletildi. 40 °C' de rotary evapöratörde çözücünün fazlası çektilirdi ve dietil eter de çöktürme işlemi yapıldı. Buzdolabında bir gece bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde iki gün süre ile oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Ürün tartılıp ağırlıkça % verim hesaplandı. Reaksiyon Şekil 16' de gösterildi.



**Şekil 16.** Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 4000 (PEG4000-Br) sentezi.

#### 2.3.4. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 3000 (PEG3000-Br) Sentezi

3000 Da molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol (PEG) ile 3-brompropiyonil klorür reaksiyona sokularak propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 3000 (PEG3000-Br) sentezi gerçekleştirildi. Bunun için bir cam balon içerisindeki 5.1796 g polietilen glikol (3000 Da) üzerine 145 ml kloroform eklendi. Cam balonun içerisine bir tane magnet atıldı. Damlatma hunisine ise 0.5828 g (342.6 mikrolitre) 3-brompropiyonil klorür ve çözücü olarak da 15 ml kloroform eklendi. Tuz-buz banyosuna yerleştirilen cam balon içerisine damlatma hunisindeki 3-brompropiyonil klorür çözeltisi damla damla yaklaşık 20 dakikada aktarıldı. Aktarıma bittikten sonra yarım saat daha tuz-buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında devam ettirilmek üzere 48 saat bekletildi. 40 °C' de rotary evapöratörde çözücünün fazlası çekirildi ve dietil eter de çöktürme işlemi yapıldı. Buzdolabında bir gece bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde iki gün süre ile oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Ürün tartılıp ağırlıkça % verim hesaplandı. Reaksiyon Şekil 17' de gösterildi.

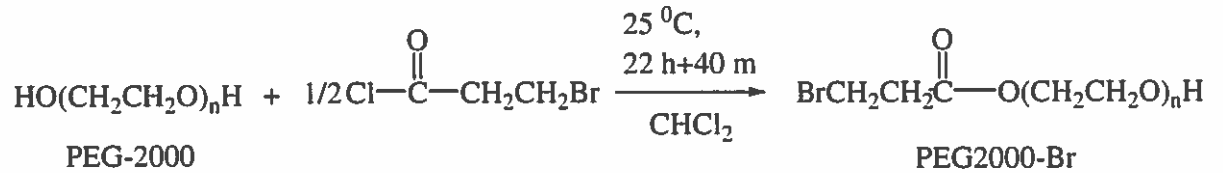


**Şekil 17.** Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 3000 (PEG3000-Br) sentezi.



### 2.3.5. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikol 2000 (PEG2000-Br) Sentezi

2000 Da molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol (PEG) ile 3-bromopropiyonil klorür reaksiyona sokularak propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 2000 (PEG2000-Br) sentezi gerçekleştirildi. Bunun için bir cam balon içerisindeki 4.0040 g polietilen glikol (2000 Da) üzerine 100 ml kloroform eklendi. Cam balonun içerisine bir tane magnet atıldı. Damlatma hunisine ise 0.1714 g (100.8 mikrolitre) 3-bromopropiyonil klorür ve çözücü olarak da 10 ml kloroform eklendi. Tuz-buz banyosuna yerleştirilen cam balon içerisine damlatma hunisindeki 3-bromopropiyonil klorür çözeltisi damla damla yaklaşık 20 dakikada aktarıldı. Aktarıma bittikten sonra yarım saat daha tuz-buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında devam ettirilmek üzere 23 saat 40 dakia bekletildi. 40 °C' de rotary evapöratörde çözücünün fazlası çekirildi ve dietil eter de çöktürme işlemi yapıldı. Buzdolabında bir gece bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde iki gün süre ile oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Ürün tartılıp ağırlıkça % verim hesaplandı. Reaksiyon Şekil 18' de gösterildi.

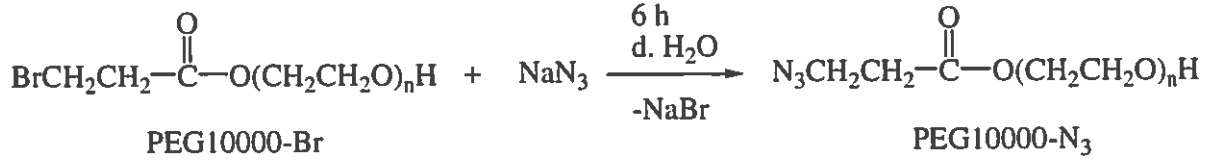


Şekil 18. Propiyonil brom son uçlu polietilen glikol 2000 (PEG2000-Br) sentezi.

### 2.3.6. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 10000 (PEG10000-N<sub>3</sub>) Sentezi

2.0478 g PEG10000-Br ile 0.1996 g sodyum azid (NaN<sub>3</sub>) bir cam balon içerisine yerleştirildi. İçerisine çözücü olarak 40 ml saf su ve magnet ilave edildi. Reaksiyon kontak termometre ile 70 °C sıcaklığına ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosunda geri soğutucu altında 6 saat sürdürüldü. Daha sonra çözücü olarak kullanılan su liyofilizatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürün dietil eterde çöktürülüp bir

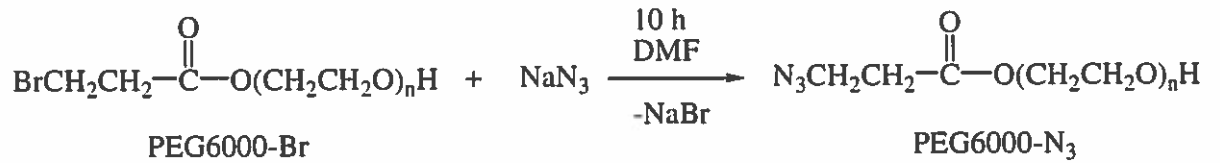
gece buzdolabında bekletildi. Dekante edildikten sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında iki gün süre ile kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan maddenin % verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 19' de gösterildi.



Şekil 19. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 10000 (PEG10000-N<sub>3</sub>) sentezi.

### 2.3.7. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 6000 (PEG6000-N<sub>3</sub>) Sentezi

3.0030 g PEG6000-Br ile 0.4880 g sodyum azid (NaN<sub>3</sub>) bir cam balon içerisine yerleştirildi. İçerisine çözücü olarak 60 ml dimetilformamit (DMF) ve magnet ilave edildi. Reaksiyon kontak termometre ile 70 °C sıcaklığına ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosunda 10 saat sürdürüldü. Daha sonra çözücünün fazlası rotary evapöratörde çekirildi. Ürün dietil eterde çöktürülüp bir gece buzdolabında bekletildi. Dekante edildikten sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında iki gün süre ile kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan maddenin % verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 20' de gösterildi.

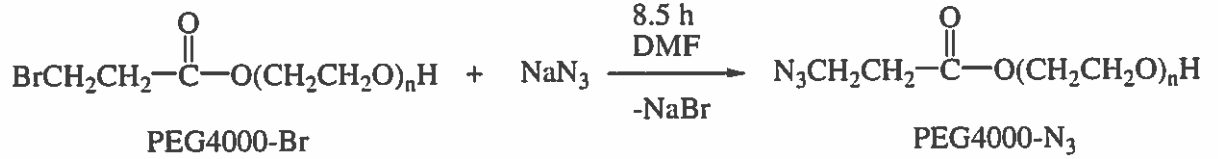


Şekil 20. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 6000 (PEG6000-N<sub>3</sub>) sentezi.

### 2.3.8. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 4000 (PEG4000-N<sub>3</sub>) Sentezi

1.2437 g PEG6000-Br ile 0.2437 g sodyum azid (NaN<sub>3</sub>) bir cam balon içerisine yerleştirildi. İçerisine çözücü olarak 90 ml dimetilformamit (DMF) ve magnet ilave edildi. Reaksiyon kontak termometre ile 70 °C sıcaklığına ayarlanmış magnetik

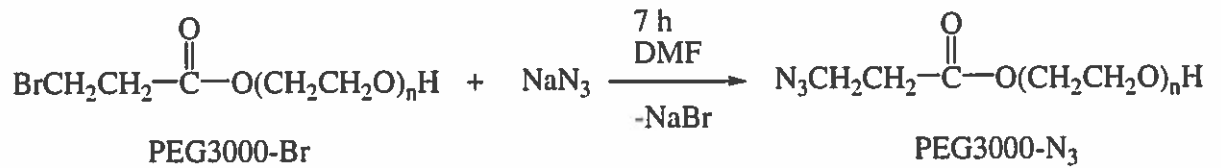
karıştırıcı üzerindeki yağ banyosunda 8.5 saat sürdürüldü. Daha sonra çözücünün fazlası rotary evapöratörde çektirildi. Ürün dietil eterde çöktürülüp bir gece buzdolabında bekletildi. Dekante edildikten sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında iki gün süre ile kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan maddenin % verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 21' de gösterildi.



Şekil 21. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 4000 (PEG4000-N<sub>3</sub>) sentezi.

### 2.3.9. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 3000 (PEG3000-N<sub>3</sub>) Sentezi

2.0001 g PEG3000-Br ile 0.6500 g sodyum azid (NaN<sub>3</sub>) bir cam balon içerisine yerleştirildi. İçerisine çözücü olarak 55 ml dimetilformamit (DMF) ve magnet ilave edildi. Reaksiyon kontak termometre ile 70 °C sıcaklığına ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosunda 7 saat sürdürüldü. Daha sonra çözücünün fazlası rotary evapöratörde çektirildi. Ürün dietil eterde çöktürülüp bir gece buzdolabında bekletildi. Dekante edildikten sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında iki gün süre ile kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan maddenin % verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 22' de gösterildi.

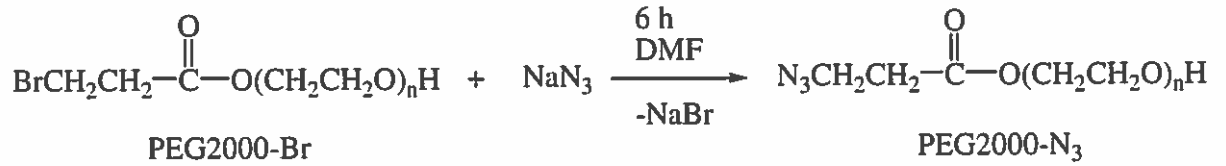


Şekil 22. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 3000 (PEG3000-N<sub>3</sub>) sentezi.

### 2.3.10. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikol 2000 (PEG2000-N<sub>3</sub>) Sentezi

2.0065 g PEG2000-Br ile 0.9783 g sodyum azid (NaN<sub>3</sub>) bir cam balon içerisine yerleştirildi. İçerisine çözücü olarak 100 ml dimetilformamit (DMF) ve magnet ilave

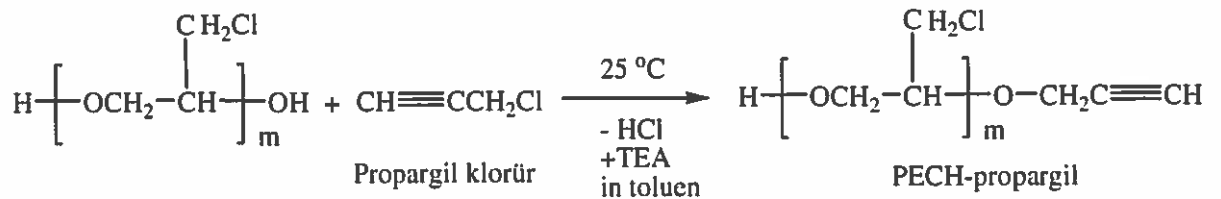
edildi. Reaksiyon kontak termometre ile 70 °C sıcaklığına ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosunda 6 saat sürdürüldü. Daha sonra çözücünün fazlası rotary evapöratörde çektirildi. Ürün dietil eterde çöktürülüp bir gece buzdolabında bekletildi. Dekante edildikten sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında iki gün süre ile kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan maddenin % verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 23' de gösterildi.



Şekil 23. Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol 2000 (PEG2000-N<sub>3</sub>) sentezi.

### 2.3.11. Propargil Son Uçlu Poliepiklorhidrin (PECH-propargil) Sentezi

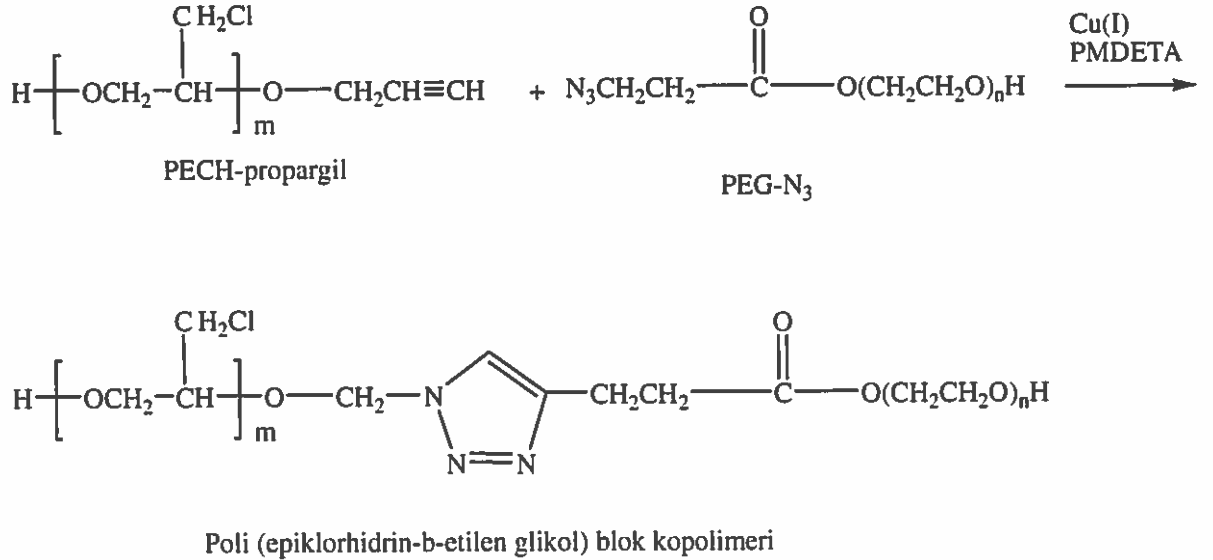
Belirli miktarlarda poliepiklorhidrin (PECH) ile propargil klorür bir cam balon içerisinde reaksiyona sokuldu. Öncelikle PECH bir cam balonda belirli miktarlarda toluen içinde çözülmeye bırakıldı. İçerisine trietilamin ilave edildi. Trietilamin reaksiyonda açığa çıkan HCL'yi tutması için konuldu. Damlatma hunisi içerisine 15 ml toluen ve belirli miktarda propargil klorür alındı. Tuz-buz banyosu içerisindeki cam balon içine çözelti damla damla 20 dakikada aktarıldı. Damlatma hunisine 5 ml daha toluen eklendi ve yavaş yavaş damlatıldı. Aktarma bittikten sonra yarım saat daha tuz-buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı üzerinde belirli sürelerde tepkime devam ettirildi. Çözücünün fazlası rotary evapöratörde çektirildi ve metanolde çöktürme işlemi yapıldı. Dekante işleminden sonra elde edilen PECH-propargil vakum etüvünde oda sıcaklığında iki gün süre ile kurutuldu. Ürün tartılıp % verim hesaplandı. Reaksiyon Şekil 24' de gösterildi.



Şekil 24. Propargil son uçlu poliepioklorhidrin (PECH-propargil) sentezi.

### 2.3.12. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) Blok Kopolimerlerinin 'Click' Kimyası Yöntemi Kullanılarak Sentezi

Belirli miktarda PEG-N<sub>3</sub>, PECH-propargil, N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) ve çözücü olarak da toluen bir cam balonun içersine konuldu. Çözünme işleminden sonra belirli miktarlardaki bakır (I) bromür (CuBr) eklendi. İnert ortam sağlamak amacı ile argon gazı çözültiden 5 dakika süreyle geçirildi. Cam balon magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi ve reaksiyon oda sıcaklığında belirli zamanlarda gerçekleştirildi. Balon muhteviyatı süzülüp rotary evapöratörde çözücünün fazlası çekildi. Metanolde çöktürme işlemi yapıldı ve bir gece buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etivünde oda sıcaklığında ürün iki gün süre ile kurutulup tartım işlemi gerçekleştirildi ve ağırlıkça % verim hesaplandı. Reaksiyon aşamaları Şekil 25' de gösterildi.



Şekil 25. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin 'click' kimyası yöntemi kullanılarak sentezi.

### **2.3.13. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri**

Sentezlenen poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerler literatüre uygun olarak fraksiyonlu çöktürme ( $\gamma$ ) yöntemiyle de karakterize edildi (64).  $\gamma$  deneylerinde tetrahidrofuran (THF) çözücü ve petroleteri çöktürücü olarak kullanıldı. Yaklaşık 0.1 g polimer örneği 10 mL THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltinin 5 mL'si üzerine bir büretten damla damla petrol eteri dökülerek çökmenin tamamlandığı hacim belirlendi. Çöktürücü (petrol eteri) ml / çözücü (THF) ml hacim oranından  $\gamma$  değerleri bulundu.  $\gamma$  ile gösterilen bu değer her bir polimer için karakteristiktir.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. Propiyonil Son Uçlu Polietilen Glikollerin (PEG-Br) Sentezleri

Ek Tablo 1’de görüldüğü gibi 25 °C’ de PEG-10000, PEG-6000, PEG-4000, PEG-3000 ve PEG-2000 ve 3-brompropiyonil klorürün reaksiyonu ile PEG10000-Br, PEG6000-Br, PEG4000-Br, PEG3000-Br ve PEG2000-Br’ler sentezlendi. Verim ağırlıkça % 61.02 ile % 97.38 arasındaki idi. En yüksek verim PEG-10000 (10000 Da), en düşük verim ise PEG-3000 (3000 Da) kullanılarak elde edildi. Propiyonil son uçlu polietilen glikoller, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edildi. PEG10000-Br’ ün Ek Şekil 1’deki FT-IR spektrumunda, 2879 cm<sup>-1</sup>’ de alifatik -CH<sub>2</sub> grupları, 1735 cm<sup>-1</sup>’ de -C=O grupları ve 1097 cm<sup>-1</sup>’ de eterik -OC grupları görülebilmektedir. PEG10000-Br’ ün Ek Şekil 2’ deki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 1.2 ppm’de 3-brompropiyonil klorür kalıntısının alifatik -CH<sub>2</sub> protonlarının pikleri, 2.9 ppm’de PEG grubunun -OH protonunun piki ve 3.5 ppm’de 3-brompropiyonil klorür kalıntısının -CH<sub>2</sub>Br ve 3.6 ppm’de PEG grubunun -OCH<sub>2</sub> protonlarının pikleri görülmektedir.

#### 3.2. Propiyonil Azit Son Uçlu Polietilen Glikollerin (PEG-N<sub>3</sub>) Sentezi

Ek Tablo 2’de görüldüğü gibi ürün miktarı 1.0715 g ile 3.1708 g arasındaydı. Ağırlıkça % 70.67 ile % 90.82 arasında ise yüzde verim bulundu. Ek Şekil 3’ deki PEG-N<sub>3</sub>’ün FT-IR spektrumunda, 2960 ve 2860 cm<sup>-1</sup>’ de alifatik -CH<sub>2</sub> grupları, 3300 cm<sup>-1</sup>’ de -OH grupları, 2882 cm<sup>-1</sup>’ de alifatik -CH<sub>2</sub> grupları, 2100 cm<sup>-1</sup>’ de -N<sub>3</sub> grupları, 1661 cm<sup>-1</sup>’ de -C=O grupları ve 1104 cm<sup>-1</sup>’ de eterik -OC grupları görülebilmektedir. PEG-N<sub>3</sub>’ün Ek Şekil 4’ deki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 1.2 ppm’de 3-brompropiyonil klorür kalıntısının alifatik -CH<sub>2</sub> protonlarının pikleri, 2.6 ppm’de PEG grubunun -OH protonunun piki ve 2.9 ppm’de -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ve 3.5 ppm’de PEG grubunun -OCH<sub>2</sub> protonlarının pikleri görülmektedir.

### 3.3. PECH-propargil Sentezi

Ek Tablo 3’de görüldüğü gibi 25 °C’ de PECH ve propargil klorürün reaksiyonu ile PECH-propargil sentezlendi. Ürün miktarı 0.4736 g ile 0.9868 g arasındaydı. Verim ise ağırlıkça % 46.94 ile % 98.67 arasındaki idi. PECH-propargil, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edildi. PECH-propargil’ in Ek Şekil 5’ deki FT-IR spektrumunda 3501 cm<sup>-1</sup> de –OH piki, 2979 cm<sup>-1</sup> de ≡C piki, 2738 cm<sup>-1</sup> de alifatik –CH<sub>2</sub> grupları ve 1097 cm<sup>-1</sup> de eterik –OC grupları görülebilmektedir. Ek Şekil 6’daki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 2.4 ppm’de ≡CH protonlarının, 2.5 ppm’de DMSO çözücü piki, 3.4 ppm’de PEG grubunun –ClCH<sub>2</sub> protonlarının, 3.7 ppm’de PECH grubunun –OCH<sub>2</sub> protonlarının pikleri ve 3.8 ppm’de PECH bloğuna bağlı propargil kalıntısının –OCH<sub>2</sub> protonlarının görülmektedir.

### 3.4. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) Blok Kopolimerlerinin ‘Click’ Kimyası ile Sentezi

PECH-propargil ve farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG-N<sub>3</sub>’ler toluende ‘click’ kimyası yöntemi ile 25 °C’de ve belirli sürelerde poli(epiklorhidrin–b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin sentezinde kullanıldı. Poli(epiklorhidrin–b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.12’de açıklandı. Ek Tablo 4’de görüldüğü gibi blok kopolimerler ağırlıkça % 43.60 ile % 86.75 arasındaki dönüşümlerinde elde edildi. En düşük verim PEG-10000’den elde edilen PEG-N<sub>3</sub> kullanılarak elde edildi. En yüksek verim ise PEG-2000’den elde edilen PEG-N<sub>3</sub> kullanılarak sağlandı. Sentezlenen blok kopolimerler <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, TGA ve γ teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

Poli(epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin FT-IR spektrumunda Ek Şekil 7’ de 3300 cm<sup>-1</sup> de –OH piki, 2900 cm<sup>-1</sup> de alifatik –CH<sub>2</sub> grupları, 1700 cm<sup>-1</sup> de –C=O grupları ve 1150 cm<sup>-1</sup> de eterik –OC grupları görülebilmektedir. Poli(epiklorhidrin–b-etilen glikol) blok kopolimerlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda Ek Şekil 8’de 7.3 ppm’de triazol grubunun aromatik –CH protonları, 3.8 ppm’de PEG grubunun ve PECH biriminin –OCH<sub>2</sub> protonları ve 3.4 ppm’de triazol grubunun azot atomuna bağlı –NCH<sub>2</sub> protonları ve PECH biriminin –OCH protonları, 2.5 ppm’de



DMSO çözücüsünün karakteristik piki, 1.3 ppm'de –OH protonları, 1.2 ppm'de karbonil grubuna bağlı alifatik -CH<sub>2</sub> protonları ve 0.9 ppm'de alifatik -CH<sub>2</sub> protonları görülebilmektedir.

Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerin TGA termogramında Ek Şekil 9, Ek Şekil 10, Ek Şekil 11, Ek Şekil 12 ve Ek Şekil 13'de 306, 315, 322, 329, ve 326 °C 'de bozunma sıcaklıkları görüldü. Ek Şekil 12'deki TGA termogramında 290 °C' den başlayarak 500 °C'ye kadar tek bir bozunma sıcaklığı göstererek yaklaşık olarak % 99.4'ü bu sıcaklık değerleri arasında bozunmuştur. Bu sentezlenen kopolimerlerde blokların iyi bir uyum içerisinde olduğunu gösterebilmektedir.

### **3.5. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri**

Poli(epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerin  $\gamma$  değerleri Ek Tablo 4' de görüldüğü gibi 0.8 ile 1.1 değerleri arasında bulunmuştur. Homo PECH için  $\gamma$  değeri 1.3 bulunmuştur.  $\gamma$  değerleri homo-PEG'ler (10000 Da, 6000 Da, 4000 Da, 3000 Da ve 2000 Da) için 0.60-1.34 değerleri arasında bulunmuştur. Bu değerler ilgili homopolimerlerinin  $\gamma$  değerlerinden farklılık göstermektedirler. Fraksiyonlu çöktürme deneyleri blok kopolimer oluşumu için bir karakteristik bir ispattır.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu araştırmada PECH-propargil (propargil son uçlu poliepioklorhidrin) ve farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG-N<sub>3</sub>'ler (propiyonil azit son uçlu polietilen glikoller) ile "click" kimyası yöntemi kullanılarak poli(epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. İlk olarak farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG'ler ve 3-brompropiyonil klorür reaksiyona sokularak farklı molekül ağırlıklarında PEG-Br (propiyonil brom son uçlu polietilen glikol) sentezlendi. Farklı molekül ağırlıklarındaki PEG-Br'ler ve NaN<sub>3</sub> reaksiyonu ile PEG-N<sub>3</sub> sentezi yapıldı. PECH (poliepioklorhidrin) ile propargil klorürün etkileşmesiyle PECH-propargil elde edildi. PECH-propargil ve farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG-N<sub>3</sub>'ler kullanılarak poli(epiklorhidrin-b-etilenglikol) blok kopolimerlerinin sentezi çeşitli parametreler (PEG-N<sub>3</sub> miktarı, PECH-propargil miktarı, polimerizasyon zamanı ve çözücü miktarı) değiştirilerek sentezlendi. Ek olarak bu parametrelerin sentez üzerine etkileri araştırıldı. Blok kopolimerlerin blok uzunlukları PECH-propargil ve PEG-N<sub>3</sub> konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için daha çok spektroskopik metotlar kullanıldı. Bu kullanımlar yapı oluşumlarını ispatlamaktadır. Blok kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde bulunan blok kopolimerlerin  $\gamma$  değerleri ilgili homopolimerlerinkinden farklı bir değere sahip olmaları blok kopolimer oluşumunun ayrı bir kanıtıdır.

Poli(epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin sentezinde en düşük verim PEG-10000'den elde edilen PEG-N<sub>3</sub> kullanılarak elde edildi. En yüksek verim ise PEG-2000'den elde edilen PEG-N<sub>3</sub> kullanılarak sağlandı. "Click" kimyası yöntemi kopolimer sentezinde kullanımı oldukça yenidir. "Click" kimyası yöntemiyle sentezlenebilen polimerler birçok kolaylık ve yenilikleri beraberinde getirmektedir. Son yıllarda, diğer popüler yöntemlere göre birçok avantajı olan "click" kimyası yöntemiyle kopolimer sentezinde başarılı olunmuştur. Temelleri 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından sağlamlaştırılan "click" 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 blok kopolimer hazırlamak için

önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. PEG içeren kopolimerler kimyasal, endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda ilgi çekicidir. PEG hidrofiliklik, esneklik, iyon absorblayabilirlik ve biyouyumluluk gibi eşsiz özelliklere sahiptir. Sentezlenen polimerlerin düşük maliyetli olması polimerik malzemelerin sentezinde ekonomik hafiflemeler sağlayabilecektir. Blok kopolimerlerin özellikleri, oluştuğu monomerlerin homopolimerinin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir.

Blok kopolimerlerin GPC diyagramları EK Şekil 23 (Cy3.2 için), EK Şekil 24 (Cy3.3 için) ve EK Şekil 25 (Cy3.4 için)' de gösterildi. Cy3.2, Cy3.3 ve Cy3.4'ün GPC sonuçlarına göre  $M_n$  değerleri sırasıyla 487720, 361136 ve 342397  $g.mol^{-1}$  ve  $M_w/M_n$  (heterojenlik indisi) değerleri sırasıyla 1.89, 2.75 ve 2.94 olarak Ek Tablo 4'de görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1]. 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.
- [2]. 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.
- [3]. Saçak, M., “Polimer Kimyası” Gazi Kitabevi, Ankara (2002)
- [4]. Asan, N., “Click” kimyası yöntemi kullanılarak polivinil klorür içeren graft kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu.Giresun Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, Giresun.
- [5]. 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.
- [6]. Matyjaszewski, K. ve Xia, J. 2001. Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews* 101 (9): 2921-2990.
- [7]. Saçak, M. 2002. *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitabevi, Ankara.(2005)
- [8]. Hazer B (2003) Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*, 10 (6):181-208.
- [9]. Baysal, B. 1994. *Polimer Kimyası*. O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- [10]. Carraher, C. E. 1996. *Polymer Chemistry I*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- [11]. Akovalı G., 1984. *Temel ve Uygulamalı Polimer (Polimer Yaz Okulu Notları)* Tumka, Ankara.
- [12]. Billmeyer, F. W., “Textbook of Polymer Science,” 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York (1984).

- [13]. Öztürk, T., "Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerinin Sentez," Yüksek Lisans Tezi, KAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars (2002).
- [14]. Allcock, H. R., ve Lampe, F. W., "Contemporary Polymer Chemistry," Prentice-Hall Inc. New Jersey (1981).
- [15]. 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).
- [16]. Zhu J., Zhou J., Zhu X., Chen G., 2004, Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization Of Glycidyl Methacrylate With 2-Cyanoprop-2-Yl 1-Dithionaphthalate As a Chain Transfer Agent, *Journal of polymer sciencePart A: polymer Chemistry*, 42, 2558-2565.
- [17]. Convertine A., Lokitz B., Lowe A., Scales C., Myrick L., McCormick C., 2005, Aqueous RAFT polymerization of acrylamide and n,n-dimethylacrylamide at room temperature, *Macromol. Rapid. Commun.*, 26, 791-795.
- [18]. 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).
- [19]. 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).
- [20]. Hawker, C.J., Bosman, A.W. and Harth, E. 2001. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem Rev* 101(12): 3661-88.

- [21]. Kotani, Y., Kato, M., Kamigaito, M. and Sawamoto, M. 1996. Living Radikal Polymerization of Alkyl Methacrylates With Ruthenium Complex and Synthesis of Their Block Copolymers. *Macromolecules* 29(22): 6979-82.
- [22]. Öztürk, T., Gökteş, M., Savaş, B., Işıklar, M., Atalar, M. N. ve Hazer, B. 2014. 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.
- [23]. Jakubowski, W., Lutz, J.F., Slomkowski, S. and Matyjaszewski, K. 2005. Block and Random Copolymers as Surfactants for Dispersion Polymerization. I. Synthesis via Atom Radical Transfer Polymerization and Ring Opening Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chem. Ed.* 43: 1498-1510.
- [24]. Zhao, B., Brittain, W., 2000. Synthesis, Characterization and Properties of Tethered Polystyrene-*b*-Polyacrylate Brushes on Flat Silicate Substrates. *Macromolecules* 35: 8813-8820.
- [25]. Tugulu, S., Arnold, A., Sielaff, I., Johnsson, K. and Klok H.A. 2005. Proteinfunctionalized Polymer Brushes. *Biomacromolecules* 6: 1602-1607.
- [26]. Ishizu, K., Satoh, J. and Sogabe, A. 2004. Architecture and Soltion Properties of Abtype Brush-block-Brush Amphiphilic Copolymers via ATRP Techniques. *Journal of Colloid and Interface Science* 272: 472-479.
- [27]. Zheng, G. and Pan, C. 2005. Preparation of Star Polymers Based On Polystyrene or Poly(Styrene-*b*-N-Isopropyl Acrylamide) and Divinylbenzene via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Polymer* 46: 2802-2810.
- [28]. Kong, X., Kawai, T., Abe, J., and Iyoda, T. 2001. Amphiphilic Polymer Brushes Grown from the Silicon Surface by Atom Radical Transfer Polymerization. *Macromolecules* 34: 1837-1844.
- [29]. Quinn, J., Chaplin, R and Davis T. 2002. Facile Synthesis of Comb, Star, And Graft Polymers via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT)

Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 40: 2956-2966.

[30]. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. and Higashimura, T. 1994. *Polym. Prepr. Jpn.* 43: 1792.

[31]. Atalar, M.N. 2011. Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Katımlı-Ayrılmalı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok-Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Pp. 131, Kars.

[32]. Christopher, D. H., Xin-Ming, L. ve Dong, W., (2008), "Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences ", *Pharmaceutical Research*, Vol. 25, No. 10.

[33]. Gökteş, M. 2010. Tersinir Katımlı /Ayrılmalı 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, Kars.

[34]. Chiefari, J., Chong, Y., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T., Mayadunne, R., Meijs, G., Moad, C., Moad, G., Rizzardo, R. ve Thang S. 1998. *Macromolecules*, 31: 55-59.

[35]. Vasilieva Y., Scales C., Thomas D., Ezel R., Lowe A., Ayres N., McCormick C., 2005, Controlled/living polymerization methacrylamide in aqueous media via the RAFT process, *Journal of polymer science Part A: polymerChemistry*, 43, 3141-3152.

[36]. Hazer, B., "Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi," Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon (1978).

[37]. 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.

[38]. Öztürk, T., and Meyvacı, E. 2016. Synthesis of Environmentally Degradable Block Copolymers by "Click" Chemistry, *1st International Black Sea Congress on*

*Environmental Sciences (1st IBCESS)*, Giresun, Turkey, OP96, page 97, August 31-September 03.

[39]. 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) doi: 10.1080/10601325.2017.1309251

[40]. Wang j., Matyjaszewski K., 1995, *Macromolecules*, 28, 7572.

[41]. 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.

[42]. Binder, W.H. 2008. "Click" Chemistry in Polymer and Material Science: The Update. *Macromol. Rapid Commun* 29: 951–951.

[43]. Severson, S. and Tomalia, D.A. 2012. Dendrimers in Biomedical Applications-Reflections on The Field. *Adv. Drug Delivery Rev* 64: 102–115.

[44]. Matyjaszewski, K., *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACSSymposium Series)*, Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C., 2003.

[45]. 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.

[46]. Davulga, G. (2011). 'Click kimyası' SEMİNER. Referance on available <http://tr.scribd.com/doc/48557964/click-kimyas%C4%B1-SEM%C4%B0NER>. Web adresinden 06 Mart 2015 tarihinde edinilmiştir.

[47]. Goto, A. and Fukuda, T. 2004. Kinetics of Living Radikal Polymerization. *Prog. Polym. Sci*, 29: 329-385.

[48]. 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.



- [49]. 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 Inhibitors of Human Immunodeficiency 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.
- [50]. Asan, N., and Öztürk, T. 2017. "Klik" Kimyası Yöntemi Kullanılarak Polivinil Klorür İçeren Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, 6. *Fiziksel Kimya Kongresi*, Zonguldak, Turkey, May 15-May 18.
- [51]. 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 Click Chemistry. *J Am Chem Soc.* 125: 9588-9589.
- [52]. Dag, A., Durmaz, H., Kirmizi, V., Hizal, G., Tunca, U. 2010. An Easy Way to The Preparation of Multi-Miktoarm Star Block Copolymers via Sequential Double Click Reactions. *Polym. Chem.* 1: 621-623.
- [53]. 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.
- [54]. Hein, C.D., Liu, X.M. and Wang, D. 2008. Click Chemistry: A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences. *Pharmaceutical Research* 25: 2216-26.
- [55]. Greenberg, A. and Liebman, J.F. 1978. *Strained Organic Molecules*. New York, Academic Press.
- [56]. Moses, J.E. and Adam, D. 2007. The Growing Applications of Click Chemistry. *Chem Soc Rev* 36: 1249-62.
- [57]. Tian, W.Q and Wang, Y.A. 2004. Mechanisms of Staudinger Reactions within Density Functional Theory. *J Org Chem* 69: 4299-308.
- [58]. Little, R., Masjedizadeh, M., Wallquist, O. and Mcloughlin. 1995. The Intramolecular Michael Reaction. *Organic Reactions.* 47: 315-552.
- [59]. 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.
- [60]. Becer, C.R., Hoogenboom, R., Schubert, U.S. 2009. Click Chemistry Beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition. *Weinheim Angew Chem Int Ed* 48: 4900-4908.

- [61]. Seneci, P. 2000. *Solid-Phase Synthesis and Combinatorial Technologies*. John Wiley & Sons, New York.
- [62]. Huisgen, R. 1989. Kinetic and Reaction Mechanisms: Selected Examples From the Experience of 40 Years. *Pure Appl Chem* 61:618.
- [63]. Goto, A. and Fukuda, T. 2004. Kinetics of Living Radical Polymerization. *Prog. Polym. Sci*, 29: 329-385.
- [64]. Asan, N., and Öztürk, T. 2017. 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.

## 6. EKLER

Ek Tablo 1. Propiyonil son uçlu polietilen glikollerin (PEG-Br) sentezi.

Kod	PEG (g)	3-brompropiyonil klorür (g)	Kloroform (ml)	Süre	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)
CYa	5.1146 (PEG-10000)	0.0438	136	68 saat	5.0232	97.38
CYb	5.0030 (PEG-6000)	0.0714	135	22 saat 30 dak.	4.5354	90.65
CYc	4.0064 (PEG-4000)	0.1714	110	22 saat 35 dak.	3.6395	89.07
CYd	5.1796 (PEG-3000)	0.5828	145	48 saat	3.5163	61.02
CYe	4.0040 (PEG-2000)	0.1714	110	23 saat 40 dak	3.8391	91.95

Sıcaklık: 25 °C.

**Ek Tablo 2.** Propiyonil azit son uçlu polietilen glikol (PEG-N<sub>3</sub>) sentezi.

Kod	PEG-Br (g)	NaN <sub>3</sub> (g)	d. H <sub>2</sub> O (ml)	DMF (ml)	Süre	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)
CY1.1	2.0478 (CYa-Tablo 1)	0.1996	40	-	6 saat	1.8470	82.18
CY1.2	3.0030 (CYb-Tablo 1)	0.4880	-	60	10 saat 25 dak.	3.1708	90.82
CY1.3	1.2437 (CYc-Tablo 1)	0.2437	-	90	8 saat 30 dak.	1.0715	86.15
CY1.4	2.0001 (CYd-Tablo 1)	0.6500	-	55	7 saat	1.8727	70.67
CY1.5	2.0065 (CYe-Tablo 1)	0,9783	-	100	6 saat	2.3540	78.86

Sıcaklık: 70 °C.

Ek Tablo 3. Propargil son uçlu PECH (PECH-propargil) sentezi.

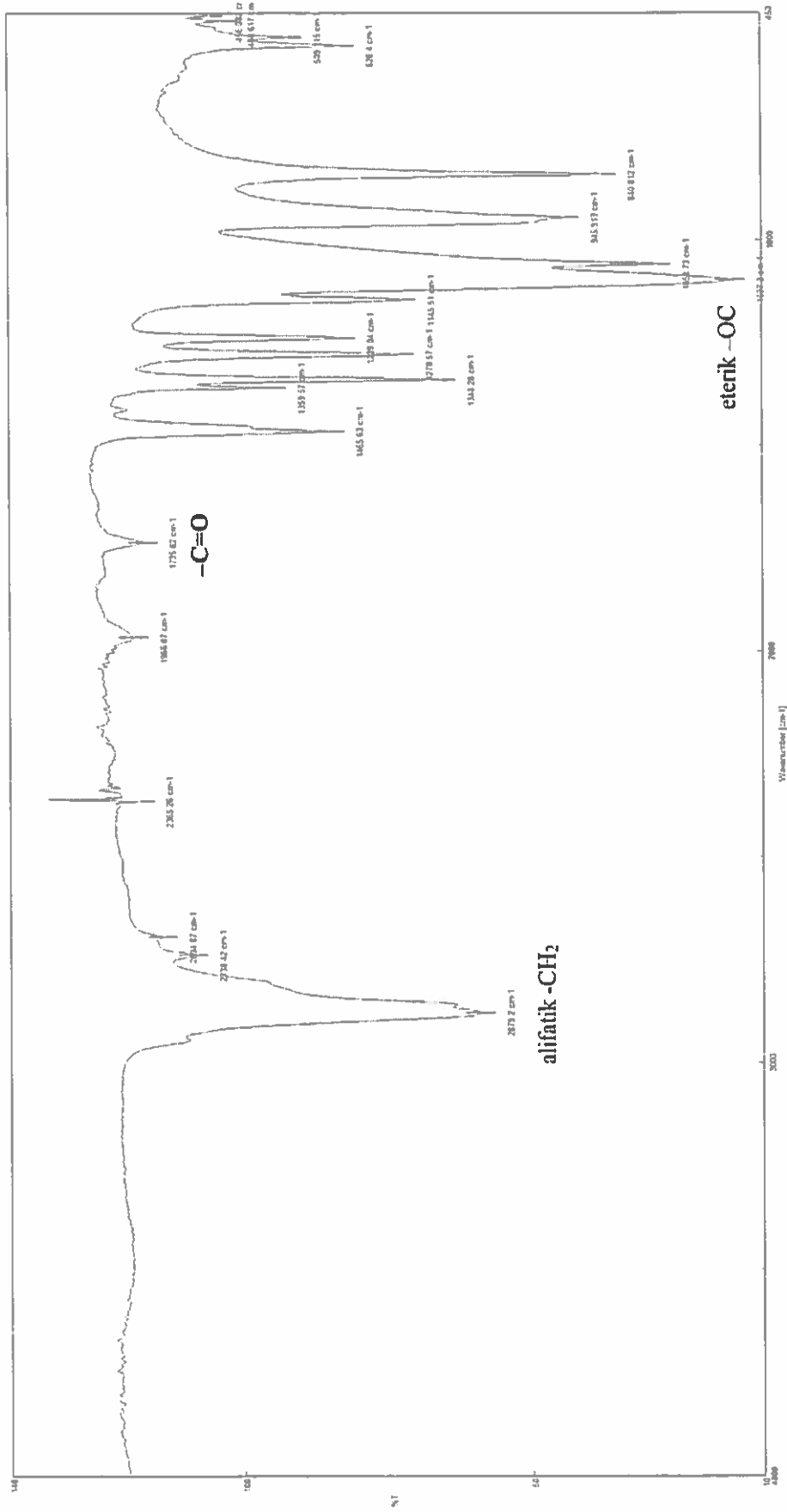
Kod	PECH (g)	Propargil klorür (g)	Toluen (ml)	Süre	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)
CY2.1	1.0000	$1 \times 10^{-4}$ (10 mikrolitre)	40	3 saat 45 dak.	0.9868	98.67
CY2.2	1.0004	$1 \times 10^{-4}$ (10 mikrolitre)	40	21 saat	0.9351	93.51
CY2.3	2.0000	$2 \times 10^{-4}$ (20 mikrolitre)	70	24 saat 35 da.	0.9388	46.94
CY2.4	0.5092	$5.42 \times 10^{-5}$ (5.2 mikrolitre)	35	21 saat	0.5010	98.38
CY2.5	0.5031	$5.35 \times 10^{-5}$ (5.1 mikrolitre)	45	24 saat 20 da.	0.4736	93.94

Sıcaklık: 25 °C, trietilamin: 3 damla.

**Ek Tablo 4.** Poli(epiklorhidrin–b-etilen glikol) blok kopolimerlerin ‘click’ kimyası yöntemi kullanılarak sentezi.

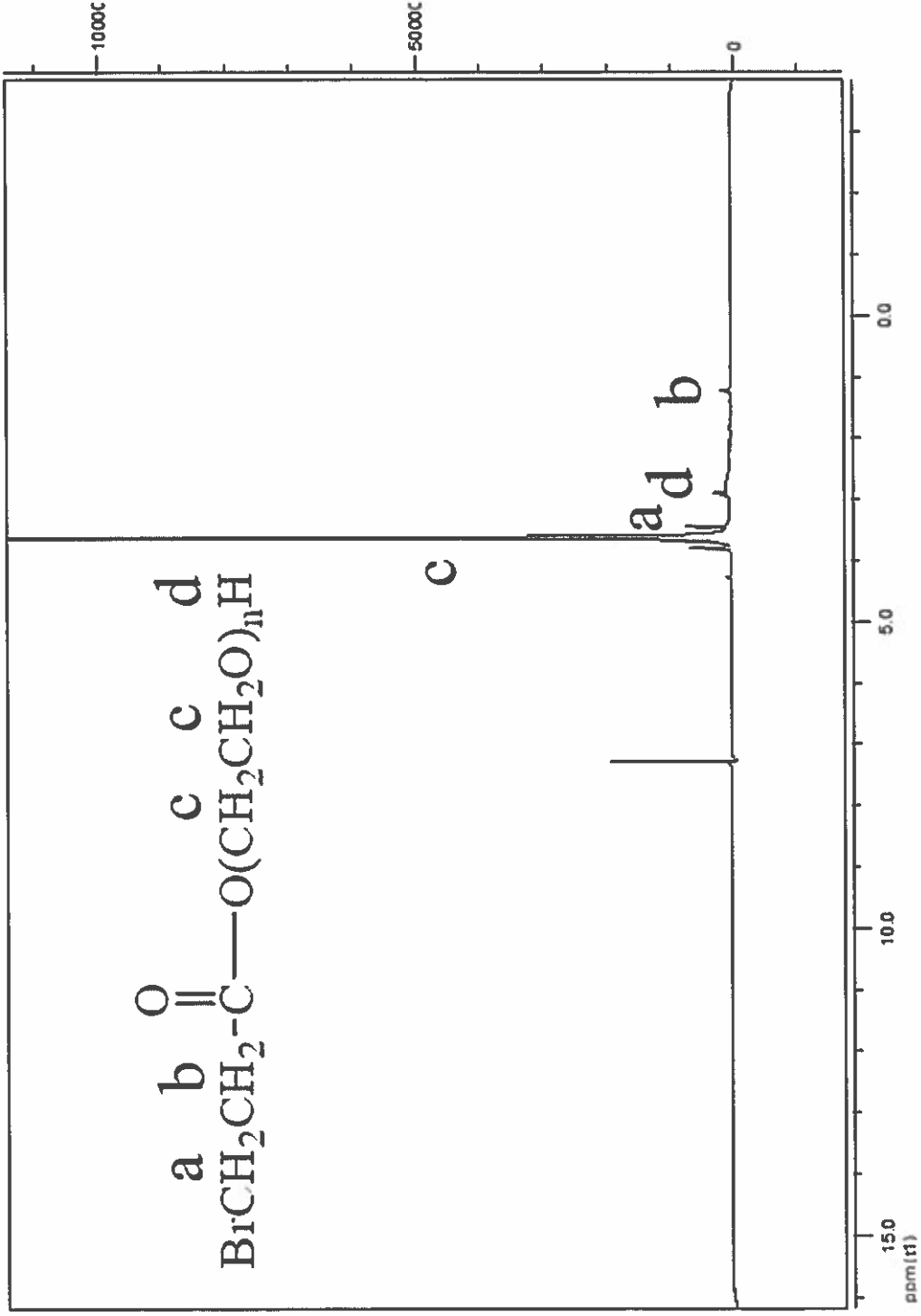
Kod	PEG-N <sub>3</sub> (g)	PECH-propargil (g)	CuBr (g)	PMTEDA ( $\mu$ l)	Toluen (ml)	Süre	$\gamma^*$	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw/Mn	Bozunma sıcak. (Td) (°C)
CY3.1	0.2000 (CY1.1-Tablo 2)	0.2000 (CY2.1-Tablo 3)	0.0041	4.2	40	22 saat 15 dak.	1.10	0.1740	43.60	-	-	-	306
CY3.2	0.2230 (CY1.2-Tablo 2)	0.2230 (CY2.2-Tablo 3)	0.0106	15.4	40	23 saat	1.00	0.0990	44.48	487720	925250	1.89	315
CY3.3	1.0177 (CY1.3-Tablo 2)	0.5025 (CY2.3-Tablo 3)	0.0293	30.0	50	22 saat	0.80	0.3910	77.81	361136	993450	2.75	322
CY3.4	1.0050 (CY1.4-Tablo 2)	0.3021 (CY2.4-Tablo 3)	0.0214	32.4	50	22 saat 10 dak.	0.92	0.2218	73.42	342397	1009082	2.94	329
CY3.5	0.5000 (CY1.5-Tablo 2)	0.240 (CY2.5-Tablo 3)	0.0071	10.8	50	23 saat 50 dak.	1.00	0.2082	86.75	-	-	-	326

Sıcaklık: 25 °C, çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

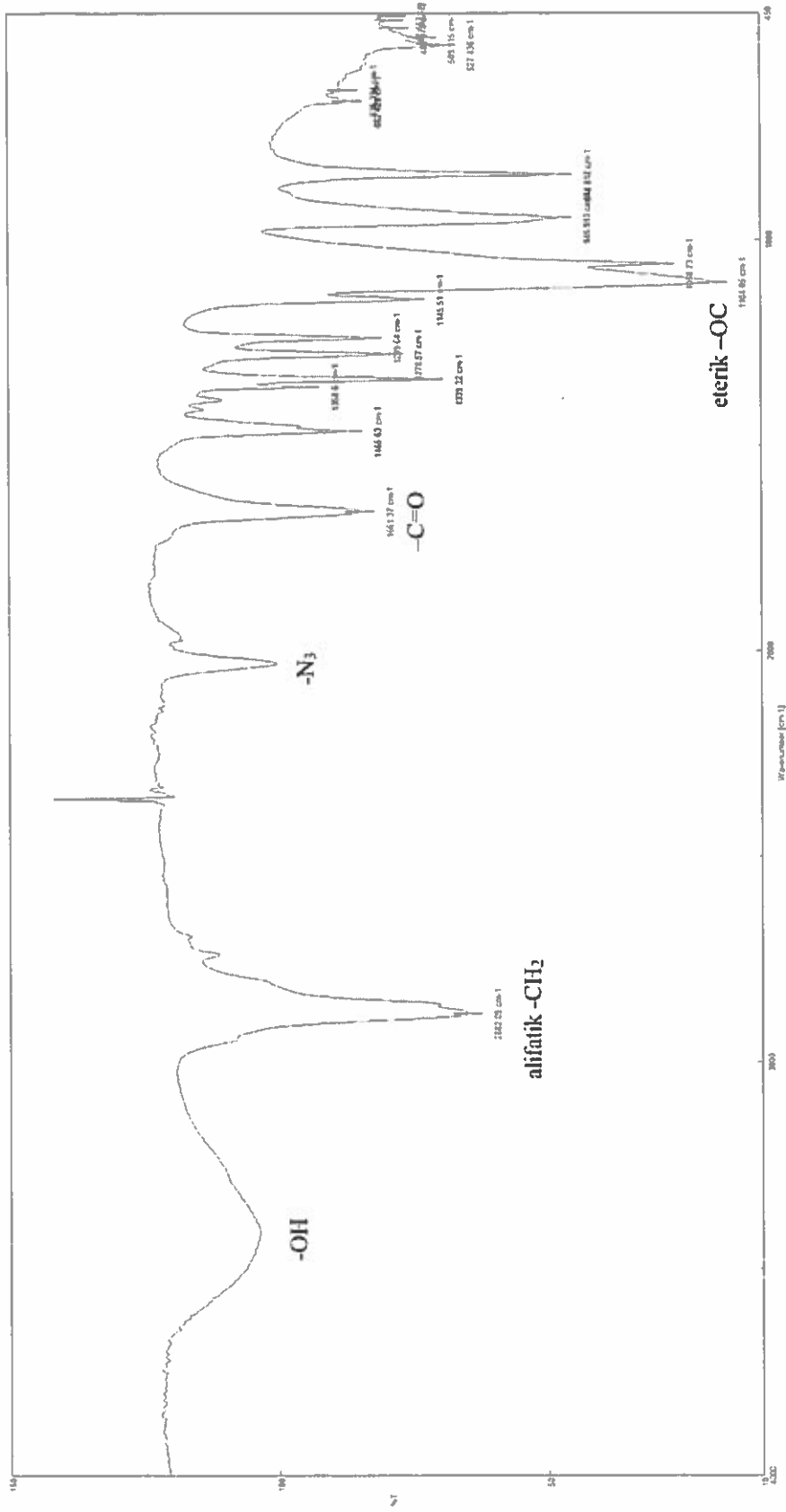


Ek Şekil 1. PEG10000-Br'nin FT-IR spektrumu (CYa-Ek Tablo 1).



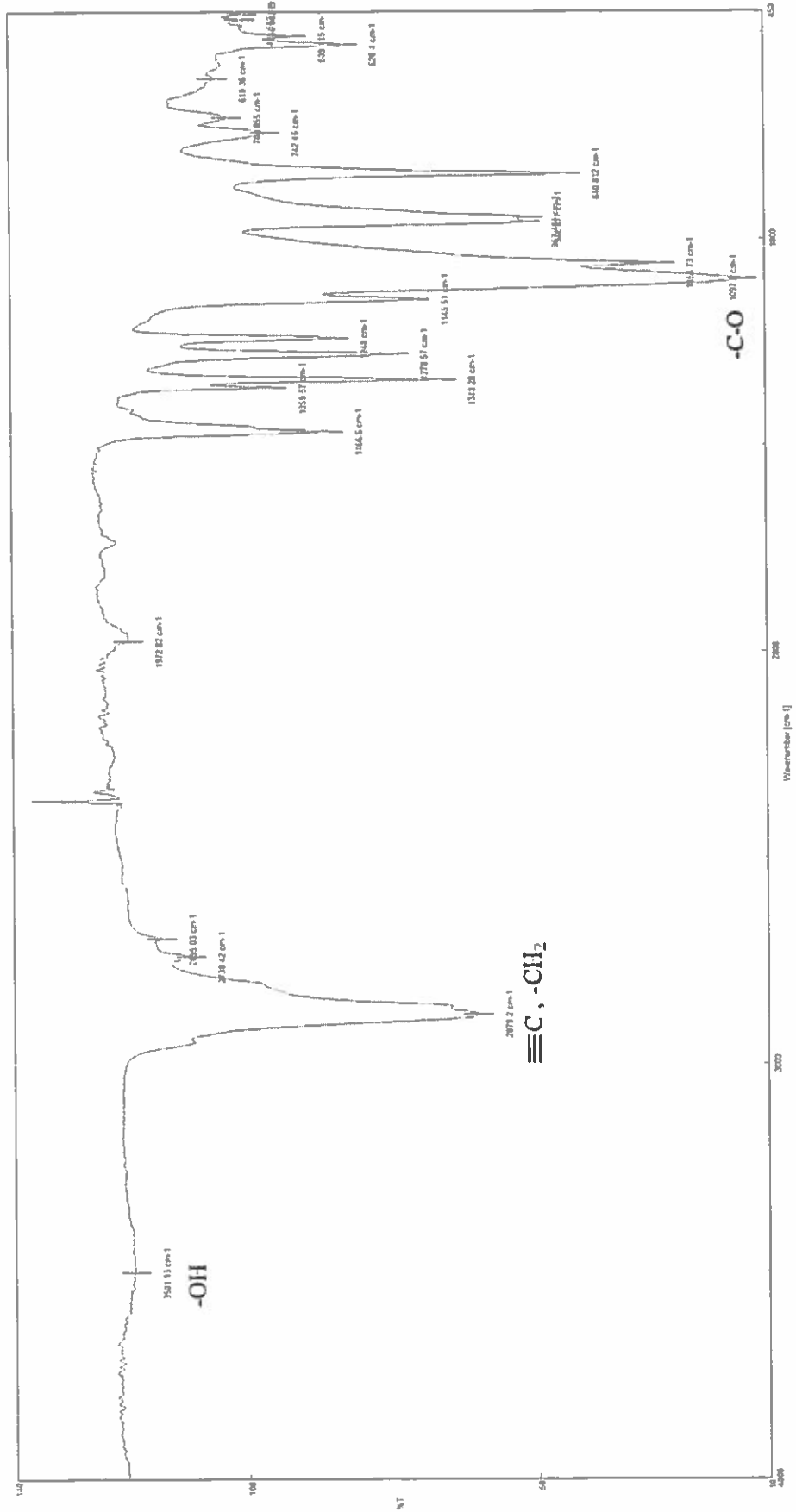


Ek Şekil 2. PEG1000-Br'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (CYa-Ek Tablo 1).

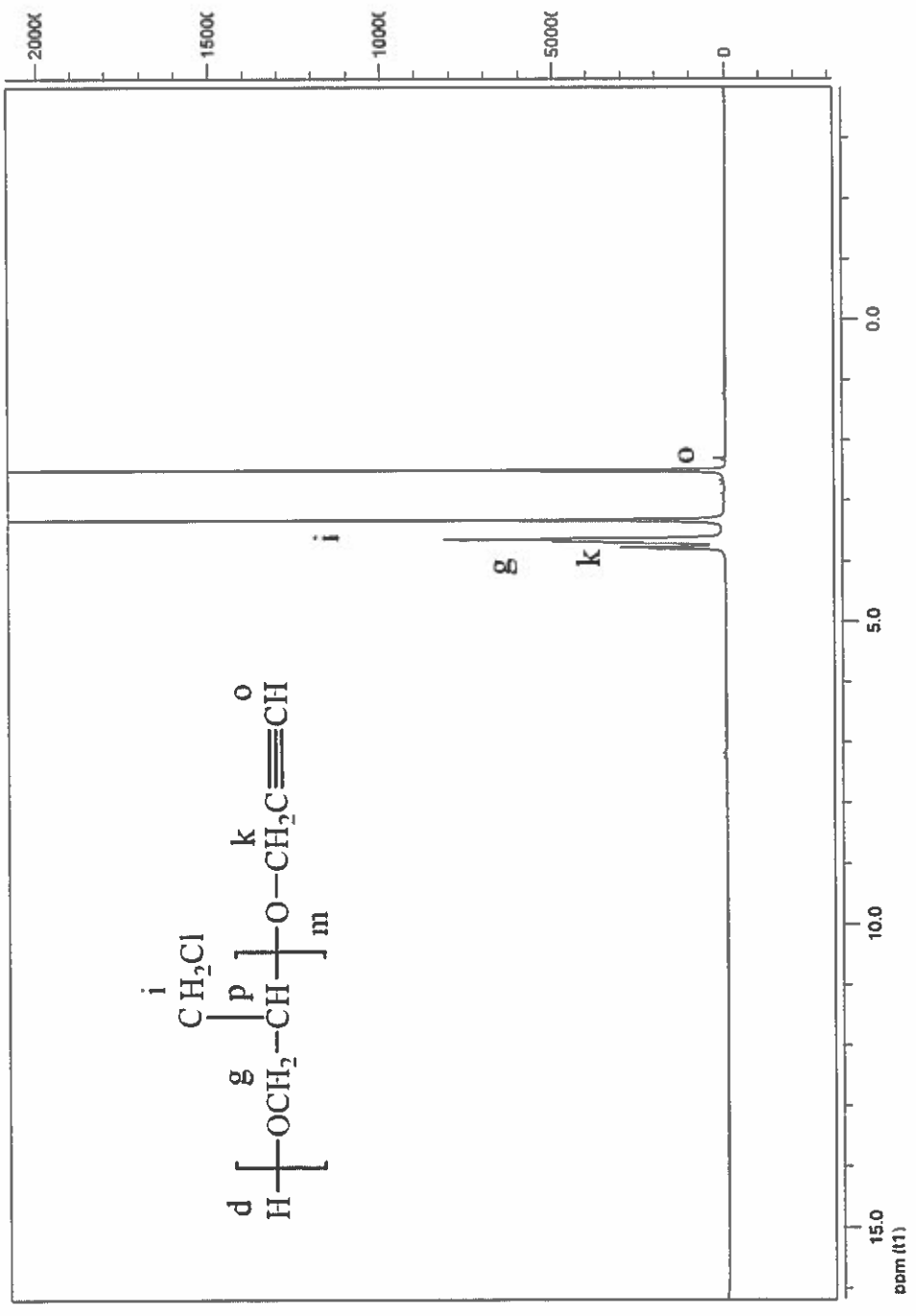


**Ek Şekil 3. PEG6000-N<sub>3</sub>'nin FT-IR spektrumu (CY1.2-Ek Tablo 2).**

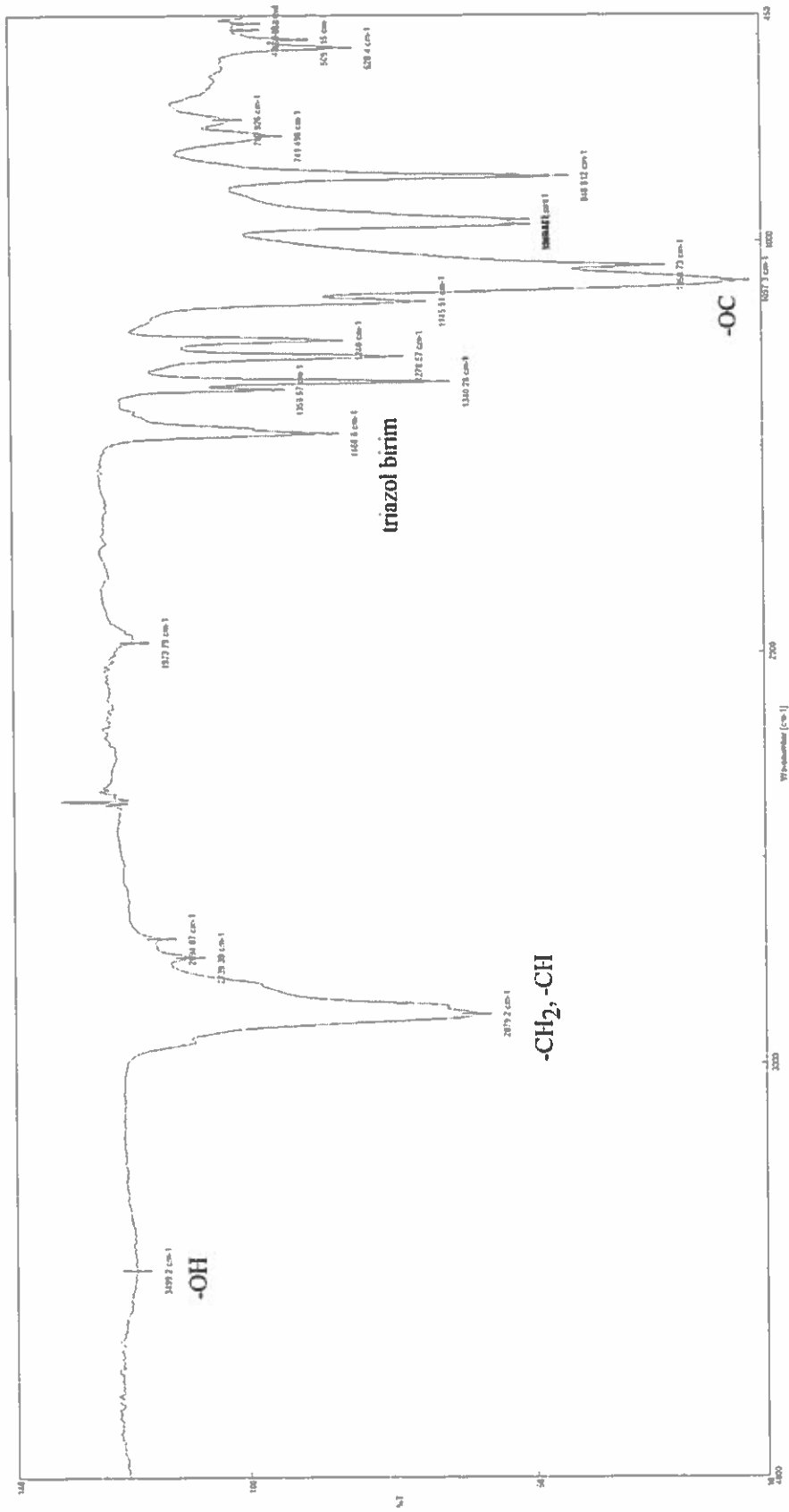




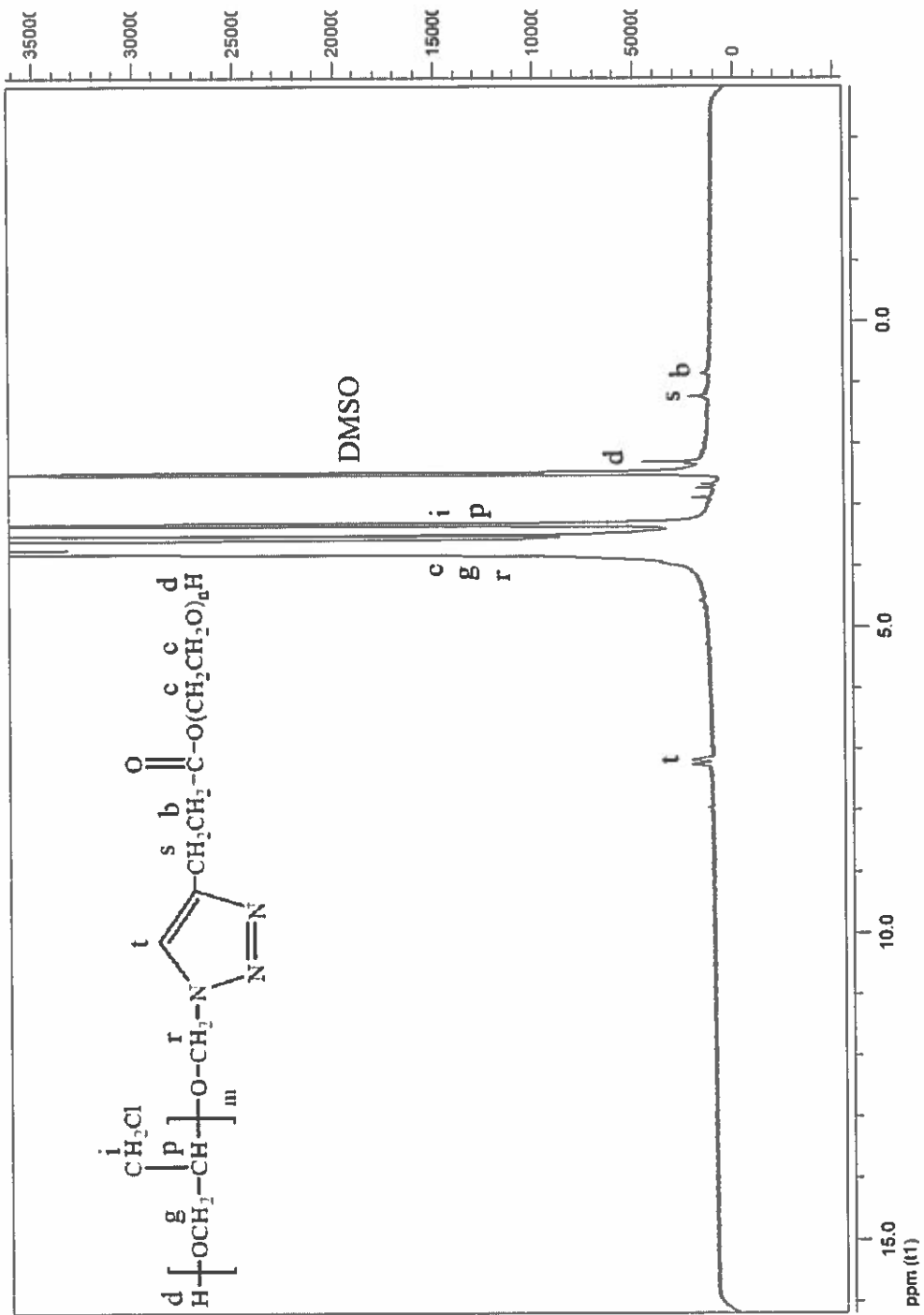
Ek Şekil 5. PECH-propargil'in FT-IR spektrumu (CY2.1-Ek Tablo 3).



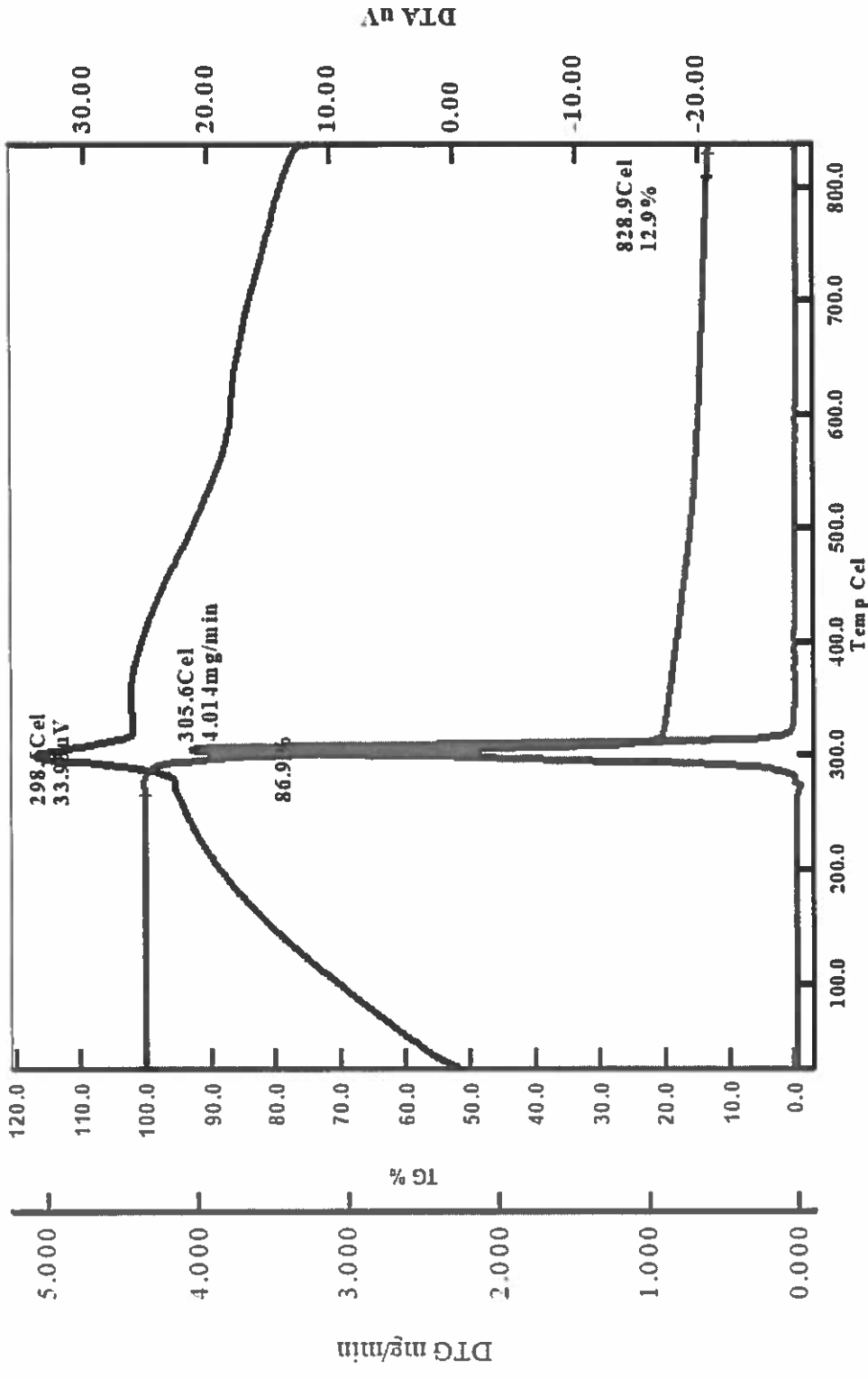
Ek Şekil 6. PECH-propargil'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CY2.2-Ek Tablo 3).



Ek Şekil 7. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (CY3.1-Ek Tablo 4).

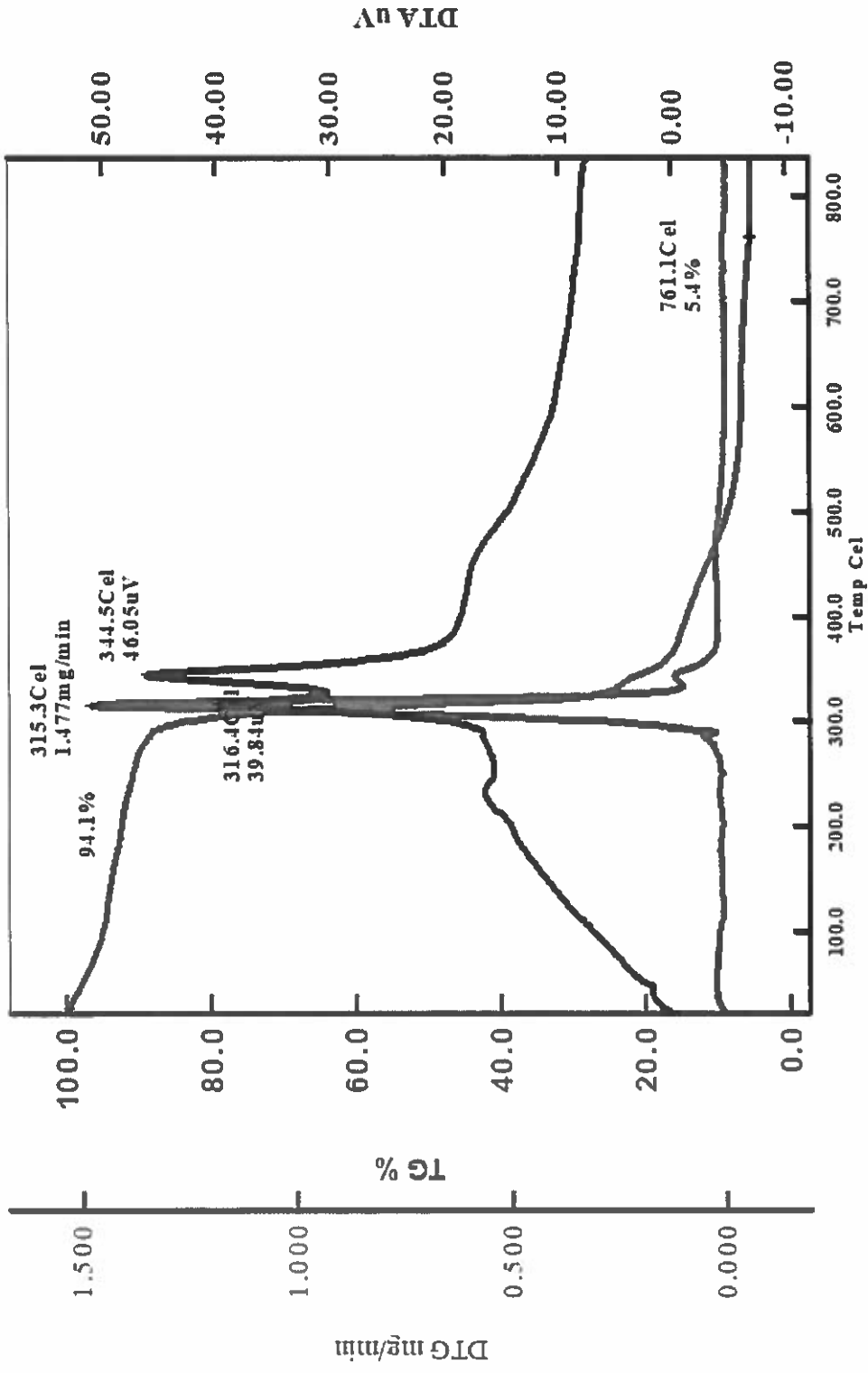


**Ek Şekil 8.** Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolymerlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (CY3.4-Ek Tablo 4).

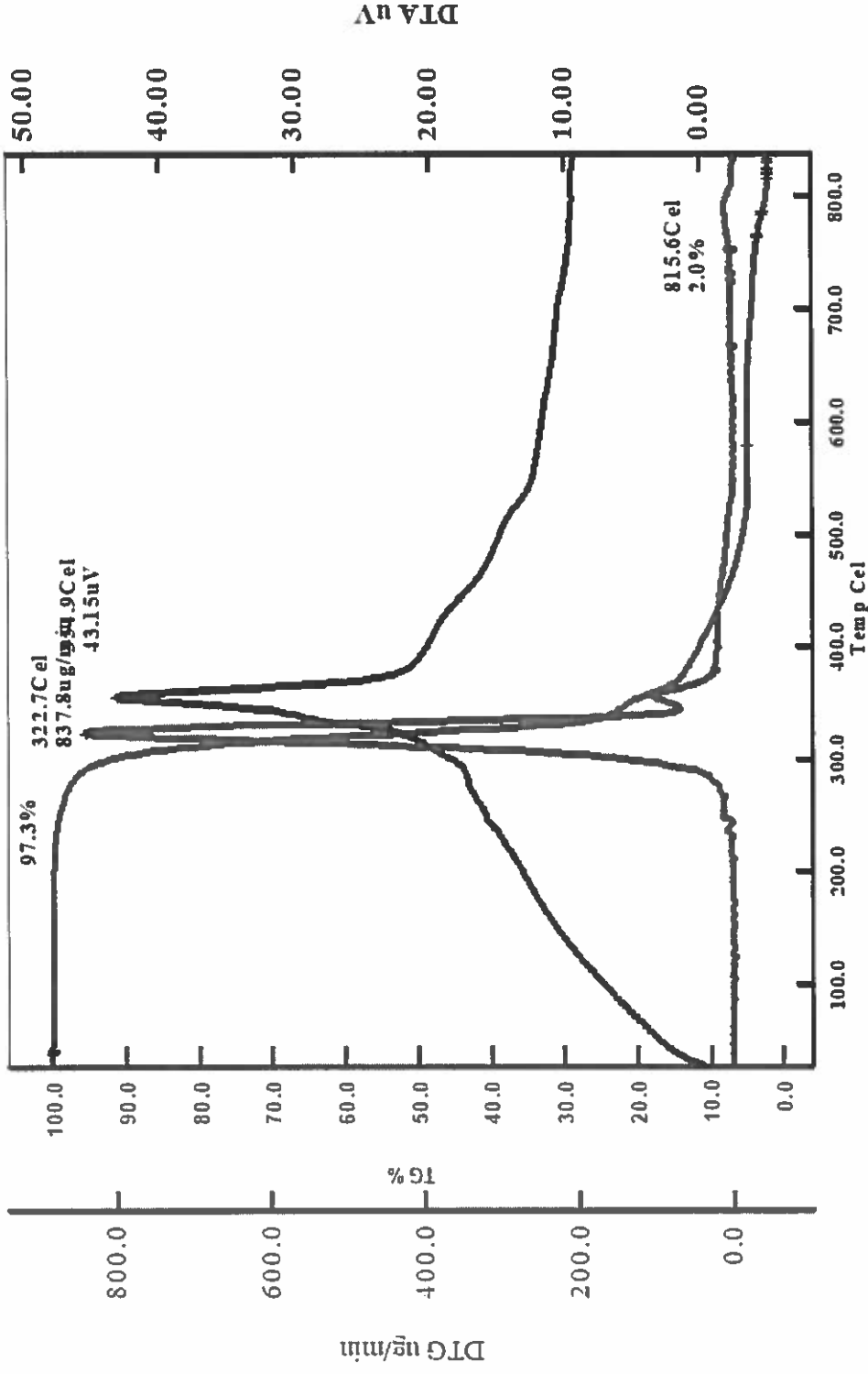


Ek Şekil 9. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.1-Ek Tablo 4).

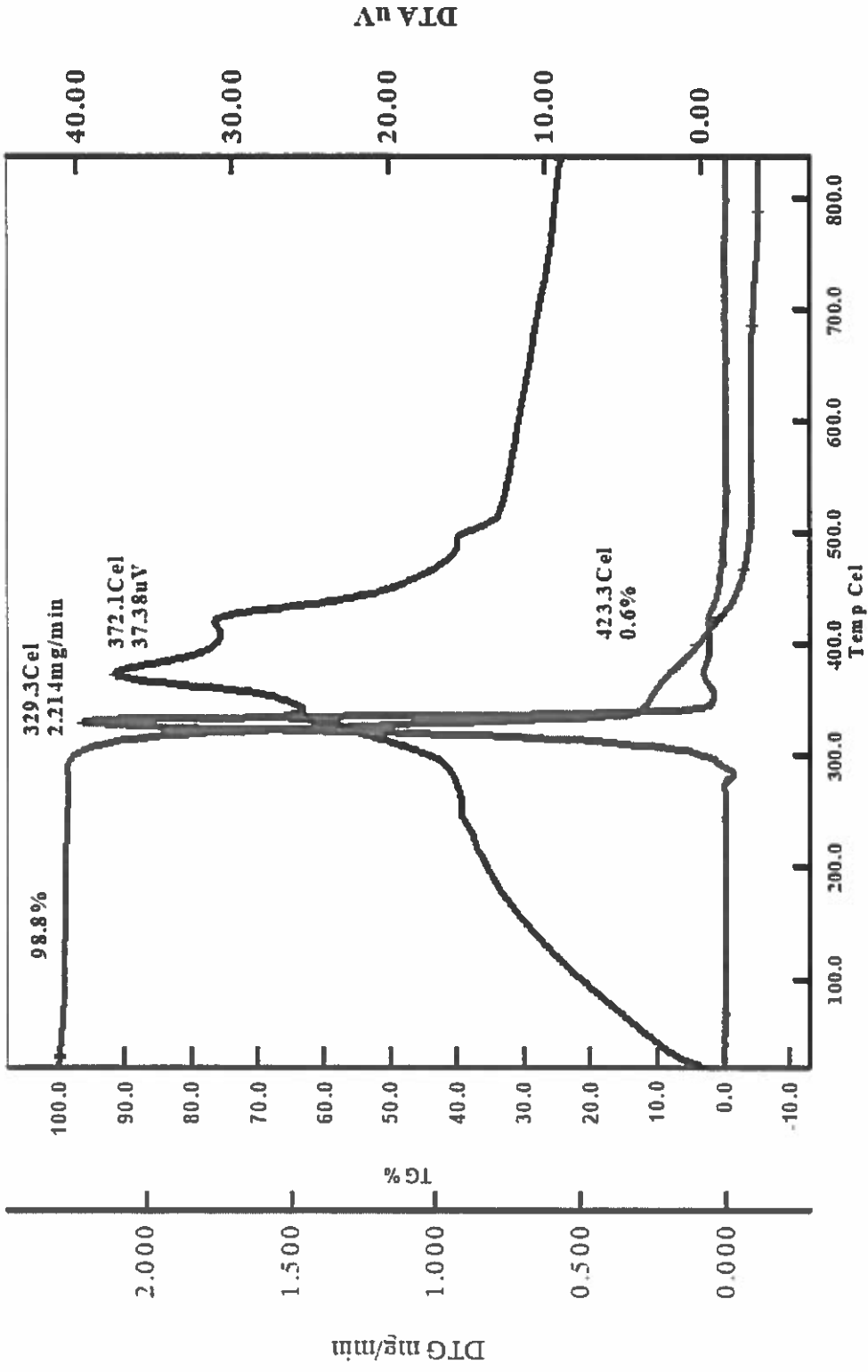




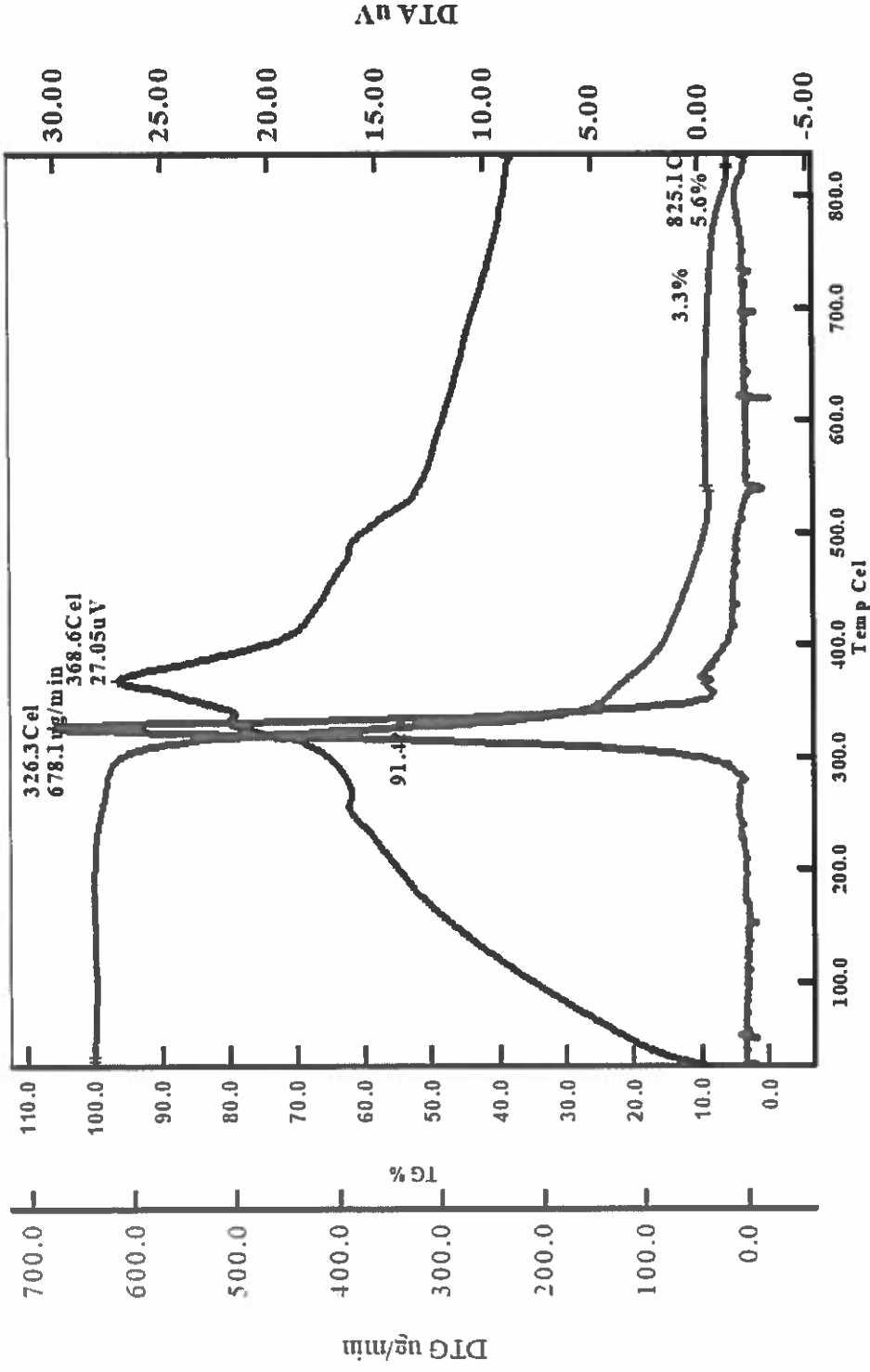
Ek Şekil 10. Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.2-Ek Tablo 4).



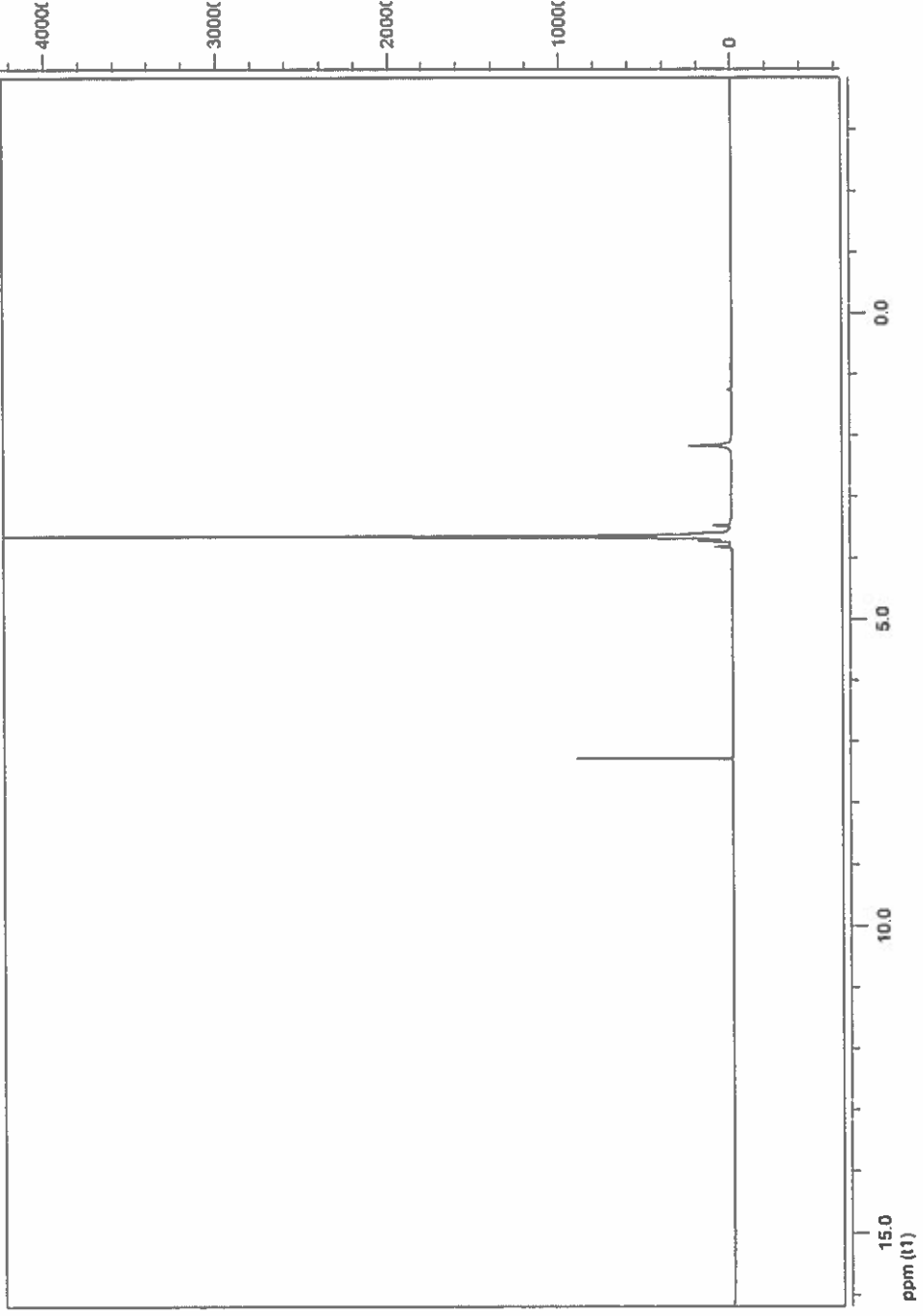
**Ek Şekil 11.** Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.3-Ek Tablo 4).



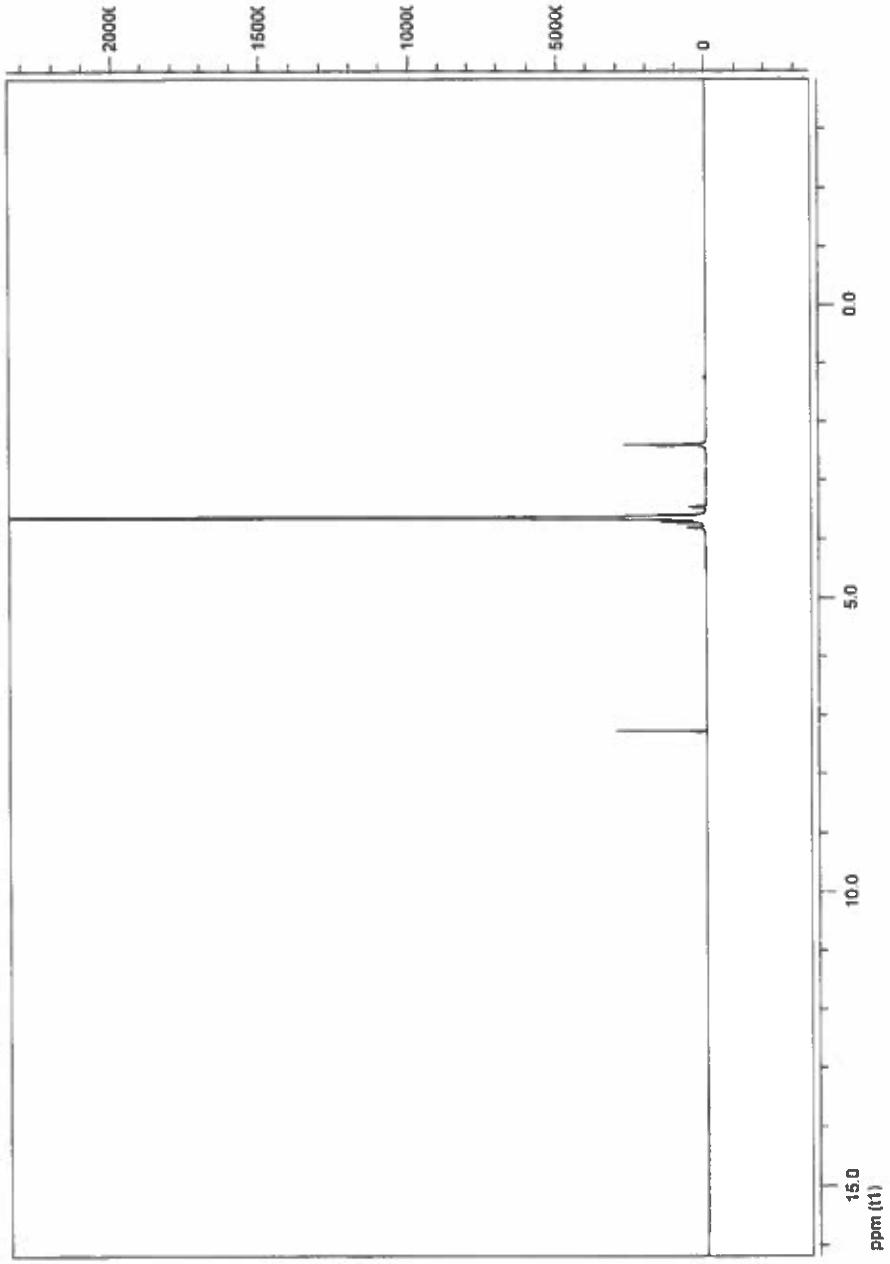
Ek Şekil 12. Poli (epiklorhidrin-b-etenlen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.4-Ek Tablo 4).



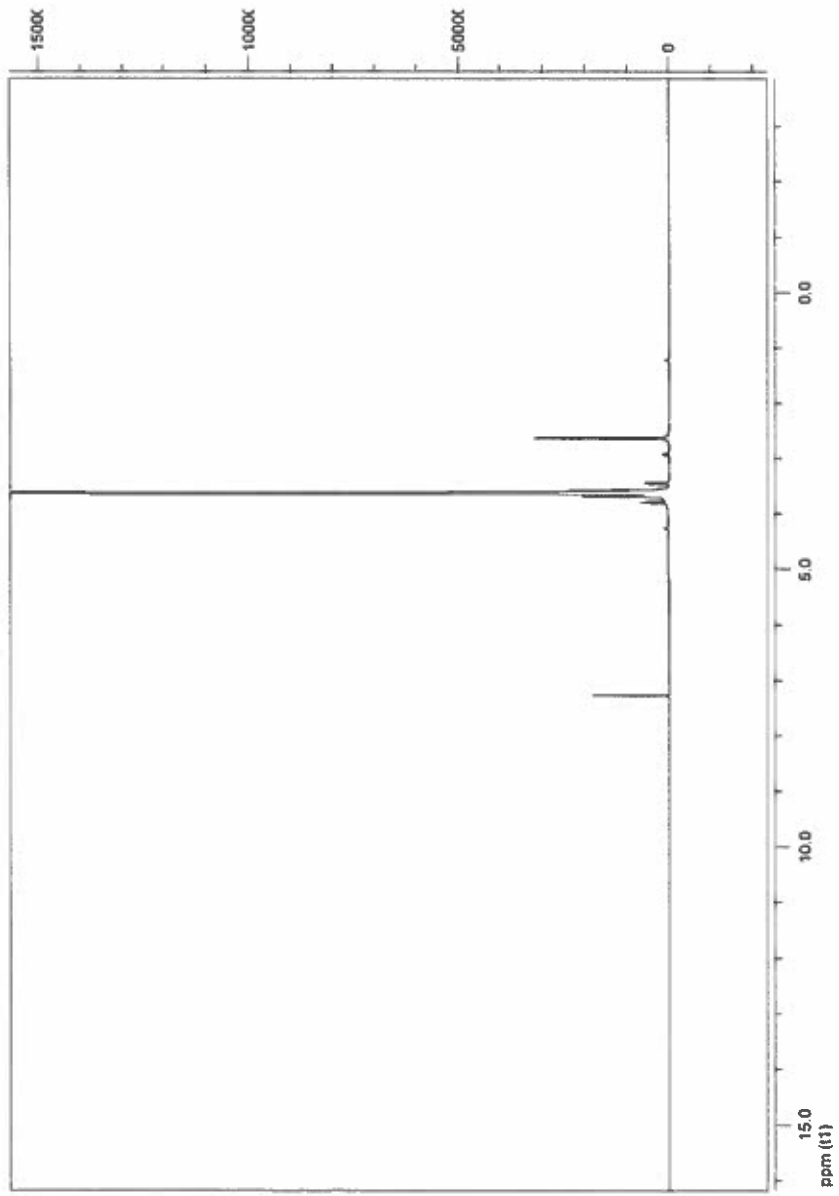
**Ek Şekil 13.** Poli (epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerinin TGA termogramı (CY3.5-Ek Tablo 4).



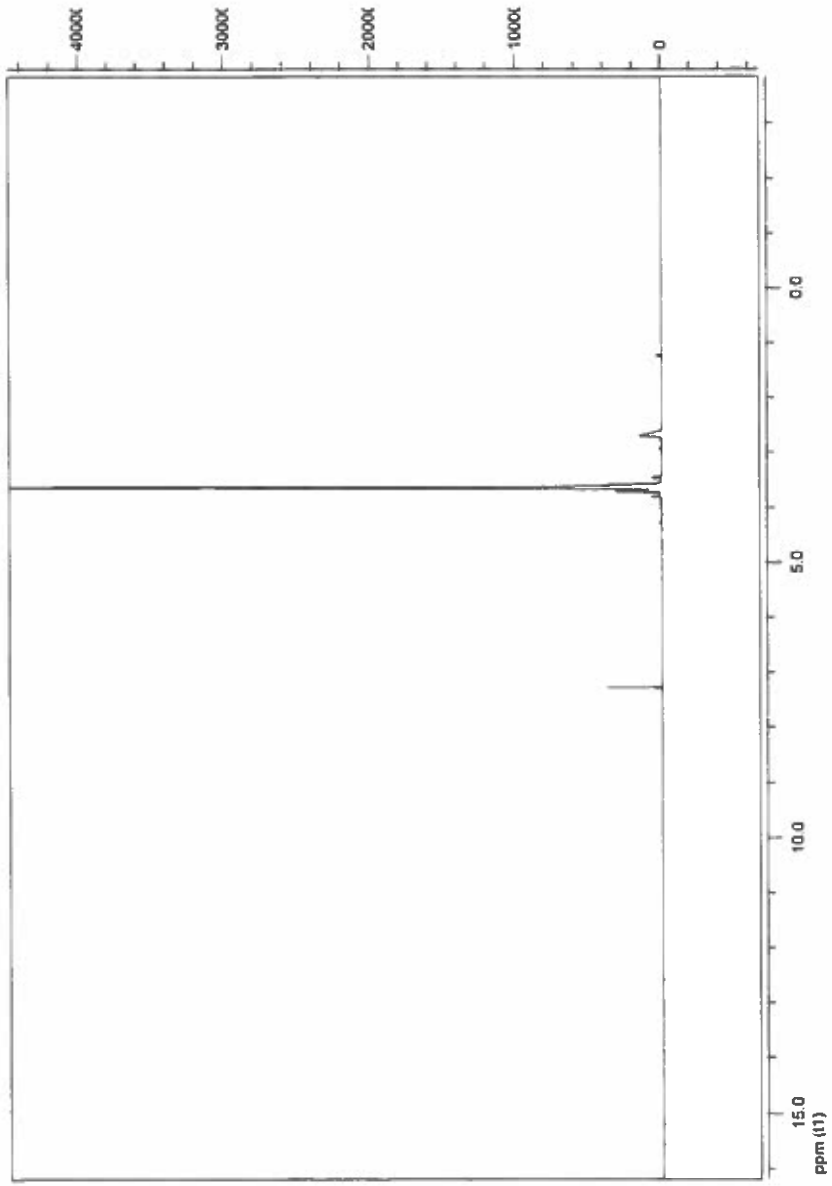
**Ek Şekil 14.** PEG6000-Br'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CYb-Ek Tablo 1).



**Ek Şekil 15.** PEG4000-Br'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (CYc-Ek Tablo 1).

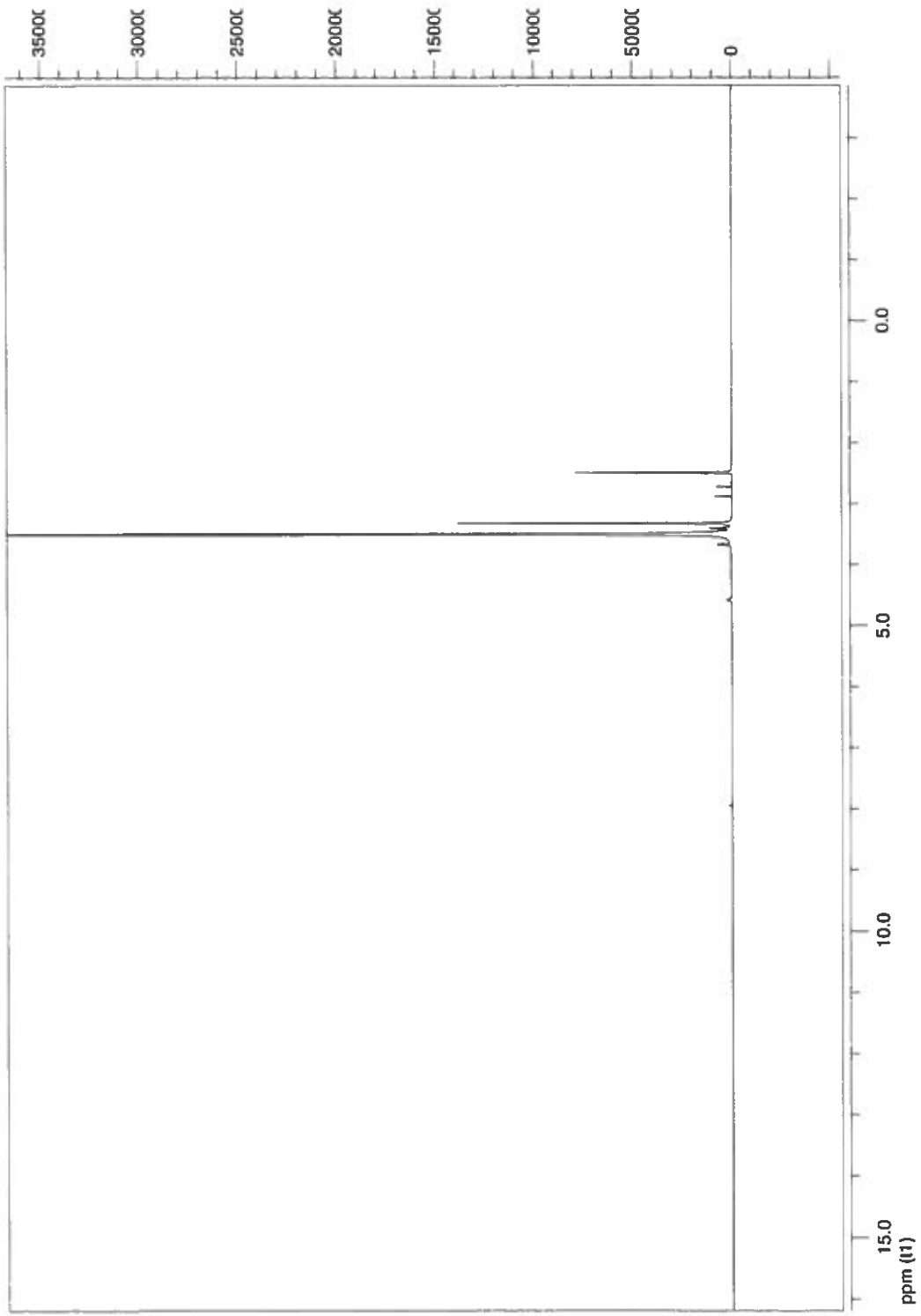


Ek Şekil 16. PEG3000-Br'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CYd-Ek Tablo 1).

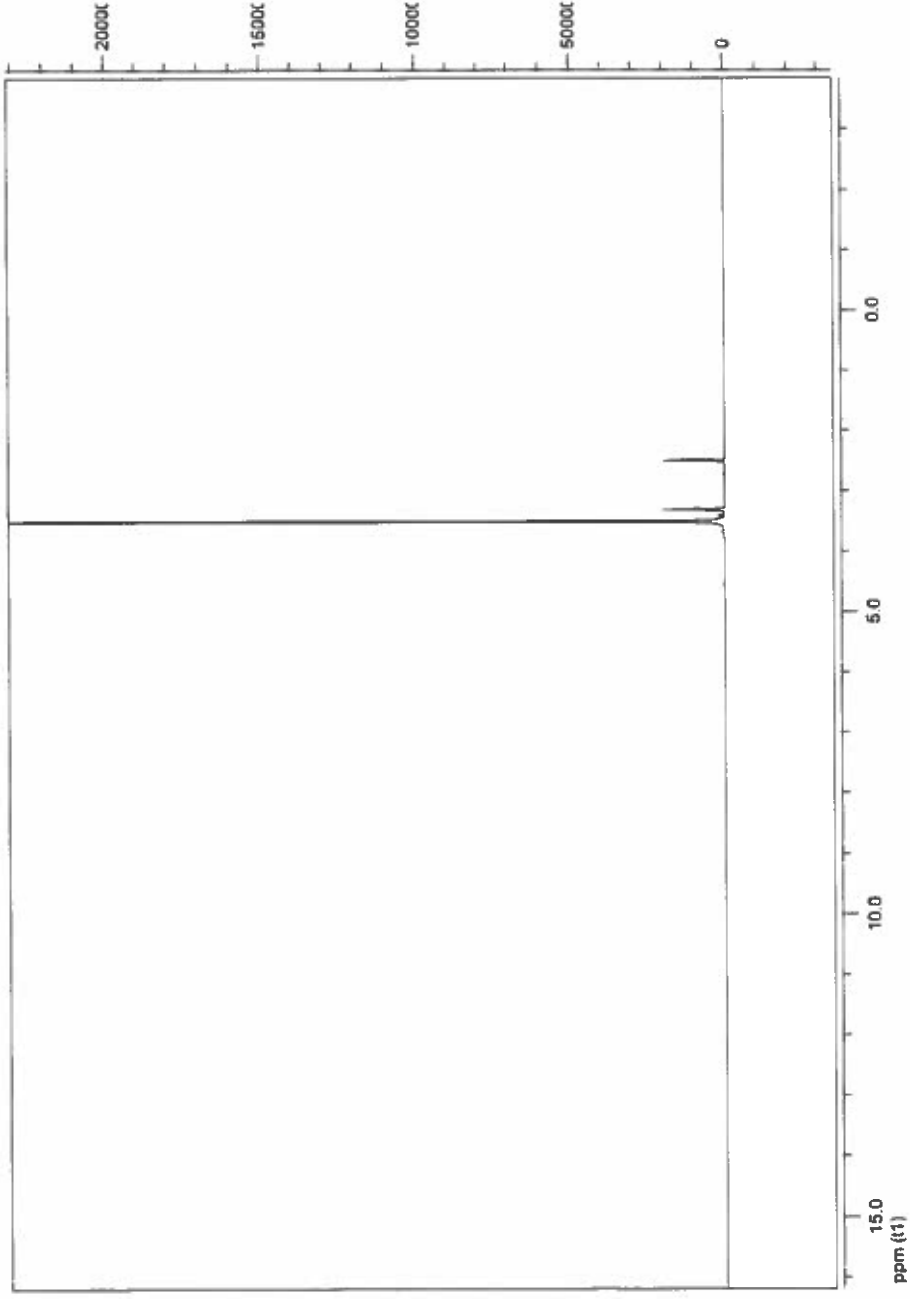


**Ek Şekil 17.** PEG2000-Br'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CYe-Ek Tablo 1).

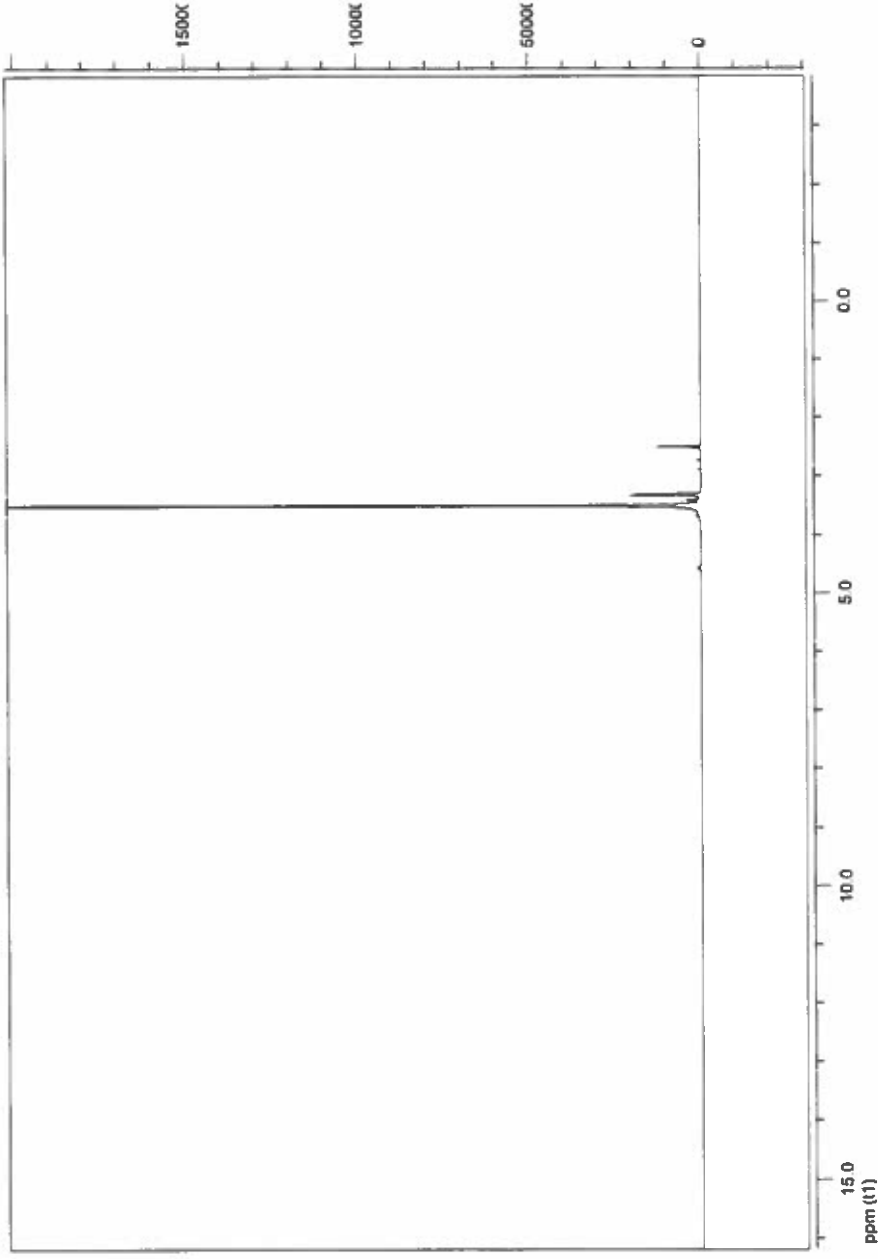




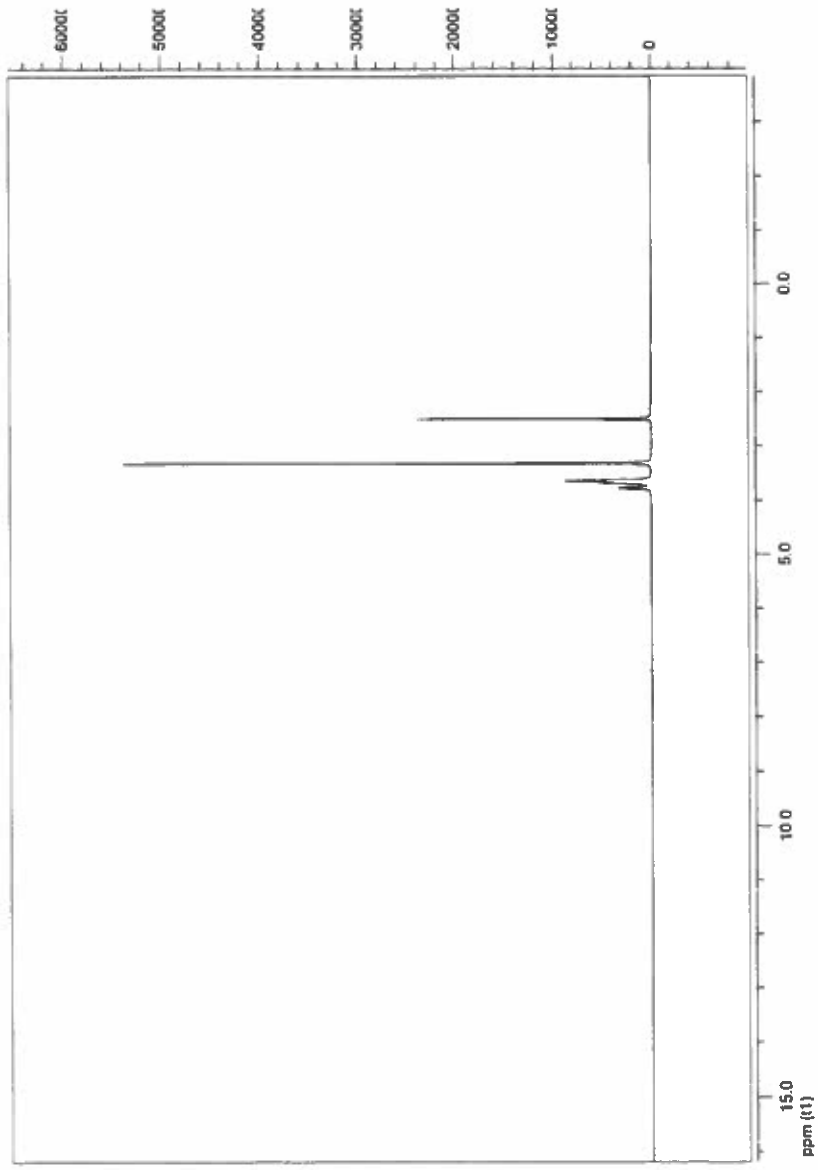
**Ek Şekil 18.** PEG6000-N<sub>3</sub>'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CY1.2-Ek Tablo 2).



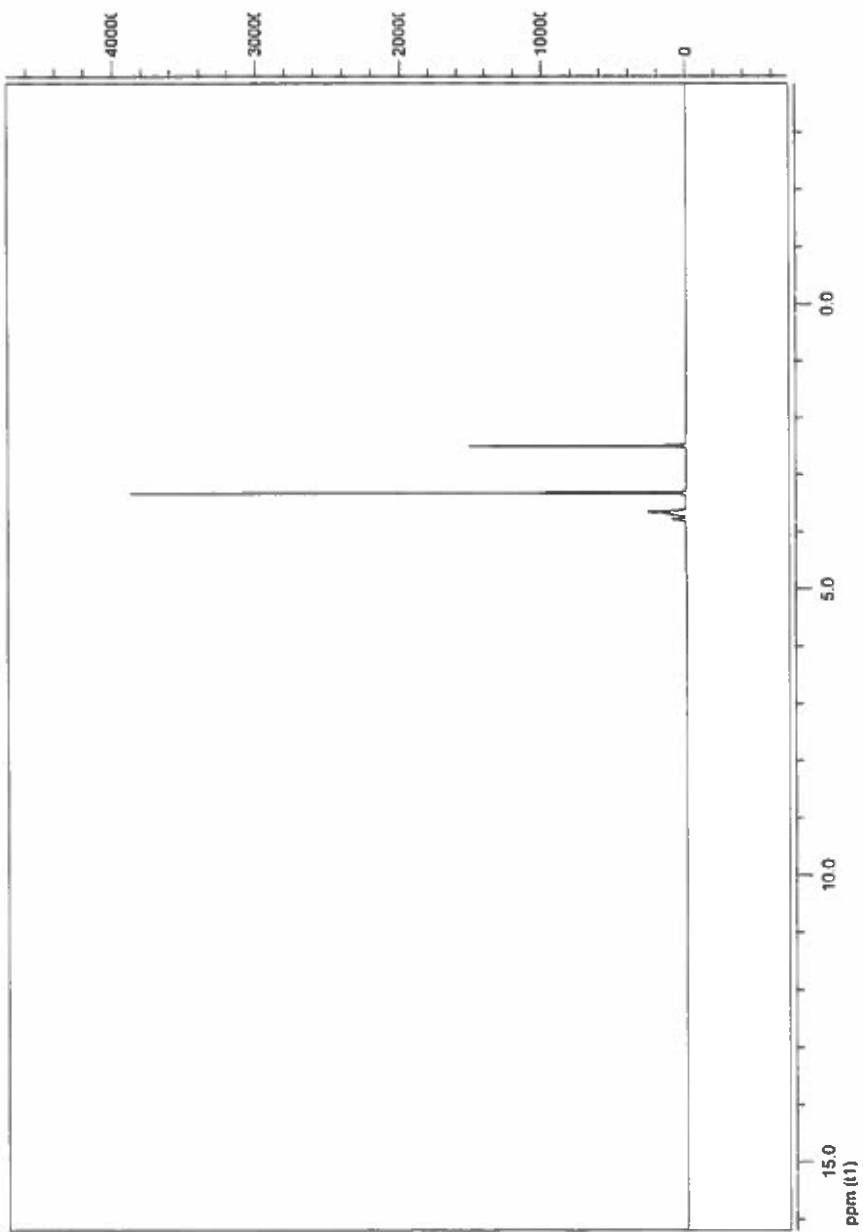
**Ek Şekil 19.** PEG4000-N<sub>3</sub>'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CY1.3-Ek Tablo 2).



**Ek Şekil 20. PEG2000-N<sub>3</sub>'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CY1.5-Ek Tablo 2).**



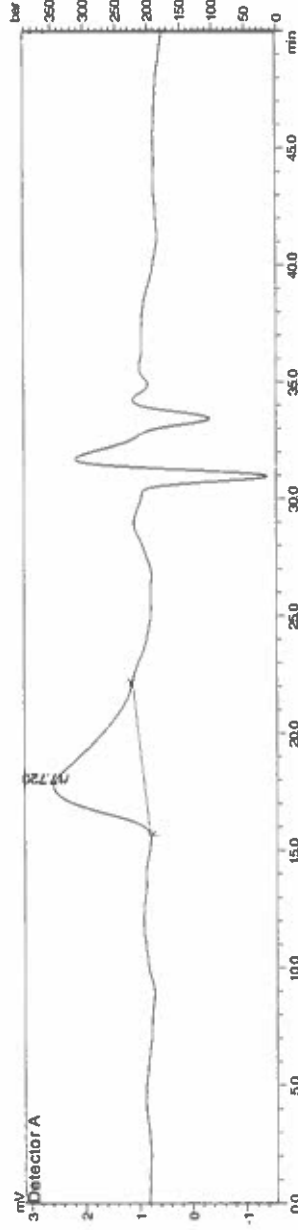
Ek Şekil 21. PECH-propargil'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CY2.1-Ek Tablo 3).



**Ek Şekil 22. PECH-propargil'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (CY2.3-Ek Tablo 3).**

Cy 3.2

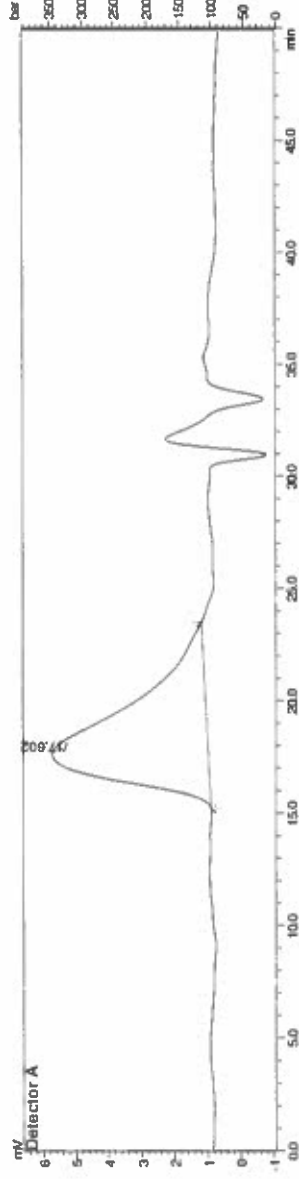
Peak	Ret. Time (min)	Molecular Weight	Number Ave. M.W. (Mn)	Weight Ave. M.W. (Mw)	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (Mz1)	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw
1	17.720	1049220	487720	925250	1380722	1748291	1.89709	0.00000	1.49227



Ek Şekil 23. Poli(epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerin GPC analiz diyagramı (CY3.2-Ek Tablo 4).

Cy 3.3

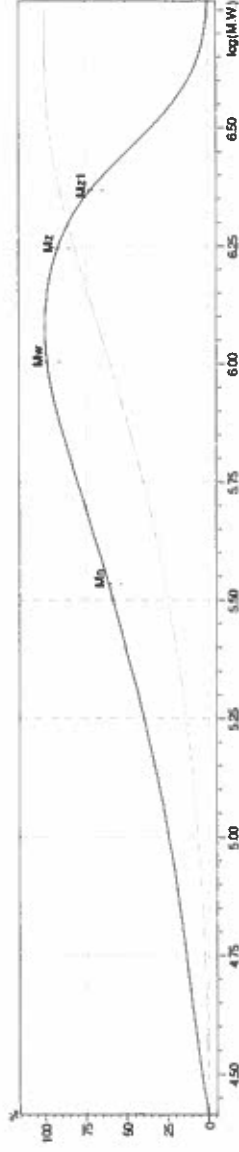
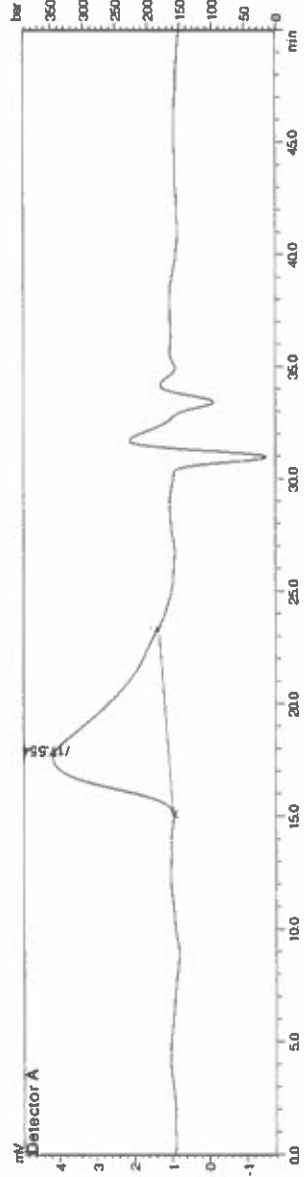
Peak	Ret.Time (min)	Molecular Weight	Number Ave. M.W. (Mn)	Weight Ave. M.W. (Mw)	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (Mz1)	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw
1	17.602	1133850	361136	993450	1669003	2203063	2.75090	0.00000	1.68001



Ek Şekil 24. Poli(epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerin GPC analiz diyagramı (CY3.3-Ek Tablo 4).

CY 3.4

Peak	Ret. Time (min)	Molecular Weight	Number Ave. M.W. (Mn)	Weight Ave. M.W. (Mw)	Z Ave. M.W. (Mz)	Z +1 Ave. M.W. (Mz1)	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw
1	17.554	1169696	342397	1009082	1754478	2331474	2.94711	0.00000	1.73869



Ek Şekil 25. Poli(epiklorhidrin-b-etilen glikol) blok kopolimerlerin GPC analiz diyagramı (CY3.4-Ek Tablo 4).



## ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2010 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü'nden 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2016-2017 eğitim öğretim yılında Dahi Eğitim ve Etüt merkezinde işe başladı. 2017-2018 eğitim öğretim yılında Ayyıldız Eğitim Kurumlarında işe başladı.