



G İRESUN ÜN İVERS İTES İ
FEN B İL İMLER İNST İTÜSÜ

K İMYA ANAB İL İMDAL İ
YÜKSEK İL İANS İTEZ İ

POL (-KAPROLAKTON-B-ET İLEN GL KOL-B- -KAPROLAKTON)
BLOK KOPOL İMERLER İN İN “CLICK” K İMYAS İ YÖNTEM İLE İ
İSENTEZ İ VE KARAKTER İZASYONU İ

İRGÜL İEYVAC İ

HAZ İRAN-2016 İ

**Bu tez çalışması FEN-BAP-C-250414-06 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**

**POL (-KAPROLAKTON-B-ETİLEN GLİKOL-B- -KAPROLAKTON)
BLOK KOPOLİMERLERİNİN “CLICK” KİMYASAL YÖNTEMİLE
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

ERGÜL MEYVACI

HAZİRAN-2016

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

..../..../....

Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU

Müdür

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

Prof. Dr. Birsen engül OKSAL

Anabilim Dalı Ba kanı

Bu tezi okudu umu ve Yüksek Lisans tez olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdi ini onaylarım.

Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

Danı man

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK (Danı man)

Doç. Dr. Saim TOPÇU

Yrd. Doç. Dr. Melahat GÖKTA

ÖZET

POL (-KAPROLAKTON-B-ET LEN GL KOL-B- -KAPROLAKTON) BLOK KOPOL MERLER N N ‘‘CLICK’’ K MYASI YÖNTEM LE SENTEZ VE KARAKTER ZASYONU

MEYVACI, Ergül

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

HAZİRAN 2016, 98 sayfa

Bu çalışmada, poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerler, iki ucu propargil polietilen glikoller (iki ucu propargil PEG) ile azit son uçlu poli(-kaprolakton) ester (PCL-N₃) kullanılarak ‘‘click’’ kimyası yöntemiyle sentezlendi. Bu amaçla önce iki ucu propargil PEG, farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG’ler (3000 Da, 2000 Da, 1500 Da, 1000 Da, 600 Da ve 400 Da) ile propargil klorürün reaksiyonuyla elde edildi. 3-Azit-1-propanol, 3-klor-1-propanol ile sodyum azidin (NaN₃) tepkimesinden sentezlendi. PCL-N₃, 3-azit-1-propanol ile -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu ile elde edildi. En son aşamada ise PCL-N₃ ve iki ucu propargil PEG kullanılarak poli (-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Konsantrasyon, süre ve sıcaklık gibi reaksiyonları etkileyen temel parametreler de belirlendi. Elde edilen ürünler nükleer magnetik rezonans spektroskopisi, Fourier-transform infrared spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi, elementel analiz ve fraksiyonlu çöktürme [çözücü (THF-mL)/çöktürücü (petrol eteri-mL)] teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: ‘‘Click’’ kimyası, blok kopolimer, azit son uçlu poli(-kaprolakton) ester, iki ucu propargil polietilen glikol.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION POLY(ϵ -CAPROLACTONE-B-ETHYLENE GLYCOL-B- ϵ -CAPROLACTONE) BLOCK COPOLYMERS BY “CLICK” CHEMISTRY METHOD

MEYVACI, Ergül

Giresun University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Assoc. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

JUNE 2016, 98 pages

In this study, synthesis of poly(ϵ -caprolactone-b-ethylene glycol-b- ϵ -caprolactone) block copolymer by "click" chemistry was reported by using propargyl polyethylene glycol (propargyl PEG) and terminally azide poly(ϵ -caprolactone) ester (PCL-N₃). For this purpose, primarily propargyl PEG was synthesized by the reaction of PEGs (3000 Da, 2000 Da, 1500 Da, 1000 Da, 600 Da ve 400 Da) and propargyl chloride. 3-azide-1-propanol was obtained by the reaction of 3-chloro-1-propanol and sodium azide. Synthesis of PCL-N₃ was carried out by means of ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and 3-azide-1-propanol. Finally, poly(ϵ -caprolactone-b-ethylene glycol-b- ϵ -caprolactone) block copolymers were synthesized by using PCL-N₃ and propargyl PEG. The primary parameters such as concentration, time, and temperature that influenced the reactions were assessed. The characterization of the products was achieved using nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, gel-permeation chromatography, elemental analysis, and fractional precipitation [solvent (THF-mL)/non-solvent (petroleum ether-mL)] techniques.

Keywords: “Click” chemistry, block copolymer, terminally azide poly(ϵ -caprolactone) ester, propargyl polyethylene glycol.

TE EKKÜR

Bu çalı manın gerçekle mesinde kıymetli bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, çalı malarım konusunda kazandı ım tüm bilgi ve birikiminin kayna ı de erli tez danı man Hocam Sayın **Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK**' e sonsuz saygı ve te ekkürlerimi sunarım.

Çalı malarımızı **FEN-BAP-C-250414-06** kodlu proje ile destekleyen Giresun Üniversitesi Rektörlü ü Bilimsel Ara tırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve deney a amasında yardımlarını esirgemeyen **Giresun Üniversitesi Merkezi Ara tırma Laboratuvarına** çok te ekkür ederim.

Sevgili babam **Osman MEYVACI** ve annem **Nazmiye MEYVACI**' ya sonsuz minnettar ve te ekkürlerimi sunarım.

Ç İNDEK İLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TE EK KÜR.....	III
Ç İNDEK İLER.....	IV
TABLolar D Z N	VIII
EK İLLER D Z N	IX
S İMGELER VE KİSALTMALAR D Z N	XIII
1. GENEL B İLG İLER.....	1
1.1.Giri	1
1.2. Monomer Çe İtlerine Göre Polimerler	3
1.3. Polimerlerin Molekül A ırlı ı ve Molekül A ırlı ı Da ılıımı	4
1.3.1. Molekül A ırlı ı Sayı Ortalaması (M_n).....	5
1.3.2. Molekül A ırlı ı A ırlık Ortalaması (M_w)	6
1.3.3. Molekül A ırlı ı Viskozite Ortalaması (M_v)	6
1.4. Polimerizasyon Yöntemleri.....	7
1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	7
1.4.2. Katılma Polimerizasyonu.....	7
1.5. Ya ayın/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri.....	8
1.5.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri.....	10
1.5.2.Nitroksit-merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP).....	10
1.5.3.Tersinir Katılmalı Ayrı malı Zincir Transfer Polimerizasyonu(RAFT)..	12
1.5.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	16
1.5.4.1. ATRP Mekanizması.....	17

1.5.4.2. ATRP’de Kullanılan Ba latıcılar.....	18
1.5.4.3. ATRP’de Kullanılan Katalizörler.....	19
1.5.4.4. ATRP’de Kullanılan Ligantlar.....	20
1.6. Halka-Açılma Polimerizasyonu.....	20
1.6.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması.....	22
1.6.2. Halka-Açılma Polimerizasyonuna Örnekler.....	23
1.6.2.1. Halkalı Eterler.....	23
1.6.2.2. Laktonlar.....	24
1.6.2.3. Halkalı Anhidritler.....	25
1.7. Blok Kopolimerler.....	25
1.8. CLICK K MYASI.....	29
1.8.1. Click Kimyasının Geli imi.....	29
1.8.2. Click Kimyasının Felsefesi.....	31
1.8.3. Click Reaksiyonlarının Sınıflandırılması.....	31
1.8.3.1. Halka Katılmaları.....	31
1.8.3.2. Nükleofilik Halka Açılmaları.....	32
1.8.3.3. Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası.....	32
1.8.3.4. Karbon-Karbon Çoklu Ba ına Katılma.....	33
1.8.4. Cu(I) Katalizörlü ünde Terminal Alkinler ve Azidlerin Huisgen 1,3- dipolar Halka Katılma Reaksiyonu ve Mekanizması.....	34
1.8.5. Click Kimyasında Kullanılan Katalizörler.....	36
1.8.6. Click Kimyasının Zorlukları.....	37
1.8.7 Click Kimyasının Uygulanma Alanları.....	38
1.8.7.1 Click Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması	39

1.8.7.2 Click Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması.....	39
1.8.8 Polimerde Click Reaksiyonları.....	40
2. YAPILAN ÇALI MALAR.....	41
2.1. Kullanılan Maddeler	41
2.2. Kullanılan Aletler	42
2.2.1. Rotary Evaporator	42
2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karı tırıcı	42
2.2.3. Vakumlu Etüv.....	42
2.2.4. Etüv	42
2.2.5. Hassas Terazi	43
2.2.6. Ya Banyosu	43
2.2.7. Buz Makinası	43
2.2.8. Buzdolabı	43
2.2.9. Saf Su Cihazı	43
2.2.10. FT-IR Spektrofotometre	44
2.2.11. NMR Spektrofotometre	44
2.2.12. Elementel Analiz	44
2.2.12. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	44
2.3. Deneylerin Yapılı 1	45
2.3.1. 3-Azit-1-Propanol Eldesi.....	45
2.3.2. PEG-3000 için ki Ucu Propargil PEG-3000 Sentezi.....	46
2.3.3. PEG-2000 için ki Ucu Propargil PEG-2000 Sentezi.....	46
2.3.4. PEG-1500 için ki Ucu Propargil PEG-1500 Sentezi.....	47
2.3.5. PEG-1000 için ki Ucu Propargil PEG-1000 Sentezi.....	48

2.3.6. PEG-600 için ki Ucu Propargil PEG-600 Sentezi.....	49
2.3.7. PEG-400 için ki Ucu Propargil PEG-400 Sentezi.....	50
2.3.8. Azit Son Uçlu Poli(-Kapolakton) Ester Sentezi.....	51
2.3.9.Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton)Blok Kopolimerlerinin 'Click' Kimyası Yöntemi Kullanılarak Sentezi.....	52
2.3.10. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	52
3. ARA TIRMA BULGULARI.....	53
3.1. 3-Azit-1-Propanol Eldesi.....	53
3.2. ki Ucu Propargil PEG Sentezi.....	54
3.3. PCL-N ₃ Sentezi.....	54
3.4.Poli (-kaprolakton-b-etilenglikol-b- -kaprolakton) Blok Kopolimerlerin Sentezi.....	55
3.5. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri.....	56
4. TARTI MA VE SONUÇ	57
5. KAYNAKLAR	59
6. EKLER	66
7. ÖZGEÇM	98

TABLÖLAR D Z N

Ek Tablo 1. 3-azit-1-propanol eldesi.....	67
Ek Tablo 2. Propargil son uçlu PEG sentezi.....	68
Ek Tablo 3. 3-azit-1-propanol ve -kaprolakton kullanılarak halka açılması polimerizasyonu (ROP) ile poli(-kaprolakton) azit sentezi.....	69
Ek Tablo 4. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerin “click” kimyası yöntemi kullanılarak sentezi.....	70



EK LLER D Z N

ekil 1. Monomer molekülleri polimerizasyon reaksiyonu ile polimer molekülünü olu tururlar.....	1
ekil 2. Hekzametilendiamin ile adipikasinin kondenzasyon polimerizasyonu.....	7
ekil 3. CRP kopolimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen de i ik kopolimer çe itleri.....	9
ekil 4. NMP yöntemi için bazı nitroksit bile ikleri.....	11
ekil 5. NMP Mekanizması.....	11
ekil 6. RAFT Polimerizasyon mekanizması.....	13
ekil 7. Zincir transfer maddesinin genel yapısı.....	15
ekil 8. Cu ¹ X / 2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizması.....	17
ekil 9. ATRP'deki temel reaksiyonlar.....	18
ekil 10. ATRP'de kullanılan bazı ba laticılar	19
ekil 11. [Cu ¹ (bpy)X] (X: Br, Cl v.b.) dimer yapısı.....	19
ekil 12. ATRP'de kullanılan bazı ligantlar.....	20
ekil 13. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.....	21
ekil 14. Halka-Açılma polimerizasyonu ile polimerle en en önemli monomerler.....	21
ekil 15. Mekanizma A.....	22
ekil 16. Mekanizma B.....	23
ekil 17. Etilen oksitin polimerle me reaksiyonu.....	23
ekil 18. Etilen oksitin mekanizma A üzerinde büyümesi.....	24
ekil 19. Etilen oksitin mekanizma B üzerinde büyümesi.....	24
ekil 20. - Valerolaktonun polimerle me reaksiyonu.....	25

ekil 21. Adipik anhidritin polimerle me reaksiyonu.....	25
ekil 22. Blok kopolimer zinciri.....	26
ekil 23. Mekaniksel ö ütme ile blok kopolimer olu umu.....	27
ekil 24. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi.....	28
ekil 25. Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri.....	28
ekil 26. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi.....	29
ekil 27. HDC'nin özel formu: Cu(I) katalizörlü ünde 1,4-triazolün özel bir ekli ile sonuçlanırken, termal olarak uyarıldı ında 1,4- ve 1,5-triazollerin hemen hemen 1:1 karı ımı ile sonuçlanır.....	30
ekil 28. Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu.....	32
ekil 29. Nükleofilik halka açılması.....	32
ekil 30. Non-aldol karbonil kimyası.....	33
ekil 31. Karbon-karbon çoklu ba ına katılma.....	33
ekil 32 . Click statüsüne giren reaksiyonların toplu gösterimi.....	34
ekil 33. HDC'nin reaksiyon mekanizması.....	35
ekil 34. Cp*Ru tipi katalizörler ile 1,5-disubstitüe-1,2,3-triazol olu umu.....	36
ekil 35. HDC reaksiyonunun yüzde verimini dü üren alkin homokaplingi türleri; Glaser (üst), Straus (orta), Eglinton (alt).....	38
ekil 36. Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri.....	39
ekil 37. 3-azit-1-propanol eldesi.....	45
ekil 38. ki ucu propargil PEG-3000 sentezi.....	46
ekil 39. ki ucu propargil PEG-2000 sentezi.....	47
ekil 40. ki ucu propargil PEG-1500 sentezi.....	48
ekil 41. ki ucu propargil PEG-1000 sentezi.....	49

ekil 42. ki ucu propargil PEG-600 sentezi.....	50
ekil 43. ki ucu propargil PEG-400 sentezi.....	51
ekil 44. Azit son uçlu poli(-kaprolakton) ester sentezi.....	51
ekil45.Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerin “click” kimyası yöntemiyle sentezi.....	52
Ek ekil 1. 3-klor-1-propanol’ün FT-IR spektrumu (EM-9).....	71
Ek ekil 2. 3-Azit-1-propanol ’ün FT-IR spektrumu (EM-8).....	72
Ek ekil 3. 3-klor-1-propanol’ün ¹ H-NMR spektrumu (EM-9).....	73
Ek ekil 4. 3-Azit-1-propanol ’nün ¹ H-NMR spektrumu (EM-8).....	74
Ek ekil 5. 3-Azit-1-propanol ’nün elementel analizi (EM-8).....	75
Ek ekil 6. PEG’in FT-IR spektrumu (PEG-3000).....	76
Ek ekil 7. ki Ucu Propargil PEG-600’ün FT-IR spektrumu (EM-4).....	77
Ek ekil 8. PEG’in ¹ H-NMR spektrumu (PEG-3000).....	78
Ek ekil 9. ki Ucu Propargil PEG-600’ün ¹ H-NMR spektrumu (EM-14).....	79
Ek ekil 10. PCL-N ₃ ’ün FT-IR spektrumu(EM-23).....	80
Ek ekil 11. PCL-N ₃ ’ün ¹ H-NMR spektrumu (EM-23).....	81
Ek ekil 12. PCL-N ₃ ’ün elementel analizi (EM-23).....	82
Ek ekil 13. Poli(-kaprolakton-b-etilenglikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin FT-IR spektrumu(EM-17).....	83
Ek ekil 14. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin FT-IR spektrumu(EM-19).....	84
Ek ekil 15. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin FT-IR spektrumu(EM-20).....	85

Ek ekil 16. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin FT-IR spektrumu(EM-21).....	86
Ek ekil 17. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin FT-IR spektrumu(EM-22).....	87
Ek ekil 18. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin DMSO içerisinde ¹ H-NMR spektrumu(EM-17)(PEG-400).....	88
Ek ekil 19. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin DMSO içerisinde ¹ H-NMR spektrumu(EM-20)(PEG-1500).....	89
Ek ekil 20. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin DMSO içerisinde ¹ H-NMR spektrumu(EM-22)(PEG-3000).....	90
Ek ekil 21. PCL-N ₃ 'ün GPC Analiz Diyagramı(EM-23a).....	91
Ek ekil 22. PCL-N ₃ 'ün GPC Analiz Diyagramı(EM-23b).....	92
Ek ekil 23. PCL-N ₃ 'ün GPC Analiz Diyagramı(EM-23c).....	93
Ek ekil 24. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin GPC Analiz Diyagramı(EM-22).....	94
Ek ekil 25. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin GPC Analiz Diyagramı(EM-21).....	95
Ek ekil 26. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin GPC Analiz Diyagramı(EM-20).....	96
Ek ekil 27. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin GPC Analiz Diyagramı(EM-18).....	97

SİMGELER DİZİNİ

mL	Mililitre
Da	Dalton

KISALTMALAR

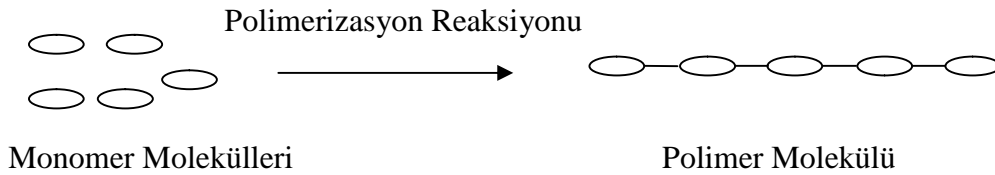
PCL	Poli(-kaprolakton)
PCL-N ₃	Azid Son Uçlu Poli(-Kaprolakton) Ester
NaN ₃	Sodyum azid
DMF	N,N-dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
PEG	Polietilen glikol
NaCl	Sodyum klorür
THF	Tetrahidrofur
CHCl ₃	Kloroform
TEA	Trietilamin
C ₃ H ₃ Cl	Propargil klorür
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilentriamin
CuCl	Bakır (I) klorür
CuBr	Bakır (I) bromür
b	Blok
M	Monomer
M _n	Moleküler ağırlık sayısı ortalaması
M _v	Moleküler ağırlık viskozite ortalaması
M _w	Moleküler ağırlık ağırlık ortalaması
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
HDC	Hüsgen siklokatılma reaksiyonu
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyon
RAFT	Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu
NMP	Nitroksit merkezli radikal polimerizasyonu

1.GENEL B LG LER

1.1.Giri

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

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak meydana getirdikleri yüksek molekül a ırlıklı bileşiklerdir. Polimerler ‘monomer’ denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Monomer kelimesi, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal parçasına ‘mer’, polimer zincirindeki tekrarlanan kimyasal birim sayısına da ‘polimerizasyon derecesi’ denir. Monomer birimlerinden bağlanarak polimer moleküllerin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerleşme (polimerizasyon) reaksiyonları denir.



ekil 1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon reaksiyonu

Polimer molekülünün yapı birimlerine yüzlerce, binlerce, bazen daha fazla monomer bağlanır. Ancak, gerek laboratuvarında gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5,000-250,000 molekül a ırlı ı aralığında bulunur (1).

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmiştir. Ancak, sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabildi (2). Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli

olan, kolay ekilendirilebilen, de i ik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona u ramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıları de il; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisli i gibi alanlarda çalı anların da ilgisini çeken materyallerdir(3).

Genel olarak polimerler, sentez yöntemine ba lı olarak kondenzasyon ve katılma polimerleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Kondenzasyon polimerleri, hidroksil, karboksilli asit ve türevleri, amin vb. en az iki farklı fonksiyonlu grup ta ıyan bir ya da iki ayrı monomerden çıkılarak elde edilirler. Katılma polimerleri, ço unlukla doymamı ba lar içeren ya da halkalı monomerlerden ba lanarak sentezlenirler. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında monomerler do rudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini olu tururlar. Olu an aktif merkezin cinsine göre de; serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılırlar(4). Serbest radikal polimerizasyon yönteminde ba lıca azo ve peroksit ba latıcıların yanında, kontrollü ya ayan polimerizasyon yöntemleride öne çıkmaktadır(5). Polimerler zincir yapılarına göre; do rusal, dallanmı ve çapraz ba lı yapılar olarak sınıflandırılırlar. Do rusal polimerler de ana zincirler üzerindeki atomlarda yalnız yan gruplar bulunur. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent ba larla ba ka zincirlere ba lı de ildir. Do rusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve defalarca eritilip yeniden ekilendirilebilirler. Dallanmı polimerler; ana zincirleri kendi kimyasal yapısına özde ba ka zincir yapılarına kovalent ba larla ba lanmı dal görünümünde yapılarıdır. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabilece i gibi üzerinde ba ka dallarda bulunabilir. Dallanmı polimerlerin özellikleri genel olarak do rusal polimerlere yakındır. Dallanmı polimerler, do rusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ı ık saçma özellikleri do rusal polimerlerden farklıdır(3).

Polimerler monomer çeşitlerine göre, homopolimerler ve kopolimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Homopolimerler tek cins monomerin polimerle mesiyle elde edilir. Kopolimerler iki ya da daha fazla monomer biriminden olu mu polimerlerdir. Kopolimerler zincir boyunca tekrarlayan birimlerin da ılımına göre sınıflandırılırlar. Kopolimerler; geli igüzel, ardarda, blok ve graft kopolimerler olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Polimer zincirleri üzerindeki monomerler zincir boyunca da ılımı larsa bu tür polimerlere geli igüzel polimerler denir. Polimer zincirinde e

de er miktardaki iki farklı monomer ardı ardına dizilmi lerse bu tür polimerlere ardarda polimerler denir. Blok kopolimerler, iki ya da daha fazla polimerin (monomer blokların) uçuca ba lanmasıyla olu an yapılarıdır. Graft kopolimerler, aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerle mesiyle olu urlar(6).

1.2. Monomer Çe itlerine Göre Polimerler

Monomer çe itlerine göre polimerler, homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılırlar.

A. Homopolimerler: Tek bir monomerin polimerle mesinden elde edilen ve tek tür tekrarlanan birim içeren polimerlere homopolimer adı verilir.

-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-

B. Kopolimerler: Polimer molekülü zincirinde birden fazla de i ik tekrarlayan birim içeren polimerlere kopolimer denilir. Bunlar zincir düzenleme ekline göre geli igüzel, ardarda, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört kısma ayrılırlar.

i. Geli igüzel kopolimer: A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele da ılmı lardır:

-ABAABBBABAAABABBBAA-

ii. Ardarda kopolimer: Bu tür kopolimerlerde iki ayrı cins monomer e de er miktarda ardı ık olarak dizilmi lerdir:

-ABABABABABABABABABABA-

Genelde mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler eklenmemiş sert malzemelerin yapımında kullanılmaz. 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 moleküllerin ağırlıkları bulunamaz. Ayrıca, hangi mol kütlesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır. Genellikle moleküllerin ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin moleküllerin ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), viskozimetrik ölçüm, ozmotik basınç, son grup analizi, ultrasantrifüj ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir.

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşurlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen moleküllerin ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama moleküllerin ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama moleküllerin ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama moleküllerin ağırlığı (M_w), viskozite ölçülerek bulunan ortalama moleküllerin ağırlığı (M_v) ve z-ortalama moleküllerin ağırlığıdır (M_z)(1,2,7,8).

1.3.1. Moleküllerin Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)

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

$$M_n = \frac{W}{N_x} = \frac{N_x M_x}{N_x} \quad (1)$$

Burada N_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısıdır.

1.3.2. Molekül A ırlı ı A ırlık Ortalaması (M_w)

İ ık sağılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi da ılımda büyük moleküllerin ta ıdı ı a ırlı ı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

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

Burada C_x, a ırlı ı M_x olan moleküllerin a ırlık konsantrasyonu, W_x ise a ırlı ı M_x olan moleküllerin a ırlık kesridir.

1.3.3. Molekül A ırlı ı Viskozite Ortalaması (M_v)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

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

3 nolu denklemde α bir sabittir. α = 1 için molekül a ırlı ı a ırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine e ittir. Genellikle, α = 0.5 – 0.9 arasında de erler aldı ından, M_v < M_w olur. Heterojen (polidispers) bir polimer için,

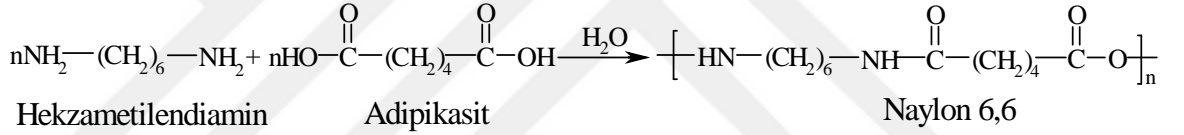
$$M_w > M_v > M_n \quad (4)$$

eklindedir. Molekül a ırlı ı da ılımlı gösteren bir polimer örne inde, heterojenlik indisi (HI), M_w/M_n oranı olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu de erin büyük olması, polimer zincirlerinin molekül a ırlıklarının birbirinden farklı oldu unu gösterir(1).

1.4. Polimerizasyon Yöntemleri

1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

ki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla basit moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu denir. $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$ türü fonksiyonel grupları taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda art arda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Ekil 2'deki tepkime, kondenzasyon tepkimelerine örnek verilebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda genellikle H_2O başta olmak üzere HCl , NH_3 , CH_3COOH , $NaBr$, CO_2 gibi küçük moleküller açığa çıkar.



ekil 2. Hekzametilendiamin ile adipik asidin kondenzasyon polimerizasyonu

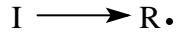
Kondenzasyon polimerizasyonunda monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, asit anhidritleri, dikarboksilli asitler ve laktonlar kullanılır(9). Polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da devamlı olarak artar(10). Tepkime reaktanlardan biri tükeninceye kadar devam eder. Yani bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, belirli konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdan iyice uzaklaştırılmalıdır(2).

1.4.2. Katılma Polimerizasyonu

Staudinger tarafından ilk bilgiler verilmiştir. Monomerlerin polimere çevrilmesi ile polimerin hızla büyüyen radikallerin katıldığı, ancak sürelerinin az olduğu, duran an

olmadıkları ve dura an bir formda ayrılmalarının da mümkün olmadığı üncesini ileri sürdü(11).

Katılma polimerizasyonu için kullanılan en uygun monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamı moleküller birle erek büyük bir molekülü olu turur(12). Bu polimerizasyonda aktif merkez olu turmak için ba latıcı katalizör kullanılır. Polimerle me ısı ve ık yardımıyla homolitik olarak ayrılan ba latıcı katalizör tarafından olu turulan aktif merkez ile ba lar.

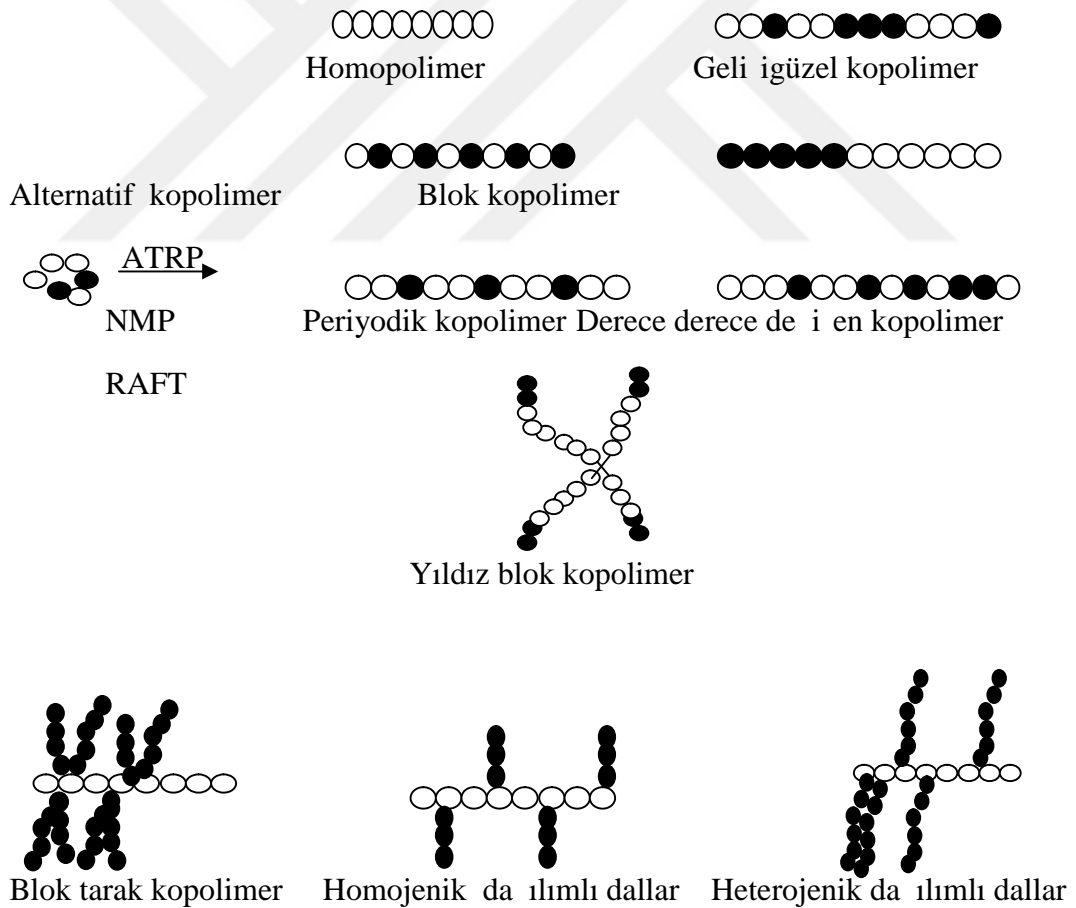


Katılma polimerizasyonunu, serbest radikalik, koordinasyon, katyonik ve anyonik polimerle me olarak dört kısma ayırmak mümkündür(11). Katılma polimerle mesinde radikal kayna ı olarak ço unlukla peroksitler kullanılır. Katılma polimerizasyonunda, monomer birimleri büyüme basama nda tek tek zincire katılırlar ve yüksek molekül a ırlıklı makromolekülleri olu ur. Polimerle me zamanının uzun tutulması ile polimer verimi yükseltir. Polimerizasyon süresince monomer konsantrasyonu giderek azalır ve monomer-polimer dönü üümü artar(13,14).

1.5. Ya ayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri

nsanların geni oranda tercih etti i klasik radikal polimerizasyonun en önemli avantajı birçok monomerin bu yöntemle polimerle tirilebilmesi ve bu polimerizasyonun ılımlı ko ullarda yapılabilmesidir. Bu polimerizasyon tekni inin en önemli dezavantajı polimer mimarisinin ve molekül a ırlı ının kontrol edilememesidir. laveten geni molekül a ırlı ı da ılımına sahip polimerlerin üretilmesidir(15,16). Son senelerde moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül a ırlı ı kontrol edilebilen ve dü ük molekül a ırlı ı da ılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmu tur(15-17).

Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile dar molekül a ırlı ı da ılımına sahip polimerler istenilen molekül a ırlı ında ve istenilen moleküler ekilde kontrollü ve tekrarlanabilir ekilde üretilebilmektedir. Yıldız (star), petek(comb) fırça(brush), kurtçuk(worm) veya graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile sa lanmaktadır(17,18). 1980'li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekni i rapor edilmiştir(19). Daha sonraki yıllarda Sawamoto ve grubu(20) ile Matyjaszewski ve grubu(21) birbirlerinden ba ımsız olarak ATRP tekni ini geli tirmişlerdir.1998 yılında da Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri yeni bir tekni i rapor etmişlerdir(22). RAFT reaksiyonunda ayrılan radikal yeni bir CTA olarak kullanılır(23).Monomerlerin de i ik ekillerde sıralanmasıyla elde edilmiş farklı yapıda polimerler mevcuttur. Bu farklı sıralama yeni maddelerin üretilmesine olanak sa layabilir(24).



ekil 3. CRP kopolimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen de i ik kopolimer çe itleri

1.5.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri

Alı ılmı ve kontrollü/ya ayan radikal polimerizasyonu arasındaki en büyük fark ortalama bir zincirin ya ama ömrüdür. Geleneksel sistemlerde zincir olu ur, ço alır ve yakla ık olarak bir saat içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyütme, son grup fonksiyonelli i veya monomer takviyesi gibi herhangi bir müdahale söz konusu de ildir. Di er yandan, kontrollü artlar altında, zincirin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromoleküler mühendisli e imkan sa lar. Yeterince dü ük makroradikal derimi ve yeterince yüksek ço alan zincir derimi zincirlerin ya ama süresinin uzun olmasını sa lar. Bu da aktif serbest radikaller ile de i ik geçici tür zincirler arasındaki denge ile mümkündür. Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sisteminde polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derimi benzerdir. Buna kar ılıklı, kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha dü üktür (genellikle < 10 %). Böylece zincirlerin, iyi tanımlanmış yıldız veya tarak ekilli yapılar ve blok kopolimer sentezlemeye olanak sa layacak ekilde büyümesi mümkün olmaktadır(25).

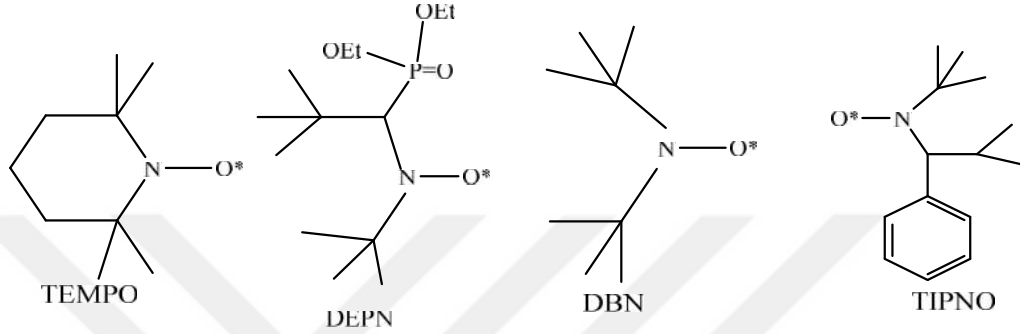
Son yıllarda yeni kontrollü/ya ayan polimerlerin sentez yöntemleri geli tirilmiştir (CRP). Polimer kimyasında kontrollü/ya ayan polimerler büyük öneme sahiptir. Bu yöntemler, üç kategoriye ayrıldı.

- Nitroksit merkezli radikal polimerizasyonu(NMP)
- Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)
- Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)(26).

1.5.2. Nitroksit-merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

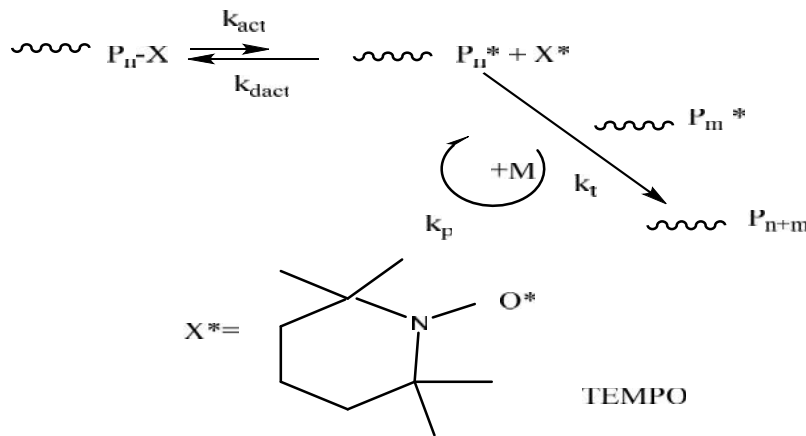
NMP yöntemi çok aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler k_d hız sabitiyle kararlı nitroksit ve ço alabilen radikallere ayrılırlar. Daha sonra nitroksitle tekrar birle erek (k_c) denge reaksiyonunu olu tururlar. Bu denge reaksiyonu yava ça büyüyen nitroksit yava ça azalan ço alan radikal derimi ile karakterize edilir. Aynı zamanda da monomerin ilavesiyle ço alma adımı (k_p) gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük ço unlu u reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönü tü ünde ise sonlanma adımı (k_t) meydana gelir. Birçok durumda yüksek derecede nitroksit uç grup fonksiyonelli ine, ba langıçta kullanılan alkoksiamin derimiyle orantılı molekül a ırlı na ve artan dönü ümlerle azalan heterojenli e sahip polimerler elde

edilmektedir. NMP genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Fakat imdilerde, akrilatlar, 3-dienler ve akrilonitril gibi birçok monomere uygulanabilmekte ve böylece kontrollü bir molekül a ırlı ı ile dü ük heterojenlik indisine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. NMP yönteminde kullanılan en iyi katalizörler 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO), *N-t*-butil-*N*-(1-dietil fosfono-2,2-dimetil)propil nitroksit (DEPN), di-*t*-butil nitroksit (DBN) ve 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azohegzan-3-oksi (TIPNO) (ekil 4) gibi nitroksitlerdir(25).



ekil 4. NMP yöntemi için bazı nitroksit bile ikleri

NMP'nin en yaygın örne i, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) olup büyüyen zincirin sonunda sıcaklık etkisiyle kopabilen bir uç grup meydana getirir ve polimerizasyonun kontrollü polimerizasyona neden olmaktadır. Reaksiyonun mekanizması a a ıda ekil 5'de gösterildi i gibidir.



ekil 5. NMP mekanizması

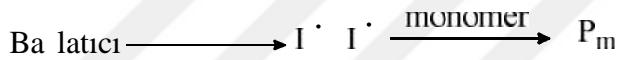
Bu mekanizmada P_n-X bağı ısısal veya fotokimyasal olarak kararlı veya geçişi X alkil radikali ile P_n polimer radikali olur. X alkil radikali, P_n ile ve eğer varsa ortamdaki diğer alkil radikalleri ile birleşme reaksiyonu dışında başka hiçbir reaksiyon vermeyecek kadar kararlıdır. Yani ideal bir kararlı serbest radikal, birbiriyle reaksiyona girmez, polimerizasyonu başlatmaz ve P_n ile olan reaksiyonunu orantısız şekilde gerçekleştirmez(25). Bu durumda büyüyen tür (P_n), serbest (direnci) radikal (X) ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda oluşan (P_n-X) ürünü bölünerek tekrar serbest radikal olur turmakta, oluşan P_n formu monomerle (M) reaksiyona girerek büyümeye devam etmektedir. Nitroksitler, havada, ılımlı sıcaklıklara kadar elektron yapısı ve sterik kombinasyonlarından dolayı kararlı bileşiklerdir.

1.5.3. Tersinir Katımlı Ayrılmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu(RAFT)

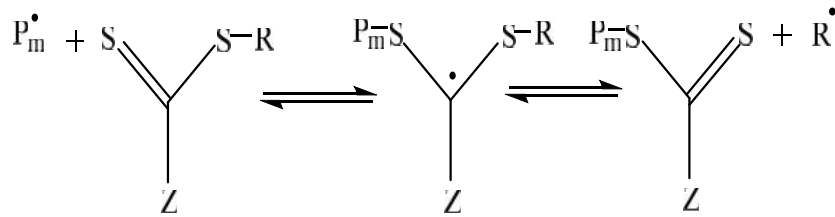
RAFT polimerizasyonu ya da ayar-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri arasında yakın bir geçmişi e sahip tekniktir. 1998 yılında Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri polimerizasyon tekni ini rapor etmişlerdir(27). RAFT ve tekni i ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer spektrumuna sahiptir(15,18-33). ATRP'de polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerde yer alan metal katalizörün daha sonraki basamaklarda bu polimerin kullanımını kısıtlaması, NMP'ye gerekli olan yüksek sıcaklık RAFT polimerizasyonunun son yıllarda daha yaygın tercih edilmesine neden olmuştur(22,34,35). ATRP sonucunda elde edilen polimerin metal katalizörden temizlenmesi günler sürebilmektedir. Ayrıca vinilester grupları ATRP ve NMP ile polimerle tirilemezken RAFT ile bağırlı bir şekilde polimerle tirilebilmektedir(35). Kontrollü radikal polimerizasyonların genel avantajları olan polimer mimarisinin ve moleküler ağırlığının önceden ayarlanabilmesi ile düşük moleküler ağırlığı da ılımına (polidispersiteye) sahip polimerlerin üretimi RAFT'ın da önemli avantajları arasındadır(15,16,22,30,35,36). RAFT tekni inde moleküler kontrol, zincir transfer ajanı (Chain transfer agent, CTA) kullanılarak yapılmaktadır. En çok kullanılan CTA'lar " $S=C(Z)-SR$ " yapısı ile gösterilen ditiyoester türevleridir. Bu tür CTA'lar polimerizasyon sırasında ya başlatıcı tarafından oluşturulan ilk radikal ile ya da uzayan polimer zinciri ile reaksiyona girerler. Bu durumda kontrollü polimerizasyon, CTA'nın aktivasyon ve deaktivasyon konumunun değişimi ile sağlanır(37).

Sentezlenen makromolekölün son uç grubu CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Bu grupların farklı formlarının RAFT üzerindeki etkileri incelenmiştir(31,37). Rizzardo ve ekibi tarafından önerilen RAFT mekanizması ekil 6'da verilmektedir(22). Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır (1.Basamak). Ortamda büyüyen radikal (P_m) ile CTA (RAFT ajanı) arasındaki reaksiyon, makro-CTA adı verilen yapıyı katımlı ayrılmalı (addition-fragmentation) proses ile oluşturmaktadır (2.Basamak). Oluşturulan serbest radikal R, tekrar ortamdaki monomer ile reaksiyona girerek yeni büyüyen radikal (P_n) oluşturmaktadır (3. Basamak). Ardından oluşan bu yeni radikal ile macro-CTA üzerinde büyüyen eski polimerik radikal tersinir olarak ayrılmalı ve katımlı proses ile yer değiştirmektedir (4. Basamak). CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin aynı hızda büyümesini ve dolayısıyla aynı boyda olmasını sağlamaktadır(16,17,31).

(13). Başlatma



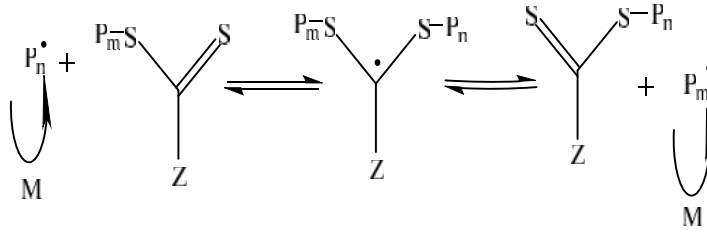
(13). Tersinir Zincir Transferi



(13). Yeniden başlatma



(14). Dengeleme

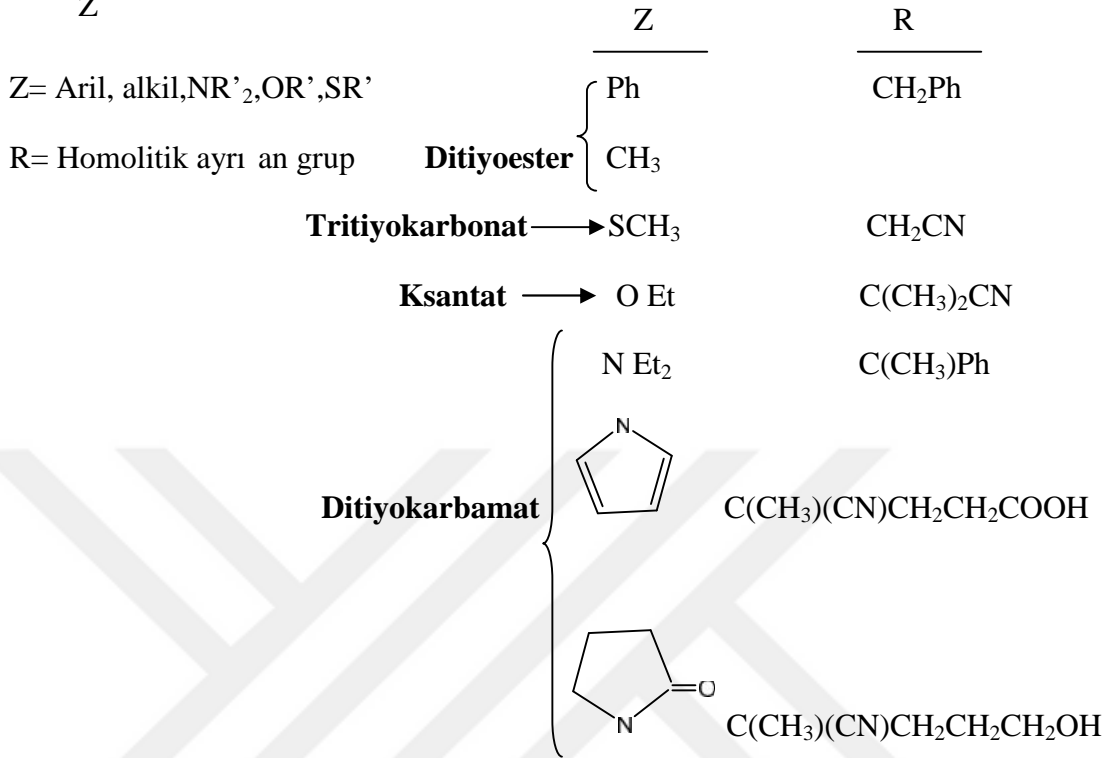
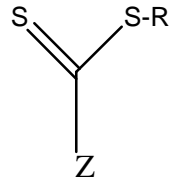


(14). Sonlanma



ekil 6. RAFT Polimerizasyon mekanizması

RAFT yöntemi, dönü ümlle orantılı ekilde artan molekül a ırlı ina, dü ük heterojenlik indislerine ve birinci mertebeden kinetik denklemine sahip tipik bir ya ayan radikal polimerizasyonu yöntemidir. Ditiyoester, tritiyokarbonatlar ve bazı aromatik ditiyokarbamatlar gibi ditiyokarbonil bile ikleri RAFT yönteminde zincir transfer maddesi olarak kullanılır. ekil 7’de zincir transfer maddesinin genel yapısı gösterilmektedir. Z, fenil veya metil gibi bir gruptur ve radikal ilavesi ile C=S’nin reaktivitesini yönetir. R, polimerizasyonu tekrar sa layan radikal, homolitik olarak ayrı an bir gruptur.



ekil 7. Zincir transfer maddesinin genel yapısı

RAFT için kullanılan ayrı an R grubu genellikle, -CH₂Ph, -CH(CH₃)Ph, -C(CH₃)₂Ph, -C(CH₃)₂(CN), -CH₂(Ph)COOH, gibi gruplar olabilmektedir. R grubunun ayrı abilirli i kararlı lı n ve R' radikallerinin artı ıyla artar. Özellikle stren, alkil akrilatlar ve vinil asetatın serbest radikal polimerizasyonu için kullanılır. Bu teknik, aynı zamanda akrilik asit ve akrilamid monomer birimlerine sahip iyi tanımlanmı kopolimerlerin sentezinde de ba arılı bir ekilde uygulanabilmektedir. Uygun bir zincir transfer maddesinin seçilmesi ile önceden belirlenmi molekül a ırlı na ve dü ük heterojenli e sahip çe itli polimerlerin sentezi mümkündür. RAFT yöntemi kontrollü radikal polimerizasyonu ile polimerle tirilmesi zor olan (met)akrilik asitler, akrilamidler ve vinil asetat gibi de i ik monomerlerin polimerle tirilmesinde kullanılabilir. Oldukça geni polimerizasyon artları kullanılabilir. Buna kar ılık, ço alan türler ile etkin olmayan zincir transfer

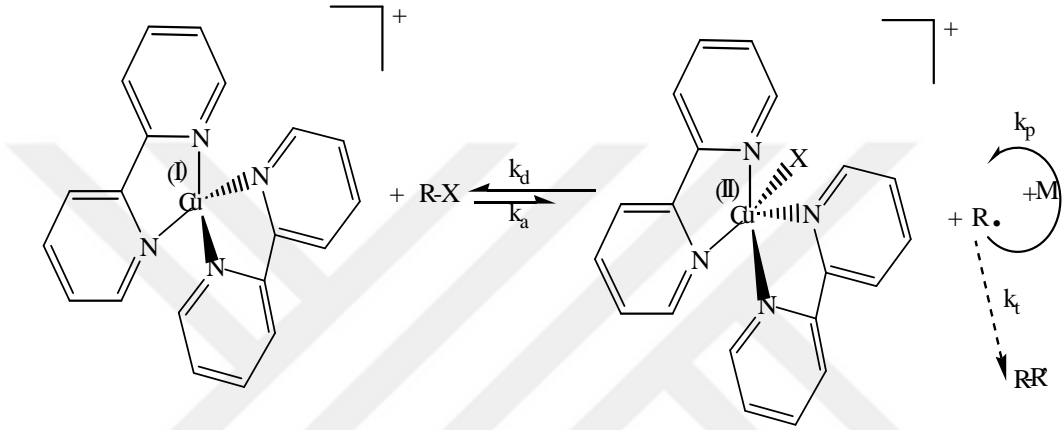
molekülleri arasındaki zincir transferinden dolayı polimerizasyon hızı fazla değildir. Ayrıca zincir transfer maddeleri zehirlidir ve kırmızı renklidir(24).

1.5.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP başlangıcı, atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır. Kato ve çalışmaları (1995), Percec ve Barboi (1995) ATRP yaklaşımlarını 1995 yılında önerdiler. Bu tarihten sonra düşük polidispersiteye sahip metil metakrilat, stiren, akrilonitril ve diğer bazı monomerleri içeren polimerlerin sentezi araştırıldı. Bu yöntemlerle, serbest radikal polimerizasyon kontrollü / ya da ayarlanabilir sistemlere çevrilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlandı. ATRP'nin son yıllardaki inceleme alanları katalizör sistemlerinin reaktivitesini denetlemek ve kontrollü / ya da ayarlanabilir polimerizasyonun temeli olan polimerizasyon sıcaklığını düşürmektir. ATRP reaksiyonları ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek moleküler ağırlıklı ve yüksek iletkenli polimerler sentez edilebilmektedir. ATRP diğer ya da ayarlanabilir radikal sistemleri ile karşılaştırıldığında daha basit, daha ucuz ve kontrollü radikal polimerizasyonları için daha güzel bir yöntemdir. ATRP ile çok sayıda yeni materyallerin sentezi araştırıldı. 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 kaybolması sonucu polimerizasyonun durmasına neden olmaktadır. Bu yüzden reaksiyonlar inert (azot, argon atmosferleri gibi) ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır. ATRP, kontrollü ortamda çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği bir dizi polimerleşme metodlarından biridir. ATRP çoğunlukla bulk (kütle) ya da süzgeç ortamlarında uygulanmaktadır. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonların, fonksiyonel monomere, safsızlıklara karşı duyarlı olmaları ve sonlanma reaksiyonlarında problem oluşturmaları nedeniyle polimerizasyon kontrolünün bir geçi metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştirildiği ve geniş bir yelpazedeki monomerlerin polimerleşmesine olanak sağlayan ATRP tekniği bunların yerine alternatif olarak değerlendirilmektedir(38).

1.5.4.1. ATRP Mekanizması

ekil 8 ve ekil 9’da ATRP için önerilen mekanizmalar görülmektedir. Tersine çevrilebilir ve tekrarlanabilir bu reaksiyon yoluyla, dönü ümlü ve dü ük polidispersiteli ilerleyerek artan moleküler a ırlıklara sahip polimerler oluşur. Pek çok farklı alkil halojenür ba laticılarının kullanımı ile ve CuX / 2,2’-bipridin (bpy) gibi azot içeren ligant-metal kompleksinin katalizörlü ünde, metakrilatların (MA) ATRP’leri kontrollü bir ‘ya ayan’ durum gösterir.

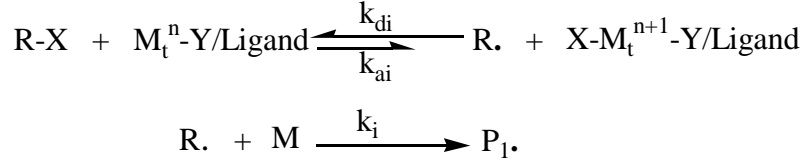


ekil 8. Cu^IX / 2,2’-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizması

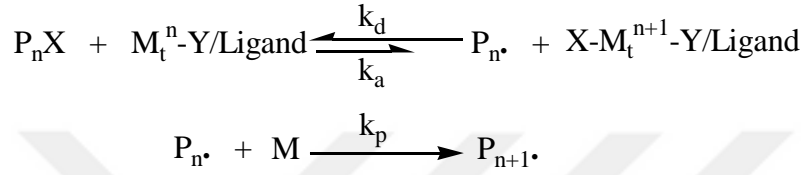
ATRP’nin reaksiyon mekanizmasında, Cu-I / bpy kompleksi, ba laticıdan bir halojeni radikalik olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek ba landı ı için kompleksteki metal yükseltgenerek X-Cu-II/L +X⁻ kompleksini oluşturur (ekil 8). Halojenini kaybeden alkil halojenür bile i inin bir alkil radikali oluştu u bu basama a aktivasyon basama ı denilir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu ba latır. Bu monomerik radikalın, bir kaç monomer kattıktan sonra, X-Cu-II/L +X⁻ kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifli ini kaybetti i bu basama a da deaktifle me basama ı denilir. Halojenini radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal, önceki elektronunu geri aldı ı için tekrar indirgenerek Cu-I/L +X⁻ kompleksine dönü ür. CuI/L +X⁻ kompleksinin polimerden tekrar halojeni önceki gibi kopararak yapının monomerik ucunu aktifle tirmesiyle polimer tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon, aktifle me, deaktifle me ve monomer katma basamakları üzerinden monomer

bitinceye kadar sürer. ATRP'nin bu mekanizması sayesinde daha fazla kontrollü polimerlerin sentezi yapılabilir(38).

Ba lama



Ço alma



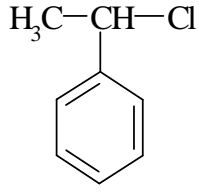
Sonlanma



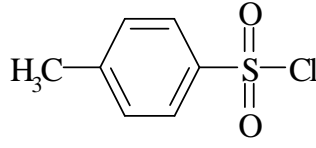
ekil 9. ATRP'deki temel reaksiyonlar(38)

1.5.4.2. ATRP'de Kullanılan Ba laticılar

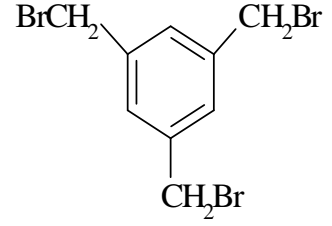
ATRP'de birçok türde ba laticılar kullanılır. Polistirenler için, fonksiyonel grup içeren ba laticılardan en yaygın olarak kullanılanı 1-feniletihalojenürlerdir. Bunun yanında S ve MMA'nın ATRP'lerinde asit içeren ba laticı kullanımı ba arılı bir ekilde gerçekleştirildi. ATRP'de alkil halojenürler (RX) karakteristik ba laticı olarak kullanılırlar. Ayrıca alfa konumunda allil, CCl₄, CHCl₃ gibi birden fazla halojen atomu taşıyan bileşikler, zayıf hidrojen ba lı N-X, S-X ve O-X türü bileşikler ba laticı olarak kullanılabilirler. ekil 10'da ATRP'de kullanılan bazı ba laticı türleri görülmektedir.



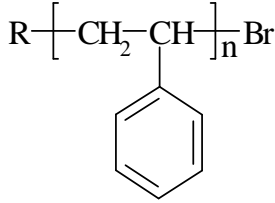
1-kloroetil benzen



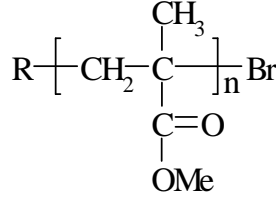
4-metilbenzen sülfonil klorür



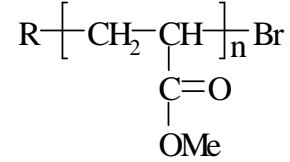
2,4,6-tribrommetil benzen



PS-Br



PMMA-Br

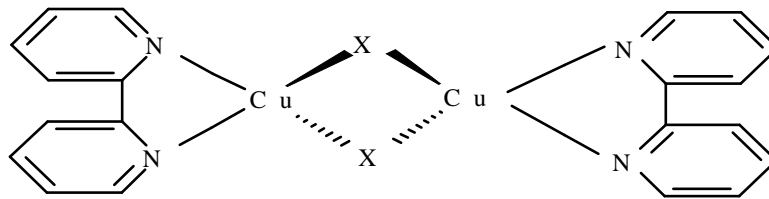


PMA-Br

ekil 10. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar

1.5.4.3. ATRP’de Kullanılan Katalizörler

ATRP’de etkili bir katalizör için, metal atomu bir elektronun ayrılmasıyla en azından erişilebilir iki yükseltgenme basamağına, bir halojenle karılgılgı, halojeni uygunlu u için genileyebilir bir koordinasyon küresine ve bir ligant için güçlü kompleksleme özelliğine sahip olmalıdır.



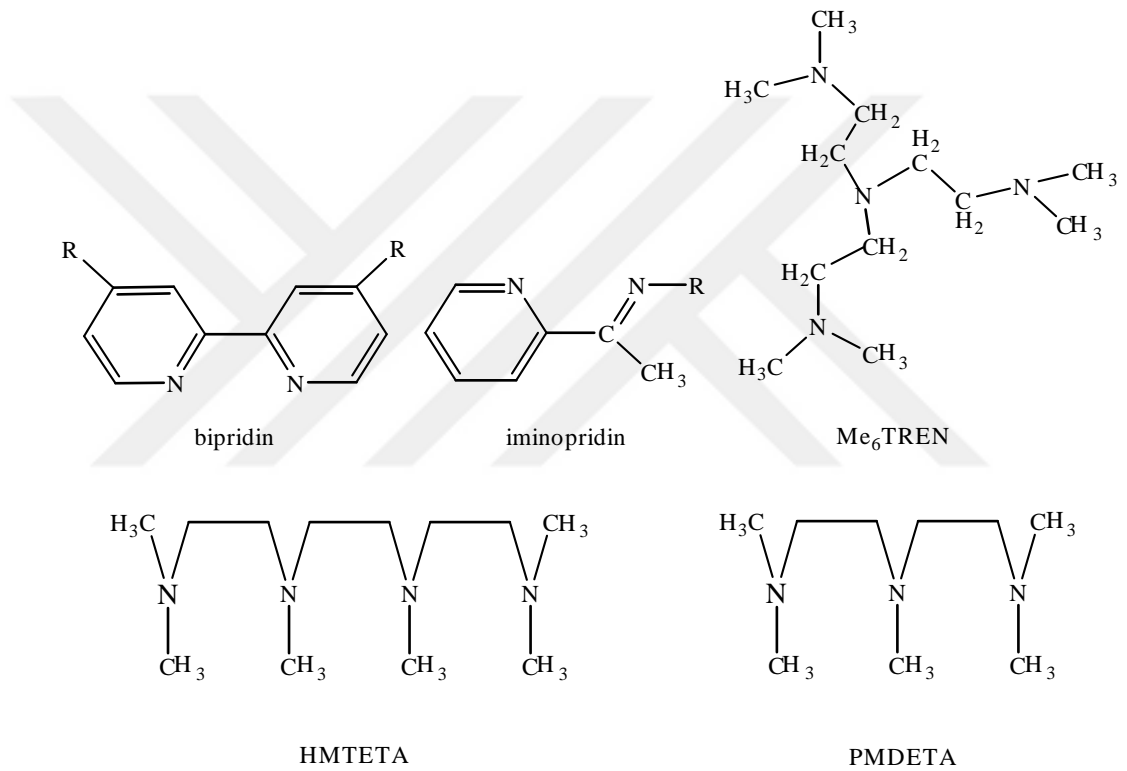
ekil 11. $[\text{Cu}^1(\text{bpy})\text{X}]$ (X: Br, Cl v.b.) dimer yapısı

Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Re, Pd ve Rh ‘dir. Cu ve Fe ucuz olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılırlar(38).

1.5.4.4. ATRP' de Kullanılan Ligantlar

Ligantların ATRP'deki rolü, organik ortamda katalizörün yani geçi metal tuzunun çözünmesini ve uygun bir reaktivite için metal merkezinin uyumunu sağlamaktır. Ço unlukla azot atomu içeren ligantlar (2,2'-bipridin türevleri gibi) bakır katalizörlü ATRP'de yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aksine kükürt, oksijen ya da fosfor ligantları uygun olmayan elektronik etkilerden dolayı ATRP'de daha az etkilidir. En önemli bipridin türevi, 4,4'-di (5-nonil)-2,2'-bipridindir. Bipridin türevlerinin sentezi daha zahmetli oldu u için en fazla kullanılan azot içeren ligand 2,2'-bipridindir.

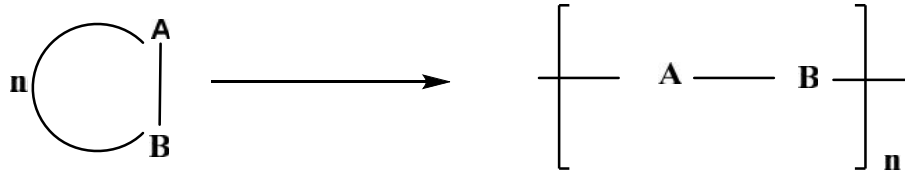
ekil 12'de ATRP'de kullanılan bazı ligantlar gösterildi(38).



ekil 12. ATRP'de kullanılan bazı ligantlar

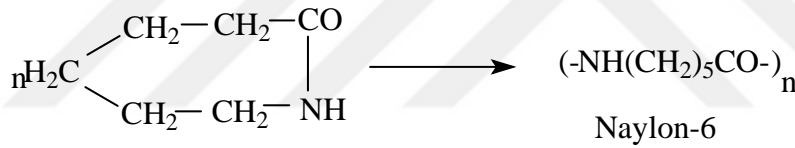
1.6. Halka-Açılma Polimerizasyonu

Halka-açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler.



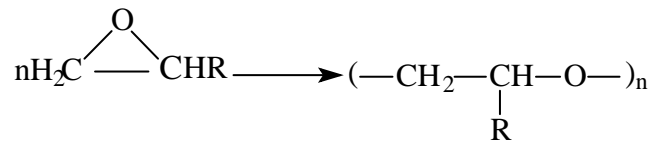
ekil 13. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Doymamı halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar) , halkalı amitler (laktamatlar) ve halkalı aminler(iminler) halka-açılma polimerizasyonu ile polimerle ebilirler. Poli(bütillen oksit) , poli (etilen oksit) , poli (etilen imin) , polikaprolaktam halka-açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir. Halka-açılması polimerizasyonu ile radikal polimerizasyonlarının aynı anda ve tek basamakta yapıldı na dair çalı malar literatürde mevcuttur(39-44). Halka-açılma polimerizasyonu ile polimerle en en önemli monomerler a a da verilmi tir:

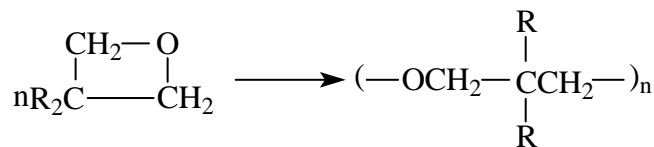


-kaprolaktam

Etilen oksit(R=H), Propilen oksit(R=CH₃),



Oksasiklobutanlar,

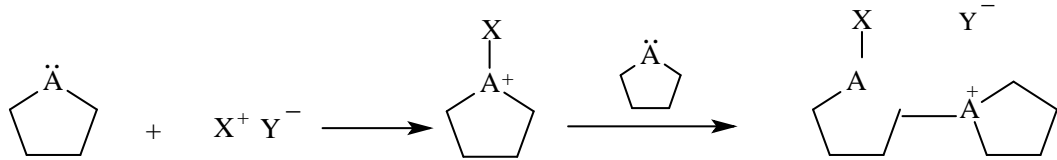


ekil 14. Halka-Açılma polimerizasyonu ile polimerle en en önemli monomerler

Bu polimerler monomerlerine göre poli(-kaprolaktam), poli(etilen oksit), poli(propilen oksit), poli-oksasiklobutan adlarını alırlar. Halka-açılması polimerizasyonu ile elde edilen polimerler, polimerik zincirde eter, amid ba ları gibi fonksiyonlu grupların bulunması nedeniyle, genellikle kondensasyon bölümüne girmektedir(2).

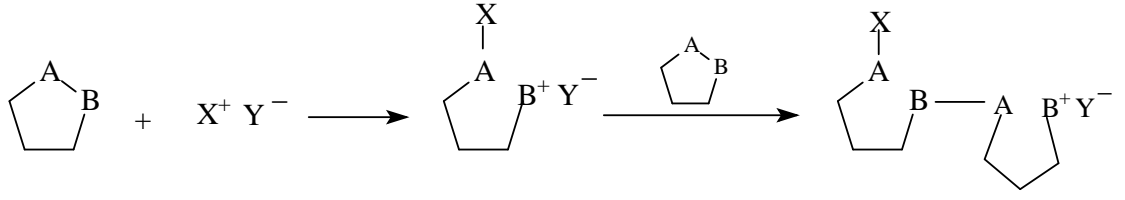
1.6.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Halkalı bile iklerin bazıları metatez, katalizörsüz halka-açılma veya radikalik halka-açılma gibi yöntemlerle polimerle se de, halka-açılma polimerizasyonu genelde anyonik veya katyonik mekanizmayı takip eder. Polimerizasyonun ba lamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmi tir. Mekanizmaların birisinde (mekanizma A), halkanın açılma dı ı ve monomer ile katalizörün etkile mesiyle daha sonra ba latıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürünün (genellikle bir oksonyum iyonu) olu tu u söylenir. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma a a ıda gösterilmi tir.



ekil 15. Mekanizma A

Önerilen di er mekanizmada (mekanizma B), katalizörün do rudan halkaya etki ederek halkayı açtı ı varsayılır. Bu etkile im sonucu olu an iyonik uç grup, bir ba ka monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma a a ıdaki genel tepkimeyle gösterilir(3).

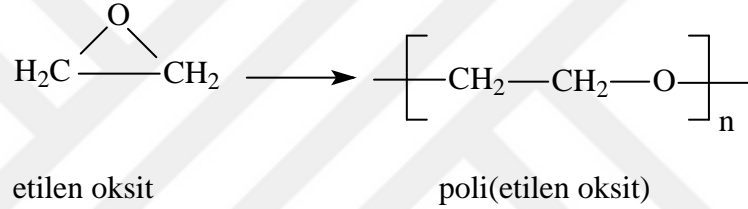


ekil 16. Mekanizma B

1.6.2. Halka-Açılma Polimerizasyonuna Örnekler

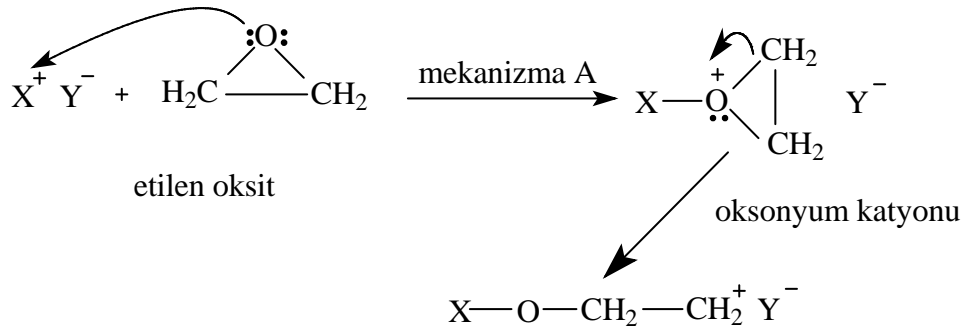
1.6.2.1. Halkalı Eterler

Etilen oksit, hem anyonik hemde katyonik katalizörler yanında polimerle ir.

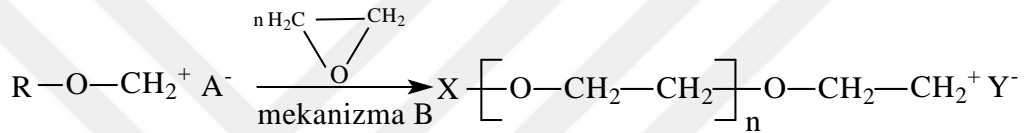


ekil 17. Etilen oksitin polimerle me reaksiyonu

Polimerizasyonda anyonik katalizörler olarak alkoksit iyonları, hidroksitler, metal oksitler ve bazı organometal bile ikler; katyonik katalizör olarak Lewis asitleri ve protonik asitler kullanılabilir. Etilen oksitin XY gibi bir ba laticıyla katyonik halka-açılma polimerizasyonunun ba lama adımında, ba laticıdan gelen X⁺ epoksitin oksijenine katılarak siklik oksonyum katyonu olu ur (A mekanizması) veya siklik oksonyum katyonu daha sonra açılarak do rusal katyon verir (B mekanizması).



ekil 18. Etilen oksitin mekanizma A üzerinde büyümesi

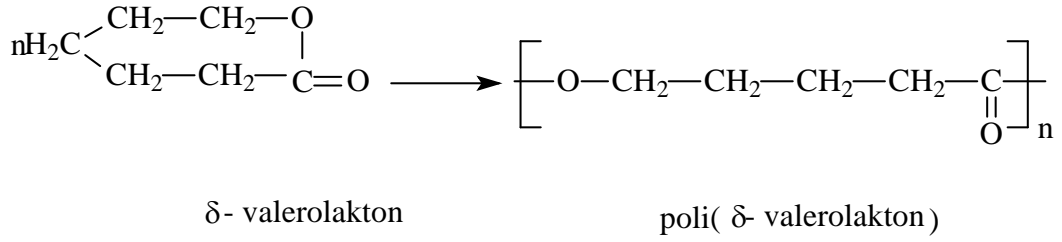


ekil 19. Etilen oksitin mekanizma B üzerinde büyümesi

Mekanizma A üzerinde büyümede yeni bir etilen oksit monomerindeki oksijen, oksonyum katyonundaki sterik açıdan en az engellenen CH₂ karbonuyla etkileşir. B mekanizmasında büyüme ise, do rusal katyon ba lama adımına benzer ekilde monomer moleküllerini katması ekinde ilerler.

1.6.2.2. Laktonlar

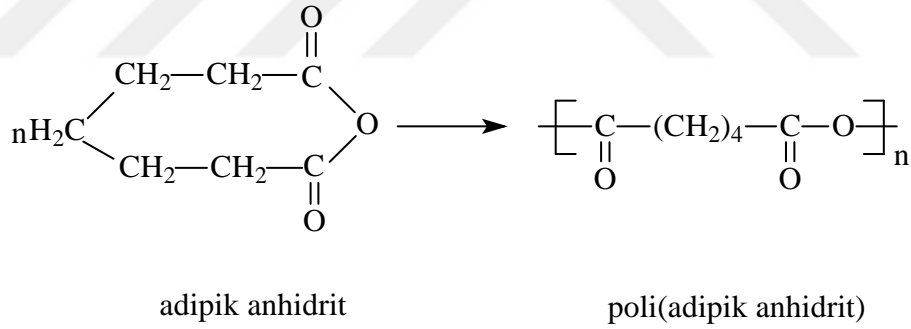
Laktonlar, halkalı esterlerdir. Anyonik ya da katyonik katalizörlerle poliesterler verecek ekilde polimnerle irler. Polimerizasyonda alkoller, aminler, organometalik bile ikler ve alkol-titanyum alkoksit karı ımları ba laticı olarak kullanılır. Halkanın büyüklü ü laktonların polimerizasyonunda önemlidir.



ekil 20. - Valerolaktonun polimerle me reaksiyonu

1.6.2.3. Halkalı Anhidritler

Adipik anhidrit gibi halkalı anhidritler, çözeltilerinde polianhidritler vermek üzere halka-açılma polimerizasyonuna uğurlar. Sodyum hidrür veya potasyum asetat gibi anyonik ba laticılar, Al_3 veya BF_3 eterat gibi katyonik ba laticılarla ve kalay 2-etikhekzanat gibi koordinasyon ba laticılarıyla yüksek mol kütleli polianhidritler elde edilir.



ekil 21. Adipik anhidritin polimerle me reaksiyonu

1.7. Blok Kopolimerler

Blok polimerizasyonu monomerlerin do rudan do ruya veya pek az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Basamaklı polimerizasyonuna uğratılan monomerler genellikle bu yöntemle polimerle tirilir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılı ı pek az olup polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır. Blok

polimerizasyon yönteminin kondensasyon polimerizasyonları için uygun oldu u söylenebilir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül a ırlıklı polimer reaksiyonun en son a amalarına kadar olu amaz. Bunun sonucu olarak, polimerizasyon süresince ortamın viskozitesi oldukça dü ük kalır ve reaksiyona giren maddelerin karı tırılması kolayca sa lanabilir(2).

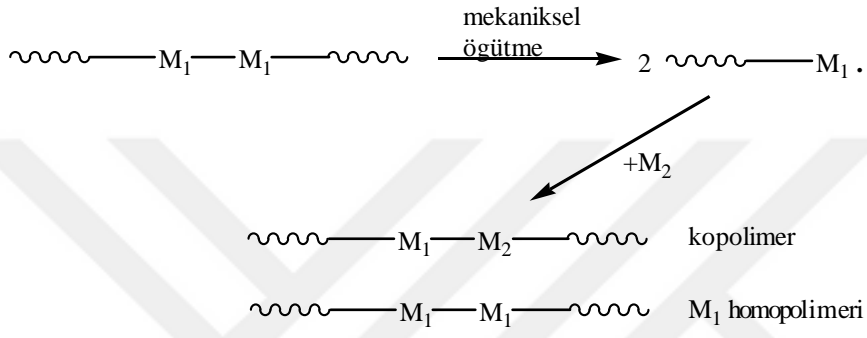
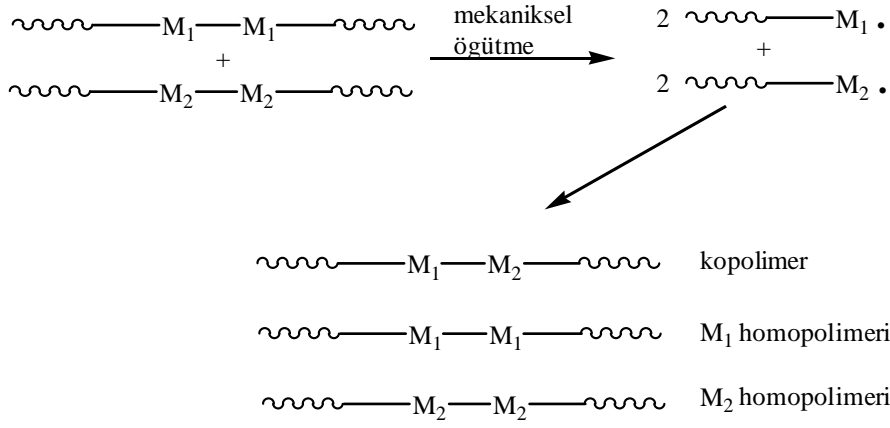
Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uç uca kimyasal olarak ba lanmı eklidir(14). Bu zincir parçaları ana zincir boyunca birbirini izlerler (ekil 22). Oysa graft kopolimerlerde bir monomerden olu an zincir ikinci monomerden olu an ana zincir üzerine a ılanır(45).



ekil 22. Blok kopolimer zinciri

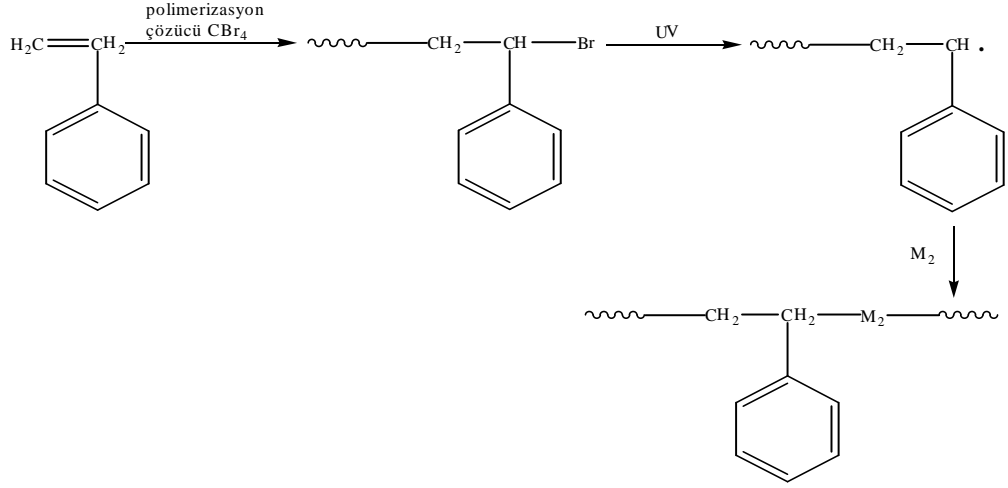
Blok kopolimerlerin özellikleri, her iki homopolimerin veya rastgele kopolimerlerin özelliklerinden oldukça farklı olabilece inden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri caziptir. Bu nedenle, yapılan kopolimerlerde homopolimer veya ba ka maddelerin bulunmaması istenir. Yapılan çalı malar sonucunda çok sayıda blok kopolimer sentezi yapılmı tır(46-54).

ki farklı homopolimerin birlikte ö ütülmesi sırasında zincir kırılması sonucu olu an iki farklı aktif polimer zinciri yeniden birle erek blok kopolimer verebilir. Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer sentezine yol açar.



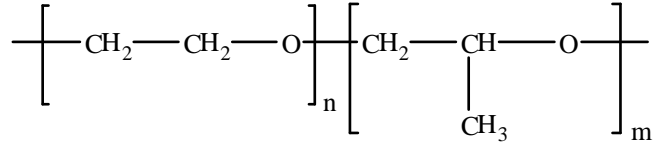
ekil 23. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu

Kimyasal yapıları farklı iki homopolimerin iyonlaştırıcıları ya da UV ışınları ile etkiletilmesiyle blok kopolimerler sentezlenebilir. Zincir uçlarında kolay kırılabilen kimyasal bağların bulunduğu polimerlerden yararlanılarak blok kopolimerler hazırlanabilir. ekil 24'deki fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerle me bu gruba örnek verilebilir.



ekil 24. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi

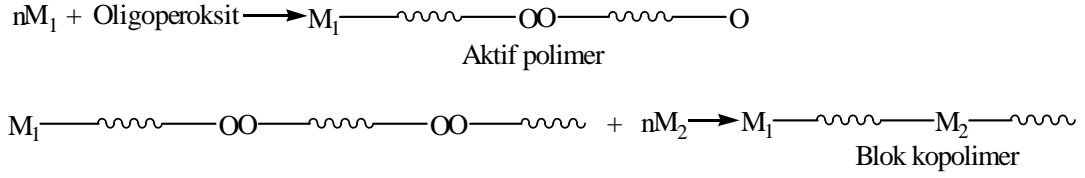
Sonlanmamı makro-radikallerin bulundu u “ya ayan” polimerlere anyonik polimerizasyonla yeni bir polimer zinciri eklenmesiylede blok kopolimerler elde edilebilir. Ço u ticari polimer bu yolla elde edilir. ekil 25’de gösterilen ilk ticari blok kopolimer olan propilen oksit - etilen oksit kopolimerleri (Pluronic) etilen oksit polikarbonyonların bulundu u anyonik polimerizasyon ortamına propilen oksit katılarak sentezlendi.



ekil 25. Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri

Birden fazla peroksijen grubu içeren bile iklerle iki adımda blok kopolimer elde edilebilir. Birinci adımda, vinil monomerleri ile oligoperoksit polimerle tirilir ve ayrı mamı peroksijen grubuna sahip aktif polimerler elde edilir. kinci adımda ise,

ba ka bir monomer bu aktif polimer ile polimerle tirilip ekil 26'daki gibi blok kopolimer elde edilir(55).



ekil 26. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi

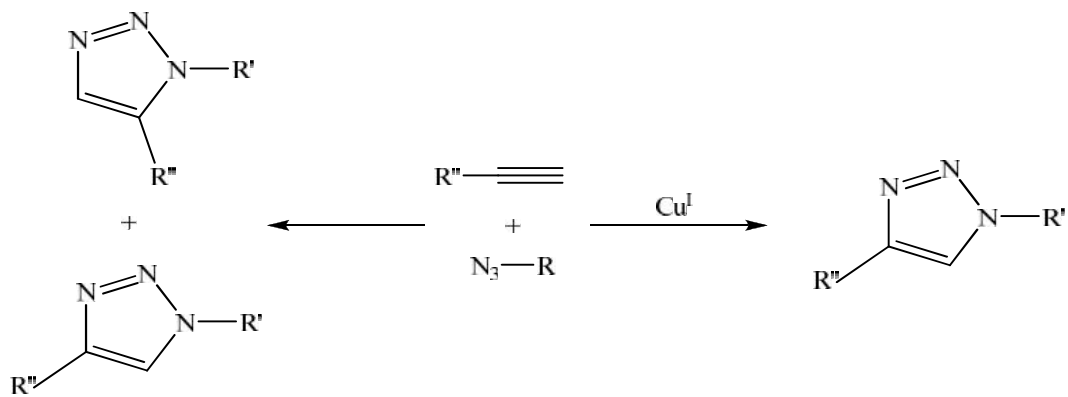
Dallanmı blok kopolimerlerin eldesi için, makromonomerler ve makroba laticıların kullanımını uygundur(56).

1.8. CLICK K MYASI

1.8.1. Click Kimyasının Geli imi

Ik olarak“click”kimyası 2001 senesinde 217. American Chemical Society yıllık toplantısında Dr. Barry Sharpless'ın grubunun ileri sürdü ü bir kavramdır. Daha sonra benzer yayınların sayısındaki yükseli lerle büyük çıkı sergilemi tir(57). Click kimyasının temelleri kuruldu undan bu yana, bu duyarlı ve hassas kimyasal yakla ımın uygulamalarını içeren yayınların miktarı fark edilir ölçüde artmı tır. Nanomalzeme, biyoloji, kimya, ilaç sanayi ve tıp olmak üzere çe itli bilimlerde kullanımını görülmeye ba lamı tır. nsanlarınki isel bakı açıları ve incelemeleriyle yeni ufuklar açaca ıda kesinle mi tir(58). Dr. Sharpless 2001 yılında, click kimyası'nı; birimsel, yaygın kullanım alanı, yüksek verimi, kromotografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen zararsız yan ürünleri ve sterospesifik bir reaksiyon olarak belirtmi tir. Gerekli karakteristik a amalar, basit reaksiyon ko ulları (ideal olan, a amalar, su ve oksijene duyarsız olmalıdır), ba langıç materyal ve reaktantların kolay bulunur olması, çözücü kullanılmaması veya kullanılanın basit uzakla tırılması ve basitçe ürünün izolasyonunukapsar. Kovalent ba lı molekülleri birle tirmek için

en çok kullanılan ve güvenilen bir yöntem olmu tur. Safra tırma e er gerekli ise, destilasyon veya kristalizasyon gibi kromatografik olmayan yöntemlerle yapılmalı ve ürün fizyolojik artlar altında stabil olmalıdır(59). 1960 lı yıllarada ortaya çıkan bakır katalizli inde Huisgen reaksiyonu (CuAAC) son yıllarda cazip hale gelmi tir. Yüksek sıcaklık ve katalizsiz ortam reaksiyonun yava olmasına neden olmu tur. Click statüsünde sayılabilecek reaksiyonlar arasında, 1,2,3-triazol olu turmak üzere alkinler ve azidlerin Huisgen 1,3-dipolar halka katılma (HDC) reaksiyonu hiç üphesiz akla gelen ilk örnektir. Reaksiyon artları, fonksiyonel gruplara geni ölçüde tolerans ve onların kinetik dayanıklılı ı ile birle mi , fonksiyonel azid ve alkinlerin kolaylıkla sentezi birbirlerini tamamlayan bu çiftleri özellikle cazip kılmaktadır. Halbuki HDC, click kimyasının merkezinde bu reaksiyonda yer almı suyun olumlu etkileri ve Cu(I) katalizörü altında azid-alkin birle mesinin, etkili oranda hızlanmasının son zamanlardaki ke fidir. HDCmetal katalizlerini kullanarak (Ru, Ni, Pt, Pd ve Cu(I)) yardımıyla önemli miktarda hızlandırılması ve verimin artırılması (% 95 ve üzeri) sa lanmı tır. Bunlar içinde en yaygını Cu(I)' dir.1,2,3-triazole, tetrazole veya 1,2-oksazol olu umunları ilgili fonksiyoneliteye ba lı olarak gerçekleştir. 20kcal/mol' den daha az termodinamik entalpileriyle bu reaksiyonlar açıklanır. CuAAC reaksiyonu uygun verim, entalpi de eri, reaksiyon ko ulu, seçici ve çözücüler açısından uygundur.



ekil 27. HDC'nin özel formu: Cu(I) katalizörlü ünde 1,4-triazolün özel bir ekli ile sonuçlanırken, termal olarak uyarıldı nda 1,4- ve 1,5-triazollerin hemen hemen 1:1karı ımı ile sonuçlanır.

Bu yeni reaksiyon modeli 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazol (anti-1,2,3-triazol) için seçicidir ve hemen hemen tamamının dönü ümü ile yürür ve herhangi bir grup korumaya gerek görölmez. Genelde hiçbir safla tırma i lemi gerektirmez. Bu mükemmele yakın reaksiyon click kimyası ile e anlamlı sayılır ve sıklıkla click reaksiyonu olarak bilinir. Bu güçlü ba lanma ekli süreci harika oldu unu ispat etmi ve click kimyası bir hayaldenlden bir gerçe e dönü mü tür (60).

1.8.2. Click Kimyasının Felsefesi

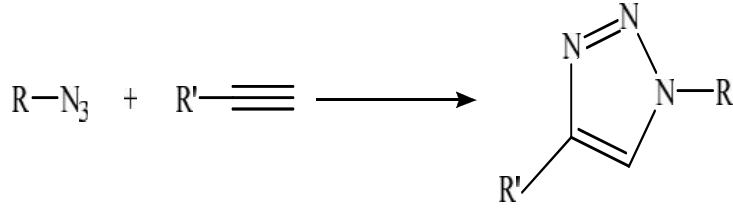
Click reaksiyonları kinetik kontrolle durdurulabilir, son derece güvenilir ve seçici süreçlerdir. Sharpless tarafından ileri sürülen “click” kimyası kapsamında bir a ama zorlu da olsa kullanı lı olmalıdır. Reaksiyonlar birimseldir, geni kullanım alanlarına sahiptir, yüksek verimle gerçekleşir, kromatografik yöntemlere ihtiyaç olmadan uzakla tırılabilen çok az miktarda yan ürün olu turur, stereoseçicidir, gerçekle mesi kolaydır, zararsız veya kolaylıkla uzakla tırılabilen çözücüler kullanılır. deal olarak click kimyası için kullanılacak reaktantlar ve materyaller kolaylıkla bulunabilmelidir. Petrokimya endüstrisinde alkan buharlarının parçalanması yolu ile elde edilebilen veya do adan kolaylıkla temin edilebilen materyaller bu güçlü yakla ımın kullanı lı bir bulu oldu unu göstermektedir(58). Yüksek kimyasal verim, basit, safla tırma gerekmeyen, basit ürün izolasyonu sa layan, hem su içinde hem de organik çözücüler içerisinde olu an ve basit yapı olasılıkları sunma “click” kimyasının reaksiyon özellikleridir.

1.8.3. Click Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

Reaksiyon durumuna göre “click” reaksiyonunun dört ana sınıfı a a ıda açıklanmı tır.

1.8.3.1. Halka Katılmaları

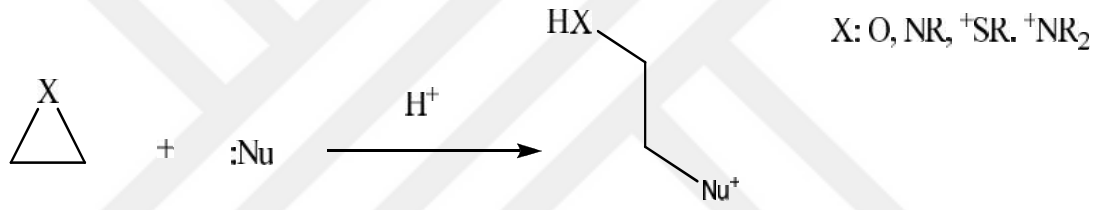
Bunlar öncelikle 1,3-dipolar halka katılması olarak adlandırılırlar. Ama hetero Diels Alder halka katılmasını da içerirler. Azidler ile alkin reaksiyona girer. Siklik ürün yani triazol elde edilir.



ekil 28. Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu

1.8.3.2. Nükleofilik Halka Açılmaları

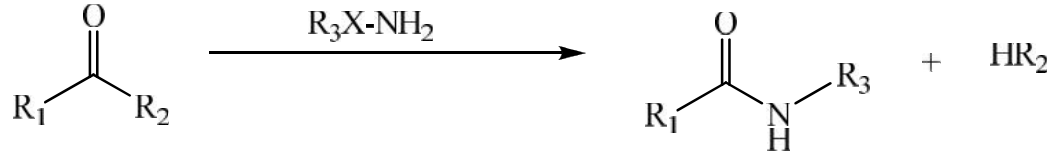
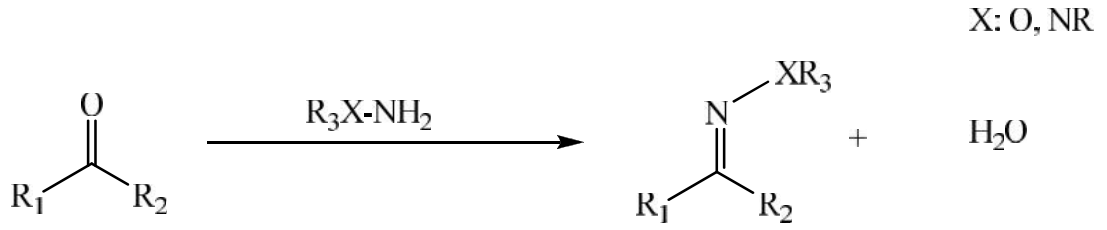
Bunlar siklik sülfatlar, epoksitler, aziridinler gibi gergin heterosiklik elektrofillerin açılması olarak isimlendirilirler. Epoksi ve aziridinler en geni kullanılanlarıdır. Oksiran ve aziridin bu halka açılmasında çok verimlidir.



ekil 29. Nükleofilik halka açılması

1.8.3.3. Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası

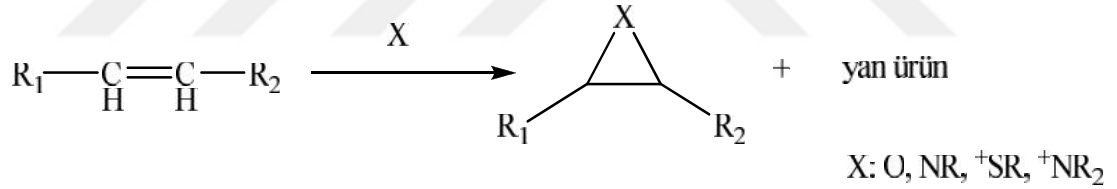
Örnekler, oksim eterler, aminler, hidrazonlar, tiyoüreler ve ürelerin olu umlarını kapsar. Aldol tipi karbonil reaksiyonları genellikle dü ük termodinamik hareket gücüne sahiptir bundan dolayı reaksiyon süreleri daha uzundur ve yan ürünler olu tururlar. Bu yüzden bu reaksiyonlar “click” reaksiyonları olarak hesaba katılmazlar.



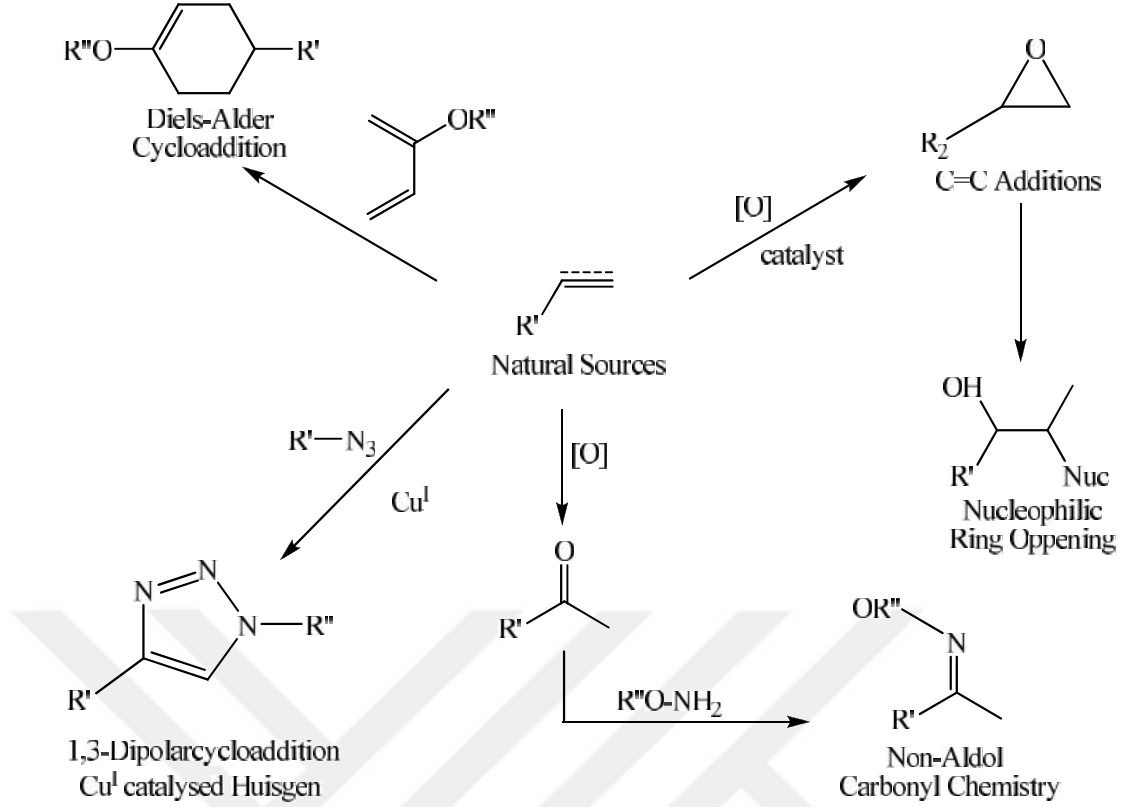
ekil 30. Non-aldol karbonil kimyası

1.8.3.4. Karbon-Karbon Çoklu Ba ına Katılma

Örnek olarak epoksidasyon, aziridasyon, dehidroksilasyon, sulfonil halojen katılmaları, nitrosil halojen katılmalar, aralıklı Michael katılmaları içermektedir.



ekil 31. Karbon-karbon çoklu ba ına katılma

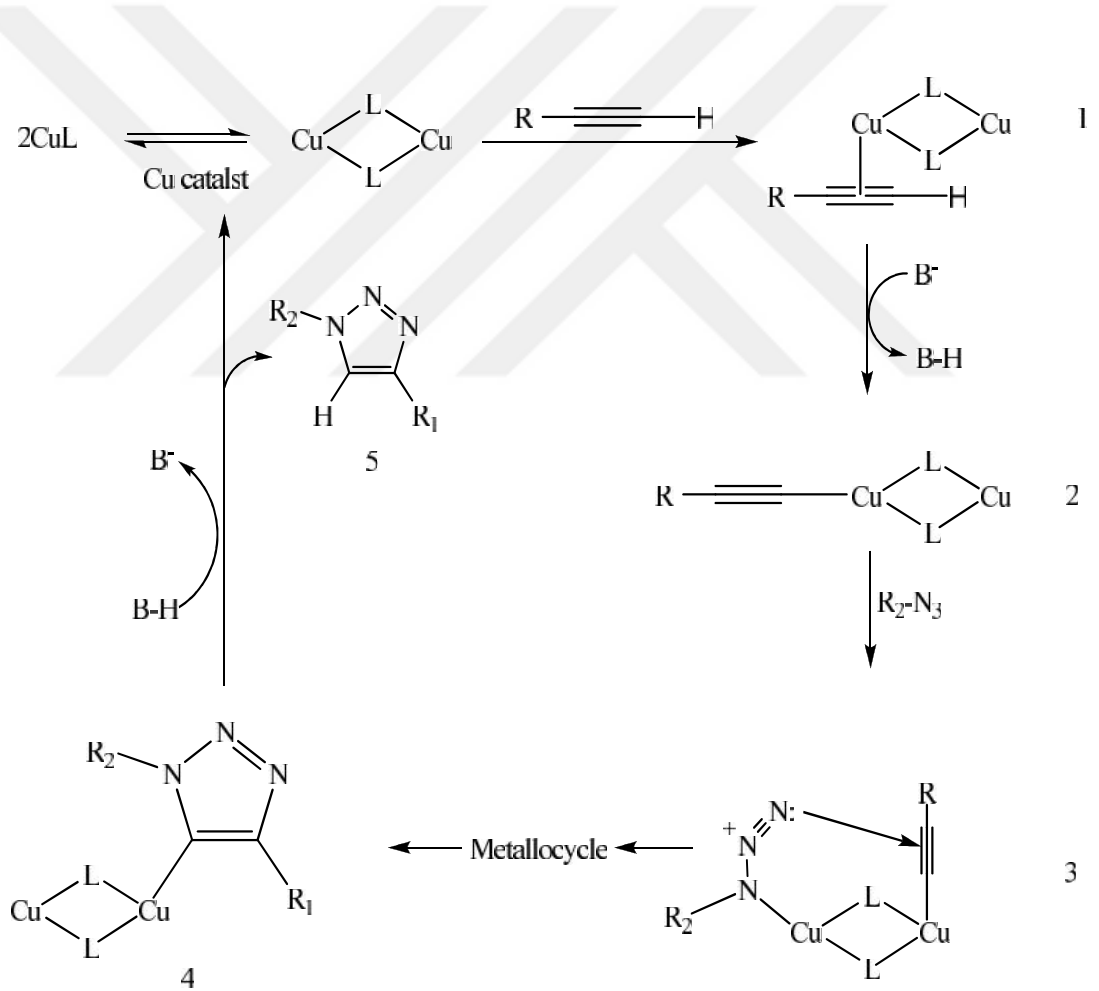


ekil 32. Click statüsüne giren reaksiyonların toplu gösterimi(62-68)

1.8.4. Cu(I) Katalizörlü ünde Terminal Alkinler ve Azidlerin Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılma Reaksiyonu ve Mekanizması

1,2,3 triazoller olu turmak için terminal alkinler ve azidlerin, Cu(I) katalizli, Huisgen 1,3- dipolar halka katılması “click” reaksiyonuna örnek bir modeldir. Bu reaksiyon “click” kimyasının tüm artlarını ola anüstü bir eilde gerçekleştirir. Bu reaksiyonda sadece onu regioseçici yapan 1,4-disübstitüe ürünler olu ur. HDC genellikle yüksek sıcaklık istemez. Fakat geni bir sıcaklık aralı nda (0-160°C), su dahil çe itli çözücüler içinde ve geni pH aralı nda gerçekleştirilebilir(62-68). HDC katalizörsüz versiyonundan 107 kat daha hızlı ilerler ve safla tırma sadece ürünün filtrasyonundan olu ur. Ayrıca HDC sterik faktörlerden etkilenmez. Farklı olarak, sübstitüe primer, sekonder, tersiyer ve aromatik azidler bu dönü üme kolaylıkla katılırlar. Asetilenin yapısında meydana gelebilecek çe itliliklere toleransı da mükemmeldir. Bunlar halka katılmasını gözde kılar. Azid ve terminal alkinlerin reaksiyonunun oldukça basit olması ve bunların standart artlarda son derece

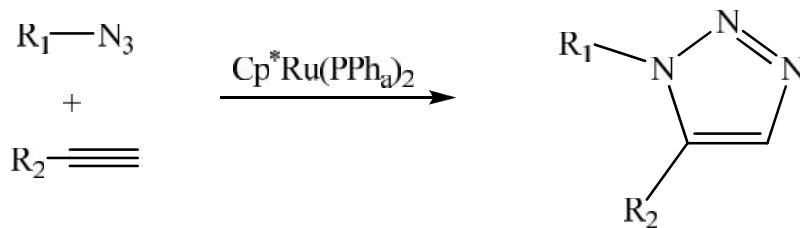
dayanıklı olmaları bu halka katılmasını popüler yapan ek iki sebep olarak ilaveten gösterilebilir. Azidler ve terminal alkinler geniş pH aralığında, çözücü çeşitliliğine, biyolojik moleküllere, adi organik sentez araçlarına, suya, oksijene ve canlı sistemlerin reaksiyon koşullarına tolerans gösterebilirler. Alifatik azidlerin bozulmasına rağmen, yukarıdaki araçlarda onların dayanıklı olmasını sağlayan kinetik bir bariyer vardır ve bu azidler kinetik olarak desteklenir. Bu azidler aslında alkin gibi, bir dipolarofil konjugatına geçinceye kadar çözelti içerisinde gizli olarak dururlar(63). HDC katalizörle aktivasyonu daha yüksektir. Deneysel veri ve Cu(I)'in alkinle kolayca etkileşmesi esas alındığında reaksiyonun ilk basamağında Cu(I) alkin dimerinin pi kompleksleşmesi olduğu düşünülmektedir. Sonra, uçtaki protonun asetilden ayrılması ile Cu-asetilen kompleksi oluşur.



ekil 33. HDC'nin reaksiyon mekanizması

1.8.5. Click Kimyasında Kullanılan Katalizörler

HDC reaksiyonlarında aktif kataliz olu turmak için pek çok yöntem vardır. En çok kullanılan tekniklerden biri Cu(II) tuzunu (CuSO₄·5H₂O gibi) Cu(I) tuzu ekline indirgemektir. indirgeyici ajan olarak ço unlukla sodyum askorbat kullanılır (3 ya da 10 kat fazlası), ama hidrazin ve tris-(2-karboksietil)fosfin (TCEP) gibi di er indirgeyici ajanlarla da sonuça ula ılmı tır. Bu yöntemin avantajları, ucuz olması, su içinde gerçekte tirilebilir olması ve inert atmosfere gerek duyulmamasıdır. Daha önce de anlatıldı ı gibi, sulu bir çözücü sadece baza olan ihtiyacı ortadan kaldırmaz, grupları koruma ihtiyacını da ortadan kaldırır. OH ve NH fonksiyonel grupları sulu çözültide görünmez olur ve çevreye dost bir uygulamadır. Dezavantajı ise, indirgeyici ajan Cu(II)'yi Cu(0)'a indirgeyebilir. Son senelerde bu tarz pek çok bile ik olu turulmu tur. (CuBr, CuI, CuOTf·C₆H₆ (OTf=triflorometansülfanat), [Cu(NCCH₃)₄][PF₆] gibi). Bu metotta indirgeyici ajana gerek yoktur, fakat inert bir ortamda ve organik bir çözücü içerisinde yapılmak zorundadır. A ırı miktardaki 2,6-lutidin ve DIPEA bazlarının kullanımı en az miktarda yan ürün olu turan en iyi sonuçları vermi tir. Cu(I) tuzları, Cu(II) kadar güvenilir de ildir. Son zamanlarda, HDC reaksiyonlarında katalizör olarak Cu(I) modifiye zeolitlerin kullanıldı ı rapor edilmi tir. HDC reaksiyonlarında Zeolit USY (Cu(I) modifiye) CuCl'den daha iyi sonuçlar vermi tir. Ürün verimi % 13 daha fazladır ve reaksiyon süresi 3 kat daha kısadır. Bir di er ara tırmada üç tane daha katalizör belirtildi. Bunlar : NiCl₂, PtCl₂ ve PdCl₂. Hiçbirisi CuBr kadar hızlı katalitik aktivite göstermedi i gibi hepsi polimerizasyon ürünü olu umuna neden olmu tur. 2005 yılında, “click” kimyasında yeni katalizörler olarak pentametil siklopentadienil rutenyum(II) kompleksleri ke fedildi (Cp*RuCl(PPh₃)₂ gibi).



ekil 34. Cp*Ru tipi katalizörler ile 1,5-disubstitüe-1,2,3-triazol olu umu

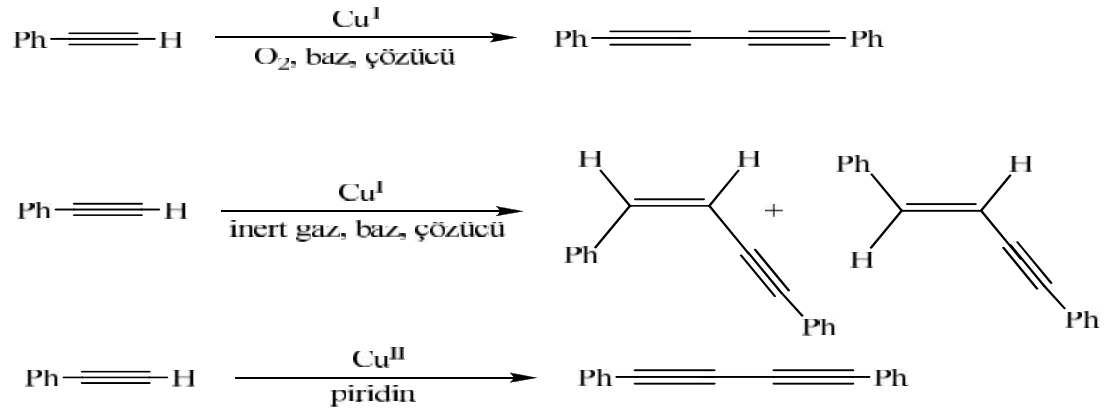
Sonuç olarak çalı malar göstermi tir ki, katalizörler siklo katılma prosesinde her zaman istenmez. Siklooktin metoduyla katılma ilgisi regioizomerlerin rasemik

karı ımlarını olu turur. Bu ko ul tipik olarak farmasötik uygulamalarda önemsiz olsa da, regiospesifik olması açısından “click” kimyası için çok önemlidir(63).

1.8.6. Click Kimyasının Zorlukları

imdiye kadar terminal alkin ve azidlerin, Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar halka katılmaları yüksek verimli, güçlü bir reaksiyon olarak söylenildi. Halbuki HDC'nin tartışılabilir bir takım sınırlamaları vardır. İlk olarak, her halka katılmasında olduğu gibi, dien'in (azid) elektronu oldukça az ise dien reaksiyona girmeyecektir. Bunun temel durum konfigürasyon enerjisi bir dienofil (uç alkin) ile karılıklı etkilemesi için oldukça düşüktür. Aynı şekilde dienofil de elektronca oldukça zengin olmayabilir. Bu şartların ortaya çıkması oldukça düşük ihtimaldir ve bu şartların oluşması için uygulanmış ilaçlarda veya biyolojik sistemlerde yaygın olmayan fonksiyonel gruplar gereklidir. Daha yaygın bir problem de alkinin homokaplingidir. Bu bir alkinin azid yerine ikinci bir alkinle reaksiyona girmesi ile ortaya çıkar. Şekil 35'de gösterildiği gibi birçok alkinin homokapling reaksiyonu vardır ki bunlardan üç tanesi görülmektedir. Bunlar Glaser, Straus ve Eglinton kaplingleridir. Bunlardan bazıları (Glaser ve Straus) Cu^I katalizörü gerektirirken diğersileri Cu^{II} katalizörü gerektirir (Eglinton). Yine bunlardan bazıları (Glaser) reaksiyona girmek için oksijenin varlığına ihtiyaç duyarken diğersileri (Straus) inert atmosferde yürüyebilir. Bunların çoğu sterik olarak hacimli bir bazın kullanımıyla minimize edilebilir. Küçük bazlar tetrametiletildiamin (TMEDA), piridin ve trietilamin sıklıkla bu tip reaksiyonların oluşmasına yol açar. Daha az yaygın bir problem de Cu^I'in doygunludur. Cu^I-asetilen kompleksi “click” reaksiyonunda yer almak için azid ile fiziksel kontakta bulunmak zorundadır. Eğer kompleks tamamen terminal alkinler ile sarılırsa, alkinlerin kompleks ile elat oluşturma riski vardır ki Cu^I'in doygunluğu bu sebeptendir. Bu durum fonksiyonel azid gruplarının komplekse ulaşmasını engeller. Birbirine çok yakın dört terminal alkin içeren bir substrat HDC reaksiyonu vermez. Halbuki alkinler, azid fonksiyonel grupları ile yerdedirinde substrat kolaylıkla reaksiyona girer. Bazı azidlerin kararlılığı da bir kısıtlama olabilir. Eğer bir organik molekülde azot atomlarının karbon atomlarına oranı yüksek veya eşitse molekül patlayıcı olarak düşünülmüş ve çok tehlikelidir. Örneğin metil azid sıklıkla patlayarak ayrılır ve ağır metal azidleri genellikle

ate leyici olarak kullanılır. Bunların hepsi basınç veya sıcaklık gibi çok küçük harici bir enerji gerektirir(58).



ekil 35. HDC reaksiyonunun yüzde verimini dü üren alkin homokaplingi türleri; Glaser (üst), Straus (orta), Eglinton (alt)

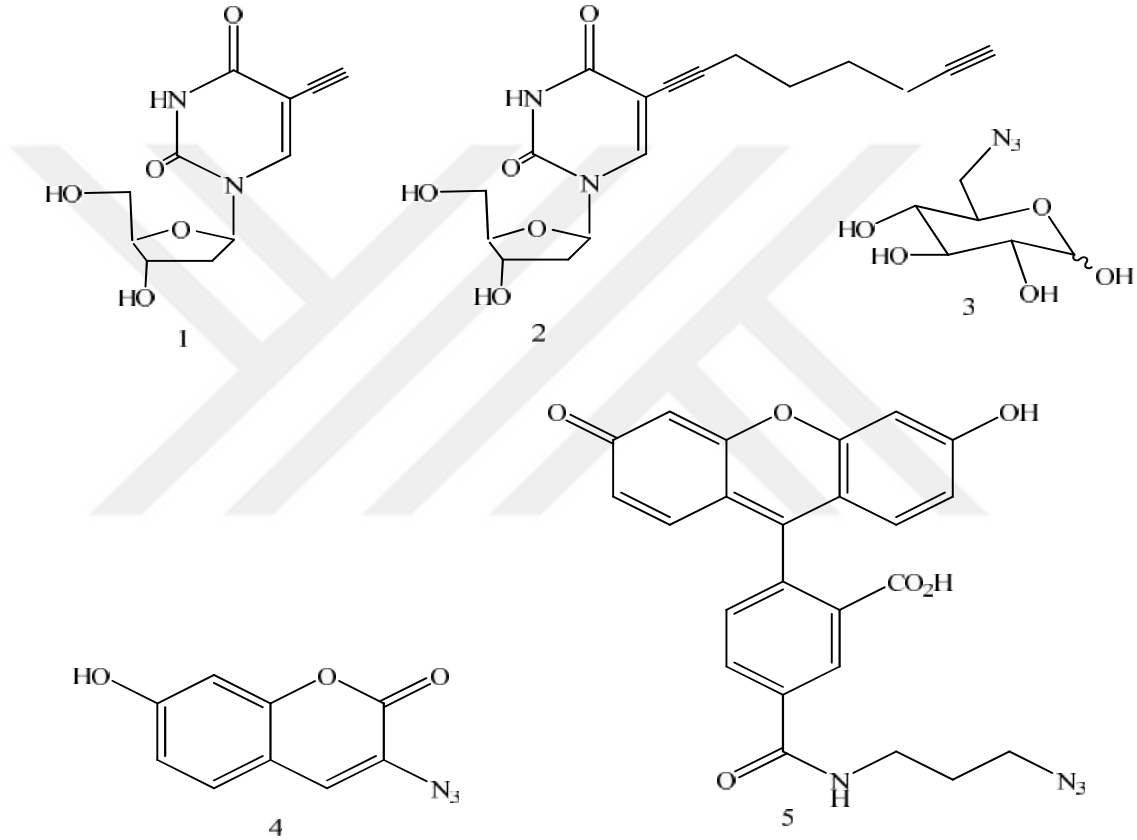
Click kimyasının özellikle farmakolojide de dezavantajları vardır. En belirgin dezavantajlarından bir tanesi “click” kimyasında bakır katalizörüne ihtiyaç duyulmasıdır. İnsan vücudunun bakıra ihtiyacı oldu u halde vücuda gere inden fazla bakırın girmesi çok kötü sonuçlar do urabilir. Bazı belirgin yan etkileri hepatit, nörolojik rahatsızlıklar, böbrek hastalıkları ve alzheimerdir. Bu toksisitenin sebebi bakırın reaksiyon ko ullarını de i tirmek için tek elektronları kolaylıkla alabilmesi ve verebilmesidir. Bundan dolayı hidroksilsiz radikaller olu turmak için hidrojen peroksitin canlı sistemlerde indirgenmesi gibi toksik reaksiyonları katalizler. Bu yüzden “click” kimyasının canlı sistemlerde uygulanması için bakır katalizörünün tamamen uzakla tırılması gerekmektedir. ScFinder Scholar ile yapılan bir ara tırmada belirlendi i gibi 1,2,3-triazollerin canlı sistemdeki metabolizmasını anlatan herhangi bir yayına rastlanmamı tır(57).

1.8.7. Click Kimyasının Uygulanma Alanları

Genel olarak üç ana bölümde click kimyasının uygulanma alanları a a ıda açıklanmı tır.

1.8.7.1. Click Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması

Biyokonjugasyon, kimya ve moleküler biyoloji arasında geni bir bilim alanını kapsar. Biyokonjugasyon teknikleri genellikle bir biyomolekül iskeletine sentetik basamakların kovalent bağlanması içerir. Örnekler, proteinler ve nükleik asitlerin ligandlar, elatlar, radyoizotoplar ve benzer uçlar tarafından modifikasyonunu içerir. Biyokonjugasyon canlı sistemlerde biyomoleküllerin belirlenmesine yardım eder. Halen, bu bağlamda i e yarar sadece birkaç reaksiyon ispat edilmiştir. “Click” kimyası biyokonjugasyonun bilimsel gelişiminde başvurulan en son stratejidir.



ekil 36. Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri

1.8.7.2. Click Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması

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

daha uzun zamandır yapılmasına rağmen, safla tırmadaki zorlukları ve saf olmayan ürünlerin kromatografik ayrımının uzun olması gibi problemler ortaya çıkmaya devam etmektedir. Bu problemler bir dereceye kadar Cu(I) katalizli click kimyasının dendrimer sentezine uygunluğu ile giderilebilir. Click kimyası temelli dendrimerin ilkörne i Fokin ve arkadaşları tarafından sentezlendi. Fokin, birbirinden ayrı kolları, azid anyonu ile süstitüsyondan sorumlu, de i ken bir klor grubu içeren bir bis-alkinil iskeleti üzerinden ardı ık click reaksiyonları ile ilk defa sentezlendi. Sonuç olarak a a ıda görülen dentritik molekül elde edildi. Az verimli dönü ümler, bir polimerin yapısında reaksiyon ortamının sterik ula ılmazlı ının bir sonucu olarak tamamlanmamı reaksiyonlardan kaynaklanır. Click reaksiyonunu kullanarak Haddleton ve arkadaşları neoglikopolimer sentezini gerçekle tirmi tir(58).

1.8.8. Polimerde Click Reaksiyonları

Son zamanlarda, Cu(I) katalizlenmi 1,3-dipolar halka katılma tepkimesi, makul tepkime ko ullarında yüksek seçicilikle gerçekle tirilmesi, fonksiyonel grup çe itlili ine olanak sa laması, kısa tepkime sürelerine sahip olması, kullanılan çözücülere kar ı fazla duyarlı olmaması ve yüksek verim elde edilebilmesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir(61-66). Kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden; atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), halka açılma reaksiyonu (ROMP) ve yarı ya ayan katyonik reaksiyonlardan nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP), tersinir ekleme-bölünme zincir transfer polimerizasyon (RAFT), ya da polikondensasyon reaksiyonlarından elde edilen ba langıç polimerlere farklı kimyasal özellikteki oligomer veya polimer yapıların ba lanmasında click tepkimesi esneklik sa lamaktadır. Dolayısıyla kontrollü polimerizasyon ve click tepkimeleriyle çe itli fonksiyonalliteye sahip polimer eldeleri gerçekle tirilmi tir. Ya ayan anyonik polimerizasyon ve serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarıyla click tepkimelerin birle tirilmesi birkaç örnekle sınırlıdır. Genel olarak, olu an sonuç polimerin (ilk fonksiyonlandırma ile ilgili olarak) iyi bir karakterizasyonu için molekül a ırlı ı dü ük olan ($M_n < 30\ 000\ g/mol$) polimerlerin kullanıldı ı söylenebilir. Click tepkimelerinin kullanımıyla ana zincirde olu an triazol birimlerle polimerlerin bir araya gelmesiyle yüksek molekül a ırlı ına sahip polimerler elde edilebilir.

2. YAPILAN ÇALI MALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

1. 3-Klor-1-propanol($\text{CH}_3\text{H}_7\text{ClO}$), Merck ürünüdür.
2. Sodyum Azid (NaN_3), Sigma-Aldrich ürünüdür.
3. Diklorometan(CH_2Cl_2), Merck ürünüdür.
4. Sodyum sülfat (Na_2SO_4), Merck ürünüdür.
5. -kaprolakton($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) % 99, AlfaAesar ürünüdür.
6. Dietil eter ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), Carlo Erba ürünü olup alındı ı gibi kullanıldı.
7. Azot gazı, Haba A. . ürünü olup, Erkulo lu A. . 'den alındı.
8. Tetrahidrofuran, Merck ürünü olup, kullanılmadan önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destile edildi.
9. Saf su.
10. N,N-dimetilformamid (DMF), $[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]$ Sigma-Aldrich ürünü olup, safla tırma i leminden geçirilmeden kullanıldı.
11. Aseton, Sigma Aldrich ürünüdür.
12. Kloroform (CHCl_3), Aldrich ürünü olup, safla tırma i leminden geçirilmeden kullanıldı.
13. Polietilen glikol (PEG), Merck ürünü olup, çe itli moleköl a ırlıklı olanları kullanıldı.
14. Trietilamin (TEA), ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$), Merck ürünü olup, safla tırma i lemi yapılmadan kullanıldı.
15. Propargil klorür ($\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$), Aldrich ürünü olup alındı ı gibi kullanıldı.
16. Bakır (I) bromür (CuBr) %98, Sigma Aldrich ürünü olup alındı ı gibi kullanıldı.
17. Sodyum klorür (NaCl), Emir Kimya ürünü olup alındı ı gibi kullanıldı.
18. N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilentriamin(PMDETA), Sigma-Aldrich ürünüdür.
19. Kalay oktoat [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$],Sigma Aldrich ürünüdür.
20. Etanol, Merck ürünü olup alındı ı gibi kullanıldı.
21. Metanol, Kimetsan ürünü olup, safla tırma i leminden geçirilmeden kullanıldı.

22.Petrol eteri Merck ürünüdür.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Rotary Evaporator

Büchi R3model olup, dönen buharla tırcı bir balon kullanılarak çözücülerin buharla tırılması ve yo unla tırılması amacıyla kullanıldı. Su banyosu sıcaklı ı 20-180°C arasındadır. Dönme hızı 20-280 rpm 'dır. 10 mbar'dan daha dü ük bir vakumla kontrollü olarak çözücünün uzakla tırılması için uygundur.

2.2.2. Isıtıcılı Magnetik Karı tırcı

IKA C-MAG HS7 ve Dragon MS7-H550-Promodel ısıtıcılı magnetik karı tırcılar kullanıldı.Hazırlanan bir reaksiyon için maddenin erimesi ve çözünmesi amacıyla kullanıldı. Sıcaklık ve devir sayısı ayarlanabilir. Çözeltinin tamamen karı ması amacıyla içine bakla (stir bar) atılır ve manyetik karı tırcının üst tarafına konulur. Isıtıcılı Magnetik karı tırcı çalı tırılır ve kısa zamanda maddenin bütünüyle karı ması sa lanır.

2.2.3. Vakumlu Etüv

Nüve marka EV 018 ve wisd modelleri, kurutma i lemlerini gerçekle tirmek için kullanıldı. Homojen sıcaklık da ılımı sa lar ve nemi yok eder. Vakumlu etüv, vakum ve ısıyı aynı anda kontrol edebilme imkanı sa lar. Gözetleme camı sayesinde cihaz içindeki numunelerin takibi yapılabilmektedir. Gösterge panelindeki manometreden vakumu izleyebilir, PID kontrolcü sayesinde iste iniz ısı ve süreyi ayarlayabilirsiniz.

2.2.4. Etüv

Nüve incubator EN 120 model etüv maddeleri kurutmak amacıyla kullanıldı. çerisindeki ısı ayarlanabilen ve ısıyı hemen her noktasında aynı de erde tutabilen, ayarladı mız de ere göre küçük sapmalarile çalı an fırındır.

2.2.5. Hassas Terazisi

Shimadzu ATX224 model olup, madde miktarını belirleme amacıyla kullanıldı. Çok düşük miktarları bile tartmakta kullanılan terazilerdir. 10 mg - 220 g arası ölçüm yapmaktadır. $e = 1 \text{ mg}$ $d = 0.1 \text{ mg}$ dır.

2.2.6. Ya Banyosu

3-Azot-1-Propanol eldesi, PCL-N₃ halka açılması ve polimer sentezi reaksiyonlarında kullanıldı. Isıtıcı magnetik karıştırıcının üzerine konularak sıcaklığın homojen dağılımı sağlandı. Cam balon içinde gerçekleştirilen reaksiyonların sıcaklığı, ya banyosu sayesinde olmuştur.

2.2.7. Buz Makinesi

Scotsman AF100 model olup, buz elde etmek amacıyla kullanıldı. Bu makinenin çalışması prensibi şöyledir. Önce su püskürtülür daha sonra su tankına dolan suyu, su pompası aracılığıyla soğutmanın olduğu kısım sürekli su püskürterek buz oluşturur.

2.2.8. Buzdolabı

Arçelik marka olup soğutma işlemlerinde kullanıldı. Sentezlenen ürünlerin diethyl eter içinde çöktürme işlemi buzdolabında gerçekleştirildi.

2.2.9. Saf Su Cihazı

Nüve marka NS 108 model olup, saf su elde etmek için kullanıldı. Suyu, bünyesinde çözünmüş olabilecek iyonlardan ayırıp, kimyasal olarak saflandırmak için kullanılan bir alettir. Suda bulunan yabancı kimyasal bileşik ve partikülleri damıtma (buharla tırp soğutma işlemi) vasıtasıyla ayırma ve sadece yapısı H₂O olan saf su oluşturur.

2.2.10. FT-IR Spektrofotometre

Perkin Elmer spectrum 100 ve Agilent Resolution Promodel olup, sentezlenen 3-azit-1-propanol, $PCl-N_3$, iki ucu propargil PEG'lerin ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı. İnfrared spektrofotometresinde kullanılan ışık kaynağı infrared ışınması yapan ve elektrikle 1600-200 K kadar ısınabilen sert katı maddelerdir. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışığın tek dalga boyuna indirilir, yani ışığın monokromatik yapısıdır. Işığın, madde ile etkileşimden sonra algılayıcılar vasıtasıyla algılanır ve bilgisayar tarafından ölçülebilecek anlamlı sinyallere çevrilir.

2.2.11. NMR Spektrofotometre

Bruker Ultra Shield Plus markalı olup, Ultra long hold time 400MHz NMR Spektrometresi sentezlenen bileşiklerin yapısının anlaşılmasında kullanıldı. NMR'nin çalışma prensibi atom numarası ve/veya kütle numarası tek sayı olan atomların çekirdeklerinin dışı 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.

2.2.12. Elementel Analiz

Costech ECS 4010 markalı cihaz kullanıldı. Elementel Analiz Cihazı, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S) 'ün aynı anda tayinine yönelik bir cihazdır.

2.2.12. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

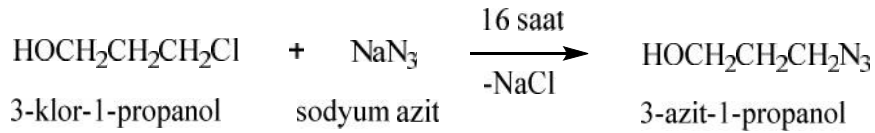
Malvern Marka Viscotek model RI-UV-GPC max aleti kullanıldı. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), molekülleri tanecik boyutlarına göre ayrı tıran bir kromatografik yöntemdir. GPC vasıtasıyla polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül

arırlı ı da ılımlı tayininde hızlı ve kesin veriler elde edilir. Kolon fırını; 30 cm'lik iki GPC kolonu, RI detektörü ve enjeksiyon vanasını kapsamaktadır. Sisteme ayrıca viskometre detektörü ve iki açılı (15° ve 90°) ık saçılımı detektörü ba lıdır.

2.3. Deneylerin Yapılı ı

2.3.1. 3-Azit-1-Propanol Eldesi

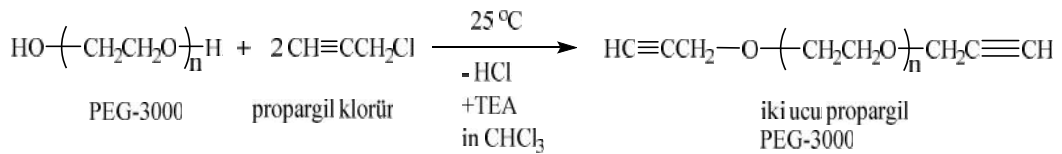
3-Azit-1-propanol sentezi için benzer yöntem literatürde mevcuttur(69). 8.73 gram sodyum azid (NaN_3) bir cam balon içerisinde 105 mL saf su içerisinde çözüldü. 4.5 mL 3-klor-1-propanol parça parça (yava ca) bu çözeltiliye eklendi. Balon muhteviyatı inert ortam sa lanmak için azot gazından geçirildi. Kontak termometre ile 70 °C sıcaklı na ayarlanmı magnetik karı tırıcı üzerindeki ya banyosu içinde ve geri so utucu altında, balon muhteviyatının 16 saat karı ımı sa landı. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırılarak oda sıcaklı na gelene kadar beklenildi. Balon muhteviyatı ayırma hunisine aktarıldı. Balon dibi su ile alındı. Ayırma hunisi içerisindeki madde, diklorometan ile üç kere muamele edilerek organik fazın diklorometana geçmesi sa landı. Ayırma hunisinin alt kısmındaki organik faz alınıp içerisinde kalan suyun uzakla tırılması için birkaç spatül Na_2SO_4 eklendi. Bir gece buzdolabında bekletildi. Bu sayede organik faz içindeki su toplanmı oldu. Süzüldükten sonra organik fazın çözücüsü 35 °C sıcaklıkta rotaryevaporatör yardımıyla uzakla tırıldı. Elde edilen ürün vakum etüvünde oda sıcaklı nda 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Beklenen reaksiyon ekil 37' de verildi.



ekil 37. 3-azit-1-propanol eldesi

2.3.2. PEG-3000 için ki Ucu Propargil PEG-3000 Sentezi

Bir cam balonun içerisine 20 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 10.0001 gram (3.3 mmol) PEG-3000 (3000 Da) ve karı tırmak için stir bar koyularak oda sıcaklı ında magnetik karı tırcıyla çözümlenmesi sa landı. Üzerine 1.0060 mL (7.26 mmol) trietilamin eklendi. 0.4917 gram (6.6 mmol) propargil klorür 6 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmi bu propargil klorür 10 dakika süreyle damlatma hunisi yardımıyla parça parça cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karı tırcı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 20 dakika buz banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklı ında 24 saat süre zarfında magnetik karı tırcı üzerinde gerçekleştirildi. Bu süre zarfından sonra balon muhteviyatı, magnetik karı tırcı üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözümlenmeden uzakla tırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da karı tırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sa landı. Daha sonra dekante i leminden sonra oda sıcaklı ında 40 °C sıcaklıkta etüvde 5 gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 2' de belirtildi i gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl açığı çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda oluşan HCl' yi tutması amacıyla eklenmiştir. Reaksiyon ekil 38'de gösterildi.

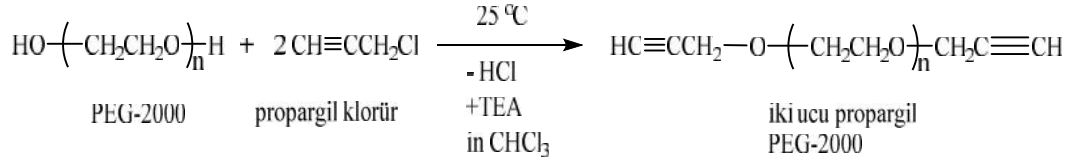


ekil 38. ki ucu propargil PEG-3000 sentezi

2.3.3. PEG-2000 için ki Ucu Propargil PEG-2000 Sentezi

Bir cam balonun içerisine 20 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 5.0001 gram (2.5 mmol) PEG-2000 (2000 Da) ve karı tırmak için stir bar koyularak oda

sıcaklı ında magnetik karı tırıcıyla çözünməsi sa landı. Üzerine 0.7623 mL (5.5mmol) trietilamin eklendi. 0.3725 gram (5.0 mmol) propargil klorür 6 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmi bu propargil klorür 10 dakika süreyle damlatma hunisi yardımıyla parça parça cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karı tırıcı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 20 dakika buz banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklı ında 24 saat süre zarfında magnetik karı tırıcı üzerinde gerçekleştirildi. Bu süre zarfından sonra balon muhteviyatı, magnetik karı tırıcı üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözültiden uzaklaştırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da karı tırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sa landı. Daha sonra dekante i leminden sonra oda sıcaklı ında 40 °C sıcaklıkta etüvde 5 gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 2’ de belirtildi i gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl açığı çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda oluşan HCl’ yi tutması amacıyla eklenmiştir. Reaksiyon ekil 39’da gösterildi.

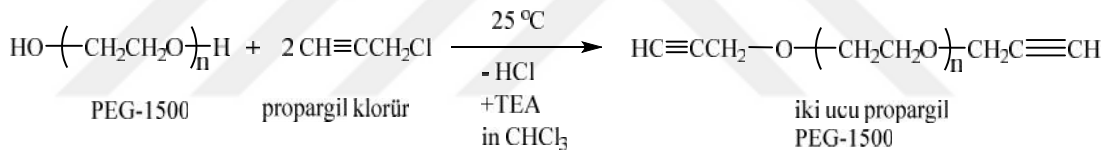


ekil 39. ki ucu propargil PEG-2000 sentezi

2.3.4. PEG-1500 için ki Ucu Propargil PEG-1500 Sentezi

Bir cam balonun içerisine 20 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 10.0001 gram (6.6 mmol) PEG-1500 (1500 Da) ve karı tırmak için stir bar koyularak oda sıcaklı ında magnetik karı tırıcıyla çözünməsi sa landı. Üzerine 2.0127 mL (14.52 mmol) trietilamin eklendi. 0.9834 gram (13.2 mmol) propargil klorür 6 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmi bu propargil klorür 10 dakika

süreyile damlatma hunisi yardımıyla parça parça cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karı tırcı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 20 dakika buz banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklı ında 24 saat süre zarfında magnetik karı tırcı üzerinde gerçekte tirildi. Bu süre zarfından sonra balon muhteviyatı, magnetik karı tırcı üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözeltiden uzakla tırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da karı tırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sa landı. Daha sonra dekante i leminden sonra oda sıcaklı ında 40 °C sıcaklıkta etüvde 5 gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 2’ de belirtildi i gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl açı a çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda olu an HCl’ yi tutması amacıyla eklenmi tir. Reaksiyon ekil 40’da gösterildi.

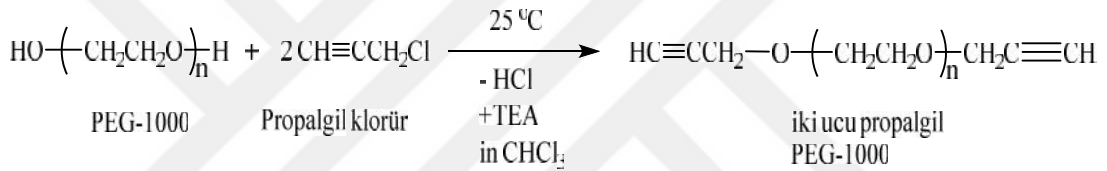


ekil 40. ki ucu propargil PEG-1500 sentezi

2.3.5. PEG-1000 için ki Ucu Propargil PEG-1000 Sentezi

Bir cam balonun içerisine 20 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 10.0001 gram (10 mmol) PEG-1000 (1000 Da) ve karı tırmak için stir bar koyularak oda sıcaklı ında magnetik karı tırcıyla çözünmese sa landı. Üzerine 3.0500 mL (22 mmol) trietilamin eklendi. 1.4913 gram (20 mmol) propargil klorür 6 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmi bu propargil klorür 10 dakika süreyile damlatma hunisi yardımıyla parça parça cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karı tırcı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 20 dakika buz

banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklı ında 24 saat süre zarfında magnetik karı tırcı üzerinde gerçekle tirildi. Bu süre zarfindan sonra balon muhteviyatı, magnetik karı tırcı üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözeltiden uzakla tırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da karı tırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sa landı. Daha sonra dekante i leminden sonra oda sıcaklı ında 40 °C sıcaklıkta etüvde 5 gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 2’ de belirtildi i gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl aç ı a çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda olu an HCl’ yi tutması amacıyla eklenmi tir. Reaksiyon ekil 41’de gösterildi.

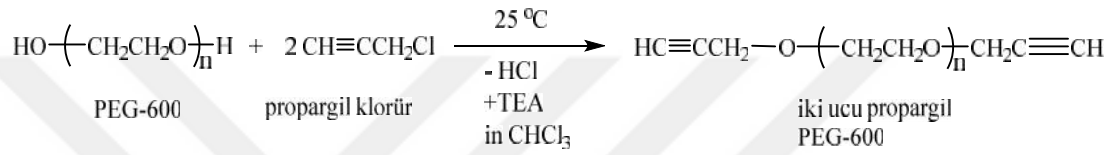


ekil 41. ki ucu propargil PEG-1000 sentezi

2.3.6. PEG-600 için ki Ucu Propargil PEG-600 Sentezi

Bir cam balonun içerisine 20 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 10.0001 gram (16.0 mmol) PEG-600 (600 Da) ve karı tırmak için stir bar koyularak oda sıcaklı ında magnetik karı tırcıyla çözünmesi sa landı. Üzerine 4.8792 mL (35.2 mmol) trietilamin eklendi. 2.3841 g (32 mmol) propargil klorür 6 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmi bu propargil klorür 10 dakika süreyle damlatma hunisi yardımıyla parça parça cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karı tırcı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 20 dakika buz banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklı ında 24 saat süre zarfında magnetik karı tırcı üzerinde gerçekle tirildi. Bu süre zarfindan sonra balon muhteviyatı, magnetik karı tırcı

üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözeltiden uzakla tırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da karı tırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sa landı. Daha sonra dekante i leminden sonra oda sıcaklı ında 40 °C sıcaklıkta etüvde 5 gün boyunca kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 2' de belirtildi i gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl aç ı a çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda olu an HCl' yi tutması amacıyla eklenmi tir. Reaksiyon ekil 42'de gösterildi.

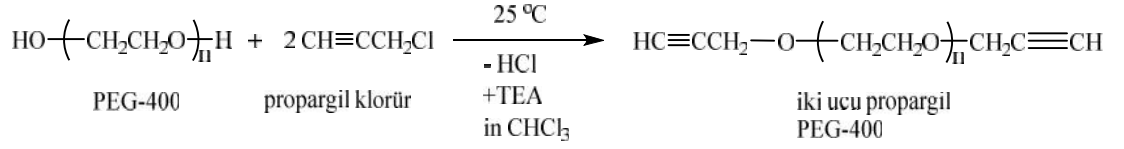


ekil 42. ki ucu propargil PEG-600 sentezi

2.3.7. PEG-400 için ki Ucu Propargil PEG-400 Sentezi

Bir cam balonun içerisine 20 mL kloroform alındı. Bu çözücünün içine 10.0001 gram (25.00 mmol) PEG-400 (400 Da) ve karı tırmak için stir bar koyularak oda sıcaklı ında magnetik karı tırıcıyla çözünmesi sa landı. Üzerine 7.6200 mL (55.00 mmol) trietilamin eklendi. 3.7250 g (50.00mmol) propargil klorür 6 mL kloroformda seyreltildi. Daha sonra seyreltilmi bu propargil klorür 10 dakika süreyle damlatma hunisi yardımıyla parça parça cam balon içerisine damlatıldı. Damlatma esnasında cam balon, magnetik karı tırıcı üzerinde bulunan buz banyosunda tutuldu. Damlatma bittikten sonra da cam balon 20 dakika buz banyosunda tutulmaya devam edildi. Reaksiyon oda sıcaklı ında 24 saat süre zarfında magnetik karı tırıcı üzerinde gerçekleştirildi. Bu süre zarfından sonra balon muhteviyatı, magnetik karı tırıcı üzerinden kaldırıldı. Balon muhteviyatı içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatörü vasıtasıyla çözeltiden uzakla tırıldı. Madde bir behere koyuldu ve üzerine dietil eter eklendi. Bu arada da karı tırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. 1 gün buzdolabında bekletilerek, maddenin çökmesi sa landı. Daha sonra dekante i leminden sonra oda sıcaklı ında 40 °C sıcaklıkta etüvde 5 gün boyunca

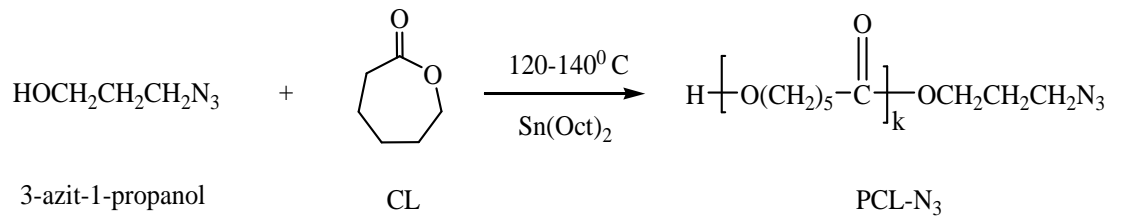
kurutuldu. Ürün tartılıp, yüzde verimi Ek Tablo 2' de belirtildi i gibi hesaplandı. Reaksiyonda HCl açığı çıkmaktadır. Trietilamin (TEA) reaksiyonda oluşan HCl' yi tutması amacıyla eklenmiştir. Reaksiyon ekil 43'de gösterildi.



ekil 43. ki ucu propargil PEG-400 sentezi

2.3.8. Azit Son Uçlu Poli(ε-kaprolakton) Ester (PCL-N₃) Sentezi

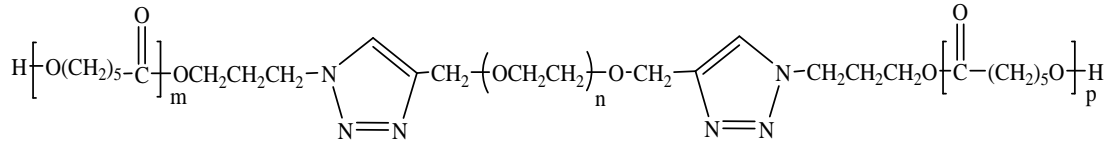
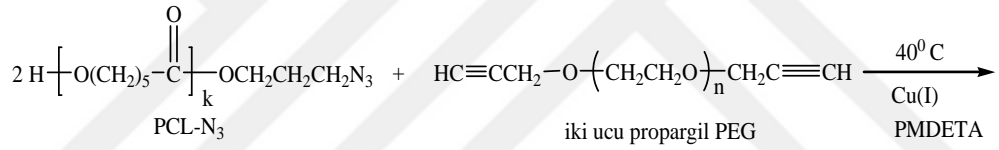
Ek Tablo 3'de görüldü ü gibi belirli miktarlarda 3-azit-1-propanol ile ε-kaprolakton (CL) bir Schelenk tübe koyuldu. Tüp içerisine 1-2 damla kalay oktoat [Sn(Oct)₂] pastör pipeti yardımıyla eklendi. Reaksiyon ortamının inert ortam olabilmesi için tüp muhteviyatı azot gazından geçirildi. Schelenk tüp Ek Tablo 3'de belirtilen belirli sıcaklık ve süreler için ısıtıcılı magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosuna daldırıldı. Halka açılması polimerizasyonu (ROP) tamamlandıktan sonra balon içeriği dietil eterde çöktürüldü. Bir gece buzdolabında bekletildikten sonra dekante edildi. Vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Sentezlenen azit son uçlu poli(ε-kaprolakton) ester (PCL-N₃) tartılarak yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon amaçları ekil 44'de gösterildi.



ekil 44. Azit son uçlu poli(ε-kaprolakton) ester sentezi

2.3.9. Poli (-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) BlokKopolimerlerinin ‘Click’ Kimyası Yöntemi Kullanılarak Sentezi

“Click” mekanizmasına uygun olarak Ek Tablo 4’de görüldü ü gibi belirli miktarlardaki iki ucu propargil PEG, PCL-N₃, N,N,N’,N’,N’’-pentametildietilentriamin (PMDETA) çözücü olarak da kloroform (CHCl₃) bir cam balona yerle tirildi. Çözünme i leminden sonra belirli miktarlardaki bakır (I) bromür (CuBr) eklendi. nert ortam sa lamak amacı ile azot gazı çözeltiden 5 dakika süreyle geçirildi. Termal olarak 40 °C sıcaklı a ayarlanmı magnetik karı tırıcı üzerinde belirli süreler boyunca cam balonun karı ımı sa landı. Reaksiyon bitiminde balon içeri i süzöldü. Rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzakla tırıldı. Dietil eterde çöktürme i lemi yapıldı. Bir gün boyunca buzdolabında bekletildi. Dekante i leminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklı nda ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Olu an blok kopolimerler tartılarak paketleni. Reaksiyon a amaları ekil 45’ de gösterildi.



Poli (kaprolakton-b-etilen glikol-b-kaprolakton) blok kopolimeri

ekil 45. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerin “click” kimyası yöntemiyle sentezi

2.3.10. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Sentezlenen poli (-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerler literatüre uygun olarak fraksiyonlu çöktürme () yöntemiyle de karakterize edildi(41). 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 çökmeyen kısmın hacmi belirlendi. Çöktürücü (petrol eteri) mL / çözücü (THF) mL hacim oranından değerleri bulundu. İle gösterilen bu değer her bir polimer için karakteristiktir.

3. ARA TIRMA BULGULARI

3.1. 3-Azit-1-Propanol Sentezi

3-Azit-1-propanolün sentezi Bölüm 2.3.1'de anlatıldığı gibi, 3-klor-1-propanol ve NaN_3 kullanılarak 60°C ve 70°C 'lerde saf su içerisinde 16 saatte yapıldı. Ek Tablo 1'de görüldüğü gibi 3-azit-1-propanol ağırlıkça % 46.64 ile % 98.00 arasındaki dönüşümlerinde elde edildi. 3-azit-1-propanol, FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edildi. Ek Ekil 1'de 3-klor-1-propanolün FT-IR spektrumunda 3350 cm^{-1} 'de -OH grupları, 2950 ile 2850 cm^{-1} 'de alifatik - CH_2 grupları ve 265 cm^{-1} 'de -Cl grupları görülmektedir. Ek Ekil 2'de 3-azit-1-propanolün FT-IR spektrumunda 3362 cm^{-1} 'de -OH grupları, 2959 ile 2883 cm^{-1} 'de alifatik - CH_2 grupları ve 2100 cm^{-1} 'de - N_3 grupları görülmektedir. FT-IR spektrumunda - N_3 piki görülmeyen 3-klor-1-propanol kullanılarak elde edilen 3-azit-1-propanolün FT-IR spektrumunda - N_3 pikinin görülmesi 3-azit-1-propanol sentezlendiğinin baka bir kanıtıdır. 3-klor-1-propanolün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Ek Ekil 3' de 3.5 ppm 'de - ClCH_2 protonları görünmektedir. 3-Azit-1-propanolün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Ek Ekil 4' de 5.2 ppm 'de -OH protonları, 4.2 ppm 'de - OCH_2 protonları, 3.9 ppm 'de - NCH_2 protonları ve 2.3 ppm 'de alifatik - CH_2 protonları görünmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3.5 ppm 'de - ClCH_2 protonlarının yerine 3.9 ppm 'de - NCH_2 protonlarının görülmesi 3-klor-1-propanolden, 3-azit-1-propanol sentezlendiğinin baka bir kanıtıdır.

EM-8d kodlu 3-azit-1-propanolün elementel analizinde Ek Ekil 5' de olduğu gibi yapısında ağırlıkça % 21.55 C (karbon), % 3.19 H (hidrojen) ve % 23.78 N (azot) oranında elementler görüldü. EM-8d kodlu 3-azit-1-propanolün elementel analiz sonucunda yüzde azot değeri ürünün sentezlendiğini ispatlamaktadır.

3.2. İki Ucu Propargil PEG Sentezi

Ek Tablo 2’de görüldü ü gibi 25 °C’ de PEG-3000, PEG-2000, PEG-1500, PEG-1000, PEG-600 ve PEG-400 ve propargil klorürün reaksiyonu ile iki ucu propargil PEG-3000, iki ucu propargil PEG-2000, iki ucu propargil PEG-1500, iki ucu propargil PEG-1000, iki ucu propargil PEG-600 ve iki ucu propargil PEG-400’ler sentezlendi. Verim a ırlıkça % 58.20 ile % 81.14 arasındaki idi. En yüksek verim PEG-2000 (2000 Da), en dü ük verim ise PEG-400 (400 Da) kullanılarak elde edildi.

PEG-3000’ in Ek ekil 6’daki FT-IR spektrumunda, 3435 cm⁻¹’ de -OH piki, 2915 ve 2875 cm⁻¹’ de alifatik -CH₂ grupları ve 1105 cm⁻¹’ de eterik -OC grupları görülebilmektedir. PEG-3000’ in Ek ekil 8’ deki ¹H-NMR spektrumunda 3.6 ppm-OCH₂ protonları ve 2,5 ppm -OH protonlarının pikleri görülmektedir. İki ucu propargil PEG’ler, FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edildi. İki ucu propargil PEG’ in Ek ekil 7’deki FT-IR spektrumunda, 2900 cm⁻¹’ de C piki, 2850 cm⁻¹’ de alifatik -CH₂ grupları ve 1100 cm⁻¹’ de eterik -OC grupları görülebilmektedir. İki ucu propargil PEG’ in Ek ekil 9’ daki ¹H-NMR spektrumunda 1.3 ppm’de CH protonlarının, 3.1 ppm’de PEG blo una ba lı propargil kalıntısının -OCH₂ protonlarının ve 3.6 ppm ve 4.4 ppm’de PEG grubunun -OCH₂ protonlarının pikleri görülmektedir.

3.3. PCL-N₃ Sentezi

PCL-N₃’ün sentezi Bölüm 2.3.8’de anlatıldı ı gibi, 3-azit-1-propanol ve -kaprolakton halka açılması polimerizasyonu ile 120 ve 140 °C’ lerde çözücüsüz ortamda yapıldı. Ek Tablo 3’de görüldü ü gibi ürün miktarı 4.505 g ile 5.861 g arasındaydı. A ırlıkça % 60.18 ile % 75.42 arasında ise yüzde verim bulundu. Ek ekil 10’daki PCL-N₃’ün FT-IR spektrumunda, 2960 ve 2860 cm⁻¹’ de alifatik -CH₂ grupları, 2120 cm⁻¹’ de -N₃ grupları, 1700 cm⁻¹’ de -C=O grupları ve 1160 cm⁻¹’ de eterik -OC grupları görülebilmektedir. PCL-N₃’ün Ek ekil 11’ deki ¹H-NMR spektrumunda 4.1 ppm’de PCL grubunun -OCH₂ protonlarının, 3.6 ppm’de 3-azit-1-propanolün grubunun -OCH₂ protonlarının, 3.4 ppm’de 3-azit-1-propanolün grubunun -NCH₂ protonlarının, 2.3 ppm’de PCL grubunun -CH₂-CO- protonlarının, 1.9 ppm’de 3-azit-1-propanolün grubunun alifatik -CH₂ protonlarının, 1.6 ppm’de

PCL grubunun alifatik $-CH_2$ protonlarının ve 1.4 ppm'de PCL grubunun $-OH$ piki görülmektedir.

EM-23 kodlu PCL- N_3 'ün elementel analizinde Ek ekil 12' de oldu u gibi yapısında a ırlıkça % 60.37 C (karbon), % 8.26 H (hidrojen) ve % 3.05 N (azot) oranında elementler görüldü. EM-23 kodlu PCL- N_3 'ün elementel analiz sonucunda yüzde azot de eri ürünün sentezlendi ini ispatlamaktadır.

PCL- N_3 'lerin GPC diyagramları EK ekil 21 (EM-23a için), EK ekil 22 (EM-23b için) ve EK ekil 23 (EM-23c için)' de gösterildi. EM-23a, EM-23b ve EM-23c'nin GPC sonuçlarına göre M_n de erleri sırasıyla 1030, 575 ve 856 $g.mol^{-1}$ ve M_w/M_n (heterojenlik indisi) de erleri sırasıyla 1.60, 2.38 ve 1.69 olarak Ek Tablo 3'de görülmektedir.

3.4. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) Blok Kopolimerlerin Sentezi.

PCL- N_3 ve farklı molekül a ırlıklarına sahip iki ucu propargil PEG'ler kloroformda "click" kimyası yöntemi ile 40 °C'de ve 24 saat sürede poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerinin sentezinde kullanıldı. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.9'da açıklandı. Ek Tablo 3'de görüldü ü gibi blok kopolimerler a ırlıkça % 42.65 ile % 64.80 arasındaki dönü ümlerinde elde edildi. En dü ük verim PEG-2000'den elde edilen iki ucu propargil PEG kullanılarak elde edildi. En yüksek verim ise PEG-1000'den elde edilen iki ucu propargil PEG kullanılarak sa landı. Sentezlenen blok kopolimerler ^1H-NMR , FT-IR, GPC ve teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerinin FT-IR spektrumunda Ek ekil 13' de 3300 cm^{-1} de $-OH$ piki, 2900 cm^{-1} de alifatik $-CH_2$ grupları, 1700 cm^{-1} de $-C=O$ grupları ve 1150 cm^{-1} de eterik $-OC$ grupları görülebilmektedir. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- - blok kopolimerlerin ^1H-NMR spektrumunda Ek ekil 18'de 8.4 ppm'de triazol grubunun aromatik $-CH$ protonları, 4.5 ppm ve 3.5 ppm'de PEG grubunun $-OCH_2$ protonları, 3.9 ppm'de

3-azit-1-propanol grubu kalıntısının ve PCL grubunun $-OCH_2$ protonları, 2.5 ppm'de DMSO çözücüsünün karakteristik piki, 2.3 ppm'de triazol grubunun azot atomuna bağlı $-NCH_2$ protonları, 1.5 ppm'de alifatik $-CH_2$ protonları ve 1.3 ppm'de $-OH$ protonları görülebilmektedir.

Blok kopolimerlerin GPC diyagramları EK ekil 24 (EM-22 için), EK ekil 25 (EM-21 için), EK ekil 26 (EM-20 için) ve EK ekil 27 (EM-18 için)' de gösterildi. EM-22, EM-21, EM-20 ve EM-18'in GPC sonuçlarına göre M_n değerleri sırasıyla 1287, 1098, 1236 ve 647 $g \cdot mol^{-1}$ ve M_w/M_n (heterojenlik indisi) değerleri sırasıyla 2.06, 1.89, 1.34 ve 1.14 olarak Ek Tablo 4'de görülmektedir.

3.5. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Poli(ϵ -kaprolakton-b-etilen glikol-b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimerlerin M_n değerleri Ek Tablo 4' de görüldüğü gibi 0.52 ile 1.35 M_n değerleri arasında bulunmuştur. Homo PCL için M_n değeri 1.02-1.20 verilmektedir(70). M_n değerleri homo-PEG'ler (3000 Da, 2000 Da, 1500 Da, 1000 Da, 600 Da ve 400 Da) için 0.25-0.35 M_n değerleri arasında verilmektedir(71). Bu M_n değerleri ilgili homopolimerlerinin M_n değerlerinden farklılık göstermektedirler. Fraksiyonlu çöktürme deneyleri blok kopolimer olumunu için bir ispattır.

4. TARTI MA VE SONUÇ

Bu ara tırmada PCL-N₃ (azit son uçlu PCL) ve farklı molekül a ırlıklarına sahip iki ucu propargil PEG'ler ile "click" kimyası yöntemi kullanılarak poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. İlk olarak 3-klor-1-praonol ve NaN₃ reaksiyona sokularak 3-azit-1-propanol sentezlendi. Farklı molekül a ırlıklarındaki PEG'ler ve propargil klorürün reaksiyonu ile iki ucu propargil PEG sentezi yapıldı. 3-azit-1-propanol ve -kaprolakton halka açılması polimerizasyonu ile PCL-N₃ olu turuldu. PCL-N₃ (azit son uçlu PCL) ve farklı molekül a ırlıklarına sahip iki ucu propargil PEG'ler kullanılarak poli(-kaprolakton-b-etilenglikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerinin sentezi çe itli parametreler (PCL-N₃ miktarı, iki ucu propargil PEG miktarı, polimerizasyon zamanı ve çözücü miktarı) de i tirilerek sentezlendi. lave olarak bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ara tırıldı. Blok kopolimerlerin blok uzunlukları PCL-N₃ ve iki ucu propargil PEG konsantrasyonlarının de i tirilmesiyle kontrol edilmektedir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için daha çok spektroskopik metotlar kullanıldı. Bu kullanımlar yapı olu umlarını bize açıklamaktadır. Blok kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde bulunan blok kopolimerlerin de erleri ilgili homopolimerlerinki arasında bir de ere sahip olmaları blok kopolimer olu umunun ayrı bir kanıtıdır. ki ucu propargil PEG'lerin ço unda zincir sonunda bir hidroksil grubu olu turulmu tur. -kaprolakton halka açılması polimerizasyonu çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmi tir. Sıcaklı ın 120 °C oldu u reaksiyonda, halka açılması polimerizasyonunun en iyi verimi elde edilmi tir. En dü ük verim PEG-2000'den elde edilen iki ucu propargil PEG kullanılarak elde edildi. En yüksek verim ise PEG-1000'den elde edilen iki ucu propargil PEG'den sa landı. ki ucu propargil PEG'leri sentezlemek için, alınan propargil klorürün molünün (1,1) katı, trietilamin (C₆H₁₅N) alınarak reaksiyon yapıldı.

"Click" kimyası yöntemi kopolimer sentezinde kullanımı oldukça yenidir. "Click" kimyası yöntemiyle sentezlenebilen polimerler birçok kolaylık ve yenilikleri beraberinde getirmektedir. Son yıllarda, di er popüler yöntemlere göre birçok avantajı olan "click" kimyası yöntemiye kopolimer sentezinde ba arılı olunmu tur. Son yıllarda sıkça gündeme gelen temelleri 2001 yılında Sharpless ve çalı ma

arkada ları tarafından sa lamla tırılan “click” kimyası, Huisgen reaksiyonu olarak bilinmekte ve organik sentez dünyasına yeni bir yakla ım getirmektedir. Bu yöntemle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri nispeten di er yöntemlerle sentezlenenlerden daha dü üktür ve blok kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. Polikaprolakton biyoyumlulu u ve biyobozunabilirli i ile hidrofobik poliesterdir ve vücutta hidrolize u ramaktadır. Polietilen glikol (PEG) içeren kopolimerler kimyasal, endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda ilgi çekicidir. PEG hidrofilitik, esneklik, iyon absorblayabilirlik ve biyoyumluluk gibi e siz özelliklere sahiptir. Sentezlenen blok kopolimerler biyobozunur ve toksik olmayan yapılarından dolayı insan vücudunda biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirler. Ayrıca sentezlenen polimerler yüksek dayanım ve dü ük sürtünme katsayısı özelliklerine sahip olabileceklerdir. Sentezlenen polimerlerin dü ük maliyetli olması polimerik malzemelerin sentezinde ekonomik hafiflemeler sa layabilecektir. Blok kopolimerlerin özellikleri, olu tu u monomerlerin homopolimerinin özelliklerinden oldukça farklı olabilece inden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Öztürk, T. “Yeni bir Ba latıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu”. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi (2006) .
- [2]. Baysal, B., “Polimer Kimyası,” kinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara. (1994).
- [3]. Saçak, M., “Polimer Kimyası” Gazi Kitabevi, Ankara (2002)
- [4]. Lenz R W (1968) Organic chemistry of synthetic high polymers. *John Wiley and Sons, Inc.,New York*, pp.3-17.
- [5]. Matyjaszewski and Xia 2001, Hawker et al. 2001, Mayadunne et al. 1999.
- [6]. Hazer B (2003) Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*,10 (6):181-208.
- [7]. Carraher, C. E., “Polymer Chemistry” 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s .(1996).
- [8]. Billmeyer, F. W., “Textbook of Polymer Science,” 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York (1984).
- [9]. Öztürk, T., “Polietilen Glikol htiva Eden Makrofotoba latıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerinin Sentez,” Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars (2002).
- [10]. Allcock, H. R., ve Lampe, F. W., “Contemporary Polymer Chemistry,” Prentice-Hall Inc. New Jersey (1981).
- [11]. Tsuruta, T., Polimer Kimyası, Seç Yayın Da ıtım, stanbul (2001).
- [12]. Kul, D., S. Yılmaz., T. Öztürk., M. Mısır., H. Kantekin., U. Ocak., ve Y. Gök., “Preparation of Sorbent Containing Polystyrene-2,3:8,9:14,15-Tribenzo-4, 13-dithia-6,11-dioxa-1,7,10,16-tetraaza hexadecane Dimethacrylate and Their Sorption Ability

for Na⁺, Hg²⁺, Pb²⁺,” *World Polymer Congress Macro 2004*, International of Symposium on Macromolecules, Paris, France, P5.4-27, (2004).

[13]. Misra, G.S., ve Bajpai. U.D.N., “Redox Polymerization” *Prog. Polym. Sci.*, 8, 61-131. (1982).

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

[15]. Zhu J., Zhou J., Zhu X., Chen G., 2004, Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization Of Glycidyl Methacrylate With 2-Cyanoprop-2-Yl 1-Ditionaphthalate As a Chain Transfer Agent, *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 42, 2558-2565.

[16]. 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.

[17]. Zheng G., Stöver H., 2002, Grafting of poly(alkylmethacrylates) from swellable poly(DVB80-co-HEMA) microspheres by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 35(20), 7612-7619.

[18]. Quinn J., Chaplin R., 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.

[19]. Tseng, C. M., Y. Y., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., 1986, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.*, 24, 2995.

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

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

[22]. Chiefari J., Chong Y., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T., Mayadunne R., Meijs G., Moad C., Moad G., Rizzardo R., Thang S., 1998, *Macromolecules*, 31, 5559.

- [23]. FISHER, H., and POSER, S., 1996. Broadband Dielectric Spectroscopy On The Collective and Molecular Dynamic in (Low Molecular Weight and Polymeric) Ferroelectric Liquid Crystals. *Acta Polym.*, 47: 417-425.
- [24]. MATYJASZEWSKI, K., Ed., 2000. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT. *Journal of American Chemical Society*, 7: 36-41.
- [25]. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., 1994, *Polym. Prepr. Jpn.* 43, 1792.
- [26]. Ishizu K., Satoh J., 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]. Biasutti J., Davis T., Lucien F., Heuts J., 2005, Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension, *Journal of polyner science Part A: polymer Chemistry*, 43, 2001-2012.
- [28]. Matyjaszewski, K., *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACSSymposium Series)*, Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C., 2003.
- [29]. Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. ve Hamer, G. K., Narrow Molecular Weights Resins by a Free-Radical Polymerization Process, *Macromolecules*, 26 (1993) 2987-2988.
- [30]. Kong X., Kawai T., Abe J., Iyoda T., 2001, Amphiphilic Polymer Brushes Grown from the Silicon Surface by Atom Radical Transfer Polymerization, *Macromolecules*, 34, 1837-1844.
- [31]. Garnier S., Laschewsky A., 2005, Synthesis Of New Amphiphilic Diblock Copolymers And Their Self Assembly In Aqueous Solution, *Macromolecules* 38, 7580-7592.
- [32]. Mitsukami Y., Donovan M., Lowe A., McCormick C., 2001, Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hyrophilic styrenic based homopolymers and block copolymers in aqueous solution via RAFT, *Macromolecules* 34, 2248-2256.

- [33]. 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: polymer Chemistry*, 43, 3141-3152.
- [34]. Shim S., Lee H., Choe S., 2004, Synthesis Of Functionalized Monodisperse Poly(Methyl Methacrylate) Nanoparticles By a RAFT Agent Carrying Carboxyl End Group, *Macromolecules* 37, 5565-5571.
- [35]. Quinn F., Rizzardo E., Davis T., 2001, Ambient Temperature Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Chemical Communication*, 1044-1045.
- [36]. T. ÖZTÜRK . Yeni bir Ba laticı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi. 2006.
- [37]. KARAGOZ B., DURMAZ Y.Y., GACAL B.N., BICAK N. and YAGCI Y., *Designed Monomers Polymers*, 12, 511, 2009.
- [38]. CHRISTOPHER, D. H., XIN-MING, L., ve DONG, W., (2008), "Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences ", *Pharmaceutical Research*, Vol. 25, No. 10.
- [39]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "One-Step Synthesis of Multiphase Block Copolymers via Simultaneous Free Radical and Ring Opening Polymerization Using Poly(Ethylene Oxide) Possessing Azo Group," *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 572-577 (2008).
- [40]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "One-Step Synthesis of Star Block Copolymers via Simultaneous Free Radical Polymerization of Styrene and Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolacton Using Tetrafunctional Iniferter," *J. Appl. Polym. Sci.*, (2009).
- [41]. Öztürk, T., M. Gökta ve B. Hazer., "One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1638–1645 (2010).

- [42]. Öztürk, T., M. Gökte ve B. Hazer., “Yeni Bir Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Ba laticı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekle tirilen RAFT ve Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu,”*XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-081, Sivas, (2009).
- [43]. Öztürk, T., M. Gökte ., M. I ıklar., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Ba laticının Graft Kopolimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik nceleme,”*XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-036, Zonguldak, 2010.
- [44]. Öztürk, T., M. Gökte ., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Aynı Anda Gerçekle tirilen Tersinir Ayrı malı-Katımlı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok-Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-089, Zonguldak, 2010.
- [45]. Set, B., I. Çakmak ve T. Öztürk., “Fotopolimerizasyon ile Epiklorhidrinin Graft Kopolimerlerin Sentezi,” *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, PEK-P95, 914, Konya, (2002).
- [46]. Saçak, M., “Polimer Kimyası” Gazi Kitabevi, Ankara (2000).
- [47]. Hazer, B., “Synthesis and Characterization of Block Copolymers,” *Handbook of Polymer Science and Technology*, (Ed. Cheremissinof, N.P.), Marcel-Dekker, New York (1989).
- [48]. Allport, D. C. ve Janes, W. H., “Block Copolymers,” *Applied Science Publishers Ltd.*, London (1973).
- [49]. Jerome, R., Tayt, T., ve Quhadi, T., *Developments in Block Copolymerization* *Prog. Polym. Sci.*, 10, 87-170 (1984).
- [50]. Cakmak, I., ve T. Ozturk., “Synthesis of Triblock Copolymers via Photopolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using Macrophotoinitiators Possessing Poly(Ethylene Glycol) Units,” *J. Polym. Res.*, 12, 121-126 (2005).

- [51]. Yılmaz, S.S., D. Kul, A. Usta, T. Öztürk ve M. Mısır, “Viscosity Behaviour of Poly(Caprolacton Dimethyl Methacrylate)/Poly(Ethylene Glycol) Blends in Various Solvents,” *Indian J. Chem., Section A*, 45A, 2031-2034 (2006).
- [52]. Öztürk, T., ve I. Çakmak., “Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization Process: A Critical Review,” *Iranian Polym. J.*, 16, 561-581 (2007).
- [53]. Öztürk, T., ve I. Çakmak., “Poliepioklorhidrin Makroiniferterleri ile Çok Bloklü Kopolimerlerin Sentezi,” *XV.Ulusal Kimya Kongresi*, PK-P44, İstanbul, (2001).
- [54]. Öztürk, T., I. Çakmak ve B. Set., “Polietilenglikol Fenil Metilen Benzamid Klorür Makrofotobalıtıcıları ile Blok Kopolimer Sentezi,” *XVI.Ulusal Kimya Kongresi*, PEK-P94, 913, Konya, (2002).
- [55]. Volga, C., Hazer, B. ve Torul, O., “Kinetic of Vinyl Polymerization with a New Oligo Azo Peroxidic Initiators,” *J. Eur. Polym.*, A28, 907-912 (1997).
- [56]. Hazer, B., 1991a. Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers, *Macromol. Reports*, A28, 47-51.
- [57]. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., 1994, *Polym. Prepr. Jpn.* 43, 1792.
- [58]. Wang j., Matyjaszewski K., 1995, *Macromolecules*, 28, 7572.
- [59]. Matyjaszewski, K., *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACSSymposium Series)*, Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C., 2003.
- [60]. MOSES, E. J. ve MOORHAUSE, A. D., (2007), “The Growing Application of Click Chemistry” , *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1249-1262.
- [61]. Chiefari J., Chong Y., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T., Mayadunne R., Meijs G., Moad C., Moad G., Rizzardo R., Thang S., 1998, *Macromolecules*, 31, 5559.
- [62]. FISHER, H., and POSER, S., 1996. Broadband Dielectric Spectroscopy On The Collective and Molecular Dynamic in (Low Molecular Weight and Polymeric) Ferroelectric Liquid Crystals. *Acta Polym.*, 47: 417-425.

- [63]. Matyjaszewski, K., *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization* (ACSSymposium Series), Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C., 2003.
- [64]. Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. ve Hamer, G. K., *Narrow Molecular Weights Resins by a Free-Radical Polymerization Process*, *Macromolecules*, 26 (1993) 2987-2988.
- [65]. MATYJASZEWSKI, K., Ed., 2000. *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT*. *Journal of American Chemical Society*, 7: 36-41.
- [66]. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., 1994, *Polym. Prepr. Jpn.* 43, 1792.
- [67]. Ishizu K., Satoh J., Sogabe A., 2004, *Architecture and Solution Properties of ABtype Brush-block-Brush Amphiphilic Copolymers via ATRP Techniques*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 472-479.
- [68]. Moses, E. J. ve Moorhause, A. D., (2007), "The Growing Application of Click Chemistry", *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1249-1262.
- [69]. Fall,A.,Sène,M., Diouf,O., Gaye,M., Gómeza,G. and Fall,Y."Synthesis and Use of Imidazolium Bound Rose Bengal Derivatives for Singlet Oxygen Generation"*The Open Organic Chemistry Journal*, 2012, 6, 21-26.
- [70]. Öztürk,T., Atalar,N.M., Gökta ,M., Hazer,B. "One-Step Synthesis of Block Graft Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Macroinitiator" *Kafkas Üniversitesi, Bülent Ecevit Üniversitesi*. (March 2013).
- [71]. Asan, N. "Click" Kimyası Yöntemi Kullanılarak Polivinil Klorür çeren Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu". *Giresun Üniversitesi. Yüksek lisans tezi* (2015).

6. EKLER



Ek Tablo 1. 3-azit-1-propanol eldesi.

Kod	3-klor-1-propanol (g)	NaN ₃ (g)	H ₂ O (mL)	Sıcaklık (°C)	Ürün (g)	Dönüüm (% wt.)
EM-8a	3.3930	5.8200	70	70	1.6887	46.64
EM-8b	5.0895	8.7300	105	60	2.7830	51.18
EM-8c	5.0895	8.7246	105	70	5.3862	98.00
EM-8d	5.0895	8.9761	105	70	3.5643	70.03

Ek Tablo 2. ki ucupropargil PEG sentezi.

Kod	PEG (g)	Propargil klorür (g)	Trietilamin (mL)	Ürün (g)	Dönüüm (% wt.)
EM-11	10.0001 (PEG-3000)	0.4917	1.01	7.6691	66.67
EM-1	5.0001 (PEG-2000)	0.3725	0.76	4.9766	81.14
EM-12	10.0001 (PEG-1500)	0.9834	2.01	9.4492	72.72
EM-13	10.0001 (PEG-1000)	1.4900	3.05	9.4225	64.80
EM-14	10.0001 (PEG-600)	2.3841	4.88	10.4745	60.67
EM-15	10.0001 (PEG-400)	3.7250	7.62	12.4245	58.20

Sıcaklık: 25°C, kloroform: 26 mL, süre: 24 saat.

Ek Tablo 3. 3-azit-1-propanol ve -kaprolakton kullanılarak halka açılması polimerizasyonu ile poli(-kaprolakton) azitsentezi.

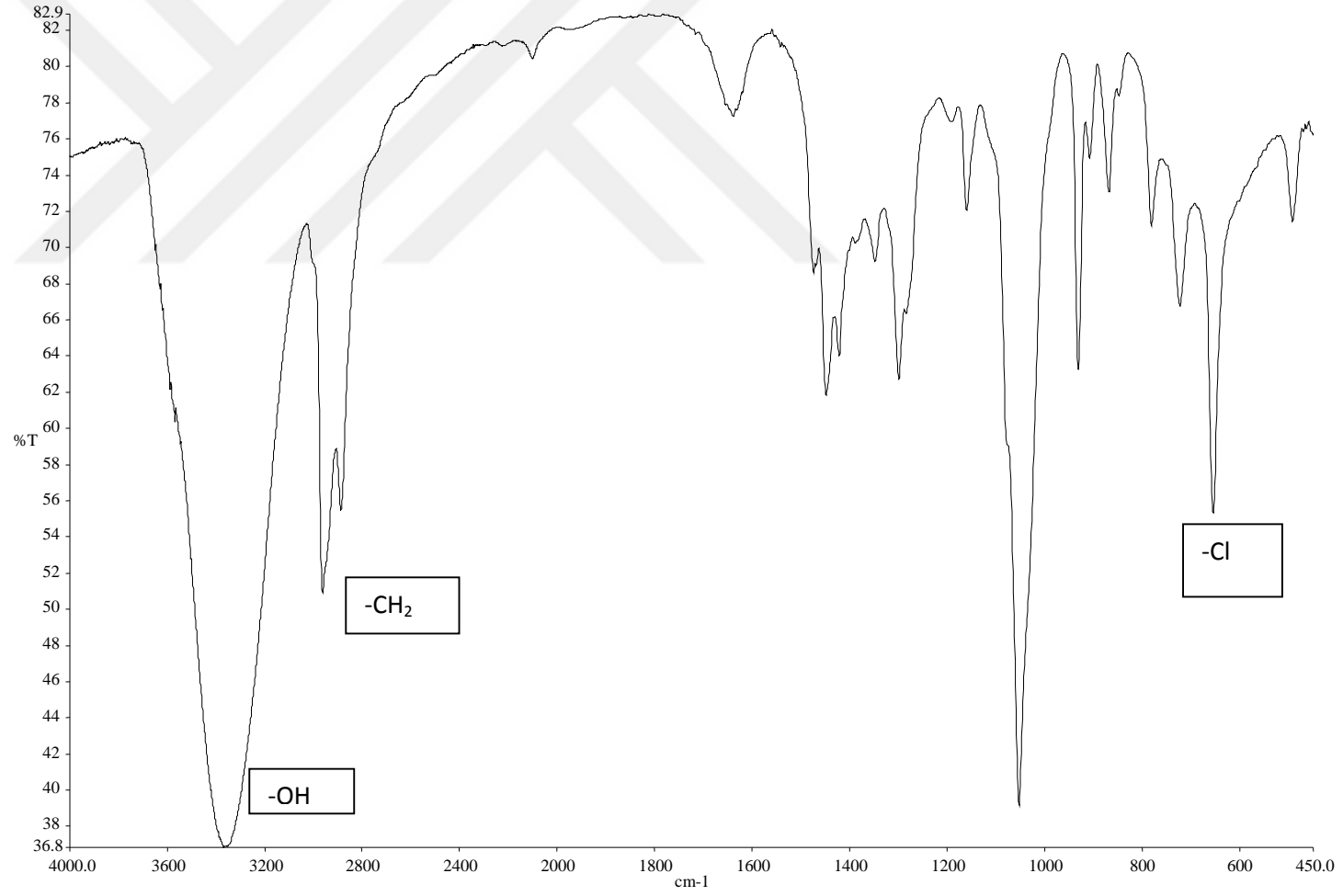
Kod	3-azit-1-propanol (g)	-kaprolakton (g)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)	Mn (g.mol ⁻¹)	Mw/Mn
EM-23a	0.5384	5.4345	18	120	4.5047	75.42	1030	1.60
EM-23b	2.4714	7.0030	24	140	5.8611	61,86	575	2.38
EM-23c	1.8265	6.4682	24	140	4.9917	60,18	856	1.69

1-2 damlaSn(Oct)₂.

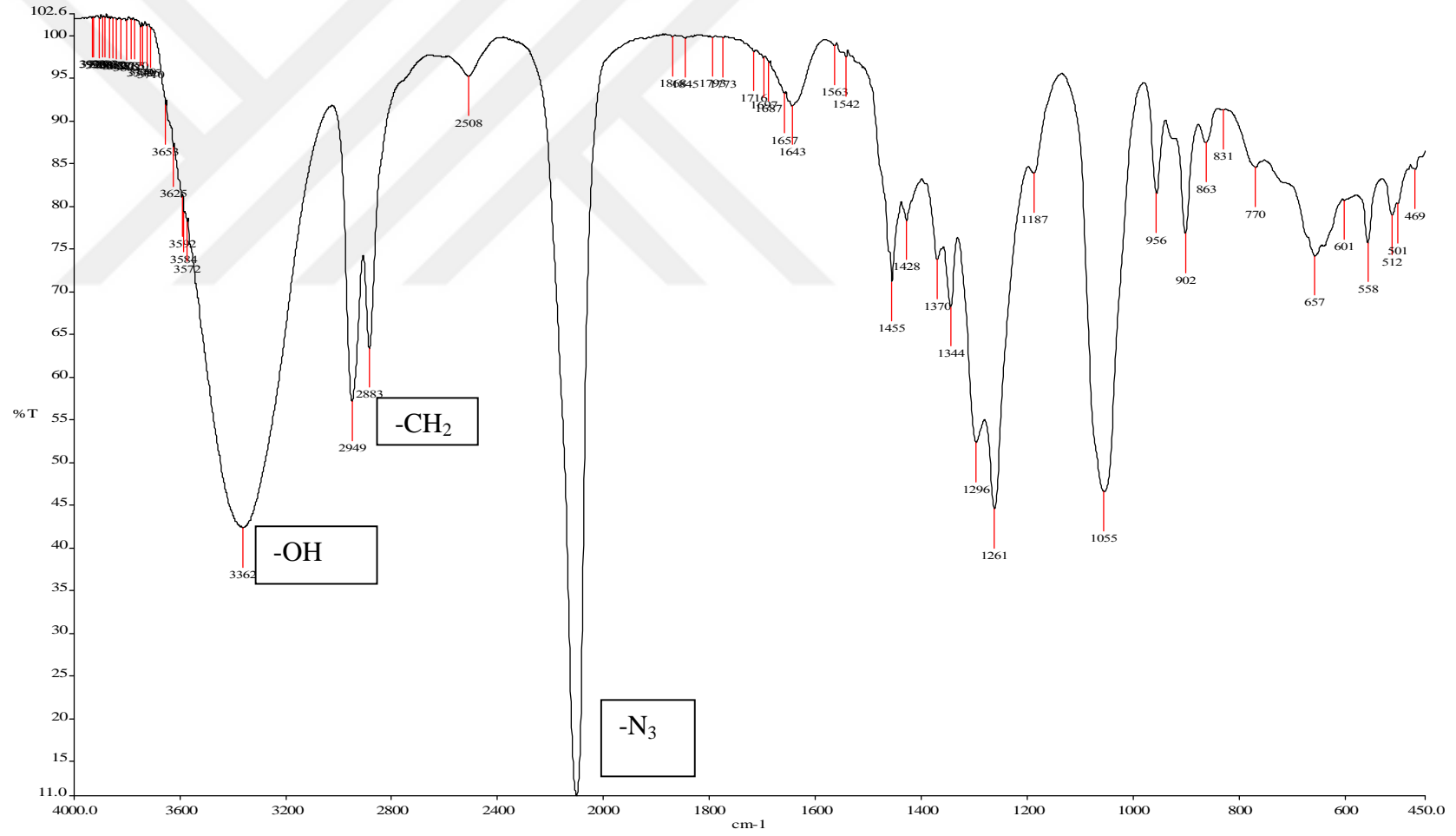
Ek Tablo 4. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerlerin “click” kimyası yöntemi kullanılarak sentezi.

Kod	ki ucu propargyl-PEG (g)	Poli(-kaprolakton) azit(g)	CuBr (g)	PMTEDA (ml)	*	Ürün (g)	Dönüüm (% wt.)	Mn (g.mol ⁻¹)	Mw/Mn
EM-22	1.1669 (PEG-3000)	1.1666	0.0540	0.08	1.35	1.4217	59.26	1287	2.06
EM-21	1.0526 (PEG-2000)	1.1694	0.0757	0.11	1.26	0.9852	42.65	1098	1.89
EM-20	1.7320 (PEG-1500)	1.0452	0.0900	0.22	1.10	1.7853	60.31	1236	1.34
EM-19	2.2957 (PEG-1000)	2.5380	0.3060	0.45	0.74	3.3720	64.80	-	-
EM-18	1.5182 (PEG-600)	1.3232	0.2163	0.46	0.60	1.8945	58.77	647	1.14
EM-17	2.0488 (PEG-400)	1.2372	0.5073	0.90	0.52	2.0538	50.94	-	-

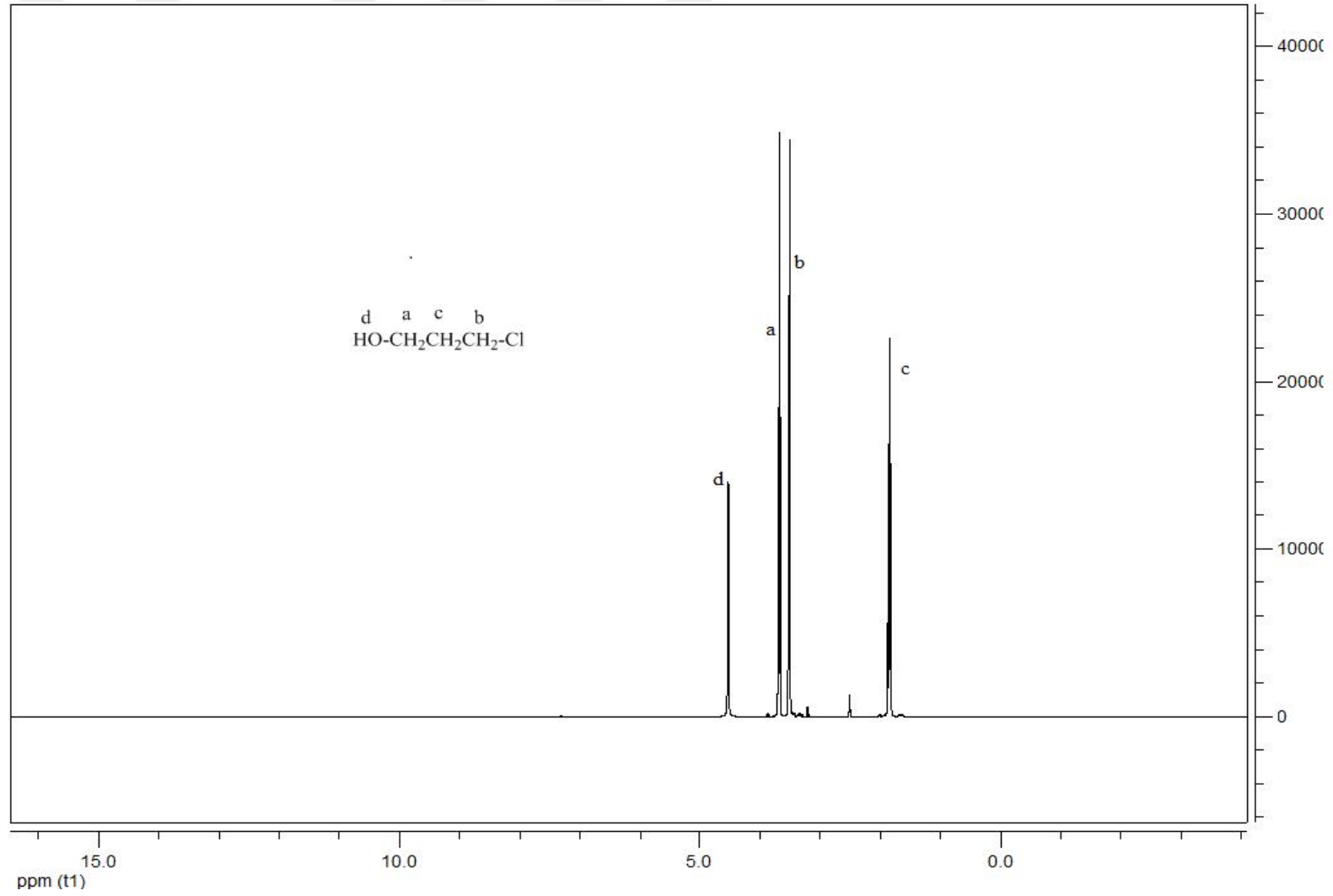
Sıcaklık: 40 °C; * çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml), kloroform: 20 mL, süre: 24 saat.



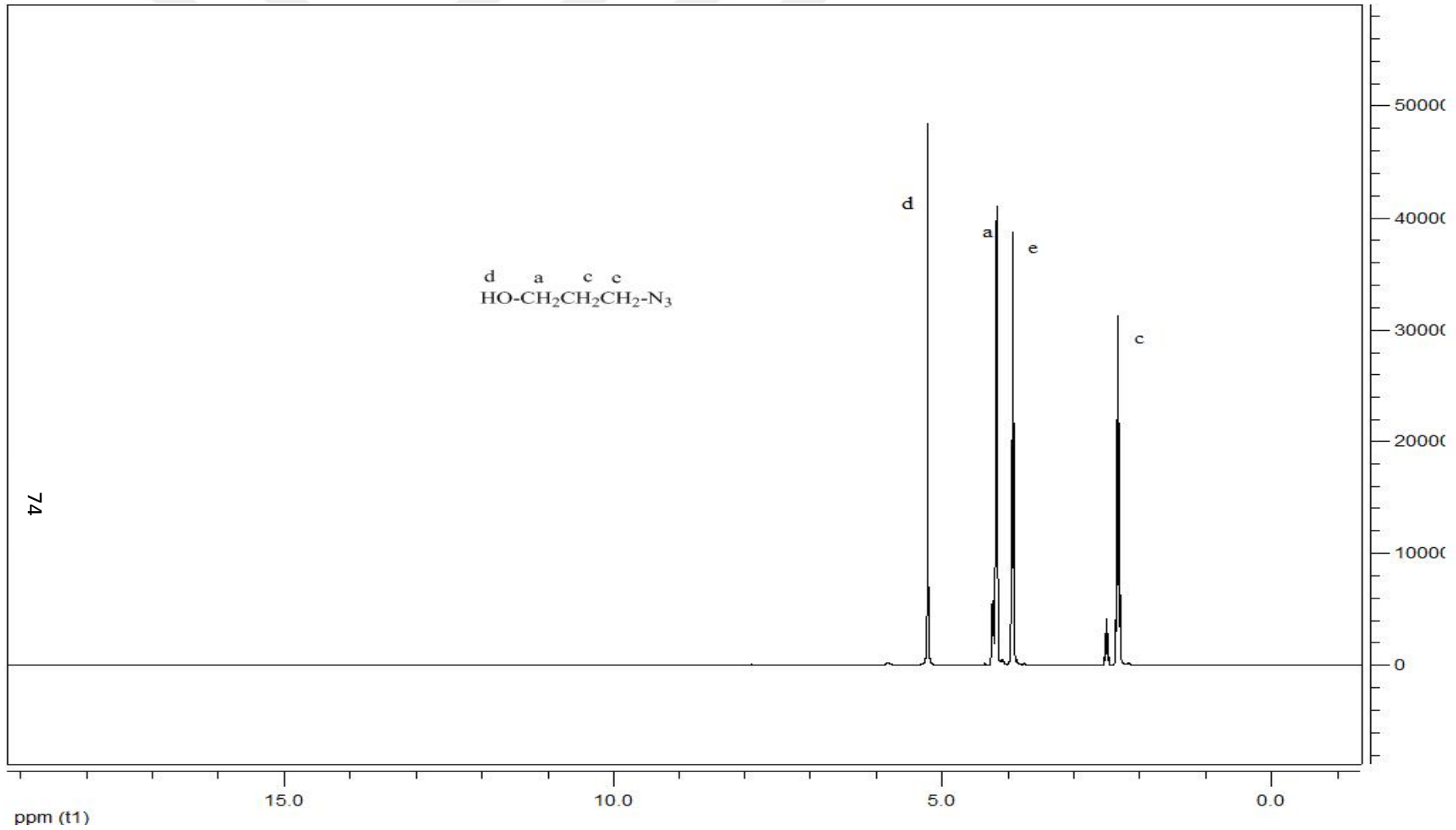
Ek ekil 1. 3-klor-1-propanol'ün FT-IR spektrumu (EM-9)



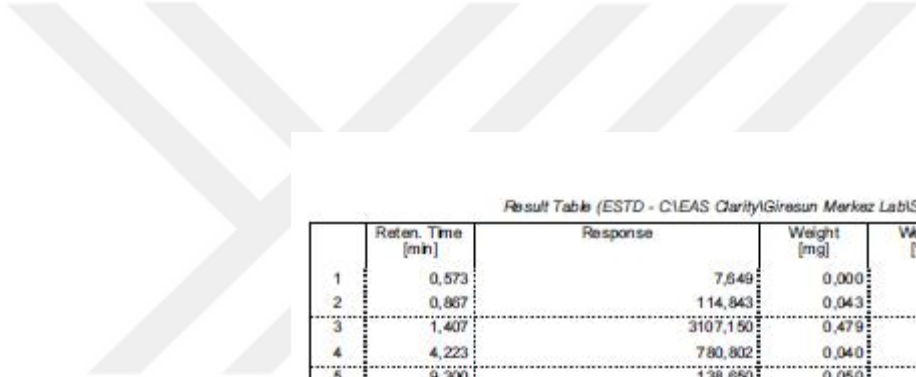
Ek ekil 2. 3-Azit-1-propanol 'ün FT-IR spektrumu (EM-8)



Ek ekil 3. 3-klor-1-propanol'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (EM-9)



Ek ekil 4. 3-Azit-1-propanol 'nün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (EM-8)



Result Table (ESTD - C:IEAS ClarityGiresun Merkez LabiSonucIdm-1_13_01_2016_15_25_28 -INT7 - 1)

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name	Carbon Response Ratio
1	0,573	7,648	0,000	0,00			???
2	0,867	114,843	0,043	6,59	Ordnr	Nitrogen	0,037
3	1,407	3107,150	0,479	72,92	Ordnr	Carbon	1,000
4	4,223	780,802	0,040	6,10	Ordnr	Hydrogen	0,251
5	9,300	138,650	0,050	7,59	Ordnr	Sulphur	0,045
	Total		0,657	93,21			

1.2016 15:34

Chromatogram C:IEAS ClarityGiresun Merkez LabiSonucEM8_14_01_2016_11_41_90.PRM

Page 2 of

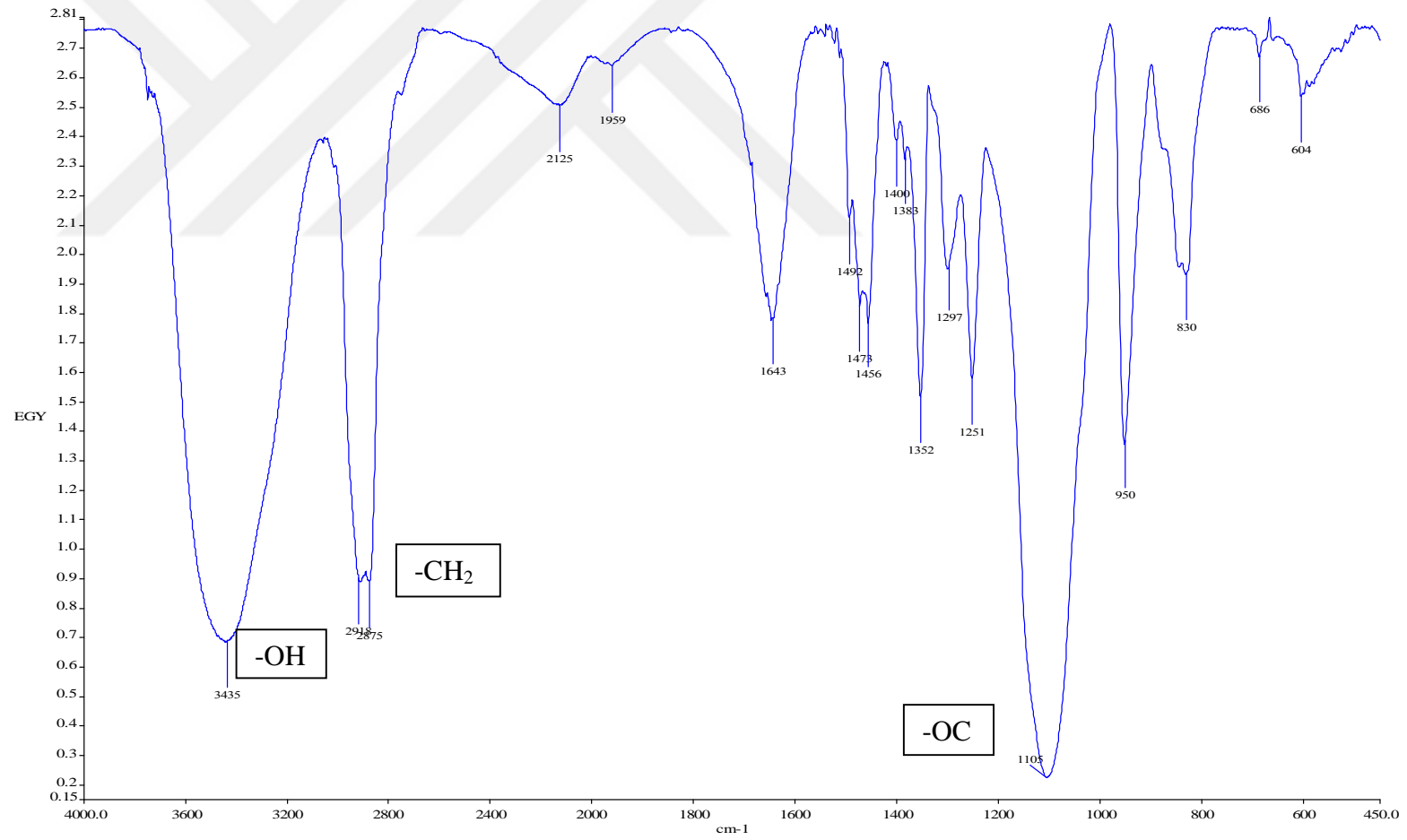
Result Table (ESTD - C:IEAS ClarityGiresun Merkez LabiSonucEM8_14_01_2016_11_41_90 - INT7 - 1)

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name	Carbon Response Ratio
1	0,550	6,914	0,000	0,00			???
2	0,837	495,970	0,191	23,78	Ordnr	Nitrogen	0,425
3	1,423	1168,061	0,173	21,55	Ordnr	Carbon	1,000
4	4,340	485,364	0,026	3,19	Ordnr	Hydrogen	0,416
	Total		0,805	48,52			

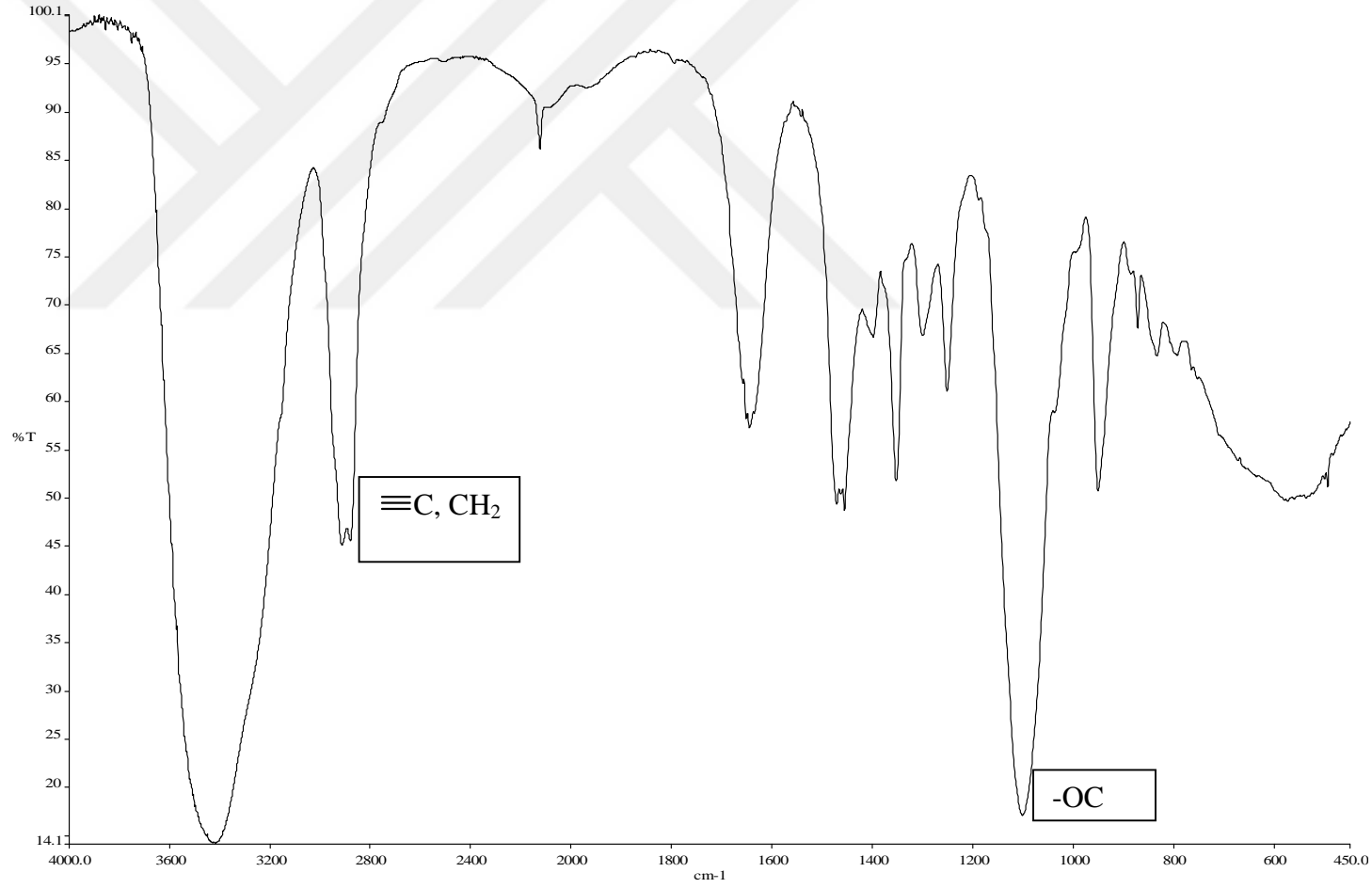
Summary Table

	Sample	Sample Amount	Nitrogen			Carbon			Hydrogen			Sulphur		
			Response	Weight [%]	RepT [mVs/mg]	Response	Weight [%]	RepT [mVs/mg]	Response	Weight [%]	RepT [mVs/mg]	Response	Weight [%]	RepT [mVs/mg]
INT7 - 1	C:IEAS ClarityGiresun dnm-1	0,657	114,843	6,59	174,799	3107,150	72,92	4729,301	780,802	6,10	1188,435	138,650	7,59	211,035
	C:IEAS ClarityGiresun HE2	1,134	3,610	0,01	3,184	3382,863	46,21	2983,125	1692,921	7,45	1482,875	75,992	2,51	66,924
	C:IEAS ClarityGiresun HE1	0,577	12,908	0,64	22,367	885,550	22,59	1534,748	441,758	4,09	765,612	338,787	20,52	587,152
	C:IEAS ClarityGiresun EM8	0,805	495,970	23,78	616,112	1168,061	21,55	1451,008	485,364	3,19	602,936			???

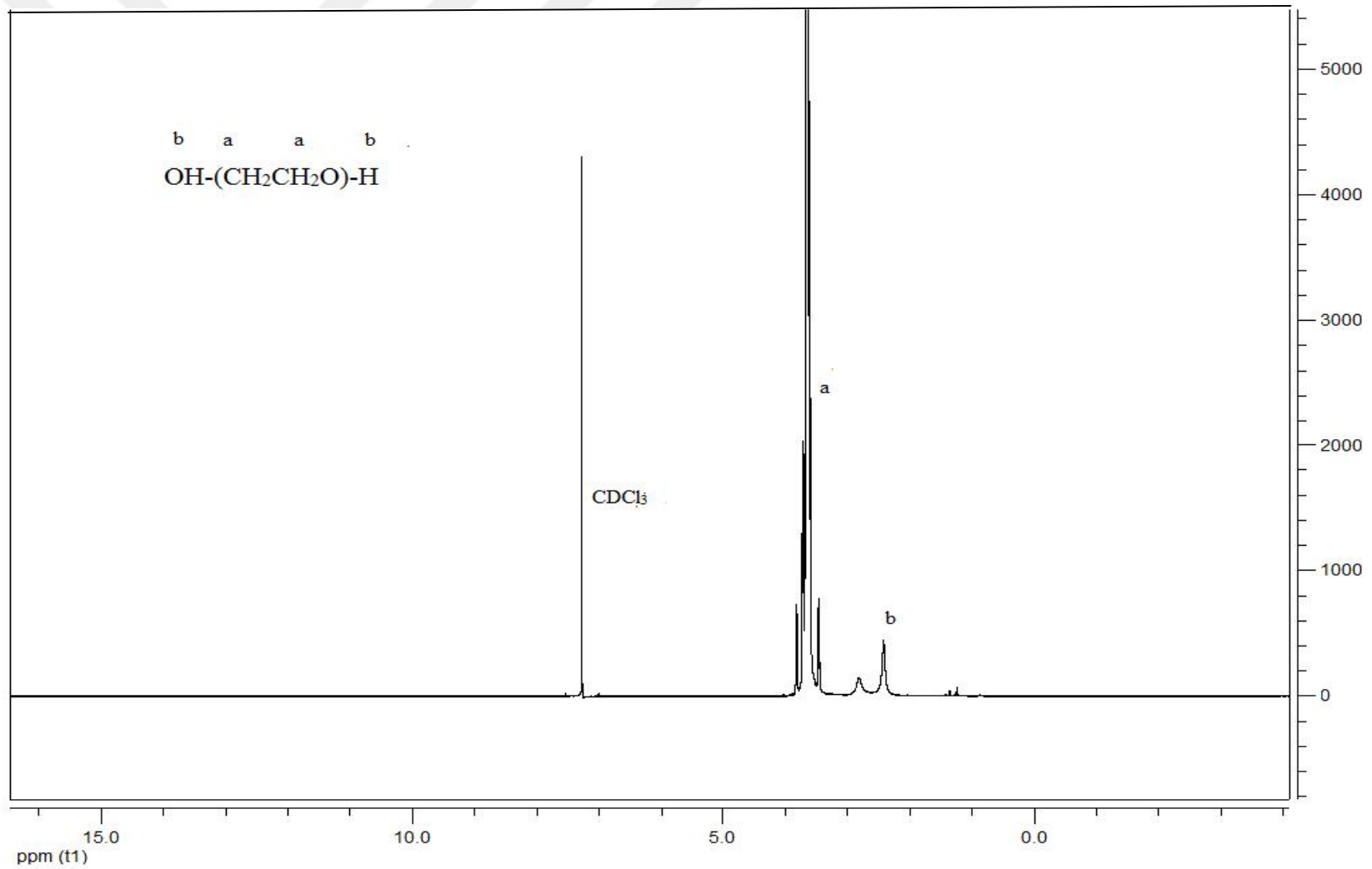
Ek ekil 5. 3-Azit-1-propanol 'nün elemental analizi (EM-8)



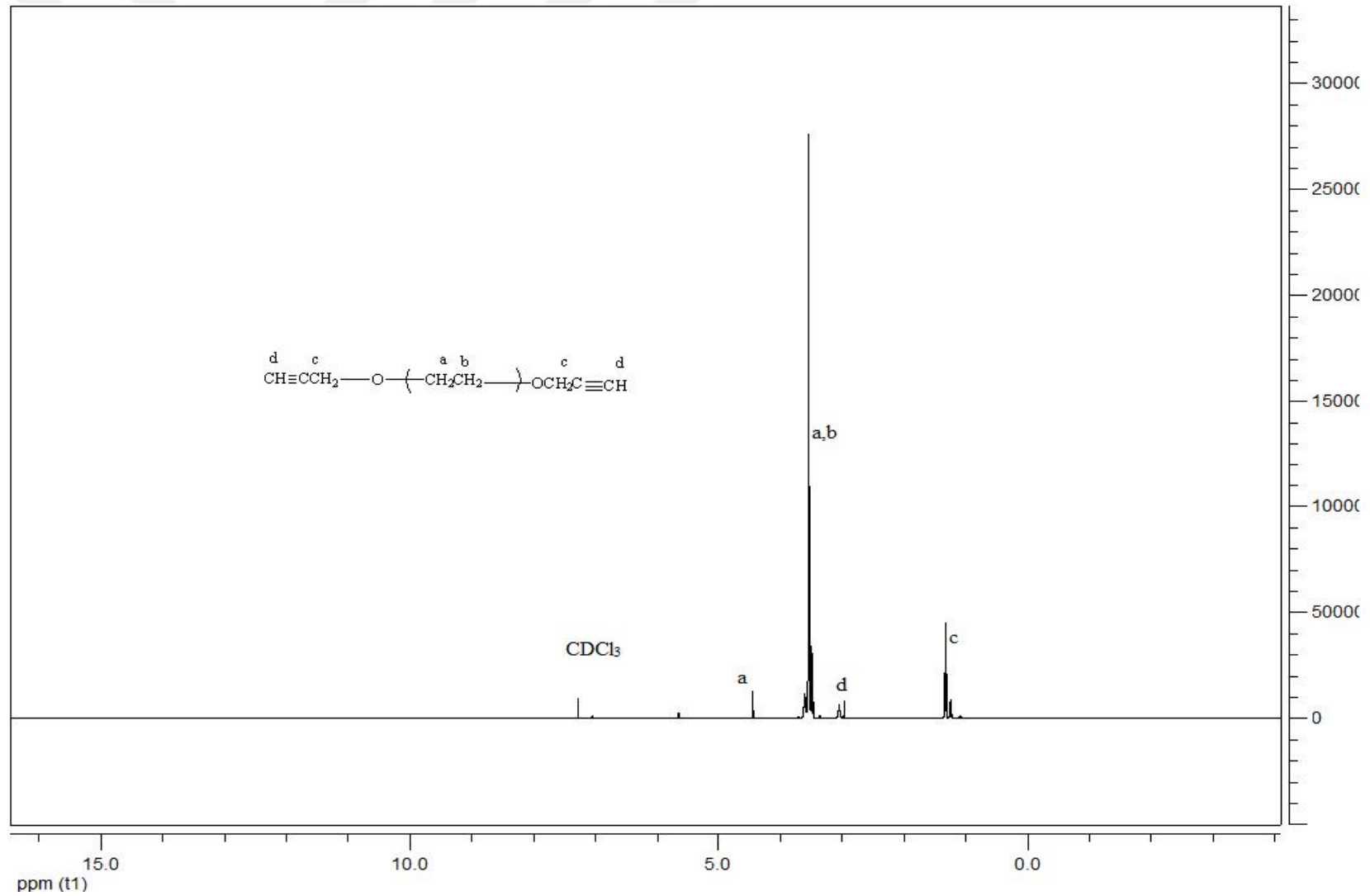
Ek ekil 6. PEG'in FT-IR spektrumu (PEG-3000)



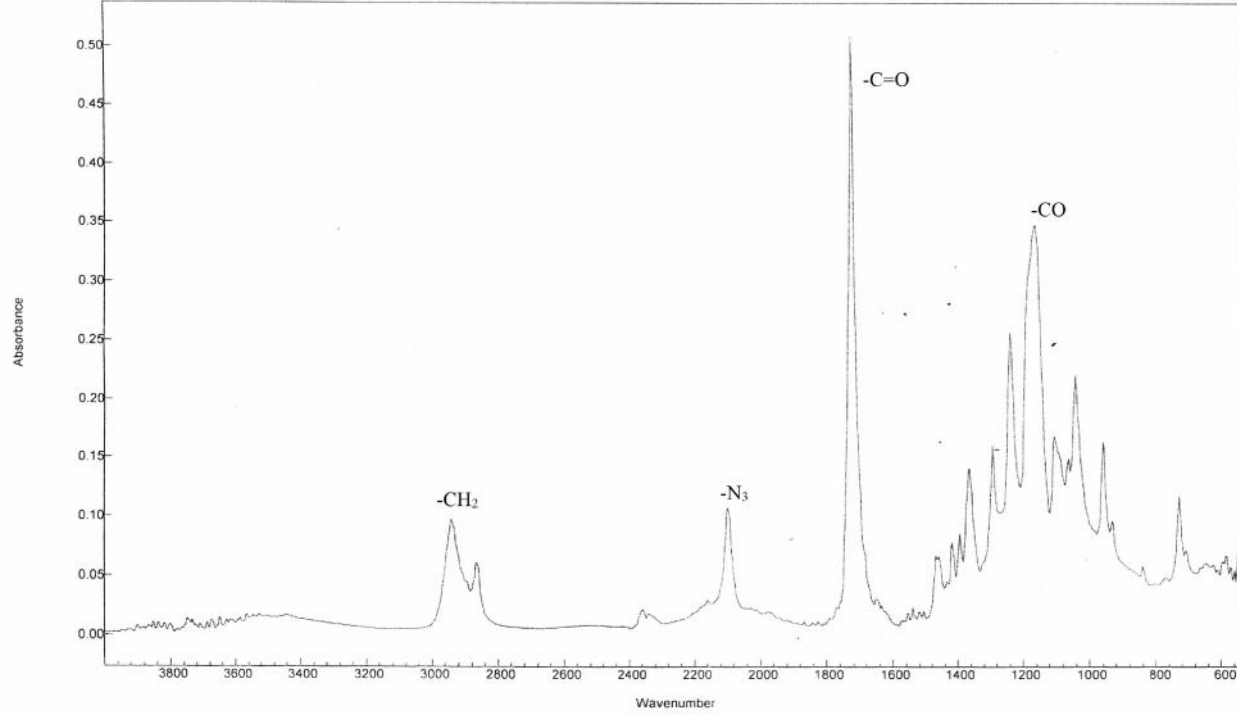
Ek ekil 7. ki Ucu Propargil PEG-600'ünFT-IR spektrumu (EM-4)



Ek ekil 8. PEG'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (PEG-3000)

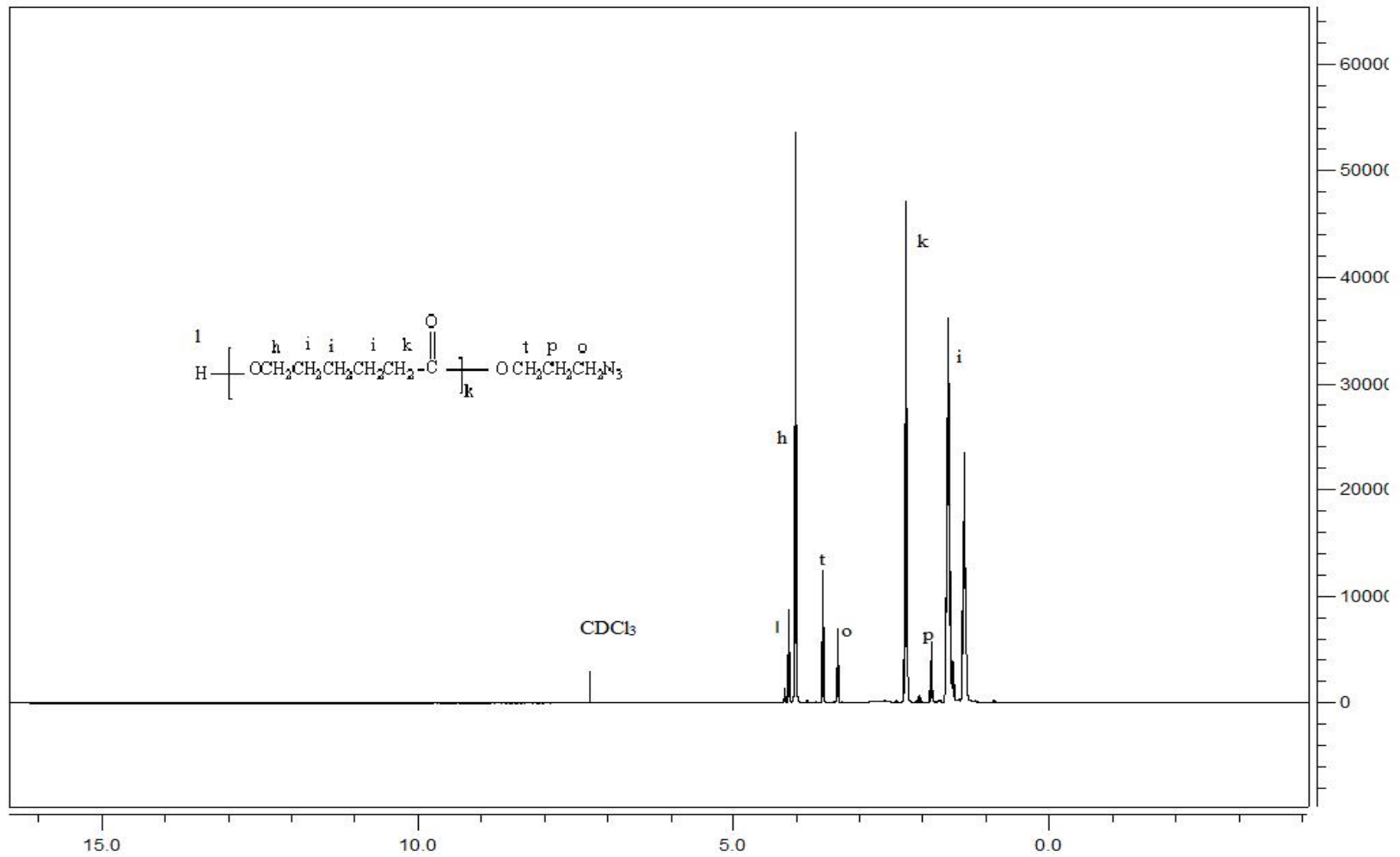


Ek ekil 9. ki Ucu Propargil PEG-600'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (EM-14)



Name
EM23-6

Ek ekil 10. PCL-N₃'ün FT-IR spektrumu(EM-23)



Ek ekil 11. PCL- N_3 'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (EM-23)

Result Table (ESTD - deneme3_27_10_2015_17_27_67 - INT7 - 1)

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name	Carbon Response Ratio
1	0,563	9,578	0,000	0,00			???
2	0,850	115,154	0,040	6,49	Ordnr	Nitrogen	0,038
3	1,413	3053,379	0,448	72,53	Ordnr	Carbon	1,000
4	4,180	911,047	0,036	5,77	Ordnr	Hydrogen	0,298
5	9,643	131,386	0,048	7,75	Ordnr	Sulphur	0,043
	Total		0,618	92,50			

Result Table (ESTD - EM-23_27_10_2015_17_44_68 - INT7 - 1)

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name	Carbon Response Ratio
1	0,550	9,187	0,000	0,00			???
2	0,853	123,869	0,043	3,09	Ordnr	Nitrogen	0,022
3	1,367	5538,488	0,855	60,75	Ordnr	Carbon	1,000
4	4,863	2815,298	0,124	8,83	Ordnr	Hydrogen	0,508
	Total		1,408	72,68			

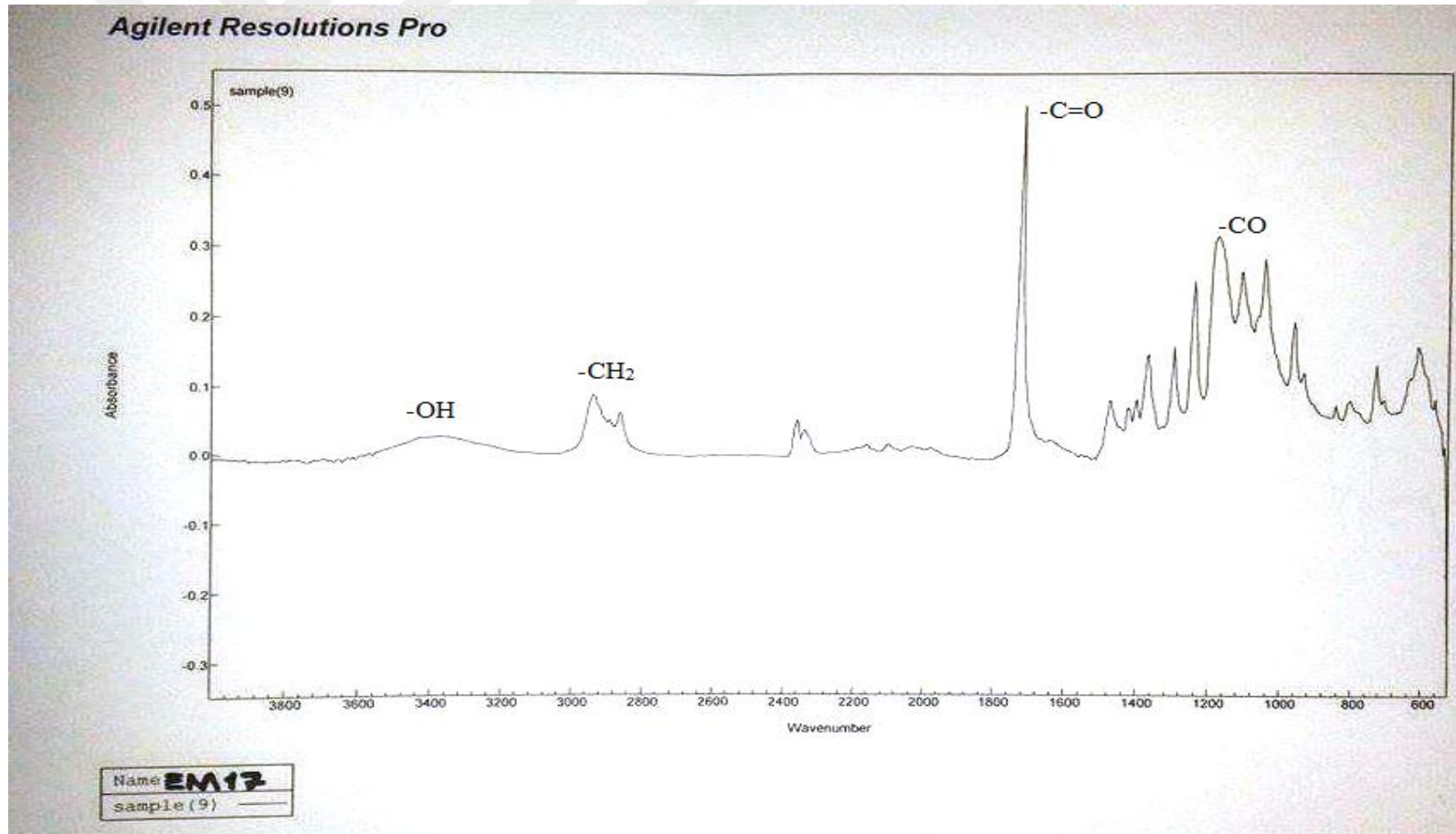
Result Table (ESTD - EM-23 1kr_27_10_2015_17_56_69 - INT7 - 1)

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name	Carbon Response Ratio
1	0,530	9,907	0,000	0,00			???
2	0,847	58,076	0,018	3,09	Ordnr	Nitrogen	0,023
3	1,420	2521,450	0,366	60,37	Ordnr	Carbon	1,000
4	4,290	1222,258	0,050	8,26	Ordnr	Hydrogen	0,485
	Total		0,607	71,68			

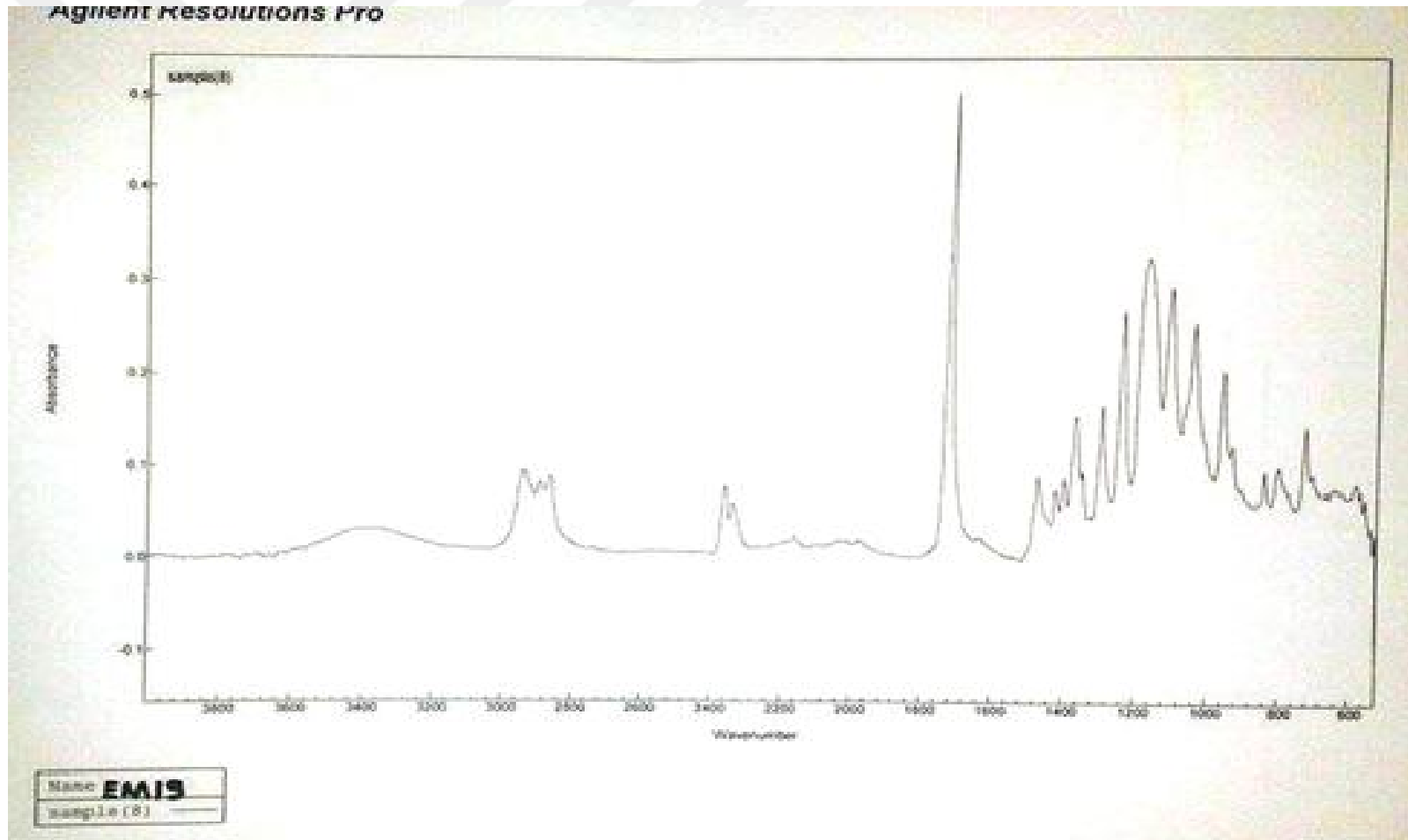
Summary Table

	Sample	Sample Amount	Nitrogen			Carbon			Hydrogen			Sulphur			
			Response	Weight [%]	RepT [mVs/mg]	Response	Weight [%]	RepT [mVs/mg]	Response	Weight [%]	RepT [mVs/mg]	Response	Weight [%]	RepT [mVs/mg]	
INT7 - 1	deneme3_27_10_2015	deneme3	0,618	115,154	6,49	186,333	3053,379	72,53	4940,743	911,047	5,77	1474,186	131,386	7,75	212,599
	EM-23_27_10_2015_1	EM-23	1,408	123,869	3,09	87,975	5538,488	60,75	3933,585	2815,298	8,83	1999,502			???
	EM-23 1kr_27_10_201	EM-23 1kr	0,607	58,076	3,09	95,678	2521,450	60,37	4153,955	1222,258	8,26	2013,604			???

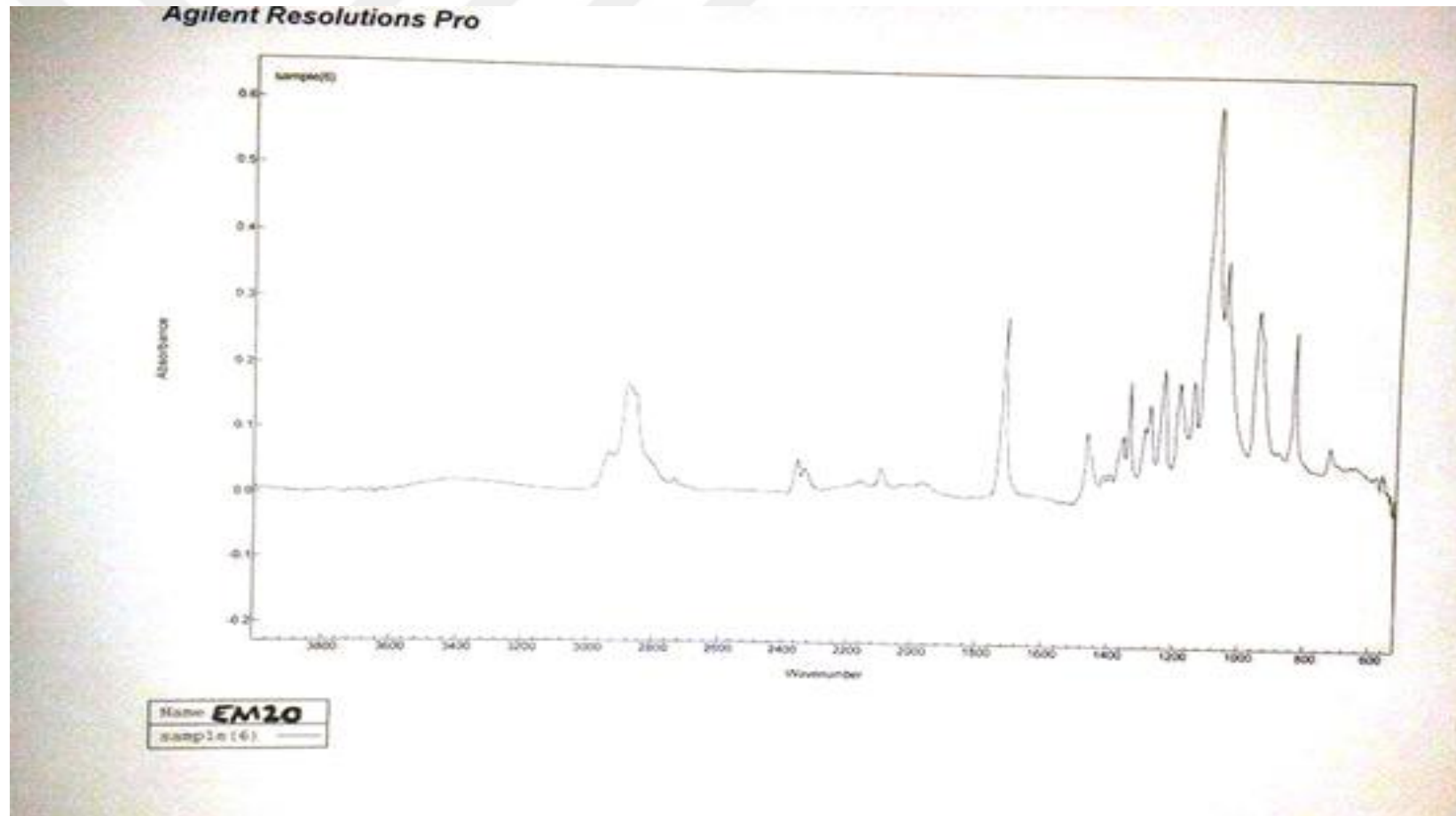
Ek ekil 12. PCL-N₃'ün elementel analizi(EM-23)



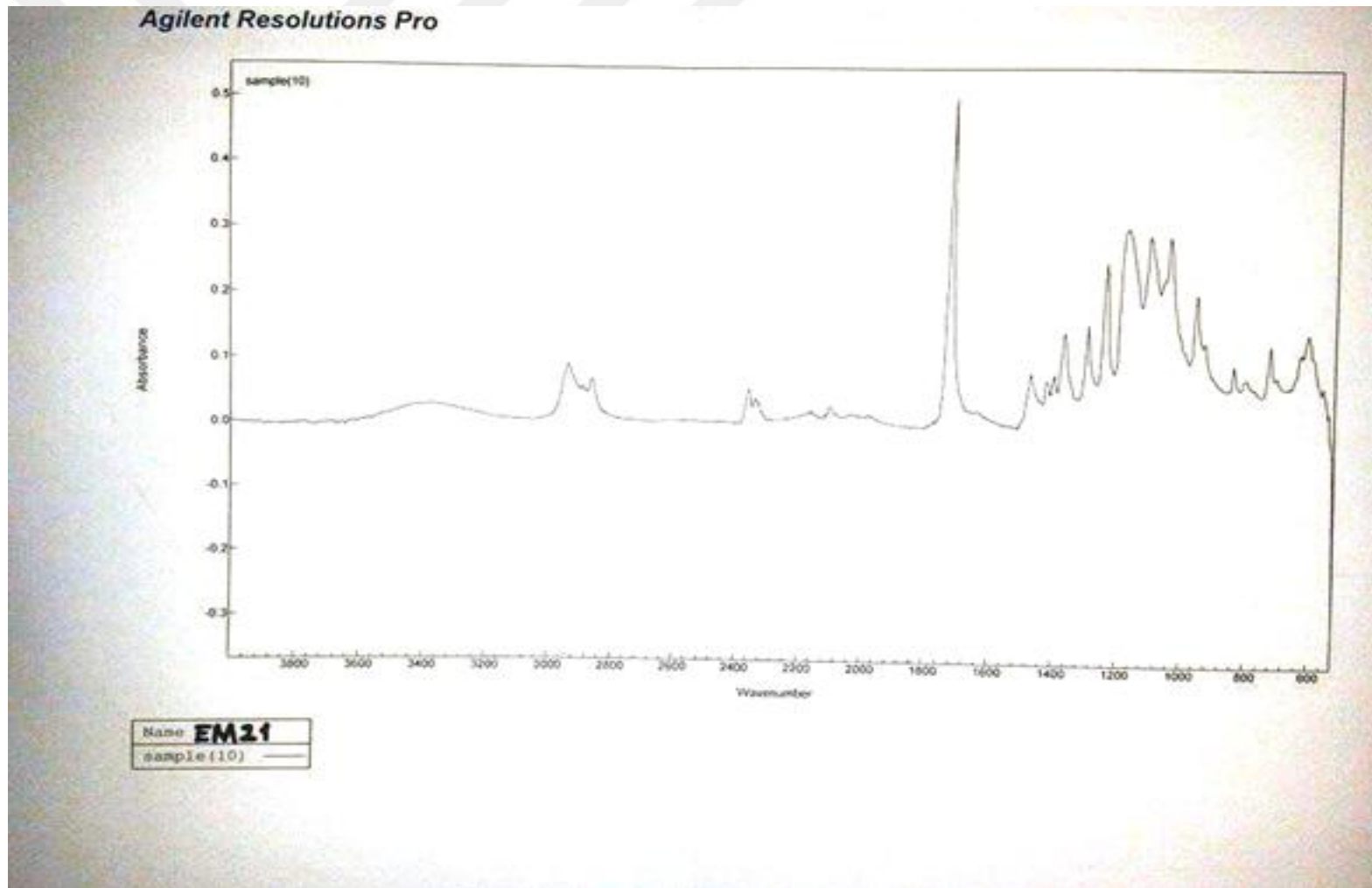
Ek ekil 13. Poli(ϵ -kaprolakton-b-etilen glikol-b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimerin FT-IR spektrumu (EM-17)



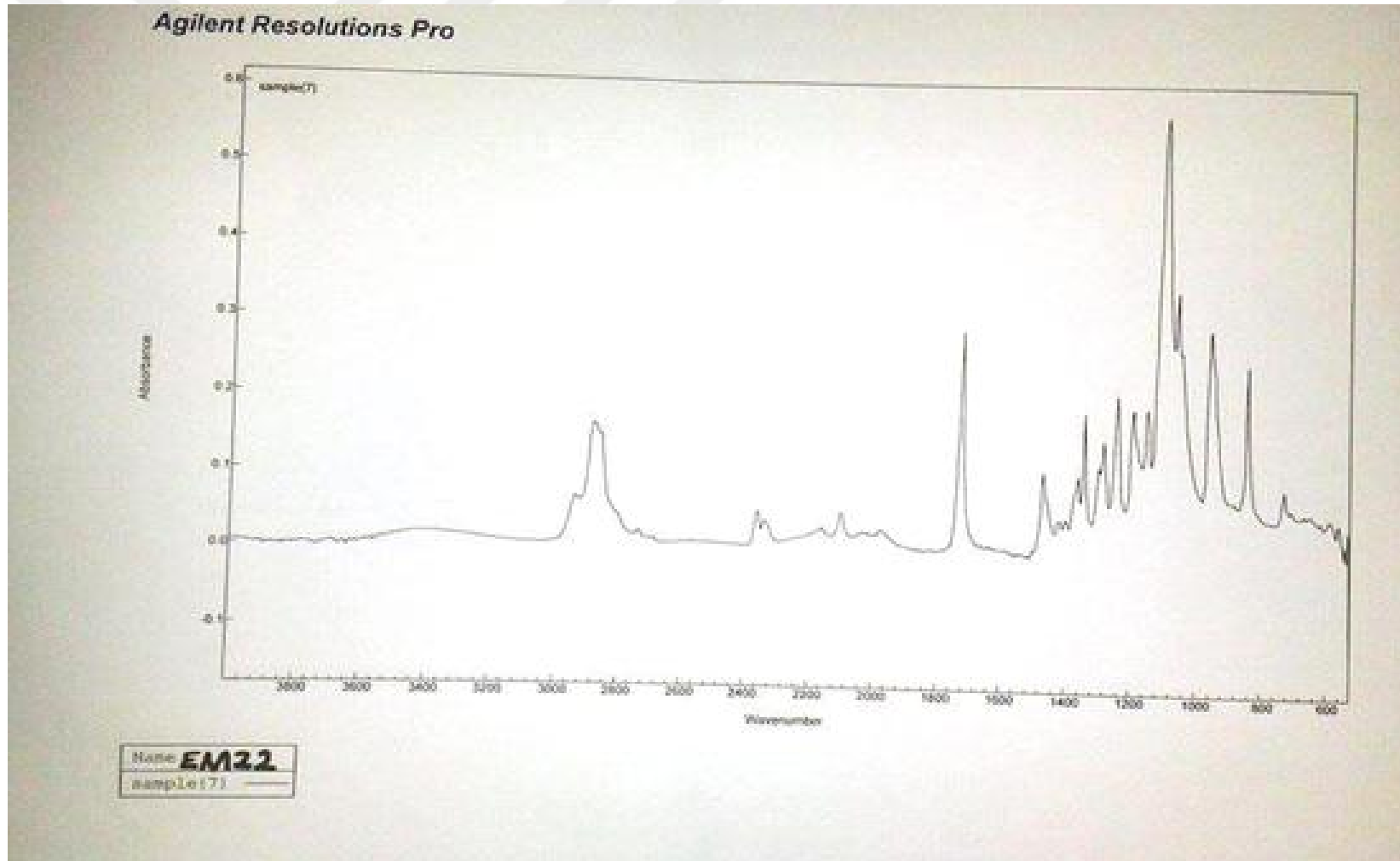
Ek ekil 14. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerinFT-IR spektrumu(EM-19)



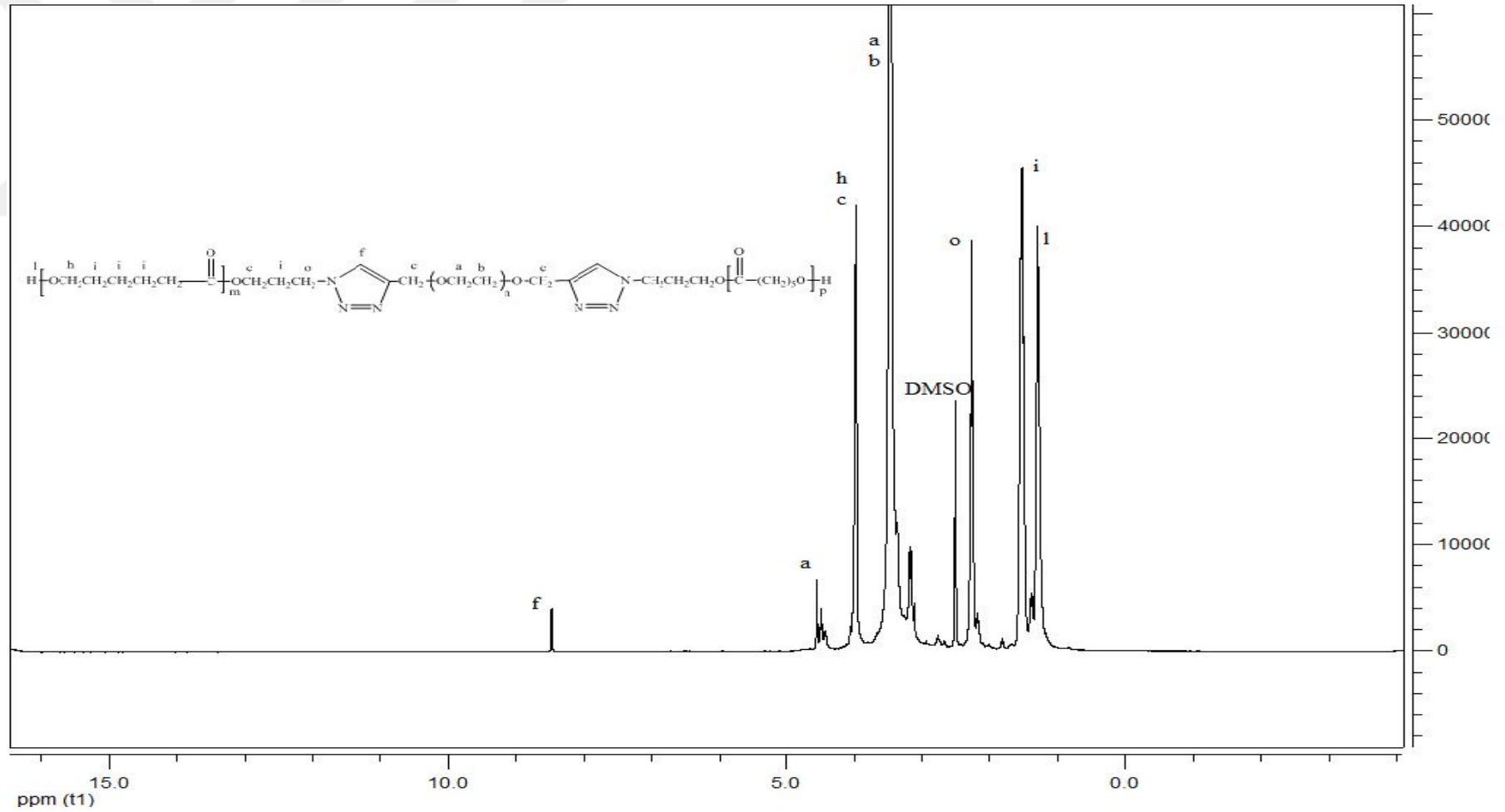
Ek ekil 15. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerinFT-IR spektrumu(EM-20)



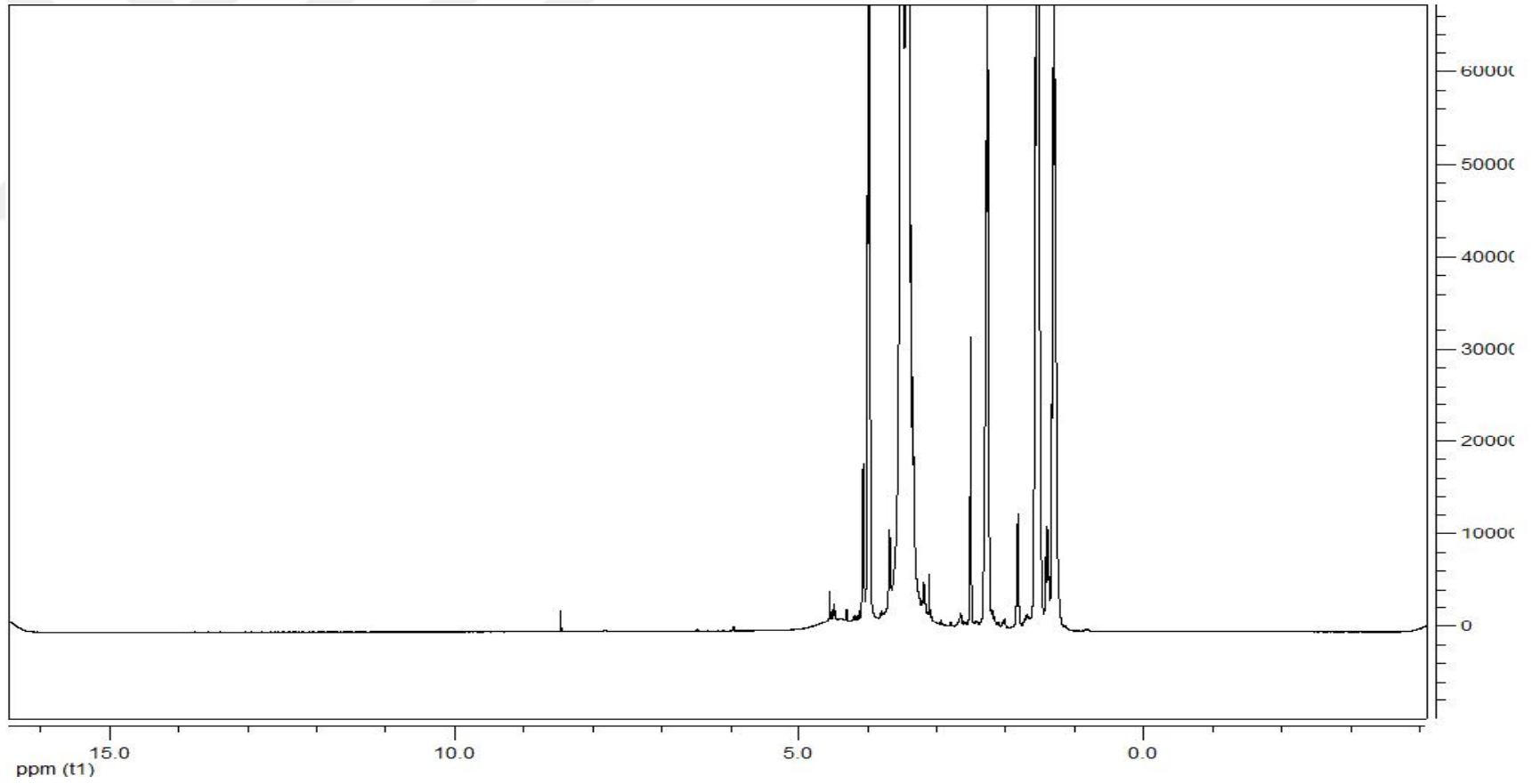
Ek ekil 16. Poli(ϵ -kaprolakton-b-etilen glikol-b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimerin FT-IR spektrumu (EM-21)



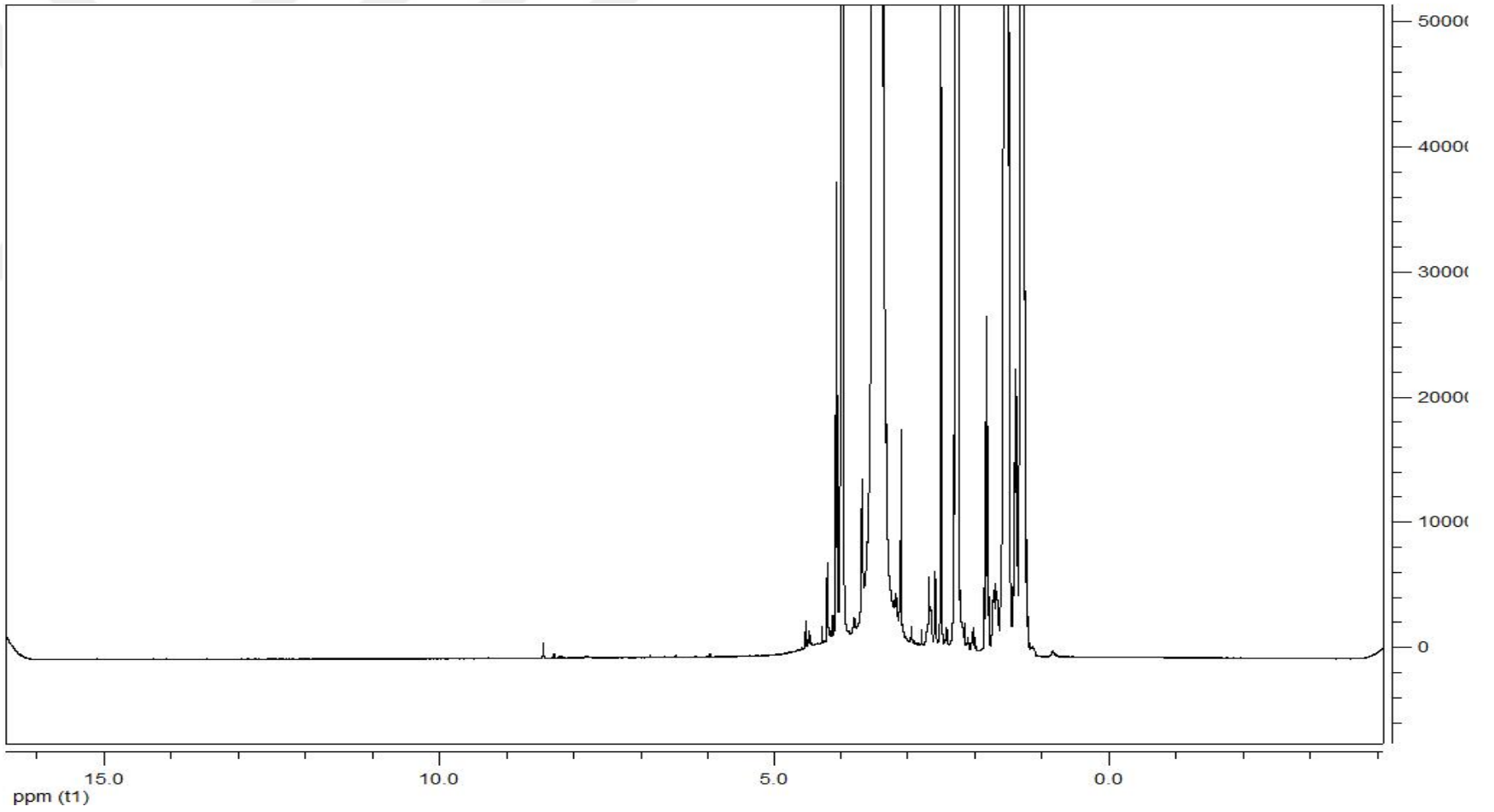
Ek ekil 17. Poli(ϵ -kaprolakton-b-etilen glikol-b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimerin FT-IR spektrumu (EM-22)



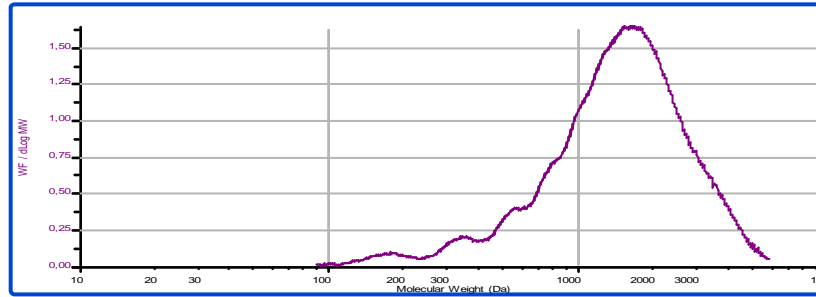
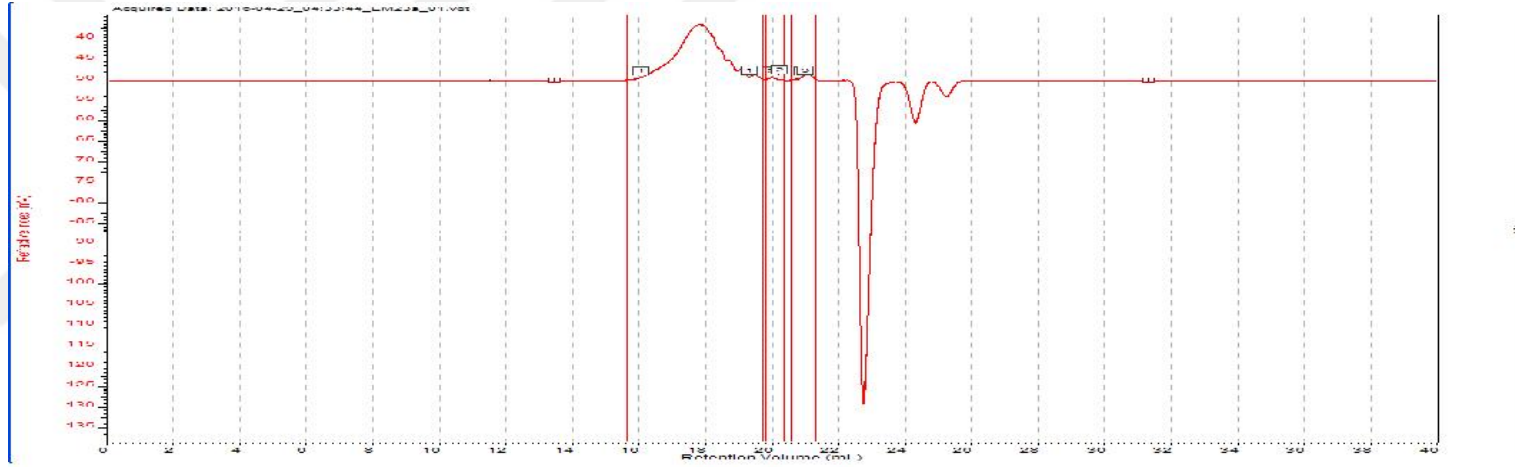
Ek ekil 18. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin DMSO içerisinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu(EM-17)(PEG-400)



Ek ekil 19. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin DMSO içerisinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu(EM-20)(PEG-1500)

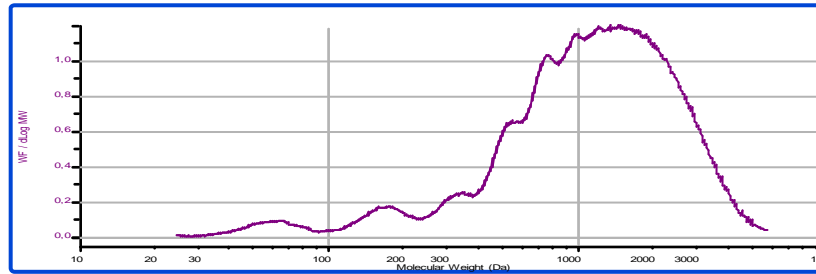
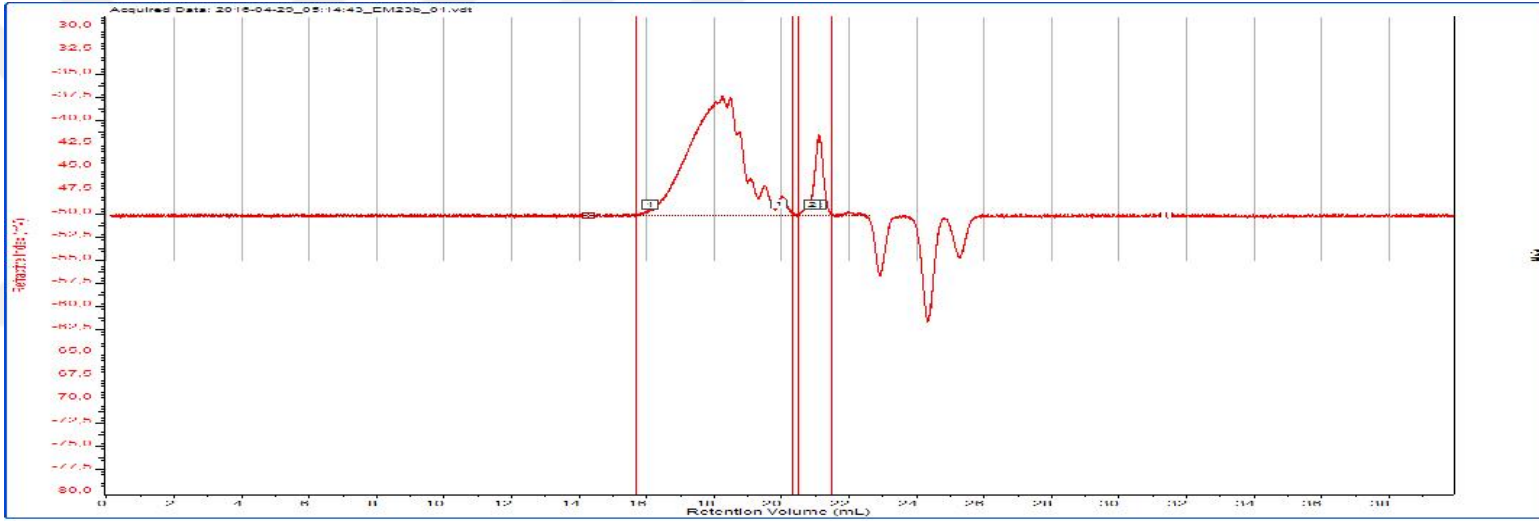


Ek ekil 20. Poli(ϵ -kaprolakton-*b*-etilen glikol-*b*- ϵ -kaprolakton) blok kopolimerin DMSO içerisinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu(EM-22)(PEG-3000)



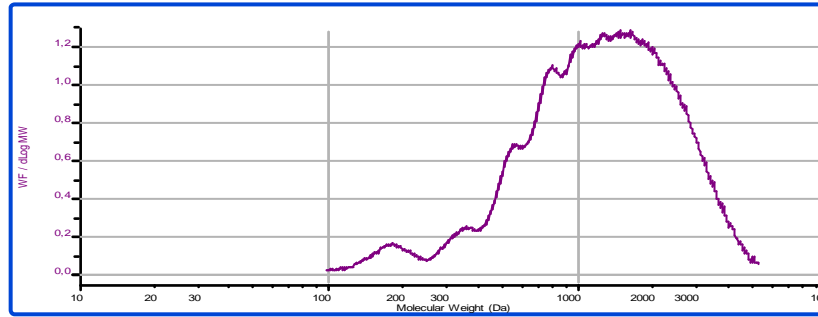
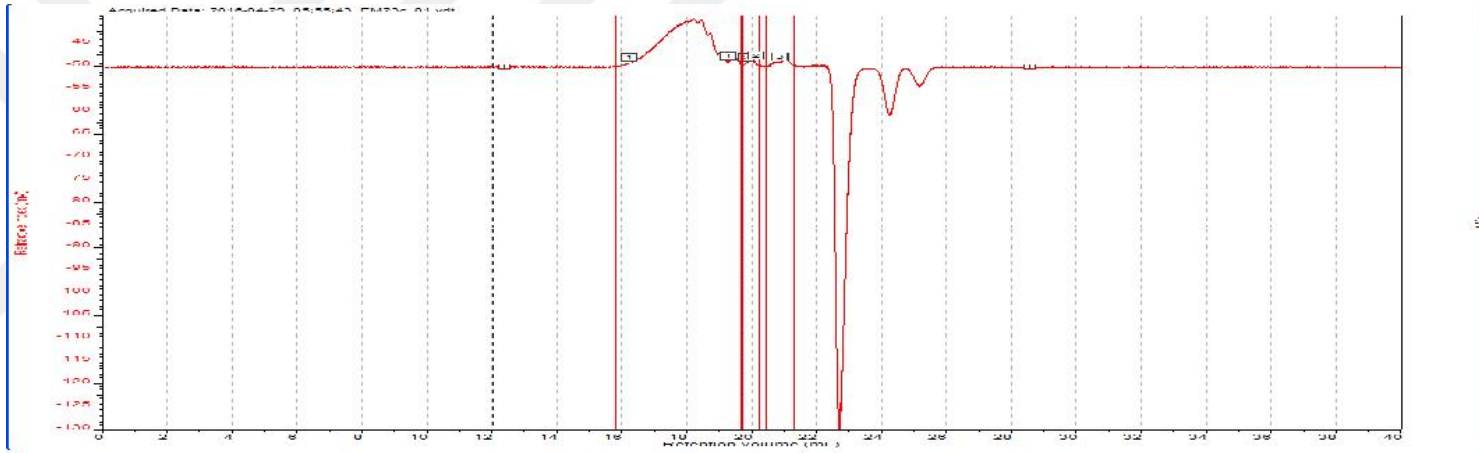
Sample	Mn	Mw	PDI
EM23a	1.030	1.649	1.601
	47	51	1.088
	4	4	1.228

Ek ekil 21. PCL-N₃'ün GPC Analiz Diyagramı(EM-23a)



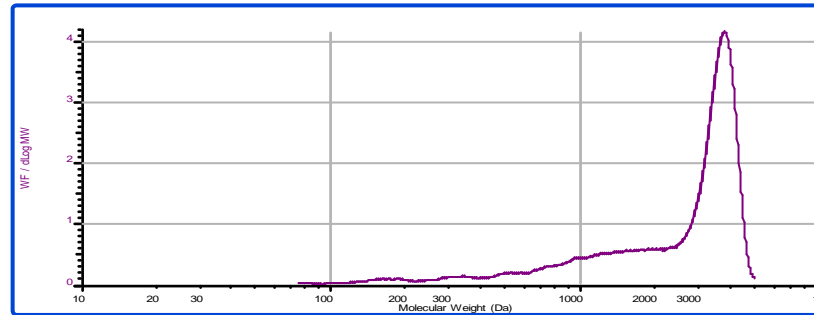
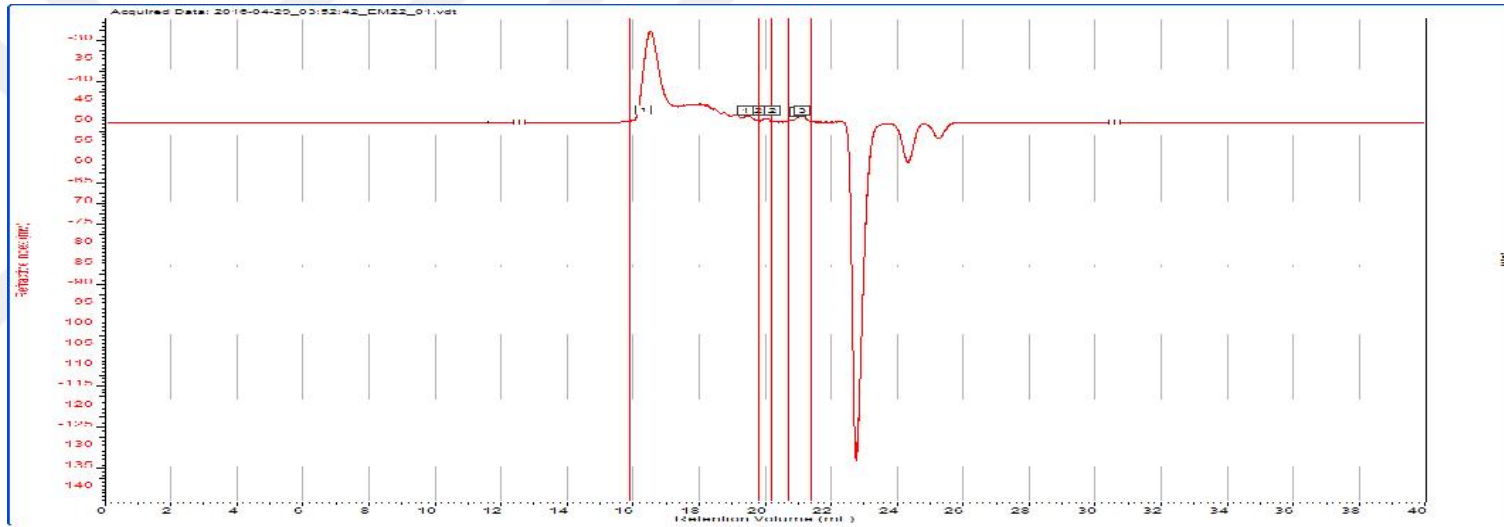
Sample	Mn	Mw	PDI
EM23b	575	1.369	2.381
	3	4	1.271

Ek ekil 22. PCL-N₃'ün GPC Analiz Diyagramı(EM-23b)



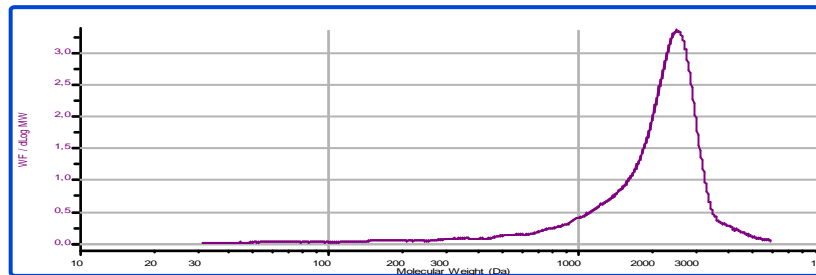
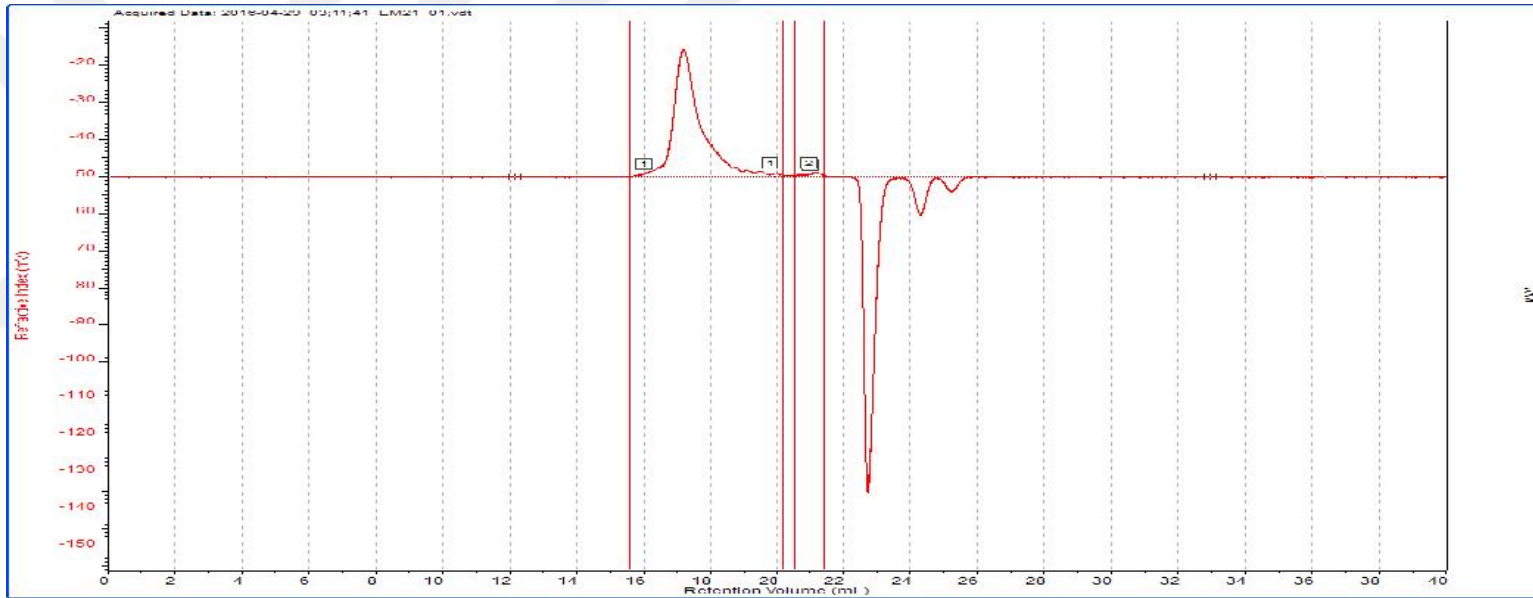
Sample	Mn	Mw	PDI
EM23c	856	1.449	1.693
	57	60	1.061
	4	6	1.397

Ek ekil 23. PCL-N₃'ün GPC Analiz Diyagramı(EM-23c)



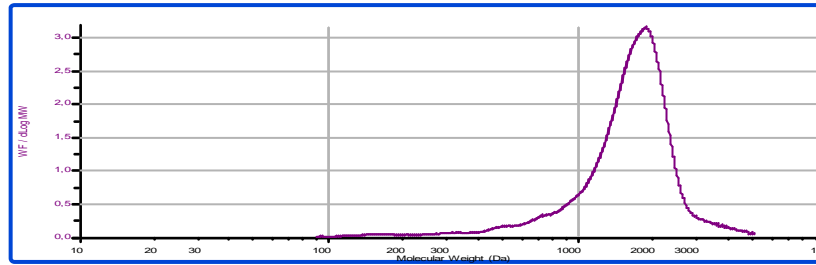
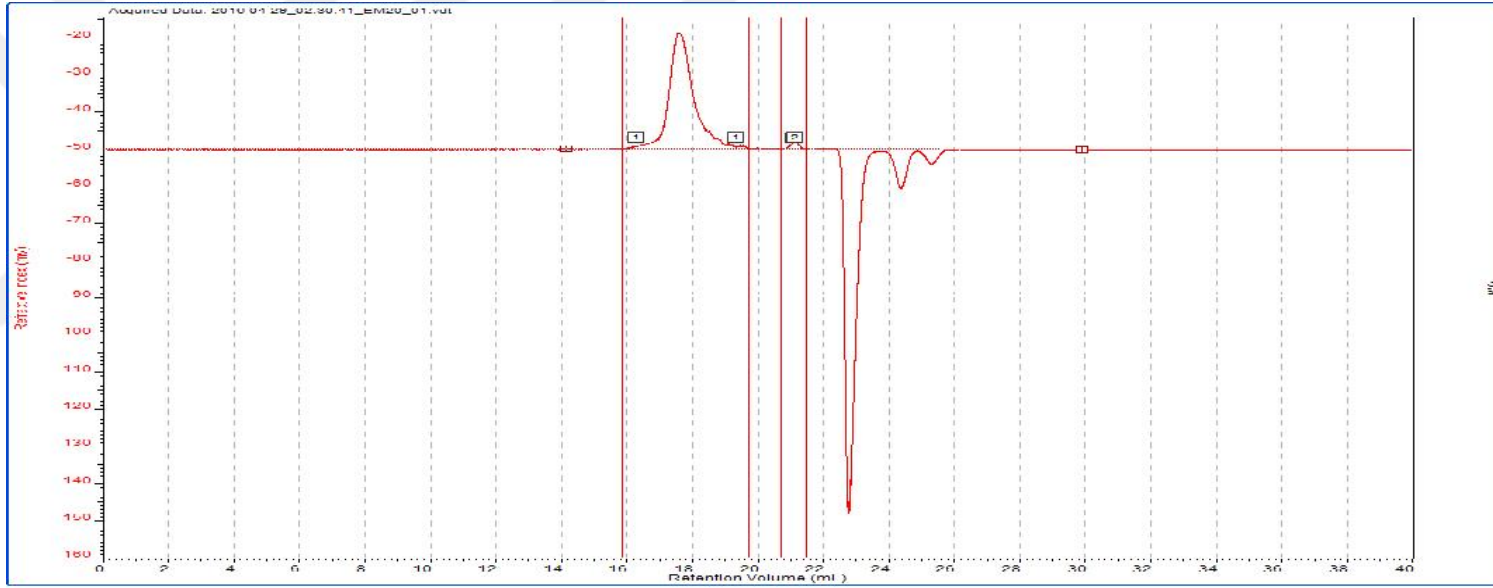
Sample	Mn	Mw	PDI
EM22	1.287	2.663	2.068
	51	54	1.047
	3	4	1.230

Ek ekil 24. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin GPC Analiz Diyagramı(EM-22)



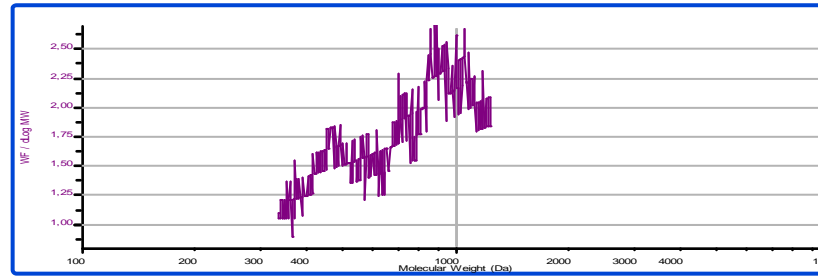
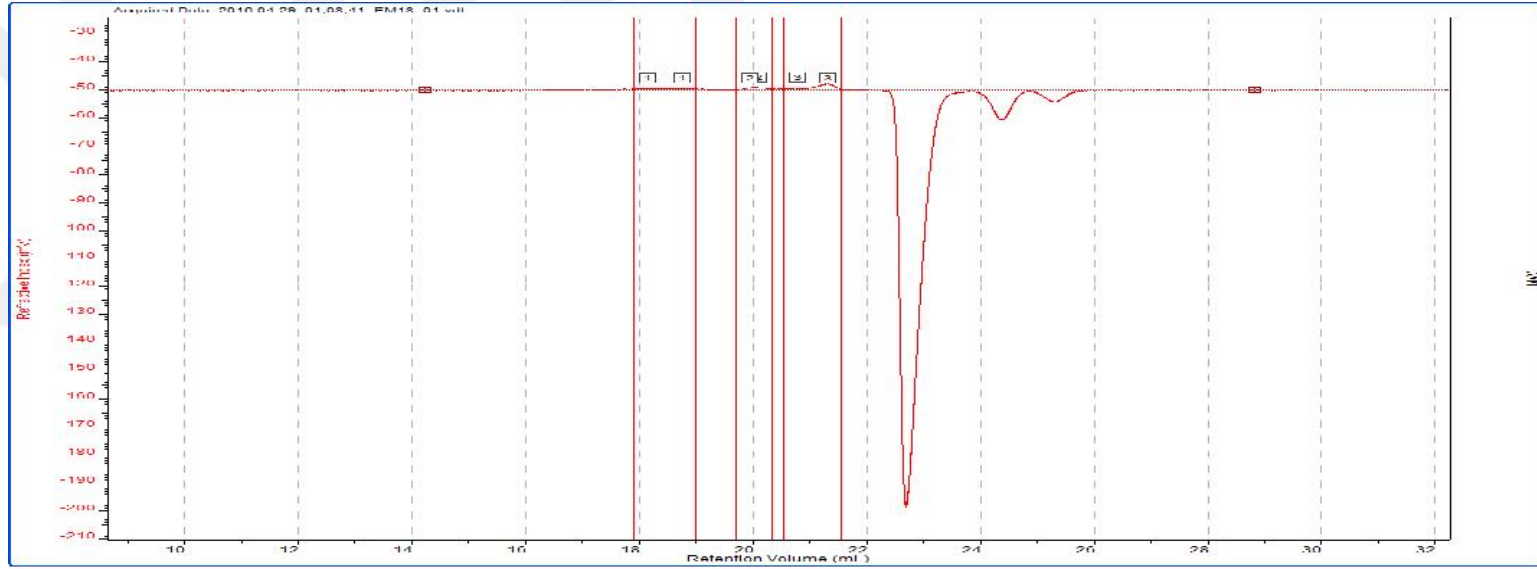
Sample	Mn	Mw	PDI
EM21	1.098	2.081	1.895
	3	4	1.599

Ek ekil 25. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin GPC Analiz Diyagramı(EM-21)



Sample	Mn	Mw	PDI
EM20	1.236	1.656	1.340
	3	3	1.232

Ek ekil 26. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin GPC Analiz Diyagramı(EM-20)



Sample	Mn	Mw	PDI
EM18	647	740	1.144
	46	52	1.140
	2	4	1.822

Ek ekil 27. Poli(-kaprolakton-b-etilen glikol-b- -kaprolakton) blok kopolimerin GPC Analiz Diyagramı(EM-18)

7. ÖZGEÇM

1981 yılında Frankfurt/ALMANYA’da do du. İlk, orta ve lise ö renimini Bulancak- Giresun’ da tamamladı. Üniversite ö renimini Abant zzet Baysal Üniversitesi, E itim Fakültesinde bitirdi. Daha sonra Milli E itim Bakanlı ı’ nda ö retmen olarak görev aldı. Çe itli okullarda çalı tı. 2013 yılında Giresun Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı, Fizikokimya Bölümün de Yüksek Lisans ö renimine ba lamı tır. Halen Giresun Üniversitesi ’nde ö renimine devam etmektedir.

