



**GİRESUN ÜNİVERSİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**“CLICK” KİMYASI YÖNTEMİ KULLANILARAK POLİVİNİL KLORÜR  
İÇEREN GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**NİLGÜN ASAN**

**EYLÜL-2015**

**Bu tez çalışması FEN-BAP-A-250414-58 numaralı proje ile Giresun Üniversitesi  
Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından  
desteklenmiştir.**

**TC**

**GİRESUN ÜNİVERSİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**“CLICK” KİMYASI YÖNTEMİ KULLANILARAK POLİVİNİL KLORÜR  
İÇEREN GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**NİLGÜN ASAN**

**EYLÜL-2015**

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

.../.../...

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

Müdür

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



Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Anabilim Dalı Başkanı

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



Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK (Danışman)

Doç. Dr. Saim TOPÇU

Yrd. Doç. Dr. Melahat GÖKTAŞ



## ÖZET

### “CLICK” KİMYASI YÖNTEMİ KULLANILARAK POLİVİNİL KLORÜR İÇEREN GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ASAN, Nilgün

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

EYLÜL 2015, 111 sayfa

Bu çalışmada, poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerler propargil polietilen glikol (propargil PEG) ve azit son uçlu polivinil klorür'ün (PVC-N<sub>3</sub>) “click” kimyası yöntemi kullanılarak sentezlendi. Bu amaçla önce propargil PEG, farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG'ler (3000 Da, 2000 Da, 1500 Da, 1000 Da, 600 Da ve 400 Da) ile propargil klorürün reaksiyonu ile elde edildi. PVC'nin saflaştırılmasından sonra PVC-N<sub>3</sub>, PVC ve sodyum azid kullanılarak elde edildi. Propargil PEG ve PVC-N<sub>3</sub> kullanılarak poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerler sentezlendi. Konsantrasyon ve polimerizasyon zamanı gibi reaksiyonu etkileyen temel parametreler değerlendirildi. Elde edilen ürünler nükleer magnetik rezonans spektroskopisi, fourier-transform infrared spektroskopisi, gel geçirgenlik kromatografisi, elementel analiz ve fraksiyonlu çöktürme [çözücü (THF-mL)/çöktürücü (petrol eteri-mL)] teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** “Click” kimyası, graft kopolimer, polivinil klorür, polietilen glikol.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAFT COPOLYMERS CONTAINING POLYVINYL CHLORIDE BY “CLICK” CHEMISTRY METHOD

ASAN, Nilgün

Giresun Universty

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK

SEPTEMBER 2015,111 pages

In this study, poly(polyvinyl chloride-g-ethylene glycol) graft copolymers was carried out by “click” chemistry of propargyl poly(ethylene glycol) (propargyl PEG) and terminaly azide polyvinyl chloride (PVC-N<sub>3</sub>). 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. After purification of PVC, PVC-N<sub>3</sub> was synthesized by the reaction of PVC and sodium azide. By using PVC-N<sub>3</sub> and propargyl PEG, poly(polyvinyl chloride-g-ethylene glycol) graft copolymers were synthesized. The principal parameters such as concentration, and polymerization time that affect the reaction were evaluated. The characterization of the products was achieved using nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, gel-permeation chromatography, elemental analysis, and fractional precipitation [solvent (THF-mL)/non-solvent (petroleum ether-mL)] techniques.

**Keywords:** “Click” chemistry, graft copolymer, polyvinyl chloride, polyethylene glycol.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde kıymetli bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, çalışmalarım konusunda kazandığım tüm bilgi ve birikimin kaynağı değerli tez danışman Hocam Sayın **Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK**' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Baki HAZER'e saygı ve şükranlarımı sunarım. Yardımlarından dolayı değerli Hocam Sayın Yrd. Doç. Melahat GÖKTAŞ 'a şükranlarımı bildiriyorum.

Çalışmalarımızı FEN-BAP-A-250414-58 kodlu proje ile destekleyen Giresun Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne çok teşekkür ederim.

Her zaman, her koşulda desteğini hiç esirgemeyen, tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için maddi ve manevi ellerinden geleni yapan, Sevgili annem **Fatma ASAN** ve babam **Hasan ASAN**' a sonsuz minnettarlık ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, ağabeyim **Ergun ASAN**, erkek kardeşim **Ogün ASAN**, kız kardeşlerim **Aygün ASAN** ve **Birgül ASAN**' a da tüm desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
TABLOLAR DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1.Giriş.....	1
1.2. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler .....	4
1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı .....	6
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $M_n$ ).....	7
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ( $M_w$ ) .....	7
1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması ( $M_v$ ) .....	8
1.4. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikler .....	9
1.4.1. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonun Özellikleri .....	12
1.4.2. Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP).....	12
1.4.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	14
1.4.3.1. ATRP Mekanizması .....	16
1.4.4. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyo.	19
1.5. “CLICK” KİMYASI .....	24
1.5.1. “Click” Kimyasının Gelişim Süreci.....	24
1.5.2. “Click” Kimyasının Özellikleri.....	25

1.5.3. “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması.....	26
1.5.3.1. Halka Katılmaları.....	26
1.5.3.2. Nükleofilik Halka Açılması.....	27
1.5.3.3. Karbonil Kimyası .....	27
1.5.3.4. Staudinger Reaksiyonu .....	28
1.5.3.5. Michael Katılma Reaksiyonu .....	29
1.5.4. Huisgen 1, 3-Dipolar Siklokatılma .....	31
1.5.4.1. Termal Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu .....	31
1.5.4.2. Rutenyum Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu .....	33
1.5.4.3. Cu(I) Katalizörlüğünde Terminal Alkinler ve Azidlerin Huisgen 1,3-dipolar Siklo Katılma Reaksiyonu.....	33
1.5.4.3.1.Cu(I)Katalize- Huisgen Reaksiyonu Mekanizması..	34
1.5.5.“Click” Kimyasının Uygulamaları ve Sonuçların Geleceği .....	38
1.5.6. “Click” Kimyasının Uygulama Alanları .....	40
1.5.6.1.“Click” Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması .....	40
1.5.6.2. “Click” Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması .....	42
1.5.6.3. “Click” Kimyasının İlaç Biliminde Uygulanması .....	43
1.5.7. “Click” Kimyasının Avantajları .....	44
1.5.8. “Click” Kimyasının Dezavantajları .....	44
1.5.9. “Click” Kimyasında Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri .....	45
1.5.9.1. Kolon Kromatografisi Yöntemi .....	45
1.5.9.2. Çöktürme Yöntemi .....	45
1.6. Graft Kopolimerler .....	46
1.7. “Click” Kimya Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar .....	49



2. MATERYAL VE METOT.....	53
2.1. Kullanılan Maddeler .....	53
2.2. Kullanılan Aletler .....	54
2.2.1. Rotary Evaporator .....	54
2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı .....	54
2.2.3. Vakumlu Etüv.....	54
2.2.4. Etüv .....	54
2.2.5. Hassas Terazî .....	54
2.2.6. Yağ Banyosu .....	54
2.2.7. Buz Makinası .....	55
2.2.8. Buzdolabı .....	55
2.2.9. Saf Su Cihazı .....	55
2.2.10. FT-IR Spektrofotometre .....	55
2.2.11. NMR Spektrofotometre .....	55
2.2.12. Elementel Analiz .....	55
2.2.12. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	56
2.3. Deneyleerin Yapılışı .....	57
2.3.1. Polivinil Klorürün (PVC) Saflaştırılması.....	57
2.3.2. Azid Son Uçlu PVC (PVC-N <sub>3</sub> ) Sentezi.....	57
2.3.3. PEG-3000 için Propargil PEG-3000 Sentezi.....	58
2.3.4. PEG-2000 için Propargil PEG-2000 Sentezi.....	58
2.3.5. PEG-1500 için Propargil PEG-1500 Sentezi .....	59
2.3.6. PEG-1000 için Propargil PEG-1000 Sentezi .....	60
2.3.7. PEG-600 için Propargil PEG-600 Sentezi .....	61

2.3.8. PEG-400 için Propargil PEG-400 Sentezi .....	61
2.3.9. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) Graft Kopolimerlerinin Kimyası “Click” Yöntemi Kullanılarak Sentezi.....	62
2.3.10. Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri .....	64
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	65
3.1. PVC'nin Saflaştırılması.....	65
3.2. PVC-N <sub>3</sub> Sentezi .....	65
3.3. Propargil PEG Sentezi .....	65
3.4. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) Graft Kopolimerlerinin Sentezi.....	66
3.5. Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri .....	67
4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	68
5. KAYNAKLAR .....	70
6. EKLER .....	83
7. ÖZGEÇMİŞ .....	111

## TABLÖLAR DİZİNİ

Ek Tablo 1. Azid son uçlu polivinil klorür (PVC-N <sub>3</sub> ) sentezi.....	84
Ek Tablo 2. Propargil son uçlu PEG sentezi.....	85
Ek Tablo 3. ‘‘Click’’ kimyası kullanılarak poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer sentezi.....	86

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Monomer molekülleri polimerizasyon reaksiyonu ile polimer molekülünü oluştururlar.....	1
Şekil 2. Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen değişik kopolimer çeşitleri.....	10
Şekil 3. Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma.....	11
Şekil 4. NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri.....	13
Şekil 5. NMP Mekanizması.....	14
Şekil 6. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel Mekanizması.....	16
Şekil 7. $Cu^I X / 2,2'$ -bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma.....	17
Şekil 8. ATRP'deki temel reaksiyonlar.....	18
Şekil 9. Zincir transfer maddesinin genel yapısı.....	20
Şekil 10. RAFT Polimerizasyon Mekanizması .....	22
Şekil 11. P(MMA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -MMA) üç kollu blok kopolimerlerin RAFT yöntemi ile sentezi .....	23
Şekil 12. “Click” reaksiyonun gösterimi.....	25
Şekil 13. Uç alkin ve azide ait Hüsgen 1,3-dipolar siklokatılma.....	26
Şekil 14. Nükleofilik halka açılması.....	27
Şekil 15. Non-aldol karbonil kimyası.....	28
Şekil 16. Staudinger reaksiyonu.....	28
Şekil 17. Michael Katılma Reaksiyonu.....	29
Şekil 18. “Click” reaksiyonlarının toplu gösterim.....	30

Şekil 19. Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu.....	32
Şekil 20. Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyon mekanizması.....	32
Şekil 21. Rutenyumkatalizörlü “Click” reaksiyonunda 1,5-triazol oluşumu.....	33
Şekil 22. Bakır (I) katalizörlü “Click” reaksiyonunda 1,4-triazol oluşumu.....	34
Şekil 23. Azidlerden ve Alkinlerin Huisgen 1,3-dipolar sikloadisyonu Mekanizması.....	35
Şekil 24. CuAAC reaksiyonunda Cu (I) 'in oluşumu.....	36
Şekil 25. tris-(benzyltriazolylmethyl)amine.....	37
Şekil 26. tris-(2-benzimidazolylmethyl)amin .....	37
Şekil 27. CuAAC reaksiyonu kullanılarak ABPP'nin teknik temsili şeması.....	41
Şekil 28. Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi.....	46
Şekil 29. Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi.....	47
Şekil 30. Poli (vinil klorür-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi.....	48
Şekil 31. Poli(CL-b-PEG) üç kollu blok kopolimer.....	49
Şekil 32 . P (S-ko-CMS) ve PS-N <sub>3</sub> sentezi.....	51
Şekil 33. “Click” kimya yöntemiyle sentezlenmiş molekül içi siklo tek zincirli çapraz bağlı polimerin temsili şeması.....	52
Şekil 34. Azit son uçlu PVC eldesi.....	57
Şekil 35. Propargil PEG-3000 Sentezi.....	58
Şekil 36. Propargil PEG-2000 Sentezi.....	59
Şekil 37. Propargil PEG-1500 Sentezi.....	60
Şekil 38. Propargil PEG-1000 Sentezi.....	60
Şekil 39. Propargil PEG-600 Sentezi.....	61
Şekil 40. Propargil PEG-400 Sentezi.....	62

Şekil 41. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerlerinin “click” kimyası yöntemi kullanılarak sentezi.....	63
Ek Şekil 1. PVC'nin FT-IR spektrumu.....	83
Ek Şekil 2. PVC'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	88
Ek Şekil 3. PVC-N <sub>3</sub> 'in FT-IR spektrumu (NG-3).....	89
Ek Şekil 4. PVC-N <sub>3</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NG-3).....	90
Ek Şekil 5. PVC-N <sub>3</sub> 'nin elementel analizi (NG-2).....	91
Ek Şekil 6. PEG'in FT-IR spektrumu (PEG-1000).....	92
Ek Şekil 7. PEG'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (PEG-3000).....	93
Ek Şekil 8. Propargil-PEG'in FT-IR spektrumu (NN-2).....	94
Ek Şekil 9. Propargil-PEG'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NN-2).....	95
Ek Şekil 10. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in FTIR spektrumu (NL-2).....	96
Ek Şekil 11. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NL-2).....	97
Ek Şekil 12. Propargil-PEG'in FT-IR spektrumu (NN-1).....	98
Ek Şekil 13. Propargil-PEG'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NN-1).....	99
Ek Şekil 14. PVC-N <sub>3</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NG-1).....	100
Ek Şekil 15. PVC-N <sub>3</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NG-2).....	101
Ek Şekil 16. PVC-N <sub>3</sub> 'nin elementel analizi (NG-1).....	102
Ek Şekil 17. Poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NL-1).....	103
Ek Şekil 18. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NL-3).....	104

Ek Şekil 19. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NL-4).....	105
Ek Şekil 20. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NL-5).....	106
Ek Şekil 21. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (NL-6).....	107
Ek Şekil 22. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in (NL-1) GPC Analiz Diyagramları.....	108
Ek Şekil 23. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in (NL-3) GPC Analiz Diyagramları.....	109
Ek Şekil 24. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in (NL-4) GPC Analiz Diyagramları.....	110

## SİMGELER DİZİNİ

mL	Mililitre
Da	Dalton

## KISALTMALAR

PVC	Polivinilklorür
NaN <sub>3</sub>	Sodyum azid
DMF	N,N-dimetilformamid
PEG	Polietilen glikol
NaCl	Sodyum klorür
THF	Tetrahidrofuran
CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
TEA	Trietilamin
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl	Propargil klorür
bpy	2,2'-bipridin
CuCl	Bakır (I) klorür
CuBr	Bakır (I) bromür
g	Graft
M	Monomer
M <sub>n</sub>	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
M <sub>v</sub>	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
M <sub>w</sub>	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

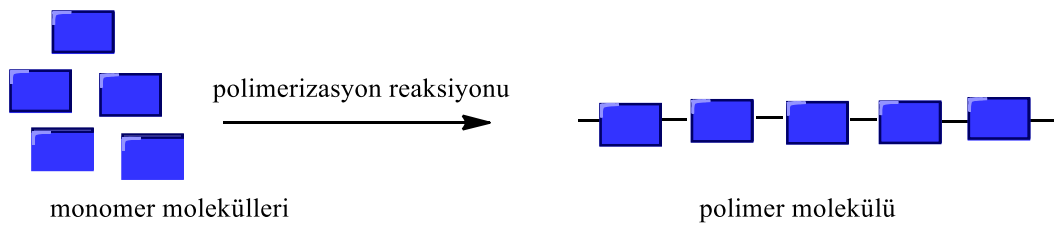


# 1.GENEL BİLGİLER

## 1.1.Giriş

Çok çeşitli kullanım alanlarına sahip polimerler artık yaşamımızın vazgeçilmez bir parçası oldu. Poliüretan yataktan polivinilklorür pencere çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına, akrilik ya da polietilen tereftalat (poliester) gömleklerden Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yeleklere kadar çeşitli örnekler verilebilmekte ve bu örneklerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır (1).

Yunanca'da çok anlamına gelen 'poly' sözcüğü ile parça anlamına gelen 'meros' sözcüğünü birleştiren İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen 'polimer'sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur (2). Polimer büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir (3). 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 başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir (4). Reaksiyon oluşumu şekil 1'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.** Monomer molekülleri polimerizasyon reaksiyonu ile polimer molekülünü oluştururlar.

Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinde yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak, gerek laboratuvarında gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5,000-250,000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur (2). Polimerler, doğal ya da yapay olarak elde edilebilir. Doğal polimerler basit bir tekrar eden birime sahiptir (5).

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. İçinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında, bu tür maddeler, çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapıldı. Ancak, sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabildi (3). Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıları değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (1). Polimerlerin büyük bir grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 yılında Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi v.b. yapımında kullanıldı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekeland 1907'de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başardı. Bakalit adıyla anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok ürünün üretiminde değerlendirildi. Hermann Staudinger'in 1924 yılında Makromolekül Hipotezi'ni ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazandı. 1927 yılında selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928 yılında polimetil metakrilat, 1929 yılında polistiren ilk defa üretildi. Bu yapay polimerler ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşında önem kazanan SBR sentetik kauçuğu (stiren-butadien kopolimeri) polimer teknolojisinde önemli ürünler oldular. 1931 yılında yine bir sentetik kauçuk olan Neopren (Dupren) üretimi başladı.

Fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber Naylon 'dur. Wallace Carothers 1935 yılında Naylon 6,6'yı sentezledi. Aynı yıllarda, Almanya'da P. Schlack kaprolaktamdan halka-açılmasıyla Naylon 6'yı sentez etti, bu da 1939'da I. G. Farben tarafından Perlon ticari adıyla üretilmeye başlandı. II. Dünya Savaşı öncesi

birçok önemli polimerler sentezlendi. 1941-1946 yılları arasında stiren-butadien kauçuğu üretimi 0'dan 700000 ton üzerine çıktı. Savaş sonrası yeni polimerlerin sentezi hızlandı. 1947'de epoksi reçineleri, 1948'de ABS (akrilonitril-butadien-stiren) kopolimeri sentezlendi. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütillereftalat v.b. önemli plastikler geliştirildi. Tarihsel gelişimi içerisinde polimerler metalik malzemelere rakip olarak düşünülmekte, polimer malzemelerin üretim ve kullanımları devamlı olarak artmaktadır. 1979'da ABD'de yıllık plastik üretim miktarı 19 milyon ton değerini aşmış, çelik üretim miktarını geçmiştir. 1980 yılında ise hacimce toplam polimer malzeme üretim miktarı dünya metalik malzeme üretim miktarını aştı. Bu olay, plastik çağının başlangıcı olarak kabul edildi ve bu yıla da dünya plastik yılı denildi. Günümüzde, geliştirilen polimer malzemeler pek çok metal malzeme yerine tercihen kullanılabilir hale geldi ve geleceğe ilişkin tahminler, bu 'yerine kullanılabilirliğin' daha da büyük bir hızla devam edeceğini göstermektedir (3, 6-8).

Genel olarak polimerler, sentez yöntemine bağlı olarak kondenzasyon ve katılma polimerleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Kondenzasyon polimerleri, hidroksil, karboksilli asit ve türevleri, amine vb. en az iki farklı fonksiyonlu grup taşıyan bir ya da iki ayrı monomerden çıkılarak elde edilirler. Kondenzasyon polimerinin tekrarlayan birimlerindeki atom sayısı, polimeri oluşturan monomer(ler)inkinden azdır. Buna karşılık, katılma polimerlerin monomer(ler)in ve polimerdeki tekrarlayan birimlerin molekül formülleri aynıdır. Dolayısıyla bu tip polimerlerin molekül ağırlığı, kendisini oluşturan monomerlerin toplam ağırlığı kadardır. Katılma polimerleri, çoğunlukla doymamış bağlar içeren ya da halkalı monomerlerden başlanarak sentezlenirler. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluştururlar. Oluşan aktif merkezin cinsine göre de; serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılırlar (9). Serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlıca azo ve peroksit başlatıcıların yanında, kontrollü yasayan polimerizasyon yöntemleride öne çıkmaktadır (10). Polimerler zincir yapılarına göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar olarak sınıflandırılırlar. Doğrusal polimerler de ana zincirler üzerindeki atomlarda yalnız yan gruplar bulunur. Bu

polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler. Dallanmış polimerler; ana zincirleri kendi kimyasal yapısına özdeş başka zincir yapılarına kovalent bağlarla bağlanmış dal görünümünde yapılarıdır. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi üzerinde başka dallarda bulunabilir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genel olarak doğrusal polimerlere yakındır. Dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinden farklıdır (1).

Polimerler monomer çeşitlerine göre, homopolimerler ve kopolimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Homopolimerler tek cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilir. Kopolimerler iki ya da daha fazla monomer biriminden oluşmuş polimerlerdir. Kopolimerler zincir boyunca tekrarlayan birimlerin dağılımına göre sınıflandırılırlar. Kopolimerler; gelişigüzel, ardarda, blok ve graft kopolimerler olmak üzere dört kısma ayrılırlar. Polimer zincirleri üzerindeki monomerler zincir boyunca dağılmışlarsa bu tür polimerlere gelişigüzel polimerler denir. Polimer zincirinde eşdeğer miktardaki iki farklı monomer ardı ardına dizilmişlerse bu tür polimerlere ardarda polimerler denir. Blok kopolimerler, iki ya da daha fazla polimerin (monomer blokların) uçuca bağlanmasıyla oluşan yapılarıdır. Graft kopolimerler, aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesiyle oluşurlar (11).

## **1.2. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler**

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

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

-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-

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

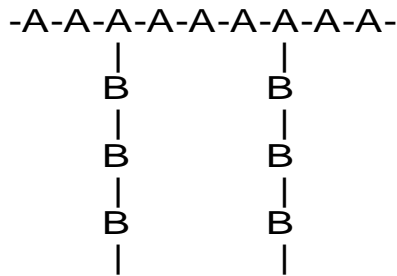
**i. Gelişigüzel kopolimer:** A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele dağılmışlardır:

-ABAABBBABAAABABBBAA-

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

-ABABABABABABABABABABA-

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

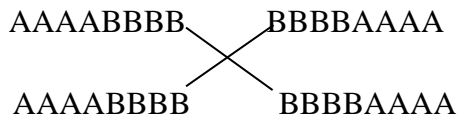


**iv. Blok kopolimerler:** Bu tür kopolimerler herhangi bir A monomerinden oluşan polimer bloklarının herhangi bir B monomerinden oluşan polimer bloklarına kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen polimerlerdir. Blokların birbirine bağlanma şekline göre bu tür kopolimerler (AB)<sub>n</sub>, ABA, BAB, ABC, ABCBA şeklinde farklı tiplere ayrılmaktadır (2,3,8,12).

(AB)<sub>n</sub> tipi blok kopolimer;      -AAABBBAAABBB-

ABA tipi blok kopolimer;      -AAABBBAAA-

Yıldız blok kopolimerler;



### 1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

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

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ), vizkosite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ ) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır ( $M_z$ ) (2,3,8,12).

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

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

$$M_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

Burada  $N_x$ , ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin sayısıdır.

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

Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x$$

Burada  $C_x$ , ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin ağırlık konsantrasyonu,  $W_x$  ise ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin ağırlık kesridir.

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

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

$$M_v = \left[ \sum W_x M_x^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[ \frac{\sum N_x M_x^{\alpha+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

3 nolu denklemde  $\alpha$  bir sabittir.  $\alpha = 1$  için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle,  $\alpha = 0.5 - 0.9$  arasında değerler aldığından,  $M_v < M_w$  olur. Heterojen (polidispers) bir polimer için,  $M_w > M_v > M_n$  şeklindedir.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi (HI),  $M_w / M_n$  oranı olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değer büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir (2).

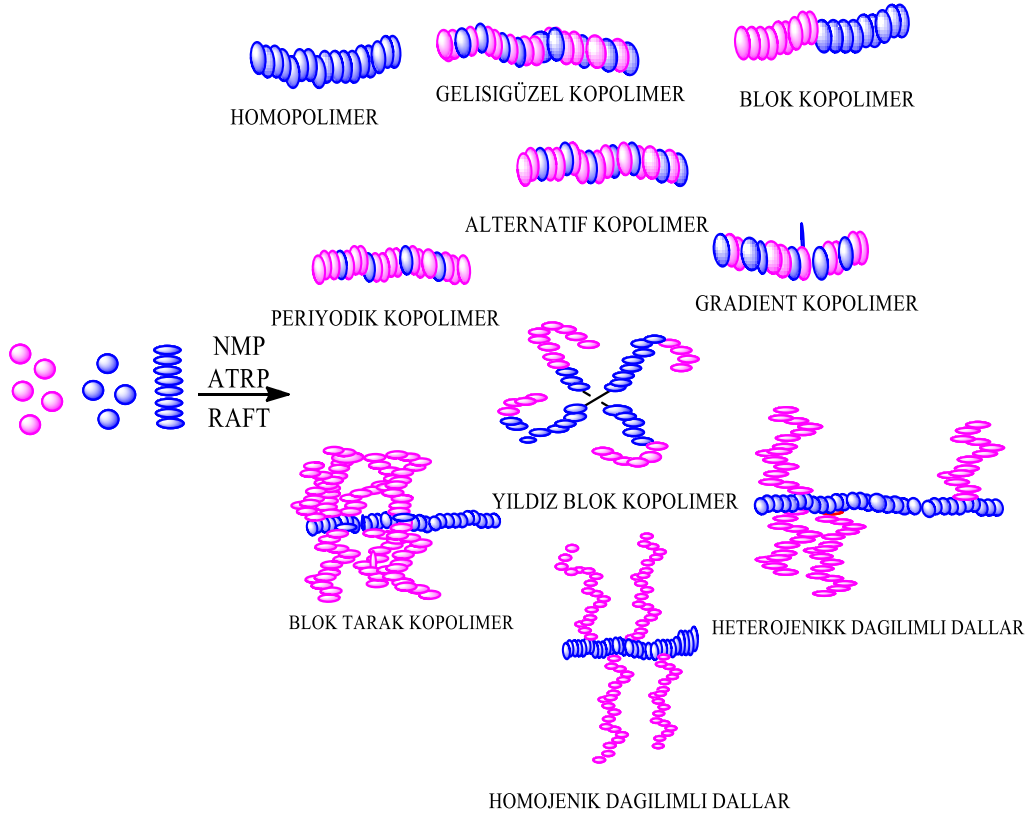


#### **1.4. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikler**

Yaygın olarak kullanılmakta olan klasik radikal polimerizasyonun en önemli avantajı birçok monomerin bu yöntemle polimerleştirilebilmesi ve bu polimerizasyonun ılımlı koşullarda yapılabilmesidir. Bu polimerizasyon tekniğinin en önemli dezavantajı polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının kontrol edilmemesi, ayrıca geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretilmesidir (13-16).

Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur (13-30).

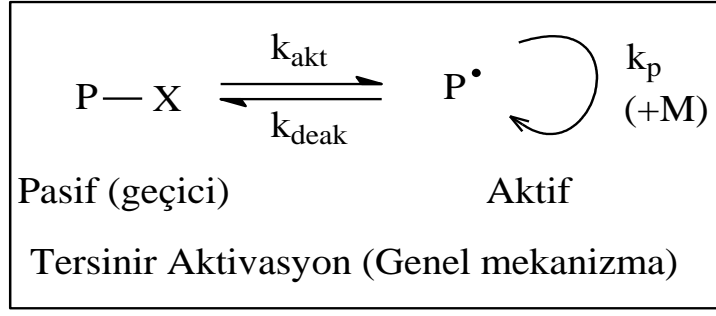
Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerine nitroksit merkezli polimerizasyon (NMP) (31), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (32) ve tersinir katılmalı ayrışmalı zincir transfer (RAFT) (33) polimerizasyonu örnek olarak verilebilir. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler istenilen molekül ağırlığında ve istenilen moleküler şekilde kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretilebilmektedir. Yıldız (star) ,petek (comb) fırça (brush), kurtçuk (worm) veya graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile sağlanmaktadır (31-41). Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen değişik kopolimer çeşitleri Şekil 2’de gösterilmiştir.



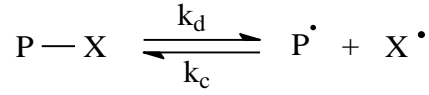
**Şekil 2.** Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen değişik kopolimer çeşitleri.

1980’li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekniği rapor edilmiştir (21). Daha sonraki yıllarda Sawamoto ve grubu (38) Matyjaszewski ve grubu (22) birbirlerinden bağımsız olarak ATRP tekniğini geliştirmişlerdir. Çok yakın bir zamanda Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri yeni bir tekniği rapor etmişlerdir (23). RAFT tekniği ATRP ve NMP’ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer spektrumuna sahiptir (13,15,42-46). 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 (19,44,46).

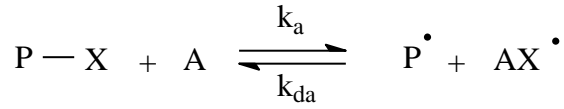
En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 3’de verilmektedir (47).



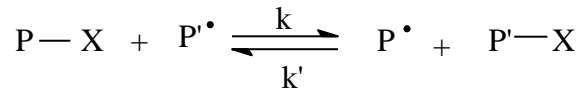
a) Ayrışma-Birleşme (DC)



b) Atom Transfer (AT)



c) Bozulmuş Zincir Transferi (DT)



**Şekil 3.** Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma

Kontrollü radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş kontrollü zincir uzunluğuna, heterojenliğe, bileşime, fonksiyonelliğe ve yapıya sahip olan iyi-tanımlanmış birçok makromolekül literatürde yerini almıştır. Monomerlerin farklı şekillerde sıralanmasıyla elde edilmiş değişik yapıda polimerler mevcuttur. Bu değişik sınıf

polimerler arasında özel komonomer dağılımlarına sahip bazı polimerler (gradient, periyodik ve alternatif kopolimer gibi) sıra dışı özellikler gösterebilir ve yeni materyallerin üretiminde yeni bir yol sunabilirler (48).

#### **1.4.1. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonun Özellikleri**

Geleneksel ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu arasındaki belkide en büyük fark ortalama bir zincirin yaşama süresidir. Geleneksel sistemlerde zincir oluşur, çoğalır ve yaklaşık olarak bir saat içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyütme, son grup fonksiyonelliği veya monomer ilavesi gibi herhangi bir müdahale mümkün değildir. Diğer yandan, kontrollü şartlar altında, zincirin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromoleküler mühendisliğe olanak sağlar. Yeterince düşük makroradikal derişimi ve yeterince yüksek çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzun olmasını sağlar. Bu da aktif serbest radikaller ile değişik geçici tür zincirler arasındaki denge ile mümkündür. Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sisteminde radikallerin derişimi geleneksel sistemlerle benzerdir, yani toplam polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derişimi benzerdir. Buna karşılık, kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür (genellikle  $< 10\%$ ). Sonuç olarak, çoğu zincir pasif (geçici) tür durumunda bulunduğu ve radikaller düşük derişimde olduğu için bütün zincirler yaklaşık olarak aynı zamanda büyümeye başlar. Böylece zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapılar ve blok kopolimer sentezlemeye imkan verecek şekilde büyümesi mümkündür (49).

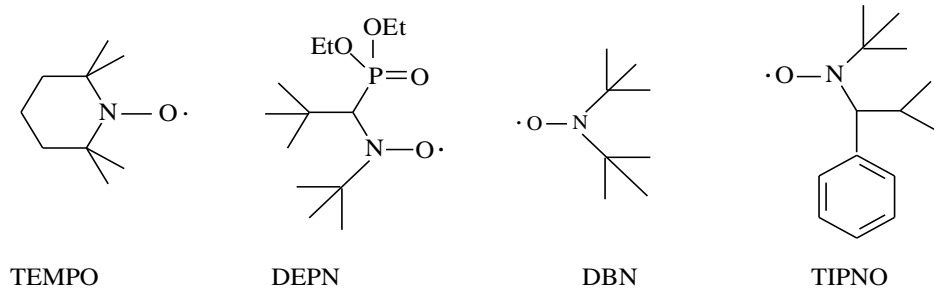
#### **1.4.2. Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)**

1980'li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekniği rapor edilmiştir (21). Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminde çok aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler  $k_d$  hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışır. Daha sonra nitroksitle tekrar birleşerek ( $k_c$ ) denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit yavaşça azalan çoğalan radikal derişimi ile karakterize edilir. Aynı zamanda da monomerin ilavesiyle

çoğalma adımı ( $k_p$ ) gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı ( $k_t$ ) meydana gelir.

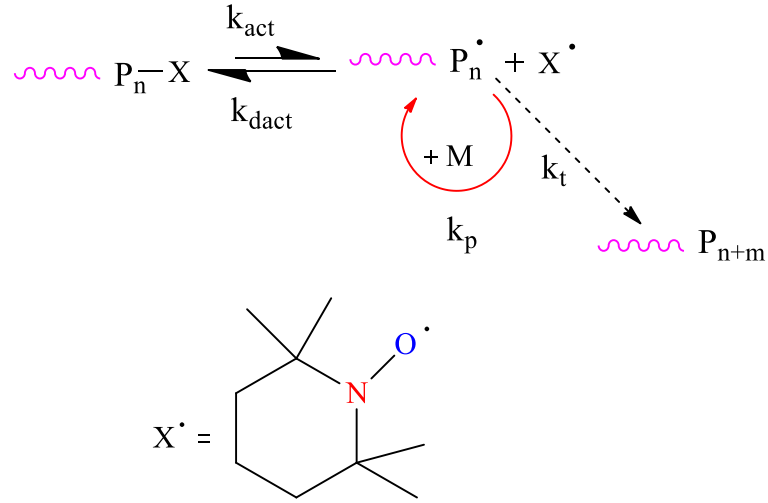
NMP genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Fakat şimdilerde, akrilatlar, 3-dienler ve akrilonitril gibi birçok monomere uygulanabilmekte ve böylece kontrollü bir molekül ağırlığı ile düşük heterojenlik indisine sahip polimerler sentezlenebilmektedir.

Değişik yapıdaki başlatıcıların kullanılması ile farklı yapılarda 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) (Şekil 13) gibi nitroksitlerdir (13).



**Şekil 4.** NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri

NMP'nin en yaygın örneği, 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 aşağıda Şekil 4'de gösterildiği gibidir (13).



$X^\bullet = \text{TEMPO} = 2,2,6,6\text{-tetrametilpiperidinil-1-oksi}$

### Şekil 5. NMP Mekanizması

Bu mekanizmada  $P_n-X$  bağı ısısal veya fotokimyasal olarak kararlı veya geçici  $X^\bullet$  alkil radikali ile  $P_n$  polimer radikali oluşur.  $X^\bullet$  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. Nitroksit aracılığıyla gerçekleşen yaşayan serbest radikal polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Polymerization-NMP). Bu süreçte büyüyen tür ( $P_n$ ), serbest (dirençli) radikal ( $X^\bullet$ ) ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda oluşan ( $P_n-X$ ) ürünü bölünerek tekrar serbest radikal oluşturmakta, oluşan  $P_n$  formu monomerle ( $M$ ) reaksiyona girerek büyümeye devam etmektedir. Nitroksitler, havada ılımlı sıcaklıklara kadar elektron yapısı ve sterik kombinasyonlarından dolayı kararlı bileşiklerdir (13).

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

Organik kimya literatüründe, halojen içeren organik bileşiklerden metal katalizör yardımıyla oluşturulan radikallerin olefinlere katılma (atom transfer radikal addition-ATRA) reaksiyonları 1950'li yıllardan bu yana birçok araştırmaya konu olmaktadır.

Aynı mekanik yaklaşımın polimer kimyasına uygulanması, düşük molekül ağırlığı dağılımında, molekül ağırlığı kontrol edilebilen farklı moleküler mimariye sahip polimerlerin, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır.

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

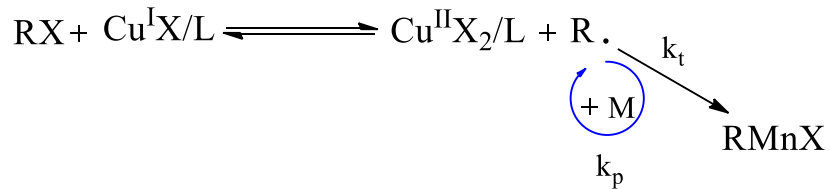
Son yıllarda birbiri ardına geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde en büyük ilgiyi ATRP almış olup birçok araştırmaya konu olmaktadır. Kato ve çalışma arkadaşları (1995), Percec ve Barboi (1995) ATRP yaklaşımını 1995 yılında önerdiler. Bu tarihten sonra düşük polidispersiteye sahip metil metakrilat, stiren, akrilonitril ve diğer bazı monomerleri içeren polimerlerin sentezi başarılıdır. ATRP diğer yaşayan radikal sistemleri ile karşılaştırıldığında daha basit, daha ucuz ve kontrollü radikal polimerizasyonları için daha güzel bir yöntemdir. ATRP reaksiyonları ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek işlevselli polimerler sentez edilebilmektedir.

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 çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı

polimerleşme metotlarından biridir. ATRP çoğunlukla bulk (kütle) ya da susuz ortamlarda uygulanmaktadır (4).

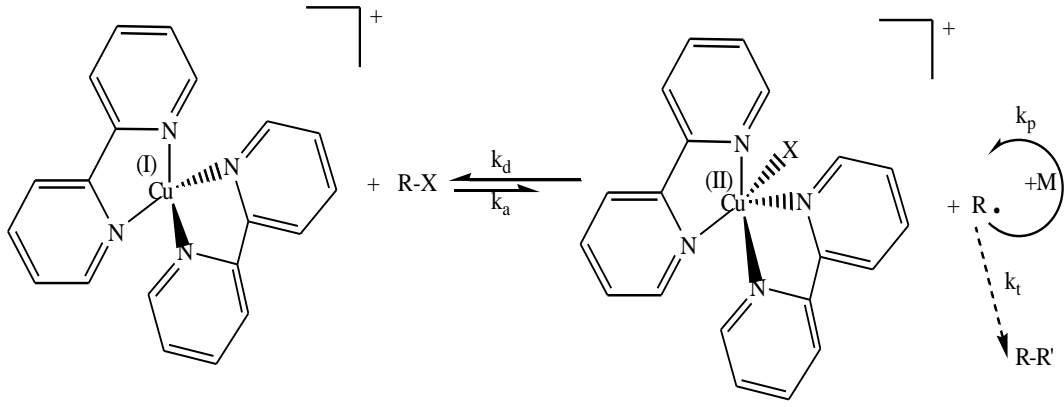
#### 1.4.3.1. ATRP Mekanizması

ATRP’de polimerizasyon kontrolü bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla sağlanır. ATRP geniş bir alandaki monomerlerin polimerleşmesine olanak verir. Bakır (I), bir kompleks üzerinden elektron vererek yükseltgenirken başlatıcıdan halojeni alır ve bu sırada aktif bir radikal oluşur. Bir alkil halojenürün, klasik serbest radikal polimerizasyon şemasına ek olarak bir geçiş metal kompleksi tarafından halojen soyutlanma yoluyla tersine çevrilebilir aktivasyonuna dayanır. Şekil 6 ve Şekil 7’de ATRP için önerilen mekanizmalar görülmektedir. Tersine çevrilebilir ve tekrarlanabilir bu reaksiyon yoluyla, dönüşümlü ve düşük polidispersiteli ilerleyerek artan moleküler ağırlıklara sahip polimerler oluşur. Pek çok farklı alkil halojenür başlatıcılarının kullanımı ile ve CuX / 2,2'-bipridin (bpy) gibi azot içeren ligant-metal kompleksinin katalizörlüğünde, metakrilatların (MA) ATRP’leri kontrollü bir ‘yaşayan’ durum gösterir.



Şekil 6. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması

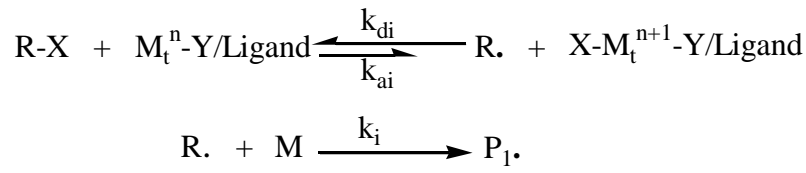




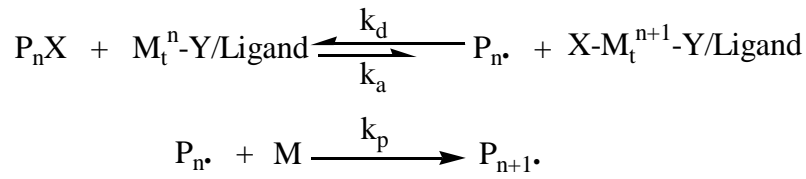
**Şekil 7.** Cu<sup>I</sup>X / 2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma

Alkil halojenür bileşiğinin bir alkil radikali oluşturduğu bu basamağa aktivasyon basamağı denilir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır. Bu monomerik radikalın, bir kaç monomer kattıktan sonra, X-Cu-II/L<sup>+</sup>X<sup>-</sup> kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybettiği bu basamağa da deaktifleşme basamağı denilir. Halojenini radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal, önceki elektronunu geri aldığı için tekrar indirgenerek Cu-I/L<sup>+</sup>X<sup>-</sup> kompleksine dönüşür. Cu-I/L<sup>+</sup>X<sup>-</sup> kompleksinin polimerden tekrar halojeni önceki gibi kopararak yapının monomerik ucunu aktifleştirmesiyle polimer tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon, aktifleşme, deaktifleşme ve monomer katma basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar sürer. ATRP'nin bu mekanizması sayesinde daha fazla kontrollü polimerlerin sentezi yapılabilir (2).

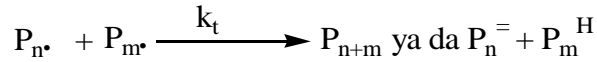
Başlama



Çoğalma



Sonlanma



**Şekil 8.** ATRP'deki temel reaksiyonlar

Şekil 20'deki aktivasyon sürecinde, düşük aktivasyon seviyesindeki bir geçiş metal kompleksi tarafından katalizlenen bir alkil halojenür bağın ( $\text{P}_n\text{-X}$ ) homolitik kırılmasıyla,  $k_a$  oran sabitli bir alkil radikal ( $\text{P}_n$ ) oluşur. Aynı zamanda alkil radikal deaktivite olmadan önce  $k_p$  oran sabitiyle monomere eklenir.

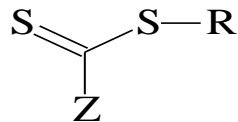
#### 1.4.4. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu

Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT) yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri arasında en son bulunan, yakın bir geçmişe sahip tekniktir. RAFT yöntemi, dönüşümle orantılı şekilde artan molekül ağırlığına, düşük heterojenlik indislerine ve birinci mertebeden kinetik denklemine sahip tipik bir yaşayan radikal polimerizasyonu yöntemidir. 1998 yılında Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri polimerizasyon tekniğini rapor etmişlerdir (19).

RAFT tekniğinde 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 süreçte kontrollü polimerizasyon, CTA'nın aktivasyon ve deaktivasyon konumunun değişmesi ile sağlanır (50,123).

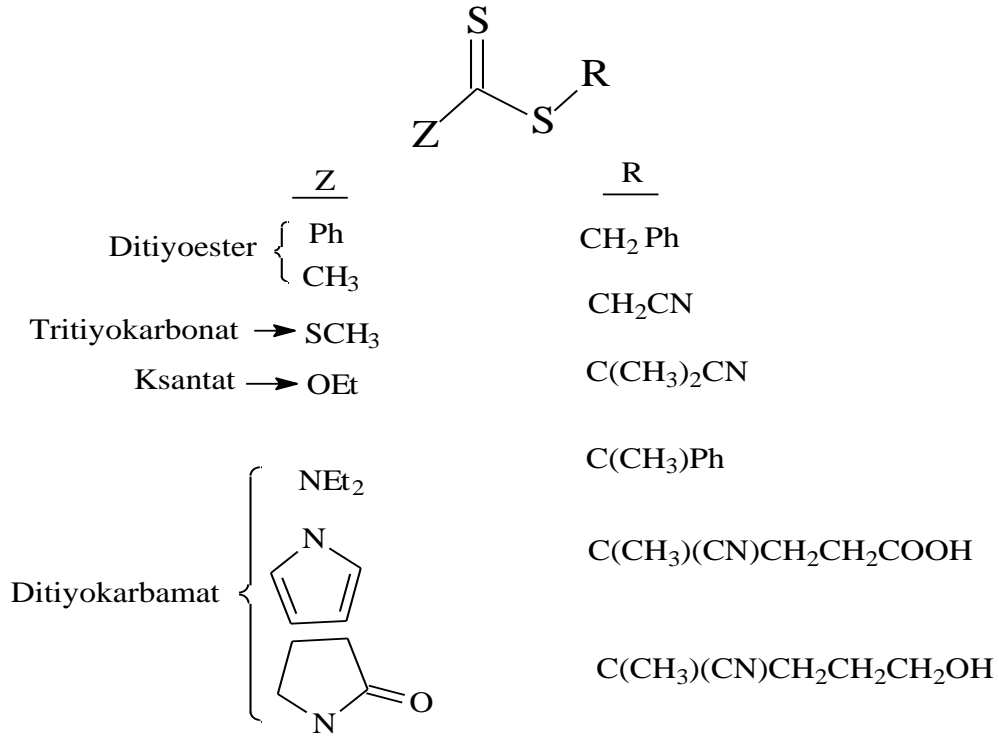
Sentezlenen makromolekülün son uç grubu CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Bu grupların farklı formlarının RAFT üzerindeki etkileri incelenmiştir (42,50).

Ditiyoester, tritiyokarbonatlar ve bazı aromatik ditiyokarbamatlar gibi ditiyokarbonil bileşikleri RAFT yönteminde zincir transfer maddesi olarak kullanılır. Şekil 6'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 sağlayan radikal, homolitik olarak ayrışan bir gruptur.



Z = aril, alkil, NR<sub>2</sub>, OR, SR

R = Homolitik ayrışan grup

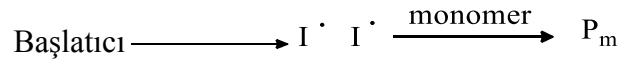


**Şekil 9.** Zincir transfer maddesinin genel yapısı

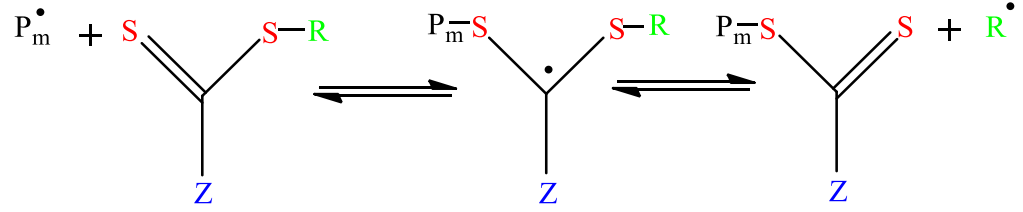
RAFT için kullanılan ayrışan R grubu genellikle,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$ ,  $-\text{CH}_2(\text{Ph})\text{COOH}$ , gibi gruplar olabilmektedir. R grubunun ayrışabilirliği kararlılığın ve  $\text{R}\cdot$  radikallerinin artışıyla artar. Örneğin,  $\text{CH}_3$  çok zayıf ve  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$  de çok iyi derecede homolitik ayrışan bir gruptur. Bir diğer etkin zincir transfer maddesi ksantatlardır. Özellikle stiren, alkil akrilatlar ve vinil asetatın serbest radikal polimerizasyonu için kullanılır. Bu teknik, aynı zamanda akrilik asit ve akrilamid monomer birimlerine sahip iyi-tanımlanmış kopolimerlerin sentezinde de başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. RAFT yöntemi kontrollü radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi zor olan (met)akrilik asitler, akrilamidler ve vinil asetat gibi değişik monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılabilir. Oldukça geniş polimerizasyon şartları kullanılabilir.  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda, birçok farklı çözücü ile (su da olabilir) ve kütle (bulk), emülsiyon ve süspansiyon gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir (40).

Rizzardo ve ekibi tarafından önerilen RAFT mekanizması Şekil 10'de verilmektedir (19). 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 ayrışmalı (addition-fragmentation) proses ile oluşturmaktadır (2.Basamak). Oluşan 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 ayrışmalı ve katımlı proses ile yer değiştirmektedir (4. Basamak). CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin aynı hızda büyümesini ve dolayısı ile aynı boyda olmasını sağlamaktadır (14,15,37,122).

1. Başlama



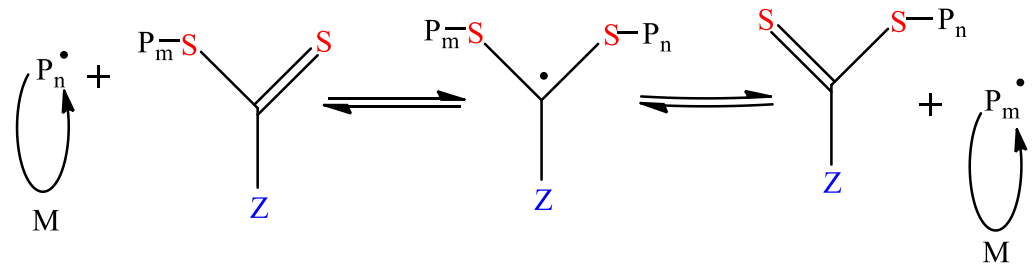
2. Tersinir Zincir Transferi



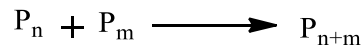
3. Yeniden başlama



4. Dengeleme

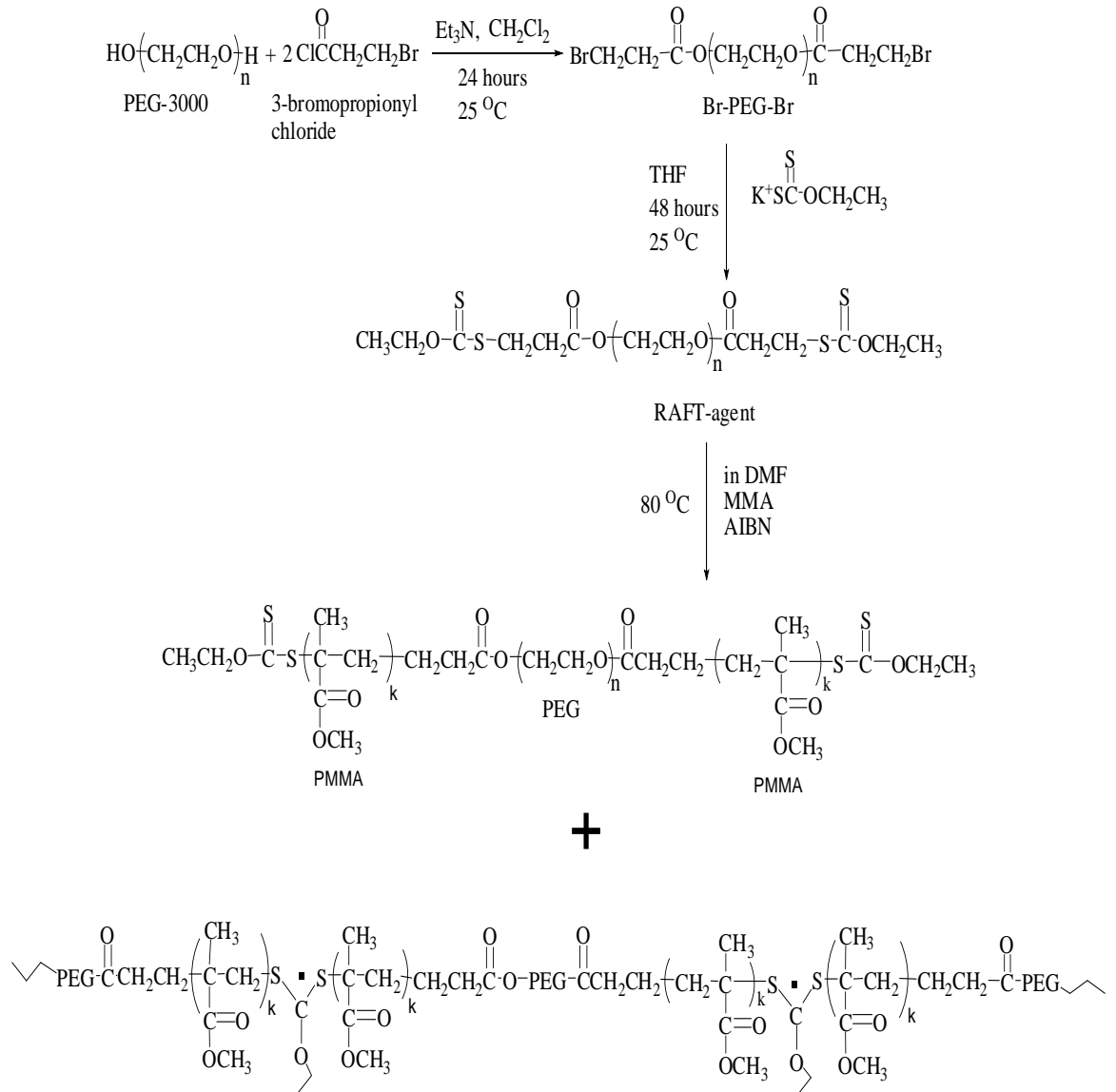


5. Sonlanma



Şekil 10. RAFT Polimerizasyon Mekanizması.

Öztürk ve çalışma arkadaşları (2010), şekilde görüldüğü gibi 3-bromopropionil klorür'ün PEG-3000 ile reaksiyonuyla Br-PEG-Br sentezlemeyi başardıktan sonra Br-PEG-Br ve RAFT ajanı olarak alınan potasyum etilksantatın reaksiyonuyla macro-RAFT ajanını sentezleyerek RAFT yöntemiyle polietilen glikol ve metil metakrilat'ın üç kollu blok kopolimerlerini P(MMA-*b*-PEG-*b*-MMA) sentezlediler (51). Reaksiyon mekanizması Şekil 11'deki gibidir.



**Şekil 11.** P(MMA-*b*-PEG-*b*-MMA) üç kollu blok kopolimerlerin RAFT yöntemi ile sentezi

## 1.5. “CLICK” KİMYASI

### 1.5.1. “Click” Kimyasının Gelişim Süreci

“Click” kimyası 2001 yılında K. Barry Sharpless tarafından tanımlanan bir kavramdır (52). Genelde “click” reaksiyonu olarak bilinen alkin-azid sikloadisyon, yoğun molekül / makromolekül birikmesi istismar edilmiş ve biyoloji başta olmak üzere uygulamalar için çeşitli nanomateryallerin tasarımında muazzam bir potansiyel ortaya koymuştur (53). Bu reaksiyon kovalent molekülleri bağlamak için en yaygın ve güvenilir yöntemlerden biri haline gelmiştir. Nanomalzemeler, biyoloji, kimya, ilaç kimyası ve tıbbi kimya olmak üzere çeşitli disiplinlerde uygulamaları bulunur (52,54-59). Terminal alkinler ile azidlerin 1,3-dipolar Huisgen siklokatılma reaksiyonu (HDC) 1963 yılında keşfedilmesine rağmen, bakır katalizliğinde Huisgen reaksiyonu (CuAAC) son on yılda giderek popüler hale gelmiştir (60-61). Bunun nedenlerinden bazıları, geleneksel 1,3-dipolar Huisgen siklo katılmanın yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi (60-62) ve Huisgen’in 1,3-dipolar halkalanmasının katalizsiz ortamda gerçekleştiği için genellikle yavaş bir reaksiyon olmasıdır (52). “Click” tipi reaksiyonlarının geniş kullanım alanlarına sahip olacak atılımı yapması ise, Huisgen prosesinin çeşitli metal katalizleri (Ru, Ni, Pt, Pd ve Cu(I)) yardımıyla önemli ölçüde hızlandırılması ve verimli hale getirilmesi (verim > % 95) sağlanmıştır. Bu amaçla kullanılan en yaygın katalizör Cu(I)’ dir. Sharpless tipi “click” reaksiyonu metal kataliz varlığında uç grup C-C üçlü bağ, C-N bağları, alkil-  
aril-  
sülfonil-azid fonksiyonellere arasında gerçekleşerek ve ilgili fonksiyonellere bağlı olarak 1,2,3-triazole, tetrazole veya 1,2-oksazol oluşumuna neden olur. “Click” kimyası adı altında toplanan bu reaksiyonlar 20 kcal/mol’ lük düşük termodinamik entalpileriyle tanımlanır ve bu düşük enerji değeri reaksiyonların yüksek verimle, basit reaksiyon koşullarında, kısa süre içerisinde yüksek seçicilikle gerçekleşmesine sebep olur (62). CuAAC reaksiyonu su, etanol, tert-bütül alkol vb. gibi çeşitli çözücüler içinde gerçekleştirilebilir (63). Bu kavram başlangıçta ilaç geliştirilmesi için kullanıldı (52).

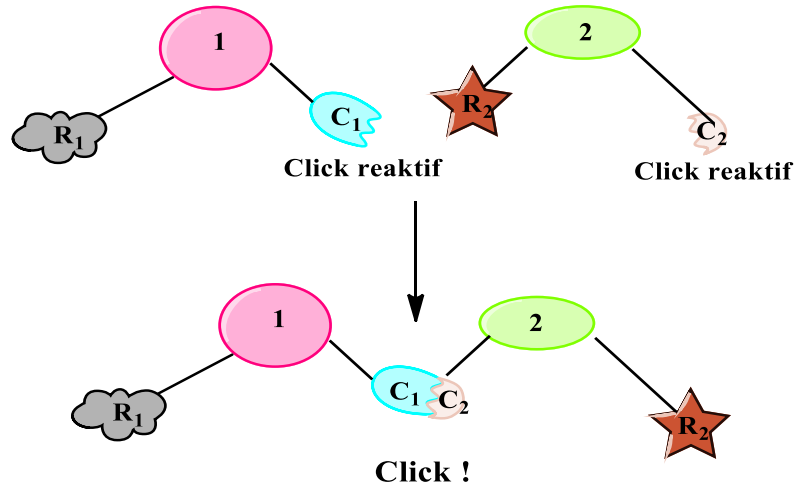


### 1.5.2. “Click” Kimyasının Özellikleri

“Click” kimyası reaksiyonu Huisgen reaksiyonu olarak bilinmektedir. Son yıllarda sıkça gündeme gelen, temelleri 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları (52) tarafından sağlamaştırılan “click” kimyası organik sentez dünyasına yeni bir yaklaşım getirmiştir. Bu reaksiyon hızlı, güvenilir ve seçici kimyasal reaksiyonlara dayanan basit elementlerden kompleks organik yapılar oluşturmak için etkili bir stratejidir (64).“Click” kimyası reaksiyon özellikleri genel olarak aşağıdaki gibidir;

1. İstenilen ürünler çok yüksek kimyasal verim verir.
2. Hazır basit yapı bloklarının kombinasyonunu sağlar.
3. Hemen hemen hiç yan ürün üretmemektedir.
4. Kromatografik olmayan yöntemlerle basit ürün izolasyonu sağlar.
5. Reaksiyon hem su içinde hem de organik çözücüler içerisinde ilerler.

Bu kriterleri yerine gelen reaksiyonlar bir dizi olsa da 1,3-dipolar Huisgen [3+2] azidler ve alkinlerin siklokatılma reaksiyonu önde olarak ortaya çıkmıştır. Genel olarak 1,2,3-triazol halkası oksitlenmiş veya indirgenmiş değildir (65,66). “Click” reaksiyonu aşağıdaki şekil 12’ de verilmiştir (57).



Şekil 12. “Click” reaksiyonun gösterimi.

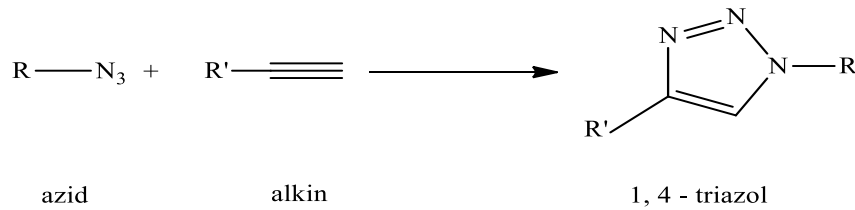
Bu reaksiyon sistemiyle örneğin, tekrar kristalleştirme veya kolon kromatografisi gibi yeniden saflaştırmaya ihtiyaç duymadan hemen hemen %100 verimle istenen ürün elde edilir. Böylece bu metodoloji çevre dostu bir reaksiyondur (65,66). Bu heyecan verici konsept mükemmel moleküler biyoloji, ilaç tasarımı, biyoteknoloji, kimya makromoleküler veya malzeme bilimi gibi farklı araştırma alanlarında çalışan modern bilim adamlarının ihtiyaçlarına cevap niteliğindedir (52). Buna göre Hüsgen “Click” tipi reaksiyonlarının kullanılmasıyla ilgili polimer bilimi alanında birçok rapor verilmiştir. Bu yöntemle Yıldız (star), petek (comb), fırça (brush), kurtçuk (worm), blok, aşı (graft) kopolimerleri ve fonksiyonel polimerler elde edilmiştir (67). “Click” kimya reaksiyonları 4-11 pH aralığında gerçekleşir ve herhangi bir özel tampon, asit ya da baz ilave etmek gerekli değildir (68).

### 1.5.3. “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

Reaksiyon özelliğine göre “Click” reaksiyonunun aşağıdaki gibi beş ana sınıfı belirlenmiştir (69).

#### 1.5.3.1. Halka Katılmaları

Bu reaksiyonda azidler siklik bir ürün yani triazol elde etmek için alkin ile reaksiyona girer. Reaksiyon Hüsgen 1,3-dipolar siklokatılma ve Diels-Alder reaksiyonu olarak iki tipe ayrılmıştır (70,71). Uç alkin ve azide ait Hüsgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu şekil 13’de verilmiştir.

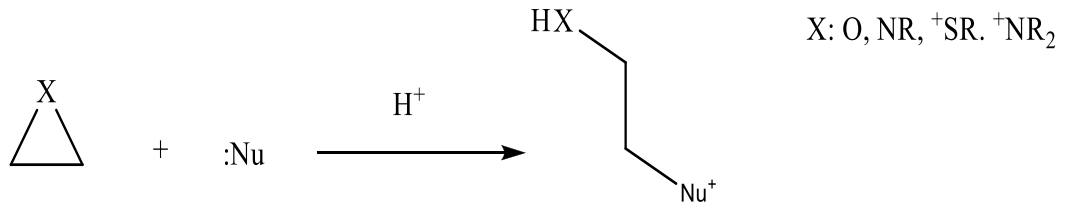


**Şekil 13.** Uç alkin ve azide ait Hüsgen 1,3-dipolar siklokatılma

### 1.5.3.2. Nükleofilik Halka Açılması

Bu reaksiyon aziridinler, epoksitler, siklik sülfatlar, aziridinyum iyonları vb. gibi gergin heterosiklik elektrofillerin açılması anlamına gelir (72). Bu heterosikliklerin “click” reaksiyonu için en yaygın substratları epoksi ve aziridinlerdir ve onların regioselektif halka açılımı çeşitli bileşiklerin oluşumu için çok kullanılır.

Halka açılmalı üç elemanlı heterosiklikler genellikle gergin enerji salınımı ile kolaylaştırılır ve bu bileşikler yaylı elektrofiller olarak adlandırılırlar. Oksiran ve aziridin nükleofilik halka açılımı reaksiyonu çok verimlidir. Regioselektif ve stereospesifik özellikleriyle “click” reaksiyonun gerekliliklerini yerine getirir (72). Nükleofilik halka açılması reaksiyonu şekil 14’de verilmiştir.

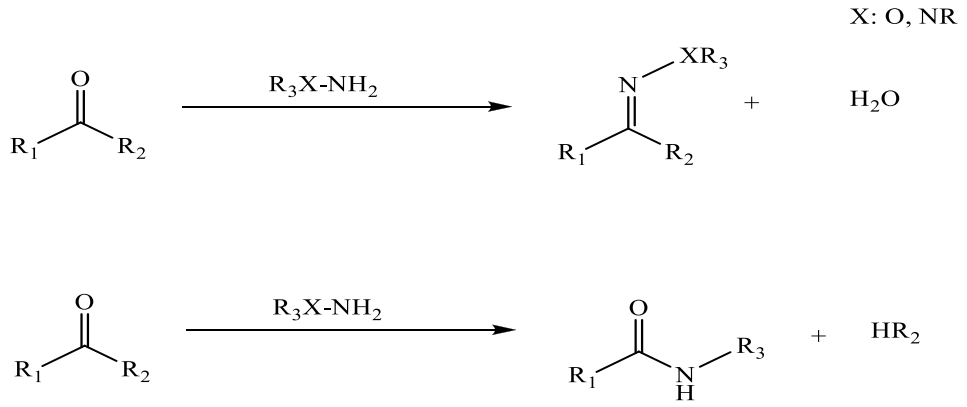


**Şekil 14.** Nükleofilik halka açılması

### 1.5.3.3. Karbonil Kimyası

Aldol tipi olmayan karbonil kimyası üreler, tioüreler, hidrazonlar, oksimler, eterler, amidler, aromatik heterosikliler vb. olarak formasyonların örneklerini içerir. Bu örneklerin reaksiyona girmesi kolay ve yüksek termodinamikde itici güce sahiptirler, bu yüzden “click” reaksiyonu olarak adlandırılırlar.

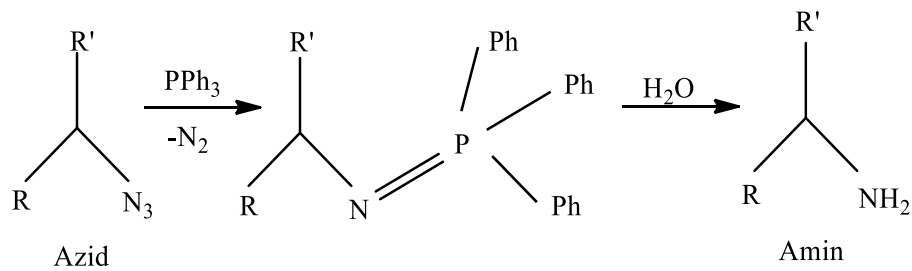
Aldol tipi karbonil reaksiyonlar genellikle düşük termodinamik güce sahiptir. Dolayısıyla reaksiyon süreleri daha uzundur ve yan ürün oluştururlar. Bu nedenle bu reaksiyonlar “click” reaksiyonları olarak kabul edilmezler (70,72). Non-aldol karbonil kimyası reaksiyonları aşağıdaki şekil 15’de verilmiştir.



**Şekil 15.** Non-aldol karbonil kimyası

#### 1.5.3.4. Staudinger Reaksiyonu

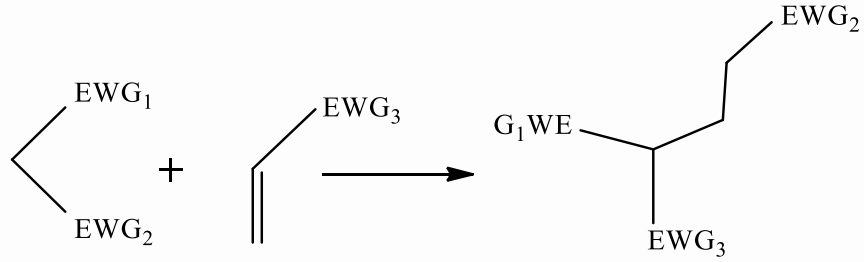
Azidler hidrojenasyon ile aminlere dönüştürülebilir. Staudinger reaksiyonunun diğer olasılığı çok hafif azid azaltılmasıdır. Bir çok çeşit kolayca azid hazırlama reaksiyonu olduğu gibi Staudinger reaksiyonu  $\text{N}_3$ ·den septon olarak  $\text{NH}_2$  kullanımını mümkün kılar (73-75). Staudinger reaksiyonu şekil 16’da gösterilmiştir.



**Şekil 16.** Staudinger reaksiyonu

### 1.5.3.5. Michael Katılma Reaksiyonu

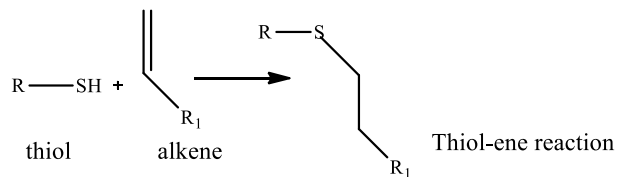
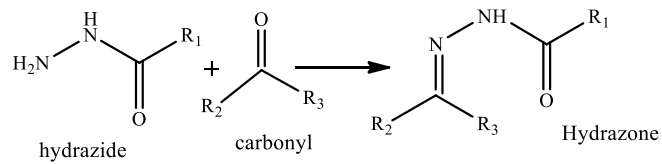
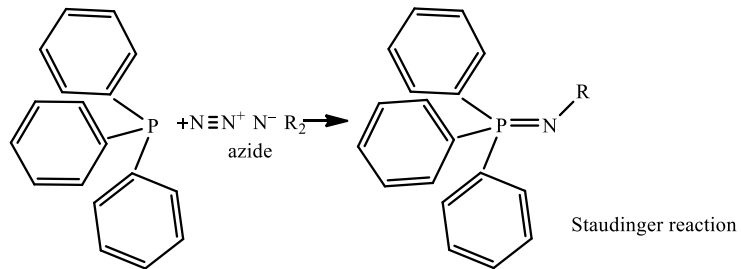
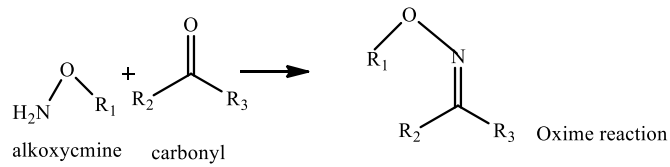
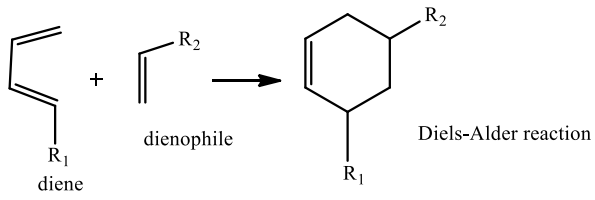
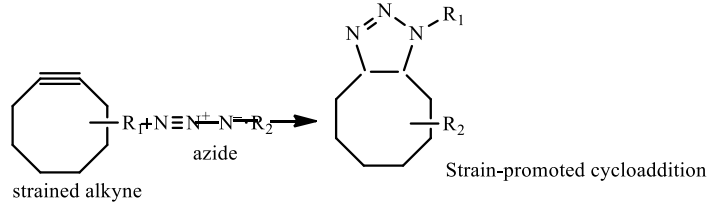
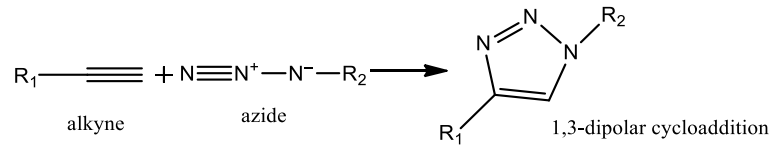
Michael'in katılma reaksiyonu karbanyonun nükleofil katılmasıdır veya  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil bileşiğe nükleofildir. O bileşik katılmanın en büyük sınıfına aittir. Bu C-C bağlar için hafif oluşum en sık kullanılabilir metodlardan birisidir (75,76). Michael Katılma Reaksiyonu şekil 17'de gösterilmiştir.



EWG:elektron çekici grup

Şekil 17. Michael Katılma Reaksiyonu

“Click” reaksiyonların iki farklı türde sıralı performans, örneğin bir Diels-Alder sikloadisyonu ardından Hüsgen sikloadisyon, bir çift “Click”reaksiyonu olarak adlandırılır olmuştur (76). “Click”reaksiyonlarının toplu şekli aşağıdaki şekil 18'deki gibidir.



Şekil 18. “Click” reaksiyonlarının toplu gösterimi.

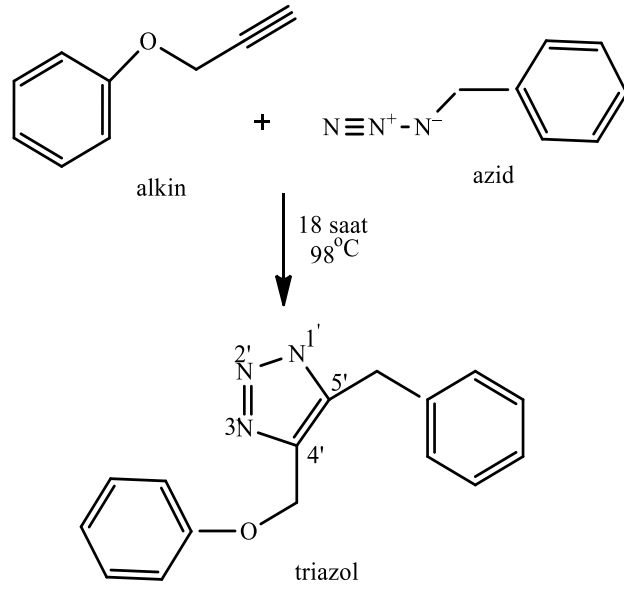
#### **1.5.4. Hüsgen 1, 3-Dipolar Siklo Katılma**

1,3-Dipolar siklo katılma (Hüsgen reaksiyonları) için beş elemanlı heterosiklerin hazırlanması, Azidocumulenes üzerinde yaptığı çalışmalar sırasında, L'abbé'nin 1984 yılında ilk bakır (I) katalizliğinde [3+2] siklo katılma reaksiyonuyla gözlemlendi (77). Bununla birlikte bu tepkimeyi Sharpless ve Meldal birbirinden bağımsız olarak 1,2,3-triazollerini vermek üzere azidler ve terminal alkinlerin siklo katılmaları için bakır (I) 'in katalizör olarak etkinliğini bildirmişlerdi ve bu reaksiyon 2002' ye kadar göz ardı edilmiştir. Olağanüstü bu koşullar altında reaksiyonlar klasik termal koşullar altında elde edilen bir rejyoizomerler karışımı ile tam tersi olarak bölge seçici 1,4-dipolar edilmiş triazoller oluşturulmuştur. Bu bakır katalizliğinde alkin azid siklokatılma (CuAAC) bugüne kadar geliştirilen en popüler "Click" reaksiyonu haline gelmiştir (78). Bu reaksiyon ayrıca üç sınıfa ayrılır:

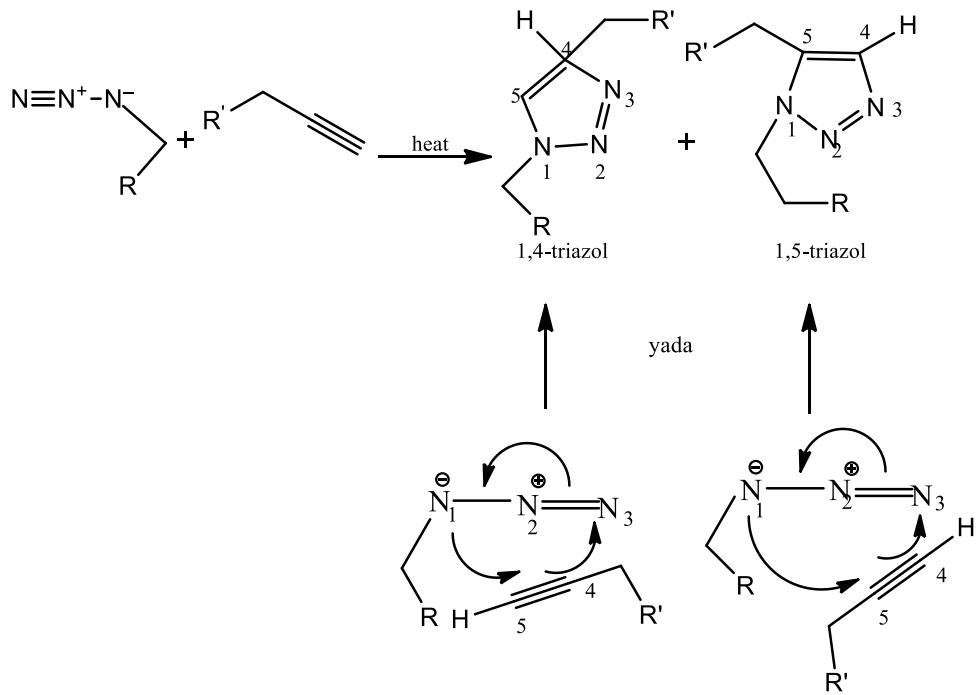
1. Termal katalizliğinde Huisgen reaksiyonu
2. Rutenyum katalizliğinde Huisgen reaksiyonu
3. Bakır katalizliğinde Huisgen reaksiyonu

##### **1.5.4.1. Termal Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu**

Bu reaksiyonda alkin ve azid ısı mevcudiyetinde triazol bir karışım elde etmek için reaksiyona girer (79).Termal siklokatılma bir karışım elde etmek için bilinen günler düzeyinde reaksiyon sürelerinden sonra 1,4 ve 1,5 -triazol ürünleri hemen hemen 1:1 karışımı ile sonuçlanır ve bu reaksiyon 120 °C çevresinde sıcaklıklarda gerçekleştirilir (52). Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu şekil 19'da ve mekanizması şekil 20'de gösterilmektedir.



Şekil 19. Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu (85).

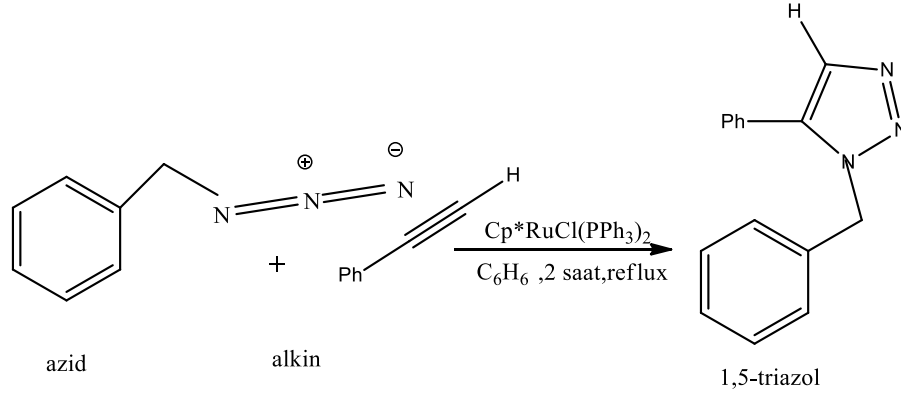


Şekil 20. Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyon mekanizması (85).



#### 1.5.4.2. Rutenyum Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu

Rutenyum katalizli 1,3-dipolar azit-alkin siklo katılma (RuAAC) reaksiyonunda sadece ürün olarak 1,5-triazol elde edilir. CuAAC'de sadece termal alkin reaksiyona girer (57). RuAAC da ise CuAAC'nin aksine son ve orta alkine katılabilir. Birçok Rutenyum kompleksi çalışıldı, fakat Cp\*RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve benzerleri en iyi sonuçları verdi (80). Rutenyum Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu şekil 21'de gösterilmiştir.

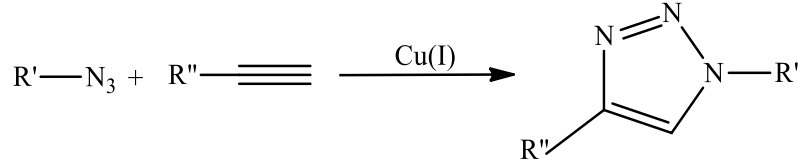


Şekil 21. Rutenyum katalizörlü “Click” reaksiyonunda 1,5-triazol oluşumu (85).

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

Terminal alkinler ile organik azidlerin 1,3-dipolar Huisgen siklokatılma reaksiyonu (CuAAC) 1963 yılında keşfedilmesine rağmen, son on yılda giderek popüler hale gelmiştir. Bunun nedenlerinden biri geleneksel 1,3-dipolar Huisgen siklokatılmanın yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir (60,61). Bu reaksiyon organik azid ve termal alkinlerin birleşmesiyle 1,2,3-triazollerin 1,4-regioizomerini oluşturur. Bugüne kadar en iyi “Click” reaksiyonlarından biri olan CuAAC'nin termal kataliz üzerinde Huisgen reaksiyonuna göre çok verimli, destek grup gerektirmeyen reaksiyon oranını 10<sup>6</sup> yükselterek sonuçlanan reaksiyonlar elde edildi (61,79). Geniş bir sıcaklık aralığı üzerinde başarılı fonksiyonel grupların 4-12 arasında pH aralığı ve zira sulu şartlara hassas geniş bir yelpazede tahammül vardır (63). CuAAC reaksiyonu su, etanol ya da tert-bütül alkol gibi çeşitli çözücüler içinde gerçekleştirilebilir (81). Saf ürünler kromatografi ve kristallendirmeye gerek kalmadan basit bir süzme veya ekstraksiyon ile izole edilebilir (63).

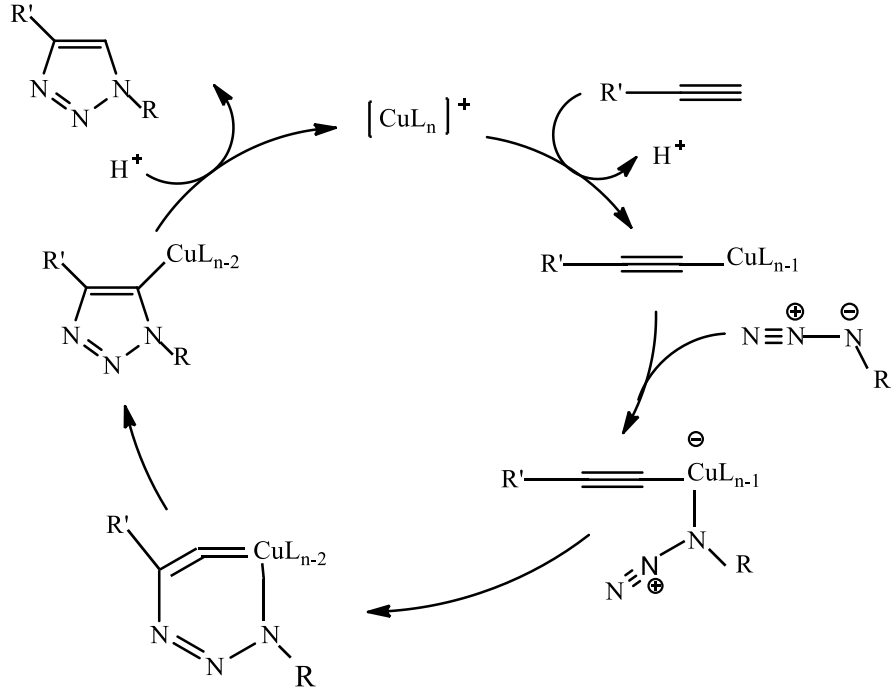
CuAAC reaksiyonun diğer avantajları fizyolojik koşullar altında peptidler, proteinler, nükleik asitler, polisakkaritler gibi fonksiyonel biyomolekülleri etiketlemeden etkinliğini sağlamasıdır ve kemo-seçicilik içermesidir (79). Cu(I) katalizörlüğünde terminal alkinler ve azidlerin huişgen 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonu şekil 22’de gösterilmiştir.



**Şekil 22.** Bakır (I) katalizörlü ‘‘Click’’ reaksiyonunda 1,4-triazol oluşumu.

#### 1.5.4.3.1.Cu(I) Katalize- Huisgen Reaksiyonu Mekanizması

Genel olarak siklokatılma ile uyumlu bir devam mekanizmasıdır (82). Aktif Cu(I) katalizörü Cu(I) veya Cu(II) tuzlarını azaltma maddesi olarak sodyum askorbat kullanılmıştır. Sodyum askorbatın biraz fazla miktarda eklenmesi oksidatif homo bağlanma ürünlerinin oluşumunu engeller (63). Azid ve alkin grupları aynı zamanda en az ilk işlevselleştirme aşamasında ya da koruyucu kimya gerektiren farklı moleküllere kolayca eklenebilir (64). HDC Reaksiyon için aktif bir katalizör oluşturmak için bir dizi yöntem mevcuttur (83). Reaksiyonun önemli bir görünümü bakır (I) (katalitik olarak) aktif türlerin kaynağı ile ilgilidir. Standart katalitik sistem kullanan bakır (II) tuzları (örneğin, bakır sülfat pentahidrat veya bakır asetat), sodyum askorbat ya da metalik bakır gibi bir indirgeme maddesinin varlığında gerçekleştirilir (84). Daha iyi bakır esaslı katalizörlerin gelişmi halen devam etmektedir. Örneğin, çok yakın zamanda kömür bakır triazol oluşumu için basit, pahalı olmayan ve etkili bir heterojen katalizör halinde geliştirilmiştir (85). Azidlerden ve alkinlerin huişgen 1,3-dipolar sikloadisyonu mekanizması şekil 23’de gösterilmiştir.



**Şekil 23.** Azidlerden ve Alkinlerin Hüsgen 1,3-dipolar sikloadisyonu Mekanizması.

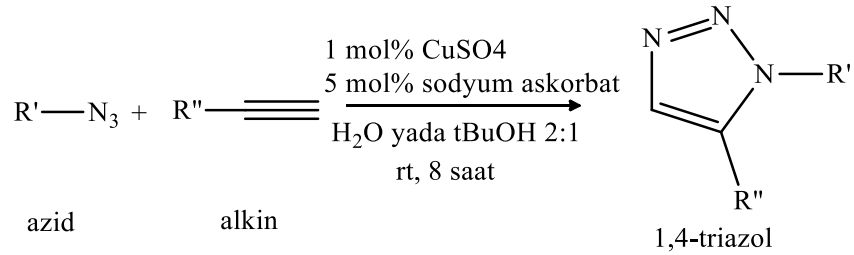
Bu mekanizmada ilk olarak baz varlığında son hidrojen en asidik hale gelir, proton verir ve bakır grubu bakır asetilidin oluşumunu başlatır (64). Bir bakır atomu asetilide bağlanmayla görevliken diğer bakır atomu azid aktivasyonu ile görevlidir. Merkez atomdaki elektronlarla beraber azotuda koordine eder. Ligandlar kararsız ve zayıf koordine şekilde çalışır. Azid bir ligandla yer değiştirir, böylelikle bakır-azid-asetilid kompleksi oluşturur. Bu noktada halkalanma meydana gelir, burada protonlaşma takip eder. Protonlaşma kaynağı hidrojen olur. Hidrojende terminal asetilidden bazla beraber çekilir. Ürün ayrışım ile olur ve katalizör ligand kompleksi daha sonraki reaksiyonlar için tekrardan oluşur (85). Bu işlem için engel katalizlenmemiş reaksiyon için olandan oldukça düşük olduğu hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında hesaplanan oran  $1 \text{ s}^{-1}$  oldukça makuldür (63).

CuAAC reaksiyonu için aşağıdaki elemanlar gereklidir;

## 1. Bakır [CuCl] türü

Cu(I) türleri CuAAC kompleksinde hızlandırıcı kompleks olarak da bilinir ve reaksiyonda aşağıdaki yollardan biri ile kaynağından üretilir.

- a) Bir Cu bileşik indirgeme maddesi sodyumaskorbat varlığında reaksiyona eklenir. Bakır (+2)'den (+1)'e oksidasyon durumuna indirger. Cu(I) türü oluşturma avantajları bu şekilde reaksiyonda gerekli olan bazı emilsiyonudur ve de indirgenme maddesi varlığında O<sub>2</sub>'yi indirger buda sistemde bulunabilir, yoksa O<sub>2</sub> varlığı Cu(I)'den Cu(II)'ye oksidasyon yapar. Buda reaksiyonu sekteye uğratar ve verimi düşürür. En yaygın kullanılan Cu bileşiği CuSO<sub>4</sub>. CuAAC reaksiyonunda Cu (I) 'in oluşumu şekil 24'de verilmiştir (85).

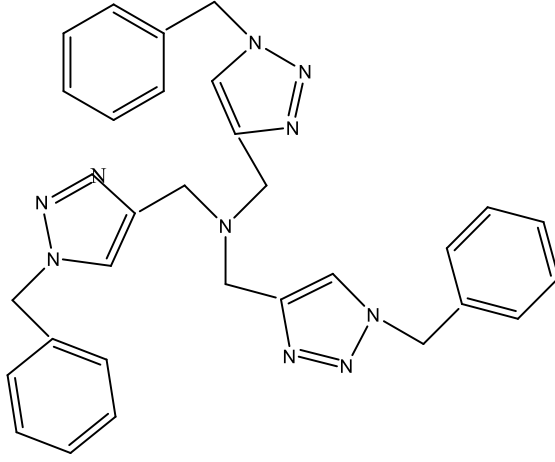


**Şekil 24.** CuAAC reaksiyonunda Cu (I) 'in oluşumu (85).

Bakırın iyot, brom ve klor gibi bakır tuzları kullanılabilir. Burada çözünürlük bir problemdir. Ancak reaksiyonu ya yüksek sıcaklıklara çıkararak yada aminli ortama taşıyarak aşılabilir (86,87).

## 2. Ligandlar

Ligandlar Cu(I)'i örneğin tris-(benzyltriazolylmethyl) amin (TBTA) gibi sıvı çözücülerde katalize eder ve stabilize reaksiyon sonuçlarını yükseltmede etkilidir. Şekil 25'de TBTA'nın şekli gösterilmiştir.

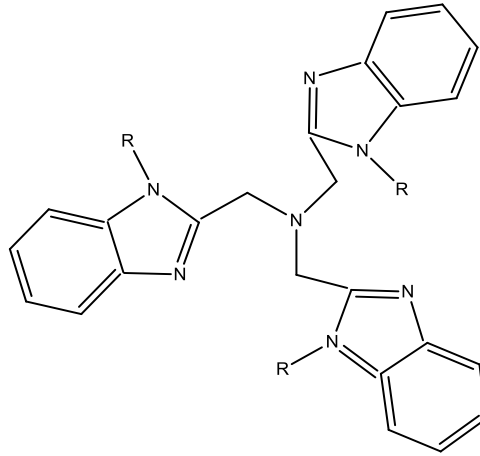


**Şekil 25.** tris-(benzyltriaazolylmethyl)amine (85).

Finn ve çalışma arkadaşları tris-(2-benzimidazolylmethyl)amin'in Cu kataliz eden azid-alkin siklo katılma reaksiyonunda ligand hızlandırmada en gelecek vadeden aile olduğunu gösterdi. Bu tripodal benzimidolde türevleri verim oranında önemli ilerleme vermiştir. Tris-(2-benzimidazolylmethyl)amin şekil 26'da gösterilmiştir.

Bir ligand varlığı aşağıdaki avantajlara sahiptir;

- Bakır iyonunun tepkimeye girerek yıkımı ve yan ürün, oluşumunu engeller.
- Cu(I) türünü Cu(II) türüne oksidasyonunu engeller.
- Proton alıcısı olarak iş görür.



**Şekil 26.** tris-(2-benzimidazolylmethyl)amin(85).

### 3. Çözücüler

- a) Kutuplu protonsuz çözücüler THF, DMSO, DMF ve asetonitril.
- b) Kutupsuz protonsuz çözücü toluen .
- c) Temiz çözücü (su) veya karışık çözücüler.
- d) Bir miktar karıştırılabilir organik çözücüler; alkol, aseton, DMSO, DMF (81,88).

### 4. Baz

Sık kullanılan katalitik sistemlerdeki amino bazlar (trietylamin (TEA), 2,6-lutidin, N, N-diizopropiletilamin (DIPEA), N,N,N',N',N'' pentametiltiltetraamin (PMDETA), Hekzametiletetramin (HMTETA), tris [(2-piridil) - metil] amin (TPMA), tris [(2-dimetilamino) etil] amin (Me6TREN), 2,2'-bipiridin(bpy), 2,2':2'6''-terpiridin (TPY), amonyumtuzları (mono ve çok değerlikli triazoller) değil, aynı zamanda fosfinler, tris (karboksietil) ve fosfin gibidir (89).

### 1.5.5. “Click” Kimyasının Uygulamaları ve Sonuçların Geleceği

2000 yılında küresel tüketimi 8 milyon ton civarında olan Poliüretan, sentetik polimerler dünya pazarında önemli bir yere sahip olan yüksek performanslı çok yönlü bir plastiktir. Bunlar bina ısı yalıtımı, ahşap yerine koyma veya kaplamalar gibi hemen hemen tüm günlük yaşam yönlerini kapsamaktadır. Poliüretan geleneksel oligomerik poliöl ve bir diizosiyanatın reaksiyona sokulması ile hazırlanabilir. İzosiyanat bileşeni daima petrokimya besleme stokları elde edilirken, poliöl bileşeni biyobazlı kaynaklardan gelebilir. Bitkisel yağ bazlı polioller, hint yağı dışında kimyasal olarak poliüretan üretim ihtiyaçlarını karşılamak için değiştirilmesi gerekir ve çeşitli yağlar sentezlenir. Trans esterleştirme ve epoksileştirilme önceden endüstriyel olarak margarin kimyasallardan poliollerin üretimi için kullanılmaktadır. Tiol-en reaksiyon başka bir temsil fonksiyonelleştirilmesi için ilginç araç olarak doymamış bitkisel yağlardır. Nitekim bu “click” kimya reaksiyonu fotokimyasal veya termal başlatılmasını oksijen inhibisyonuna duyarsızlık, iddiasız sentez koşulları sayesinde tanır ve temel saflaştırma prosedürleri ile yüksek verimlere yol açar. “Click” kimya K. Barry Sharpless tarafından Scripps Araştırma Enstitüsüne tanımlanan kimyasal felsefesi ile birlikte küçük birimleri katılarak hızlı ve güvenilir maddeleri üretmek için bu özel kimya açıklanır. Bu doğa da küçük modüler birimler katılarak maddeler üretir gerçeğinden esinlenilmiştir.

“Click” kimyanın yaygın uygulamaları vardır ve bunlardan bazıları şunlardır (64):

1. 1, 4-ikame edilmiş triazoller hazırlayıcı organik sentez.
2. Triazoller peptid fonksiyonunun düzenlenmesi.
3. Doğal ürünler ve ilaç modifikasyonu.
4. İlaç keşfi.
5. Triazol ligasyon ile DNA ve nükleotidlerin modifikasyonu.
6. Supramoleküler kimya: Kaliksarenler, Rotaksanlar ve Katenanlar.
7. Dendrimer tasarımı.
8. Polimerler.
9. Malzeme bilimi.
10. Nanoteknoloji.
11. Biyokonjugasyon (64).

### **1.5.6. “Click” Kimyasının Uygulama Alanları**

CuAAC ile yapılan sayısız uygulamaya tam bir bakış vermek bu tez kapsamında imkansız olurdu. Genel olarak “click” kimya uygulama alanlarıyla ilgili üç kategoride açıklayıcı örneklerle özetlenmiştir; biyokonjugasyon, ilaç biliminde ve malzeme biliminde uygulamaları.

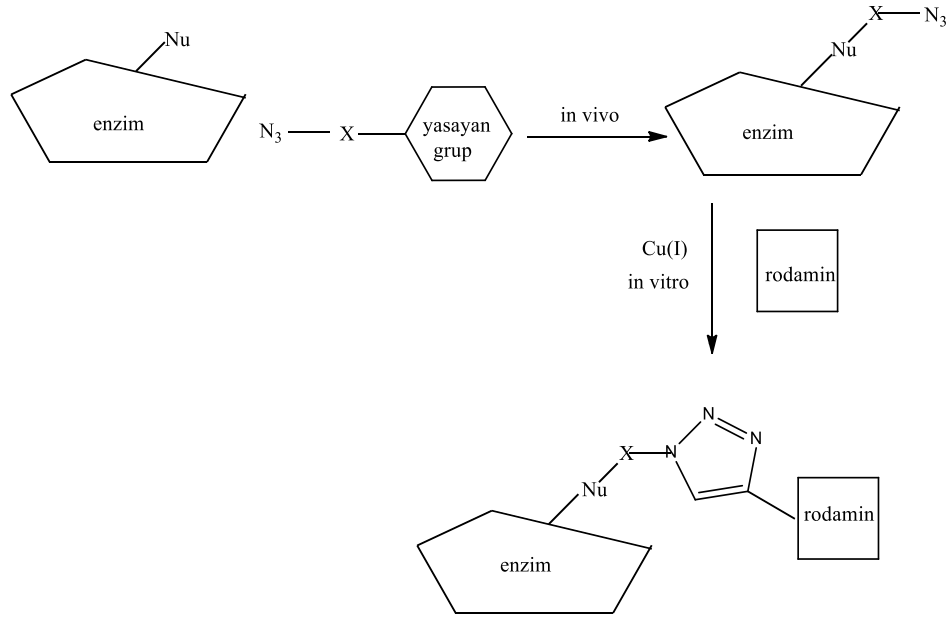
#### **1.5.6.1. “Click” Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması**

Biyokonjugasyon yaklaşımında biyolojiyle kimya bağlantılı olarak kabul edilebilir (63). Biyokonjugasyon sentetik moleküller ile biyomoleküllerin birbirine bağlı olduğu veya biyolojik hedefe bağlı olduğu bir süreçtir (82). Biyokonjugasyon için kullanılan reaksiyon için esas mücadele in vitro hem de in vivo olarak yapılmasıdır. Bu tür ortamlarda reaksiyon substratlar genellikle son derece düşük konsantrasyonlarda var olan, diğer işlevselleştirilmiş türlerin çeşitli iki malzemenin arasında bir araya getirilmeli ve selektif bir şekilde tepki edilmesi mümkün olmalıdır. CuAAC biyomoleküllerin in vitro etiketleme için ideal özelliklerinin hepsine sahiptir. Bu reaksiyon sulu çözelti ve fizyolojik pH'da yürütülür. CuAAC biyolojik moleküllerin etiketlemesi yüksek seçicilik ile oluşur. CuAAC'nin avantajı azid / alkin in vivo dahil etmek için bilinen teknikler, hücre yapılarında biyolojik yapı taşlarının değiştirilmiş olmasıdır (90). Örneğin, E. Coli Suşu Tirrell grup bir metiyonin oksotrofik kullanılarak proteinler içine azid veya alkin içeren doğal olmayan amino asitler birleştirmek için bir yöntem geliştirdi (91). İlerleme çok sayıda proteinler, peptitler, oligonükleotitler, şekerler etiketleme ve CuAAC kullanarak canlı organizmalarda yapılmıştır. CuAAC biyokonjugasyon ilk örnekleri arasında sağlam börtülce mozaik virüs parçacıkları (CMPVs) başarılı bir şekilde flüoresan etiketleme yapıldı (92). Virüs kapsidlerinin 60 azido grupları ile modifiye edilebilir ve optimize edilmiş koşullar altında 60 grup CuAAC bir floresan alkin ile etiketlenmiş olabilir.

Biyokonjugasyon da faaliyet bazlı protein profili (ABPP) içinde yaygın olarak uygulanan bir tekniktir (93). ABPP ilgi konusu proteinleri etiketlenecek yere yönlendiren ve problemler kullanılarak kompleks proteomlarda protein seviyelerinin izlenmesi için olanak sağlayan bir yöntemdir. Teknik nicel değerlendirilmesi ve çok



kompleks protein örneklerin düzeylerinin karşılaştırılması için kimyasal yöntemlerden yararlanarak küçük prob moleküler sentezlenir. Küçük problemler hedeflenen enzim ve kimyasal olarak saptanması için bir etikete kovalent bağlanması için izin veren bir işlevsel grup içerir (94). Geleneksel ABPP'nin etiketli gittiği hücreler homojenize olması gerekmektedir. Bu homojenleştirme tekniğinde değerli bilgilerin büyük bir potansiyel kaybı yoktur. Neyse ki, CuAAC uygulama küçük azido raportör etiketi *in vivo* olarak uygun proteinler hedef için kullanılabilir anlamına gelir. Bu uygun bir şekilde işlevselleştirilmiş raportör alkin ile bir "click" reaksiyonu vasıtasıyla daha sonra hücre homojenizasyon ve bulma izlemektedir (95). Aynı zamanda bu yöntemin canlı hayvan hücre kültürlerinde çalışması kanıtlanmıştır (96). Bu teknik, başarılı bir şekilde göğüs kanseri hücrelerinin çeşitli enzimlerinin aktivitesini karşılaştırmak için kullanılmıştır (95,97). Şekil 27'de CuAAC reaksiyonu kullanılarak ABPP'nin teknik temsili şeması gösterilmiştir.



**Şekil 27.** CuAAC reaksiyonu kullanılarak ABPP'nin teknik temsili şeması.

Biyomedikal araştırmalar DNA nanomateryallerin sentezi için CuAAC'de kullanımı önemli olan etiketleme, DNA için çok değerli bir araç olduğu kanıtlanmıştır (96). CuAAC DNA yapısı ile değiştirilmiş nükleosidlerden

sokulmasıyla kolay postsentetik DNA değişimine olanak sağlar. “Click” kimya aynı zamanda, yüzeyler üzerine DNA hareketsiz DNA-protein konjugatları hazırlama, siklik ve dallı DNA yapılarını sentez DNA birden fazla ardışık etiketleme kolaylaştırmak için kullanılmıştır (98,99). Biyokonjugasyon için “click” kimyaya yeni örnekler her zaman ortaya çıkmaya devam edecektir (81,100), CuAAC uygulanması için kullanılan katalizörde bir sınırlama vardır. Bakır ve indirgeme maddelerinin mevcudiyeti hedef biyomoleküllerin bir bozulma geçirmesine neden olabilir (101).

#### **1.5.6.2. “Click” Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması**

CuAAC malzemeleri bilim adamları repertuarında ortak bir araç haline gelmiştir. Makromoleküler yapıların “click” kimya sentezinde paha biçilmez bir varlık haline gelmiştir. Tıbbi malzeme kimyada dendrimerler büyük sentetik moleküller düzenli dallanmış bir yapıya sahip uygulamalar sentezlenmesi ve saflaştırılması için zor olabilir. CuAAC tamamlanması için devam edebilir ve büyük aşırılıkları gerektirmeyen bu tür yapıların sentezi basitleştirdi (102). Zincirler sıralı “click” reaksiyonlar tarafından oluşturulan , aynı zamanda “click” reaksiyonları ile bir iskele bağlıdır.

CuAAC da supramoleküler kimyanın ve özellikle suda çözünür kaliksaren sentezine kaliksarenler yapı bloklarının sentezi uygulanmıştır. Kaliksaren suda çözünür gruplarının eklenmesi ile CuAAC tarafından kolaylaştırılmıştır (103). Rotaksanlar “click” kimya alanında iç içe moleküllere bir stokiyometrik altı metal şablon yolu olarak işlev gösterilmiştir. Bu fonksiyonelize rotaksanlar sentez için çok etkili bir yol olduğu kanıtlanmıştır (104).

Polimer bilimi güvenilir ve yüksek verimli tepkimeler gerektiren bir alan olduğu için CuAAC reaksiyon kullanımından çok yararlanılmıştır (105).“Click” reaksiyonu fonksiyonel gruba toleransı polimerler öncesi veya sonrası polimerizasyon içine işlevsellik katılması için ideal hale getirir (106). Düşük sıcaklıkta, ılımlı koşullar altında çapraz bağlar oluşturulması için bir kontrol aracı sağlayarak organojeller ve hidrojellerin sentezinde bulunmuştur (107). Biyolojik moleküller için gerekli şartlar ile uyumu göz önüne alındığında şekerler, proteinler ve peptidler de dahil olmak üzere yüzey biyomolekülleri bağlamak için güvenilir bir yol olduğu kanıtlanmıştır (108). Aynı zamanda bir yüzey mühendisliği tekniği baskı mikro-temas için bir

teknik haline gelmiştir (109). CuAAC tekniği malzeme biliminde uygulaması değerlendirildi ve çok detaylı tartışıldı (110).

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

Kimyada “Click” reaksiyonları ilk olarak ilaç keşfi amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Tahmin edilen belirli özelliklere sahip basit bileşikler büyük araştırmalar sonucu kanıtlanabilir (72). CuAAC basit bir yapı blokları büyük çeşitlilik ve yeni bileşiklerin büyük kütüphanelerini oluşturmak için izin veren basit bir bağlanma reaksiyonudur. Bu reaksiyon sulu çözelti içinde çalışması ve koruyucu gruplara gerek kalmadan çeşitli şekillerde işlevselleştirilmiş yapı bloklarının kullanımına elverişlidir. Bu şekilde yüksek verimli bir yöntem “click” kimya ile insanda bulunan R-1,3-fukosiltransferaz yeni bir inhibitörü nanomolar afinite ile bilinen ilk önleyicisi keşfine yol açmıştır (111). İnhibisyon aktivitesi çözeltilerden doğrudan elenmiştir ve birden fazla bulunduğu tespit edilmiştir.

“Click” kimyası da hedeflendirme sentezi (TGS) gibi bir yöntem doğurmuştur. TGS hedefi kendi ligandların sentezi ve seçiminde bir rol oynadığı ilaç keşfi şeklidir. Hedef diğer yapı blokları ile inkübe edilir ve uygun kombinasyonların mümkün olan en yüksek afiniteye sahip ligandları oluşturmak üzere birleştirilebilir. Bu bağların oluşumu geri dönüşümlü olduğunda kavramı dinamik birleştirici kimya sayılır (112). TGS kinetik kontrolü altında olduğu bir başka varyantı, sadece geri dönüşü olmayan bağlar oluşturur (113). Bu teknik aynı zamanda, HIV-1 proteaz ve karbonik anhidraz II yeni inhibitörleri bulmak için kullanılmıştır (114). “Click” kimyası da özellikle karbonhidrat sentezi alanında birçok karmaşık bileşiklere yeni yolları sağlayarak basitçe ilaç keşfine bir etkisi olmuştur (115).

### **1.5.7. “Click” Kimyasının Avantajları**

Genellikle sulu koşullarda oluşur ve bu nedenle hiç bir yan ürün vermezler. Kısa reaksiyon süresi, yüksek verim, yüksek saflık, maliyeti uygun etkili bir yöntem olan “click” reaksiyonunda hiçbir koruma grupları yoktur ve yapısal belirsizlikler olmadığı için gereksiz arıtmalar yapılmaz (70,116,117,118).

### **1.5.8. “Click” Kimyasının Dezavantajları**

Büyük dezavantajlarından biri alkin homo bağlanmadır. Alkinler yerine azid başka alkin ile reaksiyona girebilir. “Click” reaksiyonu etkin bir şekilde gerçekleşmesi için alkin ile azid bir alkil zincirin terminal pozisyonunda olmalıdır. Tornoe ve ark. sterik olarak engellenmiş bir azid daha yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun reaksiyon süreleri ile tepkimeye girmekte başarısız kaldığını buldular. Bazı “Click” kimya reaksiyonları vitroyla uyumlu olmayabilir bakır gibi metal bir katalizör gerektirir. Aşırı bakır hepatit, nörolojik ve renal hastalıklar gibi fizyolojik yan etkilere neden olduğu bilinmektedir. Başka bir endişe bazı azid türevlerinin istikrarıdır. Bazı ağır metal azidler veya metil azit patlayıcı olduğu bilinen, ancak bu özellik kesinlikle küçük ölçekli ilaç araştırma düzeyinde büyük bir sorun olmamalıdır. Staudinger ligasyon reaksiyonu için dezavantajlarından biri sorunlu ve reaksiyon kinetiği etkileyebilir fosfin reaktifleri hava oksidasyonudur (70,116).

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

Bir kaç yıl içinde “click” kimya kavramı tartışmasız başarı sağlamasına rağmen bu kavram ile ilişkili bir kaç sınırlama hala vardır. Çünkü “click” reaksiyonları özünde sınırlıdır. En yaygın kullanılan “click” reaksiyonu CuAAC reaksiyonudur. Ancak bu reaksiyonun yan etkisi olarak sitotoksit bir özellik taşıdığına inanılıyor. “Click” reaksiyonları canlı sistemlerde kullanılabilmesi için bakır katalizör tamamen kaldırılmış olmalıdır, aksi takdirde aşırı bakır emme hepatit, nörolojik ve renal hastalıklar gibi fizyolojik yan etkilere neden olduğu bilinmektedir. Polimerlerdeki büyük orandaki katalizör kalıntıları polimerin endüstriyel kullanımını engelleyebilmektedirler. “Click” reaksiyonlarında çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılır (77).

#### **1.5.9.1 Kolon Kromatografisi Yöntemi**

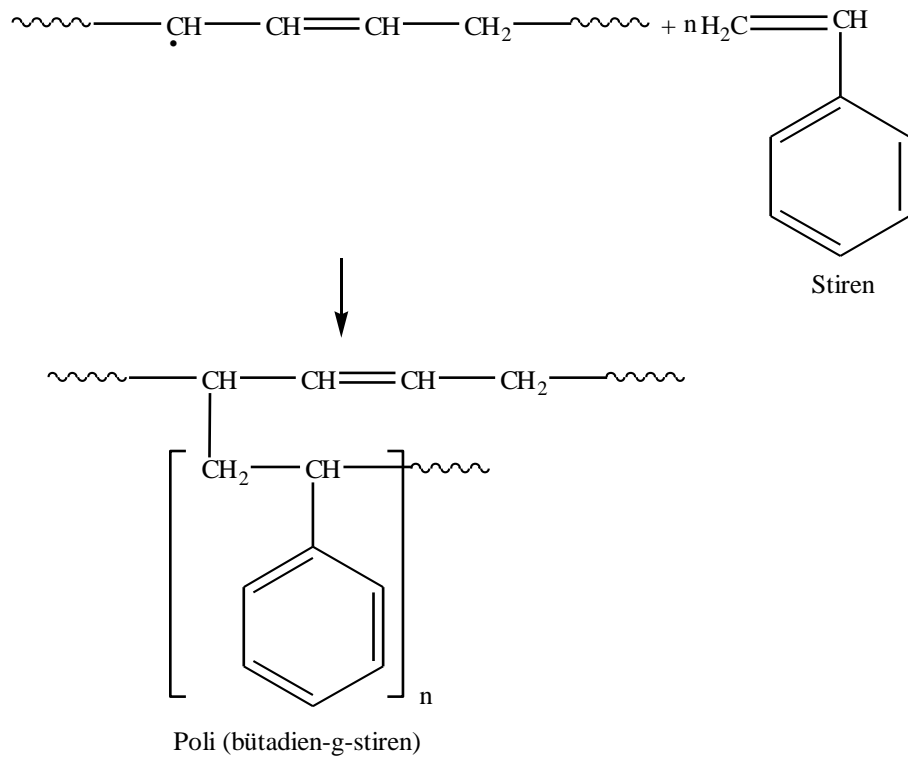
Bu yöntemde, polimerizasyon sonunda meydana gelen artık katalizörleri uzaklaştırmak için polimer önce THF’de çözülür ve daha sonra alümine bir kolondan geçirilir (2).

#### **1.5.9.2 Çöktürme Yöntemi**

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

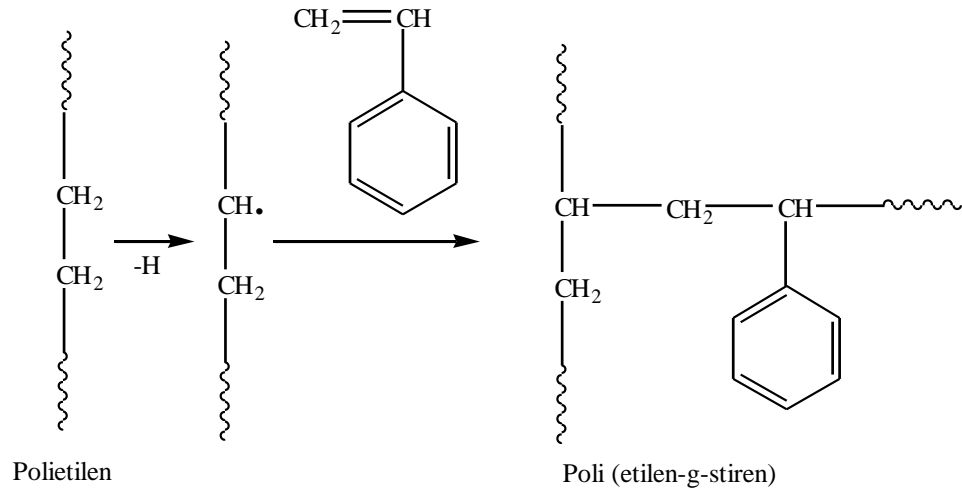
## 1.6. Graft Kopolimerler

Graft kopolimerlerde, polimer molekülünün sonunda değil de molekül boyunca herhangi bir yerde aktif nokta elde edilerek ikinci bir monomer bu aktif noktaya katılır. Bu tür kopolimerler genellikle radikal polimerizasyonu ile oluşturulur. Graft kopolimerler, bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılmamış polimer, graft kopolimer ve aşılana monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Graft kopolimerlerin sentezinde çok değişik yöntemler vardır (2). Bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu başka tür bir polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Şekil 28’de görüldüğü gibi polibütadien yanında stiren polimerleştirilirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar.



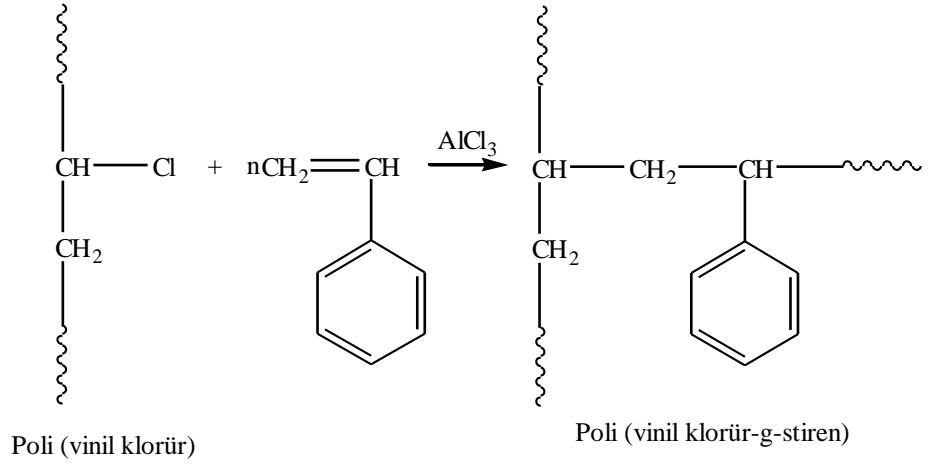
Şekil 28. Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi

Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşmesi ile graft kopolimerler sentezlenebilir. Şekil 29'daki poli (etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi bu yöntemle bir örnektir. Polietilen zincirlerinden hidrojenler ışın etkisiyle homolitik olarak kopar ve ortamda bulunan stiren molekülleri polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere yan dal halinde ardarda katılır (2).



**Şekil 29.** Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi

Stiren,  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde poli (vinil klorür) üzerine katyonik mekanizma ile aşılanır (Şekil 30).



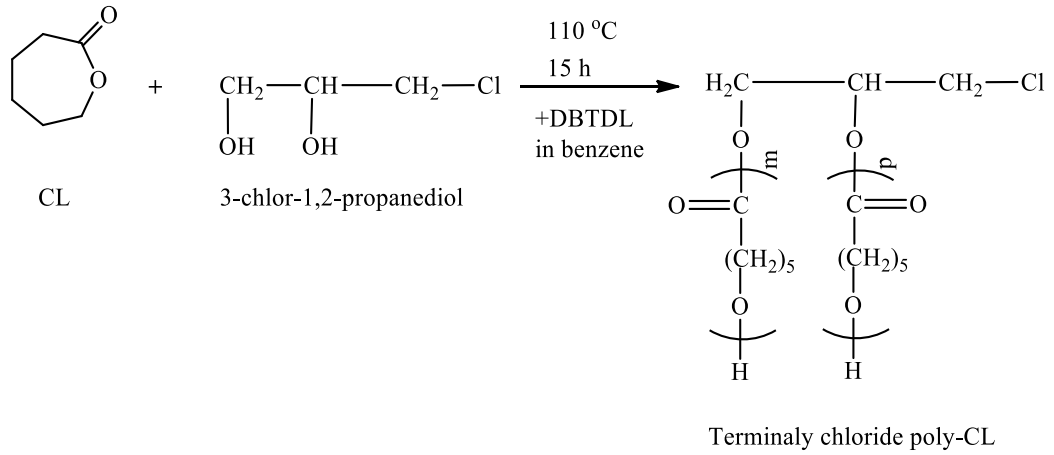
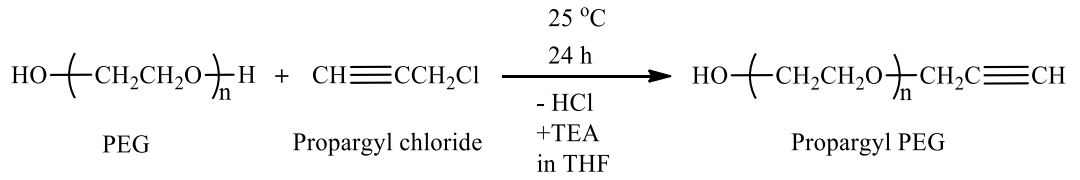
**Şekil 30.** Poli (vinil klorür-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi

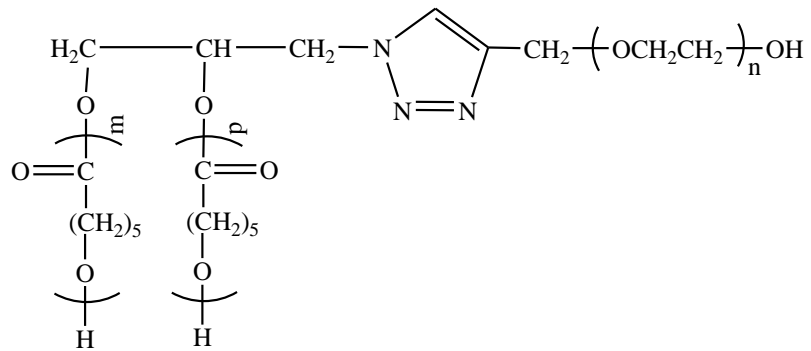
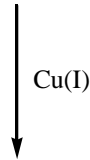
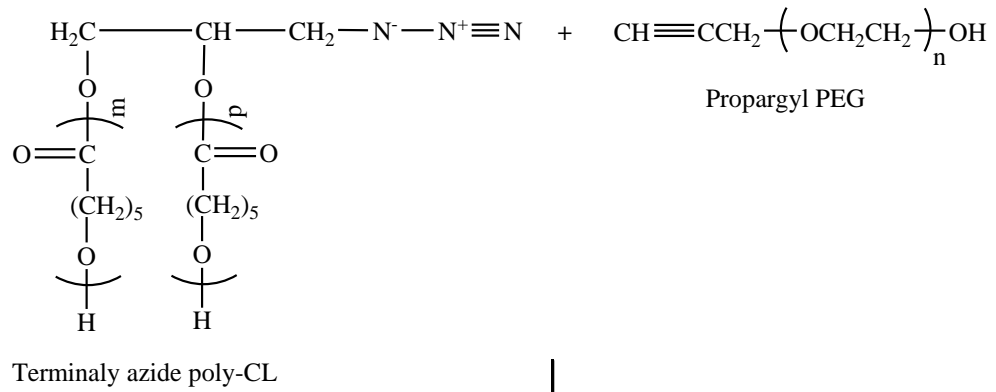
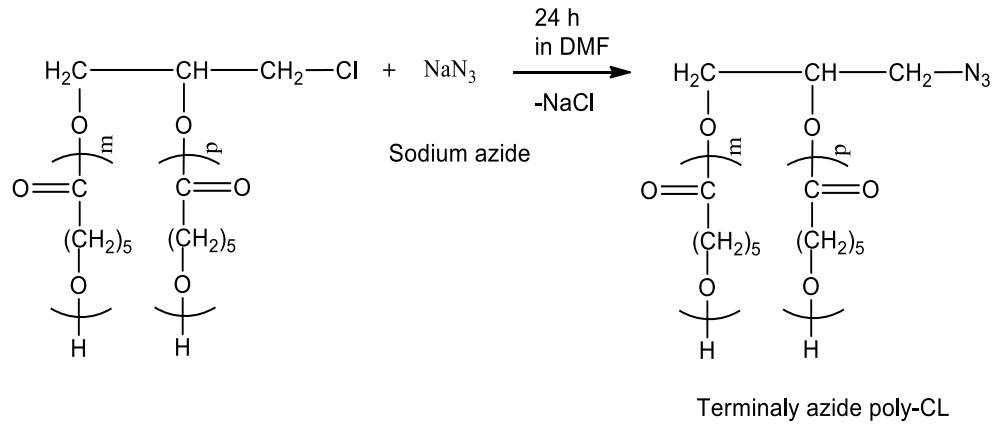
Ek olarak nişasta, selüloz, jelatin ve pamuk gibi doğal polimerler üzerine de graft çalışmaları yapıldı. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama merkezlerinin zincir transferi ile değil, daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu gösterdi (2).



## 1.7. “Click” Kimya Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar

Öztürk ve çalışma arkadaşları (119), şekilde 31’de görüldüğü gibi propargil klorür ile PEG-600’ü reaksiyona sokarak propargil-PEG-600 sentezlediler.  $\epsilon$ - kaprolakton (CL), 3-klor-1,2-propandiol ve katalizör olarak dibütil kalay dilaurat (DBTDL) kullanılarak halka açılma reaksiyonuyla poli-CL elde ettiler.  $\text{NaN}_3$  ve poli-CL’un reaksiyonu ile azid son uçlu poli-CL sentezlediler. Daha sonra propargil-PEG-600 ile azid son uçlu poli-CL’u reaksiyona sokarak poli(CL-b-EG) üç kollu blok kopolimeri sentezlediler.

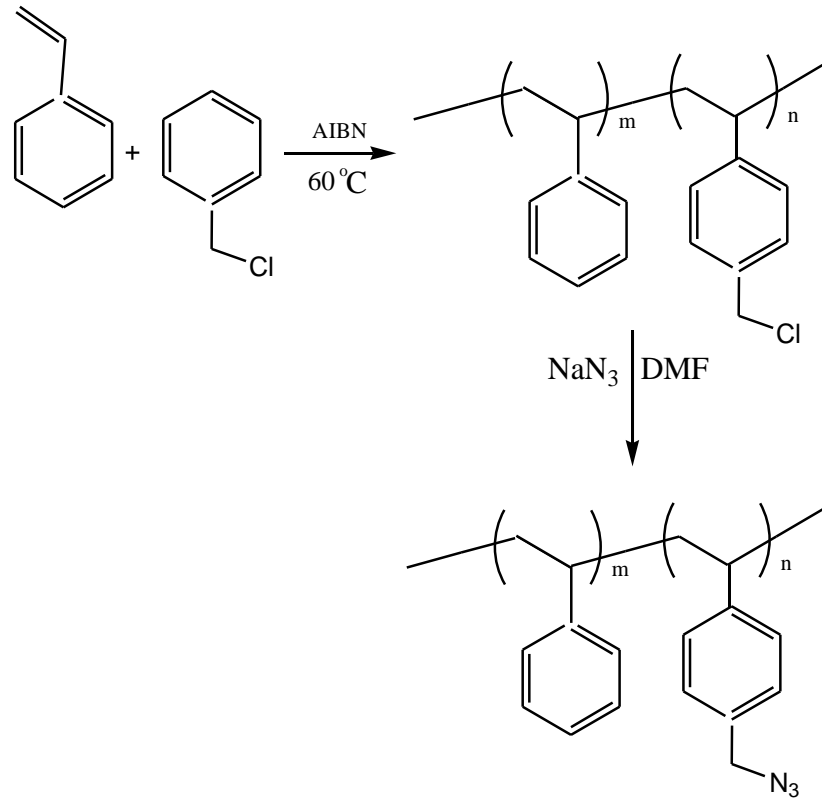




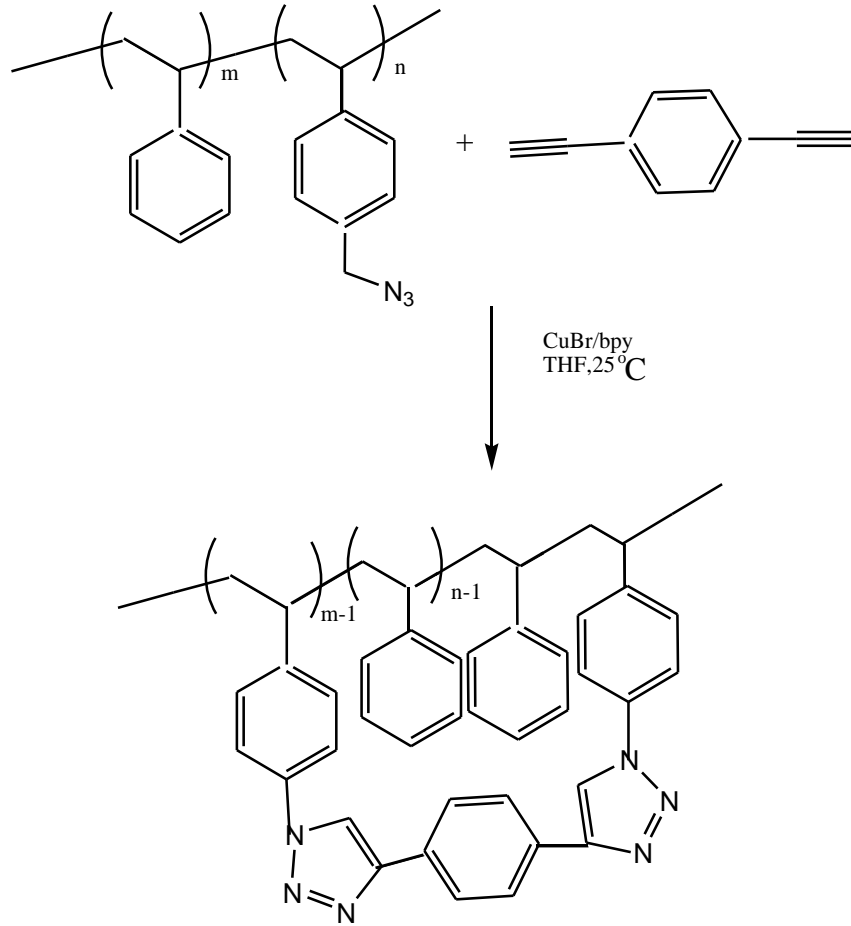
Poly(CL-b-PEG)] triarm block copolymer

**Şekil 31.** Poli(CL-b-PEG) üç kollu blok kopolimer (119).

Yağcı ve çalışma arkadaşları (120), şekil 32’ de görüldüğü gibi stiren (S), klorometil stiren (CMS) ve 2,2 -azobisisobutyronitrile (AIBN) ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyonu ile öncü kopolimer P(S-ko-CMS) sentezlemiştirler. Daha sonra P(S-ko-CMS) ile  $\text{NaN}_3$  tepkimeye sokularak azidasyon gerçekleştirdiler. Son aşamada alkin içeren bileşikler 1,4 diethynylbenzene (DEB) ve 1,10-dipropargyloxy dekan (DPD) iki farklı diacetylene fonksiyonel bileşiklerin biri kullanılarak P(S-ko - -CMS) kopolimeri ile oda sıcaklığında  $\text{CuBr/bpy}$  katalizörlüğünde molekül içi çapraz bağlanma reaksiyonu şekil 33’ de görüldüğü gibi gerçekleştirdiler.



**Şekil 32.** P (S-ko-CMS) kopolimeri ve PS- $\text{N}_3$  sentezi (120).



**Şekil 33.** “Click” kimya yöntemiyle sentezlenmiş molekül içi siklo tek zincirli çapraz bağlı polimerin sentez şeması (120).

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Maddeler

1. Polivinil klorür (PVC), Sigma-Aldrich ürünüdür.
2. Dietyl eter, Carlo Erba ürünü olup kullanıldı.
3. Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.
4. Metanol, Kimetsan ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
5. 2,2'-bipridin (bpy), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
6. Tetrahidrofur, Merck ürünü olup, kullanılmadan önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
7. Etanol, Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
8. Saf su
9. N,N-dimetilformamid (DMF), Sigma Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
10. Sodyum azid ( $\text{NaN}_3$ ), Sigma Aldrich ürünü idi.
11. Kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
12. Polietilen glikol (PEG), Merck ürünü olup, çeşitli molekül ağırlıklı olanları kullanıldı.
13. Trietilamin (TEA), Merck ürünü olup, saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı.
14. Propargil klorür ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$ ), Aldrich ürünü olup, kullanıldı.
15. Bakır (I) klorür ( $\text{CuCl}$ ), Sigma Aldrich ürünü olup, kullanıldı.
16. Bakır (I) bromür ( $\text{CuBr}$ ), Sigma Aldrich ürünü olup, kullanıldı.
17. Aseton, Sigma Aldrich ürünü olup, kullanıldı.
18. Sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ), Emir kimya ürünü olup, kullanıldı.

## **2.2. Kullanılan Aletler**

### **2.2.1. Rotary Evaporator**

Büchi R3 model olup, çözücüü çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanıldı.

### **2.2.2. Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı**

IKA C-MAG HS7 model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanıldı.

### **2.2.3. Vakumlu Etüv**

Nüve marka EV 018 model olup, etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre istenilen şartları sağlamak için uygundu. Elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmak için kullanıldı. Etüvün basıncını 1 mm Hg'ye düşürmek için S&C ürünü BS-5000-11 model bir vakum pompası kullanıldı.

### **2.2.4. Etüv**

Nüve marka EN 120 model olup, sentezlenen maddeleri ve cam malzemeleri kurutmak için kullanıldı.

### **2.2.5. Hassas Terazi**

Shimadzu ATX224 model olup, maddelerin tartımında kullanıldı.

### **2.2.6. Yağ Banyosu**

Polimer sentez reaksiyonlarında kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan mekanik karıştırıcı sistemi vardı.

### **2.2.7. Buz Makinası**

Srotsman AF100 AS model olup, buz yapımında kullanıldı.

### **2.2.8. Buzdolabı**

Arçelik marka olup soğutma işlemlerinde kullanıldı.

### **2.2.9. Saf Su Cihazı**

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

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

Perkin Elmer spectrum 100 model olup, sentezlenen azid son uçlu PVC, propargil PEG'lerin ve graft kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

### **2.2.11. NMR Spektrofotometre**

Bruker AVANCE III markalı olup, Ultra long hold time 400MHz NMR Spektrometresi organik bileşiklerin (sentetik organik bileşikler, doğal organik bileşikler, organometalik bileşikler, organik metal kompleksleri, polimerler vb.) yapı aydınlatılmasında kullanılır.

### **2.2.12. Elementel Analiz**

Costech ECS 4010 markalı cihazda yapıldı. Elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda örnek kullanılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı analiz edilir.

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

Malvern Marka Viscotek model RI-UV-GPC max olup çözücü olarak THF kullanıldı. GPC değişik kalibrasyon yöntemleri gerektirir. Kalibrasyon için dar moleköl ağırlığı dağılımına sahip polisitiren ve polietilen oksit kullanılmaktadır.



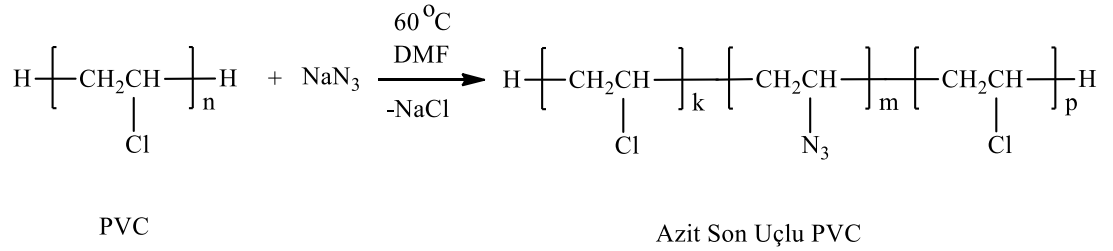
## 2.3. Deneylerin Yapılışı

### 2.3.1. Polivinil Klorürün (PVC) Saflaştırılması

30 g polivinil klorür (PVC) 120 mL THF’de 24 saat sürede çözülmeye bırakıldı. Bu süre sonunda metanolde çöktürüp dekante edildi. Metanolde yıkandı ve 45 °C vakum etüvünde 24 saat sürede kurutuldu.

### 2.3.2. Azid Son Uçlu PVC (PVC-N<sub>3</sub>) Sentezi

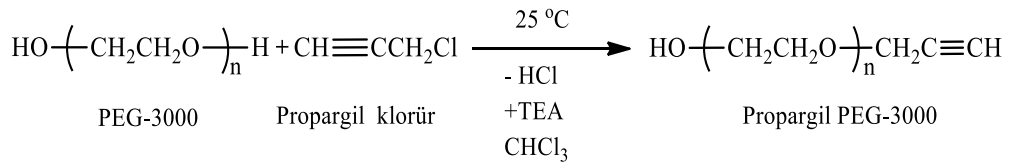
Tablo 1’de görüldüğü gibi belirli miktarlardaki PVC ve sodyum azid (NaN<sub>3</sub>) bir cam balon içerisinde N,N-dimetilformamid (DMF) ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon kontak termometre ile 60 °C sıcaklığa ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosu içerisinde yapıldı. Reaksiyon belirli sürelerde sonlandırıldı ve balon muhteviyatı süzüldü. Rotary evapöratörde çözücünün fazlası çekildi. Metanol ile çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Beklenen reaksiyon Şekil 34’de verildi.



Şekil 34. Azit son uçlu PVC eldesi.

### 2.3.3. PEG-3000 için Propargil PEG-3000 Sentezi

5.0073 gram (1.6 mmol) PEG-3000 (3000 Da) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 30 mL kloroform içinde çözülmeye bırakıldı. İçerisine 0.2465 mL (1.8 mmol) trietil amin ilave edildi. Trietil amin reaksiyonda meydana gelecek olan HCl'yi tutması için konulmuştur. 5 mL kloroform içindeki 0.1192 gram (1.6 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz banyosu içindeki cam balon içine damlatma hunisindeki propargil klorür çözeltisi damla damla aktarıldı. Aktarılma bittikten sonra yarım saat daha buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı üzerindeki reaksiyon 57 saat sonunda kaldırıldı. Rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Dietil eterde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 35'de gösterildi.

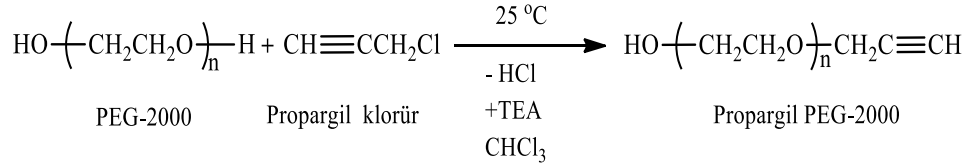


Şekil 35. Propargil PEG-3000 Sentezi.

### 2.3.4. PEG-2000 için Propargil PEG-2000 Sentezi

15.0023 gram (7.5 mmol) PEG-2000 (2000 Da) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 40 mL kloroform içinde çözülmeye bırakıldı. İçerisine 1.14 mL (8.25 mmol) trietil amin ilave edildi. Trietil amin reaksiyonda meydana gelecek olan HCl'yi tutması için konulmuştur. 5 mL kloroform içindeki 1.1175 gram (7.5 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz banyosu içindeki cam balon içine damlatma hunisindeki propargil klorür çözeltisi damla damla aktarıldı. Aktarılma bittikten sonra yarım saat daha buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı üzerindeki reaksiyon 54 saat sonunda kaldırıldı. Rotary evaporatörde çözücünün

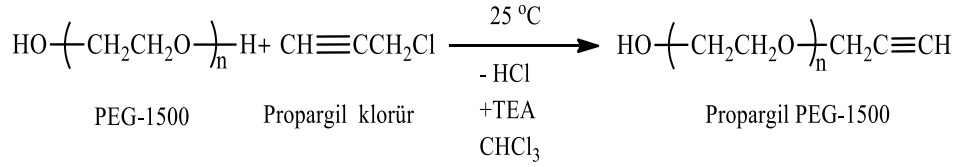
fazlası uzaklaştırıldı. Dietil eterde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 36'de gösterildi.



**Şekil 36.** Propargil PEG-2000 Sentezi.

### 2.3.5. PEG-1500 için Propargil PEG-1500 Sentezi

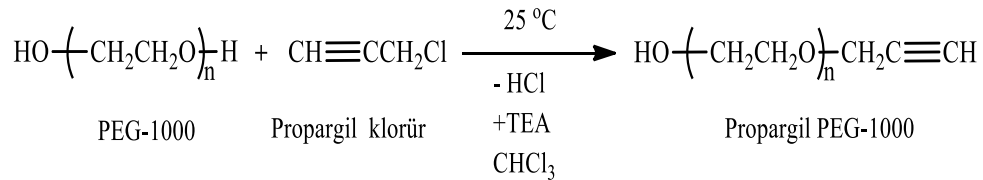
7.5012 gram (5.0mmol) PEG-1500 (1500 Da) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 35 mL kloroform içinde çözülmeye bırakıldı. İçerisine 0.7623 mL (5.5 mmol) trietil amin ilave edildi. Trietil amin reaksiyonda meydana gelecek olan HCl' yi tutması için konulmuştur. 5 mL kloroform içindeki 0.3725 gram (5 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz banyosu içindeki cam balon içine damlatma hunisindeki propargil klorür çözeltisi damla damla aktarıldı. Aktarılma bittikten sonra yarım saat daha buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı üzerindeki reaksiyon 48 saat sonunda kaldırıldı. Rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Dietil eterde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 37'de gösterildi.



**Şekil 37.** Propargil PEG-1500 Sentezi.

### 2.3.6. PEG-1000 için Propargil PEG-1000 Sentezi

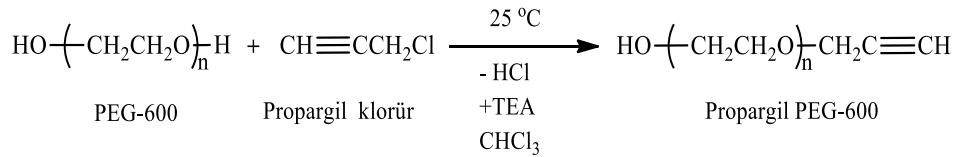
10.0760 gram (10 mmol) PEG-1000 (1000 Da) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 37 mL kloroform içinde çözülmeye bırakıldı. İçerisine 1.5247 mL (11 mmol) trietil amin ilave edildi. Trietil amin reaksiyonda meydana gelecek olan HCl'yi tutması için konulmuştur. 5 mL kloroform içindeki 0.7450 gram (10 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz banyosu içindeki cam balon içine damlatma hunisindeki propargil klorür çözeltisi damla damla aktarıldı. Aktarıldıktan sonra yarım saat daha buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı üzerindeki reaksiyon 48 saat sonunda kaldırıldı. Rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Dietil eterde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 38'de gösterildi.



**Şekil 38.** Propargil PEG-1000 Sentezi.

### 2.3.7. PEG-600 için Propargil PEG-600 Sentezi

10.0280 gram (16.5 mmol) PEG-600 (600 Da) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 38 mL kloroform içinde çözülmeye bırakıldı. İçerisine 2.5158 mL (19.96 mmol) trietil amin ilave edildi. Trietil amin reaksiyonda meydana gelecek olan HCl'yi tutması için konulmuştur. 5 mL kloroform içindeki 0.3725 g (16.5 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz banyosu içindeki cam balon içine damlatma hunisindeki propargil klorür çözeltisi damla damla aktarıldı. Aktarılma bittikten sonra yarım saat daha buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı üzerindeki reaksiyon 49 saat sonunda kaldırıldı. Rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Dietil eterde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 39'de gösterildi.

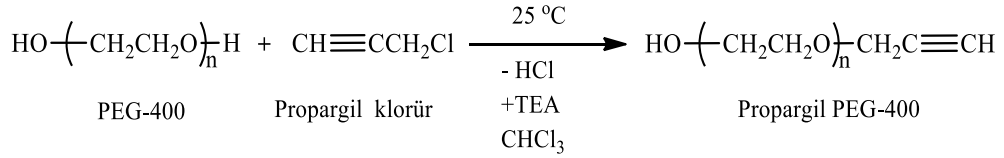


Şekil 39. Propargil PEG-600 Sentezi.

### 2.3.8. PEG-400 için Propargil PEG-400 Sentezi

10.1011 gram (25.25 mmol) PEG-400 (400 Da) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 37 mL kloroform içinde çözülmeye bırakıldı. İçerisine 3.8500 mL (27.77 mmol) trietil amin ilave edildi. Trietil amin reaksiyonda meydana gelecek olan HCl'yi tutması için konulmuştur. 5 mL kloroform içindeki 0.3725 g (25.25 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz banyosu içindeki cam balon içine damlatma hunisindeki propargil klorür çözeltisi damla damla aktarıldı. Aktarılma bittikten sonra yarım saat daha buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı

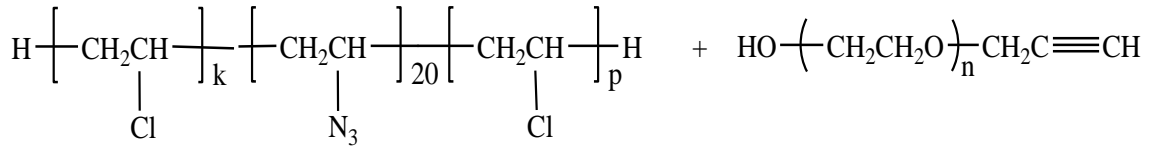
üzerindeki reaksiyon 53 saat sonunda kaldırıldı. Rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Dietil eterde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon Şekil 40'de gösterildi.



**Şekil 40.** Propargil PEG-400 Sentezi.

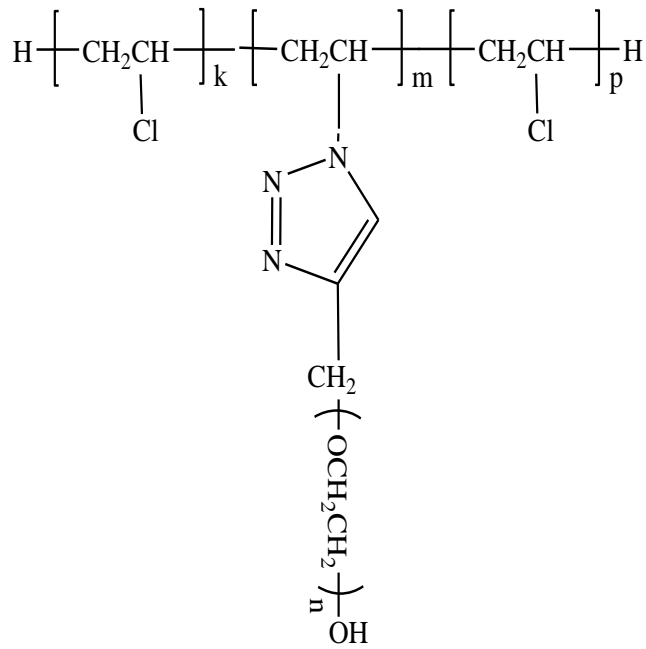
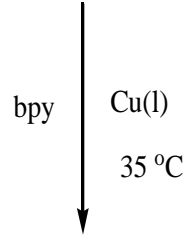
### 2.3.9. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) Graft Kopolimerlerinin “Click” Kimyası Yöntemi Kullanılarak Sentezi

“Click” mekanizmasına uygun olarak belirli miktarlardaki azit son uçlu PVC, propargil PEG, bakır (I) bromür (CuBr), 2,2'-bipiridin (bpy) çözücü olarak da tetrahidrofuran (THF) bir cam balona yerleştirildi. İnert ortam sağlamak amacı ile azot gazı çözeltiden 5 dakika geçirildi. Termal olarak ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerinde 35 °C’ de belirli süreler boyunca cam balonun karışımı sağlandı. Daha sonra balon muhteviyatı süzülüp rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Metanolde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün boyunca buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Oluşan graft kopolimerler tartılarak paketlenildi. Reaksiyon aşamaları Şekil 41’ de gösterildi.



Azit Son Uçlu PVC

Propargil PEG



Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) Graft Kopimeri

**Şekil 41.** Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerlerinin “click” kimyası yöntemi kullanılarak sentezi.

### **2.3.10. Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri**

Elde edilen poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde tetrahidrofur (THF) çözücü ve petroleteri çöktürücü olarak kullanıldı. Yaklaşık 0.1 g polimer örneği 10 mL THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltinin 5 mL'si üzerine bir büretten damla damla petrol eteri dökülerek çökmenin tamamlandığı hacim kaydedildi. Çöktürücü (petrol eteri) mL / çözücü (THF) mL hacim oranından  $\gamma$  değerleri bulundu.  $\gamma$  ile gösterilen bu değer her bir polimer için karakteristiktir.



### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. PVC'nin Saflaştırılması

PVC'nin saflaştırılması bölüm 2.3.1'de anlatıldığı gibi, PVC THF'de çözülüp metanolde çöktürüldü ve kurutuldu. Başlangıç maddesi olan PVC, Fourier-transform infrared (FT-IR), proton nükleer magnetik rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) spektroskopileri ile karakterize edildi. PVC'nin Ek Şekil 1'deki FT-IR spektrumunda 2863 ile 2974 cm<sup>-1</sup> arasında alifatik -CH ve -CH<sub>2</sub> grupları görülmektedir. Ek Şekil 2' teki PVC'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna göre 2.2 ppm'de -CH<sub>2</sub> protonları ve 4.5 ppm'de -CHCl protonları görünmektedir.

#### 3.2. PVC-N<sub>3</sub> Sentezi

PVC-N<sub>3</sub>'ün sentezi bölüm 2.3.2'de anlatıldığı gibi, PVC ve NaN<sub>3</sub> kullanılarak 60 °C' de DMF içerisinde belirli saatte yapıldı. Ek Tablo 1'de görüldüğü gibi PVC-N<sub>3</sub> ağırlıkça % 92.72 ile % 95.77 arasındaki dönüşümlerinde elde edildi. PVC-N<sub>3</sub>, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edildi. PVC-N<sub>3</sub>'ün FT-IR spektrumunda Ek Şekil 3'de 2880 ile 2926 cm<sup>-1</sup> arasında alifatik -CH ve -CH<sub>2</sub> grupları görülmektedir. PVC-N<sub>3</sub>'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda Ek Şekil 4' de 2.2 ppm'de -CH<sub>2</sub> protonları ve 4.3 ppm'de -CHCl protonları görünmektedir.

NG-1 kodlu PVC-N<sub>3</sub>'ün elementel analizinde Ek Şekil 18' de olduğu gibi yapısında ağırlıkça % 39.98 C (karbon), % 5.98 H (hidrojen) ve % 1.49 N (azot) oranında elementler görüldü. Ayrıca NG-2 kodlu PVC-N<sub>3</sub>'ün elementel analizinde Ek Şekil 5' de olduğu gibi yapısında ağırlıkça % 39.62 C (karbon), % 6.00 H (hidrojen) ve % 3.91 N (azot) oranında yapılar mevcuttu. NG-2 kodlu PVC-N<sub>3</sub>'ün elementel analiz sonucunda azot miktarı ele alındığında PVC-N<sub>3</sub>' ün azid kısmının tekrarlayan birim sayısı yaklaşık 20 olarak bulundu.

#### 3.3. Propargil PEG Sentezi

Tablo 2'de görüldüğü gibi 25 °C' de PEG-3000, PEG-2000, PEG-1500, PEG-1000, PEG-600 ve PEG-400 ve propargil klorürün reaksiyonu ile propargil son uçlu PEG-3000, propargil son uçlu PEG-2000, propargil son uçlu PEG-1500, propargil son

uçlu PEG-1000, propargil son uçlu PEG-600 ve propargil son uçlu PEG-400'ler sentezlendi. Verim ağırlıkça % 63.14 ile % 87.10 arasındaki idi. En yüksek verim PEG-3000 (3000 Da) en düşük verim ise PEG-1000 (1000 Da) kullanılarak elde edildi.

Propargil son uçlu PEG, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edildi. Propargil son uçlu PEG' in FT-IR spektrumunda Ek Şekil 8'da 3450 cm<sup>-1</sup> de –OH piki, 3900 cm<sup>-1</sup> de ≡C piki, 2650 cm<sup>-1</sup> de alifatik –CH<sub>2</sub> grupları ve 1270 cm<sup>-1</sup> de eterik –OC grupları görülebilmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda Ek Şekil 9' de 1.3 ppm'de ≡CH protonlarının, 2.3 ppm'de –OH protonlarının, 2.9 ppm'de PEG bloğuna bağlı propargil kalıntısının –OCH<sub>2</sub> protonlarının ve 3.6 ppm'de PEG grubunun –OCH<sub>2</sub> protonlarının pikleri görülmektedir.

#### **3.4. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) Graft Kopolimerlerinin Sentezi**

Azit son uçlu PVC ve farklı molekül ağırlıklarına sahip propargil PEG'ler “click” kimyası yöntemi ile 35 °C' de poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerlerinin sentezinde kullanıldı. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.4'de açıklandı. Ek Tablo 3'de görüldüğü gibi graft kopolimerler ağırlıkça % 62.70 ile % 85.80 arasındaki dönüşümlerinde elde edildi. Sentezlenen graft kopolimerler <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, GPC ve γ teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumunda Ek Şekil 10'de 3838 cm<sup>-1</sup> de –OH piki, 3446 cm<sup>-1</sup> de aromatik –CH grubu, 2904 ve 2872 cm<sup>-1</sup> de alifatik –CH ve –CH<sub>2</sub> grupları, 1251 cm<sup>-1</sup> de eterik –OC grupları ve 682 cm<sup>-1</sup> de –Cl grupları görülebilmektedir. Poli (vinil klorür-g-etilen glikol)'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda Ek Şekil 11' de 8.0 ppm'de triazol grubunun aromatik –CH protonu, 3.7 ppm'de PEG grubunun –OCH<sub>2</sub> ve PVC grubunun –ClCH protonları, 2.9 ppm'de triazol grubuna bağlı –CH protonu, 2.8 ppm'de triazol bağlanmış PVC grubunun CH<sub>2</sub> protonu, 1.9 ppm'de –OH protonları görülebilmektedir. Ek Şekil 22, Ek Şekil 23 ve Ek Şekil 24'de Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerlerin (NL serileri) zaman ile GPC diyagramları görülmektedir.

Burada graft kopolimerler için tek dağılımlı eğriler görüldü. Bu durum homopolimer oluşumunun olmadığını göstermektedir. Graft kopolimerlerin GPC'den elde edilen  $M_w/M_n$  değerleri 1.32-1.67 arasındadır (Ek Tablo 3).

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

Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerlerin  $\gamma$  değerleri Ek Tablo 3' de görüldüğü gibi 0.63 ile 0.72 değerleri arasındadır. Homo-PVC için  $\gamma$  değeri 1.10–1.22 [33] verilmektedir.  $\gamma$  değerleri homo-PEG'ler (3000 Da, 2000 Da, 1500 Da, 1000 Da, 600 Da ve 400 Da) için 0.25-0.35 değerleri arasında bulunmuştur. Sentezlenen graft kopolimerlerin  $\gamma$  değerleri ilgili homopolimerlerinkinin arasındadır. Fraksiyonlu çöktürme deneyleri graft kopolimer oluşumu için bir kanıttır.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada azit son uçlu PVC ve farklı molekül ağırlıklarına sahip propargil PEG'ler ile "click" kimyası yöntemi kullanılarak poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla önce PVC saflaştırıldı ve daha sonra saflaştırılmış PVC ve NaN<sub>3</sub> reaksiyona sokularak PVC-N<sub>3</sub> sentezlendi. Farklı molekül ağırlıklarındaki PEG'ler ve propargil klorürün reaksiyonu ile propargil son uçlu PEG'ler elde edildi. Elde edilen PVC-N<sub>3</sub> ve propargil son uçlu PEG'ler kullanılarak poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerler çeşitli parametreler (PVC-N<sub>3</sub> miktarı, propargil son uçlu PEG miktarı, polimerizasyon zamanı ve çözücü miktarı) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Sentezlenen graft kopolimerlerin blok uzunlukları PVC-N<sub>3</sub> ve propargil son uçlu PEG konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyon için en çok spektroskopik metotlar tercih edildi. Bu metotlar yapı oluşumlarını doğrulamaktadır. Graft kopolimer oluşumunu doğrulamak için ek olarak çok güvenilir ve pratik bir metot olan fraksiyonlu çöktürme işlemi uygulandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar graft kopolimer yapısını doğrulamaktadır. "Click" kimyası yöntemiyle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri nispeten diğer yöntemlerle sentezlenenlerden daha düşüktür ve bu yöntemlerle tek basamakta graft kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. Son yıllarda, diğer popüler yöntemlere göre birçok avantajı olan "click" kimyası yöntemiye kopolimer sentezinde başarılı olunmuştur. PVC sert ve kırılğan iken nispeten düşük molekül ağırlığına sahip PEG homopolimeri yumuşak bir hale sahiptir. Bu yüzden graft kopolimer oluşumunda yapıya PEG birimleri girdiğinden PVC'nin kırılğanlığı gözle görülür biçimde azalma göstermiştir. Polimerik ürünün mekanik özelliklerinde iyileşmeler kullanım alanlarında artmaya neden olacaktır. PEG birimlerine sahip blok/graft kopolimerler kimyasal, endüstriyel ve biyomedikal uygulamalar için çok ilgi çekici olmuştur. Çünkü PEG yüksek derecede hidrofilitiklik, esneklik, iyon absorblayabilirlik ve biyo uyumluluk gibi eşsiz özelliklere sahiptir (121).

Propargil son uçlu PEG'leri sentezlemek için [PEG]/[asit klorür] = 1/1 (mol/mol) oranı kullanıldı. Bu yüzden büyük oranda tek ucu propargillenmiş PEG'lerin elde edildiği düşünülmektedir. Bildiğimiz kadarıyla sentezlenen propargil PEG'lerin

büyük bir miktarında zincir sonunda bir hidroksil grubu elde edilmiştir. Çünkü propargil PEG sentezlemek için  $[PEG]/[asit\ klorür] = 1/1$  (mol/mol) oranı kullanıldı. Biz, eşit sayıda hidroksil ve propargil gruplarına sahip olan propargil PEG'lerin büyük oranda sentezlediğimizi düşünüyoruz. Graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde bulunan graft kopolimerlerin  $\gamma$  değerleri ilgili homopolimerlerinki arasında bir değere sahip olmaları graft kopolimer oluşumunun ayrı bir kanıtıdır. “Click” kimyası yöntemi kopolimer sentezinde kullanımını oldukça yenidir.

## 5. KAYNAKLAR

- (1). Saçak, M. 2002. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- (2). Öztürk, T. 2006. Yeni Bir Başlatıcı Sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 231, Trabzon.
- (3). Baysal, B. 1994. *Polimer Kimyası*. O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- (4). Göktaş, M. 2010. Tersinir Katımlı /Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile Aynı Anda ve Tek Basamakta Gerçekleştirilen Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, pp. 92, Kars.
- (5). Pişkin, E. 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş*. İnkılap Kitabevi, Ankara.
- (6). Kaygın, O. 2013. Tersinir Katımlı \ Ayrışmalı Zincir Transfer ve Katyonik Polimerizasyon ile Graft Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, pp. 107, Kars.
- (7). Young, R. J. ve Lovell, P. A. 1991. *Introduction to Polymers (2nd edition)*. Chapman & Hall Inc, London.
- (8). Carraher, C. E. 1996. *Polymer Chemistry I*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- (9). Öztürk, T., Atalar, M.N., Göktaş, M., and Hazer, B. 2013. One-Step Synthesis of Block-Graft Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novelmacroinitiator. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 51(12): 2651-2659.
- (10). Matyjaszewski, K. ve Xia, J. 2001. Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews* 101 (9): 2921-2990.
- (11). Hazer, B. 2003. Chemical Modification of Synthetic and Biosynthetic Polymers. *Biopolymers* 10 (6): 181-208.
- (12). Billmeyer, F. W. 1984. *Textbook of Polymer Science*. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York.

- (13). Zhu, J., Zhou, J., Zhu, X. ve Chen, G., 2004. Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Glycidyl Methacrylate with 2-Cyanoprop-2-yl 1-Dithionaphthalate as a Chain Transfer Agent. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42: 2558-2565.
- (14). Lansalot, M., Davis, T. ve Heuts, J. 2002. RAFT Miniemulsion Polymerization: Influence of the Structure of the RAFT Agent. *Macromolecules* 35: 7582-7591.
- (15). Vasilieva, Y., Scales, C., Thomas, D., Ezel, R., Lowe, A., Ayres N. ve Mc Cormick, C. 2005. Controlled/Living Polymerization Methacrylamide in Aqueous Media via the RAFT Process, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 43:3141-3152.
- (16). Convertine, A., Lokitz, B., Lowe, A., Scales, C., Myrick, L. ve Mc Cormick, C. 2005. Aqueous RAFT Polymerization of Acrylamide and N,N-Dimethylacrylamide at Roomtemperature. *Macromol. Rapid. Commun*, 26: 791-795.
- (17). Tseng, C. M., Y. Y., El-Aasser, M. S. Ve Vanderhoff, J. W. 1986. Polymer Chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 24: 29-95.
- (18). Wang, j.ve Matyjaszewski, K. 1995. Controlled/Living Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator. *Macromolecules*, 28: 7572.
- (19). Chiefari, J., Chong, Y., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T., Mayadunne, R., Meijs, G., Moad, C., Moad, G., Rizzardo, R. ve Thang S. 1998. *Macromolecules*, 31: 55-59.
- (20). Perruchot, C., Khan, M. A., Kamitsi, A., Armes, S. P., Von Werne ve T, Patten TE. 2001. Synthesis of Well-Defined, Polymer-Grafted Silica Particles by Aqueous ATRP. *Langmuir* 17(15): 4479-4481.
- (21). Zheng, G., ve Stöver, H. 2002. Grafting of Poly(Alkylmethacrylates) From Swellablepoly(DVB80-Co-HEMA) Microspheres by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 35(20): 7612-7619.
- (22). Ozturk, T., Yilmaz, S.S. ve Hazer, B. 2008. Synthesis of a New Macroperoxy Initiator with Methyl Methacrylate and T-Butyl Peroxy Ester by Atom Transfer

Radical Polymerization and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers. *Journal Macromol. Sci. Part A*, 45: 811-820.

(23). Ozturk, T. and Cakmak, I. 2008. Synthesis of Poly(Ethylene Glycol-b-Styrene) Block Copolymers by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Polym. Res.*, 15:241-247.

(24). Ozturk, T., and Hazer, B. 2010. Synthesis and Characterization of a Novel Macromonomer Initiator for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). Evaluation of the Polymerization Kinetics and Gelation Behaviors. *J. Macromol. Sci. Part A* 47: 265–272.

(25). Ozturk, T., Yilmaz, S.S. Hazer, B. and Menciloglu, Y. Z. 2010. ATRP of Methyl Methacrylate Initiated with a Bifunctional Initiator Bearing Bromomethyl Functional Groups: Synthesis of the Block and Graft Copolymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 48: 1364–1373.

(26). Öztürk, T., Yilmaz, S.S. and Hazer, B. Reactions of tert-Butyl Bromomethyl Benzoyl Peroxide with Methyl Methacrylate by ATRP Method and Block Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers. *6th International Symposium on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering-APME-6*, August 15–28 2005, Istanbul-TURKEY.

(27). Öztürk, T., Yilmaz, S.S. and Hazer, B. Reactions of BBP with Methyl Methacrylate by ATRP Method and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers. *International Conference on Polymer Synthesis–Warwick*, July 31-August 3 2006, Coventry-ENGLAND.

(28). Öztürk, T., Mısır, M., Volga, C., Kul, D., Yılmaz, S. and Hazer, B. Metil Metakrilatin bpy/CuCl Başlatıcı Sistemi ile Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP). *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Temmuz 5-6 2004, Kars-TÜRKİYE.

(29). Öztürk, T. and B. Hazer. Yeni Bir RAFT Makromonomer Başlatıcının Homo-/Graft-Polimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik İnceleme. *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Haziran 16-20 2009, Sivas-TÜRKİYE.



- (30). Öztürk, T., Gökteş, M. and Hazer, B. Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcı Kullanılarak Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, Haziran 29-2 Temmuz 2010, Zonguldak-TÜRKİYE.
- (31). Hawker, C.J., Bosman, A.W. and Harth, E. 2001. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radikal Polymerizations. *Chem Rev* 101(12): 3661-88.
- (32). Kotani, Y., Kato, M., Kamigaito, M. and Sawamoto, M. 1996. Living Radikal Polymerization of Alkyl Methacrylates With Ruthenium Complex and Synthesis of Their Block Copolymers. *Macromolecules* 29(22): 6979-82.
- (33). Öztürk, T., Gökteş, M., Savaş, B., Işıklar, M., Atalar, M. N. ve Hazer, B. 2014. Synthesis and Characterization of Poly(Vinyl Chloride-Graft-2-Vinylpyridine) Graft Copolymers Using a Novel Macroinitiator by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *e-polymers*. 14(1): 27-34.
- (34). Jakubowski, W., Lutz, J.F., Slomkowski, S. and Matyjaszewski, K. 2005. Block and Random Copolymers as Surfactants for Dispersion Polymerization. I. Synthesis via Atom Radical Transfer Polymerization and Ring Opening Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chem. Ed.* 43: 1498-1510.
- (35). Zhao, B., Brittain, W., Synthesis . 2000. Characterization and Properties of Tethered Polystyrene-b-Polyacrylate Brushes on Flat Silicate Substrates. *Macromolecules* 35: 8813-8820.
- (36). Tugulu, S., Arnold, A., Sielaff, I., Johnsson, K. and Klok H.A. 2005. Proteinfunctionalized Polymer Brushes. *Biomacromolecules* 6: 1602-1607.
- (37). Ishizu, K., Satoh, J. and Sogabe, A. 2004. Architecture and Solution Properties of A-type Brush-block-Brush Amphiphilic Copolymers via ATRP Techniques. *Journal of Colloid and Interface Science* 272: 472-479.
- (38). Zheng, G. and Pan, C. 2005. Preparation of Star Polymers Based On Polystyrene or Poly(Styrene-b-N-Isopropyl Acrylamide) and Divinylbenzene via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Polymer* 46: 2802-2810.

- (39). Kong, X., Kawai, T., Abe, J., and Iyoda, T. 2001. Amphiphilic Polymer Brushes Grown from the Silicon Surface by Atom Radical Transfer Polymerization. *Macromolecules* 34: 1837-1844.
- (40). Quinn, J., Chaplin, R and Davis T. 2002. Facile Synthesis of Comb, Star, And Graft Polymers via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 40: 2956-2966.
- (41). Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. and Higashimura, T. 1994. *Polym. Prepr. Jpn.* 43: 1792.
- (42). Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. and Hamer, G. K. 1993. Narrow Molecular Weights Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules* 26: 2987-2988.
- (43). Mitsukami, Y., Donovan, M., Lowe A. and McCormick, C. 2001. Water-Soluble Polymers. Direct Synthesis of Hydrophilic Styrenic Based Homopolymers and Block Copolymers in Aqueous Solution via RAFT. *Macromolecules* 34: 2248-2256.
- (44). Garnier, S. and Laschewsky, A. 2005. Synthesis of New Amphiphilic Diblock Copolymers and Their Self Assembly in Aqueous Solution. *Macromolecules* 38: 7580-7592.
- (45). Quinn, F., Rizzardo, E. and Davis T. 2001. Ambient Temperature Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Chemical Communication* 1044-1045.
- (46). Biasutti, J., Davis, T., Lucien, F. and Heuts, J. 2005. Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate in Suspension. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 43: 2001-2012.
- (47). Goto, A. and Fukuda, T. 2004. Kinetics of Living Radical Polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 29: 329-385.

- (48). Matyjaszewski, K. *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization* (ACSSymposium Series), Vol. 854, American Chemical Society, 2003, Washington-AMERICA.
- (49). Atalar, M.N. 2011. Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Katımlı-Ayrılmalı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok-Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Pp. 131, Kars.
- (50). Shim, S., Lee, H. and Choe, S. 2004. Synthesis of Functionalized Monodisperse Poly(Methyl Methacrylate) Nanoparticles by a RAFT Agent Carrying Carboxyl end Group. *Macromolecules* 37: 5565-5571.
- (51). Öztürk, T., M, Göktaş. and B. Hazer. 2011. Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-blockethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 48: 1, 65-70.
- (52). Kolb, H.C., Finn, M.G. and Sharpless, K.B. 2001. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 40: 2004–2021.
- (53). Pramod, K., A, Dusica, M. and Ashok K. 2013. Alkyne-Azide “Click” Chemistry in Designing Nanocarriers for Applications in Biology. *Molecules* 18: 9531-9549.
- (54). Binder, W.H. 2008. “Click” Chemistry in Polymer and Material Science: The Update. *Macromol. Rapid Commun* 29: 951–951.
- (55). Hou, J., Liu, X., Shen, J., Zhao, G. and Wang, P.G. 2012. The Impact of Click Chemistry in Medicinal Chemistry. *Expert Opin. Drug Discovery* 7: 489–501.
- (56). Kolb, H.C. and Sharpless, K.B. 2003. The Growing Impact of Click Chemistry on Drug Discovery. *Drug Discovery Today* 8: 1128–1137.
- (57). Lahann, J. 2009. “Click” Chemistry For Biotechnology and Materials Science. Lahann, J., Ed. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester. United Kingdom.

- (58). Neibert, K., Gosein, V.;, Sharma, A., Khan, M., Whitehead, M.A., Maysinger, D. and Kakkar, A. 2013. "Click" Dendrimers As Anti-Inflammatory Agents: With Insights Into Their Binding From Molecular Modeling Studies. *Mol. Pharm* 10: 2502–2508.
- (59). Severson, S. and Tomalia, D.A. 2012. Dendrimers in Biomedical Applications-Reflections on The Field. *Adv. Drug Delivery Rev* 64: 102–115.
- (60). Huisgen, R. 1963. 1,3-Dipolare Cycloadditionen - Ruckschau Und Ausblick. *Angew. Chem. Int. Edit.*
- (61). Tornoe, C.W., Christensen, C. and Meldal, M. 2002. Peptidotriazoles on Solid Phase: 1,2,3-Triazoles By Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem* 67: 3057–3064.
- (62). Davulga, G. (2011). 'Click kimyası' SEMİNER. Referance on available <http://tr.scribd.com/doc/48557964/click-kimyas%C4%B1-SEM%C4%B0NER>.  
Web adresinden 06 Mart 2015 tarihinde edinilmiştir.
- (63). Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V. and Sharpless, K.B. 2002. A Stepwise Huisgen Cycloadditionprocess: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Edit* 41: 2596–2599.
- (64). Chaturvedi, P., Chaturvedi, N., Gupta, S., Mishra, A. and Singh. M, Tarun. 2011. Click Chemistry: A New Approach For Drug Discovery. *Review Article* Volume 10: Issue 2.
- (65). Matyjewicz, J., Lesniewski, A. and Joanna, Niedziolka-Jonsson. 2014. Click Chemistry Modification of Glassy Carbon Electrode with Gold Nanoparticles For Electroactive İon Discrimination. *Journal of Macromolecular Science* 1388-2481.
- (66). Whiting, M., Tripp, J. C., Y.C. Lin., Lindstrom, W. Olson, A. J. Elder, J. H. Sharpless, K. B. and Fokin, V.V. 2006. Rapid Discovery and Structure-Activity Profiling of Novel İnhibitors of Human İmmunodeficiency Virus Type 1 Protease Enabled by the Copper(I)-Catalyzed Synthesis of 1,2,3-Triazoles and Their Further Functionalization. *J. Med. Chem* 28;49(26): 7697-710.

- (67). Gungor, F. S. and Kiskan, B. 2013. One-Pot Synthesis of Poly(Triazole-Graft-Caprolactone) via Ring-Opening Polymerization Combined with Click Chemistry As A Novel Strategy for Graft Copolymers. *Journal of Macromolecular Science* 1381-5148.
- (68). Amblard, F., Cho, J.H. and Schinazi, R.F. 2009. Cu(I)-Catalyzed Huisgen Azide-Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction in Nucleoside, Nucleotide, and Oligonucleotide Chemistry. *Chem. Rev* 109 (9): 4207-4220.
- (69). Evans, R.A. 2007. The Rise of Azide-Alkyne 1,3-Dipolar 'Click' Cycloaddition and its Application to Polymer Science and Surface Modification. *Australian Journal of Chemistry* 65: 233-6.
- (70). Hein, C.D., Liu, X.M. and Wang, D. 2008. Click Chemistry: A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences. *Pharmaceutical Research* 25: 2216-26.
- (71). Greenberg, A. and Liebman, J.F. 1978. *Strained Organic Molecules*. New York, Academic Press.
- (72). Moses, J.E. and Adam, D. 2007. The Growing Applications of Click Chemistry. *Chem Soc Rev* 36: 1249-62.
- (73). Tian, W.Q and Wang, Y.A. 2004. Mechanisms of Staudinger Reactions within Density Functional Theory. *J Org Chem* 69: 4299-308.
- (74). Lin, F.L., Hoyt, H.M., Halbeek, H.V., Bergman, R.G. and Bertozzi, C.R. 2005. Mechanistic Investigation of the Staudinger Ligation. *J Am Chem Soc* 127: 2686-95.
- (75). Little, R., Masjedizadeh, M., Wallquist, O. and McLoughlin. 1995. The Intramolecular Michael Reaction. *Organic Reactions*. 47: 315-552.
- (76). Mather, B.D., Viswanathan, K., Miller, K.M. and Long, T.E. 2006. Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies. *Progress in Polymer Science* 31: 487-531.
- (77). Dag, A., Durmaz, H., Kirmizi, V., Hizal, G., Tunca, U. *Polym*. 2010. An Easy Way to The Preparation of Multi-Miktoarm Star Block Copolymers via Sequential Double Click Reactions. *Chem*. 1: 621-623.
- (78). L'abbé, G. 1984. Are Azidocumulenes Accessible? *Bull. Soc. Chim. Belges* 93: 579-592.

- (79). Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V. V., Noodleman, L., Sharpless K. B. and Fokin, V. V. 2005. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates *J. Am. Chem. Soc.* 127: 210–216.
- (80). Lewis, N.G., Davin, L.B. Barton, D. and Nakanishi, K. 1999. Lignans: Biosynthesis and Function. *Comprehensive Natural Products Chemistry*, 1: 639–712.
- (81). Nwe, K. and Brechbiel, M.W. 2009. Growing Applications of “Click Chemistry” for Bioconjugation in Contemporary Biomedical Research. *Cancer Biother. Radiopham* 24: 289–302.
- (82). Christopher, D. H., Xin-Ming, L., and Dong, W. 2008. “Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences. *Pharmaceutical Research* Vol. 25, No. 10.
- (83). Lipshutz, B.H. and Taft, B.R. 2006. Heterogeneous Copper-In-Charcoal-Catalyzed Click Chemistry. *Angew Chem Int Ed* 45: 8235–8238.
- (84). Lecomte, P., Riva, R., Schmeits, S., Rieger, J., Butsele, K. V. Jérôme, C. and Jérôme, R. 2006. New Prospects for the Grafting of Functional Groups onto Aliphatic Polyesters. Ring-Opening Polymerization of  $\alpha$ - or  $\gamma$ -Substituted  $\epsilon$ -Caprolactone Followed by Chemical Derivatization of the Substituents. *Macromolecular Symposia* 240: 157–165.
- (85). Gandi, P. S., Gaikwad, P.L., Deepali, M., Vilasrao, J. ve Kadam, J. 2012. Growing Advances and Applications of Click Reactions. *American Journal of PharmTech Research* 2 (4): 2249-3387.
- (86). Tietze, L.F. and Ketschau, G. 1997. Hetero Diels-Alder Reactions in Organic Chemistry. *Top Curr Chem* 189: 1–120.
- (87). Meldal, M. and Tornøe, C.W. 2008. Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition. *Chemical Reviews* 108: 2952–3015.
- (88). Rodionov, V.O., Presolski, S.I., Diaz D.D., Fokin, V.V. and Finn, M.G. J. 2007. Accelerated Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition: a Mechanistic Report. *Am. Chem. Soc.* 129: 12705-12712.

- (89). Krasiński, A., Manetsch, R., Raushel, J., Taylor, P., Sharpless, K.B. and Kolb H.C. 2005. In Situ Selection of Lead Compounds By Click Chemistry: Target-Guided Optimization of Acetylcholinesterase Inhibitors. *J Am Chem Soc* 127: 6686-92.
- (90). Koten, V. G. and Noltes, J. G. 1982. *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 2 (Ed.: G.Wilkinson), Pergamon, Oxford.14: 720*
- (91). Kiick, K. L. and Tirrell, D. A. 2000. Protein Engineering by in vivo Incorporation of Non-Natural Amino Acids: Control of Incorporation of Methionine Analogues by Methionyl-Trna Synthetase. *Tetrahedron* 56: 9487-9493.
- (92). Wang, Q., Chan, T. R., Hilgraf, R., Fokin, V. V., Sharpless, K. B. and Finn, M. G. J. 2003. Bioconjugation by Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne [3 + 2] Cycloaddition. *Am. Chem. Soc. 125: 3192-3193.*
- (93). Serwa, R. and Tate, E.W. 2011. Activity-Based Profiling for Drug Discovery. *Chemistry And Biology* 18: 407-409.
- (94). Adam, G.C., Sorensen, E.J. and Cravatt, B.F. 2002. Chemical Strategies for Functional Proteomics. *Mol. Cell. Proteomics* 1: 781-790.
- (95). Speers, A.E. ve Cravatt, B.F. 2004. Profiling enzyme activities in vivo using click chemistry methods. *Chem Biol* 11: 535–546.
- (96). Gramlich, P. M. E., Wirges, C.T. and Carrell, A.T. 2007. ‘Click’ For PET: The Advent of ‘Click’ Chemistry and its Applications in Positron Emission Tomography. *Angew. Chem. Int. Ed.,47: 2-11.*
- (97). Speers, A.E., Adam, G.C. and Cravatt, B.F. 2003. Activity-Based Protein Profiling in vivo Using a Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne [3+2] Cycloaddition. *J Am Chem Soc* 125: 4686–4687.
- (98). Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V.V., Noodleman, L., Sharpless, K.B. and Fokin, V.V. 2005. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *J. Am. Chem. Soc., 127: 210-216.*

- (99). Deiters, A., Cropp, T.A., Mukherji, M.J., Chin, W., Anderson, J.C. and Schultz, P.G. 2003. Adding Amino Acids With Novel Reactivity to The Genetic Code of *Saccharomyces Cerevisiae*. *J. Am. Chem. Soc.* 125: 11782-11783.
- (100). Hong, V., Presoski, S.I., Ma, C. and Finn, M.G. 2009. Analysis and Optimization of Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition for Bioconjugation *Angew. Chem. Int. Ed.* 48: 9879-9883.
- (101). Lallana, E., Riguera, R. and Fernandez-Megia, E. 2011. Reliable and Efficient Procedures for the Conjugation of Biomolecules Through Huisgen Azide-Alkyne Cycloadditions. *Angew. Chem. Int. Ed* 50 (38): 8794-804.
- (102). Wu, P., Feldman, A.K., Nugent, A.K., Hawker, C.J., Scheel, A., Voit, B., Pyun, J., Frechet, J.M.J., Sharpless, K.B. and Fokin, V.V. 2004. Efficiency and Fidelity in a Click-Chemistry Route to Triazole Dendrimers by the Copper(I)-Catalyzed Ligation of Azides and Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43(30): 3928-3932.
- (103). Ryu, E.H. and Zhao, Y. 2005. Efficient Synthesis of Water-Soluble Calixarenes Using Click Chemistry. *Org. Lett.* 7: 1035-1037.
- (104). Aucagne, K., Hänni, V.D., Leigh, D.A., Lusby, P.J. and Walker, D.B. 2006. Catalytic "Click" Rotaxanes: A Substoichiometric Metal-Template Pathway to Mechanically Interlocked Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* 128: 2186-2187.
- (105). Binder, W.H. and Kluger, C. 2006. Azide/Alkyne-Click Reactions: Applications In Material Science And Organic Synthesis. *Curr. Org. Chem.* 10: 1791-1815.
- (106). Thibault, R.J., Takizawa, K., Lowenheim, P., Helms, B., Mynar, J.L., Frechet, J. M. J. and Hawker, C.J. 2006. ChA Versatile New Monomer Family: Functionalized 4-Vinyl-1, 2, 3-Triazoles via Click Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* 128 (37): 12084-12085.
- (107). Diaz, D.D., Rajagopal, K., Strable, E., Schneider, J. and Finn, M.G. 2006. Polymer Gels: Fundamentals and Applications. *American Chemical Society J. Am. Chem. Soc* 128: 6056–6057.



- (108). Duckworth, B.P., Xu, J.H., Taton, T.A., Guo, A. and Distefano, M.D. 2006. Site-Specific, Covalent Attachment of Proteins to a Solid Surface. *Bioconjugate Chem* 17: 967-974.
- (109). Rozkiewicz, D. I., Janczewski, D., Verboom, W., Ravoo, B. J. and Reinhoudt, D. N. 2006. "Click" Chemistry by Microcontact Printing. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45: 5292–5296.
- (110). Nandivada, H., Jiang, X. ve Lahann, J. 2007. "Click Chemistry: Versatility and Control in the Hands of Materials Scientists". *Advanced Materials* 19: 2197-2208.
- (111). Lee, L.V., Mitchell, M.L., Huang, S.J., Fokin, V.V., Sharpless, K.B. and Wong, C.H. 2003. A Potent and Highly Selective Inhibitor of Human Alpha-1,3-Fucosyltransferase via Click Chemistry. *J Am Chem Soc.* 125: 9588-9589.
- (112). Lehn, J.M. and Eliseev, A.V. 2001, Dynamic Combinatorial Chemistry. *Science* 291 (5512): 2331–2332
- (113). Kirby, A.J. 1980. Effective Molarities for Intramolecular Reactions. *Adv. Phys. Org.Chem,* 17 183-278.
- (114). Mocharla, V.P., Colasson, B.L., Lee, V., Röper, S., Sharpless, K.B., Wong, C. H., Kolb, H.C. 2005. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 116-120.
- (115). Hou, J., Liu, X., Shen, J., Zhao, G. and Wang, P.G. 2012. The Impact of Click Chemistry in Medicinal Chemistry. *Expert Opin. Drug Discov.* 7: 489–501.
- (116). Becer, C.R., Hoogenboom, R., Schubert, U.S. 2009. Click Chemistry Beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition. *Weinheim Angew Chem Int Ed* 48: 4900-8.
- (117). Seneci, P. 2000. *Solid-Phase Synthesis and Combinatorial Technologies.* John Wiley & Sons, New York.
- (118). Huisgen, R. 1989. Kinetic and Reaction Mechanisms: Selected Examples From the Experience of 40 Years. *Pure Appl Chem* 61:618.

- (119). Kılıçlıoğlu, A., Savaş, B., Öztürk, T., and Hazer, B. Synthesis of Poly( $\epsilon$ -caprolactone-b-ethylene glycol) Triarm Block Copolymers by Click Chemistry. *Advanced Materials World Congress (AMWC)*, 16-19 Eylül 2013, İzmir-TURKIYE.
- (120). Cengiz, H., Aydoğan, B., Ates S., Acikalin, E., Yagci, Y., 2011, Intramolecular Cross-linking of Polymers Using Difunctional Acetylenes via Click Chemistry. *Designed Monomers and Polymers* 14: 69-78.
- (121). Göktaş, M., 2014. İki Fonksiyonel Gurup İhtiva Eden Polietilen Glikol Bazlı Yeni Bir Makro Raft-Rop Başlatıcı kullanılarak Tersinir Katımlı /Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile Aynı Anda Tek Basamakta Triblok Kopolimerlerin Sentezi. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp.255, Kars.
- (122). Göktaş, M., Öztürk, T., Atalar, M.N., Tekeş, A.T. and Hazer, B. 2014. One-Step Synthesis of Triblock Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Difunctional Macro-RAFT Agent Based on Polyethylene Glycol. *Journal of Macromolecular Science Part A* 51(11): 1080-1060.
- (123). Şanal, T., Oruç, O., Öztürk, T. and Hazer, B. 2015. Synthesis of pH-and Thermoresponsive Poly( $\epsilon$ -Caprolactone-B-4-vinylbenzyl-g-dimethyl amino ethyl methacrylate) Brush Type Graft Copolymers via RAFT Polymerization. *Journal of Polymer Research* 22(3): 1-12.

## **6. EKLER**

**Ek Tablo 1.** Azid son uçlu polivinilklorür (PVC-N<sub>3</sub>) sentezi.

Kod	PVC (g)	NaN <sub>3</sub> (g)	DMF (mL)	Süre (saat)	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)
NG-1	10.0034	0.3501	140	96	9.6002	92.72
NG-2	4.0010	0.1180	50	98	3.9448	95.77
NG-3	12.0579	0.5100	143	96	12.0250	95.68

Sıcaklık: 60 °C.

**Ek Tablo 2.** Propargil son uçlu PEG sentezi.

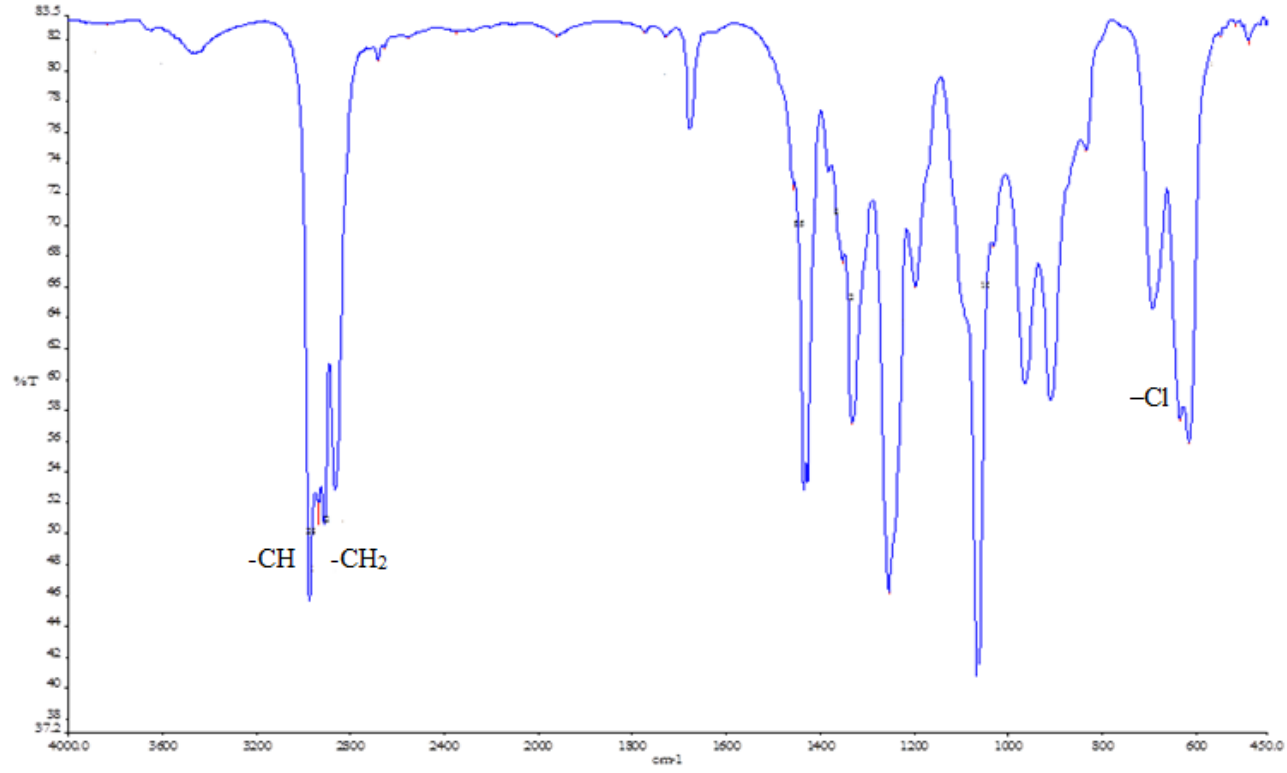
Kod	PEG (g)	Propargil klorür (g)	Trietilamin (mL)	Kloroform (mL)	Süre (saat)	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)
NN-1	5.0073 (PEG-3000)	0.1192	0.2465	35	57	4.1892	87.10
NN-2	15.0023 (PEG-2000)	1.1175	2.2871	45	54	14.7503	83.42
NN-3	7.5012 (PEG-1500)	0.3725	0.7623	40	48	7.0248	83.34
NN-4	10.0760 (PEG-1000)	0.7450	1.5247	42	48	7.3691	63.14
NN-5	10.0280 (PEG-600)	1.2447	2.5158	43	49	10.7504	82.00
NN-6	10.1011 (PEG-400)	1.8820	3.8500	42	53	10.9381	73.93

Sıcaklık: 25 °C.

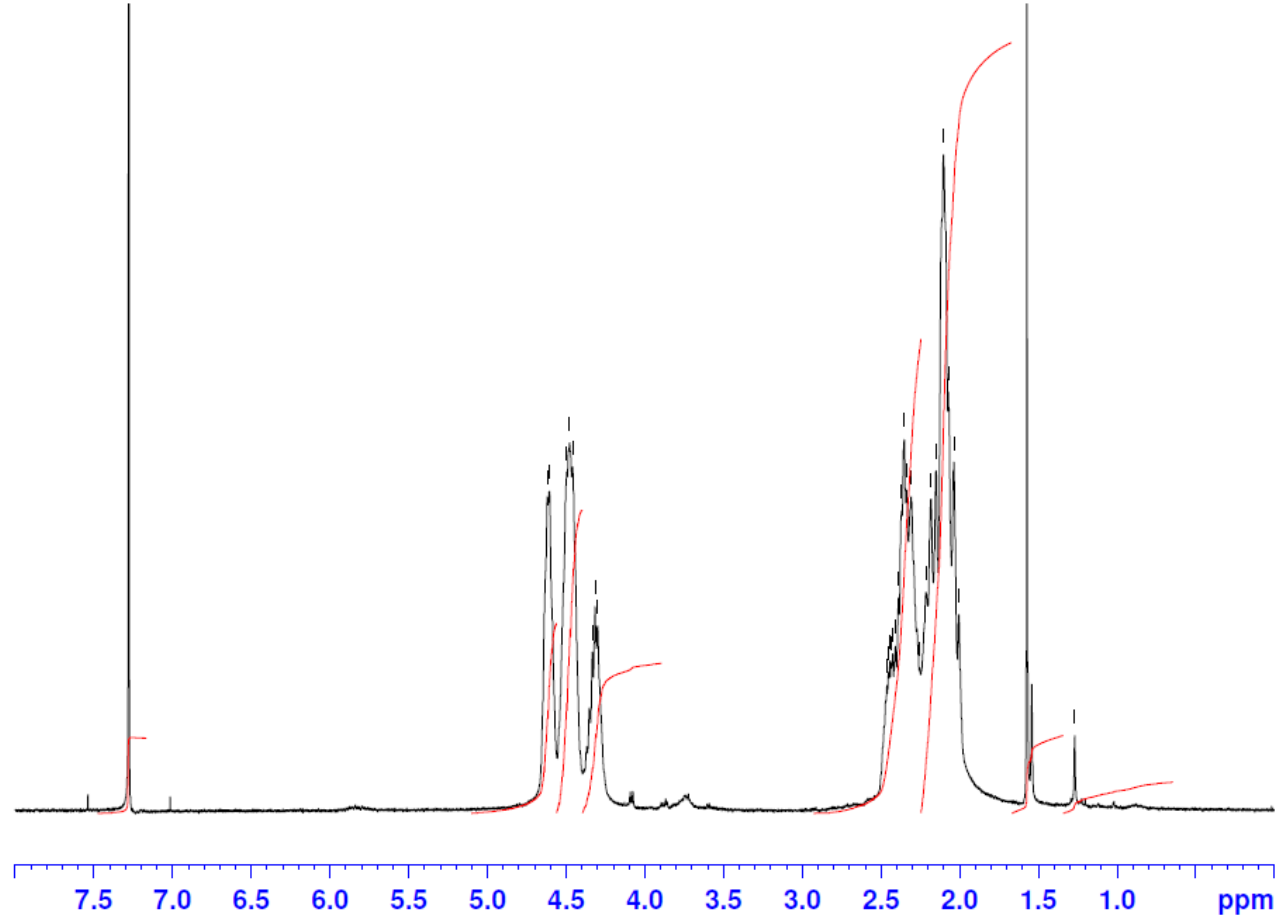
**Ek Tablo 3.** ‘Click’ kimyası kullanılarak poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer sentezi.

Kod	Propargyl-PEG (g)	PVC-N <sub>3</sub> (g)	CuBr (g)	bpy (g)	THF (ml)	Süre (saat)	$\gamma^*$	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)	M <sub>n,GPC</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
NL1	1.3636	1.0005	0.0645	0.1404	30	27	0.70	1.6282	68.87	36306	1.63
NL2	2.7678	3.0446	0.1985	0.4318	40	25	0.69	4.9873	85.80	-	-
NL3	1.3636	2.0036	0.1304	0.2836	33	24	0.72	2.1113	62.70	40309	1.32
NL4	0.5039	1.1333	0.0717	0.1560	30	24	0.72	1.2217	74.62	32837	1.67
NL5	0.5082	2.0050	0.1302	0.2827	35	26	0.71	2.1454	85.36	-	-
NL6	0.3701	2.0429	0.1291	0.2808	35	24	0.63	1.9610	81.26	-	-

Sıcaklık: 35 °C; \* çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

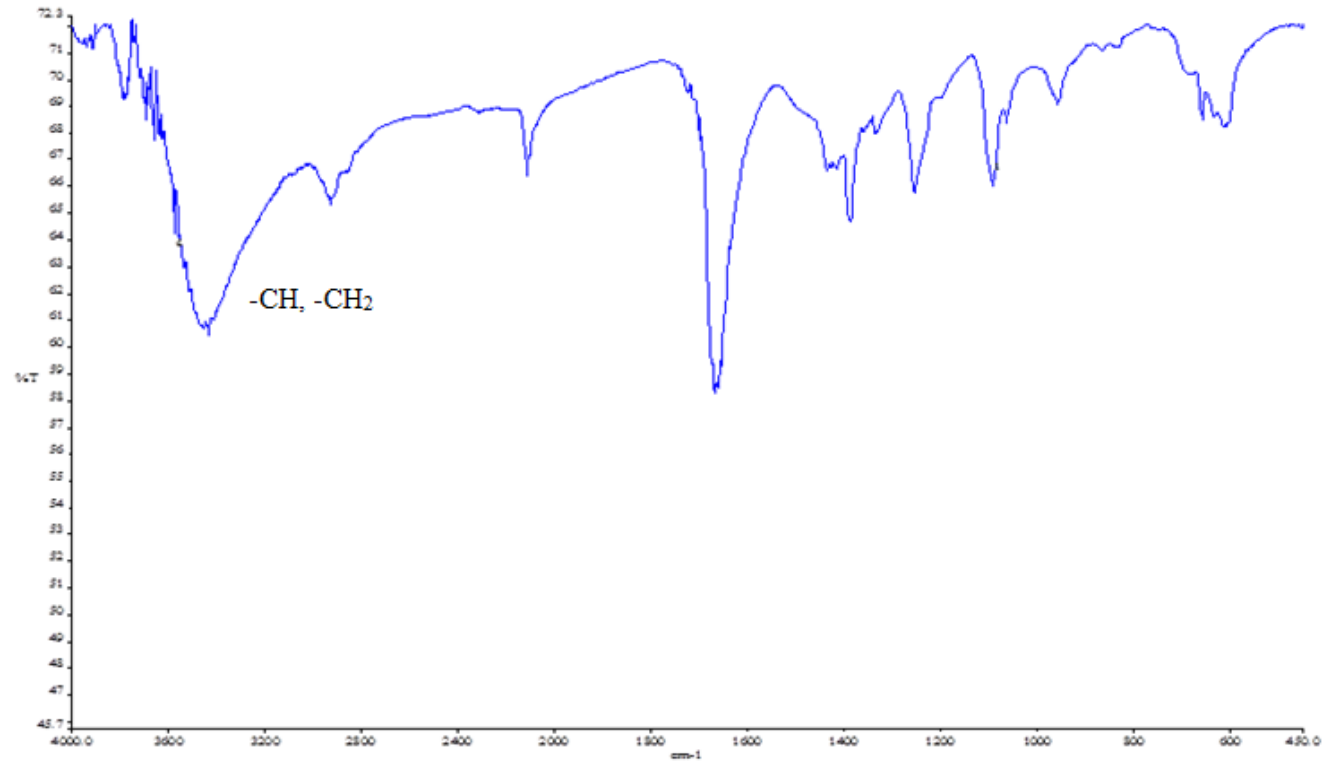


Ek Şekil 1. PVC'nin FT-IR spektrumu

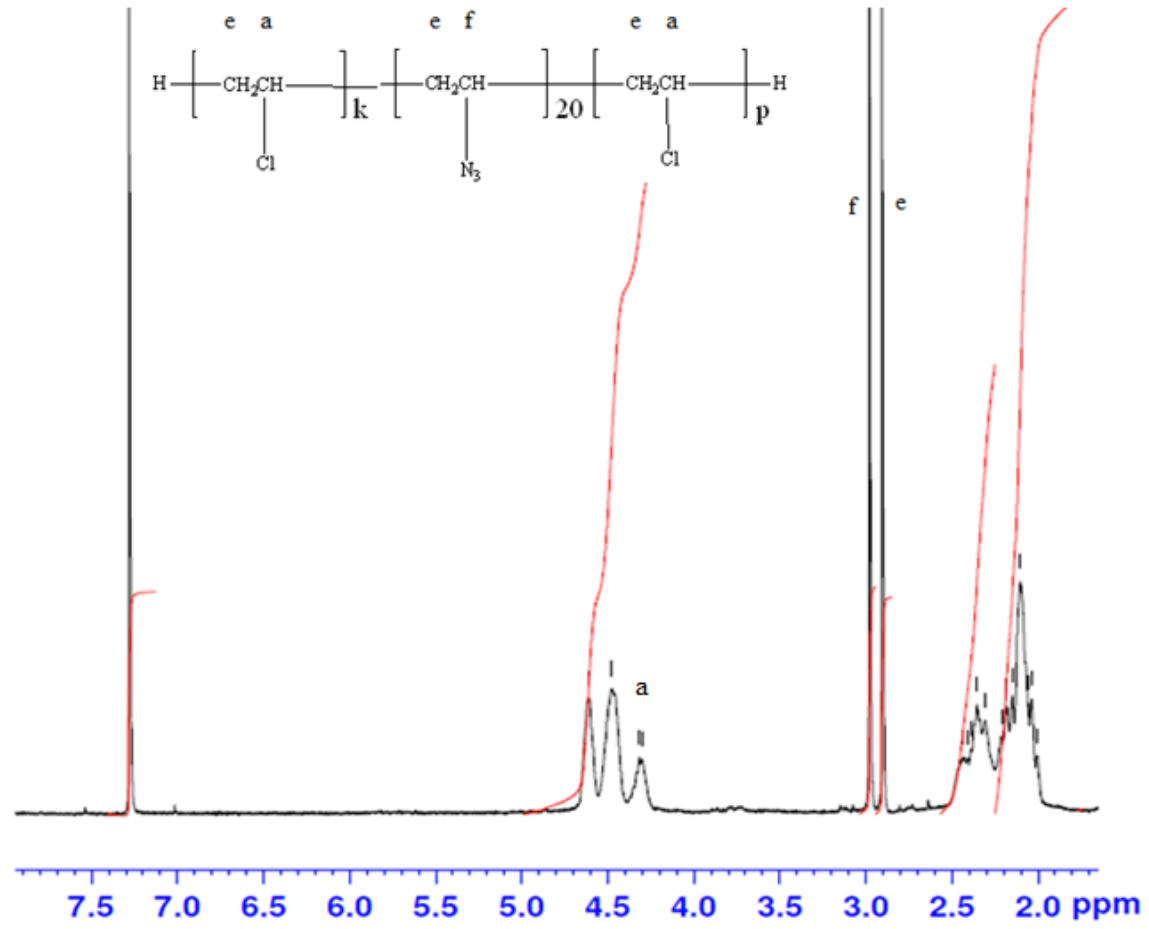


Ek Şekil 2. PVC'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.





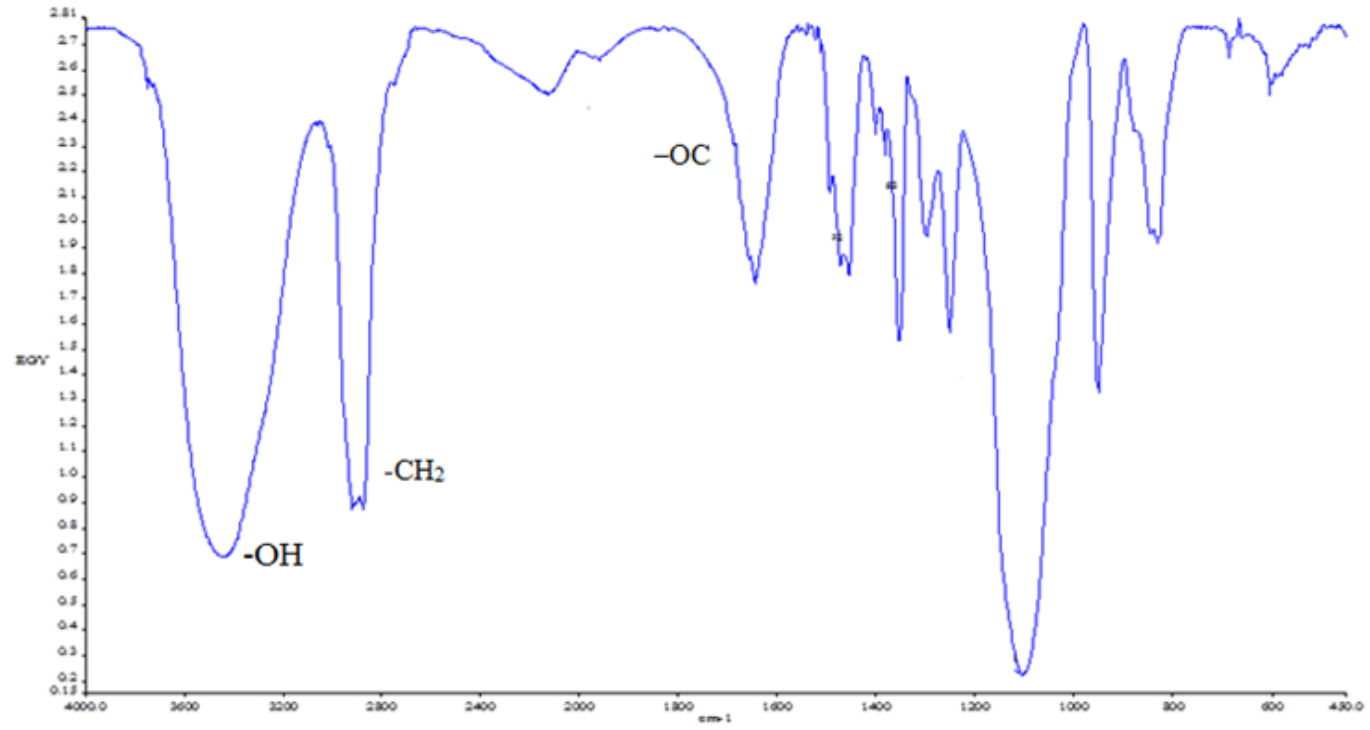
Ek Şekil 3. PVC-N<sub>3</sub>'in FT-IR spektrumu (NG-2).



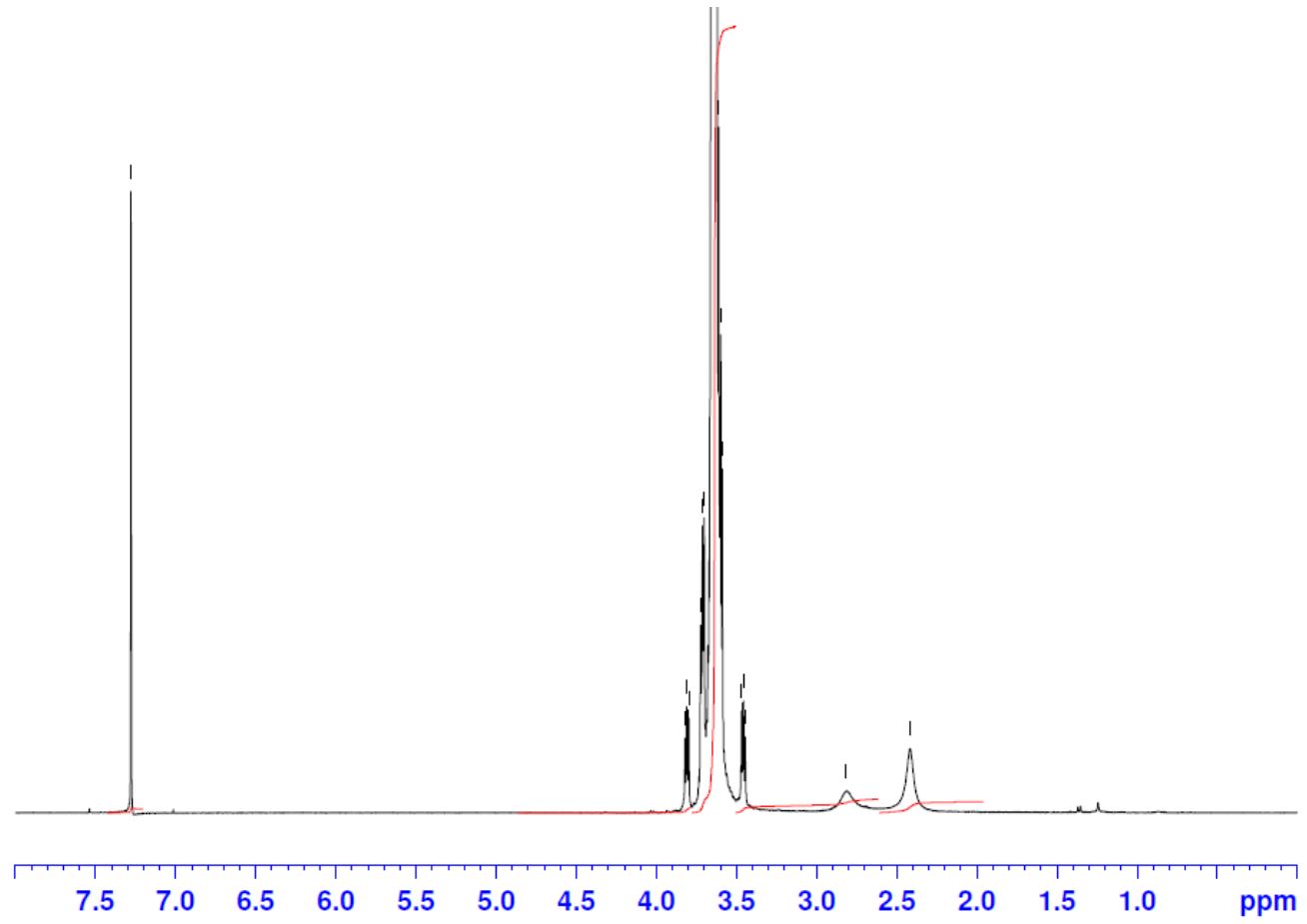
Ek Şekil 4. PVC- $\text{N}_3$ 'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (NG-3).

	Reten, Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name	Carbon Response Ratio
1	0,590	15,407	0,000	0,00			???
2	0,890	89,085	0,033	3,91	Ordnr	Nitrogen	0,039
3	1,470	2256,269	0,336	39,62	Ordnr	Carbon	1,000
4	4,270	1040,107	0,051	6,00	Ordnr	Hydrogen	0,461
	Total		0,847	49,54			

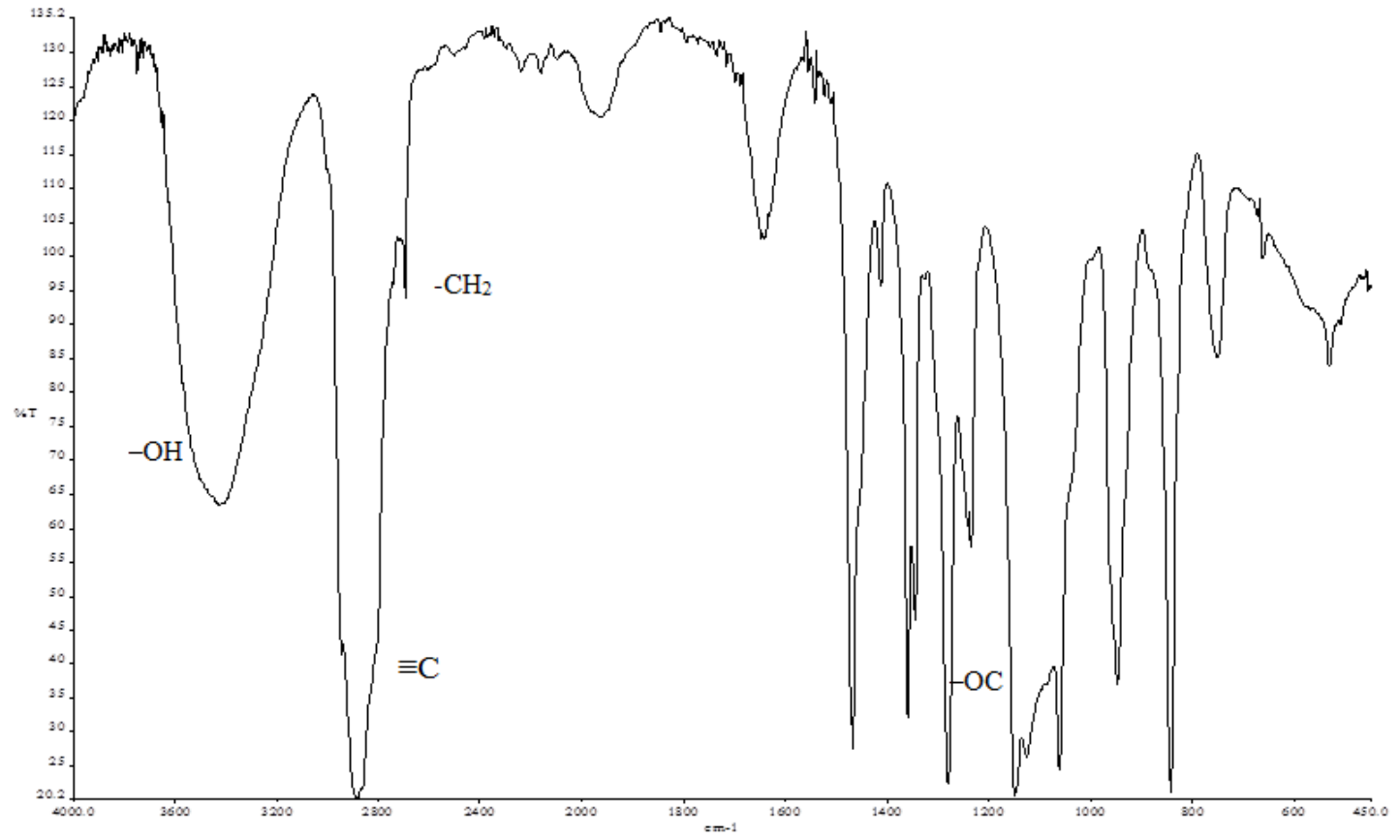
**Ek Şekil 5.** PVC-N<sub>3</sub>'nin elementel analizi (NG-2).



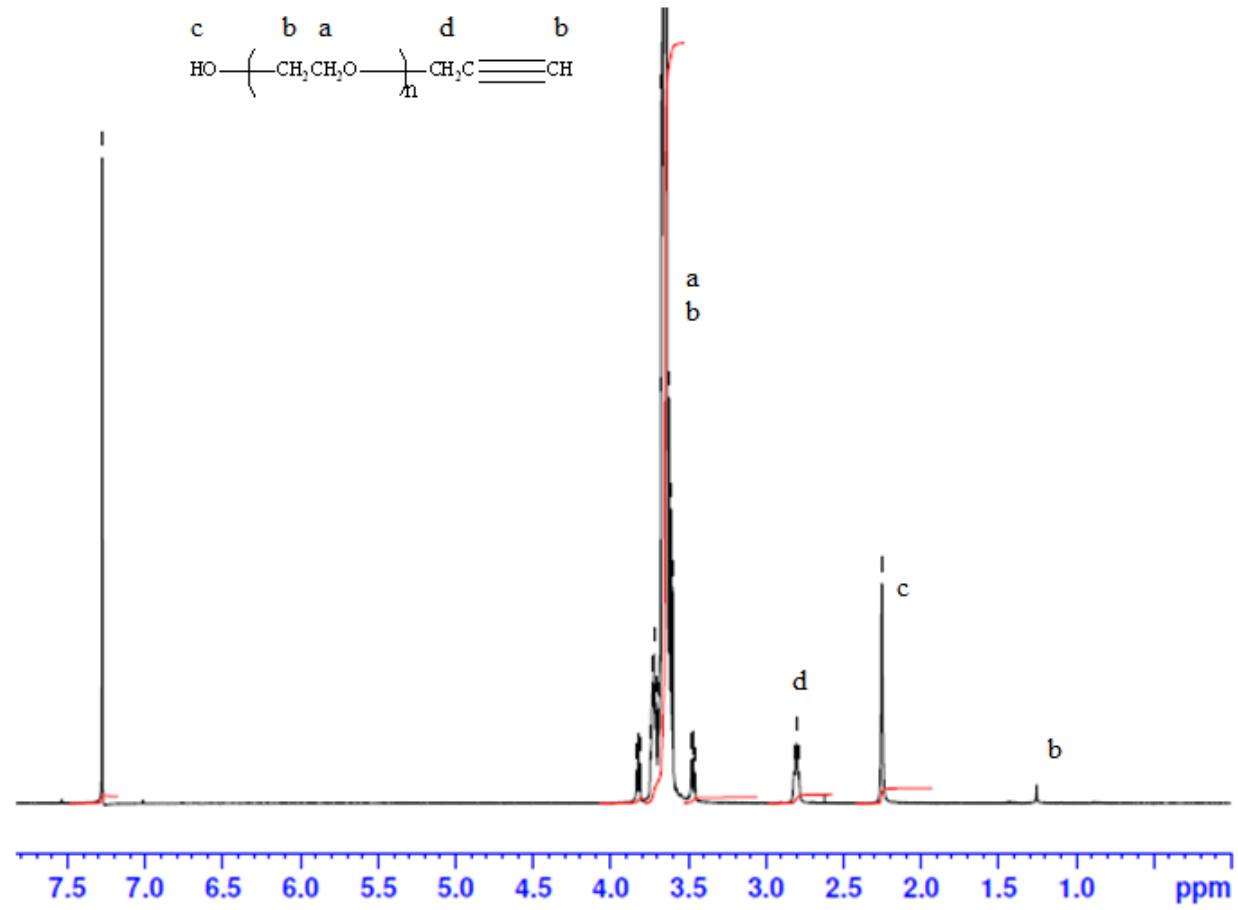
Ek Şekil 6. PEG'in FT-IR spektrumu (PEG-1000)



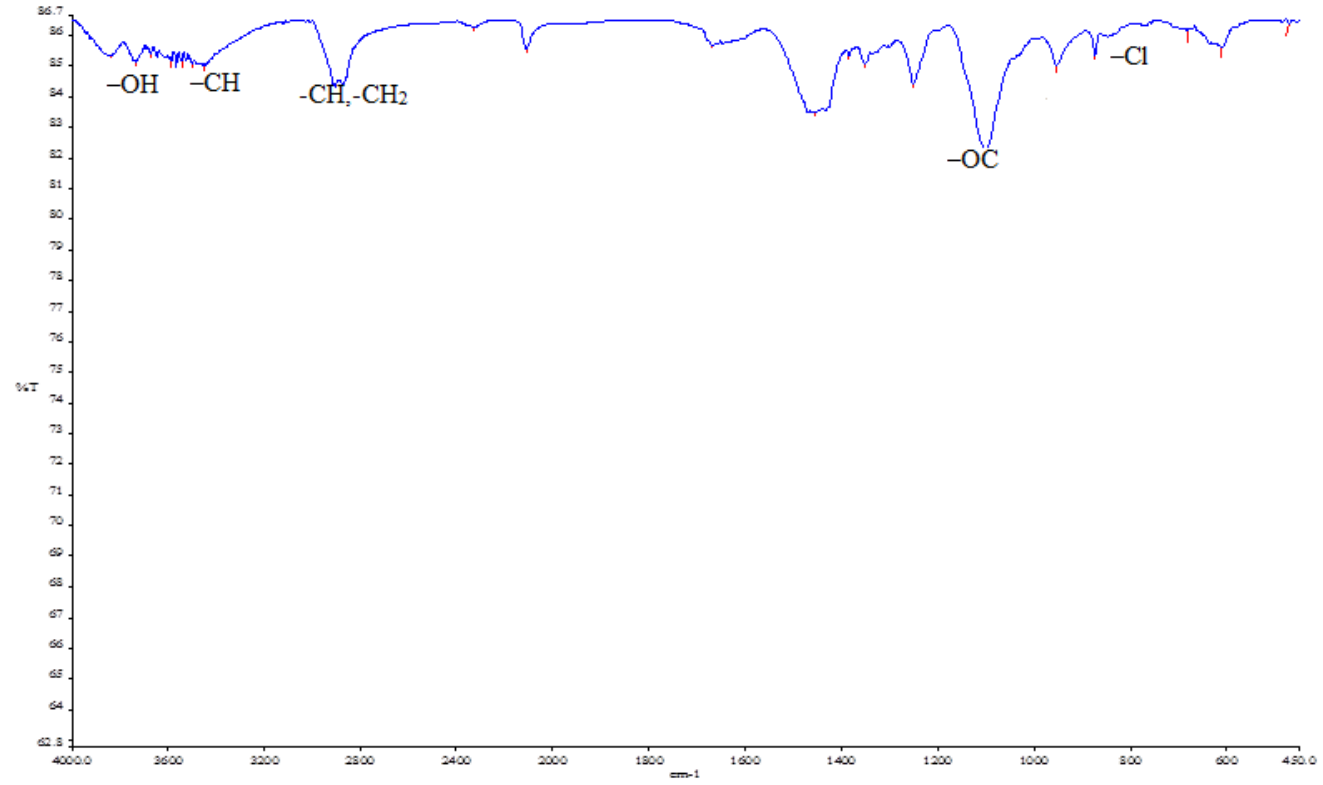
**Ek Şekil 7.** PEG'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (PEG-3000).



Ek Şekil 8. Propargil-PEG'in FT-IR spektrumu (NN-2).

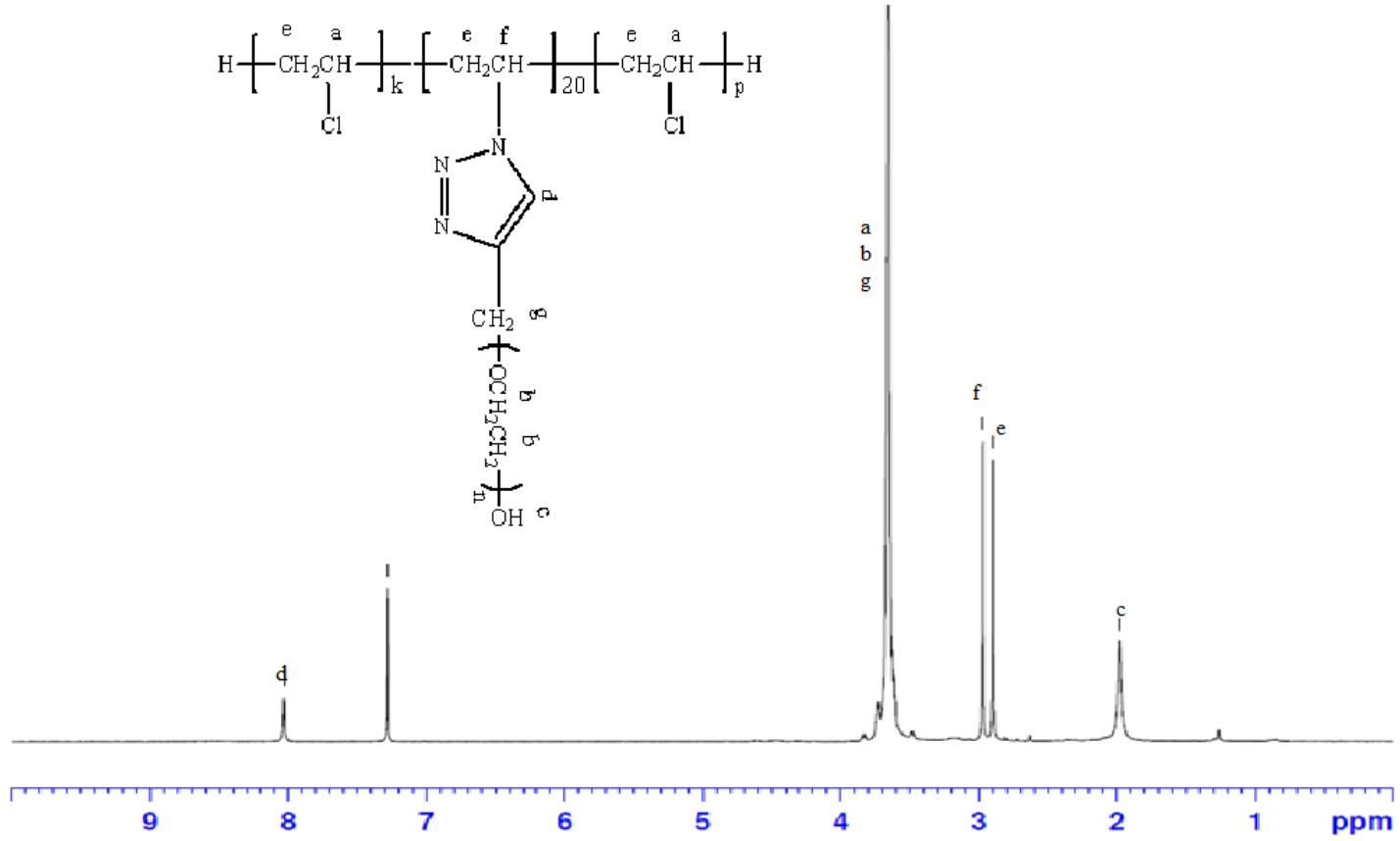


**Ek Şekil 9.** Propargil-PEG'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (NN-2).

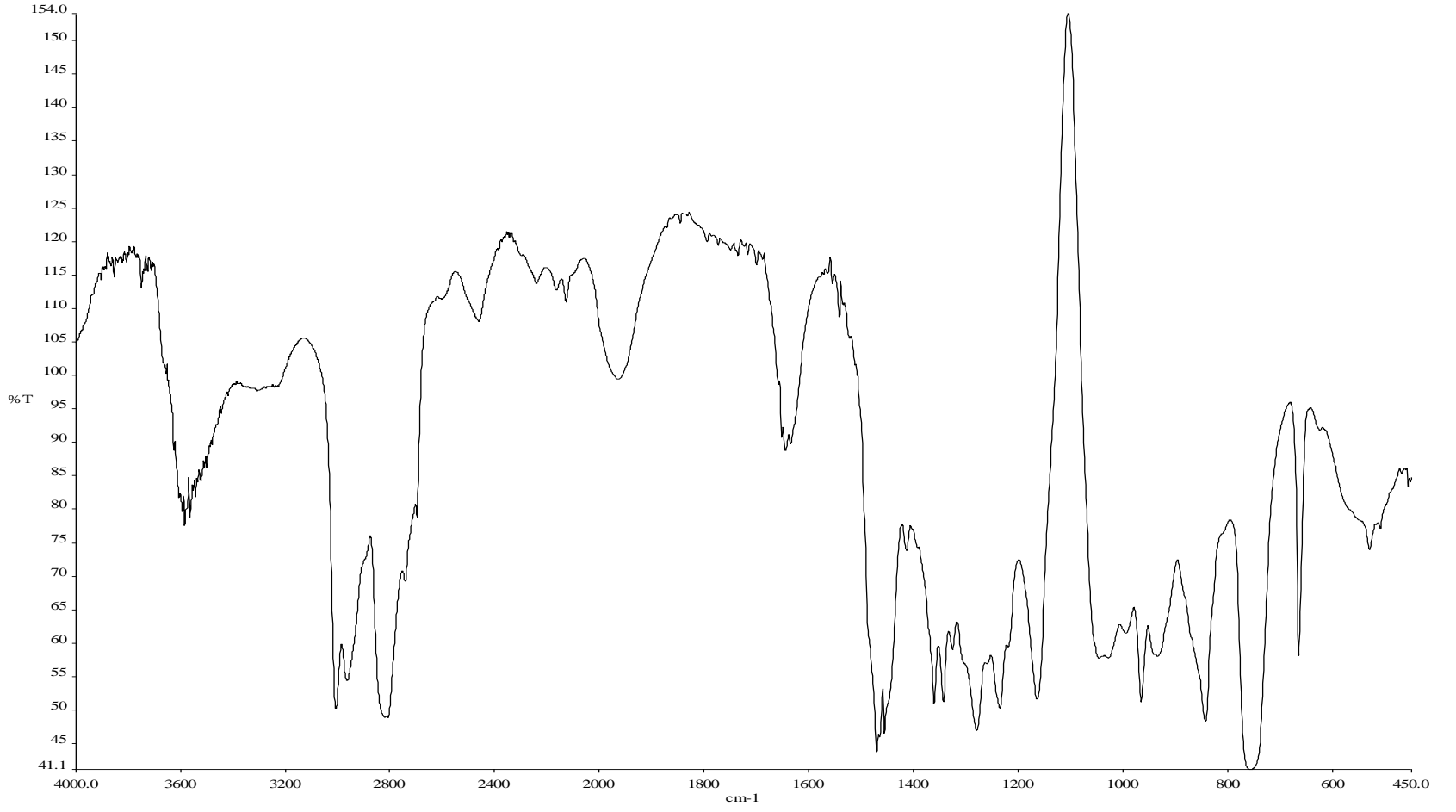


**Ek Şekil 10.** Poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerin FT-IR spektrumu (NL-2).

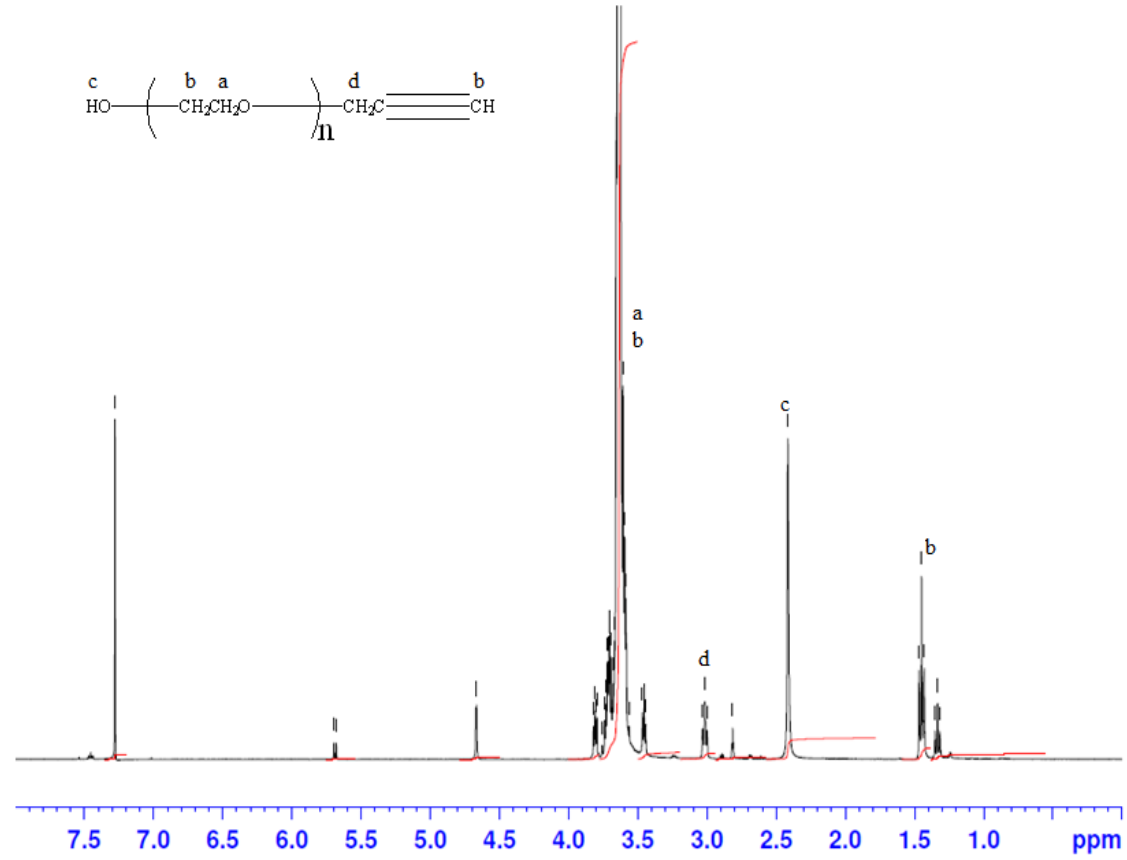




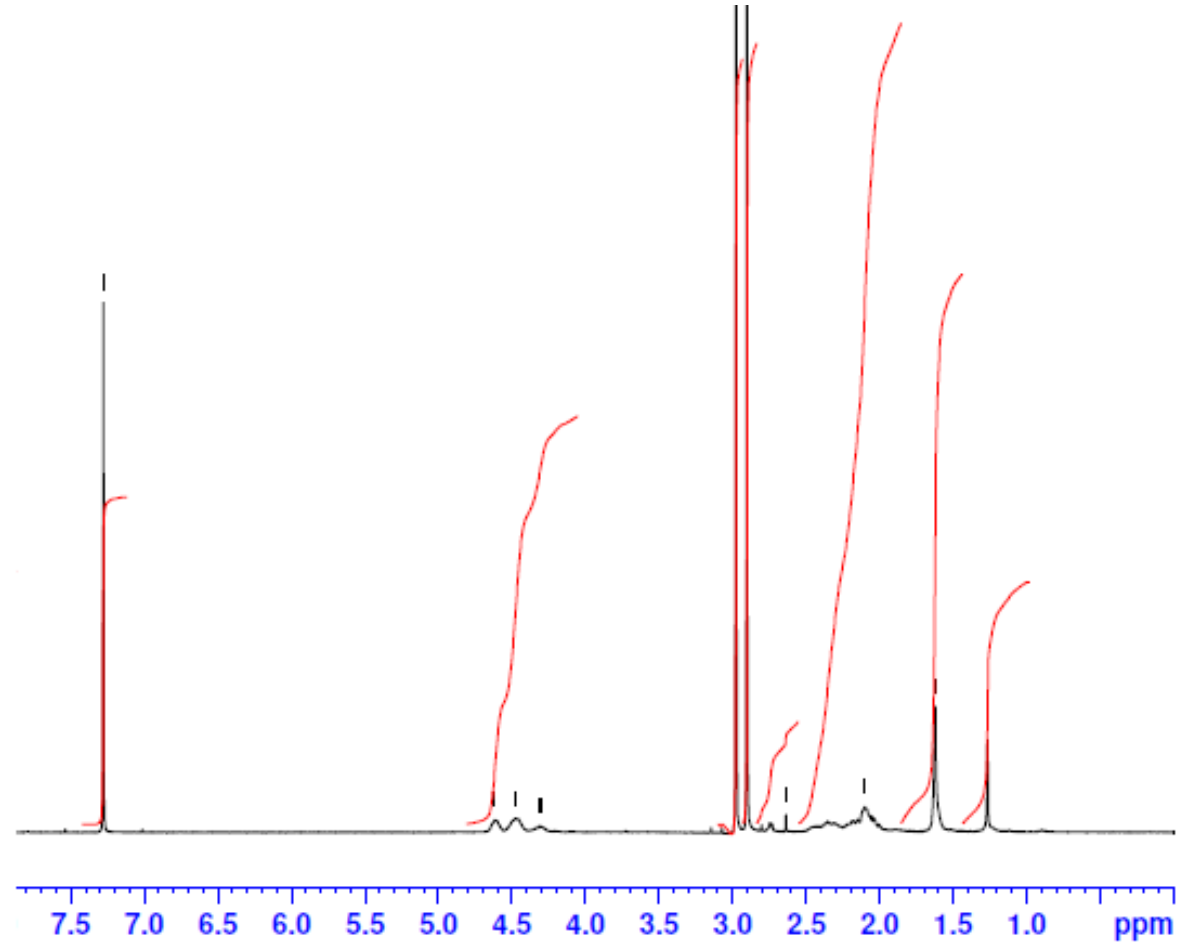
Ek Şekil 11. Poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (NL-2).



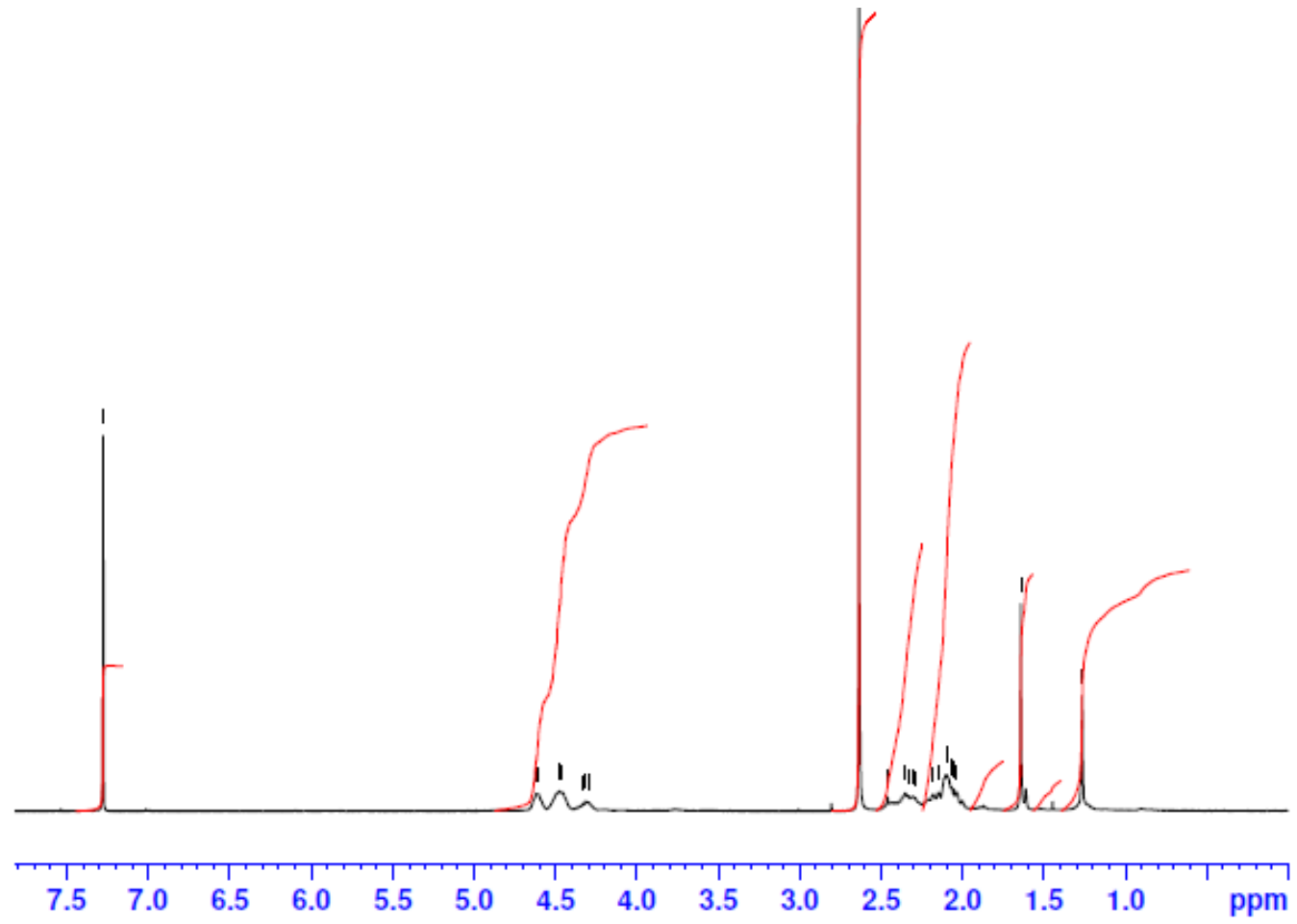
**Ek Şekil 12.** Propargil-PEG'in FT-IR spektrumu (NN-1).



Ek Şekil 13. Propargil-PEG'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (NN-1).



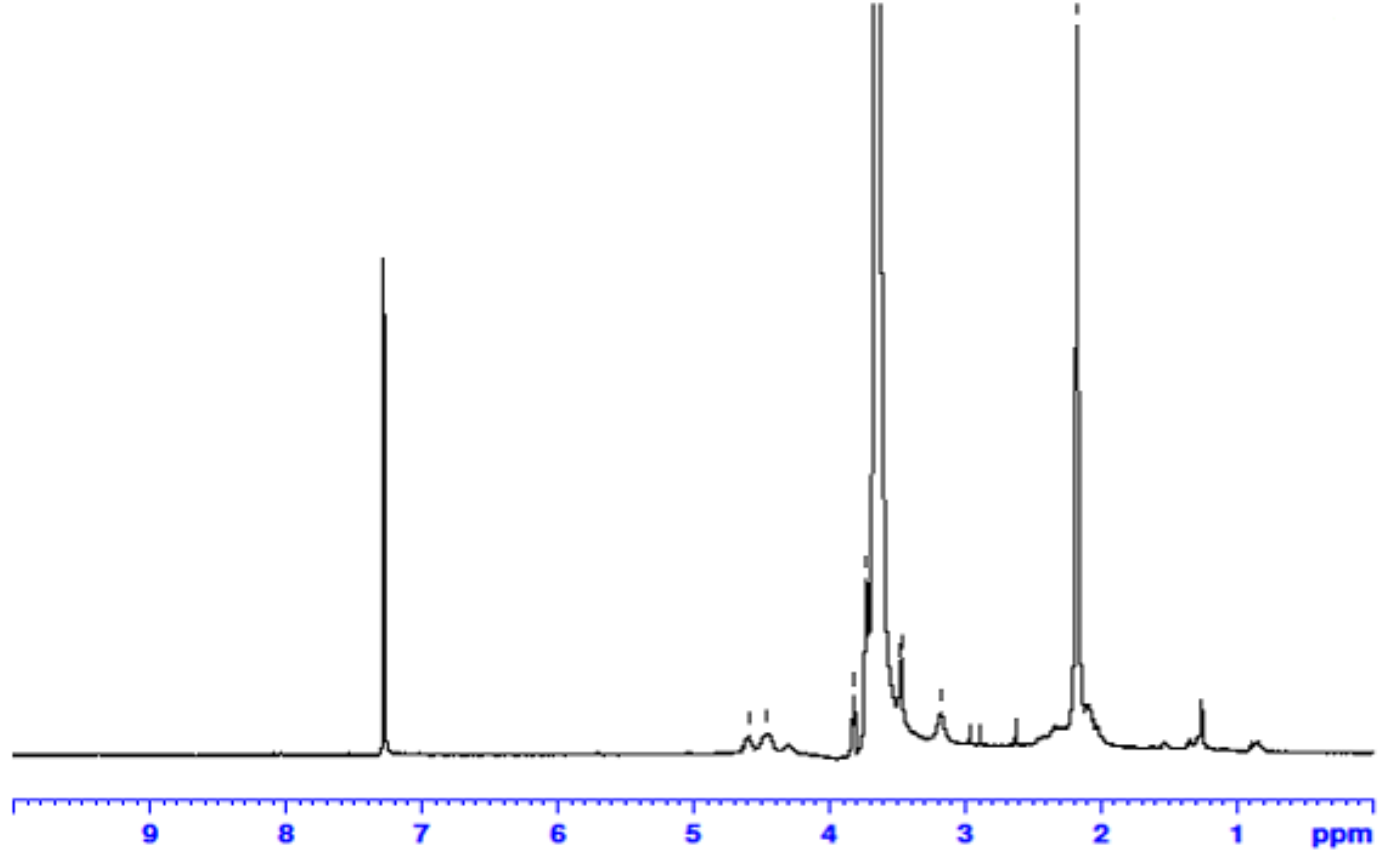
Ek Şekil 14. PVC-N<sub>3</sub>'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (NG-1).



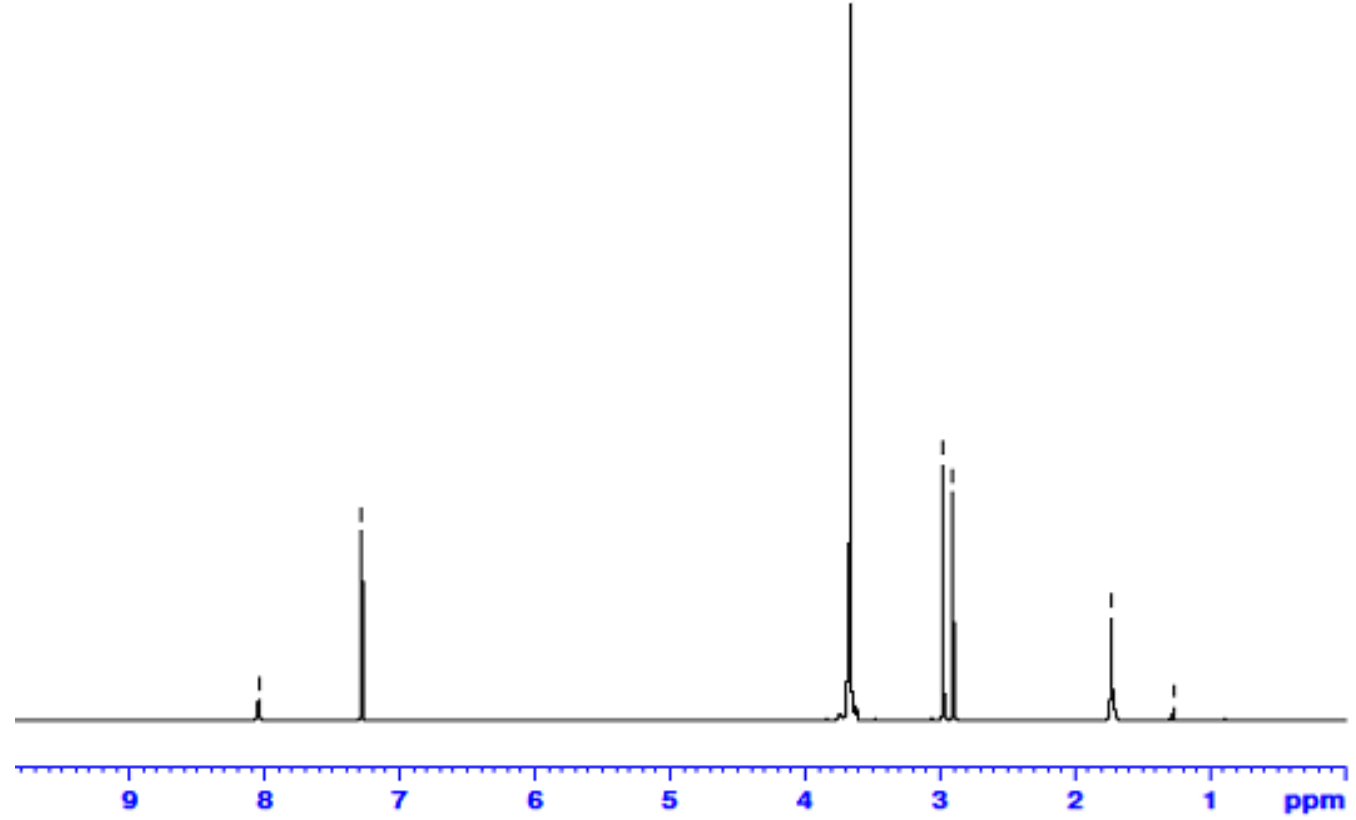
Ek Şekil 15. PVC- $\text{N}_3$ 'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (NG-2).

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name	Carbon Response Ratio
1	0,613	16,247	0,000	0,00			???
2	0,920	32,965	0,012	1,49	Ordnr	Nitrogen	0,015
3	1,503	2177,476	0,323	39,98	Ordnr	Carbon	1,000
4	4,277	988,275	0,048	5,98	Ordnr	Hydrogen	0,454
	Total		0,809	47,46			

**Ek Şekil 16.** PVC-N<sub>3</sub>'nin elementel analizi (NG-1).

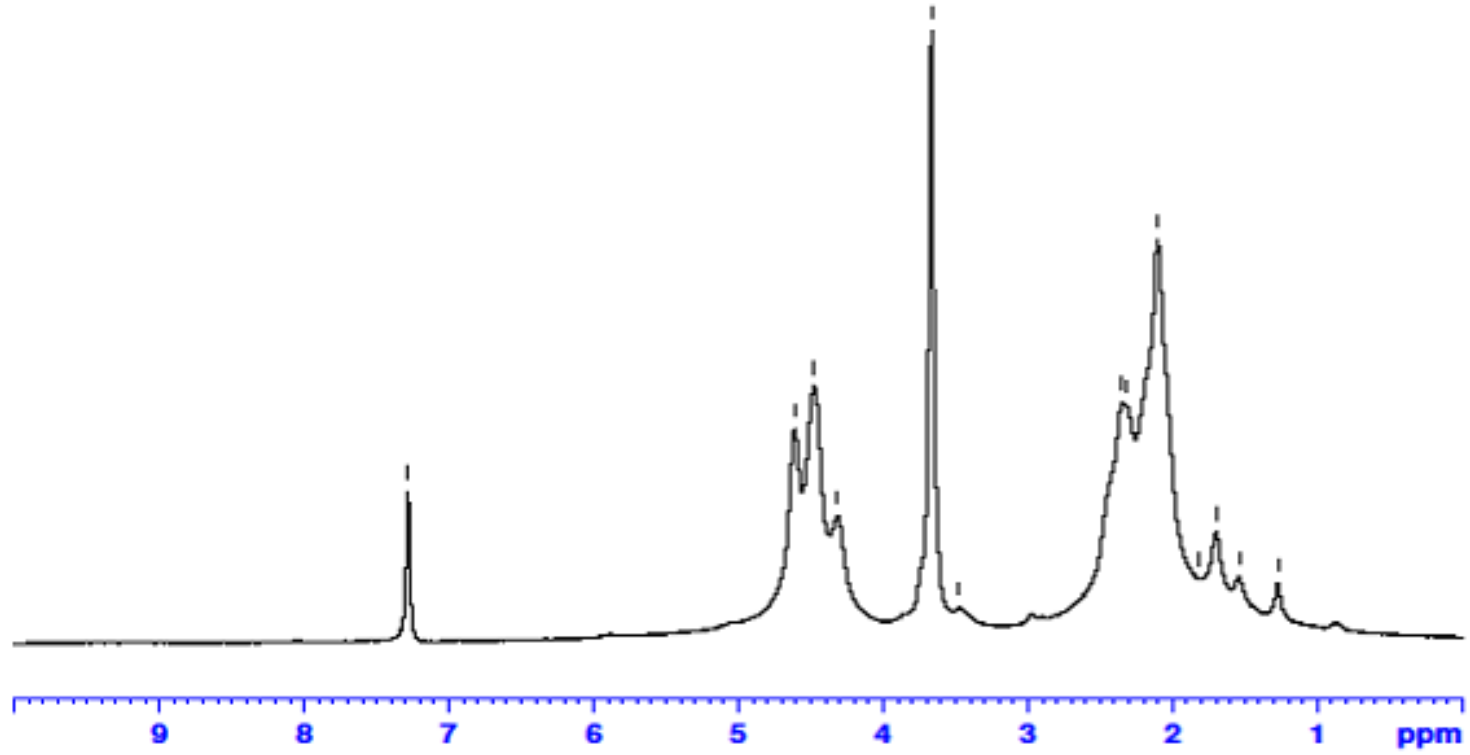


**Ek Şekil 17.** Poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (NL-1).

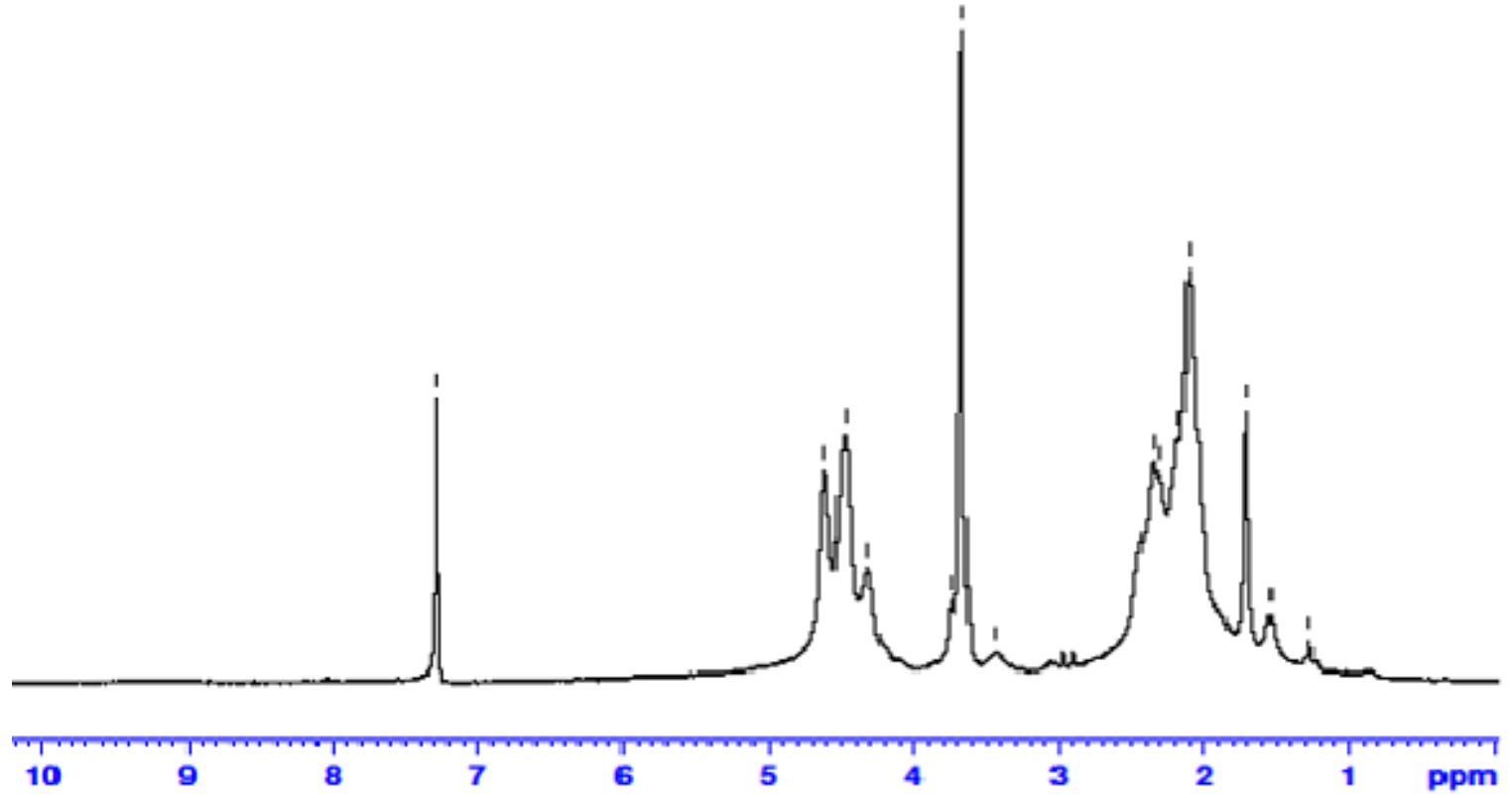


**Ek Şekil 18.** Poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (NL-3).

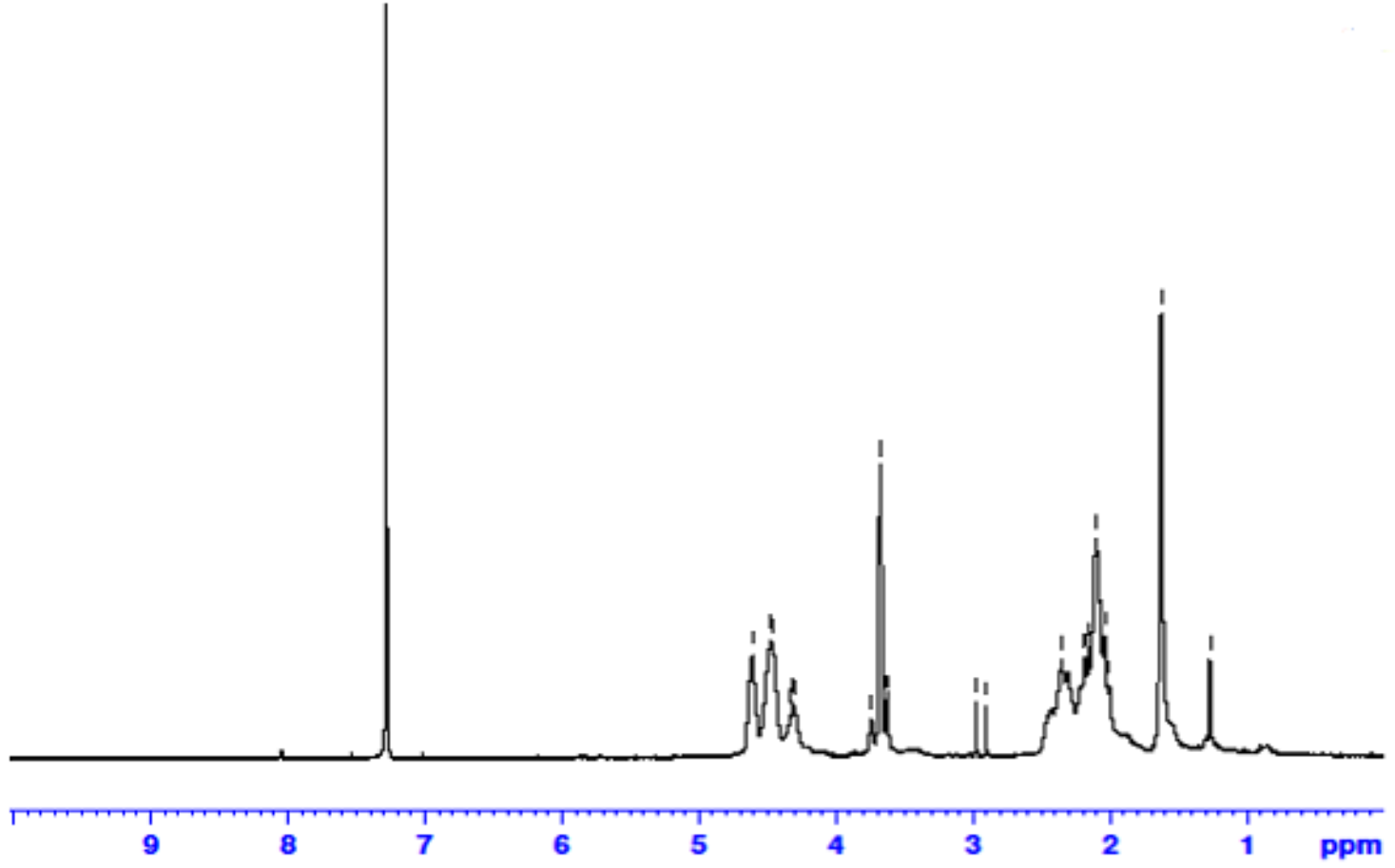




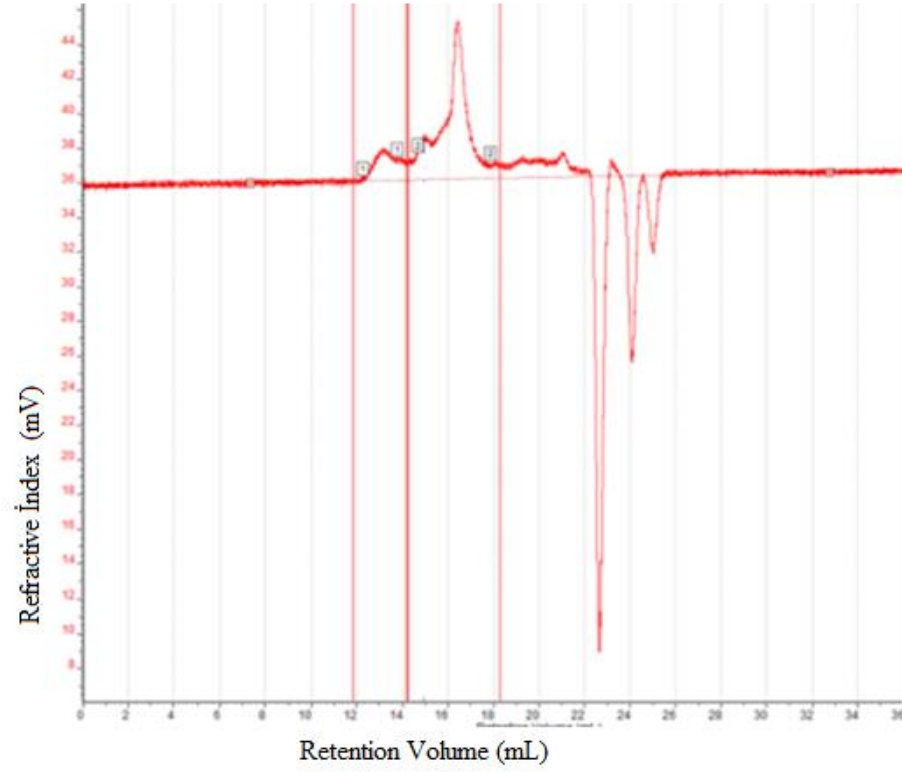
**Ek Şekil 19.** Poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (NL-4).



**Ek Şekil 20.** Poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (NL-5).



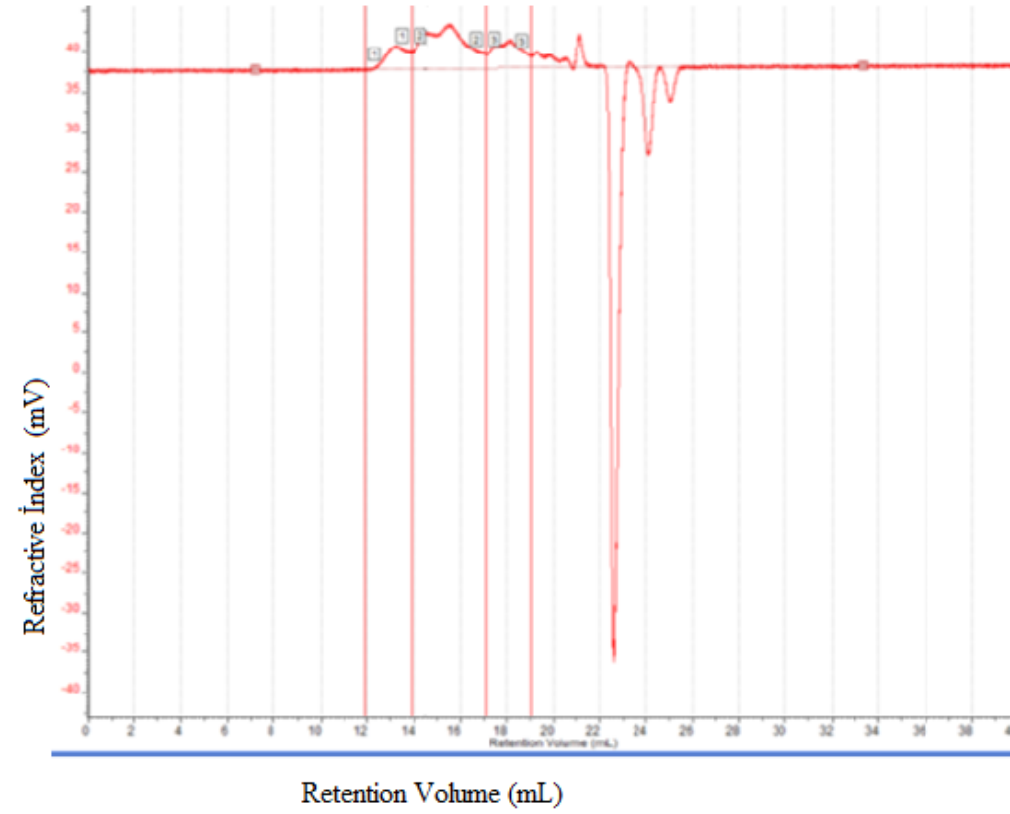
**Ek Şekil 21.** Poli(vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (NL-6).



Sample	Mn	Mw	PDI
NL-1	36.306	59.451	1.637

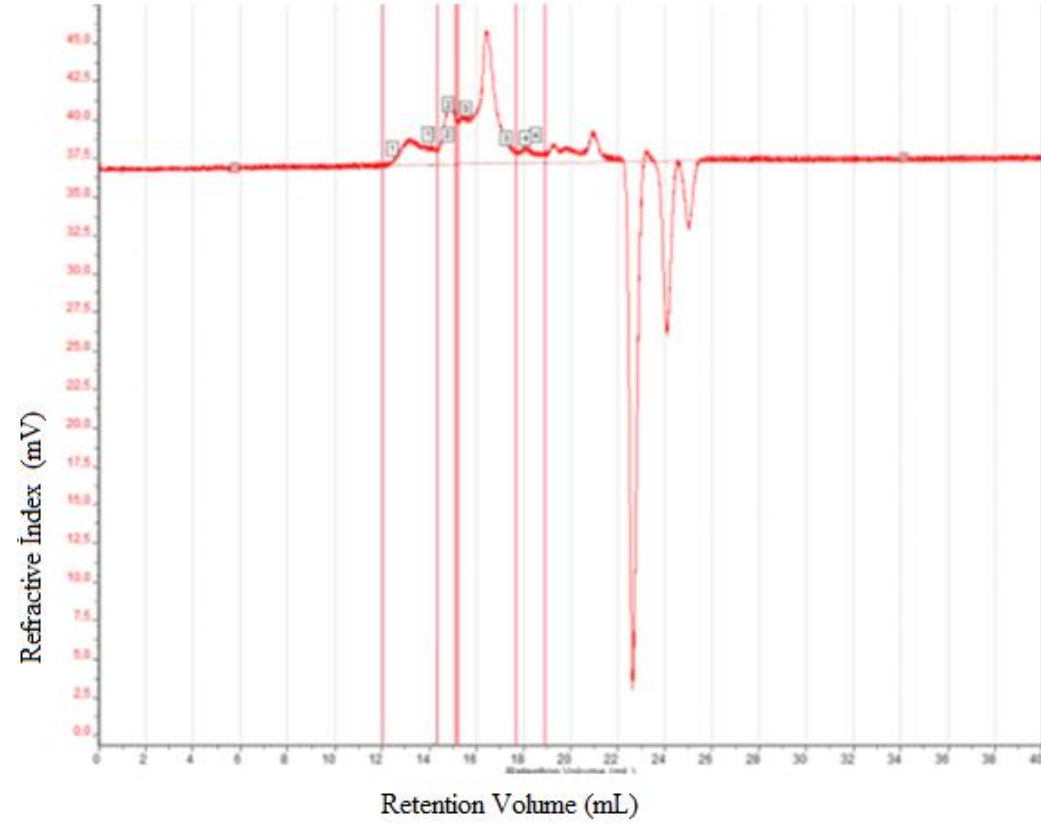
**Ek Şekil 22.** Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in (NL-1) GPC Analiz Diyagramı.

Sample	Mn	Mw	PDI
NL-1	36.306	59.451	1.637



Sample	Mn	Mw	PDI
NL-3	40.309	53.386	1.324

**Ek Şekil 23.** Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in (NL-3) GPC Analiz Diyagramı.



Sample	Mn	Mw	PDI
NL-4	32.837	54.837	1.670

**Ek Şekil 24.** Poli (vinil klorür-g-etilen glikol) graft kopolimer'in (NL-4) GPC Analiz Diyagramı.

## ÖZGEÇMİŞ

1987 Yılında Görele'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Görele'de tamamladı. 2009 yılında girdiği Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Haziran 2013'de mezun oldu. Aynı yıl Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Yüksek Lisans programına başladı. Yabancı dili İngilizcedir.