



GİRESUN
ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİBÜTİROLAKTON İÇEREN GRAFT
KOPOLİMERLERİN "KLİK" KİMYASI YÖNTEMİ
İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI**
Yüksek Lisans Tezi
Hasret TÜRKOĞLU
162106001
2020

GİRESUN

**T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİBÜTİROLAKTON İÇEREN GRAFT
KOPOLİMERLERİN "KLİK" KİMYASI YÖNTEMİ
İLE SENTEZİ VE KARAKTRİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasret TÜRKOĞLU

Enstitü Ana Bilim Dalı

: Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 20/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Temel ÖZTÜRK
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr.
Saim TOPÇU
Üye**

**Doç. Dr.
Sedat KELEŞ
Üye**

**Doç. Dr.
Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Hasret TÜRKOĞLU

20/01/2020

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 Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK'e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunuyorum. Çalışmalarım boyunca desteğini ve yardımını esirgemeyen, analizlerin yapılmasında yardımcı olan değerli çalışma arkadaşım doktora öğrencisi Ergül MEYVACI'ya teşekkür ediyorum ve Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına şükranlarımı bildiriyorum.

Her zaman her koşulda desteğini hiç esirgemeyen, tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için maddi ve manevi olarak ellerinden geleni yapan, sevgili aileme desteklerinden dolayı sonsuz minnettarlığımı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
ŞEMALAR LİSTESİ.....	IX
EK ŞEKİLLER LİSTESİ	X
ÖZET	XII
SUMMARY	XIII
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
 BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	 3
2.1. Polimerler.....	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	7
2.2.1. Kimyasal yapılarına göre polimerler.....	7
2.2.2. Bileşiklerin kaynağına göre polimerler.....	8
2.2.3. Polimer zincirinin şekline göre polimerler.....	9
2.2.4. Isısal davranışlarına göre polimerler.....	11
2.2.5. Teknolojik kullanımlarına göre polimerler.....	12
2.2.6. Polimer zincirinin düzenlenişine göre polimerler.....	12

2.2.7. Tekrarlayan birimin bileşimine göre polimerler.....	12
2.2.8. Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler.....	13
2.2.9. Mekanik özelliklerine göre polimerler.....	13
2.2.10. Monomer çeşitlerine göre polimerler.....	14
2.3. Polimerlerin Fiziksel (Mekanik) Özellikleri.....	16
2.4. Polimerlerin Isıl Özellikleri.....	17
2.4.1. Polimerlerin ısı karşısındaki davranışı.....	17
2.4.2. Camsı geçiş sıcaklığı.....	17
2.5. "Klik" Kimyası.....	18
2.5.1. "Klik" kimyasına giriş.....	18
2.5.2. "Klik" kimyasının genel özellikleri.....	20
2.5.3. "Klik" kimyası yönteminin reaksiyon çeşitleri.....	22
2.5.3.1. Siklo katılma.....	22
2.5.3.2. Nükleofilik halka açılma.....	23
2.5.3.3. Karbonil kimyası.....	23
2.5.3.4. Katılma reaksiyonları.....	24
2.5.3.5. Thiol-Ene reaksiyonları.....	25
2.5.4. "Klik" kimyası yönteminin güçlükleri.....	25
2.5.5. "Klik" reaksiyonunun polimer kimyasına etkisi.....	26
2.5.6. "Klik" kimyası yönteminde kullanılan saflaştırma yöntemleri	27
2.5.6.1. Kolon kromatografisi yöntemi.....	27
2.5.6.2. Çöktürme yöntemi.....	27
2.5.7. Çapraz bağlı kopolimerler.....	28
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM	29

3.1. Materyal	29
3.1.1. Kullanılan maddeler.....	29
3.1.2. Kullanılan aletler.....	30
3.1.2.1. Rotary evaporator.....	30
3.1.2.2. Isıtıcıli magnetik karıştırıcı.....	30
3.1.2.3. Vakumlu etüv.....	30
3.1.2.4. Etüv.....	30
3.1.2.5. Hassas terazi.....	30
3.1.2.6. Yağ banyosu.....	31
3.1.2.7. Buz makinası.....	31
3.1.2.8. Buzdolabı.....	31
3.1.2.9. Saf su cihazı.....	31
3.1.2.10. FT-IR spektrofotometre.....	31
3.1.2.11. NMR spektrofotometre.....	31
3.1.2.12. Elementel analiz.....	31
3.1.2.13. Termal gravimetrik analiz.....	32
3.1.2.14. Dinamik ışık saçılması cihazı.....	32
3.1.2.15. Diferansiyel taramalı kalorimetri.....	32
3.2. Yöntem	32
3.2.1. Deneylerin yapılişli.....	32
3.2.1.1. Polivinil klorürün (PVC) saflaştırılması.....	32
3.2.1.2. Azit içeren polivinil klorür (PVC-N ₃) eldesi.....	33
3.2.1.3. Propargil son uçlu poli (β -Butirolakton) esterin (PBL-propargil) halka açılması polimerizasyonu ile sentezi.....	33

3.2.1.4. "Klik" kimyası yöntemi kullanılarak poli (vinil klorür-g- β -butirolakton) [poli(VC-g-BL)] graft kopolimerlerinin sentezi.....	34
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	36
4.1. PVC-N ₃ Sentezi.....	36
4.2. PBL-Propargil Sentezi.....	37
4.3. "Klik" Kimyası Yöntemi Kullanılarak Poli (VC-g-BL) Graft Kopolimerlerinin Sentezi.....	38
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	41
KAYNAKLAR	43
EKLER	50
ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrat derece
C ₃ H ₃ OH	: Propargil alkol
CuBr	: Bakır (I) bromür
DMF	: N,N-dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
HDC	: Huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu
mL	: Mililitre
Mw	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
NaCl	: Sodyum klorür
NaN ₃	: Sodyum azid
Ni	: Nikel
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
PE	: Polietilen
PVC	: Polivinilklorür
PVC-N ₃	: Azit içeren polivinilklorür
PMDTA	: N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilentriamin
Ru	: Rutenyum
THF	: Tetrahidrofur
TGA	: Termogravimetrik analiz

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Polimerizasyon reaksiyonu.....	5
Şekil 2. Etilen molekülünün polimerizasyon reaksiyonu.....	5
Şekil 3. İnorganik polidiklorofosfonitril polimeri	7
Şekil 4. Organik polipropilen polimeri.....	8
Şekil 5. Doğal kauçuğun kimyasal gösterimi.....	8
Şekil 6. Doğrusal polimerin şematik gösterimi	9
Şekil 7. Dallanmış polimerin şematik gösterimi	9
Şekil 8. Çapraz bağlı bir polimerin şematik gösterimi.....	9
Şekil 9. Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri.....	10
Şekil 10. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk	10
Şekil 11. Homopolimer.....	14
Şekil 12. Homopolimer yapıdaki polivinilklorür (PVC)	14
Şekil 13. Gelişigüzel kopolimer.....	15
Şekil 14. Ardarda kopolimer.....	15
Şekil 15. Graft kopolimer.....	15
Şekil 16. “Klik” kimyası reaksiyonu.....	19
Şekil 17. "Klik" kimyası yöntemiyle sentezlenen farklı kopolimer çeşitleri...	21

Şekil 18. Nükleofilik halka açılması reaksiyonu.	23
Şekil 19. Andol-non andol karbonil kimyası reaksiyonu.....	24
Şekil 20. Katılma reaksiyonları.....	24
Şekil 21. Thiol-ene reaksiyonu.....	25



TABLO VE ŞEMALAR LİSTESİ

Tablo 1. "Klik" kimyası yöntemi kullanılarak poli(vinil klorür-g- β -butirolakton) graft kopolimerlerinin sentezi.....	35
Şema 1. Azit uçlu polivinilklorür (PVC-N ₃) sentez yolu.....	36
Şema 2. Propargil son uçlu poli (β -butirolakton) esterinin (PBL-propargil) halka açılması polimerizasyonu ile sentez rotası.....	37
Şema 3. "Klik" kimyası yöntemi kullanılarak poli(vinil klorür-g- β -butirolakton) [poli(VC-g-BL)] graft kopolimerlerinin sentez rotası.....	39

EK ŞEKİLLER LİSTESİ

Ek Şekil 1.	Saflaştırılmış PVC'nin FT-IR spektrumu.....	51
Ek Şekil 2.	PVC-N ₃ 'ün FT-IR spektrumu.	52
Ek Şekil 3.	Saflaştırılmış PVC'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	53
Ek Şekil 4.	PVC-N ₃ 'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Ek Şekil 5.	PVC-N ₃ 'ün elemental analiz sonucu.....	55
Ek Şekil 6.	PBL-propargilin FT-IR spektrumu.....	56
Ek Şekil 7.	PBL-propargilin ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Ek Şekil 8.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (Tablo 1'de TH1 kodlu graft kopolimer).....	58
Ek Şekil 9.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (Tablo 1'de TH2 kodlu graft kopolimer).....	59
Ek Şekil 10.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (Tablo 1'de TH3 kodlu graft kopolimer).....	60
Ek Şekil 11.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrumu (Tablo 1'de TH1 kodlu graft kopolimer).....	61
Ek Şekil 12.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrumu (Tablo 1'de TH2 kodlu graft kopolimer).....	62
Ek Şekil 13.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrumu (Tablo 1'de TH3 kodlu graft kopolimer).....	63
Ek Şekil 14.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin DSC eğrisi (Tablo 1'de TH3 kodlu graft kopolimer).....	64

Ek Şekil 15.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin TGA eğrisi (Tablo 1’de TH2 kodlu graft kopolimer).....	65
Ek Şekil 16.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin TGA eğrisi (Tablo 1’de TH3 kodlu graft kopolimer).....	66
Ek Şekil 17.	Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin Dinamik Işık Saçılması sonucu (Tablo 1’de TH2 kodlu graft kopolimer).....	67
Ek Şekil 18.	P Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin Dinamik Işık Saçılması sonucu (Tablo 1’de TH3 kodlu graft kopolimer).....	68

POLİBÜTİROLAKTON İÇEREN GRAFT KOPOLİMERLERİN "KLİK" KİMYASI YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Poli(vinil klorür-g-β-bütrolakton) [poli(VC-g-BL)] graft kopolimerlerinin sentezi, propargil son uçlu poliβ-bütrolakton ester (PBL-propargil) ve azit içeren polivinil klorür (PVC-N₃) kullanılarak "klik" kimyası yöntemi ile gerçekleştirildi. PVC-N₃, saflaştırılmış PVC ve sodyum azitin reaksiyonuyla elde edildi. PBL-propargil, β-bütrolakton ve propargil alkolün halka açılması polimerizasyonu ile sentezlendi. PVC-N₃ ve PBL-propargil kullanılarak poli(VC-g-BL) graft kopolimerleri sentezlendi. Reaksiyonları etkileyen konsantrasyon ve çözücü miktarı gibi birincil parametreler değerlendirildi. Ürünlerin karakterizasyonu NMR, FT-IR, TGA, DSC, dinamik ışık saçılması ve elementel analiz teknikleri gibi birden çok cihaz ve yöntem kullanılarak belirlendi.

Anahtar kelimeler: "Klik" kimyası, halka açılması polimerizasyonu, graft kopolimer, polivinil klorür azido, poliβ-bütrolakton propargil ester.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAFT COPOLYMERS INCLUDING POLYBUTYROLACTONE BY "CLICK" CHEMISTRY

SUMMARY

Synthesis of poly(vinyl chloride-g- β -butyrolactone) [poly(VC-g-BL)] graft copolymers was carried out by means of "click" chemistry of terminally propargyl poly β -butyrolactone ester (PBL-propargyl) and polyvinyl chloride azido (PVC-N₃). PVC-N₃ was obtained by reaction of purified PVC and sodium azide. PBL-propargyl was synthesized by the reaction of β -butyrolactone with propargyl alcohol by ring-opening polymerization. By using PVC-N₃ and PBL-propargyl, poly(VC-g-BL) graft copolymers were synthesized. The primary parameters such as concentration and amount of solvent that influenced the reactions were evaluated. The characterization of products was accomplished by using multi instruments and methods such as NMR, FT-IR, TGA, DSC, dynamic light scattering and elemental analysis techniques.

Keywords: "Click" chemistry, ring-opening polymerization, graft copolymer, polyvinyl chloride azido, terminally propargyl poly β -butyrolactone ester.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Polimerler; çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [1]. Polimerler, monomer denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır [1]. Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir terimdir. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir [2]. Monomerler polimer zincirinden uygun şartlarda diğer türden ya da belli tür molekülden bir diğeri ile reaksiyona girme yeteneğine sahiptir. Bu doğal süreç doğal polimerlerin şekillenmesine neden olurken sentetik polimerler el yapımıdır [3].

Polimerlerin üstün özellikleri üzerine makromoleküler yapılarının katkısı büyüktür. Gerekli mekanik özellikler belli bir zincir büyüklüğü üzerine çıkıldığında kazanılmaktadır. Polimerler günlük yaşamda yaygın olarak kullanılan plastik, sentetik lif, bazı boyalar ve yapıştırıcılar gibi ürünlerin temel maddesini teşkil etmektedir. Böylece doğal ve inorganik maddelerin yerine polimerlerin kullanılması her geçen gün biraz daha yaygınlaşmaktadır [4].

Endüstride ve günlük yaşamda sıklıkla kullanılan polimerler, her alanda karşımıza çıkmaktadır. Poliüretan ev eşyaları, poli(vinilklorür) (PVC) pencere çerçeveleri, polistiren dış fırçaları, akrilik ya da polietilen(tereftalat), (poliester) gömlekler, Kevlar ve Nomex karışımından oluşan kurşungeçirmez yeleklere kadar çeşitli örnekler verilmektedir [5].

Hem doğal hem de sentetik polimerler yaşamdan sorumludur ve insan yaşamında basitleştirme, rahatlık içerir. Örneğin ilaç, beslenme, iletişim, taşıma, sulama, konteyner, giysiler, yazıcı, inşaat, otoyol vb gibi. Aslında, insan toplumunu doğal ve sentetik polimersiz hayal etmek zordur. Giderek yükselen teknoloji dünyasında polimer yiyecek, temiz ve bol su, hava, enerji, sağlık gibi önemli problemlere çözüm sağlamada kritik rol oynar. Ayrıca polimerle alakalı bilgiler bilimde sunulan pratik, teorik ve gerçekçi konseptler içerir ve tıp, mühendislik, fizik, kimya, biyomedikal bilimde, işletmede vb. alanlarda kullanılır [6].



BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerler

Canlılar için büyük öneme sahip olan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptitler ve deoksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli maddeler doğal makromoleküllerdir. Bunun yanında naylon, polietilen, polistiren, yapay kauçuk ve benzeri adlarla kullanılan polimerler yapay makromoleküllerdir. Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk olarak doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi doğal polimerik maddelerin kullanımı oldu. 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 vb. yapımında kullanıldı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekeland, 1907’de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başardı. 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. 1936 yılında poliakrilonitril, stiren-akrilonitril

kopolimeri ve polivinilasetat, 1937 yılında R. J. Plunkett tarafından poliüretan, 1938 yılında Teflon ticari adıyla politetrafloroetilen, 1939 yılında melamin-formaldehit (formika) reçineleri, 1940 yılında G. E. Rochow tarafından silikonların hammaddesi olan silanlar, aynı yılda Amerika’da bütül kauçuğu, 1941 yılında İngiltere’de polietilen, aynı yılda J. R. Whinfier ve J. T. Dickinson tarafından polietilen tereftalat, 1942’de doymamış poliestерler ve Orlon ticari adıyla poliakrilonitril fiber üretimleri gerçekleştirildi.

II. Dünya Savaşı, polimer teknolojisinde çok hızlı gelişmeye sebep oldu. 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, polibütiltereftalat vb. 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 geçti. 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 kullanılır hale geldi ve geleceğe ilişkin tahminler, bu ‘yerine kullanılabilirliğin’ daha da büyük bir hızla devam edeceğini göstermektedir [7, 8, 9, 10, 11].

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli olan, kolay şekillenebilen, değişik kullanımlara uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıları değil; makine, kimya ve kimya mühendislerinin, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da dikkatini çeken materyallerdir [12].

Yunancada 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 [13]. Polimerler, iri moleküllü kimyasallardır. Bazı maddelerin (polimerlerin) moleküllerinin, geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920’de Staundinger tarafından ortaya atılmıştır. Staundinger’in bu önerisi 10 yıl sonra kabul edilmiş ve polimer kelimesi de 1930’lardan sonra bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır [14].

Polimerler ‘monomer’ denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur [7, 8, 9, 10, 11]. Polimerler, en basit tanımıyla çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [15]. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir[16]. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir [17]. Reaksiyonun gerçekleşmesi Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Polimerizasyon reaksiyonu

Polimerizasyon reaksiyonuna örnek olarak verebileceğimiz polimerlerden biri de polietilendir. Etilen moleküllerinin kovalent bağlarla birleşmesiyle polietilen oluşur. Reaksiyon oluşumu aşağıdaki gibidir.



Şekil 2. Etilen molekülünün polimerizasyon reaksiyonu (n, etilen molekülü sayısını belirtir.)

Polimerler amaca uygun olarak aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [18]:

- a) Molekül ağırlığına göre: Oligomer ve polimer
- b) Doğada bulunma şekillerine göre: Doğal ve sentetik

- c) Kimyasal bileşimlerine göre: Organik ve anorganik
- d) Monomer yapısına göre: Homopolimer ve kopolimer
- e) Polimer zincir yapısına göre: Düz, dallanmış ve çapraz bağlı
- f) Sentez yöntemine göre: Basamaklı ve katılma
- g) Isısal özelliklerine göre: Termoset ve termoplastik
- h) Fiziki özelliklerine göre: Amorf, kristalin ve yarı kristalin

Polimerlerin yapısı, monomer birimlerinin çeşitliliğine göre farklılık göstermektedir. En basit polimer türü, aynı tip monomerden oluşan homopolimerdir. Homopolimer doğrusal, dallanmış ya da ağ yapıda olabilir. İki ya da daha fazla tür monomerden meydana gelen polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Kopolimerler ise kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişine göre blok, rastgele (random), graft (aşı) kopolimer biçiminde olabilirler [18].

Polimerlerin sentezinde farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;
Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon,
Katılma (zincir) polimerizasyonu
şeklinde verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar.

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirini ile tepkimeye girebilir. Polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir [19]. $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında kondenzasyon polimerizasyonu gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerlerin olması gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda peş peşe ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Kondenzasyon polimerizasyonunda monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, asit anhidritleri, dikarboksilli asitler ve laktonlar kullanılır [20].

Katılma polimerizasyonda ise monomerler aktif merkezlere birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütürler, polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü fazlaca değişmez. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimerler, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimerleri denir [19]. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Oluşan aktif merkezin cinsine göre de serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılırlar [21].

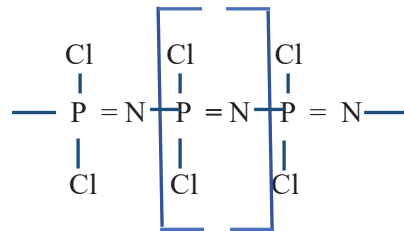
Serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlıca azo ve peroksit başlatıcılarının yanında, kontrollü yaşayan polimerizasyon yöntemi de öne çıkmaktadır [22].

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; özellikleri bakımından kimyasal yapılarına, bileşiklerin kaynağına, polimer zincirinin şekline, ısısal davranışlarına, teknolojik kullanımlarına, polimer zincirinin düzenlenişine, tekrarlayan birimin bileşimine, polimerleşme yöntemlerine, mekanik özelliklere ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılabilmektedirler [20, 9, 23, 24, 10, 11].

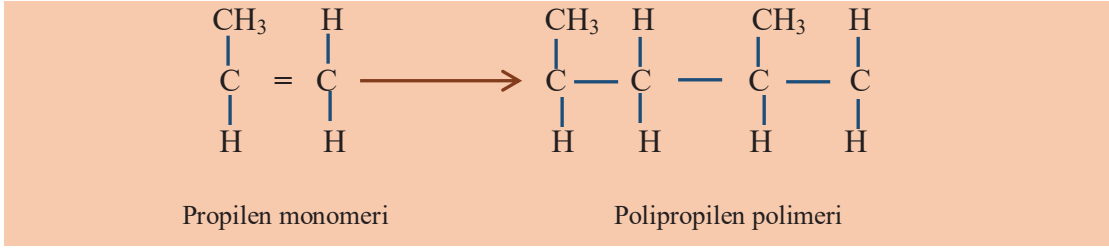
2.2.1. Kimyasal yapılarına göre polimerler

Polimerler kökenlerine dayanarak organik ve inorganik polimerler olarak iki gruba ayrılmaktadır. Genel anlamda inorganik polimerler esas zincirde karbon içermeyen ve karbona dayalı olmayan polimerler olmakla birlikte organik polimerlere göre nispeten daha yüksek ısı ve mekanik dayanımlara sahiptirler. İnorganik polimerlere borofan, silazan, polidimetilsiloksan (silikon) ve polidiklorofosfonitril örnek olarak verilebilir.



Şekil 3. İnorganik polidiklorofosfonitril polimeri

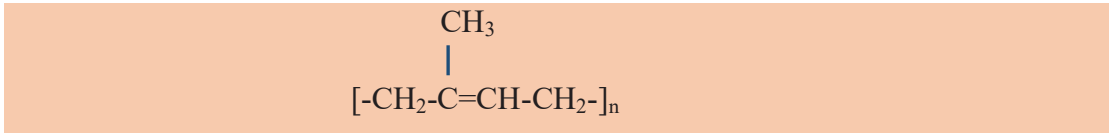
Organik polimerler ise, organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Polietilen, poliesterler, polipropilen, poliamidler, protein ve selüloz bunlar içinde çok bilinenleridir [20, 9, 23, 24, 10, 11].



Şekil 4. Organik polipropilen polimeri

2.2.2. Bileşiklerin kaynağına göre polimerler

Polimerleri en genel olarak doğal ve yapay olarak iki kısma ayırmak mümkündür. Doğal polimerlerin bazıları farklı yapıdaki birimlerin birleşmesiyle oluşur. Biyopolimerler de denen ve yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler doğal polimerlere örnektir. Bunlar genelde makromoleküller olarak isimlendirilirler. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk gibi doğal polimerlerin bazıları, sentetik polimerlerde olduğu gibi basit tekrarlanan birimlerden oluşur.



Şekil 5. Doğal kauçuğun kimyasal gösterimi (n, tekrarlanan birim sayısını ifade eder.)

Polietilen (PE), polivinil klorür (PVC), polimetil metakrilat (PMMA) gibi yaygın olarak kullanılan polimerler, monomerlerinden başlanarak laboratuvar şartlarında sentez edilmektedirler [20, 9, 23, 24, 10, 11].

2.2.3. Polimer zincirinin şekline göre polimerler

Polimerler; zincir şekillerine göre düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı olabilirler. Düz zincirli polimerler, ana zincir üzerinde karbon atomlarının birbirine bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz bir zincire sahiptirler.

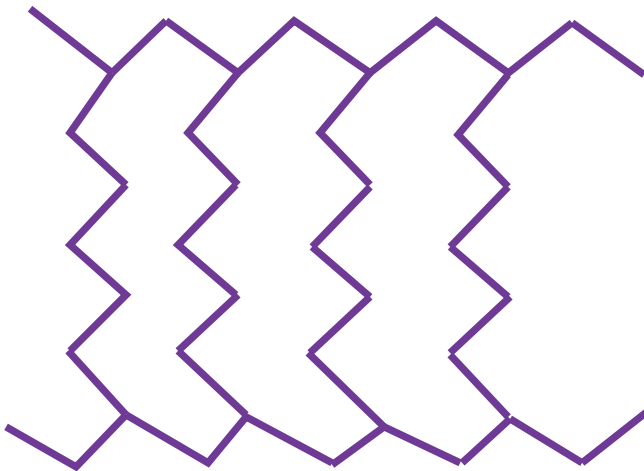


Şekil 6. Doğrusal polimerin şematik gösterimi [25]

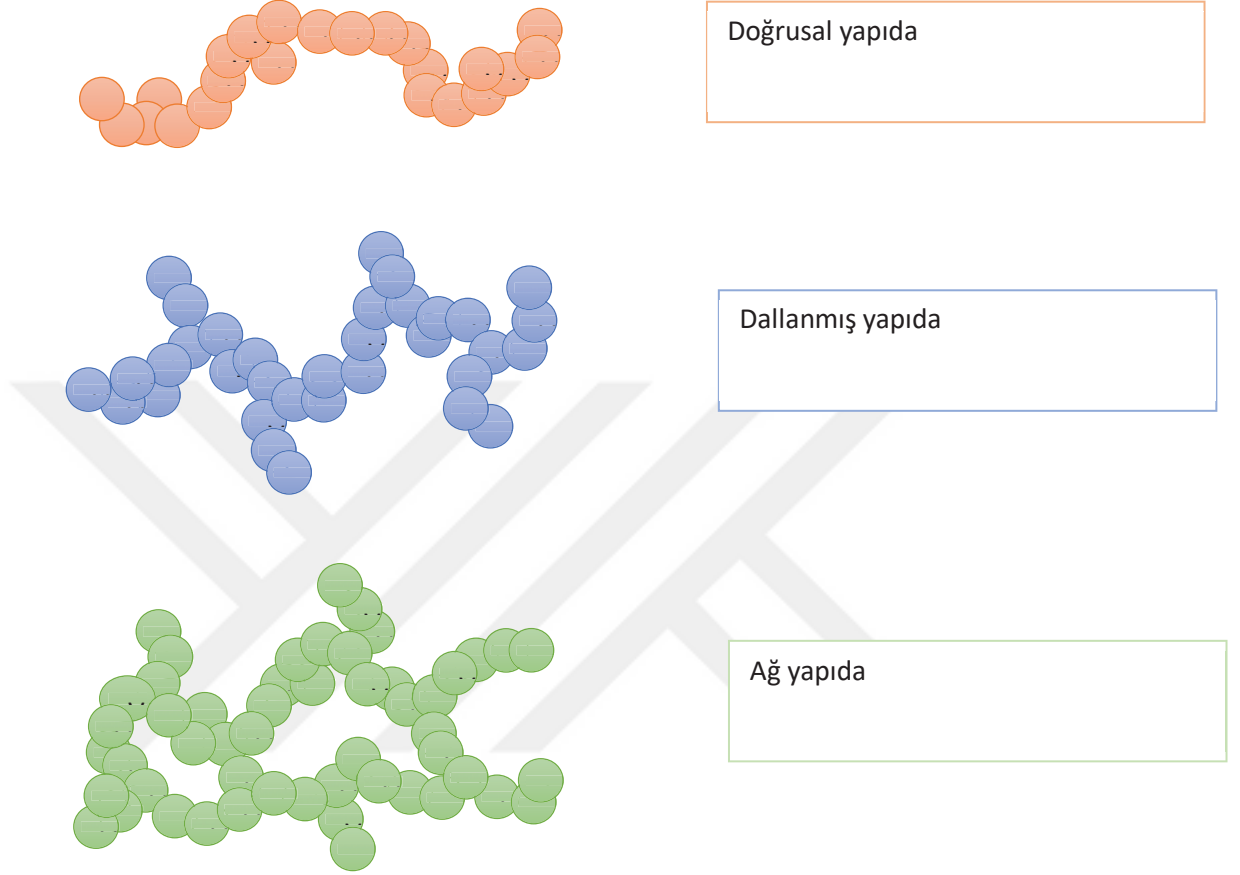
Dallanmış polimerlerde ana zincir boyunca dallanmalar mevcuttur.



Şekil 7. Dallanmış polimerin şematik gösterimi [25]

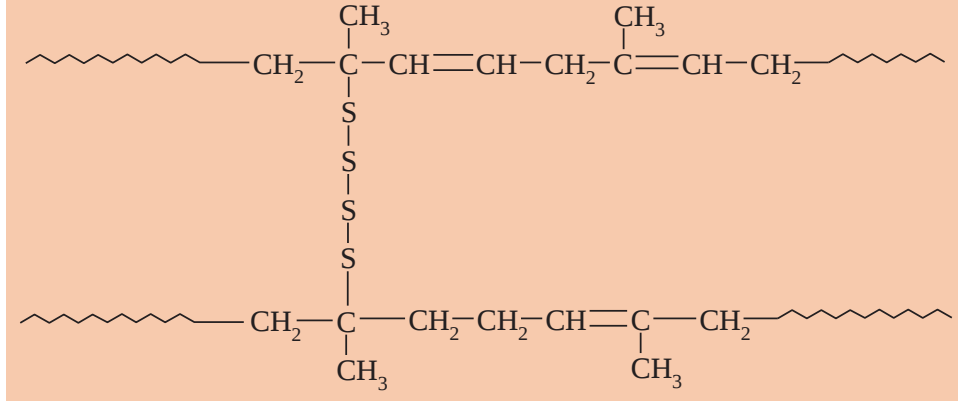


Şekil 8. Çapraz bağlı bir polimerin şematik gösterimi [25]



Şekil 9. Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri [26].

Ana zincirler birbirleriyle bağlı olduğunda ağ yapıda özellik, çapraz bağlı polimerleri ifade eder. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk çapraz bağlı polimerler için örnek olarak verilebilir (Şekil 10).



Şekil 10. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk

2.2.4. Isısal davranışlarına göre polimerler

Polimerler, ısısal davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılırlar.

Termoplastikler, ısı ve basınç altında yumuşar ve akışkan bir hal alırlar. Böylece çeşitli formlarda şekil alabilen doğrusal bir yapı gösterirler. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözülebilir ve böylece ‘çözücü-döküm’ gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler [20, 9, 23, 24, 10, 11].

Politilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC) ve polistiren (PS) yaygın kullanılan termoplastik karakterli polimerlerden bazılarıdır. Polietilenden; bidon, poşet, plastik şişe, film vb. ürünler, polipropilenden; lif, film, boru vb. ürünler; polistirenden ambalaj kapları, köpük ve çeşitli malzemeler yapılır [27].

Termosetler ise çapraz bağlı (ağ yapıda) oldukları için çözünmez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya ısı ile eritmekle şekillendirilemezler [20, 9, 23, 24, 10, 11].

Fenol-formaldehit (PF), melamin-formaldehit (MF), epoksiler (EP), doymamış poliesterler (UP, UPE) önemli termoset polimerlere örnek verilebilir. Elektrik fişi,

priz, duş ve düğmeleri, tava ve tencere sapları termosetlerden üretilen ve günlük hayatta kullanılan termoset ürünleridir [27].

2.2.5. Teknolojik kullanımlarına göre polimerler

Polimerler, kullanılış yerlerine göre; plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olarak beşe ayrılırlar.

Fiberler, yüksek kristalin polimer lifleridir. Katkı maddeli polimer karışımına reçine ve reçinenin şekil verilmiş haline ise plastik adı verilir [20, 9, 23, 24, 10, 11].

2.2.6. Polimer zincirinin düzenlenişine göre polimerler

Polimer zincirinin düzenlenişine göre amorf, kristalin, yarı kristalin polimerler olarak üçe ayrılırlar.

Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerde polimerik yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin diğer bölümleri amorf yapıdadır. Birçok polimer genellikle yarı kristalin yapıdadır.

Amorf yapı, polimere yumuşaklık sağlarken kristal yapı ise polimere sertlik kazandırır. Bir polimer % 100 amorf yapıda ise T_g (camsı geçiş sıcaklığı), % 100 kristal yapıda ise T_m (kristal erime sıcaklığı), kısmi kristal yapı da ise hem T_g hem de T_m 'ye sahiptir [20, 9, 23, 24, 10, 11].

2.2.7. Tekrarlayan birimin bileşimine göre polimerler

Poliolefinler, poliesterler, poliamidler, poliüretanlar ve poliakrilatlar şeklinde sınıflandırılabilirler.

Poliiolefinler, çift bağılı monomerlerden oluşan polimerlerdir. Bu sınıfa polistiren ve polietilen örnek olarak verilebilir.

Poliesterler, alkollerle karboksilli asitlerin esterleşmesi ile elde edilen polimerlerdir. Polietilen adipat ve polietilen tereftalat bu gruptandır.

Poliamidler, aminlerle karboksilli asitlerin amidleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Polihekzametilen adipamid (Naylon 6,6) ve poliepsilonekaprolaktam (Naylon 6) örnek olarak verilebilirler.

Poliüretanlar, izosiyanatlarla alkollerin üretan oluşumu üzerinden oluşturduğu polimerlerdir.

Poliakrilatlar, akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerlerdir. Polimetil metakrilat ve poliakrilik asit bu türden polimerlerdir [20, 9, 23, 24, 10, 11].

2.2.7. Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler

Polimerler, polimerleşme yöntemlerine göre kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri olarak iki bölümde incelenebilir [20].

2.2.8. Mekanik özelliklerine göre polimerler

Polimerler mekanik özelliklerine göre akışkan, kauçuksu (yüksek elastik) ve katı polimerler olarak sınıflandırılabilir.

Akışkan polimerler, çok küçük mekanik kuvvetlerle tersinmez olarak şekil değiştiren, amorf polimerlerdir. Poliizobütilen örnek olarak verilebilir.

Kauçuksu (yüksek elastik) polimerler, akışkan polimerlerin aksine tersinir olarak şekil değiştirirler ve amorf turlar. Polistiren ve polivinil alkol ısıtıldıklarında yüksek elastiklik gösterirler.

Katı polimerler, çok küçük şekil değişikliği için yüksek kuvvet gerektirirler. Polistiren ve poliakrilonitril oda sıcaklığında katı polimerdirler [20, 9, 23, 24, 10, 11].

2.2.9. Monomer çeşitlerine göre polimerler

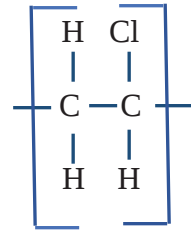
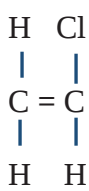
Monomer çeşitlerine göre polimerler, homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere iki gruba ayrılır.

- 1) **Homopolimerler:** Tek bir monomerin polimerleşmesinden elde edilen ve tek tür monomerin tekrarlanan birimini içeren polimerlere homopolimer denir. Şekil 3'te  şekli tek bir monomeri ifade etmektedir.



Şekil 11. Homopolimer

Polietileni ve polivinilklorürü homopolimer yapıya örnek verebiliriz.



Vinil klorür molekülü

Polivinilklorür molekülü

Şekil 12. Homopolimer yapıdaki polivinilklorür (PVC)

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

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



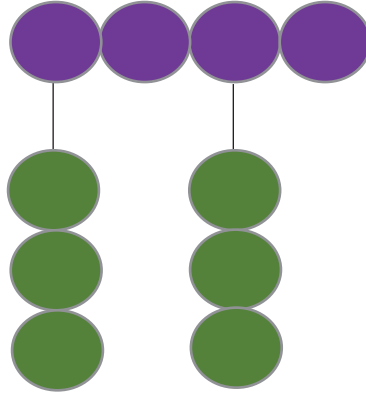
Şekil 13. Gelişigüzel kopolimer

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



Şekil 14. Ardarda kopolimer

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



Şekil 15. Graft kopolimer

- iv. **Blok kopolimerler:** Bu tür kopolimerler herhangi bir  monomerinden oluşan polimer bloklarının herhangi bir  monomerinden oluşan polimer bloklarına kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen polimerlerdir. Blokların birbirine bağlanma şekline göre farklı tiplere ayrılmaktadır [29, 30, 31].

2.3. Polimerlerin Fiziksel (Mekanik) Özellikleri

Polimer malzemeler özellikle düşük yoğunlukları, korozyona karşı dirençleri, çeşitli imalat yöntemleri kullanılarak kolayca şekil verilebilmeleri, düşük ısı geçirgenliği gibi özelliklerinden dolayı imalat sektöründe pek çok metal malzeme yerine kullanım alanı bulmaktadır. Gelecekte daha fazla tercih edileceği görülmektedir. Son yıllarda polimerler üzerine yapılan çalışmalar genelde mevcut polimerlerin fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak mekanik özelliklerinde yapılacak iyileştirmeler, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve işleme tekniklerinin geliştirilmesi yönünde yoğunluk kazanmaktadır [32].

Polimerlerin mekanik davranışları, öncelikle kullanım alanlarını belirlemek ve işleme sırasında ortaya çıkabilecek zorlukların üstesinden gelebilmek için önem arz etmektedir. Amaç, elde edilen polimer malzemenin en iyi şekilde ve kendi özelliklerine göre en üst düzeyde iş görebilmesi olmalıdır. Polimerik bir malzemedan beklenenlerin başında, kullanılacağı yere göre belli sertlik ve sağlamlıkta olması ve mekanik özelliklerini istenilen süre koruyabilmesi gelmektedir. Polimerlerin zincir halindeki molekül yapısı ve bu yapıdan kaynaklanan bazı özellikleri ile mekanik özellikleri arasında bir ilişki vardır. Burada ana zincirdeki kimyasal bağlardan çok moleküller arası etkileşmelerin rolü görülür. Farklı polimerlerin mekanik davranışlarının farklı olması yanında aynı polimerin değişik zincir uzunluğuna sahip örneklerinin mekanik özellikleri zincir boyuna bağlı olarak farklılık göstermektedir [32].

Genel olarak polimerik malzemenin mekanik özellikleri deyince, dış kuvvetlerin etkisi ile ortaya çıkan uzama, akma, kopma gibi deformasyonlar akla gelmektedir [32].

2.4. Polimerlerin Isıl Özellikleri

2.4.1. Polimerlerin ısı karşısındaki davranışı

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları, yapılarında amorf ya da kristal bölgelerin varlığıyla ilişkilidir.

Amorf polimerler gerekli düşük sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Amorf polimerler ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen sıcaklıkta yumuşar ve kauçuk özelliği gösterir (Poliizobütülen, polibütadien gibi). Camsı geçiş sıcaklığında ısıtmaya devam edilirse polimer kauçuğumsu halden zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır [33].

Yarı-kristal polimerlerin örgüsünde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunabilir. Camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılğan yapı gösterirler. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde ise belli derecede yumuşaklık kazanır ve Kristal yapılarından ötürü esnek termoplastik davranışa geçerler. (Polietilen, polipropilen gibi). Yapısındaki kristal bölgeler, amorf bölgeler için çapraz bağlayıcı görevi yaparak polimer örgüsünü bir arada tutar. Yarı-kristalin polimerler erime sıcaklığına kadar (T_e) esnek termoplastik özelliklerini değıştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz sıvı verecek şekilde erirler [33].

Tam kristal polimerler serttir ve amorf bölgede bulunmadığından camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaşıldığında kristal yapı yıkılır ve polimer erir [33].

2.4.2. Camsı geçiş sıcaklığı

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Sıcaklık yumuşama noktası üzerinde arttırıldığında yarı-kristal polimerler belirli bir sıcaklıkta erir, amorf polimerler ise kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden geçerek sıvı görüntüsü alır. Isıl geçişler

sırasında polimerlerin özgül hacim (cm^3/g), özgül ısınma ısısı (J/kgK) gibi bazı özelliklerinde değişme gözlenir. Isıtılan (veya soğutulan) polimer numunesinin bu tür özellikleri izlenerek camsı geçiş ve erime sıcaklıkları bulunabilir [33].

2.5. "Klik" Kimyası

2.5.1. "Klik" kimyasına giriş

Tarihte ilk olarak 2000’li yıllarda ortaya çıkan "klik" kimyası, Sharpless ve çalışma arkadaşlarının ortaya koyduğu bir kavramdır [34]. "Klik" kimyasının temelleri atıldığından bu zamana kadar, bu hassas kimyasal yaklaşımın uygulamalarını içeren yayınların miktarı fark edilecek ölçüde artmıştır. Nanomalzeme, biyoloji, kimya, ilaç sanayi ve tıp olmak üzere çeşitli bilimlerde "klik" kimyası kullanılmaya başlanmıştır [35].

Sadece güvenilir saf yan ürünler oluşturması, yüksek verimle sonuçlanan ürünlerin elde edilmesi, yaygın bir kapsam alanı olması, seçicilik ve birimsellik gibi özelliklerinden dolayı "klik" kimyası, seçkin reaksiyonlar olarak ifade edilirler. Daha önemlisi ise reaksiyonun basit reaksiyon koşulları üzerinde devam etmesi sayesinde kolayca ulaşılabilir reaksiyona başlama maddeleri gibi çözücüsüz ya da tehlikesiz çözücülerde gerçekleşmesini sağlar [36, 37].

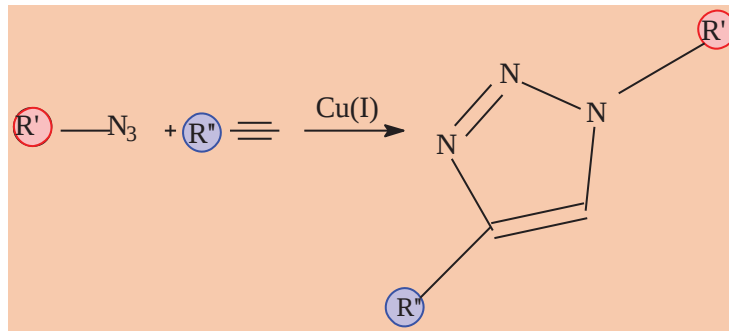
"Klik" kimyası; yaygın kullanım alanı, yüksek verimi, kromatografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen, etken maddesi olmayan, yan ürünleri ve stereospesifik bir reaksiyon olarak tespit edilmiştir. [38].

Birçok "klik" reaksiyonu vardır ancak Huisgen 1,3- dipolar siklo katılma azid ve alkin organik sentezinde genellikle önemli bir rol oynar. Birkaç yıl içerisinde kimya biliminde bütün yöntemlerle bileştirilerek yaygınlaştırılmıştır [37]. Kimya biliminde azid kullanımı güvenilirliğinden endişe duyulmasından dolayı yıllarca göz ardı edilmiştir [39].

Huisgen 1,3- dipolar siklo katılma azid ve termal alkin katalizleme 1963’te keşfedilmesine rağmen Bakır katalizliğinde Huisgen reaksiyonu (CuAAC) son 15

yılda giderek popülerliği artmıştır. Geleneksel CuAAC yüksek sıcaklıkta meydana gelmesi bunun nedenlerinden biridir [40, 41]. CuAAC reaksiyonu tert-bütül alkol, etanol ya da su gibi bir dizi çözücülerle yürütülebilir [42].

"Klik" tipi reaksiyonlarının geniş kullanım alanlarına sahip olacak atılımı yapması ise, Huisgen prosesinin çeşitli metal katalizleri (Ru, Ni, Pt, Pd ve Cu(I)) yardımıyla önemli ölçüde hızlandırılması ve verimli hale getirilmesi (verim > % 95) sağlanmıştır. Bu amaçla kullanılan en yaygın katalizör Cu(I)' dir. Sharpless tipi "klik" reaksiyonu metal kataliz varlığında uç grup C-C üçlü bağ, C-N bağları, alkil-\aril-\sülfonil-azide fonksiyoneliteleri arasında gerçekleşerek ve ilgili fonksiyoneliteye bağlı olarak 1,2,3-triazole, tetrazole veya 1,2-oksazol oluşumuna neden olur. "Klik" kimyası adı altında toplanan bu reaksiyonlar 20 kcal/mol' lük düşük termodinamik entalpileriyle tanımlanır ve bu düşük enerji değeri reaksiyonların yüksek verimle, basit reaksiyon koşullarında, kısa süre içerisinde yüksek seçicilikle gerçekleşmesine sebep olur [43]. Şekil 16'da temsili "klik" reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 16. "Klik" kimyası reaksiyonu.

2.5.2. "Klik" kimyasının genel özellikleri

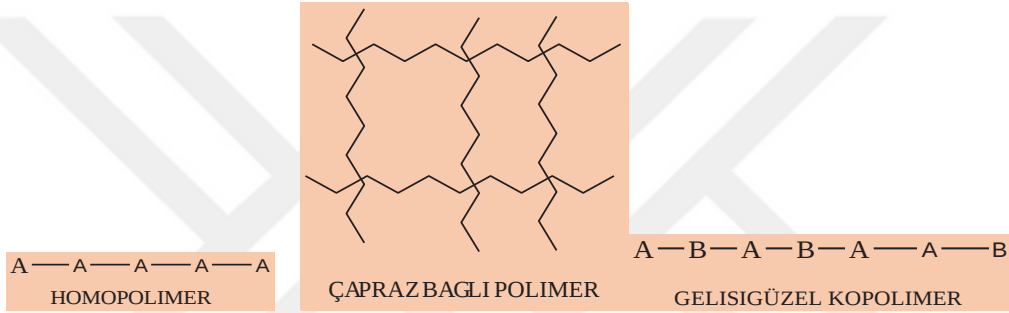
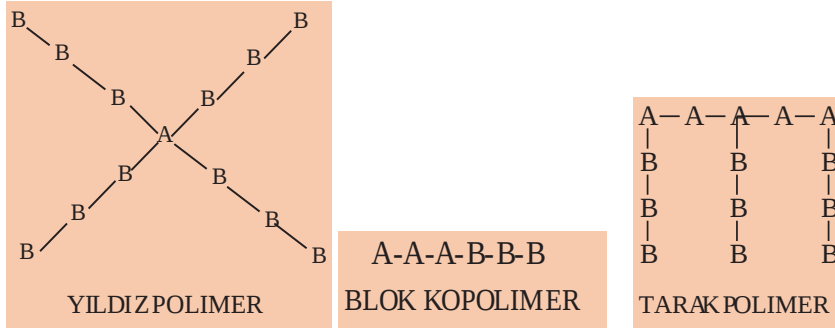
"Klik" kimyası reaksiyonu son yıllarda sıkça gündeme gelen, geçmişi 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları [44] tarafından sağlamlaştırılan "klik" kimyası, kimya bilimi dünyasına yeni bir soluk getirmiştir.

"Klik" kimyası reaksiyon özellikleri genel olarak aşağıdaki gibidir;

1. İstenilen ürünler, yüksek verimlere sahiptir.
2. Hazır yapı bloklarının birleşmesine imkân tanır.
3. Çok az miktarda yan ürün vermektedir.
4. Kromatografik olmayan yöntemlerle basit ürün izolasyonu sağlar.
5. Reaksiyon hem suda hem de organik çözücülerde rahatlıkla gerçekleşebilir [45, 46].
6. Yaygın kapsam alanı vardır.
7. Zararsız yan ürünler oluşmaktadır.
8. Çözücüsüzdür ya da kolay uçurulabilen çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır.
9. Kimyasal ya da ışık katalizörü kullanılmaktadır.
10. Basit saflaştırma teknikleri kullanılmaktadır [47].

"Klik" kimyası reaksiyon sistemiyle tekrar kristalleştirme veya kolon kromatografisi gibi yeniden saflaştırmaya ihtiyaç olmadan %100'e yakın verimle istenen ürünler elde edilebilir. Böylece çevreyi koruyan bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır [45, 46].

Reaksiyon koşullarında sıcaklık, çözücü, katalizör gibi tolerans sınırları olan birçok reaksiyon "klik" kimyasında suyun ve oksijenin bulunduğu ortamlarda gerçekleşir [48]. "Klik" kimyası yöntemiyle blok, star, petek, fırça, doğrusal blok, ağ kopolimerleri, gradyan, aşı kopolimerleri sentezlenebilir ve reaksiyonlar 4-11 pH aralığında herhangi bir özel tampon, asit ya da baz ilave etmeden gerçekleşir [49]. Şekil 17'de "Klik" kimyası yöntemiyle sentezlenen farklı polimer çeşitleri gösterilmiştir.



Şekil 17. "Klik" kimyası yöntemiyle sentezlenen farklı kopolimer çeşitleri.

"Klik" kimyasının bazı avantajları vardır ve bunlar aşağıda ifade edilmiştir;

1. Karışımında yalnızca kararlı bileşik vardır.
2. Reaksiyon, yüksek ürüne sahiptir.
3. Maddenin analiz edilmesinde nicel (kantitatif) yol ve basit ürün oluşumu vardır.
4. Uygun reaksiyon bağlanması yüksek enerjide görülür.
5. Saflaştırma geniş ölçeklerde yapılabilir.
6. Bağlantılı kimyasal seçicilik vardır.
7. Su ve oksijen varlığında kolaylıkla yürütülebilir bir reaksiyondur.
8. Reaksiyon kromatografik saflaştırma gerekmeksizin izolasyon ürünleri yapılabilir [50].

"Klik" kimyasının bazı dezavantajları vardır ve bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. Alkinin homo bağlanması en temel dezavantajdır. Reaksiyonda alkin, azid yerine, diğer zincir de alkine bağlanabilir.
2. "Klik" reaksiyonu etkinliğini meydana getirir. Terminal alkin pozisyonunda değişimle hem alkin hem de azid olmalıdır.
3. Bazı "klik" reaksiyonlarında canlı için uyumlu olmayan bakır gibi metaller katalizör olarak kullanılabilir. Aşırı bakır muhteviyatı ise hepatite, böbrek ile ilgili rahatsızlıklara, alzaymır (alzheimer) gibi nörolojik hastalıklara ve fizyolojik yan etkilere neden olduğu bilinmektedir.
4. Metil azid gibi bazı ağır metal azidlerin son derece patlayıcı olduğu bilinir. Bu özellik küçük ölçekli olmasına rağmen ilaç araştırma düzeyinde büyük bir sorun olmaktadır.
5. Dezavantajlarından biri de Staudinger ligasyon reaksiyon için sorumlu fosfin reaktifler reaksiyon kinetiğini etkileyen hava oksidasyonudur [51].

2.5.3. "Klik" kimyası yönteminin reaksiyon çeşitleri

"Klik" reaksiyonları çeşitleri ya da reaksiyon niteliklerine göre gruba ayrılarak sınıflandırılabilir. Bunlar siklo katılma, nükleofilik halka açılması, karbonil kimyası, katılma reaksiyonları ve thiol-ene reaksiyonlarıdır [40].

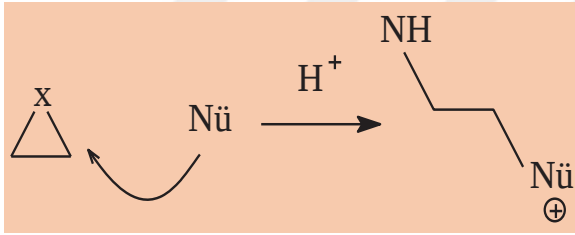
2.5.3.1. Siklo katılma

"Klik" kimyası ideal hetero atom içeren halka katılma reaksiyonları arasında gösterilebilir [52,53]. Bu modüler birleşme reaksiyonları iki doymamış reaktantın birleşmesiyle büyük çeşitli beş ya da altı heteroksi "klik" üyelerinden erişimi sağlar.

2.5.3.2. Nükleofilik halka açılma

Bu reaksiyon aziridinler, epoksitler, siklik sülfatlar, aziridinyum iyonları vb. gibi gergin heterosiklik elektrofillerin açılması anlamına gelir [43]. Bu heterosikliklerin "klik" reaksiyonu için en yaygın substratları epoksi ve aziridinlerdir. Onların regioselektif halka açılımı çeşitli bileşiklerin oluşumu için çok kullanılır.

Halka açılmalı üç elemanlı heterosiklikler genellikle gergin enerji salınımı ile kolaylaştırılır. Bu bileşikler yaylı elektrofiller olarak adlandırılır. Oksiran ve aziridin nükleofilik halka açılımı reaksiyonu çok verimlidir. Regioselektif ve stereospesifik özellikleriyle "klik" reaksiyonun gerekliliklerini yerine getirir [43]. Nükleofilik halka açılması reaksiyonunun en önemli gergin heterosiklik elektrofil örnekleri Oksiran açma, Aziridin açma, aziridinyum iyonları, eposülfonyum iyonlarıdır [54]. Nükleofilik halka açılması reaksiyonu Şekil 18’de verilmiştir.



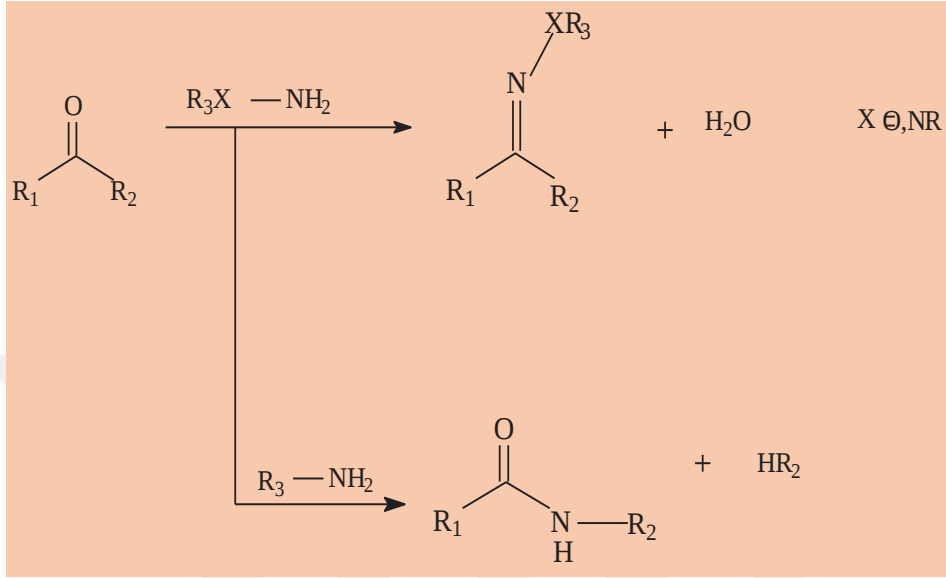
Şekil 18. Nükleofilik halka açılması reaksiyonu.

2.5.3.3. Karbonil kimyası

Aldol tipi olmayan karbonil kimyası üreler, tioüreler, hidrazonlar, oksimler, eterler, amidler, aromatik heterosikleler vb. olarak formasyonların örneklerini içerirler. Bu örneklerin reaksiyona girmesi kolaydır ve yüksek termodinamikte itici güce sahiptir. Bu sebeple "klik" reaksiyonu olarak adlandırılırlar.

Aldol tipi karbonil reaksiyonlar ise genellikle düşük termodinamik güce sahiptir. Dolayısıyla reaksiyon süreleri daha uzundur ve yan ürün oluştururlar. Bu nedenle bu

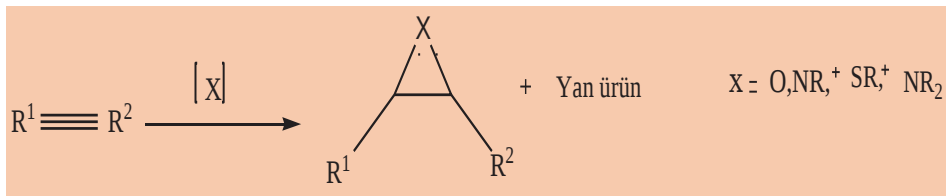
reaksiyonlar "klik" reaksiyonları olarak kabul edilmezler [40, 55]. Andol-non aldol karbonil kimyası reaksiyonları Şekil 19’da verilmiştir.



Şekil 19. Andol-non andol karbonil kimyası reaksiyonu.

2.5.3.4. Katılma reaksiyonları

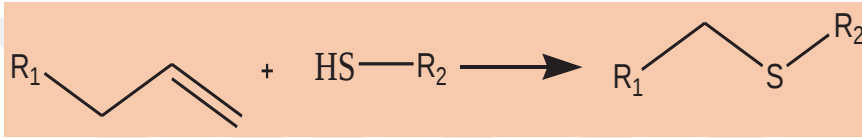
Katılma reaksiyonları karbon-karbon çoklu bağlarda ve özellikle de epoksidasyon, dihidroksilasyon, aziridinasyon gibi oksidatif durumlarda görülmektedir [56]. Katılma reaksiyonları aşağıda Şekil 20’de verilmiştir.



Şekil 20. Katılma reaksiyonları.

2.5.3.5. Thiol-Ene reaksiyonları

Thiol-ene "klik" reaksiyonudur [56]. Thiol-ene bağlanma thiol ve aklenler arasında en eski bilinen reaksiyondur. Thiol-ene bağlanma (TEC) son zamanlarda yeniden ilgiyi geri kazanmış bağlanma reaksiyonudur. Bu Michael türü reaksiyon reaktantlarına sahip çeşitli başlatıcı alkenleri vardır. Örneğin akrilatlar, akrilamidler gibi [57, 58]. Şekil 21'de thiol-ene reaksiyonu temsili şekli verilmiştir.



Şekil 21. Thiol-ene reaksiyonu.

2.5.4. "Klik" kimyası yönteminin güçlükleri

Terminal alkinler ve azidlerin Cu(I) katalizörlüğünde Huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu şartlar ne kadar zor olsa da daima yüksek ürün veren bir reaksiyondur. Fakat HDC (Huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu) reaksiyonunun tartışmalı bir dizi limitleri vardır. Birincisi, bazı halka katılmada dien (azid varlığında) reaksiyonda çok fazla elektron eksikliğine maruz kalmayacaktır. Enerjinin şeklini bildiren Dienophile (terminal alkin) etkileşimi çok düşüktür. Dienophile elektronu çok zengin olmayabilir. Bu durumlar yüksek başarı ihtimali olmayan ve gereken fonksiyonel grup biyolojide yaygın görülmez. Bir diğer yaygın problem alkinin homo bağlanmasıdır. Reaksiyonda bir alkin reaktantı azid yerine ikinci akline bağlanır ve bu bağlanmayla yan ürünler oluşur [59].

2.5.5. "Klik" reaksiyonunun polimer kimyasına etkisi

Polimer kimyasına yeni bir bakış açısı getiren "klik" kimyası kavramından ilk kez Sharpless ve çalışma arkadaşları bahsetmiştir. Bu kavram reaksiyonlarda seçicilik, geniş kapsam alanı, yüksek verimli ürün elde edilmesi, ılıman koşullarda gerçekleşmesi, modüler olması, yan ürün oluşturmaması ya da zararsız yan ürünler oluşturmaması, su gibi basit çözücülerde gerçekleşmesi gibi özellikleri sayesinde polimer alanında gelişmelere katkıda bulunmuştur. Ayrıca özellikle çözücü olarak suyun kullanılması "klik" kimyasının hem temiz hem de çevre dostu olduğunu gösterir [60]. Bu reaksiyonun bütün güzelliği zararsız kimyasallarla düşük sıcaklıkta gerçekleşmesidir [61, 62].

Polimer kimyacısı Craig Hawker “Yan ürünlerin olmaması ve saf ürünlerin olması madde kimyası için "klik" kimyasının en büyük avantajlarından biridir.” demiştir. "Klik" kavramı şüphesiz polimer dünyasında çok önemli bir etkiye sahiptir. Bu kavram, maddeleri karışık olmadan ve en sade şekliyle farklı polimerlerin özelliklerini birleştirebilir. Örneğin kauçuksu materyali polibütadien ve polistrenin üç kollu kopolimeri bazı spor ayakkabıların ayak tabanında kullanılır [60, 63, 64].

"Klik" kimyası tepkimeleri son yıllarda polimer kil/nanokompozitlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır [63].

"Klik" kimyasına polimer kimyacıların odaklanması polimerik madde üretimine özel bu reaksiyonun üstün olması, çağdaş sentetik polimer kimya elementi olarak tanımlanmasıdır [65, 66].

"Klik" kimyasına bakış açısı iyi tanımlanmış bakır katalizi odaklanması sayesinde, alkin ve azidin siklo katılma içinde türler bakır(I) bağlı aktifliği gözden geçirme kapsamlı olmasını sağlar. Katalitik sistemleri tartışılır uygulama örnekleri bahse konu olsa dahi bu amaç ve faaliyet alanı gözden geçirilerek yorumlanır. Bakış açısı her katalitik sistemin özellik üzerine odaklanacak, onların "klik" kriterleri dengelenir [67]. "Klik" kimyasının ilerleyişi nükleoik asitlerin alanında yeni kavramların akışına izin verir [68] .

2.5.6. "Klik" kimyası yönteminde kullanılan saflaştırma yöntemleri

"Klik" kimyası yöntemi son on beş yılda tartışmasız başarı sağlamıştır. Fakat buna rağmen "klik" kimyası kavram ile ilişkili bir kaç sınırlama vardır. En yaygın kullanılan "klik" reaksiyonu CuAAC reaksiyonudur. Ancak bu reaksiyonun yan etki olarak sitotoksik bir özellik taşıdığına inanılıyor.

"Klik" reaksiyonları canlı sistemlerde kullanılabilmesi için ağır metallerden biri olan bakırın katalizör olarak tamamen kaldırılmış olması gerekmektedir. Aksi takdirde aşırı bakır emme sonucu vücutta hepatit, nörolojik hastalıklar ve böbrekle ilgili rahatsızlıklar gibi fizyolojik yan etkilere neden olduğu bilinmektedir. Polimerlerdeki yüksek orandaki katalizör kalıntıları, polimerin endüstriyel kullanımını engelleyebilmektedir. "Klik" reaksiyonlarında çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılmaktadır [43].

2.5.6.1. Kolon kromatografisi yöntemi

"Klik" yönteminde, polimerizasyon sonunda meydana gelen artık katalizörleri uzaklaştırmak için polimer önce THF, DMSO, DMF ve kloroform gibi organik çözücülerde çözülür ve daha sonra alümine bir kolondan geçirilir [43].

2.5.6.2. Çöktürme yöntemi

Polimerlerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılan bir diğer yöntem de çöktürme yöntemidir. Bu yöntem çözelti içerisindeki polimerin çöktürülmesine prensibine dayanır. Bazı polimerler için kolon kromatografisinden daha uygundur ve daha verimli sonuçlar verir [43].

2.5.7. Çapraz bağlı kopolimerler

Çapraz bağlı polimerler, her biri bağımsız birer birim olan polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığı polimerlerdir. Çözücü içerisinde bırakılan çapraz bağlı polimerler çözünmezler, çözücüyü yapılarına alarak şişerler. Eğer çözücü içerisinde bir çözünme görülüyorsa polimer çapraz bağlanma yapmamıştır. Çapraz bağlı polimerlerin şişme dereceleri, polimerlerin molekül ağırlıklarına ve polimer - çözücü etkileşimlerine bağlıdır. Çapraz bağlanma arttıkça, çapraz bağlı kısımların içine alacağı çözücü miktarı azalacağından şişme oranı da azalacaktır. Çapraz bağlı bir polimerin şişme derecesini bulmak için yapılan denemelerde buharlaşma ve geri şişmeden kaynaklanan çözücü kaybından meydana gelebilen hataları bertaraf etmek için çözücüden çıkartılan polimer çok kısa bir sürede tartılmalıdır [29].

Çapraz bağlanma jellenme demektir. Jellenmenin başladığı noktaya jellenme noktası denir. Jel, içinde çapraz bağlı sonsuz bir ağ şebekesi bulunan polimerdir ve gerçekte bir molekül olarak düşünülebilir. Çapraz bağlı polimerler, fiziksel etkilere, değişken sıcaklık şartlarına karşın üstün mukavemetleri gibi özelliklerinden dolayı mühendislikte malzeme açısından oldukça fazla kullanılmaktadır.

Çapraz bağlı polimerler, ısıtıldıklarında yumuşamazlar ve ısıtılmaya devam edildiklerinde ise yanarlar. Bu nedenle çapraz bağlı polimere ‘termoset polimerler’ ya da ‘termosetler’ de denir.

Isıtıldıklarında yumuşayan polimerlere ise ‘termoplastikler’ denilir. Çapraz bağlanma, kopolimerizasyon, radikal birleşme ve fonksiyonlu gruplar ile çapraz bağlanma yollarıyla gerçekleştirilebilir [29, 69, 70]. Çapraz bağlı reçinelerin yaygın ilaçların kontrolü, kromatografi, katı faz sentezleri içeren, kimyasal uygulamaları çok yaygın kullanılır. Diğer önemli moleküler sensörler, değişken iyonlu reçineler, reaktifler desteklenen polimer içermeye kullanılır [70].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan maddeler

1. Polivinilklorür (PVC), Sigma-Aldrich ürünüdür, saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.
2. Dietil eter, Carlo Erba ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
3. Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.
4. Metanol, Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
5. Saf su.
6. N,N-dimetilformamid (DMF), Sigma Aldrich ürünü olup saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
7. Sodyum azid (NaN_3), Sigma Aldrich ürünüdür ve alındığı gibi kullanıldı.
8. Kloroform (CHCl_3), Aldrich ürünü olup saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
9. Trietilamin (TEA), Merck ürünü olup, saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı.
10. Propargil alkol, Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
11. Bakır (I) bromür (CuBr), Sigma Aldrich ürünü olup, alındığı gibi kullanıldı.
12. β -Bütrolakton, Sigma-Aldrich ürünüdür ve alındığı gibi kullanıldı.
13. Sülfürik asit, Merck ürünüdür ve alındığı gibi kullanıldı.
14. Aliminyum oksit, Sigma-Aldrich ürünüdür, alındığı gibi kullanıldı.

15. N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilentriamin (PMDETA) Sigma-Aldrich ürünüdür.
16. Petrol eteri, Carlo Erba Reagent ürünüdür, alındığı gibi kullanıldı.
17. Etanol, Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
18. Tetrahidrofuran (THF), Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
19. Sodyum klorür (NaCl), Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan aletler

3.1.2.1. Rotary evaporatör

Büchi R3 model olup çözücüü çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanıldı.

3.1.2.2. Isıtıcıli magnetik karıştırıcı

IKA C-MAG HS7 ve Dragon MS7-H550-Promodel model ısıtıcıli magnetik karıştırıcılar, sentez reaksiyonlarında karıştırmak ve istenilen sıcaklığı sağlamak için kullanıldı.

3.1.2.3. Vakumlu etüv

Wisd marka Now 30 model olup etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre, istenilen şartları sağlamak için uygundu. Elde edilen ürünleri kurutmak için kullanıldı.

3.1.2.4. Etüv

Nüve marka EN 120 model etüv kullanıldı.

3.1.2.5. Hassas terazi

Shimadzu ATX224 model olup maddelerin tartımında kullanıldı.

3.1.2.6. Yağ banyosu

Polimer sentez reaksiyonlarında kullanıldı. Cihazın üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan karıştırıcı sistemi vardır.

3.1.2.7. Buz makinası

Srotsman AF100 AS model olup buz yapımında kullanıldı.

3.1.2.8. Buzdolabı

Arçelik marka olup soğutma işlemlerinde kullanıldı.

3.1.2.9. Saf su cihazı

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

3.1.2.10. FT-IR spektrofotometre

Jasco FT/IR 6600 model olup sentezlenen ürünlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

3.1.2.11. NMR spektrofotometre

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

3.1.2.12. Elementel analiz

Costech ECS 4010 markalı cihaz kullanıldı. Elementel Analiz Cihazı; katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan C, H, N ve S'ün aynı anda tayin edilmesini sağlamaya yönelik bir cihazdır.

3.1.2.13. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Kopolimerlerin termogravimetrik analizleri Seiko II Exstar 6000 TG/DTA 6200 model TGA cihazı kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

3.1.2.14. Dinamik ışık saçılması cihazı

Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıklarının tayininde kullanıldı. Malvern Zetasizer Nano Series Nano-ZS marka ve model dinamik ışık saçılması cihazı kullanıldı.

3.1.2.15. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Hitachi DSC 7000 serisi termal analiz sistemi kullanıldı. Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) tayininde kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneylerin yapılışı

3.2.1.1. Polivinil klorürün (PVC) saflaştırılması

Polivinil klorürün (PVC) saflaştırma işlemi literatüre uygun olarak yapıldı [5-8]. Bunun için öncelikle 10,0 gram PVC, tetrahidrofuranda (THF) 24 saat süreyle çözünmeye bırakıldı. Aşırı metanolde çöktürülüp dekante edildi. Ardından metanolde yıkandı ve 45°C sıcaklıktaki vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutuldu. Böylece PVC'nin saflaştırılma işlemi gerçekleştirilmiş oldu.

3.2.1.2. Azit içeren polivinil klorür (PVC-N₃) eldesi

2.6465 gram saflaştırılmış PVC ile 2,1486 gram sodyum azit (NaN₃) 250 mililitrelik bir cam balon içerisine alındı. Üzerine çözücü olarak 50 mililitre N,N-dimetilformamid (DMF) ilave edildi. Balon içerisine, karıştırmayı sağlamak için uygun büyüklükte magnet koyuldu. Balon muhteviyatında inert ortam sağlamak amacıyla karışım, bir iğne vasıtasıyla azot (N₂) gazından birkaç dakika boyunca geçirildi. Kontak termometre ile 70⁰C sıcaklığa ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosu içerisine, cam balon daldırılarak reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon başlatıldıktan 18 saat sonra yağ banyosuna daldırılan cam balon kaldırıldı. Balon muhteviyatı süzüldü. Rotary evaporatörde cam balondaki çözücünün (DMF) fazla olan miktarı çekildi. Aşırı metanol kullanılarak çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün boyunca buzdolabında bekletildi. Ürün, dekante işleminden sonra vakum etüvüne koyularak oda sıcaklığında iki gün süreyle kurutuldu. Elde edilen azit içeren polivinil klorür (PVC-N₃) hassas bir terazi yardımıyla tartıldı.

3.2.1.3. Propargil son uçlu poli (β-Butirolakton) esterin (PBL-propargil) halka açılması polimerizasyonu ile sentezi

3,168 gram (3 mililitre) β-bütirolakton (BL) ve 0,2889 gram (0,3 mililitre) propargil alkol bir Schelenk tüpüne koyuldu. Reaksiyon ortamındaki maddelerin başka maddelerle tepkimeye girmesine engel olmak için tüp muhteviyatı N₂ (azot) gazından geçirildi. Tüp içerisine halka açılması polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılan 1-2 damla kalay oktaat (Sn(Oc)₂) pastör pipeti yardımıyla eklendi. Schelenk tüp, magnetik karıştırıcı üzerinde bulunan 120⁰C sıcaklığına ayarlı yağ banyosu içerisine daldırıldı. Tüp muhteviyatının karışımı, magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosu içerisinde 3 saat 45 dakika süreyle gerçekleştirildi. Tüp içeriği dietil eter/petrol eteri (hacimce 1/1) karışımında çöktürüldü. Bir gece buzdolabında bekletilen karışım, daha sonra dekante edildi. Elde edilen ürün, vakum etüvünde oda sıcaklığında iki gün süreyle kurutuldu. Halka açılması polimerizasyonu (ROP) kullanılarak

sentezlenen propargil son uçlu poli (β -butirolakton) ester (PBL-propargil) hassas terazide tartılarak yüzde verimi hesaplandı.

3.2.1.4. "Klik" kimyası yöntemi kullanılarak poli(vinil klorür-g- β -butirolakton) [poli(VC-g-BL)] graft kopolimerlerinin sentezi

"Klik" mekanizmasına uygun olarak Tablo 1'de görüldüğü gibi belirli miktarlarda PVC-N₃, PBL-propargil, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA), çözücü olarak ise N,N-dimetilformamid (DMF) bir cam balona yerleştirildi. Çözünme işleminden sonra bakır (I) bromür (CuBr) eklendi. İnert ortam sağlamak amacı ile çözelti azot (N₂) gazından geçirildi. Cam balon içeriği, termal olarak ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerinde 30°C sıcaklıkta belirli zamanlarda karışımı sağlandı. Daha sonra balon muhteviyatı süzülüp rotary evapöratörde çözücünün fazlası çekildi. Metanolde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında iki gün süreyle ürün kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı.

Tablo 1. "Klik" kimyası yöntemi kullanılarak poli(vinil klorür-g- β -butirolakton) graft kopolimerlerinin sentezi.

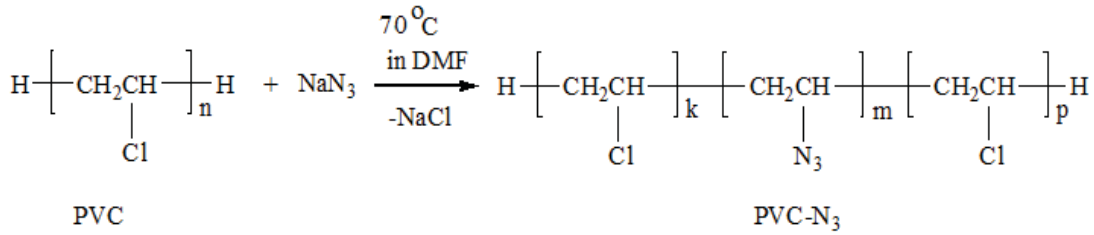
Polimerizasyon sıcaklığı: 30 °C; polimerizasyon süresi: 72 saat; CuBr = 0,001 g; PMDETA = 4 μ L

Kod	PVC-N ₃ (g)	PBL-propargil (g)	DMF (mL)	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)	Mw (g.mol ⁻¹)	Bozunma sıcaklıkları (°C)	
							T _{d1}	T _{d2}
TH1	0,1480	0,1501	20	0,2566	86,08	-	187	239
TH2	0,2044	0,1019	20	0,2550	80,62	110.000	223	498
TH3	0,1060	0,2476	25	0,3536	72,20	112.000	227	453

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. PVC-N₃ Sentezi

PVC-N₃'ün sentezi Bölüm 3.2.1.2'de anlatıldığı gibi, saflaştırılmış PVC ve NaN₃ kullanılarak 70 °C'de DMF içerisinde 18 saatte sentezlendi. Şema 1'de PVC-N₃'ün sentezi gösterilmiştir. Bu sentezde 2,5414 gram PVC-N₃ elde edildi. Verim ise ağırlıkça % 96,03 olarak hesaplandı.



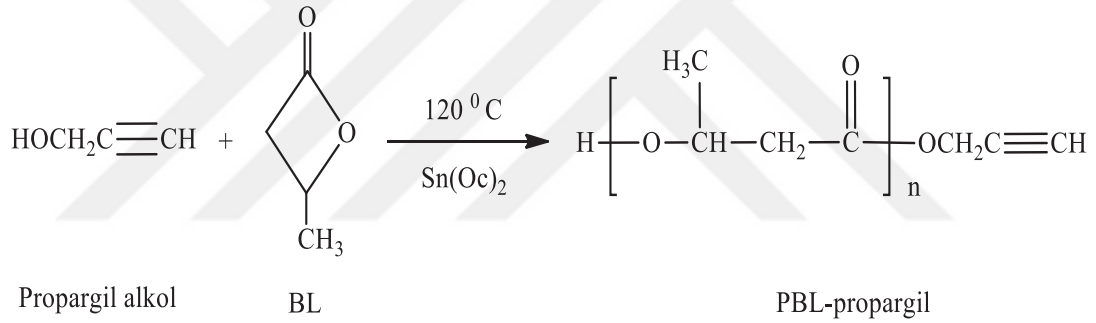
Şema 1. Azit uçlu polivinilklorür (PVC-N₃) sentez yolu.

PVC-N₃, FT-IR, ¹H-NMR, ve elementel analiz cihazları kullanılarak karakterize edildi. Saflaştırılmış PVC'nin Ek Şekil 1'deki FT-IR spektrumuna göre; 2970 cm⁻¹ ve 2910 cm⁻¹, de alifatik -CH₂ ve -CH pikleri, 610 cm⁻¹, de -Cl pikleri görülmektedir. PVC-N₃'ün Ek Şekil 2'deki FT-IR spektrumuna göre; 2920 cm⁻¹ ve 2864 cm⁻¹, de alifatik -CH₂ ve -CH pikleri, 2094 cm⁻¹, de -N₃ pikleri görülmektedir. Saflaştırılmış PVC'nin Ek Şekil 3'deki ¹H-NMR spektrumuna göre; 4,5 ppm'de -CHCl protonlarının piki, 3,5 ppm'de DMSO çözücü protonlarının piki ve 2,3 ppm'de alifatik -CH₂ protonlarının piki görülmektedir. PVC-N₃'ün Ek Şekil 4'deki ¹H-NMR spektrumuna göre; 8,0 ppm'de çözücü (CDCl₃) protonlarının piki, 3,4 ppm'de-CHN₃ ve -CHCl protonlarının piki, 2,5 ppm'de alifatik -CH₂ protonlarının piki görülmektedir.

PVC-N₃'ün elementel analizinde Ek Şekil 5' de olduğu gibi yapısında ağırlıkça % 33,56 C (karbon), % 5,10 H (hidrojen) ve % 2,04 N (azot) oranında elementler görüldü. HA kodlu PVC-N₃'ün elementel analiz sonucunda azot miktarı ele alındığında PVC-N₃ 'ün azid kısmının tekrarlayan birim sayısı yaklaşık 9 olarak bulundu.

4.2. PBL-Propargil Sentezi

PBL-propargilin sentezi Bölüm 3.2.1.3'de anlatıldığı gibi, propargil alkol ve kalay oktaat kullanılarak β-bütirolakton halka açılması polimerizasyonu ile gerçekleştirildi. Şema 2'de PBL-propargilin sentezi gösterilmiştir. Bu sentezde 1,8670 gram PBL-propargilin elde edildi. Verim ise ağırlıkça % 58,93 olarak hesaplandı.



Şema 2. Propargil son uçlu poli (β-bütirolakton) esterin (PBL-propargil) halka açılması polimerizasyonu ile sentez rotası.

PBL-propargil FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edildi. PBL-propargilin Ek Şekil 6'deki FT-IR spektrumuna göre; 3500 cm⁻¹' de -OH grubu piki, 3300 cm⁻¹' de ≡C grubu piki, 2900 cm⁻¹, 2800 cm⁻¹, 2650 cm⁻¹ de alifatik -CH₃, -CH₂, -CH grupları pikleri, 1700 cm⁻¹ de -C=O grubu piki ve 1100 cm⁻¹ de eterik -OC grupları görülmektedir. PBL-propargilin Ek Şekil 7'deki ¹H-NMR spektrumuna göre; 5,1 ppm'de PBL grubunun -OCH protonunun piki, 4,6 ppm'de propargil grubunun -OCH₂ protonların piki, 4,1 ppm'de PBL'nın -OH protonunun piki, 2,4 ppm'de PBL'nın karbonil grubuna bağlı alifatik -CH₂ protonların piki, 2,0 ppm'de propargil grubunun ≡CH protonunu piki ve 1,2 ppm'de PBL grubunun alifatik -CH₃ protonların piki görülmektedir.

4.3. "Klik" Kimyası Yöntemi Kullanılarak Poli(VC-g-BL) Graft Kopolimerlerinin Sentezi

Sentezlenen PVC-N₃ ve PBL-propargil "klik" kimyası yöntemi ile 30 °C' de, DMF çözücüsünde ve 72 saat sürede poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin sentezinde kullanıldı. Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin sentezi Bölüm 3.2.1.4'de açıklandı. Şema 3'de PVC-N₃ ve PBL-propargil kullanılarak "klik" kimyası yöntemi ile poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin sentezi gösterilmiştir. Tablo 1'de görüldüğü gibi graft kopolimerler ağırlıkça % 72,20 ile % 86,08 arasındaki dönüşümlerinde elde edildi. Sentezlenen graft kopolimerler ¹H-NMR, FT-IR, TGA, DSC ve ışık saçılması teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin (Tablo 1'de TH1 kodlu graft kopolimer) FT-IR spektrumunda Ek Şekil 8' de 3407 cm⁻¹ de –OH piki, 2974 cm⁻¹ de alifatik –CH_x grupları, 1734 cm⁻¹ de –C=O grupları, 1649 cm⁻¹ de –N=N– grupları ve 1056 cm⁻¹ de eterik –OC grupları görülebilmektedir. Ek olarak Ek Şekil 8' de triazol grubunun 1649 cm⁻¹ ve 1439 cm⁻¹ de görünmesi poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin sentezinin gerçekleştiğinin ispatıdır.

Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumunda (Tablo 1'de TH1 kodlu graft kopolimer) Ek Şekil 11'de 8,0 ppm'de triazol grubunun aromatik –CH protonları, 4,6 ppm'de PVC biriminin –CHCl protonlarının piki, 4,5 ppm'de PBL grubunun –OCH protonları, 4,3 ppm'de PVC biriminin –CHN protonlarının piki, 2,3 ppm'de PBL grubunun karbonil grubuna bağlı alifatik –CH₂ protonları, 2,1 ppm'de PVC biriminin alifatik –CH₂ protonları ve 1,3 ppm'de PBL grubunun alifatik –CH₃ protonları görülebilmektedir. ¹H-NMR spektrumunda 8,0 ppm'de poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerdeki triazol grubunun aromatik –CH protonlarının görülmesi graft kopolimer sentezinin başka bir önemli kanıtıdır.

termogramında iki adet camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlenmektedir. Bunlardan ilki 14 °C'deki T_{g1} 'dir. $T_{g1} = 14$ °C graft kopolimerin PBL biriminden gelmektedir. İkinci gözlenen 79 °C'deki T_{g2} 'dir. $T_{g2} = 79$ °C ise graft kopolimerin PVC biriminden gelmektedir.

Poli(vinil klorür-g- β -butirolakton) graft kopolimerlerinin Ek Şekil 15'deki TGA eğrisinde (Tablo 1'de TH2 kodlu graft kopolimer) iki adet bozunma sıcaklığı (T_{d1} ve T_{d2}) görülmektedir. İlk görülen bozunma sıcaklığı (T_{d1}) 223 °C' dir. Bu sıcaklık değeri graft kopolimerdeki mevcut PBL birimlerinin bozunmasından gelmektedir. İkinci görülen bozunma sıcaklığı (T_{d2}) 498 °C' dir. Bu sıcaklık değeri graft kopolimerdeki mevcut PVC birimlerinin bozunmasından gelmektedir. Ek Şekil 15'deki graft kopolimerlerinin TGA termogramında 185 °C' den başlayarak 525 °C'ye kadar iki adet bozunma sıcaklığı ($T_{d1} = 223$ °C ve $T_{d2} = 498$ °C) göstererek yaklaşık olarak ağırlıkça % 99,8'ü bu sıcaklık değerleri arasında bozunmuştur. Ek Şekil 16'daki graft kopolimerlerinin (Tablo 1'de TH3 kodlu graft kopolimer) TGA termogramında 184 °C' den başlayarak 519 °C'ye kadar iki adet bozunma sıcaklığı ($T_{d1} = 227$ °C ve $T_{d2} = 453$ °C) göstererek yaklaşık olarak ağırlıkça % 94,8'ü bu sıcaklık değerleri arasında bozunmuştur.

Poli(vinil klorür-g- β -butirolakton) graft kopolimerlerinin Ek Şekil 17 ve Ek Şekil 18'de Dinamik Işık Saçılması cihazından alınan ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) görülmektedir. Ek Şekil 17'deki (Tablo 1'de TH2 kodlu graft kopolimer) poli(vinil klorür-g- β -butirolakton) graft kopolimerlerin $M_w = 110.000$ g.mol⁻¹ olarak görülmektedir. Ayrıca Ek Şekil 18'deki (Tablo 1'de TH3 kodlu graft kopolimer) poli(vinil klorür-g- β -butirolakton) graft kopolimerlerin $M_w = 112.000$ g.mol⁻¹ olarak görülmektedir. Graft kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının kendilerini oluşturan homopolimerlerinkinden farklı olması kopolimer sentezlendiğinin başka bir kanıtıdır.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu araştırmada PBL-propargil (propargil son uçlu poliβ-butirolakton) ve PVC-N₃'ler (azit içeren polivinil klorür) ile "klik" kimyası yöntemi kullanılarak poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. İlk olarak saflaştırılmış PVC'nin NaN₃ ile reaksiyonu sonucu PVC-N₃ sentezi yapıldı. Propargil alkol ve kalay oktaat kullanılarak β-bütirolaktonun halka açılması polimerizasyonu ile PBL-propargilin sentezi gerçekleştirildi. PBL-propargil ve PVC-N₃ kullanılarak poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin sentezi çeşitli parametreler (PBL-propargil miktarı, PVC-N₃ miktarı ve çözücü (DMF) miktarı) değiştirilerek sentezlendi. Ek olarak bu parametrelerin sentez üzerine etkileri araştırıldı. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için daha çok spektroskopik metotlar kullanıldı. Ayrıca sentezlenen graft kopolimerlerin termal analizleri TGA ve DSC cihazları kullanılarak yapıldı. Bu kullanımlar yapı oluşumlarını ispatlamaktadır.

Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin nispeten yüksek verimlerde elde edildi. "Klik" kimyasının kopolimer sentezinde kullanımı henüz yeni bir yöntemdir. "Klik" kimyası yöntemiyle elde edilebilen polimerler, birçok kolaylıkları ve yenilikleri beraberinde getirmektedir. Temelleri 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından oluşturulan "klik" kimyası, Huisgen reaksiyonu olarak bilinmekte ve organik sentez dünyasına yeni bir yaklaşım getirmektedir. Bu yöntemle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri diğer yöntemlerle sentezlenen polimerlerden nispeten daha düşüktür. Graft kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir.

PBL polimeri biyobozunur özellik göstermektedir. PBL homopolimeri yumuşak özellikte olmasına rağmen PVC homopolimeri daha sert bir yapıya sahiptir. Sentezlenen poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerler yapılarındaki sert ve yumuşak bloklar nedeniyle orta sertliktedir. Sentezlenen polimerlerin düşük maliyetli olması polimerik malzemelerin sentezinde ekonomik hafiflemeler

sağlayabilecektir. Blok kopolimerlerin özellikleri, oluştğı monomerlerin homopolimerinin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir.



KAYNAKLAR

- [1] URL-1, <http://www.baskent.edu.tr/~cokeliler/polimerler.pdf> Erişim Tarihi: 23.10.2019.
- [2] Saçak, M. 2008. Polimer Kimyası, 2. Baskı. Gazi Kitabevi, 2s.
- [3] N. Karak. 2009. Fundamentals of Polymers. Raw Materials to Finish Products.
- [4] Erdem E., Morgil İ., 2002. Lise Öğrencilerinin Temel Polimer Bilgileri Üzerine Bir Çalışma, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 23: 88-94s.
- [5] Meyvacı, E. 2016. Poli(ϵ -kaprolakton-b-etilen glikol-b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimerlerinin "click" kimyası yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, 114s, Giresun.
- [6] Namazi, H. 2017. Polymers in our daily life, BioImpacts, 7(2), 73-74s.
- [7] URL-2, <http://www.kimyanet.org/polimer> Tarihsel Gelişim. 06 Nisan 2005.
- [8] Baysal, B. 1994. Polimer Kimyası. O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- [9] Savaşkan, S., 1994. Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [10] Young, R. J. ve Lovell, P. A., 1997. Introduction to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London.
- [11] Carraher, C. E., 1996. Polymer Chemistry 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s.
- [12] Saçak, M. 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.

- [13] Öztürk, T. 2006. Yeni Bir Başlatıcı Sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 231s, Trabzon.
- [14] Saçak, M. 2005. Polimer Kimyası, 2. Baskı. Gazi Kitabevi, 1s.
- [15] URL-3, <http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/plastikmalzeme/Polimerler.pdf> Erişim tarihi:15.12.2019.
- [16] Meyvacı, E. 2016. Poli(ϵ -kaprolakton-b-etilen glikol-b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimerlerinin "click" kimyası yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, 114s, Giresun.
- [17] Saçak, M. 2005. Polimer Kimyası, 2. Baskı. Gazi Kitabevi, 12s.
- [18] Gezgın, M. 2012. Vinilen karbonat homo ve kopolimerlerinin kontrollü polimerleşme teknikleri ile elde edilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Yüksek Lisans Tezi.
- [19] Saçak, M. 2005. Polimer Kimyası, 2. Baskı. Gazi Kitabevi, 29-30s.
- [20] Öztürk, T., “Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerinin Sentez,” Yüksek Lisans Tezi, KAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars (2002).
- [21] 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 Novel macroinitiator. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 51(12): 2651-2659s.
- [22] Matyjaszewski, K. ve Xia, J. 2001. Atom transfer radical polymerization. Chemical Reviews 101 (9): 2921-2990s.

- [23] Hazer, B., 1993. Polimer Teknolojisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- [24] Baysal, B., 1994. Polimer Kimyası, İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- [25] Saçak, M. 2005. Polimer Kimyası, 2. Baskı. Gazi Kitabevi, 14s.
- [26] http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/temel_kavramlar.htm
Erişim tarihi: 13.11.2019.
- [27] Saçak, M. 2005. Polimer Kimyası, 2. Baskı. Gazi Kitabevi, 16s.
- [28] URL-4, http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_408.html Erişim tarihi: 18.12.2019.
- [29] Öztürk, T. 2006. Yeni Bir Başlatıcı Sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 229s, Trabzon.
- [30] Baysal, B. 1994. Polimer Kimyası. O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- [31] Carraher, C. E. 1996. Polymer Chemistry 1. Marcel Dekker, Inc., New York.
- [32] Allcock, H. R. ve Lampe, F. W., 1981. Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- [33] Saçak, M. 2005. Polimer Kimyası, 2. Baskı. Gazi Kitabevi, 17s.
- [34] Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. and Higashimura, T. 1994. Polym. Prepr. Jpn. 43: 1792.
- [35] Wang j., Matyjaszewski K., 1995, Macromolecules, 28, 7572.
- [36] Poonthiyil, V. Lindhorst, T. K. Golovko, V. B. and Fairbanks, A. J. 2018, Recent Applications of "Click" Chemistry for The Functionalization of Gold

Nanoparticles and Their Conversion to Glyco-Gold Nanoparticles, *Beilstein J. Org. Chem.* 14, 11–24s.

- [37] Becer, R.C. Hoogenboom, R. and Schubert, U.S. 2009, "Click" Chemistry beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Wiley, 48, 4900 – 4908.
- [38] Severson, S. and Tomalia, D.A. 2012. Dendrimers in Biomedical Applications-Reflections on The Field. *Adv. Drug Delivery Rev* 64: 102–115s.
- [39] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2056 – 2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2004 – 2021.
- [40] Rostovtsev, V.V. Green, L. G. Fokin, V.V. and Sharpless, K.B. 2002; A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper (I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *N Engl J Med* 41: 2596-2599.
- [41] Huisgen, R. 1963, 1. 3-dipolare cycloadditionen - ruckschau und ausblick. *Angew. Chem. Int. Edit.* 75, 604–637.
- [42] Tornøe, C.W. Christensen, C. 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.
- [43] Asan, N. Tezi, "Click" Kimyası Yöntemi Kullanılarak Poli Vinil Klorür İçeren Graft Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, G.R.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, pp. 127, Giresun (2015).
- [44] 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.
- [45] Matyjewicz, J., Lesniewski, A. and Joanna, Niedziolka-Jonsson. 2014. Click Chemistry Modification of Glassy Carbon Electrode with Gold Nanoparticles For Electroactive Ion Discrimination. *Journal of Macromolecular Science* 1388-2481.

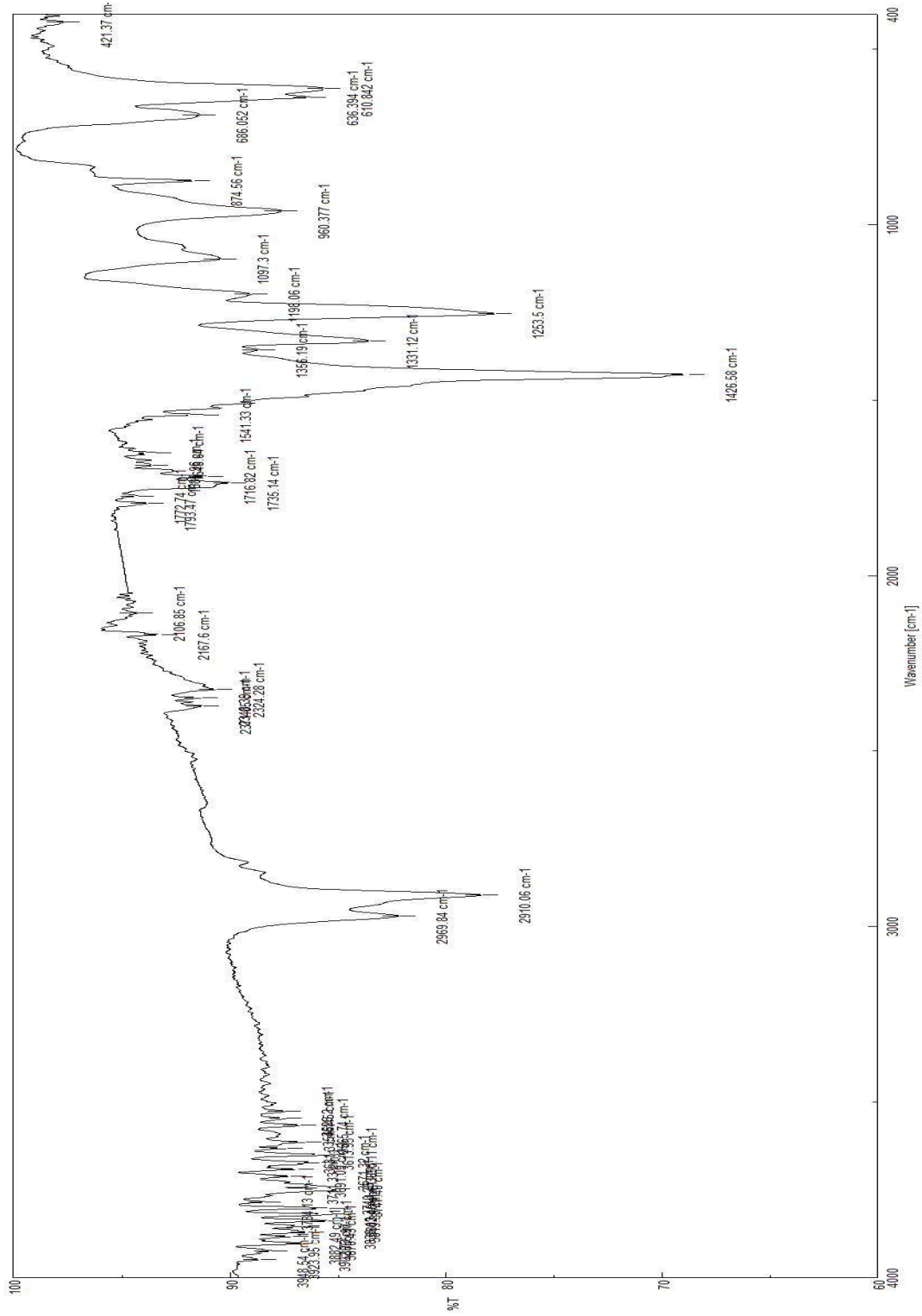
- [46] Whiting, M., Tripp, J. C., Y.C. Lin., Lindstrom, W. Olson, A. J. Elder, J. H. Sharpless, K. B. and Fokin, V.V. 2006. Rapid Discovery and Structure-Activity Profiling of Novel Inhibitors of Human Immunodeficiency Virus Type 1 Protease Enabled by the Copper(I)-Catalyzed Synthesis of 1,2,3-Triazoles and Their Further Functionalization. *J. Med. Chem* 28;49(26): 7697-710.
- [47] Wang, Q. Chan, T. R. Hilgraf, R. Fokin, V. V. Sharpless, K. B. Finn, M. G. 2003, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3192 – 3193.
- [48] Kolb, H. C and Sharpless, K. B. 2003. The Growing Impact Of Click Chemistry On Drug Discovery. *Research Focus, Reviews*, Vol. 8, No. 24.
- [49] Carraher, C. E. 1996. *Polymer Chemistry 1*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- [50] Dolitzky BZ. *Int. Appl. WO 00/63, 185*. Chemical Abstracts. 2000;133:321-901.
- [51] Gandhi, P. S. Priyanka L. Gaikwad,. Jagdale, D. M. Kadam, V. J. 2012; Growing Advances and Applications of Click, REVIEW ARTICLE *Am. J. PharmTech Res.*2(4) ,2249-3387.
- [52] L. F. Tietze, G. Kettschau, 1997, For a Review Of The Use Of The Use Of The Hetero-Diels ± Alder Reaction In Organic Chemistry, See, *Top. Curr. Chem.* 189, 1 ± 120
- [53] Waldmann, H. 1994, For a review of the asymmetric hetero-Diels ± Alder reaction, see:, *Synthesis* 535±551.
- [54] Kolb, H. C and Sharpless, K. B. 2003. The Growing Impact Of Click Chemistry On Drug Discovery. *Researc Focus, Reviews*, Vol.8, No. 24.
- [55] Amblard, F. Cho, J.H. 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.

- [56] Sapkale, P. Sahu, M. Chaudhari, M. Dr. P. R. Patil, 2014. Trends of Click Synthesis: A Review, Review Article, International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences ISSN- 0975-1491 Vol 6,2.
- [57] Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. 2004, Thiol-Enes: Chemistry of The Past With Promise for The Future, J Polym Sci Pol Chem, 42, 5301-5338.
- [58] Dondoni, A. 2008, The Emergence Of Thiol-Ene Coupling As A Click Process For Materials And Bioorganic, Chemistry Angew. Chem. Int. Ed. 47, 8995-8997.
- [59] Moses, J.E. Adam, D. 2007, The Growing Applications of Click Chemistry. Chem Soc Rev; 36: 1249–62.
- [60] O'Reilly, R. K. Hawker, C. J. and Karen L. Wooley, K.L., 2006, Cross-Linked Block Copolymer Micelles: Functional Nanostructures Of Great Potential And Versatility, Chem Soc Rev. 35(11), 1068-83.
- [61] Tatiparti, K. Sau, S. Gawde, K. A., Iyer, Arun. K. 2018, Copper-Free 'Click' Chemistry-Based Synthesis and Characterization of Carbonic Anhydrase-IX Anchored Albumin-Paclitaxel Nanoparticles for Targeting Tumor Hypoxia, Int. J. Mol. Sci. 19(3), 838.
- [62] Chandrasekhar, M. Sekar G, Singh, V.K. 2000, An Efficient Method For Opening Non Activated Aziridines With TMS Azide: Application In The Synthesis Of Chiral 1, 2- Diaminocyclohexane. Tetrahedron Letter, 41,10079-83.
- [63] Taşdelen, M. A. Acar, S. B. Özçelik, M. Koç, Ö. P. iyol-Epoksi Click Kimyasıyla Nanokompozitlerin Hazırlanması, 6.Fiziksel Kimya Kongresi. 15-18 Mayıs 2017, Zonguldak-TÜRKİYE.
- [64] Öztürk T, Ayyıldız H, Meyvacı E, Göktaş M. "Synthesis and characterization of poly (epichlorohydrin-graftethylene glycol) graft copolymers by "click" chemistry" Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, (2017).

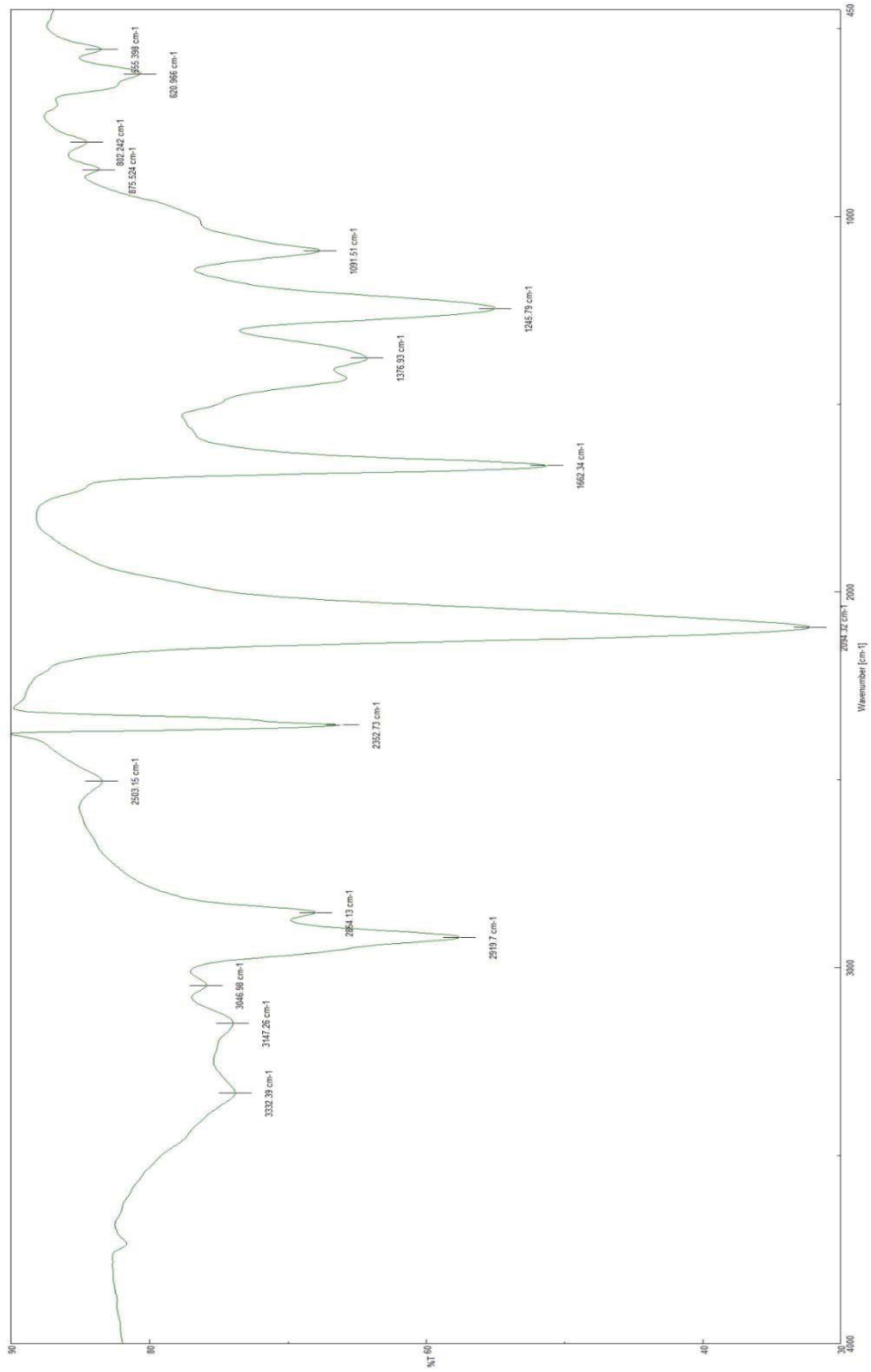
- [65] Altıntaş, O. Tunca, Ü. 2011, Synthesis of Terpolymers by Click Reactions, Chem. Asian J. 6, 2584 – 2591.
- [66] Hein, C. D. Liu¹, X.M. and Wang, D. 2009, Click Chemistry, a Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences, Pharm Res. Author manuscript; available in PMC, 25(10), 2216–2230.
- [67] Díez-González, S. 2011, Well-Defined Copper(I) Complexes For Click Azide–Alkyne Cycloaddition Reactions: One Click Beyond, Catal. Sci. Technol., 1, 166-178.
- [68] Afaf H. El-Sagheer and Tom Brown, 2010, Click chemistry with DNA, Chem. Soc. Rev., 39, 1388–1405.
- [69] Öztürk, T and Meyvacı, E. (2017) Synthesis and characterization poly(caprolactone-b-ethylene glycol-b-caprolactone) ABA type block copolymers via “Click” chemistry and ring-opening polymerization, Journal of Macromolecular Science, Part A, 54:9, 575-581, DOI:10.1080/10601325.2017.1309251.
- [70] Cooper, A. Hems, W. P. and Holmes, A. B. 1999, Synthesis of Highly Cross-Linked Polymers in Supercritical Carbon Dioxide by Heterogeneous Polymerization, Macromolecules, 32, 2156-2166.
- [71] Allcock, H. R. ve Lampe, F. W., 1981. Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- [72] Saçak, M. 2005. Polimer Kimyası, 2. Baskı. Gazi Kitabevi, 20.

EKLER

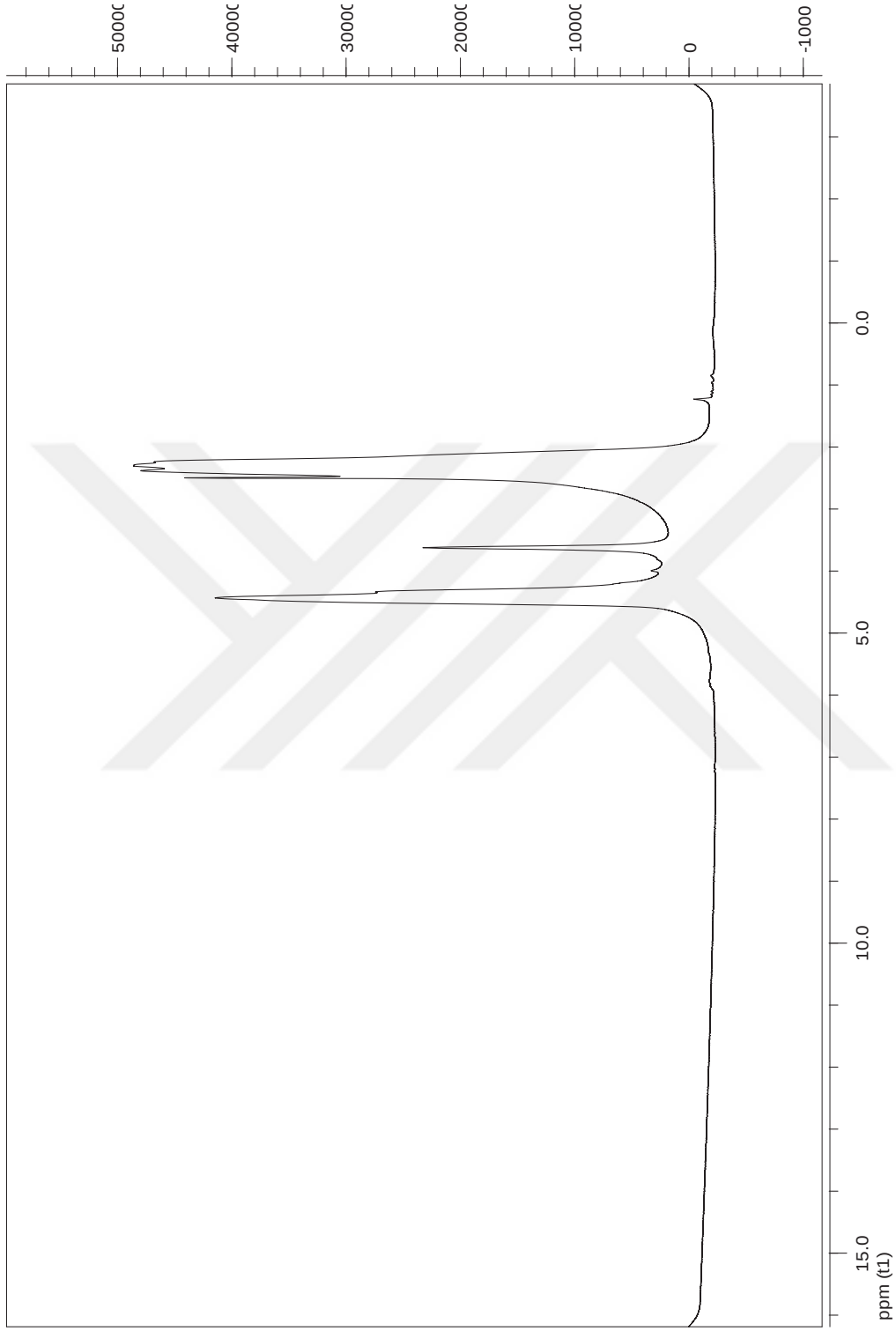




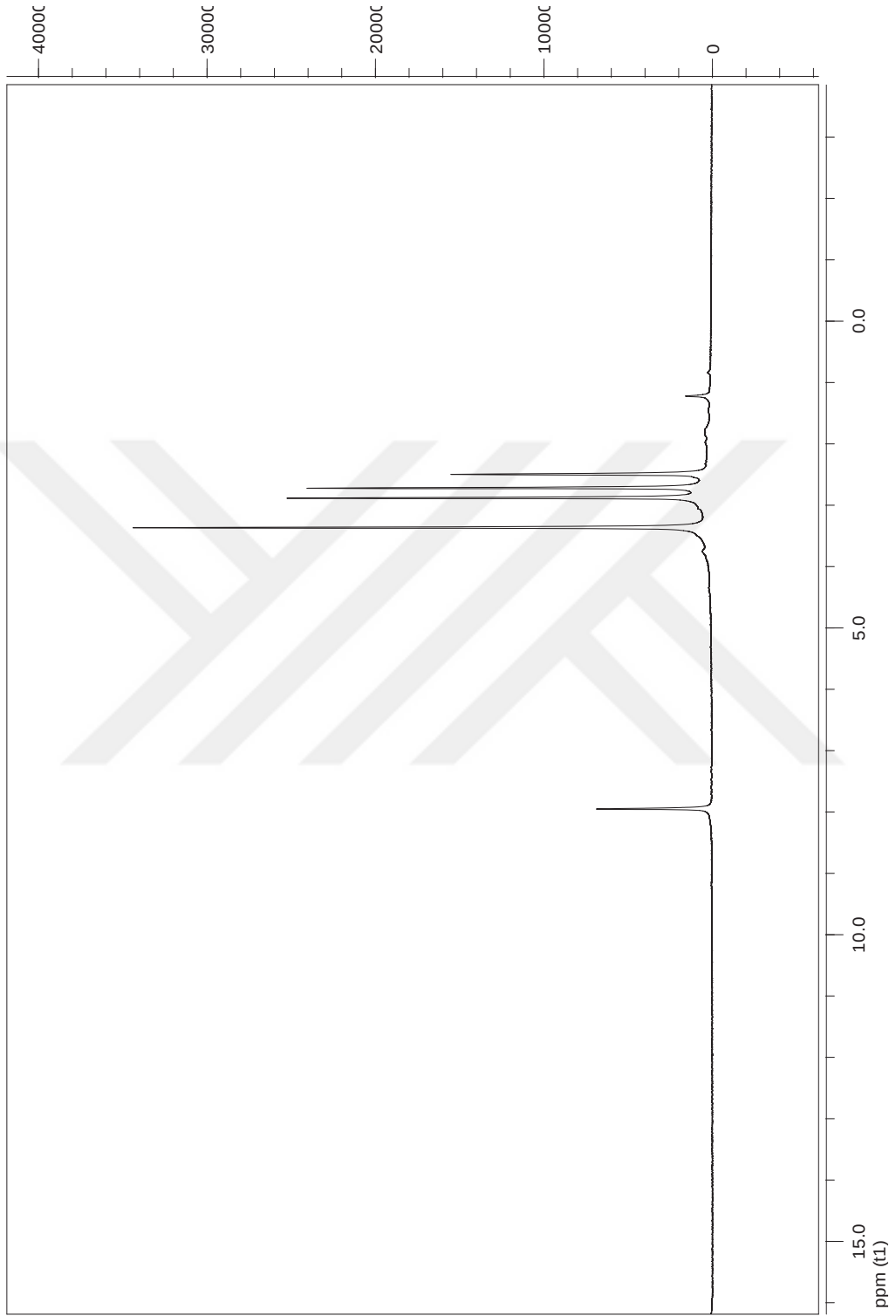
Ek Şekil 1. Saflaştırılmış PVC'nin FT-IR spektrumu.



Ek Şekil 2. PVC-N₃'ün FT-IR spektrumu.



Ek Şekil 3. Safaştırılmış PVC'nin ^1H -NMR spektrumu.



Ek Şekil 4. PVC- N_3 'ün ^1H -NMR spektrumu

25.07.2019 09:27

Chromatogram C:\EAS Clarity\Giresun Merkez Lab.\Sonuc\DNM BBOT2_23_07_2019_15_05_486.PRM

Method : C:\EAS Clarity\Giresun Merkez Lab\NCHS

Description : NCHS

Created : 29.09.2006 12:30

GC Column : SS 6x5 mm - 2 m - HayeSep Q 60/80

Detection : TCD: L-3

Flow Rate : 100 ml/min

Note : Reaction tube: 450x18 mm
Packing: standard for NCHS
O2 loop: 5 ml - 100 kPa

Giresun Üniversitesi

Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi

By : TRL

Modified : 23.07.2019 15:18

Left Furnace Temp : 1020°C

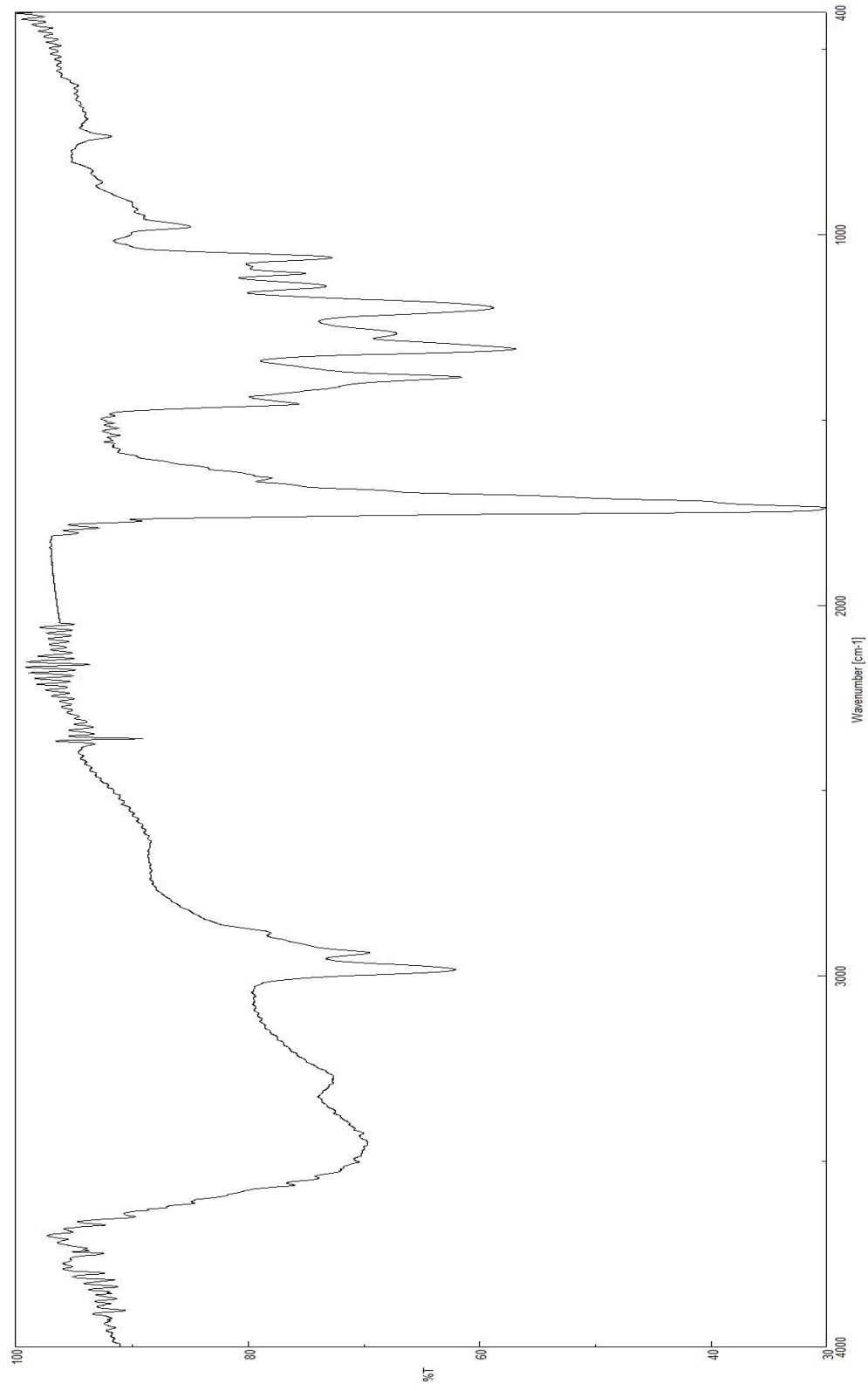
Right Furnace Temp : off

Oven Temperature : 75°C

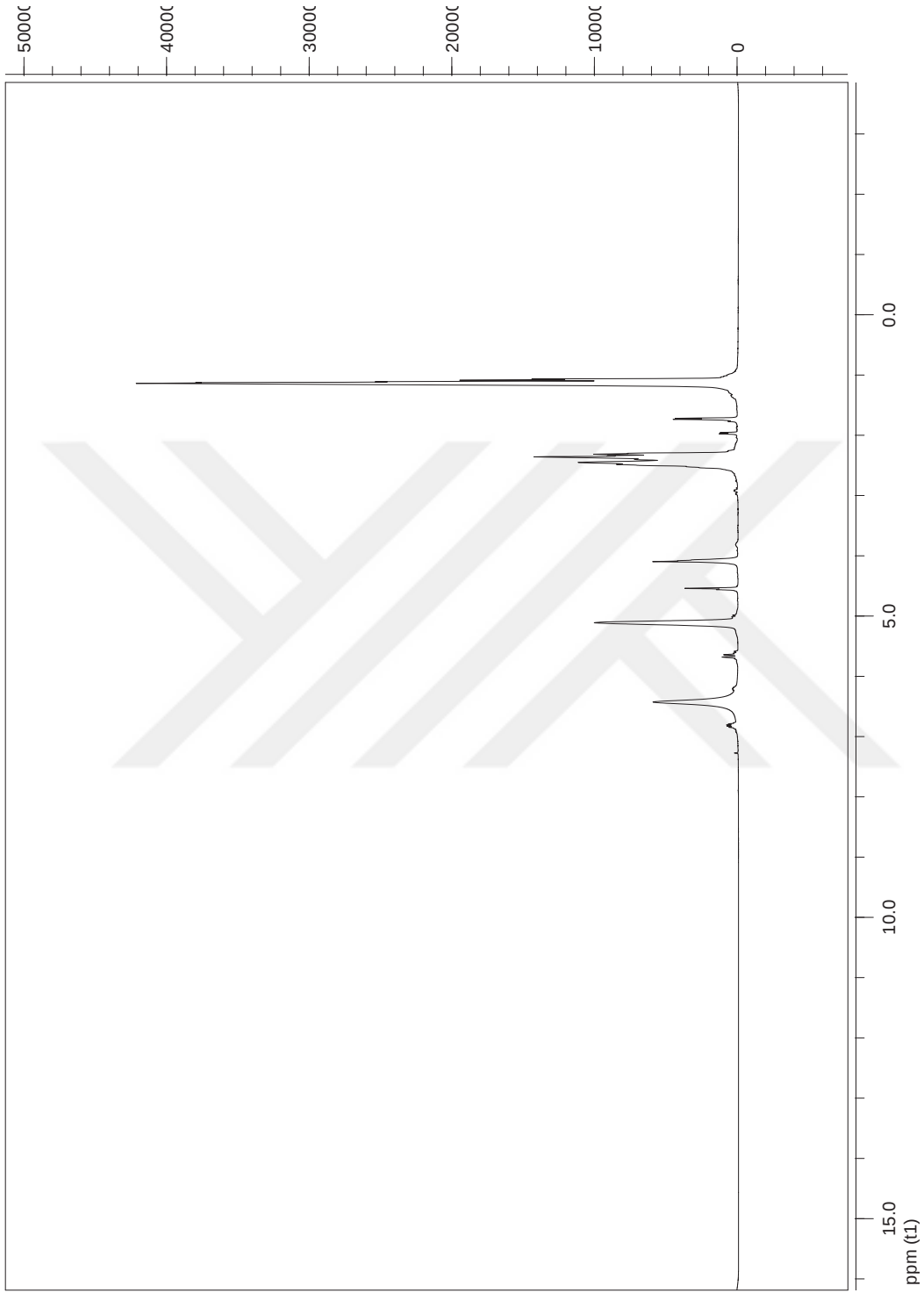
Summary Table

	Sample	Nitrogen		Carbon		Hydrogen	
		Response	Weight [%]	Response	Weight [%]	Response	Weight [%]
INT7 - 1	HT1_22_07_2019_17_27_452	HT1	76,955	2359,439	31,05	836,769	4,62
	HT1_22_07_2019_17_40_453	HT1	68,989	1914,683	33,56	658,143	5,10
	DNM BBOT2_23_07_2019_15_0	DNM BBOT2	165,240	3920,377	72,98	761,039	5,87

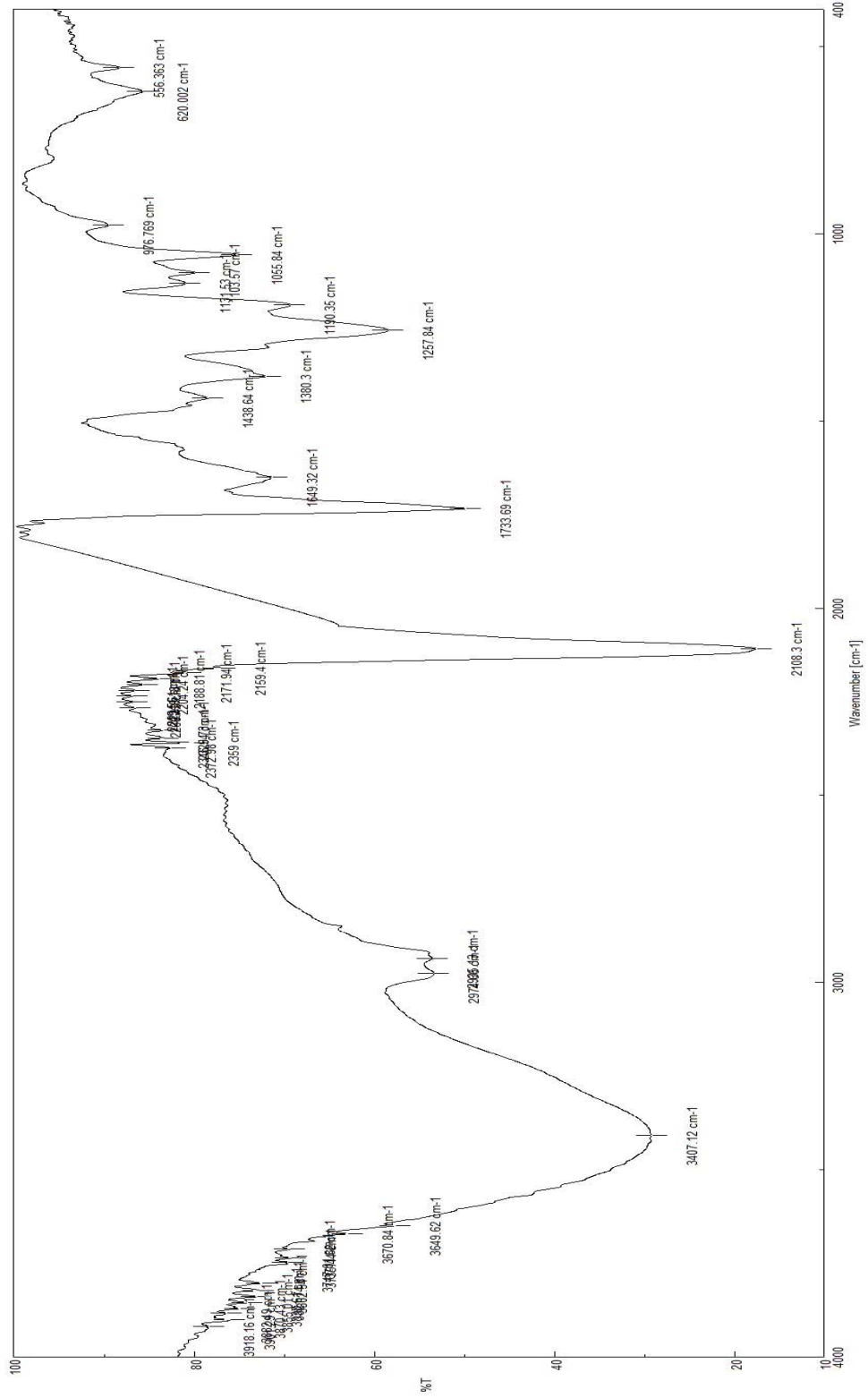
Ek Şekil 5. PVC-N₃'ün elemental analiz sonucu.



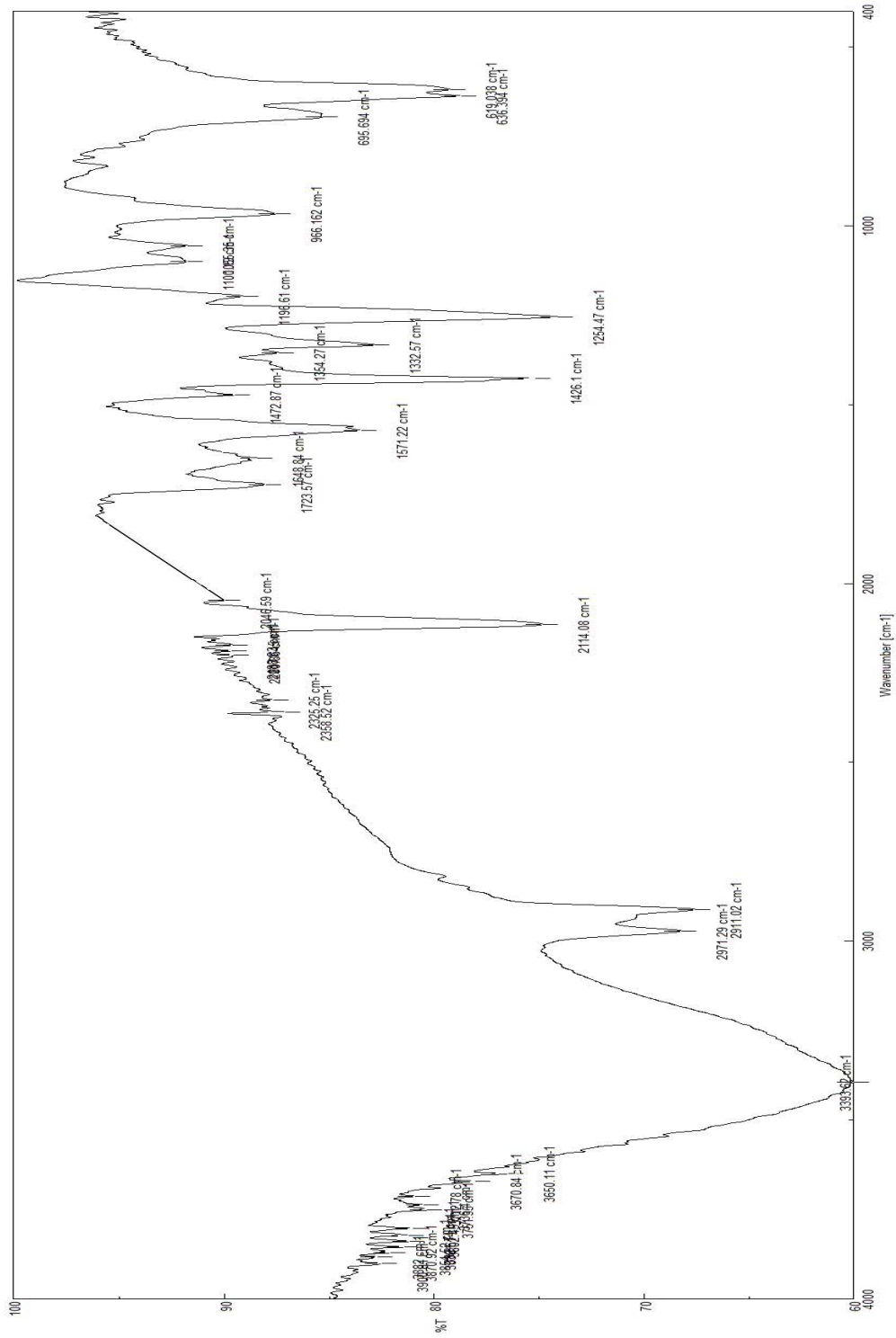
Ek Şekil 6. PBL-propargilin FT-IR spektrumu.



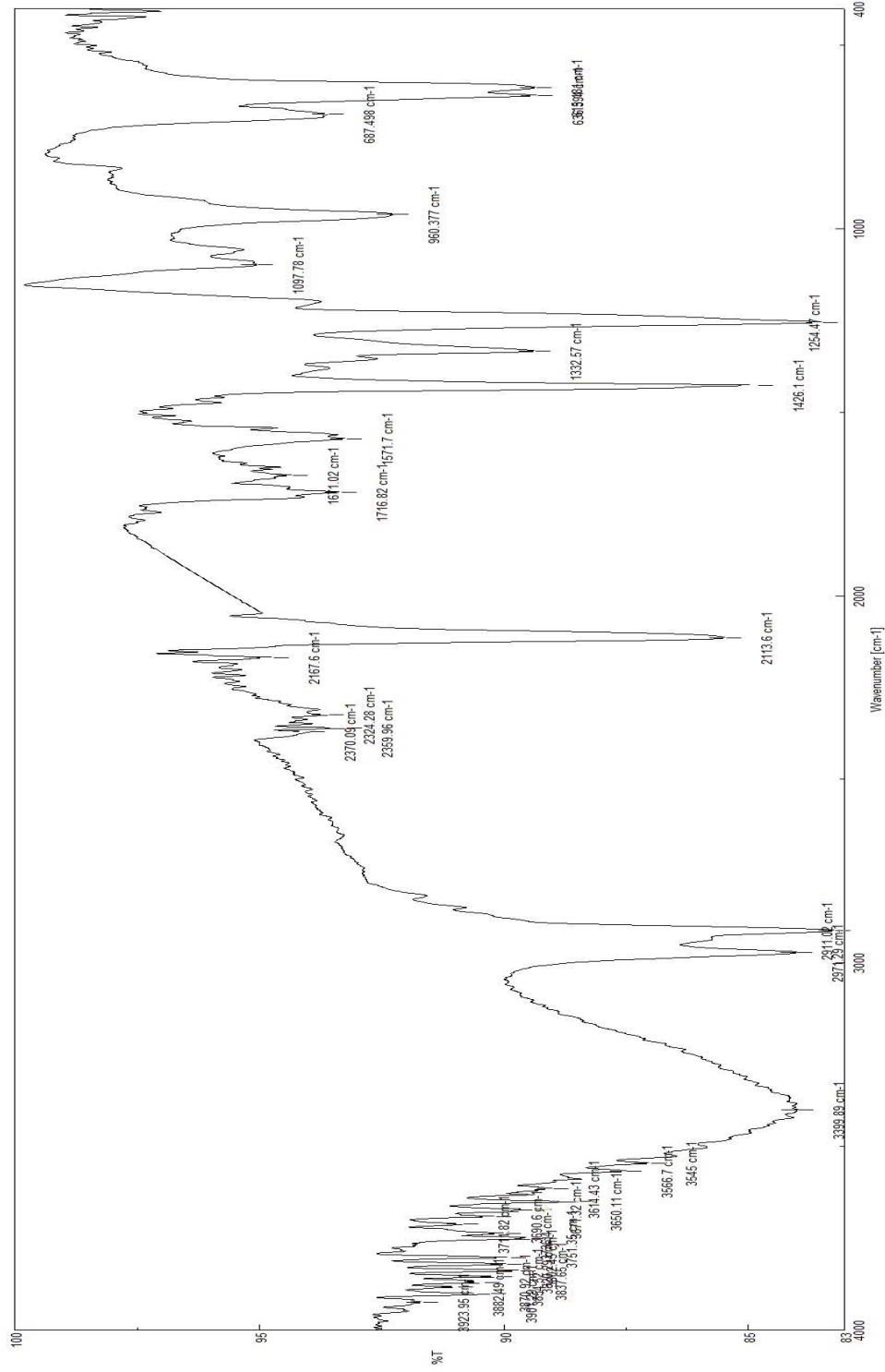
Ek Şekil 7. PBL-propargilin ^1H -NMR spektrumu.



Ek Şekil 8. Poli(vinil klorür-g-β-butyrolakton) graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (Tablo 1’de TH1 kodlu graft kopolimer).

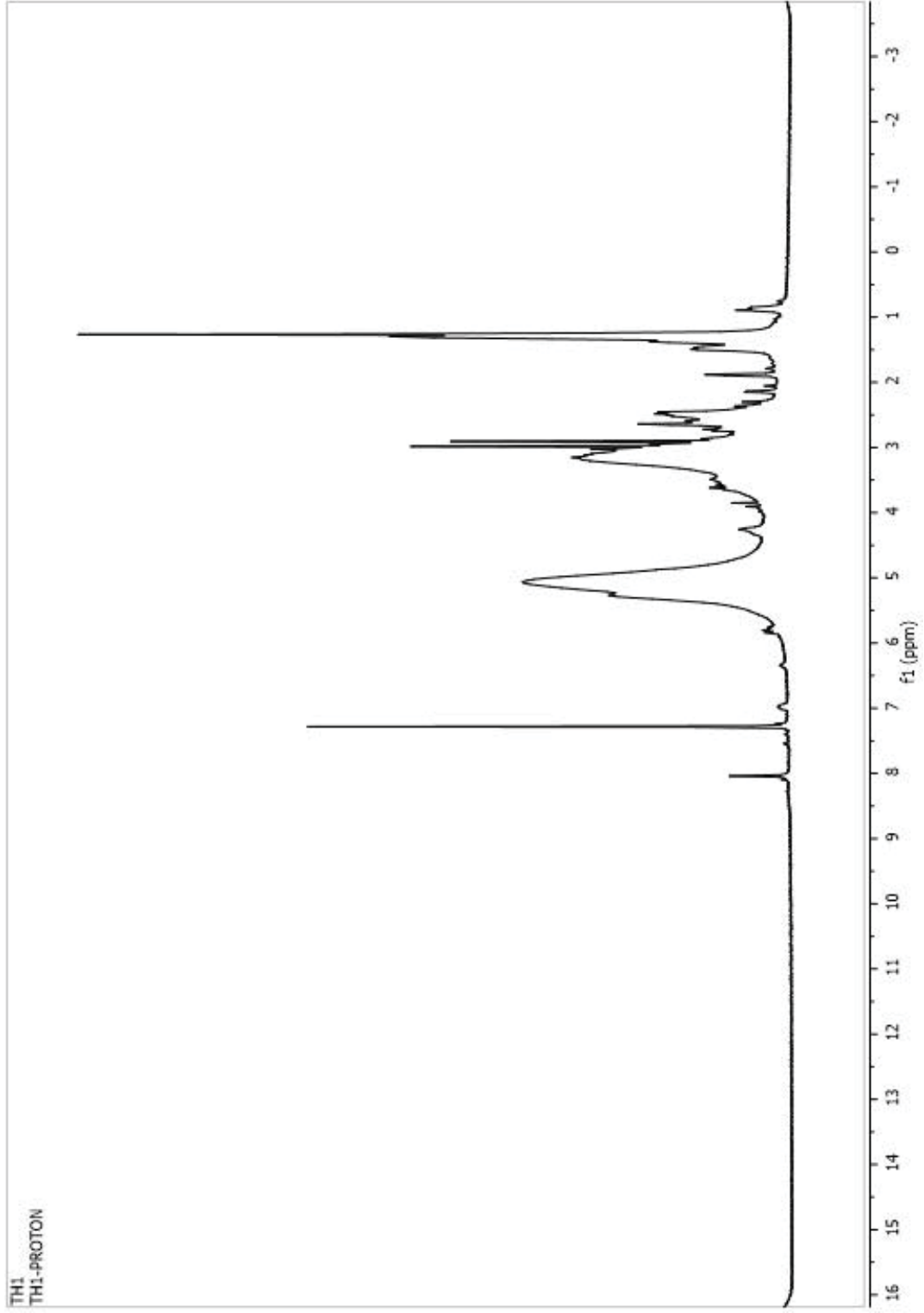


Ek Şekil 9. Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (Tablo 1’de TH2 kodlu graft kopolimer).

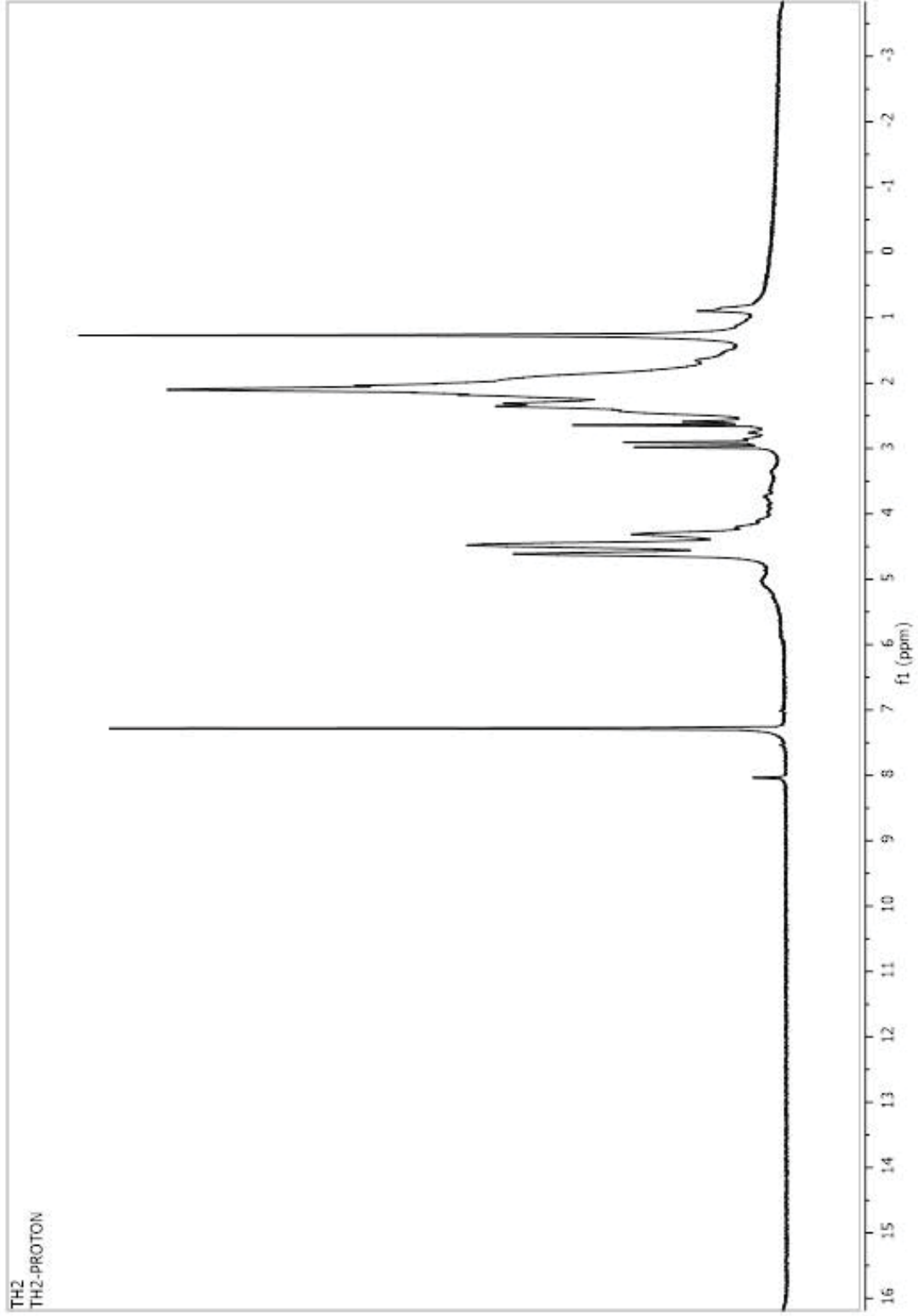


Ek Şekil 10. Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin

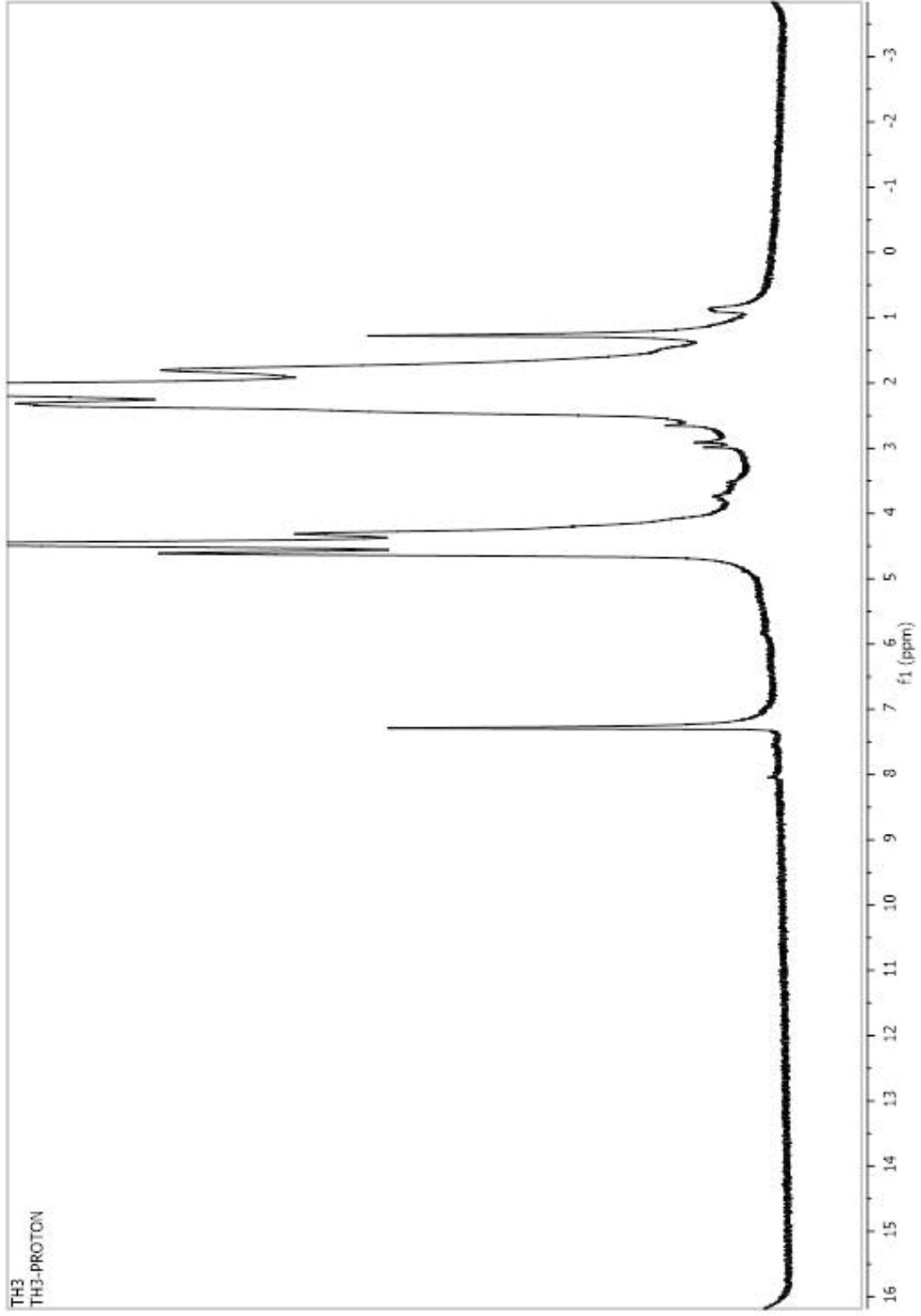
FT-IR spektrumu (Tablo 1’de TH3 kodlu graft kopolimer).



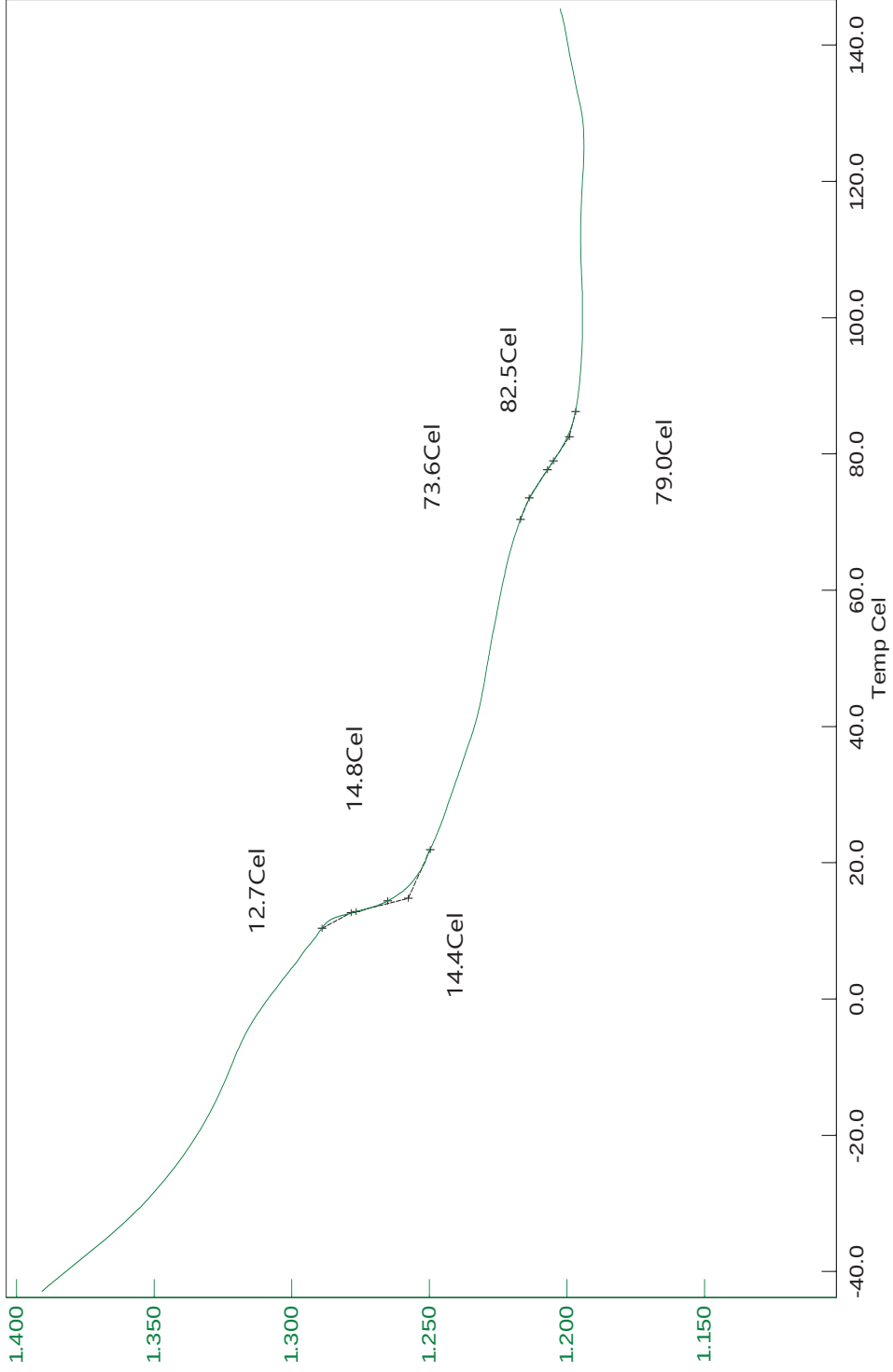
Ek Şekil 11. Poli(vinil klorür-g-β-butyrolakton) graft kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumu (Tablo 1’de TH1 kodlu graft kopolimer).



Ek Şekil 12. Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumu
(Tablo 1’de TH2 kodlu graft kopolimer).



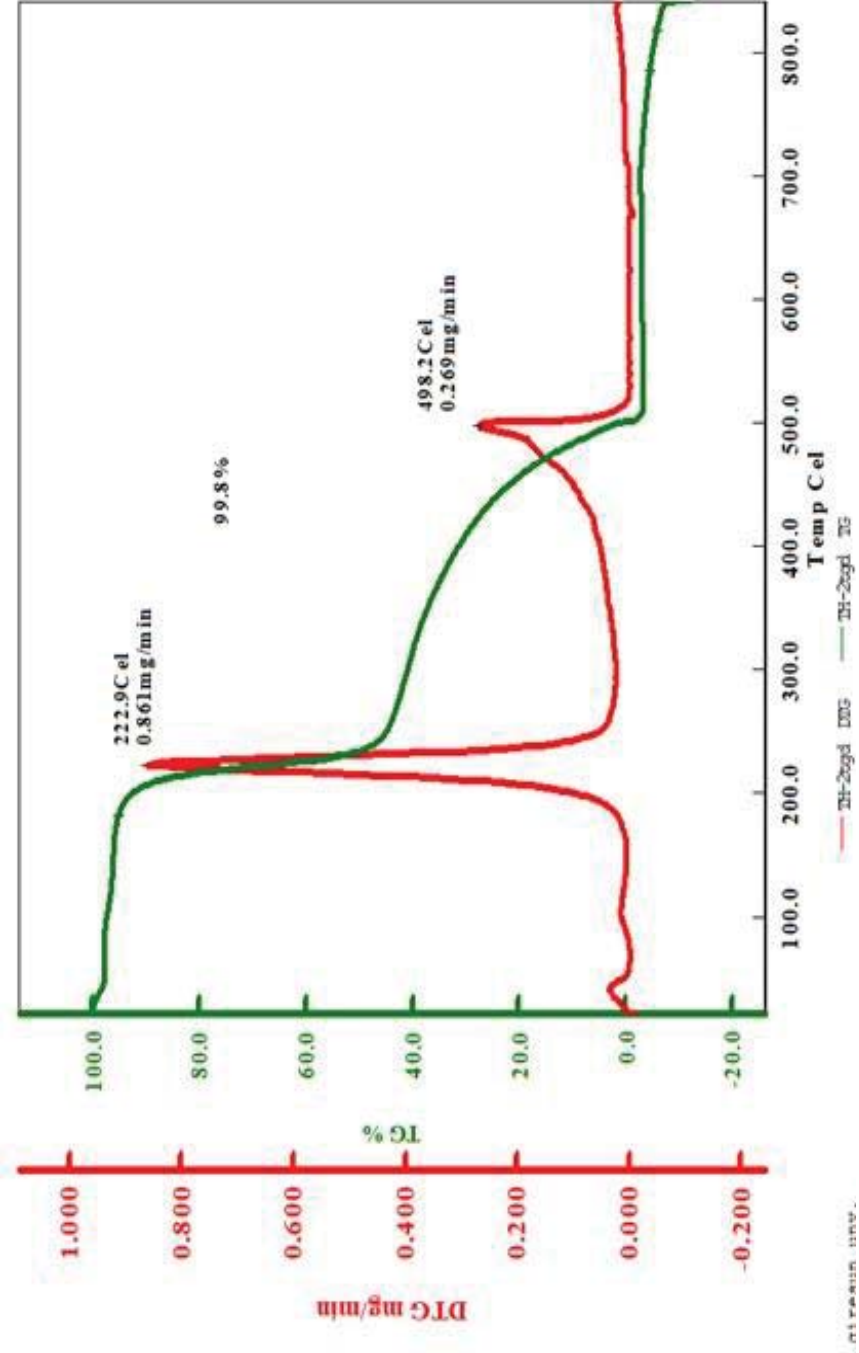
Ek Şekil 13. Poli(vinil klorür-g- β -butirolakton) graft kopolimerlerinin ^1H -NMR spektrumu (Tablo 1’de TH3 kodlu graft kopolimer).



Ek Şekil 14. Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin DSC eğrisi (Tablo 1’de TH3 kodlu graft kopolimer).

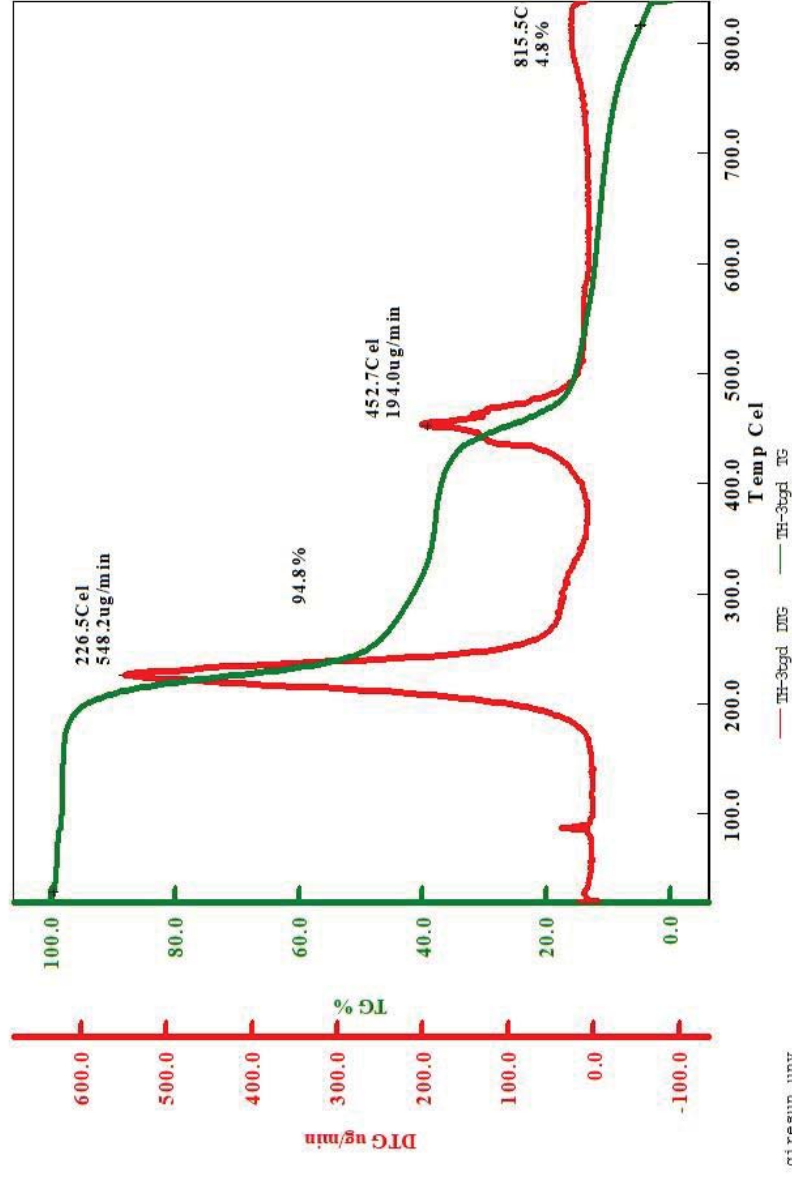
Module: TG/DTA
Data Name: TH-2tgd
Measurement Date: 10/27/2019
Sample Name: TH-2

Temperature Program:
Cel Cel Cel/min min s
Operator: user
Gas: Statik Hava



Ek Şekil 15. Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin TGA eğrisi (Tablo 1’de TH2 kodlu graft kopolimer).

Module: TG/DTA Temperature Program: Comment:
 Data Name: TH-3tgd Cel Cel/min min s Operator: user
 Measurement Date: 12/18/2019 Gas1: Statik Hava
 Sample Name: TH-3



Ek Şekil 16. Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin TGA eğrisi
 (Tablo 1’de TH3 kodlu graft kopolimer).

Molecular Weight Report

v2.1



Malvern Instruments Ltd. - © Copyright 2008

Experiment Details

Sample Name: 29_12_2019_TH-2

SOP Name: mansettings.nano

File Name: Cu_in Ionic Liquid_05.05.17_test 2.dts

Record Number: 6990

Date and Time: 29 Aralık 2019 Pazar 12:25:54

General Notes:

Solvent Name: DMF

Solvent RI: 1,000

Solvent Int. (kcps): 136,9

Temperature (°C): 20,0

dn/dc: 0,145

Attenuator: 11

Standard Name: Su_633nm

Standard RI: 1,33

Standard Rayleigh Ratio: 1,20e-6

Standard Int. (kcps): 26,2

Shape Model:

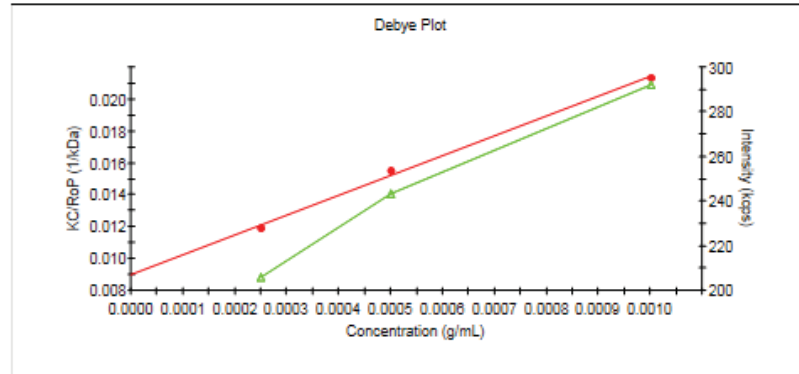
Results

MW (kDa): $110 \pm 5,28$

Correlation Coefficient (R^2): 0,998

A2 (mL mol/g²): $0,00620 \pm 3,43e-4$

Shape Correction: 0,00



Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa
2,50e-4	206,3	0,0120	5,00e-4	243,5	0,0155	0,00100	292,2	0,0213			

Ek Şekil 17. Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin Dinamik Işık Saçılması sonucu (Tablo 1’de TH2 kodlu graft kopolimer).

Molecular Weight Report v2.1



Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008

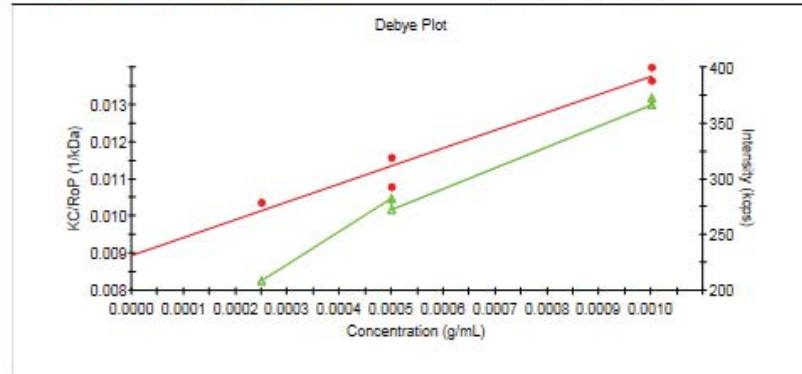
Experiment Details

Sample Name: 18_12_2019_TH-3
SOP Name: mansettings.nano
File Name: AtomikaTeknik.dts
Record Number: 93
Date and Time: 18 Aralık 2019 Çarşamba 12:59:21
General Notes:

Solvent Name: DMF
Solvent RI: 1,000
Solvent Int. (kcps): 129,7
Temperature (°C): 19,9
dn/dc: 0,145
Attenuator: 11
Standard Name: Su_833nm
Standard RI: 1,33
Standard Rayleigh Ratio: 1,20e-8
Standard Int. (kcps): 26,2
Shape Model:

Results

MW (kDa): $112 \pm 5,08$ Correlation Coefficient (R^2): 0,978
A2 (mL mol/g²): $0,00240 \pm 2,98e-4$ Shape Correction: 0,00



Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa
2,50e-4	209,5	0,0104	5,00e-4	272,8	0,0116	0,00100	372,7	0,0136			
5,00e-4	283,1	0,0108	0,00100	366,5	0,0140						

Ek Şekil 18. Poli(vinil klorür-g-β-butirolakton) graft kopolimerlerinin Dinamik Işık Saçılması sonucu (Tablo 1’de TH3 kodlu graft kopolimer).

ÖZGEÇMİŞ

Hasret TÜRKOĞLU, 1993 yılında Tirebolu’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Espiye’de tamamladı. 2011 yılında Espiye Yunus Emre Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Selçuk Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nü 2016 yılında bitirdi. 2016 yılında Giresun Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2017 yılında Tirebolu Öğretmenevinde gıda mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2018 yılında Gümüşhane/Köse Yurt Müdürlüğüne memur olarak atandı. Halen burada görev yapmaktadır.