



GİRESUN
ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİVİNİL KLORÜR İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI
KOPOLİMERLERİN "KLİK" KİMYASI YÖNTEMİ
İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI
Yüksek Lisans Tezi**

**Hasibe KUDU
20142106008
Mayıs 2019**

GİRESUN

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

**POLİVİNİL KLORÜR İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI
KOPOLİMERLERİN “KLİK” KİMYASI YÖNTEMİ
İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasibe KUDU

Enstitü Anabilim Dalı : Fen Bilimleri Enstitüsü
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK

Mayıs 2019

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİVİNİL KLORÜR İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI
KOPOLİMERLERİN “KLİK” KİMYASI YÖNTEMİ
İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasibe KUDU

Enstitü Anabilim Dalı : Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu tez 17/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


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


**Doç. Dr.
Saim TOPÇU
Üye**


**Doç. Dr.
Salih ALKAN
Üye**

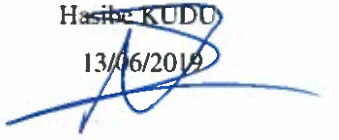
Enstitü Müdürü

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.

Hasibe KUDU

13/06/2019



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 saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşım doktora öğrencisi **Nilgün ASAN**'a, TGA analizlerinde yardımcı olan doktora öğrencisi **Ergül MEYVACI**' ya 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 ellerinden geleni yapan, sevgili aileme desteklerinden dolayı sonsuz minnettarlık ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VII
ÖZET	IX
SUMMARY	XI
BÖLÜM1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	4
2.1.1. Bileşiklerin Kökenine Göre Polimerler.....	4
2.1.2. Polimerizasyon Tekniğine Göre Polimerler.....	5
2.1.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler.....	6
2.1.4. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerlerin	7
2.1.5. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler.....	8
2.1.6. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler	9
2.2. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri.....	9
2.2.1.Yaşayan/Kontrollü Polimerizasyonun Geleneksel Radikal Polimerizasyona Göre Bazı Avantajları.....	11
2.2.2. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Uygulamaları.....	12
2.2.3. Nitroksil-Merkezli Radikal Polimerizasyon (NMP).....	13
2.2.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	14
2.2.5. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu.....	16
2.3. “Klik” Kimyası	17
2.3.1. “Klik” Kimyaya Giriş.....	17

2.3.2. “Klik” Kimyasının Genel Özellikleri.....	19
2.3.3. “Klik” Kimyasında Reaksiyon Türleri.....	21
2.3.3.1. Siklo Katılma	21
2.3.3.1.1. Diels-Alder reaksiyonu.....	22
2.3.3.1.2. Huisgen 1, 3-Dipolar Siklo Katılma.....	22
2.3.3.1.2.1. Termal Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu.....	23
2.3.3.1.2.2. Rutenyum Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu.....	25
2.3.3.1.2.3. Son Grup Alkinler ve Azidlerin Cu(I) Katalizörlüğünde Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılma Reaksiyonu (CuAAC).....	25
2.3.3.1.2.4. CuAAC Reaksiyon Mekanizması.....	26
2.3.3.2. Nükleofilik Halka Açılma.....	27
2.3.3.2.1. Oksiran Açma.....	28
2.3.3.2.2. Aziridin Açma.....	29
2.3.3.2.3. Karbonil Kimyası.....	29
2.3.3.2.4. Katılma Reaksiyonları.....	30
2.3.3.2.5. Thiol-Ene.....	31
2.3.4. “Klik” Kimya Yönteminin Güçlükleri.....	31
2.3.5. “Klik” Reaksiyonunun Polimer Kimyasına Etkisi.....	31
2.3.6. “Klik” Kimya Yönteminde Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri.....	32
2.3.6.1. Kolon Kromatografisi Yöntemi.....	33
2.3.6.2. Çöktürme Yöntemi.....	33
2.3.7. Çapraz Bağlı Kopolimerler.....	33
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1. Kullanılan Maddeler.....	35
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	36
3.1.2.1. Rotary Evaporator.....	36
3.1.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı.....	36
3.1.2.3. Vakumlu Etüv.....	36
3.1.2.4. Etüv.....	36
3.1.2.5. Hassas Terazili.....	36
3.1.2.6. Yağ Banyosu.....	36

3.1.2.7. Buz Makinası.....	37
3.1.2.8. Buzdolabı.....	37
3.1.2.9. Saf Su Cihazı.....	37
3.1.2.10. FT-IR Spektrofotometre.....	37
3.1.2.11. NMR Spektrofotometre.....	37
3.1.2.12. Elementel Analiz.....	37
3.1.2.13Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	37
3.1.2.14. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	38
3.2. Yöntem.....	38
3.2.1. Deneylerin Yapılışı.....	38
3.2.1.1. Polivinil Klorürün (PVC) Saflaştırılması.....	38
3.2.1.2. Azid Son Uçlu PVC (PVC-N ₃) Sentezi.....	38
3.2.1.3. İki Ucu Propargil PEG (PEG-dipropargil) Sentezleri.....	39
3.2.1.3.1. İki Ucu Propargil PEG-10000 Sentezi.....	39
3.2.1.3.2. İki Ucu Propargil PEG-3000 Sentezi.....	39
3.2.1.3.3. İki Ucu Propargil PEG-2000 Sentezi.....	40
3.2.1.3.4. İki Ucu Propargil PEG-1500 Sentezi.....	41
3.2.1.3.5. İki Ucu Propargil PEG-1000 Sentezi.....	42
3.2.1.3.6. İki Ucu Propargil PEG-600 Sentezi.....	42
3.2.1.3.7. İki Ucu Propargil PEG-400 Sentezi.....	43
3.2.1.4. “Klik” Kimyası Yöntemi Kullanılarak Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) Çapraz Bağlı Kopolimerlerinin Sentezi.....	44
3.2.1.5. Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Şişme Oranlarının (q _v) Hesaplanması.....	45
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	46
4.1. PVC-N ₃ Sentezi.....	46
4.2. Farklı Molekül Ağırlıklarında PEG-dipropargil Sentezleri.....	46
4.3. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) Çapraz Bağlı Kopolimerlerinin Sentezi...	47
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	87

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrat derece
mL	: Mililitre
bpy	: 2,2'-bipridin
C ₃ H ₃ Cl	: Propargil klorür
CHCl ₃	: Kloroform
CuBr	: Bakır (I) bromür
CRP	: Yaşayan Kontrollü Polimerizasyon
DMF	: N,N-dimetilformamid
NaCl	: Sodyum klorür
NaN ₃	: Sodyum azid
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
q _v	: Şişme oranı
PE	: Polietilen
PEG	: Polietilen glikol
PVC	: Polivinilklorür
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
V _{kuru polimer}	: Kuru polimer hacmi
V _{çözücü}	: Çözücünün hacmi
TEA	: Trietilamin
THF	: Tetrahidrofur
TGA	: Termogravimetrik analiz

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Bazı polimer örnekleri.....	5
Şekil 2. a. doğrusal polimer ve b. dallanmış polimer	6
Şekil 3. Doğrusal bir polimerin şematik gösterimi.....	6
Şekil 4. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi.....	6
Şekil 5. Çapraz bağlı bir polimerin şematik gösterimi.....	7
Şekil 6. CPR'nin temsili şeması.....	10
Şekil 7. Yaşayan ve geleneksel radikal polimerizasyon sürecinin temsili.....	12
Şekil 8. Nitroksit-merkezli radikal polimerizasyonun genel mekanizması.....	14
Şekil 9. Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması.....	15
Şekil 10. RAFT polimerizasyonun genel mekanizması.....	17
Şekil 11. “Klik” kimyası reaksiyonu.....	18
Şekil 12. “Klik” kimyası yöntemiyle sentezlenen farklı kopolimer çeşitleri.....	20
Şekil 13. Diels-Alder “klik” reaksiyonu.....	22
Şekil 14. Diels-Alder “klik” reaksiyon mekanizması.....	22
Şekil 15. Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu.....	24
Şekil 16. Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu mekanizması.....	24
Şekil 17. Rutenyum katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu.....	25
Şekil 18. CuAAC Huisgen reaksiyonu.....	26
Şekil 19. CuAAC Huisgen reaksiyonu mekanizması.....	27
Şekil.20. Nükleofilik halka açılması reaksiyonu.....	28
Şekil 21. Oksiran açma reaksiyonu.....	29
Şekil 22. Aziridin açma reaksiyonu.....	29
Şekil 23. Andol-non andol karbonil kimyası reaksiyonu.....	30
Şekil 24. Katılma reaksiyonları.....	30
Şekil 25. Thiol-ene reaksiyonu.....	31
Şekil 26. Azit son uçlu PVC eldesi.....	38

Şekil 27. İki ucu propargil PEG-10000 sentezi.....	39
Şekil 28. İki ucu propargil PEG-3000 sentezi.....	40
Şekil 29. İki ucu propargil PEG-2000 Sentezi.....	41
Şekil 30. İki ucu propargil PEG-1500 sentezi.....	41
Şekil 31. İki ucu propargil PEG-1000 sentezi.....	42
Şekil 32. İki ucu propargil PEG-600 sentezi.....	43
Şekil 33. İki ucu propargil PEG-400 Sentezi.....	43
Şekil 34. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin “klik” kimyası yöntemi kullanılarak sentezi.....	44
Ek Şekil 1. PVC-N ₃ 'nin ¹ H-NMR spektrumu (HA).....	66
Ek Şekil 2. PVC-N ₃ 'ün FT-IR spektrumu (HA).....	67
Ek Şekil 3. PVC-N ₃ 'nin elementel analizi (HA).....	68
Ek Şekil 4. PEG-dipropargil'in FT-IR spektrumu (HH-7).....	69
Ek Şekil 5. PEG-dipropargil'in ¹ H-NMR spektrumu (HH-3).....	70
Ek Şekil 6. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK7).....	71
Ek Şekil 7. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin SEM görüntüleri (HK2).....	72
Ek Şekil 8. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin SEM görüntüleri (HK4).....	73
Ek Şekil 9. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK5).....	74
Ek Şekil 10. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK1).....	75
Ek Şekil 11. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK2).....	76
Ek Şekil 12. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK3).....	77
Ek Şekil 13. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK4).....	78
Ek Şekil 14. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK5).....	79

Ek Şekil 15. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK6).....	80
Ek Şekil 16. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK1).....	81
Ek Şekil 17. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK2).....	82
Ek Şekil 18. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK3).....	83
Ek Şekil 19. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK4).....	84
Ek Şekil 20. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK6).....	85
Ek Şekil 21. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK7).....	86

TABLÖLAR LİSTESİ

Ek Tablo 1. Azid son uçlu polivinilklörür (PVC-N3) sentezi	63
Ek Tablo 2. İki ucu propargil PEG (PEG-dipropargil) sentezi.....	64
Ek Tablo 3. ‘‘Klik’’ kimyası yöntemi kullanılarak poli (vinil klörür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin sentezi.....	65

POLİVİNİL KLORÜR İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI KOPOLİMERLERİN “KLİK” KİMYASI YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, poli(vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerin “klik” kimyası yöntemiyle sentezi iki ucu propargil polietilen glikol (PEG-dipropargil) ve azit son uçlu polivinil klorürün (PVC-N₃) kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla önce PEG-dipropargil, farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG’ler (10000 Da, 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-N₃, PVC ile sodyum azidin reaksiyonuyla sentezlendi. PEG-dipropargil ve PVC-N₃ kullanılarak poli(vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerler elde edildi. Konsantrasyon ve polimerizasyon zamanı gibi reaksiyonları etkileyen temel parametreler değerlendirildi. Elde edilen ürünler Fourier-transform infrared spektroskopisi (FT-IR), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme oranı (q_v) teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: “Klik” kimyası, çapraz bağlı polimer, polivinil klorür, polietilen glikol.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CROSS-LINKED COPOLYMERS CONTAINING POLYVINYL CHLORIDE BY “CLICK” CHEMISTRY METHOD

SUMMARY

In this study, synthesis of poly(polyvinyl chloride-co-ethylene glycol) cross-linked copolymers was carried out by “click” chemistry of dipropargyllated polyethylene glycol (PEG-dipropargyl) and terminaly azide polyvinyl chloride (PVC-N₃). For this purpose, primarily, PEG-dipropargyl was obtained by the reaction of PEGs with different molecular weight (10000 Da, 3000 Da, 2000 Da, 1500 Da, 1000 Da, 600 Da and 400 Da) and propargyl chloride. After purification of PVC, PVC-N₃ was synthesized by the reaction of PVC and sodium azide. By using PVC-N₃ and PEG-propargyl, poly(polyvinyl chloride-co-ethylene glycol) cross-linked 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 Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and swelling ratios (q_v) techniques.

Keywords: “Click” chemistry, cross-linked polymer, polyvinyl chloride, polyethylene glycol.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

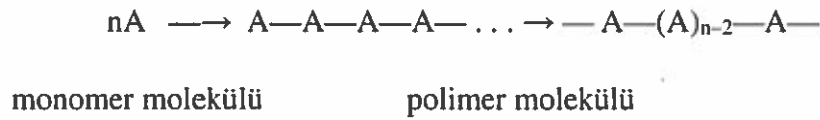
Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük molekülü maddelerden ayrılır. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük molekülü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla her zaman açıklanamaz. Ayrıca, genç bir bilim dalı olan polimer kimyası alanında geleneksel kimya kitaplarında bulunmayan yeni kavramlarla da karşılaşılır [1]. Polimerler günlük yaşamda kullandığımız birçok ürün ve eşyaların içinde kullanılan küçük molekül içeren monomerlerin uzun zincirler halinde bağlanmasıyla oluşturur [2].

Yıllar önce insanlar yaşamlarında polimer kullanırlardı ancak II. Dünya savaşına kadar neredeyse polimerin bu denli kullanışlı olduğunu bilmiyorlardı. İnsanlar medeni yaşamda ihtiyaç duydukları eşyayı üretebilmeleri için nispeten az maddeler mevcuttur. Çelik, cam, ağaç, taş, tuğla inşaat yapımında ve pamuk, ağaç, hint kenevir, diğer tarımsal ürünler fabrika yapımı elbise yapımında kullanıldı. Fabrika ürünlerine hızlıca artan talep yeni maddeleri ortaya çıkardı. Bu yeni maddeler etkileriyle polimerler neredeyse hesaplanamaz yaşam yolu sunarlar. Polimerlerden yapılan ürünler bizim bütün yaşamımızda yer almaktadır örneğin; lif yapımından elbiseler, polietilen fincanlar, fiber camlar, naylon ürün, plastik çantalar, polimer temelli yazıcılar, tutkal yapıştırıcıları, polietilen köpük yastık, silikon kalp valfları ve teflon tavalar gibi, bu liste neredeyse sonsuzdur [3].

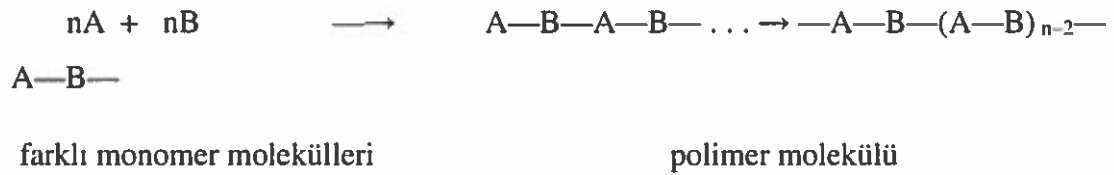
Kimyacıların ve kimya mühendislerinin çoğu yeni polimer çağına sahip polimer bilimi ya da teknolojinin bazı aşamalarına dahildir. Antik Yunanlılar bütün maddeleri sınıflandırır mineral, bitkiler, hayvanlar gibi. Mineraller Arşimistler tarafından vurgulanırlar ancak orta çağ esnafları hayvan ve bitki maddelerini vurgularlar [4]. 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 [5].

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 [6]. Polimer molekülü büyük molekül ağırlığına sahiptir (10.000-100.0000 g/mol) ve genellikle kovalent bağ ile bağlı birçok yapı birimi içerir [7].

Aynı tür monomerlerle yapılan polimer;



Farklı tür monomerlerle yapılan polimer;



Monomerlerin çoğu karbon, hidrojen ve azotdan oluşur. Yapıda elementlerden birkaçı olarak flor, klor, kükürt vb. atomlarda bulunabilmektedir. Polimer sentezi istenilen sıcaklığın uygulanmasına imkan sağlayan reaktörlerde reaksiyon boyunca monomerik birimlerin başlangıçta küçük zincirler oluşturmasıyla gerçekleşir[8].

Bazı bilimciler polimer yerine geniş molekül ya da makromolekül adını kullanmayı tercih ederler. Doğada bulunan polimerlere biyopolimer ve yapay olarak üretilenlere sentetik polimerler denilmektedir. Diğer adı ise geniş moleküllerin basitçe “büyük molekül”dür[7]. Polimerler monomerlerin kimyasal reaksiyon boyunca birleşmesiyle elde edilirler. Monomerler polimer zincirinden uygun şartlarda diğer türden ya da belli tür molekülden bir diğeri ile reaksiyona girme yeteneğine sahiptir. Bu süreç

doğal polimerlerin şekillenmesine neden olurken sentetik polimerler el yapımıdır. Polimerler doğal dünyanın ilk çağlardan beri etrafımızdadır; selüloz, nişasta, doğal kauçuk, ipek gibi bulunmaktadırlar. İnsan yapımı polimerik maddeler 19. yüzyılın ortalarından beri çalışılmaktadır. Bugün, polimer endüstrisi hızlıca gelişmektedir ve bakır, çelik, alüminyum bazı diğer endüstrilerle birleştirilerek genişlemektedir [9]. Doğal yaşamdan sorumludur ve sentetik polimerler insanla birlikte yaşamında gözeçarpan basitleştirme, ve konfor sağlar. Örneğin ilaç, beslenme, iletişim, taşıma, sulama, konteyner, giyim, yazıcı, inşaat, otoyol vb gibi. Aslında, günümüz 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[3].

Sentetik ve doğal polimerler kompozit, seramik, lif, plastik, karışımlar, yapışkanlar, elastomer, kaplama gibi inorganik ve organik polimer formlarında kullanılabilir. Bu temel prensipler polimer çatısı altında entegre edilir [9]. Bu makine mühendisleri, kimya mühendisleri, tekstil teknolojisi, geniş sayıda fizikçiler, eczacılık, kimyagerlerin yarısından fazlası, neredeyse bütün madde bilimler polimerle ilgili proje geliştirmekte ve araştırmaya katılması hiç sürpriz değildir [10]. Dahası, eczacılık, biyomedikal, moleküler biyoloji ve biyofizik yeni çalışma alanların gelişmesinde polimer kimyası ve polimer alanında önemli rol oynar[11].

Erime ve akış yeteneğine sahip polimerler sanayi üretimlerinde çokça kullanılır ve yaygın adı plastik olarak tanımlanılır[8].

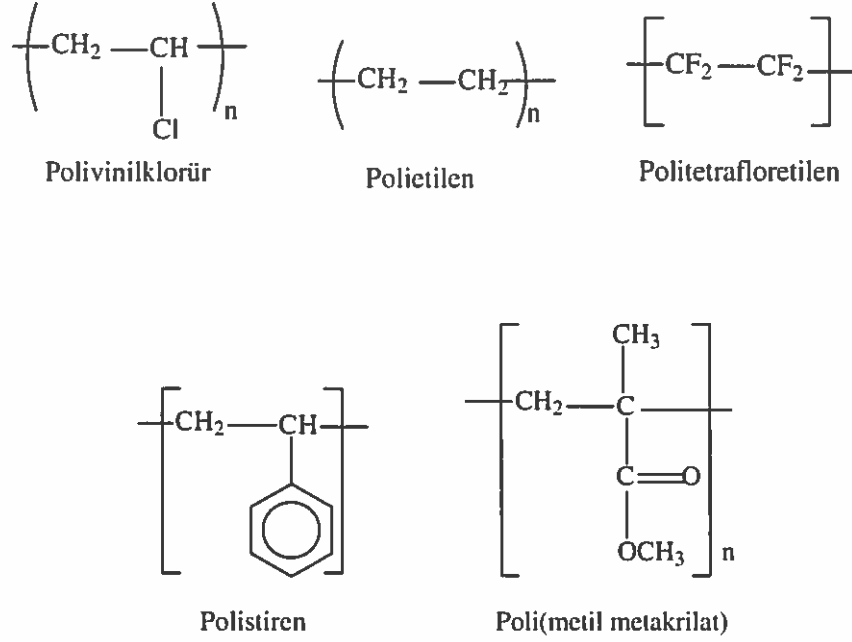
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimer biliminin başlangıç yılları boyunca, sınıflandırmanın iki tür kullanımı elde edildi. Bunlar kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) şeklinde polimerleri parçalayan ve polimer yapısına (temeli) dayalıdır ve diğer basamak zincir şekline polimerizasyonları ayıran, mekanizma ve kinetik polimerizasyona dayanır [12, 13]. Bu terimler sıklıkla alternatifli kullanılmasına rağmen çoğu kondenzasyon polimerler zincir polimerizasyonu tarafından üretilen çoğu katılma polimerler ve aşamalı polimerizasyon tarafından üretilir. Bu durum her zaman gerçekleşmez. Polimerler jel tüplerden, sünger tabakalardan, katı lif elastomerlere bağlayan çok farklı şekil kombinasyonları içinde sayısız monomerlerin yüzlercesinden sentezlenebilir. Bunun sonucunda, bizim günlük hayatımızda çok önemli bir yer alırlar. Polimerler çeşitli özelliklerine dayanan çok farklı yollar içinde sınıflandırılabilirler. Polimerlerin sınıflandırılmasına göre; bileşiklerin kökenine göre polimerler, polimerizasyon tekniğine göre polimerler, polimer zincirinin şekline göre polimerler, polimerlerin monomer çeşitlerine göre, ısısal davranışlarına göre polimerler, kimyasal yapılarına göre polimerler şeklinde gösterilebilir [14].

2.1.1. Bileşiklerin Kökenine Göre Polimerler

Bu polimerler doğal ve yapay olmak üzere iki grupta incelenir. Doğal polimerler örnek; proteinler, nişasta, selüloz, doğal kauçuk, nükleik asitler (DNA, RNA), enzimler gibi ve yapay (sentetik) polimerler laboratuvarında insan yapımı sentezlenen maddelerdir. Örneğin; polietilen (PE), polivinil klorür (PVC), polimetil metakrilat (PMMA), polistiren, teflon gibi yaygın olarak kullanılan polimerlerdir [8, 14]. Şekil 1’de bazı polimer örnekleri verilmiştir.

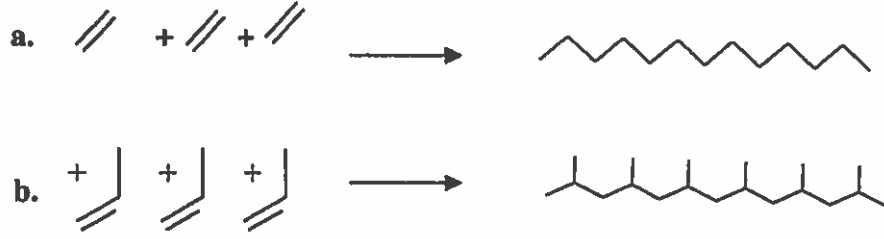


Şekil 1. Bazı polimer örnekleri.

2.1.2. Polimerizasyon Tekniğine Göre Polimerler

Polimerler, polimerleşme yöntemlerine göre kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri olarak iki bölümde incelenebilir. Basamaklı polimerler çok fonksiyonlu moleküller ya da bi- reaksiyonları tarafından şekillendirilir ve bu sayede yan ürün olarak (su, hidrojen klorür, amonyak gibi) küçük moleküllerin oluşmasını sağlar. Kondenzasyon polimerlerin yaygın örnekleri; naylon, sentetik kumaş, poliüretandır.

Katılma (zincir) polimerleri monomer birimlerin basitçe uzun zincir polimerleri (genellikle doğrusal ve dallanmış) şekillerinde bir diğerine katılma olan reaksiyon tarafından şekillendirilir. Bu monomerler genellikle karbon-karbon (karakteristik reaksiyonu katılma reaksiyonuna sahip olan) çifte bağ içerir. Katılma (zincir) polimerleri yaygın örnekleri polietilen ve teflondur. Şekil 2’de a. doğrusal polimer ve b. dallanmış polimer temsili örnekleri verilmiştir [14].



Şekil 2. a. doğrusal polimer ve b. dallanmış polimer.

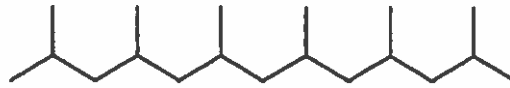
2.1.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler

Polimerler, zincir şekillerine göre doğrusal (düz) zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı olabilirler. Doğrusal polimerler eğer katılma polimeri ise yalnız çift bağ, eğer kondenzasyon polimer ise yalnız iki fonksiyonel gruba sahip bu monomerler ve uzun zincirlerden oluşur. Şekil 3' de doğrusal bir polimerin şematik şekli gösterilmiştir.



Şekil 3. Doğrusal bir polimerin şematik gösterimi.

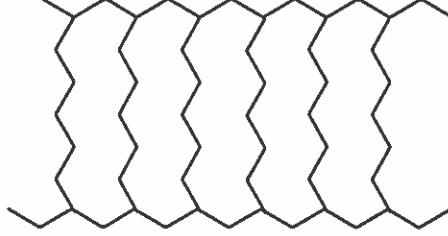
Dallanmış polimerler doğrusal polimerlere benzerler ancak onlar katılma polimerleri için iki doymamış ya da kondenzasyon için üçlü fonksiyonel monomerlerin küçük miktarlarının sunulmasına neden olan kısa yan zincirlere (dallar) sahip uzun zincirlerdir. Şekil'4 de dallanmış bir polimerin şematik şekli gösterilmiştir.



Şekil 4. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi.

Çapraz bağlı polimerler üç boyutlu bağlı polimerlerdir. Onlar bir ağ şeklinde ve çoklu fonksiyonlara sahip her biri uzun zincirle bağlantı içerir. Şekil'5 de çapraz bağlı bir polimerin şematik şekli gösterilmiştir [8, 15].

Çapraz bağlı polimerler üç boyutlu bağlı polimerlerdir. Onlar bir ağ şeklinde ve çoklu fonksiyonlara sahip her biri uzun zincirle bağlantı içerir. Şekil'5 de çapraz bağlı bir polimerin şematik şekli gösterilmiştir [8, 15].

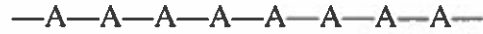


Şekil 5. Çapraz bağlı bir polimerin şematik gösterimi.

2.1.4. Polimerlerin Monomer Çeşitlerine Göre

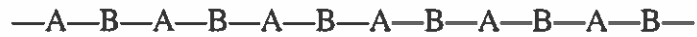
Polimerler monomer çeşitlerine göre, kopolimer ve homopolimer olmak üzere iki gruba ayrılır.

1. Homopolimerler: Bu polimerler omurgasında sadece karbon-karbon bağı içerir.

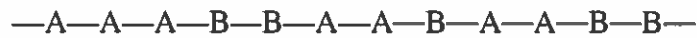


2. Kopolimerler: Bu polimerler temel zincirde karbondan başka diğer atomları da içerir. En yaygın karbon olmayan atomlar oksijen ve azottur. Kopolimerler zincir düzenleme şekline göre ardı ardına, gelişigüzel, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört gruba ayrılırlar.

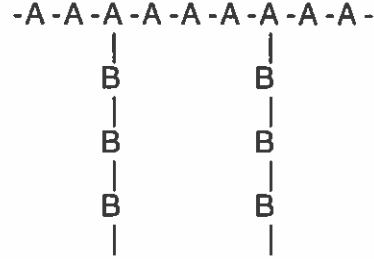
a. Ardarda Kopolimer: Bu tür kopolimerlerde iki ayrı cins monomer eşdeğer miktarda ardışık olarak dizilmişlerdir;



b. Gelişigüzel Kopolimer: A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele dağılmışlardır:



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



d. 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 $(AB)_n$, ABA, BAB, ABC, ABCBA şeklinde farklı tiplere ayrılmaktadır [14].

(AB) $_n$ tipi blok kopolimer; -A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-

ABA tipi blok kopolimer; -A-A-A-B-B-B-AAA-

Yıldız blok kopolimerler; -A-A-A-A-B-B-B- B-B-B- B-A-A-A-A-
 -A-A-A-A-B-B-B-B- -B-B-B- B-A-A-A-A-

2.1.5. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler

Polimerler, ısısal davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılırlar. Termoplastikler, ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillenebilen doğrusal yapı gösterirler. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözülebilir ve böylece ‘çözücü-döküm’ gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler. Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya ısı ile eritmekle şekillendirilemezler.

2.1.6. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

Polimerler kökenlerine dayanılarak ‘organik ve inorganik polimerler’ olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Bu grupları kendi içlerinde organik-yapay ve organik-doğal, inorganik-yapay ve inorganik-doğal şeklinde bölümlere ayırmak da mümkündür [14]. Organik polimerler esas zincirlerinde temel karbon atomları içerir. İnorganik polimerlerin temel zinciri karbondan oluşmaz ancak temel inorganik atomlarına borofan, silazan, polidimetilsiloksan (silikon) ve polidiklorofosfonitril örnek verilebilir [8, 14, 15].

2.2. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri

Yaşayan anyonik polimerizasyon ve akabinde diğer yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyonların (CRP) keşfi polimer ve madde bilimi çok büyük etkiye sahiptir. Morfolojik nanoyapılar ve mimari yapı moleküler çok düzenli dizayna sahip iyi tanımlanmış polimerlerin hazırlanmasına yol açtı sadece fiziksel polimer değil kimyasal polimer sentezi temel gelişmeleri kolaylaştırmıştır. Örnek olarak, 50 yıl önce Szwarc ve arkadaşları tarafından blok kopolimerler sıralı monomer aracılığıyla sentezlenmiştir [16, 179]. Birkaç temel kriter polimerizasyonun doğal ‘yaşayan’ açıklamada kullanılır. Bir polimerizasyon için ‘yaşayan’ olduğu düşünülen, başlamanın oranı yayılmanın oranını aşmalıdır. Sonuç olarak, polimer zincirlere bütün yayılıyor belli oranı gelişir ve aynı oranda şekillenir [18]. Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon ve geleneksel radikal arasında temel farklılık reaksiyon süreci boyunca radikal yayılışın yaşam süresidir. Geneksel radikal işlemler, başlatıcının bozunma tarafından üretilen radikaller ikinci bir reaksiyonların bimoleküler yayılmaya maruz kalır. Aksine, gelişen bir radikalin yaşam süreci fonksiyonellik, kontrollü bileşim, düşük çok dağılımlık ve önceden tanımlanmış molar yığına sahip polimerlerin hazırlanması etkinleştirme CRP birkaç saate yayılabilir [19, 20].

Moleküler ağırlığın dağıtımları ve molekül ağırlığının kontrolünde tam olarak yetenekli olmasının yanı sıra polimer sentezi içinde yapı kontrolü birbirinin ardından geleni toplaması kaydedeğerdir. Bilim ve teknolojinin gelişmesinde büyük ölçüde etkilidir [21]. Dahası yaşayan kontrollü polimerizasyonun metotlarının gelişimi

Son yıllarda dış uyarıcı olarak aşamalı deaktivasyon ve aktivasyon düzenleme stratejisinin gelişimi boyunca yaşayan kontrollü polimerizasyonun artan özelliklerin etkilerine sahiptir [26]. Geleneksel radikal polimerizasyon, en çok güçlü ve yaygın düzenlemenin şekli kullanılır.

$$\text{P-X} \xrightleftharpoons[k_{\text{deak}}]{k_{\text{akt}}} \text{P}^{\bullet} \xrightarrow[k_p(+M)]{\text{}} \text{P-X}$$

İşlevsel olarak, bütün yaşayan kontrollü polimerizasyonların aktif ve sabit türleri arasında enerjinin denge prensipleri kullanılır. Bu dengenin enerjileri ve mevkisi polimerlerin formlarının çok dağınıklık ve molüküler ağırlıkları etkisinin yanı sıra gözlenen oranı tanımlanır. Bu CPR birkaç kategori biçime gruplanabilir, sabit türlerin

yapıları ve değişimi kimyaya bağlıdır. CPR sabit türlerin yapısı baz alınır basit türlere ayrılabilir olmasına rağmen, mekanik sınıflandırma çok uygun olabilir, çünkü bu reaktifler dahil olan yoğunluğa sahip polimerler elde etmenin çok dağılımlılık, molekül ağırlıklar ve oranların çok bağlı olmasına olanak sağlar [33]. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile yıldız, petek, fırça, kurtçuk, blok ve graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük sağlanmaktadır [6].

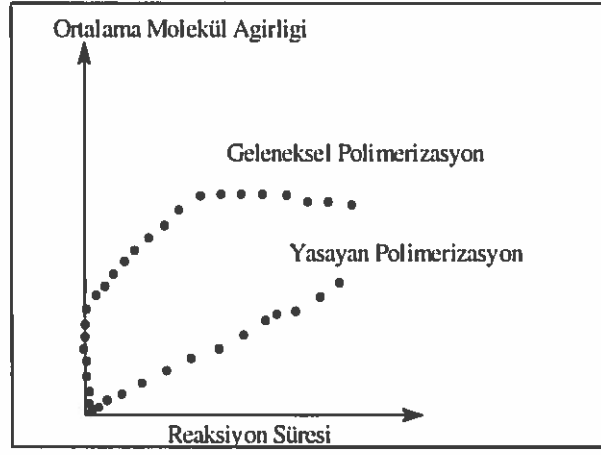
2.2.1.Yaşayan/Kontrollü Polimerizasyonun Geleneksel Radikal Polimerizasyona Göre Bazı Avantajları

Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon ve geleneksel radikal polimerizasyon monomerlerin benzer oranda polimerize olmalı, bölgesel stereo-seçicilik, benzer kimya ve belli radikal mekanizma aracılığıyla ilerleyen olmalıdır. Ancak, Yaşayan/kontrollü polimerizasyonun geleneksel radikal polimerizasyondan birkaç önemli avantajı vardır. Bu avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. Büyüyen zincirlerin yaşam süresi aralıklı bozulabilir aktivasyon ve hareketsiz türlerin kontrollü radikal polimerizasyon boyunca dahil olduğu 1saatten fazla radikal polimerizasyon içine yayılır.
2. Yayılma yavaştır ve radikal inhibitör geleneksel radikal polimerizasyon genellikle sonda tükenmeden sonlanır. Çoğu CRP sistemleri içinde, yayılma çok hızlıdır ve zincir mimarisi üzerinde nihai kontrol sağlayan yakın bütün büyüyen zincirler anlık gelişir.
3. Neredeyse bütün zincirler radikal polimerizasyonda deaktivite olur. CRP’de aksine zincirlerin deaktivite olan kısmı genellikle %10’dan küçüktür.
4. CRP içinde polimerizasyon radikal polimerizasyondan genellikle yavaştır. Ancak, oranları kesinlikle kıyaslanabilir.
5. Radikal yoğunluğu sabit bir evrede sonlandırma ve yayılmanın oranı benzerliğe sahip radikal polimerizasyonda oluşur. CRP’de sisteminde aksine radikal yoğunluğu sabit bir deaktivasyon ve aktivasyonun oranı dengelenerek erişilir, kalıcı radikal etkisine dayanır.

6. Sonlanma genellikle radikal polimerizasyonda uzun zincirler ve yeni sürekli üretilen zincirler arasında oluşur. CRP’de sisteminde kalıcı radikal etkilerine dayanan, bütün zincirler reaksiyonun başlangıç aşaması kısadır ve aşamalı uzunlukta olur. Sonuç olarak, sonlanma önemli oranda zaman azalmaya sahiptir. Bu süreçte, yeni zincirler geleneksel inhibitörün miktarı küçük olarak sabit üretilir. Bu yüzden sonlanma reaksiyon boyunca muhtemeldir [34].

Yaşayan ve geleneksel radikal polimerizasyon süreçlerinin beraber temsili şekli şekil 7’ de verilmiştir.



Yaşayan	t	Geleneksel
mmm*	zaman	mmm*
mmmmmm*	↓	
mmmmmmmm*		mmm mmm*
mmmmmmmmmm*		mmm mm*

Şekil 7. Yaşayan ve geleneksel radikal polimerizasyon sürecinin temsili.

Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri 1956 yılında Michael Szwarc tarafından geliştirilmiştir. Bu polimerizasyon başlama, aktivasyon, deaktivasyon ve sonlanma basamaklarında gerçekleşir [34].

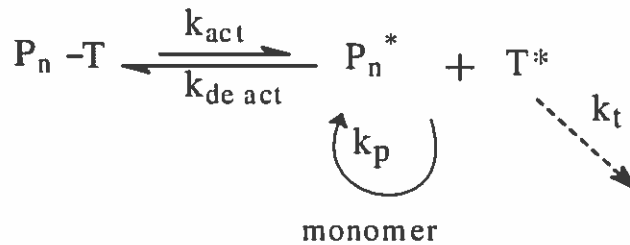
2.2.2. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Uygulamaları

Uygulamalar yeni madde konseptlere mevcut market içinde ürün var olmanın yer değiştirmeden sıralanmak yaşayan radikal polimerizasyon boyunca hazırlanan maddeler için literatürde tartışılır, ATRP tarafından diblok kopolimerler iyi tanınan sentezi boyunca ilaç dağılıma çok yeni yaklaşım gibi yeni uygulamalar yaratır. Blok kopolimerler kısa hidrofobik bir bloğa sahip çoklu iyon kompleks mişelin oluşum boyunca elektro statik olarak yük bileşimin gelişimi için ayrıntı içinde keşfedildi [35]. Benzer yaklaşım yaşayan kontrollü polimerizasyon tarafından yapı sömürülmüş materyallerin hazırlanan yetenekli kendini örgütleyen yerinde elektronik yapı içine verir [36]. Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon tarafından hazırlanan pazarlarda var olan bazı meteryallere örnekler; adhesive, dolgu macunu, emülgatör, karışık polimer kompozitleri, giysiler, tonerler, seyreltici, yağlama maddesi, geçici kaplama kompozitleri, elastomer materyali, ilaç keşfinde, kozmetik gibi [37].

2.2.3. Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

Nitroksit-merkezli radikal polimerizasyonu (NMP) kontrollü radikal polimerizasyon metotlarından biridir [8,38]. NMP kontrollü molekül ağırlığa sahip çok iyi tanımlanmış polimerler hazırlamaya izin verir. Sınırlı moleküler ağırlığı dağıtmak ve farklı monomerlere sahip çoklu blok kopolimer elde etmeye zincirler genişler [8, 39]. Hem denetleyici ajanlar hemde başlatıcı olarak sunulan alkoksitamin ya da başlacı radikal ve nitroksitin kombinasyonu bu teknikte kullanılır. 1980'lerde Moad ve çalışma arkadaşları başlangıçta nitroksit gibi sabit radikalleri kullanılan kontrollü radikal polimerizasyonuna deneme yapılmıştır [40]. Nitroksit-merkezli radikal polimerizasyonu azalan sonlanma reaksiyonları değiştirilemez ve düşük radikal yoğunlukla alkoksitamin (R_2NOP)'in oluşuma sahip nitroksit (R_2NO^* , R= alkil grup) ve yayılma türleri arasında tekrar kombinasyon iki taraflı temele dayanır. Sonlanan

zincir reaktifi ve eşit zincir uzunluklar sahip polimer zincirleri elde edilebilir. Çünkü monomere kadar gelişebilen sabit yaşayan zincirlerin temelinde tamamen tükenir. NMP’de polimer sentez sonrası hiç saflaştırma gerektirmez, renkli değildir ve özgür metaldir. NMP’nin esas sınırlamaları kontrol etkinliği yapabilen monomerlerin oranıdır. Bazı etkili alkoksitamin ve nitroksit vinil monomerleri çoğu bağlı kontrol edebilme yeteneğine sahiptir örneğin; stiren ve türevleri, akrilatlar (bazı fonksiyon içeren akrilatlar) akrilamidler, akrilonitril, metakrilat (bazı limitlere sahip) ve bazı dienler izopropen gibidir. Aşağıda nitroksit-merkezli radikal polimerizasyonun genel mekanizması şekil 8’de verilmiştir [41,42].



Şekil 8. Nitroksit-merkezli radikal polimerizasyonun genel mekanizması.

Nitroksit-merkezli radikal polimerizasyonun (NMP) akademik ve endüstrideki ilgiden dolayı birçok inceleme bu sürecin kinetiğine odaklanır [43]. Nitroksitin en yaygın birinci ürünü TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoksi bağımsız radikal)'dur. TEMPO stiren polimerizasyona eklenirken, denge radikal yayılma ya da başlatıcı radikal TEMPO molekülü ile bağlanan bir ve bağımsız radikal TEMPO arasında reaksiyondur. Bu bağ TEMPO ve radikal yayılma arasında dönüştürülen formudur. Ancak, yüksek sıcaklıklar ($>120^{\circ}\text{C}$) yayılan radikal, geçici ve radikal TEMPO kalıcı biçimine alkoksitamini ayırması gerekir [44, 45, 46].

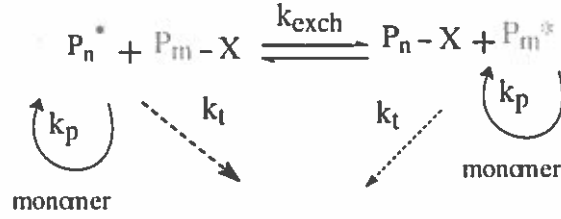
2.2.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Tek dağılımlı nanoküre polimerler biyomedikal tedavide, kromatografi, araç kalibrasyonu, giysiler gibi yaygın bir dizi uygulamaları tesis etmiştir [47]. Ancak geleneksel radikal polimerizasyon tarafından üretilen polimer malzemeler geniş

sentezine izin veren ATRP endüstriyel polimer kimyacıların yanında akademisyenler tarafından da kullanılmaktadır [57, 58].

2.2.5. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu

Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) Rizzardo ve çalışma arkadaşları tarafından ilk kez 1998 yılında rapor edilmiştir [59]. RAFT yaşayan kontrollü polimerizasyon tekniklerinin çok yönlü metotlarından biridir. Çünkü sulu çözeltiler içeren, çözücüler ve monomerler ($-OH$, $-COOH$, $-CONR_2$, $-NR_2$, $-SO_3Na$) içinde yaygın bir dizi fonksiyonelliğe izin verir [8]. Bu metot yaşayan kontrollü radikal polimerin sentezi için nispeten yenidir ve NMP ya da ATRP'den daha çok yönlü olabilir. RAFT zincir transfer ajanı (CTA) olarak tiyokarbonil bileşikler, ditiyoesterler, ditiyokarbamat, tritiyokarbamat ve ksantlar gibi tersinir katımlı ayrışmalı zincir transfer aracılığıyla polimerizasyonu ortalamak için kullanılır. Bu teknik N-vinil pirolin, vinil asetat, butadien, stiren ve türevleri, akrilonitril, metaakrilatlar, metaakrilamidler yaygın bir dizi monomerlerine uygulanabilir. RAFT polimerizasyonu çok yönlü polimerizasyon teknikleri aşırmıştır özellikle polimerin molekül ağırlığı tahmin edilebilir ve molekül ağırlığı dağılımı ve tam anlamıyla iyi kontrol edilebilir. Genellikle bir RAFT polimerizasyon sistemi çözücü, zincir transfer ajanı, monomer, inhibitör içerir. Sıcaklığın kontrolü önemlidir. Bu geleneksel radikal polimerizasyona ortalama uygun RAFT ajanı belli kalite ekleme basitçe olarak yürütülebilir. Radikal inhibitörler azobisisobutyronitril (AIBN) ve 4,4'-azobis(4-siyanoasetik asit) (ACVA) RAFT polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılır. RAFT ajanları farklı fonksiyonları yürüten gruplar Z ve R olan tiyokarbonil bileşikler olmalı. Z grup radikal türler $C=S$ bağı katabilen yerde etkinliğe sahip temelde kontrol edilir. R grup yeni polimer zincirleri başlatma yeteneğine sahip olan yeni homolitik yaşayan grup olmalı. RAFT polimerizasyonu dört aşamada gerçekleşir. Bunlar başlama, katılma-ayırışma, tekrar başlama ve dengelemedir. Şekil 10'da tersinir katımlı ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonun genel mekanizması verilmiştir.



Şekil 10. RAFT polimerizasyonun genel mekanizması.

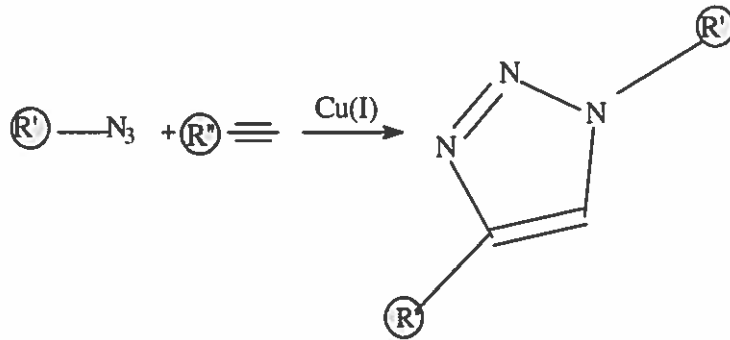
Başlama aşamasında, reaksiyon polimer zincirini aktifleyen radikal başlatıcı kullanarak başlatılır. Katılma-ayrışma boyunca, aktif zincir (P_n) homolitik yaşayan grup yayılan ditiyoester sahip reaksiyonlardır. Tersinirde, ya (P_n) aktif türler ya da (R) yaşayan grup kaybedilenin yetenekli türleri orta seviyeye sahiptir. Tekrar başlama, diğer monomer türleri ve yaşayan radikal grup arasında oluşur ve polimer zincir bir diğerini başlatır. Aktif zincir (P_m) katılma-ayrışma ya da dengeleme aşamasına doğru gider. Dengeleme hareketsiz tiyokarbonil bileşiklerini içeren türler yayılarak aktifin temelinde tutucu olan RAFT'in en önemli aşamasıdır. Bu sınırdan muhtemelen zincir yok olur. Aktif polimer zinciri (P_n ve P_m) hareketsiz ve aktif aşamada dengelenir (8, 60-65).

2.3. “Klik” Kimyası

2.3.1. “Klik” Kimyaya Giriş

“Klik” kimyası kavramı ilk kez 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından dile getirilmiştir [66]. Sadece güvenilir saf yan ürünler oluşturması, yüksek verimle sonuçlanan ürünlerin elde edilmesi, yaygın kapsam alanı olması, seçicilik ve birimsellik gibi özelliklerinden “klik” kimyası seçkin reaksiyonlar olarak sınıflandırılır. Dahası reaksiyonun basit reaksiyon koşulları üzerinde ilerlemesi sayesinde kolaylıkla ulaşılabilir reaksiyona başlama maddeleri gibi çözücüsüz ya da tehlikesiz çözücülerde gerçekleşmesini sağlar. Reaksiyonları saflaştırma sürecinde sentez işlemi kolay olmalı yani kromatografiksiz metotlar kullanılmadığıdır. Bu yüzden ürünlerin izolasyonu için kristalleme ya da destilasyon kullanılır [67, 68]. Bir dizi “klik” reaksiyonu vardır ancak Huisgen 1,3- dipolar siklokatılma azid ve alkin organik sentezinde özellikle önemli rol oynar ve birkaç yıl içinde kimya bilminde

bütün yöntemlerle bileştirilerek yaygınlaştırılmıştır [68]. Kimya bilminde azid kullanımı güvenilirliğinden endişe duyulmasından dolayı yıllarca göz ardı edilmiştir [66]. “Klik” kimyasının doğal özellikleri “ Yeşil Kimya” reaksiyonlarında karakteristiktir [69,70]. Huisgen 1,3- dipolar siklokatılma azid ve termal alkin katalizleme 1963 keşfedilmesine rağmen Bakır katalizliğinde Huisgen reaksiyonu (CuAAC) son 15 yılda giderek popülerliği artırmıştır. Geleneksel CuAAC yüksek sıcaklıkta meydana gelmesi bunun nedenlerinden biridir [69,70]. CuAAC reaksiyonu tert-bütül alkol, etanol ya da su gibi bir dizi çözücülerle yürütülebilir [71]. “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-aryl-sülfonil-azide fonksiyonellere arasında gerçekleşerek ve ilgili fonksiyonellere 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 [72]. Şekil 11’de temsili “klik” reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 11. “Klik” kimyası reaksiyonu.

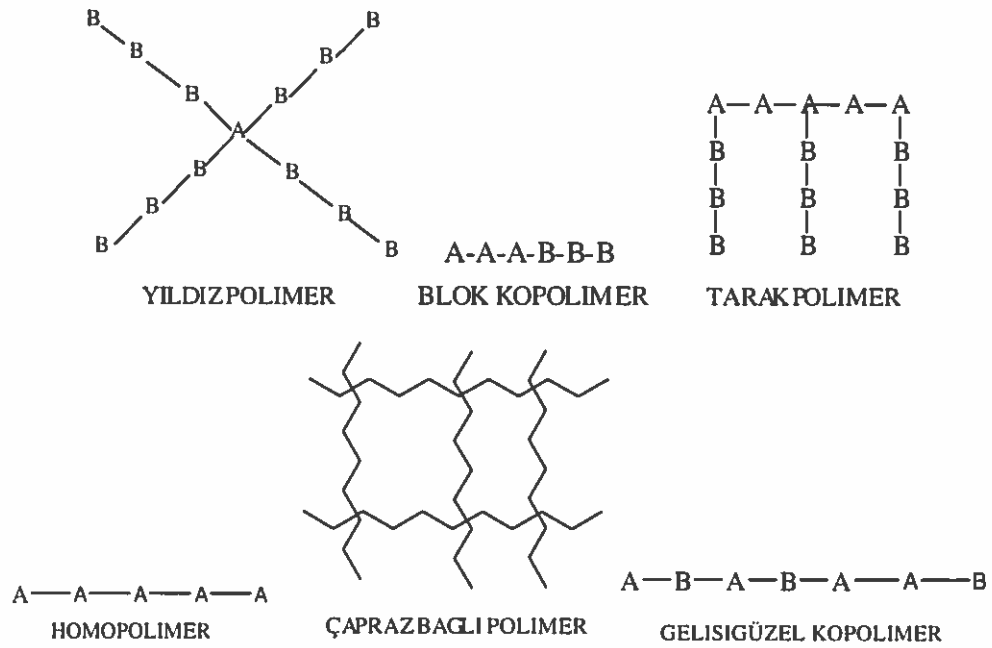
2.3.2. “Klik” Kimyasının Genel Özellikleri

2001’de Nobel ödülü kazanan K. Barry Sharpless organik kimyada dönüm noktası olacak bir strateji olan “klik” kimyası tanımlamasını ilk kez yayınladı [66]. Sharpless ilaç keşfinde bu kavramın biyokonjugasyon tekniğinde etki sağladığını dile getirmiştir [73]. “Klik” kimyanın artan uygulamalarını güncelleyerek özetlersek radyokimya, madde bilimi, polimer sentezi, ilaç keşfi ve biyokonjugasyon gibi alanlarda çeşitlendirilir [74]. “Klik” reaksiyonları hızlı gerçekleşmesi, basit kullanımı, kolay saflaştırılması, düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi, su ve bazı organik çözücü ortamında reaksiyonun rahat ilerlemesi, verimi yüksek ürün oluşturması ve yan ürün oluşturmaması en göze çarpan özellikleridir [72]. Sharpless ve çalışma arkadaşları “Klik” reaksiyonunu tanımlamak için gerekli maddeleri aşağıdaki gibi sıralamışlardır.

1. Reaksiyonların modüler olması.
2. Yaygın kapsam alanı.
3. Yüksek etkinlik ve verimli ürünlerin olması.
4. Yan ürünlerin olmaması ya da zararsız yan ürünlerin oluşması.
5. Stereospesifi ‘Klik’.
6. Kullanıma ulaşılabilir başlangıç maddeleri ve reaktifler.
7. Çözücüsüz ya da kolay uçurulabilen çözücüler.
8. Kimyasal ya da ışık katalizörü kullanılır.
9. Basit saflaştırma teknikleri kullanılmasıdır [75].

Bir dizi “klik” reaksiyonu vardır ancak Huisgen 1,3- dipolar siklokatılma azid ve aklın organik sentezinde özellikle önemli rol oynar. Ancak kimya biliminde azidlerin güvenilirliğinden endişe edilmesinden dolayı uzun zaman göz ardı edilmiştir [76]. Reaksiyon koşullarında sıcaklık, çözücü, katalizör gibi tolerans sınırları olan birçok reaksiyon “klik” kimyada suyun ve oksijenin bulunduğu kolay ortamlarda gerçekleşir [77]. Bu reaksiyon sistemiyle örneğin, tekrar kristalleştirme veya kolon kromatografisi gibi yeniden saflaştırmaya ihtiyaç duymadan nerdeyse %100 verimle istenen ürün elde edilir [78]. 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 [79]. “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 [80]. Şekil 12’de “Klik” kimyası yöntemiyle sentezlenen farklı polimer çeşitleri gösterilmiştir.



Şekil 12. “Klik” kimyası yöntemiyle sentezlenen farklı kopolimer çeşitleri.

“Klik” kimyasının bazı avantajları vardır bunlar;

1. Sadece kararlı bileşiğe sahip karışımlardır.
2. Yüksek ürüne sahip reaksiyonlardır.
3. Kantitatif yol ve basit ürün oluşumu vardır.
4. Yüksek enerjide uygun reaksiyon bağlanması vardır.
5. Saflaştırma geniş ölçeklerde yapılabilir.
6. Bağlantılı kemoseçicilik vardır.
7. Su ve oksijen varlığında kolaylıkla yürütülebilir reaksiyon vardır.

8. Reaksiyon kromografik saflaştırma gerekmez, izolasyon ürünleri yapılmalıdır [81].

“Klik” kimyasının bazı dezavantajları vardır bunlar;

1. Alkinin homo bağlanması en temel dezavantajlarından biridir. Reaksiyonda alkin, azid yerine diğer zincirde alkine bağlanabilir.
2. “Klik” reaksiyonu etkinliğini meydana getirir, terminal alkin pozisyonunda değişimle hem alkin hemde azid olmalıdır.
3. Tornado ve çalışma arkadaşları uzun süreye sahip reaksiyon ve yükselen sıcaklıkta sterik engelden dolayı azid gizlenir ve eşit olarak bölüşülmez reaksiyon başarısız olduğunu bulmuşlardır.
4. Bazı “klik” reaksiyonları canlı içinde uyumsuz olabilen katalizör olarak bakır gibi metal gerektirir. Aşırı bakırın hepatitle, böbreksel, alzheimer, nörolojik hastalıklar gibi fizyolojik yan etkilere neden olduğu bilinmektedir.
5. Bazı ağır metal azidler veya metil azit patlayıcı olduğu bilinir ve bu özellik kesinlikle küçük ölçekli olmasına rağmen ilaç araştırma düzeyinde büyük bir sorun olmaktadır.
6. Dezavantajlarından biride Staudinger ligasyon reaksiyon için sorumlu fosfin reaktifler reaksiyon kinetiğini etkileyen hava oksidasyonudur [82].

2.3.3. “Klik” Kimyasında Reaksiyon Türleri

“Klik” reaksiyonları türleri ya da reaksiyon niteliklerine göre takip edilerek sınıflandırılabilirler. Bunlar siklokatılma, nükleofilik halka açılma, karbonil kimyası, katılma reaksiyonları ve thiol-ene reaksiyonlarıdır [69].

2.3.3.1. Siklo Katılma

“Klik” kimya ideal heteroatom içeren halkakatılma reaksiyonları arasında güzel bir şekilde temsil edilir. Hetero Diels-Alder ve özellikle Hüsken 1, 3-dipolar siklo

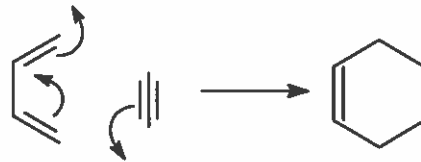
katılma gibi (83, 84). Bu modüler birleşme reaksiyonları iki doymamış reaktantın birleşmesiyle büyük çeşitli beş ya da altı heteroksi “klik” üyelerinden erişimi sağlar.

2.3.3.1.1. Diels-Alder reaksiyonu

Diels-Alder reaksiyonu hem mekanizma hemde sentetik potansiyeli açısından organik reaksiyonlar arasında en etkileyici ve ilk belgeleri Otto Diels ve Kurt Alder tarafından 1928’de ortaya çıkarılmıştır [85]. Diels-Alder reaksiyonu karbon-karbon bağlarını yıkıcı ve eş zamanlı oluşumunu içerir. Bu reaksiyon çok az enerji gerektirir ve hatta oda sıcaklığının altında başarılı olabilir. Diels-Alder “klik” reaksiyonları için birkaç rapor vardır ve son zamanlarda bazı vurgulanan biyokonjugasyon ve makromoleküllü temel alan örnekleri yayınlanıldı. Diels-Alder “klik” reaksiyon sürecinde metal katalizör kullanılmaması avantajlarında biridir [68]. Şekil 13’de Diels-Alder “klik” reaksiyonu ve şekil 14’de Diels-Alder “klik” reaksiyon mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 13. Diels-Alder “klik” reaksiyonu.



Şekil 14. Diels-Alder “klik” reaksiyon mekanizması.

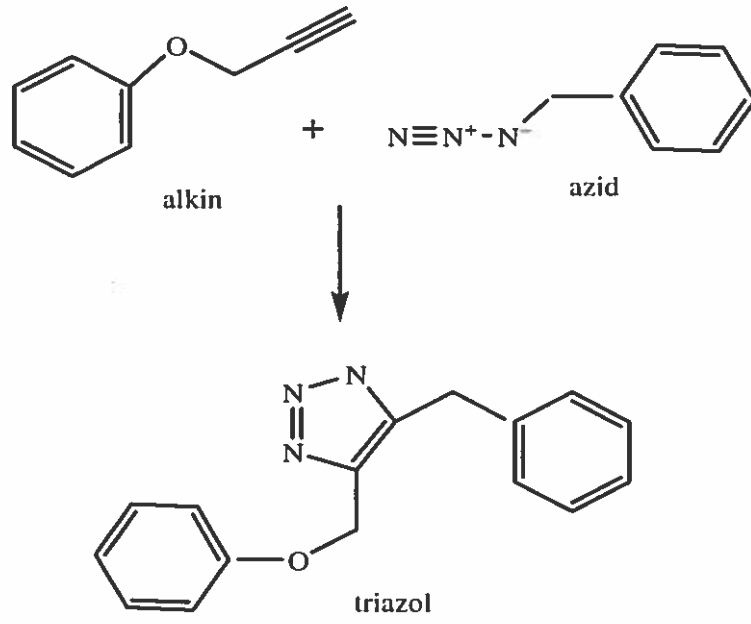
2.3.3.1.2. Huisgen 1, 3-Dipolar Siklo Katılma

Önemli başarıları olan alman kimyacı Rolf Huisgen, tarafından Huisgen reaksiyonu ya da Huisgen siklo katılma olarak bilinen 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonunu geliştirmiştir [86]. 1,3-Dipolar halkakatılma (Huisgen 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

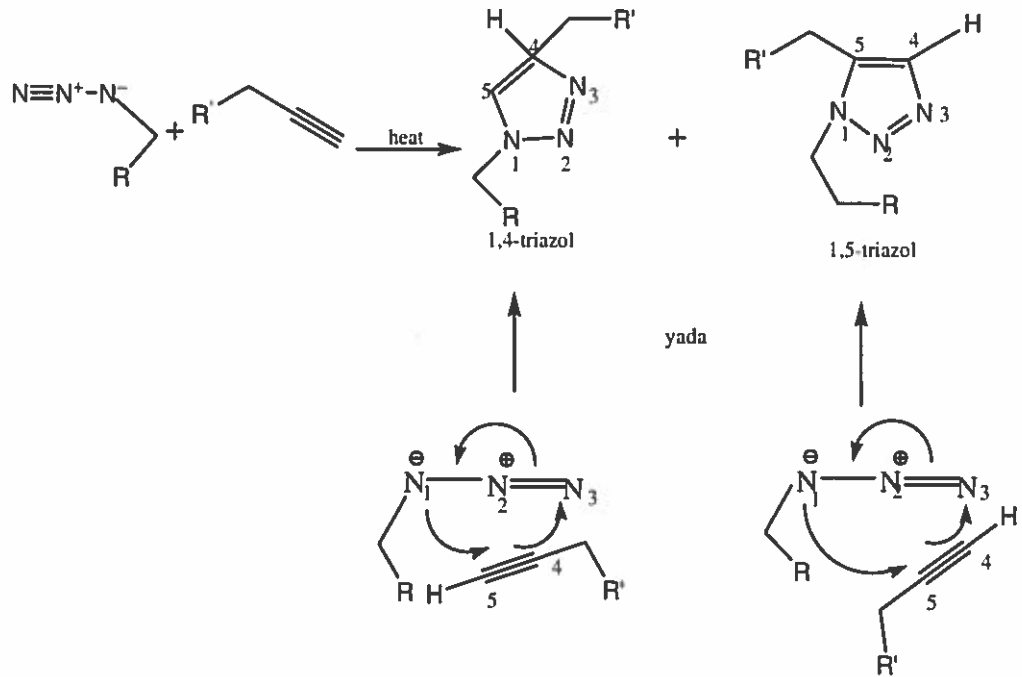
gözlemlendi [87]. Sharpless ve Meldal birbirinden bağımsız olarak bu tepkimeyi 1,2,3-triazollerini vermek üzere azidler ve terminal alkinlerin halka katılmaları için bakır (I) 'in katalizör olarak etkinliğini bildirmişlerdi ve bu reaksiyon 2002' ye kadar göz ardı edilmiştir [88]. Bu reaksiyon oldukça ekzotermiktir ama yüksek aktivasyon engeli yükseltilmiş sıcaklığı düzenler ve çok düşük reaksiyon oranından sorumludur. Bir diğer zorluk bölge izomeri oluşturmastır çünkü iki muhtemel etkileşim HOMO-LUMO yapılarında enerji açısından yakından alakalıdır. Termal reaksiyon sonuç olarak genelde yaklaşık 1:1 oranında hem 1,5-triazol hemde 1,4-triazol izomeri oluşur [89]. Bakır katalizliğinde alkin-azid halkalokatlama (CuAAC) bugüne kadar en popüler şekilde gelişen “klik” reaksiyonu haline gelmiştir [89]. 1,3-Dipolar halka katılma reaksiyonu üç sınıfa ayrılır. Bunlar termal katalizliğinde Huisgen reaksiyonu, rutenyum katalizliğinde Huisgen reaksiyonu ve bakır katalizliğinde Huisgen reaksiyonudur [90].

2.3.3.1.2.1. Termal Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu

Termal Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu azid ve alkinin ısı varlığında triazol bir karışım elde etmek için gerçekleştirdiği reaksiyondur. Bu reaksiyon genellikle 120 °C sıcaklıkta gerçekleşir ve 1:1 oranda 1,4- ve 1,5-triazol ürünleri karışımı elde edilir. Reaksiyon yüksek sıcaklık gerçekleştiği için uzun süre göz ardı edilmiştir [72]. Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu şekil 15'de ve mekanizması şekil 16'da gösterilmektedir.



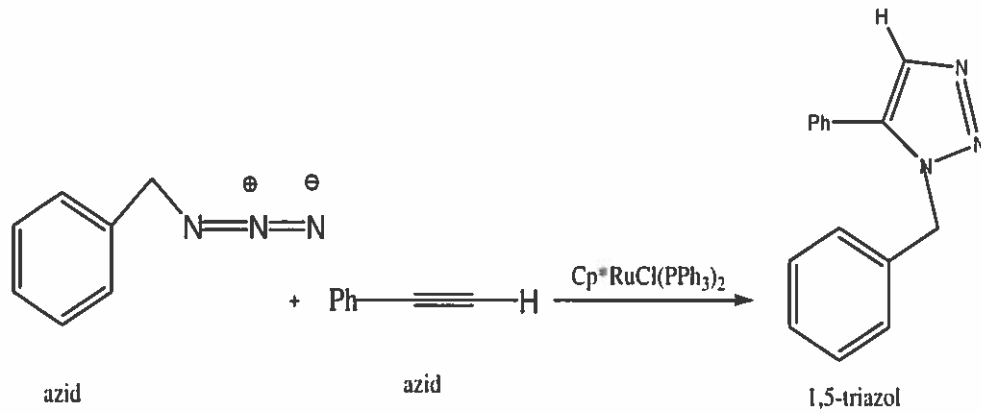
Şekil 15. Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu.



Şekil 16. Termal katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu mekanizması.

2.3.3.1.2.2. Rutenyum Katalizlenmiş Huisgen Reaksiyonu

Bir araştırma için karmaşık pentametilsiklopentadien rutenyum klorür [Cp^*RuCl] olan katalizör açığa çıkarıldı. Bu katalizör 1,2,3,- ve 1,5- triazole yol açan bölge seçici termal aklne azidin siklokatılma yapabilir. Dahası, RuAAC alkin dahili kullanılabilir, 1,2,3- triazollerde tamamen sağlar, CuAAC yerine geçir [91]. Rutenyum katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu şekil 17’de gösterilmiştir.

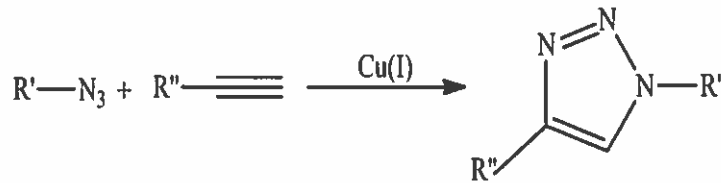


Şekil 17. Rutenyum katalizlenmiş Huisgen reaksiyonu.

2.3.3.1.2.3. Son Grup Alkinler ve Azidlerin Cu(I) Katalizörlüğünde Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılma Reaksiyonu (CuAAC)

Rulf Huisgen 1, 3-dipolar halka katılma reaksiyonu Cu(I) katalizörlüğünde organik azid ve termal alkinin birleşmesiyle tek ürün olarak 1,4-triazol oluşturur. Bu reaksiyon bakır katalizliğinde alkin-azid siklokatılma (CuAAC) olarak daha iyi isimlendirilmiştir [86]. Nasıl düşünülürse düşünölsün “klik” kimyasının bütün mükemmel kriterlerini bu reaksiyon tamamlar. Bundan dolayı aşırı güvenilir kolay kullanıma sahiptir. Bu reaksiyonun özel formu 1,4-triazol ürünü bölge seçicilik yapar. Reaksiyon genellikle yüksek sıcaklık gerektirmez ama yaygın olarak 0–160 °C arasında sıcaklıkta, çeşitli çözücülerde (su içeren) ve yaygın olarak 5-12 pH arasında reaksiyon yürütölür. Katalizörsüz versiyonuna oranla 10^7 kere daha hızlı ilerler ve saflaştırma özellikle süzme ürün içerir [92,93-94]. Dahası etkisiz sterik engeller: Çeşitli ikame birincil, ikincil, üçüncöl ve aromatik azidler bu dönüşöme dahil olarak kullanılabilirler. Asetilen bileşeninde çeşitli tolerans ayrıca

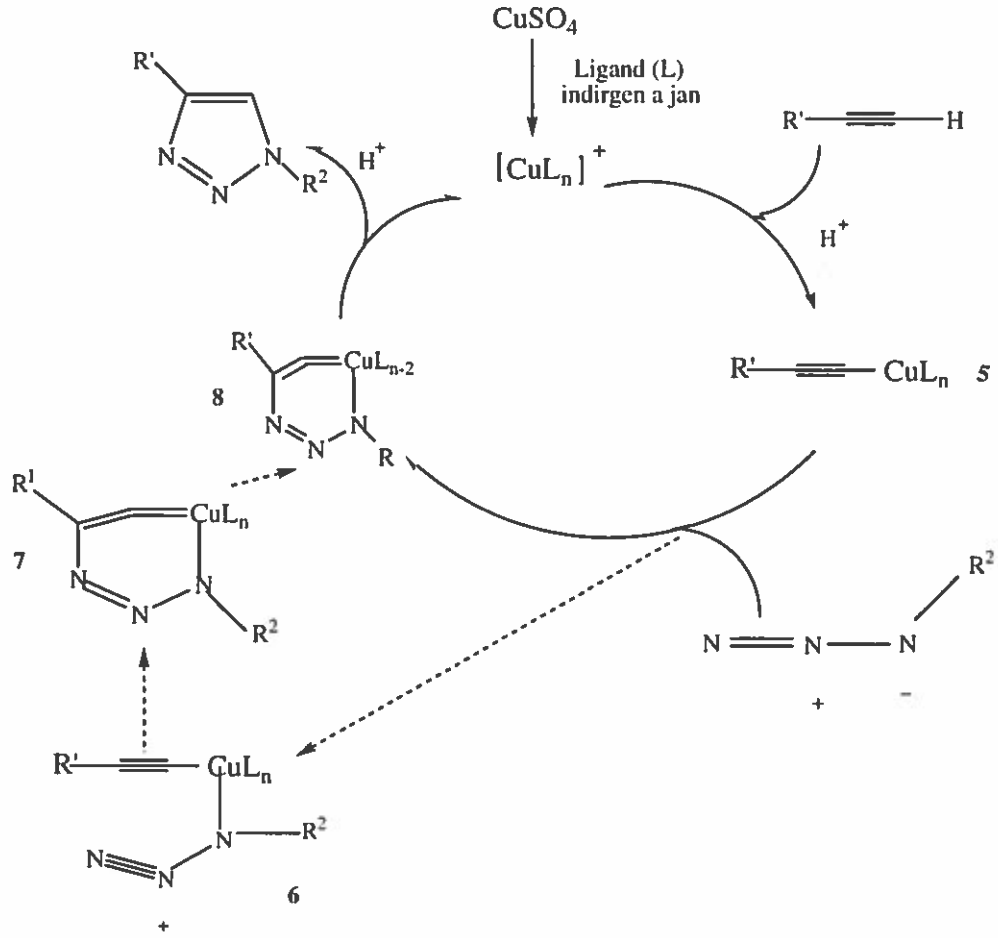
mükemmeldir [3]. Aşağıdaki son grup alkinler ve azidlerin Cu(I) katalizörlüğünde huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu şekil 18’de verilmiştir.



Şekil 18. CuAAC Huisgen reaksiyonu.

2.3.3.1.2.4. CuAAC Reaksiyon Mekanizması

Bölgesel seçiciliği kontrol etmek için çeşitli teşebbüste bulunulmasına rağmen özel ürünü 1,4-dipolar 1,2,3-triazol olan ve 2002’de bakır katalizliğinde Huisgen reaksiyonu keşfedilene kadar başarısız olduğu kaydedilmektedir [69,71]. Birkaç Cu(I) tuzu reaksiyon için kullanılabilir fakat reaksiyon genellikle yardımcı eritici olarak asetonitril ile çalıştırılmalı, nitrojen baz gerekir ve bazen istenmeyen yan ürün olarak bis-triazol ve diasetilen oluşur [69]. Sulu alkolik çözücüler içinde Cu(II) tuzları gibi asıl yerinde eksiltme sodyum askorbat ile $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ izin verir 2 mol % daha az katalizör yükleme ile oda sıcaklığında 1,4-triazol şeklinde yüksek ürün verir. Birincil, ikincil ve üçüncül yapıları azidin yanı sıra aromatik azidlerle de kullanılabilir. Sayısız terminal asitilen bileşenleri reaksiyon ve dönüştürülme amin, alkol, alken, asid ve ester gibi çeşitli fonksiyonel gruplarla uyumludur. Terminal aklın ve azidin Cu(I) katalizörlüğünde huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu Yamamoto ve çalışma arkadaşları tarafından görünürde dahili alkin iki metalli katalizör 1,4,5- triazol oluşturmak için kullanılmıştır [95]. CuAAC Huisgen reaksiyonun şekil 19’da mekanizması verilmiştir.



Şekil 19. CuAAC Huisgen reaksiyonu mekanizması.

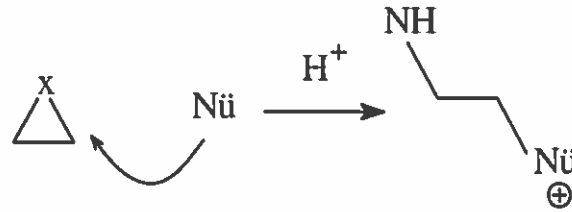
Bakır katalizliğinde Huisgen reaksiyonu (şekil 19) Cu(I) asetilitin (5) ürününe sahip başlatıcı tarzı aşamalı ilerlediği düşünülür. Yoğun fonksiyonel teorik hesaplamalar ilgili halka katılma üzerine (5→8) aşamalı ekleme ($5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8$) için ilgi çekici altı üyeli metal halkaya (7) yol açan yaklaşık olarak 12 -15 kcal. mol⁻¹ arasında enerji tercih ettiğini gösterir. Bu halka katılma çeşitli tek ürün sentezinden 15 dakikan daha az sürede tamamlanır mikrodalga ısınlama üzerinde daha güçlüdür [96].

2.3.3.2. Nükleofilik Halka Açılma

Bu reaksiyon aziridinler, epoksitler, siklik sülfatlar, aziridinyum iyonları vb. gibi gergin heterosiklik elektrofillerin açılması anlamına gelir [72]. Bu heterosikliklerin

“klik” reaksiyonu için en yaygın substratları epoksi ve aziridinlerdir ve onların regioselektif halka açılımı çeşitli bileşiklerin oluşumu için çok kullanılır.

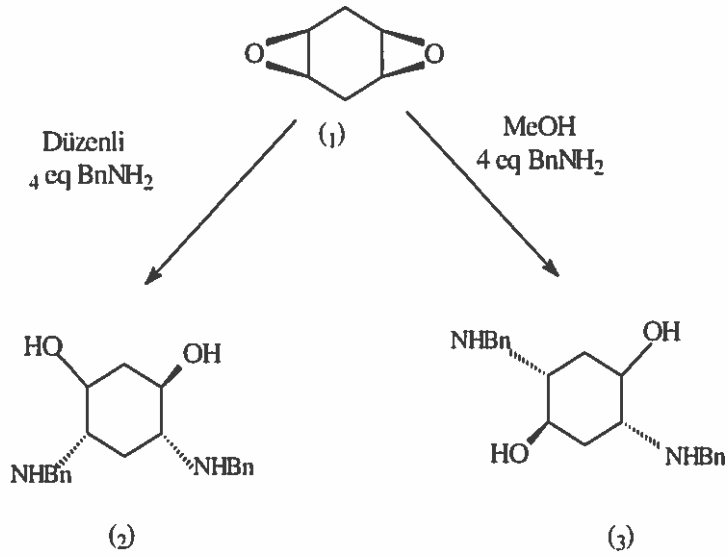
Halka açılmalı üç elemanlı heterosiklikler genellikle gergin enerji salınımı ile kolaylaştırılır ve bu bileşikler yaylı elektrofiller olarak adlandırılırlar. Oksiran ve aziridin nükleofilik halka açılımı reaksiyonu çok verimlidir. Regioselektif ve stereospesifik özellikleriyle “klik” reaksiyonun gerekliliklerini yerine getirir [72]. Nükleofilik halka açılması reaksiyonunun en önemli gergin heterosiklik elektrofil örnekleri Oksiran açma, Aziridin açma, aziridinyum iyonları, eposülfonyum iyonlarıdır [77]. Nükleofilik halka açılması reaksiyonu şekil 20’de verilmiştir.



Şekil 20. Nükleofilik halka açılması reaksiyonu.

2.3.3.2.1. Oksiran Açma

Bölgesel seçici oksiran açma yapısal izomer oluşturur. Benzil amin’e (1) ile diepoksit nükleofilik halka açılması ile yürütülebilir. Metenolde bulunan 1,4-diol (3) çözücü eksikliğinde %90 ürün oluşturur, 1,3-diol (2) %94 ürün oluşturur [97,98]. Şekil 21’de Oksiran açma gösterilmektedir.



Şekil 21. Oksiran açma reaksiyonu.

2.3.3.2.2. Aziridin Açma

Bölgesel seçici aziridin açma trimetilsilil azid (TMS azide) kullanarak simetrik olmayan aziridin bir şekilde açma göstererek temel alt katman kontrol edilmiştir [105]. Şekil 22’de aziridin açma gösterilmektedir.



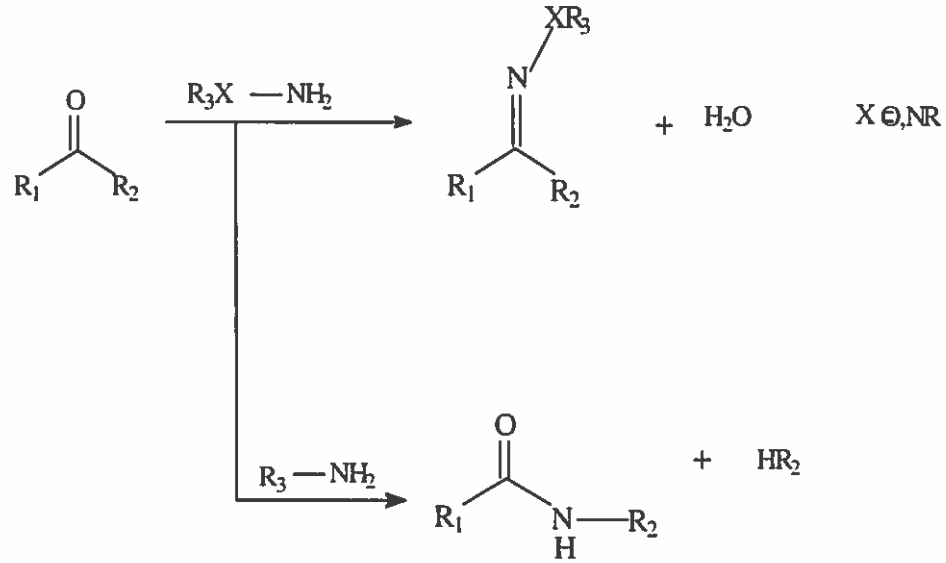
Şekil 22. Aziridin açma reaksiyonu.

2.3.3.2.3. Karbonil Kimyası

Aldol tipi olmayan karbonil kimyası üreler, tioüreler, hidrazonlar, oksimler, eterler, amidler, aromatik heterosikleler vb. olarak formasyonların örneklerini içerir. Bu

örneklerin reaksiyona girmesi kolay ve yüksek termodinamikde itici güce sahiptirler, bu yüzden klik reaksiyonu olarak adlandırılırlar.

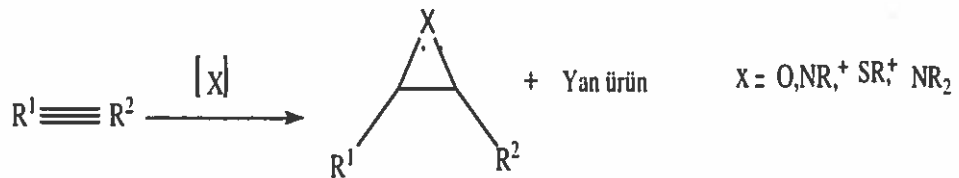
Aldol tipi karbonil reaksiyonlar genellikle düşük termodinamik güce sahiptir. Dolayısıyla reaksiyon süreleri daha uzundur ve yan ürün oluştururlar. Bu nedenle bu reaksiyonlar “klik” reaksiyonları olarak kabul edilmezler [69,99]. Andol-non aldol karbonil kimyası reaksiyonları şekil 23’de verilmiştir.



Şekil 23. Andol-non andol karbonil kimyası reaksiyonu.

2.3.3.2.4. Katılma Reaksiyonları

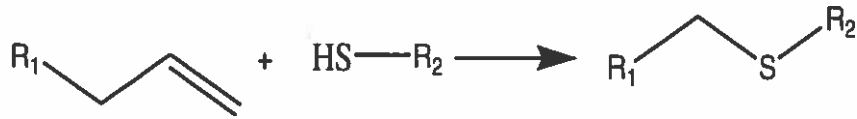
Katılma Reaksiyonları karbon-karbon çoklu bağlar özellikle oksidatif durumlarda epoksidasyon, dihidroksilasyon, aziridinasyon gibi [89]. Şekil 24’de katılma reaksiyonları şekli verilmiştir.



Şekil 24. Katılma reaksiyonları.

2.3.3.2.5. Thiol-Ene

Thiol-ene “klik” reaksiyonudur [89]. 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 akrilata, akrilamidler gibi [100,101]. Şekil 25’de thiol-ene reaksiyonu temsili şekli verilmiştir.



Şekil 25. Thiol-ene reaksiyonu.

2.3.4. “Klik” Kimya Yönteminin Güçlükleri

Terminal alkinler ve azidlerin Cu(I) katalizörlüğünde Huisgen 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu koşullar ne olursa olsun daima yüksek ürün veren yenilmez reaksiyondur fakat HDC reaksiyonun tartışmalı bir dizi limitleri vardır. Birincisi, bazı halkakatılma da 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 homobağlanmasıdır. Reaksiyonda bir alkin reaktantı azid yerine ikinci alkline bağlanır ve bu bağlanmayla yan ürünler oluşur [102].

2.3.5. “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” kimyanın hem temiz hemde çevre dostu olduğunu gösterir [103]. Bütün bu reaksiyonun güzelliği zararsız kimyasallarla düşük sıcaklıkta gerçekleşmesidir [104,105]. Polimer kimyacı Craig Hawker “yan ürünlerin olmaması ve saf ürünlerin olması madde kimyası için “klik” kimyasının en büyük avantajlarından biridir” der. “Klik” kavramı şüphesiz polimer dünyasında çok değerli etkiye sahiptir. Bu kavram maddeleri karışık olmadan, en sade şeklinde olan farklı polimerlerin özelliklerini birleştirebilir. Örneğin kauçuksu metaryali polibutadien ve polistrenin üçkollu kopolimeri bazı spor ayakkabının ayak tabanında kullanılır [103,106,107]. “Klik” kimyası tepkimeleri son yıllarda polimer kil/nanokompozitlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır [106]. Seçici makromoleküler araştırma alanlarının serisini örnekleyerek güncel trend analiz makaleleri durumu kesin cevap sağlayan sorunu aydınlatır. “Klik” konseptine polimer kimyacıların odaklanması özel polimerik madde üretimine güçlü modüler kimyasal dönüştürülmesini oluşturan şey özel reaksiyonun üstün olması, çağdaş sentetik polimer kimya elementi olarak tanımlanmasıdır. “Klik” felsefesi başlamaksızın polimer dizaynı ve yenilikçi maddelerin birkaç sınıflandırılması gerçekleştirilmiş olmamış olurdu [108,109]. “Klik” kimyasına bakış açısı iyi tanımlanmış bakır katalizi odaklanması sayesinde, alkin ve azidin siklokatalizma içinde türler bakır(I) bağlı aktifliği gözden geçirme kapsamlı olmasını sağlar. Katalitik sistemleri tartışılır uygulama örnekleri bahse konu olsa bile, bu amaç ve faaliyet alanı gözden geçirilerek yorumlanır. Bakış açısı her katalitik sistemin özellik üzerine odaklanacak, onların “klik” kriterleri dengelenir [110]. “Klik” kimyasının ilerleyişi nükleoik asitlerin alanında yeni kavramların akışına izin verir [111] .

2.3.6. “Klik” Kimya Yönteminde Kullanılan Safılaştırma Yöntemleri

“Klik” kimyası yöntemi son onbeş yılda tartışmasız başarı sağlamasına rağmen bu kavram ile ilişkili bir kaç sınırlama hala vardır. En yaygın kullanılan “klik” reaksiyonu CuAAC reaksiyonudur. Ancak bu reaksiyonun yan etkisi olarak sitotoksit

bir özellik taşıdığına inanılıyor. “Klik” reaksiyonları canlı sistemlerde kullanılabilmesi için bakır katalizör tamamen kaldırılmış olmalıdır, yoksa aşırı bakır emme hepatit, nörolojik ve böbreksel hastalıklar gibi fizyolojik yan etkilere neden olduğu bilinmektedir. Polimerlerdeki büyük orandaki katalizör kalıntıları polimerin endüstriyel kullanımını engelleyebilmektedirler. “Klik” reaksiyonlarında çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılır [72].

2.3.6.1. 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 [72].

2.3.6.2. Çöktürme Yöntemi

Polimerlerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılan bir diğer yöntem de çöktürme yöntemidir. Bu yöntem çözelti içerisinden polimerin çöktürülmesine dayanır. Bazı polimerler için kolon kromatografisinden daha uygundur ve daha verimli sonuçlar verir [72].

2.3.7. Çapraz Bağlı Kopolimerler

Çapraz bağlı polimerler, her biri bağımsız birer birim olan polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığı polimerlerdir. Çözücü içerisine bırakılan çapraz bağlı polimerler çözünmezler, çözücüye 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 çözücünden çıkartılan polimer çok kısa bir sürede tartılmalıdır [5].

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 kullanılır.

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

Isıtıldıklarında yumuşayan polimerlere ise ‘termoplastikler’ denilir. Çapraz bağlanma, kopolimerizasyon, radikal birleşme ve fonksiyonlu gruplar ile çapraz bağlanma yollarıyla gerçekleştirilebilir [5,112,113]. 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 [113].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Maddeler

1. Polivinilklorür (PVC), Sigma-Aldrich ürünüdür.
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, Kimetsan ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
5. 2,2'-bipridin (bpy), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
6. Tetrahidrofuran, Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı
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 (NaN_3), Sigma Aldrich ürünü idi.
11. Kloroform (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) bromür (CuBr), Sigma Aldrich ürünü olup, kullanıldı.

16. Aseton, Sigma Aldrich ürünü olup, kullanıldı.
17. Sodyum klorür (NaCl), Emir kimya ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Aletler

3.1.2.1. Rotary Evaporator

Büchi R3 model olup, çözücüü çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanıldı.

3.1.2.2. Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı

IKA C-MAG HS7 ve ve Dragon MS7-H550-Promodel model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla 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 Terazî

Shimadzu ATX224 model olup, maddelerin tartımında kullanıldı.

3.1.2.6. Yağ Banyosu

Polimer sentez reaksiyonlarında kullanıldı. 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 anlaşılmasında 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 tayinine yönelik bir cihazdır.

3.1.2.13. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM görüntüleri Zeiss EVO LS 10 marka taramalı elektron mikroskopu kullanılarak alındı.

3.1.2.14. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

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

3.2. Yöntem

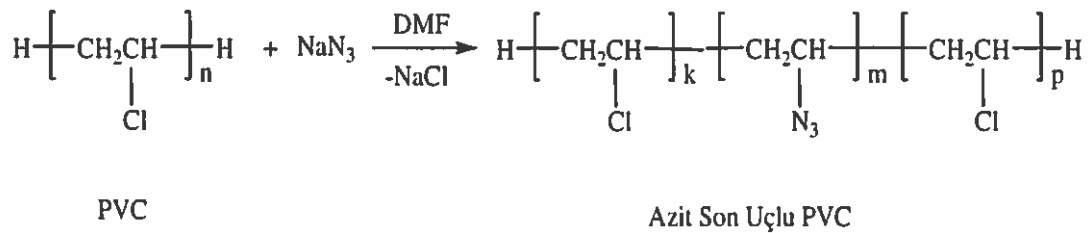
3.2.1. Deneylerin Yapılışı

3.2.1.1. Polivinil Klorürün (PVC) Saflaştırılması

30 g polivinil klorür (PVC) 120 mL THF’de 48 saat sürede çözünmeye bırakıldı ve daha sonra metanolde çöktürüp dekande edildi. Metanolde yıkandı ve 40 °C vakum etüvünde 48 saat sürede kurutuldu.

3.2.1.2. Azid Son Uçlu PVC (PVC-N₃) Sentezi

Literatüre uygun olarak (72, 114, 119), 30 gram saflaştırılmış PVC ve 0.8863 gram sodyum azid (NaN₃) bir cam balon içerisinde 70 mL N,N-dimetilformamid (DMF) ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon kontak termometre ile 60 °C sıcaklığa ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosu içerisinde yapıldı. Reaksiyon 48 saat sürede sonlandırıldı ve balon muhteviyatı süzüldü. Rotary evapöratörde çözücünün fazlası çekildi. Metanol ile çöktürme işlemi yapıldı ve bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Beklenen reaksiyon şeması Şekil 25’da verildi.



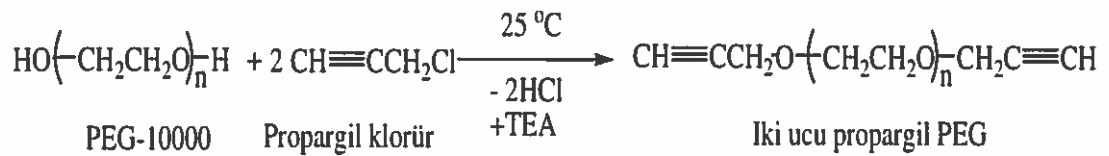
Şekil 26. Azit son uçlu PVC eldesi.

3.2.1.3. İki Ucu Propargil PEG (PEG-dipropargil) Sentezleri

Literatüre uygun olarak [112, 114-118] farklı molekül ağırlıklarındaki PEG'ler kullanılarak iki ucu propargil PEG'lerin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.3.1. İki Ucu Propargil PEG-10000 Sentezi

PEG-10000/propargil klorür = 1/2 (mol/mol) olacak şekilde 10.0450 gram (1 mmol) PEG-10000 (10000 Da molekül ağırlığına sahip) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 68 mL kloroform içinde çözünmeye bırakıldı. Cam balon içerisine 0.1837 mL (2.2 mmol) trietilamin (TEA) ilave edildi. Reaksiyonda meydana gelecek olan HCl'yi tutması için TEA konulmuştur. 7 mL kloroform içindeki 0.1496 gram (2 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz-tuz 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 şeması Şekil 26'de gösterildi.

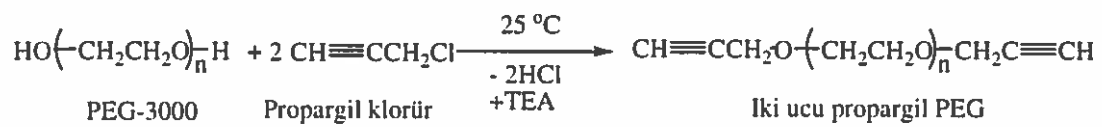


Şekil 27. İki ucu propargil PEG-10000 sentezi.

3.2.1.3.2. İki Ucu Propargil PEG-3000 Sentezi

PEG-3000/propargil klorür = 1/2 (mol/mol) olacak şekilde 5.0021 gram (1.6 mmol) PEG-3000 (3000 Da molekül ağırlığına sahip) bir cam balonda magnetik karıştırıcı

üzerinde 43 mL kloroform içinde çözülmeye bırakıldı. Cam balon içerisine 0.2465 mL (3.5 mmol) TEA ilave edildi. Reaksiyonda meydana gelecek olan HCl' yi tutması için TEA konulmuştur. 7 mL kloroform içindeki 0.2400 gram (3.2 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz-tuz 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 şeması Şekil 27'de gösterildi.

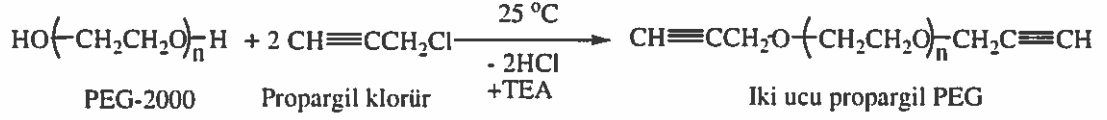


Şekil 28. İki ucu propargil PEG-3000 sentezi.

3.2.1.3.3. İki Ucu Propargil PEG-2000 Sentezi

PEG-2000/propargil klorür = 1/2 (mol/mol) olacak şekilde 15.0023 gram (7.5 mmol) PEG-2000 (2000 Da molekül ağırlığına sahip) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 53 mL kloroform içinde çözülmeye bırakıldı. Cam balon içerisine 2.2871 mL (16.5 mmol) TEA ilave edildi. Reaksiyonda meydana gelecek olan HCl' yi tutması için TEA konulmuştur. 7 mL kloroform içindeki 1.1175 gram (15 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz-tuz 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 56 saat sonunda kaldırıldı. Rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Dietil eterde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında

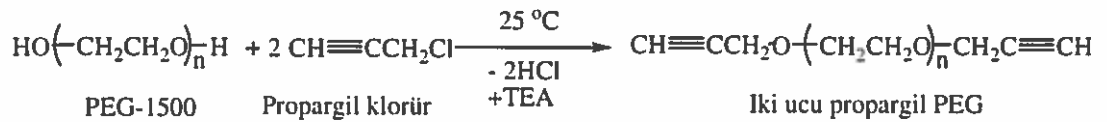
bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon şeması Şekil 28’da gösterildi.



Şekil 29. İki ucu propargil PEG-2000 Sentezi.

3.2.1.3.4. İki Ucu Propargil PEG-1500 Sentezi

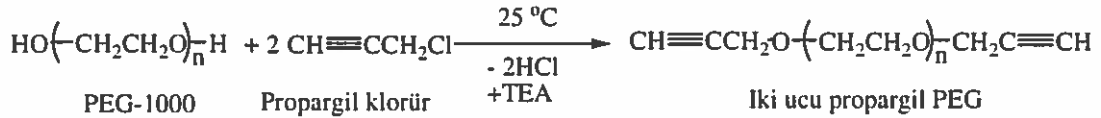
PEG-1500/propargil klorür = 1/2 (mol/mol) olacak şekilde 7.5465 gram (5.0 mmol) PEG-1500 (1500 Da molekül ağırlığına sahip) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 48 mL kloroform içinde çözünmeye bırakıldı. Cam balon içerisine 1.5247 mL (5.5 mmol) TEA ilave edildi. Reaksiyonda meydana gelecek olan HCl’ yi tutması için TEA konulmuştur. 7 mL kloroform içindeki 0.7450 gram (5 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz-tuz 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 şeması Şekil 29’da gösterildi.



Şekil 30. İki ucu propargil PEG-1500 sentezi.

3.2.1.3.5. İki Ucu Propargil PEG-1000 Sentezi

PEG-1000/propargil klorür = 1/2 (mol/mol) olacak şekilde 8.0940 gram (8 mmol) PEG-1000 (1000 Da molekül ağırlığına sahip) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 38 mL kloroform içinde çözünmeye bırakıldı. Cam balon içerisine 2.4396 mL (1.7 mmol) TEA ilave edildi. Reaksiyonda meydana gelecek olan HCl' yi tutması için TEA konulmuştur. 7 mL kloroform içindeki 1.1920 gram (1.6 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz-tuz 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 şeması Şekil 30'da gösterildi.

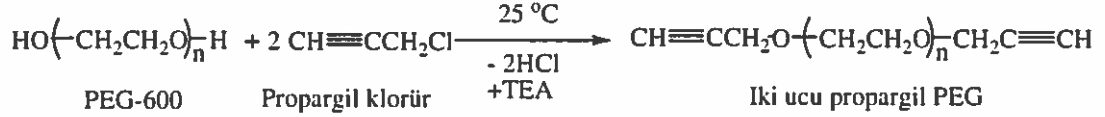


Şekil 31. İki ucu propargil PEG-1000 sentezi.

3.2.1.3.6. İki Ucu Propargil PEG-600 Sentezi

PEG-600/propargil klorür = 1/2 (mol/mol) olacak şekilde 6.0913 gram (10.1 mmol) PEG-600 (600 Da molekül ağırlığına sahip) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 39 mL kloroform içinde çözünmeye bırakıldı. Cam balon içerisine 2.5158 mL (22.3 mmol) TEA ilave edildi. Reaksiyonda meydana gelecek olan HCl' yi tutması için TEA konulmuştur. 7 mL kloroform içindeki 1.4901 g (20.2 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz-tuz 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

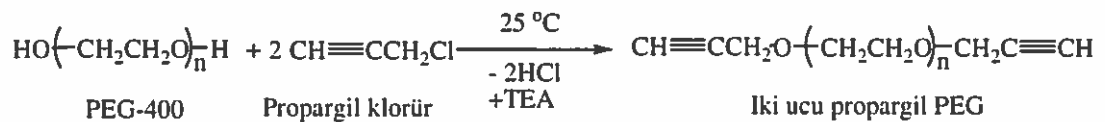
üzerindeki reaksiyon 49 saat sonunda kaldırıldı. Rotary evaporatörde çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Dietil eterde çöktürme işlemi yapıldı. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında ürün 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün tartılıp yüzde verimi hesaplandı. Reaksiyon şeması Şekil 31'de gösterildi.



Şekil 32. İki ucu propargil PEG-600 sentezi.

3.2.1.3.7. İki Ucu Propargil PEG-400 Sentezi

PEG-400/ propargil klorür = 1/2 (mol/mol) olacak şekilde 5.0051 gram (12.5 mmol) PEG-400 (400 Da molekül ağırlığına sahip) bir cam balonda magnetik karıştırıcı üzerinde 40 mL kloroform içinde çözülmeye bırakıldı. Cam balon içerisine 1.9059 mL (27.5 mmol) TEA ilave edildi. Reaksiyonda meydana gelecek olan HCl' yi tutması için TEA konulmuştur. 7 mL kloroform içindeki 0.9312 gram (25 mmol) propargil klorür damlatma hunisine alındı. Buz-tuz 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 şeması Şekil 32'de gösterildi.



Şekil 33. İki ucu propargil PEG-400 Sentezi.

3.2.1.5. Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Şişme Oranlarının (q_v) Hesaplanması

Çapraz bağlı kopolimerlerin şişme oranları için, belli bir miktar kuru kopolimer örneği tartıldı ve 20 mL dimetilformamit (DMF) içinde 25 °C sıcaklığında 2 saat bekletildi. Numune bu süre sonunda çıkartıldı ve zaman geçirilmeden tekrar tartıldı. Şişme oranları aşağıdaki denkleme göre hesaplandı (5).

$$q_v = \frac{m_{\text{kuru polimer}} + m_{\text{çözücü}}}{m_{\text{kuru polimer}}} = \frac{m_{\text{şişmiş polimer}}}{m_{\text{kuru polimer}}}$$

$m_{\text{kuru polimer}}$: Kuru polimerin kütlesi.

$m_{\text{çözücü}}$: Çözücünün kütlesi.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. PVC-N₃ Sentezi

PVC-N₃'ün sentezi Bölüm 2.3.2'de anlatıldığı gibi, PVC ve NaN₃ kullanılarak 60 °C' de DMF içerisinde 48 saatte yapıldı. Ek Tablo 1'de görüldüğü gibi PVC-N₃ ağırlıkça % 93.91 dönüşümünde elde edildi. PVC-N₃, ¹H-NMR ile karakterize edildi. PVC-N₃'ün ¹H-NMR spektrumunda (HA) Ek Şekil 1' de 2.2 ppm'de -CH₂ protonları, 4.0 ppm'de -CHN ve 4.5 ppm'de -CHCl protonları görünmektedir. PVC-N₃'ün Ek Şekil 2' deki FT-IR spektrumunda (HA) 2912 cm⁻¹'de alifatik -CH₂ ve -CH pikleri, 2330 ppm'de -N₃ piki görülmektedir.

HA kodlu PVC-N₃'ün elementel analizinde Ek Şekil 3' de olduğu gibi yapısında ağırlıkça % 37.76 C (karbon), % 4.48 H (hidrojen) ve % 0.25 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 3 olarak bulundu.

4.2. Farklı Molekül Ağırlıklarında PEG-dipropargil Sentezleri

Ek Tablo 2'de görüldüğü gibi 25 °C' de PEG-10000, PEG-3000, PEG-2000, PEG-1500, PEG-1000, PEG-600 ve PEG-400 ve propargil klorürün reaksiyonu ile iki ucu propargil PEG-10000, iki ucu propargil PEG-3000, iki ucu propargil PEG-2000, iki ucu propargil PEG-1500, iki ucu propargil PEG-1000, iki ucu propargil PEG-600 ve iki ucu propargil PEG-400'ler 48, 49, 53, 56 ve 57 saatlerde sentezlendi. PEG-dipropargil sentezinde verim ağırlıkça % 48.51 ile % 93.79 arasındaki idi. En yüksek verim PEG-10000 (10000 Da) en düşük verim ise PEG-600 (600 Da) kullanılarak elde edildi. PEG-dipropargil, FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edildi.

PEG-dipropargilin FT-IR spektrumunda Ek Şekil 4’de (HH-7) 3411 cm^{-1} ’de $\text{-C}\equiv\text{CH}$ piki, 2946 cm^{-1} ’de alifatik -CH_2 grupları ve 1115 cm^{-1} ’de eterik -OC grupları görülebilmektedir. FT-IR spektrumunda 3411 cm^{-1} ’deki $\text{-C}\equiv\text{CH}$ piki PEG’in propargillendiğinin diğer bir kanıtıdır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (HH-3) Ek Şekil 5’de 1.2 ppm ’de $\equiv\text{CH}$ protonlarının, 3.5 ppm ve 4.1 ppm ’de PEG grubunun -OCH_2 protonlarının ve 4.4 ppm PEG bloğuna bağlı propargil kalıntısının -OCH_2 protonlarının pikleri görülmektedir.

4.3. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) Çapraz Bağlı Kopolimerlerinin Sentezi

Azit son uçlu PVC ve farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG-dipropargiller “klik” kimyası yöntemi ile $35\text{ }^\circ\text{C}$ ’de poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin sentezinde kullanıldı. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.4’de açıklandı. Ek Tablo 3’de görüldüğü gibi çapraz bağlı kopolimerler ağırlıkça % 49.70 ile % 87.75 arasındaki dönüşümlerinde elde edildi. Sentezlenen çapraz bağlı kopolimerler FT-IR, SEM (taramalı elektron mikroskobu), TGA ve şişme oranları (q_v) teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumunda Ek Şekil 6’da 2877 cm^{-1} ’de alifatik -CH ve -CH_2 , 1970 cm^{-1} ’de N_3 , ve 1095 cm^{-1} ’de -COC ve 617 cm^{-1} ’de -Cl grupları gruplarının pikleri görülebilmektedir. Ek olarak triazol grubunun 1647 cm^{-1} ve 1462 cm^{-1} ’de görünmesi poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin sentezinin gerçekleştiğinin ispatıdır. Kopolimerlerin yüzey yapıları Joel marka Zeiss EVO LS 10 marka taramalı elektron mikroskobu cihazı ile belirlendi. Cihaz yardımıyla alınan SEM görüntüleri Ek Şekil 7 ve Ek Şekil 8’de verildi. Çapraz bağlı kopolimerlerin DMF’deki q_v (şişme oranları) değerleri bulundu. DMF çözücüsündeki kopolimerlerin q_v değerleri 1.95 ile 7.26 arasında bulundu. Çapraz bağlanmadaki artma ile şişme oranındaki azalma kapasite özelliği ile karşılaştırıldığında ters orantılıdır.

Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) kopolimerlerinin Ek Şekil 9’daki TGA eğrisinde (HK5) iki adet bozunma sıcaklıkları (T_{d1} ve T_{d2}) görülmektedir. İlk görülen bozunma sıcaklığı (T_{d1}) $195\text{ }^\circ\text{C}$ ’dir. Bu sıcaklık değeri kopolimerdeki mevcut PEG

birimlerinin bozunmasından gelmektedir. İkinci görülen bozunma sıcaklığı (T_{d2}) 457 °C' dir. Bu sıcaklık değeri kopolimerdeki mevcut PVC birimlerinin bozunmasından gelmektedir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada azit son uçlu PVC ve farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG-dipropargiller ile “klik” kimyası yöntemi kullanılarak poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla önce PVC saflaştırıldı ve daha sonra saflaştırılmış PVC ile NaN_3 reaksiyona sokularak PVC-N_3 sentezlendi. Farklı molekül ağırlıklarındaki PEG’ ler ve propargil klorürün reaksiyonu ile PEG-dipropargiller elde edildi. Elde edilen PVC-N_3 ve PEG-dipropargiller kullanılarak poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerler çeşitli parametreler (PVC-N_3 miktarı, PEG-dipropargil miktarı, polimerizasyon zamanı ve çözücü miktarı) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Elde edilen ürünlerin karakterizasyon için en çok spektroskopik metotlar tercih edildi. Bu metotlar yapı oluşumlarını doğrulamaktadır. “Klik” kimyası yöntemiyle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri nispeten diğer yöntemlerle sentezlenenlerden daha düşüktür ve bu yöntemlerle çapraz bağlı kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. Son yıllarda, diğer popüler yöntemlere göre birçok avantajı olan “klik” kimyası yöntemiyle kopolimer sentezinde başarılı olunmuştur. PVC sert ve kırılgan iken nispeten düşük molekül ağırlığına sahip PEG homopolimeri yumuşak bir hale sahiptir.

PEG-dipropargilleri sentezlemek için $[\text{PEG}]/[\text{propargil klorür}] = 1/2$ (mol/mol) oranı kullanıldı. Bu yüzden büyük oranda iki ucu propargillenmiş PEG’lerin elde edildiği düşünülmektedir. “Klik” kimyası yönteminin kopolimer sentezinde kullanımı oldukça yenidir.

Sentezlenen poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin yüzey morfolojileri SEM cihazı kullanılarak incelendi. Polimer örneklerinin yüzeyleri

elektrik iletkenliğini sağlamak için ince bir altın tabakası ile kaplandı. Farklı görüntülerden fotoğraflandı. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin SEM görüntülerinde genelde kırık yüzey yapısı görüldü. Çapraz bağlı kopolimerlerin SEM görüntüleri gözenekli yüzeyler gösterdi (Ek Şekil 7 ve Ek Şekil 8). Kopolimerlerin görüntülerinde PEG birimleri PVC matriksi içerisinde gözlendi. Gözenekli yapı çapraz bağlanmayı göstermektedir. PVC'deki azit gruplarının bolluğu nedeniyle fazla miktarda PEG birimleri yüzeyde gözlendi.

Çapraz bağlı kopolimer oluşumunu doğrulamak için ek olarak çok güvenilir ve pratik bir metot olan şişme oranlarının (q_v) hesaplanması işlemi uygulandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar çapraz bağlı kopolimer oluşumunu doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Saçak, M. 2008. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- [2] Elias, H, G. 1997. *An Introduction to Polymer Science*, VCH, Weinheim.
- [3] Namazi, H. 2017. Polymers in our daily life, *BioImpacts*, 7(2), 73-74.
- [4] Charles E. Carraher, J. 2017. *Introduction to Polymer Chemistry Fourth Edition*. Taylor & Francis Grou, Boca Raton.
- [5] Öztürk, T. "Yeni bir Başlatıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu". Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. pp, 231. (2006).
- [6] 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.
- [7] Billmeyer FW. 1971. *Textbook of Polymer Science*. Wiley– Interscience, 10(7), 573-574.
- [8] V. Hasırcı, P. Yilgor, T. Endogan, G. Eke and N, Hasırcı, 2011, *Polymer Fundamentals: Polymer Synthesis, Comprehensive Biomaterials*, vol. 1, pp. 349-371.
- [9] N. Karak. 2009. *Fundamentals of Polymers. Raw Materials to Finish Products*,
- [10] Pillai O, Panchagnula R. 2001. Polymers in drug delivery, *Curr Opin Chem Biol*,5:447-51.
- [11] Chanda M, Roy SK. 2008. *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*. CRC Press, Boca Raton.
- [12] Carothers, 1929, W. H. J. Am. Chem. Soc. 51, 2548.

- [13] Flory, P. J. 1953. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press: Ithaca, NY.
- [14] Göktaş, M., “ İki Fonksiyonel Gurup İhtiva Eden Polietilen Glikol Bazlı Yeni Bir Makro Raft-Rop Başlatıcı Kullanılarak Tersinir Katılmalı /Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu Ve Halka Açılma Polimerizasyonu İle Aynı Anda Tek Basamakta Triblok Kopolimerlerin Sentezi, ” Doktora Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, pp.255,Kars (2014).
- [15] Odian, G. 2004. Principles of Polymerization, Wiley-Interscience: New York.
- [16] Muller A, H.E. ve Matyjaszewski, K, 2009, *Controlled And Living Polymerizations*, WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co. Kga, Weinheim.
- [17] Szwarc M. 1956, Living polymers. Nature, London. 178:1168–9.
- [18] Quirk, R. P.; Lee, B. 1992, Experimental Criteria for Living Polymerizations, Polym. Int. 27, 359.
- [19] Matyjaszewski, K., 1997; Controlled Radical Polymerization; Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, p 685.
- [20] Matyjaszewski, K., 2000; Controlled/Living Radical Polymerization; Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, p 768.
- [21] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. 2001, Harth, New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. Chem. Rev. 101, 3661 – 3688.
- [22] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, 2008, Atom transfer radical addition and polymerization reactions catalyzed by ppm amounts of copper complexes, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1087 – 1097.
- [23] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, 2008, Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis, *Polymer*, 49, 1079 – 1131.
- [24] Brett P. Fors and Craig J. Hawker, 2012, Control of a Living Radical Polymerization of Methacrylates by Light, Angew. Chem. Int. Ed. 51, 8850 – 8853.
- [25] A. J. D. Magenau, N. C. Strandwitz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, 2011, Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization, *Science*, 332, 81 – 84.

- [26] Pyun J. and Matyjaszewski K, 2001, Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/"Living" Radical Polymerization, *Chem. Mater.* 13, 3436-3448.
- [27] Matyjaszewski, K., 1997; Controlled Radical Polymerization; Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, p 685.
- [28] Matyjaszewski, K. 2000, Controlled/Living Radical Polymerization; Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, p 768.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Arslan, H, 2012, Block And Graft Copolymerization By Controlled/Living Radical Polymerization Methods, *INTECH*, <http://dx.doi.org/10.5772/45970>.
- [33] Matyjaszewski K., 2000, Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations, American Chemical Society, P,A 15213.
- [34] Hawker, C. J., Elce, E., Dao, J., Volksen, W., Russell, T. P. Ve Barclay, G.G. 1996, Initiating Systems For Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation, *Macromolecules*, 1996, 29 (16), pp 5245–5254.
- [35] Ranger, M., Jones, M. C., Yessine, M. A. and Leroux, J. C. (2001): *J. Polym Sci., Part A: Polym. Chem.*, 39, p. 3861.
- [36] Carter, K. R., et al., 2000: International Business Machines Corp., USA, p. In US 6143643.
- [37] Mishra, V and Kumar, R., 2012, Living Radical Polymerization: A Review, Vol. 56, : 141-176 Issn: 0447-9483.

- [38] Tanabe, M. Guido W. M. Vandermeulen, Chan, W, Y. Paul W. Cyr, Vanderark, L. David A. Rider andManners, I.2006. Photocontrolled living polymerizations, *Letters*; VOL ,5, doi:10.1038/nmat1649.
- [39] Xia J,and Matyjaszewski, K. 1997, Controlled/"Living" Radical Polymerization. Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization Using AIBN as the Initiator, *American Chemical Society*, S0024-9297(97)01008-5.
- [40] Y. Yagci, M. Atilla Tasdelen, 2006, Mechanistic transformations involving living and controlled/ living polymerization methods, *Elsevier, Prog. Polym. Sci.* 31 1133–1170.
- [41] Detrembleur, C.; Debuigne, A.; Jerome, C.; Phan, T. N. T.; Bertin, D.; Gigmes, D. *Macromolecules* 2009, 42, 8604–8607. 23.
- [42] Guillaneuf, Y.; Gigmes, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 1278–1288.
- [43] Bertin, D, Gigmes, D, Sylvain R. A. Marque, and Tordo, P, 2011, Kinetic Subtleties Of Nitroxide Mediated Polymerization, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2189-2198.
- [44] Benoit D, Chaplinski V, Braslau R, Hawker CJ. 1999; Development Of A Universal Alkoxyamine For "Living" Free Radical Polymerizations. *J Am Chem Soc.*121, 3904–20.
- [45] Benoit D, Grimaldi S, Robin S, Finet J-P, Tordo P, Gnanou Y. 2000; Kinetics And Mechanism Of Controlled Free-Radical Polymerization Of Styrene And N-Butyl Acrylate In The Presence Of An Acyclic Bphosphonylated Nitroxide. *J Am Chem Soc.*122:5929–39.
- [46] Akeroyd N, Klumperman B, 2011, The Combination Of Living Radical Polymerization And Click Chemistry For The Synthesis Of Advanced Macromolecular Architectures. *European Polymer Journal* 47-1207–1231.
- [47] Dai Q., Wu D., Zhang Z., Ye Q.: 2003. Preparation Of Monodisperse Poly (Methyl Methacrylate) Particles By Radiation-Induced Dispersion Polymerization Using Vinyl Terminus Polysiloxane Macromonomer As A Polymerizable Stabilizer. *Polymer*, 44, 73–77.

- [48] Song J-S., Winnik M. A. 2006. Monodisperse, Micrometersized Low Molar Mass Polystyrene Particles By Twostage Dispersion Polymerization. *Polymer*, 47, 4557–4563.
- [49] Eslami H., Zhu S. P.:2005, Emulsion Atom Transfer Radical Polymerization of 2-Ethylhexyl Methacrylate. *Polymer*, 46, 5484–5493.
- [50] Kurisawa M., Yokoyama M., Okano T.2000, Gene Expression Control By Temperature With Thermo-Responsive Polymeric Gene Carriers. *Journal of Control Release*, 69, 127–137.
- [51] W. Hayes and S. Rannard, 2004, Controlled/‘Living’ Polymerization Methods, *Polymer Chemistry*. 99-125.
- [52] Ayres, N., Boyes S. G., Brittain W. J.2007, Stimuli-Responsive Polyelectrolyte Polymer Brushes Prepared Via Atom-Transfer Radical Polymerization. *Langmuir*, 23, 182–189.
- [53] Su, X., Feng Y., Wang B., Lu Z., Wei L.2011, Oligomeric Cationic Surfactants Prepared From Surfmers Via ATRP: Synthesis And Surface Activities. *Colloid And Polymer Science*, 289, 101–110.
- [54] Chen J., Xiang J., Cai Z., Yong H., Wang H., Zhang L., Luo W., Min H. 2010, Synthesis of Hydrophobic Polymer Brushes on Silica Nanoparticles Via the Combination of Surface-Initiated ATRP, ROP and Click Chemistry. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 655–662.
- [55] Matyjaszewski, K., Miller, P., Shukla, N., Immaraporn, B., Gelman, A., Luokala, B., Siclovan, T., Kickelbick, G., Vallant, Th., Hoffmann, H., Pakula, T., 1999, Polymers at Interfaces: Using Atom Transfer Radical Polymerization in The Controlled Growth of Homopolymers and Block Copolymers From Silicon Surfaces in The Absence of Untethered Sacrificial Initiator, *Macromolecules*, 32, 8716- 8724.
- [56] Robinson, K.L., De Paz-Banez, M.V., Wang, X.S., Armes, S.P., 2001, Synthesis Of Well-Defined, Semibranched, Hydrophilic-Hydrophobic Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* 34, 5799-5805.
- [57] Pascual, S., Coutin, B., Tardi, M., Polton, A., Varion, J.,1999, Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization Of Styrene Initiated By 1-Chloro-1-Phenylethane Copper (I) Chloride/Bipyridine In The Presence Of Dimethylformamide, *Macromolecules* 32,1432–1441. 29.

- [58] Wang, X.S., Luo, N., Ying, S.K., 1999, Controlled/Living Polymerization Of MMA Promoted By Heterogeneous Initiation System (EPN-X-CuX-Bpy), *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 37, 1255–1263.
- [59] Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, FJefferly J, Le TPT, et al. 1998, Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, 31: 5559–62.
- [60] Tian, X., Ding, J., Zhang, B., Qiu, F., Zhuang, X. and Chen, Y., 2018, Recent Advances in RAFT Polymerization: Novel Initiation Mechanisms and Optoelectronic Applications. *Polymers* 10, 318–26.
- [61] Förster, N., Pöppler, A.C., Stalke, D. and Vana, F., 2013, Photocrosslinkable Star Polymers via RAFT-Copolymerizations with N-Ethylacrylate-3,4-dimethylmaleimide, *Polymers*, 5, 706–729.
- [62] Lia, R., Pang, W., Zhuc, Q., Nie, K., 2016, Controlled Synthesis of PCL/PVP Copolymer by RAFT Method and Its Hydrophilic Block-Dependent Micellar Behaviors. *Chin. J. Chem. Phys.*, Vol. 29, No. 3.
- [63] Zhou, T., Jørgensen, L., Matthebjerg, M. A., Chronakis, I. S., & Ye, L. 2014. Molecularly Imprinted Polymer Beads for Nicotine Recognition Prepared by RAFT Precipitation Polymerization: A Step Forward Towards Multifunctionalities. *R S C Advances*, 4(57), 30292–30299.
- [64] Graillot, A., Monge, S., Faur, C., Bouyer, D. and Robin, J.J., 2013, Synthesis by RAFT of Innovative Well-Defined (co) Polymers from a Novel Phosphorus-Based Acrylamide Monomer, *Polym. Chem.* 4, 795–803.
- [65] Hedayati, H.R., Khorasani, M., Ahmadi, M. Synthesis of Linear High Molecular Weight Polyvinyl Acetate by Raft Polymerization, *Proceedings of 34th Research World International Conference*, 9th -10th August 2017. Moscow- RUSSIA.
- [66] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2056 – 2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2004 – 2021.
- [67] 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, 11–24.

- [68] Becer, R.C. Hoogenboom, R and Schubert, U.S. 2009, Click Chemistry beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition , *Angew. Chem. Int. Ed.*, Wiley, 48, 4900 – 4908.
- [69] 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.
- [70] Huisgen, R. 1963, 1. 3-dipolare cycloadditionen - ruckschau und ausblick. *Angew. Chem. Int. Edit.* 75, 604–637.
- [71] 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.
- [72] 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).
- [73] Ramapanicker, R. Chauhan, P. 2016, Click Chemistry: Mechanistic And Synthetic Perspectives. *Wiley*, 1, 1-24.
- [74] Guo, J. Kim, G. B. Shan, D. Kim, J. P. Hu, Wang, J. Hamad, F. G. Qian, G. Rizk, E. B. Yang, J. 2017, Click Chemistry Improved Wet Adhesion Strength Of Mussel-Inspired Citrate-Based Antimicrobial Bioadhesives. *Biomaterials*, 112, 275-286.
- [75] Wang, Q. Chan, T. R. Hilgraf, R. Fokin, V. V. Sharpless, K. B. Finn, M. G. 2003, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3192 – 3193.
- [76] Fransen, P. Synthesis And Versatile Applications Of Oligoethylene Glycol Dendrons Using Click Chemistry. Doktora Tezi, Barselona Universitesi. Biyomedikal Araştırma Enstitüsü, pp 301, Barselona (2013).
- [77] Kolb, H. C and Sharpless, K. B. 2003. The Growing Impact Of Click Chemistry On Drug Discovery. *Research Focus, Reviews*, Vol. 8, No. 24.
- [78] Matyjewicz, J. Lesniewski, A. Niedziolka-Jonsson, J. 2014. Click Chemistry Modification of Glassy Carbon Electrode with Gold Nanoparticles for Electroactive Ion Discrimination, *Elsevier*, 1388-2481.

- [79] Pramod K. A, Dusica M, Ashok K. Alkyne-Azide "Click" Chemistry in Designing Nanocarriers for Applications in Biology. *Molecules* **2013**, *18*, 9531-9549.
- [80] Carraher, C. E. 1996. *Polymer Chemistry I*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- [81] Dolitzky BZ. Int. Appl. WO 00/63, 185. Chemical Abstracts. 2000;133:321-901.
- [82] 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.
- [83] L. F. Tietze, G. Kettschau, 1997, For a Review Of The Use Of The Hetero-Diels $\pm$ Alder Reaction In Organic Chemistry, See, Top. *Curr. Chem.* 189, 1 $\pm$ 120.
- [84] Waldmann, H. 1994, For a review of the asymmetric hetero-Diels $\pm$ Alder reaction, see:, *Synthesis* 535 $\pm$ 551.
- [85] Xi, W. Scott, T. F. Kloxin, C. J. and Bowman, C. N. 2014, Click Chemistry in Materials Science, Adv. Funct. Mater. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.24, 2572–2590.
- [86] Shirame, S. P. and Bhosale, R. B,2018. Green Approach in Click Chemistry Green Approach in Click Chemistry <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.729281>.*INTECH*, 12,00:38, Nisan.
- [87] Dag, A., Durmaz, H., Kirmizi,V., Hizal, G., Tunca, U. 2010. An Easy Way to The Preparation of Multi-Miktoarm Star Block Copolymers via Sequential Double Click Reactions. *Polym. Chem.* 1: 621–623.
- [88] L'abbé, G. 1984. Are Azidocumulenes Accessible? *Bull. Soc. Chim. Belges* 93: 579–592.
- [89] 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.
- [90] 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.

- [91] T Nakamura, T Terashima, K Ogata, S Fukuzawa. Gold(I) and Palladium(II) Complexes of 1, 3,4-Trisubstituted 1,2,3-Triazol5-ylidene "Click" Carbenes: Systematic Study of the Electronic and Steric Influence on Catalytic Activity. *Org Lett* 2011; 13: 620-623.
- [92] Bock, V. D. Hiemstra, H, Maarseveen ,J. H.-V. 2006, CuI - Catalyzed Alkyne-Azide "Click" Cycloadditions From a Mechanistic and Synthetic Perspective. *Eur. J. Org. Chem.* 51-68.
- [93] Rodionov, V. O. Fokin, V. V. and Finn, M. G. 2005, Mechanism of The Ligand-Free CuI -Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 44, 2210-2215.
- [94] Himo, F. Lovell, T. Hilgraf, R. Rostovtsev, V. V. Noodleman, L. Sharpless, K. B. and Fokin, V. V. 2006, Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 210-216.
- [95] Kamijo, S. Jin, Tienan, J. Yamamoto, Y. 2004, Four-Component Coupling Reactions of Silylacetylenes, Allyl Carbonates, and Trimethylsilyl Azide Catalyzed By A Pd(0)-Cu(I) Bimetallic Catalyst. Fully Substituted Triazole Synthesis from Seemingly Internal Alkynes. *Tetrahedron Lett.* 45, 689-691.
- [96] Gregory C. 2004, Development And Applications Of Click Chemistry Reported by Patton November 8, (57-64).
- [97] Huisgen R. 1989, Kinetic and Reaction Mechanisms: Selected Examples from the Experience of 40 Years. *Pure Appl Chem*; 61,618.
- [98] Greenberg, A. Liebman J. F. 1978. Strained Organic Molecules. New York, Academic Press.
- [99] 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.
- [100] 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.
- [101] 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.

- [102] Moses, J.E. Adam, D. 2007, The Growing Applications of Click Chemistry. *Chem Soc Rev*; 36: 1249–62.
- [103] 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.
- [104] 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.
- [105] 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.
- [106] 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.
- [107] 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).
- [108] Altıntaş, O. Tunca, Ü. 2011, Synthesis of Terpolymers by Click Reactions, *Chem. Asian J.* **6**, 2584 – 2591.
- [109] Hein, C. D. Liu, 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.
- [110] Díez-González, S. 2011, Well-Defined Copper(I) Complexes For Click Azide–Alkyne Cycloaddition Reactions: One Click Beyond, *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 166-178.
- [111] Afaf H. El-Sagheerab and Tom Brown, 2010, Click chemistry with DNA, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1388–1405.
- [112] 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.

- [113] 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.
- [114] Asan, N., Ozturk, T. (2017). Synthesis and Characterization of Poly(vinyl chloride-graft-ethylene glycol) Graft Copolymers by "Click" Chemistry Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 45: 35-42.
- [115] Ergül Meyvacı, "Poli(ϵ -Kaprolakton-b-Etilen Glikol-b- ϵ -Kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin "Click" Kimyası Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu" Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 7 Haziran 2016.
- [116] Pawlak, M., Grygolowicz-Pawlak, E., Crespo, G. A., Mistlberger, G., Bakker, E. (2013) *Electroanalysis*, 25: 1840-1846.
- [117] Öztürk, T., Ayyıldız, H., Meyvacı, E., Göktas, M. (2017) *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 7: 47-54.
- [118] Çatıker, E., Meyvacı E., Atakay, M., Salih, B., and Öztürk, T. "Synthesis and Characterization of Amphiphilic Triblock Copolymers Including β -Alanine/ α -Methyl- β -Alanine and Ethylene Glycol by "Click" Chemistry", *Poylmer Bulletin*, (2018). doi:10.1007/s00289-018-2561-1
- [119] Pan X, Gao H, Fu G, Gao Y, Zhang W (2016) Synthesis, characterization and chondrocyte culture of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-containing hybrid hydrogels. *RSC Adv*, 6:23471-23478. doi: 10.1039/C5RA27989E

EKLER

Ek Tablo 1. Azid son uçlu polivinilklorür (PVC-N₃) sentezi.

Kod	PVC (g)	NaN ₃ (g)	DMF (mL)	Süre (saat)	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)
HA	30	0.8863	70	48	29.0063	93.91

Sıcaklık: 60 °C.

Ek Tablo 2. İki ucu propargil PEG (PEG-dipropargil) sentezi.

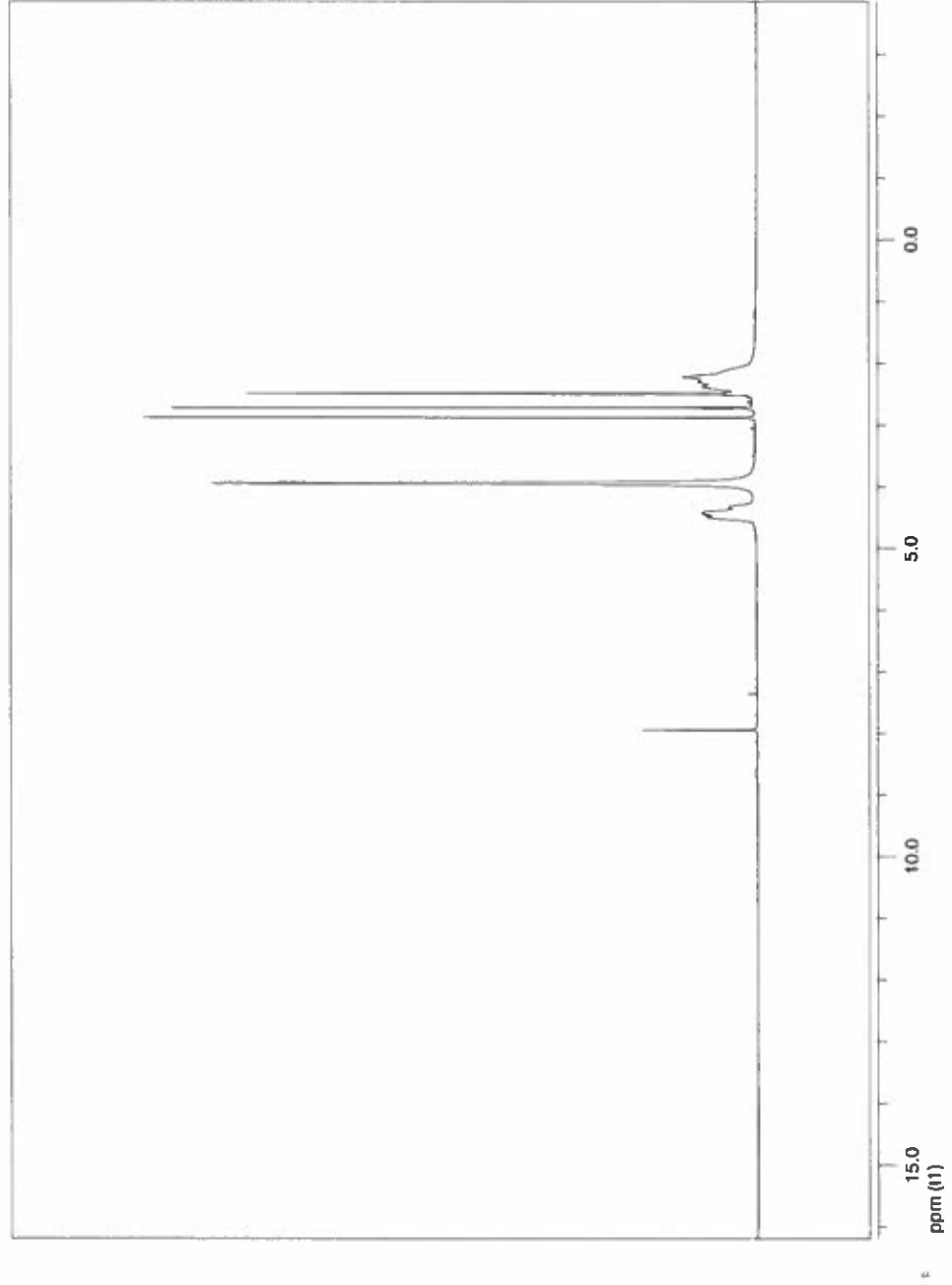
Kod	PEG (g)	Propargil klorür (g)	Trietilamin (mL)	Kloroform (mL)	Süre (saat)	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)
HH-1	5.0021 (PEG-3000)	0.2400	0.4870	50	57	4.5642	87.10
HH-2	15.0023 (PEG-2000)	1.1200	2.2871	60	56	14.7503	82.91
HH-3	7.5465 (PEG-1500)	0.7450	1.5247	55	48	6.9770	74.18
HH-4	8.0940 (PEG-1000)	1.1920	2.4396	45	48	7.3691	66.52
HH-5	6.0913 (PEG-600)	1.4901	3.0495	46	49	4.7582	48.51
HH-6	5.0051 (PEG-400)	0.9312	1.9059	47	53	4.3207	58.96
HH-7	10.0450 (PEG-10.000)	0.1496	0.1341	74	48	9.6874	93.79

Sıcaklık: 25 °C.

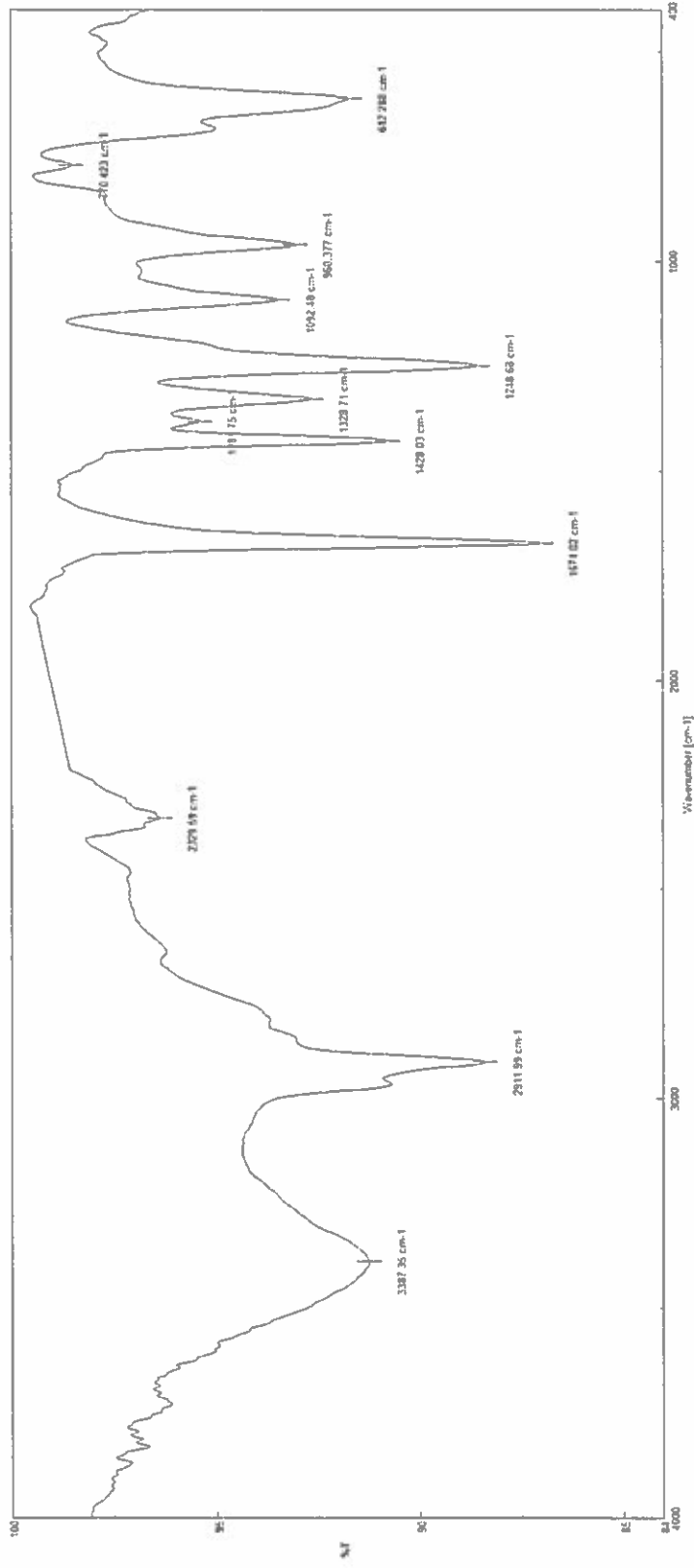
Ek Tablo 3. “Klik” kimyası yöntemi kullanılarak poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin sentezi.

Kod	PEG-dipropargyl (g)	PVC-N ₃ (g)	CuBr (g)	bpy (g)	THF (mL)	Süre (saat)	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)	q _v (DMF)	Bozunma sıcaklığı (°C)		
										T _{d1}	T _{d2}	T _{d3}
HK1	1.0004	2.7283	1.2910	2.8080	30	27	3.8923	49.70	7.26	289	465	-
HK2	1.5385	3.3813	0.2206	0.4748	40	25	3.8907	72.10	-	223	464	-
HK3	1.3701	1.0102	0.1304	0.2836	27	27	2.3636	84.58	3.31	181	274	459
HK4	1.0003	1.3636	0.1902	0.4254	30	27	1.952	65.51	3.24	198	371	448
HK5	1.0149	2.0030	0.2582	0.5616	35	26	2.9017	75.61	6.64	195	457	-
HK6	0.7920	2.0478	0.2582	0.5618	30	24	2.9610	80.90	6.57	201	299	444
HK7	9.0901	1.007	0.2607	0.5672	50	26	9.5871	87.75	1.95	285	399	-

Polimerizasyon sıcaklığı: 35 °C.



Ek Şekil 1. PVC- N_3 'nin ^1H -NMR spektrumu (HA).



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

03.08.2018 09:55

Chromatogram C:\EAS Clarity\Giresun Merkez Lab\Sonuç\HA-1_02_08_2018_19_132.PRM

Page 1 of 1

Method : C:\EAS Clarity\Giresun Merkez Lab\NCHS
Description : NCHS
Created : 28.09.2006 12:30
GC Column : 50 m x 0.25 mm - 2 m - HayeSep Q 60 60
Detection : TCD L-3
Flow Rate : 100 mL/min
Note : Reaction tube: 450x19 mm
Packing: standard for NCHS
O2 flow: 5 mL - 100 kPa

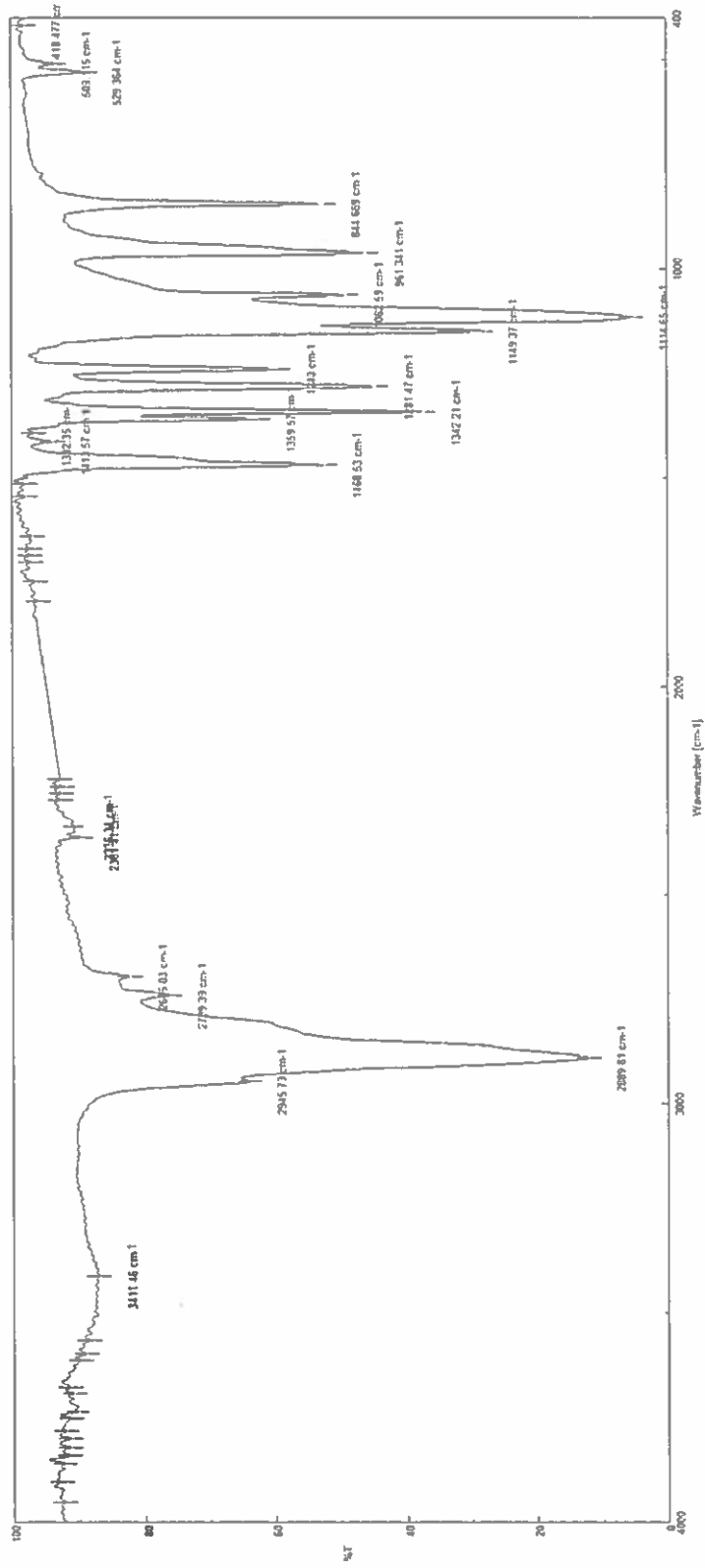
Giresun Üniversitesi
Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi
By : TR

Modified : 02.08.2018 19:32
Left Furnace Temp : 1020 °C
Right Furnace Temp : off
Oven Temperature : 75 °C

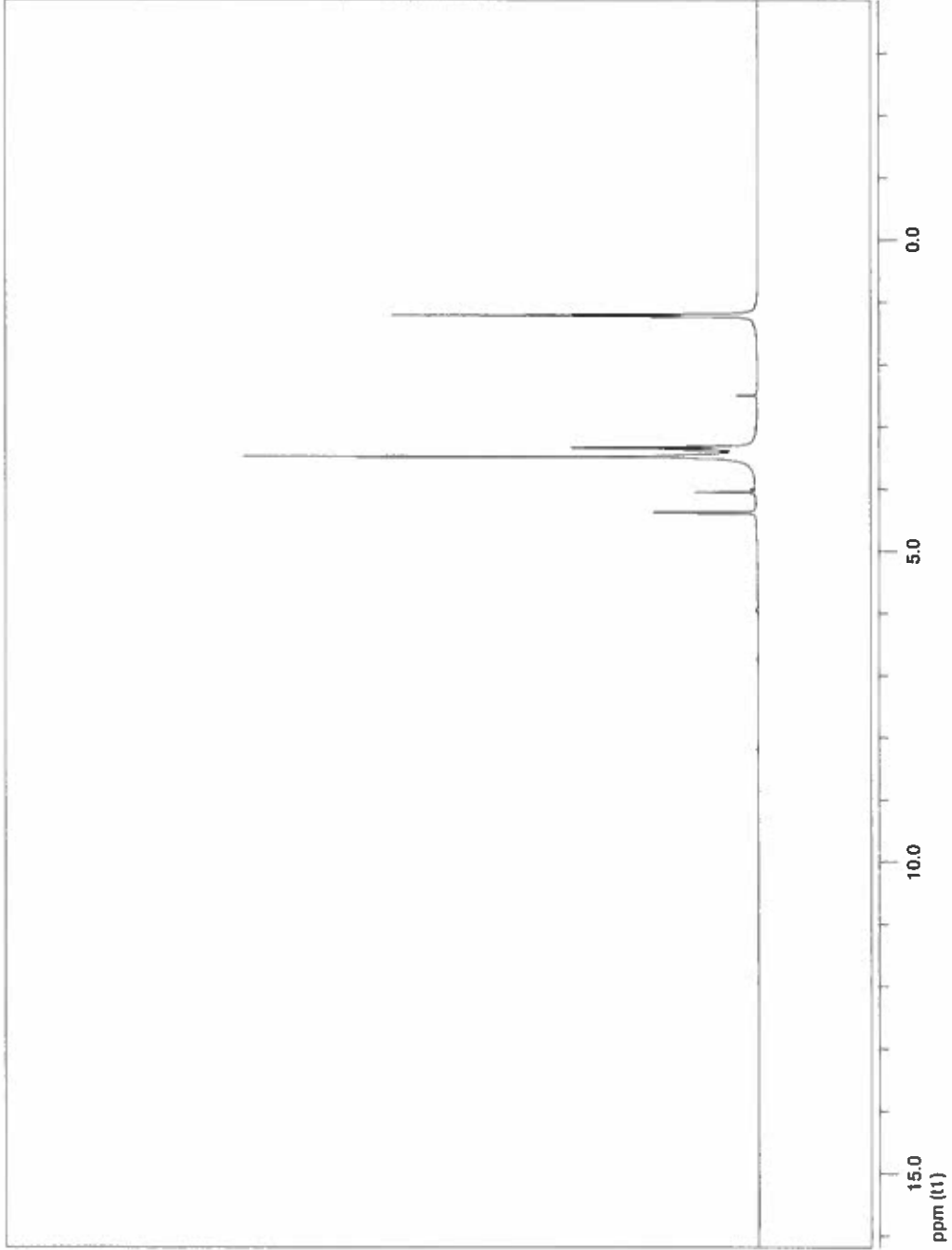
Summary Table

	Sample	Nitrogen		Carbon		Hydrogen		Sulfur	
		Response	Weight (%)	Response	Weight (%)	Response	Weight (%)	Response	Weight (%)
INIT7 - 1	90m Obet 02_08_2018_19_132	150.853	0.56	3574.845	72.44	502.914	8.08	198.804	7.07
	HA_02_08_2018_19_06_131	37.185	0.25	1904.498	37.76	532.939	4.48		
	HA-1_02_08_2018_19_19_132	37.414	0.29	1795.321	38.64	485.917	4.57		

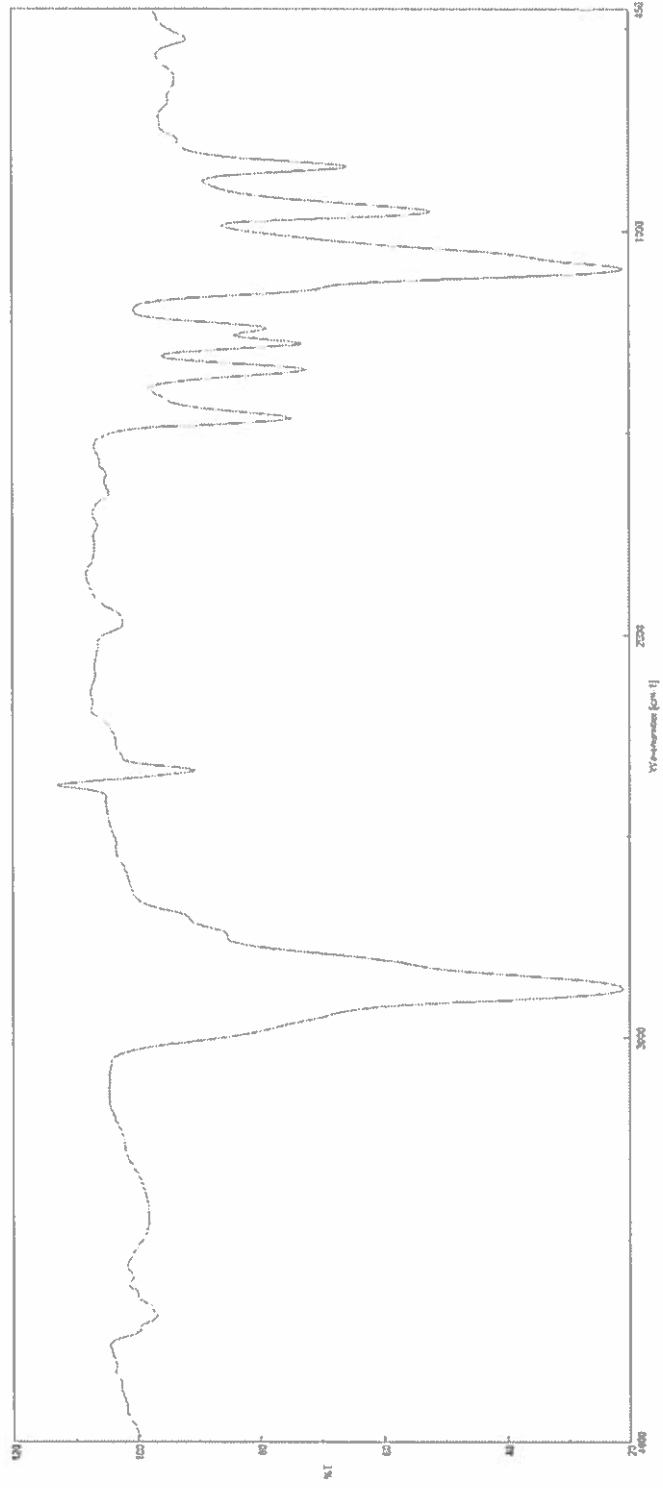
Ek Şekil 3. PVC-N₃'nin elementel analizi (HA).



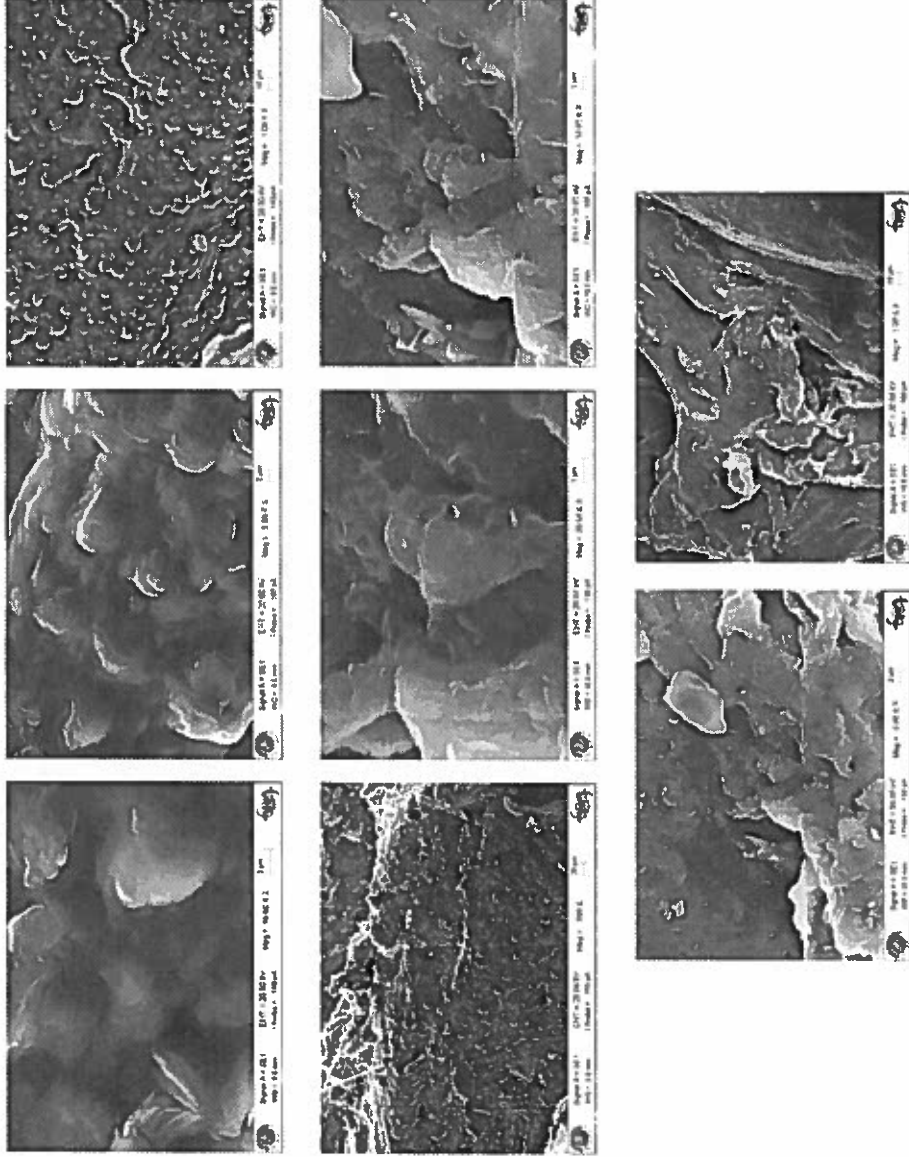
Ek Şekil 4. PEG-dipropargil'in FT-IR spektrumu (HH-7).



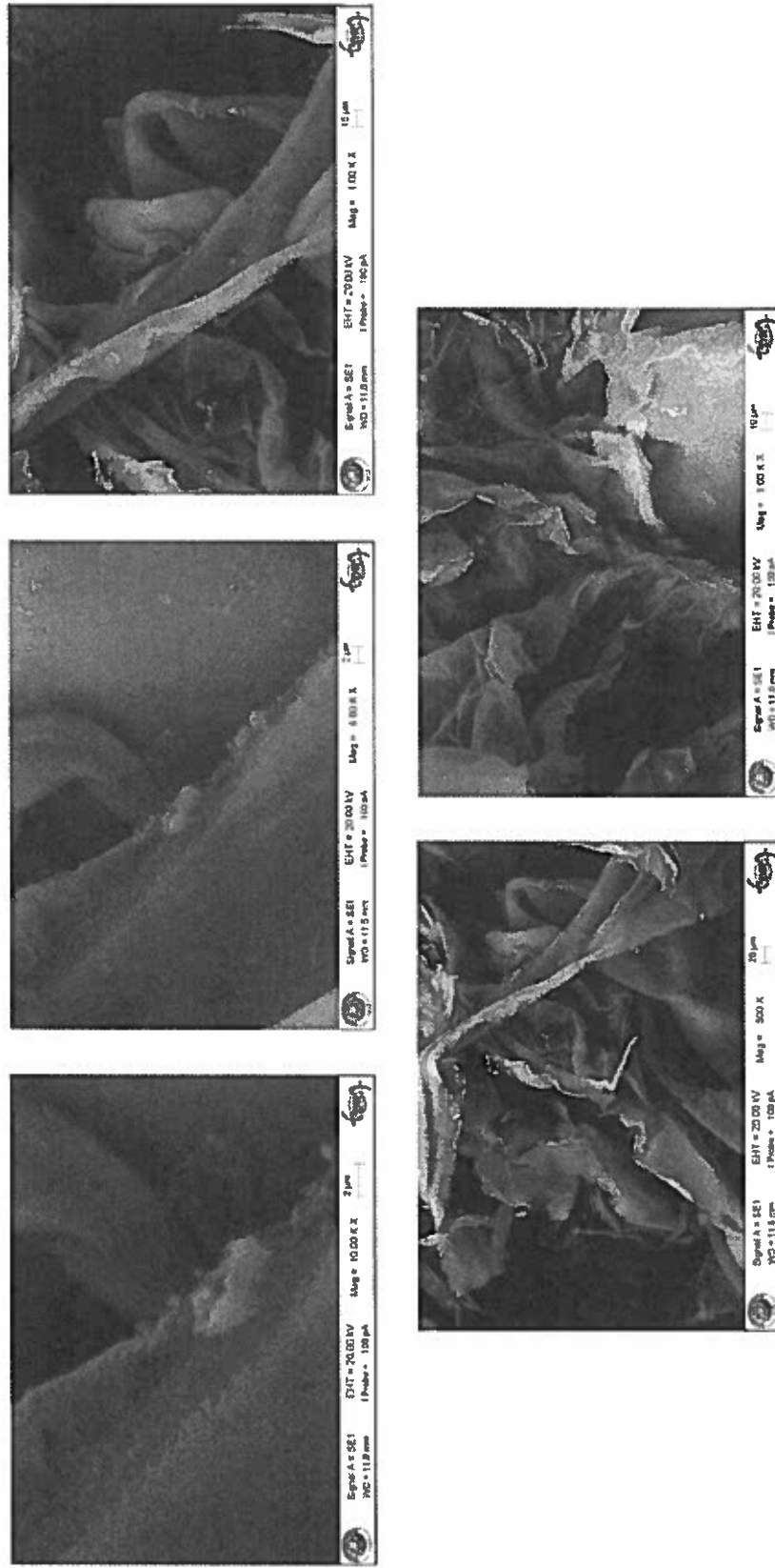
Ek Şekil 5. PEG-dipropargil'in ¹H-NMR spektrumu (HH-3).



Ek Şekil 6. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK7).

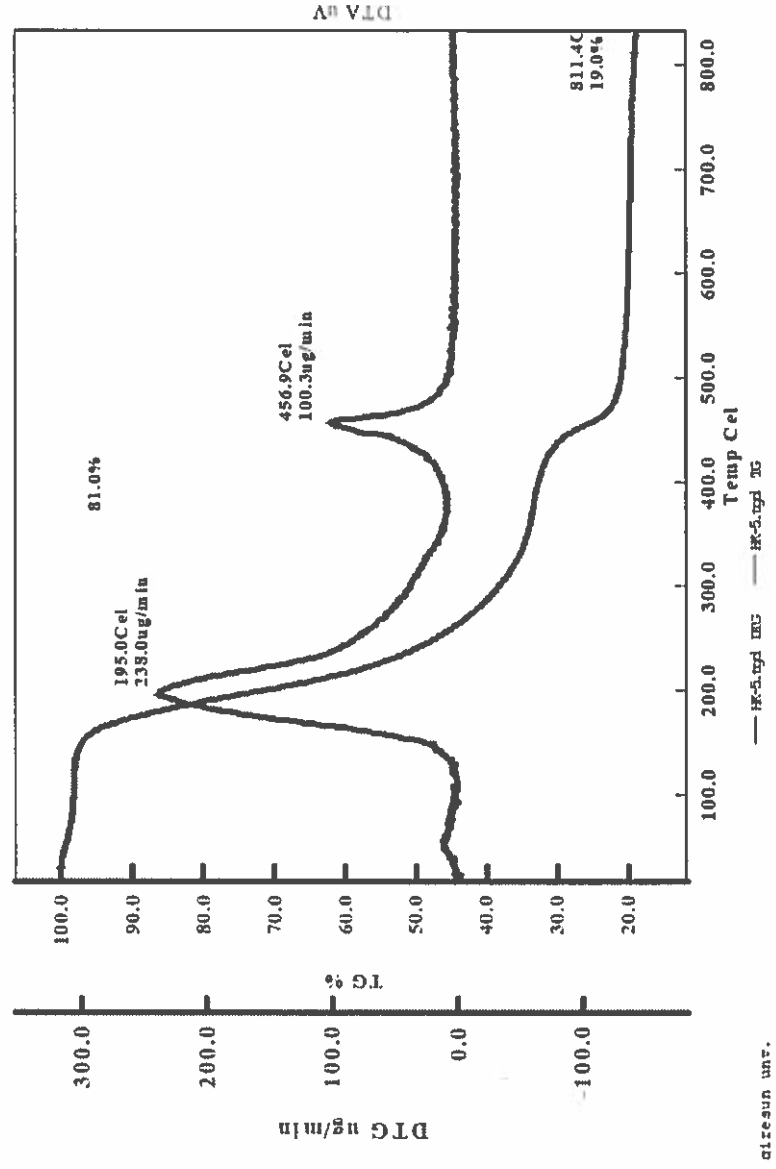


Ek Şekil 7. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin SEM görüntüleri (HK2).

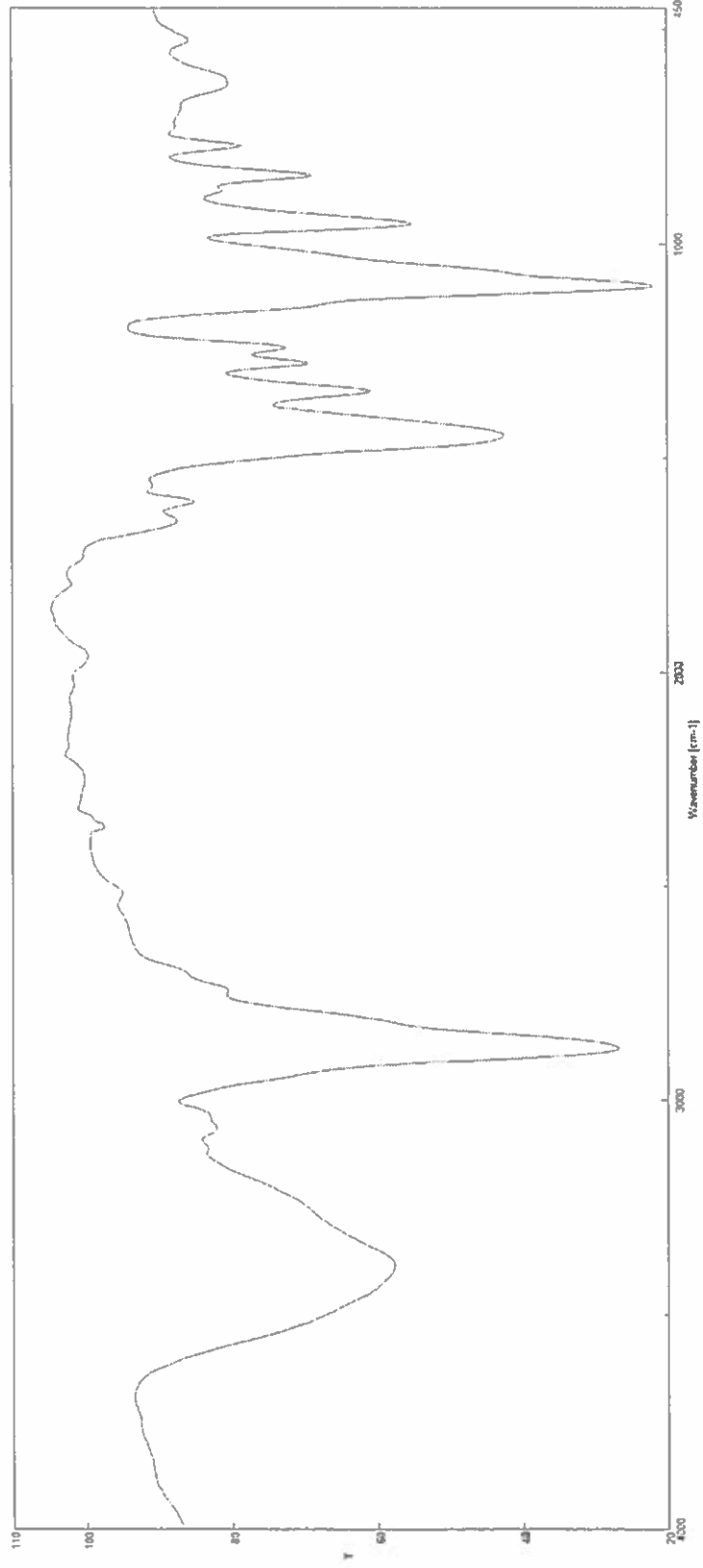


Ek Şekil 8. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin SEM görüntüleri (HK4).

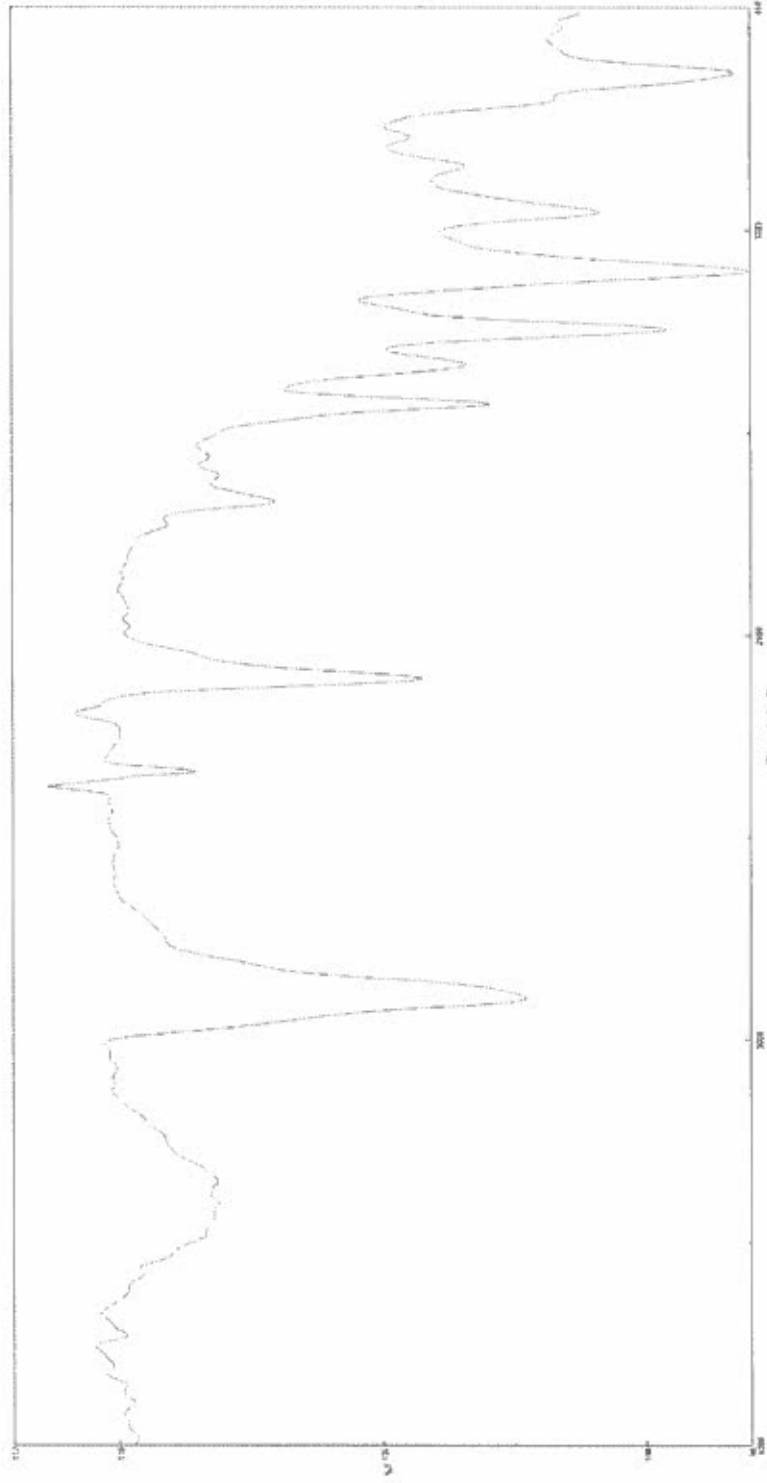
Module: TG/DTA
 Data Name: HK-5.tgd
 Measurement Date: 12/13/2019
 Sample Name: HK-5
 Temperature Program: Cel Cel Cel/min min
 Comment: Operator: user
 Gas: Nitrogen



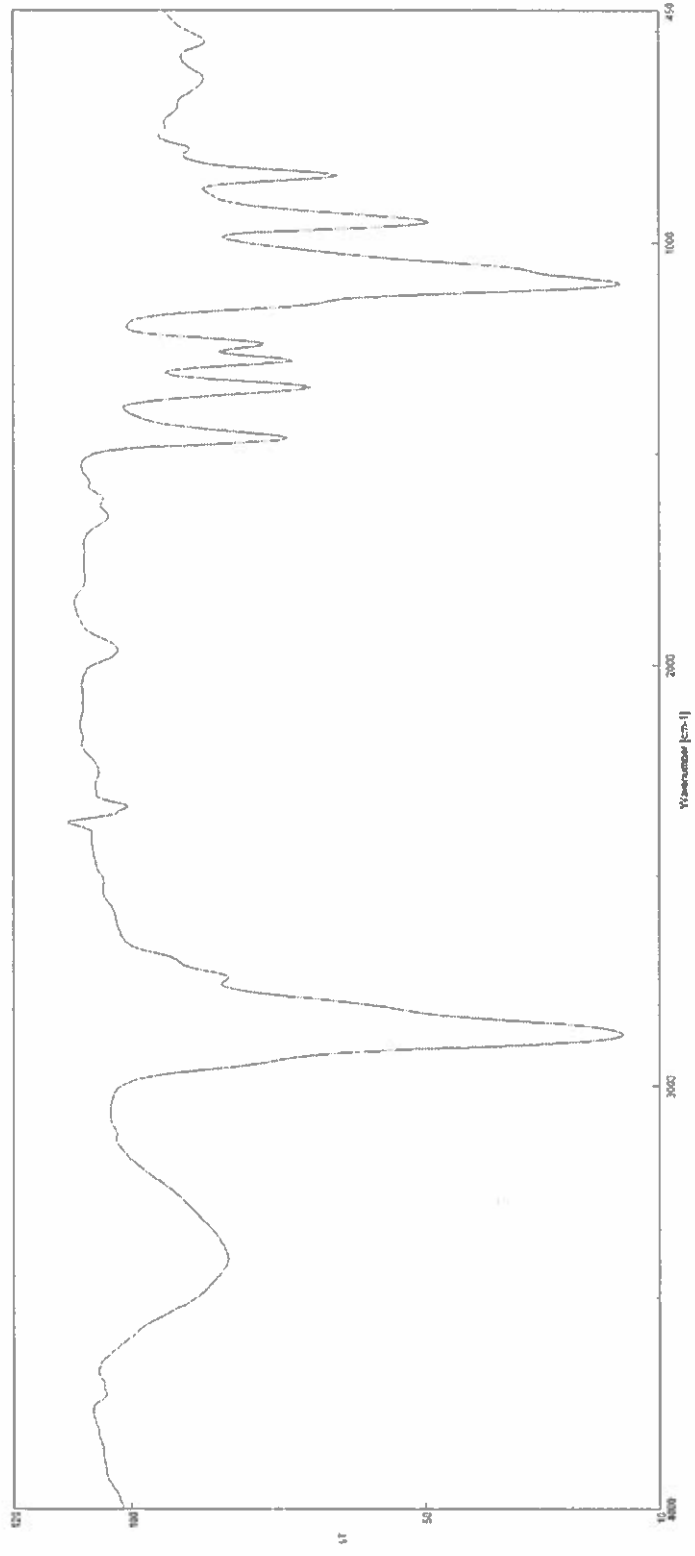
Ek Şekil 9. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK5).



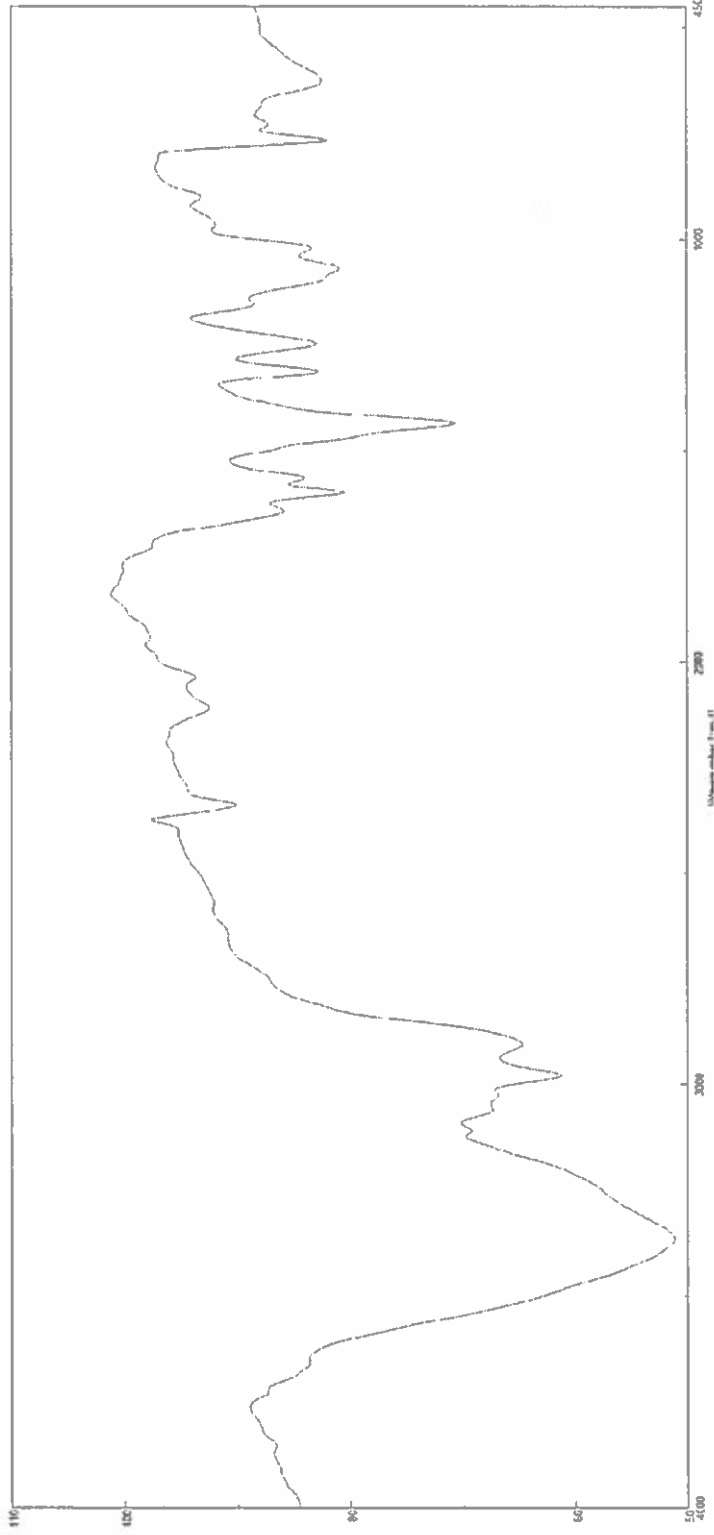
Ek Şekil 10. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK1).



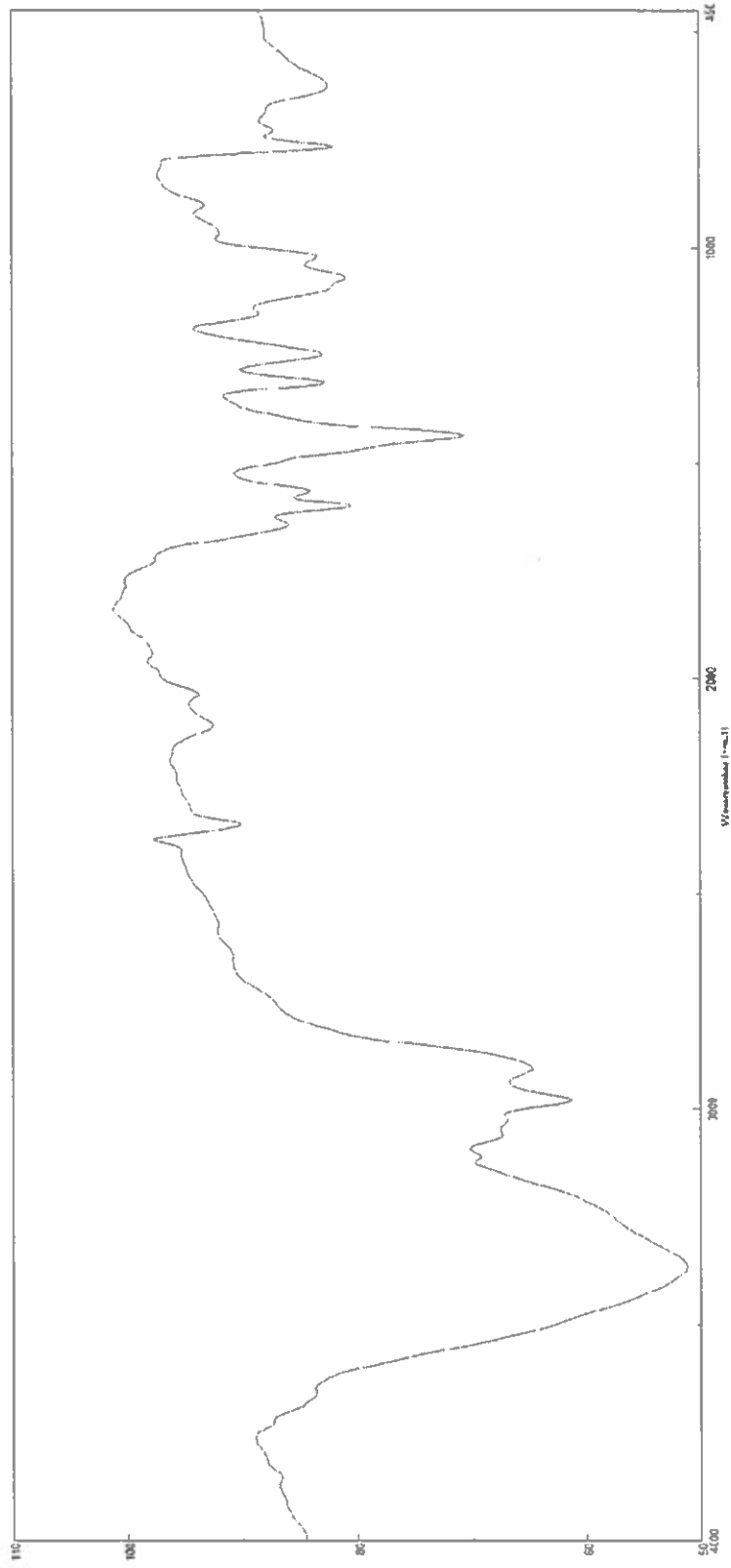
Ek Şekil 11. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK2).



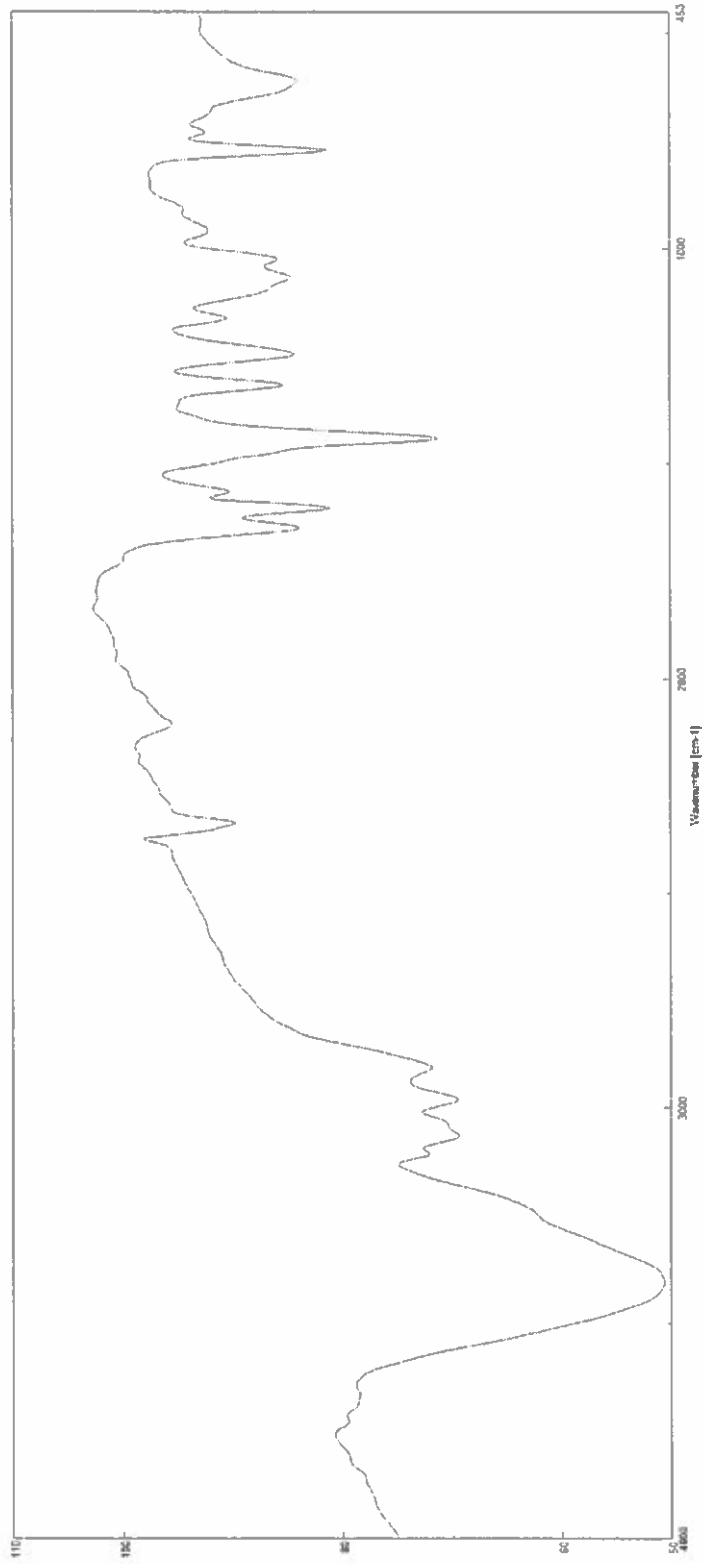
Ek Şekil 12. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK3).



Ek Şekil 13. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK4).

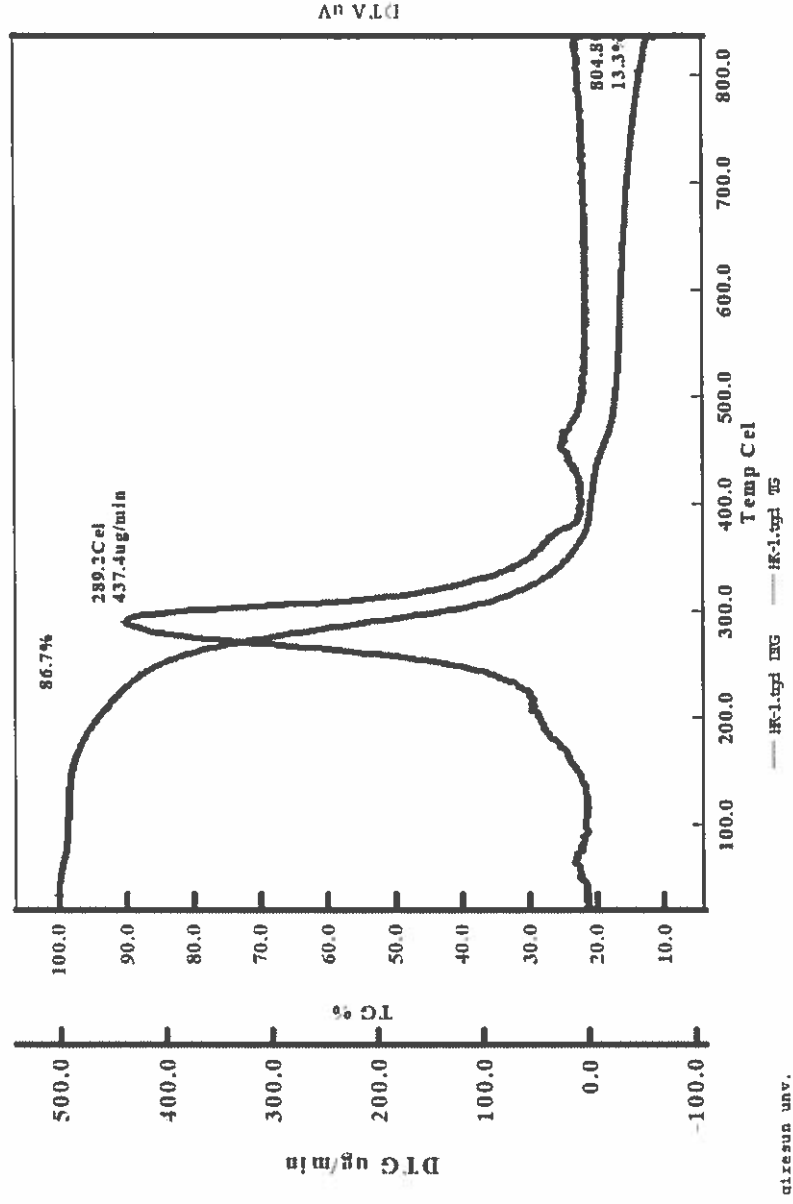


Ek Şekil 14. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK5).



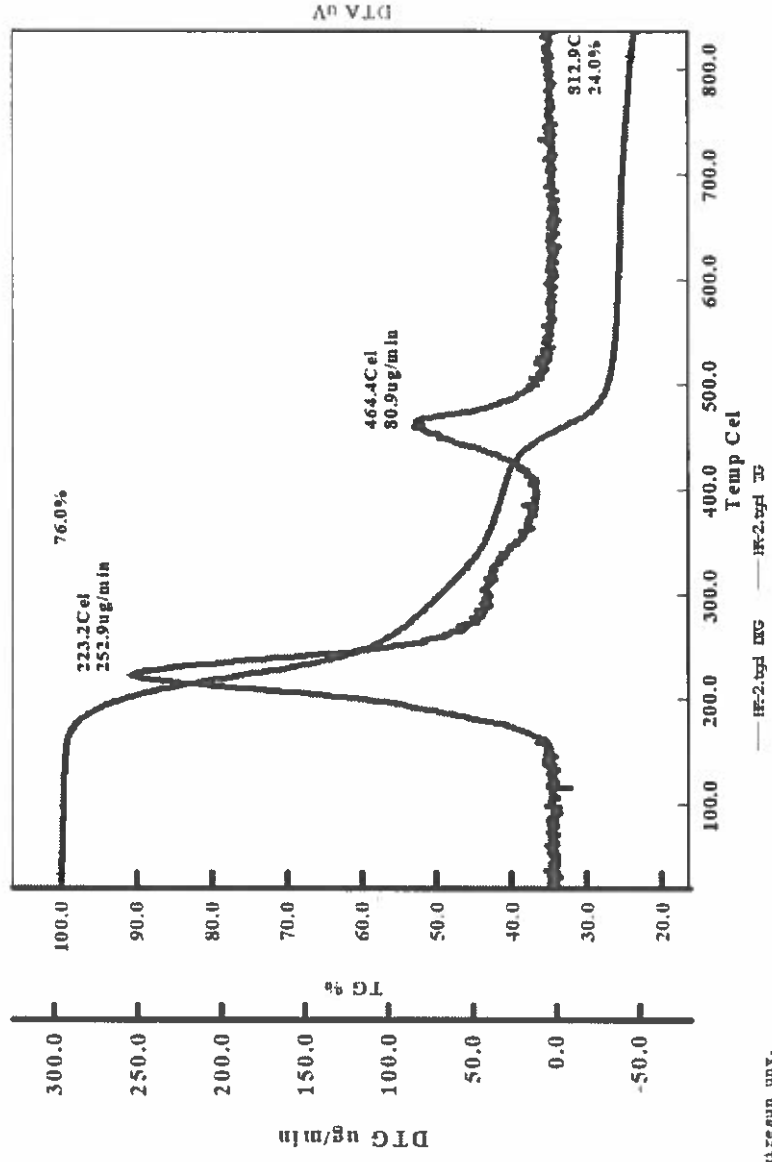
Ek Şekil 15. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumu (HK6).

Module: TG/DTA
 Data Name: HK-1.tgd
 Measurement Date: 12/9/2019
 Sample Name: HK-1
 Temperature Program: Cel Cel Cel/min min s Operator: user
 Gas: Nitrogen
 Comment:



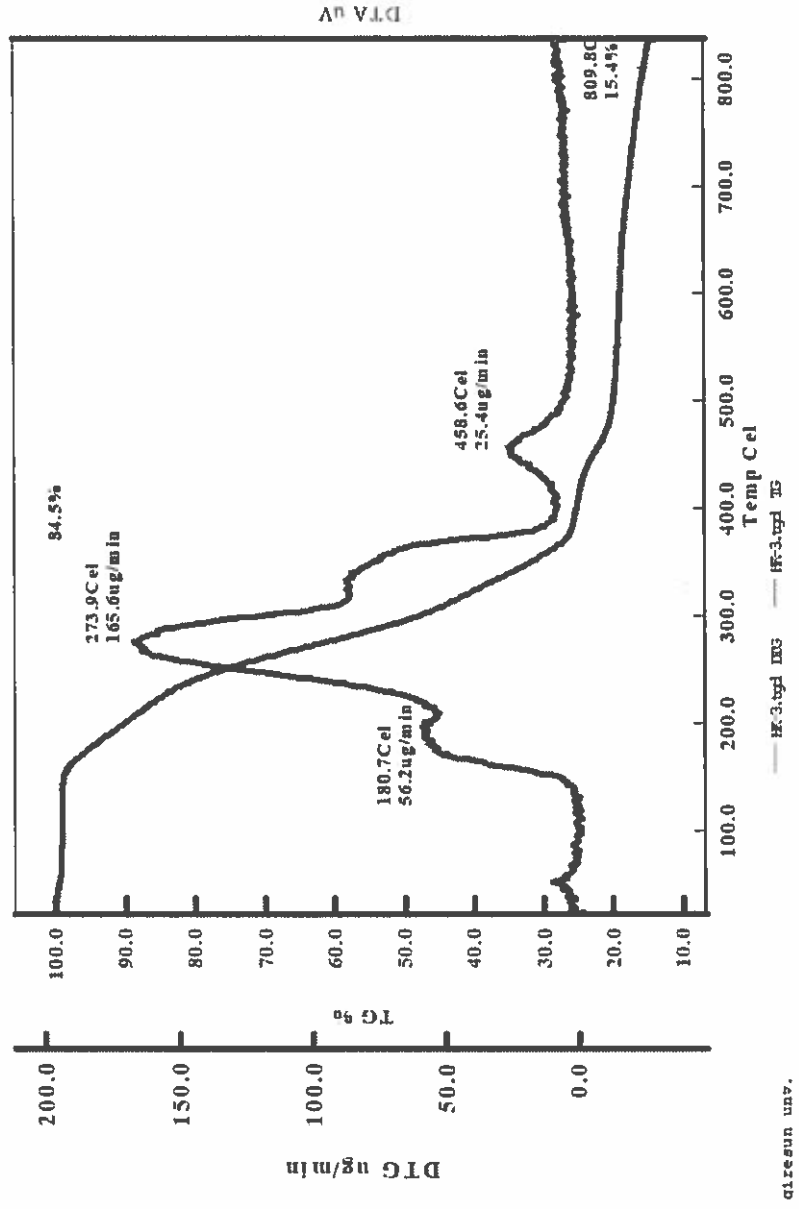
Ek Şekil 16. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK1).

Module: TG/DTA
 Data Name: HK-2.tgd
 Measurement Date: 12/10/2018
 Sample Name: HK-2
 Temperature Program: Cel Cel Cel/min min s Operator: user
 Gas: Nitrogen



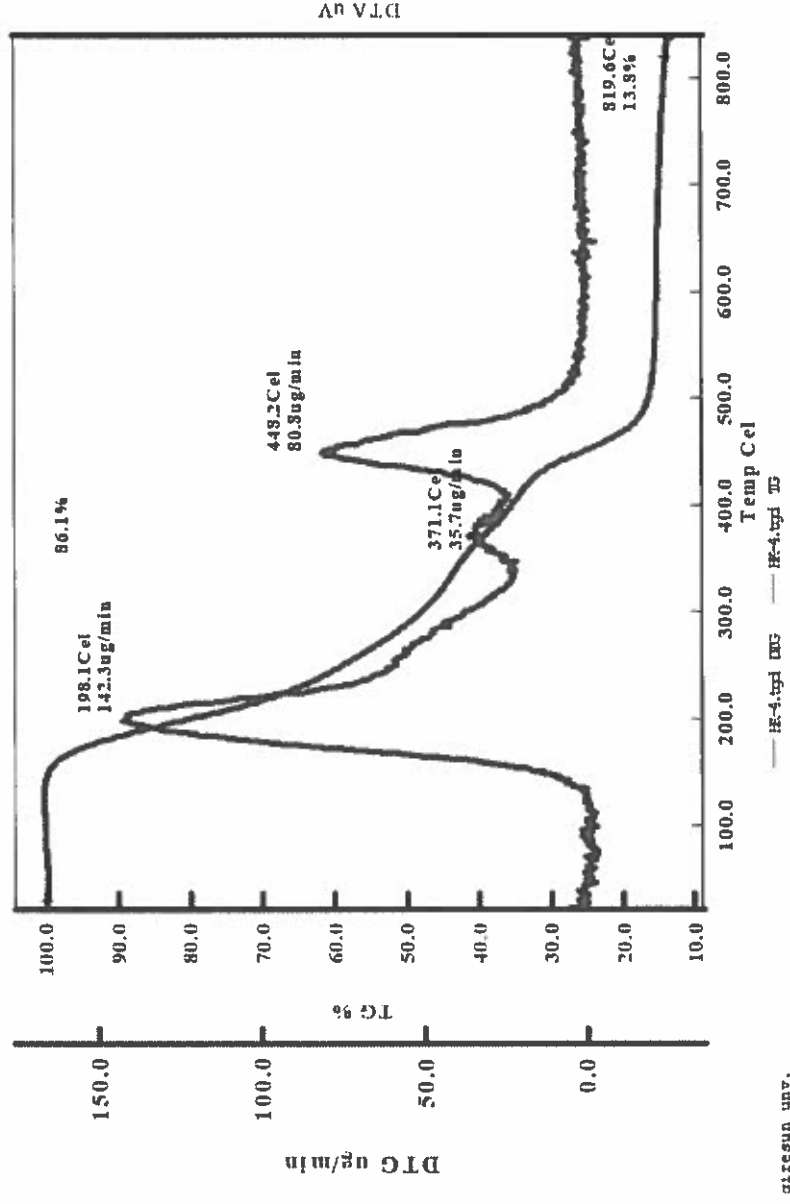
Ek Şekil 17. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK2).

Module: TG/DTA
 Data Name: HK-3.tgd
 Measurement Date: 12/11/2018
 Sample Name: HK-3
 Temperature Program:
 Cel Cel Cel/min min s Operator: user
 Gas: Nitrogen



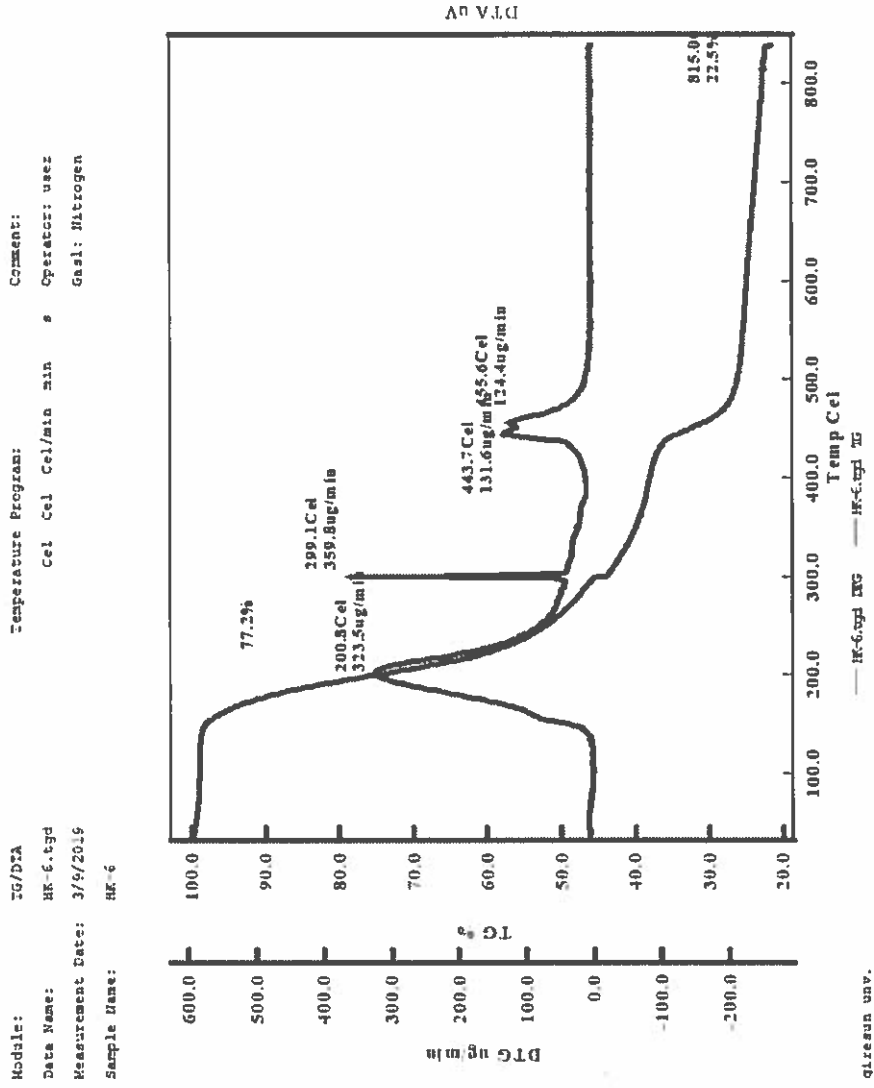
Ek Şekil 18. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK3).

Module: TGA/DTA
 Data Name: HK-4.tgd
 Measurement Date: 12/12/2018
 Sample Name: HK-4
 Temperature Program: Cel Cel Cel/min min s Operator: user
 Gas: Nitrogen



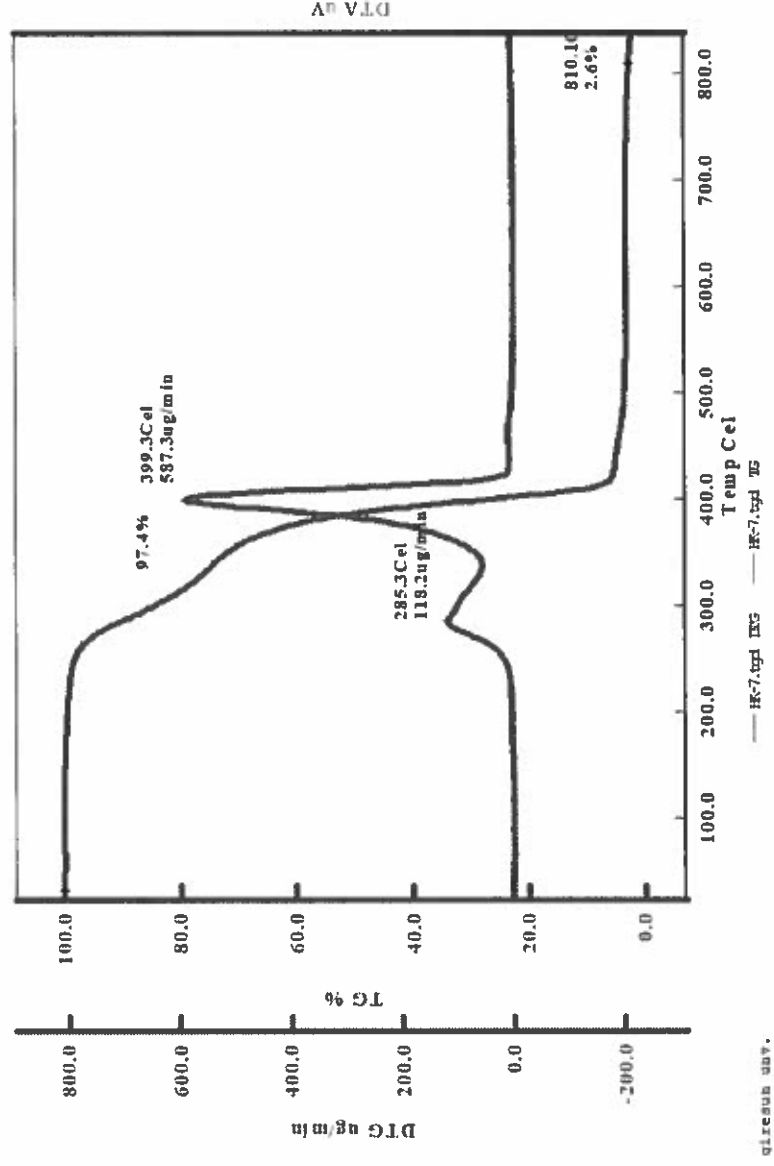
airesun unv.

Ek Şekil 19. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK4).



Ek Şekil 20. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK6).

Module: TGA/DTA
 Data Name: HK-7.tgd
 Measurement Date: 3/9/2019
 Sample Name: HK-7
 Temperature Program: Cel Cel Cel/min min s Operator: user
 Gas: Nitrogen



Ek Şekil 21. Poli (vinil klorür-ko-etilen glikol) çapraz bağlı kopolimerlerinin TGA eğrisi (HK7).

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Trabzon iline bağı Vakfıkebir ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Giresun iline bağı olan Görele ilçesinde tamamladı. 2007 yılında girdiğı Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümün'den 2013 yılında mezun oldu. 2014 yılının güz döneminde Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tezli yüksek lisans programına başladı. Yabancı dili İngilizcedir.