

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HALKA AÇILMA METATEZ POLİMERİZASYONU VE ÇİFT CLİCK  
REAKSİYONLARI İLE BLOK-FİRÇA KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Hatice ŞAHİN**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Kimya**

**HAZİRAN 2011**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HALKA AÇILMA METATEZ POLİMERİZASYONU VE ÇİFT CLİCK  
REAKSİYONLARI İLE BLOK-FİRÇA KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Hatice ŞAHİN  
(509091050)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011  
Tezin Savunulduğu Tarih : 06 Haziran 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gürkan HIZAL (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ümit TUNCA (İTÜ)  
Doç. Dr. Amitav SANYAL (BÜ)**

**HAZİRAN 2011**



## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi İstanbul Teknik Üniversitesinde, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapıldı.

Tez çalışmam boyunca, değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve her zaman destek veren tez danışmanım Prof. Dr. Gürkan HIZAL'a ve Prof. Dr. Ümit TUNCA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarımda bilgi ve yardımları ile hep destek olan Aydan DAĞ ve Arş. Gör. Dr. Hakan DURMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen Dr. Eda GÖNGÖR'e, özverili dostluklarıyla ve destekleriyle hep yanımda olan çalışma arkadaşlarım Neşe CERİT ve Neşe ÇAKIR'a ve laboratuvardaki tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi fedakarlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, eğitim ve tez çalışmalarım süresince sabırla her zaman yanımda olan ve her türlü desteği veren aileme ve sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mayıs 2011

Hatice Şahin  
(Kimyager)



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. TEORİK KISIM .....	5
2.1 Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu.....	5
2.1.1 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP).....	6
2.1.1.1 Monomerler .....	7
2.1.1.2 Başlatıcılar .....	8
2.1.1.3 Ligandlar ve geçiş metalleri.....	9
2.1.1.4 Çözücü ve diğer reaktifler .....	10
2.1.1.5 Sıcaklık ve tepkime süresi .....	11
2.1.2 Nitroksit ortamlı radikal polimerizasyonu (NMP).....	11
2.1.3 Tersinir katılma/ayırılma zincir transferi polimerizasyonu (RAFT).....	12
2.2 Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP).....	13
2.2.1 Siklik esterlerin kontrollü halka açılma polimerizasyonu .....	13
2.2.1.1 Katalizörler .....	14
2.2.2 ε-Kaprolakton'un (CL) halka açılması polimerizasyonu .....	15
2.3 Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	16
2.3.1 Halka açılma metatez polimerizasyon mekanizması.....	17
2.3.2 ROMP için uygun katalizörler .....	18
2.3.3 Norbornen: ROMP monomeri.....	21
2.4 Click Kimyası.....	21
2.4.1 Diels-Alder reaksiyonu .....	23
2.4.1.1 Diels-Alder reaksiyonunu destekleyen etkenler .....	23
2.4.1.2 Diels-Alder reaksiyonlarının stereokimyası .....	24
2.4.2 Bakır (I) katalizli azid-alkin siklo katılması (CuAAC) .....	26
2.5 Polimer Topolojisi .....	27
2.5.1 Blok kopolimerler.....	27
2.5.2 Aşı kopolimerler.....	28
2.5.2.1 “Grafting from” metodu .....	28
2.5.2.2 “Grafting through” metodu.....	28
2.5.2.3 “Grafting onto” metodu.....	29
2.5.3 Fırça tipi kopolimerler .....	29

<b>3. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>31</b>
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	31
3.2 Kullanılan Cihazlar .....	31
3.3 Başlatıcı ve Uç Grup Fonksiyoniteli Polimerlerin Sentezi .....	32
3.3.1 4,10-dioksatrisiklo[5.2.1.0]dec-8-en-3,5-dion sentezi (1).....	32
3.3.2 4-(2-hidroksietil)-10-oksa-4-azatrisiklo[5.2.1.0]dec-8-en-3,5-dion sentezi (2).....	32
3.3.3 2-bromo-2-metil-propiyonik asit 2-(3,5-Diokso-10-oksa-4-azatrisiklo [5.2.1.0] dec-8-en-4-il) etil ester sentezi (3) .....	33
3.3.4 Süksinik asit mono-antrasen-9-ilmetil-ester sentezi (4).....	33
3.3.5 $\alpha$ -Furan korumalı maleimid uç grubu taşıyan PMMA sentezi (PMMA-MI).....	33
3.3.6 $\alpha$ -Furan korumalı maleimid uç grubu taşıyan PtBA sentezi (PtBA-MI) .....	34
3.3.7 Alkin uç grubu taşıyan PCL sentezi (PCL-alkin) .....	34
3.4 ROMP Monomerlerinin Sentezi .....	35
3.4.1 Oksanorbornenil (ONB) antrasen sentezi (5).....	35
3.4.2 Oksanorbornenil (ONB) bromür sentezi (6).....	35
3.5 ROMP ve Çift Click Reaksiyonları ile Blok Kopolimer Sentezi .....	36
3.5.1 5 ve 6 Monomerlerinin ROMP ile poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- azid) <sub>5</sub> kopolimer sentezi.....	36
3.5.2 PCL-alkin ve poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB-azid) <sub>5</sub> click reaksiyonu ile poli(ONB- antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> sentezi .....	37
3.5.3 PMMA-MI ve poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimerinin diels-alder click reaksiyonu ile poli(ONB- <i>g</i> -PMMA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> - PCL) <sub>5</sub> sentezi.....	38
3.5.4 PtBA-MI ve poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimerinin diels-alder click reaksiyon ile poli(ONB- <i>g</i> - PtBA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> sentezi .....	38
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>41</b>
4.1 Başlatıcı ve Uç Grup Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi .....	42
4.2 ROMP ve Diels-Alder Click Reaksiyonlarının Birleşimi ile Blok Kopolimerlerin Hazırlanması .....	45
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>59</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>69</b>



## KISALTMALAR

<b><sup>1</sup>H NMR</b>	: Hidrojen Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b>ATRP</b>	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	: Dötoro kloroform
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	: Diklorometan
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	: Kloroform
<b>CuAAC</b>	: Bakır (I) katalizli azid-alkin siklokatılması
<b>DA</b>	: Diels-Alder
<b>DMF</b>	: <i>N,N</i> -dimetilformamid
<b>DVB</b>	: Divinil benzen
<b>DP</b>	: Polimerizasyon Derecesi
<b>EtOAc</b>	: Etil asetat
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografisi
<b>GPC</b>	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
<b>MMA</b>	: Metil Metakrilat
<b>PDI</b>	: Molekül Ağırlığı Dağılımı
<b>PMDETA</b>	: <i>N, N, N', N'', N'''</i> -Pentametildietilentriamin
<b>PMMA</b>	: Polimetil metakrilat
<b>PS</b>	: Polistiren
<b><i>t</i>BA</b>	: <i>tert</i> -butil akrilat
<b>r-DA</b>	: retro-Diels-Alder
<b>ROMP</b>	: Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
<b>ROP</b>	: Halka Açılma Polimerizasyonu
<b>St</b>	: Stiren
<b><i>t</i>BA</b>	: <i>tert</i> -Butilakrilat
<b>TD-GPC</b>	: Üçlü Detektör-Sistemli Jel Geçirgenlik Kromatografisi
<b>TEA</b>	: Trietilamin
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>UV</b>	: Ultra Viyole



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> Geçiş metal bazlı ROMP katalizörlerinin önceki ve sonraki fonksiyonel grup toleransı .....	20
<b>Çizelge 4.1:</b> DA click reaksiyon yoluyla blok kopolimerlerin sentezinde kullanılan lineer polimerlerin sonuçları ve koşulları .....	44
<b>Çizelge 4.2:</b> Blok kopolimerlerin karakterizasyonu .....	49



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1:</b> Fırça ve blok-fırça kopolimerlerinin hazırlanması için genel sentez yolu: ROMP reaksiyonunu takip eden azid-alkin ve Diels-Alder click reaksiyonları.....	3
<b>Şekil 2.1:</b> Kontrollü radikal polimerizasyonun molekül ağırlığı-dönüşüm grafiği ...	6
<b>Şekil 2.2:</b> “grafting-from” metodu ile aşı kopolimer sentezinin gösterimi .....	28
<b>Şekil 2.3:</b> “grafting-through” metodu ile aşı kopolimer sentezinin gösterimi.....	29
<b>Şekil 2.4:</b> “grafting-onto” metodu ile aşı kopolimer sentezinin gösterimi .....	29
<b>Şekil 4.1:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ): a) 3-asetil-N-(2-hidroksetil)-7 oksabisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karboksilik asit (1); b) 3-asetil-N-(2-hidroksetil)-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karboksiamit (2); c) 2-bromo-2-metil-propiyonik asit 2-(3,5-diokso-10-oksa-4-azatrisiklo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]dec-8-en-4-il) etil ester (3) .....	43
<b>Şekil 4.2:</b> Süksinik asit mono-antrasen-9-ilmetil-esterin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) (4).....	43
<b>Şekil 4.3:</b> CDCl <sub>3</sub> içinde PCL-alkinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	45
<b>Şekil 4.4:</b> CDCl <sub>3</sub> içinde oksanorbornenil antrasen monomerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	46
<b>Şekil 4.5:</b> CDCl <sub>3</sub> içinde oksanorbornenil bromür monomerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	47
<b>Şekil 4.6:</b> CDCl <sub>3</sub> deki poli(ONB-antrasen)- <i>b</i> -poli(ONB-bromür) kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	48
<b>Şekil 4.7:</b> Poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB-azid) <sub>5</sub> yapısının IR spektrumları...	50
<b>Şekil 4.8:</b> PCL-alkin, poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB-azid) <sub>5</sub> blok kopolimeri ve poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> fırça kopolimerinin GPC diyagramı.....	51
<b>Şekil 4.9:</b> CDCl <sub>3</sub> deki poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	52
<b>Şekil 4.10:</b> (a) Poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimeri (b) Poli(ONB- <i>g</i> -PMMA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimeri UV spektrumu (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).....	53
<b>Şekil 4.11:</b> (a) Poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimeri (b) Poli(ONB- <i>g</i> -PtBA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimeri UV spektrumu (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).....	54
<b>Şekil 4.12:</b> Poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimerin, MI-PMMA ve poli(ONB- <i>g</i> -PMMA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> fırça kopolimerinin GPC diyagramı.....	54
<b>Şekil 4.13:</b> Poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimerin, MI-PtBA ve poli(ONB- <i>g</i> -PtBA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> fırça kopolimerinin GPC diyagramı.....	55

<b>Şekil 4.14:</b> CDCl <sub>3</sub> deki poli(ONB- <i>g</i> -PMMA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	55
<b>Şekil 4.15:</b> CDCl <sub>3</sub> deki poli(ONB- <i>g</i> -PtBA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub> kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	56

## SEMBOL LİSTESİ

$\lambda$	: Dalgaboyu
$R$	: Radikal
$nm$	: Nanometre
$C$	: Konsantrasyon
$A$	: Absorbans
$\epsilon$	: Molar sönüm katsayısı
$R_p$	: Polimerizasyon oranı
$\kappa$	: Mark-Houwink-Sakurada sabiti
$^{\circ}C$	: Santigrat
$M$	: Molarite
$T_g$	: Camsı geçiş sıcaklığı
$M_n$	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
$M_w$	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
$M_w/M_n$	: Moleküler ağırlık dağılımı





## HALKA AÇILMA METATEZ POLİMERİZASYONU VE ÇİFT CLİCK REAKSİYONLARI İLE BLOK-FİRÇA KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ

### ÖZET

Metal alkilidin kullanarak siklik olefinlerin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP) ile blok, aş, yıldız ve siklik polimerler gibi uç grup kontrolü, moleküler ağırlık kontrolü gibi özelliklere sahip birçok iyi tanımlı yapılar elde edilebilir.

Aş polimerler sahip olduğu lineer olmayan yapısı, farklı bileşimi ve topolojisi nedeniyle önemli bir ilgiye sahiptir. Dallı yapılarından dolayı genellikle düşük vizkozite değerlerine sahiptir ve bu durumda polimerin işleme koşullarını kolaylaştırır. Ayrıca, aş polimerler lineer polimerlere kıyasla daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler.

Son yıllarda, kompleks makromoleküllerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniklerinin kullanılması, yaşayan iyonik polimerizasyon yöntemiyle mukayese edildiğinde deneysel koşullara daha fazla toleranslı olması ve çok çeşitli monomere uygulanabilir olması nedeniyle hızlı bir şekilde arttı. Kararlı nitroksit serbest radikallerin kullanımına dayanan Nitroksit Ortamlı Radikal Polimerizasyonu (NMP) ve genellikle Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) olarak bilinen Mtn(Metal)/ligand kataliz ortamlı radikal polimerizasyonu yaşayan radikal polimerizasyon yöntemleri arasında çok yönlü metotlardır.

Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından ortaya çıkarılan Click Kimyası yüksek oranda ürün eldesi, fonksiyonel gruplara karşı olan toleransları ve seçiciliği ile önemli bir yere sahiptir. Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar siklik katılması da terminal alken ve alkil azid arasında baz katalizörlü oda sıcaklığında gerçekleşen bir reaksiyondur. Bu reaksiyon molekülleri birbirine bağlamada kullanılabilir. Daha sonra click kimyası blok kopolimerlerden karmaşık makromoleküler yapılara kadar değişen birçok polimerik malzemenin sentezinde başarılı bir şekilde uygulandı. Diels-Alder reaksiyonları ise konjuge bir dien ile dienofil bileşiğinin siklo katılması olarak bilinir ve makromoleküllerin sentezinde önemli bir yere sahiptir.

Bu tezde polioksanorbornen (poli(ONB)) iskeleti ve poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), poli(metil metakrilat) (PMMA) ya da poli(*ter*-butil akrilat) (PtBA) yan zincirleri: poli(ONB-*g*-PMMA)-*b*-poli(ONB-*g*-PCL) ve poli(ONB-*g*-PtBA)-*b*-poli(ONB-*g*-PCL) olan AB blok-fırça kopolimerinin hazırlanması için etkili bir yol olan sıralı çift click reaksiyonları kullanıldı. Yaşayan ROMP ile antril ve azid uç gruplu poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-azid)<sub>5</sub> blok kopolimer sentezlendi. Daha sonra iyi tanımlanmış lineer alkin uç grup fonksiyonlu PCL (PCL-alkin), maleimid uç grup fonksiyonlu PMMA (PMMA-MI) ve PtBA-MI olan blok kopolimerleri sırasıyla azid-alkin ve Diels-Alder click reaksiyonları ile sentezlendi ve blok-fırça kopolimeri elde edildi. Blok-fırça kopolimerinin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, IR ve TD-GPC yardımıyla aydınlatıldı.



# THE SYNTHESIS OF BLOCK-BRUSH COPOLYMERS VIA ROMP AND SEQUENTIAL DOUBLE CLICK REACTIONS

## SUMMARY

The Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of cyclic olefins by using metal alkylidene initiators has led to a number of well defined architectures including block, graft, star, and cyclic polymers which has controlled molecular weight and controlled end group.

Graft polymers have a considerable interest because of having nonlinear architecture with different composition and topology. Because of their branched structure they generally have also lower melt viscosities, which is advantageous for processing. Also, graft polymers have a better physical and chemical properties than their linear polymers.

In recent years, the use of controlled/living radical polymerization techniques in the synthesis of complex macromolecules (star and graft polymers) has quickly increased because of the variety of applicable monomers and greater tolerance to experimental conditions in comparison with living ionic polymerization routes. Nitroxide mediated radical polymerization (NMP) based on the use of stable nitroxide free radicals and Mtn(Metal)/ligand catalyst-mediated living radical polymerization, which is often called atom transfer radical polymerization (ATRP), are versatile methods among living radical polymerizations.

Sharpless and coworkers used Cu(I) as a catalyst in conjunction with a base in Huisgen's 1,3-dipolar cycloadditions ([3+2] systems) between azides and alkynes or nitriles and termed them click reactions. Later, click chemistry strategy was successfully applied to macromolecular chemistry, affording polymeric materials varying from block copolymers to complex macromolecular structures. Diels-Alder reaction, a [4+2] system, is a cycloaddition between a conjugated diene and a dienophile. Diels-Alder reaction has attracted much attention based on the macromolecular chemistry, particularly in providing new materials.

In this study, sequential double click reactions, for the preparation of brush copolymers with AB block-brush architectures containing polyoxanorbornene (poly(ONB)) backbone and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), poly(methyl methacrylate) (PMMA) or poly(*tert*-butyl acrylate) (*Pt*BA) side chains: poly(ONB-*g*-PMMA)-*b*-poly(ONB-*g*-PCL) and poly(ONB-*g*-*Pt*BA)-*b*-poly(ONB-*g*-PCL). The living ROMP affords the synthesis of well-defined poly(ONB-anthracene)<sub>20</sub>-*b*-poly(ONB-azide)<sub>5</sub> block copolymer with anthryl and azide pendant groups. Subsequently, well-defined linear alkyne end-functionalized PCL (PCL-alkyne), maleimide end-functionalized PMMA (PMMA-MI) and *Pt*BA-MI were introduced onto the block copolymer via sequential azide-alkyne and Diels-Alder click reactions, thus yielding block-brush copolymers. The molecular weight of block-brush copolymers was measured via triple detection GPC (TD-GPC) introducing the experimentally calculated dn/dc

values to the software. Obtained polymers were characterized by  $^1\text{H-NMR}$ , IR and TDGPC.

## 1. GİRİŞ

Fırça kopolimerleri yüksek yoğunluklu yan zincirlerle iskelete bağlanmış aşı kopolimerlerinin özel bir çeşididir [1]. Bu yoğun yan zincirlerin yapısı iskeletin iticiliğini ve sertliğini artırarak ona fırçaya benzer bir form kazandırır. Fırça kopolimeri genellikle iskelettteki her monomer birimi üzerindeki yan zincirleri kapsar ve iskelet belirgin bir şekilde yan zincirlerden daha uzundur. Fırça kopolimerlerini elde edebilmek için üç yöntem izlenir; zincire aşılama, zincirden aşılama, makromonomer aşılama [1,2]. Bu yöntemlerde, yaşayan iyonik polimerizasyon, yaşayan radikal polimerizasyon (LRP), halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) ve bu yöntemlere uygun çeşitli click reaksiyonları gibi polimerizasyon teknikleri kullanılır.

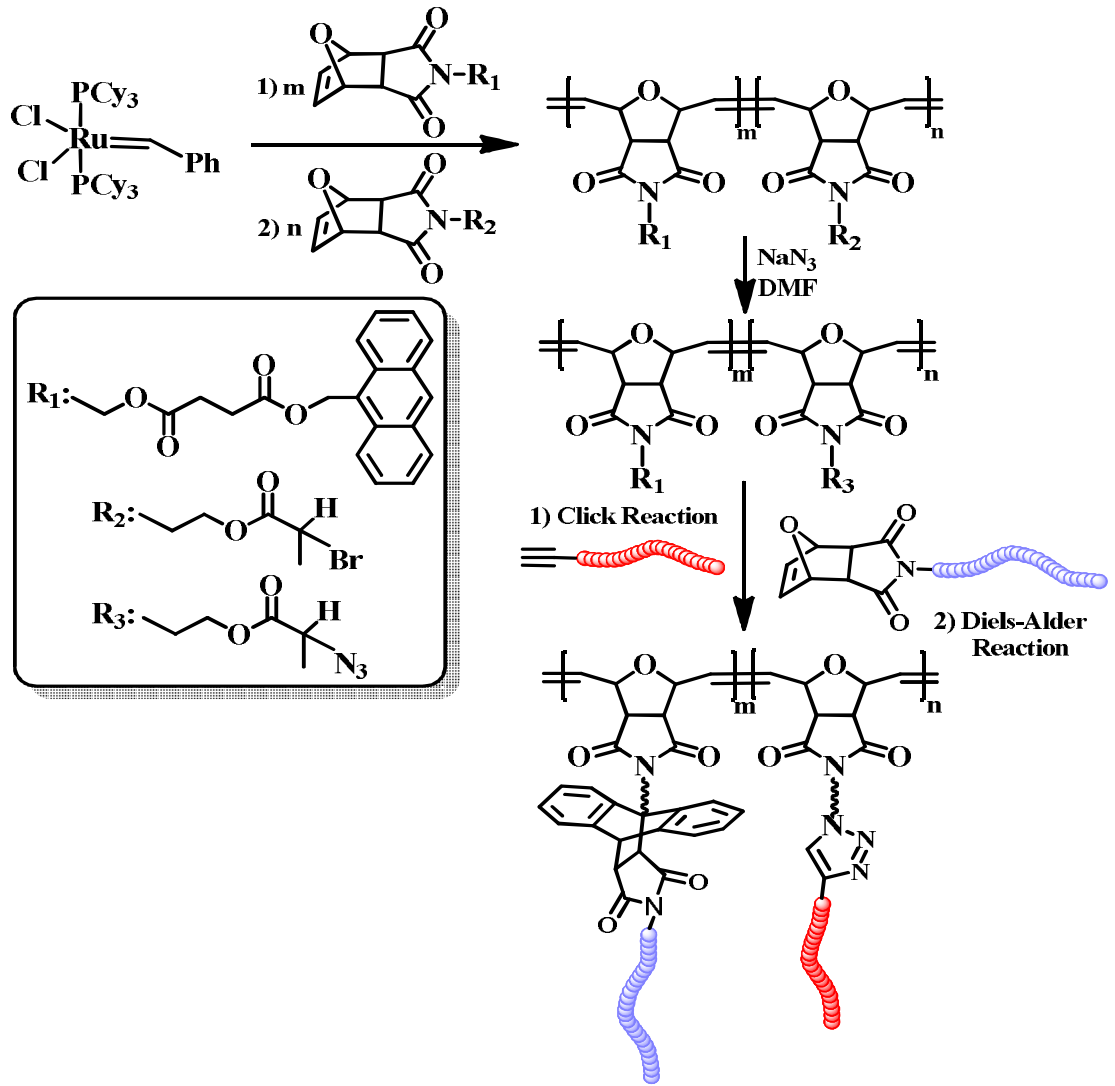
ROMP, metal alkilidin başlatıcılar (molibdenyum ve rutenyum kompleks katalizi gibi) kullanılarak elde edilen halkalı olefinlerin (norbornen, oksanorbornen, norbornadien, ve disiklopentadien vs.) yaşayan polimerizasyonu için çok yönlü ve etkili bir sentez yöntemidir [3-21]. Literatürde tek ROMP [22-24] ya da ROMP-yaşayan anyonik polimerizasyonu, [26,27] ROMP-Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), [28-31] ROMP- Nitroksit ortamı radikal polimerizasyonu (NMP), [32] ROMP-Tersinir eklenme-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT), [33,34] ROMP-halka açılma polimerizasyonu (ROP) [35,36] ve ROMP-ROP-ATRP [37] birleşimi gibi diğer yaşayan polimerizasyon teknikleri kullanılarak yayımlanmış çok makale varken, ROMP ve click reaksiyonlarının birleştirilerek sentezlenen fırça kopolimerler hakkında oldukça az makale vardır.

Grubbs, ilk olarak fırça kopolimerlerin sentezindeki ROMP-click birleşimi için makromonomer aşılama (grafting-through) yöntemini kullanmıştır [38]. ATRP ile hazırlanan poli(metil metakrilat (PMMA) ve poli(*tert*-butil akrilat) (PtBA) nin azido uç grubu ile norbornen-alkinin azid-alkin click reaksiyonu kullanılarak çeşitli makromoleküller yüksek verimde sentezlenir. Yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımı (PDI) aralığında aşı kopolimerleri elde etmek için bu

makromoleküller ROMP ile tetrahidrofuran (THF) içinde rutenyum katalizör  $(H_2IMes)(pyr)_2(Cl)_2RuCHPh$  kullanılarak oda sıcaklığında reaksiyona sokulur. Daha sonra, Fontaine ve diğerleri aynı yöntemi kullanmış, alkin fonksiyonlu oksanorbornan ile azido uçlu poli(etilen glikol) (PEG) reaksiyona sokarak sonuç ürün olarak  $\omega$ -oksanorbornenil PEG makromonomerlerini elde etmişlerdir [39]. Makromoleküllerin ROMP sonucu zincire aşılama metodu kullanılarak 3. kuşak Grubbs' katalizörü diklorometan içinde oda sıcaklığındaki reaksiyonu ile dar molekül ağırlığı dağılımı ve uygun molekül ağırlıklı poli(oksanorbornen)-*g*-PEG ürünü elde edilir. Ayrıca grubumuz ilk defa Diels Alder reaksiyonlarının [40-45] ROMP a dayalı fırça kopolimerlerin hazırlanması için etkili bağlama metodu olduğunu göstermiştir [46].

Diklorometan içinde 1. kuşak Grubbs' katalizörü kullanılarak oda sıcaklığındaki ROMP reaksiyonu ile  $\omega$ -antrasen uç gruplu makromonomer ile antrasen fonksiyonlu oksanorbornen monomeri ve oksanorbornenil PS ilk defa sentezlendi. Daha sonra maleimid uç gruplu polimerler olan PEG-MI, PMMA-MI, ve P*t*BA-MI aşırı kopolimerlerini elde etmek için 120 °C' de toluene içinde gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonu ile bağlandı.

Bu tezde, polioksanorbornen (poli(ONB)) iskeleti ve poli( $\epsilon$ -kaprolakton), PMMA ya da P*t*BA yan zincirleri; poli(ONB-*g*-PMMA)-*b*-poli(ONB-*g*-PCL) ve poli(ONB-*g*-P*t*BA)-*b*-poli(ONB-*g*-PCL) içeren AB blok fırça yapıları ile fırça kopolimerlerinin hazırlanmasında kullanılan ve etkili bir yol olan ardışık çift click reaksiyonları anlatıldı (Şekil 1.1).



**Şekil 1.1:** Fırça ve blok-fırça kopolimerlerinin hazırlanması için genel sentez yolu: ROMP reaksiyonunu takip eden azid-alkin ve Diels-Alder click reaksiyonları.





## 2. TEORİK KISIM

### 2.1 Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu

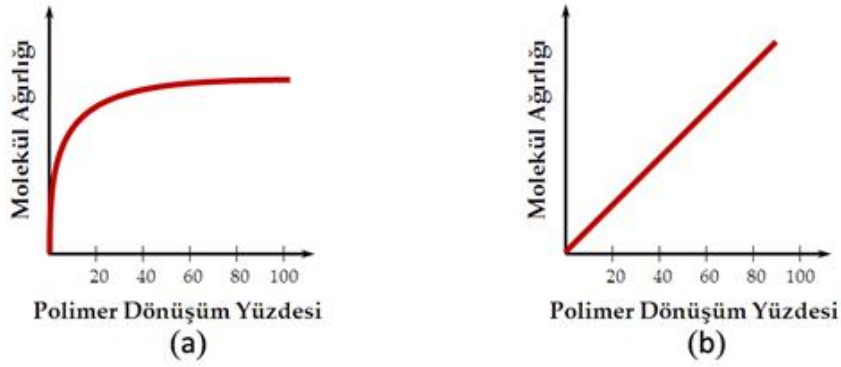
Yaşayan polimerizasyon reaksiyonları olarak da bilinen kontrollü radikal polimerizasyonu mekanizmaları, polimer zinciri molekülünün kontrollü büyümesini sağlayan ve istenilen molekül ağırlığı elde etmeye yarayan farklı polimerizasyon mekanizmalarından oluşur. Bir nevi katılma polimerizasyon mekanizmasına sahip olan yaşayan polimerizasyon reaksiyonlarında büyüyen polimer zincirinin sonlanma adımı ortadan kaldırılmıştır. Daha doğrusu, sonlanma ve başlama basamakları dış etmenlerle kontrollü bir şekilde yapılır. Bu sayede polimerin molekül ağırlığı ve polimer zincirlerinin zincir sonu grupları kontrol edilir. Zincir sonuna eklenebilecek farklı fonksiyonellikte gruplar ile polimerin fiziksel özellikleri uyumlaşabilir.

Sonlanma ve zincir transferi reaksiyonlarının olmadığı yaşayan polimerizasyon mekanizmalarında polimer zincirinin büyüme hızı (hemen hemen) sabittir ve reaksiyon sonunda elde edilen polimer moleküllerinin zincir büyüklükleri birbirine çok yakındır; yani monodisperse yakın molekül ağırlığı dağılımı vardır.

Kontrollü radikal polimerizasyonlarının yaşayan polimerizasyon olmaları için gerekli kurallar,

- bütün monomerler tükenene kadar polimerizasyon reaksiyonunun devam etmesi ve
- molekül ağırlığının polimer dönüşümü ile doğrusal bir bağıntı içinde olmasıdır.

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, genel olarak serbest radikal polimerizasyonunda polimer zincirleri ilk adımlarda hızla büyüdükleri halde (Şekil 2.1.a), kontrollü radikal polimerizasyonda polimer zincirlerinin büyümesi doğrusal bir yol izler (Şekil 2.1.b).



**Şekil 2.1:** Kontrollü radikal polimerizasyonun molekül ağırlığı-dönüşüm grafiği

Konrollü radikal polimerizasyonların avantajlarını,

- molekül ağırlığının polimer dönüşümüyle doğrusal bağıntı içinde olması, dolayısıyla istenilen molekül ağırlığının elde edilmesi,
- monodisperse yakın dar bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmesi,
- zincir sonunda fonksiyonel gruplara sahip polimerler elde edilmesi (*telekellik polimerler*),
- polimer moleküler mimari yapısının kontrol edilmesi (*blok kopolimerler*), olarak sayabiliriz.

Bu tür polimerizasyon reaksiyonların kullanımı özellikle blok kopolimerlerin sentezinde yaygındır. Reaksiyonun istenilen adımında farklı monomerler eklenerek di- ya da tri- blok kopolimerler elde edilebilir.

Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri;

- Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)
- Nitroksit ortamlı radikal polimerizasyonu (NMP)
- Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi polimerizasyonu (RAFT)

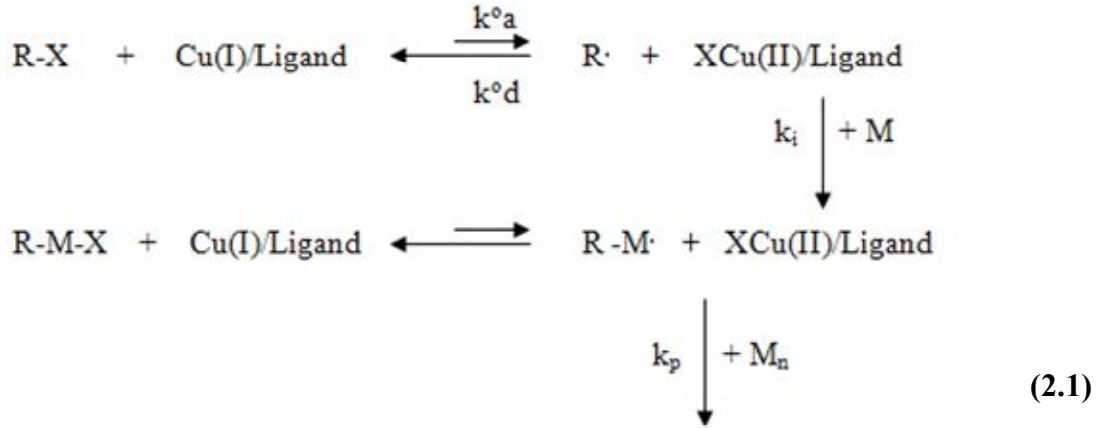
### 2.1.1 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

ATRP, başlatıcı olarak bir alkil halojenür (RX), katalizör olarak bakır (I) halojenür (CuX) ve amin ligantlarının kullanıldığı bir serbest radikal polimerizasyon tekniğidir. ATRP, stiren, akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitril ve diğer monomerlerin kontrollü/yaşayan polimerleşmesine başarıyla adapte edilebilmektedir. ATRP sisteminde alkil halojenürden geçiş metal kompleksine atom transferi ile oluşturulan radikalın monomere katılması ve daha sonra bu katılma ile oluşan yeni radikalın halojenürü geri alması prensibiyle oluşur. Her monomer eklenmesinde bu olay gerçekleşir. Her adımda serbest radikal halojenürü metalden kopardığı için ortamda

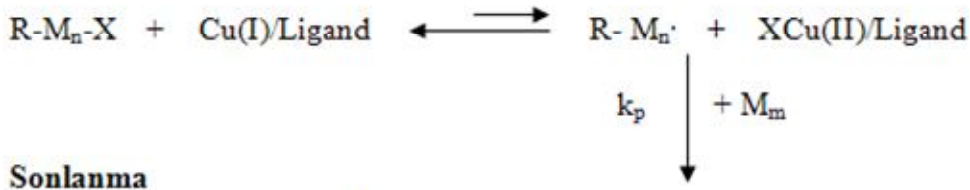
serbest radikal konsantrasyonu oldukça düşüktür ve bundan dolayı radikaller arasında sonlanma reaksiyonları azalır. ATRP yöntemi ile metakrilat, akrilat ve stiren gibi monomerlerin polimerizasyonu sonucunda istenilen molekül ağırlığı ve istenilen özelliklere sahip polimerler elde edilir [47,48].

ATRP'nin genel mekanizması (2.1)'de verilmiştir.

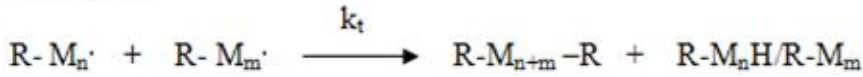
### Başlama



### Büyüme



### Sonlanma



#### 2.1.1.1 Monomerler

Çeşitli vinil monomerleri ATRP yöntemleri kullanılarak polimerleştirilebilir. Bunlara örnek olarak stiren, akrilat, metakrilat ve dienler verilebilir.

#### Stiren

Stiren genellikle halojen olarak brom kullanıldığında 110 °C, klor kullanıldığında ise 130 °C'de gerçekleştirilir. Başlatıcı olarak ise 1-fenil etil halojenürler kullanılır [49,50]. Ayrıca benzilik, alilik halojenürler, alfa bromo esterler ve çoklu halojene sahip alkanlar da kullanılabilir. Stirenin ATRP'si için çözücü kullanılabilir, fakat polar çözücüler halojen uç grubunun kararlılığını etkilediğinden polar olmayan çözücüler kullanılmalıdır.

## **Metil Metakrilat (MMA)**

Stirenin ATRP'sine benzer şekilde gerçekleşir. Stirenden farkı daha az Cu (I) kullanılması ve polimerizasyonun 90 °C'de gerçekleşmesidir. MMA'nın büyüme hızı stirenin büyüme hızından daha fazladır. MMA için en çok kullanılan başlatıcılar p-toluensülfonil klorür, 2-bromo-2-metil malonat ve alfa-bromo esterleridir. Molekül ağırlığı 100 ile 18,000 arasında değişen poli metil metakrilat hazırlanabilir.

## **Akrilonitril**

Akrilonitrilin ATRP'nunda çözücü kullanılması gerekir, çünkü poliakrilonitril kendi monomerinde çözülmez. Bu yüzden akrilonitril etilen karbonat çözeltisi içinde, polimer uç grubunun homologu olan başlatıcı alfa-halopropiyonitril ile katalizör olarak bakır (I) kullanılarak polimerleştirilir. 1000 ile 10000 arasında molekül ağırlığına sahip poliakrilonitril hazırlanabilir [51].

### **2.1.1.2 Başlatıcılar**

ATRP'de polimerizasyon hızı, R-X başlatıcı konsantrasyonuna göre birinci derecedendir. X halojen grup, hızlı ve seçici bir şekilde zincir ve geçiş metal kompleksi arasında göç etmelidir. Bu dönüşüm için brom ve klor en uygun halojenlerdir.

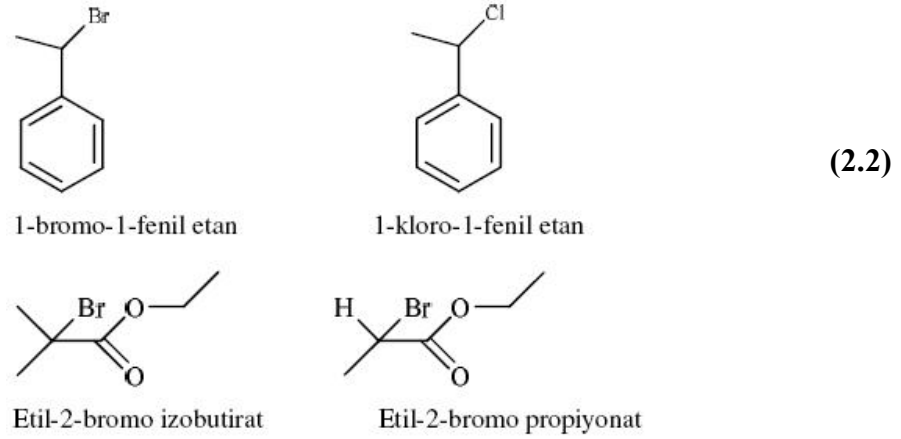
Alkil florürde C-F bağı atom transferinin olması için oldukça güçlü bir bağıdır. İyot ise iyi ayrılan olmasına rağmen yan reaksiyonlara neden olur [52]. Ayrıca iyot, akrilatların polimerizasyonunda iyi çalışmasına rağmen, stiren polimerizasyonunda HI heterolitik eliminasyonuna neden olur.

İyi bir başlatıcı seçimi için başlama hız sabitinin  $k_i$ ,  $K_o$ , çoğalma hız sabitine  $k_p$ ,  $K_{eq}$  oranı ele alınmalıdır. ( $k_i$ , başlatıcı radikalinin alkene katılma hız sabiti ve  $K_o$ , başlatıcı merkezlerin atom transfer denge sabiti i), Eğer  $k_i$ ,  $K_o$ ,  $k_p \cdot K_{eq}$ 'den küçük ise başlama aşaması polimerizasyon boyunca tamamlanamaz ve molekül ağırlığı ile molekül ağırlık dağılımı yüksek olur.

Başlatıcıdaki alkil grubunun yapısı, R, polimer uç grubu ile benzer yapıda olmalıdır. Örneğin 1-fenil etil türevleri polistiren zincir ucu ile, alfa-halopropiyonatlar akrilat ucu ile benzerdir. Genelde alfa-karbonunda aril, karbonil veya alkil grubu taşıyan alkil halojenürler ATRP başlatıcısı olarak kullanılabilirler.

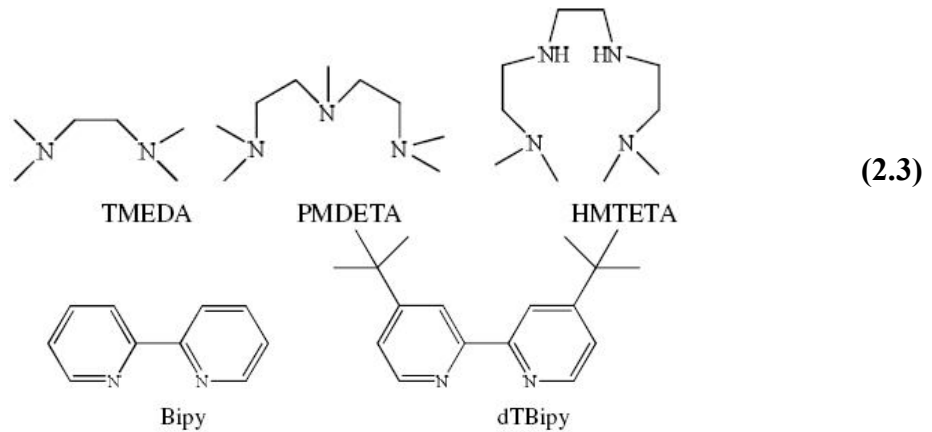
ATRP’de etkili başlama ve polimerizasyon kontrolü, başlama ve ilerleme basamaklarındaki dengenin pozisyonuna ve başlama aşamasında oluşan radikallerin reaktivitelerine bağlıdır. Bu yüzden kontrollü polimerizasyon için uygun bir alkil halojenür ve Cu(I) halojenür seçimi önemlidir. ATRP’de R-X/Cu-Y ( X, Y=Cl veya Br) arasındaki halojen değişiminin etkisi Matyjaszewski tarafından incelenmiştir, 90 °C’de MMA polimerizasyonun da alkil klorürü alkil bromüre tercih ettiğini görmüştür. Bunun nedeni, C-Cl bağının C-Br bağından çok daha güçlü olmasındandır. Etil-2-bromoizobutirat/CuCl ile etil-2-bromoizobutirat/CuBr başlatıcı/kataliz sistemleri karşılaştırıldığında birinci sistemde yüksek dönüşümde çok daha iyi  $M_w$  kontrolü sağlanmıştır.

ATRP’de kullanılan başlatıcılar monomer olarak stiren kullanıldığında 1-bromo-1-fenil etan veya 1-kloro-1-fenil etan; monomer olarak metil metakrilat kullanıldığında 2-bromo etilizobütirat veya 2-bromo etil propiyonatır (2.2).



### 2.1.1.3 Ligandlar ve geçiş metalleri

ATRP sistemlerinde kullanılan başlıca ligandlar (2.3);



Bakır ve primer aminler arasındaki koordinasyon kompleksleri, bakır-bipy komplekslerine göre daha düşük redoks potansiyeline sahip olduklarından, polimerizasyon hızını artırır ve daha iyi kontrol sağlar [53,54]. Bundan dolayı primer aminler bipy ve türevleri olan ligantların önemli alternatifleridir [55]. CuCl/PMDETA kompleks sistemi ile yüksek molekül ağırlıklı yıldız polimer ilk defa Gnanou, Y., Hızal G. [56] tarafından sentezlendi. PMDETA kullanıldığında Cu/Ligand oranı 1:1 bipy veya TMEDA kullanıldığında ise oran 1:2 olduğunda maksimum reaksiyon hızı ve polimerizasyon kontrolü sağlanır [54].

Ligandlar, katalizi çözerek ve  $M_t^n / M_t^{n+1}$ 'deki redoks potansiyelini elektronik olarak etkileyerek, ATRP'de önemli bir rol oynarlar. Sterik etkiler eşdeğer öneme sahiptir, çünkü atom transferi metalin koordinasyon yapısının genişlemesi ile ilerler [57].

ATRP katalizi seçerken veya dizayn ederken atom transfer dengesinin pozisyonu önemlidir. Atom transfer dengesinin yönü metal ve ligand yapısına bağlıdır. Genellikle elektron verici gruplara sahip ligandlar metalin yükseltgenme aşamasını kararlı kılar ve polimerizasyon hızlandırılır. Başarılı bir metakrilat, stiren, akrilat ve akrilonitrilin ATRP için denge sabiti  $10^{-6}$ - $10^{-10}$  arasında olmalıdır. Kontrollü/yaşayan polimerizasyon için yalnızca denge sabiti değil aynı zamanda dormant ve aktif merkezler arasındaki dönüşüm reaksiyonu da önemlidir. Deaktivasyon aşaması veya bakır (II) kompleksi ile polimerik radikal arasındaki reaksiyon çok hızlı olmalıdır ( $k_d=10^{7+1}M^{-1}s^{-1}$ ), tersi durumunda kontrollü polimerizasyon gerçekleşmez.

#### 2.1.1.4 Çözücü ve diğer reaktifler

ATRP genellikle kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir fakat çözücü de kullanılabilir. Polimerizasyon için aynı miktarda reaktant kullanılsa bile, çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonuna göre, her bir bileşenin konsantrasyonunun reaksiyon hızına olan etkisinden dolayı daha yavaştır.

Çözücü olarak benzen, p-dimetoksibenzen ve difeniller gibi polar olmayan çözücüler kullanıldığı gibi, etilen karbonat, propilen karbonat gibi polar çözücüler de kullanılmaktadır. Çözücü seçimi pek çok faktöre bağlıdır. İlk olarak, bazı çözücüler transfer sabitine bağlı olarak zincir transferine neden olur.

İkinci olarak katalizör sisteminin çözücü molekülleri ile çevrenmesi veya ligantın yer değiştirmesi gibi çözücü ile katalizör sistemleri arasındaki etkileşimler düşünülmelidir. Örneğin halojen olarak bromun kullanıldığı stirenin DMF veya

asetonitrildeki ATRP'ü daha yavaştır ve kütle veya polar olmayan çözücüdeki polimerizasyona göre moleköl ağırlığı kontrolünün daha az olduğu görölmüştür.

Üçüncü olarak polistiril halojen gibi polimer uçlu grupları birkaç çözücü içinde HX eliminasyonuna uğrayabilir veya solvatize olabilir [58].

#### **2.1.1.5 Sıcaklık ve tepkime süresi**

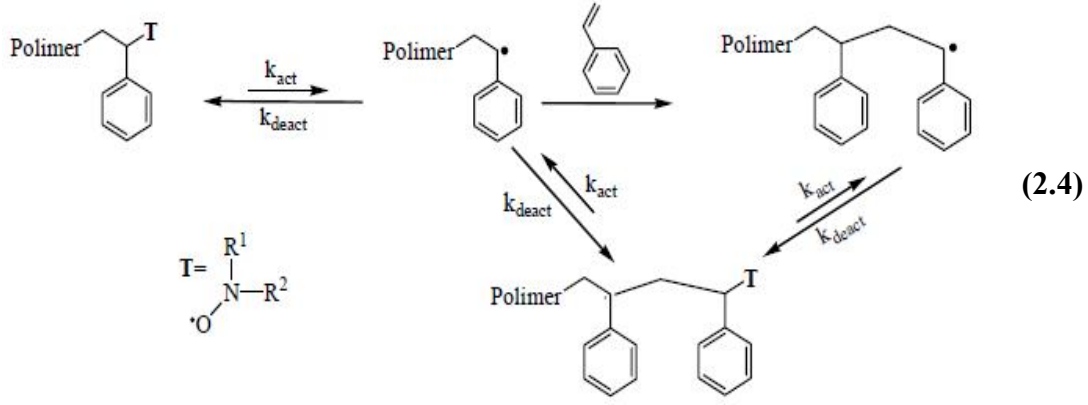
ATRP'de çoğalma ve atom transfer denge sabitlerinin her ikisi de sıcaklığın artması ile büyüdüğünden gözlenen polimerizasyon hızı yüksektir. Çoğalma aşamasındaki aktivasyon enerjisi birleşme ve bölüşme ile sonlanma aşamasındakinden oldukça yüksektir. Dolayısıyla  $k_p/k_t$  oranı daha yüksektir ve bu yüzden yüksek sıcaklıkta daha iyi polimerizasyon kontrolü sağlanır. Fakat yüksek sıcaklıkta zincir transferi ve yan reaksiyonların oluşumu daha hızlı olur. Bu yüzden her ATRP sistemi için monomer katalizör sistemi ve istenilen moleköl ağırlığı gibi etkenlere bağlı olarak uygun sıcaklık bulunmaktadır.

Reaksiyon süresinin etkisi de oldukça önemlidir. Yüksek dönüşümlerde çoğalma hızı monomer konsantrasyonuna bağlı olarak çok yavaştır.

#### **2.1.2 Nitroksit ortamlı radikal polimerizasyonu (NMP)**

Nitroksit Ortamlı Polimerizasyon (NMP) ismiyle de bilinen Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon reaksiyonu Eşleşme ile Tersinir Deaktivasyon mekanizmasını takip eden bir sentez yoludur.

Monomerlerin serbest radikal kullanılarak polimerleşmesi kolay ve uygulanabilir bir sentez yöntemi olarak kullanılsa da, serbest radikal polimerleşmesi polidispers moleköl dağılımı verdiği için moleküler ağırlık dağılımının önem kazandığı uygulamalarda kullanılamamaktadır. Anyonik ya da katyonik yaşıyan polimerleşme kullanılarak sentezlenen polimerler istenen moleköl ağırlığı ve dağılımında sonuçlar verseler bile sentezin başarılı olması için gereken koşulların zorluğu bu sentez mekanizmasının kullanımına kısıtlamalar getirmektedir. Serbest radikal polimerleşmesi çeşitli kararlı radikaller kullanılarak yaşıyan polimerleşmedeki gibi monodispers moleköl ağırlığına yakın sonuçlar verebilir. Bu sentez yöntemi akrilat ve stiren türevi monomerler için elverişlidir ve bu monomerlerden diblok ya da triblok kopolimerler elde edilebilir [59]. Denklem 2.4'de NMP mekanizması özetlenmektedir.

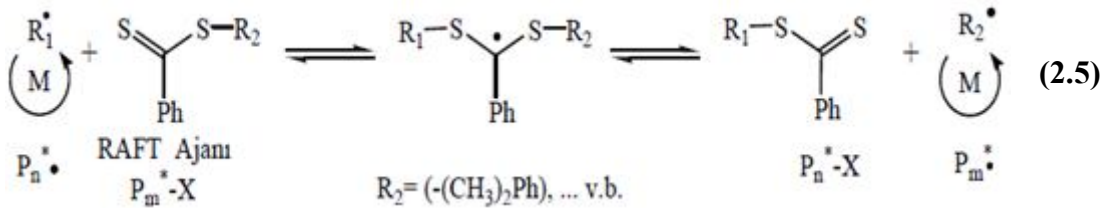


### 2.1.3 Tersinir katılma/ayrılma zincir transferi polimerizasyonu (RAFT)

Kontrollü radikal polimerizasyonuna bir diğer yaklaşım, radikal polimerizasyonuna transfer reaksiyonlarının uygulanmasıdır. Bu metotta bir polimer zincirinden diğerine bir radikal merkezin transferi yoluyla birimlere ayrılma ve eklenme (katılma) gerçekleşmektedir. Radikal transferi esnasında ara ürün ile monomerler arasında reaksiyon yoktur. Yüksek konsantrasyon da yapıya eklenenlerden dolayı çoğalma türleri aktif radikal konsantrasyonda bir artış göstermektedir. Sonuçta, sonlanma reaksiyonları önemli ölçüde azalmıştır. RAFT ajanı olarak genellikle trikarboniltril bileşikler, disülfürler veya diğer bileşiklerin (örneğin iyodinler) inert radikaller veren ürünleri kullanılır.

RAFT tekniği ile çeşitli monomerlerin blok kopolimerleri hazırlanabilir. RAFT polimerizasyonunun en önemli avantajı diğer kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerine göre vinil monomerlerinin geniş ölçüde polimerleşmesine olanak sağlamasıdır.

Polimerizasyonda çözücü etkisi azdır, emülsiyon, süspansiyon ve suda heterojen RAFT polimerizasyonunun diğer türlerine imkan sağlar. ATRP ile karşılaştırıldığında; yüksek molekül ağırlığına kolayca ulaşır. Sülfür içeren bileşiklerin hoş olmayan kokusu, RAFT tekniğinin en belirgin dezavantajıdır [60].





## 2.2 Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)

Halka açılma polimerizasyonu siklik monomerlerin polimerleşmesini ifade eden bir terimdir. Bu mekanizma ile tepkimeye giren ve polimer oluşturan halkasal monomerlere örnek olarak; halkalı eterler, halkalı esterler, halkalı asetaller, halkalı amitler, halkalı aminler ve siloksanlar verilebilir.

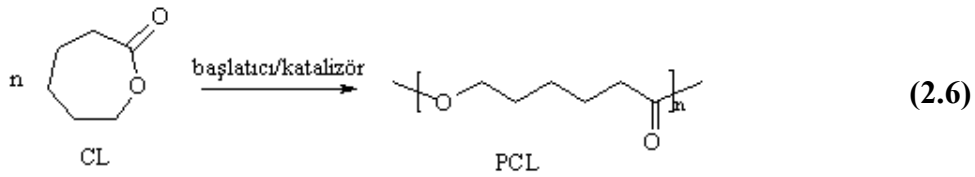
Bir halkalı monomerin polimerleşebilmesi termodinamik ve kinetik faktörlere bağlıdır. Polimerleşebilme için en önemli etkenlerden biri termodinamik faktördür ve bu faktör, halka monomerle doğrusal polimerin göreceli kararlılıklarının oranıdır. Polimer kararlı ise polimerizasyon görülür, monomer kararlı ise polimerizasyon görülmez. Bu faktör göz önüne alındığında, 6 üyeli halka monomerler (sikloheksan) haricindeki halkalı monomerlerin polimerleşmesi olasıdır. Bunun yanında, 3 (siklopropan) ve 4 (siklobütan) üyeli monomerler 8 üyeli halkalardan (siklooktan), 8 üyeli halkalarda 5 (siklopentan) ve 7 (sikloheptan) üyeli halkalardan daha yüksek polimerleşme isteğine sahiptirler. Bu sıralamayı etkileyen en önemli etmenler, halkayı oluşturan atomların birbirleriyle yaptığı açı ve atomların arasındaki açının oluşturduğu halkadaki gerginliktir. Ancak, her ne kadar termodinamik açıdan polimerizasyon tepkimesi olağan görünse bile, eğer halkanın açılması için kinetik bir reaksiyon mekanizması mümkün değilse polimerleşme olanaksızdır.

Laktam, lakton, siklik eter ve asetal gibi heterosiklik bileşiklerin halkasındaki heteroatomun (O, S, N) varlığı nükleofilik ya da elektrofilik başlatıcı atağını mümkün kılar ve hem termodinamik hem de kinetik faktörler olumlu olduğu için polimerleşme olasıdır [61].

### 2.2.1 Siklik esterlerin kontrollü halka açılma polimerizasyonu

Alifatik poliestерler, siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonu (ROP) ya da hidroksil-karboksilik asitlerin polikondenzasyonu ile sentezlenebilirler. Polikondenzasyon tekniği ile son grupların zayıf kontrol edilmesinden dolayı düşük molekül ağırlıklı poliestерler ( $M_n < 30.000$ ) elde edilir [62]. Bunun aksine ROP ile kısa sürede yüksek molekül ağırlıklı alifatik poliestерler hazırlanabilir. Glikolit, laktik ve  $\epsilon$ -kaprolakton içeren siklik esterlerin ROP yöntemi kullanılarak yüksek molekül ağırlıklı alifatik poliestерlerin elde edildiğine dair birçok araştırma vardır [63].

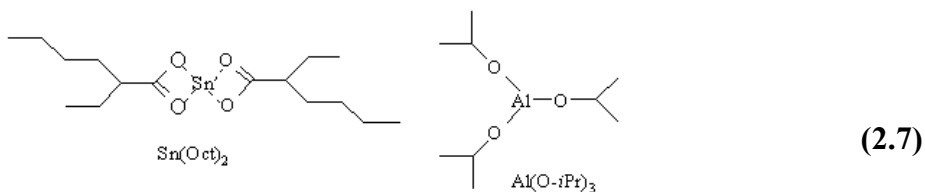
Halka açılma polimerizasyonu ya kütle polimerizasyonu ya da çözelti, emülsiyon veya dispersiyon polimerizasyonu olarak gerçekleşir. Pratikte, laktonların ve laktiklerin halka açılma polimerizasyonunun uygun koşullarda devam edebilmesi ve kontrollü özelliklere sahip polimerlerin sentezlenebilmesi için uygun katalizör gerekir (2.6). Kleine ve diğerlerinin 1950'deki öncü çalışmasından beri metal bazlı katalitik sistemler siklik esterlerin polimerizasyonu için büyük ilgi odağı olmuştur ve birçok çalışma bu tür koordinasyon polimerizasyon mekanizmasını aydınlatmak için yürütülmektedir. Metal merkezinin ve çevresindeki ligandların doğadaki çeşitliliğinden dolayı başlatıcılar çok farklı yapıda hazırlanabilir [64, 65, 67, 68].



ROP mekanizması olarak koordinasyon-araya girme mekanizmasının yanı sıra, anyonik, nükleofilik ya da katyonik destekleyicilere dayanan alternatif yöntemler uygulanabilir [69, 70].

### 2.2.1.1 Katalizörler

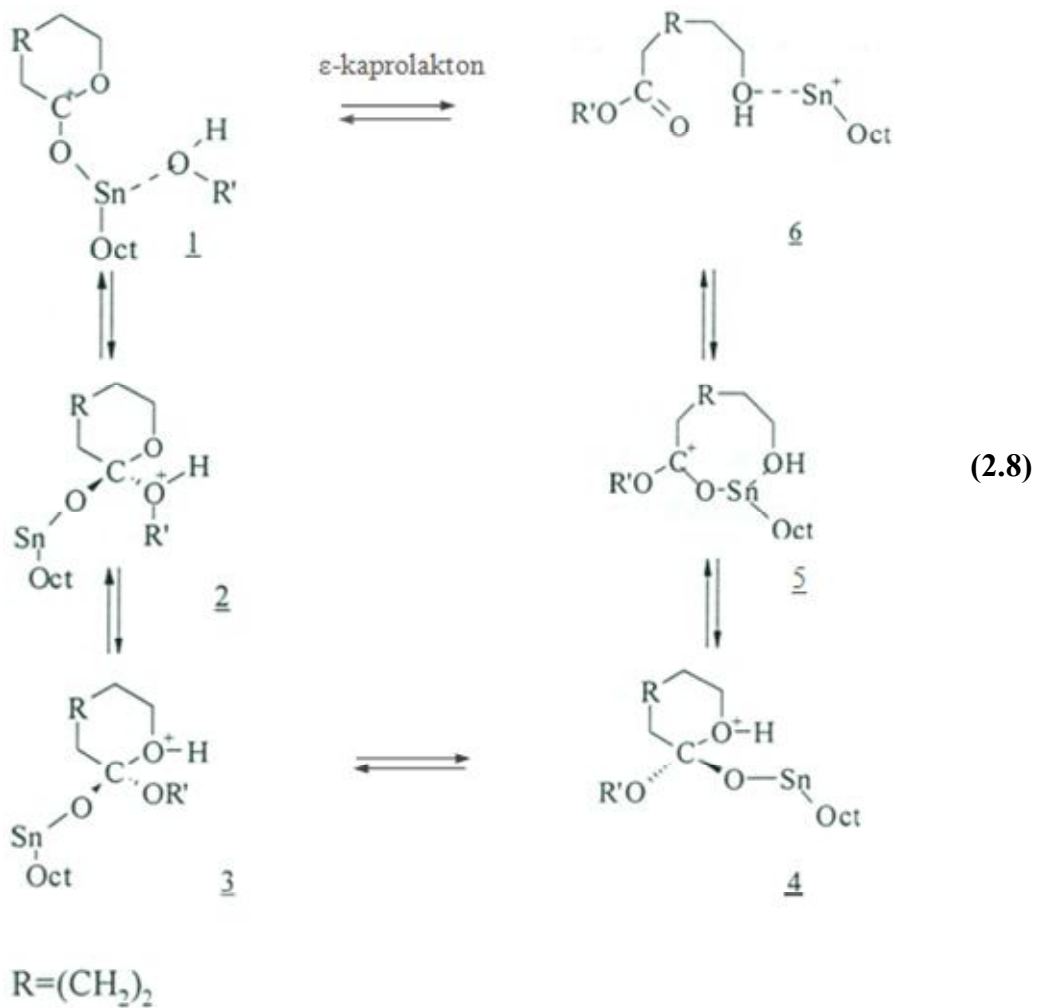
Metal alkoksit ve metal karboksilat gibi organometalik bileşenlerin büyük çoğunluğu başlatıcı ya da katalizör olarak etkin polimer sentezi yapabilmek için kullanılır [65]. Kovalent metal alkoksitler boş p ve d orbitalleri ile anyonik ya da katyonik başlatıcı olarak değil koordinasyon başlatıcısı olarak reaksiyon verir [71]. Polilaktonların ve polilaktiklerin endüstriyel olarak üretilmesinde en yaygın kullanılan kompleks  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  dir. Bu kompleks ticari olarak kolay elde edilebilir, genel organik çözücülerde ve erimiş monomerlerde çözünebilir. Alkol varlığında yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilmesinde çok etkindir [72]. Siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonu için bir diğer katalizör olan alüminyum alkoksitler verimli katalizörlerdir. En genel örneği olan, alüminyum (III) izopropoksit,  $\text{Al}(\text{O-iPr})_3$ , mekanik çalışmalarda çok yaygın olarak kullanılır. Buna rağmen  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  den aktifliği daha azdır [73].



### 2.2.2 $\epsilon$ -Kaprolakton'un (CL) halka açılma polimerizasyonu

Yüksek molekül ağırlıklı PCL sentezleyebilmek için bazı organometalik bileşik türevlerinin katalizör veya başlatıcı olarak kullanılmasıyla yapılan halka açılması polimerizasyonuna (ROP) olan ilgi artmaktadır [74].

Metal halojenürler, oksitler ve karboksilatlar ROP da Lewis asidi gibi davranırlar. Su ve alkol gibi hidroksil grubu içeren bileşikler tarafından başlatılırlar. Polimerizasyonun ekleme mekanizması boyunca ilerlediği kabul edilir. Stannous 2-etil hekzanoat bilinen Stannous Oktanoat  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  katalizörünün kullanıldığı  $\epsilon$ -kaprolaktonun ROP reaksiyonu gösterilmiştir (2.8).



Hidroksil grubu içeren  $\text{R}'\text{OH}$  bileşiğinin lakton/ $\text{Sn}^+(\text{Oct})_2$  kompleksi ile reaksiyona girmesiyle kompleks karbona nükleofilik atak yapar ve böylece polimerizasyon başlar (yapı 1 ve 2). Koordinasyon kompleksi 6'nın şekil almasından sonra, tekrar  $\epsilon$ -kaprolakton içeren yeni koordinasyon türü meydana gelir. Burada R' büyüyen polimer zinciridir. Katalizör büyüyen zincirin sonuna bağlı değildir (yapı 6).

Böylelikle bu yapılar bir zincirden fazlasını aktive edebilir. Sonuç olarak, ortama polimerizasyon derecesi, direkt olarak monomer katalizör mol oranı tarafından kontrol edilemez [75]. Moleküler ağırlık monomer/başlatıcı mol oranı kullanılarak tahmin edilebilir ve molekül ağırlığı dağılımı dardır. Monomer eriği içerisinde katalizin iyi çözünebilmesi çok önemlidir. Düşük konsantrasyon kullanıldığında Sn(Oct)<sub>2</sub> yüksek molekül ağırlıklı PCL ürünleri verir.

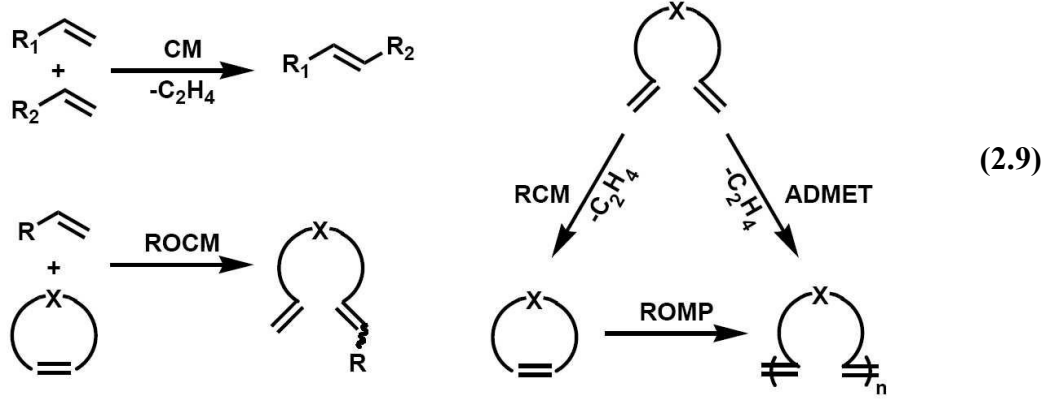
- Uygun enerjili serbest *p-,d-,f* orbitalleri içeren metal alkoksitleri (Mg-, Sn-, Ti-, Fe-, Al-, Zn- alkoksitleri) başlatıcı olarak kullanılır, iki basamaklı "Koordinasyon-Araya Girme" mekanizması kabul görmüştür. Siklik monomerin asil-oksijen bağı ve iletici türlerin metal-oksijen bağlarının kırılmasıyla yürüyen bir mekanizmaya sahiptir. Lakton kompleksinin iletici türlere atak yapmasıyla reaksiyon ilerler.

Bunlar arasında alüminyum alkoksitlerin halka açılması polimerizasyonunu ilerlettiği kanıtlanmıştır. Aynı zamanda bu polimerizasyon reaksiyonlarının ileri derecede yaşayan karakterde olduğu ve yan transesterifikasyon reaksiyonlarının, transfer ve sonlanma reaksiyonlarının meydana gelişinin kısıtlandığı da gösterilmiştir. Kricheldorf birçok farklı metal alkoksitleriyle çalışmıştır ve incelenen metal alkoksitlerinin aktif kovalent bağlarının intramoleküler transesterifikasyon reaksiyonlarının oluşumunu gerçekleştirebilecek kadar reaktif olduğunu ortaya koymuştur. Yan ürün olarak meydana gelen siklik oligomerler transesterifikasyon reaksiyonları neticesinde oluşan kuyruk ısırması (back-biting) olarak bilinen reaksiyonlarla olur.

### **2.3 Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP)**

Metal katalizörlü C-C bağ oluşum reaksiyonları organik ve polimer kimyasında önemli bir araç haline gelmiştir. Olefin metatez reaksiyonları C-C bağ oluşum reaksiyonlarının önemli bir örneğidir. 4 çeşit reaksiyondan tipinden bahsedilebilir (2.9).

- Çapraz Metatez (CM)
- Halka Kapama Metatez (RCM)
- Asiklik Dien Metatez (ADMET)
- Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP)



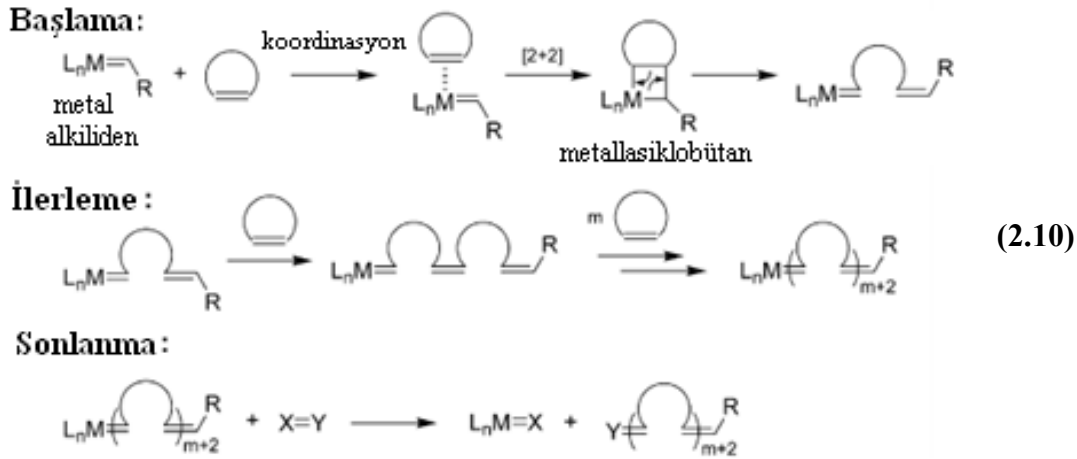
2005 yılında Chauvin, Grubbs ve Schrock metatez için geliştirdikleri katalizörlerden dolayı Nobel Ödülü kazanmışlardır. Bu tür reaksiyonlara ait katalizörler ilk defa 1900 başlarında Shrock'un molibden temelli katalizörleri bulmasıyla başlamıştır. Fakat neme hassas ve fonksiyonlu gruplara düşük tolerans göstermesi dezavantaj olarak görülebilir. Grubbs ise 1900'lerin ortalarında bir dizi alkiliden rutenyum katalizörleri geliştirmiştir. Bunlar fonksiyonlu alkenlere yüksek tolerans göstermiştir. 1900'lerin sonlarında ise Hermann N-heterosiklik karben ligandı içeren yeni tip rutenyum katalizör geliştirmiştir. Bundan sonra ise Grubbs ve Nolan Fonsin ve N-heterosiklik karben ligandı içeren rutenyum katalizörleri bulmuşlardır. Bu tip katalizörler ise yüksek aktivite, kararlılık ve fonksiyonlu alkenlere yüksek tolerans gösterme özelliklerine sahiptirler [76-81].

### 2.3.1 Halka açılma metatez polimerizasyon mekanizması

Halka açılma metatez polimerizasyonu siklik olefinlerden doğrudsl makromoleküler yapıdaki bileşiklerin kısa sürede elde edilme imkanı veren polimerizasyon türüdür. Bu polimerizasyonda olefin metatez için gerekli iki olefinden biri monomer diğeri ise katalizördür. Monomer olarak bir siklik olefin ve katalizör olarak metal alkilidin kullanılır.

Metal-Karben kompleksi oluşumundan sonra, [2+2] siklokatalıma formları yüksek oranda metalsiklobütan ara ürünü oluşturur. Ara üründeki halka açılarak yeni bir metal alkiliden oluşur. Halka büyüme işlemi tüm monomerler bitene kadar ilerleme basamağı boyunca devam eder. Daha sonra yaşanan ROMP reaksiyonu özel ajanlar eklenerek sonlandırılır.

Chauvin 1971'de ROMP için genel mekanizmayı açıklamıştır [82]. Reaksiyon, siklik olefine geçiş metal alkilidenin bağlanması ile başlar (2.10).



Metal-aracılı ROMP reaksiyonlarının üç önemli özelliği vardır. Birincisi, büyüyen polimer zincirleri üzerindeki dağılmış metal merkezleri metallasiklobütan ya da metal alkiliden formu içerir. Bu farklılık geçiş metale, bunlara bağlı ligandlara ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. İkincisi, çoğu olefin metatez reaksiyonları gibi ROMP reaksiyonları genellikle tersinirdir. Üçüncüsü, çoğu ROMP reaksiyonları tersinir olmasına rağmen, denge-kontrollüdür. Ayrıca polimerizasyonun termodinamik özelliği göz önüne alınarak denge pozisyonu (monomer vs. polimer) tahmin edilebilir. Diğer halka açılma polimerizasyonlarında olduğu gibi entropik penaltıyla dengelenen siklik olefine (halka gerilimi) bağlı gerilimin açığa çıkması ile reaksiyon monomerden polimere dönüşür. ROMP da kullanılan en genel monomerler siklobütan, siklopenten, cis-siklookten ve norbornen gibi gerilim derecesine (45 kcal/mol) sahip olan siklik olefinlerdir. Genel olarak, başarılı bir ROMP reaksiyonu için en uygun koşullar, halka geriliminin entalpiyi artırmasıyla beraber mümkün olan en düşük sıcaklıkta, en yüksek monomer konsantrasyonu kullanarak sağlanır [82].

### 2.3.2 ROMP için uygun katalizörler

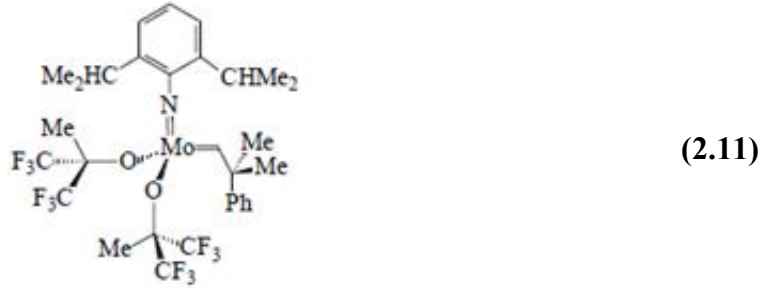
Grubbs ve Schrock' un araştırmaları iyi tanımlanmış geçiş metal alkilidenlerin gelişmesini sağlamıştır. Geçiş metal alkilidenler, özellikle geçiş metal tuzları, alkol ve tin alkilidenlerin karışımlarından oluşan başlatıcıların veya başlatıcı sistemlerinin hızla önüne geçti [83].

#### *Schrock-tipi başlatıcılar*

Yüksek oksidasyon basamaklı molibdenyum alkilidenlerinin sentezi ilk olarak 1990' da Schrock ve ekibi tarafından yayınlandı (2.11). Bu ve benzer tungsten sistemleri Schrock katalizleri olarak adlandırılır. Bu sistemin genel formülü;

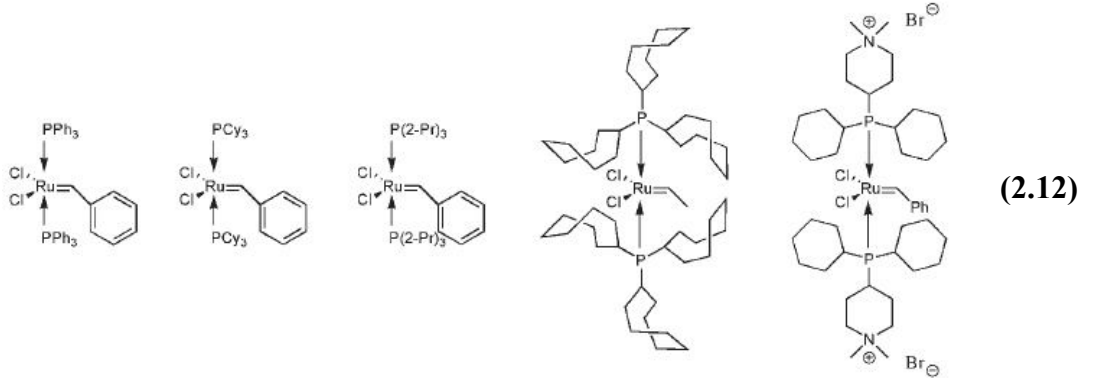
$M(\text{NAr}')(\text{OR}')_2(\text{CHR})_2\text{L}$ ,  $M = \text{Mo, W}$ ;  $\text{Ar}' =$  fenil veya fenil grubu;  $\text{R} =$  etil, fenil, trimetilsilil,  $\text{CMe}_2\text{Ph}$  ya da t-butil;  $\text{R}' = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{CF}_3, \text{CMe}(\text{CF}_3)_2, \text{C}(\text{CF}_3)_2$ , aril,  $\text{L} =$  trialkilfosfin ve tetrahidrofuran ( THF ) [83].

Schrock tipi katalizörler çok aktiftir ve halka açılma metatez polimerizasyonu sırasında fonksiyonel gruplara karşı toleranslıdır [84]. İlk kiral molibdenyum karben katalizörü 1993 yılında ortaya çıkmıştır. Daha sonra Schrock ve Hoveyda katalizörleri olarak adlandırılan daha aktif kiral molibdenyum karben kataliz sistemlerini Schrock ve Hoveyda geliştirmiştir [85].

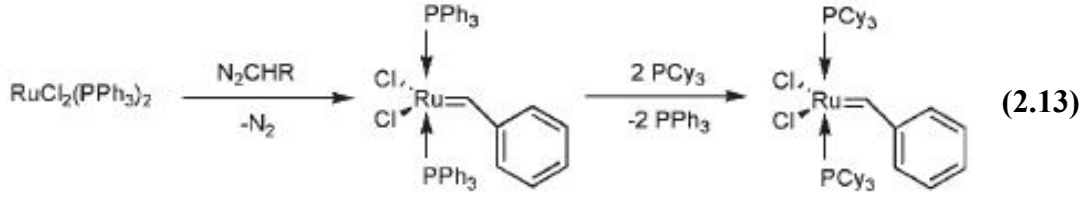


### **Grubbs-tipi başlatıcılar**

Rutenyum alkiliden sentezini ilk defa 1992'de tanımlamıştır. Bu yüzden benzene ya da metilen klorür içinde 2,2-difenilsiklopropen ile  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$  reaksiyonundan rutenyum karben kompleksi  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}=\text{CPh}_2)$  elde edilir.  $k_i/k_p < 1$  ( $k_p =$  polimerizasyon hız sabiti,  $k_i =$  başlatıcı hız sabiti) oranından dolayı, bu bileşiğin norbornan (NBE) ve norbornan gruplarının polimerizasyonunda etkili bir başlatıcı olduğu bulunmuştur. Diğer siklik olefinler için Bis(trifenilfosfin)-türevinin bisiklo [3.2.0]hept-6-en ya da trans-siklo-okten gibi norbornandan daha düşük olan aktivitesi başarılı bir şekilde fosfin değişimi ile artırılır. Fosfin değişimi trisikloheksilfosfin ve tri-(2-propil)fosfin gibi bileşiklerle gerçekleştirilir (2.12) [83].



2,2-difenilsiklopropenin sentezlenmeden, rutenyum alkiliden sentezlenmesinin diğer bir yolunu Schwab ve Grubbs bulmuştur. Bu sentez  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  ile diazoalkanın reaksiyonu sonucu oluşur (2.13) [83].



Bu reaksiyon sonucu oluşan bileşiklerin genel formülü  $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(\text{CHPh})$ , ( $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{Cy}_3$ )- şeklindedir. Günümüzde yüksek verimde elde edilen 1. kuşak Grubbs katalizörleri olarak bilinir [83].

Ru- bazlı katalizörler diğer geçiş metal bazlı katalizörlerle karşılaştırıldığında ayrıcalıklı fonksiyonel grup toleranslarına sahiptir (Çizelge 2.1).

**Çizelge 2.1:** Geçiş metal bazlı ROMP katalizörlerinin önceki ve sonraki fonksiyonel grup toleransı.

Reaktivite	Ti/Ta	W	Mo	Ru
↑	asitler	asitler	asitler	<b>olefinler</b>
	alkoller	alkoller	alkoller	asitler
	aldehitler	aldehitler	aldehitler	alkoller
	ketonlar	ketonlar	<b>olefinler</b>	aldehitler
	esterler/amitler	<b>olefinler</b>	ketonlar	ketonlar
	<b>olefinler</b>	esterler/amitler	esterler/amitler	esterler/amitler

ROMP için tanımlanmış ilk homojen Ru kompleksi  $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$  şeklindedir [86].

Bu katalizörün geniş bir fonksiyonel grup toleransına sahip olmasına ve norbornan ve siklobüten monomerlerinin yaşayan ROMP reaksiyonlarına aracılık etmesine rağmen diğer olefinlerin katalitik aktiviteleri azalır. Katalitik aktiviteleri arttırmak için büyük ve elektronca zengin fosfin ligandları ile yer değiştirilir. Fosfin içeren katalizörler, su ve alkol gibi fonksiyonel gruplara karşı tolerans aralığı geniştir. Fakat fosfin içeren katalizör ile norbornanın ROMP reaksiyonu kontrollü değildir. Başlama ve ilerleme basamağı arasındaki farklı reaksiyon hızları nedeniyle katalizör istenilen polimeri elde edemez. Bunun yanında zincir transfer reaksiyonları geniş bir şekilde PDI aralığında polimer verir ( $\text{PDI} > 2$ ) [87].

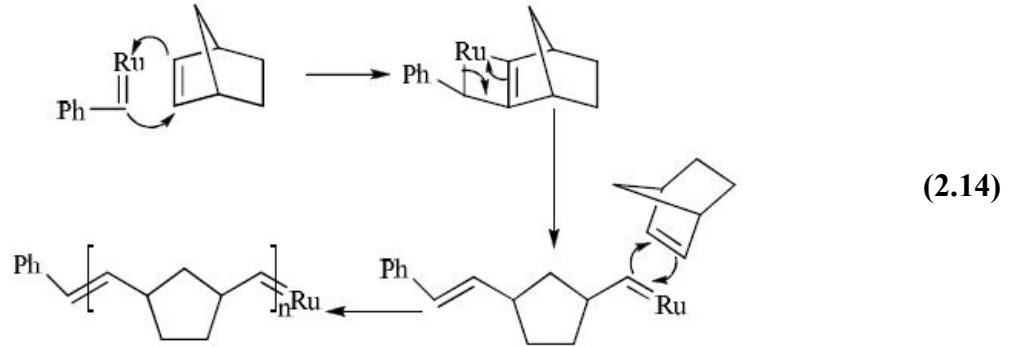


### 2.3.3 Norbornen: ROMP monomeri

En genel ROMP polimerleri norbornen tipi monomerlerden türetilir. Norbornen yapısı fonksiyonel grupların polimerlerdeki çeşitliliğini belirtmek için kullanılır [88]. Yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve iyi ısıl kararlılığı gibi önemli özellikleri polinorbornen iskeleti ile ilişkilidir. Tek dezavantajı hava ile temasında çabuk okside olmasıdır bu da hidrojenasyonla engellenebilir.

Ayrıca serbest radikal polimerizasyonu gibi diğer ticari polimerizasyon teknikleri karşılaştırıldığında ROMP-norbornen sistemi çok daha üstündür. Radikal polimerizasyonunun en büyük problemlerinden biri zincir transferi ve sonlandırma işleminden dolayı molekül ağırlığı kontrolüdür. Kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonu nitroksit ortamlı radikal polimerizasyonu ve atom transfer radikal polimerizasyonu ile sağlanır [89]. Fakat bu yaşayan polimerizasyonların genellikle tamamlanması için uzun reaksiyon süresi gerekir. Molekül ağırlığı kontrolü yaşayan iyonik polimerizasyonlar da başarılı olunabilir.

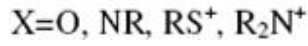
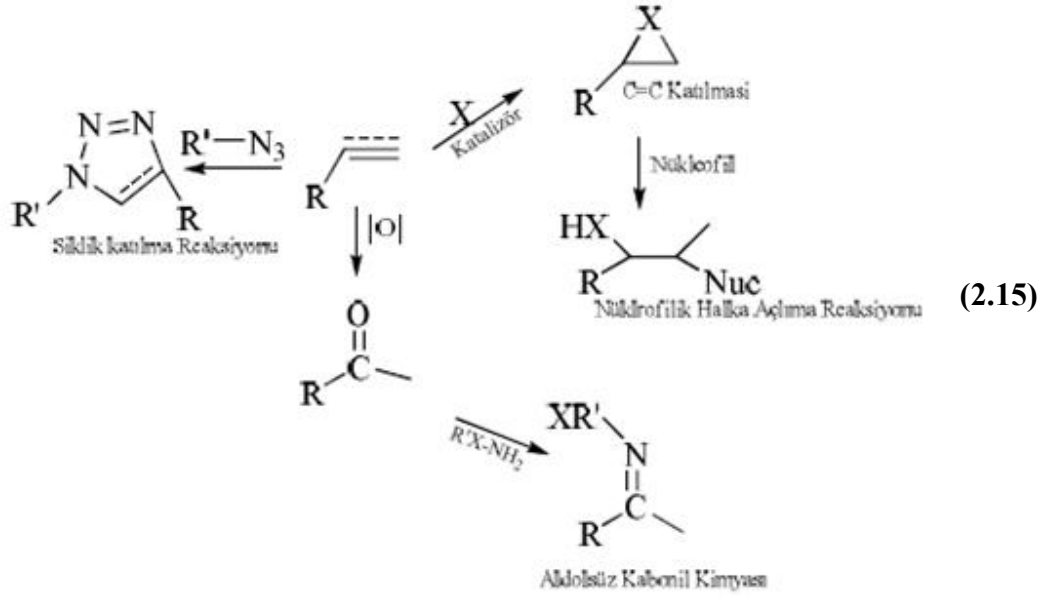
Aşağıda Rutenyum bazlı katalizör ile bir norbornen siklik olefininin ROMP reaksiyonunun mekanizması gösterilmiştir (2.14).



### 2.4 Click Kimyası

Click kimyası 2001 yılında Sharpless tarafından ortaya atılan ve moleküllerin birbirlerine seçici ve hızlı bir şekilde bağlanmasını ve yüksek miktarda ürün elde edilmesini sağlayan reaksiyonları ifade eder [90]. Click kimyasında reaksiyon için gereklilikleri karşılamak zor olsa da, birçok click prosesi keşfedildi (2.15).

- Nükleofilik halka açılma reaksiyonu
- Aldolsüz karbonil kimyası
- Karbon karbon çoklu bağına katılmalar
- Siklik katılma reaksiyonları



Tüm bu reaksiyonlar içinde Cu(I) katalizli olan azidlerin alkinlere 1-3 dipolar siklo katılması click kimyasının en önemli reaksiyonu haline gelmiştir [91]. Başlıca sebepleri:

- Seçicilik
- Güvenilirlik
- Biyoyumluluk

Ilımlı koşullarda gerçekleşir, etkilidir, koruma grubu gerektirmez ve çoğu zaman saflaştırmaya gerek yoktur [92,93]. Click reaksiyonu 1,2,3 triazol vermek üzere azide terminal alkin arasında gerçekleşen reaksiyondur. Rolf Huisgen bu reaksiyonu ilk bulan kişidir. Huisgen reaksiyonu olarak da bilinen bu reaksiyon click kimyasının özü olarak da bilinir. Yüksek seçiciliğinden yararlanılarak polimerleri veya küçük molekülleri birbirlerine bağlamak için kullanılmaları yaygındır.

Click reaksiyonunun kullanıldığı bazı alanlar:

- Biyokonjugasyon
- Polimer ve madde kimyası
- İlaç Kimyası

Bu reaksiyonlarda bakır (I) katalizörleri kullanılır. Reaksiyon çeşitli çözücülerde yürütülebilir veya suyun alkol, DMSO, DMF, *t*BuOH and aseton gibi karışımları ile de yürütülebilir.

Yukarıda anlatılan avantajlarından dolayı Cu (I) katalizli Huisgen Click reaksiyonu ve Diels Alder reaksiyonu farklı biçim ve dizilişteki polimerlerin hazırlanışında giderek artan bir öneme sahiptirler [94-101].

#### 2.4.1 Diels-Alder reaksiyonu

Diels Alder reaksiyonları ilk olarak Otto Diels ve Kurt Alder tarafından 1928 yılında siklopentadienin benzokinonla reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Diels Alder reaksiyonu genel olarak 4+2 siklo katılma reaksiyonudur (2.16). Reaksiyonda dienofil (dien=seven) ve konjuge bir dien ( $4\pi$  elektron sistemi) arasındadır.

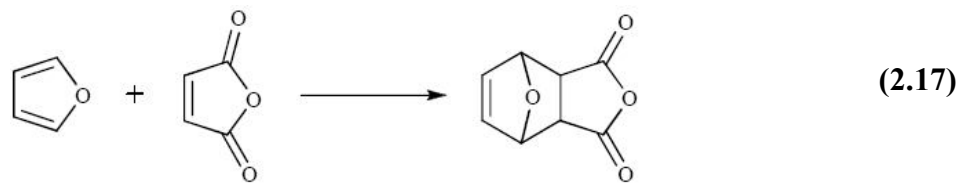
Reaksiyon sonunda iki tane  $\sigma$  ve bir tane yeni  $\pi$  bağı oluşur.  $\sigma$  bağları  $\pi$  bağlarından genelde daha kuvvetli olduğundan dolayı reaksiyon enerjisi bakımından desteklenir, fakat çoğu DA reaksiyonu tersinirdir [102]. Katılma ürünü olarak bir ikili bağı olan altı üyeli halkalı bir yapı oluşur. Reaksiyon ısı verilerek geri soğutucu ortamında yapılır.

Diels Alder reaksiyonuna en basit örnek 1,3-butadien ve etilen arasında oluşan reaksiyondur. Bu reaksiyon butadien ve maleik anhidrit arasındaki reaksiyondan çok daha yavaş bir şekilde gerçekleşir ve aynı zamanda reaksiyonun gerçekleşmesi için basınç gerekir.



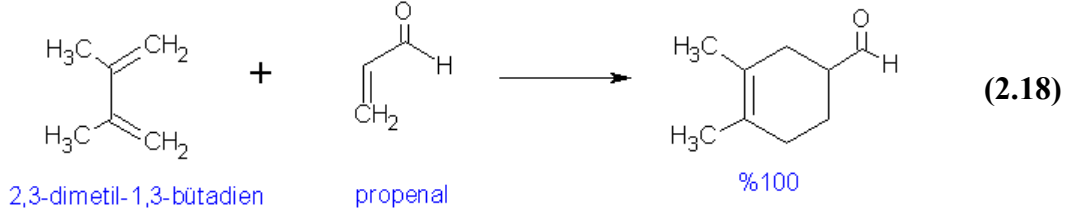
##### 2.4.1.1 Diels-Alder reaksiyonunu destekleyen etkenler

Diels Alder reaksiyonlarında dienofildeki elektron çekici ve diendeki elektron verici grupların varlığı reaksiyonu hızlandırır. Ayrıca sıcaklık, basınç veya Lewis asitlerinin kullanımı da reaksiyonu hızlandırır. Bu reaksiyona örnek olarak furan ile maleik anhidrit arasındaki reaksiyonu gösterilebilir (2.17).



Maleik anhidrit, ikili bağı bitişik karbon atomları üzerinde elektron çeken iki karbonil grubuna sahip, çok güçlü bir dienofildir.

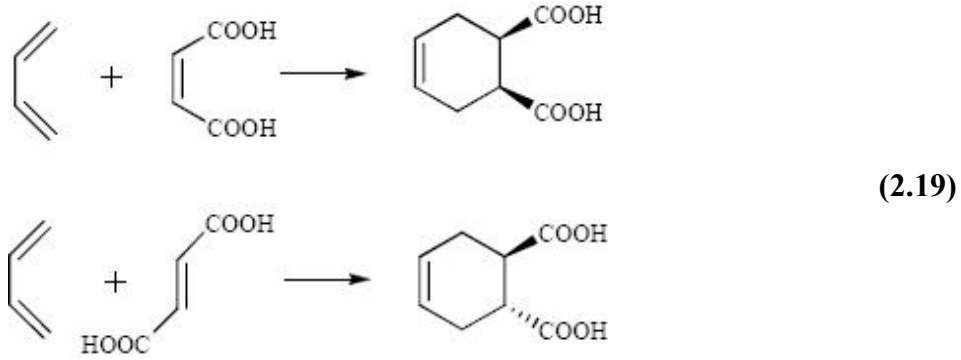
Diendeki elektron veren grupların yardımcı etkisi de gösterilebilir. Örneğin 2,3-dimetil-1,3-butadien, Diels Alder tepkimesinde 1,3-butadien yaklaşık beş kat daha fazla etkindir. 2,3-dimetil-1,3-butadien, propenal ile sadece 30 °C'da tepkimeye girdiğinde ürün kantitatif verimle elde edilir (2.18).



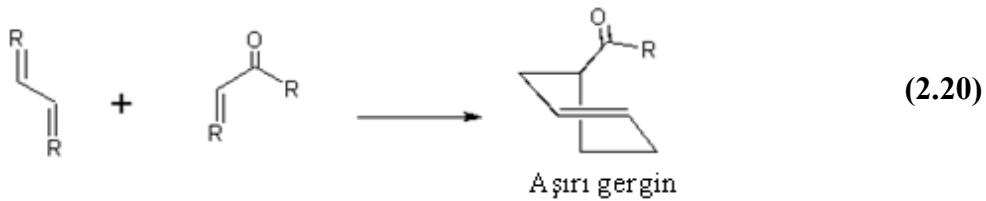
Araştırmalar dienofil ve diendeki elektron çekici ve elektron verici grupların yerlerinin, katılma ürünlerinin verimlerini azaltmaksızın tersine çevirebileceğini göstermektedir. Yani, elektron çekici gruplar içeren dienofillerin kolaylıkla tepkimeye gireceği bulunmuştur.

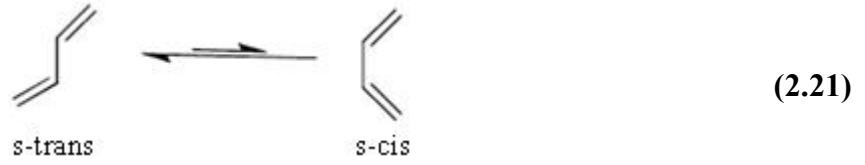
#### 2.4.1.2 Diels-Alder reaksiyonlarının stereokimyası

1- Diels Alder reaksiyonu oldukça stereoözgüdür. Diels Alder reaksiyonları sin katılma yapar ve dienofilin konfigürasyonu üründe korunur. Yeni dien ve dienofil birbirlerine paralel taraflardan yaklaşır (2.19).



2- Diels Alder reaksiyonlarında dien molekülü trans değil cis formunda olması gerekir, çünkü trans yapı 6 üyeli halkanın oluşumu için sterik olarak uygun değildir. Cis konformasyonunda tutulan ikili bağ içeren halkalı dienler Diels Alder reaksiyonunda oldukça etkindirler (2.20) [103,104].



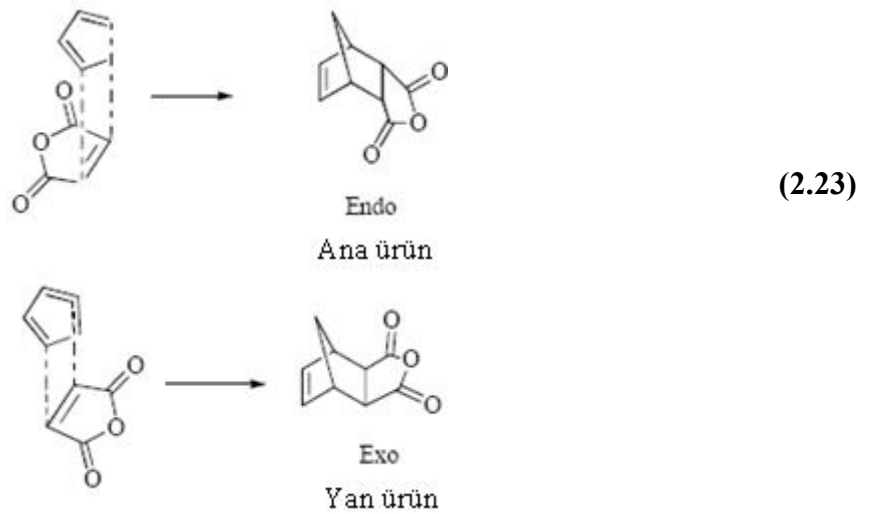


3- Diels Alder reaksiyonu kinetik kontrollü olduğunda, ekso üründen çok endo ürünü oluşturacak yönde yürür. Dien siklik yapıda olduğunda stereoseçicilik gözlenir. Endo ve ekso [2,2,1] heptan gibi köprülü halkaların stereokimyasını belirlemek için kullanılan terimlerdir. Referans nokta en uzun köprüdür. En uzun köprüye zıt tarafta olan ekso, aynı tarafta olan endo olarak adlandırılır (2.22).



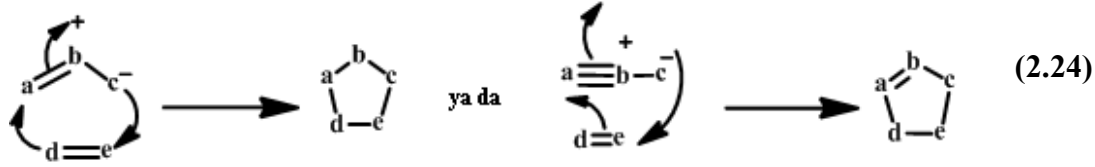
Stereokimyasal olarak endo ürünün tercih edilmesinin, dienofilin doymamış gruplarının  $\pi$  elektronları (LUMO) ile diende gelişen ikili bağın  $\pi$  elektronları (HOMO) arasındaki etkileşimden kaynaklandığı görülmektedir.

Uygun orbital etkileşimlerinden dolayı endo ürün için geçiş durumu daha düşük enerjilidir bu yüzden Diels-Alder tepkimelerinde endo şekli tercih edilir. Ekso şekli termodinamik üründür, çünkü sterik etkileşimler ekso ürününde daha azdır. Bundan dolayı ekso ürün daha karardır, fakat daha yavaş oluştuğu için ana ürün değildir [105]. Maleik anhidrit ve siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunda endo ve ekso ürün oluşumu 2.23'de gösterilmiştir.



### 2.4.2 Bakır (I) katalizli azid-alkin siklo katılması (CuAAC)

[4 $\pi$ +2 $\pi$ ] siklo katılmalara uygun Diels-Alder reaksiyonlarına benzer olan 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonları (1,3-DPCA) olarak bilinen büyük bir reaksiyon sınıfı vardır [106,107]. 1,3 DPCA reaksiyonları şekildeki gibidir (2.24). Reaksiyondaki a-b-c 1,3 dipol ve d-e dipolarofil olarak adlandırılır.

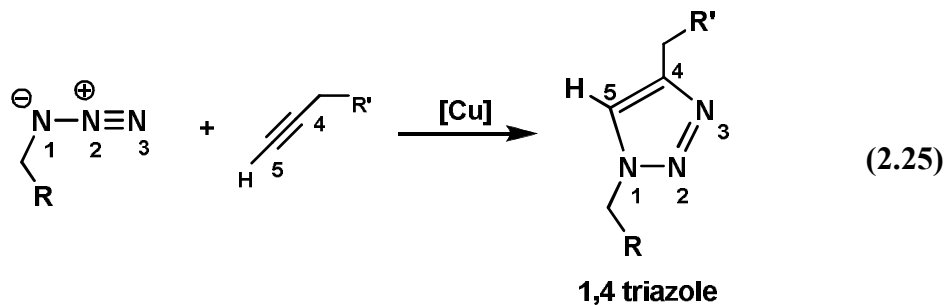


Triazol ürünü veren alkin ve azidlerin Huisgen 1,3-dipolar siklo katılması click reaksiyonun ilk örneklerindedir [108]. Günümüzde, azid ve alkinlerin ya da nitrillerin arasındaki 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonları blok kopolimer yapıdan kompleks makromoleküler yapıya geçişi sağlayarak makromoleküler kimyaya uygulanmaktadır [109].

Sharpless ve çalışma arkadaşları click kimyası kriterlerini karşılayan birkaç reaksiyon tanımlamıştır. 1,2,3-triazolleri oluşturan azid ve alkinlerin Huisgen 1,3-dipolar siklo katılmasının bakır (I) katalizli varyasyonları buna en iyi örnektir [110]. Bu reaksiyonun yüksek verimli ve ılımlı koşullarda gerçekleşmesi ve fonksiyonel gruplara karşı tolerans aralığının geniş olması nedeniyle çeşitli polimer topolojileri sentezinde ve polimer modifikasyonlarında kullanılması çok uygundur ve pratiktir [111]. Ayrıca 1,2,3-triazol formu kimyasal olarak çok kararlıdır [112].

Son yıllarda triazol formu reaksiyonları ön plana çıkmıştır ve azid-alkinlerin arasındaki 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonları için yeni koşullar geliştirilmiştir [113]. 1,2,3-triazol formu yan reaksiyonsuz yüksek etkinlikli reaksiyondur ve genellikle click reaksiyonu olarak adlandırılır [114].

Bakır (I) katalizli reaksiyon dizisi, regiospesifik olarak azid ve terminal asetilenleri birleştirerek yalnızca 1,4- disübstitüsyon 1,2,3 triazolleri oluşturur (2.25).



Sonuç olarak, Cu (I) kullanılmasıyla verimli ve regiospesifik olarak ılımlı koşullar altında terminal alkinleri ve azidleri birleştirerek 1,4-disübstitüsyon 1,2,3 triazollerin elde edilmesi büyük bir keşiftir. Diğer taraftan Fokin ve Sharpless sadece katalizörün Cu (I) yerine Ru (II) kullanılması halinde terminal alkinlerden 1,5- disübstitüsyon 1,2,3 triazollerin elde edilebileceğini kanıtlamıştır [112].

## 2.5 Polimer Topolojisi

Üstün özellikler gösteren ileri polimerik malzemeler büyük ilgi görmektedir. Farklı fiziksel ve mekanik özellikleri bir arada bulunduran blok ve aşırı kopolimerler en çok rağbet gören ileri malzemeler arasındadır. Çeşitli makromoleküler yapılar sahip olmaları bu polimerlere ileri teknoloji uygulamaları için gereken özgün özellikler kazandırmıştır [115].

Polimerler içerdiği monomer cinsine göre homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere iki grupta incelenir. Homopolimerler; tek bir cins monomerin, kopolimerler; iki veya daha fazla cinsten monomerlerin polimerizasyonundan oluşurlar. Kopolimerler tekrarlayan birimlerin zincir boyunca düzenlenişine göre; blok kopolimerler, aşırı kopolimerler, miseller, dallanmış polimerler, fırça tipi kopolimerler olarak sınıflandırılırlar.

### 2.5.1 Blok kopolimerler

Kimyasal yapısı farklı iki monomer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin oluşturduğu iki bloklu kopolimerde, zincirin bir bölümünü A kopolimeri bir bölümünü B kopolimeri oluşturur. Bu iki bloklu bir kopolimerdir.



Kopolimer zincirini önce A, sonra B, daha sonra tekrar A monomer zinciri oluşturuyorsa bu tip kopolimerler üç bloklu kopolimerdir. Benzer işlemlerle blok sayısı artırılabilir.



Blok kopolimerlerin çoğunun fiziksel özellikleri diğer kopolimer türlerinin tersine kendisini oluşturan monomerlerin özellikleri arasındadır.

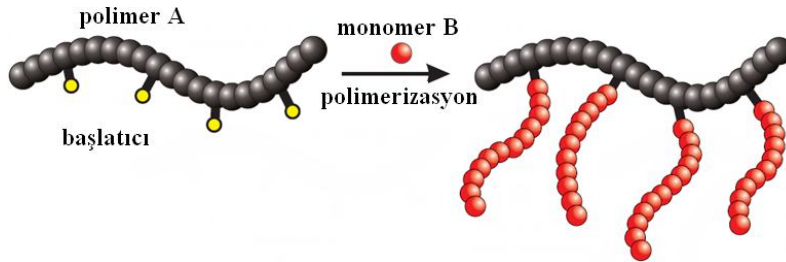
## 2.5.2 Aşı kopolimerler

Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirlerine bağlanmaları sonucu oluşur. Bağlanma noktalarına aşılama noktaları denir. Kopolimerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliği arasındadır.

Aşı kopolimerler blok kopolimerlerin tüm özelliklerine sahiptirler ve sentezlenmeleri daha kolaydır. Bununla birlikte kopolimerin dallanmış yapısı erime viskozitesinin azalmasına sebep olur. Bu polimer materyallerin prosesi için çok büyük avantaj sağlar. Rastgele dallanmış aşı kopolimerler 3 sentez metodu ile hazırlanabilir: zincirden aşılama “grafting from”, makromonomer aşılama “grafting through” ya da zincire aşılama “grafting onto”.

### 2.5.2.1 “Grafting from” metodu

Zincirden aşılama tekniğinde polimer zinciri fonksiyonlanmış aktif bölgeden büyür. Bu bölge başlatıcı görevini üstlenir. Bu aktif bölgelerdeki polimerizasyonunda polimerik aşı formu aşı kopolimere dönüşür. Bu yolla yüksek yoğunluklu fırça tipi graft kopolimer elde edilebilir. [116].



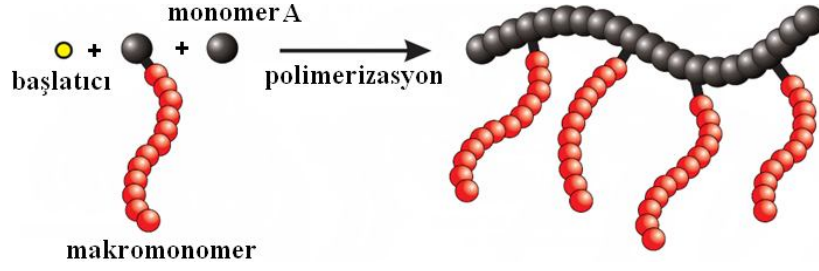
Şekil 2.2: “grafting-from” metodu ile aşı kopolimer sentezinin gösterimi

### 2.5.2.2 “Grafting through” metodu

Makromonomere aşılama yönteminde önceden fonksiyonlandırılmış makromonomerler aşı kopolimeri elde etmek için polimerize edilir (Şekil 2.3). Makromonomerler genel olarak polimerizasyona uygun son grup taşıyan polimerik ya da oligomerik zincirlerdir. Aşılar makromonomer zincir segmentlerinin birleşmesidir ve polimer iskeleti *in situ* formundadır. Bu yolla, çeşitli kontrollü polimerizasyon teknikleri kullanılarak aşı kopolimerleri sentezlenebilir.

Makromonomer aşılama tekniğinin dezavantajı, yüksek verimli bir zincirle, yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirinin uç grup tepkimesi çoğunlukla zordur ve bu durum aşı yoğunluğunu çoğu zaman azaltır [116].

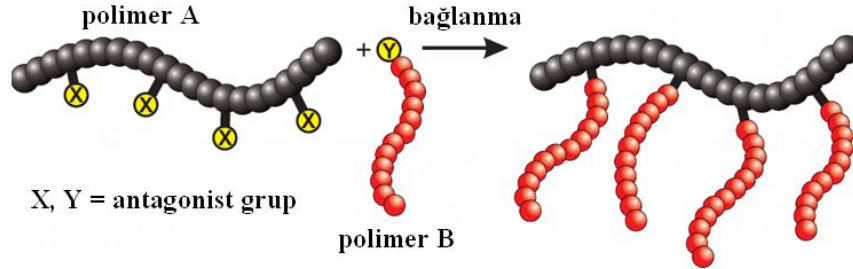




Şekil 2.3: “grafting-through” metodu ile aşırı kopolimer sentezinin gösterimi

### 2.5.2.3 “Grafting onto” metodu

Zincire aşılama metodunda iskelet ve kollar polimerizasyon yöntemleri ile ayrı ayrı hazırlanır. Yaşayan kısımlar ile reaksiyona girecek olan fonksiyonel gruplar polimer zinciri boyunca dağılmıştır. Uygun deneysel koşullar altında iskelet ve yaşayan dallanmalar bağlanma reaksiyonu ile aşırı kopolimerlerin oluşumu sağlanır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: “grafting-onto” metodu ile aşırı kopolimer sentezinin gösterimi

Anyonik polimerizasyon mekanizması ile molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı ve iskelet ve dalların kimyasal birleşimi kontrol edilir.

### 2.5.3 Fırça tipi kopolimerler

Aşırı kopolimerler daha yüksek aşırı yoğunluğunda elde edildiklerinde polimer fırça tipi aşırı kopolimerler olarak adlandırılırlar. Fırça tipi kopolimerler bir yüzey veya ara yüzeye birer birer bağlanan polimer zincirlerinin bir araya gelmesiyle oluşurlar. Bu yapı sonucunda, fırça polimer pH, sıcaklık, çözücü kalitesindeki değişimler gibi çevresel uyarılara toplu olarak tepki verir [117]. Bu özellik nanometrik düzeyde fonksiyonel araçların üretimine altyapı oluşturmaktadır [118].

ATRP tekniği iyi tanımlanmış çok bileşenli (multicomponent) polimer yapıları için yeni bir yol sunmaktadır. ATRP yöntem ile sadece yıldız, gradient, amfifilik, blok ve

graft kopolimerlerin sentezi değil aynı zamanda fırça tipi kopolimerlerin geniş aralığı sentezlenebilmektedir [119].

Fırça tipi aşı kopolimerler klasik olarak blok kopolimerlerden veya zincirde açıkta kalan fonksiyonel bloklara uçtan aşılanmış polimerlerden hazırlanır. Fırça tipi graft kopolimerler düz, kolloidal, düz olmayan (çarpık) zincirlerden aşılanarak elde edildiği gibi bir polimer omurgasının tekrar eden her bir biriminden aşılanarak da elde edilebilir.

Bu malzemelerin özellikleri, ana (DP<sub>n</sub>) ve yan (DP<sub>sc</sub>) zincirlerin polimerizasyon derecelerine, aşı yoğunluğuna, ana zincir topolojisine ve kimyasal bileşimine bağlı olarak değişir [120].

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasallar

Metil metakrilat (MMA, 99 %, Aldrich), *ter*-bütil akrilat (*t*BA, 99 %, Aldrich) bazik alümina kolonundan geçirilip vakum altında CaH<sub>2</sub> üzerinden destillenerek kullanıldı. ε-Kaprolakton (ε-CL, 99 %, Aldrich) kullanılmadan önce vakum altında CaH<sub>2</sub> üzerinden destilasyonu yapıldı. *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamin (PMDETA, 99 %, Aldrich) NaOH üzerinden destillenerek kullanıldı. *N,N'*-disikloheksilkarbodiimid (DCC, 99 %, Aldrich), 4-dimetilaminopiridin (DMAP, 99 %, Acros), propargil alkol (99 %, Aldrich), Grubbs katalizörü (Aldrich), CuCl (99.9 %, Aldrich), CuBr (99.9 %, Aldrich) alındığı gibi kullanıldı. Tetrahidrofuran (THF, 99.8 % J.T.Baker) kurutulup benzofenon-metalik Na üzerinden destillenerek kullanıldı. Diklormetan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Teknik) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinden destillenerek kullanıldı. Hekzan (Merch), Toluen (Merch), Etilasetat (Merch), DMF (% 99, Aldrich) HPLC kalitesinde şişeden kullanıldı.

#### 3.2 Kullanılan Cihazlar

Sayıcı ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>) ve molekül ağırlığı dağılımı indeksi (PDI) (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) Agilent 1100 Modeli Jel Geçirgenlik Kromatografi (GPC) cihazında ölçüldü. Cihaz; isokratik pompa, RI dedektörü, UV-Vis dedektörü ve dört adet Waters Styragel kolondan (HR 5E, HR 4E, HR 3 ve HR 2) oluşmaktadır. Ölçümler THF (taşıyıcı faz) içinde 30 °C'de (dedektör sıcaklığı) 0.3 mL/dk akış hızı ile yapıldı. Molekül ağırlıkları ve PDI değerleri, PS standartları ve PL (polymer laboratory) Caliber yazılımı kullanılarak hesaplandı. 2. GPC sistemi olarak Viscotek TDA 302 GPC Cihazı (TD-GPC) (Agilent 1200 modeli) kullanıldı. Cihaz üç farklı detektörden (RI dedektörü, iki farklı açılı lazer saçılma dedektörü (DLS) ( $\lambda = 670 \text{ nm}$ , 90° ve 7°), viskozimetrik dedektör), isokratik pompa ve 4 adet Waters Styragel kolondan (guard, HR 5E, HR 4, HR 3, ve HR 2) oluşmaktadır. Polimerlerin mutlak molekül

ağırlıklarının ( $M_{w,TDGPC}$ ) hesaplamaları 35 °C'de elüent olarak kullanılan THF in 0.5 mL/dk akış hızı ile yapıldı. Bu cihaz PS standardı ile kalibre edildi ( $M_n = 115.000$ ,  $M_w/M_n = 1.02$ ,  $[\eta] = 0.519$  dL/g 35°C'de THF içinde,  $dn/dc = 0.185$  mL/g).  $dn/dc$  ölçümü için 4 farklı konsantrasyonda numuneler hazırlanıp 3'lü dedektör sistemi içeren TDGPC ye enjekte edilir. Konsantrasyona karşı RI alanı grafiğinden eğim hesaplatılarak  $dn/dc$  belirlendi.  $^1H$  NMR spektrumu Bruker  $^1H$ -NMR AC 250 spektrometresi (250 MHz) ile  $CDCl_3$  çözücüsü içinde alındı. Perkin Elmer Spektrum One B modeli FT-IR spektrometresi kullanılarak FT-IR analizleri yapıldı. UV spektrumları Shimadzu UV-1601 modeli UV-Vis spektrofotometresi ( $CH_2Cl_2$  içinde) kullanılarak alındı.

### 3.3 Başlatıcı ve Uç Grup Fonksiyoniteli Polimerlerin Sentezi

4,10-dioksatrişiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-dion (1), 4-(2-hidroksietil)-10-oksa-4-azatrişiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-dion (2), 2-bromo-2-metil propiyonik asit 2-(3,5-diokso-10-oksa-4-azatrişiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-4-il) etil ester (3) ve süksinik asit mono-antrasen-9-ilmetil-ester (4) yayımlanan prosedürlere göre hazırlandı [138-140].

#### 3.3.1 4,10-dioksatrişiklo[5.2.1.0]dec-8-en-3,5-dion sentezi (1)

Maleik anhidrit (60.0 g, 0.6 mol), 150 mL toluen içerisine alınarak 80 °C' ye ısıtılarak karıştırıldı. Karışıma furan (66.8 mL, 0.9 mol) ilave edildi. Reaksiyon 6 saat boyunca karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Beyaz kristaller halinde çöktü ve ürün filtre edildi. Sonrasında 2×30 mL petrol eteri ve 50 mL dietil eter ile yıkandı. Verim: 80.2 g (80%).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) 6.57 (s, 2H,  $CH=CH$ , köprü protonlar), 5.45 (s, 2H,  $-CHO$ , köprübaşı protonlar), 3.17 (s, 2H,  $CH-CH$ , köprü protonlar).

#### 3.3.2 4-(2-hidroksietil)-10-oksa-4-azatrişiklo[5.2.1.0]dec-8-en-3,5-dion sentezi (2)

1 (10.0 g, 60.0 mmol), metanol (150 mL) içinde karıştırılarak 0 °C'ye soğutuldu. Etanolamin çözeltisi (3.6 mL, 60 mmol) 30 mL metanol içerisinde damlatma hunisi ile 10 dakikada reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5 dk 0 °C'da sonra 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldı ve 6 saat refluks edildi. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra evaporatörde çözücüsü uçuruldu. 150 mL  $CH_2Cl_2$  içerisinde çözüldü ve 3 × 100 mL su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz alınarak  $Na_2SO_4$  ile kurutulup süzüldü. Çözücü fazlası uçuruldu ve elde edilen katı madde

etilasetat (EtOAc) ile flash kromatografiden geçirilerek saf olarak beyaz renkli madde elde edildi. Verim: 4.9 g (40%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 6.51 (s, 2H, CH=CH, köprü protonlar), 5.26 (s, 2H, -CHO, köprübaşı protonlar), 3.74-3.68 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 2.88 (s, 2H, CH-CH, köprü protonlar).

### 3.3.3 2-bromo-2-metil-propiyonik asit 2-(3,5-Diokso-10-oksa-4-azatrisiklo [5.2.1.0] dec-8-en-4-il) etil ester sentezi (3)

250 mL lik balona **2** (2.0 g, 9.55 mmol) ve Et<sub>3</sub>N (1.44 mL, 10.54 mmol) 100 mL THF içerisine ilave edildi. Karışım 0 °C'ye soğutuldu ve 2-bromo isobutiril bromür (2.34 g, 10.0 mmol) 25 mL THF içinde çözülüp damla damla (30 dk) eklendi. Beyaz süspanse çözelti 0 °C'da 3 saat daha sonra oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı. Amonyum tuzu süzöldükten sonra çözücü evaporatörde uçuruldu. Elde edilen açık sarı renkli katı Etilasetat/hekzan (1:4) çözücü sistemi ile silikajel kolondan geçirilerek saf olarak beyaz renkli katı **3** alındı. Verim: 1.86 g (55%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 6.49 (s, 2H, CH=CH, köprü protonlar), 5.24 (s, 2H, -CHO, köprübaşı protonlar), 4.31 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC=O), 3.79 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC=O), 2.85 (s, 2H, CH-CH, köprü protonlar), 1.87 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Br).

### 3.3.4 Süksinik asit mono-antrasen-9-ilmetil-ester sentezi (4)

9-Antrasen metanol (4.16 g, 20 mmol) 150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde çözüldü. Reaksiyon karışımına Et<sub>3</sub>N (14 ml, 100 mmol), DMAP (2.44 g, 20 mmol) ve süksinik anhidrit (8 g, 80 mmol) ilave edildi. Karışım alüminyum folyaya sarılarak oda sıcaklığında gece boyu karıştırıldı. Daha sonra buzlu su (150 mL) içine döküldü ve ayırma hunisine konulmadan önce 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldı. Organik faz 1 M HCl (150 mL) ile ve sulu faz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra çözücüsü uçulup yeşil renkli katı madde **4** elde edildi. Verim: 5.85 g (95%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 8.50 (s, 1H, antrasenin ArH), 8.32 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, antrasenin ArH), 8.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, antrasenin ArH), 7.60-7.45 (m, 4H, antrasenin ArH), 6.18 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-antrasen), 2.69-2.62 (m, 4H, C=OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=OOH).

### 3.3.5 α-Furan korumalı maleimid uç grubu taşıyan PMMA sentezi (PMMA-MI)

25 mL'lik bir Schlenk tüpüne MMA (5.00 mL, 46.7 mmol), PMDETA (0.196 mL, 0.940 mmol), CuCl (0.093 g, 0.94 mmol), toluen (5 mL), ve **3** (0.336 g, 0.940 mmol) konur ve reaksiyon karışımı donma-pompa-erime (FPT) döngüsü ile 3 kez degas

edilip argondan geçirildi. Tüp önceden belirlenen süre boyunca 40 °C’de yağ banyosu içinde bekletildi. Süre sonunda polimerizasyon karışımı THF ile seyreltip nötral alümina kolondan geçirilip katalizörden arındırıldı ve heksanda çöktürüldü. Polimer 24 saat boyunca 40 °C’ lik vakum etüvünde kurutuldu. ( $[M]_0/[I]_0 = 50$ ,  $[I]:[CuCl]:[PMDETA] = 1:1:1$ , dönüş. (%) = 30,  $M_{n,teo} = 1850$ ,  $M_{n,NMR} = 2950$ ,  $M_{n,GPC} = 2850$ ,  $M_w/M_n = 1.24$ , (RI detektör, göreceli PMMA standartları). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 6.5 (s, 2H, vinil protonları), 5.3 (s, 2H, CHCH=CHCH, köprübaşı protonları), 4.1 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC=O), 4.0–3.2 (m, PMMA OCH<sub>3</sub> ve NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC=O), 2.9 (s, 2H, CH<sub>2</sub>NC=OCH-CH, köprü protonları), 2.5– 0.5 (m, CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> PMMA protonları).

### 3.3.6 α-Furan korumalı maleimid uç grubu taşıyan PtBA sentezi (PtBA-MI)

25 mL’lik bir Schlenk tüpüne tBA (10.0 mL, 68.3 mmol), PMDETA (0.142 mL, 0.680 mmol), CuBr (0.098 g, 0.68 mmol), etilen karbonat (0.88 g) ve başlatıcı 3 (0.024 g, 0.68 mmol) kondu. Reaksiyon karışımı FPT döngüsü ile 3 kez degas edilerek argondan geçirildi. Tüp 50 °C’deki yağ banyosuna yerleştirilip ve bu sıcaklıkta belirli bir süre karıştırıldı. Karışım THF ile seyreltilerek öncelikle nötral alumina kolondan geçirilerek metal kompleksten uzaklaştırılır ve çözücü fazlası uçuruldu. Soğuk metanol-su karışımı (80/20; v/v) içerisinde çöktürüldü. Dekante edildikten sonra elde edilen polimer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile çözüldü ve su ile ekstrakte edildi. Su fazı tekrar CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi ve toplanan organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Son olarak süzülüp çözücüsü uçurulduktan sonra saf MI-PtBA elde edildi. Polimer 40 °C’daki vakum etüvünde 1 gün süre ile kurutuldu.  $[M]_0/[I]_0 = 100$ ;  $[I]_0:[CuBr]:[PMDETA] = 1:1:1$ ; dönüş. (%) = 11.  $M_{n,teo} = 1850$ ,  $M_{n,NMR} = 2300$ ,  $M_{n,GPC} = 2050$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ , (RI detektör, göreceli PMMA standartları). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 6.5 (s, 2H, vinil protonları), 5.2 (s, 2H, CHCH=CHCH, köprübaşı protonları), 4.3–4.0 (bs, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC=O ve CHBr PtBA son grup), 3.7 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC=O), 2.9 (s, 2H, CH<sub>2</sub>NC=OCH-CH, köprü protonları), 2.2 (bs, PtBA CH protonu ), 2.0–1.0 (m, CH<sub>2</sub> ve PtBA CH<sub>3</sub> protonları).

### 3.3.7 Alkin uç grubu taşıyan PCL sentezi (PCL-alkin)

Alkin uç grubu taşıyan poli(ε-kaprolakton), ROP yöntemi ile elde edildi. Alevle kurutulup nemden arındırılmış ve argon sistemine takılı manyetik karıştırıcısı bulunan Schlenk tüpüne degas edilmiş ε-kaprolakton monomeri (ε-CL) (10.0 mL,

0.047 mol), tin(II)-2-etilhekzanoat ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) katalizörü (2.17 mL, 0.063 mmol) ve propargil alkol (0.18 mL, 3.14 mmol) başlatıcısı reaktöre kondu. Reaksiyon karışımı 3 kez donma-pompa-erime (FPT) döngüsü ile degas edilerek argon ortamında bırakıldı. Sonrasında 110 °C yağ banyosunda 3 saat tutuldu. Polimerizasyondan sonra karışım THF ile seyreltilip soğuk metanol fazlasında çöktürüldü. Filtre ile süzöldükten sonra 40 °C'daki vakum etüvünde 1 gün süre ile kurutuldu. Verim: 6.79 g (63%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 4.65 (s, 2H,  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.0 (t, 2H, PCL in  $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ ), 3.62 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , PCL son grubu), 2.45 (t, 1H,  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.3 (t, 2H, PCL in  $\text{C}=\text{OCH}_2$ ), 1.2-1.8 (m, 6H, PCL in  $\text{CH}_2$ ).

### 3.4 ROMP Monomerlerinin Sentezi

Oksanorbornenil (ONB-antrasen), **5**[121] ve oksanorbornenil bromür (ONB-bromür) (2-bromo-propiyonik asit 2-(3,5-diokso-10-oksa-4-azatrisiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-4-il)-etil ester), **6** [122] yayımlanan prosedürlere uygun olarak hazırlandı.

#### 3.4.1 Oksanorbornenil (ONB) antrasen sentezi (**5**)

Bileşik **2** (1.63 g, 7.80 mmol, 1.2 eq.), **4** (2.00 g, 6.50 mmol, 1 eq.), ve DMAP (0.400 g, 3.25 mmol, 0.5 eq.) 50 mL kuru  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile çözüldü. 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, DCC (1.6 g, 7.8 mmol, 1.2 eq.) 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile çözümlü reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyunca karanlıkta karıştırıldı. Süzöldükten sonra çözücüsü uçuruldu ve kalan ürün 3 kez  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /su ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulup çözücüsü uçurulduktan sonra kolon kromatografisi (silikajel) ile  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dan geçirilerek saflaştırıldı. Sarı renkli madde **5** elde edildi (Verim = 2.6 g; 80 %).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.5 (s, 1H, antrasen ArH), 8.3 (d, 2H, antrasen ArH), 8.0 (d, 2H, antrasen ArH), 7.5 (m, 4H, antrasen ArH), 6.4 (s, 2H, vinil protonlar), 6.1 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ - antrasen), 5.2 (s, 2H,  $\text{CHCH}=\text{CHCH}$ , köprübaşı protonlar), 4.2 (t, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ ), 3.7 (t, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ ), 2.8 (s, 2H,  $\text{CH}-\text{CH}$ , köprü protonlar), 2.6 (s, 4H,  $\text{C}=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ).

#### 3.4.2 Oksanorbornenil (ONB) bromür sentezi (**6**)

250 mL lik balona **2** (3.0 g, 14.3 mmol, 1 eq.), DMAP (0.873 g, 7.15 mmol, 0.5 eq.) ve  $\text{Et}_3\text{N}$  (3.97 mL, 28.6 mmol, 2 eq.) 100 mL THF içerisinde ilave edildi. Karışım 0 °C'ye soğutuldu ve 2-bromopropanoil bromür (3.99 mL, 28.6 mmol) 25 mL THF

içinde çözülüp damla damla (30 dk) eklendi. Beyaz renkli süspansiyon çözeltisi 0 °C'da 3 saat daha sonra oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı. Amonyum tuzu süzülükten sonra çözücü fazlası uçuruldu. 150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözülüp 3x100 mL su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz alınarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulup süzüldü. Elde edilen katı EtOAc /hekzan (1:3) çözücü sistemi ile silikajel kolondan geçirilerek **6** saf beyaz renkli katı olarak alındı. Verim: 3.5 g. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 6.49 (s, 2H, CH=CH, köprü protonlar), 5.24 (s, 2H, -CHO, köprübaşı protonlar), 4.31 (t, J = 5.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC=O), 4.31 (t, H, CH(CH<sub>3</sub>)-Br), 3.79 (t, J =5.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC=O), 2.85 (s, 2H, CH-CH, köprü protonlar), 1.87 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)-Br).

### 3.5 ROMP ve Çift Click Reaksiyonları ile Blok Kopolimer Sentezi

#### 3.5.1 5 ve 6 Monomerlerinin ROMP ile poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-b-poli(ONB-azid)<sub>5</sub> kopolimer sentezi

Grubb's katalizörü havaya oldukça duyarlı olduğu için katalizörün monomere eklenmesi eldivenli kabinde yapıldı. 25 mL'lik bir Schlenk tüpe eldivenli kabin içerisinde 1. kuşak Grubbs' katalizörü (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>-RuCHPh (0.082 g, 0.10 mmol) kondu ve 2 mL susuz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile çözüldü. 1. ROMP monomeri **5** (1.0 g, 2.0 mmol) başka bir Schlenk tüpe yine eldivenli kabin içinde konup 8 mL susuz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile çözüldü ve katalizör çözeltisine şırınga ile ilave edildi. Şişe bir septum ile kapatılıp ve eldivenli kabinden uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı 3 kez donma-pompa-erime (FPT) döngüsü ile degas edilip argondan geçirildi. Sonrasında polimerizasyon oda sıcaklığında 20 dakika karanlıkta karıştırıldı ve 2. ROMP monomeri **6** (0.172 g, 0.500 mmol) 2 mL susuz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile çözülüp polimerizasyon karışımına argon ortamında ilave edildikten sonra da 20 dakika daha karıştırıldı. Polimerizasyon butil vinil eter eklenmesi ile sonlandırıldı ve oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Son olarak polimer çözeltisi metanolde çöktürüldü ve elde edilen polimer vakum etüvünde (40 °C) 1 gün süre ile kurutuldu. (**5/6**/katalizör = 20/5/1; dönüş. (%) = 100%; M<sub>n,teo</sub> = 11700; M<sub>n,GPC</sub> = 7300; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.06, RI detektör, göreceli PMMA standartları). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 8.3 (bs, 1H, antrasen ArH), 8.2 (bs, 2H, antrasen ArH), 7.9 (bs, 2H, antrasen ArH), 7.5-7.4 (bs, 4H, antrasen ArH), 6.0 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-antrasen), 5.9 (s, 2H, CH=CH, trans), 5.6 (bs, 2H, CH=CH, cis), 4.9 (bs, 2H, =CH-CH-O, cis), 4.3 (bs, 3H, =CH-CH-O, trans ve CH(Br)CH<sub>3</sub>), 4.1 (bs,



4H, C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.5 (bs, 4H, C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.1 (bs, 4H, CH-CH), 2.5 (s, 4H, C=OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O) 1.8 (bs, 3H, CH(Br)CH<sub>3</sub>).

ROMP ile elde edilen polimer (1.0 g, 0.085 mmol,  $M_{n,teo} = 11700$ ), DMF (10 mL) içinde çözüldü ve reaksiyon karışımına NaN<sub>3</sub> (0.11 g, 1.7 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı gece boyunca karıştırıldıktan sonra ürün metanol fazlasında çöktürüldü. Ham ürün THF de çözüldü ve tekrar metanolde çöktürüldü. Çözünme-çöktürme işlemi 2 kez tekrarlanır. Elde edilen polimer vakum etüvünde (40 °C) 1 gün süre ile kurutuldu. ( $M_{n,GPC} = 7500$ ;  $M_w/M_n = 1.06$ , RI detektör, göreceli PMMA standartları). FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2113 (s) (azid gerilme). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 8.3 (bs, 1H, antrasen ArH), 8.2 (bs, 2H, antrasen ArH), 7.9 (bs, 2H, antrasen ArH), 7.5-7.4 (bs, 4H, antrasen ArH), 6.0 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-antrasen), 5.9 (s, 2H, CH=CH, trans), 5.6 (bs, 2H, CH=CH, cis), 4.9 (bs, 2H, =CH-CH-O, cis), 4.3 (bs, 2H, =CH-CH-O, trans), 4.1 (bs, 4H, C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N ve 3.5 (bs, 5H, C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N ve CH(N<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)), 3.0 (bs, 4H, CH-CH), 2.5 (s, 4H, C=OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O), 1.4 (bs, 3H, CH(N<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>).

### 3.5.2 PCL-alkin ve poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-b-poli(ONB-azid)<sub>5</sub> click reaksiyonu ile poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-b-poli(ONB-g-PCL)<sub>5</sub> sentezi

Manyetik karıştırıcı konulmuş bir Schlenk tüpe poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-b-poli(ONB-azid)<sub>5</sub> (0.50 g, 0.043 mmol,  $M_{n,teo} = 11700$ , 1 eq.) ve PCL-alkin (0.718 g, 0.256 mmol,  $M_{n,NMR} = 2800$ , 6 eq.) azottan geçirilmiş DMF (5 mL) içinde çözüldü. CuBr (0.031 g, 0.214 mmol) ve PMDETA (0.045 mL, 0.214 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı 3 kez donma-pompa-erime (FPT) döngüsü ile degas edilip vakumda bırakıldı. Karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karanlıkta karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım THF ile nötral alumina kolondan geçirilerek bakır tuzundan uzaklaştırıldı ve metanolde çöktürüldü. Ham ürün THF de çözüldü ve tekrar metanolde çöktürüldü. Çözünme-çöktürme işlemi 2 kez tekrarlandı. Elde edilen polimer 40 °C'daki vakum etüvünde 1 gün süre ile kurutuldu ( $M_{n,GPC} = 20200$ ;  $M_w/M_n = 1.29$ , göreceli lineer PS). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 8.3 (bs, 1H, antrasen ArH), 8.2 (bs, 2H, antrasen ArH), 7.9 (bs, 2H, antrasen ArH), 7.8 (s, 1H, triazol CH), 7.5-7.4 (bs, 4H, antrasen ArH), 6.0 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-antrasen), 5.9 (s, 2H, CH=CH, trans), 5.6 (bs, 2H, CH=CH, cis), 5.4 (s, 1H, C=OCH(CH<sub>3</sub>)-triazol), 5.2 (s, 2H, triazol-CH<sub>2</sub>O), 4.9 (bs, 2H, =CH-CH-O, cis), 4.3 (s, 2H, =CH-CH-O, trans), 4.2-3.9 (bs, 2H, PCL CH<sub>2</sub>O ve C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.7-3.5 (m, 4H, CH<sub>2</sub>OH, PCL'in son grubu ve

C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.1 (bs, 2H, CH-CH), 2.5 (bs, 4H, C=OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O), 2.3 (bs, 2H, PCL C=OCH<sub>2</sub>), 1.8-1.2 (m, 6H, PCL CH<sub>2</sub>).

### 3.5.3 PMMA-MI ve poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimerinin diels-alder click reaksiyonu ile poli(ONB-*g*-PMMA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> sentezi

30 mL toluen içindeki PMMA-MI (0.32 g, 0.097 mmol,  $M_{n,NMR} = 3300$  g/mol) çözeltisine 15 mL dioksan içindeki poli(ONB-antrasen)-*b*-poli(ONB-*g*-PCL) (0.10 g, 0.0039 mmol,  $M_{n,teo} = 25700$ ) çözeltisi eklendi. Karışım 30 dakika azottan geçirilip 110 °C yağ banyosunda 48 saat karanlıkta refluks oldu. Daha sonra çözücüsü tamamen uçuruldu ve kalan katı madde THF içinde çözülüp metanolde çöktürüldü. Çözünme-çöktürme işlemi 2 kez tekrarlandı. Elde edilen polimer 40 °C'daki vakum etüvünde 1 gün süre ile kurutuldu ( $M_{n,GPC} = 38500$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ , göreceli lineer PS). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 7.8 (s, 1H, triazol CH), 7.4-7.0 (m, 8H, ArH), 6.0 (s, 2H, CH=CH, trans), 5.7 (bs, 2H, CH=CH, cis), 5.4 (bs, 3H, CH<sub>2</sub>-adduct ve C=OCH(CH<sub>3</sub>)-triazol), 5.2 (s, 2H, triazol-CH<sub>2</sub>O), 5.0 (bs, 2H, =CH-CH-O, cis), 4.7 (s, 1H, CH, köprübaşı proton), 4.4 (s, 2H, =CH-CH-O, trans), 4.2-3.9 (bs, 6H, C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N ve PCL CH<sub>2</sub>O), 3.9-3.0 (PMMA'in OCH<sub>3</sub>, CH-CH, ve C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.6 (bs, 4H, C=OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O), 2.3 (bs, 2H, PCL'in C=OCH<sub>2</sub>), 2.0-0.6 (m, PCL'in CH<sub>2</sub> ve PMMA'in CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).

### 3.5.4 PtBA-MI ve poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimerinin diels-alder click reaksiyon ile poli(ONB-*g*-PtBA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> sentezi

30 mL toluen içindeki PtBA-MI (0.22 g, 0.097 mmol,  $M_{n,NMR} = 2300$  g/mol) çözeltisine 15 mL dioksan içindeki poli(ONB-antrasen)-*b*-poli(ONB-*g*-PCL) (0.10 g, 0.0039 mmol,  $M_{n,teo} = 25700$ ) çözeltisi eklendi. Karışım 30 dakika azottan geçirilip 110 °C yağ banyosunda 48 saat karanlıkta refluks oldu. Daha sonra çözücüsü tamamen uçuruldu ve kalan katı madde THF içinde çözülüp metanolde çöktürüldü. Çözünme-çöktürme işlemi 2 kez tekrarlandı. Elde edilen polimer 40 °C'daki vakum etüvünde 1 gün süre ile kurutuldu ( $M_{n,GPC} = 31700$ ,  $M_w/M_n = 1.20$ , göreceli lineer PS). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) 7.7 (s, 1H, triazol CH), 7.4-7.0 (m, 8H, ArH), 6.0 (s, 2H, CH=CH, trans), 5.8 (bs, 2H, CH=CH, cis), 5.4 (bs, 3H, CH<sub>2</sub>-adduct ve C=OCH(CH<sub>3</sub>)-triazol), 5.2 (s, 2H, triazol-CH<sub>2</sub>O), 5.0 (bs, 2H, =CH-CH-O, cis), 4.7 (s, 1H, CH, köprübaşı proton), 4.4 (s, 2H, =CH-CH-O, trans), 4.2-3.9 (bs, 6H,

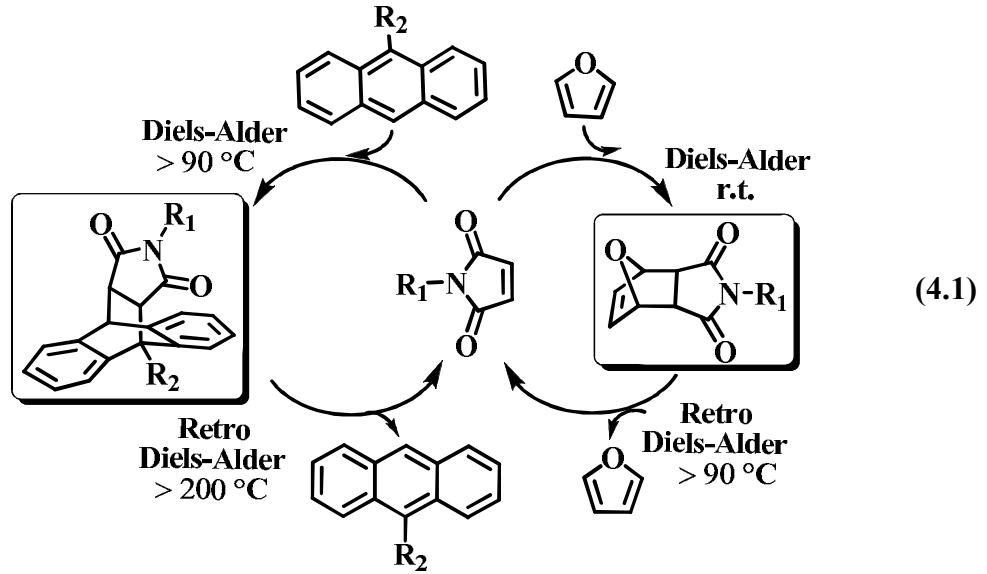
C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N ve PCL'in CH<sub>2</sub>O), 3.9 3.0 (m, 14H, C=OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, ve CH-CH),  
2.6 (bs, 4H, C=OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O), 2.4-2.0 (br, PCL'in C=OCH<sub>2</sub> ve PtBA'nin CH), 2.0-  
0.6 (PCL'in CH<sub>2</sub> ve PtBA'in CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).



#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

ROMP, Diels-Alder, Click ve ardışık çift Click reaksiyon yöntemlerinin ardı ardına kullanılmasıyla aşı ve aşı blok kopolimerleri hazırlanır. Özellikle, tek başına ROMP-Azid-alkin click reaksiyon birleşimi ile oluşturulamayan aşı blok kopolimerleri ROMP-çift click reaksiyon yöntemi ile sentezlenebilir. ROMP ile beraber gerçekleştirilen Diels-Alder click reaksiyonları aşı kopolimerleri sentezinde fayda sağlamaz. Bu yüzden, ROMP'undan sonra azid-alkin siklokattılması ve devamında Diels-Alder reaksiyonunu kullanarak aşı ve blok kopolimerleri sentezlenir.

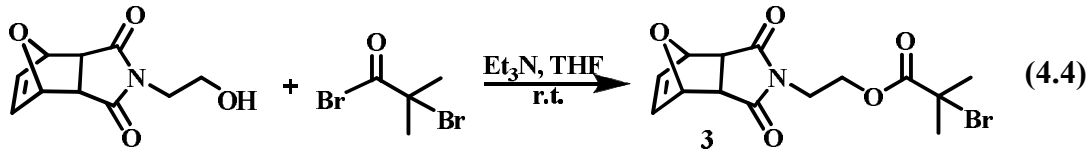
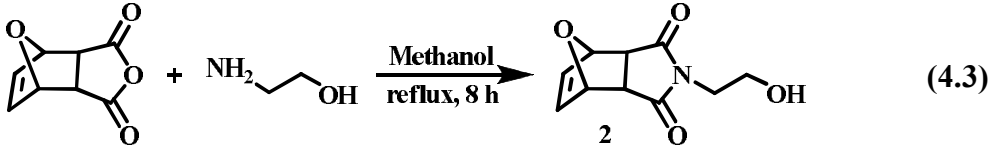
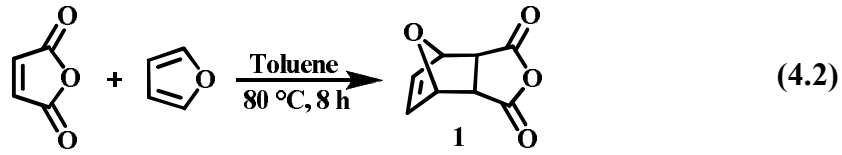
Aşağıdaki denklem antrasen ve maleimid uç grup fonksiyonlu polimerler arasındaki DA reaksiyonuna özetler (4.1).



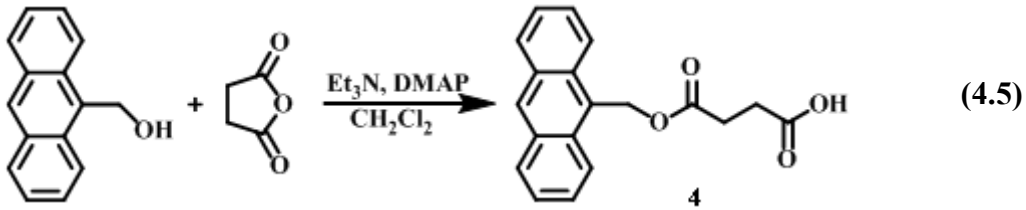
Yaşayan ROMP tekniği ve sıralı click kimyası stratejisi kullanılarak AB blok-fırça kopolimerlerinin sentezlendi. Bu polimerlerin hazırlanması için 3 basamak gerekir: (1) antrasen ve azid birimleri ile poli(ONB-antrasen)-*b*-poli(ONB-azid) kopolimerinin sentezi, (2) PCL (PCL-alkin) ile bu blok kopolimerin azid-alkin click reaksiyonuyla poli(ONB-antrasen)-*b*-poli(ONB-g-PCL) eldesi, ve (3) maleimid uç grup fonksiyonlu PMMA ve PtBA (PMMA-MI veya PtBA-MI) ile bu polimerlerin Diels-Alder click reaksiyonu ile poli(ONB-g-PMMA)-*b*-poli(ONB-g-PCL) ya da poli(ONB-g-PtBA)-*b*-poli(ONB-g-PCL) polimerlerinin elde edilmesidir.

#### 4.1 Başlatıcı ve Uç Grup Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi

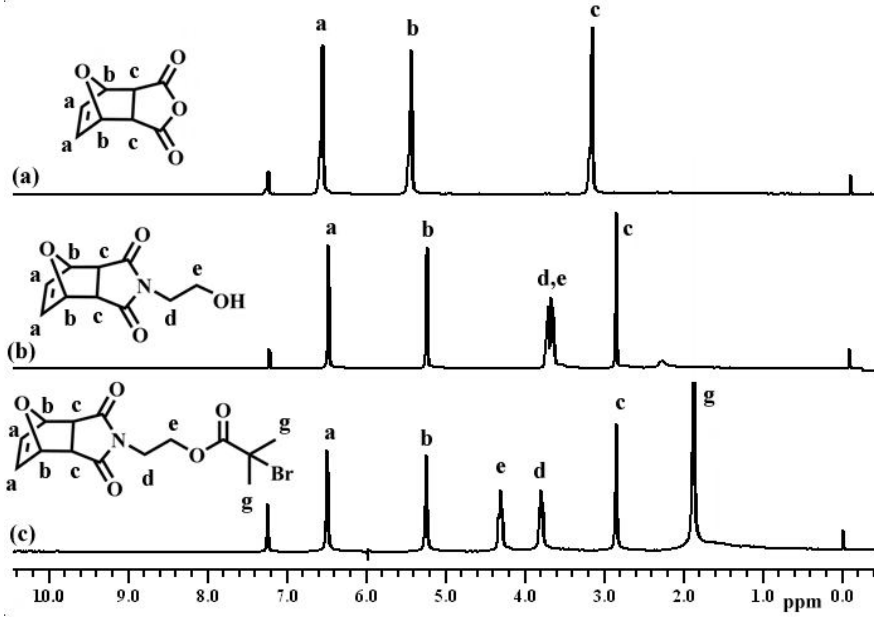
DA reaksiyonları için uygun uç grup fonksiyonları içeren başlatıcılar sentezlendi. İlk olarak 2-bromo-2-metil propiyonik asit 2-(3,5-diokso-10-oksa-4-azatrisiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-4-il) etil ester (**3**) üç aşamada sentezlendi. Maleik anhidrit ve furan 80 °C’ de reaksiyona sokuldu, sonra dönüşen adduct (**1**) (**4.2**), metanol içinde 2-amino etanol çözeltisi eklenerek (**2**) sentezi için kullanıldı (**4.3**). Son olarak (**3**), **2** ve THF içindeki 2-bromo isobutiril bromürün oda sıcaklığındaki esterifikasyon reaksiyonu ile elde edildi (**4.4**).



Benzer prosedür **4**'ün sentezi içinde uygulanır. Bu durumda, başlatıcı materyal olarak 9-antrasen metanol kullanıldı (**4.5**).

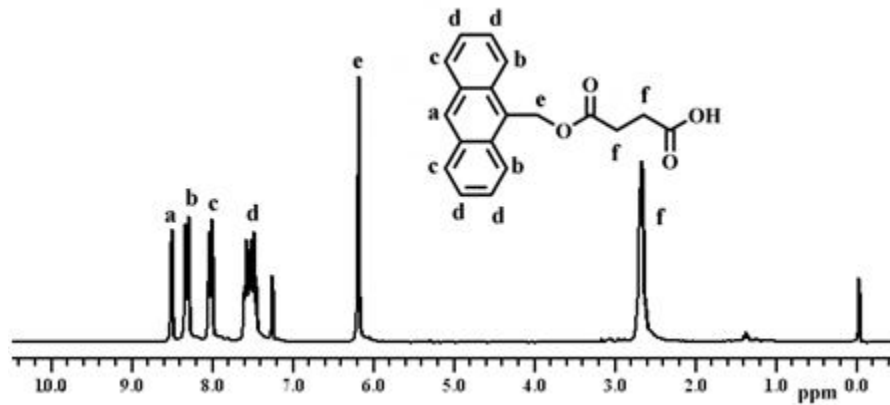


Şekil 4.1 deki birleştirilmiş <sup>1</sup>H NMR spektrumunda **3**'ün, 1.87 ppm’de Br’dan sonraki metil protonları (g) piki ve 4.31 ppm’de ester biriminden sonraki metilen protonları (e) piki açıkça görülmektedir. Buna ek olarak, adductın karakteristik protonlarının pikleri sırasıyla 6.49 ppm (köprü vinil protonları), 5.24 ppm (köprübaşı protonlar) and 2.85 ppm (köprü protonları) olarak belirlendi. Bu sonuçlar **3**'ün başarıyla sentezlendiğini kanıtlar.



**Şekil 4.1:**  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ): a) 3-asetil-N-(2-hidroksetil)-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karboksilik asit (1); b) 3-asetil-N-(2-hidroksetil)-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karboksiamit (2); c) 2-bromo-2-metil-propiyonik asit 2-(3,5-diokso-10-oksa-4-azatrisiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-4-il) etil ester (3)

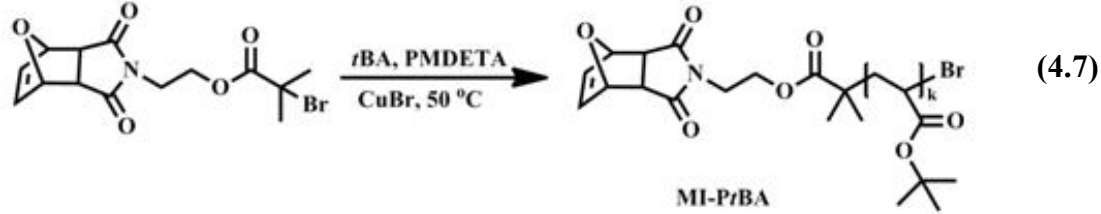
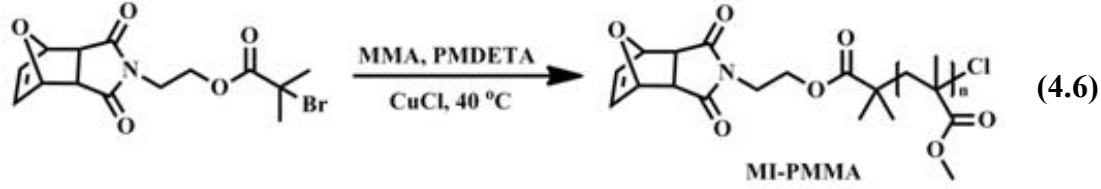
Yapı, şekil 4.2’de görülen  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile aydınlatıldı. Antrasen halkasına bağlı metilenin proton pikleri 5.6 ppm-6.18 ppm arasında değişiklik göstermesi esterifikasyon reaksiyonuna ve  $\text{C}=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  dan kaynaklanan 2.69-2.62 ppm çevresindeki çoklu piklere bağlıdır. Bu da **4** ün başarı ile elde edildiğini açıkça göstermektedir.



**Şekil 4.2:** Süksinik asit mono-antrasen-9-ilmetil-esterin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (**4**)

Daha sonra, **3** başlatıcısı MMA ve *t*BA monomerlerinin ATRP reaksiyonuyla PMMA-MI (**4.6**) ve P*t*BA-MI (**4.7**) elde edildi. Furan koruması yüksek sıcaklıkta

kolaylıkla kaldırıldığından, MMA ve *t*BA için polimerizasyon sıcaklığı polimerizasyon boyunca monomerlerin ve maleimidin mümkün kopolimerizasyonunu önlemek için özellikle düşük tutuldu. MI-PMMA ve MI-*Pt*BA'nın GPC ( $M_{n,GPC}$ ) ile hesaplanan sayıca ortalama molekül ağırlığı teorik molekül ağırlığına ( $M_{n,teo}$ ) çok yakın bir değerde çıktı. Bu da polimerizasyon şartlarında başlatıcıların kantitatif olmadığını göstermiştir.



3.58 ppm ( $OCH_3$  MMA protonları) ve 2.2 ppm ( $CH$  *Pt*BA protonları) deki piklerin 6.5 ppm (vinil uç protonları) deki pikin ayrı ayrı alan hesabından MI-PMMA ve MI-*Pt*BA'nın  $M_{n,NMR}$  değerleri bulundu. **3** ün molekül ağırlığı bu değere eklenir.  $M_{n,NMR}$  değerleri  $M_{n,GPC}$  değerleri ile benzerlik göstermektedir (Çizelge 4.1).  $M_{n,teo}$   $M_{n,NMR}$  ve  $M_{n,GPC}$  değerleri arasında bir uyum olduğu bulunmuştur.

**Çizelge 4.1:** DA click reaksiyon yoluyla blok kopolimerlerin sentezinde kullanılan lineer polimerlerin sonuçları ve koşulları

Polimer	Başlt.	Zaman (dk)	Dönş. <sup>c</sup> (%)	$M_{n,GPC}$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$M_{n,teo}$ (g/mol)	$M_{n,NMR}$ (g/mol)
PMMA-MI <sup>a</sup>	3	270	30	2850	1,24	1850 <sup>d</sup>	2950
<i>Pt</i> BA-MI <sup>b</sup>	3	150	11	2050	1,18	1850 <sup>d</sup>	2300

<sup>a</sup>  $[M]_0:[I]_0:[CuCl]:[PMDETA] = 50:1:1:1$ ; polimerizasyon 40 °C'de yapıldı. MMA/toluen = 1 (v/v).

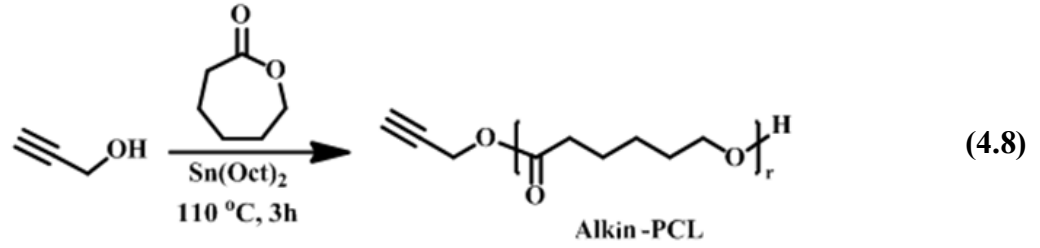
<sup>b</sup>  $[M]_0:[I]_0:[CuBr]:[PMDETA] = 100:1:1:1$ ; polimerizasyon 50 °C'de yapıldı. *t*BA /EC = 10 (w/w).

<sup>c</sup> Ağırlıkça hesaplandı.

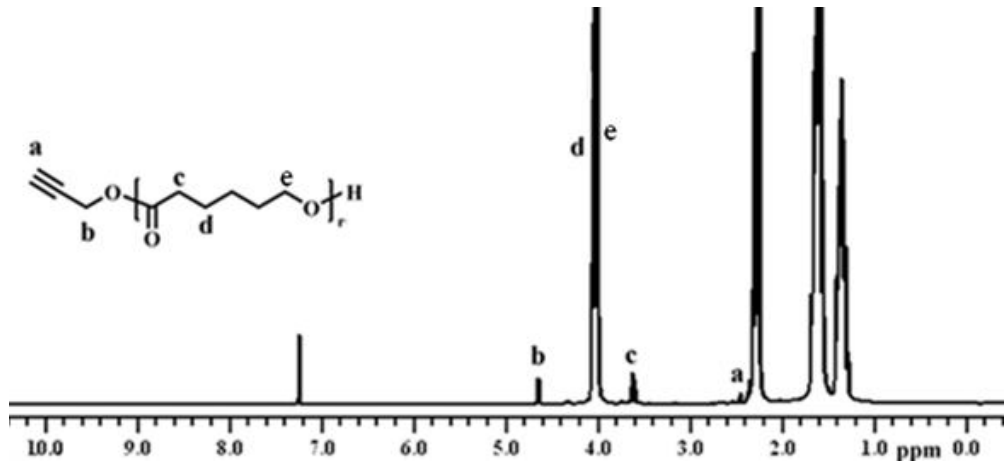
<sup>d</sup>  $M_{n,teo} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{dönüşüm \%} \times \text{monomer in MW} + \text{başlatıcının MW}$ .

$Sn(Oct)_2$  katalizörü ve propargil alkol başlatıcısı kullanılarak 110 °C'de  $\epsilon$ -CL monomerinin ROP' u ile PCL-Alkin hazırlandı (**4.8**).





Alkin uç grup fonksiyonitesi  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 4.65 ppm'de ( $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}=\text{O}$ ) pikinin gözlenmesi ile belirlendi (Şekil 4.3). Polimerin  $M_{n,\text{NMR}}=2750$  değeri,  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}=\text{O}$  uç-grup protonları ve tekrarlanan PCL biriminin 4.65 ve 4.03 ppm'deki piklerinin alanlarına göre hesaplandı.

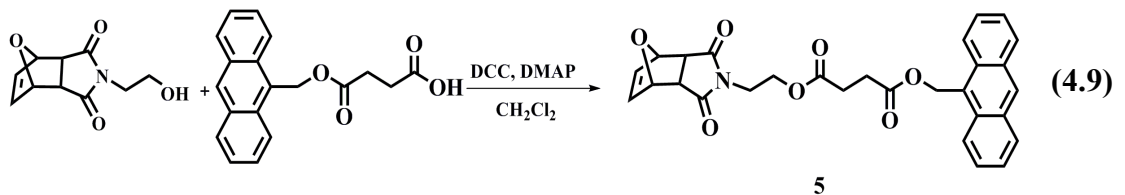


Şekil 4.3:  $\text{CDCl}_3$  içinde Alkin-PCL in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

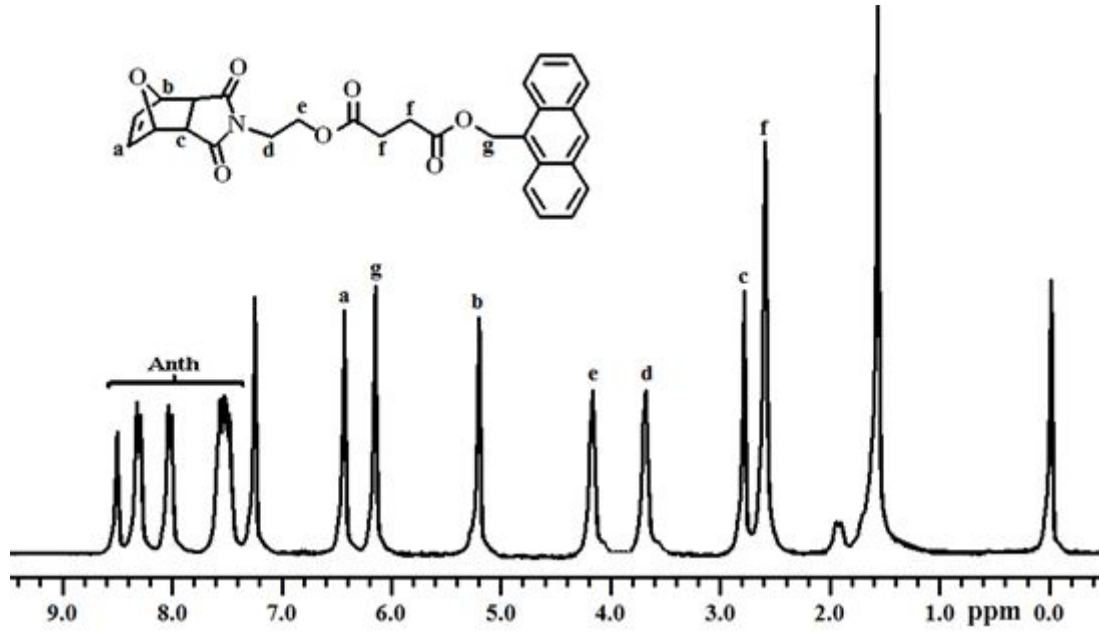
PCL-alkinin  $M_{n,\text{GPC}}$  değeri lineer PS standartlarına (RI dedektör) göre 4228 olarak hesaplanmıştır. Fakat PCL için mutlak molekül ağırlığı  $M_{n,\text{PCL}} = 0.259 \times M_{n,\text{GPC}}^{1.073}$  ( $M_{n,\text{PCL}} = 2800$ ), ( $M_{n,\text{GPC}}$  değeri PS standartları kullanılarak hesaplandı) denklemi kullanılarak bulundu.  $M_{n,\text{NMR}}$ ,  $M_{n,\text{teo}}$ , ve  $M_{n,\text{PCL}}$  değerleri birbirleri ile uyumludur.

#### 4.2 ROMP ve Diels-Alder Click Reaksiyonlarının Birleşimi ile Blok Kopolimerlerin Hazırlanması

Antrasen fonksiyonlu oksanorbornen (oksanorbornenil antrasen) monomeri **5**, **2** ve **4** bileşiklerinin DCC ve DMAP katalizörlüğünde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içinde oda sıcaklığında, gece boyu süren esterifikasyon reaksiyonu ile sentezlendi (4.9).

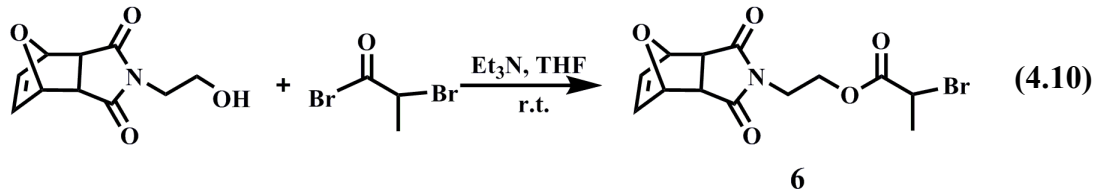


Antrasen fonksiyonlu oksanorbornenil antrasen monomeri  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 7.5-8.5 ppm'deki antril  $H$  piklerinin ve adducta ait piklerin (a,b,c) gözlenmesi ile karakterize edildi (Şekil 4.4).

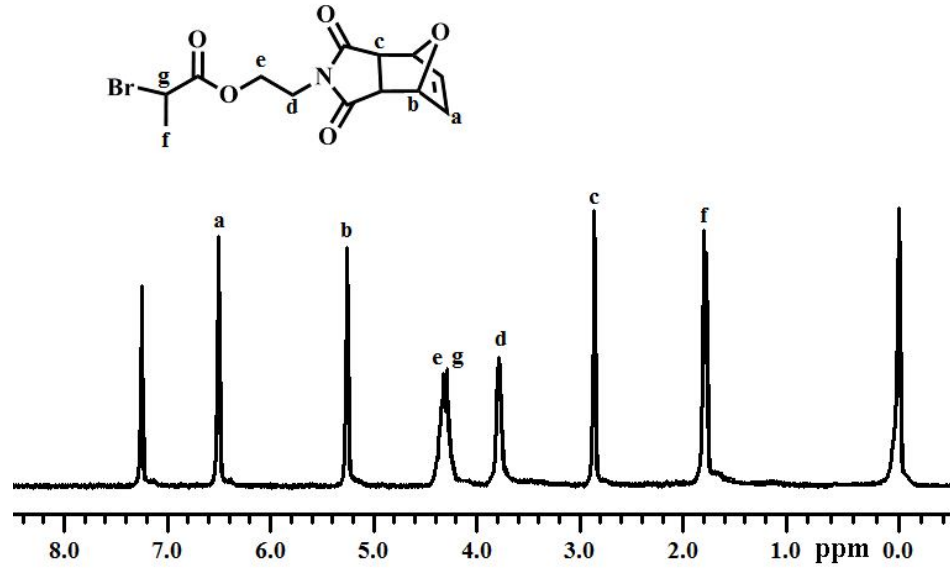


Şekil 4.4:  $\text{CDCl}_3$  içinde oksanorbornenil antrasen monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Br- fonksiyonlu oksanorbornen (oksanorbornenil bromür) monomeri **6**, 2 ve 2-bromopropanoil bromürün  $\text{Et}_3\text{N}$  ve DMAP katalizörlüğünde THF içinde oda sıcaklığında, gece boyu süren esterifikasyon reaksiyonu ile sentezlendi (4.10).

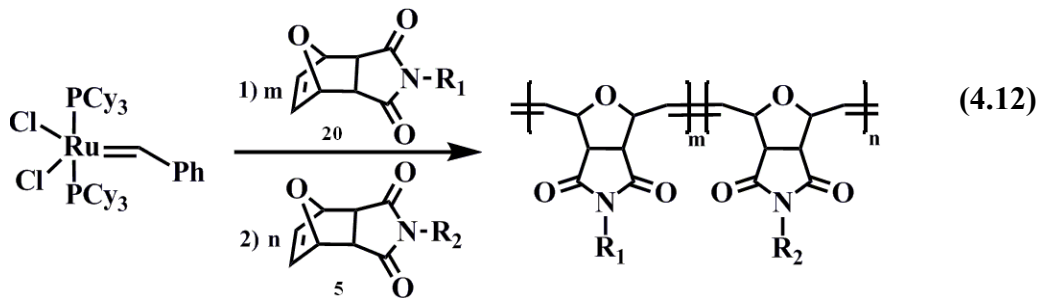
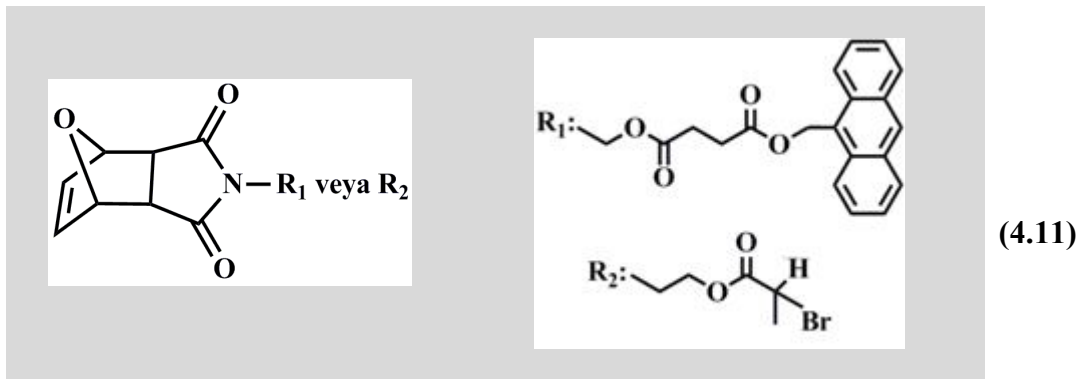


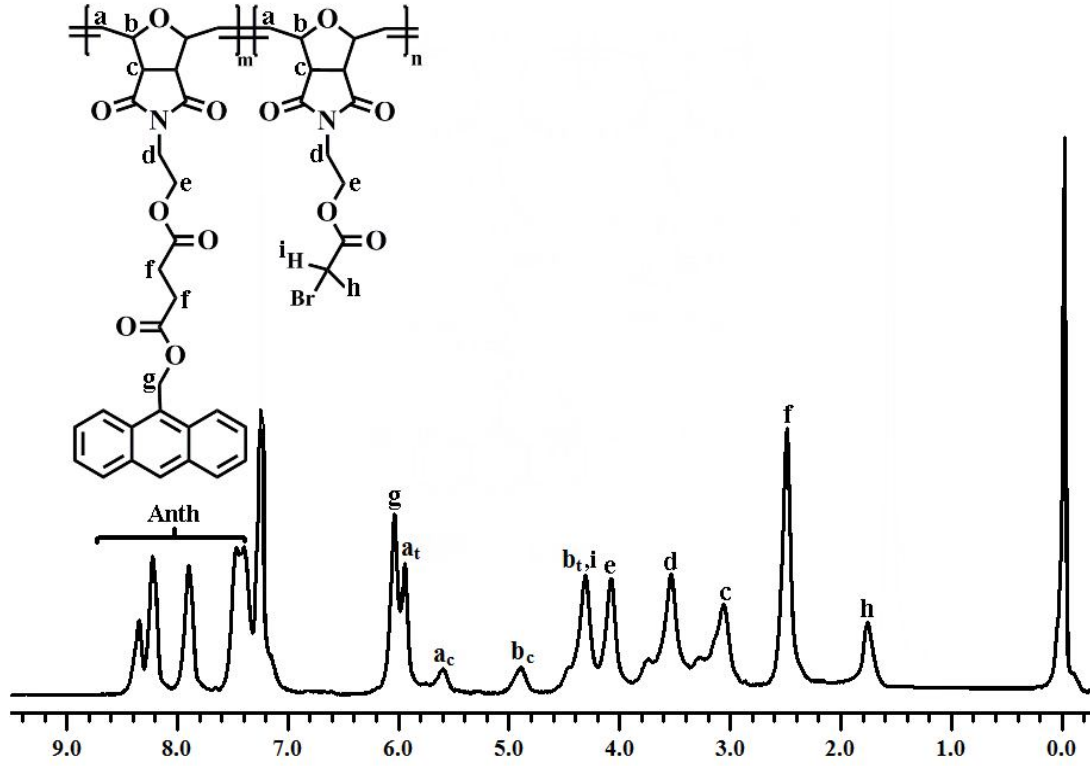
Br- fonksiyonlu oksanorbornenil bromür monomeri  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda gözlenen 4.3 ppm'deki Br' a bağlı  $\text{CH}$  piki ve adducta ait piklerin (a,b,c) ile karakterize edildi (Şekil 4.5).



**Şekil 4.5:**  $\text{CDCl}_3$  içinde oksanorbornenil bromür monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

ROMP reaksiyonu ile  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içinde 1. kuşak Grubbs katalizörü ile oda sıcaklığında önce monomer **5** ilave edilip belirli bir süre karıştırılır sonra monomer **6** eklenerek bir müddet daha karıştırılarak poli(ONB-antrasen)-*b*-poli(ONB-bromür) elde edildi (**4.12**). Hedeflenen blok kopolimerin yapısı şekil 4.6'de verilen  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 8.3-7.4 ve 1.8 ppm deki antril hidrojenlerinin ve bromüre bağlı  $\text{CH}_3$  deki karakteristik pikler ile aydınlatıldı.





**Şekil 4.6:**  $\text{CDCl}_3$  deki poli(ONB-antrasen)-*b*-poli(ONB-bromür) kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Polimerin GPC diyagramı tek tip ve dar molekül ağırlığı dağılımını ( $M_{n,\text{GPC}} = 7300$ ,  $M_w/M_n = 1.06$ , relatif linear PS standartları) gösterir.  $M_{n,\text{TDGPC}} = 13000$  ve  $M_w/M_n = 1.29$  sonuçları, deneysel olarak hesaplanan  $dn/dc = 0.154 \text{ mL/g}$  değeri yazılım içine girilerek üçlü dedektör sistemli GPC (TD-GPC) tarafından belirlendi [122,123]. Ayrıca, elde edilen  $M_{n,\text{TDGPC}}$  değeri teorik moleküler ağırlık ile karşılaştırıldı ( $M_{n,\text{teo}} = (20 \times 5 \text{ in MW} + 5 \times 6 \text{ nın MW}) \times \text{dönüş. \%} = 11700$ ) (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2: Blok kopolimerlerin karakterizasyonu

Giriş	Polimer	DA etkinliği (%)	$M_{n,teo}$ (g/mol)	GPC		TD-GPC				
				$M_n^d$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$dn/dc^e$ (mL/g)	$[\eta]$ (dL/g)	$R_h$ (nm)
1	poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB-bromür) <sub>5</sub>	-	11700 <sup>a</sup>	7300	1.06	13000	16900	0.154	0.050	2.32
2	poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB-azid) <sub>5</sub>	-	-	7507	1.06	-	-	-	-	-
3	poli(ONB-antrasen) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB-PCL) <sub>5</sub>	-	25700 <sup>b</sup>	20449	1.14	24300	29300	0.113	0.078	3.20
4	poli(ONB- <i>g</i> -PMMA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub>	95	88400 <sup>c</sup>	38460	1.18	90300	115000	0.081	0.145	6.10
5	poli(ONB- <i>g</i> -PtBA) <sub>20</sub> - <i>b</i> -poli(ONB- <i>g</i> -PCL) <sub>5</sub>	91	67600 <sup>c</sup>	31731	1.19	79000	93000	0.087	0.156	5.93

<sup>a</sup>  $M_{n,teo} = (20 \times M_w \mathbf{5} + 5 \times M_w \mathbf{6}) \times \text{dönüşüm } \%$ ;

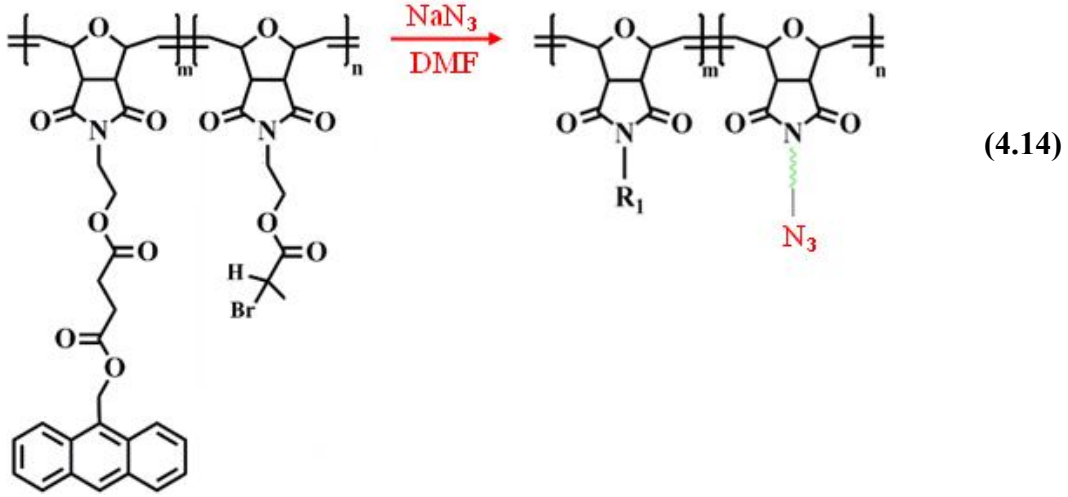
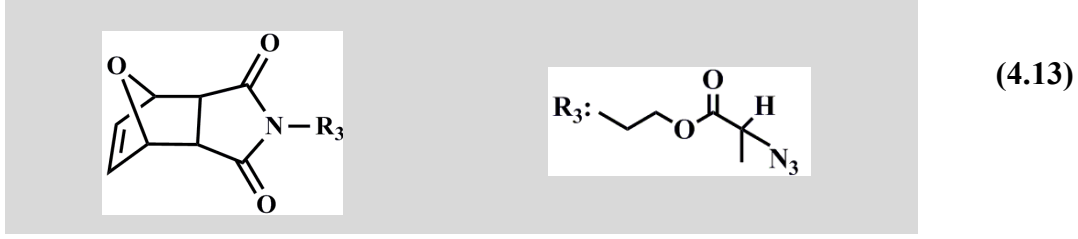
<sup>b</sup>  $M_{n,teo} = 11700 + (5 \times PCL M_{n,NMR})$ ;

<sup>c</sup>  $M_{n,teo} = 25700 + (\text{Diels-Alder etkinliği } \%) \times 20 \times PMMA \text{ ya da PtBA } M_{n,NMR}$ ;

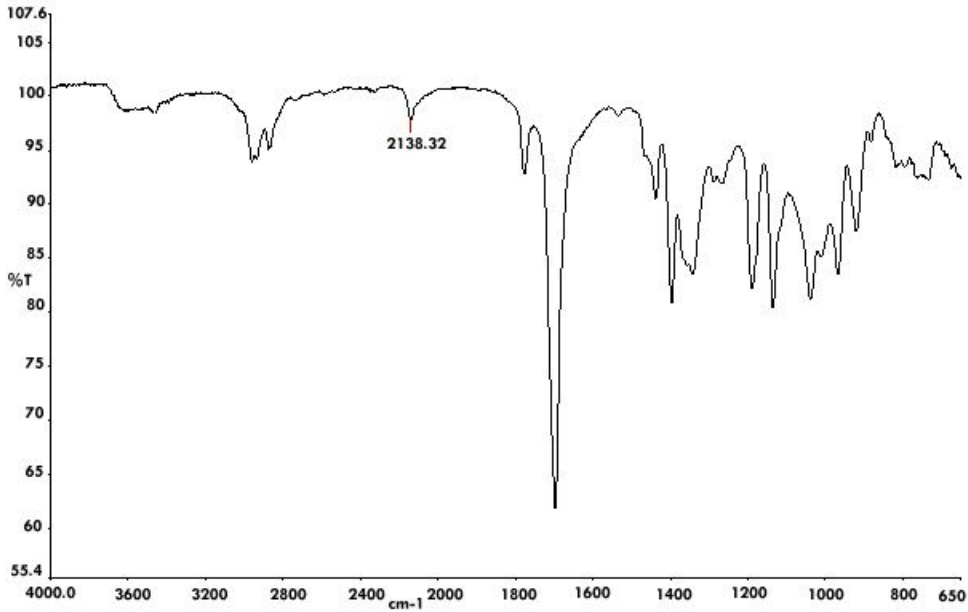
<sup>d</sup>  $M_{n,GPC}$  PS standartları ile hesaplandı.

<sup>e</sup> TD-GPC ile hesaplandı.

Poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-bromür)<sub>5</sub> bileşiğinin DMF içinde ve oda sıcaklığındaki NaN<sub>3</sub> ile reaksiyonunda bromür grubu azide dönüştü (4.14).

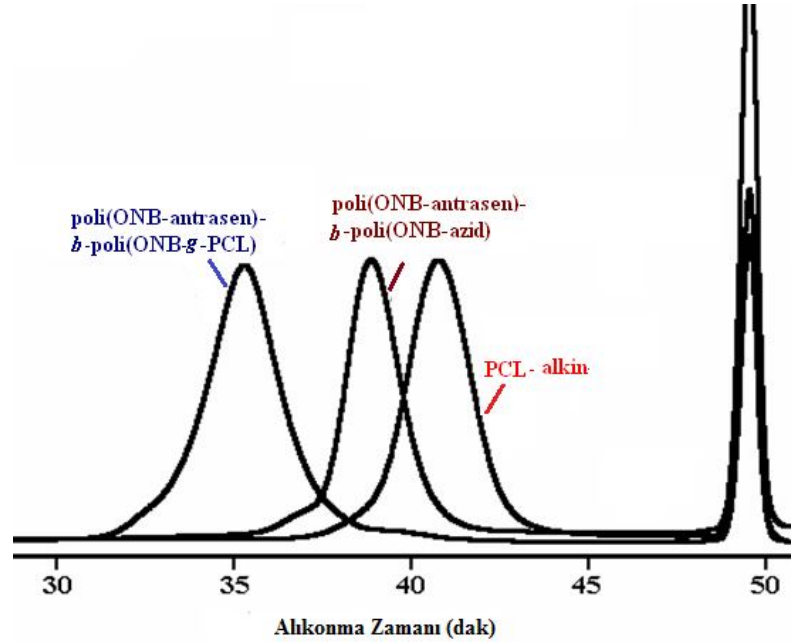
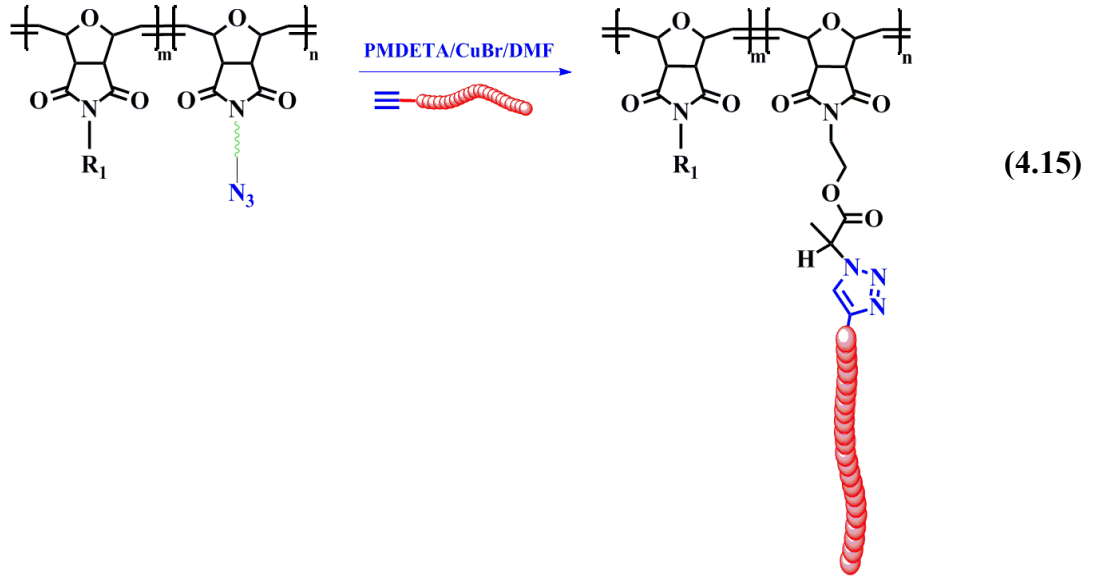


Poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-azid)<sub>5</sub> yapısının karakterizasyonu <sup>1</sup>H NMR ve IR spektrumları ile yapıldı (Şekil 4.7). Spektrumlarda azide bağlı CH<sub>3</sub> de yeni bir pikin gözlenmesi ve 2138 cm<sup>-1</sup> de azid gerilme bandının gözlenmesi kantitatif dönüşümün gerçekleştiğini kanıtladı.



Şekil 4.7: Poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-azid)<sub>5</sub> yapısının IR spektrumları

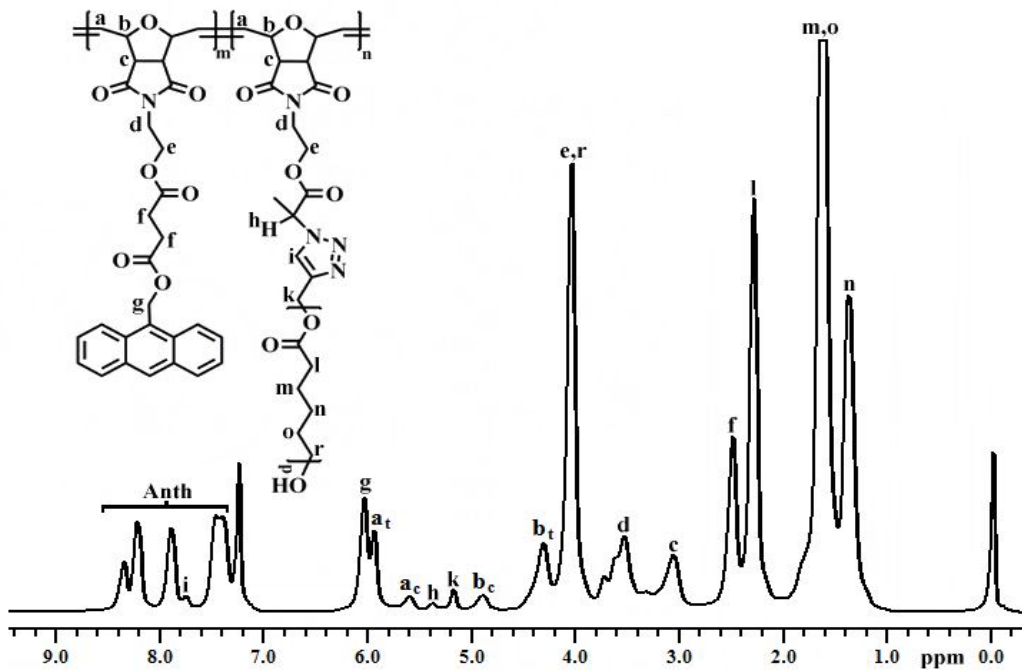
Poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-azid)<sub>5</sub> polimerinin 1 molüne karşılık 6 mol PCL-alkin kullanıldı. Reaksiyon DMF içerisinde oda sıcaklığında PMDETA/CuBr katalizörlüğünde gerçekleştirildi (4.15). Elde edilen ürünün PCL-alkin fazlasından saflaştırılması bu polimerin metanoldeki çözünürlüğü sayesinde basit çöz-çöktürme (THF/metanol) işleminin iki kez tekrarlanması ile yapıldı. Poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> aşırı kopolimerinin GPC diyagramı, PCL-alkin ve poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-azid)<sub>5</sub> arasında gerçekleşen click reaksiyonunun başarılı olduğunu göstermektedir (Şekil 4.8).



**Şekil 4.8:** PCL-alkin, poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-azid)<sub>5</sub> blok kopolimeri ve poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> fırça kopolimerinin GPC diyagramı

$^1\text{H}$  NMR spektrumunda 7.8 ppm deki triazol pikinin yanısıra PCL'in 4.0, 2.3 ve 1.8-1.2 ppm aralığındaki karakteristik piklerine bakarak PCL ile blok kopolimerin birleşmesi görüldü (Şekil 4.9).

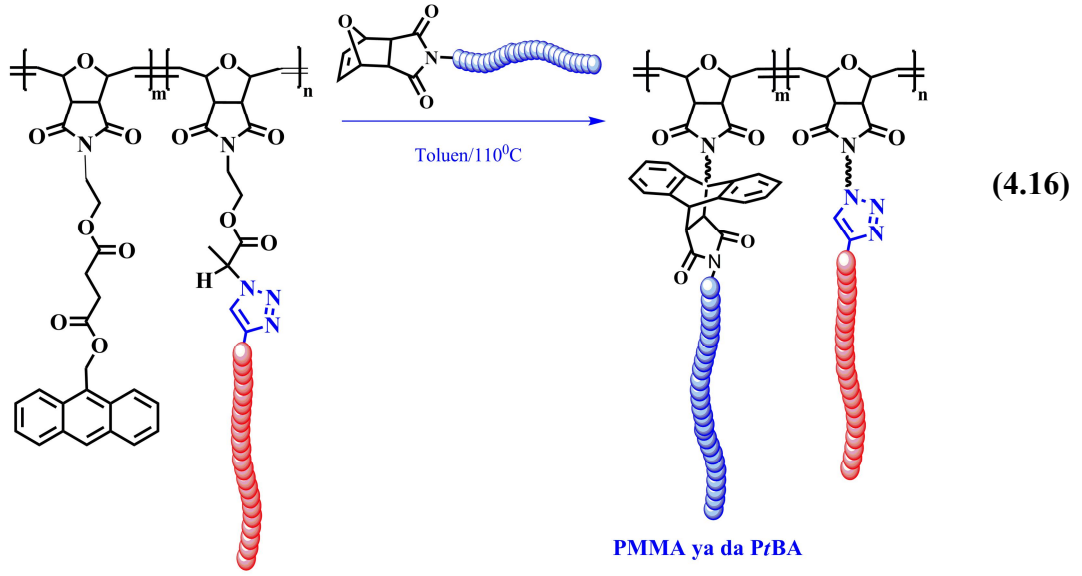
Poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> bileşiği için deneysel olarak  $dn/dc = 0.113$  mL/g değeri TDGPC ile hesaplandı. Bu değer TDGPC OmniSec yazılımına girildi ve bu polimere ait mutlak molekül ağırlığı, intrinsik viskozite ( $[\eta]$ ) ve hidrodinamik yarıçap ( $R_h$ ) değerleri elde edildi.  $M_{n,teo} = 11700 + (5 \times \text{PCL in } M_{n,NMR})$  denkleminde  $M_{n,teo} = 25700$  hesaplandı ve  $M_{n,TDGPC} = 24300$  değerine yakın çıktı (Çizelge 4.2).



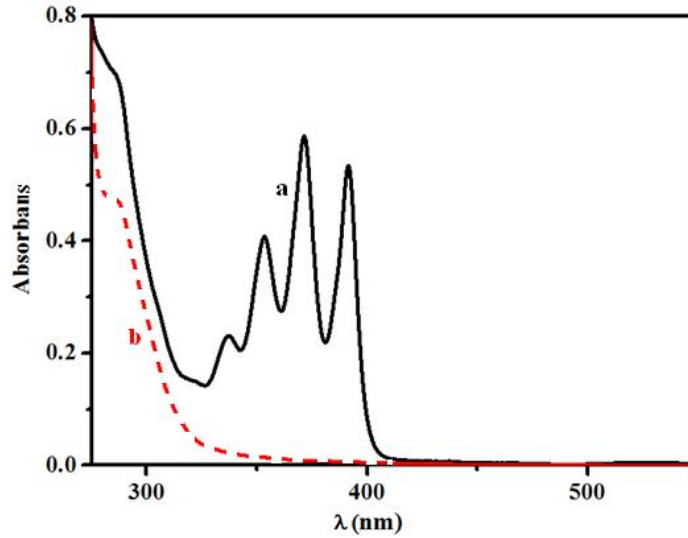
**Şekil 4.9:**  $\text{CDCl}_3$  deki poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub>  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Daha sonra, poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimeri ya PMMA-MI ya da PtBA-MI polimerlerinin 25 mol fazlası ile 110 °C'de 48 saat süren Diels-Alder click reaksiyonu sokuldu (**4.16**). Reaksiyona girmeyen PMMA-MI ve PtBA-MI THF-metanolda yapılan çöz-çöktür işlemi ile uzaklaştırıldı.

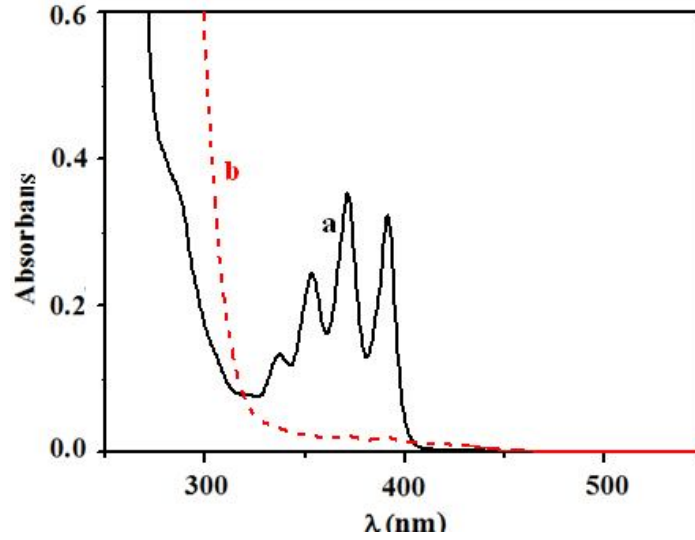




Diels-Alder click reaksiyon etkinlikleri UV-vis spektrofotometre antrasen grubunun 368 nm deki karakteristik bandı ile takip edildi. 300 ve 400 nm arasındaki antrasen absorbanısındaki azalma Şekil 4.10 ve 4.11’ de görülmektedir. Diels-Alder etkinliği dönüş. % =  $(1 - A_t/A_0)$ , ( $A_0$  ve  $A_t$  antrasenin başlangıç ve son absorbanıs değerleri) bağıntısından hesaplandı. Diels-Alder etkinlikleri antrasen gruplarına karşı gelen piklerin kaybolması izlenerek konsantrasyonları  $4.44 \times 10^{-6}$  ve  $6.86 \times 10^{-6}$  M olan çözeltiler hazırlanarak hesaplandı ve sırasıyla 95 ve 91 % olarak bulundu.

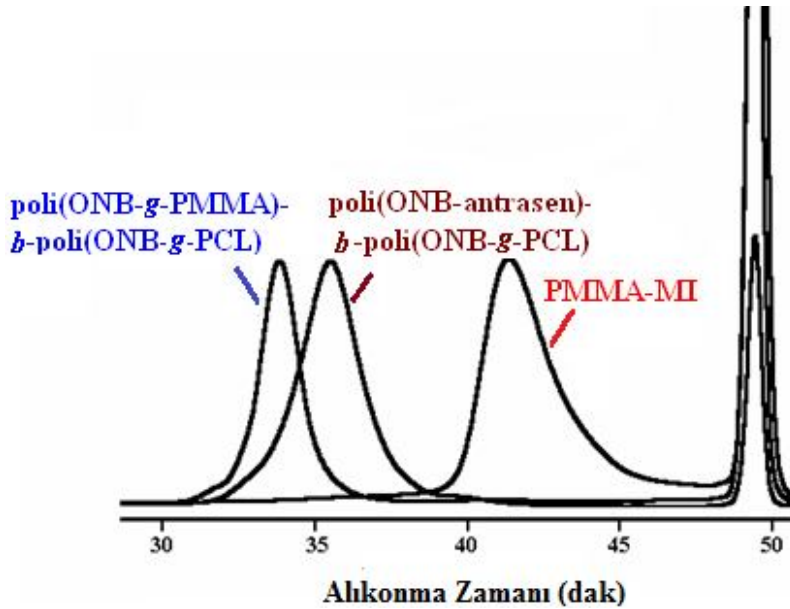


**Şekil 4.10:** (a) Poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimeri  
(b) Poli(ONB-*g*-PMMA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimeri UV spektrumu (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

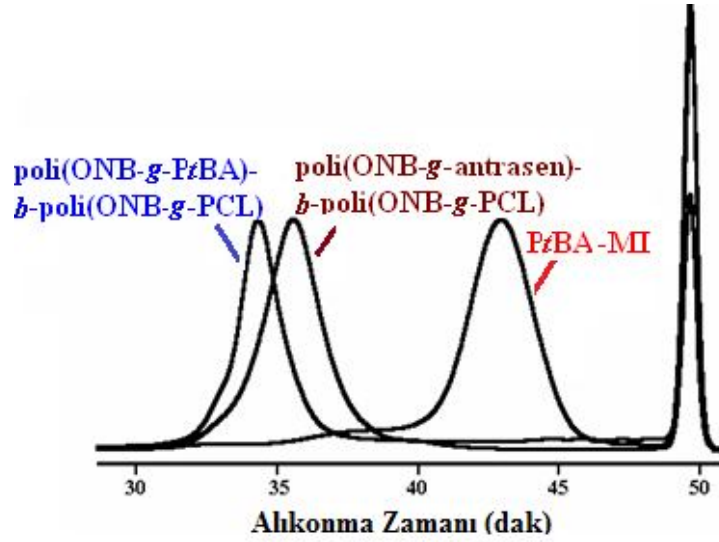


**Şekil 4.11:** (a) Poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimeri  
(b) Poli(ONB-*g*- PtBA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimeri UV spektrumu (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

GPC diyagramında görülen yüksek molekül ağırlığına doğru kayma, poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimerinin hem PMMA-MI hem de PtBA-MI bileşikleri ile reaksiyonu sonucu poli(ONB-*g*-PMMA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> ya da poli(ONB-*g*-PtBA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> blok-fırça kopolimerinin oluştuğunu açıkça gösterir (Şekil 4.12 ve 4.13).

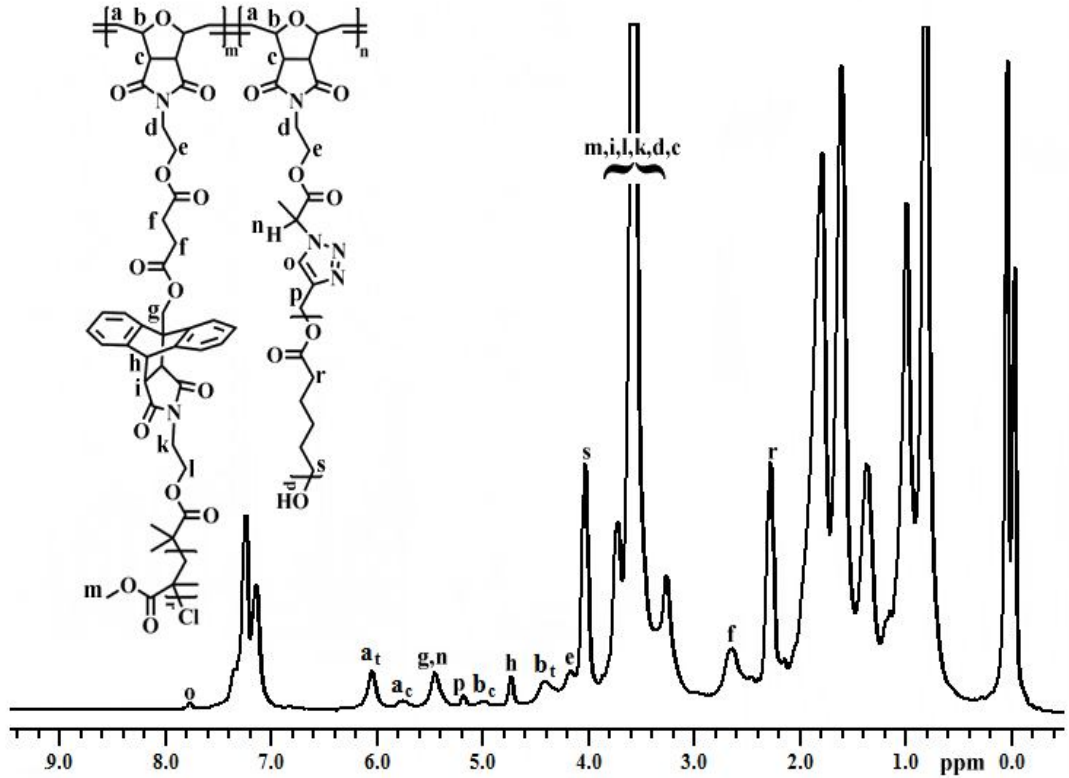


**Şekil 4.12:** poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimerin, MI-PMMA ve poli(ONB-*g*-PMMA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> fırça kopolimerinin GPC diyagramı

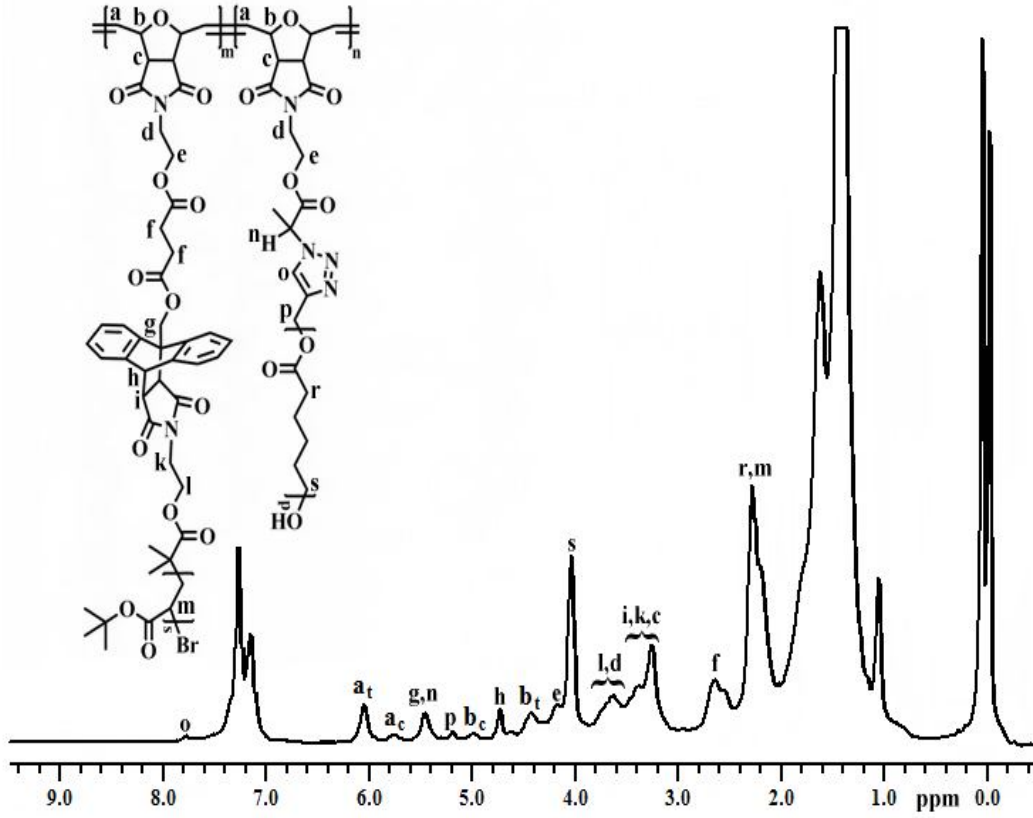


**Şekil 4.13:** poli(ONB-antrasen)<sub>20</sub>-b-poli(ONB-g-PCL)<sub>5</sub> kopolimerin, MI-PtBA ve poli(ONB-g-PtBA)<sub>20</sub>-b-poli(ONB-g-PCL)<sub>5</sub> fırça kopolimerinin GPC diyagramı

Ayrıca, <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 7.8 ppm deki triazol halkasındaki CH pikinin yanı sıra, PMMA ve PtBA'nın karakteristik piklerinin görülmesi ile son ürün olan blok-fırça kopolimerlerindeki PMMA ve PtBA öncülerinin varlığı kanıtlanmış oldu (Şekil 4.14 ve 4.15).



**Şekil 4.14:** CDCl<sub>3</sub> deki poli(ONB-g-PMMA)<sub>20</sub>-b-poli(ONB-g-PCL)<sub>5</sub> kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



**Şekil 4.15:**  $\text{CDCl}_3$  deki poli(ONB-*g*-PtBA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Poli(ONB-*g*-PMMA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> ve poli(ONB-*g*-PtBA)<sub>20</sub>-*b*-poli(ONB-*g*-PCL)<sub>5</sub> blok-fırça kopolimeri için deneysel olarak  $dn/dc$  değerleri 0.081 ve 0.087 mL/g olarak hesaplandı. Sonrasında OmniSec yazılımına blok-fırça kopolimerinin  $dn/dc$  değerleri girilerek polimerin molekül ağırlıkları,  $[\eta]$  ve  $R_h$  değerleri hesaplandı (Çizelge 4.2). Blok-fırça kopolimerinin  $M_{n,teo}$  değerine benzer  $M_{n,TDGPC}$  değerleri  $M_{n,teo} = 25700 + (\text{Diels-Alder etkinliği } \%) \times 20 \times \text{PMMA veya PtBA'nın } M_{n,NMR}$  denkleminde hesaplandı.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde iyi tanımlı blok-fırça kopolimerlerini hazırlamak için ROMP ve sıralı bir şekilde yüksek etkinlikli azid-alkin ve Diels-Alder click reaksiyonları ile çalışıldı. Oda sıcaklığında yürütülen yaşayan ROMP ile antril ve azid grupları bağlı blok kopolimer yapılarının sentezi kısa sürede gerçekleştirildi. Yüksek etkinlikle yapılan (91% üzerinde) azid alkin ve Diels-Alder reaksiyonları sırayla gerçekleştirilerek homo polimerler blok kopolimer iskeletine bağlanmıştır. ROMP ve click reaksiyonlarının bir arada kullanılması ile değişik kompozisyonlarda ve yapılarda polimerlerin sentezlenmesi kolaylaşmıştır. Bu yöntemlerin kullanılmasıyla sentezlenen heterograft kopolimer başarıyla gerçekleştirildi ve bu yöntemlerin başarısını göstermiştir. Elde edilen bütün polimerlerin karakterizasyonunda  $^1\text{H}$  NMR, IR ve TDGPC kullanıldı.



## KAYNAKLAR

- [1] **Sheiko, S. S.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski K.**, 2008, "Crystallization of Molecular Brushes with Block Copolymer Side Chains" *Prog Polym Sci* 33, 759–785.
- [2] **Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Lohse, D. J.**, 2004; *In Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed.; Mark, H.; Ed.; Wiley: New York, Vol. 6, pp 348–385.
- [3] **Meldal, M.; Tornøe, C. W.**, 2008, "Cu-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition" *Chem Rev* 108, 2952–3015.
- [4] **Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M.**, 2009, "Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis" *Chem Rev* 109, 4963–5050.
- [5] **Iha, R. K.; Wooley, K. L.; Nystrom, A. M.; Burke, D. J.; Kade, M. J.; Hawker, C. J.** *Chem Rev* 2009, 109, 5620–5686.
- [6] **Rosen, B. M.; Wilson, C. J.; Wilson, D. A.; Peterca, M.; Imam, M. R.; Percec, V.**, 2009, "Dendron-Mediated Self-Assembly, Disassembly, and Self-Organization of Complex Systems" *Chem Rev* 109, 6275–6540.
- [7] **Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H.**, 2007, "Living ring-opening metathesis polymerization" *Prog Polym Sci* 32, 1–29.
- [8] **Quemener, D.; Heroguez, V.; Gnanou, Y.; Matyjaszewski K.; Gnanou, Y.; Leibler, L.**; 2007; *In Macromolecular Engineering Precise Synthesis, Materials Properties, Applications, Eds.; Wiley- VCH: Weinheim, Vol. 1, Chapter 7, pp 249–293.*
- [9] **Wallace, K.C.; Schrock, R. R.**, 1987, "Ring-Opening Polymerization of Norbornene by a Tantalum Catalyst: A Living Polymerization" *Macromolecules* 20, 448–450.
- [10] **Schrock, R. R.; Feldman, J.; Cannizzo, L. F, Grubbs, R. H.**, 1987, "Ring-Opening Polymerization of Norbornene by a Living Tungsten Alkylidene Complex" *Macromolecules* 20, 1169–1172.
- [11] **Cannizzo, L. F.; Grubbs, R. H.**, 1988, "Block copolymers containing monodisperse segments produced by ring-opening metathesis of cyclic olefins" *Macromolecules* 21, 1961–1967.
- [12] **Bazan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.**, 1989, "Living and Highly Stereoregular Ring-Opening Polymerization of 5,6-Difunctionalized Norbornadienes by a Well-Characterized Molybdenum Catalyst" *Polym Commun* 30, 258–260.
- [13] **Grubbs, R. H.; Tumas, W.**, 1989, "Polymer Synthesis and Organotransition Metal Chemistry" *Science* 243, 907–915.

- [14] **Bazan, G.C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; O'Regan, M. B.; Thomas, J. K.; Davis, W. M.**, 1990, "Living Ring-Opening Metathesis Polymerization of 2,3-Difunctionalized Norbornadienes by  $\text{Mo}(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{N-2,6-C}_6\text{H}_3\text{-}i\text{-Pr}_2)(\text{O-}t\text{-Bu})_2$ " *J Am Chem Soc* 112, 8378–8387.
- [15] **Bazan, G. C.; Schrock, R. R.**, 1991, "Synthesis of Star Block Copolymers by Controlled Ring-Opening Metathesis Polymerization" *Macromolecules* 24, 817–823.
- [16] **Bielawski, C. W.; Morita, T.; Grubbs, R. H.**, 2000, "A Tandem Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) / Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Approach to Triblock Copolymers" *Macromolecules* 33, 678–680.
- [17] **Bielawski, C. W.; Louie, J.; Grubbs, R. H.**, 2000, "Tandem Catalysis: Three Mechanistically Distinct Reactions from a Single Ruthenium Complex" *J Am Chem Soc* 122, 12872–12873.
- [18] **Bielawski, C. W.; Benitez, D.; Morita, T.; Grubbs, R. H.**, 2001, "Synthesis of End Functionalized Polynorbornenes via Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP)" *Macromolecules* 34, 8610–8618.
- [19] **Owen, R. M.; Gestwicki, J. E.; Young, T.; Kiessling, L. L.**, 2002, "Synthesis and applications of end-labeled neoglycopolymers" *Org Lett* 4, 2293–2296.
- [20] **Murphy, J.; Kawasaki, T.; Fujiki, M.; Nomura, K.**, 2005, "Precise synthesis of amphiphilic polymeric architectures by grafting poly(ethylene glycol) to end-functionalized block ROMP copolymers" *Macromolecules* 38, 1075–1083.
- [21] **Hilf, S.; Berger-Nicoletti, E.; Grubbs, R. H.; Kilbinger, A. F. M.**, 2006, "Monofunctional Metathesis Polymers via Sacrificial Diblock Copolymers" *Angew Chem Int Ed* 45, 8045–8048.
- [22] **Hilf, S.; Kilbinger, A. F. M.**, 2007, "An All-ROMP Route to Graft Copolymers" *Macromol Rapid Commun* 28, 1225–1230.
- [23] **Matson, J. B.; Grubbs, R. H.** 2008, "ROMP–ATRP Block Copolymers Prepared from Monotelechelic Poly(oxa)norbornenes Using a Difunctional Terminating Agent" *Macromolecules* 41, 5626–5631.
- [24] **Al-Badri, Z. M.; Tew, G. N.** 2008, "Well-Defined Acetylene-Functionalized Oxanorbornene Polymers and Block Copolymers" *Macromolecules* 41, 4173–4179.
- [25] **Gozgen, A.; Dag, A.; Durmaz, H.; Sirkecioglu, O.; Hizal, G.; Tunca, U.** 2009, "ROMP–NMP–ATRP Combination for the Preparation of 3-Miktoarm Star Terpolymer via Click Chemistry" *J Polym Sci Part A: Polym Chem Ed* 47, 497–504.



- [26] **Nomura, K.; Takahashi, S.; Imanishi, Y.** 2001, " Synthesis of Poly(macromonomer)s by Repeating Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) with Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)(OR)<sub>2</sub> Initiators" *Macromolecules* 34, 4712–4723.
- [27] **Murphy, J. J.; Furusho, H.; Paton, R. M.; Nomura, K.** 2007, " Precise synthesis of poly(macromonomer)s containing sugars by repetitive ROMP and their attachments to poly(ethylene glycol): synthesis, TEM analysis and their properties as amphiphilic block fragments" *Chem Eur J* 13, 8985–8997.
- [28] **Hilf, S.; Kilbinger, A. F. M.** 2007, "An All-ROMP Route to Graft Copolymers" *Macromol Rapid Commun* 28, 1225–1230.
- [29] **Nomura, K.; Abdellatif, M. M.** 2010, "A facile, controlled synthesis of soluble star polymers containing a sugar residue by ring-opening metathesis polymerization (ROMP)" *Polymer* 51, 1861–1881.
- [30] **Rizmi, A. C. M.; Khosravi, E.; Feast, W. J.; Mohsin, M. A.; Johnson, A. F.** 1998, " Synthesis of well-defined graft copolymers via coupled living anionic polymerization and living ROMP" *Polymer* 39, 6605–6610.
- [31] **Heroguez, V.; Amedro, E.; Grande, D.; Fontanille, M.; Gnanou Y.** 2000, "Novel Styrene–Butadiene Copolymers by Ring-Opening Metathesis Polymerization" *Macromolecules* 33, 7241–7248.
- [32] **Liaw, D.J.; Huang, C.C.; Ju, J.Y.,** 2006, "Effect of Architecture and Environments on Polymeric Molecular Assemblies of Novel Amphiphilic Diblock Copolymers with Narrow Polydispersity via Living Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP)" *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 44, 3382–3392.
- [33] **Cheng, C.; Khoshdel, E.; Wooley, K. L.** 2005, "TRP from a Norbornenyl-Functionalized Initiator: Balancing of Complementary Reactivity for the Preparation of  $\alpha$ -Norbornenyl Macromonomers/ $\omega$ -Haloalkyl Macroinitiators" *Macromolecules* 38, 9455–9465.
- [34] **Morandi, G.; Montebault, V.; Pascual, S.; Legoupy, S.; Fontaine, L.** 2006, "Well-Defined Graft Copolymers Issued from Cyclobutenyl Macromonomers by Combination of ATRP and ROMP" *Macromolecules* 39, 2732–2735.
- [35] **Morandi, G.; Pioge, S.; Pascual, S.; Montebault, V.; Legoupy, S.; Fontaine, L.** 2009, ATRP and ROMP: Modular chemical tools for advanced macromolecular engineering, *Mat Sci Eng C* 29, 367–371.
- [36] **Cheng, C.; Qi, K.; Khoshdel, E.; Wooley, K. L.** 2006, "Tandem Synthesis of Core-Shell Brush Copolymers and Their Transformation to Peripherally Cross-linked and Hollowed Nanostructures" *J Am Chem Soc* 128, 6808–6809.

- [37] **Cheng, C.; Khoshdel, E.; Wooley, K. L.** 2007, "One-Pot Tandem Synthesis of a Core–Shell Brush Copolymer from Small Molecule Reactants by Ring-Opening Metathesis and Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (Co)polymerizations" *Macromolecules* 40, 2289–2292.
- [38] **Li, Z.; Zhang, K.; Ma, J.; Cheng, C.; Wooley, K. L.** 2009, "Facile Syntheses of Cylindrical Molecular Brushes by a Sequential RAFT and ROMP "Grafting-through" Methodology" *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 47, 5557–5563.
- [39] **Mecerreyes, D.; Dahan, D.; Lecomte, P.; Dubois, P.; Demonceau, A.; Noels, A. F.; Jerome, R.** 1999, " Ring-opening metathesis polymerization of new  $\alpha$ -norbornenyl poly( $\epsilon$ -caprolactone) macromonomers" *J Polym Sci Part A: Polym Chem Ed* 37, 2447–2455.
- [40] **Jha, S.; Dutta, S.; Bowden, N. B.** 2004, " Synthesis of Ultralarge Molecular Weight Bottlebrush Polymers Using Grubbs' Catalysts" *Macromolecules* 37, 4365–4374.
- [41] **Xie, M.; Dang, J.; Han, H.; Wang, W.; Liu, J.; He, X.; Zhang, Y.** *Macromolecules* 2004, 37, 4365–4374.
- [42] **Xia, Y.; Kornfield, J. A.; Grubbs, R. H.** 2009, "Efficient Synthesis of Narrowly Dispersed Brush Polymers via Living Ring-Opening Metathesis Polymerization of Macromonomers" *Macromolecules* 42, 3761–3766.
- [43] **Le, D.; Montembault, V.; Soutif, J.-C.; Rutnakornpituk, M.; Fontaine, L.** 2010, "Synthesis of Well-Defined  $\omega$ -Oxanorbornenyl Poly(ethylene oxide) Macromonomers via Click Chemistry and Their Ring-Opening Metathesis Polymerization" *Macromolecules* 43, 5611–5617.
- [44] **Gacal, B.; Durmaz, H.; Tasdelen, M. A.; Hizal, G.; Tunca, U.; Yagci, Y.; Demirel, A. L.** 2006, " Anthracene–Maleimide-Based Diels–Alder "Click Chemistry" as a Novel Route to Graft Copolymers" *Macromolecules* 39, 5330–5336.
- [45] **Dag, A.; Durmaz, H.; Demir, E.; Hizal, G.; Tunca, U.** 2008, "Preparation of 3-Arm Star Polymers (A 3) via Diels–Alder Click Reaction" *J Polym Sci Part A: Polym Chem Ed* 46, 6969–6977.
- [46] **Durmaz, H.; Dag, A.; Altintas, O.; Erdogan, T.; Hizal, G.; Tunca, U.** 2007, "One-Pot Synthesis Of ABC Type Triblock Copolymers Via *In Situ* Click [3+2] And Diels–Alder [4+2] Reactions" *Macromolecules*, 40, 191–198.
- [47] **Matyjaszewski, K;** 1997, "Atom transfer radical polymerization. Role of various components and reaction conditions" *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, 38 (1), 736.
- [48] **Greszta, D and Matyjaszewski, K;** 1997, "Gradient copolymers of styrene and acrylonitrile via atom transfer radical polymerization" *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, 38 (1), 709.
- [49] **Wang, J S and Matyjaszewski, K,** 1995, "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization

Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process”, *Macromolecules*, 28,7901-7910.

- [50] **Percec V and Barboiu B**; 1995, "Living Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)<sub>n</sub>Cl", *Macromolecules*, 28, 7970-7972.
- [51] **Jo S.M , Paik H and Matyjaszewski, K**, 1997, "Polyacrylonitrile with low polydispersities by atom transfer radical polymerization", *Abstract of papers the Am. Chem. Soc*; 213,320.
- [52] **Davis K , Paik H and Matyjaszewski, K**, 1997, "Effect of the counter anion in atom transfer radical polymerization using alkyl halide initiators", *Abstract of papers of the J. Am. Chem. Soc*; 213, 320.
- [53] **Wang J.S and Matyjaszewski, K**, 1995, "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes", *J.Am. Che. Soc.*; 117, 5614.
- [54] **Xia, J and Matyjaszewski,K**, 1997: "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands", *Macromolecules*, 30, 7697-7700.
- [55] **Odian G.** , 1991, *Principle of Polimerization*, 3rd Edition, Wiley, New York.
- [56] **Angot, S, Taton, D, Hizal, G; Murthy, K.S and H nanou**, 1999, *ACS poly.preb*; Volume 40, 2, 348.
- [57] **Matyjaszewski, K**; 1996, "Controlled radical polymerization", *Current Opinion in Solid State& Materials Science*, 1, 769-776.
- [58] **Matyjaszewski, K**; 1997, "Controlled radical polymerization", *J. Am. Chem. Soc. Polym. Washington DC*, chap. 16; 258.
- [59] **Harth, E., Hawker, C.J., Fan, W., Waymouth**, 2001, Chain end functionalization in nitroxide-mediated "living" free radical Polymerizations, *R.M. Macromolecules*, 34, 3856.
- [60] **Peretolchin, M.** 2004, 5-Substitued triatolinls as novel counter radicals in controlled radical polymerization. Thesis for completion of degree "Doctor der naturwissen schaften" in the department of Chemistry and pharmaceutics of Jhannes Gutenberg University, Mainz.
- [61] **Url-1** <<http://www.polimernedir.com>>, alındığı tarih 15.04.2011.
- [62] **A. C. Albertsson and I. K. Varma**, 2002, Aliphatic polyesters: Synthesis, Properties and. Applications *Adv. Polym. Sci.*, 157, 1-40.
- [63] **O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca and D. Bourissou**, 2004, "Controlled Ring-opening Polymerization of Lactide and Glycolide" *Chem.Rev.*, 104, 6147-6176.
- [64] **Kleine, J., and Kleine, H.-H.**, 1959, Über Hochmolekulare, Insbesondere Optisch Aktive Polyester der Milchsäure, ein Beitrag zur Stereochemie Makromolekularer Verbindungen, *Makromol. Chem.*, 30(1), 23-38.
- [65] **Löfgren, A., Albertsson, A.C., Dubois, P. and Jerome, R.**, 1995, Recent Advances in Ring-Opening Polymerization of Lactones and Related-

Compounds, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C35(3), 379-418.

- [66] **Kuran, W.**, 1998, Coordination Polymerization of Heterocyclic And Heterounsaturated Monomers, *Prog. Polym. Sci.*, 23(6), 919-992.
- [67] **Duda, A., and Penczek, S.**, 2000, In *Polymers from Renewable Resources: Biopolyesters and Biocatalysis*, ACS Symposium Series 764, American Chemical Society, Washington, D.C., p 160.
- [68] **O’Keefe, B., Hillmyer, M. A., and Tolman, W. B.**, 2001, Polymerization of Lactide and Related, Cyclic Esters by Discrete Metal Complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2215-2220.
- [69] **Penczek, S.**, 2000, Cationic Ring-Opening Polymerization (Crop) Major Mechanistic Phenomena, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38(11), 1919-1933.
- [70] **Penczek, S. and Slomkowski, S.**, 1987, Progress In Anionic Ring-Opening Polymerization, in “*Recent Advances in Anionic Polymerization*”, Chap 19, 275, Eds. Hogen, E.T. and Smid, J., Elsevier, New York.
- [71] **Mecerreyes, D., Jerome, R. and Dubois, P.**, 1999, Novel Macromolecular Architectures Based on Aliphatic Polyesters: Relevance of the "Coordination-Insertion" Ring-Opening Polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, 147, 1-59.
- [72] **Lundberg, R.D. and Cox, E.F.**, 1969, Lactones, in *Ring-Opening Polymerization*, Frish, K., Reegen, S., Eds, 2:247 Marcel Dekker, New York.
- [73] **Kricheldorf, H. R., Berl, M., and Scharnagl, N.**, 1988, Poly(Lactones). 9. Polymerization Mechanism of Metal Alkoxide Initiated Polymerizations of Lactide and Various Lactones, *Macromolecules*, 21(2), 286-293.
- [74] **Lundberg, R.D., Cox EF**, 1969, Ring opening polymerization. *Marcel Dekker*, New York, London, chap 6, p 266.
- [75] **Nijenhuis, A.J., Grijpa, D.W., Penning, A.J.**, 1992, *Macromolecules*, 25, 6419-6424.
- [76] **Bielawski, C. W., Grubbs, R. H.** 2007, “Living ring-opening metathesis polymerization” *Prog. Polym. Sci.*, 32, 1–29.
- [77] **Hilf, S., Berger-Nicoletti, E., Grubbs, R. H. and Kilbinger, A. F. M.** 2006, “Monofunctional Metathesis Polymers via Sacrificial Diblock Copolymers”, *Angew Chem Int Ed*, 45, 8045–8048.
- [78] **Hilf, S. and Kilbinger, A. F. M.**, 2007, “An All-ROMP Route to Graft Copolymers”, *Macromol Rapid Commun*, 28, 1225–1230.
- [79] **Hilf, S., Hanik, N. and Kilbinger, A. F. M.**, 2008, “A click approach to ROMP block copolymers”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 46, 2913–2921.
- [80] **Owen, R. M., Gestwicki, J. E., Young, T. and, Kiessling, L.**, 2002, “Synthesis and Applications of End-Labeled Neoglycopolymers”, *Org. Lett.*, 4, 2293–2296.

- [81] **Bielawski, C. W., Benitez, D., Morita, T. and Grubbs, R. H.** 2001, "Synthesis of End-Functionalized Poly(norbornene)s via Ring Opening Metathesis Polymerization", *Macromolecules*, 34, 8610–8618.
- [82] **Bielawski, C. W., Grubbs, R. H.**, 2007, Living ring-opening metathesis polymerization, *Progress in Polymer Science*, 32, 1-29.
- [83] **Buchmeiser M.R.**, 2009. *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Edited by Dubois P., Coulembier O., and Raquez J.M.; Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA: Weinheim, Germany, ; Chapter 8, pp 197-225.
- [84] **Bazan, G. C., Schrock, R. R., Cho, H.-N., Gibson, V. C.**, 1991, Polymerization of functionalized norbornenes employing Mo(CH-*t*-Bu)(NAr)(O-*t*-Bu)<sub>2</sub> as the Initiator, *Macromolecules*, 24, 4495.
- [85] **Schrock, R. R., Jamieson, J. Y., Dolman, S. J., Miller, S. A., Bonitatebus, P. J., Jr., and Hoveyda, A.H.**, 2002, Synthesis of enantiomerically pure molybdenum imido alkylidene catalysts for asymmetric olefin metathesis that contain diolate ligands based on 3,3'-disubstituted octahydrobinaphtholate and 2,6-dichlorophenylimido combinations , *Organometallics*, 21, 409-417.
- [86] **Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H., Ziller, J. W.**, 1992, Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group-VIII carbene complex in protic, *Journal of the American Chemical Society*, 114, 3974-3975.
- [87] **Bielawski, C. W., Benitez, D., Morita, T., Grubbs, R. H.**, 2001, Synthesis of end functionalized polynorbornenes via ring-opening metathesis polymerization (ROMP), *Macromolecules*, 34, 8610-8618.
- [88] **Buchmeiser M.R.**, 2000, Homogeneous ring-opening metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition metal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparation of advanced materials, *Chemical Reviews*, 100, 1565-1604.
- [89] **Matyjaszewski, K.**, 1998, "Controlled radical polymerization" *ACS Symp Series 685*.
- [90] **Kolb, H. C., Finn, M. G. , Sharpless and K. B. Angew** 2001, "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions", *Chem. Int. Ed.* , 40, 2004–2021.
- [91] **Huisgen, Angew R.** 1963, "1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future", *Chem. Int. Ed. Engl.* , 2, 565–598.
- [92] **Tornøe, C. W., Christensen, C. and Meldal, M.**, 2002, "Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides", *J. Org. Chem.* , 67, 3057–3064..
- [93] **Demko, Z., Sharpless P. and Angew K. B.**, 2002, "1,3-Dipolar Cycloadditions of Azides and Alkynes: A Universal Ligation Tool in Polymer and Materials Science", *Chem. Int. Ed.*, 41, 2596–2599.
- [94] **Sumerlin, B. S., Tsarevsky, N. V., Louche, G. , Lee, R. Y. And Matyjaszewski, K.**, 2005, "Highly Efficient "Click Functionalization of

Poly(3-azidopropyl methacrylate) Prepared by ATRP”, *Macromolecules*, 38, 7540–7545.

- [95] **Durmaz, H., Karatas, F., Tunca, U. and Hizal, G.**, 2006, “The preparation of ABC miktoarm star terpolymer containing poly(ethylene glycol), polystyrene, and poly(*tert*-butylacrylate) arms via combination of Diels-Alder reaction, atom transfer radical and stable free radical polymerization routes”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 44, 499–509.
- [96] **Durmaz, H., Dag, A., Altintas, O., Erdogan, T., Hizal, G. and Tunca, U.** 2007, “One-Pot Synthesis of ABC Type Triblock Copolymers via in situ Click [3+2] and Diels–Alder [4+2] Reactions”, *Macromolecules*, 40, 191–198.
- [97] **Gungor, E., Cote, G., Erdogan, T., Durmaz, H., Demirel, A. L., Hizal, G. and Tunca, U.** 2007, “Heteroarm H-Shaped Terpolymers through Click Reaction”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 45, 1055–1065.
- [98] **Altintas, O., Hizal, G. and Tunca, U.**, 2008, “ABCD 4-Miktoarm Star Quarterpolymers using Click [3+2] Reaction Strategy”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 46, 1218–1228.
- [99] **Wang, G., Luo, X., Liu, C. and Huang J.** 2008, “Synthesis of ABCD 4-Miktoarm star-shaped quarterpolymers by combination of the click chemistry with multiple polymerization mechanism”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 46, 2154–2166.
- [100] **Dag, A., Durmaz, H., Hizal, G. and Tunca, U.** 2008, “Preparation of 3-Arm Star Polymers (A<sub>3</sub>) via Diels-Alder Click Reaction”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 46, 302–313.
- [101] **Gungor, E., Durmaz, H., Hizal, G. and Tunca, U.**, 2008, “H-Shaped (ABCDE Type) Quintopolymer via Click Reaction [3+2] Strategy”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 46, 4459–4468.
- [102] **Wang Xue-Jun**, 2003, Diels Alder Chemistry Chemical Engineering Research Center East China University of Science and Technology, Shanghai.
- [103] **Fringuelli, F. and Taticchi, A.**, 2002, The Diels Alder reaction : selected practical methods. *Chichester*, New York, Wiley.
- [104] **Carey, F.A.**, 2007, Advanced organic chemistry. A, Structure and mechanisms. New York, Springer.
- [105] **Solomons G., Fryhle C.B.**, 2000, Stereochemistry of the Diels Alder reaction, *Organic Chemistry*, 604.
- [106] **Huisgen, R.**, 1963, 1,3-Dipolare cycloadditionen - ruckschau und ausblick, *Angewandte Chemie-International Edition*, 75, 604-637.
- [107] **Padwa, A.**, 1984, 1,3-dipolar cycloaddition chemistry. General heterocyclic chemistry series. New York, Wiley.
- [108] **Kolb, H. C.; Sharpless, K. B.**, 2003, The growing impact of click chemistry on drug discovery, *DDT*, 8, 1128-1137.
- [109] **Gacal, B.; Durmaz, H.; Tasdelen, M. A.; Hizal, G.; Tunca, U.; Yagci, Y.; Demirel, A. L.**, 2006, Anthracene-Maleimide-Based Diels Alder “Click

Chemistry" as a Novel Route to Graft Copolymers, *Macromolecules*, 39, 5330-5336.

- [110] **Bock, V. D.; Hiemstra, H.; Van Maarseveen, J. H.**, 2006, Cu(I)-Catalyzed Alkyne-Azide "Click" Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective, *Eur. J. Org. Chem.*, 51-68.
- [111] **Liu, Q.; Chen, Y.**, 2006, Synthesis of Well-Defined Macromonomers by the Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and a Click Reaction, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 6103-6113.
- [112] **Lutz, J. F.; Börner, H. G.; Weichencan, K.**, 2005, Combining Atom Transfer Radical Polymerization and Click Chemistry: A Versatile Method for the Preparation of End-Functional Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 514-518.
- [113] **Kamijo, S.; Jinb, T.; Yamamotoa, 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 Letters*, 45, 689-691.
- [114] **Hotha, S.; Anegundi, R. ; Natu, A. A.**, 2005, Expedient synthesis of 1,2,3 triazole-fused tetracyclic compounds by intramolecular Huisgen (click) reactions on carbohydrate-derived azido-alkynes, *Tetrahedron Letters*, 46, 4585-4588.
- [115] **Yagci, Y. ve Schnabel, W.**, 1990, Light-Induced synthesis of block and graft-copolymers, *Progress in Polymer Science*, 15, 4, 551-601.
- [116] **Tu, H.** 2005, Polymer brushes for molecular transport materials science and engineering, *University of Illinois at Urbana-Champaign*.
- [117] **Jordan, R., Ulman, A., Kang, J.F., Rafailovich, M.H. ve Sokolov, J.**, 1999, Surface-initiated anionic polymerization of styrene by means of selfassembled monolayers, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 5, 1016-1022.
- [118] **Iyer, K.S., Zdyrko, B., Malz, H., Pionteck, J. ve Luzinov, I.**, 2003, Polystyrene layers grafted to macromolecular anchoring layer, *Macromolecules*, 36, 17, 6519-6526.
- [119] **Hu, D. Zhenping, C. and Zhu, X.** 2005, Brush type amphiphilic polystyrene-g-poly(z(dimethylamino)ethylmetacrylate)) copolymers from ATRP and their self assembly in selective solvents, *Polymer*, Vol: 46, pp.7563-7571.
- [120] **Neugebauer, D., Zhang, Y., Pakula, T. and Matyjaszewski, K.** 2003, Heterografted PEO-PnBA brush copolymers, *Polymer*, Vol: 44 (22), pp. 6863-6871.
- [121] **Durmaz, H.; Dag, A.; Cerit, N.; Sirkecioglu, O.; Hizal, G.; Tunca, U.** 2010, "Graft copolymers via ROMP and Diels–Alder click reaction strategy" *J Polym Sci Part A: Polym Chem Ed* 48, 5982–5991.
- [122] **Durmaz, H.; Dag, A.; Erdogan, E.; Demirel, A. L.; Hizal, G.; Tunca, U.** 2010, "Multiarm Star Block and Multiarm Star Mixed-Block

Copolymers via Azide-Alkyne Click Reaction" *J Polym Sci Part A: Polym Chem Ed* 48, 9-108

- [123] **Durmaz, H.; Dag, A.; Gursoy, D.; Demirel, A. L.; Hizal, G.; Tunca, U.** 2010, "Multiarm Star Triblock Terpolymers via Sequential Double Click Reactions" *J Polym Sci Part A: Polym Chem Ed* 48, 1557–1564.



## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad:** Hatice ŞAHİN

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul, 24 Aralık 1985

**Lisans Üniversitesi:** İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü

**Yayın Listesi:**

**Dag, A.; Sahin, H.; Durmaz, H.; Hızal, G.; Tunca, U.,** 2011, “Block-Brush Copolymers via ROMP and Sequential Double Click Reaction Strategy” *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, Vol. 49, 886–892.