

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENETLENME TEPKİMELERİ İLE MAKROMOLEKÜLER YAPILARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Birol IŞKIN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENETLENME TEPKİMELERİ İLE MAKROMOLEKÜLER YAPILARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Birol IŞKIN
(509952006)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yusuf YAĞCI

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **509952006** numaralı Doktora Öğrencisi **Biröl İŞKİN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KENETLENME TEPKİMELERİ İLE MAKROMOLEKÜLER YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Yusuf YAĞCI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ümit TUNCA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ufuk YILDIZ
Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Atilla TAŞDELEN
Yalova Üniversitesi

Aileme,

ÖNSÖZ

Her şeyden önce tezimi yöneten Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya grubunda çalışma olanağını tanıdığı için teşekkür etmek isterim. Bilgi kültürünün genişliği sayesinde polimer kimyasının güzelliklerini yaşama fırsatını tanıdığı, değerli eleştirilerini paylaştığı için şükranlarımı sunarım. Ayrıca harcadıkları zaman, yönelttikleri yapıcı eleştiriler nedeniyle tez izleme komitemin değerli üyeleri Prof. Dr. Ümit Tunca'ya ve Prof. Dr. Ufuk Yıldız'a da teşekkürlerimi sunmak isterim.

Aynı çalışma ortamını paylaştığım Yağcı Grubunun değerli çalışanları Ali Görkem Yılmaz'a, Doç. Dr. Atilla Taşdelen'e, Çağatay Altinkök'e, Dr. Muhammet Kahveci'ye, Ömer Suat Taşkın'a, Gökhan Açık'a, Selim Beyazıt'a, Dr. Manolya Kukut'a, Mustafa Çiftçi'ye, Faruk Oytun'a ve Kübra Demir'e arkadaşlıklarından dolayı teşekkür ederim.

Çalıştığım kurum olan Yeşilköy Anadolu Lisesi'nin yönetim kadrosu ve öğretmenlerine anlayışları ve yardımları nedeniyle ayrı ayrı şükranlarımı sunarım.

Ebeveynlerime, kardeşlerime ve en önemlisi de eşim Nuriye Işkın'a emekleri, yardımları, anlayışları ve gösterdikleri sevgi nedeniyle müteşekkirim.

Bu çalışma İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından desteklenmiştir.

Ocak 2013

Birol Işkın
Kimyager, Y.L.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1 Polimerler	3
2.2 Aşı Kopolimerler	5
2.3 Yıldız Polimerler	8
2.4 Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyon	10
2.4.1 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP).....	13
2.4.2 Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon (NMP).....	18
2.4.3 Tersinir katılma/ayrılma transfer polimerizasyonu (RAFT).....	19
2.5 “Çıt çıt” Kimyası	20
2.5.1 “Çıt çıt” kimyasının felsefesi	20
2.5.2 “Çıt çıt” reaksiyonlarının sınıflandırılması	21
2.5.3 Cu(I) katalizörlüğünde uç alkinler ve azidlerin Huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu ve mekanizması	22
2.5.4 “Çıt çıt” kimyasının uygulanma alanları	29
2.5.5 Diels-Alder [4+2] tepkimeleri	34
2.5.6 Tiyol-en kimyası	41
2.6 Fulleren.....	45
3. DENEYSEL KISIM	49
3.1 Malzemeler.....	49
3.2 Cihazlar	49
3.3 Çeşitli Sentezler ve Polimerizasyonlar.....	50
3.3.1 Merkez yapının sentezi (1-(alliloksi)-3-azidopropan-2-ol).....	50
3.3.2 ω -Ucu bromo olan polistiren sentezi (PS-Br)	50
3.3.3 ω -Ucu ksantat olan polistiren sentezi (PS-xant)	51
3.3.4 ω -Ucu tiyol olan polistiren sentezi (PS-SH)	51
3.3.5 PS-SH’ın tiyol-en kimyası ile merkez yapıya bağlanması (PS-merkez) ..	51
3.3.6 PCL’in PS-merkez üzerinden aşılınması (N ₃ -PS-PCL sentezi)	51
3.3.7 PEG-asetilen sentezi	52

3.3.8 PEG-asetilenin “çıt çıt” kimyası ile N ₃ -PS-PCL’ye bağlanması (PS-PCL-PEG üç kollu yıldız polimerin sentezi)	52
3.3.9 Tiyo1 uçlu polistirenin sentezi (PS-SH)	52
3.3.10 ω-Ucu fulleren olan polistiren sentezi (PS-C ₆₀).....	52
3.3.11 “Çıt çıt” tepkimelerinin spektroskopik yöntemlerle takibi: ışı1la başlatılmış bakır(I) katalizli “çıt çıt” tepkimesinin genel prosedürü:	53
3.3.12 ω-Azido uç gruplu polistirenin sentezi (PSt-N ₃).....	53
3.3.13 α-Alkin fonksiyonlu poly(ε-kaprolakton)’un sentezi (PCL-Alkin).....	53
3.3.14 Telekelik polimerlerin “çıt çıt” kimyası ile sentezi.....	54
3.3.15 Poli(stiren-b-(ε-kaprolakton)) (PSt-b-PCL)’un “çıt çıt” kimyası ile sentezi	54
3.3.16 Brom uçlu polistirenlerin sentezi	54
3.3.17 Ester telekeliklerinin sentezi	55
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
4.1 ABC Tipi Farklı Kollu Yıldız Polimerlerin Sentezi.....	57
4.2 ω-Ucu Fulleren Olan Polistiren Sentezi	64
4.3 Işı1la Başlatılmış Bakır(I) Katalizli “Çıt çıt” Tepkimesiyle Makromoleküler Mühendislik.....	68
4.4 ω-Telekelik Polistirenlerin Görünür Bölge Işı1ıyla Uyarılmış Kenetlenme Tepkimeleriyle Sentezi.....	77
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	83
6. KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	95

KISALTMALAR

¹H-NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyon
BAPO	: Bis (2,4,6-trimetil benzoil) fenil fosfin oksit
C/LRP	: Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon
Cu(II)Cl₂	: Bakır (II) klorür
CuBr	: Bakır (I) bromür
EtBP	: Etil-2-bromopropiyonat
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
Mn₂(CO)₁₀	: Dimanganez dekarbonil
NMRP	: Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon
PI	: Fotobaşlatıcı
PMDETA	: <i>N, N, N', N'', N'''</i> -Pentametildietilentriline
RAFT	: Tersinir ekleme/ayrılma/sonlanma
TEMPO	: 2, 2, 6, 6-Tetrametil-1-piperidiniloksi
THF	: Tetrahidrofuran
UV	: Ultra-viyolet

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Yaygın olarak kullanılan dienler[69, 70].	35
Çizelge 2.2 : Yaygın olarak kullanılan dienofiller [69, 70].	36
Çizelge 4.1 : Çeşitli aşamalarda elde edilen polimerlerin oluşma verileri ve molekül ağırlığı özellikleri	62
Çizelge 4.2 : Her bir aşamada elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve yapılan tepkimelerdeki % verimler	67
Çizelge 4.3 : Işıkla başlatılmış serbest radikal katalizli CuAAC tepkimeleri ^a	70
Çizelge 4.4 : Işıkla başlatılmış CuAAC tepkimelerinin telekelik polimer sentezindeki verimleri ^a	75
Çizelge 4.5 : ATRP koşulları ve kullanılan başlatıcılar ^a	78
Çizelge 4.6 : Görünür bölge ışığı yardımı ile yapılan kenetlenme tepkimelerine ait sonuçlar ^{a)}	81

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Homopolimerler	3
Şekil 2.2 : Gelişigüzel kopolimer	4
Şekil 2.3 : Ardışık kopolimer.....	4
Şekil 2.4 : Aşı kopolimer.....	4
Şekil 2.5 : Blok kopolimer.....	5
Şekil 2.6 : Üzerinden aşılama yöntemi	6
Şekil 2.7 : Üzerine aşılama yöntemi	6
Şekil 2.8 : Üzerine aşılama yöntemi	7
Şekil 2.9 : En basit aşı polimerler.....	7
Şekil 2.10 : Blok-aşı polimerler.....	7
Şekil 2.11 : Rastgele-aşı polimerler.....	8
Şekil 2.12 : Kol öncelikli yöntemle yıldız polimerlerin sentezi.	9
Şekil 2.13 : $\ln[M]_0/[M]^*$ in zamana bağlılığı.	11
Şekil 2.14 : Molekül ağırlığının monomer dönüşümüne karşı grafiği.....	12
Şekil 2.15 : ATRP reaksiyon şeması	14
Şekil 2.16 : Normal ATRP reaksiyon şeması	15
Şekil 2.17 : ATRP ile hazırlanabilen fonksiyonlu polimerler	15
Şekil 2.18 : Ters ATRP reaksiyon şeması.	16
Şekil 2.19 : ATRP’de sıklıkla kullanılan ligandlar.....	17
Şekil 2.20 : Geçiş metal kompleksinin oksidasyon durumu.	17
Şekil 2.21 : ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar.	18
Şekil 2.22 : Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon şeması.	19
Şekil 2.23 : Tersinir katılma/ayrılma transfer polimerizasyon şeması.	20
Şekil 2.24 : Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu	21
Şekil 2.25 : Nükleofilik halka açılması.....	21
Şekil 2.26 : Diels-Alder tepkimeleri.....	22
Şekil 2.27 : Tiyo-en tepkimesinin genel denklemi.....	22
Şekil 2.28 : Isısal ve bakır katalizli azit-alkin halka katılma tepkimelerinin genel gösterimi.....	23
Şekil 2.29 : CuAAC’nin reaksiyon mekanizması.....	25
Şekil 2.30 : Doğrudan ışık altında Cu(II)’nin Cu(I)’e indirgenmesi ile çıt çıt	26
Şekil 2.31 : Cp*Ru tipi katalizörler ile 1,5-disubstitüe-1,2,3-triazol oluşumu.....	27
Şekil 2.32 : Cu(I) katalizörü olmadan alkin ve azidin Huisgen 1,3-dipolar halka katılması ile regio izomerlerin rasemik karışımının oluşması	27
Şekil 2.33 : HDC reaksiyonunun yüzde verimini düşüren alkin kenetlenme türleri; Glaser (üst), Eglinton (orta), Straus (alt).....	28
Şekil 2.34 : Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri	29

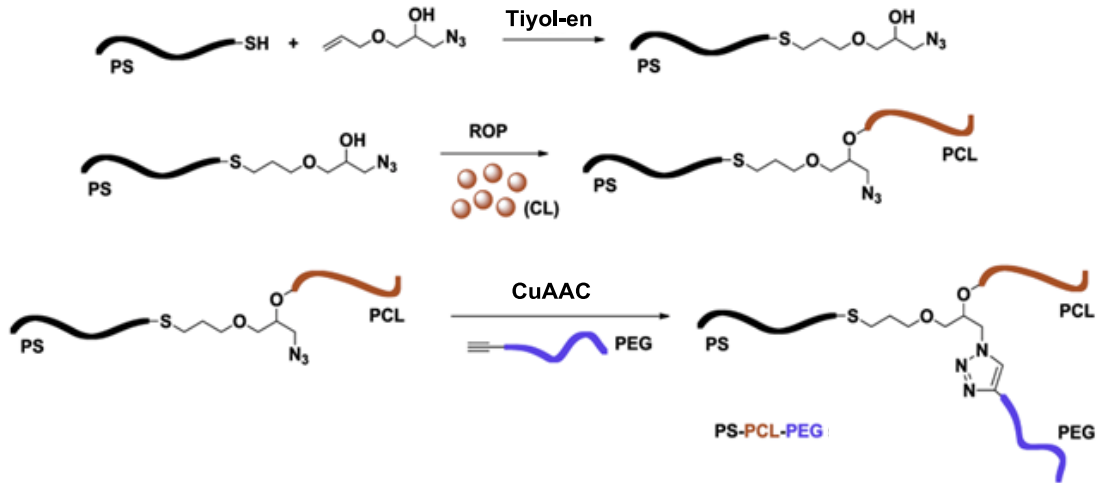
Şekil 2.35 : Fokin ve arkadaşlarının “Çıt çıt” kimyası ile sentezledikleri dendrimer	31
Şekil 2.36 : Azid türevli şeker ve alkin türevli polimer kullanılarak neoglikopolimer sentezi	32
Şekil 2.37 : Cu(I) katalizli “çıt çıt” reaksiyonu ile yıldız polimerlerin genel sentezi	33
Şekil 2.38 : CuAAC ve DA tepkimeriyle triblok kopolimerlerin sentezi	33
Şekil 2.39 : PSU- <i>g</i> -PEG kopolimerlerin sentezi	34
Şekil 2.40 : Diels-Alder tepkimesinin steryokimyası	37
Şekil 2.41 : Endo ve ekzo yaklaşımları ve oluşturdukları ürünler	38
Şekil 2.42 : Lewis asitleri ile karbonil grubu arasında meydana gelen kompleks	39
Şekil 2.43 : Katalizör kullanımının DA tepkimelerine olan etkisine bir örnek	39
Şekil 2.44 : DA tepkimesi ile PS- <i>g</i> - PMMA sentezi	40
Şekil 2.45 : Diels-Alder [4+2] tepkimeleri ile blok kopolimer sentezi	40
Şekil 2.46 : Tiyo-en tepkimesinin mekanizması	42
Şekil 2.47 : Michael katılmasının genel gösterimi	42
Şekil 2.48 : Michael katılmasında sıklıkla kullanılan reaktifler	43
Şekil 2.49 : Fulleren (C ₆₀) molekülünün geometrik yapısı	46
Şekil 4.1 : Tiyo uç gruplu polistirenin sentezi	57
Şekil 4.2 : Tiyo-en kimyasıyla tiyo uçlu polistirenin merkez yapıya bağlanması	58
Şekil 4.3 : Brom ve tiyo uçlu ile merkez yapıya bağlı polistirenin ¹ H-NMR spektrumları	59
Şekil 4.4 : Merkez yapıya bağlı PS, PS-PCL blok kopolimer ve PS-PCL-PEG yıldız polimerlerin FT-IR spektrumları	59
Şekil 4.5 : Brom ve tiyo uçlu ile merkez yapıya bağlı polistirenin GPC kromatogramları	60
Şekil 4.6 : PS-PCL-PEG yıldız polimerinin sentezi	61
Şekil 4.7 : PS-PCL-PEG yıldız polimerinin ¹ H-NMR spektrumları	61
Şekil 4.8 : Merkez yapıya bağlı PS, PS-PCL blok kopolimeri ve PS-PCL- PEG yıldız polimerlerin GPC kromatogramları	62
Şekil 4.9 : PS-PCL-PEG yıldız polimerinin DSC termogramı	63
Şekil 4.10 : Fulleren uçlu polistirenin tiyo-en tepkimesiyle sentezi	64
Şekil 4.11 : Tiyo ve fuleren uçlu polistirenin ¹ H-NMR spektrumları	64
Şekil 4.12 : Tiyo ve fulleren uçlu polistirenin FT-IR spektrumları	65
Şekil 4.13 : Fuleren uçlu polistirenin ¹³ C-NMR spektrumları	66
Şekil 4.14 : Tiyo ve fulleren uçlu polistirenin GPC kromatogramları	66
Şekil 4.15 : Fuleren ve fuleren uçlu polistirenin UV spektrumları	67
Şekil 4.16 : Tiyo ve fulleren uçlu polistirenin TGA eğrileri	68
Şekil 4.17 : Çeşitli fotobaşlatıcılarla bakır(II) klorür/PMDETA katalizör sistemlerinin UV spektrumları	69
Şekil 4.18 : Işıkla başlatılmış bakır(I) katalizli “çıt çıt” tepkimesinin ¹ H NMR ile takibi	69
Şekil 4.19 : I. Tip başlatıcılarının ışıkla parçalanması ve oluşan radikallerin Cu(II)Cl ₂ ’yi Cu(I)Cl’e indirgemesi	71
Şekil 4.20 : II. Tip başlatıcılarının ışıkla bimoleküler tepkimesi ve oluşan radikallerin Cu(II)Cl ₂ ’yi Cu(I)Cl’e indirgemesi	72
Şekil 4.21 : Alkol uç gruplu polistirenin ışıkla başlatılmış “çıt-çıt” kimyasıyla sentezinin ¹ H-NMR yöntemiyle takibi	73

Şekil 4.22 : Asit uç gruplu polistirenin ışıkla başlatılmış “çıt-çıt” kimyasıyla sentezinin ¹ H-NMR yöntemiyle takibi.	73
Şekil 4.23 : Piren uç gruplu polistirenin ışıkla başlatılmış “çıt-çıt” kimyasıyla sentezinin ¹ H-NMR yöntemiyle takibi.	74
Şekil 4.24 : Fenil uç gruplu polikaprolaktonun ışıkla başlatılmış “çıt-çıt” kimyasıyla sentezinin ¹ H-NMR yöntemiyle takibi.	74
Şekil 4.25 : Işıkla başlatılmış “çıt-çıt” kimyasıyla PS-PCL blokkopolimer sentezinin ¹ H-NMR yöntemiyle takibi.	76
Şekil 4.26 : PS-PCL blok kopolimer ve bileşenlerinin (PSt-N ₃ ve PCL-Alkin) FT-IR spektrumları.	76
Şekil 4.27 : Görünür bölge ışığından yararlanılarak mono ve bifonksiyonel polistiren telekeliklerinin sentezi.	77
Şekil 4.28 : PS-Br, Mn ₂ (CO) ₁₀ ve MBzE’nin aseton içindeki UV-vis spektrumları.	79
Şekil 4.29 : PS-Br ve PS-ester yapılarına ait ¹ H NMR spektrumları.	80
Şekil 4.30 : PS-ester ve PS-Br yapılarının FT-IR spektrumları.	80
Şekil 4.31 : PS-Br ve PS-ester yapılarına ait GPC izleri.	81
Şekil 4.32 : Bifonksiyonel ester telekeliklerin sentezi.	82

KENETLENME TEPKİMELERİ İLE MAKROMOLEKÜLER YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

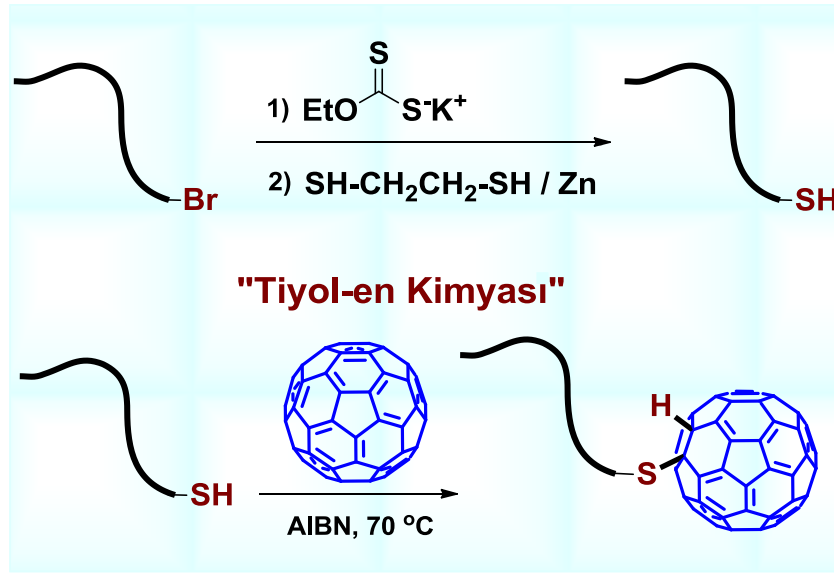
ÖZET

Bu tez, “çıt çıt” (click) ve diğer kenetlenme tepkimelerinin kontrollü yaşayan polimerizasyon teknikleri ile birleştirilerek hazırlanan karmaşık yapılı polimerik malzemelerin sentezini ve karakterizasyonunu konu edinmektedir. Bunların ilkinde, polistiren (PS), poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve poli(etilen glikol) (PEG) kolları taşıyan farklı kollara sahip yıldız polimer kontrollü polimerizasyon tekniklerinin tiyol-en ve bakır katalizörlüğünde gerçekleşen azit-alkin “çıt çıt” tepkimelerinin (CuAAC) birleştirilmesiyle sentezlendi ve karakterize edildi. Bu amaçla, yıldız polimerin çekirdeği olarak öncelikle 1-(aliloksi)-3-azidopropan-2-ol tek aşamada ve yüksek verimle sentezlendi (%96). Buna paralel olarak, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip ω -tiyol fonksiyonlu polistiren (PS-SH) iki aşamada sentezlendi. Atom transfer radikal polimerizasyonla (ATRP) elde edilmiş polistirenin brom ucu ilk olarak ksantat grubuna çevrildi ve daha sonra 1, 2- etanditiyol ile tepkimeye sokularak tiyol uçlu polistiren elde edildi (PS-SH). Elde edilen bu polimer çekirdek üzerine tiyol-en “çıt çıt” tepkimesiyle bağlandı. Bir sonraki aşamada, çekirdeğin hidroksil grupları üzerinden kalay oktaat katalizörü yardımıyla ϵ -kaprolakton monomeri polimerleştirildi ve böylece ikinci kol oluşturuldu. Son olarak ME-PEG’in 4-pentinoik asit ile esterleştirilmesi ile elde edilen PEG-asetilen polimeri azit grubu taşıyan yıldız çekirdeğine bağlandı (Şekil 1). Her bir aşamada elde edilen ürünler ve karışık kollu yıldız kopolimer ^1H NMR, FT-IR ve GPC teknikleri ile karakterize edildi.



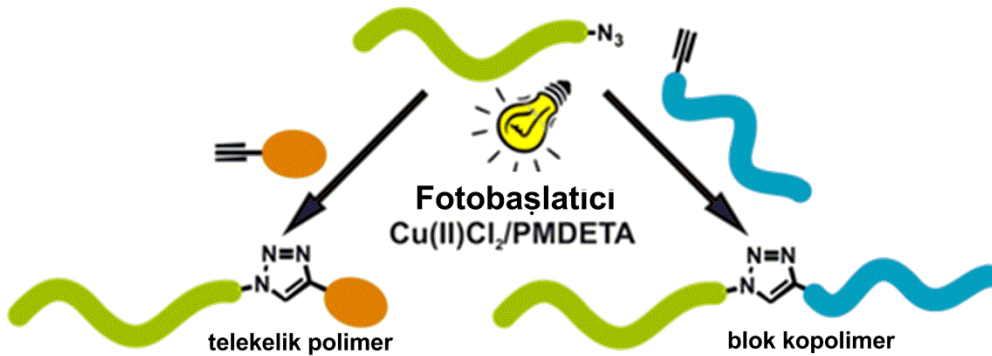
Şekil 1: PS-PCL-PEG Yıldız polimerinin sentezi.

İkinci çalışmada, tiyol-en kimyası kullanılarak fulleren uçlu polistiren sentezlenmiştir. Kullanılan bu metodun ılıman koşullarda dahi kısa reaksiyon süresinde tek eklemeli fulleren uçlu polistiren verdiği gösterilmiştir. Spektral analizler ve termal gözlemler elde edilen polimerik yapının tekli katılma ürünü olduğunu ortaya koymuştur. Fulleren-polimer yığını elde edilmek istendiğinde, arzuya bağlı olarak seçilecek herhangi bir polimerik yapı, uç grubunda tiyol fonksiyonu taşıdığı takdirde, bu metod kullanılarak kolaylıkla sentezlenebilir. Yapılan sentezde, ATRP metodu ile elde edilmiş olan polistirenin brom ucu, iki aşamalı bir tepkime dizisinin sonunda tiyol grubuna çevrilmiş, daha sonra bu grup üzerinden tiyol-en kimyası ile fulleren çekirdeğine bağlanmıştır. Tepkime dizisi aşağıdaki gibi özetlenebilir (Şekil 2).



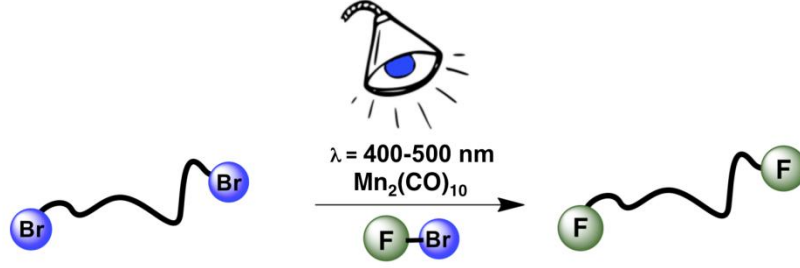
Şekil 2: Tiyol-en kimyası ile fulleren uçlu polistirenin sentezi.

Üçüncü çalışmada, görünür bölge ışığı kullanılarak bakır (I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar halka katılma tepkimesi, serbest radikal başlatıcıların varlığında yapılmıştır. Burada, kullanılan fotobaşlatıcıların fotolizi ile oluşan radikaller, elektron transferleri sonucu, tepkimede kullanılan bakır (II) iyonlarını indirgeyerek tepkime ortamında bakır (I) oluşumunu sağlar ve bu da "çıt çıt" tepkimesinin meydana gelmesine olanak tanır. Bu strateji, küçük yapıli organik moleküllerin, telekelik polimerlerin ve blok kopolimerlerin sentezinde kullanılmıştır. Çalışma, aşağıdaki şekildeki gibi özetlenebilir (Şekil 3).



Şekil 3: "Çıt çıt" kimyasının görünür bölge ışığı yardımıyla gerçekleştirilmesi.

Dördüncü ve son çalışmada ise, basit ancak etkili bir metod önerilmiş, görünür bölge ışığının kullanımıyla sağlanan radikal kenetlenme tepkimeleri kullanılmış ve bu şekilde telekelik polimerler sentezlenmiştir. ATRP ile elde edilen brom uçlu polistirenlerin, ester fonksiyonu da barındıran brom fonksiyonlu küçük yapı bir organik molekülün ve dimanganez dekakarbonil ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$)'in toluen çözeltileri $\lambda = 400\text{-}500\text{ nm}$ ışığı ile aydınlatılmıştır. Böylelikle, radikal-radikal kenetlenmeleri meydana gelmiş ve telekelik polimerler sentezlenmiştir (Şekil 4). Sistemin kullanılabilirliği, farklı ATRP koşullarında elde edilen mono ve bifonksiyonel polistirenlerin kullanımı ile ortaya konmuştur.



Şekil 4: Manganez dekakarbonil kimyası ile telekelik polimerlerin sentezi.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MACROMOLECULAR STRUCTURES VIA COUPLING REACTIONS

SUMMARY

This thesis includes four different studies dealing with the synthesis and characterization of complex polymeric structures using click chemistry and coupling processes together with the living polymerization techniques. In the first study, ABC type miktoarm star copolymer with polystyrene (PS), poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(ethylene glycol) (PEG) arms was synthesized using controlled polymerization techniques in combination with thiol-ene and copper catalyzed azide-alkyne “click” reactions (CuAAC) and characterized. For this purpose, 1-(allyloxy)-3-azidopropan-2-ol was synthesized as the core component in a one-step reaction with high yields (96%). Independently, ω -thiol functionalized polystyrene (PS-SH) was synthesized in a two-step protocol with a very narrow molecular weight distribution. The bromo end function of PS obtained by atom transfer radical polymerization was first converted to xanthate function and then reacted with 1, 2-ethanedithiol to yield desired thiol functional polymer (PS-SH). The obtained polymer was grafted onto the core by thiol-ene click chemistry. In the following stage, ϵ -caprolactone monomer was polymerized from the core by ring opening polymerization (ROP) using tin octoate as catalyst through hydroxyl groups to form the second arm. Finally, PEG-acetylene, which was simply synthesized by the esterification of Me-PEG and 5-pentynoic acid, was clicked onto the core through azide groups present in the structure (Scheme 1). The intermediates at various stages and the final miktoarm star copolymer were characterized by ^1H NMR, FT-IR and GPC measurements.

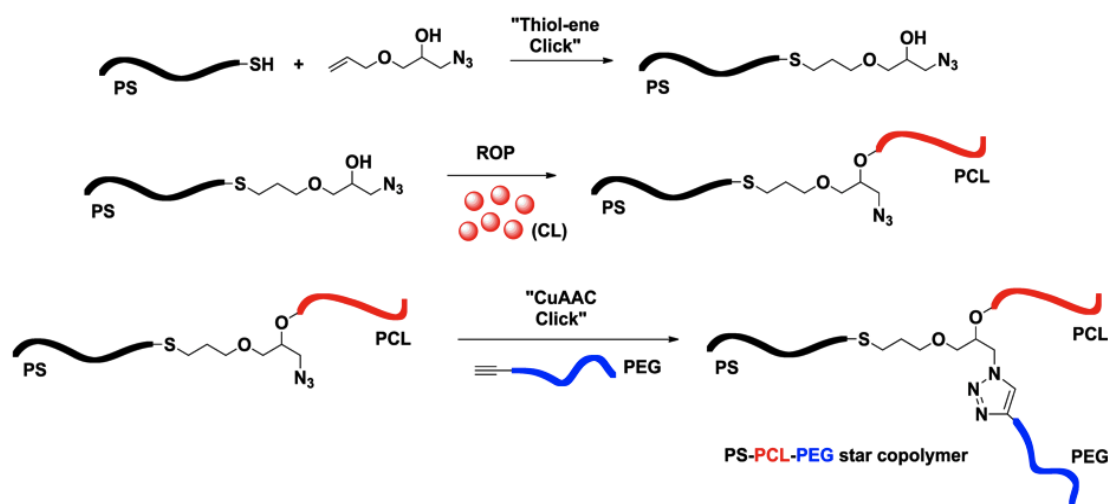


Figure 1: Synthesis of PS-PCL-PEG star copolymers.

In the second study, fullerene capped polystyrene was afforded by using the thiol-ene click chemistry approach. The methodology is shown to provide mild process conditions with short reaction times for the mono-addition synthesis of such polymer-fullerene conjugates. The spectral analyses as well as thermal observations proved the mono-addition nature of the process. Provided that thiol functionality is obtained at the chain end of any polymeric structure of interest, such polymer-fullerene conjugates can efficiently be prepared for their manufacture in fullerene-based devices. We aim to explore the possibility of using thiol-ene chemistry to prepare C₆₀ polystyrene conjugates in a way that only mono-addition product is formed without any contamination of ill-defined derivatives. The first step in the synthesis of C₆₀ polystyrene conjugate was to obtain the precursor click component, polystyrene with thiol end group (PS-SH). PS-SH was synthesized by a two-step procedure using bromo-functional polystyrene prepared by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Subsequently, PS-SH is grafted onto the C₆₀ nuclei via thiol-ene click reaction, in the presence of a well-known thermo-labile radical source, 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN). The process is schematized as below (Scheme 2).

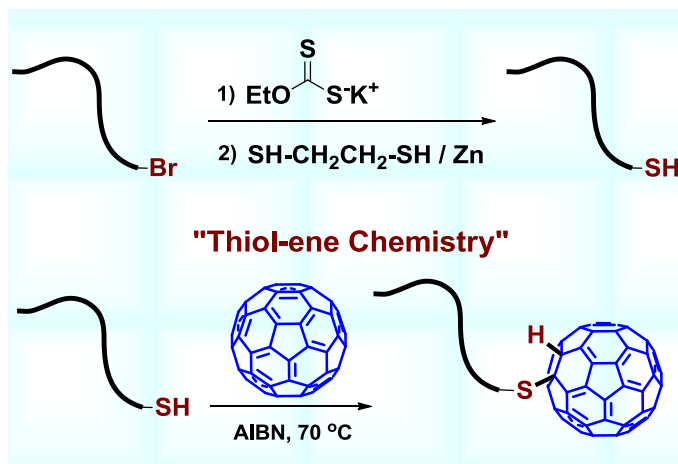


Figure 2: Synthesis of fullerene end-capped polystyrene by thiol-en chemistry.

In the third study, the visible light induced copper (I)-catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition via photoinduced electron transfer using free radical photoinitiators has been developed as a new platform to serve as orthogonal click system in the both synthetic organic and polymer chemistry. This strategy has been applied in the small molecule synthesis and the construction of various macromolecular architectures including telechelic polymers and block copolymer (Scheme 3). The observations clearly indicate that successful synthesis of both organic and polymeric molecules has been achieved by this technique.

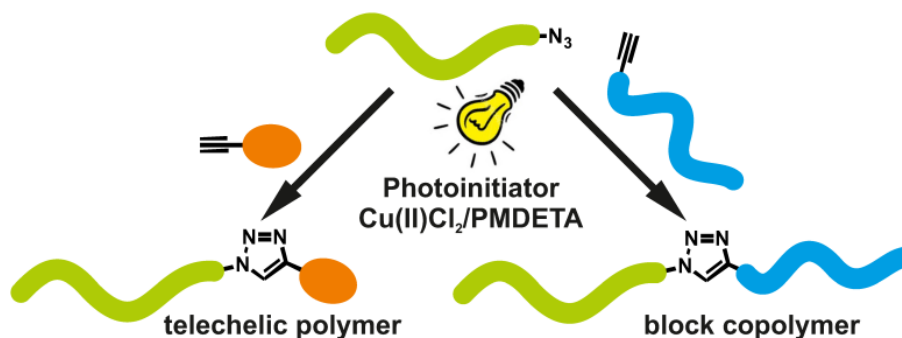


Figure 3: Realization of “click” chemistry using visible light irradiation.

In the fourth and last study, a simple and efficient method to prepare telechelics by visible light induced radical coupling is presented. Irradiations of the toluene solutions of bromo terminated polystyrenes prepared by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) in the presence of ester functional ATRP initiator and dimanganese decacarbonyl ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) at $\lambda = 400\text{-}500\text{ nm}$ lead to the formation telechelic polymers through radical-radical coupling (Scheme 4). Adaptability of the process for the preparation of mono and bifunctional telechelics was demonstrated under variety of conditions of ATRP and coupling steps.

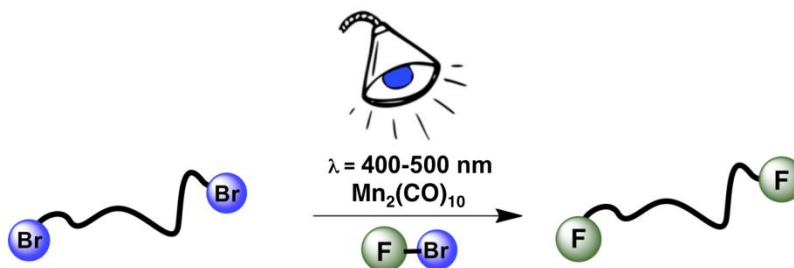


Figure 4: Synthesis of telechelic polymers using manganese decacarbonyl chemistry.

1. GİRİŞ

Yaşayan kontrollü radikal polimerizasyonun, yakın zamanda ortaya konan “Click” (çıt çıt) kimyası ile birleştirilmesi sentetik polimer kimyasına son dönemde yepyeni bir soluk getirmiştir. Bu tekniklerin bir arada kullanımı ile molekül ağırlığı karakterinin, uç ve yan zincirde bulunan fonksiyonel gruplar kolaylıkla kontrol edilebilir hale getirilmiş, elde edilen bu polimerler hızlı, verimli ve ortagonal özellikteki “çıt çıt” tepkimeleri ile birbirine kenetlenebilmiştir. Böylelikle blok, aşı, yıldız, telekelik polimerler gibi karmaşık yapılar, yapı üzerindeki kontrol derecesinin düşük olduğu geleneksel polimerizasyon ve düşük verimli organik tepkime dizileri yerine daha basit ve çok daha etkin yöntemlerle elde edilebilir hale gelmiştir.

“Çıt çıt” tepkimelerinin en iyi bilinen iki örneği olan “bakır katalizli azit-alkin siklik katılma” (CuAAC) ile Diels-Alder tepkimelerine ek olarak, son dönemde bir tiyol fonksiyonu ile bir çifte bağ arasında cereyan eden tiyol-en tepkimesi de “çıt çıt” kimyasının bir örneği olarak ele alınmıştır. Bununla birlikte, küçük organik moleküller arasında son derece etkin olan bu yöntemin, bilim çevresi tarafından makro yapılarda da aynı başarıyla ortaya konulduğunu söylemek güçtür. Bu tezin ihtiva ettiği bazı çalışmalar, tiyol-en tepkimesinin bu sorunlarına çözüm aramış ve tepkimenin makro yapılarda da başarı ile uygulanabileceğini ortaya koymuştur.

Yine CuAAC tepkimeleri, birinci oksidasyon basamağında bulunan bakır katalizörlerini (Cu (I)) gerekli kılması açısından bir handikap taşımaktadır. Cu(I)’in havaya karşı duyarlı olması, tepkimelerin inert atmosferde yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Tez içerisindeki başka bir çalışmada, havaya açık ortamda ve Cu(II) katalizörlerinden yola çıkarak, CuAAC tepkimelerinin kullanılabileceği ve böylelikle mikro ve makro yapıdaki organik moleküllerin sentezlenebileceği gösterilmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Polimerler

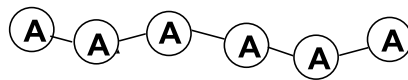
Polimerler monomer denen basit yapıdaki organik moleküllerin uygun şartlarda kimyasal tepkimelerle birbirine bağlanmasıyla oluşan makromoleküllerdir. Monomerlerin polimerleri oluşturdukları bu tepkimelere ise polimerleşme (polimerizasyon) adı verilir [1].

Polimerler, doğal ve yapay olmak üzere iki kısma ayrılır. Yaşamın temel maddelerinden olan, selüloz, nişasta, proteinler, doğal kauçuk, polifosfatlar, ipek, ve yün doğal polimerlere örnek olarak gösterilebilir.

Yapay (sentetik) polimerler ise laboratuvar ortamında ve endüstride çeşitli tepkimeler ile elde edilebilirler. Bunun için kullanılan polimerizasyon tepkimeleri kondenzasyon (basamak) ve katılma (zincir) polimerizasyonu olarak iki gruba ayrılır. Kondenzasyon polimerleri, basit organik tepkimeler olup, bu tepkimeleri verebilecek birden çok fonksiyonel gruba sahip küçük moleküllerin birbirleriyle tepkime vermesi sonucu oluşur. Bu fonksiyonel gruplar genellikle karboksilik asit, ester, amin, alkol gibi kolaylıkla reaksiyona giren gruplardır. Sonuçta elde edilen polimerler ise ana zincirde tekrar eden fonksiyonel gruba göre poliester, poliamit, poliüretan gibi farklı isimlerle anılırlar. Katılma (zincir) polimerleri ise, katılma reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan birbirine eklenmesi ile oluşur.

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

A. Homopolimerler: Tek cins monomer içeren polimerlerdir. Yapıda dallanma olsa da bu durum geçerlidir. Polietilen bu durum için uygun bir örnektir. Tekrarlayan ünitenin A olduğu bir durumda bu polimer şu şekilde gösterilebilir.



Şekil 2.1 : Homopolimerler.

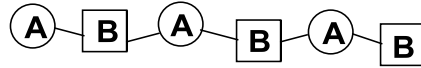
B. Kopolimerler: Polimer zincirinde birden farklı çeşitte tekrarlayan birim varsa böyle polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler, monomerlerinin diziliş durumlarına göre gelişigüzel, ardarda, aş ve blok kopolimer olmak üzere dört kısma ayrılırlar:

i. Gelişigüzel kopolimer: Birden fazla cins monomerin polimer zinciri boyunca düzensiz bir şekilde (rastgele) sıralandığı polimerlerdir. Tekrarlayan birimlerin A ve B olduğu durumda gelişigüzel bir polimer şu şekilde gösterilebilir.



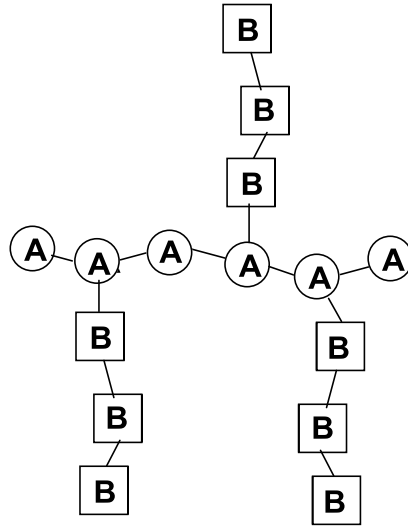
Şekil 2.2 : Gelişigüzel kopolimer.

ii. Ardışık kopolimer: İki ayrı cins monomerin zincir boyunca birbirini ardına sırayla tekrarlanarak oluşturdukları polimerlere denir.



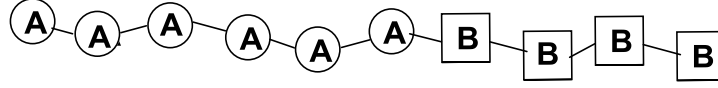
Şekil 2.3 : Ardışık kopolimer.

iii. Aş kopolimer: Ana zincirdeki tekrar eden ünitenin cinsinden farklı cinsteki birimlerin ana zincire bir veya birkaç yerinden bağlanarak oluşturduğu kopolimerlerdir.



Şekil 2.4 : Aş kopolimer.

iv. Blok kopolimer: Farklı cins monomerlerin oluşturduğu segmentlerin değişik şekillerde birbirine bağlanarak oluşturdukları polimerlerdir. Blok sayısına göre diblok, triblok veya tetrablok kopolimerler biçiminde özel olarak adlandırılabilir.



Şekil 2.5 : Blok kopolimer.

2.2 Aşı Kopolimerler

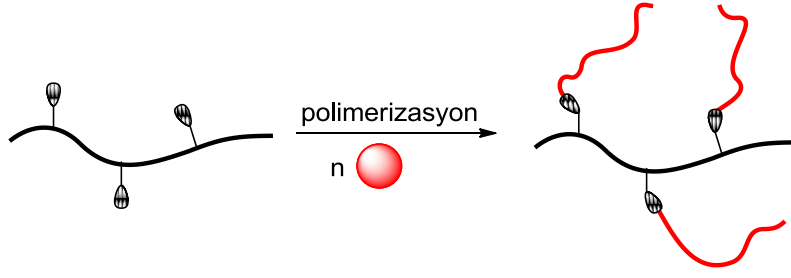
İlk kez bir polimer zincirinin bulunduğu ortamda yapılan polimerleşme deneylerinde başlangıçta ortamda bulunan polimerin molekül ağırlığında artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Polistiren içeren bir ortamda yapılan stiren polimerizasyonlarında ana polistiren üzerine yeni stiren birimlerini katıldığı sonucuna varılmıştır. Daha sonraları bunun polimer zincirleri arasında meydana gelebilecek transfer tepkimeleri sonucu olduğu açıklaması kabul görmüştür. Farklı monomerler kullanıldığında ana zincire ikincil segmentlerin de bağlanabileceği sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu gibi polimerler sonraları “aşı kopolimerleri” olarak adlandırılmışlardır [2, 3].

Aşı kopolimer tanımı

İster homopolimer ister kopolimer olsun, polimer zincirlerinde çoğu zaman dallanmalar gözlemlenir. Eğer bir polimer segmenti diğer zincir üzerindeki bir noktaya, dallanma şeklinde bağlanarak kopolimer oluşturursa bu tür polimerlere aşı kopolimeri denilir. Yan dallanmaların cinsi, boyu, sayısı ve bağlanma yerleri kontrol edilebilirse, o polimere bağımsız segmentlerin fiziksel özelliklerinden farklı ve yeni bir takım özellikler istenilen oranda kazandırılabilir.

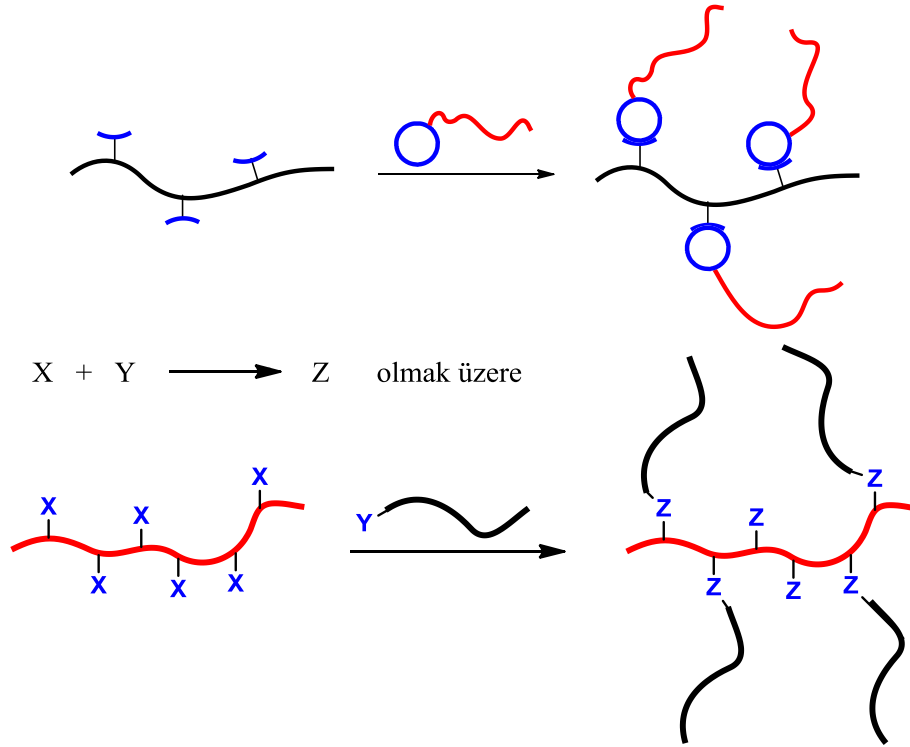
Aşı kopolimerler, 3 farklı yöntemle sentezlenebilir. Bunlar üzerinden aşılama (grafting from), üzerine aşılama (grafting onto) ve makromonomer yöntemleridir [4].

- a) Üzerinden aşılama: Üzerinden aşılama metodunda, ana segment üzerinde aktif bir merkezler oluşturulur ve monomerler buraya katılarak dallanmış segmentleri oluşturur.



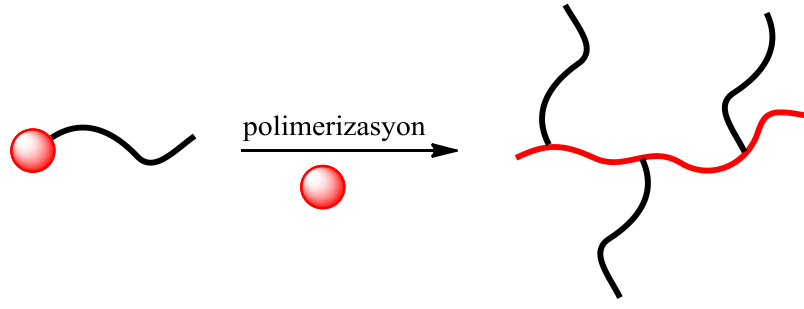
Şekil 2.6 : Üzerinden aşılama yöntemi.

- b) Üzerine aşılama: Ana segment üzerindeki uygun bir fonksiyonel gruplarla, uç grubu tanımlı ve ana segmentteki fonksiyonel grupla tepkimeye girebilecek fonksiyonalteli polimer zincirlerinin tepkimeleri ile sentezlenebilir.



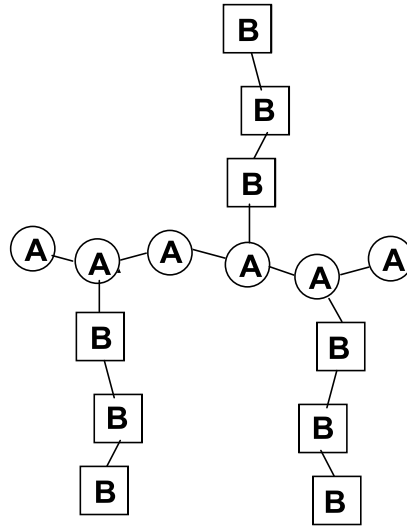
Şekil 2.7 : Üzerine aşılama yöntemi.

- c) Makromonomer yaklaşımı: Bu yöntemde uç grubu polimerleşebilen bir fonksiyonel gruba (akrilik, vinilik gibi) sahip makromonomer polimerleşerek aşı polimerini oluşturur.



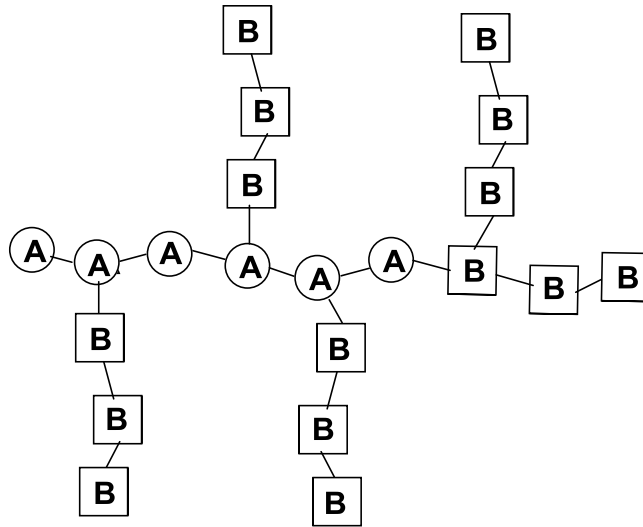
Şekil 2.8 : Üzerine aşılama yöntemi.

Genellikle bir aşı kopolimer en basit şekli ile aşağıdaki gibidir.



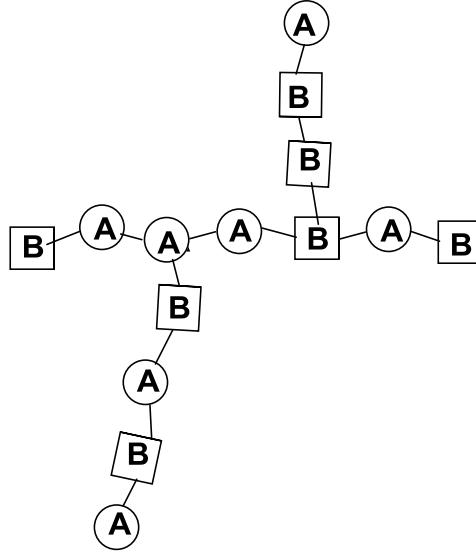
Şekil 2.9 : En basit aşı polimerler.

Bunun yanında ana zincirin blok halde olduğu, yan zincirlerin de bloklardan biri ya da üçüncü farklı bir segment olduğu blok-aşı polimerleri de mevcuttur.



Şekil 2.10 : Blok-aşı polimerler.

Son olarak sadece yan zincirlerin ya da hem ana zincirin hem de yan zincirlerin rastgele düzenlendiği aşırı kopolimerleri de vardır.



Şekil 2.11 : Rastgele-aşı polimerler.

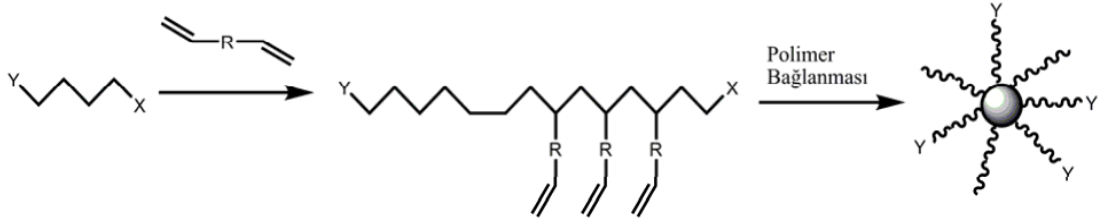
2.3 Yıldız Polimerler

Polimerik zincirlerin çekirdek denilen tek bir merkeze bağlı olduğu polimer formuna yıldız polimerler denir. Tüm polimerik kolların aynı cins olduğu yıldız polimerler olduğu gibi, kolların farklı olduğu yıldız kopolimerler (miktoarm) de mevcuttur. Bu polimerler lineer polimerlere göre çok farklı fiziksel özellikler gösterirler. Bunun sebebi ise özellikle çözelti fazında gösterdikleri faz ayrımı davranışlarıdır. Yıldız polimerlerin kontrollü yaklaşımla sentezleri çoğu zaman zordur. Bunun için iki farklı yöntem geliştirilmiştir: “Çekirdek-Öncelikli” (core first) ve “Kol-Öncelikli” (arm first) yaklaşımlar. Her iki yaklaşımın da birbirine göre farklı üstünlükleri vardır ve duruma göre tercih edilir [5-7].

Kol öncelikli yaklaşımla sentezlenen yıldız polimerler

Bu yaklaşım ilk olarak yaşayan anyonik polimerizasyon yönteminden yararlanılarak kullanılmıştır. Burada divinil benzen gibi bir divinilik bileşik kullanılır ve bunun birleştirici rol oynamasından yararlanılır. Ortamdaki reaktiflerin konsantrasyonu ve divinil benzen/stiren oranının burada çok büyük önemi vardır. Zira kritik bir değerin üzerinde çapraz bağlı yapıların meydana gelmesi olasıdır. Divinilik bileşik sayesinde asılı halde tepkimeye girmemiş çift bağlar içeren kısa bloklar oluşur. Bu çift bağ üzerinden yürüyen polimerizasyonlar ise yıldız polimerlerin kollarını meydana

getirir. Divinilik bileşiği, başlatıcı ve monomer konsantrasyonu ayarlanarak yıldız polimerlerin kol sayıları ve/veya nihai polimerin molekül ağırlığı kontrol edilebilir. Daha evvel bu amaçla sadece anyonik polimerizasyon kullanılsa da, kontrollü yaşayan radikal polimerizasyon tekniklerinin (CLRP) geliştirilmesinden sonra bu yöntemler de yıldız polimerlerin sentezi için kullanılmıştır. Kol öncelikli yöntemle yıldız polimerlerin sentezi şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 : Kol öncelikli yöntemle yıldız polimerlerin sentezi.

Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından yapılan deneylerde ATRP ile hazırlanmış polistiren, makrobaşılatıcı olarak kullanılmış, bu polimerin divinil benzen ve CuBr₂/dipiridil varlığında uygun koşullardaki polimerizasyonunun yıldız tipi polimerler verdiği gösterilmiştir. Bu çalışmada hedeflenen yıldız yapının sentezi için divinil benzen/PS makro başlatıcı en uygun oranın 5:15 olduğu ortaya konmuştur. Yine de çözücü, sıcaklık, CuBr₂ gibi bir inhibitörün varlığı gibi daha bir çok parametre bu oranı etkileyebilir [8] .

Başka bir çalışmada Hadjichristidis ve arkadaşları diğer bir kontrollü polimerizasyon tekniği olan Nitrokisi Yardımlı Polimerizasyon (NMP) tekniğini kullanmış, ve kol sayısı 600’e varan yıldız polimerler sentezleyebilmiştir. Burada divinil benzen/PS-TEMPO oranı 3-13 arası olarak kullanılmış olup elde edilen polimerlerin polidispersite aralığı ise 1,55-1,56 civarındadır [9].

Başka orijinal bir çalışmada ise ucunda metal bir merkez ile kompleks oluşturabilecek ligand bulunduran polimerler sentezlenmiş, daha sonra bu polimerlerin Fe(II) ile oluşturduğu şelatlar yardımıyla yıldız polimerler elde edilebilmiştir [10].

Çekirdek öncelikli yaklaşımla sentezlenen yıldız polimerler: Çok fonksiyonlu başlatıcıların kullanılması

Çekirdek öncelikli yaklaşımda, uygun fonksiyonel gruplara sahip küçük molekül ağırlıklı bir yapı ile, bu fonksiyonel gruplarla tepkimeye girebilecek uç gruplara sahip polimerlerin tepkimesi sonucu yıldız polimerler sentezlenir. Tüm fonksiyonel

grupların aynı olduğu bir çekirdek durumunda kolların hepsinin aynı olduğu bir yıldız sentezlenir. Eğer çekirdek yapı farklı gruplar içeriyorsa, bu gruplar birbirinin tepkimelerinden etkilenmemelidir. Çekirdek öncelikli yaklaşım, miktoarm yıldız polimerlerin sentezini olanaklı kılmak gibi büyük bir avantajı beraberinde getirmekle beraber, öncesinde bu polimerlerin sentezi için uygun şekilde tasarlanmış organik bir molekül sentezini gerektirir [11, 12].

Bu metodun ilk uygulaması üç adet TEMPO fonksiyonallitesi içeren bir çekirdek üzerinden NMP yoluyla üç kollu polistiren (PS) bazlı yıldız polimer sentezidir. Daha sonra serbest radikal polimerizasyonları kullanılarak da, üç kollu PS ve poli(*n*-butil akrilat) (P(*n*-BuA)) yıldızlarının sentezi de farklı gruplar tarafından gösterilmiştir [13].

Daha sonraları, ATRP yöntemi kullanılarak da yıldız polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [14, 15].

2.4 Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyon

Klasik serbest radikal polimerizasyonu, sentezlenmek istenen polimerler için fonksiyonel grup ve molekül ağırlığı karakterlerinin kontrolüne yalnızca çok sınırlı ölçekte izin verir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, uygun katalizörler ve/veya başlatıcılar varlığında radikal polimerizasyonları üzerinde kontrolü mümkün kılmıştır [16].

Otsu tarafından ortaya konan ve “başlatıcı-transfer reaktifi-sonlandırıcı” ya da “iniferter” denen bileşiklerin kullanımıyla yapılan polimerizasyonlar radikal polimerizasyonlarına yeni bir bakış getirmiş ve bu polimerizasyonlar üzerindeki kontrolü kısmen de olsa ilk defa sağlamıştır. Daha sonra keşfedilen kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri temelde “iniferter” anlayışı üzerine kurgulanmıştır. Bu sistem kontrollü polimerizasyon kinetiğinin karakteristik bir özelliği olan molekül ağırlığı/yüzde dönüşüm ve molekül ağırlığı/zaman değişimlerindeki lineer olma trendini bir dereceye kadar göstermektedir. Bununla birlikte tepkime ortamında sürekli olarak yeni radikaller oluştuğundan polidispersite aralığı o zamana dek bulunmuş diğer yaşayan tekniklerden (anyonik ve katyonik) daha geniştir [17, 18].

Daha sonraları Otsu'nun yöntemi geliştirilmiş ve radikal polimerizasyonlarına kontrollü/yaşayan karakterler kazandırılmıştır. Bugün yaygınlıkla kullanılan bu yöntemler, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) [19], nitroksil ortamlı radikal polimerizasyon (NMP) [20] ve tersinir eklenme/ayrılma/transer (RAFT) [21] polimerizasyonudur.

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon prosesi aşağıdaki özellikleri göstermektedir [22]:

1. Birinci derece kinetik davranış
2. Önceden belirlenmiş polimerizasyon derecesi
3. Dar molekül ağırlık dağılımı
4. Uzun yaşayan polimer zincirleri

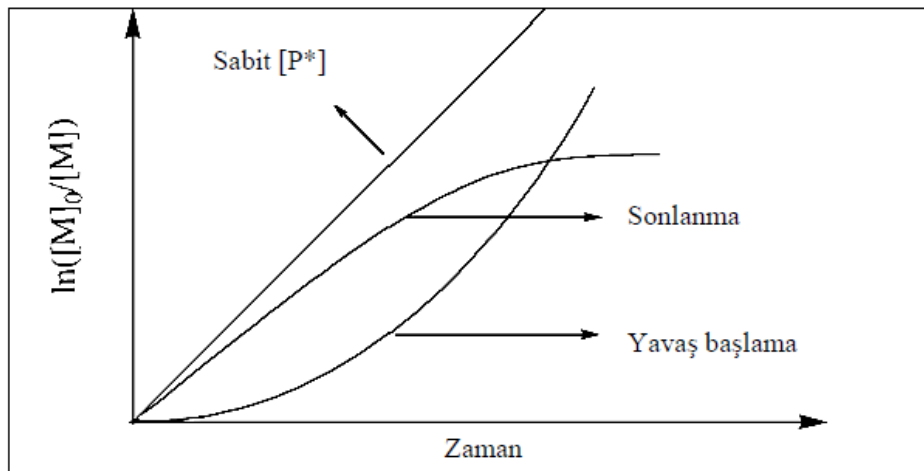
i) Birinci derece kinetik davranış

Monomer konsantrasyonundaki değişimin zamana göre değişimi doğrusal bir fonksiyondur. Bu fonksiyonun eğimi ise ilerleme hız sabiti (k_p) ile büyüyen türlerin konsantrasyonunun çarpımına eşittir.

$$R_p = \frac{-d[M]}{[M]} = k_p[P^*][M] \quad (2.1)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p[P^*]t = k_p^{app} [P^*]t \quad (2.2)$$

eşitliğinin sonucu Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.13 : $\ln[M]_0/[M]$ 'in zamana bağlılığı.

Şekilde de görülebileceği gibi, bu lineerlikten sapmalar meydana gelebilir. Eğer sonlanma tepkimeleri ilerleyen aşamalarda baskın hale gelirse zaman ilerledikçe eğride aşağıya doğru bir kıvrılma gözlemlenir. Eğer başlama safhasının hızı, ilerleme safhasındaki hıza kıyasla çok yavaş ise bu durumda eğri sonradan yukarıya doğru şekillenir.

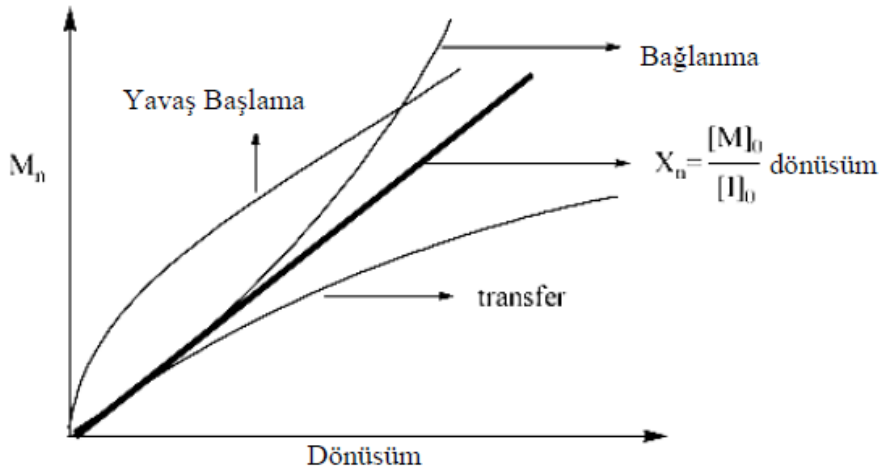
ii) Önceden belirlenebilen polimerizasyon derecesi (X_n)

Sayıcı ortalama molekül ağırlığının (M_n), % monomer dönüşümüne karşı çizilen grafiği doğrusal bir fonksiyon verir.

$$X_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \text{ (Dönüşüm)} \quad (2.3)$$

Bunun olabilmesi için başlatıcı olan aktif türlerin hızlı ve eş zamanlı oluşması gerekir. Böylelikle polimerizasyon ilerledikçe yeni başlatıcı reaktifler oluşmaz ve büyüyen polimer zincir sayısı sabit kalır. Bu da oluşan polimerlerin zincir uzunluklarının birbirine yakın olmasını sağlar. Diğer bir şart ise polimer uçlarındaki aktif merkezlerde transfer tepkimelerinin meydana gelmemesidir.

Yavaş başlama ve transfer tepkimeleri gibi istenmeyen olayların polimerizasyona olan etkisi aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 2.14 : Molekül ağırlığının monomer dönüşümüne karşı grafiği.

iii) Dar molekül ağırlığı dağılımı

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri ile elde edilen polimerler dar molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Bunun olabilmesi için büyüme ve başlama hız

sabitlerinin birbirine mümkün olduğunca yakın olması gerekir. Türler arasında tersinir bir yerdeğişim tepkimesi mevcutsa bu tepkime genellikle hızlıdır. Böylelikle meydana gelen polimer zincirlerinin uzunluğu polimerizasyon boyunca birbirine oldukça yakındır. Polidispersitenin düşük değer alması için gereken diğer bir şart ise zincir transferinin ihmal edilebilir derecede az olması ve polimerizasyonun sonlama hız sabitinin ilerleme hız sabitinden olabildiğince küçük olmasıdır. Son olarak sistem mümkün olduğunca homojen olmalıdır. Polidispersite aşağıdaki gibi formülize edilebilir ve yukarıdaki koşullar sağlandığı takdirde düşük polidispersiteye sahip polimerler elde edilebilir [23]. Formülden çıkarılabilecek diğer bir sonuç ise, polimerizasyon ilerledikçe polidispersitenin düşmesidir. Bununla birlikte, ortamın viskozitesinde bir artış olduğu takdirde, bu çıkarımdan sapmaların olması da mümkündür.

$$\frac{X_w}{X_n} = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{X_w}{(X_n+1)} = 1 + \frac{1}{X_n} \quad (2.3)$$

iv) Uzun yaşayan polimer zincirleri

Zincir transfer ve terminasyon tepkimelerinin ihmal edilebilir derecede az olması ancak uzun yaşayan polimerlerin elde edilebilmesine olanak verir. Böylelikle aktif merkez taşıyan polimerik zincirler, sonlanmadan monomer ekleyerek büyüyebilir.

Sonuç olarak bu özellikleri gösteren metodlar (ATRP, NMP ve RAFT) dar molekül ağırlığı dağılımına sahip, önceden belirlenebilir molekül ağırlığı ve kontrol edilebilir fonksiyonel gruplara sahip, farklı topolojilerde polimerlerin sentezine olanak verir. Bununla birlikte her bir metodun kendine göre avantajları vardır ve bu avantajlar göz önüne alınarak duruma göre tercih edilebilir.

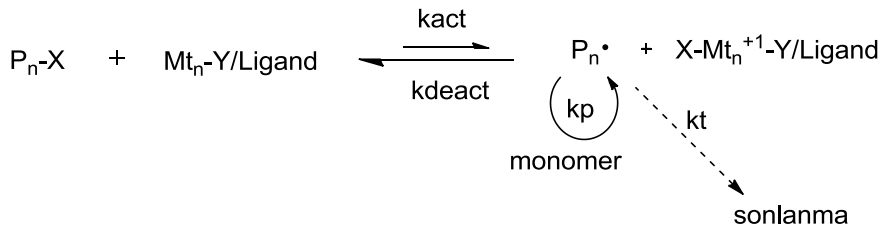
2.4.1 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

İlk olarak Matyjaszewski [22, 24] tarafından keşfedilen ve Sawamoto'nun da [25] katkıda bulunduğu ATRP bugün sentetik polimer kimyasında en çok kullanılan polimerizasyon yöntemlerinin başında gelmektedir. ATRP'nin bu denli yaygın olarak kullanılıyor olmasının en başta gelen nedenleri, hem yaşayan/kontrollü polimerizasyon yöntemlerinin bir sonucu olarak molekül ağırlığı karakterlerindeki kontrolü sağlaması ve belirgin fonksiyonel gruplara olan toleransı, hem de deneysel basitliğidir. Polimerizasyonlar genelde inert bir solventte ya da doğrudan monomer

içerisinde (bulk) yapılır ve ayrıca elde edilen polimerin ω -ucu çoğunlukla brom ya da klor gibi bir halojendir.

Mekanistik olarak ATRP, uygun bir organik halojenürden halojen atomunun merkezde düşük yükseltgenme basamağındaki bakır (Cu(I)) tarafından koparılması ve oluşan radikalın bir monomer eklemesi ile başlar. Daha sonra bu zincir monomer ekleyerek büyür fakat her ekleme basamağından önce yükseltgenmiş haldeki bakır (Cu(II)) büyüyen radikal uçlu zincire tekrar halojen atomu transfer ederek Cu(I)'e geri döner. Dolayısıyla ilerleme ile transfer tepkimeleri denge halindedir. Başka bir deyişle, yaşayan ve uyuyan (dormant) türler polimerizasyon süresince denge halindedir ve bu dinamik tersinirlik polimerizasyonunda kontrolü sağlar.

Aşağıda ATRP'nin genel tepkime mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.15 : ATRP reaksiyon şeması.

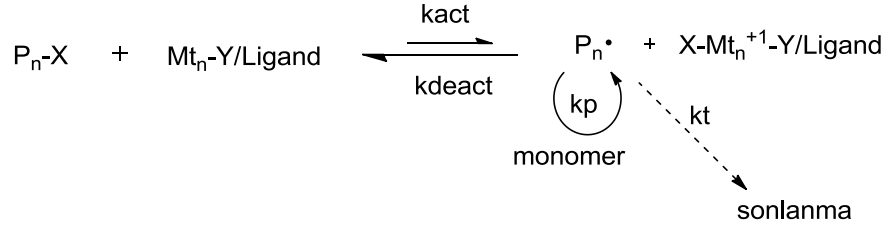
ATRP'nin başka bir avantajı da sadece bakır değil, diğer başka B grubu metalleri ve bunları organik ortamlarda çözünür kılacak farklı çeşitlilikte ligandların kullanımını mümkün kılmasıdır. Geniş bir monomer yelpazesine uygulanabilen ATRP, ayrıca telekelik polimerler, blok, graft, fırça tipi, yıldız ve dentritik tipte polimerlerin sentezi içinde kullanılmaktadır [26]. Özellikle, “çıt çıt” kimyasının ortaya çıkmasından sonra (bkz. Çıt çıt kimyası) önemi ve bu yöntemlerle birleştirilerek kullanımı daha da artmıştır [27-32].

ATRP iki metot ile uygulanmaktadır; **(1) Normal ATRP**, **(2) Ters ATRP**.

Normal ATRP

Normal ATRP'de uygun halojen grubu küçük bir organik molekül ya da bir makromolekül yukarıda bahsedildiği gibi bir geçiş metali ile dinamik ve tersinir bir dizi redoks tepkimesi gerçekleştirir. Bu sırada meydana gelen radikal türevleri de monomerleri üzerine katarak zincirler büyür. Süre uzatılarak, polimerin istenilen molekül ağırlığına kadar büyümesine izin verilebilir. Sonuç olarak, büyümekte olan

zincir halojen atomunu yüksek oksidasyon basamağındaki geçiş metalinden tekrar kopartır ve halojen uca sahip hedeflenen polimer elde edilmiş olur. Aşağıdaki şekilde bu mekanizma gösterilmiştir.

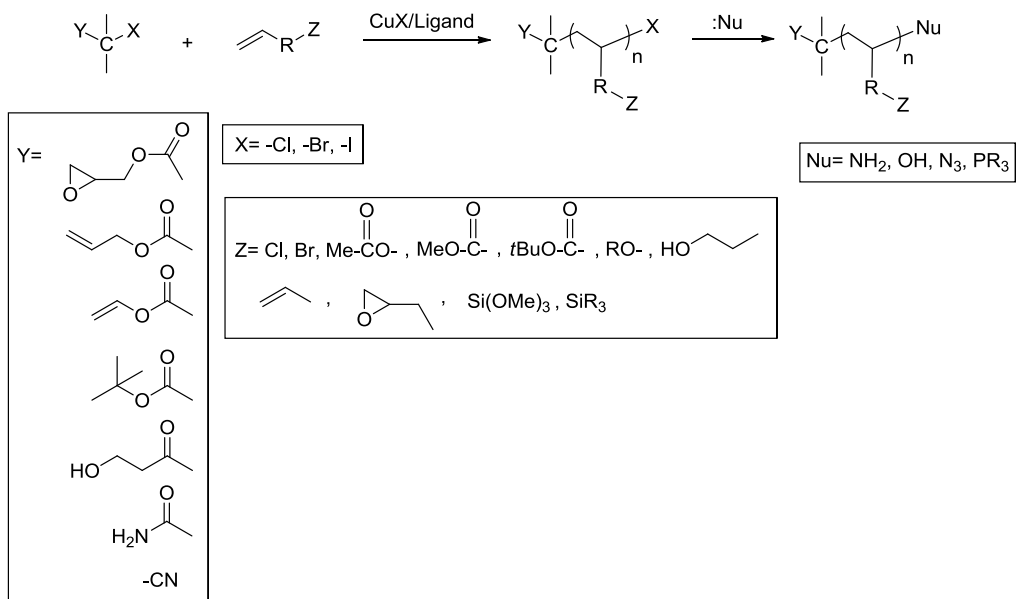


Şekil 2.16 : Normal ATRP reaksiyon şeması.

Sistemin bir handikapı olarak ortamdaki moleküler haldeki oksijenin uzaklaştırılmasının gerekliliği söylenebilir. Bu olumsuzluk, serbest radikal polimerizasyonları için de geçerli olmakla birlikte, burada oksijen, polimerizasyonu klasik radikal katılmasıyla sonlandırmanın yanı sıra, geçiş metalini oksitleyerek tepkimeyi durdurabilir.

Başlama aşamasındaki elektron transfer ya da atom abstraksiyonu çok hızlı olduğundan polimerizasyonun başlaması çok hızlıdır ve bu da zincirlerin eş zamanlı olarak büyümesini sağlar. Ayrıca aktif ve uyuyan türler arasında hızlı ve dinamik bir denge vardır. Bu parametreler, ATRP'nin kontrollü bir polimerizasyon olmasını sağlayan etkenlerdir.

Aşağıda, ATRP ile sentezlenebilecek fonksiyonel polimerler gösterilmektedir.

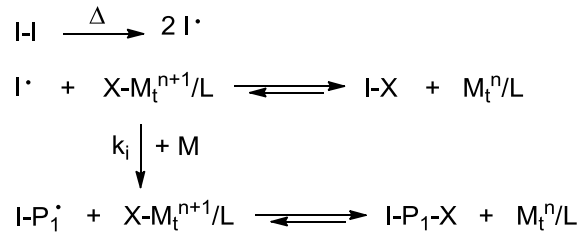


Şekil 2.17 : ATRP ile hazırlanabilen fonksiyonlu polimerler.

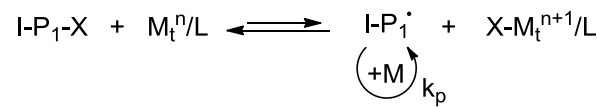
Ters ATRP

Bu yöntemde, geleneksel radikal başlatıcılar (AIBN, DBPO vb.) ile seçilen bir Cu(II) tuzu tepkime ortamında organik halojenürü oluştururlar. Bozunan başlatıcılarının oluşturduğu radikaller Cu(II) halojenürden bir halojen atomu kopararak organik halojenürü oluştururken eş zamanlı olarak Cu(I) tuzu da meydana gelir. Daha sonra sistem normal ATRP mekanizmasını takip eder ve polimerler oluşur. Bu sistem, Cu (II) tuzundan başladığı için, bakırın oksidasyonu söz konusu değildir ve dolayısıyla, normal ATRP'ye göre havaya olan hassasiyeti daha azdır. Bu da deneysel işlemlerde kolaylığı beraberinde getirir. Aşağıda ters ATRP mekanizması gösterilmiştir [33].

Standart Radikal Başlama



Normal ATRP Büyüme



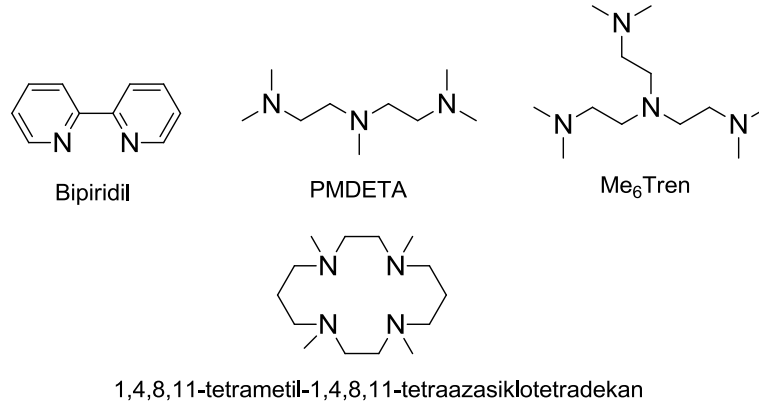
Şekil 2.18 : Ters ATRP reaksiyon şeması.

Ters ATRP için söylenebilecek diğer bir avantaj ise bu metodun miniemülsiyon tepkimeleri için daha kullanışlı olmasıdır. Sistemde kontrolü düşüren etkenler belirli bir geleneksel başlatıcının başlamaya sebebiyet vermesi, sonuç olarak sentezlenen polimerin α -ucunun bu başlatıcıdan gelen radikal yapısında olabilmesidir. Ayrıca, başlangıçta eklenen Cu(II) tuzunun tamamen tepkimeye girdiği, böylelikle oluşan radikallerin kendisinin başlatıcı görevi görmemesi nedeniyle serbest radikal polimerizasyonu başlatamadığı kabul edilir. Yarışan bu tür bir tepkimede polimerlerin molekül ağırlığı karakteri daha zor kontrol edilebilmektedir [26].

ATRP' de kullanılan metal/ligand (katalizör) sistemleri

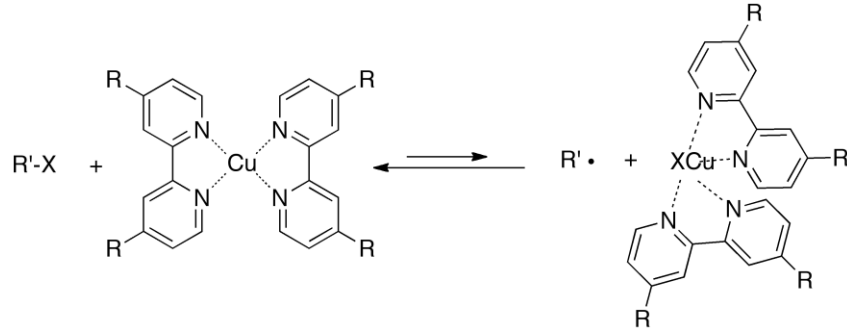
ATRP'de en sık kullanılan metal bakır (Cu) olmakla beraber demir (Fe), rutenyum (Ru), nikel (Ni), kobalt (Co) gibi farklı oksidasyon basamağında bulunabilen geçiş metalleri ile de bu polimerizasyonun gerçekleştirilebildiği gösterilmiştir. Bu geçiş metallerini organik fazda çözünür hale getirmek ve metali stabilize ederek

reaktivitesini düşürmek için ligandlar kullanılır. Bunlar 2, 3 ya da daha çok dişli olabilen azot içeren organik moleküllerdir. ATRP’de kullanılan ligandlar halkasız yapıda olabildiği gibi (dipiridil, *N,N,N',N',N''*-pentametildietilentriamin (PMDETA), Tris[2-(dimetilamino)etil]amin (Me₆Tren)), siklik yapıdaki olanları (1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan) da mevcuttur. Bu yapılar aşağıda örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.19 : ATRP’de sıklıkla kullanılan ligandlar.

Son dönemde, daha az katalizör kullanılmasını hedefleyen (özellikle ppm mertebesinde) ve daha düşük sıcaklıklarda kontrollü polimerizasyonu mümkün kılan sistemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.



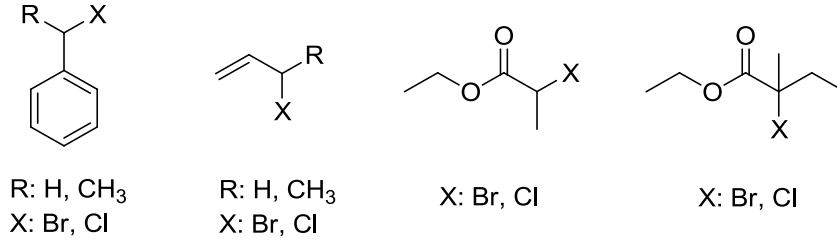
Şekil 2.20 : Geçiş metal kompleksinin oksidasyon durumu.

ATRP’de kontrolü sağlayan can alıcı basamak, atom transfer adımıdır, düşük oksidasyon basamağındaki metal kompleksi ve alkil halojenür ile, oluşan radikal ve yüksek oksidasyon basamağındaki metal kompleksi arasındaki tersinir denge basamağıdır. Yukarıda bu denge kompleksin geometrik durumu ile birlikte verilmiştir.

Kullanılan metalin redoks potansiyeli ve halojenfilitesi (halojen severliği) ve ligandların yapısı da katalizörün etkinliğini etkileyen parametrelerdir.

ATRP' de kullanılan başlatıcı sistemleri

ATRP de genel olarak sekonder ve tersiyer alkil halojenürler, benzilik ve alilik halojenürler, α -haloesterler, α -haloketonlar, ile bu fonksiyonallitelere sahip makro yapılar başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Halojen olarak genellikle brom ve klorürler kullanılır.



Şekil 2.21 : ATRP' de kullanılan bazı başlatıcılar.

ATRP' de kullanılan monomerler

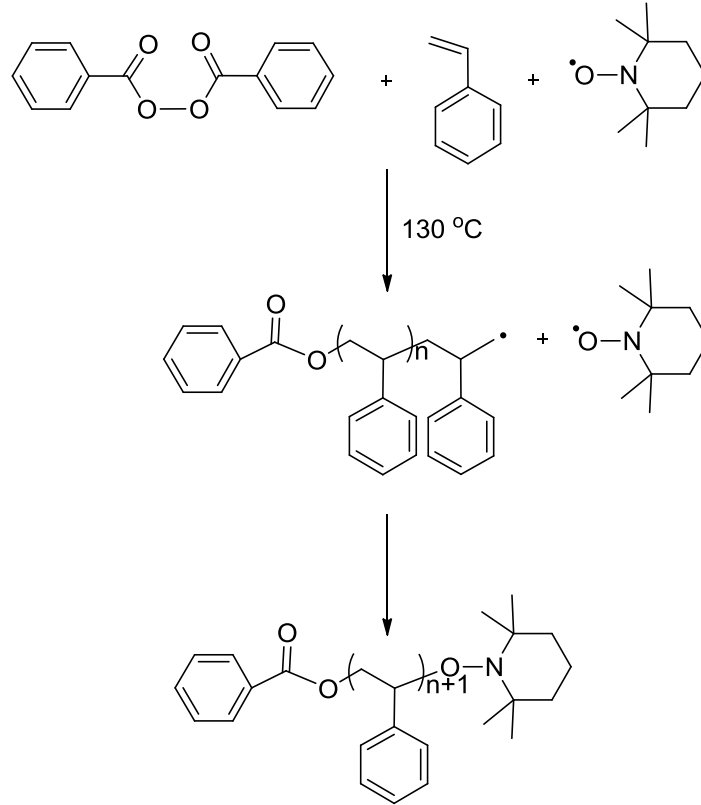
ATRP' de en çok fonksiyonlandırılmış stirenler, akrilat ve metakrilatlar ile akrilonitril, vinilpiridin, metakrilamit gibi diğer monomerler kullanılır. Akrilik ve metakrilik asit katalizör ile tepkime verdiği için ATRP' ye uygun monomerler değildirler. Bununla birlikte asit ucu basit bir esterifikasyon ile korunarak polimerleşme yapılabilir. Daha sonra ise esterin hidrolizi asit fonksiyonallitesine sahip polimeri verecektir. Bunun için tersiyer alkil grubu kolay hidroliz olabildiğinden uygun olabilir. Akrilamit de geçiş metallerine koordine olabildikleri için yine uygun bir monomer değildir. Akrilonitril ise özel çözücüler gerektirmektedir.

2.4.2 Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon (NMP)

Organik nitroksitler, havaya karşı hassas olmayan, belli sıcaklıklara kadar sterik etkisi ve daha çok elektronik yapısı nedeniyle inert davranabilen kararlı radikallerdir. Bu nedenle, çifte bağlara karşı reaktif özellik göstermezler, fakat diğer radikallerle genellikle kenetlenme tepkimesi verirler. Dolayısıyla çok iyi radikal tutucu oldukları söylenebilir.

NMP' de en yaygın olarak kullanılan organik Nitroksil 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi (TEMPO)' dir. Geleneksel radikal başlatıcının, TEMPO' nun ve monomerin de bulunduğu (genellikle stiren) bir ortamda NMP polimerizasyonu

gerçekleşir ve sonuçta dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimer elde edilmiş olur. NMP'nin genel mekanizması şekildeki gibidir [20, 34].

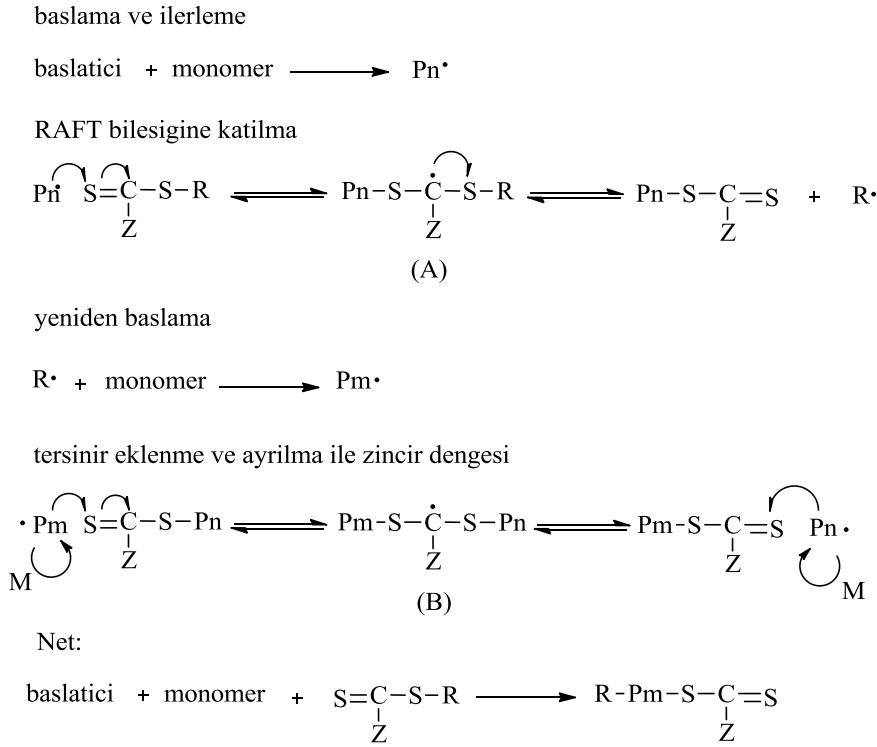


Şekil 2.22 : Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon şeması.

2.4.3 Tersinir katılma/ayrılma transfer polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir eklenme, ayrılma, transfer, sonlanma (RAFT) polimerizasyonunda ise kontrol, transfer tepkimeleri ile aktif bölgenin yer değiştirmesi sayesinde sağlanır. Burada büyümekte olan bir radikal merkez, yukarıda bahsedilen tepkime dizileri boyunca yerdeğiştirir. Süreç boyunca monomer eklenmeye de devam eder. Sonlanma basamağı ihmal edilebilir derecede yavaştır ve bu durum da polimerizasyona yaşayan karakter kazandırır. En çok kullanılan RAFT reaktifleri disülfürler, ksantatlar, ditiyokarbonatlardır.

RAFT metodunun en büyük avantajı bir çok monomere uygulanabiliyor olmasıdır. Örneğin ATRP'de sonuç vermeyen akrilik asit, metakrilik asit gibi monomerleri RAFT yoluyla polimerleştirmek mümkündür. RAFT çok farklı solvent ortamlarında uygulanabilir. Emülsiyon, süspansiyon polimerizasyonları yapılabildiği gibi suda ve heterojen fazda da yürütülebilir. ATRP ve NMP'ye göre çok daha hızlı bir polimerizasyondur. Dezavantajı ise sülfür içeren bileşiklerin nahoş kokusudur. Aşağıda RAFT polimerizasyonunun mekanizması gösterilmektedir [35, 36].



Şekil 2.23 : Tersinir katılma/ayrılma transfer polimerizasyon şeması.

Bu sistemdeki hızlı ve tersinir tepkimeler RAFT reaktifleri varlığında gerçekleşir. Uyuyan ve aktif zincir sonları arasındaki hızlı yer değiştirmeler, yaşayan polimerizasyon karakteri meydana getirir.

2.5 “Çıt çıt” Kimyası

2.5.1 “Çıt çıt” kimyasının felsefesi

İlk defa 1999’da Dr. Barry Sharpless tarafından ortaya konulan “çıt çıt” kimyasının bunu takip eden senelerde önemi anlaşılmış ve sonrasında konu üzerine yapılan çalışmalar çok geniş bir yelpazeye yayılmıştır [37].

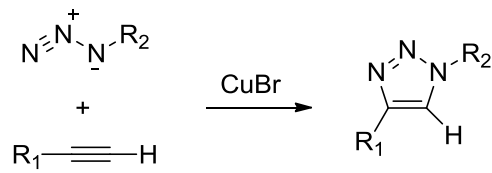
Bir tepkimenin “çıt çıt” tepkimesi olarak tanınması için tanım gereği çıt çıt kriterlerine uygunluk göstermesi beklenmektedir. Buna göre “çıt çıt” tepkimeleri çok yüksek verimli, kromatografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen, zararsız ve ihmal edilebilir derecede düşük konsantrasyonda yan ürünler oluşturan, sterospesifik reaksiyonlardır. Bunların yanında tepkime, hava ve su gibi deney koşullarında sıklıkla rastlanabilen kontaminasyonlardan ve solvent cinsinden etkilenmemeli, oluşan ürün kolaylıkla izole edilebilmeli ve kararlı olmalıdır.

2.5.2 “Çıt çıt” reaksiyonlarının sınıflandırılması

“Çıt çıt” tepkimesi denince akla ilk gelen tepkime şüphesiz bir azit ve alkin fonksiyonel grubu arasında cereyan eden Huisgen tipi bakır (I) katalizli 1,3-dipolar halka katılma tepkimesidir (CuAAC) [38, 39]. Bunun dışında, epoksit ve aziridin gibi küçük üyeli halkaların nükleofilik halka açılma tepkimeleri, Diels-Alder (DA) tepkimeleri ve son dönemde sıklıkla kullanılır hale gelen ve tiyol fonksiyonel grubu ile bir çifte bağ arasında meydana gelen tiyol-en tepkimesi de “çıt çıt” kimyası olarak onure edilmiştir. Bunlardan CuAAC, DA ve tiyol-ene tepkimeleri son dönemde özellikle polimer kimyası alanında en yaygın olarak kullanılan “çıt çıt” stratejileridir. Öncelikle bu tepkimelerin genel denklemlerine bakıp daha sonra yaygın olarak kullanılan “çıt çıt” tepkimelerinin mekanizmalarına ve uygulamalarına göz atabiliriz.

Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılma tepkimeleri

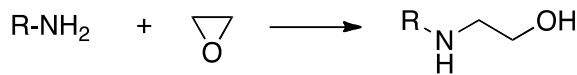
Öncelikle akla gelen Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılması bu sınıftadır. Bu tepkimede bir alkil azit ile bir uç alkin, Cu(I) katalizörü varlığında 1,3 triazol oluşturur [40].



Şekil 2.24 : Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu.

Nükleofilik halka açılmaları

Epoksitler, aziridinler gibi gergin yapıdaki heterohalkalı bileşiklerin, bir nükleofil varlığında halka açılması bu sınıfa dahildir. Aşağıda etilen oksitin bir primer amin varlığında halka açılması örnek olarak verilmiştir (Şekil 2.25) [41].



Şekil 2.25 : Nükleofilik halka açılması.

Diels-Alder tepkimeleri

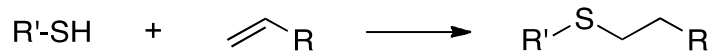
Bir konjuge dien ile bir dienofil arasında cereyan eden [4+2] halka katılmalarıdır [42-44].



Şekil 2.26 : Diels-Alder tepkimeleri.

Tiyol-En tepkimeleri

Bir tiyol ile bir çifte bağ arasında meydana gelen ve radikal bir mekanizma üzerinden yürüyen tepkimedir. Geleneksel bir radikal başlatıcısının bozunması ile oluşan radikaller tepkimeyi katalizler. Tepkimenin genel denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir [45, 46].

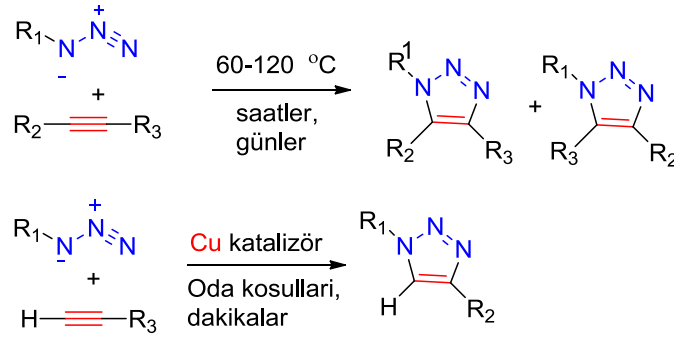


Şekil 2.27 : Tiyol-en tepkimesinin genel denklemi.

2.5.3 Cu(I) katalizörlüğünde uç alkinler ve azidlerin Huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu ve mekanizması

Uç alkin ve azitlerin Cu(I) katalizörlüğünde triazol halkası oluşturduğu tepkime (CuAAC) en çok bilinen ve en geniş uygulama alanına sahip “çıt çıt” tepkimesidir. (Şekil 2.28). Tepkime, atom ekonomisinin korunması, regioselektif olmak, diğer fonksiyonel grupları tolere edebilmek, yumuşak koşullarda gerçekleşebilmek, son derece hızlı karakter taşımak gibi “çıt çıt” kimyasına has bütün parametreleri taşır nitelikte olduğundan dolayı çok büyük kullanım alanına sahiptir. Tepkime sonunda sadece 1,4-disüstitüye triazol ürünleri oluşmaktadır [40].

CuAAC oda koşullarında kolaylıkla gerçekleştirilebilen bir tepkime olup, fazladan bir ısı uygulaması gerektirmez. 0-160 °C gibi çok geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilen bu tepkime, aynı zamanda çok geniş bir ortam pH’ında da (pH = 5-12) çalışabilmektedir. Tepkime bakırsız da gerçekleşebiliyor olmasına karşın, Cu(I) varlığında tepkime ortalama 10^7 kat daha hızlıdır. Bundan belki daha önemlisi, tepkime bakırsız ortamda yürütüldüğünde 1,4-disüstitüye ürününden başka, 1,5-disüstitüye triazolü de oluşturur. Bu nedenle tepkimenin bakırsız ortamda regioselektivitesi yoktur. Ayrıca, bu durumda 1,5-disüstitüye ürününü ayırmak için kromotografik yöntemlere başvurulmaya gerek kalabilir. Bu durum da “çıt çıt” tepkimelerinin basit saflaştırma işlemlerinin yeterli olması prensibine aykırıdır [47].



Şekil 2.28 : Isısal ve bakır katalizli azit-alkin halka katılma tepkimelerinin genel gösterimi.

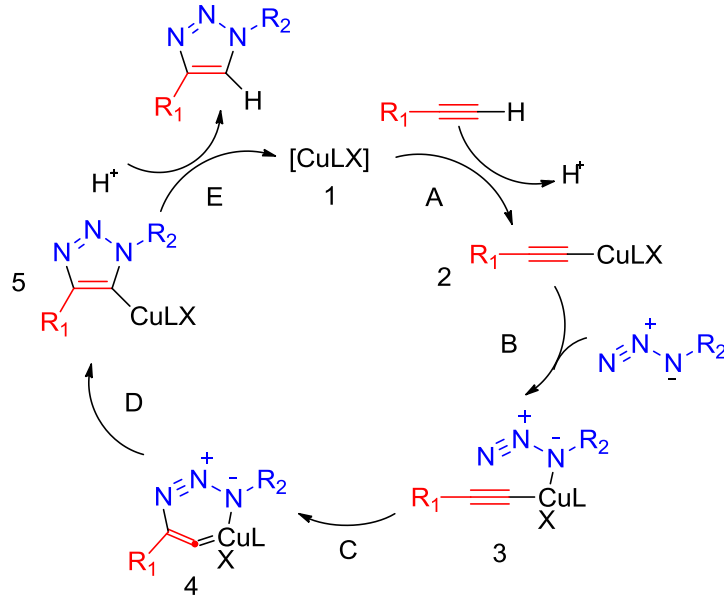
CuAAC sterik faktörlerden etkilenmemektedir. Primer, sekonder, tersiyer ya da aromatik azitlerle yapılan denemelerin hepsinin de çok hızlı ve yüksek verimde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca uç alkin grubundaki süstitüentin cinsi de tepkime hızı ve verimini etkilemez.

Bilindiği gibi “çıt çıt” tepkimelerinin diğeri bir özelliği de, tepkime sonunda oluşan ürünlerin yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmasıdır. CuAAC tepkimeleri sonunda oluşan disüstitüye triazol ürünleri yükseltgenme, indirgenme, hidroliz olma gibi tepkimelerin hepsine karşı yüksek sıcaklıkta dahi kararlılık göstermektedir. Ayrıca oluşan bu ürün yüksek dipol momente sahip olmak ve aromatik karakter taşımak gibi önemli özellikler göstermektedir. Bunun yanı sıra halka üzerindeki azot atomları hidrojen bağı yapmaya müsait bir zemin oluşturmaktadır. Bu özellik de bu halkaların, hidrojen bağı yapabilecek biyolojik moleküllerle özel biyo uygulamalarında kullanılmasına olanak tanır. Son olarak elde edilen ürünlerdeki azot atomları bir ligandın dişleri gibi davranabilmekte, bu özellik sayesinde geçiş metalleri ile koordine olabilmektedir. Bu özellikten yararlanılarak karmaşık yapıları polimerler sentezlenebilmiş ve elde edilen malzemenin uygulamaları gösterilmiştir.

Bununla birlikte alifatik azitlerin ısısal kararlılığı düşüktür. Genellikle alifatik azitler mol başına bir mol moleküler azot salarak bozunur. Yine aromatik halkalara doğrudan bağı olan azitler, kendi absorpsiyonlarının olduğı bir dalga boyuna sahip bir ışıqla (ki bu bölge genellikle uzak UV bölgesini kapsamaktadır) fotokimyasal olarak benzer bir bozunma ürünü verir. Bununla birlikte, CuAAC tepkimesi normal şartlarda ya da oda koşullarında kolaylıkla gerçekleştirilebildiği için bu durumlar çok büyük bir problem olarak karşımıza çıkmamaktadır.

CuAAC tepkimesinin genel mekanizması ilk olarak Meldal ve arkadaşları ile Sharpless ve arkadaşları tarafından önerilmiş, daha sonra yapılan hesaplamalı teorik çalışmalarla önerilen bu mekanizma desteklenmiştir.

Önerilen bu mekanizmada, iç alkinlerin CuAAC tepkimesini vermemesinden yola çıkarak, ilk aşamada asetilenik uç alkin grubu ile bakır tuzu arasında bir kompleksleşme olduğu öne sürülmektedir. Bakır asetilenür bileşiğinin meydana geldiği bu aşama oldukça ekzotermik bir basamaktır ($\Delta H = -11.7$ kkal/mol). Organik kimyada çok iyi bilinen bu aşamada Cu(I) ile alkin arasında oluşan bu kompleks bir π -kompleksidir ve asetilenin π -elektornlarını bakıra sunması ile meydana gelir. Bu durumda asetilen türevinin pH değeri ortalama 10 kademe düşer ve sonuç olarak asetilenik hidrojen kolaylıkla yapıdan uzaklaşır (2 numaralı arayapı). Daha sonra alkin grubuna bağlı olan bakır, azid grubu ile kompleks yapar (3 numaralı arayapı). Bu da azit grubunun sonraki aşamada, asetilenik gruba 1,3 dipolar katılma yapmasını kolaylaştırır. Aşağıda C basamağı olarak gösterilen bu aşama sonucunda altı üyeli halkalı bir arayapı oluşur (4 numaralı arayapı). Bu aşama endotermik olup ($\Delta H = 12.6$ kkal/mol) ileri yöndeki aktivasyon enerjisi 18.7 kkal/mol'dür. Bu yavaş basamak, Cu(I) katalizörü olmadığı durumda 26 kkal/mol lük bir ileri aktivasyon enerjisine sahiptir. Devam edersek, CuAAC tepkimesi gerçek anlamda bir perisiklik tepkime değildir tepkimenin regioselektif özellik göstermesinin sebebi bakır atomunun hem asetilen fonksiyonuna hem de (-) formal yük taşıyan azot atomu üzerinden azit grubuna koordine olmasından kaynaklanır. Bir sonraki aşamada altı üyeli halka küçülerek daha kararlı beş üyeli halkaya dönüşür ve 5 numaralı arayapıyı verir. İlk aşamada dışarı atılan protonun bakırı dışarı atmasıyla da nihai ürün oluşmuş olur. Tepkimenin genel mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.29 : CuAAC'nin reaksiyon mekanizması.

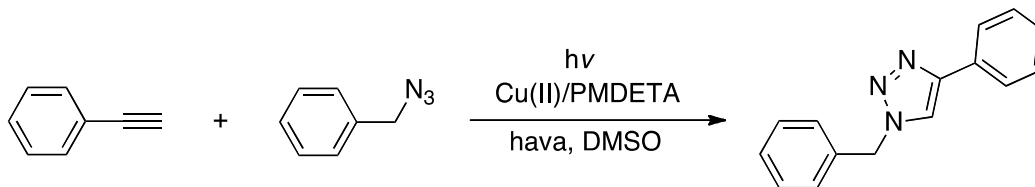
Katalizörler: doğrudan Cu(I) kullanımı ve Cu(I)'in tepkime ortamında oluşturulması

CuAAC tepkimelerinde genel olarak Cu(I) tuzları kullanılmaktadır. Bunlar CuBr, Cu(I) ve CuOTf•C₆H₆ (bakırın triflorometan sülfonat tuzunun benzen kompleksi) gibi tuzlar kullanılmaktadır. Bunlar PMDETA, Bpy gibi ligandlarla beraber kullanıldığı gibi, DMF, DMSO gibi polaritesi çok yüksek organik solventlerde ya da reaktifler suda çözünür ise su içerisinde liganda ihtiyaç duyulmadan da kullanılabilir. Bununla birlikte organik çözücülerde ligandlarla yapılan tepkimeler bakırın solvolizini yükselttiği için elbette daha hızlı ilerler [48-50].

Katalizör kullanımında diğer bir yöntem de Cu(I) tuzunu tepkime ortamına eş zamanlı olarak (*in situ*) oluşturmaktır. Bunun için tepkime ortamına Cu(II) tuzları eklenir ve bunlar tıpkı ATRP'de bahsi geçtiği gibi hidrazin, askorbik asit gibi reaktiflerle tepkime ortamında Cu(I) tuzlarına indirgenir. Bu amaç için en çok kullanılan bakır tuzu CuSO₄•5H₂O'dır. Bu metodun kullanılmasında önemli bir nokta Cu(II) tuzunun iki basamak indirgenmesiyle metalik bakıra dönüşmesi ihtimalidir. Bu nedenle kullanılacak indirgenin seçimi büyük önem taşımaktadır.

Cu(II) tuzunun Cu(I)'e indirgenmesi ve böylelikle CuAAC tepkimelerinde kullanılması için son dönem de fotokimyasal yöntemler de geliştirilmiştir. Yağcı ve arkadaşlarının ortaya koyduğu bir yöntemde, Cu(II) tuzunun UV ışığına ($\lambda \sim 350$ nm) maruz bırakılması durumunda başka hiçbir reaktife ihtiyaç duyulmaksızın bahsi

geçen indirgenme basamağına uğradığı gösterilmiş ve bu şekilde oluşturulan Cu(I) tuzunun CuAAC tepkimesini katalizlediği ortaya konmuştur. Buradaki indirgenme olayının sebebi metaldan liganda yük transferi enerjisinin bu aralıktaki dalga boyuna sahip ışıkla eşdeğer olmasıdır.



Şekil 2.30 : Doğrudan ışık altında Cu(II)'nin Cu(I)'e indirgenmesi ile çit çit tepkimeleri.

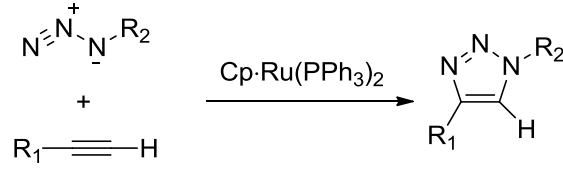
Daha sonraları bu yöntem geliştirilmiş, ve radikal başlatıcıları varlığında denenmiştir. Radikal başlatıcısı olmadığı bir durumda tepkime yavaştır. Oysa fotokkimyasal olarak ortamda radikal üretilirse bu radikaller Cu(II) tuzunu daha hızlı bir şekilde indirgeyebilir ve oluşan Cu(I) de CuAAC tepkimesini katalizler. Burada kullanılan fotobaşlatıcının cinsi tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli olan ışığın dalga boyunu belirlemektedir. Dolayısıyla görünür bölgede fotolize uğrayan bir başlatıcı, tepkimenin UV bölgesinde değil, çok daha yüksek dalgaboylarında gerçekleşmesine olanak tanıyan bir avantajdır. Bu metoda ilişkin çalışma bu tezin konu başlıklarından biri olup, sonuçlar kısmında daha detaylı tartışılacaktır.

Cu(I) katalizörlerinin *in situ* oluşturulmasında başka bir yöntem de metalik bakırın bir basamak yükseltgenmesine dayanır. Bu yöntemde amin tuzları metalik bakırı oksitler ve katalizörün oluşmasını sağlar. Bununla birlikte tepkime oldukça yavaştır ve çok miktarda metalik bakır ve bunun çözünür hale gelebilmesi için asidik ortam gerekmektedir. Bütün bu dezavantajlar bu yöntemin kullanılabilirliğini kısıtlar.

Bakır tuzlarından başka katalizörlerin kullanılması da söz konusudur. Bu konuda yapılan çalışmalar NiCl₂, PtCl₂ ve PdCl₂ geçiş metali reaktiflerinin de uç alkinlerle tepkime verebilmesinden dolayı bu tepkimeyi katalizlediği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte tepkimeler CuBr' e kıyasla çok daha yavaş meydana gelmiştir.

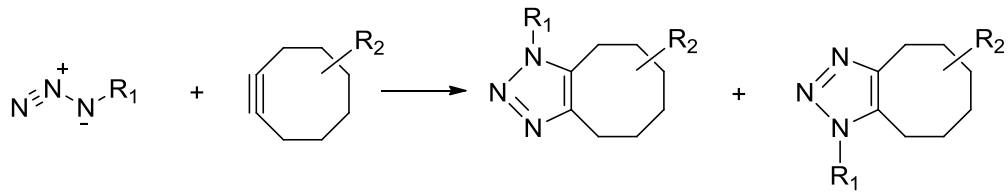
Sonraları rutenyumun siklopentadienil komplekslerinin (örneğin Cp-RuCl(PPh₃)₂) de azitler ile alkinler arasında meydana gelen halka katılmasını katalizlediği bulunmuştur. Yalnız bu katalizör 1,4-disüstitüye değil, 1,5-disüstitüye triazollerini oluştururlar. Bu yöntemin bir avantajı olarak sadece uç alkinlerin değil, iç alkinlerin

de yüksek verimle tepkimeyi gerçekleştirebilmesi söylenebilir. Tepkimenin genel denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.31 : Cp*Ru tipi katalizörler ile 1,5-disubstitüe-1,2,3-triazol oluşumu.

Tüm bunlara rağmen bir tepkimenin katalizör olmadan ilerleyebilmesi istenen bir şeydir. CuAAC gibi tepkimelerde bir geçiş metalinin kullanılması, tepkime bitiminde bu katalizörün ortamdaki uzaklaştırılması zorunluluğunu da beraberinde getirir. Son dönemde yapılan çalışmalarda herhangi bir katalizöre gerek kalmaksızın Huisgen tipi bir katılma gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Siklooktin gibi içinde üçlü bağ ihtiva eden son derece gergin bir halka böyle bir tepkimeyi katalizöre ihtiyaç duymaksızın gerçekleştirebilmektedir. Siklooktinler yüksek halka gerginliği (ortalama 18 kkal/mol) sebebiyle son derece kararsız olup, oldukça reaktif davranırlar. Ortamdaki bir azit bileşiği ile derhal tepkimeye girerek triazol ürününü oluştururlar [51, 52].



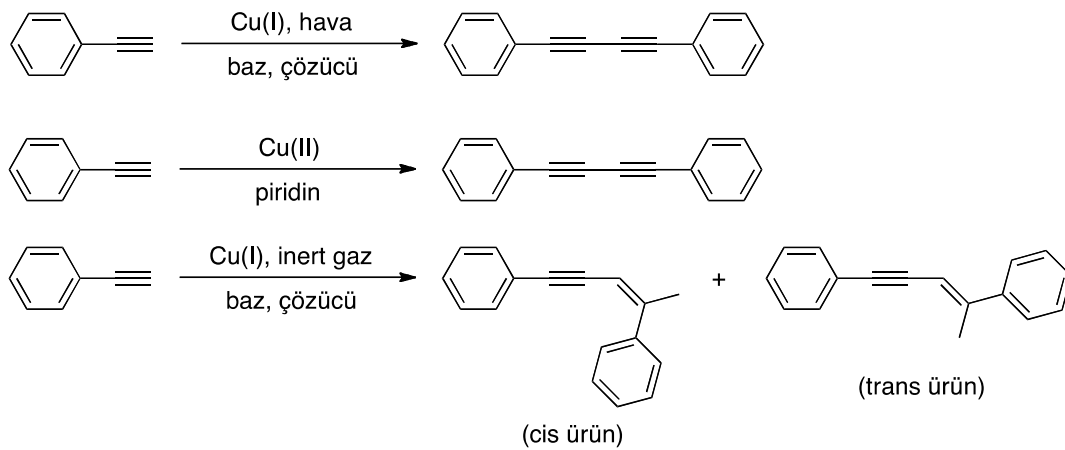
Şekil 2.32 : Cu(I) katalizörü olmadan alkin ve azidin Huisgen 1,3-dipolar halka katılması ile regio izomerlerin rasemik karışımının oluşması.

“Çıt çıt” kimyasının zorlukları

CuAAC tepkimeleri her ne kadar çok yüksek verimlerle gerçekleşen ve bir çok avantajı beraberinde getiren bir tepkime olsa da, kendi içinde bazı dezavantajlar da taşımaktadır.[53] Seçilen alkin ve azitin cinsi tepkimenin verimini etkileyen bir parametre olarak karşımıza çıkar. Genellikle bir azit grubunun bağlı olduğu alkil grubunun elektronca zengin karakter taşıması istenir. Örneğin, perfluorometil azit bu tepkime için daha düşük bir reaktivite göstermektedir. Yine sübstitüe allil azitlerin kullanılması durumunda CuAAC ile yarışabilecek hızda 1,3-sigmatropik düzenlenmeler meydana gelebilmektedir. Karboksil azitler ve sülfonil azitlerin ise kararlılığı düşüktür ve kullanımları sırasında özen gerektirir. Azit iyonunun reaktivitesi genellikle organik azitlerden daha düşüktür. Alkin grubu taşıyan reaktif

için ise genellikle elektron çekici grupların yapıda bulunması istenir. Örneğin bir karbonil grubuna komşu alkin grubunun vereceği CuAAC tepkimesi daha hızlı ilerler.

CuAAC tepkimesi için karşılaşılabilecek diğer bir problem ise alkin gruplarının kendi için de kenetlenme tepkimesi verme olasılığıdır. Alkinlerin en çok bilinen kenetlenme tepkimeleri Glaser [54], Straus [55] ve Eglinton [56] kenetlenmeleridir. Glaser ve Straus kenetlenmeleri Cu(I) katalizörü gerektirirken, Eglinton kenetlenmesi için Cu(II) katalizör gerekmektedir. Yine Glaser kenetlenmesi havaya açık ortamda ilerlerken, Straus inert atmosferde gerçekleşebilir. Sterik anlamda hacimli bazların kullanılması durumunda bu tür tepkimelerin meydana gelme olasılığı oldukça düşer. Ligant olarak piridin, trietil amin gibi küçük hacimli yapılar kullanılırsa bu tepkimelerin meydana gelme olasılığı artmaktadır. Aşağıda bu tepkimelerin genel denklemleri verilmiştir.



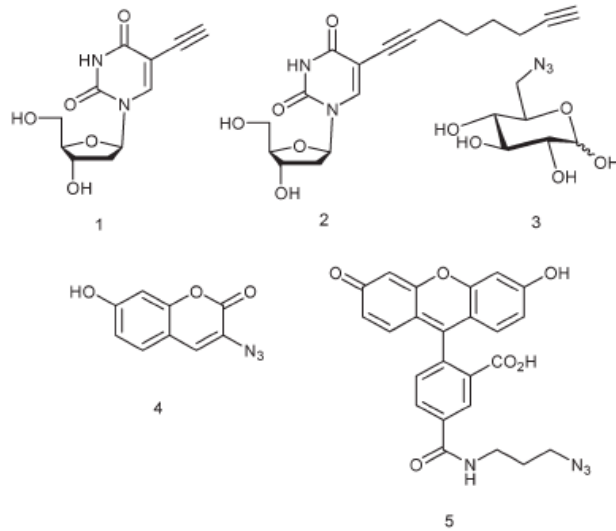
Şekil 2.33 : HDC reaksiyonunun yüzde verimini düşüren alkin kenetlenme türleri; Glaser (üst), Eglinton (orta), Straus (alt).

CuAAC tepkimeleri özellikle farmakoloji alanında bakır gerektirdiği için önemli dezavantaj ihtiva eder. İnsan vücudunun belirli seviyede bakıra ihtiyaç duyduğu doğrudur, fakat gereğinden fazla bakır insan vücuduna girdiğinde nörolojik bazı rahatsızlıkları beraberinde getirdiği bilinmektedir. Özellikle vücut içinde meydana gelen hidroksil radikallerini indirgeyebilir ve bu nedenle bakır katalizörü kullanılarak sentezlenen ilaçların mutlaka bakır içeriğinin tamamen ilaçtan uzaklaştırılması gerekmektedir [57].

2.5.4 “Çıt çıt” kimyasının uygulanma alanları

“Çıt çıt” kimyasının biyokonjugasyonda uygulanması

“Çıt çıt” kimyasının en büyük kullanımlarından birisi biyokonjugasyondur. Biyokonjugasyon, tanım itibarıyla protein, nükleik asit gibi canlı yapılarda bulunan biyomoleküllerin, özel bazı tepkimelerle polimerler, ligantlar ya da amaca uygun fonksiyonel gruplar ile modifikasyonunu içerir. Kovalent bağlanma ile yapılan bu modifikasyonların yüksek verimle gerçekleşiyor olması özellikle önemlidir. Böylelikle, tepkimeye girmemiş modifikasyon reaktanlarını biyomoleküllerden uzaklaştırma gibi bir ekstra bir saflaştırma aşamasına gerek kalmaz. Ayrıca “çıt çıt” tepkimelerinin ortagonal özellik taşıması (diğer fonksiyonel grupları tolere edebilmesi, yan tepkimelerin meydana gelme olasılığının düşüklüğü) de biyomoleküllerin iskeletinin korunmasına yardımcı olur. Özellikle canlı sistemler içerisinde biyomoleküllerin belirlenmesi ve laboratuvar ortamında ya da teknolojik anlamda biyomoleküllerin kullanılabilir hale getirilmesi açısından biyokonjugasyon işlemleri büyük önem taşır [58-60].



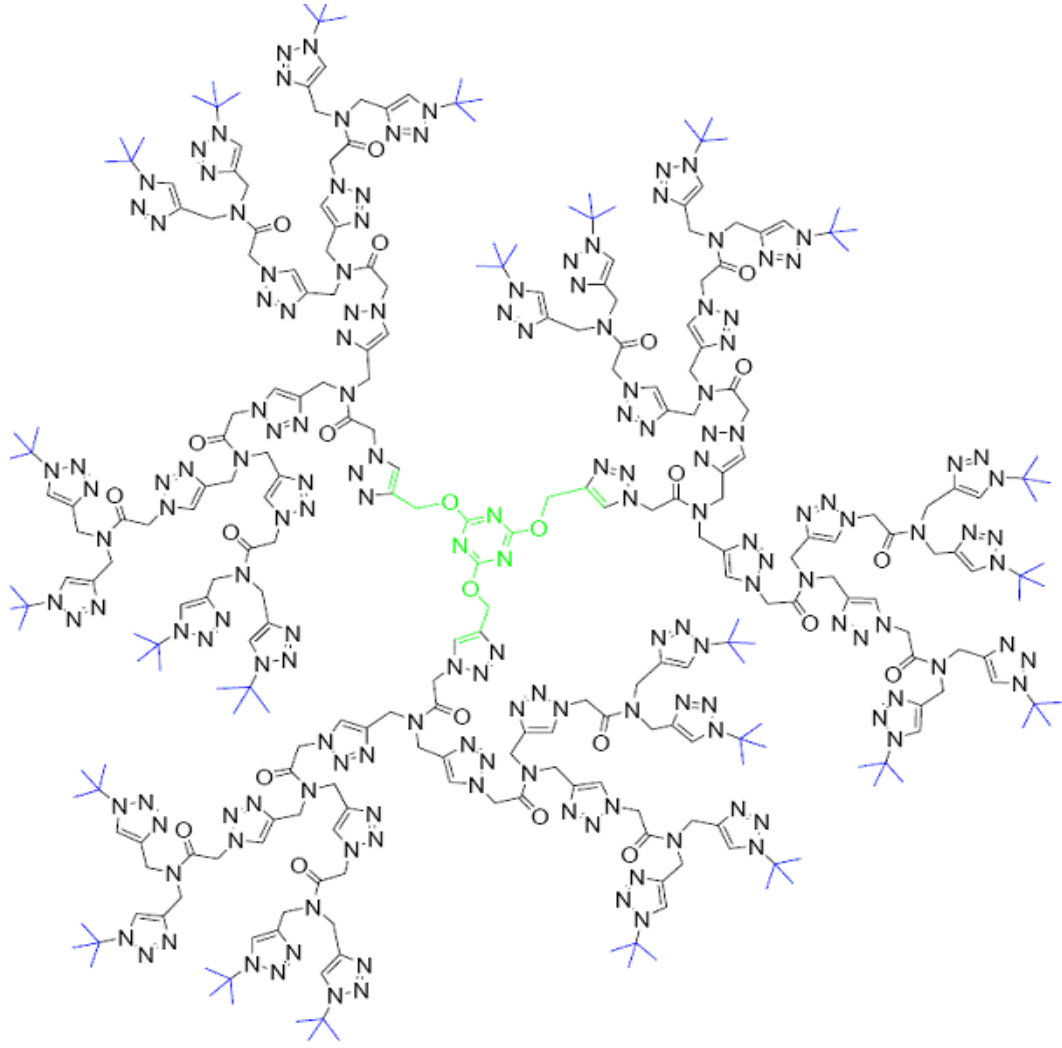
Şekil 2.34 : Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri.

Bir örnek vermek gerekirse, DNA yapısı etiketleme amaçlı olarak çeşitli bazı moleküllerle modifiye edilmiştir. Örneğin bu iş için kumarin kullanılmış ve yüksek floresan özelliğinden yararlanılarak, DNA molekülüne floresan özellik kazandırılmıştır. Burada, öncelikli olarak alkin fonksiyonel grubuna sahip DNA

molekülleri sentezlenmiş, buna paralel olarak da azit uçlu etiketleyici moleküller hazırlanmıştır. Daha sonra CuAAC tepkimeleriyle bu moleküller DNA yapısına başarılı bir şekilde bağlanmıştır [61].

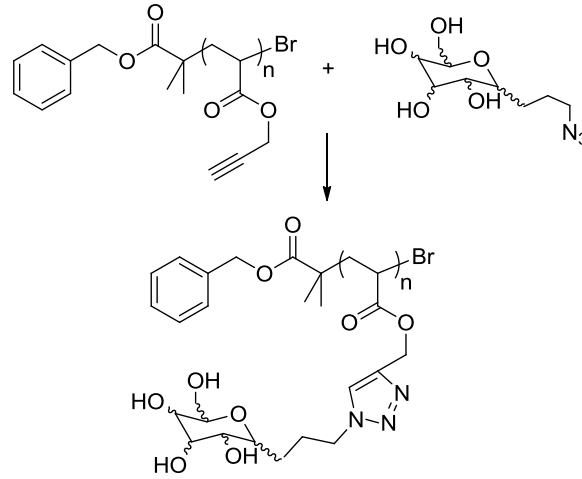
“Çıt çıt” kimyasının malzeme biliminde uygulanması

“Çıt çıt” kimyası blok, aş, yıldız ve dentrimerik gibi polimer topolojilerinin sentezinde, ana polimerlerin yan zincirlerinin fonksiyonlandırılmasında ve telekelik polimerlerin sentezinde sıklıkla kullanılır. Bu tür tepkimeler yüksek verimle gerçekleşiyor olması, tepkimeye giren reaktanların eşdeğer mol sayıda kullanılıyor olması gibi özellikleri nedeniyle bahsi geçen karmaşık yapı polimerlerin sentezinde kullanımı son dönemde oldukça yaygın hale gelmiştir. Çünkü böylelikle yan ürünleri ya da tepkimeye girmeden kalan reaktanlardan herhangi birini ortamdaki uzaklaştırmanın zorluğu ile karşılaşılmaz. Örnek vermek gerekirse, dentrimer uzun bir süredir sentezleniyor olmasına karşın elde edilen ürünlerdeki safsızlığın giderilmesi daha öncesinde büyük bir problem teşkil ediyordu. CuAAC tepkimesinin polimer kimyasına uygulanmaya başlanması ile beraber bu problemin önüne büyük ölçüde geçilmiş oldu. CuAAC tepkimelerinin dentrimer sentezinde kullanımı ilk defa Fokin ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir. Elde edilen dentrimer yapısı aşağıdaki şekilde gösterildiği gibidir [62].



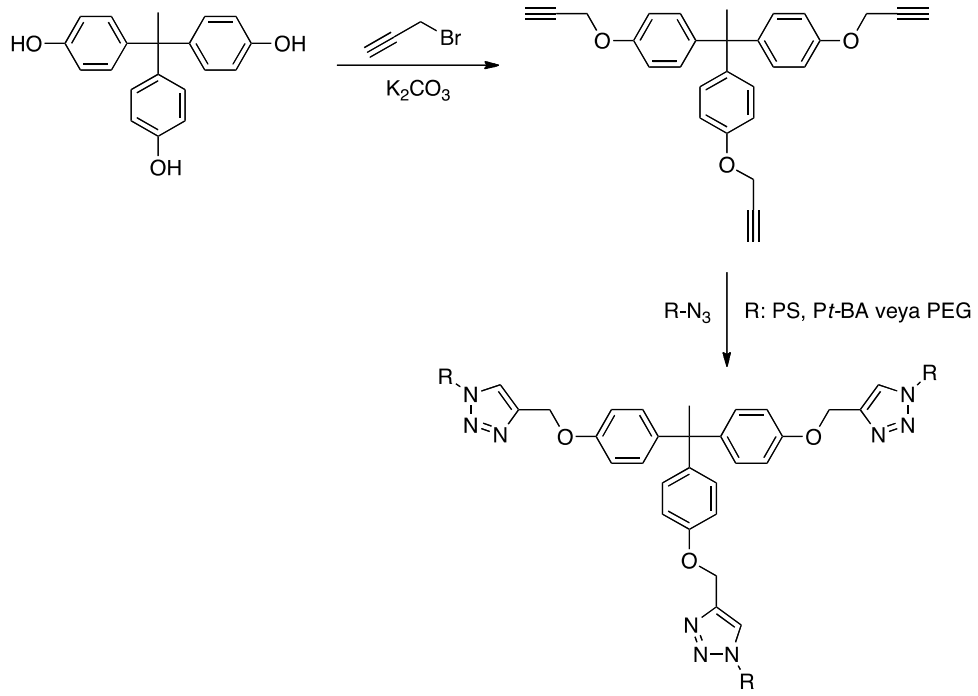
Şekil 2.35 : Fokin ve arkadaşlarının “Çıt çıt” kimyası ile sentezledikleri dendrimer.

Yan zincirlerin fonksiyonlandırılmasında önemli bir yaklaşım Haddleton ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir. Bunun için ilk etapta yan zincirlerde alkin grupları taşıyan metakrilik bir polimer sentezlenmiş, daha sonra azit uç taşıyan glikoz türevleri CuAAC tepkimesiyle bu polimerik yapıya bağlanmıştır. Sonuçta elde edilen neoglikopolimerin yapısı ve son aşama reaksiyonu aşağıda gösterilmektedir [63].



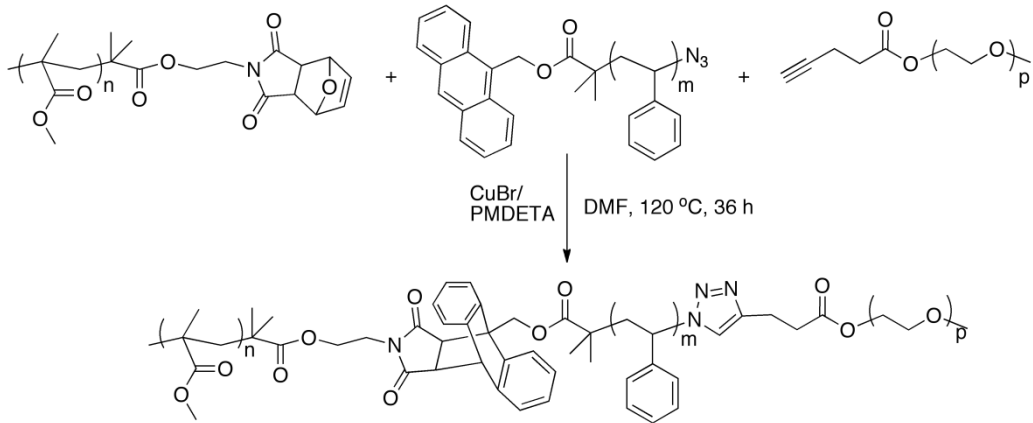
Şekil 2.36 : Azid türevli şeker ve alkin türevli polimer kullanılarak neoglikopolimer sentezi.

“Çıt çıt” kimyası yıldız polimerlerin sentezi için de kullanılmıştır. Bu amaçla her bir kolun yalnızca CuAAC kullanılarak sentezlendiği yaklaşımlar olduğu gibi, farklı yöntemlerle birlikte CuAAC tepkimesini ihtiva eden yaklaşımlar da mevcuttur. Her bir kolun CuAAC tepkimesi kullanılarak oluşturulduğu bir yıldız polimer sentezine örnek olarak Tunca ve arkadaşlarının yaptığı çalışma verilebilir. Bu çalışmada 1,1,1-tris(4-hidroksiyenil)etan bileşiğinden başlanmış ve hidroksil uçları alkin fonksiyonlarına çevrilerek yıldız için gerekli olan çekirdek yapı sentezlenmiştir. Daha sonra, azit uçlarına sahip polistiren (PS), poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(*tert*-butil akrilat) (PtBA) polimerleri bu merkeze CuAAC tepkimesiyle bağlanmış ve A3 tipi yıldız polimerler sentezlenmiştir. Çalışmayı özetleyen genel şablon aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [64].



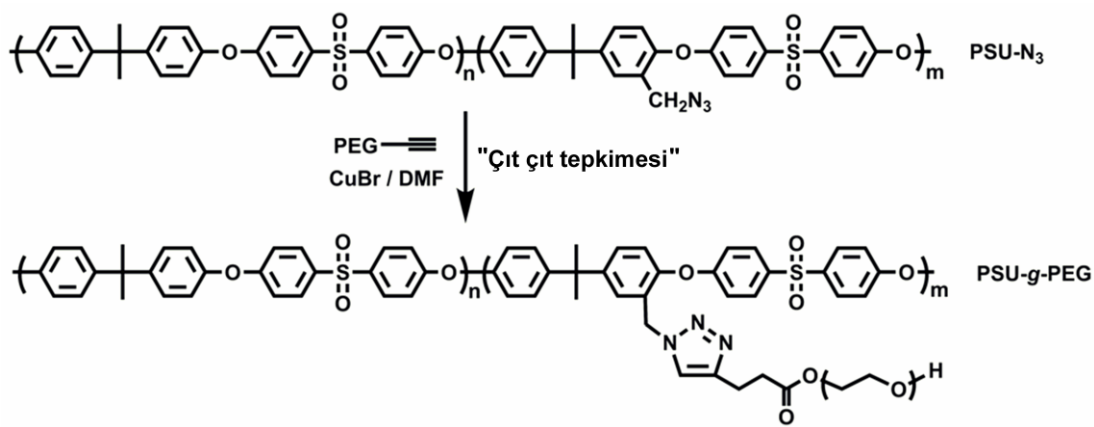
Şekil 2.37 : Cu(I) katalizli “çıt çıt” reaksiyonu ile yıldız polimerlerin genel sentezi.

“Çıt çıt” tepkimeleri blok kopolimerlerin sentezi için de kullanılmıştır. Örneğin Hizal ve arkadaşları eş zamanlı olarak kullandıkları CuAAC ve daha sonra detaylı olarak incelenecek olan DA tepkimeleri sayesinde blok kopolimerleri sentezlemiştir. Bunun için birbirine paralel olarak maleimid uçlu polimetil metakrilat (PMMA), antrasil ve azit uçlu PS ve alkin uçlu PEG sentezlenmiştir. Daha sonra bu polimerler DMF içerisinde ve CuBr katalizörlüğünde ısıtılarak triblok kopolimer sentezlenebilmiştir. Çalışma aşağıdaki tepkimede özetlenmiştir [65].



Şekil 2.38 : CuAAC ve DA tepkimeriyle triblok kopolimerlerin sentezi.

CuAAC tepkimelerinin kullanımı ile aşı kopolimerlerinin sentezlenmesi de mümkündür. Yağcı ve çalışma arkadaşları bu amaçla yan zincirlerinde azit grubu taşıyan polisülfon polimerleri sentezlemişler daha sonra uç grubunda alkin fonksiyonlitesi taşıyan PtBA ve PEG polimerini yan zincirlere bağlamışlardır. PtBA bağlandıktan sonra *tert*-butil grupları hidroliz edilmiş ve böylece de yan zincirleri hidrofilik karakter taşıyan amfifilik aşı kopolimerleri sentezlenebilmiştir. Hazırlanan bu amfifilik polisülfon tabanlı aşı kopolimerleri antibakteriyel özellik göstermektedir. Yan zincirlere PEG bağlanan çalışmanın özeti aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [66, 67].



Şekil 2.39 : PSU-g-PEG kopolimerlerin sentezi.

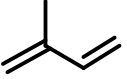
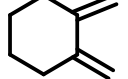
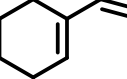
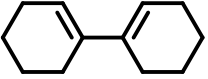
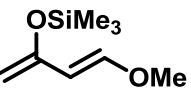
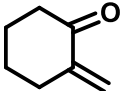
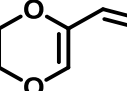
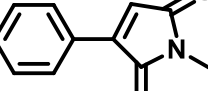
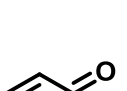
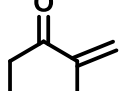
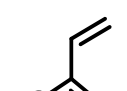
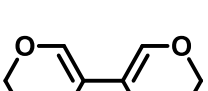
2.5.5 Diels-Alder [4+2] tepkimeleri

İlk defa Otto Diels and Kurt Alder tarafından bulunan Diels-Alder tepkimeleri kaşiflerine 1950 yılında Nobel Kimya ödülü kazandırmıştır [68]. Diels Alder tepkimeleri bir konjuge dien ile dienofil denen çifte bağa sahip bir yapının siklohekzen türevi oluşturduğu perisiklik tepkimelerdir. Diels Alder tepkimeleri uygun enerjideki moleküler orbitallerin birbiri üzerine örtüşmesi ile meydana gelir. Katılmaya dienden 4, dienofilden de 2 adet π elektronu katıldığı için [4+2] katılması olarak da bilinir. Tepkime regioselektif, diasteryoselektif ve enantiyoselektif özellikler gösterdiğinden organik bileşiklerin sentezinde son derece büyük önem taşımaktadır. Diels-Alder tepkimeleri molekül içi katılmalarla gerçekleşebildiği gibi, heteroatomlar arasında da gerçekleşebilir (Hetero Diels-Alder tepkimeleri). Bunun yanı sıra tepkime tersinir özellik gösterebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıkta meydana gelen bu ters yöndeki tepkimeler de Retro Diels-Alder tepkimeleri olarak bilinir.

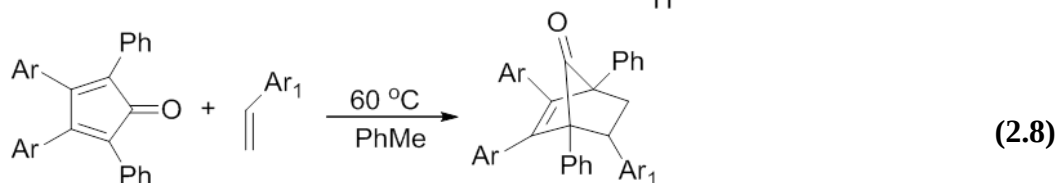
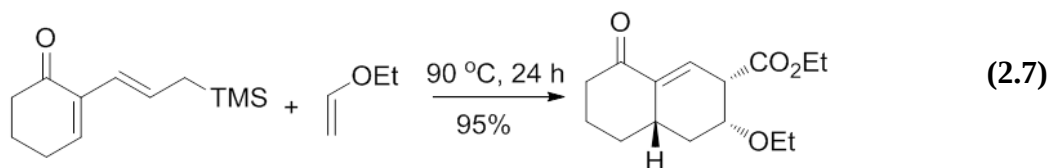
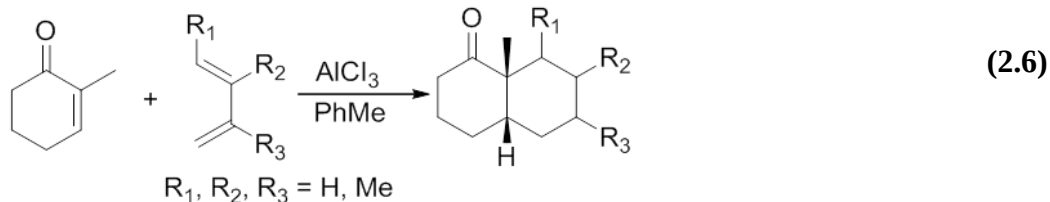
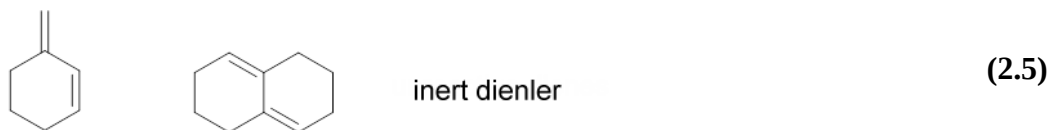
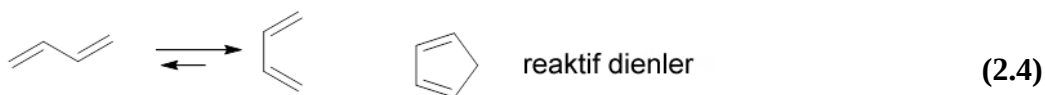
Dien ve dienofilin cinsi

Diels-Alder tepkimeleri için farklı yapıda bir çok dien ve dienofil kullanılmıştır. Aşağıda sıklıkla kullanılan dien örnekleri gösterilmiştir. Konjuge dienin cisoid geometride bulunması gerekmektedir. Transoid formdaki bir dien enerji olarak yüksek seviyeli kararsız altılı bir halka oluştururdu (Denklem 2.4).

Çizelge 2.1 : Yaygın olarak kullanılan dienler[69, 70].

Açık Zincir	Halka dışı	Halka içi-dışı	Karşı halkalar	Halka içi
				
				
				

Halkalı dienler genellikle açık zincirli dienlere göre daha verimli tepkime vermektedirler. Dien ve dienofiller üzerindeki sübstityentler de tepkime verimini etkileyen faktörlerdir. Normal elektron-istekli Diels Alder tepkimelerinde, dienler üzerinde elektron sunucu gruplar bulunduğu ve dienofiller üzerinde elektron çekici gruplar bulunduğu tepkime daha yüksek verimle gerçekleşir (denklem 2.5). Ters elektron istekli Diels-Alder tepkimelerinde ise dien üzerinde elektron çekici gruplar, dienofiller üzerinde elektron sunucu grupların var olması istenir (denklem 2.6). Sübstityentin verim üzerinde etkisi olmadığı tepkimelere ise nötral Diels-Alder tepkimeleri denir. Bu tepkimelere ilişkin örneklerin denklemleri aşağıda verilmiştir.

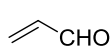
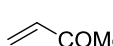
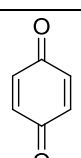
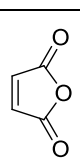
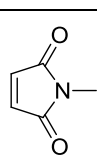
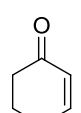
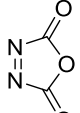
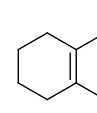
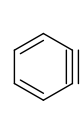
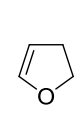
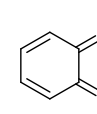


$Ar = C_4H_4Y$ ($Y = H, p\text{-OMe}, p\text{-NMe}_2$)

$Ar_1 = C_6H_4Y$ ($Y = H, p\text{-OMe}, p\text{-NMe}_2, p\text{-Cl}, p\text{-NO}_2, m\text{-NO}_2$)

Dienofiller çift bağ içerdiği gibi üçlü bağ da içerebilirler. Aşağıdaki tabloda en yaygın kullanılan dienofillerin yapıları verilmiştir.

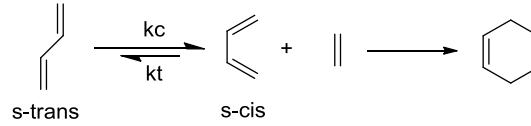
Çizelge 2.2 : Yaygın olarak kullanılan dienofiller [69, 70].

Lineer			Halkalı		
					
$(NC)_2C=C(CN)_2$	$MeO_2CCH=CHCO_2Me$				
$H_2C=C=CHMe$	$HC\equiv CO_2Me$				
$Me_2C=S$	$Ph-N=O$	$ArN=NCN$			
$O=O$	$S=S$				

Eten molekülü iyi bir Diels-Alder reaktifi değildir. Yukarıda da bahsedildiği gibi sübstitüyentler tepkimenin normal ya da ters elektron istekli karakter taşımasına göre farklı sübstitüyentler tepkime verimini farklı biçimde etkiler. Yine de belirtmek gerekir ki, genellikle dien üzerinde elektron sunucu, dienofil üzerinde elektron çekici gruplar bağlı olduğunda tepkime daha verimli gerçekleşmektedir.

Diels-Alder tepkimelerinin steryokimyası

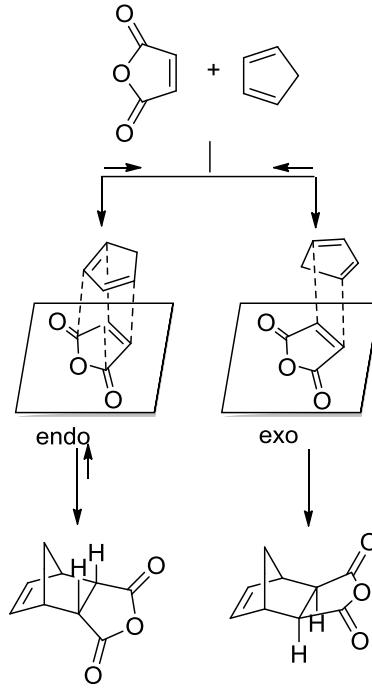
DA tepkimelerinin meydana gelebilmesi için bazı steryokimyasal ve elektronik gereklilikler mevcuttur. Dienler *s-cis* ya da *s-trans* formlarında bulunabilirler ve bunların birbirine dönüşümü tersinirdir. DA tepkimelerinde yer alan orbitallerin en üst seviyede örtüşebilmesi için dienlerin *s-cis* formunda olması gerekir [71].



Şekil 2.40 : Diels-Alder tepkimesinin steryokimyası.

Burada “s” sigma bağıını ifade etmek için kullanılır. Genellikle dienler daha kararlı halleri olan *trans* formunda kalmayı tercih etseler de, *cis* formu ile denge halindedirler. Bir konjuge dien Diels-Alder tepkimesine uğrayacak olsa, *s-cis* konformasyonundakiler tepkimeye girerken, arada denge bulunduğundan bir yandan da *s-trans* konformerleri de *s-cis* yapısına dönerler. Tepkime bu dinamik denge sayesinde tamamlanır. Bu nedenle, *s-trans* formuna geçme ihtimali olmayan halkalı dienler (örneğin siklopentadien) DA tepkimelerini daha hızlı verir.

DA tepkimelerinin meydana gelişi sırasında, reaktanların birbirine göre üç boyutlu uzaydaki duruşları *endo* ve *ekzo* yaklaşımları olarak bilinir. Saldırının *endo* yaklaşımıyla oluşu, hem dien hem de dienofilin daha hacimli sübstitüyentlerinin aynı yönde yönlendiği durumdur. *Exo* yaklaşımli bir saldırıda ise daha hacimli sübstitüyentler birbirine göre ters tarafta bulunmaktadır. Bu yaklaşımlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Anlaşılabileceği gibi her iki saldırı yaklaşımı da farklı ürünler vermektedir. Oysa DA tepkimeleri son derece seçici reaksiyonlar olup çoğu zaman tek bir ürün ya da ana ürün ile birlikte eser miktarda izomerleri oluşur. Buna göre bu saldırı yaklaşımlarından birinin daha baskın olması gerekmektedir.

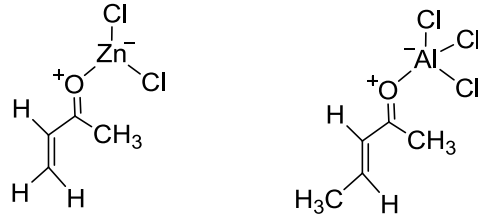


Şekil 2.41 : Endo ve ekzo yaklaşımları ve oluşturdukları ürünler.

Bakıldığında *endo* yaklaşımındaki sterik etkilerin büyüklüğünden dolayı *ekzo* yönlü saldırının daha fazla cereyan etmesi beklenirken gerçekte durum böyle değildir. *Endo* ürünü genellikle ana üründür ve bunun sebebi geçiş halini kararlı kılan ikincil orbital etkileşimleridir. *Endo* yaklaşımının tercih ediliyor olması Alder kuralı olarak da bilinir. Burada şunu da ilave etmek gerekir. Tepkime karışımı eğer 200 °C'ye ısıtılırsa *endo* ürünü önce Retro DA ile başlangıç ürünlerini verir ve daha sonra da termodinamik olarak daha kararlı olan *ekzo* ürününe dönüşür. Bu organik kimyada çok iyi bilinen termodinamik ürün-kinetik ürün ikilemine iyi bir örnektir. Geçiş halinin bir şekilde daha kararlı kılınması sebebiyle oluşan *endo* ürünü kinetik ürün iken, daha yüksek sıcaklıkta kinetik parametrelerin önemini yitirdiği koşullarda oluşan ve daha kararlı olan *ekzo* ürünü termodinamik üründür [72].

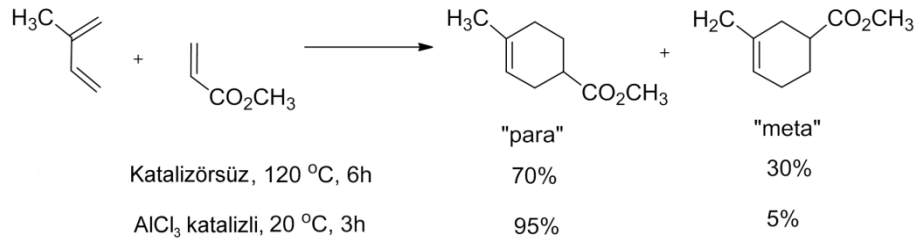
Diels-Alder tepkimelerinin Lewis asitleri tarafından katalizlenmesi

DA tepkimelerinin SnCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 , ya da $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ ve $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ gibi AlCl_3 türevleri tarafından katalizlenebildiği bilinmektedir. Özellikle süstitüent olarak konjuge halde karbonil grubu bulunduran dienofillerde Lewis asitlerinin katalizleme etkisi kendisini gösterir. Bunun sebebi, Lewis asitlerinin karbonil oksijeni ile kompleks oluşturması ve oksijen üzerinde oluşan kısmi pozitif yük nedeniyle karbonil grubunun elektron çekici özelliğinin artmasıdır [73, 74].



Şekil 2.42 : Lewis asitleri ile karbonil grubu arasında meydana gelen kompleks.

Katalizörler, dienofillerin reaktivitesini ve seçiciliğini büyük ölçüde artırır. Genellikle hem regioseçicilik hem de endo/ekzo steryoseçiciliği artar. Bunun bir sebebi de katalizör kullanımı sayesinde tepkime sıcaklığının daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiriliyor olması olabilir. Aşağıda katalizör kullanımının önemini gösteren bir deneye ait bulgular gösterilmiştir [75].

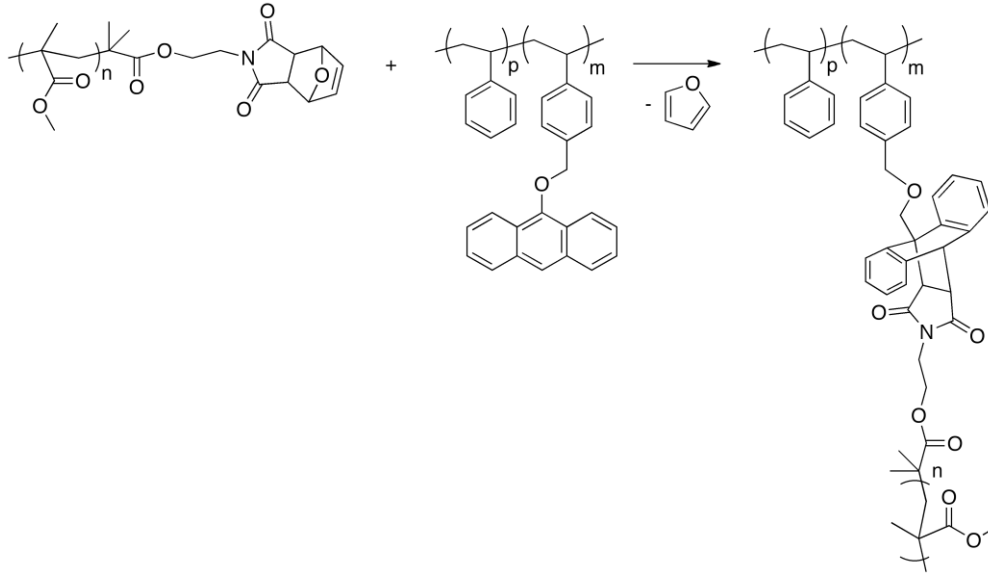


Şekil 2.43 : Katalizör kullanımının DA tepkimelerine olan etkisine bir örnek.

Diels-Alder tepkimelerinin polimer kimyasına uygulaması

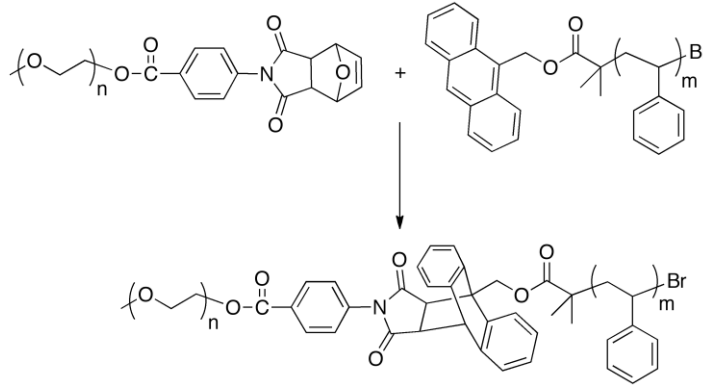
Diels-Alder tepkimeleri de tıpkı CuAAC tepkimeleri gibi polimer kimyasında yaygın olarak kullanılmaya başlanmış ve bu yolla blok, aşı, yıldız gibi çeşitli yapılarda polimerler sentezlenebilmiştir [42-44].

Örneğin Tunca ve Yagci grubunun ortak yaptığı bir çalışmada, yan zincirlerinde antrasen bulunduran bir PS sentezlenmiş, buna paralel olarak da maleimid uç grubuna sahip PMMA sentezlenmiştir. Bu iki polimerin verdiği DA tepkimesi sonucunda da PS-g-PMMA polimeri sentezlenebilmiştir [76].



Şekil 2.44 : DA tepkimesi ile PS-*g*- PMMA sentezi.

Başka bir çalışmada üç adet antrasen fonksiyonlitesi içeren bir çekirdeğe maleimid uçlu PEG ve PMMA polimerleri DA tepkimesi kullanılarak bağlanmış ve böylelikle A(3) tipi yıldız polimerleri sentezlenebilmiştir [77].



Şekil 2.45 : Diels-Alder [4+2] tepkimeleri ile blok kopolimer sentezi.

Hetero Diels-Alder tepkimesi ile blok kopolimer sentezi

Dienler ve karbonil grubu içeren bileşikler arasındaki [4 + 2] siklokatılma reaksiyonu oksijen içeren altı üyeli hetero halka elde etmenin en kesin yollarından biridir. Sadece formaldehitler ya da elektron çekici gruplar içeren aldehitler gibi yüksek reaktiviteli karbonil grupları dienlerle reaksiyona girer. Daha az reaktif karbonil gruplarıyla yapılan neredeyse bütün hetero Diels-Alder reaksiyonları, yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve Lewis asit katalizörünün kullanılması gibi özel reaksiyon koşullarına gereksinim duyar. Sterik ve elektronik nedenlerden dolayı keton karbonil gruplarının reaktivitesi aldehit karbonil

gruplarınınkinden daha zayıftır, bu nedenle hetero Diels-Alder reaksiyonlarında basit ketonların kullanımıyla ilgili çok az çalışma vardır [78].

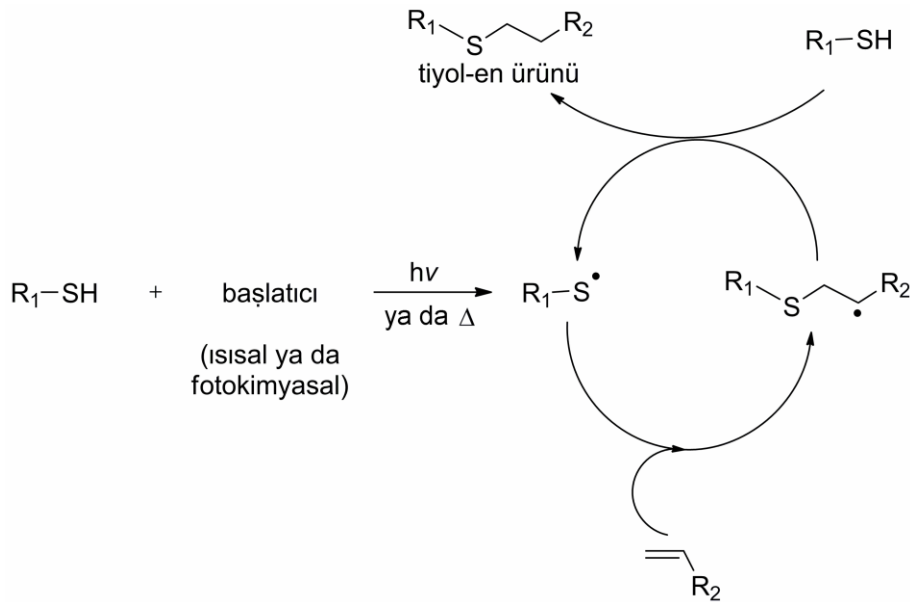
Barner-Kowollik ve Stenzel, dienlerle RAFT ile elde edilmiş polimerler uç tiyokarbonil grupları arasındaki hetero Diels-Alder reaksiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Oluşan polimerdeki elektron-çekici Z gruplu zincir transfer ajanlarının yüksek verimli siklokatalizasyon reaksiyonu yeteneği blok kopolimerleri ve star blok kopolimerleri oluşturur. Bu reaksiyon lineer dienlerle 50 °C’ de, birkaç saat içinde ve yüksek verimle gerçekleşirken, siklopentadienlerle oda sıcaklığında reaksiyona girer [79, 80].

2.5.6 Tiyol-en kimyası

Takriben 100 seneyi aşkın bir zamandan beri bilinen ve bir C=C bağının hidrotiyollenmesini içeren tiyol-en kimyası son dönemde özellikle Hoyle ve Bowman tarafından mükemmele yakın özellikler gösteren film ve çapraz bağlı materyallerin sentezi için kullanılmaya başlanmıştır [46, 81]. Tepkimenin çok hızlı ve verimli oluşu ve diğer fonksiyonel gruplara, neme ve havaya karşı duyarsız oluşu (ortagonal karakter) tepkimenin “çıt çıt” tepkimeleri sınıfına dahi edilmesini sağlamıştır. Bunun yanında tepkime sonucunda oluşan tiyoeter bağının kuvvetli oluşu ve oluşan ürünün kuvvetli asidik/bazik ortamlarda, yükseltgen ve indirgen koşullarda kararlı olması da bu sıfatı almasına yardımcı olmuştur [82].

Genellikle tiyol-en tepkimeleri radikal koşullarda gerçekleşir. Bunun için ısısal veya ışıkla parçalanabilen başlatıcılardan yararlanılır. Bu başlatıcıların ürettikleri radikaller tepkimenin başlamasını sağlar. Bu koşullarda tepkime başlama, ilerleme ve sonlanma basamaklarını takip eder. Başlama aşamasında ısı ya da fotokimyasal yollarla parçalanarak başlatıcıların oluşturduğu radikaller, tiyol yapısından hidrojen koparır ve tiyil radikali (RS•) ile diğer yan ürünler oluşur. Son dönemde yapılan bazı çalışmalarda tiyol grubundaki S-H bağının termal ve fotokimyasal olarak homolitik olarak parçalanabildiğini, dolayısıyla geleneksel bir başlatıcıya gerek kalmadan da tiyol-en tepkimesinin gerçekleşebileceğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte radikal başlatıcıların varlığı tepkimenin net bir şekilde çok daha hızlı gerçekleşmesine olanak tanımaktadır. İlerleme aşamasında, tiyil radikali C=C çifte bağına kenetlenerek karbon merkezli, radikal formda bir ara yapı oluşturur. Buradaki katılma anti-Markovnikov kuralına göredir ve tiyil radikalinin sterik olarak daha az

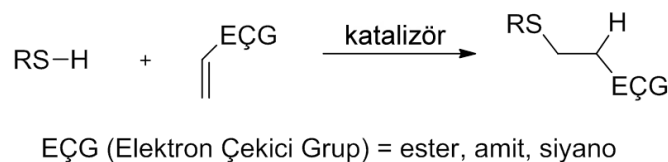
engelli karbona saldırdığı, yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Sonlanma aşamasında ise karbon merkezli bu radikal, diğer bir tiyolün hidrojenini koparır ve sonuç ürün oluşmuş olur. Son aşamada oluşan tiyil radikali de tekrar tepkimeyi başlatma döngüsüne girer. Tepkimenin genel mekanizması aşağıdaki gibidir [83].



Şekil 2.46 : Tiyol-en tepkimesinin mekanizması.

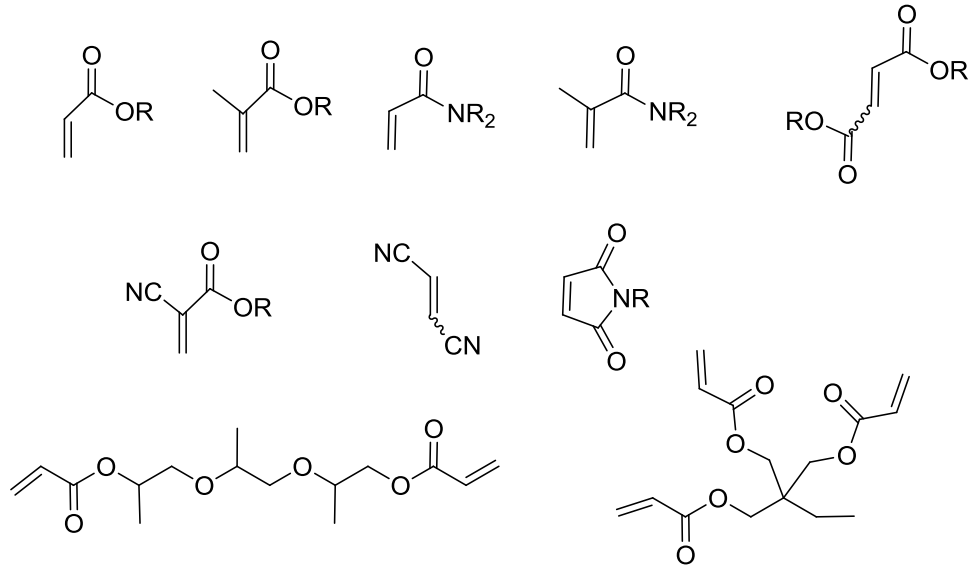
Tepkime özellikle çifte bağa konjuge halde elektron çekici karbonil gruplarını içeren reaktanlar kullanıldığında (i.e. akrilik yapılar) daha da verimli gerçekleşmektedir. Bunun sebebi, tek elektronun bu fonksiyonel grup üzerine delokalize olabilmesi ve negatif indüktif etki nedeniyle karbon üzerindeki kararsızlığı azaltması olarak gösterilebilir [84].

Tiyol grubunun akrilik bileşiklerdeki çifte bağa katılmaları bazik ve asidik katalizli ortamda nükleofilik olarak da gerçekleşebilir. Michael katılması olarak bilinen bu katılma tiyol-en tepkimelerine kıyasla daha yavaş tepkimelerdir. Bu tepkimenin genel mekanizması da aşağıdaki gibidir [85, 86].



Şekil 2.47 : Michael katılmasının genel gösterimi.

Michael katılmasında sıklıkla kullanılan yapılar aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.48 : Michael katılmasında sıklıkla kullanılan reaktifler.

Maleimidler tiyol-en tepkimelerinde sıklıkla kullanılan ve özel olarak değinilmesi gereken bir reaktandır. Çifte bağa konjuge halde ve cis konumdaki iki adet karbonil grubunun varlığı ve bundan kaynaklanan halkalı yapı üzerindeki gerginlik tiyol-en tepkimelerinin çok hızlı bir şekilde ilerlemesine olanak sağlar. Bu nedenle maleimid türevli yapılar özellikle biyokonjugasyon amaçlı olarak tiyol-en tepkimelerinde sıklıkla kullanılır [87, 88].

Tiyol-en tepkimelerinin zorluğu

Tiyol-en tepkimeleri özellikle küçük yapıli bileşikler arasında son derece yüksek verimle ve hızla gerçekleşir. Özellikle çok fonksiyonlu akrilik ve tiyol yapıları arasında yapılan deneyler homojen film kalınlığına olanak veren çapraz bağli polimerik yapıların hazırlanmasına olanak tanımaktadır. Bununla birlikte yapılan çalışmalarda biri çifte bağ fonksiyonallitesi içeren, diğeri tiyol grubu içeren iki makromolekül arasında bu tepkimenin verimsiz bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Bunun en büyük sebebi olarak, tepkimenin ilerleyiş aşamasında bir polimerik zincir ucunda oluşan tiyil radikalinin, diğeri bir zincir ucunda bulunan çifte bağli bulma ihtimalinin zorluğudur. İki reaktif tür arasındaki bu etkin çarpışmanın meydana gelme ihtimalinin düşüklüğü tepkime verimini kısıtlamaktadır. Bunun nedeni olarak da polimerik yapıların tepkime ortamındaki hareket kabiliyetinin (mobilité) sınırlı olması, ve bu zaman içerisinde zaten yarı ömrü çok kısa olan tiyil radikallerinin başka bir radikalle kenetlenme olasılığı ya da bir ortamda bulunan bir yapıdan hidrojen abstrakte etme ihtimali gösterilebilir. Küçük moleküllerin difüzyon

hızının yüksek oluşu (yüksek mobilité) bu tepkimelerin küçük moleküller arasında çok daha yüksek verimle gerçekleşmesine sebep olmaktadır [89].

Bir yüksek molekül ağırlıklı bir düşük molekül ağırlıklı yapı arasında meydana gelen bir tiyol-en tepkimesi ise, iki küçük molekül arasında cereyan eden tepkimeler kadar hızlı olmasa da verimli bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu yolla uç grup ya da yan zincir fonksiyonlandırması yapılabildiğini gösteren çalışmalar literatürde mevcuttur [81, 90-92].

Tiyol uçlu polimerlerin sentezine ilişkin yöntemler

Tiyol uçlu polimerlerin sentezi için önerilen ilk yöntem, brom uçlu bir polistirenin tiyoüre ile muamelesini ve ara aşamada oluşan tuzun kuvvetli bazik ortamda hidrolizini içerir. Bu tepkimenin tiyol uçlu polistiren verdiği gerçek zamanlı ¹H-NMR analizleri kullanılarak gösterilmiştir. Bununla birlikte tiyol uçlu polimerlerin özellikle zayıf yükseltgen ortamda bile, tiyil radikalleri üzerinden kenetlenme ihtimali söz konusudur. Bu durum, tiyol uçlu bir monodisperse polimerin sentezini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, polimerin saflaştırılması sırasında büyük bir özen gerektirmektedir. Bu polimerler elde edildiğinde dahi, raf ömrünün kısalığı da unutulmamalıdır [93, 94].

Literatürdeki diğer örnekler tiyol uçlu polimerlerin indirgen koşullarda sentezini örneklemektedir. Uygun RAFT başlatıcıları kullanılarak elde edilen polimerlerin uç grupları ditiyokarbonat, ksantat gibi fonksiyonel gruplardır. RAFT yöntemi ile elde edilen bu polimerler aminler ya da fosfinler gibi bileşiklerle muamale edildiklerinde, tiyo karbonil grupları indirgen koşullarda tiyol gruplarına dönüştürülmüş olur [95-97].

Başka bir yöntemde orta kısımda disülfid köprüsü içeren bir polimer, disülfid köprüsünün uygun koşullarda indirgenmesi ile mol başına tiyol uçlu eş değer molekül ağırlıklı iki mol polimer vermektedir [98-100].

Yaptığımız çalışmalarda biz de tiyol uçlu polimerlerin sentezi için yeni bir yöntem geliştirdik. Bu yöntem bu tezin konusunun bir parçasıdır ve ileride bu konuya değinilecektir.

Tiyol-en tepkimelerinin polimer bilimine uygulanması

Tiyol-en tepkimelerinin yukarıda bahsedilen dezavantajlarından dolayı karmaşık yapılı polimerin sentezinde kullanımı sınırlıdır. Daha evvel bahsedildiği gibi daha çok çapraz bağlı yapıların sentezinde kullanılmış ve sistemin kinetiği gibi parametreler bu çalışmalarda yoğun bir şekilde incelenmiştir [101].

Du Prez ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, norbornen içeren bir RAFT reaktifi yapmış ve bunu polistiren, polimetil akrilat, polivinil asetat gibi polimeri sentezlemek için kullanmıştır. Daha sonra bu elde ettikleri bu polimerlerin norbornen ucunu, tiyol uçlu çeşitli moleküllerle tiyol-en tepkimesini kullanarak modifiye etmişlerdir. Böylece tiyol-en tepkimesini kullanarak telekelik polimerler elde etmişlerdir [102].

Tiyol-en kimyasını kullanarak telekelik polimer elde etmek için Bulmus ve arkadaşları farklı bir strateji izlemişlerdir. Çalışmalarında, RAFT metodunu kullanarak elde ettikleri PMMA, poli(isopropil akrilamit) gibi polimerlerin ditiyokarbamat ve ditiyobenzoat uçlarını, aminoliz reaksiyonları ile tiyol uçlarına başaran grup daha sonra bu uçları tiyol-en tepkimesinde kullanmayı başarmıştır. Maleimit türevi biyomoleküllerle yapılan tepkimeler yüksek verimle gerçekleşmiş ve sonuçta telekelik polimerleri sentezlemeyi başarmışlardır [96].

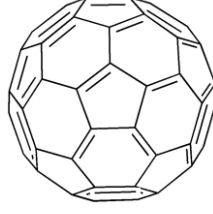
Başka bir çalışmada Tunca ve arkadaşları, yan zincirlerinde çifte bağlar içeren poli(okzanorbornen imid) türevlerini çeşitli tiyol türevleri ile modifiye etmişlerdir. Bu çalışma, polimerlerin yan zincirlerinin tiyol-en kimyası kullanılarak modifikasyonunu gösteren bir örnektir [103].

Tiyol-en tepkimesinin kullanılarak yıldız tipi polimerlerin sentezi de mümkündür. Bu konuya ilişkin çalışmalar bu tezin bir konusudur ve ileride bu konuya değinilecektir [104].

2.6 Fulleren

Nanoyapılı karbon atomunun nanoteknolojik uygulamasında yaygınlaşan bir formu fulleren diye adlandırılır. Değişik formlarda doğada bulunabilen karbonun, en yaygın bilinenleri grafit ve elmas türleridir. Günümüzde karbon atomu yeni bir formu olarak bilinen fullerenli yapılar dünyanın jeolojik formasyonundan beri var olup keşfi daha yenidir ve elektronik, tıp ve enerji depolanması gibi yaygın uygulama alanlarına

sahiptir. Fulleren yapısı, büyük karbon kafesler olarakta bilinir. En yaygın bilinenleri C_{60} , C_{70} , ve C_{84} formlarıdır. Bu formlara eklemeler ile kuyruksu veya değişik biçimli bağlantılar ile fonksiyonel özellikler kazandırılmaktadır [105, 106].



Şekil 2.49 : Fulleren (C_{60}) molekülünün geometrik yapısı.

C_{60} molekülü, 60 karbon atomunun bir küre oluşturacak şekilde birbiriyle bağ yaparak oluşur. Burada bütün atomlar aynı sayıda komşu atoma sahip olup diğer komşularla aynı açığı yaparlar. Yapıda toplam olarak 20 hekzagon, 12 pentagon vardır. C_{60} molekülünün çapı yaklaşık olarak 7-15 Angstrom arasında değişir ve hidrojen atomundan 5 kat daha büyüktür. Çok sağlam bir yapısı vardır. 3000 atmosfer basınç altında kalıp deforme olduktan sonra bile tekrar eski formuna dönebilir [107].

Fulleren C_{60} çok yüksek elektronegativiteye (-2.6 eV) sahiptir. Bu nedenle elektron almaya daha meyilli olduğu söylenebilir. Daha yüksek enerjili radikal anyonlarla elektron transferi yaparak karışındaki anyonu yükseltgeyebilir.

Karbonun farklı allotrop yapıları mevcuttur. Grafit ve elmas karbonun en çok bilinen iki allotropudur. Elmasta karbon atomları düzgün dörtyüzlü düzen içinde birbirine bağlanmıştır. Bu yönüyle elmas sp^3 hibritleşmesi yapar ve yüzey merkezli küp yapısındadır (kovalent bağlı), bağ açıları 109.28° dir. Elmasta C-C bağı uzunluğu 154 pm'dir ve karbon allotropları arasında öz kütlesi en yüksek olan elmadır ($d=3,51 \text{ g/cm}^3$). Grafitte hekzagonal düzende yerleşmiş karbon atomlarından oluşan katmanlar vardır. Bu katmanların birbirine uzaklığı 3,35 Å'dür. Grafitte karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yaparlar ve bağ açıları 120° dir. Grafitin öz kütlesi $d=2,25 \text{ g/cm}^3$ tür ve grafit elektrik iletkenliği olan siyah renkli bir katıdır.

Daha sonraları yapısı aydınlatılan C_{60} , ilk kez 1985'te Richard Smalley, Robert Curl ve Harry Kroto tarafından inert bir gaz ortamında grafitin buharlaştırılıp yoğunlaştırılması ile elde edilmiştir. Bu deneylerde lazer ile grafit buharlaştırılmış, daha sonra yoğunlaşan kümelerin incelenmesi sonucunda bunların C_n (n burada 20 den büyük sayılar) formunda olduğu tespit edilmiştir. Bunun için, karbon kümeleri

uçuş zamanlı kütle spektrometresi ile incelenmiş ve C_{60} ile C_{70} konsantrasyonunun diğer kümelerle oranla daha çok olduğu gözlenmiştir. Bütün fulleren türleri arasında en fazla bulunan tür C_{60} 'tır. C_{60} 'ın 20 hekzagon ve 12 pentagondan oluşan 32 yüzlü bir yapıya sahip olduğu düşünülmüştür ve bir futbol topunun yapısına benzetilmiştir. Bu yapı ayrıca Amerikalı mimar R. Buckminster Fuller'in 1967 Montreal fuarında yaptığı jeodezik kubbenin şekline benzediği için araştırmacılar bu yeni keşfedilen yapıyı, buckminsterfullerene olarak adlandırmışlardır. Fulleren yapısının keşfi, Richard Smalley, Robert Curl, Harry Kroto'ya 1996 Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır [108].

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

Allil glisidil eter (99%, Sigma-Aldrich), sodyum azit (97%, Sigma-Aldrich), 9-antrasen metanol (97, Aldrich), süksinik anhidrit ($\geq 99\%$, Aldrich), etanolamin ($\geq 99\%$, Aldrich), potasyum ksantat (98%, Fluka), 1,2-etanditiyol (99%, Sigma-Aldrich), bis-(2,4,6-trimetilbenzoyil)-fenilfosfin oksit (Ciba), bakır (I) bromür (98%, Acros), *N*, *N*, *N'*, *N''*, *N'''*- pentametildietilentriamin (PMDETA, 99%, Aldrich), propargil alkol (99%, Aldrich), kalay (II) 2-etilhekzanoat (98%, Aldrich), potasyum ksantat (98%, Fluka), metalik çinko (tanecik boyutu $< 45 \mu\text{m}$, $\geq 95\%$, Merck) and fulleren- C_{60} (98%, Aldrich), poli(etilen glikol) metil eter (Me-PEG, $M_n \sim 550 \text{ g/mol}$, Aldrich), *N*, *N'*-disikloheksilkarbodiimit (DCC, 99%, Aldrich), 4-dimetilaminopiridin (DMAP, 99%, Aldrich), and metanol (99%, Reiden-de Haën) satın alındığı gibi kullanılmıştır. Benzil bromür ve α, α' - dibromo-*p*-ksilen vakum destilasyonu yapıldıktan sonra kullanılmıştır. Dimanganez dekarbonil, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Aldrich), süblimleştirilerek kullanılmıştır. Stiren (99%, Aldrich) bazik aluminadan geçirildikten sonra kullanılmıştır. ϵ -Kapolakton (99%, Aldrich) kalsiyum hidrür üzerinden destillendi Toluen (99.7%, Aldrich) destillenip sodyum konularak muhafaza edilmiştir.

3.2 Cihazlar

^1H NMR ölçümleri CDCl_3 ve $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ standardı varlığında, Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazı kullanılarak yapılmıştır. UV spektrumları Shimadzu UV-1601 spektrometresi kullanılarak alınmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülmüştür. Kullanılan cihaz, Viscotek GPCmax Autosampler sistemli, bir pompadan, üç adet ViscoGEL GPC kolonundan (G2000H_{HR}, G3000H_{HR} and G4000H_{HR}), bir Viscotek differansiyal refraktif indeks (RI) dedektöründen oluşmaktadır ve içinden 1.0 mL min^{-1} hızında 30°C 'de THF geçmektedir. Dedektör dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polistiren standartları

ile kalibre edilmiştir. Veriler Viscotek OmniSEC Omni-01 programı kullanılarak alınmıştır. FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One-B spektrometresi ile kaydedilmiştir. Termogravimetrik analizler (TGA) Perkin-Elmer Diamond TA/TGA adlı bir cihazla 10 °C/dakikalık ısıtma hızı ile ve azot akışı (200 mL/dak) altında yapılmıştır. Differansiyal taramalı kalorimetri (DSC) Perkin-Elmer Diamond DSC cihazı ile yapılmıştır.

3.3 Çeşitli Sentezler ve Polimerizasyonlar

3.3.1 Merkez yapının sentezi (1-(alliloksi)-3-azidopropan-2-ol)

Allil glisidil eter (5.0 mL, 1 ek.) manyetik karıştırıcı içeren 500 mL'lik bir balonda 150 mL etanolde çözüldü. Daha sonra, 120 mL su içinde çözünmüş sodyum azit (12 g, 3 ek.) bu karışıma ilave edildi ve tepkimenin oda sıcaklığında 24 saat süreyle devam etmesine izin verildi. İçerik CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi ve organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulup süzüldü. Elde edilen karışım içerisindeki organik çözücüler vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün sarı viskoz bir sıvı olarak elde edildi. (Verim: 96%) ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.83 (m, 1H, -CH=), 5.24 (m, 1H, trans CH₂=), 5.16 (m, 1H, cis CH₂=) 3.94 (d, 2H, CH₂=CH-CH₂-O-), 3.40 (p, 1H, -CH-OH), 3.88 (d, 2H, -O-CH₂-), 3.30 (d, 2H, -CH₂-N₃) 3.13 (s, 1H, -OH); FTIR (ATR): 3420, 2883, 1703, 1584, 1438, 1395, 1256, 1175, 1082, 873, 762 cm⁻¹.

3.3.2 ω -Ucu bromo olan polistiren sentezi (PS-Br)

ω -Ucu brom olan polistiren sentezi için ATRP kullanıldı. Bu amaçla CuBr (0.062 g, 0.43 mmol), PMDETA (0.075 g, 0.433 mmol), etil-2-bromopropiyonat (0.139 g, 0.433 mmol) ve stiren (4.51 g, 43.3 mmol) bir Schlenk tüpe ilave ve içerisine manyetik karıştırıcı kondu. Üç defa sıvı azotta dondurma, vakuma alma ve çözme işlemi yapıldıktan sonra tepkime kabı 110 °C sıcaklıktaki bir yağ banyosuna alınarak 30 dakika beklendi. Daha sonra, tepkime karışımı THF ile seyreltilip nötral alumina kolondan geçirilerek bakır tuzlarından kurtulundu. Ele geçen karışım dönel buharlaştırıcı yardımıyla derişik hale getirilip damla damla metanole ilave edildi. Çöken polimer süzölüp oda sıcaklığında vakum etüvünde 1 gün boyunca kurutuldu. ($M_{n,NMR}$ = 3590 g/mol, $M_{n,GPC}$ = 3900 g/mol, M_w/M_n = 1.09)

3.3.3 ω -Ucu ksantat olan polistiren sentezi (PS-xant)

İçinde manyetik karıştırıcı olan iki boyunlu bir balona PS-Br (1.0 g, 1 ek.), potasyum ksantat (1.0 g, 1 ek.) ve 8 mL DMF azot atmosferinde ilave edildi. Tepkimenin 12 saat boyunca ilerlemesine izin verildi ve daha sonra tepkime karışımı 80 mL metanole ilave edilerek polimer çöktürüldü, süzülüp vakum altında kurutuldu. ($M_{n, GPC} = 4260$ g/mol, $M_w/M_n = 1.11$)

3.3.4 ω -Ucu tiyol olan polistiren sentezi (PS-SH)

İçinde manyetik karıştırıcı olan iki boyunlu bir balona azot altında 8 mL DMF ve PS-Xant (1.0 g, 1 ek.) ilave edildi. Daha sonra karışıma bir şırınga yardımıyla 1,2-etanditiyol (2 mL, 100 ek.) ve metalik çinko (0.3 gr) ilave edildi. Tepkimenin 2 saat devam etmesine izin verildikten sonra karışım hacimce 10 kat fazla olan asidik (HCl) metanol karışımına döküldü. Çöken polimer süzülüp kurutuldu. ($M_{n, GPC} = 3530$ g/mol, $M_{n, NMR} = 4150$ g/mol, $M_w/M_n = 1.08$)

3.3.5 PS-SH'ın tiyol-en kimyası ile merkez yapıya bağlanması (PS-merkez)

PS-SH (0.7 g, 1 ek.) azot altında karıştırıcı içeren bir pireks tüp içine alınıp 7 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra merkez yapı (0.3 gr, 10 ek.) ve bisaçil fosfinoksit (10 ek.) dibinde manyetik karıştırıcı olan bir tüpe ilave edilerek 400-500 nm arasında ışık yayınlayan bir ışık kaynağının önüne kondu. 1.5 saat sonunda tepkime karışımı hacimce 10 kat olan metanole döküldü. Ele geçen polimer süzülüp vakum etüvünde kurutuldu. ($M_{n, NMR} = 4870$ g/mol, $M_{n, GPC} = 4430$ g/mol, $M_w/M_n = 1.08$) FTIR (ATR): 3375, 3025, 2920, 2100, 1730, 1490, 1450 cm^{-1} .

3.3.6 PCL'in PS-merkez üzerinden aşılması (N_3 -PS-PCL sentezi)

ϵ -Kapolakton (1 mL, 300 ek.), PS-merkez (0.5 g, 1 ek.) ve $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (20 μL , 0.5 ek.) 2 mL toluene içeren bir schlenk tüpe ilave edildi. Karışım, dondurma, vakumlama ve çözme işlemlerinden sonra vakum altında 110 $^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat boyunca karışma halinde bekletildi. Daha sonra tepkime karışımı soğuk metanole döküldü ve çöken polimer süzülüp kurutuldu. ($M_{n, NMR} = 6025$ g/mol, $M_{n, GPC} = 5720$ g/mol, $M_w/M_n = 1.27$) FTIR (ATR): 3375, 3025, 2920, 2100, 1730, 1490, 1450, 1360, 1300, 1290, 1180, 1100, 960 cm^{-1} .

3.3.7 PEG-asetilen sentezi

Me-PEG ($M_n = 2000$ g/mol) (2.0 g, 1 mmol) 50 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldü. 4-Pentinoik asit (0.29 g, 3.00 mmol), DMAP (0.12 g, 1.0 mmol) ve 5 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözümü DCC (0.62 g, 3.0 mmol) sırasıyla bu karışıma ilave edildi. Tepkime karışımı 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra tepkime karışımı süzülüp çözücüsü buharlaştırıldı. Ele geçen ham karışım metanol/ CH_2Cl_2 yürütücü karışımı kullanılarak silika kolon üzerinden yürütüldü. Uygun fraksiyonlar birleştirilip organik çözücüler dönel buharlaştırıcı ile uzaklaştırılarak PEG-asetilen elde edildi.

3.3.8 PEG-asetilenin “çıt çıt” kimyası ile N_3 -PS-PCL’ye bağlanması (PS-PCL-PEG üç kollu yıldız polimerin sentezi)

İçerisinde balık bulunan bir schlenk tüpe PCL-PS- N_3 (0.5 g, 1 ek.), PEG-asetilen (1.5 ek.), ligand (2,2’-dipyridyl, 1.5 ek.), and katalizör (CuBr, 1.5 ek.) eklenip 3 mL DMF içerisinde çözüldü. Tüp 3 defa dondurma, vakumlama ve çözme aşamalarından geçirilip 60 °C deki yağ banyosuna oturtuldu ve karışması sağlandı. 24 saat sonra tepkime karışımına THF eklendi ve karışım nötral alumina kolondan geçirildi. Tepkime karışımı deriştirilip metanole döküldü. Çöken polimer filtre edilip kurutuldu. ($M_{n,\text{NMR}} = 7040$ g/mol, $M_{n,\text{GPC}} = 4030$ g/mol, $M_w/M_n = 1.15$) FTIR (ATR): 3375, 3025, 2920, 1730, 1490, 1450, 1360, 1300, 1240, 1180, 960, 1100 cm^{-1} .

3.3.9 Tiyol uçlu polistirenin sentezi (PS-SH)

Bu çalışmada kullanılan PS-SH’in sentezi için benzer bir metod kullanılmış, yalnız bu sefer daha düşük molekül ağırlıklı PS-Br’den başlanmıştır. Bu nedenle bu çalışmadaki PS-SH’in molekül ağırlığı farklıdır. $M_{n,\text{NMR}} = 1980$, $M_{n,\text{GPC}} = 1950$ g/mol, $M_w/M_n = 1.18$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 7.25\text{-}6.24$ (m, aromatik protonlar), 3.94 (geniş, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-C=O}$), 3.51 (geniş, 1H, $-\text{CH-S-}$).

3.3.10 ω -Ucu fulleren olan polistiren sentezi (PS- C_{60})

PS-SH (0.2 g, 1 ek.) and C_{60} (0.3 g, 5 ek.) azot altında içinde balık bulunan 100 mL’lik bir balona alınıp 75 mL toluen içinde çözüldü. Daha sonra balona AIBN (0.2 g, 5 ek.) eklenip tepkime karışımı 70 °C’ye ısıtıldı. Tepkime 4 saat sonunda durdurulup, karışım içerisindeki çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldı. Balon içerisine aseton ilave edilerek asetonda çözünmeyen ve tepkimeye girmeden kalan

C₆₀ süzülerek ortamdan alındı. Tepkimeye girmeden kalan C₆₀'dan tamamen uzaklaştırıldığından emin olmak için "asetonda çözme, süzme" işlemleri bir kez daha tekrarlandı. Çözelti fazları birleştirilip deriştirildi ve metanole döküldü. Çöken kahverenkli polimer süzülüp vakum altında kurutuldu. (Dönüşüm: 94%) $M_{n,NMR} = 2800$, $M_{n,UV} = 2600$, $M_{n,GPC} = 2620$ g/mol, $M_w/M_n = 1.17$. ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.25-6.24$ (m, aromatik protonlar of PS), 3.95 (geniş, 2H, -CH₂-O-C=O), 3.43-3.34 (geniş, 3H, -CH-S-C₆₀ and H-C₆₀-H).

3.3.11 "Çıt çıt" tepkimelerinin spektroskopik yöntemlerle takibi: ışıkla başlatılmış bakır(I) katalizli "çıt çıt" tepkimesinin genel prosedürü:

Cu(II)Cl₂ (1.4 mg, 0.02 mM), PMDETA (2.2 μ L, 0.02 mM) ve fotobaşlatıcı (0.02 mM) içeren NMR tüpüne, DMSO-*d*₆ (0.5 mL) ve benzil azit (11 μ L, 0.2 mM) eklenir. 1-2 dakika sonra, bir enjektör yardımıyla fenilasetilen (13 μ L, 0.2 mM) ortama ilave edilir. Daha sonra tüp, 400-500 nm aralığında ışık yayan 6 lambalı (Philips TL-D 18W) bir fotoreaktörün ((Philips TL-D 18W)) içine konarak aydınlatılır. Karışımın ¹H NMR spektrumları 16 taramaya denk gelecek şekilde periyodik olarak ölçüldü.

3.3.12 ω -Azido uç gruplu polistirenin sentezi (PSt-N₃)

ω -Azido uç gruplu polistirenin sentezi literatürdeki bir yöntemle uygun olarak yapıldı. Bunun için, ATRP ile sentezlenmiş PS-Br (1.9 gr, 1 ek.) ($M_{n,NMR}$: 1890, $M_{n,GPC}$: 1950, M_w/M_n :1.12) içerisinde balık bulunan 50 mL'lik balona alınıp DMF (10 mL) içerisinde çözüldü. Daha sonra karışıma NaN₃ (0.2 gr, ek.) eklenip tepkimenin 24 saat devam etmesine izin verildi. Daha sonra tepkime karışımı 100 mL metanol/su karışımına (v/v : 10/1) döküldü. Elde edilen polimer süzülüp bol metanolla yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu. ($M_{n,NMR}$: 1910, $M_{n,GPC}$: 2000, M_w/M_n :1.12)

3.3.13 α -Alkin fonksiyonlu poly(ϵ -kaprolakton)'un sentezi (PCL-Alkin)

Önceden ısıtılmış ve nemi alınmış 5 mL'lik bir balona azot altında ϵ -kaprolakton (1 mL, 200 ek), toluen (1mL), propargil alkol (1 ek.) ve Sn(Oct)₂ (0.4 ek.) ilave edildi. Daha sonra balon 110 °C'deki bir yağ banyosuna alınıp karışması sağlandı. 24 saat sonunda tepkime içeriği damla damla metanole ilave edilerek polimerin çökmesi

sağlandı. Çöken polimer süzülüp kurutuldu. (PCL-Alkin) ($M_{n,NMR}$: 2900, $M_{n,GPC}$: 4400, M_w/M_n :1.12)

3.3.14 Telekelik polimerlerin “çıt çıt” kimyası ile sentezi

Telekelik polimerlerin sentezi için uygulanan genel prosedür şu şekildedir: “çıt çıt” kimyasına uygun fonksiyonel grup içeren polimerler, PSt-N₃ veya PCL-Alkin (1.0 ek.) DMSO-*d*₆ (1 mL) içeren cam tüplerde çözülür. Daha sonra bu tüplere Cu(II)Cl₂ (1.5 ek.), PMDETA (1.5 ek.), TMDPO (2.5 ek.) ve polimerdeki fonksiyonel grup ile tepkime verebilecek asetilen ya da azit grubu taşıyan küçük yapıdaki organik bileşikler bu tüplere eklendi. Çözünme sağlandıktan sonra tepkime karışımları NMR tüplerine alındı. Tüpler 400-500 nm aralığında ışık yayınlayan 6 lamba (Philips TL-D 18W) barındıran fotoreaktörün (Ker-Vis) içine kondu. Karışımın ¹H NMR spektrumları 16 taramaya karşılık gelecek şekilde ölçüldü. % Dönüşümler başlangıç moleküllerindeki bir protonun integral alanıyla, üründe buna karşılık gelen protonun integral alanına oranlaması yapılarak hesaplandı.

3.3.15 Poli(stiren-b-(ε-kaprolakton)) (PSt-b-PCL)’un “çıt çıt” kimyası ile sentezi

PSt-N₃ (1.0 ek), PCL-Alkyne (1.0 ek.), Cu(II)Cl₂ (1.5 eq), PMDETA (1.5 eq) ve TMDPO (2.5 eq), bir cam tüpe alınıp DMSO-*d*₆ (1 mL) içerisinde çözülür. Daha sonra karışım bir şırınga yardımıyla bir NMR tüpüne alındı. Tepkime karışımı 400-500 nm aralığında ışık yayınlayan 6 lamba (Philips TL-D 18W) barındıran fotoreaktörün (Ker-Vis) yardımıyla aydınlatıldı. Karışımın ¹H NMR spektrumları 16 taramaya denk gelecek şekilde periyodik olarak ölçüldü. % Dönüşümler başlangıç moleküllerindeki bir protonun integral alanıyla üründe buna karşılık gelen protonun integral alanına oranlaması yapılarak hesaplandı. Tepkime tamamlandığında tüp içeriği metanol/su (v/v : 10/1) içeren bir behere dökülerek polimerin çökmesi sağlandı. Elde edilen polimer THF ile çözülüp tekrar metanol/eter karışımında çöktürüldü. Polimer süzüp vakum etüvünde kurutuldu.

3.3.16 Brom uçlu polistirenlerin sentezi

Mono ve bifonksiyonel brom uçlu polistirenler daha önce yayınlanan çalışmalardaki prosedürler kullanılarak, ATRP yöntemine göre sentezlenmiştir.

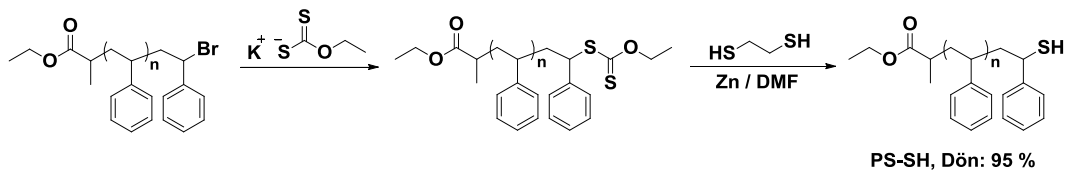
3.3.17 Ester telekeliklerinin sentezi

Mono ya da bifonksiyonel ester uçlu polistirenlerin sentezi için genel bir deneysel prosedür takip edilmiştir. Monofonksiyonel telekelik polistirenlerin sentezi için genel prosedür şu şekildedir: PS-Br ($M_{n,NMR}= 2340$ g/mol) (0.2 gr, 1 ek), dimanganez dekakarbonil (0.17 g, 5 eq) ve metil α -bromofenilasetat (53.6 μ L, 4 eq) kuru toluen (10 mL) içeren, daha önce ısı tabancası ile vakum altında ısıtılmış ve azot geçirilmiş bir Pireks tüpte çözünmüştür. Daha sonra bu tepkime ortamından tekrar azot geçirilmiş ve tüp dış ortama kapatılmıştır. Tepkime karışımı 4 saat boyunca karıştırılır halde, oda sıcaklığında Ker-Vis mavi fotoreaktör ile aydınlatılmıştır (Ker-Vis mavi fotoreaktörü 400-500 nm dalga boyu arasında ışık yayınlayan dairesel halde dizilmiş altı adet lambadan (Phlips TL-D 18W Blue) oluşan bir fotoreaktördür). Işık ile aydınlatma işlemi tamamlandığında, tepkime çözeltisi konsantre hale getirildi ve metanol içerisine dökülerek polimerin çökmesi sağlandı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 ABC Tipi Farklı Kollu Yıldız Polimerlerin Sentezi

Daha evvel, yapılan bir çalışmada, ATRP ile elde edilen polistirenin brom ucunun NaOH varlığında tiyoüre ile ısıtma sonucunda tiyol grubuna dönüştürülebileceği gösterilmişti.[93] Bununla birlikte laboratuvarımızda yaptığımız çalışmalarda, bu yöntemle elde edilen polimerlerin, yükseltgenme ve kenetlenme gibi yan tepkimeler nedeniyle dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olmadığı görülmüştür. Bu nedenle tiyol uçlu polistiren sentezi için alternatif bir yol ürettik. ATRP ile elde edilmiş polistirenin ω -bromo ucunu ω -tiyol ucuna iki deneysel aşamada çevirdik. Öncelikle bromo fonksiyonel grubu basit bir yer değiştirme tepkimesiyle ksantat grubuna çevrildi. Daha sonra, bu polimer metalik çinko ve etanditiyol ile muamele edilerek ksantat ucunun tiyole dönüşmesi sağlandı. Ortamın indirgen karakter taşıması nedeniyle tiyol fonksiyonel gruplarında oksitlenme ya da kenetlenerek istenen polimerik yapıda bozunma problemleriyle karşılaşmadığı gözlemlendi. Elde edilen PS-SH'in dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğu ve uygulanan tepkime dizisinin polimer zincirinde degradasyona sebep olmadığı GPC ölçümlerinden anlaşılmıştır. Bu dönüşüm için uygulanan tepkime dizisi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir

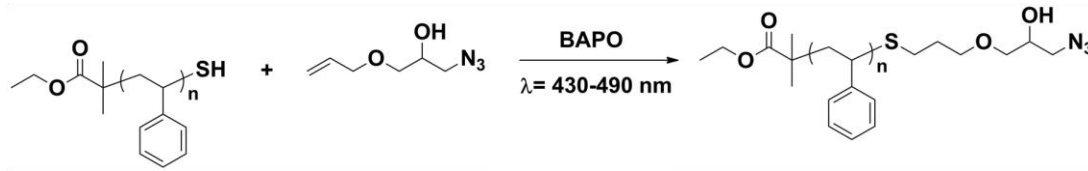


Şekil 4.1 : Tiyol uç gruplu polistirenin sentezi.

Fonksiyonel grubun dönüşümü $^1\text{H-NMR}$ tekniği ile takip edildi. 4.41 ppm'de gözlemlenen bromo komşu benzik proton piki kaybolurken, 3.52 ppm'de tiyo grubuna bağlı olan benzik protona ait yeni bir pikin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu pikin integral alanının aromatik protonların toplam integral alanına oranından bahsi geçen dönüşümün %94 verimle gerçekleştiği hesaplanmıştır.

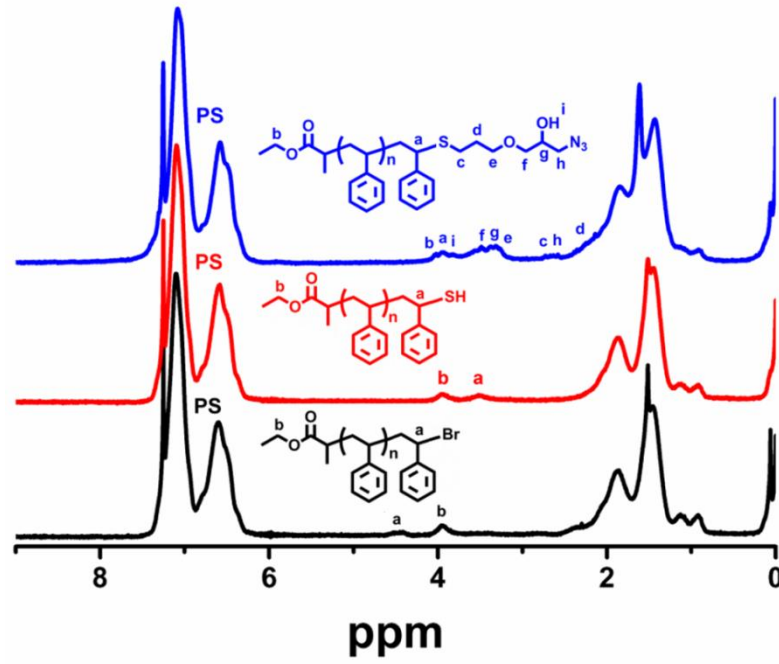
Tiyol-en tepkimesi

Tiyol-en tepkimesi küçük yapılar arasında daha etkin bir şekilde gerçekleştiğinden yıldız polimer sentezi için uygulanan ilk adım, tiyol uçlu polistirenin tiyol-en kimyası ile merkez yapıya bağlanması olmuştur. Bu amaçla, PS-SH, BAPO gibi görünür ışık varlığında fotoliz olarak radikal veren ve böylelikle tiyol-en tepkimesini katalizleyen bir kaynak varlığında merkeze bağlanmıştır. BAPO, görünür bölgede absorbandsı olduğu ve böylelikle tepkimedeki reaktanların ışık absorbandslarıyla çakışmadığı için özel olarak seçilmiştir. Ayrıca bu radikal kaynağının fotolizinin kuvantum verimi de çok yüksektir. Bahsi geçen tepkime aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



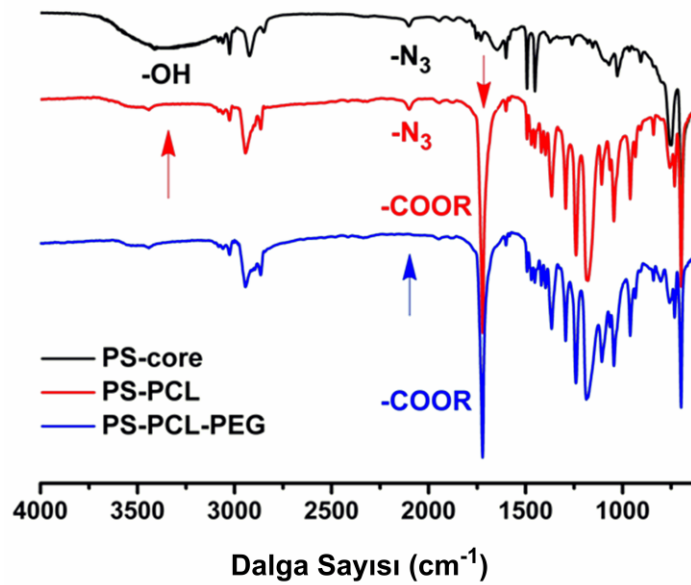
Şekil 4.2 : Tiyol-en kimyasıyla tiyol uçlu polistirenin merkez yapıya bağlanması.

1H -NMR verisi PS-SH'nin tiyol-ene kimyası ile merkeze bağlanmasının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. 4.02 ve 3.31 ppm'de ortaya çıkan organik merkez yapıya ait pikler fonksiyonlandırma işleminin etkinliğini göstermektedir. Dikkat edilirse, merkez yapıya ait çifte bağlara bağlı hidrojenler görünmemektedir ve bu da merkez yapının ele geçen polimer içerisinde kalmadığını ortaya koymaktadır.



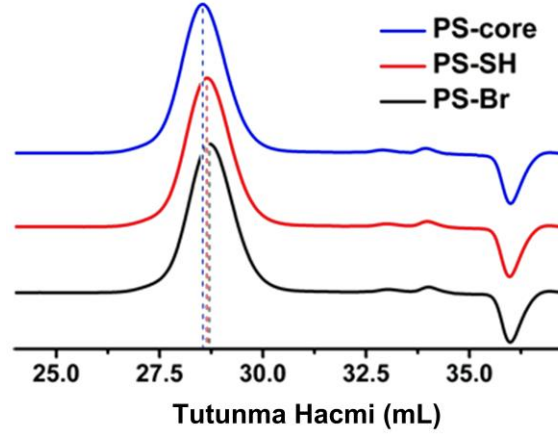
Şekil 4.3 : Brom ve tiyol uçlu ile merkez yapıya bağlı polistirenin ^1H -NMR spektrumları.

Fonksiyonlandırma işlemi FT-IR spektroskopisi ile de takip edilmiştir. PS-SH merkez yapıya “çıt çıt” kimyası ile bağlandıkta sonra, ele geçen polimerin hidroksil ve azit gruplarına bağlı sırasıyla 3350 and 2100 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu veriler de uygulanan tiyol-en tepkimesinin etkinliğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.4 : Merkez yapıya bağlı PS, PS-PCL blok kopolimer ve PS-PCL-PEG yıldız polimerlerin FT-IR spektrumları.

Aşağıdaki şekilde her bir adımdan sonra elde edilen polimerlerin GPC eğrileri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, tüm polimerler dar molekül ağırlığı dağılımına sahiptir ve bu da fonksiyonlandırma işlemleri sırasında tiyol gruplarının kenetlenmesi ya da zincir kopması gibi yan tepkimelerin meydana gelmediğini ortaya koymaktadır.



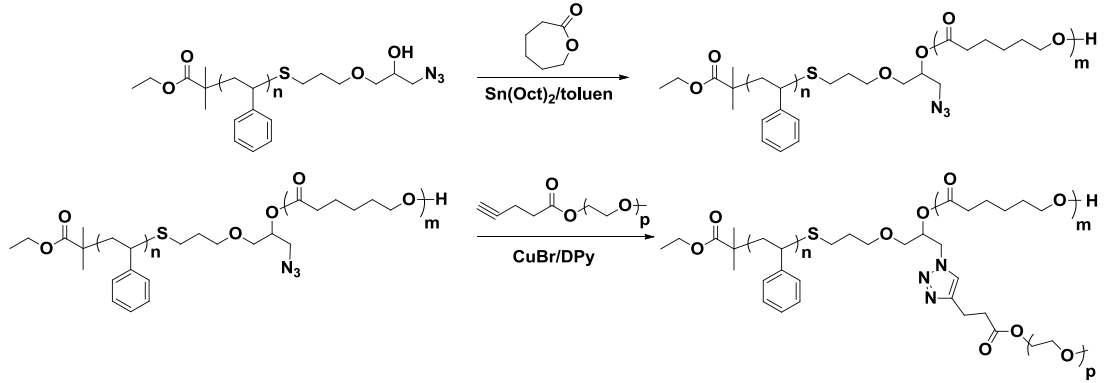
Şekil 4.5 : Brom ve tiyol uçlu ile merkez yapıya bağlı polistirenin GPC kromatogramları.

PCL'in PS-merkez üzerinden aşılması ve PEG-asetilenin CuAAC ile merkeze bağlanması:

PS-SH'ın tiyol-en ile merkeze bağlanmasından sonra ϵ -kaprolakton (CL) merkezden aşılmıştır. Teorik kısımda da bahsedildiği gibi, kalay oktoat CL'un koordinasyon-araya girme mekanizması üzerinden halka açılması polimerizasyonunu (ROP) katalizler. Hidroksil grupları bu polimerizasyon için başlatıcı görevi gördüğüne göre PS-merkez yapısı üzerinden CL polimerleştirildiğinde yıldız polimerin 2. kolu elde edilmiş olur. Deneylerimizde düşük derişimlerde $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kullanarak molekül içi ya da moleküller arası transesterifikasyon tepkimelerinin önüne geçmek istedik. Bununla birlikte, uygun molekül ağırlığında polimer elde edebilmek için tepkime süresini uzattık. 3 kollu yıldız polimerin sentezi için azit grubunun tepkimede bozunmadan kalması gereklidir. ROP aşamasından sonra azit grubunun zarar görmeden korunduğu FT-IR ölçümlerinde görülmüştür. (Şekil 4.4)

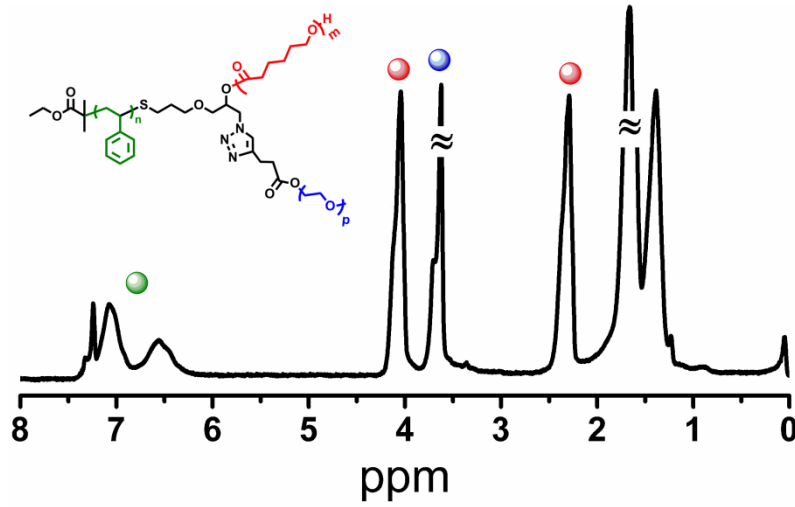
Son aşamada PEG-asetilen CuAAC tepkimesiyle N_3 -PS-PCL polimerine bağlanmıştır. (Şekil 4.6) Bunun için gerekli olan PEG-asetilen yapısı diğer deneylere paralel olarak basit bir esterleşme tepkimesiyle elde edilmiştir. CuAAC tepkimesi Cu(I) katalizörü varlığında DMF içerisinde 60 °C'de yapılmıştır. Deney sonrasında

tepkime çözeltisi alumina kolondan geçirilmiş ve bakır tuzları uzaklaştırılmıştır. Daha sonra polimer çöktürme yoluyla elde edilmiştir.



Şekil 4.6 : PS-PCL-PEG yıldız polimerinin sentezi.

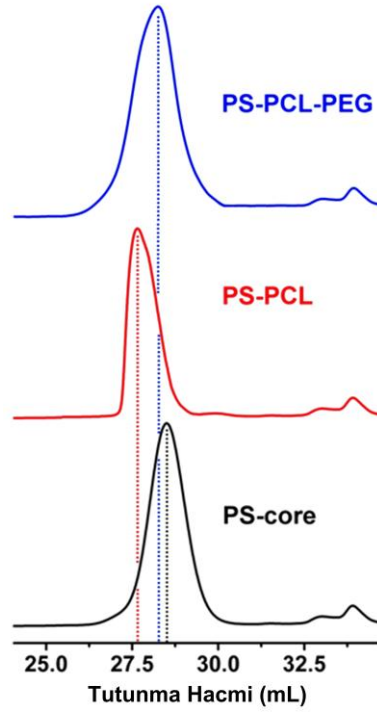
Üç kollu yıldız polimerin yapısı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile aydınlatılmış, her bir polimerik segmente ait pik gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7 : PS-PCL-PEG yıldız polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

Ara aşamalarda ve son aşamada sentezlenmiş polimerlere ait GPC verileri aşağıdaki gibidir. Görüldüğü gibi tüm polimerler dar molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Bu veriler göstermektedir ki ROP aşamasından sonra başlangıç polimerine göre molekül ağırlığında artış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, PEG segmentinin bağlanması GPC verisinde molekül ağırlığında düşüş olarak gözlemlenmiştir. Bunun nedeni PEG'in hidrofilik yapısı nedeniyle GPC kolonlarındaki sabit faz ile meydana gelen polar etkileşimler olarak açıklanabilir. Polimerizasyonlardaki monomer % dönüşümleri, “çıt çıt” tepkimelerinin verimleri ve elde edilen polimerlerin molekül

ağırlıklarına ilişkin veriler aşağıdaki tabloda verilmiştir. Görüldüğü gibi, son polimer dışında GPC ile ölçülen molekül ağırlıkları, $^1\text{H-NMR}$ verileri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.8 : Merkez yapıya bağlı PS, PS-PCL blok kopolimeri ve PS-PCL-PEG yıldız polimerlerin GPC kromatogramları.

Çizelge 4.1 : Çeşitli aşamalarda elde edilen polimerlerin oluşma verileri ve molekülağırlığı özellikleri.

Polimer	Verim (%)	$M_{n,NMR}^d$	$M_{n,GPC}^e$	M_w/M_n^e
PS-Br	18 ^a	3590	3900	1.09
PS-Xant	ND ^b	ND	4260	1.11
PS-SH	94 ^c	3530	4150	1.08
PS-core	97 ^c	4870	4430	1.08
PS-PCL	15 ^a	6020	5720	1.27
PS-PCL-PEG	95 ^c	8400	4030	1.14

^a Monomerlerin % dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplanmıştır

^b Kısmi çözünürlük nedeniyle belirlenemedi

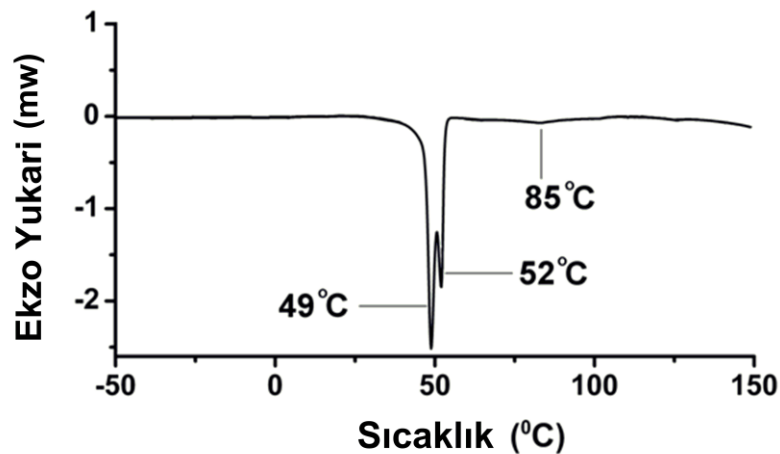
^c Tepkimelerin verimi

^d $^1\text{H-NMR}$ analizleri ile belirlenmiştir

^e Polistiren standartlarının kullanıldığı GPC analizleri sonucunda bulunmuştur

Fonksiyonlandırmadaki her bir adım FT-IR tekniği ile takip edilmiştir. PS-merkez, N₃-PS-PCL ve PS-PCL-PEG yapılarının FT-IR spektrumları Şekil 4.4'deki gibidir. N₃-PS-PCL yapısına ait spektrumda her iki komponente ait pikler görülmektedir. 1730, 1360, 1290, 1180, 1100, and 960 cm⁻¹'de görülen pikler PCL zincirine bağlı olup, 1595, 1490, 700 cm⁻¹ deki gerilmeler ile 1945 and 1805 cm⁻¹'de gözlemlenen yasak geçişler PS segmentinden kaynaklanmaktadır. PCL segmentinin -OH fonksiyonel grubu üzerinden yürütülmesinden sonra, molekül ağırlığındaki artış nedeniyle bu bağa ait gerilme titreşimlerinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca beklendiği gibi, PS-merkez ve N₃-PS-PCL yapılarında azit grubuna ait gerilme titreşimi 2100 cm⁻¹ civarında gözlemlenmiş, ancak PEG-asetilenin yapıya katılması ile bu pik tamamen kaybolmuştur. Bu durum son aşamada uygulanan CuAAC tepkimesinin etkinliğini ispatlamaktadır.

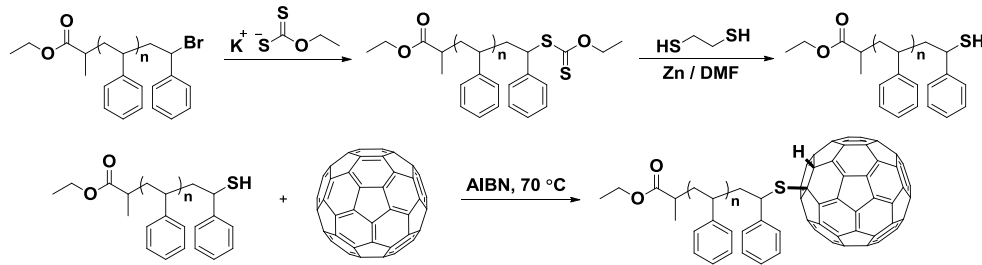
PS-PCL-PEG yıldız polimerinin ısısal özellikleri DSC ile 10 C/dak.'lık ısıtma hızı ve azot atmosferi altında incelenmiştir. Şekilde de görülebileceği gibi, 49 ve 52 °C civarında sırasıyla PEG ve PCL segmentlerine ait olduğu düşünülen iki farklı erime noktası tespit edilmiştir. Literatürde, bu iki segmentten oluşan blok kopolimerler için buna benzer bir ısısal davranış rapor edilmiştir. Isısal diyagramda, PS yapısına ait 85 °C'de bir camsı geçiş sıcaklığı da gözlemlenmiştir. Bu değer beklenen sıcaklıktan (95-105 °C) düşük olmakla beraber, bunun sebebinin PS segmentinin düşük molekül ağırlığından ve/veya diğer segmentlerle karışabilirliğinden kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 4.9 : PS-PCL-PEG yıldız polimerinin DSC termogramı.

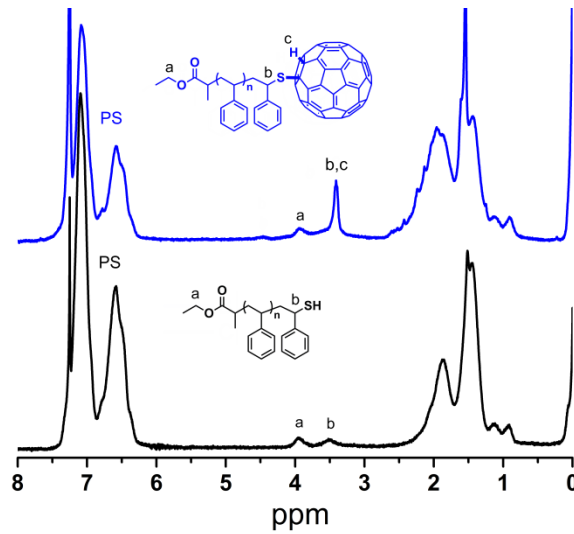
4.2 ω-Ucu Fulleren Olan Polistiren Sentezi

PS'nin C₆₀ yapısına bağlanması için öncelikle polimerik tiyol-komponenti olan PS-SH'nin sentezlenmesi gerekmektedir. Bunun için ATRP ile elde edilmiş PS-Br'in brom ucu daha evvel de anlatıldığı gibi önce ksantat grubuna, daha sonra da tiyol ucuna çevrilmiştir. Daha sonra elde edilen PS-SH, tiyol-en kimyası ile C₆₀ çekirdeğine bağlanmıştır. Bunun için katalizör olarak, ısısal olarak parçalandığında radikal veren AIBN kullanılmıştır. Buradaki sistem için ışık ile katalizleme yerine ısısal katalizleme yöntemi kullanılmıştır. Bunun sebebi, fulleren bileşiğinin UV ve görünür bölgedeki yüksek ışık absorpsiyonu ve dolayısıyla kullanılabilecek herhangi bir ışığa duyarlı katalizörün ışık almasını engelleyecek olmasıdır.



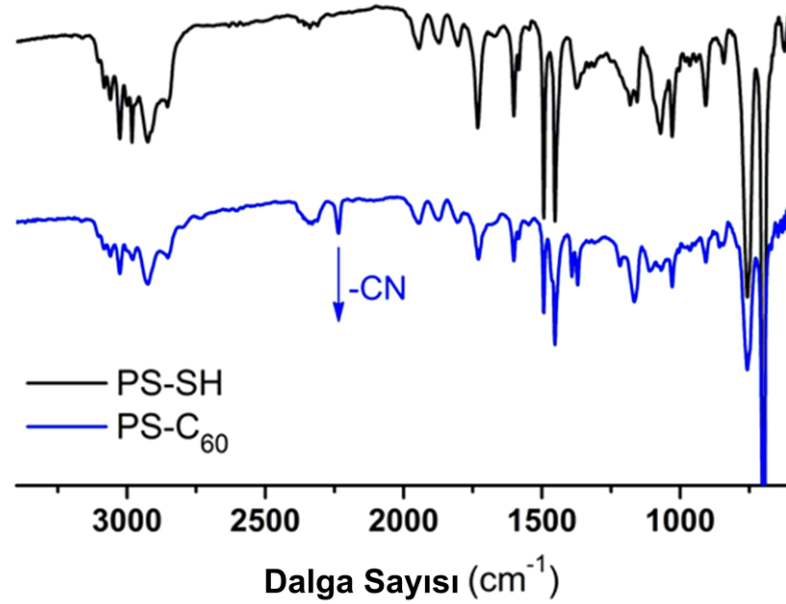
Şekil 4.10 : Fulleren uçlu polistirenin tiyol-en tepkimesiyle sentezi.

Tiyol-en ürününün yapısı ¹H-NMR ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Aşağıdaki şekilde polistirenin tiyol-en tepkimesinden önce ve sonra gözlemlenen ¹H-NMR spektrumları verilmiştir.



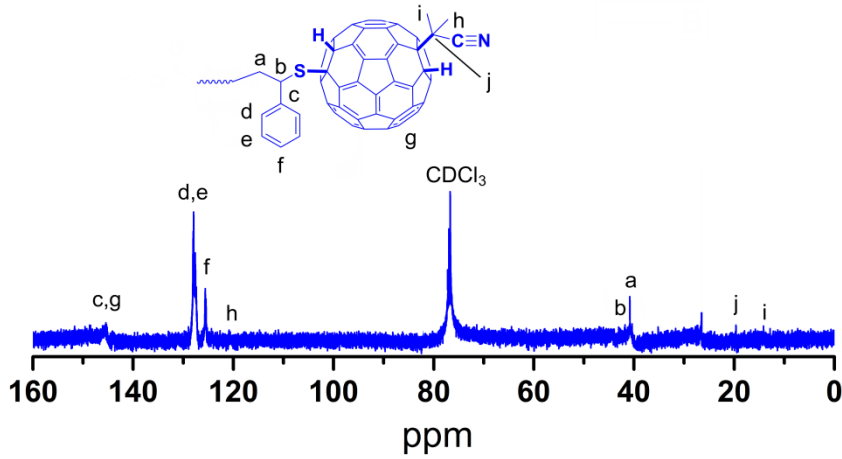
Şekil 4.11 : Tiyol ve fuleren uçlu polistirenin ¹H-NMR spektrumları.

Görüldüğü gibi tiyol grubuna komşu benzilik protona ait olan 3.50 ppm'deki geniş pik tepkime sonunda tamamen kaybolmuştur. Bunun yanı sıra, 3.43-3.34 ppm arasında iç içe geçmiş vaziyette, fullerene bağlı kükürt atomuna komşu benzilik protona ve fulleren çekirdeğine doğrudan bağlanmış protonlara ait pikler ortaya çıkmıştır. Tepkimedeki bağlanma mekanizmasını daha iyi açıklamak için bu protonların integral alanları incelenmiştir. İntegral alanları hesaba katıldığında beklenenin aksine, bu bölgede çıkan proton sayısının toplamda 2 yerine 3 olduğu bulunmuştur. AIBN'den gelen isobutironitril radikalının fullerene bağlanmış olabileceği ve böylece oluşan C_{60} radikal ürününün de hidrojen abstrakte edebileceği düşünülmektedir. Nitekim FT-IR analizlerinde gözlemlenen 2200 cm^{-1} civarındaki gerilme titreşimi nitril fonksiyonel grubunun yapıya girdiğini ortaya koymaktadır.



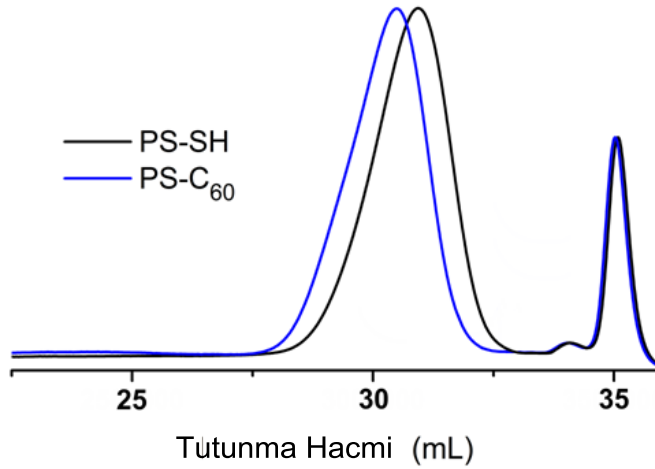
Şekil 4.12 : Tiyol ve fulleren uçlu polistirenin FT-IR spektrumları.

^{13}C NMR analizleri de elde edilen yapı ve tiyol-en tepkimesinin etkinliği hakkında bilgi vermektedir. Spektrum polistirene ait karakteristik piklerin (122 ppm, 19 ppm ve 13 ppm) yanı sıra 146 ppm de gözlemlenen C_{60} ' a ait karbon pikini de içermektedir. Ayrıca isobutironitril grubuna karşılık gelen ve 122, 19 ve 13 ppm'de gözlemlenen pikler de önerilen yapının doğruluğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.13 : Fuleren uçlu polistirenin ^{13}C -NMR spektrumları.

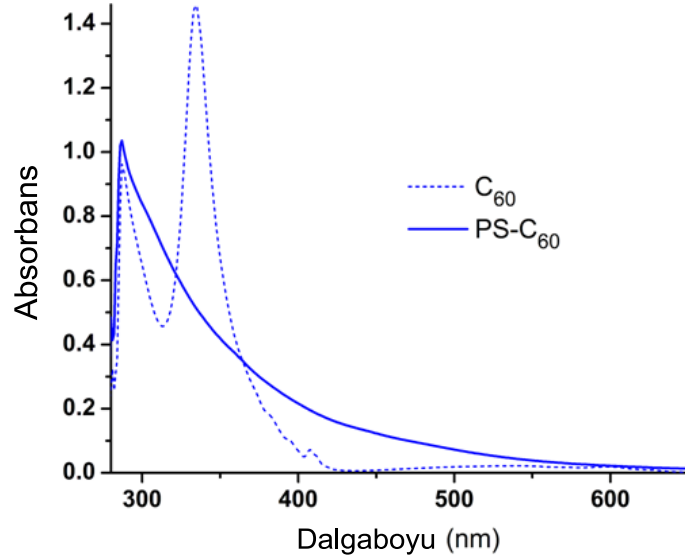
PS-SH ve PS- C_{60} yapılarına ait GPC eğrileri incelendiğinde, düşük alıkonma zamanına karşılık gelen molekül ağırlığındaki artış fullerenin polimerik yapıya girdiğini göstermektedir. Beklendiği gibi, her iki polimerik yapı da dar molekül ağırlığına sahiptir. Bu durum PS-SH sentezi ve modifikasyon sırasında herhangi bir yan tepkime olmadığı daha önemlisi, fullerene katılmanın tek-eklenme karakteri taşıdığını ispatlamaktadır.



Şekil 4.14 : Tiyoil ve fullerene uçlu polistirenin GPC kromatogramları.

C_{60} and PS- C_{60} 'ın klorobenzen içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu şekildeki gibidir. Görüldüğü gibi, C_{60} , 287 ve 330 nm'de şiddetli ve belirgin iki geçiş göstermekte ve de 600 nm'ye kadar uzanan bir kuyruk absorpsiyonu taşımaktadır. Genelde, süstitüye bir grup başlangıç yapılarının elektronik ve optik özelliklerini değiştirir. Bizim çalışmamızda, C_{60} yapısına polistiren bağlanmıştır. Bu nedenle elde edilen polimerik yapıdaki UV duyarlılığının fullerene yapısından kaynaklandığı

söylenbilir. Dikkat edilecek olursa, her iki yapının da 287 nm’de benzer fotofiziksel özellik gösterdiği görülebilir. Bu nedenle, bu dalgaboyuna karşılık gelen molar absorptivite değerinden yararlanılarak elde edilen PS-C₆₀ polimerinin molekül ağırlığı hesaplanabilir.



Şekil 4.15 : Fuleren ve fuleren uçlu polistirenin UV spektrumları.

Her bir aşamada elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarına ait değerler ile bu aşamalarındaki dönüşüm yüzdeleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Her bir aşamada elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve yapılan tepkimelerdeki % verimler.

Polimer	Dönüşüm (%)	$M_{n,NMR}^a$ (g·mol ⁻¹)	$M_{n,UV}^b$ (g·mol ⁻¹)	$M_{n,GPC}^c$ (g·mol ⁻¹)	M_w/M_n^c
PS-Br	18 ^d	2030	-	1910	1.19
PS-SH	95 ^e	1910	-	2150	1.18
PS-C ₆₀	94 ^e	2800	2600	2620	1.17

^a ¹H NMR analizlerine göre hesaplanmıştır

^b C₆₀’ın $\lambda_{max}(e) = 287 (28870) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ değerlerinden yararlanılarak hesaplanmıştır

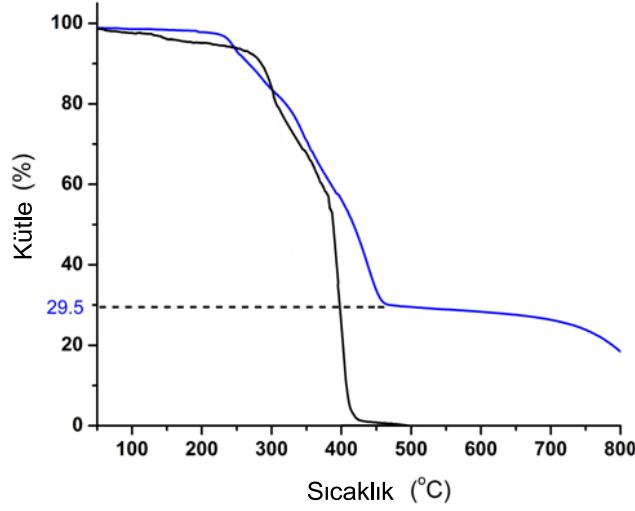
^c Polistiren standartları kullanılarak GPC ölçümleriyle elde edilmiştir

^d Stiren monomerinin polistirene % dönüşümüdür

^e Tepkimelerin ¹H-NMR verilerine göre hesaplanan verimleridir.

Başlangıç polimerinin ve fulleren bağlanmış polimerin 100-700 °C arasındaki ısısal kararlılığı azot atmosferinde, 10 °C/dak.’lık ısıtma hızıyla termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Buna göre, polimerik kısım 300-450 °C arasında ısısal bozunmaya uğrarken, fulleren bileşeni neredeyse 600 °C’ye kadar kararlılığını korumaktadır. Bileşenlerin kütlece yüzdesi TGA ile belirlenmiş ve 29.5/70.5; C₆₀/PS olarak bulunmuştur. Bu değerler teorik olarak hesaplanana (27.4/72.6; C₆₀/PS)

oldukça yakındır ve bu da tepkimenin etkinliğini ve tek-ekleme karakteri taşıdığını bir kez daha ortaya koymaktadır.



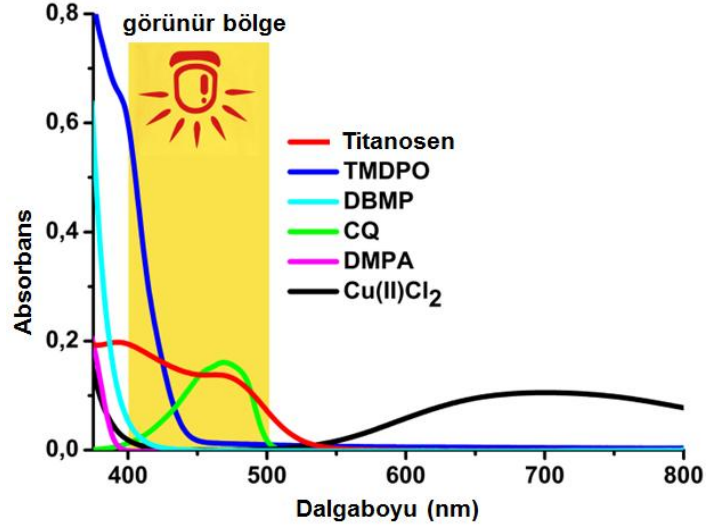
Şekil 4.16 : Tiyol ve fulleren uçlu polistirenin TGA eğrileri.

4.3 Işıyla Başlatılmış Bakır(I) Katalizli “Çıt çıt” Tepkimesiyle Makromoleküler Mühendislik

Serbest radikallerin elektron transfer tepkimelerinin polimer kimyasındaki kullanımı 30 yıl öncesine kadar dayanmaktadır. Işıyla oluşturulmuş elektron sunucu radikaller uygun tuzlar vasıtasıyla oksitlenerek kendi katyonik türlerine dönüştürülebilir. Bu yapılar katyonik yolla polimerleşebilen monomerleri polimerleştirebilirler.

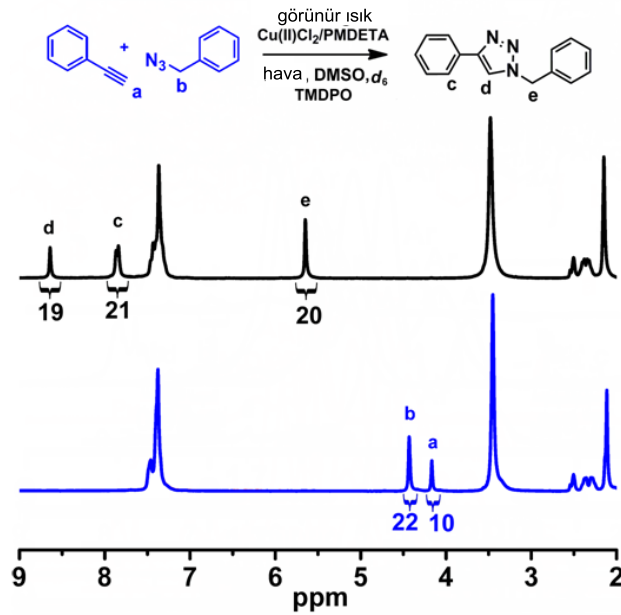
UV ve görünür bölgede aktif bir çok serbest radikal başlatıcısının katyonik polimerizasyonu tetikleyebildiği ve epoksi ve metakrilat bazlı polimer/metal nanokompozitlerin sentezine imkan tanıdığı bilinmektedir. Bu çalışmada, bu basit redoks tepkimesinin değerini gösterebilmek adına, bazı fotobaşlatıcılar bakır(II) tuzları varlığında aydınlatılarak Cu(I) tuzlarına dönüştürülmüş ve oluşan bu tuz da CuAAC tepkimesi için katalizör olarak kullanılmıştır. Bu model tepkimeyi gerçekleştirebilmek için kullanılan bileşikler ise benzil azit ve fenil asetilendir. Çalışmada (2, 2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA), 2-benzil-2-dimetilamino-4'-morfolino butirofenon (DBMP), 2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfin oksit (TMDPO) ve disiklopentadienil bis[2,6-difloro-3-(1-pirrolil)fenil] titanyum (Titanosen)) gibi *I. Tip* fotobaşlatıcıların yanı sıra, kamforkinon gibi *II. Tip* bir fotobaşlatıcı da kullanılmıştır. Aydınlatma işlemi bakır tuzlarının absorbansının olmadığı ve ışığın

daha çok fotobaşlatıcılar tarafından absorbe edildiği 400-500 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır.



Şekil 4.17 : Çeşitli fotobaşlatıcılarla bakır(II) klorür/PMDETA katalizör sistemlerinin UV spektrumları.

Başlangıçta, ortamda fotobaşlatıcı yokken, sadece Cu(II)Cl₂ and *N, N, N', N'', N''*-pentametildietilentriamin (PMDETA) ligand) varlığında benzil azit ve fenil asetilenin tepkimesi incelenmiştir. Verimler başlangıç moleküllerindeki bir protonun integral alanıyla üründe buna karşılık gelen protonun integral alanına oranlaması yapılarak hesaplanır. Aşağıdaki şekilde buna bir örnek verilmiştir (a ve d protonları).



Şekil 4.18 : Işıkla başlatılmış bakır(I) katalizli “çıt çıt” tepkimesinin ¹H NMR ile takibi.

Kontrol deneyinde sadece çok az miktarda kenetlenme ürünü olduğu gözlemlenmiştir. (Çizelge 4.3, deney 1) Bu durum bakır kompleksine ait çok düşük seviyedeki ışık absorpsiyonun tepkime verimine olan katkısının ne kadar küçük olduğunu ortaya koymaktadır. DMPA, DBMP, TMPDO ve Titanosen ise ışık ile uyarıldıklarında alfa yarılmaları ile verimli bir şekilde elektron-donor radikaller oluşturur (2-5. deneyler). Bununla birlikte DMPA, aydınlatma bölgesinde absorbansı olmadığı için tepkimeyi katalizleyememiştir (2. deney).

Çizelge 4.3 : Işıkla başlatılmış serbest radikal katalizli CuAAC tepkimeleri^a.

Deney	Fotobaşlatıcı	$\lambda_{\max}$ (nm)	İndirgeyici Radikal	Φ^b	Zaman (dak)	Verim ^c (%)
1	-	-	-	-	90	<1
2	 DMPA	340		0.6	90	<5
3	 DBMP	330		0.3	60	93
4	 TMDPO	371		0.7	20	94
5	 Titanosen	397		0.7	10	89
6 ^[d]	 CQ/BzOH	469		0.1	90	83

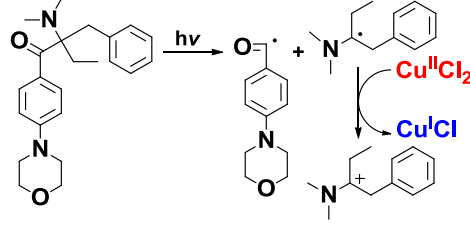
^a Tüm tepkimeler oda sıcaklığında, DMSO-*d*₆ içerisinde 400-500 nm dalgaboyu aralığındaki (45 mW cm⁻²) ışık altında gerçekleştirilmiştir. Alkin ve azitin başlangıç konsantrasyonu 0.2 mM, fotobaşlatıcı, Cu(II)Cl₂ ve PMDETA'nın ise 0.02 mM'dır.

^b Kuantum verimi [109].

^c Verimler ¹H NMR verileri yardımıyla hesaplanmıştır. ^[d] [CQ]/[BzOH] = 1/3.

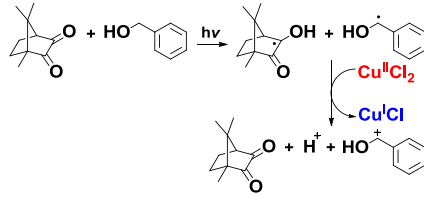
DBMP'nin 400 nm üzerindeki absorbansı düşük olsa da yapıdaki 2-etil-2-benzil grubu bileşiğin ışık absorpsiyonunu görünür bölgeye taşımaya başarmıştır. Görünür bölge ışığı ile aydınlatılması sonucu bu bileşik, inert benzoil radikalinin yanında

Cu(II)'yi Cu(I)'e indirgeyen aminoalkil radikalini üretir. (Şekil 4.18) 60 dakika sonunda CuAAC tepkimesinin % 93 verime ulaştığı bulunmuştur (Çizelge 4.3, deney 3).



Şekil 4.19 : *I. Tip* başlatıcılarının ışıkla parçalanması ve oluşan radikallerin Cu(II)Cl₂'yi Cu(I)Cl'e indirgemesi.

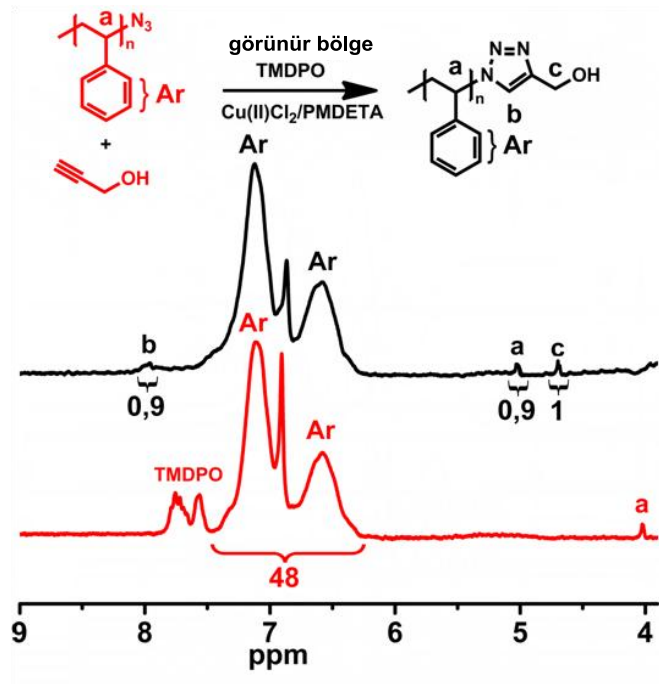
TMPDO'nun ışık ile parçalanma tepkimesi ise benzoil ve fosfinil radikallerini verir. Her iki radikal de olefinik monomerlere eklenme, hidrojen abstraksiyonu gibi radikal tepkimelerini verebilse de, fosfor atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun daha fazla olması ve yapının piramidal olması nedeniyle fosfonil radikallerinin etkinliği daha yüksektir. Bununla birlikte bahsedilen radikalın elektron transfer tepkimelerine girmeye olan yakınlığı üzerindeki süstitüye gruplara ve karşısındaki yükseltegeyicinin indirgenme potansiyeline bağlıdır. Fosfonil radikallerinin Cu(II) ($E_{\text{red}}^{1/2} = 0.16 \text{ V (SCE)}$) ile olan redoks tepkimesinin hız sabiti bilinmese de, iyodonyum tuzlarıyla ($E_{\text{red}}^{1/2} = 0.16 \text{ V (SCE)}$) olan tepkimenin hız sabitinden ($k_{\text{et}} = 1.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) daha büyük olması beklenebilir. İyodonyum tuzlarıyla meydana gelen redoks tepkimelerine benzer şekilde, oluşan fosfonil radikalının Cu(II)'yi indirgediği ve oluşan Cu(I)'in “çıt çıt” tepkimesini katalizlediği söylenebilir (Tablo, 4. deney). Titanosen bileşikleri ise görünür ışık altında fotolize uğrar ve bu esnada Ti-C bağı kırılır. Titanyum üzerinde oluşan diradikal ise Cu(II)'yi indirger ve CuAAC tepkimesinin gerçekleşmesini sağlar. Kamforkinon da görünür bölgede absorbansa sahiptir ve bu aralıkta aydınlatıldığında, benzil alkol gibi bir hidrojen sunucu molekül varlığında Norrish *Tip 2* mekanizmasıyla radikaller oluşturur. Burada oluşan benzil radikalleri güçlü indirgenler olup Cu(II)'nin indirgenmesinde rol oynarlar. Oluşan Cu(I) ise şüphe yok ki CuAAC tepkimesini katalizler (Tablo, 6. deney).



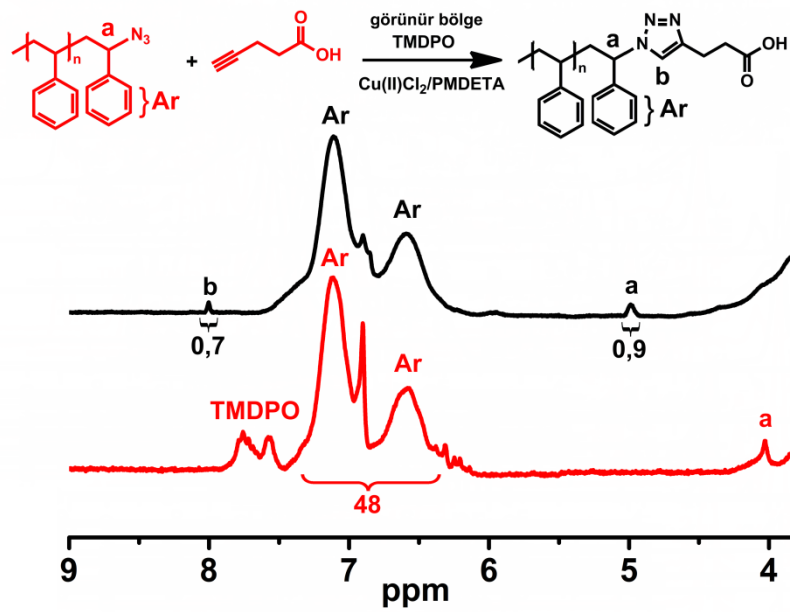
Şekil 4.20 : *II. Tip* başlatıcılarının ışıqla bimoleküler tepkimesi ve oluşan radikallerin Cu(II)Cl₂'yi Cu(I)Cl'e indirgemesi

Hem *I. Tip* hem de *II. Tip* görünür bölge fotobaşlatıcılarının Cu(II) varlığında CuAAC tepkimesini başlatabildiği açıktır. Bununla birlikte sürecin etkinliği, kullanılan fotobaşlatıcının fotofiziksel özelliklerine (absorbans karakteri, kuvantum verimi, vs.) bağlıdır (Tablo). Aşağıdaki şekildeki gibi, her başlatıcı için tepkime verimleri zamana karşı çizildiğinde *I. Tip* başlatıcıların bu anlayışta daha etkin oldukları görülebilir. Bunun sebebi *II. Tip* başlatıcılarının bimoleküler bir tepkime üzerinden ve düşük kuvantum verimleriyle radikal oluşturabilmesidir. Öte yandan *I. Tip* başlatıcıların uyarılmış halleri (singlet ya da triplet) çok düşük ömre sahiptir ve sönmelenmeye uğramadan monomoleküler bir yolla fotolize uğrayabilir. Tablodan da anlaşılacağı gibi titanosen bazlı fotobaşlatıcı CuAAC tepkimesi için en etkin başlatıcıdır. Koşulların hepsinde, oksitlenebilir radikal oluşumu zamanla devam ettiğinden, aydınlatma zamanı arttıkça tepkime verimlerinin de arttığı görülmektedir.

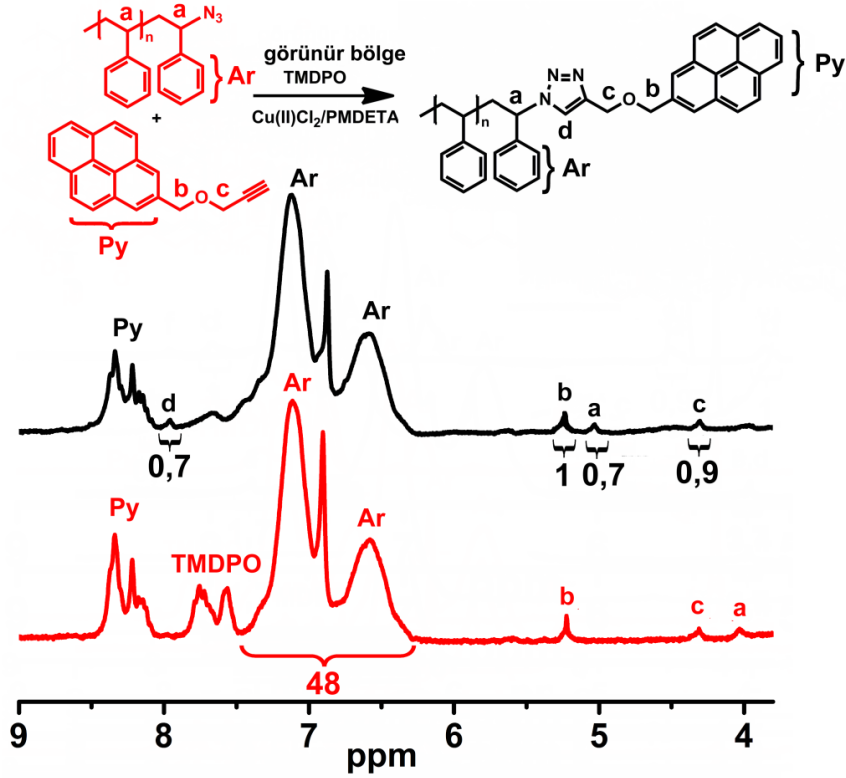
Kullandığımız metodun polimer kimyasındaki sentetik çalışmalara uyarlanabilirliğini ortaya koymak için benzer CuAAC tepkimelerini polimer fonksiyonlandırma ve blok kopolimer sentezinde de kullandık. Telekelik polimer sentezleri için azit ve alkin fonksiyonlu polimerleri propargil alkol, 4-pentinoik asit, propargil piren ve benzil azid gibi küçük molekül ağırlıklı bileşiklerle tepkimeye soktuk. Polistiren fonksiyonlandırmada, azit uç grubunun fonksiyonel grup içeren triazol halkalarına dönüşümü ¹H NMR metoduyla ortaya konmuştur. Polistirenin ucundaki azite yakın benzil protonunun (4.1 ppm) kaybolup triazol yakın benzil protonun ortaya çıkması (5.1 ppm), telekelik polistiren sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini ortaya koymuştur. 8.1 ppm'de ortaya çıkan triazole halkasına bağlı proton ise aromatik bölge protonları ile kısmen iç içe geçtiğinden net olarak gözlemlenememiştir.



Şekil 4.21 : Alkol uç gruplu polistirenin ışıqla başlatılmış “çıt-çıt” kimyasıyla sentezinin ¹H-NMR yöntemiyle takibi.

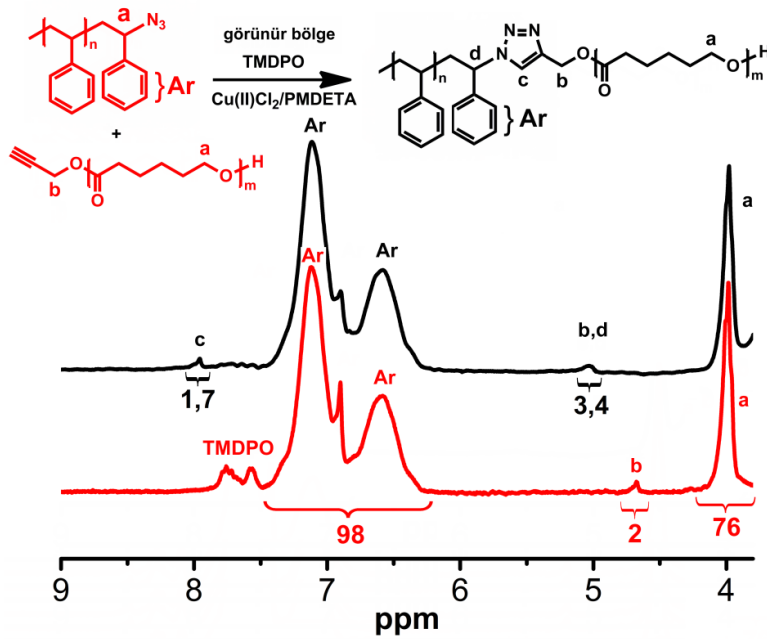


Şekil 4.22 : Asit uç gruplu polistirenin ışıqla başlatılmış “çıt-çıt” kimyasıyla sentezinin ¹H-NMR yöntemiyle takibi.



Şekil 4.23 : Piren uç gruplu polistirenenin ışıkla başlatılmış “çıt-çıt” kimyasıyla sentezinin ^1H -NMR yöntemiyle takibi.

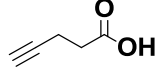
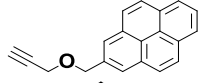
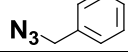
Poly(ϵ -kaprolakton) durumunda ise söz konusu proton 8.9 ppm’de net bir şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.24 : Fenil uç gruplu polikaprolaktonun ışıkla başlatılmış “çıt-çıt” kimyasıyla sentezinin ^1H -NMR yöntemiyle takibi.

Polimerlerin karakteristik protonlarına ait piklerinin integral oranlarının fonksiyonel gruplara bağlı protonların piklerinin integral alanlarına oranlanmasıyla bulunan tepkime verimleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

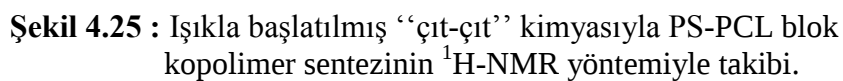
Çizelge 4.4 : Işıkla başlatılmış CuAAC tepkimelerinin telekelik polimer sentezindeki verimleri^a.

Deney	Fonksiyonlandırılan Polimerler	Fonksiyonel Grup	Verim ^b (%)
1	PSt-N ₃		93
2	PSt-N ₃		88
3	PSt-N ₃		74
4	PCL-Alkin		98

^[a] Tüm tepkimeler oda sıcaklığında, DMSO-*d*₆ içerisinde 400-500 nm dalgaboyu aralığındaki (45 mW cm⁻²) ışık altında gerçekleştirilmiştir. Alkin ve azitin başlangıç konsantrasyonu 0.5 mM, fotobaşlatıcının başlangıç konsantrasyonu 1.3 mM ve Cu(II)Cl₂ ve PMDETA'nın ise 0.08 mM'dır.

^[b] Verimler ¹H NMR verileri yardımıyla hesaplanmıştır.

Görünür bölge ışığı ile başlatılmış CuAAC tepkime prensibimizi alkin uçlu poly(ϵ -kaprolakton) (PCL-Alkin) ($M_n = 4400$, PDI = 1.12) ile azit uç gruplu polistireni (PSt-N₃) ($M_n = 2000$, PDI = 1.12) tepkimeye sokma vesilesiyle blok kopolimer sentezine de uyguladık. Tepkimeler polimer fonksiyonlandırımadaki ile benzer deneysel koşullarda yapıldı. Aşağıdaki şekilde de görülebileceği gibi elde edilen polimer her iki segmente ait protonları da göstermektedir. PCL-alkin polimerine ait 4.6 ppm'de olması gereken metilen-oksi protonun tamamen kaybolduğu, bunun yerine 5.1 ppm'de triazol halkasına komşu metilen ve metil protonlarına ait geniş pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.24, b ve de protonları). NMR verimlerinden yararlanarak blok kopolimer sentezinin verimi % 86 olarak bulunmuştur.



— PSt-N₃
 — PCL-Alkin
 — PSt-*b*-PCL

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000

Dalga sayısı (cm⁻¹)

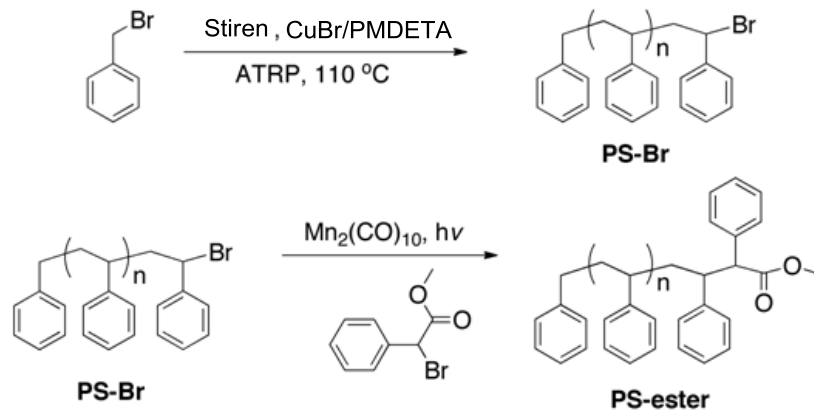
76

1730, 1360, 1290, 1180, 1100, ve 960 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler PCL segmentine aitken, 1595, 1490, 700 ile 1945 and 1805 cm^{-1} 'de görülen yasak geçişler PSt bileşenine aittir.

4.4 ω -Telekelik Polistirenlerin Görünür Bölge Işıyla Uyarılmış Kenetlenme Tepkimeleriyle Sentezi

Bu çalışmada basit ve etkin bir yöntem ile görünür bölge ışığı kullanılarak telekelik polimerler sentezlenmiştir. ATRP ile sentezlenmiş brom uçlu polistirenlerin toluen çözeltileri, ester fonksiyonlu ATRP başlatıcısı ve manganez dekarbonil varlığında aydınlatılmış, böylelikle radikal-radikal kenetlenmeleri sonucunda ester telekelikleri sentezlenmiştir.

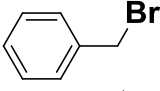
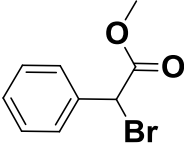
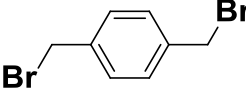
Bu çalışma ATRP ve görünür bölge ışığı yardımıyla radikal oluşturma yöntemlerinin kombinasyonu sonucu polistiren telekeliklerinin sentezinin mümkün olabileceğini göstermektedir. Bu amaç için halojen uçlu bir polimer ile yine halojen ucuna ek olarak farklı bir fonksiyonallite içeren düşük molekül ağırlıklı bir bileşiğe (MBzE-Br) ihtiyaç duyulmaktadır. Her iki yapıdaki halojen atomu da, manganez dekarbonil varlığında aydınlatıldığında kopartılabilir ve bağlı oldukları yapılara karşılık gelen radikalleri üretirler. Tepkime ortamında meydana gelen bu radikaller birbiri ile kenetlenerek küçük molekül ağırlıklı molekülde bulunan fonksiyonel grubu ile sonlanmış telekelik polimerleri vermektedir. Sentezi özetleyen tepkime dizisi aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 4.27 : Görünür bölge ışığından yararlanılarak mono ve bifonksiyonel polistiren telekeliklerinin sentezi.

İlk olarak, ATRP yardımıyla mono ve bifonksiyonel brom uçlu polistirenler sentezlenmiştir. Bunun için sırasıyla benzil bromür (veya) ve α,α' - dibromo-*p*-ksilen kullanılmıştır. ATRP koşulları dar molekül ağırlığı dağılımına sahip düşük molekül ağırlıklı polimer verecek şekilde ayrılanmıştır. Bu ATRP deneylerine ait veriler aşağıdaki tabloda toplanmıştır.

Çizelge 4.5 : ATRP koşulları ve kullanılan başlatıcılar^a

Polistiren	Başlatıcı	Dön ^b (%)	$M_{n,NMR}$ ^c	$M_{n,SEC}$ ^d	PDI ^d
PS-Br		22	2340	2470	1.22
MBzE-PS-Br		18	2550	2480	1.13
Br-PS-Br		20	2320	2510	1.23

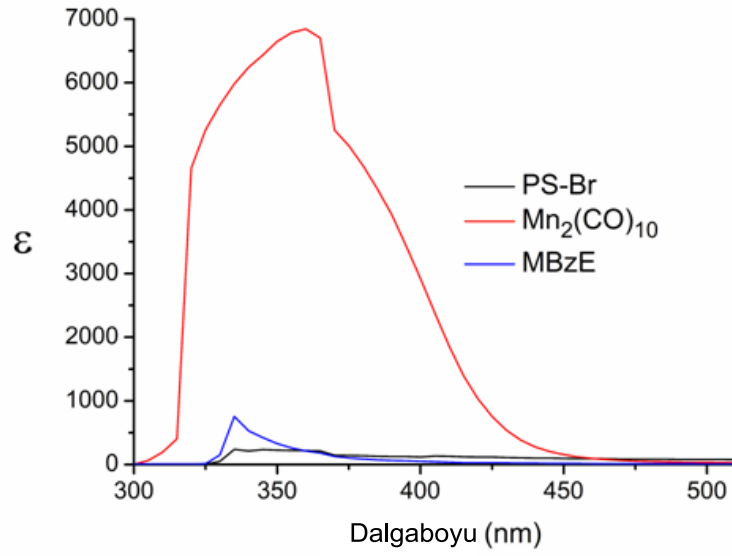
^a T=110 °C; [Monomer]/[In]/[CuBr]/[PMDETA] =100:1:1:1

^b Gravimetrik olarak belirlenmiştir

^c ¹H-NMR verileri baz alınarak hesaplanmıştır

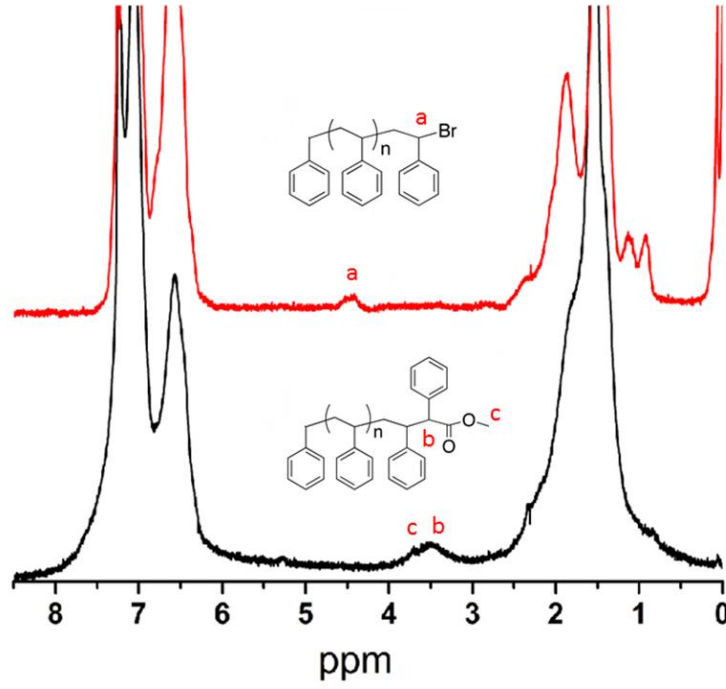
^d Polistiren standartları kullanılarak GPC ile belirlenmiştir

İkinci aşamada, brom uçlu bu polimerler ile yine brom ucuna ve ekstradan ester grubuna sahip düşük molekül ağırlıklı bileşik $Mn_2(CO)_{10}$ varlığında 400-500 nm'lik ışık varlığında aydınlatılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı bu molekülün seçimi önemlidir. Bu seçimin yapılmasının sebepleri ticari olarak hazır bulunan bir madde olması ve modifiye edilmeye çalışılan polistirenin uç grubuna benzerlik göstermesidir. Böylelikle radikal-radikal kenetlenmesi için oluşturulan bu radikaller arasında reaktivite farkından kaynaklanabilecek bir zaafın önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca yapıdaki ester grubu sayesinde deney sonunda elde edilecek telekelik polimerin karakterizasyonu kolaylıkla yapılabilecekti. Aydınlatmanın yapıldığı dalga boyunda manganaz bileşiği haricindeki hiç bir bileşenin absorbanısı olmadığı aşağıda görülebilmektedir.

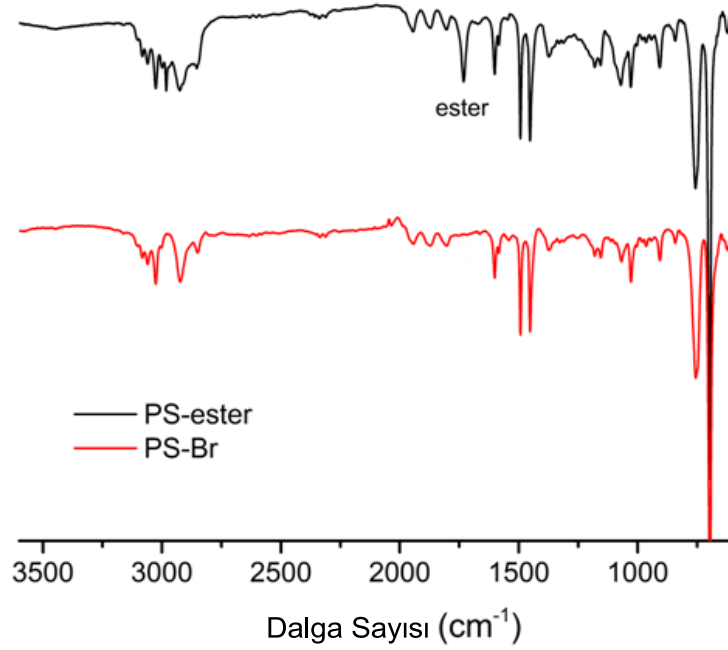


Şekil 4.28 : PS-Br, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ve MBzE'nin aseton içindeki UV-vis spektrumları.

Yapının analizi ^1H -NMR ile yapılmıştır. Görüldüğü gibi, brom grubuna komşu karbondaki hidrojen atomu [$-\text{CH}(\text{Ph})-\text{Br}$ at 4.4 ppm] tepkime sonunda kaybolmuş ve ester grubuna komşu olan yeni bir hidrojeni tanımlayan 3.5 ppm civarındaki yeni bir pik oluşmuştur. Ana zincirdeki aromatik halkalara bağlı hidrojenlerin integral alanları ile bu uçtaki yeni hidrojene ait integral alanının kıyaslanması ile $M_n(\text{NMR}) = 2650$ g/mol'lük bir molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Bu değer, SEC ile bulunan değere ($M_n(\text{SEC}) = 2540$) çok yakındır ve bu da kenetlenme tepkimesinin başarılı bir şekilde meydana geldiğini göstermektedir. Yapılan FT-IR analizleri de elde edilen telekelik polimerlerinde ester grubunun var olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır.



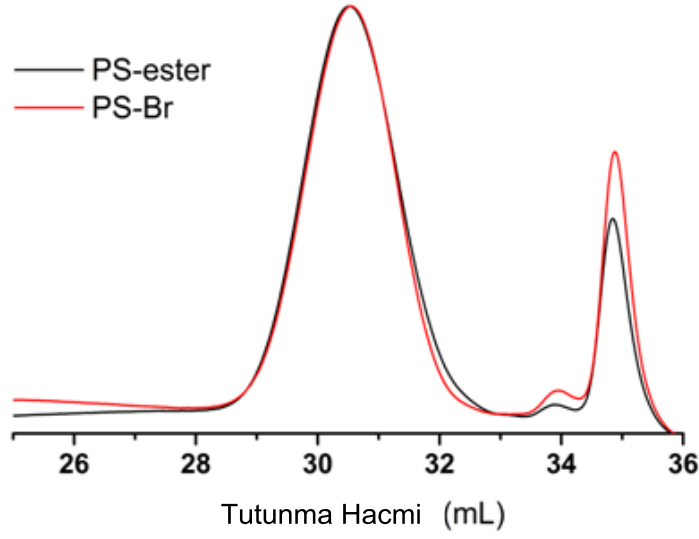
Şekil 4.29 : PS-Br ve PS-ester yapılarına ait ^1H NMR spektrumları.



Şekil 4.30 : PS-ester ve PS-Br yapılarının FT-IR spektrumları.

Kenetlenmiş polistirenin ilk haline göre az da olsa daha yüksek bir molekül ağırlığına sahip olduğu GPC analizleri sonucunda bulunmuştur. Ayrıca molekül ağırlığının iki katına tekabül edecek bir polimer-polimer kenetlenmesinin ya da daha düşük molekül ağırlıklarında gözlemlenebilecek herhangi bir degradasyon ürünün

meydana gelmediği, dolayısıyla radikal kenetlenmesinin herhangi bir yan tepkime ile beraber ilerlemediği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.31 : PS-Br ve PS-ester yapılarına ait GPC izleri.

Aşağıdaki tabloda kenetlenme tepkimelerine ait veriler gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 : Görünür bölge ışığı yardımı ile yapılan kenetlenme tepkimelerine ait sonuçlar^{a)}.

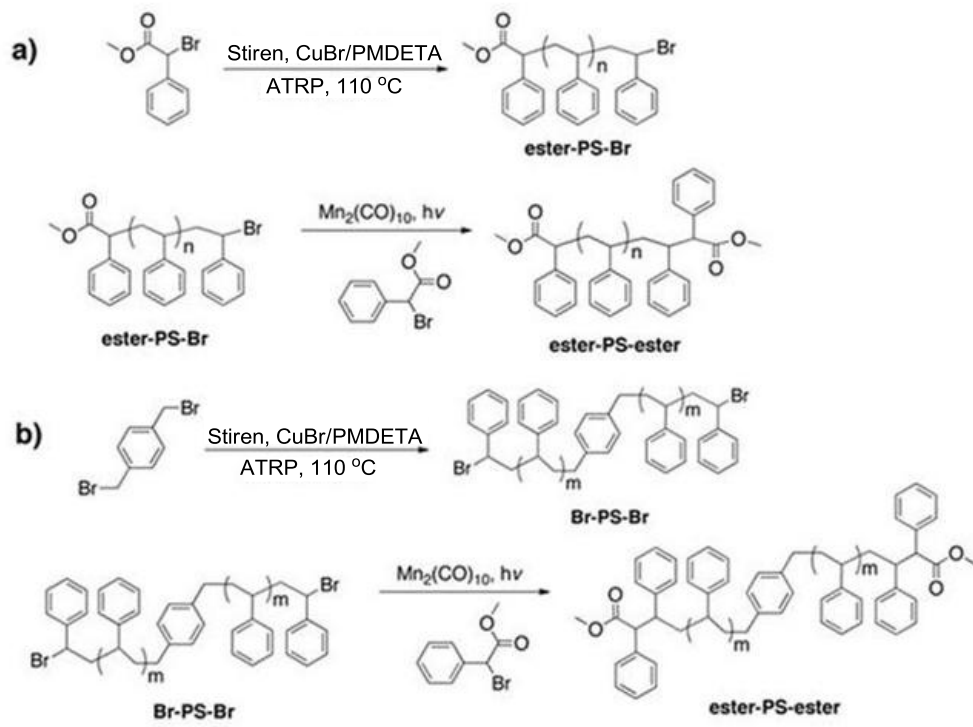
Başlangıç polimeri	α -ucu	ω -ucu	verim ^b (%)	$M_{n,NMR}$ ^b	$M_{n,SEC}$ ^c	PDI ^c
PS-Br	benzil	ester	94	2650	2540	1.22
ester-PS-Br	ester	ester	95	2870	2710	1.18
Br-PS-Br	ester	ester	89	2770	2690	1.22

^a [PS]= 0.01 mol/L, [Mn₂(CO)₁₀]= 0.05 mol/L, [MBz-ester]= 0.04 mol/L, λ = 400-500 nm, t= 4 saat .

^b ¹H-NMR analizleri ile bulunmuştur

^c Polistiren standartları kullanılarak SEC yardımıyla bulunmuştur

α , ω -telekeliklerinin sentezi ister iki uçlu bir başlatıcıdan yararlanılarak elde edilen iki uçlu bir polistirenden başlanarak (b) ister başlatıcı olarak (MBzE-Br) kullanılmasıyla elde edilen mono bromo fonksiyonel polistirenden başlanarak yapılabilir (a). Bu tepkimeler aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 4.32 : Bifonksiyonel ester telekeliklerin sentezi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon ve “çıt çıt” kimyasının keşfi ve birbiri ile olan kombinasyonları, polimer camiasına yeni bir hava getirmiş, öncesinde kontrollü bir şekilde sentezlenmesi zor olan blok, aş, yıldız kopolimerler ile telekelik polimerler gibi karmaşık yapıların sentezi çok daha etkin ve kolay koşullarda gerçekleştirilebilir hale gelmiştir. “Çıt çıt” kimyasının en yaygın olarak kullanılan iki örneği azit ve alkin grupları arasında meydana gelen Huisgen tipi “bakır (I) katalizli azit-alkin halka katılma” (CuAAC) tepkimesi ile bir dien ile dienofil arasında cereyan eden Diels-Alder tepkimeleridir. Son dönemde, bir tiyol fonksiyonu ile bir çifte bağ arasında zuhur eden tiyol-en tepkimeleri de, yüksek verimi, hızı ve ortagonal karakteri nedeni ile bir “çıt çıt” tepkimesi olarak addedilmiş, sentez yönü ile ilgilenen bir çok polimer kimyacısının çalışmalarını yoğunlaştırdığı bir konu haline gelmiştir. Küçük yapıdaki moleküller arasında mükemmel verim ve hızda gerçekleşen bu tepkimenin, makromoleküler kimyasında ise aynı başarıyı göstermediği ortaya konmuştur. Bu noktada ortaya çıkan en büyük iki problem, tiyol uçlu polimerlerin sentezinde ve daha sonraki kullanımı sırasında meydana gelebilecek yan tepkimelerin meydana gelme olasılığıdır. Kolaylıkla oksitlenerek disülfid bağlarına dönüşen ve bu nedenle de polimerik yapıları bozan tiyol uçların polimer ucunda oluşturulması ve sonrasındaki muhafazası bu nedenle çok önemlidir. Bu tezin ilk iki kısmında polimer ucunda tiyol fonksiyonallitesi elde etmek için yeni yöntemler önerilmiş, daha sonra elde edilen bu polimerlerin tiyol-en kimyası kullanılarak yıldız tipi ve telekelik polimerlerin sentezinde kullanılabileceği gösterilmiştir. Bunlar tiyol-en tepkimesinin kullanılarak hazırlandığı ilk ABC tipi yıldız tipi polimer sentezi ve fulleren uçlu telekelik polimer sentezi örnekleridir.

“Çıt çıt” kimyasının en önemli sınıfı olan CuAAC tepkimelerinin ise kendi içersinde farklı dezavantajları mevcuttur. Tepkimenin gerçekleşebilmesi için birinci yükseltegenme basamağında bulunan bir bakır tuzunun (Cu(I)) katalitik etkisi şarttır. Bununla birlikte, bakır tuzunun oda koşullarında oksitlenebilir olması bir dezavantaj oluşturur.

Bu tezin bir konusu da bu dezavantajı giderecek alternatif bir çözüm sunmaktır. Çalışmada, ikinci oksidasyon basamağında bulunan bakır, ortamda bulunan fotobaşlatıcıların fotolizi ile oluşturulan radikaller sayesinde Cu(I) tuzuna indirgenmiş, böylece CuAAC tepkimeleri mümkün kılınmıştır. Havaya açık ortamda yapılan bu deneylerde küçük yapıdaki organik moleküllerin yanında telekelik ve blok polimerleri de sentezlenmiştir. Bu da önerilen bu yeni yöntemin başarısını ortaya koymaktadır.

Diğer bir çalışma konusu da “çıt çıt” kimyası dışındaki diğer kenetlenme tepkimelerinin kullanımı sayesinde telekelik polimerlerin sentezini mümkün kılmaktır. Manganez dekarbonil kimyası sayesinde, uç grupları tanımlı olan polimerler, farklı telekelik yapılara dönüştürülebilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **G. G. Odian**, (2004). *Principles of polymerization*, Hoboken, N.J. Wiley.
- [2] **G. H. Chen ve A. S. Hoffman**, (1995). Graft-copolymers that exhibit temperature-induced phase-transitions over a wide-range of PH, *Nature*, **373**, 49-52.
- [3] **S. T. Milner**, (1991). Polymer brushes, *Science*, **251**, 905-914.
- [4] **K. A. Davis ve K. Matyjaszewski**, (2002). Statistical, gradient, block, and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations, *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, **159**, 1-169.
- [5] **H. Gao ve K. Matyjaszewski**, (2009). Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels, *Progress in Polymer Science*, **34**, 317-350.
- [6] **N. Hadjichristidis**, (1999). Synthesis of miktoarm star (mu-star) polymers, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **37**, 857-871.
- [7] **K. Inoue**, (2000). Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers, *Progress in Polymer Science*, **25**, 453-571.
- [8] **J. H. Xia, X. Zhang ve K. Matyjaszewski**, (1999). Synthesis of star-shaped polystyrene by atom transfer radical polymerization using an "arm first" approach, *Macromolecules*, **32**, 4482-4484.
- [9] **T. Tsoukatos, S. Pispas ve N. Hadjichristidis**, (2001). Star-branched polystyrenes by nitroxide living free-radical polymerization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **39**, 320-325.
- [10] **X. F. Wu ve C. L. Fraser**, (2000). Architectural diversity via metal template-assisted polymer synthesis: A macroligand chelation approach to linear and star-shaped polymeric ruthenium tris(bipyridine) complexes, *Macromolecules*, **33**, 4053-4060.
- [11] **R. Knischka, P. J. Lutz, A. Sunder, R. Mulhaupt ve H. Frey**, (2000). Functional poly(ethylene oxide) multiarm star polymers: Core-first synthesis using hyperbranched polyglycerol initiators, *Macromolecules*, **33**, 315-320.
- [12] **S. Jacob, I. Majoros ve J. P. Kennedy**, (1996). New stars: Eight polyisobutylene arms emanating from a calixarene core, *Macromolecules*, **29**, 8631-8641.
- [13] **C. J. Hawker**, (1995). Architectural control in living free-radical polymerizations - preparation of star and graft polymers, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **34**, 1456-1459.

- [14] **K. Matyjaszewski, P. J. Miller, J. Pyun, G. Kickelbick ve S. Diamanti**, (1999). Synthesis and characterization of star polymers with varying arm number, length, and composition from organic and hybrid inorganic/organic multifunctional initiators, *Macromolecules*, **32**, 6526-6535.
- [15] **K. Matyjaszewski**, (2003). The synthesis of functional star copolymers as an illustration of the importance of controlling polymer structures in the design of new materials, *Polymer International*, **52**, 1559-1565.
- [16] **W. A. Braunecker ve K. Matyjaszewski**, (2007). Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Progress in Polymer Science*, **32**, 93-146.
- [17] **T. Otsu ve M. Yoshida**, (1982). Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations - polymer design by organic disulfides as iniferters, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, **3**, 127-132.
- [18] **T. Otsu**, (2000). Iniferter concept and living radical polymerization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **38**, 2121-2136.
- [19] **K. Matyjaszewski**, (2012). Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives, *Macromolecules*, **45**, 4015-4039.
- [20] **V. Sciannamea, R. Jerome ve C. Detrembleur**, (2008). In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: Their understanding and optimization, *Chemical Reviews*, **108**, 1104-1126.
- [21] **D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo ve S. H. Thang**, (2012). RAFT Agent Design and Synthesis, *Macromolecules*, **45**, 5321-5342.
- [22] **J. S. Wang ve K. Matyjaszewski**, (1995). Controlled living radical polymerization - halogen atom-transfer radical polymerization promoted by a Cu(i)/Cu(ii) redox process, *Macromolecules*, **28**, 7901-7910.
- [23] **K. Matyjaszewski ve J. H. Xia**, (2001). Atom transfer radical polymerization, *Chemical Reviews*, **101**, 2921-2990.
- [24] **J. S. Wang ve K. Matyjaszewski**, (1995). Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 5614-5615.
- [25] **M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto ve T. Higashimura**, (1995). Polymerization of methyl-methacrylate with the carbon-tetrachloride dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(ii) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of living radical polymerization, *Macromolecules*, **28**, 1721-1723.
- [26] **V. Coessens, T. Pintauer ve K. Matyjaszewski**, (2001). Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Progress in Polymer Science*, **26**, 337-377.

- [27] **N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin ve K. Matyjaszewski**, (2005). Step-growth "click" coupling of telechelic polymers prepared by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **38**, 3558-3561.
- [28] **H. Gao ve K. Matyjaszewski**, (2006). Synthesis of star polymers by a combination of ATRP and the "click" coupling method, *Macromolecules*, **39**, 4960-4965.
- [29] **J. F. Lutz, H. G. Börner ve K. Weichenhan**, (2005). Combining atom transfer radical polymerization and click chemistry: A versatile method for the preparation of end-functional polymers, *Macromolecular Rapid Communications*, **26**, 514-518.
- [30] **J.-F. Lutz, H. G. Boerner ve K. Weichenhan**, (2006). Combining ATRP and "click" chemistry: a promising platform toward functional biocompatible polymers and polymer bioconjugates, *Macromolecules*, **39**, 6376-6383.
- [31] **R. Riva, S. Schmeits, C. Jerome, R. Jerome ve P. Lecomte**, (2007). Combination of ring-opening polymerization and "click chemistry": Toward functionalization and grafting of poly(epsilon-caprolactone), *Macromolecules*, **40**, 796-803.
- [32] **P. L. Golas ve K. Matyjaszewski**, (2007). Click chemistry and ATRP: A beneficial union for the preparation of functional materials, *Qsar & Combinatorial Science*, **26**, 1116-1134.
- [33] **J. H. Xia ve K. Matyjaszewski**, (1997). Controlled/"living" radical polymerization. Homogeneous reverse atom transfer radical polymerization using AIBN as the initiator, *Macromolecules*, **30**, 7692-7696.
- [34] **C. J. Hawker, A. W. Bosman ve E. Harth**, (2001). New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations, *Chemical Reviews*, **101**, 3661-3688.
- [35] **J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo ve S. H. Thang**, (1998). Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process, *Macromolecules*, **31**, 5559-5562.
- [36] **G. Moad, E. Rizzardo ve S. H. Thang**, (2005). Living radical polymerization by the RAFT process, *Australian Journal of Chemistry*, **58**, 379-410.
- [37] **H. C. Kolb, M. G. Finn ve K. B. Sharpless**, (2001). Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions, *Angewandte Chemie-International Edition*, **40**, 2004-+.
- [38] **V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin ve K. B. Sharpless**, (2002). A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes, *Angewandte Chemie-International Edition*, **41**, 2596-+.
- [39] **C. W. Tornøe, C. Christensen ve M. Meldal**, (2002). Peptidotriazoles on solid phase: 1,2,3 -triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar

cycloadditions of terminal alkynes to azides, *Journal of Organic Chemistry*, **67**, 3057-3064.

- [40] **M. Meldal ve C. W. Tornøe**, (2008). Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, *Chemical Reviews*, **108**, 2952-3015.
- [41] **T. Kang, R. J. Amir, A. Khan, K. Ohshimizu, J. N. Hunt, K. Sivanandan, M. I. Montanez, M. Malkoch, M. Ueda ve C. J. Hawker**, (2010). Facile access to internally functionalized dendrimers through efficient and orthogonal click reactions, *Chemical Communications*, **46**, 1556-1558.
- [42] **G. Franc ve A. K. Kakkar**, (2009). Diels-Alder "Click" Chemistry in Designing Dendritic Macromolecules, *Chemistry-a European Journal*, **15**, 5630-5639.
- [43] **G. Hizal, U. Tunca ve A. Sanyal**, (2011). Discrete Macromolecular Constructs via the Diels-Alder "Click" Reaction, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **49**, 4103-4120.
- [44] **M. A. Tasdelen**, (2011). Diels-Alder "click" reactions: recent applications in polymer and material science, *Polymer Chemistry*, **2**, 2133-2145.
- [45] **C. E. Hoyle, T. Y. Lee ve T. Roper**, (2004). Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **42**, 5301-5338.
- [46] **C. E. Hoyle ve C. N. Bowman**, (2010). Thiol-Ene Click Chemistry, *Angewandte Chemie-International Edition*, **49**, 1540-1573.
- [47] **V. D. Bock, H. Hiemstra ve J. H. van Maarseveen**, (2005). Cu-I-catalyzed alkyne-azide "click" cycloadditions from a mechanistic and synthetic perspective, *European Journal of Organic Chemistry*, 51-68.
- [48] **V. P. Mocharla, B. Colasson, L. V. Lee, S. Roper, K. B. Sharpless, C. H. Wong ve H. C. Kolb**, (2005). In situ click chemistry: Enzyme-generated inhibitors of carbonic anhydrase II, *Angewandte Chemie-International Edition*, **44**, 116-120.
- [49] **R. Manetsch, A. Krasinski, Z. Radic, J. Raushel, P. Taylor, K. B. Sharpless ve H. C. Kolb**, (2004). In situ click chemistry: Enzyme inhibitors made to their own specifications, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 12809-12818.
- [50] **W. G. Lewis, L. G. Green, F. Grynszpan, Z. Radic, P. R. Carlier, P. Taylor, M. G. Finn ve K. B. Sharpless**, (2002). Click chemistry in situ: Acetylcholinesterase as a reaction vessel for the selective assembly of a femtomolar inhibitor from an array of building blocks, *Angewandte Chemie-International Edition*, **41**, 1053-+.
- [51] **J. M. Baskin, J. A. Prescher, S. T. Laughlin, N. J. Agard, P. V. Chang, I. A. Miller, A. Lo, J. A. Codelli ve C. R. Bertozzi**, (2007). Copper-free click chemistry for dynamic in vivo imaging, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **104**, 16793-16797.
- [52] **N. J. Agard, J. A. Prescher ve C. R. Bertozzi**, (2004). A strain-promoted 3+2 azide-alkyne cycloaddition for covalent modification of biomolecules

in living systems, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 15046-15047.

- [53] **C. R. Becer, R. Hoogenboom ve U. S. Schubert**, (2009). Click Chemistry beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition, *Angewandte Chemie-International Edition*, **48**, 4900-4908.
- [54] **C. Glaser**, (1870). Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **154**, 137-171.
- [55] **F. Straus**, (1905). Zur Kenntniss der Acetylenbindung, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **342**, 190-265.
- [56] **G. Eglinton ve A. R. Galbraith**, (1959). Macrocyclic acetylenic compounds .1. cyclotetradeca-1,3-diyne and related compounds, *Journal of the Chemical Society*, 889-896.
- [57] **H. C. Kolb ve K. B. Sharpless**, (2003). The growing impact of click chemistry on drug discovery, *Drug Discovery Today*, **8**, 1128-1137.
- [58] **M. D. Best**, (2009). Click Chemistry and Bioorthogonal Reactions: Unprecedented Selectivity in the Labeling of Biological Molecules, *Biochemistry*, **48**, 6571-6584.
- [59] **J.-F. Lutz ve H. G. Boerner**, (2008). Modern trends in polymer bioconjugates design, *Progress in Polymer Science*, **33**, 1-39.
- [60] **G. C. Tron, T. Pirali, R. A. Billington, P. L. Canonico, G. Sorba ve A. A. Genazzani**, (2008). Click chemistry reactions in medicinal chemistry: Applications of the 1,3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes, *Medicinal Research Reviews*, **28**, 278-308.
- [61] **F. Seela, V. R. Sirivolu ve P. Chittepu**, (2008). Modification of DNA with octadiynyl side chains: Synthesis, base pairing, and formation of fluorescent coumarin dye conjugates of four nucleobases by the alkyne-azide "click" reaction, *Bioconjugate Chemistry*, **19**, 211-224.
- [62] **P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Frechet, K. B. Sharpless ve V. V. Fokin**, (2004). Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(I)-catalyzed ligation of azides and alkynes, *Angewandte Chemie-International Edition*, **43**, 3928-3932.
- [63] **V. Ladmiral, G. Mantovani, G. J. Clarkson, S. Cauet, J. L. Irwin ve D. M. Haddleton**, (2006). Synthesis of neoglycopolymers by a combination of "click chemistry" and living radical polymerization, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 4823-4830.
- [64] **O. Altintas, B. Yankul, G. Hizal ve U. Tunca**, (2006). A(3)-type star polymers via click chemistry, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **44**, 6458-6465.
- [65] **H. Durmaz, A. Dag, O. Altintas, T. Erdogan, G. Hizal ve U. Tunca**, (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.
- [66] **G. Yilmaz, H. Toiserkani, D. O. Demirkol, S. Sakarya, S. Timur, Y. Yagci ve L. Torun**, (2011). Modification of Polysulfones by Click

Chemistry: Amphiphilic Graft Copolymers and Their Protein Adsorption and Cell Adhesion Properties, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **49**, 110-117.

- [67] **H. Toiserkani, G. Yilmaz, Y. Yagci ve L. Torun**, (2010). Functionalization of Polysulfones by Click Chemistry, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **211**, 2389-2395.
- [68] **O. Diels ve K. Alder**, (1928). Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **460**, 98-122.
- [69] **K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon ve G. Vassilikogiannakis**, (2002). The Diels–Alder Reaction in Total Synthesis, *Angewandte Chemie International Edition*, **41**, 1668-1698.
- [70] **H. B. Kagan ve O. Riant**, (1992). Catalytic asymmetric Diels Alder reactions, *Chemical Reviews*, **92**, 1007-1019.
- [71] **J. G. Martin ve R. K. Hill**, (1961). Stereochemistry of the Diels-Alder reaction, *Chemical Reviews*, **61**, 537-562.
- [72] **D. Craig**, (1987). Stereochemical aspects of the intramolecular Diels-Alder reaction, *Chemical Society Reviews*, **16**, 187-238.
- [73] **K. N. Houk ve R. W. Strozier**, (1973). Lewis acid catalysis of Diels-Alder reactions, *Journal of the American Chemical Society*, **95**, 4094-4096.
- [74] **C. J. Li**, (2005). Organic reactions in aqueous media with a focus on carbon-carbon bond formations: A decade update, *Chemical Reviews*, **105**, 3095-3165.
- [75] **T. Inukai ve T. Kojima**, (1966). Catalytic actions of aluminum chloride on isoprene-methyl acrylate Diels-Alder reaction, *Journal of Organic Chemistry*, **31**, 1121-&.
- [76] **B. Gacal, H. Durmaz, M. A. Tasdelen, G. Hizal, U. Tunca, Y. Yagci ve A. L. Demirel**, (2006). Anthracene-maleimide-based Diels-Alder "click chemistry" as a novel route to graft copolymers, *Macromolecules*, **39**, 5330-5336.
- [77] **A. Dag, H. Durmaz, G. Hizal ve U. Tunca**, (2008). Preparation of 3-arm star polymers (A(3)) via Diels-Alder click reaction, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **46**, 302-313.
- [78] **L. F. Tietze ve G. Kettschau**, (1997). Hetero Diels-Alder reactions in organic chemistry, *Stereoselective Heterocyclic Synthesis I*, **189**, 1-120.
- [79] **A. J. Inglis, S. Sinnwell, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik ve M. H. Stenzel**, (2008). Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) and hetero-Diels-Alder chemistry as a convenient conjugation tool for access to complex macromolecular designs, *Macromolecules*, **41**, 4120-4126.
- [80] **A. J. Inglis, S. Sinnwell, M. H. Stenzel ve C. Barner-Kowollik**, (2009). Ultrafast Click Conjugation of Macromolecular Building Blocks at Ambient Temperature, *Angewandte Chemie-International Edition*, **48**, 2411-2414.

- [81] **C. E. Hoyle, A. B. Lowe ve C. N. Bowman**, (2010). Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis, *Chemical Society Reviews*, **39**, 1355-1387.
- [82] **K. L. Killops, L. M. Campos ve C. J. Hawker**, (2008). Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene "Click" chemistry, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 5062-+.
- [83] **N. B. Cramer, S. K. Reddy, A. K. O'Brien ve C. N. Bowman**, (2003). Thiol-ene photopolymerization mechanism and rate limiting step changes for various vinyl functional group chemistries, *Macromolecules*, **36**, 7964-7969.
- [84] **B. H. Northrop ve R. N. Coffey**, (2012). Thiol-Ene Click Chemistry: Computational and Kinetic Analysis of the Influence of Alkene Functionality, *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 13804-13817.
- [85] **M. W. Jones, M. I. Gibson, G. Mantovani ve D. M. Haddleton**, (2011). Tunable thermo-responsive polymer-protein conjugates via a combination of nucleophilic thiol-ene "click" and SET-LRP, *Polymer Chemistry*, **2**, 572-574.
- [86] **J. W. Chan, B. Yu, C. E. Hoyle ve A. B. Lowe**, (2009). The nucleophilic, phosphine-catalyzed thiol-ene click reaction and convergent star synthesis with RAFT-prepared homopolymers, *Polymer*, **50**, 3158-3168.
- [87] **L. Billiet, O. Gok, A. P. Dove, A. Sanyal, L.-T. T. Nguyen ve F. E. Du Prez**, (2011). Metal-Free Functionalization of Linear Polyurethanes by Thiol-Maleimide Coupling Reactions, *Macromolecules*, **44**, 7874-7878.
- [88] **D. J. Hall, H. M. Van den Berghe ve A. P. Dove**, (2011). Synthesis and post-polymerization modification of maleimide-containing polymers by 'thiol-ene' click and Diels-Alder chemistries, *Polymer International*, **60**, 1149-1157.
- [89] **S. P. S. Koo, M. M. Stamenovic, R. A. Prasath, A. J. Inglis, F. E. Du Prez, C. Barner-Kowollik, W. Van Camp ve T. Junkers**, (2010). Limitations of Radical Thiol-ene Reactions for Polymer-Polymer Conjugation, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **48**, 1699-1713.
- [90] **M. J. Kade, D. J. Burke ve C. J. Hawker**, (2010). The Power of Thiol-ene Chemistry, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **48**, 743-750.
- [91] **A. B. Lowe**, (2010). Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis, *Polymer Chemistry*, **1**, 17-36.
- [92] **A. Dondoni**, (2008). The Emergence of Thiol-Ene Coupling as a Click Process for Materials and Bioorganic Chemistry, *Angewandte Chemie-International Edition*, **47**, 8995-8997.

- [93] **L. Garamszegi, C. Donzel, G. Carrot, T. Q. Nguyen ve J. Hilborn**, (2003). Synthesis of thiol end-functional polystyrene via atom transfer radical polymerization, *React. Funct. Polym.*, **55**, 179-183.
- [94] **M. Uygun, M. A. Tasdelen ve Y. Yagci**, (2010). Influence of Type of Initiation on Thiol-Ene "Click" Chemistry, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **211**, 103-110.
- [95] **M. A. Harvison, P. J. Roth, T. P. Davis ve A. B. Lowe**, (2011). End Group Reactions of RAFT-Prepared (Co)Polymers, *Australian Journal of Chemistry*, **64**, 992-1006.
- [96] **C. Boyer, A. Granville, T. P. Davis ve V. Bulmus**, (2009). Modification of RAFT-Polymers via Thiol-Ene Reactions: A General Route to Functional Polymers and New Architectures, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **47**, 3773-3794.
- [97] **P. J. Roth, C. Boyer, A. B. Lowe ve T. P. Davis**, (2011). RAFT Polymerization and Thiol Chemistry: A Complementary Pairing for Implementing Modern Macromolecular Design, *Macromolecular Rapid Communications*, **32**, 1123-1143.
- [98] **M. W. Jones, G. Mantovani, S. M. Ryan, X. Wang, D. J. Brayden ve D. M. Haddleton**, (2009). Phosphine-mediated one-pot thiol-ene "click" approach to polymer-protein conjugates, *Chemical Communications*, 5272-5274.
- [99] **Z. Jia, J. Liu, C. Boyer, T. P. Davis ve V. Bulmus**, (2009). Functional Disulfide-Stabilized Polymer-Protein Particles, *Biomacromolecules*, **10**, 3253-3258.
- [100] **C. Boyer, A. H. Soeriyadi, P. J. Roth, M. R. Whittaker ve T. P. Davis**, (2011). Post-functionalization of ATRP polymers using both thiol/ene and thiol/disulfide exchange chemistry, *Chemical Communications*, **47**, 1318-1320.
- [101] **N. B. Cramer ve C. N. Bowman**, (2001). Kinetics of thiol-ene and thiol-acrylate photopolymerizations with real-time Fourier transform infrared, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **39**, 3311-3319.
- [102] **M. M. Stamenovic, P. Espeel, W. Van Camp ve F. E. Du Prez**, (2011). Norbornenyl-Based RAFT Agents for the Preparation of Functional Polymers via Thiol-Ene Chemistry, *Macromolecules*, **44**, 5619-5630.
- [103] **H. Durmaz, M. Butun, G. Hizal ve U. Tunca**, (2012). Postfunctionalization of polyoxanorbornene via sequential Michael addition and radical thiol-ene click reactions, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **50**, 3116-3125.
- [104] **B. Iskin, G. Yilmaz ve Y. Yagci**, (2011). Synthesis of ABC type miktoarm star copolymers by triple click chemistry, *Polymer Chemistry*, **2**, 2865-2871.
- [105] **R. Taylor ve D. R. M. Walton**, (1993). The chemistry of fullerenes, *Nature*, **363**, 685-693.

- [106] **F. Diederich ve C. Thilgen**, (1996). Covalent fullerene chemistry, *Science*, **271**, 317-323.
- [107] **M. Prato**, (1997). 60 Fullerene chemistry for materials science applications, *Journal of Materials Chemistry*, **7**, 1097-1109.
- [108] **H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl ve R. E. Smalley**, (1985). C-60 - Buckminsterfullerene, *Nature*, **318**, 162-163.
- [109] **H. F. Gruber**, (1992). Photoinitiators for free-radical polymerization, *Progress in Polymer Science*, **17**, 953-1044.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Birol IŞKIN

Doğum Yeri ve Tarihi: Giresun, 1966

Adres: Güneşli Çıkmaz Sok, Hira Apt. No:9, D:9 Şirinevler/İSTANBUL

E-Posta: biroliskin@hotmail.com

Lisans: Karadeniz Teknik Üniversitesi, Kimya ABD.

Yüksek Lisans : İstanbul Üniversitesi, Kimyasal Oşinografi ABD.

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Kimyagerlik, Kimya Öğretmenliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Yayın ve Patent Listesi:

▪ ABC type miktoarm star copolymers through combination of controlled polymerization techniques with thiol-ene and az ide-alkyne click reactions, **Birol Iskin**, Gorkem Yilmaz, Yusuf Yagci, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49(11), 2417-2422.

▪ Synthesis of ABC Type Miktoarm Star Copolymers by Triple Click Chemistry, **Birol Iskin**, Gorkem Yilmaz, Yusuf Yagci, *Polymer Chemistry*, **2011**, 2(12), 2865-2871.

▪ Visible light-induced copper(I)-catalyzed click chemistry using free radical photoinitiators, Mehmet Atilla Tasdelen, Gorkem Yilmaz, **Birol Iskin**, Yusuf Yagci, *Macromolecules*, **2012**, 45(1), 56-61.

Mono-addition Synthesis of Polystyrene-fullerene (C₆₀) Conjugates by Thiol-ene Chemistry, **Birol Iskin**, Gorkem Yilmaz, Yusuf Yagci, *Chemistry: A European Journal*, **2012**, 18(33), 10254-10257.

▪ Synthesis and pyrolysis of ABC type miktoarm star copolymers with polystyrene, poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol) arms, Suriye Ozlem, **Birol Iskin**, Gorkem Yilmaz, Manolya Kukut, Jale Hacaloglu, Yusuf Yagci, *European Polymer Journal*, **2012**, 48.

▪ Visible Light-Induced Cationic Polymerization Using Fullerenes, Gorkem Yilmaz,

Birol Iskin, Faruk Yilmaz, Yusuf Yagci, *ACS Macro Letters*, **2012**, 1(10), 1212-1215.

- Telechelic Polymers by Visible Light Induced Radical Coupling, Gorkem Yilmaz, **Birol Iskin**, Yusuf Yagci, *Macromolecular Chemistry and Physics* (in press).

- Photoinduced Copper(I)-Catalyzed Click Chemistry by Electron Transfer Process Using Polynuclear Aromatic Compounds, Gorkem Yilmaz, **Birol Iskin**, Yusuf Yagci, *Organic Letters*, (submitted).

Kongreler

- ABC type miktoarm star copolymers through combination of controlled polymerization techniques with thiol-ene and azide-alkyne click reactions, **Birol Iskin**, Gorkem Yilmaz, Yusuf Yagci, *APME 2011 - IUPAC 9th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering*, Cappadocia, Turkey.

- Mono-addition Synthesis of Polystyrene-fullerene (C60) Conjugates by Thiol-ene Chemistry, **Birol Iskin**, Gorkem Yilmaz, Yusuf Yagci, *IUPAC MACRO 2012, World Polymer Congress*, Virginia, USA.