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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# ZİNCİR UÇLARINDA FOTOAKTİF GRUP İÇEREN YILDIZ TİPİ POLİ-ε-KAPROLAKTON SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**Adile ÖNCEL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA**
**2019**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# ZİNCİR UÇLARINDA FOTOAKTİF GRUP İÇEREN YILDIZ TİPİ POLİ-ε-KAPROLAKTON SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**Adile ÖNCEL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA**
**2019**

Dr. Öğr. Üyesi. Zafer UYAR danışmanlığında, Adile ÖNCEL'in hazırladığı **"Zincir Uçlarında Fotoaktif Grup İçeren Yıldız Tipi Poli-ε-Kaprolakton Sentezi ve Karakterizasyonu"** konulu bu çalışma 07/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi. Zafer UYAR ……..

Üye : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ …….

Üye : Doç. Dr. Gamze BARIM …….

**Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.**

**Prof. Dr. Halil Murat ALĞIN**
**Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.**

**Proje No: 16054**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserlerini kanunundaki hükümlere tabidir.

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa No**


ÖZET ..... i
ABSTRACT ..... ii
TEŞEKKÜR ..... iii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... iv
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... vi
1.GİRİŞ ..... 1
1.1. Polimer ..... 1
1.2. Polimerlerin Özellikleri ..... 2
1.3. Polimerin Sınıflandırılması ..... 2
1.3.1. Kaynağına göre polimerler ..... 2
1.3.1.1. Doğal polimerler ..... 2
1.3.1.2. Yarı sentetik polimerler ..... 3
1.3.1.3. Sentetik polimerler ..... 3
1.3.2. Yapısına göre polimerler ..... 3
1.3.2.1. Doğrusal polimer ..... 3
1.3.2.2. Dallanmış polimer ..... 3
1.3.2.3. Çapraz bağlı polimer ..... 3
1.3.3. Kimyasal yapılarına göre polimerler ..... 4
1.3.3.1. Organik polimer ..... 4
1.3.3.2. Anorganik polimer ..... 4
1.3.4. Sentez yöntemine göre polimerler ..... 4
1.3.4.1. Kondenzasyon polimerleri ..... 4
1.3.4.2. Katılma polimerleri ..... 4
1.3.5. Monomer şekline (bileşenlerine) göre polimerler ..... 5
1.3.5.1. Homopolimerler ..... 5
1.3.5.2. Kopolimerler ..... 5
1.3.5.3. Ardışık kopolimer ..... 5
1.3.5.4. Rastgele kopolimer ..... 6
1.3.5.5. Blok kopolimer ..... 6
1.3.5.5.1. Aşı kopolimer ..... 6
1.3.6. Fiziksel özelliklerine göre polimerler ..... 7
1.4. Polimerizasyon yöntemleri ve polimer sentezi ..... 7
1.4.1. Kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyon yöntemleri (CRP) ..... 7
1.4.1.1. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) ..... 9
1.4.2. ATRP'de kullanılan bileşikler ..... 11
1.4.2.1. Monomer ..... 11
1.4.2.2. Başlatıcı ..... 12
1.4.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) ..... 12
1.4.4. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) ..... 13
1.5. Halka-açılma polimerizasyonu (ROP) ..... 15
1.5.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması ..... 16
1.6. Fotobaşlatıcılar ..... 18
1.7. Makrofotobaşlatıcı ..... 21
1.8. Fotopolimerizasyon ..... 21
1.9. Yıldız Tipi Polimer ..... 22
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ..... 24
3. MATERYAL ve YÖNTEM ..... 27
3.1 Materyal ..... 27
3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler ..... 27
3.1.2. Kullanılan kimyasal ve çözücüler ..... 27
3.1.3. Kullanılan cihazlar ..... 27

3.2. Yöntem ..... 29
3.2.1. Kullanılan malzemeler ..... 29
3.3. Sentez ..... 29
3.3.1. ROP [$(PCL\text{-}OH)_4$] ile dört kollu yıldız tipi (ε - kaprolakton) sentezi ..... 29
3.3.2. Terminal alkin gruplarıyla (ε- kaprolakton) [$(PCL\text{-}alkin)_4$] dört kollu yıldız tipi poliester sentezi ..... 30
3.3.3. Alkin Uç-fonksiyonlu dört kollu yıldız tipi poli(ε -kaprolakton) [$(PCL\text{-}alkin)_4$] sentezi ..... 31
3.3.4. Bromo son –fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcının sentezi [BPI-Br] ..... 31
3.3.5. Azido uç-fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcının sentezi ..... 32
3.3.6. Teleklik yıldız tipi dört kollu poli (ε -kaprolakton) ile benzoin uç fonksiyonel grubu klik kimyası [$(PCL\text{-}BPI)_4$] sentezi ..... 32
3.3.7. Fotoindüklenmiş polimerizasyon yoluyla $(AB)_4$ tip yıldız şekilli blok kopolimer [$(PCL\text{-}PCHO)_4$] sentezi ..... 33
3.4. Karakterizasyon ..... 33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA ..... 35
4.1. $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$ sentezi ..... 35
4.2. $(PCL\text{-}BPI)_4$ Sentezi ..... 41
4.3. $(AB)_4$- Tipi Yıldız Blok Kopolimerin Sentezi ..... 47
4.4. Polimerlerin Termal Analizleri ..... 50
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER ..... 55
KAYNAKLAR ..... 56
ÖZGEÇMİŞ ..... 59

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

**ZİNCİR UÇLARINDA FOTOAKTİF GRUP İÇEREN YILDIZ TİPİ POLİ-ε-KAPROLAKTON SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Adile ÖNCEL**

**Harran Üniversitesi**
**Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi. Zafer UYAR**
**Yıl: 2019, Sayfa:59**

Benzoin fotofonksiyonel uç grupları taşıyan özgün ve iyi tanımlanmış dört kollu yıldız tipi bir telekelik poli ($\varepsilon$- kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-BPI)$_4$, halka açma polimerizasyonu (ROP) ve Klik kimyası teknikleri kombinasyonu ile başarıyla sentezlendi. İlk olarak, stanoz-2-etilheksanoat (Sn(Oct)$_2$) katalizörü varlığında pentaeritritol başlatıcısı ile $\varepsilon$- kaprolakton'un halka açılma polimerleşmesinden hidroksil uç fonksiyonel gruplarına sahip dört kollu (PCL-OH)$_4$ sentezlendi. Daha sonra, (PCL-OH)$_4$ ve 4-pentinoik asit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile zincir uçlarındaki hidroksil grupları terminal alkin gruplarına dönüştürülerek zincir uçlarında terminal alkin grupları içeren dört kollu poli($\varepsilon$- kaprolakton), (PCL-alkin)$_4$, elde edildi. Böylece klik çiftlerinden birisi hazırlanmış oldu. Ayrı olarak, azido uç fonksiyonlu bir benzoin fotobaşlatıcısı (BPI-$N_3$), diğer Klik çift bileşiği olarak kullanılmak üzere iki adımda hazırlandı. Sonrasında, (PCL-alkin)$_4$ ve BPI-$N_3$ klik reaksiyonu birleştirilerek iyi tanımlanmış bir dört kollu yıldız tipi bir telekelik makrofotobaşlatıcı, (PCL-BPI)$_4$, hazırlandı. Son olarak, elde edilen (PCL-BPI)$_4$ makrofotobaşlatıcısı sikloheksen oksidin (CHO) foto-başlatılmış serbest radikal destekli katyonik polimerizasyonunda kullanılarak, (AB)$_4$-tipi bir yıldız şekilli blok kopolimer (PCL-PCHO)$_4$ üretildi. Hazırlanan tüm polimerler farklı spektral ve analitik metotlarla karakterize edildi ve termal davranışları araştırıldı.



**ANAHTAR KELİMELER:** Poli($\varepsilon$-kaprolakton), telekelik yıldız tipi makrofotobaşlatıcı, halka açılma polimerizasyonu (ROP), klik kimyası, fotopolimerizasyon

## ABSTRACT

**MSc Thesis**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF END-CHAIN PHOTOFUNCTIONALIZED STAR TYPE POLY-ε-CAPROLACTONE**

**Adile ÖNCEL**

**Harran University**
**Graduate School of Natural and AppliedSciences**
**Department of Chemistry**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Zafer Uyar**
**Year: 2019, Page:59**

A novel and well-defined four-arm star-type telechelic macrophotoinitiator of poly($\varepsilon$-caprolactone) carrying benzoin photofunctional end-groups $(PCL\text{-}BPI)_4$ was successfully synthesized by the combination of ring opening polymerization (ROP) and click chemistry techniques. First, hydroxyl end-functionalized four-arm $(PCL\text{-}OH)_4$ was synthesized by ROP of $\varepsilon$-caprolactone ($\varepsilon$-CL) with pentaerythritol initiator. Then, the hydroxyl groups at the chain ends were converted to terminal alkyne groups by the condensation reaction between $(PCL\text{-}OH)_4$ and 4-pentynoic acid to give an alkyne end-functionalized four-arm poly($\varepsilon$-caprolactone), $(PCL\text{-alkyne})_4$, as the first click couple compound. Separately, an azido end-functionalized benzoin photoinitiator ($BPI\text{-}N_3$) was prepared in two steps to be used as the other click couple compound. $(PCL\text{-alkyne})_4$ and $BPI\text{-}N_3$ were coupled via "click chemistry" to prepare a well-defined four-arm star-type telechelic macrophotoinitiator, $(PCL\text{-}BPI)_4$. In addition, the obtained $(PCL\text{-}BPI)_4$ macrophotoinitiator was used in the photoinitiated free radical promoted cationic polymerization of cyclohexene oxide (CHO) to produce an $(AB)_4$-type star shaped block copolymer, $(PCL\text{-}PCHO)_4$. All the polymers prepared were characterized by different spectral and analytical methods and their thermal behaviors were investigated.



**KEY WORDS**: Poly($\varepsilon$-caprolactone), telechelic star-type macrophotoinitiator, ring opening polymerization (ROP), click chemistry, photopolymerization

# TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusunun belirlenmesinde araştırma aşamasında yön tayininde ve tamamlanmasında bana destek olan değerli danışman hocam Dr.Öğr. Üyesi Zafer UYAR'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ'ye teşekkürü borç bilirim. Tezimin başlangıcından bitimine kadar bana yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Özgür YÜKSEKDAĞ'a, yüksek lisans çalışma arkadaşlarım Emel KAYA, Ferhat TURGUT'a ve doktora öğrencisi Ülkü ARSLAN'a teşekkür ederim. Hem maddi hem manevi olarak her daim yanımda olan ve bu süreçte göstermiş oldukları sabır ve hoş görüden ötürü çok değerli annem Ayşe ÖNCEL babam Ömer ÖNCEL ve kardeşlerime teşekkür ederim.

# ŞEKİLLER DİZİNİ

**Sayfa No**


Şekil 1.1. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluştururlar. ....1
Şekil 1.2. ATRP, SFRP ve RAFT yöntemlerinin aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları....9
Şekil 1.3. X- $M^{n+1}$-Y/L kompleksi oluşması ....10
Şekil 1.4. ATRP'de başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları....11
Şekil 1.5. ATRP reaksiyonlarında kullanılan bazı monomerler....12
Şekil 1.6. Kararlı nitroksit radikal örnekleri....13
Şekil 1.7. Raft tepkime tekniği ana olarak 4 aşamadan oluşur. ....14
Şekil 1.8. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi ....15
Şekil 1.9. Mekanizma A....16
Şekil 1.10. Mekanizma B ....17
Şekil 1.11. Anyonik halka açılı polimerizasyon (AROP) ....17
Şekil 1.12. Anyonik başlama adımıyla bir halkalı esterin halka açılma polimerizasyon yolları (1) açil-oksijen bağ kırılması (2) alkil-oksijen bağ....17
Şekil 1.13. 2,2-dimetoksi-1,2-difenil-etan-1-on'ın bölünmesi....19
Şekil 1.14. II.tip başlatıcıyla alkil-amino eldesi ....20
Şekil 1.15. Tersiyer aminin oksijenle reaksiyonundan alkil-amino radikallerinin oluşumu ....20
Şekil 1.16. Fotopolimerlerin ışıkla aktivesi sonucunda sertleşmesiyle ışıkla indüklenmiş polimerizasyon oluşumu....22
Şekil 4.1. $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$' ün sentezi. ....36
Şekil 4.2. $(PCL\text{-}OH)_4$ (a), $(PCL\text{-}alkin)_4$ (b), $(PCL\text{-}BPI)_4$ (c) ve $(PCL\text{-}PCHO)_4$ (d)' nin FT-IR spektrumları. ....37
Şekil 4.3. Döteryumlanmış asetonda $(PCL\text{-}OH)_4$ (a) ve $(PCL\text{-}alkin)_4$ (b)' nin $^1H$ NMR spektrumları....38
Şekil 4.4. GPC izleri $(PCL\text{-}OH)_4$, $(PCL\text{-}alkin)_4$ ve $(PCL\text{-}BPI)_4$. ....41
Şekil 4.5. Bromo ve azido uç işlevli benzoin fotobaşlatıcıların (BPI-Br ve BPI-$N_3$) sentezi. ....41
Şekil 4.6. Döteryumlanmış asetonda BPI-$N_3$ (a) ve $(PCL\text{-}BPI)_4$ (b)' nin $^1H$ NMR spektrumları. ....43
Şekil 4.7. $CH_2CI_2$ içinde BPI-Br ($1.00 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$), BPI-$N_3$ ($1.12 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$) ve $(PCL\text{-}BPI)_4$ ($7.96 \times 10^{-5)}$ UV absorpsiyon spektrumları. ....44
Şekil 4.8. $CH_2CI_2$ içinde $(PCI\text{-}BPI)_4$ ($4.68 \times 10^{-5}$ mol $L^{-1}$), BPI-Br ($2.88 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$) ve BPI-$N_3$ ($7.11 \times 10^{-5}$ mol $L^{-1}$)' ın floresan spektrumları . exc= 340 nm. ....44
Şekil 4.9. $(PCL\text{-}BPI)_4$ tıklama reaksiyonu ile teleklik yıldız tipi dört kollu poli (e-CL) Makrofotobaşlatıcının benzoin uç fonksiyonel gruplarla sentezi. ....45
Şekil 4.10. Foto-serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon ile bir $(AB)_4$-tipi yıldız kopolimerinin $(PCL\text{-}PCHO)_4$ sentezi. ....48
Şekil 4.11. $CDCI_3$ içindeki $(PCL\text{-}PCHO)_4$ miktoarm yıldız tipi kopolimerin $^1H$ NMR spektrumları. ....49
Şekil 4.12. Sentezlenen polimerlerin TG ve DTG termogramları....51
Şekil 4.13. Sentezlenen polimerlerin DTA profilleri. ....53

# ÇİZELGELER DİZİNİ

**Sayfa No**

Çizelge 4.1. $(PCL\text{-}OH)_4$[a], $(PCL\text{-}alkin)_4$[b] ve $(PCL\text{-}BPI)_4$[c,] ün reaksiyon koşulları ve sonuçları.....35
Çizelge 4.2. DTA verilerinden elde edilen $T_m$ ve $T_g$ değerleri ile TGA verilerinden elde edilen $T_o$, $T_s$ ve $T_e$ değerleri .....52

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---|---|
| LC-MS | Sıvı Kramotografisi- Kütle Spektroskopisi |
| THF | Tetrahidrofuran |
| $CH_2CI_2$ | Diklorometan |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| FT-IR | Infrared Spektroskopisi |
| UV-Vis | Ultraviole- Görünür Alan Spektroskopisi |
| $NaN_3$ | Sodyum Azid |
| DMF | Dimetilformamid |
| ε-CL | ε-kaprolakton |
| CHO | Siklohekzen oksit |
| $CaH_2$ | Kalsiyum Hidrür |
| $C_2H_5OH$ | Etanol |
| $Sn(Oct)_2$ | Kalay -2- etilhekzanoat |
| DCC | Disikloheksilkarbodiimid |
| $PH_2I+PF_6$ | Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat |
| GPC | Jel Geçirgenlik Kromotografisi |
| (BPI-Br) | 2-okso-1,2-difeniletil-2-bromopropanoat |
| ($BPI-N_3$) | 2-okso-1,2-difeniletil 2-azidopropanoat |
| $(PCL-BPI)_4$ | Dört-kollu yıldız tipi bir telekelik makro-fotobaşlatıcısı |

# 1.GİRİŞ

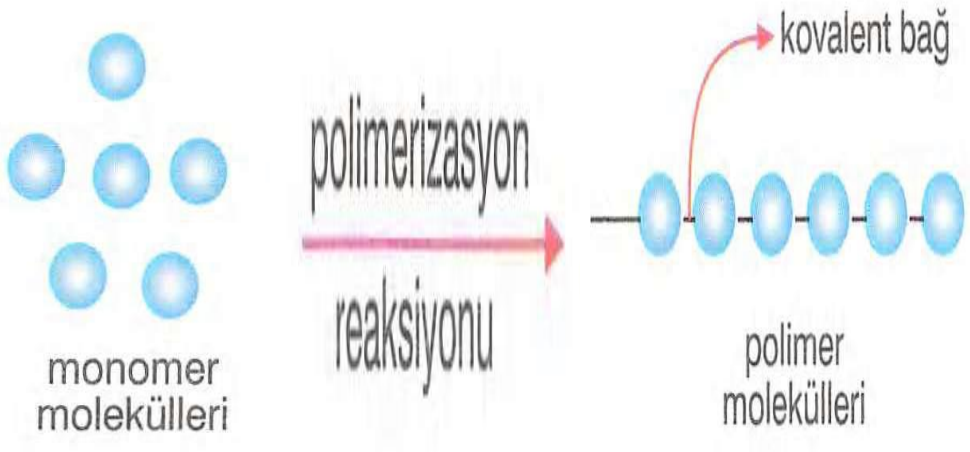
## 1.1. Polimer

Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından birçok yönden küçük moleküllere göre farklılık gösterirler. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük moleküllü kimyasallar için kullanılan tanımlamalar ya da kavramlarla her zaman açıklanamaz.

Polimer kimyasında öncelikli olarak bilinmesi gereken kavramlar, monomer ve polimer'dir.

**Monomer:** Birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

**Polimer:** Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly ve küçük parça anlamına gelen meros kelimesinden türemiştir.




Şekil 1.1. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluştururlar.

## 1.2. Polimerlerin Özellikleri

- Küçük moleküllü maddeler genellikle gaz veya sıvı haldedir, polimerler ise büyük moleküller olduğu için katı ve serttirler.
- Polimer zincirleri kolayca katlanmaya ve esnemeye meyillidirler.
- Küçük moleküllü bileşikler genellikle çözücülerde kolay çözünürler ve çözünme şekilleri yüksek moleküllü bileşiklerden tamamen farklıdır.
- Küçük moleküllü bileşiklerin, çözeltilerinin kristalleşmesi genellikle kolay ve belirli bir sıcaklık aralığındadır, yüksek moleküllü bileşikler için kristalleşme olayı çok zor ve sıcaklık geniş bir aralıktadır.
- Zincirlerin kristal uyumu sert bir polimer oluşmasına sebep olur.
- Kristalleşme derecesi; polimerin kimyasal yapısı ve zincir uzunluğu ile alakalıdır.
- Polimerler, büyük moleküller olduğu için moleküller arasındaki vander waals çekim kuvvetleri de büyüktür.
- Polimerlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki en önemli etken molekül ağırlıklarıdır.
- Polimerler oldukça sert ve sağlamdırlar ayrıca geniş kullanım alanlarına sahip dayanıklı maddelerdir.

## 1.3. Polimerin Sınıflandırılması

### 1.3.1. Kaynağına göre polimerler

#### 1.3.1.1. Doğal polimerler

Bitkilerde ve hayvanlarda bulunan polimerlerdir. Doğal polimerlere pamuk, selüloz, nişasta, protein, yün, ipek, DNA, RNA, doğal kauçuk örnek olarak verilebilir.

#### 1.3.1.2. Yarı sentetik polimerler

Doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir. Örneğin selülozun nitrolanmasıyla selüoid denilen yarı sentetik bir polimer elde edilmiştir.

#### 1.3.1.3. Sentetik polimerler

Sentetik yöntemlerle elde edilen polimerlerdir. Sentetik polimerlere polietilen, yapay kauçuk, naylon vb. bileşikler örnek verilebilir.

### 1.3.2. Yapısına göre polimerler

#### 1.3.2.1. Doğrusal polimer

Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere denir. Bu polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillenebilirler.

#### 1.3.2.2. Dallanmış polimer

Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısına benzer dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu tür polimerlere dallanmış polimerler denir.

#### 1.3.2.3. Çapraz bağlı polimer

Çapraz bağlı polimerlerin bağlarında birden fazla ana zincir vardır ve bu zincirler birbirleriyle bağlı olduklarından dolayı ağ yapıda bir özellik gösterirler.

### 1.3.3. Kimyasal yapılarına göre polimerler

#### 1.3.3.1. Organik polimer

Ana zincirleri karbon atomlarından oluşan polimerlerdir Organik bileşiklerin yapılarında karbonun yanında genelde hidrojen atomu bulunur. Doğal ve sentetik polimerlerin çoğu organik polimerlerden oluşmuştur. Polietilen, poliesterler, proteinler organik polimerlere örnektir.

#### 1.3.3.2. Anorganik polimer

Bazı polimerlerin ana zincirinde karbon atomu yerine silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlar bulunabilir. Ana zincirinde karbon atomu bulunmayan polimerlere anorganik polimerler denir.

### 1.3.4. Sentez yöntemine göre polimerler

#### 1.3.4.1. Kondenzasyon polimerleri

Kondenzasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilen tepkimelerdir. Bu tepkimenin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde –COOH, $–NH_2$, –OH türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında $H_2O$, HCI, $NH_3$ gibi küçük moleküller ayrılır.

#### 1.3.4.2. Katılma polimerleri

Genellikle tekrarlanan birim olarak çifte bağ içeren vinil ve dien türevlerinin verdikleri katılma tepkimeleriyle oluşan polimerlere katılma polimerleri denir. Katılma polimerleri mekanizmasına göre radikalik ve iyonik polimerleşme olmak üzere iki başlık altında incelenir.

### 1.3.5. Monomer şekline (bileşenlerine) göre polimerler

#### 1.3.5.1. Homopolimerler

En basit polimer türü olup, bir tür tekrarlanan birimden meydana gelen polimerlerdir. Homopolimerler doğrusal, dallanmış ya da üç boyutlu ağ yapıda olabilirler. Doğrusal homopolimerler iki değerlikli tekrarlanan birimden meydana gelir. İkiden fazla değerliğe sahip monomerden üç boyutlu ağ yapıda homopolimerler oluşur. Bu tür polimerlerde sertlik artar ve çözünürlük azalır.

**— A— A— A— A—A— A—**

#### 1.3.5.2. Kopolimerler

Yapısında iki veya daha fazla farklı türde tekrarlanan birim bulunduran polimerlere kopolimer denir. Örneğin; A ve B gibi iki ayrı birimden oluşan kopolimerin genel yapısı aşağıdaki gibidir.

**—A— B— A— B—A—B—**

Kopolimerleri ardışık, rastgele, blok, aşı (graft) polimerleri olmak üzere dört gruba altında inceleriz.

#### 1.3.5.3. Ardışık kopolimer

Kopolimer zinciri üzerinde bulunan monomerler düzenli bir şekilde sıralanmıştır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.

**A—B—A—B—A—B—A—**

### 1.3.5.4. Rastgele kopolimer

Bu tip kopolimerlerde, zincirde bulunan monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmasında belli bir düzen yoktur. Kopolimerin özelliği monomerlerden farklıdır.

**A—A—A—B—A—B—B—**

### 1.3.5.5. Blok kopolimer

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

**A—A—A—A—B—B—B—B**

Kopolimer zincirini önce A, sonra B, daha sonra tekrar A monomer zinciri oluşturuyorsa bu tür kopolimerler üst bloklu kopolimerdir. Benzer işlemlerle blok sayısı arttırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğunun fiziksel özellikleri diğer kopolimer türlerinin tersine kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır.

**A—A—A—A—B—B—B—B—A—A—A—A**

#### 1.3.5.5.1. Aşı kopolimer

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

### 1.3.6. Fiziksel özelliklerine göre polimerler

Plastikler, elastomerler ve lifler olarak üçe ayrılırlar. Plastikler kendi içinde, termoplastik ve termoset şeklinde ikiye ayrılır. Termoplastikler, ısıyla yumuşayan ve eriyen, yeniden şekillendirilebilen polimerler olup, yumuşak plastiklerde denir. Genellikle doğrusal yapıdadırlar ve uygun çözücülerde çözünebilirler.

Termosetler ısıyla yumuşayan, fakat bozunabilen polimerlerdir ve bunlara sert lastikler de denir. Çapraz bağları sebebiyle çözünmez, bir kez şekillendirildikten sonra bozunmadan çözünemez ve şekillendirilemezler. Elastomerler ise belirli sıcaklığa kadar esnekliğini koruyan, kauçuk davranışı gösteren şekilsiz yapılardır kristal oranı yüksek ve serttir, zincirleri arasında kuvvetli bağlar bulunan polimerlerdir.

## 1.4. Polimerizasyon yöntemleri ve polimer sentezi

### 1.4.1. Kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyon yöntemleri (CRP)

Kontrollü/yaşayan polimerleşme (CRP) son yıllarda, tahmin edilebilir polimerizasyon derecesine ve dar molekül ağırlık dağılımına sahip (düşük polidispersite, Mw/Mn) kopolimerlerin değil, yüksek fonksiyonlu ve istenilen mikroyapılı kopolimerin sentezine göre meydana gelmiştir (Kamigaitove ark., 2001; Matyjaszewskı, 1998).

Radikal polimerizasyon metotu, polimerlerin yüksek molekül ağırlıklı olarak sentezlenmesinde etkili bir metottur. Dolayısıyla, çeşitli vinil monomeri için ılıman reaksiyon şartları altında kullanılan bir yöntemdir. Suyun kullanılabildiği ve oksijenin olmadığı bu reaksiyon büyük bir aralığa sahiptir (-20 ◦C -200◦C). Dahası kolay bir şekilde radikale dönüşüp çeşitli monomerler, yardımcı monomerlerle kopolimerleşebilirler. Polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü olmamasından dolayı geleneksel radikal polimerizasyonun dezavantajıdır. Aşı ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer olarak bilinen yaşayan polimerizasyon tekniği,

makrobaşlatıcı ve makromonomerler hazırlamaya fırsat verir. Geçmiş yıllarda kontrolü zor olan birçok yaşayan polimerizasyon tekniği geliştirilmiştir. Higashimura tarafından gerçekleştirilen yaşayan polimerizasyon ile $HI/I_2$ veya $ZnI_2$ kullanarak alkil vinil eterlerin polimerizasyonu oluşturulmuştur (Jakubowsk ve Matyjaszewski, 2006).

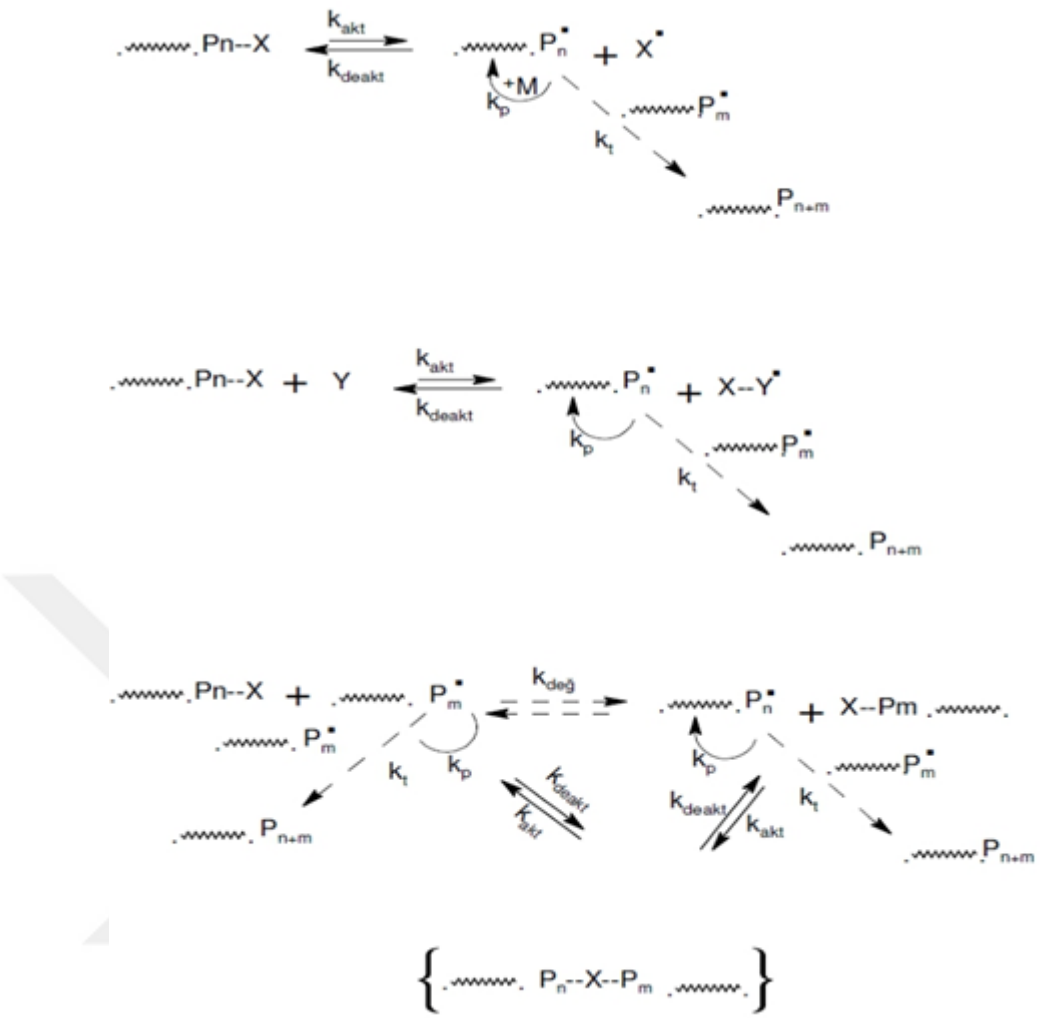
Yaşayan polimerizasyonun uyulması gereken ölçütler:

- Dar molekül ağırlığına sahip olan polimerler üretilebilmeli.
- Molekül ağırlığı (Mn), dönüşüm ile doğru orantılı olmalı. Monomer ilave edildiğinde tekrar polimerleşme olmalı ve mol ağırlığı artmalı.
- Blok kopolimerlerin hazırlanabilmesi için ikinci monomer ilave edilebilmeli.

Yeni kontrollü/yaşayan polimerlerin sentez metotları son zamanlarda iyileştirilirmiştir (CRP). Kontrollü/yaşayan polimerler polimer kimyasında önemli bir yere sahiptir. Bu yöntemler, üç kategoriye ayrılır (Jakubowsk ve Matyjaszewski, 2006).

- Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)
- Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)
- Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT).

Tüm kontrollü polimerizasyon reaksiyonlarının (CRP), aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları Şekil 1.2’ de gösterilmiştir.




Şekil 1.2. ATRP, SFRP ve RAFT yöntemlerinin aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları

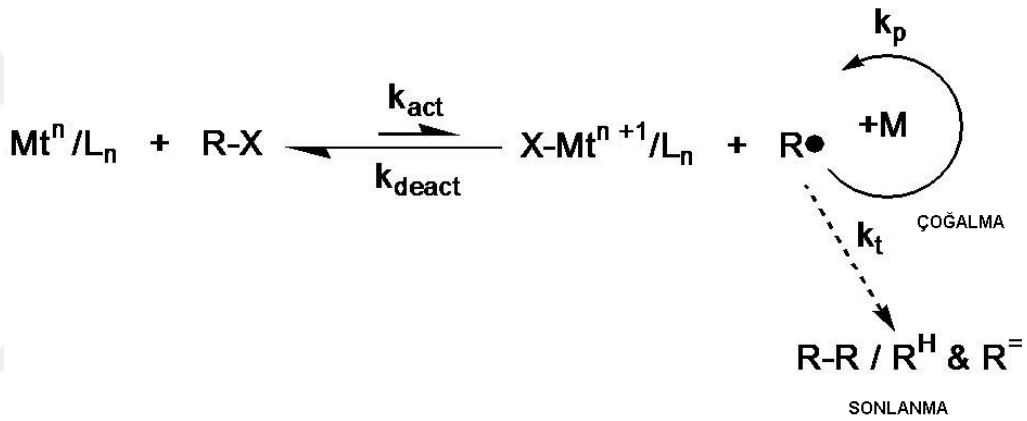
### 1.4.1.1. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)

1995 yılından sonra ATRP ile ilgili çalışmalar gittikçe artmıştır. Aktif halojen bileşikleri başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler. İki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin, katalizör olarak da bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir.

Bu sebeple kullanılan metaller Ru, Cu, Ni, Pt, Fe, Pd'dir. Cu ve Fe yaygın olarak kullanılmaktadır bunun nedeni ise Cu ve Fe'in ucuz olmasıdır. Bunların CuBr, $FeCl_2$ ve CuCl bileşikleri kullanılmaktadır.

Çoğunlukla tersiyer amin türü bileşikler Cu bileşiklerinde ligand olarak kullanılır ama Fe bileşiklerinde izofitalik asit, iminodiasetik asit ve süksinik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

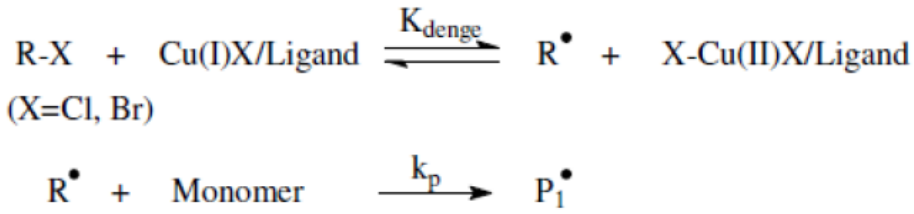
Çeşitli monomerlerin metal/ligand ($Mt^n$-Y/L) kompleksi katalizörlüğünde atom transfer radikal polimerizasyonunun nasıl yürüdüğü aşağıda şekilde gösterilmiştir. $Mt^n$-Y/L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikallik olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağlandığı için komplekseteki metal yükseltgenir. X-$Mt^{n+1}$-Y/L kompleksi oluşur (Jakubowsk ve Matyjaszewski, 2006).



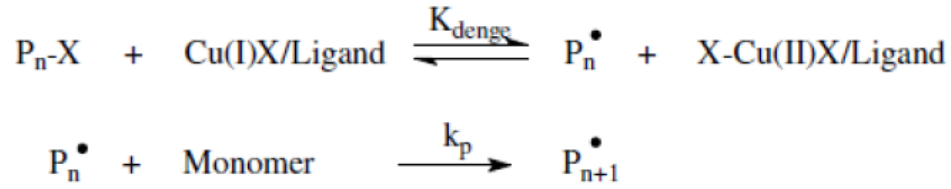

Şekil 1.3. X- $Mt^{n+1}$-Y/L kompleksi oluşması

Bir alkil radikali oluşması için halojenini kaybetmiş alkil halojenür bileşiği olması gerekir. Bu basamak aktivasyon basamağı olarak adlandırılır. Bu basamakta başlatıcı, polimerizasyonun başlarında tükenmelidir. Polimerizasyonu bu alkil radikali, ortamda bulunan monomere katılarak başlatır (Matyjaszewskı, 1998).

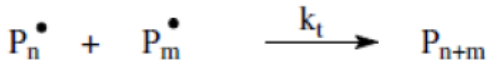
Başlama Adımı:




Çoğalma Adımı:




Sonlanma Adımı:




Şekil 1.4. ATRP'de başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları

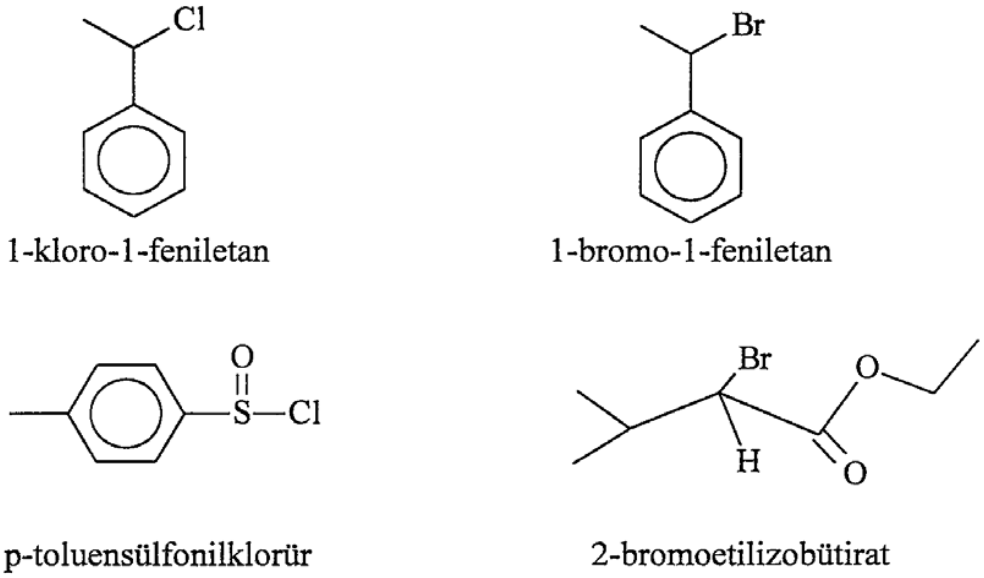
Bu monomerik radikal X-Cu(II)/Ligand kompleksinden tekrar halojeni koparmak için çeşitli monomeri ekledikten sonra etkinliğini kaybeder. Bu da deaktivasyon basamağıdır.

### 1.4.2. ATRP'de kullanılan bileşikler

#### 1.4.2.1. Monomer

ATRP'de tipik olarak kullanılan monomerler, oluşan radikalleri stabilize edebilen sübstitüentler içeren moleküllerdir; örneğin, stirenler, (met) akrilatlar, (met) akrilamidler ve akrilonitriller (Matyjaszewski, 2006).

ATRP, yayılan radikalin konsantrasyonu radikal sonlandırma hızını dengelediğinde, yüksek ortalama moleküler ağırlığa ve düşük dağılıma sahip polimerlere neden olmaktadır (Matyjaszewski, 2001).




Şekil 1.5. ATRP reaksiyonlarında kullanılan bazı monomerler

### 1.4.2.2. Başlatıcı

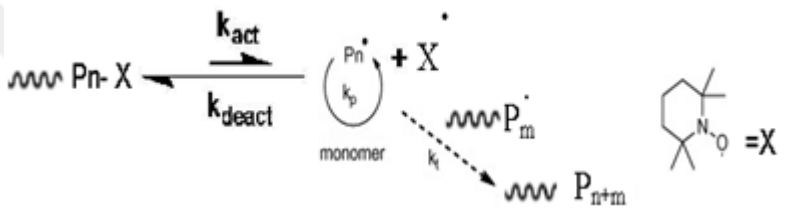
Büyüyen polimer zincirlerinin sayısı başlatıcı tarafından belirlenir. Hızlı başlatma, büyüyen zincirlerin sayısının uyumluluğunu ve moleküler ağırlık dağılımlarının küçülmesini sağlar (Matyjaszewski, 2001). Organik çerçeve içinde yayılan radikal ile benzer organik halojenürler genellikle başlatıcı olarak seçilir (Odian, 2004). ATRP'de başlatıcılarının çoğu, alkil halojenürlerdir. Alkil bromürler gibi alkil halojenürler, alkil klorürlerden daha reaktiftir. Her ikisi de iyi birer moleküler ağırlık kontrolü sunar (Matyjaszewki, 2001; Odian, 2004). Başlatıcının şekli veya yapısı polimerin şeklini etkiler. Örneğin, tek bir çekirdek üzerinde çok sayıda alkil halojenür grubu olan başlatıcılar, yıldız benzeri bir polimer şekline yol açabilir (Jakubowskı ve Matyjaszewskı, 2006).

### 1.4.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)

Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezinde kullanılan nitroksi ortamlı polimerleşme yöntemi (NMP) de koşullara göre polimerizasyon derecesi tahmini olarak ayarlanabilen kontrollü/yaşayan radikal polimerleşmesinin başka bir örneğidir.

NMP büyüyen radikal zincirlerin tersinir bir şekilde kararlı bir radikal olan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidin-oksit (TEMPO) tarafından deaktive edilmesi şeklinde tasarlanabilir (Hawker ve ark., 2001).

NMP'ye ait bu yöntem Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP) olarakta adlandırılır. Bu yöntem için kararlı radikallerle (X) çoğalan türlerin ($P^{n+}$) reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan ölü tür ($P^n$- X) tekrar bölünerek serbest radikaller verebilir. Monomerlerle, $P^n$ reaksiyona girerek çoğalır. Bu duruma örnek olarak yaygın kullanılan kararlı nitroksit radikallerine özellikle 2,2,6,6-tetrametil piperidin-oksit (TEMPO) verilebilir (Beringer ve Meites, 1958).

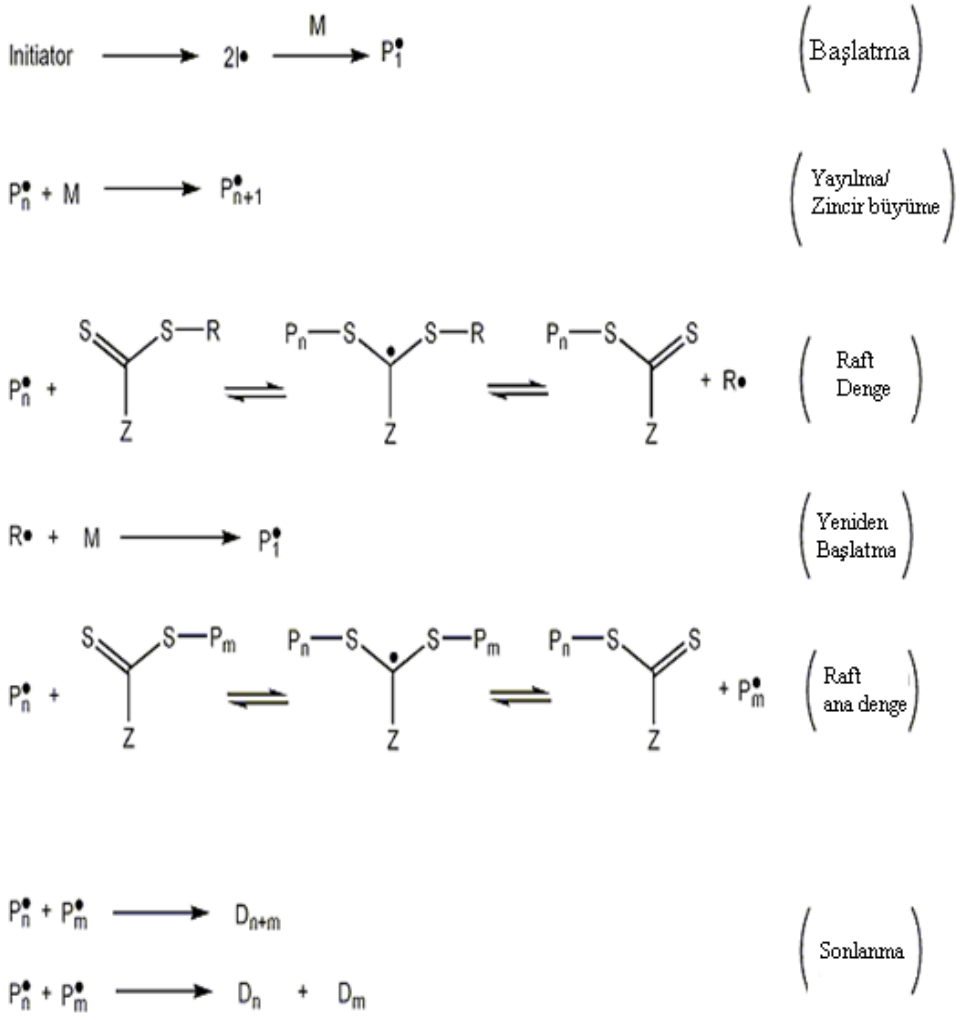



Şekil 1.6. Kararlı nitroksit radikal örnekleri

SFRP' nin avantajları olduğu gibi bazı dezavantajları da vardır. Alkoksi aminin kararlığından dolayı birçok monomer polimerleşmez. Polimerizasyon kinetik olarak yavaş olduğundan dolayı yüksek sıcaklık ve çözücüsüz ortam gereklidir. Radikal kimyası için dönüşümü zor olan alkoksiamin son grubu gereklidir.

### 1.4.4. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir katılma-bölünme zincir transferi (RAFT) 1998 yılında Rizzarde tarafından açıklanmıştır. Mekanizmasının ATRP ve NMP'ye göre daha çok tercih edilmesinin nedeni birden çok monomerin polimerizasyonunda kullanılmasıdır. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) polimerize edilebilen monomerler bütadien, akrilamit, stiren, metakrilat, akrilat, vinil asetat gibi vinil monomerleridir. Tepkime kontrolünde SFRP'de, TEMPO'ya, ATRP'de yükseltgenebilir hale sahip bir geçiş metali gerektiği gibi RAFT metodunda da zincir transfer edici ajanlara gereksinim duyulur.




Şekil 1.7. Raft tepkime tekniği ana olarak 4 aşamadan oluşur.

Başlama, tersinir ekleme-parçalanma, tekrar başlama ve ana denge tepkimesi olmak üzere üçe ayrılır.

**Başlama:** Bu aşamada bir radikal başlatıcısı monomerle tepkimeye girerek büyümekte olan bir polimer zinciri oluşturur.

**Tersinir ekleme-parçalanma:** Büyümekte olan bir polimer zinciri RAFT ajanı ile tepkimeye girer RAFT ajanı eklemeli RAFT ajanı haline dönüşür. Bu arada radikalik ürün ise sistemde denge halindedir.

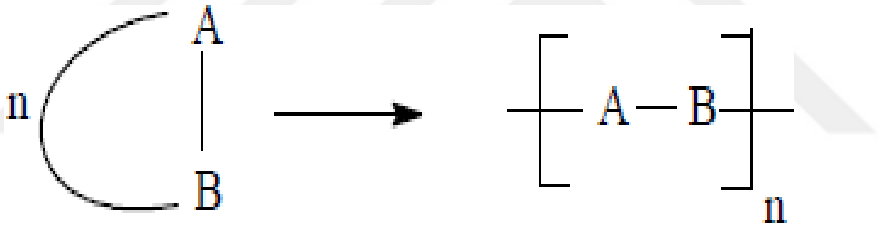
Çünkü büyümekte olan zincirin eklenmesi ile bir parça kopması mümkün olduğu gibi tepkimeye girenler yönünde parçalanarak eklenmiş olan radikalik polimer zincirinin büyümeye devam etmesi de sağlanabilir.

**Tekrar Başlama:** Ayrılan radikalik bir grup monomerlerle tepkimeye girerek yeni bir büyümekte olan polimer zinciri oluşturur.

**Ana Denge Tepkimesi:** Aktif olarak büyümekte olan polimer zincirleri ile RAFT ajanı arasında denge kurularak polimer kütlesinin kontrolü sağlanmış olur.

## 1.5. Halka-açılma polimerizasyonu (ROP)

Halka–açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler.




Şekil 1.8. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Halka-açılma polimerizasyonuyla, doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamatlar) ve halkalı aminler (iminler) gibi polimerler elde edilir, örneğin poli(bütilen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen amin), polikaprolaktan.

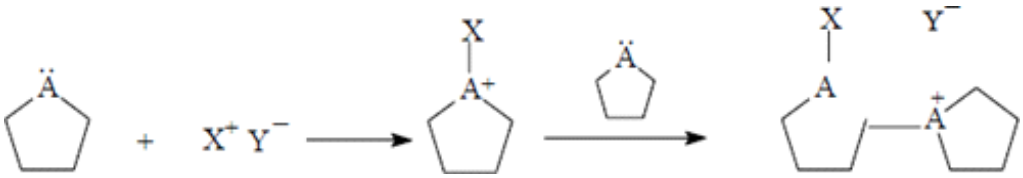
Genel gösterimden anlaşılaşacağı gibi halka-açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir, monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Bu özellikleri açısından halka-açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir.

### 1.5.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması

Halka açılma polimerizasyonu genelde anyonik veya katyonik mekanizmayı izlemesi için halkalı bileşiklerin bazı metatez, katalizörsüz halka-açılma veya radikalik halka-açılma gibi yöntemlerle polimerleşmesiyle olur. Polimerizasyonun başlamasına ilişkin iki çeşit mekanizma önerilmiştir. Birinci mekanizmada (mekanizma A) halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürünün (genellikle bir oksonyum iyonu) oluştuğu öne sürülür.

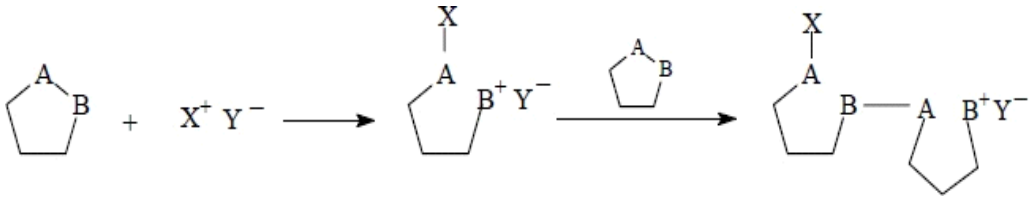
Katyonik halka-açılma polimerizasyonu (CROP) da mümkündür. Bu durumda, polimerizasyonu başlatmak için monomere az miktarda bir elektrofilik reaktif (Lewis asidi) eklenir. Bununla birlikte, bir heteroatom içeren tüm siklik monomerler CROP'a girmez. Bir siklik monomerin CROP'a maruz kaldığı ve ne kadar kolay olduğu, halka oluşumunda, daha spesifik olmak üzere, halka boyutuna bağlıdır.

Küçük veya halka biçimli olmayan siklik monomerler polimerize olmazken, 4, 6 ve 7-üyeli siklik ester halkaları gibi daha büyük halka gerilimi olan küçük halkalar, CROP yoluyla kolaylıkla polimerize olur. Katyonik halka–açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



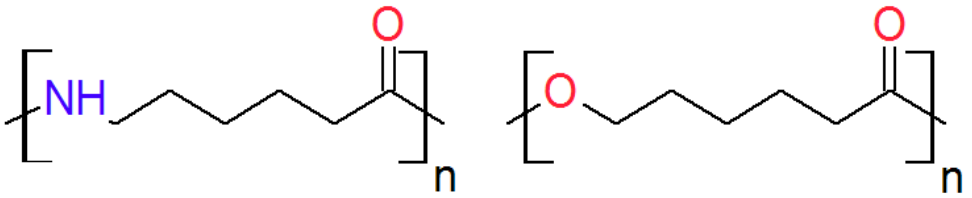

Şekil 1.9. Mekanizma A

Katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılan diğer önerilen mekanizma B'dir. İyonik uç grup bu etkileşim sonucu oluşur, başka bir monomer ile tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıdaki genel tepkimeyle gösterilir (Saçak, 2002).



Şekil 1.10. Mekanizma B

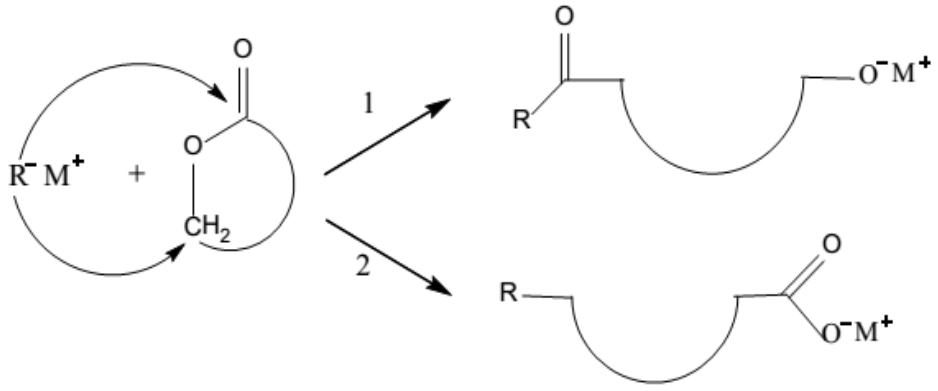
Anyonik halka açılma polimerizasyonu (AROP) yoluyla sentezlenebilen iki iyi bilinen termoplastik polimer, polikaprolaktam (Naylon 6) ve polikaprolakton (PCL):



**Polikaprolaktam** **Polikaprolakton**

Şekil 1.11. Anyonik halka açılı polimerizasyon (AROP)

AROP'a maruz kalan çoğu monomer, ilgili poliester, poliamid, polikarbonat, poliüretan, poliepoksit ve polifosfatta polimerize olan ester, amit, karbonat, üretan, epoksit ve fosfat gibi polar bağlar içerir. Anyonik veya katyonik halka-açılımı polimerizasyonu yoluyla polimerize olan siklik monomerlerin bazı örnekleri arasında siklik eterler, laktonlar, laktamlar ve epoksitler bulunur.



Şekil 1.12. Anyonik başlama adımıyla bir halkalı esterin halka açılma polimerizasyon yolları (1) açil-oksijen bağ kırılması (2) alkil-oksijen bağ kırılması

Halka açılma polimerizasyonu ayrıca serbest radikal polimerizasyonu yoluyla da ilerleyebilir. Halkanın içine bir oksijenin girmesi genellikle serbest radikal halka açılma polimerizasyonunu destekleyecektir, çünkü ortaya çıkan karbon-oksijen çift bağı, bir karbon-karbon çift bağından çok daha stabildir.

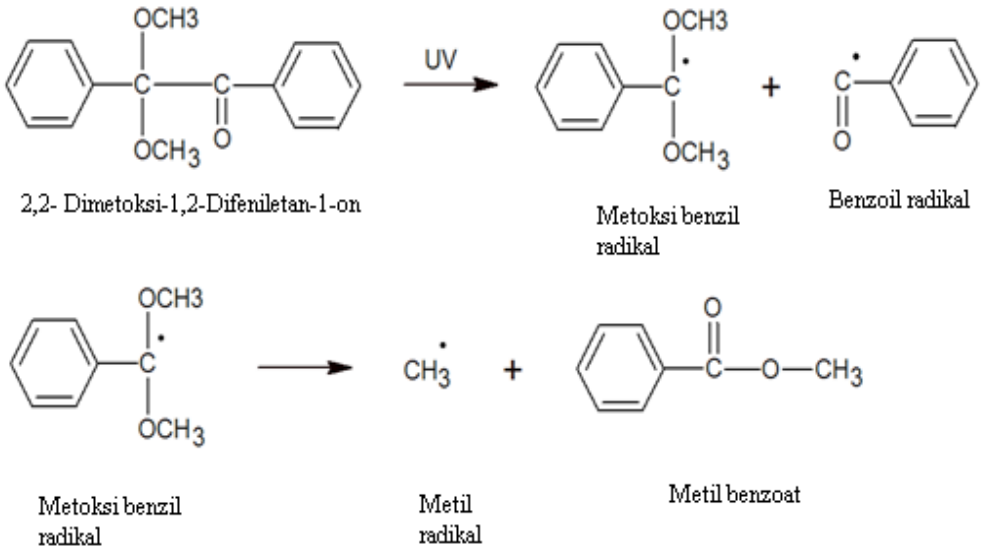
Bu nedenle, siklik keten asetalleri, siklik keten aminleri, siklik vinil eterleri ve doymamış spiro orto esterleri gibi bir vinil yan grubunu taşıyan siklik hetero monomerler, serbest radikal halka-açılma polimerizasyonundan kolayca geçecektir. Bu monomerlerin çok çeşitli vinil monomerler ile kopolimerizasyonu, iskelete ester, amid, keto veya karbonat gruplarını sokacak ve bu da işlevsel olarak sonlandırılmış oligomerler ile sonuçlanacaktır.

### 1.6. Fotobaşlatıcılar

Foto-başlatıcılar, UV ışığına maruz kaldıklarında radikal üreten bileşiklerdir. Bunlar daha sonra polimer zincir büyümesini başlatmak için monomerler ve/veya oligomerler ile reaksiyona girer. Tüm UV ile kürlenen yapıştırıcılar, mürekkepler ve kaplamaların temel bileşenleridir.

Serbest radikal UV foto-başlatıcılar, I. Tip ve II. Tip foto-başlatıcılar şeklinde sınıflandırılırlar. I. Tip foto-başlatıcı başlatıcılar, tipik olarak benzoil grupları içeren bileşiklerdir. Başlatıcının karbonil grubu bir fotonu emer ve uyarılmış bir duruma dönüşür. Uyarılmış a-karbon bağından sonra homolitik bölünmesi, iki radikal kısmı üretir.

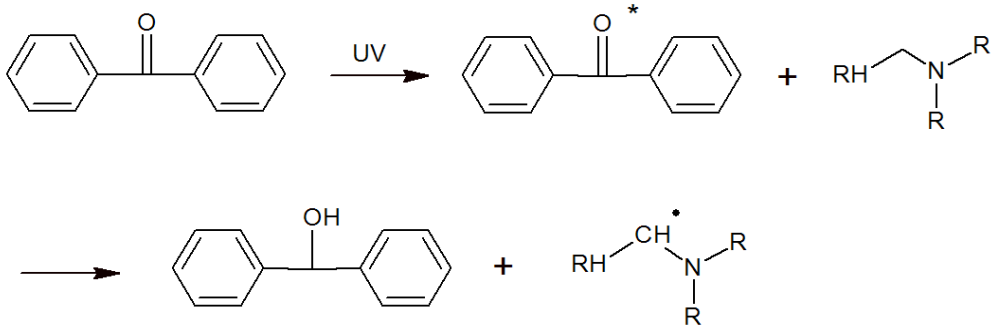
Örneğin 2,2-dimetoksi-1,2-difenil-etan-1-on'ın bölünmesi büyük ölçüde bir metoksibenzil ve benzoil radikali verir. Benzoil radikali serbest radikal polimerizasyonunu başlatırken, metoksibenzil radikali daha stabil olarak metil radikal ve metil benzoat verecek şekilde ayrışır.




Şekil 1.13. 2,2-dimetoksi-1,2-difenil-etan-1-on'ın bölünmesi

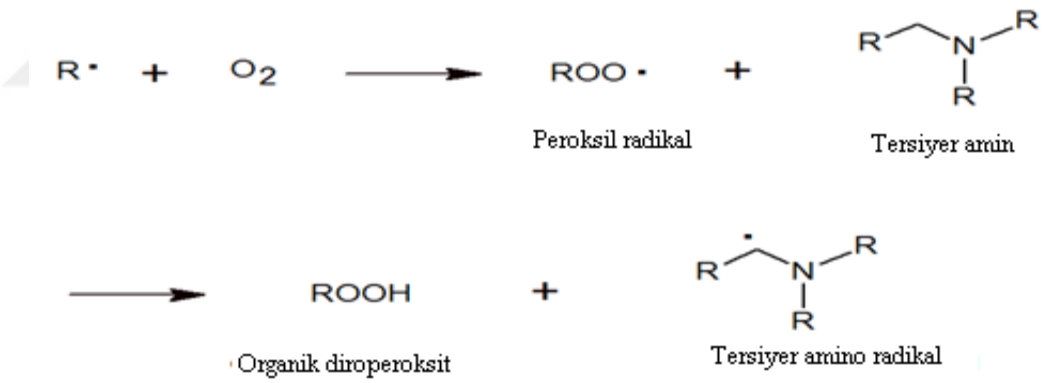
Diğer iki çok yaygın I. tip başlatıcısı, 1-hidroksisikloheksilfenil-keton ve 2-hidroksi-2-metil-1-fenilpropanon'dur. Her ikisi de birçok çözücüde (monomer) çözünür ve diğer başlatıcılarla birleştirilebilir. II. Tip fotobaşlatıcı başlatıcılar, daha sonra bir donör molekülünden (sinerjist) bir elektron veya hidrojen atomunu soyutlayan moleküller oluşturmak için UV ışığını emer. Donör molekülü daha sonra polimerizasyonu başlatmak için bir monomer ile reaksiyona girer.

Yaygın II. tip foto-başlatıcı sistemler, tersiyer aminler gibi bir sinerjist ile kombinasyon halinde benzofenon ve onun türevini ve ayrıca izopropil tiyoksanonu içerir. Aminler, foto-başlatıcılar için aktif hidrojen donörü olarak işlev görür. Hidrojenin soyutlanması, daha sonra polimerizasyonu başlatan çok reaktif alkil-amino radikalleri üretir.




Şekil 1.14. II.tip başlatıcıyla alkil-amino eldesi

Tersiyer aminler de hava inhibisyonunu azaltır; karışıma yayılan oksijen, reaksiyona girmeyen peroksi radikalleri oluşturmak için büyüyen serbest radikal polimer zincirleriyle reaksiyona girer. Üçüncül aminler, bu radikaller ile reaksiyona girerek, bunları reaktif alkil-amino radikallerine dönüştürürler ve böylece hava inhibisyonunu önlerler.




Şekil 1.15. Tersiyer aminin oksijenle reaksiyonundan alkil-amino radikallerinin oluşumu

Sık kullanılan iki aromatik amin sinerjisti 2-etilheksil- (4-N, N-dimetil amino) benzoat ve 2-etil- (4-N, N-dimetilamino) benzoattır. Bir başka önemli sinüs sinerjist sınıfı, akrilatlanmış aminlerdir. Amin sinerjisteki akrilat, zincir radikalleri ile reaksiyona girmesine ve böylece yüzey göçünü azaltmasına (daha az yapışma) olanak sağlayacaktır. Aynı zamanda daha hızlı yüzey kürlemesi, daha düşük uçuculuk (koku) ve daha yüksek solvent direnci sağlarlar.

## 1.7. Makrofotobaşlatıcı

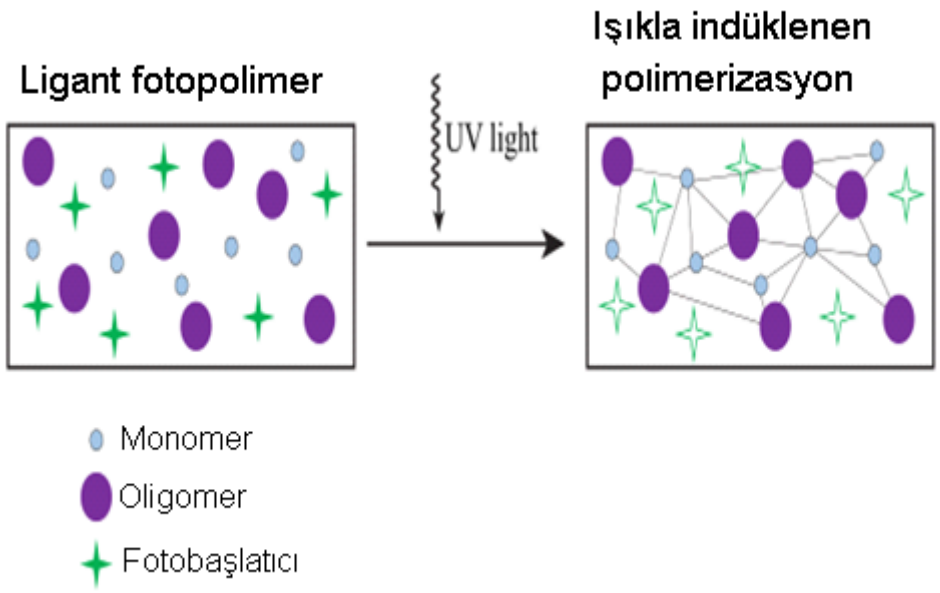
Makrofotobaşlatıcı kavramı makromoleküler ve fotobaşlatıcı kelimelerinin kısaltılmış şeklidir. Genellikle bir makrofotobaşlatıcı, ana zincir veya zincir ucunda polimerizasyon reaksiyonlarının başlatılmasını sağlayan bir fotoaktif grup içeren makromolekülü ifade etmektedir.

Makrofotobaşlatıcılar UV-sertleştirme uygulamalarında kullanılmaları ve aynı zamanda fotoaktif grubun konumuna bağlı olarak graft ve blok kopolimerlerin sentezinde başlatıcı fonksiyonu görmelerinden dolayı bilimsel ve teknolojik olarak büyük bir öneme sahiptirler.

## 1.8. Fotopolimerizasyon

Bir fotopolimer veya ışıkla aktive olan reçine, elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgesinde, ışığa maruz kaldığında özelliklerini değiştiren bir polimerdir. Bu değişiklikler genellikle yapısal olarak görünür örneğin malzemenin sertleşmesi ışığa maruz kaldığında çapraz bağlanmanın bir sonucu olarak ortaya çıkar. Aşağıda, sertleştirilen polimerik bir maddeye uyan, sertleşme adı verilen bir işlem aracılığıyla monomerlerin, oligomerlerin ve foto-başlatıcıların bir karışımını gösteren bir örnek gösterilmektedir.

Çok çeşitli teknolojik olarak yararlı uygulamalar, fotopolimerlere dayanır, örneğin, bazı emayeler ve vernikler, ışığa maruz kaldığında uygun sertleşme için fotopolimer formülasyonuna ihtiyaç duyarlar Bazı durumlarda, bir emaye, ışığa maruz kaldığında, yarım saat veya daha uzun süre gerektiren termal olarak iyileştirilmiş emayelerin aksine, saniyenin bir kesrinde kürlenebilir. İyileştirilebilir malzemeler, medikal, baskı ve fotoresist teknolojiler için yaygın olarak kullanılmaktadır.




Şekil 1.16. Fotopolimerlerin aşıkla aktivesi sonuvunda sertleşmesiyle ışıkla indüklenmiş polimerisazyon oluşumu

## 1.9. Yıldız Tipi Polimer

Çok kollu yıldız polimerler, pek çok doğrusal polimer zincirlerinin tek bir çekirdeğe bağlanmasıyla elde edilen yapılardır. Dallanmış yapıları sayesinde yıldız şeklini alır. Bu kompakt üç boyutlu makromoleküller, özellikle biyoteknoloji ve malzeme bilimlerinde oldukça ilgi çekici kullanım alanlarına sahiptirler. Örneğin, suda çözünebilen çok kollu yıldız polimerler, ilaç salınımı için tercih edilen yapılardır. Çünkü aynı moleküler ağırlığa sahip lineer polimere kıyasla dallanmış polimerin vücuttan daha geç atıldığı ve dolayısıyla vücut içinde daha uzun sirkülasyon zamanına sahip olduğu saptanmıştır (Gillies ve Fréchet, 2005).

Bu dallı yapılara dendritik başlatıcılar kullanılarak ulaşılması, sentezlenen çok kollu yıldız polimerin daha dar polidispersiteye sahip olmasını sağlamaktadır. Biyouyumlu veya biyobozunur polimerler zincirlerinin oluşturduğu yıldız polimerler, biyolojik uygulamalarda önemli avantaj sağlamaktadır (Veronese ve ark., 2005; Kose ve ark., 2011) Yıldız polimerler birkaç doğrusal (lineer) polimer zincirinin bir merkez çekirdeğe bağlı olduğu dallanmış yapılardır.

Miktoarm (farklı kollu ya da heteroarm) yıldız polimerlerin ilgi uyandırması farklı molekül ağırlığına ve kimyasal kompozisyona sahip kollarından kaynaklanmaktadır. Çeşitli kombinasyonlara sahip farklı kollu miktoarm yıldız polimerler sentezlenmiştir. Bunlara 3-kol ABC, 4-kol ABCD, 5-kol ABCDE, 6-kol ABCDEF ya da $A_2B_2C_2$ ve 7-kol ABCDEFG gibi örnekler verilebilir (Shotaro ve ark., 2013). Kontrollü polimerizasyon sistemleri iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça etkili bir yöntemdir.

# 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Son zamanlarda, reaktif fonksiyonel uç gruplara sahip olan iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi, polimer kimyası alanında büyük bir ilgi görmüştür, çünkü bunlar çapraz bağlayıcılar, zincir uzatıcılar ve blok, greft ve yıldız tipi polimerler hazırlamak için öncüler olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca, polimer zincirine bağlı fonksiyonel grupların tipine ve sayısına bağlı olarak polimer ağları hazırlamak için de kullanılmaktadırlar (Jakubowski ve Matyjaszewski, 2006; Yagci ve Tasdelen, 2016; Sivaram ve Chowdhury, 2017).

Genel olarak, telekelik polimerler, başka polimerizasyon veya reaksiyonlara girebilecek kapasiteye sahip fonksiyonel uç grupları içeren polimerik moleküller olarak tanımlanır. Her ne kadar çoğu durumda, telekelik terimi bir polimerin her iki ucu birden fonksiyonel hale getirildiğinde kullanılsa da günümüzde telekelik kavramı, klasik lineer polimerlerden fonksiyonel terminal grupları içeren yıldız, dendritik ve hiper-dallanmış polimerler gibi birçok polimere kadar genişlemiştir (Verso ve Likos, 2008; Taşdelen ve ark., 2011).

Telekelik polimerler, katyonik (Kennedy ve Ivan, 1992), anyonik (Fontanille, 1989), serbest radikal (Yagci ve ark., 1991), ve basamak büyümesi (Yagci ve ark., 2005), polimerizasyonu gibi çok çeşitli polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanabilir. Kontrollü/yaşayan polimerizasyon ve “click kimyası” tekniklerindeki son gelişmeler, iyi tanımlanmış telekelik polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlar. Literatürde, ATRP, RAFT ve NMP gibi kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri veya bu metotların klik kimyası ile kombinasyonu ile hazırlanmış birçok iyi tanımlanmış yıldız telekelik polimeri bulunabilir (Golas ve Matyjaszewski, 2007; Sumerlin ve Vogt, 2009; Akeroyd ve Klumperman, 2011; Tasdelen ve ark., 2011).

Bir kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemi olan halka açma polimerizasyonu (ROP) da iyi tanımlanmış yıldız telekelik polimerlerin hazırlanmasında etkili bir şekilde kullanılmıştır. Son yıllarda, ROP ile hazırlanmış uygun yıldız şekilli telekelik polimerlerden PCL bazlı poliüretanların (Saito ve ark., 2015), poli-tert-bütil akrilat kopolimerlerinin (PCL-b-PtBuA) (Liu ve ark., 2013), biyotin ile fonksiyonelleştirilmiş amfifilik yıldız şekilli blok kopolimerlerin (POSS-(PCL-b-PDMAEMA) 8-biyotin) (Zhang ve ark., 2017), sentezi rapor edilmiştir. Klik kimyası ROP ile birleştirildiğinde yaratıcı yaklaşımlara yol açacaktır, çünkü ROP tarafından hazırlanan polimerlerin (PCL veya PLLA) uç grupları, uygun kimyasal modifikasyon yöntemleri kullanılarak azidlere veya alkinlere kolaylıkla dönüştürülebilir ve diğer bir kliklenebilir grup ile birleştirilebilir. Bu yaklaşım kullanılarak, farklı kol sayılarına sahip yıldız şekilli telekelik PCL'lerin hazırlanması ve sonrasında bunun ferrosen uç başlıklı poli (ε-kaprolakton)'a modifiye edilmesi rapor edilmiştir (Eren ve ark., 2013). Başka bir raporda, ROP ve klik kimyası kombinasyonu ile iyi tanımlanmış yıldız şekilli poli (ε-kaprolakton) / poli (etilbene glikol) amfifilik ağları hazırlanmıştır (Wang ve ark., 2016).

Makrofotobaşlatıcılar, zincir ortası veya zincir ucunda kovalent olarak bağlanmış fotobaşlatıcı gruplar içeren polimerik moleküllerdir. Son zamanlarda hem polimerlerin hem de düşük moleküler ağırlıklı fotobaşlatıcıların özelliklerini tek bir yapıda bir arada bulundurmaları nedeniyle artan ilgi görmektedirler. Ayrıca, yüksek reaktivite, düşük voltalite ve düşük göç oranı gibi düşük moleküler ağırlıklı fotobaşlatıcılara göre bazı avantajları vardır (Corrales ve ark., 2003; Wen ve ark., 2009; Yagci ve ark., 2010). Pratik uygulamalarda, makrofotobaşlatıcılar, blok ve graft kopolimerlerinin hazırlanması için fotopolimerizasyon sistemlerinde öncüler olarak kullanılabilir. Ayrıca, farklı yapıdaki bloklara sahip polimerleri sentezlemek için farklı mekanizmalarla ilerleyen polimerizasyon tekniklerinin kombinasyonununa izin verirler (Yagci ve Mishra, 1994; Durmaz ve ark., 2009; Degirmenci ve ark., 2017). Stiren (Degirmenci ve ark., 2002; Yagci ve Degirmenci, 2003), $\varepsilon$-kaprolakton ve DL-laktit (Degirmenci ve ark., 2002; Yagci ve Degirmenci 2003; Degirmenci ve ark., 2017)'in zincir ucunda benzoin içeren iyi tanımlanmış polimerleri ATRP ve ROP yoluyla Değirmenci ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir.

Click kimyası ile ROP gibi kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniklerinin kombinasyonu, iyi tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu polimerleri sentezlemek için de uygulanmıştır (Degirmenci ve ark., 2014; Uyar ve ark., 2017). Son zamanlarda, çalışma grubumuz ROP ve klik kimyası kombinasyonu ile iki benzoin grubuna ve iki poli ($\varepsilon$--kaprolakton) (PCL) veya iki poli (L-laktit) (PLLA) zincirine bağlı dört kollu bir çekirdeğe sahip iyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcılar sentezledi (Uyar ve ark., 2017). Sentezlenen tüm makrofotobaşlatıcılar farklı tipte kopolimerlerin hazırlanması için öncüler olarak kullanıldı.

Polimer bilimi cemiyetinde, telekelik terimi, zincir uçlarında aynı fonksiyonelliğe sahip olan bir polimer için kullanılmaktadır (Tasdelen ve ark., 2011). Bu tanıma bağlı olarak, eğer bir makrofotobaşlatıcı, zincir uçlarında aynı fotoaktif grupları içeriyorsa, bu bir telekelik makrofotobaşlatıcı olarak düşünülebilir. Değirmenci ve çalışma arkadaşları, ATRP ve klik kimyası [30]'nı birleştirerek polistirenin iyi tanımlanmış ve benzoin fonksiyonlu bir telekelik makrofotobaşlatıcısnı sentezlemiştir (Degirmenci ve Genli, 2009), ve daha sonra bu makrofotobaşlatıcı ABA tipi tri-blok kopolimeri elde etmek için ışık kaynaklı serbest radikal destekli katyonik polimerizasyonda bir başlatıcı olarak kullanmıştır.

Yukarıda gösterildiği gibi, literatürde sıradan makrofotobaşlatıcılar veya telekelik polimerler hakkında çeşitli çalışmalar vardır. Bununla birlikte, bir yıldız tipi telekelik makrofotobaşlatıcı'nın hazırlanması ve bunun fotopolimerizasyonda kullanımı ile ilgili hiçbir çalışma bugüne kadar bildirilmemiştir. Bu nedenle, bu çalışmada, ROP ve klik kimyası kombinasyonu ile benzoin fotofonksiyonel terminal gruplarına sahip PCL'nin iyi tanımlanmış dört-kollu yıldız tipi bir telekelik makro-fotobaşlatıcısını, $(PCL\text{-}BPI)_4$, sentezlendi ve bu molekülü foto-indüklenmiş serbest radikal destekli katyonik polimerizasyonda kullanarak yıldız şekilli bir blok kopolimer hazırlandı. Litaratürden bilindiği üzere, benzoin uç gruplarına sahip bu tip telekelik PCL makrofotobaşlatıcısı sentezi henüz bildirilmemiştir.

# 3. MATERYAL ve YÖNTEM

## 3.1 Materyal

### 3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler

- Cam malzeme olarak şilenk tüpü, huniler, ayırma hunileri, çeşitli ebatlarda balonlar, erlenmayerler, soğutucular, damlatma hunileri, büretler, beherler, pastör pipeti, nuçe erleni, baget, nuçe krozesi, geri soğutucular, pyrex tüpü.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre
- Isıtma için: Manyetik ısıtıcılar, yağ banyosu ve termostat
- 0.1 ile 1 mL arasında otomatik pipet ve pipet uçları.
- Soğutucu olarak buz-su banyosu.
- Tartım için hassas terazi.
- Argon gazı
- Azot gazı
- Gres
- Silikajel

### 3.1.2. Kullanılan kimyasal ve çözücüler

- ε-kaprolakton (ε -CL)
- Siklohekzen oksit (CHO)
- Kalsiyum Hidrür ($CaH_2$)
- Diklorometan ($CH_2CI_2$)
- Etanol ($C_2H_5OH$)
- Benzoin
- Pentaeritritol
- 2-okso-1,2-difeniletil

- 2-bromopropanoat
- 2-bromopropanoil bromür
- Sodyum azid ($NaN_3$)
- $Sn(Oct)_2$ ( Kalay -2- etilhekzanoat )
- 4- pentinoik asit
- Disikloheksilkarbodiimid (DCC )
- Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat ($PH_2I+PF_6-$)
- Dimetilformamid (DMF)
- Toluen
- Tetrahidrofuran (THF)
- CuBr

### 3.1.3. Kullanılan cihazlar

- FT – IR spektofotometre: IR ölçümleri için Perkin Elmer FT/IR spektrofotometresi kullanıldı.
- Floresan Spektroskopisi
- NMR : Elde edilen bileşiklerin yapı tayini için kullanıldı.
- Fotoreaktör : Fotopolimerizasyonu gerçekleştirmek için 15 Philips 8 W/08 lamps emitting light model monokromatör kullanıldı.
- UV – Vis Spektofotometre: Fotobaşlatıcı ve makrofotobaşlatıcıdaki fotokromik grupların tayini gerçekleştirilmiştir.
- Jel Geçirgenlik Kromotografisi (GPC) : Elde edilen polimerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı.
- Rotary Evaporator: Heidolph – Hei-VAP Advantage
- Etüv: Memmert UN 110
- Isıtmalı Manyetik Karıştırıcılar : Heidolph-MR Hei-End
- Hassas Terazi : AW 320 SHIMADZU

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Kullanılan malzemeler

Polimerin sentezinde kullanılan monomerler ε-kaprolakton (ε-CL) ve siklohekzen oksit (CHO) Aldrichden alınmıştır. Kullanmadan önce ε -CL ve CHO, kalsiyum hidrür ($CaH_2$) üzerinden vakumla damıtılarak daha da saflaştırılmıştır. ROP başlatıcısı, pentaeritritol (Aldrich), alındığı gibi kullanıldı. Bromo ve azido son işlevli benzoin fotobaşlatıcıları, yani 2-okso-1,2-difeniletil-2-bromopropanoat ve 2-okso-1,2-difeniletil 2-azidopropanoat (BPI-Br ve BPI-$N_3$) Literatürde açıklanan yöntemleri hafifçe değiştirerek sentezlendi. (Yagci ve Degirmenci, 2003 ; Degirmenci ve ark., 2014). BPI-Br ve BPI-$N_3$ sentezinde kullanılan benzoin (Aldrich) gibi kimyasallar ve reaktifler etanolden yeniden kristallenilirken, 2-bromopropanoil bromür (Aldrich) ve sodyum azid ($NaN_3$) (Merk) daha fazla saflaştırılmadan temin edildiği gibi kullanıldı. Diğer reaktifler, Kalay-2-etilhekzanoat ($Sn(oct)_2$) (Aldrich), 4 – pentinoik asit (Sigma-Aldrich), disiklohekzilkarbodiimid (DCC) (Sigma-Aldrich), 4 – (N,N-dimetilamino) piridin (DMAP) (Sigma-Aldrich), CuBr (Aldrich), 2,2'-bipiridin (Merck), difeniliyodonyum heksaflorofosfat ($Ph_2I+PF_6$) (Fluka), alınan şekilde kullanıldı. Çözücüler, diklorometan ($CH_2CI_2$), toluen, dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrofuran (THF) kullanılmadan önce nitrojen atmosferi altında uygun kurutma ajanları üzerinde damıtılarak kurutulmuştur.

## 3.3. Sentez

### 3.3.1. ROP [$(PCL\text{-}OH)_4$] ile dört kollu yıldız tipi (ε - kaprolakton) sentezi

Başlatıcı olarak 136 mg pentaeritritol (0.75 mmol) ve nitrojen gazı altında 1/60 (başlatıcı/monomer ) ve 1/100 (katalizör/başlatıcı) oranı kullanıldı. Monomer olarakta 5.15 g ε -kaprolakton (45.00 mmol) 3.2 mg $Sn(Oct)_2$ (%98) ($7.53x10^{-3}$ mmol) içersinde manyetik karıştırıcı olan vakumla donatılmış schlenk şişesine konuldu.

Reaksiyon karışımı üç defa donma- erime döngüsü ile gazdan arındırıldı. Daha sonra $N_2$ altında 5 gün boyunca 110 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, viskoz bir çözelti haline getirildikten sonra, reaksiyon şişesi ısıtıcıdan çıkarıldı ve beyaz bir katı polimer verecek şekilde oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Katı az miktarda diklorometan içinde çözüldü ve daha sonra bu konsantre $(PCL\text{-}OH)_4$ çözeltisinin 200 ml soğuk metanol içine damla damla eklenmesiyle tekrar çöktürüldü. Çökelti, bir gözenek-4 Gooch pota içinden süzüldü, soğuk metanol ile yıkandı ve beyaz bir katı $(PCL\text{-}OH)_4$ elde etmek için oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Verim : 5.20 g, (%99), $M_{n\ H\ NMR}$ =6887, $M_{n\ exp}$ =7000, $M_w/M_n$ =1.19.

### 3.3.2.Terminal alkin gruplarıyla (ε- kaprolakton) [$(PCL\text{-}alkin)_4$] dört kollu yıldız tipi poliester sentezi

$(PCL\text{-}OH)_4$ (NMR kalsine dayalı 2g, 0.286 mmol), 4-pentinoik asit (% 98) (230 mg, 2.288 mmol), DMAP (35 mg 0.286 mmol) ve DCC (590 mg, 2.86 mmol) bir manyetik karıştırıcı ile vakumla donatılmış iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir balona konuldu. Reaksiyon karışımı 30 dakika boyunca vakum altında kurutulduktan sonra, reaksiyon balonu Ar gazı ile donatıldı ve kuru diklorometan (70 mL) ilave edildi. Tüm reaktiflerin ve başlangıç maddesinin tek tek diklorometanda güzel şekilde çözünebildiğine dikkat edilmelidir.Ancak çözücü eklendiklendikten sonra kompleks oluşumu nedeniyle heterojen bir karışım oluşur ve reaktiflerin zayıf çözünürlüğü ile karıştırılmamalıdır.

Reaksiyon süspansiyonu argon gazı altında 3 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra vakum altında yoğunlaştırıldı ve çözünmeyen partikülleri çıkarmak için No: 1 Whatman filtre kağıdı ile süzüldü. Süzüntü, $(PCL\text{-}alkin)_4$'ü çöktürmek için 250 mL soğuk metanol içine damla damla eklendi. Polimer, bir gözenek-4 Gooch pota ile süzüldü ve soğuk metanol ile yıkandı. Oda sıcaklığında vakum altında kurutulduktan sonra, $(PCL\text{-}alkin)_4$ beyaz bir katı olarak elde edildi. Verim: 2.06 g,(% 98), $M_{n\ H\ NMR}$ = 7346, $M_{n\ exp}$ = 7800, $M_w$ / $M_n$ = 1.16.

### 3.3.3. Alkin Uç-fonksiyonlu dört kollu yıldız tipi poli(ε -kaprolakton) [(PCL-alkin)$_4$] sentezi

(PCL-OH)$_4$ (NMR kalsine dayalı 2g, 0.286 mmol), 4- pentinoik asit (%98) (230 mg, 2.288 mmol), DMAP (35 mg 0.286 mmol) ve DCC (590 mg, 2.86 mmol) bir manyetik karıştırıcı ile vakumla donatılmış iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir balona konuldu. Reaksiyon karışımı 30 dakika vakumda kurutulduktan sonra reaksiyon balona Ar gazı ile donatılmış ve 70 ml kuru diklorometan eklendi. Tüm reaktiflerin ve başlangıç maddesinin tek tek diklorometanda güzel şekilde çözünebildiğine dikkat edilmelidir.Ancak çözücü eklendiklendikten sonra kompleks oluşumu nedeniyle heterojen bir karışım oluşur ve reaktiflerin zayıf çözünürlüğü ile karıştırılmamalıdır.

Reaksiyon süspansiyonu argon gazı altında 3 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra vakum altında yoğunlaştırıldı ve çözünmeyen kısımları uzaklaştırmak için No: 1 Whatman filtre kağıdı ile süzüldü. Süzüntü, (PCL-alkin)$_4$'ü çöktürmek için 250 ml soğuk metanol içine damla damla eklendi. Polimer, bir gözenek-4 Gooch pota ile süzüldü ve soğuk metanol ile yıkandı. Oda sıcaklığında vakum altında kurutulduktan sonra, (PCL-alkin)$_4$ beyaz bir katı olarak elde edildi. Verim: 2.06g, (%98), $M_{n\ H\ NMR}$=7346, $M_{n\ exp}$=7800, $M_w/M_n$=1.16.

### 3.3.4. Bromo son –fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcının sentezi [BPI-Br]

Benzoin (6g, 28.27 mmol), $N_2$ gazı ile donatılmış üç boyunlu yuvarlak tabanlı bir balonda 70 ml kuru diklorometan içinde çözüldü.Reaksiyon karışımı, 5 dakika boyunca kabarcıklanarak $N_2$ gazı ile gazdan arındırıldı. Karışıma piridin (3.4 ml, 42.40 mmol) ilave edildi ve reaksiyon, bir buz-su banyosuna konuldu. Damlama hunisindeki 9 ml kuru diklorometan içinde 2-bromopropanoil bromür (4.5 ml, 42.40 mmol), $N_2$ gazı altında 1 saat boyunca reaksiyon karışımına damlatıldı. Reaksiyon karışımı, damlamanın başlangıcında sütümsü bir beyaz çözelti haline dönüştü ve sonunda sarı renge dönüştü.Buz-su banyosu kaldırıldı, ve reaksiyon oda sıcaklığında 21 saat karıştırıldı.

Reaksiyonun tamamlanması, başlangıç malzemesi benzoinin TLC üzerinde ortadan kalkmasıyla doğrulandı. Turuncu renkli reaksiyon karışımı bir filtre kağıdında süzüldü ve süzüntü, bir ayırma hunisine alındı. Organik faz, 50 ml 0.1 M HCL çözeltisi ile iki kez yıkandı daha sonra 50 ml su ile iki kez yıkandı. Organik tabaka susuz $Na_2SO_4$ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde yoğunlaştırıldı. Viskoz çözelti, etanol içerisinde çözüldü ve çözelti yeniden kristallendirme için buzdolabında saklandı. Çözelti kısmı, şekillendirilmiş kriastallerden dekantasyon yoluyla çıkarıldı ve kristaller tekrar tekrar kristalleşmesi için tekrar etanol içinde çözüldü. Ürün soluk beyaz kristaller olarak elde edildi. Verim: 9.1 g, (%93).

### 3.3.5. Azido uç-fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcının sentezi

Bromo uç-fonksiyonelleştirilmiş benzoin fotobaşlatıcı (BPI-Br) (2.5 g, 7.2 mmol) ve $NaN_3$ (0.94 g, 14.2 mmol) 15 ml kuru DMF içinde çözündürüldü. Reaksiyon karışımı 45 saat $N_2$ altında 50 ◦C'de karıştırıldı. Reaksiyon ilerlemesi TLC ile izlendi ve başlangıç maddesinin kaybolması üzerine reaksiyon durduruldu. Daha fazla $NaN_3$ ve NaBr oluşması için reaksiyon karışımı filtrelenerek süzüldü. Çözücü, basınç altında buharlaştırıldı ve kalıntı, diklorometan içerisinde çözündürüldü. Ve organik tabaka, susuz $Na_2SO_4$ ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü, evaporator de yoğunlaştırıldı ve ürün bir silikajel kolonuna konularak, $CH_2CI_2$ : Hekzan (3:1) kullanılarak saflaştırıldı. (Rf: 0.55). Verim : 1.9 g, (%86).

### 3.3.6. Teleklik yıldız tipi dört kollu poli (ε -kaprolakton) ile benzoin uç fonksiyonel grubu klik kimyası [$(PCL\text{-}BPI)_4$] sentezi

$(PCL\text{-}alkin)_4$ (509 mg,0.1 mmol), BPI-$N_3$ (186 mg, 0.6 mmol), CuBr (172 mg, 1.2 mmol) ve bipiridin (375 mg, 2.4 mmol) Schlenk şişesine konuldu. Reaktifler 30 dakika vakumla kurutulduktan sonra reaksiyon şişesi $N_2$ ile doldurulduğu. $N_2$ altında 20 ml kuru THF eklenmesi üzerine koyu kahverengi renkli heterojen bir karışım elde edildi. Reaksiyon karışımı donma-erime işlemi (4 kez) ile gazı alındı.

CuBr ve diğer çözünmez maddeleri fazla miktarda elde etmek için reaksiyon karışımı, inert atmosfer altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve yeşilimsi renk alan karışım, az miktarda THF ile seyreltildi. Toplanan süzüntü evaporator ile yoğunlaştırıldı ve daha sonra karışım soğuk metanol içine damla damla eklenmiştir. Bir gözenek -4 Gooch pota çökelti filtrelendikten sonra, $(PCL\text{-}BPI)_4$ beyaz bir polimer olarak elde edildi. Soğuk metanol ile yıkandı ve oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Verim:840 mg, (%98), $M_{n\ H\text{-}NMR}$ =8236, $M_{n\ exp}$ = 8700, $M_w/M_n$ =1.14

### 3.3.7.Fotoindüklenmiş polimerizasyon yoluyla $(AB)_4$ tip yıldız şekilli blok kopolimer [$(PCL\text{-}PCHO)_4$] sentezi

Fotoindüklenmiş serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon reaksiyonu, oda sıcaklığında yığın (hacim,kütle) halinde gerçekleştirilmiştir. $Ph_2I+\ PF_6-$ (onium tuzu) içeren bir pyrex tüpüne makrofotobaşlatıcı $(PCL\text{-}BPI)_4$, 1 ml damıtılmış siklohekzen oksit (CHO) monomeri eklendi. Reaksiyonun karışımı 5 dk boyunca $N_2$ gazı ile gazdan arındırıldıktan sonra tüp kapatıldı. Makrofotobaşlatıcı ve onyum tuzunun tamamen çözünmesi üzerine tüp, oda sıcaklığında 350 nm' de nominal ışık yayan 15 adet Philips 8W/08 lambaya sahip olan bir yuvarlak tip fotoreaktöre yerleştirildi. 45 dakika ışınlandıktan sonra, elde edilen viskoz çözelti yavaş yavaş soğuk metanol içinde çöktürülmüştür. Bir gözenek -4 Gooch potada toplanan çökelti, $(PCL\text{-}PCHO)_4$ $(AB)_4$ tipi yıldız blok kopolimerleri elde etmek için vakum altında kurutuldu. Dönüşüm gravimetrik olarak % 35 olarak belirlendi. $(PCL\text{-}BPI)_4$ olmayan bir kontrol deneyinde, aynı polimerizasyon koşulları altında ihmal edilebilir miktarda polimer elde edilmiştir.

## 3.4. Karakterizasyon

NMR ölçümleri, ortam sıcaklığında Agilent 400 MHz NMR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi ve MestReNova 12 yazılımı ile geliştirildi.

Fourier transform kızılötesi (FT-IR) analizleri için bir Perkin-Elmer Spektrumlu iki FT-IR spektrofotometre kullanıldı. Jel permeasyon kromatografisi, sayı ve ortalama moleküler ağırlıkların (Mn ve Mw) belirlenmesi için kullanılmıştır ve Viscotek GPCmax VE 2001 ile polimerlerin moleküler ağırlık dağılımları (Mw/Mn). Otomatik örnekleyici sistemi Viscotek VE 3580 kırılma indeksi (RI) detektörü ile donatılmıştır. Üç Viscotek GPC sütunu (T3000, LT4000L ve LT5000L), (7.8 mm iç çap, 300 mm uzunluk ) ve seri olarak bir Viscotek koruma kolonu (CLM3008, 4.6 mm iç çap, 10 mm uzunluk ) kullanıldı. Etkili moleküler ağırlık aralıkları sırasıyla 456-42800, 1050-107000 ve 10200-2890000. THF, minimum 35 ◦C'de /1.0 ml akış hızında bir elüent olarak kullanıldı.

Dedektör, dar moleküler ağırlık dağılımına sahip PS standartları ile kalibre edildi. Veriler Viscotek OmniSEC 4.7.0 yazılımı kullanılarak analiz edildi. Moleküler ağırlıklar polistiren standartlarının yardımıyla hesaplandı. $(PCL\text{-}OH)_4$, $(PCL\text{-}alkin)_4$ ve $(PCL\text{-}BPI)_4$' ün deneysel moleküler ağırlıkları (Mn exp), bir düzeltme katsayısı kullanılarak polistiren kalibrasyon eğrisi yardımıyla GPC' den hesaplanmıştır, Mn exp =0.56 x Mn GPC. (Save M, Schappacher M ve Soum A 2002.) UV-vis ve bir Perkin-Elmer model lambada 25 spektrofotometre ve bir Perkin-Elmer model LS 55 spektrometre üzerinde Floresan spektrumları sırasıyla kaydedildi.

# 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

## 4.1. $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$ sentezi

Kalay-2-etilheksanoat [$Sn(Oct)_2$]'ın hidroksil fonksiyonel başlatıcılarla birlikte ε-CL'nun ve laktitlerin halka açılma polimerizasyonu (ROP) için çok etkili bir katalizör olduğu bilinmektedir (Uyar ve ark., 2017). ε-CL'nin halka açılma polimerizasyonu, başlatıcı olarak pentaeritritol ve katalizör olarak Sn $(Oct)_2$ kullanılarak 110 °C'de inert atmosfer altında 60/1 ([ε-CL]/[pentaeritritol]) molar oranları alınarak gerçekleştirildi. Elde edilen yıldız tipi polimer, hidroksil uç grupları içeren dört PCL koluna sahiptir, $(PCL\text{-}OH)_4$ bu polimer daha sonra 4-pentinoik asit ile nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonuna sokularak klik reaksiyonu çiftlerinden $(PCL\text{-}alkin)_4$ elde edildi (Şekil 4.1). Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. $(PCL\text{-}OH)_4$[a], $(PCL\text{-}alkin)_4$[b] ve $(PCL\text{-}BPI)_4$[c]'ün reaksiyon koşulları ve sonuçları.

| No | Polimer | Sıcaklık ($^oC$) | Dönüşüm (%) | $M_{n\ teo}$ (g/mol) | $M_{n\ H\ NMR}$[d] (g/mol) | $M_{n.exp}$[e] (g/mol) | $M_w/M_n$[f] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $(PCL\text{-}OH)_4$ | 110 | 99 | 6985 | 6887 | 7000 | 1.19 |
| 2 | $(PCL\text{-}alkin)_4$ | ~25 | >98 | 7305 | 7346 | 7800 | 1.16 |
| 3 | $(PCL\text{-}BPI)_4$ | ~25 | >98 | 8543 | 8236 | 8700 | 1.14 |

[a] ε-CLnin halka açılma polimerizasyonu ile hazırlandı. [ε-CL $]^0$= 9.02 mol.$L^{-1}$ (bulk), [ε-CL]/[I] =60/1

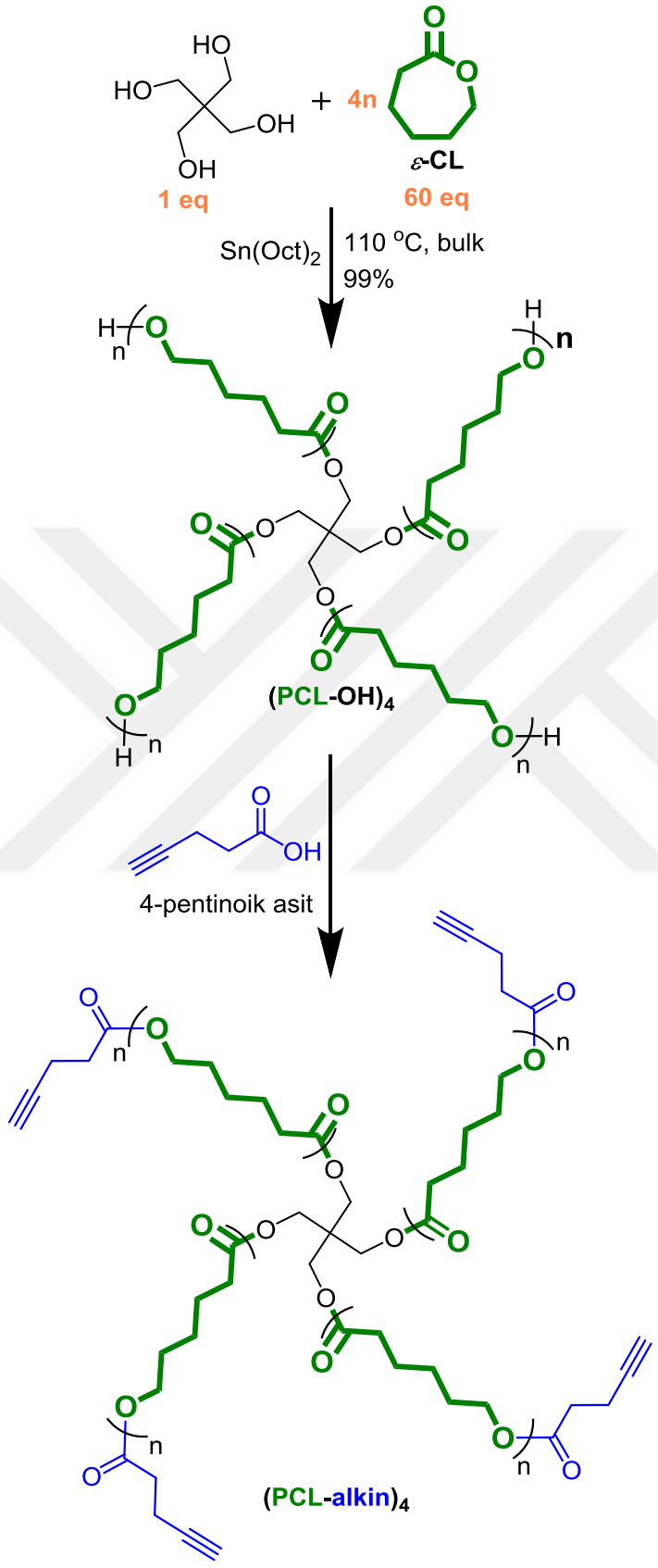
[b] $(PCL\text{-}OH)_4$ ve 4-pentinoik asit arasındaki reaksiyondan hazırlandı.

[c] $(PCL\text{-}alkin)_4$ ve BPI-alkin arasındaki klik reaksiyonu ile hazırlanmıştır.

[d] $^1H$ NMR ölçümleriyle belirlendi.

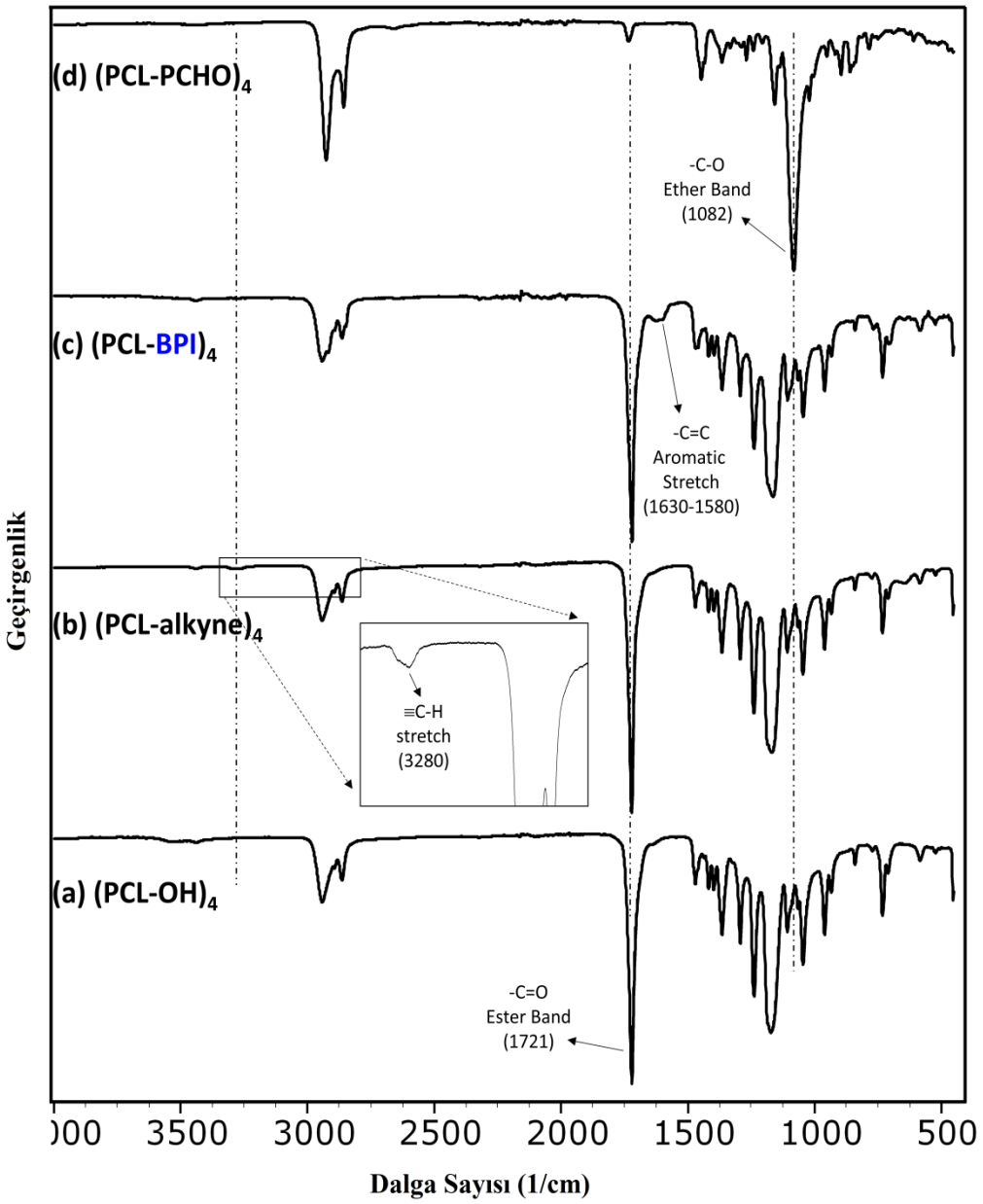
[e] Düzeltme katsayısı kullanılarak polistiren kalibrasyon eğrisi ile düzeltilmiş GPC değerleri, $M_{n\ exp}$=0.56 x $M_{n\ GPC}$ (Save ve ark., 2002).

[f] Polistiren standartlarla GPC analizi ile belirlendi.



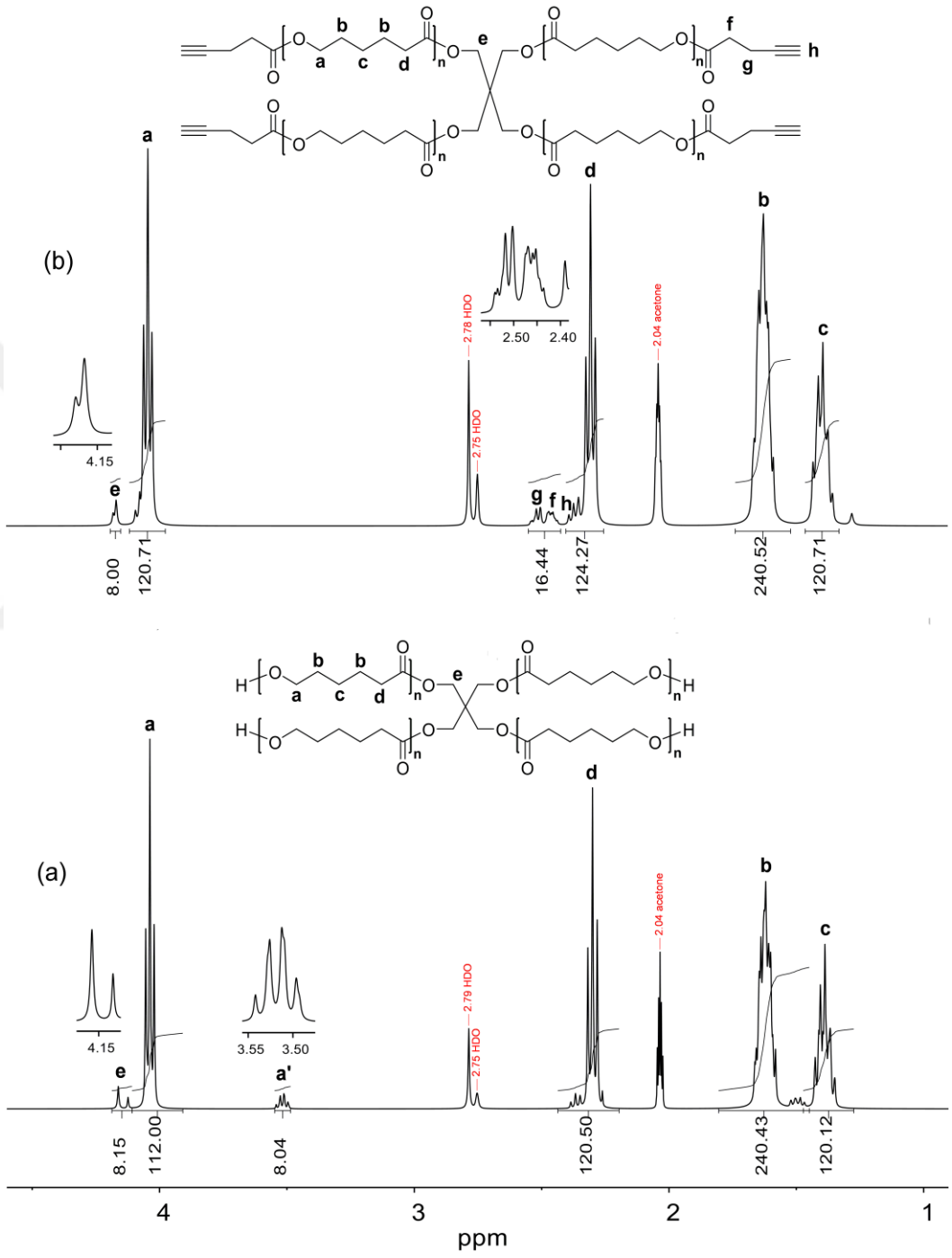

Şekil 4.1. $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$'ün sentezi

Sentezlenen polimerler, $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$, FT-IR, $^1H$ NMR ve GPC analizleri ile karakterize edildi. Şekil 4.2.(a) ve (b)'de gösterilen FT-IR spektrumlarında $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$ polimerlerinin karakteristik ester karbonil bandı 1721 $cm^{-1}$'de net bir şekilde görülmektedir. $(PCL\text{-}OH)_4$'ün 4-pentinoik asitle reaksiyonundan sonra, 3280 $cm^{-1}$'de ortaya çıkan yeni sinyal polimer zincir uçlarında alkin gruplarının varlığını açıkça göstermektedir.




Şekil 4.2. $(PCL\text{-}OH)_4$ (a), $(PCL\text{-}alkin)_4$ (b), $(PCL\text{-}BPI)_4$ (c) ve $(PCL\text{-}PCHO)_4$ (d)' nin FT-IR spektrumları

Elde edilen polimerlerin yapıları $^{1}$H NMR ölçümleriyle de karakterize edildi. Şekil 4.3 **e**lde edilen $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$ polimerlerinin $^{1}$H NMR spektrumlarını göstermektedir.




Şekil 4.3. Dötero asetonda $(PCL\text{-}OH)_4$ (a) ve $(PCL\text{-}alkin)_4$ (b)'nin $^{1}$H NMR spektrumları

Her iki polimer için de, PCL zincir sinyalleri 4.04 (proton a), 2.30 (proton d), 1.70- 1.55 (proton b) ve 1.39 (proton c) ppm'de rezonans olmaktadır. Ayrıca başlatıcı (pentaeritritol) kalıntısından gelen sinyaller de görülmektedir. Şekil 4.3(a)'da görüldüğü gibi, başlatıcı metilen protonlarına ait sinyaller (proton e) ve ω-zincir uçlu hidroksil gruplarına komşu metilen protonları (proton a′) sırasıyla 4.18-4.11 ve 3.52 ppm' de açıkça gözlenmiştir. e protonların a protonlarının integrasyonuna oranı, polimerleşmenin başlatıcının her bir hidroksil grubundan başladığını ve PCL'nin planlanan yapıda oluştuğunu doğrulamıştır. $^{1}$H-NMR ($M_{n\ H\text{-}NMR}$) ve GPC ($M_{n\ exp}$) ölçümlerinden tahmin edilen $(PCL\text{-}OH)_4$'ün sayı-ortalama molekül ağırlıkları, Çizelge 4.1'de gösterildiği gibi teorik ($M_{n\ teo}$) değeri ile tam bir uyum içerisindedir. Şekil 4.3(b) 'de gösterilen $(PCL\text{-}alkyne)_4$'ün $^{1}$H-NMR spektrumu, sadece PCL omurgasına ve merkezde yer alan başlatıcı kalıntısına ait sinyalleri (proton e) değil, aynı zamanda her bir zincir ucunda yer alan 4-pentinoik asit kalıntılarına ait sinyalleri de (protonlar f, g ve h) göstermektedir. Başlatıcı kalıntısına ait metilenprotonlarının (proton e) integrasyonunun alkin son gruplarına bitişik metilen protonlarının (proton f ve g) integrasyonuna oranı, istenen alkin uç fonksiyonlu gruplara sahip dört kollu PCL polimerinin başarılı bir şekilde hazırlandığını teyit etmiştir. PCL omurgasındaki tekrarlanan polimer birimlerindeki $-CH_2-$ protonlarının integral oranının terminal $-CH_2$-OH protonlarının (proton a′) veya başlatıcı kalıntısına ait metilen protonlarının (proton e) integrasyonlarına oranı, her bir polimer kolu için polimerizasyon derecesinin ($DP_n$) 15 olduğunu göstermiştir. $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$'ün $M_{n\ H\text{-}NMR}$ değerleri sırasıyla, aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanabilir:

$$M_{n\ H\text{-}NMR} = 4 \times (DP_n \times M_m) + M_U \quad (4.1)$$

$$M_{n\ H\text{-}NMR} = 4 \times (DP_n \times M_m + M_{alkin} - 18) + M_U \quad (4.2)$$

$$DP_n = I_{Poli}/I_U \quad (4.3)$$

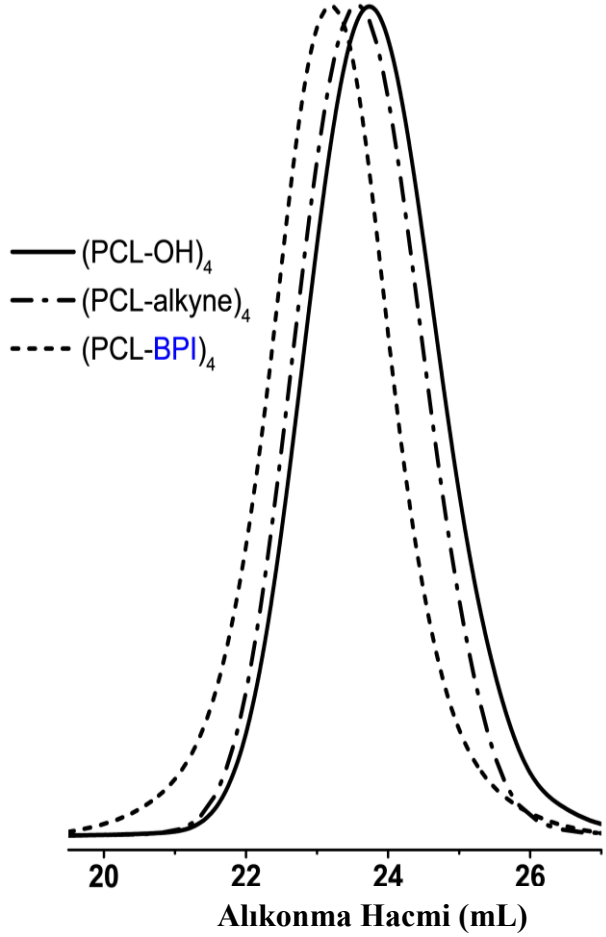
Burada $M_{n\ H\text{-}NMR}$, her bir polimer kolunun $^{1}$H-NMR ile hesaplanan molekül ağırlığıdır; $DP_n$, her polimer kolunun polimerizasyon derecesidir; $M_m$, $\varepsilon$-CL monomerin molekül ağırlığıdır, $M_U$, merkezi gruptaki başlatıcı biriminin molekül ağırlığıdır, $M_{alkin}$, PCL zincirlerinin terminal gruplarındaki pentinoik asit biriminin

molekül ağırlığıdır; 18, pentinoik asitin kondenzasyonu sonucu dehidrate olan $H_2O$ molekülünün molekül ağırlığını temsil eder; $I_{poli}$, PCL omurgasındaki $–CH_2–$ proton sinyallerinin integral değerlerini temsil eder; $I_U$, PCL kollarının merkezinde yer alan başlatıcı ünitesindeki $–CH_2–$ proton sinyallerinin integral değerlerini temsil eder.

$(PCL\text{-}OH)_4$'ün teorik molekül ağırlığı ($M_{n\ teo}$) aşağıdaki denklem (4.4) kullanılarak hesaplanmıştır:

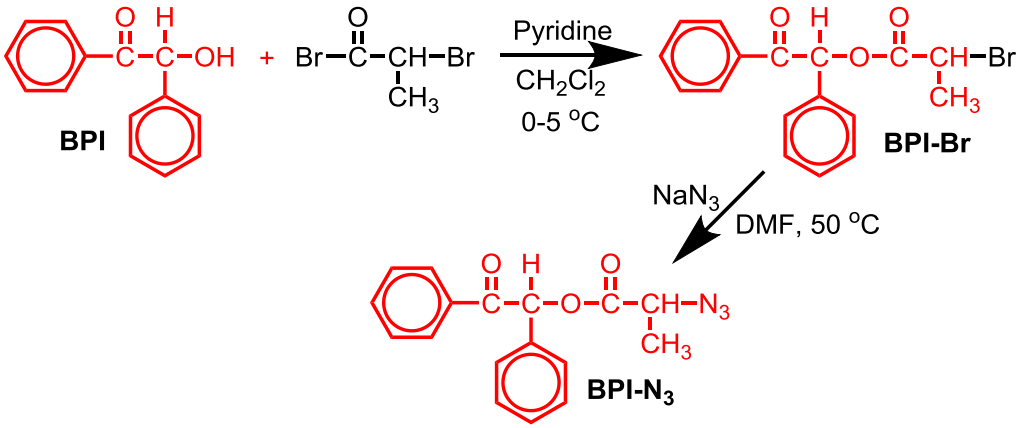
$$M_{n\ teo}=[M]_0 / [I]_0 \times M_m \times \text{Dönüşüm} + M_I \qquad (4.4)$$

Burada $[M]_0$ ve $[I]_0$, başlangıçtaki monomer (ε-CL) ve başlatıcı (pentaeritritol) molar konsantrasyonlarıdır; $M_m$ ve $M_I$, sırasıyla ε-CL ve pentaeritritol'ün molekül ağırlıklarıdır. $(PCL\text{-}OH)_4$'ün teorik molekül ağırlığına, dört alkin grubunun molekül ağırlığı olan 320.4'ün eklenmesiyle $(PCL\text{-}alkin)_4$'ün teorik molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Şekil 4.4'teki $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$'ün monomodal ve simetrik GPC eğrileri, ε-CL'un halka açılma polimerizasyonunun kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini ve $(PCL\text{-}OH)_4$'ün alkinlenme reaksiyonu sırasında herhangi bir yan reaksiyonun oluşmadığını göstermektedir. Ayrıca, molekül ağırlık dağılımları ($M_w/M_n$) düşüktür ve polimerlerin $M_{n\ teorik}$, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ ve $M_{n\ exp}$ değerleri birbiriyle uyumludur ve Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.




Şekil 4.4. $(PCL\text{-}OH)_4$, $(PCL\text{-}alkin)_4$ ve $(PCL\text{-}BPI)_4$'ün GPC izleri

## 4.2. $(PCL\text{-}BPI)_4$ Sentezi

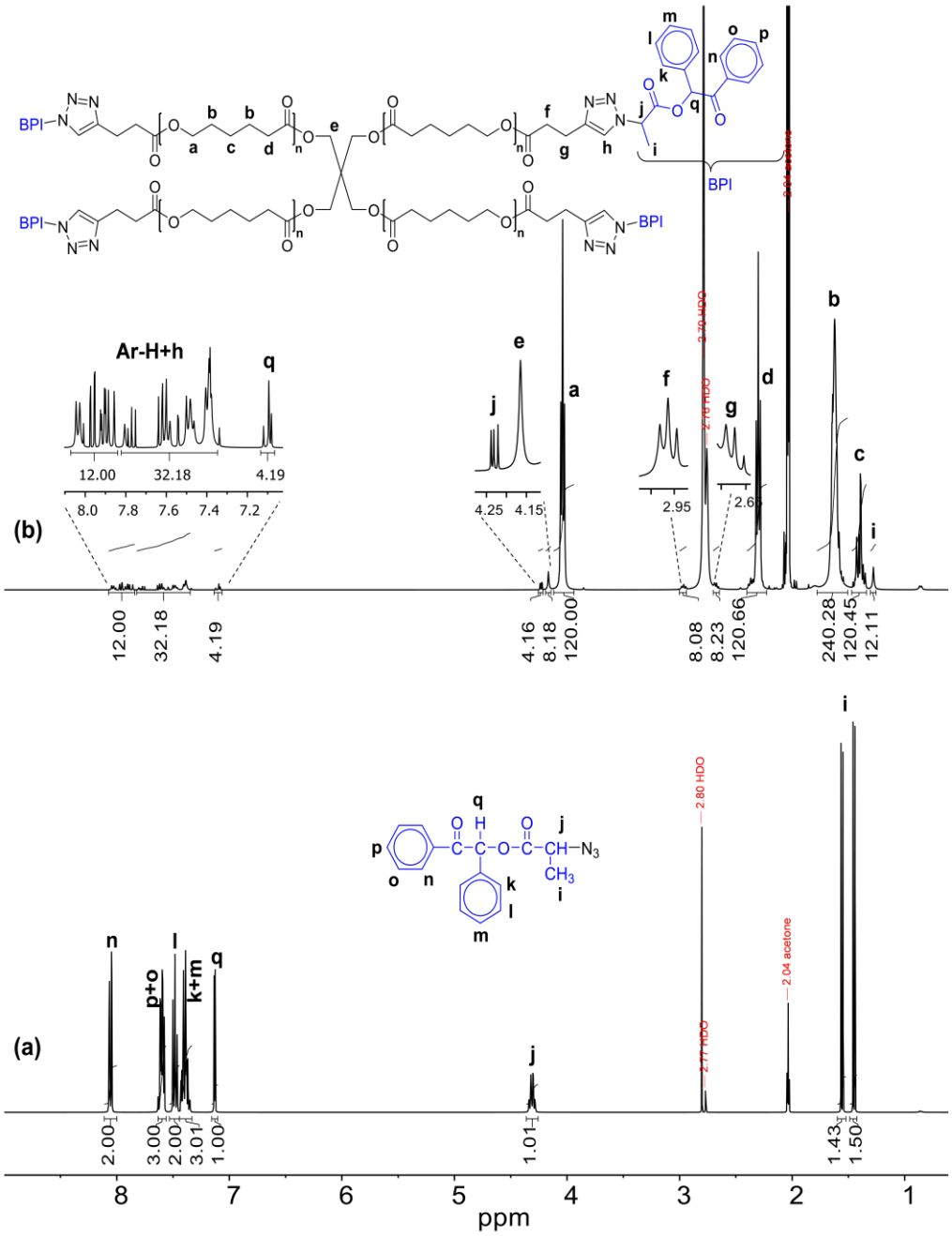



Şekil 4.5. Bromo ve azido uç fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcıların (BPI-Br ve BPI-$N_3$) sentezi.

Bromo ve azido uç fonksiyonelleştirilmiş benzoin fotobaşlatıcılar (BPI-Br ve BPI-$N_3$) deney bölümünde anlatıldığı gibi sentezlendi. Bu foto başlatıcıların sentezi için reaksiyon şeması, Şekil 4.5' de gösterilmiştir.

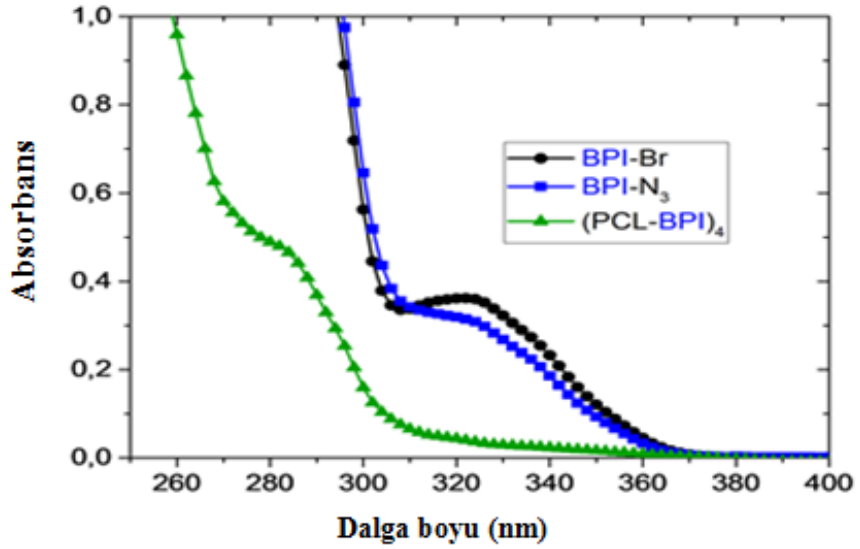
BPI-Br ve BPI-$N_3$ yapıları, $^1$H-NMR, FT-IR, UV-vis ve floresan ölçümleri ile karakterize edildi. BPI-Br'nin FT-IR spektrumu, 1696 $cm^{-1}$'de tipik benzoin C=O keto bandını ve 1739 $cm^{-1}$'de C=O ester bandını göstermektedir. 3370 $cm^{-1}$ ve 3405 $cm^{-1}$'deki benzoinin tipik çift -OH piki, OH grubunun esterleşmesi nedeniyle bu spektrumda kaybolmuştur.

BPI-$N_3$'ün FT-IR spektrumunda, 1694 ve 1743 $cm^{-1}$'de C=O keto ve ester bantları, 2100 $cm^{-1}$'de keskin bir azid ($\varepsilon$-$N_3$) bandı görülmektedir. BPI-$N_3$'ün $^1$H-NMR spektrumunda, fotobaşlatıcının fenil, metil ve metilen protonları için rezonans sinyalleri uygun pozisyonlarda gözlemlendi (Şekil 4.6(a). UV-vis ve floresan emisyon spektrumları (Şekil 4.7 ve 4.8), bromo ve azido uç fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcıların her ikisinin de benzoin kromoforunun karakteristik absorbans ve emisyon paternini koruduğunu göstermektedir.

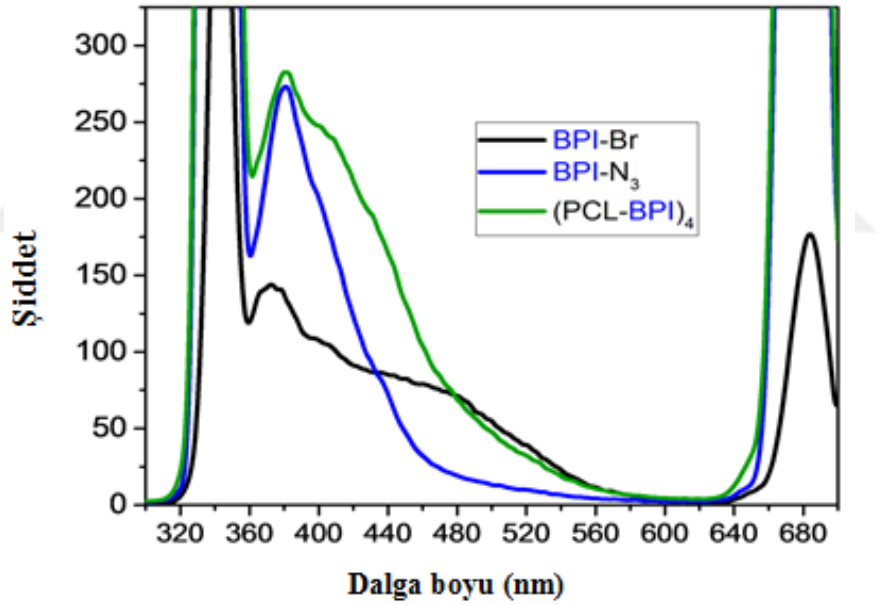



Şekil 4.6. Döteryumlanmış asetonda BPI-$N_3$ (a) ve $(PCL\text{-}BPI)_4$ (b)' nin $^1H$ NMR spektrumları

,

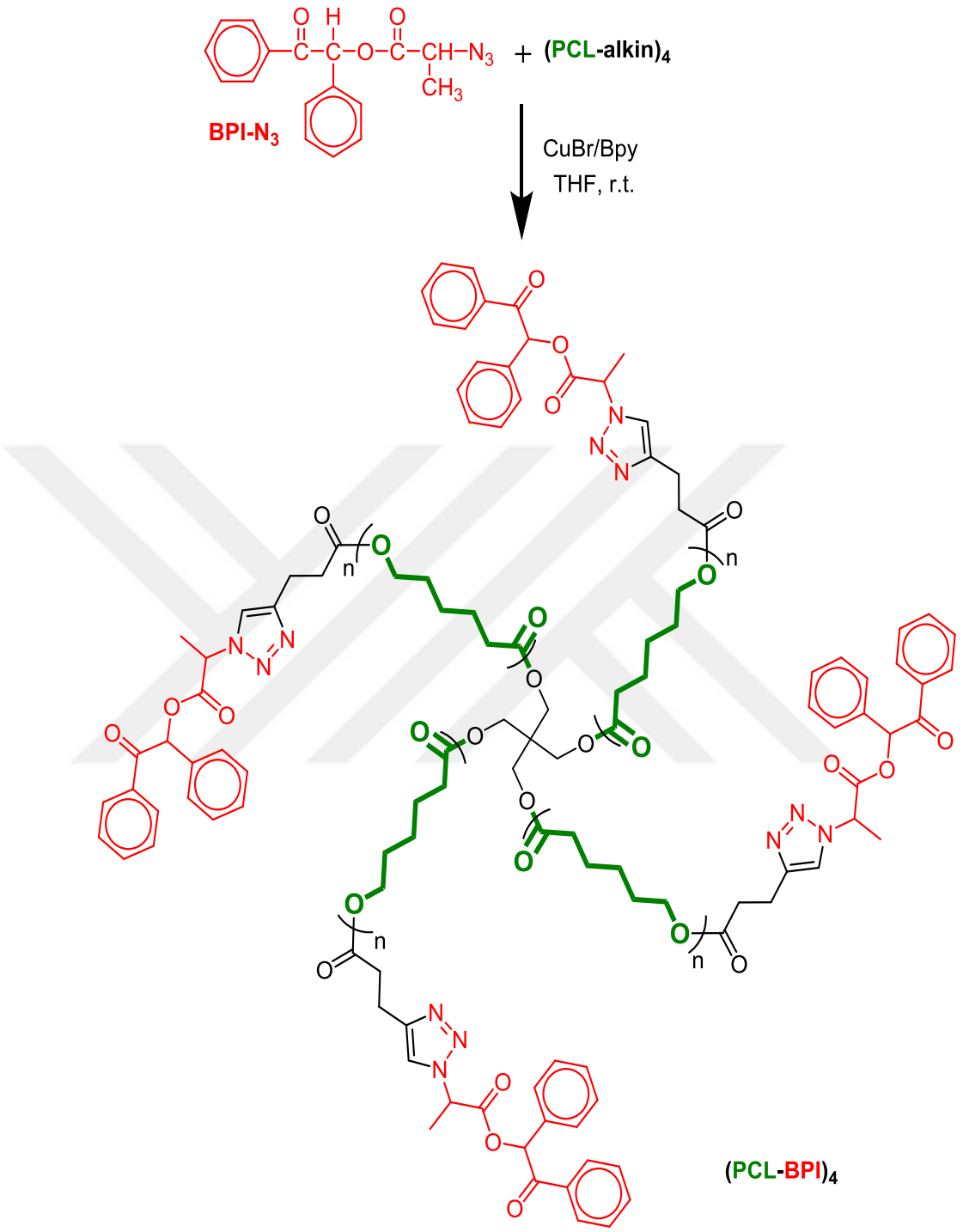



Şekil 4.7. $CH_2CI_2$ içinde BPI-Br (1.00 x $10^{-3}$ mol $L^{-1}$), BPI-$N_3$ (1.12 x $10^{-3}$ mol $L^{-1}$) ve (PCL-BPI)$_4$ (7.96 x $10^{-5}$) UV absorpsiyon spektrumları.




Şekil 4.8. $CH_2CI_2$ içinde (PCI-BPI)$_4$ (4.68 X $10^{-5}$ mol $L^{-1}$), BPI-Br (2.88 x $10^{-3}$ mol $L^{-1}$) ve BPI-$N_3$ (7.11 x $10^{-5}$ mol $L^{-1}$)'ın floresan spektrumları. Exc= 340 nm.

(PCL-BPI)$_4$ makrofotobaşlatıcının sentezi için "klik kimyası" olarak adlandırılan Cu(I)-katalizli azid/alkin halka eklemesi reaksiyonu uygulanmıştır. Oda sıcaklığında THF içinde katalizör sistemi olarak CuBr/2,2′-bipiridin kullanılarak BPI-$N_3$ ve (PCL-alkin)$_4$ arasındaki klik reaksiyonu benzoin uç fonksiyonları içeren yıldız tipinde dört kollu bir telekelik poli (ε-CL) makrofotobaşlatıcısı (PCL-BPI)$_4$ verdi (Şekil 4.9).




Şekil 4.9. Benzoin uç fonksiyonları içeren yıldız tipinde dört kollu telekelik poli(ε-CL) makrofotobaşlatıcısı $(PCL\text{-}BPI)_4$'ün Klik reaksiyonu ile sentezi

Sentezlenen $(PCL\text{-}BPI)_4$ makrofotobaşlatıcının yapısı FT-IR, $^1$H-NMR, GPC, UV-vis ve floresans analizleriyle karakterize edildi. Makrofotobaşlatıcının FT-IR spektrumunda 3280 $cm^{-1}$'deki ≡C-H gerilmesinden kaynaklanan absorpsiyon pikinin

kaybolması BPI-$N_3$'ün klik reaksiyonu qantitatif olarak bağlandığını desteklemektedir. Aynı zamanda, 1630-1580 $cm^{-1}$' deki yeni pik -C=C aromatik gerilmesine ait olup yapıdaki aromatik benzoin kısımlarının varlığını desteklemektedir. $(PCL\text{-}BPI)_4$ makrofotobaşlatıcısı'nın oluşumu Şekil 4.6 (b)'de gösterildiği gibi $^1H$ NMR ile de kanıtlanmıştır.

Bu spektrumda, sadece PCL omurgasının tekrarlayan birimlerinin karakteristik sinyalleri değil aynı zamanda, 8.08-7.33 ppm'de aromatik protonlara ve 7.12-7.07 ppm'de benzoin parçasının karakteristik metin protonuna (proton q) ait sinyaller de görülmektedir. $(PCL\text{-}BPI)_4$'ün $^1H$-NMR molekül ağırlığı ($M_{n\ H\text{-}NMR}$), benzoinin karakteristik metin sinyal (proton q) integralinin, tekrar eden PCL birimlerinin (proton a) karakteristik sinyalleri integrali ile aşağıdaki formüle (4.5 ve 4.6) göre kıyaslanması ile 8236 g/mol olarak hesaplandı.

$$M_{n\ H\ NMR} = 4 \times (DP_n \times M_m + 390.4) + M_U \quad (4.5)$$

$$DP_n = I_{Pol}/2I_{CH} \quad (4.6)$$

Burada, $M_{n\ H\text{-}NMR}$, $^1H$-NMR ile hesaplanan polimerin molekül ağırlığıdır; $DP_n$, polimerin polimerizasyon derecesidir; $M_m$, $\varepsilon$-CL monomerinin molekül ağırlığıdır; 390.4, her bir PCL kolunun uç grubunun molekül ağırlığını temsil eder; $M_U$, polimerin merkezindeki başlatıcı biriminin molekül ağırlığıdır; $I_{pol}$, PCL omurgasındaki $-CH_2-$ protonlarının integral değerlerini temsil eder; $I_{CH}$, benzoin biriminin metin protonunun integral değerini temsil eder. Şekil 4.4'te sunulan $(PCL\text{-}BPI)_4$ makrofotobaşlatıcının GPC eğrisi hala simetrik ve monomodaldır. Bu da klik reaksiyonu sırasında herhangi bir yan reaksiyon oluşmadığını göstermektedir. Ayrıca, molekül ağırlık dağılımı ($M_w/M_n$) oldukça düşük olup $M_{n\ teo}$, $M_{n\ exp}$ ve $M_{n\ H\text{-}NMR}$ değerleri birbirleriyle iyi bir uyum içindedir. Bu da reaksiyonunun tamamlandığını ve sentezlenen makrofotobaşlatıcı'nın iyi tanımlanmış bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Klik reaksiyonunun tamamlanması ve fotobaşlatıcı grupların (BPI) her bir PCL segmentinin uç zincirine bağlanması, UV-vis ve Floresans analizleri ile daha da kanıtlanmıştır. UV-vis ölçümlerinde (Şekil 4.7), BPI-Br, BPI-$N_3$ ve $(PCL\text{-}BPI)_4$

absorpsiyon eğilimleri oldukça benzer olup 300-400 nm arasında spesifik benzoil kromofor soğurmasını göstermektedirler. Dolayısıyla, bu tür yıldız tipi makrofotobaşlatıcılar, bu bölgede kuvvetli bir soğurma yapmayan formülasyonlarda kullanılmaya uygundur.

Şekil 4.8'de gösterilen BPI-Br, BPI-$N_3$ ve (PCL-BPI)$_4$' ün floresan emisyon spektrumlarından, her spektrumun fenil keton kromoforunun titreşimsel yapılarını gösterdiği görülmektedir. Tüm bu spektroskopik incelemeler, uygulanan reaksiyon koşulları altında başarılı bir klik halkalaşmasına ve benzoin uç fonksiyonel grupları içeren telekelik yıldız tipi makrofotobaşlatıcı, (PCL-BPI)$_4$, oluşumuna işaret etmektedir.

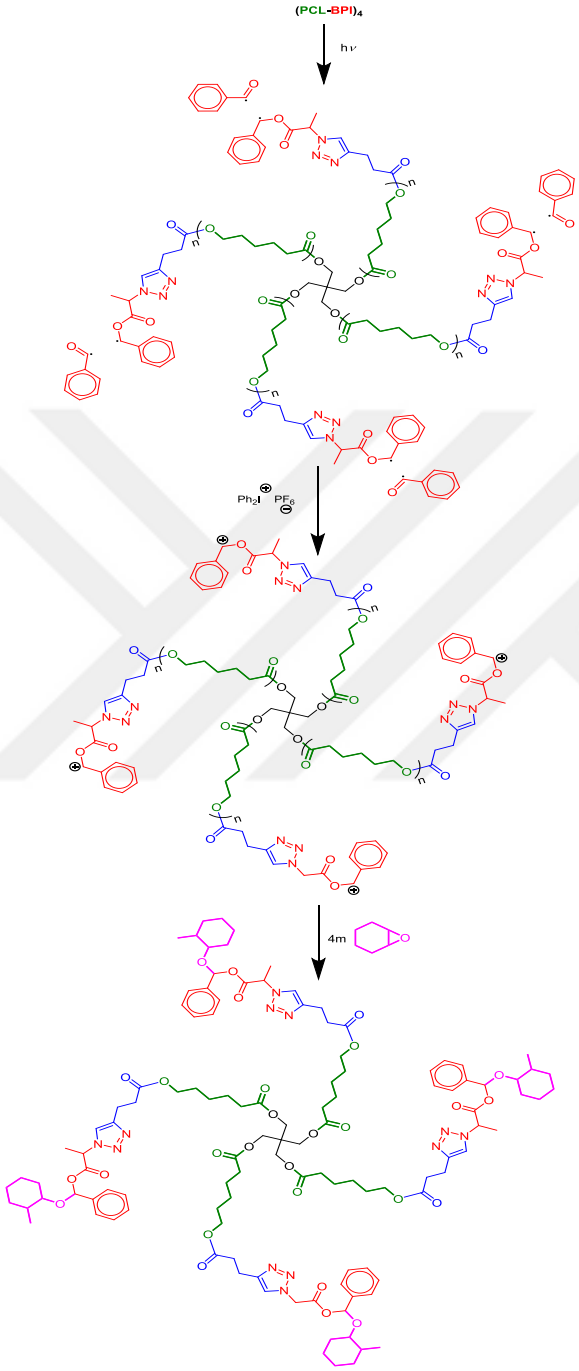
### 4.3. (AB)$_4$- Tipi Yıldız Blok Kopolimerin Sentezi

Sentezlenen teleklik yıldız tipi makrofotobaşlatıcı, (PCL-BPI)$_4$, bir (AB)$_4$-tipi yıldız blok kopolimerinin sentezlenmesi için, sikloheksen oksidin (CHO, monomer) serbest radikal destekli katyonik fotopolimerizasyonunda başlatıcısı olarak kullanıldı. Bu tip polimerizasyon, uygun serbest radikal kaynakları kullanarak katyonik polimerizasyonu başlatmak için tercih edilen bir yöntemdir. Ayrıca, bu fotopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi, klik reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin bir başka kanıtıdır. Çünkü serbest radikal destekli katyonik fotopolimerizasyon, sadece birer serbest radikal kaynağı olan benzoin uç grupları varlığında gerçekleşebilir. Bu çalışmada, yükseltgeme ajanı olarak bir iyodonyum tuzu, monomer olarak CHO ve bir radikal kaynağı olarak (PCL-BPI)$_4$ kullanılmıştır.

Bu işlemin başlangıç adımı, Şekil 4.10'da gösterildiği gibi radikaliktir. (PCL-BPI)$_4$'ün ışınlanması üzerine, PCL bölümlerine bağlı olan benzoin kısımları $\alpha$-parçalanarak benzoil radikali ve polimere bağlı alkoksibenzil radikalini oluşturur.

Daha sonra güçlü bir elektron donörü olan ve PCL'ye bağlı bu alkoksibenzil radikali difeniliodonyum ($Ph_2I^+$) tuzu ile yükseltgenerek ilgili karbokatyonu oluşturur. Bu karbokatyonlar monomer ile reaksiyona girerek A blokları olarak

PCL'den ve B blokları olarak PCHO'dan oluşan $(AB)_4$-tipi yıldız blok kopolimerini meydana getirirler.

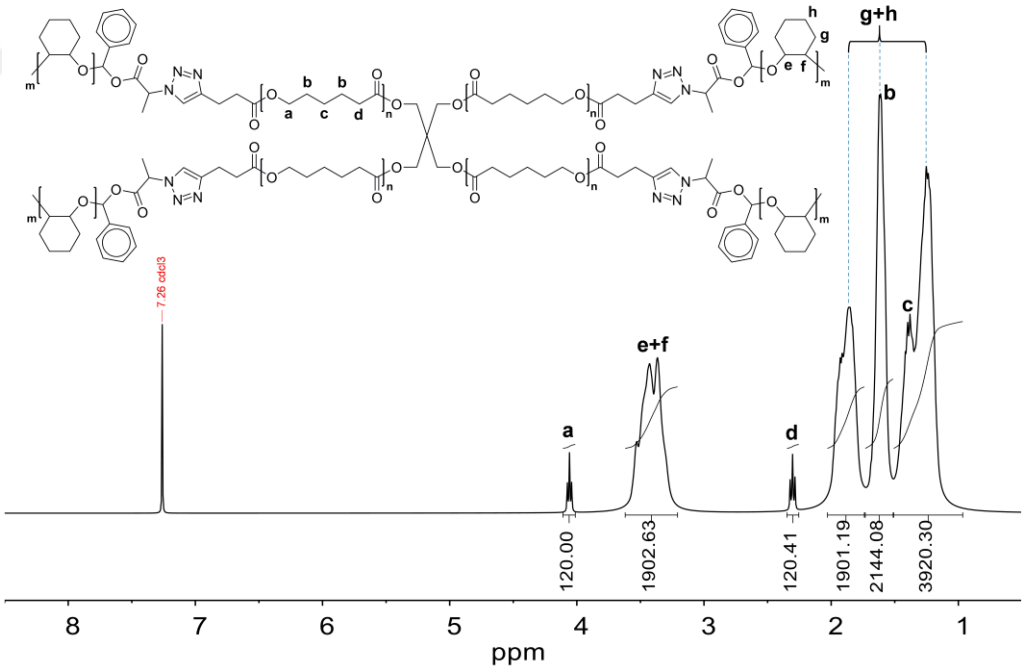



Şekil 4.10. Serbest radikal destekli katyonik fotopolimerizasyon ile bir $(AB)_4$-tipi yıldız kopolimeri $(PCL\text{-}PCHO)_4$'ün sentezi

Şekil 7' de $(PCL\text{-}PCHO)_4$ yıldız tipi blok kopolimerin $^1$H-NMR spektrumu görülmektedir. 3.65-3.20 ppm'deki karakteristik pik PCHO bloklarının -OCH grup

protonlarına (e ve f protonları) atanmıştır. PCL ve PCHO bloklarının diğer ana ve tekrar eden proton pikleri uygun şekilde atanmıştır. Bu $(PCL\text{-}PCHO)_4$ yıldız tipi blok kopolimerin başarılı sentezini gösterir. PCL omurgasındaki $–CH_2–$ protonlarının (a veya d protonu) integrasyon değerinin, PCHO omurgasındaki –OCHCHO– protonlarının (e+f protonları) integrasyon değerleri ile kıyaslanması sonucu her PCHO bloğu için polimerizasyon derecesi ($DP_n$) 238 olarak bulunmuştur.

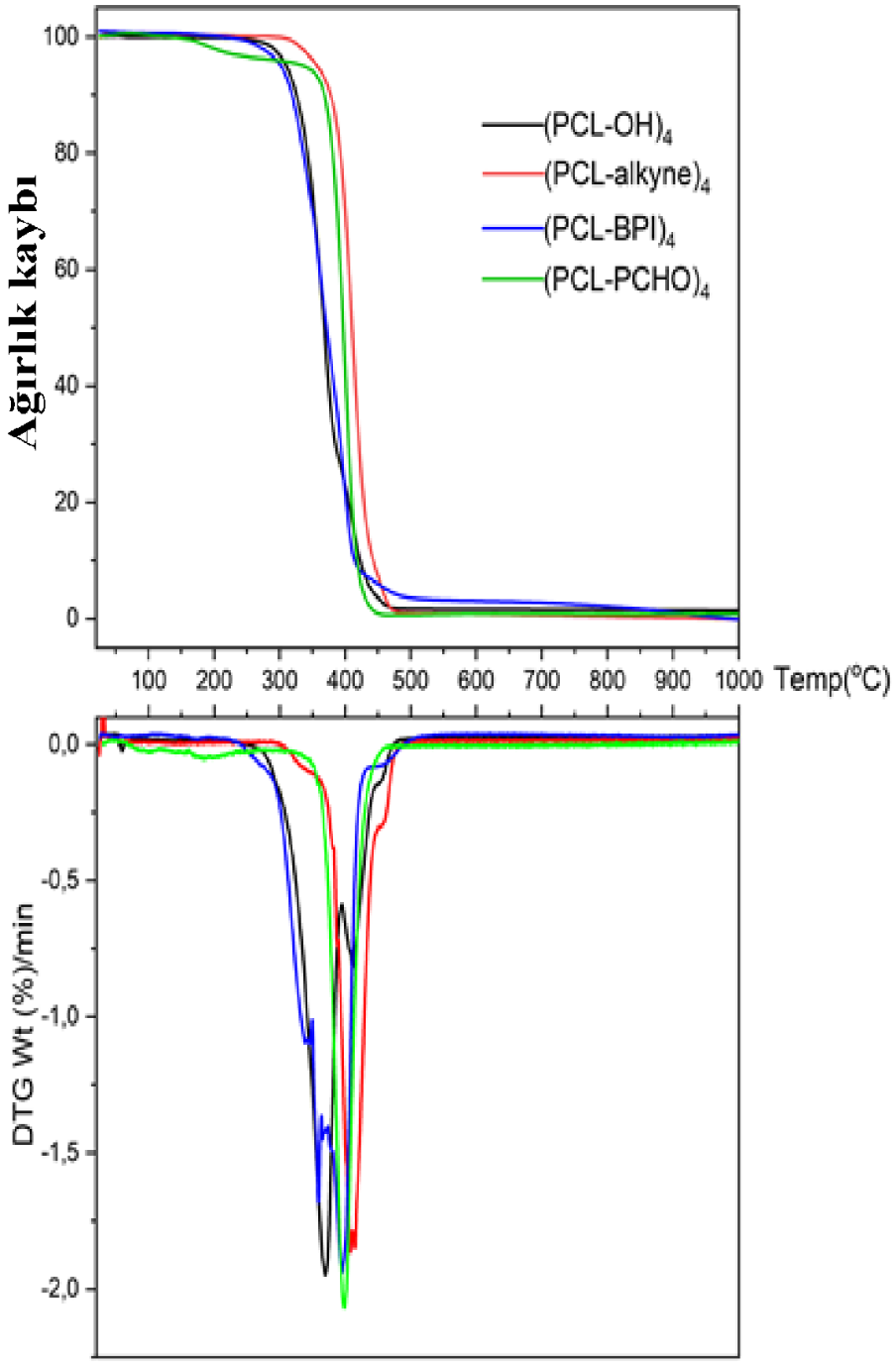
FT-IR ölçümleri de başarılı bir fotokaynaklı serbest radikal destekli katyonik polimerizasyonunu gerçekleşerek $(PCL\text{-}PCHO)_4$'ün sentezlendiğin desteklemektedir. Yıldız blok kopolimerin FT-IR spektrumu (Şekil 4.2 (d) hem PCHO hem de PCL bloklarının karakteristik absorpsiyon bantlarını göstermektedir. Beklendiği gibi, daha yüksek sayıda birimden oluşan CHO bloğundan kaynaklanan 1082 $cm^{-1}$'deki eterik bant yanında daha az birimden meydana gelen PCL bloğunun 1721 $cm^{-1}$'deki karakteristik ester karbonil piki ufacık kalmıştır.




Şekil 4.11. $(PCL\text{-}PCHO)_4$ yıldız tipi kopolimerin $CDCl_3$ içindeki $^1H$ NMR spektrumu

## 4.4. Polimerlerin Termal Analizleri

Şekil 4.11 $(PCL\text{-}OH)_4$, $(PCL\text{-}alkin)_4$, $(PCL\text{-}PI)_4$ ve $(PCL\text{-}PCHO)_4$'ün 30-1000 °C sıcaklık aralığındaki TG/DTG termogramlarını göstermektedir. Polimerlerin on-set bozunma sıcaklıkları sırasıyla 325 °C, 375 °C, 317 °C ve 370 °C'de gerçekleşmektedir. Çizelge 4.2'de, DTA verilerinden elde edilen erime noktası sıcaklıkları ($T_m$) ve camsı geçiş sıcaklıkları ($T_g$) ile birlikte şekil 4.12'deki TGA eğrilerinden elde edilen on-set bozunma sıcaklıkları ($T_o$), kararlı sıcaklıklar ($T_s$) ve end-set sıcaklıkları ($T_e$) verilmektedir. Kararlı sıcaklık, %50 kütle kaybının oluştuğu ve termal olarak kararlı sıcaklık olarak kabul edilen sıcaklıktır (Mina ve ark., 2009).



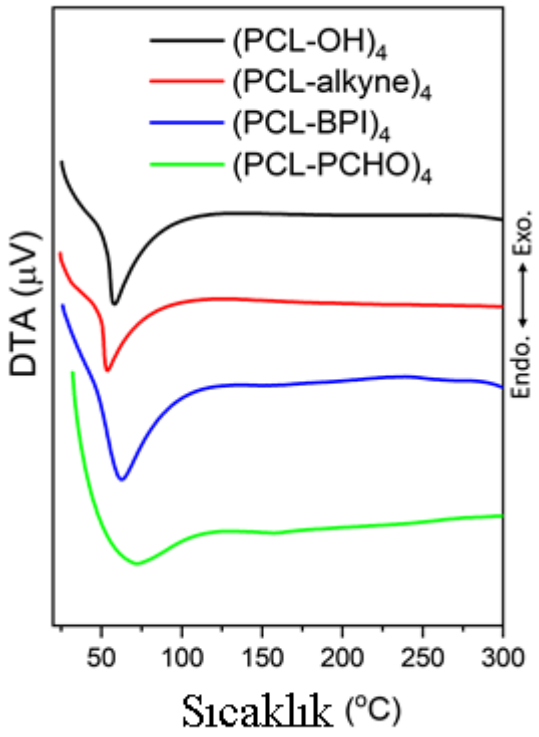

Şekil.4.12. Sentezlenen polimerlerin TG ve DTG termogramları

Çizelge 4.2. DTA verilerinden elde edilen $T_m$ ve $T_g$ değerleri ile TGA verilerinden elde edilen $T_o$, $T_s$ ve $T_e$ değerleri

| **Polimerler** | $T_m$ **(°C)** | $T_g$ **(°C)** | $T_o$ **(°C)** | $T_s$ **(°C)** | $T_e$ **(°C)** |
|---|---|---|---|---|---|
| $(PCL\text{-}OH)_4$ | 58.28 | - | 325 | 368 | 435 |
| $(PCL\text{-}alkin)_4$ | 53.85 | - | 375 | 411 | 445 |
| $(PCL\text{-}PI)_4$ | 62.35 | - | 317 | 372 | 418 |
| $(PCL\text{-}PCHO)_4$ | - | 71.83 | 370 | 397 | 422 |

Çizelge 4.2'deki kararlı sıcaklık ($T_s$) değerlerinden görüldüğü üzere $(PCL\text{-}alkin)_4$ termal olarak en kararlı polimerdir ve bunu $(PCL\text{-}PCHO)_4$ kopolimeri takip etmektedir. $(PCL\text{-}PCHO)_4$ kopolimerinin termal kararlılığı, nispeten kararlı PCHO bloklarının etkisi ile açıklanabilir. Poliesterlere poli (sikloheksen oksit) bloğun eklenmesiyle termal stabilitenin arttırılması, daha önce sıkça karşılaştığımız bilinen bir olgudur (Uyar ve ark., 2017; Uyar ve ark., 2018). Bununla birlikte, alkin gruplarının poliesterlerin termal stabilitesine katkısı poli (sikloheksen oksit) bloklarından daha büyük olduğu görülmektedir.

Daha önce başka bir çalışmada terminal alkin uç grupları taşıyan bir yıldız şekilli poli (L-laktid) (PLLA) için benzer sonuçlar gözlemledik (Uyar ve Kaya, 2018) ve alkin gruplarının, yıldız şekilli PLLA'nın termal stabilitesini de önemli ölçüde arttırdığını bulduk. Bu çok büyük ihtimalle, polimerlerin uç kısımlarındaki alkin gruplarının yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlanma reaksiyonlarını başlatabilmesinden kaynaklanmaktadır (Baughman ve Yee, 1978; Neenan ve ark., 1988; Rutherford ve Stille, 1988). Polimerlerin yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlanması, kömür oluşumunu tetikler ve böylece termal stabilitelerini arttırır (Morgan ve Tour, 1998). Sonuç olarak, polimerin yüzeyinde oluşan kömür, ısının polimerin iç kısmına ulaşmasını engeller. Bu şekilde, terminal alkin grupları polimerlerin termal stabilitesini arttırırlar (Bertini ve ark., 2003).




Şekil 4.13. Sentezlenen polimerlerin DTA profilleri

Şekil 4.12'deki polimerlerin DTG eğrilerine bakıldığında, $(PCL\text{-}PCHO)_4$ blok kopolimeri bir adımlı bozunma mekanizması gösterirken, $(PCL\text{-}OH)_4$ ve $(PCL\text{-}alkin)_4$ homopolimerleri üç aşamalı ve yıldız telekelik poli(ε-kaprolakton) makrofototobaşlatıcı $(PCL\text{-}PI)_4$ ise dört aşamalı bozunma mekanizmaları sergilemektedirler.

Polimerlerin diferansiyel termal analiz (DTA) termogramları, Şekil 4.13'de sunulmuştur. $(PCL\text{-}OH)_4$, $(PCL\text{-}alkin)_4$ ve $(PCL\text{-}PI)_4$ homopolimerleri sırasıyla 58.28 °C, 53.85 °C ve 62.35 °C'de PCL kristal fazının erime noktalarına karşılık gelen bir tane keskin endotermik pik gösterirken, $(PCL\text{-}PCHO)_4$ kopolimeri 71.83 °C'de geniş bir endotermik pik sergilemiştir. Normalde, birisi yarı kristalin PCL bloklarının erime noktası ($T_m$) ve diğeri amorf PCHO bloklarının camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$) olmak üzere, $(PCL\text{-}PCHO)_4$'ün 2 tane keskin endotermik pik vermesi beklenir.

Kopolimerin molekül ağırlığına ve grupların yapılarına bağlı olarak, genelde, PCL bloklarının erime noktası 55 °C ile 67 °C arasında PCHO bloklarının cam geçiş sıcaklığı ise 68 °C ile 73 °C arasında ortaya çıkmaktadır (Uyar ve ark., 2017; Uyar ve ark., 2017; Uyar ve ark., 2018). Bu çalışmada iki keskin pikden ziyade bir tane geniş pik görülmesi büyük olasılıkla bu iki pikin üst üste örtüşmesinden kaynaklanmaktadır. Kopolimerin PCL ve PCHO blokları, birbirine çok yakın polimerizasyon ($DP_n$) değerlerine sahipse, her iki pik de kolayca ayrı ayrı tespit edilebilir.

Bununla birlikte, iki blok arasındaki polimerizasyon derecesi farkı yeterince büyük olduğunda, birbirlerine çok yakın olmalarından dolayı bu piklerden küçük polimer bloğuna ait olan diğer büyük polimer bloğuna ait pik tarafından örtülerek görünmesi engellenebilir. GPC ve NMR analizlerinden her bir koldaki PCL ve PCHO blokları için $DP_n$ değerleri sırasıyla 15 ve 238 olarak bulundu. Makul bir şekilde, daha kısa PCL zincirinin erime noktasına ($T_m$) ait pik büyük olasılıkla çok daha uzun PCHO zincirinin camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$) piki tarafından örtülmüştür.

# 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Halka açılma polimerleşmesi ve klik kimyasını birleştirerek, dört kollu yıldız tipi bir telekelik poli ($\varepsilon$-kaprolakton) (PCL) makrofotobaşlatıcısı sentezledik. Makrofotobaşlatıcının FT-IR, $^{1}$H-NMR, UV-Vis ve floresan spektroskopileri ve GPC ile karakterizasyonu, PCL'nin tüm kollarının tamamen fonksiyonlaştırıldığını olduğunu göstermiştir. Bu tür iyi tanuımlanmış ve dar bir dağılıma sahip makrofotobaşlatıcı, sikloheksen oksit (CHO) gibi katyonik olarak polimerize olabilen monomerlerin fotoindüklenmiş serbest radikal destekli katyonik polimerizasyonunda kullanılabilir. Bu yol kullanılarak, farklı yapıya ve polimerizasyon mekanizmasına sahip farklı monomerlerden yıldız tipi blok kopolimerler hazırlanabilir.

Sentezlenen polimerlerin termal davranış çalışmaları, PCL'ye terminal alkin kısımlarının eklenmesinin PCL'ye PCHO bloklarının eklenmesinden daha fazla PCL'nin termal stabilitesini arttırdığını göstermiştir. Bu çok büyük olasılıkla alkin gruplarının yüksek sıcaklıklarda başlattığı çapraz bağlanma reaksiyonları nedeniyle oluşan kömür tabakasının polimerin yüzeyini kaplayarak sıcaklığın polimerin içerisine ulaşmasını engellemesinden kaynaklanmaktadır.

**KAYNAKLAR**


AKEROYD, N. and KLUMPERMAN, B., 2011. The Combination of Living Radical Polymerization and Click Chemistry forthe Synthesis of Advanced Macromolecular Architectures, 47(6): 1207-1231.

CORRALES, T., CATALINA, F., PEINADO, C. and ALLEN, N., 2003. Free Radical Macrophotoinitiators: an Overview on Recent Advances. J Photochem Photobiola Chem, 159(2): 103-114.

DEGIRMENCI, M. and GENLI, N., 2009. Synthesis of Well-Defined Telechelic Macrophotoinitiator of Polystyreneby Combination of ATRP and Click Chemistry Macromol. Chem. Phys, 210:1617-1623.

DEGIRMENCI, M., BENEK, N. and DURGUN, M., 2017. Synthesis of Benzoin End-chain Functional Macrophotoinitiator of Poly(D, L-lactide) Homopolymerand Poly (ε-caprolactone) -Poly (D, L-lactide) Diblock Copolymerby ROP and Their Use in Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Copolymerization. Polym Bull, 74(1): 167-181.

DEGIRMENCI, M., BESLI, P.A. and GENLI, N., 2014. Synthesis of a Well-Defined End-Chain Macrophotoinitiator of Poly (ε-caprolactone) by Combination of Ring-opening Polymerization and Click Chemistry. J Polym Res, 21(9): 540.

DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., HIZAL, G. and YAGCI, Y., 2002. Synthesis, Characterization and Application of Polymeric Photoinitiators Preparedby Atom Transfer Radical Polymerization and Ring-opening Polymerization. Polymer Preprints (USA), 43(2): 22-23.

DEGIRMENCI, M., HIZAL, G. and YAGCI, Y., 2002. Synthesis and Characterization of Macrophoto initiators of Poly (ε-caprolactone) and Their Use in Block Copolymerization. Macromolecules, 35(22): 8265-8270.

DURMAZ, Y. Y., TASDELEN, M. A., AYDOGAN, B., KAHVECI, M. U, and YAGCI, Y., 2009. Light Induced Processes for the Synthesis of Polymers with Complex Structures, in New Smart Materialsvia Metal Mediated Macromolecular Engineering, ed by Khosravi E, Yagci Y, and Savelyev Y. Springer, 329-341.

EREN, O., GORUR, M., KESKIN, B. and YILMAZ, F., 2013. Synthesis and Characterization of Ferrocene end-capped Poly(ε-caprolactone)s by a Combination of Ring-opening Polymerization and Click Chemistry Techniques. React Funct Polym, 73(1): 244-253.

FONTANILLE, M. and PERGAMON, P., 1989. PLC, Comprehensive Polymer Science, the Synthesis, Characterization, Reactionsand Applications of Polymers, 3: 425-432.

GİLLİES, E.R., and FRÉCHET, J. M. J., 2005. PH-Responsive Copolymer Assamblies for Controlled Release of Doxorubicin. Bioconjugate Chem, 16: 361-368.

GOLAS, P. L. and MATYJASZEWSKI, K., 2007. Click Chemistry and ATRP: a Beneficial Unionfor the Preparation of Functional Materials. QSAR Comb Sci, 26(11–12): 1116-1134.

HAWKER, C.J., BOSMAN, A.W. and HARTH, E., 2000. New Polymer Synthesisby Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. Chem Rev, 101(12): 36-61.

JAKUBOWSKI, W. and MATYJASZEWSKI, K., 2006. New Segmented Copolymersby Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Ring Opening Polymerization. Macromol Symp, 240: 213–223.

KENNEDY, J. P. and IVÁN, B., 1992. Designed Polymersby Carbocationic Macromolecular Engineering: Theoryand Practice. Hanser-Gardner Publications, Munich - New York, 281s.

LIU, J. X., YUAN, C., SU, Z., XU, T. T., WEİ, L. H. and MA, Z., 2013. Three-arm Star Block Copolymers of ε-caprolactone and Acrylic Acid: Synthesis and Micellization Behavior. J Polym Sci Part A Polym Chem, 51(9): 1969–1975.

MATYJASZEWSKI, K. and XIA. J.H., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. Chem, Rev, 101(9): 29-21.

MATYJASZEWSKI, K., 1998. Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series), 685, American Chemical Society, Washington D.C, 31 (16):5559–5562

MINA, M. F., SEEMA, S., MATIN, R., RAHAMAN, M. J., SARKER, R. B. and GAFUR, M.A., BHUIYAN, M. A .H., 2009. Improved Performance of Isotactic Polypropylene/Titanium Dioxide Composites: Effect of Processing Conditions and Filler Content. Polym Degrad Stab, 94(2): 183-188.

SAITO, T., AİZAWA, Y., TAJIMA, K., ISONO, T. and SATOH, T., 2015. Organophosphate-catalyzed Bulk Ring-opening Polymerization as an Environmentally Benign Route Leading to Block Copolyesters, End-functionalized Polyesters, and Polyester-based Polyurethane. Polym Chem, 6(24): 4374-4384.

SAVE, M., SCHAPPACHER, M. and SOUM, A., 2002. Controlled Ring-opening Polymerization of Lactonesand Lactides Initiated by Lanthanum Isopropoxide, 1. General Aspects and Kinetics. Macromol Chem Phys, 203(5–6): 889-899.

SHOTARO, I., RAITA, G., TAKASHI, I., SAEJO, S. and AKIRA, H., 2013. Macromolecules Successive Synthesis of Miktoarm Star Polymers Having up to Seven Armsby a New Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization Using a Trifunctional Lithium Reagent, 46(3): 819-827.

SIVARAM, S. and CHOWDHURY, S. R., 2017. Synthesis of Functional Polymers of Polar and Nonpolar Monomers by Livingand/or Controlled Polymerization, in Functional Polymers. Apple Academic Press, 29-82.

SUMERLIN, B. S. and VOGT, A. P., 2009. Macromolecular Engineering Through Click Chemistry and Other Efficient Transformations. Macromolecules, 43(1): 1–13.

TASDELEN, M. A., KAHVECI, M. U. and YAGCI, Y., 2011. Telechelic Polymers by Living and Controlled/living Polymerization Methods. Prog Polym Sci, 36(4): 455-567.

UYAR, Z. and KAYA, E., 2018. Synthesis of an (AB)4-type Star Block Copolymer of L-lactide and Cyclohexene Oxide from a Tetra-Arm Telechelic Macrophotoinitiator. Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, 5(3): 1105-1118.

UYAR, Z., DEGIRMENCI, M., GENLI, N. and YILMAZ, A., 2017. Synthesis of Well Defined Bisbenzoinend-functionalized Poly (ε-caprolactone) Macrophotoinitiator by Combination of ROP and Click Chemistry and Itsuse in the Synthesis of Star Copolymers by Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Polymerization. Des Monomers Poly, 20(1): 42-53.

UYAR, Z., DURGUN, M., YAVUZ, M. S., ABACI, M. B., ARSLAN, U. and DEGIRMENCI, M., 2017. Two-arm PCL and PLLA Macrophotoinitiators with Benzoinend-functional Groups by Combination of ROP and Click Chemistry and their Use in the Synthesis of A2B2 Type Miktoarm Star Copolymers. Polymer, 123:153-168.

VERONESE, F. M., SCHİAVON, O., PASUT, G., MENDİCHİ, R., ANDERSSON, L., TSİRK, A., FORD, J., WU, G., KNELLER, S., DAVİES, J. and DUNCAN, R., 2005. PEG-doxorubicn Conjugates Influence of Polymer Structure on Drug Release in Ultra Cyctotoxicity Biodistribution and Antitumor Actitivity. Bioconjugate Chem, 16: 775-784.

WANG, C.W., LİU, C., ZHU, X.W., YANG, Z.Y., SUN, H.F., KONG, D.L. and YANG, J., 2016. Synthesis of Well-defined Star-shaped Poly(ε-caprolactone)/ poly(ethylbeneglycol) Amphiphilic Conetworksby Combination of Ring Opening Polymerization and "Click" chemistry. J Polym Sci PartA Polym Chem, 54(3): 407-417.

WEN, Y., JIANG, X., LIU, R. and YIN, J., 2009. Amphipathic Hyperbranched Polymeric Thioxanthone Photoinitiators (AHPTXs): Synthesis, Characterization and Photoinitiated Polymerization. Polymer, 50(16): 3917–3923.

YAGCI, Y. and DEGIRMENCI, M., 2003. Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Block Copolymerizationby Using Macrophotoinitiators Preparedby ATRP and Ring-opening Polymerization Methods, in Advances in Controlled/Living Radical Polymerization, edby. American Chemical Society, 383-393.

YAGCI, Y. and MISHRA, M.K., 1994. Macroinitiators for Chain Polymerization, in Macromolecular Design: Conceptand Practice, edby Mishra M. Polymer Frontiers International Inc. New York, 229-264p.

YAGCI, Y. and TASDELEN, M.A., 2006. Mechanistic Transformations Involving Living and Controlled/living Polymerization Methods. Prog Polym Sci, 31(12): 1133-1170.

YAGCI, Y., JOCKUSCH, S. and TURRO, N.J., 2010. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. Macromolecules, 43(15): 6245-6260.

YAGCI, Y., NUYKEN, O. and GRAUBNER, V. M., 2005. Telechelic Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, edby Kroschwitz J. John Wileyand Sons, New York, 57-130.

YAGCI, Y., ONEN, A. and SCHNABEL, W., 1991. Block Copolymersby Combination of Radical and Promoted Cationic Polymerization Routes. Macromolecules, 24(16) : 4620-4623.

ZHANG, P., ZHANG, Z., JIANG, X., RUI, L., GAO, Y. and ZHANG, W., 2017. Unimolecular Micellesfrom POSS-based Star-shaped Block Copolymersfor PhotodynamicTherapy. Polymer, 118: 268-279.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER


**Adı Soyadı** : Adile ÖNCEL

**Uyruğu** : T.C

**Doğum Yeri ve Tarihi** : ŞANLIURFA/22.11.1991

**Telefon** : (0) 541 821 18 25

**E-mail** : adileoncell@gmail.com


## EĞİTİM

| **Derece** | **:** | **Adı,İlçe,İl,** | **BitirmeYılı** |
|---|---|---|---|
| Lise | : | Sabiha Özlek Lisesi /ŞANLIURFA | 2009 |
| Üniversite | : | Harran Üniversitesi /ŞANLIURFA | 2014 |
| Yüksek Lisans | : | Harran Üniversitesi /ŞANLIURFA | 2019 |