



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**İŞİK İLE İNDÜKLENMİŞ ELEKTRON/ENERJİ TRANSFER-TERSİNİR
KATILMA AYRILMA TRANSFER POLİMERİZASYONU İLE AKRİLAT
ESASLI ÇOK DALLI POLİMER SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ESRA ÇİMEN

**DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATILLA TAŞDELEN
ORTAK DANIŞMAN: DOÇ. DR. MUSTAFA ÇİFTÇİ**

**YALOVA
TEMMUZ 2024**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

İŞİK İLE İNDÜKLENMİŞ ELEKTRON/ENERJİ TRANSFER-TERSİNİR
KATILMA AYRILMA TRANSFER POLİMERİZASYONU İLE AKRİLAT
ESASLI ÇOK DALLI POLİMER SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra ÇİMEN
218115006

DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATILLA TAŞDELEN
ORTAK DANIŞMAN: DOÇ. DR. MUSTAFA ÇİFTÇİ

YALOVA
TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım "Işık ile İndüklenmiş Elektron/Enerji Transfer-Tersinir Katılma Ayrılma Transfer Polimerizasyonu ile Akrilat Esaslı Çok Dallı Polimer Sentezi" başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.



İmza
Esra ÇİMEN

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN' e teşekkür ederim. Ayrıca, ortak danışmanımız ve aynı zamanda tez yürütücümüz Doç. Dr. Mustafa ÇİFTÇİ' ye de özel teşekkürlerimi iletmek isterim. Her zaman yanımda olduklarını bildiğim, beni her kararımda destekleyen, varlıklarıyla güç veren sevgili eşim Ufuk'a, canım anneme, babama ve kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK, Proje no: 220Z036) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkürlerimizi sunarız.

Temmuz – 2024

Esra ÇİMEN





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Raft Polimerizasyonu	3
2.2. Fotopolimerizasyon	4
2.3. Dallı Polimerler	5
2.4. Çok Dallı Polimerler	6
2.4.1. Çok dallı polimerlerin sentezi.....	6
2.5. Kendine Yoğuşan Vinil Polimerizasyonu (SCVP)	7
3. LİTERATÜR TARAMASI.....	9
4. DENEYSEL KISIM.....	17
4.1. Malzemeler.....	17
4.2. Cihazlar	17
4.3. Araürün ve Polimer Sentezi	18
4.3.1. O-metil benzaldehit fonksiyonlu akrilat monomeri (o-MBA-MA) sentezi	19
4.3.2. Metil 4-((2-formil-3- metil fenoksi)metil) benzoat (1) sentezi.....	19
4.3.3. 2-(2-(n-bütiltritiokarbonat)-propionat)etil akrilat (BTPEA) Sentezi.....	21
4.3.4. Çok dallı polimerlerin sentezi.....	22
4.3.5. Maleimit fonksiyonlu polietilen glikol (PEG-maleimit) sentezi	22
4.3.6. Polikaprolakton-maleimid sentezi	24
4.3.6. Çok dallı polimerin fonksiyonlandırılması.....	24
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51



KISALTMALAR LİSTESİ

KISALTMALAR

ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
BSA	: Bobine Serum Albümin
ÇDP	: Çok Dallı Polimer
KRP	: Kontrollü Radikal Polimerizasyon
RAFT	: Tersinir Katılma Ayrılma Transfer Polimerizasyonu
SCVP	: Kendine Yoğuşan Vinil Polimerizasyonu
TMM	: Tek-Monomer Metodolojisi





TABLULAR LİSTESİ

Tablo 5.1. İnimer ve ZnTTP konsantrasyonu ile çok dallanmış polimer sentezinde farklı parametrelerin etkisi	36
Tablo 5.2. Farklı deneysel koşullarda çok dallanmış polimer sentezi.	37



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. SCVP yönteminin mekanizması	10
Şekil 3.2. Işık Etkisi ile Gerçekleşen Siklo Katılma “Click” Reaksiyonları.....	12
Şekil 3.3. O-metil benzaldehitten ışık etkisi ile o-quinodimethan eldesine ait mekanizma ve takip eden Diels-Alder reaksiyonu.....	13
Şekil 3.4. Ortogonal sentez yöntemleri ile ürün eldesi.	14
Şekil 3.5. Kromatik ortogonalite tekniğinin kullanıldığı örnek çalışma [66]	15
Şekil 4.1. 515 nm led ışık şema görünümü	18
Şekil 4.2. 315 Nm 312 Nm fonksiyonlandırma ışığı	18
Şekil 5.1. 4-((2-formil-3- metil fenoksi)metil)benzoate (1) sentezi.....	25
Şekil 5.2. 1b'nin FTIR spektrumu.....	26
Şekil 5.3. 1b'nin 1H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 5.4. 1c'nin FTIR spektrumu.....	27
Şekil 5.5. 1c'nin 1H-NMR spektrumu.	28
Şekil 5.6. 1d'nin FTIR spektrumu.....	29
Şekil 5.7. 1d'nin 1H-NMR spektrumu.....	29
Şekil 5.8. 1'in FTIR spektrumu.	30
Şekil 5.9. 1'in 1H-NMR spektrumu.....	30
Şekil 5.10. o-MBA fonksiyonlu monomerin (2) esterleşme reaksiyonu ile eldesi. ...	31
Şekil 5.11. o-MBA fonksiyonlu monomerin (2)'nin 1H-NMR spektrumu.	31
Şekil 5.12. BTPA'nın 1H-NMR spektrumu.....	32
Şekil 5.13. (2-(2-(n-bütiltritiokarbonat)-propionat)etil akrilat) (BTPEA) sentezi.	32
Şekil 5.14. İnimer'in 1H-NMR spektrumu.	33
Şekil 5.15. PET-RAFT ve Diels-Alder Click reaksiyonları ile farklı mimarideki polimerik yapıların sentez ve modifikasyonu	33
Şekil 5.16. ZnTPP'nin UV-vis spektrumu.	34
Şekil 5.17. PET-RAFT yönteminin SCVP yaklaşımına uyarlanması ile fonksiyonel çok dallanmış polimer sentezi.	35
Şekil 5.18. O-MBA fonksiyonel çok dallanmış polimerin 1H-NMR spektrumu	38
Şekil 5.19. Çok dallanmış polimerlerin ışık ile başlatılmış Diels-Alder Click kimyası ile modifikasyonu	39
Şekil 5.20. PEG-Maleimit'in 1H-NMR spektrumu.	40
Şekil 5.21. N-fenilmaleimit ile fonksiyonlandırılmış çok dallanmış polimerlerin 1H-NMR spektrumu.....	41

Şekil 5.22. O-metil benzaldehit ile N-Fenilmaleimit arasında ışık etkisi gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonu (şekilde polimerik kısım dalgalı çizgi ile gösterilmiştir).	41
Şekil 5.23. PEG-Maleimit ile fonksiyonlandırılmış çok dallanmış polimerlerin ¹ H-NMR spektrumu.	42
Şekil 5.24. o-MBA fonksiyonel çok dallanmış polimer (sol) ve onun PEG ile modifiye edilmiş analogunun (sağ) ince filmleri üzerindeki su damlalarının şekilleri.	42
Şekil 5.25. PCL-Maleimit ile fonksiyonlandırılmış çok dallanmış polimerlerin ¹ H-NMR spektrumu.	43
Şekil 5.26. BSA-Maleimit ile fonksiyonlandırılmış çok dallanmış polimerlerin ¹ H-NMR spektrumu.	44

IŞIK İLE İNDÜKLENMİŞ ELEKTRON/ENERJİ TRANSFER-TERSİNİR KATILMA AYRILMA TRANSFER POLİMERİZASYONU İLE AKRİLAT ESASLI ÇOK DALLI POLİMER SENTEZİ

ÖZET

Polimer bilimi alanında, çok dallı polimerler (ÇDP), oldukça dallı üç boyutlu bir yapıya sahip olan büyüleyici bir polimer alt sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Benzersiz dendritik yapıları, düşük çözelti viskozitesi, yüksek çözünürlük, büyük yüzey alanı ve artmış terminal işlevsellik gibi olağanüstü özelliklerin ortaya çıkmasına yol açar. Bu dikkate değer özelliklerden yola çıkarak, ÇDP'ler çeşitli alanlarda ilgi uyandırmıştır. Örneğin, düşük viskozite ve yüksek yüzey alanı sonucunda, etkili kaplama ve yapışma işlemleri için uygundur. Tez kapsamında, çok dallanmış ve çapraz bağlı olmak üzere iki farklı mimarideki polimerik malzemelerin kromatik ortogonal bir sentetik yaklaşımla sentez ve modifikasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede polimerik yapılar görünür bölge ışığı (530 nm) altında sentezlenirken, modifikasyon işlemleri ışığın farklı bir dalga boyunda (320 nm) hayata geçirilmiştir. Çok dallanmış polimerlerin sentez ve modifikasyonunun gerçekleştirildiği tezin ilk kısmında, fonksiyonel gruplar (o-metil benzaldehit) içeren çok dallanmış polimer yapıları, Kendine Yoğuşan Vinil Polimerizasyonu (Self Condensing Vinyl Polymerization, SCVP) ve Işık ile İndüklenmiş Elektron/Enerji Transfer-Tersinir Katılma Ayrılma Transfer Polimerizasyonu (Photo-Induced Electron/Energy Transfer-Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, PET-RAFT) yöntemlerinin kombinasyonu ile görünür bölge ışığı altında kontrollü olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu polimerler, sahip oldukları fonksiyonel gruplar sayesinde, ışık (320 nm) etkisi ile gerçekleşen Diels-Alder Click reaksiyonları aracılığıyla istenilen şekilde modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemleri dört model çalışma ile gösterilmiştir. İlk olarak küçük organik yapılar ile modifikasyonun gösterilmesi amacıyla fenil-maleim kullanılmış, daha sonra birçok uygulama alanı bulunan amfifilik polimerlerin eldesi için, hidrofilik bir polimer zincir (polietilen glikol) yapıya bağlanırken, hidrofobik yapılar için de uygulanabilirliğinin ispatı için polikaprolakton (PCL) kullanılmış; son olarak ise yöntemin biyolojik sistemlere uygulanabilirliğinin ispatlanması amacıyla Sığır Serum Albümini (Bovine Serum Albumin, BSA) proteini polimere konjuge edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çok Dallı Polimerler, Fotopolimerizasyon, Kontrollü Radikal Polimerizasyon



SYNTHESIS OF ACRYLATE-BASED MULTIBRANCHED POLYMER VIA PHOTO-INDUCED ELECTRON/ENERGY TRANSFER-REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION

ABSTRACT

Within the scope of the text, studies on the synthesis and modification of polymeric materials with two different architectures: highly branched and cross-linked, with a chromatic orthogonal synthetic approach were carried out. For this purpose, polymeric structures were synthesized under visible light (530 nm) irradiation, while modification processes will be performed at a different wavelength of light (320 nm). In the first step, where the synthesis and modification of hyperbranched polymers were carried out, hyperbranched polymers with o-methyl benzaldehyde functional groups were synthesized in a controlled manner by combination of Self-Condensing Vinyl Polymerization (SCVP) and Photo-Induced Electron/Energy Transfer-Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (PET-RAFT) methods under visible light irradiation. As the obtained polymers contained o-methyl benzaldehyde functional groups, they were capable to be modified with desired groups through Diels-Alder click reactions with the effect of light (320 nm). The modification processes were illustrated with four model studies. First, phenyl-maleimide was used to demonstrate modification with small organic structures then for the production of amphiphilic polymers that have many application areas, a hydrophilic polymer chain (PEG) was be attached to the hyperbranched structure. Subsequently, polycaprolactone (PCL) was used as modification agent to prove applicability of the system for the hydrophobic structures. Finally, Bovine Serum Albumin (BSA) protein was be conjugated to prove the applicability of the method to biological systems.

Keywords: Hyperbranched Polymers, Controlled Radical Polymerization, Photopolymerization



1. GİRİŞ

Son yıllarda, insan hayatını önemli ölçüde kolaylaştıran birçok endüstriyel atılım yaşanmıştır. Bu atılımlara kaynak oluşturan ana unsurlardan biri kuşkusuz polimerik malzemelerde yaşanan gelişimdir[1]. Çok geniş kullanım alanına sahip basit plastik uygulamalarının ötesinde, iyi tasarlanmış polimerik malzemelerin kullanıldığı birçok ileri teknoloji uygulamaları bulunmaktadır. Örneğin, etken maddenin vücutta istenilen bölgelere taşınmasını sağlayan ilaç taşıyıcı sistemler ile kendi kendini yenileyebilen (self-healing) malzemeler bu tür akıllı polimerik yapıların uygulamalarından bazılarıdır[2]. Öte yandan, çok üstün özelliklere sahip olmalarına rağmen, henüz endüstriyel kullanımı bulunmayan ve sadece laboratuvar ölçeğinde üretimi yapılabilen birçok yüksek teknoloji polimerik malzeme de bulunmaktadır. Böylesi endüstriyel uyarlamaların yapılamamasının temel nedeni, bu malzemelerin üretim proseslerinin zor ve çok basamaklı olduğundan kaynaklı olarak, endüstriyel üretimlerinde karşılaşılan yüksek maliyetidir[3]. Bu bağlamda, yüksek teknoloji polimerlerin basit ve düşük maliyetli yöntemlerle eldesine imkân veren yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda giderek önem kazanmıştır[4]. Bu amaç için farklı sentetik yöntemler geliştirilmiş olmakla birlikte, ışığın farklı dalga boylarını kullanarak, çoklu kimyasal reaksiyonların birbirinden bağımsız ve seçili olarak kontrol edilebilmesine imkân sağlayan “kromatik ortogonalite” yaklaşımları özellikle önem arz etmektedir. Zira bu tür bir yaklaşım, geleneksel kimyasal yöntemler ile gerçekleştirilmesi çok zor veya mümkün olmayan karmaşık sentetik protokollerin ılımlı ve basit koşullarda gerçekleştirilmesine imkân tanır[5]. Ayrıca sadece ışık etkisi ile gerçekleştirebilen bu yöntemler oldukça düşük enerji tüketimine sahiptir. Bu yaklaşım, son yıllarda dünya genelinde oldukça ilgi çekmiş olup, artan bir trend ile birçok organik sentetik protokolünde ve malzeme sentezinde kullanılmaya başlanmıştır[6]. Özellikle son yıllarda önemini giderek arttıran litografi ve 3D/4D yazıcı sistemleri, zamansal ve mekânsal kontrole ihtiyaç duymaları bakımından, bu tür kromatik ortogonalite yaklaşımlarının kullanımı için çok uygundur[7].

Tez çerçevesinde de farklı topolojilerdeki polimerik yapıların sentez ve modifikasyonunun kromatik ortogonal bir şekilde gerçekleştirilebileceği yeni bir sentetik bir yaklaşımın geliştirilmesi hedeflenmiştir. Böylelikle, klasik yöntemler ile eldesi mümkün olmayan veya zor deneysel koşullar gerektiren, karmaşık yapıları

polimerler, düşük enerji gerektiren, basit ve verimli fotokimyasal süreçler aracılığıyla kontrollü bir şekilde elde edilip, istenilen fonksiyonel gruplar ile kontrollü bir şekilde modifiye edilmiştir.

1.1. Tezin Amacı

Tezin temel amacı, farklı topolojilerdeki polimerik yapıların sentez ve modifikasyonunun kromatik ortogonal bir şekilde gerçekleştirilebileceği yeni bir sentetik bir yaklaşımın geliştirilmesidir. Böylelikle, klasik yöntemler ile eldesi mümkün olmayan veya zor deneysel koşullar gerektiren, karmaşık yapıları polimerler, düşük enerji gerektiren, basit ve verimli fotokimyasal süreçler aracılığıyla kontrollü bir şekilde elde edilip, istenilen fonksiyonel gruplar ile kontrollü bir şekilde modifiye edilecektir.

Bu temel amaca ulaşmak için, tezin iki alt amaçtan oluştuğu söylenebilir. İlk olarak tez kapsamında ihtiyaç duyulan organik yapıların sentezlenmesi hedeflenmektedir. Daha sonra çok dallanmış ve hidrojel olmak üzere iki farklı mimarideki polimerlerin fotopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanması ve ışık etkisi ile modifiye amaçlanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Raft Polimerizasyonu

Kontrollü radikal polimerizasyon (KRP), polimer kimyasında önemli bir gelişmedir ve polimer zincirlerinin moleküler yapısını kontrol etmeyi sağlar. Bu teknik, polimerlerin moleküler ağırlık dağılımını daraltarak ve zincir sonlarındaki fonksiyonel grupları kontrol ederek istenen özelliklerde polimerlerin sentezlenmesini mümkün kılar. Kontrollü radikal polimerizasyon (KRP) teknikleri arasında Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Tersinir Katılma Ayrılma Transfer Polimerizasyonu (RAFT) polimerizasyonu bulunur[8].

ATRP, bir katalizör ve ligand kullanarak radikal polimerizasyonu kontrol eder. Bu teknik, çeşitli monomerler için uygundur ve polimerlerin moleküler ağırlığını dar bir dağılım aralığında tutar. Ancak, yüksek katalizör yüklemesi ve nihai polimer ürünlerde kalan metal kalıntıları gibi zorluklar, ATRP'nin ticari kullanımını sınırlayabilir. Son yıllarda, düşük katalizör yüklemeleri gerektiren çeşitli ATRP modifikasyonları geliştirilmiştir [9].

RAFT, radikal polimerizasyonunu kontrol etmek için bir RAFT ajanı kullanır. Bu ajan, zincir transfer reaksiyonları yoluyla polimer zincirlerinin büyümesini düzenler. RAFT polimerizasyonu, geniş bir monomer yelpazesi ile uyumludur ve farklı kimyasal yapıda polimerlerin sentezlenmesine olanak tanır. RAFT sistemi, ATRP'ye kıyasla daha basittir ve genellikle konvansiyonel serbest radikal polimerizasyon sistemine RAFT ajanlarının basit bir şekilde eklenmesiyle kontrol edilebilir[10].

RAFT polimerizasyonu, 1998'de keşfedilmesinden bu yana karmaşık polimer yapılarının sentezinde en güçlü ve çok yönlü tekniklerden biri haline gelmiştir. Kontrollü radikal polimerizasyon olarak da bilinen bu süreç, yaşayan polimerizasyonun özelliklerini radikal süreçlerin esnekliğiyle birleştirir. RAFT, öngörülebilir moleküler ağırlık, düşük molar kütle dağılımı, yüksek uç grup ve zincir büyümesinin devam edebilmesi gibi avantajlar sunar. Mekanizmanın anlaşılması, çeşitli polimer yapı ve fonksiyonel malzemelerin gösterimi ile ilgili araştırmalar önemli ölçüde artmıştır. Bugün RAFT, 8000'den fazla yayına sahip olup, malzeme biliminden tıba kadar geniş bir uygulama yelpazesi için kullanılan tanınmış bir polimerizasyon tekniğidir[11, 12].

RAFT süreci, radikal polimerizasyon sürecinde aktif ve inaktif zincirler arasında bir denge sağlayarak çalışır. Bu denge, genellikle radikal bir başlatıcı kullanılarak sağlanır. RAFT mekanizması, aktive edilmiş radikallerin bir zincir transfer ajanı olarak bilinen bir moleküle eklenmesiyle başlar. Bu aşamadan sonra, aktif ve inaktif zincirler arasında bir denge kurulur (adımlar III ve V). RAFT mekanizmasının temeli, fonksiyonel zincir ucu grubunun inaktif zincirler arasında ve yayılan radikaller arasında geri dönüşümlü olarak transferini içeren zincir transfer adımlarıdır[13].

RAFT sürecinin önemli bir özelliği, diğer radikal deaktivasyon radikal polimerizasyon sistemlerinden farklı olarak, radikal bir başlatıcının kullanılmasıdır. Degeneratif transfer sistemlerinde, serbest radikal başlatıcı gibi bir radikal kaynağı, uygun polimerizasyon koşulları altında sistem üzerinde polimerizasyon hızını ve yaşayan zincirlerin sayısal oranını ayarlamayı sağlar. Bu mekanizma, bimoleküler terminasyonun "yaşayan" bir zincir ucu kaybına yol açmadığını, ancak terminasyonun sayısının başlangıçta sisteme tanıtılan radikallerin sayısına doğrudan bağlı olduğunu gösterir[12].

RAFT polimerizasyonunun sonuçları, genellikle ω -ucunda tiokarbonylthio grubu bulunan (yaşayan zincirler) ve bu grubu içermeyen (ölü zincirler) zincirlerden oluşur. Ayrıca, başlatma (α -ucu) doğasına göre iki tür polimer zincir bulunur: radikal kaynağı tarafından başlatılan zincirler ve RAFT ajanının R grubu ile başlatılan zincirler. RAFT sistemleri, başlatıcının polimerizasyon reaksiyonu sırasında bozulması sonucunda oluşan ölü zincirlerin sayısını belirler[14].

2.2. Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon, son on yıllarda mükemmel özellikleri nedeniyle endüstriyel ve akademik alanlarda büyük ilgi görmektedir. Termal ve redoks kürleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında, fotopolimerizasyonun birçok avantajı vardır. Bu avantajlar arasında, mekansal ve zamansal kontrol, hızlı ve ucuz işlem imkânı, oda sıcaklığında çalışabilme ve uçucu organik bileşik emisyonunun olmaması yer alır. Ayrıca, fotokimyasal süreçler daha hızlı ve verimli aktif merkez üretimi sağlar ve daha az enerji gerektirir[15, 16].

Son yıllarda, fotopolimerizasyon teknolojileri benzersiz özellikleri sayesinde birçok ticari alanda kullanılmaktadır. Bu teknolojiler, baskılı devre kartı dirençleri, baskı

plakaları, baskı mürekkepleri, sıvı kristal ekranlar, holografik cihazlar ve koruyucu mobilya filmleri gibi çeşitli ürünlerin üretiminde kullanılır. Ayrıca, biyosensörler ve elektrotlar için kaplamalar, optik fiber kaplamaları, tekstil lifleri, polyester filmler, membran malzemeleri, iyon-selektif elektrotlar, kontakt lensler, implantlar, hidrojeller, enzim immobilizasyonu ve dış uygulamaları gibi birçok alanda da yaygın olarak uygulanmaktadır[15, 16].

Fotopolimerizasyon, ışık enerjisi kullanarak zincir reaksiyonları başlatıp polimerik malzemeler elde eden bir süreçtir. Reaktif türler, fotosensitif bileşiklerden elde edilen serbest radikaller, anyonlar veya katyonlar olabilir. Esneklik, renkler ve dayanıklılık gibi özel gereksinimler olduğunda, fotopolimerizasyon sistemleri monomerler, başlatıcılar, fotosensitizerler ve diğer katkı maddelerinden oluşur. Reaksiyon, fotobaşlatıcıların ışığı emmesiyle başlar ve aktif merkezler üretilir. Termal polimerizasyondan farklı olarak, fotopolimerizasyonda serbest radikaller fotobaşlatıcıların fotoliziyle üretilir [17, 18].

2.3. Dallı Polimerler

Son 30 yılda, çok dallı polimerler, sahip oldukları özellikler nedeniyle önemli bir ilgi görmektedir. Dallı polimerlerin gelişimi, başlangıçta polimerizasyon sırasında yan reaksiyon olarak düşünölmeye başlanmış ve bu yapı oluşturulduğunda polimerizasyonun başlangıç adımı olarak kabul edilmiştir[19]. Bu iki önemli sonuç göz önüne alındığında, "polimer mimarileri" kavramı, 1980'lerde ve 1990'larda yeni oluşan yıldız ve greft dallı yapılarla anlaşılması. Günümüzde, çok dallı polimerlerin önemi, makromoleküllerin ve fonksiyonel malzemelerin tasarımı alanında açıkça görölmektedir[20].

Dallı mimarilere sahip polimerler, lineer analoglarından daha yoğun, karmaşık ve farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir, çünkü bunlar birden fazla zincir segmentini birbirine bağlayan dallanma noktalarına sahiptir. Dallı polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, zincir uçlarının sayısının değişmesi ve tekrarlayan birimlerin farklı özellikleri nedeniyle etkilenir. Örneğin, daha yüksek segment yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle düşük erime ve çözelti viskozitesi gibi daha düşük çözelti davranışı gösterirler[21].

Dendrimerler ve çok dallı polimerlerde dallanmış polimerler olarak bilinir. Bunlar, daha fazla dallanma ve çok fonksiyonellik sağlamaları nedeniyle özel bir yıldız polimerler sınıfı olarak kabul edilir. Dendrimerlerin genellikle tekrarlayan bir biçimde dallı makromoleküllerdir ve genellikle düzenlidirler. Çok dallı polimerler de dallı polimer özelliklerini gösterir. Dendrimerlerin aksine, düzensiz büyüme gösterirler ve dendrimerlerle aynı özelliklere sahiptirler[22].

2.4. Çok Dallı Polimerler

Çok dallı polimerlerin, dendrimerlerle aynı aileden geldiği düşünülmektedir. Önceki araştırmaların büyük çoğunluğu dendrimerlerin sentezi üzerine yoğunlaşmışken, son on yılda bu ilgi çok dallı polimerlere ve onların özelliklerine kaymıştır. Çok dallı polimerler, düşük erime viskozitesi ve yüksek çözünürlük gibi benzersiz özellikleri sayesinde hem akademik dünyada hem de sanayide büyük ilgi görmektedir[23, 24]. Bu dikkat çekici özellikler, farklı çok fonksiyonlu gruplara sahip olmalarından ileri gelmektedir[25, 26]. Fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle, çok dallı polimerler ilaç taşıma, kaplamalar, nanoteknoloji ve katkı maddeleri gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptir[27].

Bu çok dallanmış polimerler, AB_x monomerlerinin polimerizasyonu ile oluşturulurlar (burada $x > 2$). Bu mükemmel dallanmış polimerler, tekrarlayan sentetik yollarla dendrimerler gibi oluşur. Bu nedenle dendrimerlerin sentezi, iş gücü gerekliliği ve saflaştırma adımları gibi pratik uygulamalarda bazı dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajların sonucunda, daha az karmaşık çok adımlı sentetik süreç gerektirmeyen düzensiz dallanmış polimerlerin elde edilmesi için daha etkili yöntemler araştırılmıştır. Dendrimerlerin aksine, kontrollü moleküler ağırlığa sahip olduğu bilinen mükemmel düzenli yapılar, çok dallı polimerler moleküler ağırlık özellikleri ve dallanma faktörleri açısından polidispers özellikler gösterirler. Dendrimerler, yakınsayan ve uzaklaşan yaklaşımlarla adım adım sentezlenirken, çok dallı polimerler AB₂ monomerlerinin kendi kendini kondenzasyonunu içeren tek bir tepkime ile sentezlenir[28, 29].

2.4.1. Çok dallı polimerlerin sentezi

Çok dallı polimerler iki ana sınıfa ayrılan bazı sentetik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. İlk kategori tek-monomer metodolojisi (TMM) olarak adlandırılır,

bu tekniklerde çok dallı polimer yapılar AB_n monomerlerinin polimerizasyonu ile hazırlanır. Sentez sürecine göre, TMM kategorisi dört farklı özel yaklaşıma ayrılır:

- (i) AB_n monomerlerinin polikondensasyonu;
- (ii) Kendiliğinden kondense eden vinil polimerizasyonu (SCVP);
- (iii) Kendiliğinden kondense eden halka açılım polimerizasyonu;
- (iv) Proton-transfer polimerizasyonu.

İkinci kategori çift monomer metodolojisi (CMM) olarak bilinir, bu sistemde çok dallı polimerler farklı türdeki iki monomer veya bir monomer çiftinin doğrudan polimerizasyonu ile oluşturulur[30].

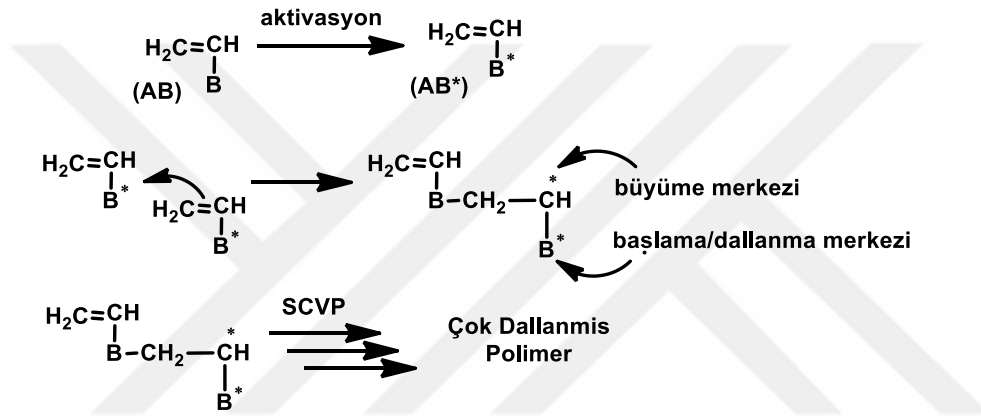
2.5. Kendine Yoğuşan Vinil Polimerizasyonu (SCVP)

Frechet ve meslektaşları tarafından 1995 yılında tanımlanmıştır. Bu yöntemde, fonksiyonel AB vinil monomerleri kullanılarak katyonik polimerizasyon yoluyla tam bir karbon iskelesi olan çok dallı polimerler sentezlenir. Frechet'in yönteminde, 3-[(1-kloroetil)etenil] benzen adlı vinil monomer, SnC₁₄ varlığında katyonik olarak polimerize edilmiştir[31]. Bu reaksiyonda, vinil grupları AB monomerlerinin difonksiyonel B grupları olarak hareket eder ve başlatıcı B* monomerdeki oluşturmak için aktive edilir. B*, monomerdeki A vinil grubunun yayılmasını başlatır, A bir vinil grubu ile bir dimer oluşturmak için ek bir alkil halo grubu olarak hareket eder, bir büyüme yeri ve bir başlatıcı yer oluşturur. Vinil grubunun yayılmasıyla oluşan dimer, AB₂ monomer olarak tepki verebilir ve daha fazla polimerizasyon için ilerleyebilir, böylece çok dallı polimer üretimi gerçekleşir. Bu çok fonksiyonlu ve çok dallı polimerizasyonu işleme koşulu için ana öncelik, tüm sistemde bulunan B gruplarının aktive edilmesini içeren tersinir terminasyon adımıdır. Aktif yayılma sitelerinin intra ve intermoleküler transferleri ile etkili bir şekilde artan polimerizasyon derecesi ile potansiyel yayılma yerlerinin artışı sağlanır [32].

3. LİTERATÜR TARAMASI

Su ve buhar gücünden faydalandırılarak mekanik üretim sistemlerinin geliştirildiği 1. Sanayi Devrimi'nden itibaren insan hayatını olumlu yönde etkileyen birçok endüstriyel gelişme yaşanmıştır. Son yıllarda ise, üretim süreçlerine bilgisayar/robotların dâhil olması, üç boyutlu yazıcılarla üretimin fabrikalardan evlere inmesi gibi genel hatlardan oluşan, 4. Sanayi Devrimi (veya Endüstri 4.0) terminolojisi altında toplanan, akıllı sistemler geliştirilmeye başlanmıştır[1]. Bu duruma paralel olarak böylesi akıllı sistemlerin ihtiyaçlarına cevap verebilecek, akıllı malzemelere olan ihtiyaç artmıştır. Bu ihtiyacın karşılanmasında polimerik malzemeler önemli bir yer tutar[32]. Zira kimyasal yapı, fiziksel özellik, zincir türü açısından birçok farklı alt sınıfı bulunan polimerik malzemelerin, uygulama alanının ihtiyaçlarına göre farklı sınıflarının kullanımı verimlilik ve performans açısından avantajlar sağlar[33]. Zincir şekilleri bakımından polimerler; düz zincir, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir. Bu türlerin farklı uygulamalarda birbirlerine göre üstünlükleri olmakla birlikte, dallanmış polimerlerin bir alt grubu olan çok dallanmış polimerler (hyperbranched polymers) sahip oldukları eşsiz nitelikleri sayesinde polimer biliminde oldukça önemli bir yere sahiptir[34]. Aynı aile grubunun bir diğer üyesi olan dendrimerler ile kıyaslandığında daha gelişigüzel bir yapıya sahip olmakla birlikte, çok dallanmış polimerler, dendrimer ve düz zincirli analoglarına göre birçok üstünlük sergilemektedir. Bu özellikler, i) basamaklı sentez metodlarının yanı sıra daha basit tek aşamalı olarak sentezlenebilmeleri, ii) çok sayıda fonksiyonel grup içerebilme potansiyeli, iii) birçok çözücü ortamında yüksek çözünürlük değerleri, iv) düşük çözücü viskozitesi olarak sıralanabilir[20]. Çok dallanmış polimerler genellikle 3 temel yöntem yardımıyla elde edilir; i) AB* yapısındaki vinil monomerinin kendi kendine kondenzasyonu (SCVP), ii) ABx yapısındaki bir monomerin halka açılma polimerizasyonu, iii) ABx monomerinin polikondenzasyonu. Bu yöntemler arasında SCVP, sentez basamaklarının kolay oluşu ve istenilen fonksiyonel grupların kolay bir şekilde yapıya dâhil edilebilmesi gibi üstünlüklere sahiptir[31]. Ana hatlarıyla SCVP sistemi, inimer adı verilen hem monomer hem de başlatıcı gruplarını içeren özel yapıların kullanımı temeline dayanır. Şekil 3.1. de gösterildiği gibi, inimer vinil kısmı ile klasik polimerizasyon da yer alırken sahip olduğu başlatıcı gruplar ile polimer zincir üzerinden ikinci bir polimerizasyonu başlatıp dallanmayı sağlar. SCVP yöntemi,

serbest radikal, katyonik ve anyonik polimerizasyon yöntemleri için uygulanmıştır. Fakat birçok modern uygulamada, serbest polimerizasyon yöntemleri ile elde edilemeyen, mikro düzeyde homojenlik gösteren ileri teknoloji malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür molekül ağırlıkları ve parçacık boyutları birbirine yakın, dolayısıyla mikro düzeyde homojenlik gösteren polimerik malzemeler ancak ATRP ve RAFT gibi kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon yöntemleri ile elde edilebilir. Bu çerçevede SCVP metotlarının kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon yöntemlerine uyarlamaları son yıllarda ön plana çıkmaktadır[30].

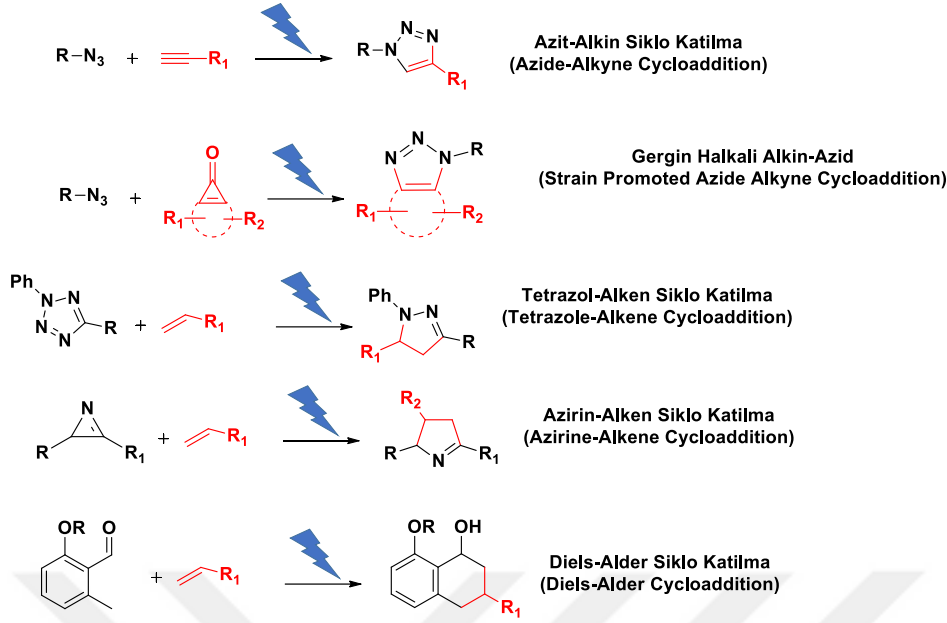


Şekil 3.1. SCVP yönteminin mekanizması

Ayrıca diğer polimerik mimariler gibi, çok dallanmış polimerler de fonksiyonel gruplar içermesi itibariyle, sonradan modifikasyona (post-modification) imkân sağlamaktadır[35]. Sonradan modifikasyon yaklaşımında, polimerizasyon koşullarına dayanıklı fonksiyonel gruplar içeren monomerler polimerleştirilip, bu gruplar ikinci bir reaksiyon yardımıyla arzu edilen bileşenlerin yapıya bağlanmasında kullanılmaktadır. Böylelikle kullanım açısından ihtiyaç duyulan fakat polimerizasyon esnasında ortamda bulunması kimyasal açıdan engeller teşkil eden türlerin, sonradan yapıya dâhil edilmesi sağlanabilmektedir[36]. Örneğin, biyosensör, tanı sistemleri ve ilaçların hedeflenmiş salımı gibi biyolojik uygulamalarda da, ısı ve kimyasallara karşı hassasiyet gösteren biyolojik yapılar polimere sonradan bağlanarak, biyo-konjuge polimerleri oluştururlar[2]. Daha önce gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda bu tür yaklaşımlar ile çok dallanmış polimerlerin, elektrosprey ile hidrofobik kaplamalar,

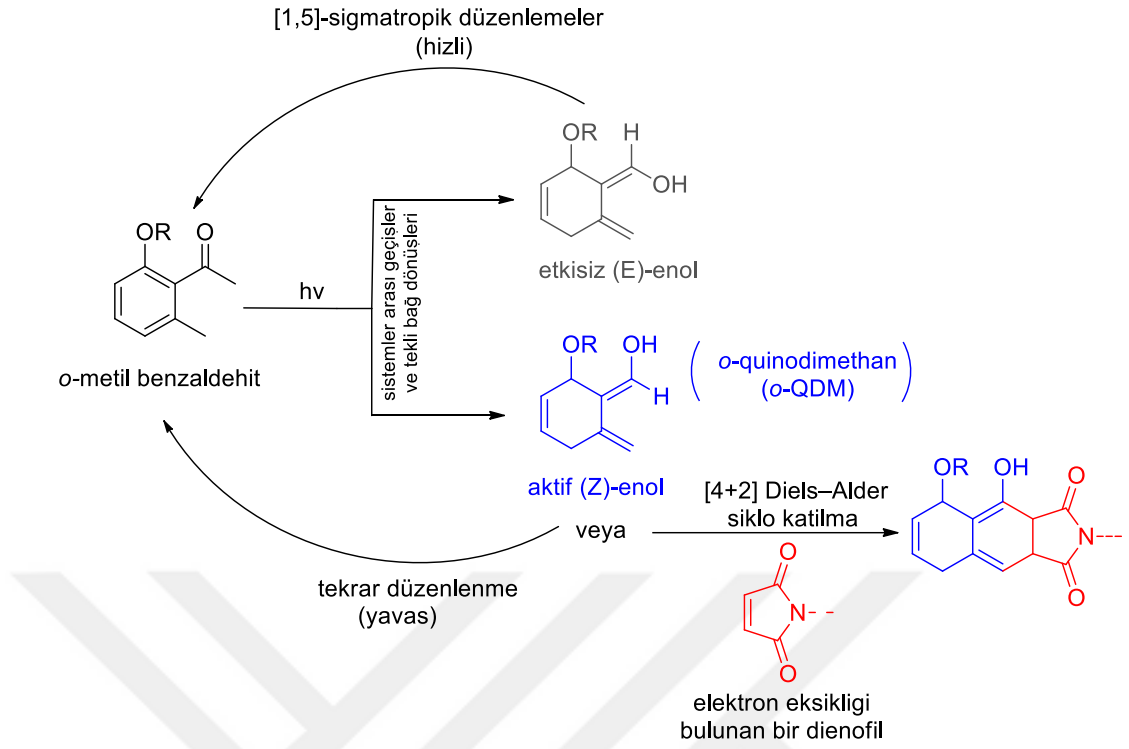
hücre algılama platformları, optik görüntüme, uyuşturucu tespit platformları ve Paclitaxel kanser ilacının kontrollü salınımı gibi birçok uygulamada kullanılabileceği gösterilmiştir[37, 38].

Bu tür sonradan modifikasyon işlemleri genellikle “Click Kimyası” üst başlığı altında toplanan kimyasal yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. İlk olarak “Bakır Katalizli Azid-Alkin Siklo Katılma” (Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition, CuAAC) reaksiyonları için kullanılmaya başlayan Click kimyası terimi, daha sonra Diels-Alder reaksiyonları, Micheal Katılması ve tiyol/en katılması gibi farklı kimyaları da kapsayan daha geniş bir sınıfa ifade etmek için kullanılmaya başlanmıştır[39]. Her bir yaklaşım bazı kısıtlamalar (toksik etkili katalizörler, kompleks reaksiyon koşulları ve yavaş kinetik vs) barındırması itibariyle yeni konjugasyon reaksiyonlarına olan ihtiyaç devam etmiş ve yakın geçmişte bu kısıtlamaları ortadan kaldırmayı hedefleyen gergin halkalı Alkin-Azid [40] ve Tetrazinin Ters Elektron Gereksinimli Diels-Alder (inverse electron demand Diels-Alder, IEDDA) gibi metotlar bu yöntemlere eklenmiştir[41]. Yaşanan bu gelişmeler ışığında, click reaksiyonların ışık etkisi ile gerçekleştirilen versiyonları da geliştirilerek, click kimyası ve ışık ile gerçekleşen proseslerin sahip olduğu avantajları birleştiren sinerjik yöntemler de icat edilmiştir [42]. Böylelikle ilgili click reaksiyonunun istenilen yer ve zamanda gerçekleştirilebildiği, oldukça faydalı konjugasyon metotları ortaya konulmuştur. Işık etkisi ile gerçekleşen bu yöntemlerin en önemli örnekleri Şekil 3.2.’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Işık Etkisi ile Gerçekleşen Siklo Katılma “Click” Reaksiyonları.

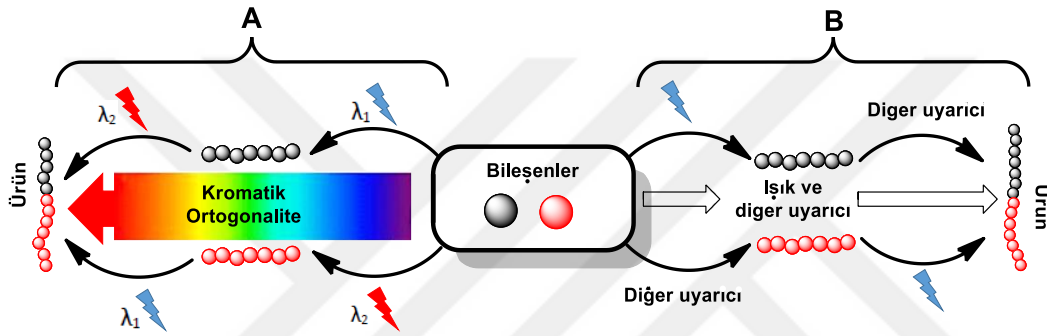
Bu yöntemler arasında, yakın geçmişte geliştirilmiş olan *o*-quinodimethan (*o*-QDM) kullanımı ile ışık etkisiyle gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonları düşük sıcaklıklarda bile sahip olunan yüksek aktivite, birçok fonksiyonel gruba karşı tolerans, mükemmel kuantum verimleri ve oldukça dayanıklı ürünler vermesi itibarıyla özellikle ilgi çekicidir[42]. Bu metotta, Diels-Alder reaksiyonunda dien olarak yer alan *o*-QDM ler (sıklıkla foto-enol olarak ta isimlendirilirler), ışık etkisi ile foto-kafeslenmiş (photo-caged) oldukları *o*-metil benzaldehit (*o*-MBA) lerden *in situ* olarak elde edilirler (Şekil 3.3). İlk olarak Porter ve Tchir tarafından mekanizma olarak aydınlatıldığı üzere, UV ışık etkisi ile *o*-MBA, ilk olarak kısa ömürlü bir uyarılmış hale geçer, bunu takiben sistemler arası geçişler ve tekli bağ dönüşleri ile biradikalleri üzerinden (*E*)- ve (*Z*)-enollerini oluştururlar [43]. Ancak bunlardan daha az kararlı olan (*E*)-enol hemen [1,5]-sigmatropik düzenlemeler ile başlangıç maddesine döndüğünden, (*Z*)-enolü tek aktif türdür. Ve bu tür, elektron eksikliği bulunan bir dienofil varlığında Diels-Alder siklik ürünü vermek üzere reaksiyona girer (herhangi bir dienofil olmaması durumunda yavaş bir şekilde başlangıç ürününe döner). *o*-QDM lerin dienofillere karşı sahip olduğu yüksek reaktivite kullanılarak farklı polimer yapılar ve nanopartiküller sentezlenmiştir[43].



Şekil 3.3. O-metil benzaldehitten ışık etkisi ile o-quinodimethan eldesine ait mekanizma ve takip eden Diels-Alder reaksiyonu.

Genel olarak, polimerik yapı modifikasyon yaklaşımlarında temel kısıtlama polimerizasyon ve modifikasyon işlemlerinin birbirlerini etkilemeden gerçekleştirilmesinde karşılaşılan zorluklardır. Zira birçok disiplinde, farklı proseslerin bağımsız ve seçili olarak regüle edilmesi uzun yıllardır ilgi çekici bir konu olmuştur. Yıllar içinde kimyasal reaksiyonların birbirinden bağımsız ve seçili olarak kontrol edilebilmesi (yaygın ismiyle ortogonal reaksiyonlar) için birçok farklı strateji ortaya konmuştur. Kronolojik olarak incelendiğinde, kimya alanında ortogonal teriminin ilk olarak 1977 yılında Merrifield tarafından geliştirilen, Nobel Kimya ödüllü, yenilikçi peptid sentezi yaklaşımında kullanıldığı görülür. İlgili çalışmada, ortogonal terimi birçok farklı koruyucu grup varlığında istenilen grubun reaksiyon koşulları değiştirilerek seçici olarak çıkarılmasını tarif etmek için kullanılmıştır[44]. O tarihten beri, kimyasal seçiciliği tanımlamak için ortogonal teriminin kullanımı, yeni sentetik metodolojilerin geliştirilmesine paralel olarak giderek artmıştır[45]. Bu tür yaklaşımlarda, kimyasal reaksiyonların ortogonal olarak eş zamanlı ve bağımsız

kontrolü için, diğer sistem bileşenlerini etkilemeden istenen reaksiyonu aktive edebilen dış uyarıcıların (external stimuli) uygulanması oldukça önemlidir[23]. Bu amaç için redoks, ısı, pH, elektrik akımı gibi farklı uyarıcılar kullanılabilir olmakla birlikte, sahip olduğu zamansal ve mekânsal kontrol, düşük enerji tüketimi ve diğer dış uyarıcılarla bağımsızlık gibi birçok avantajı nedeniyle dış uyarıcı olarak ışık kullanımını son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Işık ve diğer dış uyarıcıların birlikte kullanıldığı, çok sayıda ortogonal reaksiyon vardır [3]. Bu yaklaşımlarda, farklı kimyasal prosesler, ışığa ve diğer dış uyarıcı bağlı olarak, seçici olarak kontrol edilebilir (Şekil 3.4.-A).



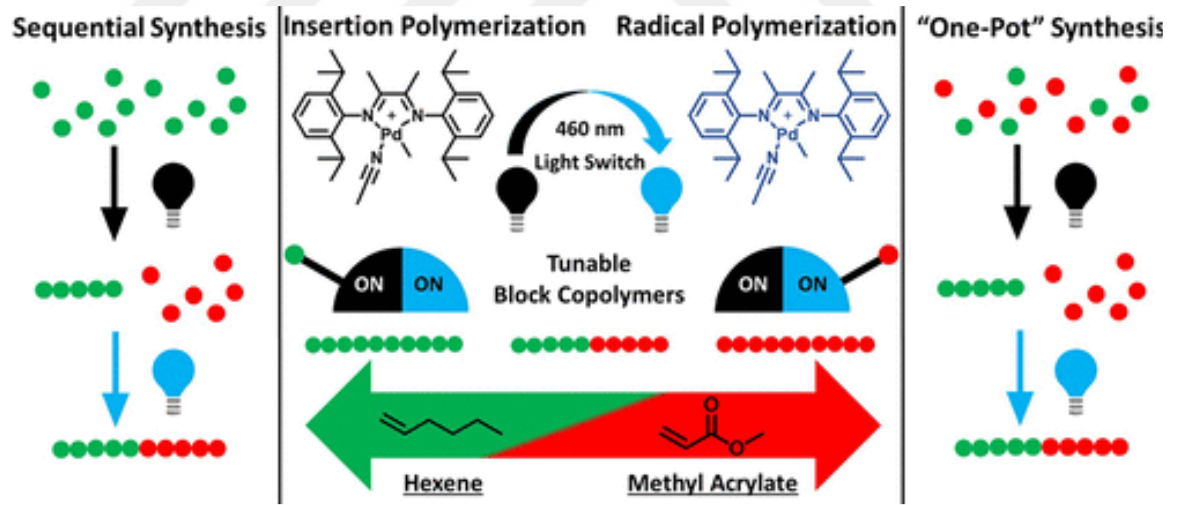
Şekil 3.4. Ortogonal sentez yöntemleri ile ürün eldesi[45].

Ortogonal reaksiyonların daha ilgi çekici ve deneysel olarak çok daha basit düzenekler ile gerçekleştirilebilen, bir diğer yaklaşımı ise, ışığın farklı dalga boyları kullanılarak çoklu reaksiyonların ortogonal kontrolünün gerçekleştirilebildiği, genellikle “kromatik ortogonalite” veya “λ-ortogonalite” olarak isimlendirilen yöntemlerdir[46]. Bu yöntemde uygun kromofor grup kombinasyonlarının seçimi ile farklı fotokimyasal reaksiyonlar birbirinden bağımsız olarak farklı dalga boylarında aktive edilebilmektedir (Şekil 3.4.-A). Bu metot, son dönemler artan bir trend ile birçok organik sentetik protokolünde ve malzeme sentezinde kullanılmaya başlanmıştır[4], [5, 6]. Dahası, farklı reaksiyonların aynı anda veya sırayla aktive edilmesi için farklı dalga boylarındaki ışığın kullanımı, geleneksel kimyasal gerçekleştirilmesi çok zor veya mümkün olmayan karmaşık sentetik protokolleri gerçekleştirmesine olanak tanır[47].

Kromatik ortogonal yöntemler, ışık kullanımı ile sağlanan zamansal ve mekânsal kontrol özellikleri sayesinde de oldukça pratiktedirler. Isı ve pH gibi geleneksel uyarıcıların kullanıldığı kimyasal reaksiyonlar ile kıyaslandığında, kromatik ortogonal

yöntemlerde ışık kaynağının açılıp/kapatılması (ON/OFF) ile reaksiyonlar anlık olarak aktif ve pasif duruma getirilebilir. Bu tür sistemler özellikle 3D/4D baskı sistemleri ve litografi uygulamaları için çok uygundur[48]. Işığın sahip olduğu derinlemesine işleme kapasitesi (depth penetrability), malzemenin iç kısımlarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların kontrollü için de çok önemlidir. Isı gibi diğer uyarıcıların kullanıldığı durumlarda, difüzyon veya ısı transfer süreçleri aktif rol almakta olduğundan, benzer bir kontrollün sağlanması oldukça güçtür.

Bahsi geçen bu avantajlardan faydalanılıp, kromatik ortogonal reaksiyonlar, supramoleküler kimya, click kimyası ve biyolojik sistemler ile birleştirilmiş ve ışık ile-parçalanabilen malzemeler, optik litografi, akıllı hidrojeller ve ilaç taşıyıcı sistemler gibi çeşitli uygulamalar yakın geçmişte rapor edilmiştir [49](Şekil 3.5.). Ayrıca dinamik kovalent bağların (dynamic covalent bonds) bulunduğu polimer yapılarını içeren programlanabilir malzemelerde, sentez ve modifikasyon işlemleri ortogonal şekilde gerçekleştirilip, kendi kendine iyileşebilen ve tekrar kullanılabilen malzemeler de elde edilmiştir[50].



Şekil 3.5. Kromatik ortogonalite tekniğinin kullanıldığı örnek çalışma[51]

Yukarıda bahsedildiği üzere, ortogonal sentez yöntemlerine giderek artan bir ilgi bulunmaktadır. Literatür açısından incelendiğinde bu durum konu ile ilgili yayınlanmış makale ve atıf sayılarındaki hızla artan ivme ortaya çıkarmaktadır. İlgili artışın önümüzdeki yıllarda da benzer şekilde devam edeceği ön görülmektedir. Yaşanan bu gelişmelere rağmen, çok dallanmış polimerik malzemelerin sentez ve

modifikasyonunun, kromatik ortogonal bir şekilde gerçekleştirebildiği herhangi bir bilimsel çalışma henüz gerçekleştirilmemiştir.

Bu boşluğun giderilmesi ve dünya genelinde konuya giderek artmakta olan ilginin ölkemiz bilim dünyası tarafından takibinin sağlanması motivasyonu ile farklı topolojilerdeki çok dallanmış polimerik yapıların sentez ve modifikasyonunun kromatik ortogonal bir şekilde gerçekleştirilebileceği yeni bir sentetik yaklaşımının ortaya konulması tezin temel hedefi olmuştur.



4. DENEYSEL KISIM

4.1. Malzemeler

Tezde kullanılan kimyasallar arasında %97 saflıkta 2,3-dimetilanisol (Alfa Aesar), potasyum peroksidisülfat (Merck), %99 saflıkta butantiyol (Sigma Aldrich), %99 saflıkta bromopropiyonik asit (Sigma Aldrich), 18-taç-6, %99.95 saflıkta diklorometan (Carlo Erba), %99.99 saflıkta AlCl₃ (Sigma Aldrich), %98 saflıkta 4-(bromometil)-benzoat (Sigma Aldrich), %99 saflıkta potasyum karbonat (Sigma Aldrich), %99.8 saflıkta metanol (Sigma Aldrich), NaOH (Sigma Aldrich), %98 saflıkta bakır (II) sülfat pentahidrat (Sigma Aldrich), %99 saflıkta DMAP (Sigma Aldrich), %99 saflıkta dimetilformamid (Sigma Aldrich), %95 saflıkta HEA (Sigma Aldrich), %98 saflıkta NaOH (Sigma Aldrich), %99.8 saflıkta aseton (Sigma Aldrich), %99 saflıkta karbon disülfid (Sigma Aldrich) ve %97 saflıkta n-fenilmaleimid (Sigma Aldrich) bulunmaktadır.

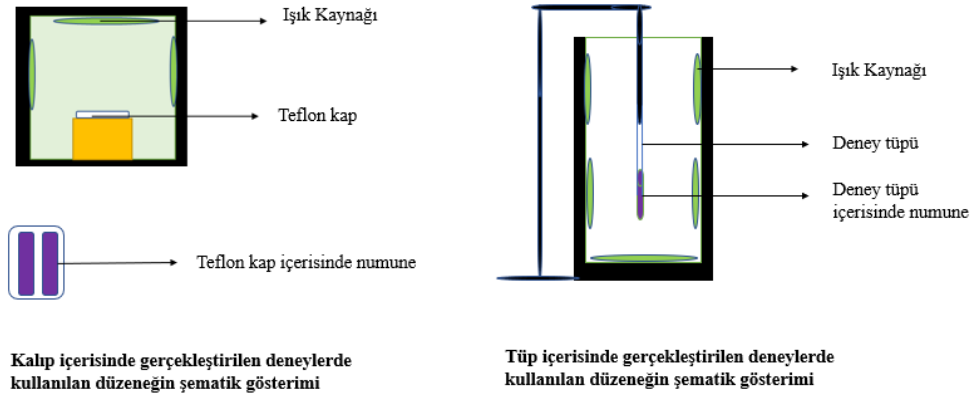
4.2. Cihazlar

i) ¹H-NMR Spektrumları: Oda sıcaklığında VNMRS 500 spektrometre cihazı kullanılarak alınmıştır.

ii) FT-IR Analizleri: PerkinElmer FTIR Spectrum One B spektrometre cihazı kullanılmıştır.

iii) GPC Analizleri: Viscotek GPCmax Autosampler sistemi kullanılmıştır. Sistem bileşenleri şunlardır: Pompa (GPCmax, Viscotek Corp., Houston, TX), refraktif indeks dedektörü (VE 3580, Viscotek Corp.), ışık saçılımı dedektörü (Model 270 Dual Detector, Viscotek Corp., $\lambda_0 = 670$ nm, saçılma açıları: 7° ve 90°).

iv) Floresans Analizleri: Oda sıcaklığında PerkinElmer LS-50 spektrometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. 515 nm led ışık şema görünümü



Şekil 4.7. 315 Nm 312 Nm fonksiyonlandırma ışığı

4.3. Araürün ve Polimer Sentezi

Tez kapsamında, ilk olarak o-metil benzaldehit (o-MBA) fonksiyonel gruplarını içeren çok dallanmış polimerler, SCVP ve PET-RAFT yöntemlerini birleştiren bir yaklaşım ile görünür bölge ışığı (530 nm) altında sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin o-MBA grupları, polimerizasyon basamağında kullanılan dalga boyundaki ışık altında herhangi bir reaksiyon vermezken, UV ışığı aydınlatması ile oldukça reaktif dienler olan o-quinodimethane gruplarına oda sıcaklığında ve herhangi bir katalizör olmaksızın kolaylıkla dönüştürülebilmektedirler. Böylelikle birinci basamakta sentezlenmiş olan polimerler, sahip oldukları o-MBA fonksiyonları sayesinde, “Işık

ile Başlatılmış Diels-Alder” yöntemi ile kolaylıkla modifiye edilebilir nitelikte olup, bu gruplar üzerinden çok dallanmış polimerlere farklı yapılar (küçük organik moleküller, polimer zincirleri ve biyolojik yapılar) bağlanmıştır

Bu çerçevede ilk olarak tez genelinde kullanılacak monomer/öncül moleküllerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Aşağıda sentez prosedürü verilen kimyasalların tez çerçevesinde hangi aşamada kullanılacağı da kısaca belirtilmiştir.

4.3.1. O-metil benzaldehit fonksiyonlu akrilat monomeri (o-MBA-MA) sentezi

Tez kapsamında ilk olarak, o-MBA fonksiyonlu yardımcı monomerler tasarlanmıştır. Bu yapılar akrilat kısımlarından polimerizasyona girerken, diğer uçta bulunan o-MBA fonksiyonel grupları, ilgili dalga boyu (530 nm)’da ışığı absorblamadıklarından değişmeden kalıp, reaksiyon sonunda elde edilen polimerin modifikasyon işlemleri için uygun birer platform olmasını sağlayacaktır. Bahsi geçen yardımcı monomer esterleşme reaksiyonu ile elde edilmiştir [51]. 4-((2-formil-3-metilfenoksi)metil) benzoat (1) (1.174 g) ve DMAP (170 mg) azot gazı altında tabanı yuvarlak bir balona konulur. Üzerine, kuru DMF/DCM karışımında (15 mL DMF/5 mL DCM) çözülmüş HEA (2 mL) damla damla eklenip çözelti 0°C'ye soğutulur. Ardından, kuru DCM/DMF karışımında (2.5 mL DCM/2.5 mL DMF) çözülmüş olan DCC (1 g) damla damla eklenir. Çözelti oda sıcaklığında gece boyu karıştırılır. Reaksiyondan sonra karışım süzülür, süzüntü 0.5 M HCl su çözeltisi (2 x 30 mL), tuzlu su (50 mL) ve su (50 mL) ile ekstrakte edilip, altta kalan organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur. Kurutulan organik faz, sikloheksan/etil asetat ile kolon kromatografisi yapılarak ayrılır. Düşük basınç ile solvent uzaklaştırılır ve o-MBA fonksiyonlu monomer elde edilir.

Esterleşme reaksiyonun da kullanılacak olan metil 4-((2-formil-3- metil fenoksi)metil)benzoate (1) ilgili literatür protokolleri [42] takip edilerek 4 basamakta tarafımızca sentezlenmiştir.

4.3.2. Metil 4-((2-formil-3- metil fenoksi)metil) benzoat (1) sentezi

Elde edilecek olan polimerlerin ışık etkisi ile modifikasyonuna imkân sağlayacak yardımcı monomerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilgili literatürler takip edilerek aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

Birinci basamakta, 250 ml yuvarlak tabanlı balona asetonitril/su (1:1, 125 ml) karışımına 2,3-dimetilanisol (2,45 g, 18 mmol), bakır (II) sülfat pentahidrat (4,5 g, 18 mmol) ve potasyum peroksidisülfat (15 g, 55 mmol) eklenir ve geri soğutucu altında ısıtılır. 30 dakika sonra karışımın rengi koyu yeşil olur ve oda sıcaklığında soğutulur. 75 ml CH₂Cl₂ eklenir ve ekstrakte edilerek organik faz ve sulu faz ayrılır. Sulu faz 2 x 50 ml CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilir ve organik fazlar birleştirilir. Birleştirilen organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur. Huni ve süzgeç kâğıdı ile süzülür, rotary evaporatör ile uçurulur ve vakum altında kurutularak 2-metoksi-6-metilbenzaldehit (1b) elde edilir.

Bir sonraki basamakta ise ilk basamakta elde edilen 1b (1,7 g, 50.0 mmol) ürün, 60 mL diklorometan içinde çözülür. Sarı renkli çözeltinin içine AlCl₃ (3,5 g, 26.25 mmol) damla damla eklenir ve ortam sıcaklığında gece boyu karışmaya bırakılır. Çözelti sarıdan kırmızıya, kırmızıdan da kahverengine dönüşür. Fazla AlCl₃ su ile söndürülür ve CH₂Cl₂ (3 x 60 ml) ile ekstrakte edilir. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur. Huni ve süzgeç kâğıdı ile süzülür, rotary evaporatör ile uçurulur ve vakum altında kurutularak 2-hidroksi-6-metilfeniletanon (1c) elde edilir.

Daha sonra 1c (1.68 g, 12.32 mmol) ve 4-(bromometil)benzoat (2.87 g, 12.57 mmol), 85 mL aseton içinde çözüldü (aseton, sodyum sülfat üzerinde önceden kurutuldu). Çözeltiye potasyum karbonat (2.55 g, 18.47 mmol) ve 18-taç-6 (50 mg, 0.19 mmol) eklendi ve karışım 40°C'de gece boyunca karıştırıldı. Karışım huni ve süzgeç kâğıdı ile süzüldü, solvent düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Katı kısım, 80 mL diklorometan/su (1:1) içinde yeniden çözüldürüldü ve sulu HCl (%3) ile asitleştirildi. Su fazı, iki kez daha diklorometan (2 x 40 mL) ile ekstrakte edildi ve birleştirilen organik katmanlar sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen katı, 50 mL 7:1 oranında heksan/etil asetat karışımı ile buzdolabında kristallendirildi. Süzüldükten ve vakum altında kurutulduktan sonra saf katı 1d elde edilir.

Elde edilen 1d (1.83 g), 90 mL diklorometan içinde çözülüp üzerine, 10 mL metanol içinde çözülmüş 770 mg NaOH çözeltisi eklenir. Reaksiyon gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra çözücü uçurulup, kalanlar 70 mL diklorometan/su (1:1) çözeltisinde tekrar çözülür. Fazlar ayrılıp organik faz iki kez daha 70 mL su fazı ile ekstrakte edilir. Su fazları birleştirilip, pH 3 olana kadar HCl ile asitlendirilip 70 mL diklorometan ile üç kez ekstrakte edilir. Buradan elde edilen organik fazlar

birleştirilip Na₂SO₄ ile kurutulur, süzülür ve çözücü düşük basınç altında buharlaştırılır. Sonuç olarak beyaz toz halinde 1 elde edilir.

4.3.3. 2-(2-(n-bütiltritiokarbonat)-propionat)etil akrilat (BTPEA) Sentezi

Sentezlenmesi planlanan polimerlerin çok dallanmış yapıda olmasında rol alacak olan hem monomer hem de başlatıcı özelliği gösteren inimer sentezi gerçekleştirilmiştir. 2 basamaktan oluşan bu sentezin birinci basamağında esterleşme reaksiyonunda kullanıma uygun şekilde -COOH grubu içeren bir RAFT ajanı (2-(n-bütiltritiyokarbonat)-propiyonik asit, BTPA) elde edilmiştir [51]. 100 mL bir şişeye %50 NaOH paleti (25 g) üzerine, 50 mL su damla damla eklenerek çözülür. 250 mL yuvarlak tabanlı bir balona 1-bütantiol (21.38 mL, 18.00 g, 200 mmol), su (30 mL) ve %50 NaOH (8.00 g, 200 mmol NaOH içeren 16 mL) solüsyonu eklenir. Karışıma aseton (10 mL) eklenir ve berrak bir renk alana kadar 30 dakika karıştırılır, ardından oda sıcaklığına soğutulur. Turuncu bir renk alana kadar karbon disülfid (13.5 mL, 17.1 g, 225 mmol) ilave edilir. Karışım 30 dakika karıştırıldıktan sonra 9°C iç sıcaklığa ulaşana kadar buz banyosunda bekletilir. Karışıma 30 mL su eklenir ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Daha sonra karışıma 50 mL daha su eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Karışım tekrar buz banyosuna alınarak 0°C iç sıcaklığa ulaşana kadar bekletilir. Sarı bir yağ tabakası elde edilene kadar 10 M HCl (60 mL) solüsyonu damla damla eklenir. Yağ katılaşana kadar 0°C'de karıştırmaya devam edilir. 100 mL Gooch krozesinde vakumlanarak sarı yağ toplanır, soğuk su ile yıkanır ve vakum altında kurutulur.

BTPA saf olarak elde edildikten sonra, 50 mL'lik yuvarlak tabanlı bir balona, HEMA (164 mg, 1.26 mmol), BTPA (200 mg, 0.84 mmol), DCC (260 mg, 1.26 mmol), DMAP (5 mg, 0.042 mmol) ve diklorometan (5 mL) eklenir. Balonun ağzı kauçuk septum ile kapatılır ve karışım karanlık ortamda 18 saat boyunca karıştırılır. Karışımdaki çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır ve elde edilen ürün diklorometan ile kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Çözücü daha sonra düşük basınç altında uzaklaştırılarak kurutulur ve sarı bir katı elde edilir.

4.3.4. Çok dallı polimerlerin sentezi

Pyrex bir cam tüp içine monomer metil akrilat, MA (0,75 mL, 8,3 mmol), inimer (2-(2-(n-bütiltritiokarbonat)-propionat)etil akrilat), BTPEA (28 mg, 0,083 mmol), fonksiyonel monomer o-MBA-MA (76,5 mg, 0,2 mmol), fotokatalizör zinctetraphenylporphyrin, ZnTTP (0,57 mg, $8,4 \times 10^{-4}$ mmol) konularak dimetil sülfoksit (DMSO) içinde çözüldü. Karışım üzerine 30 saniye boyunca azot gazı geçirildi. Daha sonra karışım görünür bölgede (515 nm) emisyon yapan LED lambaları ile aydınlatıldı. Aydınlatma sonrasında elde edilen polimer metanolde çöktürüldü ve vakum altında kurutuldu. 6 saatlik süre sonunda %78 dönüşüm (gravimetrik olarak) elde edildi.

4.3.5. Maleimit fonksiyonlu polietilen glikol (PEG-maleimit) sentezi

Çok dallanmış polimerlerin modifikasyonunda maleimit fonksiyonlu polimerik yapıların da kullanılabileceğinin ispatı için maleimit fonksiyonlu polietilen glikol (PEG-maleimit) çok dallanmış polimerlere bağlanmıştır. PEG- maleimit sentezi için literatürde yer alan bir prosedür küçük değişiklikler ile takip edilmiştir[52]. 5 basamaklı prosedür aşağıda özetlenmiştir. Kısaca poli (etilen glikol) metil eter'in alkol uç grubu sırasıyla tosilat, ftalamid, amino, maleik asit ve maleimit grubuna dönüştürülerek PEG-maleimit sentezlenmiştir.

PEG-tosylate sentezi

Poli (etilen glikol) metil eter (PEG-OH, M_n 2000 g/mol, 5 g) ve trietil amin (TEA, 1 g), 20 ml diklorometan (DKM) içinde çözülüp oda sıcaklığında 20 dakika karıştırılır. 8 ml DKM içinde çözülmüş 4-toluenesülfonil klorür (1.9 g) karışımı, 30 dakika sürecek şekilde damla damla eklenir. Elde edilen karışım oda sıcaklığında 15 saat boyunca karıştırılır. Karışım süzülüp, elde edilen süzüntü 50 ml doygun tuzlu su çözeltisi ile yıkanır. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulup süzülür, çözücü vakum yardımı ile uzaklaştırılır. Oluşan katı, 10 ml etanol ve 1 ml DKM karışımında kristallendirilip ürün (PEG-tosylate) saf halde elde edilir.

PEG-ftalimid sentezi

PEG-tosylate (3.25 g), 10 ml DMF içinde çözülüp üzerine potasyum ftalimid (1.4 g) eklenir. Elde edilen karışım, 100°C'de azot gazı altında 4 saat karıştırılır. DMF uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan sarı yağ, 10 ml DKM içinde çözülüp süzülür. Süzüntü MgSO₄ ile kurutulup tekrar süzülür ve vakum altında buharlaştırılarak uçuk sarı bir katı elde edilir. Oluşan katı, 10 ml etanol ve 1 ml DKM karışımında kristallendirilip ürün (PEG-ftalimid) beyaz bir katı olarak saf halde elde edilir.

PEG-NH₂ sentezi

PEG-ftalimid (2.9 g) ve hidrazin hidrat, 10 ml etanol içinde çözülüp karışım geri soğutucu altında 2 saat karıştırılır. Çözücü vakum yardımı ile uzaklaştırılır. Oluşan yağimsı yapı, 10 ml etanol ve 1 ml DKM karışımında kristallendirilip ürün (PEG-NH₂) beyaz bir katı olarak saf halde elde edilir.

PEG-Maleik asit sentezi

PEG-NH₂ (2.5 g), dioksan (7.5 ml) içinde çözülüp üzerine maleik asit anhidrit (0.49 g) ve DMAP (50 mg) eklenerek 70°C'de 1 saat boyunca karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve soğuk dietil eter içinde çöktürülür. Katı kısım süzme ile toplanır, dietil eter ile yıkanır ve (PEG-maleik asit) saf halde elde edilir.

PEG-maleimit sentezi

PEG-NH₂ (2.5 g), dioksan (7.5 ml) içinde çözülüp üzerine maleik asit anhidrit (0.49 g) ve DMAP (50 mg) eklenerek 70°C'de 1 saat boyunca karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve soğuk dietil eter içinde çöktürülür. Katı kısım süzme ile toplanır, dietil eter ile yıkanır ve (PEG-maleik asit) saf halde elde edilir.

PEG-maleimit sentezi

PEG-maleik asit (2.3 g), asetik anhidrit (10 ml) içinde çözülüp üzerine sodyum asetat (0.18 g) eklenerek 80°C'de 1,5 saat karıştırılır. Çözücü vakum altında buharlaştırılır ve oluşan viskoz yağ soğuk etil eter ile çöktürülür. Oluşan katı, Et₂O ve DKM karışımından iki kez yeniden kristalleştirilerek (PEG-MAL) beyaz bir katı olarak elde edilir.

4.3.6. Polikaprolakton-maleimid sentezi

Polikaprolakton-maleimid (PCL-Mal) ($M_n, GPC = 8900$ g/mol ve $M_n, NMR = 8500$ g/mol) literatürdeki bir yöntemle göre sentezlenmiştir.

Poli (ϵ -kaprolakton) (PCL-MI) içeren furan korumalı maleimid grubunun sentezi

Furan korumalı maleimid ile sonlandırılmış poli (ϵ -kaprolakton), karşılık gelen latent maleimid fonksiyonel alkol tarafından başlatılan ϵ -kaprolaktonun ROP yoluyla sentezlenmiştir. ϵ -kaprolakton (8,55 g, 75 mmol), furan korumalı N-(3-hidroksipropil) maleimid (0,419 g, 1,88 mmol) ve kalay(II) 2- etilheksanoat (0,0076 g, 0,19 mmol), inert atmosfer altında iki boyunlu tabanı yuvarlak bir şişeye yerleştirilmiş 30 ml toluene ilave edilmiştir. Reaksiyon solüsyonu 80°C 'de 16 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti, oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur ve 300 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Çökelti, emme filtrasyonu ile süzölmüş ve 24 saat 40°C 'de vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen furan korumalı maleimid ile sonlandırılmış PCL (7,45 g),

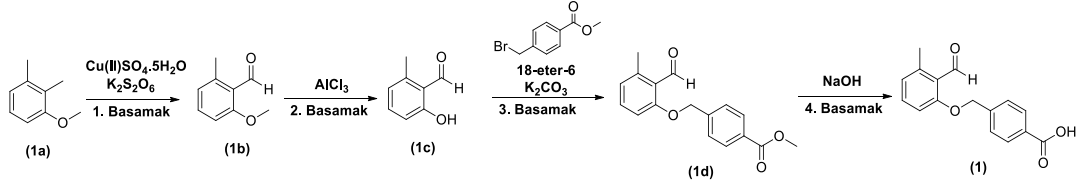
Retro DA reaksiyonu yoluyla furan maskeleyen gruplarının çıkarılması için 100 ml toluen içinde çözülmüştür. Toluen/PCL solüsyonu 110°C 'de geri akışla gece boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra toluen döner buharlaştırma yoluyla buharlaştırılmış, geri kalan katı diklorometan (20 ml) içinde çözülmüş ve metanol (200 ml) içinde çöktürülmüştür. Çöken ürün Gooch krozesinden süzölmüş ve vakumda oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur.

4.3.6. Çok dallı polimerin fonksiyonlandırılması

Fonksiyonlandırma adımı için, çok dallı polimer (100 mg, $1,25 \times 10^{-3}$ mmol) ve N-fenil maleimid (1,73 mg, 10×10^{-3} mmol) veya PEG-Mal (54 mg, 10×10^{-3} mmol) veya PCL-Mal (89 mg, 10×10^{-3} mmol) asetonitril içinde bir kuvars tüpte çözdürüldü. Tüp daha sonra azot ile purj edildi ve ardından UV ışığına (320 nm, UV ışık şiddeti yaklaşık 45 mW cm^{-2} , Delta Ohm model HD-9021 radyometre ile ölçüldü) 25 dakika süreyle maruz bırakıldı. Çözelti soğuk metanolde çöktürüldü ve ardından vakum altında kurutuldu.

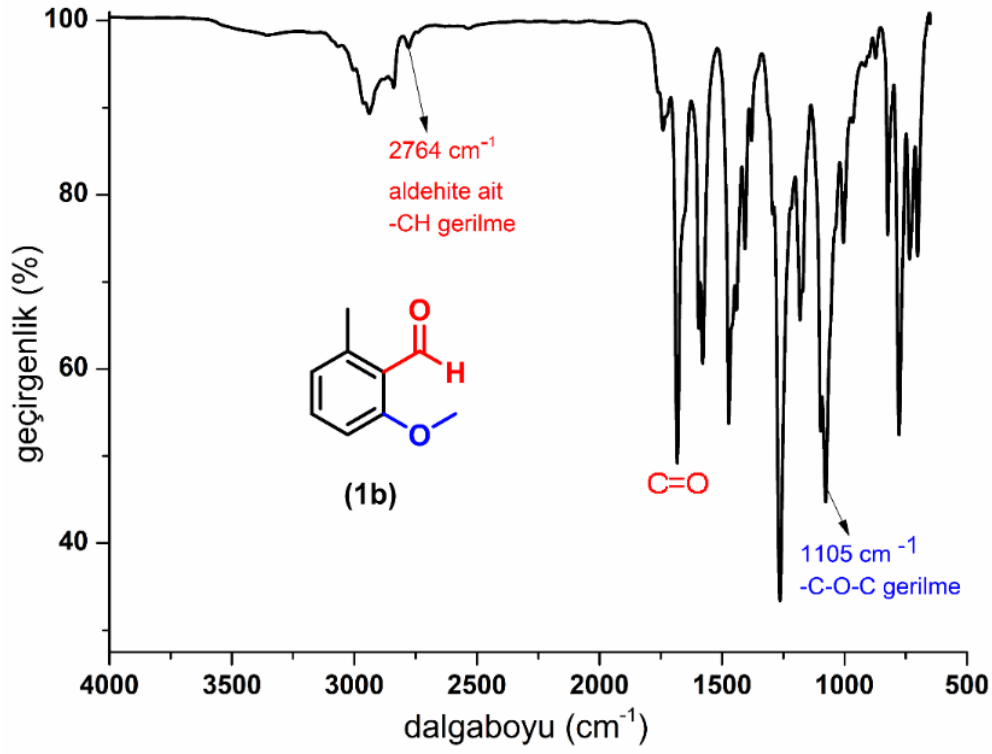
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilecek olan Çok polimerin ışık etkisi ile modifikasyonuna imkân sağlayacak yardımcı monomerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5-1.). Bu kapsamda ilgili literatürler takip edilerek aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

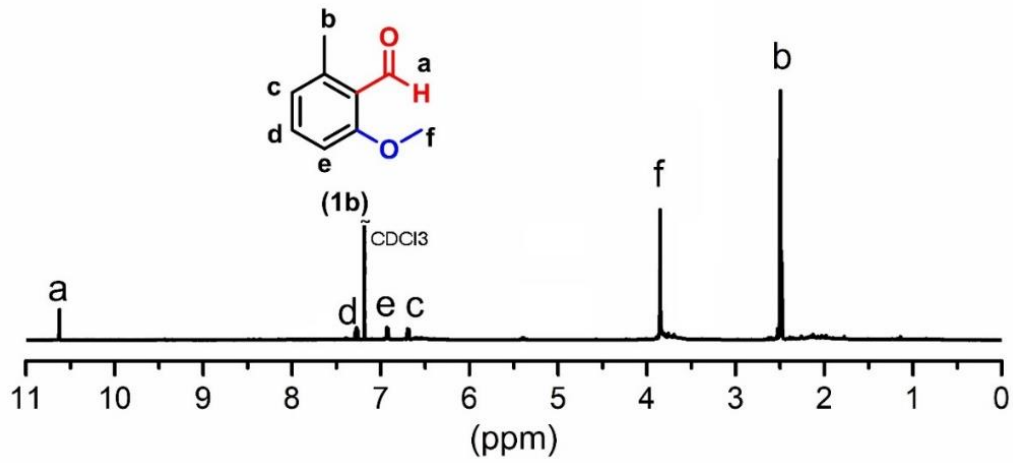


Şekil 5.8. 4-((2-formil-3- metil fenoksi)metil)benzoate (1) sentezi.

Birinci basamakta, 2,3-dimetilanisol, bakır (II) sülfat pentahidrat ve potasyum peroksidisülfat'ın asetonitril/su (1:1) içerisindeki karışımı, geri soğutucu altında ısıtılıp, ekstraksiyon ve kurutma işlemleri gerçekleştirilip 1b ürünü elde edilmiştir . İlgili literatürde verimi arttırmak amacıyla kolon kromatografisi gibi daha fazla saflaştırma ve herhangi bir analiz işlemi yapılmadan elde edilen ham madde olduğu gibi kullanılmış olmakla birlikte, tarafımızca yapılan deneylerde saflıktan emin olmak için, etil asetat/hegzan hareketli fazı kullanılarak kolon kromatografisi yapılmıştır. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) ve Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) yöntemleri ile analizi yapılmış ve oluşması gereken fonksiyonel gruplara ait pikler aranmıştır. Hem FTIR (Şekil 5.2) hem de NMR (Şekil 5.3) analizlerinde yeni oluşan aldehit grubuna ait karakteristik bantlar/pikler gözlenmiştir.



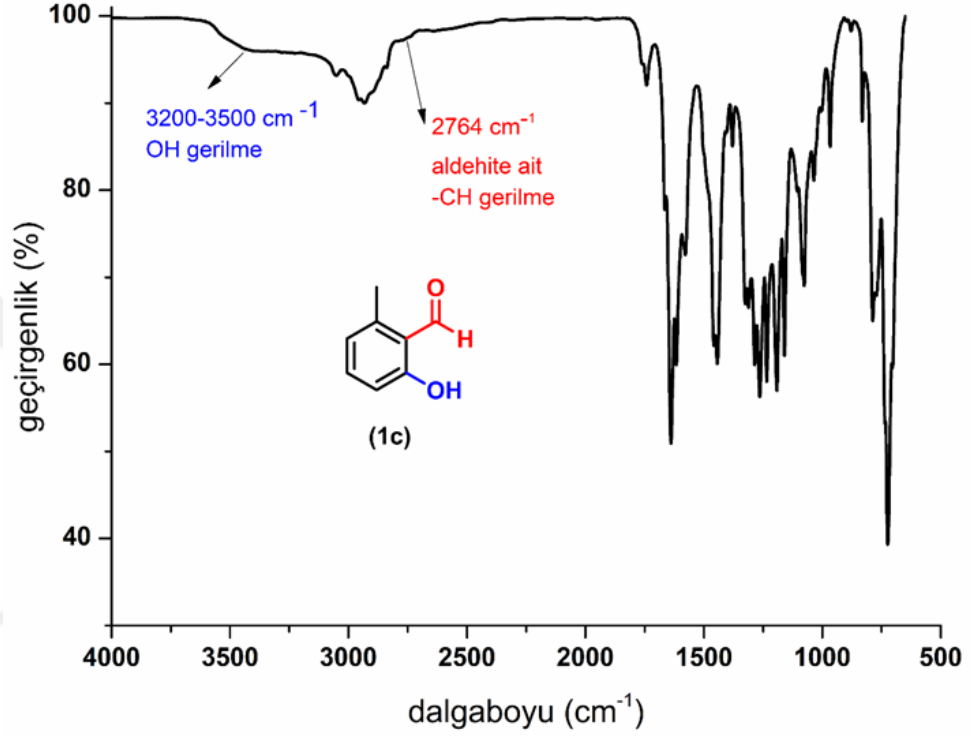
Şekil 5.9. 1b'nin FTIR spektrumu.



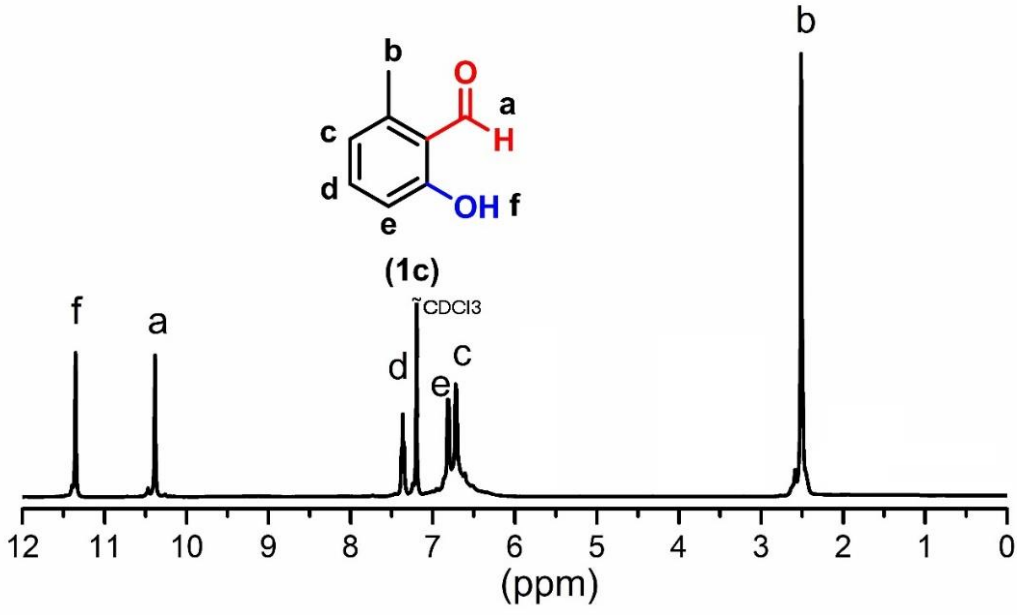
Şekil 5.10. 1b'nin ^1H -NMR spektrumu.

Bir sonraki basamakta ise ilk basamakta elde edilen 1b AlCl_3 ile muamele edilip, yine literatüre benzer şekilde ekstraksiyon ve kurutma işlemleri ile saflaştırılarak 1c elde

edilmiştir. Ayrıca, literatürden farklı olarak hegzan/etil asetat hareketli fazı kullanılarak kolon kromatografisi yapılmıştır. Yapı FTIR ve NMR analizleri ile incelenmiş ve oluşan yeni bantlar (FTIR, -OH bandı $3000-3500\text{ cm}^{-1}$) ve pik (NMR, -OH, 11,4 ppm) ile yapının doğruluğu gösterilmiştir (Şekil 5.4 ve Şekil 5.5).

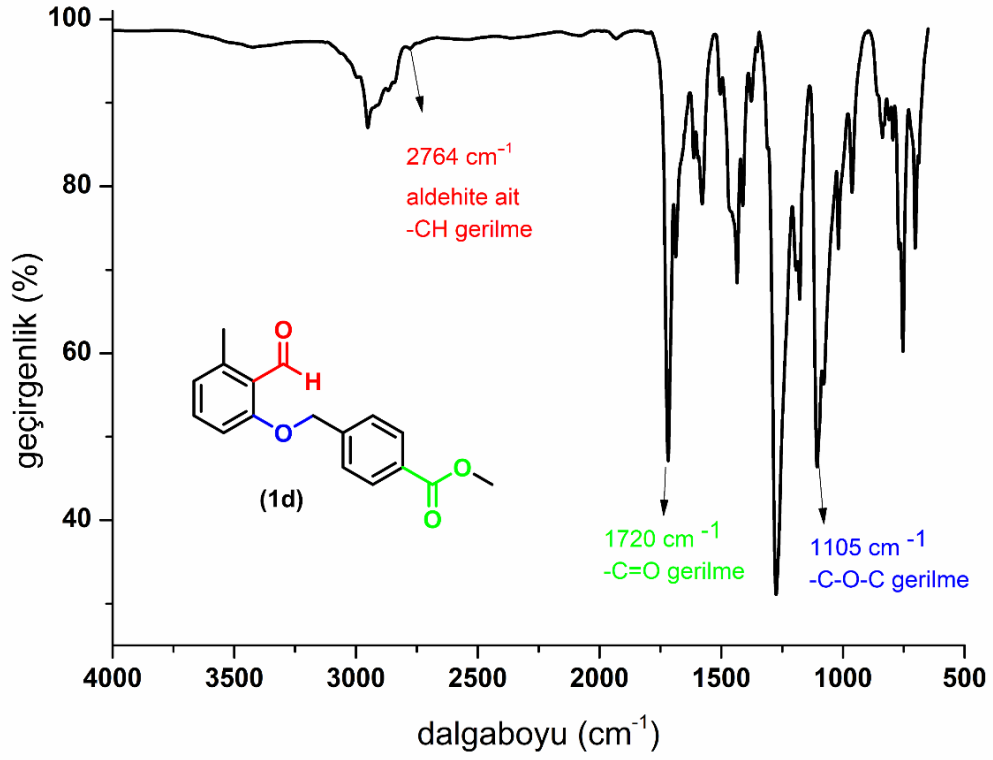


Şekil 5.11. 1c'nin FTIR spektrumu.

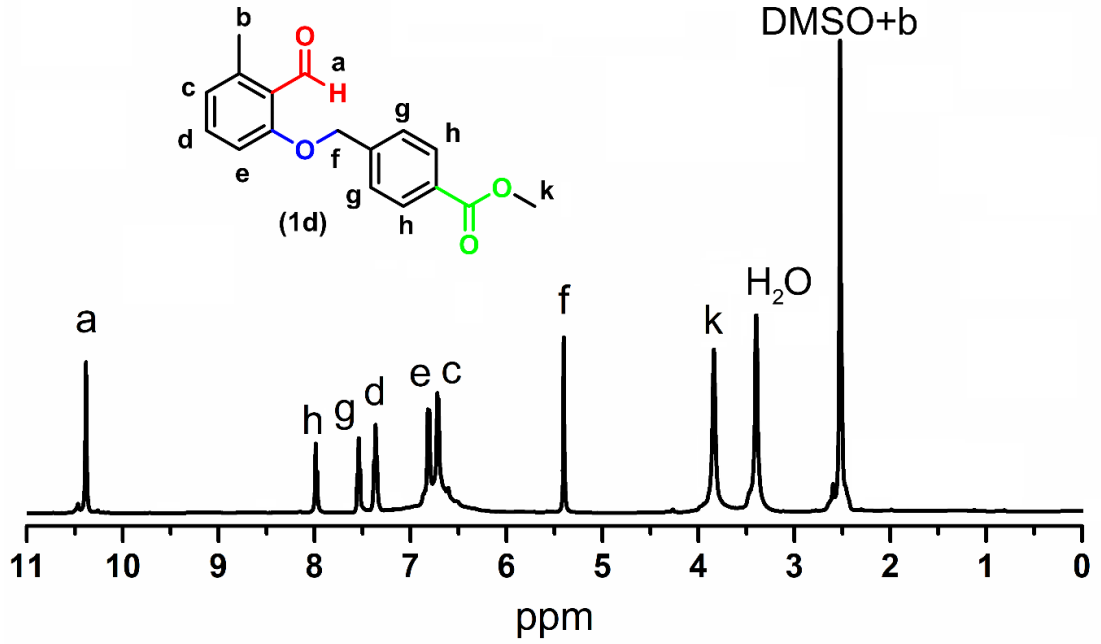


Şekil 5.12. 1c'nin ¹H-NMR spektrumu.

Daha sonra 1c ürünü 4-(bromometil)-benzoat, 18-taç-6 ve potasyum karbonatın kuru aseton içinde 40 °C de muamelesi ile 1d yapısı sentezlenmiştir. Ekstraksiyon ve kurutma işlemlerini takiben, hegzan/etil asetat karışımında yapılan kristallendirme ile 1d yapısı saflaştırılmıştır. Yapı yine FTIR ve NMR ile analiz edilmiş ve doğrulanmıştır (Şekil 5.6 ve 5.7).

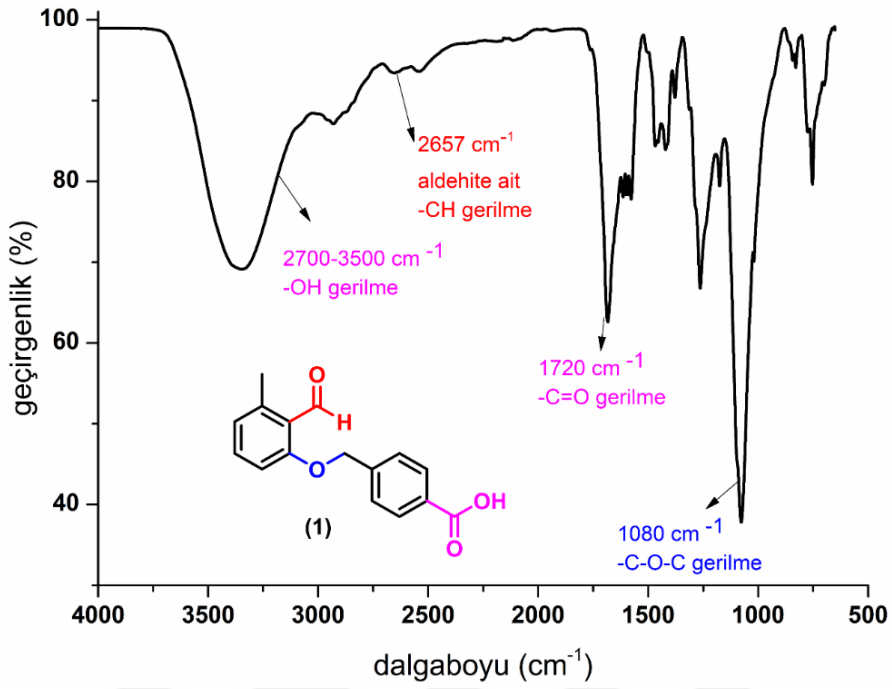


Şekil 5.13. 1d'nin FTIR spektrumu.

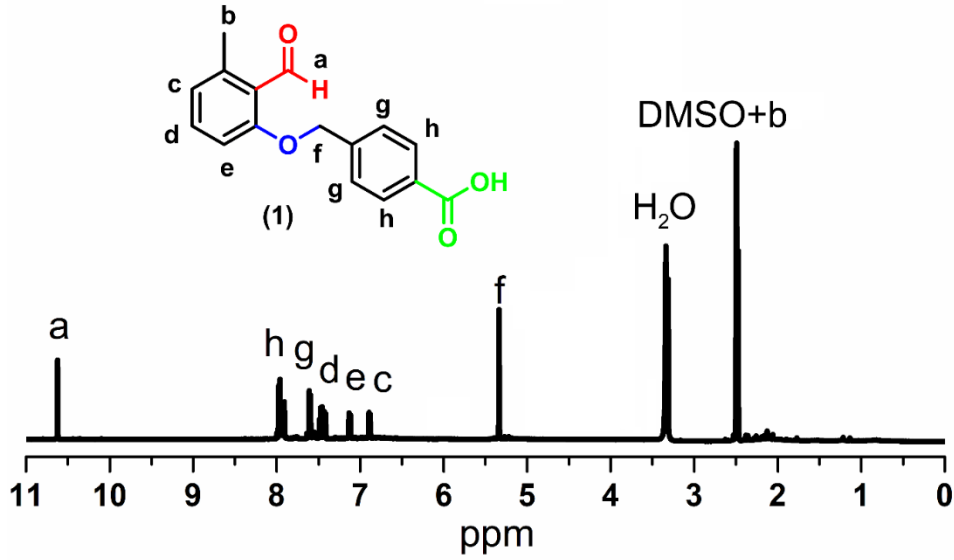


Şekil 5.14. 1d'nin ¹H-NMR spektrumu.

Son olarak 1d yapısındaki ester grubu NaOH ile reaksiyon sonucu karboksilik asite çevrilmiştir. İlgili saflaştırma prosedürlerini (ekstraksiyon ve su fazının pH 3 olana kadar HCl ile asitlendirilmesi) takiben 1 yapısı FTIR ve NMR ile analiz edilmiş ve doğrulanmıştır (Şekil 5.8 ve 5.9).



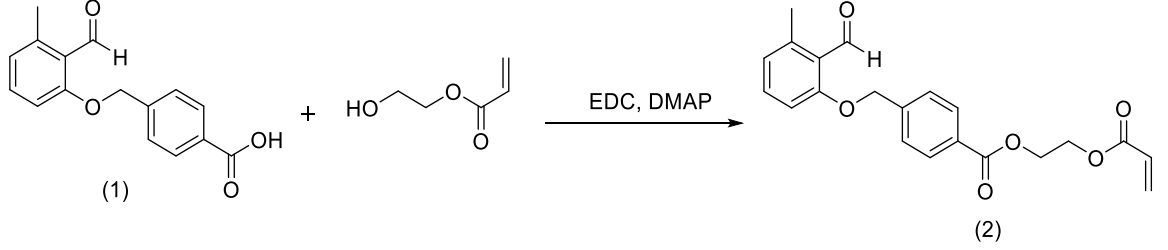
Şekil 5.15. 1'in FTIR spektrumu.



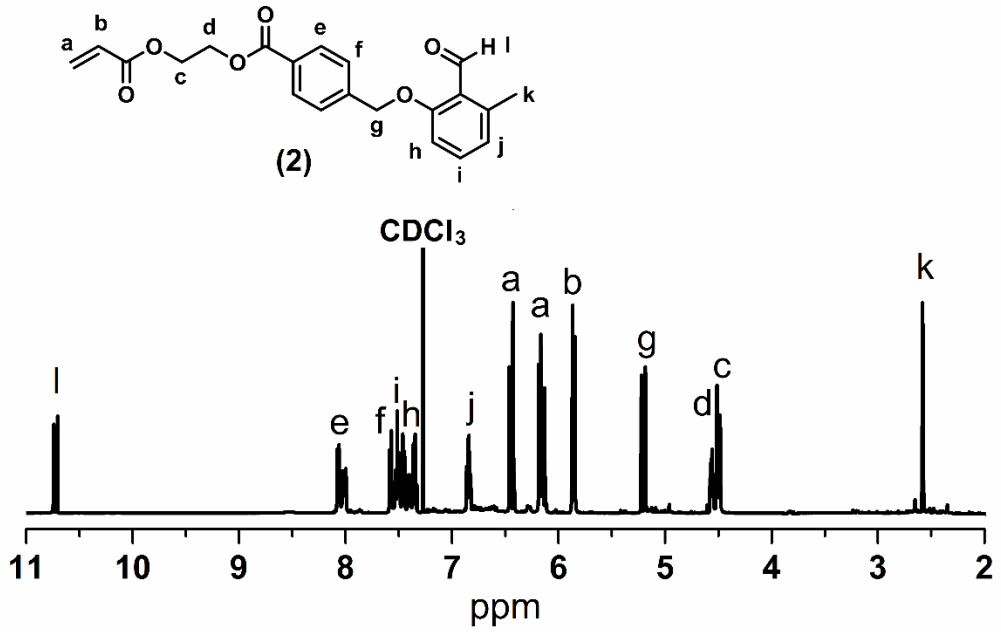
Şekil 5.16. 1'in ¹H-NMR spektrumu.

1 yapısının eldesinden sonra 2-hidroksietil akrilat (HEA) ile esterleşme reaksiyonuna sokulmuş ve ilgili fonksiyonel monomer elde edilmiştir (Şekil 5.10) [72].

Yapılan NMR analizinde monomer grubunun alken ($-CH=CH_2$) protonları (5.9 ppm ile 6.5 ppm arası) ile aromatik pikler açıkça gözlemlenmektedir (Şekil 5.11).

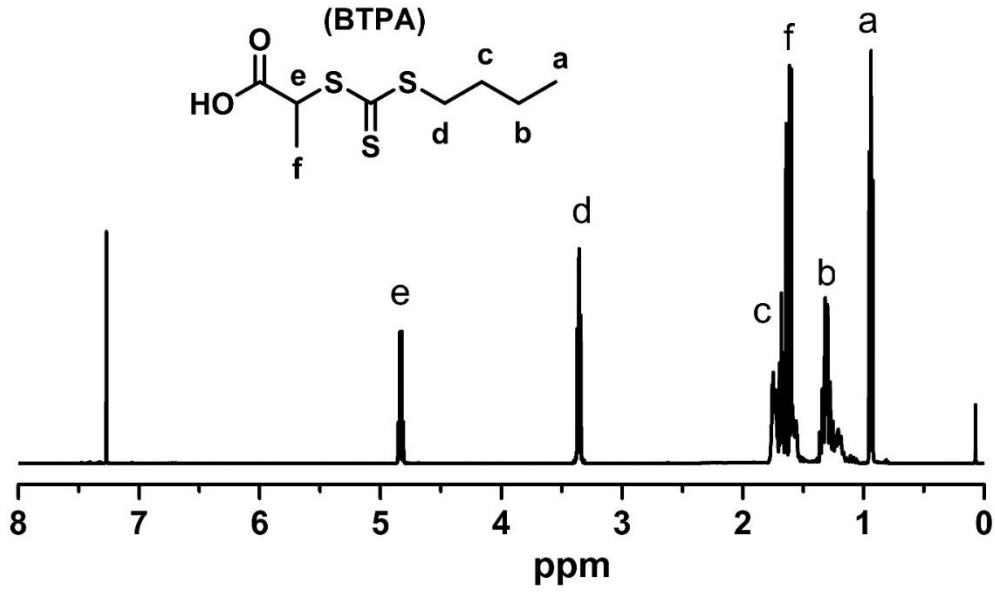


Şekil 5.17. O-MBA fonksiyonlu monomerin (2) esterleşme reaksiyonu ile eldesi.



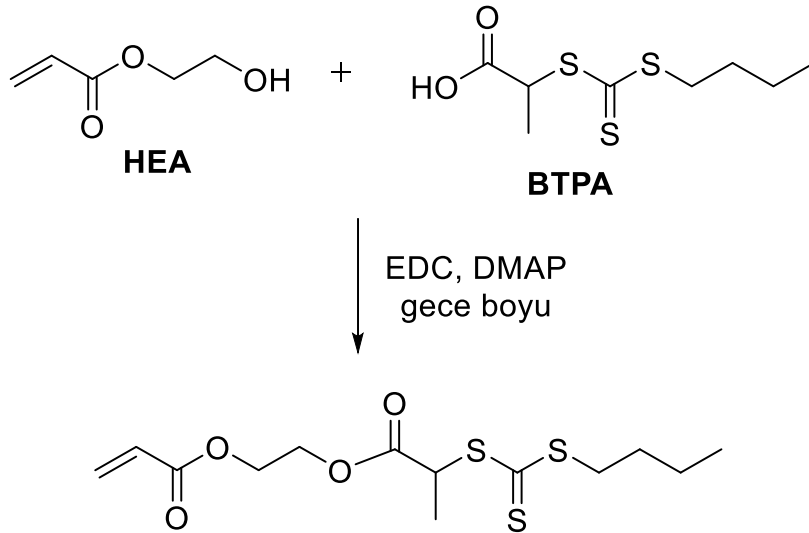
Şekil 5.18. O-MBA fonksiyonlu monomerin (2)'nin ¹H-NMR spektrumu.

Sentezlenmesi planlanan polimerlerin çok dallanmış yapıda olmasında rol alacak olan hem monomer hem de başlatıcı özelliği gösteren inimer sentezi gerçekleştirilmiştir. 2 basamaktan oluşan bu sentezin birinci basamağında esterleşme ¹reaksiyonunda kullanıma uygun şekilde -COOH grubu içeren bir RAFT ajanı (2-(n-bütiltritiyokarbonat)-propiyonik asit, BTPA) elde edilmiştir.4 yapı NMR ile analiz edilmiştir. İlgili karakteristik pikler açıkça gözlenmiştir (Şekil 5.12).

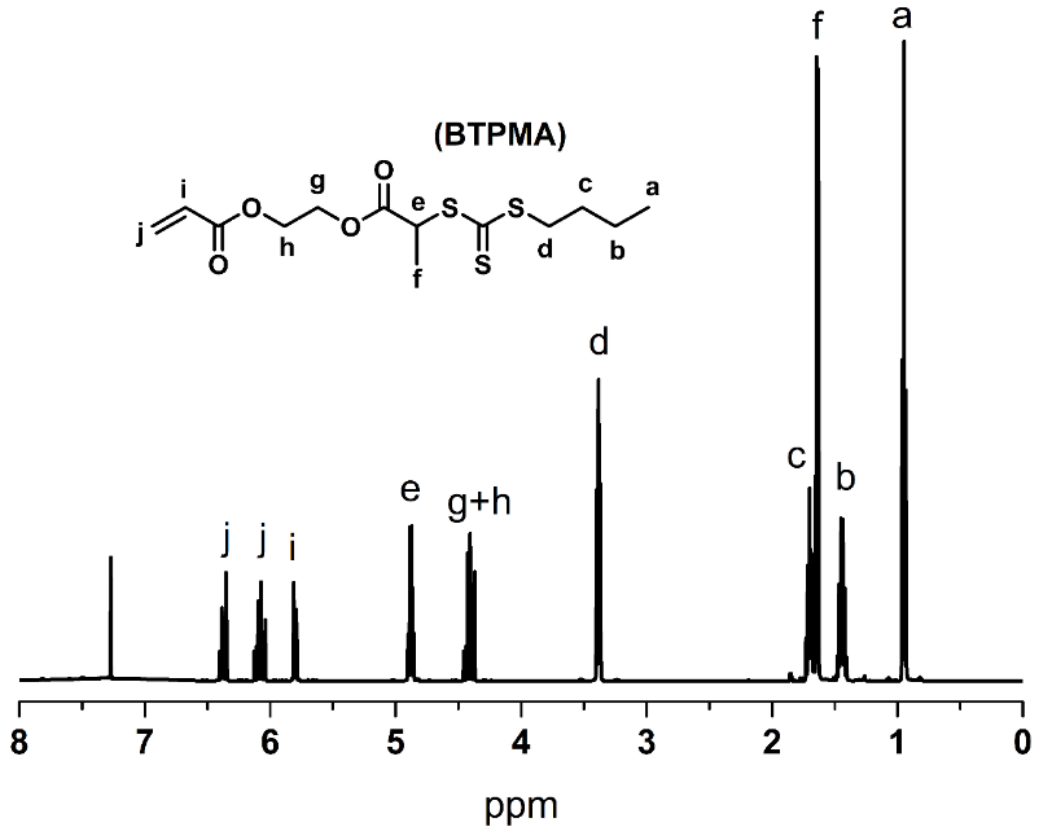


Şekil 5.19. BTPA'nın ¹H-NMR spektrumu

BTPA saf olarak elde edildikten sonra, EDC ve DMAP varlığında 2-hidroksietil akrilat ile esterleşme reaksiyonuna sokulup (Şekil 5.13), tuzlu su ile ekstraksiyon işlemi sonrası silika kolonda diklorometan (DCM) hareketli fazı kullanılarak saflaştırılmıştır. Yapı NMR analizi ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.14).

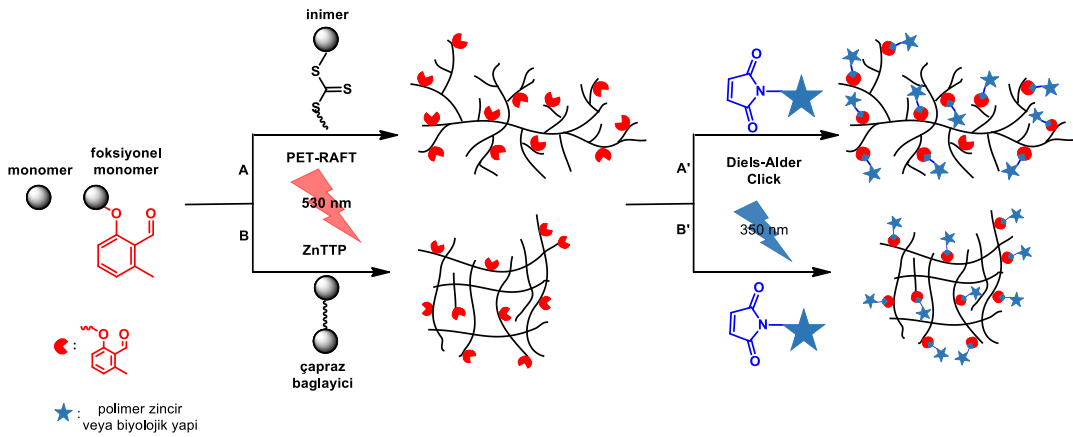


Şekil 5.20. (2-(2-(n-bütiltritiokarbonat)-propionat)etil akrilat) (BTPEA) sentezi.



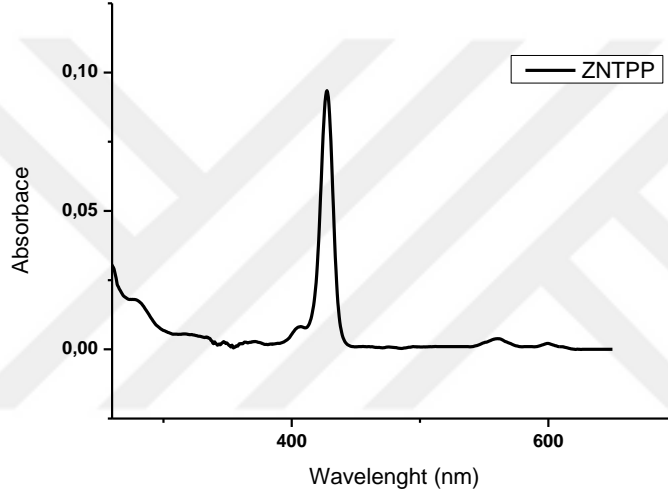
Şekil 5.21. İnimer'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Bu tez çalışmasında çok dallanmış polimerlerin sentezinin gerçekleştirildiği SCVP yönteminin PET-RAFT ile kombine edildiği bir sentetik metot kullanılmıştır (Şekil 5.15).



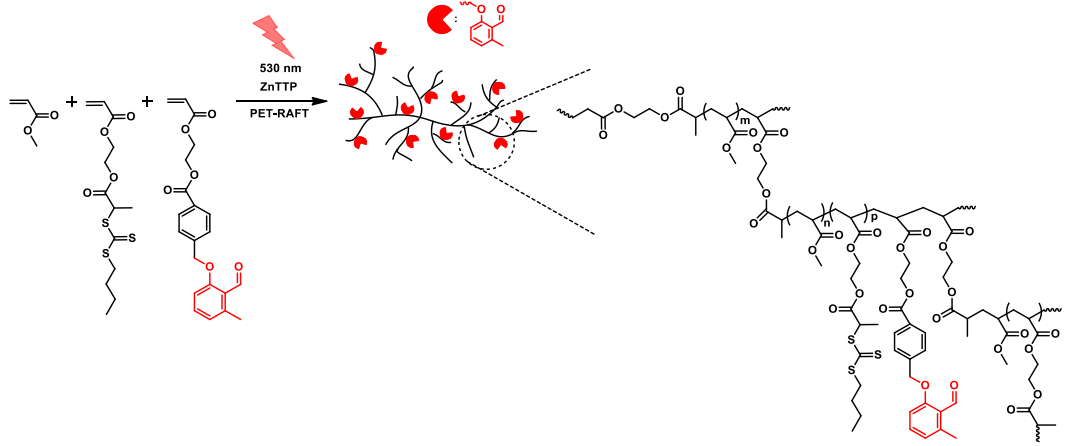
Şekil 5.22. PET-RAFT ve Diels-Alder Click reaksiyonları ile farklı mimarideki polimerik yapıların sentez ve modifikasyonu[44].

Yöntem inimer ve monomerin, zinc tetraphenylporphyrin, (ZnTTP) fotokatalizi aracılığıyla PET-RAFT yöntemi uyarınca polimerizasyonu temeline dayanmaktadır. Bu çerçevede ilk olarak kullanılacak olan fotokatalizin (ZnTPP) optik özellikleri UV-vis spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 5.16). 420 nm civarında maksimuma ulaşan absorbasın 450 nm üzerine kadar devam ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca 560 nm civarında da daha düşükte olsa bir absorbasın olduğu tespit edilmiştir. Bu çerçevede maksimum absorbasın olduğu 400-500 nm arasının fotopolimerizasyon için uygun aydınlatma aralığı olduğuna karar verilmiştir. Bahsi geçen veriler literatür ile uyumludur.



Şekil 5.23. ZnTPP'nin UV-vis spektrumu.

PET-RAFT yöntemi ile çok dallanmış polimer sentezinde farklı parametrelerin etkisi. Bu çerçevede, metil akrilat, 2-(2-bromoisobutiriloksi)etil metakrilat (inimer) ve o-MBA-MA monomerinin fotokopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.17). Sistemde bulunan fotokataliz (zinc tetraphenylporphyrin, ZnTTP), inimerin RAFT ajanı (bütiltrityokarbonat) kısmından polimerizasyonun başlamasını sağlamaktadır. İnimer akrilat kısımlarından polimerizasyona girerken, RAFT ajanı fonksiyonu sayesinde dallanmayı sağlamaktadır. Daha sonraki basamaklarda ise monomer (metil akrilat), inimer ve o-MBA-MA zincire eklenerek büyüme basamağını oluşturmaktadır.



Şekil 5.24. PET-RAFT yönteminin SCVP yaklaşımına uyarlanması ile fonksiyonel çok dallanmış polimer sentezi[45].

Bu çerçevede, Optimizasyon sırasında uzun sentez yöntemi gerektiren O-metil benzaldehit fonksiyonlu akrilat (o-MBA-MA) monomerinin gereksiz kullanımının önüne geçmek için, polimerizasyon mekanizması üzerinde doğrudan etkisi bulunmayan bu monomer olmadan uygun koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. inimer ve ZnTTP konsantrasyonu ile aydınlatma süresinin polimerler üzerindeki etkileri incelenmiştir (Tablo 4.1) . İlk olarak, farklı ZnTPP konsantrasyonlarında denemeler yapılarak elde edilen polimerlerin yüzde dönüşümlerine bakılmış ve molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile analiz edilmiştir. ZnTTP konsantrasyonunun optimum koşulunu belirlemek için, farklı oranlarda ZnTPP içeren koşullar da sınanmış olmakla birlikte, en uygun oranın monomere göre 10000'de 1 (MA/ZnTPP: 500/0.05) olduğuna karar verilmiştir. Daha konsantrasyonlarda ya polimerizasyon gerçekleşmemiş ya da tekrarlanabilirlik ile ilgili sıkıntılar ortaya çıkmıştır. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise yüzde dönüşüm ve dallanma yoğunluğunda belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.

Polimerlerin dallanmış yapısı literatürde de yaygın olarak yer alan, görünüşte olan (apparent) ve gerçek (absolute) molekül ağırlıklarının kıyaslanması yöntemi ile araştırılmıştır. Bu çerçevede refraktif indeks dedektörü ve ışık saçılımı dedektörü ile belirlenen molekül ağırlıkları kıyaslanmıştır. Dallanmış yapılar doğrusal polimerlerden daha kompakt olduğundan, bu oran ($R_M = M_{n,RI}/M_{n,LC}$) polimerlerin dallanma yoğunluğu hakkında bilgi verir (düşük R_M değeri yüksek dallanmayı işaret eder). Bu ölçümler sonucunda elde edilen polimerlerin dallanmış yapısı doğrulanmıştır.

Daha sonra farklı inimer konsantrasyonları (MA/BTPEMA/ZnTPP: 500/10/0.05, 500/5/0.05 ve 500/50/0.05) denenmiştir. 500/50/0.05 oranında yapılan deneyde yüksek inimer konsantrasyonuna bağlı olarak yoğun dallanma/çapraz bağlanma sonucu çözünmeyen polimerler oluşmuştur. Bu durum, farklı sentetik yaklaşımlarla yapılan çok dallanmış polimer sentezi içeren protokollerde de ortaya çıkan öngörülebilir bir husustur [44, 76]. 500/10/0.05 koşullarında ise, dönüşümde düşük bir artış ortaya çıkarken 500/5/0.05 oranındakine oranla dallanma derecesi artmıştır. Böylelikle ihtiyaca uygun olarak farklı dallanma derecesine sahip polimerlerin sentezinin mümkün olduğu ispatlanmıştır.

Son olarak polimerizasyon süresi 4.5, 6 ve 12 saat olarak sınanmıştır. Polimerizasyon süresinin artmasına bağlı olarak (4.5 ve 6 saat) hem dönüşüm hem de dallanma derecelerinde artış ortaya çıkmış fakat 12 saat sonucunda oluşan polimer yine yoğun dallanma/çapraz bağlanmaya bağlı olarak çözünmeyen yapıda olmuştur. Böylelikle ihtiyaca göre farklı dallanma yoğunluğuna sahip polimerlerin hem inimer konsantrasyonu hem de aydınlatma süresi ile manipüle edilebileceği ispatlanmıştır.

Tablo 5.1. İnimer ve ZnTTP konsantrasyonu ile çok dallanmış polimer sentezinde farklı parametrelerin etkisi.

Kod	MA/BTPEMA/ZnTPP (mol)	Zaman (saat)	$M_{n,GPC-RI}$ [g mol ⁻¹]	$M_{n,GPC-LS}$ [g mol ⁻¹]	R_M^a
1	500/5/0.005	3	-	-	-
2	500/5/0.01	3	-	-	-
3	500/5/0.05	3	25100	117200	0.21
4	500/5/0.1	3	27600	139400	0.20
5	500/10/0.05	3	28400	169200	0.16
6	500/50/0.05	3	∞	∞	-
7	500/5/0.05	4.5	38900	197100	0.19
8	500/5/0.05	6	47800	281100	0.17
9	500/5/0.05	12	∞	∞	-

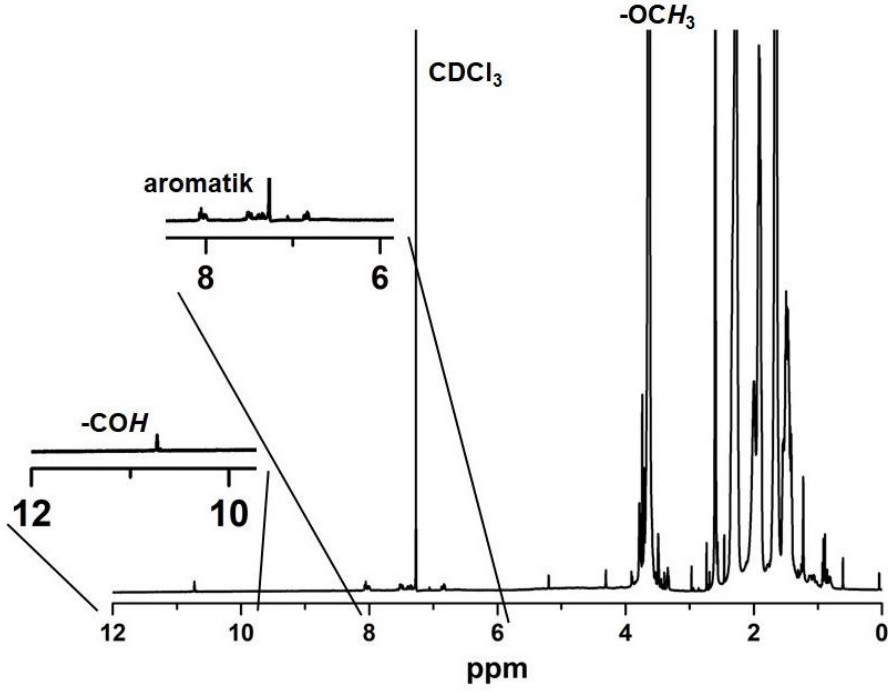
Farklı deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilip, optimizasyon sağlandıktan sonra, yüksek dönüşümün olduğu nispeten daha uzun sürelerde elde edilen polimerler bir sonraki polimerizasyon basamağında kullanılmak üzere seçilmiştir.

Polimerizasyon koşullarına bağlı olarak elde edilmiş olan, fonksiyonlandırma işleminde kullanılan polimerler Tablo 4.2 'de özetlenmiştir.

Tablo 5.2. Farklı deneysel koşullarda çok dallanmış polimer sentezi.

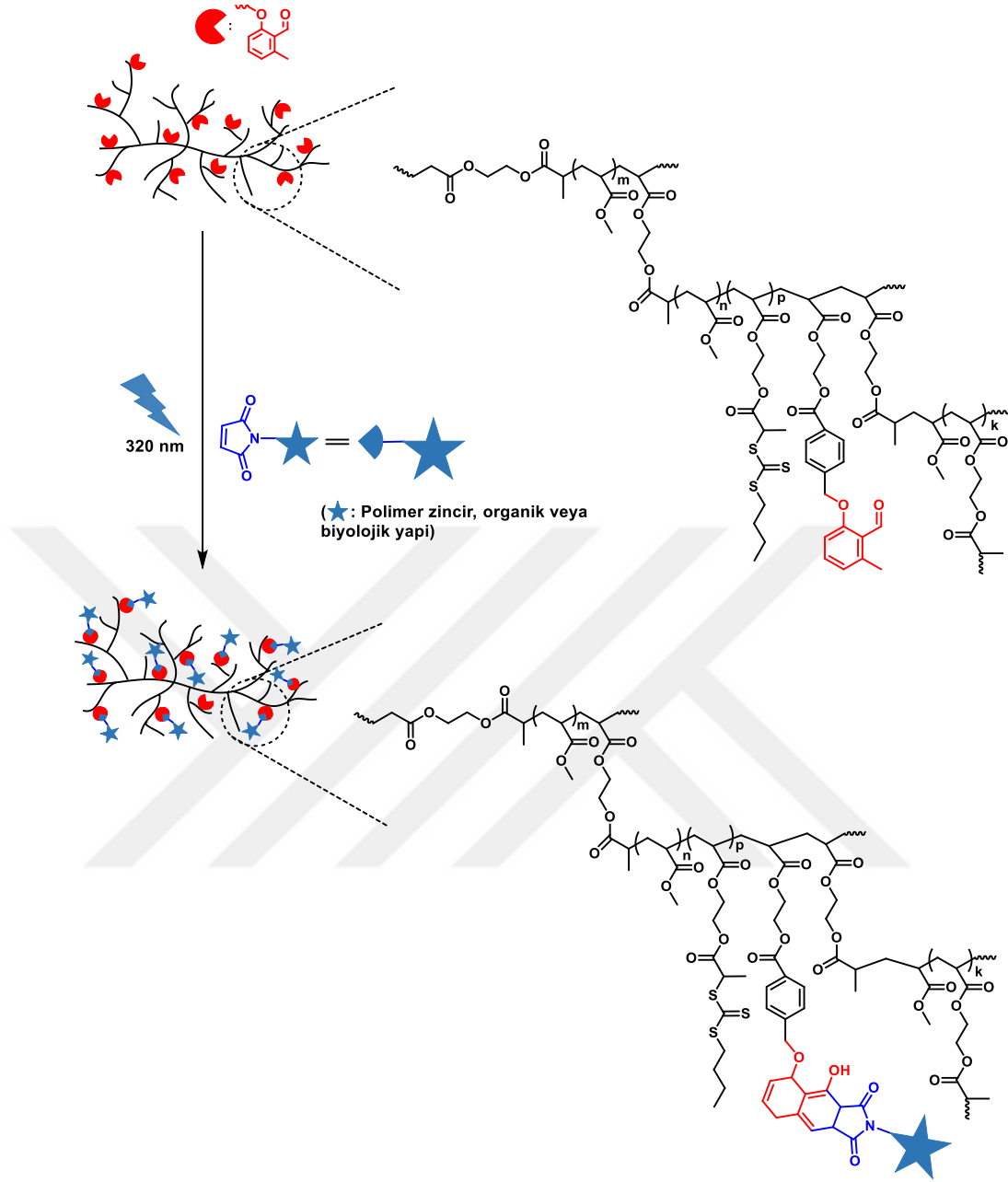
Kod	MA/BTPEMA/ o- MBA-MA/ZnTPP (mol)	Zaman (saat)	$M_{n,GPC-RI}$ [g mol ⁻¹]	$M_{n,GPC-LS}$ [g mol ⁻¹]	R_M
HP-1	500/5/12.5/0.05	6	53450	275600	0.19
HP-2	500/10/12.5/0.05	6	60400	365290	0.16
HP-3	500/10/5/0.05	6	62300	391140	0.16

Elde edilen polimerlerin yapıları (özellikle o-MBA fonksiyonel grubunu içermeleri) ¹H-NMR yöntemi ile doğrulanmıştır (Şekil 5.18). Şekilden de görülebileceği üzere, MA gruplarına ait karakteristik (-OCH₃) piklerine ek olarak, o-MBA grubuna ait aldehit piki (-COH) açıkça görülmektedir. Ayrıca o-MBA grubunda yer alan aromatik pikler de spektrumda yer almaktadır. Bu durum tez önerisinde kurgulandığı gibi, o-MBA gruplarının yüksek dalga boyundaki ışıktan etkilenmeden yapısını koruduğunu ispatlamaktadır. Bu da polimerlerin fonksiyonlandırılması için gerekli olan grubun polimerlerde yer aldığını göstermesi açısından önemlidir.



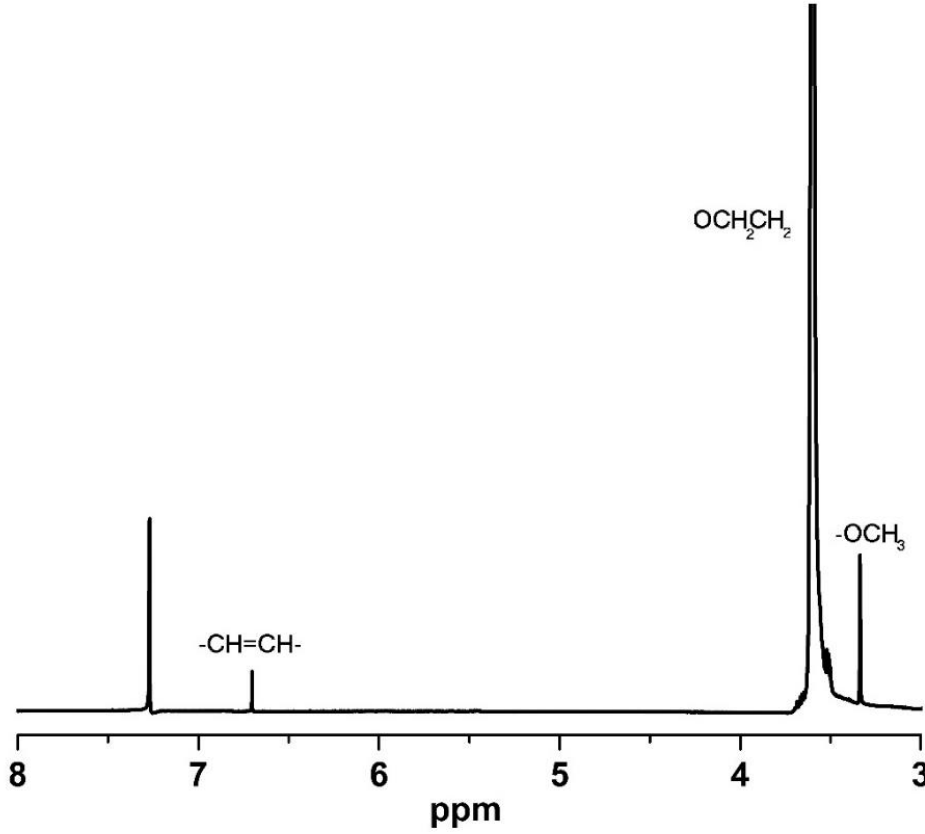
Şekil 5.25. O-MBA fonksiyonel çok dallanmış polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Yukarıda özetlenen yöntem ile sentezlenen çok dallanmış polimerlerin modifikasyonu basamağında polimerlerin sentezinde kullanılan görünür bölge ışığı yerine, UV (320 nm) bölgede yer alan bir ışık kullanılmıştır. Böylelikle tezin temelini oluşturan kromatik ortogonalite yani polimerlerin belirli bir dalga boyunda sentezi, farklı bir dalga boyunda ise fonksiyonlandırılabilmesi ispatlanmaya çalışılmıştır. İlgili polimerler UV bölgesindeki ışığa maruz kalmaları durumunda, o-MBA grupları aktif dienler olan o-quinodimethan gruplarına dönüşmektedir. Bu durum Diels-Alder click kimyası aracılığıyla, polimerlerin modifikasyonuna imkân vermektedir. Prensipte olarak, herhangi bir maleimit fonksiyonel molekülün polimere bağlanabilir nitelikte olmakla birlikte; model çalışma olarak N-fenilmaleimid (küçük organik molekül), PEG-maleimit (hidrofilik polimer) , PCL-maleimit (hidrofobik polimer) ve maleimit fonksiyonlu Sığır Serum Albümini (Bovine serum albümin, BSA) belirlenmiştir. Model reaksiyonlar, oda sıcaklığında asetonitril içerisinde UV ışığı ışınlaması altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.19).



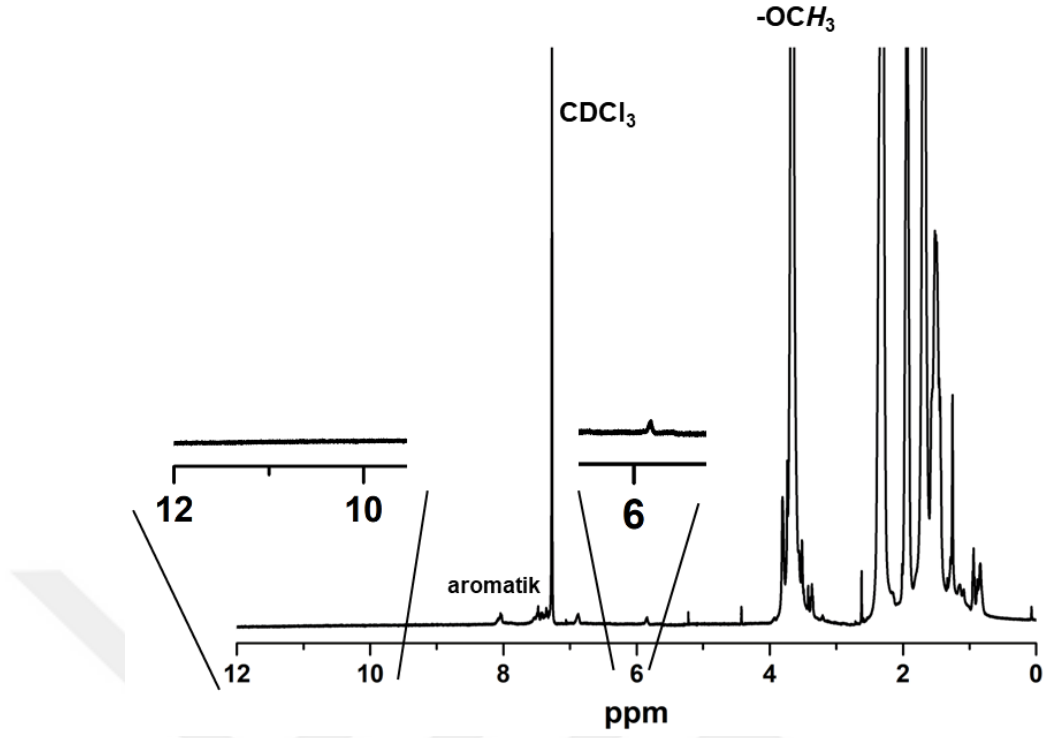
Şekil 5.26. Çok dallanmış polimerlerin ışık ile başlatılmış Diels-Alder Click kimyası ile modifikasyonu[45].

Elde edilen PEG-maleimit yapısı $^1\text{H-NMR}$ yöntemi ile doğrulanmıştır. Şekil 5.20’de görülebileceği üzere, PEG’e ait $-\text{OCH}_3$ ve OCH_2CH_2 piklerine ek olarak, maleimit’te yer alan $-\text{CH}=\text{CH}-$ grubunun piki 6.71 ppm civarında açıkça görülmektedir.

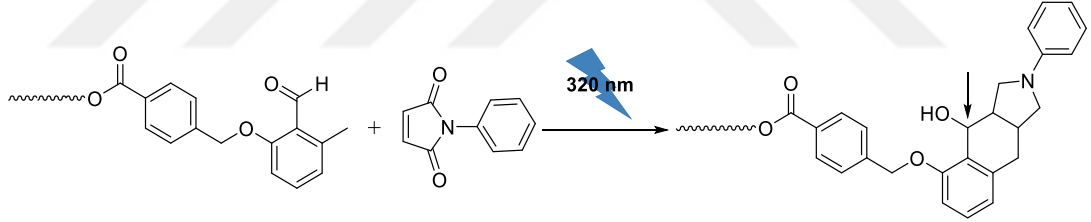


Şekil 5.27. PEG-Maleimit’in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Fonksiyonlandırma sonrası elde edilen polimerler $^1\text{H-NMR}$ ile analiz edilmiştir. Şekil 5.21’de görülebileceği üzere, fenilmaleimit ile fonksiyonlandırma sonrası aldehit piki kaybolup, aromatik piklerde artış ortaya çıkmaktadır. Mekanizma gereği (Şekil 5.22) aldehitler reaksiyonda yer aldığından, bu durum fonksiyonlandırma başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ek olarak 5.9 ppm civarında yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Bu pik bağlanma sonucunda oluşan $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu karbondan (Şekil 5.22’de ok ile gösterilmiştir) yer alan hidrojene aittir. $^1\text{H-NMR}$ ’dan elde edilen sonuçlar literatürde yer alan veriler ile uyumludur.

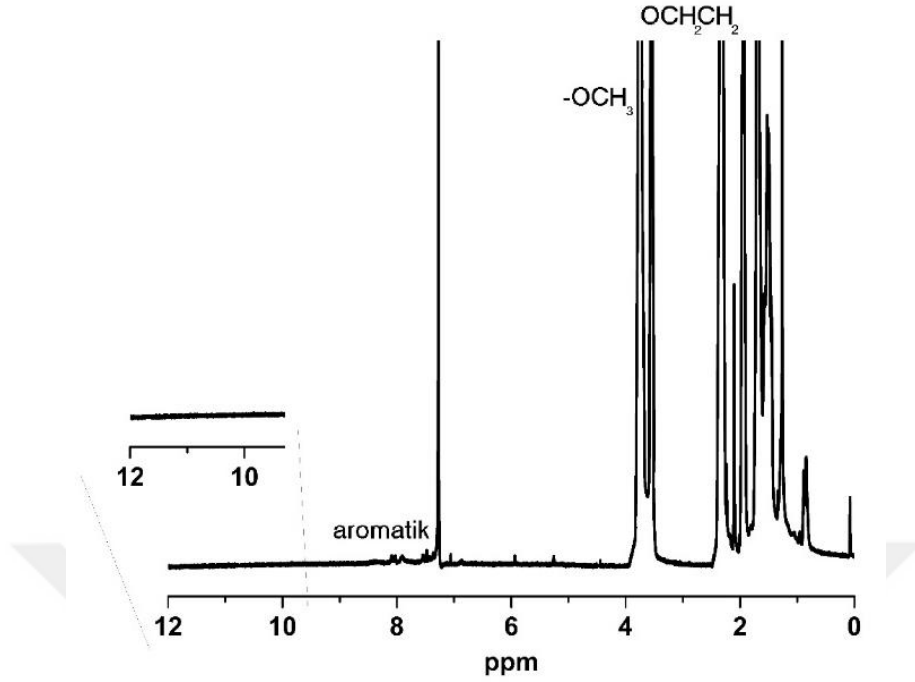


Şekil 5.28. N-fenilmaleimit ile fonksiyonlandırılmış çok dallanmış polimerlerin ^1H -NMR spektrumu.



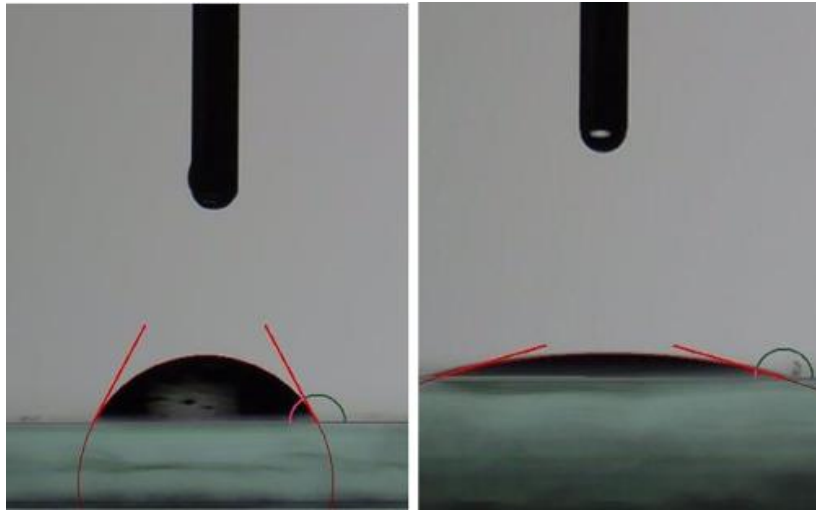
Şekil 5-29. O-metil benzaldehit ile N-Fenilmaleimit arasında ışık etkisi gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonu (şekilde polimerik kısım dalgalı çizgi ile gösterilmiştir).

PEG-maleimit ile fonksiyonlandırma sonrası elde edilen polimerler de ^1H -NMR ile analiz edilmiştir. Şekil 5.23’de görülebileceği üzere, fonksiyonlandırma sonrası aldehit piki kaybolup, 5.9 ppm civarında yeni bir ortaya çıkmıştır (bağlanma mekanizması gereği, Şekil 5.22). Ayrıca PMA’ya ait $-\text{OCH}_3$ piklerin yanında, PEG grubuna ait OCH_2CH_2 pikleri açıkça görülmektedir. Bu durum PEG’in çok dallanmış polimere başarı ile bağlandığını göstermektedir.



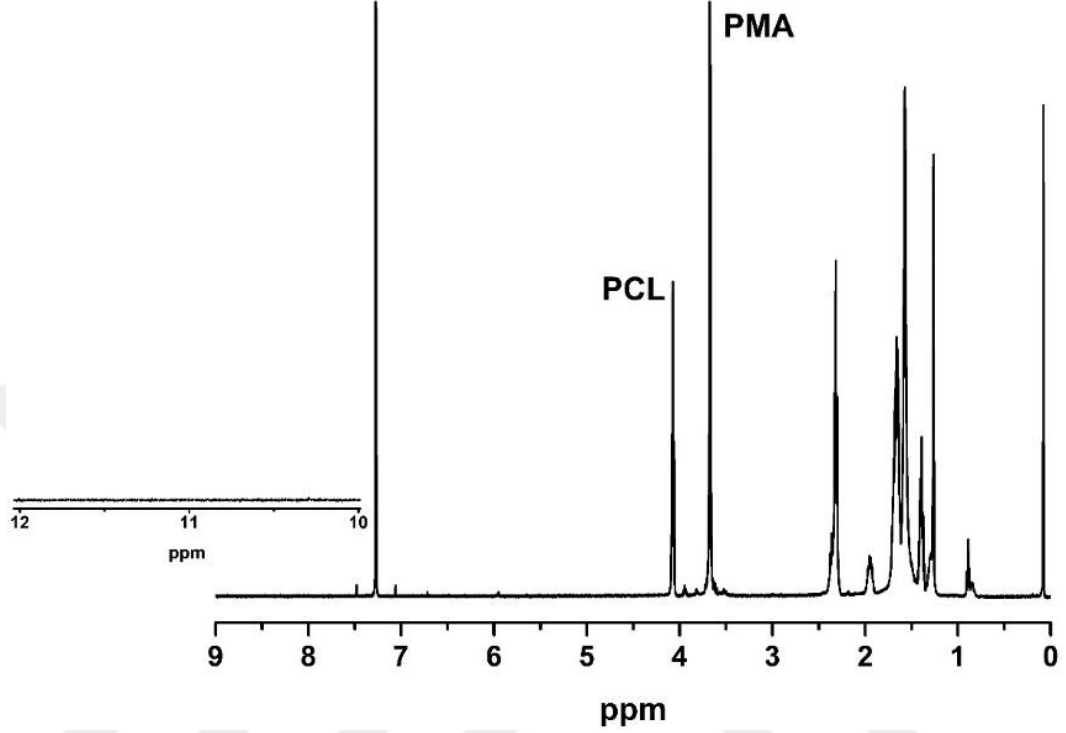
Şekil 5.30. PEG-Maleimite ile fonksiyonlandırılmış çok dallanmış polimerlerin ^1H -NMR spektrumu.

PEG ile fonksiyonlaştırılmış polimerin amfipatik doğası, su temas açısı (WCA) ölçümleri ile de araştırıldı. Önceki hiperbranşlı polimer ve ilgili PEG fonksiyonlaştırılmış analogunun WCA fotoğrafları Şekilde verilmiştir. Yıldız kopolimerlerin WCA değerleri, beklenildiği gibi, PMA bazlı hiperbranşlı polimere kıyasla daha düşüktü (23° 'ye karşılık 62°).



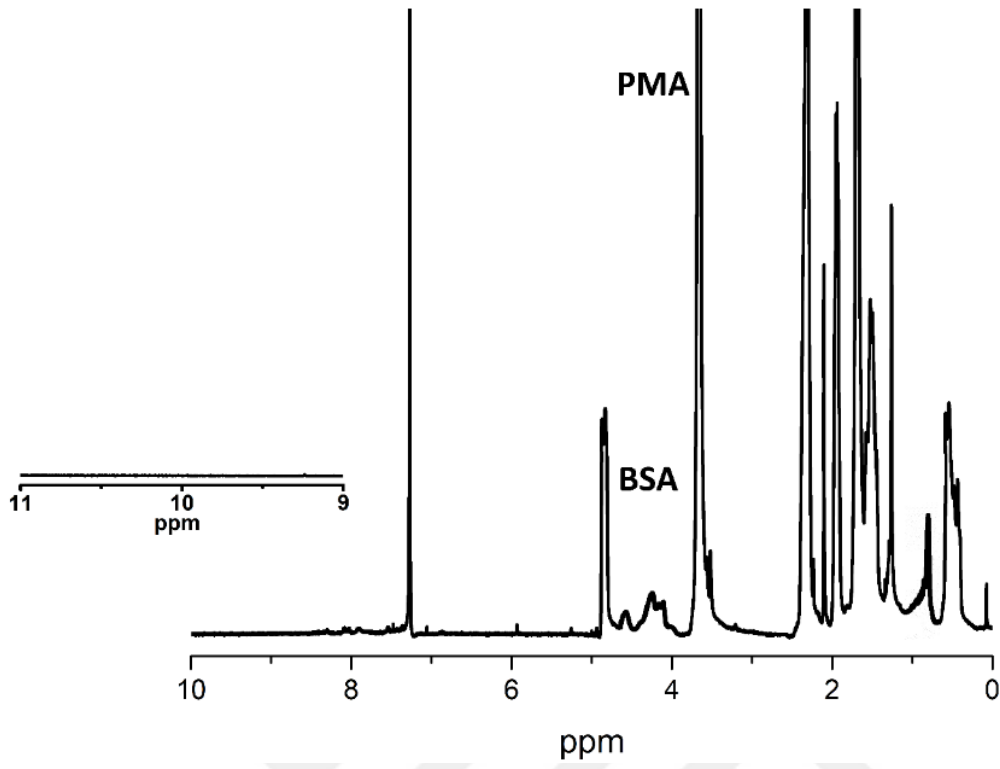
Şekil 5.31. o-MBA fonksiyonel çok dallanmış polimer (sol) ve onun PEG ile modifiye edilmiş analogunun (sağ) ince filmleri üzerindeki su damlalarının şekilleri.

PCL-Mal ile modifikasyona ait nihai ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise Şekil 5.25’da gösterilmiştir. Görülebileceği üzere modifikasyon sonrası aldehit piki kaybolup, PCL’e ait pikler (4.1 ppm) ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.32. PCL-Maleimide ile fonksiyonlandırılmış çok dallanmış polimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Son olarak BSA ile DMF/su karışımında gerçekleştirilen modifikasyonu sonrası elde edilen polimerler de $^1\text{H-NMR}$ ile analiz edilmiştir. Şekil 5.26’da görülebileceği üzere, modifikasyon sonrası aldehit piki kaybolup, 5.9 ppm civarında yeni bir ortaya çıkmıştır (bağlanma mekanizması gereği). Ayrıca PMA’ya ait $-\text{OCH}_3$ piklerin yanında, BSA grubuna ait pikler 4-4.9 ppm civarında görülmektedir. Spektrumun farklı bölgelerinde yer alan piklerde de genişleme meydana gelmekle birlikte, en belirgin farklılık 4-5 ppm civarında ortaya çıkmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur. Bu durum BSA’nın çok dallanmış polimere başarı ile bağlandığını göstermektedir.



Şekil 5.33. BSA-Maleimide ile fonksiyonlandırılmış çok dallanmış polimerlerin ^1H -NMR spektrumu.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, farklı mimarideki polimerik malzemelerin bir dalga boyunda sentezinin farklı bir dalga boyunda ise modifikasyonunun gerçekleştirildiği, kromatik ortogonal bir sentetik protokol geliştirilmiştir.

Çok dallanmış polimerlerin sentez ve modifikasyonunun ortaya konduğu birinci aşamada, fonksiyonel gruplar (o-metil benzaldehit) içeren çok dallanmış polimerler yapıları, SCVP ve PET-RAFT yöntemlerinin kombinasyonu ile görünür bölge ışığı altında kontrollü olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu polimerler, ışık (UV) etkisi ile gerçekleşen Diels-Alder Click reaksiyonları aracılığıyla istenilen şekilde modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemleri dört model çalışma ile gösterilmiştir. İlk olarak küçük organik yapılar ile modifikasyonun gösterilmesi amacıyla fenil-maleimit kullanılmış, daha sonra birçok uygulama alanı bulunan amfifilik polimerlerin eldesi için, hidrofilik bir polimer zincir (polietilen glikol) yapıya bağlanırken, hidrofobik yapılar için de uygulanabilirliğinin ispatı için polikaprolakton (PCL) kullanılmıştır. Son olarak ise yöntemin biyolojik sistemlere uygulanabilirliğinin ispatlanması amacıyla Sığır Serum Albümini (Bovine serum albumin, BSA) proteini polimere konjuge edilmiştir.

Özetle, sadece ışığın farklı dalga boylarının kullanımı ile kompleks yapıların eldesinin basit ve ılımlı koşullarda gerçekleştirilebildiği sentetik bir protokolün geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmış ve literatüre kazandırılmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] Liao, Y., Deschamps, F., Loures, E. D. F. R., & Ramos, L. F. P. (2017). Past, present and future of Industry 4.0-a systematic literature review and research agenda proposal. *International Journal of Production Research*, 55(12), 3609-3629.
- [2] Lutz, J. F., & Börner, H. G. (2008). Modern trends in polymer bioconjugates design. *Progress in Polymer Science*, 33(1), 1-39.
- [3] Corrigan, N., Yeow, J., Judzewitsch, P., Xu, J., & Boyer, C. (2019). Seeing the light: advancing materials chemistry through photopolymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(16), 5170-5189.
- [4] Azagarsamy, M. A., & Anseth, K. S. (2013). Bioorthogonal click chemistry: an indispensable tool to create multifaceted cell culture scaffolds. *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 1, 5–9.
- [5] Levin, E., Mavila, S., Eivgi, O., Tzur, E., & Lemcoff, N. G. (2015). Regioselective Chromatic Orthogonality with Light-Activated Metathesis Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 127(42), 12561-12565.
- [6] D. Manna, T. Udayabhaskararao, H. Zhao, ve R. Klajn, Orthogonal Light-Induced Self-Assembly of Nanoparticles using Differently Substituted Azobenzenes. *Angewandte Chemie International Edition*. 127, 42, 12571-12574.
- [7] Jung, K., Corrigan, N., Ciftci, M., Xu, J., Seo, S. E., Hawker, C. J., & Boyer, C. (2020). Designing with light: advanced 2D, 3D, and 4D materials. *Advanced Materials*, 32(18), 1903850.
- [8] Matyjaszewski, K., & Xia, J. (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews*, 101(9), 2921-2990.
- [9] Pan, X., Tasdelen, M. A., Laun, J., Junkers, T., Yagci, Y., & Matyjaszewski, K. (2016). Photomediated controlled radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, 62, 73-125.
- [10] Li, X., Mastan, E., Wang, W. J., Li, B. G., & Zhu, S. (2016). Progress in reactor engineering of controlled radical polymerization: a comprehensive review. *Reaction Chemistry & Engineering*, 1(1), 23-59.
- [11] Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P., ... & Thang, S. H. (1998). Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, 31(16), 5559.
- [12] Jenkins, A. D., Jones, R. G., & Moad, G. (2009). Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010). *Pure and Applied Chemistry*, 82(2), 483-491.

- [13] Lamontagne, H. R., & Lessard, B. H. (2020). Nitroxide-mediated polymerization: a versatile tool for the engineering of next generation materials. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(12), 5327-5344.
- [14] Perrier, S. (2017). 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization A User Guide. *Macromolecules*, 50(19), 7433-7447.
- [15] Scranton, A. B., Bowman, C. N., & Peiffer, R. W. (1997). *Photopolymerization: fundamentals and applications*. Washington, DC, American Chemical Society.
- [16] Dadashi-Silab, S., Doran, S., & Yagci, Y. (2016). Photoinduced electron transfer reactions for macromolecular syntheses. *Chemical reviews*, 116(17), 10212-10275.
- [17] Srivastava, A. K., & Chaurasia, A. K. (2004). Kinetics and mechanism of polymerization of methyl methacrylate initiated by stibonium ylide. *Journal of Chemical Sciences*, 116, 55-59.
- [18] Decker, C. (2002). Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromolecular Rapid Communications*, 23(18), 1067-1093.
- [19] Kahveci, M. U., Yilmaz, A. G., & Yagci, Y. (2010). Photoinitiated cationic polymerization: Reactivity and mechanistic aspects. *Photochemistry and photophysics of polymer materials*, 421-478.
- [20] Kahveci, M. U., Yilmaz, A. G., & Yagci, Y. (2010). Photoinitiated cationic polymerization: Reactivity and mechanistic aspects. *Photochemistry and photophysics of polymer materials*, 421-478.
- [21] Lipatov, Y. S., & Alekseeva, T. (2008). Recently Published and Forthcoming Volumes. *Functional Materials*, 210.
- [22] Tomalia, D. A., & Fréchet, J. M. (2002). Discovery of dendrimers and dendritic polymers: A brief historical perspective. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(16), 2719-2728.
- [23] Leibfarth, F. A., Mattson, K. M., Fors, B. P., Collins, H. A., & Hawker, C. J. (2013). External regulation of controlled polymerizations. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(1), 199-210.
- [24] Leibfarth, F. A., Mattson, K. M., Fors, B. P., Collins, H. A., & Hawker, C. J. (2013). External regulation of controlled polymerizations. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(1), 199-210.
- [25] Wilms, D., Stiriba, S. E., & Frey, H. (2010). Hyperbranched polyglycerols: from the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications. *Accounts of chemical research*, 43(1), 129-141.
- [26] Sunder, A., Mülhaupt, R., Haag, R., & Frey, H. (2000). Hyperbranched polyether polyols: a modular approach to complex polymer architectures. *Advanced Materials*, 12(3), 235-239.

- [27] Voit, B. (2000). New developments in hyperbranched polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(14), 2505-2525.
- [28] Gaynor, S. G., Edelman, S., & Matyjaszewski, K. (1996). Synthesis of branched and hyperbranched polystyrenes. *Macromolecules*, 29(3), 1079-1081.
- [29] Zimmerman, J. B., Anastas, P. T., Erythropel, H. C., & Leitner, W. (2020). Designing for a green chemistry future. *Science*, 367(6476), 397-400.
- [30] Gao, C., & Yan, D. (2004). Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Progress in polymer science*, 29(3), 183-275.
- [31] Frechet, J. M., Henmi, M., Gitsov, I., Aoshima, S., Leduc, M. R., & Grubbs, R. B. (1995). Self-condensing vinyl polymerization: an approach to dendritic materials. *Science*, 269(5227), 1080-1083.
- [32] Stuart, M. A. C., Huck, W. T., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., ... & Minko, S. (2010). Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature materials*, 9(2), 101-113.
- [33] Inoue, K. (2000). Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Progress in polymer science*, 25(4), 453-571.
- [34] Cook, A. B., & Perrier, S. (2020). Branched and dendritic polymer architectures: Functional nanomaterials for therapeutic delivery. *Advanced Functional Materials*, 30(2), 1901001.
- [35] Bektas, S., Ciftci, M., & Yagci, Y. (2013). Hyperbranched polymers by visible light induced self-condensing vinyl polymerization and their modifications. *Macromolecules*, 46(17), 6751-6757.
- [36] Gauthier, M. A., Gibson, M. I., & Klok, H. A. (2009). Synthesis of functional polymers by post-polymerization modification. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(1), 48-58.
- [37] Aydogan, C., Ciftci, M., & Yagci, Y. (2018). Hyperbranched polymers by light-induced self-condensing vinyl polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 39(15), 1800276.
- [38] Sengel, T. Y., Celik, E. G., Aydogan, C., Gumus, Z. P., Ilktac, R., Celikbas, E., ... & Yagci, Y. (2018). A functional platform for the detection of JWH-073 as a model for synthetic cannabinoids. *ChemElectroChem*, 5(9), 1253-1258.
- [39] Geyik, C., Ciftci, M., Demir, B., Guler, B., Ozkaya, A. B., Gumus, Z. P., ... & Yagci, Y. (2015). Controlled release of anticancer drug Paclitaxel using nanostructured amphiphilic star-hyperbranched block copolymers. *Polymer Chemistry*, 6(30), 5470-5477.
- [40] Dommerholt, J., Rutjes, F. P., & van Delft, F. L. (2016). Strain-promoted 1, 3-dipolar cycloaddition of cycloalkynes and organic azides. *Cycloadditions in Bioorthogonal Chemistry*, 57-76.

- [41] Knall, A. C., & Slugovc, C. (2013). Inverse electron demand Diels–Alder (iEDDA)-initiated conjugation: a (high) potential click chemistry scheme. *Chemical Society Reviews*, 42(12), 5131-5142.
- [42] Pauloehrl, T., Delaittre, G., Winkler, V., Welle, A., Bruns, M., Börner, H. G., ... & Barner-Kowollik, C. (2012). Adding spatial control to click chemistry: phototriggered Diels–Alder surface (bio) functionalization at ambient temperature. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(4), 1071-1074.
- [43] Wuest, K. N., Trouillet, V., Köppe, R., Roesky, P. W., Goldmann, A. S., Stenzel, M. H., & Barner-Kowollik, C. (2017). Direct light-induced (co-) grafting of photoactive polymers to graphitic nanodiamonds. *Polymer Chemistry*, 8(5), 838-842.
- [44] Merrifield, R. B. (1985). Solid phase synthesis (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 24(10), 799-810.
- [45] Xiao, X., Zhao, Y., Shu, P., Zhao, X., Liu, Y., Sun, J., ... & Wan, Q. (2016). Remote activation of disarmed thioglycosides in latent-active glycosylation via interrupted Pummerer reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 138(40), 13402-13407.
- [46] Hansen, M. J., Velema, W. A., Lerch, M. M., Szymanski, W., & Feringa, B. L. (2015). Wavelength-selective cleavage of photoprotecting groups: strategies and applications in dynamic systems. *Chemical Society Reviews*, 44(11), 3358-3377.
- [47] Corrigan, N., & Boyer, C. (2019). 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: photochemical reaction orthogonality in modern macromolecular science.
- [48] Corrigan, N., Ciftci, M., Jung, K., & Boyer, C. (2021). Mediating reaction orthogonality in polymer and materials science. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(4), 1748-1781.
- [49] Ramil, C. P., & Lin, Q. (2013). Bioorthogonal chemistry: strategies and recent developments. *Chemical communications*, 49(94), 11007-11022.
- [50] Wilson, A., Gasparini, G., & Matile, S. (2014). Functional systems with orthogonal dynamic covalent bonds. *Chemical Society Reviews*, 43(6), 1948-1962.
- [51] Keyes, A., Basbug Alhan, H. E., Ha, U., Liu, Y. S., Smith, S. K., Teets, T. S., ... & Harth, E. (2018). Light as a catalytic switch for block copolymer architectures: metal–organic insertion/light initiated radical (MILRad) polymerization. *Macromolecules*, 51(18), 7224-7232.
- [52] J. Xu, S. Shanmugam, C. Fu, K.-F. Aguey-Zinsou, ve C. Boyer, “Selective Photoactivation: From a Single Unit Monomer Insertion Reaction to Controlled Polymer Architectures”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 138, sy 9, ss. 3094-3106, Mar. 2016, doi: 10.1021/jacs.5b12408.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Gaziantep’te tamamladı. 2015 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Mühendisliği Bölümü’nden 2021 yılında mezun oldu. Lisanstan mezun olduktan hemen sonra Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsünde yüksek lisansa başladı. Yüksek lisansını yaparken TÜBİTAK F3501 kodlu "Farklı Mimarilerdeki Polimer Malzemelerin Kromatik Ortogonal Olarak Sentez ve Modifikasyonu" projesinde Araştırmacı Bursiyer olarak görev aldı. Ayrıca yüksek lisans çalışmaları “TÜBİTAK F3501 kodlu Kariyer projesi” tarafından desteklenmiştir. 2023 yılında Aerofen Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş’ de AR-GE mühendisi olarak çalışmaya başladı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Kokcu, E., Ciftci, M., & Tasdelen, M. A. (2024). Orthogonal synthesis and modification of hyperbranched polymers via different colors of light. *Journal of Polymer Science*, 62(10), 2094-2102.

Kokcu, E., Ciftci, M., & Tasdelen, M. A. (2024). Orthogonal synthesis and modification of hyperbranched polymers via different colors of light. *12. Uluslararası Lif Ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu*, Yalova, 2023.