

Organo Kataliz Varlığında Oldukça Hızlı, Yüksek Mol Ağırlıklı ve Yüksek Verimli Politiyoeter Sentezi

Program Kodu: 1001

Proje No: 118Z319

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Hakan DURMAZ

<u>Araştırmacı:</u> Dr. Öğr. Üyesi Ufuk Saim GÜNAY

> MAYIS 2020 İSTANBUL



ÖNSÖZ

Enerji tasarrufu ve çevreye verilen minimum zarar, günümüzde genel olarak tüm bilim alanlarında en çok dikkat edilen konuların başında gelmektedir. Çevreyle en çok etkileşimde olan alanlardan biri olan kimya da, doğal olarak bu etkinin altında farklı bir yöne doğru ilerlemektedir. Kullanılan kimyasallardan başlayarak, deneylerin gercekleştirilme koşullarına kadar birçok husus, artık ciddi olarak tasarlanıp minimum çevre zararı ve maksimum enerji tasarrufuyla gerçekleştirilmektedir. Hatta ülkeler bununla ilgili uluslararası kararlar alıp belli tedbirleri uygulamaya başlamışlardır. Grubumuzun organik kimyayla olan ilişkisi, yıllardan beri bu duruma uygun olarak ilerlemektedir. Bir yandan "click kimyası"nı olabildiğince çok kullanmaya calısarak yesil kimyaya uygun adımlar atarken, bir yandan da kimyanın belli baslı sorunlarına bazı pratik çözümler bulmaya çalışmaktadır. Gerçekleştirdiğimiz bu projenin temeli de aslında tam olarak buraya dayanmaktadır. Politiyoeterler, endüstriyel alanda ve günlük yaşantımızda karşımıza; yapıştırıcılar, mühürleyiciler, esnek malzemeler gibi sıkça kullanılan polimerler olarak çıkmaktadır. Fakat buradaki temel sıkıntı, endüstriyel ölçekte bizim bu projede önerdiğimiz kadar hızlı ve yüksek verimli şekilde eldelerinin mümkün olmamasıdır. Bu projede, özel bir kimyaya sahip olan dialkil asetilendikarboksilat yapıları oda sıcaklığında yüksek bazisite ve nükleofiliteve sahip bir organokatalizör vardımıyla, tiyollerle, bir dakikada polimerleştirilmiştir. "Click kimyası"nın ve "yeşil" kimyanın birçok gereksinimini yerine getiren bu projede, aynı zamanda çok çarpıcı sonuçlar da elde edilmiştir. Çalışma analizlerle güçlendirilmiş, çeşitli kinetik çalışmalar yapılmış ve elde edilen polimerler çeşitli fonksiyonlandırma calısmalarıyla farklı tipteki polimerlere dönüstürülmüstür. Elde edilen veriler literatürde örneği olmayan sonuçlar ortaya çıkarmış ve bu çalışmanın polimer kimyasına olan bilimsel katkısı, çalışmanın yayınlandığı uluslararası derginin etki faktörüne bakıldığında kolayca anlaşılabilmektedir.

Bu proje, TÜBİTAK 1001 programı kapsamında 118Z319 koduyla desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

Önsözi
İçindekilerii
Tablo Listesiiii
Şekil Listesiiv
Özetx
Abstractxi
1. GİRİŞ1
2. LİTERATÜR ÖZETİ3
2.1 Politiyoeterler ve Sentez Yöntemleri3
2.1.1 Tiyol-en/yin Reaksiyonları4
2.1.2 Tiyol-Epoksi Reaksiyonu5
2.1.3 Tiyol-Maleimid Reaksiyonu6
2.2 Click Kimyası7
2.2.1 Passerini Reaksiyonu7
3. GEREÇ VE YÖNTEM9
3.1 Kullanılan Malzemeler9
3.2 Cihazlar10
3.3 Deneysel Kısım10
4. BULGULAR VE TARTIŞMA21
4.1 Uygun Politiyoeter Sentez Koşullarının Belirlenmesi21
4.1.1 Katalizör Etkisi22
4.1.2 Çözücü Etkisi24
4.1.3 Konsantrasyon Etkisi24
4.2 Polimerizasyon ve Depolimerizasyon Mekanizmaları
4.2.1 Polimerizasyon Mekanizması27
4.2.2 Depolimerizasyon Mekanizması
4.3 Polimer Kütüphanesinin Oluşturulması ve Karakterizasyonları34
4.4 Sentezlenen Polimerlerin Modifikasyonları76
4.5 Politiyoeterin Hidrolizi78
4.6 Passerini Reaksiyonu ile Polimer Modifikasyonları ve
Karakterizasyonları80
5. SONUÇ115
Kaynaklar117



TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Katalizörlerin zamana bağlı olarak politiyoeterin molekül ağırlığı üzerindeki etkisi23					
Tablo 2. Çözücünün polimerleşme üzerindeki etkisi	24				
Tablo 3. Monomer ve katalizör konsantrasyonlarının polimerleşme üzerindeki etkisi	25				
Tablo 4. Dialkil asetilendikarboksilat bileşikleriyle ditiyol bileşiklerinden sentezler	nen				
politiyoeterlerin sonuçları	.62				
Tablo 5. Alkil propiyolat ve HDT kullanılarak gerçekleştirilen politiyoe	ter				
sentezinin sonuçları	.75				
Tablo 6. Gerçekleştirilen Passerini reaksiyonlarında reaksiyon koşullarına karşı elde ed	ilen				
tüm sonuçlar	.90				



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Politiyoeter sentezinde kullanılan başlıca yöntemler3
Şekil 2. Etanditiyol (EDT) ve poli(etilen glikol diakrilat) (PEGDA) arasında 1,8-
diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) varlığında gerçekleşen tiyol-Michael katılma
reaksiyonu ile poli(tiyoeter ester) sentezinin şematik gösterimi4
Şekil 3. Fotokimyasal yöntemle lineer politiyoeter sentezinin şematik gösterimi4
Şekil 4. Fotokimyasal yöntemle aşırı-dallı politiyoeter sentezinin şematik gösterimi5
Şekil 5. Tiyol-epoksi reaksiyonuyla ana omurgası eter-tiyoeter ve yan gruplarında –OH olan
polimerin şematik gösterimi6
Şekil 6. Tiyol-maleimid reaksiyonuyla ana omurgası eter-tiyoeter ve yan gruplarında –OH olan
polimerin şematik gösterimi7
Şekil 7. Politiyoeter sentezi için bu çalışmadaki sentez yöntemi ve kullanılan dialkil
asetilendikarboksilat ve ditiyol bileşiklerine ait şema22
Şekil 8. Farklı katalizörlerle (%10 mol) DMADC (0.5 M) ve HDT'nin (0.5 M), CHCl ₃ içerisinde
oda sıcaklığındaki polimerleşmelerinin zamana bağlı molekül ağırlığı değişimini gösteren
grafik23
Şekil 9. DMADC (1.0 M) ve HDT (1.0 M)'nin 2 mL CHCl ₃ içerisinde oda sıcaklığında farklı
miktarlarda TBD kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde elde edilen politiyoeterlerin zamana
bağlı molekül ağırlığı değişimini gösteren grafik25
Şekil 10. DMADC (1.0 M) ve HDT'nin (1.0 M) 2 mL CHCl ₃ içerisinde oda sıcaklığındaki
polimerleşmelerinin farklı TBD miktarlarındaki (a) %5 mol, b) %10 mol, c) %15 mol) zamana
bağlı molekül ağırlığı değişimini gösteren GPC sonuçları (THF'te 30°C'de)26
Şekil 11. Politiyoeter sentezine mekanistik yaklaşım28
Şekil 12. P1 politiyoeterinin (1.0 M, tekrarlayan ünite başına), CHCl ₃ içerisinde farklı TBD
miktarlarındaki (tekrarlayan ünite başına %10, 25 ve 50 mol) depolimerizasyonunda
gerçekleşen zamana bağlı molekül ağırlığı değişimini gösteren grafik
Şekil 13. P1 politiyoeterinin (tekrarlayan ünite başına 1.0 M olacak şekilde), TBD (a) %10 mol,
b) %25 mol, c) %50 mol) varlığında zamanla depolimerizasyonuna ait GPC eğrileri (30°C'de
THF'te)
Şekil 14. P1 politiyoeteri için önerilen depolimerizasyon mekanizması32
Şekil 15. P1'in 3 eşdeğer mol 1-propantiyol kullanılarak TBD (tekrarlayan birim başına %10
mol) varlığında depolimerizasyonu sonrasında elde edilen yapının (iii) CDCl ₃ içerisindenki ¹ H
NMR spektrumu (500 MHz)33
Şekil 16. P1'in 3 eşdeğer mol 1-propantiyol kullanılarak TBD (tekrarlayan birim başına %10
mol) varlığında depolimerizasyonu sonrasında elde edilen yapının (iii) GC-MS
kromatogramı33



Şekil 17. P1'in (tekrarlayan ünite başına 1.0 M), 3 eşdeğer mol 1-propantiyol kul	lanılarak TBD
(tekrarlayan birim başına %10 mol) varlığında depolimerizasyonu sonrasınd	a elde edilen
ürünlerin GPC eğrileri (THF'te 30°C'de)	
Şekil 18. P1 politiyoeterinin ¹ H (a), ¹³ C NMR (b), FT-IR (c) spektrumları ve GPC	(d) eğrisi35
Şekil 19. Elde edilen verimler ve sentezlenen politiyoeterlerin nihai yapıları	
Şekil 20. P2'nin CDCl₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	37
Şekil 21. P2'nin CDCl₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	37
Şekil 22. P2'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	
Şekil 23. P2'nin FT-IR spektrumu	
Şekil 24. P2'nin (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10	°C/dk) 38
Şekil 25. P3'ün CDCl₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	
Şekil 26. P3'ün CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	39
Şekil 27. P3'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	40
Şekil 28. P3'ün FT-IR spektrumu	40
Şekil 29. P3'ün (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°	C/dk) 40
Şekil 30. P4'ün CDCl3 içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	41
Şekil 31. P4'ün CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	41
Şekil 32. P4'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	42
Şekil 33. P4'ün FT-IR spektrumu	42
Şekil 34. P4'ün (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°	C/dk)43
Şekil 35. P5'in CDCl₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	43
Şekil 36. P5'in CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	44
Şekil 37. P5'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	44
Şekil 38. P5'in FT-IR spektrumu	45
Şekil 39. P5'in (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C	C/dk) 45
Şekil 40. P6'nın CDCl₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	46
Şekil 41. P6'nın CDCl₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	46
Şekil 42. P6'nın GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	47
Şekil 43. P6'nın FT-IR spektrumu	47
Şekil 44. P6'nın (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10	°C/dk) 47
Şekil 45. P7'nin CDCl ₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	48
Şekil 46. P7'nin CDCl₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	48
Şekil 47. P7'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	49
Şekil 48. P7'nin FT-IR spektrumu	49
Şekil 49. P7'nin (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10	°C/dk) 49
Şekil 50. P8'in CDCl3 içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	50



Şekil 51.	P8'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	50
Şekil 52.	P8'in FT-IR spektrumu	51
Şekil 53.	P8'in (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk)	51
Şekil 54.	P9'un CDCl₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	52
Şekil 55.	P9'un GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	52
Şekil 56.	P9'un FT-IR spektrumu	53
Şekil 57.	P9'un (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk)	53
Şekil 58.	P10'un CDCl₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	54
Şekil 59.	P10'un GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	54
Şekil 60.	P10'un FT-IR spektrumu	55
Şekil 61.	P10'un (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk)	55
Şekil 62.	P11'in CDCl₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	56
Şekil 63.	P11'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	56
Şekil 64.	P11'in FT-IR spektrumu	57
Şekil 65.	P11'in (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk)	57
Şekil 66.	P12'nin CDCl₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	58
Şekil 67.	P12'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	58
Şekil 68.	P12'nin FT-IR spektrumu	59
Şekil 69.	P12'nin (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk)	59
Şekil 70.	P13'ün CDCl₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	60
Şekil 71.	P13'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	60
Şekil 72.	P13'ün FT-IR spektrumu	61
Şekil 73.	P13'ün (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk)	61
Şekil 74.	DMADC ve 1,2-etanditiyol arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan halkalı yapıya	ait
önerilen r	mekanizma	63
Şekil 75.	Dimetil 1,4-ditiyan-2,3-dikarboksilat'ın saflaştırmadan önceki (a) ve saflaştımada	an
sonraki (k	b) ¹ H NMR spektrumları (CDCl₃ içerisinde, 500 MHz)	64
Şekil 76.	Dimetil 1,4-ditiyan-2,3-dikarboksilat'ın CDCl ₃ içerisindeki 13 C NMR spektrumu (12)	25
MHz)	6	65
Şekil 77.	Yukarıdan aşağıya P8-13 polimerlerinin CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumları(67
Şekil 78.	Alkil propiyolat ve HDT'nin kullanıldığı politiyoeter sentez yöntemi	8
Şekil 79.	Alkil propiyolatlardan elde edilen politiyoeterlerin molekül yapıları ve verimleri	68
Şekil 80.	P14'ün CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz)	69
Şekil 81.	P14'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te)	69
Şekil 82.	P14'ün FT-IR spektrumu	70
Şekil 83.	P14'ün (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk)	70



Şekil 84. P15'in CDCl₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)71
Şekil 85. P15'in CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz) 71
Şekil 86. P15'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te)72
Şekil 87. P15'in FT-IR spektrumu72
Şekil 88. P15'in (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk)72
Şekil 89. P16'nın CDCI3 içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)73
Şekil 90. P16'nın CDCl $_3$ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz) 73
Şekil 91. P16'nın GPC eğrisi (30°C'de THF'te)74
Şekil 92. P16'nın FT-IR spektrumu74
Şekil 93. P16'nın (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk)74
Şekil 94. P14'ün CDCl $_3$ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz) 75
Şekil 95. Metil fenilpropiyolat ile HDT arasında gerçekleştirilen reaksiyonun şematik
gösterimi76
Şekil 96. P1 politiyoeterinin (Tablo 3, Deney No 8) (a) ve P3 politiyoeterinin (M_w = 46.9 kDa,
Tablo 4) (b) reaksiyon sonrası modifikasyonları
Şekil 97. P1 polimerinin uç N-fenilmaleimid ile gerçekleştirilen uç grup modifikasyonuna ait
karşılaştırmalı ¹ H NMR spektrumu (500 MHz) 77
Şekil 98. P1'in (Tablo 3, Deney No: 8) uç grup modifikasyonu öncesi (yeşil eğri) ve sonrası
(mavi eğri) GPC eğrileri (THF'te 30°C'de) 78
Şekil 99. P3 polimerinin hidroliziyle elde edilen polimerin (PH) ¹ H NMR spektrumu (500
MHz) 79
Şekil 100. Passerini reaksiyonunun THF ve THF-DCM çözücü karışımındaki reaksiyonları
sonucunda elde edilen polimerlerin karşılaştırmalı ¹ H NMR spektrumları (500 MHz)81
Şekil 101. Passerini reaksiyonunun CH ₃ OH ve CD ₃ OD içerisinde gerçekleştirilmesinin
ardından elde edilen polimerlerin ¹ H NMR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi83
Şekil 102. D1'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te)84
Şekil 103. D2'nin ¹ H NMR (a), ¹³ C NMR (b) ve FT-IR (c) spektrumları 85
Şekil 104. D2'ye ait (a) GPC eğrisi (30°C'de THF'te), (b) TGA eğrisi (azot atmosferi altında,
ısıtma hızı: 20°C/dk)
Şekil 105. PH'nın Passerini ile modifikasyonunda beklenen ve gözlenen ürünlere yönelik
önerilen mekanizmalar
Şekil 106. Gerçekleştirilen Passerini reaksiyonunun, tersiyer-bütil fonksiyonlu polimerden
başlayarak son hale gelene kadarki tüm aşamaları ve reaksiyon koşullarını gösteren
şema
Şekil 107. D6'nın CDCl ₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)91
Şekil 108. D7'nin CDCl ₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)91



Şekil	109.	D8'in CDCl ₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	92
Şekil	110.	D9'un CDCI ₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	92
Şekil	111.	D10'un CDCl ₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	93
Şekil	112.	D11'in CDCl₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	94
Şekil	113.	D12'nin CDCl ₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	95
Şekil	114.	D13'ün CDCl ₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumu (500 MHz)	96
Şekil	115.	PH'nin (CD ₃) ₂ CO içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	96
Şekil	116.	D6'nın CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	97
Şekil	117.	D7'nin CDCl₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	97
Şekil	118.	D8'in CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	98
Şekil	119.	D9'un CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	98
Şekil	120.	D10'un CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	99
Şekil	121.	D11'in CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)	99
Şekil	122.	D12'nin CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)1	00
Şekil	123.	D13'ün CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C NMR spektrumu (125 MHz)1	00
Şekil	124.	P3-2'ye ait GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	01
Şekil	125.	PH'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	01
Şekil	126.	D3'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	02
Şekil	127.	D4'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	02
Şekil	128.	D5'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	03
Şekil	129.	D6'nın GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	03
Şekil	130.	D7'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	04
Şekil	131.	D8'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	04
Şekil	132.	D9'un GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	05
Şekil	133.	D10'un GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	05
Şekil	134.	D11'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	06
Şekil	135.	D12'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	06
Şekil	136.	D13'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te)1	07
Şekil	137.	D6'nın FT-IR spektrumu1	07
Şekil	138.	D7 nin FT-IR spektrumu1	80
Şekil	139.	D8'in FT-IR spektrumu1	80
Şekil	140.	D9'un FT-IR spektrumu1	09
Şekil	141.	D10'un FT-IR spektrumu1	09
Şekil	142.	D11'in FT-IR spektrumu1	10
Şekil	143.	D12'nin FT-IR spektrumu1	10
Şekil	144.	D13'ün FT-IR spektrumu1	11



Şekil 145. P3-2'ye ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk)	111
Şekil 146. PH'ye ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk)	112
Şekil 147. D1'e ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk)	112
Şekil 148. D6'ya ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk)	113
Şekil 149. D7'ye ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk)	113
Şekil 150. D8'e ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk)	114
Şekil 151. D9'a ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk)	114



ÖZET

Günümüzde kimya alanında yapılan çalışmalarda enerji tüketimini azaltmak ve çevresel endişeleri gözetmek önemli hale gelmiştir. Kullanılan kimyasalların, uygulanan yöntemlerin, "yeşil" olarak adlandırılan bir kimyaya dönmesinin temel sebebi budur. Bu bağlamda, polimer kimyasının da "yeşil" kimyanın gereksinimlerine göre hareket etmesi bir zorunluluk haline gelmiştir.

Grubumuz bu projenin esin kaynağı olan öncü çalışmayı 2018 yılında gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada ana zincirinde reaktif üçlü bağ içeren poliesterlerin nükleofilik katılmalarını çalıştık ve çok ilginç sonuçlar elde ettik. Oda sıcaklığında ve çok hızlı bir şekilde, katalizör olarak organokatalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda, poliesterin üçlü bağının iki kez tiyoller ile modifiye olabildiği gözlemlenmiş ve yüksek dönüşümlerle modifiye polyesterler elde edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, yukarıdaki poliesterin çıkış bileşiği olan asetilen dikarboksilik asit bileşiğinin anoloğu olan dialkil asetilendikarboksilat bileşiklerinin kendi başına ditiyollerle polimerleştirilebileceği düşüncesi doğmuştur.

Bu projede, ilk olarak, elektronca eksik olan dialkil asetilendikarboksilat bileşikleri bir organokatalizör varlığında ditiyol bileşikleriyle, 1 dakika gibi kısa bir sürede polimerleştirilmiş, ortalama ve yüksek molekül ağırlığındaki lineer politiyoeterler yüksek verimlerle elde edilmiştir. Projenin ikinci bölümde polimerleşme sonrası modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, tersiyer-bütil grupları içeren politiyoeter hidroliz edilerek yan gruplarında çift karboksilik asit olan politiyoeter hazırlanmıştır. Daha sonra, çok-bileşenli tepkime (MCR) çeşidi olarak bilinen Passerini reaksiyonu, asit fonksiyonlu politiyoeteri modifiye etmek üzere kullanılmıştır. Modifikasyonlar sırasında beklenmedik şekilde esterleşme reaksiyonlarının da gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu beklenmedik sonuçlar bizi bu yeni kimyayı detaylı bir şekilde incelemeye itmiştir. Elde edilen sonuçların ışığında, polimer kimyasına yeni ve basit bir modifikasyon yöntemi kazandırdığımıza inanıyoruz.

Özetle, bu proje ile polimer kimyasına son derece yeni ve "yeşil" kimyanın birçok gereksinimi taşıyan bir polimerleşme ve polimerleşme sonrası modifikasyon yöntemleri kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Politiyoeter, çok hızlı polimerleşme, organokatalizör, TBD, Passerini reaksiyonu, esterleşme.



ABSTRACT

Nowadays, it has become important to reduce energy consumption and to consider environmental concerns in the studies made in the field of chemistry. That is why the chemicals used and the methods applied are made suitable for a chemistry called "green". Thus, it is obvious that the polymer chemistry has to move according to the requirements based on "green" chemistry.

Our group successfully accomplished the pioneering study, an inspiration for this project, in 2018. In this study, we investigated nucleophilic addition studies on polyester including electron-deficient triple bond in the main chain. It was observed that double thiol modification on polyester could be possible using an organocatalyst, at room temperature and rapidly, resulting in functionalized-polyesters in high conversions. Given these results, it has been assumed that dialkyl acetylenedicarboxylate, an analogue of acetylene dicarboxylic acid, the starting compound of aformentioned polyester, could be polymerized by dithiols on its own.

In this project, first, electron-deficient dialkyl acetylenedicarboxylate compounds were polymerized with dithiols in the presence of an organocatalyst for 1 minute, linear polythioethers with moderate to high molecular weights were obtained in high yield.

Post-polymerization modification studies have been performed for the second part of the project. Polythioether with *tert*-butyl substituents was hydrolyzed to achieve pendant dicarboxylic acid-functionalized polythioether. Next, Passerini reaction, a kind of multi-component reaction (MCR), has been used to modify the acid-functionalized polytioether. It has observed that unexpected esterification reactions occurred during the modifications. These unexpected results prompted us to investigate this novel chemistry in detail. In the light of the obtained results, we believe we have developed a new and practical polymer modification method to the polymer science.

In summary, with this project, polymerization and post-polymerization modification methods are introduced to polymer chemistry, which is extremely new and possesses many requirements of "green" chemistry.

Keywords: Polythioether, rapid polymerization, organocatalyst, TBD, Passerini reaction, esterification.



1.GIRIŞ

Politiyoeterler, günümüzde endüstride yapıştırıcı, mühürleyici gibi özelliklere sahip malzemelerin kullanılabildiği birçok alanda kullanılabilmektedir. Teknolojinin gelişen kısımlarında kendine rahatlıkla yer bulabilen politiyoeterler, geleceğimizin teknolojisi ve ilgi alanı olan uzay araçlarının bazı temel parçalarında da kullanılabilmektedir. Esnek yapısı nedeniyle genel olarak iki sert yüzeyin arasındaki geçiş materyali ya da bir çeşit tampon görevi gören contaların temel yapı materyali olarak da sıklıkla kullanılmaktadırlar. İhtiyaca göre tasarlanabildiğinde her sektörde kendine yer bulabilen bu polimer tipi bizim projemizin de temelini oluşturmaktadır.

Uygun yollarla ve ucuz maliyetle tasarlanması her zaman mümkün olmayan politiyoeterler, bu çalışmadaki yaklaşımımızla birlikte farklı bir alternatif olma özelliği de gösterebilmektedir. Bu proje kapsamında yapılan çalışmalarda; polimerleşme için gereken ana malzemelerin herhangi bir sentez gerektirmeksizin, tedarikçiden alındığı gibi kullanılarak ve her türlü ortamda kolaylıkla reaksiyonun gerçekleştirilebildiği (örneğin inert bir atmosfer ortamına gereksinim duymadan) yeni bir yöntem önerilmektedir. Yalnızca 1 dakikada, oda sıcaklığında yüksek verimlerle ve yüksek molekül ağırlıklarına sahip olarak elde edilen bu polimerler, kimyasal yapılarıyla da enteresan özellikler sunmaktadır. Her bir tekrarlayan polimer ünitesinde 2'ser adet ester fonksiyonu barındırması, oluşan bu polimerin kimyasal olarak önemli bir avantaja sahip olmasına neden olmaktadır. Bilindiği gibi esterler, yumuşak koşullarda arzu edildiği gibi modifiye edilebilen yapılardır. Polimer yan zincirinde herhangi bir modifikasyon gerceklestirilmeden, direkt vöntemlerle diester fonksivonu barındıran polimerlerin sentezi her zaman önemli bir mesele olmuştur. Yaptığımız bu çalışma ile hem yan gruplarında diester barındıran politiyoeterlerin sentezi hem de polimerleşme sonrası modifikasyonlara izin veren, sadece çıkış bileşiğinin seçimine bağlı olarak yan grubunda istenilen ester grubunun olmasını sağlayan polimerler elde edilebilmektedir.

Projenin ilk kısmında, yeni tipteki politiyoeter sentezi için uygun polimerizasyon şartları belirlenmiştir. Bu amaçla çeşitli kinetik deneyler yapılmış ve uygun koşul belirlenmiştir. Yeni tipteki bu polimerin eldesinde mekanizmanın nasıl işlediği üzerine yoğunlaşılmış ve en olası ihtimaller, çeşitli deneylerle desteklenerek ortaya çıkarılmıştır. Daha sonrasında, politiyoeterler çeşitlendirilerek geniş bir kütüphane oluşturulmuştur. Ester fonksiyonu barındıran polimerlerin, projenin planında da belirtildiği gibi, polimerleşme sonrasında çeşitli modifikasyonlarının gerçekleştirilmesine odaklanılmıştır. Bu işlem için en uygun polimer olduğu düşünülen tersiyerbütil fonksiyonlu politiyoeterin hidrolizi gerçekleştirilmiş ve bu reaksiyon sonucunda çift asit fonksiyonlu bir politiyoeter elde edilmiştir.

Projenin ikinci kısmında, asit fonksiyonlu politiyoeterin Passerini reaksiyonlarıyla modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Bilindiği gibi Passerini reaksiyonları, çok-bileşenli

1



reaksiyonların (MCR) bir çeşididir ve özellikle polimer kimyası alanında sıklıkla kullanılan modifikasyon yöntemlerindendir. Bu çalışmada hidroliz sonrası elde edilen politiyoeterin ana zincirinde tekrarlayan ünite başına 2 adet karboksilik asit fonksiyonu barındırması, Passerini reaksiyonu için çok önemli bir avantaj sağlamıştır. Projenin ikinci kısmının ilk aşaması, modifikasyon için uygun koşulların tespit edilmesi olmuştur. Çeşitli çözücü denemeleriyle, karşılaşılan sorunlar aşılmaya çalışılmış ve bu sırada literatüre de büyük katkısı olacağı düşünülen çok enteresan sonuçlar elde edilmiştir. Bir yan reaksiyon olarak karşımıza çıkan fakat incelendiğinde yepyeni bir kimyanın gerçekleştiği keşfedilen çalışmada, esterleşmenin nedenleri araştırılmış, çeşitli deneylerle mekanizması tespit edilmiş ve bu yeni kimya aydınlatılmıştır. Hemen ardından, polimerler çeşitlendirilerek geniş bir kütüphane oluşturulmuştur. Bu raporda, çalışmanın başından sonuna kadar elde edilen tüm deneysel sonuçlar incelenmiş, sonuçlardan gerekli çıkarımlar yapılmış, gerçekleşen yeni kimyaların mekanizmaları önerilmiş ve yepyeni topolojilere sahip polimerlerlin karakterizasyonları yapılarak elde edilen sonuçlar eksiksiz bir şekilde sunulmuştur.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Politiyoeterler ve Sentez Yöntemleri

Politiyoeterler, ana omurgasında sahip oldukları tiyoeter yapısından dolayı son derece esnek polimerler olup özellikle polimerik mühürleyici/yapıştırıcı olarak bilinirler. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda bu özelliklerinden dolayı havacılıkta sızdırmazlık malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Polimer kimyası açısından politiyoeter sentezi için birçok yöntem önerilmiştir. Çoğu Şekil 1'de özetlenen bu çalışmalar başlıca; bir ditiyol bileşiği ve bir diakrilat bileşiği arasında gerçekleşen tiyol-Michael (a) reaksiyonları, bir dialken bileşiği ve bir ditiyol bileşiği ve bir ditiyol bileşiği arasında gerçekleşen radikalik tiyol-en (b) reaksiyonu, bir ditiyol bileşiği ve bir bisepoksi bileşiği arasında gerçekleşen tiyol-epoksi (c) reaksiyonları ve bir ditiyol bileşiği ile bir bismaleimid bileşiği arasında gerçekleşen tiyol-maleimid (d) reaksiyonlarıdır.



Şekil 1. Politiyoeter sentezinde kullanılan başlıca yöntemler.

Şekil 1'de "a" ve "b" ile etiketlenen reaksiyonlar farklı amaçlar için hem politiyoeter sentezi hem de farklı omurgaya sahip polimerlerin polimerleşme sonrası modifikasyonlarında en çok



kullanılan yöntemler olmuştur. Örneğin Şekil 2'de gösterildiği gibi, ana omurgasında hem eter hem de tiyoeter yapısını barındıran amfifilik polimer bir organokatalizör varlığında hazırlanmış ve bir ilaç salınım deneyinde başarıyla kullanılmıştır (Xiao vd. 2015). Benzer şekilde, farklı diakrilat ve ditiyol bileşikleri de farklı amaçlar doğrultusunda ve farklı katalizörlerin varlığında tiyol-Michael katılma polimerleşmesi ile reaksiyona sokulmuşlardır (Shin vd. 2009; Suzuki vd. 2012; Vandenbergh vd. 2012; Dan ve Ghosh 2014; Zaquen vd. 2014; Zhang vd. 2016).



Şekil 2. Etanditiyol (EDT) ve poli(etilen glikol diakrilat) (PEGDA) arasında 1,8diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) varlığında gerçekleşen tiyol-Michael katılma reaksiyonu ile poli(tiyoeter ester) sentezinin şematik gösterimi.

2.1.1 Tiyol-en/yin Reaksiyonları

Radikalik tiyol-en/yin reaksiyonları da politiyoeter sentezinde yoğun bir biçimde kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlar, eğer ısısal gerçekleştiriliyorsa yüksek sıcaklıklarda radikal üreten bir ısısal başlatıcı, eğer fotokimyasal yöntemlerle gerçekleşiyorsa ya yalnızca UV ışık, ya da UV ışık altında radikal üreten bir foto başlatıcıya ihtiyaç duymaktadır (Lowe 2010; Hoyle ve Bowman 2010; Kade vd. 2010). Şüphesiz bunlardan fotokimyasal yöntemle lineer politiyoeter hazırlanması ısısal yönteme kıyasla çok daha hızlıdır. Örneğin, yalnızca UV ışık kullanılarak politiyoeter sentezi bir ucu alken ve bir ucu tiyol olan (AB tipli monomer) bir bileşik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada alken ve tiyol uç arasındaki metilen sayısının polimer molekül ağırlığı üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 3). Sonuçların ışığında, eğer alken ve tiyol arasındaki mesafe, yani karbon sayısı artarsa polimerin mol ağırlığının arttığı belirlenmiştir (Deubel vd. 2013).







Bir diğer çalışmada ise alken, alkin ve tiyol bileşiklerini hep birlikte içeren bir polimerleşme sistemi ile aşırı-dallı politiyoeter sentezlenmiştir. Şekil 4'de de gösterildiği gibi, UV ışık altında ve foto başlatıcı kullanılarak hem tiyol-en hem de tiyol/yin reaksiyonları aynı anda gerçekleştirilmiştir (Cook vd. 2016).



Şekil 4. Fotokimyasal yöntemle aşırı-dallı politiyoeter sentezinin şematik gösterimi.

2.1.2 Tiyol-Epoksi Reaksiyonu

Tiyol-epoksi reaksiyonuyla politiyoeter sentezi özellikle son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Korunay vd. 2017). Bu reaksiyonla elde edilen politiyoeterin diğer politiyoeter sentezlerine kıyasla üstün olan tarafı ise, polimerleşme sonrası yan gruplarında –OH gruplarının elde edilmesi ve bu grupların daha sonra tekrar kullanılabilir olmasıdır. Örneğin, ticari bisepoksi bileşiği yine ticari bir ditiyol bileşiği ile reaksiyona sokularak ana omurgası eter-tiyoeter ve yan gruplarında –OH olan polimer hazırlanmış ve yan gruplarında oluşan hidroksiller üzerinden esterleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Brandle ve Khan 2012).





Şekil 5. Tiyol-epoksi reaksiyonuyla ana omurgası eter-tiyoeter ve yan gruplarında –OH olan polimerin şematik gösterimi.

2.1.3 Tiyol-Maleimid Reaksiyonu

Her ne kadar, yukarıda bahsedilen yöntemler kadar yaygın olmasa da tiyol-maleimid reaksiyonu da yine politiyoeter sentezinde kullanılan yöntemlerden biridir. Bu bağlamda, Şekil 6' da gösterilen uzun yıllar önce yapılan bir çalışmada, biyolojik önemi de olan ditiyotreitol bileşiği bir bismaleimid bileşiği ile trietilamin (Et₃N) varlığında reaksiyona sokularak ana omurgası tiyoeter ve imid olan polimer sentezlenmiştir (Dix vd. 1995).





Şekil 6. Tiyol-maleimid reaksiyonuyla ana omurgası eter-tiyoeter ve yan gruplarında –OH olan polimerin şematik gösterimi.

2.2 Click Kimyası

Günümüzün en popüler konseptlerinden biri olan enerjinin tasarruflu ve etkin kullanımı, organik sentez kimyasında da önemli bir yere sahiptir. Organik kimya alanında gerçekleşen gelişmelerle birlikte, tasarlanan yeni kimyasal yapıların, yeni metotlarla çok daha kolay bir şekilde sentezlenebildiği görülmektedir. Fonksiyonel grupların kolay bir şekilde modifiye edilmesi, en pratik modifikasyon yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu özelliklere sahip; tiyol-en (Bowman ve Hoyle. 2010) aktif ester sübstitüsyonu (Theato. 2008; Daglar vd. 2016), azid-alkin dipolar siklokatılmaları (Lutz. 2007), Diels-Alder reaksiyonları (Cetin vd. 2016) gibi çok pratik ve gerçekleştirilmesi kolay kimyaların tamamını bir çatı altında toplayan "click" kimyası, özellikle organik kimyacıların en önem verdiği konseptlerin arasına girmeyi başarmıştır (Sharpless vd. 2001).

2.2.1 Passerini Reaksiyonu

Temel olarak enerji tasarrufu, atom etkinliği ve kolay izole edilebilir ürünlerin elde edilmesi üzerine kurulu olan "click" kimyasının en önemli alt başlıklarından biri de, bu konsepti layıkıyla uygulayan MCR'dir (Dömling. 2006; Dömling vd. 2012). En çok bilinen MCR'lerden olan Passerini ve Ugi reaksiyonları, yumuşak reaksiyon koşullarında etkin bir şekilde ve tek bir ürün veren önemli literatür örnekleridir (Alcaide vd. 2012; Yamada vd. 2011; Pérez-Labrada vd. 2012). MCR'ler özellikle fonksiyonel gruplara sahip halkalı yapıların sentezinde önemli rol



almaktadır (Couturaud vd. 2019). Bu reaksiyonlar; biyolojik olarak aktif yapıları görüntüleme, ilaç sentezleri (Lin vd. 2015), fungusit araştırmaları (Lambert vd. 2008) gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Passerini reaksiyonu, ilk defa 1921 yılında; izosiyanit, karboksilik asit ve aldehit ya da keton içeren 3-bileşenli bir reaksiyon olarak ortaya çıkmıştır (Passerini. 1921). Organik kimyadaki gelişmelerin ardından, polimer kimyasında da, özellikle çok farklı tipteki monomerlerin (Nov vd. 2015; Yang vd. 2015; Kreye vd. 2011; Sehlinger vd. 2013; Sehlinger vd. 2013), peptitlerin (Koopmanschap. 2014), çok çeşitli polimerlerin (Sehlinger vd. 2014; Li vd. 2013; Zhang vd. 2016; Li vd. 2013; Wang vd. 2013; Rudick. 2013), sıralı polimerlerin (Deng vd. 2012; Lv vd. 2013) ve dendrimerlerin (Kreye vd. 2014; Jee vd. 2012) sentezinde de çokça karşımıza çıkmaya başlamıştır. Ayrıca uygun yapıda sentezlenmiş polimerlerin daha sonrasındaki modifikasyonlarında da çok rahatlıkla kullanılabilir bir reaksiyon olduğunu göstermiştir (Kakuchi ve Theato. 2013). Bu kimyanın, direkt polimerleşme yöntemi olarak uygulanmasının yanısıra, uygun fonksiyonel gruba sahip polimerlerin üzerinde çeşitli fonksiyonlandırmalarla yeni özelliklere sahip polimerlere dönüştürülmesi, polimer kimyasında sıkça kullanılan yöntemlerdendir (Luleburgaz vd. 2017).



3. GEREÇ VE YÖNTEM

Proje 6 aşamada gerçekleştirilmiştir;

1) Lineer politiyoeter sentezinde uygun polimerleşme koşulunun belirlenmesi.

2) Politiyoeterlerin çeşitlendirilmesi.

3) Sentezlenen politiyoeterlerin karakterizasyonu.

4) Tersiyer-bütil fonksiyonlu politiyoeterin hidrolizi.

5) Asit fonksiyonlu politiyoeterin Passerini reaksiyonu ile modifiye edilmesi.

6) Elde edilen Passerini ürünlerinin karakterizasyonu.

Tüm bu basamaklara ait deney koşulları, kullanılan cihazlar ve kimyasallar aşağıda sıralanmıştır.

3.1 Kullanılan Malzemeler

Dimetil asetilendikarboksilat (DMADC, %99, Aldrich), dietil asetilendikarboksilat (%95, Aldrich), ditersiyer-bütil asetilendikarboksilat (%98, Aldrich), metil propiyolat (%99, Aldrich), etil propiyolat (%99, Aldrich), tersiyer-bütil propiyolat (%98, Aldrich), metil fenilpropiyolat (%97, Aldrich), 1,2-etanditiyol (%98, Aldrich), 1,3-propanditiyol (%99, Aldrich), 1,4-bütanditiyiol (%97, Aldrich), 1.5-pentanditivol (%96, Aldrich), 1.6-hekzanditivol (HDT, %99.5, Aldrich), 1.8oktanditiyol (%97, Aldrich), 1,10-dekanditiyol (%95, Alfa Aesar), 2,2'-tiyodietantiyol (%90, Aldrich), 2,2'-(etilendioksi)dietantiyol (%95, Aldrich), 1,4-benzendimetantiyol (%98, Aldrich), benzen-1,4-ditivol (%96, Aldrich), 6-(dibütilamino)-1,3,5-triazin-2,4-ditivol (%98, TCI), DLditivotreitol (%99, Aldrich), 1-propantivol (%99, Aldrich), N-fenilmaleimid (%97, Aldrich), 1,4diazabisiklo[2.2.2]oktan (DABCO, %95, Aldrich), 1,5,7-triazabisiklo[4.4.0]dek-5-en (TBD, %98, Aldrich), 7-metil-1,5,7-triazabisiklo[4.4.0]dek-5-en (MTBD, %98, Aldrich), trietilamin (Et₃N, %99.5, Aldrich). 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU, %98. Aldrich), 1,5diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN, %98, Aldrich), 1,1,3,3-tetrametilguanidin (TMG, %99, Aldrich), trifloroasetik asit (%99, Aldrich), 3-nitrobenzaldehit (%99, Aldrich), siklohekzil izosiyanit (%98, Aldrich), allil alkol (%98,5, Merck), metanol (%99, Merck), etanol (%99,8, Merck), izopropil alkol (%99, Aldrich), propargil alkol (%99, Aldrich), benzil alkol (%99, Merck), furfuril alkol (%98, Merck), poli(etilen glikol) monometil eter-550 (Aldrich), benzaldehit (%99, Aldrich) ve tersiyer-bütil izosiyanit (%98, Aldrich) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan alındıkları gibi kullanıldılar. Tetrahidrofuran (THF, %99, Aldrich), dimetil sülfoksit (DMSO, %99.9, Aldrich), N.N-dimetilasetamid (DMAc, %99.8, Aldrich), N.N-dimetilformamid (DMF, %99.8, Aldrich), asetonitril (MeCN, %99.8, Aldrich), toluen (%99.8, Aldrich), kloroform (CHCl₃, %99, Aldrich), diklorometan (DCM, %99, Aldrich) 1,2-dikloroetan (DCE, %99.8, Aldrich) HPLC kalitesindedir.



3.2 Cihazlar

¹H (500 MHz) ve ¹³C (125 MHz) spektrumları CDCl₃ içerisinde ve Agilent VNMRS 500 cihazı kullanılarak kaydedilmiştir.

FT-IR spektrum ölçümleri Cary 630 FTIR (Agilent Technologies) cihazı kullanılarak 4000-600 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, pompa, refraktif indeks ve UV dedektörü bulunan ve 4 adet Waters Styragel kolondan oluşan (HR 5E, HR 4E, HR 3, HR 2), (4.6 mm iç çap, 300 mm uzunluk, ve 5 µm'lik partiküllerle doldurulmuş) Agilent (Model 1100) cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Kolonların etkin ölçüm aralıkları sırasıyla 2000–4,000,000, 50–100,000, 500–30,000 ve 500–20,000 g/mol'dür. Akış hızı 30 °C'de 0.3 mL/dk olan ve iç standart olarak toluen kullanılan sistemde yürütücü faz olarak THF kullanılmıştır. Ağırlıkça ortalama molekül ağırılıkları (M_w) ve dispersiteler (D) lineer polistiren (PS) standarlarına (Polymer Laboratories) göre hesaplanmıştır.

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri azot atmosferi altında ve sıcaklık olarak 10 °C/dk artışla, DSC-7020 kalorimetreyle gerçekleştirilmiştir (Hitachi High-Tech Science Corp., Tokyo, Japan). İkinci ısıtma çevriminden elde edilen sonuçlar raporlanmıştır.

GC-MS ölçümleri, gaz kromatografisine bağlı mass spektrometresiyle, TG-1MS kapiler GC kolonu takılı (%100 dimetil polisiloksan) Thermo Finnigan Trace DSQ cihazıyla; başlangıç sıcaklığı 100°C olup, 15°C/dk sıcaklık artışıyla ve 300°C'de sonlandırılan bir metotla gerçekleştirilmiştir.

Termogravimetrik analizler (TGA) Perkin-Elmer Thermogravimetric analyzer Pyris 1 TGA modeliyle gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, örneklerin azot atmosferi altında 20°C/dk ısıtma hızıyla 30°C'den 600°C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.3 Deneysel Kısım

Kinetik Çalışma:

10 mL'lik balonun içerisine 2 mL CHCl₃ oda sıcaklığında eklendi. Üzerine DMADC (123 μ L, 1.00 mmol) ve HDT (152 μ L, 1.00 mmol) sırasıyla eklendi. En sonunda da organokatalizör (0.1 mmol) eklendi ve karışmaya bırakıldı. Reaksiyon ortamından belirlenmiş zamanlarda (Tablo 1) 20'şer μ L'lik örnekler alındı ve 50 μ L CHCl₃ ile seyreltilerek 1 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları GPC kullanılarak ölçüldü.

Politiyoeter P1'in sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 μ L, 2.00 mmol) ve HDT (304 μ L, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2



mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda kırmızıya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen renksiz yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 579 mg, %99). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.78-3.74 (d, 6H, C*H*₃OC=O), 3.56 (s, 2H, C=OC*H*C*H*C=O), 2.64 (m, 4H, C*H*₂S), 1.55-1.34 (m, 8H, ana zincir C*H*₂); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.68, 170.57, 52.51, 47.65, 38.82, 32.29, 31.78, 28.99, 28.14.

Politiyoeter P1'in TBD varlığında depolimerizasyonu

Politiyoeter P1 (200 mg, 0.684 mmol; $M_w = 45$ kDa, D=1.86) 684 µL CHCl₃ içerisinde oda sıcaklığında çözüldü. Katalizör olarak TBD (tekrarlayan birim başına %10, 25 ve 50 mol) polimer çözeltisinin içerisine eklendi. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çözeltinin rengi kırmızıya döndü. Belirlenmiş sürelerde çözeltiden 20'şer µL'lik örnekler alındı ve 50 µL CHCl₃ ile seyreltilerek 1 mL'lik asitlendirilmiş metanole çöktürüldü. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları GPC ile ölçüldü (Şekil 12 ve 13).

P1'in TBD ve 1-propantiyol varlığında depolimerizasyonu

P2'nin sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra dietil asetilendikarboksilat (320 μL, 2.00 mmol) ve HDT (304 μL, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda kırmızıya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek



40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen renksiz yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 635 mg, %99). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 4.25 (m, 4H, CH₃CH₂OC=O), 3.53-3.51 (d, 2H, C=OCHCHC=O), 2.65 (m, 4H, CH₂S), 1.55 (m, 4H, ana zincir CH₂), 1.31 (m, 10H, ana zincir CH₂ ve CH₃CH₂OC=O); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.09, 170.13, 61.43, 47.81, 32.30, 31.80, 29.09, 28.22, 14.15.

P3'ün sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra ditersiyerbütil asetilendikarboksilat (453 mg, 2.00 mmol) ve HDT (304 µL, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda açık sarıya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 saat sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen beyaz yapışkan katı polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 747 mg, %99). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.35 (s, 2H, C=OC*H*C*H*C=O), 2.68 (m, 4H, C*H*₂S), 1.57 (m, 4H, ana zincir C*H*₂), 1.49-1.46 (d, 18H, C(C*H*₃)₃), 1.36 (m, 4H, ana zincir C*H*₂); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 170.35, 169.34, 81.67, 48.92, 48.51, 32.23, 31.58, 29.27, 29.05, 28.46, 28.29, 27.96, 27.86. **P4'ün sentezi**

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 μ L, 2.00 mmol) ve 1,4-bütanditiyol (235 μ L, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda kırmızıya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve polimer filtre edilerek elde edildi. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen beyaz katı polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 486 mg, %92). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.78 (d, 6H, CH₃OC=O), 3.55 (s, 2H, C=OCHCHC=O), 2.68 (m, 4H, CH₂S), 1.63 (m, 4H, CH₂CH₂S); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.58, 170.49, 52.57, 47.61, 31.88, 31.44, 27.99.

P5'in sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 µL, 2.00 mmol) ve 1,5-pentanditiyol (268 µL, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda kırmızıya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2



kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen renksiz yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 547 mg, %98). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.78-3.76 (d, 6H, C*H*₃OC=O), 3.56 (s, 2H, C=OC*H*C*H*C=O), 2.64 (m, 4H, C*H*₂S), 1.56-1.41 (m, 6H, ana zincir C*H*₂); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.62, 170.52, 52.53, 47.64, 38.65, 32.19, 31.72, 28.64, 27.61.

P6'nın sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 μ L, 2.00 mmol) ve 1,8-oktanditiyol (368 μ L, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda kırmızıya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen renksiz yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 636 mg, %99). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.79-3.74 (d, 6H, C*H*₃OC=O), 3.58 (s, 2H, C=OC*H*C*H*C=O), 2.65 (m, 4H, C*H*₂S), 1.55-1.28 (m, 12H, ana zincir C*H*₂); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.74, 170.61, 52.48, 47.68, 39.04, 32.39, 31.84, 28.99, 28.58.

P7'nin sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 μ L, 2.00 mmol) ve 1,10-dekanditiyol (435 μ L, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda kırmızıya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen renksiz yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 692 mg, %99). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.78-3.74 (d, 6H, CH₃OC=O), 3.58 (s, 2H, C=OCHCHC=O), 2.65 (m, 4H, CH₂S), 1.60-1.25 (m, 16H, ana zincir CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.75, 170.61, 52.57, 52.45, 47.69, 47.49, 32.42, 31.85, 29.42, 29.16, 28.66.

P8'in sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 µL, 2.00 mmol) ve 2,2'-tiyodietantiyol (261 µL, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda turuncuya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-



çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen açık sarı yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 553 mg, %93). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.81-3.76 (d, 6H, C*H*₃OC=O), 3.60 (s, 2H, C=OC*H*C*H*C=O), 2.90 (m, 4H, SC*H*₂CH₂S), 2.73 (m, 4H, SCH₂C*H*₂S); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.29, 170.32, 52.78, 47.83, 32.60, 31.70.

P9'un sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 μ L, 2.00 mmol) ve 2,2'-(etilendioksi)dietantiyol (326 μ L, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda turuncuya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen açık sarı yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 606 mg, %93). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.78-3.74 (d, 6H, CH₃OC=O), 3.67-3.59 (m, 10H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂, C=OCHCHC=O), 2.88 (m, 4H, OCH₂CH₂S); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.58, 170.44, 70.27, 69.65, 52.60, 47.83, 31.85, 31.45.

P10'un sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 μ L, 2.00 mmol) ve 1,4-benzendimetantiyol (341 mg, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda kırmızıya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen beyaz katı polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 614 mg, %98). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 7.27-7.22(m, 4H, Ar*H*), 3.83-3.54 (m, 12H, SC*H*₂ArC*H*₂S, C*H*₃OC=O and C=OC*H*C*H*C=O); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.23, 170.15, 135.85, 129.34, 52.52, 47.28, 46.52, 36.35, 35.48.

P11'in sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 μ L, 2.00 mmol) ve benzen-1,4-ditiyol (284 mg, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda sarıya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 1 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve polimer filtre edilerek elde edildi. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen açık sarı katı polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 542 mg, %95). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 7.39



(m, 4H, Ar*H*), 3.93-3.81 (m, 2H, C=OC*H*C*H*C=O), 3.72-3.63 (m, 6H, C*H*₃OC=O); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 170.61, 169.41, 133.97, 127.52, 52.65, 51.75.

P12'nin sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra 6-(dibütilamino)-1,3,5-triazin-2,4-ditiyol (545 mg, 2.00 mmol) ilave edildi ve bulanık bir çözelti oluştu. Berrak bir çözelti ancak 40°C'ye ısıtılınca oluştu ve reaksiyon oda sıcaklığına gelir gelmez DMADC (246 µL, 2.00 mmol) eklendi. Hemen ardından TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) de eklendi fakat diğer reaksiyonların aksine herhangi bir ısınma gerçekleşmedi. Çözeltinin rengi yavaş yavaş turuncuya döndü. 3 saat sonunda viskoz çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve polimer filtre edilerek elde edildi. Çözçöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen beyaz yapışkan katı polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 490 mg, %59). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 5.46-5.32 (br, 2H, C=OC*H*C*H*C=O), 3.73 (s, 6H, C*H*₃OC=OCH), 3.47 (br, 4H, C*H*₂N), 1.56 (m, 4H, CH₃CH₂C*H*₂CH₂N), 1.31 (m, 4H, CH₃C*H*₂CH₂CH₂N), 0.91 (m, 6H, C*H*₃CH₂CH₂CH₂CH₂N); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 176.88, 170.52, 170.22, 160.85, 52.97, 47.60, 46.65, 29.67, 20.14, 13.90. **P13'un sentezi**

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL THF eklendi. Daha sonra DMADC (246 μ L, 2.00 mmol) ve DL-ditiyotreitol (308 mg, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda turuncuya döndü ve reaksiyon ortamı viskoz hale geldi. 15 dk sonunda, viskoz çözelti 2 mL asitlendirilmiş metanol ile seyreltilerek 40 mL'lik dietil eter çözeltisine çöktürüldü ve polimer filtre edilerek elde edildi. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (asitlendirilmiş metanol-dietil eter). Elde edilen beyaz toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 493 mg, %83). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.83-3.31 (m, 10H, CH₃OC=O, C=OCHCHC=O ve CHOH), 2.92 (m, 4H, CH₂S); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 171.21, 71.90, 53.06, 46.90, 37.96, 29.69, 20.71.

Dimetil 1,4-ditiyan-2,3-dikarboksilat sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra DMADC (246 μ L, 2.00 mmol) ve 1,2-etanditiyol (168 μ L, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte çok ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz karışım bir anda turuncuya döndü. 1 dk sonunda, çözelti 10 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 20 mL asitlendirilmiş su ile ardından destile su ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulup, süzüldükten sonra uçuruldu. Elde edilen ürün silika jelden etil asetat-hekzan (1/4) ile geçirilerek flaş kromatografi yöntemiyle saflaştırıldı ve renksiz sıvı ürün elde edildi (verim = 261 mg, %55). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.77-3.71 (d, 6H, C*H*₃OC=O), 3.47-



3.40 (m, 4H, C*H*₂S), 3.32 (s, 2H, C=OC*H*C*H*C=O); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 172.30, 170.76, 63.85, 53.56, 52.10, 45.58, 39.36.

P14'ün sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra metil propiyolat (177 µL, 2.00 mmol) ve HDT (304 µL, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz çözelti bir anda açık sarıya döndü. 1 saat sonunda, çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen renksiz yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 419 mg, %89). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 4.20 (t, 1H, SC*H*CH₂C=O), 3.72 (s, 3H, C*H*₃OC=O), 2.81 (d, 2H, SCHC*H*₂C=O) 2.66-2.59 (m, 4H, C*H*₂S), 1.59-1.41 (m, 8H, ana zincir C*H*₂); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 170.56, 165.77, 150.56, 147.14, 113.29, 112.62, 51.99, 51.44, 47.14, 41.76, 38.88, 35.93, 31.89, 30.27, 29.12, 28.56.

P15'in sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra etil propiyolat (203 µL, 2.00 mmol) ve HDT (304 µL, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz çözelti bir anda açık sarıya döndü. 1 saat sonunda, çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen renksiz yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 451 mg, %91). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 4.19 (m, 3H, SC*H*CH₂C=O ve C=OOC*H*₂CH₃), 2.78 (d, 2H, SCHCH₂C=O) 2.66-2.60 (m, 4H, C*H*₂S), 1.60-1.41 (m, 8H, ana zincir C*H*₂), 1.28 (t, 3H, C*H*₃CH₂OC=O); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 170.10, 165.35, 150.21, 146.73, 113.73, 113.07, 60.90, 60.19, 47.22, 41.97, 38.88, 35.94, 31.84, 30.24, 29.16, 28.60, 14.22.

P16'nın sentezi

10 mL'lik bir balonun içerisine oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ eklendi. Daha sonra tersiyer-bütil propiyolat (292 µL, 2.00 mmol) ve HDT (304 µL, 2.00 mmol) ilave edildi. Katalizör olarak TBD (27.8 mg, 0.2 mmol) eklenerek reaksiyon başlatıldı. TBD'nin eklenmesiyle birlikte ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve renksiz çözelti bir anda açık sarıya döndü. 2 saat sonunda, çözelti 2 mL CHCl₃ ile seyreltilerek 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü ve çözelti dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi 2 kez tekrarlandı (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol). Elde edilen renksiz yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 505 mg, %91). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 4.15 (t, 1H, SC*H*CH₂C=O), 2.68-2.59 (m, 6H, SCHC*H*₂C=O ve C*H*₂S), 1.60 (m, 4H, ana zincir C*H*₂), 1.47 (m, 9H, C(C*H*₃)₃), 1.41 (m, 4H, ana



zincir C*H*₂); ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 169.32, 166.25, 164.75, 148.65, 145.32, 115.56, 114.96, 81.18, 47.51, 43.04, 38.88, 35.94, 31.78, 30.18, 29.22, 28.63, 28.09.

P1 politiyoeterinin *N*-fenil-maleimid ile uç grup modifikasyonu

P1 politiyoeteri [(Tablo 3, deney no: 8) (73 mg, 0.25 mmol)] 25 ml'lik balona tartılıp, 5 mL CHCl₃ ile çözülüp, üzerine sırasıyla Et₃N (35 μL, 0.25 mmol), ve *N*-fenilmaleimid (130 mg, 0.750 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 saat karışmaya bırakıldı ve 40 mL'lik asitlendirilmiş metanol çözeltisine çöktürüldü, kalan çözücü dekante ederek uzaklaştırıldı. Çözçöktür işlemi (CHCl₃-asitlendirilmiş metanol) iki kez tekrarlandı. Elde edilen sarı yapışkan polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 146 mg, %92). ¹H NMR (CDCl₃, *δ*) 7.48-7.23 (m, 5H, aromatik), 3.78-3.73 (d, 6H, C*H*₃OC=O), 3.56 (s, 2H, C=OC*H*C*H*C=O), 3.29 (m, 1H, SC*H*C=O), 2.97-2.82 (m, 2H, SCHC*H*₂C=O), 2.65 (m, 4H, C*H*₂S), 1.54-1.34 (m, 8H, ana zincir C*H*₂).

P3 politiyoeterinin hidrolizi (P_H)

P3 politiyoeteri (1 g, 2.66 mmol), oda sıcaklığında 20 mL DCM içerisinde çözüldü. Daha sonra trifloroasetik asit (1.22 μL, 16.00 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı 6 gün oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 6 gün sonra reaksiyon alınıp, DCM vakum altında uçuruldu, elde edilen polimer 4 mL THF ile seyreltilip 80 mL hekzana çöktürüldü, kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Çöz-çöktür işlemi (THF-hekzan) iki kez tekrarlandı. Elde edilen beyaz katı polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı (verim = 671 mg, %95). ¹H NMR ((CD₃)₂CO, δ) 3.53 (m, 2H, O=CC*H*C*H*C=O), 2.79 (m, 4H, C*H*₂S), 1.62 (m, 4H, ana zincir C*H*₂), 1.52 (s, kalan C(C*H*₃)₃), 1.42 (m, 4H, ana zincir C*H*₂). ¹³C NMR (CD₃)₂CO, δ) 171.98, 170.72, 67.17, 47.70, 32.09, 31.41, 28.95, 25.27.

D1'in sentezi

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında 0.5 mL metil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, 3-nitrobenzaldehit (143 mg, 0.95 mmol), siklohekzil izosiyanit (118 μL, 0.95 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, *δ*) 8.33-7.58 (m, 4H, Ar*H*), 6.30 (m, 1H, OC*H*(C=O)NH), 3.82 (m, 6H, O=CC*H*C*H*C=O, OC*H*₃, NHC*H*), 2.66 (br, SC*H*₂), 1.94-1.17 (m, 18H, siklik ve alifatik C*H*₂). **D2, D3, D4 ve D5'in sentezi**

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında allil alkol içerisinde (**D2, D3** ve **D4** için 0.5 mL, **D5** için 1 mL) çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, 3-nitrobenzaldehit (**D2** ve **D5** için 143 mg, 0.95 mmol, **D3** için 86 mg, 0.57 mmol, **D4** için 286 mg, 1.90 mmol), siklohekzil izosiyanit (**D2** ve **D5** için 118 μL, 0.95 mmol, **D3** için 71 μL, 0.57 mmol, **D4** için 236 μL 1.90 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü



ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, δ) 8.33-7.58 (m, 4H, Ar*H*), 6.30 (m, 1H, OC*H*(C=O)NH), 5.93 (br, 1H, CH₂C*H*CH₂O), 5.39-5.28 (m, 2H, C*H*₂CHCH₂O), 4.70 (m, 2H, CH₂CHCH₂O), 3.78 (m, 3H, O=CC*H*C*H*C=O, NHC*H*), 2.66 (br, SC*H*₂), 1.92-1.18 (m, 18H, siklik ve alifatik C*H*₂). ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 169.29, 167.64, 165.86, 148.25, 137.30, 133.63, 131.41, 129.58, 123.71, 121.91, 119.01, 74.53, 67.96, 66.28, 48.71, 47.64, 32.86, 30.92, 28.97, 28.26, 25.44, 24.80.

D6'nın sentezi

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında 0.5 mL benzil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, 3-nitrobenzaldehit (143 mg, 0.95 mmol), siklohekzil izosiyanit (118 μL, 0.95 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, δ) 8.32-7.29 (m, 9H, Ar*H*), 6.29-6.04 (m, 1H, OC*H*(C=O)NH), 5.24 (m, 2H, benzil-C*H*₂) 3.78 (m, 3H, O=CC*H*C*H*C=O, NHC*H*), 2.59 (br, SC*H*₂), 1.91-1.18 (m, 18H, siklik ve alifatik C*H*₂). ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 165.87, 148.24, 137.37, 135.17, 133.91, 109.99, 67.96, 67.48, 48.71, 47.59, 32.94, 30.92, 28.94, 27.95, 25.44, 24.80.

D7'nin sentezi

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında 0.5 mL furfuril alkol içerisinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, 3-nitrobenzaldehit (143 mg, 0.95 mmol), siklohekzil izosiyanit (118 μL, 0.95 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, *δ*) 8.32-7.57 (m, 4H, Ar*H*), 7.44 (br, 1H, CH₂CCHCHC*H*O), 6.46-6.23 (m, 3H, OC*H*(C=O)NH, CH₂CC*H*CHCHO, CH₂CCHC*H*CHO), 5.18 (m, 2H, C*H*₂CCHCHCHO) 3.77 (m, 3H, O=CC*H*C*H*C=O, NHC*H*), 2.62 (br, SC*H*₂), 1.92-1.18 (m, 18H, siklik ve alifatik C*H*₂). ¹³C NMR (CDCl₃, *δ*) 165.88, 148.25, 143.50, 133.89, 129.57, 123.70, 121.95, 110.74, 67.96, 59.13, 48.73, 47.57, 32.92, 30.92, 28.95, 27.95, 25.44, 24.81.

D8'in sentezi

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında 0.5 mL propargil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, 3-nitrobenzaldehit (143 mg, 0.95 mmol), siklohekzil izosiyanit (118 μL, 0.95 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, *δ*) 8.33-7.58 (m, 4H, Ar*H*), 6.30-6.16 (m, 1H,



OC*H*(C=O)NH), 4.81 (m, 2H, OC*H*₂CCH) 3.78-3.59 (m, 4H, O=CC*H*C*H*C=O, NHC*H*, OCH₂CC*H*), 2.68-2.48 (br, SC*H*₂), 1.92-1.18 (m, 18H, siklik ve alifatik C*H*₂). ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 168.80, 167.47, 165.81, 148.26, 137.28, 133.61, 129.60, 123.73, 121.92, 67.96, 53.17, 48.71, 47.48, 32.94, 30.92, 28.95, 27.95, 25.44, 24.79.

D9'un sentezi

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında 0.5 mL etil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, 3-nitrobenzaldehit (143 mg, 0.95 mmol), siklohekzil izosiyanit (118 μL, 0.95 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, *δ*) 8.34-7.58 (m, 4H, Ar*H*), 6.19 (m, 1H, OC*H*(C=O)NH), 4.27-4.15 (br, 2H, OC*H*₂CH₃), 3.79-3.54 (m, 3H, O=CC*H*C*H*C=O, NHC*H*), 2.68 (br, SC*H*₂), 1.92-1.20 (m, 21H, siklik ve alifatik C*H*₂, OCH₂C*H*₃). ¹³C NMR (CDCl₃, *δ*) 168.56, 167.66, 165.99, 148.25, 137.26, 134.59, 133.65, 129.59, 124.49, 123.71, 121.90, 67.95, 61.88, 48.77, 47.58, 32.85, 32.14, 28.99, 28.88, 25.60, 24.80, 14.16.

D10'un sentezi

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında 0.5 mL izopropil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, 3-nitrobenzaldehit (143 mg, 0.95 mmol), siklohekzil izosiyanit (118 μL, 0.95 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, *δ*) 8.34-7.58 (m, 4H, Ar*H*), 6.30-6.10 (m, 1H, OC*H*(C=O)NH), 5.10 (m, 1H, OC*H*(CH₃)₂), 3.77 (m, 3H, O=CC*H*C*H*C=O, NHC*H*), 2.67 (br, SC*H*₂), 1.92-1.20 (m, 24H, siklik ve alifatik C*H*₂, OCH(C*H*₃)₂). ¹³C NMR (CDCl₃, *δ*) 148.24, 133.63, 129.59, 123.70, 121.99, 48.76, 32.83, 28.85, 27.95, 24.85, 24.76, 21.44.

D11'in sentezi

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında 0.5 poli(etilen glikol) monometil eter-550 içerisinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, 3-nitrobenzaldehit (143 mg, 0.95 mmol), siklohekzil izosiyanit (118 μL, 0.95 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, *δ*) 8.33-7.58 (m, 4H, Ar*H*), 6.29-6.10 (m, 1H, OC*H*(C=O)NH), 4.35 (br, 2H, OC*H*₂CH₂(OCH₂CH₂)₁₁OCH₃, 3.79-3.49 (m, 49H, O=CC*H*C*H*C=O, NHC*H*, OCH₂C*H*₂(OC*H*₂C*H*₂)₁₁OCH₃), 3.39 (s, 3H, OC*H*₃), 2.67 (br, SC*H*₂), 1.90-1.18 (m, 18H, siklik ve alifatik C*H*₂). ¹³C NMR (CDCl₃, *δ*) 140.55, 125.50, 107.19, 70.53, 67.96, 66.88, 63.79, 34.71, 32.89, 30.31, 29.42, 25.60, 24.10, 23.44.



D12'nin sentezi

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında 0.5 mL allil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, benzaldehit (96 μL, 0.95 mmol), siklohekzil izosiyanit (118 μL, 0.95 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, δ) 7.42-7.35 (m, 5H, Ar*H*), 6.19-6.07 (m, 1H, OC*H*(C=O)NH), 5.93-5.81 (br, 1H, CH₂C*H*CH₂O), 5.41-5.19 (m, 2H, C*H*₂CHCH₂O), 4.69-4.57 (m, 2H, CH₂CHC*H*₂O), 3.81-3.49 (m, 3H, O=CC*H*C*H*C=O, NHC*H*), 2.67 (br, SC*H*₂), 1.93-1.18 (m, 18H, siklik ve alifatik C*H*₂). ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 151.50, 140.44, 135.76, 131.47, 128.61, 125.50, 118.89, 67.96, 66.17, 48.40, 34.22, 32.91, 30.32, 29.42, 25.60, 24.80, 21.18.

D13'ün sentezi

P_H polimeri (50 mg, 0.19 mmol), oda sıcaklığında 0.5 mL allil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 2 mL DCM, 3-nitrobenzaldehit (143 mg, 0.95 mmol), tersiyer-bütil izosiyanit (107 μL, 0.95 mmol) eklendi ve 18 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 5 mL asitlendirilmiş metanole çöktürüldü ve kalan çözücü dekante edilerek uzaklaştırıldı. Bu işlem (DCM-asitli metanol) 2 kez tekrarlandı. Elde edilen açık sarı toz polimer vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakıldı. ¹H NMR (CDCl₃, *δ*) 8.32-7.58 (m, 4H, Ar*H*), 6.21-6.08 (m, 1H, OC*H*(C=O)NH), 5.94-5.79 (br, 1H, CH₂C*H*CH₂O), 5.41-5.17 (m, 2H, C*H*₂CHCH₂O), 4.70 (m, 2H, CH₂CHC*H*₂O), 3.77-3.55 (m, 3H, O=CC*H*C*H*C=O, NHC*H*), 2.67 (br, SC*H*₂), 1.38 (br, 17H, alifatik C*H*₂ ve OC(C*H*₃)₃). ¹³C NMR (CDCl₃, *δ*) 148.26, 143.22, 140.56, 133.89, 131.39, 129.63, 123.68, 121.92, 118.99, 103.67, 102.10, 67.95, 66.88, 63.79, 62.75, 60.65, 52.03, 47.53, 42.25, 34.71, 32.31, 29.42, 28.67, 25.59, 24.27, 23.43.

TÜBİTAK 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Uygun Politiyoeter Sentez Koşullarının Belirlenmesi

Politiyoeterler akademik dünyada ve endüstride birçok kullanım alanına sahip, çok özel tipte polimerlerdir. Keşfi bundan yaklaşık 100 sene öncesine dayansa da, özellikle "click" kimyasının da gelişmesiyle paralel olarak yeni sentez yöntemleri de ortaya çıkmaya devam etmektedir. Bu sentez yöntemlerinin başlıcaları olan; ısı veya ışıkla gerçekleştirilen radikal tiyol-en reaksiyonları ve tiyol-Michael, tiyol-epoksi reaksiyonları "click" kimyasının gerekliliklerini karşılayacak şekilde, günümüzde tekrardan önem kazanmış ve yoğun bir biçimde kullanılmaya başlanmıştır. Kolay temin edilebilen ve çok yaygın olarak kullanılan tiyol temelli reaksiyonların çıkış bileşikleri, sadece politiyoeter sentezi için değil, birçok farklı polimer sentezi ve modifikasyonunda da kullanılmaya çok uygundur. Tiyol bileşikleriyle; alken, akrilat veya maleimid ve epoksi gibi fonksiyonel bileşiklerin kombinasyonlarıyla gerçekleştirilen çeşitli politiyoeter sentezleri hâlihazırda var olsa da; yüksek verimli, yüksek molekül ağırlıklı ve en önemlisi de enerji ve zaman tasarrufuna imkân sağlayabilecek çok hızlı polimerleşmelerin geliştirilememiş olması günümüzde hala aşılması gereken bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Günümüzde organokatalizörler hem organik kimya alanında hem de polimer kimyasında çok fazla ilgi görmektedir. Bu katalizörlerin en büyük avantajı ise yapısında metal içermediği için, sentezlenecek maddelerin; daha sağlıklı, daha güvenli ve yeşil kimyaya uyumlu bir şekilde hazırlanmasını sağlamasıdır. Organokatalizörler arasında en ilgi çekenler ise kimyasal reaksiyonlarda hem kuvvetli baz hem de kuvvetli nükleofil özellik gösteren amidin ve guanidin bileşikleridir. Bahsedilen bileşiklerin bu özelliklerinden yararlanarak, polimer kimyacıları bu ogranokatalizörleri; halka açılma reaksiyonları, basamaklı büyüme polimerleşmeleri ve polimer modifikasyonları gibi alanlarda sıkça kullanmaktadırlar. Bunların arasında bir guanidin bazı olan TBD (p \mathcal{K}_{aH} = 26, asetonitril içerisinde), polimerleşme sırasında veya polimer modifikasyonlarında diğerlerine göre çok daha etkin ve verimli çalışmasından dolayı öne çıkmaktadır.

Dialkil asetilendikarboksilatların, iki karbonil grubu arasında elektronca eksik üçlü bağ içermesinden ötürü çok reaktif olduğu ve bu yüzden Michael katılma reaksiyonlarına çok uygun olduğu iyi bilinmektedir. Bu yüzden polimer kimyacıları bu değerli kimyasalı makromoleküler seviyeye adapte ederek lineer ya da lineer olmayan birçok polimer yapısının sentezinde kullanmaya başladılar. Grubumuz yakın zamanda, asetilen dikarboksilik asit ve 1,4bütandiolün kondenzasyon polimerleşmesini gerçekleştirmiş ve ana omurgasında elektronca eksik üçlü bağ içeren poliesteri, bu yapının faydalarından yararlanmak için sentezlemiştir. Elde edilen bu polimerin tiyol-Michael katılmalarıyla gerçekleştirilen modifikasyonları sırasında; DBU, TBD ya da TMG gibi organokatalizörler kullanılması durumunda, polimer ana

21



omurgasında bulunan elektronca eksik üçlü bağın iki kez tiyol katılmasına uğradığı tespit edildi. Hatta TBD kullanıldığında bu bağın tiyollerle çok kısa sürede tamamen doyurulduğu gözlemlendi.

TBD'nin elektronca eksik üçlü bağ içeren yapı ile tiyol bileşikleri arasındaki bu davranışı bu sayede bize farklı bir fikir verdi. Buna göre, eğer bir dialkil asetilendikarboksilat bileşiği A-A monomeri gibi ve bir ditiyol bileşiği de B-B monomeri gibi davranırsa, TBD varlığında çift tiyol-Michael katılmasıyla bir lineer politiyoeter sentezlenebilirdi.

Projenin ilk kısmında; DMADC ve HDT bileşikleri kullanılarak CHCl₃ içerisinde TBD varlığında, oda sıcaklığında çok hızlı ve yeni bir metotla lineer politiyoeter sentezi gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme sırasında TBD'nin DMADC ve HDT içeren çözeltiye eklenmesiyle çok şiddetli bir reaksiyon gerçekleştiği gözlemlenmiş ve çok kısa sürede oda sıcaklığında, yüksek molekül ağırlıklarında ve ana omurgaya asılı iki ester birimi bulunan politiyoeter sentezlenmiştir. Daha sonra, çeşitli ditiyoller ve dialkil asetilendikarboksilat bileşikleri de kullanılarak elde edilen politiyoeterlerin çeşitlendirilmesi sağlanmıştır. Bunun yanısıra, çeşitli alkil propiyolat bileşikleri de yine aynı koşullarda HDT ile reaksiyona sokularak polimerleşme özellikleri incelenmiştir (Şekil 7).



Şekil 7. Politiyoeter sentezi için bu çalışmadaki sentez yöntemi ve kullanılan dialkil asetilendikarboksilat ve ditiyol bileşiklerine ait şema.

4.1.1 Katalizör Etkisi

Ticari olarak hâlihazırda var olan DMADC ve HDT yapıları (her biri 0.5 M olacak şekilde) CHCl₃ içerisinde karıştırıldı. Bu karışımın üzerine TBD (%10 mol) eklenmesiyle birlikte, çok şiddetli ve ekzotermik bir reaksiyon gözlemlendi ve reaksiyon ortamı viskoz kırmızı bir hale büründü. Çok daha önemlisi, polimerleşme sadece 1 dakikada oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 1 dakika sonra alınan örnek asitlendirilmiş metanole çöktürülüp GPC ile karakterize edildiğinde *M*_w



değeri 18.7 kDa olarak ölçüldü. Bunun üzerine bu polimerleşmenin çeşitli katalizörlerde ne kadar etkin çalıştığının tespit edilmesi amacıyla zamana bağlı kinetik çalışma gerçekleştirildi.

Deney		M _w (kDa) ^b / Đ ^b						
No	Katalizör	1 dk	5 dk	30 dk	1 saat	2 saat	6 saat	12 saat
1	DBU	4.4/1.26	4.6/1.27	5.5/1.34	6.4/1.41	10.2/1.52	26.5/1.78	29.8/1.83
2	MTBD	4.5/1.32	5.5/1.33	10.4/1.49	14.7/1.63	20.1/1.74	30.2/1.87	32.8/1.94
3	DBN	4.2/1.25	4.7/1.29	5.1/1.32	5.7/1.37	8.6/1.40	21.0/1.52	25.0/1.57
4	TMG	4.4/1.13	4.9/1.31	5.2/1.32	5.5/1.35	6.9/1.40	12.8/1.65	15.7/1.72
5	TBD	18.7/1.70	22.1/1.78	28.9/2.01	32.5/1.90	32.9/2.03	32.9/2.01	33.0/2.04

Tablo 1. Katalizörlerin zamana bağlı olarak politiyoeterin molekül ağırlığı üzerindeki etkisi^a.

^aReaksiyon koşulları: Oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ içerisinde 1 mmol DMADC, 1 mmol HDT ve 0.1 mmol katalizör kullanılmıştır. ^bLineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC'de yürütücü faz olarak THF (30°C) kullanılarak ölçülmüştür.





Tablo 1 ve Şekil 8'den de görülebildiği gibi, katalizör olarak TBD kullanıldığında politiyoeterin molekül ağırlığının kademeli olarak 1 saat sonunda M_w = 32.5 kDa'ya kadar çıkmış ve o



noktada sabitlenmiştir. Tiyol-Michael katılma polimerleşmelerindeki etkilerinin de tespit edilebilmesi için DBU, TMG, DBN ve MTBD gibi organokatalizörler de incelenmiştir. Bütün bu bahsedilen katalizörler de polimerleşmeyi gerçekleştirebilmiş fakat TBD ile karşılaştırıldığında polimerleştirme hızlarının daha yavaş olduğu tespit edilmiştir. Bu katalizörler arasında MTBD, polimerin molekül ağırlığını 1 saat sonunda *M*_w= 14.7 kDa'ya ulaştırabilse de, aynı sürelerde diğer katalizörlerden elde edilen sonuçlar 7 kDa'nın altında kalmıştır. Fakat 12 saat sonunda bakıldığında TMG dışında genel olarak yüksek molekül ağırlıklarında politiyoeterler elde edilebilmiştir.

4.1.2 Çözücü Etkisi

TBD'nin en uygun katalizör olarak belirlenmesinin ardından, katalizör olarak TBD sabit tutulup, farklı çözücülerin polimerleşme üzerindeki etkileri incelendi. Sonuçlar Tablo 2'de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Deney No	Çözücü	Verim (%) ^ь	<i>M</i> _w (kDa)⁰	Ð ^c
1	CHCI ₃	>99	32.5	1.90
2	DCE	82	8.9	1.53
3	DMF	62	5.75	1.38
4	DMAc	68	6.3	1.42
5	DMSO	41	4.3	1.30
6	THF	75	26.4	1.83
7	MeCN	65	12.0	1.60
8	Toluen	85	16.4	1.73

Tablo 2. Çözücünün polimerleşme üzerindeki etkisi^a.

^aReaksiyon koşulları: Oda sıcaklığında 2 mL çözücü içerisinde 1 mmol DMADC, 1 mmol HDT ve 0.1 mmol TBD kullanılarak 1 saat tutulmuştur. ^bİlk çöktürmeden sonra gravimetrik olarak hesaplanmıştır. ^cLineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC'de yürütücü faz olarak THF (30°C) kullanılarak ölçülmüştür.

Çalışılan bu çözücüler içerisinde, CHCl₃ hem en yüksek molekül ağırlığına ulaşılmasını sağlamış hem de bunu yaparken reaksiyonun en yüksek verimle gerçekleştiği çözücü olmuştur.

4.1.3 Konsantrasyon Etkisi

En uygun çözücü ve katalizör belirlendikten sonra, monomer ve katalizör konsantrasyonunun polimerleşme üzerindeki etkisi incelenmiştir (Tablo 3).


Deney No	DMADC (M)	HDT (M)	TBD (M)	<i>M</i> _w (kDa) [♭]	Ð
1	0.5	0.5	0.05	18.7	1.70
2	0.75	0.75	0.075	30.3	1.71
3	1.0	1.0	0.05	30.5	1.90
4	1.0	1.0	0.1	44.9	1.95
5	1.0	1.0	0.15	45.6	2.07
6	1.25	1.25	0.125	46.8	2.08
7	1.1	1.0	0.1	11.0	1.64
8	1.0	1.1	0.1	10.2	1.52

Tablo 3. Monomer ve katalizör konsantrasyonlarının polimerleşme üzerindeki etkisi^a.

^aPolimerleşmeler, oda sıcaklığında 2 mL CHCl₃ içerisinde 1 dk içerisinde gerçekleştirilmiştir. ^bLineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC'de yürütücü faz olarak THF (30°C) kullanılarak ölçülmüştür.

TBD konsantrasyonu %10 molde sabit tutularak, monomer konsantrasyonları 0.5 M'dan 1.0 M'a çıkartıldığında, elde edilen polimerin molekül ağırlığının 1 dakikada *M*_w= 44.9 kDa'ya ulaştığı tespit edildi (Deney No 4, Tablo 3). 1.0 M DMADC ve 1.0 M HDT kullanılarak 2 mL CHCl₃ içerisinde 1 dk'da gerçekleştirilen polimerleşmelerin farklı TBD konsantrasyonlarındaki zamana bağlı molekül ağırlıkları değişimi Şekil 9 ve Şekil 10'da gösterilmektedir.



Şekil 9. DMADC (1.0 M) ve HDT (1.0 M)'nin 2 mL CHCl₃ içerisinde oda sıcaklığında farklı miktarlarda TBD kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerinde elde edilen politiyoeterlerin zamana bağlı molekül ağırlığı değişimini gösteren grafik.





Reaksiyon Süresi	5 mol%	6 TBD
(dk)	$M_{\rm w}$ (kDa)	Đ
t=1	30.5	1.90
t=2	31.5	1.92
t=5	37.4	1.90
t=15	39.8	1.90
t=30	42.7	2.04
t=60	47.6	2.07
t=120	52.5	2.18
t=240	54.8	2.21

Reaksiyon Süresi	10 mol% TBD		
(dk)	$M_{\rm w}$ (kDa)	Ð	
t=1	44.9	1.95	
t=2	43.8	1.96	
t=5	41.3	1.86	
t=15	36.0	1.86	
t=30	35.3	1.85	
t=60	34.7	1.90	
t=120	33.6	1.92	
t=240	32.9	1.91	

L				
	Reaksiyon Süresi	15 mol% TBD		
	(dk)	$M_{\rm w}$ (kDa)	Đ	
	t=1	45.6	2.07	
	t=2	39.0	2.03	
	t=5	35.4	2.04	
	t=15	31.6	1.96	
	t=30	30.8	1.91	
	t=60	30.8	1.89	
	t=120	30.4	1.85	
	t=240	29.9	1.90	

Şekil 10. DMADC (1.0 M) ve HDT'nin (1.0 M) 2 mL CHCl₃ içerisinde oda sıcaklığındaki polimerleşmelerinin farklı TBD miktarlarındaki (a) %5 mol, b) %10 mol, c) %15 mol) zamana bağlı molekül ağırlığı değişimini gösteren GPC sonuçları (THF'te 30°C'de).



TBD %10 mol kullanılarak gerçekleştirilen polimerleşmelerde, ilginç bir şekilde polimerin M_w değerlerinin birinci dakikadan itibaren kademeli bir şekilde azaldığı (2. dakikada M_w = 43.8 kDa, 15. dakikada M_w = 35.3 kDa) ve 30 dakika sonra sabit kalıp artık değişmediği gözlemlendi (M_w = 35.3 kDa). TBD %15 mol kullanıldığı durumda, 1 dk'da M_w = 45.6 kDa olan polimerin, ikinci dakikada keskin bir şekilde 39.0 kDa'ya, 15 dk sonunda da 31.6'ya düşüp sonrasında sabit kaldığı (30 dakika sonunda M_w = 30.8 kDa) tespit edildi. Bu davranış açık bir şekilde göstermektedir ki reaksiyon sırasında bir depolimerizasyon gerçekleşmektedir ve TBD'nin miktarının arttırılması bu süreci hızlandırmaktadır. Fakat TBD polimerleşme sırasında %5 mol kullanıldığında sonuçlar, polimerin molekül ağırlığının kademeli olarak arttığını göstermiştir (1 dakika sonunda M_w = 30.5 kDa, 2 saat sonunda M_w = 52.5 kDa). Polimerizasyon sırasında %5 mol TBD kullanıldığında depolimerleşme de gözlemlenmediği için daha yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılsa da, bu çalışmanın asıl amacı çok kısa sürede çok hızlı bir politiyoeter sentezlemek olduğu için, bu projede %10 mol ve üzeri TBD konsantrasyonlarına odaklanılmıştır. Bu yüzden 1 dakikada elde edilen polimer molekül ağırlıkları dikkate alınmıştır. iki monomerin konsantrasyonu da 1.0 M'da sabit tutulup, TBD konsantrasyonu %10 molden %15'e çıkarılınca elde edilen polimerin molekül ağırlıkları yaklaşık olarak aynı kaldı (Deney No 4 ve 5, Tablo 3). TBD konsantrasyonu %10 molde sabit tutulup, iki monomerin konsantrasyonu da 1.0 M'dan 1.25 M'a cıkartılınca, elde edilen polimerin molekül ağırlığında belirgin bir artıs tespit edilemedi (Deney No 6, Tablo 3). Elde edilen bu deney sonuçlarından yola çıkarak, yeni ve çok hızlı politiyoeter sentezi için en uygun deney koşulu şu şekilde belirlendi: %10 mol TBD, 1 M monomer konsantrasyonu (her biri için), CHCl₃ içerisinde, oda sıcaklığında ve 1 dk.

4.2 Polimerizasyon ve Depolimerizasyon Mekanizmaları

4.2.1 Polimerizasyon Mekanizması

Belirtmek gerekir ki, TBD reaksiyon ortamına eklendiği anda çıplak gözle görülebilir değişiklikler olmaktadır. Örneğin; ortam aniden viskoz bir hal almakta, renksiz olan karışım bir anda kırmızı renge dönmektedir ve bu renk ancak elde edilen karışım asitlendirilmiş metanole çöktürüldüğünde kaybolmakta ve sonunda yapışkan renksiz polimer elde edilmektedir. Bu renk oluşumu diğer bahsedilen organokatalizörlerle yapılan deneylerde de gözlemlenmiştir ve bu durum açıkça göstermektedir ki gerçekleşen bu renklenme durumu polimerizasyon sırasında oluşan anyonik ara yapıdan kaynaklanmaktadır. TBD'nin iki rolü de göz önüne alındığında, bu çok hızlı politiyoeter sentezi için 2 farklı mekanizma Şekil 11'de de görülebileceği gibi önerilebilmektedir.





Şekil 11. Politiyoeter sentezine mekanistik yaklaşım.

Önerilen 1. mekanizmada, kuvvetli baz olan TBD, HDT'nin protonunu kopartarak, bir tiyolat iyonu oluşturmakta (I), bu tiyolat anyonu DMADC'nin üçlü bağına saldırmakta ve bu da iki elektron çekici karbonil grubu arasında stabillize olan vinil karbanyon (II) yapısını oluşturmaktadır. Bu ara yapının TBDH⁺ ile protonlanmasıyla birlikte, üzerinde hem tiyol grubu hem de elektronca eksik çift bağ içeren polimerleştirilebilir bir yapı ortaya çıkmaktadır. Polimerleşmenin son basamağı da TBD'nin tiyol uç grubundan proton koparmasıyla gerçekleşmektedir. Organobazların kuvvetli nükleofil karakteri ve elektronca eksik gruba karşı olan ilgileri nedeniyle polimerleşme için aynı zamanda başka bir mekanizma da önerilebilmektedir. 2. mekanizmaya göre kuvvetli nükleofil karakterdeki TBD öncelikle DMADC'nin üçlü bağına saldırmaktadır. Bu saldırı sonrasında oluşan zvitteriyonik yapı (III), daha sonrasında HDT'den bir proton kopartarak, bir ucunu tiyolat haline getirmektedir. Bu tiyolat iyonu daha sonrasında TBD fonksiyonlu maleat ya da fumarat yapısına saldırmakta (IV), hemen ardından düzenlenme sonrası TBD'nin ayrılmasıyla (V) (nükleofil tekrardan döngüye geri döner) bir evvelki mekanizmada bahsedilen aynı polimerleştirilebilir yapı ortaya çıkmaktadır. Polimerizasyon son basamakta ise serbest tiyol ucunun, kuvvetli baz olan TBD tarafından koparılmasıyla tetiklenmektedir. İlginç bir şekilde, daha az bazik olan fakat bu çalışmada kullanılan tüm organokatalizörlerden (TBD dahil) daha nükleofilik olan DABCO ile çalışıldığında, herhangi bir polimer elde edilememiştir. Buradan çıkarılan sonuca göre politiyoeter, daha az nükleofilik olsa bile ancak yüksek bazlığa sahip organokatalizörler



kullanıldığında elde edilebilmektedir. Buna ek olarak, yüksek molekül ağırlığında polimer sentezi ile organokatalizörün bazlık kuvveti arasında doğrudan bir bağ bulunmaktadır. Bu çıkarımlar, Tablo 1'de verilmiş olan politiyoeterlerin farklı katalizörlerle zamana bağlı molekül ağırlığı değişimini gösteren değerlerle de tamamen örtüşmektedir. Buna göre, kısa sürede yüksek molekül ağırlığında politiyoeter sentezinde TBD'nin etkisi temel olarak yüksek bazlığından kaynaklanmaktadır.

4.2.2 Depolimerizasyon Mekanizması

Politiyoeter P1'in TBD varlığında depolimerizasyonu

Bu çalışmada, polimerleşme mekanizmasının yanı sıra aynı zamanda depolimerizasyon mekanizmasının aydınlatılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Daha evvelden de belirtildiği gibi, molekül ağırlığında gerçekleşen belirgin azalma ile kullanılan TBD'nin miktarı arasında doğrudan bir bağlantı olduğu tespit edilmiştir. Bunun daha da ayrıntılı incelenmesi amacıyla yeni bir politiyoeter **P1** (M_w = 45.0 kDa, 1 dk içerisinde) sentezlenmiş ve bu polimer her bir karışım 1.0 M (tekrarlayan ünite üzerinden hesap edilmiştir) polimer çözeltisi içerecek şekilde 3 karışım hazırlanmıştır. Her bir polimer çözeltisine sırasıyla %10, 25 ve 50 mol TBD (tekrarlayan ünite başına) eklenmiştir.



Şekil 12. P1 politiyoeterinin (1.0 M, tekrarlayan ünite başına), CHCl₃ içerisinde, farklı TBD miktarlarındaki (tekrarlayan ünite başına %10, 25 ve 50 mol) depolimerizasyonunda gerçekleşen zamana bağlı molekül ağırlığı değişiminin gösteren grafik.





Şekil 13. P1 politiyoeterinin (tekrarlayan ünite başına 1.0 M olacak şekilde), TBD (a) %10 mol, b) %25 mol, c) %50 mol) varlığında zamanla depolimerizasyonuna ait GPC eğrileri (30°C'de THF'te).



TBD'nin eklenmesiyle birlikte çözeltilerin rengi kırmızıya dönmüş, bu da ortamda anyonik ara yapının tekrardan oluşmaya başladığını göstermiştir. Gerçekleşen reaksiyon takip edilmiş ve belli zaman aralıklarında örnekler alınıp GPC ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Şekil 12 ve 13'te de gösterildiği gibi TBD %10 kullanıldığında ilk anda molekül ağırlığında bir artış gözlemlenmiştir(M_w = 49.0 kDa, 1 dk içerisinde). Bunun nedeni, **P1** polimerinin α - ve ω - uç gruplarında hali hazırda serbest tiyol ve reaktif çift bağlar bulunması ve bu grupların %10 mol TBD eklenmesiyle birlikte tekrardan aktive olup polimer zincirinin uzamasına neden olması olarak düşünülmektedir. Fakat 1. dakikadan sonra polimer molekül ağırlıklarının azalmaya başladığı (5 dk sonunda M_w = 42.9 kDa, 15. dakika sonunda M_w = 30.2 kDa) ve 15. dakikadan sonra herhangi bir azalış gerçekleşmediği gözlemlenmiştir (1 saat sonunda M_w = 30.5 kDa). %25 mol ve %50 mol TBD kullanılan denemelerde ise azalışın çok daha keskin olduğu tespit edilmiştir. %25 mol'lük denemede polimer molekül ağırlığının 2 dk sonunda $M_{\rm w}$ = 31.7 kDa'ya, 15 dk sonunda da 16.8 kDa'ya düştüğü görülmüştür. Benzer sonuçlar %50 mol TBD kullanıldığında da görülmüş ve 2. ve 15. dakikadaki sonuçlar sırasıyla $M_{\rm w}$ = 27.0 kDa ve 14.1 kDa olarak elde edilmiştir. %10 mol'lük TBD denemesinde elde edilen 15 dk sonunda molekül ağırlığının sabitlenmesi durumu da aynı şekilde %25 mol ve %50 mol TBD kullanılan denemelerde de gözlemlenmiştir (1 saat sonunda %25 mol TBD ile yapılan deneyin M_w sonucu 16.3 kDa, %50 mol TBD kullanılarak yapılanın ise M_w = 13.5 kDa). Polimerizasyon ve depolimerizasyon sonuçlarından elde edilen veriler ışığında, gerçekleşen reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve belli bir zaman sonra tamamen dengeye geldiği görülebilmektedir. Elde edilen bu veriler ısığında, tespit edilen depolimerizasyon için de bir mekanizma önerildi (Şekil 14).



Şekil 14. P1 politiyoeteri için önerilen depolimerizasyon mekanizması.

Şekil 14'de de görülebildiği gibi; kuvvetli baz olan TBD ana zincir üzerindeki asidik α-hidrojenini kopartarak yapının anyonik ara yapıya dönüşmesine neden olmaktadır. Bu ara yapı kendi içerisinde düzenlenmelere uğrayarak, polimer ana zincirinden ayrılmaların gerçekleşmesine neden olabilmektedir. Daha da önemlisi, bu ayrılma sonucunda bir ucu tiyol (i), bir ucu da reaktif çift bağ içeren (ii) iki farklı polimer zincirinin oluşmasına neden olmaktadır. Reaksiyon ortamında hala TBD bulunması ve bu iki reaktif polimer zincirinin tekrardan bir araya gelebilmesi depolimerizasyonun bir aşamadan sonra daha da ileriye gitmesini engellemektedir.

Diğer yandan, reaksiyon ortamına fazla miktarda tek uçlu tiyol eklenmesi durumunda depolimerizasyonun tamamen gerçekleşmesi beklenebilecek bir sonuçtur. Bu amaçla, depolimerizasyonu tamamen gerçekleştirebilmek için yeni bir deney tasarlandı.





Şekil 15. P1'in 3 eşdeğer mol 1-propantiyol kullanılarak TBD (tekrarlayan birim başına %10 mol) varlığında depolimerizasyonu sonrasında elde edilen yapının (iii) CDCl₃ içerisindenki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).



Şekil 16. P1'in 3 eşdeğer mol 1-propantiyol kullanılarak TBD (tekrarlayan birim başına %10 mol) varlığında depolimerizasyonu sonrasında elde edilen yapının (iii) GC-MS kromatogramı.



Bu deney için **P1** politiyoeterinin ve TBD'nin (%10 mol tekrarlayan birim başına) bulunduğu reaksiyon çözeltisinin içine 3 kat (molce) 1-propantiyol (tekrarlayan birim başına) eklendi. Depolimerizasyon prosesi, belirli zaman aralıklarında, reaksiyon ortamından 100'er µL örnekler çekilip, bunların asitli su ile ekstraksiyonuyla saflaştırılıp daha sonra GPC ile analiz edilmesiyle takip edildi.



Şekil 17. P1'in (tekrarlayan ünite başına 1.0 M), 3 eşdeğer mol 1-propantiyol kullanılarak TBD (tekrarlayan birim başına %10 mol) varlığında depolimerizasyonu sonrasında elde edilen ürünlerin GPC eğrileri (THF'te 30°C'de).

Belirli zaman aralıklarında alınmış GPC ölçümlerini gösteren Şekil 17'den de görülebildiği gibi, zaman içersinde polimerin molekül ağırlığı ciddi bir şekilde düşmektedir. Bunun nedeni, depolimerizasyonla oluşan reaktif çift bağların, ortamda bulunan fazla miktardaki 1-propantiyol ile TBD varlığında tiyol-Michael katılması gerçekleştirmesidir. 3 saat sonunda, çözelti ekstrakte edilip, yağ şeklindeki ürün elde edildikten sonra ¹H NMR spektroskopisiyle analiz edilmiştir. Şekil 15'den de görülebildiği gibi, 1-propantiyole ait metil protonları 0.97 ppm'de ve 1,6hekzanditiyole ait metilen protonları da (1-propantiyole ait metilen protonlarıyla birlikte) 1.60-1.30 ppm'de sinyal vermiştir. Metil ve metilen protonlarının integral alanları, 3.78 ppm'deki dimetil esterinin metil protonlarının integral alanına oranlandığında 3.03:10.28:6.00 gibi bir oran vermektedir ki, bu da kantitatif olarak beklenen 3:10:6 oranına neredeyse tamamen uymaktadır. GC-MS sonucu (Şekil 16) da baz alındığında, depolimerizasyon sonucunda oluşan yapının tek bir ürün olduğu ve bu yapının iki karbonil grubu arasındaki α-karbonlarından birinin 1-propantiyole, diğerinin de 1,6-hekzanditiyole bağlı yapı (iii) olduğu anlaşılmaktadır.

4.3 Polimer Kütüphanesinin Oluşturulması ve Karakterizasyonları

Politiyoeter **P1** yapısı NMR spektroskopisiyle aydınlatılmıştır. S atomuna komşu, karakteristik metilen protonları (CH_2S) ve karbonil grubuna komşu metin sinyalleri (CHS) 2.64 ve 3.56



ppm'lerde gözükmektedir. Yan kısımlarda bulunan ester gruplarına ait metil protonları ise ¹H NMR spektrumunda 3.78 ppm'de tespit edilmektedir. C sinyallerine bakıldığında ise, *C*=O ve O*C*H₃ sinyalleri 170.57 ve 52.51 ppm'de gözükmektedir. Ayrıca, ana zincir *C*HS ve *C*H₂S sinyalleri 47.54 ve 32.29 ppm'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 18a,b). Politiyoeter **P1**'in yapısına ait bilgileri, FT-IR spektrumu da aynı şekilde ana zincir üzerindeki C-S bağına ait 753 cm⁻¹'deki orta şiddetli ve C=O bağına ait 1726 cm⁻¹'deki kuvvetli bir gerilme piki ile birlikte bize vermektedir (Şekil 18c).



Şekil 18. P1 politiyoeterinin ¹H (a), ¹³C NMR (b), FT-IR (c) spektrumları ve GPC (d) eğrisi.



Farklı fonksiyonlara ait polimerlerden bir kütüphane oluşturmak için, ticari olarak satılan ditiyoller ve dialkil asetilendikarboksilatlar, yukarıda belirlenen uygun koşullarda reaksiyona sokuldu. Sentezlenen politiyoeterlerin yapıları ve bunlara ait verimler Şekil 19'da gösterilmiştir.



Şekil 19. Elde edilen verimler ve sentezlenen politiyoeterlerin nihai yapıları.



Şekil 20. P2'nin CDCI₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).

.0



Şekil 21. P2'nin CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).



Şekil 22. P2'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 23. P2'nin FT-IR spektrumu.



Şekil 24. P2'nin (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).



Şekil 25. P3'ün CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).



Şekil 26. P3'ün CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).



Şekil 27. P3'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 28. P3'ün FT-IR spektrumu.



Şekil 29. P3'ün (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).



Şekil 30. P4'ün CDCl₃ içerisindeki 1 H NMR spektrumu (500 MHz).



Şekil 31. P4'ün CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).



Şekil 32. P4'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 33. P4'ün FT-IR spektrumu.



Şekil 34. P4'ün (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).



Şekil 35. P5'in CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).



Şekil 37. P5'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te).





Şekil 39. P5'in (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).



Şekil 40. P6'nın CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).



Şekil 41. P6'nın CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).



Şekil 42. P6'nın GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 43. P6'nın FT-IR spektrumu.







Şekil 45. P7'nin CDCl $_3$ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).





Şekil 47. P7'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 48. P7'nin FT-IR spektrumu.



Şekil 49. P7'nin (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).





Retention Time (min)

Şekil 51. P8'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 53. P8'in (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).





Şekil 55. P9'un GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Temperature (°C)

Şekil 57. P9'un (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).



Şekil 59. P10'un GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 61. P10'un (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).







Şekil 65. P11'in (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).





Şekil 67. P12'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te).





Şekil 69. P12'nin (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).





Şekil 71. P13'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te).




Şekil 73. P13'ün (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).



Polimer	<i>M</i> _w (kDa) [♭]	D^{b}	7 g (°C) ^c	<i>T</i> _m (°C) ^c
P1	44.9	1.95	-37.3	-
P2	41.0	1.84	-47.0	-
P3	21.8/52.7 ^d /46.9 ^e	2.13 ^e	-3.0	-
P4	17.3	1.71	-6.5	93.4/113.7
P5	31.2	1.93	-15.1	-
P6	38.5	1.87	-31.4	-
P7	47.4	1.91	-32.4	-
P8	19.4	1.70	-11.8	-
P9	19.9	1.72	-26.0	-
P10	30.7	1.72	37.2	-
P11	8.6	1.94	37.6	-
P12	10.5 ^e /19.5 ^f	1.54 ^f	79.1	-
P13	6.8 ^d /6.2 ^e	1.67 ^e	53.2	-

Tablo 4. Dialkil asetilendikarboksilat bileşikleriyle ditiyol bileşiklerinden sentezlenen politiyoeterlerin sonuçları^a.

^aReaksiyon koşulları: Oda sıcaklığında 2 mL çözücü içerisinde 2 mmol DMADC, 2 mmol HDT ve 0.2 mmol TBD kullanılarak 1 dk tutulmuştur. ^bLineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC'de yürütücü faz olarak THF (30°C) kullanılarak ölçülmüştür. ^cİkinci ısıtma çevriminden sonra DSC değerleri belirlenmiştir. ^dPolimerleşme 15 dk'da gerçekleştirilmiştir. ^ePolimerizasyon 1 saatte gerçekleştirilmiştir. ^fPolimerizasyon 3 saatte gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4'te elde edilen tüm polimerlerin molekül ağırlıkları ve ısısal özellikleri verilmiştir. Tiyol kaynağı olarak 1,5-pentanditiyol (**P5**, $M_w = 31.2$ kDa), 1,8-oktanditiyol (**P6**, $M_w = 38.5$ kDa) ve 1,10-dekanditiyol (**P7**, $M_w = 47.4$ kDa) kullanılan polimerleşmelerde **P1**'de olduğu gibi yüksek molekül ağırlığında polimerler elde edilmiştir. Fakat tiyol kaynağı olarak1,4-bütanditiyol (**P4**, $M_w = 17.3$ kDa) kullanıldığında molekül ağırlığında belirgin bir düşüş göze çarpmaktadır. Aynı zamanda **P1-7** polimerleri oda sıcaklığında yapışkan bir yapıda iken, **P4** politiyoeteri oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır. Buna ilaveten, 1,2-etanditiyol ve 1,3-propanditiyol ile polimerleşme denemeleri yapılmış fakat herhangi bir polimer elde edilememiştir. 1,2-Etanditiyol ve 1,3-propanditiyol varlığında polimerleşmenin gerçekleşmemesinin temel nedeni olarak, olası bir 6'lı ya da 7'li halkalı ya da oligomerik yapıların oluşma ihtimali düşünülmüştür (Şekil 74).



Şekil 74. DMADC ve 1,2-etanditiyol arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan halkalı yapıya ait önerilen mekanizma.



Şekil 75. Dimetil 1,4-ditiyan-2,3-dikarboksilat'ın saflaştırmadan önceki (a) ve saflaştımadan sonraki (b) ¹H NMR spektrumları (CDCl₃ içerisinde, 500 MHz).



Şekil 76. Dimetil 1,4-ditiyan-2,3-dikarboksilat'ın CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).

DMADC ve 1,2-etanditiyol arasında gerçekleştirilen reaksiyon incelendiğinde, elde edilen temiz ¹H NMR sonucu (saflaştırma işlemlerinden sonra) halkalı bir yapının oluştuğunu göstermektedir. S atomuna komşu metilen protonları 3.47 ve 3.40 ppm'de multiplet olarak, karbonil grubuna komşu metin protonuna ait sinyal ise singlet olarak 3.32 ppm'de tespit edilmektedir. Burada şu unutulmamalıdır ki, olası bir oligomerleşme ya da tek uçtan tiyol katılması durumunda bir çift bağın oluşumu beklenir, dolayısıyla *E*- ve *Z*- izomerlerine ait sinyaller ¹H NMR spektrumunda gözükecekti fakat elde edilen ¹H NMR spektrumda bu sinyallere rastlanılmamıştır (Şekil 75).

Sonraki adımda heteroatom içeren ditiyoller ile polimerleşmeler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 2,2'-tiyodietantiyol (**P8**) ve 2,2'-(etilendioksi)dietantiyol (**P9**) sırasıyla DMADC ile reaksiyona sokulmuş ve M_w = 19.4 ve 19.8 kDa ile neredeyse aynı molekül ağırlıklarında polimerler elde edilmiştir. Aromatik ditiyoller de polimerleşme için denenmiş ve 1,4-benzendimetantiyol (**P10**) kullanıldığında oldukça yüksek molekül ağırlığına sahip bir politiyoeter sentezlenmiştir (M_w = 30.7 kDa). Fakat benzen-1,4-ditiyol (**P11**) kullanıldığında oldukça düşük bir molekül ağırlığına ulaşılmıştır (M_w = 8.6 kDa). Polimerleşme sırasında kararlı bir tiyolat anyonu ara yapısının oluşmasının buna sebep olduğu düşünülmektedir. Hacimli bir tiyol olan 6-(dibütilamino)-1,3,5-triazin-2,4-ditiyol yapısı da polimerleşme için kullanılmıştır. Fakat diğer polimerleşmelerden



farklı olarak 1 dk'da herhangi bir polimer elde edilememiştir. Fakat 1 saat sonunda $M_w = 10.5$ kDa olan ve 3 saatte kademeli olarak yükselerek M_w = 19.5 kDa'ya ulaşan ve bu noktada sabit kalan bir polimer elde edilebilmiştir. Bu polimerleşmenin yavaş kalmasına neden olarak; tiyol triazin yapısının polimerleşme sırasında tiyoamid tautomeriyle denge halinde olması düşünülmektedir. Burada bahsedilmesi gereken başka bir husus da, bu polimerleşme sırasında, diğer kullanılan tiyollerden farklı olarak herhangi bir depolimerizasyon gerçekleşmemesidir. Ditiyotreitol (P13) yapısı (biyolojik olarak önemli bir yere sahip olan bir tiyol) da DMADC ile reaksiyona sokulmuş fakat çözücü olarak THF tercih edilmiştir. Bunun nedeni ditiyotreitol yapısının CHCl₃ içerisinde çözünmemesidir. TBD'nin eklenmesiyle birlikte, ekzotermik reaksiyon gözlemlenmiş ve reaksiyon ortamı viskoz bir hal almıştır. Fakat ilginç bir şekilde 1 dk'da elde edilen polimer THF'te çözünmemiş fakat zamanla polimerizasyon devam ettikçe 15 dk sonunda depolimerizasyondan kaynaklanan molekül ağırlığı azalışıyla çözünür bir polimer elde edilmiş ve molekül ağırlığı $M_{\rm w}$ = 6.8 kDa olarak ölçülmüştür. Bu noktadan sonra molekül ağırlığında ciddi bir değişim gözlenmemiştir. DMADC'ye ek olarak dietil asetilendikarboksilat ve ditersiyer-bütil asetilendikarboksilat yapılarıyla da polimerleşmeler gerçekleştirilmiştir. HDT kullanılarak gerçekleştirilen bu polimerleşmelerde evvelden belirlenen uygun koşullar korunmuştur. P1 politiyoeterine benzer olarak, dietil asetilendikarboksilat ile gerçekleştirilen polimerleşmede de (P2) benzer yüksek molekül ağırlıkları elde edilmiştir (M_w = 41.0 kDa). Fakat ditersiyer-bütil asetilendikarboksilat (P3) ile gerçekleştirilen polimerleşmede beklenmeyen bir durumla karşılaşılmıştır. 1 dk sonunda **P3**'ün molekül ağırlığı $M_{\rm w}$ = 21.8 kDa iken, 15 dk sonunda artmaya devam etmiş ve 52.7 kDa'ya ulaşarak maksimum değerini almıştır. Daha sonra azalmaya başlayarak 1 saat sonunda depolimerizasyondan kaynaklı olarak M_w = 46.9 kDa'ya gerilemiştir (Tablo 4). Elde edilen bu verilerin yanı sıra, tüm polimerleşmeler çok yüksek verimlerle gerçekleşmiş hatta bir kısmı neredeyse kantitatif verimlere ulaşmıştır. Bu da göstermektedir ki, bu polimerleşme metodu oldukça etkin çalışmaktadır. **P8-13** polimerlerinin ¹H NMR görüntüleri Şekil 77'de verilmiştir.



Şekil 77. Yukarıdan aşağıya P8-13 polimerlerinin CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumları.

Elde edilen tüm polimerlerin GPC sonuçlarında herhangi bir omuz ya da kuyruğa rastlanmamış ve beklendiği gibi geniş \mathcal{D} (1.54-2.02) değerlerinde sonuçlar elde edilmiştir. Bu da göstermektedir ki polimerleşme kusursuz gerçekleşmektedir. Bunlara ek olarak polimerlerin ısısal davranışları da DSC yoluyla incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Tüm polimerlerde camsı geçiş sıcaklığına rastlanmış (T_g), bu değerler -47 ile 79 °C aralığında bulunmuştur. Yapışkan tipteki polimerler için (**P1-3**, **P5-9**) düşük T_g değerleri elde edilmiş, katı tipteki polimerler (**P10-13**) içinse diğerlerine nazaran daha yüksek T_g değerleri gözlemlenmiştir.



Düşük T_g değerlerine sahip polimerler alifatik ditiyollerle sentezlenmiş yapılar olup, daha esnek polimer zincirlerine sahiptirler, diğer yandan hacimli ditiyollere sahip polimerler daha az esnek yapılara sahip olup yüksek T_g değerlerine sahiptirler. Diğer yandan **P4** politiyoeterinin yarıkristal polimer olduğu tespit edilmiştir. Bu polimer -6.5°C'de T_g değeri vermiş, 59.6 °C'de kristalizasyon sıcaklığına (T_c) sahip olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda 93.4 ve 113.7°C'de 2 erime noktası (T_m) gözlemlenmiştir. **P4**'ün iki farklı erime noktasının bulunması farklı bir kristalizasyon karakterine sahip olmasına bağlanabilir.

Alkil propiyolatlar, yapılarında sadece bir elektron çekici karbonil grubu barındırdıkları için, dialkil asetilendikarboksilat bileşikleriyle kıyaslandıklarında polimerleşmelerinin de yavaş gerçekleşmesi beklenebilecek bir durumdur. Bu öngörüye rağmen bu çalışmada, çeşitli alkil propiyolatların HDT ile polimerleşmeleri denenmiş ve başta belirlenen polimerleşme koşulları bu yapılar için de kullanılmıştır (Şekil 78 ve 79).



Şekil 78. Alkil propiyolat ve HDT'nin kullanıldığı politiyoeter sentez yöntemi.



Şekil 79. Alkil propiyolatlardan elde edilen politiyoeterlerin molekül yapıları ve verimleri.



Şekil 81. P14'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te).





Şekil 83. P14'ün (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).







Şekil 86. P15'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te).









Şekil 90. P16'nın CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).



Şekil 91. P16'nın GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 92. P16'nın FT-IR spektrumu.



Şekil 93. P16'nın (ikinci döngüdeki) DSC eğrisi (azot atmosferinde, ısıtma hızı 10°C/dk).



Tablo 5'den de görülebildiği gibi, metil- (**P14**), etil- (**P15**) ve tersiyer-bütil-propiyolatlardan (**P16**) elde edilen polimerlerin M_w değerleri, elde edilen diğer polimerlerle karşılaştırılınca daha düşük olarak gözükmektedir. Dahası, polimerleşme süreleri uzatılsa ya da TBD konsantrasyonu değiştirilse dahi, molekül ağırlıklarında herhangi bir değişim gözlenmemektedir.

Tablo 5. Alkil propiyolat ve HDT kullanılarak gerçekleştirilen politiyoeter sentezinin sonuçları^a.

Polimer	<i>M</i> _w (kDa) ^ь	$oldsymbol{D}^{\mathrm{b}}$	<i>T</i> g (°C) ^c
P14	2.9/7.3 ^d /6.9 ^e	1.61 ^e	-50.3
P15	3.3/8.9 ^d /8.5 ^e	1.60 ^e	-57.1
P16	3.1 ^d /7.0 ^e /6.5 ^f	1.54 ^f	-36.1

^aReaksiyon koşulları: Oda sıcaklığında 2 mL çözücü içerisinde 2 mmol her bir monomer ve 0.2 mmol TBD kullanılarak 1 dk tutulmuştur. ^bLineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC'de yürütücü faz olarak THF (30°C) kullanılarak ölçülmüştür. ^cİkinci ısıtma çevriminden sonra DSC değerleri belirlenmiştir. ^dPolimerleşme 15 dk'da gerçekleştirilmiştir. ^ePolimerizasyon 1 saatte gerçekleştirilmiştir. ^fPolimerizasyon 2 saatte gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen polimerlerin yapıları NMR analizleriyle doğrulanmıştır. **P14** polimeri ele alındığında, Şekil 94'de de görülebildiği gibi, iki S atomu arasındaki metin protonları 4.20 ppm'de, karbonile ve S atomuna komşu metilen protonları ise 2.81 ve 2.62-2.59 ppm arasında sinyal vermektedir. Ayrıca, polimer zincir uçlarında bulunan *E*- (7.67 ve 5.76 ppm) ve Z- (7.08 ve 5.86 ppm) vinil izomer grupları da ¹H NMR spektrumunda kolaylıkla tespit edilebilmektedir.



Şekil 94. P14'ün CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).



Tablo 5'de elde edilen bu polimerlerin ısısal özellikleri mevcuttur. **P1-P3** polimerlerine benzer olarak, **P14-16** polimerlerinde de düşük T_g değerlerine rastlanmaktadır.

Bu deneylere ek olarak metil fenil propiyolat (**P17**) bileşiği ve HDT reaksiyona sokularak da polimerleşmenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği incelenmiştir. 24 saat süren bir reaksiyon gerçekleştirilse de, fenil halkasının kuvvetli elektron delokalizasyon özelliğinden ötürü yapı sadece oligomer olarak elde edilebilmiş ve molekül ağırlığı M_w = 1.2 kDa olarak ölçülmüştür (Şekil 95).



Şekil 95. Metil fenilpropiyolat ile HDT arasında gerçekleştirilen reaksiyonun şematik gösterimi.

4.4 Sentezlenen Polimerlerin Modifikasyonları

Elde edilen yeni tipteki bu polimerlerin çeşitli modifikasyonlara uygun olup olmadığını tespit etmek üzere, uç grup modifikasyonu ve tersiyer-bütil esterine sahip politiyoeterin hidroliziyle asit fonksiyonlu polimere çevirme çalışmaları yapılmıştır (Şekil 96).



Şekil 96. P1 politiyoeterinin (Tablo 3, Deney No 8) (a) ve P3 politiyoeterinin (M_w = 46.9 kDa, Tablo 4) (b) reaksiyon sonrası modifikasyonları.



Şekil 97. P1 polimerinin uç *N*-fenilmaleimid ile gerçekleştirilen uç grup modifikasyonuna ait karşılaştırmalı ¹H NMR spektrumu (500 MHz).



Şekil 98. P1'in (Tablo 3, Deney No: 8) uç grup modifikasyonu öncesi (yeşil eğri) ve sonrası (mavi eğri) GPC eğrileri (THF'te 30°C'de).

İlk olarak **P1** politiyoeteri (Tablo 3, deney no:8), HDT'nin çok az miktarda fazlası (polimer zincirlerinin iki ucunun da tiyol fonksiyonuna sahip olduğundan emin olmak için) alınarak sentezlendi. Daha sonra oda sıcaklığında Et₃N varlığında *N*-fenilmaleimid ile reaksiyona sokulup, 2 saat karışmaya bırakıldı. Saflaştırılan polimer ¹H NMR spektroskopisiyle karakterize edildi (Şekil 97). 2.52 ppm'de beliren C*H*₂SH'e ait uç grup metilen protonlarına ait sinyallerin modifikasyon sonrası kaybolduğu ve aromatik gruplara ait sinyallerin 7.10-7.48 ppm arasında ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda modifikasyon sonrası GPC eğrisinin kuyruksuz düzgün bir görüntüye sahip olduğu ve az da olsa molekül ağırlığında bir artış gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 98). Bütün bu sonuçlar uç gruplarda, tiyol-maleimid kenetlenme reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğine işaret etmektedir.

4.5 Politiyoeterin Hidrolizi

P3 politiyoeter yapısının, aside duyarlı tersiyer-bütil grupları içermesinden dolayı kolay bir şekilde hidroliz edilebileceği öngörülmüştür. Bu amaçla, **P3** yapısı trifloroasetik asit fazlasıyla muamele edilerek 1 gün boyunca karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonrasında analiz edilen asit fonksiyonlu polimerin ¹H NMR sonuçlarına bakıldığında, yaklaşık olarak %60-65 oranında hidrolize uğradığı geri kalan kısmının tersiyer-bütil fonksiyonunu koruduğu gözlenmiştir. Bunun ardından, reaksiyon süresi arttırılarak reaksiyonun ulaşabileceği son noktanın tespit edilmesine karar verilmiş ve bu kapsamda aynı reaksiyon öncelikle 2 gün karışmaya bırakılmıştır. Fakat elde edilen sonuçlar yine istenilen sonucu vermemiştir ve hidroliz olan polimer kısmı ancak %90'a çıkabilmiştir. Reaksiyon süresi arttırılarak yapılan bir dizi reaksiyonun sonunda, 6 günlük sürenin elde edilebilecek en yüksek hidroliz oranına ulaştırdığı tespit edilmiştir. 6 günün sonunda elde edilen hidroliz edilmiş sonuç polimeri, saflaştırma işleminin ardından ¹H NMR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. 1.52-1.49 ppm'deki



tersiyer-bütil gruplarına ait sinyallerin neredeyse tamamen kaybolması, hidrolizin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 99).



Şekil 99. P3 polimerinin hidroliziyle elde edilen polimerin (P_H) ¹H NMR spektrumu (500 MHz).

Elde edilen ¹H NMR sonuçlarına göre, polimer bu süreçte %95 oranında hidroliz olmuş ve hidroliz olmayan kısım, tersiyer-bütil esteri şeklinde kalmıştır. Şekil 99'daki ¹H NMR sonuçlarına bakıldığında; polimere 1,6-hekzanditiyolden gelen uç metilen ve iç metilen protonları sırasıyla 2.79, 1.62 ve 1.42 ppm'deki sinyaller olarak işaretlenmiştir. Bu piklerin altında kalan alanlar 4'er birim olarak kabul edildiğinde, tersiyer-bütil gruplarına ait 1.52 ppm'deki integralin yaklaşık 0.8 birim kadar olduğu görülmektedir.

Hidroliz öncesinde 18 birimlik bir integral alanına sahip olan bu sinyallerin, gerçekleştirilen hidroliz sonrasında 0.8 birime kadar inmiş olması, polimerin hidrolizle yaklaşık %95 oranında asit fonksiyonlu hale geldiğini göstermektedir. Ana zincir üzerinde bulunan karbonil grubuna komşu protonların 3.53 ppm'de sinyal verdiği de ¹H NMR spektrumunda rahatlıkla görülebilmektedir. Sentezlenen tersiyer-bütil fonksiyonlu politiyoeterin M_w değeri 27.1 kDa iken hidroliz sonrasında elde edilen asit fonksiyonlu polimerin GPC sonucu M_w = 17.8 kDa ve \mathcal{D} = 1.57 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca yan gruplarında asit fonksiyonalitesi içeren bu politiyoeterin, modifikasyon evvelindeki polimerle farklı çözünme karakterine sahip olduğu çeşitli çözünürlük denemeleri sonucunda anlaşılmıştır. Örneğin; metanol **P3** polimeri için bir çözücü özelliği göstermezken, koruma grupları kaldırılıldıktan sonra, polimer için uygun bir çözücü haline



gelmiştir. Bu da polimerin hidrofilik bir karakter kazandığına işaret etmektedir. Ayrıca elde edilen bu polimer su içerisinde de kısmen çözünürlük göstermektedir.

4.6 Passerini Reaksiyonu ile Polimer Modifikasyonları ve Karakterizasyonları

Elde edilen asit fonksiyonlu polimer (P_H), projenin 3. iş paketinde önerilen yan grupları asit fonksiyonel politiyoeter yapısı üzerinden ilave reaksiyonlar kapsamında kullanılmıştır. Bu amaçla, karboksilik asit fonksiyonel bir polimer yapısı için uygulanabilecek en basit polimerleşme sonrası modifikasyon yöntemi olan Passerini 3-bileşenli reaksiyonu seçilmiştir. Burada, Phin Passerini reaksiyonu'nda karboksilik asit kaynağı olarak kullanılması amaçlanmıştır. %95 oranında hidroliz olan P_H her bir tekrarlayan ünitesinde neredeyse iki asit ünitesi barındırmakta ve bu da onu bu haliyle bile Passerini reaksiyonlarında daha önce kullanılmayan ilginç bir polimer yapısı haline getirmektedir. Bu noktadan hareketle deneysel çalışmalarda, önce uygun koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Her ne kadar Passerini reaksiyonlarının DCM gibi bir çözücüde daha verimli çalıştığı bilinse de, P_H'ın bu çözücü içerisindeki çözünürlüğünün son derece az olması nedeniyle fonksiyonlandırma reaksiyonlarında çözücü olarak öncelikle THF kullanılmıştır. İlk modifikasyon reaksiyonu için polimer P_H THF içerisinde çözülmüş ve çözeltiye 5'er eşdeğer mol 3-nitrobenzaldehit ve siklohekzil izosiyanit eklenmiş ve reaksiyon oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. 18 saat boyunca devam eden reaksivon, ertesi gün sonlandırılıp saflastırılmış ve daha sonra analiz için ¹H NMR spektroskopisinden faydalanılmıştır. Elde edilen spektrumda Passerini ürününe ait sinyaller görülmüş fakat reaksiyonun %100 gerçekleşmediği, elde edilen sinyallerin birbirlerinden ayrı, belirgin olmayan, tam tersine genel olarak geniş ve tam olarak karakterize edilemeyen sinyaller olarak ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Bunun üzerine, reaksiyonun daha iyi dönüşümlerle elde edilebilmesi ve daha iyi karakterize edilebilmesi için alternatif çözücü arayışlarına girişilmiştir. İyi bir MCR çözücüsü olarak bilinen ancak yukarıda bahsedilen nedenlerle kullanılmayan DCM, bir sonraki denemede THF ile ikili bir çözücü sistemi olarak kullanılmıştır. Sadece çözücü sistemi değiştirilen fakat kalan tüm koşulların aynı tutulduğu reaksiyon, aynı sürede sonlandırıldıktan sonra ¹H NMR sonucuna bakıldığında, THF'te gerçekleştirilen reaksiyondan farklı olarak bariz bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 100). ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 8.51-7.59 ppm arasında 3-nitrobenzaldehite ait aromatik pikler kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Oluşması beklenen MCR ürününe ait esterik CH protonu da 6.25'de gözlenmektedir. İzosiyanit bileşiğinin katkısından gelen siklohekzil grubuna ait sinyaller de yaklaşık 1.90-1.32 ppm arasında kendini göstermektedir. Tüm bu sonuçlar ışığında reaksiyonun kısmen başarıyla gerçekleştiği anlaşılsa da, ¹H NMR sonucuna ait sinyallerin çok geniş pikler şeklinde olması ve sağlıklı integral sonuçları elde edilememesinden dolayı, uygun çözücü karışımının hala tam olarak tespit edilemediği anlaşılmıştır.





Şekil 100. Passerini reaksiyonunun THF ve THF-DCM çözücü karışımındaki reaksiyonları sonucunda elde edilen polimerlerin karşılaştırmalı ¹H NMR spektrumları (500 MHz).

Bilindiği üzere, en çok kullanılan ve bilinen bir diğer MCR çözücü çeşidi de alkollerdir. Bu yüzden aynı reaksiyonun, çözücü olarak bir alkolün seçildiği sistemde gerçekleştirilmesi tasarlanmıştır. Fakat burada da çözünürlükle ilgili bir sıkıntıyla karşılaşılmıştır. Bu sefer, polimer P_H alkol içerisinde çözünse de, MCR gerçekleşmeye başladıkça modifiye olan polimerin çözünmemeye başladığı tespit edilmiştir. Bu durum, Passerini reaksiyonunu olabildiğince yüksek dönüşümle gerçekleştirmeyi planladığımız bu yolda bize büyük bir dezavantaj yaratmıştır. Bu yüzden yine bir çözücü karışımı oluşturma düşüncesi ortaya çıkmış ve aynı reaksiyon 2 mL DCM'a ek olarak 0.5 mL metanol ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. 18 saat boyunca karışmaya bırakılan reaksiyon ertesi gün berrak bir çözelti olarak elde edilmiş, daha sonra bu çözelti deriştirilerek metanol çözeltisine çöktürülmüştür. Saflaştırılan yapışkan açık sarımsı polimer analiz için CDCl₃ içerisinde NMR'a verildiğinde, hiç beklenmedik bir sonuçla karşılaşılmıştır. ¹H NMR sonucuna göre polimer üzerinde Passerini reaksiyonu kısmen gerçekleşmiş ve pikler diğer çözücülerdekine oranla çok daha belirgin ve birbirlerinden ayırt edilebilir ve son derece düzgün bir şekilde spektrumda gözlemlenebilmiştir. Fakat buna ek olarak, bir Passerini reaksiyonunda olması beklenmeyen başka sinyallere rastlanmıştır (Şekil 101). 8.33-7.58 ppm arasında 3-nitrobenzaldehite ait aromatik protonlardan gelmesi beklenen



sinyaller 4 pik olarak belirmiştir. Amid yapısına ait sinyal 6.69'da ve bu MCR'de tanımlayıcı pik olarak kendini gösteren ve ürüne ait sinyal olan ester oksijeni ve amid karboniline komşu metin protonu da bir multiplet seklinde 6.30 ppm'de sinyal vermiştir. Siklohekzil ve hekzanditiyole ait alifatik pikler iç içe geçmiş bir şekilde 1.94-1.17 ppm arasında karşımıza çıkmıştır. Dönüşüm hesaplamasında temel aldığımız pik olan ve hekzanditiyolün kükürt atomuna komşu metilen protonu da 2.60 ppm'de gözlenmiş olup, sinyalin altında kalan alan 4 birim olarak işaretlenmiştir. Bu pik referans alınlarak diğer sinyaller de integre edildikten sonra, reaksiyon dönüşümünün %50'de kaldığı saptanmıştır. Fakat yaklaşık 3.80 ppm'de gözlemlenen ve hekzanditiyolün kükürt atomlarının bağlı olduğu metin protonlarına ve izosiyanit yapısındaki siklohekzil fonksiyonunun azota komşu karbondaki protonuna ait olması beklenen çoklu sinyal integre edildiğinde, integrasyonun beklenenden çok daha fazla olduğu farkedilmiştir. Bunun üzerine bir yan reaksiyonun gerçekleşmiş olabileceği fikri üzerinde durulmaya başlanmıştır ve yapılan diğer deneylerle kıyaslandığında tek farkın kullanılan çözücü sisteminin bir alkol içermesi olduğu düşünülünce, integrasyondaki bu farklılığın alkolden kaynaklandığı düşünülmüştür. Kullanılan alkolün, kendi nükleofilik karakterini kullanarak reaksiyon sırasında bir yan reaksiyon olarak ester ortaya çıkardığı fikri ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda daha evvelki calışmamızda DMADC ve HDT'nin polimerleşmesinden elde edilen politiyoeterin metil ester birimlerinin de ¹H NMR'da aynı bölgede çıkması bu şüphemizi daha da kuvvetlendirmiştir. Alkolün bu katkısını ölçebilmek için aynı deney, sadece metanol yerine dötero metanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Planlanan deneye göre, eğer düşünüldüğü gibi metanol yapıya nükleofilik bir reaksiyonla katılıyorsa, dötero metanol kullanıldığında bu integrasyonun azalması gerekmekteydi. Yapılan deney sonucunda ¹H NMR spektrumu, bize beklediğimiz sonucu verdi. Metanol kullanıldığında 5.50-6.00 birim integrasyona sahip sinyallerin, dötero metanol kullanıldığında 1.50-2.00 birim arasına gerilediği belirlendi. İntegrasyonun 2 birimin altına düşmesi ise, reaksiyonun sonlandırılması için karbanyonun protonlanması basamağında, karbanyonun dötero metanole ait döteryum atomlarını da kullanmasıyla açıklanmaktadır.



Şekil 101. Passerini reaksiyonunun CH₃OH ve CD₃OD içerisinde gerçekleştirilmesinin ardından elde edilen polimerlerin ¹H NMR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Elde edilen bu sonuçların ardından, Passerini reaksiyonu dışında ayrıca literatürde karşılaşılmamış bir durum da hesaba katılmak zorunda kalınmıştır ve bu durum şöyle bir sonuç doğurmuştur: Sentezlediğimiz politiyoeter özelinde; Passerini reaksiyon koşullarında, esterleşme reaksiyonu da gerçekleşmektedir ve bu iki reaksiyonun yarışan reaksiyonlar olup olmadığı incelenmelidir. Bunun üzerine, ¹H NMR spektrumuna bakılarak elde edilen polimerde yaklaşık olarak %50 dönüşümle Passerini ürünü oluştuğu, metanolün esterleşmeye katkısıyla da %45 oranında metil ester ürünü oluştuğu tespit edilmiştir (**D1**, Tablo 6). GPC sonuçlarına bakıldığında, polimerin molekül ağırlığında bir artış görülmüş ve M_w değeri 24.5 kDa ve D değeri 1.54 olarak bulunmuştur (Şekil 102).





Şekil 102. D1'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te).

Gerçekleştirilen bu yeni tip reaksiyonun özelliklerini incelemek adına çeşitli denemeler yapılmasına karar verilmiştir. Öncelikle, bu reaksiyonun alkol olarak metanole özgü olmadığını kanıtlamak adına, metanolden farklı ve ¹H NMR'da ayırt edici sinyaller verebilecek bir alkol olan allil alkol ile değiştirilerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Metanolle gerçekleştirilen reaksiyonda olduğu gibi polimerin bir tekrarlayan ünitesine karşı 5'er eşdeğer mol 3-nitrobenzaldehit ve siklohekzil izosiyanit ve çözücü olarak da 2 mL DCM ve 0.5 mL allil alkol karışımı olacak şekilde bir reaksiyon koşulu oluşturulmuştur. 18 saat boyunca karışan reaksiyon sonlandırıldıktan sonra ¹H NMR sonuçları incelenmiştir. Çözücü allil alkol kullanılmasının ardından, olarak spektrumdaki değişim bariz olarak görülebilmektedir. Metanol-DCM karışımında gerçekleştirilen reaksiyonla kıyaslandığında, allıl esterine ait uç gruptaki çift bağın ve ester oksijenine bağlı metilen sinyalleri ayırt edici olarak görülebilmektedir. Sırasıyla 5.93, 5.28 ve 4.70 ppm'de multiplet olarak beliren bu pikler ayrı ayrı integre edildiğinde, yaklaşık olarak %35'lik bir ester ürünü oluştuğu görülmektedir (D2, Tablo 6). Yine aynı ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, Passerini ürününün %50 oranında kaldığı belirlenmiştir (Şekil 103a). ¹³C NMR'ına ait spektrumda da aynı şekilde Passerini ve ester ürününe ait sinyaller rahatlıkla belirlenip, yerleri spektrum üzerinde tespit edilmiştir (Şekil 103b). Reaksiyondaki yapıların aydınlatılmasına yönelik bir diğer analiz ise FT-IR spektrumlarının incelenmesi olmuştur. Passerini ürününe ait; amid N-H, amid C=O gerilmeleri ~3320, ve ~1655 cm⁻¹'de ve 3-nitrobenzaldehit bileşiğinin yapıya



sunduğu N-O gerilmeleri de ~1520 ve ~1350 cm⁻¹'de karşımıza çıkmaktadır. Aynı şekilde ester yapısını kanıtlayan ester C=O gerilmesi de ~1750 cm⁻¹'de gözlenmektedir (Şekil 103c).



Şekil 103. D2'nin ¹H NMR (a), ¹³C NMR (b) ve FT-IR (c) spektrumları.



GPC sonucu incelendiğinde monomodal bir görüntü elde edilmiş, M_w değeri 16.3 kDa ve D değeri 1.42 olarak tespit edilmiştir (Şekil 104a). Polimerin TGA analizi incelendiğinde, 200°C'ye kadar polimerde herhangi bir bozunma tespit edilememiş, 200°C'nin üzerinde bozulmalar başlamış ve tek bozulma eğrisi tespit edilmiştir (Şekil 104b).



Şekil 104. D2'ye ait (a) GPC eğrisi (30°C'de THF'te), (b) TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk).

Passerini reaksiyon ürününün oluşum yüzdesinin reaktant miktarına göre değişimini incelemek amacıyla çeşitli denemeler yapılmıştır. Bunun için öncelikle; 3-nitrobenzaldehit ve siklohekzil



izosiyanit eşdeğer molü 5'ten 3 eşdeğer mole düşürülmüştür, bu sırada kullanılan alkol miktarı 0.5'mL'de sabit tutulmuştur (D3, Tablo 6). Beklenebileceği gibi, Passerini reaksiyonu dönüşümü düşmüş ve %50'den %35'lere gerilemiş fakat ester ürünü artmamıştır. Bu polimerin *M*_w değeri 18.8 kDa olarak ölçülmüştür. İkinci bir denemede, reaktant miktarları 10'ar eşdeğer mol olarak belirlenmiştir (D4, Tablo 6). Bu denemenin ardından elde edilen sonuca göre Passerini ürünü %63'e yükselmiş, ester oluşumu %32'ye gerilemiştir. Fakat burada göze çarpan başka bir durum gerçekleşmiştir. Ekivalent miktarı 5'ten 10'a çıkarıldığında Passerini ürünü artmış ve reaksiyona girmemiş asit ve tersiyer-bütil fonksiyonlu kısım %5'te kalmış olmasına rağmen, elde edilen sonuç polimerinin GPC analizi yapıldığında M_w değeri'nin 14.3 kDa'ya gerilediği görülmüştür. Benzer bir sonuç çözücü olarak kullanılan alkolün miktarı arttırıldığında da tespit edilmiştir. Yapılan deneyde; reaktant ekivalentleri, polimer tekrarlayan ünitesi başına 5'er ekivalentte tutulmuş fakat kullanılan allıl alkol miktarı 0.5 mL'den 1 mL'ye çıkartılmış ve toplam DCM-allil alkol hacmi 3 mL olarak belirlenmiştir (D5, Tablo 6). ¹H NMR'daki pik integrasyonlarından sonra ester ürünü %41'lere ulaşmış, Passerini ürünü ise %50'de kalmıştır. Fakat GPC analizinde $M_{\rm w}$ değeri'nin 13.9 kDa'ya gerilediği görülmüştür. Bu iki deneyin sonucu bize şu yorumu yaptırmıştır: Reaktant miktarı (buna çözücü olarak kullanılan alkol de dahil) arttırıldığında; oluşan polimerin içeriğinin, arttırılan reaktantın ürünü vönünde ilerlediği gözlemlense de, elde edilen modifiye polimer kısmen parcalanmaya başlamaktadır. Bu sonuçlar ışığında, uygun reaksiyon koşulu olarak; polimer tekrarlayan ünitesi başına 5'er eşdeğer mol aldehit ve izosiyanit ve çözücü sistemi de 2 mL/0.5 mL DCM/alkol olarak belirlenmiştir.

Klasik bir Passerini reaksiyonu incelendiğinde; mekanizmanın ilk basamağında, aldehit bileşiği ortamdaki asitten bir hidrojen koparır ve oluşan okzonyum yapısı, izosiyanit bileşiğinin nükleofilik atağına açık hale gelir. İkinci basamakta, izosiyanit atağı sonrasında oluşan nitrilyum iyonu karboksilat anyonunun saldırısına uğrar (I) ve iç düzenlenme basamağına geçilir. Passerini reaksiyonunun bu basamağında normal şartlarda, yapının üzerinde bulunan alkolün karbonile atağı sonrası bir çeşit molekül içi düzenlenme ve takiben amid tautomerleşmesi (II) gerçekleşerek sonuç Passerini ürünü oluşmaktadır (III). Fakat tahmin edilmektedir ki; bizim gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada, alkolün bu molekül içi göçü sırasında, aynı zamanda bir yan reaksiyon olarak ortamdaki çözücünün, yani alkolün de karbonil grubuna atağı gerçekleşmektedir (IV). Bu şekilde hem esterleşme hem de Passerini ürünü aynı anda oluşmaktadır (V) (Şekil 105).



Şekil 105. P_H'nın Passerini ile modifikasyonunda beklenen ve gözlenen ürünlere yönelik önerilen mekanizmalar.

Tüm bu reaksiyon aydınlatmaları gerçekleştirildikten sonra, reaksiyonların çeşitlendirilmesine karar verilmiştir (Şekil 106). Bu amaçla; ilk olarak, kullanılan alkoller çeşitlendirilmiş, daha sonrasında da izosiyanit ve aldehit bileşikleri değiştirilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir. Farklı fonksiyonel gruplara sahip alkoller seçilerek gerçekleştirilen reaksiyonlarda, benzil (**D6**, Tablo 6), furfuril (**D7**, Tablo 6) ve propargil alkol (**D8**, Tablo 6) kullanıldığında, allil alkolle gerçekleştirilen reaksiyonlardaki sonuçlara benzer sonuçlar elde edilerek Passerini ürün oranları %50 civarında kalmış, ester ürünleri de aynı şekilde %32-35 arasında değişmiştir (Şekil 107-109). Bu polimerlere ait M_w değerleri sırasıyla 20.8, 31.8, 26.7 kDa olarak ölçülmüştür. Benzil esterine ait ayırt edici pikler 7.37-7.29 ppm arasındaki aromatik pikler ve 5.24 ppm'deki benzilik metilen piki olarak işaretlenmiştir. Furfuril ve propargil esterine ait pikler de Şekil 88 ve Şekil 89'de gösterildiği gibi işaretlenmiştir. Metanol ile gerçekleştirilen deneyin yanı sıra başka bir benzer alkol olan etanol de denenmiş (**D9**, Tablo 6) ve metanol ile alınan sonuçlara çok benzer olarak %50 Passerini ürünü %45 ester ürünü oluşmuş (Şekil 91) ve M_w değeri 18.7 kDa olarak ölçülmüştür.



Şekil 106. Gerçekleştirilen Passerini reaksiyonunun, tersiyer-bütil fonksiyonlu polimerden başlayarak son hale gelene kadarki tüm aşamaları ve reaksiyon koşullarını gösteren şema.



Tablo 6. Gerçekleştirilen Passerini reaksiyonlarında reaksiyon koşullarına karşı elde edilen tüm sonuçlar.

Deney	Aldehit/Miktar	İzosiyanit/Miktar	Alkol/Miktar	Passerini (%) ^a	Esterleşme (%) ^a	Asit/tersiyer- bütil (%)	M _w ∕Đ [⊳]
D1	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	Metanol/ 0.5 mL	50	45	5	24.5/1.54
D2	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	Allil/ 0.5 mL	50	35	15	16.3/1.42
D3	3-nitrobenzaldehit/ 3 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 3 eşdeğer mol	Allil/ 0.5 mL	35	35	30	18.8/1.40
D4	3-nitrobenzaldehit/ 10 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 10 eşdeğer mol	Allil/ 0.5 mL	63	32	5	14.3/1.45
D5	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	Allil/ 1 mL	50	41	9	13.9/1.36
D6	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	Benzil/ 0.5 mL	50	33	17	20.8/1.71
D7	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	Furfuril/ 0.5 mL	51	32	17	31.8/2.41
D8	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	Propargil/ 0.5 mL	50	35	15	26.7/1.71
D9	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	Etanol/ 0.5 mL	50	45	5	18.7/1.42
D10	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	İzopropil/ 0.5 mL	72	15	13	12.7/1.43
D11	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	PEG ₅₅₀ / 0.5 mL	60	18	22	16.3/1.50
D12	Benzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Siklohekzil/ 5 eşdeğer mol	Allil/ 0.5 mL	46	42	12	25.8/1.31
D13	3-nitrobenzaldehit/ 5 eşdeğer mol	Tersiyer-Bütil/ 5 eşdeğer mol	Allil/ 0.5 mL	50	38	12	25.0/1.32

^aYüzdeler, ¹H NMR sonuçlarından elde edilen pik alanlarına göre hesaplanmıştır. ^bLineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC'de (THF'te 30°C'de) ölçülmüştür.





Şekil 107. D6'nın CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).



Şekil 108. D7'nin CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).







Şekil 110. D9'un CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).



Kullanılan alkolün nükleofilliğinin esterleşmeye ve Passerini reaksiyonuna direkt etkisini incelemek üzere, nükleofillik özelliğinin az olduğu bilinen bir alkol olan izopropil alkol ile bir deneme gerçekleştirilmiştir (**D10**, Tablo 6). 5'er ekivalent 3-nitrobenzaldehit, siklohekzil izosiyanit ve 0.5 mL izopropil alkol kullanılan reaksiyonun ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, izopropil alkolün esterine ait metin piki 5.10 ppm civarında multiplet olarak tespit edilmiştir (Şekil 111). Pikin altında kalan alan integre edilip hesaplama yapıldıktan sonra esterleşmenin %15'te kaldığı anlaşılmıştır. Buna karşılık aldehitten gelen aromatik piklerin altında kalan alan ve Passerini ürününe ait 6.30'daki 1 protonluk sinyal integre edildiğinde MCR ürününün %72'lere ulaştığı görülmüştür. Burada önemli bir nokta GPC'den elde edilen *M*w değerinin 12.7 kDa olarak ölçülmesi ve bu değerin beklenenden düşük olmasıdır. Fakat bu durum elde edilen sonuç polimerin hidrodinamik hacminin daha küçük olması şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 111. D10'un CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).

Yapılan denemelerde, çözücü olarak kullanılan tüm alkollerin bu yeni tipteki reaksiyona yatkın olması aklımıza farklı bir fikir daha getirdi. Hem polimer olan hem de bir ucu -OH fonksiyonuyla biten PEG₅₅₀ oda sıcaklığında sıvı olarak bulunması itibariyle bize çözücü olarak da kullanılabileceği düşüncesini yarattı. Bunun üzerine ayrı reaksiyon koşullarında 2 mL DCM'e ek olarak 0.5 mL PEG₅₅₀ kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon ardından ilginç bir sonuçla karşılaşıldı (**D11**, Tablo 6). Bu reaksiyonda, kısmi bir çözücü özelliği gösteren PEG₅₅₀ ana polimer zincirine, diğer bir bakış açısıyla aşılama yöntemiyle katılarak fırça tipinde bir polimer



elde edilmiştir. ¹H NMR spektrumunda, PEG yapısına ait ayırt edici sinyaller 4.35 ppm'de estere komşu metilen protonu ve 3.79-3.49 ppm arasında oksijene komşu metilen protonları olarak tespit edilmiştir. İntegrasyon hesaplamalarından elde edilen veriler doğrultusunda, esterleşme %18 civarında gerçekleşip, Passerini reaksiyonu %60 gerçekleşmiş olsa da (Şekil 112), polimere bu kadar kolay koşullarda başka bir polimerin esterleşmeyle katılması ilginç bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen polimerin molekül ağırlığındaki azalma (*M*_w=16.3 kDa) ise beklenen bir durumdur, çünkü polimer ana zincirine PEG yapısı bağlandıkça ana polimer GPC kolon dolgu malzemesiyle daha çok etkileşime giren bir yapıya bürünmekte ve bu da nihai polimerin hidrodinamik hacminde azalmaya neden olmaktadır.



Şekil 112. D11'in CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).

Alkol çeşitleri denenip, polimerin beklendiği gibi bir esterleşmeye uğraması sonrasında benzer deneyler izosiyanit ve aldehit bileşikleri değiştirilerek de gerçekleştirilmiştir. **D2** deneyindeki reaksiyon koşulları göz önüne alınarak, önce bu koşuldaki aldehit dışındaki tüm parametreler sabit tutulup sadece kimyasal olarak 3-nitrobenzaldehit benzaldehit bileşiği ile değiştirilmiştir (**D12**, Tablo 6). Bu reaksiyon sonucunda %46 oranında Passerini reaksiyonu, %42 oranında da esterleşme reaksiyonu gerçekleşmiştir (Şekil 113) (*M*_w=25.8 kDa). Aynı şekilde aynı **D2** deneyi, parametreler sabit tutulup sadece siklohekzil izosiyanit bileşiği tersiyer-bütil izosiyanit



ile değiştirildiğinde (**D13**, Tablo 6) bu oranlar sırasıyla %50 Passerini ve %38 esterleşme olarak karşımıza çıkmıştır (Şekil 114) (M_w =25.0 kDa). Buradan çıkışla, yakın sonuçlar elde edilmesinden dolayı, izosiyanit ya da aldehit bileşiğinin yapısının Passerini reaksiyonuna ya da esterleşmeye doğrudan büyük bir katkısının olmadığı söylenebilmektedir.

Tüm bu reaksiyonların sonucunda ¹H NMR sonuçları ayrı ayrı incelendiğinde polimerin, %3 ile %30 arasında değişen oranlarda herhangi bir modifikasyona uğramayan kısmının kaldığı görülmüştür. Bu kalan kısım, reaksiyon koşulları zorlansa bile tamamen ortadan kaldırılamamıştır. Tam tersine, reaksiyon koşulları reaktant miktarları arttırılarak daha sert hale getirildiğinde, polimerin büyük oranda parçalanmaya başladığı gözlemlenmiştir. Elde edilen polimerlerin ¹³C NMR analizleri gerçekleştirilerek yapılar aydınlatılmıştır (Şekil 115-123). Tablo 6'daki **D2**, **D3**, **D4** ve **D5** polimerlerine ait GPC verileri bu durumu çok rahat bir şekilde göstermektedir. Ayrıca tüm GPC sonuçlarından arzu edildiği gibi monomodal eğriler elde edilmiştir (Şekil 124-136). FT-IR sonuçları incelendiğinde Passerini reaksiyonu sonucunda oluşması beklenen amid N-H'ına ait gerilme piki 3600-3200 cm⁻¹' de rahatlıkla gözlemlenebilmektedir (Şekil 137-144). TGA sonuçlarına göre polimerlerin hepsi yaklaşık 200°C'nin üzerinde bozunmaya başlayıp, tersiyer-bütil fonksiyonlu **P3** ve asit fonksiyonlu **P**_H dışındakiler tek bir bozunma geçişi göstermektedir (Şekil 145-151).



Şekil 113. D12'nin CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).





Şekil 114. D13'ün CDCI₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumu (500 MHz).



Şekil 115. P_H'nin (CD₃)₂CO içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).




Şekil 116. D6'nın CDCl₃ içerisindeki 13 C NMR spektrumu (125 MHz).







Şekil 118. D8'in CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).



Şekil 119. D9'un CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).





Jo 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 (Şekil 120. D10'un CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).



Şekil 121. D11'in CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).



Şekil 123. D13'ün CDCl₃ içerisindeki ¹³C NMR spektrumu (125 MHz).





Şekil 124. P3-2'ye ait GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 125. P_{H} 'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te).





Şekil 126. D3'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 127. D4'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te).





Şekil 128. D5'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 129. D6'nın GPC eğrisi (30°C'de THF'te).





Şekil 130. D7'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 131. D8'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te).





Şekil 132. D9'un GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 133. D10'un GPC eğrisi (30°C'de THF'te).





Şekil 134. D11'in GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 135. D12'nin GPC eğrisi (30°C'de THF'te).





Şekil 136. D13'ün GPC eğrisi (30°C'de THF'te).



Şekil 137. D6'nın FT-IR spektrumu.





Şekil 138. D7 nin FT-IR spektrumu.



Şekil 139. D8'in FT-IR spektrumu.





Şekil 140. D9'un FT-IR spektrumu.



Şekil 141. D10'un FT-IR spektrumu.





Şekil 142. D11'in FT-IR spektrumu.



Şekil 143. D12'nin FT-IR spektrumu.





Şekil 144. D13'ün FT-IR spektrumu.



Şekil 145. P3-2'ye ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk).



Şekil 146. P_H'ye ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk).



Şekil 147. D1'e ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk).





Şekil 148. D6'ya ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk).



Şekil 149. D7'ye ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk).





Şekil 150. D8'e ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk).



Şekil 151. D9'a ait TGA eğrisi (azot atmosferi altında, ısıtma hızı: 20°C/dk).



5.SONUÇ

Projenin ilk kısmında (1. ve 2. iş paketi), çok hızlı ve yeni bir politiyoeter sentez yöntemi geliştirilmiştir. Oda sıcaklığında, CHCl₃ içerisinde, TBD varlığında (%10 mol), DMADC (1 mmol) ve HDT'nin (1 mmol) reaksiyonu ile çok yüksek molekül ağırlığında ve neredeyse kantitatif verimle 1 dakika gibi çok kısa bir sürede politiyoeterler sentezlenmiştir. Bu reaksiyon koşullarını; DMADC kullanarak farklı ditiyol bileşikleriyle de gerçekleştirerek yüksek molekül ağırlıklarında ve yüksek verimlerde farklı politiyoeterler elde edilmiştir. Sentezlenen politiyoeterlerin yapıları NMR analizleriyle doğrulanmış ve monomodal ve düzgün GPC eğrileriyle desteklenmiştir. Elde edilen polimerlerin uç gruplarının modifiye edilebildiği ve hatta **P3** polimerinin çözünürlük karakterinin değiştirilebildiği tespit edilmiştir. Beklenildiği gibi, alkil propiyolat ve HDT ile gerçekleştirilen aynı tip reaksiyon daha yavaş gerçekleşmiş, bunun nedeni olarak da alkil propiyolat bileşiklerinin, dialkil asetilendikarboksilat bileşikleriyle kıyaslandığında daha az reaktif üçlü bağa sahip olmaları gösterilmiştir. DSC ölçümleri **P4** politiyoeteri dışında diğer tüm polimerlerin amorf bir yapıya sahip olduğunu, bir tek **P4** politiyoeterinin yarıkristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

Projenin ikinci kısmında (3. iş paketi), polimerlerleşme sonrası modifikasyonlara odaklanılmıştır. Bu amaçla, tersiyer-bütil fonksiyonlu politiyoeter hidroliz edilmiş ve işlem sonunda tekrar eden biriminde çift asit fonksiyonlu politiyoeter hazırlanmıştır. Akabinde, elde edilen asit fonksiyonlu politiyoeter üzerinde Passerini Reaksiyonu'yla modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyon koşullarının belirlenmesi sırasında, ilginç bir durumla karşılaşılmış ve yepyeni bir kimya keşfedilmiştir. Aynı anda hem Passerini hem de esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiği bu sistem kullanılarak farklı fonksiyonel gruplara sahip polimerler sentezlenmiş ve bu polimerler detaylıca karakterize edilmiştir. Fakat bu çalışmadan çıkarılan çok daha önemli bir sonuç, literatürde benzeri olmayan bir şekilde, standart bir Passerini reaksiyon koşulları uygulandığında, sadece bizim kullandığımız çift asit fonksiyonlu politiyoeter yapısına özgü olarak hem Passerini hem de esterleşme reaksiyonunun aynı anda gerçekleşmesinin polimer kimyası için bir ilk olmasıdır.

Projenin ilk kısmında elde edilen sonuçlar polimer kimyasının en önemli dergisinde (Macromolecules) yayınlanmış, ikinci kısmındaki çalışmalar da tamamlanmış ve yayına hazırlanmaktadır. Projenin her iki kısmında elde edilen sonuçların ışığında bir genelleme yapılırsa; polimer kimyası alanına hem günümüz "yeşil" kimya şartlarına uygun hem de enerji tasarrufunun üst düzey olduğu yepyeni bir polimerleşme ve polimerleşme sonrası modifikasyon yöntemleri kazandırılmıştır. Bu projedeki polimerleşme şartları ve deney koşulları göz önüne alındığında günümüzde kimyanın tüm disiplinlerinin en büyük beklentilerinden olan minimum katkı ile maksimum kazanç sağlayan bir yöntem geliştirildiği açıktır. Ayrıca, bu projeden elde edilen tecrübeler şu anda yürüyen birçok çalışmamıza adapte



edilmiş ve bunların bir kısmı yine önemli dergilerde yayınlanmıştır. Yine bu proje vesilesi ile birçok ulusal ve uluslararası ortak çalışmalar başlatılmış ve son derece umut verici sonuçlar elde edilmeye başlanmıştır. Bu bağlamda, bu projenin hem ülkemiz hem de uluslararası polimer kimyacıları arasında ilgi çekeceğine ve farklı çalışmalara önayak olacağına yürekten inanmaktayız.

Öneriler:

Proje konusu, beraberinde birçok yeni araştırma ve uygulama konusu getirmiştir. Bunlara ek olarak konunun ve çalışmaların geleceği için aşağıdaki öneriler sunulabilir.

- Politiyoeterler yapıştırıcı özellikleri sayesinde birçok kullanım alanına sahiptirler. Proje kapsamında sentezlenen politiyoeterlerin bu özelliklerinin incelenmesi için araştırma işbirlikleri yapılabilir.
- Yapıya farklı özellikler katacak, farklı ditiyol bileşikleri ile yeni politiyoeterler sentezlenebilir. Örneğin hidrofil gruplarla yapının suda çözünürlüğü sağlanabilir ve bu sayede biyouyumlu ve biyolojik ortamlarda çalışılabilir politiyoeterler hazırlanabilir.
- Yapıya (ana zincire) farklı fonksiyonel grupların eklenmesi için asetilen dikarboksilik asit yapısı, polimerleşme öncesi bu gruplarla esterleştirilerek modifiye edilebilir. Bu yöntemle yapıya birçok fonksiyonel grup eklenebilmekte ve politiyoeterler üzerinde post modifikasyona olanak sağlanmaktadır. Örneğin alkin yan grupları bu yolla eklenebilir ve alkin yan grupları içeren politiyoeterler sentezlenebilir. Bunlar üzerinden ilave tepkimelerle yapıya birçok farklı grup veya polimer bağlanabilir.



KAYNAKLAR

- Alcaide, B., Almendros, P., Aragoncillo, C., Callejo, R., Ruiz, M. P. Ve Torres, M. R. 2012.
 "Regio-and diastereoselective synthesis of β-lactam-triazole hybrids via Passerini/CuAAC sequence", The Journal of Organic Chemistry, 77(16), 6917-6928.
- Brandle, A. ve Khan, A. 2012. "Thiol–Epoxy 'Click' Polymerization: Efficient Construction of Reactive and Functional Polymers", Polymer Chemistry, 3, 3224-3227.
- Cetin, M., Esen C., Daglar, O., Luleburgaz, S., Hizal, G., Durmaz, H. ve Tunca, U. 2016. "1,3-Dipolar and Diels–Alder Cycloaddition Reactions on Polyester Backbones Possessing Internal Electron-Deficient Alkyne Moieties", Polymer Chemistry, 7, 7094-7100.
- Cook, A. B., Barbey, R., Burns, J. A. ve Perrier, S. 2016. "Hyperbranched Polymers with High Degrees of Branching and Low Dispersity Values: Pushing the Limits of Thiol–Yne Chemistry", Macromolecules, 49, 1296-1304.
- Couturaud, B., Houston, Z. H., Cowin, G. J., Prokeš, I., Foster, J. C., Thurecht, K. J. ve O'Reilly,
 R. K. 2019. "Supramolecular Fluorine Magnetic Resonance Spectroscopy Probe
 Polymer Based on Passerini Bifunctional Monomer", ACS Macro Letters, 8(11), 1479 1483.
- Daglar, O., Durmaz, H., Hizal, G. ve Tunca, U. 2016. "Post-functionalization of perfluorophenyl ester-functional acyclic diene metathesis polymer", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 54(16), 2593-2598.
- Dan, K. ve Ghosh, S. 2014. "Stimuli Responsive Triblock Copolymers by Chaingrowth Polymerization From Telechelic Macroinitiators Prepared via a Step-Growth Polymerization", Polymer Chemistry, 5, 3901-3909.
- Deng, X. X., Li, L., Li, Z. L., Lv, A., Du, F. S. ve Li, Z. C. 2012. "Sequence regulated poly (esteramide) s based on Passerini reaction", Acs Macro Letters, 1(11), 1300-1303.
- Deubel, F., Bretzler, V., Holzner, R., Helbich, T., Nuyken, O., Rieger, B. ve Jordan, R. 2013. "Polythioethers by Thiol-Ene Click Polyaddition of α , ω -Alkylene Thiols", Macromolecular Rapid Communications, 34, 1020-1025.
- Dix, L.R., Ebdon, J. R. ve Hodge, P. 1995. "Chain Extension and Crosslinking of Telechelic Oligomers-II. Michael Additions of Bisthiols to Bismaleimides, bismaleates and Bis(acetylene ketone)s to Give Linear and Crosslinked Polymers", European Polymer Journal, 31, 653-658.
- Domling, A., Wang, W. ve Wang, K. 2012. "Chemistry and biology of multicomponent reactions", Chemical Reviews, *112*(6), 3083-3135.
- Dömling, A. 2006. "Recent developments in isocyanide based multicomponent reactions in applied chemistry", Chemical Reviews, 106(1), 17-89.



- Hoyle, C. E ve Bowman, C. N. 2010. "Thiol-Ene Click Chemistry", Angewante Chemie International Edition, 49, 1540-1573.
- Jee, J. A., Spagnuolo, L. A. ve Rudick, J. G. 2012. "Convergent synthesis of dendrimers via the Passerini three-component reaction", Organic Letters, 14(13), 3292-3295.
- Kade, M. J., Burke, D. J. ve Hawker, C. J. 2010. "The Power of Thiol-Ene Chemistry", Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 48, 743–750.
- Kakuchi, R. ve Theato, P. 2013. "Three-component reactions for post-polymerization modifications", ACS Macro Letters, 2(5), 419-422.
- Kolb, H. C., Finn, M. G. ve Sharpless, K. B. 2001. "Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions", Angewandte Chemie International Edition, 40(11), 2004-2021.
- Koopmanschap, G., Ruijter, E. ve Orru, R. V. 2014. "Isocyanide-based multicomponent reactions towards cyclic constrained peptidomimetics", Beilstein Journal of Organic Chemistry, 10(1), 544-598.
- Korunay, A. O., Fernandez-Francos, X. ve Ramis, X. 2017. "Analysis of the Reaction Mechanism of the Thiol–Epoxy Addition Initiated By Nucleophilic Tertiary Amines", Polymer Chemistry, 8, 5934-5947.
- Kreye, O., Kugele, D., Faust, L. ve Meier, M. A. 2014. "Divergent Dendrimer Synthesis via the Passerini Three-Component Reaction and Olefin Cross-Metathesis", Macromolecular Rapid Communications, 35(3), 317-322.
- Kreye, O., Tóth, T. ve Meier, M. A. 2011. "Introducing multicomponent reactions to polymer science: Passerini reactions of renewable monomers", Journal of the American Chemical Society, 133(6), 1790-1792.
- Lamberth, C., Jeanguenat, A., Cederbaum, F., De Mesmaeker, A., Zeller, M., Kempf, H. J. ve Zeun, R. 2008. "Multicomponent reactions in fungicide research: The discovery of mandipropamid", Bioorganic & Medicinal Chemistry, 16(3), 1531-1545.
- Li, L., Kan, X. W., Deng, X. X., Song, C. C., Du, F. S. ve Li, Z. C. 2013. "Simultaneous dual end-functionalization of peg via the passerini three-component reaction for the synthesis of ABC miktoarm terpolymers", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 51(4), 865-873.
- Li, L., Lv, A., Deng, X. X., Du, F. S. ve Li, Z. C. 2013. "Facile synthesis of photo-cleavable polymers via Passerini reaction", Chemical Communications, 49(76), 8549-8551.
- Lin, W., Guan, X., Sun, T., Huang, Y., Jing, X. ve Xie, Z. 2015. "Reduction-sensitive amphiphilic copolymers made via multi-component Passerini reaction for drug delivery", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 126, 217-223.



- Lowe, A. B. 2010. "Thiol-ene "Click" Reactions and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis" Polymer Chemistry, 1, 17-36.
- Luleburgaz, S., Hizal, G., Durmaz, H. ve Tunca, U. 2017. "Modification of electron deficient polyester via Huisgen/Passerini sequence", Polymer, 127, 45-51.
- Lutz, J. F. 2007. "1, 3-Dipolar cycloadditions of azides and alkynes: a universal ligation tool in polymer and materials science", Angewandte Chemie International Edition, 46(7), 1018-1025.
- Lv, A., Deng, X. X., Li, L., Li, Z. L., Wang, Y. Z., Du, F. S. ve Li, Z. C. 2013. "Facile synthesis of multi-block copolymers containing poly (ester–amide) segments with an ordered side group sequence", Polymer Chemistry, 4(13), 3659-3662.
- Noy, J. M., Koldevitz, M. ve Roth, P. J. 2015. "Thiol-reactive functional poly (meth) acrylates: multicomponent monomer synthesis, RAFT (co) polymerization and highly efficient thiol– para-fluoro postpolymerization modification", Polymer Chemistry, 6(3), 436-447.
- Passerini, M. 1921. "Isonitriles. II. Compounds with aldehydes or with ketones and monobasic organic acids", Gazz. Chim. Ital, 51, 181-189.
- Pérez-Labrada, K., Brouard, I., Méndez, I. ve Rivera, D. G. 2012. "Multicomponent synthesis of Ugi-type ceramide analogues and neoglycolipids from lipidic isocyanides", The Journal of Organic Chemistry, 77(10), 4660-4670.
- Rudick, J. G. 2013. "Innovative macromolecular syntheses via isocyanide multicomponent reactions", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 51(19), 3985-3991.
- Sehlinger, A., de Espinosa, L. M. ve Meier, M. A. 2013. "Synthesis of Diverse Asymmetric α, ω-Dienes Via the Passerini Three-Component Reaction for Head-to-Tail ADMET Polymerization", Macromolecular Chemistry and Physics, 214(24), 2821-2828.
- Sehlinger, A., Kreye, O. ve Meier, M. A. 2013. "Tunable polymers obtained from Passerini multicomponent reaction derived acrylate monomers", Macromolecules, 46(15), 6031-6037.
- Sehlinger, A., Schneider, R. ve Meier, M. A. 2014. "Passerini addition polymerization of an AB-type monomer–a convenient route to versatile polyesters", European Polymer Journal, 50, 150-157.
- Shin, J., Matsushima, H., Chan, J. W. ve Hoyle, C. E. 2009. "Segmented Polythiourethane Elastomers through Sequential Thiol- Ene and Thiol-Isocyanate Reactions", Macromolecules, 42, 3294-3301.
- Suzuki, Y., Higashihara, T., Ando, S. ve Ueda, M. 2012. "Synthesis and Characterization of High Refractive Index and High Abbe's Number Poly(thioether sulfone)s based on Tricyclo[5.2.1.02,6] decane Moiety", Macromolecules, 45, 3402-3408.



- Theato, P. 2008. "Synthesis of well-defined polymeric activated esters", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 46(20), 6677-6687.
- Vandenbergh, J., Ranieri, K. ve Junkers, T. 2012. "Synthesis of (Bio)-Degradable Poly(β thioester)s via Amine Catalyzed Thiol Ene Click Polymerization", Macromolecular Chemistry and Physics, 213, 2611-2617.
- Wang, Y. Z., Deng, X. X., Li, L., Li, Z. L., Du, F. S. ve Li, Z. C. 2013. "One-pot synthesis of polyamides with various functional side groups via Passerini reaction", Polymer Chemistry, 4(3), 444-448.
- Xiao, C., Ding, J., Ma, L., Yang, C., Zhuanga, X. ve Chen, X. 2015. "Synthesis of Thermal and Oxidation Dual Responsive Polymers for Reactive Oxygen Species (ROS)-Triggered Drug Release", Polymer Chemistry, 6, 738-747.
- Yamada, R., Cao, X., Butkevich, A. N., Millard, M., Odde, S., Mordwinkin, N., Gundla, R., Zandi, E., Louise, S. G., Petasis, N. A. ve Neamati, N. 2011. "Discovery and preclinical evaluation of a novel class of cytotoxic propynoic acid carbamoyl methyl amides (PACMAs)", Journal of Medicinal Chemistry, 54(8), 2902-2914.
- Yang, B., Zhao, Y., Wei, Y., Fu, C. ve Tao, L. 2015. "The Ugi reaction in polymer chemistry: syntheses, applications and perspectives", Polymer Chemistry, 6(48), 8233-8239.
- Zaquen, N., Wenn, B., Ranieri, K., Vandenbergh, J. ve Junkers, T. 2014. "Facile Design of Degradable Poly(b-thioester)s with Tunable Structure and Functionality", Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 52, 178–187.
- Zhang, D., Dumont, M. J ve Cherestes, A. 2016. "An Efficient Strategy for The Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural Derivative Based Poly(B-Thioether Ester) via Thiol-Michael Addition Polymerization", RSC Advances, 6, 83466-83470.
- Zhang, J., Zhang, M., Du, F. S. ve Li, Z. C. 2016. "Synthesis of functional polycaprolactones via Passerini multicomponent polymerization of 6-oxohexanoic acid and isocyanides", Macromolecules, 49(7), 2592-2600.