

Organik Azid ve Alkinlerin Halkalı Katılma Reaksiyonları Yolu ile
1,2,3-Triazol Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Süreyya Hancı

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mart 2009

Bu çalışma Florida Üniversitesi, Amerika, KATRITZKY GRUBU tarafından desteklenmiştir.

Preparation and Characterization of 1,2,3-Triazole-Cured
Polymers from Endcapped Azides and Alkynes

Süreyya Hancı

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

March 2009

This work was financially supported by KATRITZKY GROUP, University of Florida, USA

Organik Azid ve Alkinlerin Halkalı Katılma Reaksiyonları Yolu ile
1,2,3-Triazol Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Süreyya Hancı

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Cemil Öğretir
İkinci Danışman: Prof. Dr. Alan Roy Katritzky

Mart 2009

ONAY

Süreyya Hancı' nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Organik Azid ve Alkinlerin Halkalı Katılma Reaksiyonları Yolu ile 1,2,3-Triazol Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

İkinci Danışman : Prof. Dr. Alan Roy Katritzky

Doktora Tez Savunma Jürisi :

Üye: Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Selma YARLIGAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Handan CAN SAKARYA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Devrim ÖZÖĞÜT

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ORGANİK AZİD VE ALKİNLERİN HALKALI KATILMA REAKSİYONLARI
YOLU İLE 1,2,3-TRİAZOL POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

SÜREYYA HANCI

ÖZET

Bu çalışmada ondört adet ticari olarak mevcut poli alkoller GPC, NMR spektroskopi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Bu alkollerden ilgili tosilatlar, nitrat esterler, mesilatlar, alkinler ve azidler hazırlanmış ve tüm bu türevler karakterize edilmiştir. Benzer şekilde alkin monomerler ve azidler de hazırlanmıştır. İki, üç ve dört fonksiyonel gruplu alkinler ve azidler herhangi bir ağır metal katalisti kullanmaksızın, triazol merkezli polimerleri hazırlamak amacıyla, ılıman şartlarda 1,3-dipolar katılma reaksiyonları yolu ile birleştirilmişlerdir.

NMR, elemental analiz ve jel sızdırma kromatografi yöntemleri bazı triazol polimerleri (17-28) gelecekteki çalışma için ümit vermektedir.

Anahtar kelimeler: Çapraz bağlanma, Uçbağlanma, Jel sızdırma kromatografisi, jeller, Triazol-polimerler

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF 1,2,3-TRIAZOLE-CURED POLYMERS FROM ENDCAPPED AZIDES AND ALKYNES

SÜREYYA HANCI

SUMMARY

In this study, fourteen commercial polyols have been characterized by GPC, NMR spectroscopy, and elemental analysis. From these, corresponding tosylates, nitrate esters, mesylates, alkynes, and azides have been prepared and all these derivatives have been fully characterized. Alkyne and azides (functionality 2-4) were combined in 1,3-dipolar cycloaddition reactions under neat conditions to prepare triazole-cured polymers, avoiding any heavy metal catalyst.

Characterization by NMR spectroscopy, elemental analysis, and gel permeation chromatography indicated some triazole polymers with the degrees of polymerization from 17 to 28 seem promising candidates for the future work.

Key Words: Crosslinking, Endcapping, Gel permeation chromatography, Gels, Triazole-polymers

TEŞEKKÜR

Organik Azid ve Alkinlerin Halkalı Katılma Reaksiyonları Yolu ile 1,2,3-Triazole Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu konulu çalışma, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR'in ve Florida Üniversitesinde Prof. Dr. Alan Roy Katritzky'nin danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren ve bana Florida Üniversitesinde çalışma imkanını sağlayan Danışmanım, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Bilimdalı Başkanı Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR'e, laboratuvar çalışmalarımda bana rehberlik eden ve yardımlarını esirgemeyen ve Florida Üniversitesinin imkanlarını sunan ikinci danışmanım Prof. Dr. Alan Roy KATRITZKY'e, beni destekleyen ve yardımcı olan arkadaşım Dr. Nabin MEHER, Yrd. Doç.Dr. İlhami ÇELİK ve Yrd. Doç.Dr. Selma YARLIGAN'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Florida Üniversitesi, Katritzky grubundaki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	V
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Click (Klik) Reaksiyonları	3
2. SENTEZLERDE KULLANILAN ALKOLLER VE KARAKTERİZASYONU ..	4
2.1. Polialkollerin Karakterizasyonu.....	4
2.1.1. PAO 24-13 yapısının belirlenmesi	4
2.1.2. Witco 10 PE-37 yapısının belirlenmesi.....	5
2.1.3. CAPA-720 yapısının belirlenmesi	6
2.1.4. Tone 0301 poliester poliöl yapısının belirlenmesi	7
2.1.5. Tone 0310 poliester poliöl yapısının belirlenmesi	7
2.1.6. PoliTHF ER 2000 yapısının belirlenmesi	8
2.1.7. Poliglikol 15-200 yapısının belirlenmesi	9
2.1.8. Polietilen glikol E8000 yapısının belirlenmesi	10
2.1.9. Polietilen glikol E300 yapısının belirlenmesi	10
2.1.10. Polietilen glikol E600 yapısının belirlenmesi	11
2.1.11. Polietilen glikol E900 yapısının belirlenmesi	11
2.1.12. Poli THF Kopolimer E 1250 yapısının belirlenmesi.....	11
2.1.13. Polietilen glikol E4000 yapısının belirlenmesi	12
2.1.14. Tone triöl PCP yapısının belirlenmesi	13
2.1.15. Tone tetraöl PCP yapısının belirlenmesi	13
2.1.16. Tone 0260 poliester poliöl yapısının belirlenmesi	14

3. ASETİLEN UÇLU ALKOLLERİN ESTER VE PROPARJİL TÜREVLERİNİN, NİTRAT ESTER TÜREVLERİNİN, TOSİLAT VE MESİLAT ARA ÜRÜNLERİNİN, AZİD UÇLU POLİOLLERİN VE TRİAZOL POLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI.....	19
3.1 Asetilen Uçlu Poliakollerin Hazırlanması.....	19
3.1.1 Ester bağlı asetilen uçlu polialkollerin hazırlanması.....	19
3.1.2. Polialkollerin proparjil türevlerinin hazırlanması	21
3.2. Nitrat Ester Uçlu Poliöl Ara ürünlerinin Hazırlanması.....	24
3.3.Tosilat Ara ürünlerinin Hazırlanması.....	24
3.4.Mesilat Ara ürünlerinin Hazırlanması.....	24
3.5. Azid Uçlu Poliollerin Hazırlanması (8a-c, e, g-p)	25
3.6. Triazol Polimerlerinin Hazırlanması.....	27
3.6.(i). İki bileşenli triazol polimerlerinin hazırlanması.....	27
3.6.(ii). Üç bileşenli triazol polimerlerinin hazırlanması	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
4.1. Genel Deneysel Çalışmalar	30
4.2. Reaktantların Sentezi	30
4.2.1. Propiyolatların Hazırlanması İçin Genel Yöntem (2a-i).....	30
4.2.1.1. Pluradyne PAO 24–13 tetrapropiyolat (2a)	30
4.2.1.2. Witco 10 PE-37 tripropiyolat (2b)	31
4.2.1.3. CAPA 720 dipropiyolat (2c)	31
4.2.1.4. Poli THF ER 2000 bispropiyolat (2f).....	32
4.2.1.5. Poliglikol 15-200 trispropiyolat (2g)	32
4.2.1.6. Polietilen glikol, E 600 bispropiyolat (2j).....	33
4.2.1.7. 2-{2-[2-(Propioloyloksi)etoksi]etoksi}etil propiyolat (2r)	33
4.2.1.8. 6-(Propiyoloksi)hekzil propiyolat (2s).....	33
4.2.2. Proparjil Eterlerin Hazırlanmasında Genel Yöntem	34
4.2.2.1. Poliglikol 15-200, trisproparjil eter (3g)	34
4.2.2.2. E300 Proparjil eter (3i).....	35

4.2.2.3. Poli THF Kopolimer E 1250 eter (3l)	35
4.2.3. Alkinlerin Hazırlanması İçin Genel Yöntem	35
4.2.3.1. 1,4-Bis(2-propiyonoloksi)benzen (4d).....	36
4.3. Ara Ürünlerin Hazırlanması.....	36
4.3.1. Nitrat Ester Uçlu Poliollerin Hazırlanmasında Genel Yöntem	36
4.3.1.1. Witco 10 PE-37 trinitrat Ester (5b)	36
4.3.1.2. E8000 dinitrat Ester (5h).....	37
4.3.1.3. E300 dinitrat Ester (5i).....	37
4.3.1.4. E600 dinitrat Ester (5j).....	37
4.3.1.5. Tone PCP tetranitrat Ester (5o).....	37
4.3.2. Tosilatların Hazırlanmasında Genel Yöntem.....	37
4.3.2.1. Pluradyne PAO 24-13 ditosilat (6a).....	38
4.3.2.2. CAPA 720 ditosilat (6c).....	38
4.3.2.3. Poliglikol 15-200 tritosilat (6g).....	38
4.3.2.4. E8000 ditosilat (6h).....	39
4.3.2.5. E300 ditosilat (6i).....	39
4.3.2.6. Poli THF ER 1250 bis tosilat (6l)	39
4.3.2.7. E4000 ditosilat (6m).....	39
4.3.2.8. Tone 0260 poliester ditosilat (6p)	40
4.3.3. Mesilatların Hazırlanmasında Genel Yöntem.....	40
4.3.3.1. Pluradyne PAO 24-13 mesilat (7a)	40
4.3.3.2. CAPA 720 dimesilat(7c).....	41
4.3.3.3. Tone 0310 poliester trimesilat (7e)	41
4.3.3.4. Poliglikol 15-200 trimesilat (7g).....	41
4.3.3.5. E300 metan sülfonat (7i).....	42
4.3.3.6. E900 dimesilat (7k).....	42
4.4. Azid Uçlu Poliollerin Hazırlanmasında Genel Yöntem.....	42
4.4.1. Pluradyne PAO 24-13 azid (8a)	42
4.4.2. Witco 10 PE-37 triazid (8b)	43
4.4.3. CAPA720 bis-azid (8c).....	43
4.4.4. Tone 0310 triazid (8e).....	43
4.4.5. Poliglikol 15-200 triazid (8g).....	43

4.4.6. E8000 diazid (8h).....	44
4.4.7. E300 diazid (8i).....	44
4.4.8. E600 diazid (8j).....	44
4.4.9. E900 diazide(8k).....	44
4.4.10. Poli THF ER 1250 diazid (8l).....	45
4.4.11. E4000 diazid (8m).....	45
4.4.12. Tone PCP triazid (8n).....	45
4.4.13. Tone PCP tetraazid (8o).....	45
4.4.14. Tone 0260 poliester diazid (8p).....	46
4.5. Bis- ve Tris-Azidlerin Hazırlanması.....	46
4.5.1. <i>1,14</i> -Diazido-3,6,9,12-Tetraoksatetradekan(9e).....	46
4.5.2. <i>1,5</i> -Diazidopentan (9f).....	46
4.5.3. <i>1,10</i> -Diazidodekan (9g).....	47
4.6. Triazol Polimerlerinin Hazırlanmasında Genel Yöntem.....	47
4.6.1. Triazol Polimer (10).....	47
4.6.2. Triazol Polimer (11).....	47
4.6.3. Triazol Polimer (12).....	47
4.6.4. Triazol Polimer (13a).....	48
4.6.5. Triazol Polimer (14).....	48
4.6.6. Triazol Polimer (15).....	48
4.6.7. Triazol Polimer (16b).....	49
4.6.8. Triazol Polimer (17b).....	49
4.6.9. Triazol Polimer (18).....	49
4.6.10. Triazol Polimer (19b).....	50
4.6.11. Triazol Polimer (20b).....	50
4.6.12. Triazol Polimer (21).....	50
4.6.13. Triazol Polimer (22).....	51
4.6.14. Triazol Polimer (23).....	51
4.6.15. Triazol Polimer (24).....	51
4.6.16. Triazol Polimer (25).....	52
4.6.17. Triazol Polimer (26).....	52
4.6.18. Triazol Polimer (27).....	52

4.6.19. Triazol Polimer (28).....	53
4.6.20. Triazol Polimer (29).....	53
4.6.21. Triazol Polimer (30).....	53
4.6.22. Triazol Polimer (31).....	53
4.6.23. Triazol Polimer (32).....	54
4.6.24. Triazol Polimer (33).....	54
4.6.25. Triazol Polimer (34).....	54
4.6.26. Triazol Polimer (35).....	54
4.6.27. Triazol Polimer (36).....	55
4.6.28. Triazol Polimer (37a).....	55
4.6.29. Triazol Polimer (37b).....	55
4.6.30. Triazol Polimer (37c).....	55
4.6.31. Triazol Polimer (38).....	56
4.6.32. Triazol Polimer (39).....	56
4.6.33. Triazol Polimer (40).....	56
4.6.34. Triazol Polimer (41).....	56
4.6.35. Triazol Polimer (42).....	57
4.6.36. Triazol Polimer (43).....	57
4.6.37. Triazol Polimer (44).....	57
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	58
5.1. Asetilen Uçlu Poliollerin Sentez ve Sonuçlarının Tartışılması.....	58
5.2. Triazol Polimerlerinin Sentez ve Sonuçlarının Tartışılması.....	59
5.2.1.(i) İki bileşenli reaksiyonlar.....	59
5.2.1.(ii) Üç bileşenli reaksiyonlar.....	66
5.3. Sonuç.....	69
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	70
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Click(Klik) reaksiyonları	3
2.1. Uzun zincirli polialkoller	15
2.2. Kısa zincirli polialkoller.....	16
3.1. Propiyolatların hazırlanması.....	19
3.2. Proparjil eterlerinin hazırlanması.....	22
3.3. Mono ve bis-alkin monomerler.....	24
3.4. Azid uçlu poliollerin ilgili nitrat tosilat ve mesilat ara ürünlerinden hazırlanması.....	24
3.5. Hazırlanan diğer azidler.....	27
5.1. Aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması.....	60
5.2. Aktif olmayan alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması.....	62
5.3. İki sübstituentli aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması.....	63
5.4. Üç fonksiyonlu aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması.....	64
5.5. Aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması.....	65
5.6. Aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması.....	66
5.7. Aktif olmayan alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması.....	66
5.8. İki çeşit alkin ve bir triazolden hazırlanan triazol polimerler.....	67
5.9. Ester ve amid sübstituentli alkinlerin, triazol ile reaksiyonundan hazırlanan Polimerler.....	68
5.10. Aktif ve aktif olmayan alkin ve triazolden oluşan triazol polimerlerinin hazırlanması.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Poliollerin molekülleri ve CHN verileri	16
2.2. GPC sonuçlarına göre belirlenen molekül ağırlığı	18
3.1. Propiyolat ester türevlerinin hazırlanması.....	20
3.2. Polipropiyolat ester türevlerinin moleküler ağırlıkları.....	21
3.3. Poliollerin proparjil eter türevlerinin hazırlanması.....	22
3.4. Proparjil eter türevlerinin molekül ağırlıkları.....	23
3.5. Azid uçlu poliollerin hazırlanması.....	25
3.6. Azid türevlerinin moleküler ağırlıkları.....	26
3.7. GPC sonuçlarına göre triazol polimerlerinin molekül ağırlıkları.....	28

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
br s	Broad singlet (Geniş singlet)
°C	Celcius (Santigrat derece)
CHCl ₃	Kloroform
CDCl ₃	Döterokloroform
CHN	Elementel Analiz
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
¹³ C NMR	Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans
CH ₃ CN	Asetonitril
Cu(I)	Bakır(I)
CuSO ₄	Bakır Sülfat
d	Dublet
dd	Dublet`in dublet`i
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DP	Degree of Polymerization (Polimerleşme derecesi)
E.N.	Erime Noktası
EtOH	Etil Alkol
EtOAc	Etil Asetat
GPC	Jel Sızdırma Kromatografisi
Hz	Hertz
¹ H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HNO ₃	Nitrik Asit
IR	İnfrared Spektroskopisi
J	Eşleşme Sabiti
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
KOH	Potasyum Hidroksit
m	Multiplet
MeCN	Metil Asetonitril
MeOH	Metanol
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
MHz	Megahertz
Mn	Sayısal Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	Ağırlık Ortalama Molekül Ağırlığı
MW	Molekül Ağırlığı
NaHCO ₃	Sodyum Bikarbonat
NaN ₃	Sodyum Azid
NaCl	Sodyum Klorür
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bütilyum
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PhMe	Metilbenzen
<i>p</i> -TSOH	<i>p</i> -Tolen sülfonik asit
<i>t</i> -BuOK	<i>t</i> -Bütoksit
q	Kuartet
R	Alkil veya aril substituenti
s	Singlet
δ	Kimyasal kayma değeri
t	Triplet
T	Sıcaklık
TFA	Trifloro Asetikasit
THF	Tetrahidrofuran
TsCl	Tosilklorür
λ	Dalga Boyu (nm)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çapraz bağlı-triazol polimerler yüksek-enerjili patlayıcı ve roket itici materyaller için yeni bağlayıcılardır. (Reed, 2000; Thompson and Hergenrother, 2001). Konjuge polimerlerin (Van Steenis, et al., 2005), telehelik polimerlerin (Tsarevsky, et al., 2005), dendrimerlerin (Joralemon, et al., 2005; Wu, et al., 2004; Lee and Kim, 2006) ve dendronize polimerlerin (Helms, et al., 2004), glikodentrimerlerin (Joosten, et al., 2005), blok kopolimerlerin (Opsteen and Hest, 2005) ve amfilik blok kopolimerlerin (O'Reilly, et al., 2004), biyohibrit amfililerin (Dirks et al., 2005), çapraz bağlı blok kopolimer vesiklerin (O'Reilly, et al., 2004), hiperbranşlı polimerlerin (Scheel, et al., 2004), makrosiklik polimerlerin (Laurent and Grayson, 2006) ve 1,2,3-triazol bağlantısı içeren yapıştırıcıların (Diaz, et al., 2004) sentezi alkin ve azidlerin katalitik miktardaki Cu(I) varlığında Huisgen'in 1,3-dipolar halkalı katılma reaksiyonu (Huisgen, et al., 1984) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon Klik (Click) reaksiyonu (Kolb, et al., 2001) olarak adlandırılır. Triazol çapraz bağları arasındaki zincirlerin uzunluğu gibi yapısal özellikler, oluşan triazol polimerlerinin mekanik özelliklerini belirleyici şekilde etkiler (Reed, 2000). Uygun şartlar altında, triazol bağlı polimerizasyon ya yüksek moleküler ağırlıklı çözünebilen polimerler yada çapraz bağlı jeller oluşturacak şekilde ilerler ve iyi bilinen üretilen polimerlerine göre avantajlı materyaller sağlamış olurlar (Reed, 2000). Özellikle üretilen merkezindeki izosiyonatlar diğer izosiyonat molekülleri ile reaksiyonun yanısıra nem, amonyak ve serbest aminlerle reaksiyona girerek yan ürünler oluşturmalarına rağmen, triazol merkezinin bileşenleri (etenil gruplar ve azido gruplar) tercihen birbirleri ile reaksiyona girerler.

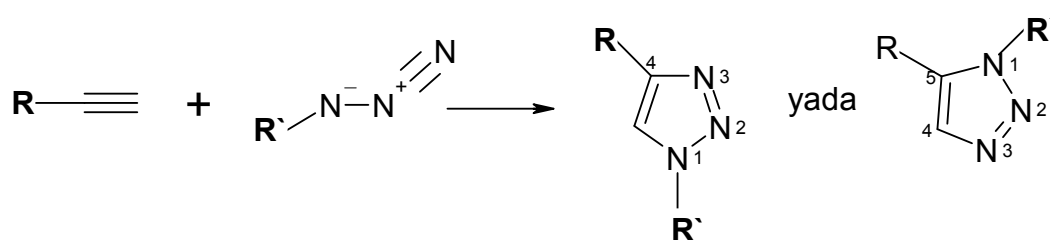
Triazol merkezinin bileşenleri genellikle polimer zincirinin uç pozisyonunda alkol grubu içeren polialkollerin ilgili halit, tosilat ve mesilat ara ürünleri aracılığıyla elde edilirler. Bu uç grubun düzenlenmesi yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin amaçlanan yapısını orjinal olarak diğer fonksiyonlar ile sonuçlanan yapı bloklarından elde etmek için gereklidir (Bon, et al., 2000; Cloutet, et al., 1999). Azid uç gruplu polimerler ya ilgili halojen türevlerinin sodyum azid ile yerdeğiştirme reaksiyonlarından

(Tsarevsky, et al., 2005; Laurent and Grayson, 2006; Johnson, et al., 2006; Lutz, et al., 2005; Coessens and Matyjaszewski, 1999; Binder and Kluger, 2004; Yang and Wang, 2004; Delpeux, et al.) yada azidotrimetil silanın tetrabütil amonyum florid (TBAF) ile reaksiyonundan hazırlanmıştır. (Opsteen and Hest, 2005; Dirks, et al., 2005; Cloutet, et al., 1999). Azid uç grup aynı zamanda, hidroksil grubunun tosilatlanması ve daha sonrasında sodyum azid ile yerdeğiştirmesi sonucunda elde edilebilir (Obsteen and Hest, 2005; Fallais, et al., 2000). Alkin uç gruplu polimerler 4-pentionik asit ve 1-etil-3-(3'-dimetilaminopropil) karbodiimid klor tuzunun (EDCI) kaplingi ile oluşan hidroksil uç gruplu polimerlerden hazırlanmıştır (Obsteen and Hest, 2005). Alkin uç grubu poli(oksinorbornenler) zincirine imid grubu proparjil bromür ile reaksiyonu ile yerleştirilmiştir (Binder and Kluger, 2004). Doğal olarak bulunan bovine serum albumin (BSA) yapısındaki Cys-34 kalıntısının tiyol grubu terminal alkin grubunun belirlenmesi BSA'nın N-proparjil maleimid ile reaksiyonundan belirlenmiştir (Dirks, et al., 2005). Alkin uçlu polimerler aynı zamanda atom transfer radikal polimerleşme (ATRP) yöntemi ile alkin fonksiyonel grubu içeren örneğin proparjil 2-bromoizobütirat gibi bir başlatıcı kullanarak hazırlanabilir (Tsarevsky, et al., 2005; Laurent and Grayson, 2006).

Bu çalışmada satın alınan çeşitli çok fonksiyonlu hidroksil uç gruplu polimerlerin karakterizasyonu yapılmış ve daha sonraki aşamada bu polialkollerin nitrat, ester ve tosilat ara ürünleri aracılığıyla azid ve alkin grupları reaksiyona sokulmuştur. Aynı zamanda yeni triazol polimerlerinin çeşitli poli azidler ve asetilenlerin 1,3-dipolar halkalı katılma reaksiyonları ile hazırlanması ve karakterizeleri rapor edilmiştir. Polimerik ana zincir daha önceki üretan-tipi bağlayıcılarla olan deneyimlere göre seçilmiştir. Bu polimerizasyon gelişmelerinde hedef pratik seviyelerde reaksiyon sıcaklığını azaltarak polimer merkezini oluşturmak, yan reaksiyonları elimine etmek ve böylece bunun telehelik molekül ağırlıklı ara ürün türlerinin yanısıra düşük molekül ağırlıklı (MW) monomerlere de uygulanabileceğini göstermektedir. Bu polimerik zincirlerden, üretan kimyasında olduğu gibi iyi mekaniksel özellikler elde edeceğimizi umuyoruz. Araştırmanın ilk aşamasından sonra oligomerler düşük esneklik özelliğinden kaçınılacak şekilde seçilmiştir.

Taneleri yüksek sıcaklıkta saklama koşullarında çökmekten korumak için, yeterli esnekliğe veya ateşleme etkisi altında deforme olma durumunda esneklik kapasitesinin etkinliğinin katı itici-güç materyallerinin aşırı düşük sıcaklıklarda çatlaklar geliştiremeyecek özellikte olmasına ihtiyaç duyulmuştur.

1.1 Click (Klik) Reaksiyonları



R = Elektron çekici grup
R' = Elektron verici grup

Şekil 1.1. Click (Klik) Reaksiyonları

Son zamanlarda Sharpless ve ekibi Huisgen'in azidler ve alkinler arasındaki 1-3 dipolar halkalı katılmalarına (Huisgen, et al., 1984) dayalı olarak bağlayıcı olarak Cu(I) katalisti kullanmasıyla elde edilen reaksiyonlara click (klik) reaksiyonları adı verilmiştir. Click reaksiyonları başarı ile makromolekül kimyasına uygulanmıştır (Kolb, et al., 2001). Elektronca zengin dipolar azid bileşiğinin terminal azotu nükleofiliktir ve elektronca fakir alkinlerle reaksiyon verir. Bu reaksiyonlar ile C-C ve C-N bağının oluşumu yüksek verimlerle sağlanmakta, yan reaksiyonlar elde edilmemekte ve ek bir saflaştırma adımına ihtiyaç duyulmamaktadır

BÖLÜM 2

SENTEZLERDE KULLANILAN ALKOLLER VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada ticari olarak elde edilen 16 uzun zincirli polialkoller (**1a-1p**, Şekil 2.1) ve 2 kısa zincirli polialkoller (**1r, 1s**, Şekil 2.2) karakterize edilerek, asetilen veya azid gruplarıyla reaksiyona sokularak 1,2,3-triazol polimerlerinin hazırlanmasında kullanılmışlardır.

2.1. Polialkollerin Karakterizasyonu

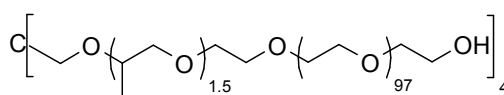
Polilkollerin (**1a-1p**) karakterizasyonu NMR spektroskopisi ve elemental analiz yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Molekül formülleri ve CHN verileri sunulmuş (Çizelge 2.1) ve GPC den elde edilen molekül ağırlıkları kaydedilmiştir (Çizelge 2.2). Poliollerin yapılarının belirlenmesine ait detaylar anlatılmıştır.

2.1.1. PAO 24-13 yapısının belirlenmesi

PAO 24-13 (**1a**)'nın sentezi, patentli olarak (Reed ve Ciaramitaro, 2003; US Pat 20030024617; Chem. Abstr) rapor edilmiş ve yapısı ise; merkez karbon atomundan yayılan 4 zincirli tetrahidroksi-uç gruplu polialkilen oksid olarak tanımlanmıştır (beş yıldızlı poliöl) (Şekil 2.1). Firma (BASF kimyasal anonim şirketi), ekivalent ağırlığı 4500 ve fonksiyonu 3 ile 4 arası olarak rapor edilmiştir. Tarafımızdan yapılan elementel sonuç C: % 55,21 ; H, % 9,51 dir. Buradan elde edilen empirik formül $C_1 H_{2,053} O_{0,48}$ dir. Böylece bileşiğin fonksiyonunu 4 düşündüğümüzde (yani MW = 18000) moleküler formül $C_{827} H_{1698} O_{397}$ olarak elde edilir. 1H NMR spektrumundan CH_3 protonlarının (multiplet olarak 1,12-1,16 ppm) diğer protonlara (multiplet olarak 3,39-3,89) oranı konsantrasyona bağlı olarak, 1:78 den 1:92 ye değişen değerler göstermiştir. Elemental analizden elde edilen molekül formülü, CH_3 ün (propilen oksit biriminde bulunan), geri kalan protonlara oranı, herbir zincirdeki propilen oksit birim sayısı ile ilişkilendirilebilir.

Böylece her zincirdeki bir propilen oksidin bir birimini muhafaza ettiğimizde, CH₃'ün diğer protonlara oranı 1: 140 ; her bir zincirdeki propilen oksidin iki birimi için oran ise 1: 69,6 ve her bir zincirdeki propilen oksidin üç birimi için oran 1:46'dır. Böylece 1 birim ve 2 birim propilen oksid oranı ¹H NMR spektrumunda görüldüğü gibidir. Ortalama olarak her bir zincirde 1,5 birim propilen oksid birimleri olduğu farzedilmiş ve geri kalan birim de etilen oksid olarak belirlenmiştir.

Bu bilgilerden fonksiyonu 4 düşünerek, PAO 24-13'ün yapısı, C: % 54,60 ; H: % 9,17 gerektiren ve Şekil 2.1 de belirtilen yapı öngörülmüştür. Bulunan elementel analiz sonucu hesaplanan değerlere yakındır (Çizelge 2.1).

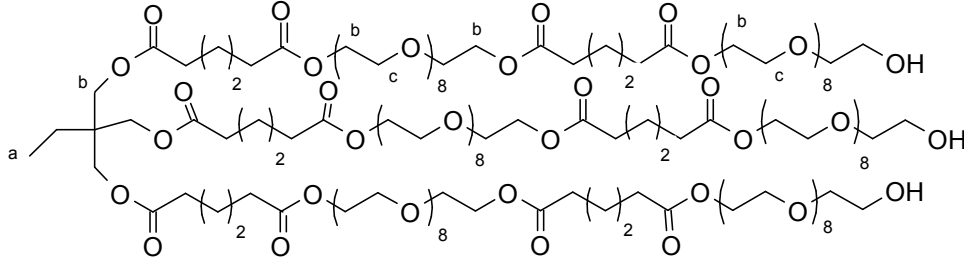


PAO 24-13 (1a)

2.1.2. Witco 10 PE-37 yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Witco 10 PE-37 (**1b**)'nin klavuzunda şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ortalama molekül ağırlığı, 3500; (ii) Bileşenler: 2-etil-2-(hidroksimetil)-1,3-propandiol, heksandioksit asit ve α -hidro- ω -hidroksipoli(oksi-1,2-ethandiyl) polimer. Fakat bize ulaşan şişe etiketinde fonksiyon 2-3 şeklindeydi. Bileşenlerin tekrarlanan birim sayısı belirtilmemiştir. Elementel sonuç C, % 64,80; H, % 10,33 olarak bulunmuştur. Buradan elde edilen empirik formül C₁H_{1,94}O_{0,497} ve ilgili molekül formülü C₁₆₀H₃₁₀O₈₀ dir. Bu polimerin ¹H NMR spektrumunda metil protonları “a”nın (0,88 ppm de triplet), metilen protonları “b” (4,22 ppm`de triplet) ve metilen protonlarına “c” (3,60–3,74 ppm`de multipler) oranı 1:8:64 olarak bulunmuştur; bu da 3:4n:4m = 1:8:64 eşitliğini ifade eder; “n” heksandioik asit fragman sayısı ve “m” ise CH₂CH₂O- fragman sayısıdır. Böylece n = 6 ve m = 48 olarak bulunur.

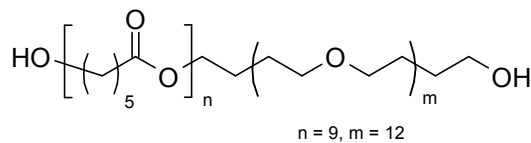
Elde edilen bu verilerden Witco 10 PE-37 yapısı önerilmiştir. Molekül formülü $C_{150}H_{278}O_{75}$, molekül ağırlığı 3281,84.



Witco 10 PE-37 (1b)

2.1.3. CAPA-720 yapısının belirlenmesi

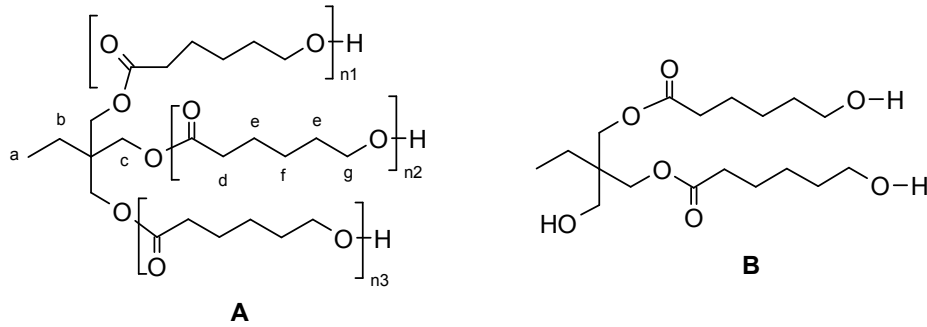
Ticari olarak alınan Witco 10 PE-37 (1c)'nin klavuzunda şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ortalama molekül ağırlığı, 2000; (ii) Bileşen: ϵ -Kapolakton-THF blok kopolimer. Bize ulaşan şişede ekivalent ağırlık 1000 ve fonksiyon 2 dir ki, bu da molekül ağırlığının 2000 olduğunu ifade eder. Kaprolakton ve THF'nin tekrarlanan birim sayısı belirtilmemiştir. Elementel sonuç C, % 64,80; H, % 10,33 bulunmuş, buradan empirik formül $C_1H_{1,91}O_{0,29}$ ve molekül formül $C_{108}H_{206}O_{31}$ elde edilmiştir. Bu polimerin 1H NMR spektrum oranı kaprolaktan biriminin iki $-OCH_2$ protonunun (4,06 ppm'de triplet), THF biriminin dört $-OCH_2$ protonlarına (yaklaşık 3,42 ppm) oranı 1:3 dir. Bu bize kaprolakton birimlerinin "n", THF birimleri "m + 1" oranını sağlar. Bu bilgilerden $2n:4(m+1) = 1:3$ elde edilir ve molekül ağırlığı 2000 ve n değeri 9 olur. Molekül formülü $C_{106}H_{196}O_{32}$ ve sonuç CHN verileriyle de örtüşmüştür.



CAPA-720(1c)

2.1.4. Tone 0301 poliester polioli yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Tone 0301 poliester polioli (**1d**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ekvivalent ağırlık ~100 ve fonksiyon 3; moleküler ağırlığın 300 olduğunu ifade eder. (ii) Alınan materyal için isim “2-etil-2-(hidroksimetil)-1,3-propan diol içeren 2-Oxepanone” polimerdir. İsimden anlaşıldığı üzere 2-etil-2-(hidroksimetil)-1,3-propan diolün üç hidroksil grubu çok sayıda 2-oxepanone’un (ϵ -kaprolakton) halka açılmış birimleri ile uzatılmıştır. Bu polialkolün ^1H NMR spektrumunda metil protonları “a”nın (0,82–0,92 ppm de multipler), metilen protonlarına (1,54–1,73 ppm de multipler) “e” oranı 3:8, oran 3:4($n_1 + n_2 + n_3$) = 3:8. Bu eşitlikten $n_1 + n_2 + n_3 = 2$ elde edilir ve böylece bu polioliün bir molekülündeki toplam kaprolaktan fragman sayısı yaklaşık 2 dir. Ortalama olarak $n_1 = n_2 = 1$ ve $n_3 = 0$ alınabilir (bu hidroksil grupta zincirde uzama yoktur). Böylece bu polioliün yapısını önerdik (**B**). Formül $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_7$ olup C, % 59,65; H, % 9,45 sonucunu gerektirmektedir. Bulunan ise C, % 59,73; H, % 10,09 dir. Fark ise (C, -0,08; H, -0,64).

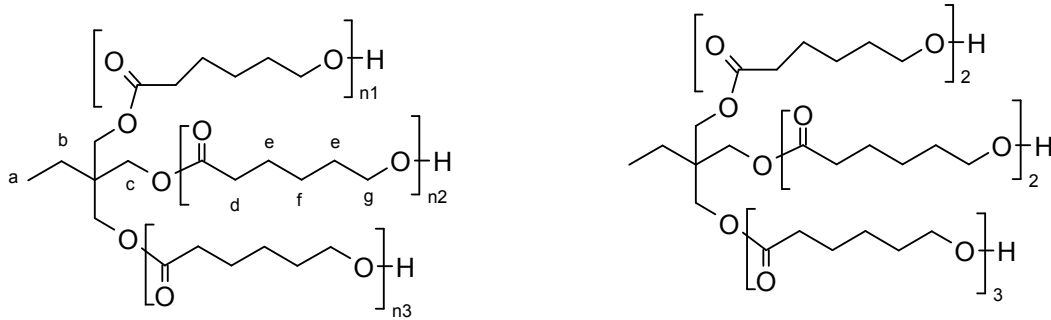


Tone 0301 poliester polioli (1d**)**

2.1.5. Tone 0310 poliester polioli yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Tone 0310 poliester polioli (**1e**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ekvivalent ağırlık ~100 ve fonksiyon 3.

(ii) Alınan materyal için isim “2-etil-2-(hidroksimetil)-1,3-propan diol içeren 2-Oxepanone” polimerdir. Böylece yaklaşık molekül ağırlığı 900`dür. İsimden anlaşıldığı üzere 2-etil-2-(hidroksimetil)-1,3-propan`nın üç hidroksil grubu çok sayıda 2-oxepanone`un (ϵ -kaprolakton) halka açılmış birimleri ile uzatılmıştır. Bu da bize belirlenen aşağıdaki yapıyı gösterir. Bu polialkolün ^1H NMR spektrumunda metil protonlarının “a” (0,82–0,92 ppm`de multiyet), metilen protonlarına “d” (2,21–2,41 ppm de multiyet) oranı 1:4,87, buradan elde edilen oran, $3:2(n_1 + n_2 + n_3) = 1:4,87$. Bu eşitlikten $n_1 + n_2 + n_3 = 7.3$ elde edilir. Böylece bu polioliin bir molekülündeki toplam kaprolaktan fragman sayısı yaklaşık 7 dir. Ortalama olarak $n_1 = n_2 = 2$ ve $n_3 = 3$ alınabilir. Sonuç olarak formül $\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{O}_{17}$ olup C, % 61,78; H, % 9,07 oranlarını gerektirmektedir. Bulunan ise C, % 62,22; H, % 9,44.

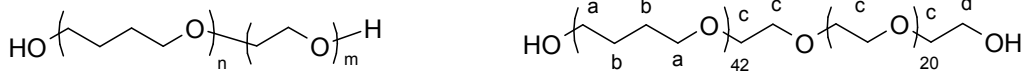


Tene 0310 poliester polioli (1e)

2.1.6. PoliTHF ER 2000 yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan PoliTHF ER 2000 (1f) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Molekül ağırlık, 2000; (ii) Bileşen: politetrametilen eter glikol etilen oksit kopolimer. Fakat şişe etiketinde ekivalent ağırlık 2000 ve fonksiyon 2 dir. Bu molekül ağırlığının 4000 olduğunu ifade eder. Tekrarlanan tetra metilen oksit ve etilen oksit birimleri belirtilmemiştir. Elementel analiz sonucunda C, % 63,74; H, % 11,33 bulunmuştur. Buradan elde edilen empirik formül $\text{C}_{212}\text{H}_{450}\text{O}_{62}$.dir.

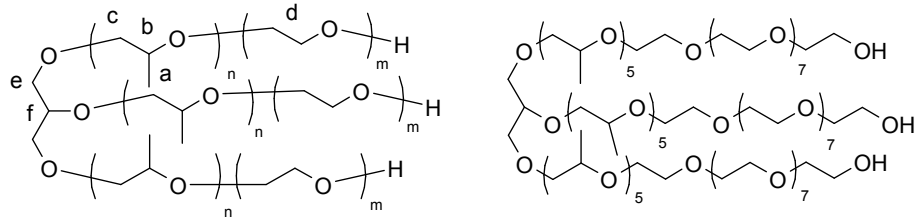
Bu polimerin ^1H NMR spektrumunda “b” protonlarının (1,62–1,66 ppm`de multipler) “a, c d” protonlarına (3,41–3,75 ppm`de multipler) oranı 1:1,55 dir. Yani buradan oran, $4n : (4n + 4m) = 1 : 1,55$. Bu eşitlikten $m = 0,55n$ elde edilir. Hesaplanan karbon atom sayısı 212 olduğundan, bu değer eşitlikte de yerine konulduğunda $4n + 2m = 212$ elde edilir ve, $n = 41,6$. Yaklaşık olarak $n = 42$ alındığında ise $m = 22$ bulunur. Sonuç olarak C, % 63,41; H, % 10,69 gerektiren aşağıdaki yapı bulunmuştur. Elementel analiz sonucunda C değeri % 0,33 ve H değeri ise % 0,64 daha fazla bulunmuştur.



PoliTHF ER 2000 (1f)

2.1.7. Poliglitol 15-200 yapısının belirlenmesi

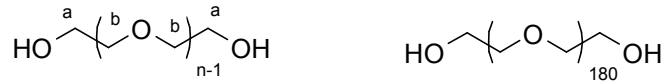
Ticari olarak alınan Poliglitol 15-200 (**1g**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Bileşim: Gliserin, etilenoksit ve propilen oksit polimer (ii) Şişe etiketinde ekivalent ağırlık 727 ve fonksiyon 3. Buna göre moleküler ağırlık 2181. Tekrarlanan etilen oksit ve propilen oksit birimleri belirtilmemiştir. Elementel analiz sonucunda C, % 57,31; H, % 9,98 bulunmuş, buradan elde edilen empirik formül $\text{C}_1\text{H}_{2,075}\text{O}_{0,428}$ ve molekül ağırlığı $\text{C}_{104}\text{H}_{215}\text{O}_{45}$ dir. ^1H NMR spektrumunda “a” protonlarının (1,11–1,16 ppm`de multipler), b, c, d, e ve f protonlarına (3,37–3,65 ppm`de multipler) oranı 1:3,29. Bu proton oranı, $9n : (9n + 12m + 5) = 1 : 3,29$ sonucunu verir. $9n + 6m + 3 = 104$ (C atom sayısı) sonucunu elde ederiz. İki eşitlikten $n = 5,36$ bulunur ve $m = 9,21$ dir. Sonuç olarak aşağıdaki yapı önerilmiş, hesaplanan C, % 56,91; H, % 9,65; bulunan değer ise C, % 57,31; H, % 9,98. Hesaplanan değer elementel analiz sonucuna yakındır.



Poliglikol 15-200 (1g)

2.1.8. Polietilen glikol E8000 yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Polietilen glikol E8000 (**1h**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ekivalent ağırlık 4000 ve fonksiyon 2; (ii) Ürün molekül ağırlığı değişen (7000 ile 9000 arası) ortalama 8000 molekül ağırlığında polimer dağılımını göstermektedir. (iii) Genel formül $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$, n ise ortalama tekrarlanan oksietilen sayısıdır. 1H NMR spektrumunda “a” protonlarının (3,86–3,90 ppm`de multiplet), geriye kalan “b” protonlarına oranı 1:180, oran $4:4(n-1) = 1:180$ bu da $n = 181$ dir. Böylece formülü $C_{362}H_{726}O_{182}$ olan aşağıdaki yapı önerilmiş, hesaplanan değer C, % 54,41; H, % 9,16; bulunan ise C, % 55,21; H, % 9,57 (fark C, -0,80; H, -0,41).



Polietilen glikol E8000 (1h)

2.1.9. Polietilen glikol E300 yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Polietilen glikol E300 (**1i**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ürün molekül ağırlığı değişen (285 ile 315 arası) ortalama 300 molekül ağırlığında polimer dağılımını göstermektedir. (ii) Genel formül $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$, n ise ortalama tekrarlanan oksietilen sayısıdır.

Hesaplanan n değeri 6 dır. NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları uymuştur. Yapı: H- (OCH₂CH₂)₆-OH, formül C₁₂H₂₆O₇ hesaplanan C, % 51,05; H, % 9,28; bulunan % 51,44; H, % 9,69.

2.1.10. Polietilen glikol E600 yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Polietilen glikol E600 (**1j**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ürün molekül ağırlığı değişen(570 ile 630 arası), ortalama 600 molekül ağırlığında polimer dağılımını göstermektedir. (ii) Genel formül: H-(OCH₂CH₂)_n-OH, n ise ortalama tekrarlanan oksietilen grup sayısıdır. Bu veriden n değeri 13 bulunur. NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları uyumludur. Yapı: H- (OCH₂CH₂)₁₃-OH, formül C₂₆H₅₄O₁₄, hesaplanan C, % 52,87; H, % 9,21; bulunan % 52,77; H, % 9,63.

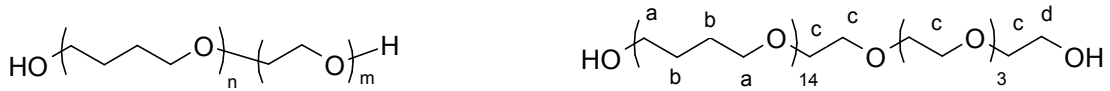
2.1.11. Polietilen glikol E900 yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Polietilen glikol E900 (**1k**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ürün molekül ağırlığı değişen (855 ile 945 arası), ortalama 900 molekül ağırlığında polimer dağılımını göstermektedir. (ii) Genel formül: H-(OCH₂CH₂)_n-OH, n ise ortalama tekrarlanan oksietilen grup sayısıdır. Bu ise n ortalama değerinin 20 olmasını ifade eder. NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları uyumlu olup yapı şu şekildedir: H- (OCH₂CH₂)₂₀-OH. Hesaplanan C, % 53,44; H, % 9,19; bulunan % 53,35; H, % 9,55.

2.1.12. Poli THF Kopolimer E 1250 yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Poli THF Kopolimer E 1250 (**1l**) için şu bilgiler yer almaktadır (i) Molekül ağırlığı, 1250. (ii) Bileşim: politetrametilen eter glikol etilen oksit kopolimer.

Tekrarlanan tetrametilen oksit ve etilen oksit birim sayısı belirtilmemiştir. Elementel analiz sonucu C, % 63,63; H, % 11,31 bulunmuş, emirik formül $C_1H_{2,118}O_{0,296}$ ve molekül formülü $C_{66}H_{140}O_{20}$. 1H NMR spektrumunda “b” protonlarının (1,62–1,72 ppm de multipler), a, c, d protonlarına (3,41–3,75 ppm de multipler) olan oranı 1:1,44, oran $4n : (4n + 4m) = 1 : 1,44$. Bu eşitlikten, $m = 0,44n$ bulunur. Hesaplanan toplam karbon sayısının 66 olması nedeniyle $4n + 2m = 66$ elde edilir ve bu eşitlikten $n = 13,52$ bulunur. Bulunan n değerini yaklaşık 14 aldığımızda $m = 5$ olarak hesaplanır. Sonuç olarak PoliTHF kopolimer E 1250 için; C, % 63,53; H, % 10,82 değerlerini gerektiren aşağıdaki yapı önerilmiş olup bulunan değerlere yakındır.



Poli THF Kopolimer E 1250(11)

2.1.13. Polietilen glikol E4000 yapısının belirlenmesi

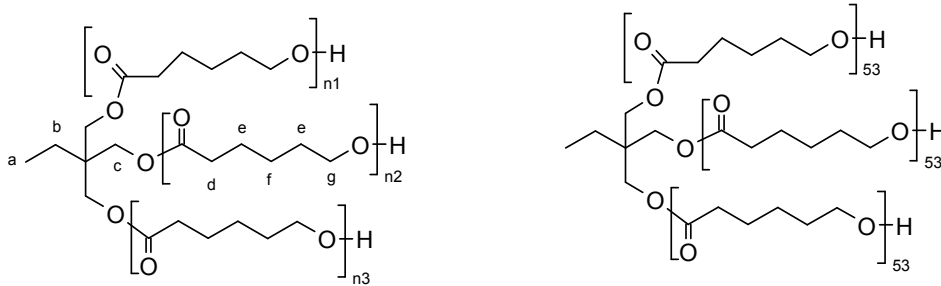
Ticari olarak alınan Polietilen glikol E4000 (**1m**) için şu bilgiler yer almaktadır (i) Ekvivalent ağırlık 2000 ve fonksiyon 2; (ii) Ürün molekül ağırlığı değişen (3600 ile 4400 arası) ortalama 4000 molekül ağırlığında polimer dağılımını göstermektedir. (ii) Genel formül: $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$, n ise ortalama tekrarlanan oksietilen grup sayısıdır. 1H NMR spektrumunda “a” protonlarının (3,84–3,90 ppm de multipler), geriye kalan “b” protonlarına oranı 1:121, oran $4:4(n-1) = 1:121$, buradan da $n = 122$ bulunur. Aşağıda önerilen yapı için formül $C_{246}H_{494}O_{124}$ olup hesaplanan C, % 54,35; H, % 9,16; bulunan C, % 54,86; H, % 9,51; fark (C, -0,51; H, -0,35). Buna göre elde edilen moleküler ağırlık 5437 dir.



Polietilen glikol E4000 (1m)

2.1.14. Tone triol PCP yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Tone triol PCP (**1n**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ekvivalent ağırlık 7000 ve fonksiyon 3, buna göre molekül ağırlığı, 21000'dir. (ii) Materyal için belirtilen isim "2-etil-2-(hidroksimetil)-1,3-propan diol içeren 2-Oxepanone polimer". 2-etil-2-(hidroksimetil)-1,3-propan'ın üç hidroksil grubu çok sayıda 2-oxepanone'nun (ϵ -kaprolakton) halka açılmış birimleri ile uzatılmıştır. Bu polialkolün ^1H NMR spektrumunda "a" protonlarının (0,86–0,91 ppm'de multiplet), "d" metilen protonlarına (2,21–2,41 ppm'de multiplet) oranı 1:106 olup şu eşitlik elde edilir $3:2(n_1 + n_2 + n_3) = 1:106$. Bu eşitlikten de $n_1 + n_2 + n_3 = 159$ sonucu elde edilir. Böylece bu polialkolün bir molekülündeki toplam kaprolaktan fragman sayısı yaklaşık 159'dur. Aşağıda önerilen yapı için elde edilen formül $\text{C}_{960}\text{H}_{1604}\text{O}_{321}$ olup hesaplanan değerler C, % 63,07; H, % 8,84; bulunan C, % 63,48; H, % 9,17. Fakat ^1H NMR'dan hesaplanan molekül ağırlığı 18283 olup verilen molekül ağırlığı değeriyle, ^1H NMR dan hesaplanan değer arasında fark vardır.



Tone triol PCP (1n)

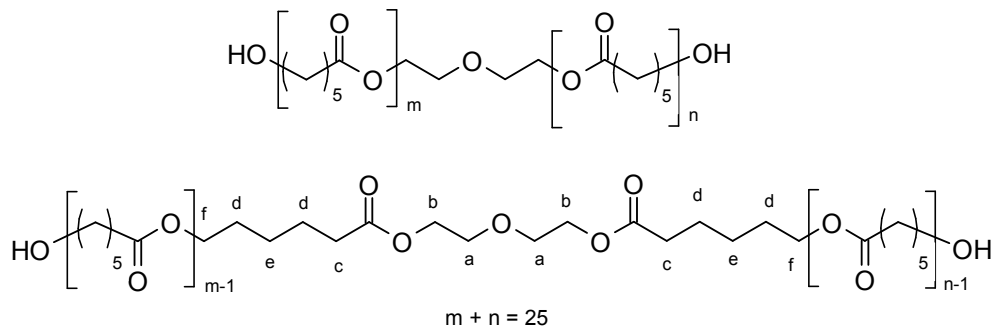
2.1.15. Tone tetraol PCP yapısının belirlenmesi

Ticari olarak alınan Tone tetraol PCP (**1o**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ekvivalent ağırlık 12500, fonksiyon 4; bu da molekül ağırlığının 50000 olduğunu ifade eder (ii) Materyal için belirtilen isim "pentaeritritol içeren 2-Oxepanone polimer". Pentaeritritol'ün dört hidroksil grubu çok sayıda 2-oxepanone'nun (ϵ -kaprolakton) halka açılmış birimleri ile uzatılmıştır. Bu polialkolün ^1H NMR spektrumunda 2,31 ppm'de ester karbonil gruplarına bağlı olan "b" metilen protonları triplet olarak gözlenmiştir.

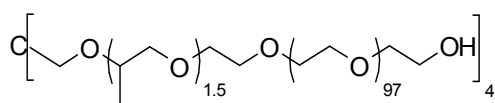
Hidroksil protonları “f” ise 4,30 ppm`de triplet olarak gözlenmiştir. Hidroksil protonları “f”nin, “b” metilen protonlarına oranı 1:220, oran $4:8n = 1:220$, buradan da $n = 110$ bulunur. Sonuç olarak aşağıda belirtilen yapı önerilmiş olup formül $C_{2645}H_{4412}O_{884}$ hesaplanan C, % 63,08; H, % 8,83; bulunan C, % 63,53; H, % 9,18. 1H NMR spektrumundan hesaplanan molekül ağırlığı 50360`dır.

2.1.16. Tone 0260 poliester polioli yapısının belirlenmesi

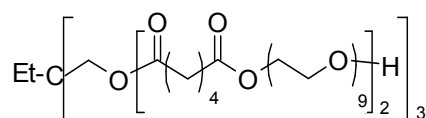
Ticari olarak alınan Tone 0260 poliester polioli (**1p**) için şu bilgiler yer almaktadır: (i) Ekvivalent ağırlık yaklaşık 1500, fonksiyon 2; bu da molekül ağırlığının 3000 olduğunu ifade eder. (ii) Materyal için belirtilen isim: “2,2-oksibis etanol içeren 2-Oxepanone polimer”. (iii) Molekül fomülü $H-\{O(CH_2)_5-CO\}_m-O-R-O\{CO-(CH_2)_5O\}_nH$ İsimden anlaşılacağı üzere 2,2-oksibis etanol`ün iki hidroksil grubu 2-oxepanone`nun (ϵ -kaprolakton) halka açılmış birimleri ile uzatılmıştır. Bu polialkolün 1H NMR spektrumunda “b” protonlarının (4,23 ppm`de triplet), “c” metilen protonlarına (2,28-2,38 ppm de multipler) oranı 1:12,37 buradan $4:2(m + n) = 1:12,37$. yazılabilir. Bu eşitlikten $m + n = 24,74 \approx 25$ eşitliğini elde ederiz, ki her iki uç 2,2-oksibis etanol`e bağlı halka açılmış kaprolakton birim toplamı sayısıdır. Elde edilen verilerden bu polialkol için önerilen formül $C_{154}H_{260}O_{53}$ dir. C, % 62,49; H, % 8,85; bulunan C, % 63,32, H, % 9,27; fark (C, -0,83; H, -0,42).



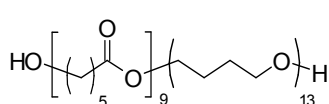
Tone 0260 poliester polioli (1p**)**



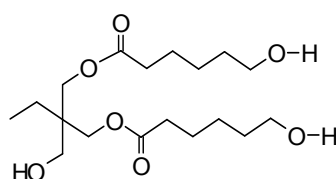
PAO 24-13 (1a)



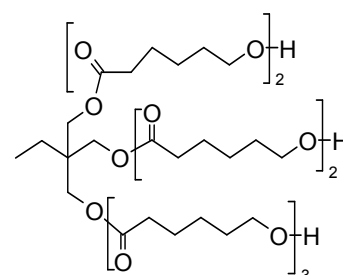
Witco-10PE-37(1b)



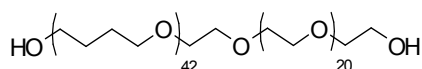
CAPA 720 (1c)



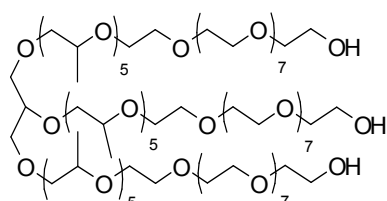
Tone 0301 poliester polioli (1d)



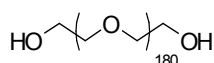
Tone 0310 poliester polioli (1e)



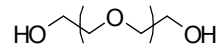
Poli THF ER 2000 (1f)



Poliglitol 15-200 (1g)



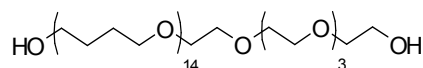
PEG 8000 (1h)



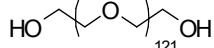
n = 5, E 300 (1i)

n = 12, E600 (1j)

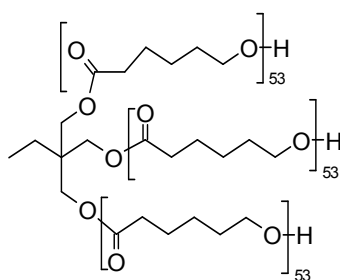
n = 19, E900 (1k)



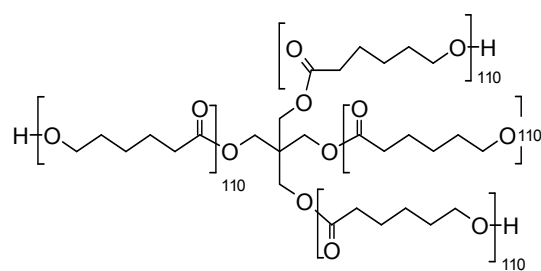
Poli THF Kopolimer E 1250 (1l)



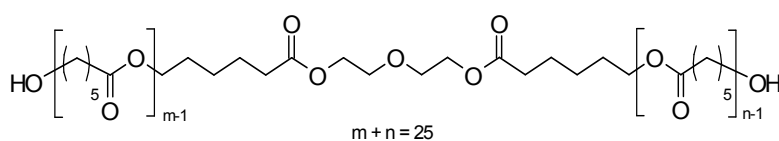
PEG 4000 (1m)



Tone trioli PCP (1n)



Tone tetraoli PCP (1o)



Tone 0260 poliester polioli (1p)

Şekil 2.1. Uzun zincirli polialkoller



Şekil 2.2. Kısa zincirli polialkoller

Çizelge 2.1. Poliollerin molekül formülleri ve CHN verileri

No	Polioller (1)	Mol. Formül	Formül Wt. ^a	Ort. Mol. Wt. ^b	CHN			
						Hesap lanan	Bulunan	Fark
1	PAO 24-13 (1a)	C ₈₁₅ H ₁₆₃₂ O ₄₀₆	17930	13500- 18000	C	54,60	55,17	-0,57
					H	9,17	9,1	-0,34
2	Witco 10 PE-37 (1b)	C ₁₅₀ H ₂₇₈ O ₇₅	3282	3500	C	54,90	54,77	0,13
					H	8,54	8,86	-0,32
3	CAPA-720 (1c)	C ₁₀₆ H ₁₉₆ O ₃₂	1983	2000	C	64,21	64,80	-0,59
					H	9,96	10,33	-0,37
4	Tone 0301 poliester poliol (1d)	C ₁₈ H ₃₄ O ₇	362	300	C	59,65	59,73	-0,08
					H	9,45	10,09	-0,64
5	Tone 0310 poliester poliol (1e)	C ₄₈ H ₈₄ O ₁₇	933	900	C	61,78	62,22	-0,44
					H	9,07	9,44	-0,37
6	PoliTHF ER 2000 (1f)	C ₂₁₂ H ₄₂₆ O ₆₅	4016	4000	C	63,41	63,74	-0,33
					H	10,69	11,33	-0,64
7	Poliglikol 15-200 (1g)	C ₁₀₂ H ₂₀₆ O ₄₅	2153	2181	C	56,91	57,31	-0,40
					H	9,65	9,98	-0,33
8	E8000 (1h)	C ₃₆₂ H ₇₂₆ O ₁₈₂	7992	8000	C	54,41	55,21	-0,80
					H	9,16	9,57	-0,41

(Çizelge 2.1. Devamı)

No	Polioller (1)	Mol. Formül	Formül Wt. ^a	Ort. Mol. Wt. ^b	CHN			
						Hesap lanan	Bulunan	Fark
9	E300 (1i)	C ₁₂ H ₂₆ O ₇	282	300	C	51,05	51,44	-0,39
					H	9,28	9,69	-0,41
10	E600 (1j)	C ₂₆ H ₅₄ O ₁₄	591	600	C	52,87	52,77	0,10
					H	9,21	9,63	-0,42
11	E900 (1k)	C ₄₀ H ₈₂ O ₂₁	899	900	C	53,44	53,35	0,09
					H	9,19	9,55	-0,36
12	PoliTHF kopolimer E1250 (1l)	C ₆₆ H ₁₃₄ O ₂₀	1248	1250	C	63,53	63,63	-0,10
					H	10,82	11,31	-0,49
13	E4000 (1m)	C ₂₄₄ H ₄₉₀ O ₁₂₃	5393	4000	C	54,35	54,86	-0,51
					H	9,16	9,51	-0,35
14	Tone triol PCP (1n)	C ₉₆₀ H ₁₆₀₄ O ₃₂₁	18283	21000	C	63,07	63,48	-0,41
					H	8,84	9,17	-0,33
15	Tone tetraol PCP (1o)	C ₂₆₄₅ H ₄₄₁₂ O ₈₈₄	50360	50000	C	63,08	63,53	-0,45
					H	8,83	9,18	-0,35
16	Tone 0260 poliester poliol (1p)	C ₁₅₄ H ₂₆₀ O ₅₃	2960	3000	C	62,49	63,32	-0,83
					H	8,85	9,27	-0,42

^a: Belirlenen yapının moleküler ağırlığı

^b: Firma tarafından sağlanan moleküler ağırlık

Çizelge 2.2. GPC sonuçlarına göre belirlenen Moleküler Ağırlık

No	Polioller	Mol. Formül	Formül Wt. ^a	Ort. Mol. Wt. ^b	Mol. Wt. GPC den ^c		
					M _w	M _n	M _w /M _n
1	PAO 24-13 (1a)	C ₈₁₅ H ₁₆₃₂ O ₄₀₆	17930	13500-18000	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
2	Witco 10 PE-37 (1b)	C ₁₅₀ H ₂₇₈ O ₇₅	3282	3500	10200	5300	1,91
3	CAPA-720 (1c)	C ₁₀₆ H ₁₉₆ O ₃₂	1983	2000	80100	57100	1,40
4	Tone 0301 poliester polioli (1d)	C ₁₈ H ₃₄ O ₇	362	300	103400	54400	1,90
5	Tone 0310 poliester polioli (1e)	C ₄₈ H ₈₄ O ₁₇	933	900	122100	67900	1,80
6	PoliTHF ER 2000 (1f)	C ₂₁₂ H ₄₂₆ O ₆₅	4016	4000	4500	1800	2,00
7	Poliglikol 15-200 (1g)	C ₁₀₂ H ₂₀₆ O ₄₅	2153	2181	2300	1133	2,07
8	E8000 (1h)	C ₃₆₂ H ₇₂₆ O ₁₈₂	7992	8000	77500	54400	1,42
9	E300 (1i)	C ₁₂ H ₂₆ O ₇	282	300	69200	34300	2,02
10	E600 (1j)	C ₂₆ H ₅₄ O ₁₄	591	600	115600	61500	1,88
11	E900 (1k)	C ₄₀ H ₈₂ O ₂₁	899	900	122100	67900	1,80
12	PoliTHF kopolimer E1250 (1l)	C ₆₆ H ₁₃₄ O ₂₀	1248	1250	4400	2600	1,73
13	E4000 (1m)	C ₂₄₄ H ₄₉₀ O ₁₂₃	5393	4000	107000	64400	1,66
14	Tone trioli PCP (1n)	C ₉₆₀ H ₁₆₀₄ O ₃₂₁	18283	21000	41500	28000	1,48
15	Tone tetraoli PCP (1o)	C ₂₆₄₅ H ₄₄₁₂ O ₈₈₄	50360	50000	43600	25500	1,71
16	Tone 0260 poliester polioli (1p)	C ₁₅₄ H ₂₆₀ O ₅₃	2960	3000	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>

^a: Belirlenen yapının molekül ağırlığı; ^b: firma tarafından sağlanan molekül ağırlık; ^c: M_w: ortalama moleküler ağırlık M_n: sayısal ortalama moleküler ağırlık, M_w/M_n: Polydispersity; ^d: THF de çözünmedi

BÖLÜM 3

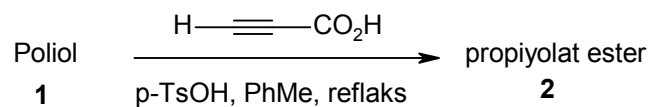
ASETİLEN UÇLU ALKOLLERİN ESTER VE PROPARJİL TÜREVLERİNİN, NİTRAT ESTER TÜREVLERİNİN, TOSİLAT VE MESİLAT ARA ÜRÜNLERİNİN, AZİD UÇLU POLİOLLERİN VE TRİAZOL POLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI

3.1 Asetilen Uçlu Poliakollerin Hazırlanması

3.1.1 Ester bağlı asetilen uçlu polialkollerin hazırlanması

Polialkol PAO 24-13 (**1a**), Witco10 PE-37 (**1b**), CAPA 720 (**1c**), tone 0310 poliester polioliol (**1e**), poli THF ER 2000 (**1f**), poliglikol 15200 (**1g**), Trietilen glikol (**1r**) ve 1,6-hekzandiol (**1s**); propiyolik asid ile p-TSOH varlığında toluende reflaks edilmesiyle, bis-, tris- ve tetra-propiyolik esterleri (**2a-s**) % 42-99 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.1, Çizelge 3.1).

Bu propiyolatların molekül ağırlıkları GPC ile (Çizelge 3.2) saptanmıştır.



Şekil 3.1. Propiyolatların hazırlanması

Çizelge 3.1. Propiyolat ester türevlerinin hazırlanması (**2a-2s**)

No	Poli Alkol	Propiyolat ester	2	Zaman (saat)	Verim (%)
1	PAO 24-13 (1a)		2a	96	96
2	Witco 10PE 37 (1b)		2b	144	93
3	CAPA 720 (1c)		2c	48	99
4	Tone 0301 poliester polioli (1d)		2d	72	80
5	Tone 0310 poliester polioli (1e)		2e	72	90
6	PoliTHF ER 2000 (1f)		2f	84	81
7	Poliglikol 15-200 (1g)		2g	45	42
8	E-600 (1j)		2j	48	80
9	Trietilen glikol (1r)		2r	48	80
10	1,6-hekzandioli (1s)		2s	72	90

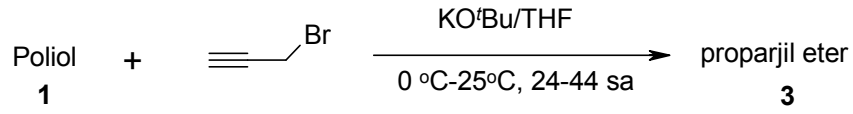
Çizelge 3.2. Poli Propiyolat ester türevlerinin moleküler ağırlıkları (**2a–g**)

No	Propiyolat ester	Mol. Formülü	Formül Wt. ^a	Mol. Wt. , GPC ^b den		
				M _w	M _n	M _w /M _n
1	PAO 24-13 propiyolat (2a)	C ₈₂₇ H ₁₆₂₈ O ₄₁₀	18138	16000	5400	2,93
2	Witco 10PE 37 propiyolat (2b)	C ₁₅₉ H ₂₇₈ O ₇₈	3438	3500	2500	1,40
3	CAPA 720 propiyolat (2c)	C ₁₁₂ H ₁₉₆ O ₃₄	2087	4900	3900	1,27
4	Tone 0301 poliester polioliol propiyolat (2d)	C ₂₇ H ₃₄ O ₁₀	519	1900	1700	1,11
5	Tone 0310 poliester polioliol propiyolat (2e)	C ₅₇ H ₈₄ O ₂₀	1089	2700	2300	1,18
6	Poli THF ER 2000 propiyolat (2f)	C ₂₁₈ H ₄₂₆ O ₆₇	4120	4800	3100	1,54
7	Poliglikol 15-200 propiyolat (2g)	C ₁₁₁ H ₂₀₆ O ₄₈	2309	25800	5700	4,54

^a: Moleküler ağırlık (saptanan yapının) ; ^b: M_w : ağırlık ortalama molekül ağırlığı, M_n: sayısal ortalama molekül ağırlığı, M_w/M_n: Polidispersite

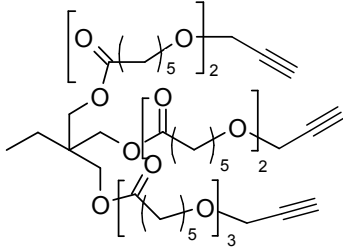
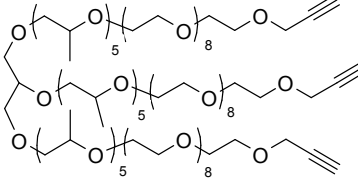
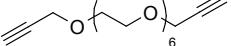
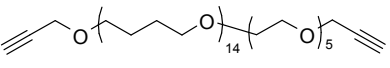
3.1.2. Polialkollerin proparjil türevlerinin hazırlanması

Ester bağına değil fakat eter bağına içeren asetilen uçlu poliollerini (**3**) hazırlamak için tone 0310 (**1e**), poliglikol 15-200 (**1g**), E300 (**1i**) ve poli THF E-1250 (**1l**) de olduğu gibi, potasyum t-bütoksit ortamında proparjil bromür ile reaksiyonundan ilgili proparjil eter türevleri (**3e, g, i, l**) % 40-98 verimle hazırlanmıştır (Şekil 3.2, Çizelge 3.3) (McPhee and Kerwin, 2001). Bütün ürünler ¹H NMR, ¹³C NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Asetilen türevlerinin moleküler ağırlıkları GPC ile belirlenmiştir (Çizelge 3.4).



Şekil 3.2. Proparjil eterlerinin hazırlanması

Çizelge 3.3. Poliollerin proparjil eter türevlerinin hazırlanması

No	Poliol	Asetilen türevleri	3	Verim (%)
1	Tone 0310 poliester Poliol (1e)		3e	80
2	Poliglikol 15-200 (1g)		3g	98
3	E300 (1i)		3i	40
4	Poli THF E 1250 (1l)		3l	53

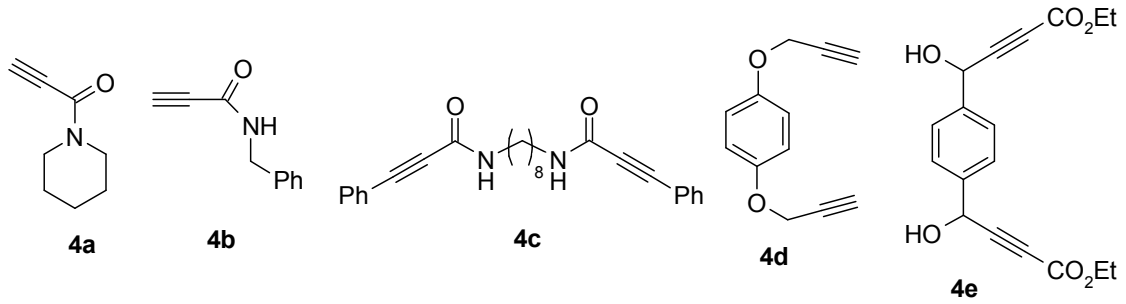
Çizelge 3.4. Proparjil eter türevlerinin molekül ağırlıkları (**3g,i,l**)

No	Propargil eter	Mol. Formülü	Formül Wt. ^a	Mol. Wt. , GPC ^b den		
				M _w	M _n	M _w /M _n
	Tone 0310 poliester					
1	tri-proparjil eter (3e)	C ₅₇ H ₉₀ O ₁₇	1047			
2	Poliglikol 15-200 tris-proparjil eter (3g)	C ₁₁₁ H ₂₁₂ O ₄₅	2267	3800	3600	1,07
3	E300 bis-proparjil eter (3i)	C ₁₈ H ₃₀ O ₇	358	1700	1600	1,04
4	PolyTHF E 1250 bis-proparjil eter (3l)	C ₇₂ H ₁₃₈ O ₂₀	1324	2600	2100	1,19

^a: Moleküler ağırlık (saptanan yapının) ; ^b: M_w : ağırlık ortalama molekül ağırlığı, M_n: sayısal ortalama molekül ağırlığı, M_w/M_n: Polidispersite

Asetilenlerin **2** ve **3** yanısıra, üç bileşenli reaksiyonlarla çapraz bağlı triazol polimerler hazırlamak için mono-asetilen maddeleri **4a**, **b** literatüre göre hazırlanmışlardır (Katritzky and Singh, 2002). Propiyolik asidin lityum tuzunun, etilkloroformat ile reaksiyonu sonucu oluşan anhidrid karışımı, piperidin ve benzilamin ile reaksiyona girerek sırasıyla % 57 ve % 51 verimle ilgili asetilenleri **4a**, **b**'yi vermiştir. Fenilpropiyolik asit, tiyonil klorür ve benzotriazol kullanılarak ilgili açıl benzotriazol'e dönüştürülmüş (Katritzky, et al., 2003) ve 1,8-diaminoaktan ile reaksiyonu % 55 verimle ürün olarak bis-asetileni **4c**'yi vermiştir (Katritzky, et al., 2006).

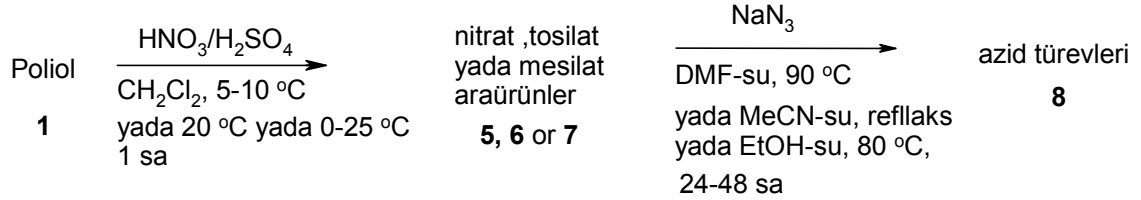
Uç bis-asetilen **4d**, % 75 verimle hidrokinol ve proparjilin, kuru K₂CO₃ varlığında aseton içinde reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Srinivasan, et al., 2001). Aynı şekilde madde **4e**, terefitaldehid ve etil propiyolatın -78 °C de, *n*-BuLi varlığında reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Katritzky, et al., 2006) (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Mono ve bis- alkin monomerler

3.2. Nitrat Ester Uçlu Poliöl Ara ürünlerinin Hazırlanması

Azid uçlu poliolkollerin hazırlanmasında ara ürün olarak nitrat, tosilat ve mesilat ara ürün olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.4). Nitrat uçlu poliolkoller 5b, h-j, n, o, % 59 ile % 88 arasında değişen verimle elde edilmişlerdir.



Şekil 3.4. Azid uçlu poliollerin ilgili nitrat, tosilat ve mesilat araünlerinden hazırlanması

3.3.Tosilat Ara ürünlerinin Hazırlanması

Bazı azid uçlu polioller elde etmek için ilgili tosilat ara ürünleri **6a, c, g-i, l, m, p** % 80 ile % 98 arasında değişen verimlerle elde edilmişlerdir (Şekil 3.4).

3.4.Mesilat Ara ürünlerinin Hazırlanması

Mesilat ara ürünleri (**7a, c, e, g, i-k**) % 72 ile % 96 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir. (Şekil 3.4).

3.5. Azid Uçlu Poliollerin Hazırlanması (8a-c, e, g-p)

Azid uçlu polioller nitrat ester (5), tosilat (6) yada mesilat (7) ara ürünleri yolu ile prosedüre göre hazırlanmıştır (Şekil 3.4, Çizelge 3.5) (Fallais, et al., 2000.; Wilson and Frankel., 1982). Tüm ürünlerin elementel sonuçları olumludur. Azidlerin molekül ağırlıkları GPC ile saptanmıştır (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.5. Azid uçlu poliollerin hazırlanması

No	Poliol (1)	Nitrat (5)/tosil (6)/ mesil (7) araürünleri (Verim %)	Azid türevleri (8) (Verim %)
1	PAO 24-13 (1a)	6a (90), 7a (72)	8a (80) ^a , (77) ^a
2	Witco 10 PE-37 (1b)	5b (62) ^b	8b (84) ^a
3	CAPA 720 (1c)	6c (94), 7c (91)	8c (83) ^a , (87) ^a
4	Tone 0310 (1e)	7e (88)	8e (89) ^c
5	Poliglikol 15-200 (1g)	6g (84), 7g (76)	8g (84) ^a , (83) ^c
6	E8000 (1h)	5h (59) ^d , 6h (85)	8h (89) ^{a,e}
7	E300 (1i)	5i (88) 6i (88), 7i (96)	8i (82) ^c , (80) ^a , (85) ^a
8	E600 (1j)	5j (56), 7j (90)	8j (93) ^f , (86) ^a
9	E900 (1k)	5k (84), 7k (77),	8k (88) ^c , (66) ^c
10	PoliTHF E 1250 (1l)	6l (98)	8l (75) ^a
11	E4000 (1m)	6m (80)	8m (95) ^a
12	Tone triol PCP (1n)	5n (90)	8n (98) ^c
13	Tone tetraol PCP (1o)	5o (85)	8o (94) ^c
14	Tone 0260 poliester polioli (1p)	6p (91)	8p (92) ^a

^a MeCN /H₂O çözücü , ^b20 °C de gerçekleşen reaksiyon, ^c DMF/H₂O çözücü.

^d 0-25 °C de gerçekleşen reaksiyon, ^e nitrat esterlerinden hazırlanan 5h, ^f EtOH/H₂O çözücü

Çizelge 3.6. Azid türevlerinin moleküler ağırlıkları (**8a-c, e, g-p**)

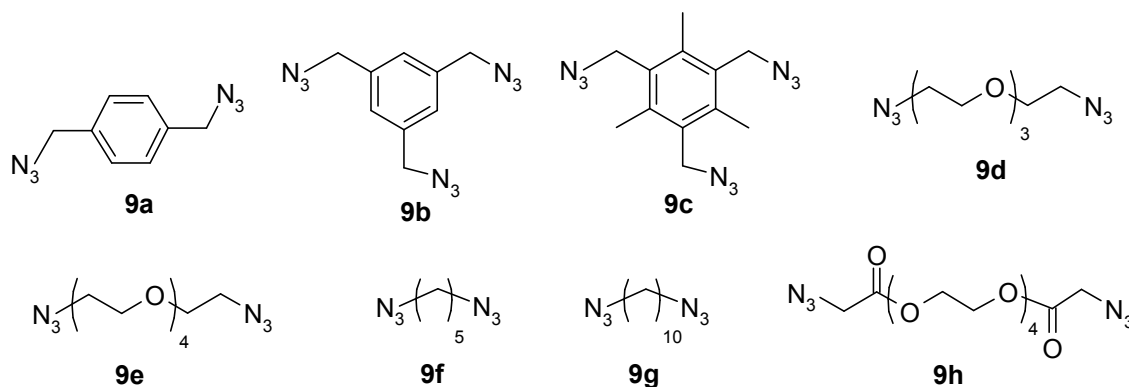
No	Azid türevleri	Mol. Formül	Formül Wt. ^a	Mol. Wt. , GPC ^b den		
				M _w	M _n	M _w /M _n
1	PAO 24-13 azid (8a)	C ₈₁₅ H ₁₆₂₈ N ₁₂ O ₄₀₂	18030	25200	24200	1,04
2	Witco 10PE 37 tris-azid (8b)	C ₁₅₀ H ₂₇₅ N ₉ O ₇₅	3357	4600	3100	1,46
3	CAPA 720 bis-azid (8c)	C ₁₀₆ H ₁₉₄ N ₆ O ₃₀	2033	4600	3700	1,24
4	Tone 0310 poliester tris-azid (8e)	C ₄₈ H ₈₁ N ₉ O ₁₄	1008	4600	2200	1,24
5	Poliglikol 15-200 tris-azid (8g)	C ₁₀₂ H ₂₀₃ N ₉ O ₄₂	2228	3400	3100	1,11
6	E8000 bis-azid (8h)	C ₃₆₂ H ₇₂₄ N ₆ O ₁₈₀	8042	1700	1600	1,04
7	E300 bis-azid (8i)	C ₁₂ H ₂₄ N ₆ O ₅	332	1200	1200	1,00
8	E600 bis-azid (8j)	C ₂₆ H ₅₂ N ₆ O ₁₂	641	1400	1400	1,00
9	E900 bis-azid (8k)	C ₄₀ H ₈₀ N ₆ O ₁₉	949	1700	1600	1,18
10	PoliTHF E1250 bis-azid (8l)	C ₆₆ H ₁₃₂ N ₆ O ₁₆	1298	3700	2500	1,46
11	E4000 bis-azid (8m)	C ₂₄₄ H ₄₈₈ N ₆ O ₁₂₁	5443	6300	5300	1,21
12	Tone PCP tri-azid (8n)	C ₉₆₀ H ₁₆₀₁ N ₉ O ₃₁₈	18358	7100 ^c	4900	1,47
13	Tone PCP tetraazid (8o)	C ₂₆₄₅ H ₄₄₀₈ N ₁₂ O ₈₈₀	50460	45600 ^c	28500	1,60
14	Tone 0260 poliester bis-azid (8p)	C ₁₅₄ H ₂₅₈ N ₆ O ₅₁	3010	8800	6400	1,37

^a: Moleküler ağırlık (saptanan yapının) ;

^b: M_w : ağırlık ortalama molekül ağırlığı, M_n: sayısal ortalama molekül ağırlığı, M_w/M_n: Polidispersite

^c:Disperancy (GPC de standart olarak kullanılan polistiren ile)

Belirtilen azidlere (**8**) ilaveten takip eden azidler de (**9a-h**) literatürdeki prosedüre göre hazırlanmıştır (Katritzky et al., 2006; Wilson and Frankel, 1982) (Şekil 3.5).



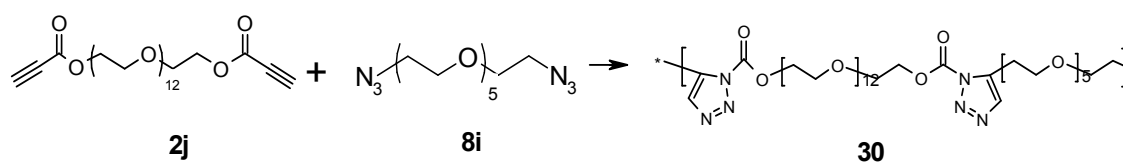
Şekil 3.5. Hazırlanan diğer azidler (**9a-9h**)

3.6. Triazol Polimerlerinin Hazırlanması

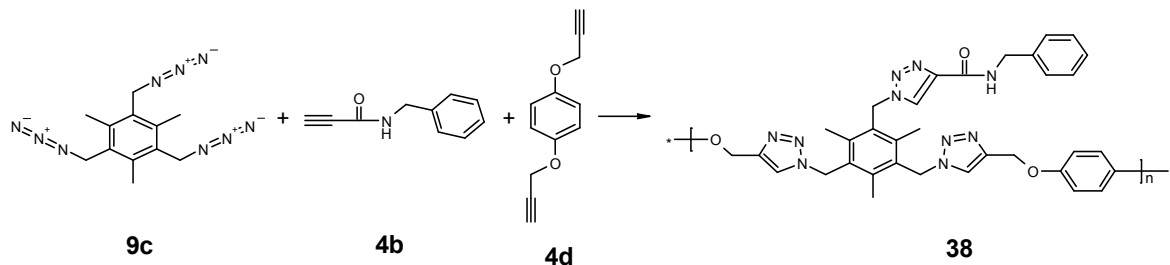
Alkinler **2** ve **3** ile azidler **8** ve **9** reaksiyona sokularak 1,3-dipolar halkalı katılma yolu ile triazol polimerleri elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar İki bileşenli (**i**) ve üç bileşenli (**ii**) olarak sınıflandırılmıştır. Hazırlanan polimerlerin molekül ağırlıkları GPC sonuçlarından saptanmıştır (Çizelge 3.7).

Bu çalışma esnasında daha ileriki aşamalarda kullanılmak üzere hazırlanmış fakat GPC ölçümleri henüz elde edilmemiş bazı triazol polimerleri de mevcuttur (**40-44**). Bu polimerlerden polimer **40**, alkin **2e** ve azid **8l**'in ; polimer **41**, alkin **2j** ve azid **8i**'nin; polimer **42**, alkin **3i** ve azid **8d**'nin; polimer **43** ise **2e** ve **8p**'nin reaksiyonları sonucunda elde edilmiştir. Polimer **44** ise üç bileşenli olup, **4a**, **2i** ve **9c**'nin reaksiyonun ile oluşmuştur.

3.6.(i). İki bileşenli triazol polimerlerinin hazırlanması



3.6.(ii). Üç bileşenli triazol polimerlerinin hazırlanması



Çizelge 3.7. GPC sonuçlarına göre triazol polimerlerinin molekül ağırlıkları

No	Triazol polimer	Fiziksel görünüm	E.N (°C)	Mol. Wt. , GPC ^b den			DP
				M _w	M _n	M _w /M _n	
1	10	Açık sarı renkte lastik	186 ^b	^c	-	-	-
2	11	Sarı tanecikli katı	-	^c	-	-	-
3	12	Sarı jel	-	6600	3900	1,56	6
	13a	Sarı jel	-	3300	2700	1,23	4
4	13b	Kahverengi yapışkan jel	-	^c	-	-	-
5	14	Sarı jel	-	12200	9200	1,33	17
6	15	Sarı jel	-	7800	3800	1,49	12
	16a	Sarı jel	-	6500	3700	1,73	8
7	16b	Sarı jel	-	10500	5400	1,93	12
	17a	Sarı jel	-	5000	3200	1,72	4
8	17b	Açık sarı jel	-	3200	2400	1,32	3
9	18	Beyaz toz	167–171	^c	-	-	-
	19a	Sarı jel	-	1500 ^d	1500 ^d	1,00	3
10	19b	Sarı sakızımsı	-	3200	2600	1,22	7
	20a	Sarı jel	-	2000 ^d	1900 ^d	1,09	4
11	20b	Sarı katı	115-118	3200	2500	1,26	6
13	21	Sarı lastik	-	^c	-	-	-
14	22	Sarı pullar	116–118	15800	10100	1,55	28

Çizelge 3.7.(Devamı)

18	23	Kahverengi jel	-	79300	55000	1,14	21
				4800	1800	2,64	1
19	24	Sarı jel	-	28800	4700	6,09	5
20	25	Beyaz toz	50-55	48900	21700	2,26	10
22	26	Sarı lastik	-	4800	2800	1,73	2
23	27	Sarı lastik	-	2300	2000	1,12	2
24	28	Renksiz yapışkan jel	-	51500	23100	2,23	21
				2200	2000	1,11	1
25	29	Sarı lastik	-	8000	3700	2,17	4
26	30	Sarı jel	-	19600	11100	1,76	19
30	31	Sarı jel	-	5900	3500	1,66	6
32	32	Açık sarı lastik	215–218 ^b	^c	-	-	-
33	33	Açık sarı renkte lastik	182–184 ^b	^c	-	-	-
34	34	Sarı lastik	230–240 ^b	^c	-	-	-
35	35	Sarı katı	150-180 ^b	^c	-	-	-
36	36	Sarı jel	-	^c	-	-	-
37	37a	Açık sarı renkte lastik	224-227 ^b	^c	-	-	-
38	37b	Kahverengi toz	219-223 ^b	^c	-	-	-
39	37c	Sarı lastik	170-200 ^b	^c	-	-	-
40	38	Sarı katı	222–255 ^b	^c	-	-	-
41	39	Sarı katı	250 ^b	^c	-	-	-

^a M_w, ağırlık ortalama molekül ağırlığı; M_n: sayısal ortalama molekül ağırlığı, M_w/M_n, Polidispersite

^b: E.N bozulan yapı için

^c: THF de çözünmeyen; DP, Polimerleşme derecesi

^d 4 gün sonra kaydedilen GPC

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Genel Deneysel Çalışmalar

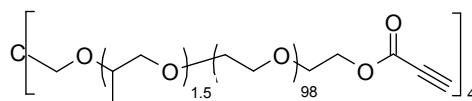
Erime noktaları Hot-Stage cihazı ile tayin edilmiştir. Bu erime noktaları kesin gözlenmesine rağmen, tek bir kere ölçüldüğü için kesin değildir. NMR spektrumları CDCl_3 içinde TMS standardına göre ^1H için 300 MHz ve ^{13}C için 75 MHz de kaydedilmiştir. Elementel analiz için Carlo Erba EA-1108 cihazı kullanılmıştır. DMSO ve toluen moleküler-siv ile kurutulmuştur. Çözücüler standart yöntemlerle distile edilmiş, ticari reaktantlar saflandırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır. Jel sızdırma kromatografisi (GPC) analizleri THF kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Moleküler ağırlıklar polistiren standartlarına göre hesaplanmıştır. Kolon kromatografisi 200-425 mesh silikajel ile gerçekleştirilmiştir.

4.2. Reaktantların Sentezi

4.2.1. Propiyolatların Hazırlanması İçin Genel Yöntem (2a-i)

(7 mmol) (fonksiyon =2) polioliol, (1,96 g, 28 mmol) propiyolik asit ve (0,13 g, 0,7 mmol) p-toluensülfonik asit karışımı 100 ml toluen içinde Dean-Stark aparatı kullanılarak 48-96 saat reflaks edilmiştir. Reaksiyon karışımından, toluen basınç altında uzaklaştırılmış ve daha sonra 200 ml CHCl_3 ilave edilerek 30 ml NaHCO_3 ile yıkanarak, organik faz MgSO_4 ile kurutulmuştur. Süzme ve çözücünün uzaklaştırılması ile propiyolatlar elde edilmiştir (2a-i).

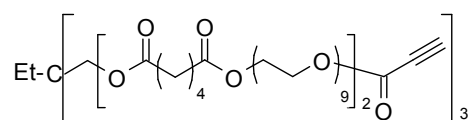
4.2.1.1. Pluradyne PAO 24–13 tetrapropiyolat (2a)



Hekzan/ CHCl_3 'den açık sarı renkli mikrokristaller elde edilmiştir, (% 96), E.N: 49–50 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.12–1.16 (m, 16H), 2.80 (s, 2H), 3.01–3.04 (m, 4H)

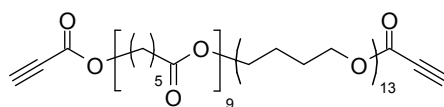
3.20–3.27 (m, 8H), 3.39–3.54 (m, 36H), 3.65 (br s, 1546H), 3.84–3.92 (m, 16H), 4.31–4.35 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 16.9, 17.3, 45.2, 55.8, 59.8, 61.2, 62.6, 64.0, 64.8, 67.1, 68.2, 68.3, 68.5, 68.6, 69.1, 70.0, 70.2 (br s), 70.5, 71.2, 72.2, 73.3, 74.4, 74.6, 74.8, 75.0, 75.7, 77.2, 80.6, 160.7. Hesaplanan $\text{C}_{827}\text{H}_{1632}\text{O}_{410}$: C, 54.76; H, 9.07. Bulunan: C, 55.08; H, 9.34.

4.2.1.2. Witco 10 PE-37 tripropiyolat (2b)



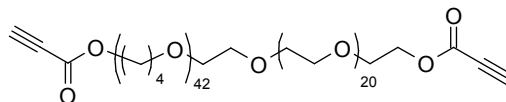
Açık sarı renkte yağimsı; (% 93); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.80–0.90 (m, 3H), 1.64–1.68 (m, 24H), 2.33–2.38 (m, 24H), 2.98 (s, 2H), 3.40–3.43 (m, 2H), 3.49 (br s, 3H), 3.55–3.76 (m, 194H), 3.82–3.94 (m, 2H), 4.21–4.24 (m, 21H), 4.33–4.36 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.1, 33.6, 53.4, 61.5, 63.3, 63.4, 65.1, 68.4, 69.0, 70.1, 70.4 (br s), 70.5, 72.4, 74.4, 75.4, 152.5, 173.1. Hesaplanan $\text{C}_{159}\text{H}_{278}\text{O}_{78}$: C, 55.55; H, 8.15. Bulunan: C, 54.90; H, 8.38.

4.2.1.3. CAPA 720 dipropiyolat (2c)



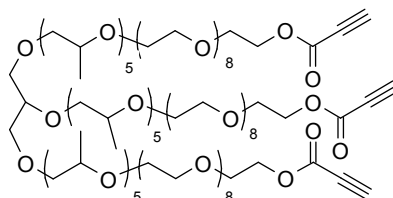
Sarı jel; (%99); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.33–1.43 (m, 17H), 1.58–1.76 (m, 90H), 2.26–2.34 (m, 17H), 2.90–2.91 (m, 1H), 3.41 (br s, 51H), 4.02–4.11 (m, 17H), 4.15–4.24 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.3, 24.4, 25.2, 25.4, 26.1, 26.4, 27.9, 28.2, 32.2, 33.9, 34.0, 34.1, 34.4, 62.3, 62.8, 63.9, 64.0, 64.1, 65.9, 66.0, 69.8, 70.0, 70.5, 70.6, 74.6, 74.7, 127.7, 129.7, 152.6, 173.3, 174.4. Hesaplanan $\text{C}_{112}\text{H}_{196}\text{O}_{34}$: C, 64.46; H, 9.47. Bulunan: C, 64.83; H, 9.95.

4.2.1.4. Poli THF ER 2000 bispropiyolat (2f)



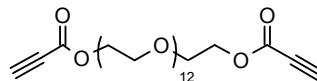
Sarı renkte yağimsı; (% 81); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.82-0.90 (m, 1H), 1.22-1.25 (m, 3H), 1.35-1.43 (m, 3H), 1.62-1.80 (m, 159H), 2.05-2.09 (m, 8H), 2.45 (s, 1H), 2.89-2.93 (m, 2H), 3.41-3.74 (m, 244H), 4.03-4.05 (m, 1H), 4.20-4.22 (m, 1H), 4.32-4.41 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.5, 25.1, 25.2, 25.4, 25.6, 25.8, 26.0, 26.1, 26.2, 26.2, 26.3, 26.7, 29.5, 30.1, 61.5, 61.6, 62.5, 63.5, 65.1, 66.0, 67.8, 68.3, 68.4, 70.0, 70.2, 70.3, 70.4, 70.5, 70.7, 70.8, 70.9, 71.0, 71.0, 71.6, 72.4, 74.4, 74.6, 75.2, 77.4, 152.5. Hesaplanan $\text{C}_{218}\text{H}_{426}\text{O}_{67}$: C, 63.56; H, 10.42. Bulunan: C, 63.17; H, 10.82.

4.2.1.5. Poliglikol 15-200 trispropiyolat (2g)



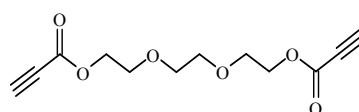
Sarı renkte yağimsı; (%42); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.08-1.22 (m, 43H), 1.24-1.32 (m, 3H), 2.05-2.08 (M, 2H), 2.98 (s, 3H), 3.15-3.75 (m, 150H), 3.87-3.99 (m, 2H), 4.30-4.36 (m, 1H), 5.13-5.19 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 16.1, 16.2, 16.2, 16.3, 16.9, 17.0, 17.2, 18.0, 18.1, 18.2, 18.3, 21.1, 65.0, 65.2, 65.3, 65.4, 66.0, 66.4, 66.8, 68.3, 68.5, 69.2, 69.5, 70.3, 70.4, 70.5, 70.6, 70.7, 70.9, 71.0, 71.2, 71.6, 72.0, 72.1., 72.6, 72.9, 73.0, 73.1, 74.0, 74.3, 74.7, 74.9, 75.0, 75.2, 75.4, 75.5, 75.8, 76.7, 77.2, 78.1, 78.2, 152.0. Hesaplanan $\text{C}_{111}\text{H}_{206}\text{O}_{48}$: C, 57.74; H, 8.99. Bulunan: C, 57.02; H, 9.78.

4.2.1.6. Polietilen glikol, E 600 bispropiyolat (2j)



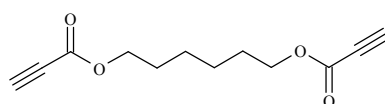
Sarı renkte yağimsı; (% 80); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.99 (s, 2H), 3.59-3.66 (m, 44H), 3.74 (t, $J = 4.80$ Hz, 4H), 4.35 (t, $J = 4.80$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 64.8, 68.1, 70.1, 70.2, 74.1, 75.7, 152.2. Hesaplanan for $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_{16}$: C, 55.32; H, 7.83. Bulunan: C, 55.18; H, 8.15.

4.2.1.7. 2-{2-[2-(Propioloyloksi)etoksi]etoksi}etil propiyolat (2r)



Hekzan/EtOAc`den beyaz toz elde edilmistir, (% 80); E.N: 63-64 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.91 (s, 2H), 3.68 (s, 4H), 3.74-3.77 (m, 4H), 4.34-4.37 (m, 4H)); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 65.1, 68.5, 70.5, 74.4, 75.2, 152.6. Hesaplanan $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$: C, 56.69; H, 5.55. Bulunan: C, 56.31; H, 5.61.

4.2.1.8. 6-(Propiyoloksi)hekzil propiyolat (2s)



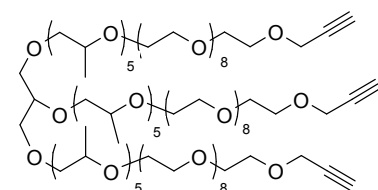
Etil asetat/hekzan karışımından beyaz toz şeklinde elde edilmiştir, (% 90); E.N: 42-45 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.40-1.45 (m, 4H), 1.62-1.78 (m, 4H), 2.91 (s, 2H)

4.2 (t, J = 6.6 Hz, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 20.9, 25.3, 25.4, 27.8, 28.0, 28.3, 64.2, 66.1, 74.5, 74.6, 152.7. Hesaplanan for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C, 64.85; H, 6.35. Bulunan: C, 64.96; H, 6.52.

4.2.2. Proparjil Eterlerin Hazırlanmasında Genel Yöntem

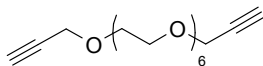
Poliglikol 15-200, M.A. 2181 (2ö18 g, 1 mmol) 5 ml THF içinde çözülerek, azot atmosferinde buz banyosunda soğutulan, 25 ml THF içindeki (0,46 g, 4 mmol) potasyum t-bütoksit süspansiyon çözeltisine ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildikten sonra karışım, azot atmosferinde buz banyosunda soğutulmuş 65 ml THF içindeki (0,9 g, % 80 w/w, 6 mmol) proparjil bromür çözeltisine ilave edilmiştir. Karıştırma işlemine 41 saat daha oda sıcaklığında devam edildikten sonra, karışıma 75 ml , 3:1 oranında doymuş $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek THF organik faz ekstrakte edilmiş ve su içeren faz da EtOAc ile (3x50 ml) tekrar ekstrakte edilmiştir. Birleştirilen organik fazlar sırasıyla 1:1 oranında 40 ml doymuş $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ ve 60 ml doymuş NaCl ile yıkandıktan sonra MgSO_4 ile kurutulmuştur. Süzme ve çözücüyü uzaklaştırma işlemlerinden sonra açık altın renkli yağimsı poliglikol 15-200, trisproparjil eter (**3g**) elde edilmiştir (2,23 g, % 98) .

4.2.2.1. Poliglikol 15-200, trisproparjil eter (3g)



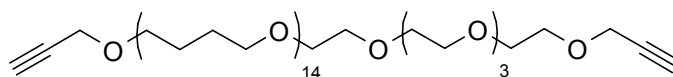
Açık altın renkli yağimsı; (% 98); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.15 (br s, 48H), 2.42 (br s, 3H), 3.23–3.86 (m, 155H), 4.21–4.27 (m, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 16.9, 17.3, 45.2, 55.8, 59.8, 61.2, 62.6, 64.0, 64.8, 67.1, 68.2, 68.3, 68.5, 68.6, 69.1, 70.0, 70.2 (br s), 70.4, 71.2, 72.2, 73.3, 74.4, 74.6, 74.8, 75.0, 75.7, 77.2, 80.6. Hesaplanan $\text{C}_{111}\text{H}_{212}\text{O}_{45}$: C, 58.81; H, 9.43. Bulunan: C, 58.41; H, 10.18.

4.2.2.2. E300 Proparjil eter (3i)



Açık altın renkli yağımsı; (% 40); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.45 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 3.65–3.71 (m, 24H), 4.21 (d, $J = 2.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 58.3, 69.0, 70.3, 70.4, 70.5, 74.5, 79.5. Hesaplanan $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7$; C, 60.32; H, 8.44. Bulunan: C, 59.93; H, 8.67.

4.2.2.3. Poli THF Kopolimer E 1250 eter (3l)

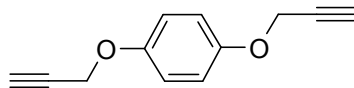


Sarı yağımsı; % 53; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.62–1.63 (m, 52H), 2.46 (s, 2H), 3.41–3.48 (m, 54H), 3.57–3.61 (m, 20H), 3.69 (s, 6H), 4.21 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 26.1, 26.2, 26.3, 58.2, 68.9, 69.7, 69.9, 70.4, 70.7, 71.0, 74.4, 79.5; Hesaplanan $\text{C}_{72}\text{H}_{138}\text{O}_{20}$; C, 65.32; H, 10.51. Bulunan C, 65.57; H, 10.76.

4.2.3. Alkinlerin Hazırlanması İçin Genel Yöntem

Alkinler **4a** ve **4b** belirtilen prosedüre göre hazırlanmıştır (Katritzky and Singh, 2002). Bis-asetilen **4c** fenilpropiyolik asid ve 1,8-diaminooktan'ın reaksiyonundan elde edilmiştir (Katritzky, et al., 2006). Uç bis-asetilen **4d** hidrokinol ve proparjil bromürün, K_2CO_3 (kuru) varlığında aseton içinde hazırlanmıştır (Srinivasan, et al., 2001). Benzer şekilde bileşik **4e**, terefetaldehid ve etilpropiyolatın -78 °C de $n\text{-BuLi}$ varlığında reaksiyonundan elde edilmiştir (Katritzky, et al., 2006).

4.2.3.1. 1,4-Bis(2-propiyonoloksi)benzen (4d)



Metilenklorür`den açık sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir; (% 75); E.N: 46–48 °C (lit. E.N: 40) (Venugopalan and Balasubramanian, 1985); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.51 (t, $J = 2.3$ Hz, 2H), 4.64 (d, $J = 2.2$ Hz, 4 H), 6.93 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 56.4, 75.4, 78.7, 116.0, 152.3. Hesaplanan $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 77.40; H, 5.41. Bulunan: C, 77.35; H, 5.40.

4.3. Ara Ürünlerin Hazırlanması

4.3.1. Nitrat Ester Uçlu Poliollerin Hazırlanmasında Genel Yöntem

Buzda soğutulmuş nitrasyon karışımı [% 80 HNO_3 (2 mL) + 94 % H_2SO_4 (1 mL)] 0°C de CH_2Cl_2 (20 mL) içindeki poliöl (0.095 mmol) çözeltisine damla şeklinde ilave edilerek karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı buz içine dökülerek önce su (5 mL) ile daha sonra sırasıyla doymuş NaHCO_3 çözeltisi (5 mL) ve doymuş NaCl çözeltisi (5 mL) ile yıkanarak susuz MgSO_4 ile kurutulmuştur. Nötral alumina kolonu ile süzüldükten sonra çözücünün uzaklaştırılması ile nitrat esteri elde edilmiştir (**5b, h–j, n, o**).

4.3.1.1. Witco 10 PE-37 trinitrat Ester (5b)

Renksiz jel; (% 62); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.65–1.68 (m, 20H), 2.36 (bs, 20H), 3.65–3.71 (m, 195H), 3.7–3.80 (m, 10H), 4.21–4.24 (m, 20H), 4.61–4.64 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.1, 33.6, 61.5, 63.3, 67.0, 69.0, 70.1, 70.4, 70.6, 72.1, 72.4, 173.1. Hesaplanan $\text{C}_{150}\text{H}_{275}\text{N}_3\text{O}_{81}$: C, 52.73; H, 8.11; N, 1.23. Bulunan: C, 52.96; H, 8.71; N, 0.97

4.3.1.2. E8000 dinitrat Ester (5h)

CH₂Cl₂ den beyaz mikrokristaller; (% 59); E.N: 64–66 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.40–3.44 (m, 4H), 3.48–3.49 (m, 8H), 3.60–3.80 (m, 680H), 3.77–3.81 (m, 18H), 3.86–3.90 (m, 7H), 4.60–4.63 (m, 7H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 70.5. Hesaplanan C₃₆₂H₇₂₄N₂O₁₈₆: C, 53.80; H, 9.03; N, 0.35. Bulunan: C, 53.74; H, 9.15; N, 0.65.

4.3.1.3. E300 dinitrat Ester (5i)

Renksiz sıvı; (% 88); ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.66 (s, 16H), 3.79 (t, *J* = 4.5 Hz, 4H), 4.63 (t, *J* = 4.5 Hz, 4 H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 67.1, 70.5, 70.6, 70.8, 72.2. Hesaplanan C₁₂H₂₄N₂O₁₁: C, 38.71; H, 6.50; N, 7.52. Bulunan: C, 39.06; H, 6.68; N, 7.20.

4.3.1.4. E600 dinitrat Ester (5j)

Renksiz sıvı; (% 56); ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.65 (br s, 44H), 3.78–3.81 (m, 4H), 4.61–4.64 (m, 4 H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 67.1, 70.5, 70.6, 70.8, 72.2. Hesaplanan C₂₆H₅₂N₂O₁₈: C, 45.88; H, 7.70; N, 4.12. Bulunan: C, 45.85; H, 7.89; N, 4.53.

4.3.1.5. Tone PCP tetranitrat Ester (5o)

CH₂Cl₂ den beyaz kristaller şeklinde elde edilmiştir, (% 85); E.N: 57–58 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.22–1.30 (s, 36H), 1.35–1.43 (m, 878H), 1.60–1.70 (m, 1746H), 2.28–2.33 (m, 866H), 4.04–4.08 (m, 840H), 4.41–4.48 (m, 42H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 24.8, 25.7, 28.6, 34.3, 64.4, 173.8. Hesaplanan C₂₆₄₅H₄₄₀₈N₄O₈₉₂: C, 62.86; H, 8.79; N, 0.11. Bulunan : C, 62.06; H, 8.98; N, 0.55.

4.3.2. Tosilatların Hazırlanmasında Genel Yöntem

CH₂Cl₂ (150 mL) içindeki poliöl (5 mmol), p-toluen sülfonil klorür (5,72 g, 30 mmol) ve pridin (2,37 g, 30 mmol) çözeltisi oda sıcaklığında 72 saat karıştırılmıştır.

Reaksiyon karışımı sırasıyla doymuş NaHCO₃ çözeltisi (30 mL), HCl (1N, 30 mL) ve doymuş NaCl çözeltisi (30 mL) ile yıkanarak daha sonra susuz MgSO₄ ile kurutulmuştur. Süzme ve çözücünün uzaklaştırılması ile ilgili ditosilat elde edilmiştir.

4.3.2.1. Pluradyne PAO 24-13 ditosilat (6a)

Hekzan/CHCl₃ renksiz mikrokristaller elde edilmiştir; (% 90); E.N: 46–47 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.11–1.16 (m, 20H), 2.45 (s, 6H), 2.61–2.65 (m, 4H), 3.25 (s, 6H), 3.35–3.45 (m, 35H), 3.48–3.82(m, 1557H), 3.84–3.90 (m, 16H), 4.14–4.17 (m, 4H), 7.33–7.36 (m, 4H), 7.79–7.81 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 21.6, 61.4, 68.4, 70.3, 72.3, 126.8, 127.7, 129.6. Hesaplanan C₈₄₃H₁₆₅₆O₄₁₄S₄: C, 54.59; H, 9.00. Bulunan: C, 55.11; H, 9.22.

4.3.2.2. CAPA 720 ditosilat (6c)

Sarı katımsı; (% 94); ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.33–.43 (m, 20H), 1.55–1.70 (m, 87H), 2.23–2.33 (m, 19H), 2.46 (s, 6H), 3.41 (br s, 46H), 4.00–4.10 (m, 22H), 7.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 21.6, 24.2, 24.5, 24.9, 25.5, 26.2, 26.4, 28.3, 28.5, 33.9, 34.0, 64.0, 64.1, 70.1, 70.2, 70.5, 70.6, 127.8, 129.8, 133.0, 144.7, 173.3, 173.5. Hesaplanan C₁₂₀H₂₀₈O₃₆S₂: C, 62.91; H, 9.15. Bulunan: C, 63.33; H, 9.42.

4.3.2.3. Poliglikol 15-200 tritosilat (6g)

Renksiz sıvı; ; (% 84); ¹H NMR δ 1.11–1.16 (m, 48H), 1.27–1.29 (m, 4H), 2.18 (s, 10H), 2.19 (s, 10H), 2.45 (s, 6H), 3.37–3.65 (m, 160H), 7.32–7.34(m, 6H), 7.79–7.82 (m, 6H); ¹³C NMR δ 17.2, 17.4, 21.7, 31.0, 68.5, 70.6, 70.7, 70.8, 71.0, 73.3, 75.0, 75.1, 127.9, 129.7. Hesaplanan C₁₂₃H₂₂₄O₅₁S₃: C, 56.49; H, 8.63. Bulunan: C, 55.95; H, 9.46.

4.3.2.4. E8000 ditosilat (6h)

Renksiz mikrokristaller; (% 85); E.N: 60–62 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.05–2.45 (m, 16H), 3.14–4.17 (m, 548H), 7.35 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.80 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 70.8. Hesaplanan C₃₇₆H₇₃₈O₁₈₆S₂: C, 54.41; H, 8.96. Bulunan: C, 54.97; H, 9.42.

4.3.2.5. E300 ditosilat (6i)

Kahverengi yağimsı; (% 88); ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.45 (s, 6H), 3.53–3.68 (m, 20H), 4.14–4.17 (m, 4H), 7.33–7.43 (m, 4H), 7.78–7.95 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 21.5, 68.4, 69.1, 70.2, 70.3, 70.4, 70.5, 126.8, 127.7, 129.7, 130.1, 132.7, 144.7. Hesaplanan C₂₆ H₃₈ O₁₁S₂; C, 52.87; H, 6.48. Bulunan: C, 52.54; H, 6.60

4.3.2.6. Poli THF ER 1250 bis tosilat (6l)

Sarı jel; (% 98); ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.56–1.64 (m, 52H), 2.45 (s, 6H), 3.41–3.52 (m, 54H), 3.57–3.65 (m, 22H), 4.15 (t, *J* = 4.8, 4H), 7.34 (d, *J* = 8.2, 4H), 7.80 (d, *J* = 8.4, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.1, 21.6, 26.1, 26.2, 26.3, 26.3, 26.4, 41.9, 68.00, 69.2, 70.0, 70.4, 70.5, 71.0, 71.1, 127.0, 127.9, 128.9, 129.5, 129.7, 130.2, 132.9, 144.7. Hesaplanan C₈₀H₁₄₆O₂₄S₂ C, 61.75; H, 9.46. Bulunan: C, 60.62; H, 9.67.

4.3.2.7. E4000 ditosilat (6m)

Beyaz toz; (% 98); ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.35 (s, 2H), 2.42 (s, 2H), 2.45 (s, 2H), 3.13–3.26 (m, 8H), 3.39–3.42 (m, 6H), 3.51–3.76 (m, 465H), 3.86–3.89 (m, 5H), 4.14–4.18 (m, 4H), 7.33–7.36 (m, 4H), 7.78–7.81 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 21.7, 21.8, 61.5, 70.1, 70.4, 72.4, 125.8, 126.8, 127.8, 128.6, 129.4, 129.7. Hesaplanan C₂₅₈H₅₀₂O₁₂₇S₂: C, 54.36; H, 8.88. Bulunan : C, 54.24; H, 9.17.

4.3.2.8. Tone 0260 poliester ditosilat (6p)

Beyaz katı; (% 91); E.N: 52–53 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.33–1.43 (m, 48H), 1.52–1.70 (m, 100H), 2.23–2.39 (m, 50H), 2.46 (s, 6H), 3.52–3.57 (m, 2H), 3.69–3.72 (m, 4H), 3.98–4.08 (m, 48H), 4.15–4.18 (m, 2H), 4.22–4.25 (m, 4H), 7.34–7.37 (m, 4H), 7.78–7.80 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 21.5, 24.1, 24.4, 24.5, 24.8, 25.4, 26.3, 28.2, 28.4, 32.1, 33.8, 34.0, 44.9, 46.1, 63.2, 64.0, 69.0, 70.2, 126.0, 127.1, 127.8, 127.9, 129.7, 130.0, 132.7, 144.6, 173.3, 173.5. Hesaplanan C₁₆₈ H₂₇₂ O₅₇ S₂: C, 61.74; H, 8.39. Bulunan: C, 61.66; H, 8.71.

4.3.3. Mesilatların Hazırlanmasında Genel Yöntem

–10 °C deki 12 mL metilenklorür içindeki Pluradyne PAO 24-13 (2,4 g, 0,15 mmol) ve (0,076 g, 0,75 mmol) trietil amin çözeltisine, 6 mL metilenklorür içindeki (0,086 g, 0,75 mmol) metan sülfonil klorür çözeltisi damla şeklinde ilave edilerek karışım önce –10 °C de 4 saat daha sonra oda sıcaklığında 158 saat karıştırıldı. Karışım CH₂Cl₂ ile seyreltikten sonra sırasıyla su, (40 mL) hidroklorik asit (% 10 luk), su (15 mL) ve doymuş NaCl çözeltisi ile (20 mL) yıkandı. Organik faz MgSO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü basınç altında uzaklaştırılıp, kurutularak Pluradyne PAO 24-13 (7a) metansülfonat beyaz katı halinde elde edilmiştir (1,71g, % 72).

4.3.3.1. Pluradyne PAO 24-13 mesilat (7a)

Hekzan/EtOAc den katı olarak elde edilmiştir; (% 72); E.N: 51–54 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.92–0.97 (m, 15H), 1.15–1.18 (m, 16H), 1.28–1.46 (m, 23H), 1.69–1.71 (m, 4H), 3.06–3.17 (m, 6H), 3.42–3.50 (m, 27H), 3.62–3.81 (m, 1532H), 3.86–3.92 (m, 9H), 4.22–4.26 (m, 4H), 4.39–4.42 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 37.2, 70.3. Hesaplanan C₈₁₉H₁₆₄₀O₄₁₄S₄: C, 53.92; H, 9.06. Bulunan: C, 53.65; H, 9.44.

4.3.3.2. CAPA 720 dimesilat(7c)

Beyaz jel; (% 91); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.33-1.50 (m, 18H), 1.58-1.81 (m, 88H), 2.29-2.35 (m, 18H), 3.02 (s, 6H), 3.42 (s, 48H), 4.04-4.11 (m, 18H), 4.21-4.26 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.2, 24.5, 24.9, 25.4, 26.1, 26.4, 28.2, 28.7, 33.8, 34.0, 37.2, 64.0, 64.1, 69.6, 70.1, 70.5, 70.6, 173.3, 173.5. Hesaplanan $\text{C}_{108}\text{H}_{200}\text{O}_{36}\text{S}_2$: C, 60.65; H, 9.42. Bulunan: C, 60.46; H, 9.84.

4.3.3.3. Tone 0310 poliester trimesilat (7e)

Beyaz jel; (% 88); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.89-1.00 (m, 3H), 1.38-1.56 (m, 17H), 1.65-1.67 (m, 26H), 1.76-1.80 (m, 4H), 1.88 (s, 1H), 3.02-3.09 (m, 9H), 4.02-4.08 (m, 15H), 4.16 (s, 4H), 4.21-4.25 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 7.0, 7.2, 7.3, 10.8, 22.2, 22.5, 22.8, 24.1, 24.2, 24.4, 24.5, 24.9, 25.4, 28.2, 28.7, 33.8, 33.9, 34.0, 37.3, 40.6, 41.6, 53.7, 62.1, 62.8, 63.5, 64.0, 64.1, 64.1, 67.2, 67.8, 68.3, 69.7, 77.5, 172.8, 172.9, 173.0, 173.3, 173.5, 173.6. Hesaplanan $\text{C}_{51}\text{H}_{90}\text{O}_{23}\text{S}_3$: C, 52.47; H, 7.77. Bulunan: C, 52.15; H, 7.84.

4.3.3.4. Poliglikol 15-200 trimesilat (7g)

Sarı yağ; (% 76); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.14 (s, 45H), 1.37-1.39 (m, 7H), 3.09 (s, 9H), 3.41-3.76 (m, 164 H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 16.7, 16.8, 17.0, 17.1, 17.7, 17.7, 17.8, 38.1, 68.2, 70.2, 70.4, 70.5, 70.6, 71.0, 72.6, 73.0, 73.5, 74.6, 74.8, 74.9, 78.5, 78.6. Hesaplanan $\text{C}_{105}\text{H}_{212}\text{O}_{51}\text{S}_3$: C, 52.83; H, 8.95. Bulunan: C, 52.97; H, 9.33.

4.3.3.5. E300 metan sülfonat (7i)

Sarı yağ; (% 96); ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.09 (s, 6H), 3.64-3.69 (m, 16H), 3.76-3.78 (m, 4H), 4.37-4.40 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 37.6, 37.6, 68.9, 69.2, 69.3, 69.3, 70.4, 70.5, 70.5. Hesaplanan $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_{11}\text{S}_2$: C, 38.35; H, 6.90. Bulunan: C, 38.68; H, 7.21.

4.3.3.6. E900 dimesilat (7k)

Beyaz jel; (% 77); ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.08–3.09 (m, 6H), 3.59–3.74 (m, 72H), 3.76–3.79 (m, 4H), 4.37–4.40 (m 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 37.6, 61.5, 62.9, 68.7, 68.8, 69.2, 70.1, 70.4, 70.5, 72.4 Hesaplanan $\text{C}_{42}\text{H}_{86}\text{O}_{25}\text{S}_2$: C, 47.80; H, 8.21. Bulunan: C, 47.78; H, 8.44.

4.4. Azid Uçlu Poliollerin Hazırlanmasında Genel Yöntem

DMF [yada CH_3CN yada $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ (8:1, 90) mL] içindeki nitrat ester (0.7 mmol) ve NaN_3 (6-10 ekivalent) karışımı 24-48 saat reflaks sıcaklığında ısıtılmıştır. Konsantre reaksiyon karışımı, CH_2Cl_2 (120 mL) ile seyreltilmiştir. Organik kısım sırasıyla su (15 mL) ve doymuş NaCl çözeltisi (15 mL) ile yıkanmış ve susuz MgSO_4 ile kurutulmuştur. Süzme ve çözücünün uzaklaştırılması işlemlerinden sonra ilgili azid uçlu polioller elde edilmiştir.

4.4.1. Pluradyne PAO 24-13 azid (8a)

Hekzan/ CH_2Cl_2 den beyaz katı şeklinde elde edilmiştir; (% 80); E.N: 55–56 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.12–1.16 (m, 12H), 3.39–3.42 (m, 22H), 3.53 (s, 34H), 3.60–3.84 (m, 1456H), 3.86–3.89 (m, 16H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 17.2, 17.5, 50.6, 61.6, 68.4, 69.5, 69.9, 70.3, 70.5 (br), 70.7, 71.5, 72.4, 73.6, 74.7, 74.9, 75.1, 75.3, 77.2; Hesaplanan $\text{C}_{815}\text{H}_{1628}\text{N}_{12}\text{O}_{402}$: C, 54.29; H, 9.10; N, 0.93. Bulunan: C, 54.83; H, 9.44; N, 0.36.

4.4.2. Witco 10 PE-37 triazid (8b)

Renksiz jel; (% 84) ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.66 (br s, 20H), 2.36 (br s, 20H), 3.62–3.71 (m, 220H), 4.20–4.24 (m, 20H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.2, 33.6, 61.6, 63.4, 69.0, 70.4, 72.5, 173.2. Hesaplanan $\text{C}_{150}\text{H}_{275}\text{N}_9\text{O}_{72}$: C, 53.67; H, 8.26; N, 3.76. Bulunan: C, 53.39; H, 8.84; N, 1.90.

4.4.3 .CAPA720 bis-azid (8c)

Sarı jel; (% 87) ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.33-1.46 (m, 18H), 1.57-1.71 (m, 90H), 2.29-2.34 (m, 18H), 3.26-3.30 (m, 4H) 3.42 (br s, 46H), 4.04-4.11 (m, 18H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.3, 24.4, 25.4, 26.0, 26.1, 26.4, 28.2, 28.4, 33.9, 34.0, 55.1, 64.0, 70.0, 70.4, 70.7, 173.5. Hesaplanan $\text{C}_{106}\text{H}_{194}\text{N}_6\text{O}_{30}$: C, 62.63; H, 9.62; N, 4.13. Bulunan: C, 63.01; H, 10.10; N, 3.96.

4.4.4. Tone 0310 triazid (8e)

Sarı yağ; (% 89); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.87–0.96 (m, 3H), 1.35–1.48 (m, 16H), 1.59–1.72 (m, 28H), 2.30–2.39 (m, 14H), 3.28–3.37 (m, 6H), 3.96–4.03 (m, 4H), 4.06–4.10 (m, 10H); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 7.1, 7.2, 7.3, 23.2, 23.5, 24.3, 24.3, 24.4, 24.5, 25.4, 26.1, 28.2, 28.4, 33.8, 33.9, 33.934.0, 40.5, 41.3, 41.9, 51.1, 52.9, 53.0, 63.5, 63.8, 63.9, 64.0, 64.1, 172.9, 172.9, 173.0, 173.4, 173.4. Hesaplanan $\text{C}_{48}\text{H}_{81}\text{N}_9\text{O}_{14}$: C, 57.18; H, 8.10; N, 12.50. Bulunan: C, 57.22; H, 8.31; N, 12.42.

4.4.5. Poliglitol 15-200 triazid (8g)

Sarı yağ; (% 83); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.16–1.23 (m, 46H), 3.41–3.47 (m, 18H), 3.49–3.59 (m, 25H), 3.64–3.80 (m, 114H); ^{13}C NMR δ 16.0, 16.1, 17.1, 17.3, 56.7, 56.9, 57.0, 68.4, 68.5, 69.6, 70.4, 70.6, 70.7, 70.8, 70.9, 71.1, 72.7, 72.9, 73.2, 74.9,

74.9, 75.0, 75.2, 75.2, 75.4, 77.2, 78.2. Hesaplanan $C_{102}H_{203}N_9O_{42}$: C, 54.99; H, 9.18; N, 5.66. Bulunan: C, 55.34; H, 9.58; N, 5.58.

4.4.6. E8000 diazid (8h)

CH_2Cl_2 beyaz kristaller şekilde elde edilmiştir; (% 89); E.N: 58–61 °C; 1H NMR ($CDCl_3$) δ 3.89–3.86 (m, 4H), 3.73–3.60 (m, 714H), 3.46–3.39 (m, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 70.6. Hesaplanan $C_{362}H_{724}N_6O_{180}$: C, 54.07; H, 9.07; N, 1.05. Bulunan: C, 54.32; H, 9.35; N, 0.77.

4.4.7. E300 diazid (8i)

Renksiz sıvı; (% 82); 1H NMR ($CDCl_3$) δ 3.39 (t, $J = 5.1$ Hz, 4H), 3.65–3.70 (m, 20H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 50.6, 70.0, 70.5, 70.5, 70.6. Hesaplanan $C_{12}H_{24}N_6O_5$: C, 43.37; H, 7.28; N, 25.29. Bulunan: C, 43.93; H, 7.50; N, 24.59.

4.4.8. E600 diazid (8j)

Renksiz sıvı; (% 93) 1H NMR ($CDCl_3$) δ 3.38–3.41 (m, 4H), 3.65–3.70 (m, 48H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 50.6, 69.9, 70.5, 70.5, 70.6, 70.6.. Hesaplanan $C_{26}H_{52}N_6O_{12}$: C, 48.74; H, 8.18; N, 13.12. Bulunan: C, 49.07; H, 8.45; N, 13.12.

4.4.9. E900 diazide(8k)

Renksiz sıvı; (% 80) 1H NMR ($CDCl_3$) δ 3.39–3.41 (m, 4H), 3.64–3.69 (m, 80H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 50.5, 61.5, 69.9, 70.4, 70.5, 70.5, 72.5. Hesaplanan $C_{40}H_{80}N_6O_{19}$: C, 50.62; H, 8.50; N, 8.85. Bulunan: C, 51.37; H, 8.90; N, 7.97.

4.4.10. Poli THF ER 1250 diazid (8l)

Renksiz sıvı; (%75) ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.62-1.69 (m, 54H), 3.35-3.50 (m, 58H), 3.57-3.70 (m, 20H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 25.8, 26.1 26.2, 26.3, 26.3, 26.4, 26.4, 26.5, 50.7, 50.7, 69.5, 70.0, 70.4, 70.6, 70.6, 71.0, 71.1. Hesaplanan $\text{C}_{66}\text{H}_{132}\text{N}_6\text{O}_{18}$: C, 61.08; H, 10.25; N, 6.48. Bulunan: C, 60.87; H, 10.54, 6.72.

4.4.11. E4000 diazid (8m)

Beyaz katı; (% 95); ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.38–3.43 (m, 6H), 3.53–3.75 (m, 478H), 3.84–3.90 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 41.8, 50.4, 61.5, 69.4, 69.8, 70.1, 70.3, 71.4, 72.3. Hesaplanan $\text{C}_{244}\text{H}_{488}\text{N}_6\text{O}_{121}$: C, 53.85; H, 9.04; N, 1.54. Bulunan: C, 54.65; H, 9.45, N, 0.64.

4.4.12. Tone PCP triazid (8n)

CH_2Cl_2 den beyaz kristaller şeklinde elde edilmiştir, (% 98); E.N: 55–56 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.36–1.43 (m, 331H), 1.60–1.71 (m, 636H), 2.29–2.34 (m, 306H), 3.25–3.30 (m, 22H), 4.04–4.09 (m, 306H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.6, 25.5, 28.3, 34.1, 64.1, 173.6. Hesaplanan $\text{C}_{960}\text{H}_{1601}\text{N}_9\text{O}_{318}$: C, 62.81; H, 8.79; N, 0.69. Bulunan: C, 63.04; H, 9.18; N, 1.85.

4.4.13. Tone PCP tetraazid (8o)

CH_2Cl_2 den beyaz kristaller şeklinde elde edilmiştir, (% 94); E.N: 55–57 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.39–1.41 (m, 832H), 1.64–1.66 (m, 1976H), 2.28–2.33 (m, 790H), 3.25–3.28 (m, 46H), 4.04–4.08 (m, 764H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.7, 25.6, 28.5, 34.2, 64.3, 173.7. Hesaplanan $\text{C}_{2645}\text{H}_{4408}\text{N}_{12}\text{O}_{880}$: C, 62.96 H, 8.80; N, 0.33. Bulunan: C, 62.68; H, 9.09; N, 1.89.

4.4.14. Tone 0260 poliester diazid (8p)

Beyaz katı; (% 92); E.N : 50–52 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.33–1.46 (m, 48H), 1.60–1.71 (m, 104H), 2.29–2.38 (m, 48H), 3.28 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H), 3.67–3.71 (m, 4H), 4.06 (t, *J* = 6.7 Hz, 46H), 4.22–4.25 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 24.3, 24.4, 24.5, 25.4, 26.1, 28.2, 28.7, 33.8, 34.0, 51.1, 63.2, 64.0, 69.0, 173.4. Hesaplanan C₁₅₄H₂₅₈N₆O₅₁: C, 61.46; H, 8.64; N, 2.79. Bulunan: C, 61.54; H, 8.78; N, 2.84.

4.5. Bis- ve Tris-Azidlerin Hazırlanması

Bis- ve tris-azidler (**9a-9h**) rapor edilen prosedüre göre hazırlanmıştır (Katritzky, et, al., 2006).

4.5.1. 1,14-Diazido-3,6,9,12-Tetraoksatetradekan(9e)

Renksiz sıvı; (% 95); ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.39 (t, *J* = 5.1 Hz, 4H), 3.68–3.70 (m, 16 H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 50.4, 69.8, 70.4. Hesaplanan C₁₀H₂₀N₆O₄: C, 41.66; H, 6.99; N, 29.15. Bulunan: C, 41.80; H, 7.11; N, 29.06. Daha önce karakterize edilmeden rapor edilmiştir (Ikeda, et al.,1997).

4.5.2 .1,5-Diazidopentan (9f)

Renksiz yağimsı; (% 70) ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.43–1.51 (m, 2H), 1.58–1.68 (m, 4H), 3.29 (t, *J* = 2.3 Hz, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 23.8, 28.3, 51.1. Daha önce karakterize edilmeden rapor edilmiştir (Lee at al., 2001).

4.5.3 .1,10-Diazidodekan (9g)

Renksiz sıvı; (% 95) ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.30–1.39 (m, 12H), 1.55–1.62 (m, 4H) 3.26 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 26.6, 28.8, 29.0, 29.3, 51.4. Daha önce NMR verisiz rapor edilmiştir (Sommers and Barnes., 1957).

4.6. Triazol Polimerlerinin Hazırlanmasında Genel Yöntem

E-600 Bis-propiyolat **2j** (0,25 g, 0,36 mmol) ve 1,4-bis(azidometil)benzen **9a** (0,0067g, 0,36 mmol) karışımının oda sıcaklığında 144 saat karıştırılması sonucunda polimer **11** elde edilmiştir.

4.6.1. Triazol Polimer (10)

Açık sarı lastik; E.N 186 °C (bozulma sıcaklığında); DMSO, CDCl_3 , aseton, metanol ve suda. çözünmemiştir Hesaplanan ($\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_9$)_n: C, 54.35; H, 5.96; N, 14.63. Bulunan: C, 53.93; H, 6.06; N, 13.53.

4.6.2. Triazol Polimer (11)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.52–3.63 (m), 3.71–3.90 (m), 4.32 (s), 4.37 (s), 4.42–4.48 (m), 5.56 (s), 5.60 (s), 5.88 (s), 5.92 (s), 7.24–7.38 (m), 8.05 (s), 8.10 (s), 8.18 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 53.5, 53.9, 61.3, 63.9, 64.5, 68.6, 69.9, 70.2, 72.4, 127.6, 128.3, 128.4, 128.7, 129.9, 133.7, 134.7, 139.9, 160.2. Hesaplanan ($\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_{16}$)_n: C, 54.41; H, 7.08; N, 9.52. Bulunan: C, 54.51; H, 7.32; N, 9.39.

4.6.3. Triazol Polimer (12)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.59–3.71 (m), 3.78–3.82 (m), 4.31 (br s), 4.36 (s), 4.47 (m), 5.56 (s), 5.60 (s), 5.87 (s), 5.91 (s), 7.23–7.37 (m), 8.05–8.17 (m).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ 51.6, 52.4, 53.2, 53.3, 53.4, 53.7, 53.8, 61.0, 62.5, 63.1, 63.6, 64.3, 68.2, 68.4, 68.6, 69.7, 70.0, 72.2, 127.1, 127.4, 127.6, 128.0, 128.1, 128.1, 128.2, 128.5, 133.7, 133.9, 134.6, 135.1, 135.3, 135.9, 137.9, 139.6, 157.7, 160.0. Hesaplanan ($\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{O}_{23}$)_n: C, 54.44; H, 7.61; N, 7.05. Bulunan: C, 53.27; H, 8.20; N, 5.96.

4.6.4. Triazol Polimer (13a)

Sarı yapışkan jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.64–3.73 (m), 3.82 (br s), 3.92 (s), 4.37 (br s), 4.43–4.50 (m), 5.32 (s), 5.53 (s), 8.20 (s), 8.37 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) düşük çözünürlük nedeniyle pikler kaydedilememiştir, Hesaplanan ($\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_{16}$)_n: C, 48.25; H, 6.21; N, 11.25. Bulunan: C, 47.97; H, 6.45; N, 10.50.

4.6.5. Triazol Polimer (14)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.36–3.42 (m), 3.61–3.68 (m), 3.79–3.85 (m), 3.88–3.95 (m), 4.20–4.24 (m), 4.46–4.52 (m), 4.59–4.63 (m), 4.91–4.95 (m), 8.14–8.15 (m), 8.34 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 37.3, 49.5, 50.5, 64.0, 68.8, 69.0, 70.5, 128.9, 137.9, 139.6, 160.7. Hesaplanan ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_{14}$)_n: C, 50.13; H, 7.01; N, 11.69. Bulunan: C, 50.08; H, 7.29; N, 10.60.

4.6.6. Triazol Polimer (15)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.08 (m), 3.37–3.40 (m), 3.56–3.67 (m), 3.81–3.95 (m), 4.48–4.51 (m), 4.60–4.63 (m), 4.91–4.94 (m), 8.34 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 50.4, 64.1, 68.9, 70.3, 70.4, 70.5, 77.2, 130.0, 139.7, 160.8. Hesaplanan ($\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{12}$)_n: C, 49.52; H, 6.71; N, 13.33. Bulunan: C, 49.38; H, 6.72; N, 13.00.

4.6.7. Triazol Polimer (16b)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.30–1.50 (m), 1.78 (s), 1.98–2.03 (m), 3.44 (s), 3.64 (br s), 3.82–3.85 (m), 4.40–4.51 (m), 4.70–4.80 (m), 8.13–8.16 (m); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 23.1, 29.2, 29.4, 49.7, 50.1, 64.0, 64.7, 68.6, 68.8, 70.4, 127.6, 138.1, 139.8, 160.5. Hesaplanan ($\text{C}_{37}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{O}_{16}$)_n: C, 52.35; H, 7.60; N, 9.90. Bulunan: C, 51.48; H, 7.79; N, 9.26.

4.6.8. Triazol Polimer (17b)

Renksiz jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.30 (br d, $J = 8.4$ Hz, 10H), 1.59 (quintet, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.82–1.93 (m, 4H), 3.26 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.60–3.75 (m, 72H), 3.84 (t, $J = 4.9$ Hz, 4H), 4.41 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.51 (t, $J = 4.9$ Hz, 4H), 8.10 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 26.4, 26.7, 28.9, 29.0, 29.1, 29.3, 29.4, 30.2, 50.8, 51.5, 61.8, 64.2, 64.7, 68.9, 69.1, 70.4, 72.8, 127.5, 138.3160.8. Hesaplanan ($\text{C}_{56}\text{H}_{102}\text{N}_6\text{O}_{23}$)_n: C, 54.80; H, 8.38; N, 6.85. Bulunan: C, 53.76; H, 8.87; N, 7.27.

4.6.9. Triazol Polimer (18)

Beyaz toz; E.N: 167–171 °C; DMSO, CHCl_3 , aseton, metanol ve suda çözünürlük yoktur. Hesaplanan ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2$)_n: C, 64.16; H, 4.85; N, 22.45. bulunan: C, 64.35; H, 4.91; N, 21.01.

4.6.10. Triazol Polimer (19b)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.44–3.55 (m), 3.82–3.87 (m), 4.48–4.57 (m), 5.10–5.12 (m), 6.83–6.92 (m), 7.64 (s), 7.78 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 48.6, 50.2, 59.5, 62.4, 62.5, 69.3, 69.9, 70.3, 70.3, 70.4, 115.7, 115.8, 115.9, 116.0, 124.0, 133.7, 133.7, 143.7, 143.9, 152.1, 152.7, 153.2. Hesaplanan ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_5$)_n: C, 55.80; H, 6.09; N, 19.52. Bulunan: C, 55.98; H, 6.41; N, 19.18.

4.6.11. Triazol Polimer (20b)

Sarı katı; E.N: 115–118 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.67 (s), 3.58–3.68 (m), 4.27–4.32 (m), 5.09–5.12 (m), 5.19 (s), 5.28 (s), 6.84–6.89 (m), 7.68 (s), 7.77 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 49.8, 50.7, 59.6, 62.3, 65.1, 68.5, 70.4, 115.8, 115.9, 124.4, 133.4, 133.5, 133.7, 133.8, 144.3, 144.4, 151.8, 152.3, 152.7, 153.2, 166.4. Hesaplanan ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_9$)_n: C, 52.74; H, 5.53; N, 15.38. Bulunan: C, 52.52; H, 5.59; N, 15.09.

4.6.12. Triazol Polimer (21)

Sarı lastiksi; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.24–1.40 (m), 3.38–3.51 (m), 3.76–3.88 (m), 4.31–4.52 (m), 4.85 (br s), 5.54 (br s), 6.20–6.22 (m), 6.62 (br s), 7.21–7.32 (m); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.6, 13.9, 14.1, 21.2, 49.3, 50.2, 61.6, 62.2, 65.1, 68.3, 69.1, 69.9, 70.0, 70.2, 70.3, 124.6, 125.6, 125.7, 126.0, 126.5, 126.8, 128.5, 128.9, 129.9, 136.0, 139.5, 139.8, 141.3, 141.6, 142.6, 143.8, 152.9, 158.6, 162.1. Hesaplanan ($\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_9$)_n: C, 54.35; H, 5.96; N, 14.63. Bulunan: C, 54.24; H, 5.78; N, 13.31.

4.6.13. Triazol Polimer (22)

Sarı pullar; E.N: 116–1 18 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.83–0.95 (m), 1.18–1.45 (m), 1.60–1.84 (m), 4.17–4.36 (m), 4.64 (br s), 5.54–5.82 (m), 6.21 (s), 6.42 (br s), 7.19–7.32 (m), 7.52–7.55 (m), 7.69–7.73 (m), 8.65–8.82 (m); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14.0, 14.1, 22.9, 23.6, 26.2, 26.3, 28.7, 28.8, 29.0, 29.6, 30.3, 38.6, 49.4, 51.2, 53.4, 61.8, 62.3, 65.3, 68.1, 68.6, 123.8, 125.8, 126.1, 126.6, 126.8, 128.7, 130.9, 132.3, 136.0, 139.3, 139.8, 141.3, 141.8, 142.9, 143.0, 153.3, 158.5, 162.8, 167.7. Hesaplanan ($\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_6$)_n: C, 60.63; H, 6.91; N, 15.15. Bulunan: C, 60.41; H, 7.11; N, 14.96.

4.6.14. Triazol Polimer (23)

Kahverengi jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.85–0.88 (m, 3H), 1.70 (bs, 26H), 3.38–3.39 (m, 5H), 3.58–3.70 (m, 217H), 3.82–3.93 (m, 4H), 4.00 (s, 1H), 4.21–4.24 (m, 24H), 4.31–4.32 (m, 6H), 4.49–4.50 (m, 1H), 4.61 (bs, 1H), 7.70 (bs, 1H), 8.09 (s, 1H), 8.40 (bs, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.3, 33.7, 63.5, 69.1, 70.6, 173.3. Hesaplanan ($\text{C}_{172}\text{H}_{305}\text{N}_9\text{O}_{83}$)_n: C, 53.98; H, 8.03; N, 3.29. Bulunan: C, 52.69; H, 8.24; N, 1.76.

4.6.15. Triazol Polimer (24)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.11–1.16 (m), 1.28–1.43 (m), 1.62–1.72 (m), 1.96 (m), 2.31 (t, $J = 7.5$ Hz), 3.23–3.30 (m), 3.38–3.73 (m), 4.06 (t, $J = 6.7$ Hz) 4.39–4.42 (m), 8.08–9.0 (m); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 17.2, 17.3, 24.4, 24.5, 25.5, 26.2, 26.4, 28.3, 28.5, 34.1, 51.1, 64.1, 64.2, 68.4, 70.1, 70.5, 70.6, 70.7, 70.8, 70.9, 75.0, 75.1, 77.2, 173.5. Hesaplanan ($\text{C}_{271}\text{H}_{494}\text{N}_9\text{O}_{96}$)_n: C, 60.11; H, 9.20; N, 2.33. Bulunan: C, 60.21; H, 9.75; N, 2.61.

4.6.16. Triazol Polimer (25)

Beyaz toz; E.N 50.0–55.0 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.88–0.99 (m), 1.33–1.49 (m), 1.49–1.70 (m), 1.81 (m), 1.94–1.97 (m), 2.28–2.38 (m), 3.26–3.30 (m), 3.54 (m), 3.68–3.71 (m), 3.81 (m), 3.90–3.94 (m), 4.04–4.13 (m), 4.22–4.25 (m), 4.32–4.36 (m), 4.40–4.45 (m), 8.11 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.1, 24.4, 24.5, 25.4, 25.8, 26.1, 28.3, 28.5, 29.8, 33.7, 33.9, 34.0, 50.3, 63.2, 64.1, 69.0, 77.2, 127.5, 173.4, 173.5. Hesaplanan ($\text{C}_{259}\text{H}_{422}\text{N}_9\text{O}_{87}$)_n: C, 61.55; H, 8.42; N, 2.49. Bulunan: C, 61.86; H, 8.81; N, 2.41.

4.6.17. Triazol Polimer (26)

Sarı lastik; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.00–1.21 (m), 1.25–1.30 (m), 1.62–1.64 (m), 2.19 (s), 2.26(s), 3.30–3.90 (m), 4.11–4.25 (m), 4.26–4.37 (m), 4.43–4.64 (m), 4.83–4.96 (m), 8.0–8.20 (m), 8.30–8.40 (m); ^{13}C NMR ; CDCl_3 ve TFA da yeterince çözünmediği için spektrum kaydedilememiştir. Hesaplanan ($\text{C}_{129}\text{H}_{242}\text{N}_9\text{O}_{56}$)_n: C, 55.03; H, 8.66; N, 4.48 Bulunan: C, 55.33; H, 8.94; N, 4.13.

4.6.18. Triazol Polimer (27)

Sarı lastik; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.80–0.86 (m), 1.25 (s), 1.44 (s), 1.54–1.56 (m), 1.60–1.71(m), 2.25–2.40 (m), 3.64 (br s), 4.00–4.10 (m), 7.14 (br s), 7.61 (s); ^{13}C NMR: CDCl_3 ve TFA`da yeterince çözünmediği için spektrum kaydedilememiştir. Hesaplanan ($\text{C}_{75}\text{H}_{120}\text{N}_9\text{O}_{28}$)_n: C, 56.45; H, 7.58; N, 7.90. Bulunan: C, 56.51; H, 7.83; N, 7.80.

4.6.19. Triazol Polimer (28)

Renksiz jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.43-1.53 (m), 1.53-1.72 (m), 2.28-2.33 (m), 3.41 (m), 3.64-3.68 (m), 3.82-3.85 (m), 4.04-4.10 (m), 4.40-4.45 (m), 4.49-4.52 (m), 8.13 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.1, 24.5, 25.5, 25.8, 26.2, 26.5, 28.3, 29.9, 33.8, 34.1, 64.1, 68.9, 70.1, 70.6, 75.2, 173.5, 194.5. Hesaplanan ($\text{C}_{124}\text{H}_{220}\text{N}_6\text{O}_{39}$)_n: C, 61.57; H, 9.17; N, 3.47. Bulunan: C, 61.37; H, 9.39; N, 3.23.

4.6.20. Triazol Polimer (29)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.35–1.43 (m), 1.53–1.72 (m), 2.28–2.33 (m), 3.41 (br s), 3.64–3.68 (m), 3.82–3.85 (m), 4.04–4.10 (m), 4.40–4.45 (m), 4.49–4.52 (m), 8.13 (s); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 24.1, 24.5, 25.5, 25.8, 26.2, 26.5, 28.3, 29.9, 33.8, 34.1, 64.1, 68.9, 70.1, 70.6, 75.2, 173.5, 194.7. Hesaplanan ($\text{C}_{124}\text{H}_{220}\text{N}_6\text{O}_{39}$)_n: C, 61.57; H, 9.17; N, 3.47. Bulunan: C, 61.37; H, 9.39; N, 3.23.

4.6.21. Triazol Polimer (30)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.61–3.68 (m), 3.79–3.88 (m), 3.89–3.93 (m), 4.49–4.52 (m), 4.60–4.62 (m), 4.91–4.95 (m), 8.34 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 50.5, 64.0, 68.9, 69.0, 70.5, 128.9, 139.6, 160.7. Hesaplanan ($\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_{21}$)_n: C, 51.45; H, 7.65; N, 8.18. Bulunan: C, 51.39; H, 7.88; N, 7.79.

4.6.22. Triazol Polimer (31)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.38–3.41 (m), 3.55–3.74 (m), 3.85–3.92 (m), 4.18–4.22 (m), 4.31–4.34, 4.52–4.62 (m), 4.68–4.70 (m), 7.61 (s), 7.74 (s); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 48.3, 50.2, 50.6, 61.2, 64.5, 69.4, 69.5, 70.0, 70.5. Hesaplanan ($\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_{19}$)_n: C, 52.89; H, 8.27; N, 12.62. Bulunan: C, 51.71; H, 8.24; N, 8.29.

4.6.23. Triazol Polimer (32)

Açık sarı renkte lastik; E.N: 215–218 °C (bozunma.); CHCl₃, DMSO, aseton, metanol ve suda çözünmediği için NMR spekrumu alınamamıştır. Hesaplanan (C₃₂H₄₁N₉O₁₁)_n: C, 52.81; H, 5.68; N, 17.32. Bulunan: C, 52.53; H, 5.74; N, 16.95

4.6.24. Triazol Polimer (33)

Açık sarı renkte katı lastik; E.N: 182–184 °C (bozunma.); CHCl₃, DMSO, aseton metanol ve suda çözünmediği için NMR spekrumu alınamamıştır. Hesaplanan (C₃₅H₄₇N₉O₁₁)_n: C, 54.61; H, 6.15; N, 16.38. Bulunan: C, 54.56; H, 6.41; N, 16.45.

4.6.25. Triazol Polimer (34)

Sarı renkte katı lastik; E.N: 230–240 °C (bozunma.); ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.25–1.45 (m), 2.08–2.53 (m), 2.67 (s), 3.62 (s), 3.79 (br s), 4.21–4.28 (m), 4.43–4.56 (m), 4.74 (s), 5.52 (s), 5.60 (s), 5.73 (s), 5.93 (br s), 6.22 (br s), 6.39 (br s), 7.55 (s), 7.62–7.66 (m), 7.77 (br s), 8.21 (br s); ¹³C NMR (CDCl₃) yeterince çözünmediği için kaydedilememiştir. Hesaplanan C₃₉H₅₀N₉O₁₂)_n: C, 55.97; H, 6.02; N, 15.06. Bulunan: C, 52.73; H, 5.83; N, 12.60.

4.6.26. Triazol Polimer (35)

Sarı renkte katı; E.N: 150–180 °C (bozunma.); ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.25 (s), 2.08 (s), 2.32–2.50 (m), 3.63(br s), 3.80 (br s), 4.14 (br s), 4.46–4.53 (m), 5.67–5.72 (m), 5.91–5.93 (m), 7.71–7.90 (m), 8.21(s); ¹³C NMR: (CDCl₃) yeterince çözünmediği için kaydedilememiştir. Hesaplanan(C₃₈H₅₂N₁₀O₁₀)_n: C, 56.42; H, 6.48; N, 17.32. Bulunan: C, 56.10; H, 6.73; N, 17.49.

4.6.27. Triazol Polimer (36)

Sarı jel; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.08 (s), 2.30–2.46 (m), 3.57–3.64 (m), 3.80–3.84 (m), 4.15 (br s), 4.47–4.54 (m), 5.67–5.72 (m), 5.91–5.94 (m), 7.70–7.86 (m), 8.21 (s); ^{13}C NMR: CDCl_3 de yeterince çözünmediğinden pikler gözlenememiştir. Hesaplanan ($\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{N}_{10}\text{O}_{17}$)_n: C, 55.90; H, 7.22; N, 12.54. Bulunan: C, 55.64; H, 7.38; N, 12.60.

4.6.28. Triazol Polimer (37a)

Açık sarı renkte lastik sarı; E.N 224–227 °C (dec.); CHCl_3 . DMSO, MeOH, aseton ve suda çözünmediğinden NMR spektrumu kaydedilememiştir. Hesaplanan ($\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_{10}$)_n: C, 57.82; H, 6.07; N, 16.86. Hesaplanan: C, 57.42; H, 6.10; N, 16.27.

4.6.29. Triazol Polimer (37b)

Kahverengi toz, E.N 219–223 °C (bozunma); CHCl_3 . DMSO, MeOH, aseton ve suda. çözünmediğinden NMR spektrumu kaydedilememiştir. Hesaplanan ($\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_{10}$)_n: C, 57.82; H, 6.07; N, 16.86. Bulunan: C, 57.43; H, 6.10; N, 16.27.

4.6.30. Triazol Polimer (37c)

Sarı katı; E.N 170–200 °C (bozunma); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.23–1.28 (m), 2.08–2.22 (m), 2.32–2.44 (m), 3.61 (br s), 3.79 (br s), 4.44–4.63 (m), 5.66–5.70 (m), 5.93–6.02 (m), 7.19–7.20 (m), 7.33–7.36 (m), 7.55–7.61 (m), 7.76 (br s), 7.86–7.88 (m); ^{13}C NMR: CDCl_3 de yeterince çözünmediğinden pikler gözlenememiştir. Hesaplanan ($\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_{10}$)_n: C, 57.82; H, 6.07; N, 16.86. Bulunan: C, 57.50; H, 6.12; N, 16.25.

4.6.31. Triazol Polimer (38)

Sarı katı; E.N 220–255 °C (bozunma.); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.69–0.75 (m), 0.80–0.90 (m), 1.00–1.10 (m), 1.15–1.25 (m), 2.01–2.08 (m), 2.36 (s), 4.51–4.69 (m), 5.65–5.69 (m), 7.13–7.20 (m), 7.24–7.28 (m), 7.31–7.34 (m); ^{13}C NMR: CDCl_3 de yeterince çözünmediğinden pikler gözlenememiştir Hesaplanan $(\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{O}_3)_n$: C, 64.75; H, 5.43; N, 22.21. Found: C, 66.09; H, 5.66; N, 20.62

4.6.32. Triazol Polimer (39)

Sarı katı; E.N: 250 °C (bozunma); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.25 (s), 1.37–1.45 (m), 2.34–2.50 (m), 4.37–4.66 (m), 4.82–5.12 (m), 5.58–5.73 (m), 5.88–5.94 (m), 6.60–6.64 (m), 6.70–6.93 (m), 7.33–7.42 (m), 7.69–7.80 (m), 8.17–8.18 (m). ^{13}C NMR: CDCl_3 de yeterince çözünmediğinden pikler gözlenememiştir. Hesaplanan $(\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_9\text{O}_4)_n$: C, 61.15; H, 5.49; N, 22.13. Bulunan: C, 60.86; H, 5.49; N, 22.36.

4.6.33. Triazol Polimer (40)

Açık sarı renkte yağimsı; % 99; ^1H NMR (CDCl_3) 0.77-0.96 (m), 1.1-1.15 (m), 1.33-1.52 (m), 1.62-1.64 (m), 1.79-1.81 (m) .29-2.38 (m), 2.40-2.46 (m), 3.19-3.28(m), 3.35-3.49 (m), 3.57 (br s), 3.59-3.68 (m), 3.78-3.81 (m), 4.01-4.11 (m), 4.32-4.38 (m), 4.57-4.60 (m), 8.11 (s), 8.22 (s). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.5, 25.5, 26.2, 26.3, 26.5, 28.3, 34.1, 64.1, 70.0, 70.6, 71.1. Hesaplanan $(\text{C}_{156}\text{H}_{282}\text{N}_9\text{O}_{47})_n$: C, 61.72; H, 9.36; N, 4.15. Bulunan: C, 61.63; H, 9.66; N, 3.91

4.6.34. Triazol Polimer (41)

Beyaz jel; % 99; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.12-1.16 (m), 1.22-1.25 (m), 1.35-1.40 (m), 1.62-1.80 (m), 2.09 (m), 2.18 (m), 2.35-2.45 (m), 3.26-3.74 (m), 3.86-3.90 (m), 4.06-4.10 (m), 4.16-4.23 (m), 4.30-4.38 (m), 4.61 (m), 4.88 (m), 4.94-4.97 (m), 8.10 (s).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ 26.17, 26.28, 26.41, 61.75, 70.00, 70.47, 70.54, 71.11, 71.67, 76.44, 161.13. Hesaplanan ($\text{C}_{1251}\text{H}_{2480}\text{N}_{12}\text{O}_{53}$)_n: C, 57.20; H, 9.52; N, 0.64. Bulunan: C, 58.15; H, 9.93; N, 0.22

4.6.35 Triazol Polimer (42)

Açık sarı jel; % 99; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.12-1.16 (m), 3.38-3.43 (m), 3.55-3.75 (m), 3.79-3.90 (m), 4.18-4.20 (m), 4.29-4.34 (m), 4.40-4.42 (m), 5.41 (m), 8.10 (s)
 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 63.0, 69.0, 70.5. Hesaplanan ($\text{C}_{851}\text{H}_{1688}\text{N}_{12}\text{O}_{416}$)_n: C, 54.52; H, 9.08; N, 0.90.

4.6.36. Triazol Polimer (43)

Sarı katı; % 99; E.N : 51-54 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.80-0.96 (m), 1.33-1.44 (m), 1.52-1.70 (m), 1.76-1.86 (m), 1.94-1.99 (m), 2.21-2.38 (m), 3.26-3.30 (m), 3.68-3.71 (m), 4.01-4.08 (m), 4.22-4.25 (m), 4.30-4.45 (m), 4.59-4.62 (m), 4.70-4.74 (m), 8.10 (s), 8.24 (s). Hesaplanan ($\text{C}_{288}\text{H}_{472}\text{N}_9\text{O}_{96}$)_n: C, 61.80; H, 8.50; N, 2.25. Bulunan: C, 61.52; H, 8.65; N, 2.16.

4.6.37. Triazol Polimer (44)

Sarı katı; % 99; E.N : 150-180 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.25 (s), 1.65 (br s), 2.08 (s), 2.32-2.50 (m), 3.63 (br s), 3.80 (s), 4.14 (s), 4.46-4.53 (m), 5.67-5.72 (m), 5.91-5.93 (m), 7.71-7.90 (m), 8.21 (s). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ spektrumu kloroform da çözünürlük olmadığından alınamamıştır. Hesaplanan ($\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{O}_{10}$)_n: C, 56.42; H, 6.48; N, 17.32. Bulunan: C, 56.10; H, 6.48; N, 17.49.

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE TARTIŞMA

16 uzun zincirli polialkoller (**1a–1p**, Şekil 2.1) satın alındı ve karakterize edildi, daha sonra 1,2,3-triazol polimerlerini elde etmek için esetlen ve azid gruplarıyla reaksiyonları gerçekleştirildi.

5.1.Asetilen Uçlu Poliollerin Sentez ve Sonuçlarının Tartışılması

Polialkollerin propiyolik asid ile p-TsOH varlığında toluende reflaks edilmesiyle, bis-, tris- ve tetra-propiyolik esterleri (**2a-s**) % 42-99 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.1, Çizelge 3.1). Bu propiyolatların molekül ağırlıkları GPC ile (Çizelge 3.2) saptanmıştır.

Azid uçlu polioller nitrat ester (**5**), tosilat (**6**) yada mesilat (**7**) ara ürünleri yolu ile prosedüre göre hazırlanmıştır (Fallais, et al., 2000.; Wilson and Frankel., 1982). Böylece PEG-300'in (**1i**) 5-10 °C de nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile CH₂Cl₂ içinde, 1 saatlik reaksiyonu % 88 verimle dinitrat türevini (**5i**) vermiştir. Daha sonrasında dinitrat türevinin (**5i**), DMF-su karışımındaki NaN₃ ile 90°C de 2 günlük reaksiyonu sonucunda % 82 verimle ilgili polietilen glikol diazid (**8i**) elde edilmiştir. Benzer şekilde PEG 600 (**1j**), Tone triol (**1n**) ve Tone tetraol (**1o**) nun reaksiyonları ilgili nitrat türevlerini (**5j, n, o**) %56-90 arasında değişen verimle vermiştir. Witco 10PE 37 (**1b**) ve E-8000 (**1h**) nin yukarıda belirtilen şartlarda nitrat ester türevlerine dönüşümü sağlanamamıştır ve fregmantasyon ürünleri elde edilmiştir. Fakat reaksiyon 20 °C ve 0–25 °C şartlarında gerçekleştirildiğinde ilgili nitrat türevleri **5b** ve **5h**'i sırasıyla % 62 ve % 59 verimle elde edilmiştir. Daha sonraki aşamada nitrat türevlerinin (**5b, h, j, n, o**) DMF-su yada CH₃CN-su karışımındaki NaN₃ ile 80-90 °C de 2 gün reaksiyonu ile % 84-98 arasında değişen verimle, ilgili azidler elde edilmiştir (**8b, h, j, n, o**). Nitrat türevlerinin IR spektrumları 1628 cm⁻¹, azid türevleri ise 2100 cm⁻¹ civarında keskin pik göstermiştir.

PAO 24-13 (**1a**), CAPA 720 (**1c**), Poliglikol 15-200 (**1g**), PEG-8000 (**1h**), E300 (**1i**), PoliTHF E1250 (**1l**) E4000 (**1m**) ve Tone 0260 poliester polioliol(**1p**) polialkolleri;

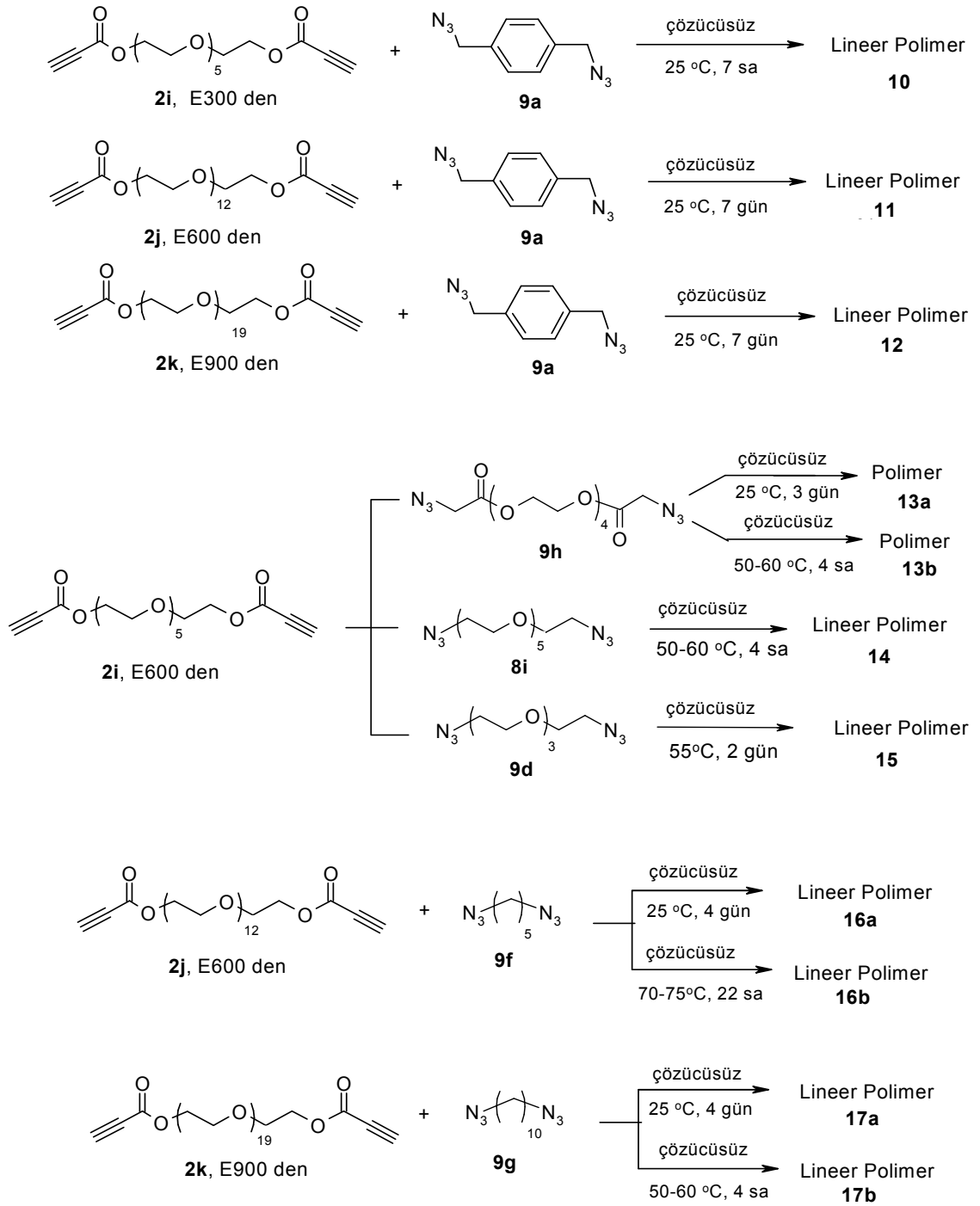
CH₂Cl₂ içinde pridin varlığında, TsCl ile oda sıcaklığında reaksiyon vererek % 80-98 arasında değişen verimle tosilat araürünlerini (**6a, c, g-i, l, m, p**) vermiştir (Fallais, et al., 2000). Tosilat türevlerinin (**6**) daha sonraki aşamada DMF, CH₃CN, ya da EtOH'in su içinde 80–90 °C de, 2-4 gün arasında değişen reaksiyonu sonucunda % 81-84 verimle ilgili azidler (**8**) elde edilmiştir (Şekil 3.4, Çizelge 3.5). Tüm ürünlerin elementel analiz sonuçları olumludur. Azidlerin molekül ağırlıkları GPC ile saptanmıştır (Çizelge 3.6). Bu azidlerden bazıları da (**8a, c, e, g, i-k**) ilgili mesilat ara ürünleri (**7a, c, e, g, i-k**) aracılığıyla sentezlenmiştir.

5.2. Triazol Polimerlerinin Sentez ve Sonuçlarının Tartışılması

Alkinler **2** ve **3** ile azidler **8** ve **9** reaksiyona sokularak 1,3-dipolar halkalı katılma yolu ile triazol polimerleri elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar İki bileşenli (i) ve Üç bileşenli (ii) olarak sınıflandırılmıştır. Hazırlanan polimerlerin molekül ağırlıkları GPC sonuçlarından saptanmıştır (Çizelge 3.7).

5.2.1.(i) İki bileşenli reaksiyonlar

Triazol polimerlerin hazırlanmasında aşamasında asetilenik esterlerin **2i-k**, diazid **9a** ile 1,3-dipolar katılma reaksiyonları çalışılmıştır. Bu polimerizasyon telefelik adım mekanizması geliştirerek ilerlediğinden makul moleküler ağırlıkları saptayabilmek için uç grubun stökiyometrisini tahlil edebilmek gerekir. Etilenoksit grubu hidroskobik olduğundan stökiyometri daha da kompleksdir. Bu nedenle reaksiyon öncesi, reaktantlar toluen içinde, **2c** ve **2i** örneğinde olduğu gibi azetropik distilasyonla kurutulmuşlardır. Asetilen **2i**'nin oda sıcaklığında, azid **9a** ile 7 saatlik reaksiyonu sert, esnek ve katı polimer **10**'u vermiştir. Elde edilen polimer THF içinde çözünmediği için GPC analizi yapılamamıştır. Aynı şekilde **2j, 2k**'nin **9a** ile reaksiyonu sırasıyla **11** ve **12** polimerlerini vermiştir (Şekil 5.1). Reaksiyonların tamamlanması δ 2.5–3.0 ppm deki asetilen pikinin kaybolmasının takibi ile izlenmiştir. Polimer **11** kolay kırılabilen, ufalanabilir katı iken, polimer **12** ise yapışkan, şeffaf ve çok elastik olmayan jel olarak elde edilmiştir. GPC sonuçları Çizelge 3.7. de gösterilmiştir. Beklenildiği gibi bu reaksiyonlar sonucunda gaz çıkışı olmamış ve çözücü ortamında tekrar edilebilmişlerdir.

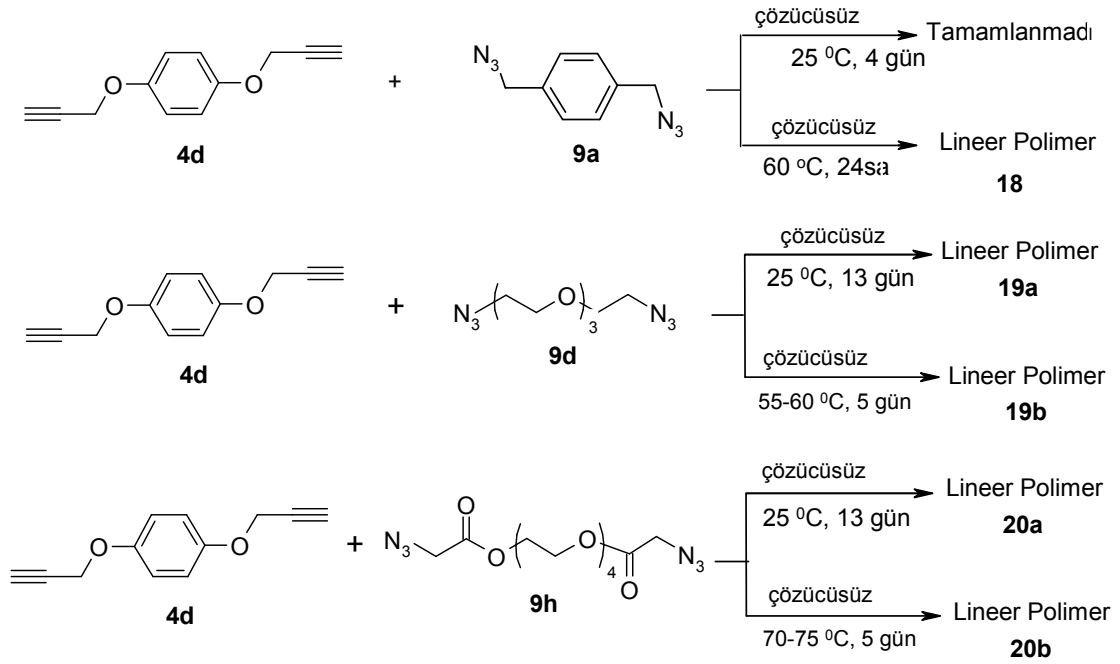


Şekil 5.1. Aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması

Bis-propiyolat **2i** aynı zamanda **9d** ve **9h**'ı da içermek üzere diğer azidlerle de reaksiyona sokulmuştur. Bis-propiyolat **2i**'nin azid **9h** ile oda sıcaklığında 3 günde reaksiyonu sonucu **13a**, 50-60 °C'de 4 saatlik reaksiyonu sonucunda ise **13b** oluşmuştur. Elektronca zayıf olan azidler 1,3-katılma reaksiyonunu yavaşlatmıştır (Bock, et al., 2006). Böylece **9h**'da olduğu gibi azid grubunun α -pozisyonuna bağlı ester karbonilin varlığında sonuç olarak reaksiyon tamamlanamamıştır. Fakat buna rağmen **2i** ve **8i** ile 50-60 °C'de gerçekleşen reaksiyon 4 saatte tamamlanarak polimer **14** sarı jel şeklinde elde edilmiştir. 55 °C de, 2 günde **2i** ile **9d**'nin reaksiyonu sonucunda polimer **15** oluşmuştur. Polimer **15**, % 300 kat esneyebilen ve kolayca fiber oluşturabilen sarı renkte, yapışkan ve şeffaf bir katıdır. GPC analiz sonucu MW 7800 (DP = 12) şeklindedir. Bis-propiyalat **2j**'nin diazid **9f** ile oda sıcaklığında 4 günlük reaksiyonu polimer **16a**'yı vermiş; 70–75 °C'de 22 saat reaksiyonu polimer **16b**'yi vermiştir. Polimer **16b** yumuşak, sarı renkte, şeffaf ve akışkan materyaldir. Bu polimer çaprazbağlı (crosslinked) değildir fakat çok sayıda lineer zincirlerden oluşmuştur ve bu şekildeki akışkanlık davranışı bu çeşit materyallerden beklenmektedir. GPC analiz sonucu Mw 10,500 dür. Benzer şekilde **2k** ve **9g**'nin oda sıcaklığında 4 günlük reaksiyonu polimer **17a**'yı vermiş; 50-60 °C'de 4 saatlik reaksiyonu ise polimer **17b**'yi vermiştir (Şekil 5.1). Polimer **17b** açık sarı renkte yumuşak bir materyal olup esnetme durumunda elastik değildir. GPC analiz sonucu Mw 3200 dir. Tüm polimerlerin **10-17** elementel analiz sonuçları başarılıdır.

Polimerleşmede sıcaklık da büyük rol oynamaktadır. Son yıllardaki triazol polimer hazırlanmasına dair methodlara göre (Stenis, et al., 2005; Tsarevky et al., 2005; Joralemon et al., 2005; Wu, et al., 2004; Lee and Kim, 2006; Helms, et al., 2004; Scheel, et al., 2004) reaksiyonlar oda sıcaklığında bakır kompleksleriyle, çözücü yada çözücü karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna rağmen bizim çalışmalarımız bakır kompleksi ve çözücü kullanılmadan etkili sıcaklık ortamında gerçekleştirilmiştir. Örneğin bis-asetilen **4d**'nin bis-azid **9a** ile oda sıcaklığında reaksiyonu 4 günde tamamlanmamasına rağmen, 60 °C'de 24 saatlik reaksiyon sonunda beyaz toz halinde polimer **18** elde edilmiştir. THF içinde çözünmediğinden GPC sonuçları alınamamıştır. Bis-asetilen **4d**'nin bis-azid **9d** ile oda sıcaklığında 13 gün reaksiyonu polimer **19a**'yı vermiş; 50-60 °C de 5 gün reaksiyonu ise **19b**'yi vermiştir.

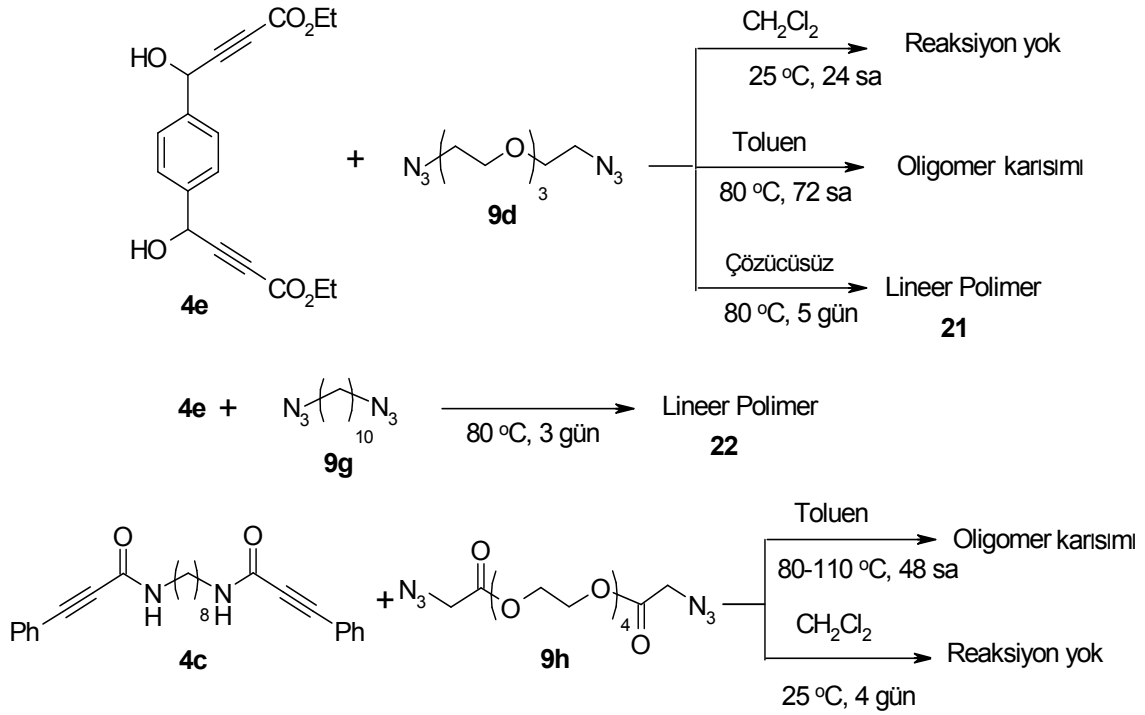
Benzer şekilde asetilen **4d**'nin **19h** ile oda sıcaklığında 13 gün süren reaksiyonu polimer **20a**; 65-75 °C'de 5 gün reaksiyonu ise polimer **20b**'yi vermiştir (Şekil 5.2). Polimer **19b** yumuşak, sarı renkte viskoelastik sakız şeklinde olup kolaylıkla fiber oluşturabilir ve % 900 oranında esneyebilmektedir. GPC analiz sonucu Mw 3200 (DP ≈ 7) dir.



Şekil 5.2. Aktif olmayan alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması

Ürünlerin çoğu, oligomerler ve düşük MW polimerler bile tatmin edici elastiki özellikler göstermişlerdir. Bunun muhtemel sebebi ise yaygın molekül içi olası hidrojen bağlarıdır. Örneğin sarı renkli katı şeklindeki polimer **20b** % 200 oranında geri dönüşümlü olarak esneyebilmektedir. Bu polimere ait GPC sonucu ise MW 3200 ve DP yaklaşık 6 değerindedir. Tüm reaksiyonların tamamlanması δ 2.51 ppm'de asetilene ait pikin yok olması ve 7.64-7.78 ppm'deki triazol piklerinin oluşması ile takip edilmiştir. Tüm polimerlerin elementel sonuçları başarılıdır.

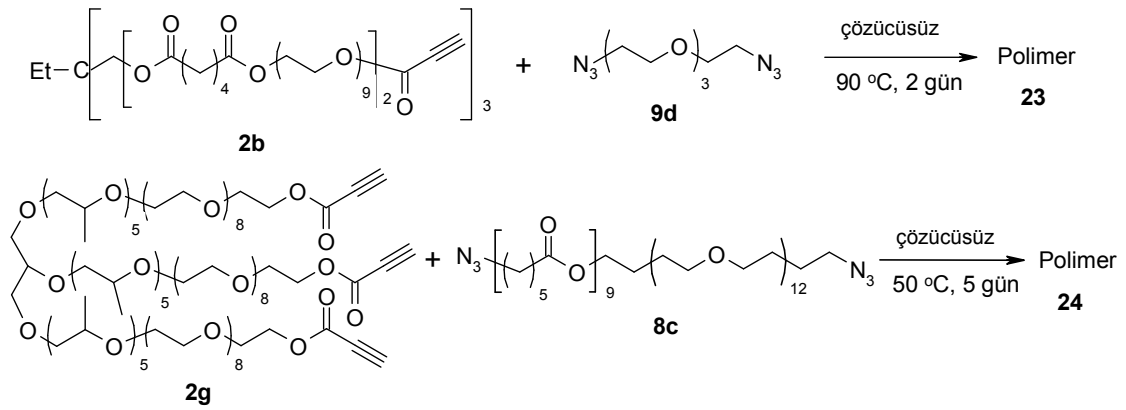
Beklenildiği gibi çözücü veya çözücüsüz ortam koşulları reaksiyonu etkilemektedir ki bu da asetilen esteri **4e**'nin çeşitli azidlerle reaksiyonundaki reaktivliği ile ilgili çalışmada görülmektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. İki substituentli aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması

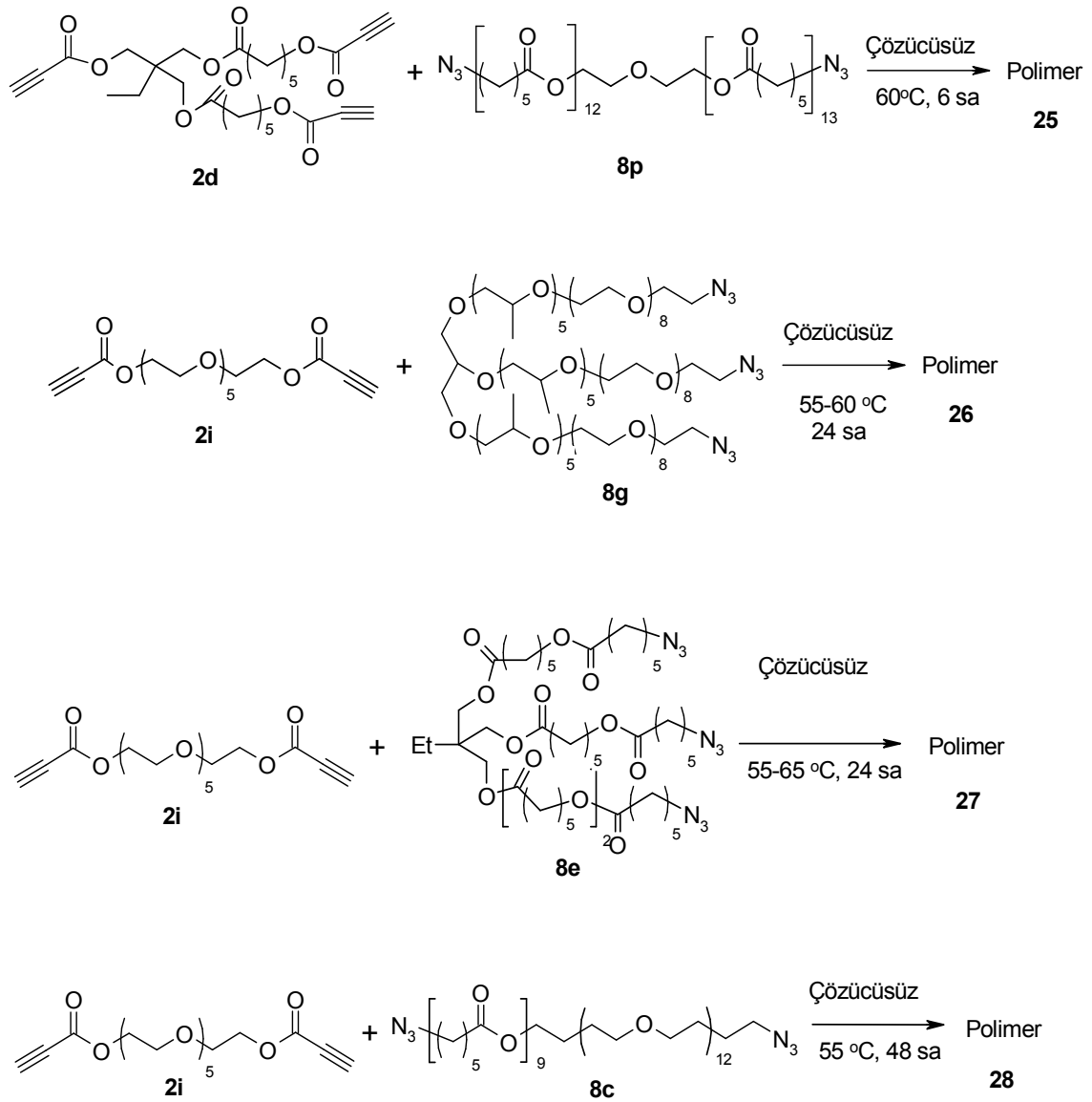
Bis-asetilen ester **4e** ile diazid **9d** arasında oda sıcaklığında diklorometan içinde reaksiyon gözlenmemiştir. Fakat buna rağmen 80°C 'de 72 saatte, toluen içinde oligomer karışımı elde edilmiştir. Aynı reaksiyon 80°C 'de çözücüsüz ortamda gerçekleştirildiğinde polimer **21** elde edilmiştir. Polimer **21** diklorometanda çözünen fakat THF de çözünmeyen sert, esnek bir katı olduğundan GPC ile molekül ağırlığı saptanamamıştır. Diazid **9g** ile asetilen **4e** çözücüsüz ortamda, 80°C 'de 3 günde polimer **22**'yi vermiştir. Polimer **22** sarı renkte pullar halinde katı olup dikloro metanda çözünebilme özelliğine sahiptir. GPC analiz sonucu MW 15,800 (DP \approx 28) Amido substituet bis-asetilen **4c** ile diazid **9h**'nin reaksiyonundan ürünler karışımı elde edilmiştir (Şekil 5.3). Bu reaksiyonlar azid grubuna bağlı karbon atomundaki protonlara ait piklerin yok olması ile gözlenmiştir ki **9d**'nin yapısına dair olan 3.39 ppm deki pik buna örnektir. Çözücü ortamında yapılan bu reaksiyonların avantajı karıştırma kolaylığıdır. Bu anlamdaki uygulamada oligomerler; esnekliği ve düşük sıcaklıktaki mekaniksel özellikleri daha iyi hale getirmek için plastisizer (plasticizer) ile çözülmüşlerdir.

Witco 10PE-37 propiyolat **2b** ve bis-azid **9d**'nin, 90 °C de 48 saatlik reaksiyonu polimer **23**'yi vermiştir ki 79,300 ve 4800 de bimodal yayılım pikleri vermiştir. Aynı şekilde poliglikol 15-200 propiyolat **2g** ile CAPA 720 bis-azid **8c**'nin 50 °C'de, 5 günlük reaksiyonunda polimer **24** oluşmuştur ki MW sonucu 28,800 dür (Şekil 5.4). Reaksiyonların tamamlanması asetilen piklerinin yok olması ve 8.10-8.36 da triazol proton piklerinin oluşması ile saptanmıştır. Bu polimerlerin elemental analiz sonuçları başarılıdır.



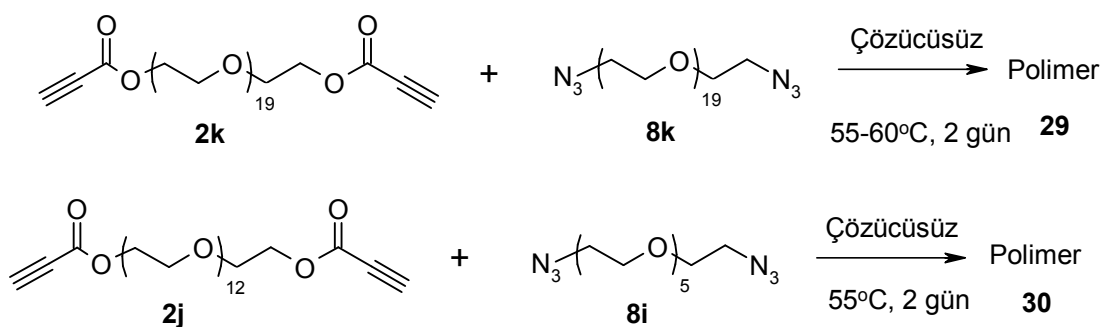
Şekil 5.4. Üç fonksiyonlu aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması

Tone 0301 tris-propiyolat **2d** ve Tone 0260 poliester bis-azid **8p**'nin 60 °C deki reaksiyonu 6 saatte tamamlanarak triazol çekirdekli polimer **25** beyaz toz şeklinde elde edilmiş olup MW 48,900. (DP ≈ 28)'dir. E300 bis-propiyolat **2i**, poliglikol 15-200 tris-azid **8g** yada Tone 0310 azid **8e** ile 55–65 °C'de 24 saat reaksiyon sonunda triazol çekirdekli sarı renkte lastik materyal şeklinde sırasıyla polimer **26** ve **27**'yi vermiştir. Bu polimerler için MW sırasıyla 4800 ve 2300 dür. Benzer şekilde bis-propiyolat **2i**'nin CAPA 720 bis-azid **8c** ile 55 °C 48 saatlik reaksiyonunda triazol çekirdekli renksiz, yapışkan ve esnek fiber oluşumu gösteren polimer **28** elde edilmiştir (Şekil 5.5). Polimer **28** için GPC analizi 51,500 ve 2200'de bimodal yayılım pikleri vermiştir.



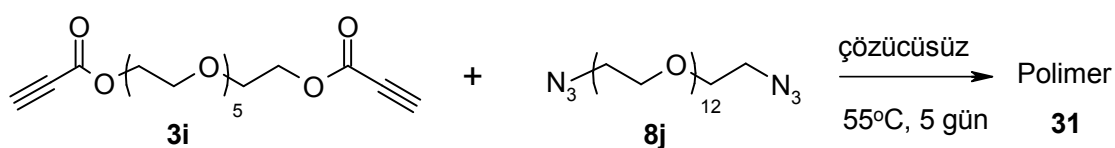
Şekil 5.5. Aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması

Bis-propiyolat **2k** ve **2j**'nin bis-azid **8k** ve **8i** ile 55-65 °C'de 2 gündeki reaksiyonu sırasıyla sarı jel görünümünde olan polimer **29** ve **30** vermiştir. Bu polimerlerin GPC analiz sonuçları **29** için MW 8000, **30** için ise 19,600'dır (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. Aktif alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması

Aynı zamanda asetilen uçlu poliollerin (ester aktive grubu olmaksızın) çözücüsüz ortamda poli-azidlerle; 1,3-dipolar katılma reaksiyonları da çalışılmıştır. Böylece, tris-proparjil eter **3i** ile E600 bis-azid **8j**'nin 55-60 °C'de 5 gün süren reaksiyonu polimer **31**'i vermiştir. GPC analiz sonucu MW 5900.dür (Şekil 5.7).

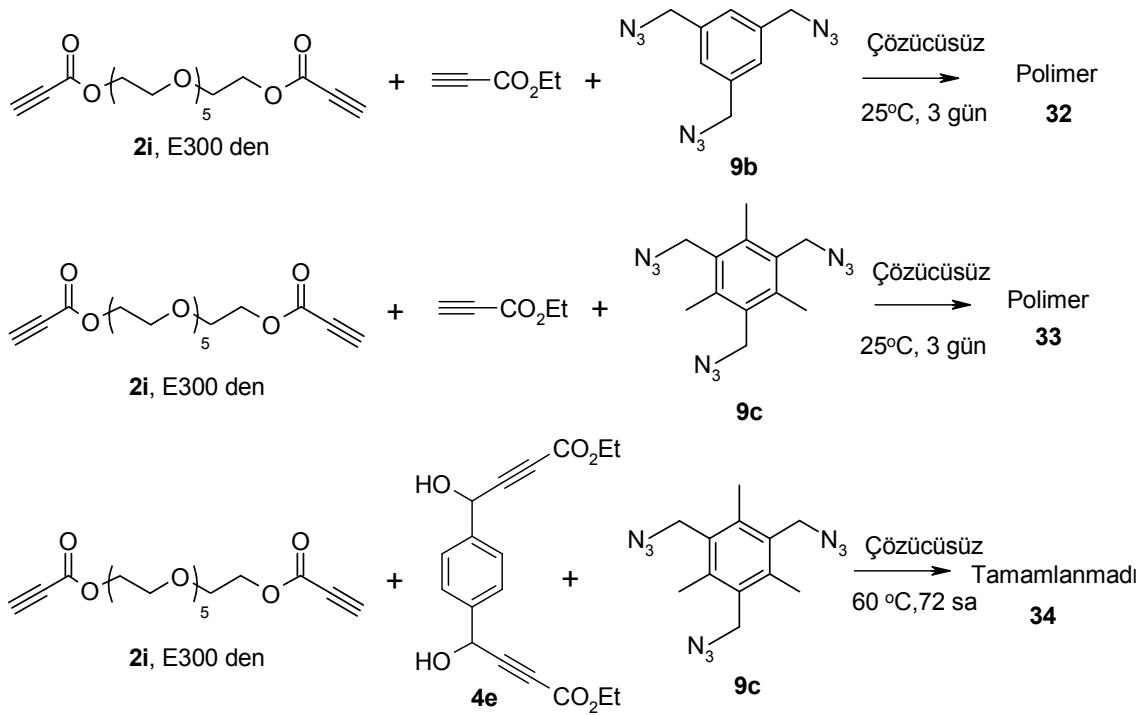


Şekil 5.7. Aktif olmayan alkinlerden triazol polimerlerinin hazırlanması

5.2.1.(ii) Üç bileşenli reaksiyonlar

Üç bileşenli 1,3-dipolar katılma reaksiyonları, bir triazid ve iki asetilen komponenti; toplam azid ve asetilen gruplarının ekivalenti eşit olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Başlangıçtaki bu çalışmada iki farklı aktif asetilen bileşiği; E300 bis-propiyolat **2i** ve etil propiyolat da olduğu gibi triazid **9b** ile oda sıcaklığında 3 günde polimer 41'i vermek üzere reaksiyona sokulmuştur. Aynı şekilde polimer **33**; bis-propiyolat **2i**, etil propiyolat ve tri-azid **9c**'nin reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Fakat asetilen **2i** ve **4e**'nin triazid **9c** ile reaksiyonu 60 °C'de 72 saatte tamamlanmamıştır (Şekil 5.8).

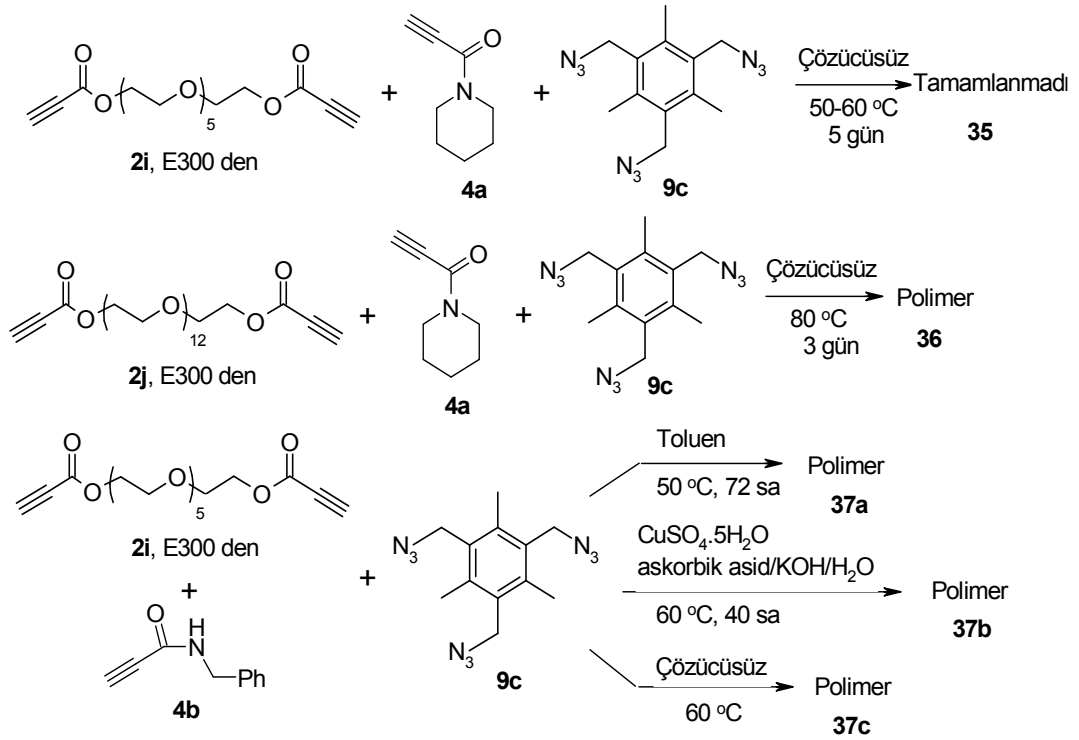
Polimer **32** ve **33**'ün CDCl_3 , DMSO, aseton, metanol ve suda çözünmemesi nedeniyle NMR spektrumları alınamamıştır. Belirtilen polimerlerin THF içinde de çözünmemesi nedeniyle GPC analizi de gerçekleştirilememiştir



Şekil 5.8. İki çeşit alkin ve bir triazolden hazırlanan triazol polimerler

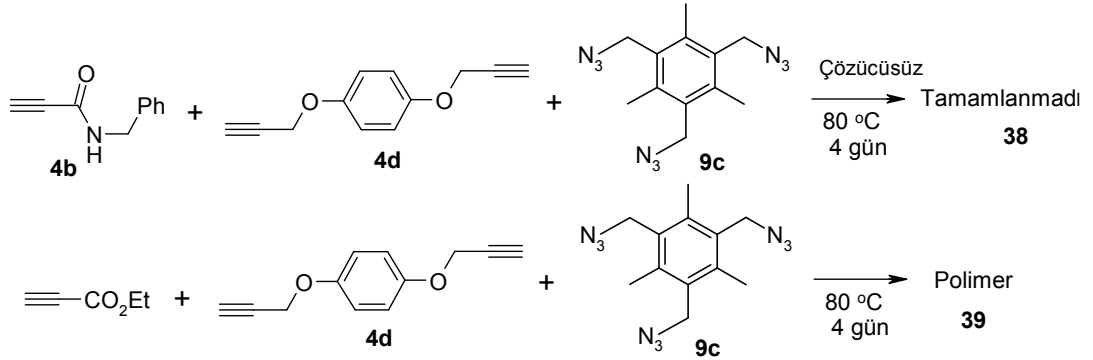
E300 bis-propiyolat **2i**, **4a** ve triazid **9c**'nin 70°C 'de reaksiyonu 5 günde tamamlanmamış reaksiyonu **35** vermiştir. Buna rağmen asetilenler **4a** ve **2j**; triazid **9c** ile 80°C 'deki tamamlanmış reaksiyonu 2 günde triazol ürünü **36** vermiştir. Benzer şekilde **2i**, **4b** ve **9c**'nin; toluen içinde, 50°C 'de 72 saat reaksiyonu sonunda sarı renkli ve yaygın olan çözücülerde çözünmeyen polimer **37a** elde edilmiştir. Benzer reaksiyon katalitik miktardaki Cu(I) varlığında (Rostovsev, et al., 2002), su içinde gerçekleştirilerek kahverengi polimer **37b** elde edilmiştir. Aynı polimerik materyal **37c**, aynı reaksiyon sonucunda 60°C 'de çözücüsüz ortamda oluşmuştur (Şekil 5.9).

Ürün **35** ve **36**'nın, ^1H NMR spektrumlarında triazol protonlarına ait pikler 8.10–8.21 ppm de gözlenmiştir. Polimerler **37a**, **b**'lerin CDCl_3 , DMSO, aseton, MeOH, DMSO ve suda çözünmemesi nedeniyle NMR spektrumları alınamamıştır.



Şekil 5.9. Ester ve amid substituentli alkinlerin, triazol ile reaksiyonundan hazırlanan triazol polimerler

Mono asetilen **4b** ve bis-asetilen **4d** ile triazid **9c**'nin 80 °C'deki reaksiyonu 4 günde ve 90 °C'de 2 günde reaksiyonu sonucunda sarı renkte triazol polimer **38** elde edilmiştir. Buna rağmen etil propiyolat ve bis-asetilenin **4d**; triazid **9c** ile reaksiyonu 2 günde tamamlanarak polimer **39** elde edilmiştir (Şekil 5.10). Bu ürünün ^1H NMR spektrumunda triazol protonlarına ait olan pikler 7.97–8.19 ppm de gözlenmiştir. Polimer **38** ve **39**, THF de çözünmediklerinden GPC analizleri gerçekleştirilememiştir.



Şekil 5.10. Aktif ve aktif olmayan alkin ve triazolden oluşan triazol polimerlerin hazırlanması

5.3. Sonuç

Çok sayıda alkin ve azid uçlu polialkoller ilgili tosilat, mesilat ve nitrat ara ürünleri yoluyla hazırlanmıştır. Çok sayıda alkin ve azidlerin, 1,3-dipolar halkalı katılma reaksiyonları yolu ile triazol merkezli polimerler hazırlanmasına çalışılmıştır. Polimerleşme öncesi poliürünler ve triazol merkezli polimerlerin karakterizasyonu NMR spektroskopisi, elemental analiz ve jel sızdırma kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü kullanılmadan yapılan reaksiyon, çözücü ile yapılanaya göre daha uygundur. Bu çalışmada ana amaç triazol polimerlerini herhangi bir çözücü, bakır kompleksi kullanmadan olası düşük sıcaklık şartlarında gerçekleştirmektir. Tartışılan çoğu reaksiyon oda sıcaklığı ile 80 °C sıcaklık aralıklarında tamamlanmış ve 80 °C'de Cu (I) katalizinin çözücü ortamında reaksiyon hızını artırdığı belirlenmiştir. Triazol polimerleri 14, 22, 23, 28 ve 30 ılıman şartlarda hazırlanmış olup iyi bir polimerleşme derecesi göstererek (17-18), iyi adaylar olmuşlardır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Binder, W. H.; Kluger, C. *Macromolecules* 2004, 37, 9321.

Bock, V. D.; Hiemstra H.; v. Maarseveen, J. H. *Eur. J Org Chem* 2006, 51.

Bon, S. A. F.; Steward, A. G.; Haddleton, D. M. *J Polym Sci Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 2678.

Cloutet, E.; Fillaut, J.-L.; Astruc, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* 1999, 32, 1043.

Coessens, V.; Matyjaszewski, K. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem* 1999, A36, 667.

Delpeux, S.; Beguin, F.; Benoit, R.; Erre, R.; Manolova, N.; Rashkov, I. *Eur Polym J* 1998, 34, 905.

Diaz, D. D.; Punna, S.; Holzer, P.; McPherson, A. K.; Sharpless, K. B. *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem* 2004, 42, 4392.

Dirks, A. J.; Berkel, S. S.; hatzakis, N. S.; Opsteen, J. A.; Delft, F. L.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Hest, J. C. M.; Rutjes, F. P. J. T.; Nolte, R. J. M. *Chem Commun* 2005, 4172.

Fallais, I.; Devaux, J.; Jérôme, R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2000, 38, 1618.

Helms, B.; Mynar, J. L.; hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J Am Chem Soc* 2004, 126, 15020.

Huisgen, R. In *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; Padwa, A. J., Ed.; Wiley:New York, 1984.

Ikeda, A.; Fukuhara, C.; Shinkai, S. *Chemistry Lett* 1997, 407.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Johnson, J. A.; Lewis, D. R.; Diaz, D. D.; Finn, M. G.; Koberstein, J. T.; Turro, N. J. *J Am Chem Soc* 2006, 128, 6564.

Joralemon, M. J.; O'Reilly, R. K.; Matson, J. B.; Nugent, A. K.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Macromolecules* 2005, 38, 5436.

Joosten, J. A. F.; Tholen, N. T. H.; Maate, F. A. E.; Brouwer, A. J.; Esse, G. W.; Rijkers, D. T. S.; Liskamp, R. M. J.; Pieters, R. J. *Eur J Org Chem* 2005, 3182.

Katritzky, A. R.; Singh, S. K. *J Org Chem* 2002, 67, 9077.

Katritzky, A. R.; Singh, S. K.; Meher, N. K.; Daskocz, J.; Suzuki, K.; Jiang, R.; Sommen, G. L.; Ciaramitaro, D. A.; Steel, P. J. *ARKIVOC* 2006, 43

Katritzky, A. R.; Zhang, Y.; Singh, S. K. *Synthesis* 2003, 2795.

Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew Chem Int Ed* 2001, 40, 2004.

Laurent, B. A.; Grayson, S. M. *J Am Chem Soc* 2006, 128, 4238.

Lee, J. W.; Kim, B.-K. *Synthesis* 2006, 615.

Lee, J. W.; Jun, S. I.; Kim, K. *Tetrahedron Lett* 2001, 42, 2709.

Lutz, J.-F.; Börner, H. G.; Weichenhan, K. *Macromol Rapid Commun* 2005, 26, 514.

McPhee, M. M.; Kerwin, S. M. *Bioorg Med Chem* 2001, 9, 2809.

O'Reilly, R. K.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Polym Prepr* 2004, 45, 780.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

O'Reilly, R. K.; Joralemon, M. J.; Nugent, A. K.; Matson, J. B.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Polym Prepr* 2004, 45, 292.

Opsteen, J. A.; Hest, J. C. M. *Chem Commun* 2005, 57.

Reed, R. Jr. US Pat. 6103029, 2000; *Chem Abstr* 2000, 133, 152741.

Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew Chem Int Ed* 2002, 41, 2596.

Scheel, A. J.; Komber, H.; Voit, B. I. *Macromol Rapid Commun* 2004, 25, 1175.

Sommers, A. H.; Barnes, J. D. *J Am Chem Soc* 1957, 79, 3491.

Srinivasan, M.; Sankararaman, S.; Hopf, H.; Dix, I.; Jones, P. G. *J Org Chem* 2001, 66, 4299.

Thompson, C. M.; Hergenrother, P. M. *High Perform Polym* 2001, 13, 313; *Chem Abstr* 2002, 136, 310257

Tsarevsky, N. V.; Sumerilin, B. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2005, 38, 3558.

Van Steenis, D. J. V. C.; David O. R. P.; Strijdonck, G. P. F.; Maarseveen, J. H.; Reek, J. N. H. *Chem Commun* 2005, 4333.

Venugopalan, B.; Balasubramanian, K. K. *Heterocycles* 1985, 23, 81.

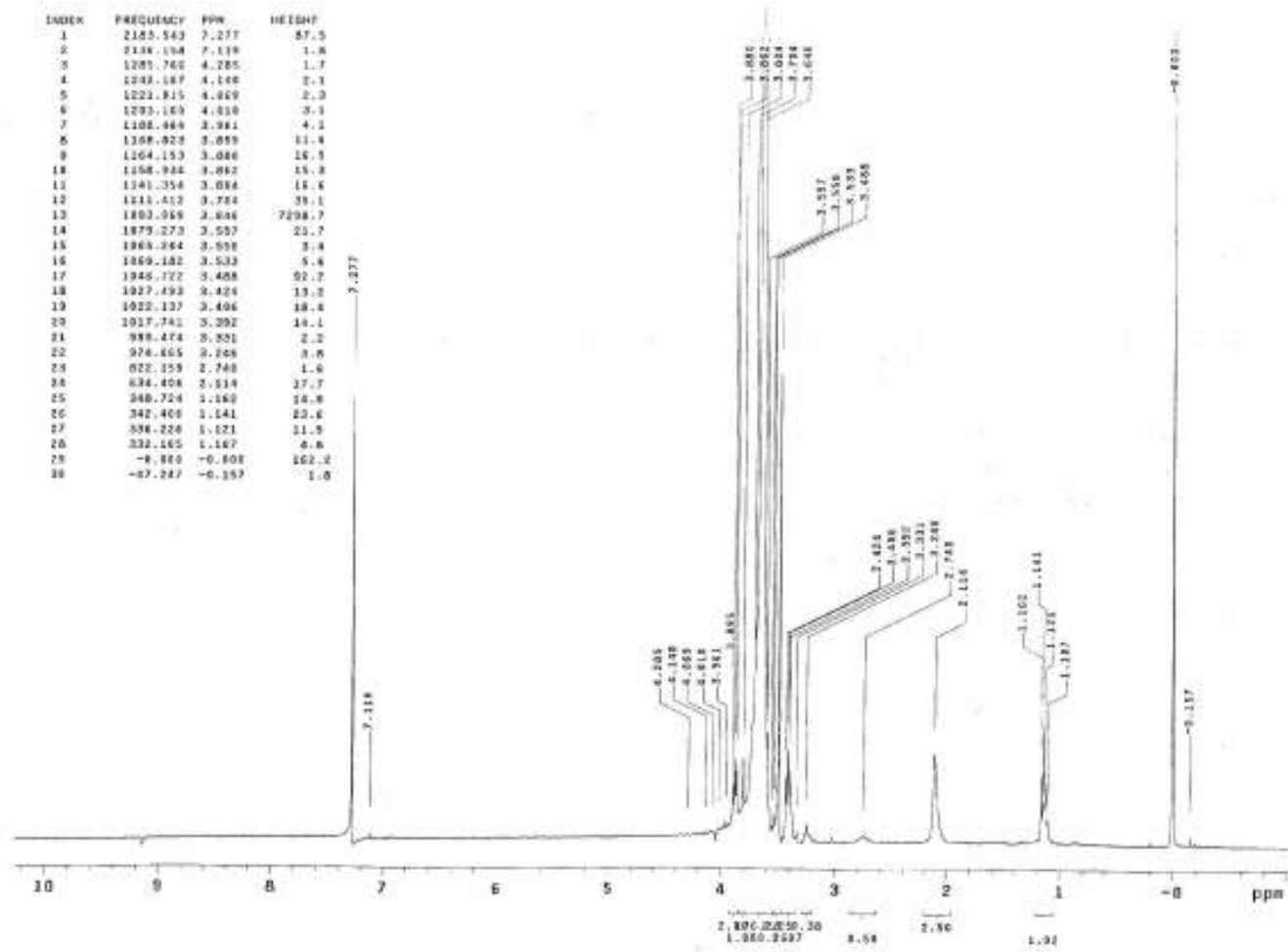
Wilson, E. R. *J Chem Eng Data* 1982, 27, 472.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wu, P.; Feldman, A. K.; Nugent, A. K.; Hawker, C. J.; Scheel, A.; Voit, B.; Pyun, J.; Frechet, J. M. J.; Sharpless, K. B., Fokin. V. V. *Angew Chem Int* 2004, 43, 3928.

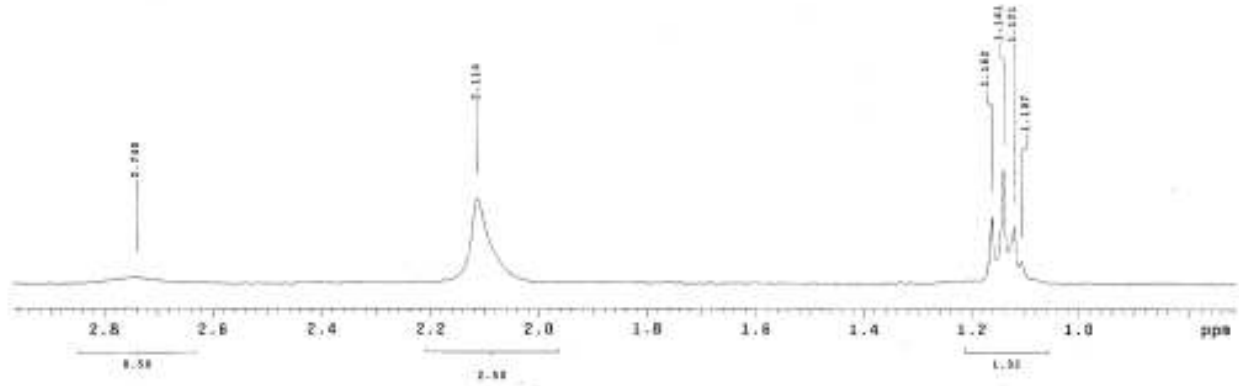
Yang, D.; Li, L.; Wang, C. *Mater Chem Phys* 2004, 87, 11

EKLER

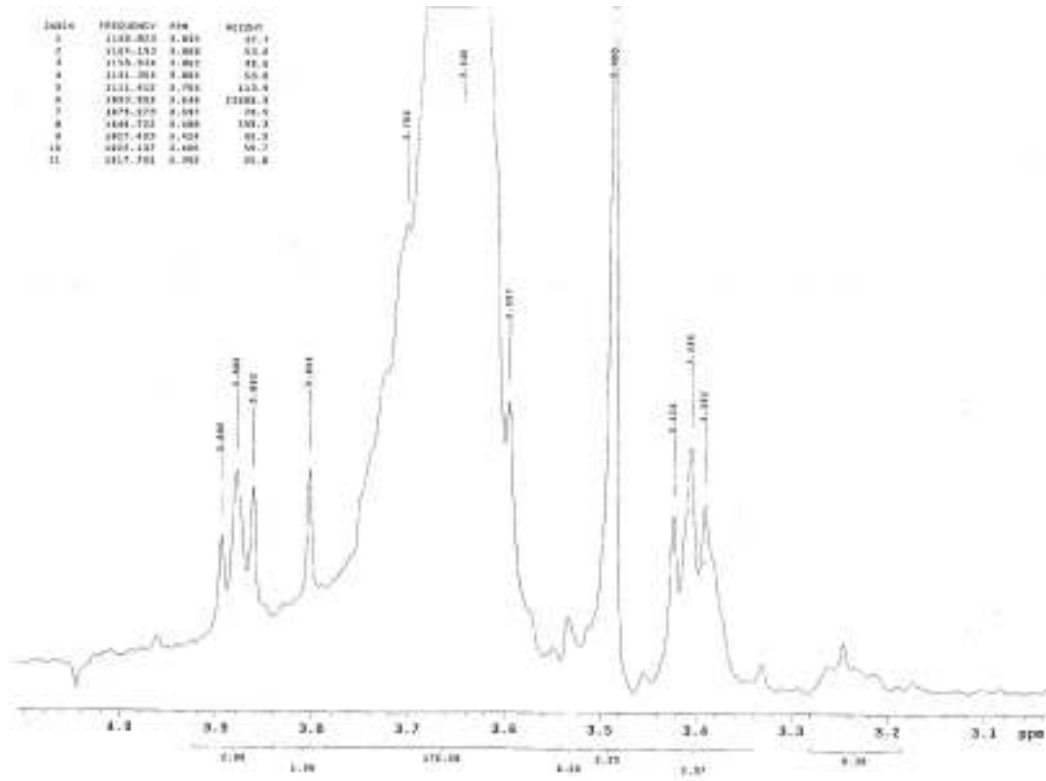


PAO24.13 Polialkol (**1a**) için ^1H NMR spektrumu

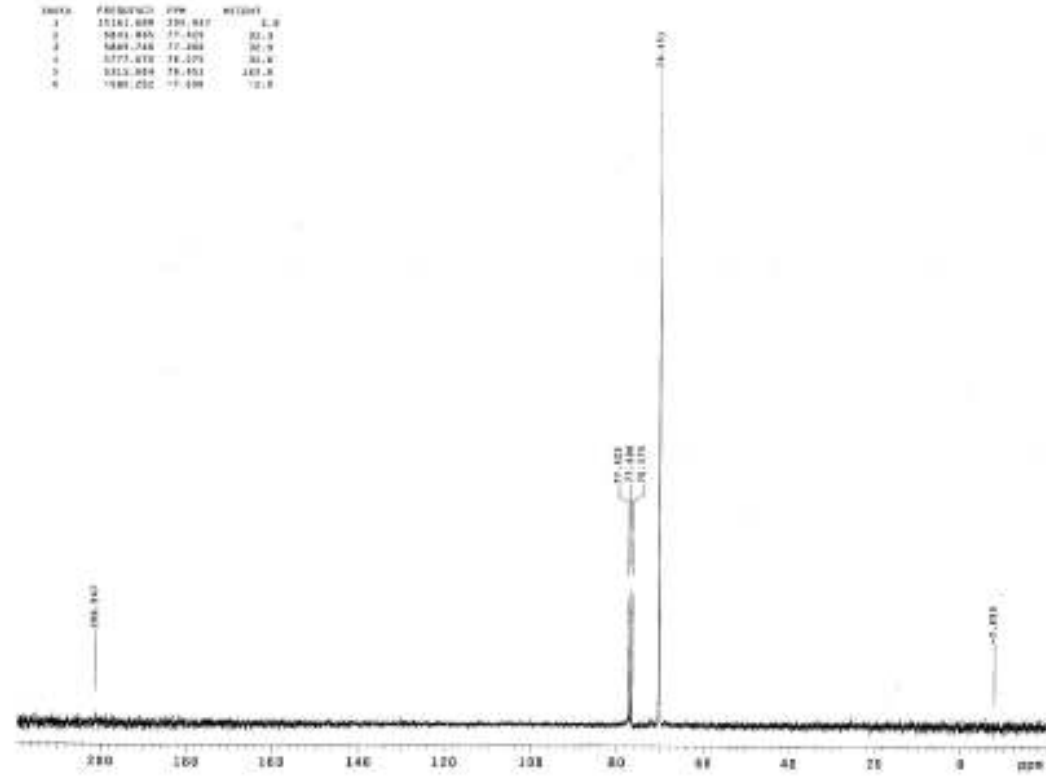
INDEX	FREQUENCY	PPM	WEIGHT
1	612.159	2.749	1.0
2	634.466	2.114	17.7
3	546.724	1.182	21.2
4	522.400	1.181	23.9
5	508.228	1.121	22.5
6	382.105	1.187	4.8



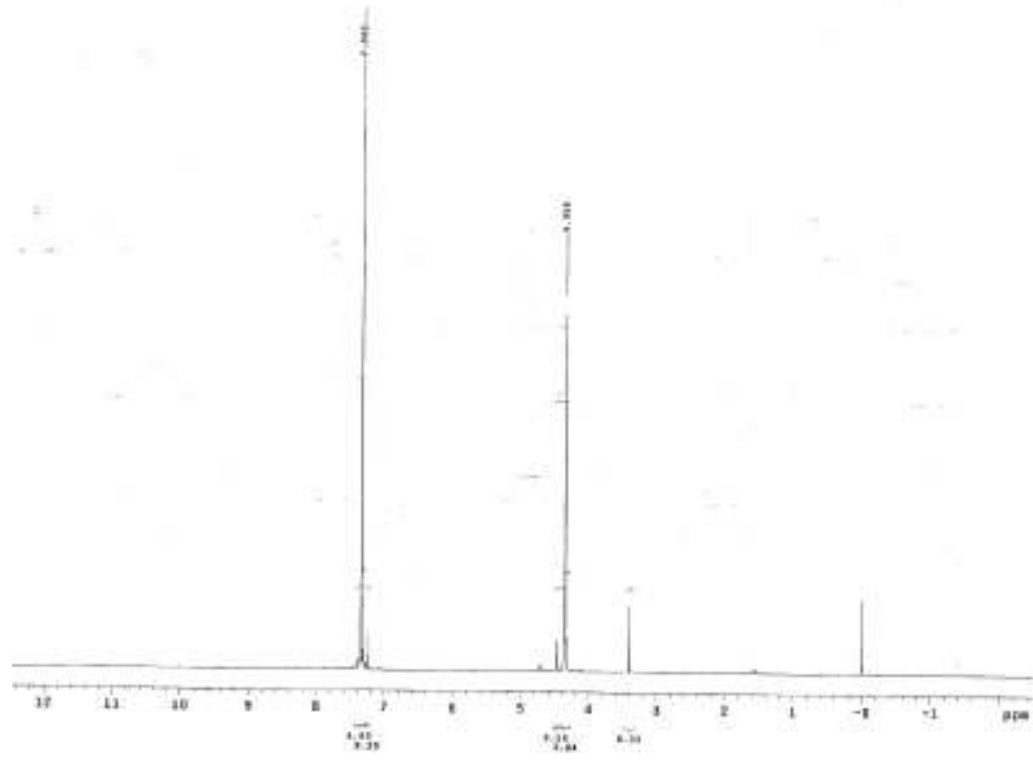
PAO24.13 Polialkol (1a) için ¹H NMR spektrumu



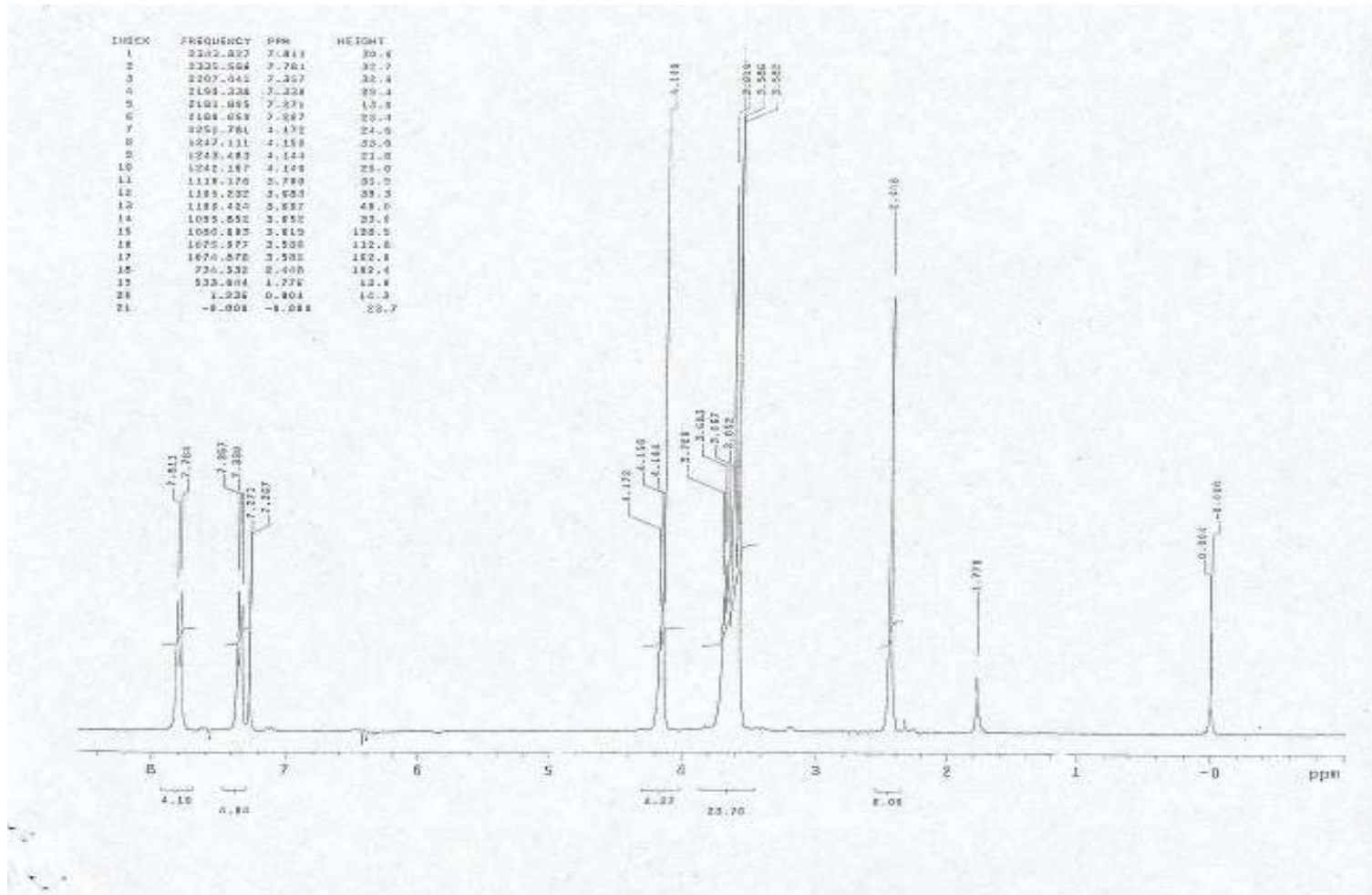
PAO24.13 Polialkol (1a) için ^1H NMR spektrumu



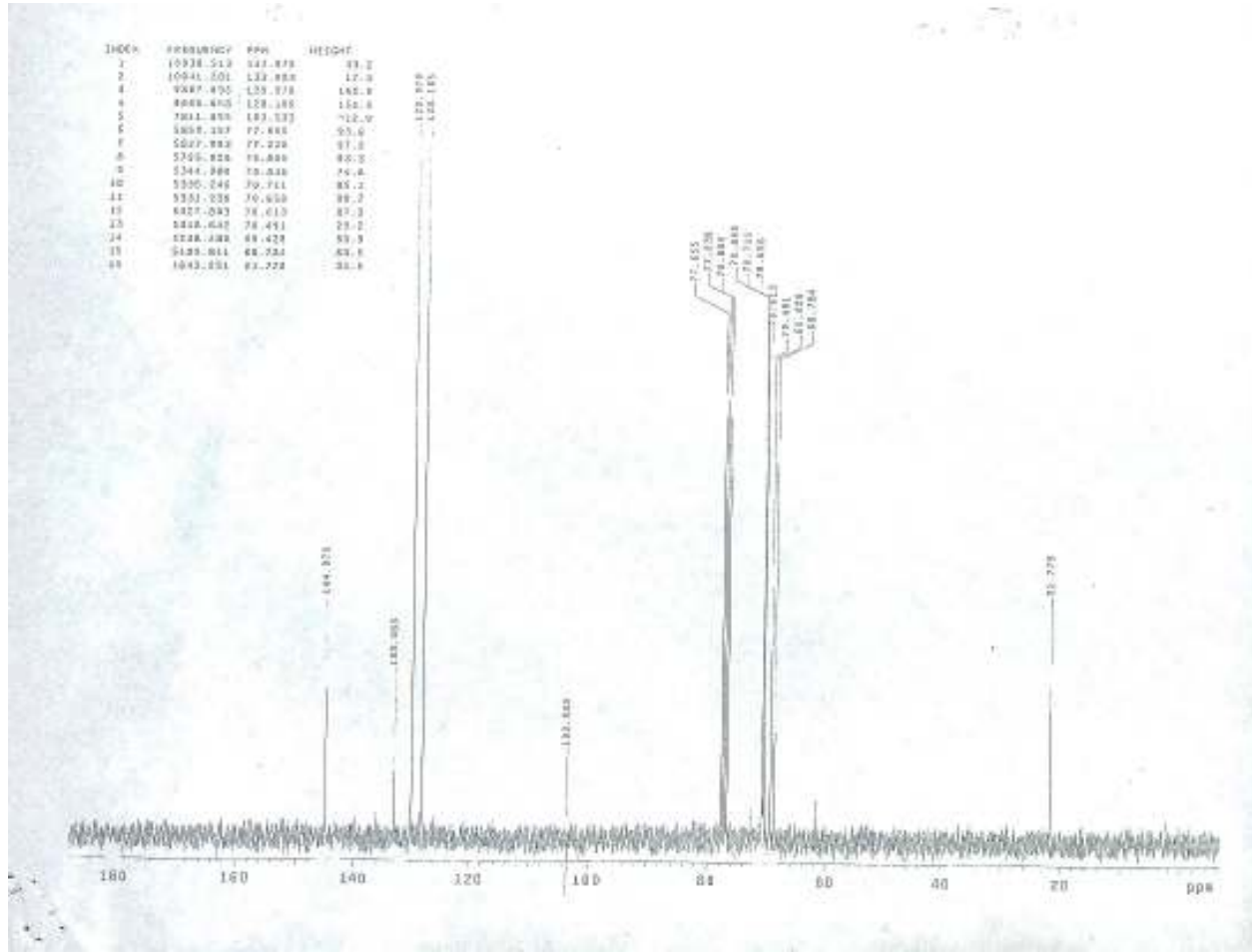
PAO24.13 Polialkol (**1a**) için ^{13}C NMR spektrumu



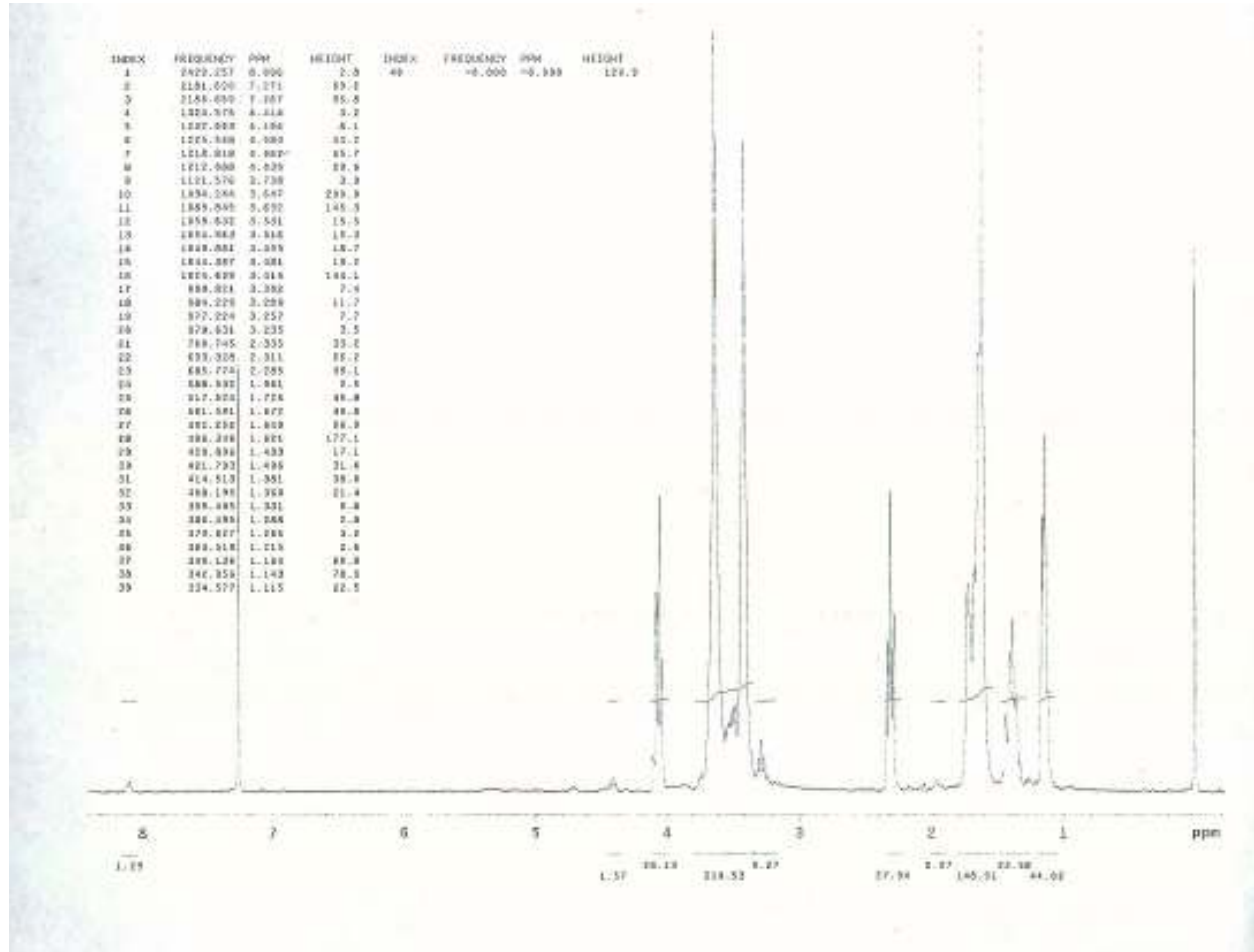
Bis-azid Fenil (**9a**) için ¹H NMR spektrumu



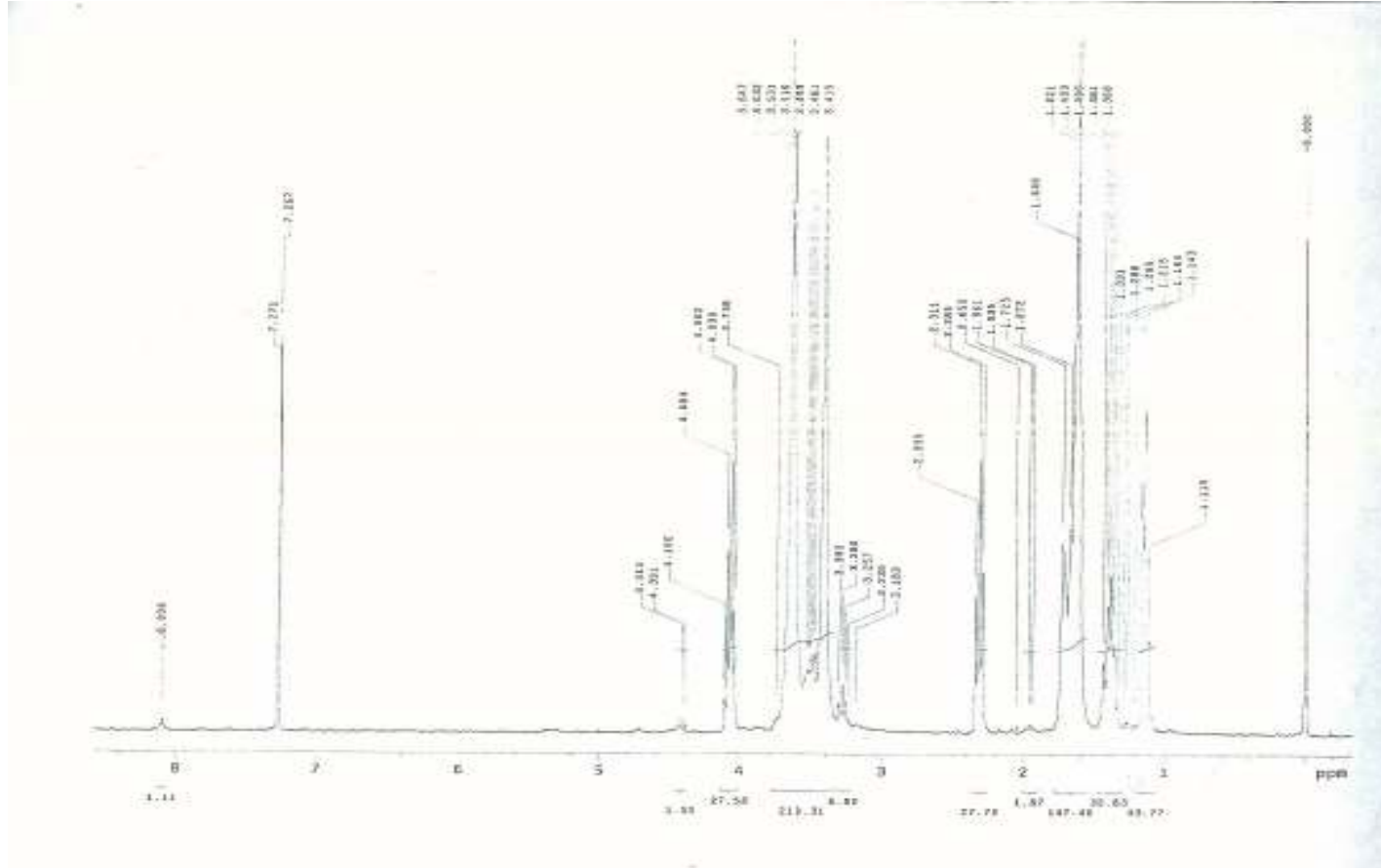
E 300 ditosilat (**6i**) için ^1H NMR spektrumu



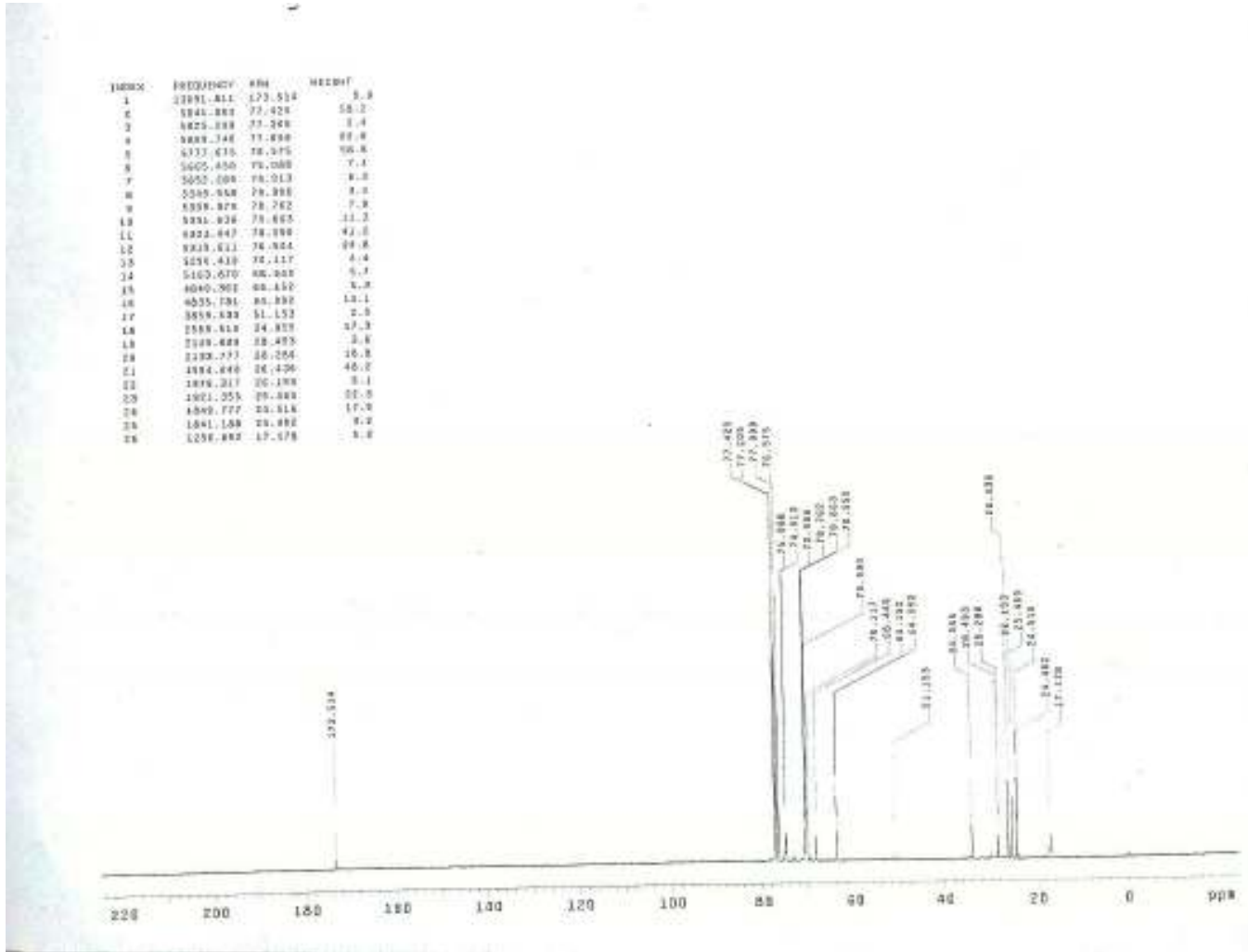
E 300 ditosilat (**6i**) için için ^{13}C NMR spektrumu



Polimer (24) için ¹H NMR spektrumu



Polimer (24) için ^1H NMR spektrumu



Polimer (24) için ^{13}C NMR spektrumu

Özgeçmiş
Süreyya Hancı

Ünvanı ve Adresi: Kimya Öğretmeni, Eskişehir Hoca Ahmed Yesevi Lisesi, Eskişehir, Türkiye

Tel: +90 222 2398445 **Fax:** +90 2222390515

E-mail: sureyyahanci@gmail.com

Doğum Tarihi: 9 Mart 1969, Türkiye

Eğitimi (derece, yıl, üniversite)

Kimya Lisans Haziran 1990 Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca Eğitim Fakültesi, İzmir, Türkiye

Kimya Yüksek Lisans Kasım 1994 Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Kimya Yüksek Lisans Aralık 2008 Florida Üniversitesi, Gainesville, Florida, USA

Kariyer/ iş (Çalıştığı yer ve pozisyonu, gün)

Kimya Öğretmeni Endüstri Meslek Lisesi, Torbalı, İzmir, Türkiye (1990-1994)

Fen Bilgisi Öğretmeni Handekyanı İlköğretim Okulu, Bartın, Türkiye (1994-1995)

Fen Bilgisi Öğretmeni İnönü İlköğretim Okulu, Bartın, Türkiye (1995-2000)

Müdür Yardımcısı Kayı İlköğretim okulu, Eskişehir, Türkiye (2000-2001)

Fen Bilgisi Öğretmeni Kayı İlköğretim okulu, Eskişehir, Türkiye (2001-2002)

Fen Bilgisi Öğretmeni Gündüzler İlköğretim okulu, Eskişehir, Türkiye (2002-2003)

Kimya Öğretmeni Hoca Ahmed Yesevi Lisesi Eskişehir, Türkiye (2003-)

Araştırma Asistanı Florida Üniversitesi, Gainesville, Florida, USA (2006-2007)

Araştırma Görevlisi Florida Üniversitesi, Gainesville, Florida, USA (2007-2008)

Avrupa Birliği Projeler Koordinasyon birimi, Eskişehir Milli Eğitim Müdürlüğü'nde görevli (2009-)

Katıldığı Kongreler:

Mart 2006 VII. Uluslar arası Florida Heterosiklik ve Sentez Konferansı, Gainesville, Florida, USA

Mart 2007 VIII. Uluslar arası Florida Heterosiklik ve Sentez Konferansı, Gainesville, Florida, USA

Mart 2008 IX. Uluslar arası Florida Heterosiklik ve Sentez Konferansı, Gainesville, Florida, USA

Yayınlar:

1- Katritzky, Alan.R.; Meher, Nabin. K.; Hanci, Sureyya.; Gyanda, Reena.; Srinivasa, R. Tala.; Mathai,Sindhu.; Duran, Randolph.S.; Bernard, Sophie.; Sabri, Firouzeh.; Singh, Sandeep.K Doskocz, Jacek.; Ciaramitaro, David. A.; "Preparation and Characterization of 1,2,3-Triazole- Polymers from Endcapped Azides and Alkynes" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A; Polymer Chemistry, **2007**, 46, 238-256

2- Characterization and Mechanical Properties of Crosslinked 1,2,3-Triazole Polymers as Potential Propellant Binders. (Basım için "JOURNAL OF POLYMER SCIENCE" dergisine gönderilmiştir).

3- Katritzky, Alan.R.; Hanci, Sureyya.; Nabin, Meher.; "Preparation of N-(α,β -Unsaturated Acyl)-Sulfonamides" ARKIVOC **2009** (iv), 115-124.

Posterler:

1- Preparation and Characterization of 1,2,3-Triazole Polymers from Endcapped Azides and Alkynes. Mart 2007 VIII.Uluslar arası Florida Heterosiklik ve Sentez Konferansı, Gainesville, Florida, USA

2- Characterization and Mechanical Properties of Crosslinked 1,2,3-Triazole Polymers as Potential Propellant Binders Mart 2008 I .Uluslar arası Florida Heterosiklik ve Sentez Konferansı, Gainesville, Florida, USA