

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONTROLLÜ POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ İLE POLİ
(EPSİLON KAPROLAKTON) TEMELLİ DALLANMIŞ
POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
UYGULAMALARI

ASUMAN ÇELİK KÜÇÜK
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONTROLLÜ POLİMERİZASYON
YÖNTEMLERİ İLE POLİ (EPSİLON
KAPROLAKTON) TEMELLİ DALLANMIŞ
POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE
UYGULAMALARI

ASUMAN ÇELİK KÜÇÜK
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. FARUK YILMAZ

GEBZE
2014



GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....13.06.2013..... tarih ve 2013/31..... sayılı kararıyla oluşturulan
jüri tarafından 09/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Asuman
ÇELİK KÜÇÜK'ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak
kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Yusuf YAĞCI

ÜYE

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Doç.Dr. Ali Ekrem MÜFTÜOĞLU

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. İlke ANAÇ

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Poly(ϵ -kaprolakton) (PCL) biyobozunabilir ve biyouyumlu bir polimerdir. Fakat lineer PCL'nin (LPCL) yüksek kristallenebilme özelliği, uygulamalarda problem oluşturmaktadır. Bu tez çalışmasında, PCL kollarından oluşan yıldız ve dallanmış polimerler kontrollü polimerizasyon yöntemleri kullanılarak hazırlandı. PCL kollarından oluşan yıldız polimerlerin kristallenebilme davranışları araştırıldı ve LPCL ile karşılaştırıldı. Diğer taraftan, PCL, poli(metil metakrilat) (PMMA) ve Politiyofen (PTh) kollarından oluşan dallanmış polimerlerin elektrokromik davranışları incelendi ve elektrokromik cihaz uygulamasında anodik renklenen malzemeler olarak kullanıldı.

Tezin ilk kısmında, sekiz hidroksil (OH) fonksiyonlu ve Magnezyum (Mg) kompleksli porfirazin (PrSOH) bileşiği, sekiz kollu yıldız şekilli PCL polimerlerin (OSPCL) hazırlanmasında çoklu başlatıcı olarak kullanıldı. ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) monomerinin başlatıcıya oranı değiştirilerek farklı molekül ağırlıklarında yıldız polimerler hazırlandı. Porfirazin çekirdekli yıldız polimerlerin optik, kristallide ve ısısal özellikleri incelendi. Analizler sonucunda, OSPCL polimerlerinin kristallenebilme eğiliminin LPCL'ye kıyasla azaltıldığı tespit edildi.

Tezin ikinci kısmında ilk önce, üç pozisyonunda OH ve tersiyer bromür başlatıcı grupları bulunan yeni bir tiyofen bileşiği (monomeri) sentezlendi. Bu başlatıcı grupları kullanılarak Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP) ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) teknikleri ile sırasıyla ϵ -CL ve metil metakrilat (MMA) monomerlerinin alfa (α) uc (terminal) pozisyonunda tiyofen bulunan homopolimerleri (PCL-Th, PI ve PMMA-Th, PII) hazırlandı. Ayrıca, PCL-Th homopolimeri MMA'nın ATRP tekniği ile polimerleştirilmesinde makrobaşlatıcı olarak kullanıldı ve PCL ve PMMA kollarının kesişme noktasında tiyofen grubu bulunan PCL-*b*-PMMA-Th (PIII) blok kopolimeri sentezlendi. Son olarak, elektrokimyasal yöntem kullanılarak PI ve PIII polimerlerinin tiyofen (Th) veya pirol (Py) monomerleri varlığında dallanmış polimerleri hazırlandı ve elektrokromik özellikleri incelendi.

Anahtar Kelimeler: Poly(ϵ -kaprolakton), ROP, ATRP, elektropolimerizasyon.

SUMMARY

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) is a biocompatible and biodegradable aliphatic polymer. However, linear PCL (LPCL) has high cristallinity that causes problem during application process. In this thesis, PCL based star or branched polymers were prepared via controlled polymerization methods. The cristallinity behavior of the star polymers with PCL arms was examined and compared with LPCL whereas electrochromic properties of the branched polymers containing PCL, poly(methy metharcylate) (PMMA), and polythiophene (PTh) arms were investigated and employed as anodically coloring materials in electrochromic device application.

In the first part of the thesis, Magnesium (Mg)-containing-porphyrzine with eight hydroxyl (OH) functional groups was used as a multiple initiator to prepare octaarmed star-shaped poly(ϵ -caprolactone) (OSPCL). The star polymers with different molecular weights of arms were prepared by changing the ratio of ϵ -caprolacton (ϵ -CL) to the initiator. Optical, thermal, and crystallization behavior of the star polymers were investigated. The analysis results showed that the cristallinity ability of the PCL chains in OSPCL are lower than that of LPCL.

In the second part of the thesis, a novel thiophene (Th) monomer having OH and tertiary bromide at the thirth position of the Th ring was firstly prepared. By using these initiator groups, homopolymers of PCL (PCL-Th, PI) and PMMA (PMMA-Th, PII) having Th functional group at the alfa (α) end (terminal) position were synthesized via Ring Opening Polymerization (ROP) and Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), respectively. In addition, PI was employed as a macroinitiator for the ATRP of MMA and gave the block copolymer containing Th group at the junction point of PCL and PMMA arms (PCL-b-PMMA-Th, PIII). Finally, the branched polymers of PI and PIII were synthesized via electrochemical method in the presence of pyrrole (Py) or Th and their electrochromic behaviors were investigated.

Key Words: poly(ϵ -caprolactone), ROP, ATRP, electropolymerization.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve akademik kariyerim için yol gösteren danışman hocam sayın Doç. Dr. Faruk Yılmaz'a en başta teşekkür etmek istiyorum. Tavsiye ve katkılarından dolayı tez savunmamdaki jüri üyeleri sayın hocalarım Prof. Dr. Yusuf Yağcı ve Doç. Dr. Hayal Bülbül Sönmez'e teşekkürlerimi sunarım.

Doç. Dr. Ali Ekrem Müftüoğlu'na genel anlamda tez çalışmalarına verdiği destek ve GYTE Fizik Bölümünde Asistan olan Arif Kösemen'e elektrokromik cihaz çalışmalarındaki katkılarından dolayı çok teşekkür ederim. Bölümümüzde bulunan ve hiçbir konuda beni geri çevirmeyen başta bölüm başkanım Prof.Dr. Adem Kılıç'a, tüm öğretim görevlilerine ve personeline ve Laboratuvar üyelerine teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında desteğini hep hissettiğim sayın Prof. Dr. Ayşegül Gürek hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme, desteğini hep hissettiğim özellikle kardeşim Münevvere'e, eşime ve dostlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Polimerizasyon Yöntemleri	5
2.1.1. Laktonların Halka Açılma Polimerizasyonu	5
2.1.1.1. Anyonik Polimerizasyonu	6
2.1.1.2. Koordinasyon-Araya Girme Polimerizasyonu	8
2.1.1.3. Transesterifikasyon Reaksiyonlarını Etkileyen Faktörler	9
2.1.1.4. Organometalik Bileşiklerin ROP Tekniğinde Başlatıcı Olarak Kullanılması	9
2.1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu	13
2.1.2.1. Kontrollü veya “Yaşayan” Serbest Radikalik Polimerizasyonu	14
2.1.2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	15
2.1.2.3. Monomerler	16
2.1.2.4. Başlatıcılar	17
2.1.2.5. Katalizörler	18
2.1.2.6. Çözücüler	19
2.1.2.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı	19
2.1.2.8. Molekül Ağırlık Dağılımı	19

2.1.2.9. ATRP Kinetiği	21
2.2. İletken Polimerler	21
2.2.1. İletken Polimerlerin Sentezi	22
2.2.1.1. Elektrokimyasal Sentez Mekanizması	23
2.2.1.2. Elektrokimyasal Teknikler	25
2.2.1.3. Sabit Akım Elektrolizi (Galvanostatik)	25
2.2.1.4. Sabit Potansiyel Elektrolizi (Potansiyostatik)	26
2.2.1.5. Döngülü Voltametri Yöntemi	26
2.2.2. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	27
2.2.3. Elektrokromizm	28
2.2.3.1. Spektroelektrokimya	30
2.2.3.2. Kontrast ve Anahtarlama	30
2.2.3.3. Elektrokromik Cihazlar	30
2.2.3.4. Renk Çalışması	31
2.2.3.5. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
4. DENEYSEL BÖLÜM	35
4.1. Genel İşlemler	35
4.1.1. Kuru Tetrahidrofuran Hazırlanması	35
4.1.2. Kuru Hekzan Hazırlanması	35
4.1.3. Kuru Metil Alkol Hazırlanması	35
4.1.4. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması	35
4.1.5. Sentezlenen Polimerlerin Kurutulması	36
4.1.6. Monomer Dönüşümünün Gravimetrik olarak Hesaplanması	36
4.2. Deneyler	36
4.2.1. Porfirazin Merkezli ve Sekiz Kollu Yıldız Şekli PCL Polimer (OSPCL) Sentezi	36
4.2.2. 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen Bileşiğinin Sentezi	36
4.2.3. 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen Bileşiğinin Karakterizasyonu	37
4.2.3.1. FTIR	37

4.2.3.2. ^1H NMR	37
4.2.4. (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo)porfirazinato $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$)magnezyum (PrSOH) Bileşiğın Sentezi	38
4.2.5. PrSOH Bileşiğın Karakterizasyonu	39
4.2.5.1. FTIR	39
4.2.5.2. PrSOH Bileşiğının UV-Vis Analizi	40
4.2.6. ROP Tekniğı Kullanılarak Porfirazin Merkezli ve Sekiz Kollu Yıldız Şekli PCL Polimer (OSPCL) Sentezi	40
4.2.7. OSPCL Yıldız Polimerin Karakterizasyonu	41
4.2.7.1. ^1H NMR	41
4.3. PCL ve PMMA Kollarının Kesişme Noktasında Tiyofen Grubu Bulunan Blok Kopolimer Sentezi	44
4.3.1. İki Farklı Başlatıcı Fonksiyon Grubu İçeren Tiyofen Monomerin (5) Sentezi	44
4.3.2. İki Farklı Başlatıcı Fonksiyonel Grubu İçeren Tiyofen Monomerin (5) Karakterizasyonu	46
4.3.2.1. FTIR	46
4.3.2.2. ^1H NMR	46
4.3.3. (5) Nolu Bileşiğın OH Grubu Kullanılarak ϵ -CL Monomerin ROP Tekniğı ile Polimerizasyonu	48
4.3.4. (5) Nolu Bileşiğın Terisyer Bromür Grubu Kullanılarak MMA'nın ATRP Tekniğı ile Polimerizasyonu	49
4.3.5. PI'in MMA Monomerinin ATRP Tekniğı ile Polimerizasyonunda Makrobaşlatıcı Olarak Kullanılması	51
4.3.6. PI, PII ve PIII Polimerlerinin Karakterizasyonu	52
4.3.6.1. ^1H NMR	52
4.4. PI, PII ve PIII Polimerlerin Elektro Aktifliklerinin İncelenmesi	54
4.4.1. Tiyofen Monomerinin Döngülü Voltametri (CV) ile İncelenmesi	54
4.4.2. Pirol Monomerinin Döngülü Voltametri (CV) ile İncelenmesi	55
4.5. PI, PII veya PIII Polimerlerinin Th veya Py Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu	56

4.5.1. PI, PIII ve PEDOT filmlerinin ITO üzerinde hazırlanması	60
4.5.2. Jel Elektrot Hazırlanması	61
4.5.3. Elektrokromik Cihaz Yapımı	61
5. GENEL SONUÇ VE TARTIŞMA	63
5.1. ROP Tekniği Kullanılarak Porfirazin Merkezli ve Sekiz Kollu Yıldız Şekilli PCL Polimer (OSPCL) Sentezi, Karakterizasyonu, Isısal ve Kristallenebilme Özelliklerinin İncelenmesi	63
5.1.1. (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$)magnezyum (PrSOH) Bileşiğın Sentezi	63
5.1.2. ROP Tekniği Kullanılarak Porfirazin Merkezli ve Sekiz Kollu Yıldız Şekilli PCL Polimer (OSPCL) Sentezi	63
5.1.2.1. OSPCL Yıldız Polimerlerin GPC Analiz Sonuçları	64
5.1.2.2. OSPCL Yıldız Polimerlerin UV ve Floresans Özellikleri	66
5.1.2.3. OSPCL Yıldız Polimerlerinin DSC ile Kristallitesinin İncelenmesi	67
5.1.2.4. OSPCL Yıldız Polimerin Isısal Özelliklerinin İncelenmesi	70
5.2. PCL ve PMMA Kollarının Kesişme Noktasında Tiyofen Grubu Bulunan Blok Kopolimer Sentezi	71
5.2.1. ROP ve ATRP Teknikleri Kullanılarak Sırası ile PCL-Th (PI) ve PMMA-Th (PII) / PCL- <i>b</i> -PMMA-Th (PIII) Polimerlerinin Hazırlanması	72
5.2.1.1. PI, PII ve PIII Polimerlerinin GPC Analizleri	74
5.2.1.2. PIII Polimerlerinin DSC Analizi	75
5.2.2. Başlatıcı Olarak (5) Nolu Bileşik Varlığında MMA'nın ATRP Tekniği ile Polimerizasyonunun Kinetik Çalışması	75
5.3. PI ve PIII Polimerlerinin Th ve Py Varlığında Elektropolimerizasyonları ve Elektrokromik Davranışlarının İncelenmesi	77
5.4. PI Polimerinin Th veya Py Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu	78
5.4.1. PI Polimerinin Döngülü Voltametri (CV) Çalışması	78
5.4.2. PI Polimerinin Yüzey Morfoloji Çalışmaları	80

5.4.3. PI-PTh Filminin Spektrokimyasal İncelenmesi	81
5.4.4. PI-PTh Filminin Renk Çalışması	83
5.4.5. PI-PTh Filminin Anahtarlama ve Kararlılık Çalışmaları	84
5.4.6. PI-PTh PEDOT Elektrokromik Cihaz'ın Spektro Elektrokimyası	86
5.4.7. PI-PTh PEDOT Elektrokromik Cihaz'ın Anahtarlama Çalışması	87
5.5. PIII Blok Kopolimerinin Th veya Py Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu, PIII-PPy ve PIII-PTh Dallanmış Polimerlerin Hazırlanması	88
5.5.1. PIII Blok Kopolimer'in Döngülü Voltametre (CV) Çalışması	88
5.5.2. PIII-PPy ve PIII-PTh Dallanmış Polimer Filmlerinin Yüzey Morfoloji Çalışmaları	90
5.5.3. PIII-PTh Dallanmış Polimer Filminin Spektrokimyasal İncelenmesi	91
5.5.4. PIII-PTh Dallanmış Polimer Filminin Anahtarlama ve Kararlılık Çalışmaları	93
6. GENEL SONUÇLAR	94
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	108
EKLER	109

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
E_g	: İletken polimerlerde band aralığı
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_w/M_n	: Molekül ağırlık dağılımı
k_p	: Çoğalma hız sabiti
k_{deakt}	: Deaktivasyon hız sabiti
k_a	: Aktivasyon hız sabiti
%T	: Geçirgenlik
ACN	: Asetonitril
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
CV	: Döngülü voltamogram
ϵ -CL	: ϵ -Kapolakton
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamit
DP	: Polimerizasyon derecesi
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
ECD	: Elektrokromik cihaz
EDOT	: Etilen dioksi tiyofen
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans
FT-IR	: Fourier transform infrared
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
ITO	: İndiyum kalay oksit
LPCL	: Lineer poli(ϵ -kaprolakton)
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
MMA	: Metil metakrilat
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OSPCL	: Sekiz kollu PCL yıldız polimeri
PDI	: Polidispersite indeksi

PEDOT	: Poli(etilen dioksi)(tiyofen)
PMDETA	: N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin
PTh	: Politiyofen
Py	: Piyol
PPy	: Polipiyol
PCL	: Poli(ϵ -kaprolakton)
PI	: α pozisyonunda tiyofen bulunan, PCL homopolimeri
PII	: α pozisyonunda tiyofen bulunan, PMMA homopolimeri
PIII	: PCL ve PMMA kollarının kesişme noktasında Th grubu bulunan blok kopolimeri
PI-PPy	: PCL homo polimerinin Py varlığında elektropolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış kopolimeri
PI-PTh	: PCL homo polimerinin Th varlığında elektropolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış kopolimeri
PIII-PPy	: PCL- <i>b</i> -PMMA-Th kopolimerinin Py varlığında elektropolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış dallanmış polimeri
PIII-PTh	: PCL- <i>b</i> -PMMA-Th kopolimerinin Th varlığında elektropolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış dallanmış polimeri
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
RI	: Refraktif indeks
ROP	: Polarize optik mikroskopisi
ROP	: Halka açılma polimerizasyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Sn(Oct) ₂	: Kalay(II) Oktoat
TEA	: Trietilamin
TGA	: Termogravimetrik analiz
Th	: Tiyofen
THF	: Tetrahidrofur
UV-Vis	: Mor ötesi spektrofotometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Porfirazinin yapısı.	1
2.1: Bazı laktonlar ve polimerlerinin yinelenen birimleri.	6
2.2: Anyonik başlatıcılarla laktonların halka açılması polimerizasyonun başlaması.	7
2.3: Açıl-oksijen ayrılması gösteren ϵ -CL'nin anyonik halka açılma polimerizasyonu.	7
2.4: ϵ -CL'nin ROP'nda gerçekleşen molekül içi transesterifikasyonu.	8
2.5: Kalay (II) 2-etilhekzanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$).	10
2.6: Laktonların ROP için aktifleştirilmiş monomer mekanizması.	10
2.7: Kalay alkoksit kompleksi ile başlatılmış laktonların halka açılması polimerleşmesi.	11
2.8: Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması.	16
2.9: Elektrokimyasal sentez yolları.	23
2.10: a) Pirol radikal katyonunun rezonans kararlılığı, b) Pirolün elektrokimyasal polimerleşmesi için önerilen mekanizma.	24
2.11: Anodun enerji bandı, monomer ve monomer radikal katyonunun moleküler enerjilerinin gösterimi.	25
2.12: Potansiyostat, fonksiyon jeneratörü, X-Y kaydedicisi ve hücreden oluşan CV sisteminin şekli.	27
2.13: Tersinir bir reaksiyona ait voltamogramlar a) pik potansiyelleri ve akımları b) pik akımları oranının ölçülmesi.	28
2.14: p-doplanmış konjuge polimerin elektronik bant yapısı değişiminin şematik gösterimi.	29
4.1: 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin sentezi.	37
4.2: 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin FTIR spektrumu.	37
4.3: 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	38

4.4:	(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$) magnezyum (PrSOH) bileşiminin sentezi.	39
4.5:	(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$) magnezyum bileşiminin FTIR spektrumu.	39
4.6:	(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$)magnezyum bileşiminin UV-vis spektrumu.	40
4.7:	Sekiz kollu yıldız şekilli poli(ϵ -kaprolakton) polimerinin sentezlenmesi.	41
4.8:	OSPCL polimerin ^1H NMR spectrumu (3.60 ve 3.80 ppm aralığı büyütülerek kare içinde gösterildi).	42
4.9:	FTIR spectrumları a) porfirazin başlatıcısı b) OSPCL 1 ve c) OSPCL 3.	43
4.10:	(3) nolu bileşimin sentezi.	44
4.11:	(4) nolu bileşimin sentezi.	45
4.12:	İki farklı başlatıcı fonksiyonel grubu içeren tiyofen monomerin (5) sentezi.	45
4.13:	İki farklı başlatıcı fonksiyonel grubu içeren tiyofen monomerin (5) FTIR spektrumu.	46
4.14:	İki farklı başlatıcı fonksiyonel grubu içeren Th monomerin (5) ^1H NMR spektrumu.	47
4.15:	İki farklı başlatıcı fonksiyonel grubu içeren Th monomerin (5) ^{13}C NMR spektrumu.	48
4.16:	(5) nolu bileşikde bulunan OH fonksiyonel grubu ile ϵ -CL'nin ROP tekniği ile polimerizasyonu.	49
4.17:	(5) nolu bileşiminde bulunan tersiyer bromür ucunun MMA monomerin ATRP tekniği ile polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılması, PII homopolimerinin oluşumu.	50
4.18:	PI homopolimerinin MMA monomerin ATRP tekniği ile polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılması, PCL-b-PMMA-Th (PIII) blok kopolimerinin oluşumu.	52
4.19:	a) PI, b) PII ve c) PIII polimerlerinin ^1H NMR spektrumları.	53
4.20:	Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu.	54
4.21:	Tiyofen monomerinin döngülü voltamogramı.	54
4.22:	Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu.	55

4.23:	Pirolün döngülü voltamogramı.	55
4.24:	PI'nin Th veya Py varlığında elektrokimyasal kopolimerizasyonu ve PI-PPy ve PI-PTh kopolimerlerin hazırlanması.	57
4.25:	PII'nin Py varlığında elektrokimyasal kopolimerizasyonu, PII-PPy kopolimerinin sentezi.	58
4.26:	PIII'nin Th veya Py varlığında elektrokimyasal kopolimerizasyonu, PIII-PPy ve PIII-PTh dallanmış polimerlerin hazırlanması.	59
4.27:	PI in a) Th ve b) Py varlığında elektropolimerizasyonu. PIII'ün c) Th ve d) Py varlığında elektropolimerizasyonu (0.03 M TBAFB/ACN, Pt elektrot. Tarama hızı; 0.400 V s ⁻¹ , Ag/Ag ⁺ karşı).	60
4.28:	Elektrokromik cihazın şematik gösterimi.	62
5.1:	a) OSPCL 1 ve OSPCL 3 yıldız polimerlerin GPC sonuçları ve b) OSPCL 1'in UV ve RI detektörlerine göre GPC eğrileri.	65
5.2:	a) Porfirazin başlatıcısının ve OSPCL 1, 2 ve 3 un UV-vis spectrumları b) porfirazin başlatıcısı ve OSPCL 1'in Floresans spektrumları (THF çözeltisi, C = 3.33 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹).	67
5.3:	Porfirazin başlatıcısı ve OSPCL 1, 2 ve 3 un DSC sonuçları, a) birinci ısıtma b) soğutma ve c) ikinci ısıtma.	68
5.4:	Polarize optik mikroskopisi ile 40 °C de farklı kristallenme zamanları ile elde edilen kristalite sonuçları a) LPCL, b) LPCL 1 ve c) LPCL 3.	70
5.5:	Porfirazin başlatıcısı ve OSPCL 1, 2, 3 polimerlerinin TGA eğrileri.	71
5.6:	(5) nolu Th monomerinin sentez basamakları.	72
5.7:	PI ve PIII polimerlerinin GPC sonuçları.	74
5.8:	PIII blok kopolimerinin DSC eğrisi.	75
5.9:	MMA monomerinin kinetik incelemesi (ATRP).	76
5.10:	Polimerizasyon zamanına göre PII polimerinin moleküler ağırlık değişimi.	77
5.11:	PI, PII ve PIII polimerlerinin Py veya Th varlığında elektro aktifliklerinin incelenmesi.	78
5.12:	PI'nin elektropolimerizasyonu.	79

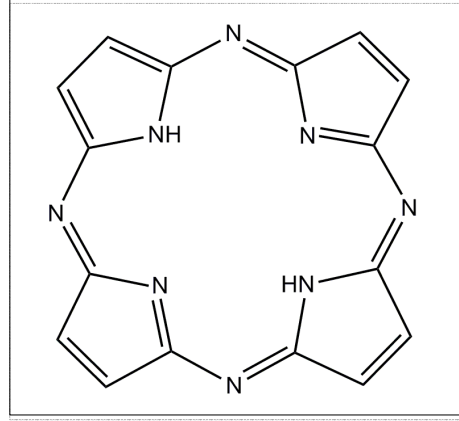
5.13:	a) Saf Py'nin, b) Py varlığında PI'nın, c) saf Th'nin, ve d) Th varlığında PI'nın CV'leri (0.03 M TBAPB/ACN, Pt elektrot, Tarama hızı; 0.400 V s^{-1} , Ag/Ag ⁺ karşı).	80
5.14:	PI-PPy filminin SEM görüntüsü a) elektrot yüzeyi ve b) çözelti yüzeyi. PI-PTh filminin SEM görüntüsü c) elektrot yüzeyi ve d) çözelti yüzeyi.	81
5.15:	PI-PTh filminin spektroeletrokimyasal grafikleri.	83
5.16:	PI-PTh filmin -0.5 V ile + 1.5 V arasında 3 sn periyotla değişen potansiyel altında zamana karşı % T grafikleri.	85
5.17:	PI-PTh filmin döngülü voltametri ile alınmış akım/potansiyel grafiği.	86
5.18:	PI-PTh PEDOT elektrokromik cihazın -0.2 V ile 1.7 V potansiyelleri arasındaki dalga boyuna karşı soğurma grafikleri.	87
5.19:	PI-PTh PEDOT elektrokromik cihazın zamana karşı % T grafiği (-0.2 V ile +1.7 V arasında 3 sn periyotla değişen potansiyel altında ve cihaza gönderilen ışığın dalga boyu 610 nm'dir).	88
5.20:	PIII kopolimerinin elektropolimerizasyonu.	89
5.21:	a) Py varlığında PIII'ün ve b) Saf Py'nin CV'leri . c) Th varlığında PIII'ün ve d) saf Th'nin CV'leri (0.03 M TBAPB/ACN, Pt elektrot Tarama hızı; 0.400 V s^{-1} , Ag/Ag ⁺ karşı).	90
5.22:	PIII-PPy filminin SEM görüntüsü a) elektrot yüzeyi ve b) çözelti yüzeyi. PIII-PTh filminin SEM görüntüsü c) elektrot yüzeyi ve d) çözelti yüzeyi.	91
5.23:	PIII-PTh filminin spektroeletrokimyasal grafikleri.	92
5.24:	PIII-PTh filmin -0.5 V ile +1.5 V arasında 3 sn periyotla değişen potansiyel altında zamana karşı % T grafikleri.	93
5.25:	PIII-PTh filmin -0.5 V'den +1.5 V'a ve +1.5 V'dan -0.5 V'a geçiş süreleri.	93

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	33
3.2: Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.	34
5.1: Polimerizasyon şartları ve elde edilen sonuçlar.	64
5.2: OSPCL ve LPCL polimerlerinin DSC ile elde edilmiş ısısal özellikleri.	69
5.3: Yıldız polimerlerin TGA sonuçları.	71
5.4: Polimerizasyon şartları ve elde edilen sonuçlar.	74
5.5: CV incelemelerinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri.	80
5.6: PI-PTh filminin ve literatürde ki benzer malzemelerin elektrokimyasal, elektronik ve elektrokromik özellikleri çalışmalarının incelenmesi.	84
5.7: PIII'ün CV analizinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri.	90
6.1: Elde edilen PI-PTh ve PIII-PTh dallanmış polimerlerinin elektrokromik davranışlarının karşılaştırılması.	96

1. GİRİŞ

Porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler (Şekil 1.1), tetrapirel türevleridir. Bu yapılar, son yıllarda temel bilim ve uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Porfirinler sadece biyolojik açıdan önem taşımakla kalmayıp zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Ftalosiyaninler, tamamen sentetik ürünlerdir. Bunların boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır [1]-[4].



Şekil 1.1: Porfirazinin yapısı.

Periferal konumlarında fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikleri sergileyecek potansiyele sahiptir [5]. Bununla beraber porfirazin türevlerinin elde edilmesindeki bazı kolaylıklar, bu tür maddelere olan ilginin artışına neden olmuştur. Çekirdeğe farklı geçiş metal iyonlarının bağlanması ile porfirazin molekülünün özelliklerini kontrol etme ve değiştirme imkanı elde edilebilmektedir.

Dendrimer olarak porfirin fonksiyonlu polimerler optoelektronik aletlerde, fototerapi, ilaç yayılım sistemleri gibi çeşitli uygulamalarından dolayı oldukça ilgi uyandırmıştır. Porfirazin bileşikler yüksek derecede delokalize olmuş elektronik yapıya sahiptirler. Bu elektronik yapı dört pirel halkasının birbirine bağlanması ile oluşmuştur. Porfirazinlerin sekiz periferal pozisyonuyla simetrik oktakiz

düzlemsel tetrapireol türevleri eğer moleküler yapı için gerekli merkezi kor yıldız şeklinde fonksiyonlandırılarak oluşturulmuşsa çoğu organik çözücude yüksek çözünürlüğe sahiptirler [6], [7]. Porfirazin merkezli yıldız polimerlerinin malzemenin fiziksel özelliğine ve işlenebilirlik karakterine olumlu katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Son yıllarda, kompleks ve kontrollü mimariye sahip makromoleküllerin hazırlanması üzerine yapılan çalışmalara ilgi gittikçe artmaktadır [8]. Özellikle, bu grup üyelerinden olan dendrimerler ve yıldız polimerler dallanmış yapılarından dolayı ayrı bir yere sahiptir. Polimerdeki dallanmış yapı, malzemenin fiziksel özelliğini ve işlenebilirlik karakterini etkileyen önemli yapısal bir etkidir. Dallanmış yapıdaki polimerler, yüksek segment yoğunluklarından dolayı lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında çok daha sıkı bir yapıya sahiptirler ve bu da malzemenin kristalin, mekanik ve viskoelastik özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Yıldız polimerler, dallanmış yapıli makromoleküllerin en temel halidir. Bir yıldız polimerdeki bütün zincirler, (polimerik kollar) çekirdek adı verilen tek bir merkeze bağlıdır.

Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) biyobozunabilir ve biyouyumlu polimerler arasında biyomedikal malzeme olarak ençok çalışılmış alifatik poliesterdir. PCL'nin yüksek kristallenebilme kabiliyetine sahip olması uygulama alanlarını daraltmıştır. Bundan dolayı çalışmalar, onun kristallenme kabiliyetini azaltan faktörleri bulmaya yoğunlaştırılmıştır. PCL' nin kristalitesini azaltmaya yönelik bazı çalışmalar da, PCL' nin başka halkalı monomerlerle blok polimerleri sentezlenmiş veya dallanmış makromolekül yapı olarak yıldız polimer veya dendrimer sentezlenmiştir. PCL kollarından oluşan star polimer oluşturulması durumunda, star polimerin moleküler ağırlığının ayarlanması ile PCL'nin camı geçiş sıcaklığı ve kristalitesi ile kontrol edilebilmiştir. Yıldız polimer için en etkili sentez yöntemi ise halka açılma polimerizasyonudur (ROP) [9]-[13]. Çünkü laktonlar ve laktidler hidroksil fonksiyonlu başlatıcılar ile yaşayan tip ROP verebilmektedirler [14].

Yıldız polimerlerin özel bir sınıfı olan farklı kollu yıldız-şekilli polimerlerde ise kimyasal yapısı ve/veya kompozisyonu farklı olan kollar merkez çekirdeğe bağlıdır [15]. Lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında, farklı kollu yıldız-şekilli polimerler oldukça ilginç özellikler göstermektedir. Bunun nedeni,

katı halde yada çözücü içinde sahip oldukları farklı kollardan dolayı gösterdikleri eşsiz faz ayırımı davranışlarıdır.

Her ne kadar yıldız polimerler en basit dallanmış yapıyı oluştursa da, kontrollü yaklaşımla sentezleri çoğu zaman güçtür. Kontrollü/“yaşayan” radikal polimerizasyon iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça basit ve etkili bir yöntemdir [16]. Kontrollü mimari denilince, molekül ağırlığı kontrolü, uç grup kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme yeteneği ve yaşayan karakter akla gelmektedir. Şüphesiz, atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) ve kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP) en çok çalışılan kontrollü/“yaşayan” radikal polimerizasyon yöntemleridir. ATRP ile stiren, metakrilat, metakrilamit ve akrilonitril gibi geniş monomer ailesinin kullanımı sözkonusudur. Bunlar arasından metil metakrilat (MMA) geniş uygulama alanına sahip olduğu için en çok çalışılanıdır.

İletken polimer sentezi araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Bu polimerler şarj edilebilir batarya [17]-[19] elektrokromik cihaz [20]-[22], sensor [23], [24], ve enzim tutuklaması [25] gibi oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptir. Fakat, bu polimerlerin kısıtlı uygulanabilirliği ve zayıf mekanik özellikleri yukarıda bahsedilen alanlardaki uygulamalarda kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu tarz problemleri aşmak için bu polimerlerin mimarisinin değiştirilmesi amaçlanmıştır [26]. Bu amaç doğrultusunda, zincir sonunda tek veya ikiden fazla elektroaktif grup taşıyan telekilik polimerler sentezi hedeflenmiştir [27], [28]. Seçilen fonksiyonalliteye bağlı olarak telekilik polimerler adım adım büyüme (stepgrowth), [29] veya kontrollü radikal polimerizasyon [30]-[35] ve elektropolimerizasyon [36]-[38] gibi farklı polimerizasyon metodları için, makroinimer [39], ve makrobaşlatıcı [40]-[43] olarak kullanılabilirler.

Politiyofenler konjuge poliheterosiklik ailesi üyesidir. Yan zincir fonksiyonu olan tiyofen monomeri sentetik çeşitliliğe sahip olmasından dolayı elektron iletken kopolimerlerinin hazırlanmasında yoğun bir şekilde kullanılmışlardır [44]. Örneğin, tiyofenle sonlandırılmış poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) [45] ve poli(metilmetakrilat) (PMMA) sırasıyla halka açılma polimerizasyon yöntemi ile ve atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) teknikleri kullanılarak hazırlanmıştır. Sonrasında onların elektropolimerizasyonu Piyrol (Py) ve Tiyofen (Th) varlığında tiyofen ucuyla etkileşerek gerçekleştirilmiştir. Başka bir çalışmada [46], tiyofen türevi tiyofen halkasının

ikinci pozisyonda bulunan tersiyer bromür kısmı ile birleştirilmiştir. Tersiyer bromür kısmı ATRP için başlatıcı olarak kullanılmış ve tiyofen uçlu poli(tert-butil akrilat) hazırlanmıştır. Sonrasında, tiyofen uçlu poliakrilatın 3-hekziltiyofen varlığında oksidatif polimerizasyon (FeCl_3 oksidant olarak kullanılmış) ile kopolimeri hazırlanmıştır. Yapılan bu çalışmalar, farklı mekanik özelliklerin yanında ilginç elektrokromik davranışları bir yapıda barındırabilen elektron iletken ter polimerin, poli(tiyofen-*ko*- ϵ -kaprolakton-*ko*-metil metakrilat), hazırlanmasının mümkün olabileceğini göstermiştir.

Bu tez kapsamı içerisinde, ROP tekniği kullanılarak profirazin merkezli ve sekiz kollu yıldız şekilli PCL polimerleri hazırlandı. Farklı molekül ağırlıklarında elde edilen yıldız şekilli PCL polimerlerin karakterizasyonları yapıp kristallite, ısısal ve optik özellikleri incelendi. Ayrıca, tiyofen halkasının üç pozisyonunda OH ve tersiyer bromür başlatıcı grupları bulunan yeni bir tiyofen monomeri sentezlendi. ROP ve ATRP teknikleri kullanılarak sırasıyla ϵ -CL ve MMA monomerlerinin α uc (terminal) pozisyonunda tiyofen bulunan homopolimerler (PCL-Th, PI ve PMMA-Th, PII) hazırlandı. (5) nolu bileşik başlatıcı olarak kullanılarak MMA monomerinin ATRP tekniği ile polimerizasyonunun kinetik çalışması yapıldı. Sayıca ortalama molekül ağırlığının zamana karşı lineer olarak artması polimerizasyonun kontrollü olduğunu gösterdi. Ayrıca, elde edilen PI homopolimeri, MMA monomerinin ATRP tekniğinde makrobaşlatıcı olarak kullanıldı. Böylece, PCL ve PMMA kollarının kesişme noktasında tiyofen grubu bulunan PCL-*b*-PMMA-Th (PIII) blok kopolimeri sentezlendi. Sonrasında, PI ve PIII polimerlerin Th ve Py varlığında elektropolimerizasyonları gerçekleştirildi. PI ve PIII polimerlerin elektropolimerizasyonundan sırası ile PCL-*ko*-PPy (PI-PPy), PCL-*ko*-PTh (PI-PPy) kopolimerler filmleri ve PCL-*b*-PMMA-*ko*-PTh (PIII-PTh), PCL-*b*-PMMA-*ko*-PPy (PIII-PPy) dallanmış polimerler filmleri hazırlandı. Elde edilen polimer filmlerin morfolojisi SEM analizleri ile incelendi ve saf polipirol (PPy) ve politiyofen (PTh) polimerlerine göre farklı olduğu gözlemlendi. Elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen polimerlerin elektrokromik özellikleri araştırıldı ve PI-PTh polimeri elektrokromik cihaz yapımında kullanıldı.

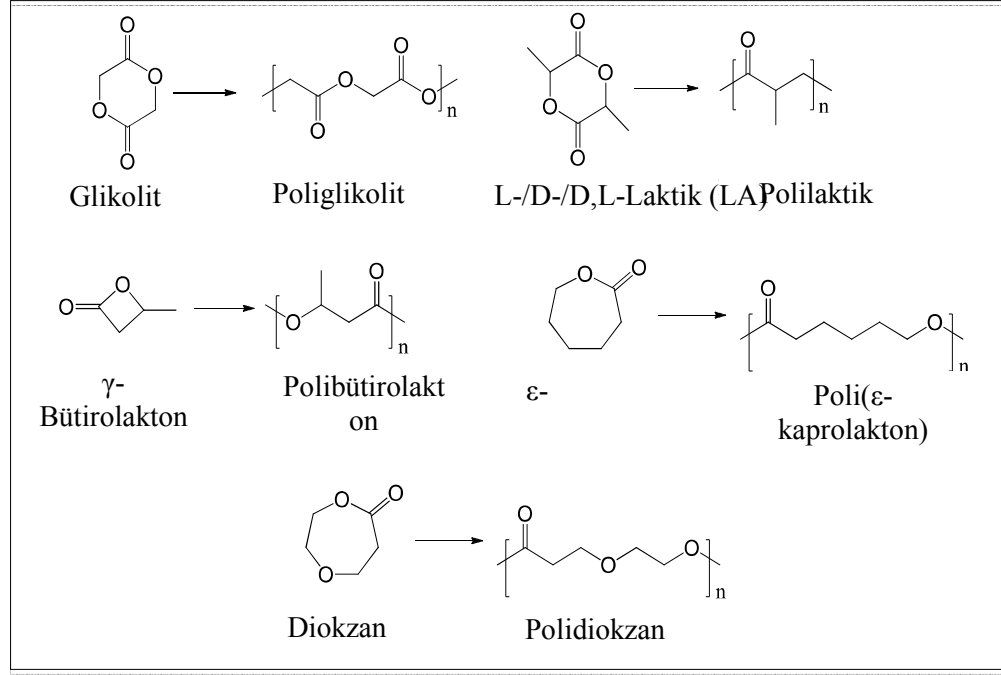
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerizasyon Yöntemleri

2.1.1. Laktonların Halka Açılma Polimerizasyonu

Laktonların polimerleşme reaksiyonları, genellikle yığın, [47], [48] çözelti, [48] emülsiyon [49] ve dispersiyon polimerleşmesi [50] şeklinde gerçekleştirilir. Yığın polimerleşme reaksiyonlarında sıcaklık genellikle 100-150 °C arasındadır; buna karşılık çözelti polimerleşme reaksiyonlarında yan reaksiyonları (molekül içi ve moleküller arası transesterifikasyon reaksiyonları) en aza indirebilmek için düşük sıcaklıklar (0-25 °C) tercih edilir [48]. Biyomedikal öneme sahip poliestерler glikolit (GA), laktit (LA), β -bütirolakton (β -BL), ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) ve 1,5-dioksepan-2-on (DXO) monomerlerinden sentezlenir. Rastgele kopoliesterler [poli(laktik asit-*ko*-glikolik asit) (PLGA)] ve kopoliesterlerin [poli(laktik asit)-*b*-poli(etilen oksit) (PLA-*b*-PEG)] bozunma davranışları ve kontrollü ilaç salınımı uygulamaları ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır. Poliester sentezinde kullanılan bazı monomerler ile polimerlerinin yinelenen birimleri Şekil 2.1’de verilmiştir.

Bazı laktonlar kendiliğinden veya ısıtılarak polimerleşebilmesine rağmen, birçoğunun polimerleşebilmesi için başlatıcı veya katalizör bileşikler gerekmektedir. Oksitler, karboksilatlar ve alkoksitler laktonların halka açılması polimerleşmesi (ROP) ile poliestерlerin kontrollü sentezi için etkili başlatıcılardır [51], [52]. Polimerleşme mekanizması başlatıcı bileşiğin türüne bağlıdır. Üç ana reaksiyon mekanizması vardır; karbokasyonik, anyonik ve koordinasyon-araya girme. Bununla birlikte, yüksek moleküler ağırlığa sahip poliestерler yalnızca anyonik veya koordinasyon-araya girme mekanizmaları ile elde edilmiştir [48].



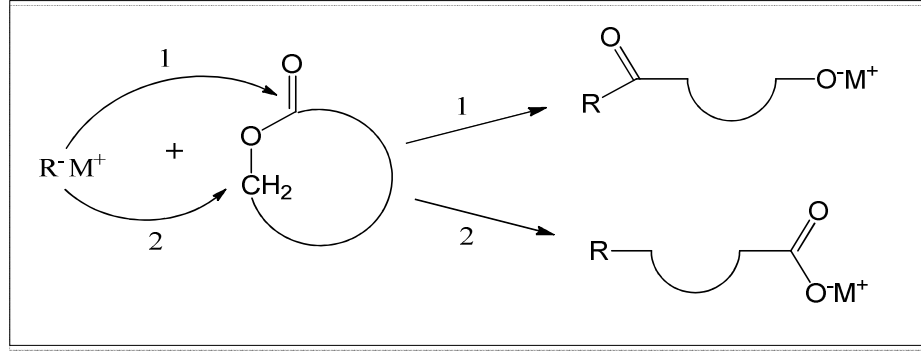
Şekil 2.1: Bazı laktonlar ve polimerlerinin yinelenen birimleri.

2.1.1.1. Anyonik Polimerizasyonu

Laktonların anyonik polimerleşmesi için etkili başlatıcı bileşikler arasında alkali metaller, alkali metal oksitler, alkali metal naftalinitlerin taç eter kompleksleri sayılabilir. Reaksiyon şartlarına, başlatıcı tiplerine ve monomere bağlı olarak polimerleşme, yaşayan (living) veya non-living mekanizma ile gerçekleşebilir. Reaksiyon, negatif yüklü başlatıcının karbonil grubunun karbon atomuna veya alkil grubunda oksijene komşu karbon atomuna saldırması ile başlar ve lineer poliester oluşur. β -Laktonların polimerleşmesi alkil-oksijen veya açıl-oksijen ayrılması ile karboksilat veya alkoksit uç gruplar verir (Şekil 2.2).

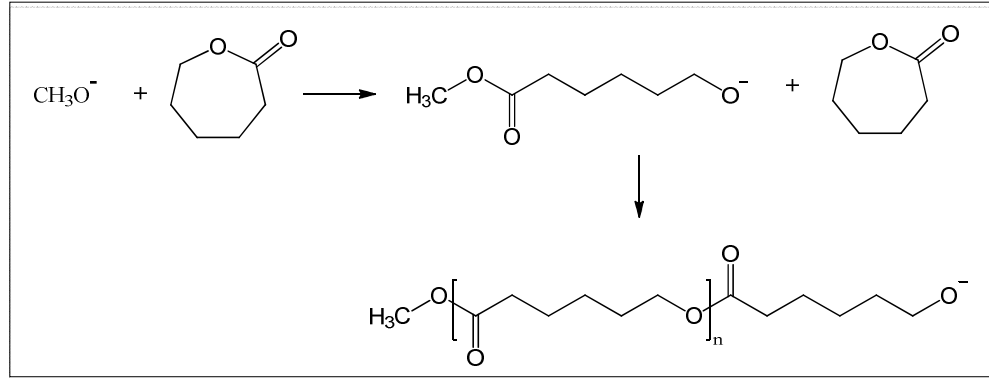
Zayıf bazlarla başlatılmış β -lakton polimerleşmesi alkil-oksijen ayrılması ile gerçekleşir ve karboksilat iyonları polimerleşmeyi devam ettiren türlerdir. Kuvvetli bazlar (örneğin alkali metal alkoksitler) kullanılarak gerçekleştirilen β -lakton polimerleşmesinde açıl-oksijen ayrılması görülür ve polimerleşmeyi devam ettiren türler alkolat iyonlarıdır. Bunun yanında, polimerleşmenin hem alkil-oksijen ve açıl-oksijen ayrılmaları ile oluşan alkolatlar ve karboksilatlar üzerinden ilerlediği de savunulmaktadır. Jedlinski ve arkadaşları [53]-[57] β -laktonların polimerleşmesi üzerine yoğun araştırmalar yapmışlardır. Başlatıcı olarak potasyum metoksit ve potasyum ter-bütoksitin 18-taç-6 komplekslerini kullanarak β -propiyolakton ve β -bütürolaktonun polimerleşmesini incelemişlerdir. Bu

Çalışmaların sonunda, monomerin açıl-oksijen ayrılması sonucunda potasyum β-alkoksit esteri oluştuğunu ve daha sonra bu bileşiğin potasyum hidroksit ve doymamış estere dönüştüğünü gösterdiler. Potasyum hidroksit başka bir β-lakton monomeri ile reaksiyona girerek karboksilat iyonu ve hidroksi uç gruplarını verir [55]-[57]. Polimerleşme reaksiyonu karboksilat iyonu üzerinden ilerlemektedir.



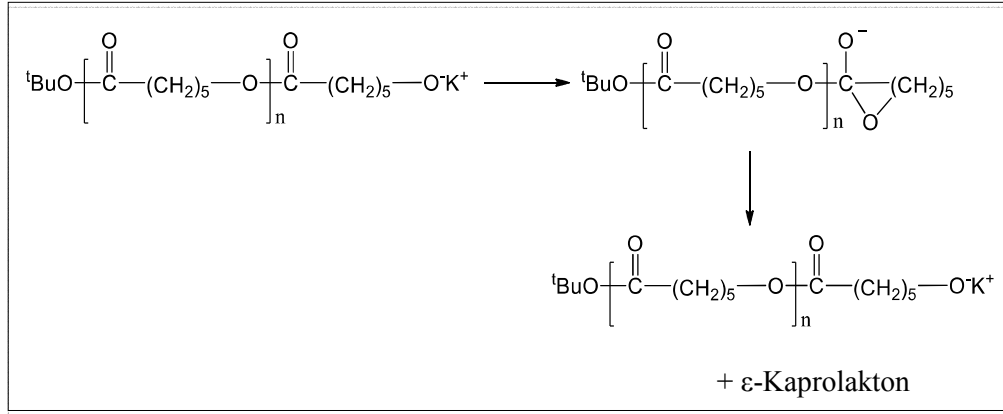
Şekil 2.2: Anyonik başlatıcılarla laktonların halka açılması polimerizasyonun başlaması.

ε-Kaprolakton gibi daha büyük laktonlarda açıl-oksijen ayrılması görülür ve polimerleşme oluşan alkoksit iyonu üzerinden gerçekleşir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Açıl-oksijen ayrılması gösteren ε-CL'nin anyonik halka açılma polimerizasyonu.

Potasyum ter-bütoksit kullanılarak gerçekleştirilen ε-kaprolaktonun polimerleşmesinde, molekül içi transesterifikasyon reaksiyonları (backbiting) sonucunda büyük miktarda halkalı oligomerler oluşur (Şekil 2.4). Bununla birlikte, apolar bir çözücünde lityum ter-bütoksit varlığında oligomer oluşumu önemli ölçüde azalır [48].



Şekil 2.4: ϵ -CL'nin ROP'nda gerçekleşen molekül içi transesterifikasyonu.

2.1.1.2. Koordinasyon-Araya Girme Polimerizasyonu

Koordinasyon-araya girme polimerleşmesi alifatik poliesterlerin sentezinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. En çok kullanılan başlatıcılar çeşitli alüminyum ve kalay alkoksitler ve karboksilatlardır. Boş “d” orbitallerine sahip kovalent metal alkoksitler veya karboksilatlar bu polimerleşme reaksiyonlarında koordinasyon başlatıcısı olarak davranırlar. Bu başlatıcılarla düşük polidispersite indeksine (PDI) ve iyi-tanımlı uç gruplara sahip, moleküler ağırlığı kontrol edilebilen stereoregüler polimerler elde edilebilir.

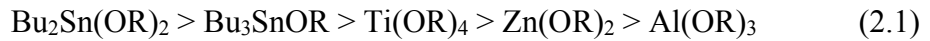
Alkoksitlerle karşılaştırıldıklarında karboksilatlar zayıf nükleofillerdir ve başlatıcıdan ziyade katalizör olarak davrandıkları düşünülmektedir. Bu yüzden, metal karboksilatlar bir aktif hidrojen bileşiği (örneğin alkoller) ile birlikte yardımcı-başlatıcı (co-initiator) olarak kullanılırlar. Polimerleşme, laktonların açıl-oksijen ayrılması ile birlikte monomerin başlatıcı bileşikteki (co-initiator) metal-oksijen bağına katılması ile ilerler [58]-[60]. Halka dışı oksijenin metale koordinasyonu kutuplaşmaya yola açar ve monomerdeki karbonil karbonunun nükleofilik saldırılara hassas olmasına sebep olur.

Laktonların halka açılması reaksiyonlarının bu organometalik başlatıcılarla yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerle gerçekleştirilmesi hem molekül içi hem de moleküller arası transesterifikasyon reaksiyonlarına yol açar. Her iki transesterifikasyon reaksiyonu, poliesterlerin PDI'lerinin yüksek olmasına sebep olur.

2.1.1.3. Transesterifikasyon Reaksiyonlarını Etkileyen Faktörler

Transesterifikasyon reaksiyonlarını etkileyen parametreler lakton/laktitin türü, katalizörün/başlatıcının türü ve konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresidir [61]. Örneğin, $\text{SnOct}_2/\text{BuOH}$ veya $\text{ZnOct}_2/\text{BuOH}$ ile başlatılmış kaprolaktonun ve laktitin polimerleşmesinde, makromoleküllerin OH uç grupları reaksiyon sürelerinin uzatılması sonucu tamamen esterleşmişlerdir [62].

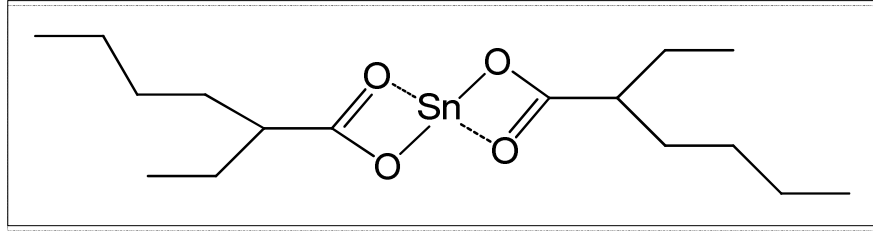
Metal alkoksitlerin transesterifikasyon reaksiyonları için bağıl reaktivlikleri metal atomuna bağlıdır ve en düşük değer alüminyum alkoksitler için bulunmuştur. Bazı metal alkoksitler için sıralama şöyledir:



Poliester iskeletinin yüksek esnekliği transesterifikasyon reaksiyonlarının oluşumunu artırır. Örneğin, laktit konfigürasyonu (D,L- veya L,L,-laktit) halka açılması reaksiyonunda transesterifikasyon reaksiyonlarının derecesi üzerinde etkiye sahiptir. D,L-laktit kullanıldığında yan reaksiyonların oluşumu L,L-laktite göre daha fazladır. Bu durum D,L-laktitin ataktik yapısından kaynaklanan esnekliğine bağlanmıştır [63]. Benzer bir şekilde, ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) ve L-laktitin (L-LA) blok kopolimerinin hazırlanmasında monomer ilave sırası önemlidir. ϵ -CL önce ilave edildiğinde AB blok-kopolimeri elde edilirken, L-LA önce katıldığında tamamen rastgele-kopolimer oluşur [60].

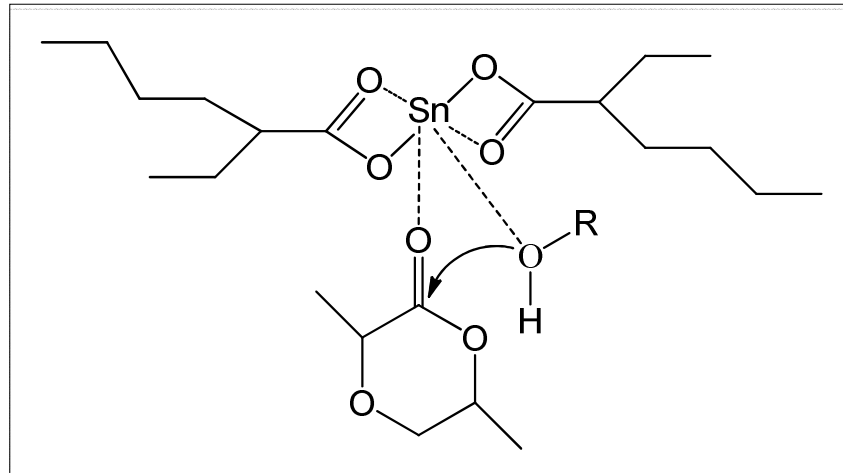
2.1.1.4. Organometalik Bileşiklerin ROP Tekniğinde Başlatıcı Olarak Kullanılması

Kalay(II) Karboksilatlar ve Oksitler: Kalay(II) 2-etilhekzanoat (Şekil 2.5) halka açılması polimerleşmeleri için en yaygın kullanılan katalizör/başlatıcıdır. Oldukça etkili bir katalizör olmasının yanı sıra birçok organik çözücude ve laktonlarda çözünür olduğundan dolayı kullanımı kolaydır. Amerikan FDA (The Food and Drug Administration) kalay(II) 2-etilhekzanoatı ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) gıda katkısı olarak kabul etmiştir.



Şekil 2.5: Kalay (II) 2-etilhekzanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$).

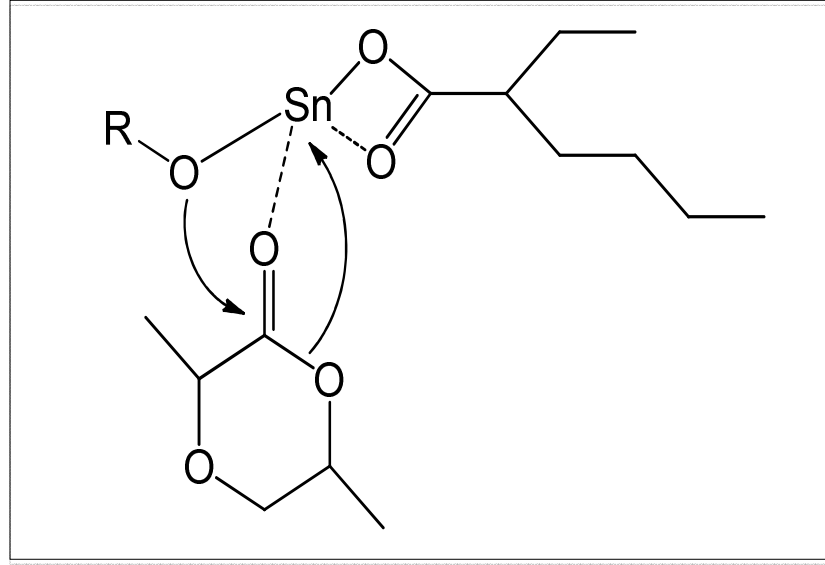
$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ile ROP aktif hidrojene sahip bileşiklerin varlığında gerçekleşir [64], [65]. Bu nedenle $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ daha çok katalizör olarak davranır. Bu katalizör/başlatıcı ile ilgili polimerleşme mekanizması oldukça kompleks olmakla birlikte birkaç mekanizma önerilmiştir [66]-[69]. Aktifleştirilmiş monomer mekanizmasında, monomerin katalizöre koordine olduğu ve aktifleştirildiği önerilir. ROP daha sonra alkolün nükleofilik saldırması ve elektronların düzenlenmesi ile monomerin metal-oksijen bağına katılması ile ilerler (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Laktonların ROP için aktifleştirilmiş monomer mekanizması.

Alkol fonksiyonel grubu ve monomerin her ikisi polimerleşme ilerlediği sürece $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kompleksine koordine olmuş durumdadır. Reaksiyon, kompleksin hidrolizi ile sonlanır ve hidroksil uç gruplar oluşur.

Penczek ve arkadaşları alternatif bir mekanizma önermişlerdir. Bu mekanizmaya göre; polimerleşme öncesinde alkol ve $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın karıştırılması ile başlatıcı kompleks oluşur. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ve alkol arasında dengenin oluşması ile katalizörden asit (oktanoik asit) ayrılır. Böylece kalay alkoksit kompleksi oluşur ve polimerleşmeyi başlatır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Kalay alkoksit kompleksi ile başlatılmış laktonların halka açılması polimerleşmesi.

Bütanolün (başlatıcı) distillenmiş $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'a (katalizör) katılması ile ROP hızındaki artışın gözlenmesi bu mekanizmayı destekleyen bir kanıttır [58]. 2000 yılında Duda ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalar sonucunda $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın polimerleşme reaksiyonunu doğrudan başlatmadığı alkol fonksiyonel grubunun kalay atomuna koordine olması ile oluşan kalay alkoksit kompleksinin polimerleşmeyi başlattığı görülmüştür [68].

Kalay (II) oksitler, kalay(II) bütoksit ($\text{Sn}(\text{OBu})_2$), monomerik ve dimerik formlarda bulunur. Laktonların kalay oksit varlığındaki polimerleşmesinin koordinasyon-araya girme mekanizmasını takip ettiğine inanılır. Laktonların ROP'u açıl-oksijen ayrılması ile ilerler ve konfigürasyon korunur. $\text{Sn}(\text{OBu})_2$ oldukça etkili bir başlatıcıdır ve bununla nadir toprak metal (rare Earth metals) oksitleri ile elde edilen hızlarla karşılaştırılabilecek kadar yüksek reaksiyon hızı elde edilmiştir [70]. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ile 20 saatte ulaşılan monomer dönüşümü oranına birkaç dakikada ulaşmak mümkündür.

- Kalay(IV) Alkoksitler

Dibütil kalay oksitler ve onun alkoksi türevleri laktonların halka açılması reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmışlardır [71]. Kalay(IV) alkoksitler, dibütil kalay oksitin veya dibütil kalay diklorürün bir veya iki fonksiyonlu alkollerle reaksiyonu ile hazırlanabilir. Tribütil kalay alkoksitler, tribütil kalay

klorürün nükleofilik süstitüsüonu ile sentezlenebilir ve neme karşı dayanıklı olmasından ve laktonlarda çözünmemesinden dolayı kullanımı kolaydır. Tribütil kalay metoksit ve dibütil kalay dimetoksit laktonların 100 - 120 °C’de yığın halka açılması reaksiyonlarında kullanılmaları sonucunda kontrollü polimerleşme sağlanamamış ve polidispersite indeksi (PDI) oldukça yüksek bulunmuştur [72], [73]. Buna karşılık bu başlatıcılar ile 40 °C’de diklorometanda gerçekleştirilen halka açılması reaksiyonu sonucunda yüksek moleküler ağırlığa sahip düşük PDI’de poli(ε-kaprolakton) elde edilmiştir [74].

- Alümyum Alkoksitler

Alüminyum alkoksitler laktonların ROP’nda en çok kullanılan alkoksitlerdir [75]-[77]. Alüminyum trialkoksitler ($Al(OR)_3$) ve alüminyum alkil dialkoksitler halka açılması reaksiyonlarında kullanılmışlardır. Alüminyum alkoksitler ile başlatılan laktonların ROP’ları koordinasyon-araya girme mekanizması ile ilerler. Alüminyum izopropoksit halka dışı karbonil oksijenini koordine eder ve açıl-oksijen ayrılması izopropil ester uç grupları verir. Büyüyen zincirlerin sonlandırılması seyreltik HCl katılması ile gerçekleştirilir ve hidroksil uç grupları oluşturulur. Mol kütlesi dağılımının dar olması ve monomer/başlatıcı oranının artması ile birlikte polimerleşme derecesinin artması polimerleşmenin yaşayan karakterini desteklemektedir [75].

- Lantanit Alkoksitler

Yitrium izopropoksit ve yitrium 3-okzapentoksit gibi lantanit alkoksitler ε-kaprolakton ve laktitlerin halka açılması polimerleşme reaksiyonlarında kullanılmış ve bu katalizörlerin aktivitesinin alüminyum alkoksitlerden çok daha yüksek olduğu bulunmuştur [78]. Yitrium ve lantan oksitlerin yanı sıra samaryum ve lutesyum kompleksleri de ılıman şartlarda yüksek moleküler ağırlığa sahip poliestерler vermektedirler. Başlatıcı olarak yitrium alkoksit kullanıldığında oda sıcaklığında ε-kaprolaktonun polimerleşmesi oldukça hızlı gerçekleşmiştir [79].

2.1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikalik polimerleşme birçok sebepten dolayı kimya sanayisi için önemlidir. Zincir reaksiyonları verebilen pek çok monomer, petrokimya sektöründe büyük miktarlarda üretilmektedir [80]-[82]. Ek olarak, serbest radikalik polimerleşme mekanizmaları oldukça iyi anlaşılmıştır ve bu yöntemin yeni monomerlere uygulanması oldukça kolaydır. Serbest radikalik yöntemin en büyük avantajlarından birisi de reaksiyon ortamında neme karşı çok hassas olmaması ve polimerleşmenin yığın veya çözelti fazında gerçekleştirilebilmesidir. Serbest radikalik polimerleşme reaksiyonları başlama, ilerleme, transfer ve sonlanma olmak üzere dört farklı proses üzerinden yürür.

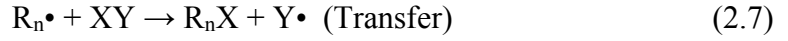
i) *Başlama*: Bu adımda başlatıcı bileşikteki bir bağın homolitik parçalanması sonucu oluşan radikalın ($R\bullet$) bir monomere eklenmesi sonucu monomer üzerinde polimerleşme reaksiyonunu ilerletecek yeni bir aktif bölge ($M_1\bullet$) oluşturulur.



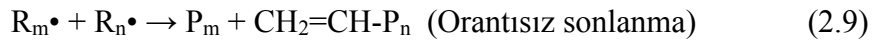
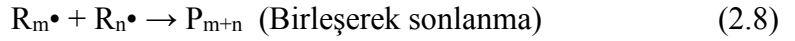
ii) *İlerleme*: Başlatıcı polimerleşmeyi başlattığında, ilerleme basamağında monomerler birer birer aktif zincir ucuna eklenirler. Her bir monomer yapının eklenmesinin ardından reaktif bölge yeniden oluşturulur.



iii) *Transfer*: Transfer reaksiyonları aktif bölgenin bağımsız bir moleküle (örneğin, monomer, başlatıcı, polimer veya çözücü) aktarılması ile gerçekleşir. Bu tür bir reaksiyon sonucunda, sonlandırılmış aktif olmayan bir polimer veya ilerleme reaksiyonları verebilecek yeni bir aktif yapı oluşabilir.



iv) *Sonlanma*: Bu son adımda, bimoleküler bir reaksiyonla iki aktif yapının birleşmesi sonucu birleşerek sonlanma gerçekleşir. Ayrıca iki aktif zincirin birinden diğerine bir hidrojen atomu aktarımı (β -hidrojeni) ile iki polimer zinciri oluşur (Orantısız sonlanma). Bunlardan biri doymamış yapıya sahiptir.



Transfer reaksiyonları herhangi bir radikal yapı için polimerleşmenin herhangi bir adımında söz konusu olabileceği için transfer reaksiyonlarının ortalama polimerleşme derecesi ve polidispersite indiksi üzerine etkisi büyüktür. Ayrıca, ilerleme birinci derece, sonlanma reaksiyonları ise ikinci derece reaksiyonlardır. Bu yüzden sonlanma reaksiyonlarının ilerleme reaksiyonlarına oranı serbest radikal konsantrasyonu ile birlikte artar. Transfer ve sonlanma reaksiyonlarını kontrol etmenin zor olması, serbest radikalik proseslerin en büyük dezavantajıdır.

2.1.2.1. Kontrollü veya “Yaşayan” Serbest Radikalik Polimerizasyonu

Monomer bileşimi, molekül yapısı ve fonksiyonel grupları kontrol edilebilen polimerlerin sentezi, polimer kimyasında oldukça ilgi çekmiştir. Bunun için pek çok polimerleşme yöntemi geliştirilmiş ve en iyi sonuçlar, yaşayan (living) polimerleşme yöntemleri ile elde edilmiştir. Geri dönüşsüz (irreversible) zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının olmaması veya en az düzeyde olması, polimerleşmenin yaşayan bir şekilde gerçekleşmesi için en öncelikli koşuldur [83]. Yaşayan polimerleşme yöntemleri olarak anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerleşme yöntemleri safsızlıklara ve neme karşı oldukça hassas olmalarından dolayı bazı dezavantajlara sahiptirler [84]. Klasik radikalik polimerleşme yöntemleri safsızlıklara ve neme karşı hassas olmamasından dolayı sanayide oldukça fazla tercih edilmesine rağmen polimer yapısı, mol kütlesi ve

mol kütlesi dağılımının kontrol edilememesi nedeniyle “kontrollü” veya “yaşayan” radikalik polimerleşme yöntemleri geliştirilmiştir [85]. Pek çok endüstriyel avantajları olmasına rağmen kontrollü radikalik polimerleşme (CRP), engellenemeyen bimoleküler radikalik eşleşme ve disproporsinasyon reaksiyonlarından dolayı bir süre ihmal edilmiştir [84].

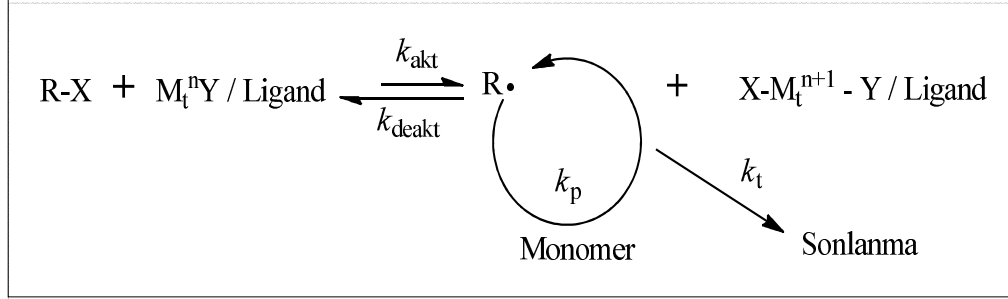
Kontrollü polimerleşme metotları büyüyen radikalik yapılar ile durgun türler arasındaki hızlı dinamik bir dengeye bağlıdır. Mol kütlesi dağılımının kontrol edilebilmesi için radikal konsantrasyonunun düşük, durgun türlerin konsantrasyonunun ise yüksek olması gereklidir. Durgun türler ATRP alkil halojenürler veya nitroksi ortamlı polimerleşmede (NMP) ise alkoksiaminler olabilir. Serbest radikaller ATRP’de katalizli reaksiyonlarla, NMP’de ise termal işlemlerle oluşturulur.

Bütün CRP metotları aktivasyon ve deaktivasyon basamakları içerir. Serbest radikalik polimerleşme yönteminde olduğu gibi serbest radikaller polimerleşmeyi devam ettirebilir veya sonlanabilir. Fakat uygun şartlar sağlandığında sonlanma oranı oldukça düşük olacaktır ve bu polimerleşme yöntemleri “yaşayan” veya “kontrollü” bir şekilde iyi-tanımlı yapıya sahip polimerler verecektir [84].

2.1.2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP, kontrollü radikal polimerleşme yöntemleri arasında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde reaksiyon ortamında başlatıcı olarak bir alkil halojenür ($R-X$), düşük oksidasyon basamağında bulunan bir geçiş metali (M_t^n) ile uygun bir ligandın (L) etkileşimi ile hazırlanmış bir kompleks (M_t^n-L), monomer (M) ve gerekirse çözücü bulunur. Metal kompleksi (M_t^n-L), alkil halojenür ($R-X$) ile etkileşerek $R-X$ bağının homolitik olarak kopmasına yol açar ve halojen atomunu koordine ederek bir üst oksidasyon basamağında bir metal kompleksi oluşur ($M_t^{n+1}-L$). Oluşan radikal monomere saldırarak polimerleşmeyi başlatır (k_p). Yüksek oksidasyon basamağındaki metal kompleksi halojen atomlarından birini büyüyen zincire aktararak (transfer ederek) büyüyen zinciri deaktive eder (k_{deakt}) ve halojen fonksiyonel grubuna sahip durgun bir polimer ile düşük oksidasyon basamağında metal kompleksi oluşturur (Şekil 2.8). Başlama ve deaktivasyon oldukça hızlı olduğundan dolayı bütün zincirler büyümeye yaklaşık olarak aynı zamanda başlarlar ve aktif radikalik türlerin

konsantrasyonu düşüktür. ATRP’de sonlanma reaksiyonları tamamen önlememekle birlikte sonlanmış zincirlerin büyüyen zincirlere oranı oldukça düşüktür [86].



Şekil 2.8: Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması.

ATRP reaksiyonları, mekanizma tanımı açısından monomer, başlatıcı ve metal kompleksine göre birinci dereceden reaksiyonlar olmakla birlikte reaksiyonu aktive ve deaktive eden türlerin çözünürlüğü, reaksiyon ortamının kompozisyonu, alkil-halojenür başlatıcısının yapısı ve konsantrasyonu gibi faktörler gerçek reaksiyon kinetiğini etkilemektedir.

ATRP’de en önemli parametrelerden biri aktivasyon ve deaktivasyon basamakları arasındaki dinamik dengedir. Eğer deaktivasyon basamağı aktivasyon yani ilerleme basamağına göre yavaş olursa, kontrollü bir polimerleşme süreci elde edilemez. ATRP’de polidispersite indeksi (PDI), monomer dönüşüm oranının, deaktivasyon hız sabitinin (k_{deakt}) ve deaktive edici türün ($\text{M}_t^{n+1}\text{-L}$) konsantrasyonunun artması ile birlikte düşer. Aynı zamanda, deaktive edici türün oldukça reaktif olması ve polimerleşmenin yavaş ilerlemesi ile polimerleşme kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilir ve mol kütlesi dağılımı daha kolay kontrol edilebilir [87].

2.1.2.3. Monomerler

ATRP yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamit, metakrilamit ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesi ATRP ile polimerleştirilebilmektedir [88]. Aynı şartlar altında her bir monomerin aktif ve ölü türler arasında kendine has bir atom transfer denge sabiti vardır. Birleşmeyle veya orantısız sonlanmayla meydana gelen yan zincir

reaksiyonlarının olmadığı bir polimerizasyonda, atom transfer denge sabitinin büyüklüğü ($k_{eq} = k_{act}/k_{deact}$) polimerizasyon hızını belirtir. Denge sabitinin çok küçük olması halinde ATRP ya meydana gelmez yada çok yavaş ilerler. Bunun tersi bir durum olan atom transfer denge sabitinin (k_{eq}) çok büyük olması, yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı zincir transfer veya zincir sonlanma reaksiyonlarına neden olacaktır. Bu durum metal kompleksin daha yüksek oksidasyon halinin deaktive edilmesi ile başarılmış olabilir. Böylece, spesifik bir monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikallerin deaktivasyon hızı, polimerizasyon hızını ayarlamaya yararmaktadır. Bununla birlikte ATRP bir katalist sistem olduğundan dengenin toplam pozisyonu sadece radikal (monomer) ve ölü türlere bağlı kalmaz aynı zamanda ilave edilen geçiş metal kompleksinin reaktivitesi ve miktarına da bağlı olacaktır.

Stiren ve metakrilatlarla polivinil klorürün graft kopolimerleri makrobaşılatıcı olarak polivinil klorür-ko-vinil kloroasetat kullanılarak ATRP ile hazırlandı [89]. Birkaç AB monomeri: 2-[2-bromopropiyoniloksi etakrilat (metakrilat)], 2-[2-bromizobütiloksi etil akrilat (metakrilat)], m(1-kloroetil) stiren, p-klorometil stiren ATRP ile hiperdallı polimerleri sentezlenmiştir [90]. Hiperdallı polimerler çok kollu star polimerlerin hazırlanması için de kullanılmıştır.

2.1.2.4. Başlatıcılar

Başlatıcıların esas rolü birçok polimer zincirinin büyümesini sağlamaktır. Zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonları ihmal edilebilecek kadar az ve hızlı bir başlama sağlanıyorsa, birçok büyüyen zincir sabit kalır ve ilk başlatıcı konsantrasyonuna eşit olur. Teoriksel molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP), yaşayan (canlı) bir polimerizasyonda başlatıcının ilk konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

$$DP = [M_0] / [Başlatıcı] \times \text{Dönüşüm} \quad (2.10)$$

ATRP'de alkil halojenürler (RX) tipik olarak kullanılan başlatıcılardır. Polimerizasyon hızı başlatıcının konsantrasyonuna bağlı olarak 1. dereceden çıkar. İyi tanımlanmış molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için X halojen

atomunun büyüyen zincir radikalleri ile geçiş metal kompleksi arasındaki transferi hızlı ve seçici olmalıdır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda X halojen grubunun brom veya klor olması halinde molekül ağırlık kontrolünün en iyi olduğu görülmüştür. İyod, bakır esaslı ATRP’de akrilatların polimerizasyonunda iyi görev yaparken, flor ise C-F bağının çok güçlü olması nedeniyle homolitik olarak koparılması çok güç olduğundan atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmamaktadır [91]. Ayrıca spesifik olarak tiyosiyanatlar ve tiyokarbamatlar gibi bazı pösedo halojenler, akrilat ve stirenlerin polimerizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır [92], [93]. Başlama basamağı iyi bir başlatıcı ile kantitatif ve hızlı olmalıdır. Genel olarak α -karbonunda aril karbonil veya allil grupları gibi aktif sübstitüentleri içeren herhangi bir alkil halojenür, atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca, pek çok ATRP sistemleri için sadece alkil halojenürler değil sülfonil halojenürler de başlatıcı olarak kullanılabilir. ATRP ile elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları olduğundan bu tür polimerler birer makro başlatıcı olarak da kullanılabilirler. Böyle makro başlatıcılar yeni diblok, triblok ve graft kopolimerler oluşturmak için ATRP ile zincir uzatmada başarıyla kullanılabilirler [94].

2.1.2.5. Katalizörler

ATRP’de, atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için ATRP’nin kilit noktasını katalizörler teşkil etmektedir. Bu nedenle atom transfer radikal polimerizasyonun en önemli ögesi katalizörlerdir denebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için gerekli olan birkaç husus vardır.

- Metal merkez, bir elektron tarafından kolayca ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
- Metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır.
- Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar geniş olmalıdır.
- Ligand, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır.

Bakır esaslı ATRP’de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr’ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1.1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilir. Günümüzde bakır esaslı ATRP halen en önemli katalist sistem olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır.

2.1.2.6. Çözücüler

ATRP yığın halinde, çözeltide veya heterojen sistemlerde (örneğin emülsiyon, süspansiyon) gerçekleştirilebilir. Farklı monomerler için benzen, toluen, anisol, difenil eter, etil asetat, aseton, dimetil formamit (DMF), etilen karbonat, alkol, su, karbondioksit gibi çeşitli çözücüler kullanılmıştır. Sentezlenecek polimer eğer monomerinde çözünmüyorsa (örneğin poliakrilonitril) polimerleşme reaksiyonunun çözeltide gerçekleştirilmesi gerekir.

2.1.2.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

ATRP de sıcaklığın yükseltilmesiyle, radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış olur [95]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken diğer yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum ortaya çıkabilir. Bu nedenle sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

2.1.2.8. Molekül Ağırlık Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite (M_w/M_n), polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endekslidir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n

değeri genellikle 1.10'dan daha düşüktür. ATRP'de heterojenlik indisi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$M_w/M_n = 1 + \frac{([RX]_0 \cdot k_p)}{(k_{deakt} \cdot [D])} \cdot (2/p - 1) \quad (2.11)$$

- $[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi
- $[D]$ = Deaktivatörün derişimi
- k_p = Çoğalma hız sabiti
- k_{deakt} = Deaktivasyon hız sabiti
- p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

Aynı monomer için büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması halinde, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir (k_p / k_{deakt} küçük olduğu için). Buna alternatif olarak, daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatörün konsantrasyonun yükselmesiyle de polidispersite düşmektedir. Örnek olarak Cu esaslı ATRP'de az miktarda bakır (II) halojenürün ilavesiyle polimerizasyon hızlarında düşme olacağından, polimerizasyonlar daha iyi kontrol edilmiş olur. Poliakrilatlar ve polistirenler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersiteler yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir [96]. Diğer yandan monomer dönüşümünün artmasıyla da polidispersitenin düşeceği anlaşılmaktadır.

ATRP'de deaktivatörün konsantrasyonu polimerizasyon başlangıcında ani olarak artar ve daha sonra yavaşça yükselir. Polimerizasyon başlangıcında az miktardaki bakır (II) halojenürün ilavesi sonucunda sonlanmış zincirlerin çoğalması azaltılabilir. Böylece atom transfer dengesi kontrol edilebilirken, tersi durumda, bakır esaslı ATRP'de az miktarda bakır (I) halojenürün ilavesi sonucunda daha hızlı bir polimerizasyon meydana geleceğinden polidispersite yukarıda anlatıldığı gibi yükselir.

2.1.2.9. ATRP Kinetiği

ATRP reaksiyonları monomer, başlatıcı (alkil halojenür), geçiş metalinin ligand ile yaptığı komplekse ($M_t^n - L$) göre birinci dereceden, polimerleşmeyi deaktive edici komplekse ($M_t^{n+1} - L$) göre ise -1'inci dereceden bir reaksiyondur.

ATRP'nin hız denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

$$R_p = k_p [R \bullet] [M] = k_p K_{eq} [R - X]_0 \frac{[M_t^n - L]}{[M_t^{n+1} - L]} [M] \quad (2.12)$$

Eğer büyüyen polimer zincirlerinin deaktivasyonu gerçekleşmezse veya çok yavaş gerçekleşirse ($k_p \gg k_d$), sonlanma ve transfer reaksiyonlarının oranı artar ve polimerleşme kontrollü bir şekilde gerçekleşmez. ATRP reaksiyonlarının mol kütlesi dağılımı aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{[RX]_0 k_p}{k_{deakt} [M_t^{n+1} - L]} \right) \frac{2}{p} - 1 \quad (2.13)$$

Burada M_w kütlece ortalama mol kütlesini, M_n sayıca ortalama mol kütlesini, p ise monomer dönüşüm oranını (0 ile 1 arasındadır) gösterir. Formülden de görüleceği gibi k_p/k_{deakt} oranının artması mol kütlesi dağılımı üzerindeki kontrolü olumsuz yönde etkileyecek ve polidispersite indeksini ($PDI = M_w/M_n$) yükseltecektir. Ayrıca polimerin deaktivatörün ($M_t^{n+1} - L$) konsantrasyonunun artması ise dar mol kütlesi dağılımına sahip (düşük PDI değeri ile) polimer zincirlerinin oluşumunu destekleyecektir.

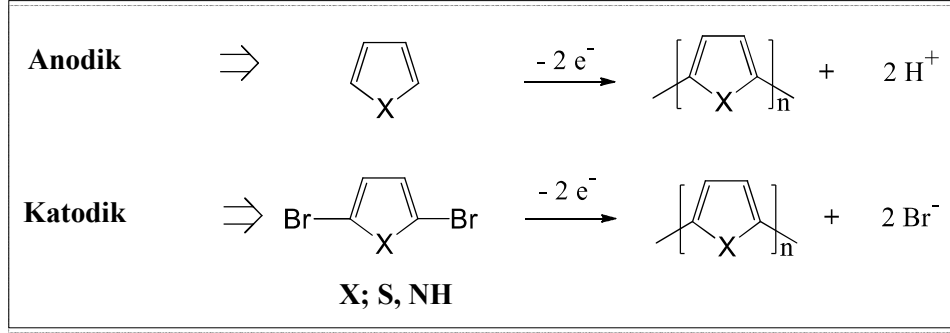
2.2. İletken Polimerler

İletken polimer kavramı; kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmeleri için; elektronların polimer örgüsünde zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Konjugasyon yüksek

düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemiyle artırılır. Dop işlemi ile polimer yapısında iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilerek veya alınarak artı yüklü boşluklar oluşturulur ve bu sayede iletkenlik sağlanır.

2.2.1. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemler ile sentezlenebilirler [97]. İkincisi genellikle tercih edilir. Çünkü elektrokimyasal yöntemler film kalınlığı ve morfolojisi üzerine iyi bir kontrol ve kimyasal oksidasyon yöntemi ile kıyaslandığında temiz (saf) polimerler hazırlanmasına sebebiyet verir. Kimyasal oksidasyon metodu ile genellikle ince tozlar şeklinde polimer oluşurken, elektrokimyasal sentez yöntemiyle elektrot üzerinde film şeklinde polimerler hazırlanır. Genel olarak, poliheterosiklikler monomerik öncülerin kondensasyonu ve oksidatif bağlanma rotasıyla kimyasal metodla sentezlenmiştir. Oksidatif bağlanma “friedel-crafts” şartları altında monomerin oksidasyonunu temel alırken, kondensasyon bir indirgen tarafından dihalojen aromatiklerinin bağlanmasına dayanır. Diğer taraftan, poliheterosiklerin elektrokimyasal sentezinde anodik veya oksidatif monomerlerin bağlanmaları, kimyasal oksidatif ve kondensasyon reaksiyonlarına paraleldir (Şekil 2.9). Monomerin oksidasyonunu içeren anodik bağlanma, protonun eliminasyonu ile bir polimere, katodik bağlanma ise uygun dihalojen-substitue monomerlerin redüksiyonu sayesinde halojenlerin serbest kalmasıyla bir polimere dönüşme esasına dayanır. Yükseltgenmiş halde (doplanmış halde) oluşan polimer iletken halde üretilir ve bu yüzden istenilen kalınlığa ulaşıncaya kadar polimerin sürekli oluşumu ayarlanabilir. Anodik bağlanma metodu polipirrol ve politiyofen gibi çoğunlukla araştırılan polimerler için kullanılır.



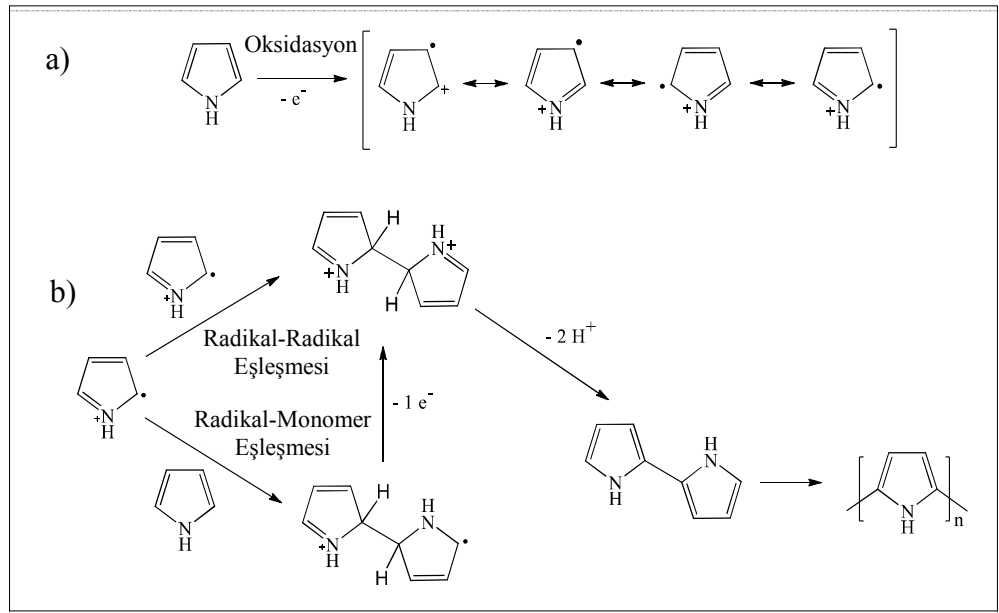
Şekil 2.9: Elektrokimyasal sentez yolları.

Elektrosentez şartları çözücü, monomer konsantrasyonu, elektrolit tipi, sıcaklık, elektrot materyali ve uygulanan elektrik gibi birçok deneysel değişkenler içerir. Çözücü, elektrolitik ortamın iyonik iletkenliğini sağlamak için yeterli derecede yüksek dielektrik sabiti ve gerekli bir potansiyel aralığa sahip olmalıdır. Elektrolit ve çözücünün nükleofilisitelerinin derecesi çok önemlidir. Çünkü polimerizasyon reaksiyonu radikal katyonunun varlığından dolayı elektrot yüzeyinin bölgesinde ortamın nükleofilisitesine hassastır. Monomer konsantrasyonu, radikal katyonlarının veya ortamda nükleofiller ile yükseltgenmiş polimerin yarışmalı reaksiyonlarından kaçınmak için genellikle yüksek olur (0.1 M veya daha fazla). Fakat bu parametreler çoğunlukla monomerin yükseltgenme potansiyeline bağlıdır. Monomerin çok kolay yükseltgendiği zaman parazit reaksiyonların rekabeti düşer ve bu yüzden monomerin milimolar konsantrasyonu bile verimli bir elektropolimerizasyon için kullanılabilir. Anodik bağlanma durumunda ve kısmi olarak anyon olan destek elektrolitin tipi çok önemlidir. Elektrolitin anyon kısmı, zararsız olan perklorat, tetrafloroborat ve hekzaflorofosfat gibi iyonlar olabilir. Seçilen çalışma elektrot materyali monomerin yükseltgendiği akımda yükseltgenmemelidir. Bu koşulları sağlamak için, anotlar İTO (indiyum kalay oksit), kalay, camsı karbon, altın ve platin gibi inert iletken materyallerden yapılır [98].

2.2.1.1. Elektrokimyasal Sentez Mekanizması

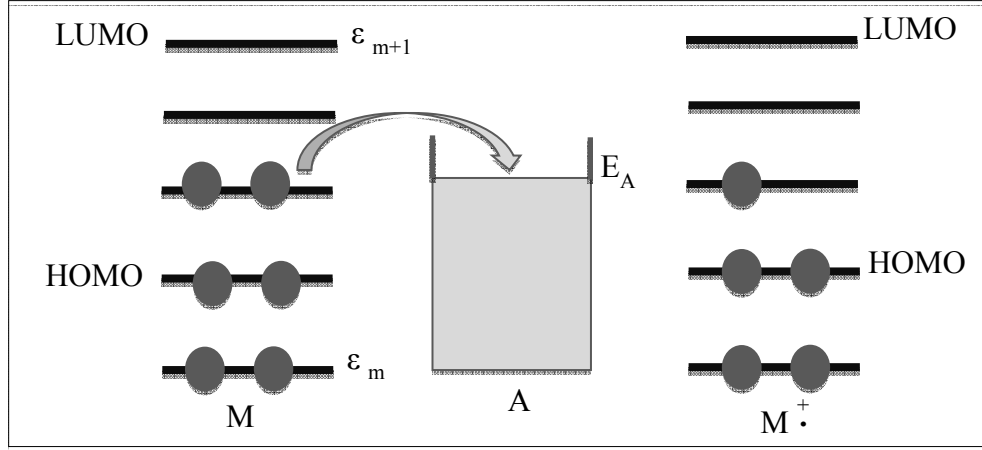
Heterosiklik monomerlerin elektropolimerizasyonunda, aromatik bileşenlerin bağlanmasındakine benzer bir anodik bağlanma mekanizması önerilmektedir [99]-[101]. İlk yükseltgenme basamağında monomerin radikalik katyonu oluşur. İkinci yükseltgenme basamağında iki radikalik katyonun bir

dimer katyonu üretmek için bağlanmasını içerir ve rearomatizasyon ve iki protonunu kaybedilmesinden sonra bir dimer olur (Şekil 2.10). Uygulanmış potansiyel ile monomerden daha kolay yükseltgenen dimer, radikal katyon formunda oluşur ve başka bir monomerik radikal ile tepkimeye girerek bağlanır. Daha sonra, elektrokimyasal ve kimyasal adımlar ile oligomerler oluşur ve elektrot yüzeyinde çöker ve elektrolitik ortamda çözünemez polimer haline gelir. Bağlanma genellikle hızlı proton çıkışını takiben radikal katyonları arasında ikinci sıradakinde oluşur. Oligomer uzunluğu arttığında bağlanma hızı düşer ve oligomer uzunluğunun tersine lineer olarak aktivasyon enerjisi artar [102].



Şekil 2.10: a) Piyol radikal katyonunun rezonans kararlılığı, b) Piyolün elektrokimyasal polimerleşmesi için önerilen mekanizma.

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde başlama indirekt ve direkt yolla yapılabilir. İndirekt başlamada, ortama destek elektrolit olarak elektroaktif tuzlar katılmakta veya sistemdeki bütün türlerin yükseltgenme potansiyellerinden daha yüksek potansiyel uygulanmaktadır. Direkt başlamada ise monomerler polimerleşmeyi sürdürecektir kendi radikal katyonlarını veya katyonlarını oluşturmak üzere anoda elektron transferinde bulunurlar. Burada HOMO enerji seviyesinden bir elektron anoda aktarılır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Anodun enerji bandı, monomer ve monomer radikal katyonunun moleküler enerjilerinin gösterimi.

2.2.1.2. Elektrokimyasal Teknikler

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezinde kullanılan elektrokimyasal teknikler genellikle potansiyostatik ve galvanostatik elektroliz yöntemleridir. Bu teknikler, kimyasal oksidatif polimerizasyonundan daha fazla avantaja sahiptirler. Elektrokimyasal tekniklerle gerçekleşen polimerizasyon basit, seçici ve yeniden üretilebilir. Reaksiyonlar oda sıcaklığında yapılır. Polimer filmlerinin kalınlığı kontrol edilebilir ve ayrıca homojen polimerler üretmek de mümkündür. Filmler direkt olarak elektrot yüzeyinde oluşur. Ayrıca, dallanmış ve blok kopolimerler kolaylıkla hazırlanabilir.

2.2.1.3. Sabit Akım Elektrolizi (Galvanostatik)

Sabit akım veya kontrollü akım elektrolizi çok basit ve iki elektrot içeren bir hücrede gerçekleştirilir. Bu metod ile akım elektroliz boyunca sabit tutulur ve potansiyel değişimine izin verilir. Tipik bir deneyde, anot ve katot arasında belirli bir büyüklükte direkt bir akım, gerekli zaman boyunca geçirilir. Bu, hücre (rezistans olarak) ile beraber sıra halinde değişken bir voltaj veya belirli bir voltaj kaynağı veya değişebilir bir rezistansla akım kaynakları kullanılarak yapılabilir. Sabit akım elektrolizi uygulamada basit olmasına rağmen bazı dezavantajları vardır. En büyük dezavantajı seçiciliğinin olmamasıdır. Potansiyel değişken bir parametre olduğu için tüm redoks işlemleri gerçekleşebilir. Monomere ek olarak

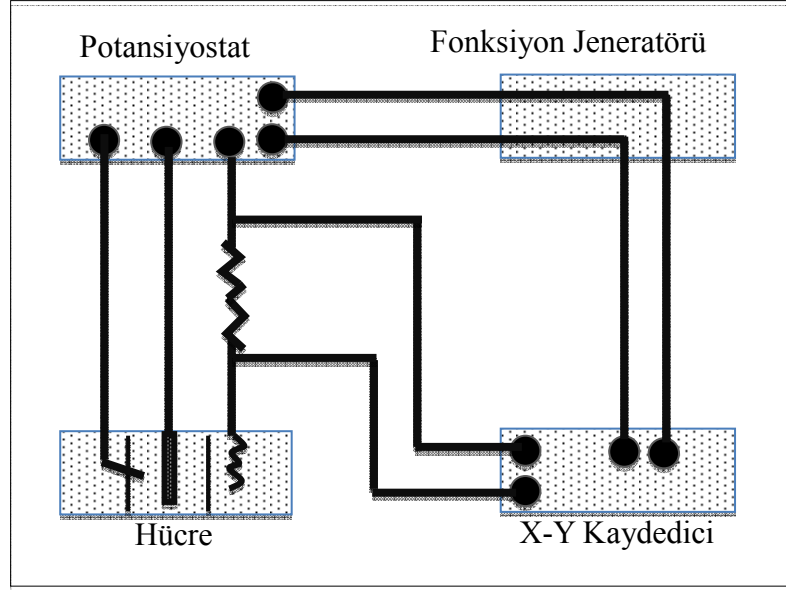
sistemdeki mevcut türlerin reaksiyona girmeleri kaçınılmazdır. Bu yüzden başlatma ve çoğalma adımlarında bazı karışıklıklar meydana gelebilir.

2.2.1.4. Sabit Potansiyel Elektrolizi (Potansiyostatik)

Sabit potansiyel elektrolizinde üç elektrodlu sistemle ile çalışılır. Bir referans elektroda (RE) göre, çalışma elektrodunun (WE) potansiyeli arzu edilen bir değere ayarlanır ve potansiyostat tarafından sabit alınırken akım sürekli değişkendir. Referans elektrot ve çalışma elektrotları arasındaki voltaj polimerizasyon potansiyeli diye adlandırılır. İstenmeyen türlerin oluşumu potansiyel sabit tutularak önlenir. Başlamanın seçici olmasından dolayı, monomer kendiliğinden polimerleşir.

2.2.1.5. Döngülü Voltametri Yöntemi

Döngülü voltametri (CV) sistemi, potansiyostat, fonksiyon jeneratörü, XY kaydedicisi ve bir CV hücresinden oluşmaktadır (Şekil 2.12). CV, monomerlerin ve polimerlerin kısaca, elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışını incelemek için kullanılan en yararlı yöntemlerden biridir. Bu yöntemde çalışma elektrodu (Pt, Au, grafit vb), karşılaştırma elektrodu ve referans elektrot (doymuş kalomel elektrot, Ag/Ag^+) dan oluşan üç elektrodlu bir CV hücresi kullanılmaktadır. CV işlemlerinde, çalışma elektrodun potansiyeli zamana karşı taranırken, devreden geçen akım potansiyele karşı XY kaydedicisiyle kaydedilerek voltamogramlar elde edilmektedir. Geçen akım elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine difüzyonuna, transferedilen elektronların sayısına, elektrot alanına ve voltaj tarama hızına bağlıdır. Akımda gözlenen artışın tepe noktası, monomerin elektron aktarımı potansiyelini yani çalışma potansiyelini verir. CV tekniği ile hem indirgenme hem de yükseltgenme potansiyeli ölçülebilmektedir.



Şekil 2.12: Potansiyostat, fonksiyon jeneratörü, X-Y kaydedicisi ve hücreden oluşan CV sisteminin şekli.

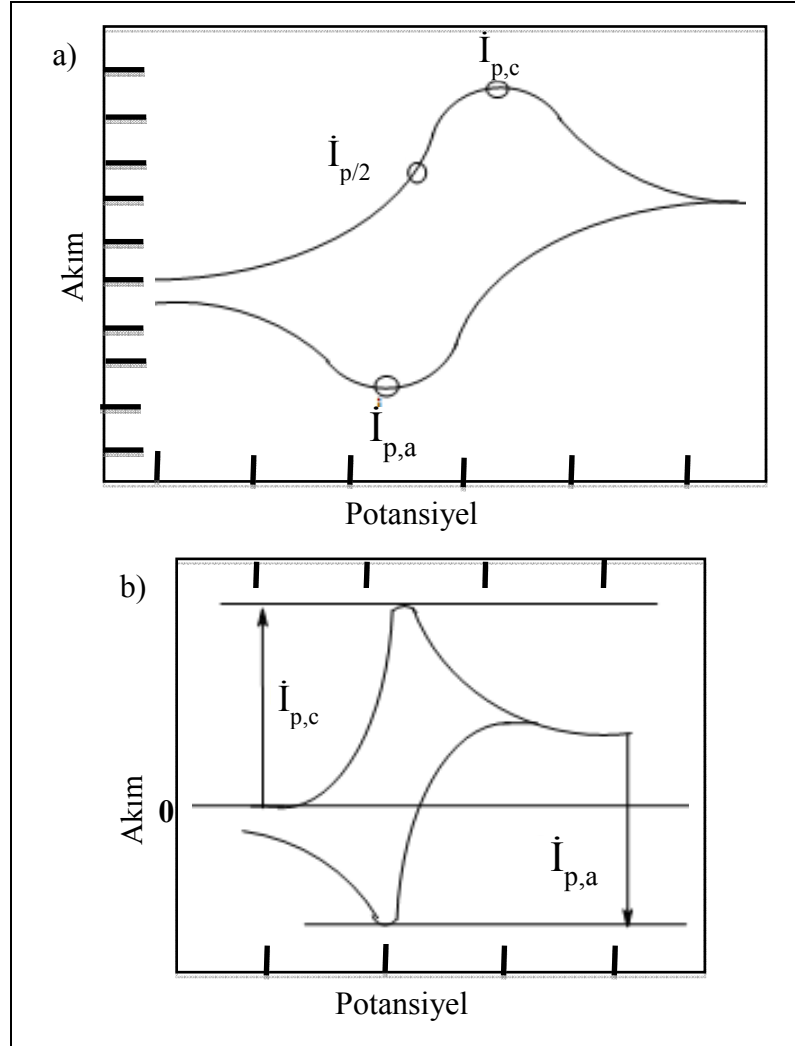
Tersinir olarak yürüyen elektrot reaksiyonlarında ilk olarak anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farkın 57-60 mV arasında olması gerekir. İleri doğru ilk taramada pik potansiyeli ile yarı pik potansiyeli arasındaki fark 56 mV olmalıdır (Şekil 2.13a). Ayrıca katodik pik akımının anodik pik akımına oranı 1 olmalıdır ($I_{p.k}/I_{p.a} = 1$) (Şekil 2.13b).

Tersinmez yürüyen tepkimelerin voltamogramlarında geri taramada katodik dalga yer almamaktadır. Tersinir tepkimelerde pik potansiyeli tarama hızından bağımsız iken, tersinmez tepkimelerde pik potansiyeli tarama hızına bağlıdır. Elektron transfer hızının ve kütle transfer hızının yavaş olduğu elektrot reaksiyonları tersinmez reaksiyonlar gibi davranmaktadır. Ayrıca elektron transferinin yavaş, kütle transferin hızlı olduğu tepkimelerin voltamogramları da tersinmez tepkimelerinkine benzemektedir.

2.2.2. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler sentezlenmeleri bakımından dikkat çektiği kadar, kullanım alanları bakımından da dikkat çekmektedir. Ayrıca çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilmektedir. Potansiyel uygulamalarda şarj olabilen pillerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde,

elektrokromik aletlerde, iyon seçici elektrotların yapımında kullanılmalarının yanında sensör ve kapasitör olarak kullanım alanları bulunmaktadır.



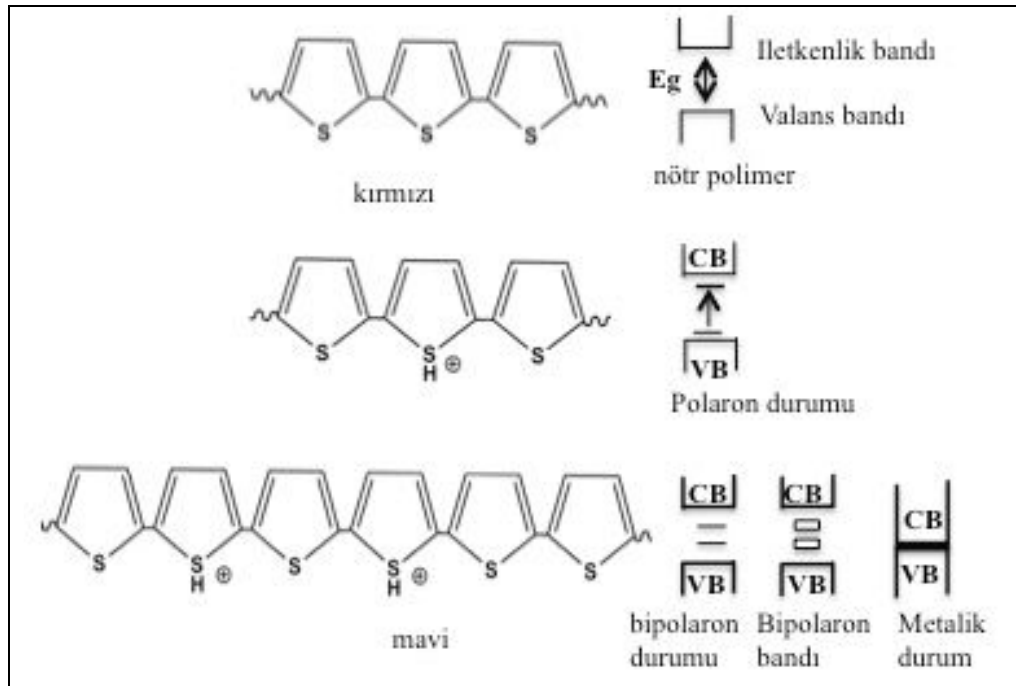
Şekil 2.13: Tersinir bir reaksiyona ait voltamogramlar a) pik potansiyelleri ve akımları b) pik akımları oranının ölçülmesi.

2.2.3. Elektrokromizm

Elektrokromizm; bir malzemenin optiksel özelliğinin elektromanyetik spektrum içinde uygulanan bir potansiyele bağlı olarak değişiklik göstermesi olayıdır [103]. Elektrokromik özellik gösteren malzemelerin, WO_3 (Tungsten oksit) gibi geçiş metalleri [104]-[106], fitalosiyeninler [107], [108] ve iletken polimerler [109] gibi birçok örnekleri vardır. İletken polimerler; hızlı anahtarlama, yüksek renk verimi, kimyasal yapılarında yapılacak değişikliklerle bant yapılarının ayarlanabilir olması gibi birçok konuda inorganik rakiplerine

üstünlük sağlarlar [110]. Elektrokromizim HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farktan ortaya çıkar fakat bu fark görünür bölgede olmalıdır. Bu malzemelerin optiksel özellikleri doplama veya ters katkılama ile kontrol edilebilir. Doplama ile yasak bant aralığının içine yeni enerji seviyeleri sokularak yeni elektronik durumlar ortaya çıkarılır. Bu $\pi-\pi^*$ geçişlerinde azalmaya sebep olurken daha düşük enerji geçişlerinin oluşması renk değişimine sebebiyet verir. Doping seviyesindeki artış ile, bipolaron bantlarda bipolaron seviyeler üst üste biner, bipolaron bantlar valans ve iletkenlik bantları gibi görülebilir. Bant yapısındaki ve renkteki değişim Şekil 2.14’de te gösterilmiştir.

$\pi-\pi^*$ geçişi doplanmış polimerde görülen temel elektronik geçiştir. Doplanmış durumda renk polimerin yasak bant aralığı ile belirlenir. Polimerin doplanmış ve doplanmamış durumlarındaki renk kontrastı doplanmış polimerin enerji aralığının büyüklüğüne bağlıdır [111]. Eg polimerin temel konjugasyon uzunluğu ile farklı polimerizasyon teknikleri ile ve farklı deneysel koşullarla ilişkilidir.



Şekil 2.14: p-doplanmış konjuge polimerin elektronik bant yapısı değişiminin şematik gösterimi.

2.2.3.1. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya; doping sayesinde iletken polimerlerde ortaya çıkan elektronik ve optiksel değişiklikleri inceleyen bir tekniktir. Doping sayesinde elektronik band gap içinde ortaya çıkan ara bantlar hakkında bilgi verir. İletken polimerler doğal durumlarında yalıtkan bölgede yer alırlar, oksidasyonla veya doplama ile polimerlerin bant yapıları modifiye edilebilir diğer bir deyişle düşük enerjili ara bant geçişleri ortaya çıkar, yük taşıyıcıları (polaron ve biplaron) yaratılır, böylece iletkenlik arttırılmış olur. Spektroelektrokimya $\pi - \pi^*$ geçişlerini tespit etmek için kritik bir öneme sahiptir.

2.2.3.2. Kontrast ve Anahtarlama

Optiksel kontrast bir elektrokromik malzemeyi değerlendirmek için temel parametrelerden biridir, iki renklenmiş redoks durumu arasındaki yüzde geçirgenlik (% T) farkı ile ifade edilir. En yüksek kontrastın olduğu özel dalga boyunda dedekte edilir. Anahtarlama hızı elektrokromik malzemenin iki farklı rengi arasındaki süredir. Anahtarlama hızı elektrolitin iyonik iletkenliğine, ince filmlere iyon difüzyonuna, uygulanan potansiyelin büyüklüğüne, film kalınlığına ve film morfolojisine bağlıdır [112].

2.2.3.3. Elektrokromik Cihazlar

Elektrokromik ekranlar genel olarak; elektrokromik bir malzeme kaplı bir elektrot, katı polimerik elektrot ve karşıt elektrot olarak tasarlanır [113]. Elektrokromik cihazlar en az bir şeffaf elektrot, elektrokimyasal olarak tersinir bir katot (yükseltgenince renklenir) ve anot (indirgenince renklenir) ve iyon iletken bir elektrolit (jel elektrot) den meydana gelir. Dışarıdan uygulanan bir potansiyelle elektrotlardan biri yükseltgenirken diğeri indirgenir, bu döngü bu şekilde devam eder [114]. İletken elektrolit sadece anot ve katot arasındaki yük geçişlerini kontrol etmekle kalmayıp şeffaf olmalıdır. Elektrokromik cihazda yüksek performans almak için; yüksek elektrokromik verim, kısa tepki süresi, kararlı yapı, iyi optiksel kontrast ve renk düzeni gerekmektedir [115].

2.2.3.4. Renk Çalışması

Elektrokromik malzemelerin renkleri bilimsel olarak kalorimetri ölçümleri ile belirlenir. Kalorimetre renk ölçümü olarak tanımlanır. Renk ölçümleri renklenen malzemelerin tanımlanmasına, düzenlenmesine ve kıyaslanmasına olanak sağlar. CIE sistemi renkleri sayısal olarak tanımlamak için kullanılan bir sistemdir. CIE de kullanılan L a b sistemi 1976 da uluslararası aydınlanma komisyonu tarafından kurulmuştur ve elektrokromik cihazların nesnel tanımlanması için kullanılmıştır. L parlaklığı, a renge ve hakim dalga boyuna, b ise canlılık, renk parlaklığı veya tona işaret eder [115].

2.2.3.5. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir [116]. Soğurma bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektro manyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır [117]. Bu enerji kaybı materyalin atomları tarafından kullanılır. t kalınlığında herhangi bir materyal, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, soğurma

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2.14)$$

eşitliği ile verilir. Burada, I_0 ; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini, I ; t kalınlığındaki materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve α ; soğurma katsayısını ifade etmektedir. α ,

$$A = \log_{10} (I_0/I) \quad (2.15)$$

$$A = 2.303 A/t \quad (2.16)$$

eşitlikleri ile bulunur. A soğurganlık olup, soğurma katsayısı α , elektromanyetik dalganın dalga boyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir [118]. Bir numuneden yayınlanan bir karakteristik

ışının dalga boyu bu materyale özgül bir özellik olduğu gibi, soğurma sınırının dalga boyu da soğurucu numunenin bir karakteristiğidir. Yarıiletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında en yaygın olarak optik soğurma yöntemi kullanılır. Bir yarıiletkenin sahip olduğu bant tipi ve yasak enerji aralığı hakkında bilgiyi bu yöntemle elde etmek mümkündür [119]. Değerlik ve iletim bantları arasındaki geçişler soğurma kenarına yol açar ve direkt geçişler için yasak enerji aralığının altında soğurma olayı beklenmez [120]. Soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olduğunda, yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve elektron değerlik bandından iletim bandına geçer. Bu geçişin ardından elektron ardında bir hole bırakır, böylece elektron delik çifti oluşturulur. Temel soğurma olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g \quad (2.17)$$

$$E_g = hc / \lambda_g \quad (2.18)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte, λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu, c ise ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Bu dalga boyu değerinden daha küçük dalga boylu fotonlar yarı iletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalga boylu fotonlar soğurulmadan geçerler [121]. Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından biri de yasak enerji aralığının belirlenebilmesidir. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralığı temel soğurma spektrumunun ölçülmesiyle bulunur. Temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğiyle yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir [118].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tablo 3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
ϵ -Kaprolakton	Aldrich	704067	97%
Kalsiyum hidrür	Sigma-Aldrich	208027	95%
2,2-Bis(hidroksimetil)proponik asit	Aldrich	106615	98%
Hekzan	Merck	104368	$\geq 95\%$
Tetrahidrofuran	Merck	822306	$> 99\%$
Triethylamine	Sigma-Aldrich	T0886	$\geq 99\%$
Metanol	Fluka	65543	$> 99\%$
Diklorometan	Merck	106049	$\geq 99\%$
Dimetil formamit	Sigma-Aldrich	227056	99.8%
Tiyofen	Aldrich	T31801	$\geq 99\%$
Pirol	Aldrich	131709	98%
Tetrabütilamonyum bromür	Sigma	T7012	$\geq 99\%$
Kalay(II) 2-etilhekzanoat	Aldrich	S3252	95%
2-Bromo-2-metilpropanoil bromür	Aldrich	252271	98%
1,2-disiyanoetilen-1,2-dithol	Sigma-Aldrich	135011	99%
propilen karbonat	Sigma-Aldrich	310328	99.7%
Tiyofen 3-asetik asit	Aldrich	220639	98%
N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin	Aldrich	369497	99%
Bakır (I) bromür	Sigma-Aldrich	212865	98%
Asetonitril	Sigma-Aldrich	34998	$\geq 99\%$
3,4-Etilenedioksitiyofen	Aldrich	483028	97%
Propilen karbonat	Fluka	82226	$\geq 99\%$
Tetrabütil amonyum tetrafloroborat	Aldrich	217964	99%
Poli(metil metakrilat)	Aldrich	182230	$M_w \sim 120,000$
İndiyum kalay oksit kaplı cam	Aldrich	578274	8-12 Ω/sq
BrCH ₂ CH ₂ OH	Aldrich	B65586	95%
t-BuOMe	Aldrich	B6531	95%
Metil metakrilat	Aldrich	W400201	$\geq 98\%$
α -bromoisobütil bromit	Aldrich	78-77-3	$\geq 98\%$
N,N'-Disikloheksilkarbodiimit	Aldrich	369497	99%
3-Tiyofenmetanol	Aldrich	3323993	98%

Tablo 3.2: Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Cihazın Adı	Marka ve Modeli	Bulunduğu Yer
Erime noktası tayin cihazı	Mettler Toledo FP81HT	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
İnfrared Spektrometresi	Bio-Rad FTS 175 C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
Döngülü Voltametre (CV)	CHI 760C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik Bölümü
Polarize optik mikroskopisi (ROP)	Clemex Nikon Eclipse LV 100	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği
DSC	Mettler Toledo DSC822 ^e	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
TGA	Mettler Toledo TGA851	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
GPC	Agilent 1100	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
UV-Vis Spektrofotometresi	Shimadzu 2001UV	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
Floresans Spektrofotometresi	Varian Eclipse	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Genel İşlemler

Kullanılan kimyasal maddelerin havadaki oksijen ve nemden etkilenmesini engellemek amacıyla, reaksiyonlar inert ortamda (kuru argon atmosferi) yapıldı. Reaksiyonlarda kullanılan cam malzemeler bek alevinde kurutuldu, içlerinden argon geçirildi ve argon ile doldurulduktan sonra soğutularak kullanıldı.

4.1.1. Kuru Tetrahidrofuran Hazırlanması

Tetrahidrofuran (THF), argon atmosferinde sodyum-potasyum alaşımı (% 27 K, % 73 Na) üzerinde benzofenon varlığında geri soğutucu altında çözeltinin rengi koyu mavi olana kadar ısıtıldı. Reaksiyonlardan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

4.1.2. Kuru Hekzan Hazırlanması

NaH'ün içinde muhafaza edildiği mineral yağı kalıntılarından temizlenmesi için kullanılan hekzan, argon atmosferinde Na metali üzerinde benzofenon varlığında geri soğutucu altında çözeltinin rengi koyu mavi olana kadar ısıtıldı. Argon atmosferinde distillenen hekzan, 4Å moleküler elek üzerinde saklandı.

4.1.3. Kuru Metil Alkol Hazırlanması

Metil alkol, aktive edilmiş 4A moleküler elek üzerinde argon atmosferinde bir gece boyunca karıştırıldı, argon atmosferinde distillendi ve 4A moleküler elek üzerinde saklandı.

4.1.4. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması

Ninhidrin (0.3 g), 100 mL n-bütanol ve 5 mL asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında karıştırılması sonucunda çözülerek hazırlandı.

4.1.5. Sentezlenen Polimerlerin Kurutulması

Sentezlenen polimerler uygun çözücülerde çöktürüldü. G4 sinterli filtre ile süzüldü ve hassas terazide tartıldı. Tartım sonucu kaydedilerek polimer oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurumaya bırakıldı. Kurumaya bırakılan polimerin ağırlığı belirli aralıklarla ölçüldü ve son üç ölçümün aynı değeri göstermesi sonucu polimerin kuruduğuna karar verildi.

4.1.6. Monomer Dönüşümünün Gravimetrik olarak Hesaplanması

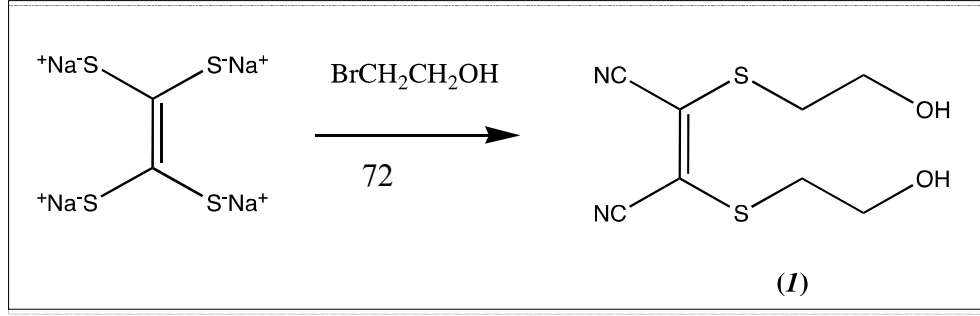
G4 sinterli filtre üzerinde kuruyan polimerin ağırlığının polimerleşme reaksiyonuna giren başlatıcı ve monomer ağırlıklarının toplamına oranı ile monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

4.2. Deneyler

4.2.1. Porfirazin Merkezli ve Sekiz Kollu Yıldız Şekli PCL Polimer (OSPCL) Sentezi

4.2.2. 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen Bileşiğinin Sentezi

İlk olarak 200 ml etanol (EtOH) içinde 1,2-disiyanoetilen-1,2-dithiol (5.58 g, 0.03 mol)'un disodyum tuzu karışımı Azot (N₂) ortamında hızlı bir şekilde karıştırıldı. 10 ml EtOH içinde ki BrCH₂CH₂OH (7.5 g, 0.062 mol) çözeltisi damla damla eklendi (Şekil 4.1). 72 saat sonra karışım filtreden geçirildi ve vakum altında yoğunlaştırıldı. Kahvemsî-kırmızımsı, yağimsî kalıntı susuz t-BuOMe (4 x 50 ml) ile ekstrakte edildikten sonra vakum altında çözücüsü uçuruldu. Oldukça vizkoz kahvemsî-kırmızımsî ürün Et₂O de tekrar tekrar kristallendirilerek beyaz kristaller olarak elde edildi (4.480 g, verim % 65). Erime noktası 63 °C dir.

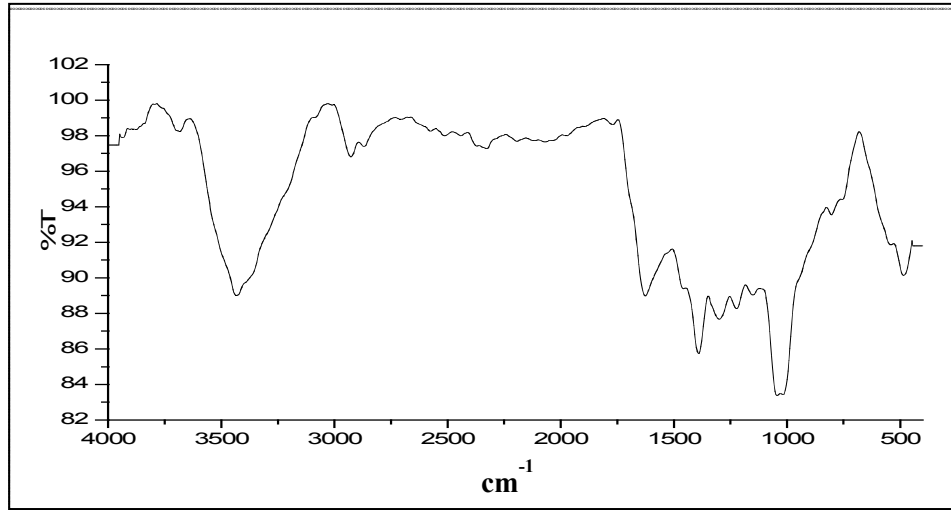


Şekil 4.1: 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin sentezi.

4.2.3. 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen Bileşiğın Karakterizasyonu

4.2.3.1. FTIR

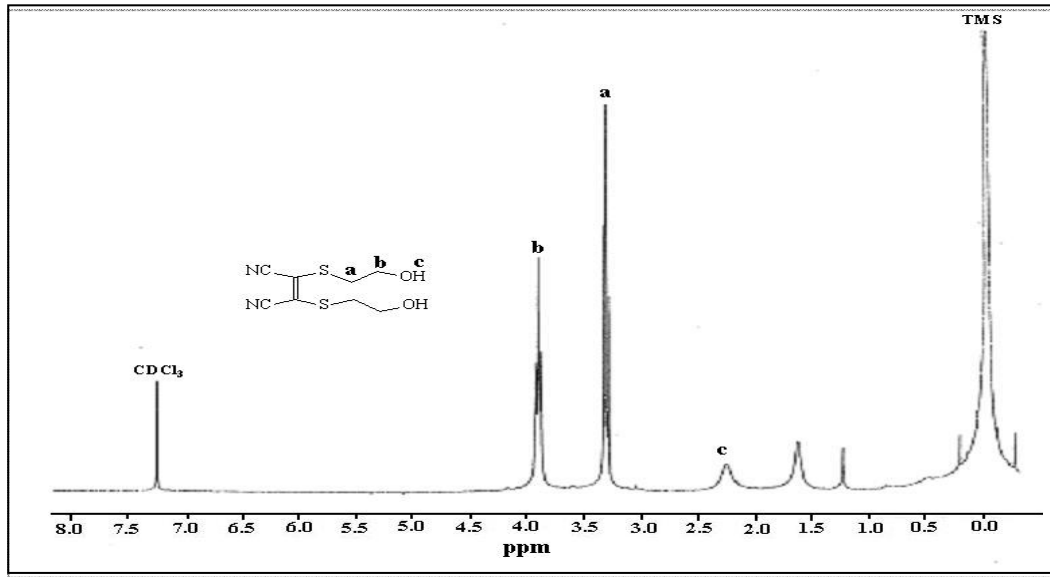
Şekil 4.2 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin FTIR spektrumunu göstermektedir. 3400 cm^{-1} de (OH) gerilmesi, $2940 - 2883\text{ cm}^{-1}$ de alifatik (CH) gerilmesi, 2210 cm^{-1} de (CN) gerilmesi, 1652 cm^{-1} de (C=C) gerilmesi ve 1053 cm^{-1} de (C-O) gerilmesi görülmektedir.



Şekil 4.2: 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin FTIR spektrumu.

4.2.3.2. ^1H NMR

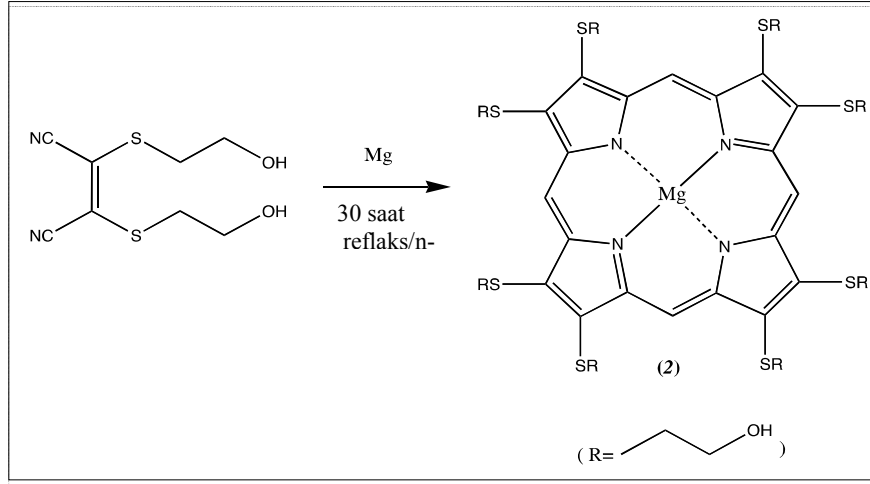
1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda (Şekil 4.3); 2.24 ppm de (OH, *c*), 3.9 ppm de (O-CH₂, *b*) ve 3.44 ppm de (S-CH₂, *a*) pikleri görülmektedir.



Şekil 4.3: 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

4.2.4. (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴) magnezyum (PrSOH) Bileşiğin Sentezi

Mg tozları (0.368 g, 15.33 mmol) ile birkaç I₂ kristali kuru 100 ml n-PrOH içinde bir gece geri soğutucuda bekletildi. Bu karışıma (1) bileşiğinden (5.3 g, 23 mmol) ilave edildi ve karışım 6 saat N₂ ortamında karıştırılarak geri soğutucu altında işleme devam edildi (Şekil 4.4). Elde edilen mavi suspansiyon sıcakken filtreden geçirildi ve çöküntü n-PrOH ile yıkandı. Süzüntüler toplandı ve çözücüleri evaporatorde uçuruldu. Kalıntı 100 ml sulu % 10 luk NaCO₃ çözeltisi ile yıkandı. Süspansiyon santrifüjlendi ve destile su ile yıkandı. Mavi ve oldukça viskoz ürün MeOH de çözüldü, filtreden geçirildi ve son olarak çözücüsü uçuruldu. Ham ürünün saflaştırılması kolon kromatografisi (MeOH/CHCl₃, 1/30, v/v) ile yapıldı. ¹H NMR (CD₃OD); 4.5 ppm de (OH), 4.05 ppm de (S-CH₂), 3.6 ppm de (O-CH₂).

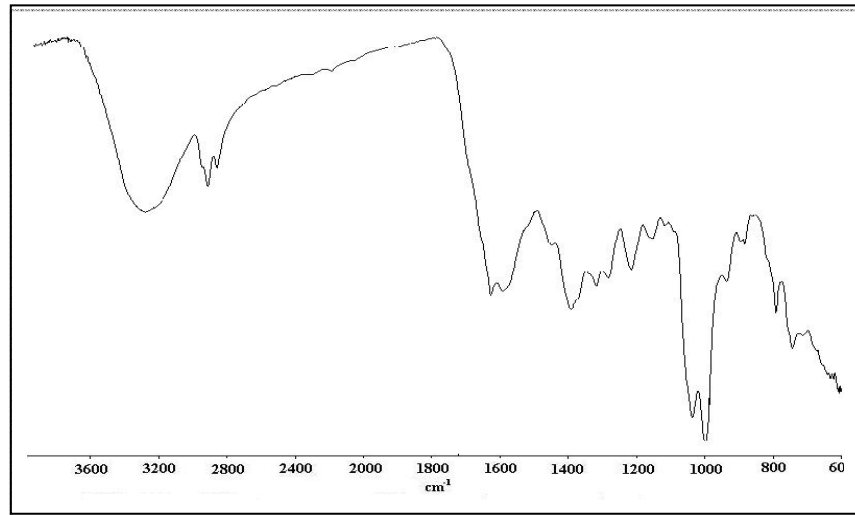


Şekil 4.4: (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$) magnezyum (PrSOH) bileşiğın sentezi.

4.2.5. PrSOH Bileşiğın Karakterizasyonu

4.2.5.1. FTIR

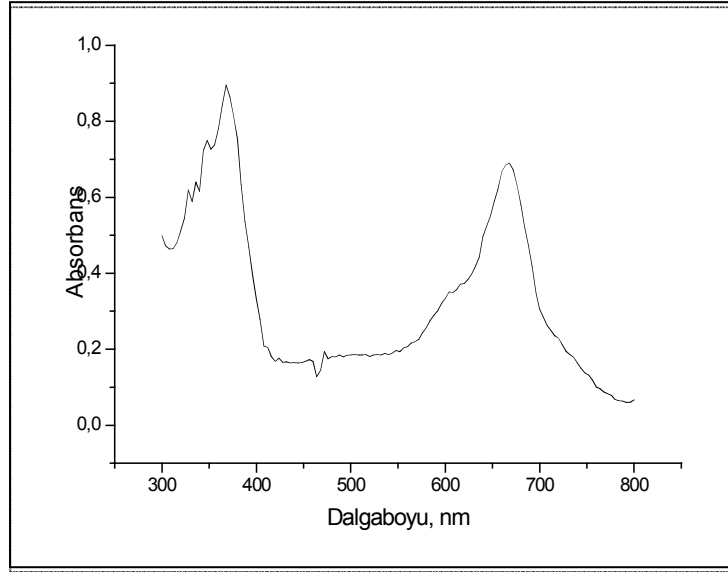
(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$) magnezyum bileşiğının FTIR spektrumun da (Şekil 4.5); 3300 cm^{-1} (OH) gerilmesi, $2920\text{-}2810 \text{ cm}^{-1}$ (CH) gerilmesi ve 1060 cm^{-1} (CO) gerilmesi görölmektedir.



Şekil 4.5: (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$) magnezyum bileşiğın FTIR spektrumu.

4.2.5.2. PrSOH Bileşiğinin UV-Vis Analizi

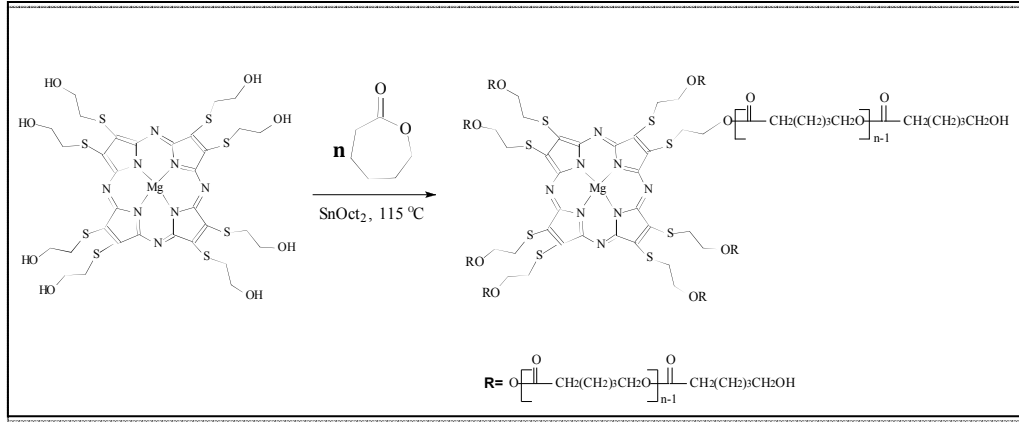
(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$) magnezyum bileşiğinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.6) 370 nm ve 666 nm (Q bandı) de porfirazin halkasına ait iki şiddetli absorbanşı görölmektedir.



Şekil 4.6: (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$)magnezyum bileşiğinin UV-vis spektrumu.

4.2.6. ROP Tekniğı Kullanılarak Porfirazin Merkezli ve Sekiz Kollu Yıldız Şekilli PCL Polimer (OSPCL) Sentezi

Sekiz hidroksi fonksiyonel grubu taşıyan başlatıcı kullanılarak ROP tekniğı ile ϵ -CL kollarından oluşan porfirazin merkezli yıldız polimer sentezlendi (Şekil 4.7). Yığın polimerizasyonu $Sn(Oct)_2$ katalizi eşliğinde 115 °C de 24 saat de tamamlandı. Öncelikle belirlenen miktarlardaki başlatıcı, kataliz ve monomer sırası ile reaksiyon tüpüne kondu ve 10 dakika argon atmosferinde magnetik karıştırıcı da karıştırıldı. Sonrasında tüp kapatılıp parafilm ile iyice sarıldı. Önceden sıcaklığı 115 $\pm$ 1 °C de sabitlenmiş yağ banyosuna konuldu. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı CH_2Cl_2 ile seyreltildikten sonra metanolde çöktürüldü. Çöken polimer partikülleri G4 filtrasyonu ile toplandı ve oda sıcaklığında bir gün boyunca vakumlu desikatörde kurutulmaya bırakıldı. Elde edilen polimer miktarı gravimetrik olarak hesaplandı.

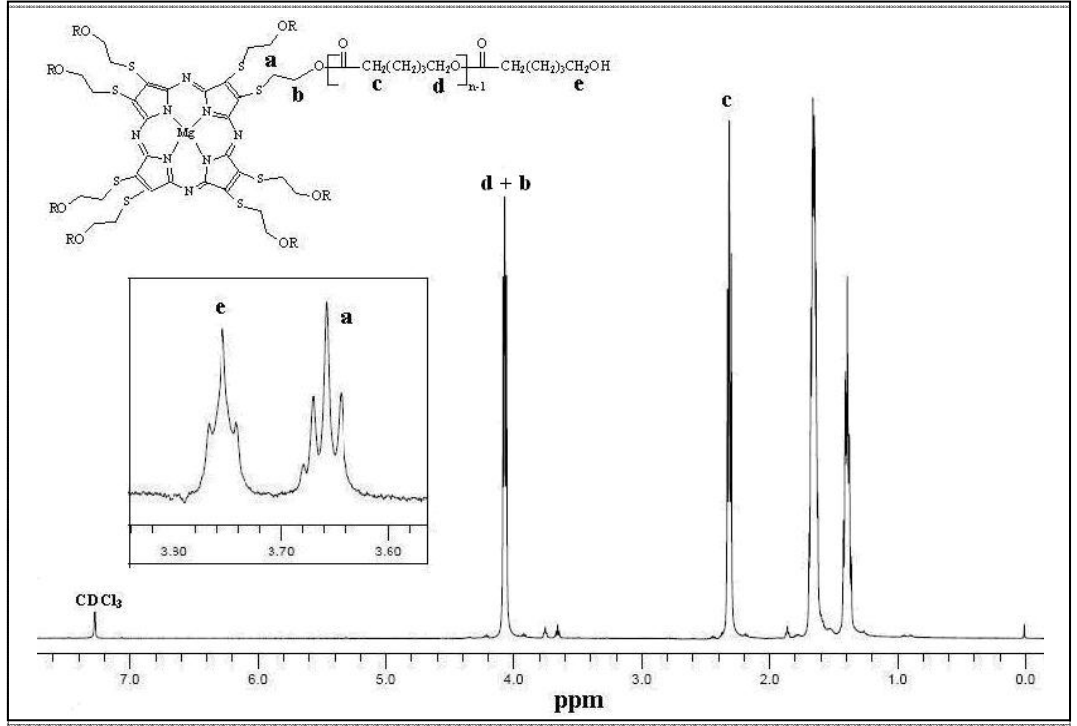


Şekil 4.7: Sekiz kollu yıldız şekilli poli(ϵ -kaprolakton) polimerinin sentezlenmesi.

4.2.7. OSPCL Yıldız Polimerin Karakterizasyonu

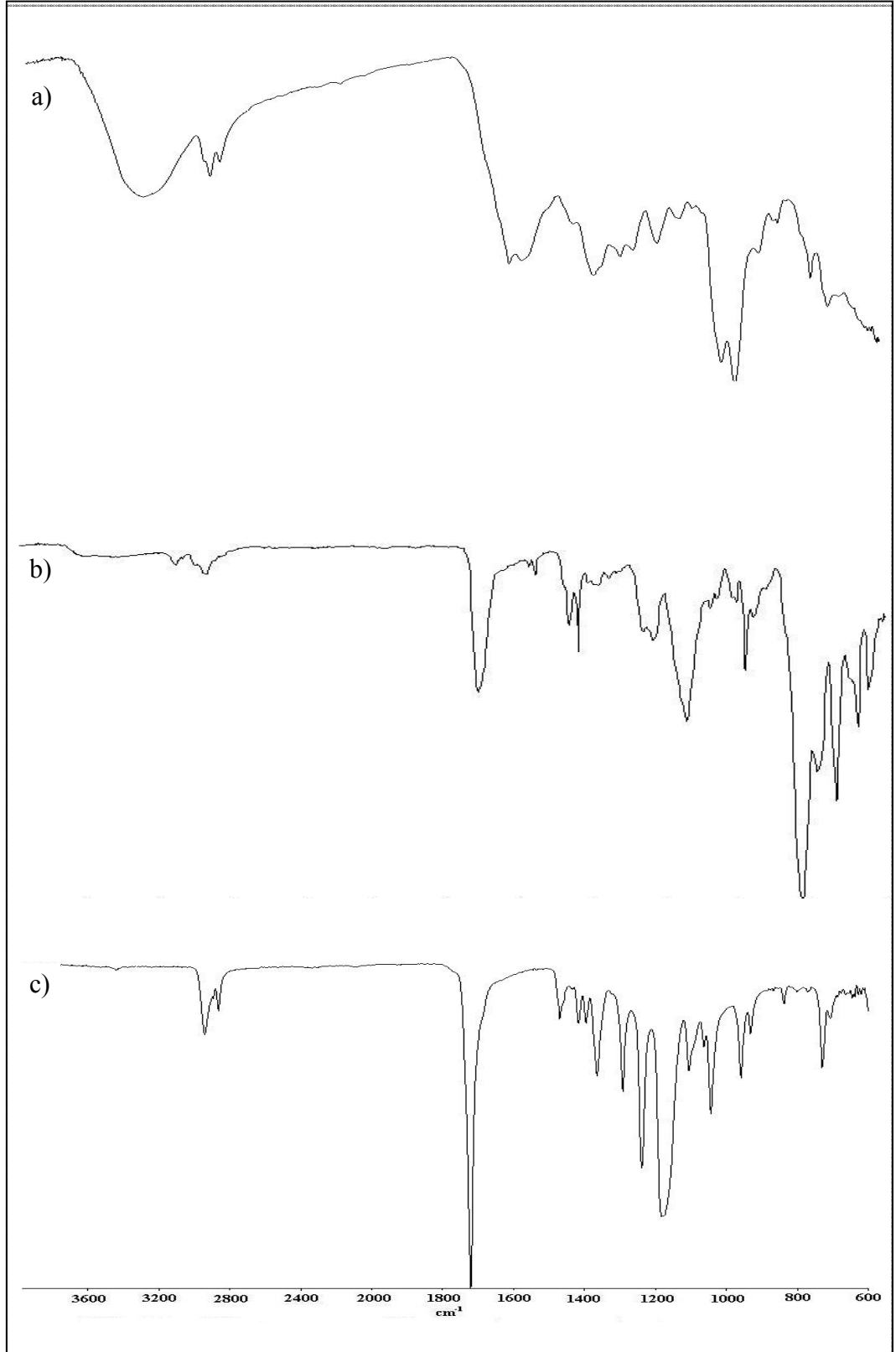
4.2.7.1. ^1H NMR

Şekil 4.8' de PCL nin ana zincirindeki metilen protonları 1.40, 1.65, 2.30 (δH^c) ve 4.05 (δH^d) ppm lerde ve uc gruptaki primer hidroksi metilen ($-\text{CH}_2\text{OH}$, δH^e) protonları 3.75 ppm'de görülmektedir. 3.65 ppm'de başlatıcı da bulunan S atomlarına bağlı metilen protonları ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) görülmektedir. $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, δH^b protonları 4.05 ppm'de, fakat PCL ana zincirinin oksijen ucuna bağlı metilen grubunun altında kaldığı için görülmemektedir. Başlatıcı olarak kullanılan porfirazinin sekiz kolunda bulunan metilen hidroksi grupları polimer spektrumunda görülmemektedir ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\delta = 4.5$) 4.5 ppm de herhangi bir pik olmaması başlatıcıya bağlı hidroksil gruplarının hepsinin reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.8: OSPCL polimerin ^1H NMR spectrumu (3.60 ve 3.80 ppm aralığı büyütülerek kare içinde gösterildi).

Şekil 4.9(a) da Mg porfirazine sekiz koldan bağlı O-H gerilmesi 3450 cm^{-1} de geniş pik olarak görülmektedir. Şekil 4.9(b) ve Şekil 4.9(c)'de hidroksil grubuna ait pik şiddeti, polimer molekül ağırlığının artması ile azalmaktadır. 1781 cm^{-1} de halka açılma polimerizasyonu ile porfirazin halkasına katılan karbonil grubu görülmekte ve şiddeti polimerin molekül ağırlığı ile artmaktadır.



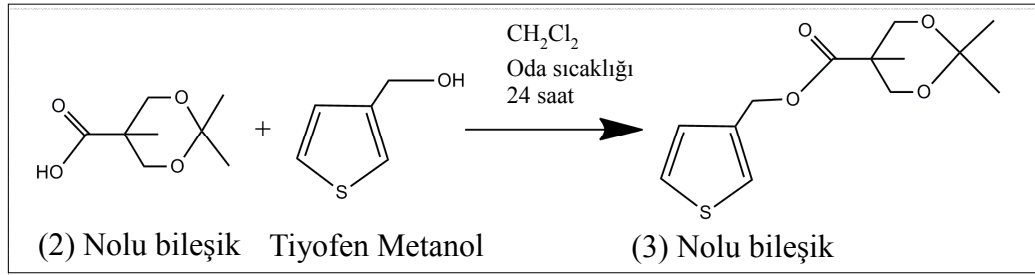
Şekil 4.9: FTIR spectrumları a) porfirazin başlatıcısı b) OSPCL 1 ve c) OSPCL 3.

4.3. PCL ve PMMA Kollarının Kesişme Noktasında Tiyofen Grubu Bulunan Blok Kopolimer Sentezi

4.3.1. İki Farklı Başlatıcı Fonksiyon Grubu İçeren Tiyofen Monomerin (5) Sentezi

(2) numaralı bileşikten başlanarak hem başlatıcı, hem de monomer olarak polimerizasyonlarda kullanılmak üzere (5) nolu bileşik sentezlendi.

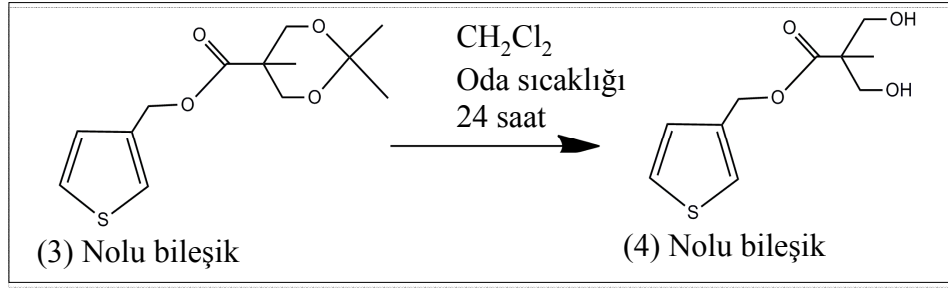
Tiyofen metanol (1.2 g, 10.68 mmol), (2) (1.85g, 10.68 mmol) ve DPTS CH_2Cl_2 de çözüldü. DCC (2,58, 12.50 mmol), 15 mL DCM de çözülen karışıma ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat sürdü (Şekil 4.10). Katı ürün filtreyle alındı, çözücü evaporatörden uzaklaştırıldı. 1:4 hekzan-etilasetat sisteminde kolon kromatografisi ile ürün saflaştırıldı.



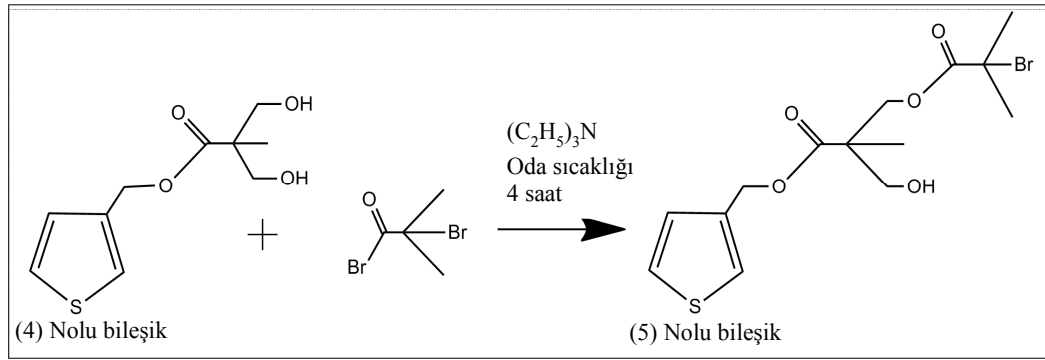
Şekil 4.10: (3) nolu bileşiğin sentezi.

(3) nolu bileşik (3,68 g) 22,2 mL THF ve 11,1 mL 1M HCl (sulu) de çözüldü. Reaksiyon 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı (Şekil 4.11). Katı ürün filtreyle alınıp THF de yıkandı. 45 °C de THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı ürün DCM de çözüldü ve su ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Ürün beyaz katı olarak elde edildi.

(4) nolu bileşik (2,45g ,10,67 mmol)'e kuru trietilamin(3,28 ml, 23 mmol) ve 20 mL DCM 40°C' de eklenir. 2-bromaizobutilbromid (1,32 ml, 10,67 mmol) damlatma balonu ile reaksiyon karışımına ilave edildi. Oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı (Şekil 4.12). 200 mL DCM ile seyreltildi. 50 mL sodyum bikarbonat ile 3 kez ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sulfat ile kurutuldu. Çözelti 1:10 etilasetat-hekzan ile kolon kromatografisi ile izole edildi.



Şekil 4.11: (4) nolu bileşiğin sentezi.



Şekil 4.12: İki farklı başlatıcı fonksiyonel grubu içeren tiyofen monomerin (5) sentezi.

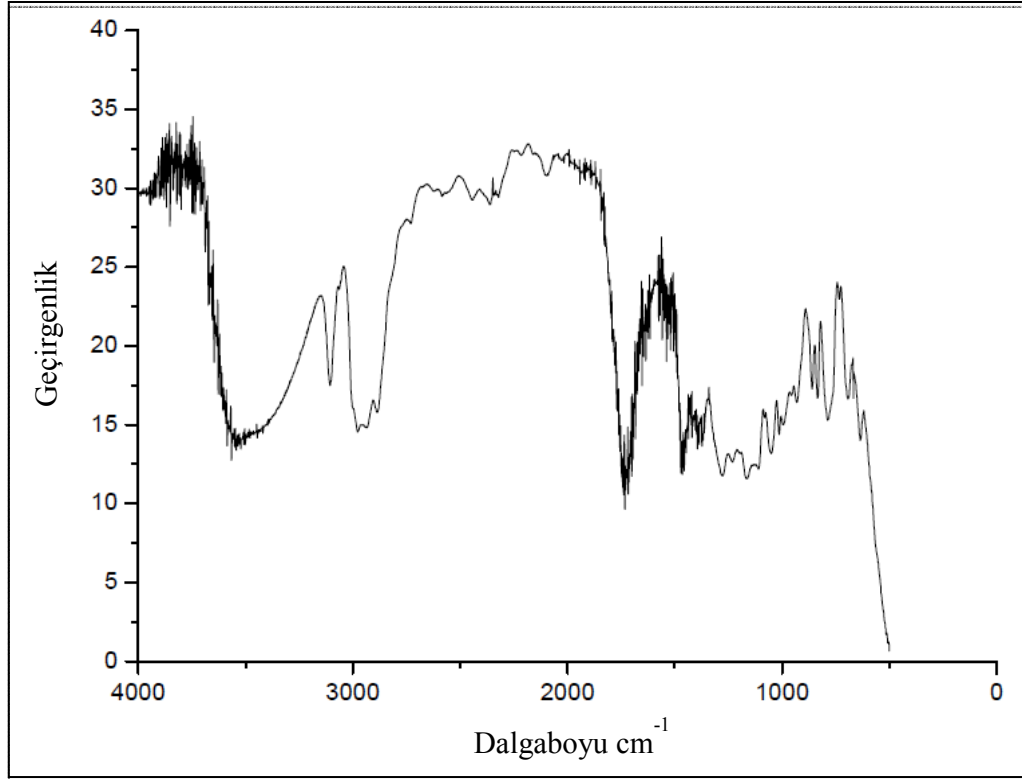
Elde edilen (5) nolu bileşik tiyofen monomerinin üçüncü pozisyonuna bağlı iki farklı başlatıcı grubu içermektedir. Bu başlatıcılardan biri ROP polimerizasyonlarında etkin başlatıcı olarak kullanılabilen OH grubudur. Diğeri ise ATRP polimerizasyonlarında potansiyel başlatıcı olan tersiyer bromürdür. Tez kapsamında, OH ucu ile ϵ -CL monomerinin ROP ile polimerizasyonu gerçekleştirilerek homopolimer elde edildi. Homopolimer tersiyer bromür içermesinden dolayı makrobaşlatıcı ve aynı zamanda tiyofen monomeri bulundurmasından dolayı makromonomer olarak tanımlandı. Makrobaşlatıcı ve MMA monomerinin ATRP polimerizasyonu ile PMMA kolu oluşturuldu ve blok kopolimer elde edildi. En son olarak blok kopolimerden oluşan makromonomer, pirol veya tiyofen varlığında elektropolimerizasyonu gerçekleştirilerek dallanmış polimer hazırlanmasında kullanıldı.

4.3.2. İki Farklı Başlatıcı Fonksiyonel Grubu İçeren Tiyofen Monomerin (5) Karakterizasyonu

Elde edilen ürün karakterizasyonu; FTIR, ^1H , ^{13}C NMR incelenerek yapıldı.

4.3.2.1. FTIR

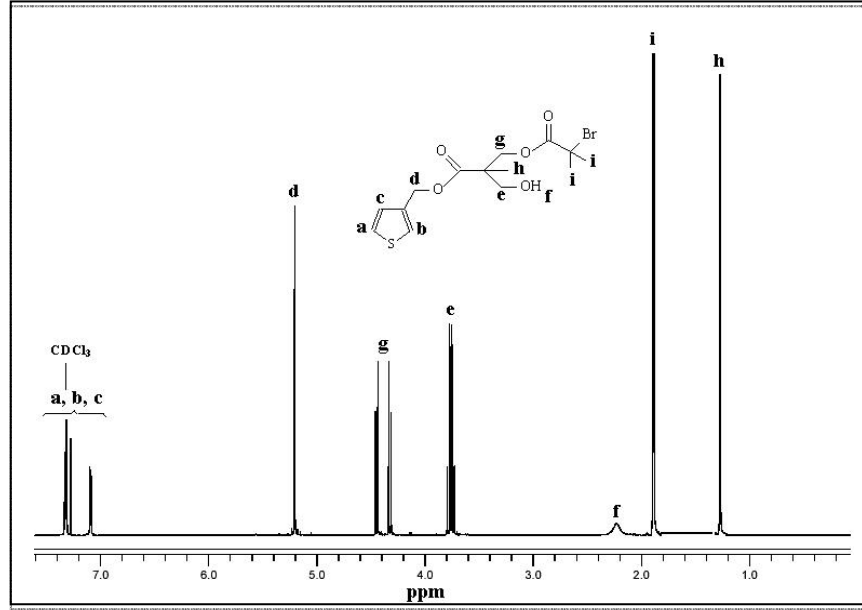
Sentezlenen (5) nolu bileşiğin FTIR spektrumunda; 2990 - 2870 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmesi, 3500 - 3200 cm^{-1} de O-H gerilmesi, 3130 - 3040 cm^{-1} de tiyofen halkasındaki C-H gerilmeleri ve 1720 cm^{-1} de C=O gerilmesi gözlenmektedir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13: İki farklı başlatıcı fonksiyonel grubu içeren tiyofen monomerin (5) FTIR spektrumu

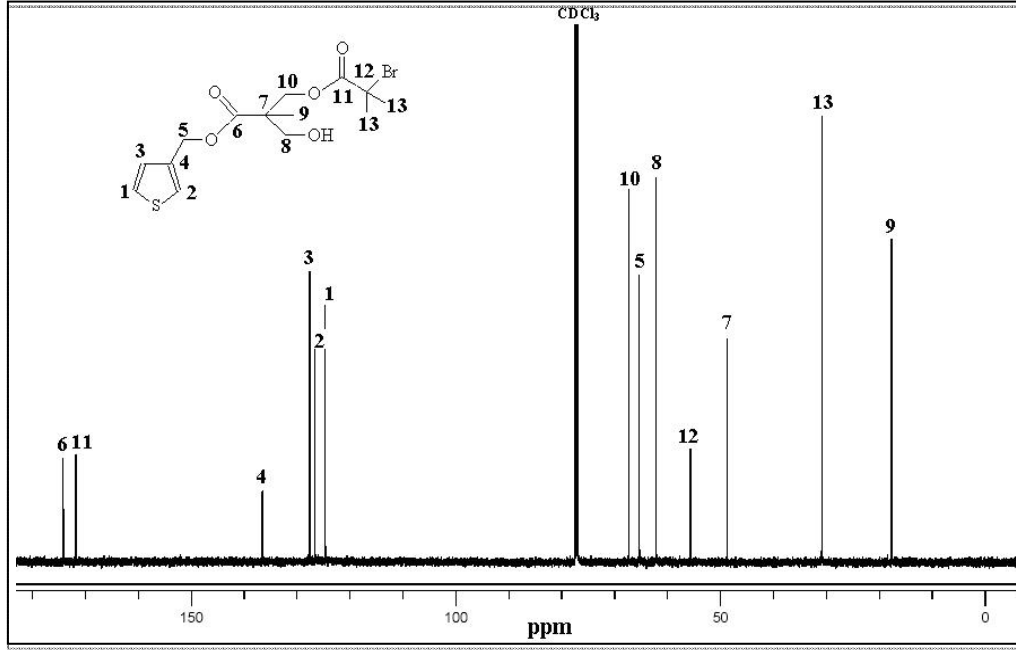
4.3.2.2. ^1H NMR

Bileşiğin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 1.22 ppm ($-\text{CH}_3$) (h), 1.92 ppm ($-\text{CH}_3$) (i), 2.22 ppm'de ($-\text{OH}$) (f), 3.85 ppm ($-\text{CH}_2-$) (e), 4.25-4.45 ppm aralığı ($-\text{CH}_2-$) (g), 5.20 ppm'de ($-\text{CH}_2-$) (d) ve 7.01-7.38 ppm aralığında tiyofen halkasındaki aromatik protonların (a,b,c) pikleri görülmektedir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14: İki farklı başlatıcı fonksiyonel grubu içeren Th monomerin (5) ^1H NMR spektrumu.

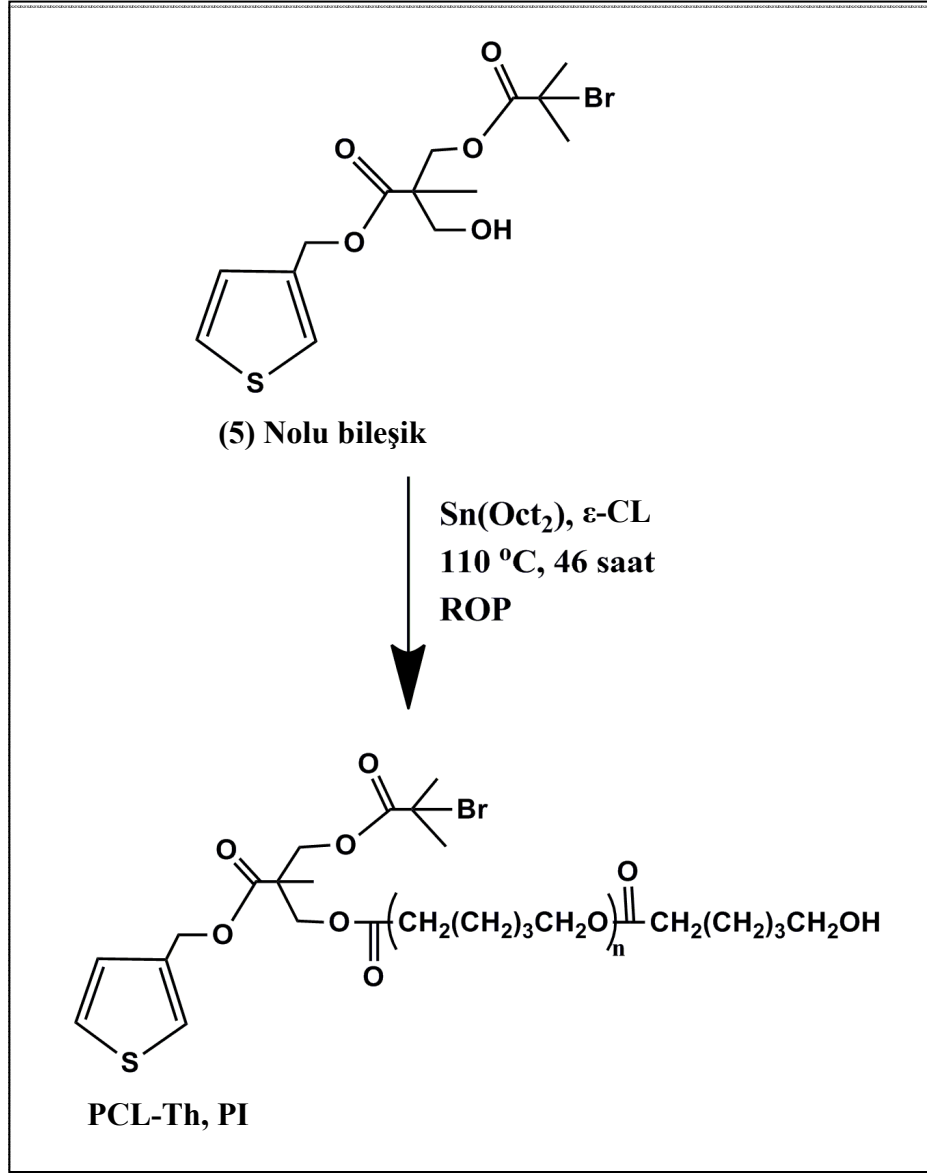
^{13}C NMR Şekil 4.15' de verilen bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, $-\text{CH}_3$ karbonlarına ait pik 18.5 ppm'de (9), $-\text{CH}_3$ karbonlarına ait pik 30 ppm'de (13), $-\text{C}-$ karbonlarına ait pik 49.5 ppm'de (7), $-\text{C}-$ karbonlarına ait pik 55 ppm' de (12), $-\text{CH}_2-$ karbonlarına ait pik 62 ppm' de (8), $-\text{CH}_2-$ karbonlarına ait pik 65 ppm' de (5), $-\text{CH}_2-$ karbonlarına ait pik 68 ppm' de (10), tiyofen halkasındaki karbonlara ait pik 120-140 ppm aralığında (1), $-\text{C}=\text{O}$ karbonil karbonlarına ait pik 172 ve 174 ppm'de (6,7) ve çözücüye ait (CDCl_3) pik, 80 ppm de gözlenmektedir.



Şekil 4.15: İki farklı başlatıcı fonksiyonel grubu içeren Th monomerin (5) ^{13}C NMR spektrumu.

4.3.3. (5) Nolu Bileşiğin OH Grubu Kullanılarak ϵ -CL Monomerin ROP Tekniği ile Polimerizasyonu

Elde edilen bileşik (5) nolu bileşik, iki farklı başlatıcı fonksiyonel grubu içeren Tiyofen monomeri, kullanılarak $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizi varlığında ϵ -CL (1,076g, 9,43 mmol) nun halka açılma polimerizasyonu ile PCL homo polimeri (makrobaşlatıcısı) hazırlandı (Şekil 4.16). Polimerizasyon $110\text{ }^\circ\text{C}$ de, inert atmosferde 46 saatte gerçekleştirildi. Polimerizasyon prosedürü şöyledir: Reaksiyon tüpüne başlatıcı (5) (0.089 g, 0.236 mmol), kataliz (0.013 g, 0.031 mmol) ve monomer (1 ml, 9.43 mmol) sırası ile eklenir. 10 dakika Argon atmosferinde karıştırılır ve tüp sıkıca kapatılıp parafilm ile sarıldıktan sonra $110 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ de polimerizasyon 46 saatte tamamlandı. Sonrasında, karışım CH_2Cl_2 de seyreltildi ve metanolde çöktürüldü. Çöken polimer (PI) G4 filtreden süzülükten sonra 2 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Ürünün gravimetrik olarak hesaplanmış verimi % 87 dir.

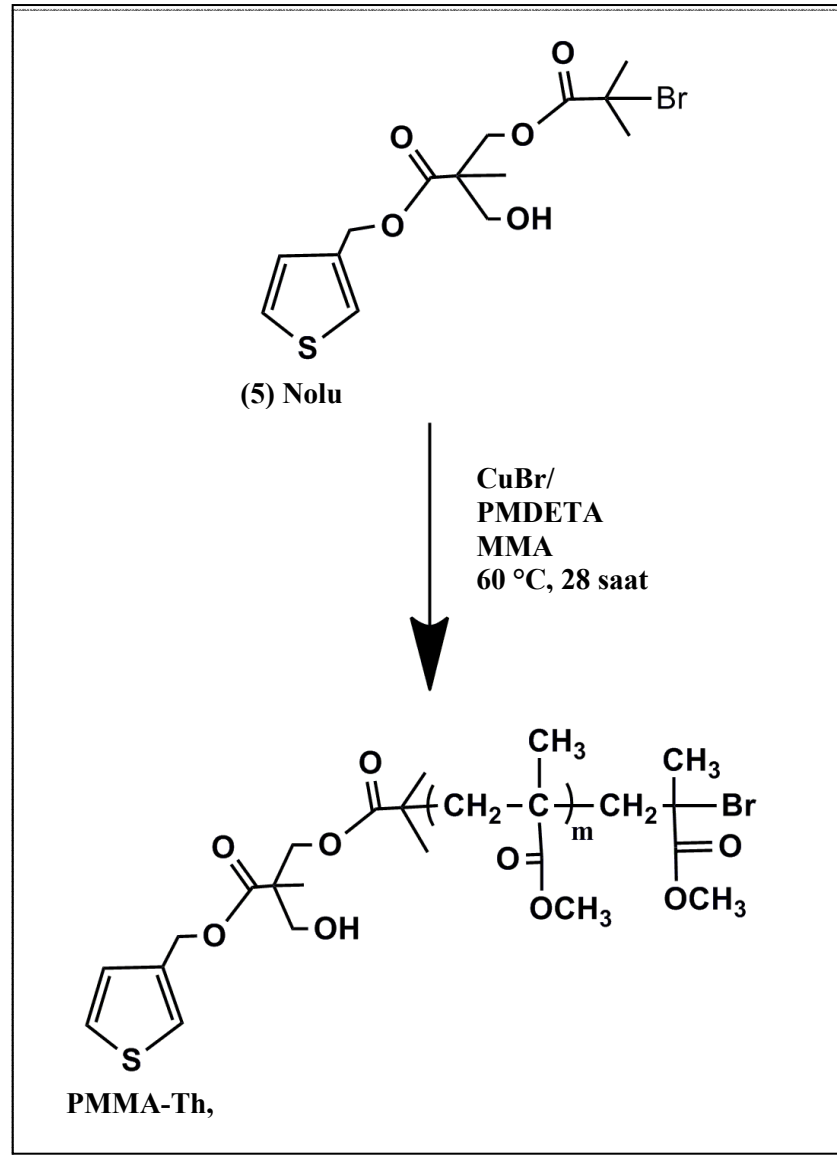


Şekil 4.16: (5) nolu bileşikde bulunan OH fonksiyonel grubu ile $\epsilon\text{-CL}$ 'nin ROP tekniği ile polimerizasyonu.

4.3.4. (5) Nolu Bileşiğin Terisyer Bromür Grubu Kullanılarak MMA'nın ATRP Tekniği ile Polimerizasyonu

MMA monomeri ile (5) nolu maddenin ATRP polimerizasyonu, $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ kataliz varlığında 60°C de gerçekleştirildi (Şekil 4.17). Polimerizasyon prosedürü şöyledir; 10 ml lik reaksiyon tüpüne MMA (1.5 ml, 13.64 mmol), PMDETA (0.015 ml, 0.073 mmol), CuBr (0.010 g, 0.073 mmol) ve (5) nolu madde (0.27 g, 0.073 mmol) belirtilen sırada yerleştirildi. Tüpün pompa ile havası alınıp içine argon gazı basıldı, bu işlem 3-4 kez tekrarlandı. Sonrasında tüpün ağzı iyice kapatılıp 60°C ye ayarlanmış yağ banyosunda karıştırılarak

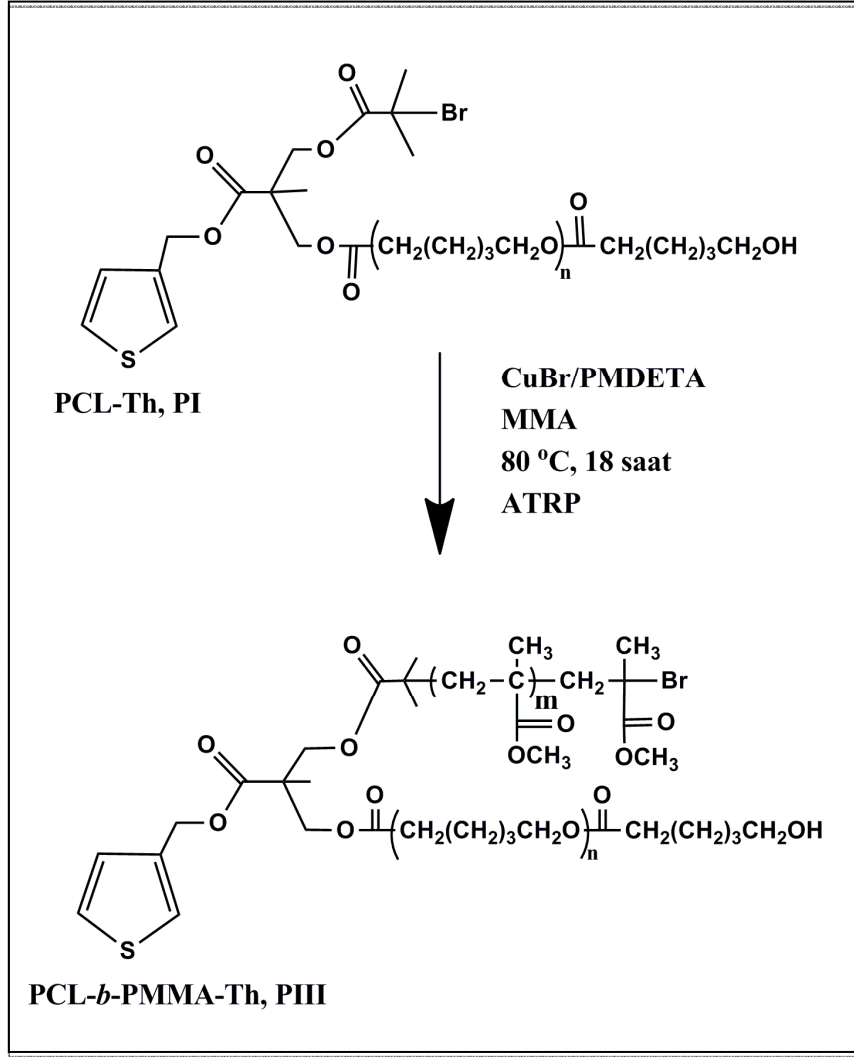
polimerizasyon 28 saatte tamamlandı. Belli zaman aralıklarında reaksiyon kabından numune alınarak GPC den MW kontrol edildi. 28 saat sonunda polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi. Katalizin uzaklaşması için bazik alimuna kolondan geçirildi ve soğuk metanolde çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu. Ürünün gravimetrik olarak hesaplanmış verimi % 42 dir. Polimerizasyonlarla ilgili detayları bir sonraki bölümde verilmiştir.



Şekil 4.17: (5) nolu bileşiğinde bulunan tersiyer bromür ucunun MMA monomerin ATRP tekniği ile polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılması, PII homopolimerinin oluşumu.

4.3.5. PI'in MMA Monomerinin ATRP Tekniği ile Polimerizasyonunda Makrobaşlatıcı Olarak Kullanılması

PI homo polimeri başlatıcı olarak kullanılarak MMA monomeri ATRP tekniği ile polimerizasyonu, CuBr/PMDETA kataliz varlığında 80 °C de gerçekleştirildi (şekil 4.18). Polimerizasyon prosedürü şöyledir; 10 ml lik reaksiyon tüpüne MMA (1.5 ml, 13.64 mmol), PMDETA (0.015 ml, 0.073 mmol), CuBr (0.010 g, 0.073 mmol) ve PCL makrobaşlatıcı (PI)(0.25 g, 0.073 mmol) belirtilen sırada yerleştirildi. Tüpün pompa ile havası alınıp içine argon gazı basıldı, bu işlem 3-4 kez tekrarlandı. Sonrasında tüpün ağzı iyice kapatılıp 80 °C ye ayarlanmış yağ banyosunda karıştırılarak polimerizasyon 18 saatte tamamlandı. 18 saat sonunda polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi. Katalizin uzaklaşması için bazik alimuna kolondan geçirildi ve soğuk metanolde çöktürüldü. öktürme işleminden sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu. Ürünün gravimetrik olarak hesaplanmış verimi % 20 dir. Polimerizasyonlarla ilgili detaylar bir sonraki bölümde verilmiştir.

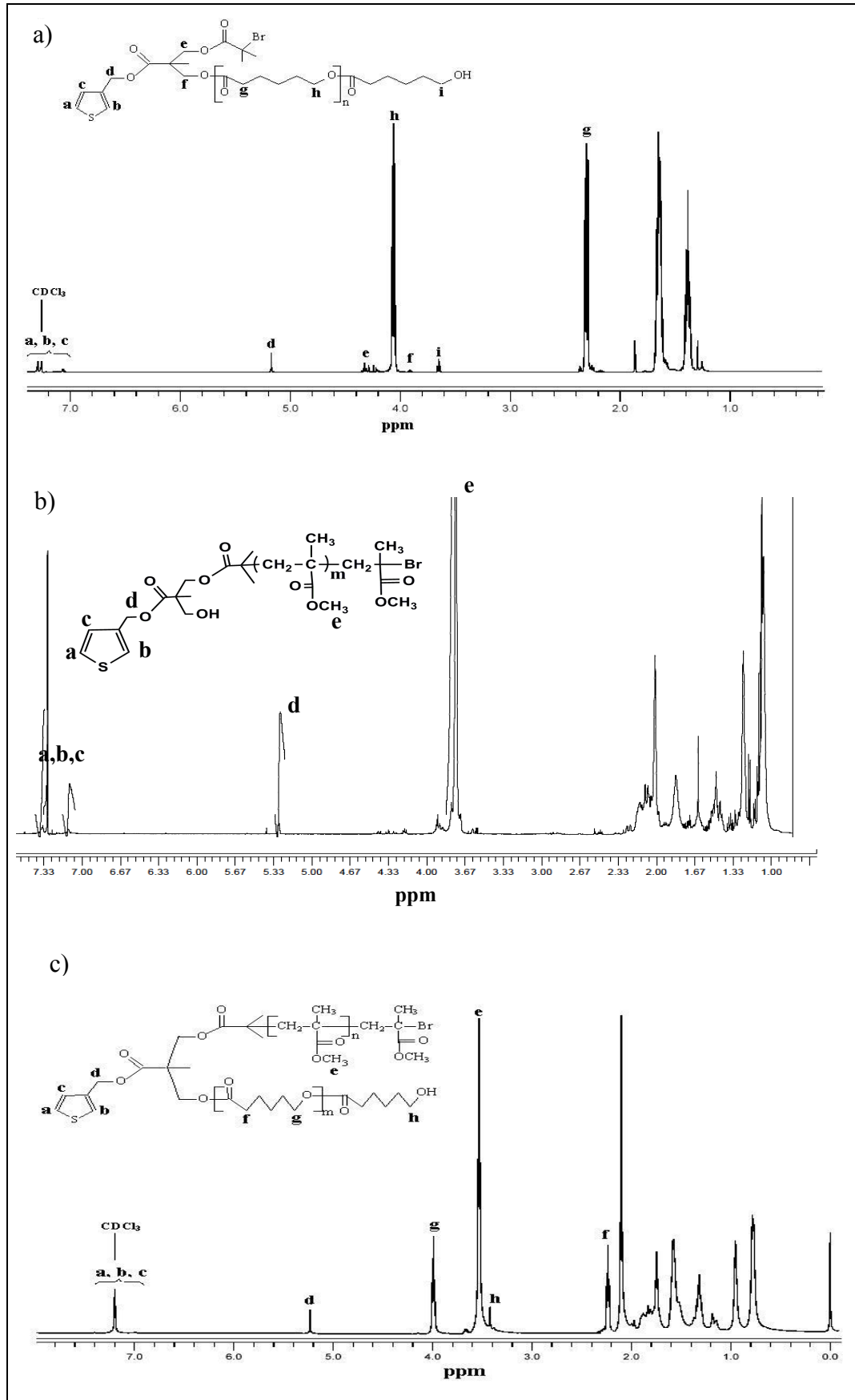


Şekil 4.18: PI homopolimerinin MMA monomerin ATRP tekniği ile polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılması, PCL-*b*-PMMA-Th (PIII) blok kopolimerinin oluşumu.

4.3.6. PI, PII ve PIII Polimerlerinin Karakterizasyonu

4.3.6.1. ¹H NMR

Şekil 4.19(a) da PCL nin ana zincirindeki metilen protonları 2.30 (δ_{H_g}) ve 4.05 (H_h) ppm lerde ve uc gruptaki primer hidroksi metilen ($-\text{CH}_2\text{OH}$, δ_{H_i}) protonları 3.65 ppm de, başlatıcı da bulunan (f), (e) ve (d) metilen protonları sırası 3.90, 4.35, 5.20 ppm de rezonansa gelmiştir. Tiyofen halkasına ait aromatik protonlar (a,b,c) 7.00-7.40 ppm aralığında görülmektedir. PMMA ana zincirindeki metoksi protonları 3.60 ppm de görülmektedir.

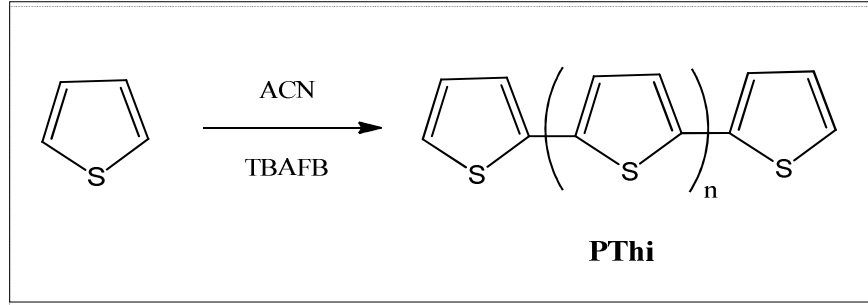


Şekil 4.19: a) PI, b) PII ve c) PIII polimerlerinin ^1H NMR spektrumları.

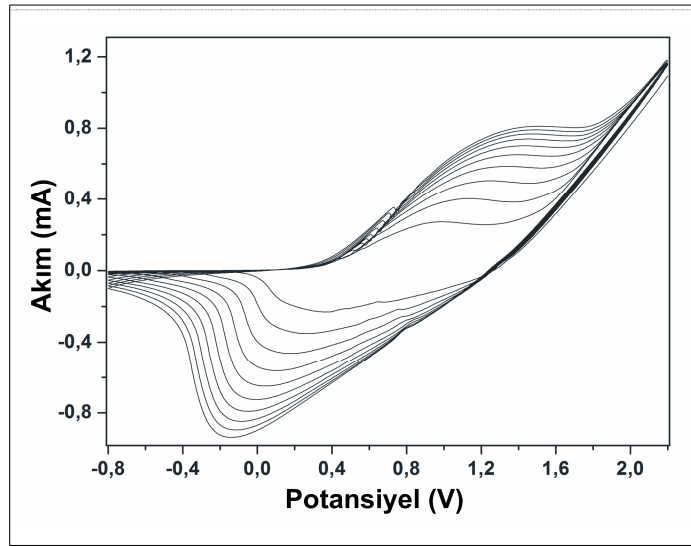
4.4. PI, PII ve PIII Polimerlerin Elektro Aktifliklerinin İncelenmesi

4.4.1. Tiyofen Monomerinin Döngülü Voltametri (CV) ile İncelenmesi

Tiyofen (40 μ L, 0.03868 g, 0.577 mmol) BFEE (10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0.099 g, 0.3 mmol) ilave edildi (Şekil 4.20). Tiyofenin CV ölçümü 400 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -0.8 ile +2.2 V aralığında alındı. Çalışma elektrodu olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A = 1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanıldı (Şekil 4.21).



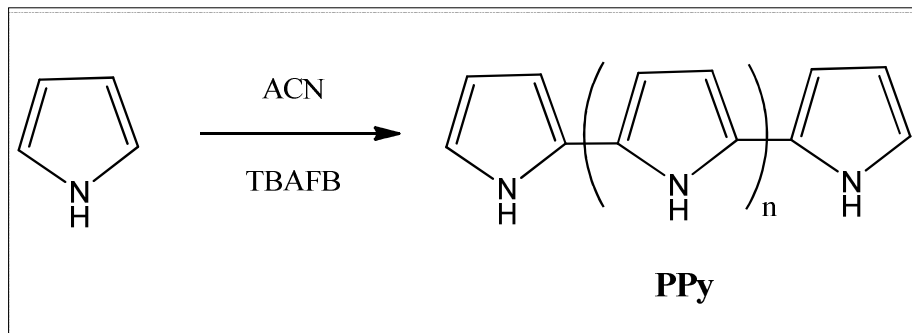
Şekil 4.20: Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu.



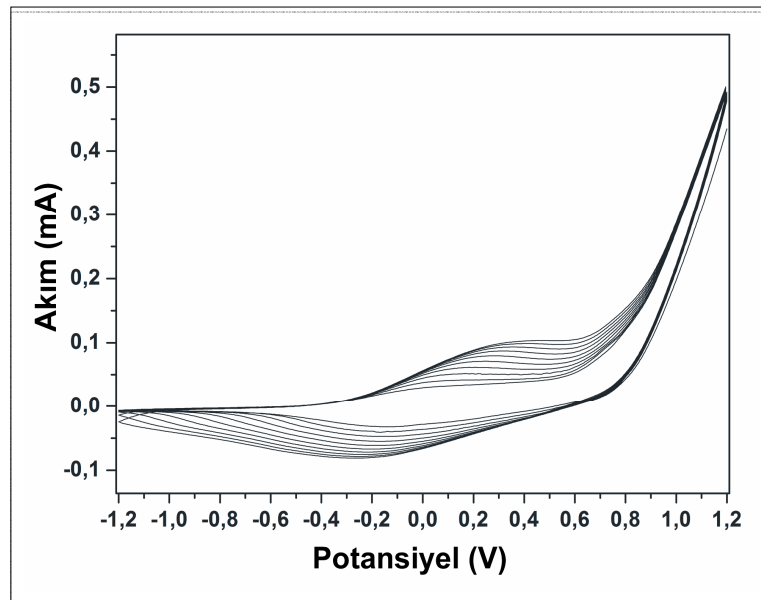
Şekil 4.21: Tiyofen monomerinin döngülü voltamogramı.

4.4.2. Pirol Monomerinin Döngülü Voltametri (CV) ile İncelenmesi

Pirol (40 μ L, 0.04204 g, 0.500 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0.099 g, 0.3 mmol) ilave edildi (Şekil 4.22). Pirolün CV ölçümü 400 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -1.2 ile +1.2 V aralığında alındı. Çalışma elektrodu olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanıldı (Şekil 4.23).



Şekil 4.22: Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu.

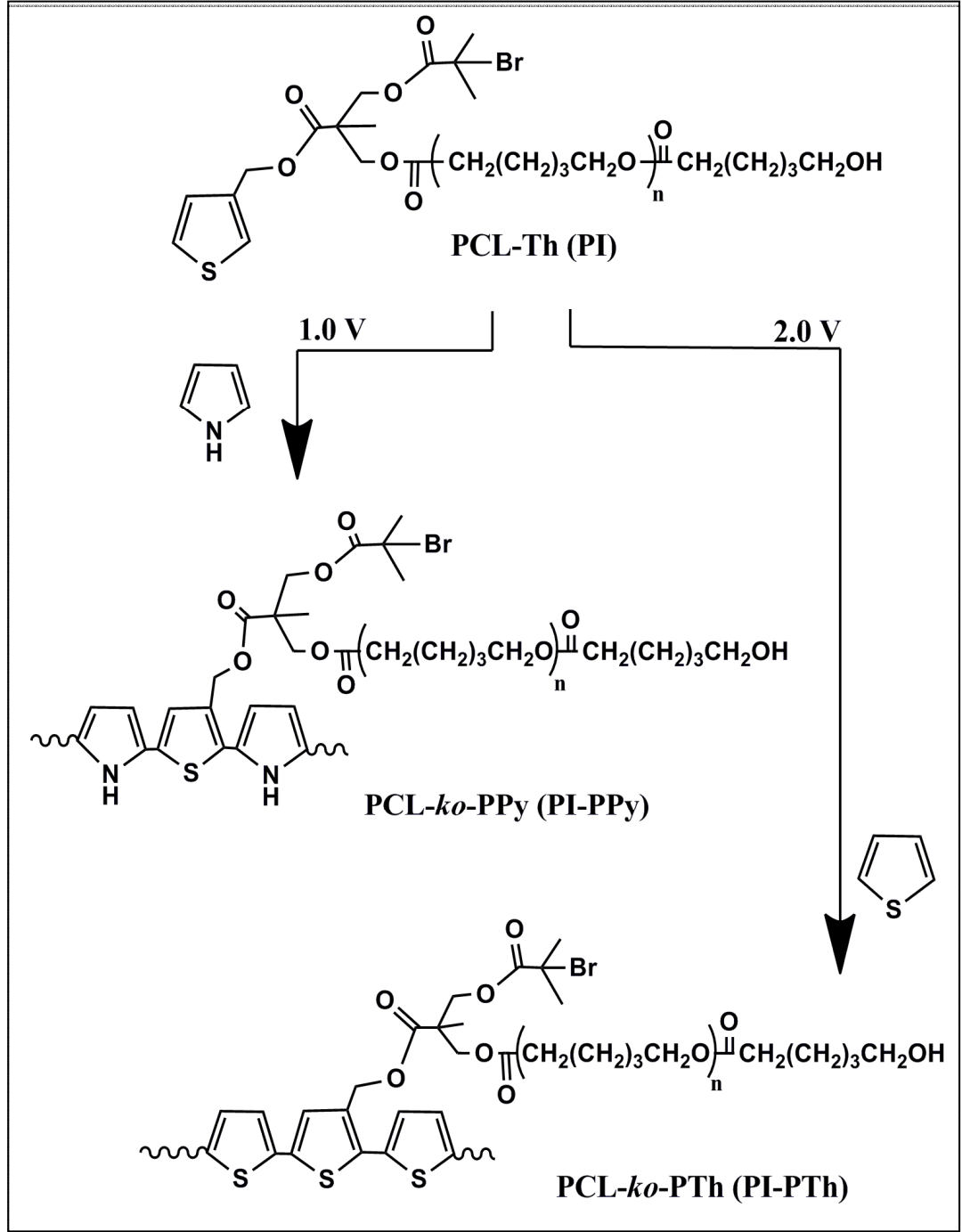


Şekil 4.23: Pirolün döngülü voltamogramı.

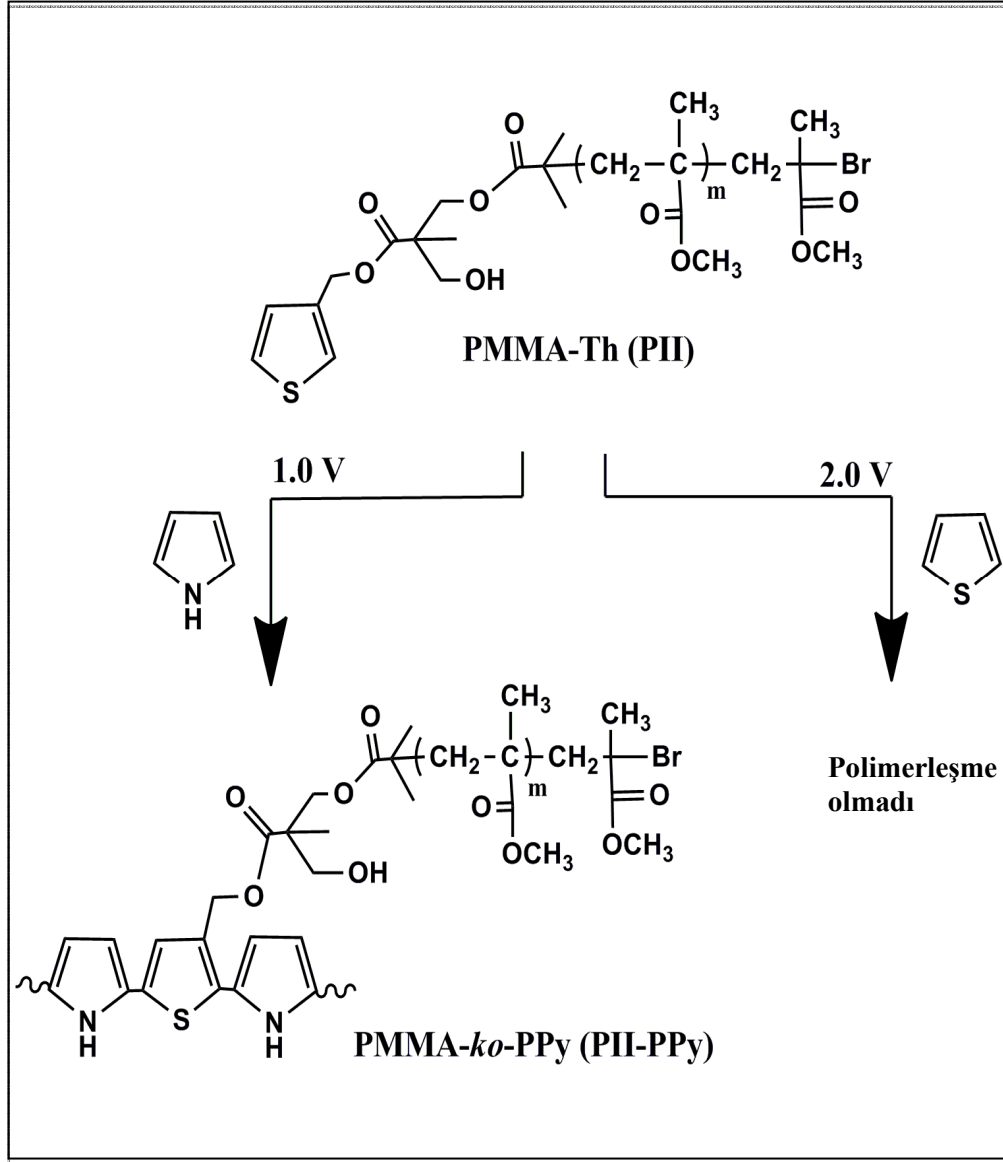
4.5. PI, PII veya PIII Polimerlerinin Th veya Py Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

PI veya PII veya PIII'nin indirgenme/yükseltgenme davranışları Th ve Py varlığında CV ile incelendi. Analiz CV hücresi içerisinde, Pt-foil ($A = 1 \text{ cm}^2$) çalışma elektrodu ve karşıt elektrod olarak ve Ag/Ag⁺ referans elektrodu olarak kullanıldı. Th ve Py'un ve onların PI veya PII veya PIII ile kopolimerlerinin CV çalışmaları 10 mL ACN çözelti içerisinde, destek elektrot olarak 0.03 M TBAFB varlığında gerçekleştirildi. Py için -1.2 and 1.2 V aralığı ve Th için -0.8 ve 2.2 V aralıklarında 400 mV s⁻¹ lineer potansiyel tarama hızı uygulandı. PI veya PII veya PIII'nin CV'si ACN-TBAFB içerisinde uygulandığında, polimerlerin tek başına elektro aktif olmadığı görüldü. PI (Şekil 4.24) veya PIII'nin (Şekil 4.26) reaksiyon ortamına Py veya Th'nin eklenmesi ile saf Py veya Th'ninkinden farklı indirgenme/yükseltgenme potansiyelleri elde edilirken PII'nin ortama tiyofen monomeri ilave edildiğinde aktif olmadığı gözlemlendi (Şekil 4.25).

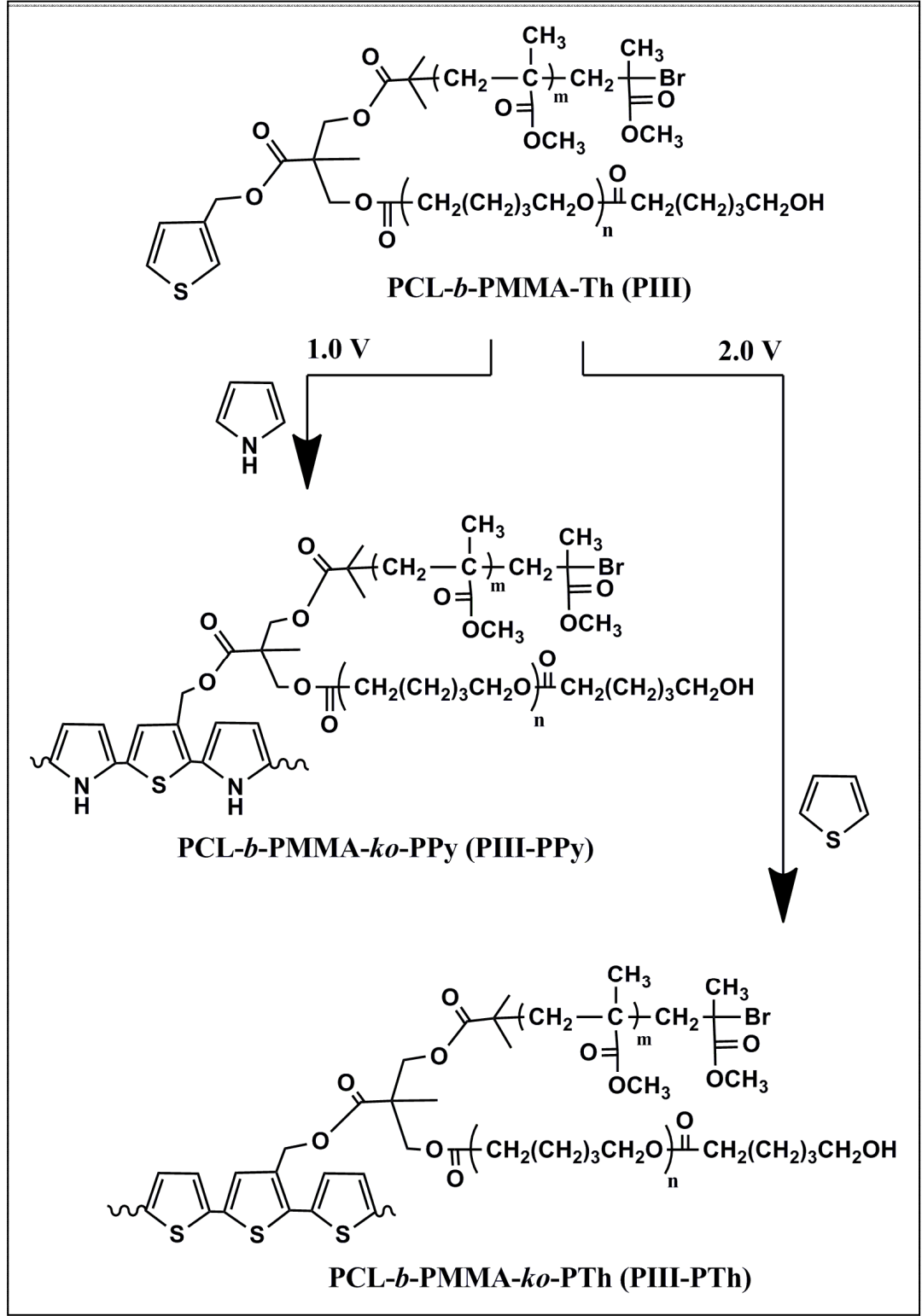
PI'in Py veya Th varlığında elektropolimerizasyonu ile sırası ile PCL-*ko*-PPy (PI-PPy) ve PCL-*ko*-PTh (PI-PTh) kopolimeri elde edilmiştir. PIII'ün Py veya Th varlığında elektropolimerizasyonu ile sırası ile PCL-*b*-PMMA-*ko*-PPy (PIII-PPy) ve PCL-*b*-PMMA-*ko*-PTh (PIII-PTh) dallanmış polimeri elde edilmiştir. Şekil 4.27'de PI ve PIII polimerlerin elektropolimerizasyon tekniği ile elde edilen polimerlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışları verilmiştir.



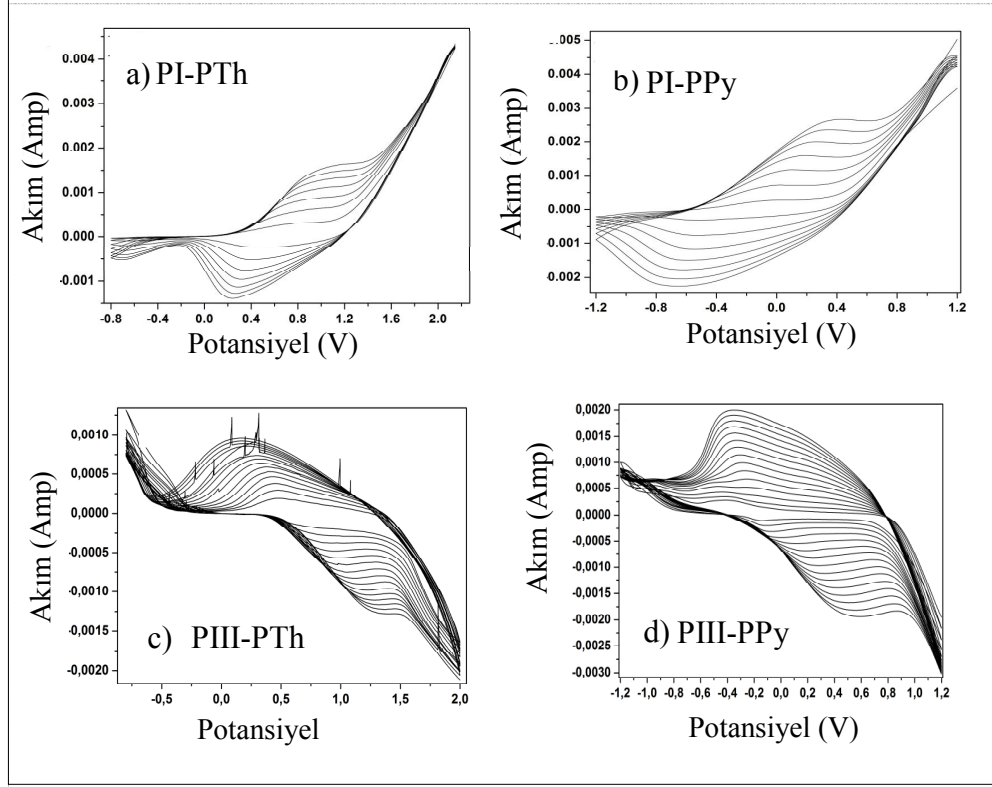
Şekil 4.24: PI'nin Th veya Py varlığında elektrokimyasal kopolimerizasyonu ve PI-PPy ve PI-PTh kopolimerlerin hazırlanması.



Şekil 4.25: PII'nin Py varlığında elektrokimyasal kopolimerizasyonu, PII-PPy kopolimerinin sentezi.



Şekil 4.26: PIII'nin Th veya Py varlığında elektrokimyasal kopolimerizasyonu, PIII-PPy ve PIII-PTh dallanmış polimerlerin hazırlanması.



Şekil 4.27: PI'in a) Th ve b) Py varlığında elektropolimerizasyonu. PIII'ün c) Th ve d) Py varlığında elektropolimerizasyonu (0.03 M TBAFB/ACN, Pt elektrot. Tarama hızı; 0.400 V s^{-1} , Ag/Ag⁺ karşı).

4.5.1. PI, PIII ve PEDOT filmlerinin ITO üzerinde hazırlanması

PI veya PIII polimerinin ve PEDOT'un ITO kaplanmış cam üzerine kaplanması Potansiyostat yöntemi ile gerçekleştirildi. Elektrokimyasal kaplama için üç elektrotlu sistem kullanıldı. Platin folye karşıt elektrot (CE), ITO kaplanmış cam çalışma elektrodu (WE) ve Ag/AgCl referans elektrod (RE) olarak kullanıldı. Asetonitril çözücüsü içinde 0.1 M TBAFB çözüldükten sonra hücreden 5 dk argon gazı geçirildi, daha sonra 10 mM EDOT çözeltiye eklendi. Oda sıcaklığında Ag/AgCl elektrotuna göre 1.5 V'da reaksiyon gerçekleştirilerek 10 sn boyunca PEDOT ITO cam üzerine kaplandı. PI veya PIII polimerinin elektrokimyasal polimerizasyonunda, Boron triflorit dietil etarat (BFEE, BF₃-Et₂O) hem çözücü hem de destek elektrot olarak kullanıldı. İlk olarak PI veya PIII polimeri DCM de çözüldükten sonra ITO üzerine spin-cast metodu ile kaplandı. PI/PIII polimeri kaplı ITO çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Ortama 10 mM Th eklendikten sonra kopolimerizasyon 1.9 V'ta 7 sn'de gerçekleştirildi.

Polimerizasyonlar oda sıcaklığında ve argon altında gerçekleştirildi ve film kalınlığı 100 nm olarak bulundu.

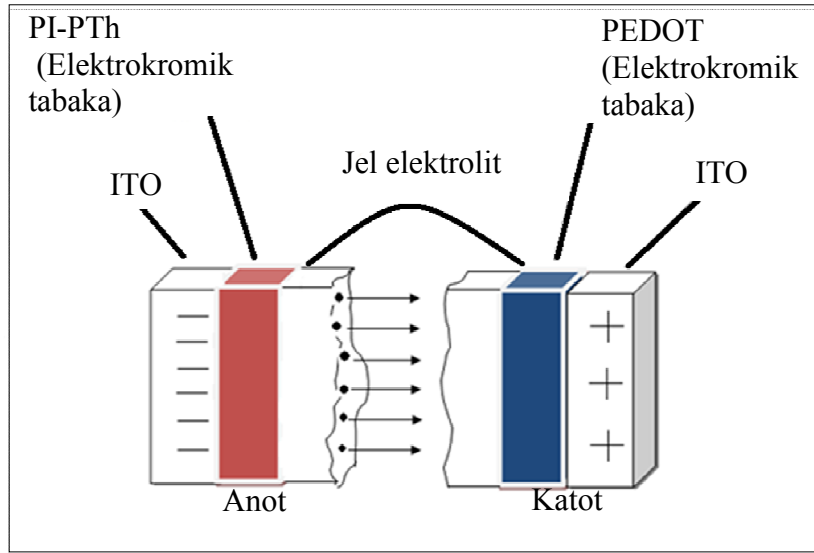
4.5.2. Jel Elektrot Hazırlanması

Çift-yönlü elektrokromik cihaz tasarlamak için iki çeşit jel hazırlandı; (i) ACN + PC + PMMA + TBAFB ve (ii) ACN + PC + PMMA + TBAFB +SWCNT. ACN: PC: PMMA: TBAFB karışımının oranları ağırlıkça 70: 20: 7: 3 olarak alındı. Yüksek buhar basıncına sahip çözücü olan ACN hem PMMA'yı çözmek hem de jel içinde iyi karışımını sağlamak için kullanıldı. Bu çalışmada TBAFB anahtar roldedir. PC ise jele plastiklik özelliği kazandırmak için kullanıldı. TBAFB, ACN içinde çözüldükten sonra PMMA eklendi ve kuvvetlice karıştırılırken ısıtıldı. PMMA tamamen çözüldükten sonra PC eklendi. Daha sonra yüksek iletkenliğe sahip şeffaf jel oluşana kadar karıştırılıp ısıtmaya devam edildi.

4.5.3. Elektrokromik Cihaz Yapımı

Elektrokromik cihazlarda kullanılacak polimerleri sentezlemek için CHI 760C potantiostat cihazı kullanıldı. Sabit potansiyelde üç elektrotlu sistemde ITO kaplı cam elektrot üzerine PEDOT ve PI polimeri ayrı ayrı kaplandı. PII polimeri Th varlığında elektropolimerleşmeye tepki vermediği için ve PIII polimerinin düşük performansından dolayı kromik cihaz yapımında kullanılmadılar. PI polimeri elektrokromik cihaz için anodik renklen, PEDOT ise katodik renklen malzeme olarak kullanıldı.

ECD; ITO/PI polimeri||PTh||jel elektrolit||PEDOT/ITO konfigürasyonu ile tasarlandı (Şekil 4.28).



Şekil 4.28: Elektrokromik cihazın şematik gösterimi.

5. GENEL SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar iki ana başlık altında incelendi (5.1 ve 5.2).

5.1. ROP Tekniği Kullanılarak Porfirazin Merkezli ve Sekiz Kollu Yıldız Şekli PCL Polimer (OSPCL) Sentezi, Karakterizasyonu, Isısal ve Kristallenebilme Özelliklerinin İncelenmesi

5.1.1. (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$)magnezyum (PrSOH) Bileşiğın Sentezi

İlk olarak Mg kompleksli Porfirazin çekirdeğı (PrSOH) sentezlenmesi amaçlandı. Bu amaç doğrultusunda 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğı, 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinden elde edildi. Sonrasında Mg tozları ile uygun şartlarda etkileştirilerek (2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2'-hidroksietiltiyo) porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$)magnezyum (PrSOH) bileşiğının sentezi başarı ile gerçekleştirildi. PrSOH bileşiğının karakterizasyonu FTIR ile yapıldı. 2920-2810 cm^{-1} deki alifatik protonlarının yanında 3300 cm^{-1} (OH) gerilmesi PrSOH bileşiğının başarı ile sentezlendiğini gösterdi. Ayrıca 370 nm ve 666 nm (Q bandı) de iki şiddetli absorbansı piki porfirazin halkasının oluştuğunu kanıtladı.

5.1.2. ROP Tekniği Kullanılarak Porfirazin Merkezli ve Sekiz Kollu Yıldız Şekli PCL Polimer (OSPCL) Sentezi

İlk olarak, sekiz hidroksi fonksiyonel grubu taşıyan porfirazin çekirdeğı sentezi yapıldı. Sonrasında elde edilen bu bileşik, ϵ -CL monomerinin ROP tekniğı ile polimerleştirilmesinde başlatıcı olarak kullanıldı ve porfirazin merkezli sekiz PCL kollu yıldız polimer (OSPCL) sentezlendi. OSPCL yıldız polimerin karakterizasyonu FTIR ve ^1H NMR'ı ile gerçekleştirildi.

3450 cm^{-1} de PrSOH bileşiğinde bulunan hidroksil grubuna ait pik şiddeti, polimer molekül ağırlığının artması ile azalmaktadır. Ayrıca buna ilaveten 1781 cm^{-1} de ROP tekniğı ile porfirazin halkasına katılan karbonil grubu görölmektedir.

Bu pikin şiddetinin, polimerin molekül ağırlığının artması ile artması, hem ϵ -CL monomerinin polimerleşerek PrSOH çekirdeğine katıldığını hemde ROP'un ϵ -CL monomeri konsantrasyonu ile kontrol edilebildiğini doğrulamaktadır. Buna ilaveten yapılan ^1H NMR analizinde, başlatıcı olarak kullanılan porfirazinin sekiz kolunda bulunan metilen hidroksi grupları polimer spektrumunda görülmesi ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\delta = 4.5$) ve 4.5 ppm de herhangi bir pik olmaması başlatıcıya bağlı hidroksil gruplarının hepsinin reaksiyona girdiğini göstermekte ve polimerizasyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

ϵ -CL monomerinin konsantrasyonu değiştirilerek farklı molekül ağırlıktaki porfirazin çekirdekli yıldız PCL polimerleri (OSPCL 1, OSPCL 2 ve OSPCL 3) sentezlendi. OSPCL 1, OSPCL 2 ve OSPCL 3 polimerlerinin teorik molekül ağırlıkları, ($M_{n,\text{theo}}$) ve ^1H NMR bulgularına dayanan $M_{n,\text{NMR}}$ molekül ağırlıkları hesaplanmış olup Tablo 5.1'de sonuçları verildi.

Tablo 5.1: Polimerizasyon şartları ve elde edilen sonuçlar.

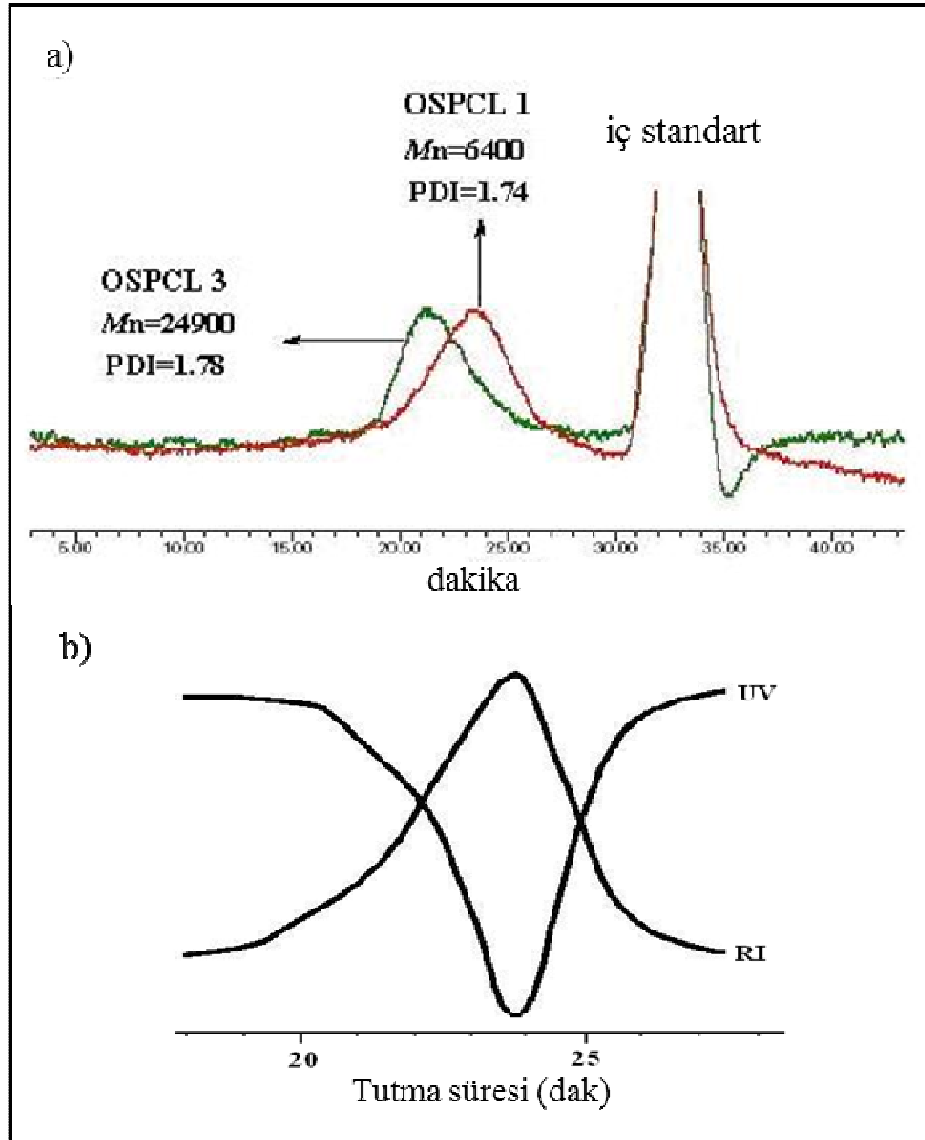
Örnek	$[\text{CL}]/[\text{OH}]$	$M_n \times 10^{-3}$ (Th.) ^a	$M_n \times 10^{-3}$ (NMR) ^b	$M_n \times 10^{-3}$ (GPC) ^c	M_w/M_n^c	Dönüşüm (%)
OSPCL 1	10	9.6	9.4	6.4	1.74	95
OSPCL 2	20	22.4	23.3	15.1	1.80	92
OSPCL 3	40	33.8	30.5	24.9	1.78	90

Polimerin teorik olarak molekül ağırlığı $M_{n, th} = [\text{CL}]/[\text{OH}] \times 8 \times M_{\epsilon\text{-CL}} \times \text{Conversion \%} + M_{\text{başlatıcı}}$ ($M_{\text{başlatıcı}} = 944 \text{ g/mol}$) formülü uygulanarak hesaplandı. OSPCL 1, OSPCL 2 ve OSPCL 3 polimerlerinin ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen moleküler ağırlıkları Tablo 5.1' de verildi. 3.75 ppm deki primer hidroksil metilen uc grup ($-\text{CH}_2\text{OH}$, (H_e)) ile 2.30 ppm de PCL nin ana zincirindeki metilen protonu ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) (H_c) oranı ile hesaplandı. Her iki sonuçtan da yıldız polimerin moleküler ağırlığının ϵ -CL oranı ile orantılı olarak attığı görülmektedir.

5.1.2.1. OSPCL Yıldız Polimerlerin GPC Analiz Sonuçları

OSPCL 1, OSPCL 2 ve OSPCL 3 yıldız polimerlerinin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kromatogramları Şekil 5.1 görülmektedir. Teorik olarak ve

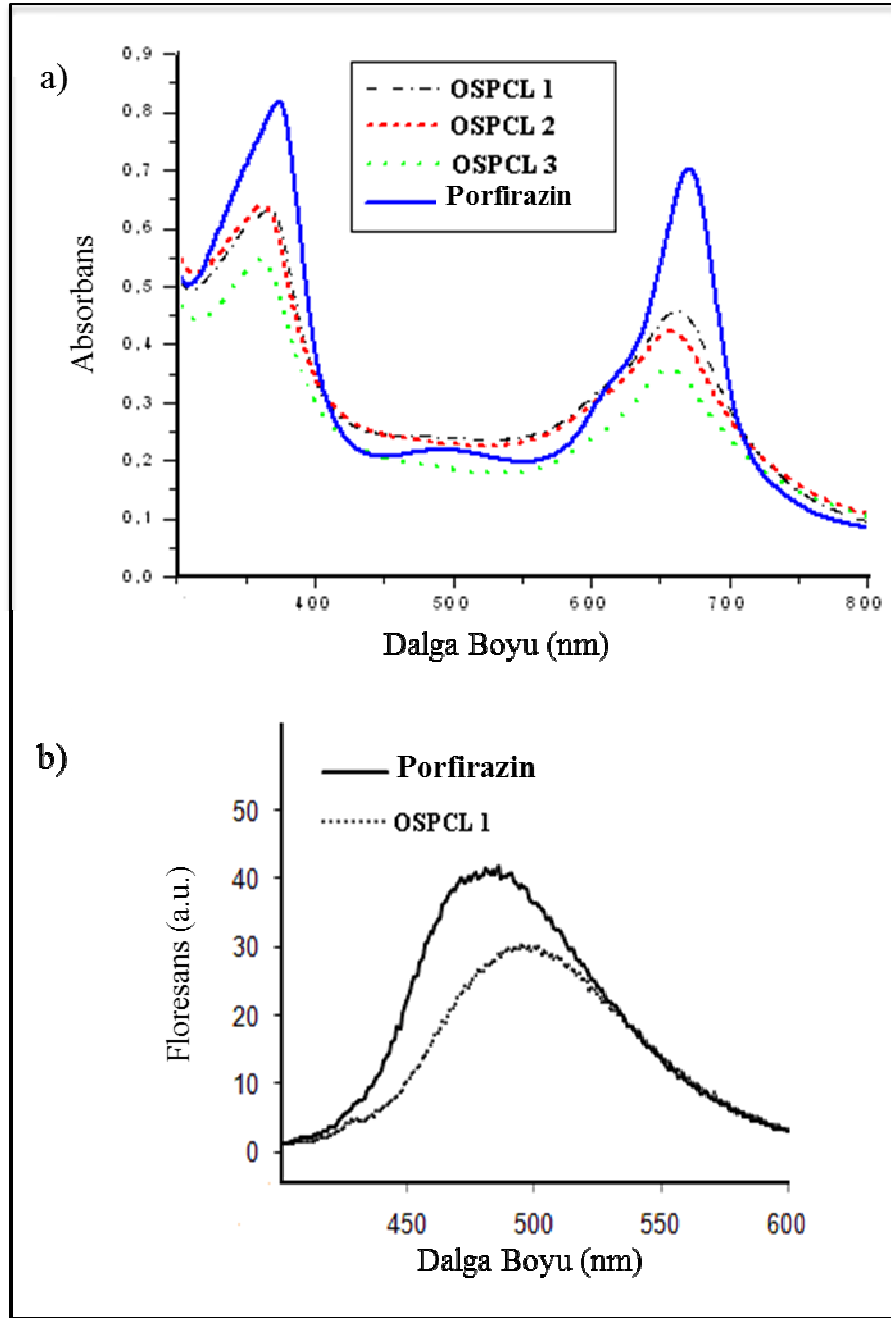
NMR dan elde edilen bulgularla hesaplanan polimerlerin molekül ağırlıklarının, monomerin başlatıcıya oranının artması ile orantılı olarak arttığı görülmektedir. Ancak GPC den elde edilen sonuçların, teorik olarak ve NMR dan hesaplanan polimer moleküler ağırlığı değerlerinden daha küçüktür (Tablo 5.1). Yıldız polimerler sahip oldukları yapılarından dolayı aynı molekül ağırlığına sahip lineer polimerlere göre daha küçük hidrodinamik hacme sahiptirler. Bundan dolayı GPC sonuçları diğer analizlerden elde edilen molekül ağırlıklarına göre daha küçük olarak bulundu. Ayrıca, UV dedektöründen porfirazin halkasına ait 370 nm deki karakteristik absorbans değeri de polimerlerin porfirazin çekirdeği içerdiğini göstermektedir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: a) OSPCL 1 ve OSPCL 3 yıldız polimerlerin GPC sonuçları ve b) OSPCL 1'in UV ve RI detektörlerine göre GPC eğrileri.

5.1.2.2. OSPCL Yıldız Polimerlerin UV ve Floresans Özellikleri

OSPCL 1, OSPCL 2 ve OSPCL 3 yıldız polimerleri sahip oldukları porfirazin çekirdeğinden dolayı floresans özelliğine sahiptirler. Şekil 5.2(a) porfirazin ve porfirazin merkezli yıldız polimerlerin THF içinde ve oda sıcaklığında alınan UV-vis spektrumlarını göstermektedir. Porfirazin koyu yeşil renklidir ve 370 nm ve 666 (Q bandı) de güçlü iki karakteristik absorbansa sahiptir. Elde edilen polimerler de yeşil renklidir. Fakat moleküler ağırlığın artması ile yeşil renkleri açılmakta ve absorbans değerleri düşmektedir. Bunun nedeni çekirdekte bulunan porfirazin çekirdeğinin artan moleküler ağırlığı ile konsantrasyonunun azalmasıdır. Şekil 5.2(b) porfirazin ve OSPCL 1 yıldız polimerin 380 nm deki absorbansına karşılık gelen 480 nm deki emisyon pikini göstermektedir. Kısaca, UV-vis ve floresans ölçümleri porfirazinin, polimer yapısına katıldığını göstermektedir.

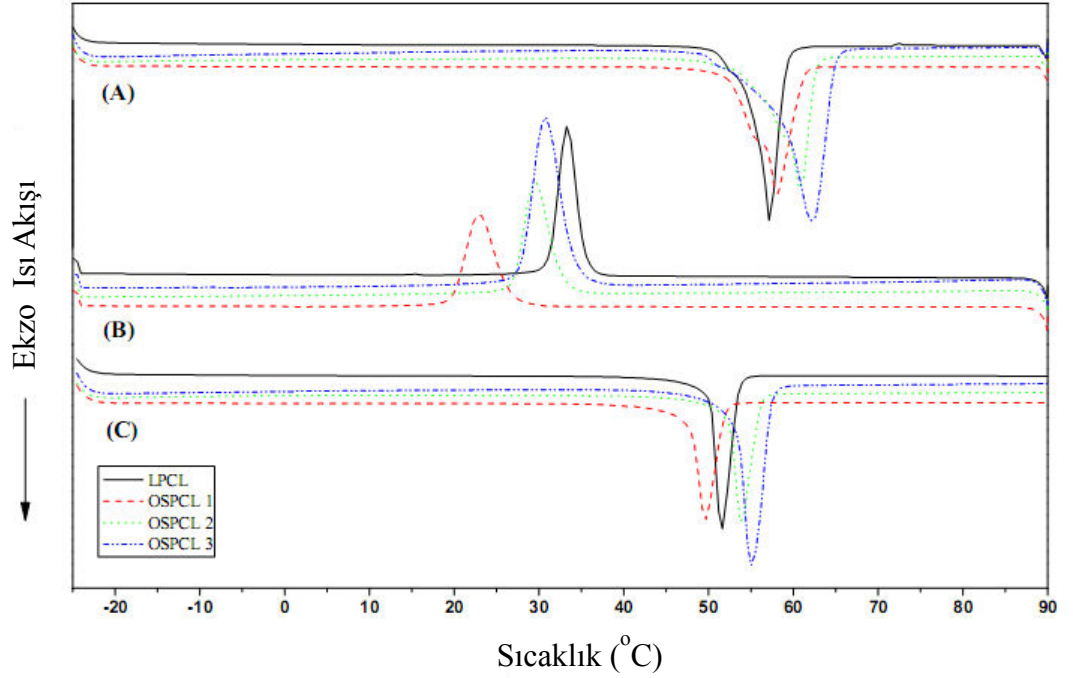


Şekil 5.2: a) Porphirazin başlatıcısının ve OSPCL 1, 2 ve 3 un UV-vis spektrumları
b) porfirazin başlatıcısı ve OSPCL 1'in Floresans spektrumları (THF çözeltisi, $C = 3.33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

5.1.2.3. OSPCL Yıldız Polimerlerinin DSC ile Kristallitesinin İncelenmesi

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) farklı moleküler ağırlıklardaki OSPCL 1, OSPCL 2 ve OSPCL 3 yıldız polimerlerinin erime ve kristallenme davranışlarını incelemek için kullanıldı. Yıldız polimerlerinin 10°C/dakika ısıtma/soğutma hızında alınan birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma

basamaklarına ait DSC eğrileri Şekil 5.3’de görülmektedir. DSC verileri Tablo 5.2’de özetlendi. LPCL nin birinci ısıtmadaki erime noktası $T_{m1} = 57.19$, soğutmadaki kristallenme noktası $T_c = 33.29$ dir ve ikinci ısıtmadaki erime noktası $T_{m2} = 51.54$ dür.



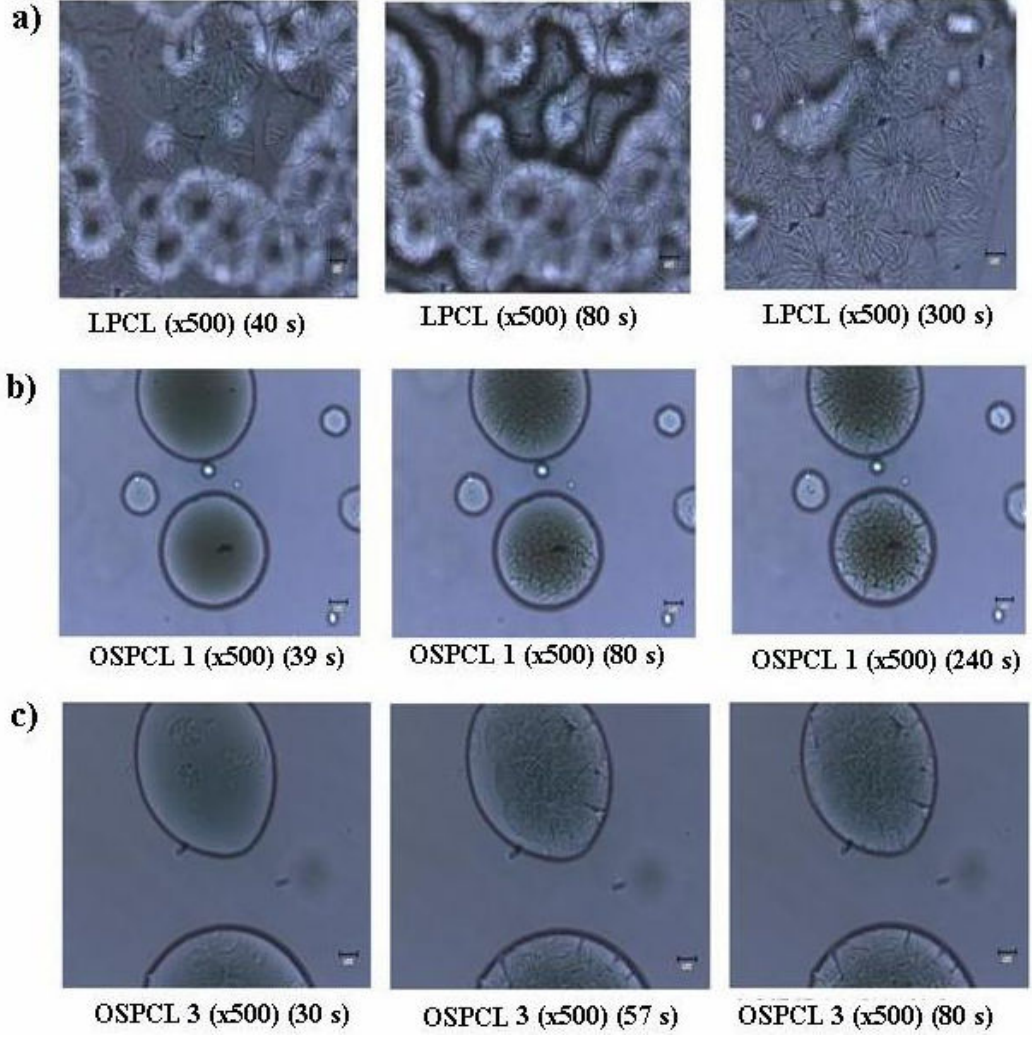
Şekil 5.3: Porfirazin başlatıcısı ve OSPCL 1, 2 ve 3 un DSC sonuçları, a) birinci ısıtma b) soğutma ve c) ikinci ısıtma.

OSPCL 1, OSPCL 2 ve OSPCL 3 yıldız polimerlerin birinci ve ikinci ısıtmadaki erime ve soğutmadaki kristallenme noktaları moleküler ağırlığının artması ile yükseldi. Polimerlerinin kristallenme dereceleri (X_c), LPCL nin kristallenmesi LPCL’nin yüzde yüz kristallenmesi 139.6 J/g olarak kabul edilip [122] hesaplandı. Moleküler ağırlığın artması ile de X_c nin arttığı gözlenmektedir. LPCL polimerinin kristallitesi porfirazin merkezli yıldız polimerlerden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç porfirazin merkezine kovalent bağlı PCL kollarının birbiri ile etkileşimlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır. OSPCL 3 yıldız polimerinin molekül ağırlığı oldukça büyüktür. Bundan dolayı, PCL kolları daha rahat hareket ederek birbirleri ile daha çok etkileşime girebilmektedir. Böylece moleküler ağırlığın artması ile OSPCL 3’ün kristalitesi diğerlerine nazaran LPCL’nin kristalitesine daha yakındır.

Tablo 5.2: OSPCL ve LPCL polimerlerinin DSC ile elde edilmiş ısısal özellikleri.

Örnek	T_{m1} (°C) ^a	T_{m2} (°C) ^a	T_c (°C) ^b	ΔH_{m1} (J/g) ^c	X_{c1} (%) ^d	ΔH_c (J/g) ^b	ΔH_{m2} (J/g) ^c	X_{c2} (%) ^d
LPCL ^e	57.19	51.54	33.29	122.52	87.78	86.28	85.42	61.19
OSPCL 1	58.14	49.66	22.80	98.50	70.56	64.86	63.04	45.16
OSPCL 2(a) ^f	60.88	53.90	29.46	104.44	74.81	72.05	68.68	49.20
OSPCL 2(b) ^f	61.23	53.97	29.69	104.60	74.93	71.03	68.83	49.31
OSPCL 3	62.45	55.23	30.64	107.22	76.81	68.99	64.01	45.85

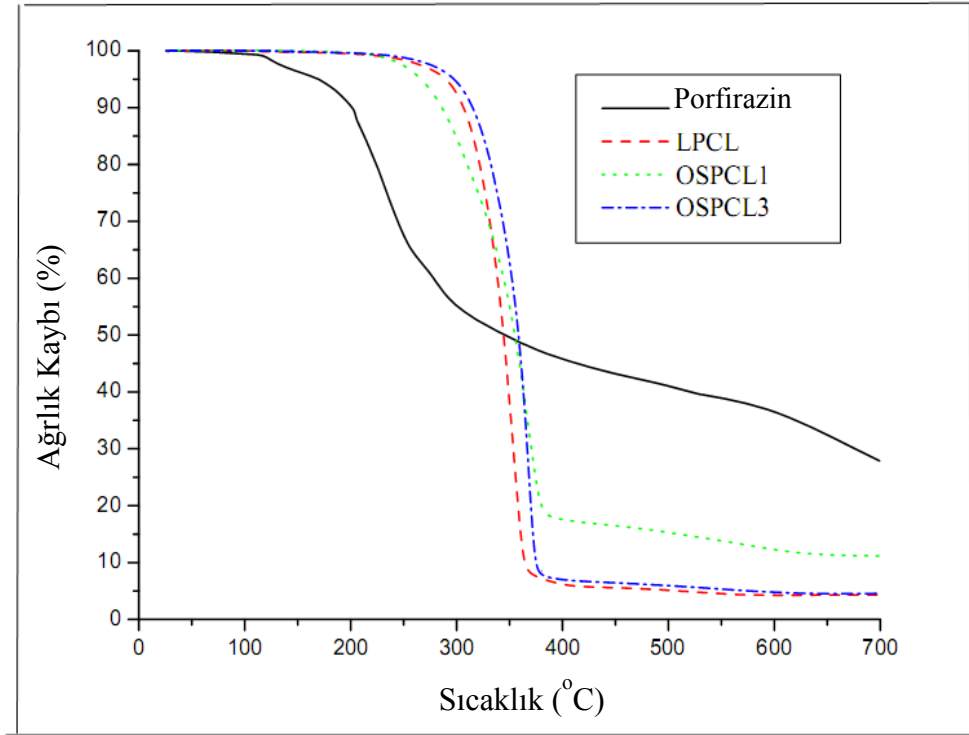
OSPCL yıldız polimerlerin kristalliteleri, 40 °C de polarize optik mikroskop (POM) kullanılarak incelendi. LPCL ve OSPCL polimerlerinin kristallenme özellikleri, farklı zamanlarda alınan görüntülerle takip edildi. (Şekil 5.4). 40 °C bütün polimerlerin T_c ve T_{m2} sıcaklık değerleri arasında olan izotermal sıcaklıktır. LPCL kristallenme özellikleri iyi olan bir lineer polimerdir. Fakat OSPCL polimerlerinin kristallenmeleri daha geç olduğu ve yoğun küçük partiküller şeklinde olduğu görülmektedir. Yıldız polimerlerde, PCL kolları porfirazin halkasına kovalent olarak bağlanmıştır ve bu zincir hareketlerini kısıtlamaktadır. Bu özellik yıldız polimerlerin kristallenebilirliğini zayıflatmış ve kristallenme zamanını uzatmıştır. Kristallenme hızı OSPCL polimerlerinin PCL kollarının büyümesi ile artmaktadır. Çünkü uzun kollu PCL kolları daha kolay hareket edebilmekte ve birbirleri ile daha kolay etkileşime girebilmektedir. Bundan dolayı kristallenme hızları ve çekirdek büyüklüğü LPCL > OSPCL 3 > OSPCL 2 > OSPCL 1 sırası ile azalmaktadır.



Şekil 5.4: Polarize optik mikroskopisi ile 40 °C de farklı kristallenme zamanları ile elde edilen kristalite sonuçları a) LPCL, b) LPCL 1 ve c) LPCL 3.

5.1.2.4. OSPCL Yıldız Polimerin Isısal Özelliklerinin İncelenmesi

OSPCL polimerlerinin termal özellikleri nitrojen atmosferinde 20 °C/dak'da oda sıcaklığından 700 °C' ye çıkartılırken kütle kaybının ölçülmesi ile incelendi. Şekil 5.5'teki $T_{üst\ nokta}$, $T_{maksimum}$ ve kütle kaybı değerleri Tablo 5.3'de verildi. Moleküler ağırlığın artması ile OSPCL polimerlerinin $T_{üst\ nokta}$, $T_{maksimum}$ değerleri artması, molekül ağırlığının artması ile termal kararlılık arttığını göstermektedir. Bu termal olarak kararsız olan hidroksil uçlarının azalması ile mümkün olabilmektedir. TGA eğrilerinden, termal olarak kararlı porfirazin çekirdeğinin molar konsantrasyonu azaldıkça kütle kaybının arttığı görülmektedir.



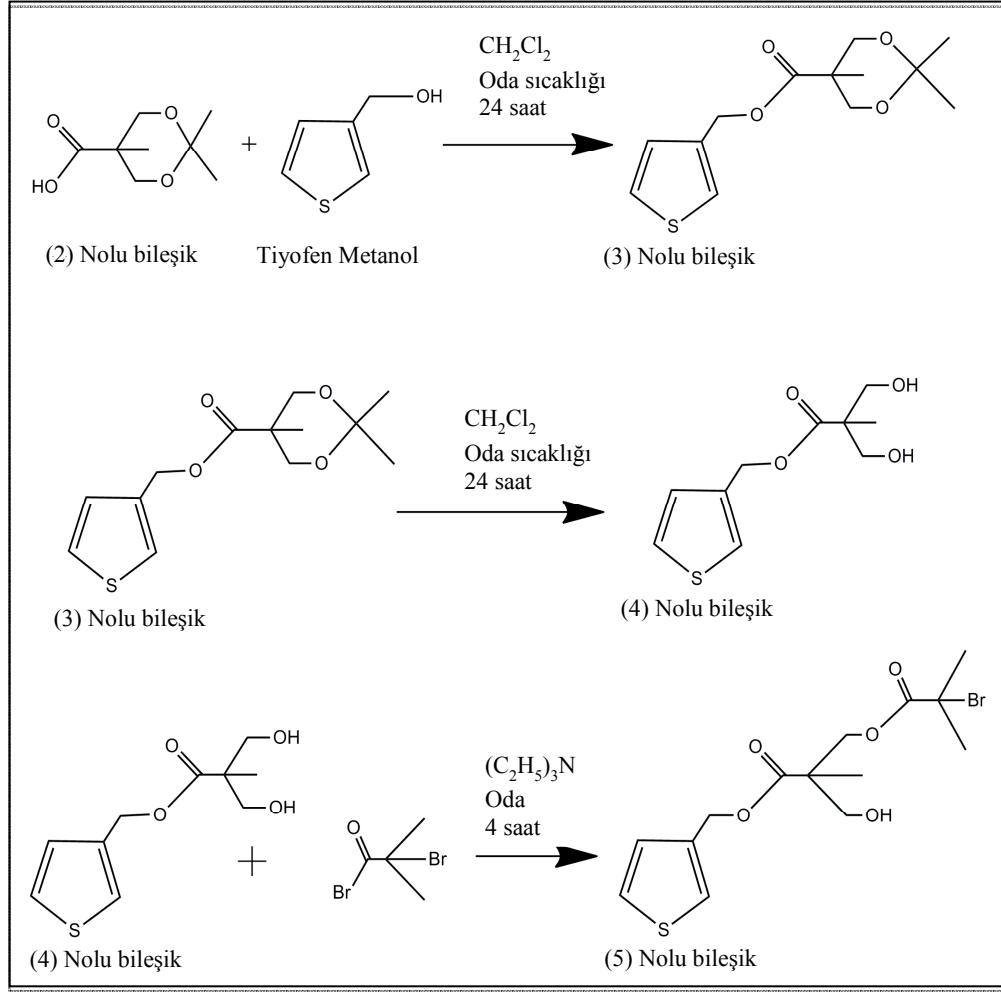
Şekil 5.5: Porfirazin başlatıcısı ve OSPCL 1, 2, 3 polimerlerinin TGA eğrileri.

Tablo 5.3: Yıldız polimerlerin TGA sonuçları.

Örnek	T _{üst nokta} (°C) ^a	T _{maksimum} (°C) ^b	Kalıntı (%)
Porfirazin	112.13	233.44	27.87
LPCL ^c	313.21	352.83	4.46
OSPCL 1	316.39	367.91	11.29
OSPCL 2	333.05	362.88	5.91
OSPCL 3	341.15	366.69	4.85

5.2. PCL ve PMMA Kollarının Kesişme Noktasında Tiyofen Grubu Bulunan Blok Kopolimer Sentezi

İlk olarak iki farklı başlatıcı fonksiyon içeren tiyofen monomerinin (5) sentezi 3 adımda gerçekleştirildi (Şekil 5.6).



Şekil 5.6: (5) nolu Th monomerinin sentez basamakları.

Elde edilen (5) nolu ürünün karakterizasyonu; FTIR, ¹H, ¹³C NMR incelenerek yapıldı. FTIR da O-H gerilmesinin, tiyofen halkasındaki C-H gerilmeleri ve C=O gerilmesi gözlenmesi ve ¹H ve ¹³C NMR da (5) nolu ürüne ait H ve C piklerinin varlığı, ürünün başarıyla elde edildiğini gösterdi.

5.2.1. ROP ve ATRP Teknikleri Kullanılarak Sırası ile PCL-Th (PI) ve PMMA-Th (PII) / PCL-*b*-PMMA-Th (PIII) Polimerlerinin Hazırlanması

Bu çalışmada (5) nolu bileşik ROP için başlatıcı olarak kullanıldı. 4. Bölümde verilen FTIR ve özellikle ¹H NMR sonuçlarından, 2.25 ppm de (-COCH₂) (g), 4.05 ppm (-CH₂O) (h) ve 3.60 ppm'de (-CH₂OH) (f) pikleri ε-CL monomerinin ROP tekniği ile (5) nolu bileşik varlığında PCL makrobaşlatıcının (PI) başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

3.50 ppm ($-\text{OCH}_3$) (e) piki MMA monomerinin ATRP yöntemi ile polimerizasyonun gerçekleştiğini ve PII ve PIII polimerlerin ayrı ayrı sentezlendiğini doğrulamaktadır. Böylece, (5) nolu bileşiğinde bulunan OH ve tersiyer bromür uçları, ROP ve ATRP tekniklerinde başlatıcı olarak kullanıldı ve sırasıyla PCL-Th (PI) ve PMMA-Th (PII) homopolimerleri elde edildi. PI homopolimeri bir sonraki aşamada, MMA monomerinin ATRP tekniği ile polimerleşmesinde makrobaşlatıcı olarak kullanıldı ve PCL-*b*-PMMA-Th (PIII) blok kopolimeri başarı ile hazırlandı.

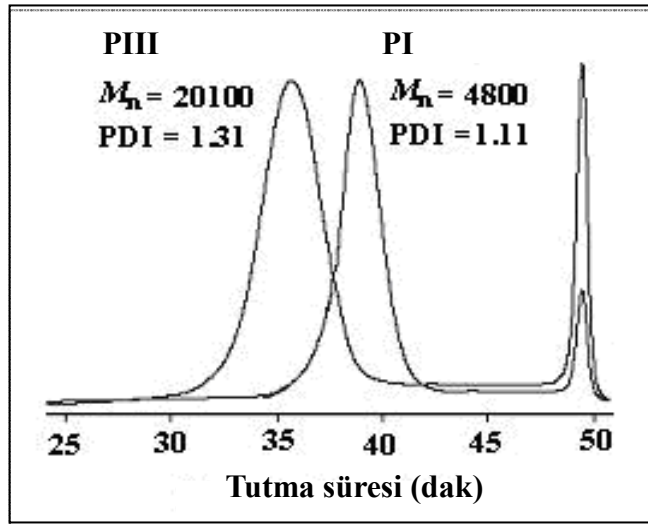
Polimerlerin teorik molekül ağırlıkları, $M_{n,th}$ ve ^1H NMR bulgularına dayanan $M_{n,NMR}$ molekül ağırlıkları hesaplanmış olup Tablo 5.4’de sonuçları verildi. PI polimerinin teorik olarak molekül ağırlığı $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{dönüşüm} \times \text{MA}_{\epsilon\text{-CL}} + \text{MA}_{\text{başlatıcı}}$ formülü uygulanarak hesaplandı. Formülde gösterilen $\text{MA}_{\text{başlatıcı}}$ (5) nolu başlatıcı maddesine ait moleküler ağırlığı, M_0 ve I_0 sırası ile $\epsilon\text{-CL}$ monomerinin ve (5) nolu başlatıcının başlangıç molar konsantrasyonlarını göstermektedir. ATRP yöntemi ile elde edilen PII ve PIII polimerlerinin teorik moleküler ağırlığının hesaplanması için ise sırasıyla $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{dönüşüm} \times \text{MA}_{\text{MMA}} + M_{(5)}$ ve $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{dönüşüm} \times \text{MA}_{\text{MMA}} + M_{n,NMR,PI}$ eşitlikleri kullanıldı. Burada; $M_{n,NMR,PI}$ ROP ile hazırlanmış PI makrobaşlatıcının NMR hesaplanmış moleküler ağırlığını, M_0 , MMA monomerinin ve I_0 ise sırası ile (5) nolu maddenin ve PI makrobaşlatıcının başlangıç molar konsantrasyonlarını göstermektedir. Her üç polimerin yüzde dönüşüm değerleri gravimetrik olarak hesaplandı ve Tablo 5.4’de verildi. Polimerlerin $M_{n,NMR}$ molekül ağırlıkları NMR spektrumundaki bazı spesifik piklerin integrasyonlarının oranlanması ile de hesaplandı. ROP sonucu elde edilen PCL-Th polimerinin $M_{n,NMR}$ değeri; 4.0 ppm deki $-\text{CH}_2\text{O}-$ (h) piki integrasyon değerinin 3.55 ppm deki $-\text{CH}_2\text{OH}$ (i) piki integrasyon değerine oranlanması ile bulundu. PII homopolimerinin ve PIII kopolimerinin $M_{n,NMR}$ değerleri ise; 3.5 ppm deki PMMA’a ait $-\text{OCH}_3$ (e) pikin integrasyonunun, 5.20 ppm deki tiyofen halkasına bağlı $-\text{CH}_2-$ (d) pikin integrasyonuna oranlanması ile hesaplandı.

Tablo 5.4: Polimerizasyon şartları ve elde edilen sonuçlar.

	Mono mer	$[M]_0$ (mol L ⁻¹)	$[M]_0/[I]_0$	Baş latıcı	Süre (dk)	Dönü şüm	$M_{n,th}$	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w / M_n
PIa	ϵ -CL	9.43	40	5	2.760	87 %	4300	4000	4800	1.11
PIIb	MMA	14.1	186	5	1.650	42%	8300	9990	8700	1.09
PIIIc	MMA	6.82	186	PIa	1.080	20 %	7730	18700	20100	1.31

5.2.1.1. PI, PII ve PIII Polimerlerinin GPC Analizleri

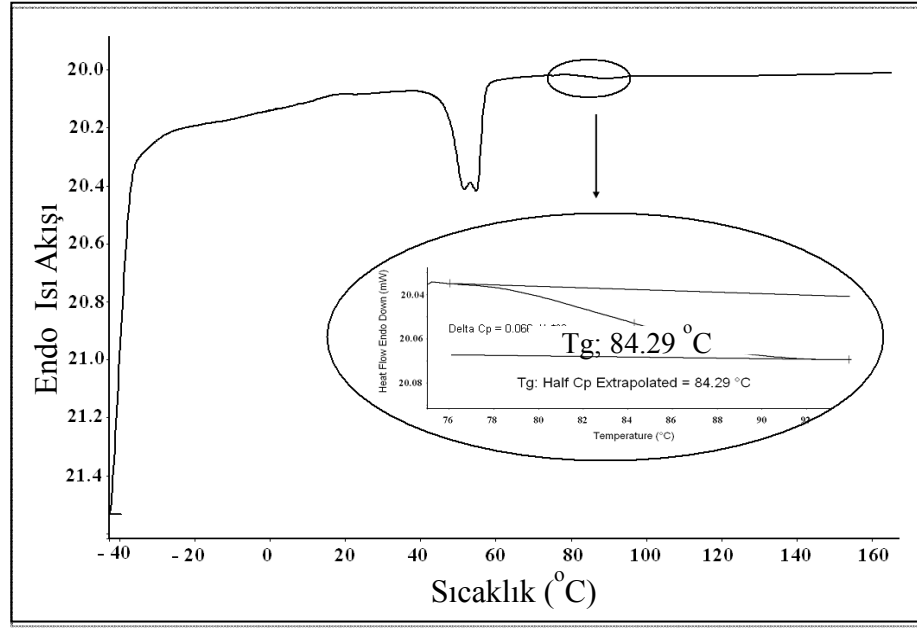
Sentezi gerçekleştirilen PIII blok kopolimeri, PII ve PI homopolimerlerin GPC'den elde edilen sonuçları Şekil 5.7' de gösterilmektedir. PI homopolimerin GPC'den elde edilen sayıca ortalama mol kütlesi $M_n = 4800$ ve polidispersitesi 1.11 dir. PII polimerinin sayıca ortalama mol kütlesi $M_n = 8695$ ve polidispersitesi 1.09 dur. PI makrobaşlatıcısı ile MMA monomerinin ATRP yöntemi ile elde edilen blok kopolimerin (PIII) sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitesi sırası ile 20100 ve 1.31 dir.



Şekil 5.7: PI ve PIII polimerlerinin GPC sonuçları.

5.2.1.2. PIII Polimerlerinin DSC Analizi

PIII'ün DSC termogramı 52.6 da ve 84.3 °C iki farklı ısısal dönüşüm göstermiştir (Şekil 5.8). 52.6 °C deki ilk pik kristalin poli(ε-kaprolakton) blogunun endotermik erime pikidir. Diğer geçiş sıcaklığı ise kopolimerin PMMA kısmına ait T_g geçişidir. Bu sonuçtan açıkça blok kopolimerin başarılı bir şekilde hazırlandığı anlaşılmaktadır.

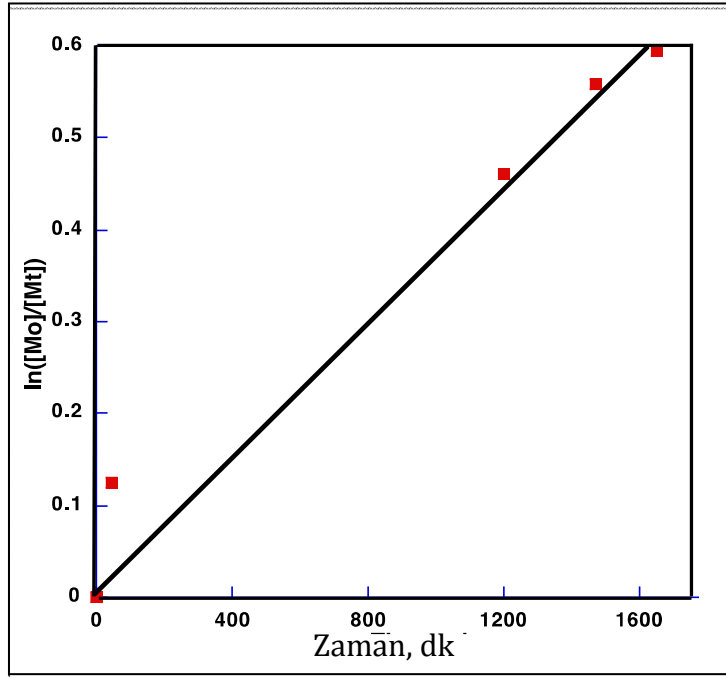


Şekil 5.8: PIII blok kopolimerinin DSC eğrisi.

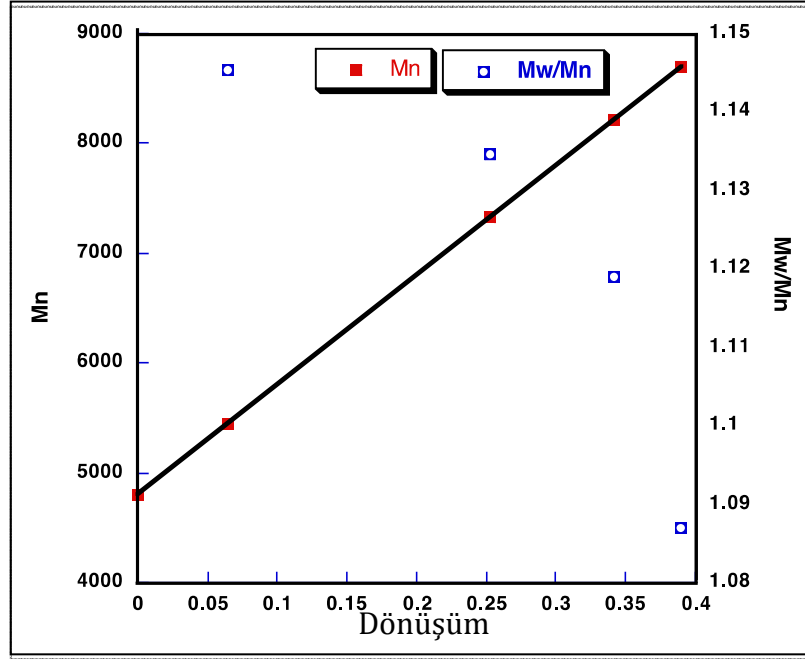
5.2.2. Başlatıcı Olarak (5) Nolu Bileşik Varlığında MMA'nın ATRP Tekniği ile Polimerizasyonunun Kinetik Çalışması

(5) nolu bileşiği MMA monomerinin ATRP tekniği ile polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı ve ATRP'nin kinetik çalışması yapıldı. ATRP esnasında belli zaman aralıklarında numune alınarak oluşan PII homopolimerinin artan molekül ağırlığı ve polidispersitesi GPC ile incelenmiştir. $\ln([M_o]/[M_t])$ değerlerinin zamanla değişimini göstermektedir. Belirli bir molekül ağırlığına ulaşıldıktan sonra $\ln([M_o]/[M_t])$ (M_o ; (5) nolu madde, M_n molekül ağırlığı, M_t belirlenmiş zamanda alınan numunenin tespit edilen M_n değeri) oranının zamanla lineer olarak arttığı tespit edildi. Lineer artış, polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu ve radikal konsantrasyonunun polimerizasyon esnasında sabit olduğunu göstermektedir. PMDETA katalizi

kullanılarak gerçekleştirilen ATRP de belirli bir moleküler ağırlığı altında lineerlikten sapma gözlenmektedir (Şekil 5.9). Bu durumun erken radikal-radikal birleşmesinden kaynaklanan hızlı başlama ile yüksek polimerizasyon hızından kaynaklandığı düşünülmektedir [123]. Polidispersite, monomer dönüşümün artması ile azalmakta, dönüşüm 0.34 civarlarında iken yaklaşık olarak 1.09'a kadar düşmektedir (Şekil 5.10). Bu yüksek başlama verimliliği ve düşük polidispersite ile ATRP'nin kontrollü bir şekilde yüksek molekül ağırlıklarına kadar dahi sürdürülebileceğini göstermektedir.



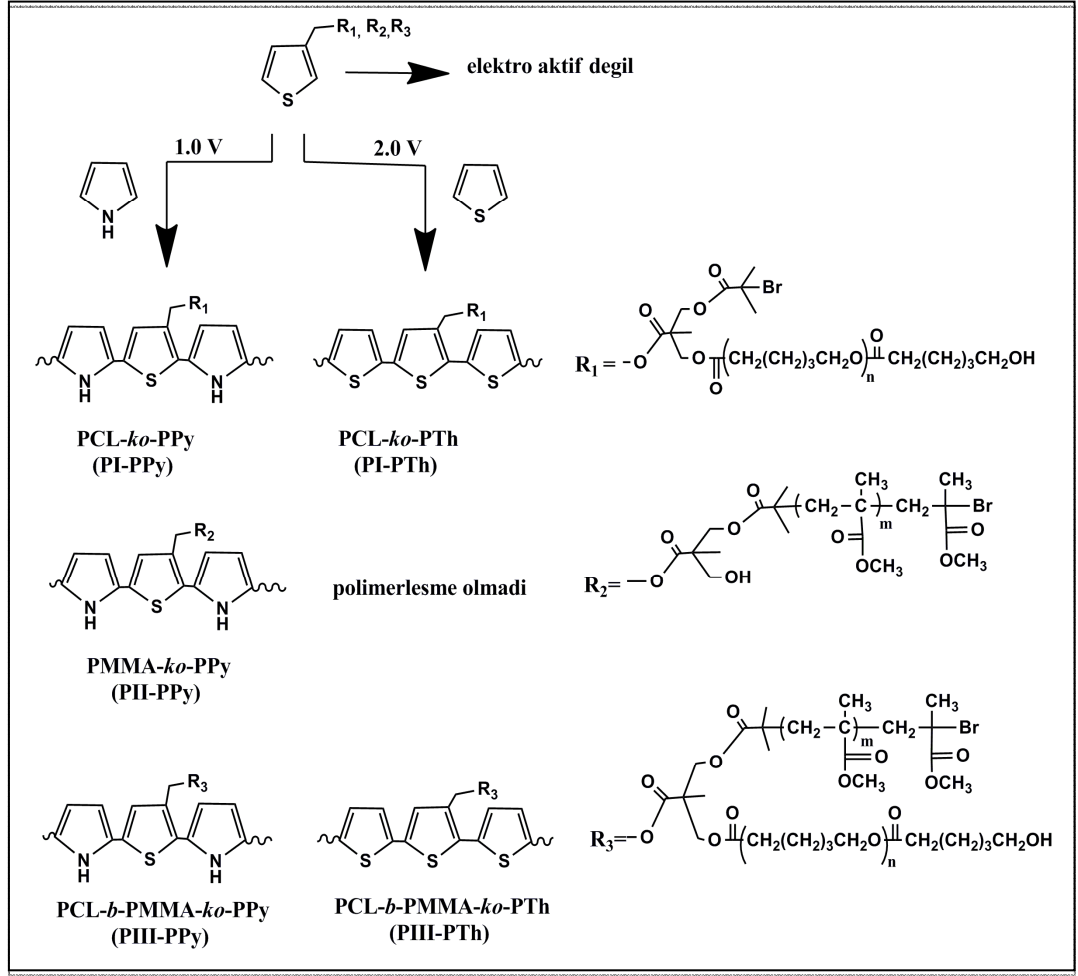
Şekil 5.9: MMA monomerinin kinetik incelemesi (ATRP).



Şekil 5.10: Polimerizasyon zamanına göre PII polimerinin moleküler ağırlık değişimi.

5.3. PI ve PIII Polimerlerinin Th ve Py Varlığında Elektropolimerizasyonları ve Elektrokromik Davranışlarının İncelenmesi

PI ve PIII polimerlerinin Th varlığında elektro aktif oldukları, PII'nin ise elektro aktif olmadığı belirlendi (Şekil 5.11). Bundan dolayı sadece PI ve PII polimerlerinin elektrokromik davranışları incelendi.



Şekil 5.11: PI, PII ve PIII polimerlerinin Py veya Th varlığında elektro aktifliklerinin incelenmesi.

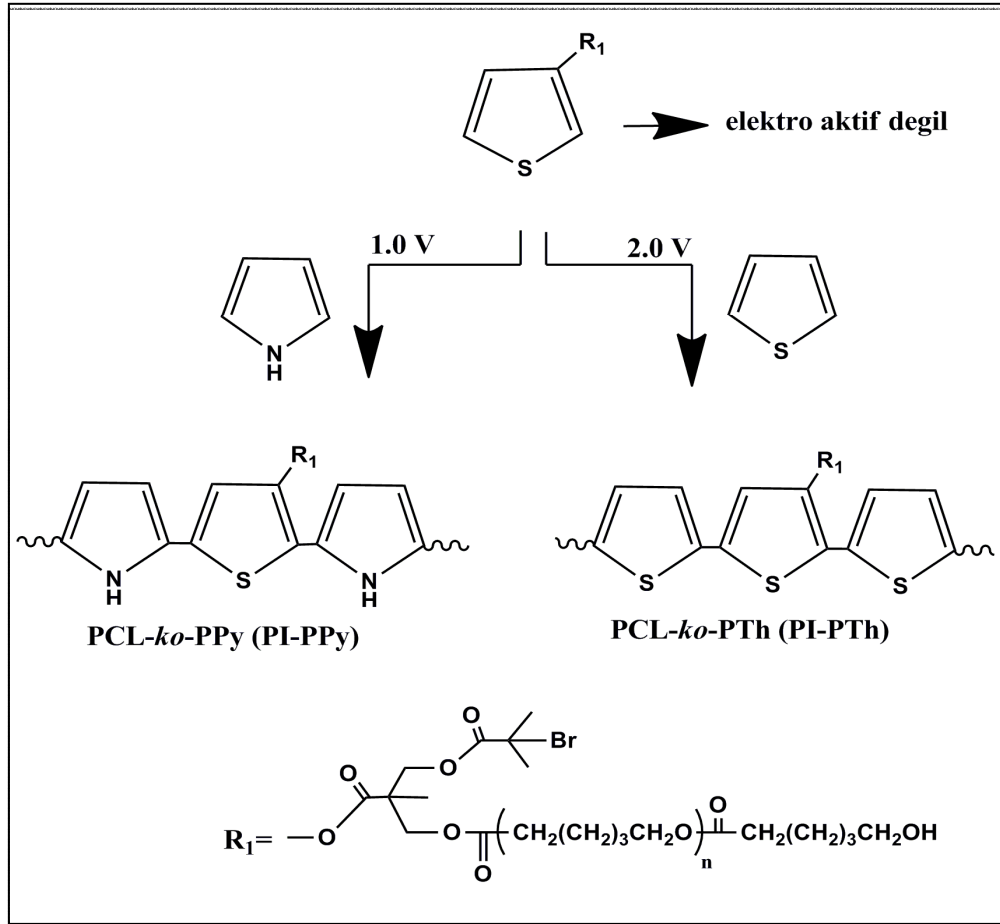
5.4. PI Polimerinin Th veya Py Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

PI polimerinin tiyofen grupları ile tiyofen ve pirol monomerleri arasındaki elektrokimyasal etkileşimler döngülü voltametre (CV) çalışmaları ile incelendi

5.4.1. PI Polimerinin Döngülü Voltametri (CV) Çalışması

PI' nin CV'si ACN-TBAFB içerisinde uygulandığında polimerin tek başına elektroaktif olmadığı görüldü (Şekil 5.12). Reaksiyon ortamına Py'nın eklenmesi ile saf Py'ninkinden farklı indirgenme/yükseltgenme potansiyelleri elde edildi. Ayrıca aynı tarama sayısında pik yüksekliklerinin farklı olduğu gözlemlendi. Bu farklılık (pik büyüklükleri ve farklı voltajlardaki indirgenme/yükseltgenme pikleri) Py ile PI'nın α ucundaki Th ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. PPI-

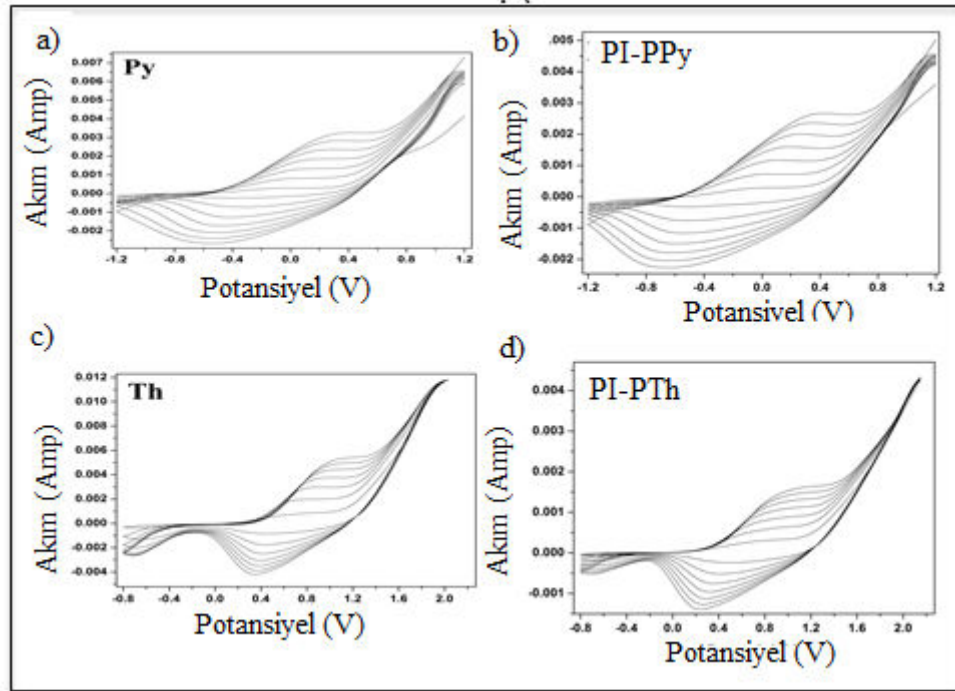
PPy'nın yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırası ile 0.42 ve -0.55 V da gözlemlendi (Şekil 5.13 (b)). Şekil 5.13 (a) da saf Py'nin redoks pikleri (saf PPy— $E_{p,a}$: 0.39 V ve $E_{p,c}$: -0.42 V) karşılaştırma amaçlı verildi. Buna ilaveten Th ile PI'nin α ucundaki Th ile reaksiyona girebilirliği Şekil 5.13(d) de açıkça görülmektedir. PI-PTh'in yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırası ile 1.21 ve 0.48 V da gözlemlendi ve bu değerler saf tiyofende gözlenenenden oldukça farklıdır (sırası ile +1.12 V ve +0.41 V, Şekil 5.13(c)). Bu sonuçlar, Th ve PI nin α ucundaki Th ile elektropolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve PI-PTh'nin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.12: PI'nin elektropolimerizasyonu.

Tablo 5.5: CV incelemelerinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri.

Analitler	Yükseltgenme Piki (V)	İndirgenme Piki (V)
Tiyofen	+1.00	+0.37
PCL-Th + Tiyofen (PI-PTh)	+1.21	+0.48
Pirol	+0.25	-0.15
PCL-Th + Pirol (PI-PPy)	+0.42	-0.55

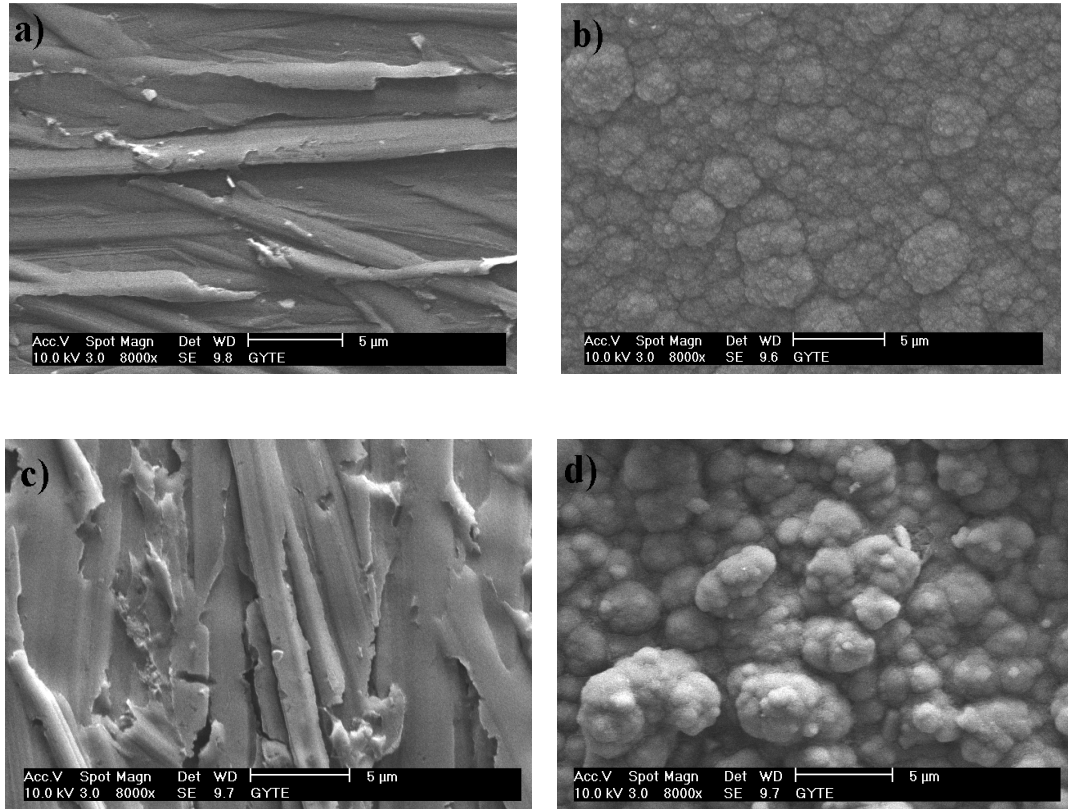


Şekil 5.13: a) Saf Py'nin, b) Py varlığında PI'nın, c) saf Th'nin, ve d) Th varlığında PI'nın CV'leri (0.03 M TBAFB/ACN, Pt elektrot, Tarama hızı; 0.400 V s⁻¹, Ag/Ag⁺ karşı).

5.4.2. PI Polimerinin Yüzey Morfoloji ÇalışmalarıYüzey Morfoloji Çalışmaları

PI'in elektropolimerizasyonu sabit potansiyel altında Py ve Th varlığında gerçekleştirildi. PI-PPy kopolimer filmi TBAFB ile doplandı ve CH₂Cl₂ ile yıkandı. Oluşan filmin rengi siyahtır. Filmin elektrot ve çözelti tarafları ayrı ayrı SEM ile incelendi (Şekil 5.14). PI-PPy kopolimer filminin elektrot (Şekil 5.14 (a)) ve çözelti (Şekil 5.14 (b)) taraflarının morfolojilerinin birbirinden farklı olduğu SEM analizi sonucunda görüldü. Şöyleki, elektrot tarafı pürüzlü bir morfolojiye

sahipken, çözücü tarafı ise kompakt küresel form oluştu. Ayrıca PI-PPy kopolimer filminin morfolojisi, elektrot yüzeyinde pürüzsüz ve çözelti yüzeyinde karnıbahar görüntüsüne sahip saf PPy den de farklıdır. Benzer davranış PI-PTh kopolimer filminde de gözlemlendi. (Şekil 5.14 (c & d)). PI-PTh filminin elektrot yüzeyi saf Th gibi pürüzsüz değildir ve çözelti yüzeyi karnıbahar benzeri morfolojiye sahiptir. Farklı ve yeni morfoloji oluşumu, PI'in Py veya Th ile kovalent olarak etkileştiğini göstermektedir.



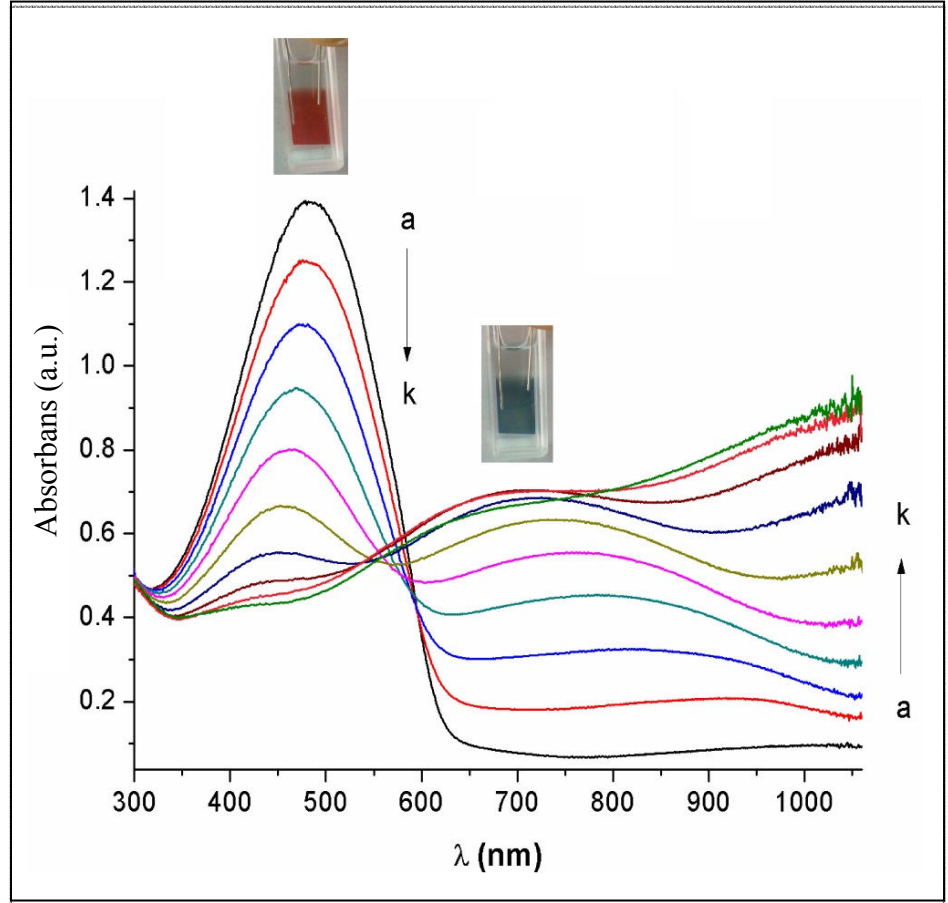
Şekil 5.14: PI-PPy filminin SEM görüntüsü a) elektrot yüzeyi ve b) çözelti yüzeyi. PI-PTh filminin SEM görüntüsü c) elektrot yüzeyi ve d) çözelti yüzeyi.

5.4.3. PI-PTh Filminin Spektrokimyasal İncelenmesi

Elektrokromizim HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farktan ortaya çıkar fakat bu fark görünür bölgede olmalıdır. Malzemelerin optiksel özellikleri doplama veya ters katkılama ile kontrol edilebilir. Doplama ile yasak bant aralığının içine yeni enerji seviyeleri sokularak yeni elektronik durumlar ortaya çıkarılır. π - π^* geçişlerinde azalmaya sebep olurken daha düşük enerji geçişlerinin oluşması renk değişimine sebebiyet verir.

PI-PTh kopolimerin elektronik yapısı ve optiksel karakterizasyonu spektroeletrokimyasal ölçümleri alınarak incelendi. Spektroeletrokimya; doping sayesinde iletken polimerlerde ortaya çıkan elektronik ve optiksel değişiklikleri inceleyen bir tekniktir. Doping sayesinde elektronik band gap içinde ortaya çıkan ara bantlar hakkında bilgi verir. Tablo 5.5`de sentezi yapılmış polimerlerin CV ile ölçülmüş indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri verildi.

PI-PTh filmine 0.0 V ve +1.5 V potansiyeller arasında değişen potansiyeller uygulanırken UV-vis soğurmaları dalga boyuna göre kayıt edildi ve grafikleri çizilerek incelendi (Şekil 5.15). 480 nm deki dalga boyu π - π^* elektronik geçişlerine atfedilir ve nötral durumda PI-PTh filmi açık kırmızı rengindedir (Şekil 5.15). 0.0 dan 1.5 V` a dönüşüm esnasında maksimum absorbans piki azalır ve elektronik band gap, π - π^* elektronik geçişlerinin bittiği noktada 1.88 eV (660 nm) olarak belirlendi. Uygulanan potansiyel artışıyla dopingle 713 nm de, yakın IR bölgesine kaymış, yeni maksimum bir pik belirlendi ve bu pik daha yüksek potansiyellerde kaybolur. Bu maksimum pikin oluşması ve uzun dalga boyuna kayması polaronların (radikal katyon) ve bipolaronların PII-PTh filmi üzerinde oluşmasına atfedilir. Bu geçiş ikinci renk olan grimsi-mavinin oluşmasını sağlar. Maksimum absorbans değerinin uygulanan voltajla kayması PII-PTh polimerinin elektrokromik özelliğe sahip olmasındandır. Uygulanan potansiyelin azaltılması ile herhangi bir maksimum dalga boyu gözlemlenmedi. Bu spektroeletrokimyasal sonuç açık olarak PI geri dönüşümlü renk değişiminin dopingle açık kırmızı ve mavi arasında olduğunu ve PTh den farklı olduğunu gösterir. Bu da PII-PTh filminin oluştuğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.15: PI-PTh filminin spektroeletrokimyasal grafikleri.

5.4.4. PI-PTh Filminin Renk Çalışması

İki farklı renklenme durumundaki renk farkını ortaya koymak ve renklerin özelliklerini belirlemek için renk koordinatları ölçüldü. Elektrokromik malzemelerin renkleri bilimsel olarak kalorimetri ölçümleri ile belirlenir. Kalorimetre renk ölçümü olarak tanımlanır. Renk ölçümleri renklenen malzemelerin tanımlanmasına, düzenlenmesine ve kıyaslanmasına olanak sağlar. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) lab sistemi renkleri sayısal olarak tanımlamak için kullanılan bir sistemdir. CIE de kullanılan L, a, b sistemi 1976 da uluslararası aydınlanma komisyonu tarafından kurulmuştur ve elektrokromik cihazların nesnel tanımlanması için kullanılır. L parlaklığı, a renge ve hakim dalga boyuna, b ise canlılık, renk parlaklığı veya tona işaret eder. PI-PTh filminin L, a ve b değerleri ITO üzerinde tam olarak indirgenmiş ve oksitlenmiş durumdayken ölçüldü. PI-PTh filminin rengi yükseltgenmiş durumda maviden indirgenmiş

durumda açık kırmızıya dönüşür. Tablo 5.6’da karşılaştırma amaçlı literatürden alınmış tiyofenle ilgili renk çalışmalarının renk koordinatları verildi.

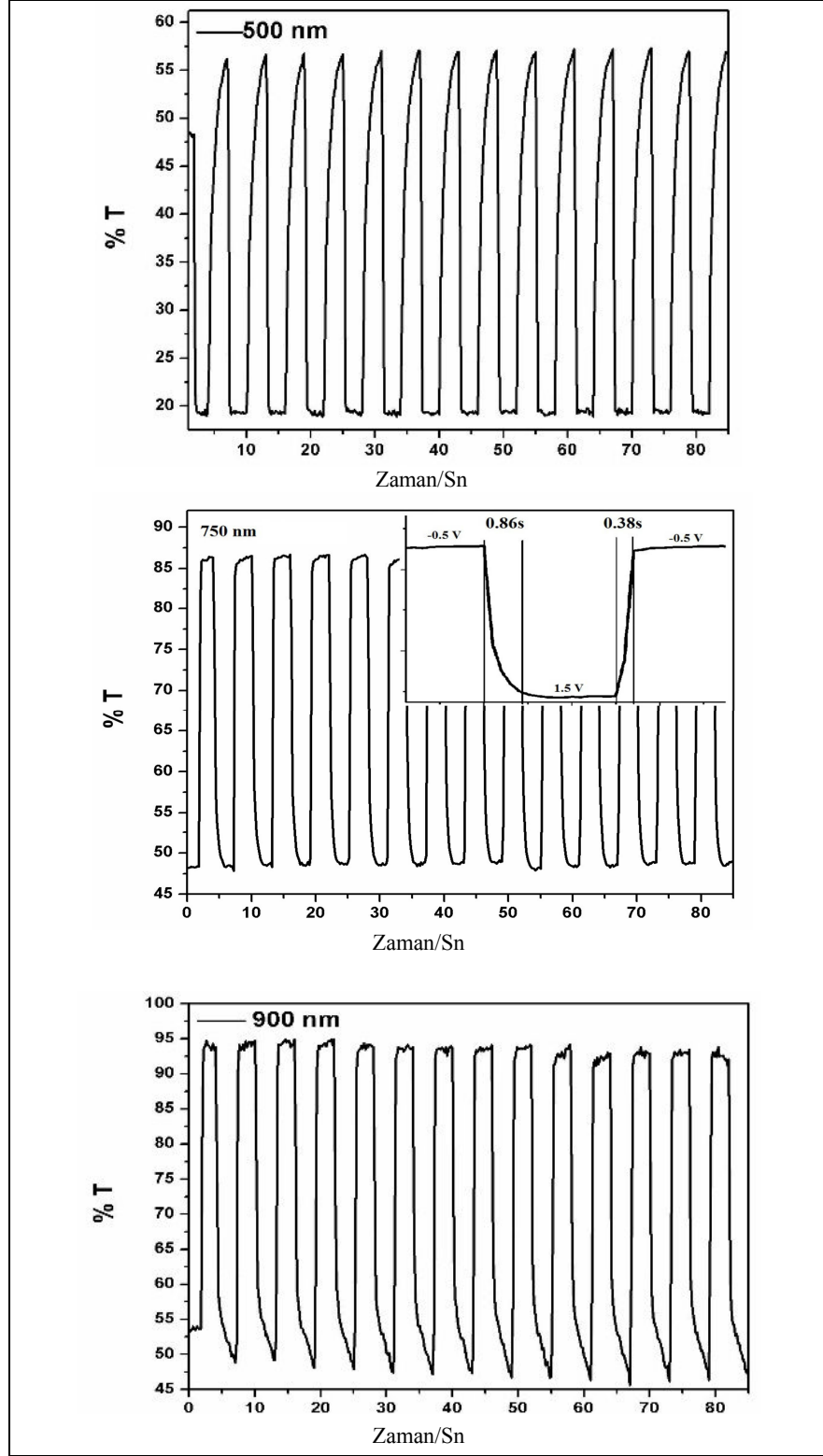
Tablo 5.6: PI-PTh filminin ve literatürde ki benzer malzemelerin elektrokimyasal, elektronik ve elektrokromik özellikleri çalışmalarının incelenmesi.

Malzeme	E_{pa}^b (V)	E_{pc}^b (V)	λ_{max} (nm)	L	a	b	E_g (eV)
PTh	0.63	0.58	495	57 (yük) 51 (ind)	-7 (yük) 52 (ind)	-2 (yük) 46 (ind)	1.92
PCL/PTh	1.1	0.6	473	-53 (yük) 63 (ind)	-5 (yük) 47 (ind)	7 (yük) 25 (ind)	1.83
PEO/PTH			515	52 (yük) 60 (ind)	-10 (yük) 61 (ind)	-74(yük) 27 (ind)	1.95
PCL- Th/PTh (PI)	0.91	0.39	480	65 (yük) 79 (ind)	-3 (yük) 34 (ind)	-4 (yük) 27 (ind)	1.88

5.4.5. PI-PTh Filminin Anahtarlama ve Kararlılık Çalışmaları

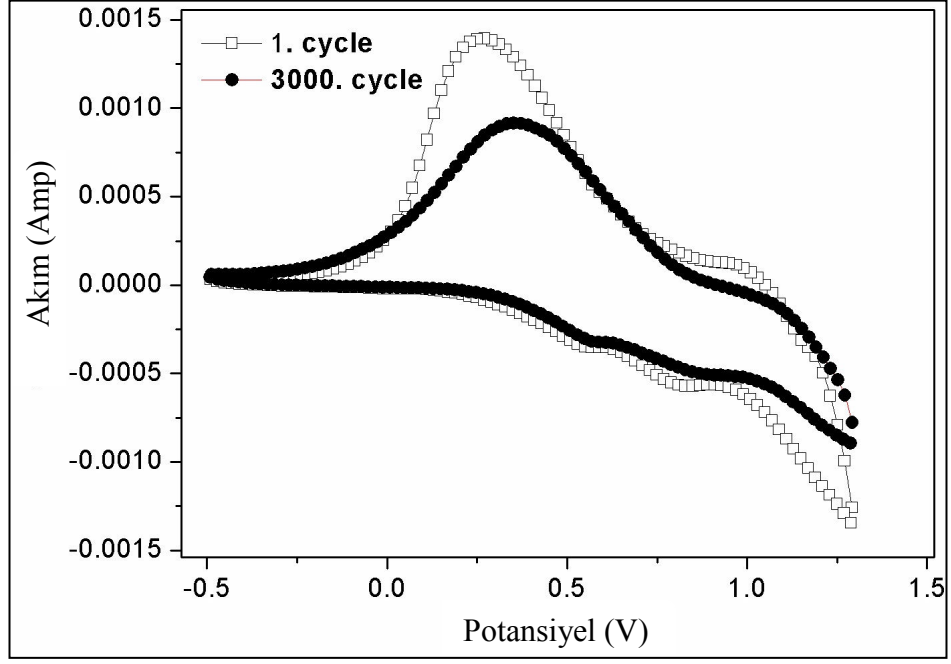
Elektrokromik cihazda yüksek performans almak için; yüksek elektrokromik verim, kısa tepki süresi, kararlı yapı, iyi optiksel kontrast ve renk düzeni gerekmektedir. PI-PTh filminin anahtarlama çalışması yapıldı. Potansiyel -0.5 V ile +1.5 V arasında 5 er saniye aralıklarla değişirken 500 nm, 750 nm ve 900 nm dalga boylarında ışık gönderilerek zamana bağlı % T grafikleri çizildi. Yükseltgenme ve indirgenme durumlarındaki geçirgenlik değişimi (% T) 500 nm, 750 nm ve 900 nm dalga boylarında sırası ile 37 %, 39 % ve 47 % olarak bulundu. 750 nm de yükseltgenme ve indirgenmeye tepki süresi -0.5 dan 1.5 V geçişte 0.25 s, 1.5 dan -0.5 V geçişte 0.88 s dir (Şekil 5.16).

PI-PTh filmin redoks kararlılığı CV yardımıyla araştırıldı. -0.5 ve 1.5 V potansiyelleri arasında 400 mV / saniye tarama hızı ile sürekli bir tarama gerçekleştirildi. 3000. tur da dahi az bir düşüşle elektro aktifliğin sürdüğü gözlemlendi (Şekil 5.17).



Şekil 5.16: PI-PTh filmin -0.5 V ile + 1.5 V arasında 3 sn periyotla değişen potansiyel altında zamana karşı % T grafikleri.

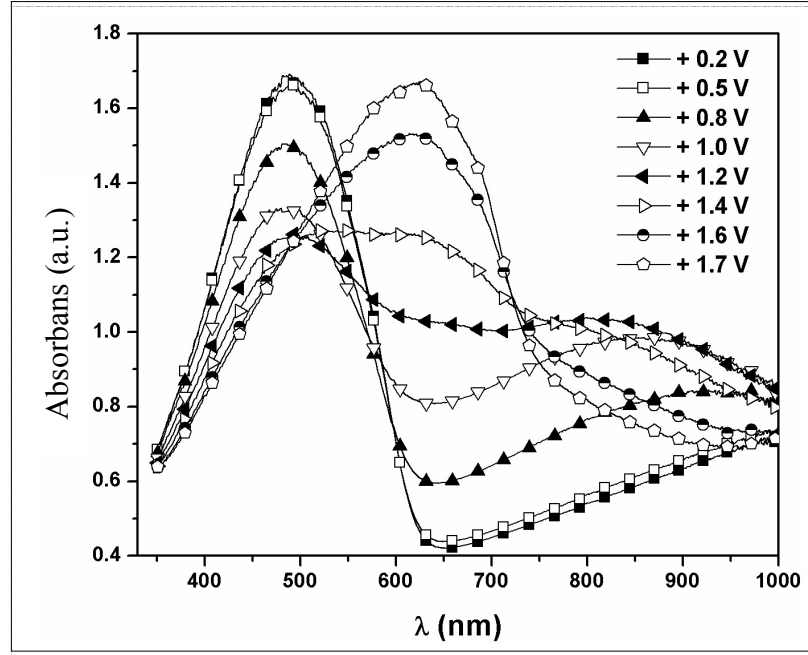
PI-PTh filminin, dönüşümlü redoks davranışları ve yüksek kararlılığı, kabullenebilir anahtarlama özelliği, kolay ve düşük fiyata elde edilebilme özelliklerinden dolayı elektrokromik uygulamalarda kullanıma uygundur.



Şekil 5.17: PI-PTh filmin döngülü voltametri ile alınmış akım/potansiyel grafiği.

5.4.6. PI-PTh || PEDOT Elektrokromik Cihaz'ın Spektro Elektrokimyası

Cihazın UV-vis absorbands grafikleri “Perkin Elmer Lamda 30” cihazı ile alındı. - 0.2 V ile +1.7 V potansiyelleri arasında değişen potansiyeller uygulanarak bu potansiyellerde cihazların soğurma grafikleri çizildi (Şekil 5.18). Cihaz hazırlandığında polimer filmlerden bir tanesi tamamen indirgenmiş diğeri ise tamamen yükseltgenmiş durumdadır. Cihaza potansiyel uygulandıkça filmler ters yönde indirgenip yükseltgenmeye başlar ve cihazda renk değişimi gözlenir. PI-PTh anodik olarak renklenir PEDOT ise katodik olarak renklenir. Cihaza 0.2 V uygulandığında; 480 nm de maksimum dalga boyu görülür ve renk açık kırmızıdır. Bu durumda PI-PTh nötr durumundadır ve açık kırmızı rengini alır PEDOT ise yükseltgenmiş durumdadır ve şeffaftır. Bundan dolayı cihazın rengi açık kırmızı olarak görülür. Uygulanan potansiyelin artışı ile PEDOT indirgendiği ve PI-PTh yükseltgendiği yerde 480 nm deki pik şiddeti azalırken ve 622 nm deki pik şiddeti artar. 1.7 V'da cihazın rengi maviye döner. Bu durum PEDOT'un yükseltgendiğini gösterir. PI-PTh indirgenerek tamamen nötr hale gelir ve mavi renk alır. Bu durumda cihazın rengi koyu mavi olarak görülür.

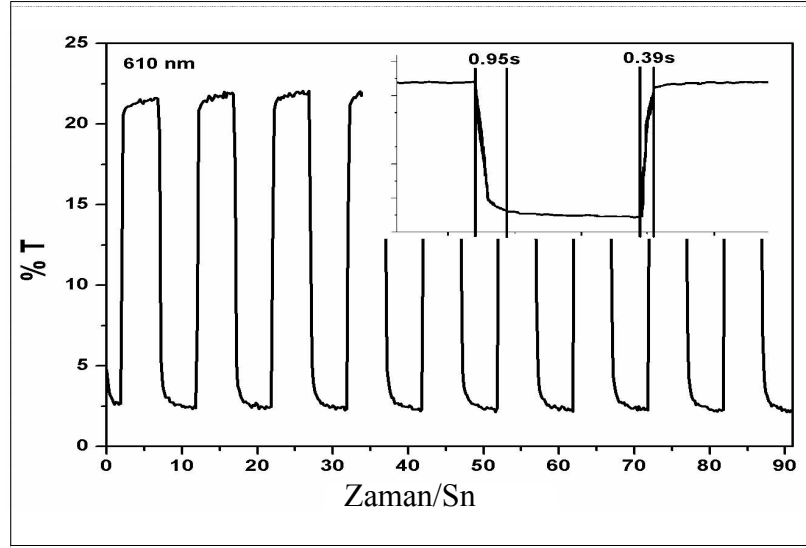


Şekil 5.18: PI-PTh||PEDOT elektrokromik cihazın -0.2 V ile 1.7 V potansiyelleri arasındaki dalga boyuna karşı soğurma grafikleri.

5.4.7. PI-PTh||PEDOT Elektrokromik Cihaz'ın Anahtarlama Çalışması

ECD'lerin anahtarlama (renk değiştirme) zamanları, potansiyel uygulama alanlarından biri olan ekran teknolojileri için çok önemlidir. Kontrast, iki renklenme durumu arasındaki renklerin birbirinden ne kadar farklı olduğunu dolayısıyla malzemenin değişen renklerinin ne kadar net olduğunu gösterir. Numune üzerine sabit dalga boyunda ışık düşürülürken sırasıyla indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri numuneye uygulanır ve zamana bağlı geçirgenliğine bakılır, iki durum arasındaki geçirgenlik farkı ise kontrastı verir.

Cihazın renk değiştirme özelliklerini incelemek ve görüntüleyebilmek için kare dalga potansiyel metodu (Şekil 5.19) ve spektrofotometre ölçümleri birleştirildi. Potansiyel -0.2 V ile +1.7 V arasında 5'er saniye aralıklarla değişirken, 630 nm dalga boyunda ışık gönderilerek renk değişimi kaydedildi. Optical kontrast 630 nm % 22 olarak bulunmuştur. Cihazın yükseltgenme (-0.2 V ile 1.7 V arasındaki) indirgenme tepki süresi (kırmızıdan maviye) 0.36 sn, indirgenme yükseltgenme (1.7 V ile -0.2 V arasındaki) tepki süresi (maviden kırmızıya) ise 0.95 sn olarak ölçüldü. Cihazın performansı 3000 tur sonrasında bile % 75 olarak bulundu.



Şekil 5.19: PI-PTh||PEDOT elektrokromik cihazın zamana karşı % T grafiği (-0.2 V ile +1.7 V arasında 3 sn periyotla değişen potansiyel altında ve cihaza gönderilen ışığın dalga boyu 610 nm'dir).

5.5. PIII Blok Kopolimerinin Th veya Py Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu, PIII-PPy ve PIII-PTh Dallanmış Polimerlerin Hazırlanması

PIII blok kopolimerinin tiyofen grupları ile tiyofen ve pirol monomerleri arasındaki elektrokimyasal etkileşimler döngülü voltametre (CV) çalışmaları ile incelendi.

5.5.1. PIII Blok Kopolimer'in Döngülü Voltametre (CV) Çalışması

PIII'ün indirgenme/yükseltgenme davranışları Th ve Py varlığında CV ile incelendi. Analiz yukarıda PI için verilen şartlarda gerçekleştirildi. PIII'ün CV'si ACN-TBAFB içerisinde uygulandığında polimerin PI homopolimeri gibi tek başına elektroaktif olmadığı görüldü (Şekil 5.20). Reaksiyon ortamına Py veya Th'nin eklenmesi durumunda saf Py veya Th'ninkinden farklı indirgenme/yükseltgenme potansiyelleri elde edildi. Ayrıca, aynı tarama sayısında pik yüksekliklerinin farklı olduğu gözlemlendi. Bu farklılık (pik büyüklükleri ve farklı voltajlardaki indirgenme/yükseltgenme pikleri) Py veya Th'nin PIII'ün α ucundaki Th monomerinin reaksiyona girdiğini ve PIII-PPy veya PIII-PTh'nin dallanmış polimerlerinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.21, Tablo 5.7).

R_3

elektro aktif degil

1.0 V 2.0 V

PCL-*b*-PMMA-*ko*-PPy (PIII-PPy)

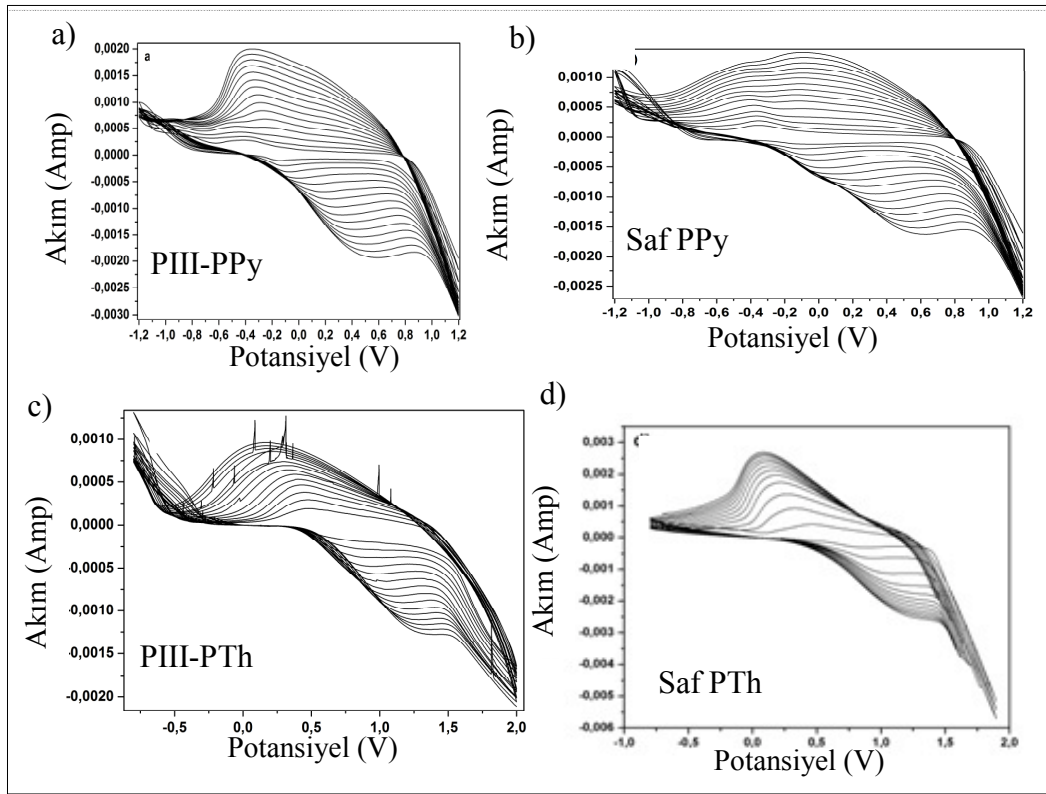
PCL-*b*-PMMA-*ko*-PTh (PIII-PTh)

$\text{R}_3 =$

89

Tablo 5.7: PIII'ün CV analizinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri.

Analitler	Yükseltgenme Piki (V)	İndirgenme Piki (V)
Tiyofen	+1.12	+0.37
PIII-PTh	+1.10	+0.48
Pirol	+0.35	-0.18
PIII-PPy	+0.25	-0.40

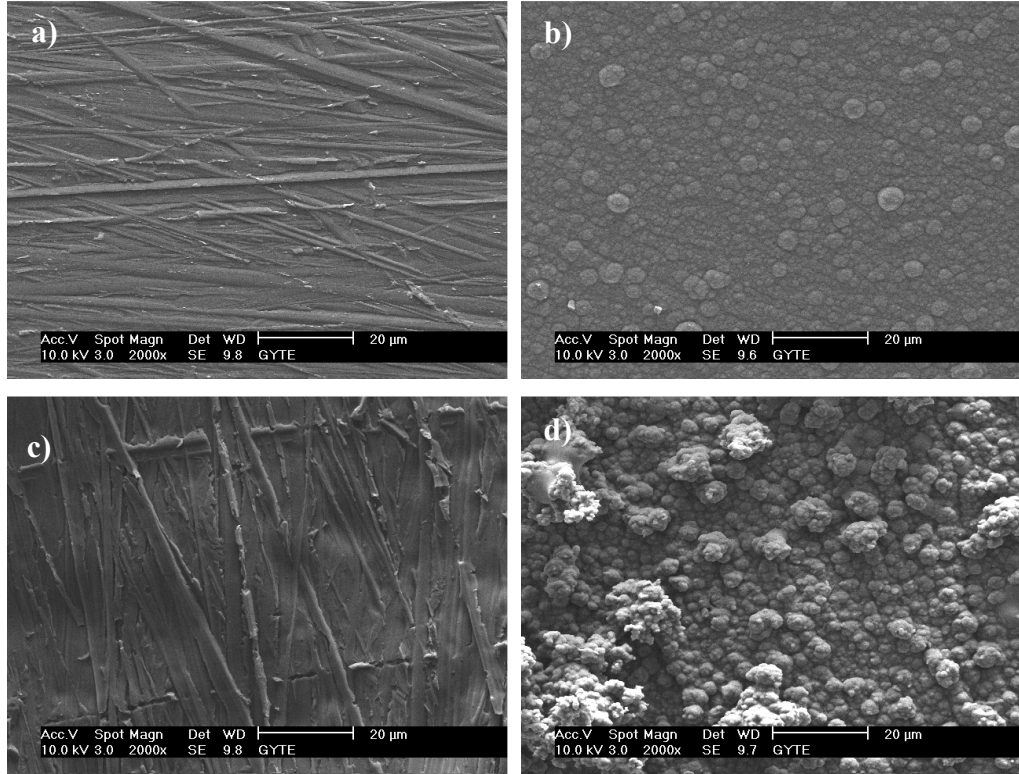


Şekil 5.21: a) Py varlığında PIII'ün ve b) Saf Py'nin CV'leri . c) Th varlığında PIII'ün ve d) saf Th'nin CV'leri (0.03 M TBAPB/ACN, Pt elektrot Tarama hızı; 0.400 V s^{-1} , Ag/Ag^+ karşı).

5.5.2. PIII-PPy ve PIII-PTh Dallanmış Polimer Filmlerinin Yüzey Morfoloji Çalışmaları

PIII'ün elektropolimerizasyonu sabit potansiyel altında Py veya Th varlığında gerçekleştirildi. PIII-PPy ve PIII-PTh dallanmış polimer filmleri TBAPB ile doplandı ve CH_2Cl_2 ile yıkandı. Oluşan filmlerin rengi siyahtır. Filmlerin elektrod ve çözelti tarafları ayrı ayrı SEM ile incelendi ve filmlerin

elektrot ve çözelti taraflarının morfolojisilerinin birbirinden farklı olduğu görüldü (Şekil 5.22). Şöyleki, elektrot tarafı pürüzlü bir morfolojiye sahipken çözücü tarafı ise kompakt küresel form oluşturdu. PIII-PPy (Şekil 5.22 (a ve b)) veya PIII-PTh (Şekil 5.22 (c ve d)) dallanmış polimer filmlerinin morfolojisi, elektrot yüzeyinde pürüzsüz ve çözelti yüzeyinde karnabıhar görüntüsüne sahip saf PPy veya PTh'den de farklıdır. Farklı ve yeni morfoloji oluşumu, PIII'ün Py veya Th ile kovalent olarak etkileştiğini göstermektedir.

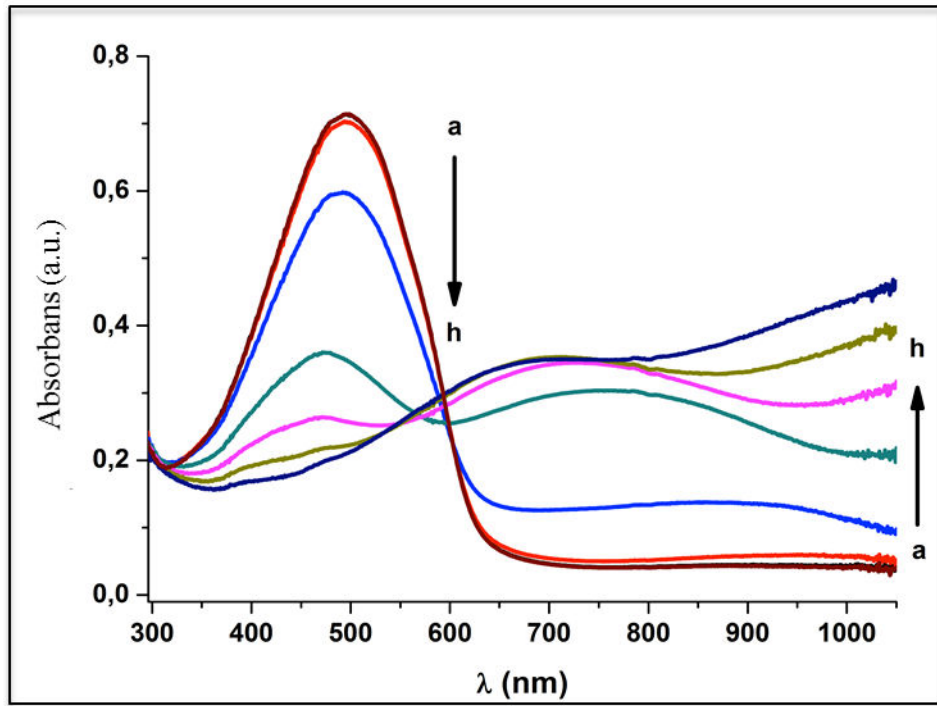


Şekil 5.22: PIII-PPy filminin SEM görüntüsü a) elektrot yüzeyi ve b) çözelti yüzeyi. PIII-PTh filminin SEM görüntüsü c) elektrot yüzeyi ve d) çözelti yüzeyi.

5.5.3. PIII-PTh Dallanmış Polimer Filminin Spektrokimyasal İncelenmesi

PIII-PTh kopolimerin elektronik yapısı ve optiksel karakterizasyonu spektroeletrokimyasal ölçümleri alınarak incelendi. Filme 0.0 V ve +1.5 V potansiyeller arasında değişen potansiyeller uygulanırken UV-vis soğurmaları dalga boyuna göre kayıt edildi ve grafikleri çizilerek incelendi (Şekil 5.23). 480 nm deki dalga boyu π - π^* elektronik geçişlerine atfedilir ve nötral durumda PIII-PTh filmi açık kırmızı rengindedir. 0.0 dan 1.5 V' a dönüşüm esnasında

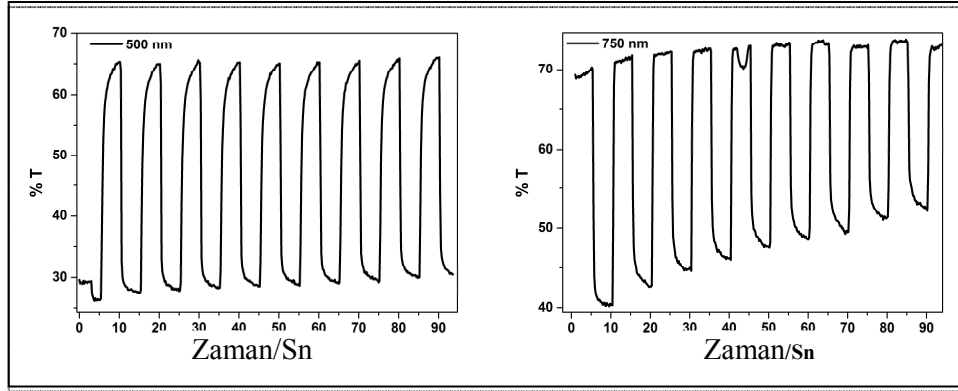
maksimum absorbans piki azalır ve elektronik band gap, π - π^* elektronik geçişlerinin bittiği noktada 1.88 eV (660 nm) olarak belirlendi. Uygulanan potansiyel artışıyla dopingle 713 nm de, yakın IR bölgesine kaymış, yeni maksimum bir pik belirlendi ve bu pik daha yüksek potansiyellerde kaybolur (Şekil 5.23). Bu maksimum pikin oluşması ve uzun dalga boyuna kayması polaronların (radikal katyon) ve bipolaronların PIII-PTh dallanmış polimer filmi üzerinde oluşmasına atfedilir. Bu geçiş ikinci renk olan grimsi-mavinin oluşmasını sağlar. Maksimum absorbans değerinin uygulanan voltajla kayması PIII-PTh polimerinin elektrokromik özelliğe sahip olmasındandır. Uygulanan potansiyelin azaltılması ile herhangi bir maksimum dalga boyu gözlemlenmedi. Bu spektroeletrokimyasal sonuç açık olarak PIII geri döngülü renk değişiminin dopingle açık kırmızı ve mavi arasında olduğunu ve PTh den farklı olduğunu gösterir. Bu da PIII-PTh dallanmış polimer filminin oluştuğunu doğrulamaktadır.



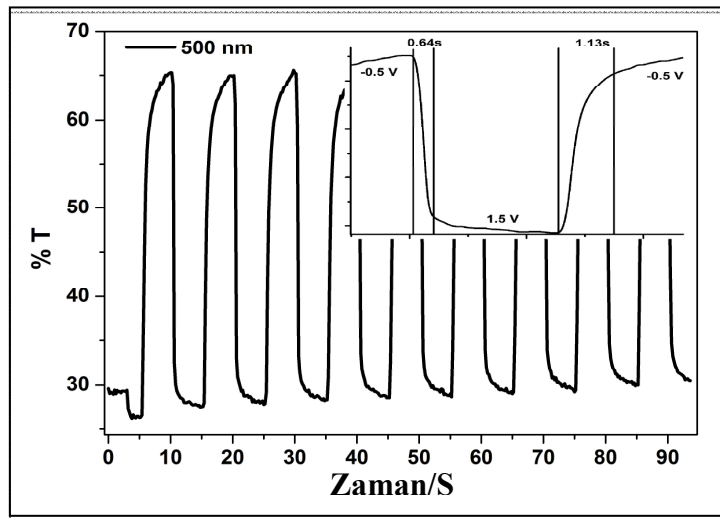
Şekil 5.23: PIII-PTh filminin spektroeletrokimyasal grafikleri.

5.5.4. PIII-PTh Dallanmış Polimer Filminin Anahtarlama ve Kararlılık Çalışmaları

PIII-PTh filminin anahtarlama çalışması yapıldı. Potansiyel -0.5 V ile +1.5 V arasında 5 er saniye aralıklarla değişirken 500 nm ve 750 nm dalga boylarında ışık gönderilerek zamana bağlı % T grafikleri çizildi. Yükseltgenme ve indirgenme durumlarındaki geçirgenlik değişimi (% T) 500 nm ve 750 nm dalga boylarında sırası ile 38% ve 33% olarak bulundu (Şekil 5.24). 750 nm de yükseltgenme ve indirgenmeye tepki süresi -0.5 dan 1.5 V geçişte 0.64 s, 1.5 V'dan -0.5 V'a geçişte 1.13 s dir (Şekil 5.25).



Şekil 5.24: PIII-PTh filmin -0.5 V ile +1.5 V arasında 3 sn periyotla değişen potansiyel altında zamana karşı % T grafikleri.



Şekil 5.25: PIII-PTh filmin -0.5 V'den +1.5 V'a ve +1.5 V'dan -0.5 V'a geçiş süreleri.

6. GENEL SONUÇLAR

(A) Halka Açılma Polimerizasyon tekniği ile porfirazin merkezli ve sekiz kollu yıldız şekilli PCL polimerleri farklı molekül ağırlığında hazırlandı ve kristal yapıları, kristallenebilme kabiliyetleri ve termal kararlılıkları incelendi.

- Porfirazin çekirdeğini oluşturmak için ilk olarak 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin sentezlendi.
- 1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşiğinin Mg tozları ile bir gece geri soğutucu altındaki reaksiyonu sonucunda (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$)magnezyum (PrSOH) porfirazin bileşiği sentezlendi.
- Elde edilen ürünlerin karakterizasyonları FTIR ve ^1H NMR ile yapıldı ve analiz sonuçları porfirazin kopleksinin başarı ile sentezlendiğini gösterdi.
- PrSOH'ın UV-VIS spektrumunda 370 nm ve 666 nm (Q bandı) de porfirazin halkasına ait iki şiddetli absorbans piki görüldü.
- Sekiz hidroksil fonksiyonel grubuna sahip PrSOH, ϵ -CL monomerinin ROP tekniği ile polimerleştirilmesinde başlatıcı olarak kullanıldı ve porfirazin merkezli ve sekiz kollu yıldız şekilli polimer sentezlendi.
- ϵ -CL monomerinin başlatıcıya oranı değiştirilerek farklı PCL uzunluklarına sahip yıldız polimerler (OSPCL1, OSPCL2, OSPCL3) hazırlandı.
- ^1H NMR, FTIR analizleri ve Floresans ölçümleri Mg ile kompleks yapmış porfirazin bileşiğinin başarılı bir şekilde ROP tekniğinde başlatıcı olarak kullanıldığını gösterdi.
- ^1H NMR ve GPC sonuçları OSPCL polimerlerinin moleküler ağırlığının $[CL]/[OH]$ oranı ile lineer arttığını gösterdi.
- Polimerlerin moleküler ağırlıklarının atması ile OSPCL1, OSPCL2 OSPCL3 polimerlerine ait T_{m1} , T_{m2} ve T_c değerlerinin arttığı bulundu.
- POM sonucunda, kristallenme hızları ve nükleus büyüklüğü $LPCL > OSPCL 3 > OSPCL 2 > OSPCL 1$ olarak bulundu.
- DSC ve POM çalışmaları ile OSPCL polimerlerinin kristallenebilirliği incelendi. PCL'nin porfirazin halkasına kovalent olarak bağlanmış olmasından

dolayı hareketliliği kısıtlandı. Böylece, kristallenebilirliği LPCL'ye kıyasla azaldığı görüldü.

(B) ROP, ATRP ve elektropolimerizasyon teknikleri kullanılarak farklı kimyasal yapıya sahip kollardan oluşan dallanmış polimerler hazırlandı.

- ROP ve ATRP polimerizasyonlarında kullanılabilecek iki farklı başlatıcı grubu içeren Tiyofen monomeri (5) sentezlendi. Karakterizasyonu FTIR ve ^1H ve ^{13}C NMR'ları ile yapıldı.
- İlk olarak, (5) nolu bileşik ROP ve ATRP tekniklerinde başlatıcı olarak kullanıldı ve sırası ile α uc (terminal) pozisyonunda Th bulunan PCL-Th (PI) ve PMMA-Th (PII) homopolimerleri elde edildi.
- Başlatıcı olarak (5) nolu bileşik varlığında MMA monomerinin ATRP tekniği ile kinetik çalışması yapıldı ve sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla lineer olarak artması polimerizasyonun kontrollü gerçekleştiğini gösterdi.
- PI homopolimeri, MMA monomerinin ATRP tekniği ile polimerleştirilmesinde makrobaşlatıcısı olarak kullanıldı. PCL ve PMMA kollarının kesişme noktasında Th fonksiyonel grubu bulunan PCL-*b*-PMMA-Th (PIII) blok kopolimeri sentezlendi.
- PI, PII ve PIII polimerlerinin GPC ile elde edilen molekül ağırlıkları ile NMR'dan hesaplanan polimerlerin molekül ağırlıklarının uyum içinde olduğu tespit edildi.
- PIII kopolimerinin DSC analizlerinden elde edilen T_m ve T_g sırasıyla PCL ve PMMA kollarına aittir. T_m ve T_g değerleri, ϵ -CL ve MMA monomerlerinin tiyofen halkasının 3. pozisyonunda bulunan OH ve tersiyer bromür başlatıcı grupları ile polimerleştiğini gösterdi.
- Ayrıca, PIII kopolimerinin ayrıntılı karakterizasyonu FTIR ve ^1H NMR teknikleri ile yapıldı.
- Kontrollü polimerizasyon yöntemleri ile elde edilen PI, PII ve PIII polimerlerinin tiyofen monomeri içermelerine rağmen kendi başlarına elektro aktif olmadıkları saptandı.

- PI ve PIII polimerleri için CV hücresine Py veya Th monomerleri ilave edildiğinde bu polimerlerin her iki monomerle de elektropolimerizasyon reaksiyonları verdiği gözlemlendi. Ancak, PII homopolimerinin, Py monomeri varlığında elektropolimerizasyonunun gerçekleştiği, Th monomeri varlığında ise reaksiyon vermediği (aktif olmadığı) görüldü.
- Elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak PI ve PIII polimerlerinden, Th monomeri varlığında, sırası ile PI-PTh kopolimeri ve PIII-PTh dallanmış polimeri elde edildi.
- PI-PTh ve PIII-PTh polimerlerinin spektroeletrokimya özellikleri araştırıldı.
- PI-PTh kopolimeri, PIII-PTh dallanmış polimerine kıyasla daha düşük renk değiştirme sürelerine ve daha uzun ömre sahip olduğundan dolayı elektrokromik cihaz uygulamaları için daha uygun bir malzeme olarak tanımlandı (Tablo 6.1).
- Bundan dolayı cihaz yapımı için PI-PTh kopolimeri anodik renklenen malzeme olarak tercih edildi. Bu polimerin spektroeletrokimyasal özellikleri incelendi. Kolay elde edilebilirlik ve düşük maliyet ve en önemlisi de % 75 olan cihazın performansında dolayı elektrokromik cihaz uygulamalarında kullanılabileceği bulundu.

Tablo 6.1: Elde edilen PI-PTh ve PIII-PTh dallanmış polimerlerinin elektrokromik davranışlarının karşılaştırılması.

	λ (nm)	Renk (ind)	Renk (Yük.)	%T (Gecirgenlik, 500 ve 750 nm)	Anahtarlama -0.5 (kırmızı) dan 1.5 V'e (mavi)	Anahtarlama 1.5V'dan (mavi) -0.5 V'a (kırmızı)
PI-PTh	480	Kırmızı	Gri Mavi	%37, %39	0.38	0.86
PIII-PTh	500	Kırmızı	Gri Mavi	%38, %33	0.64 sn	1.13

KAYNAKLAR

- [1] Grivel J., Eltsev Y., Anderson M., Rapp O., Erb A., Walker E., Flükiger R., (1999), "First order melting transitions observed from resistivity measurements in ultra-pure YBa₂Cu₃O₇ single crystals with high twin boundary density", *Advances in Superconductivity XI* , 839-1008, Tokyo, Japan, 16-19 November.
- [2] Araki W., Richard J. W., (1998), "How is membrane phospholipid biosynthesis controlled in neural tissues?" *Journal of Neuroscience Research*, 51 (6), 667-674.
- [3] Khanna S., Atalay M., Laaksonen D. E., Gul M., Roy S., Sen C. K., (1999) "Alpha-lipoic acid supplementation: tissue glutathione homeostasis at rest and following exercise", *Journal of Applied Physiology* 86, 1191-1196.
- [4] Dupau P., Epple R., Thomas A. A., Fokin V., Sharpless B., (2002), "Osmium-Catalyzed Dihydroxylation of Olefins in Acidic Media: Old Process, New Tricks", *Advanced Synthetic Catalyst*, 344, 3-4.
- [5] Kobayashi S., Manabe K., (2000), "Green Lewis acid catalysis in organic synthesis", *Pure Applied Chemistry*, 72, (7), 1373-1380.
- [6] Eichhorn H, Rutloh M, Wöhrle D, Stumpe J., (1996), "Synthesis and photochemical properties of octacinnamoylsubstituted tetraazaporphyrins", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (9), 1801-1810.
- [7] Bellec N, Montalban A. G, Williams D. B, Cook AS, Anderson ME, Feng X, Barrett A. G. M. Hoffman B. M. (2000), "Porphyrazinediols: Synthesis, characterization, and complexation to group IVB metallocenes", *J Organic Chemistry*, 65, 1774-1779.
- [8] Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S. and Iatrou, H., (2001), "Polymers with complex architecture by living anionic polymerization", *Chemical Reviews*, 101, 3747-3792.
- [9] E. Nunez E., Gedde U. W., (2005), "Single crystal morphology of star-branched polyesters with crystallisable poly(3-caprolactone) arms", *Polymer* 46, 5992-5999.
- [10] Nunez E., Ferrando C., Malmstrom E., Claesson H., Werner P .E., Gedde U. W., (2004), "Crystal structure, melting behaviour and equilibrium melting point of star polyesters with crystallisable poly(ϵ -caprolactone) arms", *Polymer* 45, 5251-5257.
- [11] Claesson H., Malmstrom E., Johanson M., Hult A., (2002), "Synthesis and characterisation of star branched polyesters with dendritic cores and the effect of structural variations on zero shear rate viscosity", *Polymer*, 43, 3511-3520.

- [12] Wang J. L., Wang L., Dong C. M., (2005), "Synthesis, crystallization, and morphology of star-shaped poly(ϵ -caprolactone)", *Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 5449-5454.
- [13] Wang J. L., Dong C. M., (2006), "Physical properties, crystallization kinetics, and spherulitic growth of well-defined poly(ϵ -caprolactone)s with different arms", *Polymer* 47, 3218-3222.
- [14] Celik A., Kemikli N., Ozturk R., Muftuoglu A. E., Yilmaz F., (2009), "Synthesis, characterization and thermal properties of a novel star polymer consisting of poly(ϵ -caprolactone) arms emanating from an octa-functional porphyrazine core, *Reactive & Functional Polymers*, 69, 705-713.
- [15] Hadjichristidis N., (1999), "Synthesis of miktoarm star (μ -Star) polymers", *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 37, 857-871.
- [16] Matyjaszewski K., (1998), "Controlled Radical Polymerization", *ACS Symposium Series*, 685, Washington DC, USA, 1-8 June.
- [17] Mermilliod, N.; Tanguy, J., (1986), "A Study of Chemically Synthesized Polypyrrole as Electrode Material for Battery Applications", *J. Electrochemistry Society* 133, 1073-1079.
- [18] Gurunathan K., Murugan A. V., Marimuthu R., Mulik U. P., Amalnerkar D. P., (1999), "Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices", *Material Chemical Physics* 61, 173-191.
- [19] Mermillod M., Tanguy J., Petiot F., (1986), "Thermal Behaviour of Chemically Synthesized Polyanilines/Polystyrene Sulphonic Acid Composites", *Journal Electrochemical Society*, 133, 1073-1079.
- [20] Gaupp C. L., Welsh D. M., Rauh R. D., Reynolds J. R., (2002), "Composite Coloration Efficiency Measurements of Electrochromic Polymers Based on 3,4-Alkylenedioxythiophenes", *Chemical Material* 14, 3964-3971.
- [21] Schwendeman I., Hickman R., Sönmez G., Schottland P., Zong K., Welsh D.W., Reynolds J.R., (2002), "Electrochromic Polymers and Polymer Electrochromic Devices", *Chemical Material* 14, 3118-3122.
- [22] De Paoli M. A., Casalbore-Miceli G., Girotto E. M., Gazotti W. A., (1999), "All polymeric solid state electrochromic devices", *Electrochim Acta*, 44, 2983-2991.
- [23] Gerard M., Malhotra B. D., (2005), "Application of polyaniline as enzyme based biosensor", *Curried Applied Physics*, 5, 174-177.
- [24] Gerard M., Chaubey A., Malhotra B. D., (2002), "Application of conducting polymers to biosensors", *Biosens Bioelectron*, 17, 345-359.

- [25] Dizge N., Gunaydin O., Yilmaz F., Tanriseven A., (2008), "Immobilization of invertase onto poly (3-methylthienyl methacrylate)/poly (3-thiopheneacetic acid) matrix", *Biochem Engineering Journal*, 40, 64-71.
- [26] Gorur M., Yilmaz F., (2010), "Synthesis, characterization, electrochromic properties, and electrochromic device application of a novel star polymer consisting of thiophene end-capped poly(ϵ -caprolactone) arms emanating from a hexafunctional cyclotriphosphazene core", *J Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 48, 3682-3691.
- [27] Tasdelen M. A., Kahveci M. U., Yagci Y., (2011), "Telechelic Polymers by Living and Controlled/Living Polymerization Methods", *Progres Polymer Science*, 36, 455-567.
- [28] Colak D., Cianga I., Muftuoglu A.E., Yagci Y., (2006), "Synthesis and characterization of mid- and end-chain functional telechelics by controlled polymerization methods and coupling processes", *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 44, 727-743.
- [29] Tsarevsky N. V., Sumerlin B. S., Matyjaszewski K., (2005), "Step-Growth "Click" Coupling of Telechelic Polymers Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization", *Macromolecules*, 38, 3558-3561.
- [30] Huang H. H., Niu H. Dong, J. Y., (2010), "Synthesis of i-PP-based functional block copolymer by a facile combination of styryl-capped i-PP and ATRP", *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 48, 5783-5789.
- [31] Dag A., Durmaz H., Tunca U., Hizal G., (2009), "Multiarm star block copolymers via Diels-Alder click reaction", *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 47, 178-187.
- [32] Durmaz H., Dag A., Erdogan E., Demirel A. L., Hizal G., Tunca U., (2010), "Multiarm star triblock terpolymers via sequential double click reactions", *Journal Polymer Society, Part A: Polymer Chemistry*, 48, 99-108.
- [33] Gozgen A., Dag A., Durmaz H., Sirkecioglu O., Hizal G., Tunca U., (2009), "ROMP-NMP-ATRP combination for the preparation of 3-miktoarm star terpolymer via click chemistry", *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 47, 497-504.
- [34] Durmaz H., Dag A., Gursoy D., Demirel A.L., Hizal G., Tunca U., (2010), "Multiarm star block and multiarm star mixed-block copolymers via azide-alkyne click reaction", *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 48, 1557-1564.
- [35] Dag A., Durmaz H., Kirmizi V., Hizal G., Tunca U., (2010), "An easy way to the preparation of multi-miktoarm star block copolymers via sequential double click reactions", *Polymer Chemistry*, 1, 621-623.

- [36] Yilmaz F., Cianga I., Ito K., Senyo T., Yagci Y., (2003), "Synthesis and Characterization of α , ω -Heterofunctional Poly(ethylene oxide)", *Macromonomers, Macromolecule Rapid Communication*, 24, 316-319.
- [37] Unur E., Toppare L., Yagci Y., Yilmaz F., (2005), "Synthesis and characterization of thiophene-capped polytetrahydrofuran conducting copolymers", *Material Chemical Physics*, 91, 261-268.
- [38] Ak M., Cirpan A., Yilmaz F., Yagci Y., Toppare L., (2005), "Synthesis, Characterization of Hexamethylene diamine bis-(3-thiophen acetic acid) (HDTA) and Electrochromic Properties of Its Copolymers with Thiophene", *Eurupian Polymer Journal*, 41, 967-973.
- [39] Cianga I., Mercore V. M., Grigoras M., Yagci Y., (2007), "Poly(thienyl-phenylene)s with macromolecular side chains by oxidative polymerization of well-defined macromonomers", *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 45, 848-865.
- [40] Muftuoglu A. E., Saner B., Demirel A. L., Yagci Y., (2005), "Synthesis and Characterization of Graft and Branched polymers via Type-II Photoinitiation", *Des Monomers Polymer*, 8, 645-658.
- [41] Muftuoglu A. E., Cianga M., Colak D., Yagci Y., (2004), "Synthesis and characterization of mid and end chain functional telechelics by controlled polymerization methods and coupling processes", *Des Monomers Polymer* 7, 563-582.
- [42] Muftuoglu A. E., Yagci Y., Se K., (2004), "Photoinitiated crosslinking and grafting of methylmethacrylate using N, N-dimethyl amino functional polystyrene block copolymers", *Turkish Journal Chemistry*, 28, 469-476.
- [43] Muftuoglu A. E., Cianga I., Yurteri S., Yagci Y., (2004), "Use of N,N-dimethylaniline end-functional polymers in photoinduced block copolymerization", *Journal Applied Polymer Sociaty*, 93, 387-394.
- [44] Bauerle P., Scheib S., (1993), "Molecular recognition of alkali-ions by crown-ether-functionalized poly(alkylthiophenes)", *Advanced Material* 5, 848-853.
- [45] Kerman I., Toppare L., Yilmaz F., Yagci Y., (2005), "Synthesis and Liquid Crystalline Behavior of Random Copolymer of Poly(ethylene oxide) Macromonomer and Liquid Crystalline Monomer by the Photon Transmission Technique", *Journal Macromolecule Sociaty, Part A: Pure Applied Chemistry*, 42, 509-520.
- [46] Alkan S., Toppare L., Hepuzer Y., Yagci Y., 1999, "Block copolymers of thiophene-capped poly(methyl methacrylate) with pyrrole", *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 37, 4218-4225.

- [47] Celik A., Kemikli N., Ozturk R., Muftuoglu A. E., Yilmaz F., (2009), "Synthesis, characterization and thermal properties of a novel star polymer consisting of poly(ϵ -caprolactone) arms emanating from an octa-functional porphyrazine core", *Reactive Functional Polymer*, 69, (9), 705-713.
- [48] Albertsson A. C., Varma I. K., (2003), "Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications", *Biomacromolecules*, 4, (6), 1466-1486.
- [49] Sosnowski S., Gadzinowski M., Slomkowski S., (1996), "Kinetics of the dispersion ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone initiated with diethylaluminum ethoxide", *Macromolecules*, 29, (13), 4556-4564.
- [50] Gadzinowski M., Sosnowski S., Slomkowski S., (1996), "Poly(1,1-lactide) Microspheres by Ring-Opening Polymerization", *Macromolecules*, 29, (20), 6404-6407.
- [51] Mecerreyes D., Jérôme R., Dubois P., (1999), "Novel Macromolecular Architectures Based on Aliphatic Polyesters: Relevance of the "Coordination-Insertion" Ring-Opening Polymerization", In *Macromolecular Architectures*, 147, 1-59.
- [52] Mecerreyes D., Jérôme R., (1999), "From living to controlled aluminium alkoxide mediated ring-opening polymerization of (di)lactones, a powerful tool for the macromolecular engineering of aliphatic polyesters", *Macromolecule Chemical Physics*, 200, (12), 2581-2590.
- [53] Jedlinski Z., Kurcok P., Kowalczyk M., (1985), "Polymerization of beta-lactones initiated by potassium solutions", *Macromolecules*, 18, (12), 2679-2683.
- [54] Jedlinski Z., Kowalczyk M., (1989), "Nature of the active centers and the propagation mechanism of the polymerization of .beta.-propiolactones initiated by potassium anions", *Macromolecules*, 22, (8), 3242-3244.
- [55] Jedlinski Z., Kowalczyk M., Kurcok P., (1991), "What is the real mechanism of anionic polymerization of β -lactones by potassium alkoxides? A critical approach", *Macromolecules*, 24, (5), 1218-1219.
- [56] Kurcok P., Penczek J., Franek J., Jedlinski Z., (1992), "Anionic polymerization of lactones. 14. Anionic block copolymerization of δ -valerolactone and L-lactide initiated with potassium methoxide", *Macromolecules*, 25, (9), 2285-2289.
- [57] Kurcok P., Kowalczyk M., Hennek K., Jedlinski Z., (1992), "Anionic polymerization of beta-lactones initiated with alkali-metal alkoxides: reinvestigation of the polymerization mechanism, *Macromolecules*, 25, (7), 2017-2020.

- [58] Kowalski A., Duda A., Penczek S., (1998), "Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, 1. Polymerization of ϵ -caprolactone", *Macromolecule Rapid Communication*, 19, (11), 567-572.
- [59] Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Boettcher C., (1995), "Polylactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study", *Polymer*, 36, (6), 1253-1259.
- [60] Veld P., Velner E. M., VanDeWitte P., Hamhuis J., Dijkstra P. J., Feijen J., (1997), "Melt block copolymerization of caprolactone and L-lactide", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35, (2), 219-226.
- [61] Dubois P., Ropson N., Jerome R., Teyssie P., (1996), "Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. 19. Kinetics of Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Initiated with Functional Aluminum Alkoxides", *Macromolecules*, 29, (6), 1965-1975.
- [62] Libiszowski J., Kowalski A., Duda A., Penczek S., (2002), "Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with covalent metal carboxylates, 5", *Macromolecule Chemical Physics*, 203, (10-11), 1694-1701.
- [63] Bero M., Kasperczyk J., (1996), "Coordination polymerization of lactides, 5. Influence of lactide structure on the transesterification processes in the copolymerization with ϵ -caprolactone", *Macromolecule Chemical Physics*, 197, (10), 3251-3258.
- [64] Kafrawy A., Shalaby S. W., (1987), "Surface graft polymerization of glycidyl methacrylate onto polyethylene and the adhesion with epoxy resin, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 25, (9), 2629-2630.
- [65] Nijenhuis A. J., Grijsma D. W., Pennings A. J., (1992), "Kinetics and mechanism of bulk polymerization", *Macromolecules*, 25, (24), 6419-6424.
- [66] Leenslag J. W., Pennings A. J., (1987), "Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. Kinetics and mechanism of the bulk polymerization, *Die Makromolekulare Chemie*, 188, (8), 1809-1814.
- [67] Du Y. J., Lemstra P. J., Nijenhuis A. J., Van Aert H. A. M., Bastiaansen C., (1995), "ABA type copolymers of lactide with poly (ethylene glycol). Kinetic, mechanistic, and model studies", *Macromolecules*, 28, (7), 2124-2132.
- [68] Duda A., Penczek S., Kowalski A., Libiszowski J., (2000), "Polymerizations of ϵ -caprolactone and L,L-dilactide initiated with stannous octoate and stannous butoxide a comparison, *Macromolecular Symposia*, 153, (1), 41-53.
- [69] Kowalski A., Duda A., Penczek S., (2000), "Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 2. $\dagger$ Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI-TOF Spectra", *Macromolecules*, 33, (3), 689-695.

- [70] Kowalski A., Libiszowski J., Duda A., Penczek S., (2000), "Polymerization of L, L-dilactide initiated by tin (II) butoxide, *Macromolecules*, 33, (6), 1964-1971.
- [71] Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., (2000), "Polylactones 49: Bu₄Sn-initiated polymerizations of ϵ -caprolactone", *Polymer*, 41, (11), 3957-3963.
- [72] Kricheldorf H. R., Sumbel M. V., Kreiser-Saunders I., (1991), "Polylactones. 20. Polymerization of ϵ -caprolactone with tributyltin derivatives: a mechanistic study, *Macromolecules*, 24, (8), 1944-1949.
- [73] Kricheldorf H. R., Boettcher C., Tönnies K.-U., (1992), "Polylactones: 23. Polymerization of racemic and meso,D,L-lactide with various organotin catalysts—stereochemical aspects, *Polymer*, 33, (13), 2817-2824.
- [74] Stridsberg K., Albertsson A. C., (1999), "Ring-opening polymerization of 1,5-dioxepan-2-one initiated by a cyclic tin-alkoxide initiator in different solvents", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, (16), 3407-3417.
- [75] Loeftgren A., Albertsson A. C., Dubois P., Jerome R., Teyssie P., (1994), "Synthesis and Characterization of Biodegradable Homopolymers and Block Copolymers Based on 1,5-Dioxepan-2-one", *Macromolecules*, 27, (20), 5556-5562.
- [76] Ropson N., Dubois P., Jerome R., Teyssie P., (1995), "Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. 20. Effect of Monomer, Solvent, and Initiator on the Ring-Opening Polymerization As Initiated with Aluminum Alkoxides", *Macromolecules*, 28, (23), 7589-7598.
- [77] Jacobs C., Dubois P., Jerome R., Teyssie P., (1991), "Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 5. Synthesis and characterization of diblock copolymers based on poly- ϵ -caprolactone and poly(L,L or D,L) lactide by aluminum alkoxides", *Macromolecules*, 24, (11), 3027-3034.
- [78] Stevels W. M., Ankone M. J. K., Dijkstra P. J., Feijen J., (1996), "Kinetics and mechanism of L-lactide polymerization using two different yttrium alkoxides as initiators, *Macromolecules*, 29, (19), 6132-6138.
- [79] Shen Y., Shen Z., Zhang F., Zhang Y., (1995), "Surface relaxations in polymers", *Polymer Journal*, 27, (1), 59-64.
- [80] Kobayashi S., Uyama H., In Biopolyesters, Babel, W.; Steinbuchel, A., Eds. (2001), "Outcome determinants of pterional surgery for tuberculum sellae meningiomas", *Springer-Verlag: Heidelberg*, 42, 241-262.
- [81] Uyama H., Kobayashi S., (1993), "Enzymatic Ring-Opening Polymerization of Lactones Catalyzed by Lipase", *Chemistry Letters*, 22, (7), 1149-1150.

- [82] Allcock H. R., Lampe F. W., (1990), "Contemporary Polymer Chemistry", 2nd edition, Prentice Hall, New Jersey.
- [83] Szwarc M., (1956), "Living' Polymers", *Nature*, 178, (4543), 1168-1169.
- [84] Matyjaszewski K., Xia J., (2001), "Atom transfer radical polymerization", *Chemical Reviews*, 101, (9), 2921-2990.
- [85] Matyjaszewski K., Gaynor S. G., (2000), "Application of Interlaminar Tests to Marine Composites. A Literature Review", *Applied Polymer Science*, 82, 929-978.
- [86] Davis K. A., Matyjaszewski K., (2000), "Atom Transfer Radical Polymerization of tert -Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers", *Macromolecules*, 33, (11), 4039-4047.
- [87] Matyjaszewski K., (2003), "Controlling polymer structures by atom transfer radical polymerization and other controlled/living radical polymerizations", *Macromolecular Symposia*, 195, (1), 25-32.
- [88] Angot S., Murthy K. S., Taton D., "Atom Transfer Radikal Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined polystyrene stars", *Macromolecules*, 31(21), 7218-7225.
- [89] Matyjaszewski K., Beers K. L., Kern, A., (1998), "Hydrogels by Atom Transfer Radical Polymerization. I. Poly(N-vinylpyrrolidinone-g-styrene) via the Macromonomer Method", *Journal Polymer Science, Polymer Chemistry*, 36 (5), 823-830.
- [90] Paik H. J., Gaynor S. G., Matyjaszewski K., Jan. (1998), "Synthesis and characterization of Graft Copolymers of poly(vinyl chloride) with Styrene and (Meth)acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization", *Macromolecule Rapid Communication*, 19 (1), 47-52.
- [91] Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G., Kulfan A., "Preparation of Hyperbranched polyacrylates by Atom Transfer Radical Polymerization Acrylic AB Monomers in "Living " Radical Polymerizations", *Macromolecules*, 30 (17) 5192-5194.
- [92] Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., "Atom Transfer Radikal Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, *Macromolecule Chemistry Physicss*, 199 (10) 2289-2292.
- [93] Davis K., O'Malley J., Palk H. J., (1995), "Effect of the Counteranion in AtomTransfer Radikal Polymerization using Alkyl (pseudo) Halide Initiators", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 214, 75-81.

- [94] Nishimura M., Kamiagito M., Savamoto M., (1996), "Living Radical Polymerizations of Styrene with Transition-Metal Dithiocarbamate/AIBN Systems: Halogen-Free Living Process", Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 218, 521-527.
- [95] Singha N. K., Klumperman B., (2000), "AtomTransfer Radikal Polymerization of Methyl Methacrilate (MMA) using CuSCN as the Catalyst", Macromolecule Rapid Communication, 21 (16), 1116-1120.
- [96] Percec V., Barboiu B., Neumann A., (1996), "Living " Radical Polymerization of Stirene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, Macromolecules, 29 (10), 3665-3668.
- [97] Heinze J., (1990), "Electronically conducting polymers", In Topics in Current Chemistry, 1-47 Berlin, Germany, 31 December.
- [98] Lyons M. E. G., (1997), "In Advances in Chemical Physics", Polymric Systems, 94, 297-231.
- [99] Genies E., Bidan G. and Diaz A. F., (1983), "Spectro electrochemical study of poly-pyrrole films", Journal Electroanalltical Chemistry, 149 (1-2), 101-113.
- [100] Ambrose J. F. and Nelesn R. F., (1968), "Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles", Journal Electrochemical Sociaty, 155, 1159-1164.
- [101] Adams R. N., (1969), "Anodic oxidation pathways of aromatic hydrocarbons and amines", Associated Chemicals., 2, 175-180.
- [102] Zotti G., Schiavon G., Berlin A. and Pagani G., (1993), "Thiophene oligomers as polythiophene models. 1. Anodic coupling of thiophene oligomers to dimers: a kinetic investigation", Chemical Material, 5, 430-436.
- [103] Wang E. K. Todd M., Birau J., Zhang X., Wan Z., Wang Y., (2005) "Near-Infrared Electrochromism in Electroactive Pentacenediquinone-Containing Poly(aryl ether)s", Chemical Material 17, 6388-6394.
- [104] Pennisi A., Simone F., Barletta G., Di Marco G., Lanza M., (1999) "Electrochim. Preliminary test of a large electrochromic window", Acta 44, 3237-3242.
- [105] Ozer N., Lampert C. M., (1999), "Electrochromic performance of sol-gel deposited WO₃-V₂O₅ films", Thin Solid Films, 34, 9205-9211.
- [106] Avellaneda C. O., Bueno P. R., Faria R. C., Bulhoes L. O. S., (2001) "Modification of carbon supported catalysts to improve performance in gas diffusion electrodes", Electrochimica Acta, 46, 1977-1982.
- [107] Lin C. L., Lee C. C., Ho K. C., (2002), "Spectroelectrochemical studies of manganese phthalocyanine thin films for applications in electrochromic devices", J. Electroanalitical Chemistry, 524, 81-87.

- [108] Jones R., Krier A., Davidson K., (1997), "Structure, electrical conductivity and electrochromism in thin films of substituted and unsubstituted lanthanide bisphthalocyanines", *Thin Solid Films* 298, 228-233.
- [109] Shirakawa H., (1998), "Handbook of Conducting Polymers", 2nd ed.; T. A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Eds., Marcel Dekker, 197-208, New York, USA, 14-21 April.
- [110] Sonmez G., (2005), "Polymeric Electrochromics" *Chemical Communication*, 42, 5251-5255.
- [111] A. Cirpan, L. Ding, F. Karasz, (2005), "Efficient Light Emitting Diodes from Polyfluorene Copolymer Blends", *Synthetic Metal*, 150, 195-198.
- [112] Argun A., Aubert P. H., (2004), "Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices", *Chemical Material*, 16, 4401-4412.
- [113] Gurunathan K., Murugan A. V., Marimuthu R., Mulik U. P., Amalnerkar D. P., (1999), "Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry", *Material Chemistry Physics*, 61, 173-177.
- [114] Bulut U., Cirpan A., (2005), "Efficient Light Emitting Diodes from Polyfluorene Copolymer Blends", *Synthetic Metal*, 148, 65-72.
- [115] De Paoli M. A., Gazotti W. A., Braz J. (2002), "Electrochemistry, polymers and opto-electronic devices: A combination with a future", *Chemical Society*, 13, 410-415.
- [116] Askeland, D. R. (1998), "Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri", Cilt 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti.
- [117] Sanaa H. Omar, (1993), "Oxygen diffusion through gels employed for immobilization", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 40, (2-3), 173-181.
- [118] Nadeem M. Y., Ahmed W. (2000), "Optical Properties of ZnS Thin Films", *Turkish Journal Physics*, 24, 651- 659.
- [119] Cullity B. D. (1996), "X ışınlarının Difraksiyonu", Cilt 1, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları.
- [120] Natsume Y., Sakata H. (2000), "Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating", *Thin Solid Films*, 372, 30-36.
- [121] Bedeaux D., Vlieger, J., (2001), "Optical properties of Surfaces", World Scientific Publishing, 444, USA, 1 May.

- [122] Youan B B, Benoit A, Rollmann B, Riveau G, Gillard J. (1999), “Stable encapsulation of active enzyme by application of multilayer nanofilm coatings to alginate microspheres”, *Journal Microencapsulation*, 16, 601-612.
- [123] Xue L., Agarwal U. S., and Lmtra P. J., (2002), “High Molecular Weight PMMA by ATRP”, *Macromolecules*, 5, 8650-8652.

ÖZGEÇMİŞ

Asuman Çelik Küçük 1979 yılında Rize’de doğmuştur. 2001 yılında lisans eğitimini Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü’nde tamamlamıştır. Eylül 2003 tarihinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans’a başlamıştır. Şubat 2006 da aynı üniverisitenin doktora programına girmeye hak kazanmıştır. Eylül 2008 de Japon Devlet Bursu (Monbukagakusho Scholarship) kazanarak gittiği Japonya’daki Tohoku Üniversitesi-Malzeme Mühendisliğinde ayrı bir doktora programına başlamış, ‘Studies on Nanomaterials Assemblies Composed of Silsesquioxane Derivatives’ adlı tez çalışmasını tamamlayıp Ağustos 2011’de mezun olmuştur.

Haziran 2012 den itibaren Marmara Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde Öğretim Üyesi olarak çalışmalarına devam etmektedir. Şu ana kadar 1 patent başvurusu olmuştur. 12 adet çalışması uluslar arası dergilerde yayınlanmıştır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışma Kapsamında Yapılan Yayınlar

Asuman Celik, Nurufe Kemikli, Ramazan Ozturk, Ali Ekrem Muftuoglu, Faruk Yilmaz. Synthesis, characterization and thermal properties of a novel star polymer consisting of poly(ϵ -caprolactone) arms emanating from an octa-functional porphyrazine core. Reactive and Functional Polymers, Volume 69, Issue 9, September 2009, Pages 705-713

Asuman Celik Kucuk, Faruk Yilmaz, Hatice Can, Hakan Durmaz, Arif Kosemen, Ali Ekrem Muftuoglu. "Synthesis of a Novel Macroinimer Based on Thiophene and Poly(ϵ -caprolactone) and Its Use in Electrochromic Device Application", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 49 (2011) Pages 4180-4192