

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOSFAZEN MERKEZLİ YILDIZ POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU**

MESUT GÖRÜR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOSFAZEN MERKEZLİ YILDIZ POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU**

MESUT GÖRÜR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Prof. Dr. ADEM KILIÇ

II. DANIŞMAN

Doç.Dr. FARUK YILMAZ

GEBZE

2011



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..2011/01/2011...tarih ve 2011/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/02/2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mesut GÖRÜR'ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

ÜYE

(II. DANIŞMAN) : Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: FOSFAZEN MERKEZLİ YILDIZ POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU

YAZARIN ADI: MESUT GÖRÜR

Bu tez çalışmasında, farklı polimerleşme yöntemleri ile potansiyel kullanım alanlarına sahip farklı uç fonksiyonel gruplar içeren fosfazen merkezli yıldız polimerleri sentezlendi ve yapıları aydınlatılarak özellikleri hakkında veri temin edildi. Bu çalışmada sentezlenen fosfazen merkezli yıldız polimerlerinin sentezi için beş basamaklı bir çalışma yöntemi izlendi.

Birinci basamakta, heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 4-hidroksi benzaldehitin reaksiyonundan elde edilen $N_3P_3-(OC_6H_4-(C=O)H)_6$ bileşiğinin (**I**) THF:metanol (1:1) çözücü sisteminde $NaBH_4$ ile indirgenmesi sonucu $N_3P_3-(OC_6H_4-CH_2OH)_6$ bileşiği (**II**) sentezlendi. Elde edilen bileşik **II**'nin başlatıcı olarak kullanıldığı ϵ -kaprolaktonun (ϵ -CL) halka açılması polimerleşme (ROP) reaksiyonu ile hidroksil uç gruplara ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) yıldız polimeri [$N_3P_3-(PCL-OH)_6$, **P1**] sentezlendi. **P1** diklorometanda (DCM) trietilamin bazı varlığında 2-bromo-2-metilpropiyonil bromür ile etkileştirilerek bromür uç gruplarına sahip yıldız polimeri [$N_3P_3-(PCL-O(C=O)C(CH_3)_2-Br)_6$, **P2**] elde edildi. **P2**'nin DMF'te sodyum azidür ile azitlenmesi sonucu elde edilen $N_3P_3-(PCL-O(C=O)C(CH_3)_2-N_3)_6$ (**P3**) ve $HC\equiv C-CH_2-O(C=O)CH_2C_4H_9S$ (**III**) arasındaki Cu(I) katalizörü varlığında “click reaksiyonu” ile tiyofen (Thi) uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PCL yıldız polimeri [$N_3P_3-(PCL-O(C=O)C(CH_3)_2-Thi)_6$, **P4**] sentezlendi. Elde edilen yıldız polimerlerinin erime ve kristallenme davranışlarının diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile incelenmesi sonucunda yıldız polimerlerinin erime noktasının, kristalliğinin ve füzyon entalpisinin lineer PCL polimerinden düşük olduğu görüldü. Termogravimetrik incelemeler sonucunda, siklotrifosfazen çekirdeğinin yıldız polimerlerinin ısı kararlılığını artırdığı, azit ve tiyofen gruplarının da ısı kararlılığı olumlu yönde etkilediği görüldü.

Dönüşümlü voltametre incelemelerinden elde edilen veriler, **P4** yıldız polimerinin tiyofen grupları ile tiyofen ve pirol monomerleri arasında

elektrokimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiğini gösterdi. Tiyofen uç gruplarına sahip olan **P4** yıldız polimeri ile tiyofen (Thi) ve pirol (Py) monomerlerinin elektrokimyasal yolla kopolimerleri (P4-ko-PThi ve P4-ko-PPy) hazırlandı. Ayrıca, P4-ko-PThi kopolimeri elektrokromik cihaz yapımında kullanıldı ve elde edilen sonuçlar, P4-ko-PThi'in akıllı pencereler ve ekran teknolojileri gibi elektrokromik cihaz uygulamalarında kullanılabileceğini gösterdi.

İkinci basamakta, **P1**, diklorometanda (DCM) trietilamin bazı varlığında 4-bromobütiril klorür ile etkileştirilerek bromür uç gruplarına sahip yıldız polimeri $[N_3P_3-(PCL-O(C=O)(CH_2)_3-Br)_6]$ **P5** elde edildi. **P5**'in azitlenmesi ile elde edilen $N_3P_3-(PCL-O(C=O)(CH_2)_3-N_3)_6$ (**P6**) ve 1-etinil piren arasındaki Cu(I) katalizörü varlığında gerçekleştirilen “click reaksiyonu” ile piren (Pyr) uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PCL yıldız polimeri $[N_3P_3-(PCL-O(C=O)(CH_2)_3-Pyr)_6]$ **P7** sentezlendi. Yapılan UV-vis absorbans ve floresans incelemeleri sonucunda **P7** yıldız polimerinin piren gruplarının temel enerji seviyesinde dimerleşme eğiliminde olduğu, floresans monomer emisyonunun yanında ekzimer emisyonu da yaptığı görüldü.

Üçüncü basamakta, bileşik **II** THF'te PBr_3 ile etkileştirilerek $N_3P_3-(OC_6H_4-CH_2Br)_6$ bileşiği (**IV**) elde edildi. Bileşik **IV**'ün azitlenmesi ile elde edilen $N_3P_3-(OC_6H_4-CH_2N_3)_6$ bileşiği (**V**) ve 1- etinil piren arasındaki Cu(I) katalizörü varlığında “click reaksiyonu” sonucunda piren uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip dendrimer $[N_3P_3-(OC_6H_4-CH_2-Pyr)_6]$ **VI** sentezlendi. UV-vis absorbans ve floresans incelemeleri ile bileşik **VI**'nın piren gruplarının temel enerji seviyesinde dimerleşme eğiliminde olduğu, floresans monomer emisyonunun yanı sıra ekzimer emisyonu da yaptığı görüldü.

Dördüncü basamakta, bileşik **II**'nin tetrahidrofuranda 2-bromo-2-metilpropionil bromür ile etkileştirilmesiyle elde edilen $N_3P_3-(OC_6H_4-CH_2O(C=O)C(CH_3)_2Br)_6$ bileşiği (**VII**), metil metakrilatın (MMA) atom transfer radikalik polimerleşme reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanıldı, bromür uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip poli(metil metakrilat) (PMMA) yıldız polimeri $[N_3P_3-(PMMA-Br)_6]$ **P8** sentezlendi. **P8**'in azitlenmesi sonucu elde edilen $N_3P_3-(PMMA-N_3)_6$ (**P9**) ve fulleren C_{60} 'ın diklorobenzende 135 °C'deki reaksiyonu ile fulleren uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PMMA yıldız polimeri $[N_3P_3-(PMMA-C_{60})_6]$ **P10** sentezlendi. TGA incelemeleri sonucunda,

fulleren C_{60} uç gruplarının PMMA yıldız polimerinin ısı kararlılığını artırdığı görüldü.

Son basamakta, trimer ve 4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin 1-oksilin (TEMPOL) reaksiyonu sonucu altı nitroksi (N-O•) radikal grubuna sahip $N_3P_3-(N-O•)_6$ bileşiği (**VIII**) sentezlendi. Elde edilen bileşik **VIII**, bimoleküler nitroksi ortamlı kararlı radikalik polimerleşme yöntemiyle siklotrifosfazen çekirdeğine sahip polistiren (PS) yıldız polimer [$N_3P_3-(PS)_6$, **P11**] sentezinde karşı radikal olarak kullanıldı.

Elde edilen küçük mol kütleli bileşiklerin yapıları ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Yıldız polimerlerinin yapıları ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden, ortalama mol kütleleri ise jel geçirgenlik kromatografisi ve ^1H NMR spektroskopisi (**P11** hariç) verilerinden elde edilen bilgiler ile belirlendi. Ayrıca fullerene uç gruplarına sahip yıldız polimerinin (**P10**) yapısının aydınlatılmasında ^{13}C NMR spektroskopisi verilerinden de yararlanıldı.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STAR POLYMERS WITH PHOSPHAZENE CORE

AUTHOR: MESUT GÖRÜR

In this study, new star polymers with different functional groups and cyclotriphosphazene core were prepared using different polymerization methods and characterized. The star polymers were synthesized in a five-step procedure.

In the first step, hexachlorocyclotriphosphazatriene was reacted with 4-hydroxybenzaldehyde in THF and a hexakis(4-formylphenoxy) functional compound (**I**) was isolated. The aldehyde groups of compound **I** were reduced to alcohols with sodium borohydride in THF:methanol (1:1). The obtained compound $[N_3P_3-(OC_6H_4-CH_2OH)_6]$, **II**] was used as an initiator in the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) and a star polymer with poly(ϵ -caprolactone) (PCL) arms and a cyclotriphosphazene core $[N_3P_3-(PCL-OH)_6]$, **P1**] was prepared. **P1** was reacted with 2-bromo-2-methylpropionyl bromide in dichloromethane in the presence of triethylamine and bromine end-functional star polymer $[N_3P_3-(PCL-O(C=O)C(CH_3)_2-Br)_6]$, **P2**] was synthesized. **P2** was azidified with sodium azide in DMF and $N_3P_3-(PCL-O(C=O)C(CH_3)_2-N_3)_6$ (**P3**) with azide functional groups was obtained. Thiophene end-capped star polymer (**P4**) was prepared via the click reaction between **P3** and $HC\equiv C-CH_2-O(C=O)CH_2C_4H_3S$ (**III**). According to the DSC analysis, melting point, crystallinity and enthalpy of fusion of the star polymers were lower than those of linear PCL. The results of the thermal analysis experiments showed that incorporation of the cyclotriphosphazene core considerably increased thermal stability of the star-shaped polymers. Moreover, azide and thiophene end-groups enhanced thermal properties of the corresponding star polymers.

The results of the cyclic voltammetry experiments indicated that an electrochemical reaction occurred between thiophene end-groups of **P4** and thiophene (Thi) and pyrrole (Py) monomers. **P4** was employed in electrochemical copolymerization with both Py and Thi. P4-ko-PThi was used in the construction of ECD and the obtained results showed that P4-ko-PThi can be used in ECD applications, such as smart windows and screen technologies.

In the second step, **P1** was reacted with 4-bromobutanoyl chloride to give a star polymer with bromide end groups $[\text{N}_3\text{P}_3-(\text{PCL}-\text{O}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)_3-\text{Br})_6]$, **P5**. **P5** was azidified with sodium azide in DMF and $\text{N}_3\text{P}_3-(\text{PCL}-\text{O}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)_3-\text{N}_3)_6$ (**P6**) with azide functional groups was obtained. The Cu(I) catalyzed click reaction between **P6** and 1-ethynyl pyrene gave pyrene (Pyr) end-capped star polymer $[\text{N}_3\text{P}_3-(\text{PCL}-\text{O}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)_3-\text{Pyr})_6]$, **P7**. The pyrene end-capped star polymer (**P7**) was found to exhibit excimer emission as well as monomer emission.

In the third step, compound **II** was reacted with PBr_3 and $\text{N}_3\text{P}_3-(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Br})_6$ (**IV**) with bromide functional groups was obtained. The compound **IV** was azidified with sodium azide and $\text{N}_3\text{P}_3-(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{N}_3)_6$ (**V**) was prepared. The Cu(I) catalyzed click reaction between compound **V** and 1-ethynyl pyrene gave pyrene end-capped phosphazene dendrimer $[\text{N}_3\text{P}_3-(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Pyr})_6]$, **VI**. It's found that the compound **VI** shows ground state pyrene-pyrene association due to increased local pyrene concentration.

In the fourth step, compound **II** was reacted with 2-bromo-2-methylpropionyl bromide in THF and $\text{N}_3\text{P}_3-(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br})_6$ (**VII**) with bromide functional groups was obtained. Compound **VII** was employed as an initiator compound in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate and a poly(methyl methacrylate) star polymer with a cyclotriphosphazene core $[\text{N}_3\text{P}_3-(\text{PMMA}-\text{Br})_6]$, **P8** was obtained. **P8** was azidified with sodium azide and $\text{N}_3\text{P}_3-(\text{PMMA}-\text{N}_3)_6$ (**P9**) with azide end-functional groups was obtained. **P9** was reacted with fullerene C_{60} in dichlorobenzene at 135°C and the star polymer with fullerene end groups was synthesized $[\text{N}_3\text{P}_3-(\text{PMMA}-\text{C}_{60})_6]$, **P10**. The incorporation of fullerene C_{60} considerably increased thermal stabilities of PMMA star polymers.

In the fifth step, trimer was reacted with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) and the compound with hexa nitroxyl ($\text{N}-\text{O}\bullet$) radical groups $[\text{N}_3\text{P}_3-(\text{N}-\text{O}\bullet)_6]$, **VIII** was obtained. Compound **VIII** was employed in bimolecular nitroxyl-mediated stable free radical polymerization of styrene and polystyrene star polymer with a cyclotriphosphazene core was obtained $[\text{N}_3\text{P}_3-(\text{PS})_6]$, **P11**.

The molecular structures of the compounds with small molecular mass were characterized by ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT-IR and mass spectroscopic investigations. The star polymers were characterized by ^1H NMR, ^{31}P NMR and FT-IR

spectroscopic investigations. Average molecular mass of the star polymers were determined by the data obtained from gel permeation chromatography and ^1H NMR spectroscopic investigations (except **P11**). Moreover, ^{13}C NMR spectroscopic investigations were used for the characterization of the star polymer with fullerene end-groups.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, derin bilgi ve tecrübesiyle her zaman beni destekleyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince değerli fikirleri ile beni yönlendiren ve alternatif bakış açıları sunan kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Faruk YILMAZ'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez İzleme Komitesinde yer alan ve tez çalışmalarım süresince katkılarını esirgemeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ ve Sayın Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuardaki yoğun deneysel çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Zeynep M. ŞAHİN, Ali DEMİRCİ, Yusuf ÖZDEMİR, Büşra ŞENGEZ ve diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hiç bir zaman desteğini esirgemeyen anlayışlı ve fedakâr eşime ve kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca 2009-A-05 numaralı bilimsel araştırma projesine sağladığı maddi destek için GYTE Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Mesut Görür

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	VII
TEŞEKKÜR	X
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XVI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVIII
TABLolar DİZİNİ	XXII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XXIII
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Fosfazenlerde Yapı ve Bağlanma	6
2.2. Polimerleşme Yöntemleri	8
2.2.1. Laktonların Halka Açılmasıyla Polimerleşmesi	8
2.2.1.1. Anyonik Polimerleşme	9
2.2.1.2. Koordinasyon-Araya Girme Polimerleşmesi	11
2.2.1.2.1. Transesterifikasyon Reaksiyonlarını Etkileyen Faktörler	12
2.2.1.2.2. ROP için Başlatıcı olarak Organometalik Bileşikler	12
2.2.1.3. Lipaz Katalizli Polimerleşme	16
2.2.2. Serbest Radikalik Polimerleşme	16
2.2.3. Kontrollü veya “Yaşayan” Serbest Radikalik Polimerleşme	17
2.2.3.1. Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)	18
2.2.3.1.1. Monomerler	19
2.2.3.1.2. Başlatıcılar	20
2.2.3.1.3. Katalizör Kompleksler	22
2.2.3.1.4. Çözücüler	24
2.2.3.1.5. ATRP Kinetiği	24
2.2.3.2. Nitroksi Ortamlı Yaşayan Serbest Radikal Polimerleşmesi	25
2.2.3.2.1. Bimoleküler Reaksiyon Mekanizması	26
2.2.3.2.2. Unimoleküler Reaksiyon Mekanizması	26
2.2.3.2.3. Mekanistik ve Kinetik Özellikler	27

2.3. İletken Polimerler	28
2.3.1. Band Teorisi ve İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması	29
2.3.1.1. Band Teorisi	29
2.3.1.2. İletkenlik Mekanizması	30
2.3.1.3. Doplama	32
2.3.2. Elektrokimyasal Polimerleşme ile İletken Polimerlerin Sentezi	33
2.3.2.1. Elektrolitik ortam	34
2.3.2.2. Elektrokimyasal Polimerleşmenin Mekanizması	34
2.4. Elektrokromizm	35
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	37
3.1. Iraksak Yöntemle Fosfazen Yıldız Polimerinin Sentezi	37
3.1.1. Başlatıcı Bileşiklerin Sentezi	37
3.1.2. Halka Açılması Polimerleşmesi	41
3.1.3. Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi	43
3.2. Yakınsak Yöntemle Fosfazen Yıldız Polimerinin Sentezi	43
4. MATERYAL VE YÖNTEM	45
5. DENEYSEL BÖLÜM	47
5.1. Genel İşlemler	47
5.1.1. Kuru Tetrahidrofuran Hazırlanması	47
5.1.2. Kuru Hekzan Hazırlanması	47
5.1.3. Kuru Metil Alkol Hazırlanması	47
5.1.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması	47
5.1.5. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltilisinin Hazırlanması	48
5.1.6. Sentezlenen Polimerlerin Kurutulması	48
5.1.7. Monomer Dönüşümünün Gravimetrik olarak Hesaplanması	48
5.2. Deneyler	48
5.2.1. Tiyofen Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ϵ-Kapolakton) Yıldız Polimeri	48
5.2.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 4-Hidroksi-Benzaldehitin Reaksiyonu	49
5.2.1.2. Bileşik I'ın NaBH₄ ile İndirgenme Reaksiyonu	50
5.2.1.3. Bileşik II'nin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ-Kapolaktonun Halka Açılması Polimerleşmesi	51

5.2.1.4. P1 'in 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu	52
5.2.1.5. P2 ile Sodyum Azitin Reaksiyonu	53
5.2.1.6. 3-Tiyofen Asetik Asit İle Propargil Bromürün Reaksiyonu	54
5.2.1.7. P3 ile Propargil 2-(tiyofen-3-il) Asetatın "Click" Reaksiyonu	55
5.2.1.8. Tiyofenin Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi	56
5.2.1.9. Tiyofen Varlığında P4 'ün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi	56
5.2.1.10. Prolün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi	56
5.2.1.11. Prol Varlığında P4 'ün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi	57
5.2.1.12. Tiyofenin Elektrokimyasal Yolla Polimerleşmesi	57
5.2.1.13. P4 ile Tiyofenin Elektrokimyasal Yolla Kopolimerleşmesi	58
5.2.1.14. Prolün Elektrokimyasal Yolla Polimerleşmesi	59
5.2.1.15. P4 ile Prol'ün Elektrokimyasal Yolla Kopolimerleşmesi	59
5.2.1.16. Elektrokromik Cihaz	60
5.2.2. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ϵ -Kapolakton) Yıldız Polimeri	62
5.2.2.1. P1 ile 4-Bromobütiril Klorür'ün Reaksiyonu	62
5.2.2.2. P5 ile NaN_3 'ün Reaksiyonu	63
5.2.2.3. P6 ile 1-Etinil-Piren'in Click Reaksiyonu	63
5.2.3. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Dendrimer	64
5.2.3.1. Bileşik II ile PBr_3 'ün Reaksiyonu	64
5.2.3.2. Bileşik IV ile NaN_3 'ün Reaksiyonu	65
5.2.3.3. Bileşik V ile 1-Etinil-Piren'in Click Reaksiyonu	66
5.2.4. Fulleren C_{60} Uç Gruplara ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip PMMA Yıldız Polimeri	67
5.2.4.1. Bileşik II ile 2-Bromo-2-Metilpropionil Bromürün Reaksiyonu	67
5.2.4.2. Bileşik VII 'nin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı Metil Metakrilatın (MMA) ATRP Yöntemi ile Polimerleşmesi	68
5.2.4.3. P8 ile NaN_3 'in Reaksiyonu	69
5.2.4.4. P9 ile C_{60} 'ın Reaksiyonu	70
5.2.5. Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Polistiren Yıldız Polimeri	71

5.2.5.1. Trimer ile 4-Hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin 1-oksil'in (TEMPOL) Reaksiyonu	71
5.2.5.2. Bimoleküler Nitroksi Ortamlı Kararlı Radikalik Polimerleşme Yöntemiyle Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Polistiren Yıldız Polimerinin Sentezi	72
5.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	73
5.3.1. Tiyofen Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ϵ -Kapro lakton) Yıldız Polimeri	73
5.3.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 4-Hidroksi-Benzaldehitin Reaksiyonu	73
5.3.1.2. Bileşik I'ın NaBH ₄ ile İndirgenme Reaksiyonu	76
5.3.1.3. Bileşik II'nin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -Kapro laktonun Halka Açılması Polimerleşmesi	80
5.3.1.4. P1 ile 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromürün Reaksiyonu	84
5.3.1.5. P2 ile Sodyum Azitin Reaksiyonu	87
5.3.1.6. 3-Tiyofen Asetik Asit İle Propargil Bromürün Reaksiyonu	91
5.3.1.7. P3 ile Bileşik III'ün Cu(I) Katalizörü varlığında Click" Reaksiyonu	92
5.3.1.8. Tiyofenin Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi	96
5.3.1.9. Tiyofen Varlığında P4'ün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi	96
5.3.1.10. Pirolün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi	97
5.3.1.11. Pirol Varlığında P4'ün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi	97
5.3.1.12. Tiyofenin Elektrokimyasal Yolla Polimerleşmesi	98
5.3.1.13. P4 ile Tiyofenin Elektrokimyasal Yolla Kopolimerleşmesi	99
5.3.1.14. Pirolün Elektrokimyasal Yolla Polimerleşmesi	100
5.3.1.15. P4 ile Pirol'ün Elektrokimyasal Yolla Kopolimerleşmesi	102
5.3.2. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ϵ -Kapro lakton) Yıldız Polimeri	103
5.3.2.1. P1 ile 4-Bromobütiril Klorür'ün Reaksiyonu	103
5.3.2.2. P5 ile NaN ₃ 'ün Reaksiyonu	107
5.3.2.3. P6 ile 1-Etinil-Piren'in Click Reaksiyonu	111

5.3.3. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Dendrimer	116
5.3.3.1. Bileşik II ile PBr₃'ün Reaksiyonu	116
5.3.3.2. Bileşik IV ile NaN₃'ün Reaksiyonu	119
5.3.3.3. Bileşik V ile 1-Etinil-Piren'in Click Reaksiyonu	122
5.3.4. Fulleren C₆₀ Uç Gruplara ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip PMMA Yıldız Polimeri	126
5.3.4.1. Bileşik II ile 2-Bromo-2-Metilpropionil Bromürün Reaksiyonu	126
5.3.4.2. Bileşik VII'nin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı Metil Metakrilatın (MMA) ATRP Yöntemi ile Polimerleşmesi	128
5.3.4.3. P8 ile NaN₃'in Reaksiyonu	131
5.3.4.4. P9 ile C₆₀'ın Reaksiyonu	133
5.3.5. Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Polistiren Yıldız Polimeri	138
5.3.5.1. Trimer ile 4-Hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin 1-oksil (TEMPOL)'nin Reaksiyonu	138
5.3.5.2. Bimoleküler Nitroksi Ortamlı Kararlı Radikalik Polimerleşme Yöntemiyle Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Stiren Yıldız Polimerinin Sentezi	141
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	144
6.1. Tiyofen Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ε-Kaprolakton) Yıldız Polimerinin Sentezi ve Elektrokromik Cihaz Uygulaması	144
6.2. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ε-Kaprolakton) Yıldız Polimerinin Sentezi	154
6.3. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Dendrimerin Sentezi	160
6.4. Fulleren C₆₀ Uç Gruplara ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip PMMA Yıldız Polimerinin Sentezi	163
6.5. Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Polistiren Yıldız Polimerinin Sentezi	167
KAYNAKLAR	169
ÖZGEÇMİŞ	177
EKLER	178

SİMGELER VE KISALTMALAR

ϵ -CL	ϵ -Kapolakton
PCL	Poli(ϵ -kapolakton)
ROP	Halka açılması polimerleşmesi
DCM	Diklorometan
TOCSY	Toplam korelasyon spektroskopisi
Thi	Tiyofen
Py	Pirol
THF	Tetrahidrofuran
MMA	Metil metakrilat
PMMA	Poli(metil metakrilat)
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloksi
TEMPOL	4-Hidroksi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi
NO•	Nitroksi radikali
FT-IR	Fourier transform infrared
NMR	Nükleer manyetik rezonans
β -BL	β -Bütrolakton
LA	Laktit
GA	Glikolit
DXO	1,5-Dioksepan-2-on
PLA	Polilaktit
BuOH	Bütanol
Sn(Oct) ₂	Kalay(II) Oktoat
ATRP	Atom transfer radikal polimerleşmesi
E _g	İletken polimerlerde band aralığı
ACN	Asetonitril
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
UV	Mor ötesi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
TGA	Termogravimetrik analiz
TBAFB	Tetrabütillamonyum tetrafloroborat

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
PThi	Politiyofen
PPy	Polipirol
EDOT	Etilendioksitiyofen
PEDOT	Poli(etilendioksitiyofen)
ITO	Indiyum kalay oksit
BFEE	Bortriflorür dietil eterat
DMF	Dimetilformamit
TEA	Trietilamin
PMDETA	Pentametildietilentriamin
DMSO-d ₆	Dötörolanmış dimetil sülfoksit
PDI	Polidispersite indeksi
ESI	Elektron spre yonlaşma
MALDI	Matriks destekli lazer desorpsiyon yonlaşma
DHB	2,5-dihidroksibenzoik asit
EPR	Elektron paramanyetik rezonans
ECD	Elektrokromik cihaz
M _n	Sayıcı ortalama molekül ağırlığı
M _w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı fosfazen bileşiklerinin yapıları	1
1.2. Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonları sonucu oluşan a) 1,4-triazol ve b) 1,5-triazol izomerleri	3
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı	7
2.2. Bazı laktonlar ve onların polimerlerinin yinelenen birimleri	9
2.3. Anyonik başlatıcılarla laktonların halka açılması polimerleşmesinin başlaması	10
2.4. Açıl-oksijen ayrılması gösteren ϵ -kaprolaktonun anyonik halka açılması polimerleşmesi	10
2.5. ϵ -Kaprolaktonun ROP'nda gerçekleşen molekül içi transesterifikasyonu	11
2.6. Kalay(II) 2-etilhekzanoat [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$]	13
2.7. Laktonların ROP için aktifleştirilmiş monomer mekanizması	13
2.8. Kalay alkoksit kompleksi ile başlatılmış laktonların halka açılması polimerleşmesi	14
2.9. Atom transfer radikal polimerleşmesinin genel mekanizması	19
2.10. En çok kullanılan ATRP monomerleri	20
2.11. ATRP'de en çok kullanılan başlatıcı türleri	21
2.12. ATRP'de en çok kullanılan azot içeren ligandlar	23
2.13. Bimoleküler nitroksi ortamlı serbest kararlı radikal polimerleşme ile polistiren sentezi	26
2.14. Unimoleküler nitroksi ortamlı kararlı serbest radikal polimerleşme ile polistiren sentezi	27
2.15. Nitroksi ortamlı polimerleşmenin kinetiği	28
2.16. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler	29
2.17. a) Metallerde, b) yarıiletkenlerde ve c) yalıtkanlarda band diagramları	30
2.18. <i>Trans</i> -poliasetilende doplama ile polaron, bipolaron ve soliton çifti oluşumu	31
2.19. Tiyofenin elektrokimyasal yolla p-doplanması	32
2.20. Elektrokimyasal sentez yolları	33
2.21. a) Pirel radikal katyonunun rezonans kararlılığı, b) Pirelün	35

elektrokimyasal polimerleşmesi için önerilen mekanizma

5.1. Elektrokromik cihaz konfigürasyonu	61
5.2. Bileşik I'in yapısı	73
5.3. Bileşik II'nin yapısı	76
5.4. P1 yıldız polimerinin yapısı	80
5.5. P1'e ait GPC kromatogramı	83
5.6. P1'e ait TGA termogramı	83
5.7. P2 yıldız polimerinin yapısı	84
5.8. P2'ye ait GPC kromatogramı	87
5.9. P2'ye ait TGA termogramı	87
5.10. P3 yıldız polimerinin yapısı	88
5.11. P3'e ait GPC kromatogramı	90
5.12. P3'e ait TGA termogramı	91
5.13. Bileşik III'ün yapısı	91
5.14. P4 yıldız polimerinin yapısı	92
5.15. P4'e ait GPC kromatogramı	95
5.16. P4'e ait TGA termogramı	95
5.17. Tiyofenin dönüşümlü voltamogramı	96
5.18. Tiyofen varlığında P4'ün dönüşümlü voltamogramı	96
5.19. Pirolün dönüşümlü voltamogramı	97
5.20. Pirol varlığında P4'ün dönüşümlü voltamogramı	97
5.21. PThi polimerinin yapısı	98
5.22. PThi polimerinin TGA termogramı	98
5.23. PThi polimer filminin çözelti tarafının SEM mikrografı	99
5.24. P4-ko-PThi kopolimerinin yapısı	99
5.25. P4-ko-PThi kopolimerinin TGA termogramı	100
5.26. P4-ko-PThi kopolimer filminin çözelti tarafının SEM mikrografı	100
5.27. PPy polimerinin yapısı	101
5.28. PPy polimerinin TGA termogramı	101
5.29. PPy polimer filminin çözelti tarafının SEM mikrografı	101
5.30. P4-ko-PPy kopolimerinin yapısı	102
5.31. P4-ko-PPy kopolimerinin TGA termogramı	102
5.32. P4-ko-PPy kopolimer filminin çözelti tarafının SEM mikrografı	103

5.33. P5 yıldız polimerinin yapısı	103
5.34. P5'e ait GPC kromatogramı	106
5.35. P5'e ait TGA termogramı	107
5.36. P6 yıldız polimerinin yapısı	107
5.37. P6'ya ait GPC kromatogramı	110
5.38. P6'ya ait TGA termogramı	111
5.39. P7 yıldız polimerinin yapısı	111
5.40. P7'ye ait GPC kromatogramı	115
5.41. P7'ye ait TGA termogramı	115
5.42. Bileşik IV'ün yapısı	116
5.43. Bileşik V'in yapısı	119
5.44. Bileşik VI'nın yapısı	123
5.45. Bileşik VII'nin yapısı	126
5.46. P8 yıldız polimerinin yapısı	128
5.47. P8'e ait GPC kromatogramı	130
5.48. P8'e ait TGA termogramı	131
5.49. P9 yıldız polimerinin yapısı	131
5.50. P9'a ait GPC kromatogramı	133
5.51. P9'a ait TGA termogramı	133
5.52. P10 yıldız polimerinin yapısı	134
5.53. P10'a ait GPC kromatogramı	137
5.54. P10'a ait TGA termogramı	137
5.55. Bileşik VIII'in yapısı	138
5.56. Bileşik VIII için χ_m molar manyetik alinganlığın sıcaklık bağımlılığı.	141
5.57. P11 yıldız polimerinin yapısı	142
5.58. P11'e ait GPC kromatogramı	143
6.1. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1, P2, P3 ve P4 yıldız polimerlerine ait GPC kromatogramları	146
6.2. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1, P2, P3 ve P4 yıldız polimerinin DSC eğrileri	147
6.3. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1, P2, P3 ve P4 yıldız polimerinin TGA termogramları	149
6.4. a) Pirol, b) pirol varlığında P4, c) tiyofen ve d) tiyofen varlığında	150

P4 'ün dönüşümlü voltametri grafikleri	
6.5. a) Saf PPy, b) P4-ko-PPy, c) saf PThi ve d) P4-ko-PThi 'nin çözelti taraflarının SEM mikrografikleri	151
6.6. P4-ko-PThi kopolimerinin a) 0.2 V, b) 0.4 V, c) 0.6 V, d) 0.8 V, e) 0.9 V, f) 1.0 V, g) 1.1 V, h) 1.2 V, i) 1.3 V, j) 1.4 V ve k) 1.6 V sabit potansiyel altında alınan spektroeletrokimyasal grafiği	152
6.7. Elektrokromik cihazın (P4-ko-PThi/PEDOT) spektroeletrokimyasal grafiği	153
6.8. Elektrokromik cihazın a) renk dönüşüm ve b) kararlılık özellikleri	154
6.9. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip a) P1, b) P5, c) P6 ve d) P7 yıldız polimerlerine ait GPC kromatogramları	156
6.10. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1, P5, P6 ve P7 yıldız polimerinin DSC eğrileri	157
6.11. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1, P5, P6 ve P7 yıldız polimerinin TGA termogramları	158
6.12. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P8, P9 ve P10 yıldız polimerlerine ait GPC kromatogramları	165
6.13. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P8, P9 ve P10 yıldız polimerlerinin TGA termogramları	166

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler	45
4.2. Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar	46
6.1. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1 , P2 , P3 ve P4 yıldız polimerine ait ortalama mol kütleleri ve polidispersite (M_w/M_n) değerleri	146
6.2. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1 , P2 , P3 ve P4 yıldız polimerine ait DSC verileri	148
6.3. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1 , P2 , P3 ve P4 yıldız polimerinin ısı özellikleri	148
6.4. CV incelemelerinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri	149
6.5. Elektrokromik cihazın (ECD) renk dönüşüm ve absorpsiyon özellikleri	153
6.6. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1 , P5 , P6 ve P7 yıldız polimerlerine ait ortalama mol kütleleri ve polidispersite (M_w/M_n) değerleri	156
6.7. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1 , P5 , P6 ve P7 yıldız polimerine ait DSC verileri	157
6.8. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P1 , P5 , P6 ve P7 yıldız polimerinin ısı özellikleri	158
6.9. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P8 , P9 , ve P10 yıldız polimerinin ortalama mol kütleleri ve polidispersite (M_w/M_n) değerleri	165
6.10. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip P8 , P9 ve P10 yıldız polimerlerinin ısı özellikleri	166

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

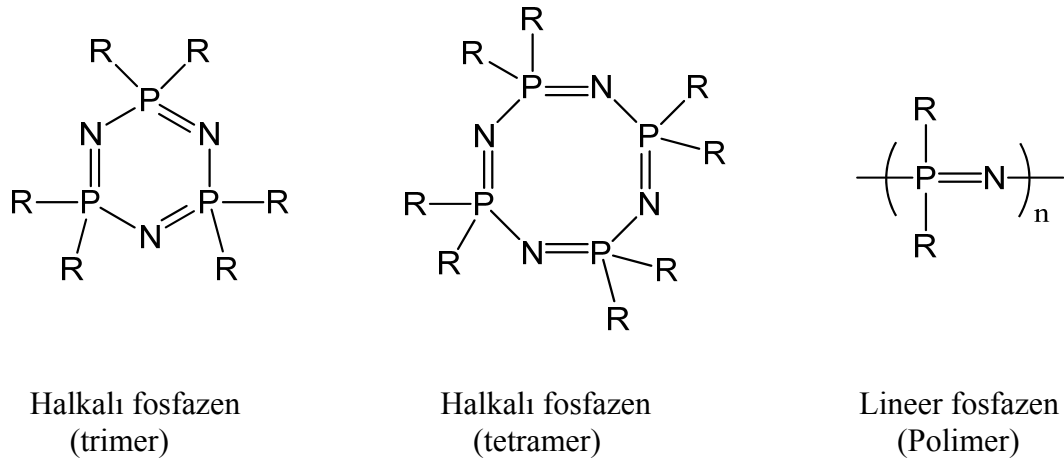
<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Bileşik I'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	74
5.2. Bileşik I'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	75
5.3. Bileşik I'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu	75
5.4. Bileşik II'ye ait oda sıcaklığında DMSO-d_6 'da alınan ^1H NMR spektrumu	77
5.5. Bileşik II'nin D_2O ile etkileştirilmesi sonrasında DMSO-d_6 'da alınan ^1H NMR spektrumu	77
5.6. Bileşik II'ye ait oda sıcaklığında DMSO-d_6 'da alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	78
5.7. Bileşik II'ye ait FT-IR spektrumu	79
5.8. Bileşik II'ye ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu	79
5.9. P1'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	81
5.10. P1'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	81
5.11. P1'e ait FT-IR spektrumu.	82
5.12. P2'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	85
5.13. P2'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	85
5.14. P2'ye ait FT-IR spektrumu.	86
5.15. P3'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	88
5.16. P3'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	89
5.17. P3'e ait FT-IR spektrumu.	90
5.18. Bileşik III'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	92
5.19. P4'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	93
5.20. P4'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	94
5.21. P4'e ait FT-IR spektrumu	94

5.22. P5'e ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan ¹ H NMR spektrumu	104
5.23. P5'e ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	105
5.24. P5'e ait FT-IR spektrumu	106
5.25. P6'ya ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan ¹ H NMR spektrumu	108
5.26. P6'ya ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	109
5.27. P6'ya ait FT-IR spektrumu	110
5.28. P7'ye ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan ¹ H NMR spektrumu	112
5.29. P7 yıldız polimerlerine ait CDCl ₃ 'te alınan 1D TOCSY spektrumu	113
5.30. P7'ye ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	113
5.31. P7'ye ait FT-IR spektrumu	114
5.32. Bileşik IV'e ait oda sıcaklığında alınan ¹ H NMR spektrumu	117
5.33. Bileşik IV'e ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu	117
5.34. Bileşik IV'e ait FT-IR spektrumu	118
5.35. Bileşik IV'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu	119
5.36. Bileşik V'e ait oda sıcaklığında alınan ¹ H NMR spektrumu	120
5.37. Bileşik V'e ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu	121
5.38. Bileşik V'e ait FT-IR spektrumu	121
5.39. Bileşik V'e ait MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu	122
5.40. Bileşik VI'ya ait oda sıcaklığında alınan ¹ H NMR spektrumu	123
5.41. Bileşik VI'ya ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu	124
5.42. Bileşik VI'ya ait FT-IR spektrumu	125
5.43. Bileşik VI'ya ait MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu	125
5.44. Bileşik VII'ye ait oda sıcaklığında CDCl ₃ 'te alınan ¹ H NMR spektrumu	127

5.45. Bileşik VII 'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	127
5.46. P8 'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektr	129
5.47. P8 'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	129
5.48. P9 'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	132
5.49. P10 'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	134
5.50. P10 'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	135
5.51. P10 'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^{13}C NMR spektrumu.	136
5.52. P10 'a ait DMF'te alınan UV-viz spektrumu (Konsantrasyon: $2.56 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)	136
5.53. Bileşik VIII 'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	139
5.54. Bileşik VIII 'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu	139
5.55. Bileşik VIII 'e ait benzende oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	140
5.56. P11 'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu	142
5.57. P11 'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	143
6.1. P7 'ye ait DMF'te alınan a) UV-vis ve b) floresans uyarma spektrumu	159
6.2. P7 'ye ait DMF'te alınan floresans emisyon spektrumu	160
6.3. Bileşik VI 'ya ait DMF'te alınan a) UV-vis ve b) floresans uyarma spektrumu	162
6.4. Bileşik VI 'ya ait DMF'te alınan floresans emisyon spektrumu	163

1. GİRİŞ

Fosfazenler, tekrar eden $-N=PR_2-$ ünitelerinden oluşan halkalı veya lineer yapıda olan bileşiklerdir (Şekil 1.1) ve anorganik kimyadaki en önemli bileşik ailelerindendir. “R” grubu, halojen, pseudohalojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, arilamino, alkil veya aril gibi çeşitli organik yapılardan biri olabilir. En çok çalışılan halkalı fosfazen bileşikler trimer ve tetramer türevleri olmakla birlikte halkalı yapıların tekrar eden 40 üniteye kadar ulaşabildiği bilinmektedir [1]. Buna karşılık, lineer polifosfazende tekrar eden ünite sayısı 15000’e kadar çıkabilmektedir [2].



Şekil 1.1. Bazı fosfazen bileşiklerinin yapıları

Fosfazen kimyasının tarihi 1834’e kadar uzanmaktadır. Liebig ve Wöhler amonyak ve fosforpentaklorürün reaksiyonundan fosfam $(NPNH)_n$ ve küçük bir miktar tanımlanamayan kristal yapıda bir ürün elde ettiler [3]. 1864’te Gladstone ve Holmes elde edilen bu yeni bileşiğin formülünün $(NPCl_2)_3$ olduğunu gösterdiler [4-5]. Stokes 1895’te bu bileşik için halkalı bir yapı önerdi [6]. Klorosiklofosfazenlerin süstitüsyon ve hidroliz reaksiyonlarını [7-10] da inceleyen Stokes klorosiklofosfazenlerin polimerleşmesini termal yöntemle gerçekleştirerek bilinen ilk anorganik kauçuğu elde etmiştir [8].

1950’li yıllarda ilerleyen teknoloji ile birlikte yüksek ısıl dayanıklılığa ve gelişmiş yeni özelliklere sahip malzemelere olan ihtiyacın artması fosfazenlerin

sübstitüsyon ve polimerleşme reaksiyonları üzerine araştırmaların artmasına yol açmıştır [11]. Polifosfazenler üzerine yapılan sentez çalışmaları sonucunda H. R. Allcock ve R. L. Kugel halkalı fosfazen trimerinin $((\text{NPCl}_2)_3)$ 250°C 'de katyonik halka açılması polimerleşme reaksiyonu sonucunda organik çözücülerde çözünebilen poli(dikolorofosfazen) elde etmişler ve bu polimeri sodyum trifloroetoksit, sodyum metoksit, sodyum fenoksit, anilin ve diğer aminlerle etkileştirerek farklı organik yan gruplara sahip polifosfazenler sentezlemişlerdir [2, 12-13].

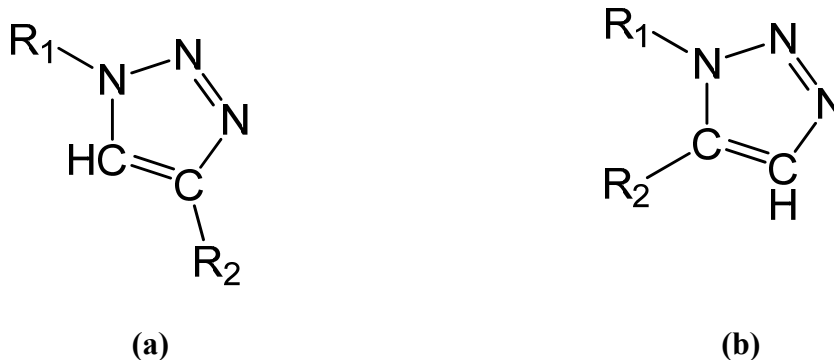
Organik çözücülerde çözünebilen polifosfazenler ile ilgili ilk yayınlardan sonra başta Allcock ve arkadaşları olmak üzere pek çok araştırma grubu tarafından farklı fonksiyonel gruplara sahip yüzlerce polifosfazen sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmıştır.

Lineer polifosfazenler üzerine yapılan çalışmaların yanı sıra, farklı organik gruplara sahip pek çok halkalı fosfazen bileşiği çeşitli organik polimerlere yan grup olarak da bağlanmıştır. Böylece başta yanmaya karşı dayanıklılık olmak üzere pek çok kullanışlı özellik yaygın olarak kullanılan polimerlere kazandırılmaya çalışılmıştır [14-17].

Yıldız polimerler, kendilerine has şekillerinden ve kompakt yapılarından kaynaklanan işlenebilme avantajlarından dolayı bilim insanlarının ilgisini çekmiştir [18]. Yıldız polimerler, aynı mol kütesine sahip lineer polimerlerle karşılaştırıldığında daha düşük viskoziteye sahiptir ve daha az zincir dolaşması gösterir [19-21]. Ayrıca, lineer polimerlere göre uç fonksiyonel grup sayısının daha fazla olması birçok özel uygulama için tercih edilmelerine yol açmıştır [22]. Yıldız polimerlerin sentezinde ıraksak ve yakınsak olmak üzere başlıca iki yöntem kullanılmaktadır. Iraksak yöntemde, polimerleşme reaksiyonunu başlatabilecek birden fazla fonksiyonel gruba sahip bir molekül kullanılır ve yıldız polimerinin kollarının sayısı başlatıcı bileşikteki polimerleşmeyi başlatan fonksiyonel grupların sayısına eşittir [23-25]. Buna karşılık, yakınsak yöntemde ise yıldız polimerin kollarını oluşturacak polimer yapılar sentezlenir ve birden fazla fonksiyonel gruba sahip bir bileşiğe bağlanır [26-27].

Polimerleşme reaksiyonunun başarılı bir şekilde tamamlanmasından sonra fonksiyonel grupların yüksek verimle dönüştürülmesinin polimer biliminde önemli bir yeri vardır. Bu bağlamda, yan reaksiyonlara yol açmayan ve zaman alıcı ayırma

işlemleri gerektirmeyen “click kimyası” tekniği ile elde edilen verimler oldukça yüksektir [28]. Huisgen tarafından bulunan alkin ve azidür grupları arasındaki ısı verilerek gerçekleştirilen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu “click kimyası”nın öncü reaksiyonudur [29-31]. Bununla birlikte, Huisgen tipi halka katılma reaksiyonları genellikle 1,4- ve 1,5-triazol izomerlerini verir (yaklaşık olarak 1:1) (Şekil 1.2) [29]. Sonraları, Sharpless bu yöntemi geliştirdi ve Cu(I) tuzu katalizörü kullanarak aktifleştirilmemiş alkin ve azidür grupları arasındaki reaksiyonu ılıman şartlarda oldukça yüksek verimle gerçekleştirdi ve yüksek seçicilikle 1,4-triazol oluşumunu sağladı [32-34]. Bununla birlikte, Sharpless tipi “click reaksiyonları” pek çok çeşitli fonksiyonel gruba karşı yüksek toleransa sahiptir ve verimden taviz vermeden birçok çözücü ve çözücü karışımında gerçekleştirilebilmektedir [28, 35].



Şekil 1.2. Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonları sonucu oluşan **a)** 1,4-triazol ve **b)** 1,5-triazol izomerleri

Bu tez çalışmasında amaç; farklı polimerleşme yöntemleri ile potansiyel kullanım alanlarına sahip farklı uç fonksiyonel gruplar içeren fosfazenli yıldız polimerleri sentezlemek ve yapılarını aydınlatarak özellikleri hakkında veri temin etmektir. Belirtilen bu amaçlar çerçevesinde hazırlanmaya çalışılan fosfazenli yıldız polimerlerinin sentezi için beş basamaklı bir çalışma yöntemi izlendi.

Birinci basamakta, tiyofen uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) yıldız polimeri (**P4**) sentezlendi. İlk olarak, heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 4-hidroksibenzaldehitin THF’te etkileşimi ile heksakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazatrien (**I**) elde edildi. Bileşik **I**’in THF:metanol (1:1) çözücü sisteminde NaBH_4 ile indirgenmesi sonucu elde edilen bileşik **II** ϵ -kaprolaktonun (ϵ -CL) halka açılması polimerleşme (ROP) reaksiyonunda

kullanıldı ve hidroksil uç gruplara ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) yıldız polimeri (**P1**) sentezlendi. **P1**'in diklorometanda (DCM) 2-bromo-2-metilpropionil bromür ile etkileştirilmesiyle bromür uç gruplarına sahip **P2** yıldız polimeri elde edildi. **P2**'nin azitlenmesi sonucu elde edilen **P3** ve bileşik **III** arasındaki Cu(I) katalizörü varlığında “click reaksiyonu” ile **P4** sentezlendi. **P4** yıldız polimeri ile tiyofen (Thi) ve pirol (Py) monomerlerinin kopolimerleri (P4-*ko*-PThi ve P4-*ko*-PPy) elektrokimyasal yöntemle hazırlandı. Ayrıca, **P4** elektrokromik cihaz yapımında kullanıldı ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelendi.

İkinci basamakta, **P1**'in 4-bromobütiril klorür ile etkileştirilmesiyle **P5** elde edildi. **P5**'in azitlenmesi ile elde edilen **P6** ve 1-etinil piren arasındaki Cu(I) katalizörü varlığında “click reaksiyonu” ile piren uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PCL yıldız polimeri (**P7**) sentezlendi.

Üçüncü basamakta, bileşik **II**'nin PBr₃ ile reaksiyonu sonucunda bileşik **IV** elde edildi. Bileşik **IV**'ün azitlenmesi ile elde edilen bileşik **V** ve 1- etinil piren arasındaki Cu(I) katalizörü varlığında “click reaksiyonu” sonucunda piren uç gruplarına sahip fosfazen dendrimeri (**VI**) sentezlendi.

Dördüncü basamakta, bileşik **II**'nin tetrahidrofuranda (THF) 2-bromo-2-metilpropionil bromür ile etkileştirilmesiyle elde edilen bileşik **VII** metil metakrilatın (MMA) atom transfer radikalik polimerleşme reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılarak bromür uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip poli(metil metakrilat) (PMMA) yıldız polimeri (**P8**) sentezlendi. **P8** ve sodyum azidürün reaksiyonuyla elde edilen **P9** ve fulleren C₆₀'ın diklorobenzende 135°C'deki reaksiyonu ile fulleren uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PMMA yıldız polimeri (**P10**) sentezlendi.

Son basamakta, heksaklorosiklotrifosfazatrien ve 4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin 1-oksilin (TEMPOL) reaksiyonu sonucu altı nitroksi (N-O•) radikal grubuna sahip trimer (**VIII**) türevi sentezlendi. Elde edilen bileşik (**VIII**) bimoleküler nitroksi ortamlı kararlı radikalik polimerleşme yöntemiyle siklotrifosfazen çekirdeğine sahip polistiren yıldız polimer (**P11**) sentezinde karşı radikal olarak kullanıldı.

Elde edilen küçük mol kütleli bileşiklerin yapıları ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Yıldız

polimerlerinin yapıları ise ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden, ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi ve ^1H NMR spektroskopisi (**P11** hariç) verilerinden elde edilen bilgiler ile belirlendi. Ayrıca fulleren uç gruplarına sahip yıldız polimerinin (**P10**) yapısının aydınlatılmasında ^{13}C NMR spektroskopisi verilerinden de yararlanıldı. Piren uç gruplarına sahip yıldız polimerin ve dendrimerin absorbans özellikleri UV-viz spektroskopisi, floresans özellikleri ise floresans spektroskopisi incelemeleri ile belirlendi. PCL yıldız polimerlerinin (**P1-P7**) erime ve kristallenme davranışları diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile incelendi. Yıldız polimerlerinin ısı kararlılıkları ise termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleriyle belirlendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenlerde Yapı ve Bağlanma

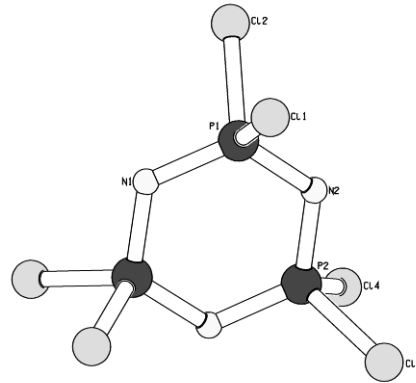
Fosfazenlerle ilgili ilk X-ışını yapısal incelemeleri Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından gerçekleştirilmiştir [36]. Bu bilim adamları inceledikleri polidiklorofosfazende tekrar eden üniteler arasındaki mesafe verilerinden faydalanarak P-N bağ uzunluğu için 1.7-1.8 Å ve Cl-P-Cl açısı için 102° değerlerini bulmuşlardır [36]. 1987 yılında Chatani ve arkadaşları polidiklorofosfazen üzerinde yaptıkları yapısal çalışmalarda polimer iskeletindeki P-N bağ uzunluklarının eşit olmadığını, polimer iskeletindeki bağ uzunluklarının 1.44 Å ve 1.67 Å ve Cl-P-Cl açısının da 99° olduğunu göstermişlerdir [37]. 1992 yılında yapılan bir çalışmada (NPMe₂)_n polimerinde N-P bağ uzunlukları arasında farklılık gözlenmemiştir [38]. Polimerik yapılar için X-ışını kırınım değerlerinin az ve kalitelerinin yetersiz olması bağ uzunluklarının doğru bir biçimde belirlenmesini zorlaştırmaktadır.

Homojen bir şekilde süstitüe olmuş halkalı fosfazen bileşiklerinde P-N bağ uzunlukları eşittir ve halka iskeleti neredeyse düzlemsel yapıdadır. Hekzaklorosiklotrifosfazatiende (PNCl₂)₃ fosfor atomunun geometrisi tetrahedrale çok yakındır, buna karşılık azot atomundaki hibritleşme sp² karaktere yaklaşır [39]. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir. Hekzaklorosiklotrifosfazatiende P-N bağ uzunluğu 1.58 Å’dur ve bu değer (H₃N-PO₃)’teki tekli P-N bağ uzunluğundan (1.77 Å) oldukça kısadır [40].

Heterojen bir şekilde süstitüe olmuş halkalı fosfazen bileşiklerinde, örneğin (NPCl₂)₂NP(alkil)₂, P(alkil)₂-N-PCl₂ bölümündeki P(alkil)₂-N bağ uzunluğu 1.58 Å’dan daha fazladır, fakat PCl₂-N bağı daha kısadır. PCl₂-N-PCl₂ bölümündeki P-N bağ uzunlukları, deneysel hatalar dikkate alındığında, birbirlerinden farklı değildir ve yaklaşık olarak 1.58 Å civarındadır.

Fosfazenlerde gözlenen yapısal özellikleri açıklamak için birçok bağlanma teorisi önerilmiştir ve bunların arasında d_π-p_π bağlanma modeli en çok kabul gören modeldir [11]. Craig ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu bağlanma modeline göre fosfor ve azot atomları arasındaki bağlanma, fosfor ve azot atomları arasındaki

σ -bağına ek olarak fosfor atomunun 3d orbitalinin azot atomunun p orbitalleri ile örtüşmesinden meydana gelen ilave π bağlanmasından kaynaklanmaktadır [41-43]. Fosfor atomuna bağlı ligandların elektronegatifliği fosfor atomunun π bağı yapma eğilimini etkilemektedir. Fosfor atomuna bağlı olan ligand veya ligandların elektronegatiflikleri ne kadar fazla ise fosfor atomu o kadar güçlü π -bağı yapar. Bu sebeple, heterojen olarak süstitüe olmuş P-N-P bölümünde, daha elektronegatif ligandların bağlı olduğu fosfor atomunun yaptığı P-N bağı, diğer P-N bağına göre daha kısadır. Bu nedenle, homojen bir şekilde süstitüe olmuş P-N-P bölümünde P-N bağı uzunluklarının eşit olması beklenir. Ferris ve arkadaşları tarafından yapılan teorik moleküler orbital hesaplamaları da fosfor atomunun 3d orbitallerinin halka içi π -bağına katkıda bulunduğu tezini desteklemektedir [44].



Şekil 2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı.

Yapılan X-ışını kırınım incelemeleri sonucunda halkalı fosfazen dimer ve trimerlerinde (siklo-(NPX₂)_n, n=2 ve 3) iskelet yapısı düzlemsel olmakla birlikte, tekrar eden ünite sayısının fazla olduğu bileşiklerin (n=4, 5 ve 6) düzlemsel olmayan iskelet yapısına sahip oldukları görülmüştür [45].

2003 yılında Martin Breza ve arkadaşları tarafından yapılan hesapsal çalışmalar (NPF₂)₄ ve (NPCl₂)₄ bileşikleri için en kararlı konformasyonun kayık formu olduğunu ve D_{2d} simetrisine sahip olduğunu ortaya koymuştur [46]. (NPCl₂)₄ bileşiği, kayık konformasyonundan farklı olarak taç ve sandalye (I) konformasyonlarını da gösterir, bu konformasyonlar sırasıyla C_{4v} ve C_{2h} simetrilerine sahiptir. (NPF₂)₄ bileşiği için kararlı diğer bir konformasyon şekli de sandalye konformasyonudur ve C_{2h} simetrisine sahiptir [46].

Yapılan çalışmalar sonucunda, düzlemsel olmayan konformasyonların

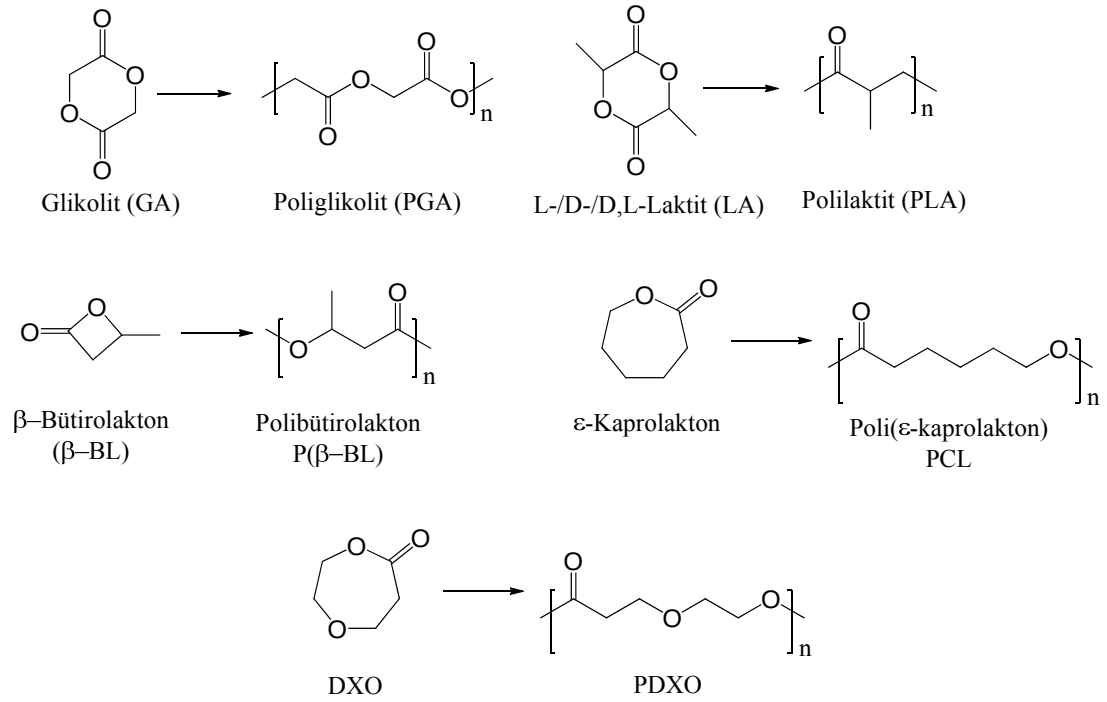
elektronik özelliklerinin, düzlemsel D_{4h} konformasyonunun elektronik özelliklerinden çok da farklı olmadığı görülmüştür [46].

2.2. Polimerleşme Yöntemleri

2.2.1. Laktonların Halka Açılmasıyla Polimerleşmesi

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 poliesterler 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 2.2’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 poliesterlerin kontrollü sentezi için etkili başlatıcılardır [51-52]. Polimerleşme mekanizması başlatıcı bileşiğin türüne bağlıdır. Üç ana reaksiyon mekanizması vardır; karbokatyonik, anyonik ve koordinasyon-araya girme. Bununla birlikte, yüksek moleküler ağırlığa sahip poliesterler yalnızca anyonik veya koordinasyon-araya girme mekanizmaları ile elde edilmiştir [48].



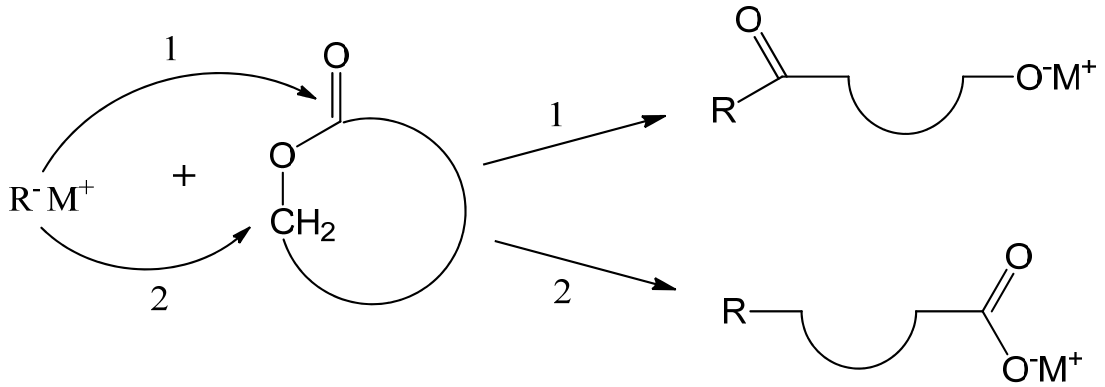
Şekil 2.2. Bazı laktonlar ve onların polimerlerinin yinelenen birimleri

2.2.1.1. Anyonik Polimerleşme

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 monomerlere 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 2.3)

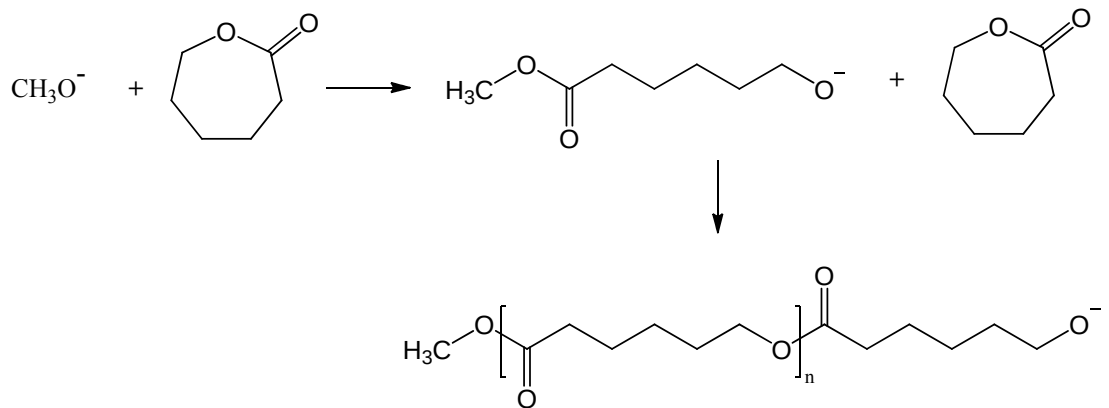
Zayıf bazlarla başlatılmış β -lakton polimerleşmesi alkil-oksijen ayrılması ile gerçekleşir ve karboksilat iyonları polimerleşmeyi devam ettiren türlerdir. Kuvvetli bazlar (örneğin alkali metal alkoksitler) kullanılarak gerçekleştirilen β -lakton polimerleşmesinde açıl-oksijen ayrılması görülür ve polimerleşmeyi 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 -bütirolaktonun 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.



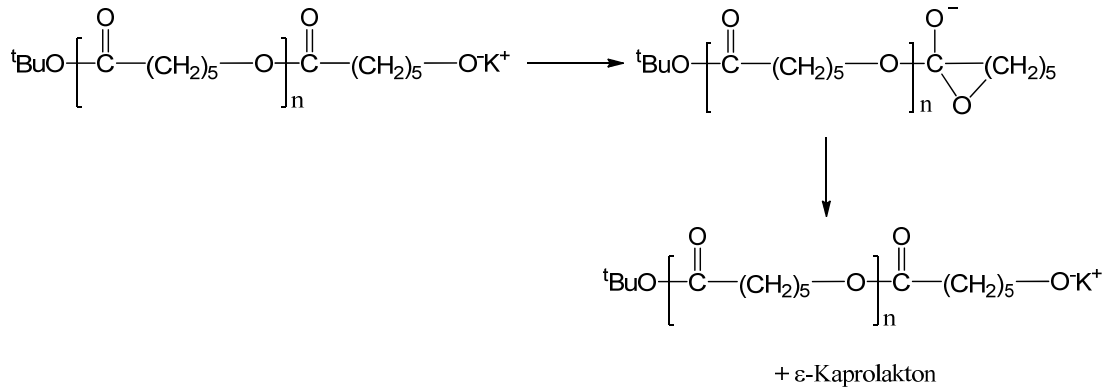
Şekil 2.3. Anyonik başlatıcılarla laktonların halka açılması polimerleşmesinin başlaması

ϵ -Kapolakton gibi daha büyük laktonlarda açıl-oksijen ayrılması görülür ve polimerleşme oluşan alkoksit iyonu üzerinden gerçekleşir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Açıl-oksijen ayrılması gösteren ϵ -kaprolaktonun anyonik halka açılması polimerleşmesi

Potasyum ter-bütoksit kullanılarak gerçekleştirilen ϵ -kaprolaktonun polimerleşmesinde, molekül içi transesterifikasyon reaksiyonları (backbiting) sonucunda büyük miktarda halkalı oligomerler oluşur (Şekil 2.5). Bununla birlikte, apolar bir çözücünde lityum ter-bütoksit varlığında oligomer oluşumu önemli ölçüde azalır [48].



Şekil 2.5. ϵ -Kaprolaktonun ROP’nda gerçekleşen molekül içi transesterifikasyonu

2.2.1.2. Koordinasyon-Araya Girme Polimerleşmesi

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.

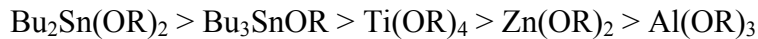
Alkoksitlerle karşılaştırıldıklarında karboksilatlar zayıf nükleofillerdir ve başlatıcıdan ziyade katalizör olarak davrandıkları düşünülmektedir. Bu yüzden, metal karboksilatlar bir aktif hidrojen bileşiği (örneğin alkol) ile birlikte yardımcı-başlatıcı (co-initiator) olarak kullanılırlar. Polimerleşme, 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, poliestерlerin PDI'lerinin yüksek olmasına sebep olur.

2.2.1.2.1. 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:

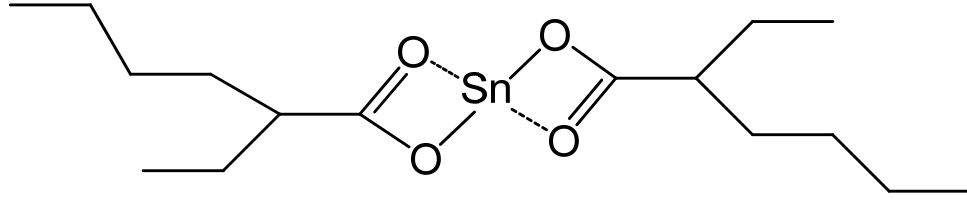


Poliester iskeletinin yüksek esnekliği transesterifikasyon reaksiyonlarının oluşumunu artırır. Örneğin, laktit konfigürasyonu (D,L- veya L,L,-laktit) halka açılması reaksiyonunda transesterifikasyon reaksiyonlarının derecesi üzerinde etkiye sahiptir. D,L-laktit kullanıldığında yan reaksiyonların oluşumu 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].

2.2.1.2.2. ROP için Başlatıcı olarak Organometalik Bileşikler

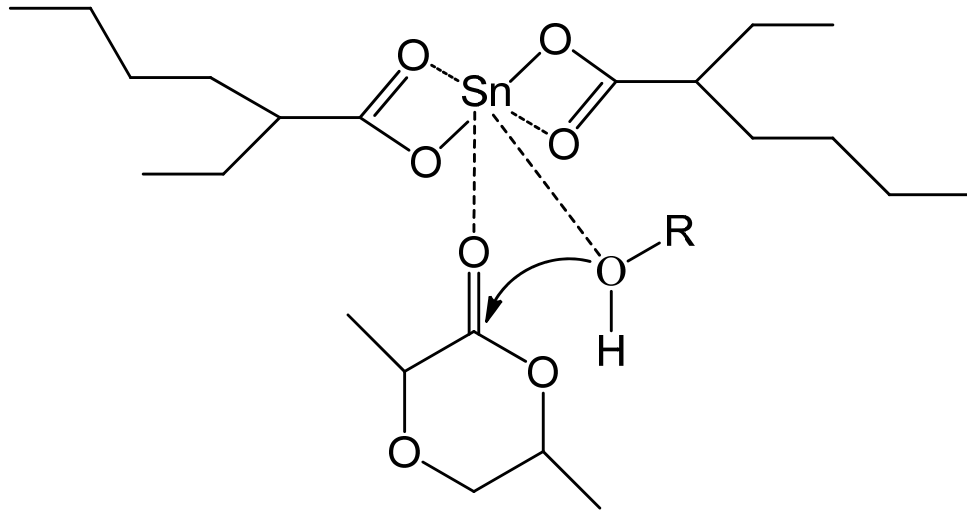
Kalay(II) Karboksilatlar ve Oksitler: Kalay(II) 2-etilhekzanoat (Şekil 2.6) halka açılması polimerleşmeleri için en yaygın kullanılan katalizör/başlatıcıdır. Oldukça etkili bir katalizör olmasının yanı sıra birçok organik çözücünde ve laktonlarda çözünür olduğundan dolayı kullanımı kolaydır. Amerikan FDA (The

Food and Drug Administration) kalay(II) 2-etilhekzanoatı ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) gıda katkıısı olarak kabul etmiştir.



Şekil 2.6. Kalay(II) 2-etilhekzanoat [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$]

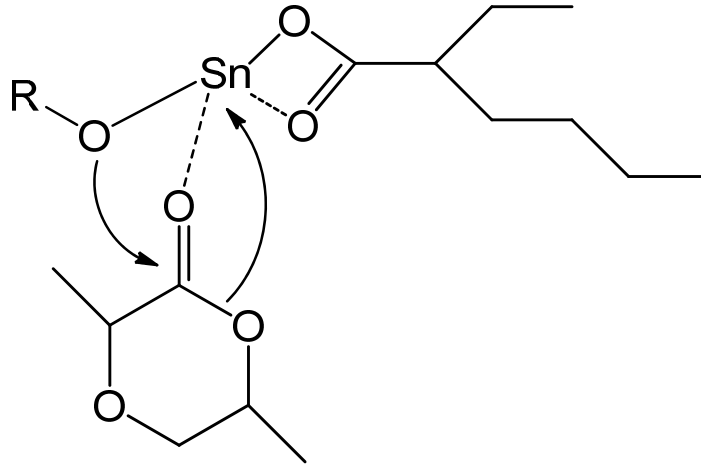
$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ile ROP aktif hidrojene sahip bileşiklerin varlığında gerçekleşir [64-65]. Bu nedenle $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ daha çok katalizör olarak davranır. Bu katalizör/başlatıcı ile ilgili polimerleşme mekanizması oldukça kompleks olmakla birlikte birkaç mekanizma önerilmiştir [66-69]. 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 2.7).



Şekil 2.7. Laktonların ROP için aktifleştirilmiş monomer mekanizması

Alkol fonksiyonel grubu ve monomerin her ikisi polimerleşme ilerlediği süreçte $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 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 2.8).



Şekil 2.8. 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 dünya metal (rare Earth metals) oksitleri ile elde edilen hızlarla karşılaştırılabilir 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 süstitüsüyonu ile sentezlenebilir ve neme karşı dayanıklı olmasından ve laktonlarda çözünmesinden 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].

Alüminyum 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: Yitriyum izopropoksit ve yitriyum 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]. Yitriyum ve lantan oksitlerin yanı sıra samaryum ve lutesyum kompleksleri de ılıman şartlarda yüksek moleküler ağırlığa sahip poliestерler vermektedirler. Başlatıcı olarak yitriyum alkoksit kullanıldığında oda sıcaklığında ϵ -kaprolaktonun polimerleşmesi oldukça hızlı gerçekleşmiştir [79].

2.2.1.3. Lipaz Katalizli Polimerleşme

Lipaz katalizli polimerleşme, polikondenzasyon veya halka açılması polimerleşmesi yoluyla poliesterlerin elde edilmesinde kullanılabilen çevre ile uyumlu bir tekniktir [80]. δ -valerolakton ve ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesi, 1993'te Uyama ve Kobayashi tarafından *P. fluorescens* lipaz enzimi, *Candida cylindracea* lipaz enzimi ve Porcine pankreatik lipaz (PPL) enzimleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.[81] En yüksek monomer dönüşüm oranı (%92) *P. fluorescens* lipaz enzimi ile elde edilmiştir.

Kaprolaktonların lipaz katalizli polimerleşmesinin aktifleştirilmiş monomer mekanizması ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

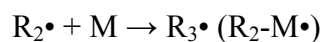
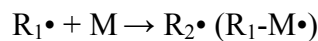
2.2.2. Serbest Radikalik Polimerleşme

Serbest radikalik polimerleşme birçok sebepten dolayı kimya sanayisi için önemlidir. Zincir reaksiyonları verebilen pek çok monomer, petrokimya sektöründe büyük miktarlarda üretilmektedir [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 yağın veya çözelti fazında gerçekleştirilebilmesidir. Serbest radikalik polimerleşme reaksiyonları başlama, ilerleme, transfer ve sonlanma olmak üzere dört farklı proses üzerinden yürür.

a) 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.



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

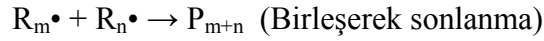




c) *Transfer*: Transfer reaksiyonları aktif bölgenin bağımsız bir moleküle (örneğin, monomer, başlatıcı, polimer veya çözücü) aktarılması ile gerçekleşir. Bu tür bir reaksiyon sonucunda, sonlandırılmış aktif olmayan bir polimer veya ilerleme reaksiyonları verebilecek yeni bir aktif yapı oluşabilir.



d) *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.

2.2.3. Kontrollü veya “Yaşayan” Serbest Radikalik Polimerleşme

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].

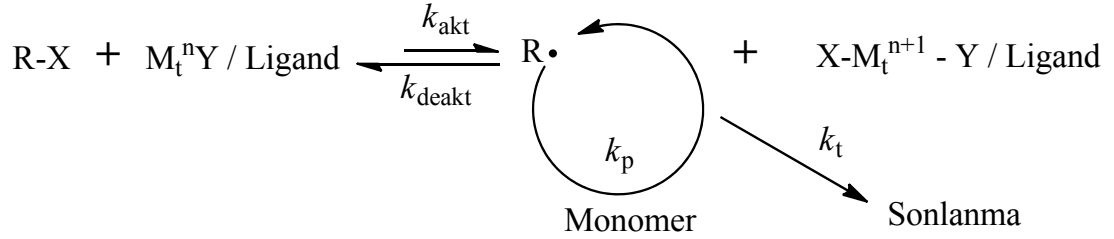
Kontrollü polimerleşme metotları büyüyen radikalik yapılar ile durgun türler arasındaki hızlı dinamik bir dengeye bağlıdır. Mol kütlesi dağılımının kontrol edilebilmesi için radikal konsantrasyonunun düşük, durgun türlerin konsantrasyonunun ise yüksek olması gereklidir. Durgun türler atom transfer radikalik polimerleşmesinde (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].

2.2.3.1. Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (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 2.9). 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 2.9. Atom transfer radikal polimerleşmesinin genel mekanizması

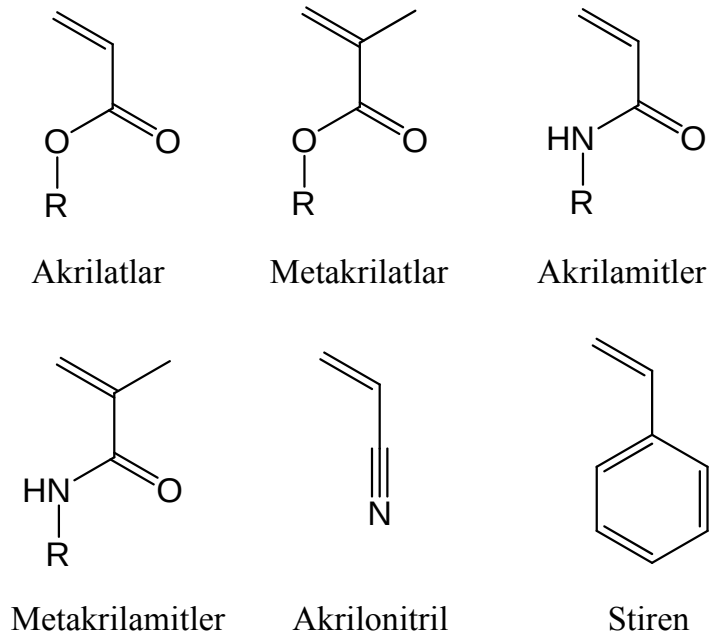
ATRP reaksiyonları, mekanizma tanımı açısından monomer, başlatıcı ve metal kompleksine göre birinci dereceden reaksiyonlar olmakla birlikte reaksiyonu aktive ve deaktive eden türlerin çözünürlüğü, reaksiyon ortamının kompozisyonu, alkil-halojenür başlatıcısının yapısı ve konsantrasyonu gibi faktörler 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 ($M_t^{n+1}-L$) 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].

2.2.3.1.1. Monomerler

Birçok monomer, ATRP ile başarılı bir şekilde polimerleştirilmiştir. En çok kullanılan monomerler akrilatlar, metakrilatlar, akrilamitler, metakrilamitler, akrilonitril ve stirendir (Şekil 2.10). Bu monomerler büyüyen radikali stabilize edebilen sübstitüentlere sahiptir [88-89]. Aynı şartlar altında, her bir monomer, aktif ve durgun türleri arasında kendine has bir atom transfer denge sabitine sahiptir. Sonlanma reaksiyonlarından başka yan reaksiyonların olmadığı düşünülürse, denge

sabitinin ($K_d = k_{akt} / k_{deakt}$) büyüklüğü polimerleşmenin hızını belirler. Eğer denge sabiti çok küçük olursa ATRP reaksiyonu gerçekleşmez veya çok yavaş gerçekleşir. Buna karşılık, çok büyük bir denge sabiti ise yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı sonlanma reaksiyonlarının artmasına neden olur. Bu durum, polimerleşmenin ilerlemesini deaktive edici yüksek oksidasyon seviyesindeki metal kompleksinin konsantrasyonunu artırır ve denge durgun türlerin yönüne kayarak polimerleşmeyi yavaşlatır [90]. Her bir monomer kendine has radikal propagasyon (polimerleşmeyi iletme) hızına sahiptir. Bu yüzden, belirli bir monomer için, polimerleşmeyi iletici radikallerin konsantrasyonu ve radikal deaktivasyon hızı polimerleşmeyi kontrol etmek için iyi ayarlanmalıdır. Bununla birlikte, ATRP katalitik bir süreç olduğu için dengenin genel durumu yalnızca monomere ve durgun türlere bağlı olmayıp dengenin yönü, eklenen geçiş metali katalizörünün miktarı ve reaktivliğine de bağlıdır.



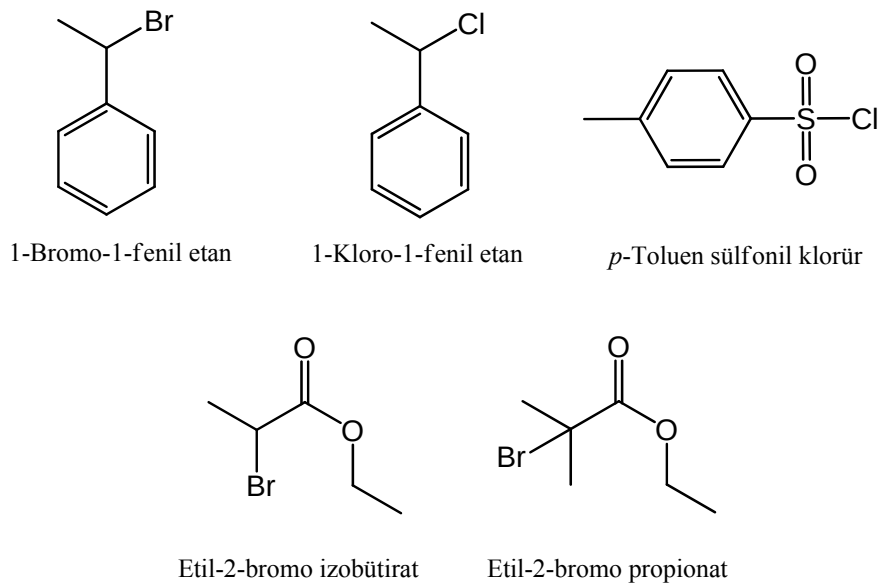
Şekil 2.10. En çok kullanılan ATRP monomerleri

2.2.3.1.2. Başlatıcılar

Başlatıcıların en önemli rolü, büyüyen zincirlerin sayısını belirlemektir. Eğer başlama adımı hızlı gerçekleşirse; transfer ve sonlanma reaksiyonlarının oranı ihmal edilebilecek kadar düşük olursa büyüyen zincirlerin sayısı sabit ve başlangıçtaki başlatıcı sayısına eşit olur. ATRP’de polidispersite indeksi ($PDI = M_w / M_n$)

deaktivasyon basamağının bağıl hızına bağlı olarak monomer dönüşümünün artması ile düşer.

Alkil halojenürler ATRP’de en çok kullanılan başlatıcılardır (Şekil 2.11) ve polimerleşme hızı alkil halojenürlerin konsantrasyonuna göre birinci derecedir. Dar mol kütlesi dağılımına sahip polimerlerin elde edilebilmesi için halojenür grubu, büyüyen zincir ve geçiş metali kompleksi arasında seçici ve hızlı bir şekilde göç etmelidir. Halojenür grubu, bromür veya klorür olduğunda, mol kütlesi dağılımı kolay kontrol edilebilmektedir. Geçiş metali tuzu olarak Cu kullanıldığında iyodür içeren başlatıcılar, akrilatların ATRP’inde başarılı sonuçlar vermiştir [91]. Ek olarak, iyodür grupları, rutenyum ve renyum katalizörleri varlığında stirenin kontrollü polimerleşmesini sağlamaktadır [92-93]. Florür grupları kullanılmazlar, çünkü R-F bağı homolitik ayrılma gerçekleştirmeyecek kadar güçlüdür. Bazı yalancı-halojenler (pseudo-halojenler), özellikle tiyosiyanatlar ve tiyokarbamatlar) akrilatların ve stirenlerin polimerleşmesinde başarılı bir şekilde kullanılmışlardır [91, 93-94].



Şekil 2.11. ATRP’de en çok kullanılan başlatıcı türleri

İyi bir başlatıcı için polimerleşmeyi başlatma basamağı hızlı olmalıdır. Genel olarak, α -karbon atomu üzerinde aril, karbonil ve alil gibi herhangi bir aktive edici süstitüenti bulunan herhangi bir alkil halojenür, potansiyel olarak ATRP başlatıcısı olarak kullanılabilir. Birden fazla halojen grubuna sahip bileşikler (örneğin, CCl_4 ve

CHCl_3) ve zayıf R-X bağına sahip bileşikler (N-X, S-X ve O-X gibi) de ATRP başlatıcısı olarak kullanılabilirler. Başlatıcı grup, bir makromoleküle bağlı olduğunda ise makrobaşlatıcı olarak davranır ve blok/aşı kopolimerlerinin sentezinde kullanılabilir.

R-X bağının homolitik olarak ayrılıp ayrılamayacağı başlatıcı bileşiğin yapısına ve geçiş metali katalizörünün seçimine bağlıdır. Örneğin, Cu tuzlarının kullanıldığı p-metoksi stirenin ATRP'sinde C-X bağının heterolitik ayrılmasından veya radikalın ilgili karbokatyona oksidasyonundan kaynaklanan yan reaksiyonlar gözlenmiştir [95].

2.2.3.1.3. Katalizör Kompleksler

ATRP'nin en önemli bileşeni katalizör olarak kabul edilmektedir. Katalizörler atom transfer dengesinin pozisyonunu, aktif ve durgun türler arasındaki değişimin dinamiklerini belirler. Katalizör komplekslerinde kullanılacak geçiş metali için bazı ön şartlar vardır. İlk olarak, metal atomu en az iki ulaşılabilir oksidasyon basamağına sahip olmalıdır ve bu basamaklar arasında 1 elektron fark olmalıdır. İkinci olarak, metal merkez yeterli ölçüde halojen alma ilgisine (affinite) sahip olmalıdır. Üçüncü olarak, metal bir üst basamağa yükseltgenirken koordinasyon küresi halojeni veya yalancı halojeni alabilecek kadar genişleyebilmelidir. Dördüncü olarak, metal atomu ligand ile güçlü bir kompleks yapabilmelidir.

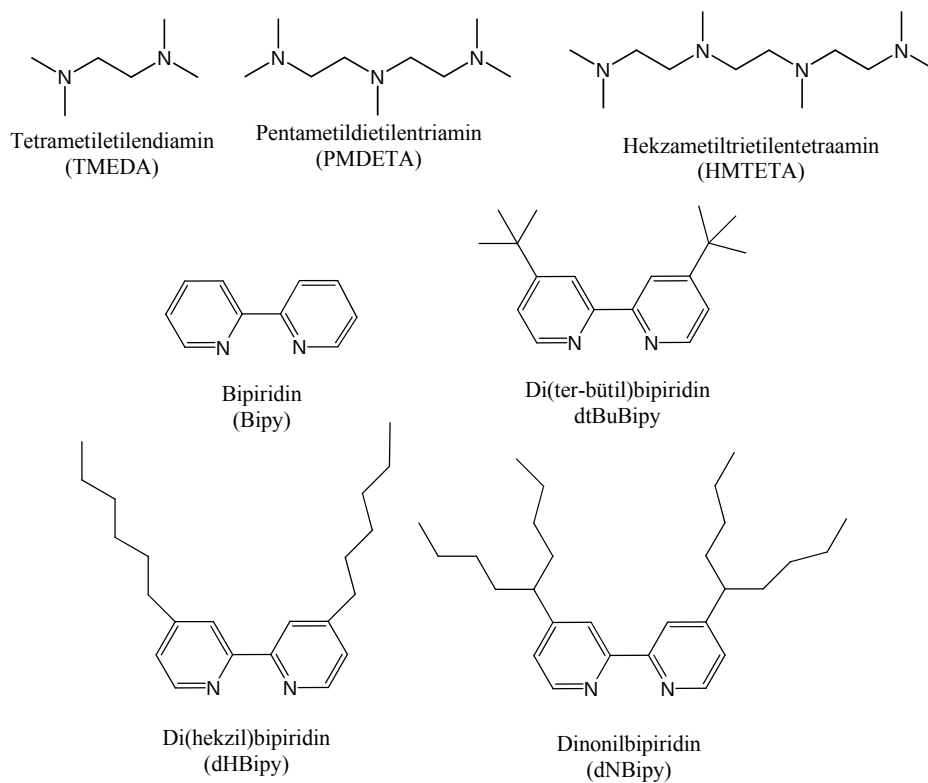
Renyum, rutenyum, demir, rodyum, nikel, paladyum ve bakır gibi geçiş metallerinin uygun ligandlarla yaptıkları kompleksler ATRP'de katalizör rolü üstlenirler. Burada ligandın başlıca rolü, geçiş metali tuzunun organik çözücülerde çözünmesine yardımcı olmak ve atom transferi için metal merkezin redoks potansiyelini ayarlamaktır [96].

Etkili bir ATRP katalizörü (katalizör kompleksi) şu özelliklere sahip olmalıdır: 1) Hızlı bir başlama basamağı ile bütün zincirlerin polimerleşmesinin aynı anda başlamasını sağlar. 2) Alkil halojenür ve geçiş metali arasındaki dengenin durgun türler yönüne kaymasını sağlar. Böylece büyüyen zincirlerin çoğu deaktive edilerek durgun türlere dönüştürülür ve düşük radikal konsantrasyonu sağlanarak sonlanma reaksiyonları en aza indirilir. 3) Aktif radikallerin hızlı deaktivasyonu bütün polimer zincirlerinin neredeyse aynı anda büyümesini sağlar ve dar mol kütlesi dağılımı elde

edilir. 4) Durgun zincirlerin hızlı aktivasyonu kabul edilebilir bir polimerleşme hızı sağlar. 5) β -hidrojen transferi veya radikallerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi gibi yan reaksiyonlar olmamalıdır.

Azot içeren ligandlar bakır veya demir ortamlı ATRP reaksiyonlarında kullanılmışlardır. Bakır ortamlı ATRP reaksiyonlarında azot içeren ligandlar en iyi sonucu verirler (Şekil 2.12).

Bir dişli ($N(nBu)_3$) ve iki dişli (örneğin, dNBpy) ligandlar demir ortamlı ATRP reaksiyonlarında kullanılmıştır. Tek dişli ligandlar kontrollü Cu ortamlı ATRP reaksiyonları vermediklerinden çok dişli ligandlar geliştirilmiştir [96]. Ligandların elektronik ve sterik etkileri önemlidir. Metal merkez etrafında aşırı sterik engelin olduğu veya ligandın üzerinde kuvvetli elektron çekici grupların olduğu durumlarda düşük katalitik etkinlik gözlenmiştir. ATRP’de N içeren ligandların etkinliği koordine edici bölgelerin sayısının azalması ($N4 > N3 > N2 \gg N1$) ve azot atomları arasındaki ara ünitelerdeki karbon atomu sayısının artması ile azalır ($C2 > C3 \gg C4$) [96].



Şekil 2.12. ATRP’de en çok kullanılan azot içeren ligandlar

Fosfor içeren ligandların renyum [92], rutenyum [97-98], demir [99-100], rodyum [101-102], nikel [103-104] ve paladyum [105] gibi geçiş metalleri ile yaptığı kompleksler ATRP’de katalizör olarak kullanılmıştır. PPh₃ en çok kullanılan ligandır ve yukarıda sayılan geçiş metallerinin hepsi ile kompleksleşerek ATRP’de başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Diğer bir fosfor ligandı ise P(*n*-Bu)₃’dir, nikel ve demir ortamlı sistemlere uygulanmıştır.

2.2.3.1.4. 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.

2.2.3.1.5. 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:

$$R_p = k_p [R\bullet][M] = k_p K_{eq} [R-X]_0 \frac{[M_t^n - L]}{[M_t^{n+1} - L]} [M] \quad (2.1)$$

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:

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{[RX]_0 k_p}{k_{deakt} [M_t^{n+1} - L]} \right) \frac{2}{p} - 1 \quad (2.2)$$

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.

2.2.3.2. Nitroksi Ortamlı Yaşayan Serbest Radikal Polimerleşmesi

Nitroksi ortamlı radikalik polimerleşme, kontrollü mimariye ve mol kütlesi dağılımına sahip makromoleküllerin sentezinde kullanılan etkili yöntemlerden biridir [106]. Buna karşılık, sınırlı sayıda monomere uygulanabiliyor olması en büyük dezavantajıdır. En iyi sonuçlar stiren türevi monomerler için elde edilmekle birlikte akrilat monomerlerine de uygulanabilmektedir.

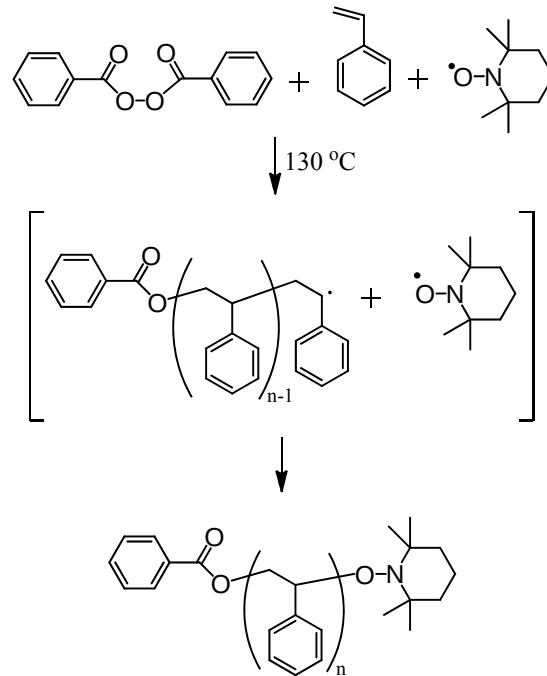
Pek çok nitroksi radikali geliştirilmiş [107] ve stiren monomerlerinin yaşayan polimerleşmesinde kullanılmış olmakla birlikte, en çok tercih edilen persistant nitroksi radikali 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi (TEMPO)'dir. Buna karşılık yalnızca birkaç nitroksi radikali, akrilat monomerleri için kabul edilebilir sonuçlar vermiştir [107].

Nitroksi ortamlı polimerleşme mekanizmasında büyüyen polimer zincirlerinin geri dönüşlü bir şekilde sonlanması kontrollü polimerleşmenin sağlanmasında en önemli basamaktır. Aktif zincir uçlarının monomer katılması ile büyümesi dışında yan reaksiyonların (medyator radikalın monomerle etkileşimi gibi) olmadığı düşünülecek olursa aktif zincir uçlarının konsantrasyonu düşüktür ve geri dönüşsüz sonlanma reaksiyonları (birleşerek veya orantısız sonlanma gibi) en az düzeyde gerçekleşir. Bütün zincirler istenen başlatıcılar ile başlatılır ve zincir büyümesi yaşayan bir tarzda ve kontrollü bir şekilde gerçekleşir [106].

Nitroksi kararlı serbest radikallerini polimerleşme reaksiyonlarında kullanma düşüncesi Rizzardo ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalara dayanmaktadır. Bu çalışmalarda, 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi (TEMPO) kararlı radikalının karbon merkezli radikallerle difüzyon kontrollü bir şekilde reaksiyona girdiği görüldü [108-109].

2.2.3.2.1. Bimoleküler Reaksiyon Mekanizması

Bimoleküler nitroksi ortamlı polimerleşme yöntemi ile stirenin kontrollü polimerleşmesi ilk defa Georges tarafından 1993 yılında rapor edildi [110]. Bu çalışmada yüksek molekül ağırlığında düşük polidispersite indeksine sahip polistiren elde edildi. Bu çalışmada radikal başlatıcı olarak benzoil peroksit, nitroksi radikali olarak TEMPO kullanıldı. Polimerleşme, benzoil peroksit:TEMPO oranı 1.3:1 olarak seçilerek yığın polimerleşmesi ile 130°C’de gerçekleştirildi. Elde edilen polimerlerin ortalama mol kütlelerinin monomer dönüşümü ile birlikte lineer bir şekilde arttığı ve PDI’lerinin 1.2-1.3 arasında olduğu görüldü (Şekil 2.13).

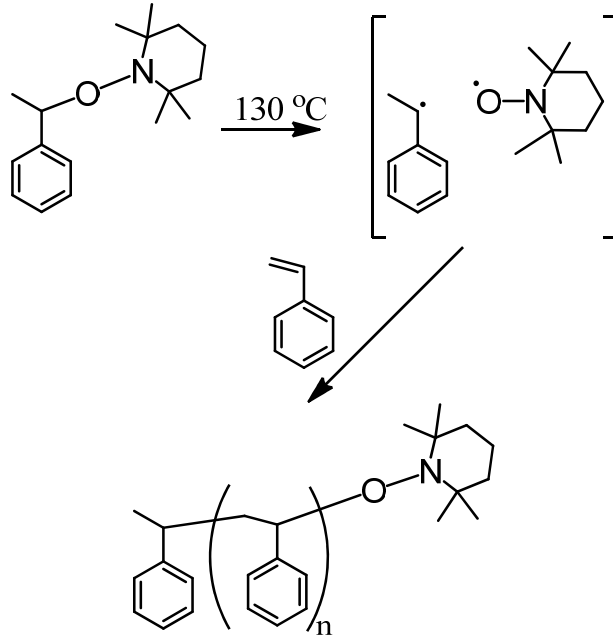


Şekil 2.13. Bimoleküler nitroksi ortamlı serbest kararlı radikal polimerleşme ile polistiren sentezi

2.2.3.2.2. Unimoleküler Reaksiyon Mekanizması

Unimoleküler nitroksi ortamlı polimerleşmede alkoksiamin fonksiyonel grubuna sahip başlatıcılar kullanılır [111-112]. Bu polimerleşme yönteminde benzoil peroksit gibi bir radikal başlatıcıya gerek yoktur. Reaksiyon ortamında yalnızca monomer ve unimoleküler başlatıcı vardır. Reaksiyon ortamının ısıtılması ile (120-130°C) homolitik bağ kırılması sonucu medyatör nitroksi radikali ayrılır ve polimerleşmeyi başlatacak bir metil benzil radikali oluşur. Oluşan metil benzil

radikali monomere eklenerek polimerleşmeyi başlatır ve bimoleküler sistemde olduğu gibi kontrollü bir şekilde polistiren elde edilir (Şekil 2.14). Unimoleküler mekanizmanın bimoleküler mekanizmaya karşı en büyük avantajı polimer yapısının daha kolay kontrol edilebilir olmasıdır. Başlatıcı bölgelerin sayısı bilindiğinden dolayı mol kütlesi daha kolay kontrol edilebilir. Unimoleküler başlatıcı çeşitli gruplarla bağlanarak fonksiyonel uç gruplara sahip makromoleküller elde edilebilir.



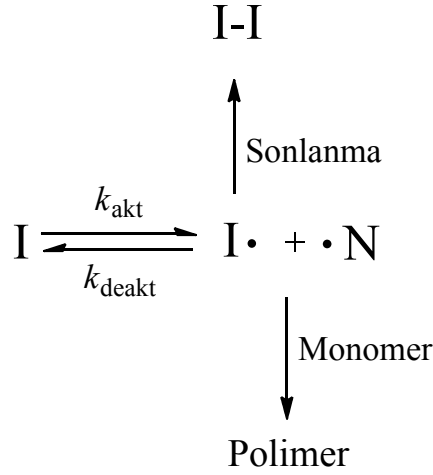
Şekil 2.14. Unimoleküler nitroksi ortamı kararlı serbest radikal polimerleşme ile polistiren sentezi

2.2.3.2.3. Mekanistik ve Kinetik Özellikler

Nitroksi ortamı kararlı serbest radikal polimerleşme kinetiğinde persistan (persistent) radikal etkisi (PRE) oldukça önemli bir yer tutar. Fisher, polimerleşme hızları ve oluşan polimerlerin polidispersiteleri için analitik denklemler geliştirdi [113-114].

Polimerleşmenin ilk aşamalarında başlatıcının termal yolla homolitik bozunması ile oluşan başlatıcı radikaller ($I\cdot$), düşük oranda radikal-radikal eşleşmesi yaparak sonlanabilirler. Böylece sonlanmış oligomerler ($I-I$) oluşur ve medyatör radikaller ($N\cdot$, örneğin nitroksi radikalleri) birleşerek sonlanma yapmadıkları için reaksiyon ortamındaki oranları yükselir. Medyatör radikalın ($N\cdot$) konsantrasyonun

artması reaksiyon dengesini durgun türlere doğru kaydırarak (I) reaksiyon ortamındaki aktif türlerin konsantrasyonunu azaltır ve polimerleşme hızı bir miktar düşer. Aktif radikallerin konsantrasyonunun azalması ile sonlanma reaksiyonlarının oranı azalır ve polimerleşme reaksiyonu kontrollü bir şekilde gerçekleşir (Şekil 2.15). Durgun türler (I) ile radikal çiftleri arasındaki dengenin tabiatı pek çok grup tarafından incelenmiştir [115-116].

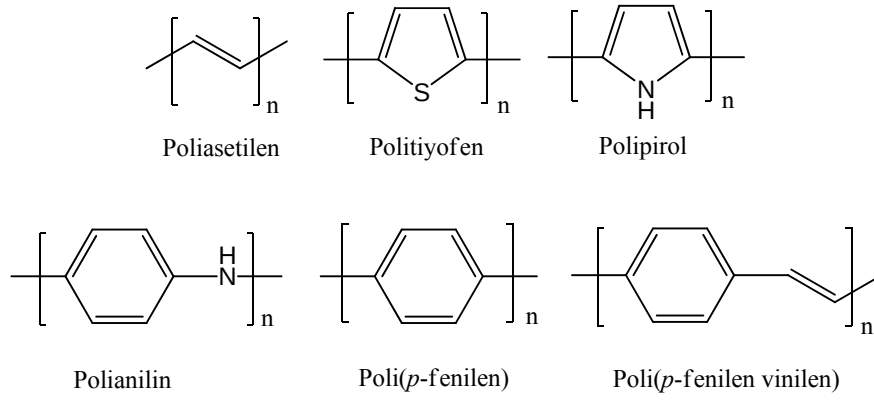


Şekil 2.15. Nitroksi ortamı polimerleşmenin kinetiği.

2.3. İletken Polimerler

İletken polimerler, sentetik metaller olarak da bilinir. Bilinen ilk iletken polimer poliasetilendir (PA). Doplama ile PA'nın iletkenliğinin artmasının keşfi iletken polimerler için önemli bir dönüm noktası olmuştur [117-118]. Ancak doplanmış PA'nın işlenebilirliği oldukça sınırlıdır.

PA'den daha kolay işlenebilmesi ve yapılarının daha kolay modifiye edilebilmesinden dolayı politiyofen [119], polipirol [120], polianilin [121], poli(*p*-fenilen) [122], poli(*p*-fenilenvinilen) [123] ve poli(3,4-etilendioksitiyofen (PEDOT) [124] gibi türevleri yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler

2.3.1. Band Teorisi ve İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

İletken polimerler, yapıları boyunca elektronların serbest hareketinden dolayı belirli bir iletkenliğe sahiptir, fakat iletkenlikleri metaller kadar iyi olmadığından dolayı yarı iletken olarak da isimlendirilir. Herhangi bir polimerik sistemin iletken sayılabilmesi için yük taşıyıcılarına ve yük taşıyıcıların hareket edebileceği orbital sistemine sahip olması gerekir. Konjuge polimerler, örtüşen π orbitallerine sahip olduklarından dolayı polimer iskeleti boyunca yük taşıyıcısı hareketliliği sağlar. Birçok organik polimer asal yük taşıyıcılarına sahip olmadığından dolayı, yük taşıyıcıları doplama denilen bir işlemle dışarıdan sağlanmalıdır.

2.3.1.1. Band Teorisi

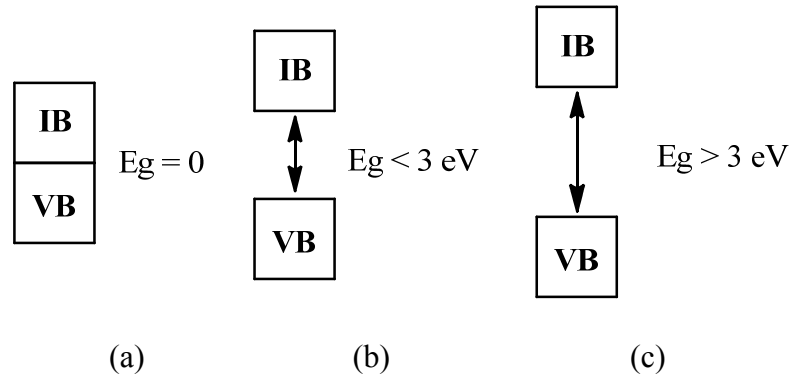
Band teorisine göre, atomik orbitallerin birleşimi ile genişletilmiş delokalize enerji bandları oluşturulur. İletkenlik, oluşan bu bandların her birinin bağlı çokluğuna ve aralarındaki enerji farklılığına bağlıdır.

Direkt–aralıklı anorganik yarıiletkenlerin elektrik özellikleri elektronik yapıları ile belirlenir. Elektronlar “band” denilen belirli enerji seviyelerinde hareket ederler. Benzer bir şekilde, sp^2 hibritleşmiş polienlerin bağ ve karşı bağ orbitalleri enerji bandları oluştururlar. Bu bandlardan tamamen dolu olanlar π -bandları, boş olanlar ise π^* bandlarıdır [125].

Nötr konjuge polimerlerde band teorisi elektronik enerji seviyelerini açıklamak için kullanılabilir. Konjuge polimerler iki farklı enerji bandı oluşturur. Bunlardan

elektronların bulunduğu en yüksek enerjili seviye valens bandını (VB) ve elektronların bulunmadığı en düşük enerjili seviye ise iletkenlik bandını (İB) oluşturur. VB ve İB arasındaki yasak band veya band aralığı (E_g) olarak isimlendirilir ve malzemenin asal elektriksel özelliklerini belirler [126]. Lineer π -konjugasyonuna sahip sistemlerin band aralığı zincir uzunluğu, bağ uzunluğu değişimi, düzlemsellik, elektron verici ve alıcı grupların varlığı ve aromatik halkaların rezonans stabilizasyon enerjisi gibi pek çok faktöre bağlıdır [127]. Nötr konjuge polimerlerde band boşluğu π - π^* geçişleri için gerekli en düşük enerji miktarıdır.

Bir bandta bulunan elektronlar belirli bir enerji seviyesine sahiptirler ve VB'dan İB'a geçebilmek için ilave bir enerjiye ihtiyaç duyarlar. Ayrıca, bandlar elektrik iletkenliğinin sağlanması için kısmen dolu olmalıdır. Çünkü boş bandlar veya tamamen dolu bandlar elektrik iletkenliği için uygun değildir. Metaller kısmen dolu enerji bandlarına sahip olduklarından ve VB ile İB arasındaki enerji farkı yok denecek kadar az olduğundan dolayı yüksek iletkenliğe sahiptirler (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. a) Metallerde, b) yarıiletkenlerde ve c) yalıtkanlarda band diagramları

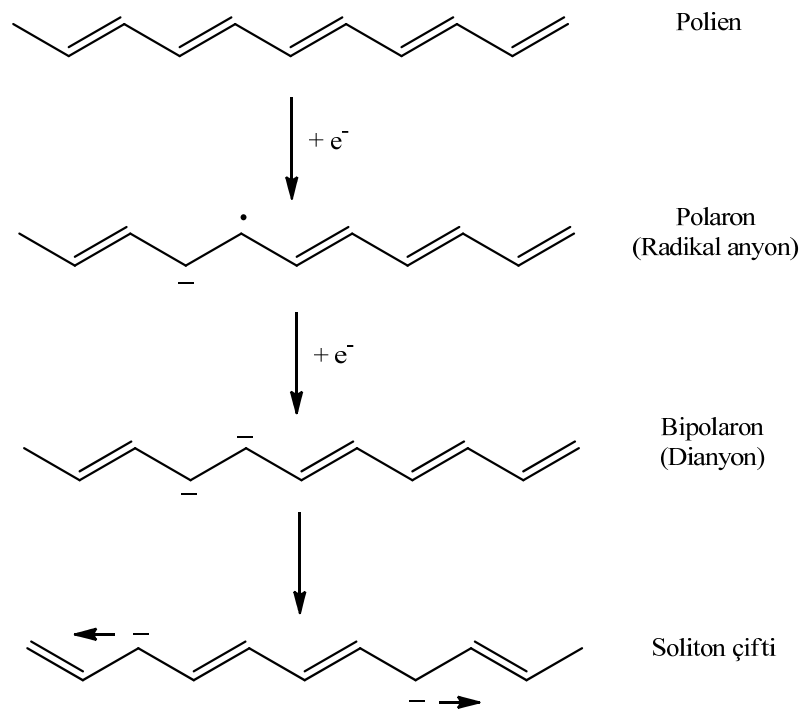
Birçok konvansiyonel polimer tamamen dolu VB'larına ve boş İB'larına sahiptir; bandlar arasındaki enerji bandı da iletkenlik sağlamayacak kadar büyüktür. Buna karşılık, konjuge polimerlerde band aralığı daha küçüktür ve doplama ile band yapıları değiştirilerek iletkenlikleri geliştirilebilir.

2.3.1.2. İletkenlik Mekanizması

Konjuge polimerlerde elektron hareketi bir VB'ndan İB'na olabileceği gibi İB'dan bir sonraki VB'a da olabilir. Burada VB'ndan İB'na olan elektron hareketinin

durumu incelenecektir. Aynı durum iletkenliğin devamında süregelen geçişler (VB-İB-VB-İB...) için de düşünülebilir.

Bir elektron VB'ndan İB'na hareket ettiğinde, kısmen dolu İB ve radikal anyon oluşur. Buna karşılık VB'nda bir radikal katyonu oluşur. Buna polaron oluşumu denir. Bir polaron hem spin ($1/2$) hem de yük (± 1) taşır. Polarona sahip bir zincire ilave bir elektron hareketi bipolaron oluşumuna sebep olur. Polarونların dimerleşmesi ile oluşan bipolaron spinsizdir ve sonuçta toplam enerji düşer (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. *Trans*-poliasetilenle doplama ile polaron, bipolaron ve soliton çifti oluşumu

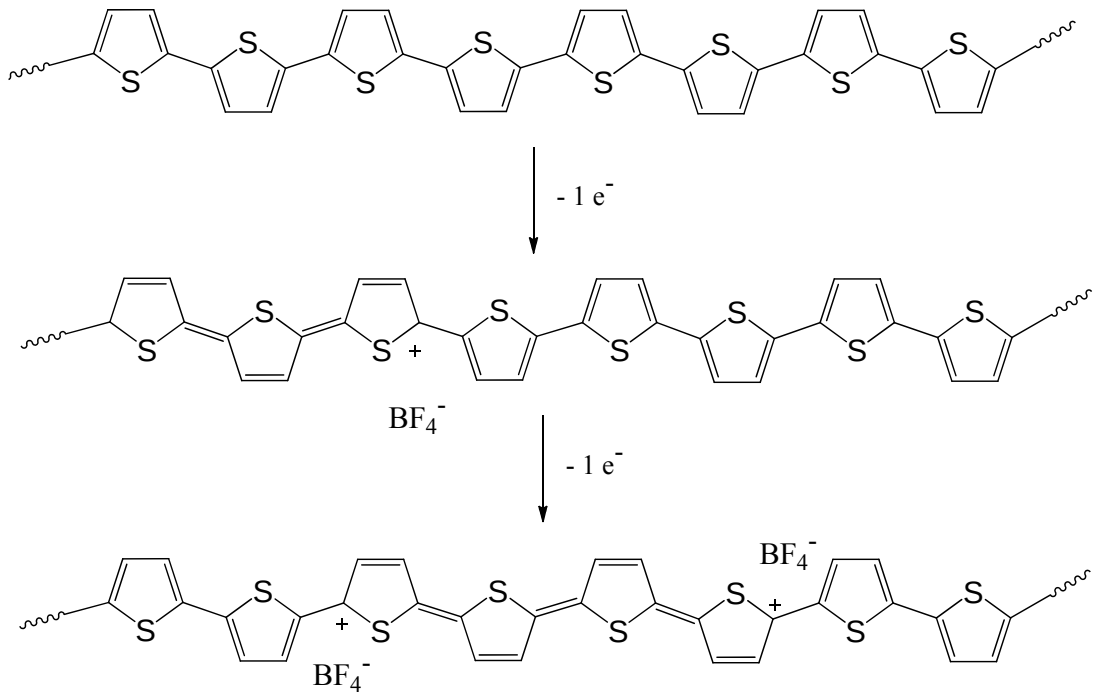
Trans-poliasetilen gibi dejenere temel enerji seviyesine sahip konjuge polimerlerde bipolaronlar daha sonra yarım E_g ile ayrılarak spinsiz iki soliton oluşturur. Dejenere olmayan temel enerji seviyelerine sahip konjuge polimerlerde (polipirol, politiyofen ve polianilin gibi) soliton oluşumu gözlenmez [125].

2.3.1.3. Doplama

Doplama ile bir polimerin elektrik iletkenliğini kontrol etmek mümkündür. Bir nötr polimer, polimer katyonuna (veya anyonuna) sahip iyonik bir komplekse dönüştürülebilir ve karşı iyon da yükseltgen ajanın indirgenmiş formudur (ve indirgeyici ajanın yükseltgenmiş formu). Oksitleyici ajan kullanarak p-tipi doplama, indirgeyici ajan kullanarak n-tipi doplama yapılabilir [128]. Her iki doplama yönteminde de karşı iyonlar doplanmış halin kararlı olmasını sağlar [129]. Doplama kimyasal veya elektrokimyasal olarak yapılabilir.

Kimyasal doplama oldukça etkili ve uygulaması kolay olmasına rağmen, kontrol edilmesi zordur. Ara doplama seviyeleri elde edilmeye çalışıldığında homojen olmayan doplamalar elde edilebilir. Bu problem elektrokimyasal doplama ile çözülmüştür [130].

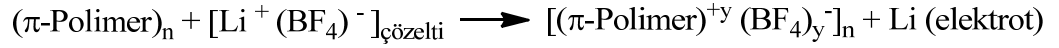
Nötr polimerler, elektrokimyasal hücrede uygun yükseltgeyici veya indirgeyici voltaj uygulanarak yükseltgenebilir veya indirgenebilir. Polimer zincir üzerindeki yük elektrolit çözeltisinden gelen karşı yük ile nötrleştirilir (Şekil 2.19) [128].



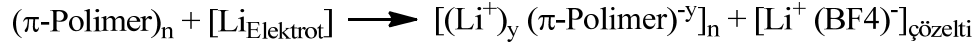
Şekil 2.19. Tiyofenin elektrokimyasal yolla p-doplanması

Elektrokimyasal doplama yöntemleri şu şekilde ifade edilebilir:

a) *p* tipi

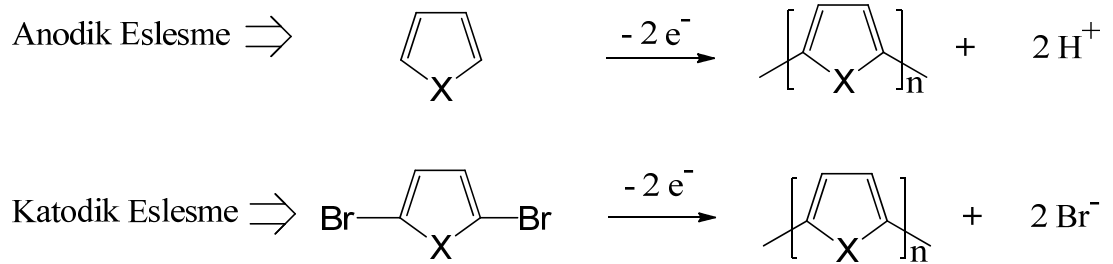


b) *n* tipi



2.3.2. Elektrokimyasal Polimerleşme ile İletken Polimerlerin Sentezi

Elektropolimerleşme elektrik iletkenliğine sahip konjuge polimerlerin elde edilmesinde kullanılan standart oksidatif bir yöntemdir. Poliheterohalkaların sentezi için elektrokimyasal yollar anodik ve katodik eşleşmelerdir ve bunlar oksidatif eşleşme ve kondenzasyon reaksiyonlarına paraleldir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Elektrokimyasal sentez yolları

Elektrokimyasal sentez; basit, seçici ve tekrarlanabilir sonuçlar veren bir yöntemdir. Hedef polimer, büyüme sürecinin analizinin yapıldığı elektrod üzerinde birikir. Polimer film kalınlığının kontrol edilebilir olması bu yöntemin diğer bir avantajıdır. Anodik eşleşme, proton eliminasyonu ile monomerin polimere oksidasyonunu içerir. Anodik eşleşme, modifiye edilmemiş monomer kullanıldığı ve elde edilen polimerin kolaylıkla oksitlenerek (doplanarak) iletken formda oluştuğu için tercih edilir. Böylece polimerin istenilen kalınlıkta birikmesi sağlanır.

Çözücünün türü, elektrolit sistem, elektrotlar, monomerin türü ve konsantrasyonu oluşan iletken polimerin özelliğini önemli ölçüde etkiler [131].

2.3.2.1. Elektrolitik Ortam

Elektrokimyasal polimerleşme, radikal katyon ara ürünler üzerinden ilerlediği için çözücü ve elektrolit seçimi önemlidir. Kullanılacak çözücü, ortamın iyonik iletkenliğini sağlamak için yeteri kadar yüksek dielektrik sabite sahip olmalıdır. Çözücü, iyonik bir bileşik olan destekleyici elektroliti çözerek iyonlarına ayrıştırabilmeli ve polimeri yükseltgemek ve indirgemek için gerekli potansiyel aralığını desteklemelidir. Bu nedenle çözücü olarak nitriller tercih edilir. Nitriller yüksek dielektrik sabitine sahip olmaları gibi (asetonitril için $\epsilon=37$) indirgeme ve yükseltgeme için gerekli geniş bir potansiyel aralığında kullanılabilirler [131].

Destek elektrolitin seçimi çözünürlüğüne, iyonlaşabilme derecesine ve nükleofilliğine bağlıdır. Oluşan filmin morfolojisi seçilen elektrolitin özelliklerinden önemli ölçüde etkilenir [132]. Elektrokimyasal polimerleşmede destek elektrolitler iki yönden önemlidir: 1) Elektrolitik çözeltinin iletken olmasını sağlar, 2) İyonlarından birinin monomer ile eşleşmesini sağlayarak polimeri doplar.

Perklorat tuzları, tetrafloroboratlar ve hekzaflorofosfatlar iletken polimerlerin sentezinde en çok kullanılan destek elektrolitlerdir.

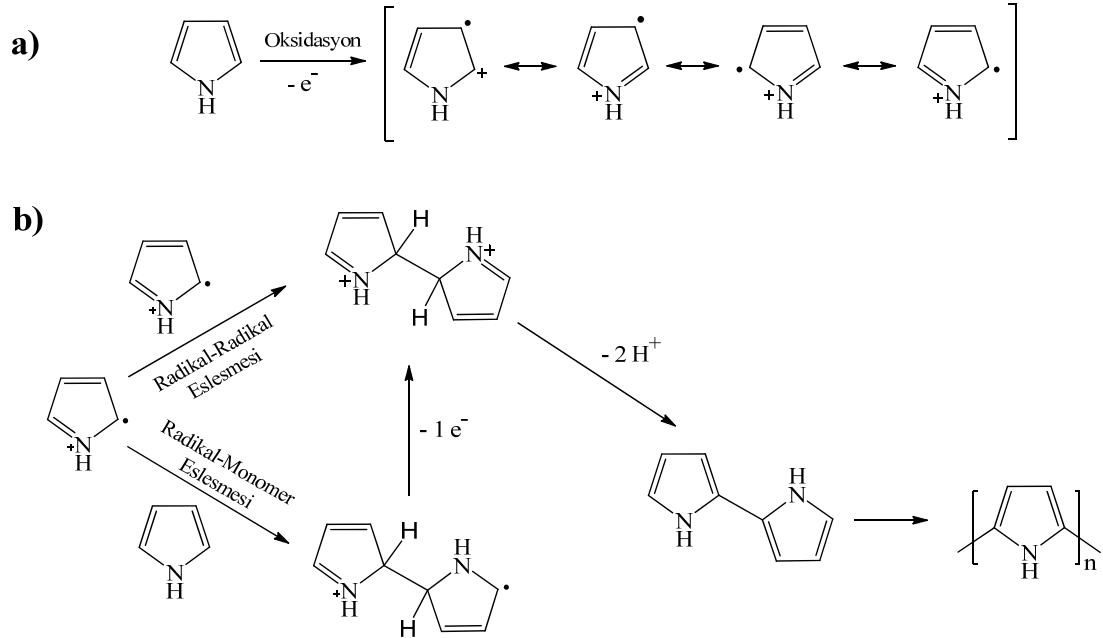
Elektropolimerleşme reaksiyonlarında elektrot olarak inert malzemelerden yapılmış platin, altın, karbon ve indiyum kalay oksit (ITO) elektrotları kullanılır. Doymuş kalomel elektrot (SCE), Ag/Ag^+ ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılır.

2.3.2.2. Elektrokimyasal Polimerleşmenin Mekanizması

Heterohalkalı bileşiklerin elektrokimyasal oksidatif polimerleşmesi için önerilen mekanizma Şekil 2.21’de görülmektedir.

Birinci basamakta; heterohalkalı monomer, radikal katyon vermek üzere oksitlenir. Elektronların çözeltideki difüzyon hızları monomerinkinden fazla olduğu için elektrot yüzeyine yakın bölgelerde radikal katyon konsantrasyonu diğer kısımlara göre yüksek olur. İkinci basamakta, eşleşme iki farklı yol takip ederek gerçekleşebilir. İki radikal katyon birleşerek dimerik dikatyon oluşturabilir veya radikal katyon önce başka bir monomere eklenerek dimerik radikal katyonu, sonra da bir elektron vererek dimerik dikatyon oluşturur. Üçüncü basamakta, dimerik

dikasyon türleri kimyasal bir süreç sonrasında iki hidrojen kaybederek tekrar aromatik bir yapıya sahip olur. Elektrot yüzeyine yakın bulunan dimer, daha sonra radikal katyonu vererek trimere yükseltgenir ve polimerleşme reaksiyonu böylece devam eder [133].



Şekil 2.21. a) Piyol radikal katyonunun rezonans kararlılığı, **b)** Piyolün elektrokimyasal polimerleşmesi için önerilen mekanizma

2.4. Elektrokromizm

Elektrokromizm, herhangi bir malzemenin uygulanan bir voltajla elektromanyetik spektrumda (görünür bölge (4000-800 nm), yakın-kırmızı ötesi bölgesi (1000-2000 nm)) optik özelliklerini değiştirebilmesidir [134].

WO₃ gibi metal oksitler [135], metal kompleksleri [136] ve konjuge polimerler [137] elektrokromik malzemeler olarak bilinmektedirler.

İletken polimerler, hızlı renk dönüşümü, yüksek renklenme etkinliği, kimyasal yapılarının değişimi ile band aralığının ayarlanabiliyor olması ve aynı malzeme ile birden fazla renk elde edilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı inorganik malzemelerden daha fazla ilgi çekmektedir [138].

Elektrokromik değişiklikler, iyon ekleme/çıkarma ile birlikte gerçekleşen redoks mekanizmalarla oluşur. Polimerin elektronik özelliklerinin değişimi malzemenin renginin değişmesine yol açar. Polimer tarafından gösterilen renk, polimerin band aralığı ile yakından alakalıdır. Uygun monomer seçimi ile renk ayarlaması mümkün olabilmektedir. Monomer yapısının değiştirilmesi spektral özellikleri önemli ölçüde değiştirmektedir [139].

Konjuge polimerlerde elektrokromizm, konjuge polimerin π -elektronik karakterinin değişimi ile gerçekleşir. Bu durum, elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile polimer filmi boyunca geri-dönüşlü iyon ekleme/çıkarma işlemleri sonucu ortaya çıkar. Nötr durumda, bu polimerler yarıiletken davranış gösterirler ve VB'ları (HOMO) ile İB'ları (LUMO) arasında E_g enerji aralığına sahiptirler. Elektrokimyasal veya kimyasal doplama ile nötr polimerin band yapısı değişir, band içi düşük enerjili geçişler ve yük taşıyıcıları (polaron ve bipolaronlar) oluşur. Tam bir elektrokimyasal yükseltgenme ile π - π^* geçişleri ve polaron soğurması oldukça azalır, yakın-IR bölgesindeki düşük enerjili geçişler artar. Bu soğurma konjuge polimerin bipolaronik (dikasyon) durumuna bağlanır. Bu tür optiksel ve yapısal değişiklikler birçok redoks döngüsü ile tekrarlanan iyon ekleme/çıkarma işlemleri ile geri dönüşlü bir şekilde gerçekleşir [140].

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Fosfazen yıldız polimerler, ıraksak ve yakınsak olmak üzere iki yolla sentezlenebilmektedir. ıraksak yöntemde, polimerleşme reaksiyonunu başlatabilecek uygun fonksiyonel gruplara sahip fosfazen türevleri hazırlanır ve başlatıcı fonksiyonel grupların sayısı yıldız polimerin kollarının sayısını belirler [23-25]. Yakınsak yöntemde ise önce polimer kolları sentezlenir ve çok fonksiyonlu bir bileşik ile etkileştirilerek yıldız polimerler hazırlanır [26-27].

Çok fonksiyonlu halkalı bileşikler, yıldız polimerlerinin sentezi için başlatıcı ve sonlandırıcı ajan olarak çok kullanışlı bileşiklerdir. Çünkü fonksiyonel gruplar, halkanın etrafında yerleştirilmiş ve sterik etki azaltılmıştır. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin üzerindeki fosfor atomuna bağlı klor atomları uygun nükleofillerle kolaylıkla süstitüe olarak yıldız polimer sentezinde kullanılabilecek reaktif fosfazen bileşikleri elde edilebilmektedir [141-142]. Ayrıca, fosfazen bileşikleri sahip oldukları azot ve fosfor atomlarından dolayı yanmayı geciktirici özelliğe sahiptir, termal ve kimyasal kararlılığa sahip birçok bileşiğin sentezinde kullanılmıştır [143].

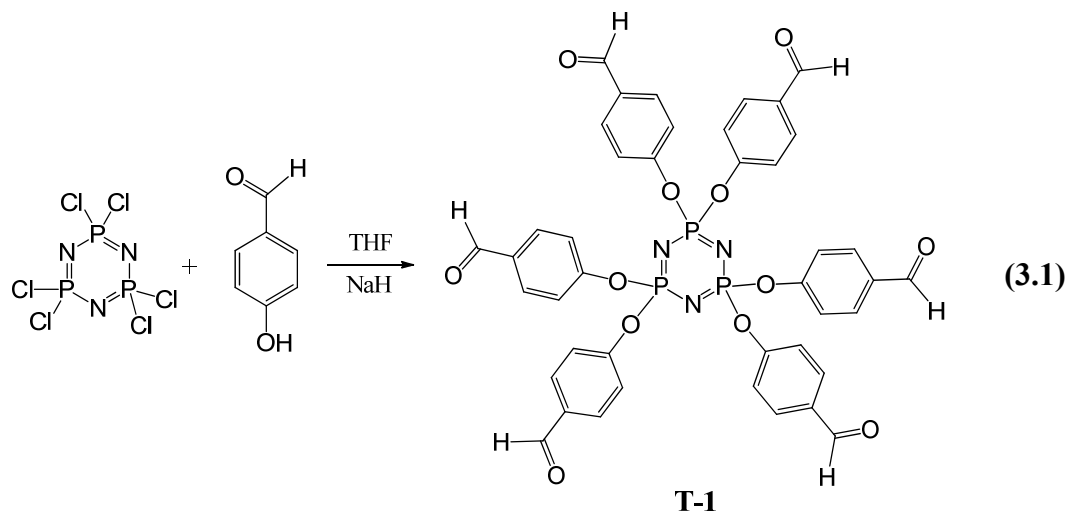
İyi tanımlı yapılara sahip polimerler elde edebilmek için, oldukça yüksek reaktifliğe sahip başlatıcı ve sonlandırıcıların yanında yaşayan polimerleşme sistemlerine de ihtiyaç vardır.

3.1. ıraksak Yöntemle Fosfazen Yıldız Polimerinin Sentezi

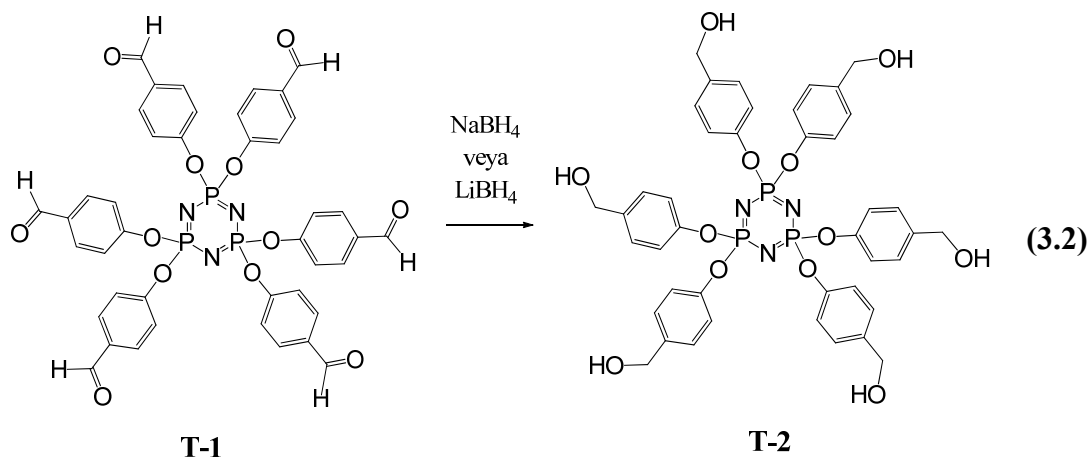
3.1.1. Başlatıcı Bileşiklerin Sentezi

Literatür taramaları sonucunda elde edilen verilere göre, ıraksak yöntemle fosfazen çekirdeğine sahip yıldız polimerinin sentezinde kullanılacak başlatıcı bileşikler, 4-formil fenoksi gruplarına sahip fosfazen trimer türeviden (T-1) yola çıkılarak sentezlenmiştir (3.1). Luo [144] ve Tang [145] tarafından yapılan çalışmalarda, hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksi benzaldehitin THF'te iki gün süreyle geri soğutucu altında ısıtılması sonucunda sırasıyla %87 ve %79 verimle

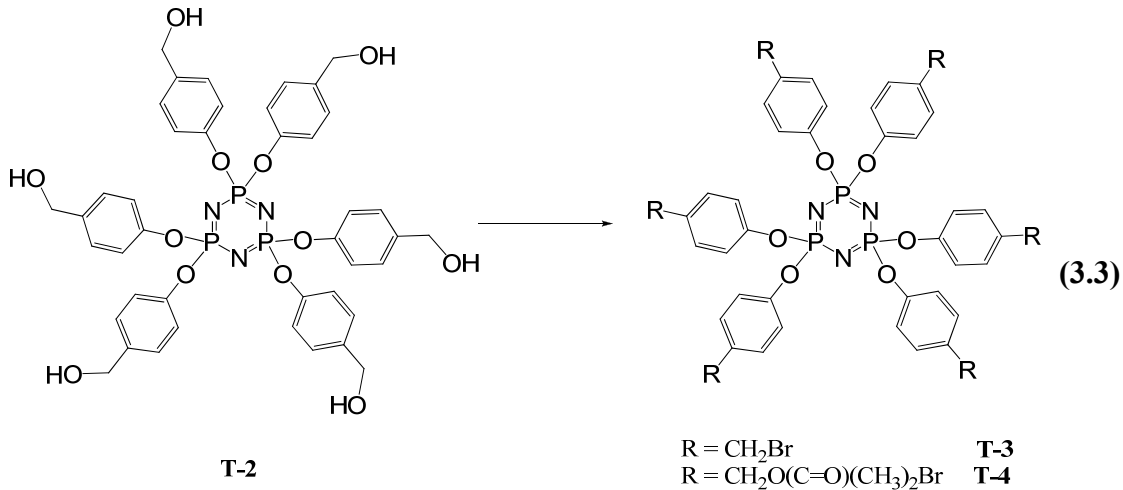
hekza sübtitüe **T-1** elde edilmiştir. Metrangolo ve Resnati tarafından yapılan bir çalışmada aynı reaksiyon, tetraetilamonyum bromür faz transfer katalizörü kullanılarak THF’te oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve daha yüksek verimle (%91) ürün elde edilmiştir [146]. Moore tarafından yapılan bir çalışmada ise, nemden kaynaklanan yan reaksiyonları önlemek için çok daha farklı bir yol izlenmiştir [147]. Bu çalışmada, NaOH çözeltisi ile 4-hidroksibenzaldehitin sodyum tuzlarını hazırlanmış, Aliquat 336 faz transfer katalizörü varlığında organik faz olarak benzen kullanılarak 7.5 saatte %92 verime ulaşılmıştır. Organik faz olarak kloroform kullanıldığında ise penta sübtitüe ürün elde edilmiştir.



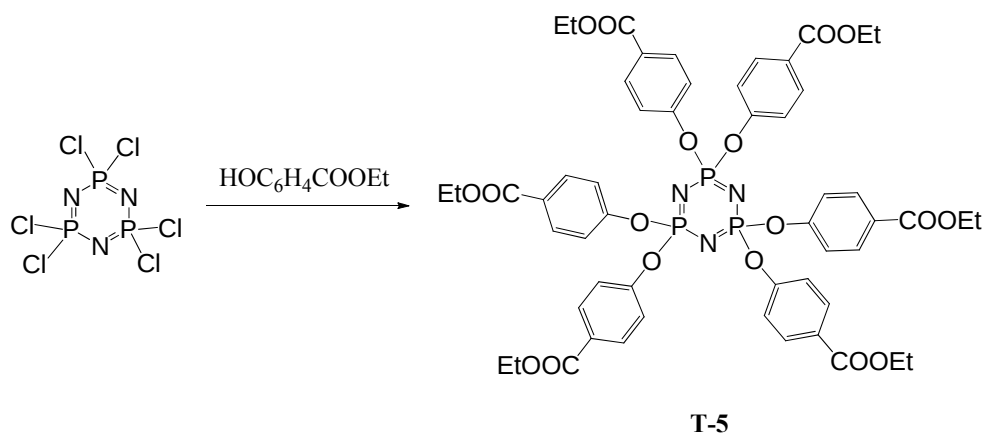
T-1 bileşiğinin aldehit grupları, sodyum bor hidrür ile 1:1 THF:metanol çözücü karışımında %79 verimle alkol gruplarına indirgenmiştir [144-145]. Başka bir çalışmada, THF’te çözünebilen lityum bor hidrür kullanılarak reaksiyon verimi artırılmıştır [146] (3.2).



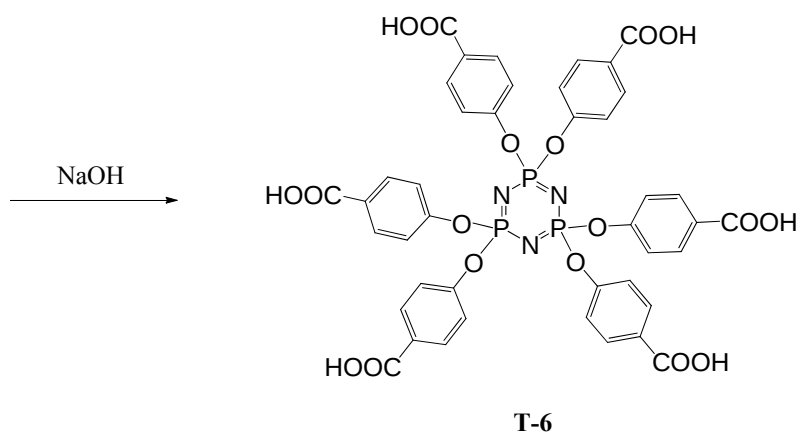
Benzil alkol gruplarına sahip **T-2**, benzil bromür ve benzil 2-bromo-2-metilpropiyonat fonksiyonel gruplarına sahip bileşiklere dönüştürülmüştür. **T-2**'nin bromlanması, fosfor tribromür veya sulu hidrobromik asit/sülfürik asit çözeltisi kullanarak gerçekleştirilmiştir [148-149]. **T-2**'nin 2-bromo-2-metilpropiyonil bromür ile reaksiyonu trietilamin varlığında gerçekleştirilerek **T-4** bileşiği elde edilmiştir (3.3) [148].



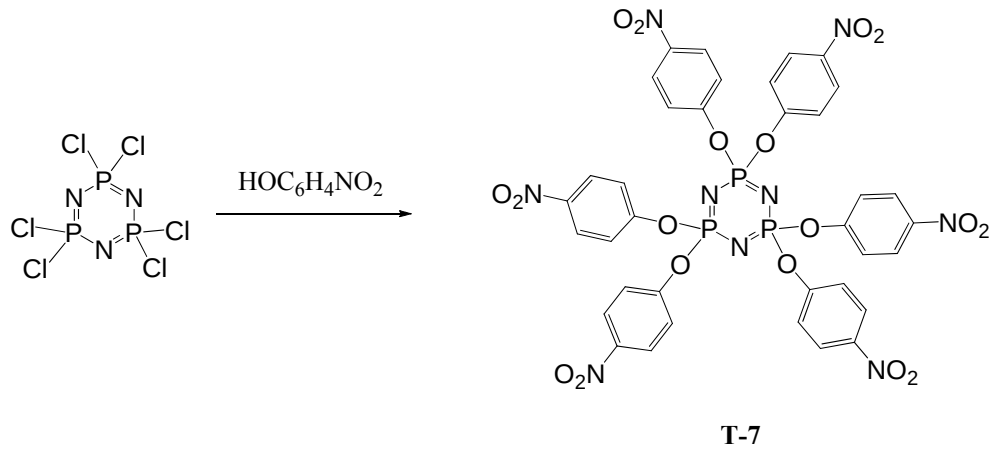
Hekzakis(4-karboksifenoksi)siklotrifosfazen sentezi Inoue tarafından üç basamakta gerçekleştirilmiştir (3.4). Önce, heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 4-hidroksibenzoik asit etil ester, trietilamin varlığında benzende reaksiyona sokularak elde edilen ester uç gruplarına sahip **T-5** bileşiği elde edilmiştir. Sonra, **T-5**, sulu NaOH çözeltisi ile hidroliz edilerek **T-6** bileşiği sentezlenmiştir [150].



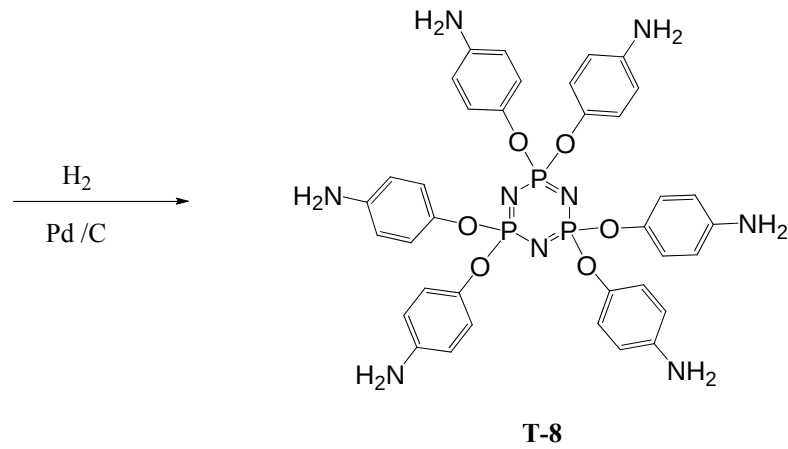
(3.4)



Hekzakis(4-aminofenoksi)siklotrifosfazen (**T-8**), 4-nitrofenoksi gruplarına sahip **T-7** bileşiğinin indirgenmesi ile elde edilmiştir (3.5) [151-152].



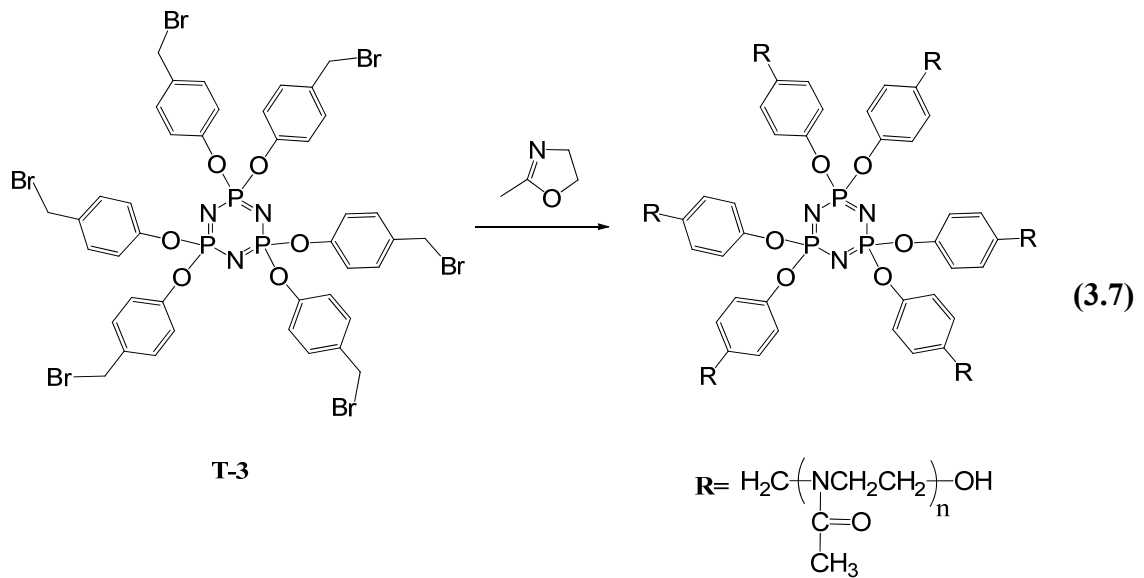
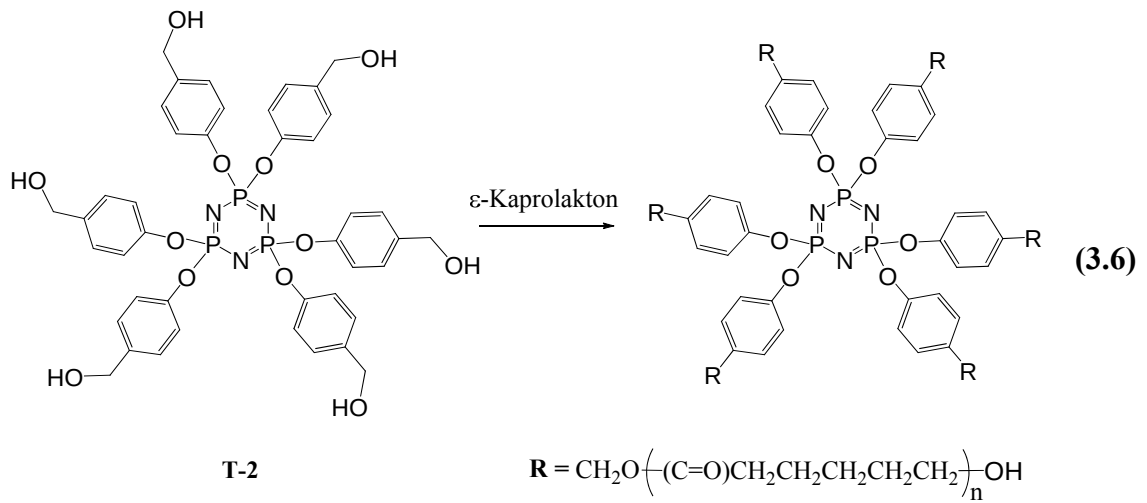
(3.5)



3.1.2. Halka Açılması Polimerleşmesi

T-2 bileşiği farklı monomer/başlatıcı oranlarında gerçekleştirilen ϵ -kaprolakton monomerinin halka açılması polimerleşmesinde başlatıcı olarak kullanılmış ve polimerleşme yüksek monomer dönüşümü (%95'in üzerinde) ile gerçekleşmiştir (3.6). Polimerlerin PDI değerleri 1.05 ile 1.25 arasında bulunmuştur. Polimerlerin mol kütlelerinin monomer/başlatıcı oranı ile lineer bir şekilde artması polimerleşmenin yaşayan ve kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir [144-145].

T-3 bileşiği, 2-metil-2-okzazolinin halka açılması polimerleşme reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır (3.7). Reaksiyonlarda farklı monomer/başlatıcı oranları kullanılmış ve elde edilen polimerlerin mol kütlelerinin monomer oranı ile orantılı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Elde edilen polimerlerin PDI değerleri 1.1-1.3 arasında bulunmuş ve elde edilen veriler polimerleşmenin yaşayan ve kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir [149].



Bileşik **T-6**, ϵ -kaprolaktamın halka açılması polimerleşmesinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlar 230°C 'de gerçekleştirilmiş ve elde edilen polimerlerin geniş mol kütlesi dağılımına sahip olduğu görülmüştür [150].

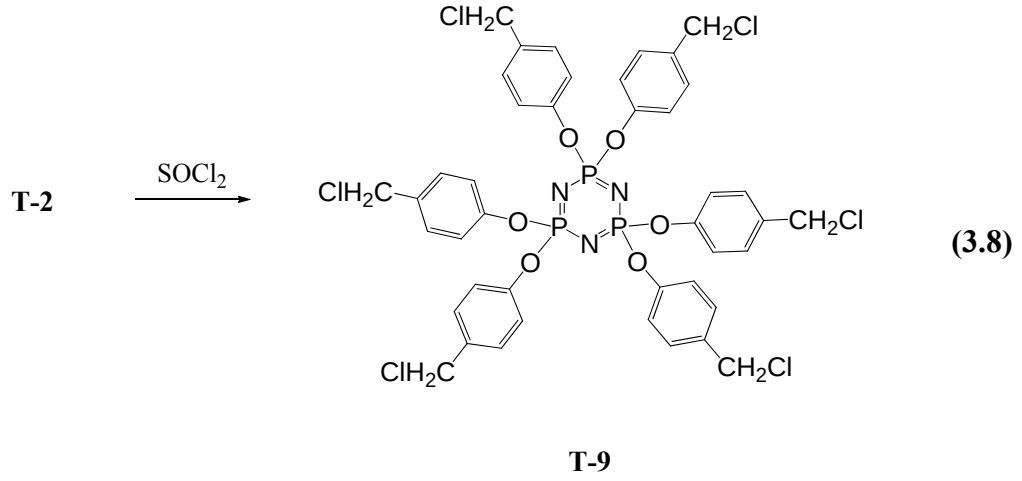
Bileşik **T-8**, N-karboksiamino asit anhidritin halka açılması polimerleşmesinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlar, farklı monomer/başlatıcı oranlarında 50°C 'de gerçekleştirilmiş ve ^{13}C NMR analizleri sonucu **T8**'in polimerleşmeyi başarılı bir şekilde başlattığı görülmüştür [151].

3.1.3. Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi

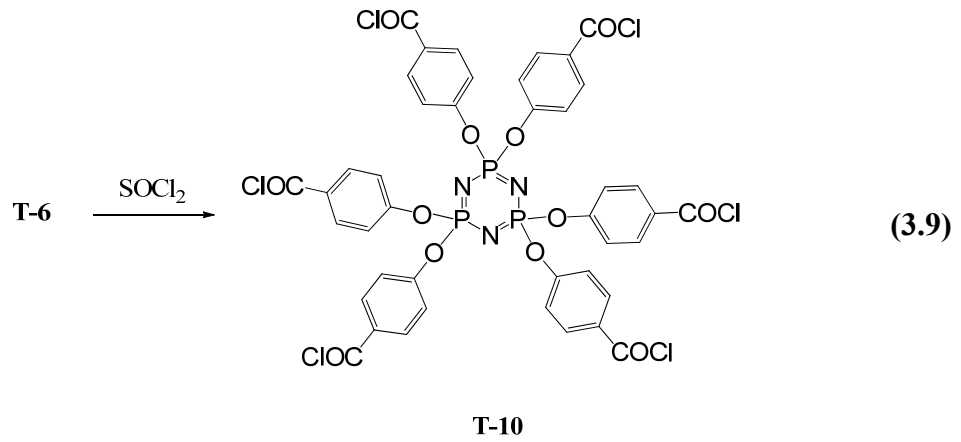
T-3 ve **T-4** bileşikleri, atom transfer radikal polimerleşmesinde başlatıcı olarak kullanarak stiren, metil akrilat, n-bütil akrilat ve ter-bütil akrilat yıldız polimerleri hazırlanmıştır. Polimerleşmelerin birinci derece reaksiyon kinetiğine sahip olduğu ve kontrollü/yaşayan bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca oldukça dar mol kütlesi dağılımına sahip polimerler elde edilmiştir [148].

3.2. Yakınsak Yöntemle Fosfazen Yıldız Polimerinin Sentezi

Çok fonksiyonlu siklotrifosfazen bileşikleri yıldız polimerlerinin yakınsak yöntemle sentezinde sonlandırıcı ajanlar olarak kullanılmışlardır. Bu amaçla, sırasıyla benzil klorür [153] ve benzoil klorür [150] fonksiyonel gruplarına sahip **T-9** (3.8) ve **T-10** (3.9) bileşikleri sentezlenmiştir. Anyonik polimerleşme ile elde edilen yaşayan polistirenin benzil halojen bileşiği ile sonlanma reaksiyonu, telekilik ve yıldız polimerlerin sentezinde kullanılmıştır. Stirenin yaşayan anyonik polimerleşmesi sonucu elde edilen polistirillityumun THF-benzen karışımında bileşik **T-9** ile etkileşimi incelenmiştir. Polistirillityumun bileşik **T-9**'a olan oranına bağlı olarak altı-kollu polistiren yıldız polimeri ve ucunda beş benzil klorür grupları bulunan lineer polistiren elde edilmiştir.



Aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada **T-10** bileşiğine ait benzoil klorür gruplarının yalnızca bir kısmı polistirillityum ile reaksiyona sokulmuş, kalan benzoil klorür grupları hidroliz ile benzoik asit gruplarına dönüştürülmüş ve ϵ -kaprolaktamın halka açılması polimerleşmesinde kullanılmıştır [150].



4. MATERİYAL VE YÖNTEM

Tablo 4.1. 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
Fosfonitrilik klorür	Fluka	79562	≥ %98
Hekzan	Merck	104368	≥ %95
Tetrahidrofuran	Merck	822306	> %99
Sodyum hidrür	Merck	814552	%60
Triethylamine	Sigma-Aldrich	T0886	≥ %99
Metanol	Fluka	65543	> %99
Diklorometan	Merck	106049	≥ %99
Dimetil formamit	Sigma-Aldrich	227056	%99.8
Tiyofen	Aldrich	T31801	≥ %99
Pirol	Aldrich	131709	%98
4-hidroksibenzaldehit	Alfa-Aesar	A13580	%98
Tetrabütilamonyum bromür	Sigma	T7012	≥ %99
Sodyum bor hidrür	Alfa-Aesar	13432	%98
Kalay(II) 2-etilhekzanoat	Aldrich	S3252	%95
2-bromo-2-metilpropanoil bromür	Aldrich	252271	%98
Sodyum azidür	Aldrich	71290	≥ %99
Propargil bromür	Fluka	81831	Toluende %80
Tiyofen 3-asetik asit	Aldrich	220639	%98
N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin	Aldrich	369497	%99
Bakır(I) bromür	Sigma-Aldrich	212865	%98
Bor florür-etil eter	Aldrich	216607	≥ 46.5% BF ₃
Asetonitril	Sigma-Aldrich	34998	≥ %99
3,4-Etilenedioksitiyofen	Aldrich	483028	%97
Propilen karbonat	Fluka	82226	≥ %99
Tetrabütil amonyum tetrafloroborat	Aldrich	217964	99%
Poli(metil metakrilat)	Aldrich	182230	M _w ~120,000
Indiyum kalay oksit kaplı cam	Aldrich	578274	8-12 Ω/sq, slide
1-Etinil piren	Alfa Aesar	L17227	%96
Fosfor tribromür	Fluka	79660	≥ 98
Metil metakrilat	Aldrich	W400201	≥ 98
Fulleren-C ₆₀	Aldrich	483036	%98
Stiren	Aldrich	W323306	≥ %99
4-Hidroksi-TEMPO	Aldrich	176141	%97
Fenil hidrazin	Fluka	78670	≥ %95

Tablo 4.2. 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
Kütle Spektrometresi	Bruker MicroTOF LC–MS (ESI)	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü
Kütle Spektrometresi	Bruker microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü
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

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Genel İşlemler

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

5.1.1. 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.

5.1.2. 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.

5.1.3. 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.

5.1.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer), hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra hemen reaksiyonlarda kullanıldı.

5.1.5. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltilisinin Hazırlanması

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

5.1.6. Sentezlenen Polimerlerin Kurutulması

Sentezlenen polimerler uygun çözücülerde çöktürüldü, G4 sinterli filtre ile süzülür 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 kurduğuna karar verildi.

5.1.7. Monomer Dönüşümünün Gravimetrik olarak Hesaplanması

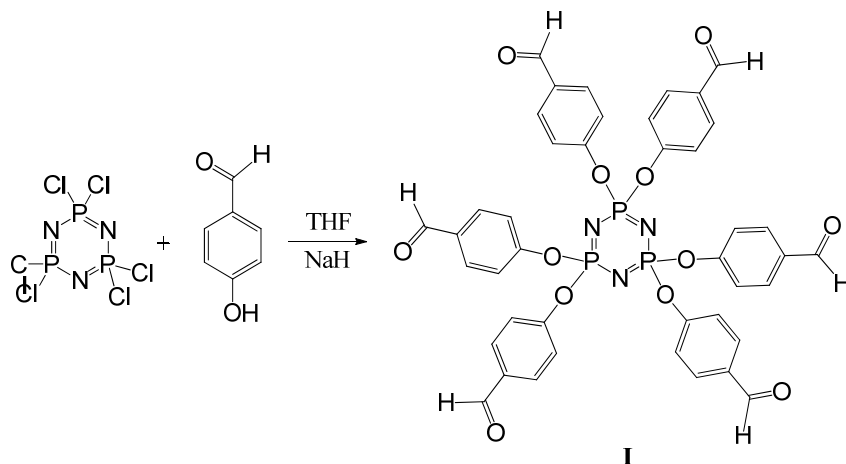
G4 sinterli filtre üzerinde kuruyan polimerin ağırlığının polimerleşme reaksiyonuna giren başlatıcı ve monomer ağırlıklarının toplamına oranı ile monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

5.2. Deneyler

5.2.1. Tiyofen Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ϵ -Kapro lakton) Yıldız Polimeri

Bu bölümde, tiyofen uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip poli(ϵ -kapro lakton) yıldız polimerinin (**P4**) sentezi, elektrokimyasal yolla kopolimerlerinin elde edilmesi ve elektrokromik cihaz uygulamaları için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar verilmiştir.

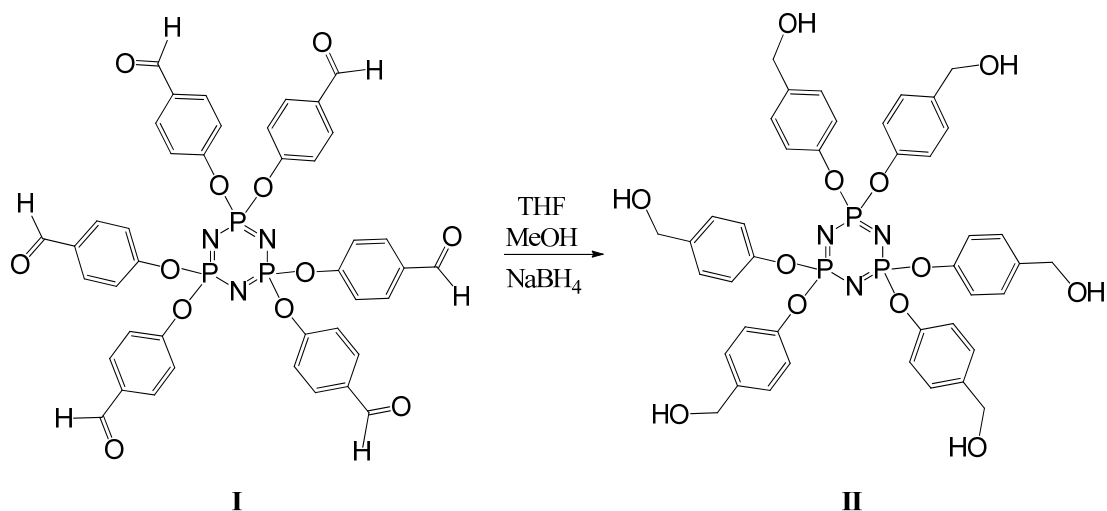
5.2.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 4-Hidroksi-Benzaldehytin Reaksiyonu



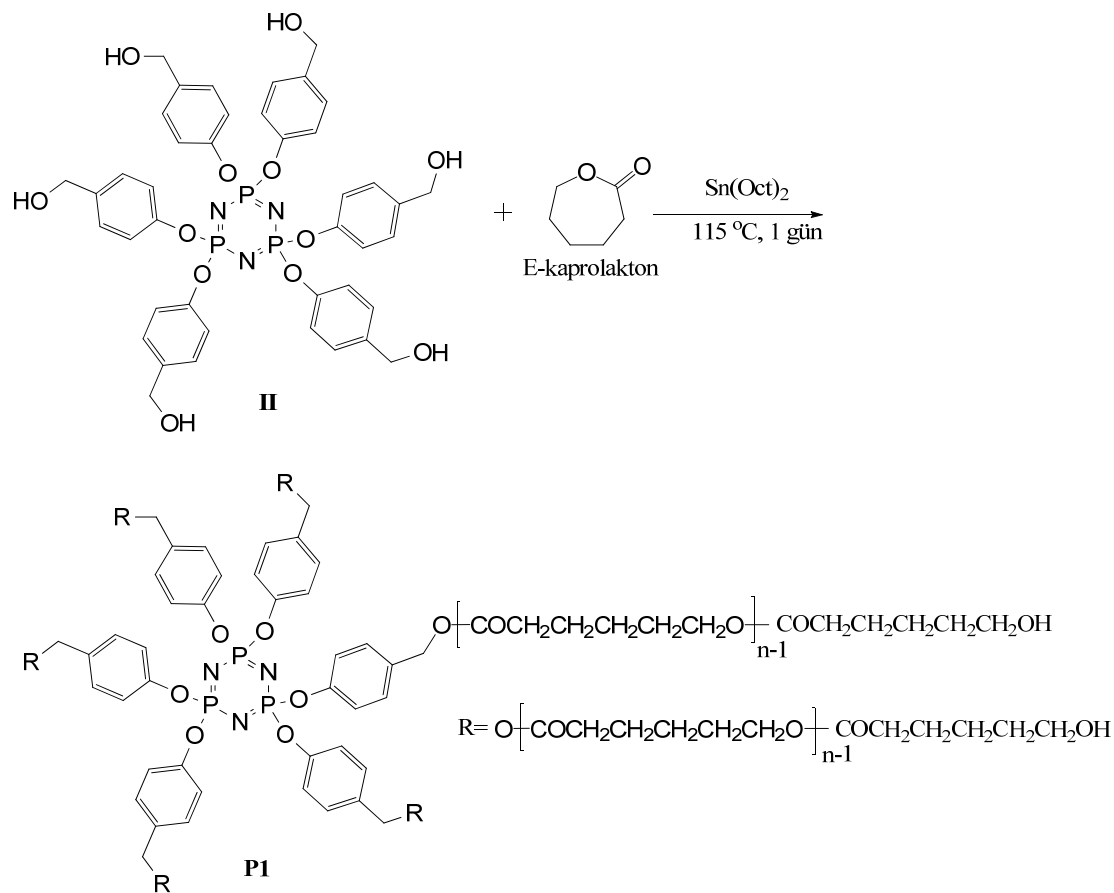
(5.1)

Bileşik **I**, literatürde belirtilen yöntemde [146] bazı değişiklikler yapılarak sentezlendi. Sodyum hidrür (1.10 g, 45.86 mmol) 50 mL kuru THF'te argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda süspanse edildi. Süspansiyon, NaCl-buz banyosu ile -10°C 'ye kadar soğutuldu ve 4-hidroksibenzaldehytin (5.6 g, 45.86 mmol) 50 mL kuru THF'te hazırlanan çözeltisi 20 dakika süreyle damla damla ilave edildi. NaCl-buz banyosu balonun altından uzaklaştırıldı ve karışım oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldı. Karışıma tetrabutilamonyum bromür (0.03 g, 0.095 mmol) ilave edildikten sonra 50 mL kuru THF'te çözünmüş hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) (2 g, 5.75 mmol) 15 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 4 mL trietilamin ilave edildi ve TLC ile kontrol edilerek oda sıcaklığında 24 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4, 10-16 μm gözenek çaplı) süzülerek NaCl tuzları ve reaksiyona girmeden kalan 4-hidroksibenzaldehytin Na tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı CH_2Cl_2 :etil asetat (3:1) çözücü sistemi yürütücü faz olarak kullanılarak silikajel (230- 400 mesh, 120 g.) dolgulı kolonda (3.5, 70 cm) yürütüldü. Bileşik **I** izole edildi ve erime noktası $159-160^{\circ}\text{C}$ olarak bulundu. Bileşik **I**'in yapısı ^1H NMR, ^{31}P NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.1.2. Bileşik I'in NaBH₄ ile İndirgenme Reaksiyonu



5.2.1.3. Bileşik II'nin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -Kapolaktonun Halka Açılması Polimerleşmesi

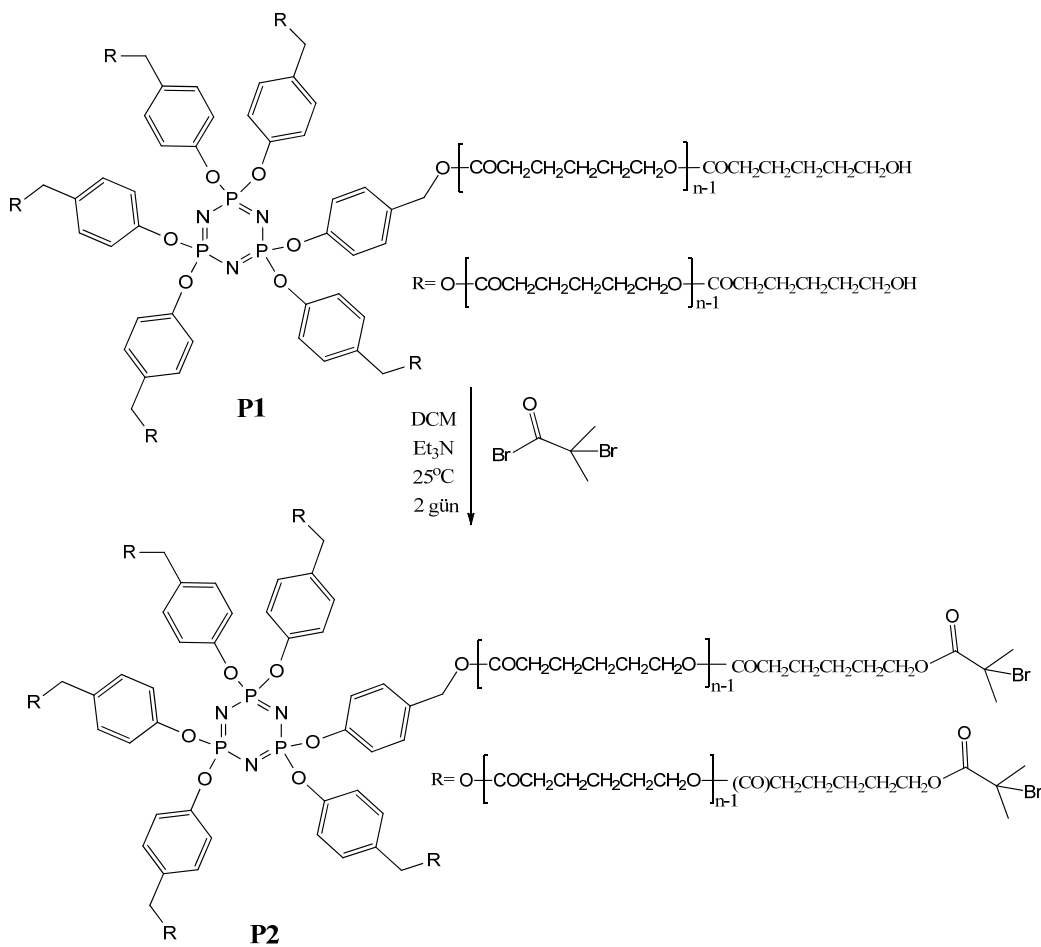


(5.3)

P1 literatürde belirtilen yöntemle göre hazırlandı [145]. Bileşik **II** (0.3 g, 0.342 mmol), kalay oktoat (Sn(Oct)_2 , $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2]_2\text{Sn}$) (0.0555 g, 0.137 mmol) ve ϵ -kapolakton (4.704 g, 41.19 mmol) sırasıyla bir boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilave edildi. Karışım argon akışı altında 10 dakika karıştırıldı ve reaksiyon balonu sıkıca kapatılarak önceden 115°C 'ye ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon karışımı 115°C 'de 24 saat karıştırıldı. Polimerleşme tamamlandıktan sonra karışım 10 mL CH_2Cl_2 ile seyreltildi ve soğuk metanolde çöktürüldü. Çöken polimer G4 sinterli filtre ile süzülerek alındı ve oda sıcaklığında vakum altında 2 günde kurutuldu. %95 verimle 4.76 g ϵ -kapolakton yıldız polimeri (**P1**) elde edildi. Monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı. Elde edilen **P1**'in yapısı ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde

edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P1**'in ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

5.2.1.4. **P1**'in 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu

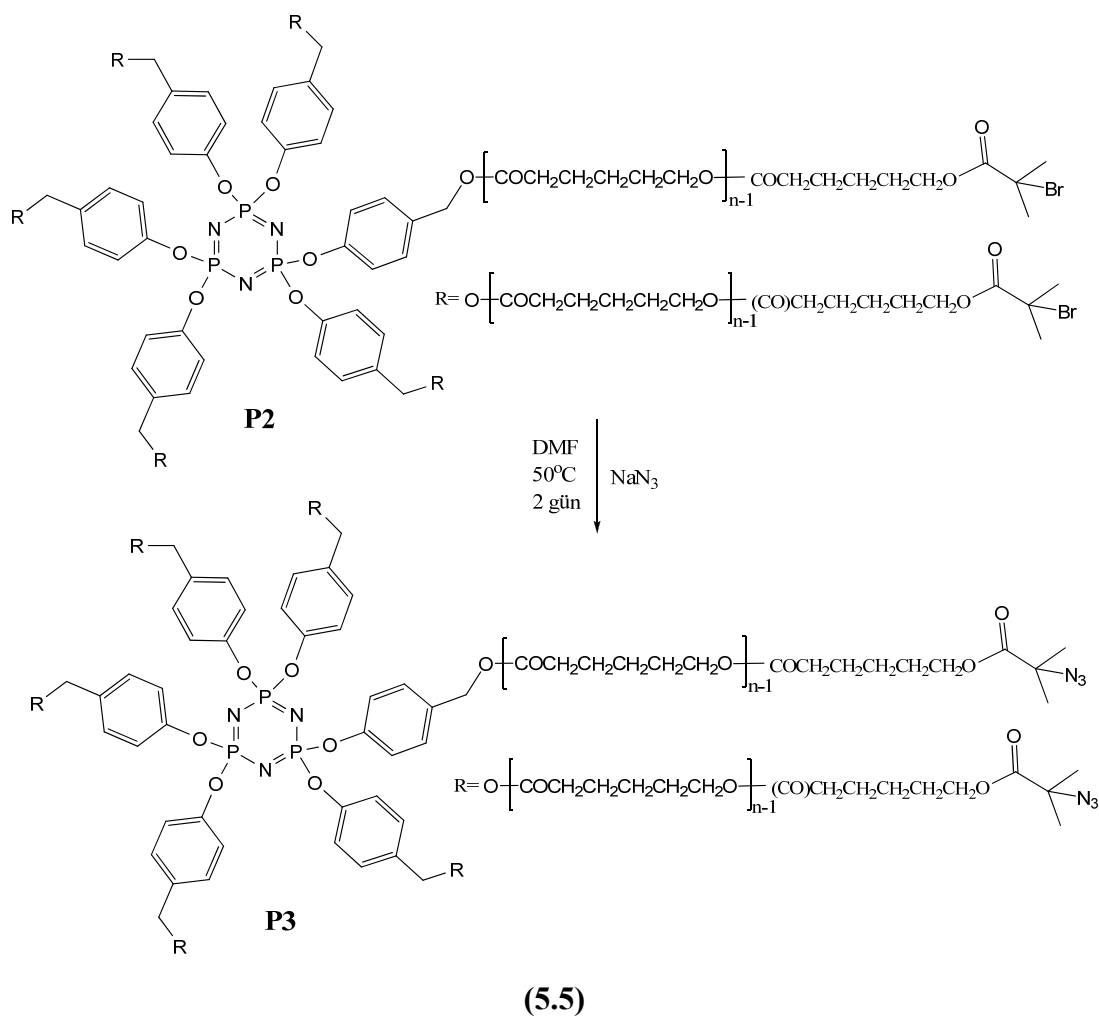


(5.4)

P1 (3 g, 0.216 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde 15 mL kuru DCM ile çözüldü ve üzerine trietilamin (TEA) (0.394 g, 3.889 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı NaCl-buz karışımı ile -15°C 'ye kadar soğutuldu. 2-bromo-2-metilpropanoil bromür (0.894 g, 3.889 mmol) 5 mL kuru DCM'de çözüldü ve reaksiyon karışımına 20 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım DCM ile 100 mL'ye seyreltildi ve önce 3 defa 50 mL'lik doymuş NaHCO_3 sulu çözeltisi ile daha sonra 2 defa 50 mL'lik distile su ile yıkanarak organik faz toplandı. Organik

faz MgSO_4 üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi. **P2** soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzöldü. Süzölen polimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. % 95 verimle 3.05 g ürün elde edildi. Elde edilen **P2**'nin yapısı ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P2**'nin ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

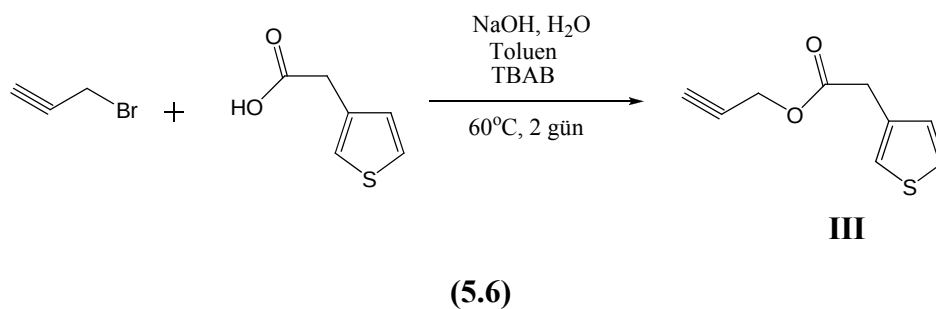
5.2.1.5. P2 ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu



P2 (2.5 g, 0.169 mmol) argon atmosferinde bir boyunlu reaksiyon balonunda 15 mL kuru DMF'te çözüldü ve NaN_3 (0.330 g, 5.072 mmol) karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50°C'de 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra

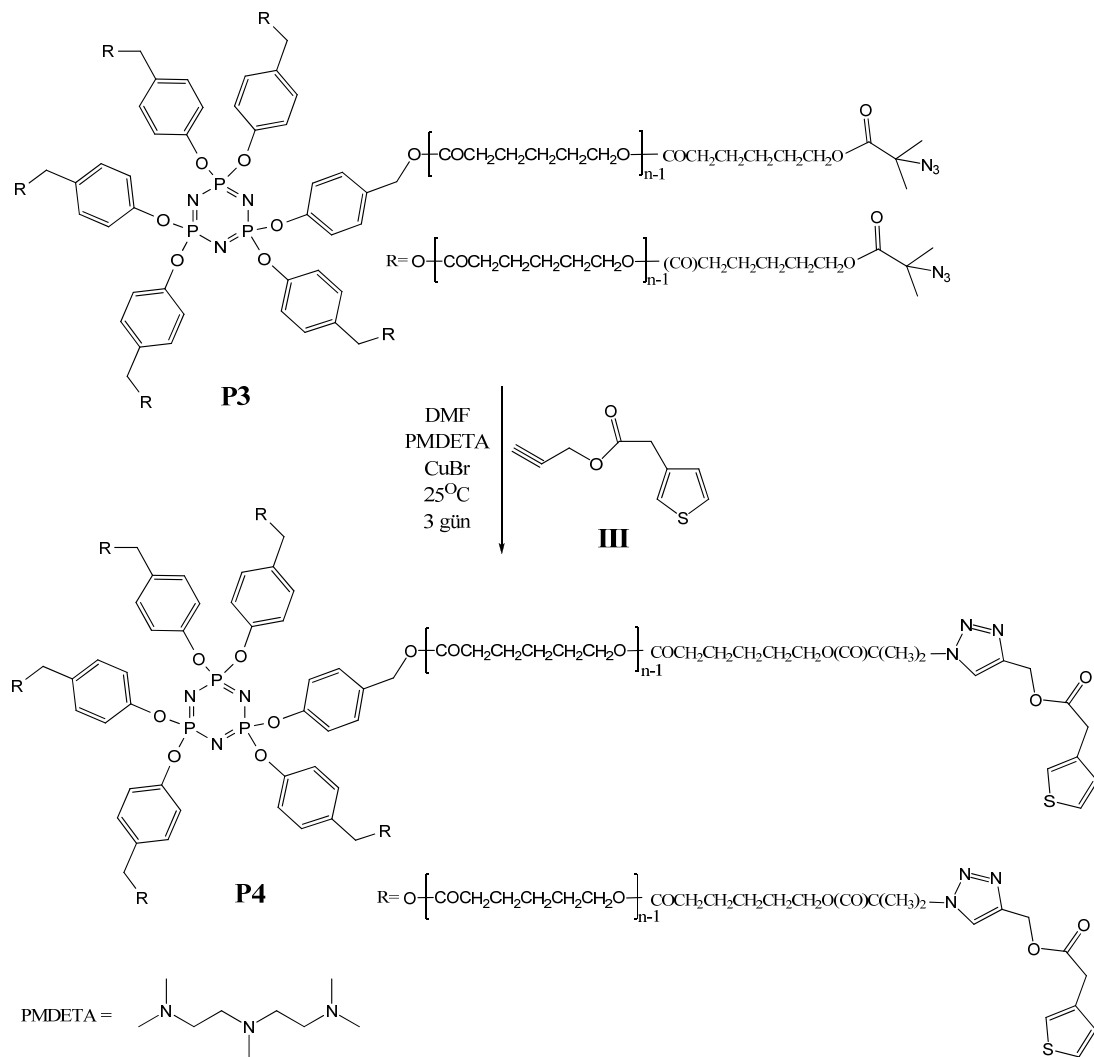
çözücü vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı CH_2Cl_2 ile 250 mL'lik ayırma hunisine aktarıldı ve aynı çözücü ile 100 mL'ye seyreltildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 2 defa 50 mL destile su ile yıkandı. Organik faz toplandı ve MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi, soğuk heksanda çöktürüldü ve oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. %95 verimle 2.35 g **P3** polimeri elde edildi. Elde edilen **P3**'ün yapısı ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P3**'ün ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

5.2.1.6. 3-Tiyofen Asetik Asit İle Propargil Bromürün Reaksiyonu



Bileşik **III**, literatürde belirtilen yöntemle sentezlendi [154]. Tiyofen asetik asit (4 g, 28 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonunda 200 mL 0.1 N sulu NaOH çözeltisinde argon atmosferinde 50°C 'de çözüldü. Tetrabütülamonyum bromür (1 g, 3.1 mmol) faz transfer katalizörü olarak bu karışıma ilave edildi. Propargil bromür (toluende %80, 4.08 g, 27.44 mmol) 40 mL toluende çözüldü ve reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 60°C 'de 48 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra toluen katmanı ayırma hunisi ile ayrıldı, 3 defa 100 mL 0.1 N NaOH çözeltisi ile sonra da 2 defa 100 mL destile su ile yıkandı. Toplanan organik faz MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Toluene vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. % 60 verimle 3 g, sarı renkte bileşik **III** sıvı olarak elde edildi. Bileşik **III**'ün yapısı ^1H NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.1.7. P3 ile Propargil 2-(tiyofen-3-il) Asetatın “Click” Reaksiyonu



(5.7)

P3 (2 g, 0.137 mmol) ve bileşik **III** (0.297 g, 1.648 mmol) bir boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde 5 mL kuru DMF’te çözüldü. *N,N,N',N'',N''*-Pentametil dietilen triamin (PMDETA) (0.429 g, 2.473 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve karışım 10 dakika argon gazı akışı altında karıştırılarak degaze edildi. Son olarak CuBr (0.355 g, 2.473 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve degaze işlemi tekrar 5 dakika süreyle gerçekleştirilerek balon kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 günde gerçekleştirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım THF ile seyreltildi ve bazık alümina (Al₂O₃, 20 g) kolonundan geçirilerek CuBr tuzu uzaklaştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum altında 5 mL’ye değiştirildi, ürün soğuk heksanda çöktürüldü ve çökelti G4

filtre ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen **P4** polimeri oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu ve % 95 verimle 2.05 g ürün elde edildi. Elde edilen **P4**'ün yapısı ^1H ^{31}P NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P4**'ün ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

5.2.1.8. Tiyofenin Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi

Tiyofen (40 μL , 0.03868 g, 0.577 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0.099 g, 0.3 mmol) ilave edildi. Tiyofenin CV ölçümü 400 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -0.8 ile +2.2 V aralığında alınmıştır. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanılmıştır.

5.2.1.9. Tiyofen Varlığında P4'ün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi

P4 (0.002 g, 1.28×10^{-4} mmol) ve tiyofen (40 μL , 0.03868 g, 0.577 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0.099 g, 0.3 mmol) ilave edildi. Tiyofen varlığında **P4**'ün CV ölçümü 400 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -0.8 ile +2.2 V aralığında alınmıştır. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanılmıştır.

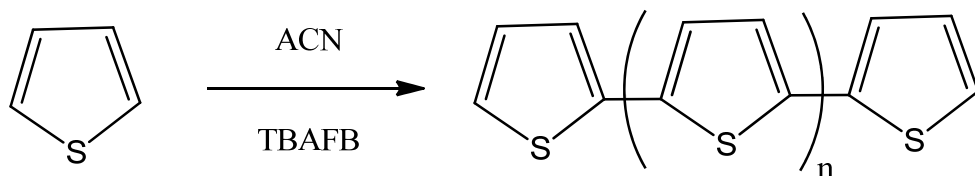
5.2.1.10. Pirolün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi

Pirol (40 μL , 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. Pirolün CV ölçümü 400 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -1.2 ile +1.2 V aralığında alınmıştır. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanılmıştır.

5.2.1.11. Pirol Varlığında P4'ün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi

P4 (0.002 g, 1.28×10^{-4} mmol) ve pirol (40 μ L, 0.04204 g, 0.500 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0.099 g, 0.3 mmol) ilave edildi. Pirol varlığında P4'ün CV ölçümü 400 mV s⁻¹ lineer potansiyel tarama hızında -1.2 ile +1.2 V aralığında alınmıştır. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot (A=1 cm²), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag⁺ elektrot kullanılmıştır.

5.2.1.12. Tiyofenin Elektrokimyasal Yolla Polimerleşmesi

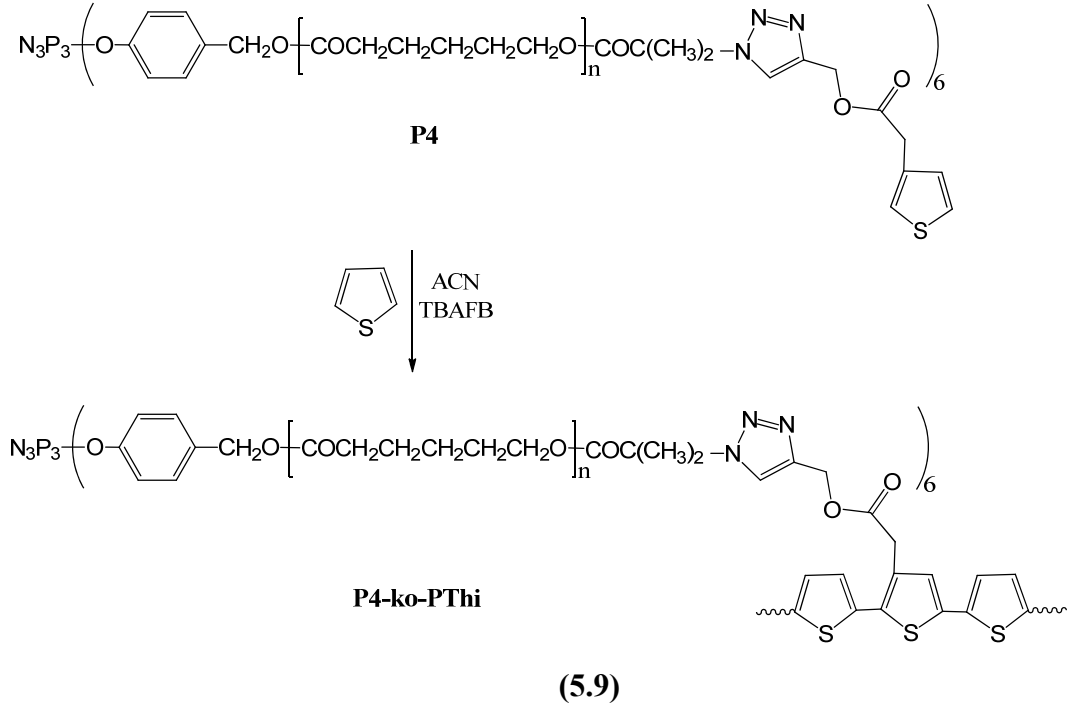


PThi

(5.8)

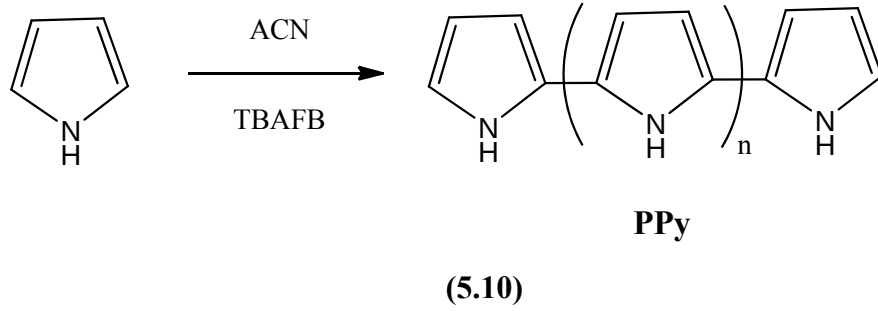
Tiyofen (40 μ L, 0.03868 g, 0.577 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0.099 g, 0.3 mmol) ilave edildi. Tiyofenin homopolimerleşmesi CHI842AB galvanostat/potansiyostat cihazında sabit potansiyel uygulayarak (2.0 V) argon atmosferinde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot (A=1 cm²), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag⁺ elektrot kullanılmıştır. Elde edilen PThi homopolimerinin ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile belirlenmiştir.

5.2.1.13. P4 ile Tiyofenin Elektrokimyasal Yolla Kopolimerleşmesi



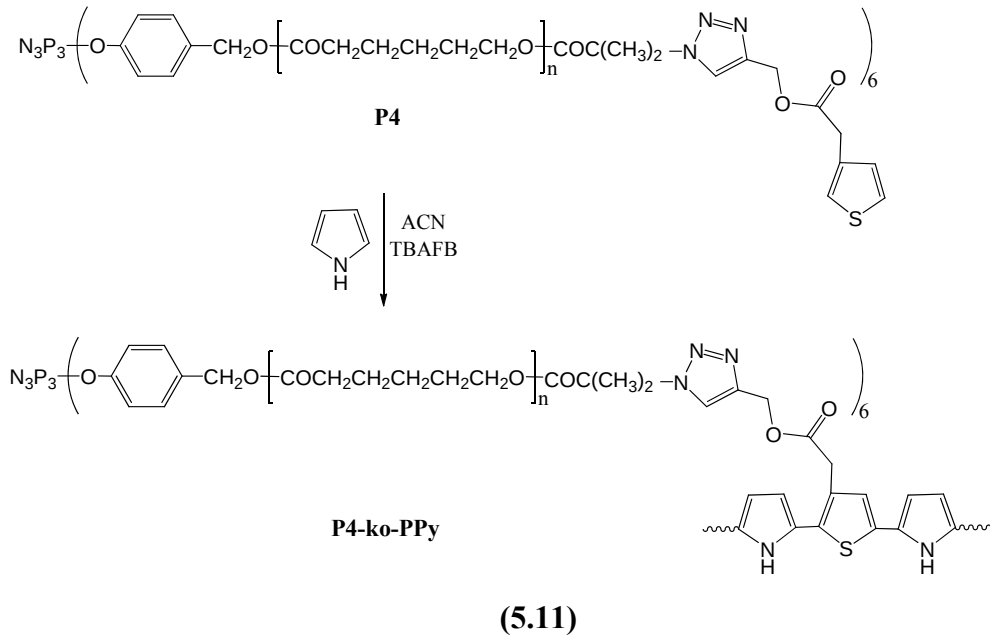
P4 (0.002 g, 1.28×10^{-4} mmol) ve tiyofen (40 μ L, 0.03868 g, 0.577 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0.099 g, 0.3 mmol) ilave edildi. Kopolimerleşme reaksiyonu CHI842AB galvanostat/ potansiyostat cihazında sabit potansiyel uygulayarak (2.0 V) argon atmosferinde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Elde edilen P4-ko-PThi kopolimerinin spektroeletrokimyasal özellikleri 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 1.6 V sabit potansiyeller altında incelendi. P4-ko-PThi kopolimerinin ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile belirlenmiştir.

5.2.1.14. Pirolün Elektrokimyasal Yolla Polimerleşmesi



Pirol (40 μ L, 0.04204 g, 0.500 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) $\text{çöz} \ddot{u}$ ldü. Destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0.099 g, 0.3 mmol) ilave edildi. Pirolün homopolimerleşmesi CHI842AB galvanostat/potansiyostat cihazında sabit potansiyel uygulayarak (1.0 V) argon atmosferinde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşı elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanılmıştır. Elde edilen PPy homopolimerinin ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile belirlenmiştir.

5.2.1.15. P4 ile Pirol'ün Elektrokimyasal Yolla Kopolimerleşmesi



P4 (0.002 g, 1.28×10^{-4} mmol) ve pirol (40 μ L, 0.04204 g, 0.500 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözöldü . Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0.099 g, 0.3 mmol) ilave edildi. Kopolimerleşme reaksiyonu CHI842AB galvanostat/ potansiyostat cihazında sabit potansiyel uygulayarak (1.0 V) argon atmosferinde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşı elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanılmıştır. Elde edilen P4-ko-PPy kopolimerinin ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile belirlenmiştir.

5.2.1.16. Elektrokromik Cihaz

Elektrokromik cihaz yapımı elektrokromik tabakaların hazırlanması, jel elektrolitin hazırlanması ve montaj olmak üzere üç aşamada gerçekleştirildi. Elde edilen elektrokromik cihazların spektroeletrokimyasal özellikleri 0.2, 0.5, 0.8 1.0, 1.2, 1.4, 1.5, 1.6 ve 1.7 V sabit potansiyeller altında incelendi. Elektrokromik cihazların renk dönüşümü özellikleri 630 nm’de 5 sn periyotla kare dalga potansiyeli uygulanarak (-0.5 / +1.5 V) belirlendi. Elektrokromik cihazların kararlılıkları, dönüşümlü voltametre (CV) ile -0.5 ve +2.0 V aralığında 400 mV/s tarama hızında 1000 CV döngüsü ile belirlendi.

Elektrokromik Tabakaların Hazırlanması: Bu aşamada, P4-ko-PThi ve poli(etilendioksitiyofen) (PEDOT), indiyum kalay oksit ITO) kaplı cam üzerine elektrokimyasal yolla kaplanarak elektrokromik tabakalar elde edildi. Reaksiyonlar çalışan elektrot olarak ITO kaplı cam levha, karşı elektrot olarak platin levha ($A=1 \text{ cm}^2$) ve referans elektrotu olarak Ag/Ag^+ elektrot kullanılarak oda sıcaklığında ve argon atmosferinde gerçekleştirildi.

EDOT (etilendioksitiyofen) (10 mM) ve TBAFB (100 mM) asetonitrilde (10 mL) çözöldü . PEDOT 10 sn’de 1.5 V sabit potansiyel altında ITO kaplı cam elektrot üzerine kaplandı.

Diklorometan çözöcüsünde P4 çözeltisi (30 mg/mL) hazırlandı ve döndürerek kaplama ile 30 sn’de 1800 devir/dakika dönme hızında ITO kaplı cam levha üzerine kaplandı. Tiyofer (10 mM) bor triflorür dietil eterat (BFEE, 10 mL) içinde çözöldü .

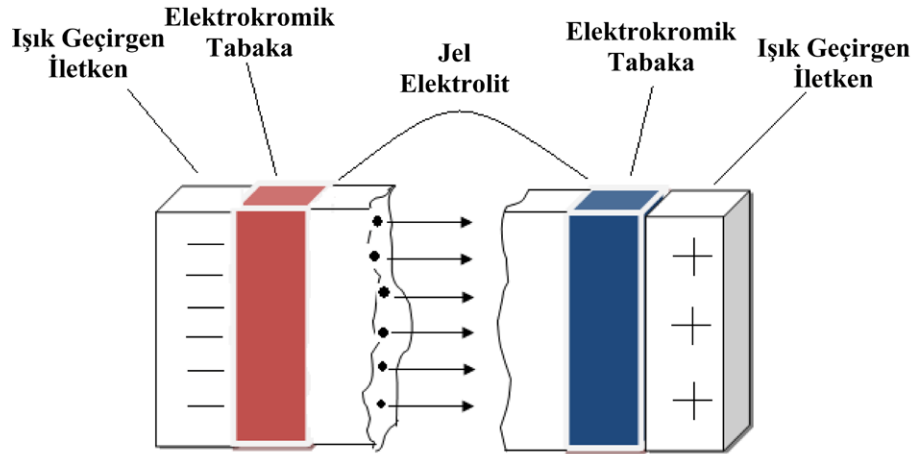
Elektrokimyasal yolla 20 sn'de 1.9 V sabit potansiyel altında P4-ko-PThi kopolimerleşmesi gerçekleştirilerek ITO kaplı cam levha üzerine kaplandı.

ITO kaplı cam üzerine kaplanan polimer filmlerinin kalınlığı optiksel elipsometri ile yaklaşık olarak 100 nm olarak ölçüldü.

Jel Elektrolitin Hazırlanması: Elektrokromik cihaz yapımında kullanılacak jel elektrolitler asetonitril (ACN), propilen karbonat (PC), poli(metil metakrilat) (PMMA), TBAFB kullanılarak gerçekleştirildi. Jel elektrolitin kompozisyonu ACN:PC:PMMA:TBAFB için ağırlıkça 70:20:7:3 olarak alındı.

TBAFB asetonitrilde çözüldü ve PMMA çözeltiye ilave edildi. PMMA'nın tam olarak çözünmesi için sistem ısıtılarak karıştırıldı. PC karşıma ilave edildikten sonra oldukça iletken ve ışık geçirgen jelin oluşumu için ısıtılarak karıştırıldı.

Elektrokromik Cihazın Montajı: Elektrokromik cihazlar ITO/P4-ko-PThi || jel elektrolit || PEDOT/ITO konfigürasyonunda hazırlandı (Şekil 5.1). Katot ve anot olarak elektrokimyasal yöntemle sırasıyla PEDOT ve P4-ko-PThi ile kaplanmış ITO-cam levhalar kullanıldı. Cihazlar atmosferik şartlarda kurutuldu.

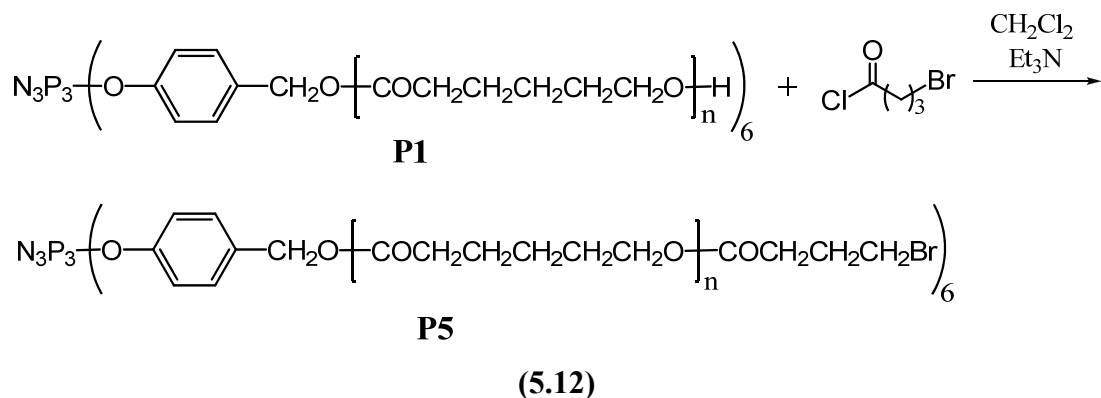


Şekil 5.1. Elektrokromik cihaz konfigürasyonu

5.2.2. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ε-Kaprolakton) Yıldız Polimeri

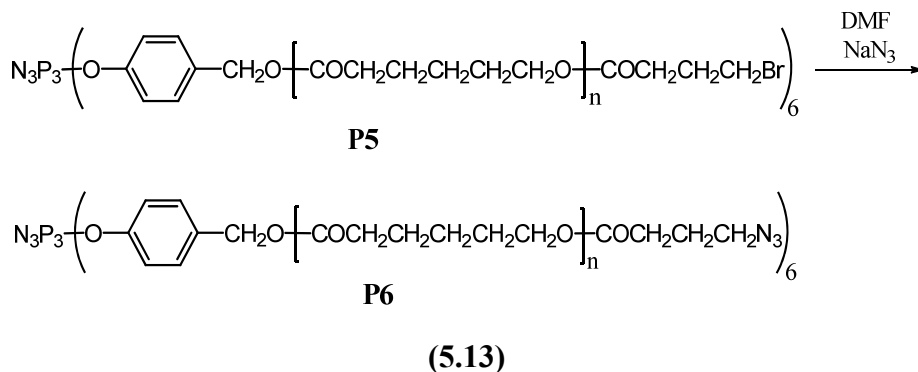
Bu bölümde piren uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip poli(ε-kaprolakton) yıldız polimerinin sentezlenmesi için gerçekleştirilen deneyler verilmiştir.

5.2.2.1. P1 ile 4-Bromobütiril Klorür'ün Reaksiyonu



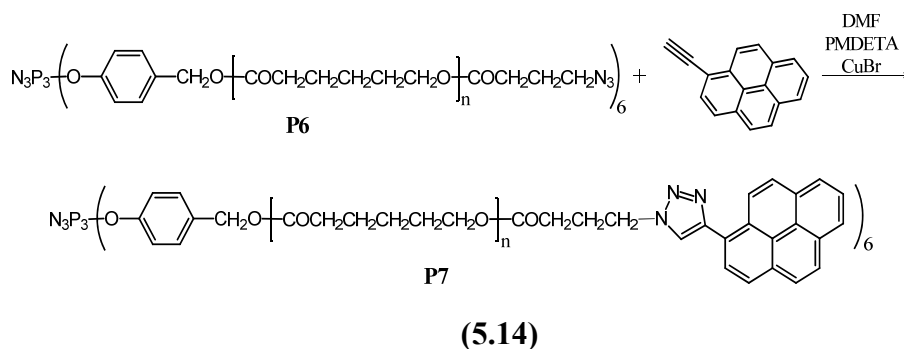
P1 (3 g, 0.216 mmol) ve trietilamin (0.262 g, 2.593 mmol) bir boyunlu balonda argon atmosferinde 20 mL kuru diklorometanda çözüldü. Reaksiyon karışımı NaCl-buz karışımı ile -10°C'ye kadar soğutuldu. 4-bromobütiril klorür (0.481 g, 2.593 mmol) 5 mL kuru diklorometanda çözüldü ve reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı önce 2 saat -10°C'de sonra da 46 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine aktarıldı, 100 mL'ye seyreltildi ve önce 2x25 mL doymuş NaHCO₃ sulu çözeltisi sonra da 2x25 mL su ile yıkandı. Organik fazlar toplandı ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile 5 mL'ye deriştirildi ve soğuk metanolde çöktürüldü. Çökelti G4 filtre ile süzüldü, oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta sabit ağırlığa ulaşınca kadar kurutuldu. %95 verimle 3.033 g beyaz katı ürün elde edildi. Elde edilen **P5**'in yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR ve FT-IR spektroskopisi ile elde edilen veriler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P5**'in ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

5.2.2.2. P5 ile NaN₃'ün Reaksiyonu



P5 (2 g, 0.135 mmol) tek boyunlu balonda argon atmosferinde 15 mL kuru DMF'te çözüldü ve sodyum azidür (0.158 g, 2.436 mmol) çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 45°C'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına geldikten sonra ayırma hunisine aktarıldı ve 100 mL diklorometan ile seyreltilti. Reaksiyon karışımı önce 2x50 mL doymuş NaCl çözeltisi ile sonra da 50 mL su ile yıkandı. Organik fazlar toplandı ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile 5 mL'ye deriştirildi ve soğuk metanolde çöktürüldü. Çökelti G4 filtre ile süzüldü ve oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta sabit ağırlığa ulaşınca kadar kurutuldu. %95 verimle 1.871 g beyaz katı ürün elde edildi. Elde edilen **P6**'nın yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P6**'nın ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

5.2.2.3. P6 ile 1-Etinil-Piren'in Click Reaksiyonu

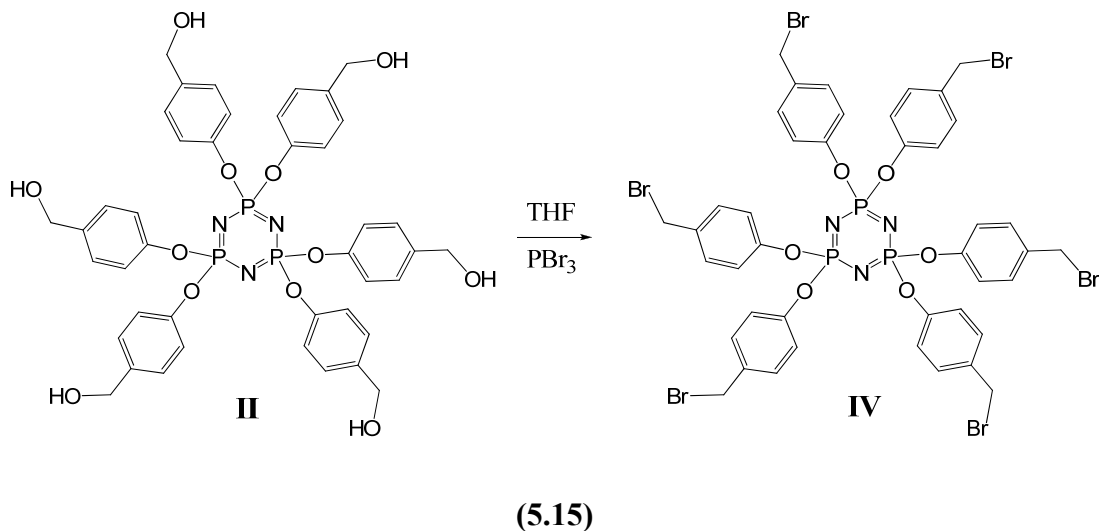


P6 (1 g, 0.069 mmol) ve 1-etinil piren (0.112 g, 0.495 mmol) tek boyunlu balonda argon atmosferinde 5 mL degaze edilmiş kuru DMF'te çözüldü. Reaksiyon karışımına N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (0.214 g, 1.237 mmol) ve CuBr (0.177 g, 1.237 mmol) ilave edildikten sonra tekrar degaze edildi ve karışım oda sıcaklığında argon atmosferinde 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine aktarıldı, diklorometan ile 100 mL'ye seyreltildi ve önce 50 mL doymuş NaCl çözeltisi ile sonra da 50 mL su ile yıkandı. Organik fazlar toplandı ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda 5 mL'ye deriştirildi ve soğuk hekzanda çöktürüldü. Çökelti G4 filtre ile süzüldü ve oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. %93 verimle 1.017 g sarı renkte katı ürün elde edildi. Elde edilen **P7**'nin yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P7**'nin ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

5.2.3. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Dendrimer

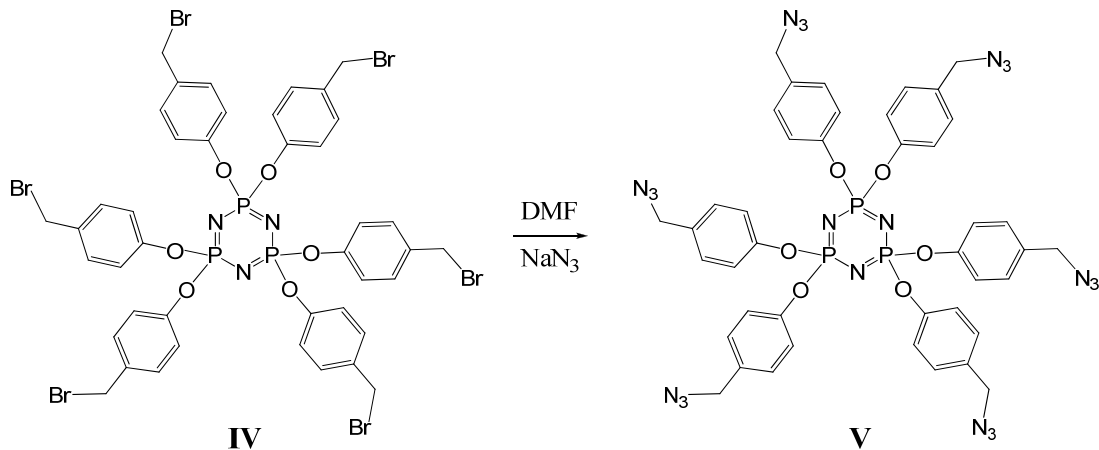
Bu bölümde piren uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip dendrimerin sentezi için gerçekleştirilen deneyler verilmiştir.

5.2.3.1. Bileşik II ile PBr₃'ün Reaksiyonu



Bileşik **II** (2 g, 2.289 mmol) üç boyunlu balonda ve argon atmosferinde 50 mL kuru THF'te çözüldü. Reaksiyon balonu NaCl-buz karışımı ile -10°C 'ye kadar soğutuldu. Fosfor tribromür (PBr_3) (4.957 g, 18.313 mmol) bir şırınga yardımı ile 15 dakika sürede damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. NaCl-buz banyosu balonun altından uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyonun çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve karışım 10 mL'ye deriştirildi. Karışım 400 mL deiyonize suda çöktürüldü, bej çökelti toplandı, su ile yıkandı ve oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. Elde edilen ürün diklorometanda çözüldü ve aynı çözücü ile hazırlanan silikajel (230- 400 mesh, 120 g.) dolgulu kolonda (3.5, 70 cm) yürütülerek saflaştırıldı. Bileşik **IV** %62 verimle 1.776 g elde edildi ve erime noktası $147-149^{\circ}\text{C}$ olarak bulundu. Bileşik **IV**'ün yapısı ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.3.2. Bileşik IV ile NaN_3 'ün Reaksiyonu

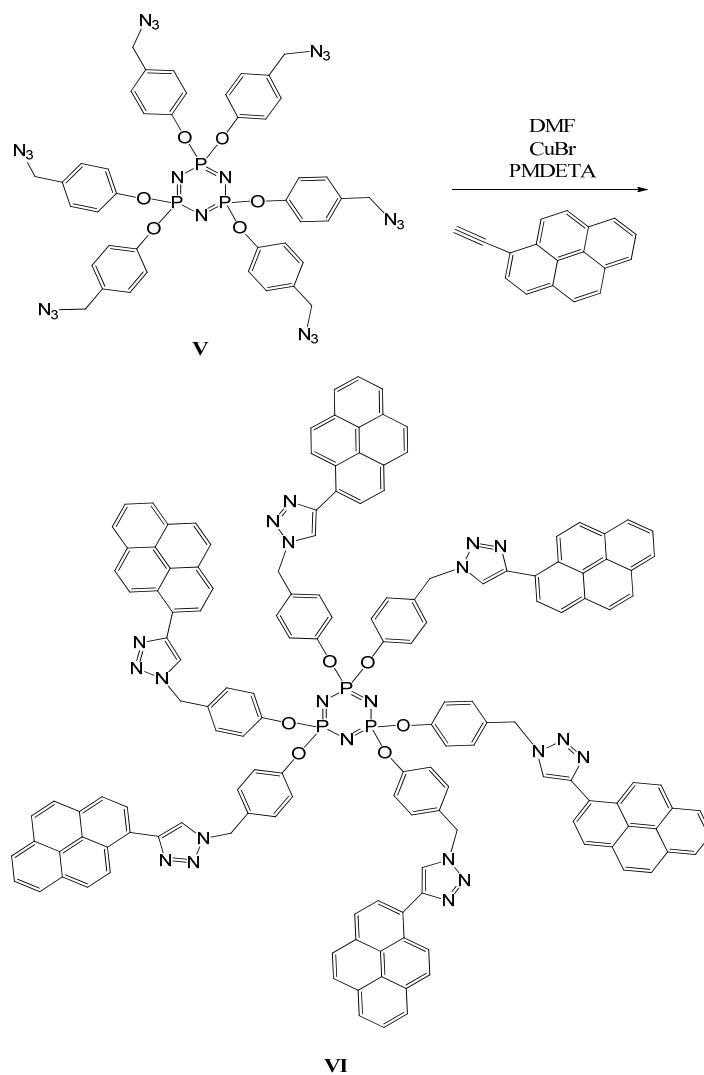


(5.16)

Bileşik **IV** (1.5 g, 1.199 mmol) ve sodyum azidür (0.779 g, 11.989 mmol) tek boyunlu balonda argon atmosferinde 10 mL kuru DMF'te çözüldü ve 90°C 'de 24 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ayırma hunisine aktarıldı, üzerine 300 mL su ilave edildi ve 2x50 mL dietil eterle ekstrakte edildi. Organik fazlar toplandı ve MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü

döner buharlaştırıcı ile uzlaştırıldıktan sonra elde edilen ürün silikajel (230- 400 mesh, 120 g.) dolgulu kolonda (3.5, 70 cm) etil asetat:hekzan (3:7) çözücü sistemi ile yürütüldü ve %90 verimle 1.105 g beyaz renkte katı madde elde edildi. Elde edilen bileşik V'in yapısı ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.3.3. Bileşik V ile 1-Etinil-Piren'in Click Reaksiyonu



VI

(5.17)

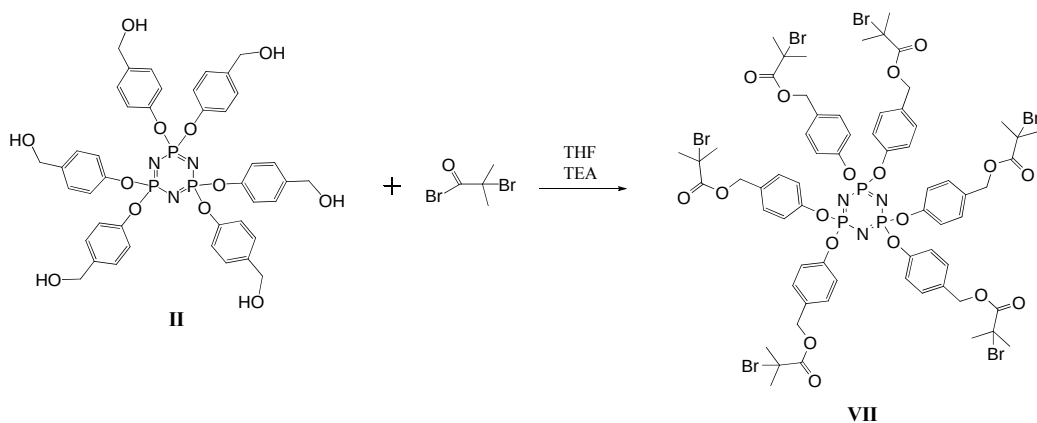
Bileşik V (0.25 g, 0.244 mmol) ve 1-etinil piren (0.365 g, 1.612 mmol) tek boyunlu balonda argon atmosferinde 5 mL degaze edilmiş kuru DMF'te çözüldü. Reaksiyon karışımına N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (0.762 g, 4.395 mmol) ve CuBr (0.631 g, 4.395 mmol) ilave edildikten sonra tekrar degaze edildi ve

karışım oda sıcaklığında argon atmosferinde 48 saat karıştırıldı. Azidür fonksiyonlanmış Merrifield reçinesi [155] (%2 çapraz bağlı poli(4-klorometil stiren) reçinesi, 150 mg) ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 72 saat daha karıştırıldı. Merrifield reçinesi mavi bant süzgeç kâğıdı (Schleicher&Schuell blue ribbon, 2 µm) ile süzüldü ve diklorometan ile yıkandı. Elde edilen çözelti ayırma hunisine aktarıldı, diklorometan ile 100 mL'ye seyreltildi ve önce 50 mL doymuş NaCl çözeltisi ile sonra da 50 mL su ile yıkandı. Organik fazlar toplandı ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve %90 verimle 0.523 g koyu sarı renkte katı madde elde edildi. Elde edilen bileşik **VI**'nın yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.4. Fulleren C₆₀ Uç Gruplara ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip PMMA Yıldız Polimeri

Bu bölümde fulleren C₆₀ uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip poli(metil metakrilat) (PMMA) yıldız polimerinin sentezlenmesi için gerçekleştirilen deneyler verilmiştir.

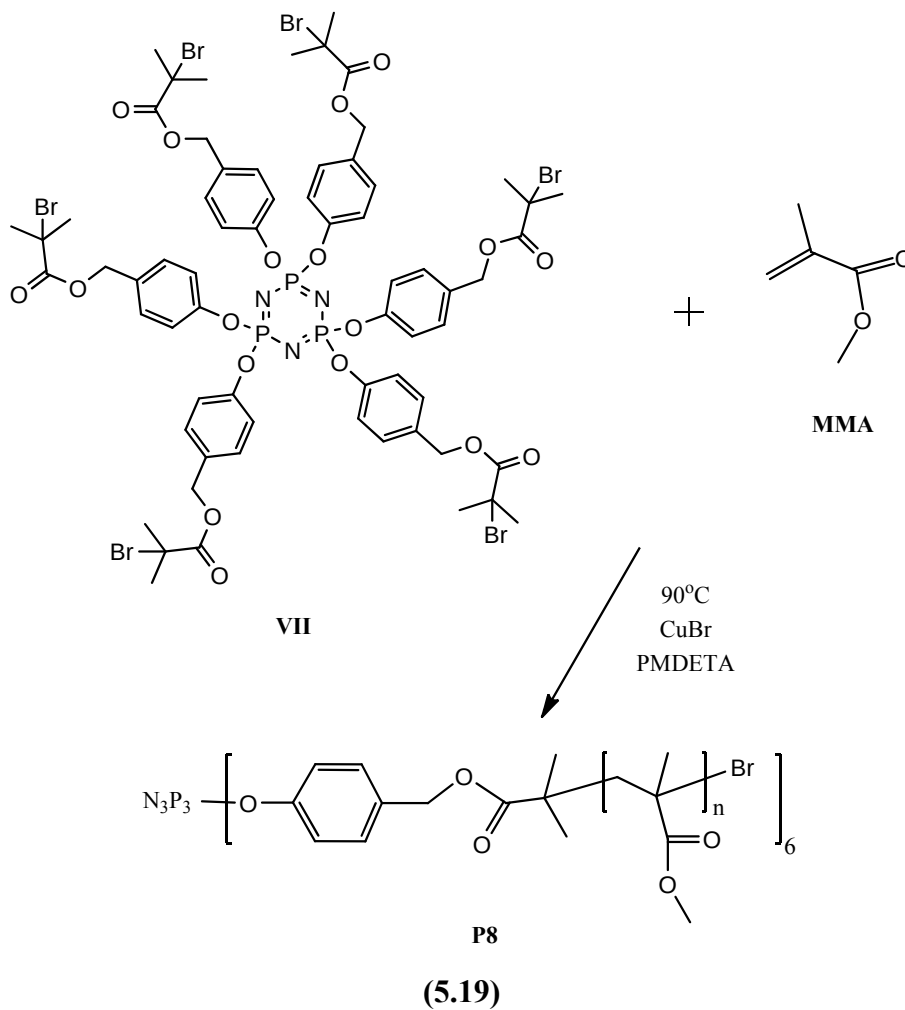
5.2.4.1. Bileşik II ile 2-Bromo-2-Metilpropionil Bromürün Reaksiyonu



Bileşik **II** (0.415 g, 0.475 mmol) argon atmosferinde 25 mL kuru THF'te kısmen çözünerek süspanse edildi, trietil amin (TEA) (0.578 g, 5.7 mmol) ilave edildi ve tuz-NaCl banyosu ile -10°C'ye kadar soğutuldu. 2-Bromo-2-metilpropanoil

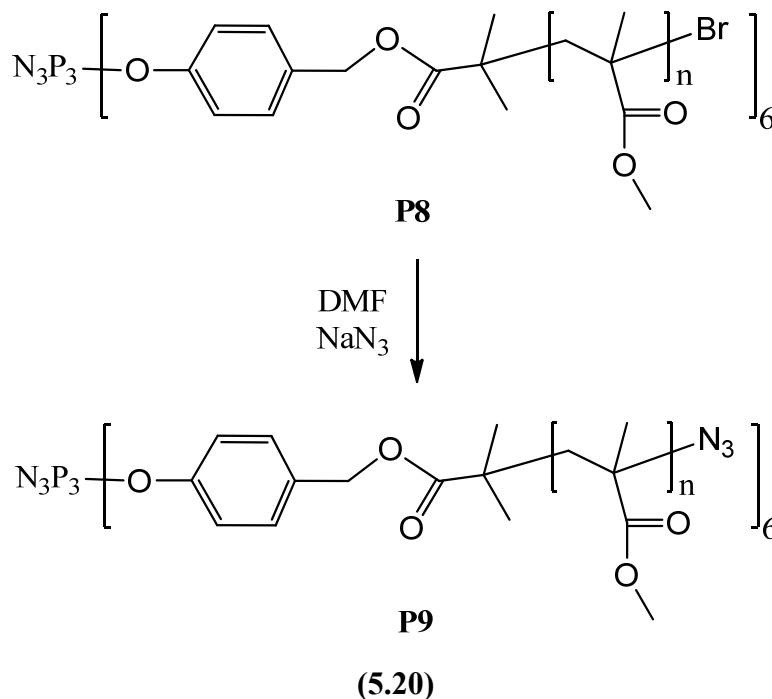
bromür (1.310 g, 5.7 mmol) kuru THF'te çözüldü ve basınç dengeli damlatma hunisi ile 20 dakika süreyle argon atmosferinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Sonra reaksiyon karışımı ayırma hunisine aktarıldı, 150 mL diklorometan (DCM) ile seyreltildi. Karışım sırasıyla 2x50 mL doymuş NaHCO₃ ve 50 mL destile su ile yıkandı ve sonra MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen madde, önce THF/DCM (0.05:0.95) çözücü sistemi kullanılarak silika dolgulı kolonda yürütüldü, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra benzende çözülerek nötral alümina (Al₂O₃) kolondan geçirilerek bileşik **VII** izole edildi. Bileşik **VII**'nin yapısı ¹H ve ³¹P NMR incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5.2.4.2. Bileşik VII'nin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı Metil Metakrilatın (MMA) ATRP Yöntemi ile Polimerleşmesi



CuBr (0.049 g, 0.34 mmol) argon atmosferinde 3 mL MMA'ta çözüldü ve bu karışıma N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA) (0.059 g, 0.34 mmol) ilave edildi. Bileşik **VII** (0.1 g, 0.057 mmol) argon atmosferinde 1.65 mL MMA'ta çözüldü ve CuBr/PMDETA/MMA karışımına argon atmosferinde şırınga ile ilave edildi. Reaksiyon balonu önceden 90°C'ye ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı ve 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 5 mL DCM ile seyreltildi, soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen polimer oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. %60 monomer dönüşüm oranı ile 2.099 g elde edilen **P8**'in yapısı ¹H ve ³¹P NMR incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P8**'in ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

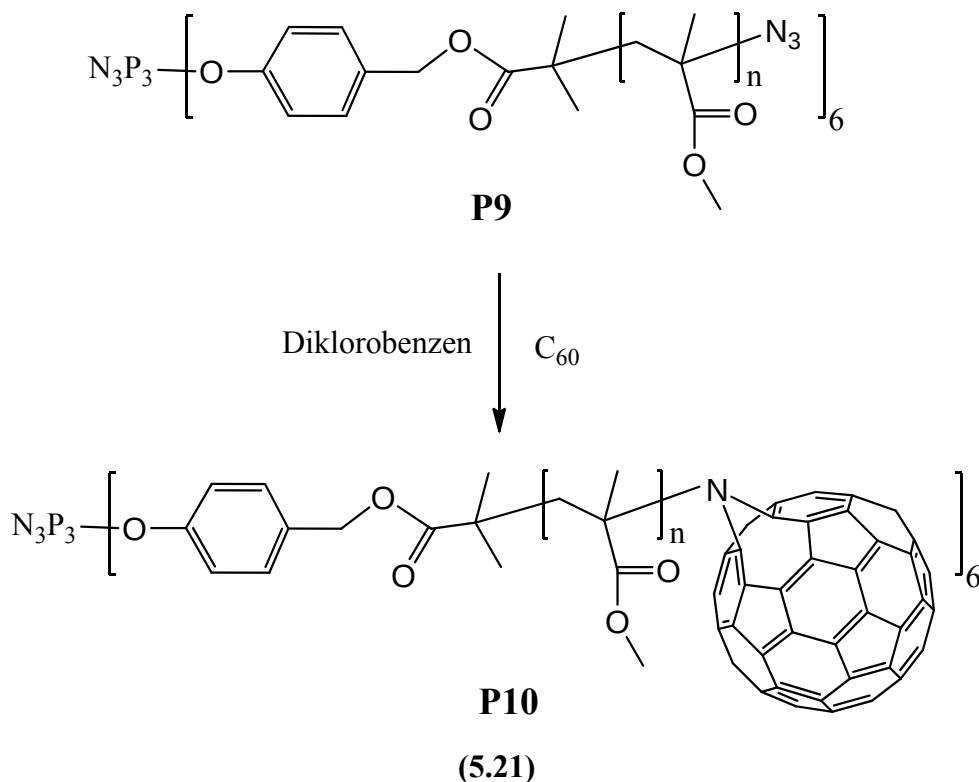
5.2.4.3. P8 ile NaN₃'in Reaksiyonu



P8 (1 g, 0.025 mmol) ve sodyum azidür (0.103 g, 1.587 mmol) 20 mL kuru DMF'te argon atmosferinde çözüldü. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı ile 60°C'de 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım ayırma hunisine aktarıldı, 150 mL DCM ile seyreltildi ve 2x100 mL su ile yıkandı. Toplanan

organik faz MgSO_4 üzerinde kurutuldu ve kurutucu tuz süzülerek ayrıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi ve reaksiyon karışımı soğuk metanolde çöktürüldü. G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrılan polimer oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. %95 verimle 0.944 g elde edilen **P9**'un yapısı ^1H NMR incelemesinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P9**'un ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

5.2.4.4. **P9 ile C_{60} 'ın Reaksiyonu**



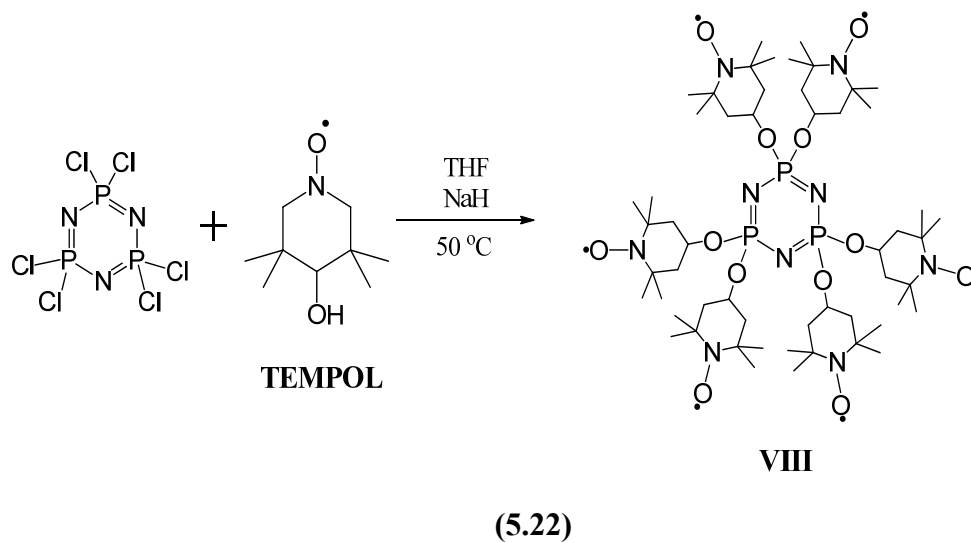
P9 (0.3 g, 0.00793 mmol) ve fulleren C_{60} (0.051 g, 0.0952 mmol) 40 mL kuru 1,2-diklorobenzende argon atmosferinde çözüldü. Reaksiyon balonu önceden 135°C 'ye ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı ve geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile 2 gün karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 1,2-diklorobenzen 10 mmHg vakumda 60°C 'de buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı ürünün üzerine DCM ilave edildi ve karıştırıldı. Karışımda bulunan ve reaksiyona girmeden kalan C_{60} santrifüjde 30 dakikada çöktürüldü (4°C sıcaklıkta ve 8000 devir/dakika

dönüş hızında). Çözelti dikkatlice ayrıldı ve döner buharlaştırıcıda 5 mL'ye deriştirilerek soğuk metanolde çöktürüldü. G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrılan polimer oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. %92 verimle 0.305 g elde edilen **P10**'un yapısı ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P10**'un ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

5.2.5. Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Polistiren Yıldız Polimeri

Bu bölümde siklotrifosfazen çekirdeğine sahip polistiren yıldız polimerinin sentezlenmesi için gerçekleştirilen deneyler verilmiştir.

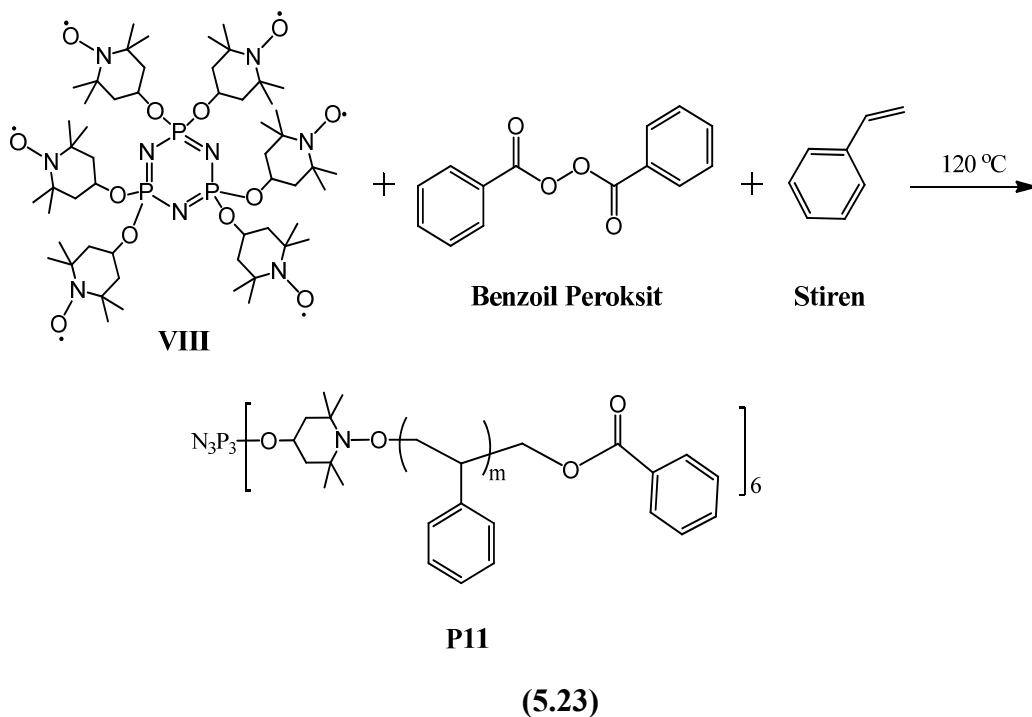
5.2.5.1. Trimer ile 4-Hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin 1-oksil'in (TEMPOL) Reaksiyonu



Sodyum hidrür (%60, 0.460 g, 11.505 mmol) üç boyunlu balonda argon atmosferinde 25 mL kuru THF'te süspanse edildi ve sistem NaCl-buz banyosu ile -10°C'ye kadar soğutuldu. TEMPOL (1.982 g, 11.505 mmol) 25 mL kuru THF'te çözüldü ve argon atmosferinde damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Trimer (0.5 g, 1.438 mmol) 25 mL kuru THF'te çözüldü ve argon atmosferinde reaksiyon karışımına ilave edildi.

Reaksiyon geri soğutucu altında TLC ile kontrol edilerek 50°C’de 3 gün süreyle devam ettirildi. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürün silika dolgulu kolonda petrol eteri:etil asetat (1:4) çözücü sistemi kullanılarak yürütüldü. Bileşik **VIII** %35 verimle 0.585 g elde edildi ve yapısı ¹H NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.5.2. Bimoleküler Nitroksi Ortamlı Kararlı Radikalik Polimerleşme Yöntemiyle Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Polistiren Yıldız Polimerinin Sentezi



Bileşik **VIII** (0.05 g, 0.043 mmol), benzoil peroksit (BPO, %75, 0.056 g, 0.172 mmol) ve stiren (1.344 g, 12.905 mmol) sırayla reaksiyon tüpüne kondu. Reaksiyon karışımı 5 dakika argon akışı altında degaze edildi. Tüp kapatıldı, önceden 120°C’ye ısıtılmış yağ banyosuna daldırılarak magnetik karıştırıcı ile 72 saat süreyle karıştırıldı. Tüp yağ banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyon karışımı 5 mL DCM ile seyreltildi, soğuk heksanda çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen polimer (**P11**) oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta

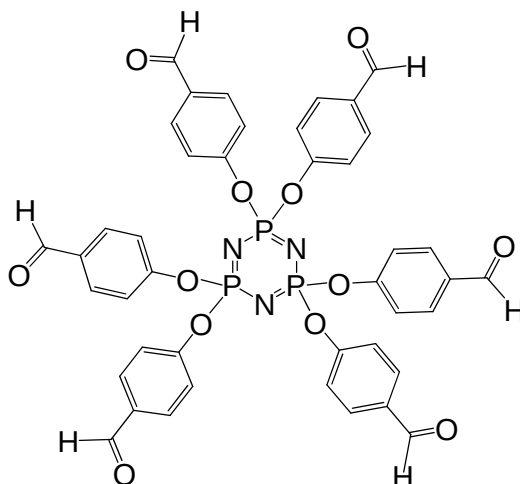
kurutuldu, monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı. %43 dönüşümle 0.620 g elde edilen **P11**'in yapısı ^1H ve ^{31}P NMR incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisinden (GPC) elde edilen verilerle belirlendi.

5.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

5.3.1. Tiyofen Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ϵ -Kaprolakton) Yıldız Polimeri

5.3.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 4-Hidroksi-Benzaldehitin Reaksiyonu

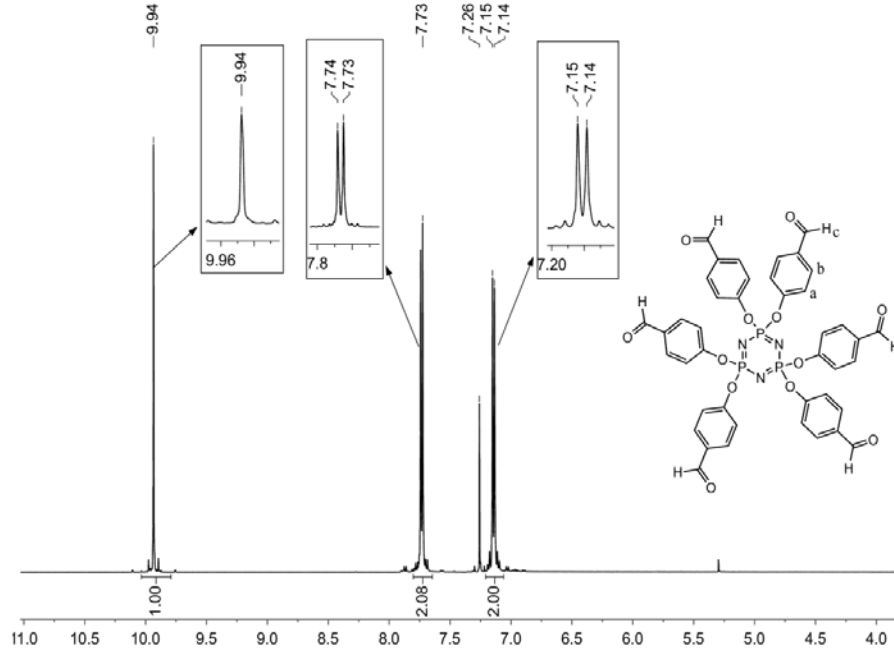
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ile 4-hidroksibenzaldehitin reaksiyonu 1:8 mol oranında THF'te oda sıcaklığında baz olarak NaH, faz transfer katalizörü olarak tetrabütilamonyum bromür kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen bileşik **I**'in yapısı (Şekil 5.2) ^1H NMR, ^{31}P NMR ve kütle spektroskopisinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



Şekil 5.2. Bileşik **I**'in yapısı

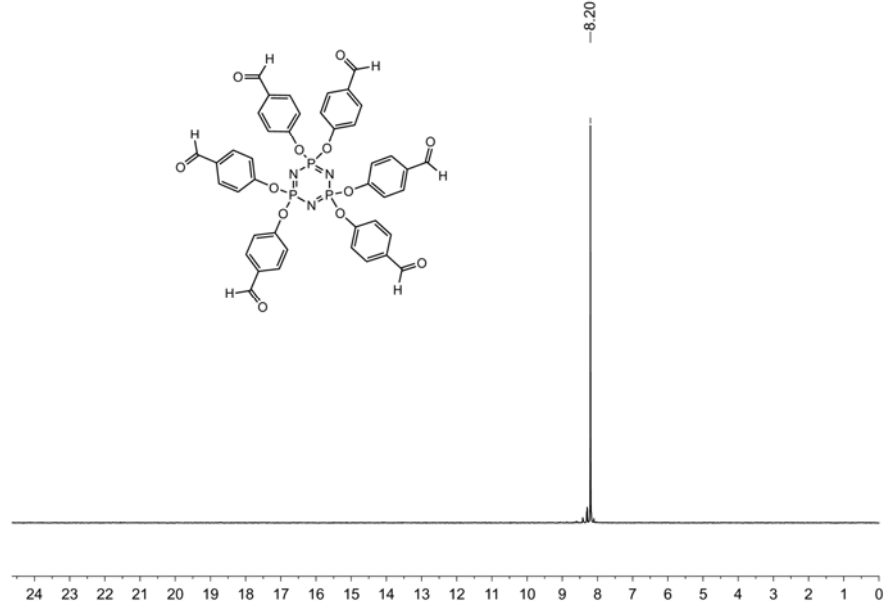
Bileşik **I**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.1) incelendiğinde; $\delta=7.14$ - 7.15 ve $\delta=7.73$ - 7.74 ppm'lerde görülen piklerin sırasıyla aromatik benzen halkası üzerindeki H_a ve H_b protonlarına ait olduğu görülmektedir

ve bu pikler AB spin sistemine yaklaşmış AA'BB' spin sistemine sahiptir. $\delta=9.94$ ppm'de görülen tekli pik $\text{OC}_6\text{H}_4(\text{C}=\text{O})\text{H}$ (Hc) protonlarına aittir. $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik ise CHCl_3 üzücü pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri H_a , H_b ve H_c protonları için 2.00:2.08:1.00 olup sırasıyla 2:2:1 protona karşılık gelmektedir.



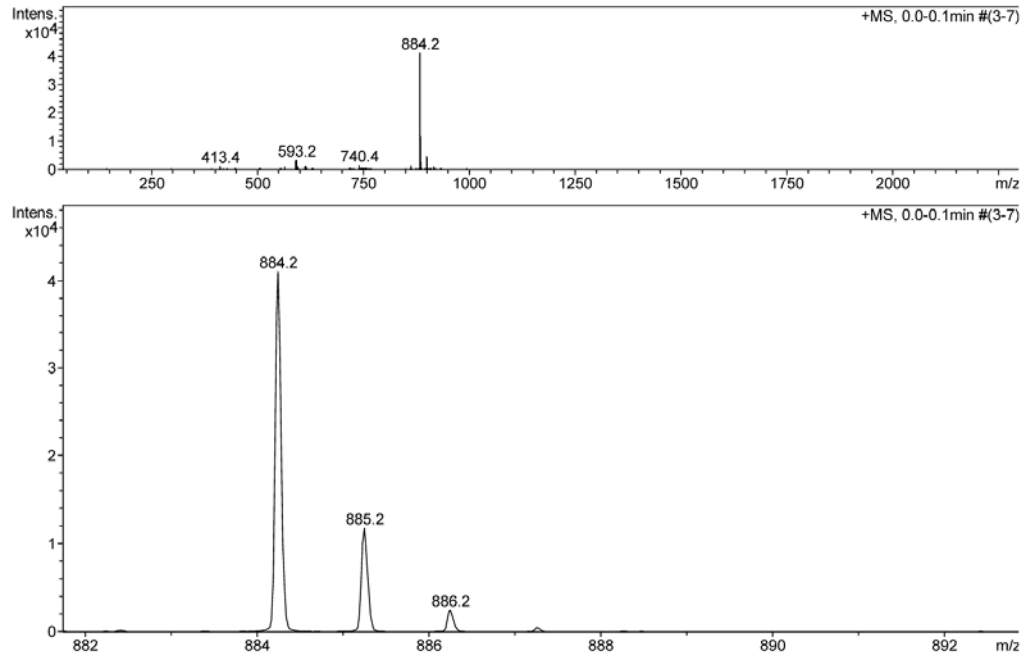
Spektrum 5.1. Bileşik **I**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu

Bileşik **I**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.2) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve bu sonuç hekza-sübstitüe bileşik **I**'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.2. Bileşik I'e ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

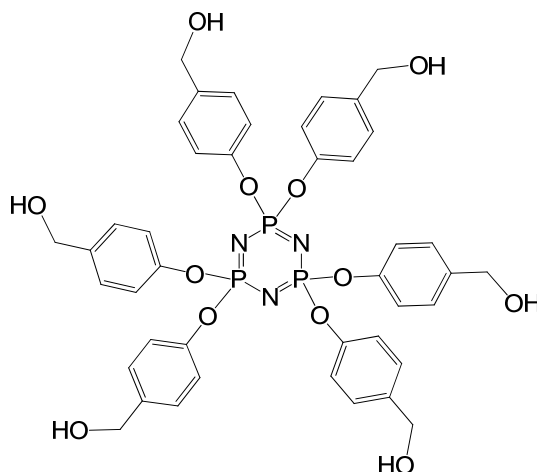
Bileşik I'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Spektrum 5.3) incelendiğinde; [M+Na]⁺=884.2 m/z olarak bulunmuştur ve beklenen değerle ([M+Na]⁺=884.6 m/z) uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.3. Bileşik I'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu

5.3.1.2. Bileşik I'in NaBH₄ ile İndirgenme Reaksiyonu

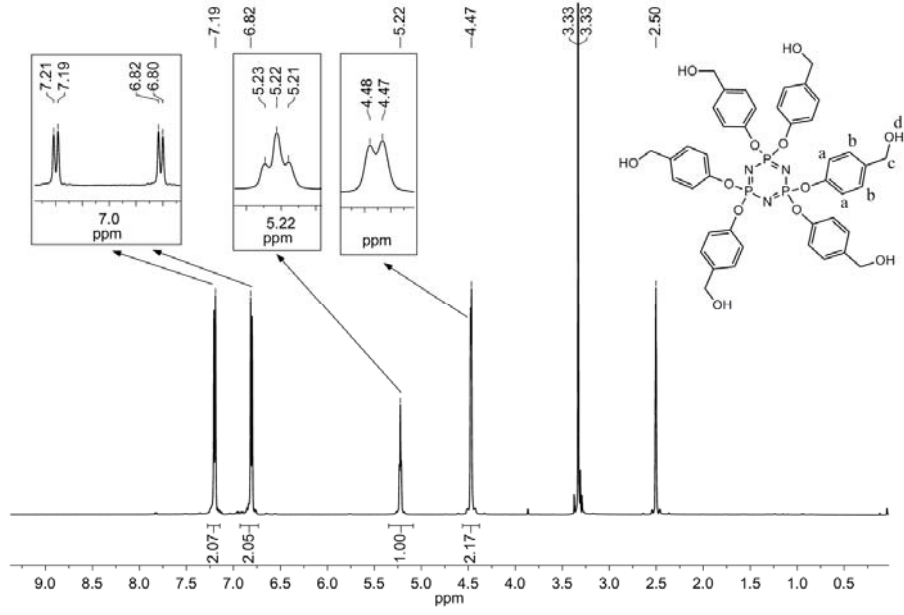
Bileşik I'in NaBH₄ ile indirgenme reaksiyonu THF:metanol (1:1) çözücü karışımında 1:6.8 mol oranında gerçekleştirildi. Elde edilen bileşik II'in yapısı (Şekil 5.3) ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



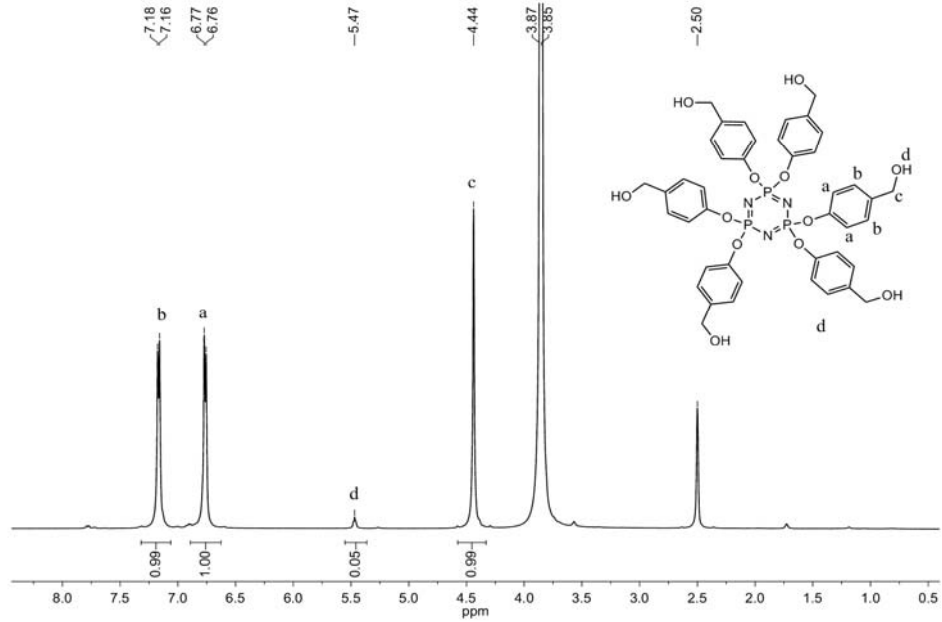
Şekil 5.3. Bileşik II'nin yapısı

Bileşik II'ye ait oda sıcaklığında DMSO-d₆'da alınan ¹H NMR spektrumu (Spektrum 5.4) incelendiğinde; δ=6.80-6.82 ve δ=7.19-7.21 ppm'lerde bulunan piklerin AB spin sistemine yaklaşmış AA'BB' spin sistemine sahip olduğu ve sırasıyla benzen halkası üzerindeki H_a ve H_b aromatik protonlarına ait olduğu görülmektedir. δ=5.21, 5.22 ve 5.23 ppm'de görülen üçlü pik, iki adet C₆H₄CH₂OH (H_c) protonu tarafından üçe yarılmış C₆H₄CH₂OH (H_d) protonuna aittir (³J_{HH}=4.9 Hz). δ=4.47 ve 4.48 ppm'de görülen ikili pik, bir adet C₆H₄CH₂OH (H_d) protonu tarafından ikiye yarılmış C₆H₄CH₂OH (H_c) protonlarından kaynaklanmaktadır (³J_{HH}=4.9 Hz). Spektrumda δ=2.50 ve 3.33 ppm'de görülen pikler sırasıyla DMSO çözücü ve H₂O pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri H_a, H_b, H_c ve H_d protonları için 2.05:2.07:2.17:1.00 olup sırasıyla 2:2:2:1 protona karşılık gelmektedir.

Bileşik II'nin D₂O ile etkileştirilmesi sonrasında DMSO-d₆'da alınan ¹H NMR spektrumu (Spektrum 5.5) incelendiğinde δ=5.22 ppm'de bulunan pikin şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuç δ=5.22 ppm'de görülen sinyalin H_d protonlarından kaynaklandığını göstermektedir.



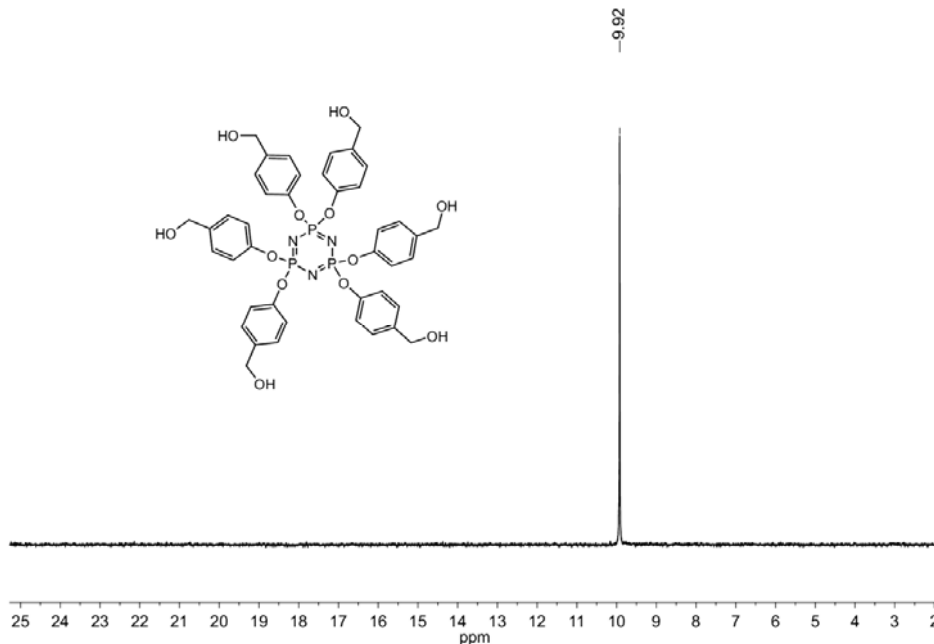
Spektrum 5.4. Bileşik II'ye ait oda sıcaklığında DMSO-d_6 'da alınan ^1H NMR spektrumu



Spektrum 5.5. Bileşik II'nin D_2O ile etkileştirilmesi sonrasında DMSO-d_6 'da alınan ^1H NMR spektrumu

Bileşik II'ye ait oda sıcaklığında DMSO-d_6 'da alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.6) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik

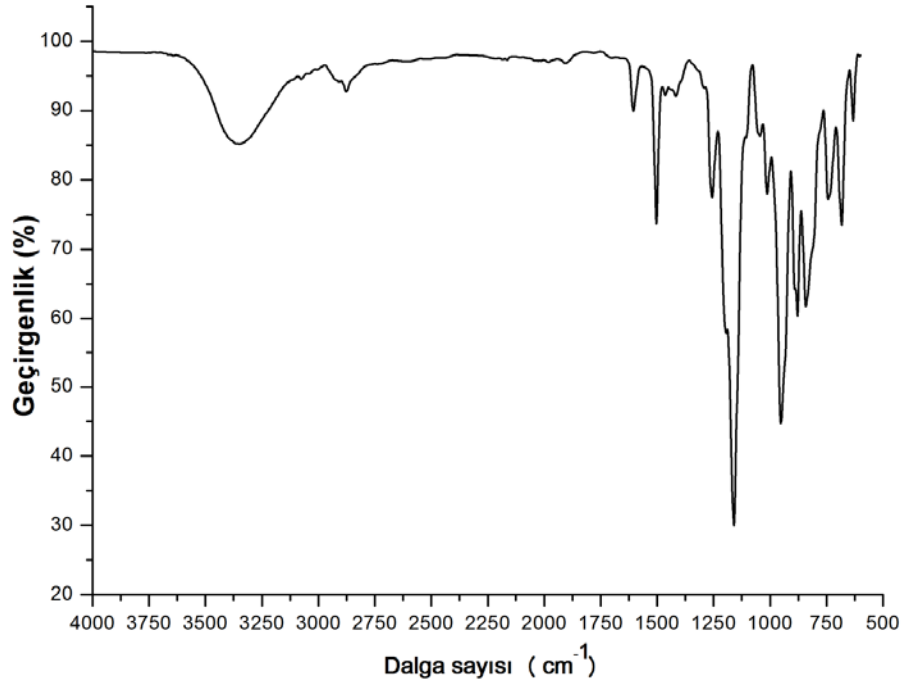
görülmektedir ve bu sonuç hekza-süstitüe bileşik **II**'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



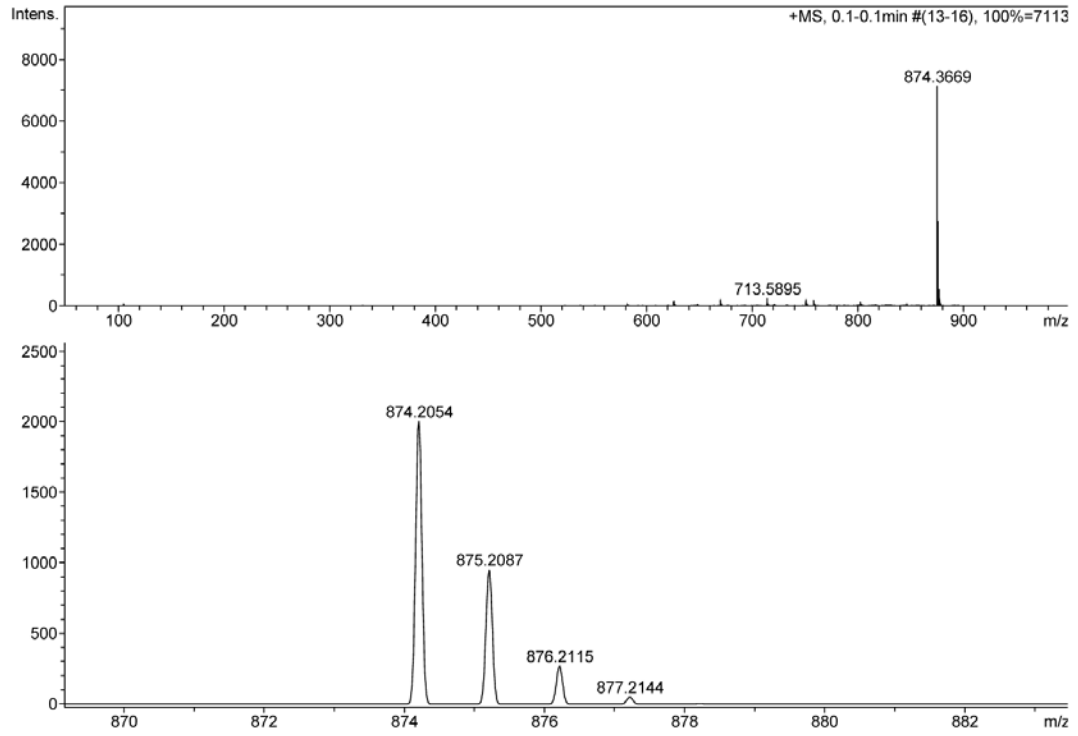
Spektrum 5.6. Bileşik **II**'ye ait oda sıcaklığında DMSO-d₆'da alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu.

Bileşik **II**'ye ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.7) incelendiğinde; 3350 cm⁻¹'deki geniş pik O-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 2876 ve 2908 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1606 cm⁻¹'de görülen pik aromatik C=C gerilmelerine karşılık gelmektedir. 1160 ve 952 cm⁻¹'de bulunan sinyaller sırasıyla P=N ve P-O-Ph gerilme frekanslarına karşılık gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri bileşik **II**'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

Bileşik **II**'ye ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Spektrum 5.8) incelendiğinde; moleküler iyon piki [M]⁺=874.21 m/z olarak bulunmuştur ve beklenen değerle ([M]⁺=873.72 m/z) uyumluluk göstermektedir.



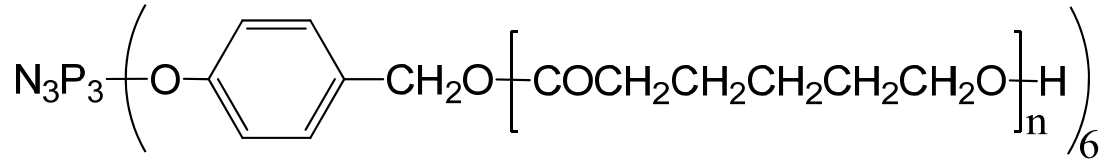
Spektrum 5.7. Bileşik II'ye ait FT-IR spektrumu



Spektrum 5.8. Bileşik II'ye ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu

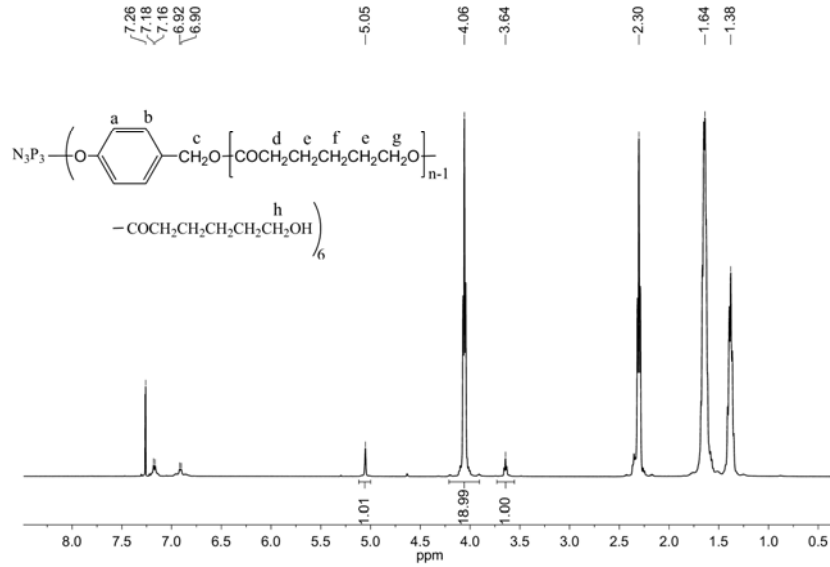
5.3.1.3. Bileşik II'nin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -Kapolaktonun Halka Açılması Polimerleşmesi

Bileşik II'nin başlatıcı olarak kullanıldığı $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında 1:120 başlatıcı:monomer oranında ϵ -kapolaktonun halka açılması polimerleşmesi (ROP) ile **P1** yıldız polimerinin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen **P1**'in yapısı (Şekil 5.4) ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen veriler kullanılarak belirlendi. **P1**'in ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.



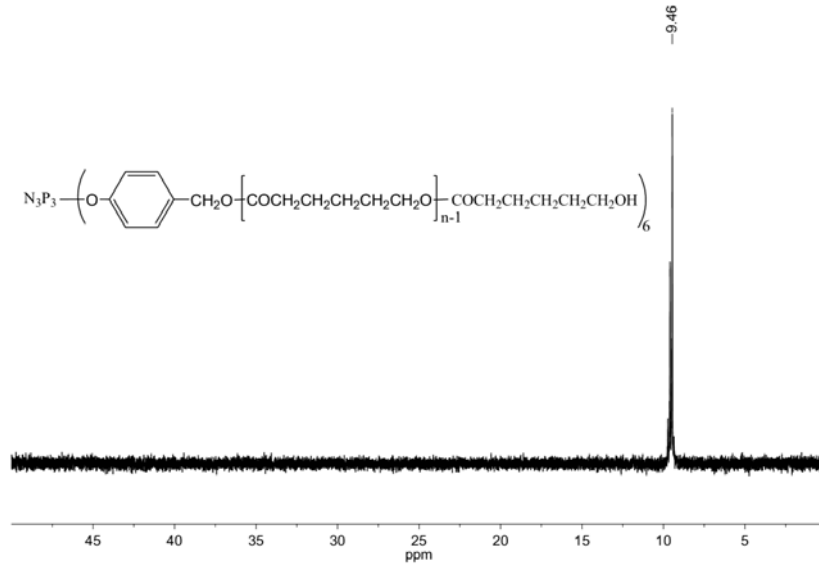
Şekil 5.4. **P1** yıldız polimerinin yapısı

P1'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.9) incelendiğinde; $\delta=6.90\text{-}6.92$ ve $\delta=7.16\text{-}7.18$ ppm'de görülen piklerin AB spin sistemine yaklaştırmış AA'BB' spin sistemine sahip olduğu ve sırasıyla benzen halkası üzerindeki H_a ve H_b aromatik protonlarına ait olduğu görülmektedir. $\delta=5.05$ ppm'de görülen tekli pik benzen halkasına komşu metilen ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$) protonlarından kaynaklanmaktadır. $\delta=3.64$ ppm'de gözlenen çoklu pik yıldız polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir. Yıldız polimer kollarında yinelenen ϵ -kapolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CHCl_3 çözücü pikidir. Spektrumda H_c ve H_h protonlarının integral değerlerinin oranı 1.01'dir ve teorik değere çok yakındır ($\text{H}_c/\text{H}_h, \text{Teorik}=1.00$).



Spektrum 5.9. **P1**'e ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan ¹H NMR spektrumu

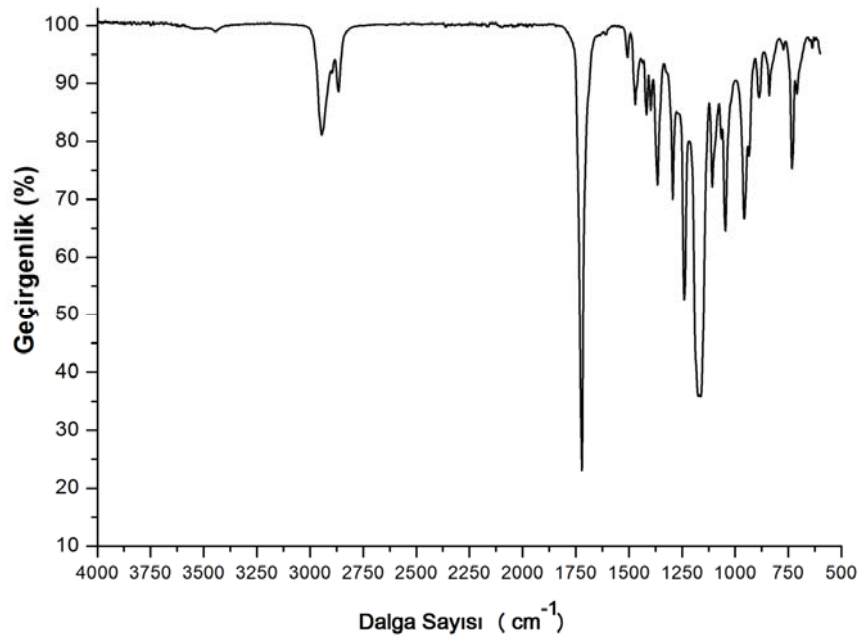
P1'e ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (Spektrum 5.10) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve altı kollu **P1**'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.10. **P1**'e ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu.

P1'e ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.11) incelendiğinde; 3350 cm⁻¹'deki geniş pik O-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 2866 ve 2944 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1722 cm⁻¹'de

görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1468 cm^{-1} 'de gözlene pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1172 ve 956 cm^{-1} 'de bulunan sinyaller sırasıyla P=N ve P-O-Ph gerilme frekanslarına karşılık gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri **P1**'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.11. **P1**'e ait FT-IR spektrumu.

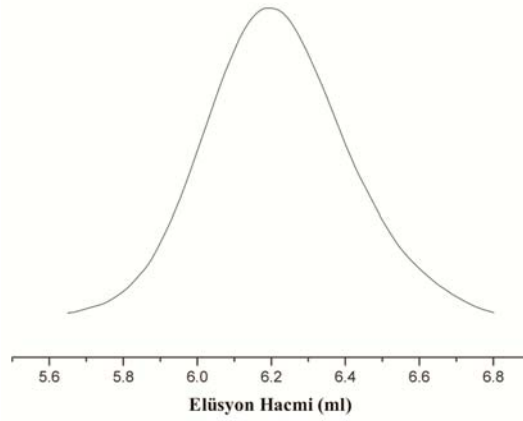
P1 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.5'te görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.5 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlen **P1**'e ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 10550, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 14240 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.35'tir.

^1H NMR spektroskopisi ile **P1** yıldız polimerinin kompozisyonu belirlenebilmektedir. Spektrumda $\delta=3.64$ ppm'de bulunan terminal metilen protonları (H_h) ile $\delta=4.06$ ppm'de bulunan tekrar eden ϵ -kaprolakton ünitelerindeki $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ protonlarının (H_g) integral değerlerinin oranı (H_g/H_h) 19'dur ve **P1** yıldız polimerinin her bir kolunda ortalama 19 tane ϵ -kaprolakton monomeri

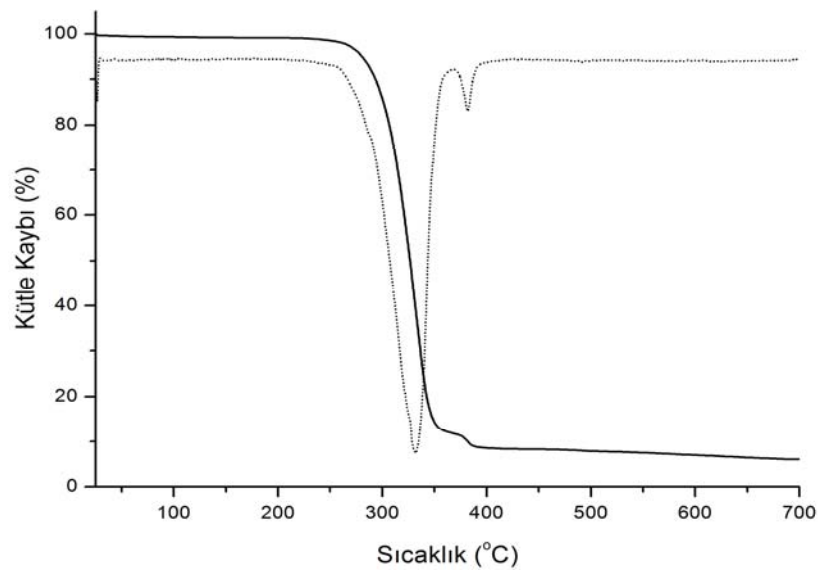
olduğunu göstermektedir. ^1H NMR spektrumu verileri ile sayıca ortalama mol kütlesi $M_{n, \text{NMR}} = M_{\text{Başlatıcı}} + 6 \times 19 \times (M_{\text{Monomer}})$ formülü ile $M_{n, \text{NMR}} = 873.72 \times 6 \times 19 \times 114.14 = 13886$ olarak bulunur.

Yıldız polimerler, doğrusal stiren polimerlerine göre daha düşük hidrodinamik hacme sahip olduklarından dolayı GPC ile belirlenen değerler ^1H NMR spektroskopisi ile belirlenen değerlerden daha düşük çıkmaktadır.

P1'e ait TGA termogramı (Şekil 5.6) incelendiğinde; 279°C 'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 332°C 'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700°C 'de %93.99'unu kaybettiği gözlenmektedir.



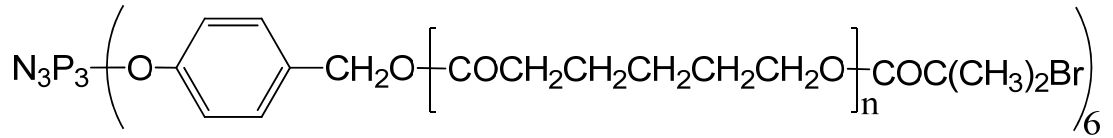
Şekil 5.5. P1'e ait GPC kromatogramı



Şekil 5.6. P1'e ait TGA termogramı

5.3.1.4. P1 ile 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromürün Reaksiyonu

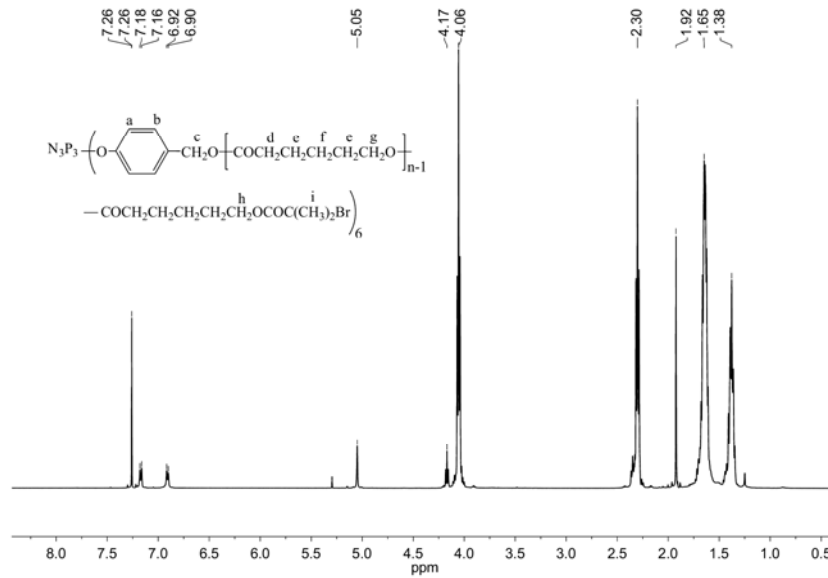
P1 ile 2-bromo-2-metilpropanoil bromürün reaksiyonu 1:18 mol oranında DCM'de oda sıcaklığında baz olarak trietilamin (TEA) kullanılarak gerçekleştirildi. **P2**'nin yapısı (Şekil 5.7) ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen veriler kullanılarak belirlendi. **P2**'nin ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.



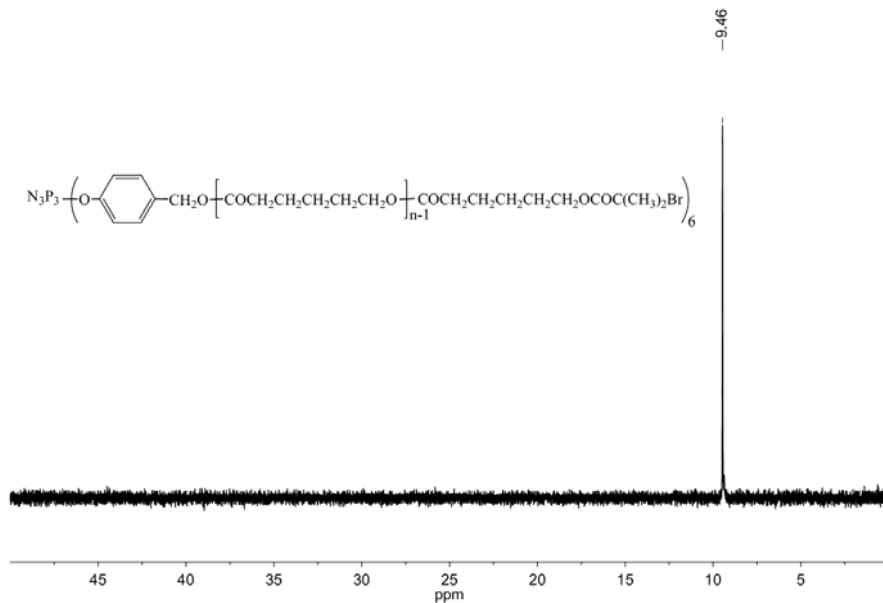
Şekil 5.7. **P2** yıldız polimerinin yapısı

P2'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.12) incelendiğinde; $\delta=6.90\text{-}6.92$ ve $\delta=7.16\text{-}7.18$ ppm'lerde görülen piklerin AB spin sistemine yaklaşmış AA'BB' spin sistemine sahip olduğu ve sırasıyla benzen halkası üzerindeki aromatik H_a ve H_b protonlarına ait olduğu görülmektedir. $\delta=5.05$ ppm'de görülen tekli pik benzen halkasına komşu metilen ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$) protonlarından kaynaklanmaktadır. $\delta=4.17$ ppm'de görülen pik terminal H_h protonlarına ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) aittir. H_i ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) protonları ise $\delta=1.92$ ppm'de rezonans vermektedirler. Yıldız polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.65$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CHCl_3 çözücü pikidir.

P2'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.13) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve altı kollu **P2**'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



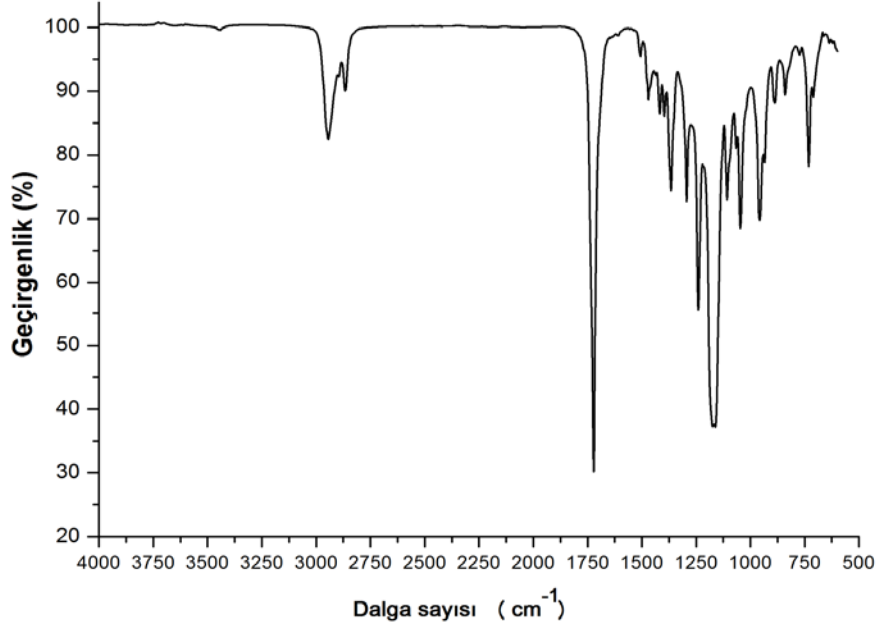
Spektrum 5.12. **P2**'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu



Spektrum 5.13. **P2**'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

P2'ye ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.14) incelendiğinde; C-H gerilmelerinden kaynaklanan pikler 2866 ve 2944 cm^{-1} 'de görülmektedir. Spektrumda 1722 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden kaynaklanan sinyaller sırasıyla 1240 ve 1468 cm^{-1}

¹'de gözlenmektedir. 1158 ve 956 cm⁻¹'de bulunan sinyaller sırasıyla P=N ve P-O-Ph gerilme frekanslarına karşılık gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri **P2**'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

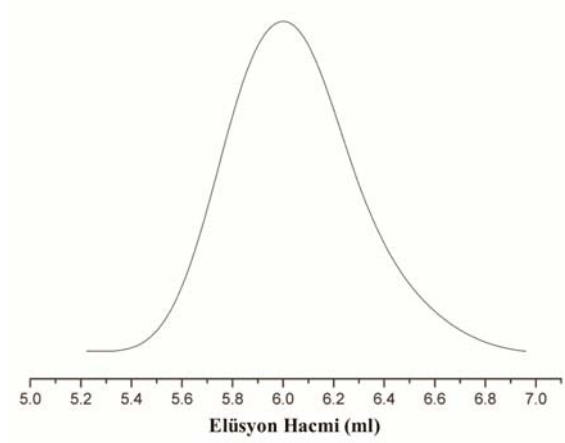


Spektrum 5.14. **P2**'ye ait FT-IR spektrumu.

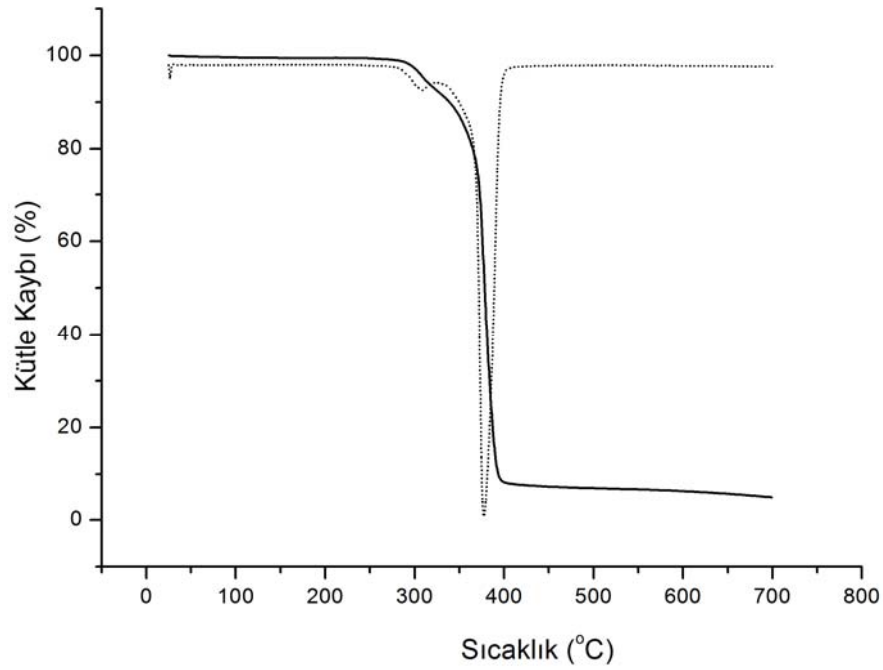
P2 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.8'de görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.5 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlen **P2**'e ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 10700, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 14760 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.38'dir.

P2'ye ait ¹H NMR ile belirlenen sayıca ortalama mol kütlesi (M_n , NMR) 14786'dır.

P2'ye ait TGA termogramı (Şekil 5.9) incelendiğinde; 308°C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 376°C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700°C'de %94.95'ini kaybettiği gözlenmektedir.



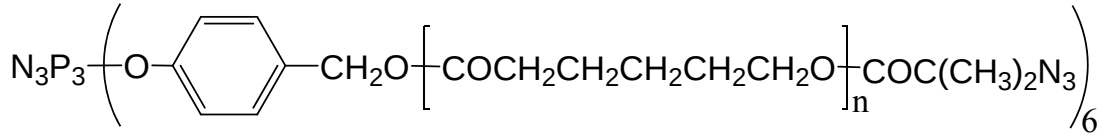
Şekil 5.8. P2'ye ait GPC kromatogramı



Şekil 5.9. P2'ye ait TGA termogramı

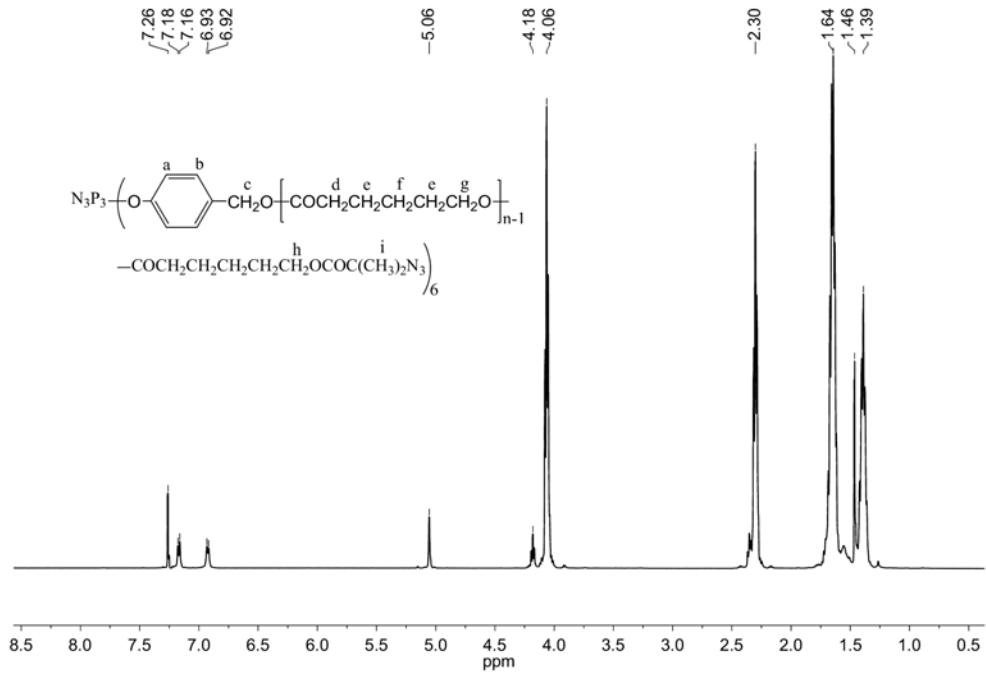
5.3.1.5. P2 ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu

P2 ile sodyum azidürün reaksiyonu 1:30 mol oranında DMF'te 50°C'de gerçekleştirildi. Elde edilen **P3**'nin yapısı (Şekil 5.10) ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen veriler kullanılarak belirlendi. **P3**'ün ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.



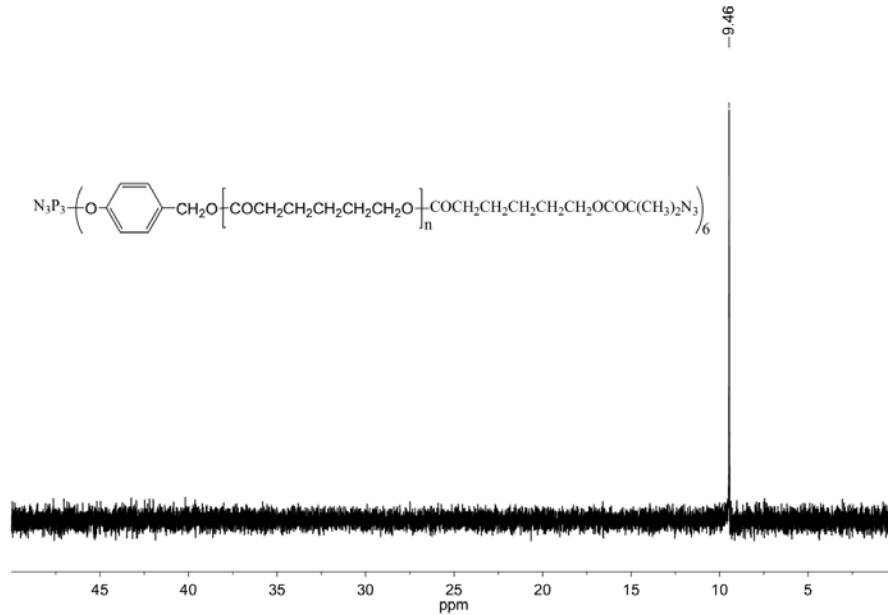
Şekil 5.10. P3 yıldız polimerinin yapısı

P3'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.15) incelendiğinde; $\delta=6.92$ - 6.93 ve $\delta=7.16$ - 7.18 ppm'lerde görülen piklerin AB spin sistemine yaklaştırmış AA'BB' spin sistemine sahip olduğu ve sırasıyla benzen halkası üzerindeki aromatik H_a ve H_b protonlarına ait olduğu görülmektedir. $\delta=5.06$ ppm'de görülen tekli pik benzen halkasına komşu metilen ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$) protonlarından kaynaklanmaktadır. $\delta=4.18$ ppm'de görülen pik terminal H_h protonlarına ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}_3$) aittir. H_i ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) protonları ise $\delta=1.46$ ppm'de rezonans vermektedirler. Yıldız polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.39$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CHCl_3 çözücü pikidir.



Spektrum 5.15. P3'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu

P3'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.16) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve altı kollu **P3**'ün beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

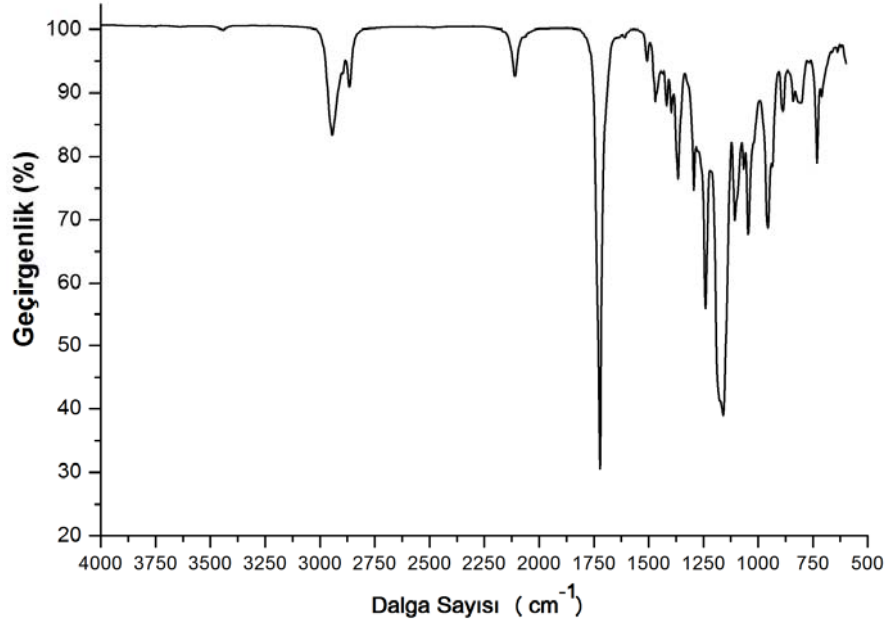


Spektrum 5.16. **P3**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

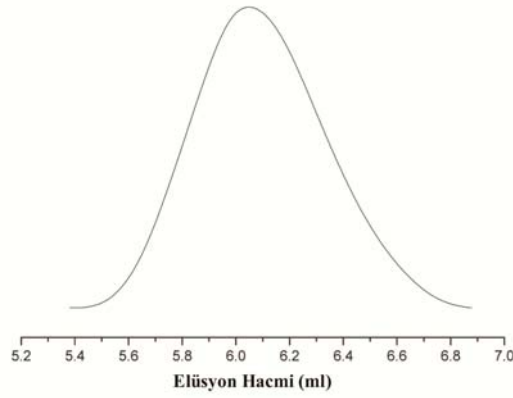
P3'e ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.17) incelendiğinde; C-H gerilmelerinden kaynaklanan pikler 2866 ve 2944 cm^{-1} 'de görülmektedir. Azidür grubuna ait sinyal 2110 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Spektrumda 1722 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden kaynaklanan sinyaller sırasıyla 1240 ve 1468 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 1160 ve 956 cm^{-1} 'de bulunan sinyaller sırasıyla $\text{P}=\text{N}$ ve $\text{P}-\text{O}-\text{Ph}$ gerilme frekanslarına karşılık gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri **P3** yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

P3 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.11'de görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.5 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlen **P3**'e ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 10250 , kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 14250 ve polidispersite indisi ($\text{PDI} = M_w/M_n$) 1.39 'dur.

P3'e ait ^1H NMR ile belirlenen sayıca ortalama mol kütlesi ($M_{n, \text{NMR}}$) 14559'dur.

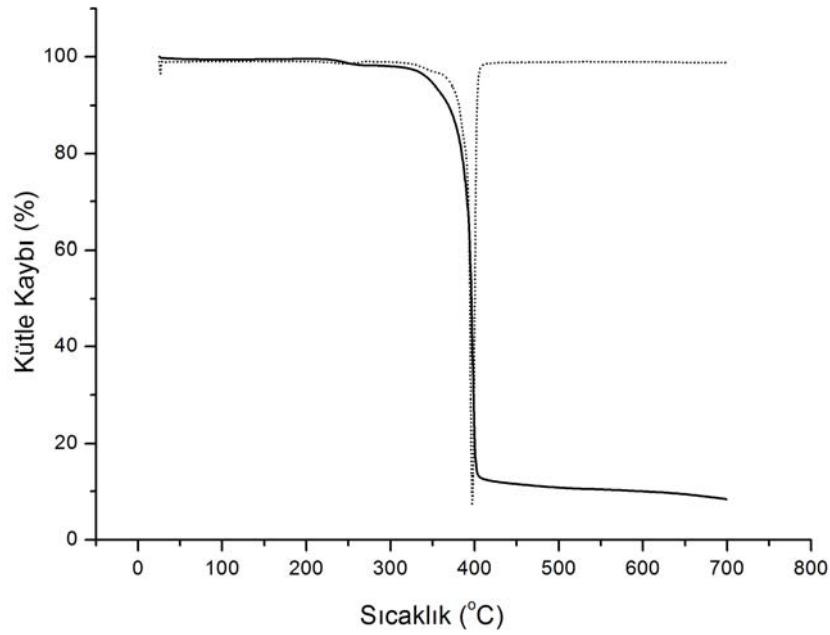


Spektrum 5.17. **P3**'e ait FT-IR spektrumu.



Şekil 5.11. **P3**'e ait GPC kromatogramı

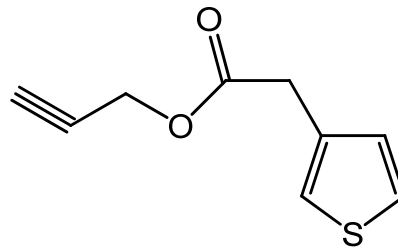
P3'e ait TGA termogramı (Şekil 5.12) incelendiğinde; 346°C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 395°C'de ulaştığı ve bir basamaklı bir bozunma sonucu 700°C'de %91.66'sını kaybettiği gözlenmektedir.



Şekil 5.12. P3'e ait TGA termogramı

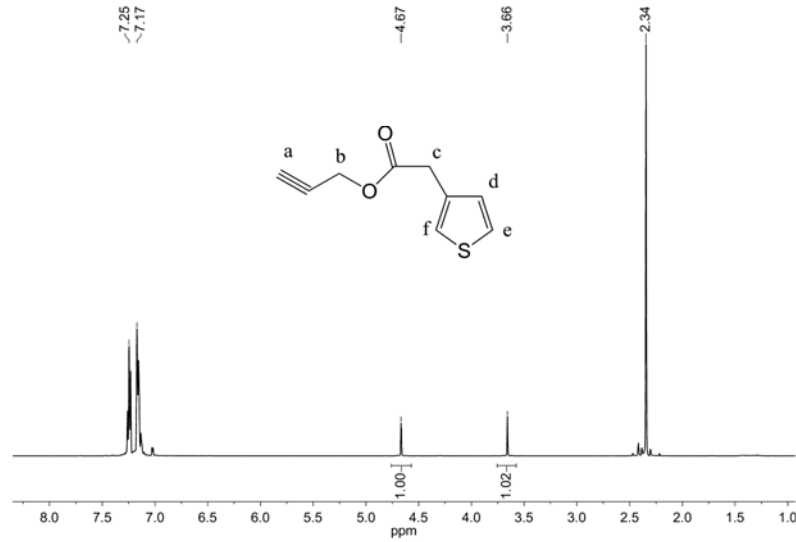
5.3.1.6. 3-Tiyofen Asetik Asit İle Propargil Bromürün Reaksiyonu

3-Tiyofen asetik asit ile propargil bromürün reaksiyonu 1:1 mol oranında toluende 60°C'de faz transfer katalizörü olarak tetrabütilamonyum bromür varlığında gerçekleştirildi. Bileşik **III**'ün yapısı (Şekil 5.13) ^1H NMR spektrumu incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.



Şekil 5.13. Bileşik **III**'ün yapısı

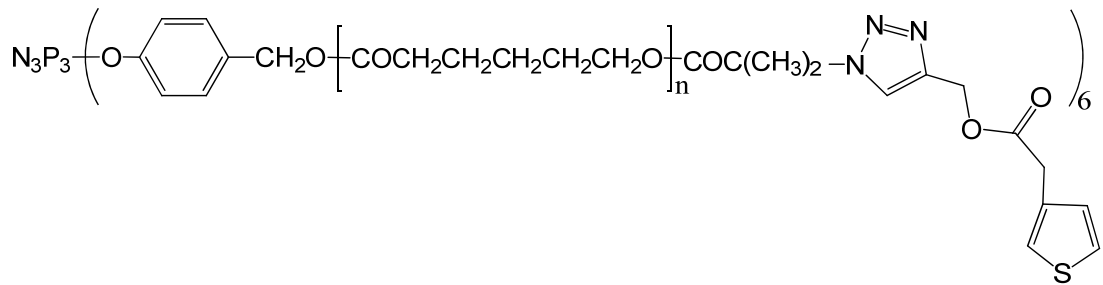
Bileşik **III**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.18) incelendiğinde; $\delta=2.34$ ppm'de gözlenen sinyallerin asetilen protonlarına (H_a) ait olduğu görülmektedir. Asetilen ve tiyofen gruplarına komşu metilen gruplarındaki protonlara ait olarak pikler sırasıyla $\delta=4.68$ ve $\delta=3.66$ ppm'lerde bulunmaktadır. Tiyofen grubundaki aromatik protonlara ait pikler ise $\delta=7.15$ - 7.25 arasında gözlenmektedir. H_b ve H_c protonlarının integral değerlerinin oranı 0.98 olup teorik değere (1.00) çok yakındır.



Spektrum 5.18. Bileşik III'e ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan ¹H NMR spektrumu

5.3.1.7. P3 ile Bileşik III'ün Cu(I) Katalizörü varlığında Click” Reaksiyonu

P3 ile bileşik III'ün reaksiyonu 1:12 mol oranında DMF'te oda sıcaklığında CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. **P4**'ün yapısı (Şekil 5.14) ¹H NMR, ³¹P NMR ve FT-IR spektroskopisinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen veriler kullanılarak belirlendi. **P4**'ün ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

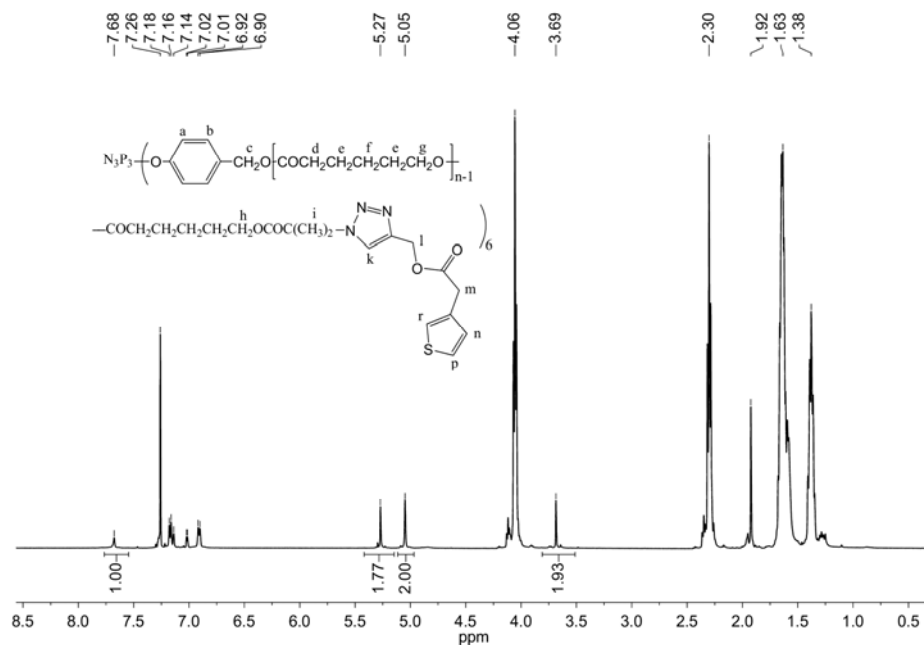


Şekil 5.14. P4 yıldız polimerinin yapısı

P4'e ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan ¹H NMR spektrumu (Spektrum 5.19) incelendiğinde; δ=6.90-7.18 ppm aralığındaki piklerin benzen ve tiyofen (C₄H₃S) halkalarındaki aromatik protonlara ait olduğu görülmektedir. δ=5.05 ppm'de görülen

tekli pik benzen halkasına komşu metilen ($C_6H_4CH_2O$) protonlarından kaynaklanmaktadır. Triazol (C_2HN_3) ve tiyofen halkalarına komşu metilen protonları sırasıyla $\delta=5.27$ ve $\delta=3.69$ ppm'lerde rezonans olmuşlardır. Triazol halkasında bulunan metin protonu ise $\delta=7.68$ ppm'de NMR sinyali vermiştir. H_i ($CH_2O(C=O)C(CH_3)_2(C_2HN_3)$) protonlarına ait tekli pik $\delta=1.92$ ppm'de gözlenmektedir. Yıldız polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($CH_2O(C=O)$), $\delta=2.30$ ppm ($O(C=O)CH_2$), $\delta=1.63$ ppm ($O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik $CHCl_3$ çözücü pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri H_k , H_l , H_c ve H_m protonları için 1.00:1.77:2.00:1.93 olup sırasıyla 1:2:2:2 protona karşılık gelmektedir.

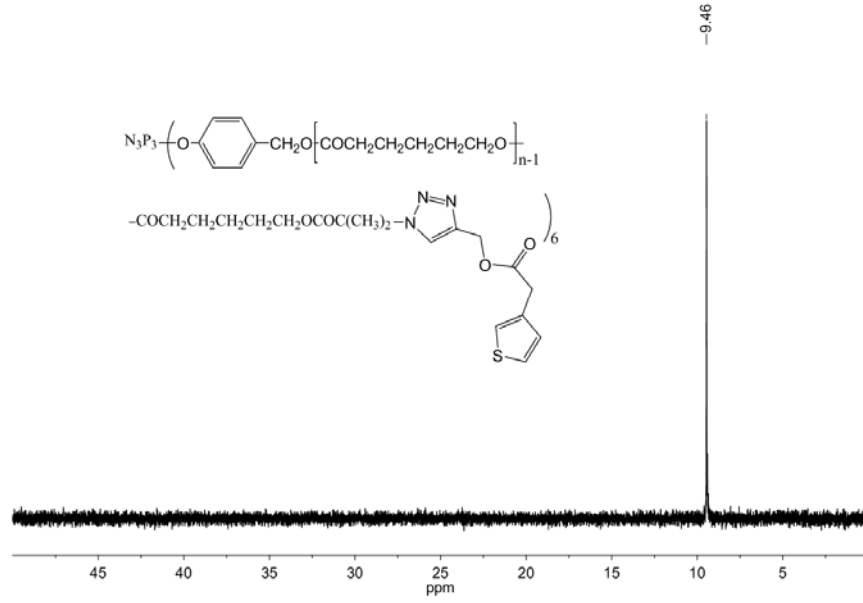
P4'e ait oda sıcaklığında $CDCl_3$ 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.20) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve altı kollu **P4**'ün beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



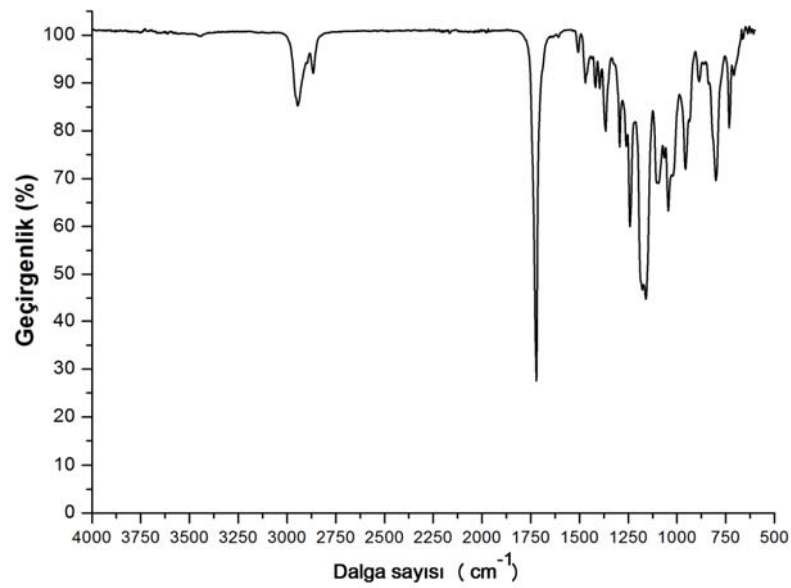
Spektrum 5.19. **P4**'e ait oda sıcaklığında $CDCl_3$ 'te alınan ^1H NMR spektrumu

P4'e ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.21) incelendiğinde; 2866 ve 2944 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin C-H gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. Spektrumda 1722 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden

ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1468 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1160 ve 956 cm^{-1} 'de bulunan sinyaller sırasıyla P=N ve P-O-Ph gerilme frekanslarına karşılık gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri **P4**'ün beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.20. **P4**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

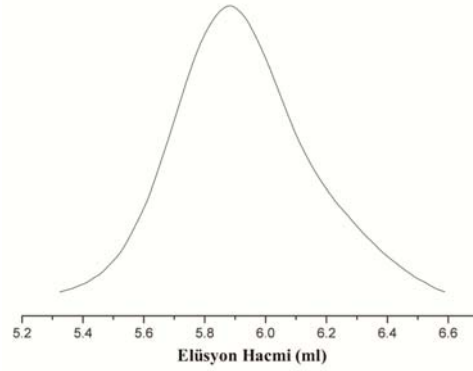


Spektrum 5.21. **P4**'e ait FT-IR spektrumu

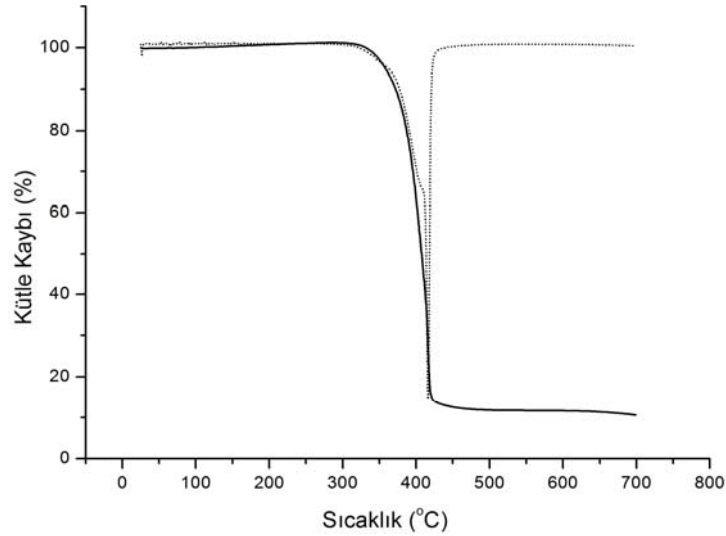
P4 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.15'te görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.5 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlenen **P4**'e ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 9500, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 13000 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.37'dir.

P4'e ait ^1H NMR ile belirlenen sayıca ortalama mol kütlesi ($M_{n, NMR}$) 15634'tür.

P4'e ait TGA termogramı (Şekil 5.16) incelendiğinde; 360°C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 420°C'de ulaştığı ve bir basamaklı bir bozunma sonucu 700°C'de %89.42'sini kaybettiği gözlenmektedir.



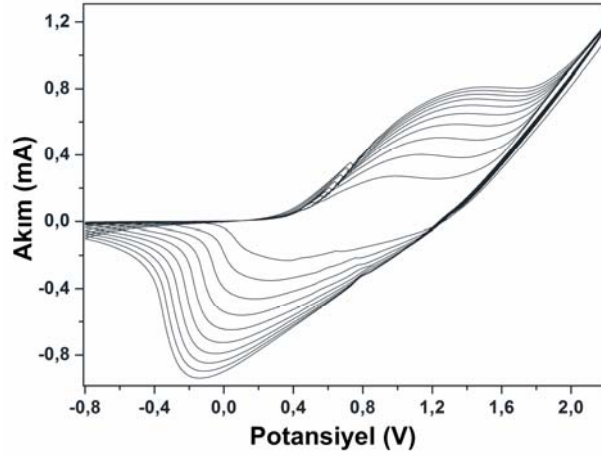
Şekil 5.15. P4'e ait GPC kromatogramı



Şekil 5.16. P4'e ait TGA termogramı

5.3.1.8. Tiyofenin Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi

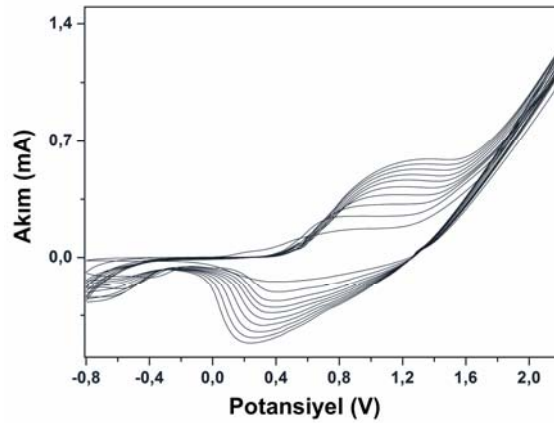
Tiyofenin asetonitrilde TBAFB destek elektroliti kullanılarak 400 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -0.8 ile $+2.2 \text{ V}$ aralığında alınan dönüşümlü voltametri incelemeleri sonucunda yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla $+1.00$ ve $+0.37 \text{ V}$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.17).



Şekil 5.17. Tiyofenin dönüşümlü voltamogramı

5.3.1.9. Tiyofen Varlığında P4'ün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi

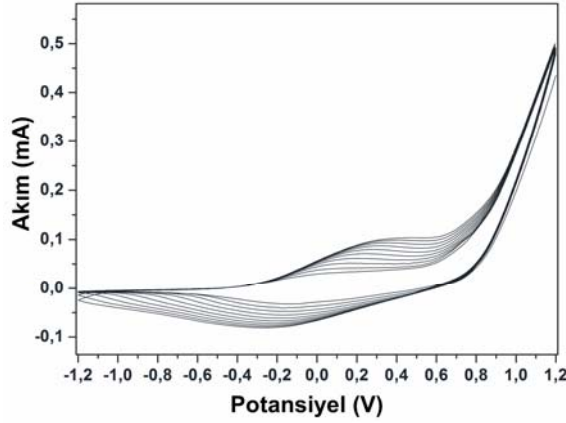
Tiyofen varlığında **P4**'ün asetonitrilde TBAFB destek elektroliti kullanılarak 400 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -0.8 ile $+2.2 \text{ V}$ aralığında alınan dönüşümlü voltametri incelemeleri sonucunda yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla $+1.30$ ve $+0.45 \text{ V}$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.18).



Şekil 5.18. Tiyofen varlığında **P4**'ün dönüşümlü voltamogramı

5.3.1.10. Pirolün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi

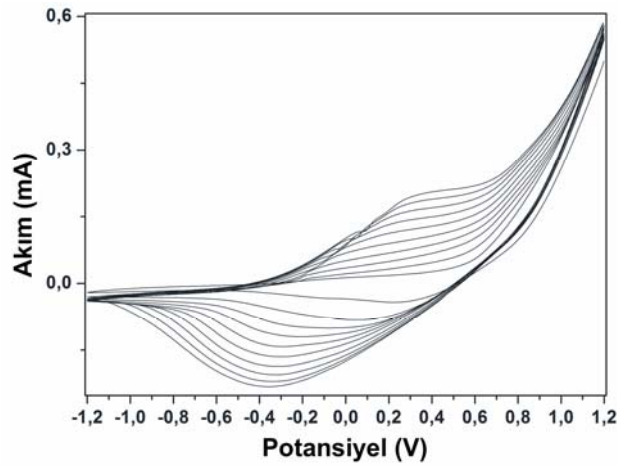
Pirolün asetonitrilde TBAFB destek elektroliti kullanılarak 400 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -1.2 ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltametri incelemeleri sonucunda yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla +0.25 ve -0.15 V olarak bulunmuştur (Şekil 5.19).



Şekil 5.19. Pirolün dönüşümlü voltamogramı

5.3.1.11. Pirol Varlığında P4'ün Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi

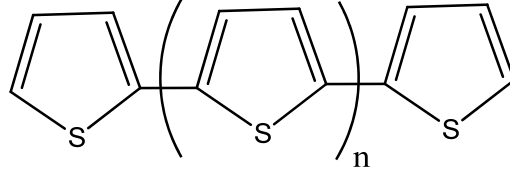
Pirol varlığında P4'ün asetonitrilde TBAFB destek elektroliti kullanılarak 400 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -1.2 ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltametri incelemeleri sonucunda yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla +0.48 ve -0.31 V olarak bulunmuştur (Şekil 5.20).



Şekil 5.20. Pirol varlığında P4'ün dönüşümlü voltamogramı

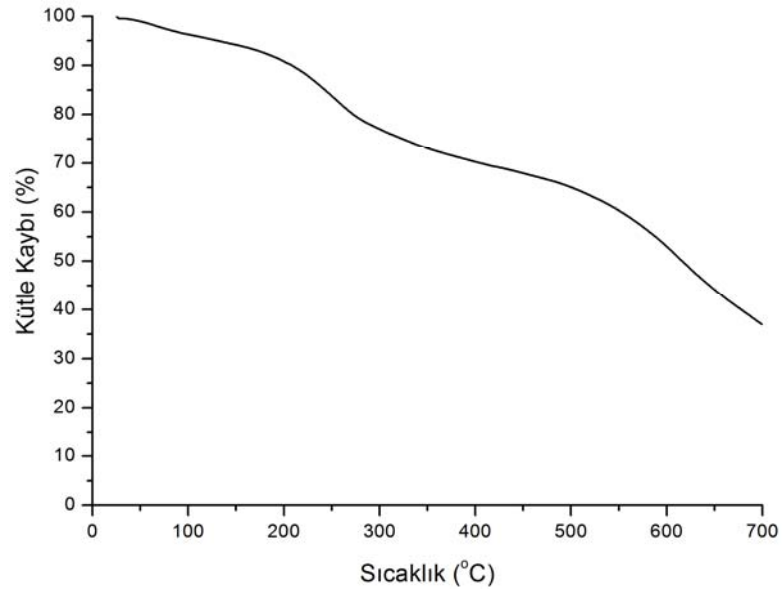
5.3.1.12. Tiyofenin Elektrokimyasal Yolla Polimerleşmesi

Tiyofenin asetonitrilde TBAFB destek elektroliti kullanılarak 2.0 V sabit potansiyel altında gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşmesi ile elde edilen PThi polimerinin ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile belirlenmiştir.



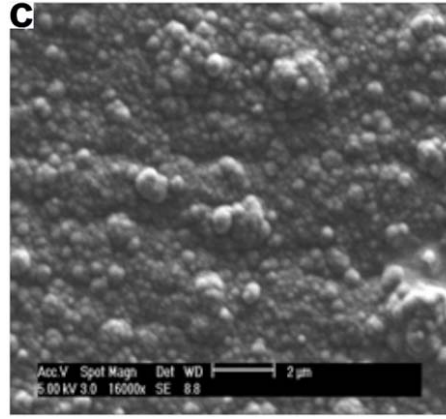
Şekil 5.21. PThi polimerinin yapısı

PThi polimerine ait TGA termogramı Şekil 5.22’de görülmektedir. PThi’in çok basamaklı bir bozunma sonucunda 700°C’de %63.03’ünü kaybettiği gözlenmektedir.



Şekil 5.22. PThi polimerinin TGA termogramı

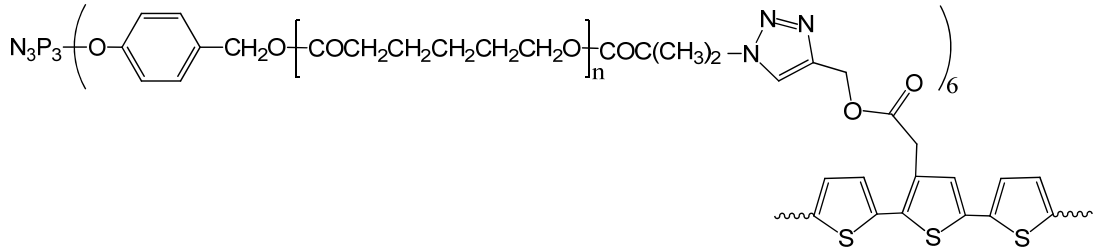
Şekil 5.23’te bulunan PThi polimer filminin çözelti tarafının SEM mikroğrafı incelendiğinde; PThi film yüzeyinin karnabahar görünümüne sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.23. PThi polimer filminin çözelti tarafının SEM mikro grafiği

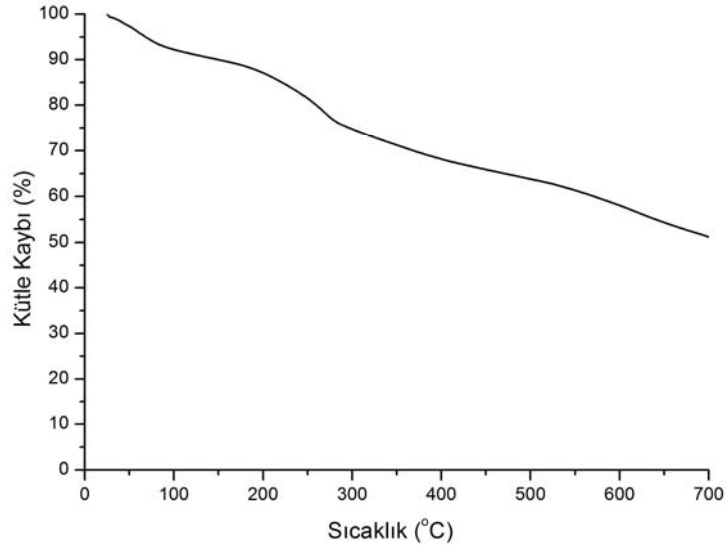
5.3.1.13. P4 ile Tiyofenin Elektrokimyasal Yolla Kopolimerleşmesi

P4 ve tiyofenin asetonitrilde TBAFB destek elektroliti kullanılarak 2.0 V sabit potansiyel altında gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşmesi ile elde edilen P4-ko-PThi kopolimerinin ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile belirlenmiştir.



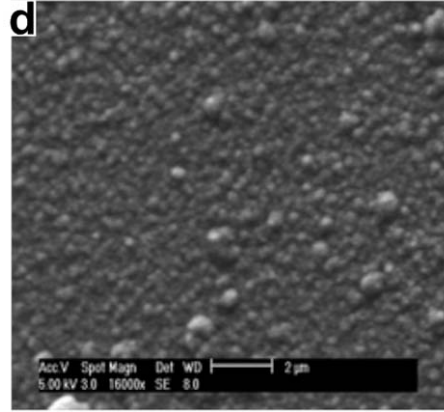
Şekil 5.24. P4-ko-PThi kopolimerinin yapısı

P4-ko-PThi kopolimerine ait TGA termogramı Şekil 5.25'te görülmektedir. P4-ko-PThi'in çok basamaklı bir bozunma sonucunda 700°C'de %48.78'ini kaybettiği gözlenmektedir.



Şekil 5.25. P4-ko-PThi kopolimerinin TGA termogramı

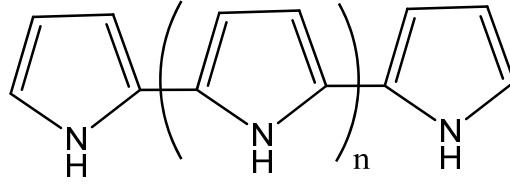
Şekil 5.26'da bulunan P4-ko-PThi kopolimer filminin çözelti tarafının SEM mikrografı incelendiğinde; P4-ko-PThi kopolimer filminin yüzey görüntüsünün, karnabahar görüntüsü veren PThi filminin yüzey görüntüsünden farklı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.26. P4-ko-PThi kopolimer filminin çözelti tarafının SEM mikrografı

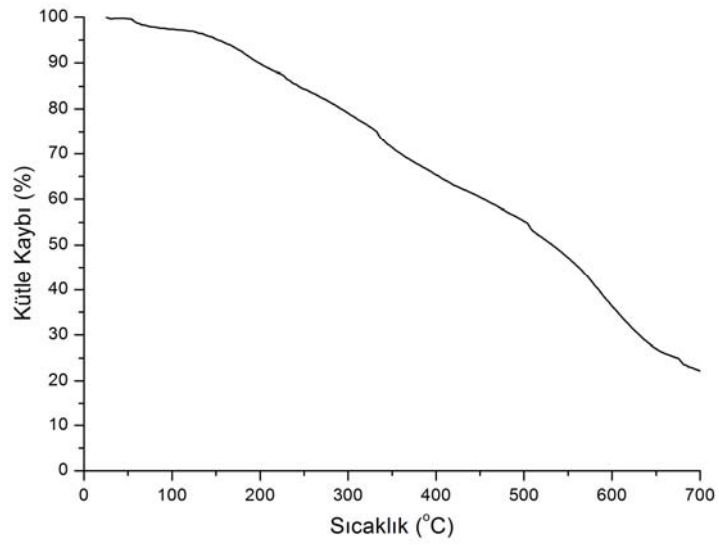
5.3.1.14. Pirolün Elektrokimyasal Yolla Polimerleşmesi

Pirolün asetonitrilde TBAFB destek elektroliti kullanılarak 1.0 V sabit potansiyel altında gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşmesi ile elde edilen PPy polimerinin ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile belirlenmiştir.



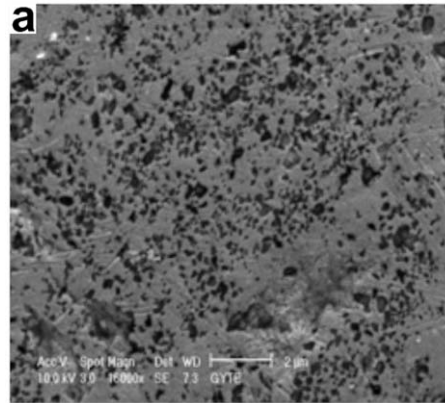
Şekil 5.27. PPy polimerinin yapısı

PPy polimerine ait TGA termogramı (Şekil 5.28) incelendiğinde, PPy'ün çok basamaklı bir bozunma sonucunda 700°C'de %77.77'sini kaybettiği gözlenmektedir.



Şekil 5.28. PPy polimerinin TGA termogramı

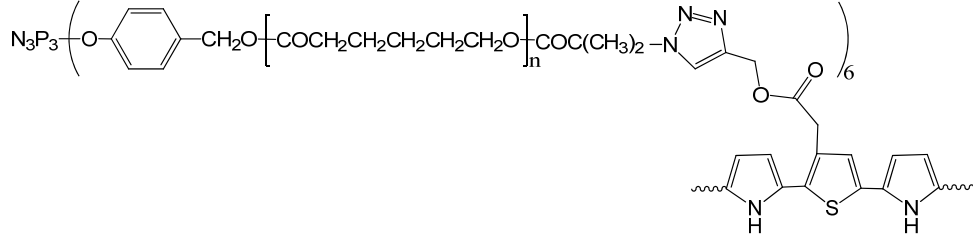
Şekil 5.29'da bulunan PPy polimer filminin çözelti tarafının SEM mikrofrafı incelendiğinde; PPy film yüzeyinin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.29. PPy polimer filminin çözelti tarafının SEM mikrofrafı

5.3.1.15. P4 ile Prol'ün Elektrokimyasal Yolla Kopolimerleşmesi

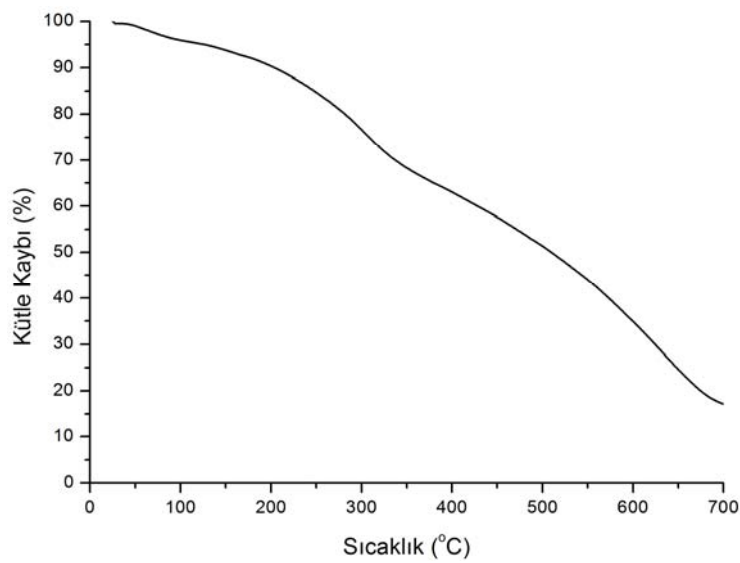
P4 ve pirolün asetonitrilde TBAFB destek elektroliti kullanılarak 1.0 V sabit potansiyel altında gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşmesi ile elde edilen P4-ko-PPy kopolimerinin ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile belirlenmiştir.



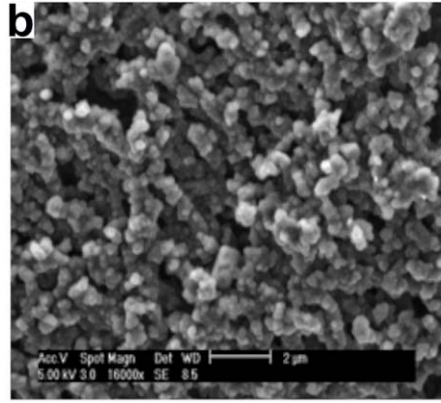
Şekil 5.30. P4-ko-PPy kopolimerinin yapısı

P4-ko-PPy kopolimerine ait TGA termogramı Şekil 5.31'de görülmektedir. P4-ko-PPy'nün çok basamaklı bir bozunma sonucunda 700°C'de %82.81'ini kaybettiği gözlenmektedir.

Şekil 5.32'de bulunan P4-ko-PPy kopolimer filminin çözelti tarafının SEM mikrografı incelendiğinde; P4-ko-PPy film yüzeyinin ipliksi bir görünüme sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.31. P4-ko-PPy kopolimerinin TGA termogramı

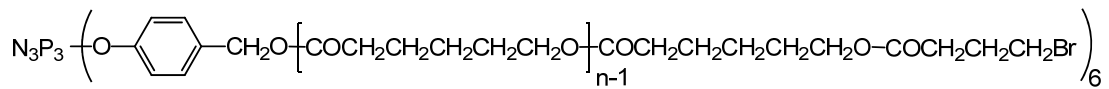


Şekil 5.32. P4-ko-PPy kopolimer filminin çözelti tarafının SEM mikrografı

5.3.2. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ε-Kaprolakton) Yıldız Polimeri

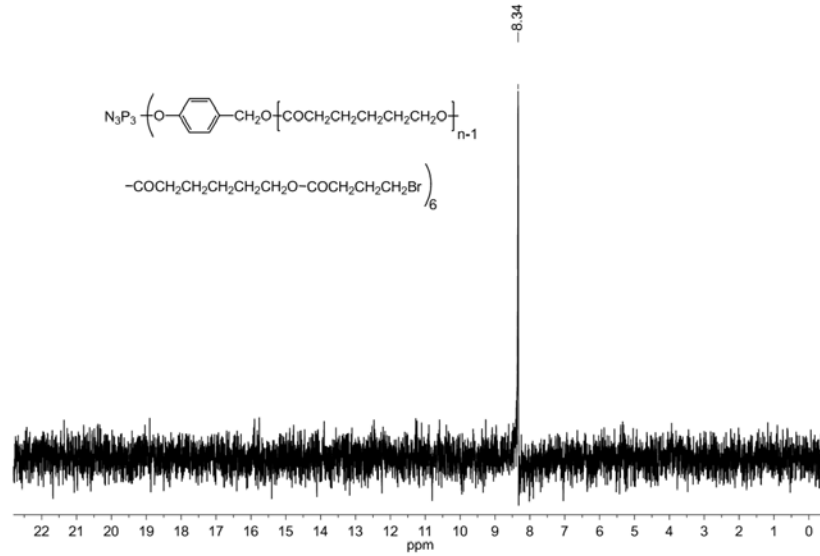
5.3.2.1. P1 ile 4-Bromobütiril Klorür'ün Reaksiyonu

P1 ile 4-bromobütiril klorürün reaksiyonu 1:12 mol oranında DCM'de oda sıcaklığında baz olarak trietilamin (TEA) kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen **P5**'in yapısı (Şekil 5.33) ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen veriler kullanılarak belirlendi. **P5**'in ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.



Şekil 5.33. **P5** yıldız polimerinin yapısı

P5'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.22) incelendiğinde; $\delta = 6.90\text{-}6.92$ ve $\delta = 7.16\text{-}7.18$ ppm'lerde görülen piklerin AB spin sistemine yaklaştıysa AA'BB' spin sistemine sahip olduğu ve sırasıyla benzen halkası üzerindeki aromatik H_a ve H_b protonlarına ait olduğu görülmektedir. $\delta = 5.05$ ppm'de görülen tekli pik benzen halkasına komşu metilen ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$) protonlarından kaynaklanmaktadır. Terminal izobütiril grubundaki H_i , H_k ve H_l protonlarına ait sinyaller sırasıyla $\delta = 2.49$, 2.17 ve 3.46 ppm'lerde görülmektedir. Esterleşme

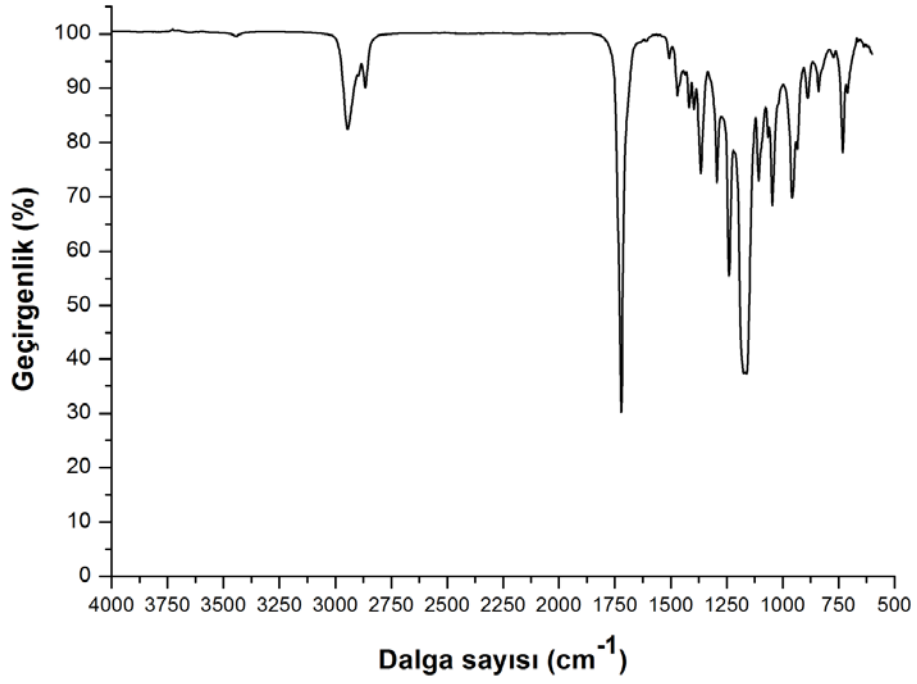


Spektrum 5.23. **P5**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

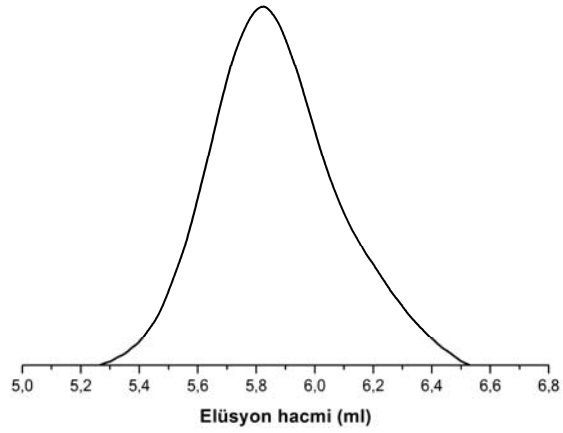
P5'e ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.24) incelendiğinde; 2866 ve 2944 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin C-H gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. Spektrumda 1722 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1470 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1172 ve 958 cm^{-1} 'de bulunan sinyaller sırasıyla P=N ve P-O-Ph gerilme frekanslarına işaret etmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri **P5**'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

P5 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.34'te görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.5 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlenen **P5**'e ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 12300 , kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 16700 ve polidispersite indisi ($\text{PDI}=M_w/M_n$) 1.36 'dır.

P5'e ait ^1H NMR ile belirlenen sayıca ortalama mol kütlesi ($M_{n, \text{NMR}}$) 14780 'dir.

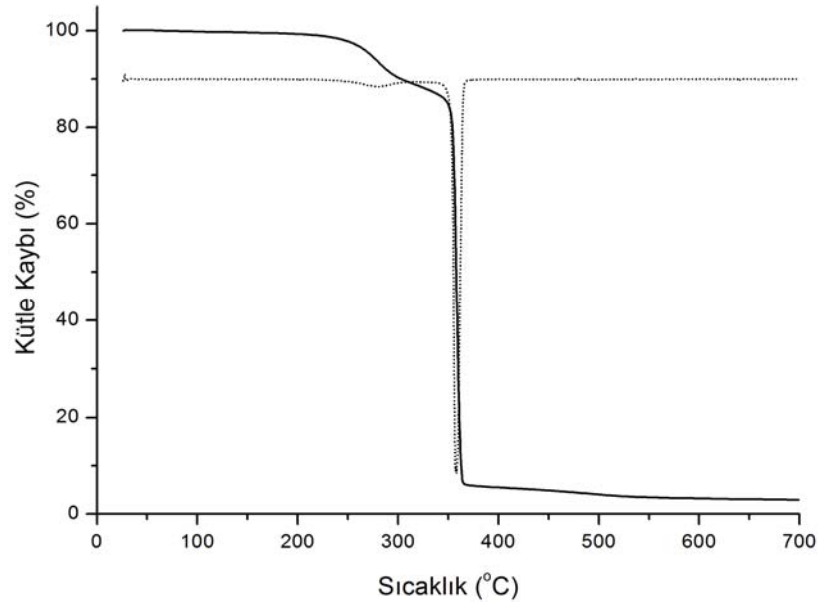


Spektrum 5.24. P5'e ait FT-IR spektrumu



Şekil 5.34. P5'e ait GPC kromatogramı

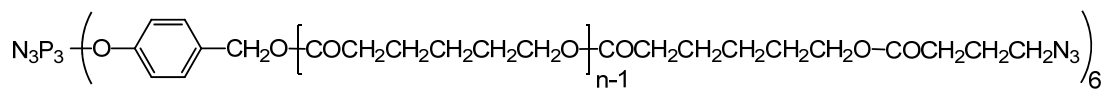
P5'e ait TGA termogramı (Şekil 5.35) incelendiğinde; 270°C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 358°C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700°C'de %94.88'ini kaybettiği gözlenmektedir.



Şekil 5.35. P5'e ait TGA termogramı

5.3.2.2. P5 ile NaN₃'ün Reaksiyonu

P5 ile sodyum azidürün reaksiyonu 1:18 mol oranında DMF'te 45°C'de gerçekleştirildi. Elde edilen P6'nın yapısı (Şekil 5.36) ¹H NMR, ³¹P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen veriler kullanılarak belirlendi. P6'nın ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

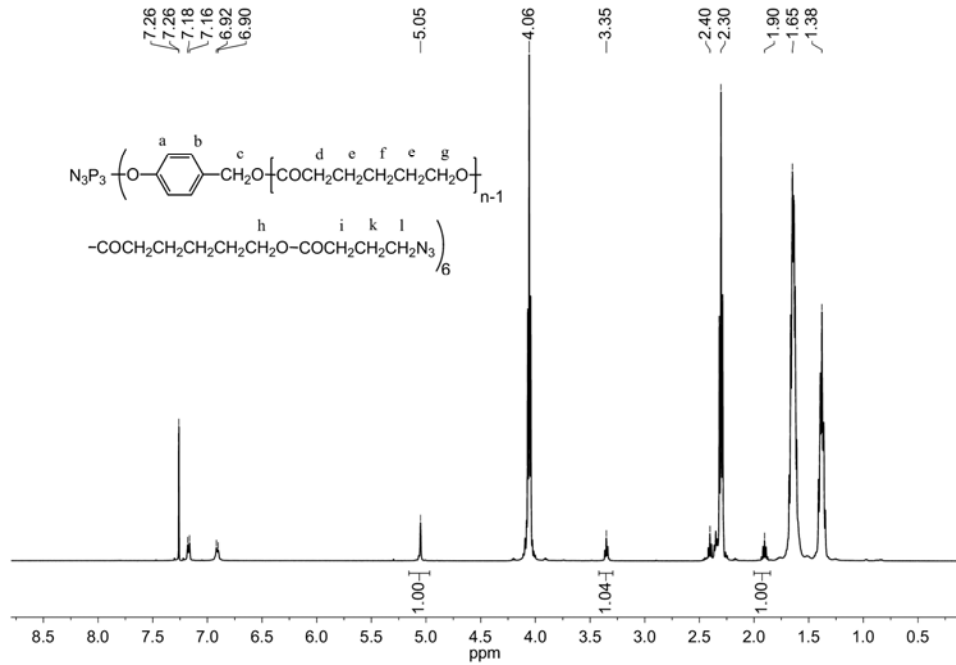


Şekil 5.36. P6 yıldız polimerinin yapısı

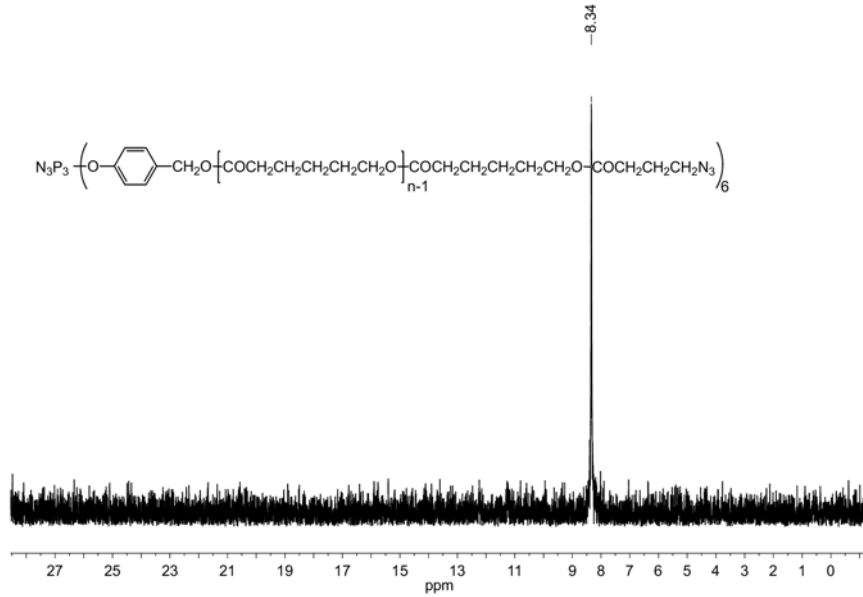
P6'ya ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan ¹H NMR spektrumu (Spektrum 5.25) incelendiğinde; δ=6.90-6.92 ve δ=7.16-7.18 ppm'lerde görülen piklerin AB spin sistemine yaklaşmış AA'BB' spin sistemine sahip olduğu ve sırasıyla benzen halkası üzerindeki H_a ve H_b aromatik protonlarına ait olduğu görülmektedir. δ=5.05 ppm'de görülen tekli pik benzen halkasına komşu metilen (C₆H₄CH₂O) protonlarından kaynaklanmaktadır. Terminal izobütiril grubundaki H_i, H_k ve H_l protonlarına ait sinyaller sırasıyla δ=2.40, 1.90 ve 3.35 ppm'lerde görülmektedir. Yıldız polimer kollarında yinelenen ε-kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik

yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.65$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CHCl_3 çözücü pikidir. Spektrumda H_c , H_k ve H_l proton sinyallerine ait integral değerleri 1.00:1.00:1.04 olup sırasıyla 2:2:2 protona karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar **P6**'nın beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

P6'ya ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.26) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve altı kollu **P6**'nın beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.25. **P6**'ya ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu

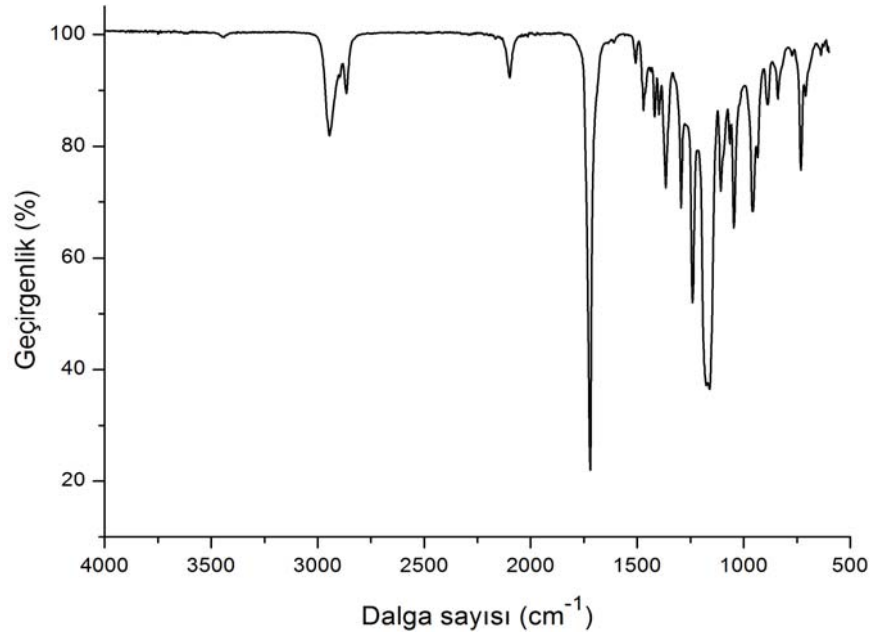


Spektrum 5.26. P6'ya ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

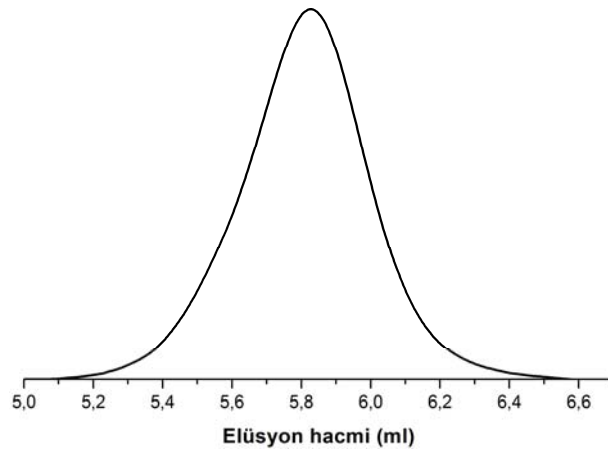
P6'ya ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.27) incelendiğinde; 2866 ve 2944 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin C-H gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. Spektrumda 2098 ve 1722 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla N_3 ve ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekanslarına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1470 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1176 ve 958 cm^{-1} 'de bulunan sinyaller sırasıyla $\text{P}=\text{N}$ ve $\text{P}-\text{O}-\text{Ph}$ gerilme frekanslarına işaret etmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P6'nın beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

P6 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.37'de görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.5 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlenen P6'ya ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 12000 , kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 16200 ve polidispersite indisi ($\text{PDI}=M_w/M_n$) 1.35 'dir.

P6'ya ait ^1H NMR ile belirlenen sayıca ortalama mol kütlesi ($M_{n, \text{NMR}}$) 14553 'tür.



Spektrum 5.27. P6'ya ait FT-IR spektrumu

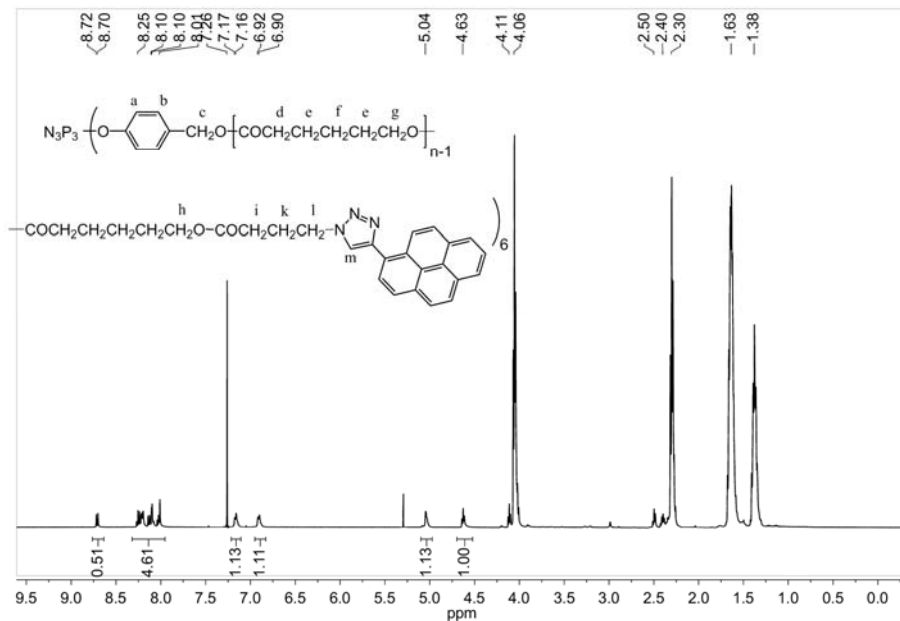


Şekil 5.37. P6'ya ait GPC kromatogramı

P6'ya ait TGA termogramı (Şekil 5.38) incelendiğinde; 350°C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 387°C'de ulaştığı ve bir basamaklı bir bozunma sonucu 700°C'de %89.91'ini kaybettiği gözlenmektedir.

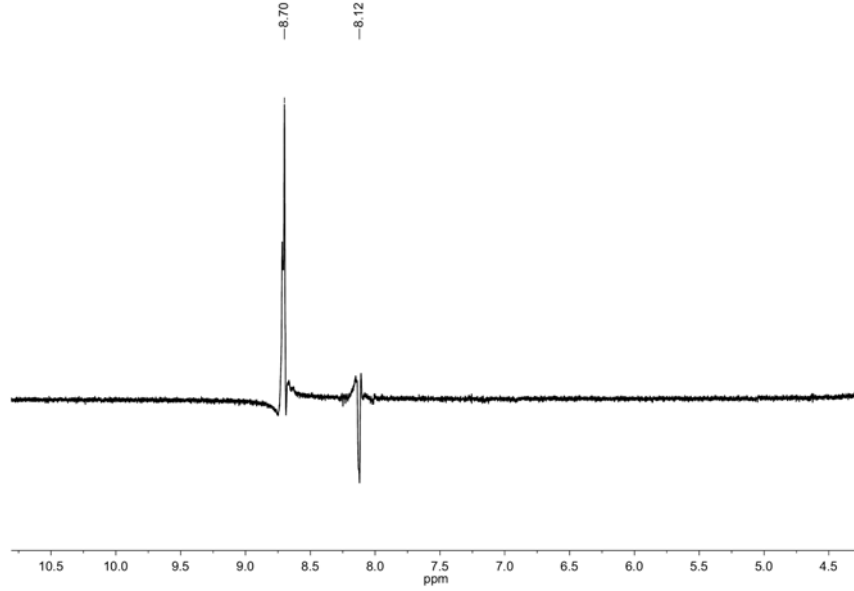
aromatik H_a ve H_b protonlarına aittir. $\delta=5.04$ ppm'de görülen tekli pik benzen halkasına komşu metilen ($C_6H_4CH_2O$) protonlarından kaynaklanmaktadır. Terminal bütiril grubundaki H_i , H_k ve H_l protonlarına ait pikler sırasıyla $\delta=2.50$, 2.40 ve 4.63 ppm'lerde görülmektedir. Terminal $CH_2O(C=O)(CH_2)_3$ -triazol (H_h) protonuna ait sinyal $\delta=4.11$ ppm'de gözlenmektedir. $\delta=8.01$ - 8.25 ve $\delta=8.70$ - 8.72 ppm'lerde bulunan pikler sırasıyla piren halkasında bulunan aromatik protonlarına ve triazol halkası üzerindeki H_m protonlarına aittir. Yıldız polimer kollarında yinelenen ε -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($CH_2O(C=O)$), $\delta=2.30$ ppm ($O(C=O)CH_2$), $\delta=1.63$ ppm ($O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik $CHCl_3$ çözücü pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri H_a , H_b , H_c , H_l , H_m ve H_{piren} protonları için $1.11:1.13:1.13:1.00:0.51:4.61$ olup sırasıyla $2:2:2:2:1:9$ protona karşılık gelmektedir.

P7'ye ait 1D TOCSY spektrumunda (Spektrum 5.29) triazol metin protonuna ait $\delta=8.70$ ppm'deki pikin uyarılması sonucunda, piren grubundaki protonlara ait $\delta=8.12$ ppm'de bulunan sinyal gözlenmiştir. Bu sonuç triazol metin protonunun piren grubundaki protonlardan biri ile eşleştiğini ve bu yüzden ikiye yarıldığını göstermektedir.

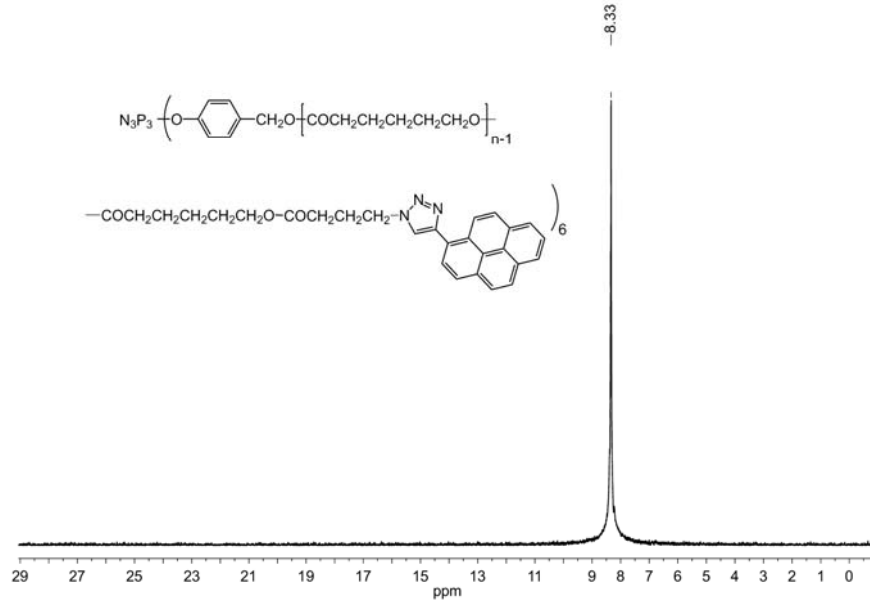


Spektrum 5.28. P7'ye ait oda sıcaklığında $CDCl_3$ 'te alınan ^1H NMR spektrumu

P7'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.30) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve altı kollu **P7**'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

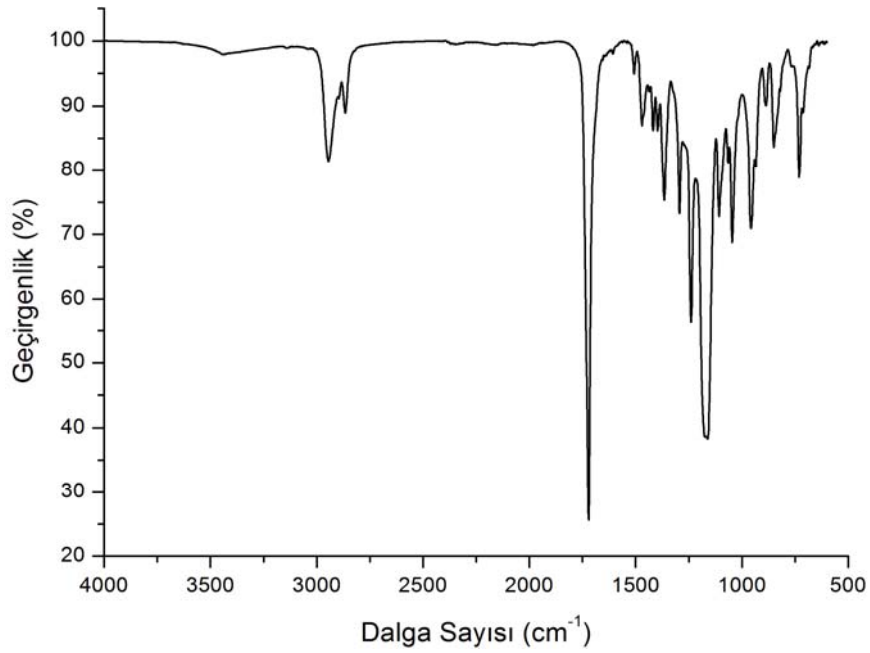


Spektrum 5.29. P7 yıldız polimerlerine ait CDCl_3 'te alınan 1D TOCSY spektrumu



Spektrum 5.30. **P7**'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

P7'ye ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.31) incelendiğinde; 2866 ve 2945 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin C-H gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. Spektrumda 1721 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1239 ve 1470 cm^{-1} 'de gözlene pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1175 ve 958 cm^{-1} 'de bulunan sinyaller sırasıyla P=N ve P-O-Ph gerilme frekanslarına işaret etmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri **P7'**nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

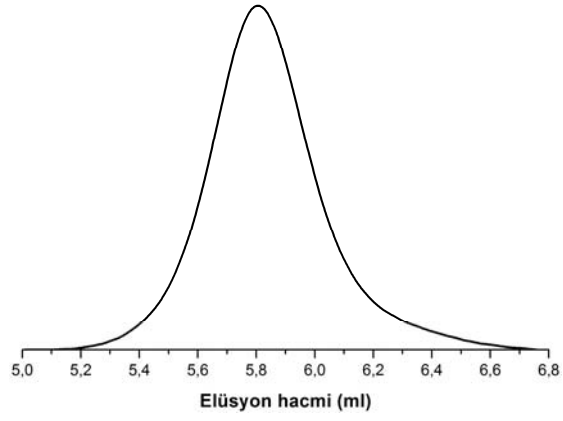


Spektrum 5.31. **P7'**ye ait FT-IR spektrumu

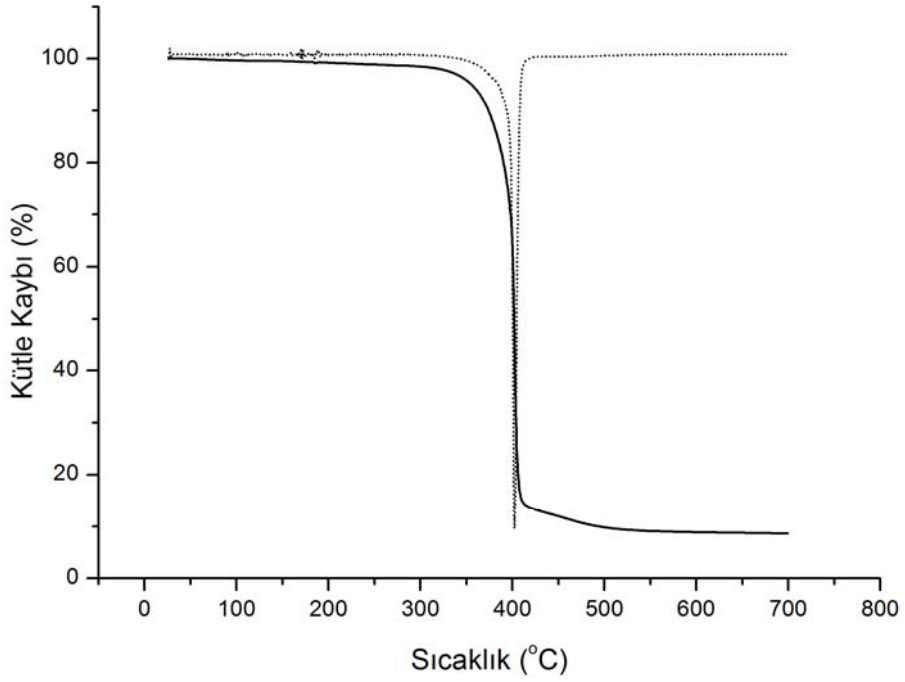
P7 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.40'ta görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.5 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlenen **P7'**ye ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 13200, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 18100 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.37'dir.

P7'ye ait ^1H NMR ile belirlenen sayıca ortalama mol kütlesi ($M_{n, \text{NMR}}$) 15911'dir.

P7'ye ait TGA termogramı (Şekil 5.41) incelendiğinde; 355°C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 402°C'de ulaştığı ve bir basamaklı bir bozunma sonucu 700°C'de %91.35'ini kaybettiği gözlenmektedir.



Şekil 5.40. P7'ye ait GPC kromatogramı

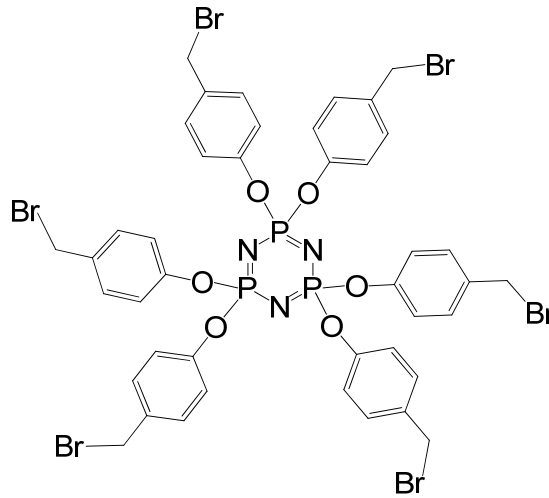


Şekil 5.41. P7'ye ait TGA termogramı

5.3.3. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Dendrimer

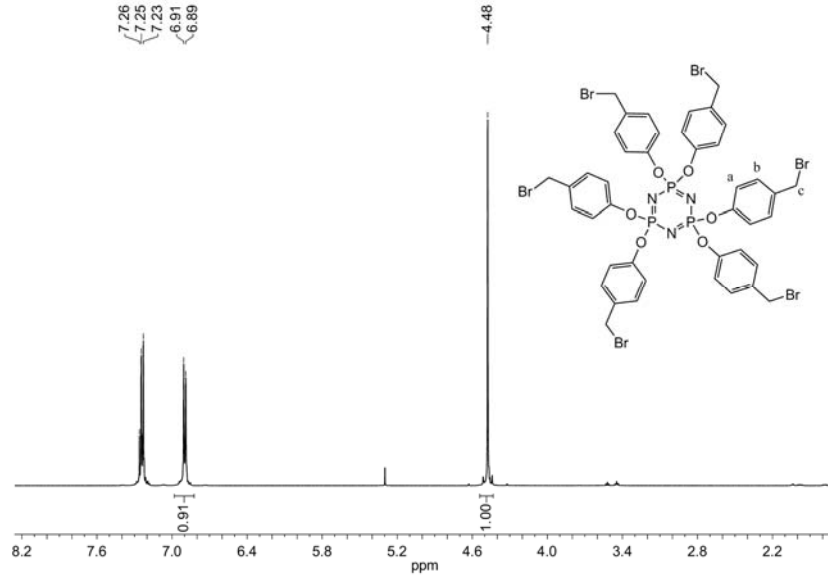
5.3.3.1. Bileşik II ile PBr₃'ün Reaksiyonu

Bileşik II ile PBr₃'ün reaksiyonu 1:8 mol oranında THF'te oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bileşik IV'ün yapısı (Şekil 5.42) ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



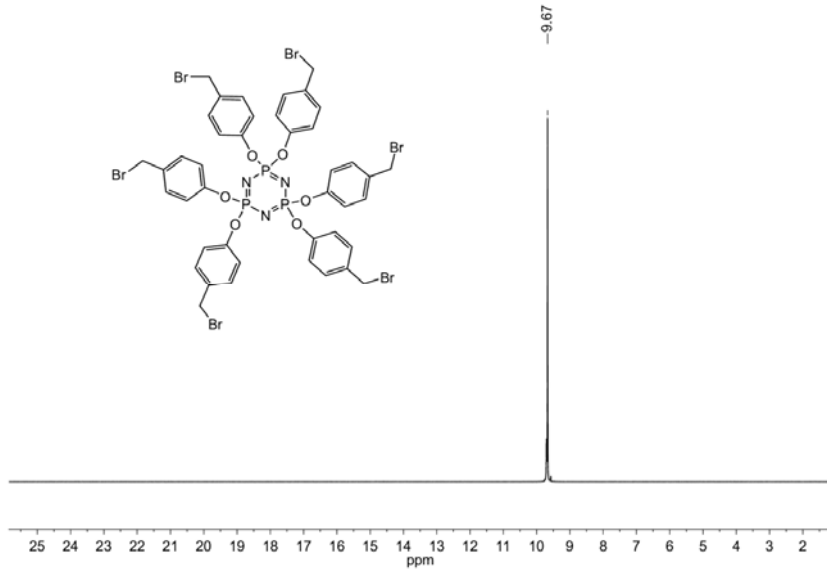
Şekil 5.42. Bileşik IV'ün yapısı

Bileşik IV'e ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan ¹H NMR spektrumu (Spektrum 5.32) incelendiğinde; benzen halkası üzerindeki aromatik H_a ve H_b protonlarına ait pikler AB spin sistemine yaklaşımış AA'BB' spin sistemine sahip olup sırasıyla δ=6.89-6.91 ve δ=7.23-7.25 ppm'lerde görülmektedir. δ=4.48 ppm'de görülen tekli pik OC₆H₄CH₂Br (H_c) protonlarına aittir. δ=7.26 ppm'de görülen pik ise CHCl₃ çözücü pikidir. Spektrumda H_a ve H_c protonlarının integral değerlerinin oranı 0.91'dir ve teorik değere çok yakındır (H_a/H_c,Teorik=1.00).



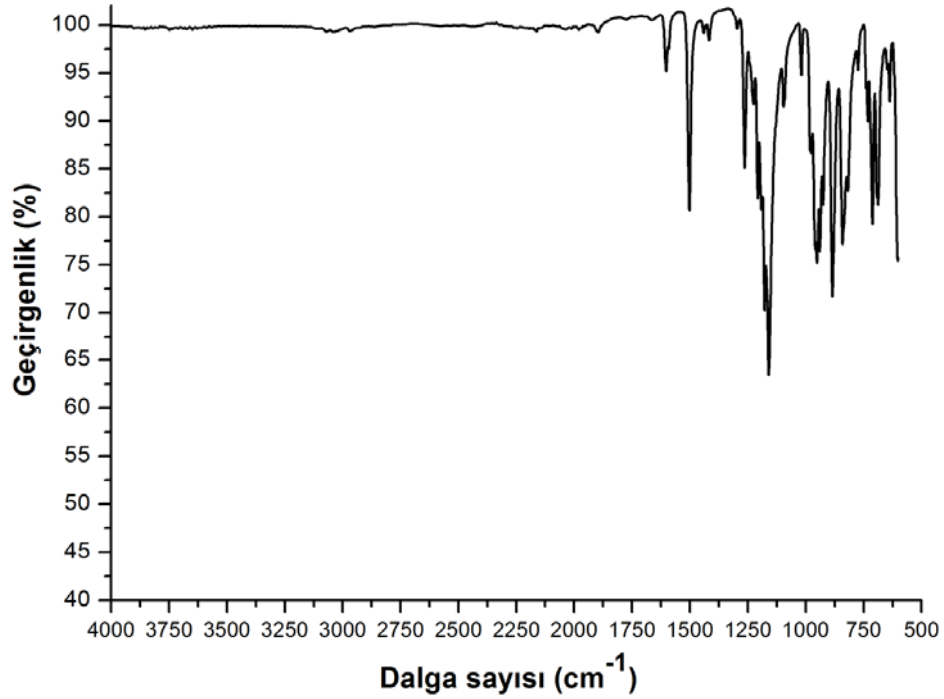
Spektrum 5.32. Bileşik **IV**'e ait oda sıcaklığında alınan ^1H NMR spektrumu

Bileşik **IV**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.33) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve bu sonuç hekza-sübstitüe bileşik **IV**'ün beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



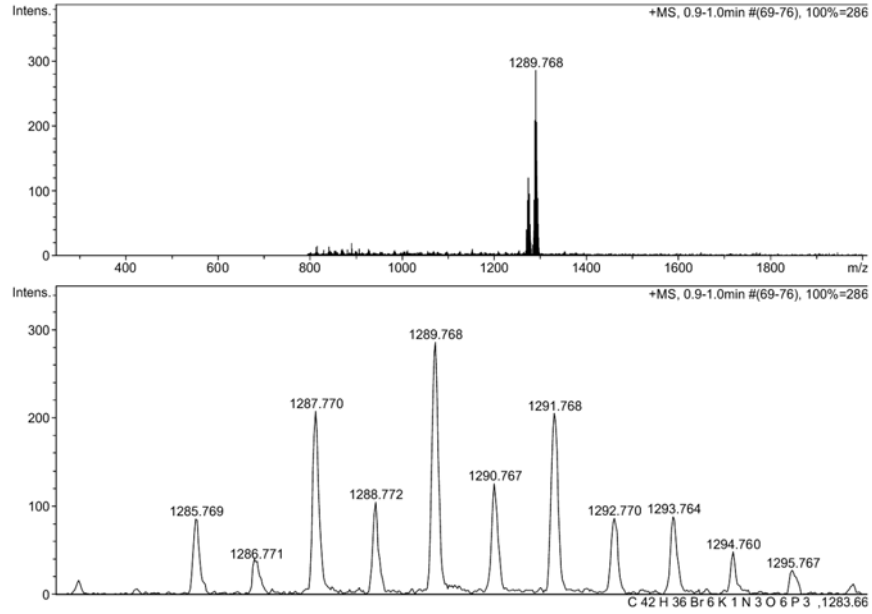
Spektrum 5.33. Bileşik **IV**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **IV**'e ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.34) incelendiğinde; 2876 ve 2908 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin C-H gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. 1603 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C=C gerilmelerine karşılık gelmektedir. 1160 ve 952 cm^{-1} 'de bulunan sinyaller sırasıyla P=N ve P-O-Ph gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Gözlenen FT-IR sinyalleri bileşik **IV**'ün beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.34. Bileşik **IV**'e ait FT-IR spektrumu

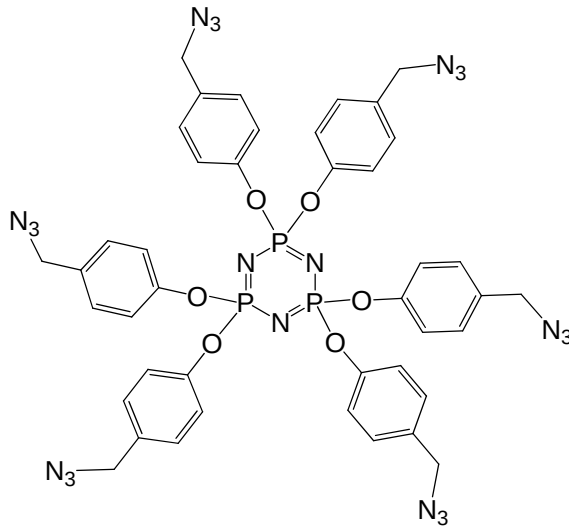
Bileşik **IV**'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Spektrum 5.35) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{K}]^+=1289.77 \text{ m/z}$ olarak bulunmuştur ve teorik değerle ($[\text{M}+\text{K}]^+=1290.19 \text{ m/z}$) uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.35. Bileşik IV'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu

5.3.3.2. Bileşik IV ile NaN_3 'ün Reaksiyonu

Bileşik IV ile sodyum azidürün (NaN_3) reaksiyonu 1:10 mol oranında DMF'te 90°C 'de gerçekleştirildi. Bileşik V'in yapısı (Şekil 5.43) ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

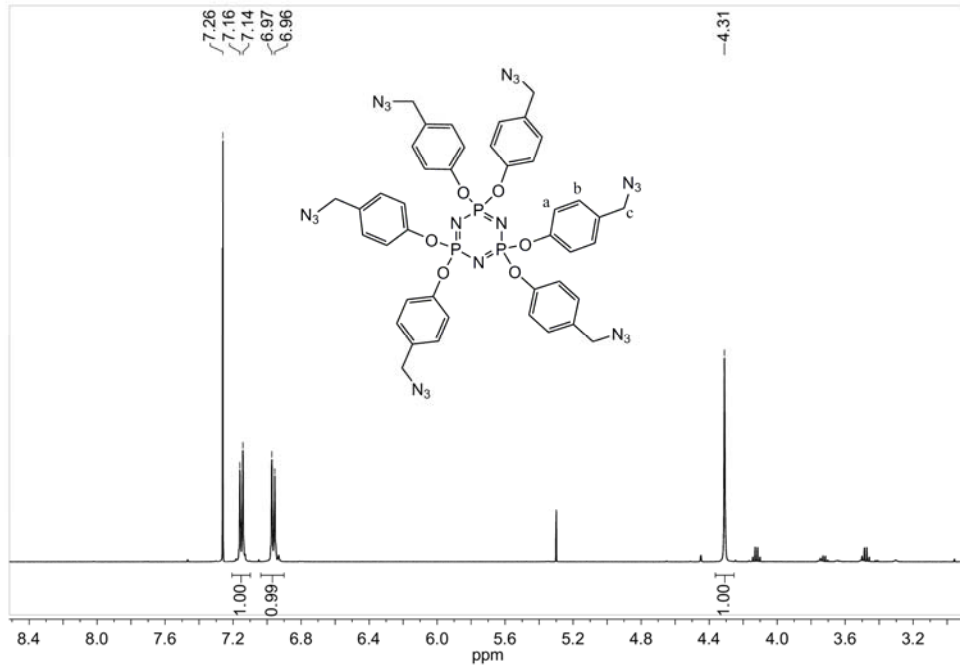


Şekil 5.43. Bileşik V'in yapısı

Bileşik V'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.36) incelendiğinde; benzen halkası üzerindeki aromatik H_a ve H_b

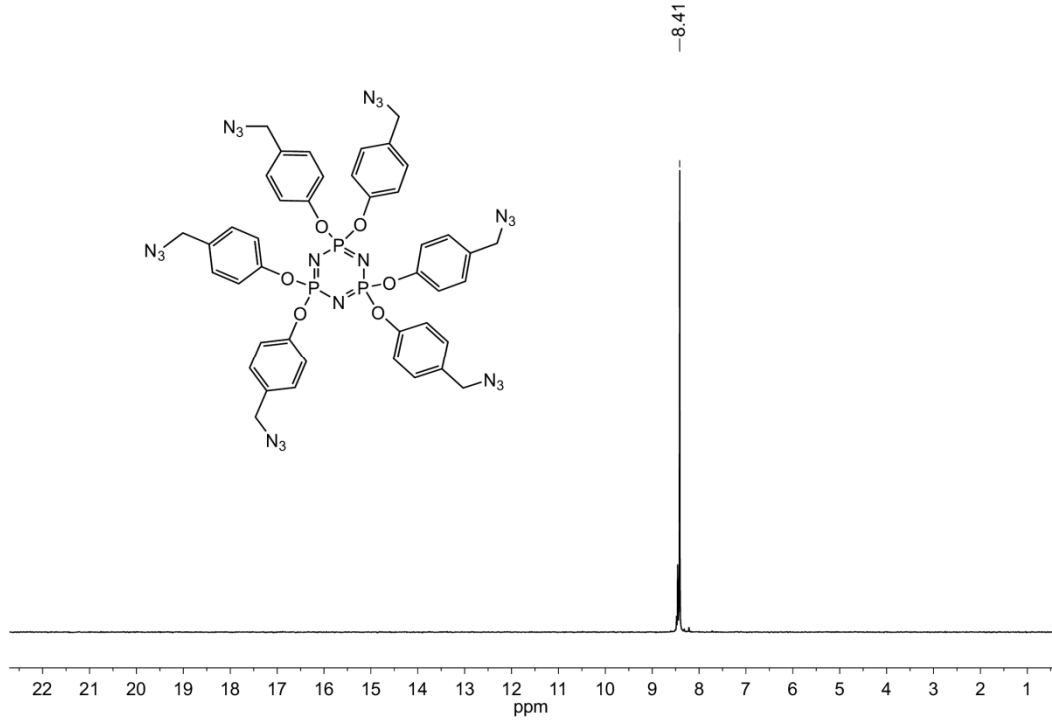
protonlarına ait pikler AB spin sistemine yaklaşmış AA'BB' spin sistemine sahip olup sırasıyla $\delta=6.96-6.97$ ve $\delta=7.14-7.16$ ppm'lerde görülmektedir. $\delta=4.31$ ppm'de görülen tekli pik $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}_3$ (Hc) protonlarına aittir. $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik ise CHCl_3 çözücü pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri H_a , H_b ve H_c protonları için 1.00:0.99:1.00 olup sırasıyla 2:2:2 protona karşılık gelmektedir.

Bileşik V'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.37) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve bu sonuç hekza-süstitüe bileşik V'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

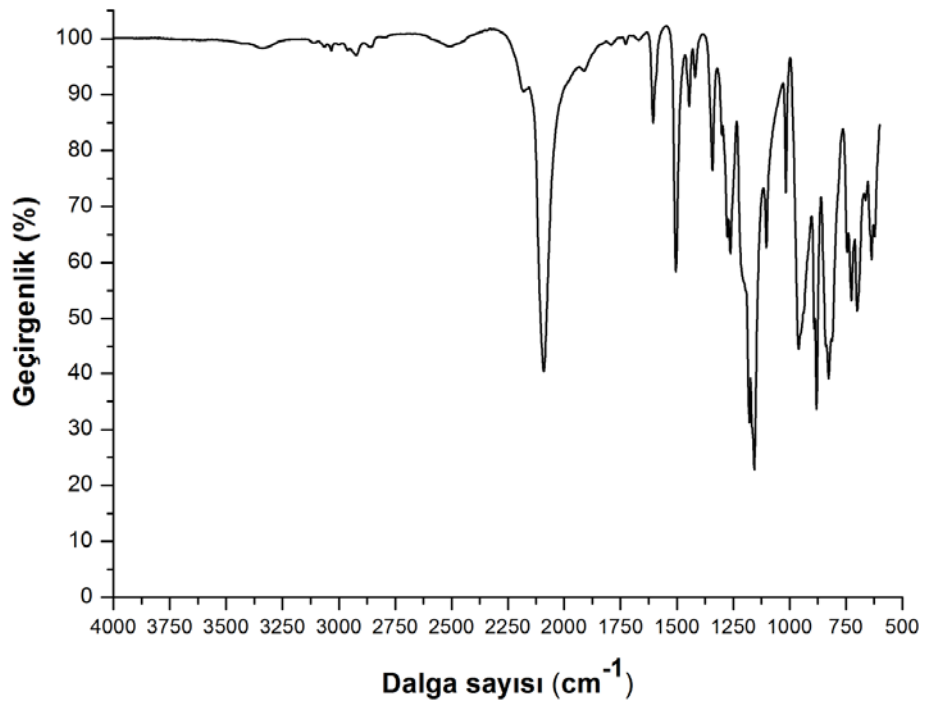


Spektrum 5.36. Bileşik V'e ait oda sıcaklığında alınan ^1H NMR spektrumu

Bileşik V'e ait FT-IR spektrumu (Spektrum 5.38) incelendiğinde; 2859 ve 2923 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Azidür grubuna ait sinyal 2091 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1606 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C=C gerilmelerine karşılık gelmektedir. 1157 ve 960 cm^{-1} 'de bulunan sinyaller sırasıyla P=N ve P-O-Ph gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Gözlenen FT-IR sinyalleri bileşik V'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

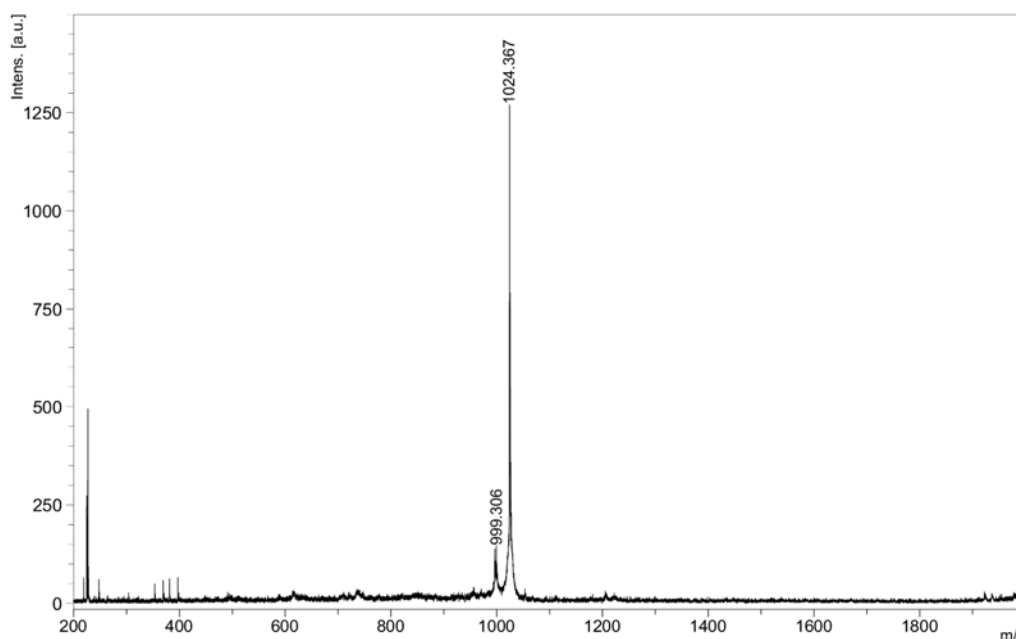


Spektrum 5.37. Bileşik V'e ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu



Spektrum 5.38. Bileşik V'e ait FT-IR spektrumu

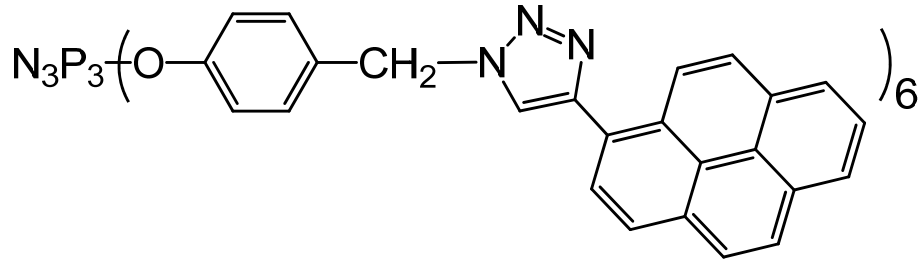
Bileşik V'e ait MALDI yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Spektrum 5.39) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M]^+=1024.37$ m/z olarak bulunmuştur ve beklenen değerle ($[M]^+=1023.79$ m/z) uyumluluk göstermektedir.

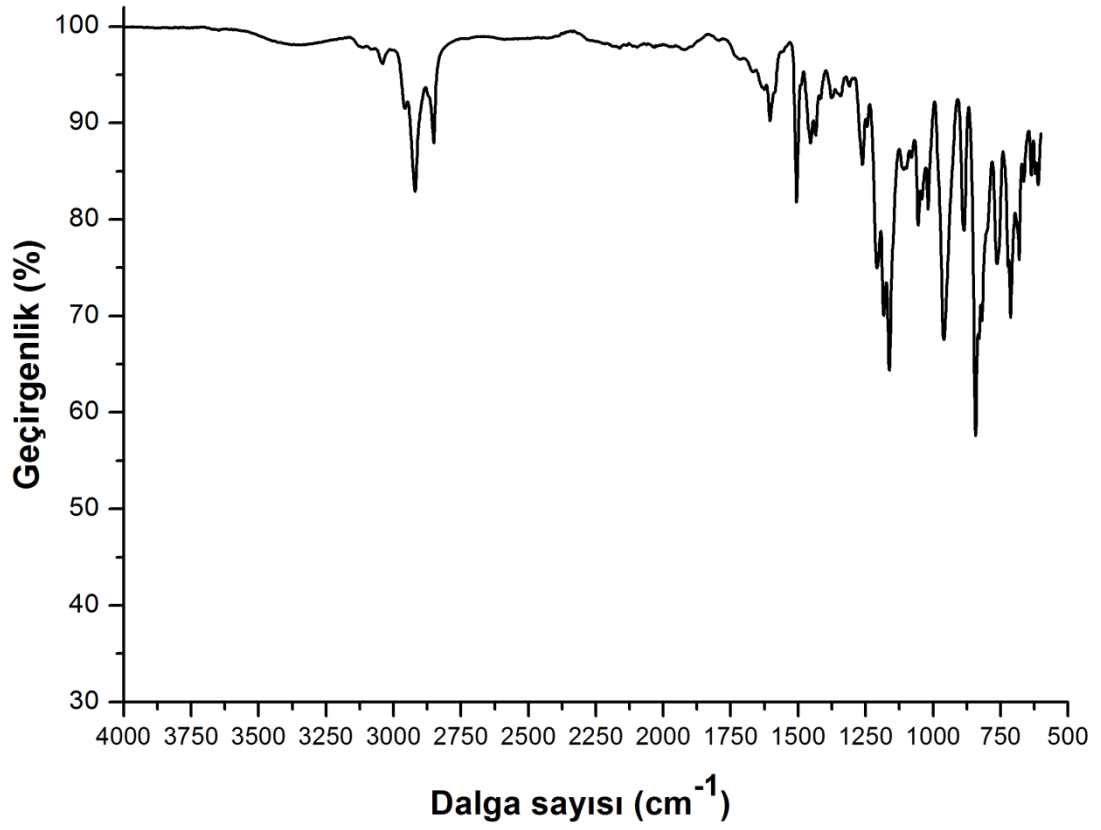


Spektrum 5.39. Bileşik V'e ait MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu

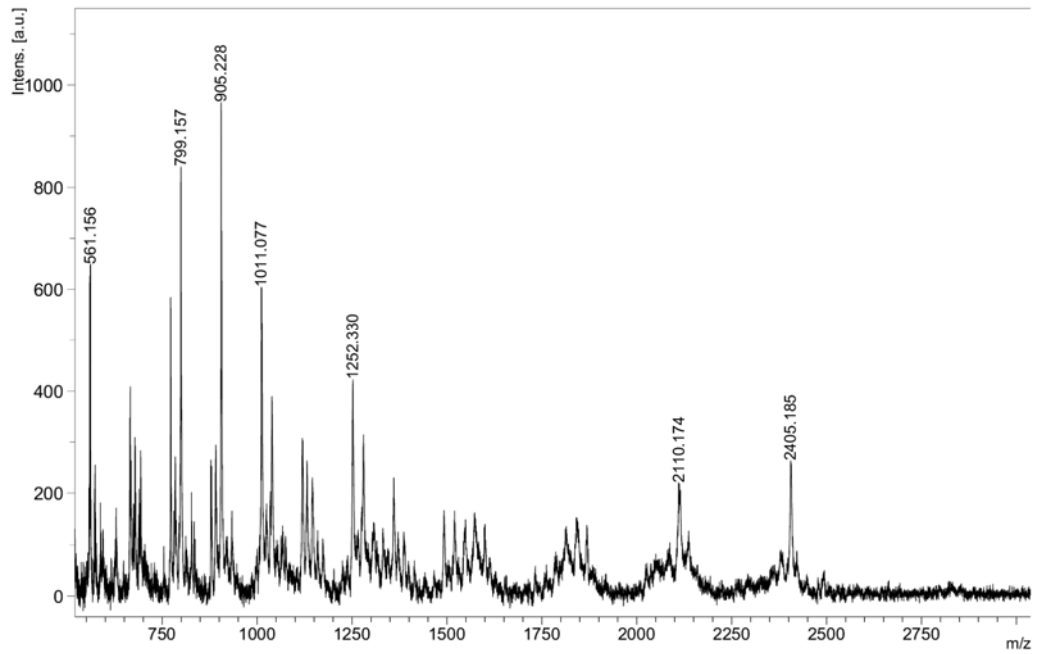
5.3.3.3. Bileşik V ile 1-Etinil-Piren'in Click Reaksiyonu

Bileşik V ile 1-etinil piren'in reaksiyonu 1:6.6 mol oranında DMF'te oda sıcaklığında CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bileşik VI'nın yapısı (Şekil 5.44) ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Bileşik VI'nın absorban ve floresans özellikleri sırasıyla UV-vis ve floresans spektroskopisi yöntemleri ile belirlendi. 1-Etinil piren'e ait UV-vis ve floresans spektrumları karşılaştırma amacıyla verilmiştir.





Spektrum 5.42. Bileşik VI'ya ait FT-IR spektrumu

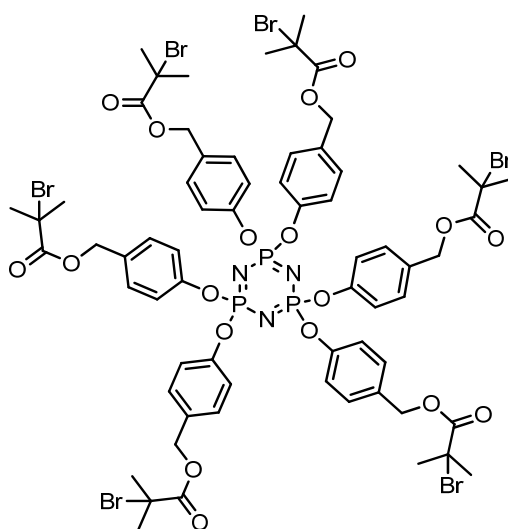


Spektrum 5.43. Bileşik VI'ya ait MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu

5.3.4. Fulleren C₆₀ Uç Gruplara ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip PMMA Yıldız Polimeri

5.3.4.1. Bileşik II ile 2-Bromo-2-Metilpropionil Bromürün Reaksiyonu

Bileşik II ile 2-Bromo-2-Metilpropionil Bromürün reaksiyonu 1:12 mol oranında THF’te oda sıcaklığında baz olarak TEA kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen bileşik VII’nin yapısı (Şekil 5.45) ¹H ve ³¹P NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

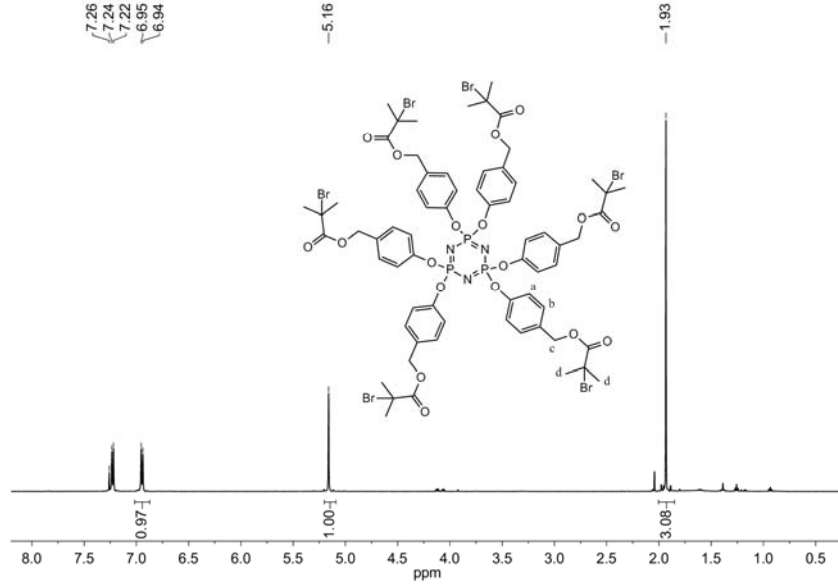


Şekil 5.45. Bileşik VII’nin yapısı

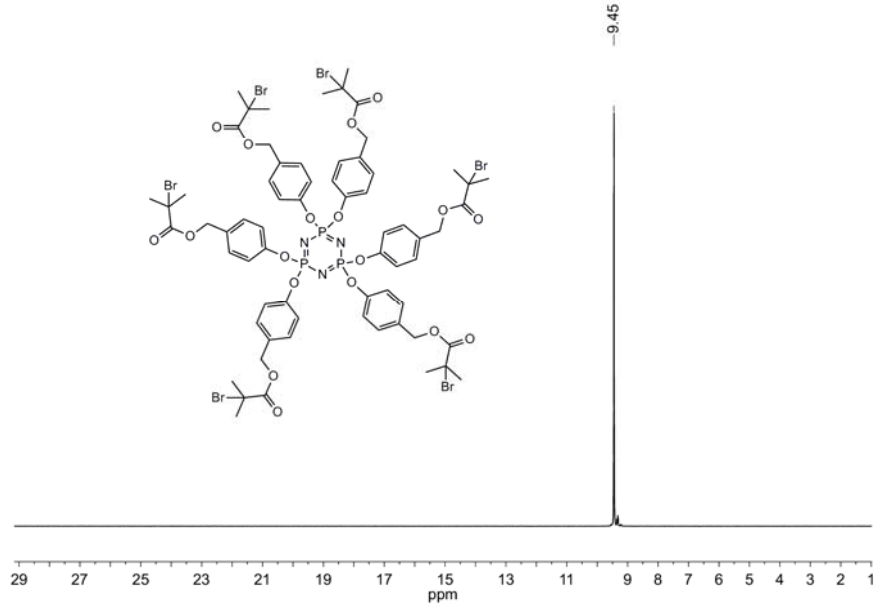
Bileşik VII’ye ait oda sıcaklığında CDCl₃’te alınan ¹H NMR spektrumu (Spektrum 5.44) incelendiğinde; δ=6.94-6.95 ve δ=7.22-7.24 ppm’lerde görülen piklerin AB spin sistemine yaklaşmış AA’BB’ spin sistemine sahip olup sırasıyla benzen halkası üzerindeki aromatik H_a ve H_b protonlarına ait olduğu görülmektedir. δ=5.16 ppm’de bulunan tekli pik OC₆H₄CH₂O (H_c) protonlarına aittir. Terminal metil (OCOC(CH₃)₂Br) (H_d) protonları δ=1.93 ppm’de rezonans vermektedirler. δ=7.26 ppm’de görülen pik ise CHCl₃ çözücü pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri H_a, H_c ve H_d protonları için 0.97:1.00:3.08 olup sırasıyla 2:2:6 protona karşılık gelmektedir.

Bileşik VII’ye ait oda sıcaklığında CDCl₃’te alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (Spektrum 5.45) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik

görülmektedir ve bu sonuç hekza-süstitüe bileşik **VII**'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



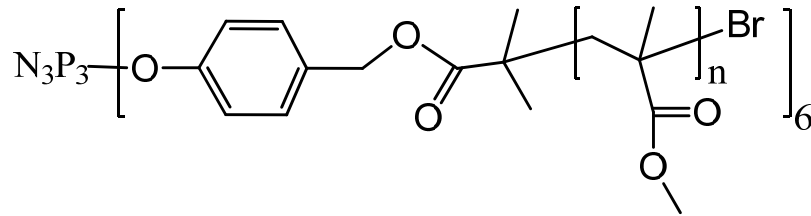
Spektrum 5.44. Bileşik **VII**'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu



Spektrum 5.45. Bileşik **VII**'ye ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

5.3.4.2. Bileşik VII'nin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı Metil Metakrilatın (MMA) ATRP Yöntemi ile Polimerleşmesi

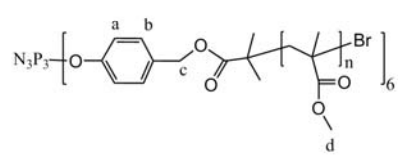
Bileşik VII'nin başlatıcı olarak kullanıldığı Cu(I)Br/PMDETA katalizör/baz çifti varlığında 1:600 başlatıcı:monomer oranında metil metakrilatın (MMA) ATRP yöntemi ile polimerleşmesi ile **P8** yıldız polimerinin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen **P8**'in yapısı (Şekil 5.46) ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen veriler kullanılarak belirlendi. **P8**'in ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.



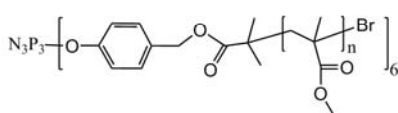
Şekil 5.46. **P8** yıldız polimerinin yapısı

P8'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.46) incelendiğinde; $\delta=6.93$ ve $\delta=7.17$ ppm'lerde görülen piklerin sırasıyla benzen halkası üzerindeki aromatik H_a ve H_b protonlarına ait olduğu görülmektedir. $\delta=5.00$ ppm'de bulunan pik ise benzen halkasına komşu metilen protonlarından (H_c) kaynaklanmaktadır. MMA tekrar eden ünitelerindeki H_d protonlarına ait sinyal ise $\delta=3.60$ ppm'de görülmektedir. Polimer iskeletindeki metil ve metilen protonlarına ait pikler ise $\delta=0.75$ - 2.00 ppm aralığında gözlenmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CHCl_3 çözücü pikidir. Spektrumda H_a , H_c ve H_d protonlarının integral değerleri 1.01:1.00:89.89 olup sırasıyla 2:2:180 protona karşılık gelmektedir.

P8'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.47) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve altı kollu **P8**'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



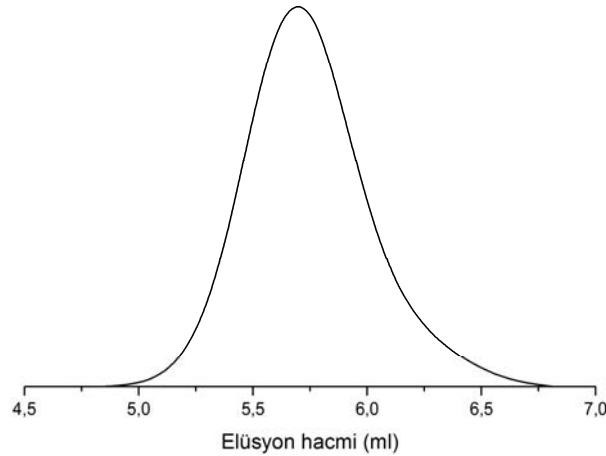
Spektrum 5.46. P8'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu



Spektrum 5.47. P8'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

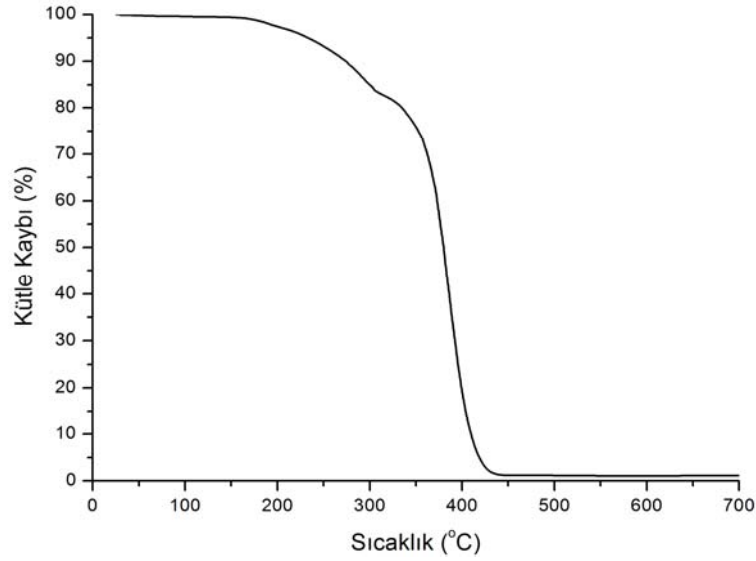
P8 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.47’de görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0.4 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken poli(metilmetakrilat) standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlen **P8’e** ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 32020, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 59230 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.85’tir.

^1H NMR spektroskopisi ile **P8** yıldız polimerin kompozisyonu belirlenebilmektedir. Spektrumda $\delta=3.60$ ppm’de bulunan MMA tekrar eden ünitelerindeki metil protonlarına (H_d) sinyalin integral değeri ile $\delta=5.00$ ppm’de bulunan benzen halkasına komşu metilen protonlarına (H_c) ait sinyalin integral değeri oranı (H_d/H_c) 90 olup yıldız polimerin her bir kolunda ortalama 60 MMA monomeri olduğunu göstermektedir. ^1H NMR spektrumu verileri ile sayıca ortalama mol kütlesi $M_{n, NMR}=MA_{Başlatıcı} + 6 \times 60 \times (MA_{Monomer})$ formülü ile $M_{n, NMR} = 1767.63 \times 6 \times 60 \times 100.12 = 37810.83$ g olarak bulundu.



Şekil 5.47. P8’e ait GPC kromatogramı

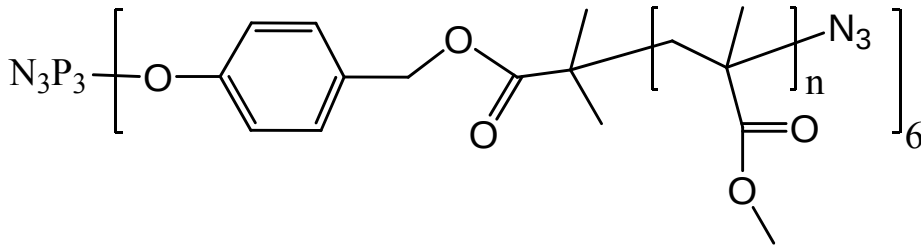
P8’e ait TGA termogramı (Şekil 5.48) incelendiğinde; 227°C’de bozunmaya başladığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucunda 700°C’de kütlesinin %98.99’unu kaybettiği gözlenmektedir.



Şekil 5.48. P8'e ait TGA termogramı

5.3.4.3. P8 ile NaN₃'in Reaksiyonu

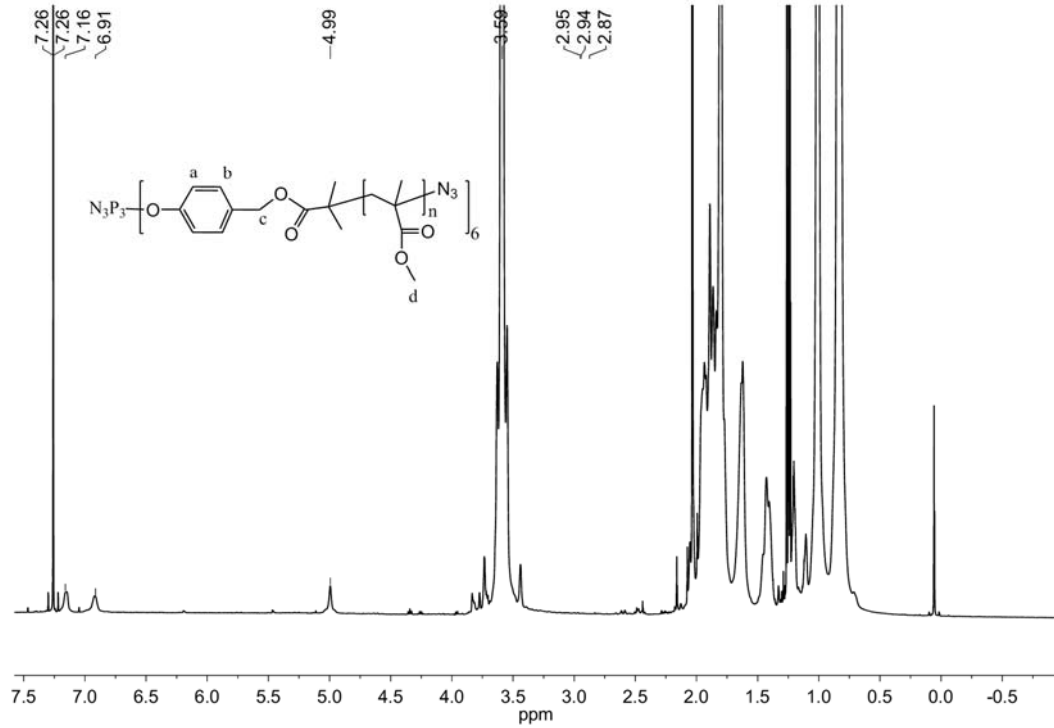
P8 ile sodyum azidürün reaksiyonu 1:60 mol oranında DMF'te 60°C'de gerçekleştirildi. Elde edilen **P9**'un yapısı (Şekil 5.49) ¹H NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P9**'un ısıl kararlılığı TGA incelemeleri ile belirlendi.



Şekil 5.49. P9 yıldız polimerinin yapısı

P9'a ait oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan ¹H NMR spektrumu (Spektrum 5.48) incelendiğinde; δ=6.91 ve δ=7.16 ppm'lerde görülen piklerin sırasıyla benzen halkası üzerindeki aromatik H_a ve H_b protonlarına ait olduğu görülmektedir. δ=4.99 ppm'de bulunan pik ise benzen halkasına komşu metilen protonlarından (H_c) kaynaklanmaktadır. MMA tekrar eden ünitelerindeki H_d protonlarına ait sinyal ise δ=3.59 ppm'de görülmektedir. Polimer iskeletindeki metil ve metilen protonlarına ait

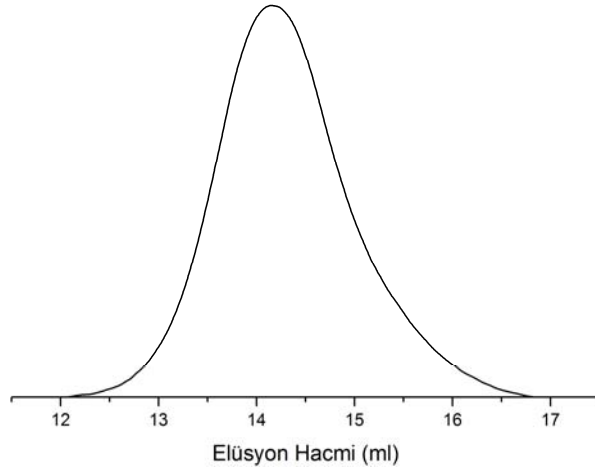
pikler ise $\delta=0.75-2.00$ ppm aralığında gözlenmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CHCl_3 çözücü pikidir.



Spektrum 5.48. **P9**'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu

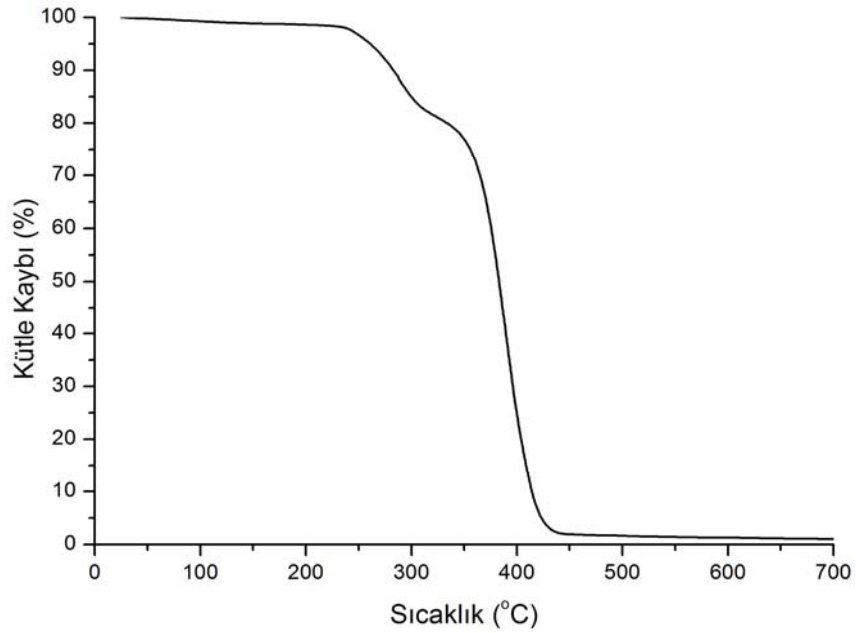
P9 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.50'de görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.4 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken poli(metilmetakrilat) standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlen **P9**'a ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 33862, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 64338 ve polidispersite indisi ($\text{PDI}=M_w/M_n$) 1.90'dır.

^1H NMR spektroskopisi ile hesaplanan **P9**'a ait sayıca ortalama mol kütlesi 37583 olarak bulundu.



Şekil 5.50. P9'a ait GPC kromatogramı

P9'a ait TGA termogramı (Şekil 5.51) incelendiğinde; 257°C'de bozunmaya başladığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucunda 700°C'de kütlelerinin %98.85'ini kaybettiği gözlenmektedir.

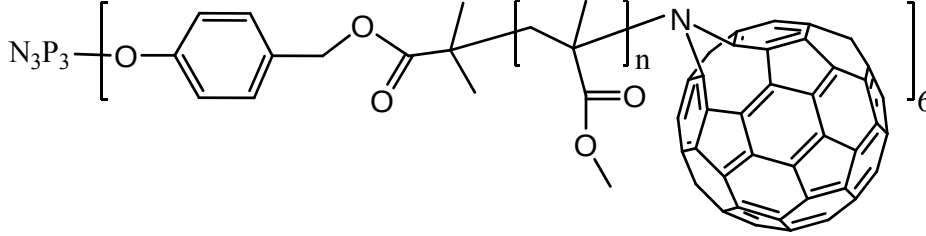


Şekil 5.51. P9'a ait TGA termogramı

5.3.4.4. P9 ile C₆₀'ın Reaksiyonu

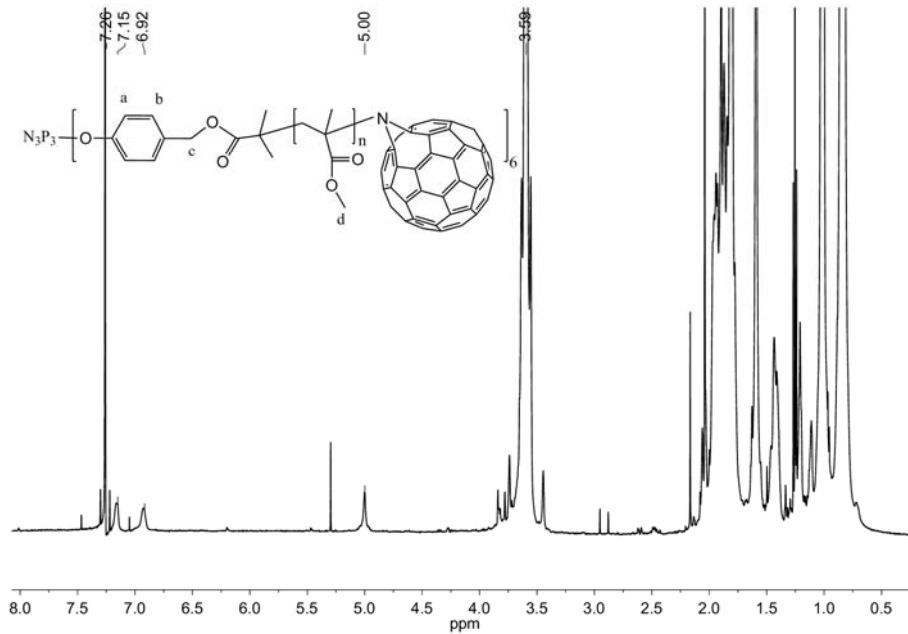
P9 ile C₆₀'ın reaksiyonu 1:12 mol oranında 1,2-diklorobenzende 135°C'de gerçekleştirildi. Elde edilen **P10**'un yapısı (Şekil 5.52) ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR ve UV-vis spektrumu incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve

ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. **P10**'un ısı kararlılığı TGA incelemeleri ile belirlendi.



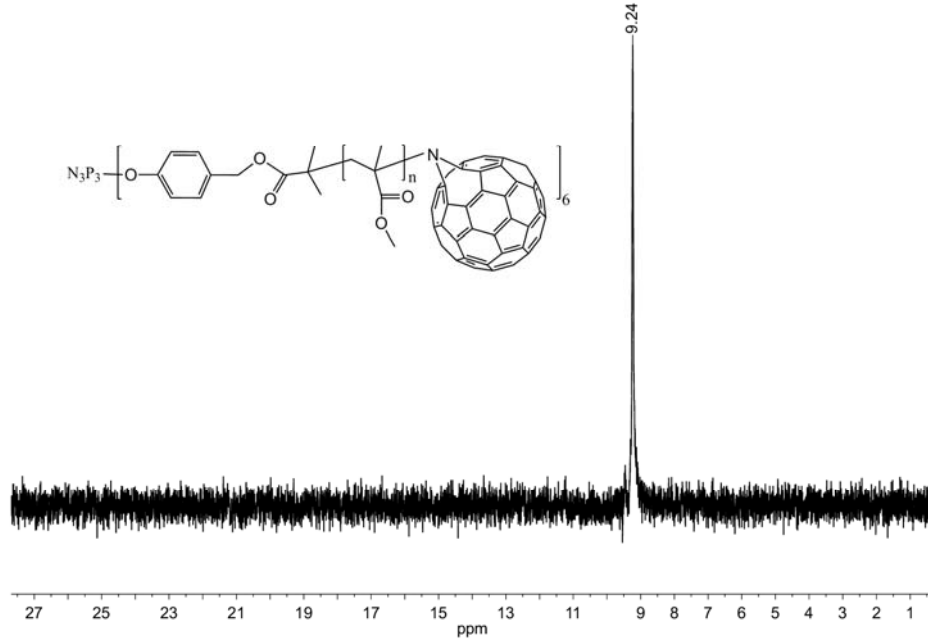
Şekil 5.52. P10 yıldız polimerinin yapısı

P10'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.49) incelendiğinde; $\delta=6.92$ ve $\delta=7.15$ ppm'lerde görülen piklerin sırasıyla benzen halkası üzerindeki aromatik H_a ve H_b protonlarına ait olduğu görülmektedir. $\delta=5.00$ ppm'de bulunan pik ise benzen halkasına komşu metilen protonlarından (H_c) kaynaklanmaktadır. MMA tekrar eden ünitelerindeki H_d protonlarına ait sinyal ise $\delta=3.59$ ppm'de görülmektedir. Polimer iskeletindeki metil ve metilen protonlarına ait pikler ise $\delta=0.75$ - 2.00 ppm aralığında gözlenmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CHCl_3 çözücü pikidir.



Spektrum 5.49. P10'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu

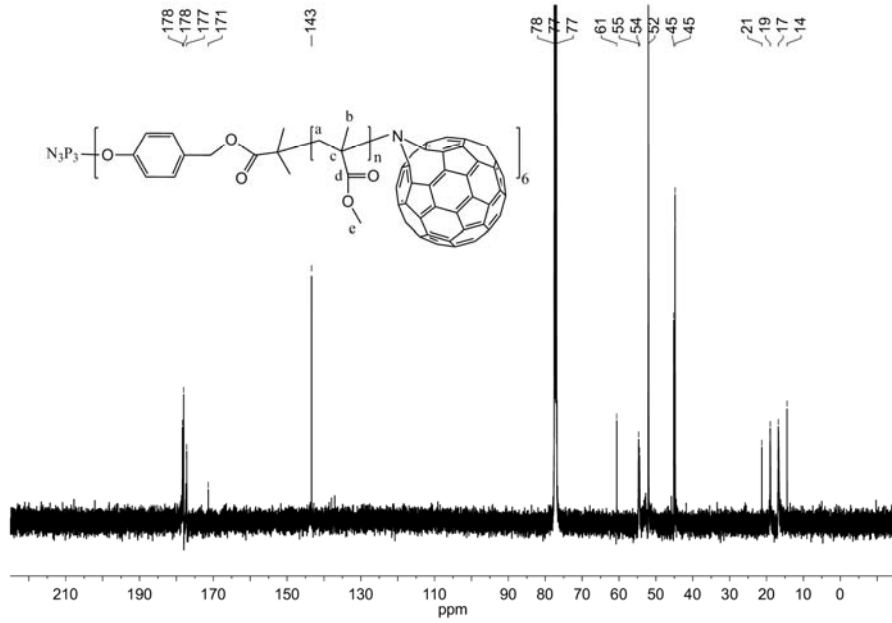
P10'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.50) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve altı kollu **P10**'un beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



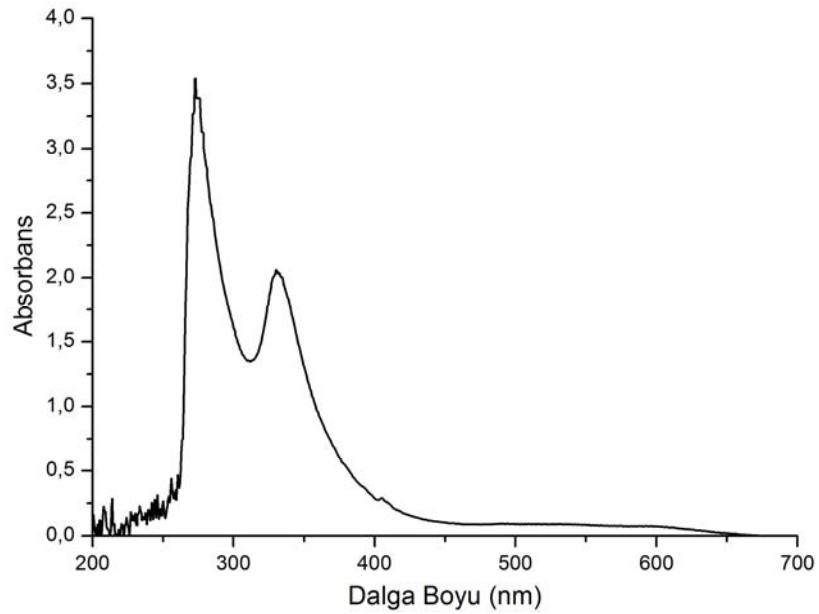
Spektrum 5.50. **P10**'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

P10'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^{13}C NMR spektrumunda (Spektrum 5.51); $\delta=143$ ppm'de görülen pik C_{60} 'ın C atomlarından kaynaklanmaktadır. Spektrumda tekrar eden MMA ünitelerindeki karbon atomlarına ait pikler $\delta=171-178$ ($\text{C}=\text{O}$, C_d), $\delta=52-61$ (OCH_3 , C_e), $\delta=45$ (CH_2C , H_a), $\delta=14-21$ (CH_2C , H_c ; CCH_3 , H_b) ppm'lerde gözlenmektedir. Elde edilen veriler **P10**'un beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

P10'a ait UV-viz spektrumu incelendiğinde; (Spektrum 5.52) fulleren C_{60} gruplarına ait karakteristik soğurma pikleri 270 ve 330 nm civarında görülmektedir.



Spektrum 5.51. P10'a ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^{13}C NMR spektrumu.

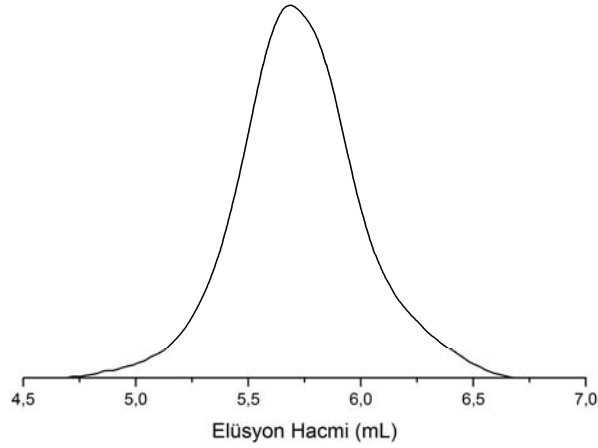


Spektrum 5.52. P10'a ait DMF'te alınan UV-viz spektrumu (Konsantrasyon: $2.56 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

P10 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.53'te görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.4 ml/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken poli(metilmetakrilat) standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlen

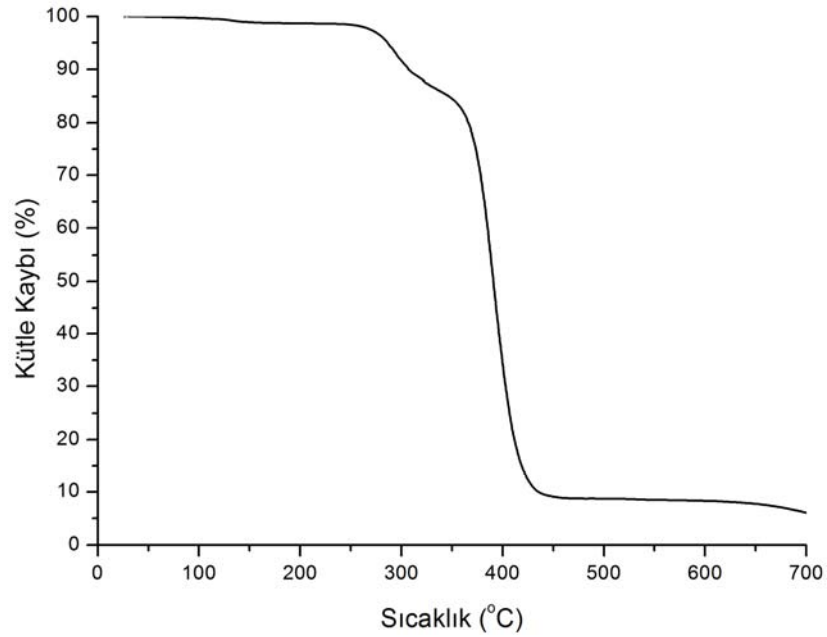
P10'a ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 34286, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 65829 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.92'dir.

^1H NMR spektroskopisi ile hesaplanan **P10**'a ait sayıca ortalama mol kütlesi 41739 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.53. P10'a ait GPC kromatogramı

P10'a ait TGA termogramı (Şekil 5.54) incelendiğinde; 284°C'de bozunmaya başladığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucunda 700°C'de kütlesinin %93.80'ini kaybettiği gözlenmektedir.

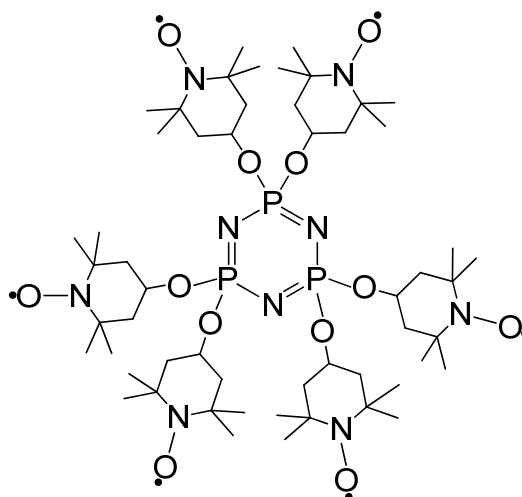


Şekil 5.54. P10'a ait TGA termogramı

5.3.5. Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Polistiren Yıldız Polimeri

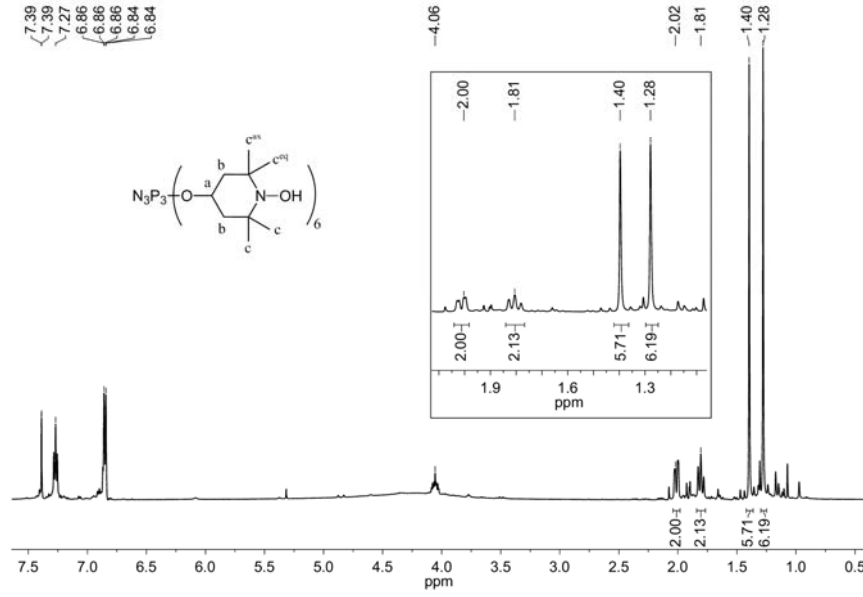
5.3.5.1. Trimer ile 4-Hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin 1-oksil (TEMPOL)'nin Reaksiyonu

Trimer ile TEMPOL'ün reaksiyonu 1:8 mol oranında THF'te 50°C'de baz olarak NaH kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen bileşik **VIII**'in yapısı (Şekil 5.55) ^1H NMR ve kütle spektroskopisi incelemelerinden, manyetik özellikleri ise elektron paramanyetik rezonans (EPR) ve manyetik alınganlık ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



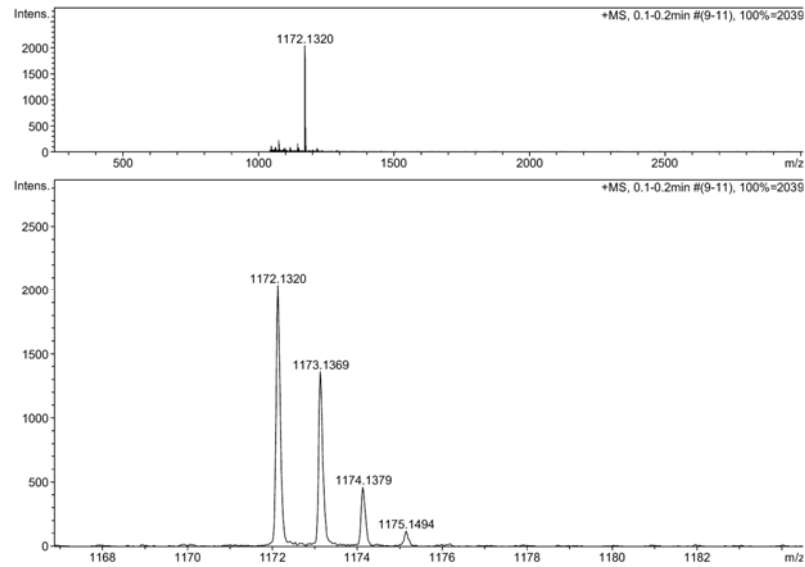
Şekil 5.55. Bileşik **VIII**'in yapısı

Bileşik **VIII**, nikroksi radikal gruplarına sahip olduğundan dolayı ^1H NMR ölçümü alınmadan önce CDCl_3 'te 0.05 M fenil hidrazin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$) çözeltisi ile indirgendi. İndirgenmiş bileşik **VIII**'e ait ^1H NMR spektrumunda (Spektrum 5.53) $\delta=6.847.39$ ppm aralığında gözlenen pikler fenil hidrazin bileşiğinin aromatik protonlarından kaynaklanmaktadır. $\delta=2.00$ gözlenen ikilinin ikilisi şeklindeki ve $\delta=1.81$ ppm'de görülen üçlünün ikilisi şeklindeki pikler sırasıyla ekvatoryal (H_b^{eq}) ve aksiyal (H_b^{ax}) pozisyonlardaki metilen protonlarına ait piklerdir. Ekvatoryal ve aksiyel metil protonlarına ait sinyaller sırasıyla $\delta=1.40$ (H_c^{eq}) ve $\delta=1.28$ (H_c^{ax}) ppm'lerde görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri H_b^{eq} , H_b^{ax} , H_c^{eq} ve H_c^{ax} protonları için 2.00:2.13:5.71:6.19 olup 2:2:6:6 protona karşılık gelmektedir.



Spektrum 5.53. Bileşik **VIII**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu

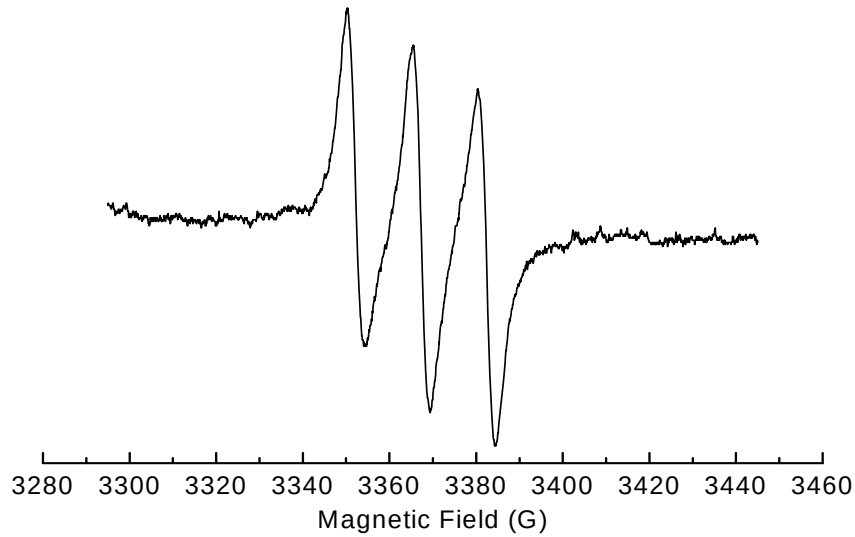
Bileşik **VIII**'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Spektrum 5.54) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{Li}+3\text{H}]^+=1172.13$ olarak bulunmuştur ve beklenen değerle ($[\text{M}+\text{Li}+3\text{H}]^+=1172,32$) uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.54. Bileşik **VIII**'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu

Bileşik **VIII**'in EPR spektrumu benzen çözücüsünde 20mW mikrodalga gücünde ve 100 kHz manyetik alan modülasyonunda Bruker EMX X-band spectrometer (9.8GHz) ile elde edildi. Bileşik **VIII**'in manyetizasyon ölçümleri katı numune kullanarak 10–300 K aralığında, Quantum Design PPMS system üzerinde yapıldı. χ -T grafiği 0.5 kOe lik sabit bir manyetik alan altında kaydedildi.

Bileşik **VIII**'e ait benzen çözücüsünde ve oda sıcaklığında alınan EPR spektrumunda (Spektrum 5.55) izotropik üç tane EPR çizgisi görülmektedir. Bu, spini $I=1$ olan azot çekirdeği ile spini $S=1/2$ olan eşlenmemiş elektronun aşırı ince yapı etkileşmesinden kaynaklanan karakteristik üç çizgili EPR spektrumudur. Spektrumdan $g = 2.015$ ve $a_N = 15$ G olarak ölçüldü. g değerinin serbest elektron değerinden yüksek çıkması bir miktar spin-yörünge etkileşmesi olduğunu göstermektedir.

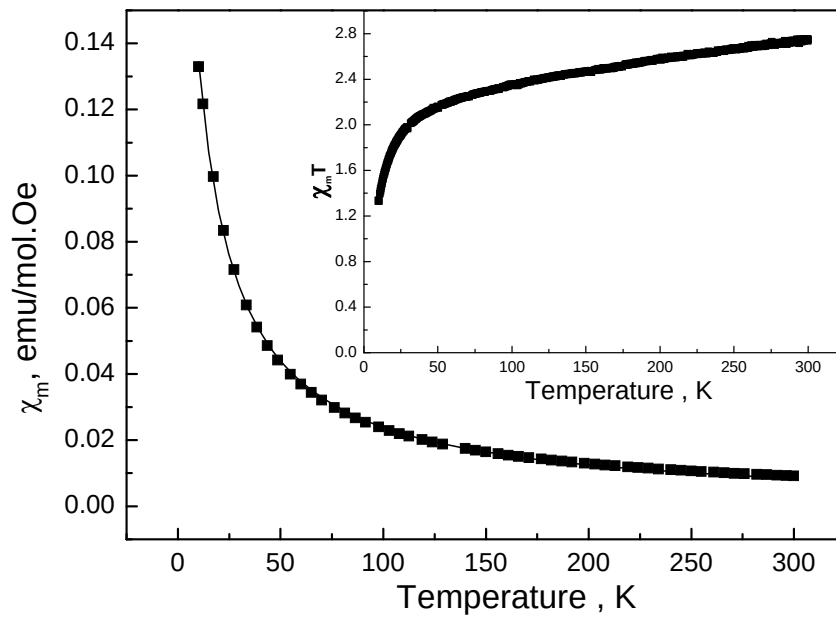


Spektrum 5.55. Bileşik **VIII**'e ait benzende oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu

Bileşik **VIII**'in manyetik alınganlığı 10-300K aralığında elde edildi. Şekil 5.56 molar manyetik alınganlık (χ_m) ve $\chi_m T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığını göstermektedir. χ_m 'nin sıcaklığa bağımlılığı $C/(T-\theta)$ Curie-Weiss bağıntısı ile fit edildi. Burada C Curie sabitidir ve θ ise weiss sabitidir. Bu fit sürecinden $C = 2.612 \pm 0.003 \text{ emu.K/mol.Oe}$ ve $\theta = -9.40 \pm 0.03 \text{ K}$ olarak belirlendi. $N = C 3k_B / \mu_{eff}^2$ formülünden tek spin için $\mu_{eff} = 1.73 \mu_B$ alınarak molekül başına spin sayısı yaklaşık

olarak 6 bulunmuştur. Bu da molekül başına 6 tane nitroksi (N-O•) radikalini göstermektedir.

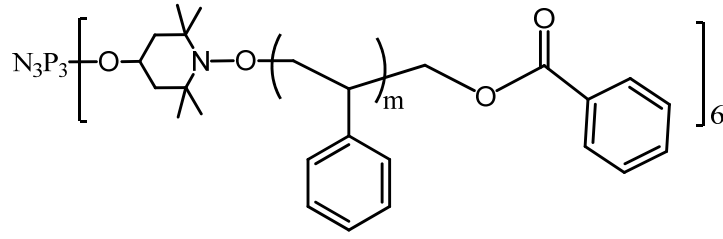
Oda sıcaklığında tüm molekül için etkin manyetik moment, $\mu_{eff} = 2.83(C)^{1/2}$ formülünden $\mu_{eff} = 4.57 \mu_B$ olarak hesaplandı. Ayrıca $\theta = -9.40 \pm 0.03 K$ değeri de bir antiferromanyetik etkileşme olduğunu göstermektedir. Bu durum μ_{eff} 'nin bir ölçüsü olan $\chi_m T$ 'nin sıcaklık bağımlılığını gösteren Şekil 5.29'daki iç grafikten de açıkça görülmektedir.



Şekil 5.56. Bileşik VIII için χ_m molar manyetik alınganlığın sıcaklık bağımlılığı. Sürekli çizgi Curie–Weiss kanununa göre fiti temsil etmektedir. İç grafik: $\chi_m T$ 'nin sıcaklık bağımlılığı.

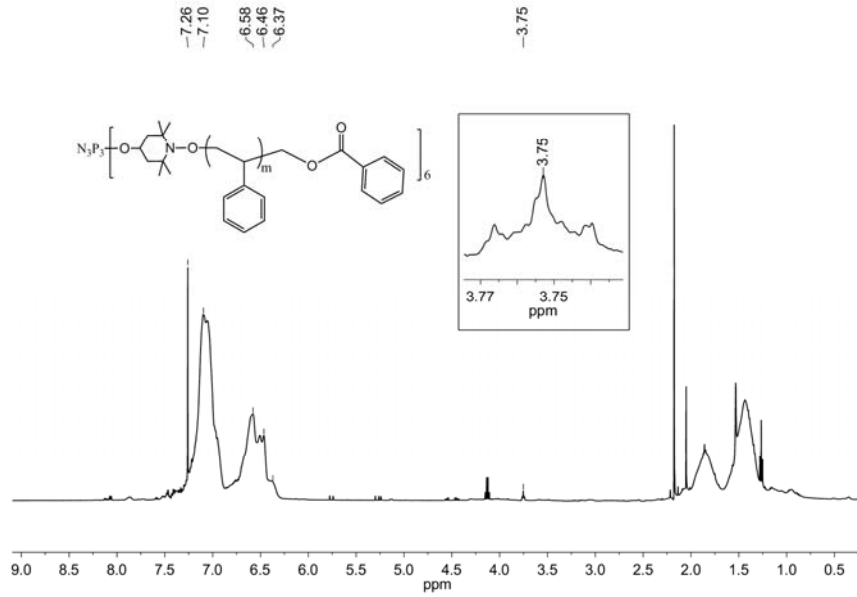
5.3.5.2. Bimoleküler Nitroksi Ortamlı Kararlı Radikalik Polimerleşme Yöntemiyle Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Stiren Yıldız Polimerinin Sentezi

Bimoleküler nitroksi ortamlı kararlı radikalik polimerleşme yöntemiyle siklotrifosfazen çekirdeğine sahip stiren yıldız polimer sentezinde benzoil peroksit radikal başlatıcı kaynağı olarak, bileşik VIII ise karşı radikal olarak kullanıldı. Elde edilen P11'in yapısı (Şekil 5.57) ^1H ve ^{31}P NMR incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisinden (GPC) elde edilen verilerle belirlendi.



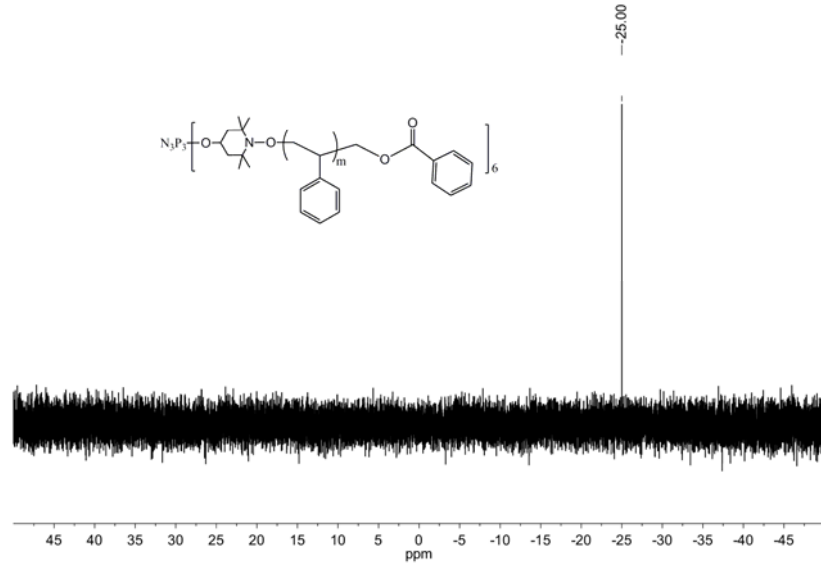
Şekil 5.57. P11 yıldız polimerinin yapısı

P11'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu (Spektrum 5.56) incelendiğinde; $\delta=6.37\text{-}7.10$ ppm aralığındaki piklerin fenil halkalarındaki aromatik protonlarından, $\delta=1.00\text{-}2.20$ ppm aralığındaki piklerin ise tekrar eden ünitelerdeki metilen protonlarından kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.75$ ppm'de görülen çoklu pik ise P-O-CH protonlarına aittir.



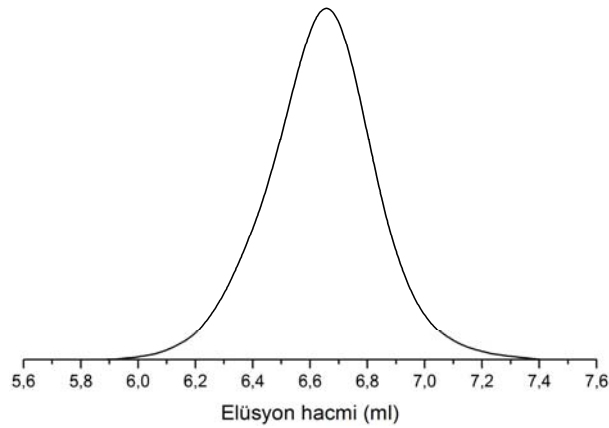
Spektrum 5.56. P11'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu

P11'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 5.57) incelendiğinde; fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir ve altı kollu **P11**'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Spektrum 5.57. **P11**'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

P11 polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 5.58'de görülmektedir. Kromatogram eğrisinin monomodal olması elde edilen polimerin bir homopolimer olduğunu ve bir homopolimer karışımı olmadığını göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.4 mL/dakika akış hızında alınmıştır. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanılmıştır. GPC ile belirlenen **P11**'e ait sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) 5860, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 7970 ve polidispersite indisi ($\text{PDI} = M_w/M_n$) 1.36'dır.



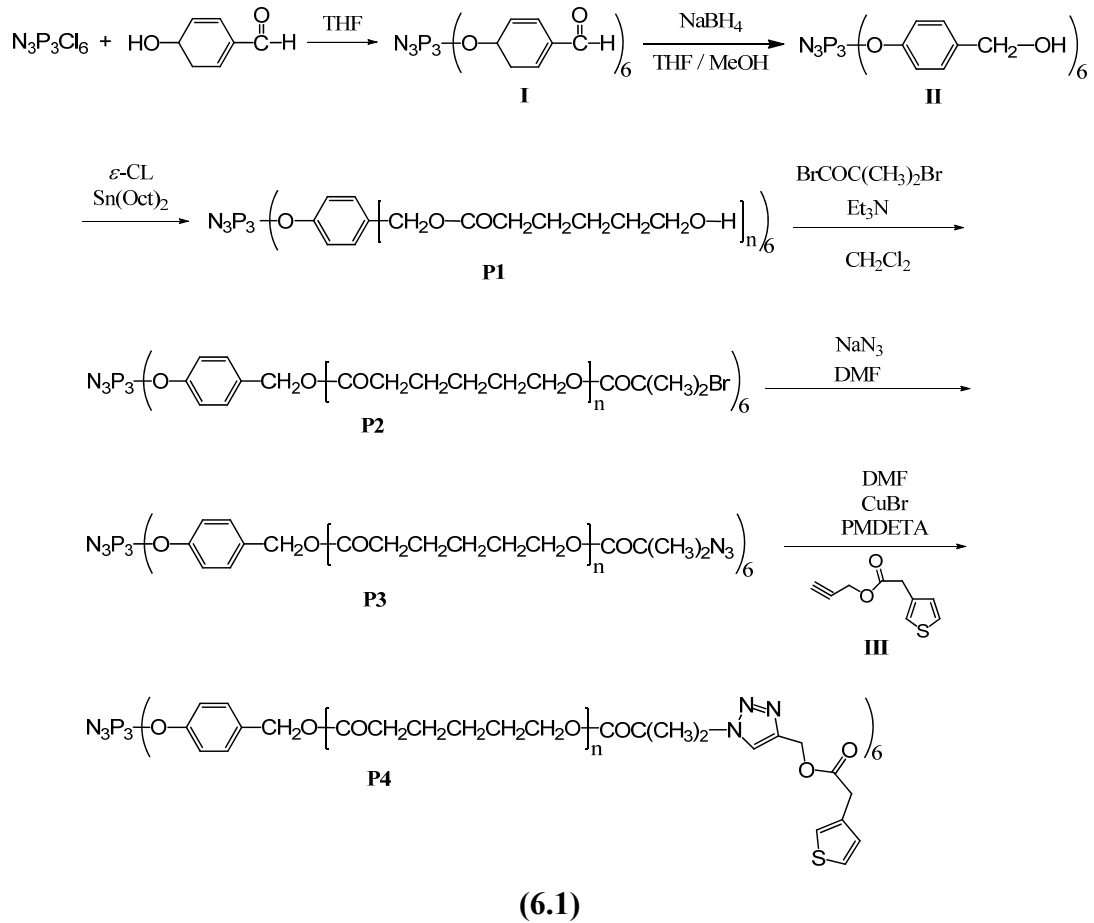
Şekil 5.58. **P11**'e ait GPC kromatogramı

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, farklı polimerleşme yöntemleri kullanılarak farklı uç fonksiyonel gruplar içeren siklotrifosfazen merkezli yıldız polimerleri beş basamaklı bir reaksiyon serisi izlenerek sentezlendi. Yapılan çalışmalarla elde edilen sonuçlar beş ana başlık altında verildi (6.1-6.5).

6.1. Tiyofen Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ϵ -Kaprolakton) Yıldız Polimerinin Sentezi ve Elektrokromik Cihaz Uygulaması

Tiyofen uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PCL yıldız polimeri altı basamaklı bir reaksiyon serisi ile sentezlendi (Şema 6.1).



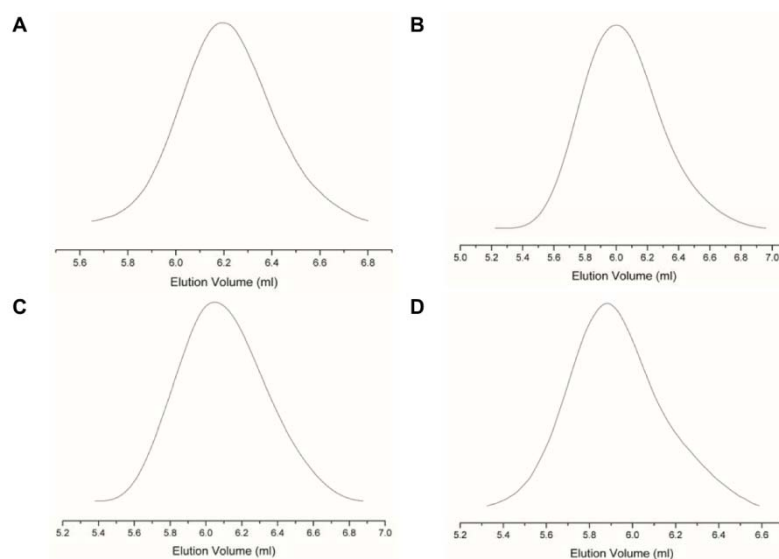
İlk olarak, heksakis(4-formilfenoksi) trimer bileşiği (**I**) sentezlendi ve bu bileşiğin sodyum borhidrür ile THF:metanol (1:1) çözücü sisteminde indirgenmesi sonucu hidroksil fonksiyonel gruplara sahip fosfazen bileşiği (**II**) elde edildi.

Bileşik (**II**), $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesi reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılarak hidroksil uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PCL yıldız polimeri (**P1**) elde edildi. Hidroksil fonksiyonel gruplarına sahip bileşikler, literatürde $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında laktonların halka açılması reaksiyonları için ideal başlatıcılar olarak rapor edilmiştir [144-145]. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizli ϵ -kaprolaktonun halka açılması reaksiyonlarının koordinasyon-araya girme mekanizmasını takip ederek açıl-oksijen ayrılması ile ilerlediği ve hidroksil uç gruplara sahip polimerler verdiği bilinmektedir [48]. ^1H NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler, bileşik **II**'ye ait bütün hidroksil gruplarının ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesini başlattığını ve altı kollu yıldız polimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi.

P1'in 2-bromo-2-metilpropanoil bromür ile esterleşme reaksiyonuyla bromür uç gruplarına sahip **P2** yıldız polimeri sentezlendi. **P2**'nin DMF'te azitlenmesi sonucu azidür gruplarına sahip **P3** polimeri elde edildi. Son basamakta **P3** yıldız polimerinin azidür grupları ve bileşik **III**'ün alkin grupları arasındaki Cu(I) katalizörlü click reaksiyonu ile tiyofen uç gruplarına sahip yıldız polimer (**P4**) elde edildi. Cu(I) katalizörlü click reaksiyonları birçok fonksiyonel gruplara karşı yüksek toleransa sahip olmalarından ve yüksek reaksiyon verimi sağlamalarından (%95'in üzeri) dolayı makromoleküllerin fonksiyonlandırılmasında son yıllarda en çok kullanılan yöntemlerden biri olmuştur. ^1H NMR spektroskopik incelemelerinden elde edilen verilerden esterleşme, azitleme ve click reaksiyonlarının %95'in üzerinde verimle gerçekleştiği görüldü.

Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P2**, **P3** ve **P4** yıldız polimerlerinin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kromatogramları Şekil 6.1'de görülmektedir. Kromatogram eğrilerinin monomodal olması elde edilen ürünlerin tek tip polimer içerdiğini ve polimer karışımı olmadığını gösterdi. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) incelemeleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 6.1'de özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, **P1-P4** yıldız polimerlerinin oldukça dar mol kütlesi dağılımlarına sahip oldukları ($\text{PDI}=\text{M}_w/\text{M}_n= 1.35\text{-}1.39$) ve fonksiyonlandırma reaksiyonları sonucunda PDI değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görüldü. Bununla

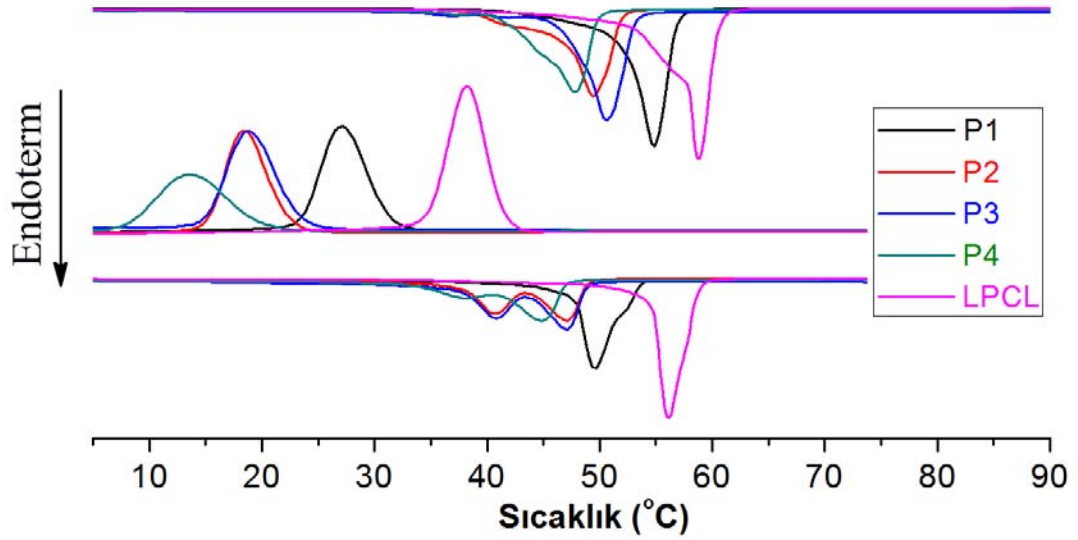
birlikte, ^1H NMR spektroskopik incelemeleri sonucunda, **P1-P4** yıldız polimerinin kollarındaki tekrar eden ünite sayısının 19 olduğu ve yapılan hesaplamalar sonucunda sayıca ortalama mol kütlelerinin GPC ile elde edilen değerden daha büyük olduğu bulundu. GPC ve ^1H NMR ile elde edilen mol kütlelerinin farklı olması yıldız polimerlerin GPC kalibrasyonunda kullanılan lineer polistiren polimerlerine göre daha küçük hidrodinamik hacme sahip olmalarına bağlandı [144-145]. Reaksiyonlarda ^1H NMR incelemeleri ile elde edilen mol kütleleri kullanıldı.



Şekil 6.1. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P2**, **P3** ve **P4** yıldız polimerlerine ait GPC kromatogramları

Tablo 6.1. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P2**, **P3** ve **P4** yıldız polimerine ait ortalama mol kütleleri ve polidispersite (M_w/M_n) değerleri

Polimer	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	Uç Gruplar
P1	13886	10550	1.35	CH_2OH
P2	14786	10700	1.38	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$
P3	14559	10250	1.39	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}_3$
P4	15634	9500	1.37	$\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{HN}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})-$ $\text{CH}_2\text{-Tiyofen}$



Şekil 6.2. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P2**, **P3** ve **P4** yıldız polimerinin DSC eğrileri

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) farklı uç gruplara sahip **P1**, **P2**, **P3** ve **P4** yıldız polimerlerinin erime ve kristallenme davranışlarını belirlemek için kullanıldı. Yıldız polimerlerinin 10°C/dakika ısıtma/soğutma hızında alınan birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrileri Şekil 6.2’de görülmektedir. Lineer PCL’nin (LPCL) DSC eğrisi karşılaştırma amacıyla ilave edildi. Bu eğriler, yarı kristal PCL polimerlerinin karakteristik erime ve kristallenme geçişlerinin varlığını göstermektedir. Tablo 6.2’de özetlenen DSC verileri incelendiğinde, lineer polimerin erime noktası ($T_{m,bas}$), kristallliği (X_{cl}) ve füzyon entalpisinin (ΔH_{m1}) yıldız polimerlerden daha fazla olduğu görüldü. Yıldız polimerlerin kristallliğinin LPCL’ye göre düşük olması, yıldız polimerlerin dallanmış yapılarının kristallenme düzenlenmelerini etkilemesine bağlandı [145]. Yıldız polimerlerde, PCL polimer kolları siklotrifosfazen çekirdeğine bağlıdır ve böylece zincir hareketleri sınırlanmıştır. Bu nedenle yıldız polimerlerin kristallenebilirliği azalmıştır. Diğer yandan, bu tür bir sınırlama LPCL’de bulunmaz. Hidroksil fonksiyonel grubunun bromür, azidür ve tiyofen gruplarına dönüşümünün $T_{m,bas}$, X_{cl} ve ΔH_{m1} değerlerini etkilediği görüldü. Yıldız polimerlerin T_m , X_{cl} ve ΔH_{m1} değerleri şöyle sıralanabilir: **P1** > **P3** > **P2** > **P4**.

Tablo 6.2. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P2**, **P3** ve **P4** yıldız polimerine ait DSC verileri

Polimer	$T_{m,baş}$ (°C) ^a	ΔH_{m1} (J/g) ^b	X_{c1} (%) ^c
LPCL ^d	56.83	103.53	74.16
P1	52.07	99.03	70.94
P2	46.28	73.15	52.40
P3	47.46	77.05	55.19
P4	43.61	64.49	46.20

^a $T_{m,baş}$ polimerlerin birinci ısıtmada erimeye başladığı sıcaklıktır.

^b Polimerlerin birinci ısıtmadaki füzyon entalpisidir.

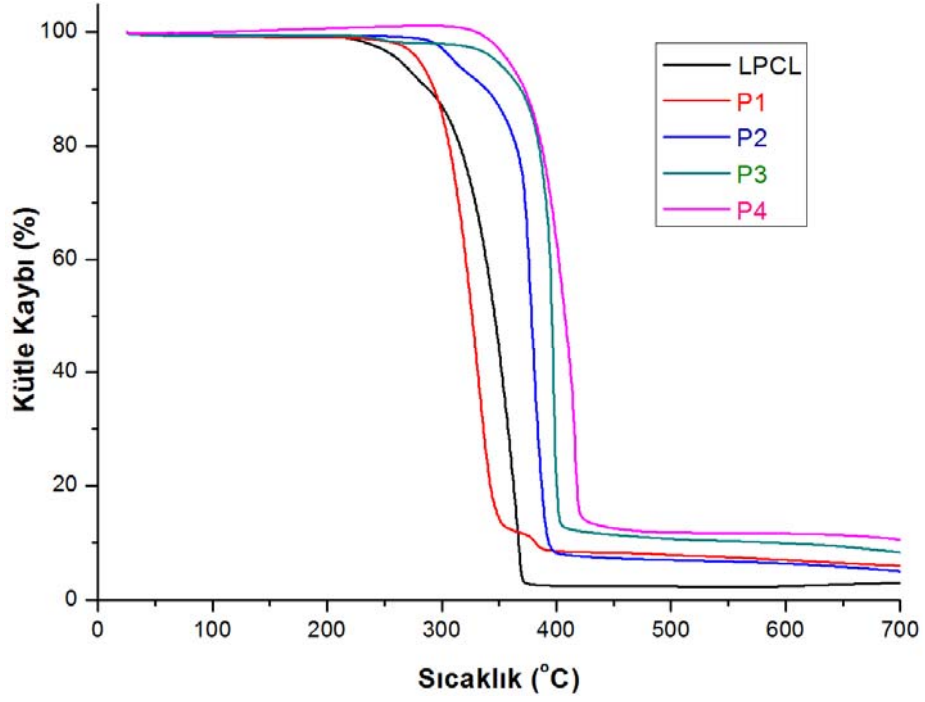
^c $X_{c1} = \Delta H_{m1} / \Delta H_m^0$, ΔH_m^0 en iyi kristalenebilen PCL'nin füzyon entalpisidir. $\Delta H_m^0 = 139.6$ J/g [47]

^d LPCL başlatıcı olarak etanol kullanılarak sentezlendi ($M_n, NMR = 8200$; $M_w/M_n = 1.28$).

Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1-P4** yıldız polimerlerinin ısı özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleri ile belirlendi; TGA termogramları Şekil 6.3'te verildi ve elde edilen veriler Tablo 6.3'te özetlendi. Karşılaştırma amacıyla lineer PCL polimerine ait veriler de ilave edildi. Bu veriler incelendiğinde, siklotrifosfazen çekirdeğinin yıldız polimerlerinin termal kararlılığını artırdığı görüldü. Cui ve Yuan tarafından yapılan çalışmalarda, siklotrifosfazen çekirdeğinin PCL yıldız polimerlerinin termal kararlılığını artırdığı rapor edilmiştir [144-145]. Ayrıca, azidür ve tiyofen uç gruplarının varlığı, yıldız polimerlerinin ısı kararlılığına olumlu yönde katkıda bulunduğu gözlemlendi.

Tablo 6.3. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P2**, **P3** ve **P4** yıldız polimerinin ısı özellikleri

Polimer	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%) (700°C)
LPCL	260	364	97.53
P1	279	332	93.99
P2	308	376	94.95
P3	346	395	91.66
P4	360	420	89.42

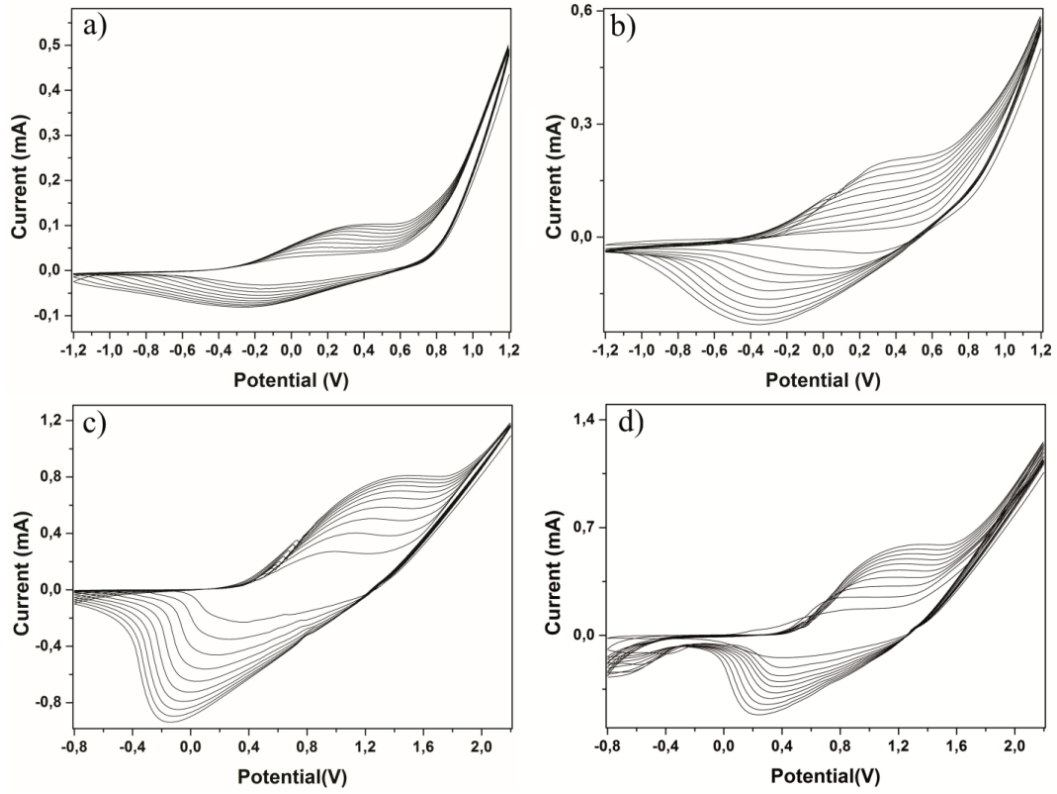


Şekil 6.3. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P2**, **P3** ve **P4** yıldız polimerinin TGA termogramları

P4 yıldız polimerinin tiyofen grupları ile tiyofen ve pirol monomerleri arasındaki elektrokimyasal etkileşimler dönüşümlü voltametre (CV) çalışmaları ile incelendi (Şekil 6.4). Dönüşümlü voltametre incelemelerinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri Tablo 6.4'te özetlenmiştir. **P4** yıldız polimerinin tiyofen (Thi) veya pirol (Py) monomerleri varlığında alınan CV ölçümlerinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin saf tiyofenden ve saf pirolden farklı olduğu bulundu. Bu sonuç, **P4** yıldız polimerinin tiyofen grupları ile tiyofen ve pirol monomerleri arasında elektrokimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 6.4. CV incelemelerinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri

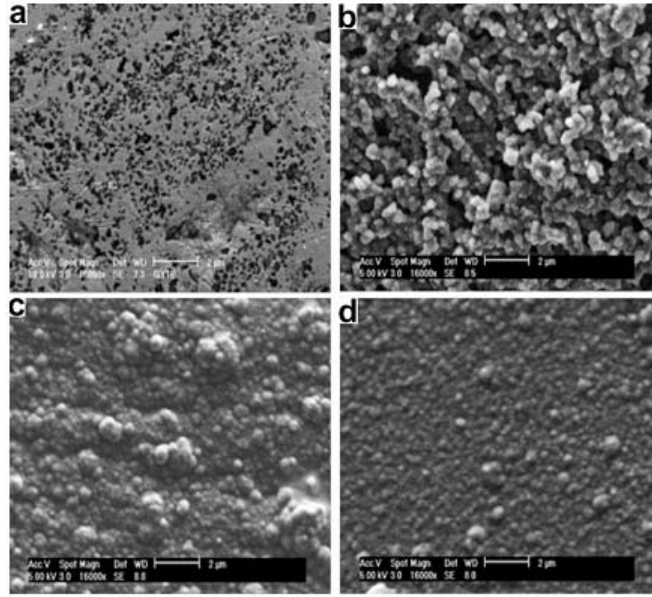
Analitler	Yükseltgenme Piki (V)	İndirgenme Piki (V)
Tiyofen	+1.00	+0.37
P4 + Tiyofen	+1.30	+0.45
Pirol	+0.25	-0.15
P4 + Pirol	+0.48	-0.31



Şekil 6.4. a) P4, b) P4 varlığında P4, c) tiyofen ve d) tiyofen varlığında P4'ün dönüşümlü voltametri grafikleri

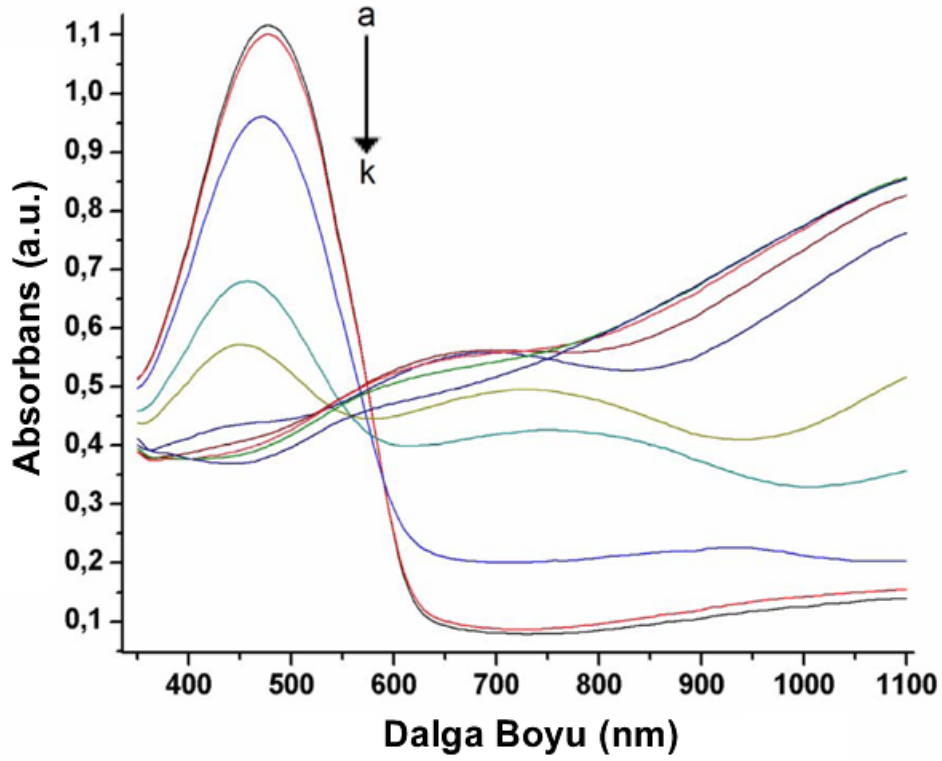
Elektropolimerleşme sonucu elde edilen polimer filmlerinin çözelti taraflarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrografikleri Şekil 6.5'te görülmektedir. P4-ko-PThi ve P4-ko-PPy kopolimer filmlerinin PThi ve PPy polimer filmlerinden farklı yüzey morfolojilerine sahip olmaları, elektrokimyasal yolla kopolimerleşmenin gerçekleştiğini desteklemektedir.

Elektrokromizm, malzemenin elektrokimyasal yükseltgenmesi ve indirgenmesi ile absorpsiyonunda geri dönüşümlü olarak görünür değişikliklerin olması olarak tanımlanır ve malzemenin elektrokromik özellikleri band aralığı (E_g) değerlerine bağlıdır. Konjuge polimerler elektrokromik özellik göstermekle birlikte, moleküler yapının değişimiyle band aralığı (E_g), dolayısıyla polimerlerin elektrokromik özellikleri kontrol edilebilmektedir. Heterohalkalı konjuge polimerler arasında politiyofenler, kararlı olmalarından ve türevlerinin kolay sentezlenebilmesinden dolayı elektrokromik uygulamalarda özellikle tercih edilmektedirler [156-157].



Şekil 6.5. a) Saf PPy, b) P4-ko-PPy, c) saf PThi ve d) P4-ko-PThi'nin çözelti taraflarının SEM mikrogafikleri

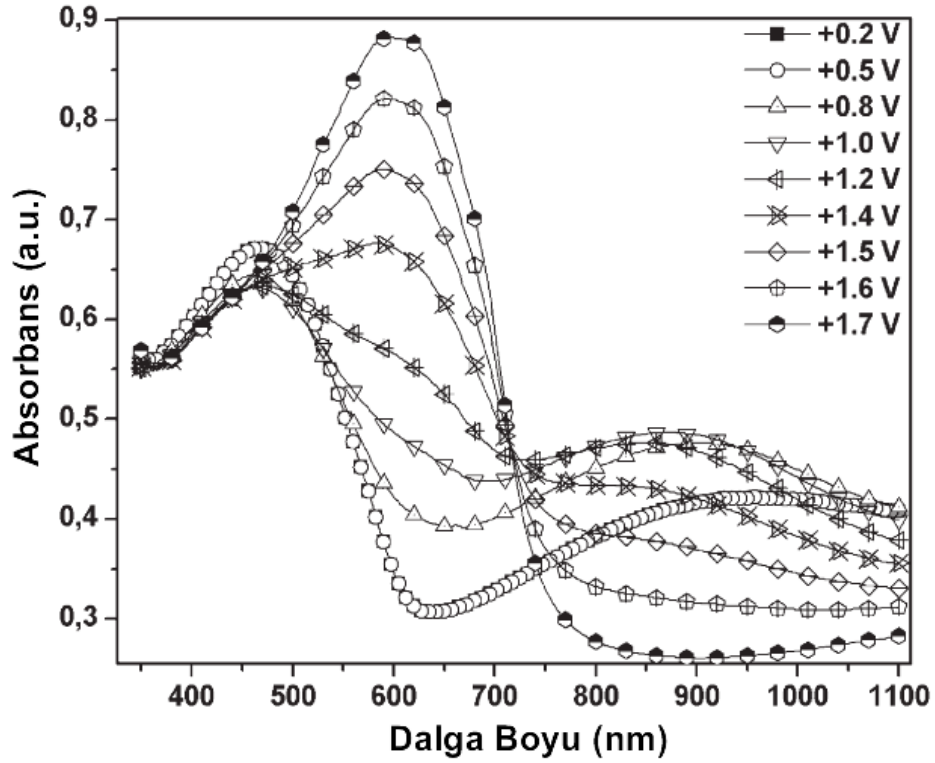
P4-ko-PThi kopolimerinin spektroelektrokimyasal analizi üç elektrotlu hücrede ACN/TBAFB çözücü/elektrolit sistemi kullanılarak 0.2-1.6 V arasında değişen sabit potansiyeller altında gerçekleştirildi (Şekil 6.6). Yapılan incelemeler sonucunda, kopolimerin HOMO-LUMO geçişlerine karşılık gelen maksimum soğurma piki 477 nm, elektronik band aralığı (E_g) ise 1.85 eV olarak bulundu. Kopolimerin E_g değeri saf PThi'nin E_g değerinden (1.92 eV) [158] biraz düşük, PCL-Thi/PThi'nin değerine (1.83 eV) [159] yakın olarak bulundu. Kopolimer nötr halde açık kırmızı renktedir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça 750 nm civarında yeni bir maksimum noktanın oluştuğu, potansiyel artırılmaya devam edildikçe yakın-IR bölgesine kaydığı ve kaybolduğu gözlemlendi. 750 nm'de yeni bir maksimum absorpsiyon pikinin oluşması ve yüksek dalga boyu bölgesine kayması sırasıyla polaron ve bipolaron bandlarının oluşumuna bağlandı [159].



Şekil 6.6. P4-ko-PThi kopolimerinin a) 0.2 V, b) 0.4 V, c) 0.6 V, d) 0.8 V, e) 0.9 V, f) 1.0 V, g) 1.1 V, h) 1.2 V, i) 1.3 V, j) 1.4 V ve k) 1.6 V sabit potansiyel altında alınan spektroeletrokimyasal grafiği

P4-ko-PThi kopolimeri elektrokromik cihaz yapımında kullanıldı. Elektrokromik cihaz, ITO/P4-ko-PThi || jel elektrolit || PEDOT/ITO konfigürasyonunda hazırlandı. Anot olarak P4-ko-PThi kaplı ITO-cam levha, katot olarak da PEDOT kaplı ITO-cam levha kullanıldı. Elektrokromik cihazın spektroeletrokimyasal grafiği Şekil 6.7’de görülmektedir. Elektrokromik cihaza ait renk dönüşüm verileri Tablo 6.5’te özetlendi. Nötr halde P4-ko-PThi açık kırmızı, PEDOT ise renksizdir. 0.2 V sabit voltaj altında P4-ko-PThi açık kırmızı ve PEDOT ise neredeyse renksiz olduğundan dolayı elektrokromik cihazın rengi açık kırmızı olarak gözlemlendi. Potansiyel 1.7 V’a doğru artırıldığında PEDOT indirgenerek neredeyse mavi bir renk aldı. Buna karşılık, P4-ko-PThi yükseltgendi ve açık mavi renge dönüştü. Böylece elektrokromik cihazda mavi renk hakim oldu. 0.2 V sabit voltaj uygulandığında 466 nm’de görülen absorpsiyon piki, sabit potansiyelin artmasıyla yüksek dalga boylarına kayarak 1.7 V’ta 599 nm’de gözlemlendi. Uygulanan farklı potansiyel değerlerinde P4-ko-PThi filminin renk değişiminin geri dönüşümlü ve fark edilir bir şekilde gerçekleşmesi, P4-ko-PThi filminin akıllı

pencereler ve ekran teknolojileri gibi elektrokromik cihaz uygulamalarında kullanılabileceğini gösterdi.



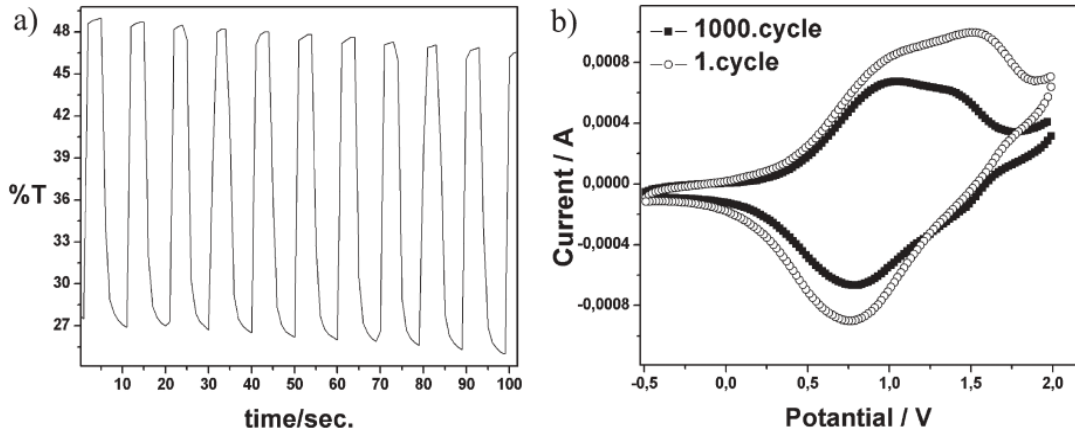
Şekil 6.7. Elektrokromik cihazın (P4-ko-PThi/PEDOT) spektroeletrokimyasal grafiği

Tablo 6.5. Elektrokromik cihazın (ECD) renk dönüşüm ve absorbans özellikleri

Uygulanan Voltaj	PEDOT	P4-ko-PThi	ECD	Maks. Absorb.
0.2 V	Renksiz	Açık Kırmızı	Açık Kırmızı	466
1.7 V	Mavi	Açık Mavi	Mavi	599

Elektrokromik cihazların renk dönüşüm zamanları, ekran uygulamalarında öncelikli öneme sahiptir [160]. Elektrokromik cihaz 630 nm’de 5sn periyotla kare dalga potansiyeli uygulanarak (-0.5V - +1.5V) analiz edildi (Şekil 6.8.a). Kare dalga potansiyeli -0.5 V’tan +1.5 V’a değiştirildiğinde elektrokromik cihazın (ECD) cevap süresi 0.96 s, optiksel kontrastı ise %25 olarak ölçüldü. Ayrıca, elektrokromik cihazların kararlılıkları -0.5 ve +2.0 V arasında 400 mV/s tarama hızında yapılan 1000 döngüsel voltametre (CV) döngüsü sonrasında %70 olarak bulundu (Şekil

6.8.b). Literatürde, tiyofen iskeletine sahip poli(3-metiltiyofen) [161] ve poli{3-[12-(*p*-metoksifenoksi)dodesil]tiyofen} [162] ile yapılan elektrokromik cihazların daha yüksek optiksel kontrasta (%42-46) ve kararlılığa (%78-91) sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada P4-ko-PThi kullanılarak yapılan elektrokromik cihazın optiksel kontrastının ve kararlılığının düşük çıkması, polimer yapılarının farklılığına ve tiyofen polimerlerinin kararlılıklarının PCL polimerlerine göre yüksek olmasına bağlandı.



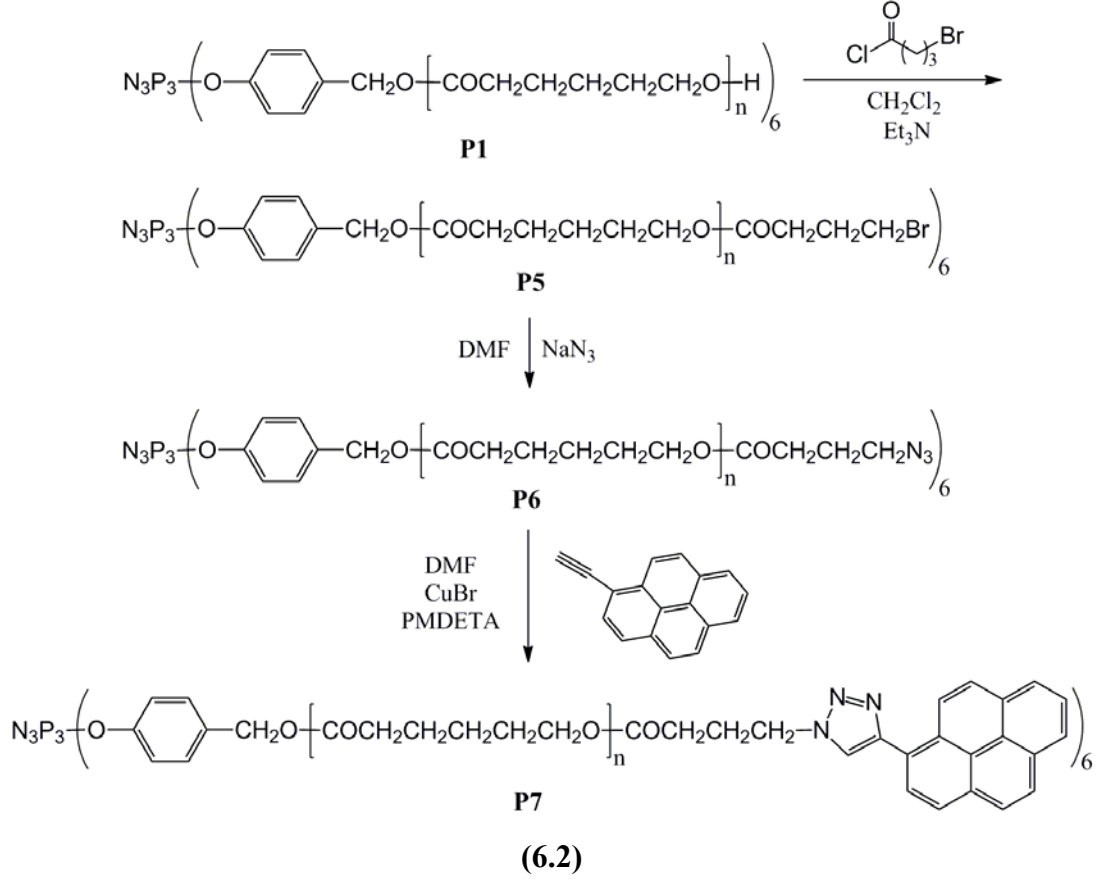
Şekil 6.8. Elektrokromik cihazın a) renk dönüşüm ve b) kararlılık özellikleri

6.2. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Poli(ϵ -Kaprolakton) Yıldız Polimerinin Sentezi

Piren uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PCL yıldız polimeri (**P7**), çıkış maddesi olarak hidroksil uç gruplarına sahip PCL yıldız polimeri (**P1**) kullanılarak esterleşme, azitleme ve click reaksiyonu olmak üzere üç basamakta gerçekleştirildi (Şema 6.2).

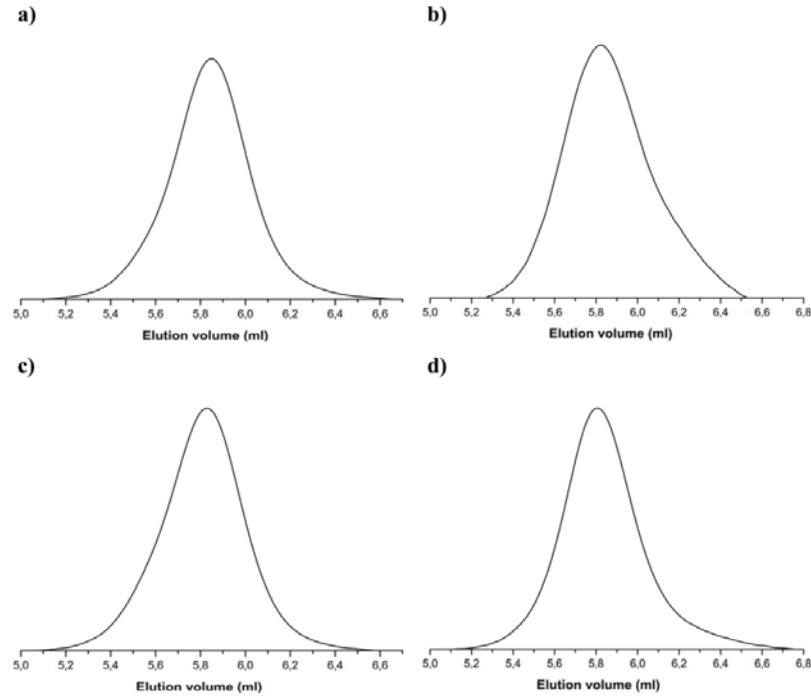
Birinci basamakta, **P1**'in 4-bromobutiril klorür ile diklorometan çözücüsünde esterleşme reaksiyonu sonucunda bromür uç gruplarına sahip **P5** yıldız polimeri sentezlendi. Sonra, **P5**'in DMF'te azitlenmesi ile azidür uç gruplarına sahip **P6** yıldız polimeri elde edildi. Son basamakta, **P6** yıldız polimerinin azidür grupları ile 1-etinil pirenin alkin grupları arasında gerçekleşen Cu(I) katalizörlü click reaksiyonu ile

piren gruplarına sahip yıldız polimer (**P7**) elde edildi. ^1H NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerden esterleşme, azitleme ve click reaksiyonlarının %95'in üzerinde verimle gerçekleştiği görüldü.



Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P5**, **P6** ve **P7** yıldız polimerlerinin GPC kromatogramları Şekil 6.9'da görülmektedir. Kromatogram eğrilerinin monomodal olması, elde edilen ürünlerin tek tip polimer içerdiğini ve polimer karışımı olmadığını gösterdi. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) incelemeleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 6.6'da özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, yıldız polimerlerinin oldukça dar mol kütlesi dağılımlarına sahip oldukları ve fonksiyonlandırma reaksiyonları sonucunda PDI değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görüldü. Yıldız polimerlerinin hidrodinamik hacimlerinin GPC kalibrasyonunda kullanılan lineer polistiren polimerlerinin hidrodinamik hacimlerine göre daha küçük olmalarından dolayı, GPC incelemeleri sonucu elde edilen ortalama mol kütlesi değerleri gerçek değerleri yansıtamamaktadır [145]. Bununla birlikte, ^1H NMR spektroskopik incelemeleri sonucunda, yıldız polimerinin kollarındaki tekrar

eden ünite sayısının 19 olduğu görüldü. Reaksiyon hesaplamalarında ^1H NMR incelemeleri ile elde edilen mol kütleleri kullanıldı.



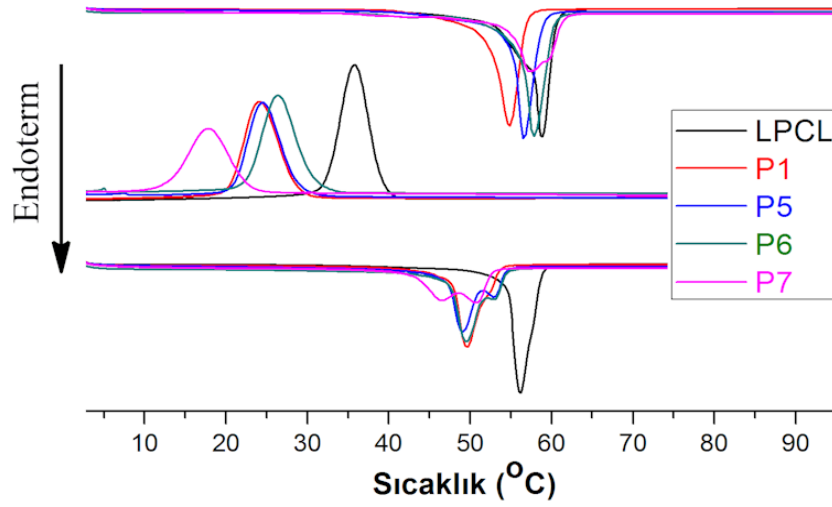
Şekil 6.9. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip a) **P1**, b) **P5**, c) **P6** ve d) **P7** yıldız polimerlerine ait GPC kromatogramları

Tablo 6.6. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P5**, **P6** ve **P7** yıldız polimerlerine ait ortalama mol kütleleri ve polidispersite (M_w/M_n) değerleri

Polimerler	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	Uç Gruplar
P1	13886	11400	1.34	CH_2OH
P5	14780	12300	1.36	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
P6	14553	12000	1.35	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$
P7	15911	13200	1.37	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_2\text{HN}_3)\text{-Piren}$

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) farklı uç gruplara sahip **P1**, **P5**, **P6** ve **P7** yıldız polimerlerinin erime ve kristallenme davranışlarını belirlemek için kullanıldı. Yıldız polimerlerinin $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma/soğutma hızında alınan birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrileri Şekil 6.10'da görülmektedir. Lineer PCL'nin (LPCL) DSC eğrisi karşılaştırma amacıyla ilave edildi. Bu eğriler, yarı kristal PCL polimerlerinin karakteristik erime ve kristallenme

geçişlerinin varlığını göstermektedir. Tablo 6.7’de özetlenen DSC verileri incelendiğinde, lineer polimerin erime noktası ($T_{m,bas}$), kristallliği (X_{cl}) ve füzyon entalpisinin (ΔH_{m1}) yıldız polimerlerden daha fazla olduğu görüldü. Bu durum, yıldız polimerlerinin dallanmış yapılarının kristallenme düzenlenmelerini etkilemesine bağlandı [145]. Yıldız polimerlerin birinci ısıtmada erimeye başladığı sıcaklıklar ($T_{m,bas}$) birbirine yakın olarak bulundu. Buna karşılık, hidroksil uç gruplarının bromür, azidür ve piren gruplarına dönüşümü ile X_{cl} ve ΔH_{m1} değerleri azaldığı gözlemlendi ($P1 > P2 > P3 > P4$).



Şekil 6.10. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P5**, **P6** ve **P7** yıldız polimerinin DSC eğrileri

Tablo 6.7. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P5**, **P6** ve **P7** yıldız polimerine ait DSC verileri

Polimer	$T_{m,bas}$ (°C) ^a	ΔH_{m1} (J/g) ^b	X_{cl} (%) ^c
LPCL ^d	56.83	103.53	74.16
P1	52.07	99.03	70.94
P5	54.84	98.23	70.37
P6	55.77	91.82	65.77
P7	54.68	81.49	58.37

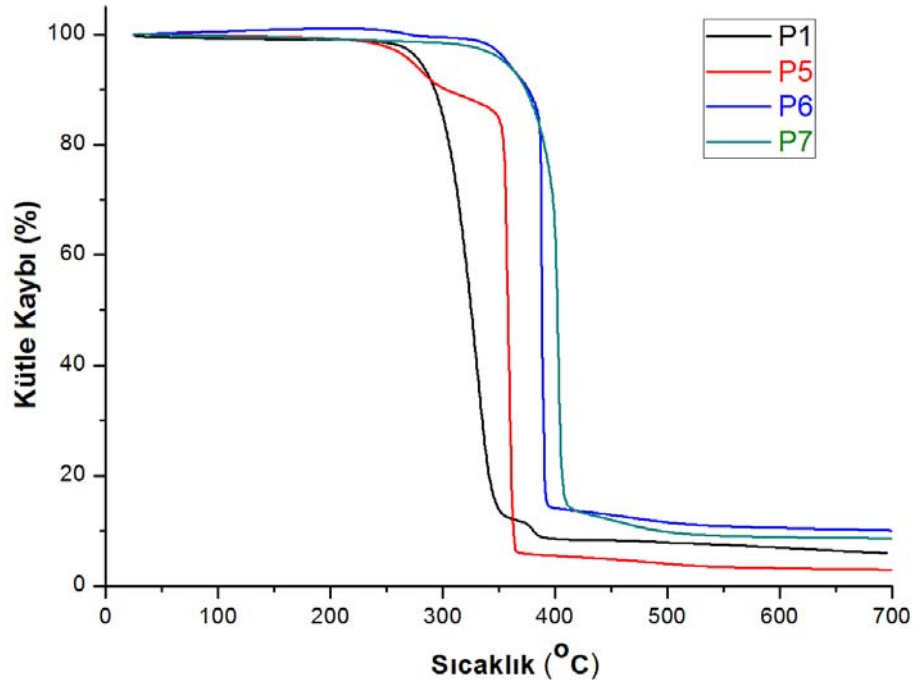
^a $T_{m,bas}$ polimerlerin birinci ısıtmada erimeye başladığı sıcaklıktır.

^b Polimerlerin birinci ısıtmadaki füzyon entalpisidir.

^c $X_{cl} = \Delta H_{m1} / \Delta H_m^0$, ΔH_m^0 en iyi kristalenebilen PCL’nin füzyon entalpisidir. $\Delta H_m^0 = 139.6$ J/g [47]

^d LPCL başlatıcı olarak etanol kullanılarak sentezlendi ($M_n, NMR = 8200$; $M_w/M_n = 1.28$).

Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P5**, **P6** ve **P7** yıldız polimerlerine ait TGA termogramları Şekil 6.11’de görülmektedir. TGA incelemeleri sonucu elde edilen veriler Tablo 6.8’de özetlendi. Bu veriler değerlendirildiğinde, azidür ve piren fonksiyonel gruplarının yıldız polimerlerinin ilk bozunma sıcaklıklarını artırdığı ve ısıl kararlılıklarına katkıda bulunduğu görüldü.



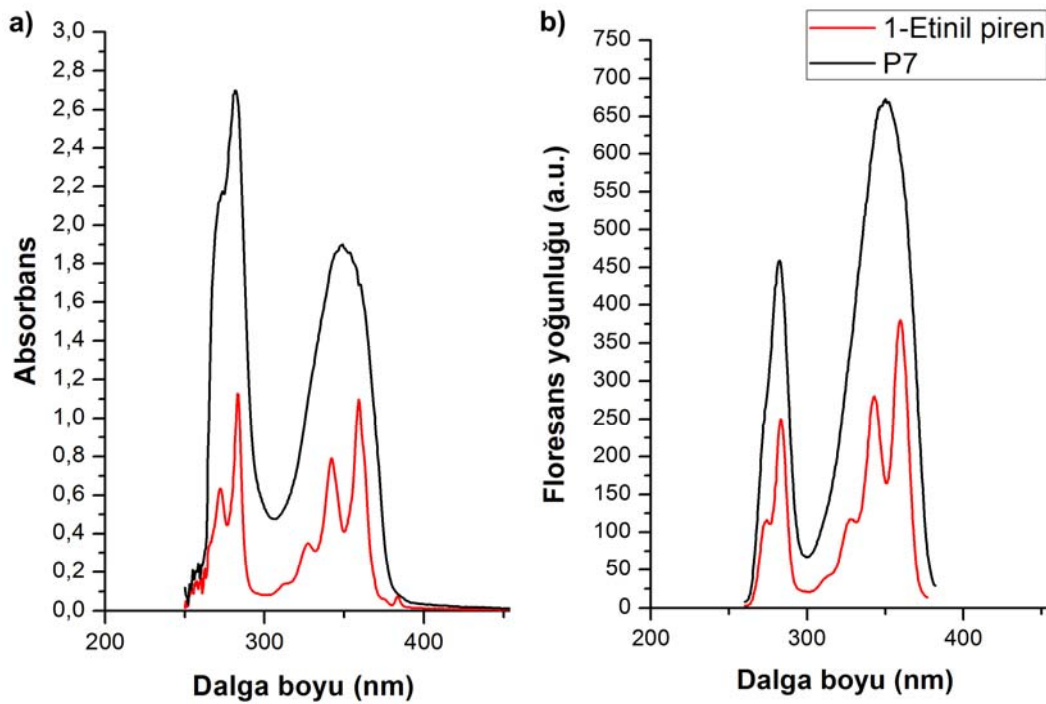
Şekil 6.11. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P5**, **P6** ve **P7** yıldız polimerinin TGA termogramları

Tablo 6.8. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P1**, **P5**, **P6** ve **P7** yıldız polimerinin ısıl özellikleri

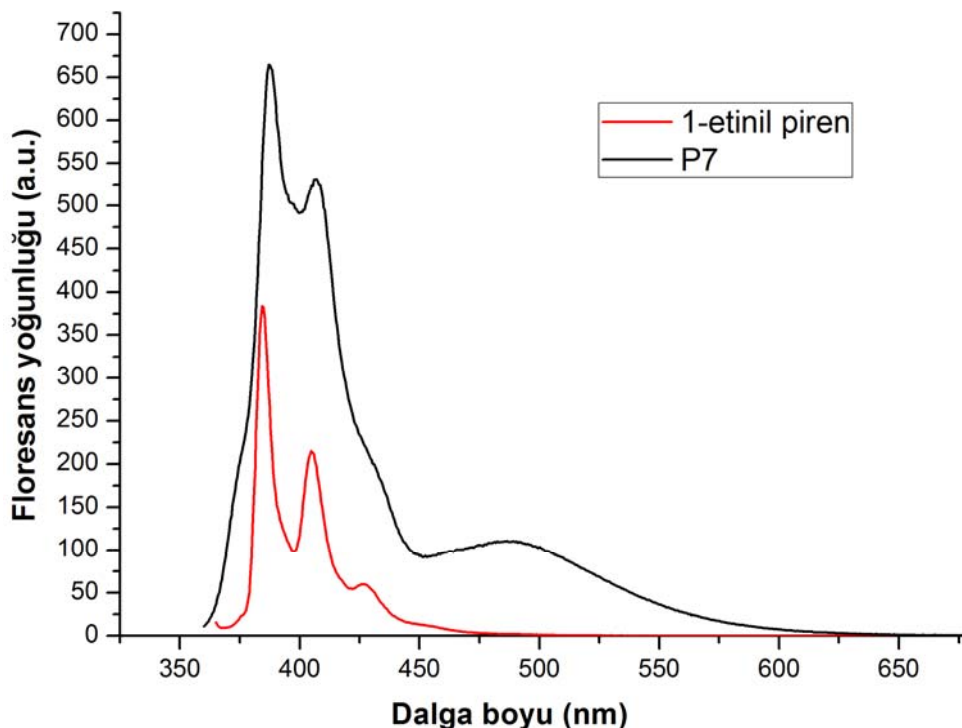
Polimer	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%) (700°C)
P1	279	332	93.99
P5	270	358	94.88
P6	350	387	89.91
P7	355	402	91.35

P7 sahip olduğu piren gruplarından dolayı floresans özelliği olan bir yıldız polimerdir. **P7** yıldız polimerine ait DMF’te oda sıcaklığında alınan UV-vis absorbands spektrumu Spektrum 6.1.(a)’da görülmektedir. 1-etinil pirenin UV-vis

absorbans spektrumu karşılaştırma amacıyla ilave edildi. **P7** yıldız polimerinin UV-vis spektrumunda 1-etinil pirene kıyasla oldukça geniş bir soğurma piki vermesi, temel enerji seviyesinde piren-piren etkileşiminin gerçekleştiğini göstermektedir [163-164]. Spektrum 6.1.(b)'de görülen floresans uyarma spektrumunda, **P7** yıldız polimerinin 1-etinil pirene göre daha geniş pikler vermesi temel enerji seviyesinde piren-piren etkileşiminin varlığını desteklemektedir [163]. Yıldız polimerlerde zincir dolaşmasının lineer polimerlere göre daha az görüldüğü bilinmektedir. Bu sebeple yıldız polimerin uç gruplarındaki pirenlerin birbiri ile daha kolay etkileşime geçtiği ve artan lokal piren konsantrasyonundan dolayı da temel enerji seviyesinde dimerleşme görüldüğü düşünülmektedir [165]. **P7** yıldız polimerinin floresans emisyon spektrumu Spektrum 6.2'de görülmektedir. 1-Etinil pirenin floresans emisyon spektrumu karşılaştırma amacıyla ilave edildi. 1-Etinil pirene ait karakteristik monomer emisyon pikleri 380-430 nm civarında görülmektedir. **P7** yıldız polimerinin, monomer emisyonunun yanı sıra ekzimer emisyonu da verdiği görüldü. **P7** yıldız polimerinin oldukça seyreltik şartlarda (1.508×10^{-7} M) ekzimer emisyonu vermesi, **P7** yıldız polimerinde artan bölgesel piren konsantrasyonuna bağlandı [165].



Spektrum 6.1. **P7**'ye ait DMF'te alınan **a)** UV-vis ve **b)** floresans uyarma spektrumu (Konsantrasyonlar: **a)** 1-Etinil piren= 1.473×10^{-5} mol L⁻¹, **P7**= 1.508×10^{-5} mol L⁻¹, **b)** 1-Etinil piren= 1.473×10^{-7} mol L⁻¹, **P7**= 1.508×10^{-7} mol L⁻¹)

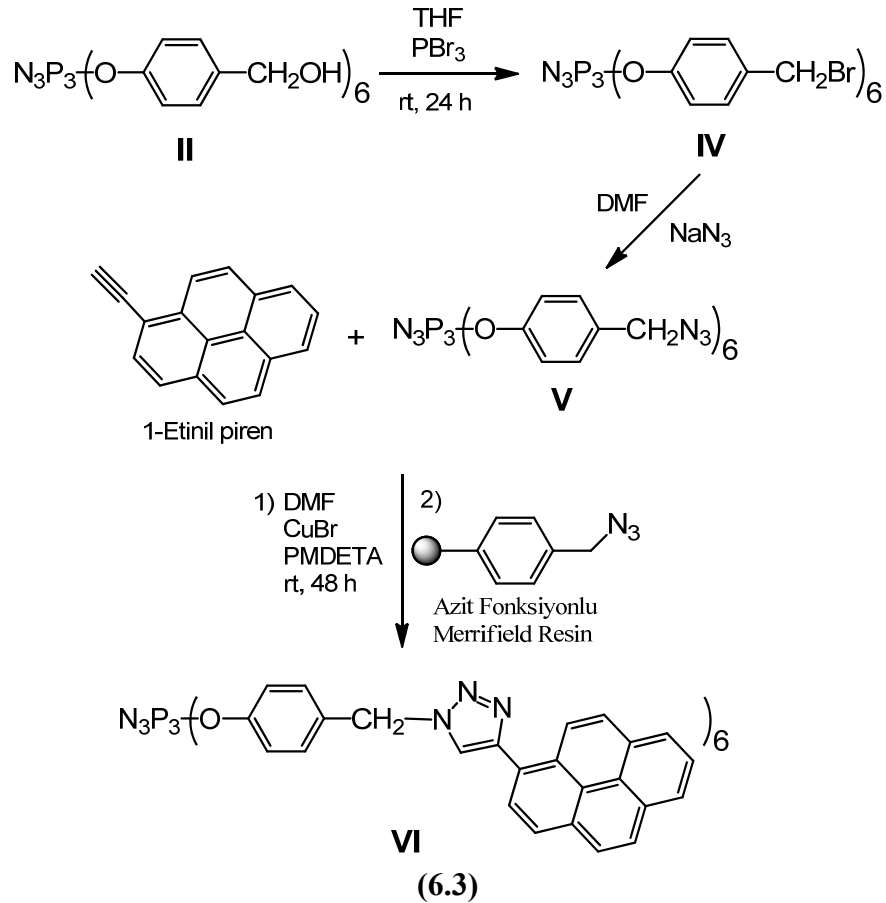


Spektrum 6.2. P7'ye ait DMF'te alınan floresans emisyon spektrumu
(Konsantrasyonlar: 1-Etinil piren= 1.473×10^{-7} mol L⁻¹, P7= 1.508×10^{-7} mol L⁻¹)

6.3. Piren Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Dendrimerin Sentezi

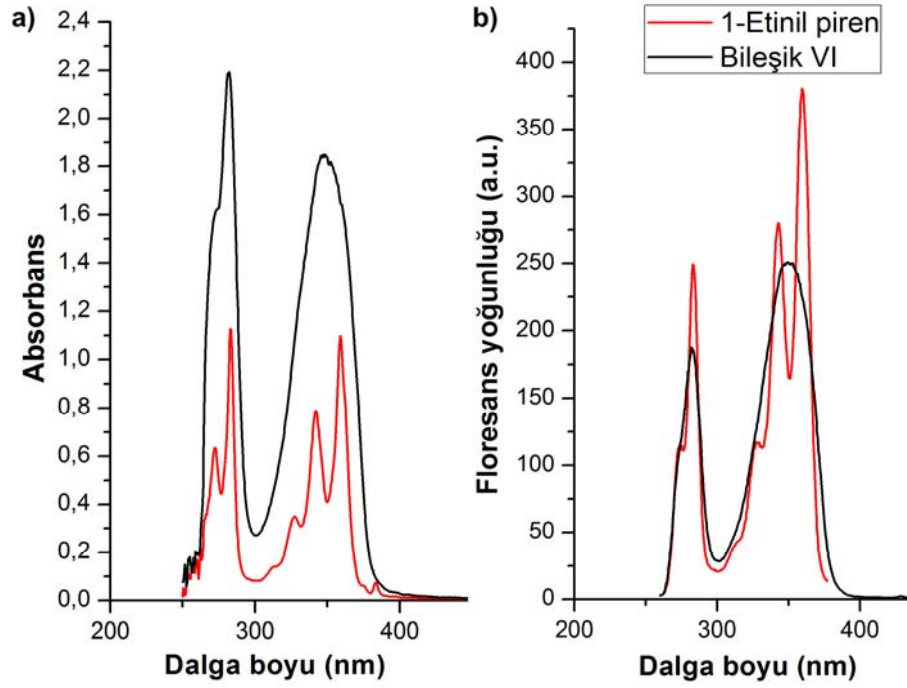
Piren uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip dendrimerin sentezi, çıkış maddesi olarak bileşik **II** kullanılarak bromlama, azitleme ve click reaksiyonu olmak üzere üç basamakta gerçekleştirildi (Şema 6.3).

Birinci basamakta, bileşik **II**'nin DCM çözücüsünde fosfor tribromür ile etkileşimi sonucunda bromür fonksiyonel gruplarına sahip bileşik **IV** elde edildi. Sonra, Bileşik **IV**'ün DMF'te azitlenmesi ile azidür gruplarına sahip bileşik **V** elde edildi. Son basamakta, bileşik **V**'in azidür grupları ile 1-etinil pirenin alkin grupları arasında gerçekleşen Cu(I) katalizörlü click reaksiyonu ile piren gruplarına sahip bileşik **VI** sentezlendi.

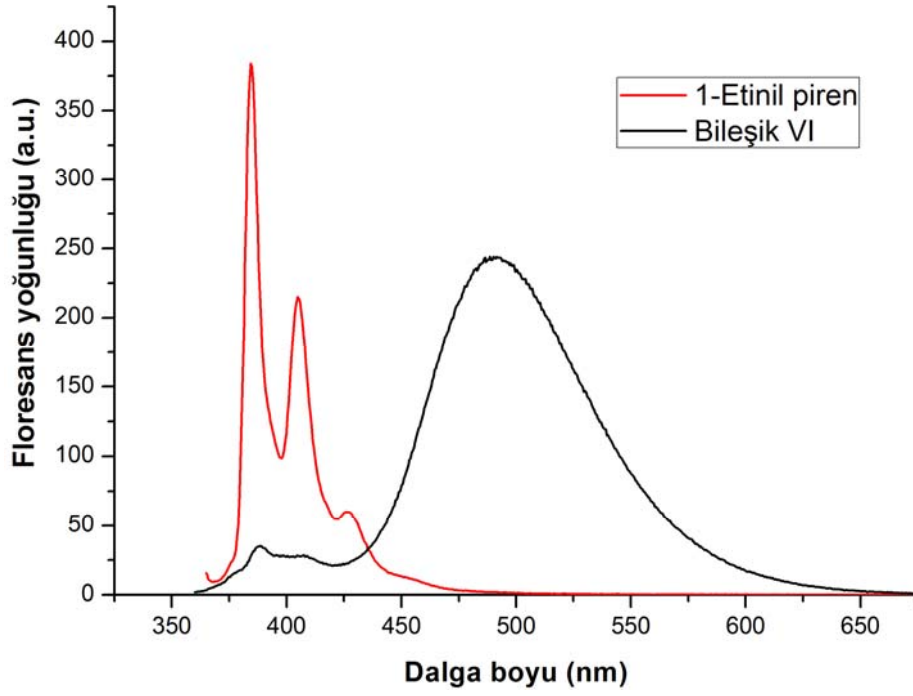


Piren uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip dendrimer (**VI**) sahip olduğu piren gruplarından dolayı floresans özelliği olan bir bileşiktir. Bileşik **VI**'ya ait DMF'te oda sıcaklığında alınan UV-vis absorbans spektrumu Spektrum 6.3.(a)'da görülmektedir. 1-etinil pirenin UV-vis absorbans spektrumu karşılaştırma amacıyla ilave edildi. Bileşik **VI**'nın UV-vis spektrumunda 1-etinil pirene göre oldukça geniş bir soğurma piki vermesi, temel enerji seviyesinde piren-piren etkileşiminin gerçekleştiğine işaret etmektedir [163-164]. Spektrum 6.3.(b)'de görülen floresans uyarma spektrumunda, bileşik **VI**'nın 1-etinil pirene göre daha geniş pikler vermesi temel enerji seviyesinde piren-piren etkileşiminin varlığını desteklemektedir [163]. UV-vis ve floresans uyarma spektrumları oldukça seyreltik şartlarda alınmış olmasına rağmen 1-etinil pirene kıyasla, dendrimerin piren uç gruplarının artan lokal konsantrasyonundan dolayı piren-piren etkileşiminin gerçekleştiği düşünülmektedir [165]. Bileşik **VI**'ya ait floresans emisyon spektrumu Spektrum 6.4'te görülmektedir. 1-Etinil pirenin floresans emisyon spektrumu karşılaştırma amacıyla ilave edildi. 1-Etinil pirene ait karakteristik monomer emisyon pikleri 380-430 nm civarında görülmektedir. Bileşik **VI**'ya ait floresans emisyon spektrumunda ekzimer

emisyollarının oldukça baskın olduğu ve çok az monomer emisyonu yaptığı görüldü. Bu durumun, dendrimerin (VI) kollarının yıldız polimerin (P7) kollarına göre daha kısa olmasından dolayı artan bölgesel piren konsantrasyonundan ve piren gruplarının uzaysal yönelmelerinden dolayı daha kolay etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir [165].



Spektrum 6.3. Bileşik VI'ya ait DMF'te alınan **a)** UV-vis ve **b)** floresans uyarma spektrumu (Konsantrasyonlar: **a)** 1-Etinil piren= $1.473 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, Bileşik VI= $1.512 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, **b)** 1-Etinil piren= $1.473 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, Bileşik VI= $1.512 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$)



Spektrum 6.4. Bileşik **VI**'ya ait DMF'te alınan floresans emisyon spektrumu (Konsantrasyonlar: 1-Etinil piren= 1.473×10^{-7} mol L⁻¹, Bileşik **VI**= 1.512×10^{-7} mol L⁻¹)

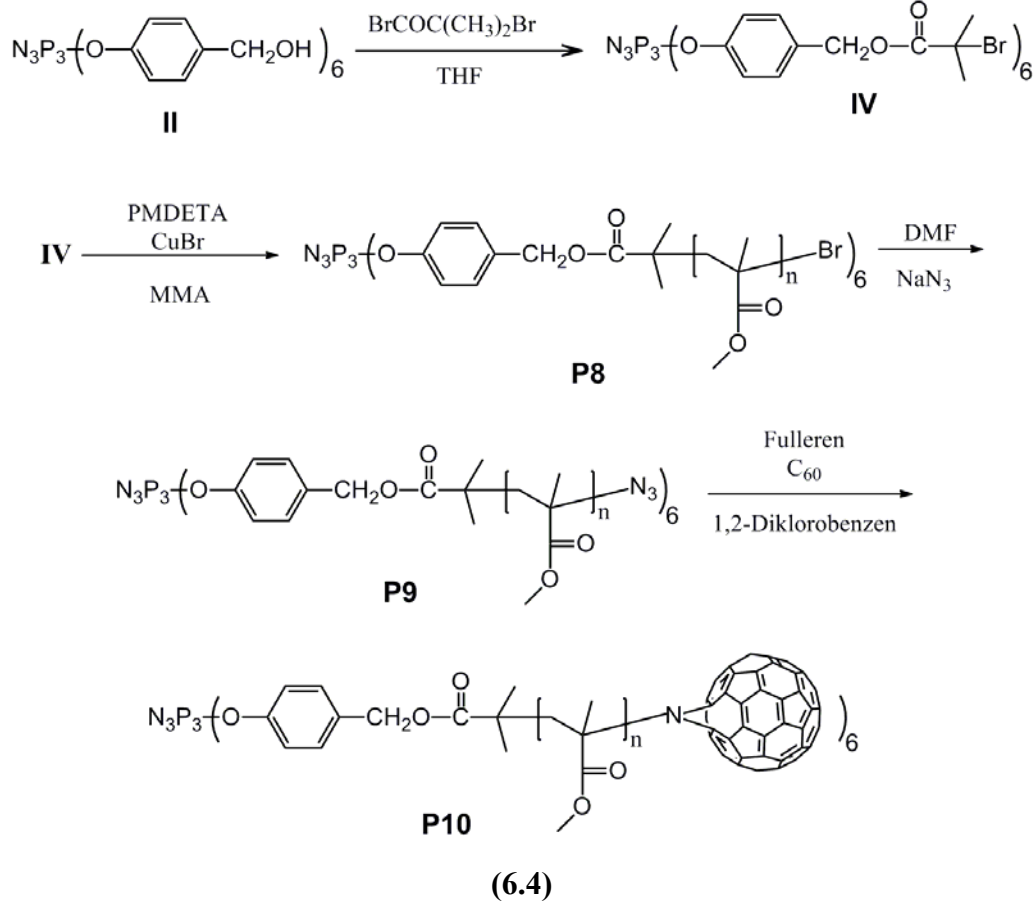
6.4. Fulleren C₆₀ Uç Gruplara ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip PMMA Yıldız Polimerinin Sentezi

Fulleren uç gruplarına sahip PMMA yıldız polimeri dört basamaklı bir sentez serisi sonucu elde edildi (Şema 6.4).

İlk olarak, bileşik **II** ile α -bromoizobütiril bromür kullanılarak metil metakrilatın ATRP reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılacak bileşik **VII** sentezlendi. ATRP reaksiyonunda katalizör olarak CuBr/PMDETA sistemi kullanıldı. Polimerleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen brom uç gruplarına sahip **P8** yıldız polimerin azitlenmesi sonucu **P9** elde edildi. **P9** ve fullerenin 135°C'deki reaksiyonu ile fulleren uç gruplarına sahip PMMA yıldız polimeri (**P10**) elde edildi.

Fulleren türevleri ile organik azidür bileşiklerinin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarında önce triazoline ara ürünlerinin, bunu takiben N₂ çıkışı ile monoimino-fulleren türevlerinin oluştuğu bilinmektedir [166]. Azidür uç

gruplarına sahip **P9** yıldız polimeri ve fulleren C_{60} arasındaki reaksiyon yüksek sıcaklıkta (135°C) gerçekleştirildiğinden dolayı oluşan ürünün (**P10**), monoimino-fulleren uç gruplarına sahip olduğu düşünülmektedir.

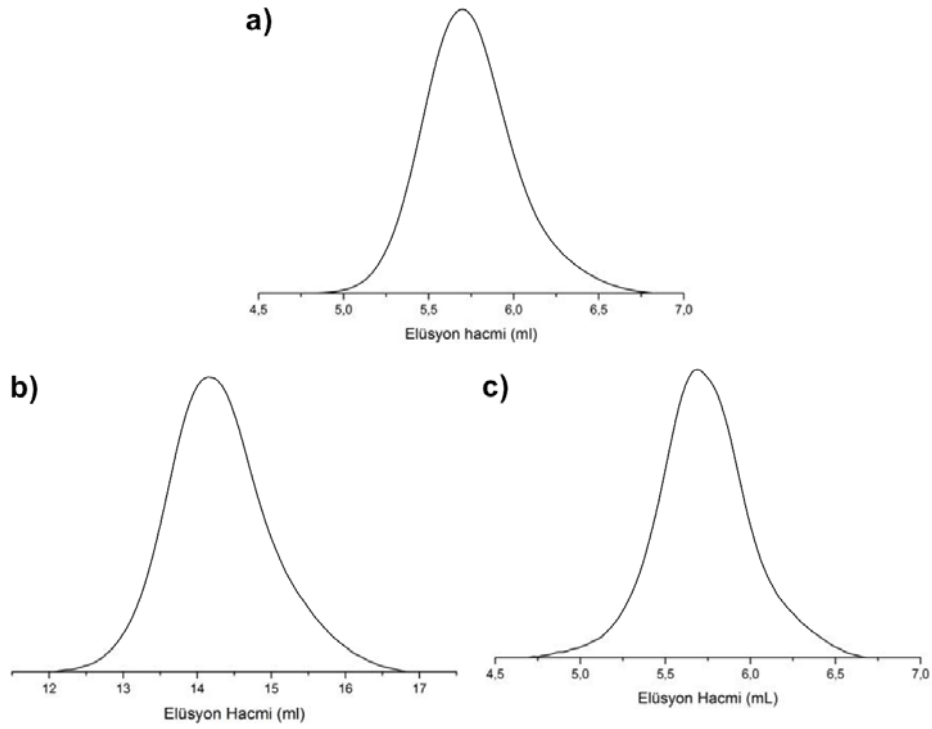


Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PMMA yıldız polimerlerinin (**P8**, **P9** ve **P10**) GPC kromatogramları Şekil 6.12’de görülmektedir. Kromatogram eğrilerinin monomodal olması, elde edilen ürünlerin tek tip polimer içerdiğini ve polimer karışımı olmadığını gösterdi. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) incelemeleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 6.9’da özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, fonksiyonlandırma reaksiyonları sonucunda PDI değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görüldü. GPC incelemelerinden elde edilen ortalama mol kütlelerinin, ^1H NMR incelemelerinden elde edilen değerlerden düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, yıldız polimerlerinin hidrodinamik hacimlerinin GPC kalibrasyonunda kullanılan lineer polimetilmetakrilat polimerlerinin hidrodinamik hacimlerine göre daha küçük olmalarına bağlandı. Bununla birlikte, ^1H NMR spektroskopik incelemeleri sonucunda, yıldız polimerinin kollarındaki tekrar eden ünite sayısının

60 olduğu görüldü. Reaksiyon hesaplamalarında ^1H NMR incelemeleri ile elde edilen mol kütleleri kullanıldı.

Tablo 6.9. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P8**, **P9**, ve **P10** yıldız polimerinin ortalama mol kütleleri ve polidispersite (M_w/M_n) değerleri

Polimerler	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	Uç Gruplar
P8	37811	32020	1.85	Br
P9	37583	33862	1.90	N_3
P10	41739	34286	1.92	C_{60}

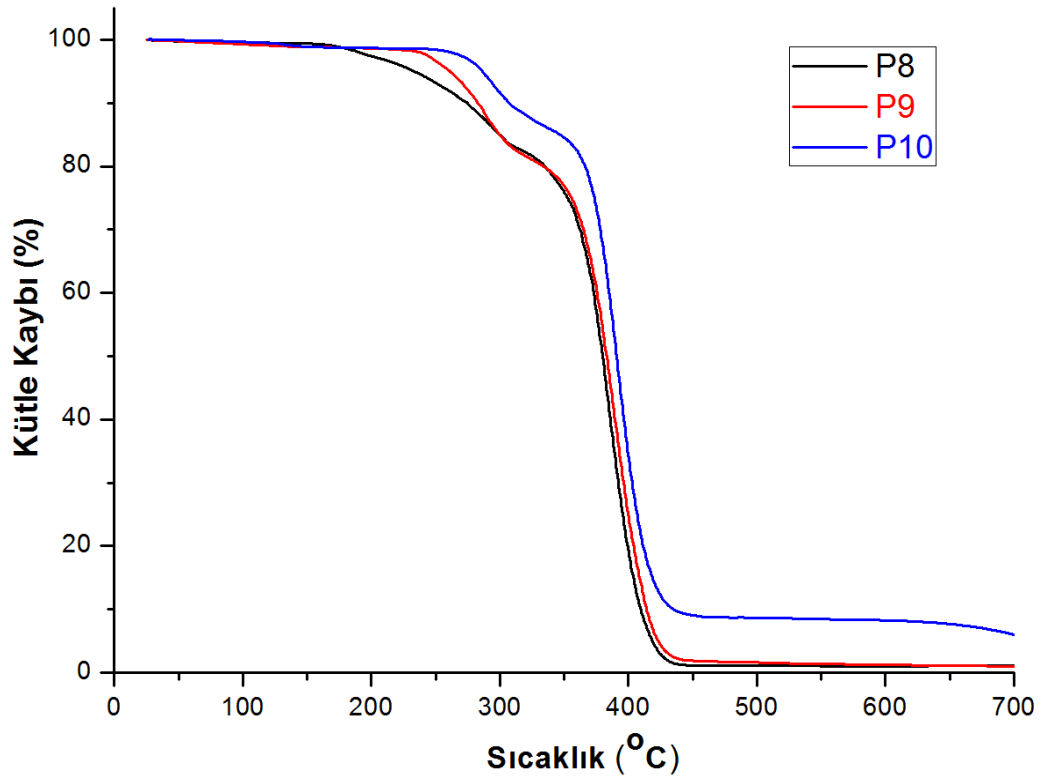


Şekil 6.12. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P8**, **P9** ve **P10** yıldız polimerlerine ait GPC kromatogramları

P10 yıldız polimerinin UV-vis spektrumunda 330 ve 270 nm’lerde bulunan soğurma pikleri, fulleren uç gruplarının varlığını göstermektedir.

Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip PMMA yıldız polimerlerine ait TGA termogramları Şekil 6.13’te görülmektedir. TGA incelemeleri sonucu elde edilen veriler Tablo 6.10’da özetlendi. Bu veriler değerlendirildiğinde, azidür ve fulleren

gruplarının yıldız polimerlerin ilk bozunma sıcaklıklarını artırdığı ve ısıl kararlılıklarına katkıda bulunduğu görüldü.



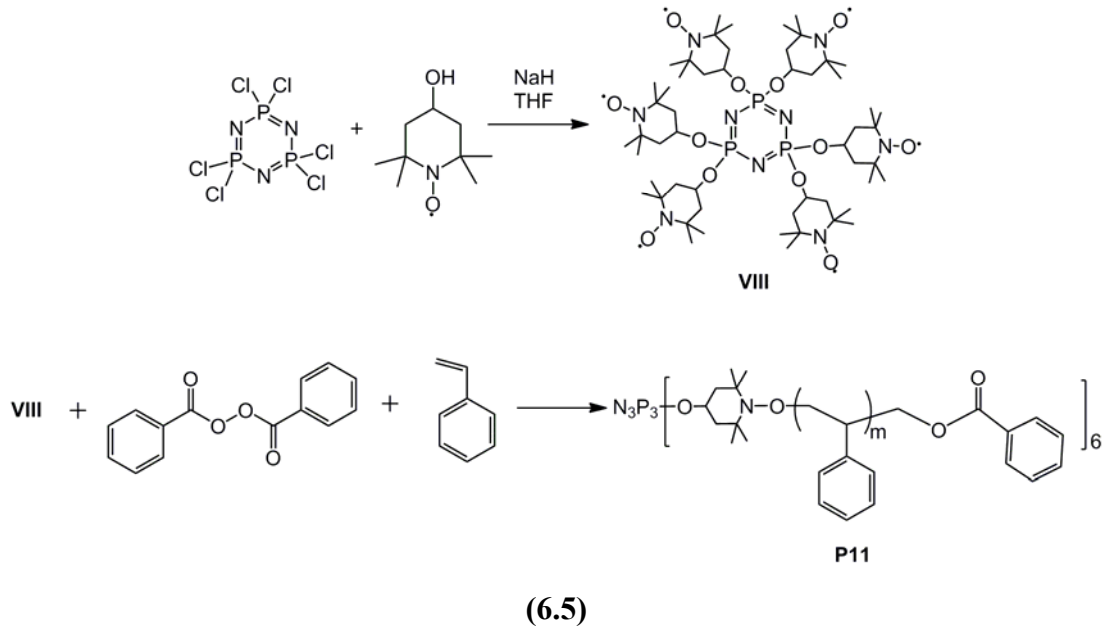
Şekil 6.13. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P8**, **P9** ve **P10** yıldız polimerlerinin TGA termogramları

Tablo 6.10. Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip **P8**, **P9** ve **P10** yıldız polimerlerinin ısı özellikleri

Polimer	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	700°C'de Kütle Kaybı (%)
P8	227	98.99
P9	257	98.85
P10	284	93.80

6.5. Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Polistiren Yıldız Polimerinin Sentezi

Nitroksi ortamlı kararlı serbest radikal polimerleşmesi stiren türevi monomerlerin polimerleşmesinde etkili olarak kullanılabilen bir yöntemdir. Bimoleküler ve unimoleküler olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Bu yöntemle dar mol kütlesi dağılımına sahip stiren polimerleri elde edilir. Nitroksi radikallerinin kendileri polimerleşme reaksiyonu başlatamadıklarından dolayı, bimoleküler yöntemde radikalik bir başlatıcıya ihtiyaç vardır. Nitroksi radikalleri ise karşı radikal olarak reaksiyonun kontrollü bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olurlar.



Bu bölümde öncelikle altı nitroksi grubuna sahip fosfazen bileşiği (**VIII**) sentezlendi (Şema 6.5). Bileşik **VIII**, radikalik gruplara sahip olduğu için ^1H NMR'ı alınmadan önce fenil hidrazin ile indirgendi. İlgili spektrumda fenil hidrazin sinyalleri ile birlikte TEMPOL grubuna ait pikler görüldü. Fakat bu bileşiğin aynı şartlarda ^{31}P NMR'ı alınamadı. Yapılan kütle ve ESR spektrumu incelemeleri ile yapısı aydınlatıldı. Bileşik **VIII**'in karşı radikal olarak kullanıldığı bimoleküler polimerleşme reaksiyonu sonrasında, **P11**'in ^{31}P NMR spektrumunda $\delta = -25$ ppm'de görülen tek fosfor piki altı kollu polistiren yıldız polimerinin sentezlendiğini

gösterdi. Ayrıca **P11** yıldız polimerinin monomodal bir GPC kromatogram eğrisine ve oldukça düşük PDI değerine ($PDI = 1.36$) sahip olmasından dolayı, polimerleşmenin kontrollü bir şekilde gerçekleştiği düşünüldü.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Oakley, R. T.; Rettig, S. J.; Paddock, N. L.; Trotter, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6923, **1985**.
2. Allcock, H. R.; Kugel, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4216, **1965**.
3. Liebig, J., *Ann. Chem.*, 11, 139, **1834**.
4. Gladstone, J. H.; Holmes, J. D., *J. Chem. Soc.*, 17, 225, **1864**.
5. Gladstone, J. H.; Holmes, J. D., *Ann. Chim. Phys.*, 3, 465, **1864**.
6. Stokes, H. N., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 28, 437, **1895**.
7. Stokes, H. N., *Amer. Chem. J.*, 18, 629, **1896**.
8. Stokes, H. N., *Amer. Chem. J.*, 19, 782, **1897**.
9. Stokes, H. N., *Amer. Chem. J.*, 20, 740, **1898**.
10. Stokes, H. N., *Z. Anorg. Chem.*, 19, 36, **1899**.
11. Allcock, H. R., *Phosphorus Nitrogen Compounds Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*. Academic Press Inc.: New York, **1972**.
12. Allcock, H. R.; Kugel, R. L.; Valan, K. J., *Inorg. Chem.*, 5, 1709, **1966**.
13. Allcock, H. R.; Kugel, R. L., *Inorg. Chem.*, 5, 1716, **1966**.
14. DuPont, J. G.; Allen, C. W., *Macromolecules*, 12, 169, **1979**.
15. Allcock, H. R.; Hartle, T. J.; Taylor, J. P.; Sunderland, N. J., *Macromolecules*, 34, 3896, **2001**.
16. Dez, I.; Henry, N.; De Jaeger, R., *Polym. Degrad. Stab.*, 64, 433, **1999**.
17. Inoue, K.; Nishikawa, Y.; Tanigaki, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7609, **1991**.
18. Clouet, E.; Fillaut, J. L.; Gnanou, Y.; Astruc, D., Hexaarmed Polystyrene Stars from a Newly Designed Initiator of Carbocationic Polymerization. *Macromolecular Engineering: Recent Advances*, Mishra, M. K.; Nuyken, O.; Kobayashi, S.; Yagci, Y.; Sar, B., Eds. Plenum Press: New York, **1995**.
19. Trollsås, M.; Hedrick, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4644, **1998**.
20. Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J., *React. Funct. Polym.*, 26, 127, **1995**.
21. Wnek, G. E., *Polymers. Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering*, Wnek, G. E.; Bowlin, G. L., Eds. Informa Healthcare USA, Inc.: New York, **2008**; Vol. 3.
22. Deng, G.; Chen, Y., *Macromolecules*, 37, 18, **2003**.

23. Suzuki, A.; Nagai, D.; Ochiai, B.; Endo, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 43, 5498, **2005**.
24. Abraham, S.; Choi, J. H.; Ha, C.-S.; Kim, I., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, 5559, **2007**.
25. Taton, D.; Saule, M.; Logan, J.; Duran, R.; Hou, S.; Chaikof, E. L.; Gnanou, Y., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41, 1669, **2003**.
26. Wu, Z.-M.; Liang, H.; Lu, J.; Deng, W.-L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 48, 3323, **2010**.
27. Cheng, G.; Fan, X.; Tian, W.; Liu, Y.; Kong, J., *Polym. Int.*, 59, 543, **2010**.
28. Binder, W. H.; Sachsenhofer, R., *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 15, **2007**.
29. Moses, J. E.; Moorhouse, A. D., *Chem. Soc. Rev.*, 36, 1249, **2007**.
30. Huisgen, R., *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 357, **1961**.
31. Huisgen, R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7, 321, **1968**.
32. Demko, Z. P.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2110, **2002**.
33. Demko, Z. P.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2113, **2002**.
34. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2596, **2002**.
35. Nagai, A.; Kamei, Y.; Wang, X.-S.; Omura, M.; Sudo, A.; Nishida, H.; Kawamoto, E.; Endo, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 46, 2316, **2008**.
36. Meyer, K. H.; Lotmar, W.; Pankow, G. W., *Helv. Chim. Acta*, 19, 930, **1936**.
37. Chatani, Y.; Yatsuyanagi, K., *Macromolecules*, 20, 1042, **1987**.
38. Meille, S. V.; Poletti, A. R.; Gallazzi, M. C.; Gleria, M.; Brückner, S., *Polymer*, 33, 2364, **1992**.
39. Bullen, G. J., *J. Chem. Soc. A*, 1450, **1971**.
40. Cruickshank, D., *Acta Crystallogr.*, 17, 671, **1964**.
41. Craig, D. P.; Paddock, N. L., *Nature*, 181, 1052, **1958**.
42. Craig, D. P.; Paddock, N. L., *Nonbenzenoid Aromatics*. Academic Press: New York, **1971**; Vol. 2.
43. Dewar, M. J. S.; Lucken, E. A. C.; Whitehead, M. A., *J. Chem. Soc.*, 2423, **1960**.
44. Ferris, K. F.; Friedman, P.; Friedrich, D. M., *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, 22, 207, **1988**.
45. Enlow, M., *Polyhedron*, 22, 473, **2003**.

46. Breza, M., *Polyhedron*, 22, 3243, **2003**.
47. Celik, A.; Kemikli, N.; Ozturk, R.; Muftuoglu, A. E.; Yilmaz, F., *React. Funct. Polym.*, 69, 705, **2009**.
48. Albertsson, A.-C.; Varma, I. K., *Biomacromolecules*, 4, 1466, **2003**.
49. Sosnowski, S.; Gadzinowski, M.; Slomkowski, S., *Macromolecules*, 29, 4556, **1996**.
50. Gadzinowski, M.; Sosnowski, S.; Slomkowski, S., *Macromolecules*, 29, 6404, **1996**.
51. Mecerreyes, D.; Jérôme, R.; Dubois, P., Novel Macromolecular Architectures Based on Aliphatic Polyesters: Relevance of the “Coordination-Insertion” Ring-Opening Polymerization. *Macromolecular Architectures*, Hilborn, J.; Dubois, P.; Hawker, C.; Hedrick, J.; Hilborn, J.; Jérôme, R.; Kiefer, J.; Labadie, J.; Mecerreyes, D.; Volksen, W., Eds. Springer Berlin / Heidelberg: **1999**; Vol. 147.
52. Mecerreyes, D.; Jérôme, R., *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 2581, **1999**.
53. Jedlinski, Z.; Kurcok, P.; Kowalczyk, M., *Macromolecules*, 18, 2679, **1985**.
54. Jedlinski, Z.; Kowalczyk, M., *Macromolecules*, 22, 3242, **1989**.
55. Jedlinski, Z.; Kowalczyk, M.; Kurcok, P., *Macromolecules*, 24, 1218, **1991**.
56. Kurcok, P.; Penczek, J.; Franek, J.; Jedlinski, Z., *Macromolecules*, 25, 2285, **1992**.
57. Kurcok, P.; Kowalczyk, M.; Hennek, K.; Jedlinski, Z., *Macromolecules*, 25, 2017, **1992**.
58. Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S., *Macromol. Rapid Commun.*, 19, 567, **1998**.
59. Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C., *Polymer*, 36, 1253, **1995**.
60. Veld, P.; Velner, E. M.; VanDeWitte, P.; Hamhuis, J.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 35, 219, **1997**.
61. Dubois, P.; Ropson, N.; Jerome, R.; Teyssie, P., *Macromolecules*, 29, 1965, **1996**.
62. Libiszowski, J.; Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S., *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 1694, **2002**.
63. Bero, M.; Kasperczyk, J., *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 3251, **1996**.

64. Kafrawy, A.; Shalaby, S. W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 25, 2629, **1987**.
65. Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J., *Macromolecules*, 25, 6419, **1992**.
66. Leenslag, J. W.; Pennings, A. J., *Makromol. Chem.*, 188, 1809, **1987**.
67. Du, Y. J.; Lemstra, P. J.; Nijenhuis, A. J.; Van Aert, H. A. M.; Bastiaansen, C., *Macromolecules*, 28, 2124, **1995**.
68. Duda, A.; Penczek, S.; Kowalski, A.; Libiszowski, J., *Macromol. Symp.*, 153, 41, **2000**.
69. Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S., *Macromolecules*, 33, 689, **2000**.
70. Kowalski, A.; Libiszowski, J.; Duda, A.; Penczek, S., *Macromolecules*, 33, 1964, **2000**.
71. Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I., *Polymer*, 41, 3957, **2000**.
72. Kricheldorf, H. R.; Sumbel, M. V.; Kreiser-Saunders, I., *Macromolecules*, 24, 1944, **1991**.
73. Kricheldorf, H. R.; Boettcher, C.; Tönnies, K.-U., *Polymer*, 33, 2817, **1992**.
74. Stridsberg, K.; Albertsson, A.-C., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 3407, **1999**.
75. Loefgren, A.; Albertsson, A. C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P., *Macromolecules*, 27, 5556, **1994**.
76. Ropson, N.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P., *Macromolecules*, 28, 7589, **1995**.
77. Jacobs, C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P., *Macromolecules*, 24, 3027, **1991**.
78. Stevels, W. M.; Ankone, M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J., *Macromolecules*, 29, 6132, **1996**.
79. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, F.; Zhang, Y., *Polym. J.*, 27, 59, **1995**.
80. Kobayashi, S.; Uyama, H., In *Biopolyesters*, Babel, W.; Steinbuchel, A., Eds. Springer-Verlag: Heidelberg, **2001**.
81. Uyama, H.; Kobayashi, S., *Chem. Lett.*, 22, 1149, **1993**.
82. Allcock, H. R.; Lampe, F. W., *Contemporary Polymer Chemistry*. Prentice Hall: New Jersey, **1990**.
83. Szwarc, M., *Nature*, 178, 1168, **1956**.
84. Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Chem. Rev.*, 101, 2921, **2001**.

85. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G., In *Appl. Polym. Sci.*, Craver, C. D.; Carraher, C. E., Jr., Eds. Pergamon Press: Oxford, **2000**.
86. Davis, K. A.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 33, 4039, **2000**.
87. Matyjaszewski, K., *Macromol. Symp.*, 195, 25, **2003**.
88. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K., *Adv. Mater.*, 10, 901, **1998**.
89. Matyjaszewski, K., *Chem.-Eur. J.*, 5, 3095, **1999**.
90. Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 33, 8629, **2000**.
91. Davis, K.; O'Malley, J.; Paik, H.; Matyjaszewski, K., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 38 687, **1997**.
92. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules*, 32, 2420, **1999**.
93. Nishimura, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 40 470, **1999**.
94. Singha, N. K.; Klumperman, B., *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 1116, **2000**.
95. Qiu, J.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 30, 5643, **1997**.
96. Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K., The Effect of Ligands on Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *Transition Metal Catalysis in Macromolecular Design*, American Chemical Society: **2000**; Vol. 760.
97. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., *Macromolecules*, 28, 1721, **1995**.
98. Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 538, **1999**.
99. Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E., *Macromolecules*, 30, 8161, **1997**.
100. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules*, 30, 4507, **1997**.
101. Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M., *Macromolecules*, 29, 3665, **1996**.
102. Moineau, G.; Granel, C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P., *Macromolecules*, 31, 542, **1998**.
103. Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules*, 30, 2249, **1997**.
104. Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules*, 31, 6756, **1998**.

105. Lecomte, P.; Drapier, I.; Dubois, P.; Teyssie, P.; Jerome, R., *Macromolecules*, 30, 7631, **1997**.
106. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E., *Chem. Rev.*, 101, 3661, **2001**.
107. Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 3904, **1999**.
108. Rizzardo, E.; Solomon, D., *Polym. Bull.*, 1, 529, **1979**.
109. Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H., *Macromolecules*, 15, 909, **1982**.
110. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., *Macromolecules*, 26, 2987, **1993**.
111. Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W., *Macromolecules*, 29, 5245, **1996**.
112. Hawker, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 11185, **1994**.
113. Fischer, H., *Macromolecules*, 30, 5666, **1997**.
114. Fischer, H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 1885, **1999**.
115. Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Dao, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11467, **1996**.
116. Hawker, C. J., *Acc. Chem. Res.*, 30, 373, **1997**.
117. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578, **1977**.
118. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Macdiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098, **1977**.
119. Kaneto, K.; Yoshino, K.; Inuishi, Y., *Solid State Commun.*, 46, 389, **1983**.
120. Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635, **1979**.
121. Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J., *Synth. Met.*, 18, 285, **1987**.
122. Kovacic, P.; Kyriakis, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 454, **1963**.
123. Wnek, G. E.; Chien, J. C. W.; Karasz, F. E.; Lillya, C. P., *Polymer*, 20, 1441, **1979**.
124. Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R., *Adv. Mater.*, 12, 481, **2000**.
125. Dai, J. L., *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C39, 273, **1999**.
126. Bredas, J. L.; Street, G. B., *Acc. Chem. Res.*, 18, 309, **1985**.
127. Roncali, J.; Blanchard, P.; Frere, P., *J. Mater. Chem.*, 15, 1589, **2005**.

128. Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P., *Mater. Chem. Phys.*, 61, 173, **1999**.
129. MacDiarmid, A. G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, 2581, **2001**.
130. Nigrey, P. J.; MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 594, **1979**.
131. Zotti, G., In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Nalwa, H. S., Ed. Wiley: Chichester, **1997**; Vol. 2.
132. Reynolds, J. R.; Hsu, S. G.; Arnott, H. J., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 27, 2081, **1989**.
133. Asavapiriyonont, S.; Chandler, G. K.; Gunawardena, G. A.; Pletcher, D., *J. Electroanal. Chem.*, 177, 229, **1984**.
134. Wang, S.; Todd, E. K.; Birau, M.; Zhang, J.; Wan, X.; Wang, Z. Y., *Chem. Mat.*, 17, 6388, **2005**.
135. Granqvist, C. G., *Electrochim. Acta*, 44, 3005, **1999**.
136. de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K.; Lezna, R. O., *Chem. Mat.*, 15, 3046, **2003**.
137. Yildiz, U. H.; Sahin, E.; Akhmedov, I. M.; Tanyeli, C.; Toppare, L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 44, 2215, **2006**.
138. Sonmez, G., *Chem. Commun.*, 5251, **2005**.
139. Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R., *Displays*, 27, 2, **2006**.
140. Argun, A. A.; Aubert, P.-H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R., *Chem. Mat.*, 16, 4401, **2004**.
141. Allcock, H. R.; Desorcie, J. L.; Riding, G. H., *Polyhedron*, 6, 119, **1987**.
142. Allen, C. W., *Chem. Rev.*, 91, 119, **1991**.
143. Allen Christopher, W., Hybrid Inorganic/Organic Polymers Derived from Organofunctional Phosphazenes. *Inorganic and Organometallic Polymers*, American Chemical Society: **1988**; Vol. 360.
144. Cui, Y. J.; Ma, X. M.; Tang, X. Z.; Luo, Y. P., *Eur. Polym. J.*, 40, 299, **2004**.
145. Yuan, W. Z.; Tang, X. Z.; Huang, X. B.; Zheng, S. X., *Polymer*, 46, 1701, **2005**.
146. Bertani, R.; Chaux, F.; Gleria, M.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Resnati, G.; Sansotera, M.; Venzo, A., *Inorg. Chim. Acta*, 360, 1191, **2007**.
147. Ludwig, K. N.; Moore, R. B., *Synth. Commun.*, 30, 1227 **2000**.

148. Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Pyun, J.; Kickelbick, G.; Diamanti, S., *Macromolecules*, 32, 6526, **1999**.
149. Chang, J. Y.; Ji, H. J.; Han, M. J.; Rhee, S. B.; Cheong, S.; Yoon, M., *Macromolecules*, 27, 1376, **1994**.
150. Miyata, K.; Watanabe, Y.; Itaya, T.; Tanigaki, T.; Inoue, K., *Macromolecules*, 29, 3694, **1996**.
151. Inoue, K.; Sakai, H.; Ochi, S.; Itaya, T.; Tanigaki, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 10783, **1994**.
152. Allcock, H. R.; Austin, P. E.; Rakowsky, T. F., *Macromolecules*, 14, 1622, **1981**.
153. Inoue, K.; Negayama, S.; Itaya, T.; Sugiyama, M., *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 225, **1997**.
154. Ak, M.; Gacal, B.; Kiskan, B.; Yagci, Y.; Toppare, L., *Polymer*, 49, 2202, **2008**.
155. Löber, S.; Rodriguez-Loaiza, P.; Gmeiner, P., *Org. Lett.*, 5, 1753, **2003**.
156. Kumar, A.; Reynolds, J. R., *Macromolecules*, 29, 7629, **1996**.
157. Thompson, B. C.; Schottland, P.; Zong, K. W.; Reynolds, J. R., *Chem. Mat.*, 12, 1563, **2000**.
158. Alkan, S.; Cutler, C. A.; Reynolds, J. R., *Adv. Funct. Mater.*, 13, 331, **2003**.
159. Kerman, I.; Toppare, L.; Yilmaz, F.; Yagci, Y., *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, A42, 509, **2005**.
160. Cho, S. I.; Kwon, W. J.; Choi, S. J.; Kim, P.; Park, S. A.; Kim, J.; Son, S. J.; Xiao, R.; Kim, S. H.; Lee, S. B., *Adv. Mater.*, 17, 171, **2005**.
161. Huang, S.-W.; Ho, K.-C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, 491, **2006**.
162. Ribeiro, A. S.; Machado, D. A.; Faria dos Santos Filho, P.; De Paoli, M. A., *J. Electroanal. Chem.*, 567, 243, **2004**.
163. Winnik, F. M., *Chem. Rev.*, 93, 587, **1993**.
164. Tanhuanpää, K.; Cheng, K. H.; Anttonen, K.; Virtanen, J. A.; Somerharju, P., *Biophys. J.*, 81, 1501, **2001**.
165. Toiserkani, H.; Yilmaz, G.; Yagci, Y.; Torun, L., *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 2389, **2010**.
166. Cases, M.; Duran, M.; Mestres, J.; Martín, N.; Solà, M., *J. Org. Chem.*, 66, 433, **2000**.

ÖZGEÇMİŞ

Mesut Görür 1977 yılında Yalova Hacımeahmet Köyü'nde doğdu. 2001 yılında Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü bitirdikten sonra Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitime başladı. 2004 yılında yüksek lisans eğitimini bitirdikten sonra 2005 yılında doktora eğitime başladı.

EKLER

EK.1. Tez çalışmalarından elde edilen verilerle hazırlanan ve *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* Vol. 48, 3668–3682 (2010) dergisinde yayınlanan makale

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

MESUT GORUR,¹ FARUK YILMAZ,¹ ADEM KILIC,¹ ALI DEMIRCI,¹ YUSUF OZDEMIR,¹ ARIF KOSEMEN,² SAIT EREN SAN²

¹Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Gebze, Kocaeli 41400, Turkey

²Department of Physics, Gebze Institute of Technology, Gebze, Kocaeli 41400, Turkey

Received 23 February 2010; accepted 24 May 2010

DOI: 10.1002/pola.24151

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Hexa-armed and thiophene (Thi) end-capped poly(ϵ -caprolactone) star polymer (N_3P_3 -(PCL-Thi)₆), containing cyclotriphosphazene core, was prepared in a four-step reaction sequence. Ring-opening polymerization (ROP) and “click chemistry” techniques were employed in the first and final steps, respectively. Hexa-armed PCL star polymer (N_3P_3 -(PCL-OH)₆) was successfully synthesized via ROP of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) by using heptakis(*p*-(hydroxymethyl)phenoxy) cyclotriphosphazene as the multisite initiator and tin(II) 2-ethylhexanoate ($Sn(Oct)_2$) as the catalyst in bulk at 115 °C. Further modifications of the N_3P_3 -(PCL-OH)₆ were accomplished by derivatization of the hydroxyl-functional chain ends. The obtained N_3P_3 -(PCL-OH)₆ was then reacted with 2-bromo-2-methylpropanoyl bromide, and this led to a star polymer with

bromide end groups, N_3P_3 -(PCL-Br)₆. In the third step, N_3P_3 -(PCL-Br)₆ was azidified with sodium azide (NaN_3) in DMF affording N_3P_3 -(PCL- N_3)₆. Conversion of the azide chain end groups into Thi was quantitatively accomplished via the “click reaction” between N_3P_3 -(PCL- N_3)₆ and prop-2-yn-1-yl 3-thienyl acetate in the final step. Subsequently, the star polymer with six Thi chain ends (N_3P_3 -(PCL-Thi)₆) was employed in electrochemical copolymerization with both pyrrole and Thi. Electrochromic properties and electrochromic device application of N_3P_3 -(PCL-Thi)₆/PThi were also investigated. © 2010 Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 48: 3668–3682, 2010

KEYWORDS: ϵ -caprolactone; click chemistry; electropolymerization; phosphazene; star polymer; thiophene

INTRODUCTION Considerable attention has been focused on aliphatic polyesters due to their biodegradable, biocompatible, and permeable characters. Among them, poly(ϵ -caprolactone) (PCL) has attracted much interest for their potential use as biomedical material.¹ Besides, PCL is miscible with different commercial polymers (poly(styrene-*co*-acrylonitrile) (SAN), poly(acrylonitrile-*co*-butadiene-*co*-styrene) (ABS), poly(vinyl chloride) (PVC), and nitrocellulose), able to disperse pigments, and shows low-temperature adhesiveness.²

The effective synthesis method of polyesters in terms of control of molecular weight, conversion rate, and low polydispersity index (PDI) is ring-opening polymerization (ROP), which is a kind of living polymerization technique.³ The choice of the catalyst is very crucial as well. Tin,⁴ magnesium,⁵ and zinc derivatives^{5,6} besides enzymes⁷ have been efficiently employed as catalysts for the synthesis of aliphatic polyesters. However, bis(2-ethylhexanoate)tin (stannous octoate, $Sn(Oct)_2$) is the most commonly used catalyst when hydroxyl-functional compounds are used as initiators, as it can produce polymers with high yields, controlled molecular

weights, and narrow molecular weight distributions.⁸ In addition, stannous octoate can preclude transesterification reaction and has lower biotoxicity.⁹ Catalytic mechanism of stannous octoate is generally accepted as “coordination-insertion” catalyst system.¹⁰

Phosphazenes, in the form of linear short-chain, cyclic, or high-molecular-weight polymers, consist of the repeating unit $-[N=PR_2]-$ with trivalent nitrogen and pentavalent phosphorus atoms and constitute one of the most important compound families in inorganic chemistry. When “R” is the halogen, it can be replaced with ease by alkoxy, aryloxy, or amino groups via nucleophilic substitution reactions.¹¹ The most widely studied polyphosphazenes are linear macromolecules;¹² besides, cycloliner,¹³ star,¹⁴ dendrimeric,¹⁵ and cyclomatrix¹⁶ phosphonitrilic macromolecules have also been synthesized. Moreover, organo-substituted cyclic phosphazenes have been attached as side groups to organic polymers.¹⁷ Depending on the nature of the substituent groups, small-molecule phosphazene derivatives and high polymers demonstrate specialty properties appropriate for wide range

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article. Correspondence to: F. Yilmaz (E-mail: fyilmaz@gyte.edu.tr)
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 48, 3668–3682 (2010) © 2010 Wiley Periodicals, Inc.