

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STEROİD GRUPLARI İÇEREN VE FARKLI
TOPOLOJİLERE SAHİP
POLİMERLERİN HAZIRLANMASI

ERDİNÇ DOĞANCI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STEROİD GRUPLARI İÇEREN VE FARKLI
TOPOLOJİLERE SAHİP
POLİMERLERİN HAZIRLANMASI

ERDİNÇ DOĞANCI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FARUK YILMAZ
II. DANIŞMANI
PROF. DR. CAVİT UYANIK

GEBZE
2015

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PREPARATION OF STEROID-
CONTAINING POLYMERS WITH VARIOUS
TOPOLOGIES**

ERDİNÇ DOĞANCI
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. FARUK YILMAZ
II. THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. CAVIT UYANIK

GEBZE

2015

GEBZE TEKNİK
ÜNİVERSİTESİ

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14/01/2015 tarih ve 2015/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/02/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erdiñ DOĞANCI'nın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

(TEZ II. DANIŞMANI): Prof. Dr. Cavit UYANIK

ÜYE

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

ÜYE

: Prof. Dr. Sait Eren SAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışması üç ana bölümden oluşmakta olup, potansiyel kullanım alanlarına sahip steroid grupları içeren farklı topolojilere sahip polimerlerin farklı polimerleşme yöntemleri ile sentezlenmesini ve yapılarının aydınlatılarak özelliklerinin incelenmesini kapsamaktadır. Birinci bölümde, kolesterol sonlu farklı poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) kol sayılarına sahip lineer (bir kollu (1LPCL-Chol) ve iki kollu (2LPCL-Chol)) ve yıldız polimerler (üç kollu (3SPCL-Chol), dört kollu (4SPCL-Chol) ve altı kollu (6SPCL-Chol)) halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve klik (click) kimyası teknikleri kullanılarak sentezlendi. İki kollu lineer PCL (2LPCL-Chol) ve altı kollu yıldız PCL (6SPCL-Chol) polimerler β -cyclodextrin (β -CD) ile supramoleküler inklüzyon komplekslerinin hazırlanmasında kullanıldı. Bunun yanında, kolesterol uç gruplarının inklüzyon kompleksleşme verimine etkisini incelemek için kolesterol içermeyen lineer iki kollu PCL (2LPCL-OH) ve altı kollu yıldız PCL (6SPCL-OH) polimerlerin β -CD ile olan inklüzyon kompleksleri de hazırlandı. İkinci çalışmada, kolik asit merkezli AB₃ tipi miktoarm (heterokollu) mPEG-Cholic-PCL₃, PMMA-Cholic-PCL₃, PS-Cholic-PCL₃ ve A₄ tipi asimetrik Cholic-PCL₄ yıldız polimerleri Cu(I)-katalizli klik reaksiyonu ve ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu (ROP) yöntemlerinin kullanılması ile elde edildi. Son bölümde, Organik Alan Etkili Transistörler (OFET) yapımında üst yüzey kontak yapılı yalıtkan malzeme olarak kullanılmaya potansiyeline sahip farklı uzunlukta esnek gruplara (3, 7 ve 10 karbonlu) ve kolesterol yan gruplarına sahip metakrilat tabanlı sıvı kristal homopolimerler (poli(Chol-MMA)) ve bunların MMA kopolimerleri (poli(Chol-MMA-*ko*-MMA)) sentezlenerek dielektrik özellikleri incelendi.

Anahtar Kelimeler: Kolesterol, Kolik Asit, Sıvı Kristal Polimerler, OFET, Yıldız Polimer, Inklüzyon Kompleks, β -Siklodekstrin.

SUMMARY

This thesis is composed of three parts and aimed to produce steroid containing polymers with different topologies via various polymerization methods. In the first part, cholesterol end-capped linear and star-shaped poly(ϵ -caprolactone) (PCL) polymers with different numbers of arms ((one arm (1LPCL-Chol), two arms (2LPCL-Chol), three arms (3SPCL-Chol), four arms (4SPCL-Chol), and six arms (6SPCL-Chol)) were synthesized by a combination of ring-opening polymerization (ROP) and “click” chemistry techniques with core-first approach. Also, 2LPCL-Chol linear and 6SPCL-Chol star PCL polymers were used in the preparation of supramolecular inclusion complex with β -cyclodextrin (β -CD). These inclusion complexes were compared with those of the cholesterol-free linear PCL (2LPCL-OH) and star PCL (6SPCL-OH) polymers with β -CD in order to examine the effect of cholesterol to inclusion complex properties. In the second part, AB₃-type mPEG-Cholic-PCL₃, PMMA-Cholic-PCL₃, and PS-Cholic-PCL₃ miktoarm and A₄-type Cholic-(PCL)₄ asymmetric star polymers with cholic acid core were fabricated via controlled polymerization and chemical modification methods. In the last part, methacrylate-based side-chain liquid crystalline poly(Chol-n-MMA)) homopolymers containing cholesteryl mesogen with various lengths of aliphatic spacer (n = 3, 7, 10) and their copolymers with MMA (poly(Chol-n-MMA-co-MMA)) were synthesized and dielectric properties were investigated thoroughly. Besides, these homo- and copolymers have the potentials to be used in organic field-effect transistors (OFETs) as dielectric layers with top-contact structure.

Key Words: Cholesterol, Cholic Acid, Liquid Crystal Polymer, OFET, Star Polymer, Inclusion Complex, β -Cyclodextrin.

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. Faruk YILMAZ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

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

Tez izleme komitesinde yer alan ve tez çalışmalarım süresince katkılarını esirgemeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ ve Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvardaki yoğun deneysel çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Mesut GÖRÜR ve her daim yalnız olmadığını hissettiren Arş. Gör. Zeynep M. ŞAHİN, Uzm. Büşra ŞENGEZ, Uzm. Muhammet AYDIN, Uzm. Enis TAŞCI, Sümeyra BAYIR ve bu dönemimde bana karşı anlayış ve sabır gösteren ismini yazamadığım tüm arkadaşlarıma ve tüm sevdiklerime teşekkür ederim.

Sadece tez sürecinde değil hayatımın her bölümünde her türlü desteklerini yanımda hissettiren, bana her türlü sabır ve anlayışı gösteren sevgili ailemin ve eşimin ailesinin tüm fertlerine bana inandıkları ve samimiyetle desteklerinden ötürü binlerce kez teşekkür ederim.

Bu zorlu sürecimin tüm aşamalarında benimle olan, sabırla her türlü özveride bulunan, sıkıntılarımı paylaşan ve sonsuz desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Merve DANDAN DOĞANCI ile tüm stresli zamanlarımda her daim bana moral bulmayı sağlayan, tüm sıkıntılarımı unutturan, varlığıyla her şeye anlam katan, yaşam kaynağım, oğlum Arda DOĞANCI'ya sunuyorum.

Bu tez çalışması finansal olarak Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından TÜBİTAK 1001 proje kapsamında 112T846 nolu proje ile desteklendi.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xx
TABLOLAR DİZİNİ	xxviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. STEROİDLER	4
2.1. Steroidlerin Yapısı ve Özellikleri	4
2.2. Kolesterol	5
2.3. Kolik Asit	6
3. SIVI KRİSTALLER	8
3.1. Sıvı Kristallerin Türleri	8
3.1.1. Termotropik Sıvı Kristaller	10
3.1.2. Liyotropik Sıvı Kristaller	12
3.2. Sıvı Kristallerin Tanınması	13
3.3. Sıvı Kristal Polimerler	13
3.3.1. Ana Zincir Sıvı Kristal Polimer	14
3.3.2. Yan Zincir Sıvı Kristal Polimer	14
3.3.3. Steroid İçeren Sıvı Kristal Polimerler	15
4. SİKLODEKSTRİNLER	16
4.1. Siklodekstrinlerin Yapısı ve Özellikleri	16
4.2. Siklodekstrinlerin İnküzyon Kompleksleri	18
4.3. Siklodekstrinlerin Kolesterol ile Olan İnküzyon Kompleksleri	19
4.4. Siklodekstrinlerin Polimerlerle İnküzyon Kompleksleri	20
5. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ VE KLİK KİMYASI	23
5.1. Laktonların Halka Açılmasıyla Polimerleşmesi	23

5.1.1. Anyonik Polimerizasyon	24
5.1.2. Koordinasyon-Araya Girme Halka Açılma Polimerizasyonu	26
5.1.3. Halka Açılma Polimerizasyonunda Kullanılan Katalizörler	26
5.2. Atomik Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	27
5.3. Klik Kimyası	29
6. ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLER (OFET)	31
6.1. Alan Etkili Transistörlerin Temel Çalışma Prensibi	35
6.2. OFET’lerde Kullanılan Üretim Teknikleri	36
6.3. OFET’lerde Kullanılan Yarı İletken Malzemeler	37
6.4. OFET’lerde Kullanılan Yalıtkan Malzemeler	38
7. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	42
7.1. Ana Zincirinde Steroid İçeren Polimerler	42
7.2. Yan Zincirinde Steroid İçeren Polimerler	45
7.3. Steroid Merkeze Sahip Polimerler	47
7.4. Steroid Uç Gruplarına Sahip Yıldız Polimer	49
8. MATERYAL ve YÖNTEM	50
9. DENEYSEL BÖLÜM	53
9.1. Genel İşlemler	53
9.1.1. Kuru ϵ -Kapolakton Monomeri Hazırlanması	53
9.1.2. Kuru Tetrahidrofuran ve Toluen Hazırlanması	53
9.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’in (Trimer) Saflaştırılması	53
9.1.4. TLC İncelemeleri İçin p-Anisaldehit Çözeltisinin Hazırlanması	53
9.1.5. Sentezlenen Polimerlerin Kurutulması	54
9.1.6. Monomer Dönüşümünün Gravimetrik olarak Hesaplanması	54
9.2. Deneyler	54
9.2.1. Steroid Uç Gruplarına Sahip Lineer ve Yıldız PCL Polimerlerin Sentezi	54
9.2.1.1. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Tek Kollu Lineer PCL Polimerlerin Sentezi	58
9.2.1.1.1. Etanol Başlatıcılığında ϵ -CL’nin Halka Açılması Polimerleşmesi (1LPCL-OH)	58
9.2.1.1.2. 1LPCL-OH’ın 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (1LPCL-Br)	58

9.2.1.1.3. 1LPCL-Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (1LPCL-N ₃)	59
9.2.1.1.4. Kolesteril Kloroformat'ın Propargil Alkol ile Reaksiyonu (1)	60
9.2.1.1.5. 1LPCL-N ₃ 'ün Bileşik 1 ile Olan Klik Reaksiyonu (1LPCL-Chol)	61
9.2.1.2. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip İki Kollu Lineer PCL Polimerlerin Sentezi	62
9.2.1.2.1. Etandiol Başlatıcılığında ε-CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (2LPCL-OH)	62
9.2.1.2.2. 2LPCL-OH'ın 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (2LPCL-Br)	62
9.2.1.2.3. 2LPCL-Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (2LPCL-N ₃)	63
9.2.1.2.4. 2LPCL-N ₃ ve Bileşik 1'in Klik Reaksiyonu (2LPCL-Chol)	63
9.2.1.3. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Üç Kollu Yıldız PCL Polimerlerin Sentezi	64
9.2.1.3.1. 1,1,1-Tris (Hidroksimetil) Propan Başlatıcılığında ε- CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (3SPCL-OH)	64
9.2.1.3.2. 3SPCL-OH'ın 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (3SPCL-Br)	65
9.2.1.3.3. 3SPCL-Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (3SPCL-N ₃)	65
9.2.1.3.4. 3SPCL-N ₃ ile Bileşik 1'in Klik Reaksiyonu (3SPCL-Chol)	66
9.2.1.4. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Dört Kollu Yıldız PCL Polimerlerin Sentezi	66
9.2.1.4.1. Pentaeritritol Başlatıcılığında ε-CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (4SPCL-OH)	66
9.2.1.4.2. 4SPCL-OH'ın 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (4SPCL-Br)	67
9.2.1.4.3. 4SPCL-Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (4SPCL-N ₃)	67
9.2.1.4.4. 4SPCL-N ₃ ve Bileşik 1'in Klik Reaksiyonu (4SPCL-Chol)	68
9.2.1.5. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Altı Kollu Yıldız PCL Polimerlerin Sentezi	69
9.2.1.5.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 4-Hidroksi- Benzaldehitin Reaksiyonu (2)	69
9.2.1.5.2. Bileşik 2'nin NaBH ₄ ile İndirgenme Reaksiyonu (3)	70

9.2.1.5.3. Bileşik 3 Başlatıcılığında ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (6SPCL-OH)	71
9.2.1.5.4. 6SPCL-OH'ın 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (6SPCL- <i>ter</i> -Br)	71
9.2.1.5.5. 6SPCL- <i>ter</i> -Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (6SPCL-N ₃)	72
9.2.1.5.6. 6SPCL- <i>ter</i> -N ₃ ve Bileşik 1'in Klik Reaksiyonu (6SPCL- <i>ter</i> -Chol)	72
9.2.1.5.7. 6SPCL-OH'ın 4-Bromobütiril Klorür ile Reaksiyonu (6SPCL- <i>pri</i> -Br)	73
9.2.1.5.8. 6SPCL- <i>pri</i> -Br ile NaN ₃ 'ün Reaksiyonu (6SPCL- <i>pri</i> -N ₃)	74
9.2.1.5.9. 6SPCL- <i>pri</i> -N ₃ 'ün Bileşik 1 ile Olan Klik Reaksiyonu (6SPCL- <i>pri</i> -Chol)	74
9.2.1.6. Steroid Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Altı Kollu Siklotrifosfazen Türevinin Sentezi	75
9.2.1.6.1. Bileşik 3 ile PBr ₃ 'ün Reaksiyonu (4)	76
9.2.1.6.2. Bileşik 4 ile NaN ₃ 'ün Reaksiyonu (5)	76
9.2.1.6.3. Bileşik 5'in Bileşik 1 ile Olan Klik Reaksiyonu (6)	77
9.2.2.PCL Polimerlerin ve Siklotrifosfazen Türevinin (6) β - Siklodekstrin (β -CD) ile İnküzyon Komplekslerinin Hazırlanması	77
9.2.2.1. 2LPCL-OH'ın β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi (2LPCL-OH- β -CD IC)	78
9.2.2.2. 2LPCL-Chol'ün β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi (2LPCL-Chol- β -CD IC)	80
9.2.2.3. 6SPCL-OH'ın β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi (6SPCL-OH- β -CD IC)	80
9.2.2.4. 6SPCL-Chol'ün β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi (6SPCL-Chol- β -CD IC)	82
9.2.2.5. Bileşik 6'nin β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi	82
9.2.2.6. Lineer ve Yıldız PCL Polimerler ile Siklotrifosfazen Türevinin β -CD Olan Fiziksel Karışımlarının Hazırlanması	84
9.2.3. Steroid Merkezli Yıldız Polimerlerin Sentezi	84
9.2.3.1. Kolik Asitin Propargil Alkol ile Esterifikasyon Reaksiyonu (8)	84
9.2.3.2. Azid Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi	85

9.2.3.2.1. Metoksi Polietilen Glikol'ün (mPEG) Mesil Klorür ile Reaksiyonu (mPEG-Mesilat)	86
9.2.3.2.2. mPEG-Mesilat'ın NaN_3 ile Reaksiyonu (N_3 -mPEG)	87
9.2.3.2.3. 3-Bromo-1-Propanol'ün NaN_3 ile Reaksiyonu (3-Azido-1-Propanol)	87
9.2.3.2.4. 3-Azido-1-Propanol'ün 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (9)	88
9.2.3.2.5. Bileşik 9 Başlatıcı Yardımıyla MMA Monomerinin ATRP Yöntemi ile Homopolimerizasyonu (N_3 -PMMA)	88
9.2.3.2.6. ATRP Yöntemi ile Polistiren'in Sentezi (PS)	89
9.2.3.2.7. Polistiren'in NaN_3 ile Reaksiyonu (PS- N_3)	89
9.2.3.3. Azid Fonksiyonlu Polimerlerin Bileşik 8 ile Klik Reaksiyonları	90
9.2.3.3.1. Bileşik 8'in N_3 -mPEG ile Klik Reaksiyonu (mPEG-Cholic)	91
9.2.3.3.2. Bileşik 8'in N_3 -PMMA ile Klik Reaksiyonu (PMMA-Cholic)	92
9.2.3.3.3. Bileşik 8'in PS- N_3 ile Klik Reaksiyonu (PS-Cholic)	92
9.2.3.3.4. Bileşik 8'in 1LPCL- N_3 ile Klik Reaksiyonu (PCL-Cholic)	92
9.2.3.4. Kolic Asit Fonksiyonlu Polimerlerin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -Kapolaktonun Halka Açılması Polimerleşmeleri	93
9.2.3.4.1. mPEG-Cholic'in Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi, (mPEG-Cholic-(PCL) ₃)	93
9.2.3.4.2. PMMA-Cholic'in Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi, (PMMA-Cholic-(PCL) ₃)	94
9.2.3.4.3. PS-Cholic'in Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (PS-Cholic-(PCL) ₃)	95
9.2.3.4.4. PCL-Cholic'in Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi, (Cholic-(PCL) ₄)	95
9.2.4. Yan Zincirinde Steroid İçeren Polimerlerin Sentezi	96
9.2.4.1. Yan Zincirinde Kolesterol İçeren Monomerlerin Sentezi	96
9.2.4.1.1. Kolesterol'ün 4-Bromobütiril Klorit İle Reaksiyonu (Chol-3-Br)	96
9.2.4.1.2. Chol-3-Br Bileşiğinin Metakrilik Asit İle Reaksiyonu (Chol-3-MMA)	97

9.2.4.1.3.Kolesterol'ün 8-Bromooktanoik Asit ile Reaksiyonu (Chol-7-Br)	98
9.2.4.1.4. Chol-7-Br Bileşiminin Metakrilik Asit İle Reaksiyonu (Chol-7-MMA)	99
9.2.4.1.5. Kolesterol'ün 11-Bromoundekanoik Asit İle Reaksiyonu (Chol-10-Br)	100
9.2.4.1.6. Chol-10-Br Bileşiminin Metakrilik Asit İle Reaksiyonu (Chol-10-MMA)	101
9.2.4.2. Yan Grubunda Kolesterol İçeren Homopolimerlerin Sentezi	102
9.2.4.2.1.Chol-3-MMA Monomerinin Serbest Radikal Polimerizasyonu, Poli(Chol-3-MMA)	103
9.2.4.2.2.Chol-7-MMA Monomerinin Serbest Radikal Polimerizasyonu, Poli(Chol-7-MMA)	104
9.2.4.2.3.Chol-10-MMA Monomerinin Serbest Radikal Polimerizasyonu, Poli(Chol-10-MMA)	104
9.2.4.3. Yan Grubunda Kolesterol İçeren Metil Metakrilat Monomerin Metil Metakrilat (MMA) ile Kopolimerizasyonu	105
9.2.4.3.1. Chol-3-MMA'nın Metil Metakrilat (MMA) İle Kopolimerizasyonu, Poli(Chol-3-MMA-ko-MMA)	105
9.2.4.3.2. Chol-7-MMA'nın Metil Metakrilat (MMA) İle Kopolimerizasyonu, Poli(Chol-7-MMA-ko-MMA)	106
9.2.4.3.3. Chol-10-MMA'nın Metil Metakrilat (MMA) İle Kopolimerizasyonu, Poli(Chol-10-MMA-ko-MMA)	106
10. BULGULAR ve TARTIŞMA	108
10.1. Kolesterol Uç Grubuna Sahip Lineer ve Yıldız PCL Polimerlerinin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi	108
10.1.1. Kolesterol Kloroformat'ın Propargil Alkol İle Reaksiyonu (1)	109
10.1.2. Etanol ile Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması	111
10.1.3. Etandiol ile Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması	117
10.1.4. 1,1,1-Tris (Hidroksimetil) Propan İle Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması	123
10.1.5. Pentaeritritol İle Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması	129
10.1.6. Siklotrifosfazen İle Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması	134

10.2. Steroid Uç Gruplarına Sahip Lineer ve Yıldız PCL Polimerlerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi	143
10.3. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Fosfazen Türevinin Sentezi	147
10.4. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Lineer ve Yıldız PCL Polimerlerin β -Siklodekstrin (β -CD) İle İnküzyon Kompleksleri	149
10.5. Kolesterol Uç Gruplarına Fosfazen Türevinin (6) β -CD İle İnküzyon Kompleksi	160
10.6. Steroid Merkezli Yıldız Polimerlerin Sentezi	164
10.6.1. Kolik Asitin Propargil Alkol ile Esterifikasyon Reaksiyonu (8)	164
10.6.2. Azid Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi	166
10.6.2.1. mPEG-Mesilat'ın NaN_3 ile Reaksiyonu (mPEG- N_3)	166
10.6.2.2.3-Bromo-1-Propanol'ün NaN_3 ile Reaksiyonu (3-Azido-1-Propanol)	167
10.6.2.3.3-Azido-1-Propanol'ün 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (9)	168
10.6.2.4.Bileşik 9 Başlatıcı Yardımıyla MMA Monomerinin ATRP Yöntemi ile Homopolimerizasyonu (N_3 -PMMA)	169
10.6.2.5. ATRP Yöntemi ile Polistiren'in Sentezi (PS)	170
10.6.2.6. Polistiren'in NaN_3 ile Reaksiyonu (PS- N_3)	171
10.6.3. 'A ₃ B-tipi' Miktoarm (Hetero kollu) Yıldız Şekilli Polimerlerin Sentezi	172
10.6.3.1. mPEG-Cholic-(PCL) ₃ Yıldız Şekilli Polimerlerin Sentezi	172
10.6.3.2. PMMA-Cholic-(PCL) ₃ Yıldız Şekilli Polimerlerin Sentezi	173
10.6.3.3. PS-Cholic-(PCL) ₃ Yıldız Şekilli Polimerin Sentezi	175
10.6.3.4. A ₄ -tipi Yıldız Şekilli PCL Polimerin Sentezi (Cholic-(PCL) ₄)	176
10.6.3.5. A ₃ B-Tipi Miktoarm ve A ₄ -Tipi Yıldız Şekilli Polimerlerin Termal Özellikleri	179
10.7. Yan Zincirinde Steroid İçeren Polimerlerin sentezi	182
10.7.1. Kolesterol İçeren Metil Metakrilat Polimerlerin Yapısal Özellikleri	184
10.7.2. Kolesterol İçeren Metil Metakrilat Polimerlerin Isısal Özellikleri	192
10.7.3. Kolesterol İçeren Metil Metakrilat Polimerlerinin Mezomorfik Özellikleri	193

10.7.4. Kolesterol İçeren Metil Metakrilatlı Polimerlerin İletkenlik Mekanizması	196
11.SONUÇLAR	203
11.1. İleride Yapılması Planlanan Çalışmalar	205
KAYNAKLAR	207
ÖZGEÇMİŞ	221
EKLER	222

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ΔH_{m1}	: Füzyon entalpisi
σ'	: Açısal frekans
α	: Soğurma katsayısı
α -CD	: Alfa-siklodekstrin
β -CD	: Beta-siklodekstrin
ϵ -CL	: ϵ -Kapolakton
$\epsilon'(\omega)$: Dielektrik sabitinin gerçel kısımları
$\epsilon''(\omega)$: Dielektrik sabitinin sanal kısımları
ϵ_s	: Dielektrik parametresi
ϵ_∞	: Dielektrik parametresi
ϵ''_{max}	: Dielektrik parametresi
f_c	: Kritik frekansları
s	: Açısal frekans üssü
τ_0	: Gevşetme süresi
γ -CD	: Gama-siklodekstrin
AC	: Alternatif akım
Al(Et) ₃	: Trietil alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi
BCB	: Benzosiklobüten
BC/BG	: Alt katman kontak / alt katman kapı
BC/TG	: Alt katman kontak / üst yüzey kapı
BrNaftalen	: Bromonaftalen
CaH ₂	: Kalsiyum hidrür
CBH	: Correlated Barrier Hopping
ChMO-10	: Kolesteril 11-metakriloiloksiundekanoat
CDCl ₃	: Dötero kloroform
Colr	: Kolumnar rektangular
Colh	: Kolumnar hegzagonal

CuBr	: Bakır (I) bromür
CYEPL	: Siyanaetilpulluan
DC	: Doğru akım
DCC	: 1,3-Disiklohekzilkarbodimid
DCM	: Diklorometan
DMAP	: 4-Dimetilaminopiridin
DMF	: Dimetilformamit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EBIB	: Etil 2-bromoizobütirat
EDCI	: 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodimid
ESI	: Elektrosprey İyonlaştırma
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızıötesi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HCl	: Hidroklorik asit
¹ H NMR	: ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
JFET	: Eklem Alan Etkili Transistör
KHCO ₃	: Potasyum hidrojen karbonat
KoA	: Koenzim A
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
MALDI	: Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonlaşma
MeI ₂	: Metilen iyodür
MgSO ₄	: Magnezyum sülfat
MMA	: Metil metakrilat
M _n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M _{n,GPC}	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı (GPC'den)
M _{n,NMR}	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı (NMR'dan)
M _{n,teorik}	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı (Teorik)
MOSFET	: Oksit-yarı İletken Alan Etkili Transistör
(m)PEG	: (Metoksi) poli(etilen glikol)
M _w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M _w /M _n	: Polidispersite
NaBH ₄	: Sodyum bor hidrür

NaCl	:	Sodyum klorür
NaHCO ₃	:	Sodyum bikarbonat
NaN ₃	:	Sodyum azidür
NaOH	:	Sodyum hidroksit
NMP	:	Nitroksit Ortamlı Radikal Polimerizasyonu
OFET	:	Organik Alan Etkili Transistör
³¹ P NMR	:	³¹ P Nükleer Manyetik Rezonans
PBr ₃	:	Fosfor tribromür
PDI	:	Polidispersite indeksi
PC	:	Polikarbonat
pChMO-n	:	Poli(kolesteril ω-(metakriloloksi)alkanot)
PCL	:	Poli(ε-kaprolakton)
PEO	:	Poli(etilen oksit)
PLA	:	Poli(laktik asit)
PLLA	:	Poli(L-laktik asit)
PMDETA	:	Pentametildietilentriamin
PMMA	:	Poli(metil metakrilat)
PNIPAAm	:	Poli(<i>N</i> -isopropilakrilamit)
PPG	:	Poli(propilen glikol)
POM	:	Polarize Optik Mikroskop
PS	:	Polistiren
PVA	:	Poli(vinilalkol)
PVC	:	Poli(vinil klorür)
PVP	:	Poli(vinilfenol)
QMT	:	Quantum Mechanical Tunneling
RAFT	:	Tersinir Ekleme-Parçalanma Zincir Transferi Polimerizasyonu
ROP	:	Halka Açılması Polimerleşmesi
SAXS	:	Küçük Açılı X-Işını Saçılması
Sn(Oct) ₂	:	Kalay (II) 2-etilhekzanoat
SPPL	:	Super Linear Power Law
TC/BG	:	Üst yüzey kontak / alt katman kapı
TC/TG	:	Üst yüzey kontak / üst yüzey kapı
TEA	:	Trietilamin

T_g	:	Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	:	Termo Gravimetrik Analiz
THF	:	Tetrahidrofurana
T_m	:	Erime sıcaklığı
$T_{m,baş}$:	İlk erime sıcaklığı
T_{mak}	:	Maksimum bozunma sıcaklığı
X_{c1}	:	Kristalite ($\Delta H_{m1} / \Delta H_{m^0}$)
XRD	:	X-Işını Difraktometresi
WAXS	:	Geniş Açılı X-Ray Saçılması

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil No:		Sayfa
2.1:	Steroidlerin ana iskelet yapısı olan steran halkası.	4
2.2:	Kolesterolün yapısı.	5
2.3:	Kolik asitin yapısı.	6
3.1:	Faz diyagramında katı, sıvı kristal ve sıvı halde moleküler düzenlenme.	8
3.2:	Sıvı kristallerin sınıflandırma şeması.	9
3.3:	Kalamitik sıvı kristaller fazların şematik gösterimi.	10
3.4:	Diskotik sıvı kristal fazların şematik gösterimi.	11
3.5:	Bent-core tipi sıvı kristallere bir örnek molekül.	12
3.6:	Liyotropik bir sıvı kristal olan sodyum dodesil sülfatın şekli.	12
3.7:	Sıvı kristal polimerler.	14
4.1:	α , β ve γ -siklodekstrinlerin kimyasal yapısı ve iç çapları.	16
4.2:	Siklodekstrinlerin 3 boyutlu yapıları.	17
4.3:	<i>p</i> -ksilen ve bir siklodekstrin molekülünün inklüzyon kompleksi oluşumunun şematik gösterimi.	19
4.4:	Kolesterol, β -siklodekstrin ve β -siklodekstrin/kolesterol inklüzyon kompleksi.	20
4.5:	α -siklodekstrin-poli(ϵ -kaprolakton) inklüzyon kompleksinin önerilen yapısı.	22
5.1:	Bazı laktonlar ve onların polimerlerinin yinelenen birimleri.	23
5.2:	Anyonik başlama adımıyla bir halkalı ester halka açılma polimerizasyon yolları.	25
5.3:	Açıl-oksijen ayrılması gösteren ϵ -kaprolaktonun anyonik halka açılması polimerleşmesi.	25
5.4:	Koordinasyon-araya girme mekanizmasının şematik gösterimi.	26
5.5:	Kalay(II) 2-etilhekzanoat [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$] kimyasal yapısı.	27
5.6:	Atom transfer radikal polimerleşmesinin genel mekanizması.	28
5.7:	Huisgen'in siklokatalizme mekanizması.	30
6.1:	Organik alan etkili transistörün yapısı.	31

6.2:	Organik alan etkili transistör karakteristikleri.	33
6.3:	Organik alan etkili transistörlerin üretim geometrileri.	34
6.4:	Organik alan etkili transistör için kapı elektrotunda çalışma prensibini anlatan enerji düzeyi diagramı.	36
6.5:	Organik alan etkili transistör için üretim teknikleri.	37
6.6:	Bazı organik yarıiletkenlerin kimyasal yapıları.	38
6.7:	Organik alan etkili transistörlerde kullanılan yalıtkan polimerler.	40
7.1:	Başlatıcı olarak kolesterolün kullanıldığı polimerlere bir örnek.	43
7.2:	Sentezlenmiş polimerlerin uçlarına sonradan kolesterolün bağlandığı polimerlere bir örnek.	43
7.3:	Yan zincirin paketlenme yapılarının şematik gösterimi.	45
7.4:	PNIPAAm-CA-(PCL) ₃ ve ısıya duyarlı misel yapısının şematik gösterimi	48
7.5:	Kolesterol (üçgen yapı) ve β -siklodekstrin (kesik koni yapılı) sonlu sekiz kollu yıldız poli(etilen glikol) polimerleri arasında inklüzyon komplekse bağlı oluşan hidrojellerin şematik gösterimi.	49
9.1:	Kolesterol sonlu lineer ve yıldız şekilli poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerin şematik gösterimi.	55
9.2:	Farklı kol sayılarına sahip kolesterol sonlu lineer ve yıldız şekilli poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerin sentezinin şematik gösterimi.	56
9.3:	6SPCL-pri-Chol polimerine ait reaksiyon şemasının gösterimi.	57
9.4:	Bileşik 1'in reaksiyon şeması.	61
9.5:	Bileşik 2'nin reaksiyon şeması.	70
9.6:	Bileşik 3'ün reaksiyon şeması.	71
9.7:	Steroid uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip altı kollu siklotrifosfazen türevinin sentezinin reaksiyon şeması.	75
9.8:	6SPCL-Chol polimerinin β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksinin şematik gösterimi.	78
9.9:	2LPCL-OH polimerinin β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait reaksiyon şeması.	79
9.10:	2LPCL-Chol polimerinin β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait reaksiyon şeması.	80
9.11:	6SPCL-OH polimerinin β -siklodekstrin ile olan inklüzyon	81

	kompleksine ait reaksiyon şeması.	
9.12:	6SPCL-Chol polimerinin β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait reaksiyon şeması.	82
9.13:	Bileşik 6'nın β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait reaksiyon şeması.	83
9.14:	Steroid merkezli (kolik asit) AB ₃ tipi miktoarm tipi yıldız polimerlerinin şematik gösterimi.	84
9.15:	Bileşik 8'in reaksiyon şeması.	85
9.16:	Azid fonksiyonlu polimerlerin genel sentez prosedürü.	86
9.17:	Steroid içeren makromonomerlerin sentezinin şematik gösterimi.	91
9.18:	Kolik asitin başlatıcı olduğu ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu.	93
9.19:	Yan zincirinde kolesterol içeren sıvı kristal polimerlerinin ve transistör yapısının şematik gösterimi.	96
9.20:	Kolesterol'ün 4-Bromobütiril klorit ile reaksiyonu.	97
9.21:	Chol-3-Br bileşiğinin metakrilik asit ile reaksiyonu.	98
9.22:	Kolesterol'ün 8-Bromooktanoik asit ile reaksiyonu.	99
9.23:	Chol-7-Br bileşiğinin metakrilik asit ile reaksiyonu.	100
9.24:	Kolesterolün 11-Bromoundekanoik asit ile reaksiyonu.	101
9.25:	Chol-10-Br bileşiğinin metakrilik asit ile reaksiyonu.	102
9.26:	Kolesterol içeren metil metakrilat monomerlerinin homopolimerizasyonun genel şeması.	103
9.27:	Kolesterol içeren metil metakrilat monomerlerinin metil metakrilat ile olan kopolimerizasyonlarına ait genel şeması.	105
10.1:	Bileşik 1'in yapısı.	109
10.2:	Bileşik 1'e ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	110
10.3:	Bileşik 1'e ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	110
10.4:	Bileşik 1'e ait Elektrosprey İyonlaştırma yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu.	111
10.5:	Kolesterol uç grubuna sahip tek kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerin (1LPCL-Chol) sentezi.	112
10.6:	Tek kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	113

10.7:	Tek kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	114
10.8:	Tek kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetri eğrileri.	115
10.9:	Tek kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Termo Gravimetrik Analiz termogramları.	117
10.10:	Kolesterol uç grubuna sahip iki kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerin (2LPCL-Chol) sentezi.	117
10.11:	İki kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	119
10.12:	İki kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	120
10.13:	İki kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetri eğrileri.	121
10.14:	İki kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Termo Gravimetrik Analiz termogramları.	123
10.15:	Kolesterol uç grubuna sahip üç kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerin (3SPCL-Chol) sentezi.	123
10.16:	Üç kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	125
10.17:	Üç kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	126
10.18:	Üç kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetri eğrileri.	127
10.19:	Üç kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Termo Gravimetrik Analiz termogramları.	128
10.20:	Kolesterol uç grubuna sahip dört kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerin (4SPCL-Chol) sentezi.	129
10.21:	Dört kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	130
10.22:	Dört kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	131
10.23:	Dört kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Diferansiyel	132

	Taramalı Kalorimetri eğrileri.	
10.24:	Dört kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerine ait Termo Gravimetrik Analiz termogramları.	134
10.25:	Kolesterol uç grubuna sahip dört kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerin (6SPCL-ter-Chol) sentezi.	135
10.26:	Altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton)-ter polimerlerine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	136
10.27:	Altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton)-ter polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	137
10.28:	Kolesterol uç grubuna sahip altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerin (6SPCL-pri-Chol) sentezi.	137
10.29:	Altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton)-pri polimerlerine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	138
10.30:	Altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton)-pri polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	139
10.31:	Altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton)-ter polimerlerine ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetri eğrileri.	140
10.32:	Altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton)-pri polimerlerine ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetri eğrileri.	141
10.33:	Altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton)-pri polimerlerine ait Termo Gravimetrik Analiz termogramları.	143
10.34:	Altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton)-ter polimerlerine ait Termo Gravimetrik Analiz termogramları.	143
10.35:	Sentezlenen polimerlerin 25 °C’de alınan Polarize Optik Mikroskop görüntüleri.	145
10.36:	Kolesterol sonlu poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerin X-Işını difraktogramında Küçük Açılı X-Ray Saçılması bölgesi.	146
10.37:	1LPCL-Chol polimerinin X-Işını difraktogramında Geniş Açılı X-Ray Saçılması bölgesi.	147
10.38:	Kolesterol uç gruplarına sahip fosfazen türevinin genel reaksiyon şeması.	147
10.39:	Fosfazen türevlerine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	148
10.40:	Fosfazen türevlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	149

10.41:	Altı kollu poli(ϵ -kaprolakton)'nun inklüzyon komplekslerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumları.	150
10.42:	Altı kollu poli(ϵ -kaprolakton)'nun inklüzyon komplekslerine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumları.	152
10.43:	Altı kollu poli(ϵ -kaprolakton)'nun inklüzyon komplekslerine ait ^{31}P Nükleer Manyetik Rezonans spektrumları.	153
10.44:	İki kollu poli(ϵ -kaprolakton)'nun inklüzyon komplekslerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumları.	154
10.45:	İki kollu poli(ϵ -kaprolakton)'nun inklüzyon komplekslerine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumları.	155
10.46:	Poli(ϵ -kaprolakton) polimerleri ve inklüzyon komplekslerine ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetri eğrileri.	156
10.47:	Poli(ϵ -kaprolakton) polimerleri ve inklüzyon komplekslerine ait Termo Gravimetrik Analiz termogramları.	157
10.48:	Poli(ϵ -kaprolakton) polimerleri ve inklüzyon komplekslerine ait X-Işını Difraktometri grafikleri	159
10.49:	Poli(ϵ -kaprolakton) polimerleri ve onların β -siklodekstrin ile olan inklüzyon komplekslerinden elde edilen film yüzeyindeki metilen iyodür (MeI_2) ve bromonaftalen sıvılarına ait temas açısı sonuçları.	160
10.50:	Fosfazen türevi ve onun β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	161
10.51:	Fosfazen türevi ve onun β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	162
10.52:	Fosfazen türevi ve onun β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait ^{31}P Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	162
10.53:	Fosfazen türevi ve onun β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait Termo Gravimetrik Analiz termogramları.	163
10.54:	Fosfazen türevi ve onun β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait X-Işını Difraktometri grafiği.	164
10.55:	Bileşik 8'in kimyasal yapısı.	164
10.56:	Bileşik 8'e ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	165
10.57:	Bileşik 8'e ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	166
10.58:	mPEG- N_3 polimerine ait ^1H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	166

10.59:	3-azido-1-propanol'e ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	167
10.60:	3-azido-1-propanol'e ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	167
10.61:	3-azidopropil 2-Bromo-2-metilpropanoat'a ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	168
10.62:	3-azidopropil 2-Bromo-2-metilpropanoat'a ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	169
10.63:	N ₃ -PMMA polimerine ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	170
10.64:	Polistiren'e ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	170
10.65:	Polistiren'e ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	171
10.66:	PS-N ₃ polimerine ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	171
10.67:	Metoksi poli(etilen glikol) polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumları.	172
10.68:	Metoksi poli(etilen glikol) polimerlerine ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	173
10.69:	Poli(metil metakrilat) polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumları.	174
10.70:	Poli(metil metakrilat) polimerlerine ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	174
10.71:	Polistiren polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumları.	175
10.72:	Polistiren polimerlerine ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	176
10.73:	Poli(ε-kaprolakton) polimerlerine ait Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumları.	177
10.74:	Poli(ε-kaprolakton) polimerlerine ait ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	178
10.75:	mPEG-Cholic ve mPEG-Cholic-PCL ₃ .polimerlerine ait Jel Geçirgenlik kromatogramları.	179
10.76:	Tüm polimerlere ait Termo Gravimetrik Analiz termogramları.	180
10.77:	Tüm polimerlere ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetri eğrileri.	182
10.78:	Kolesterol içeren metil metakrilat monomerlerin genel reaksiyon şeması.	183
10.79:	Empedans Spektroskopisi analizi için paralel tabaka yapısının	184

	şematik dizaynı.	
10.80:	Esnek zincir uzunluğu (n) 3 için Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	185
10.81:	Esnek zincir uzunluğu (n) 3 olan kolesterol türevleri için ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	186
10.82:	Esnek zincir uzunluğu (n) 3 olan polimerler için ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	187
10.83:	Esnek zincir uzunluğu (n) 7 için Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	188
10.84:	Esnek zincir uzunluğu (n) 10 için Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektrumu.	188
10.85:	Esnek zincir uzunluğu (n) 7 olan kolesterol türevleri için ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	189
10.86:	Esnek zincir uzunluğu (n) 10 olan kolesterol türevleri için ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	190
10.87:	Esnek zincir uzunluğu (n) 7 olan polimerler için ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	191
10.88:	Esnek zincir uzunluğu (n) 10 olan polimerler için ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu.	191
10.89:	Kolesterol içeren metal metakrilatlı polimerlerin Termo Gravimetrik Analiz grafiği.	193
10.90:	Kolesterol içeren metil metakrilatlı polimerlerin ikinci ısıtmadaki Diferansiyel Taramalı Kalorimetri eğrileri.	193
10.91:	Oda sıcaklığında kolesterol içeren metil metakrilatlı polimerlerin Polarize Optik Mikroskop görüntüleri.	195
10.92:	Polimerlerin açısal frekans evrimi.	197
10.93:	Polimerlerin Cole–Cole grafikleri ($\epsilon'' - \epsilon'$).	199
10.94:	Polimerlerin iletkenliklerinin reel (σ'') kısmının açısal frekans bağılılığı.	200
10.95:	Yan zincir sıvı kristal polimerlerin iletkenliğinin ($\ln \sigma_{AC} - \ln \omega$) gerçek kısmının açısal frekans bağılılığı	201

TABLolar DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
4.1:	Siklodekstrinlerin Özellikleri.	17
7.1:	Ana zincirinde steroid içeren polimerler, bu polimerlerin sentez metodu ve uygulama alanları	44
7.2:	Yan zincirinde kolesterol içeren polimerler, bu polimerlerin sentez metodu ve sıvı kristal türleri	46
8.1:	Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	50
8.2:	Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.	52
9.1:	Sentezlenen farklı kol sayılı kolesterol sonlu poli(ϵ -kaprolakton) polimerler ve başlatıcılar için simge gösterimi.	56
10.1:	Tek kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlere ait ortalama molekül kütlesi ve polidispersite (M_w/M_n).	115
10.2:	Etanol çekirdeğine sahip tek kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerinin ısı özellikleri.	116
10.3:	İki kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlere ait ortalama molekül kütlesi ve polidispersite (M_w/M_n).	121
10.4:	Etandiol çekirdeğine sahip iki kollu lineer poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerinin ısı özellikleri.	122
10.5:	Üç kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlere ait ortalama molekül kütlesi ve polidispersite (M_w/M_n).	126
10.6:	1,1,1-Tris (Hidroksimetil) Propan çekirdeğine sahip üç kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerinin ısı özellikleri.	128
10.7:	Dört kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlere ait ortalama molekül kütlesi ve polidispersite (M_w/M_n).	132
10.8:	Pentaeritrol çekirdeğine sahip dört kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerinin ısı özellikleri.	133
10.9:	Altı kollu yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlere ait ortalama molekül kütlesi ve polidispersite (M_w/M_n).	140
10.10:	Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip altı kollu yıldız polimerlerinin ısı özellikleri.	142

10.11:	Kolesterol sonlu poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerin faz geçiş sıcaklık aralıkları.	144
10.12:	Polimerlerin 2 Theta ve “ d spacing” değerleri.	146
10.13:	Siklodekstrinler ile poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerin inklüzyon kompleks tipleri.	152
10.14:	Poli(ϵ -kaprolakton) polimerler, onların β -siklodekstrin ile olan kompleksleri ve β -siklodekstrinin termal özellikleri, reaksiyon verimi ve kompleks stokiyometrik oranları.	158
10.15:	Sentezlenen lineer ve yıldız şekilli polimerlere ait ortalama mol kütleleri ve polidispersite (M_w/M_n) değerleri.	179
10.16:	Steroid merkez içeren yıldız polimerler ile bu polimerlerin sentezinde kullanılan polimerlerin termal özellikleri.	181
10.17:	Kolesterol içeren metil metakrilat polimerlerin ısıl özellikleri.	192
10.18:	Poli (Chol- n -MMA) ve poli(Chol- n -MMA- ko -MMA) ($n = 3,7$ ve 10) için faz geçiş tablosu.	194
10.19:	Polimerlere ait absorpsiyon katsayısı (α) gevşetme süresi (τ_o), dielektrik parametreleri ($\epsilon_s, \epsilon_\infty, \epsilon''_{max}$ ve $\Delta\epsilon$) ve kritik frekansları (f_c).	198

1. GİRİŞ

Steroidler, steran halkası denilen birbiriyle kaynaşmış dört halkadan oluşan karbon iskeletli lipitlerdir. Steroidlerin yapısında, bir adet altı karbonlu hekzan ve bir adet beş karbonlu pentan halkalarından oluşan siklopentanoperhidrofenantren halkası bulunmaktadır. Bu halkalara bağlı fonksiyonel grupların farklılaşması ile çeşitlilik gösterirler.

Steroidler biyolojik moleküller olması ve özellikle diğer steroidlerin öncül maddesi olan kolesterol ve en önemli safra asiti olan kolik asit gibi ucuz ve kolay elde edilebilen çeşitlerinin olması nedeniyle polimer sentez ve uygulamalarında yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

Steroid içeren polimerlerde, steroidler konumuna göre ana ve yan zincirde bulunurlar. Ana zincir üzerinde steroid içeren polimerler sentez olarak steroidin monomer için başlatıcı görevi gördüğü polimerler ve polimer ana zincirine sonradan eklenmesiyle elde edilen polimerler olarak ikiye ayrılır [Zhou et al., 2009]. Yan zincirde steroid bulunanlar genellikle polimer ile steroid arasına küçük grupların bağlanmasıyla yan zincir sıvı kristal polimerler elde edilir [Yamaguchi et al., 1989], [Zhang et al., 2005a], [Zhang et al., 2005b], [Wang et al., 2007]. Ayrıca, ana zincir üzerinde steroid birimlerin bağlanmasıyla oluşan sıvı kristal polimerler de bulunmaktadır [Zou et al., 2005], [Zhang et al., 2005c].

Sıvı kristaller, izotropik sıvı hal ile katı (kristal) hal arasında oluşan her iki fazın özelliklerini de taşıyan özel bir fiziksel durumdur ve mezofaz olarak da adlandırılır. İlk sıvı kristal yapı Avusturyalı botanikçi ve kimyacı Friderich Reinitzer tarafından 1888 yılında bulunan kolesterol benzoat'dır [Reinitzer, 1888]. Katıdan sıvıya geçiş, sıvı kristal faz denilen ara fazlardan geçerek oluşmaktadır. Sıvı kristal fazların birisinden diğerine geçişte kullanılan metotlara göre ara fazların özellikleri değişmektedir. Örneğin ısı yöntem kullanılırsa termotropik sıvı kristaller, çözücüler kullanılırsa liotropik sıvı kristaller elde edilir [Donino et al., 2003]. Termotropik sıvı kristaller genel olarak; nematik, kiral nematik, smektik olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Kiral nematik fazın gözlemlendiği ilk maddeler kolesterol türevleri olduğu için, bu faz kolesterik faz olarak adlandırılmıştır [Collings and Hird, 2001].

Steroidler sıvı kristal özelliklerinin yanı sıra moleküler baskılanmış polimerler [Whitcombe et al., 1995], [Boonpangrak et al., 2006]; biosensör [Khan et al., 2009],

[Arya et al., 2007] ve ilaç salınım sistemleri [Chen et al., 2008], [Xu et al., 2005c]; hidrojel [van de Manakker et al., 2008a], [van de Manakker et al., 2008b], [Nagahama et al., 2008] uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Özellikle kolesterol termodinamik olarak hücre membranlarına benzerliği ve membranların akışını ve geçirgenliği kontrol edebilme yeteneği sayesinde hücre içine ilaç salınımını kolaylaştırır. Steroidlerin biyouyumluluğu ve hidrofobik veya amfifilik özellikleri ilaç salınım sistemlerinde misel oluşumunda kullanılabilmelerine yol açmıştır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasında steroid grupları içeren ve farklı topolojilere sahip polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlandı. Bunu sağlamak üzere steroidin polimer uçları ile yan zincirinde bulunduğu ve başlatıcı olarak kullanıldığı üç farklı topolojide polimerler hazırlandı. Yapılan deneysel çalışmalar;

- i) Kolesterol sonlu lineer (tek ve iki ucu kolesterol sonlu) ve yıldız-şekilli (üç, dört ve altı ucu kolesterol sonlu) biyobozunur poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) polimerler sentezlenerek sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi ve bu polimerlerin β -siklodekstrin (β -CD) ile olan inklüzyon komplekslerinin hazırlanarak supramoleküler yapı elde edilmesi,
- ii) Üç hidroksil ve bir karboksilik asit fonksiyonel gruplarına sahip kolik asit merkezli AB₃ tipi miktoarm ve A₄ tipi yıldız polimerlerin klik kimyası ve halka açılma polimerizasyonu yöntemleri ile sentezlenmesi ve karakterize edilmesi
- iii) Yan zincirinde kolesterol içeren metakrilat bazlı homopolimerlerin ve metil metakrilat monomeri ile olan kopolimerlerinin sentezlenmesi ve organik alan etkili transistörlerde (OFET) yalıtkan malzeme olarak uygulamasının araştırılması için dielektrik özelliklerinin incelenmesi şeklinde üç ana başlık altında toplandı. Elde edilen sonuçlar “Bulgular ve Tartışma” bölümünde karşılaştırmalı olarak yorumlandı.

Steroid sonlu polimer sentezi, uçlarında kiral, amfifilik, biyouyumluluk ve sıvı kristal gibi özelliklere sahip olan kolesterol ile hazırlanarak, lineer ve yıldız-şekilli

polimerlere yeni özellikler kazandırılmasına olanak sağlandı ve yeni polimerler literatüre kazandırıldı.

Yan zincirinde mezojenik özelliğe sahip kolesterol içeren polimerler sıvı kristal özelliklere sahip olacaktır. Özellikle kiral grup içeren sıvı kristal polimerlerin göstermiş olduğu elektriksel ve optiksel özellikler nedeniyle birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Sıvı kristal özelliğe sahip bu polimerler, OFET teknolojisinde yalıtkan malzeme olarak kullanıldı ve yarı-iletken polimerler ile birlikte bunların elektrik ve kimyasal karakterizasyonları hakkında bilgi birikimi elde edildi. Bu bilgi ve teknoloji birikimi ülkemizin bu alanda geliştireceği yenilikler için katkı sağlayacaktır.

Steroid merkezli yıldız polimer, steroidlerin biyoyumluluğu ve amfililik özellikleri ile biyoyumlu polimerlerin biyolojik ortamda parçalanabilen özelliklerinin birleştirilmesine olanak sağlayacaktır. Özellikle amfililik özelliğe sahip bir kolunda metoksi poli(etilen glikol) (mPEG) ve üç kolunda poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) içeren kolik asit merkezli yıldız polimerler misel oluşturulmasında ve ilaç salınım sistemlerinde uygulamaya önemli katkılar sağlayacaktır.

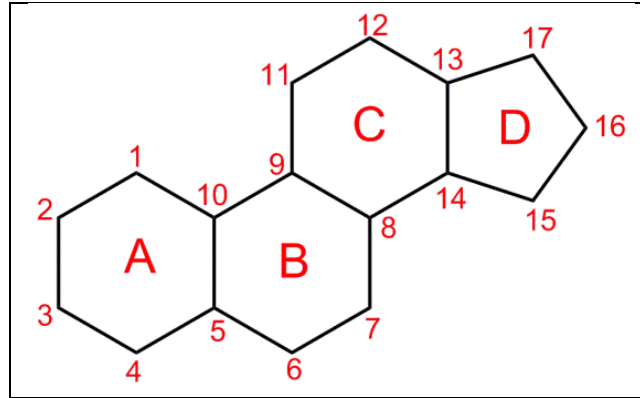
Doktora tez konusu olarak bu çalışma ülkemizde steroid içeren polimerlere yönelik çalışmaların az olması nedeniyle bu alanda ülkemizdeki boşluğu doldurabilecek durumdadır. Doktora tez kapsamında elde ettiğimiz bilimsel veriler, SCI'ye giren dergilerde yayınlanarak ve konferanslarda sunulularak bilim ve teknolojiye katkı yapılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen polimerlerin kimyasal yapıları ^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. Isıl kararlılıkları (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi. Kolesterol sonlu lineer ve yıldız poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerinin yan grubunda kolesterol içeren sıvı kristal metakrilat tabanlı homo- ve kopolimerlerin mezomorfik özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), polarize optik mikroskop (POM) ve küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS) ile araştırıldı.

2. STEROİDLER

2.1. Steroidlerin Yapısı ve Özellikleri

Steroidler, steran halkası dediğimiz birbiriyle kaynaşmış dört halkadan oluşmuş karbon iskeletli bir lipittir. Steran halkası üç tane altı karbonlu halkadan meydana gelen fenantren ve bu yapıya bağlı bir siklopentan halkasından oluşmuştur. İlk üç halka fenantrenin doymuş hali olduğundan “perhidro” ekini alır ve yapının tümüne “siklopentanoperhidrofenantren halkası” adı verilir. Yapılarında bulunan izopren birimleri halkalaşmıştır ve 17 karbondan oluşan steran halka sisteminde halkalar A, B, C ve D olarak isimlendirilir Şekil 2.1 [Norman and Litwack, 1997]. Steroidlerin tümünde 3. karbondan hidroksil (-OH) veya keto (=O) grubu bulunmaktadır. 17. karbondan ise (-OH) veya (=O) grubu veya 2-10 karbon arasında değişen hidrokarbon yan zinciri vardır. Steroidler 17. karbonlarında taşıdıkları yan zincir veya ek gruplara göre karbon ve oksijen (-OH veya =O grubu içeren) yan zincirli steroidler olarak ikiye ayrılır. Genellikle 10. ve 13. karbonlarda metil (-CH₃) grupları bulunur. 10. karbona bağlı metil grubu karbonu 19. karbon ve 13. karbona bağlı metil grubu karbonu ise 18. karbon olarak numaralandırılır [Miller et al., 2002].



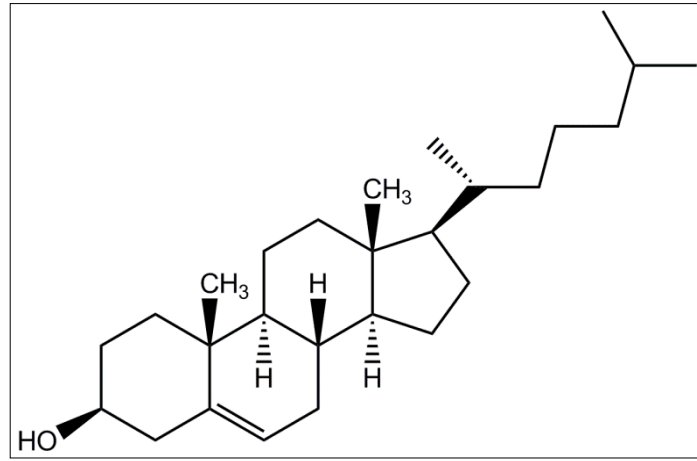
Şekil 2.1: Steroidlerin ana iskelet yapısı olan steran halkası.

Steroidlerin çeşitliliği bu halkalara bağlı olan fonksiyonel gruplar bakımından birbirlerinden ayrılırlar. Steroidler asetil koenzim A (KoA) biosentez yoluyla oluşup bitkilerde, hayvanlarda ve mantarlarda bulunurlar ve önemli biyolojik görevlere

sahiptirler. Cinsiyet hormonları, adrenalin kortizon gibi hormonlar, safra asitleri, bazı alkaloidler, D vitaminleri steroid grubundaki bileşiklerdir [Sage, 1990].

2.2. Kolesterol

Kolesterol en önemli steroidlerden biridir. Kolesterol yapısal olarak polar bir baş grubu (3. karbondaki -OH grubu) ve nonpolar hidrokarbon gövde (steran halkası ve 17. karbondaki hidrokarbon yan zincir) içerir. 5. ve 6. karbonlar arasında çift bağ, 17. karbonunda ise 8 karbonlu bir yan zincir bulunur. 10. ve 13. karbonlarında metil grupları bulunur Şekil 2.2.



Şekil 2.2: Kolesterolün yapısı.

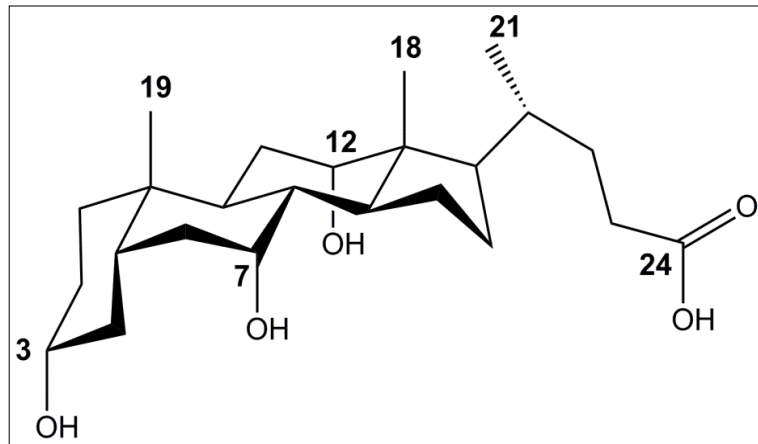
Kolesterolün diğer steroidlerin öncül maddesi olması, ucuz ve kolay elde edilebilir olması genel olarak polimer sentez ve uygulamalarında da diğer steroidlere göre daha fazla çalışılmasına sebep olmuştur. Kolesterolün biyoyumluluğu, kiralitesi, amfifilitesi ve sıvı kristal özelliği çok geniş uygulama alanları sağlamıştır [Zhou et al., 2009]. Kolesterol termodinamik olarak hücre membranlarına benzerliği ve membranların akışını ve geçirgenliği kontrol edebilme yeteneğine sahip olması dolayısı ile ökaryot hücre membranları için en önemli sterollerden biridir [Demus et al., 1998]. Kolesterolün bu özelliği steroid halka sisteminin rijitliğinden kaynaklanır ve biyolojik sistemlerde molekülün kendi kendine toplanmasında (self-association) önemli bir rol oynar. Özellikle polimerlerde kolesterol içeriği çok düşük olsa da “self-association” için çok güçlü bir eğilim görülür [Xu et al., 2005a]. İnsan veya hayvan dokularının temel sterolu olan kolesterol amfifilik özelliği sayesinde

fosfolipid molekülleriyle aynı oryantasyona sahip olabilir ve membran içine penantre olabilir [Alberts et al., 1994]. Bu özelliklerinden dolayı kolesterol uçlu oligomer/polimerler, ilaç salınım sistemleri ve doku mühendisliği alanlarında kullanılmaktadır [Zhou et al., 2009]. Kolesterol içeren polimerlere örnek bilimsel çalışmalar Bölüm 7’de geniş bir şekilde verildi.

2.3. Kolik Asit

Safra asitleri memeli hayvanların safrasında bulunan 24 karbonlu steroid bileşikleridir. Karaciğerde kolestrol metabolizmasının en son ürünleri olarak oluşurlar ve safra kesesinde depolanıp ince bağırsağa salgılanırlar. En yaygın safra asiti kolik asittir ve steroid iskeletinde 3 hidroksil ve bir karboksilik asit ihtiva eder. Kolik asitin yapısında 3. karbona bağlı hidroksil grubu 7. ve 12. karbona bağlı hidroksil gruplarına göre daha reaktiftir ve reaktif sıralaması $C3 > C12 > C7$ şeklindedir [Hu et al., 2005].

Hidroksil ve karboksilik asit grupları gibi polar gruplara ve steroid iskeletinde nonpolar gruplara sahip olmasından dolayı kolik asit önemli bir doğal amfifilik bileşiktir Şekil 2.3 [Zhang et al., 2008]. Kolik asit böyle bir yapıdan dolayı sulu çözeltilerinde moleküllerin kendiliğinden bir araya gelip bağ oluşturma (self-assembly) özelliğine sahiptir. Bu sulu çözeltilerinde ayarlanabilinen agregasyon (toplanma) özelliğine sahip olduğu anlamına gelmektedir [Giguère and Zhu, 2007].



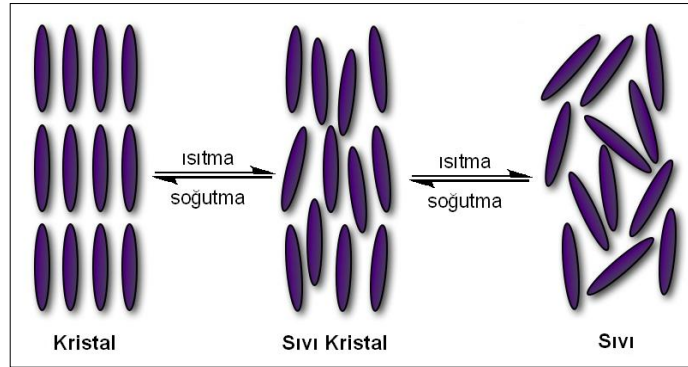
Şekil 2.3: Kolik asitin yapısı.

Kolik asitin rijit yapılı olması, amfifilik özelliğe sahip olması ve biyouyumlu oluşundan dolayı özellikle polimerlerin çeşitli uygulamalarında kullanılmaktadır. Ana zincir üzerinde, polimer zincir sonlarında ve yan zincirinde kolik asit içeren polimerler sentezlenmiştir [Benrebouh et al., 2001]. Bir seri kolik asit içeren ısıya duyarlı, elastomerik ve amfifilik özellikte liner polimerler sentezlendiği gibi hidroksil ve karboksil gruplarından dolayı yıldız polimer sentezinde başlatıcı olarak ta kullanılmıştır. Biyolojik bir merkeze sahip olması nedeniyle kolik asitler çoklu hidroksil başlatıcı olarak seçilmişlerdir ve kolik asit ihtiva etmeyen polimerlerle karşılaştırıldıklarında daha iyi biyouyumluluğa sahip oldukları görülmüştür [Tao et al., 2014].

Yıldız polimerler özellikle ilaç salınım sistemlerinde lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında daha düşük çözelti viskozitesine, daha düşük hidrodinamik yarıçapa, daha yüksek kapsüllenme etkisine ve içerik yükleme gibi avantajlara sahiptirler [de Espinosa et al., 2013]. Bu yüzden mükemmel bir ilaç taşıyıcı hazırlamak için poli(kaprolakton) (PCL), poli(laktik asit) (PLA), poli(etilen glikol) (PEG) polimerleri ile kolik asit merkezli kopolimerler sentezlenmiştir [Nabid et al., 2011].

3. SIVI KRİSTALLER

Sıvı kristaller büyük, anizotropik organik moleküller olup basamaklar halinde erirler. Yani söz konusu organik maddelerde katı kristal halden izotropik sıvı hale geçiş iki veya daha fazla adımda gerçekleşir. Katı ve sıvı faz arasında hem katı hem de sıvı halin özelliklerini gösteren, termodinamik açıdan kararlı ara fazlar oluşur. Bu ara fazlar sıvı kristal faz ya da ara faz (mezofaz) olarak adlandırılır. Diğer bir deyişle sıvı kristal hal; yönlendirilmiş bir düzenliliğe sahip olmayan izotropik sıvı hal ile üç boyutlu uzun mesafeli periyodik bir düzenliliğe sahip katı (kristal) hal arasında oluşan özel bir fiziksel durumdur. Sıvı kristal fazda, moleküller katı fazdaki bazı düzenlenme derecelerini ve sıvı fazdaki bazı hareketlilik derecelerini kaybederler. Böylece hem katı fazın hemde sıvı fazın bazı karakteristik özelliklerini gösterirler. Sıvı kristaller ilk olarak 1888 yılında Avusturya'lı botanikçi F. Reinitzer tarafından, bitkilerde ve hayvanlarda doğal olarak oluşan kolestorelün bir türevi olan kolesterol benzoat olarak sentezlenmiştir. Bu bileşiğin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu gözlemlenmiştir [Reinitzer, 1888], [Demus et al., 1998], [Davidson, 2004]. Şekil 3.1'de katı, sıvı kristal ve sıvı moleküllerinin düzenlenmelerini gösteren bir model verilmiştir.



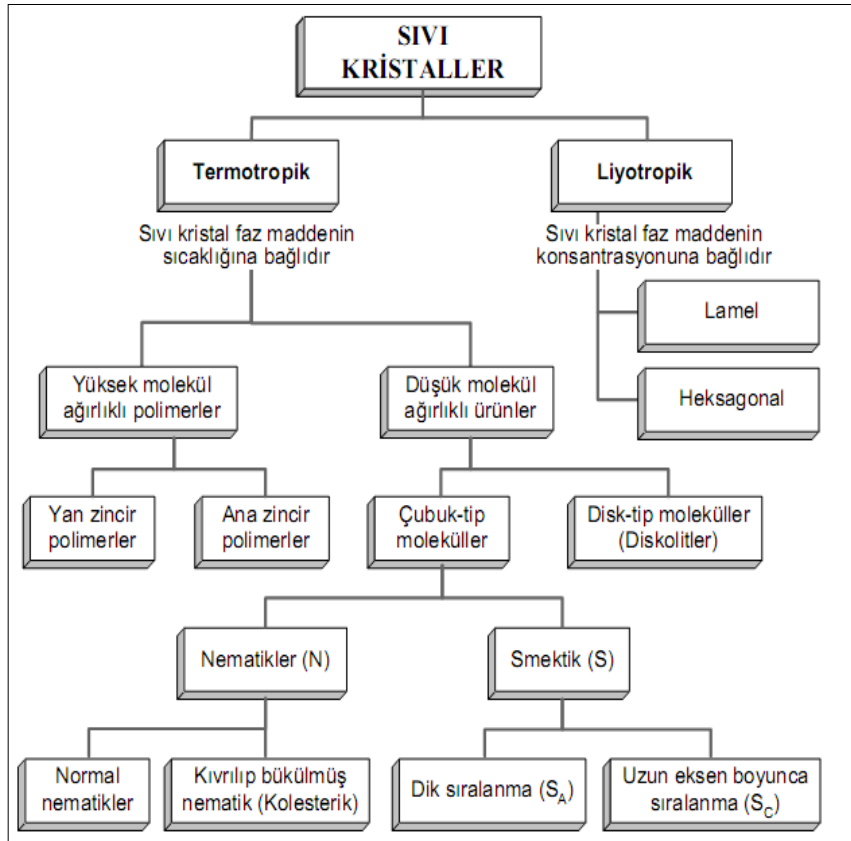
Şekil 3.1: Faz diyagramında katı, sıvı kristal ve sıvı halde moleküler düzenlenme.

3.1. Sıvı Kristallerin Türleri

Sıvı kristaller ilk kez Friedel (1922) tarafından sınıflandırılmıştır. Sınıflandırma işleminde ilk önemli bilgiler, sıvı kristal maddenin polarize mikroskop

altında incelenmesine dayanmaktadır. Bu sınıflandırmada, maddelerin gözlem sırasında sergiledikleri desenler temel alınmıştır [Collings and Patel, 1997].

Sıvı kristal fazların birisinden diğerine geçişte, kullanılan metotlara göre ara fazların özellikleri değişmektedir ve mezofazı oluşturma şekillerine göre termotropik ve liyotropik sıvı kristaller olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Kristal yapı ısıtıldığında izotropik yapıya doğru olan geçişte tek basamaklı bir geçiş yerine birkaç arafaz oluşuyorsa bu tip sıvı kristallere termotropik sıvı kristaller denir. Termotropik sıvı kristallerde bu arafazların oluşumunun ana sebebi sıcaklıktır. Bu tip sıvı kristallerin molekül yapılarına bakıldığında moleküllerin ince çubuğu veya disk şeklinde olduğu görülür. Bu halde madde, hem sıvı hem de katıların bazı özelliklerine sahiptir. Bir sıvı gibi akışkandır fakat optiksel ve elektromagnetik karakteristiklerinde bir katı gibi anisotropiktir. Materyalin konsantrasyonuna bağlı olarak bir mezofaz meydana geldiğinde ise liyotropik sıvı kristal adını alır ve bu tip moleküller amfifilik surfaktanlar ve su gibi polar çözücülerdir [Sage, 1990], [Priestley et al., 1975], [Arines, 2009]. Şekil 3.2'de sıvı kristallerin sınıflandırma şeması gösterilmektedir.

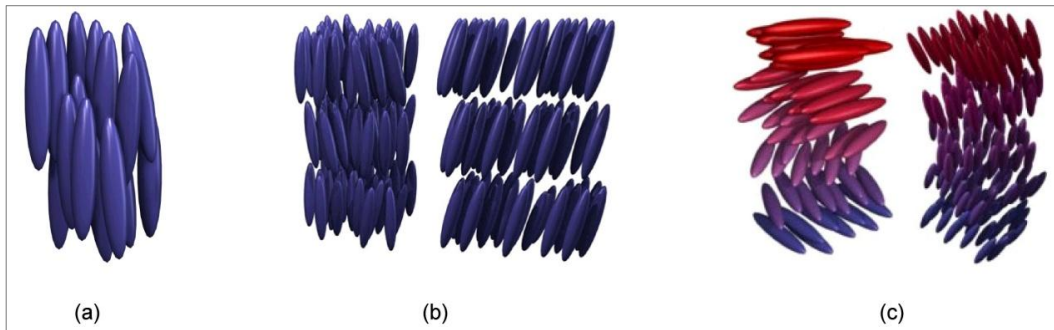


Şekil 3.2: Sıvı kristallerin sınıflandırma şeması.

3.1.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Lineer olduğu kadar non-lineer optik özelliklerinden dolayı çok fazla incelenen ve en geniş kullanım alanına sahip olan sıvı kristaller termotropik sıvı kristallerdir [Khoo, 1995]. Termotropik sıvı kristaller de “kalamitik (çubuk tipi moleküller)”, “diskotik (disk tipi moleküller)” ve Şekil 3.2’de bulunmayan “bent-core (muz şekilli)” olmak üzere üç alt sınıfa ayrılırlar. Kalamitik sıvı kristallerde moleküllerin moleküler eksenlerinden biri diğerinden daha uzundur. Diskotik sıvı kristaller, molekül eksenini diğer ikisinden kısa olan disk benzeri moleküllerden oluşur. “Bent-core” sıvı kristaller ise klasik çubuksu yapı yerine eğimli/muz şeklinde (bent-core) sert çekirdek ünitesine sahiptirler [Reddy et al., 2004].

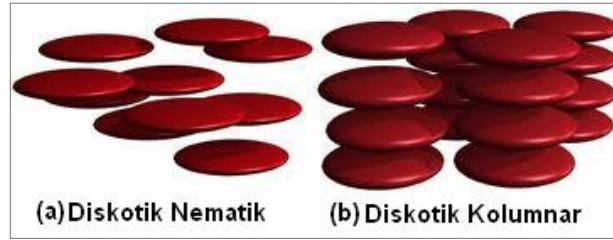
Kalamitik sıvı kristaller sıvı kristal mezofazları üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar nematik, smektik ve kolesterik (kiral nematik) fazlardır. Nematik faz uzun aralıklı yönelme düzenine sahip, fakat uzun aralıklı konum düzenine sahip olmayan faz olarak adlandırılır. Nematik fazda moleküllerin her biri yaklaşık olarak paralel hizalanmıştır, tek boyutlu (yönelimsel) düzene sahiptir ve pozisyonel düzen yoktur. Sahip oldukları anizotropinin dışında, moleküllerin yönelme düzeninden dolayı, akış özellikleri normal sıvılarınkine benzemektedir Şekil 3.3.a [Coates, 1997]. Bir nematik sıvı kristal faz diskotik moleküllerden de meydana gelebilir. Fakat kalamitik nematik faz ve nematik diskotik faz aynı optiksel tekstürü göstermesine rağmen, bu iki nematik faz karıştırılmaz [Collings and Hird, 2001].



Şekil 3.3: Kalamitik sıvı kristaller fazların şematik gösterimi. a) nematik, b) smektik ve c) kolesterik sıvı kristal faz.

Smektik sıvı kristal fazlar, bir yönde uzun aralıklı konum düzenine ve uzun aralıklı yönelme düzenine sahiptir [Coates, 1997]. Smektik fazlar, bileşiği oluşturan

moleküllerin, tabaka normaline göre eğimli olup olmamasına göre de sınıflandırılabilirler [Cristaldi et al., 2009] Şekil 3.3.b. Yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda numune izotropik sıvı, daha düşük sıcaklıklarda nematik, daha da düşük sıcaklıklarda smektik A ve sıcaklık düştükçe diğer smektik sıvı kristaller oluşmaktadır (Smektik B, C, D, H). Bazı smektikler kısmen konum düzenine de sahip olduklarından katı kristallerden ayırt etmekte güçlük çekilmektedir. Kolesterik veya kiral nematik sıvı kristal faz ise, bir açı ile dizilmiş kiral moleküller ve onların herbir düzlemdeki ortalama dizilişini gösteren bir yönlendiriciden oluşur. Kolesterik faz, ilk olarak kolesterol içeren sıvı kristallerde gözlemlendiği için bu adı almıştır Şekil 3.3.c [Coates, 1997].

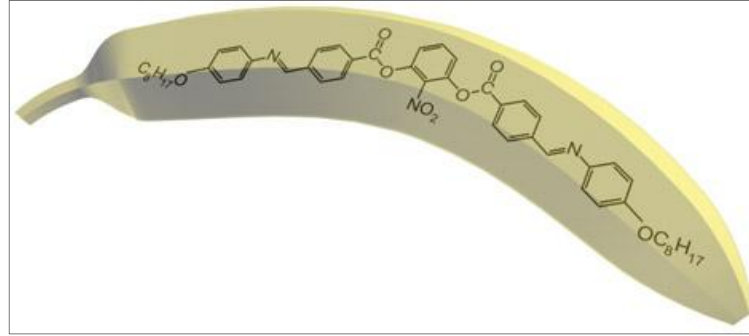


Şekil 3.4: Diskotik sıvı kristal fazların şematik gösterimi. a) diskotik nematik ve b) diskotik kolumnar sıvı kristal faz.

Diskotik sıvı kristallerin ise yaygın olarak bilinen iki temel tipi; nematik ve kolumnar fazlardır Şekil 3.4. Yönelme düzeni bakımından diskotik sıvı kristallerin nematik fazları, kalamitik sıvı kristallerle benzerlik gösterir. Moleküller aynı yöne doğru yönelmişlerdir fakat konumsal düzen yoktur. Nematik diskotik faz en az düzenli mezofazdır ve kolumnar fazdan daha az rastlanır [Donino et al., 2003]. Kolumnar faz, daha düzenlidir ve disk şeklindeki moleküllerin birbiri üzerine dizilip kolon şeklini aldığı mezofazdır. Kolumnar mezofaz, kolonların düzenlenme türlerine göre kolumnar rektangular (Colr) ve kolumnar heksagonal (Colh) sıvı kristaller gibi farklı isimler alır [Collings and Hird, 2001].

Bent-core tipi sıvı kristaller, termotropik sıvı kristallerin yeni bir alt grubunu oluştururlar. Bent-core bileşikleri, kalamitik bileşiklerden farklı olarak, düz yapı yerine bükülmüş yapıda sert çekirdek içermektedirler. Mezojenik materyallerin yeni türü olan bu bileşikler moleküldeki bükülmeden dolayı muz şekilli (banana-shaped) moleküller olarak da isimlendirilmektedirler. Bu moleküllerin yapılarının üç üniteden

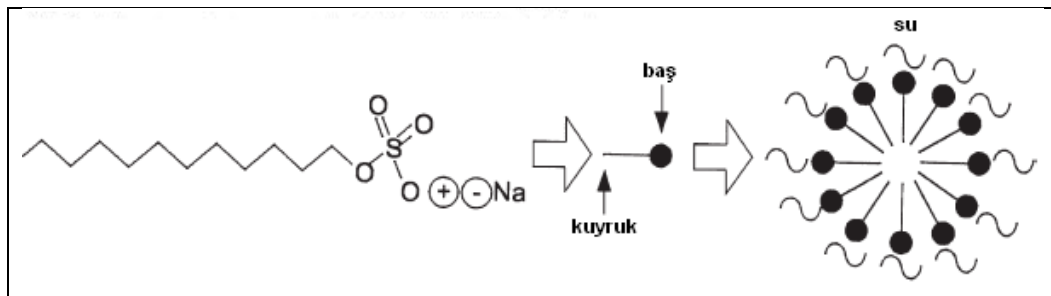
oluştugu kabul edilir. Bunlar bir açisal merkezi ünite, iki linear sert çekirdek ve terminal zincirlerdir Şekil 3.5 [Rahman et al., 2008].



Şekil 3.5: Bent-core tipi sıvı kristallere bir örnek molekül.

3.1.2. Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller, çözücü etkisi sonucu oluşan iki komponentli sistemlerdir. Liyotropik mezofazların kararlılığı; hem sıcaklığa hem de konsantrasyona bağlıdır. Bu sistemde, bileşikler çözücü ile karıştırıldığında sıvı kristal fazları oluşturur [Stark, 2001]. Liyotropik mezojenler tipik olarak amfifildir. Yani hem liyofilik (solvente saldıran) ve hem de liyofobik (solventi iten) kısımlardan oluşur. Diğer bir deyişle liyotropik sıvı kristalleri oluşturan moleküller iki farklı bölümden oluşur: polar ve apolar kısımlar. Polar kısım, iyonik ve baş kısımdır, apolar kısım ise hidrokarbon kuyruğudur. Su gibi polar bir çözücü ile çözüldüğünde, hidrofob kuyruk bir araya toplanır ve hidrofil kısmı çözücüye sunar. Ortaya çıkan yapı, sabun için “misel”, fosfolipitler için “visel” olarak adlandırılır. Bu tür moleküller için verilebilecek en güzel örnek; Şekil 3.6’da gösterilen, sabun ve çeşitli fosfolipitlerdir [Collings and Hird, 2001].



Şekil 3.6: Liyotropik bir sıvı kristal olan sodyum dodesil sülfatın şekli.

3.2. Sıvı Kristallerin Tanınması

Sıvı kristallerin fizikokimyasal özellikleri polarize ışık mikroskobu (POM), X-ışını difraktometrisi, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve reolojik testlerle ölçülebilmektedir.

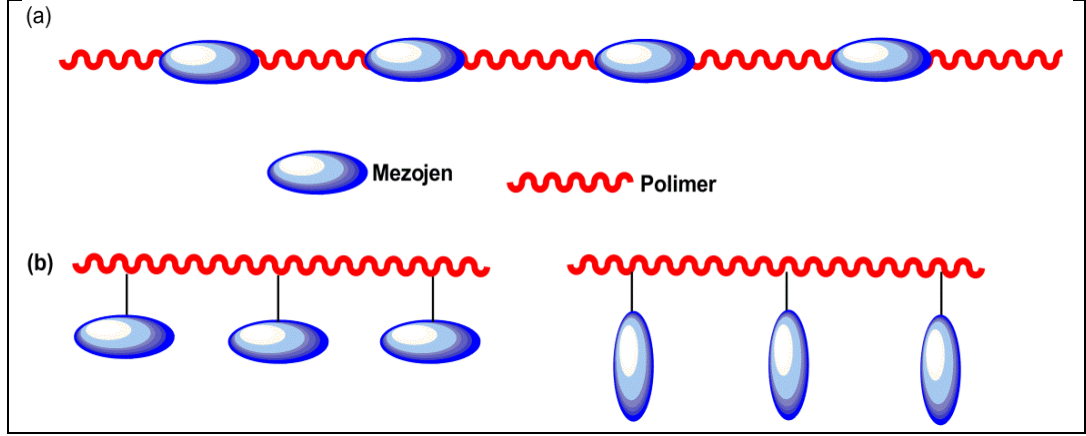
Ucuz, basit ve kolay kullanılabilir olduğundan sıvı kristallerin belirlenmesi için en yaygın olarak kullanılan yöntem polarize ışık mikroskobu yöntemidir. Sıvı kristaller çift kırınım özelliği gösterdikleri için polarize ışık altında görünür hale geldiğinden görüntü alabilmek için cihaza polarizatör takılmaktadır. Bu cihaz sıvı kristal varlığını saptayabilmekle birlikte, sıvı kristal tipini çok iyi bir şekilde tespit edemediği için diğer yöntemlerle de desteklenmeye ihtiyaç duymaktadır [Rawlins, 1977].

Sıvı kristal tiplerinin belirlenmesinde diğer bir yaygın yöntem olan X-ışını difraktometrisi maddelerin kristal ve molekül yapısını incelemekte kullanılan bir yöntemdir. Düzenli bir yerleşim içinde olan kristaldeki atomlar, boşlukta yol alabilen ve bazı maddelerden geçebilen yüksek enerjili dalgalardan oluşan X ışınlarını kırılmaya uğratabacak kadar birbirlerine yakın olduklarından bir kırınım deseni oluştururlar [Skoog and West, 1981].

DSC yönteminde ise, örnek ve referans maddeye sürekli ve sabit hızda artan sıcaklık uygulanmaktadır. Kaybedilen ısı, örnekte oluşan endotermik ya da ekzotermik reaksiyonlar sonucu kazanılan ısıyı kompanse etmektedir [Şenel vd., 1992].

3.3. Sıvı Kristal Polimerler

Uygun sıcaklık, basınç ve konsantrasyonda sıvı kristal mezofaz olarak bulunabilen polimerik malzemedir. Diğer bir tanımla mezojen birimler içeren, dolayısıyla sıvı kristal özellikler gösteren polimerdir. Sıvı kristal polimerler, düşük molekül ağırlıklı mezojenler ile aynı sıvı kristal fazları gösterir. Bununla beraber, polimerlerin gösterdiği sıvı kristal fazların tanımlanması genelde düşük molekül ağırlıklı maddelere kıyasla çok daha zordur. Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerde sıvı kristal özelliğın gözlenmesinden sorumlu olan mezojenik gruplar polimer ana zincirinde ve yan zincirinde olmak üzere iki şekilde bulunabilir Şekil 3.7.



Şekil 3.7: Sıvı kristal polimerler. a) ana zincir b) yan zincir.

3.3.1. Ana Zincir Sıvı Kristal Polimerler

Ana zincir sıvı kristal polimerler bir kondenzasyon sisteminde, mezojenik kısımların tek başına birleşmesi ya da esnek ve mezojenik birimlerin ardışık olarak birleşmesi ile elde edilebilir Şekil 3.7.a. Düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerden farklı olarak, ana zincir sıvı kristal polimerler farklı uzunluktaki zincir birimlerinden meydana gelir. Zincir uzunluklarının dağılımı, sıvı kristal fazdan polimerin saydam hale geldiği isotropik sıvıya geçişin geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelmesine neden olur [Hepuzer, 2000].

Ana zincir sıvı kristal polimerler kendi aralarında sert ve yarı-esnek olmak üzere iki gruba ayrılır. Mezojenik grupların birbirine uzun ve esnek bağlarla bağlandığı durumda yarı-esnek polimerler, mezojenik birimlerin doğrudan birbirine bağlandığı durumda ise sert polimerler elde edilir.

3.3.2. Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerler

Yan zincir sıvı kristal polimerlerde mezojenik birimler polimer zincirine metilen ($-CH_2-$), ester ($-CO_2-$), siloksan ($-SiO-$) ya da eter ($-O-$) gruplarından oluşan uzun ve esnek ayırıcı (spacer) gruplar vasıtasıyla bağlanır. Bu sayede esnek polimer zincirinin gelişi güzel hareketini sağlayarak ve mezojenik grupların uzun erişimli düzenlenmelerine imkân vererek sıvı kristal faz oluştururlar Şekil 3.7.b.

Mezojenik grupların polimer zincirine doğrudan bağlı olduğu yan zincir sıvı kristal polimerlerle ilgili birkaç örnek literatür bulunmaktadır. Mezojenik grubun

polimer zincirine doğrudan bağlanmasıyla bu grupların düzenli bir şekilde bir araya gelme hareketini kısıtlamaktadır ve genellikle bu durumda faz oluşumu gözlenemez. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar mezojenik grupların polimer zincirine esnek ayırıcı gruplarla bağlı olduğu yan zincir sıvı kristal polimerlerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır [Pugh and Percec, 1988].

3.3.3. Steroid İçeren Sıvı Kristal Polimerler

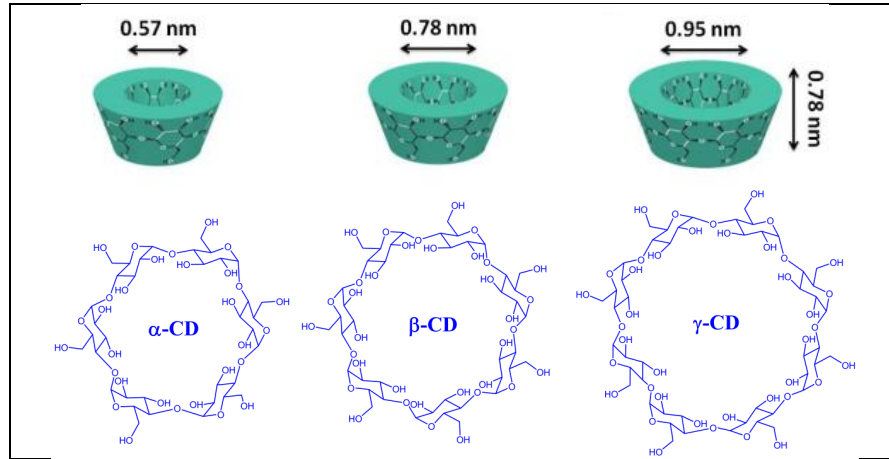
Steroidlerin steran halkasından dolayı rijit bir yapıya sahip olmaları, doğal bir ürün olmaları ve ilk bulunan sıvı kristalin kolesterol türevi olan kolesterol benzoat olması nedeniyle özellikle yan zincir sıvı kristal polimer sentezinde çok yaygın olarak çalışılmıştır.

Fakat her steroid türevi rijit yapısından dolayı polimerlerde mezofaz özellik göstermemektedir. Zhang ve arkadaşları steroid türevleri olan kolesterol, dihidrokolesterol ve kolik asit ile lithokolik asitin metil ester gruplarını polimerizasyonu olacak metakrilat monomerine 10 karbon zincirli esnek gruplarla bağlayarak her birinin sıvı kristal özelliklere yan zincir yapının etkisini incelemiştir. Bu çalışmada, kolesterol ve dihidrokolesterol içeren polimerin sıvı kristal özellik gösterdiği; kolik asit ve lithokolik asitlerin bükülmüş yapılı olmaları ve kısa alkil dizilişini engelleyen metil ester gruplarına ve amorf yapıya sahip olmalarından dolayı sıvı kristal özellik göstermediği belirlenmiştir [Zhang et al., 2005b]. Bu ve buna benzer bilimsel çalışmalara örnekler Bölüm 7’de ayrıntılı olarak verildi.

4. SIKLODEKSTRİNLER

4.1. Siklodesktrinlerin Yapısı ve Özellikleri

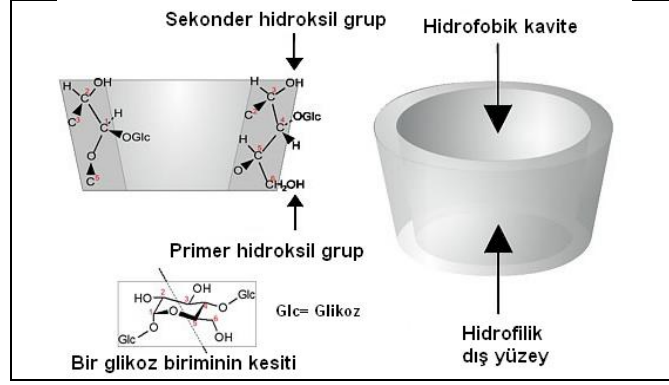
Siklodekstrinler (cyclodextrins, CDs), α -(1-4) glikozidik bağı altı (α -CD), yedi (β -CD) ve sekiz (γ -CD) glikoz ünitelerinden oluşan ve suda çözünebilirliğine sahip makrosiklik oligosakkaritlerdir [Chen and Jiang, 2011]. İlk olarak 1891 yılında Viliers ve arkadaşları tarafından nişastadan *Bacillus amylobacter* ile ilk CD'ler üretilmiş ve "cellulosine" olarak adlandırılmıştır. Daha sonra 1903'te Sharding ve arkadaşları bunların halkalı (siklik) yapılarını belirleyerek; bulunduğu iki farklı CD'ye α ve β dekstrinleri ismini vermiş, ancak 1935 yılına gelindiğinde γ -CD bulunmuştur [Bekers et al., 1991]. α , β ve γ -siklodekstrinlerin kimyasal yapısı ve iç çapları Şekil 4.1'de verildi.



Şekil 4.1: α , β ve γ -siklodekstrinlerin kimyasal yapısı ve iç çapları.

Glukopiranoz ünitelerini birbirine bağlayan bağların serbest rotasyon kabiliyetleri bulunmadığından, siklodekstrinler mükemmel silindirik moleküller olmayıp üç boyutlu tepesi kesilmiş içi boş koniyi andıran bir yapıya sahiptirler Şekil 4.2 [Zhang and Rees, 1999]. Bu yapıya dayanarak, koninin dar tarafında (glukoz ünitesinin C6 atomunda) primer hidroksil grupları, koninin geniş tarafında ise (glukoz ünitesinin C2 ve C3 atomlarında) sekonder hidroksil grupları yer alır. Siklodekstrin boşluğunun içi hidrojen atomları ve oksijen köprüleri ile kapladığından siklodekstrinlerin glukopiranoz birimlerinin hidroksil grupları dış yüzeye hidrofilik

bir özellik vermektedir. Boşluğun glikozidik oksijen köprüleri ile sıralanması ve C2 ve C3 atomlarındaki sekonder hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağları ise boşluğa hidrofobik bir özellik kazandırmaktadır [van de Manakker et al., 2008a], [Szejtli, 1998].



Şekil 4.2: Siklodekstrinlerin 3 boyutlu yapıları.

İç kavitenin apolar özelliği siklodekstrinlerin CD birçok hidrofobik moleküllerle konakçı-konuk tipinde inklüzyon kompleksleri oluşturabilmesini sağlamaktadır. Bu yapısal özellikleri nedeni ile çok çeşitli katı, sıvı ve gazlarla konakçı-konuk tipinde katı inklüzyon kompleksleri oluşturarak konuk molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedirler [van de Manakker et al., 2008a], [Szejtli, 2004]. Kavitenin polaritesinin etanolün polaritesine yakın olduğu saptanmıştır [Loftsson et al., 2005]. En fazla kullanılan siklodekstrinler α , β ve γ - CD'lerdir ve kavite yüksekliği, çapı, hacmi gibi karakteristik özellikleri Tablo 4.1' de özetlenmiştir [Zhang and Rees, 1999].

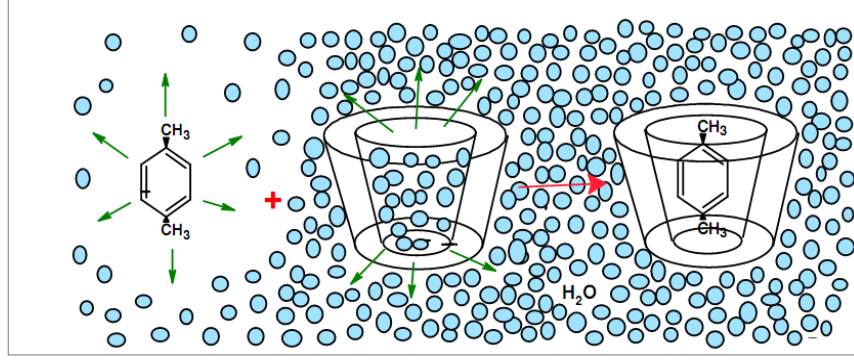
Tablo 4.1: Siklodekstrinlerin Özellikleri.

Özellik	α -CD	β -CD	γ -CD
Glikoz ünitesi sayısı	6	7	8
Molekül ağırlığı (g/mol)	972	1135	1297
25 °C'de Çözünürlüğü (g/L)	145	18,5	232
Dış çap (Å)	14,6	15,4	17,5
Kavite (İç) Çap (Å)	4,7-5,3	6-6,5	7,5-8,3
Yüksekliği (Å)	7,9	7,9	7,9
Kavite Hacmi (Å ³)	174	262	427

4.2. Siklodesktrinlerin İnküzyon Kompleksleri

İnküzyon kompleksleri, bir konakçı molekülün konuk bir molekülü herhangi bir kovalent bağ oluşturmaksızın kavitesinde tutması ile oluşan bileşiklerdir [Astray et al., 2009]. İnküzyon kompleksi oluşturabilen organik maddeler (konuk) taç eterleri ve siklodektrinlerdir [Crini and Morcellet, 2002]. Bu konakçı moleküller arasında en önemlisi siklodektrinlerdir. Çünkü bunlar nişastanın enzimatik yolla parçalanması ile oluşan biyolojik bileşiklerdir. CD'ler geometrik yapısından dolayı kavite denin iç kısmı hidrofobik dış yüzeyi ise hidrofiliktir [Eastburn and Tao, 1994]. Bu yapısal özelliğinden dolayı iç kavitede uygun polarite ve çaplara sahip hidrofobik misafir moleküllerle (adamantan, kolesterol, vs.) inküzyon kompleksi oluşturma yeteneğindedirler [van de Manakker et al., 2008b]. Kompleks oluşum sonrası misafir molekülün oksidasyon, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlara karşı dayanımı arttırabilme, uçucu maddelerin buharlaşma hızları önemli ölçüde azaltabilme gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirilebilmektedir. Ayrıca düşük çözünürlüğe sahip maddelerin, kompleks formundayken çözünürlükleri artmaktadır. Bu nedenle düşük çözünürlüğe sahip dispers boyarmaddelerin sudaki çözünürlükleri CD ile kompleks oluşturularak arttırılabilir. Sahip oldukları bu özellikler nedeniyle başta gıda ve eczacılık olmak üzere kozmetik, çevre koruma, kimya, tarım ve tekstil gibi birçok alanda değişik amaçlarla kullanılabilirler [Del Valle, 2004], [Buschmann et al., 1998].

CD'nin iç boşluğu bir lipofilik mikro ortam sağlaması nedeniyle hidrofobik moleküller, genellikle hidrofilik moleküllerden daha fazla afinite göstermektedir. CD'lerin sulu çözeltilerinde kavitedeki su molekülleri ile kavite arasında apolar-polar etkileşim olduğundan ortamın entalpisi yüksektir. Kompleks oluşumu için suyun siklodektrin boşluğundan uzaklaştırılması gerekmektedir. Misafir molekülü ilave edildiğinde su molekülleri kaviteden ayrılır ve misafir moleküller kavite ile apolar-apolar etkileşim sağlayarak enerji açısından daha kararlı ve düşük enerjili inküzyon kompleksi oluştururlar [Szejtli, 1998]. Şekil 4.3'de bir CD yapısı ve örnek olarak *p*-ksilen toluen molekülü ile inküzyon kompleksi oluşturma mekanizması görülmektedir [Szejtli, 2004].

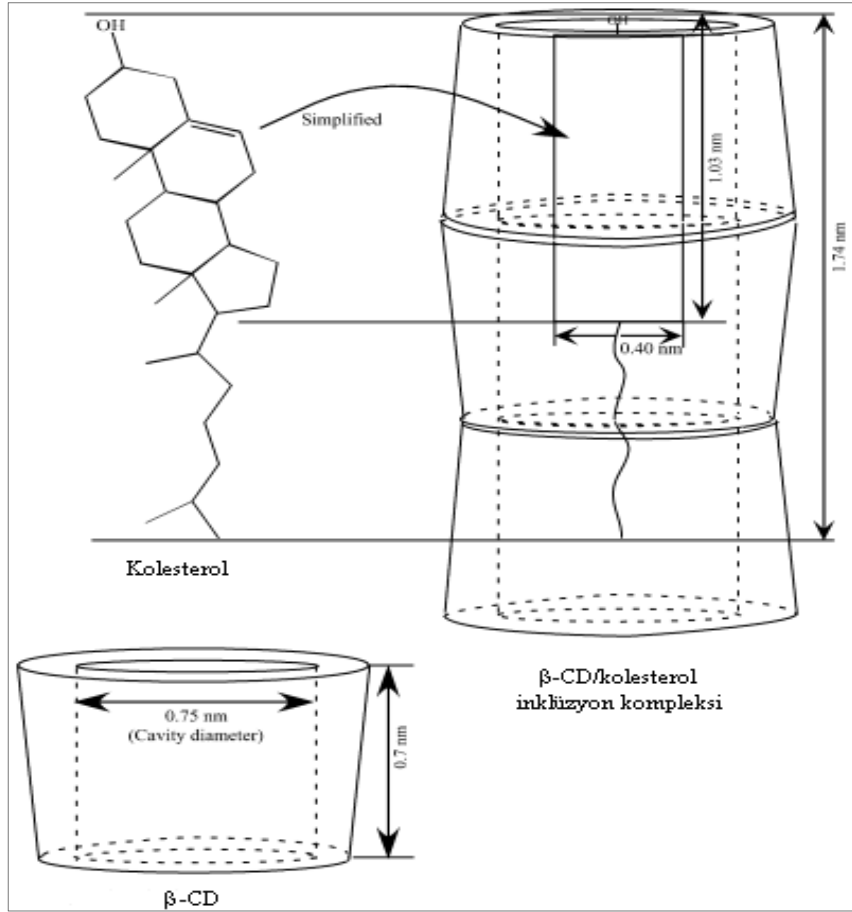


Şekil 4.3: *p*-ksilen ve bir siklodekstrin molekülünün inklüzyon kompleksi oluşumunun şematik gösterimi.

4.3. Siklodesktrinlerin Kolesterol ile Olan İnküzyon Kompleksleri

Kolesterol birçok farmasötik alanlarda emülsiyonlaştırıcı ve çözdürücü ajan olarak geniş olarak kullanılsa da sulu çözeltilerde çözünürlüğü olmadığından kullanımı sınırlıdır. Aynı zamanda kolesterolün proses sonunda kullanım alanında uzaklaştırılması zor olduğundan maliyette artmaktadır. Ayırma prosesi olarak kolesterol ile CD'lerin inklüzyon kompleksleri oluşturularak ekonomik avantaj elde edilmektedir [Yamamoto et al., 2005].

Kolesterolün siklodekstrin ile olan etkileşimlerini birçok araştırmacı tarafından tanımlanmıştır. Cloudy ve arkadaşları kolesterolün β -CD olan inklüzyon komplekslerinin fizikokimyasal özelliklerini araştırmış ve β -CD/kolesterol molar oranının 3 olduğunu rapor etmiştir [Cloudy et al., 1991]. Kolesterolün moleküler yapısının maksimum genişliği ve uzunluğu sırasıyla 0.40 ve 1.74 nm'dir. β -CD molekülünün kavite çapı ve uzunluğu ise sırasıyla 0.75 ve 0.7 nm'dir. Bu datalar β -CD/kolesterol inklüzyon kompleksinin kimyasal yapısında 1 adet kolesterol molekülüne 3 adet β -CD molekülüyle kompleks oluşturacağını göstermektedir Şekil 4.4 [Yamamoto et al., 2005].



Şekil 4.4: Kolesterol, β -siklodekstrin ve β -siklodekstrin/kolesterol inklüzyon kompleksi.

Kolesterolün serumdaki konsantrasyonunun artmasıyla koroner kalp hastalıklarının artmasının paralel olması özellikle gıda alanında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlarla kolesterolün azaltılmasına veya uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalara yol açmaktadır. β -CD, süt ve yumurta gibi çeşitli gıdalardan kolesterolün uzaklaştırılması için kullanımında önemli bir avantaj sağlamıştır [Kim et al., 2004]. Ayrıca kolesterolün hücre membranlarının önemli bir yağı olması nedeniyle membranlardaki kolesterol seviyesinin kontrolünde kolesterolü uzaklaştırma yeteneğinden dolayı β -CD'ler biyomedikal alanlarda oldukça geniş kullanılmaktadır [López et al., 2011].

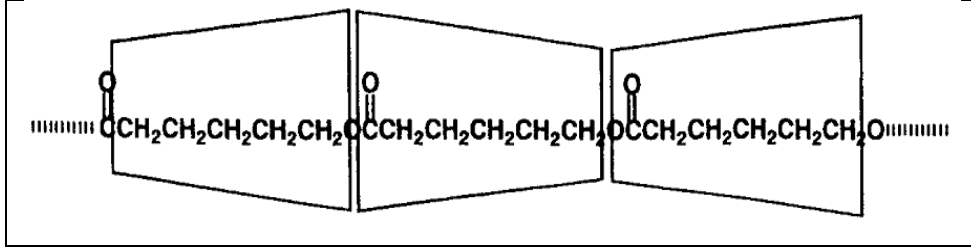
4.4. Siklodesktrinlerin Polimerlerle İnküzyon Kompleksleri

Siklodekstrinlerin polimerlerle olan supramoleküler inklüzyon kompleksleri ilaç salınım sistemleri ve doku mühendisliği gibi biyomedikal uygulamalarda çok

dikkat çekmektedir [Wenz et al., 2006]. Siklodekstrinlerin polimerle olan ilk kompleks çalışmalarında, Harada ve arkadaşları tarafından siklodekstrinlerin poli(etilen glikol)'ün (PEG) farklı molekül ağırlıklarıyla stokiometrik inklüzyon kompleks verdiği rapor edilmiştir [Harada and Kamachi, 1990]. Siklodekstrinler biyolojik moleküller olmalarından dolayı biyoyumlu, biyobozunur, suda çözülebilir ve çevresel olarak güvenli bileşiklerdir. Bu yüzden biyobozunur polimerlerle inklüzyon kompleksleri çok yoğun olarak araştırma grupları tarafından kapsamlı olarak çalışılmıştır. Harada ve arkadaşları polikaprolakton, poli(etilen adipat), poli(trimetilen adipat) ve poli(1,4-bütillen adipat) gibi lineer alifatik polyesterlerle siklodekstrinlerin inklüzyon komplekslerini araştırmışlardır [Harada et al., 1997a], [Harada et al., 1997b]. Harada ve arkadaşlarının α -CD'nin poli(ϵ -kaprolakton) olan inklüzyon kompleks oluşumuna önerdiği yapı Şekil 4.5'te örnek olarak verildi. Tonelli ve arkadaşları PCL-b-PLLA ve PCL-b-PPG-b-PCL gibi mikrofaz-ayrılmış blok kopolimer sistemlerde ve de PCL/PLLA ve PMMA/PC gibi birbirleriyle karışmayan polimer karışımlarda siklodekstrinle olan komplekslerin faz ayrımını düşürdüğünü rapor etmişlerdir [Shuai et al., 2001], [Wei and Tonelli, 2001]. Shin ve arkadaşları ise poli(3-hidroksipropinat), poli(4-hidroksibütirat) ve polikaprolakton gibi biyobozunur polimerler ve siklodekstrinler arasındaki inklüzyon kompleks oluşumunu karşılaştırmıştır [Shin et al., 2004]. Son zamanlarda yıldız polimerlerin siklodekstrinlerle olan inklüzyon komplekslerine, eşsiz supramoleküler yapı ve özelliklerinden dolayı ciddi bir ilgi bulunmaktadır. Jiao ve arkadaşları siklodekstrinlerin farklı kol uzunluklarına sahip poli(etilen oksit) (PEO) yıldız polimerler ile kristalin inklüzyon kompleks oluşturabileceğini rapor etmişlerdir [Jiao et al., 2002]. Dong ve arkadaşları ile Kwak ve arkadaşları dipentaeritritol merkeze sahip yıldız polikaprolakton ve siklodekstrin arasında inklüzyon kompleksi hazırlamıştır [Wang et al., 2005], [Chung et al., 2007]. Ren ve arkadaşları siklodekstrinle kompleks oluşturmak için ayrıca pentaeritritol merkezli PLLA-b-PEO yıldız blok kopolimerleri sentezlemişlerdir [Yuan and Ren, 2009]. Bir başka çalışmada, porfirin merkezli polikaprolakton yıldız polimer siklodekstrinle potansiyel olarak fotodinamik terapide kullanılmak üzere suda çözünebilir kompleksler hazırlanmasında kullanılmıştır [Dai et al., 2006]. Bununla beraber inorganik merkezli yıldız yapılar ve siklodekstrin arasında oluşturulmuş inklüzyon komplekslerin rapor edildiği bir kaç makale literatürde bulunmaktadır. Chan ve arkadaşları ile Huang ve arkadaşları sırasıyla PCL ve PEG kollara sahip

silseskuoksan merkezli yıldız polimerlerin siklodekstrinle kompleksini incelemiştir [Chan et al., 2005], [Huang et al., 2004].

Kolesteroller de siklodekstrin ile inklüzyon kompleksi oluşturabilir. Dolayısıyla, kolesterol sonlu oligomer/polimerler ile siklodekstrinlerin inklüzyon kompleks yoluyla supramoleküller yapı oluşturması çalışmaları yapılmıştır [Guo et al., 2007] [Guo et al., 2008], [Loethen et al., 2006]. Setijadi ve arkadaşları β -siklodekstrin ile kolesterol sonlu üç kollu yıldız PEG akrilat polimerin inklüzyon kompleksini hazırlamıştır [Setijadi et al., 2009]. Diğer bir çalışmada ise van de Manakker ve arkadaşları kolesterol ile siklodekstrinin inklüzyon kompleks yoluyla hidrojel eldesi için steroid sonlu ve siklodekstrin sonlu yıldız PEG polimerler hazırlanmıştır [van de Manakker et al., 2008a], [van de Manakker et al., 2008b].

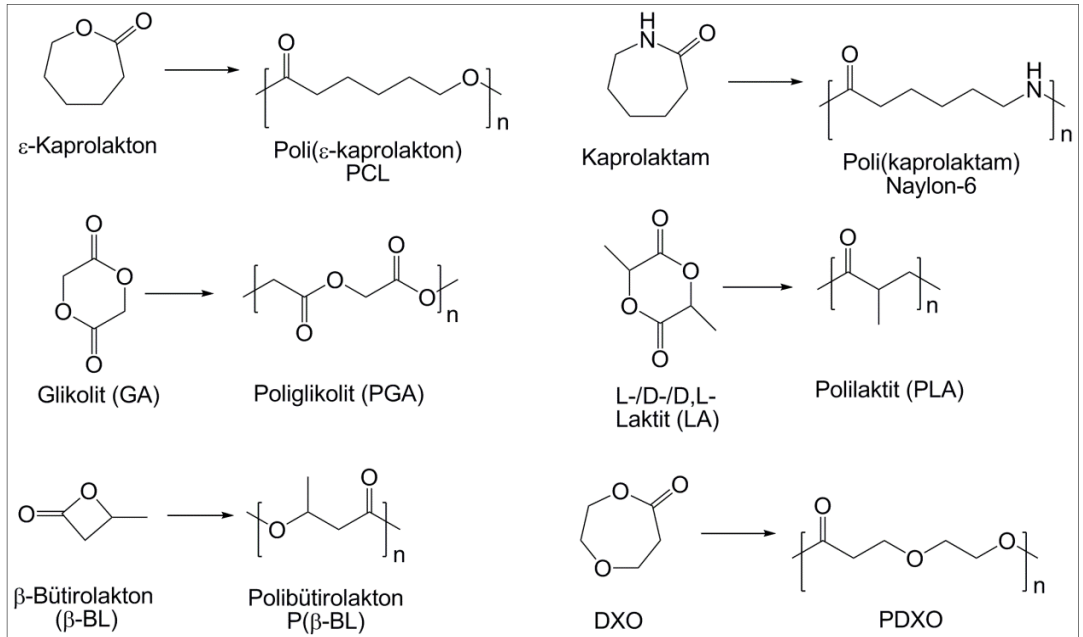


Şekil 4.5: α -siklodekstrin-poli(ϵ -kaprolakton) inklüzyon kompleksinin önerilen yapısı.

5. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ VE KLİK KİMYASI

5.1. Laktonların Halka Açılmasıyla Polimerleşmesi

Laktonların polimerleşme reaksiyonları, genellikle yığın [Çelik vd., 2009], çözelti (THF, dioksan, toluen gibi) [Albertsson and Varma, 2003], emülsiyon [Sosnowski et al., 1996] ve dispersiyon [Gadzinowski et al., 1996] polimerleşmesi 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. 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 kopolimerler [poli(laktik asit-*ko*-glikolik asit) (PLA-*ko*-PGA)] ve kopolimerlerin [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 5.1’de verilmiştir [Albertsson and Varma, 2003].



Şekil 5.1: Bazı laktonlar ve onların polimerlerinin yinelenen birimleri.

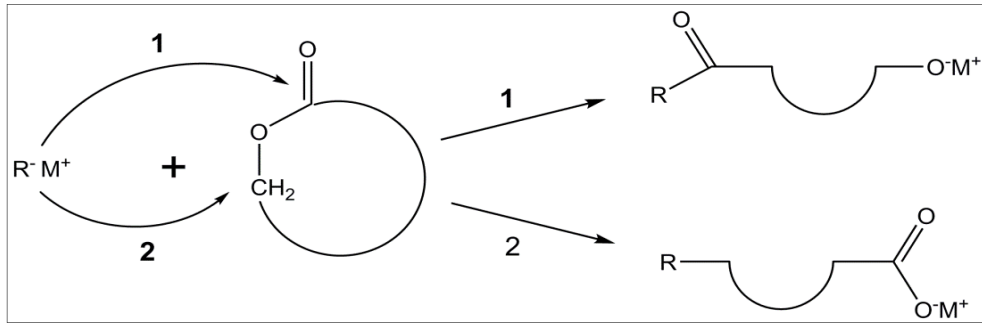
Bazı laktonlar kendiliğinden veya ısıtılarak polimerleşebilmesine rağmen, birçoğunun polimerleşebilmesi için başlatıcı veya katalizör bileşikler gerekmektedir. Oksitler, karboksilatlar ve alkoksitler laktonların halka açılması polimerleşmesi (ROP) ile poliesterlerin kontrollü sentezi için etkili başlatıcılardır [Mecerreyes and Jérôme, 1999]. 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 [Albertsson and Varma, 2003].

5.1.1. Anyonik Polimerizasyon

Halkalı ester monomerlerin anyonik açılma polimerizasyonunda, negatif yüklü başlatıcı, karbonil karbonuna veya açıl oksijenine komşu karbon atomuna nükleofilik saldırması sonucu lineer poliesterler elde edilir [Penczek and Slomkowski, 1987]. Halkalı esterlerin anyonik başlama adımının iki farklı mekanizmayla gerçekleşmektedir. Birinci yolda açıl oksijen bağ kırılması, diğerinde ise alkil oksijen bağ kırılması gerçekleşir. Çoğalma adımında türler negatif yüklüdür ve pozitif iyonla karşı dengededir. 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 5.2. 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.

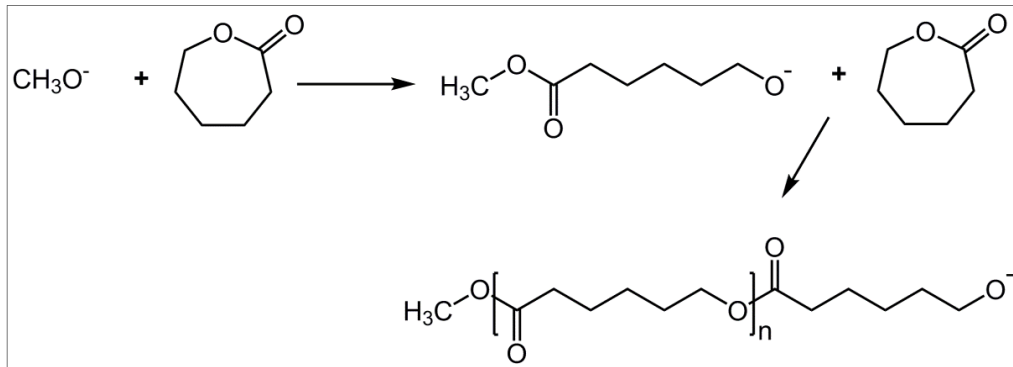
Zayıf bazlarla başlatılmış β -lakton polimerleşmesi alkil-oksijen ayrılması ile gerçekleşir ve karboksilat iyonları polimerleşmeyi devam ettiren türlerdir. Kuvvetli bazlar (örneğin alkali metal alkoksitler) kullanılarak gerçekleştirilen β -lakton polimerleşmesinde açıl-oksijen ayrılması görülür ve polimerleşmeyi devam ettiren türler alkolat iyonlarıdır. Jedlinski ve arkadaşları β -laktonların polimerleşmesi üzerine yoğun araştırmalar yapmışlardır. Başlatıcı olarak potasyum metoksit ve potasyum ter-bütoksitin 18-taç-6 komplekslerini kullanarak β -propiyolakton ve β -

bütürolaktonun polimerleşmesini incelemişlerdir. Bu çalışmaların sonunda, monomerin açıl-oksijen ayrılması sonucunda potasyum β -alkoksit esteri oluştuğunu ve daha sonra bu bileşiğin potasyum hidroksit ve doymamış estere dönüştüğünü göstermişlerdir. Potasyum hidroksit başka bir β -lakton monomeri ile reaksiyona girerek karboksilat iyonu ve hidroksi uç gruplarını verir [Kurcok et al., 1992], [Jedlinski et al., 1991]. Polimerleşme reaksiyonu karboksilat iyonu üzerinden ilerlemektedir.



Şekil 5.2: Anyonik başlama adımıyla bir halkalı esterlin halka açılma polimerizasyon yolları. (1) açıl-oksijen bağ kırılması, (2) alkil-oksijen bağ kırılması.

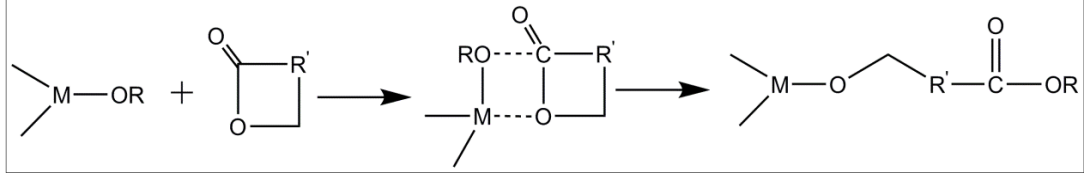
ϵ -Kapolakton gibi laktonlarda, bir anyonun karbonil karbonuna saldırısı sonucu açıl-oksijen bağı kırılarak büyüyen türler olarak alkoksit oluşur. Anyonik halka-açılma polimerizasyonda karşılaşılan önemli problem molekül içi transesterleşmedir ve bunun sonucu olarak düşük molekül ağırlığında polimerlerin elde edilmesi ile sonuçlanır Şekil 5.3.



Şekil 5.3: Açıl-oksijen ayrılması gösteren ϵ -kapolaktonun anyonik halka açılması polimerleşmesi.

5.1.2. Koordinasyon-Araya Girme Halka Açılma Polimerizasyonu

Koordinasyon-araya girme (coordination-insertion) halka açılma polimerizasyonunda, elektronların yeniden düzenlenmesiyle metal-oksijen bağına monomerin katılmasını takip ederek çoğalma adımının aktif türlere monomerin koordinasyonu ile ilerlediğini düşünülmektedir Şekil 5.4.



Şekil 5.4: Koordinasyon-araya girme mekanizmasının şematik gösterimi.

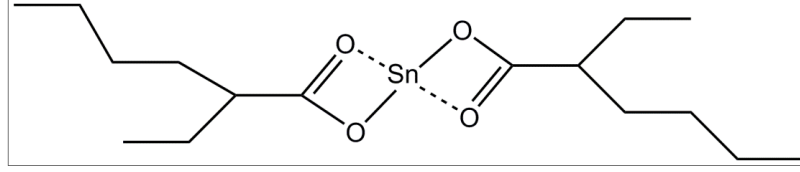
Koordinasyon-araya girme polimerleşmesi alifatik poliesterlerin sentezinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. En çok kullanılan başlatıcılar çeşitli alüminyum ve kalay alkoksitler ve karboksilatlardır. Boş “d” orbitallerine sahip kovalent metal alkoksitler veya karboksilatlar bu polimerleşme reaksiyonlarında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

Alkoksitlerle karşılaştırıldıklarında karboksilatlar zayıf nükleofillerdir ve başlatıcıdan ziyade katalizör olarak davrandıkları düşünülmektedir. Bu yüzden, metal karboksilatlar bir aktif hidrojen bileşiği (örneğin alkoller) ile birlikte yardımcı-başlatıcı (co-initiator) olarak kullanılırlar. Polimerleşme, laktonların açıl-oksijen ayrılması ile birlikte monomerin başlatıcı bileşikteki (co-initiator) metal-oksijen bağına katılması ile ilerler [Kowalski et al., 1998], [In't Veld et al., 1997]. Halka dışı oksijenin metale koordinasyonu kutuplaşmaya yola açar ve monomerdeki karbonil karbonunun nükleofilik saldırılara hassas olmasına sebep olur.

5.1.3. Halka Açılma Polimerizasyonunda Kullanılan Katalizörler

Metal alkoksit ve metal karboksilatlar gibi organometalik bileşikler etkin bir polimer sentezi için başlatıcı veya katalizör olarak kullanılmaktadır [Lundberg and Cox, 1969]. Kalay(II) 2-etilhekzanoat (Sn(Oct)₂) halka açılması polimerleşmeleri için en yaygın kullanılan katalizör/başlatıcıdır Şekil 5.5. Oldukça etkili bir katalizör

olmasının yanı sıra birçok organik çözücüde ve laktonlarda çözünür olduğundan dolayı kullanımı kolaydır.



Şekil 5.5: Kalay(II) 2-etilhekzanoat [Sn(Oct)₂] kimyasal yapısı.

Sn(Oct)₂ ile ROP aktif hidrojene sahip bileşiklerin varlığında gerçekleşir [Nijenhuis et al., 1992]. Bu nedenle Sn(Oct)₂ daha çok katalizör olarak davranır. Bu katalizör/başlatıcı ile ilgili polimerleşme mekanizması oldukça kompleks olmakla birlikte birkaç mekanizma önerilmiştir.

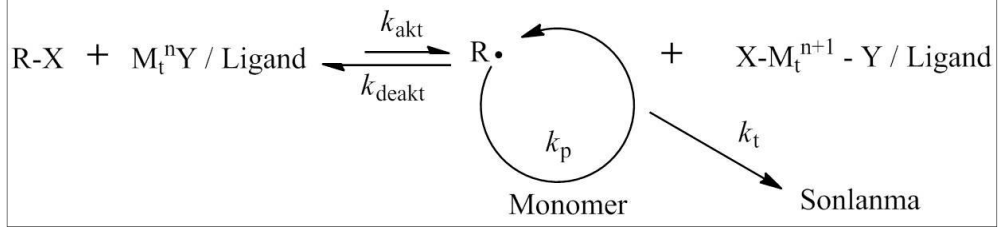
Halkalı esterlerin polimerizasyonunda Sn(Oct)₂ yanısıra alüminyum triisopropoksitin, kalay(IV) alkoksitler, kalay(II) alkoksitler, lantanit alkoksitlerin farklı çalışma grupları tarafından katalizör olarak kullanıldığı çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür [Kowalski et al., 2000].

5.2. Atomik Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

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 [Matyjaszewski et al., 1997]. Bu yöntemler, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), nitroksit ortamlı radikal polimerizasyonu (NMP) ve tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi polimerizasyonudur (RAFT).

Atom transfer radikal polimerleşmesi (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_tⁿ) ile uygun bir ligandın (L) etkileşimi ile hazırlanmış bir kompleks (M_tⁿ-L), monomer (M) ve gerekirse çözücü bulunur. Metal kompleksi (M_tⁿ-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 5.6.



Şekil 5.6: Atom transfer radikal polimerleşmesinin genel mekanizması.

Birçok monomer, ATRP ile başarılı bir şekilde polimerleştirilmiştir. En çok kullanılan monomerler akrilatlar, metakrilatlar, akrilamidler, metakrilamidler, akrilonitril ve stirendir. Bu monomerler büyüyen radikali stabilize edebilen sübstitüentlere sahiptir [Patten and Matyjaszewski, 1998].

ATRP’de kullanılan 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. Alkil halojenürler (R-X) ATRP’de en çok kullanılan başlatıcılardır (1-bromo-1-fenil etan, 1-kloro-1-fenil etan, etil-2-Bromo izobütirat, etil-2-Bromo propionat, *p*-toluen sülfonil klorür vs.) ve polimerleşme hızı alkil halojenürlerin konsantrasyonuna göre birinci derecedir. İyi tanımlanmış molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için X halojen atomunun büyüyen zincir radikalleri ile geçiş metal kompleksi arasındaki transferi hızlı ve seçici olmalıdır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda X halojen grubunun brom veya klor olması halinde molekül ağırlık kontrolünün en iyi olduğu görülmüştür. İyod, bakır esaslı ATRP’de akrilatların polimerizasyonunda iyi görev yaparken, flor ise C-F bağının çok güçlü olması nedeniyle homolitik olarak koparılması güç olduğundan ATRP de başlatıcı olarak kullanılmamaktadır [Matyjaszewski et al., 1997].

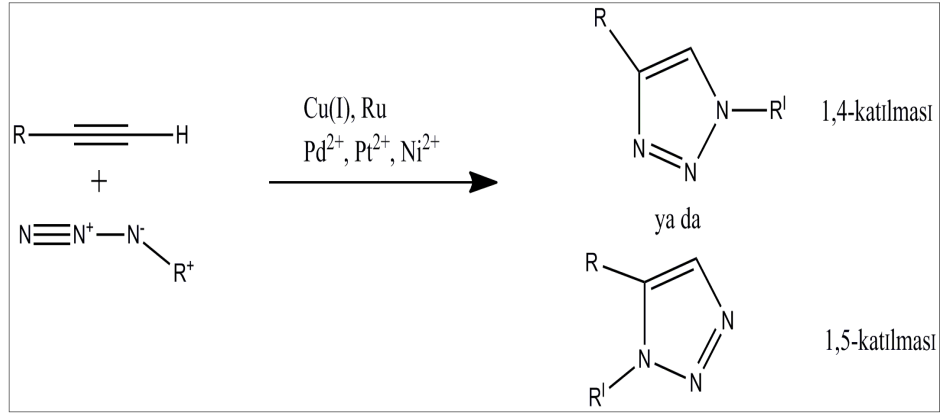
ATRP’nin en önemli bileşeni katalizör olarak kabul edilmektedir. Katalizörler atom transfer dengesinin pozisyonunu, aktif ve durgun türler arasındaki değişimin dinamiklerini belirler. Renyum, rutenyum, demir, rodyum, nikel, paladyum ve bakır

gibi geçiş metallerinin uygun ligandlarla yaptıkları kompleksler ATRP’de katalizör rolü üstlenirler. Burada ligandın başlıca rolü, geçiş metali tuzunun organik çözücülerde çözünmeye yardımcı olmak ve atom transferi için metal merkezin redoks potansiyelini ayarlamaktır [Xia et al., 2000].

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.

5.3. Klık Kimyası

Günümüzde, yüksek verim ve reaksiyon şartlarının kolaylığı bakımından Huisgen reaksiyonu olarak ta bilinen “klick” (click) kimyası, başarılı bir polimerizasyon işleminden sonra polimerlerin modifikasyonu ile makromoleküler bilime ve organik sentez dünyasına yeni bir yaklaşım getirmiştir [Binder and Kluger, 2006]. Huisgen reaksiyonu, metal katalizli azid/alkin arasındaki klick reaksiyonu (azid ve terminal asetilenler arasında Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonunun bir türü) sonucunda 1,2,3-triazol sentezidir. Bu fonksiyonel gruplar, yüksek verim (genellikle % 95’in üstünde) ve uygun reaksiyon sıcaklıklarında (25-70 °C) bir araya gelirler [Binder and Sachsenhofer, 2007]. Bu reaksiyon “klick kimyası”nın öncü reaksiyonudur ve ürün olarak genellikle 1,4- ve 1,5-triazol izomerlerini verir (yaklaşık olarak 1:1) Şekil 5.7 [Moses and Moorhouse, 2007].



Şekil 5.7: Huisgen'in siklokatılma mekanizması.

Sharpless sonraları 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 [Rostovtsev et al., 2002], [Demko and Sharpless, 2002]. Bununla birlikte, Sharpless tipi klik reaksiyonları pek çok çeşitli fonksiyonel gruba karşı yüksek toleransa sahiptir ve verimden taviz vermeden birçok çözücü ve çözücü karışımında gerçekleştirilebilmektedir [Binder and Sachsenhofer, 2007], [Nagai et al., 2008].

Klik reaksiyonlarının, bu kadar geniş alanlarda kullanılması ise Huisgen reaksiyon prosesleri için çeşitli metal katalizörlerinin (Ru, Ni, Pt, Pd ve Cu(I)) kullanılmasıyla hız kazanmıştır. Metal katalizörler içerisinde en çok tercih edilen Cu(I) dir [Demko and Sharpless, 2002]. Fonksiyonlu gruplar ya kendiliğinden aktif olmalı ya da Cu(I) metali tuzları ile kompleks oluşturarak aktif hale gelmelidirler. Ayrıca bu sistemde Cu(I) metali ile kompleks yapıp, metalin oksidasyon basamağını kararlı hale getiren ligandlara ihtiyaç duyulmaktadır [Chan et al., 2004].

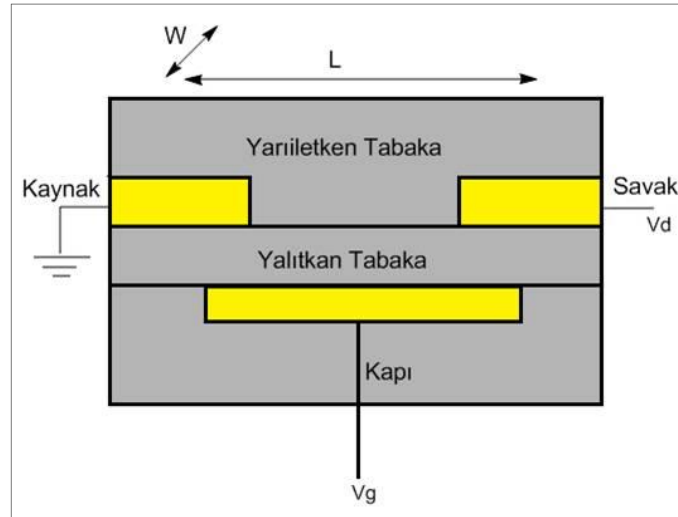
Son yıllarda, bakır-katalizli azid-alkin klik reaksiyonlarının tüm faydalı özelliklerini sağlayan fakat hiç metal kataliz gerektirmeyen klik kimyasına önemli bir ilgi vardır. Yeni bir bulgu olarak, Lutz, metalsiz azid-alkin siklo katılmalarına mükemmel bir bakış açısı sağlamıştır [Lutz et al., 2005]. Ancak, klik kimyası siklo katılmalarla sınırlı değildir ve nükleofilik substitüsyon, radikal katılma, Michael katılması ve Diels-Alder gibi diğer etkili reaksiyonlara genişletilebilir [Becer et al., 2009].

6. ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLER (OFET)

Transistörler yarı iletken malzemelerden yapılmış elektronik devre elemanlarıdır. Günümüzde elektronik dünyasının en temel aygıtı transistörlerdir. Çoğunlukla sinyal yükseltme ve değiştirme özelliklerinden dolayı birçok elektronik cihazın vazgeçilmezidirler. Çift kutuplu eklem transistörlerin baz, kollektör ve emitör kontaklarına karşılık alan etkili transistörlerde kapı (gate), oluk (drain), kaynak (source) kontakları karşılık gelir. Hem tek olarak hem de entegre devrelerde milyarlarca transistör bir arada üretilebilmektedir.

Transistörleri sınıflandırdığımızda, Organik Alan Etkili Transistör (OFET), Eklem Alan Etkili Transistör (JFET) ve Oksit-yarı iletken Alan Etkili Transistör (MOSFET) olarak gruplandırılabilirler. OFET’lerde kullanılan yarıiletkenin organik yarıiletken olması bakımından diğer ikisinden ayrılmaktadır.

Organik alan etkili transistör organik polimer yalıtkan tabaka ve organik yarı iletken tabaka olmak üzere iki organik tabakadan, kaynak (source), savak (drain) ve kapı (gate) olmak üzere 3 elektrottan meydana gelmiştir. Aşağıdaki şekilde görülen diğer parametreler; kanal boyu $=L$ (kaynak ve savak kontakları) (genellikle LiF/Al veya Altın arasında kalan mesafe), kanal genişliği $=W$ ile belirtilmiştir Şekil 6.1.



Şekil 6.1: Organik alan etkili transistörün yapısı.

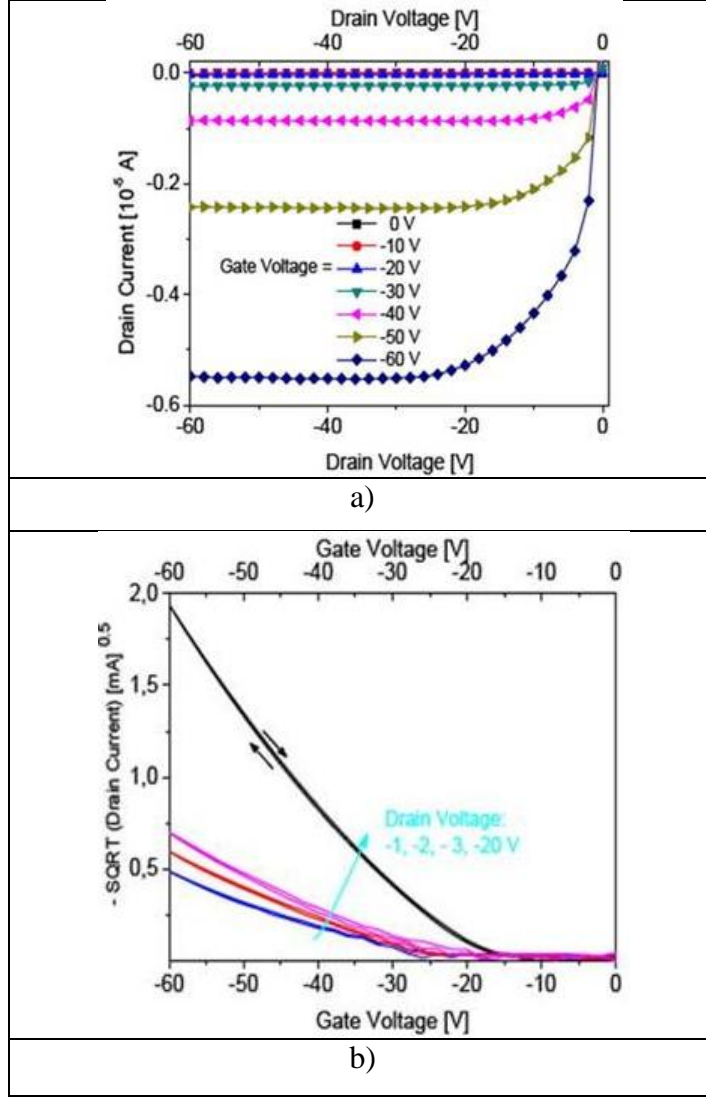
Alan etkili transistörlerde kullanılan ince yarı iletken tabaka, kapı elektrotu üzerindeki yalıtkan tabaka ile kontak durumundaki kaynak ve savak (drain)

elektrotları arasındaki bölümde bulunmaktadır. Bilinen ilk organik alan etkili transistör, 1986 yılında politiyofen kullanılarak yapılmıştır [Tsumura and Ando, 1986]. Organik alan etkili transistörlerde kullanılan yarı iletken ince film tabaka oluşumu, kullanılan malzemenin fiziksel özelliğine bağlı olarak vakum süblimleştirme (vacum sublimated), döndürerek kaplama (spin-coated), damlatarak kaplama (drop-casting) yöntemleri kullanılarak oluşturulur. Gate elektrotu, yalıtkan tabakanın alt kısmında bulunan indiyum kalay oksit (ITO) denilen ince bir iletken tabakadan meydana gelmiştir.

Organik alan etkili transistörlerde, yüksek dielektrik katsayısına sahip inorganik yalıtkan tabaka (SiO_2 , Al_2O_3 , SiNx , vb.) ve polimer yapılı yalıtkan tabaka (Poli(metilmetakrilat) (PMMA), Poli(vinilfenol) (PVP), Poli(vinilalkol) (PVA) vb.) olarak başlıca 2 türlü yalıtkan tabakadan meydana getirilen transistör, yapısına ve tasarımı istenilen özelliklere bağlı olarak tasarlanmaktadır [Facchetti et al., 2005]. Yarı iletken tabakaya yük enjeksiyonunu sağlayan, kaynak (source) ve savak (drain) elektrotları genellikle altın gibi kaliteli metaller ile iletken polimerler tarafından oluşturulur [Kawase et al., 2003].

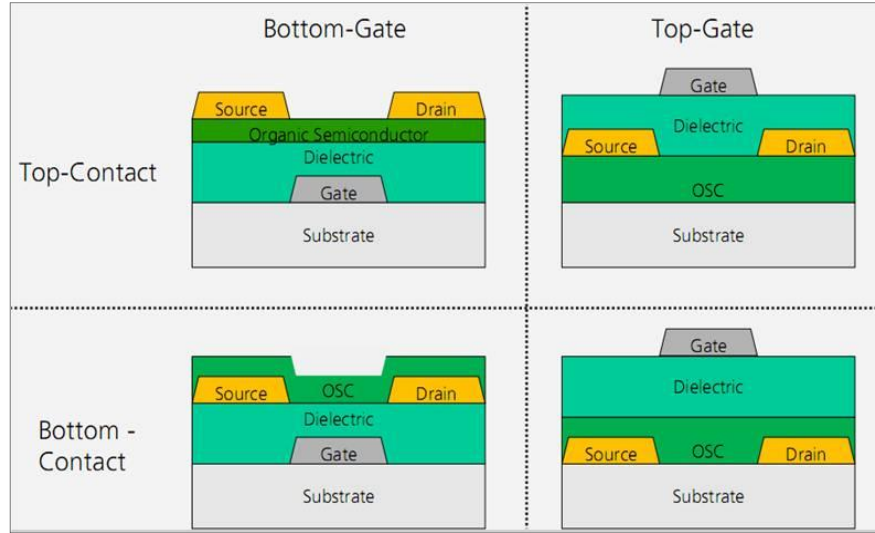
Alan etkili transistör yapısında voltaj, kapı elektrotuna (V_g) ve savak elektrotuna (V_d) uygulanır. Kaynak elektrotu, genellikle toprak olarak belirlenir ($V_g=0$). Kaynak ile savak arasındaki potansiyel fark kaynak (source)-savak (drain) voltajı olarak tespit edilir (V_{ds}) [Singh, 2007].

Alan etkili transistör yapısına pozitif kapı voltajı uygulandığında ve kaynak elektrotundan enjekte edilen yükler kapı elektrotundan daha negatif bir değerde olduğu zaman elektron enjeksiyonu meydana gelmektedir. Benzer bir durum, negatif kapı voltajı uygulandığında kaynak elektrotuna enjekte edilen yükler kapı elektrotundan daha pozitif bir değerde olursa delik (hole) enjeksiyonu oluşmaktadır [Sze, 2001]. Savak ile kaynak arasında uygulanan gerilim ile de bu kanaldan akım geçmesi sağlanır. Kapı voltajını arttırdığımızda bu kanalda oluşan deliklerin sayısı yalıtkanın özelliğinden dolayı artar ve akım değeri artar. Yalıtkanın yükler kapı voltajına göre tam olarak ayrıldığında savak akımı doyuma gider. Kapı voltajı arttırıldığında akım daha fazla artar sonra yine doyuma gider. Bu şekilde transistör karakteristiği elde edilir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2: Organik alan etkili transistör karakteristikleri. a) değişken kapı voltajına göre oluk akımı ve oluk voltajı karakteristiği b) oluk akımın kapı voltajına göre değişim karakteristiği.

Organik alan etkili transistörler genelde Şekil 6.3'te görüldüğü gibi dört şekilde üretilir. Bunlardan ikisi üst kontak diğer ikisi alt kontak olarak isimlendirilir. Bunlar arasında en çok kullanılanlar üst kontak şeklide olanlardır. Bunun nedeni transistörlerde kullanılan yarıiletken tabakanın hassas olması ve bu nedenle en son kaplanması gerektiğindendir.



Şekil 6.3: Organik alan etkili transistörlerin üretim geometrileri.

Organik alan etkili transistörler için bilinen başlıca transistör yapıları aşağıda belirtilmiştir:

- Üst yüzey kontak / alt katman kapı (top contact /bottom gate) (TC/BG)
- Alt katman kontak / alt katman kapı (bottom contact / bottom gate) (BC/BG)
- Alt katman kontak / üst yüzey kapı (bottom contact / top gate) (BC/TG)
- Üst yüzey kontak / üst yüzey kapı (top contact / top gate) (TC/TG)

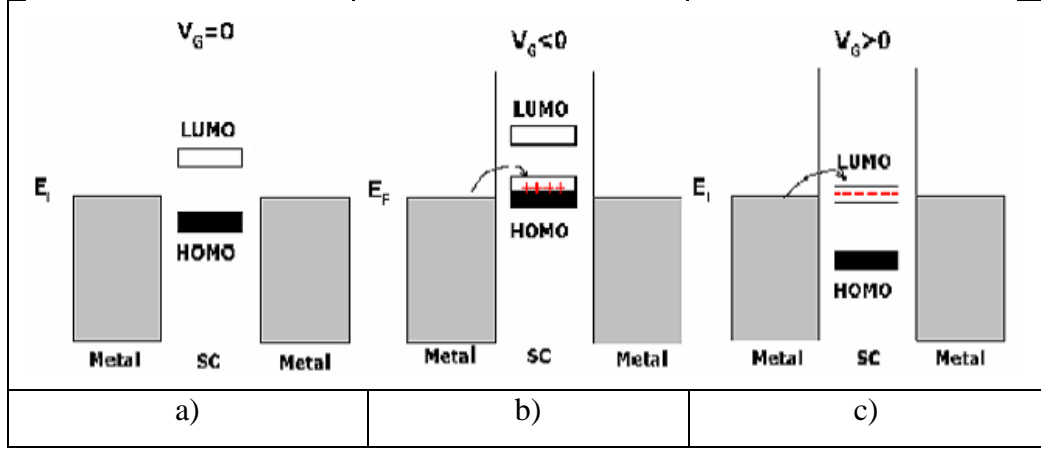
Bu entegre tasarımlarında en çok tercih edilen yapı, Şekil 6.3'de gösterilen alt tabanı kapı (gate) elektrotu üst kısmı kaynak-savak elektrotları olarak tasarlanan yapıdır. Bu yapının yaygın olarak kullanılmasının nedeni: ince film transistörlerden örnek alınarak yüksek kalitede bir yalıtkan tabaka oluşturulması ve alt kısımda bulunan kapı (gate) yalıtkan maddesi sayesinde oluşturulan elektrik alanıyla kontrol edilmesidir [Singh and Sariciftci, 2006]. Diğer bir tasarım olan, üst kısım kapı (gate) elektrot alt kısım savak ve kaynak elektrotuna sahip OFET yapılarının en önemli avantajı, organik yarı iletken maddenin esnek substrat yüzeyinde oluşturulması ve bu sayede uygun kullanım alanına rahatça entegre edilmesidir [Singh, 2007].

Organik alan etkili transistörlerde kullanılan elektrotlar, fotolitografi (photolithography), özel gölgelendirmeli maskeleme yöntemi (shadowmask evaporation), çeşitli formlardaki baskılama (printing) yöntemleri kullanılarak oluşturulur. Transistörlerde kanal boyu (L), top kontak (üst yüzey kontak)

yapılarında özel gölgelendirmeli maskeleme yöntemi kullanılarak onlu mikrometre (μm) katlarında yapılar tasarlanabilir. Alt katman kontak yapılarında ise kanal boyu daha küçük bir değer olarak fotolitografi veya baskılama yöntemi ile elde edilir. Kullanılan farklı transistör yapıları, enjekte edilen elektrotların pozisyonu ile bu elektrotlarla ilişkili olan kapı elektrotunun konumundan dolayı oluşmaktadır. Alt katman kontak/alt katman gate yapısında yükler, yarı iletken/yalıtkan ara yüzeyinde direk olarak birikerek kanal oluşumu sağlar. Fakat diğer geometri yapılarında ((TC/BG) ve (BC/TG)) ise iletken kanal yarı iletken tabaka tarafından ayrılır. Böylece yükler ilk olarak iletken kanala erişmeden önce birkaç nanometrelik yarı iletken kalınlığını geçmek zorundadır. Transistör yapıları arasındaki diğer bir farklılık ise, farklı morfolojilere sahip yüzeylerdeki yalıtkan/yarı iletken ve elektrot/yarı iletken ara yüzeylerinden meydana gelen tuzak düzeylerinin miktarlarıdır [Singh, 2007].

6.1. Alan Etkili Transistörlerin Temel Çalışma Prensibi

Genel olarak organik alan etkili transistörlerin karakterizasyon işlemlerinde, kaynak elektrotu topraklanarak kapı ve savak elektrotlarına voltaj uygulanır. Kapı elektrotuna uygulanan voltaj ile kaynaktan savaka doğru akan akım kontrol edilir. Kapı elektrotuna hiçbir voltaj uygulanmadığı zaman, kaynaktan savak elektrotuna çok az bir akım akmaktadır. Bu akıma sızıntı akımı (leakage current) denir. Bu akımın değeri savak voltajının (V_d) kanal direncine (R_s) oranı olarak tespit edilir [Singh, 2007]. Kapı elektrotuna hiçbir voltaj değeri uygulanmadığı zaman ($V_g=0$), yapı içerisindeki organik yarı iletken katmanında hiçbir katkılandırma olayı görünmeyecek yani yapıda hiçbir yük taşıyıcısı oluşamayacaktır Şekil 6.4.a [Singh and Sariciftci, 2006].



Şekil 6.4: Organik alan etkili transistör için kapı elektrotunda çalışma prensibini anlatan enerji düzeyi diagramı. a) $V_g=0$, b) $V_g<0$ ve c) $V_g>0$ değeri uygulandığında.

Kapı elektrotuna negatif voltaj değeri uygulandığı zaman ($V_g<0$), organik yarı iletken/yalıtkan yüzeyinde pozitif yükler indüklenmektedir (p-tipi iletken kanal oluşumu) Şekil 6.4.b. Eğer, kaynak-savak elektrotlarının fermi seviyesi organik yarı iletken materyalinin HOMO seviyesi ile uyumlu ise, kaynak ve savak arasında, uygulanan voltaj sayesinde pozitif yüklerden bir iletken kanal oluşumu sağlanır.

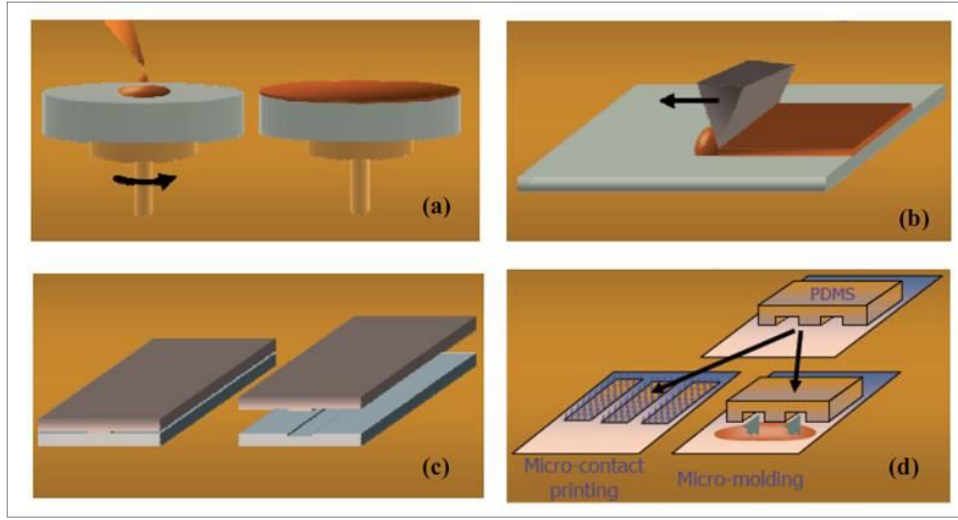
Kapı elektrotuna pozitif voltaj değeri uygulandığı zaman ($V_g>0$), organik yarı iletken/yalıtkan yüzeyinde negatif yükler indüklenmektedir (n-tipi iletken kanal oluşumu) Şekil 6.4.c. Eğer kaynak-savak elektrotlarının fermi seviyesi organik yarı iletken materyalinin LUMO seviyesi ile uyumlu ise, kaynak ve savak arasında, uygulanan voltaj sayesinde negatif yüklerden bir iletken kanal oluşumu sağlanır.

Organik yarı iletken materyaller bu davranış özelliklerinden dolayı pozitif ya da negatif yük taşıyıcıları p-tipi ya da n-tipi yarı iletken olarak adlandırılırlar. Bazı organik yarı iletken materyaller hem elektron hem de boşluk taşıma özelliğine sahip olabilirler. Bu tip materyallerden oluşturulan transistörler ambipolar transistör olarak adlandırılır [Singh and Sariciftci, 2006].

6.2. OFET'lerde Kullanılan Üretim Teknikleri

OFET'lerde kullanılan organik materyallerde ve üretim teknikleri teknolojilerinde büyük ilerleme kaydedilmiştir. Rubren tek kristal yapısı ve pentasen çok kristal yapılu ince film için yüksek mobilitte değerleri bildirilmiştir. Kullanılan organik yarı iletkenlerin performansları üretim tekniklerindeki gelişim sayesinde büyük ölçüde artmaktadır. Genellikle kullanılan teknikler (fotolitografi,

buharlaştırma), maliyetlerinin çokluğu ve cihaz kullanımlarının zorluklarından dolayı halen geliştirilmektedir. Bu tekniklere alternatif olarak, düşük maliyete sahip döndürerek kaplama ve baskılama tekniği ortaya çıkmıştır Şekil 6.5. Kullanılan bu teknikler, OFET teknolojisinin gelişimini ilerleterek organik optik teknolojisinde ve elektronik devre mimarisinde umut verici gelişmeler doğurmuştur [Sun et al., 2005].



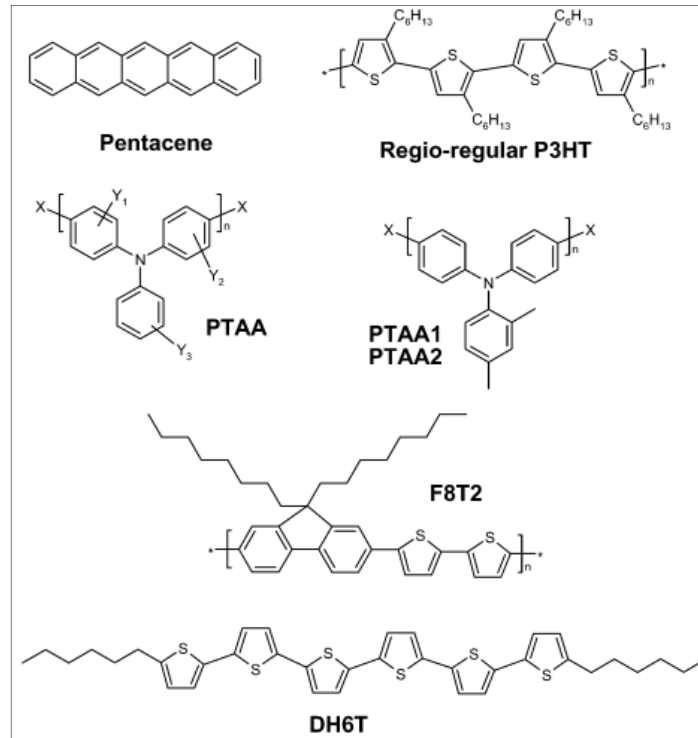
Şekil 6.5. Organik alan etkili transistör için üretim teknikleri. a) döndürerek kaplama, b) neşterle yayma, c) ısıl tabakalama ve d) mikro baskılama.

Farklı ince film tabakalarından meydana gelen organik transistörlerdeki tabakalar arasındaki ara yüzeyler, transistör parametrelerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Oluşturulan katmanlar arasındaki uyum, sadece moleküllerin düzenini artırarak yüzey hatalarını azaltmaz ayrıca yüklerin enjeksiyonunu ve iletken kanaldaki yük transferini kolaylaştırır [Sun et al., 2005]. Organik transistörlerde kullanılan başlıca üretim teknikleri; vakum buharlaştırma tekniği, Langmuir-Blodgett tekniği ve çözelti prosesli döndürerek kaplama yöntemi (solution process deposition) olarak bilinir [Akın, 2008].

6.3. OFET' lerde Kullanılan Yarı İletken Malzemeler

Farklı yük taşıyıcı özelliği olarak, organik yarı iletken materyaller ya p-tipi ya da n-tipi taşıyıcı özelliğine sahiptir. P-tipi yarı iletken yapılarında çoğunluk taşıyıcıları boşluklar, n-tipi yarı iletken yapılarında çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olarak tanımlanır. Bundan dolayı transistörler p-tipi veya n-tipi olarak adlandırılır. N-

tipi ve p-tipi materyaller sırasıyla yüksek elektron ilgileri ve düşük iyonlaşma potansiyel değerleri olarak tanımlanır. Buna karşın, organik yarı iletken materyaller içerisinde şimdiye kadar daha çok p-tipi olanların üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bunun nedeni, organik alan etkili transistörlerde kullanılan p-tipi organik yarı iletken malzemelerin havaya karşı daha kararlı ve n-tipi organik yarı iletkenlere nazaran daha yüksek bir mobilite değerlerine sahip olmalarıdır. P-tipi organik yarı iletkenlerin tersine, birçok n-tipi organik yarı iletken materyaller, yapılarında bulunan oksijen ve su ile reaksiyona giren organik anyonlar ve birtakım karbanyonlar nedeniyle havaya hassastırlar [de Leeuw et al., 1997]. Şekil 6.6’da organik alan etkili transistörlerde kullanılan bazı organik yarı iletken materyallerin kimyasal yapıları gösterilmektedir [Veres et al., 2004].



Şekil 6.6: Bazı organik yarıiletkenlerin kimyasal yapıları.

6.4. OFET’ lerde Kullanılan Yalıtkan Malzemeler

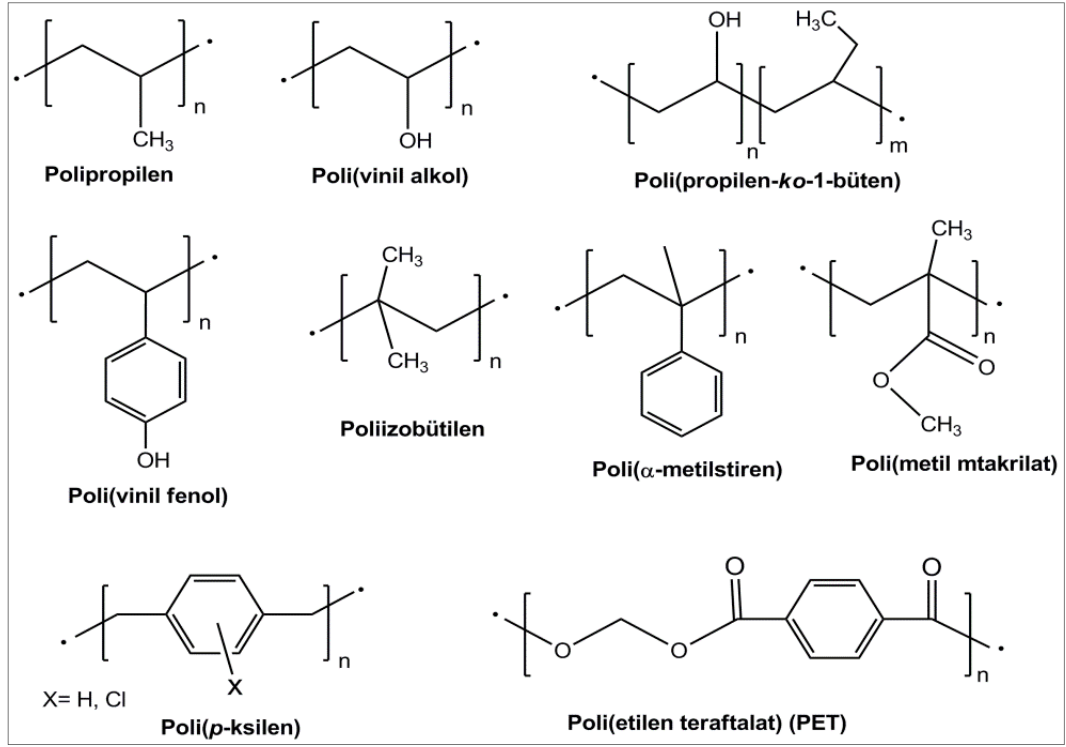
Organik bir OFET yapıda, “gate” dielektrik tabakası düşük yük tuzaklarına, iyi işlenebilirliğe, yeniden üretilebilirliğe, bozunma karşı kararlı, küçük sızıntı akımına ve yüksek bozunma voltajına sahip olmalıdır. Transistörlerin yapımında yalıtkan tabaka olarak, poli(metilmetakrilat) (PMMA) veya benzer yapıya sahip yeni yalıtkan

malzemeler kullanılmaktadır. Bilindiği gibi, PMMA teknolojik uygulama açısından polimerik malzemelerin en önemlilerinden bir tanesidir. Bu malzeme organik ince filmlerde gate malzeme olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar PMMA'nın gate olarak SiO₂ den daha iyi elektriksel karakteristikler gösterdiği rapor edilmiştir ve ayrıca PMMA ile daha yüksek alan etkili mobiliteye ulaşılmıştır [General et al. 2011].

OFET'lerde polimerik dielektrik kapının iyi elektriksel özellik gösteren ince film oluşturabilmesi kritik rol üstlenmektedir [Yoon et al., 2005]. OFET tasarımları sırasında yalnızca organik yarı iletken malzeme seçimi etkili olmayıp, uygun kapı yalıtkan malzeme seçimi de transistörün performansını etkileyen önemli parametrelerden biri olmaktadır [Veres et al., 2004]. Mobilité, eşik değeri (threshold), voltaj değeri vb. transistör parametreleri, transistörde kullanılan yalıtkan maddenin kimyasal yapısına ve dielektrik özelliklerine bağlıdır [Frank, 2007]. OFET'lerde yalıtkan polimerik malzemelerde istenen özellikler:

- Yüksek dielektrik katsayısına sahip olmalı (bu konu hala tartışma konusudur),
- İstenmeyen tuzak etkisinden dolayı minimum safsızlık içermeli,
- Yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık sağlamalı,
- Cam ve plastik yüzeylerde düzgün bir film yapısı oluşturmalı,
- Organik yalıtkan özelliği gösteriyor ise uygun kimyasal çözücülerde iyi çözülebilmeli

OFET'lerde kullanılan yalıtkan malzemeler Şekil 6.7'de verilmiştir [Veres et al., 2003].



Şekil 6.7: Organik alan etkili transistörlerde kullanılan yalıtkan polimerler.

Alan etkili mobilite değerlerinin organik yarı iletken yapılarındaki farklı polimerik yalıtkan etkisi üzerindeki ilk detaylı çalışma Peng ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Peng ve arkadaşları tarafından yapılan çeşitli yalıtkanlar; siyanaetilpulluan (CYEPL), poli(vinil alkol) (PVA), poli(vinil klorür) (PVC), PMMA kullanılarak tasarlanan transistör çalışmalarında yalıtkanın ϵ değeri ile alan etkili mobilite değeri arasında kuvvetli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir [Peng et al., 1990].

Klauk ve arkadaşları 2002 yılında PVP tabanlı yalıtkanın detaylı olarak incelemişler ve çapraz bağ işleminin PVP polimer maddesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çapraz bağ yapılan PVP yalıtkan yüzeyinin daha kaliteli bir film oluşturduğu ve çok daha iyi bir yalıtkan özelliği gösterdiğini tespit edilmiştir [Klauk et al., 2002]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda Veres ve arkadaşları yapı içerisindeki taşıyıcı yüklerin oluşumunda sadece kaplanan organik yarı iletken materyalinin morfolojisinin etkili olmadığı, yalıtkan ve yarı iletken materyaller arasındaki uyumun önemli bir rol oynadığını tespit etmiştir [Veres et al., 2003].

Chua ve arkadaşları benzosiklobüten (benzocyclobutene, BCB) gibi hidroksil grubu içermeyen yalıtkan malzemeleri n-kanallı konjuge polimer yapıları alan etkili transistör yapılarında kullanmışlardır [Chua et al., 2005]. Birçok polimerik yarı

iletken malzemenin karakteristik özelliği, delik tuzaklama özelliğinin aksine güçlü elektron tuzaklama (p-tipi özellik göstermesi) yeteneğine sahip olmasıdır (uygun düşük iş fonksiyonlu elektrotlarla). Yapılan çalışmalarda n-tipi organik materyallerde kullanılan hidroksil fonksiyon gruplarından dolayı yarı iletken/yalıtkan ara yüzeyinde elektron tuzakları bulunması nedeniyle bu tip yapılarda silanol grup yapısındaki SiO₂ yalıtkan film yapı formları kullanılmaktadır [Klauk et al., 2002]. Elde edilen bu teori tam olarak doğru değildir, çünkü PVA gibi hidroksil fonksiyonel grubu içeren yalıtkan materyallerde elektron transportuna imkân tanımaktadır [Stadler, 2006]. Bulunan bu sonuç vasıtasıyla, organik yalıtkan ve organik yarı iletken ara yüzeyler arasındaki çalışmalara ambipolar teriminin gelişmesine büyük ölçüde katkı sağlamıştır.

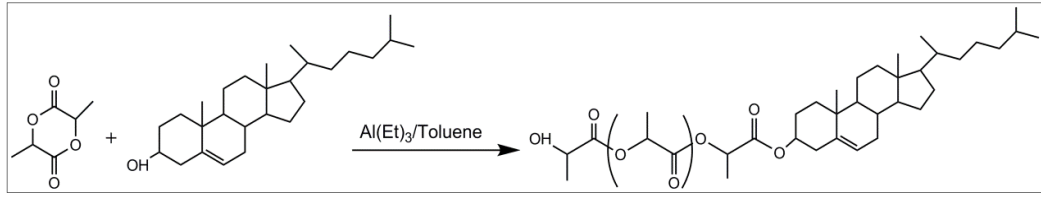
7. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Steroidler bitki, hayvan ve mantarlarda bulunması ve önemli biyolojik görevlere sahip olması sayesinde sıvı kristal polimerler, ilaç salınım sistemleri, hidrojel, membran, baskılanmış polimer, biosensör gibi birçok farklı polimer uygulama alanlarda dikkat çekmektedir. Özellikle bir sterol olan kolesterol ile safra asidi olan kolik asit bu alanlarda en çok kullanılan steroidlerdir. İlk bulunan sıvı kristalin kolesterol türevi olması, hücre membranlarına benzerliği ve membranların akışını ve geçirgenliği kontrol edebilme yeteneğine sahip olması, diğer steroidlerin öncül maddesi olması, ucuz ve kolay elde edilebilir olması gibi birçok faktörden dolayı diğer steroidlere göre kolesterol birçok uygulama alanlarında ön plana çıkmıştır.

Kolesterol ve türevleri polimerlerde konumuna göre ana zincir veya yan zincir üzerinde bulunmaktadır. Özellikle ana zincirinde kolesterol içeren polimerler kolesterol sonlu lineer polimerlerdir ve sentez metoduna göre ikiye ayrılır. Bunlar başlatıcı olarak kolesterolün kullanıldığı polimerler ve sentezlenmiş polimerlerin uçlarına sonradan kolesterolün bağlandığı polimerlerdir [Zhou et al., 2009], [Taşdelen vd., 2008]. Ayrıca birden fazla fonksiyonel gruba sahip steroidler (üç hidroksil grubuna sahip kolik asit gibi) yıldız polimerlerin sentezinde başlatıcı olarak kullanılmıştır [Chen et al., 2008].

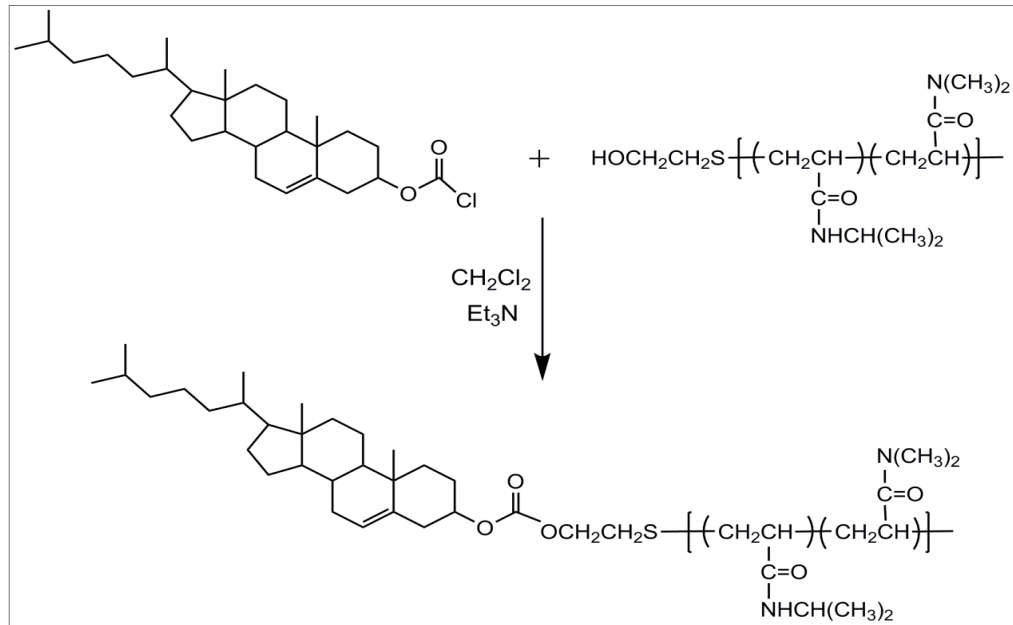
7.1. Ana Zincirinde Steroid İçeren Polimerler

Kolesteril-oligo(L-laktik asit)'in sentezi başlatıcı olarak kolesterolün kullanıldığı ana zincirinde steroid içeren polimerler sentezine bir örnektir. Kolesterol toluende $Al(Et)_3$ ile muamele edilip alüminyum alkoksit oluşturulmuştur. Alüminyum alkoksit kolesteril-oligo(L-laktik asit) elde etmek için L-laktik asitin halka açılma polimerizasyonu (ROP) kullanılmıştır Şekil 7.1 [Klok et al., 2002].



Şekil 7.1: Başlatıcı olarak kolesterolün kullanıldığı polimerlere bir örnek.

Sentezlenmiş polimerlerin uçlarına sonradan kolesterolün bağlandığı ana zincirinde steroid içeren polimerler sentezine kolesterol sonlu poli(*N*-izopropilakrilamide-*ko*-*N,N*-dimetilakrilamit) örnek olarak verildi. İlk olarak 2-hidroksietantiol'ün zincir transfer ajanı olarak kullanıldığı hidroksil sonlu poli(*N*-izopropilakrilamide-*ko*-*N,N*-dimetilakrilamit) öncü kopolimeri hazırlanmıştır. Hidroksil sonlu kopolimer kolesterol kloroformat ile esterifikasyon reaksiyonuyla kolesterol sonlu kopolimerler elde edilmiştir Şekil 7.2 [Liu et al., 2003].



Şekil 7.2: Sentezlenmiş polimerlerin uçlarına sonradan kolesterolün bağlandığı polimerlere bir örnek.

Ana zincirinde steroid içeren polimerler ve bu polimerlerin sentez metodu ile uygulama alanları Tablo 7.1'de özetlenmiştir.

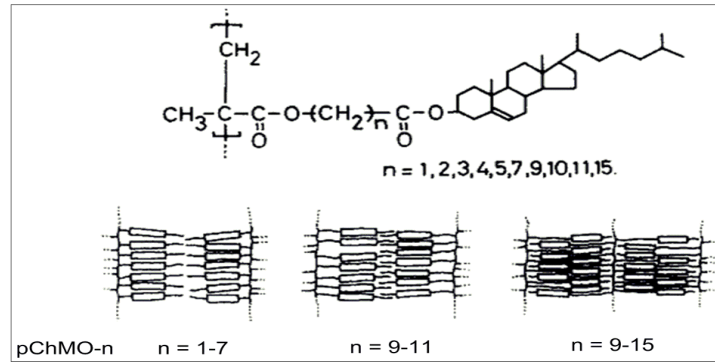
Tablo 7.1: Ana zincirinde steroid içeren polimerler, bu polimerlerin sentez metodu ve uygulama alanları.

Polimer	Sentez Metodu	Uygulama Alanı	Referans
Kolesterol sonlu poli[2-(metakriloloksi)etilfosforil kolin] (Chol-MPC)	Kolesterol içeren makrobaşılatıcı yoluyla ATRP	İlaç salınım sistemleri	[Xu et al., 2005a], [Xu et al., 2005b]
Kolesterol sonlu poli(etilen glikol) (Chol-PEG)	Ticari olarak mevcut	İlaç salınım sistemleri	[Xu et al., 2004]
Kolesterol sonlu oligo(L-laktik asit) (Chol-(L-Lactic acid) _n)	Kolesterol ve trietilaminden elde edilen alüminyum alkoksit tarafından ROP başlatılması.	Yapay doku mühendisliği, yapı iskeleleri	[Hwang et al., 2002] [Klok et al., 2002]
Kolesterol sonlu poli(kaprolakton) (Chol-PCL)	Kolesteroldeki hidroksil grubu tarafından ROP başlatılması.	İlaç salınım sistemleri	[Zhang et al., 2005c]
Kolesterol sonlu poli(2,2-dimetil trimetilen karbonat) (Chol-PDTC)	Kolesteroldeki hidroksil grubu tarafından ROP başlatılması.	İlaç salınım sistemleri	[Wan et al., 2004]
Kolesterol sonlu poli(trimetilen karbonat) (Chol-PTMC)	Kolesteroldeki hidroksil grubu tarafından ROP başlatılması.	İlaç salınım sistemleri	[Zou et al., 2006]
Kolesterol sonlu poli(laktid-ko-glikolid) (Chol-(LG) _{m+n})	Kolesteroldeki hidroksil grubu tarafından ROP başlatılması.	İlaç salınım sistemleri	[Zou et al., 2005]

7.2. Yan Zincirinde Steroid İçeren Polimerler

Yan zincirinde steroid (özellikle kolesterol) içeren polimerlerde genellikle ana zincirini akrilat, metakrilat, norbornon, siloksan gibi monomerler ve bu monomerlere bağlı kolesterol bulunur. Kolesterol direkt monomere bağlandığında rigid bir yapıya sahip olmasından dolayı kolesterol moleküllerinin bir araya gelerek mezojenik özellik göstermesi (sıvı kristal özellik) zorlaşır. Bu nedenle kolesterol ve monomer arasına esnek gruplar (metilen, siloksan gibi) ile köprü görevi görerek kolesterol moleküllerinin daha rahat hareket etmeleri sağlanır [Zhou et al., 2009].

Yamaguchi ve arkadaşları yan zincirli sıvı kristal polimer ihtiva eden 1-5, 7, 9-11, 15 karbon sayılı alkil gruplarına sahip poli(kolesteril ω -(metakriloiloksi)alkanot) (pChMO-n) polimeri sentezleyerek polimer yan zincirine farklı esnek uzunlukta bağlanmış mezojenik grupların üst üste gelerek paketlenme yapılarını incelemiştir [Yamaguchi et al., 1989]. Şema 7.3'de görüldüğü gibi $n = 1-7$ içeren polimerlerde yan zincir iki tabaka paketlenme yapısı, $n = 9-11$ içeren polimerlerde yan zincir kısmi örtüşmüş iki tabaka paketlenme yapısı ve $n = 9-11$ içeren polimerlerde yan zincir tek tabaka paketlenme yapısı göstermiştir. Sonuç $n=9$ 'dan daha büyük polimerlerde sıvı kristal yapıdan uzaklaştığı görülmüştür.



Şekil 7.3: Yan zincirin paketlenme yapılarının şematik gösterimi.

Yine Yamaguchi ve arkadaşları t-bütül metakrilat (t-BMA) ve kolesteril 11-metakriloiloksiundekanoat (ChMO-10)'den oluşan ve farklı mol oranlarına sahip yan zincirinde kolesterol içeren sıvı kristal kopolimer sentezleyerek farklı kopolimer oranının sıvı kristal oluşumuna etkisini incelemiştir [Yamaguchi et al., 1991]. Yan zincirinde kolesterol içeren polimerler ve bu polimerlerin sentez metodu ile sıvı kristal türleri Tablo 7.2'de özetlenmiştir.

Tablo 7.2: Yan zincirinde kolesterol içeren polimerler, bu polimerlerin sentez metodu ve sıvı kristal türleri.

Polimer	Sentez Metodu	Sıvı Kristal	Referans
Kolesterol yan zincirli poli(metilhidrosiloksan) (PMHS-Chol)	Graft polimerizasyon	Kiral smektik	[Zhang et al., 2005a], [Wang et al., 2007]
Farklı esnek uzunluklara sahip kolesterol yan zincirli Poli(norbornon) (PNB-Chol-n)	Halka açılma metatez polimerizasyon (ROMP)	Smektik	[Ahn et al., 2009]
Farklı esnek uzunluklara sahip kolesterol yan zincirli Poli(akrilat) (PA-Chol-n)	Radikal/foto polimerizasyon	Kolesterik	[Freidzon et al., 1985], [Shannon, 1984]
Farklı esnek uzunluklara sahip kolesterol yan zincirli Poli(metakrilat) (PMA-Chol-n)	Radikal polimerizasyon	Smektik	[Yamaguchi et al., 1989], [Zhang et al., 2005b]
Poli(metilmetakrilat kolesterol-b-stiren) (PMMA-Chol-b-PS)	ATRP	Smektik	[Hamley et al., 2005]
Poli(kolesteril metakrilat-b-2-hidroksietilmetakrilat) (PCholMA-b-PHEMA)	RAFT		[Zhou and Kasi, 2008]
Poli(kolesteril oleil karbonat)	Serbest radikal-AIBN	Smektik/ Kolesterik	[Hattori and Uryu, 2000]
Kolesterol yan zincirli poli(metil-hidrosiloksan)	Graft polimerizasyon	Kolesterik/ Mavi faz	[Zhang et al., 2005a], [Wang et al., 2007]
Kolesterol yan zincirli poli(metil-hidrosiloksan)	Graft polymerization	Smektik/ Kiral smektik /Kolesterik	[He et al., 2005] [Hu et al., 2006] [Zhang et al., 2004]
Kolesterol yan zincirli poli(metil-hidrosiloksan)	Graft polymerization	Smektik/ Kolesterik	[Zhang et al., 2003]
Kolesterol yan zincirli poliakrilat	Serbest radikal-AIBN	Smektik A/ Nematik	[Barmatov et al., 2004]

Bir başka çalışmada Shannon ve arkadaşları yan zincirinde kolesterol içeren ve farklı esnek zincir uzunluklara sahip metakrilat ve akrilat türevli monomerler hazırlayarak fotopolimerizasyon tekniği ile sıvı kristal yan-zincirli polimerler elde etmiştir [Shannon, 1983], [Shannon, 1984]. Hamley ve arkadaşları yan zincirinde kolesterol içeren metil metakrilat ve stiren monomerlerinden oluşan blok kopolimer sentezleyerek sıvı kristal yapılarını incelemiştir [Hamley et al., 2005].

7.3. Steroid Merkeze Sahip Polimerler

Kolik asit 3 hidroksil grubundan ve 1 karboksil grubundan oluşan bir steroid türü olup en önemli safra asitinden biridir. Kolik asitin biyolojik kökenli bir molekül olması ve fonksiyonel grup sayısının fazla olması biyouyumlu yıldız polimer sentezinde kullanılmasına yol açmıştır [Chen et al., 2008].

Kolik asitin üç hidroksil grubu bulunmasından dolayı laktit ve kaprolakton gibi monomerlerin halka açılma polimerizasyonunda yıldız polimer başlatıcısı olarak kullanılmıştır. Cheng ve arkadaşları kolik asiti yıldız başlatıcı olarak kullanarak biomedikal uygulamalarda özellikle ilaç salınım sistemlerinde kullanmak üzere üç kollu biobozunur yıldız polikaprolakton polimerleri sentezlemiştir [Fu et al., 2007a], [Fu et al., 2007b], [Zhang et al., 2007]. Zou ve arkadaşları benzer bir çalışma ile ilaç yüklemeye kullanılmak üzere kolik asit başlatıcısı yardımıyla DL-laktidin halka açılma polimerizasyonu ile farklı molekül ağırlıklarında yıldız oligo/poli(DL-laktit) mikroküreleri sentezlemiştir. Ayrıca farklı molekül ağırlıklı lineer poli(DL-laktit) ile karşılaştırılarak hücreye tutunma özellikleri araştırılmıştır [Zou et al., 2007a], [Zou et al., 2007c], [Fu et al., 2007b].

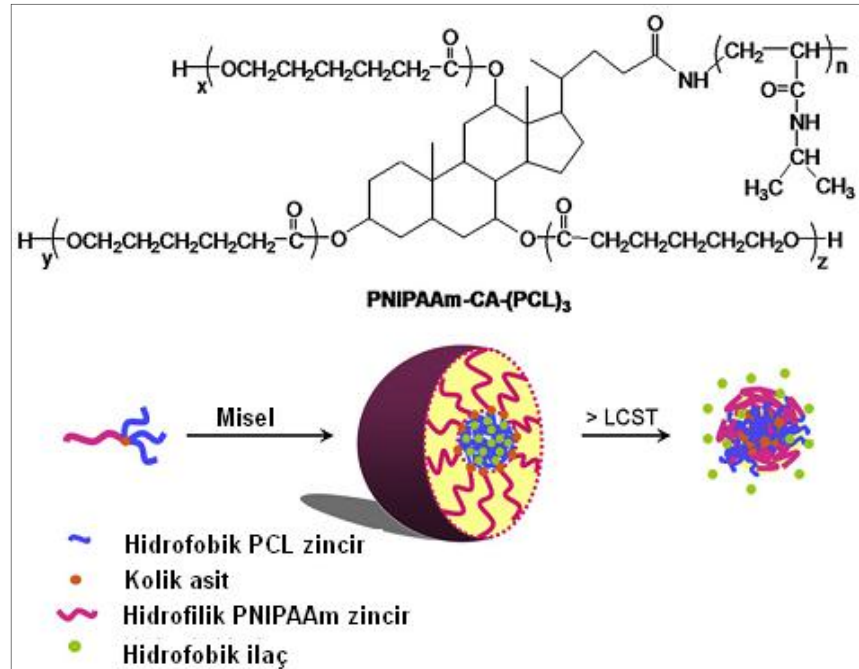
Giguere ve arkadaşları kolik asitin dört fonksiyonel grubunu tersiyer bromür gruplarına dönüştürerek akrilat monomerleri için kolik asiti ATRP başlatıcısı olarak kullanmıştır. Bu başlatıcı vasıtasıyla poliakrilat kollara sahip kolik asit merkezli anyonik yıldız polimerler sentezleyerek agregasyon özelliklerini incelemiştir [Giguère and Zhu, 2007]. Yine Giguere ve arkadaşları anyonik polimerizasyon ile kolik asit merkezli 4 kollu yıldız poli(alil glisidil eter) polimerlerini sentezleyerek agregasyon özelliklerini ve ısıya duyarlılığını incelemiştir [Giguère and Zhu, 2009].

Kolik asitin dört fonksiyonel grubundan hidrofilik özellikte yıldız polimerler hazırlandığında kolları hidrofilik merkezi hidrofobik olan amfifilik yıldız polimerler

elde edilir. Zhu ve arkadaşları amfifilik özelliğe sahip dört kollu kolik asit merkezli yıldız poli(etilen glikol) polimerleri sentezleyerek insanların kırmızı kan hücrelerindeki agregasyon etkisini incelemiştir [Janvier et al., 2013], [Luo et al., 2009].

Zou ve arkadaşları iki kolik asit molekülünün karboksilik gruplarını poli(etilen glikol) ile birleştirerek kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu için altı kollu makrobaşlatıcı hazırlayarak poli(kaprolakton) ve poli(etilen glikol) içeren biyobozunur amfifilik kopolimerler sentezlemiştir [Zou et al., 2007b].

Chen ve arkadaşları bir kolunda ısıya duyarlı hidrofilik özellikli poli(*N*-isopropilakrilamit) (PNIPAAm) ve üç kolunda hidrofobik özellikli poly(kaprolakton) (PCL) kollardan oluşan biyobozunur amfifilik yıldız kopolimerler (PNIPAAm-CA-(PCL)₃) sentezleyerek sistemlerinde ısıya duyarlı miseller elde etmiştir. Chen bu çalışmada ısıya duyarlı bu misellere hidrofobik özellikli antikanser ilacı yükleyerek belirli ısıda vücut içerisinde (özellikle kanserli hücre içerisinde) serbest kalabileceği önermiştir Şekil 7.4 [Chen et al., 2008].

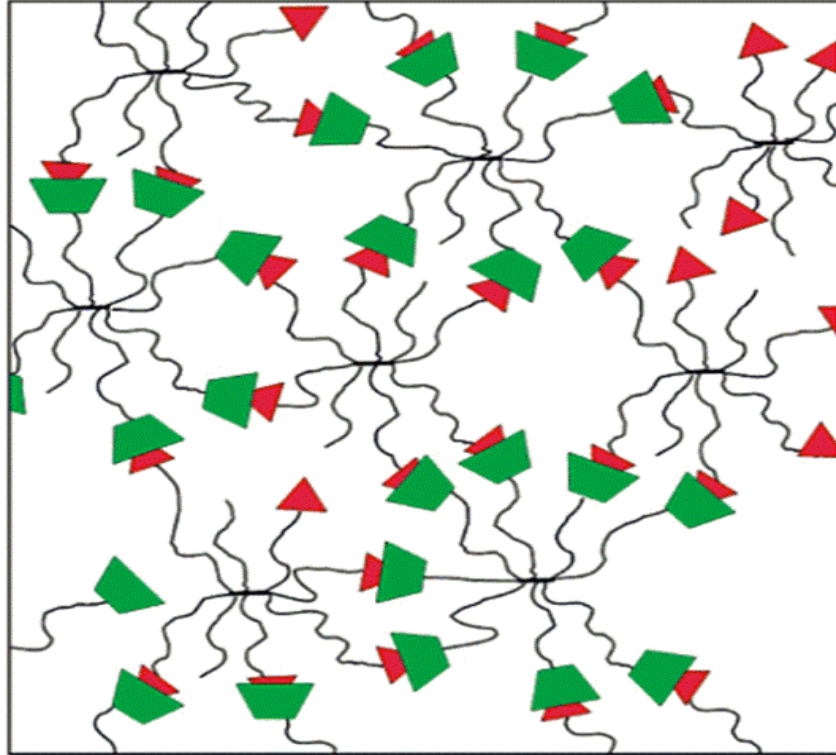


Şekil 7.4: PNIPAAm-CA-(PCL)₃ ve ısıya duyarlı misel yapısının şematik gösterimi.

7.4. Steroid Uç Gruplarına Sahip Yıldız Polimerler

Kolesteroller sulu çözeltilerde kendiliğinden bir araya gelme (self-assembling) eğilimlerinin çok kuvvetli olması nedeniyle yıldız polimer uçlarına bağlanarak hidrojel çalışmalarında kullanılmıştır. Nagahama ve arkadaşları yapay doku mühendisliği uygulamaları için biyouyumlu, amfifilik özelliğe sahip kolesterol sonlu sekiz kollu yıldız poli(etilen glikol)-blok-poli(L-laktit) kopolimeri sentezlemiştir [Nagahama et al., 2008].

Manakker ve arkadaşları kolesterol sonlu sekiz kollu yıldız poli(etilen glikol) (PEG) ve β -siklodekstrin (β -CD) sonlu sekiz kollu yıldız (PEG) polimerlerini ayrı ayrı sentezleyerek bu polimerlerin kolesterol ve β -CD uçlarından faydalanarak inklüzyon komplekslerini hazırlamıştır. Biyouyumlu bu hidrojeller biomedikal uygulamalar ve ilaç salınım sistemleri için oldukça elverişlidir Şekil 7.5 [van de Manakker et al., 2008a], [van de Manakker et al., 2008b].



Şekil 7.5: Kolesterol (üçgen yapı) ve β -siklodekstrin (kesik koni yapılı) sonlu sekiz kollu yıldız poli(etilen glikol) polimerleri arasında inklüzyon komplekse bağlı oluşan hidrojellerin şematik gösterimi.

8. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 8.1’de ve kullanılan cihazlar Tablo 8.2’de liste halinde verildi.

Tablo 8.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	CAS No	Özelliği
Anisol	Sigma-Aldrich	100-66-3	%99
Aseton	Alfa-Aesar	67-64-1	≥ %99.5
Bakır (I) bromür (CuBr)	Sigma-Aldrich	7787-70-4	%98
Benzofenon	Alfa-Aesar	119-61-9	%99
2-Bromo-2-metilpropanoil bromür	Aldrich	20769-85-1	%98
4-Bromobütiril klorür	Fluka	927-58-2	≥ %98
1-Bromonaftalen	Sigma-Aldrich	90-11-9	%97
3-Bromo-1-propanol	Alfa-Aesar	27-18-9	≥ %97
8-Bromooktanoik asit	Aldrich	17696-11-6	%97
11-Bromoundekanoik asit	Aldrich	2834-05-1	%99
Diklorometan	Sigma-Aldrich	75-09-2	%99.8
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	Alfa-Aesar	1122-58-3	%99
1,3-Disikloheksilkarbodimid	Aldrich	538-75-0	%99
Etanol	Sigma-Aldrich	64-17-5	≥ %99.8
1-Etil-3-(3- dimetilaminopropil)karbodimide	Aldrich	1892-57-5	≥ %97
Etil-2-Bromoizobütirat	Aldrich	600-00-0	%98
Etilen glikol (1,2-etandiol)	Fluka	107-21-1	≥%99.5
Fosfonitrilik klorür (trimer)	Aldrich	940-71-6	%95
Fosfor tribromür (PBr ₃)	Aldrich	7789-60-8	≥ %99.9
Hidrokinon	Sigma-Aldrich	123-31-9	≥ %99
4-Hidroksibenzaldehit	Alfa-Aesar	123-08-0	%98
Kalay oktoat (Sn(Oct) ₂)	Aldrich	301-10-0	%95
Kalsiyum hidrür	Sigma-Aldrich	7789-78-8	%95

Tablo 8.1: Devam.

Kolesterol	Alfa-Aesar	57-88-5	%95
Kolesteril kloroformat	Alfa-Aesar	7144-08-3	%98
Kolik Asit	Alfa-Aesar	81-25-4	≥%98
Magnezyum sülfat (MgSO ₄)	Sigma-Aldrich	7487-88-9	%99.5
Mesil klorür	Aldrich	124-63-0	≥ %99.7
Metakrilik asit	Aldrich	79-41-4	%99
Metanol	Sigma-Aldrich	67-56-1	%99.8
Metil metakrilat	Alfa-Aesar	80-62-6	%99
Metilen iyodür	Sigma-Aldrich	75-11-6	%99
PMDETA	Aldrich	3030-47-5	%99
N,N-Dimetilformamid	Sigma-Aldrich	68-12-2	%99.8
Pentaeritritol	Aldrich	115-77-5	≥ %99
Poli(etilen glikol) metil eter	Aldrich	9004-74-4	Mn~5000
Potastum hidrojen karbonat	Alfa-Aesar	298-14-6	%99
Propargil alkol	Aldrich	107-19-7	%99
Sodyum	Aldrich	7440-23-5	%99.9
Sodyum azidür (NaN ₃)	Aldrich	26628-22-8	≥ %99
Sodyum bikarbonat (NaHCO ₃)	Sigma-Aldrich	144-55-8	≥ %99.7
Sodyum bor hidrür (NaBH ₄)	Alfa-Aesar	16940-66-2	%98
Sodyum hidrür	Merck	7646-69-7	%60
Sodyum klorür	Alfa-Aesar	7647-14-5	%99
Stiren	Aldrich	100-42-5	≥ %99
Tetrahidrofuran	Sigma-Aldrich	109-99-9	≥ %99.9
Trietilamin (TEA)	Sigma-Aldrich	121-44-8	≥ %99
1,1,1-Tris (hidroksimetil) propan	Aldrich	77-99-6	%98
β-Siklodekstrin	Merck	7585-39-9	≥%98
ε-Kaprolakton	Aldrich	502-44-3	%97

Tablo 8.2: Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Cihazın Adı	Marka ve Modeli	Bulunduğu Yer
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	Mettler Toledo DSC822°	GTÜ Kimya Bölümü
Erime noktası tayin cihazı	Mettler Toledo FP81HT	GTÜ Kimya Bölümü
Fourier-transform İnfrared Spektrometresi	Perkin-Elmer Paragon 1000	GTÜ Kimya Bölümü
Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	Agilent 1100	GTÜ Kimya Bölümü
Kütle Spektrometresi	Bruker MicroTOF LC-MS (ESI)	GTÜ Kimya Bölümü
Kütle Spektrometresi	Bruker microflex LT MALDI-TOF MS	GTÜ Kimya Bölümü
Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	Varian ^{UNITY} INOVA 500	GTÜ Kimya Bölümü
Polarized Optik Mikroskop (POM)	Linkam LNP ve Linkam TMS 93	GTÜ Kimya Bölümü
Temas Açılı Ölçüm Cihazı	KSV-CAM 200	GTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü
Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	Mettler Toledo TGA851	GTÜ Kimya Bölümü
X-ışınları Kırınım Cihazı	Rigaku D-MAX 2200	GTÜ Malzeme Mühendisliği Bölümü
Polimer Film Kalınlık Ölçümü (Profilometre)	VEECO DEKTAK-8	GTÜ Malzeme Mühendisliği Bölümü
Empedans Analizörü	HP-4194	GTÜ Fizik Bölümü
Maskeleme Tabakası Cihazı	Leybold Univex 450	GTÜ Fizik Bölümü

9. DENEYSEL BÖLÜM

9.1. 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.

9.1.1. Kuru ϵ -Kapolakton Monomeri Hazırlanması

ϵ -Kapolakton monomeri ticari olarak bulunmaktadır. Aldrich firmasından satın alınan ϵ -Kapolakton CaH_2 'de bir gün kurutulduktan sonra yüksek vakum altında destillendi. Destillenen ürün buzdolabında saklandı.

9.1.2. Kuru Tetrahidrofuran ve Toluen Hazırlanması

Tetrahidrofuran (THF) ve toluen aynı prosedürde kurutuldu. Her ikisi 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.

9.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in (Trimer) Saflaştırılması

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

9.1.4. TLC İncelemeleri İçin p-Anisaldehit Çözeltisinin Hazırlanması

Para-anisaldehit (p-Anisaldehit) (6 g), 250 mL etil alkol ve 2.5 mL derişik sülfirik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında karıştırılması sonucunda çözümlenerek hazırlandı.

9.1.5. Sentezlenen Polimerlerin Kurutulması

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

9.1.6. Monomer Dönüşümünün Gravimetrik olarak Hesaplanması

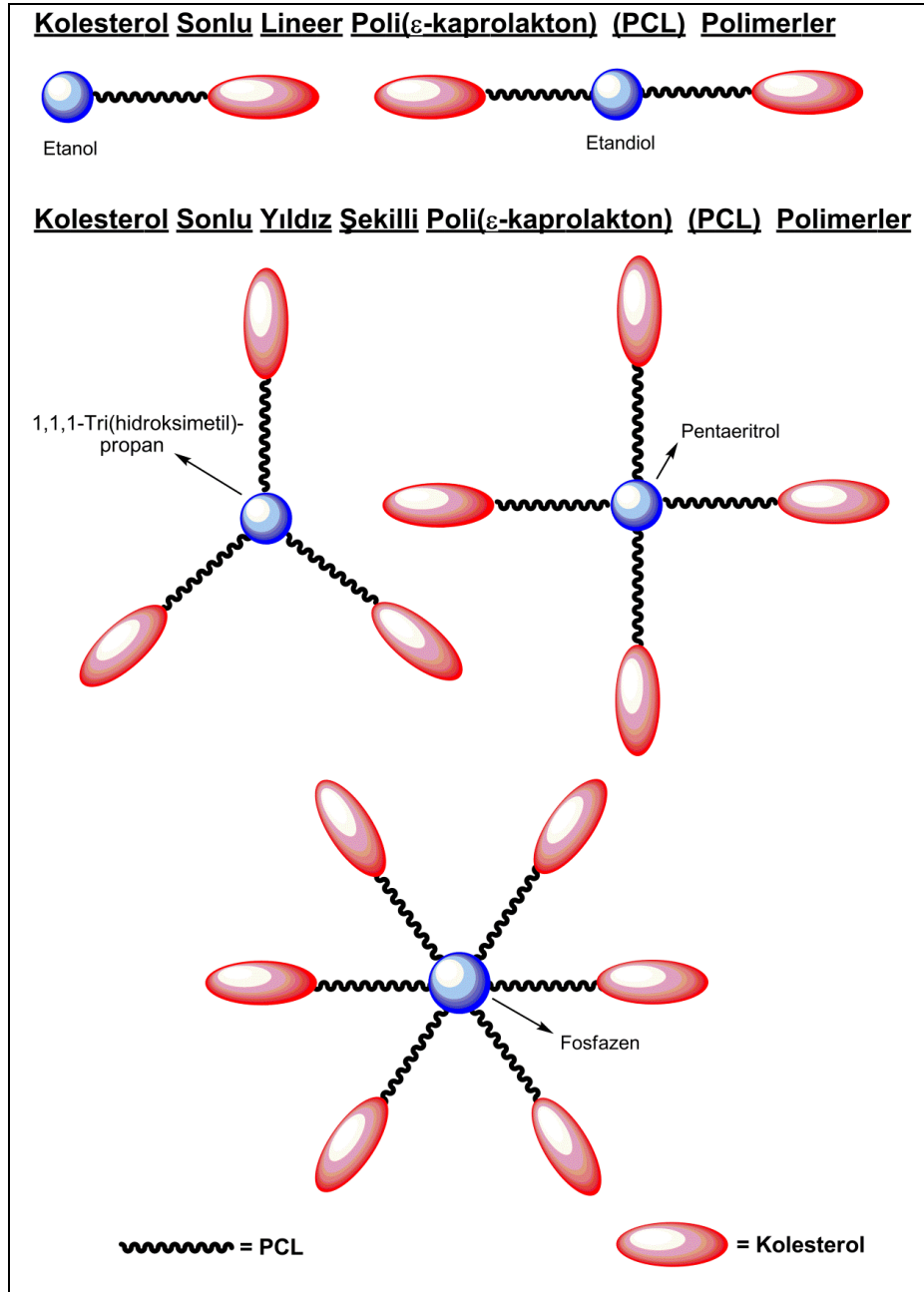
G4 sinterli filtre üzerinde kuruyan polimerin ağırlığının polimerleşme reaksiyonuna giren başlatıcı ve monomer ağırlıklarının toplamına oranı ile monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

9.2. Deneyleler

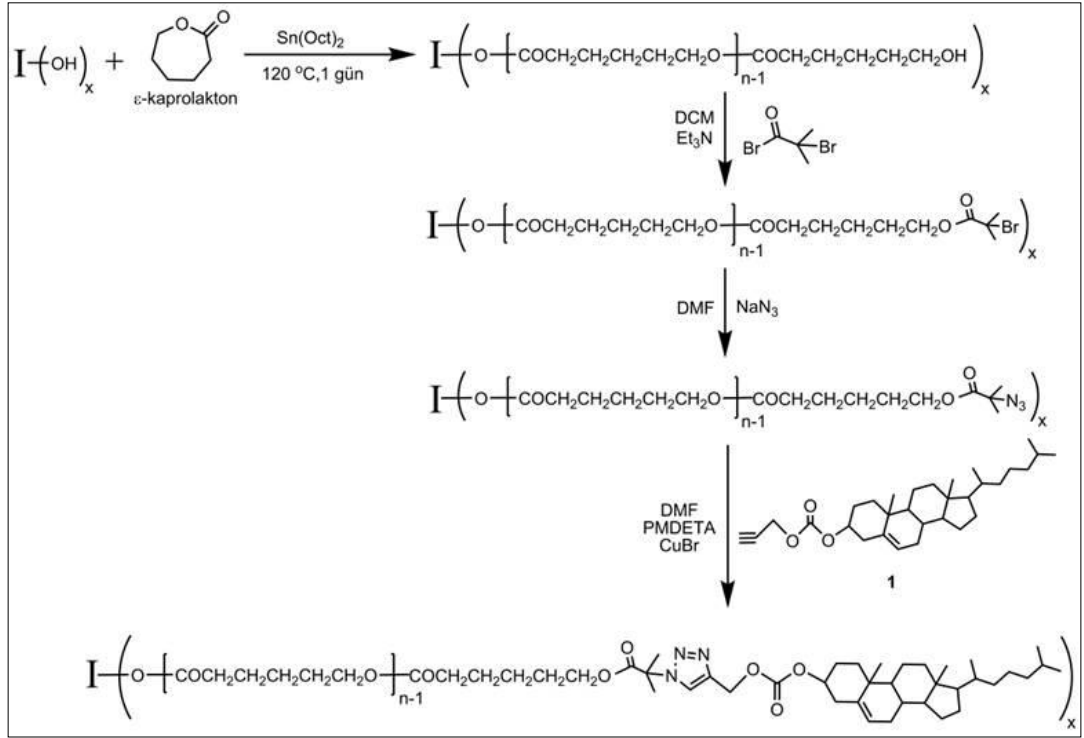
9.2.1. Steroid Uç Gruplarına Sahip Lineer ve Yıldız PCL Polimerlerin Sentezi

Bu bölümde, kolesterol sonlu lineer (tek veya iki ucu kolesterol sonlu) ve yıldız-şekilli (üç, dört ve altı kollu kolesterol sonlu) poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) polimerlerin “klik kimyası” tekniği kullanılarak hazırlandı Şekil 9.1. Bu polimerler dört basamaklı bir reaksiyon süreci ile elde edildi. Birinci adımda, etanol, etandiol, 1,1,1-tris(hidroksimetil)propan, 2,2-bis(hidroksimetil)1,3-propandiol (pentaeritritol) ve 1,1,3,3,5,5-hekzakis(4-(hidroksimetil)fenoksi)siklotrifosfazen bileşikleri başlatıcı olarak kullanılarak ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesi ile sırasıyla bir ve iki kollu lineer, üç, dört, ve altı kollu yıldız PCL polimerler hazırlandı. Elde edilen hidroksil fonksiyonel gruplarına sahip polimerler ikinci adımda 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür ile etkileştirilerek esterleşme reaksiyonları sonucunda bromür uç gruplarına sahip polimerler sentezlendi. Üçüncü adımda ise bromür uç gruplarına sahip polimerler NaN_3 ile reaksiyona sokularak azidür uç gruplu polimerler sentezlendi. Son adımda, azidür fonksiyonel polimerler ile asetilen grubu içeren kolesterol bileşiği arasındaki 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonları ile kolesterol uç

gruplarına sahip polimerler elde edildi. Bu polimerlerin elde edilmiş reaksiyon basamakları Şekil 9.2’de özetlendi.



Şekil 9.1: Kolesterol sonlu lineer ve yıldız şekilli poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerin şematik gösterimi.



Şekil 9.2: Farklı kol sayılarına sahip kolesterol sonlu lineer ve yıldız şekilli poli(ϵ -kaprolakton) polimerlerin sentezinin şematik gösterimi.

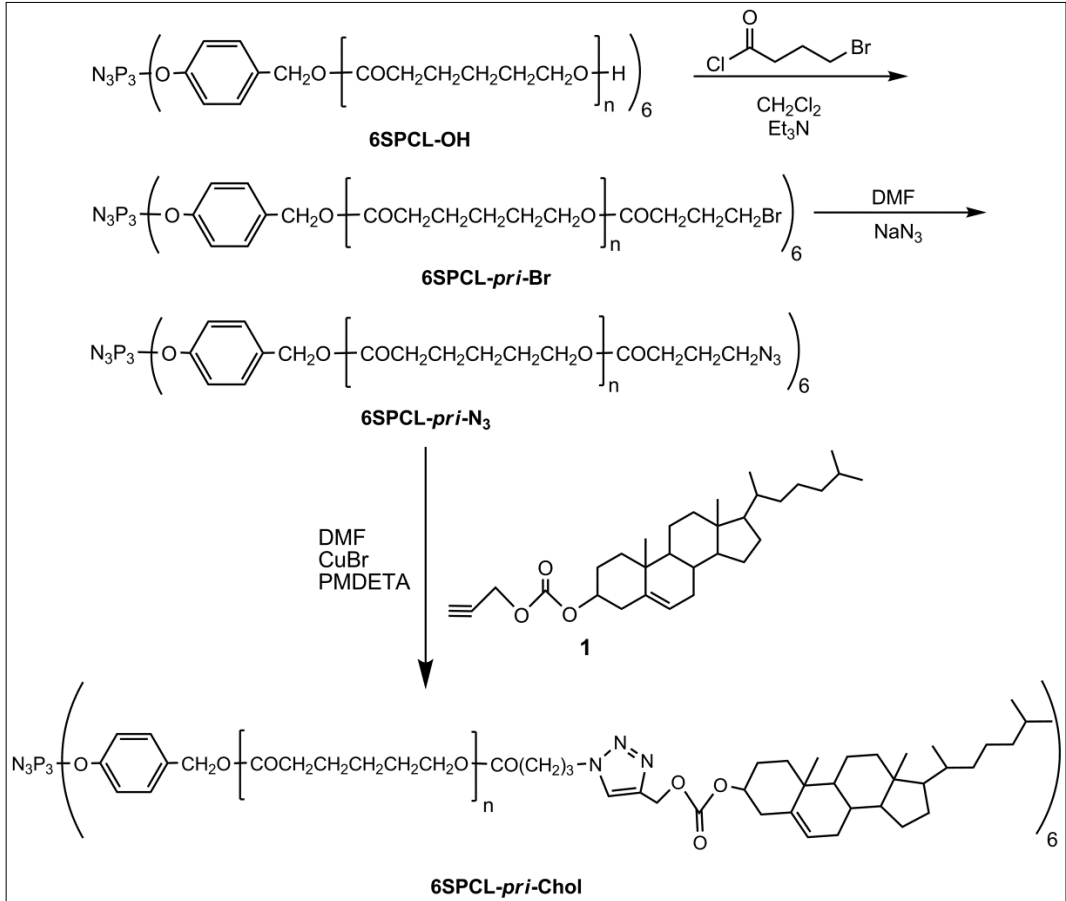
Bu bölümde sentezlenen PCL polimerler ve başlatıcılar için simge gösterimi Tablo 9.1’de özetlendi.

Tablo 9.1: Sentezlenen farklı kol sayılı kolesterol sonlu PCL polimerler ve başlatıcılar için simge gösterimi.

x	$I-(OH)_x^a$	OH sonlu PCL	Br sonlu PCL	N_3 sonlu PCL	Chol ^b sonlu PCL
1	CH_3CH_2-OH	1LPCL-OH	1LPCL-Br	1LPCL- N_3	1LPCL-Chol
2	$HO-CH_2CH_2-OH$	2LPCL-OH	2LPCL-Br	2LPCL- N_3	2LPCL-Chol
3		3SPCL-OH	3SPCL-Br	3SPCL- N_3	3SPCL-Chol
4		4SPCL-OH	4SPCL-Br	4SPCL- N_3	4SPCL-Chol
6	$N_3P_3-(O-C_6H_4-CH_2OH)_6$	6SPCL-OH	6SPCL-Br	6SPCL- N_3	6SPCL-Chol

^aI= Başlatıcı, ^bChol = Kolesterol

Tablo 9.1’de verilen 6SPCL-OH polimerinin kolların ucuna esterleşme reaksiyonuyla brom fonksiyonel grubunun bağlanması iki şekildedir. 6SPCL-OH polimerinin kollarının uçlarına esterleşme reaksiyonuyla 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür bağlandı. Brom fonksiyonel grubunun azitlendirilmesi ile kolesterol grubun (Bileşik 1) bu yeni polimer ucun tersiyer karbonundan bağlanmasına dayanarak tersiyer grup diye kısaca ter- olarak (6SPCL-*ter*-Chol) kısaltıldı. Diğer çalışmada 6SPCL-OH polimeri ile karşılaştırılmak üzere 6SPCL-OH polimerinin kollarının ucuna yine esterleşme reaksiyonuyla 4-Bromobütiril klorür bağlanarak primer grup üzerinden klik kimyası yardımıyla kolesterol bağlandı ve bu yeni polimer (6SPCL-*pri*-Chol) ucun primer karbonundan bağlanmasına dayanarak primer grup diye kısaca pri- olarak kısaltıldı Şekil 9.3.



Şekil 9.3: 6SPCL-*pri*-Chol polimerine ait reaksiyon şemasının gösterimi.

9.2.1.1. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Tek Kollu Lineer PCL Polimerlerin Sentezi

9.2.1.1.1. Etanol Başlatıcılığında ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (1LPCL-OH)

Etanol (0.15 g, 3.256 mmol), kalay oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (0.09 g, 0.217 mmol) ve ϵ -kaprolakton (7.43 g, 65.118 mmol) sırasıyla bir boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilave edildi. Karışım argon akışı altında 15 dakika karıştırıldı ve reaksiyon balonu sıkıca kapatılarak önceden 120 °C'ye ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon karışımı 120 °C'de 24 saat karıştırıldı. Polimerleşme tamamlandıktan sonra karışım 10 mL CH_2Cl_2 'de çözüldü ve soğuk metanolde çöktürüldü. Çöken polimer G4 sinterli filtre ile süzülerek alındı. Polimer oda sıcaklığında vakum altında sabit ağırlığa ulaşana kadar tutularak kurutuldu. Elde edilen 1LPCL-OH'nin yapısı ^1H 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. 1LPCL-OH'nin ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 6.75 g (% 89). $M_{n,\text{NMR}}$: 2300 g/mol; $M_{n,\text{GPC}}$: 3200 g/mol; M_w/M_n : 1.22. FT-IR (cm^{-1}): 3441 (O-H, broad); 2945 (C-H); 2866 (C-H); 1721 (C=O); 1471 (C-H); 1238 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 4.11 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$); 4.05 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 3.64 (m, CH_2OH , PCL uç); 2.30 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.64 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.38 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.25 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$).

9.2.1.1.2. 1LPCL-OH'nin 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (1LPCL-Br)

1LPCL-OH (2.50 g, 1.316 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde 10 mL kuru DCM ile çözüldü ve üzerine trietilamin (TEA) (0.40 g, 3.947 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı NaCl-buz karışımı ile -10 °C'ye kadar soğutuldu. 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür (0.91 g, 3.947 mmol) 5 mL kuru DCM'de çözüldü ve reaksiyon karışımına 20 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 saat -10 °C'de ve daha sonra 46 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım DCM ile 100 mL'ye seyreltildi

ve önce 3 defa 50 mL'lik doymuş NaHCO₃ sulu çözeltisi ile daha sonra 2 defa 50 mL'lik distile su ile yıkanarak organik faz toplandı. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi. Elde edilen 1LPCL-Br soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzüldü. Süzülen polimer oda sıcaklığında vakum altında sabit ağırlığa ulaşana kadar tutularak kurutuldu. Elde edilen 1LPCL-Br'nin yapısı ¹H 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. 1LPCL-Br'nin ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 2.50 g (% 92). M_{n,NMR}: 2500 g/mol; M_{n,GPC}: 3400 g/mol; M_w/M_n: 1.36. FT-IR (cm⁻¹): 2947 (C-H); 2866 (C-H); 1721 (C=O); 1471 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 4.11 (q, CH₃CH₂O(C=O)); 4.15 (m, CH₂O(C=O)C(CH₃)₂Br, PCL uç); 4.05 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.86 (s, O(C=O)C(CH₃)₂Br, PCL uç); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.37 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.24 (t, CH₃CH₂O(C=O)).

9.2.1.1.3. 1LPCL-Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (1LPCL-N₃)

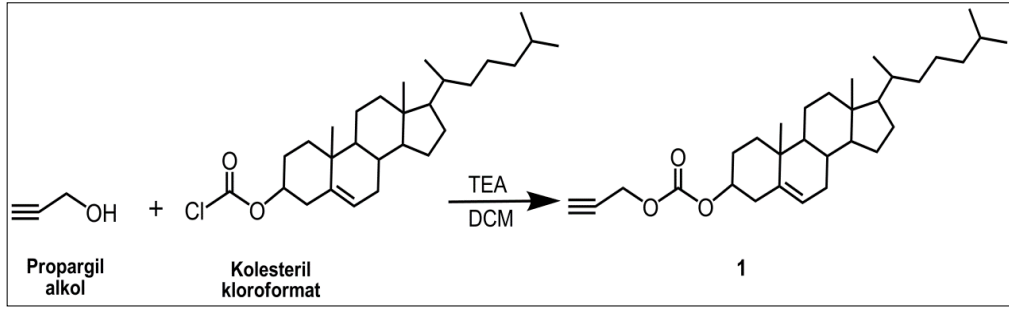
1LPCL-Br (1.50 g, 0.652 mmol) argon atmosferinde bir boyunlu reaksiyon balonunda 15 mL kuru DMF'te çözüldü ve NaN₃ (1.27 g 19.565 mmol) karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 1 gün süreyle karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı DCM ile 250 mL'lik ayırma hunisine aktarıldı ve aynı çözücü ile 100 mL'ye seyreltildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 2 defa 50 mL distile su ile yıkandı. Organik fazlar toplandı ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi, soğuk hekszanda çöktürüldü ve oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. Elde edilen 1LPCL-N₃'ün yapısı ¹H 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. 1LPCL-N₃'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.40 g (% 93). $M_{n,NMR}$: 2400 g/mol; $M_{n,GPC}$: 3100 g/mol; M_w/M_n : 1.28. FT-IR (cm^{-1}): 2946 (C-H); 2866 (C-H); 2111 (N_3); 1722 (C=O); 1471 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 4.19 (m, $CH_2O(C=O)C(CH_3)_2N_3$, PCL uç); 4.06 (q, $CH_3CH_2O(C=O)$) ve (m, $CH_2O(C=O)$ PCL'de); 2.32 (m, $O(C=O)CH_2$ PCL'de); 1.65 (m, $O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$ PCL'de); 1.48 (s, $O(C=O)C(CH_3)_2N_3$, PCL uç); 1.39 (m, $O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$ PCL'de); 1.25 (t, $CH_3CH_2O(C=O)$).

9.2.1.1.4. Kolesterol Kloroformat'ın Propargil Alkol ile Reaksiyonu (1)

Propargil alkol (0.22 g, 4.010 mmol) inert atmosfer altında kuru THF (20 mL) içerisinde çözüldü. TEA (0.68 g, 6.680 mmol) ilavesinden sonra reaksiyon karışımı tuz-buz karışımıyla -15 °C'ye kadar soğutuldu. Kolesterol kloroformat (1.50 g, 3.340 mmol) THF (10 mL) içerisinde çözüldü ve karışıma 30 dakika boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda koşullarında 48 saat kadar karıştırıldı. Daha sonra DCM ile seyreltildi ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisiyle (2 x 25 mL) yıkandı. Yıkama sonunda organik kısımlar birleştirildi ve $MgSO_4$ ile kurutuldu. Solvent rotary evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım diklorometan çözücü sistemi yürütücü faz olarak kullanılarak silikajel (230- 400 mesh, 120 g.) dolgulu kolonda (3.5, 70 cm) yürütülerek saflaştırıldı. Erime noktası $72-75$ °C olarak bulundu. Bileşik 1'nin yapısı 1H NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 1.29 g (% 82). mp: $72-75$ °C. MS (m/z): $C_{31}H_{48}O_3$ için hesaplanan 468.71; bulunan, 468.31 $[M+K]^+$. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3299 ve 3258 ($\equiv C-H$); 2131 ($-C\equiv C-$); 2937 ve 2876 (C-H); 1741; 1472; 1367;1293; 1240; 1163; 1047; 958; 840; 748; 733. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 0.60-2.35 (üst üste kesişen pikler, 43H); 2.42 (s,1H, $-C\equiv CH$); 4.44 (m, 1H, $-COOCH<$); 4.65 (s, 2H, $-CH_2OCO-$); 5.33 (d, 1H, $>C=CH-$).



Şekil 9.4: Bileşik 1'in reaksiyon şeması.

9.2.1.1.5. 1LPCL-N₃'ün Bileşik 1 ile Olan Klik Reaksiyonu (1LPCL-Chol)

1LPCL-N₃ (0.10 g, 0.035 mmol) ve Bileşik 1 (0.03 g, 0.070 mmol) bir boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde 15 mL kuru DMF'te çözüldü. PMDETA (0.02 g, 0.105 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve karışım 10 dakika argon gazı akışı altında karıştırılarak degaze edildi. Son olarak CuBr (0.015 g, 0.105 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve degaze işlemi tekrar 5 dakika süreyle gerçekleştirilerek balon kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat sürede gerçekleştirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 150 mL diklorometan ile seyreltildi ve doymuş NaCl çözeltisi (2 x 50 mL) ve suyla (50 mL) yıkandı. Organik fazlar toplandı ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum altında 5 mL'ye deriştirildi, ürün soğuk heksanda çöktürüldü ve çökelti G4 filtre ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen 1LPCL-Chol polimeri oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen 1LPCL-Chol'ün yapısı ¹H 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. 1LPCL-Chol'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 0.11 g (% 95). M_{n,NMR}: 2900 g/mol; M_{n,GPC}: 2850 g/mol; M_w/M_n: 1.42. FT-IR (cm⁻¹): 2945 (C-H); 2866 (C-H); 1721 (C=O); 1471 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1046 (C-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.82 (d, C₂HN₃ (triazol halkası); 5.39 (d, 1H, >C=CH- kolesterolde); 5.28 (s, 2H, -CH₂OCO-); 4.49 (m, 1H, -COOCH< kolesterolde); 4.11 (m, PCL uç CH₂O(C=O)C(CH₃)₂-triazol); 4.05 (q, CH₃CH₂O(C=O)) ve (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.94 (PCL uç, O(C=O)C(CH₃)₂-triazol); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)

PCL'de); 1.39 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de). 1.25 (t, CH₃CH₂O(C=O)); 0.60-2.15 (üst üste kesişen pikler).

9.2.1.2. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip İki Kollu Lineer PCL Polimerlerin Sentezi

9.2.1.2.1. Etandiol Başlatıcılığında ε-CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (2LPCL-OH)

Etandiol (0.15 g, 2.417 mmol), kalay oktoat (Sn(Oct)₂) (0.065 g, 0.161 mmol) ve ε-kaprolakton (5.52 g, 48.33 mmol) kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.1.'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 2LPCL-OH'nin yapısı ¹H 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. 2LPCL-OH'nin ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 4.90 g (% 90). M_{n,NMR}: 4900 g/mol; M_{n,GPC}: 4800 g/mol; M_w/M_n: 1.38. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3440 (O-H, geniş); 2945 ve 2866 (C-H); 1721 (C=O); 1472 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 4.26 (s, (C=O)OCH₂CH₂O(C=O)); 4.04 (t, CH₂O(C=O) PCL'de); 3.63 (t, CH₂OH, PCL uç); 2.29 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de), 1.64 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de), 1.37 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

9.2.1.2.2. 2LPCL-OH'nin 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (2LPCL-Br)

2LPCL-OH (0.70 g, 0.298 mmol), trietilamin (TEA) (0.12 g, 1.194 mmol) ve 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür (0.28 g, 1.190 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.2'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 2LPCL-Br'nin yapısı ¹H 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. 2LPCL-Br'nin ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.90 g (% 90). $M_{n,NMR}$: 5200 g/mol; $M_{n,GPC}$: 4900 g/mol; M_w/M_n : 1.32. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2945 ve 2866 (C-H); 1721 (C=O); 1471 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 4.27 (s, (C=O)OCH₂CH₂O(C=O)); 4.06 (t, CH₂O(C=O) PCL'de); 4.17 (t, CH₂O(C=O)C(CH₃)₂Br, PCL uç); 2.30 (t, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.92 (s, O(C=O)C(CH₃)₂Br, PCL uç); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

9.2.1.2.3. 2LPCL-Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (2LPCL-N₃)

2LPCL-Br (0.40 g, 0.151 mmol) ve NaN₃ (0.49 g, 7.567 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.3 'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 2LPCL-N₃'ün yapısı 1H 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. 2LPCL-N₃'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 0.38 g (% 93). $M_{n,NMR}$: 5100 g/mol; $M_{n,GPC}$: 6500 g/mol; M_w/M_n : 1.25. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2946 ve 2866 (C-H); 2110 (N₃); 1722 (C=O); 1471 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1047 (C-O-C). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 4.27 (s, (C=O)OCH₂CH₂O(C=O)); 4.17 (m, CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃, PCL uç); 4.04 (t, CH₂O(C=O) PCL'de); 2.30 (t, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.46 (s, O(C=O)C(CH₃)₂N₃, PCL uç); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

9.2.1.2.4. 2LPCL-N₃ ve Bileşik 1'in Klik Reaksiyonu (2LPCL-Chol)

2LPCL-N₃ (0.30 g, 0.117 mmol) ve Bileşik 1 (0.22 g, 0.467 mmol), PMDETA (0.12 g, 0.701 mmol) ve CuBr (0.10 g, 0.701 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.1.1.1.5 'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 2LPCL-Chol'ün yapısı 1H 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. 2LPCL-Chol'ün ısıl

kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 0.34 g (% 95). $M_{n,NMR}$: 6000 g/mol; $M_{n,GPC}$: 5400 g/mol; M_w/M_n : 1.36. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2946 and 2866 (C-H); 2110 (N_3); 1722 (C=O); 1471 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1047 (C-O-C). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 7.79 (d, C_2HN_3 (triazol halkası)); 5.39 (d, 1H, $>C=CH-$ kolesterolde); 5.28 (s, 2H, $-CH_2OCO$); 4.49 (m, 1H, $-COOCH<$ kolesterolde); 4.12 (m, PCL uç $CH_2O(C=O)C(CH_3)_2$ -triazol); 4.27 (q, $-CH_2CH_2-$ etandiol'de); 4.06 (m, $CH_2O(C=O)$ PCL'de); 2.30 (m, $O(C=O)CH_2$ PCL'de); 1.93 (PCL uç, $O(C=O)C(CH_3)_2$ -triazol); 1.65 (m, $O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$ PCL'de); 1.38 (m, $O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$ PCL'de). 1.25 (t, $CH_3CH_2O(C=O)$); 0.60-2.15 (kolesterolle ait üst üste kesişen pikler).

9.2.1.3. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Üç Kollu Yıldız PCL Polimerlerin Sentezi

9.2.1.3.1. 1,1,1-Tris (Hidroksimetil) Propan Başlatıcılığında ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (3SPCL-OH)

1,1,1-Tris (hidroksimetil) propan (0.10 g, 0.745 mmol), kalay oktoat ($Sn(Oct)_2$, (0.06 g, 0.149 mmol) ve ϵ -kaprolakton (5.10 g, 44.719 mmol) kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.1.'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 3SPCL-OH'nin yapısı 1H 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. 3SPCL-OH'nin ısı kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 4.90 g (% 90). $M_{n,NMR}$: 9700 g/mol; $M_{n,GPC}$: 8900 g/mol; M_w/M_n : 1.23. FT-IR (cm^{-1}): 3440 (O-H, geniş); 2945 (C-H); 2866 (C-H); 1722 (C=O); 1471 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 4.05 (m, $CH_2O(C=O)$ PCL'de); 4.01(s, $CH_3CH_2C(CH_2O(C=O))_3$); 3.64 (m, CH_2OH PCL uç); 2.30 (m, $O(C=O)CH_2$ PCL'de); 1.65 (m, $O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$ PCL'de, ve $CH_3CH_2C(CH_2O(C=O))_3$); 1.38 (m, $O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$ PCL'de); 0.88 (t, $CH_3CH_2C(CH_2O(C=O))_3$).

9.2.1.3.2. 3SPCL-OH'ın 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (3SPCL-Br)

3SPCL-OH (1.50 g, 0.15 mmol), trietilamin (TEA) (0.18 g, 1.801 mmol) ve 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür (0.41 g, 1.801 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.2'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 3SPCL-Br'ün yapısı ¹H 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. 3SPCL-Br'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.90 g (% 90). $M_{n,NMR}$: 10100 g/mol; $M_{n,GPC}$: 9800 g/mol; M_w/M_n : 1.23. FT-IR (cm⁻¹): 2945 (C-H); 2866 (C-H); 1722 (C=O); 1471 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1047 (C-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 4.17 (m, CH₂O(C=O)C(CH₃)₂Br PCL uç); 4.06 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 4.01 (s, CH₃CH₂C(CH₂O(C=O))₃); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.93 (O(C=O)C(CH₃)₂Br PCL uç); 1.64 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de, ve CH₃CH₂C(CH₂O(C=O))₃); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 0.89 (t, CH₃CH₂C(CH₂O(C=O))₃).

9.2.1.3.3. 3SPCL-Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (3SPCL-N₃)

3SPCL-Br (0.80 g, 0.072 mmol) ve NaN₃ (0.43 g, 7.020 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.3'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 3SPCL-N₃'ün yapısı ¹H 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. 3SPCL-N₃'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.30 g (% 82). $M_{n,NMR}$: 10000 g/mol; $M_{n,GPC}$: 9900 g/mol; M_w/M_n : 1.28. FT-IR (cm⁻¹): 2945 (C-H); 2866 (C-H); 2110 (N₃); 1722 (C=O); 1471 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1046 (C-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 4.18 (m, CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃ PCL uç); 4.06 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 4.01 (s, CH₃CH₂C(CH₂O(C=O))₃); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.64 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de, ve CH₃CH₂C(CH₂O(C=O))₃); 1.46

(O(C=O)C(CH₃)₂N₃ PCL uç); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 0.88 (t, CH₃CH₂C(CH₂O(C=O))₃).

9.2.1.3.4. 3SPCL-N₃ ile Bileşik 1'in Klık Reaksiyonu (3SPCL-Chol)

3SPCL-N₃ (0.10 g, 0.011 mmol) ve Bileşik 1 (0.03 g, 0,067 mmol), PMDETA (0.07 g, 0.387 mmol) ve CuBr (0.06 g, 0.387 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.5'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 3SPCL-Chol'un yapısı ¹H 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. 3SPCL-Chol'un ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 0.10 g (% 94). M_{n,NMR}:11500 g/mol; M_{n,GPC}: 9100 g/mol; M_w/M_n: 1.38. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2945 and 2866 (C-H); 1722 (O=CO₂); 1471 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1046 (C-O-C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.81 (s, C₂H₃ triazol halka); 5.40 (d, 1H, >C=CH- kolesterolde); 5.28 (s, 2H, -CH₂OCO-); 4.49 (m, 1H, -COOCH< kolesterolde); 4.11 (m, CH₂O(C=O)C(CH₃)₂-triazol PCL uç); 4.06 (m, CH₂O(C=O) PCL'de), ve (s, CH₃CH₂C(CH₂O(C=O))₃); 2.31 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.94 (m, O(C=O)C(CH₃)₂-triazol, PCL uç); 1.64 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de, ve CH₃CH₂C(CH₂O(C=O))₃); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 0.88 (t, CH₃CH₂C(CH₂O(C=O))₃); 0.6-2.15 (kolesterole ait üst üste kesişen pikler).

9.2.1.4. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Dört Kollu Yıldız PCL Polimerlerin Sentezi

9.2.1.4.1. Pentaeritritol Başlatıcılığında ε-CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (4SPCL-OH)

Pentaeritritol (0.10 g, 0.713 mmol), kalay oktoat (Sn(Oct)₂, (0.08 g, 0.195 mmol) ve ε-kaprolakton (6.07 g, 0.753 mmol) kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.1'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 4SPCL-OH'nin yapısı ¹H 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. 4SPCL-OH'ın ısı kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 6.18 g (% 90). $M_{n,\text{NMR}}$: 12500 g/mol; $M_{n,\text{GPC}}$: 10900 g/mol; M_w/M_n : 1.25. FT-IR (cm^{-1}): 3441 (O-H, geniş); 2945 (C-H); 2866 (C-H); 1721 (C=O); 1471 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 4.10 (s, $\text{C}(\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O}))_4$); 4.05 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 3.64 (m, CH_2OH PCL uç); 2.30 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.65 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.38 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de).

9.2.1.4.2. 4SPCL-OH'ın 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (4SPCL-Br)

4SPCL-OH (2.0 g, 0.142 mmol), TEA (0.23 g, 0.002 mmol) ve 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür (0.525 g, 0.002 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.2'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 4SPCL-Br'ün yapısı ^1H 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. 4SPCL-Br'ün ısı kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.90 g (% 79). $M_{n,\text{NMR}}$: 13100 g/mol; $M_{n,\text{GPC}}$: 11250 g/mol; M_w/M_n : 1.22. FT-IR (cm^{-1}): 2945 (C-H); 2866 (C-H); 1722 (C=O); 1471 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1046 (C-O-C). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 4.17 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ PCL uç); 4.11 (s, $\text{C}(\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O}))_4$); 4.06 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 2.30 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.92 (s, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$, PCL uç); 1.64 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.38 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de).

9.2.1.4.3. 4SPCL-Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (4SPCL-N₃)

4SPCL-Br (0.80 g, 0.053 mmol) ve NaN_3 (0.42 g, 6.020 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.3'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 4SPCL-N₃'ün yapısı ^1H 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. 4SPCL- N_3 'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.10 g (% 80). $M_{n,\text{NMR}}$: 12900 g/mol; $M_{n,\text{GPC}}$: 11000 g/mol; M_w/M_n : 1.28. FT-IR (cm^{-1}): 2945 (C-H); 2866 (C-H); 2110 (N_3); 1721 (C=O); 1471 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1046 (C-O-C). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 4.18 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}_3$ PCL uç); 4.11 (s, $\text{C}(\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O}))_4$); 4.06 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 2.30 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.65 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.46 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}_3$ PCL uç); 1.38 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de).

9.2.1.4.4. 4SPCL- N_3 ve Bileşik 1'in Klık Reaksiyonu (4SPCL-Chol)

4SPCL- N_3 (0.40 g, 0.035 mmol), Bileşik 1 (0.122 g, 0.260 mmol), PMDETA (0.068 g, 0.390 mmol) ve CuBr (0.056 g, 0.390 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.5.'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 4SPCL-Chol'ün yapısı ^1H 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. 4SPCL-Chol'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

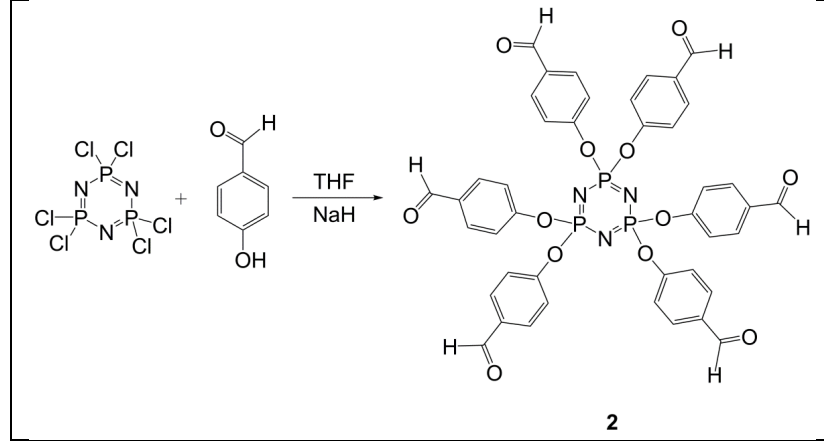
Verim: 0.40 g (% 96). $M_{n,\text{NMR}}$: 14800 g/mol; $M_{n,\text{GPC}}$: 9200 g/mol; M_w/M_n : 1.38. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2945 ve 2866 (C-H); 1722 ($\text{O}=\text{CO}_2$); 1471 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1046 (C-O-C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.80 (s, C_2HN_3 (triazol halkası)); 5.38 (d, 1H, $>\text{C}=\text{CH}$ - kolesterolde); 5.28 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{OCO}-$); 4.48 (m, 1H, $-\text{COOCH}$ < kolesterolde); 4.19 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -triazol PCL uç); 4.11 (s, $\text{C}(\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O}))_4$); 4.05 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 2.31 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.93 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -triazol PCL uç); 1.63 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.37 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 0.6-2.15 (kolesterolde ait üst üste kesişen pikler).

9.2.1.5. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Altı Kollu Yıldız PCL Polimerlerin Sentezi

9.2.1.5.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 4-Hidroksi-Benzaldehitin Reaksiyonu (2)

Bileşik 2, literatürde belirtilen yöntemde [Bertani et al, 2007] bazı değişiklikler yapılarak sentezlendi. Sodyum hidrür (1.65 g, 69.030 mmol) 50 mL kuru THF'te argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda süspansiyon, NaCl-buz banyosu ile -10 °C'ye kadar soğutuldu ve 4-hidroksibenzaldehitin (8.43 g, 69.030 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 tetrabutylamonyum bromür (0.04 g, 0.140 mmol) ilave edildikten sonra 50 mL kuru THF'te çözünmüş heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) (3 g, 8.630 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-hidroksibenzaldehitin Na tuzları ayrıldı. Süzütünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı DCM:etil asetat (3:1) çözücü sistemi yürütücü faz olarak kullanılarak silikajel (230- 400 mesh, 120 g.) dolgulu kolonda (3.5, 70 cm) yürütüldü. Bileşik 2 izole edildi ve erime noktası 159-160 °C olarak bulundu. Bileşik 2'nin yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Verim: 8.58 g (% 92). MS (m/z): C₄₂H₃₀O₁₂N₃P₃ hesaplanan 884.6, bulunan, 884.2 [M+H]⁺. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 9.91 (s, CHO); 7.81, 7.78 ve 7.21, 7.17 (AA' BB', C₆H₄); 5.22 (t, 6H, OH); 4.47 (d, 12H, CH₂). ³¹P NMR (202 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 8.20 (s).

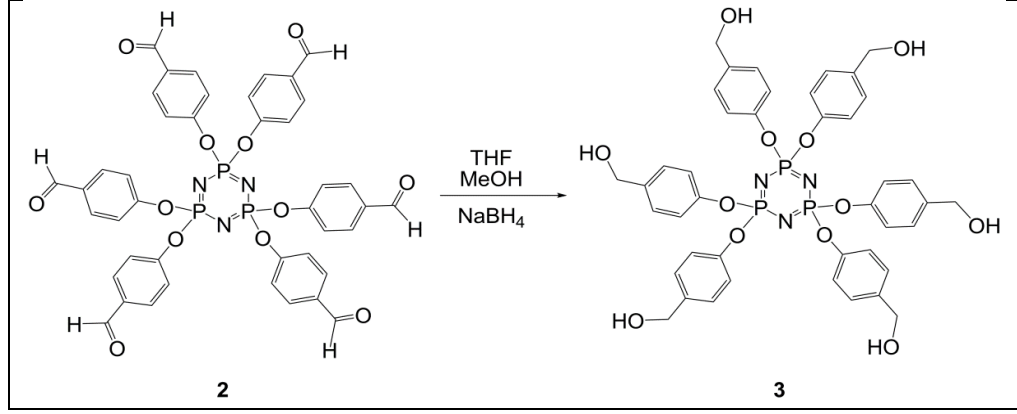


Şekil 9.5: Bileşik 2'nin reaksiyon şeması.

9.2.1.5.2. Bileşik 2'nin NaBH₄ ile İndirgenme Reaksiyonu (3)

Bileşik 3, literatürde belirtilen yöntemde [Bertani et al, 2007] bazı değişiklikler yapılarak sentezlendi. NaBH₄ (0.77 g, 20.360 mmol) 50 mL kuru metanolde argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda çözüldü. Karışım tuz-NaCl banyosu ile -10°C'ye kadar soğutuldu ve Bileşik 2 (2.50 g, 2.910 mmol) 50 mL kuru THF'te çözülerek reaksiyon karışımına 10 dakika süreyle damla damla ilave edildi. NaCl-buz banyosu balonun altından uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (metanol:THF) 40 °C'de döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak 4-5 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı. Üzerine 40 mL distile su ilave edildi ve oluşan beyaz süspansiyon oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Beyaz katı madde süzülerek ayrıldı ve önce 3x50 mL su sonra da 3x25 mL dietil eter ile yıkandı. Elde edilen ürün oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. Erime noktası 218-219 °C olarak bulundu. Bileşik 3'ün yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 2.36 g (% 93). MS (m/z): C₄₂H₄₂N₃O₁₂P₃ hesaplanan: 873.72; bulunan: 874.37 [M+H]⁺. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3348 (OH, geniş); 2908 ve 2876 (C-H); 1160 (P=N); 954 (P-O-Ph); 1607 (CC_{Ph}). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 7.21, 7.19 ve 6.81, 6.79 (AA' BB', C₆H₄); 5.22 (t, 6H, OH); 4.47 (d, 12H, CH₂). ³¹P NMR (202 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 9.92 (s).



Şekil 9.6: Bileşik 3'ün reaksiyon şeması.

9.2.1.5.3. Bileşik 3 Başlatıcılığında ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (6SPCL-OH)

Bileşik 3 (0.30 g, 0.342 mmol), Sn(Oct)₂ (0.056 g, 0.137 mmol) ve ϵ -CL (4.70 g, 41.190 mmol) kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.1.'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı. Elde edilen 6SPCL-OH'nin yapısı ¹H NMR ³¹P 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. 6SPCL-OH'nin ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 4.76 g (% 95). $M_{n,NMR}$: 13900 g/mol; $M_{n,GPC}$: 10300 g/mol; M_w/M_n : 1.35. FT-IR (cm⁻¹): 3350 (OH, geniş); 2945 (C-H); 2866 (C-H); 1721 (C=O); 1469 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1171 (P=N); 1046 (C-O-C); 956 (P-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 7.18, 7.16 ve 6.92, 6.90 (AA' BB', C₆H₄); 5.05 (s, C₆H₄CH₂O); 4.06 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 3.65 (t, CH₂OH PCL uç); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.64 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.39 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

9.2.1.5.4. 6SPCL-OH'nin 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (6SPCL-*ter*-Br)

6SPCL-OH (3.0 g, 0.216 mmol), TEA (0.39 g, 3.889 mmol) ve 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür (0.89 g, 3.889 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.2'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 6SPCL-*ter*-Br'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. 6SPCL-*ter*-Br'nin ısı kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 3.05 g (% 95). $M_{n,\text{NMR}}$: 14800 g/mol; $M_{n,\text{GPC}}$: 9300 g/mol; M_w/M_n : 1.41. FT-IR (cm^{-1}): 2945 (C-H); 2866 (C-H); 1722 (C=O); 1466 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1159 (P=N); 1046 (C-O-C); 955 (P-O-C). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.18, 7.16 ve 6.92, 6.90 (AA BB, C_6H_4); 5.05 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$); 4.17 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ PCL uç); 4.06 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 2.31 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.92 (s, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ PCL uç); 1.65 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.39 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de).

9.2.1.5.5. 6SPCL-*ter*-Br ile Sodyum Azidürün Reaksiyonu (6SPCL- N_3)

6SPCL-*ter*-Br (2.50 g, 0.169 mmol) ve NaN_3 (0.33 g, 5.072 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.3'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 6SPCL-*ter*- N_3 'ün 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. 6SPCL-*ter*- N_3 'ün ısı kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 2.35 g (% 95). $M_{n,\text{NMR}}$: 14550 g/mol; $M_{n,\text{GPC}}$: 10450 g/mol; M_w/M_n : 1.37. FT-IR (cm^{-1}): 2944 (C-H); 2866 (C-H); 2110 (N_3); 1722 (C=O); 1469 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1162 (P=N); 1046 (C-O-C); 956 (P-O-C). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.18, 7.17 ve 6.92, 6.90 (AA BB, C_6H_4); 5.06 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$); 4.18 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}_3$ PCL uç); 4.05 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 2.30 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.65 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.47 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}_3$ PCL uç); 1.39 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de).

9.2.1.5.6. 6SPCL-*ter*- N_3 ve Bileşik 1'in Klik Reaksiyonu (6SPCL-*ter*-Chol)

6SPCL-*ter*- N_3 (0.30 g, 0.021 mmol) ve Bileşik 1 (0.12 g, 0.247 mmol), PMDETA (0.06 g, 0.370 mmol) ve CuBr (0.05 g, 0.371 mmol) oranlarında

kullanılarak Bölüm 9.1.1.1.5'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 6SPCL-*ter*-Chol'ün yapısı ¹H NMR, ³¹P 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. 6SPCL-*ter*-Chol'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 0.34 g (% 95). $M_{n,NMR}$: 17400 g/mol; $M_{n,GPC}$: 13250 g/mol; M_w/M_n : 1.46. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2946 ve 2866 (C-H); 1722 (O=CO₂); 1470 (C-H); 1239 ((C=O)-O); 1294 ve 1178 (P=N); 1046 (C-O-C); 959 (P-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 7.79 (d, C₂H₃N₃ (triazol halkası); 7.18, 7.16 and 6.91, 6.90 (AA' BB', C₆H₄); 5.38 (d, 1H, >C=CH- kolesterolde); 5.28 (s, 2H, -CH₂OCO-); 5.05 (s, C₆H₄CH₂O); 4.37 (m, 1H, -COOCH< kolesterolde); 4.13 (m, CH₂O(C=O)C(CH₃)₂-triazol PCL uç); 4.05 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 2.28 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.93 (m, O(C=O)C(CH₃)₂-triazol PCL uç); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 0.65-2.46 (kolesterolle ait üst üste kesişen pikler).

9.2.1.5.7. 6SPCL-OH'ın 4-Bromobütiril Klorür ile Reaksiyonu (6SPCL-*pri*-Br)

6SPCL-OH (3.0 g, 0.216 mmol), TEA (0.26 g, 2.593 mmol) ve 4-Bromobütiril klorür (0.48 g, 2.593 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.2'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 6SPCL-*pri*-Br'nin yapısı ¹H NMR, ³¹P 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. 6SPCL-*pri*-Br'nin ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 3.03 g (% 95). $M_{n,NMR}$: 14800 g/mol; $M_{n,GPC}$: 12600 g/mol; M_w/M_n : 1.36. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2944 ve 2866 (C-H); 1722 (C=O); 1470 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1294 ve 1172 (P=N); 1046 (C-O-C); 958 (P-O-C). ¹H NMR (CDCl₃, δ , ppm): 7.18, 7.16 and 6.92, 6.90 (AA' BB', C₆H₄); 5.05 (s, C₆H₄CH₂O); 4.06 (m, CH₂O(C=O) ve CH₂O(C=O)(CH₂)₃Br PCL uç); 3.46 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂Br PCL uç); 2.49 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂Br PCL uç); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 2.17 (m,

O(C=O)CH₂CH₂CH₂Br PCL uç); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

9.2.1.5.8. 6SPCL-*pri*-Br ile NaN₃'ün Reaksiyonu (6SPCL-*pri*-N₃)

6SPCL-*pri*-Br'nin (2.0 g, 0.135 mmol) ve NaN₃ (0.16 g, 2.436 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.1.1.3'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 6SPCL-*pri*-N₃'ün yapısı ¹H NMR, ³¹P 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. 6SPCL-*pri*-N₃'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.87 g (% 95). M_{n,NMR}: 14550 g/mol; M_{n,GPC}: 10600 g/mol; M_w/M_n: 1.35. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2944 ve 2866 (C-H); 2098 (N₃); 1720 (C=O); 1470 (C-H); 1240 ((C=O)-O); 1294 ve 1176 (P=N); 1046 (C-O-C); 958 (P-O-C). ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7.18, 7.16 ve 6.92, 6.90 (AA' BB' , C₆H₄); 5.05 (s, C₆H₄CH₂O); 4.06 (m, CH₂O(C=O) ve CH₂O(C=O)(CH₂)₃N₃ PCL uç); 3.35 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂N₃ PCL uç); 2.40 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂N₃ PCL uç); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.90 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂N₃ PCL uç); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

9.2.1.5.9. 6SPCL-*pri*-N₃'ün Bileşik 1 ile Olan Klik Reaksiyonu (6SPCL-*pri*-Chol)

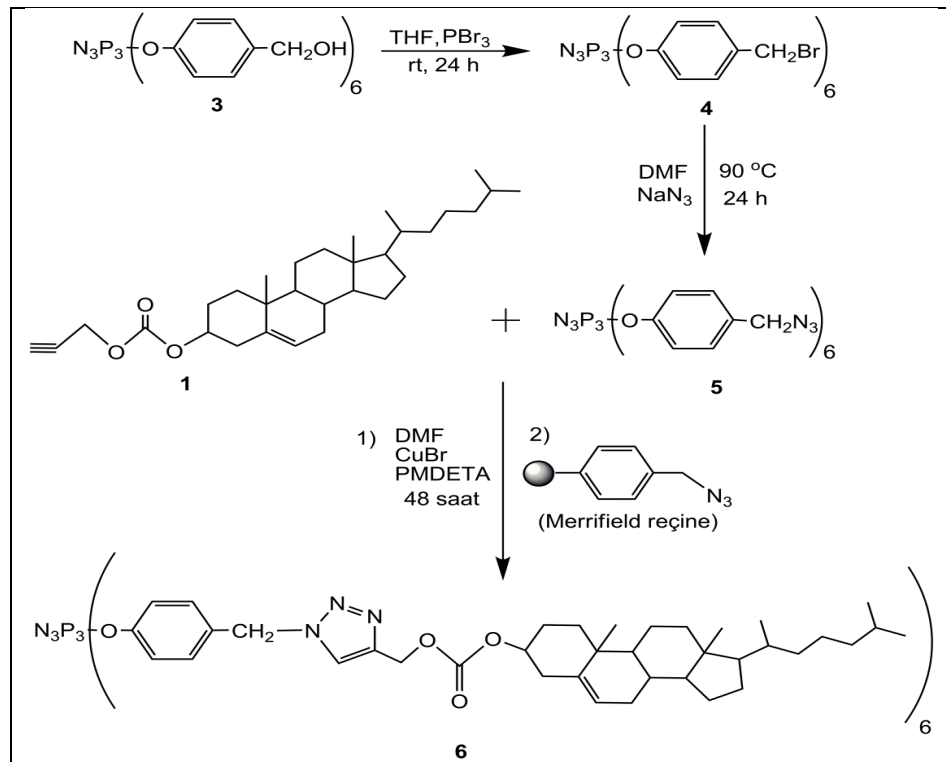
6SPCL-*pri*-N₃ (0.30 g, 0.021 mmol) ve Bileşik 1 (0.12 g, 0.247 mmol), PMDETA (0.06 g, 0.370 mmol) ve CuBr (0.05 g, 0.370 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.1.1.1.5'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen 6SPCL-*pri*-Chol'ün yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. 6SPCL-*pri*-Chol'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 0.39 g (% 94). M_{n,NMR}: 17400 g/mol; M_{n,GPC}: 12700 g/mol; M_w/M_n: 1.44. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2945 ve 2866 (C-H); 1722 (C=O); 1471 (C-H); 1241

((C=O)-O); 1294 and 1177 (P=N); 1046 (C-O-C); 960 (P-O-C). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.68 (d, C_2HN_3 (triazol halkası)); 7.18, 7.16 ve 6.91, 6.90 (AA BB', C_6H_4); 5.38 (d, $>\text{C}=\text{CH}-$ kolesterolde); 5.26 (s, triazol- $\text{CH}_2\text{OCO}-$); 5.05 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$); 4.48 (m, $-\text{COOCH}<$ kolesterolde); 4.06 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ve $-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)_3$ -triazol PCL uç); 3.67 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -triazol PCL uç); 2.35 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -triazol PCL uç); 2.30 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ in PCL); 2.23 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -triazol PCL uç); 1.65 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.38 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 0.65-2.46 (kolesterolle ait üst üste kesişen pikler).

9.2.1.6. Steroid Uç Gruplarına ve Siklotrifosfazen Çekirdeğine Sahip Altı Kollu Siklotrifosfazen Türevinin Sentezi

Siklotrifosfazen türevinin sentezinde, kolesterol uç grupları altı kollu siklotrifosfazen çekirdeğine Merrifield reçine kullanarak klik kimyası tekniğiyle sentezlendi Şekil 9.7.



Şekil 9.7: Steroid uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip altı kollu siklotrifosfazen türevinin sentezinin reaksiyon şeması.

9.2.1.6.1. Bileşik 3 ile PBr₃'ün Reaksiyonu (4)

Bileşik 3 (2.0 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 (PBr₃) (4.96 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 (3.50, 70 cm) yürütülerek saflaştırıldı. Bileşik 4'ün yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR spektrometresi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Verim: 1.78 g (% 62). mp: 147-149 °C. MS (m/z): C₄₂H₃₆Br₆N₃O₆P₃ hesaplanana: 1251.10; bulunan: 1290.2 [M+K]⁺. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2908 ve 2876 (CH); 1603 (CC_{Ph}); 1264 ve 1160 (P=N); 952 (P-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.25, 7.23 ve 6.91, 6.89 (AA' BB', C₆H₄); 4.48 (s, -CH₂-Br). ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 9.67 (s).

9.2.1.6.2. Bileşik 4 ile NaN₃'ün Reaksiyonu (5)

Bileşik 4 (1.50 g, 1.199 mmol) ve NaN₃ (0.78 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 MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ürün silikajel (230- 400 mesh, 120 g.) dolgulu kolonda (3.50, 70 cm) etil asetat:hekzan (3:7) çözücü sistemi ile yürütüldü. Elde edilen Bileşik 5'in yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR spektrometresi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Verim: 1.11 g (% 90). mp: 125-126 °C. MS (m/z): C₄₂H₃₆N₂₁O₆P₃ hesaplanan: 1023.79; bulunan: 1024.37 [M+1]⁺. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2923 ve 2859 (CH); 2091

(N₃); 1606 (CC_{Ph}); 1263 ve 1157 (P=N); 960 (P-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.16, 7.14 ve 6.97, 6.96 (AA' BB', C₆H₄); 4.31 (s, -CH₂-N₃). ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.41 (s).

9.2.1.6.3. Bileşik 5'in Bileşik 1 ile Olan Klık Reaksiyonu (6)

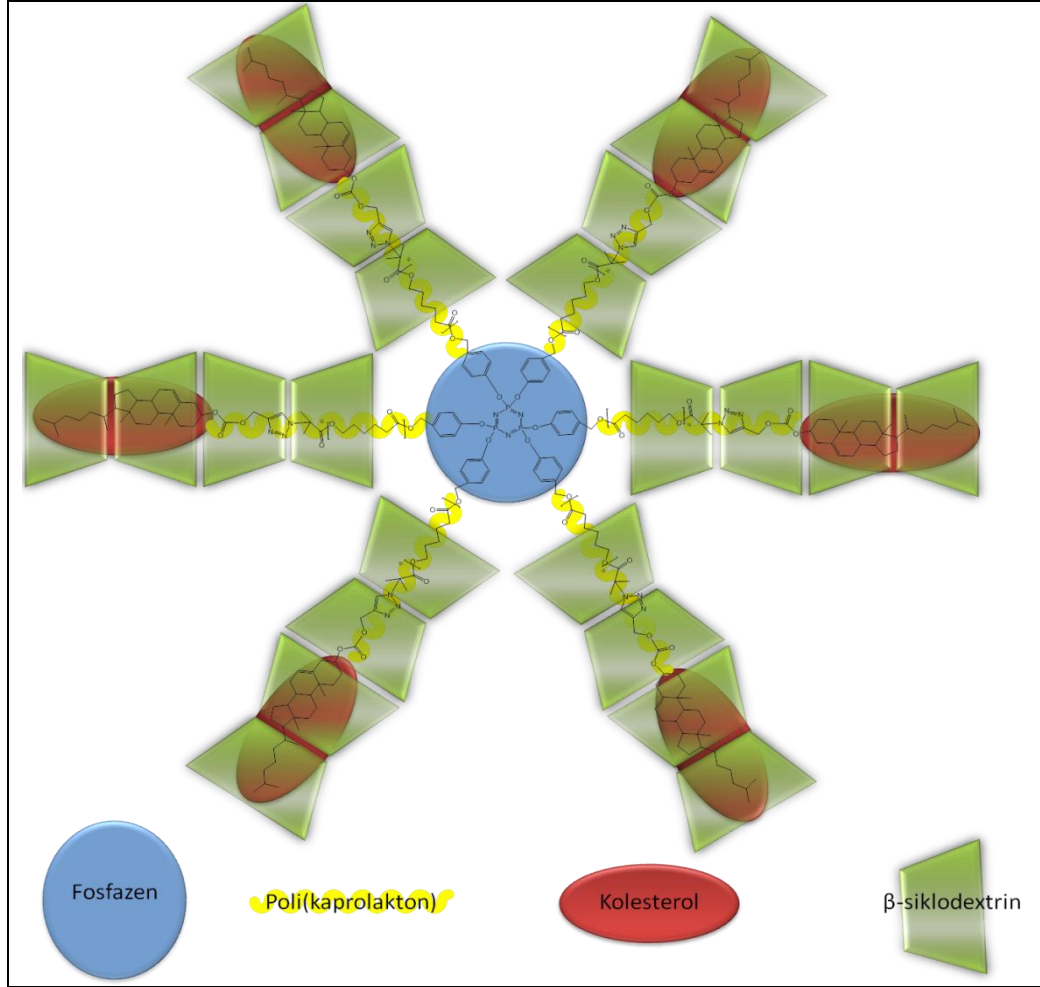
Bileşik 5 (0.25 g, 0.244 mmol) ve Bileşik 1 (0.80 g, 1.709 mmol) tek boyunlu balonda argon atmosferinde 5 mL degaze edilmiş kuru DMF'te çözüldü. Reaksiyon karışımına PMDETA (1.53 ml, 7.326 mmol) ve CuBr (1.05 g, 7.326 mmol) ilave edildikten sonra tekrar degaze edildi ve karışım oda sıcaklığında argon atmosferinde 48 saat karıştırıldı. Azidür fonksiyonlanmış Merrifield reçinesi (% 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. Elde edilen Bileşik 6'nın yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Verim: 0.79 g (% 84). mp: 246-248 °C. MS (m/z): C₂₂₈H₃₂₄N₂₁O₂₄P₃ hesaplanan 3836,06; bulunan, 3836,68 [M+K]⁺. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2935 ve 2867 (CH); 1742 (O=CO₂); 1605 (CC_{Ph}); 1262 ve 1162 (P=N); 960 (P-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.78 (d, C₂HN₃ (triazol halkasında)); 6.96, 6.94 ve 6.75, 6.73 (AA' BB', 24H, C₆H₄); 5.44 (s, -CH₂OCO-); 5.29 (d, >C=CH- kolesterolde); 5.18 (s, 12H, C₆H₄CH₂-); 4.37 (m, -COOCH< kolesterolde), 0.76-2.33 (kolesterole ait üst üste kesişen pikler). ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃, δ, ppm) = 8.39 (s).

9.2.2. PCL Polimerlerin ve Siklotrifosfazen Türevinin (6) β-Siklodekstrin (β-CD) ile İnküzyon Komplekslerinin Hazırlanması

Bu bölümde, sentezlenen kolesterol uç gruplarına sahip iki kollu lineer PCL (2LPCL-Chol), altı kollu yıldız PCL (6SPCL-Chol) polimerleri ve siklotrifosfazen türevinin, β-siklodekstrin ile inküzyon kompleksleri oluşturuldu. Ayrıca bu komplekslerle karşılaştırmak için kolesterol uç grupları içermeyen iki kollu lineer

PCL (2LPCL-OH), altı kollu yıldız PCL (6SPCL-OH) polimerleri β -siklodekstrin ile inklüzyon kompleksleri hazırlandı. Kompleks oluşumları ^1H NMR, FT-IR, DSC, TGA ve XRD analiz teknikleriyle doğrulandı ve temas açıları ölçülerek karşılaştırıldı. Şekil 9.8’de 6SPCL-Chol polimerinin β -CD ile kompleksi inklüzyon kompleksine örnek gösterim olarak verildi.



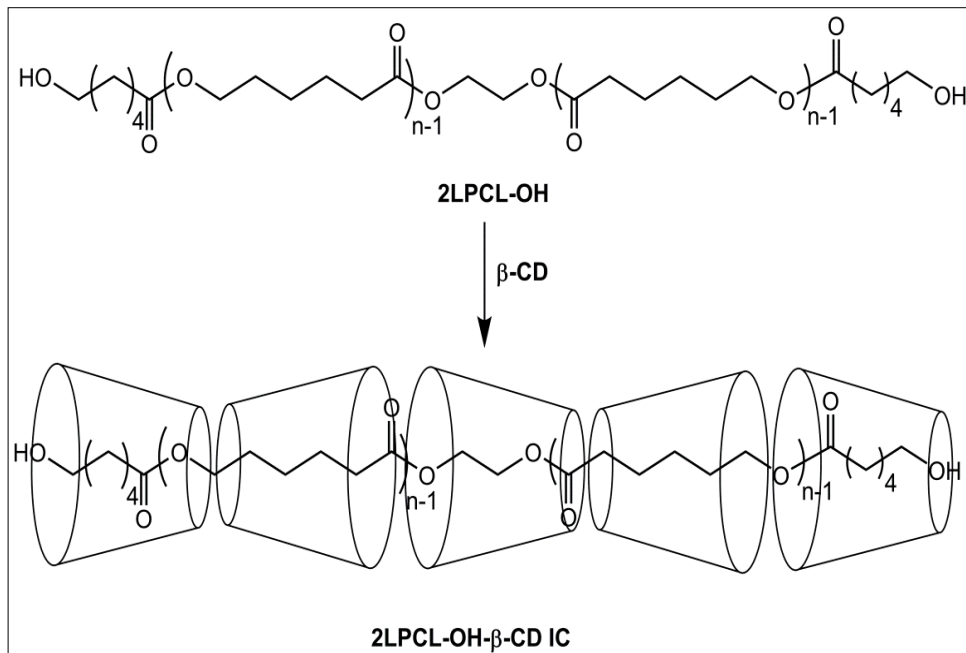
Şekil 9.8: 6SPCL-Chol polimerinin β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksinin şematik gösterimi.

9.2.2.1. 2LPCL-OH’ın β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi (2LPCL-OH- β -CD IC)

2LPCL-OH (0.20 g, 0.040 mmol) bir boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonu içerisinde 20 mL asetonda çözüldü. Diğer bir tek boyunlu balonda ise β -CD (2.45 g, 2.601 mmol) 20 ml destile suda çözüldü. β -CD 60 °C ye kadar ısıtıldı ve hızlı bir şekilde karıştırarak asetonda çözülmüş lineer PCL polimer (2LPCL-OH) damla

damla ilave edildi ve 60 °C'de 3 saat süreyle karıştırıldı. Karışım daha sonra oda sıcaklığına soğutulularak bütün bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Çöktürülmüş ürün filtrede toplandıktan sonra inklüzyon komplekse girmeyen fazla β -CD'yi uzaklaştırmak için iki kez destile suda (15 ml) yıkandı ve daha sonra komplekse girmeyen polimerler için de iki kez asetonda (15 ml) yıkanarak safsızlıklardan uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz toz vakum altında 40 °C'de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu ve lineer PCL polimerin (2LPCL-OH) β -siklodekstrin (β -CD) ile olan inklüzyon kompleksi (2LPCL-OH- β -CD IC) ^1H NMR, FT-IR, TGA, DSC ve XRD analiz teknikleriyle aydınlatıldı. Ayrıca bu polimerin β -CD ile olan inklüzyon kompleksinden elde edilen film yüzeyindeki metilen iyodür (MeI_2) ve bromonaftalen sıvılarına ait temas açısı değerleri ölçüldü.

Verim: 1.11 g (% 50). ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 5.69 (d, 7H, O(7)**H** ve O(8)**H** β -CD'de); 4.82 (d, 7H, C(1)**H** β -CD'de); 4.45 (t, 7H, O(9)**H** β -CD'de); 3.98 (t, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 3.70–3.14 (m, 42H, C(5)**H**, C(6)**H**, C(3)**H**, C(2)**H** ve C(4)**H** β -CD'de), 2.27 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.53 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.31 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de).

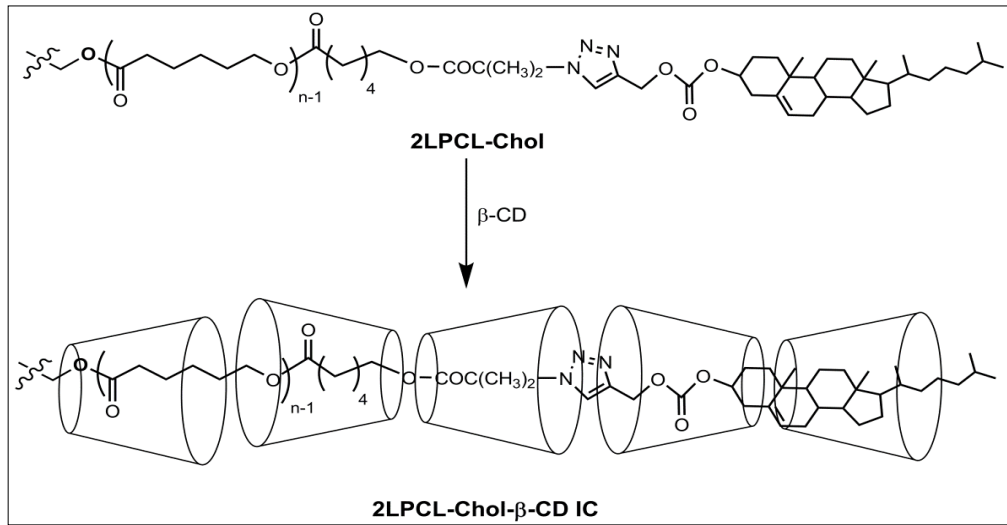


Şekil 9.9: 2LPCL-OH polimerinin β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait reaksiyon şeması.

9.2.2.2. 2LPCL-Chol'ün β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi (2LPCL-Chol- β -CD IC)

2LPCL-Chol (0.15 g, 0.030 mmol) ve β -CD (1.77 g, 1.560 mmol) kullanılarak Bölüm 9.2.2.1.'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen yıldız PCL polimerin (2LPCL-Chol), β -siklodekstrin (β -CD) ile olan inküzyon kompleksi ^1H NMR, FT-IR, TGA, DSC ve XRD analiz teknikleriyle aydınlatıldı. Ayrıca bu polimerin β -CD ile olan inküzyon kompleksinden elde edilen film yüzeyindeki metilen iyodür (MeI_2) ve bromonaftalen (BrNaftalen) sıvılarına ait temas açısı değerleri ölçüldü.

Verim: 0.91 g (% 58). ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6 , δ , ppm): 5.70 (d, 8H, O(7)H β -CD'de); 5.64 (d, 8H, O(8)H β -CD'de); 4.80 (d, 8H, C(1)H β -CD'de); 4.41 (t, 8H, O(9)H β -CD'de); 3.96 (t, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 3.70–3.22 (m, 48H, C(5)H, C(6)H, C(3)H, C(2)H ve C(4)H β -CD'de), 2.24 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.51 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 1.29 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de).



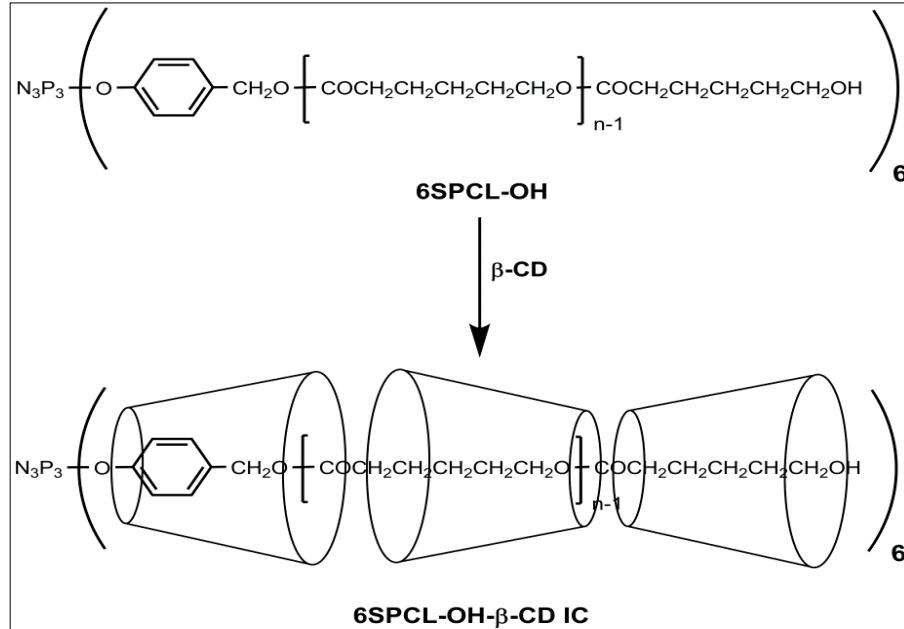
Şekil 9.10: 2LPCL-Chol polimerinin β -siklodekstrin ile olan inküzyon kompleksine ait reaksiyon şeması.

9.2.2.3. 6SPCL-OH'ın β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi (6SPCL-OH- β -CD IC)

6SPCL-OH (0.25 g, 0.018 mmol) bir boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonu içerisinde 20 mL asetonda çözüldü. Diğer bir tek boyunlu balonda ise β -CD (3.04 g,

2.678 mmol) 15 ml destile suda çözüldü. β -CD 60 °C ye kadar ısıtıldı ve hızlı bir şekilde karıştırarak asetonda çözülmüş yıldız PCL polimer (6SPCL-Chol) damla damla ilave edildi ve 60 °C'de 3 saat süreyle karıştırıldı. Karışım daha sonra oda sıcaklığına soğutularak bütün bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Çöktürülmüş ürün filtrede toplandıktan sonra destile suda (2 x 15 ml) ve asetonda (2 x 15 ml) yıkanarak inklüzyon komplekse girmeyen fazla β -CD ve polimerler uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz toz vakum altında 45 °C'de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu ve yıldız PCL polimerin (6SPCL-OH) β -siklodekstrin (β -CD) ile olan inklüzyon kompleksi (6SPCL-OH- β -CD) ¹H NMR, FT-IR, TGA, DSC ve XRD analiz teknikleriyle aydınlatıldı. Ayrıca bu polimerin β -CD ile olan inklüzyon kompleksinden elde edilen film yüzeyindeki metilen iyodür (MeI₂) ve bromonaftalen sıvılarına ait temas açısı değerleri ölçüldü.

Verim: 1.29 g (% 48).¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ , ppm): 5.72 (d, 8H, O(7)H β -CD'de); 5.67 (d, 8H, O(8)H β -CD'de), 4.82 (d, 8H, C(1)H β -CD'de); 4.47 (t, 8H, O(9)H β -CD'de); 3.98 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 3.74–3.26 (m, 48H, C(5)H, C(6)H, C(3)H, C(2)H ve C(4)H β -CD'de); 2.27 (m, O(C=O)CH₂ in PCL); 1.32 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 0.86 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

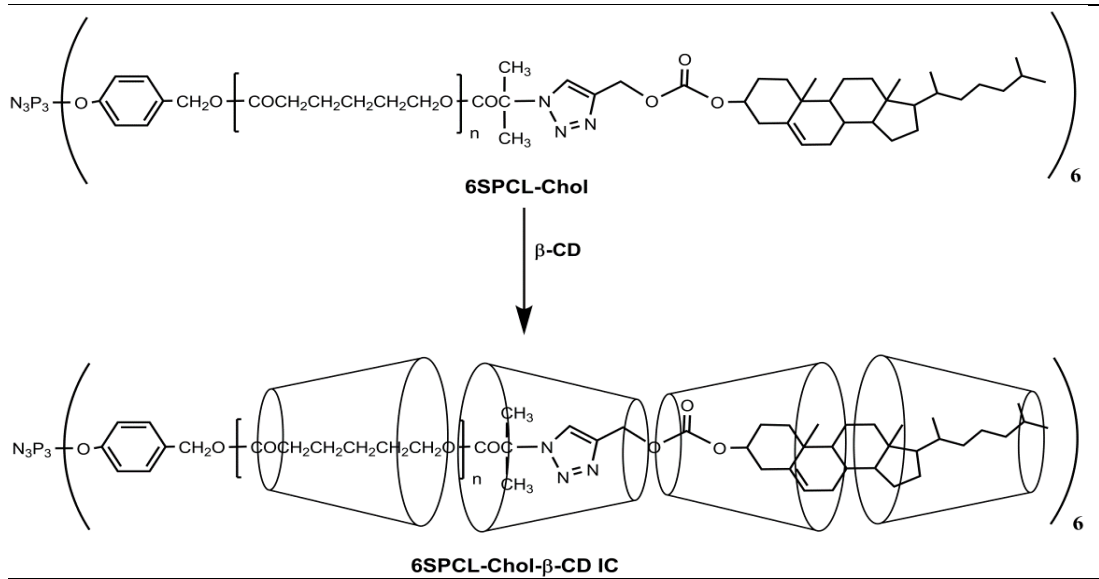


Şekil 9.11: 6SPCL-OH polimerinin β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait reaksiyon şeması.

9.2.2.4. 6SPCL-Chol'ün β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi (6SPCL-Chol- β -CD IC)

6SPCL-Chol (0.25 g, 0.014 mmol) ve β -CD (2.12 g, 1.871 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.2.3.'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen yıldız PCL polimerin (6SPCL-Chol) β -siklodekstrin (β -CD) ile olan inküzyon kompleksi (6SPCL-Chol- β -CD) ^1H NMR, FT-IR, TGA, DSC ve XRD analiz teknikleriyle aydınlatıldı. Ayrıca bu polimerin β -CD ile olan inküzyon kompleksinden elde edilen film yüzeyindeki MeI_2 ve BrNaftalen sıvılarına ait temas açısı değerleri ölçüldü.

Verim: 1.59 g (% 64). ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 5.74 (d, 8H, O(7)H β -CD'de); 5.68 (d, 8H, O(8)H β -CD'de), 4.83 (d, 8H, C(1)H β -CD'de); 4.48 (t, 8H, O(9)H β -CD'de); 4.1 (m, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 3.73–3.25 (m, 48H, C(5)H, C(6)H, C(3)H, C(2)H ve C(4)H β -CD'de); 2.38 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ PCL'de); 1.20 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de); 0.81 (m, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ PCL'de).



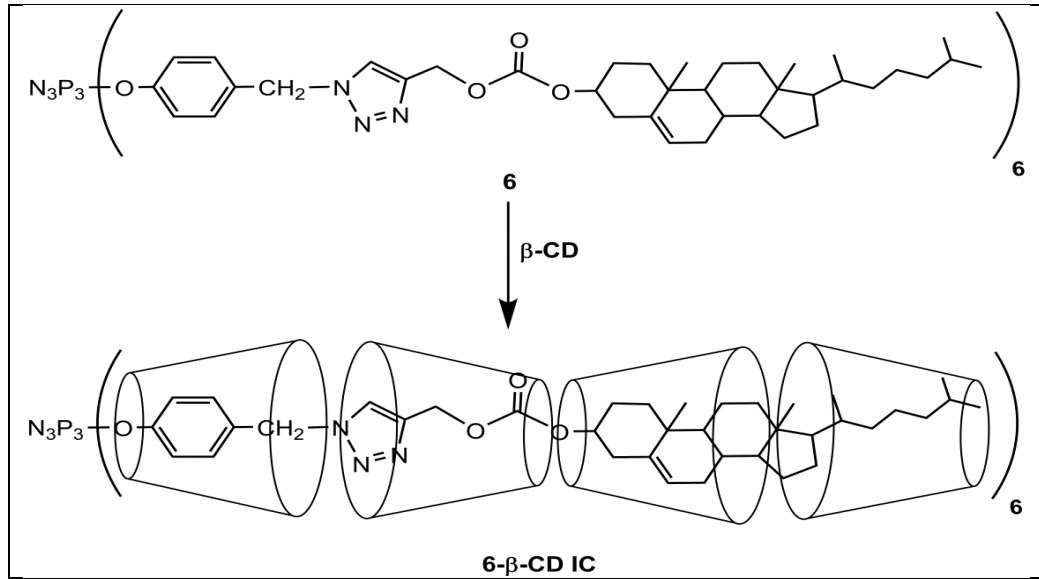
Şekil 9.12: 6SPCL-Chol polimerinin β -siklodekstrin ile olan inküzyon kompleksine ait reaksiyon şeması.

9.2.2.5. Bileşik 6'nin β -CD ile Olan İnküzyon Kompleksi

Bileşik 6 (0.15 g, 0.039 mmol) bir boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonu içerisinde 50°C 'de 15 mL THF'de çözüldü. Diğer bir tek boyunlu balonda ise β -CD

(2.22 g, 1.955 mmol) 60 °C’de 15 ml destile suda çözüldü. β -CD 60 °C’ye kadar ısıtıldı ve hızlı bir şekilde karıştırarak THF’de çözülmüş siklotrifosfazen türevine damla damla ilave edildi ve 60 °C’de 3 saat süreyle karıştırıldı. Karışım daha sonra oda sıcaklığına soğutularak 35 saat süreyle oda koşullarında karıştırıldı. Çöktürülmüş ürün filtrede toplandıktan sonra inklüzyon komplekse girmeyen fazla β -CD’ni uzaklaştırmak için iki kez destile suda (15 ml) yıkandı ve daha sonra komplekse girmeyen polimerler içinde iki kez asetonda (15 ml) yıkanarak safsızlıklardan uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz toz vakum altında 60 °C’de bir gece sabit tartıma gelene kadar kurutuldu ve siklotrifosfazen türevinin (6) β -siklodekstrin (β -CD) ile olan inklüzyon kompleksi ^1H NMR, FT-IR, TGA, DSC ve XRD analiz teknikleriyle aydınlatıldı. Ayrıca bu siklotrifosfazen türevinin β -CD ile olan inklüzyon kompleksinden elde edilen film yüzeyindeki MeI_2 ve BrNaftalen sıvılarına ait temas açısı değerleri ölçüldü.

Verim: 0.51 g (% 53). ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6 , δ , ppm): 5.73 (d, 8H, O(7)H β -CD’de); 5.67 (d, 8H, O(8)H β -CD’de); 4.83 (d, 8H, C(1)H β -CD’de); 4.44 (t, 8H, O(9)H β -CD’de); 3.69–3.27 (m, 48H, C(5)H, C(6)H, C(3)H, C(2)H ve C(4)H β -CD’de).



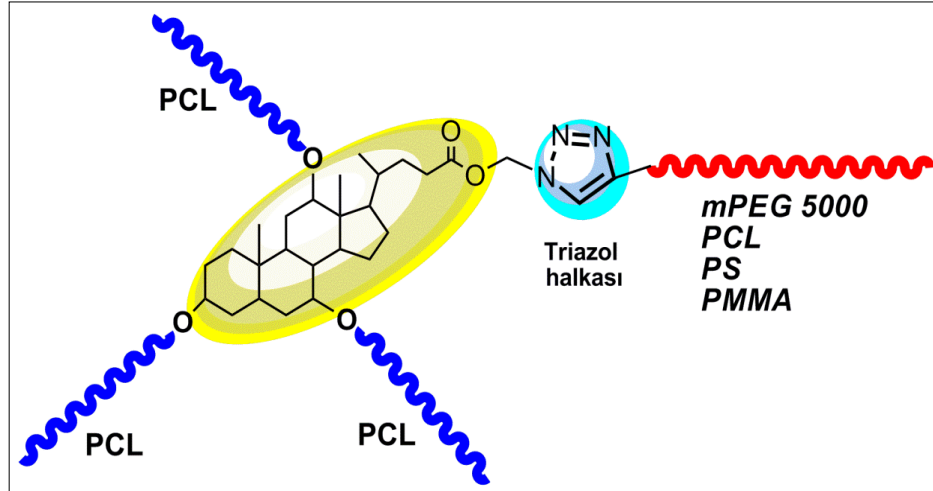
Şekil 9.13: Bileşik 6’nın β -siklodekstrin ile olan inklüzyon kompleksine ait reaksiyon şeması.

9.2.2.6. Lineer ve Yıldız PCL Polimerler ile Siklotrifosfazen Türevinin β -CD Olan Fiziksel Karışımlarının Hazırlanması

Kolesterol içeren ve içermeyen PCL polimerlerin ve siklotrifosfazen türevinin herbirinin β -CD olan fiziksel karışımları için aynı ağırlık oranında tartıldı ve havanda 5 dakika dövülerek homojen karışım haline getirildi.

9.2.3. Steroid Merkezli Yıldız Polimerlerin Sentezi

Bu çalışmada klik kimyası ve halka açılma polimerizasyonu (ROP) yardımıyla yeni steroid merkezli (kolik asit) AB_3 tipi miktoarm ve A_4 tipi yıldız polimerler sentezlendi Şekil 9.14. Elde edilen yıldız polimerlerin kimyasal yapıları FT-IR ve 1H NMR spektroskopik tekniklerle araştırıldı. Ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve 1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. Termal özellikleri DSC ve TGA teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.



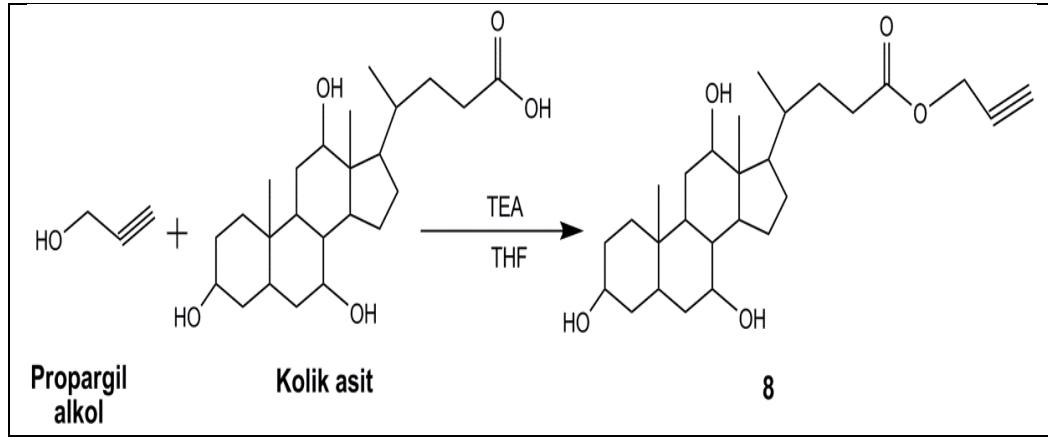
Şekil 9.14: Steroid merkezli (kolik asit) AB_3 tipi miktoarm tipi yıldız polimerlerinin şematik gösterimi.

9.2.3.1. Kolik Asitin Propargil Alkol ile Esterifikasyon Reaksiyonu (8)

Kolik asit (2.50 g, 6.119 mmol), dimetilaminopiridin (DMAP) (0.04 g, 0.306 mmol) ve 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodimid (EDCI) (3.52 g, 18.357 mmol) 50 mL kuru THF'te argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 10 dakika karıştırıldı. Üzerine propargil alkol (0.52 g, 9.178

mmol) ilave edildikten sonra oda koşullarında iki gün karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışımı ilk önce EDCI fazlasını uzaklaştırmak için yürütücü faz olarak THF kullanılarak kısa alüminyum oksit kolonundan (activated, basic, Brockmann I) geçirildi. Daha sonra döner buharlaştırıcıda THF buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi ve polimer geniş miktardaki dietil eterde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzüldü. Süzülen ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen Bileşik 8'in yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Bileşik 8'e ait reaksiyon şeması Şekil 9.15'te verildi.

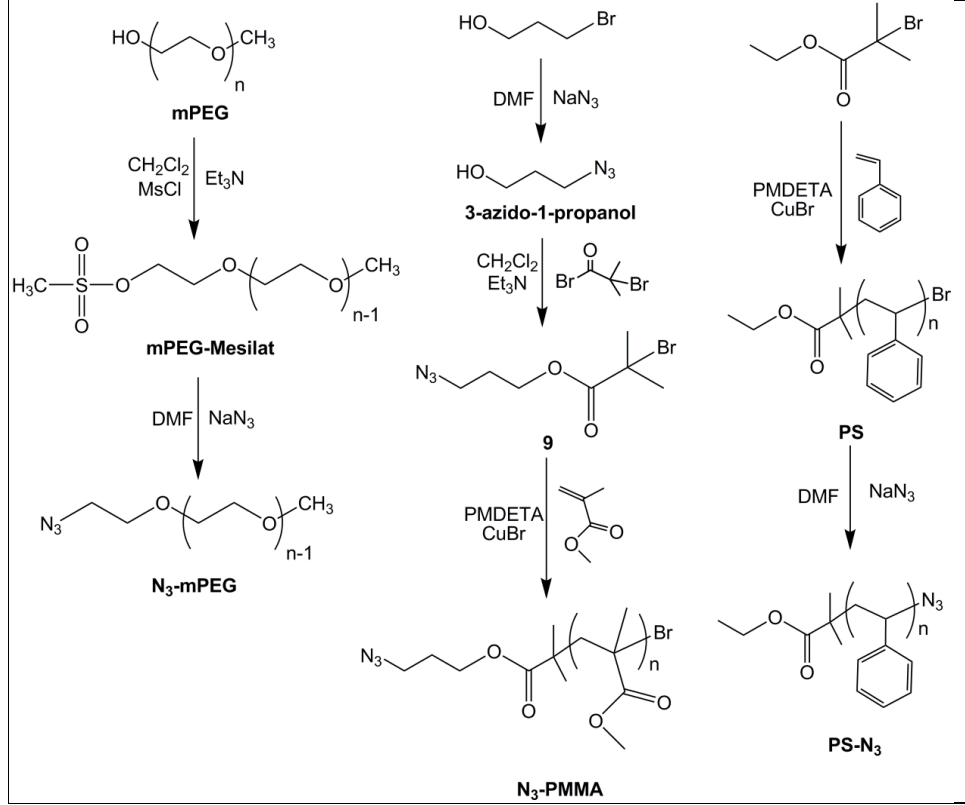
Verim: 2.56 g (% 90). ESI-MS(+) m/z: C₂₇H₄₂O₅ hesaplanan: 446.62; bulunan, 469.1 [M+Na]⁺. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3354 (geniş, OH); 3295 (≡C-H); 2128 (-C≡C-); 2922 and 2864 (C-H); 1739 (C=O), 1446, 1376, 1165, 1083, 1032, 980. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 4.68 (d, 2H, -OCH₂-); 3.97 (m, 1H, 12β-CH), 3.85 (m, 1H, 7β-CH), 3.44 (m, 1H, 3β-CH), 2.47 (s, 1H, -C≡CH), 0.63-2.42 (kolik asite ait üst üste kesişen pikler, 27H).



Şekil 9.15: Bileşik 8'in reaksiyon şeması.

9.2.3.2. Azid Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi

Steroid içeren makromomerlerin hazırlanması için gerekli azid fonksiyonlu polimerlerin sentezinin şematik gösterimi Şekil 9.16 ile verildi.



Şekil 9.16: Azid fonksiyonlu polimerlerin genel sentez prosedürü.

9.2.3.2.1. Metoksi Polietilen Glikol'ün (mPEG) Mesil Klorür ile Reaksiyonu (mPEG-Mesilat)

mPEG (Mn: 5000 g/mol, 5.0 g ml, 1 mmol) inert atmosfer altında kuru THF (20 mL) içerisinde çözüldü. TEA (2.02 g, 20.0 mmol) ilavesinden sonra reaksiyon karışımı tuz-buz karışımıyla $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu. Mesil klorür (1.15g, 10.0 mmol) kuru THF diklorometan (15 mL) içerisinde çözüldü ve karışıma 30 dakika boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda koşullarında 48 saat kadar karıştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra ayırma hunisinde DCM (100 mL) ile seyreltildi ve önce 4 M HCl (2 x 25 mL) sonrada suyla (2 x 25 mL) yıkandı. Yıkama sonunda organik kısımlar birleştirildi ve MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile 5 mL'ye değiştirildi ve dietil eterde çöktürüldü. Çökelti G4 filtre ile süzüldü, oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta sabit ağırlığa ulaşincaya kadar kurutuldu. % 94 verimle 4.78 g ürün elde edildi. mPEG-Mesilat'ın yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

9.2.3.2.2. mPEG-Mesilat'ın NaN₃ ile Reaksiyonu (N₃-mPEG)

mPEG-Mesilat (2.0 g, 0.390 mmol) argon atmosferinde bir boyunlu reaksiyon balonunda 15 mL kuru DMF'te çözüldü ve NaN₃ (0.13 g, 1.970 mmol) karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 2 gün karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı DCM 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 MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi, soğuk dietil eterde çöktürüldü ve oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. Elde edilen N₃-mPEG'in yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. N₃-mPEG'in ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.88 g (% 93). M_{n,NMR}: 4600 g/mol; M_{n,GPC}: 4400 g/mol; M_w/M_n: 1.42. FT-IR (cm⁻¹): 2884 (C-H); 2105 (N₃). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 3.64 (m, -(OCH₂CH₂)O- in MPEG); 3.38 (s, CH₃OCH₂-); 1.77 (t, OCH₂CH₂N₃).

9.2.3.2.3. 3-Bromo-1-Propanol'ün NaN₃ ile Reaksiyonu (3-Azido-1-Propanol)

3-bromo-1-propanol (5.0 g, 36 mmol) ve NaN₃ (3.83 g, 59 mmol) aseton/su (60/10 mL) karışımında çözüldü. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 1 gece reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına 50 mL destile su ilave edilerek 250 mL'lik ayırma hunisine aktarıldı ve 3 defa 50 mL dietil eter ile ekstrakte edildi. Organik faz toplandı ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta kurutuldu. Elde edilen 3-azido-1-propanol'ün yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektrometresi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 5.72 g (%78). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3349 (geniş, OH); 2946 ve 2881 (C-H); 2090 (N₃); 1455, 1257, 1046, 901. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 3.74 (t, 2H, CH₂-OH); 3.46 (t, 2H, CH₂-N₃), 1.82 (q, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1.72 (1H, s, CH₂-OH).

9.2.3.2.4. 3-Azido-1-Propanol'ün 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (9)

3-azido-1-propanol (1.0 g, 9.890 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde 15 mL kuru THF ile çözüldü ve üzerine TEA (0.39 g, 3.889 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı NaCl-buz karışımı ile -15 °C'ye kadar soğutuldu. 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür (3.41 g, 14.840 mmol) 15 mL kuru THF'de çözüldü ve reaksiyon karışımına 20 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Ürün DCM ile 100 mL'ye seyreltildi ve önce 3 defa 50 mL'lik doymuş NaHCO₃ sulu çözeltisi ile daha sonra 2 defa 50 mL'lik distile su ile yıkanarak organik faz toplandı. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve aynı çözücü ile hazırlanan silikajel (230-400 mesh, 120 g.) dolgulu kolonda (3.5, 70 cm) yürütülerek saflaştırıldı. Elde edilen Bileşik 9'un yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektrometresi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 2.49 g (% 76). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2974 ve 2931 (C-H); 2096 (N₃); 1734 (C=O), 1462, 1270, 1159, 1107. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 4.27 (t, 2H, -CH₂OC(O)-); 3.45 (t, 2H, CH₂-N₃); 1.97 (q, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 1.94 (s, 6H, -C(CH₃)₂).

9.2.3.2.5. Bileşik 9 Başlatıcı Yardımıyla MMA Monomerinin ATRP Yöntemi ile Homopolimerizasyonu (N₃-PMMA)

Bakır (I) bromür (0.026 g, 0.190 mmol), MMA (5.64 g, 56.370 mmol) ve PMDETA (0.03 g, 0.190 mmol) 2.5 ml anisol'de argon atmosferinde 25 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 10 dakika karıştırıldı. Üzerine başlatıcı olarak bileşik 9 (0.05 g, 0.190 mmol) ilave edildi. Polimerizasyon için reaksiyon karışımı 90 °C'de bir gece karıştırıldı. Polimerizasyon karışımı ilk önce bakır tuzlarını uzaklaştırmak için yürütücü faz olarak THF kullanılarak kısa alüminyum oksit kolonundan (activated, basic, Brockmann I) geçirildi. Daha sonra döner buharlaştırıcıda THF buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi ve polimer geniş miktardaki soğuk metanolde çöktürüldü. Çökelti G4 filtre ile süzülerek ayrıldı ve oda koşullarında düşük basınç altında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Elde edilen N₃-PMMA'nın yapısı ¹H 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. N_3 -PMMA'nın ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 4.29 g (% 74). $M_{n,\text{NMR}}$: 22480 g/mol; $M_{n,\text{GPC}}$: 20380 g/mol; M_w/M_n : 1.28. FT-IR (cm^{-1}): 2991 (C-H); 2951 (C-H); 2101 (N_3); 1726 (C=O). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 3.59 (s, $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}=\text{O})$); 2.0-1.70 (m, $-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}=\text{O}))$ -); 1.08-0.70 (s, CH_3C -).

9.2.3.2.6. ATRP Yöntemi ile Polistiren'in Sentezi (PS)

Bakır (I) bromür (0.15 g, 1.080 mmol), stiren (3.73 g, 35.890 mmol) ve PMDETA (0.19 g, 1.080 mmol) 8 ml anisol'de argon atmosferinde 25 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 10 dakika karıştırıldı. Üzerine başlatıcı olarak etil 2-Bromoizobütirat (0.07 g, 0.360 mmol) ilave edildi. Polimerizasyon için reaksiyon karışımı 90 °C'de bir gece karıştırıldı. Polimerizasyon karışımı ilk önce bakır tuzlarını uzaklaştırmak için yürütücü faz olarak THF kullanılarak kısa alüminyum oksit kolonundan (activated, basic, Brockmann I) geçirildi. Daha sonra döner buharlaştırıcıda THF buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi ve polimer geniş miktardaki soğuk metanolde çöktürüldü. Çökelti G4 filtre ile süzülerek ayrıldı ve oda koşullarında düşük basınç altında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Elde edilen PS'nin yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: 1.14 g (% 30). $M_{n,\text{NMR}}$: 3320 g/mol; $M_{n,\text{GPC}}$: 2400 g/mol; M_w/M_n : 1.29. FT-IR (cm^{-1}): 3024 (C-H, aromatik); 2922, 2849 (C-H, alkil). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.24-6.31 (s, Ar-H), 2.13-1.66 (m, CH PS'de), 1.66-1.20 (m, CH_2 PS'de).

9.2.3.2.7. Polistiren'in NaN_3 ile Reaksiyonu (PS- N_3)

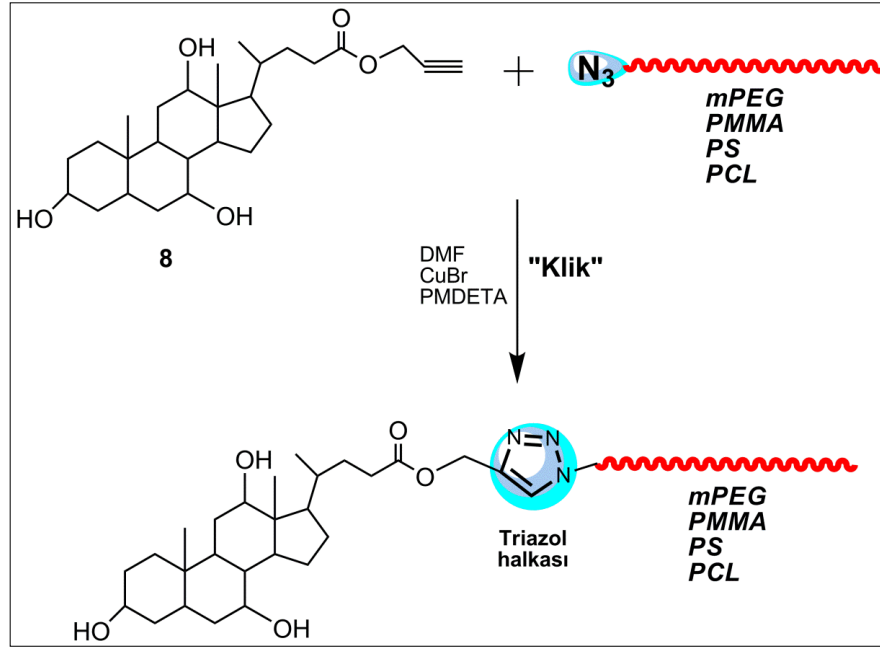
Polistiren (PS) (2.0 g, 0.096 mmol) argon atmosferinde bir boyunlu reaksiyon balonunda 20 mL kuru DMF'te çözüldü ve NaN_3 (0.03 g, 0.480 mmol) karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C'de 2 gün süreyle karıştırıldı. Reaksiyon

tamamlandıktan sonra çözücü vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı DCM 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 fazlar toplandı ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi, soğuk metanolde çöktürüldü. Çökelti G4 filtre ile süzülerek ayrıldı ve oda sıcaklığında indirgenmiş basınçta sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Elde edilen PS-N₃'ün yapısı ¹H 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. PS-N₃'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.85 g (% 92). M_{n,NMR}: 3280 g/mol; M_{n,GPC}: 2826 g/mol; M_w/M_n: 1.33. FT-IR (cm⁻¹): 3026 (C-H, aromatik); 2923 (C-H, alkil); 2850 (C-H, alkil), 2094 (N₃). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.25-6.30 (s, Ar-H), 2.14-1.70 (m, CH PS'de), 1.70-1.20 (m, CH₂ PS'de).

9.2.3.3. Azid Fonksiyonlu Polimerlerin Bileşik 8 ile Klik Reaksiyonları

Bu kısımda ε-kaprolaktonun (PCL) halka açılma polimerizasyonunda kullanılmak üzere steroid içeren makromonomerler sentezlendi. Bu makromonomerler elde edilen azid fonksiyonlu lineer polimerlerin (N₃-mPEG , N₃-PMMA , PS-N₃, 1LPCL-N₃) klik kimyası yardımıyla Bileşik 8 ile olan reaksiyonu sonucunda elde edildi Şekil 9.17.



Şekil 9.17: Steroid içeren makromonomerlerin sentezinin şematik gösterimi.

9.2.3.3.1. Bileşik 8'in N₃-mPEG ile Klik Reaksiyonu (mPEG-Cholic)

Bileşik 8 (0.33 g, 0.730 mmol) ve N₃-mPEG (1.50 g, 0.290 mmol) bir boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde 20 mL kuru DMF'te çözüldü. PMDETA (0.15 g, 0.88 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve karışım 10 dakika argon gazı akışı altında karıştırılarak degaze edildi. Son olarak CuBr (0.13 g, 0.880 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 bazik alümina (Al₂O₃, 20 g) kolonundan geçirilerek CuBr tuzu uzaklaştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum altında 5 mL'ye deriştirildi, ürün dietil eterde çöktürüldü ve çökelti G4 filtre ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen mPEG-Cholic polimeri oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen mPEG-Cholic'in yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Verim: 1.55 g (% 95). M_{n,NMR}: 5170 g/mol; M_{n,GPC}: 4500 g/mol; M_w/M_n: 1.67. FT-IR (cm⁻¹): 3419 (O-H); 2885 (C-H); 1737 (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.78 (d, C₂HN₃ (triazol halka)); 5.20 (s, O(C=O)CH₂-triazol); 3.63 (t, -(OCH₂CH₂)O-PEG'de); 3.36 (s, CH₃OCH₂-); 0.67, 0.88, 0.95 ppm (d, -CH₃ kolik asitte).

9.2.3.3.2. Bileşik 8'in N₃-PMMA ile Klik Reaksiyonu (PMMA-Cholic)

N₃-PMMA (1.0 g, 0.140 mmol), Bileşik 8 (0.19 g, 0.430 mmol), PMDETA (0.07 g, 0.43 mmol) ve CuBr (0.06 g, 0.43 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.3.3.1.'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Çözücü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum altında 5 mL'ye deriştirildi, ürün soğuk metanolde çöktürüldü ve çökelti G4 filtre ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen PMMA-Cholic'in yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Verim: 0.99 g (% 93). M_{n,NMR}: 27750 g/mol; M_{n,GPC}: 36500 g/mol; M_w/M_n: 1.44. FT-IR (cm⁻¹): 3442 (O-H); 2945, 2996 (C-H); 1727 (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.11 (d, C₂HN₃ (triazol halka); 3.60 (s, CH₃O(C=O)), 2.0-1.74 (m, -(CH₂C(CH₃)(C=O))-) 1.10-0.75 (s, CH₃C-).

9.2.3.3.3. Bileşik 8'in PS-N₃ ile Klik Reaksiyonu (PS-Cholic)

PS-N₃ (1.5 g, 0.210 mmol), Bileşik 8 (0.24 g, 0.540 mmol), PMDETA (0.11 g, 0.640 mmol) ve CuBr (0.09 g, 0.640 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.3.3.1.'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Çözücü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum altında 5 mL'ye deriştirildi, ürün soğuk metanolde çöktürüldü ve çökelti G4 filtre ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen PS-Cholic'in yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Verim: 1.52 g (% 95). M_{n,NMR}: 3730 g/mol; M_{n,GPC}: 5400 g/mol; M_w/M_n: 1.27. FT-IR (cm⁻¹): 3025 (C-H, aromatik); 2923, 2851 (C-H, alkil); 1732 (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.22-6.22 (s, Ar-H), 2.04-1.58 (m, CH PS'de), 1.58-1.13 (m, CH₂ PS'de).

9.2.3.3.4. Bileşik 8'in 1LPCL-N₃ ile Klik Reaksiyonu (PCL-Cholic)

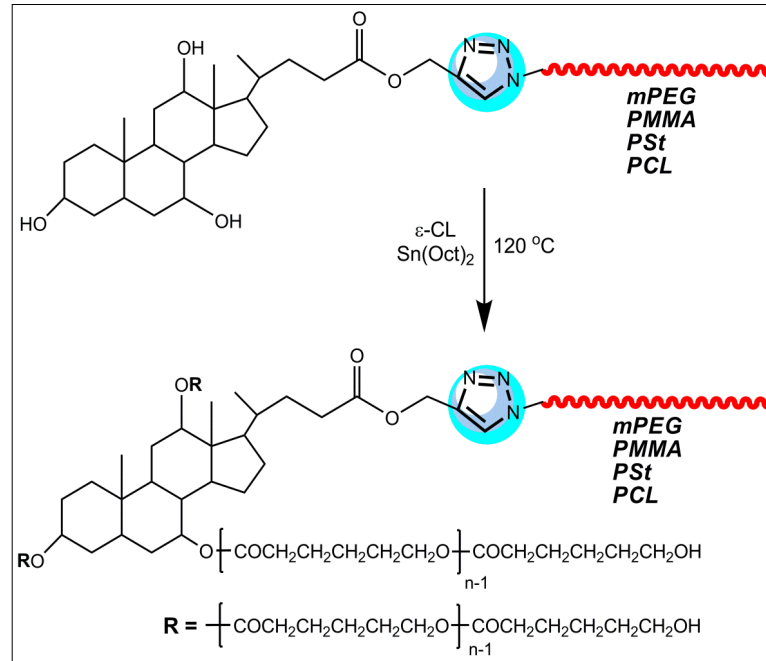
1LPCL-N₃ (0.5 g, 0.170 mmol), Bileşik 8 (0.22 g, 0.50 mmol), PMDETA (0.09 g, 0.50 mmol) ve CuBr (0.07 g, 0.50 mmol) oranlarında kullanılarak Bölüm 9.2.3.3.1.'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Çözücü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum altında 5 mL'ye deriştirildi, ürün soğuk metanolde çöktürüldü ve

çökelti G4 filtre ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen PCL-Cholic'in yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Verim: 0.55 g (% 95). $M_{n,NMR}$: 2890 g/mol; $M_{n,GPC}$: 6900 g/mol; M_w/M_n : 1.51. FT-IR (cm^{-1}): 3439 (O-H); 2945, 2866 (C-H); 1721 (C=O); ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 7.73 (d, C_2HN_3 (triazol halka)); 5.23 (s, $-C(O)OCH_2$ -triazol); 4.05 (m, $CH_2O(C=O)$ PCL'de); 2.31 (m, $O(C=O)CH_2$ PCL'de); 1.93 (s, triazol- $(CH_3)_2COC-O-$); 1.65 (m, $O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$ PCL'de); 1.38 (m, $O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$ PCL'de).

9.2.3.4. Kolik Asit Fonksiyonlu Polimerlerin Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -Kaprolaktonun Halka Açılması Polimerleşmeleri

Kolik asit içeren makromonomerin başlatıcı olduğu ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonunun reaksiyon şeması Şekil 9.18'de verildi.



Şekil 9.18: Kolik asitin başlatıcı olduğu ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu.

9.2.3.4.1. mPEG-Cholic'in Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi, (mPEG-Cholic-(PCL)₃)

mPEG-Cholic (1.0 g, 0.180 mmol), ϵ -CL (1.23 g, 10.820 mmol) ve kataliz çözeltisi ($Sn(Oct)_2$, (0.015 g, 0.036 mmol) 7 ml kuru Toluene içerisinde sırasıyla bir

boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilave edildi. Karışım argon akışı altında 10 dakika karıştırıldı ve reaksiyon balonu sıkıca kapatılarak önceden 120 °C'ye ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon karışımı 120 °C'de 12 saat karıştırıldı. Polimerleşme tamamlandıktan sonra karışım 10 mL DCM ile seyreltildi ve dietil eterde çöktürüldü. Çöken polimer G4 sinterli filtre ile süzülerek alındı ve oda sıcaklığında vakum altında 2 günde kurutuldu. Elde edilen mPEG-Cholic-(PCL)₃'ün yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 2.12 g (% 95). $M_{n,NMR}$: 11670 g/mol; $M_{n,GPC}$: 8100 g/mol; M_w/M_n : 1.99. FT-IR (cm⁻¹): 2945 (C-H); 2865 (C-H); 1722 (C=O); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 7.79 (d, C₂HN₃ (triazol halka)); 4.06 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 3.64 (t, -(OCH₂CH₂)O- PEG'de); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

9.2.3.4.2. PMMA-Cholic'in Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi, (PMMA-Cholic-(PCL)₃)

PMMA-Cholic (0.3 g, 0.040 mmol), ϵ -kaprolakton (1.45 g, 12.680 mmol) ve kataliz çözeltisi (Sn(Oct)₂, (0.03 g, 0.060 mmol) 7 ml kuru toluen içerisinde) kullanılarak Bölüm 9.2.3.4.1'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen PMMA-Cholic-(PCL)₃'ün yapısı ¹H 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. PMMA-Cholic-(PCL)₃'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.64 g (% 94). $M_{n,NMR}$: 34940 g/mol; $M_{n,GPC}$: 40500 g/mol; M_w/M_n : 1.36. FT-IR (cm⁻¹): 3442 (O-H); 2946, 2866 (C-H); 1722 (C=O); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 3.60 (s, CH₃O(C=O)); 1.86-1.75 (m, -(CH₂C(CH₃)(C=O))-); 1.06-0.77 (s, CH₃C-); 4.06 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 2.31 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.36 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

9.2.3.4.3. PS-Cholic'in Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi (PS-Cholic-(PCL)₃)

PS-Cholic (0.50 g, 0.07 mmol), ϵ -kaprolakton (2.41 g, 21.14 mmol) ve kataliz çözeltisi (Sn(Oct)₂, (0.04 g, 0.11 mmol) 7 ml kuru Toluen içerisinde kullanılarak Bölüm 9.2.3.4.1'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen PS-Cholic-(PCL)₃'ün yapısı ¹H 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. PS-Cholic-(PCL)₃'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 2.71 g (% 93). $M_{n,NMR}$: 10580 g/mol; $M_{n,GPC}$: 16900 g/mol; M_w/M_n : 2.19. FT-IR (cm⁻¹): 3442 (O-H); 3025 (C-H, aromatik); 2945, 2866 (C-H, alkil); 1722 (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 7.22-6.30 (s, Ar-H), 4.06 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.64 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.39 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

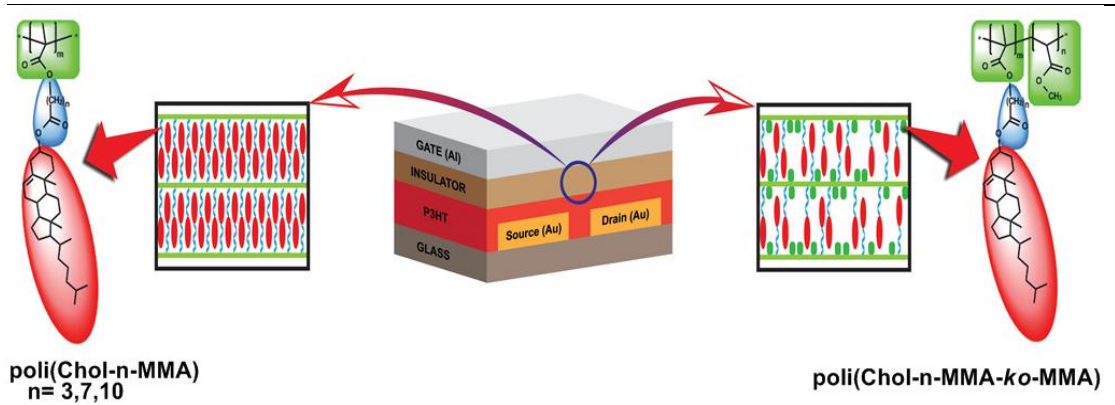
9.2.3.4.4. PCL-Cholic'in Başlatıcı Olarak Kullanıldığı ϵ -CL'nin Halka Açılması Polimerleşmesi, (Cholic-(PCL)₄)

PCL-Cholic (0.35 g, 0.120 mmol), ϵ -kaprolakton (0.83 g, 7.240 mmol) ve kataliz çözeltisi (Sn(Oct)₂, (0.015 g, 0.036 mmol) 7 ml kuru Toluen içerisinde) kullanılarak Bölüm 9.2.3.4.1'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen Cholic-(PCL)₄'ün yapısı ¹H 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. Cholic-(PCL)₄'ün ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Verim: 1.11 g (% 94). $M_{n,NMR}$: 9740 g/mol; $M_{n,GPC}$: 18700 g/mol; M_w/M_n : 1.68. FT-IR (cm⁻¹): 3437 (O-H); 2948, 2867 (C-H); 1721 (C=O); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 4.06 (m, CH₂O(C=O) PCL'de); 2.30 (m, O(C=O)CH₂ PCL'de); 1.65 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de); 1.36 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O) PCL'de).

9.2.4. Yan Zincirinde Steroid İçeren Polimerlerin Sentezi

Çalışmanın bu bölümünde yan zincirinde kolesterol içeren sıvı kristal metakrilat homo- ve kopolimerler sentezlendi. Yan zincirde bulunan ve sıvı kristal özellik gösteren moleküller genellikle rijit yapılardır ve polimerlerin sıvı kristal özellik kazanması için yan kollardaki bu moleküllerin rahat hareket etmesi gerekmektedir. Bu nedenle rijit bir molekül olan kolesterolün metakrilat polimerlere sıvı kristal özellik kazandırması için araya esnek gruplar bağlanmalıdır. Bu çalışmada üç farklı uzunlukta esnek gruplara sahip ve yan grubunda kolesterol içeren metakrilat monomerleri sentezlendi ve daha sonra bu monomerlerin homo- ve metil metakrilat monomeri ile kopolimerleri transistör uygulamalarında kullanılmak üzere hazırlandı. Şekil 9.19’da yan zincirinde kolesterol içeren sıvı kristal metil metakrilat homo- ve kopolimerlerinin ve transistör yapısının şematik gösterimi verildi.



Şekil 9.19: Yan zincirinde kolesterol içeren sıvı kristal polimerlerinin ve transistör yapısının şematik gösterimi.

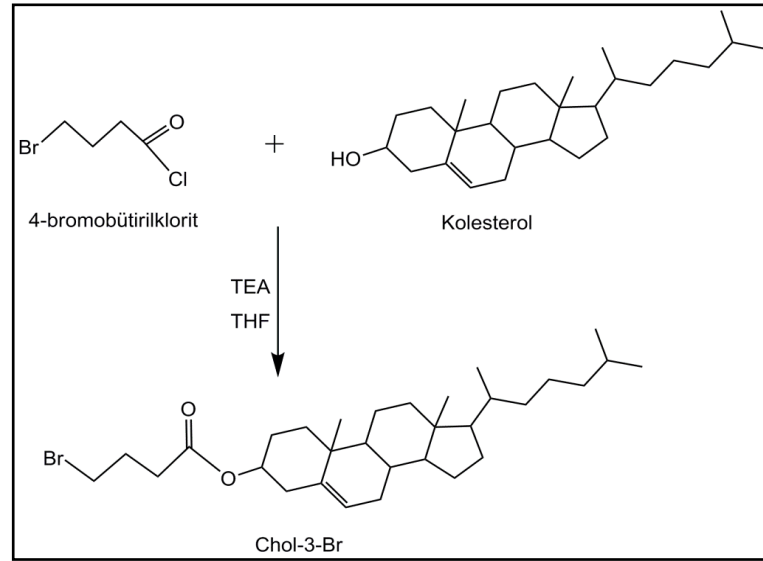
9.2.4.1. Yan Zincirinde Kolesterol İçeren Monomerlerin Sentezi

9.2.4.1.1. Kolesterol’ün 4-Bromobütiril Klorit İle Reaksiyonu (Chol-3-Br)

Kolesterol (10.0 g, 25.863 mmol) inert atmosfer altında yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda argon atmosferinde kuru THF (100 mL) içerisinde çözüldü. TEA (6.804 g, 67.244 mmol) ilavesinden sonra reaksiyon karışımı tuz-buz karışımıyla -15 °C’ye kadar soğutuldu. 4-Bromobütiril klorit (6.235 g, 33.622 mmol) THF (10 mL) içerisinde çözüldü ve karışıma 30 dakika boyunca damla damla ilave

edildi. Reaksiyon karışımı oda koşullarında 48 saat kadar karıştırıldı. Daha sonra diklorometan ile seyreltildi ve doymuş 1N HCl çözeltisiyle (2 x 50 mL) yıkandı. Yıkama sonunda organik kısımlar birleştirildi ve MgSO₄ ile kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye değiştirildi. Ürün daha sonra soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzüldü. Süzülen ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen Chol-3-Br'nin yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 10.96 g (% 79). M.p.: 64-67 °C. FTIR (ATR, cm⁻¹): 2940 ve 2865 (C-H); 1724 (C=O); 1470 (C-H); 1235 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, d, ppm): 0.50–2.05 (üst üste kesişen pikler, 43H); 2.17 (m, 2H, O(C=O)CH₂CH₂CH₂Br); 2.47 (t, 2H, O(C=O)CH₂CH₂CH₂Br); 3.46 (t, 2H, O(C=O)CH₂CH₂CH₂Br); 4.61 (m, 1H, CH-O kolesterolde); 5.36 (s, 1H, C=CH kolesterolde).



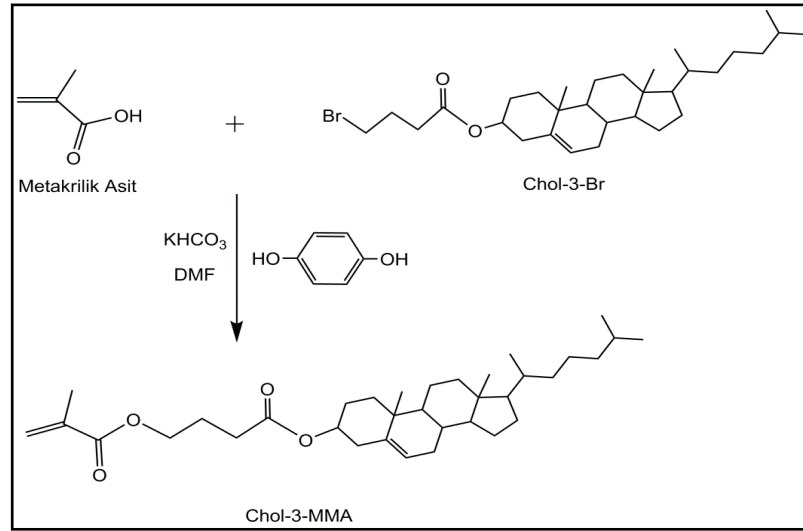
Şekil 9.20: Kolesterol'ün 4-Bromobütiril klorit ile reaksiyonu.

9.2.4.1.2. Chol-3-Br Bileşiğinin Metakrilik Asit İle Reaksiyonu (Chol-3-MMA)

Metakrilik asitten (1.81 g, 21.00 mmol) potasyum metakrilat tuzu oluşturmak için yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda potasyum hidrojen karbonat (KHCO₃) (2.10 g, 21.00 mmol) ile oda koşullarında 5 dakika karıştırıldı. Bu karışıma Chol-3-Br (7.5 g, 14.001 mmol), hidrokinon (0.037 g, 0.336 mmol) ve 100 ml DMF eklenerek reaksiyon karışımı 100 °C'de bir gece karıştırıldı. Reaksiyon

karişımı oda koşullarına soğutuldu ve DCM (100 ml) ve su (300 ml) ilave edilerek kariştirildi. Organik faz önce su sonra % 5'lik NaOH çözeltisi ve tekrar su ile yıkandı. Yıkama sonunda organik kısımlar birleştirildi ve MgSO₄ ile kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi. Ürün daha sonra soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzüldü. Süzölen ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen Chol-3-MMA'nın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 5.68 g (% 75). M.p.: 110-115 °C. FT-IR (cm⁻¹): 2951 ve 2856 (C-H); 1717 (C=O); 1639 (C=C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, d, ppm): 0.65–2.1 (üst üste kesişen pikler, 43H); 2.25 (2H, m, -CH₂CH₂CH₂-); 2.33 (2H, m, -CH₂CH₂CH₂COO-); 4.11 (2H, t, -COOCH₂CH₂CH₂-); 4.55 (1H, m, COOCH<); 5.31 (1H, m, >C=CH-); 5.49 (1H, m, >C=CH₂); 6.03 (1H, bs, >C=CH₂).



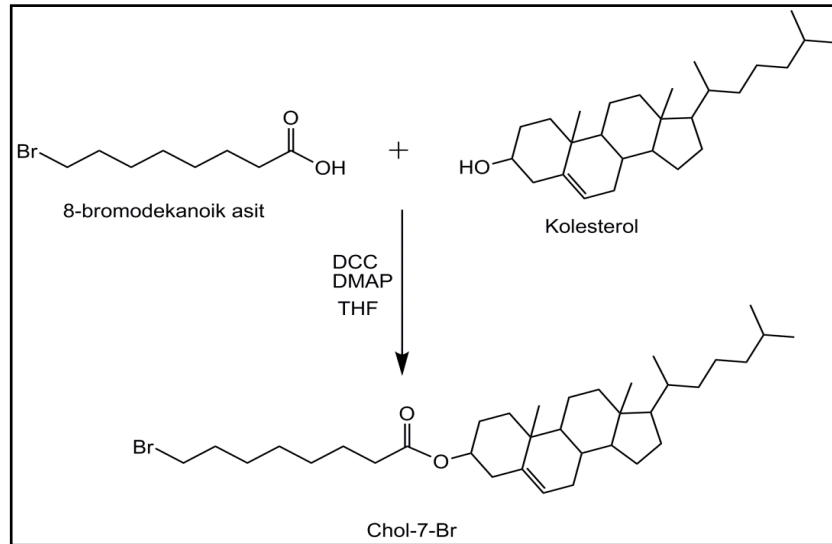
Şekil 9.21: Chol-3-Br bileşiminin metakrilik asit ile reaksiyonu.

9.2.4.1.3. Kolesterol'ün 8-Bromooktanoik Asit İle Reaksiyonu (Chol-7-Br)

Kolesterol (10.0 g, 25.865 mmol), 8-Bromooktanoik asit (4.44 g, 19.896 mmol) ve 1,3-disikloheksilkarbodimid (DCC) (10.67 g, 51.730 mmol) 100 mL kuru THF'te argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 10 dakika kariştirildi. Üzerine dimetilaminopiridin (DMAP) (0.10 g, 0.819 mmol) ilave edildikten sonra oda koşullarında iki gün kariştirildi. Reaksiyon

tamamlandıktan sonra karışım DCM ile 100 mL'ye seyreltildi ve 3 defa 100 mL'lik distile su ile yıkanarak organik faz toplandı. Organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi. Ürün daha sonra soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzüldü. Süzülen ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen Chol-7-Br'nin yapısı 1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 10.24 g (% 87). M.p.: 80-85 °C. FTIR (ATR, cm^{-1}): 2931 ve 2868 (C-H); 1733 (C=O); 1460 (C-H); 1256 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, d, ppm): 5.38 (s, 1H, C=CH kolesterolde); 4.62 (m, 1H, CH-O kolesterolde); 3.40 (m, 2H, $O(C=O)CH_2(CH_2)_5CH_2Br$); 2.27 (m, 2H, $O(C=O)CH_2(CH_2)_5CH_2Br$); 0.82–2.07 (üst üste keşişen pikler, 43H)



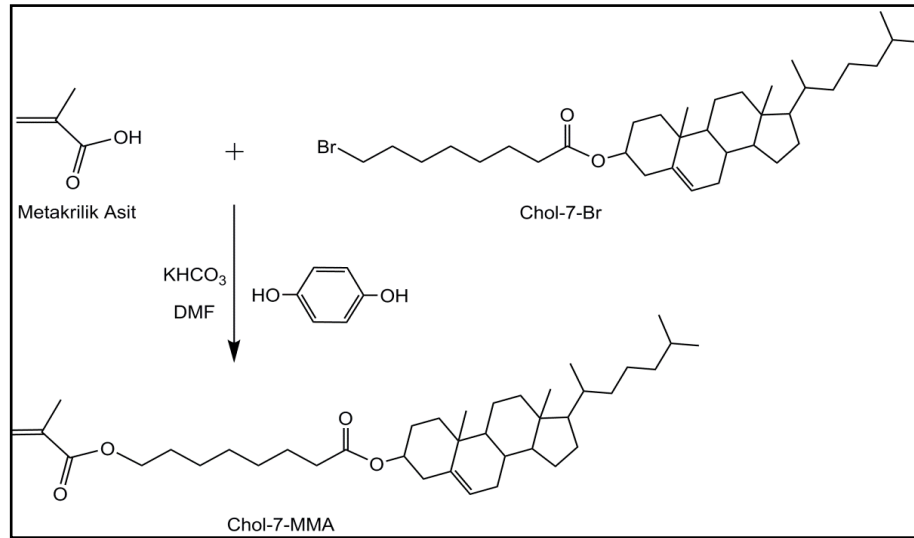
Şekil 9.22: Kolesterol'ün 8-Bromooktanoik asit ile reaksiyonu.

9.2.4.1.4. Chol-7-Br Bileşiğinin Metakrilik Asit İle Reaksiyonu (Chol-7-MMA)

Metakrilik asitten (1.746 g, 20.279 mmol) potasyum metakrilat tuzu oluşturmak için yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda potasyum hidrojen karbonat ($KHCO_3$) (2.030 g, 20.279 mmol) ile oda koşullarında 5 dakika karıştırıldı. Bu karışıma Chol-7-Br (8.0 g, 13.519 mmol), hidrokinon (0.036 g, 0.324 mmol) ve 150 ml DMF eklenerek reaksiyon karışımı 100 °C'de bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda koşullarına soğutuldu ve DCM (100 ml) ve su (300 ml) ilave

edilerek karıştırıldı. Organik faz önce su sonra % 5'lik NaOH çözeltisi ve tekrar su ile yıkandı. Yıkama sonunda organik kısımlar birleştirildi ve MgSO₄ ile kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi. Ürün daha sonra soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzüldü. Süzülen ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen Chol-7-MMA'nın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 6.46 g (% 80). M.p.: 90-95 °C. FT-IR (cm⁻¹): 2938 ve 2862 (C-H); 1721 (C=O); 1640 (C=C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, d, ppm): 6.09 (1H, bs, >C=CH₂); 5.54 (1H, m, >C=CH₂); 5.38 (1H, m, >C=CH-); 4.61 (1H, m, COOCH<); 4.14 (2H, t, -OOCCH₂CH₂CH₂-); 2.27 (2H, m, -CH₂CH₂CH₂COO-); 0.62–2.06 (üst üste kesişen pikler, 43H).



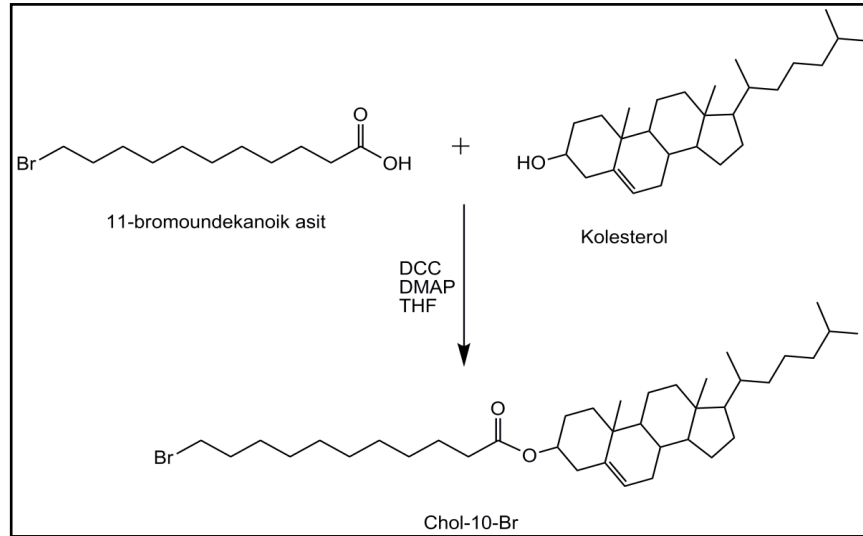
Şekil 9.23: Chol-7-Br bileşiğinin metakrilik asit ile reaksiyonu.

9.2.4.1.5. Kolesterolün 11-Bromoundekanoik Asit İle Reaksiyonu (Chol-10-Br)

Kolesterol (10.0 g, 25.865 mmol), 11-Bromoundekanoik asit (5.28 g, 19.895 mmol) ve 1,3-disikloheksilkarbodimid (DCC) (8.01 g, 38.796 mmol) 100 mL kuru THF'te argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 10 dakika karıştırıldı. Üzerine dimetilaminopiridin (DMAP) (0.10 g, 0.819 mmol) ilave edildikten sonra oda koşullarında iki gün karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım DCM ile 100 mL'ye seyreltildi ve 3 defa 100 mL'lik

distile su ile yıkanarak organik faz toplandı. Organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi. Ürün daha sonra soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzöldü. Süzölen ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen Chol-10-Br'nin yapısı 1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Verim: 10.09 g (% 80). M.p.: 87-92 °C. FTIR (ATR, cm^{-1}): 2931 ve 2868 (C-H); 1733 (C=O); 1460 (C-H); 1256 ((C=O)-O); 1045 (C-O-C). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, d, ppm): 5.38 (s, 1H, C=CH kolesterolde); 4.62 (m, 1H, CH-O kolesterolde); 3.40 (m, 2H, $O(C=O)CH_2(CH_2)_8CH_2Br$); 2.26 (m, 2H, $O(C=O)CH_2(CH_2)_8CH_2Br$); 0.76–2.04 (üst üste kesişen pikler, 43H).



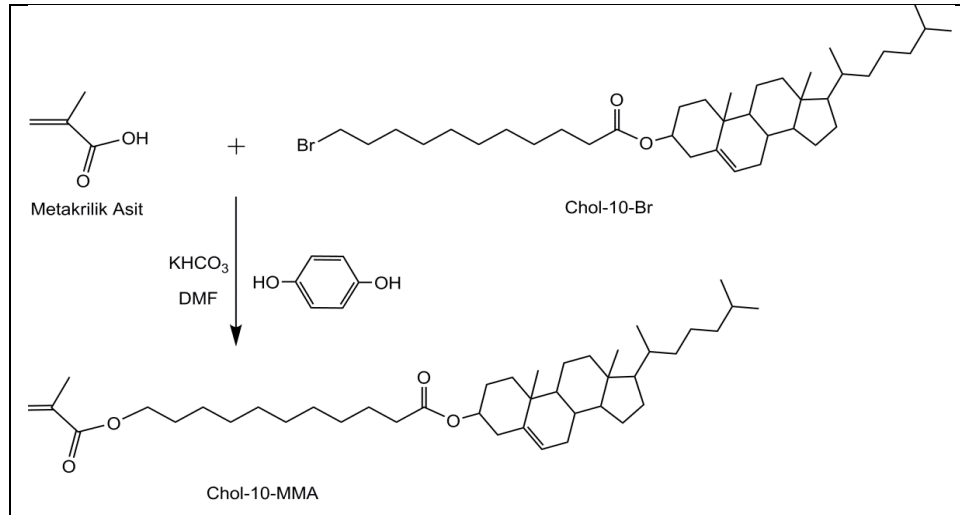
Şekil 9.24: Kolesterolün 11-Bromoundekanoik asit ile reaksiyonu.

9.2.4.1.6. Chol-10-Br Bileşğinin Metakrilik Asit İle Reaksiyonu (Chol-10-MMA)

Metakrilik asitten (1.63 g, 18.933 mmol) potasyum metakrilat tuzu oluşturmak için yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda potasyum hidrojen karbonat ($KHCO_3$) (1.90 g, 18.933 mmol) ile oda koşullarında 5 dakika karıştırıldı. Bu karışıma Chol-10-Br (8.0 g, 12.622 mmol), hidrokinon (0.03 g, 0.303 mmol) ve 150 ml DMF eklenerek reaksiyon karışımı 100 °C'de bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda koşullarına soğutuldu ve DCM (100 ml) ve su (300 ml) ilave edilerek karıştırıldı. Organik faz önce su sonra % 5'lik NaOH çözeltisi ve tekrar su ile

yıkandı. Yıkama sonunda organik kısımlar birleştirildi ve MgSO₄ ile kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi. Ürün daha sonra soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzöldü. Süzölen ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen Chol-10-MMA'nın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

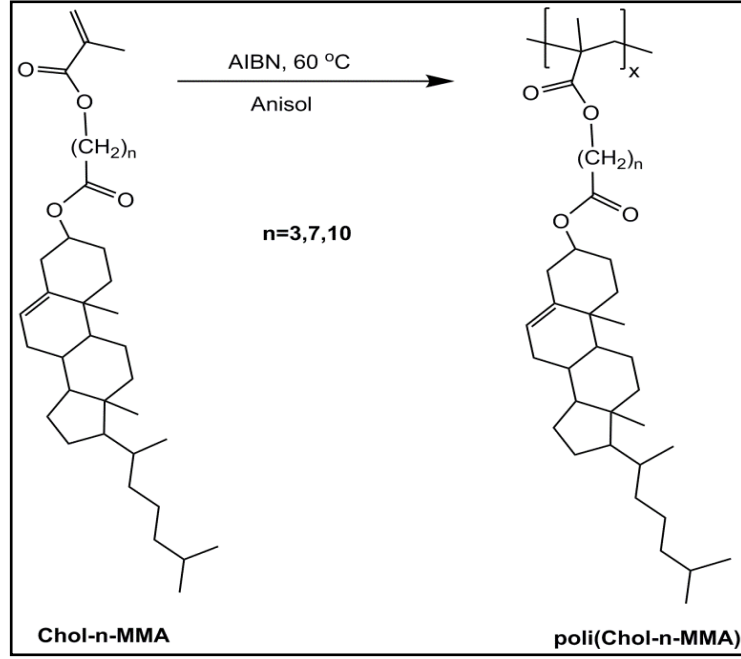
Verim: 6.29 g (% 78). M.p.: 60-65 °C. FT-IR (cm⁻¹): 2926 ve 2852 (C-H); 1719 (C=O); 1641 (C=C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, d, ppm): 0.55–2.06 (üst üste keşişen pikler, 43H); 2.19 (2H, m, -CH₂CH₂CH₂COO-); 4.06 (2H, t, -OOCCH₂CH₂CH₂-); 4.55 (1H, m, COOCH<); 5.30 (1H, m, >C=CH-); 5.47 (1H, m, >C=CH₂); 6.03 (1H, bs, >C=CH₂).



Şekil 9.25: Chol-10-Br bileşiğinin metakrilik asit ile reaksiyonu.

9.2.4.2. Yan Grubunda Kolesterol İçeren Homopolimerlerin Sentezi

Farklı esnek zincir uzunluğuna (n= 3, 7 ve 10) sahip kolesterol içeren metil metakrilat monomerlerinin (Chol-n-MMA) serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen homopolimerlerine ait genel reaksiyon şeması Şekil 9.26'de verildi.



Şekil 9.26: Kolesterol içeren metil metakrilat monomerlerinin homopolimerizasyonun genel şeması.

9.2.4.2.1. Chol-3-MMA Monomerinin Serbest Radikal Polimerizasyonu, Poli(Chol-3-MMA)

Chol-3-MMA (2.50 g, 4.62 mmol) 25 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 2.5 ml Anisol'de çözüldü ve argon atmosferi altında Etil 2-Bromoizobütirat (EBIB) (7.51 mg, 0.039 mmol) başlatıcı eklenerek 10 dakika karıştırıldı. PMDETA (13.35 mg, 0.077 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve karışım 10 dakika argon gazı akışı altında karıştırılarak degaze edildi. Son olarak CuBr (5.53 mg, 0.039 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve degaze işlemi tekrar 5 dakika süreyle gerçekleştirilerek balon kapatıldı. Polimerizasyon için reaksiyon karışımı 90 °C'de yağ banyosunda 12 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak minimum miktarda DCM'de çözüldü ve polimer geniş miktardaki soğuk metanolde çöktürüldü. Çöken polimer daha sonra reaksiyona girmeyen monomerleri uzaklaştırmak için metanol kullanarak Soxhlet'te bir gece ekstrakte edildi. Son olarak DCM'de ekstrakte edilip deriştirilerek tekrar metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzüldü. Süzülen ürün oda sıcaklığında vakum altında 3 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen Poli(Chol-3-MMA)'nın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen

bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: 1.63 g (% 65). $M_{n,GPC}$: 28100 g/mol; M_w/M_n : 1.36. FT-IR (cm^{-1}): 2938 ve 2867 (C-H); 1729 (C=O). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, d, ppm): 0.50–2.05 (üst üste kesişen pikler, 43H); 2.25 (2H, m, $-CH_2CH_2CH_2COO-$); 3.91 (2H, t, $-OOCCH_2CH_2CH_2-$); 4.54 (1H, m, $COOCH<$); 5.29 (1H, m, $>C=CH-$).

9.2.4.2.2. Chol-7-MMA Monomerinin Serbest Radikal Polimerizasyonu, Poli(Chol-7-MMA)

Chol-7-MMA (2.50 g, 4.188 mmol), EBIB (7.43 mg, 0.038 mmol), PMDETA (13.20 mg, 0.076 mmol) ve CuBr (5.46 mg, 0.038 mmol) oranlarında 2.5 ml anisolde karıştırılarak bölüm 9.2.4.2.1'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen Poli(Chol-7-MMA)'nın yapısı 1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: 1.53 g (% 61). $M_{n,GPC}$: 19700 g/mol; M_w/M_n : 1.38. FT-IR (cm^{-1}): 2932 ve 2866 (C-H); 1729 (C=O). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, d, ppm): 0.53–2.02 (üst üste kesişen pikler, 43H); 2.22 (2H, m, $-CH_2CH_2CH_2COO-$); 3.85 (2H, t, $-OOCCH_2CH_2CH_2-$); 4.54 (1H, m, $COOCH<$); 5.30 (1H, m, $>C=CH-$).

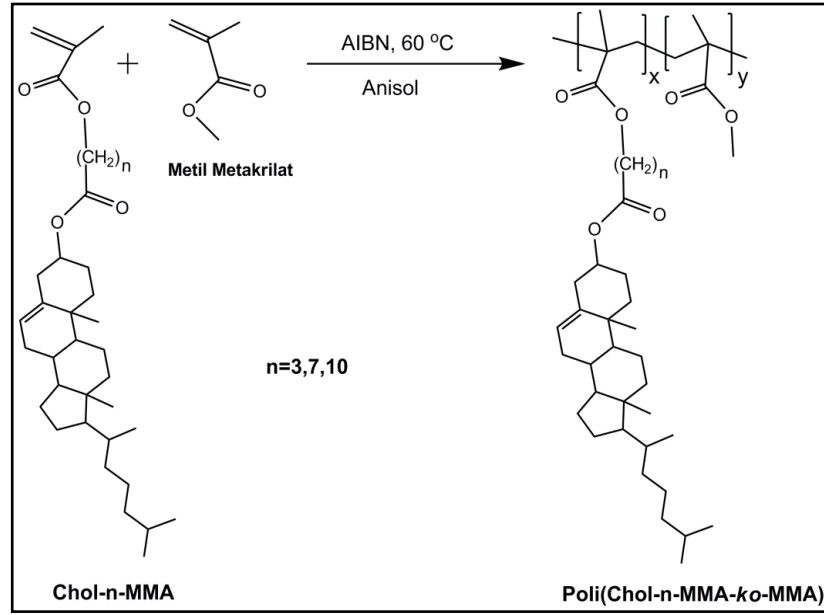
9.2.4.2.3. Chol-10-MMA Monomerinin Serbest Radikal Polimerizasyonu, Poli(Chol-10-MMA)

Chol-10-MMA (2.50 g, 3.912 mmol), EBIB (7.48 mg, 0.038 mmol), PMDETA (13.29 mg, 0.077 mmol) ve CuBr (5.50 mg, 0.038 mmol) oranlarında 2.5 ml anisolde karıştırılarak bölüm 9.2.4.2.1'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen Poli(Chol-10-MMA)'nın yapısı 1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: 1.78 g (% 71). $M_{n,GPC}$: 37100 g/mol; M_w/M_n : 1.24. FT-IR (cm^{-1}): 2930 ve 2853 (C-H); 1730 (C=O). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, d, ppm): 0.60–2.08 (üst üste kesişen pikler, 43H); 2.25 (2H, m, $-CH_2CH_2CH_2COO-$); 3.90 (2H, t, $-OOCCH_2CH_2CH_2-$); 4.61 (1H, m, $COOCH<$); 5.37 (1H, m, $>C=CH-$).

9.2.4.3. Yan Grubunda Kolesterol İçeren Metil Metakrilat Monomerinin Metil Metakrilat (MMA) İle Kopolimerizasyonu

Farklı esnek zincir uzunluğuna ($n= 3, 7$ ve 10) sahip kolesterol içeren metil metakrilat monomerinin (Chol-n-MMA) metil metakrilat (MMA) ile 1:1 besleme mol oranında serbest radikal polimerizasyonuyla elde edilen kopolimerlerine ait genel reaksiyon şeması Şekil 9.27’de verildi.



Şekil 9.27: Kolesterol içeren metil metakrilat monomerlerinin metil metakrilat ile olan kopolimerizasyonlarına ait genel şeması.

9.2.4.3.1. Chol-3-MMA’nın Metil Metakrilat (MMA) İle Kopolimerizasyonu, Poli(Chol-3-MMA-ko-MMA)

Chol-3-MMA (2.05 g, 3.79 mmol) ve MMA (0.38 g, 3.79 mmol) argon atmosferinde 25 mL’lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 2.5 ml Anisol’de çözüldü ve argon atmosferi altında EBIB (6.16 mg, 0.032 mmol) başlatıcı eklenerek 10 dakika karıştırıldı. PMDETA (10.95 mg, 0.063 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve karışım 10 dakika argon gazı akışı altında karıştırılarak degaze edildi. Son olarak CuBr (4.53 mg, 0.032 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve degaze işlemi tekrar 5 dakika süreyle gerçekleştirilerek balon kapatıldı. Polimerizasyon için reaksiyon karışımı $90\text{ }^\circ\text{C}$ ’de yağ banyosunda 12 saat karıştırıldı. Polimerizasyon karışımın daha sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü

buharlaştırılarak DCM’de minimum miktarda çözüldü ve polimer geniş miktardaki soğuk metanolde çöktürüldü. Çöken polimer daha sonra reaksiyona girmeyen monomerleri uzaklaştırmak için metanol kullanarak Soxhlet’te bir gece ekstrakte edildi. Son olarak DCM’de ekstrakte edilip deriştirilerek tekrar metanolde çöktürüldü. Elde edilen Poli(Chol-3-MMA-*ko*-MMA)’nın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: 1.41 g (% 58). $M_{n,GPC}$: 24800 g/mol; M_w/M_n : 1.36. FT-IR (cm^{-1}): 2943 ve 2867 (C-H); 1728 (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, d, ppm): 0.60–2.10 (üst üste kesişen pikler, 49H); 2.31 (2H, m, -CH₂CH₂CH₂COO-); 3.59 (3H, s, -COOCH₃); 3.97 (2H, t, -OOCCH₂CH₂CH₂-); 4.61 (1H, m, COOCH<); 5.37 (1H, m, >C=CH-).

9.2.4.3.2. Chol-7-MMA’nın Metil Metakrilat (MMA) İle Kopolimerizasyonu, Poli(Chol-7-MMA-*ko*-MMA)

Chol-7-MMA (1.97 g, 3.30 mmol), MMA (0.33 g, 3.30 mmol), Etil 2-Bromoizobütirat (EBIB) (5.85 mg, 0.030 mmol), PMDETA (10.40 mg, 0.060 mmol) ve CuBr (4.30 mg, 0.030 mmol) oranlarında 2.5 ml anisolde karıştırılarak bölüm 9.2.4.3.1’deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen Poli(Chol-7-MMA)’nın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: 1.24 g (% 54). $M_{n,GPC}$: 35000 g/mol; M_w/M_n : 1.49. FT-IR (cm^{-1}): 2939 ve 2866 (C-H); 1729 (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, d, ppm): 0.60–2.07 (üst üste kesişen pikler, 49H); 2.31 (2H, m, -CH₂CH₂CH₂COO-); 3.59 (3H, s, -COOCH₃); 3.92 (2H, t, -OOCCH₂CH₂CH₂-); 4.60 (1H, m, COOCH<); 5.36 (1H, m, >C=CH-).

9.2.4.3.3. Chol-10-MMA’nın Metil Metakrilat (MMA) İle Kopolimerizasyonu, Poli(Chol-10-MMA-*ko*-MMA)

Chol-10-MMA (2.0 g, 3.13 mmol), MMA (0.31 g, 3.30 mmol), EBIB (5.99 mg, 0.031 mmol), PMDETA (10.64 mg, 0.061 mmol) ve CuBr (4.40 mg, 0.031 mmol) oranlarında 2.5 ml anisolde karıştırılarak bölüm 9.2.4.3.1’deki deneysel

işlemler sırasıyla uygulandı. Elde edilen Poli(Chol-10-MMA)'nın yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: 1.48 g (% 64). $M_{n,\text{GPC}}$: 18700 g/mol; M_w/M_n : 1.12. FT-IR (cm^{-1}): 2931 ve 2852 (C-H); 1731 (C=O). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , d, ppm): 0.55–2.00 (üst üste kesişen pikler, 49H); 2.28 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$); 3.59 (3H, s, $-\text{COOCH}_3$); 3.92 (2H, t, $-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 4.60 (1H, m, $\text{COOCH}<$); 5.37 (1H, m, $>\text{C}=\text{CH}-$).

10. BULGULAR VE TARTIŞMA

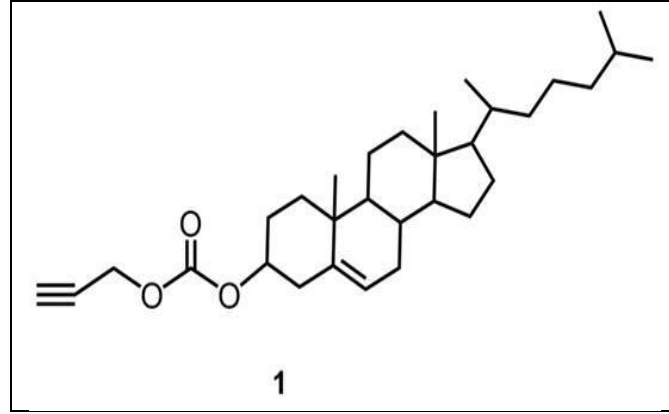
10.1. Kolesterol Uç Grubuna Sahip Lineer ve Yıldız PCL Polimerlerinin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, kolesterol uç grubuna sahip lineer ve yıldız PCL polimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. Amaç kapsamında; etanol, etandiol, 1,1,1-tri(hidroksimetil)propan, pentaeritritol ve fosfozen bileşikleri ϵ -CL monomerinin halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı ve OH uç gruplarına sahip polimerler 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 [Cui et al., 2004], [Yuan et al., 2005]. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 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 [Albertsson and Varma, 2003]. ^1H NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler, etanole ait hidroksil grubunun ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesini başlattığını ve PCL lineer polimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi. Bu polimerler, DCM ortamında TEA bazı varlığında 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür ile esterleşme reaksiyonuyla bromür uç gruplarına sahip lineer ve yıldız polimerleri sentezlendi. Daha sonra bromür uçlu olarak hazırlanan polimerler DMF'te sodyum azidür ile azidlenmesi sonucu azidür gruplarına sahip PCL polimerler elde edildi. Son basamakta lineer ve yıldız polimerlerin azidür grupları ve Bileşik 1'in alkin grupları arasındaki Cu(I) katalizörlü klik reaksiyonu ile kolesterol uç gruplarına sahip PCL lineer ve yıldız polimer elde edildi. Cu(I) katalizörlü klik 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 biridir.

Bu bölümde öncelikle bu lineer ve yıldız PCL polimerlerin kolesterol fonksiyonlandırılmasında kullanılan Bileşik 1'in yapısı ve daha sonra sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu, termal davranışları ve sıvı kristal özellikleri aydınlatıldı.

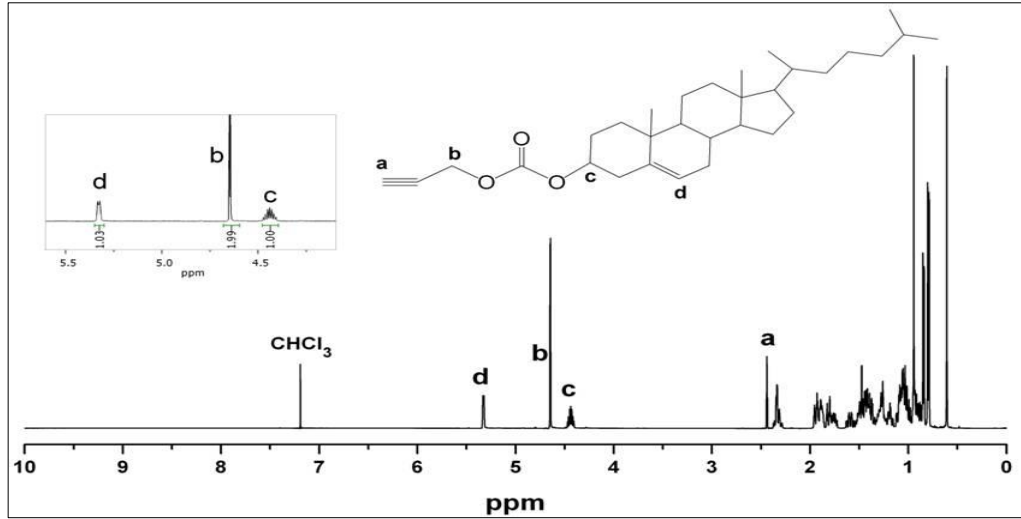
10.1.1. Kolesteril Kloroformat'ın Propargil Alkol İle Reaksiyonu (1)

Klik kimyası tekniğiyle kolesterol sonlu polimerler elde etmek için gerekli olan asetilen fonksiyonlu kolesterol (1) kolesteril kloroformatın propargil alkol ile esterifikasyon reaksiyonuyla sentezlendi. Bileşik 1'in yapısı Şekil 10.1 verilmektedir.



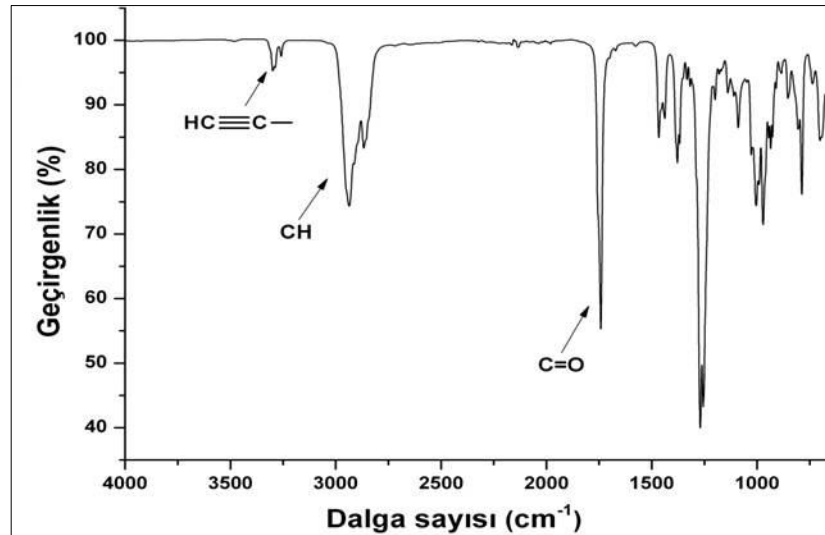
Şekil 10.1: Bileşik 1'in yapısı.

Bileşik 1'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu Şekil 10.2'de incelendiğinde; $\delta=2.50$ ppm'de gözlenen sinyallerin asetilen protonlarına (H_a) ait olduğu görülmektedir. Asetilen grubuna komşu metilen grubundaki protonlara (H_b) ait olarak pik $\delta=4.70$ ppm'de ($-\text{CH}_2\text{OCO}-$), görülmektedir. Steran halkasında bulunan 3. ve 6. karbona bağlı protonlara ait pikler sırasıyla $\delta=4.48$ ($-\text{COOCH}<$) ve $\delta=5.38$ ($>\text{C}=\text{CH}-$) ppm'lerde bulunmaktadır. Steran halkasına bağlı diğer protonlara (43H) ait çoklu pikler 0.60-2.35 ppm aralığında görülmektedir. H_d , H_b ve H_c protonlarının integral alanları hesaplandığında sırasıyla, 1.03; 1.99 ve 1.00 olup 1:2:1 proton oranına karşılık gelmektedir. Steroid grubunun (kolesterolün) asetilen grubu ile fonksiyonlandığı sonucuna varıldı.



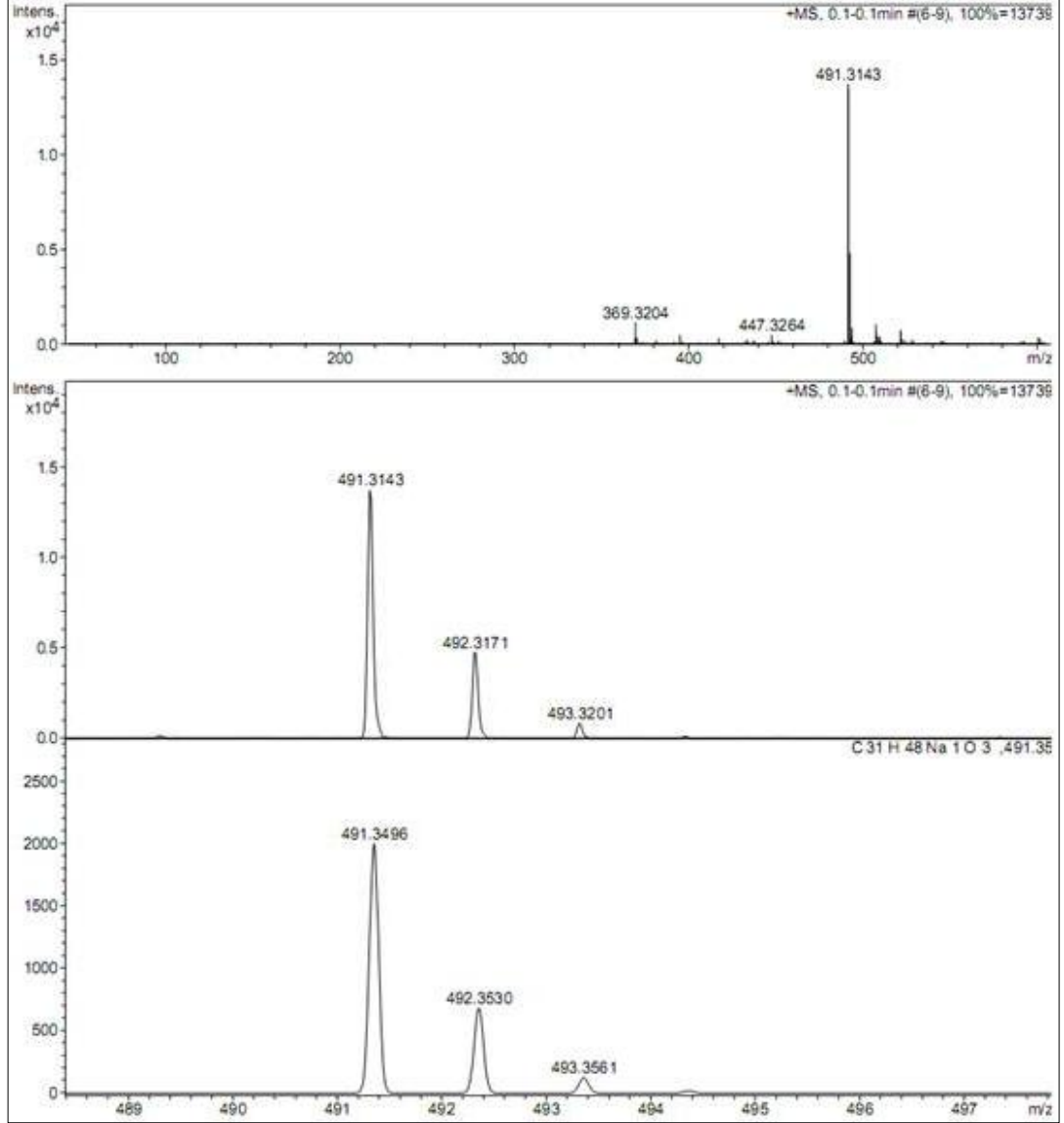
Şekil 10.2: Bileşik 1'e ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu.

Bileşik 1'e ait FT-IR spektrumu Şekil 10.3'te incelendiğinde; 3299 ve 3259 cm^{-1} 'deki gözlenen pikler $\text{HC}\equiv\text{C}$ - gerilme frekansına ve 2867 ve 2936 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Spektrumda 1742 cm^{-1} 'de görülen keskin pik estere ait karbonil ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1468 cm^{-1} 'de gözlene pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetric $\text{CO}-\text{O}$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Gözlenen FT-IR sinyalleri Bileşik 1'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 10.3: Bileşik 1'e ait FT-IR spektrumu.

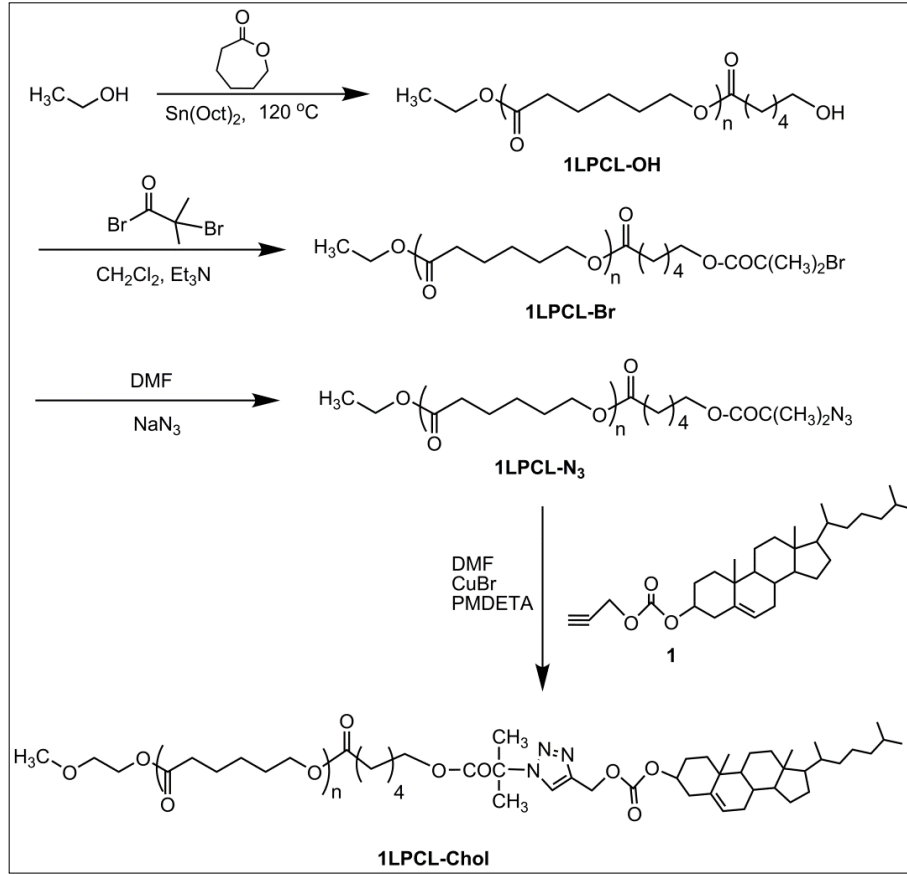
Bileşik 1'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu Şekil 10.4'de incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M+Na]^+ = 491.35$ m/z olarak bulundu ve beklenen değerle ($[M+Na]^+ = 491.71$ m/z) uyumluluk gösterdi.



Şekil 10.4: Bileşik 1'e ait ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu.

10.1.2. Etanol ile Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması

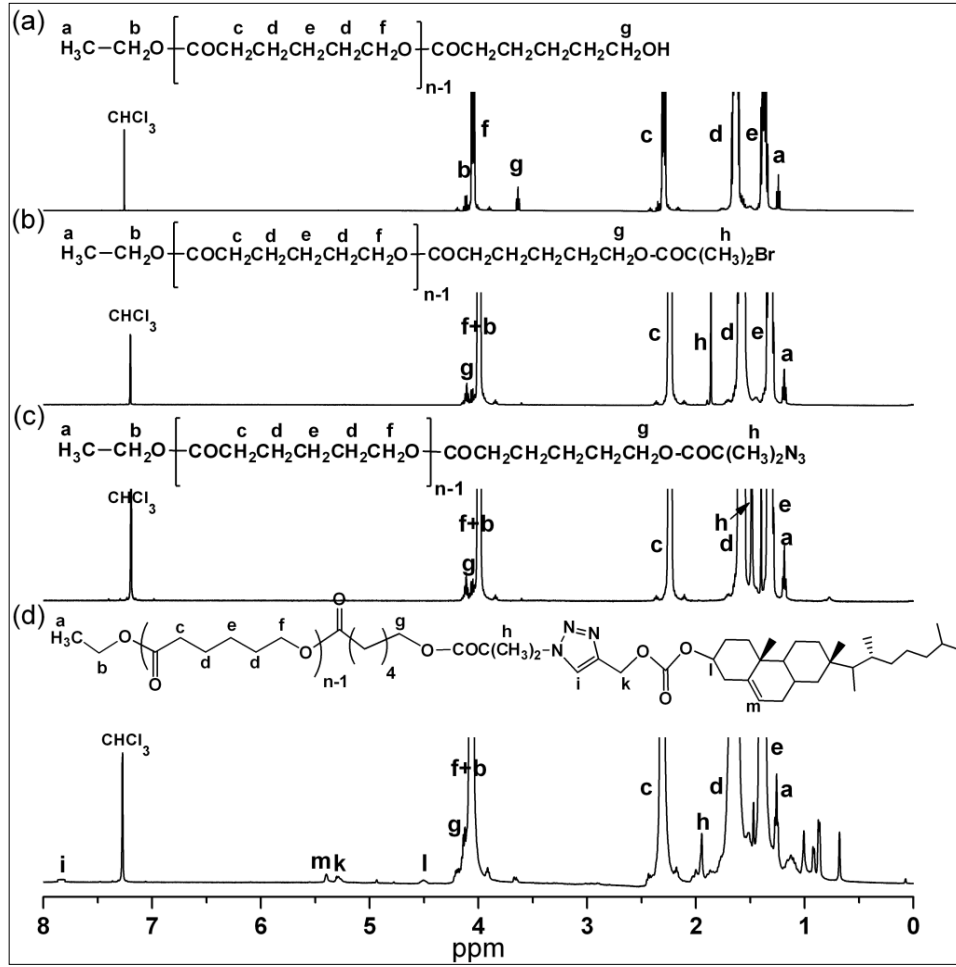
Kolesterol uç grubuna sahip ve etanol başlatıcılı lineer PCL polimeri (1LPCL-Chol) dört basamaklı bir reaksiyon serisi ile sentezlendi Şekil 10.5.



Şekil 10.5: Kolesterol uç grubuna sahip tek kollu lineer PCL polimerin (1LPCL-Chol) sentezi.

1LPCL polimerlerine ait oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan toplu ^1H NMR spektrumlarından Şekil 10.6'da elde edilen veriler incelendiğinde, etanolden başlayan polimerizasyonun kolesterol ile başarıyla sonlandırıldığını görüldü. Şekil 10.6a'daki 1LPCL-OH polimerine ait spektrum incelendiğinde $\delta=3.64$ ppm'de gözlenen çoklu pik (H_g) lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir ve bu pik polimerin kollarının hidoksil uçlarla sonlandırıldığını göstermektedir. Ayrıca PCL polimerin tekrarlanan birimlerine ait metilen protonlarının pikleri (H_c , H_d , H_e , H_f) spektrumda açık olarak görülmektedir. H_f ve H_g protonlarının integral alanları hesaplandığında, lineer polimerin her bir kolundaki tekrar eden birimim 20 ϵ -kaprolakton monomerine ait olduğu görüldü. Şekil 10.6b'deki 1LPCL-Br polimerine ait spektrumda lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına ait $\delta=3.64$ ppm'de gözlenen çoklu pikin (H_g) düşük alana kayması (4.15 ppm) ve 1.86 ppm'de görülen tersiyer karbona bağlı metil protonlarına ait pikin (H_h) varlığı polimerin hidoksil uç grubunun bromüre başarıyla dönüştüğü görüldü. Daha sonra bu pikin Şekil 10.6c'deki 1LPCL- N_3 polimeine ait

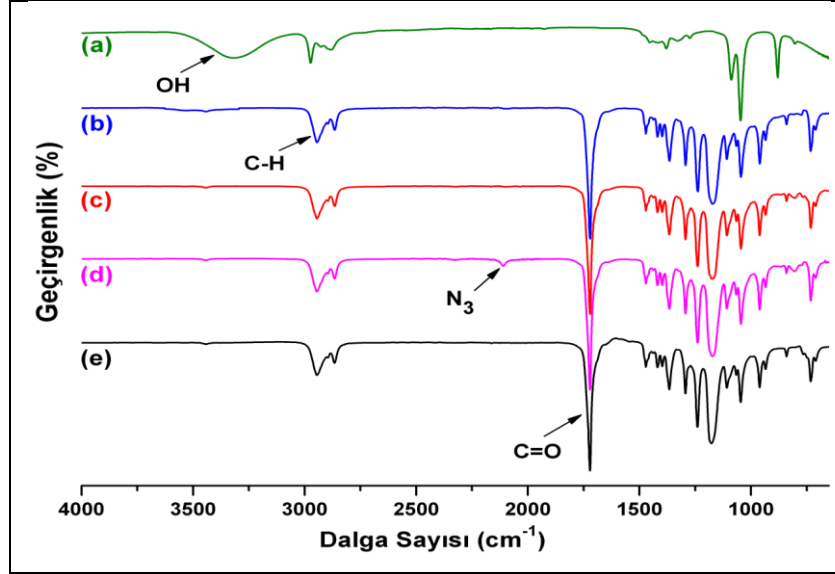
spektrumunda 1.48 ppm'e kayması polimerin bromür uç gruplarının azid ile yer değiştirdiğini göstermektedir. 1LPCL-Chol polimeine ait son spektruma Şekil 10.6.d'de bakıldığında ise tekrar H_n'ye ait pikin düşük alana kayması (1.94 ppm'e), kolesterole (4.49, 5.39 ve 0.60-2.15 ppm) ve triazol halkasına (7.82 ppm) ait diğer yeni piklerin ortaya çıkması klik kimyası tekniğiyle polimer ucun kolesterol ile başarılı bir şekilde sonlandırıldığı göstermektedir.



Şekil 10.6: Tek kollu lineer PCL polimerlerine ait ¹H-NMR spektrumu. a) 1LPCL-OH, b) 1LPCL-Br, c) 1LPCL-N₃ ve d) 1LPCL-Chol.

1LPCL polimerlerine ait Şekil 10.7'de FT-IR spektrumlarındaki karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. 1LPCL-OH polimerine ait Şekil 10.7.b FT-IR spektrumunda 3441 cm⁻¹'deki geniş O-H gerilme pikinin varlığı ve bu pikin 1LPCL-Br polimerinin Şekil 10.7.c'deki spekturumunda hidroksil grubunun bromlandırılması ile kaybolduğu görülmektedir. 1LPCL-N₃ polimerine ait Şekil 10.7.d'deki spektrumunda 2110 cm⁻¹'de azidür grubuna ait pik bulunması

1LPCL-Br polimerinin zincir ucunun azidlendiği ve bu pikin 1LPCL-Chol polimerinin Şekil 10.7d'deki spekturumunda kaybolması Bileşik 1 ile başarılı bir şekilde klik reaksiyonu gerçekleştirdiği görülmektedir.



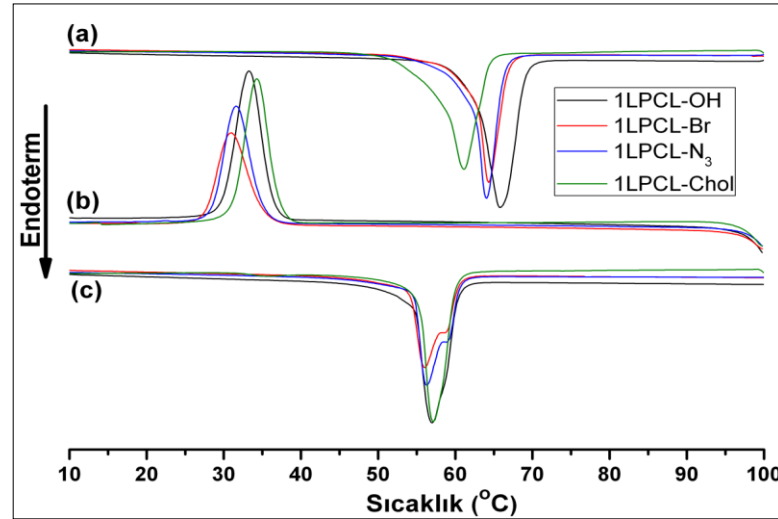
Şekil 10.7: Tek kollu lineer PCL polimerlerine ait FT-IR spekturumu. a) Etanol, b) 1LPCL-OH, c) 1LPCL-Br, d) 1LPCL-N₃ ve e) 1LPCL-Chol.

Tek kollu lineer PCL polimerlere ait jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) incelemeleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 10.1'de özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, tek kollu lineer PCL polimerlerinin oldukça dar mol kütle dağılımlarına sahip oldukları ($PDI = M_w/M_n = 1.22-1.42$) ve fonksiyonlandırma reaksiyonları sonucunda PDI değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görüldü. Ayrıca kromatogram eğrilerinin monomodal olduğu görüldü ve bu sayede elde edilen ürünlerin tek tip polimer içerdiğini ve polimer karışım olmadığı sonucuna varıldı. Bununla birlikte, ¹H NMR spektroskopik incelemeleri sonucunda, tek kollu lineer polimerlerinin kollarındaki tekrar eden ünite sayısının 19 olduğu ve yapılan hesaplamalar sonucunda sayıca ortalama mol kütlelerinin GPC ile elde edilen değerden daha küçük olduğu bulundu. ¹H NMR'dan hesaplanan ortalama mol kütle ile GPC'den elde edilen ortalama mol kütle arasındaki farkın çok olması, GPC kalibrasyonunda kullanılan polistiren polimerinin hidrodinamik hacminin farklı olmasından kaynaklanmaktadır [Görür vd., 2011]. Reaksiyonlarda ¹H NMR incelemeleri ile elde edilen mol kütleleri kullanıldı.

Tablo 10.1: Tek kollu lineer PCL polimerlere ait ortalama molekül kütlesi ve polidispersite (M_w/M_n).

Polimerler	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n
1LPCL-OH	2300	3200	1.22
1LPCL-Br	2500	3400	1.36
1LPCL-N ₃	2400	3100	1.28
1LPCL-Chol	2900	2850	1.42

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) farklı uç gruplara sahip tek kollu lineer polimerlerin erime ve kristallenme davranışlarını belirlemek için kullanıldı. Bu polimerlerin 10 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında alınan birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrileri Şekil 10.8’de görülmektedir. Bu eğriler, yarı kristal PCL polimerlerinin karakteristik erime ve kristallenme geçişlerinin varlığını göstermektedir. Ayrıca kolesterol sonlu tek kollu PCL polimerin (1LPCL-Chol) mezomorfik özellikleride (sıvı kristal davranışları) bu termal analiz yönteminde incelendi. Kolesterol sonlu lineer ve yıldız PCL polimerlerin sıvı kristal özellikleri polarize optik mikroskop (POM) ve X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD) ile de incelenerek DSC sonuçlarının desteklenmesi sağlandı.



Şekil 10.8: Tek kollu lineer PCL polimerlerine ait DSC eğrileri. a) birinci ısıtma, b) birinci soğutma ve c) ikinci ısıtma.

Tablo 10.2’de özetlenen DSC verileri incelendiğinde, 1LPCL polimerin hidroksil fonksiyonel grubunun bromür, azidür ve kolesterol gruplarına

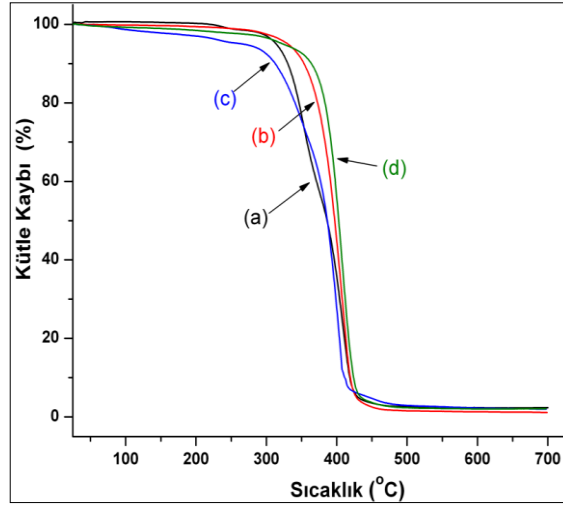
dönüşümünün erime sıcaklıklarında ($T_{m,baş}$) hemen hemen bir değişim olmazken polimerlerin füzyon entalpilerinin (ΔH_{m2}) ve kristallik (X_{c2}) değerlerinin düştüğü görüldü. Yıldız polimerlerin X_{c1} ve ΔH_{m1} değerleri şöyle sıralanabilir: 1LPCL-OH > 1LPCL-Br > 1LPCL-N₃ > 1LPCL-Chol.

Tablo 10.2: Etanol çekirdeğine sahip tek kollu lineer PCL polimerlerinin ısı özellikleri.

Polimer	$T_{m,baş}$ (°C) ^a	ΔH_{m1} (J/g) ^b	X_{c1} (%)	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%) (700 °C)
1LPCL-OH	57.03	91.73	67.15	314	408	97.64
1LPCL-Br	56.03	76.98	55.14	330	409	98.87
1LPCL-N ₃	56.31	70.13	50.24	266	407	98.03
1LPCL-Chol	57.20	69.07	49.48	323	408	97.92

^a $T_{m, baş}$ polimerlerin ikinci ısıtmada erimeye başladığı sıcaklıktır.
^bPolimerlerin ikinci ısıtmadaki füzyon entalpisidir.
^c $X_{c1} = \Delta H_{m1} / \Delta H_{m}^{\circ}$, ΔH_{m}° en iyi kristalenebilen PCL'nin füzyon entalpisidir.
 $\Delta H_{m}^{\circ} = 139.6 \text{ J/g}$ [Çelik vd., 2009]

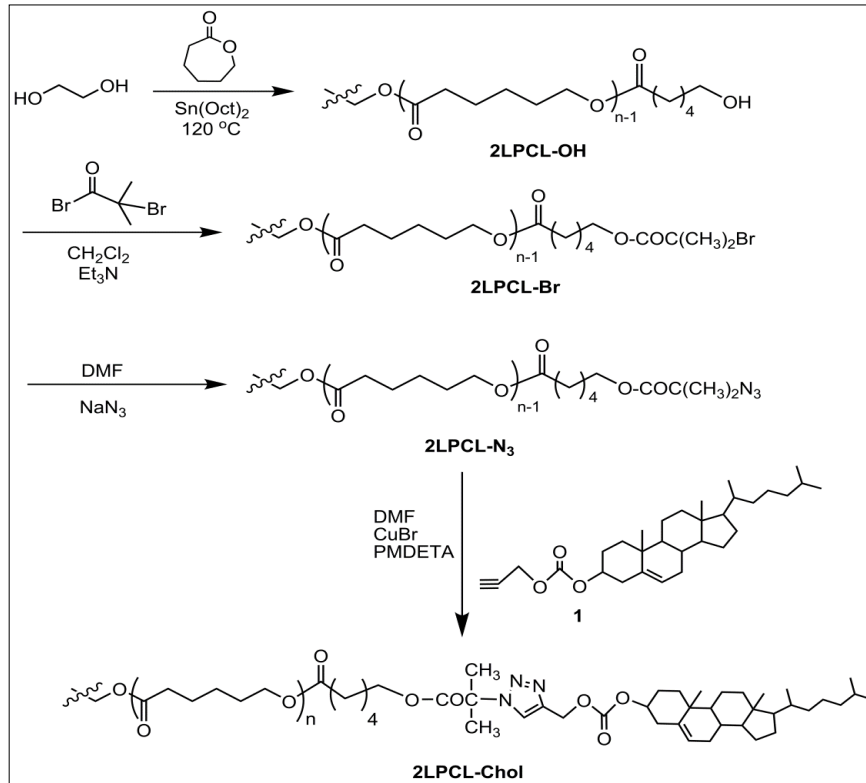
Tek kollu lineer PCL (1LPCL) polimerlerinin ısı özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleri ile belirlendi; TGA termogramları Şekil 10.9'da verildi ve elde edilen veriler Tablo 10.2'de özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, 1LPCL-OH polimerinin yapısına -Br ve -Chol gruplarının girmesi ilk bozunma sıcaklığının (°C) artmasına, -N₃ grubunun girmesinde azalmasına yol açmıştır. Bu grupların bağlanması ile maksimum bozunma sıcaklığında hemen hemen değişme (407-409 °C) gözlemlenmedi. Ayrıca, bromür, azidür ve kolesterol uç gruplarının varlığı, lineer polimerlerinin ısı kararlılığına olumlu yönde katkıda bulunduğu gözlemlendi.



Şekil 10.9: Tek kollu lineer PCL polimerlerine ait TGA termogramları. a) 1LPCL-OH, b) 1LPCL-Br, c) 1LPCL-N₃ ve d) 1LPCL-Chol.

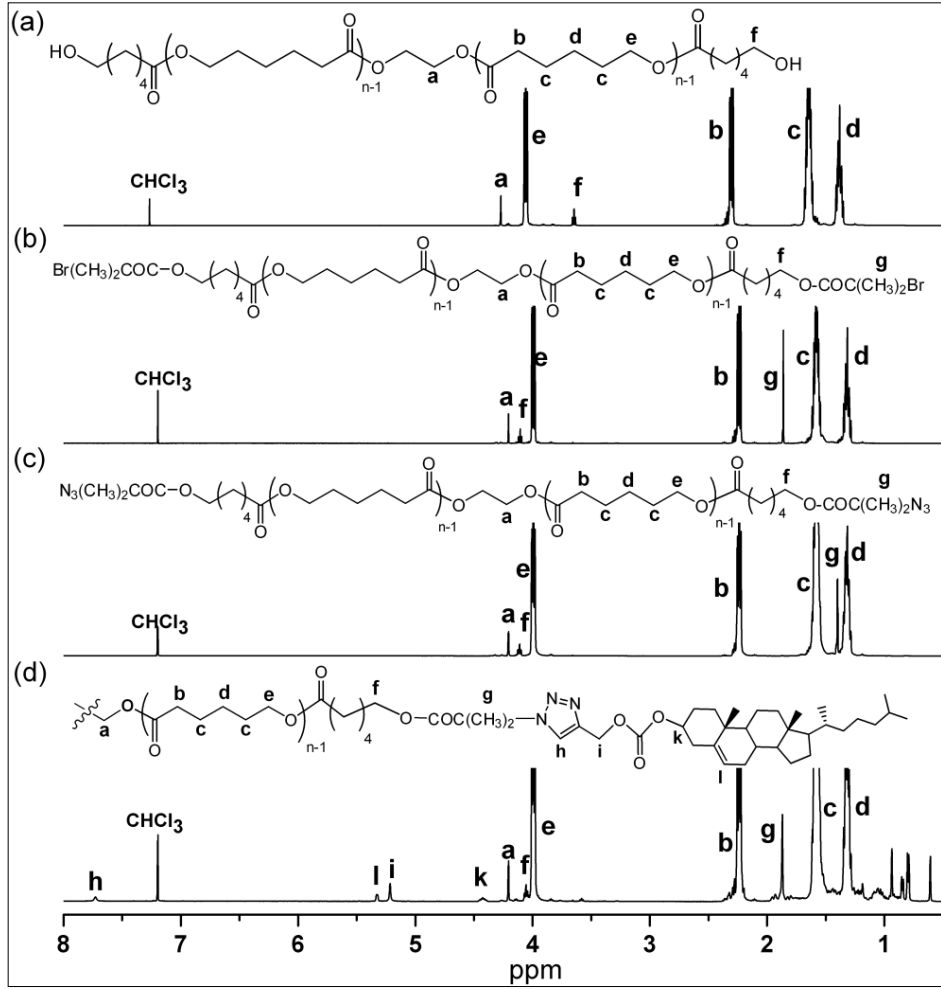
10.1.3. Etandiol ile Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması

Kolesterol uç grubuna sahip ve etandiol başlatıcılı lineer PCL polimeri (2LPCL-Chol) dört basamaklı bir reaksiyon serisi ile sentezlendi Şekil 10.10.



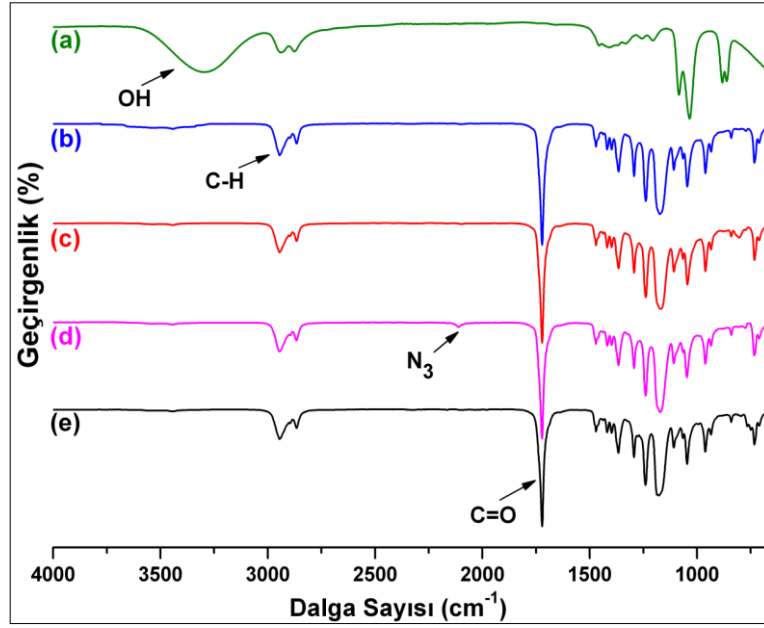
Şekil 10.10: Kolesterol uç grubuna sahip iki kollu lineer PCL polimerin (2LPCL-Chol) sentezi.

2LPCL polimerlerine ait Şekil 10.11'deki toplu NMR spektrumlarından elde edilen veriler incelendiğinde, etandiolden başlayan polimerizasyonun kolesterol ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir. Şekil 10.11.a'daki 2LPCL-OH polimerine ait spektrum incelendiğinde $\delta=3.63$ ppm'de gözlenen çoklu pik (H_f) lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir ve PCL polimerin tekrarlanan birimlerine ait metilen protonlarının pikleri (H_b , H_c , H_d , H_e) spektrumda açık olarak görülmektedir. H_e ve H_f protonlarının integral alanları hesaplandığında, lineer polimerin her bir kolundaki tekrar eden birimim 21 ϵ -kaprolakton monomerine ait olduğu görüldü. Şekil 10.11.b'deki 2LPCL-Br polimerine ait spektrumda lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına ait $\delta=3.63$ ppm'de gözlenen çoklu pikin (H_g) düşük alana kayması (4.17 ppm) ve 1.92 ppm'de görülen tersiyer karbona bağlı metil protonlarına ait pikin (H_g) varlığı polimerin hidroksil uç grubunun bromüre başarıyla dönüştüğü görüldü. Daha sonra bu pikin Şekil 10.11.c'deki 2LPCL-N₃ polimeine ait spektrumda 1.46 ppm'e kayması polimerin bromür uç gruplarının azid ile yer değiştirdiğini göstermektedir. 2LPCL-Chol polimerine ait Şekil 10.11.d'deki son spektruma bakıldığında ise tekrar H_g 'ye ait pikin düşük alana kayması (1.93 ppm'e), kolesterole (4.49, 5.39 ve 0.60-2.15 ppm) ve triazol halkasına (7.79 ppm) ait diğer yeni piklerin ortaya çıkması klik kimyası tekniğiyle polimer ucun kolesterol ile başarılı bir şekilde sonlandırıldığı göstermektedir.



Şekil 10.11: İki kollu lineer PCL polimerlerine ait ¹H-NMR spektrumu. a) 2LPCL-OH, b) 2LPCL-Br, c) 2LPCL-N₃ ve d) 2LPCL-Chol.

2LPCL polimerlerine ait Şekil 10.12’de FT-IR spektrumlarındaki karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. 2LPCL-OH polimerine ait FT-IR spektrumunda 3441 cm⁻¹’deki geniş O-H gerilme pikinin varlığı ve bu pikin 2LPCL-Br polimerinin spektrumunda hidroksil grubunun bromlandırılması ile kaybolduğu görülmektedir. 2LPCL-N₃ polimerine ait spektrumda 2110 cm⁻¹’de azidür grubuna ait pik bulunması 2LPCL-Br polimerinin zincir ucunun azidlendiği ve bu pikin 2LPCL-Chol polimerinin spektrumunda kaybolması Bileşik 1 ile başarılı bir şekilde klik reaksiyonu gerçekleştirdiği görülmektedir.



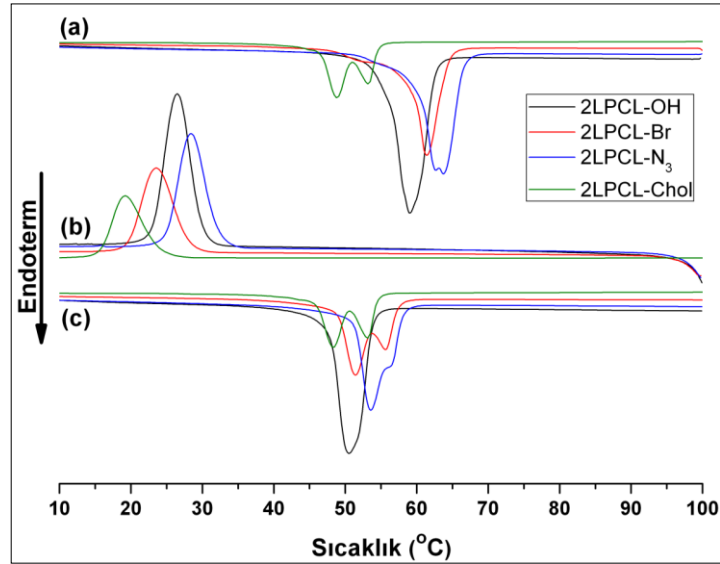
Şekil 10.12: İki kollu lineer PCL polimerlerine ait FT-IR spektrumu. a) Etandiol, b) 2LPCL-OH, c) 2LPCL-Br, d) 2LPCL-N₃ ve e) 2LPCL-Chol.

İki kollu lineer PCL polimerlere (2LPCL) ait jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) incelemeleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 10.3’de özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, İki kollu lineer PCL polimerlerinin oldukça dar mol kütlesi dağılımlarına sahip oldukları ($PDI = M_w/M_n = 1.25-1.38$) ve fonksiyonlandırma reaksiyonları sonucunda PDI değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görüldü. Ayrıca kromatogram eğrilerinin monomodal olduğu görüldü ve bu sayede elde edilen ürünlerin tek tip polimer içerdiğini ve polimer karışım olmadığı sonucuna varıldı. Bununla birlikte, ¹H NMR spektroskopik incelemeleri sonucunda, tek kollu lineer polimerlerinin kollarındaki tekrar eden ünite sayısının 21 olduğu ve yapılan hesaplamalar sonucunda sayıca ortalama mol kütlesinin GPC ile elde edilen değerden küçük oranda farklı olduğu bulundu. ¹H NMR’den hesaplanan ortalama mol kütlesi ile GPC’den elde edilen ortalama mol kütlesi arasındaki farkın çok olması, GPC kalibrasyonunda kullanılan polistiren polimerinin hidrodinamik hacminin farklı olmasından kaynaklanmaktadır [Gorur et al., 2011]. Reaksiyonlarda ¹H NMR incelemeleri ile elde edilen mol kütleleri kullanıldı.

Tablo 10.3: İki kollu lineer PCL polimerlere ait ortalama molekül kütlesi ve polidispersite (M_w/M_n).

Polimerler	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n
2LPCL-OH	4900	4800	1.38
2LPCL-Br	5200	4900	1.32
2LPCL-N ₃	5100	6500	1.25
2LPCL-Chol	6000	5400	1.36

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) farklı uç gruplara sahip iki kollu lineer PCL (2SPCL) polimerlerin erime ve kristallenme davranışlarını belirlemek için kullanıldı. Bu polimerlerin 10 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında alınan birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrileri Şekil 10.13'de görülmektedir. Bu eğriler, yarı kristal PCL polimerlerinin karakteristik erime ve kristallenme geçişlerinin varlığını göstermektedir. Ayrıca kolesterol sonlu tek kollu PCL polimerin (2LPCL-Chol) mezomorfik özellikleride (sıvı kristal davranışları) bu termal analiz yönteminde incelendi.



Şekil 10.13: İki kollu lineer PCL polimerlerine ait DSC eğrileri. a) birinci ısıtma, b) birinci soğutma ve c) ikinci ısıtma.

Tablo 10.4'de özetlenen DSC verileri incelendiğinde, 2LPCL-OH polimerin hidroksil fonksiyonel grubunun bromür, azidür ve kolesterol gruplarına dönüşümünün erime sıcaklıklarında ($T_{m,bas}$) değerler birbirine yakın olarak bulundu.

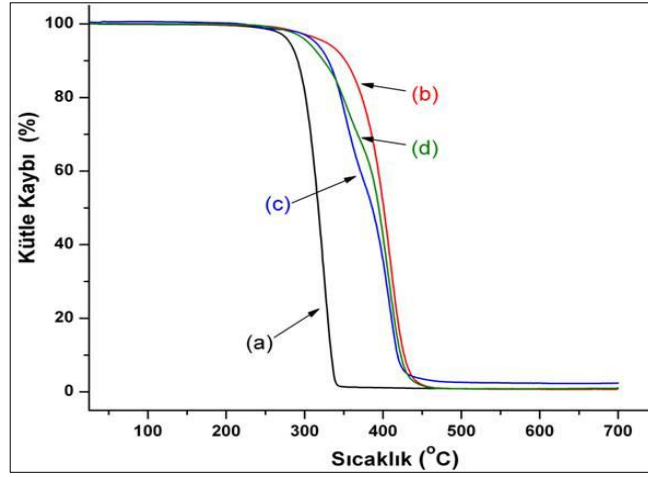
Buna karşılık, polimerlerin X_{c1} ve ΔH_{m1} değerlerinin azaldığı gözlemlendi. (2LPCL-OH>2LPCL-Br >2LPCL-Chol>2LPCL-N₃) Ayrıca bu polimerlerin DSC verileri ile 1LPCL polimerlerinin verileri karşılaştırıldığında 2LPCL polimerin erime noktasının ($T_{m,baş}$) 1LPCL polimerlerinkine göre çok az bir azalma olduğu ve kristallliği (X_{c1}) ile füzyon entalpisinin (ΔH_{m1}) 1LPCL polimerlerinin değerlerine yakın olarak bulundu.

Tablo 10.4: Etandiol çekirdeğine sahip iki kollu lineer PCL polimerlerinin ısı özellikleri.

Polimer	$T_{m,baş}$ (°C) ^a	ΔH_{m1} (J/g) ^b	X_{c1} (%) ^c	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%) (700 °C)
2LPCL-OH	50.55	98.27	70.39	281	325	99.32
2LPCL-Br	51.51	80.46	57.64	327	403	99.27
2LPCL-N ₃	53.54	68.78	49.27	314	409	97.64
2LPCL-Chol	53.89	76.33	54.68	305	410	98.96

^a $T_{m,baş}$ polimerlerin ikinci ısıtmada erimeye başladığı sıcaklıktır.
^bPolimerlerin ikinci 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 [Çelik vd., 2009].

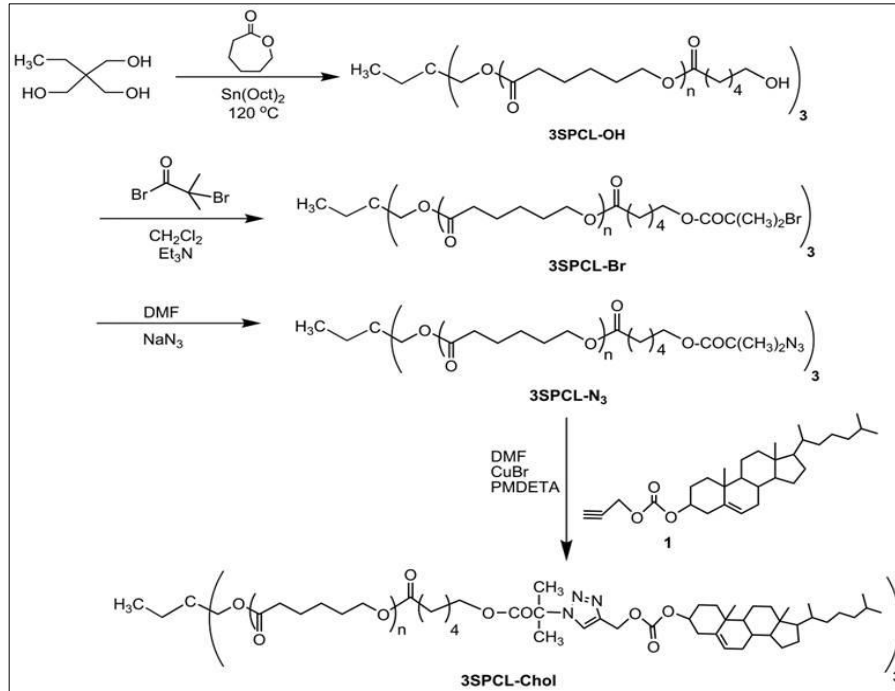
İki kollu lineer PCL polimerlerinin (2LPCL) ısı özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleri ile belirlendi; TGA termogramları Şekil 10.14'te verildi ve elde edilen veriler Tablo 10.4'te özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, 2LPCL-OH polimerinin yapısına -Br, -N₃ ve -Chol gruplarının girmesi termal kararlılığı arttırdığı gözlenmiştir.



Şekil 10.14: İki kollu lineer PCL polimerlerine ait TGA termogramları. a) 2LPCL-OH, b) 2LPCL-Br, c) 2LPCL-N₃ ve d) 2LPCL-Chol.

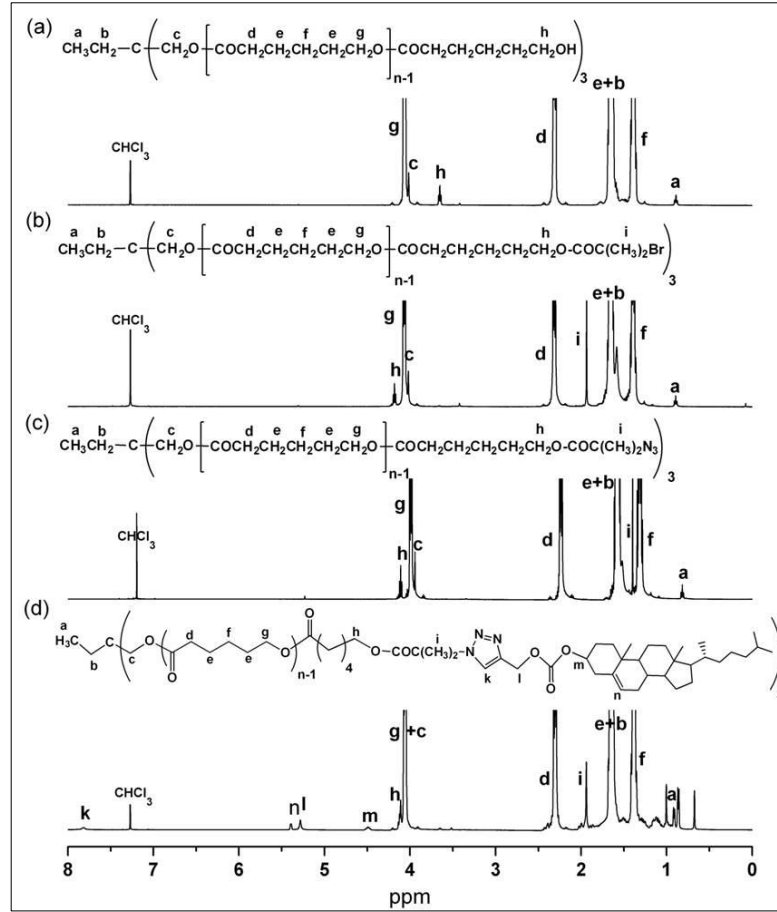
10.1.4. 1,1,1-Tris (Hidroksimetil) Propan İle Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması

Kolesterol uç grubuna sahip ve 1,1,1-tri(hidroksimetil) propan başlatıcılı yıldız PCL polimeri (3SPCL-Chol), çıkış maddesi olarak hidroksil uç gruplarına sahip PCL yıldız polimeri (3SPCL-OH) kullanılarak esterleşme, azidleme ve klik reaksiyonu olmak üzere üç basamakta gerçekleştirildi Şekil 10.15.



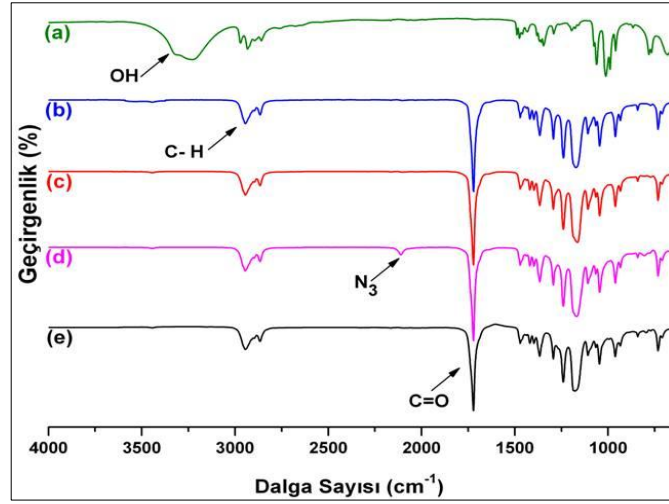
Şekil 10.15: Kolesterol uç grubuna sahip üç kollu yıldız PCL polimerin (3SPCL-Chol) sentezi.

3SPCL polimerlerine ait Şekil 10.16'daki toplu NMR spektrumlarından elde edilen veriler incelendiğinde, 1,1,1-Tri(hidroksimetil) propandan başlayan polimerizasyonun kolesterol ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir. Şekil 10.16.a'daki 3SPCL-OH polimerine ait spektrum incelendiğinde $\delta=3.64$ ppm'de gözlenen çoklu pik (H_h) lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir ve PCL polimerin tekrarlanan birimlerine ait metilen protonlarının pikleri (H_d , H_e , H_f , H_g) spektrumda açık olarak görülmektedir. H_e ve H_f protonlarının integral alanları hesaplandığında, lineer polimerin her bir kolundaki tekrar eden birimim 28 ϵ -kaprolakton monomerine ait olduğu görüldü. Şekil 10.16.b'deki 3SPCL-Br polimerine ait spektrumda lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına ait H_h pikinin düşük alana kayması (4.17 ppm) ve 1.93 ppm'de görülen tersiyer karbona bağlı metil protonlarına ait pikin (H_i) varlığı polimerin hidroksil uç grubunun bromüre başarıyla dönüştüğü görüldü. Daha sonra bu pikin Şekil 10.16.c'deki 3SPCL-N₃ polimerine ait spektrumda 1.46 ppm'e kayması polimerin bromür uç gruplarının azid ile yer değiştirdiğini göstermektedir. 3SPCL-Chol polimeine ait Şekil 10.16.d'deki son spektruma bakıldığında ise tekrar H_i 'ye ait pikin düşük alana kayması (1.94 ppm), kolesterole (4.49, 5.40 ve 0.60-2.15 ppm) ve triazol halkasına (7.81 ppm) ait diğer yeni piklerin ortaya çıkması klik kimyası tekniğiyle polimer ucun kolesterol ile başarılı bir şekilde sonlandırıldığı göstermektedir.



Şekil 10.16: Üç kollu yıldız PCL polimerlerine ait ^1H -NMR spektrumu.
a) 3SPCL-OH, b) 3SPCL-Br, c) 3SPCL- N_3 ve d) 3SPCL-Chol.

3SPCL polimerlerine ait Şekil 10.17'deki FT-IR spektrumlarında karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. 3SPCL-OH polimerine ait FT-IR spektrumunda 3441 cm^{-1} 'deki geniş O-H gerilme pikinin varlığı ve bu pikin 3SPCL-Br polimerinin spektrumunda hidroksil grubunun bromlandırılması ile kaybolduğu görülmektedir. 3SPCL- N_3 polimerine ait spektrumda 2110 cm^{-1} 'de azidür grubuna ait pik bulunması 3SPCL-Br polimerinin zincir ucunun azidlendiği ve bu pikin 3SPCL-Chol polimerinin spektrumunda kaybolması Bileşik 1 ile başarılı bir şekilde kklik reaksiyonu gerçekleştirdiği görülmektedir.



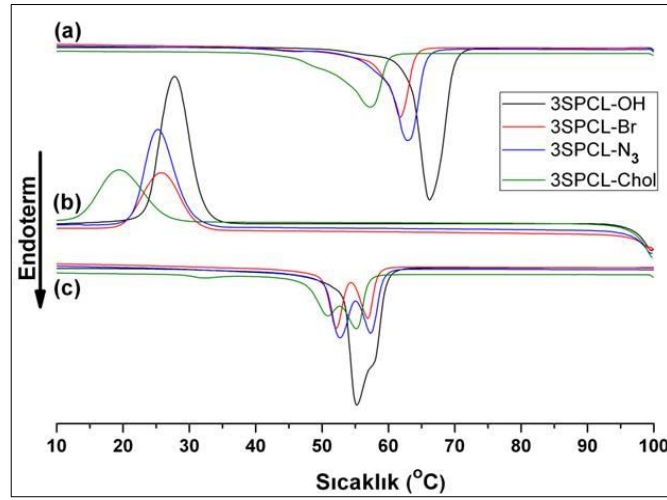
Şekil 10.17: Üç kollu yıldız PCL polimerlerine ait FT-IR spektrumu. a) 1,1,1-tris(hidroksimetil)propan, b) 3SPCL-OH, c) 3SPCL-Br, d) 3SPCL-N₃, e) 3SPCL-Chol.

1,1,1-tris(hidroksimetil)propan çekirdeğine sahip üç kollu yıldız PCL polimerlere (3SPCL) ait GPC incelemeleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 10.5’de özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, 3SPCL-Chol polimerinin PDI değeri hariç yıldız polimerlerinin oldukça dar mol kütle dağılımlarına sahip oldukları ($PDI = M_w/M_n = 1.23-1.28$) 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 kütle değerleri gerçek değerleri yansıtamamaktadır [Yuan et al., 2005]. Bununla birlikte, ¹H NMR spektroskopik incelemeleri sonucunda, yıldız polimerinin kollarındaki tekrar eden ünite sayısının 28 olduğu görüldü. Reaksiyon hesaplamalarında ¹H NMR incelemeleri ile elde edilen mol kütleleri kullanıldı.

Tablo 10.5: Üç kollu yıldız PCL polimerlere ait ortalama molekül kütle ve polidispersite (M_w/M_n).

Polimerler	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n
3SPCL-OH	9700	8900	1.23
3SPCL-Br	10100	9800	1.23
3SPCL-N ₃	10000	9900	1.28
3SPCL-Chol	11500	9100	1.38

Farklı uç gruplara sahip üç kollu yıldız PCL (3SPCL) polimerlerin 10 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında alınan birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrileri Şekil 10.18’de görülmektedir. Bu eğriler, yarı kristal PCL polimerlerinin karakteristik erime ve kristallenme geçişlerinin varlığını göstermektedir. Ayrıca kolesterol sonlu üç kollu yıldız PCL polimerin (3SPCL-Chol) mezomorfik özellikleride (sıvı kristal davranışları) bu termal analiz yönteminde incelendi.



Şekil 10.18: Üç kollu yıldız PCL polimerlerine ait DSC eğrileri. a) birinci ısıtma, b) birinci soğutma ve c) ikinci ısıtma.

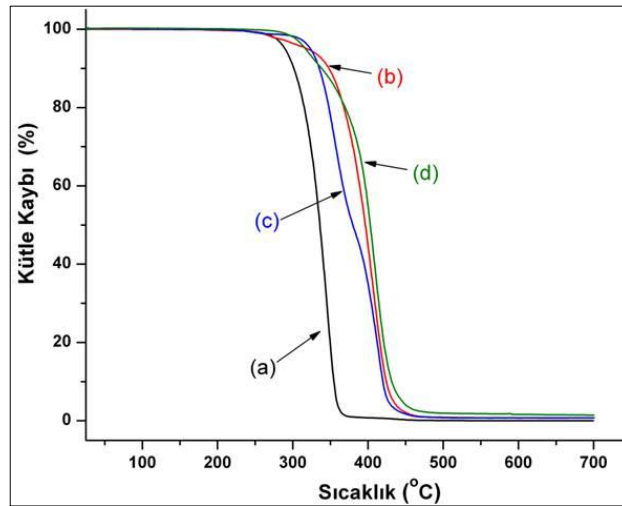
Tablo 10.6’de özetlenen DSC verileri incelendiğinde, yıldız polimerlerin erime noktası ($T_{m,baş}$), kristalliği (X_{c1}) ve füzyon entalpisinin (ΔH_{m1}) lineer polimerlerinden (1LPCL-OH) daha az olduğu görüldü. 1LPCL-OH’nin DSC eğrisi, yarı kristal PCL polimerlerinin karakteristik erime ve kristallenme geçişlerinin varlığını göstermektedir. Yıldız polimerlerin kristalliğinin LPCL’ye göre düşük olması, yıldız polimerlerin dallanmış yapılarının kristallenme düzenlenmelerini etkilemesine bağlıdır [Yuan et al., 2005]. Yıldız polimerlerde, PCL polimer kolları 1,1,1-tris(hidroksimetil)propan çekirdeğine bağlıdır ve böylece zincir hareketleri sınırlanmıştır. Bu nedenle yıldız polimerlerin kristallenebilirliği azalmıştır. Diğer yandan, bu tür bir sınırlama 1LPCL’de bulunmaz. Hidroksil fonksiyonel grubunun bromür, azidür ve kolesterol gruplarına dönüşümünün $T_{m,baş}$ değerini fazla etkilemezken, X_{c1} ve ΔH_{m1} değerlerini etkilediği görüldü. Yıldız polimerlerin X_{c1} ve ΔH_{m1} değerleri şöyle sıralanabilir: 3SPCL-Br > 3SPCL-OH > 3SPCL-N₃ > 3SPCL-Chol.

Tablo 10.6: 1,1,1-Tris (Hidroksimetil) Propan çekirdeğine sahip üç kollu yıldız PCL polimerlerinin ısı özellikleri.

Polimer	T _{m,baş} (°C) ^a	ΔH _{m1} (J/g) ^b	X _{c1} (%) ^c	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%) (700°C)
3SPCL-OH	55.23	72.93	52.24	290	347	99.89
3SPCL-Br	52.13	75.48	54.07	319	407	99.28
3SPCL-N ₃	52.77	68.59	49.13	323	415	99.28
3SPCL-Chol	55.13	54.96	39.37	317	411	98.58

^aT_{m,baş} polimerlerin ikinci ısıtmada erimeye başladığı sıcaklıktır.
^bPolimerlerin ikinci ısıtmadaki füzyon entalpisidir.
^cX_{c1} = ΔH_{m1} / ΔH_m^o, ΔH_m^o en iyi kristalenebilen PCL'nin füzyon entalpisidir.
ΔH_m^o = 139.6 J/g [Çelik vd., 2009].

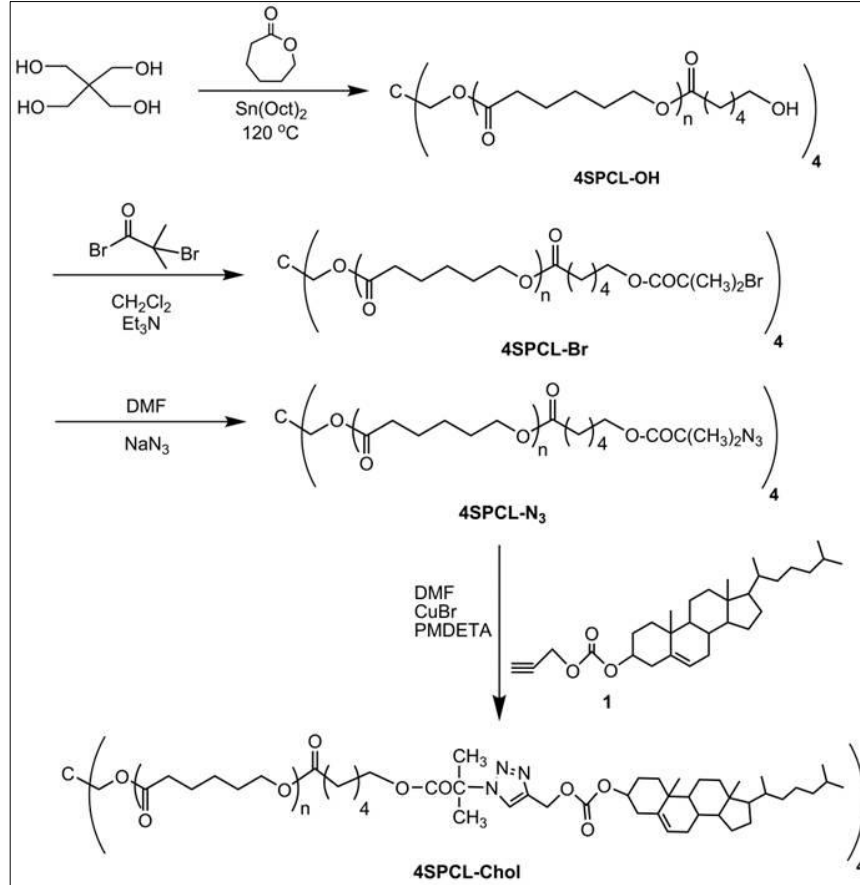
Üç kollu yıldız PCL polimerlerinin (3SPCL) ısı özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleri ile belirlendi; TGA termogramları Şekil 10.19'da verildi ve elde edilen veriler Tablo 10.6'da özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, 3SPCL-OH polimerinin yapısına -Br, -N₃ ve -Chol gruplarının girmesi termal kararlılığı arttırdığı gözlenmiştir.



Şekil 10.19: Üç kollu yıldız PCL polimerlerine ait TGA termogramları. a) 3SPCL-OH, b) 3SPCL-Br, c) 3SPCL-N₃ ve d) 3SPCL-Chol.

10.1.5. Pentaeritritol İle Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması

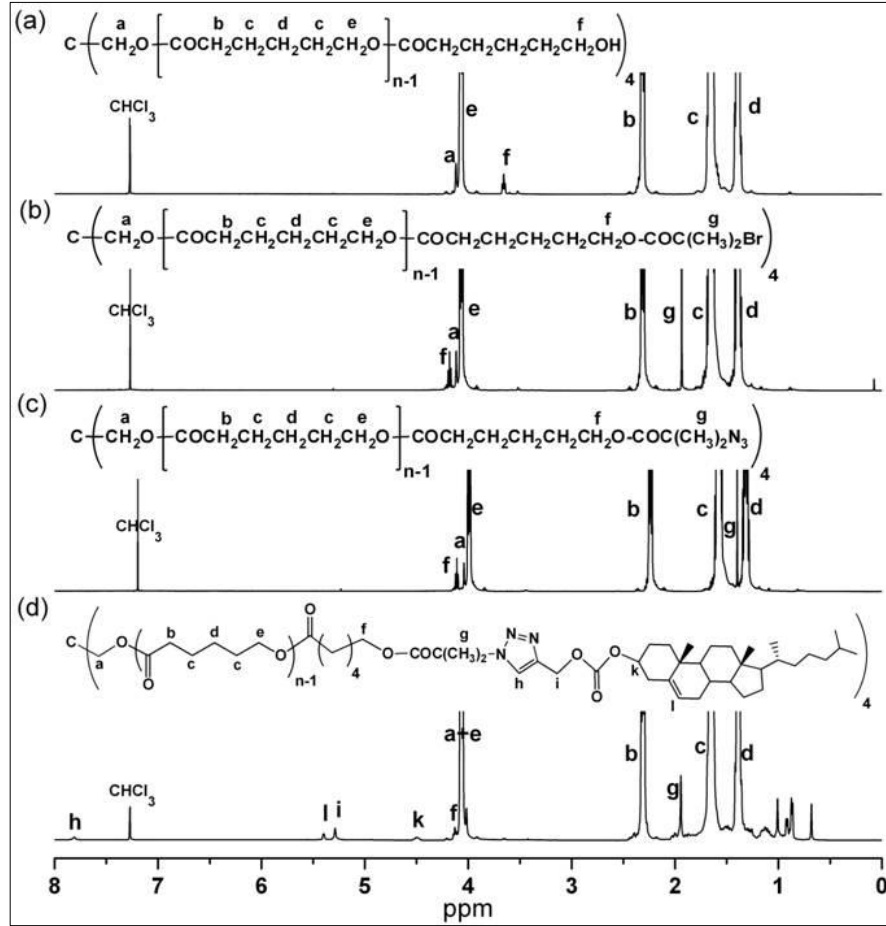
Kolesterol uç grubuna sahip ve pentaeritritol başlatıcılı yıldız PCL polimeri (4SPCL-Chol) dört basamaklı bir reaksiyon serisi ile sentezlendi Şekil 10.20.



Şekil 10.20: Kolesterol uç grubuna sahip dört kollu yıldız PCL polimerin (4SPCL-Chol) sentezi.

4SPCL polimerlerine ait Şekil 10.21'deki toplu NMR spektrumlarından elde edilen veriler incelendiğinde, pentaeritritolden başlayan polimerizasyonun kolesterol ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir. Şekil 10.21.a'daki 3SPCL-OH polimerine ait spektrum incelendiğinde $\delta=3.64$ ppm'de gözlenen çoklu pik (H_f) lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir ve PCL polimerin tekrarlanan birimlerine ait metilen protonlarının pikleri (H_b , H_c , H_d , H_e) spektrumda açık olarak görülmektedir. H_e ve H_f protonlarının integral alanları hesaplandığında, lineer polimerin her bir kolundaki tekrar eden birimim 27 ϵ -kaprolakton monomerine ait olduğu görüldü. Şekil 10.21.b'deki 3SPCL-Br

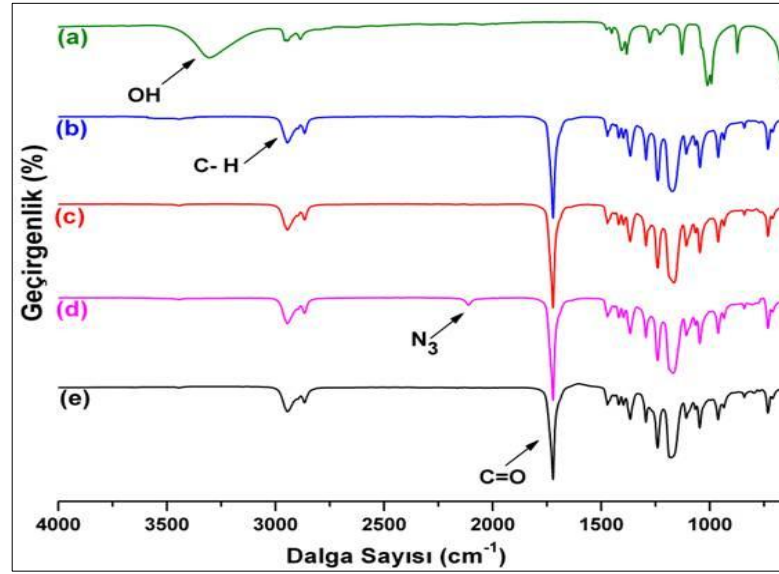
polimerine ait spektrumda linear polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına ait H_f pikinin düşük alana kayması (4.17 ppm) ve 1.92 ppm’de görülen tersiyer karbona bağlı metil protonlarına ait pikin (H_g) varlığı polimerin hidroksil uç grubunun bromüre başarıyla dönüştüğü görüldü. Daha sonra bu pikin Şekil 10.21.c’deki 3SPCL- N_3 polimerine ait spektrumda 1.46 ppm’e kayması polimerin bromür uç gruplarının azid ile yer değiştirdiğini göstermektedir. 3SPCL-Chol polimerine ait Şekil 10.21.d’deki son spektruma bakıldığında ise tekrar H_g ’ye ait pikinin düşük alana kayması (1.93 ppm), kolesterole (4.48, 5.38 ve 0.60-2.15 ppm) ve triazol halkasına (7.80 ppm) ait diğer yeni piklerin ortaya çıkması klik kimyası tekniğiyle polimer ucun kolesterol ile başarılı bir şekilde sonlandırıldığı göstermektedir.



Şekil 10.21: Dört kollu yıldız PCL polimerlerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.
a) 4SPCL-OH, b) 4SPCL-Br, c) 4SPCL- N_3 , ve d) 4SPCL-Chol.

4SPCL polimerlerine ait Şekil 10.22’deki FT-IR spektrumlarında karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. 4SPCL-OH polimerine

ait FT-IR spektrumunda 3441 cm^{-1} 'deki geniş O-H gerilme pikinin varlığı ve bu pikin 4SPCL-Br polimerinin spekturumunda hidroksil grubunun bromlandırılması ile kaybolduğu görülmektedir. 4SPCL-N₃ polimerine ait spektrumda 2109 cm^{-1} 'de azidür grubuna ait pik bulunması 4SPCL-Br polimerinin zincir ucunun azidlendiği ve bu pikin 4SPCL-Chol polimerinin spekturumunda kaybolması Bileşik 1 ile başarılı bir şekilde klik reaksiyonu gerçekleştirdiği görülmektedir.



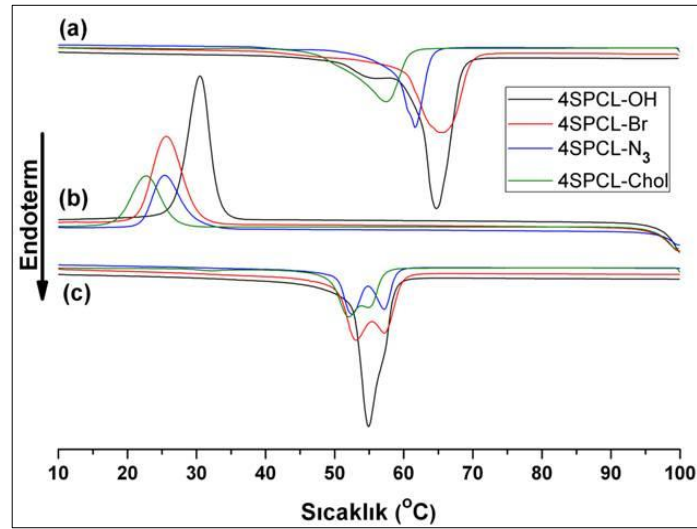
Şekil 10.22: Dört kollu yıldız PCL polimerlerine ait FT-IR spektrumu. a) Pentaeritritol, b) 4SPCL-OH, c) 4SPCL-Br, d) 4SPCL-N₃ ve e) 4SPCL-Chol.

Pentaeritritol çekirdeğine sahip dört kollu yıldız PCL polimerlere (4SPCL) ait GPC incelemeleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 10.7'de özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, 4SPCL-Chol polimerinin PDI değeri hariç yıldız polimerlerinin oldukça dar mol kütle dağılımlarına sahip oldukları ($PDI=M_w/M_n= 1.22-1.28$) 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 kütle değerleri gerçek değerleri yansıtamamaktadır [Yuan et al., 2005]. Bununla birlikte, ¹H NMR spektroskopik incelemeleri sonucunda, yıldız polimerinin kollarındaki tekrar eden ünite sayısının 27 olduğu görüldü. Reaksiyon hesaplamalarında ¹H NMR incelemeleri ile elde edilen mol kütleleri kullanıldı.

Tablo 10. 7: Dört kollu yıldız PCL polimerlere ait ortalama molekül kütlesi ve polidispersite (M_w/M_n).

Polimerler	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n
4SPCL-OH	12500	10900	1.25
4SPCL-Br	13100	11250	1.22
4SPCL-N ₃	12900	11000	1.28
4SPCL-Chol	14800	9200	1.38

Farklı uç gruplara sahip dört kollu yıldız PCL (4SPCL) polimerlerin 10 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında alınan birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrileri Şekil 10.23’de görülmektedir. Bu eğriler, yarı kristal PCL polimerlerinin karakteristik erime ve kristallenme geçişlerinin varlığını göstermektedir. Ayrıca kolesterol sonlu dört kollu yıldız PCL polimerin (4SPCL-Chol) mezomorfik özellikleride (sıvı kristal davranışları) bu termal analiz yönteminde incelendi.



Şekil 10.23: Dört kollu yıldız PCL polimerlerine ait DSC eğrileri. a) birinci ısıtma, b) birinci soğutma ve c) ikinci ısıtma.

4SPCL polimerlerine ait Tablo 10.8’de özetlenen DSC verileri, yarı kristal PCL polimerlerinin karakteristik erime ve kristallenme geçişlerinin varlığını gösterdiğinden 1LPCL-OH polimerinin DSC eğrisi ile karşılaştırıldı ve yıldız polimerlerin erime noktası ($T_{m,bas}$), kristallliği (X_{c1}) ve füzyon entalpisinin (ΔH_{m1}) lineer polimerlerinden (1LPCL-OH) daha az olduğu görüldü. Yıldız polimerlerin

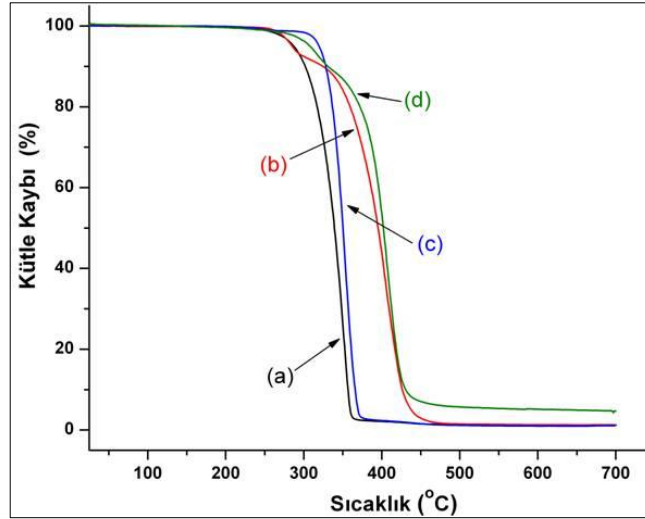
kristalliğinin LPCL'ye göre düşük olması, yıldız polimerlerin dallanmış yapılarının kristallenme düzenlenmelerini etkilemesine bağlandı [Yuan et al., 2005] Yıldız polimerlerde, PCL polimer kolları pentaeritritol çekirdeğine bağlıdır ve böylece zincir hareketleri sınırlanmıştır. Bu nedenle yıldız polimerlerin kristallenebilirliği azalmıştır. Diğer yandan, bu tür bir sınırlama 1LPCL'de bulunmaz. Hidroksil fonksiyonel grubunun bromür, azidür ve kolesterol gruplarına dönüşümünün $T_{m,baş}$ değerini fazla etkilemezken, X_{c1} ve ΔH_{m1} değerlerini etkilediği görüldü. Yıldız polimerlerin X_{c1} ve ΔH_{m1} değerleri şöyle sıralanabilir: 4SPCL-OH >4SPCL-N₃>4SPCL-Chol>4SPCL-Br.

Tablo 10.8: Pentaeritritol çekirdeğine sahip dört kollu yıldız PCL polimerlerinin ısıl özellikleri.

Polimer	$T_{m,baş}$ (°C) ^a	ΔH_{m1} (J/g) ^b	X_{c1} (%) ^c	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%) (700°C)
4SPCL-OH	54.84	75.13	53.82	287	351	98.79
4SPCL-Br	53.02	64.03	45.87	285	402	98.73
4SPCL-N ₃	55.33	68.39	48.99	319	354	98.96
4SPCL-Chol	52.11	66.90	47.92	308	408	95.31

^a $T_{m, baş}$ polimerlerin ikinci ısıtmada erimeye başladığı sıcaklıktır.
^bPolimerlerin ikinci ısıtmadaki füzyon entalpisidir.
^c $X_{c1} = \Delta H_{m1} / \Delta H_m^{\circ}$, ΔH_m° en iyi kristalenebilen PCL'nin füzyon entalpisidir.
 $\Delta H_m^{\circ} = 139.6$ J/g [Çelik vd., 2009].

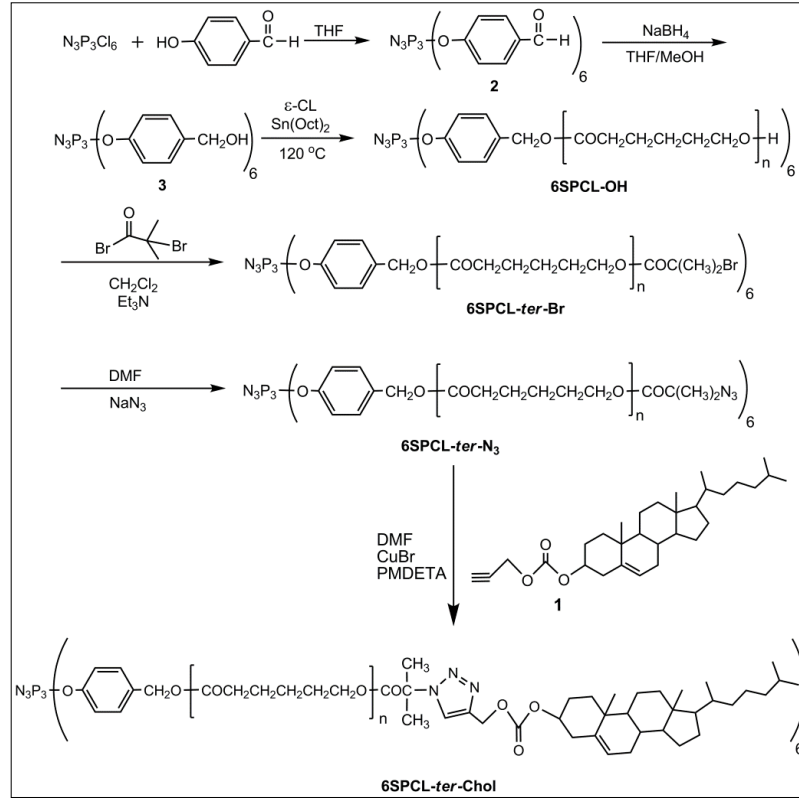
Dört kollu yıldız PCL polimerlerinin (4SPCL) ısıl özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleri ile belirlendi; TGA termogramları Şekil 10.24'de verildi ve elde edilen veriler Tablo 10.8'de özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, 4SPCL-OH polimerinin yapısına -Br, -N₃ ve -Chol gruplarının girmesi maksimum bozunma sıcaklığının (°C) arttırdığı görüldü. Bu grupların bağlanması ile ilk bozunma sıcaklığında -Br grubunda değişme olmazken, -N₃ ve -Chol grubu girdiğinde kararlılığın arttığı görüldü. Ayrıca, bromür, azidür ve kolesterol uç gruplarının varlığı, yıldız polimerlerinin ısıl kararlılığına olumlu yönde katkıda bulunduğu gözlemlendi.



Şekil 10.24: Dört kollu yıldız PCL polimerlerine ait TGA termogramları. a) 4SPCL-OH, b) 4SPCL-Br, c) 4SPCL-N₃ ve d) 4SPCL-Chol.

10.1.6. Siklotrifosfazen İle Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması

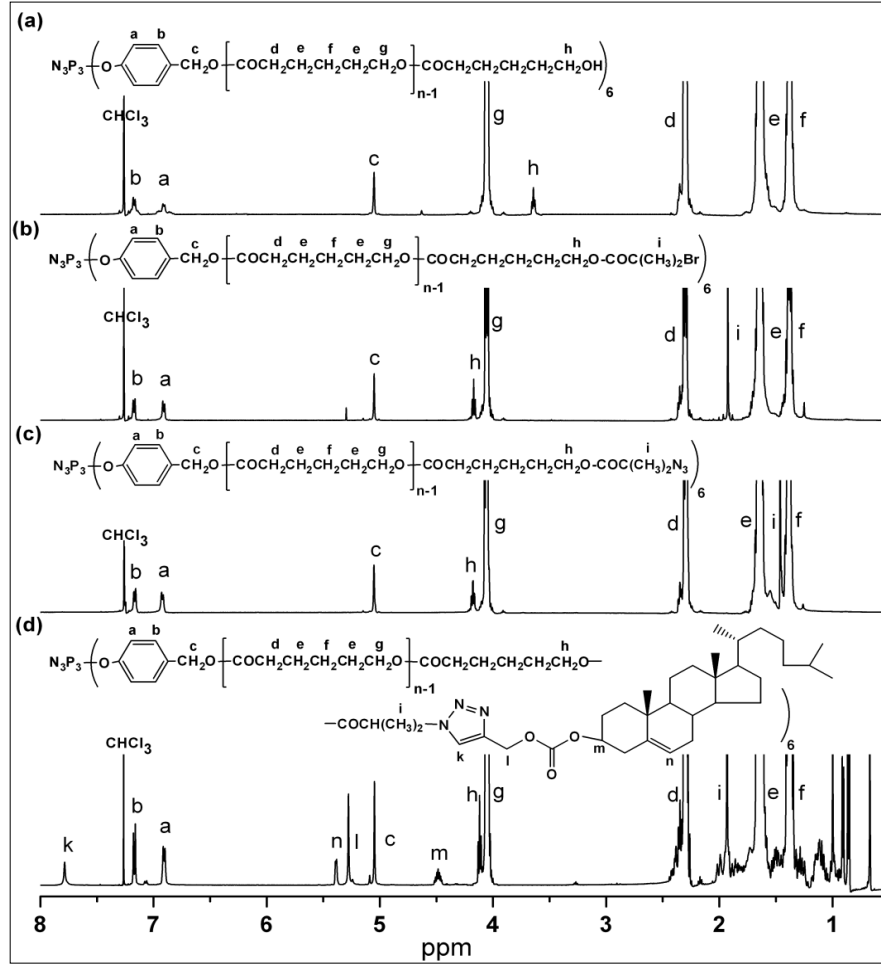
Bu çalışmada, farklı uç fonksiyonel gruplar içeren siklotrifosfazen merkezli yıldız polimerleri altı basamaklı bir reaksiyon serisi izlenerek sentezlendi. İlk olarak, heksakis(4-formilfenoksi) trimer bileşiği (siklotrifosfazen, 2) sentezlendi ve bu bileşiğin sodyum borhidrür ile THF: metanol (1:1) çözücü sisteminde indirgenmesi sonucu hidroksil fonksiyonel gruplara sahip fosfazen bileşiği (3) elde edildi. Bu bileşik daha sonra ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) monomerinin halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı ve OH uç gruplarına sahip polimerler elde edildi. Bu polimerler, trietilamin (TEA) baz varlığında diklorometanda (DCM) 2-Bromo-2-metilpropionil bromür ve 4-Bromobütiril klorür ile ayrı ayrı etkileştirilerek farklı bromür uç gruplarına sahip yıldız polimerler hazırlandı. Farklı bromür uçlu olarak hazırlanan polimerler, sodyum azidür ile azidlenip son basamakta klik kimyası tekniğinden faydalanarak, PCL kolların uçları kolesterol molekülü ile sonlandırıldı. Kolesterolün polimer ucundaki tersiyer karbona bağlı olduğu siklotrifosfazen başlatıcılı altı kollu yıldız PCL polimerin (4SPCL-Chol) dört basamaklı reaksiyon serisi Şekil 10.25'te verilmiştir.



Şekil 10.25: Kolesterol uç grubuna sahip dört kollu yıldız PCL polimerin (6SPCL-ter-Chol) sentezi (kolesterol tersiyer karbona bağlı).

Sentezinde 2-Bromo-2-metilpropiyonil bromürün kullanıldığı 6SPCL-ter polimerlerine (kolesterol tersiyer karbona bağlı) ait Şekil 10.26'daki toplu NMR spektrumlarından elde edilen veriler incelendiğinde, siklotrifosfazenden başlayan polimerizasyonun kolesterol ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir. Şekil 10.26.a'daki 6SPCL-ter-OH polimerine ait spektrum incelendiğinde $\delta=3.65$ ppm'de gözlenen çoklu pik (H_h) lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir ve PCL polimerin tekrarlanan birimlerine ait metilen protonlarının pikleri (H_d , H_e , H_f , H_g) spektrumda açık olarak görülmektedir. H_g ve H_h protonlarının integral alanları hesaplandığında, lineer polimerin her bir kolundaki tekrar eden birimim 20 ϵ -kaprolakton monomerine ait olduğu görüldü. Şekil 10.26.b'deki 6SPCL-ter-Br polimerine ait spektrumda lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına ait H_h pikinin düşük alana kayması (4.17 ppm) ve 1.92 ppm'de görülen tersiyer karbona bağlı metil protonlarına ait pikin (H_i) varlığı polimerin hidroksil uç grubunun bromüre başarıyla dönüştüğü görüldü. Daha sonra bu pikin Şekil 10.26.c'deki 6SPCL-ter-N₃ polimerine ait spektrumda 1.47 ppm'e kayması polimerin bromür uç gruplarının azid ile yer değiştirdiğini göstermektedir.

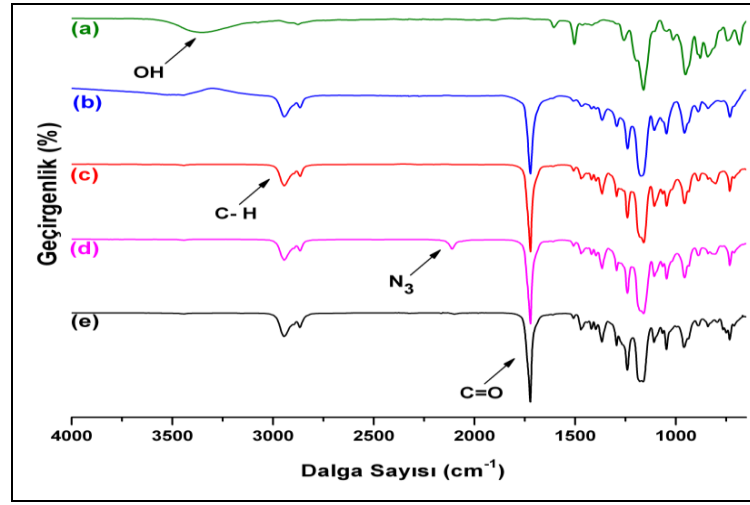
6SPCL-*ter*-Chol polimerine ait Şekil 10.26.d'deki son spektruma bakıldığında ise tekrar H_i'ye ait pikin düşük alana kayması (1.93 ppm), kolesterole (4.37, 5.38 ve 0.65-2.46 ppm) ve triazol halkasına (7.79 ppm) ait diğer yeni piklerin ortaya çıkması klik kimyası tekniğiyle polimer ucun kolesterol ile başarılı bir şekilde sonlandırıldığını göstermektedir.



Şekil 10.26: Altı kollu yıldız PCL-*ter* polimerlerine ait ¹H-NMR spektrumu. a) 6SPCL-OH, b) 6SPCL-*ter*-Br, c) 6SPCL-*ter*-N₃ ve d) 6SPCL-*ter*-Chol.

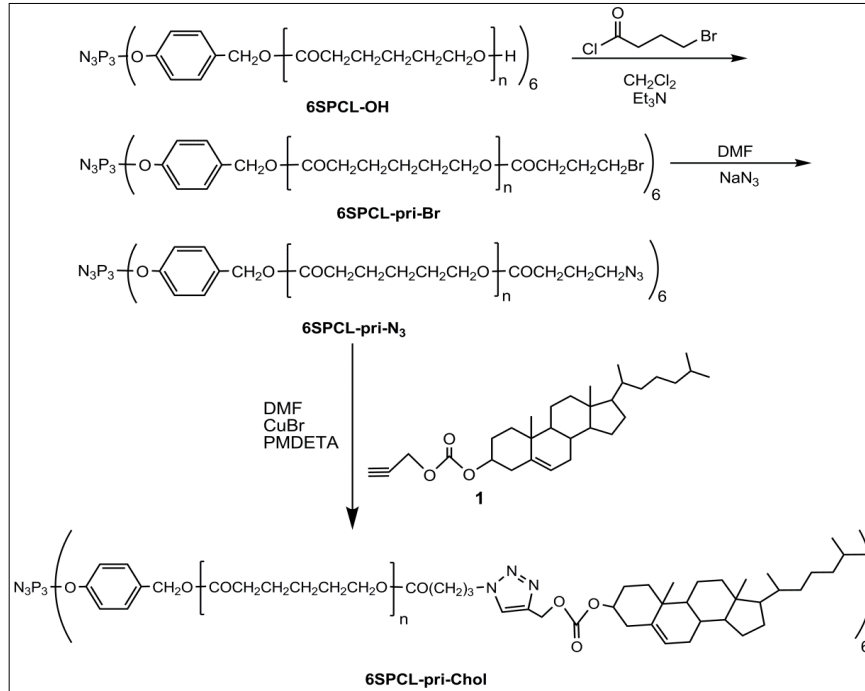
6SPCL-*ter* polimerlerine ait Şekil 10.27'deki FT-IR spektrumlarında karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. 6SPCL-OH polimerine ait FT-IR spektrumunda 3346 cm⁻¹'deki geniş O-H gerilme pikinin varlığı ve bu pikin 6SPCL-*ter*-Br polimerinin spektrumunda hidroksil grubunun bromlandırılması ile kaybolduğu görülmektedir. 6SPCL-*ter*-N₃ polimerine ait spektrumda 2110 cm⁻¹'de azidür grubuna ait pik bulunması 6SPCL-*ter*-Br polimerinin zincir ucunun azidlendiği ve bu pikin 6SPCL-*ter*-Chol polimerinin

spektrumunda kaybolması Bileşik 1 ile başarılı bir şekilde klik reaksiyonu gerçekleştirdiği görülmektedir.



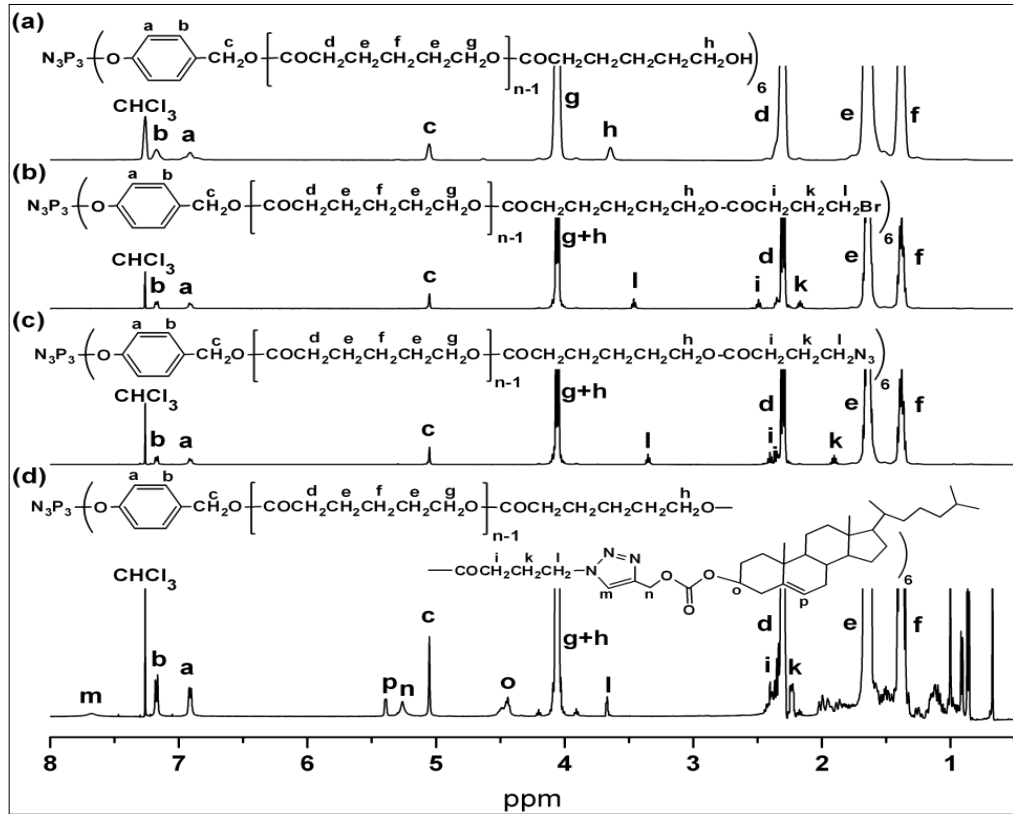
Şekil 10.27: Altı kollu yıldız PCL-ter polimerlerine ait FT-IR spektrumu. a) $N_3P_3-(OH)_6$, b) 6SPCL-OH, c) 6SPCL-ter-Br, d) 6SPCL-ter- N_3 ve e) 6SPCL-ter-Chol.

Kolesterolün polimer ucundaki primer karbona bağlı olduğu siklotrifosfazen başlatıcılı altı kollu yıldız PCL polimerin (4SPCL-Chol) dört basamaklı reaksiyon serisi Şekil 10.28’de verilmiştir.



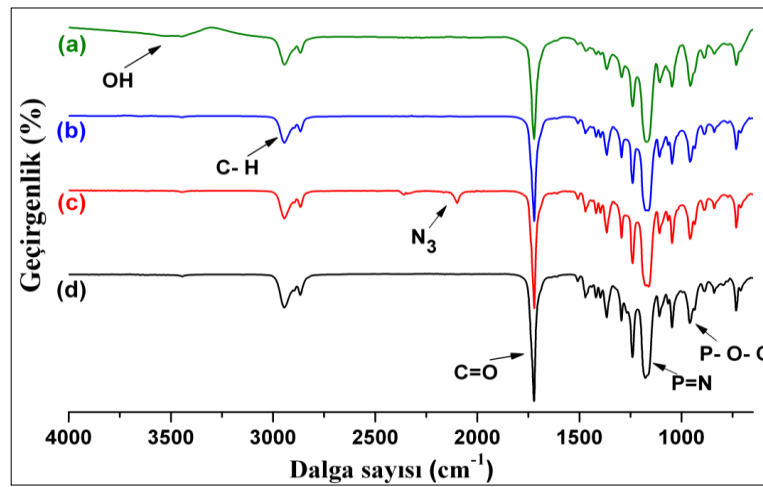
Şekil 10.28: Kolesterol uç grubuna sahip altı kollu yıldız PCL polimerin (6SPCL-pri-Chol) sentezi. (kolesterol primer karbona bağlı).

Sentezinde 4-Bromobütiril klorürün kullanıldığı 6SPCL-*pri* polimerlerine (kolesterol primer karbona bağlı) ait Şekil 10.29'deki toplu NMR spektrumlarından elde edilen veriler incelendiğinde, siklotrifosfazenden başlayan polimerizasyonun kolesterol ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir. Çıkış maddesi olarak aynı hidroksil uç gruplarına sahip PCL yıldız polimeri (6SPCL-OH) kullanıldı. Şekil 10.29.b'deki 6SPCL-*pri*-Br polimerine ait spektrumda yıldız polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına ait H_h pikinin düşük alana kayması (4.06 ppm) ve primer karbona bağlı metilen protonlarına ait piklerin (H_i , H_k , H_l) varlığı polimerin hidroksil uç grubunun bromüre başarıyla dönüştüğü görüldü. Bromüre bağlı metilen grubundaki protonlara ait pikin (H_l) Şekil 10.29.c'deki 6SPCL-*pri*- N_3 polimerine ait spektrumda 3.35 ppm'e kayması polimerin bromür uç gruplarının azid ile yer değiştirdiğini göstermektedir. 6SPCL-*pri*-Chol polimerine ait Şekil 10.29.d'deki son spektruma bakıldığında ise tekrar H_l 'ye ait pikin düşük alana kayması (3.67 ppm), kolesterole (4.48, 5.38 ve 0.65-2.46 ppm) ve triazol halkasına (7.6 ppm) ait diğer yeni piklerin ortaya çıkması klik kimyası tekniğiyle polimer ucun kolesterol ile başarılı bir şekilde sonlandırıldığını göstermektedir.



Şekil 10.29: Altı kollu yıldız PCL-*pri* polimerlerine ait ^1H -NMR spektrumu. a) 6SPCL-OH, b) 6SPCL-*pri*-Br, c) 6SPCL-*pri*- N_3 ve d) 6SPCL-*pri*-Chol.

6SPCL-*pri* polimerlerine ait Şekil 10.30'daki FT-IR spektrumlarındaki karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. 6SPCL-OH polimerine ait FT-IR spektrumunda 3346 cm^{-1} 'deki geniş O-H gerilme pikinin varlığı ve bu pikin 6SPCL-*pri*-Br polimerinin spekturumunda hidroksil grubunun bromlandırılması ile kaybolduğu görülmektedir. 6SPCL-*pri*-N₃ polimerine ait spektrumda 2110 cm^{-1} 'de azidür grubuna ait pik bulunması 6SPCL-*pri*-Br polimerinin zincir ucunun azidlendiği ve bu pikin 6SPCL-*pri*-Chol polimerinin spekturumunda kaybolması Bileşik 1 ile başarılı bir şekilde klik reaksiyonu gerçekleştirdiği görülmektedir.



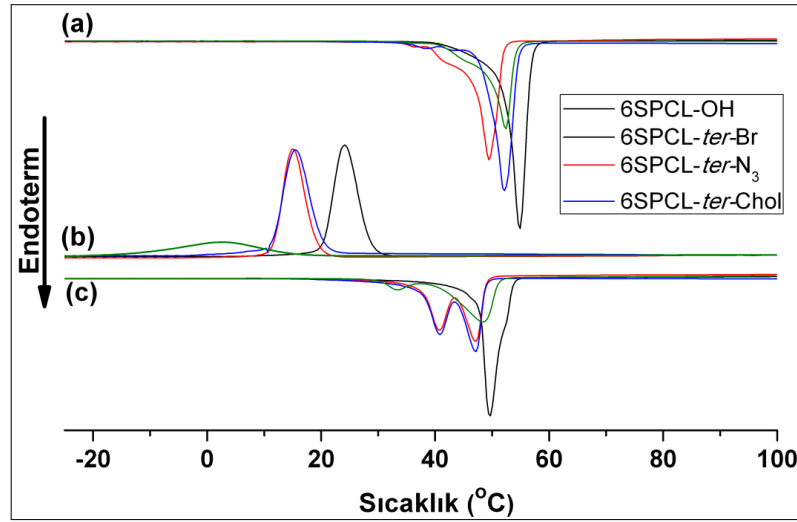
Şekil 10.30: Altı kollu yıldız PCL-*pri* polimerlerine ait FT-IR spektrumu. a) 6SPCL-OH, b) 6SPCL-*pri*-Br, c) 6SPCL-*pri*-N₃ ve d) 6SPCL-*pri*-Chol.

Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip altı kollu yıldız PCL polimerlere (6SPCL) ait GPC incelemeleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 10.9'da özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, yıldız polimerlerinin oldukça dar mol kütlesi dağılımlarına sahip oldukları ($\text{PDI} = M_w/M_n = 1.35-1.46$) 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 [Yuan et al., 2005]. 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.

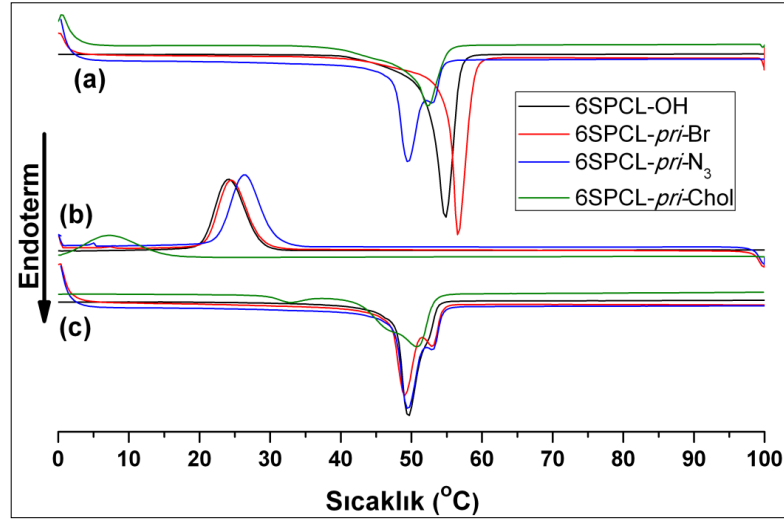
Tablo 10. 9: Altı kollu yıldız PCL polimerlere ait ortalama molekül kütlesi ve polidispersite (M_w/M_n).

Polimerler	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n
6SPCL-OH	13900	10300	1.35
6SPCL- <i>ter</i> -Br	14800	9300	1.41
6SPCL- <i>ter</i> -N ₃	14550	10450	1.37
6SPCL- <i>ter</i> -Chol	17400	13250	1.46
6SPCL- <i>pri</i> -Br	14800	12600	1.36
6SPCL- <i>pri</i> -N ₃	14550	10600	1.35
6SPCL- <i>pri</i> -Chol	17400	12700	1.44

Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip altı kollu yıldız PCL polimerlerinin 10 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında alınan birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrileri Şekil 10.31 ve 10.32’de görülmektedir. Ayrıca kolesterol sonlu altı kollu yıldız PCL polimerin (6SPCL-*ter*-Chol ve 6SPCL-*pri*-Chol) mezomorfik özellikleride (sıvı kristal davranışları) bu termal analiz yönteminde incelendi.



Şekil 10.31: Altı kollu yıldız PCL-*ter* polimerlerine ait DSC eğrileri. a) birinci ısıtma, b) birinci soğutma ve c) ikinci ısıtma.



Şekil 10.32: Altı kollu yıldız PCL-*pri* polimerlerine ait DSC eğrileri. a) birinci ısıtma, b) birinci soğutma ve c) ikinci ısıtma.

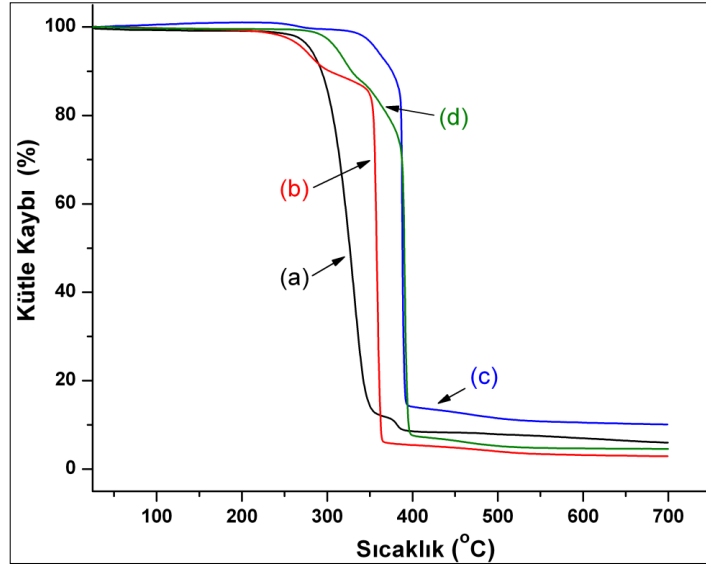
1LPCL-OH polimerinin DSC eğrisi, yarı kristal PCL polimerlerinin karakteristik erime ve kristallenme geçişlerinin varlığını göstermektedir. Tablo 10.10'da özetlenen DSC verileri incelendiğinde, lineer polimerin erime noktası ($T_{m,baş}$), kristallliği (X_{c1}) ve füzyon entalpisinin (ΔH_{m1}) yıldız polimerlerden daha fazla olduğu görüldü. Yıldız polimerlerin kristallüğünün LPCL'ye göre düşük olması, yıldız polimerlerin dallanmış yapılarının kristallenme düzenlenmelerini etkilemesine bağlıdır [Yuan et al., 2005]. 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 kolesterol gruplarına dönüşümünün $T_{m,baş}$ değerini etkilemezken X_{c1} ve ΔH_{m1} değerlerini düşürdüğü görüldü. Yıldız polimerlerin X_{c1} ve ΔH_{m1} değerleri şöyle sıralanabilir: 6SPCL-OH > 6SPCL-Br > 6SPCL-N₃ > 6SPCL-Chol. Primer ve tersiyer karbona bağlı olarak karşılaştırıldığında sadece 6SPCL-Br polimerlerinin füzyon entalpilerinin (ΔH_{m1}) ve kristallik (X_{c1}) değerlerinin farklı olduğu görüldü.

Tablo 10.10: Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip altı kollu yıldız polimerlerinin ısıl özellikleri.

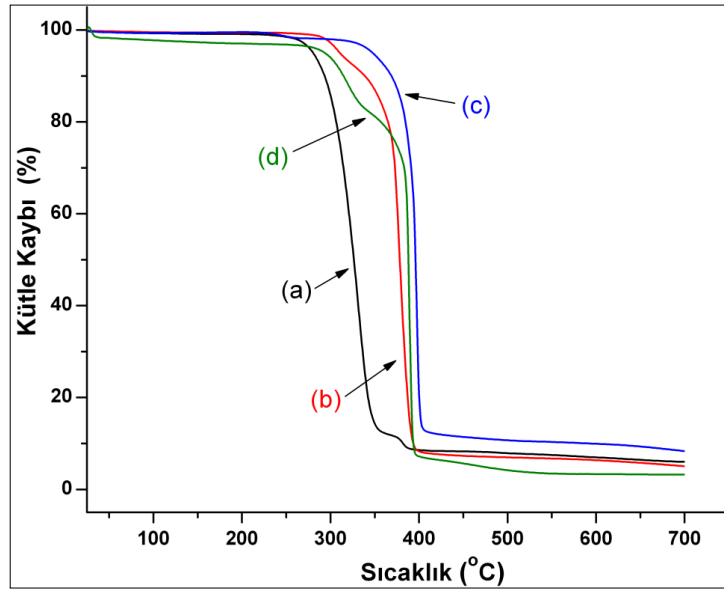
Polimer	T _{m,baş} (°C) ^a	ΔH _{m1} (J/g) ^b	X _{c1} (%) ^c	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%) (700 °C)
6SPCL-OH	49.53	68.61	49.15	281	332	93.99
6SPCL- <i>ter</i> -Br	49.44	65.60	46.99	311	378	94.95
6SPCL- <i>ter</i> -N ₃	51.61	58.61	41.98	348	397	91.66
6SPCL- <i>ter</i> -Chol	48.41	54.70	39.18	294	390	96.8
6SPCL- <i>pri</i> -Br	49.08	49.74	35.63	273	358	97.09
6SPCL- <i>pri</i> -N ₃	49.55	58.77	42.01	358	388	89.90
6SPCL- <i>pri</i> -Chol	50.70	56.94	40.79	311	391	95.41

^aT_{m, baş} polimerlerin ikinci ısıtmada erimeye başladığı sıcaklıktır.
^bPolimerlerin ikinci ısıtmadaki füzyon entalpisidir.
^cX_{c1} = ΔH_{m1} / ΔH_m^o, ΔH_m^o en iyi kristalenebilen PCL'nin füzyon entalpisidir. ΔH_m^o = 139.6 J/g [Celik et al., 2009].

Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip altı kollu yıldız PCL polimerlerinin (6SPCL) ısıl özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleri ile belirlendi; TGA termogramları Şekil 10.33 ve 10.34'de verildi ve elde edilen veriler Tablo 10.10'da özetlendi. Bu veriler incelendiğinde, 6SPCL-OH polimerinin yapısına -Br, -N₃ ve -Chol gruplarının girmesi ile termal kararlılığını artırdığı görüldü. Sadece 6SPCL-*pri*-Br ilk bozunma sıcaklığı değeri daha düşük çıktığı ve maksimum bozunma sıcaklığı (°C) arttığı görüldü. Bir başka açıdan bu veriler incelendiğinde, siklotrifosfazen çekirdeğinin yıldız polimerlerinin termal kararlılığını arttırdığı görüldü. Cui ve arkadaşları ve Yuan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, siklotrifosfazen çekirdeğinin PCL yıldız polimerlerinin termal kararlılığını artırdığı rapor edilmiştir [Cui et al., 2004], [Yuan et al., 2005]. Ayrıca, azidür uç gruplarının varlığı, yıldız polimerlerinin ısıl kararlılığına olumlu yönde katkıda bulunduğu gözlemlendi.



Şekil 10.33: Altı kollu yıldız PCL-*pri* polimerlerine ait TGA termogramları. a) 6SPCL-OH, b) 6SPCL-*pri*-Br, c) 6SPCL-*pri*-N₃ ve d) 6SPCL-*pri*-Chol.



Şekil 10.34: Altı kollu yıldız PCL-*ter* polimerlerine ait TGA termogramları. a) 6SPCL-OH, b) 6SPCL-*ter*-Br, c) 6SPCL-*ter*-N₃ ve d) 6SPCL-*ter*-Chol.

10.2. Steroid Uç Gruplarına Sahip Lineer ve Yıldız PCL Polimerlerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

Teorik olarak kolesterol sonlu lineer ve yıldız polimerlerin kolesterolün mezojenik özelliğinden dolayı bazı sıcaklık aralıklarında sıvı kristal davranış sergilemesi beklenmektedir. Bu sebeple bu tez çalışmasında kolesterol sonlu PCL

polimerler sentezlendi. DSC, POM ve XRD teknikleri ile mezomorfik özellikleri incelendi ve tüm polimerlerin sıvı kristal özellik gösterdiği görüldü.

Kolesterol sonlu lineer ve yıldız PCL polimerlerin termal davranışları önceki bölümlerde kendilerine ait DSC eğrilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen polimerler üç kez ısıtılıp ve soğutulduğunda tekrarlanabilen DSC eğrileri gösterdi. 1LPCL-Chol polimerine ait DSC eğrisinde 43-58 °C sıcaklık aralığında geniş yayvan bir pik görüldü. Benzer pikler diğer sentezlenmiş polimerlerin DSC eğrilerinde de görüldü ve sıcaklık aralıkları kayıt edilerek Tablo 10.11’de özetlendi. DSC analizinden elde edilen sonuca göre polimer kol sayısı arttıkça dolayısı ile molekül ağırlığı arttıkça sıvı kristal faz geçiş sıcaklık aralıkları küçülmüştür.

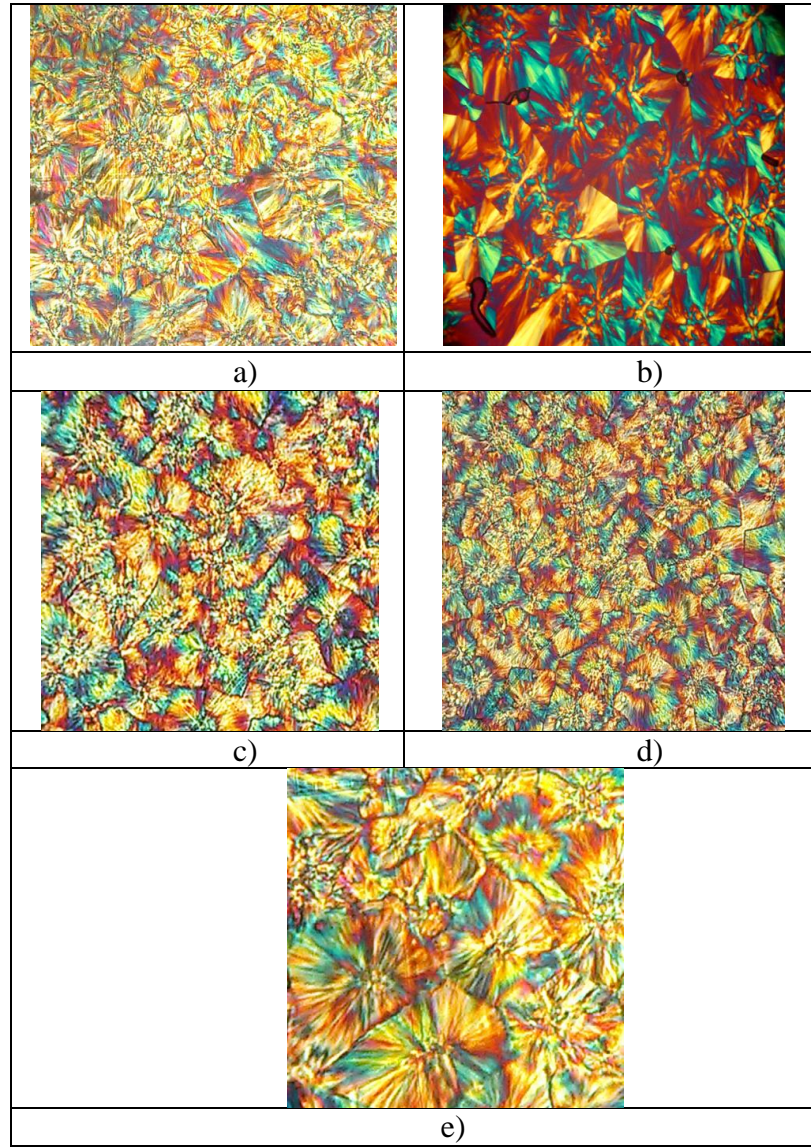
Tablo 10. 11: Kolesterol sonlu PCL polimerlerin faz geçiş sıcaklık aralıkları.

Polimerler	Sıvı kristal fazın sıcaklık aralığı ^a (°C)	T _c ^b (°C)
1LPCL-Chol	43-58	34
2LPCL-Chol	36-55	15
3SPCL-Chol	33-55	19
4SPCL-Chol	33-56	22
6SPCL-Chol	30-57	8

^a POM’da belirlenen sıvı kristal fazın sıcaklık aralığı.
^bT_c DSC’de belirlendi.

Elde edilen kolesterol sonlu lineer ve yıldız şekilli PCL polimerlerin sıvı kristal faz tanımları XRD ile birlikte polarize optik mikroskop (POM) analizi kullanılarak incelendi. Polimerlere ait oda sıcaklığında POM görüntüleri Sekil 10.35 ile verildi. Bütün kolesterol sonlu polimerlerin POM görüntülerini elde etmek için öncelikle ısıtma ve soğutma prosesleri ile birlikte POM altında karakteristik sıvı kristal tekstür (desen) sergileyen tüm kolesterol sonlu PCL polimerlerin POM görüntüleri ve görsel incelemelerinden önce örnekler hazırlandı. İki cam tabaka arasına polimer konularak eritme sureti ile POM analizi için ince film elde edildi. POM karakterizasyonundan 1LPCL-Chol polimerine ait katıdan sıvı kristale geçiş 43 °C ve sıvı kristalden izotropik durumu geçiş 58 °C olarak bulundu. Diğer elde edilen polimerlerde de benzer davranışlar ve sıvı kristal tekstürler sergilendi. POM görüntüleri sonucunda polimerlerin hepsinin sıvı kristal yapılarının smektik sıvı kristal faza özgü olan fokal

konik tekstür görüntülerini verdiği görülmektedir [Collings and Patel, 1997], [Davarcı vd., 2013], [Xu et al., 2008].



Şekil 10.35: Sentezlenen polimerlerin 25 °C’de POM görüntüleri. a) 1LPCL-Chol, b) 2LPCL-Chol, c) 3SPCL-Chol, d) 4SPCL-Chol ve e) 6SPCL-Chol (büyütme 25x).

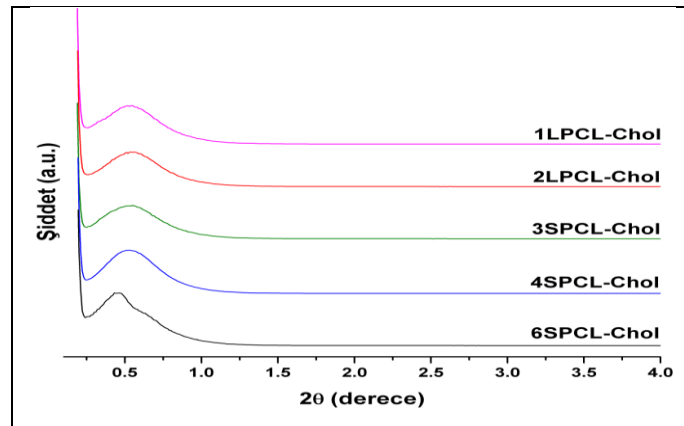
XRD çalışmaları sıvı kristal fazlar ve mezojenik yapılar hakkında daha detaylı bilgiler sağlamaktadır. Genellikle bir difraktogram (kırınım görüntüsü) iki bölge olarak incelenir. Bunlardan biri küçük-açılı X-ray saçılması (SAXS) diğeri de geniş-açılı X-ray saçılması (WAXS) bölgesidir. Smektik faz için SAXS bölgesinde ($1^\circ < 2\theta < 10^\circ$) keskin ve güçlü bir pik görülür ve WAXS bölgesinde ($10^\circ < 2\theta < 20^\circ$). geniş bir pik görülebilir. İlave olarak bu geniş pik polimerin amorf kısmını vurgulamaktadır. Güçlü keskin pik düzenli olarak ayrılmış tabakalarda moleküllerin

sıralandığını göstermektedir ve d_1 değeri birinci ve ikinci tabakalar arasındaki mesafeyi vermektedir. Nematik ve kolesterik sıvı kristaller sadece WAXS bölgesinde geniş pike sahiptirler [Davarcı vd., 2013], [Goodby et al., 1998]. Tabakaların düzenlenmesinde daha fazla bilgi elde etmek için oda sıcaklığında sentezlenmiş polimerlerin SAXS bölgesi incelendi. Bu amaçla analizler için ısısız olarak işlenmiş filmler hazırlandı. SAXS bölgesinde tüm polimerlerde güçlü bir pik görüldü ve onların 2θ ve ilgili “ d -spacing” değerleri Tablo 10.12’de verildi.

Tablo 10.12: Polimerlerin 2 Theta ve “ d spacing” değerleri.

Polimer	2 Theta (deg)	d spacing (Å)
1LPCL-Chol	0.5585	158.043
2LPCL-Chol	0.5517	159.997
3SPCL-Chol	0.4988	176.968
4SPCL-Chol	0.5240	84.450
6SPCL-Chol	0.3939	224.119

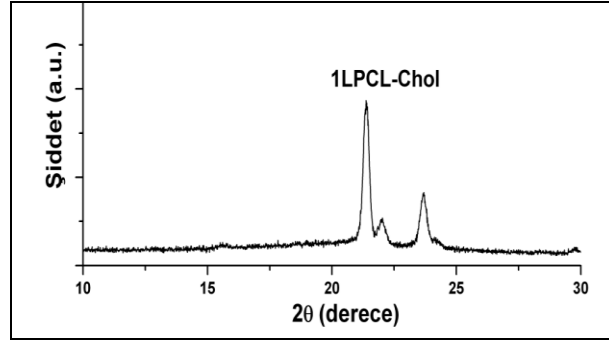
İlave olarak polimerlerin XRD eğrileri Şekil 10.36’da verildi ve SAXS bölgelerine ait paternler (desenler) sentezlenmiş polimerlerin sıvı kristal olduğunu desteklemektedir [Klok et al., 2002], [Sugiyama et al., 2003].



Şekil 10.36: Kolesterol sonlu PCL polimerlerin XRD difraktogramında SAXS bölgesi.

Ayrıca 1LPCL-Chol polimerinin WAXS bölgesi örnek olarak Şekil 10.37’de verildi. Diğer polimerlerin WAXS bölgesinde de aynı pikler elde edildiğinden sadece 1LPCL-Chol polimerine ait grafik örnek olarak verildi. POM görüntüleri ve XRD

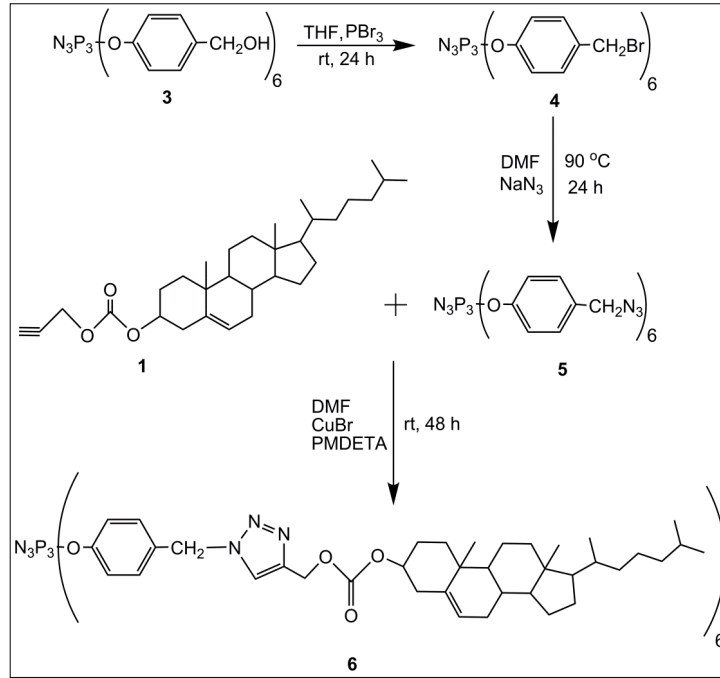
difraktogramları incelendiğinde tüm PCL polimerinin sıvı kristal tipleri smektik faz olarak bulundu.



Şekil 10.37: 1LPCL-Chol polimerinin XRD difraktogramında WAXS bölgesi.

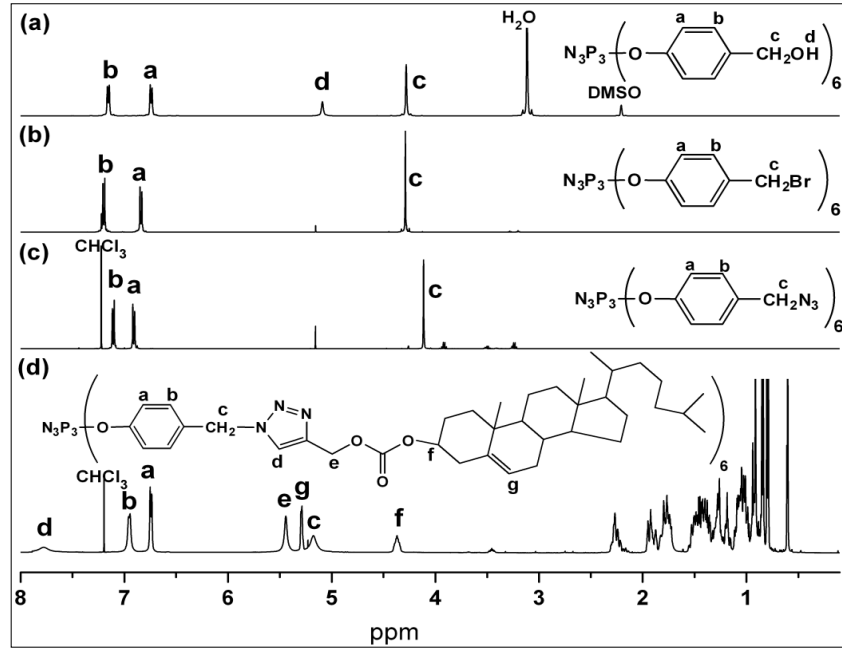
10.3. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Fosfazen Türevinin Sentezi

Kolesterol uç gruplarına sahip fosfazen türevinin sentezi, çıkış maddesi olarak Bileşik 2 kullanılarak bromlama, azidleme ve klik reaksiyonu olmak üzere üç basamakta gerçekleştirildi Şekil 10.38.



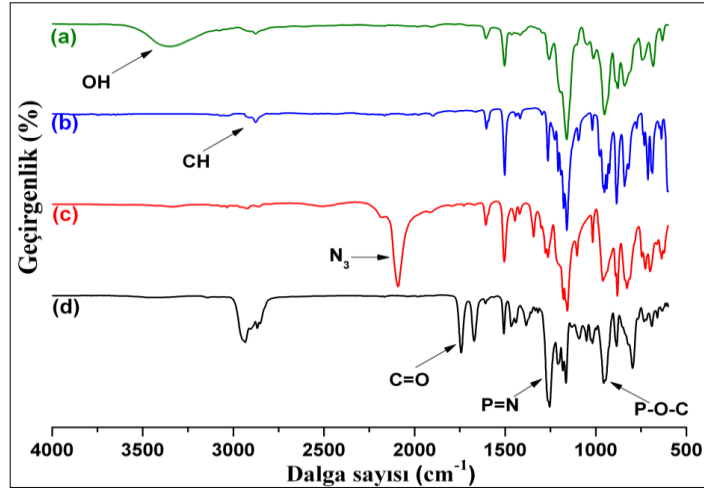
Şekil 10.38: Kolesterol uç gruplarına sahip fosfazen türevinin genel reaksiyon şeması.

Bileşik 3-6'ya ait Şekil 10.39'daki toplu ^1H NMR spektrumlarındaki karakteristik pikler kolesterol sonlu siklotrifosfazen türevinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Birinci basamakta, Bileşik 3'ün DCM çözücüsünde fosfor tribromür ile etkileşimi sonucunda bromür fonksiyonel gruplarına sahip Bileşik 4 elde edildi. Sonra, Bileşik 4'ün DMF'te azidlenmesi ile azidür gruplarına sahip Bileşik 5 elde edildi. Son basamakta, Bileşik 5'in azidür grupları ile Bileşik 2'nin alkin grupları arasında gerçekleşen Cu(I) katalizörlü klik reaksiyonu ile kolesterol gruplarına sahip Bileşik 6 sentezlendi.



Şekil 10.39: Fosfazen türevlerine ait ^1H -NMR spektrumu. a) 3, b) 4, c) 5 ve d) 6.

Bileşik 3-6'ya ait Şekil 10.40'daki FT-IR spektrumlarından elde edilen veriler incelendiğinde karakteristik pikler siklotrifosfazen türevinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bileşik 3'e ait FT-IR spektrumunda 3348 cm^{-1} 'deki geniş O-H gerilme pikinin varlığı ve bu pikin Bileşik 4'e ait spektrumunda hidroksil grubunun bromlandırılması ile kaybolduğu görülmektedir. Bileşik 5'e ait spektrumunda 2091 cm^{-1} 'de azidür grubuna ait pik bulunması Bileşik 4'ün azidlendiği ve bu pikin Bileşik 6'ya ait spektrumunda kaybolması klik reaksiyonu sonucunda kolesterolün başarılı bir şekilde Bileşik 5'e bağlandığı görüldü.



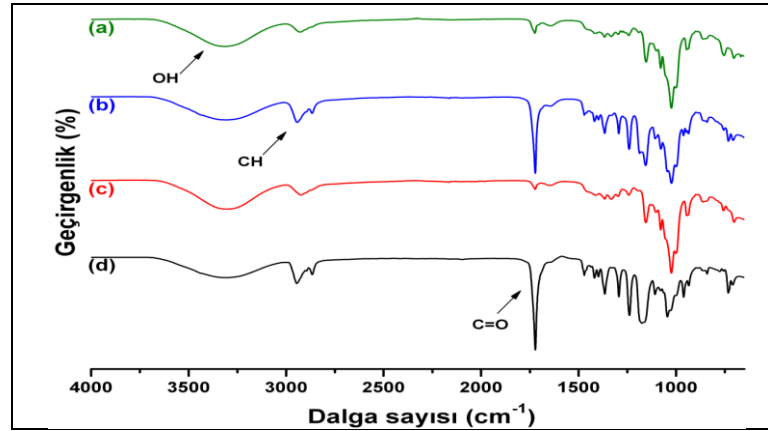
Şekil 10.40: Fosfazen türevlerine ait FT-IR spektrumu. a) 3, b) 4, c) 5 ve d) 6.

10.4. Kolesterol Uç Gruplarına Sahip Linear ve Yıldız PCL Polimerlerin β -Siklodekstrin (β -CD) İle İnküzyon Kompleksleri

Sentezlenen kolesterol uç gruplarına sahip linear (iki kollu) ve yıldız (altı kollu) PCL polimerlerin β -CD ile inküzyon kompleks oluşumları ^1H NMR, FT-IR, DSC, TGA ve WAXD analiz teknikleri ile detaylı bir şekilde karakterize edildi. Kolesterol sonlu linear (2LPCL-Chol) ve yıldız (6SPCL-Chol) PCL polimerlerinin β -CD ile olan inküzyon kompleksi birbirleri ile karşılaştırılmak üzere, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hızlıca karıştırılan sulu β -CD çözeltisine aynı sıcaklıkta asetonda çözülmüş bu polimerlerin damla damla eklenmesi ile başarılı bir şekilde hazırlandı. Ayrıca kolesterol uç grupların inküzyon kompleks oluşumuna etkisini incelemek için OH uç gruplarına sahip linear (2LPCL-OH) ve yıldız (6SPCL-OH) PCL polimerlerinde β -CD ile olan inküzyon kompleksleri hazırlandı. Bir kolesterol molekülü 2 veya 3 tane β -CD ile inküzyon kompleksi oluştururken, bir PCL polimerinin tekrarlanan birimi 1 adet β -CD ile inküzyon kompleksi oluşturduğu literatür çalışmalarından bilinmektedir [Harada et al., 1997a], [Harada et al., 1997b], [Yamamoto et al., 2005].

FT-IR spektrumu inküzyon kompleksinde bulunan misafir ve ev sahibi moleküllerin varlığını doğrulayan ve kompleks oluşumu hakkında bilgi veren önemli bir tekniktir. Şekil 10.41'de 6SPCL-OH ve 6SPCL-Chol polimerlerinin β -CD ile olan inküzyon komplekslerine ait FT-IR spektrumları verilmektedir. Ayrıca inküzyon kompleks oluşumunu kanıtlamak için β -CD ve 6SPCL-Chol'un β -CD ile olan fiziksel karışımına ait spektrumlar da verildi. β -CD'ye ait Şekil 10.41.a'daki FT-

IR spektrumu incelendiğinde; 3331 cm^{-1} 'deki geniş pik O-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Diğer önemli sinyaller 1155 cm^{-1} (C-O-C), 1078 cm^{-1} (C-C) ve 1025 cm^{-1} 'de (C-O) gözlemlendi. 6SPCL-Chol- β -CD IC'nin kompleksine ait Şekil 10.41.b'deki FT-IR spektrumu ile β -CD ve 6SPCL-Chol'ün β -CD ile olan fiziksel karışımına ait spektrumlar karşılaştırıldığında 6SPCL-Chol- β -CD kompleksine ait hemen hemen tüm pikler (çok az kaymalarla) onu oluşturan bileşenlerle ilişkilidir. Ayrıca bu komplekse ait spektrumda karboksil grubuna ait pik yoğunluğu azalmaktadır ve ekstra pikler görülmemektedir Şekil 10.41.c. İlave olarak 6SPCL-Chol- β -CD IC'de bantların kayması çoğunlukla β -CD'nin hidroksil grupları ve konuk PCL polimerlerindeki karbonil grupları arasında ve β -CD ile kompleks olmuş PCL polimer zincirleri arasında gerçekleşen hidrojen bağları ile ilgilidir [Shin et al., 2004], [Dai et al., 2006]. Bununla beraber 6SPCL-Chol- β -CD IC'nin Şekil 10.41.c'deki FT-IR spektrumunda bulunan karbonil sinyalinin yoğunluğu 6SPCL-OH- β -CD IC'nin Şekil 10.41.b'deki spektrumunda bulunan karbonil sinyalinden daha azdır. Bu kompleks oluşum veriminin 6SPCL-OH- β -CD IC'ninkinden daha yüksek olduğunu göstermektedir.

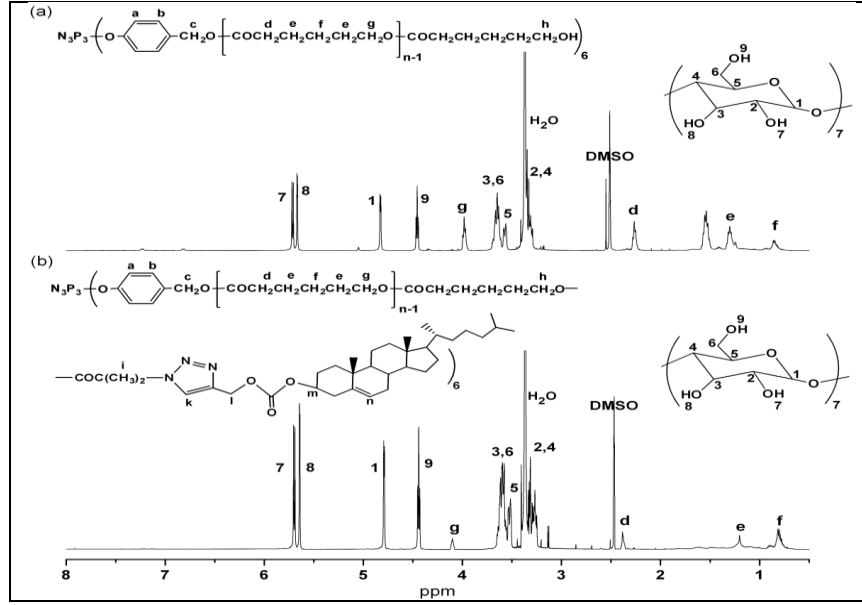


Şekil 10.41: Altı kollu PCL'nin inklüzyon komplekslerine ait FT-IR spektrumları. a) β -CD, b) 6SPCL-OH- β -CD IC, c) 6SPCL-Chol- β -CD IC ve d) 6SPCL-Chol'ün β -CD ile olan fiziksel karışımı.

6SPCL-OH ve 6SPCL-Chol polimerlerinin β -CD ile inklüzyon kompleks oluşumlarını daha fazla kanıtlamak için ^1H NMR spektrumu incelendi. 6SPCL-OH- β -CD IC ve 6SPCL-Chol- β -CD IC komplekslerine ait ^1H NMR spektrumları sırasıyla Şekil 10.42.a ve b'de verildi. 6SPCL-OH- β -CD IC kompleksinin ev sahibi-misafir stokiometri, β -CD'nin CH protonunun sinyalinin (H_1) 6SPCL-OH polimerindeki tekrarlanan birimindeki (ϵ -CL) metilen protonunun sinyaline (H_g)

integral oranı olarak belirlendi. 6SPCL-OH polimeri için ϵ -CL'nun β -CD'ye stokiyometrik oranı 1.5 olarak bulundu. Sterik engelden dolayı fosfazen merkeze yakın bir kaç ϵ -CL birimleri β -CD molekülleri tarafından inklüzyon kompleksi oluşturamadığından ϵ -CL: β -CD oranı beklenildiğinden yüksek çıkmıştır ki bu sonuç literatür çalışmaları ile de desteklenmektedir [Wang et al., 2005]. 6SPCL-Chol- β -CD IC kompleksine ait ϵ -CL: β -CD oranı 1.2 olarak bulundu ve bu oran literatürde rapor edilen molekül ağırlıkları polimere yakın olan 8-, 6- ve 4-kollu yıldız şekilli polimerleri CD ile inklüzyon komplekslerine ait olan ϵ -CL: β -CD değerlerinden daha azdır [Wang et al., 2005], [Chan et al., 2005]. Kol uzunluğunun artması yada molekül ağırlığının artması zincir yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır [Dai et al., 2006], [Wang et al., 2005]. Literatür çalışmalarında bilindiği üzere α -CD'nin iç çapı β -CD ile karşılaştırıldığında PCL polimerlerin kesitsel olarak çaplarına daha uygundur. β -CD'nin geniş iç çapı düşük affiniteye (eğilime) ve β -CD'nin iç çapını doldurmak için PCL polimerlerin twisiting (burkulmalarına) yapmasına sebep olur. Bu yüzden genel olarak bir PCL polimer zinciri ile α -CD moleküllerinden daha az β -CD molekülleri inklüzyon kompleksi oluşturur [Kawaguchi et al., 2000]. Bu çalışmada kolesterolün dış çapı ile β -CD'nin iç çapının boyutları birbirine yakın olması nedeniyle yığın halde kolesterol sonlu birimler, PCL polimer zincirlerine boncuk gibi dizilerek kompleks oluşturan β -CD'lerle birarada tutunurlar [Yamamoto et al., 2005]. Bunun yanısıra kolesterol uç grupların her biri bir yada iki β -CD birimi ile kompleks yapabilmektedir [Setijadi et al., 2009]. Bu durum ayrıca kompleks oluşumu ile ilişkilendirildiğinde ϵ -CL: β -CD oranının düşmesine katkı yapar. Yine ayrıca β -CD ile kararlı kompleks oluşturabilmek için birleşmiş kolesterol kısımlar olarak bu stokiyometrik oranlar yaklaşık bir değere sahip oldukları kabul edilmektedir. γ -CD'nin iç çapı diğer CD'lere göre daha geniştir. γ -CD'ler bir PCL zincirinden daha fazlasıyla kompleks oluşturabildiğinden bu karşılaştırmanın kapsamı dışında tutuldu.

β -CD ve 6SPCL-Chol polimerine ait sinyaller Şekil 10.42'deki ^1H NMR spektrumunda açık olarak görülmektedir. Bu sonuçlar Tablo 10.13'de özetlenen PCL polimerlerin CD'lerle olan inklüzyon komplekslerine ait literatür bulguları ile uyumludur.



Şekil 10.42. Altı kollu PCL'nin inklüzyon komplekslerine ait ^1H NMR spektrumları. a) 6SPCL-OH- β -CD ICs (DMSO- d_6 'da). b) 6SPCL-Chol- β -CD ICs (DMSO- d_6 'da).

Tablo 10.13: CD'ler ile PCL polimerlerin inklüzyon kompleks tipleri.

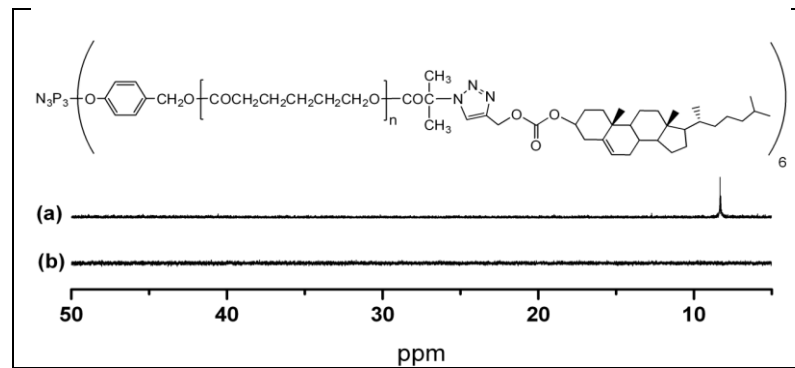
Polimer	CD	Verim (wt%)	ε -CL: β -CD (mol:mol)	$M_{n,GPC}$	Referans
Chol-(CL) _n	α -CD	70	1.49	3040	[Guo et al., 2007]
Chol-(CL) _n	γ -CD	80	≈ 1.0	3040	[Guo et al., 2008]
LPCL	α -CD	75	1	830	[Harada et al., 1997]
LPCL	α -CD	79	0.9-1.0	530	[Kawaguchi et al., 2000]
LPCL	β -CD	52	1.5	530	
LPCL	γ -CD	71	1.7-1.9	530	
LPCL	α -CD	69.2	1.08	5980	[Wang et al., 2005]
2LPCL	α -CD	60.6	1.27	6460	
4sPCL	α -CD	66	1.56	6060	
6sPCL	α -CD	52.5	1.66	7160	
6sPCL2	α -CD	67.6	1.39	11820	
4sPCL	α -CD	52.2	1.58	29460	[Dai et al. 2006]
4sPCL	α -CD	54.5	1.02	50710	

Tablo 10.13: Devam.

Polimer	CD	Verim (wt%)	ϵ -CL: β -CD (mol:mol)	$M_{n,GPC}$	Referans
8sPCL	α -CD	-	1.9	1200 ^a	[Chan et al., 2005]
8sPCL	γ -CD	-	3.1	1200 ^a	
8sPCL	α -CD	-	1.6	4500 ^a	
8sPCL	γ -CD	-	2.7	4500 ^a	
8sPCL	α -CD	-	1.3	7800 ^a	
8sPCL	γ -CD	-	2.2	7800 ^a	

^aTek kolun sayıca ortalama molekül ağırlığı ¹H NMR spektroskopik fonksiyonel grup analizine göre karakterize edildi.

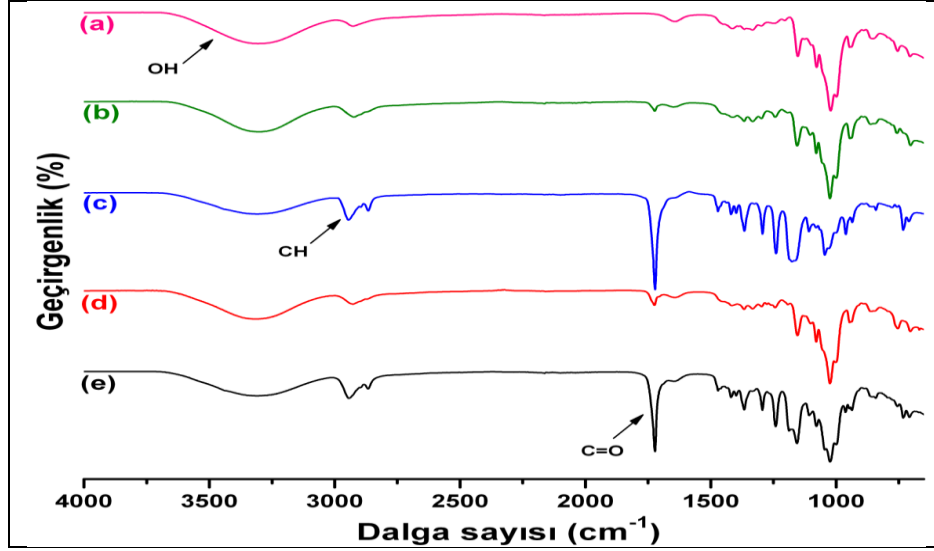
Sentezlenen 6SPCL-Chol polimerinin fosfazen çekirdeğinin yapısı ayrıca ³¹P NMR spektrumu yardımıyla aydınlatıldı Şekil 10.43.a. ³¹P NMR spektrumunda 8.30 ppm'de tek bir pikin varlığı fosfazen merkeze sahip 6SPCL-Chol polimeri için güvenilir bir gösterge olarak yorumlandı. İlave olarak 6SPCL-Chol- β -CD kompleksinin ³¹P NMR spektrumunda herhangi bir sinyalin olmayışı 6SPCL-Chol ve β -CD arasındaki kompleks oluşum prosesinden sonra fosfor sinyalinin baskılandığının açık bir kanıtıdır Şekil 10.43.b.



Şekil 10.43: Altı kollu PCL'nin inklüzyon komplekslerine ait ³¹P NMR spektrumları. a) 6SPCL-Chol ve b) 6SPCL-Chol- β -CD ICs.

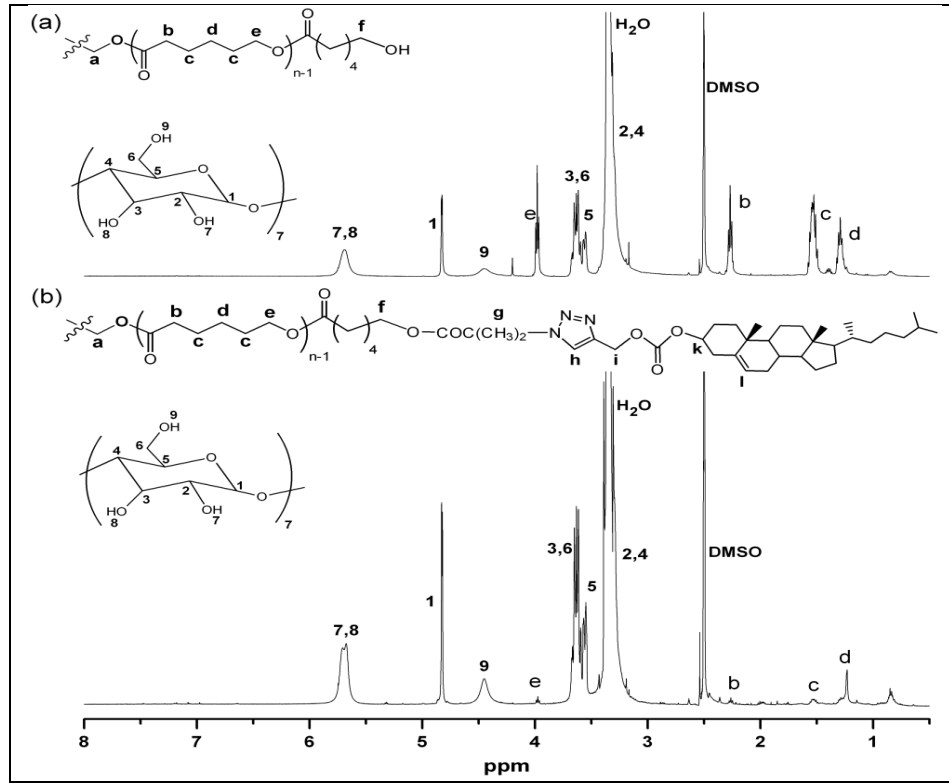
Linear PCL polimerlerin (iki kollu) β -CD ile olan inklüzyon kompleksleri ile bunların yine β -CD ile olan fiziksel karışımları karşılaştırılmak üzere Şekil 10.44'deki FT-IR spektrumunda analiz edildi. 2LPCL-OH- β -CD ve 2LPCL-Chol- β -CD inklüzyon komplekslerine ait spektrumlarda (sırasıyla Şekil 10.44.b ve d) onları

oluşturan lineer polimerlere ve β -CD'ye ait pikler görüldü. Bu konakçı-konuk tipinin (inklüzyon kompleksi) var olduğunu göstermektedir. Fiziksel karışımları ile karşılaştırıldıklarında (sırasıyla Şekil 10.44.c ve e) lineer polimerlerde bulunan karbonile (C=O) ait piklerin şiddetleri β -CD'nin varlığından dolayı (kompleks oluşturarak karbonil karbonunu örtmektedir) bu spektrumlarda düştüğü görüldü.



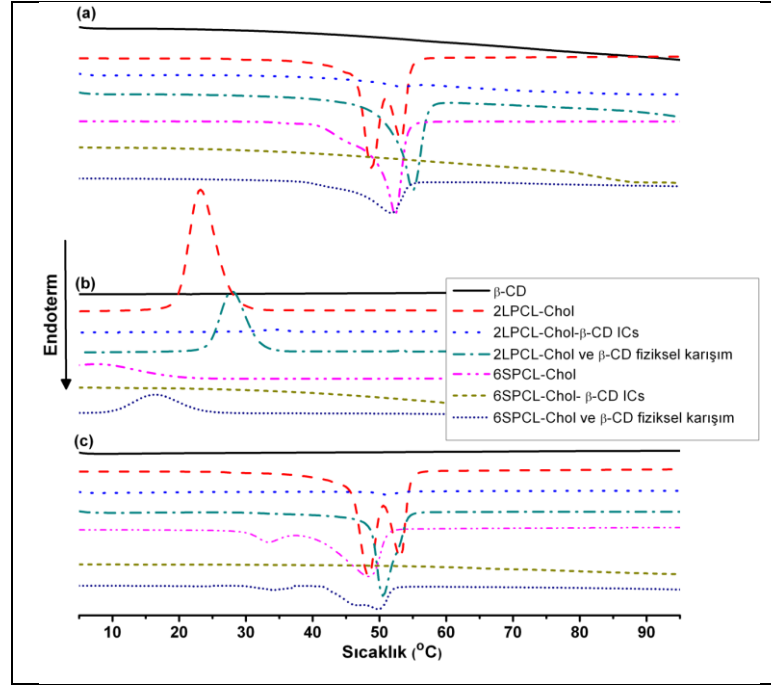
Şekil 10.44: İki kollu PCL'nin inklüzyon komplekslerine ait FT-IR spektrumları. a) β -CD, b) 2LPCL-OH- β -CD ICs, c) 2LPCL-OH'ın β -CD ile olan fiziksel karışımı d) 2LPCL-Chol- β -CD ICs ve e) 2LPCL-Chol'ün β -CD ile olan fiziksel karışımı.

2LPCL-OH- β -CD ve 2LPCL-Chol- β -CD komplekslerine ait ¹H NMR spektrumu Şekil 10.45'de verildi. Bu komplekslere ait konakçı-konuk stokiyometrik oranı (ϵ -CL/ β -CD) sırasıyla 1.3 ve \approx 1.0 bulundu. Yıldız polimerlerin β -CD ile olan inklüzyon komplekslerine (6SPCL-OH- β -CD ve 6SPCL-Chol- β -CD) ait ϵ -CL/ β -CD oranları ile karşılaştırıldıklarında 2LPCL-OH- β -CD ve 2LPCL-Chol- β -CD komplekslerine ait stokiyometrik oranların daha az olduğu görüldü. Bunun sebebi PCL kol sayısının yıldız polimerlerde artmasıyla β -CD'nin yıldız polimer çekirdeğine yakın yerlerde sterik engelden dolayı kompleks oluşturmayacaktır.



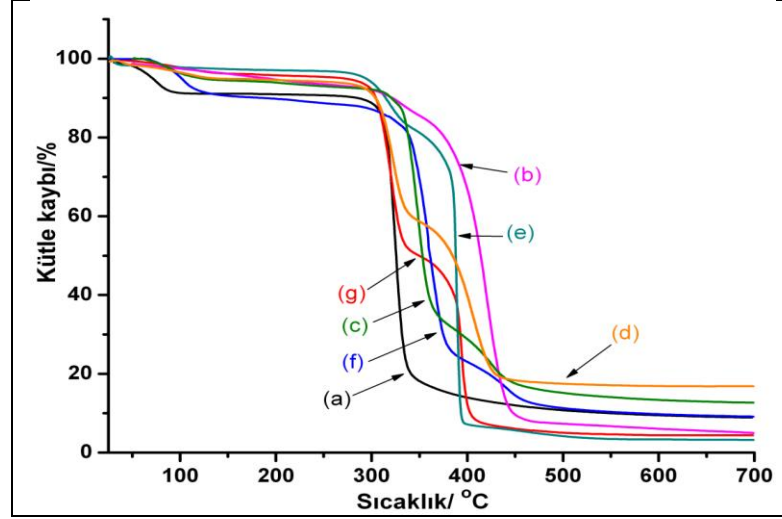
Şekil 10.45: İki kollu PCL'nin inklüzyon komplekslerine ait ¹H NMR spektrumları. a) 2LPCL-OH-β-CD ICs (DMSO-d₆'da). b) 2LPCL-Chol-β-CD ICs (DMSO-d₆'da).

Kolesterol uç gruplarına sahip lineer ve yıldız şekilli PCL polimerler (2LPCL-Chol ve 6SPCL-Chol) ile bunların inklüzyon komplekslerinin erime ve kristalizasyon davranışlarını belirlemek için DSC analizi kullanıldı ve bununla ilişkili termogramlar Şekil 10.46'da verildi. Ayrıca karşılaştırma yapmak üzere β-CD ve polimer/β-CD fiziksel karışımlara ait DSC eğrileride bu termogramda verildi. Şekil 10.46.a'da 2LPCL-Chol ve 6SPCL-Chol polimerlerine ait birinci ısıtma sonunda erime pikleri 53.2 ve 52.5 °C'de gözlemlenirken bu polimerlerin inklüzyon kompleksleri ile β-CD'ye ait DSC eğrilerinde bu aralıkta herhangi bir erime noktasına görülmedi. Benzer bir şekilde Şekil 10.46.b'deki soğutmada ve Şekil 10.46.c'deki ikinci ısıtmada 2LPCL-Chol ve 6SPCL-Chol polimerlerinin hem kristalizasyon hemde ikinci erime pikleri β-CD ile kompleks oluşumundan dolayı görülmedi. Bu gözlemler literatür ile uyumludur ve kolesterol uç gruplara sahip lineer ve yıldız PCL polimerlerin kristalizasyonundan β-CD tarafından tümüyle kompleks oluşturduğu göstermektedir. Bunun yanı sıra polimer/β-CD fiziksel karışımların DSC termogramları 2LPCL-Chol ve 6SPCL-Chol polimerlerindeki ile hemen hemen aynı olduğu görüldü.



Şekil 10.46: PCL polimerleri ve inklüzyon komplekslerine ait DSC eğrileri. a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma.

Kolesterol uç gruplarına sahip linear ve yıldız şekilli PCL polimerler ile bunların β -CD ile olan inklüzyon kompleksleri ve β -CD'nin termal özellikleri TGA analiz tekniği ile azot atmosferi altında $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ aralıkla oda sıcaklığından $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılarak analiz edildi ve ilişkili termogramlar Şekil 10.47'de verildi. Şekilde görüldüğü üzere inklüzyon komplekslerine ait termal bozulmalar sırasıyla β -CD ve PCL polimerlerine ait dekompozisyonlar olduğundan iki basamaklı olarak meydana gelerek literatürlerde rapor edilen diğer CD-PCL inklüzyon kompleksleri ile çok benzer termogramlar göstermektedir [Chan et al., 2005], [Guo et al., 2007], [Guo et al., 2008].



Şekil 10.47: PCL polimerleri ve inklüzyon komplekslerine ait TGA termogramları. a) β -CD, b) 2LPCL-Chol, c) 2LPCL-Chol- β -CD ICs, d) 2LPCL-Chol'ün β -CD ile olan fiziksel karışımı, e) 6SPCL-Chol, f) 6SPCL-Chol- β -CD ICs, g) 6SPCL-Chol'ün β -CD ile olan fiziksel karışımı.

PCL polimerler, onların β -CD ile olan kompleksleri ve β -CD'ne ilk bozunma sıcaklıkları, reaksiyon verimi ve komplekse ait stokiyometrik oranlar Tablo 10.14'te özetlendi. Tablodan elde edilen verilere göre kompleksleri oluşturan konakçı (β -CD) ve konuk (PCL polimerler) bileşenlerin ilk bozunma sıcaklıkları bileşenlerin kompleks oluşturmadan önceki kendilerine ait bozunma sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıkta olduğu görüldü. Bu durum β -CD ve PCL polimerler arasında inklüzyon kompleks oluşumu hem β -CD hemde PCL polimerlerin termal stabilitesini (kararlılığını) arttırdığını ve komplekslerin termal olarak daha kararlı olduğunu göstermektedir.

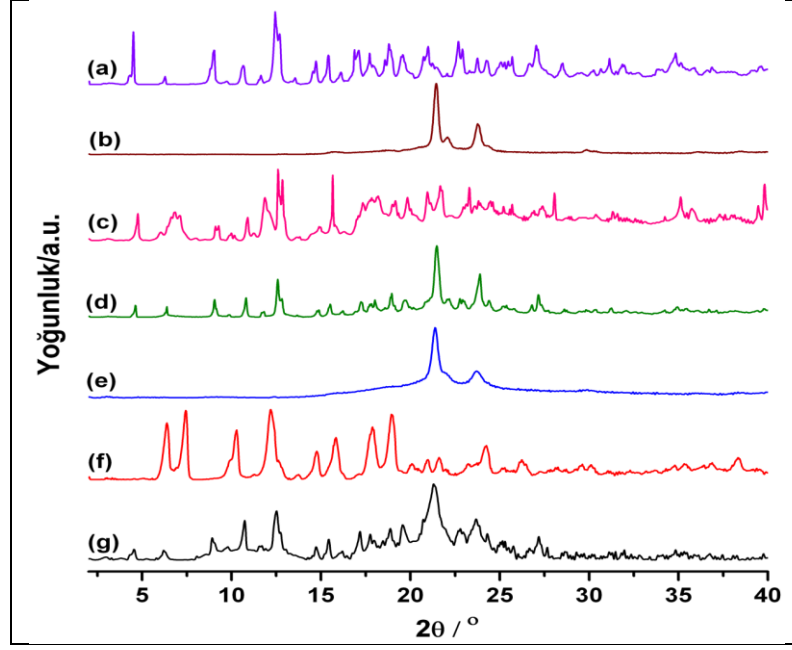
X-ışını Kristalografisi (XRD) oluşturulan inklüzyon komplekslerinin katı durumda kristal yapılarını açıklamak için çok güçlü bir metottur. Şekil 10.48'de kompleksleşmeye girmemiş kolesterol sonlu PCL polimerlere ait önemli pikler 2LPCL-Chol için 21.5° ve 23.8° ile 6SPCL-Chol için 21.4° ve 23.7° 'de . Bu 2θ (2 teta) değerler lineer PCL (kolesterol içermeyen) kristallerine ait 21.4° ve 23.8° 2θ değerlerine çok yakın olduğundan kolesterol uç gruplarına sahip lineer ve yıldız şekilli PCL polimerlerin katı halde kristal yapıları lineer PCL polimerlerinki ile aynı olduğu göstermektedir. Oluşturulan kompleksler için XRD ye bakıldığında 2LPCL-Chol- β -CD için 6.9° , 39.9° ve 28.0° ile 6SPCL-Chol- β -CD için 7.5° ve 38.4° 'de büyük difraksiyon pikler görülürken PCL polimerlerine ait spesifik kristal pikler görülmedi. Inklüzyon komplekslerine ait difraksiyon pikler onu oluşturan

bileşenlerden ve polimer/ β -CD fiziksel karışımından tamamen farklıdır ve bu kolesterol uç gruplarına sahip PCL polimerler ile β -CD arasında inklüzyon kompleksinin oluştuğunu ve farklı dizilim desenlerinin varlığını işaret etmektedir. Ayrıca konuk kolesterol sonlu PCL polimerlerin uzun zincir yapısı gereği β -CD ile olan inklüzyon kompleksleri bir polimer zinciri üzerinde lineer β -CD yığınları tarafından oluşturulan inklüzyon komplekslerin bir tipik yapısı olan kanal-tipi kristal yapıya sahip olduğu düşünülmektedir

Tablo 10.14: PCL polimerler, onların β -CD ile olan kompleksleri ve β -CD'nin termal özellikleri, reaksiyon verimi ve kompleks stokiyometrik oranları.

Kompleksler	Verim (wt%)	ε -CL: β -CD ^a (mol:mol)	$T_d(^{\circ}\text{C})^b$ (serbest halde)		$T_d(^{\circ}\text{C})^c$ (kompleks halde)	
			β -CD	PCL	β -CD	PCL
6SPCL-OH- β -CD	57	1.5	307.4	371.9	315	393.3
6SPCL-Chol- β -CD	64	1.2	307.4	289.7	320.1	390.5
2LPCL-OH- β -CD	50	1.3	307.4	278.4	316.2	378.2
2LPCL-Chol- β -CD	59	\approx 1	307.4	294.3	325.3	389.5









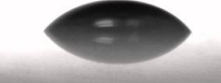

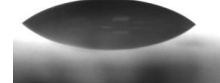

^aKomplekslere ait ε -CL: β -CD (mol:mol) stokiyometrik oran ¹H NMR.tekniği ile belirlendi
^b T_d sırası ile β -CD ve PCL polimerlerine ait ilk bozunma sıcaklıkları.
^c T_d sırası ile kompleksi oluşturan β -CD ve PCL polimerlerine ait ilk bozunma sıcaklıkları.



Şekil 10.48: PCL polimerleri ve inklüzyon komplekslerine ait XRD grafikleri. a) β -CD, b) 2LPCL-Chol, c) 2LPCL-Chol- β -CD ICs, d) β -CD ile 2LPCL-Chol'ün fiziksel karışımı, e) 6SPCL-Chol, f) 6SPCL-Chol- β -CD ICs ve g) β -CD ile 6SPCL-Chol'ün fiziksel karışımı.

Elde edilen inklüzyon komplekslerinin varlığını desteklemek için ayrıca temas açısı ölçümlerinde bakıldı. Kolesterol sonlu PCL polimerleri (2LPCL-Chol, 6SPCL-Chol) ile kolesterol fonksiyonlu fosfazen türevi (5) ve bunların β -CD ile olan inklüzyon komplekslerinin katı halde metilen iyodür (MeI_2) ve bromnaftalen (BrNaphthalene) test sıvıları kullanılarak temas açısı ölçümleri uygulandı ve statik temas açısı değerleri (θ_e) Şekil 8'de verildi. Ayrıca 2LPCL-Chol, 6SPCL-Chol polimerlerine ve fosfazen türevine ait su damlası ile temas açısı değerleri ölçüldü ve sırası ile 89, 104 ve 105° olarak bulundu. Fakat bu polimerlerin ve fosfazen türevinin β -CD ile olan kompleksleri β -CD varlığından dolayı hidrofilik özelliğinden kazandığından yüzeyde su damlasının hızlı yayılmasına yol açmaktadır ve su ile yapılan temas açısı değerleri elde edilememektedir. Temas açısı ölçümleri için cam üzerinde 15 mg/ml örnek çözelti kullanılarak bu örneklerin filmleri hazırlandı ve elde edilen filmler vakum altında 45 °C'de kurutuldu. Örneklerle ait statik temas açısı değerleri elde edilen film yüzeylerine MeI_2 ve BrNaphthalene test sıvılarından 3 μl hacminde damla oluşturularak belirlendi. β -CD'nin OH gruplarının varlığından dolayı çok hidrofilik bir moleküldür ve kolesterol fonksiyonlu makromoleküller ile β -CD arasında oluşan komplekslerin polaritesini ve hidrofiliğini arttırdığı düşünülmektedir. Beklenildiği üzere β -CD ile makromoleküllerin kompleks oluşumu

kompleksmeye girmemiş polimerler ve türev ile karşılaştırıldığında MeI₂ ve BrNaphthalene'ne ait θ_c değerlerinde önemli bir azalma olduğu görüldü.

θ_{MeI_2}	$\theta_{BrNaphthalene}$	θ_{MeI_2}	$\theta_{BrNaphthalene}$
6SPCL-Chol	6SPCL-Chol	6SPCL-Chol- β -CD	6SPCL-Chol- β -CD
$\theta = 50^\circ$	$\theta = 54^\circ$	$\theta = 36^\circ$	$\theta = 26^\circ$
			
2LPCL-Chol	2LPCL-Chol	2LPCL-Chol- β -CD	2LPCL-Chol- β -CD
$\theta = 39^\circ$	$\theta = 34^\circ$	$\theta = 36^\circ$	$\theta = 28^\circ$
			
5	5	5- β -CD	5- β -CD
$\theta = 54^\circ$	$\theta = 37^\circ$	$\theta = 42^\circ$	$\theta = 33^\circ$
			

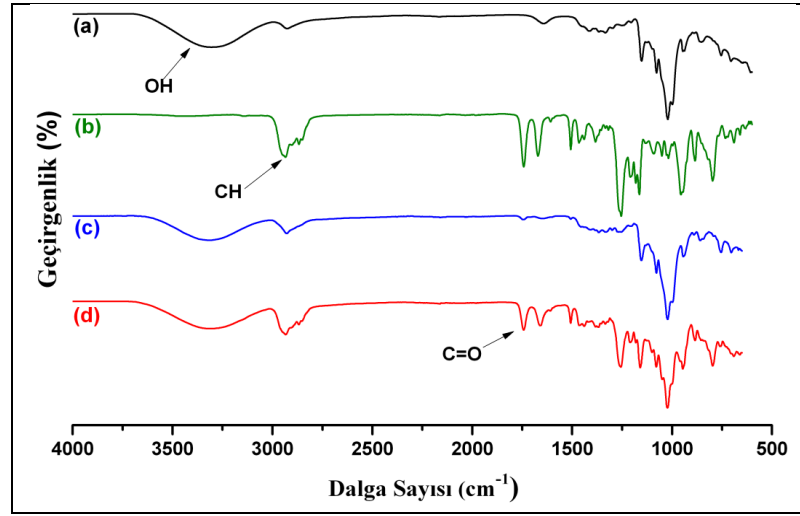
Şekil 10. 49: PCL polimerleri ve onların β -CD ile olan inklüzyon komplekslerinden elde edilen film yüzeyindeki metilen iyodür (MeI₂) ve bromonaftalen sıvılarına ait temas açısı sonuçları.

10.5. Kolesterol Uç Gruplarına Fosfazen Türevinin (6) β -CD İle Inklüzyon Kompleksi

Bu çalışmada ayrıca oluşturulan lineer ve yıldız PCL polimerlerin β -CD ile olan inklüzyon kompleks oluşumuna kolesterol birimlerinin etkisini incelemek amacıyla kolesterol uç gruplarına sahip fosfazen türevinde (6) β -CD ile olan inklüzyon kompleksi hazırlanarak karşılaştırılması yapıldı. Fosfazen türevinin β -CD ile olan inklüzyon kompleksi hızlı bir şekilde karıştırılan sulu β -CD çözeltisine THF te çözülmüş 6 bileşiğinin damla damla eklenmesiyle başarılı bir şekilde hazırlandı. Sentezlenen kolesterol sonlu fosfazen türevinin (6) β -CD ile olan kompleks oluşumu

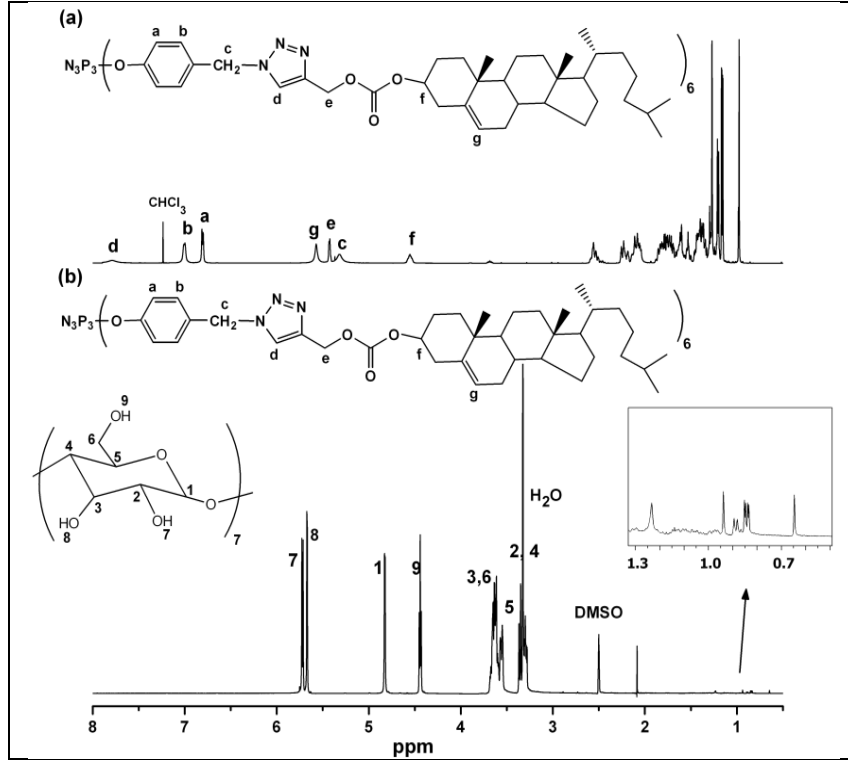
karakterizasyonu PCL polimerlerde kullanılan teknikler aynı şekilde uygulanarak detaylı bir şekilde araştırıldı.

Fosfazen türevi (6), onun β -CD ile kompleksi (5- β -CD) ve β -CD ile olan fiziksel karışımı (6/ β -CD) Şekil 10.50'de verildi. β -CD'ye ait asimetric ve simetric OH gerilme bandları Şekil 10.50.a'da 3300 cm^{-1} civarında görüldü. 6- β -CD IC'ye ait FT-IR spektrumunda çoğunlukla konuk molekülün (6) baskılanmış (β -CD tarafından) pikleriyle (piklerin yukarı kayması ile) konakçı moleküle (β -CD) ait pikler görülmesi hem konuk hemde konakçı türlerin her ikisinde varlığını göstermektedir. Bandların kaymasının hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanısıra fiziksel karışıma ait spektrumu 6- β -CD kompleksi ile karşılaştırıldığında konuk molekülün (6) pikleri komplekse ait pikler kadar baskılanmadığı (yani piklerin yukarı doğru kaymadığı) görüldü. Bu gözlemler sonucunda 6 molekülü ve β -CD arasındaki başarılı bir kompleks oluşumu açıkça göstermektedir.



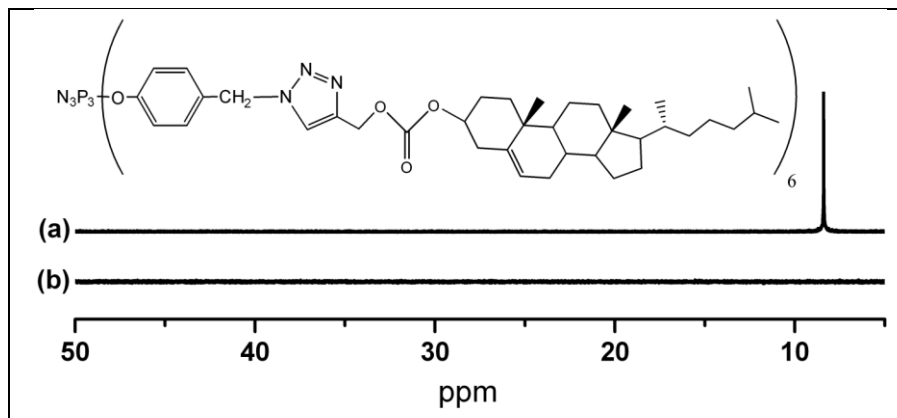
Şekil 10.50: Fosfazen türevi ve onun β -CD ile olan inklüzyon kompleksine ait FT-IR spektrumu. a) β -CD, b) 6, c) 6- β -CD ve d) 6/ β -CD fiziksel karışım.

5- β -CD kompleksine ait Şekil 10.51.b'de ^1H NMR spektrumu incelendiğinde konuk kolesterol fonksiyonlu fosfazen türevinden (6) gelen pikler konakçı molekülün (β -CD) proton sinyalleri tarafından güçlü bir şekilde baskılanmaktadır. Bunun yanısıra Şekil 10.51.a'daki spektrumunda 0.6 and 1.3 ppm arasında görülen sinyaller konuk moleküldeki kolesterolün protonlarına ait olup bu protonlara ait sinyaller β -CD varlığından dolayı Şekil 10.51.b'de zayıflamaktadır.



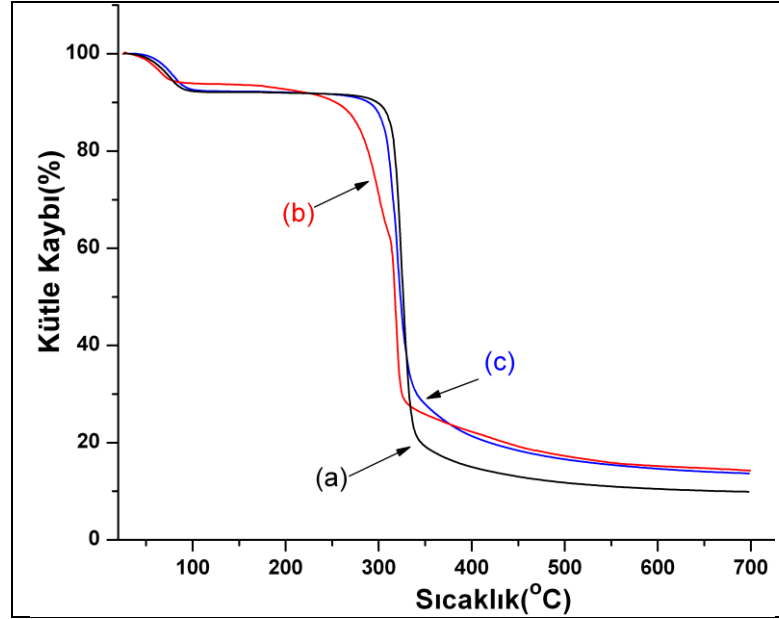
Şekil 10.51: Fosfazen türevi ve onun β -CD ile olan inklüzyon kompleksine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6 'da). a) 6 ve b) 6- β -CD.

Kolesterol fonksiyonlu fosfazen türevine (6) ve β -CD ile inklüzyon kompleksine (6- β -CD) ait ^{31}P NMR spektrumu Şekil 10.52'de verildi. Fosfazen türevinde bulunan fosfor atomlarının her biri aynı kimyasal çevreye sahip olduğundan Şekil 10.52.a'da sadece bir sinyal görülmektedir. Bununla beraber 6- β -CD kompleksinde bulunan fosfor atomlarına ait pik sinyalleri β -CD ile kompleks oluşumu sonucunda tamamen kaybolduğu görülmektedir Şekil 10.52.b.



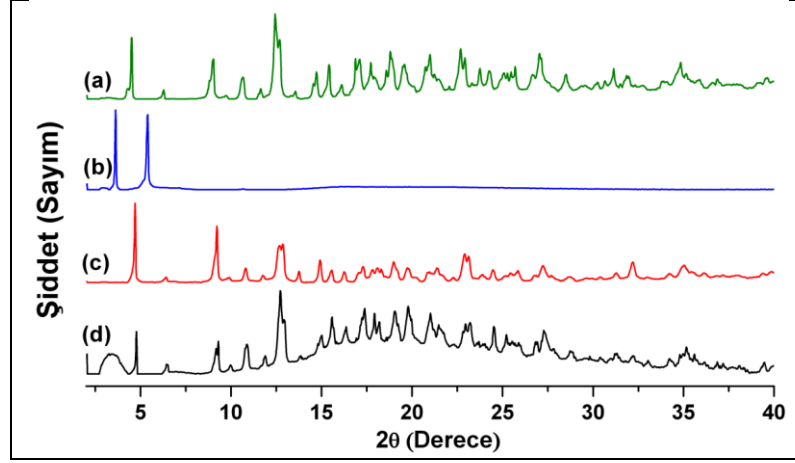
Şekil 10.52: Fosfazen türevi ve onun β -CD ile olan inklüzyon kompleksine ait ^{31}P NMR spektrumu (DMSO-d_6 'da). a) 6 ve b) 6- β -CD.

6- β -CD kompleksinin termal özellikleri oda sıcaklığından ve 700 °C'ye kadarki sıcaklık aralığında TGA analiziyle belirlendi Şekil 10.53. β -CD ve 6 bileşiğine ait TGA termogramları karşılaştırma yapmak üzere ayrıca bu grafiğe ilave edildi. Grafikten görüldüğü üzere 6 ile β -CD arasındaki kompleksin ilk bozunma sıcaklığı ve 700 °C'de kalan kütle miktarının artmasıyla termal kararlılığında artmaktadır ve bu sonuç literatürde yayınlanmış sonuçlar ile örtüşmektedir.



Şekil 10.53: Fosfazen türevi ve onun β -CD ile olan inklüzyon kompleksine ait TGA termogramları. a) β -CD, b) 6, c) 6- β -CD ICs.

XRD analizi fosfazen türevinin β -CD ile kompleks oluşumu için daha fazla kanıt sağlamaktadır. 6- β -CD kompleksi, fosfazen türevi (6), 6/ β -CD fiziksel karışımı ve β -CD'ye ait XRD grafiği Şekil 10.54'de verildi. Fosfazen türevinin kol uzunlukları polimerlerinki ile karşılaştırıldığında çok kısadır ve bu yüzden kanal-tipi kristal düzen 6- β -CD kompleksinde bulunan β -CD için beklenmemektedir. 6- β -CD kompleksi için XRD desenler kompleksleşmemiş fosfazen türevi (6) ve β -CD'ne ait desenler ile karşılaştırıldığında oldukça farklı olması konuk-konakçı bileşenleri arasında meydana gelen kompleksleşmenin başarılı olduğunu göstermektedir. Kompleksin desenleri 6/ β -CD fiziksel karışıma ait desenlere benzememeside ayrıca kompleks oluşumunu desteklemektedir. Bununla beraber kompleksleşme ölçüsü bu noktada toplanan verilerden belirlenmemektedir.



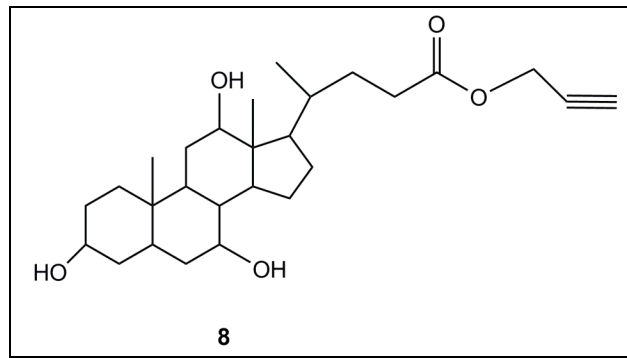
Şekil 10.54: Fosfazen türevi ve onun β -CD ile olan inklüzyon kompleksine ait XRD grafiği. a) β -CD, b) 6, c) 6- β -CD ICs ve d) 6/ β -CD fiziksel karışımı.

6- β -CD kompleksine ait temas açısı ölçüm değerleri Bölüm 10.4'te yorumlandı.

10.6. Steroid Merkezli Yıldız Polimerlerin Sentezi

10.6.1. Kolik Asitin Propargil Alkol ile Esterifikasyon Reaksiyonu (8)

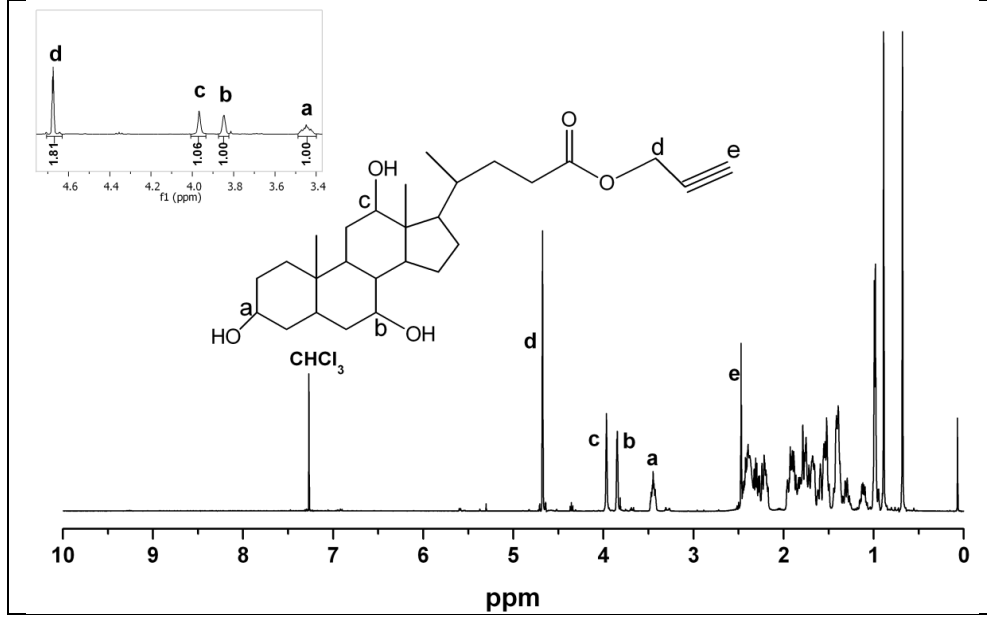
Klik kimyası tekniğiyle kolik asit fonksiyonlu makrobaşlatıcılar elde etmek için gerekli olan asetilen fonksiyonlu kolik asit (8), kolik asitin propargil alkol ile esterifikasyon reaksiyonuyla sentezlendi. Bileşik 8'in yapısı Şekil 10.55 ile verilmektedir.



Şekil 10.55: Bileşik 8'in kimyasal yapısı.

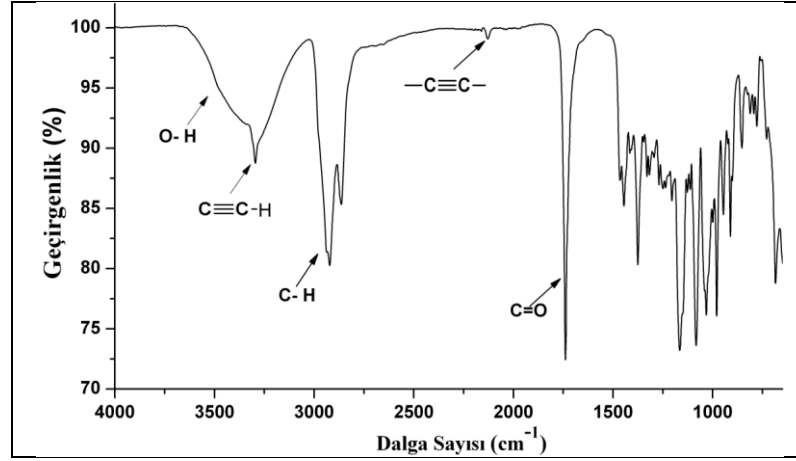
Bileşik 8'e ait Şekil 10.56'da oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=2.27$ ppm'de gözlenen sinyallerin asetilen protonlarına (H_c) ait olduğu görülmektedir. Asetilen grubuna komşu metilen grubundaki protonlara (H_d) ait olarak pik $\delta=4.68$ ppm'de ($-\text{CH}_2\text{OCO}-$), görülmektedir. Steran

halkasında bulunan 3., 7. ve 12. karbona bağlı protonlara ait pikler sırasıyla $\delta=3.44$, $\delta=3.44$ 3.85 ve $\delta=3.97$ ppm'lerde bulunmaktadır. Steran halkasına bağlı diğer protonlara (27H) ait çoklu pikler 0.63-2.42 ppm aralığında görülmektedir. H_a, H_b, H_c ve H_d protonlarının integral alanları hesaplandığında sırasıyla, 1.00; 1.00, 1.06 ve 1.81 olup 1:1:1:2 proton oranına karşılık gelmektedir. Steroid grubunun (kolik asitin) asetilen grubu ile fonksiyonlandığı sonucuna varıldı.



Şekil 10.56: Bileşik 8'e ait ¹H NMR spektrumu.

Bileşik 8'e ait Şekil 10.57'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3350 cm⁻¹'deki gözlenen geniş pik OH gerilme frekansına, ve 2922 ile 2864 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 3295 ve 2128 cm⁻¹'deki gözlenen pikler ise sırasıyla \equiv C-H ile -C \equiv C- gerilme frekansına ve 1739 cm⁻¹'de görülen keskin pik estere ait karbonil (O-C(O)-O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri Bileşik 8'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.

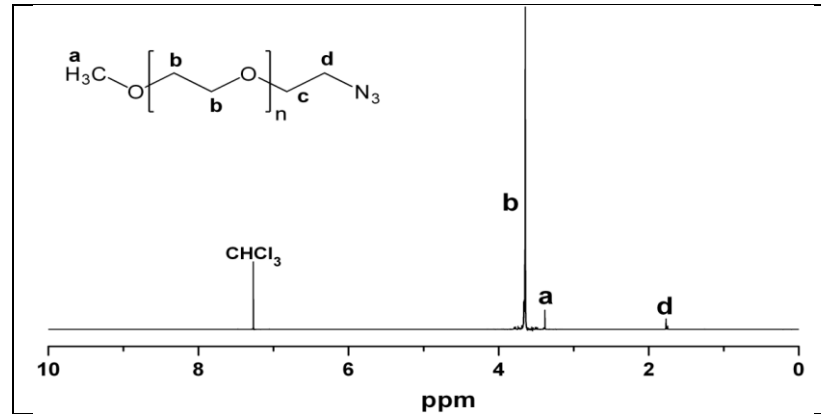


Şekil 10.57: Bileşik 8'e ait FT-IR spektrumu.

10.6.2. Azid Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi

10.6.2.1. mPEG-Mesilat'ın NaN_3 ile Reaksiyonu (mPEG-N_3)

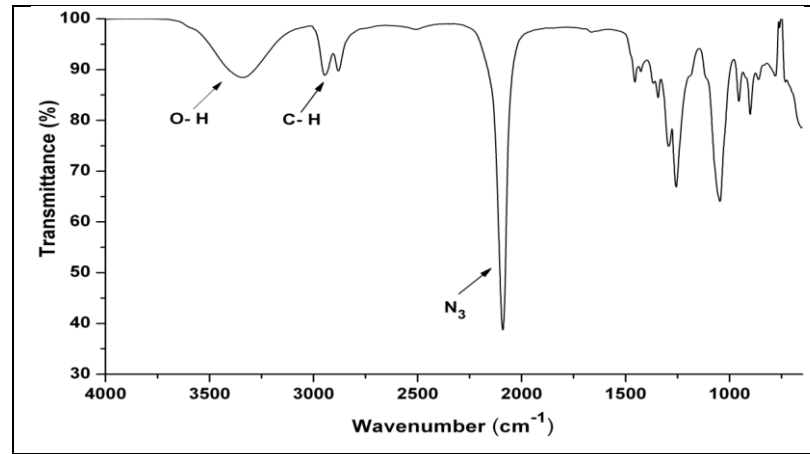
Sentezlenen azid fonksiyonlu mPEG, FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopileri ile karakterize edildi. Polimere ait $^1\text{H NMR}$ spektrumu Şekil 10.58'de görülmektedir. Polimerin tekrarlanan birimlerindeki metilen protonları $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O}-$ 3.64 ppm'de, metil protonu $(\text{CH}_3\text{OCH}_2-)$ 3.38 ppm'de ve azid gruba komşu metilen protonu $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3)$ 1.77 ppm'de rezonans olmuştur. Bu polimere ait FT-IR spektrumu karşılaştırma yapmak için bölüm 10.6.3.1'de incelendi. $^1\text{H NMR}$ ve FT-IR verileri azid fonksiyonlu mPEG polimerinin sentezinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 10.58: mPEG- N_3 polimerine ait $^1\text{H NMR}$ spektrumu.

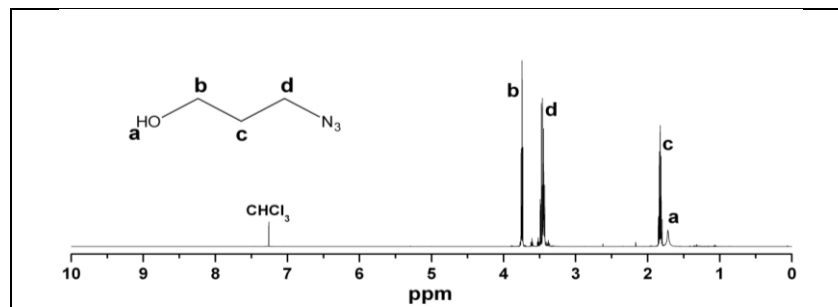
10.6.2.2. 3-Bromo-1-Propanol'ün NaN_3 ile Reaksiyonu (3-Azido-1-Propanol)

Bu çalışmada azid uç grubuna sahip PMMA ve PS homopolimerlerinin sentezi için azid fonksiyonlu ATRP başlatıcısı hazırlandı. Bunun için öncelikle 3-bromo propanol azidlenerek 2-Bromo-2-metilpropanoil bromür ile esterifikasyon reaksiyonuyla azid fonksiyonlu ATRP başlatıcısı sentezlendi. 3-azido-1-propanol bileşiminin yapısı FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopileri ile aydınlatıldı. Şekil 10.59'da 3-azido-1-propanol'e ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3350 cm^{-1} civarındaki geniş yayvan pik $-\text{OH}$ grubuna ve 2090 cm^{-1} 'de görülen keskin pik azid ($-\text{N}_3$) grubuna aittir.



Şekil 10.59: 3-azido-1-propanol'e ait FT-IR spektrumu.

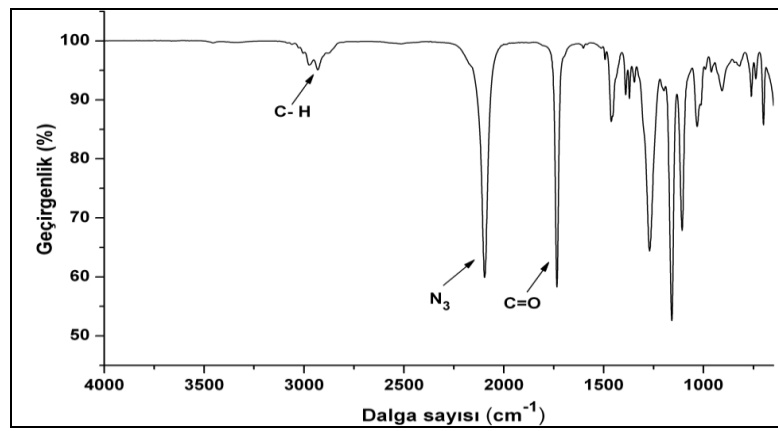
3-azido-1-propanol'e ait $^1\text{H NMR}$ spektrumu Şekil 10.60'da verildi. Hidroksil ve azid grubuna komşu metilenlere ait protonlar sırası ile 3.74 ppm ile 3.46 ppm'de ve bu metilen grupları arasında kalan metilene ait protonlar ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.82 ppm'de rezonans göstermektedir.



Şekil 10.60: 3-azido-1-propanol'e ait $^1\text{H NMR}$ spektrumu.

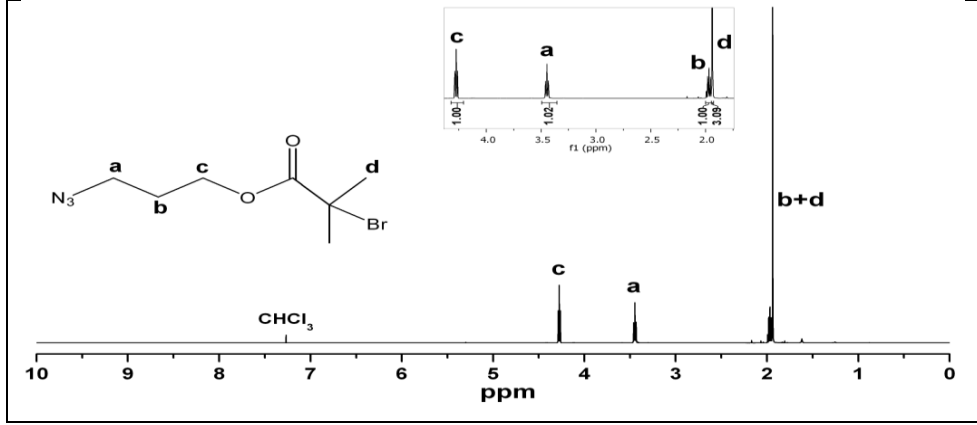
10.6.2.3. 3-Azido-1-Propanol'ün 2-Bromo-2-Metilpropanoil Bromür ile Reaksiyonu (9)

Azid uç gruplarına sahip PMMA ve PS homopolimerleri için gerekli olan azid fonksiyonlu ATRP başlatıcısı olarak 3-azidopropil 2-Bromo-2-metilpropanoat (9) sentezlendi ve yapısı FT-IR ve ^1H NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. 3-azidopropil 2-Bromo-2-metilpropanoat'a ait Şekil 10.61'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde 2096 cm^{-1} 'de azid grubuna (N_3) ve 1734 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ($\text{C}=\text{O}$) ait rezonanslar görülmektedir.



Şekil 10.61: 3-azidopropil 2-Bromo-2-metilpropanoat'a ait FT-IR spektrumu.

3-azidopropil 2-Bromo-2-metilpropanoat'a ait ^1H NMR spektrumu Şekil 10.62'de verildi. Azid grubuna komşu metilen protonu ($\text{CH}_2\text{-N}_3$) 3.45 ppm 'de, oksijene komşu metilen protonu ($\text{-CH}_2\text{OC(O)-}$) 4.27 ppm ile bu protonlar arasında bulunan metilen protonu ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) 1.97 ppm 'de ve metil gruplarına ait protonlar ($\text{-C(CH}_3)_2$) 1.94 ppm 'de pik verdiği görüldü. FT-IR ve ^1H NMR spektrumlarından elde edilen verilerden 3-azidopropil 2-Bromo-2-metilpropanoat'ın başarılı bir şekilde sentezlendiği görüldü.

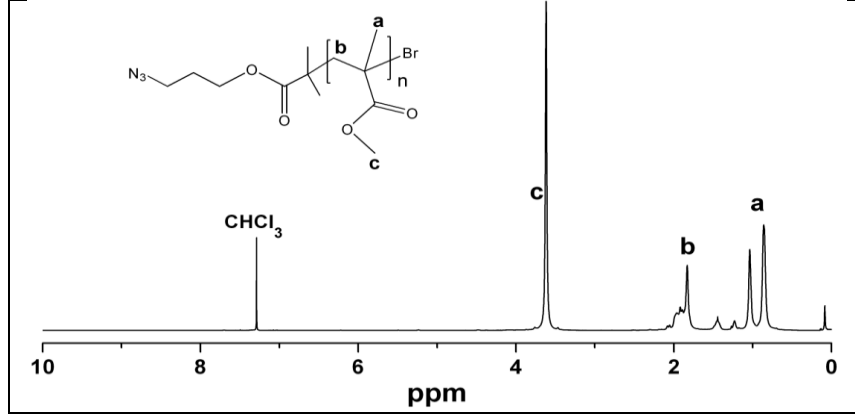


Şekil 10.62: 3-azidopropil 2-Bromo-2-metilpropanoat'a ait ^1H NMR spektrumu.

10.6.2.4. Bileşik 9 Başlatıcı Yardımıyla MMA Monomerinin ATRP Yöntemi ile Homopolimerizasyonu ($\text{N}_3\text{-PMMA}$)

Bileşik 9'un başlatıcı olarak kullanıldığı Cu(I)Br/PMDETA katalizör/baz çifti varlığında metil metakrilatın (MMA) ATRP yöntemi ile polimerleşmesi ile azid uç grubuna sahip PMMA ($\text{N}_3\text{-PMMA}$) polimerinin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen $\text{N}_3\text{-PMMA}$ 'nın yapısı FT-IR ve ^1H NMR spektrumları ile aydınlatıldı. ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisinden (GPC) elde edilen veriler kullanılarak belirlendi.

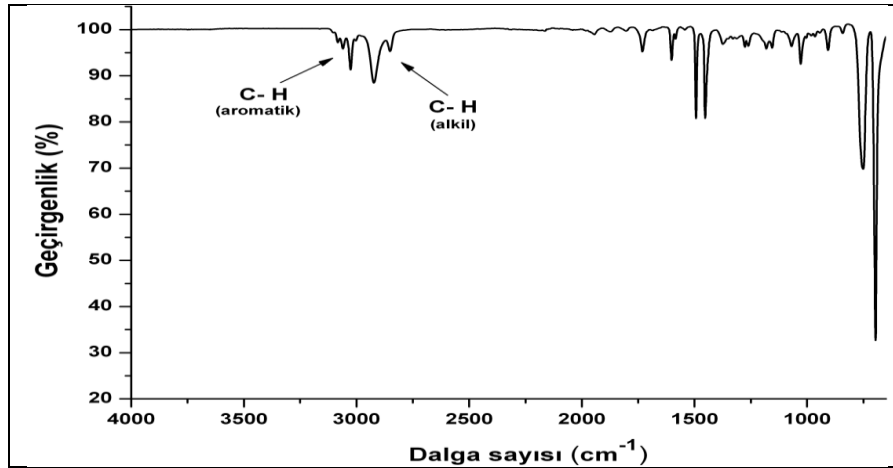
$\text{N}_3\text{-PMMA}$ 'ya ait Şekil 10.63'de oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; yan zincirindeki ester karbonile bağlı metil protonları 3.59 ppm'de ($\text{CH}_3\text{O}(\text{C}=\text{O})$), tekrarlanan birimdeki metilen protonları ($-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}=\text{O}))-$) 2.0-1.70 ppm aralığında ve tekrarlanan birime bağlı metil grubuna ait protonlar ($\text{CH}_3\text{C}-$) 1.08-0.70 ppm aralığında pik verdiği görüldü. Ayrıca polimer molekül ağırlığı büyük olduğundan tekrarlanan birimlere ait protonların pikleri başlatıcıda bulunan protonların spektrumdaki piklerin şiddetinden baskın olduğu görüldü.



Şekil 10.63: N₃-PMMA polimerine ait ¹H NMR spektrumu.

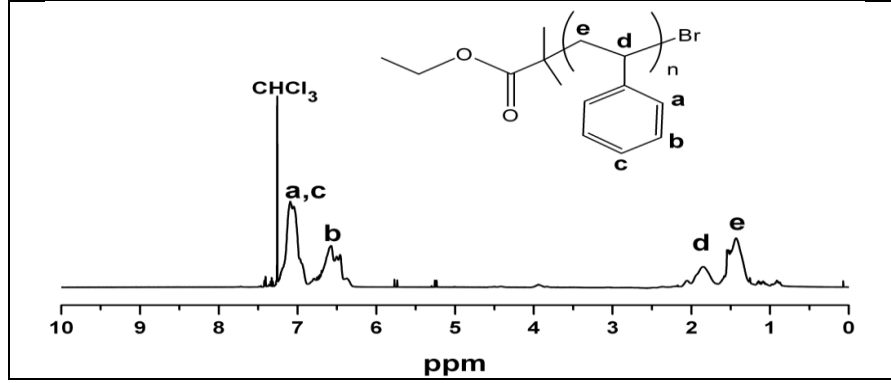
10.6.2.5. ATRP Yöntemi ile Polistiren'in Sentezi (PS)

Azid uç grubuna sahip Polistiren (PS) polimerin sentezi iki basamaklı reaksiyon ile elde edildi. İlk basamakta uygun bir ATRP başlatıcı ile Cu(I)Br/PMDETA katalizör/baz çifti varlığında stirenin ATRP yöntemi ile polimeri hazırlandı. Son basamakta bu polimerin ucunda bulunan bromürün sodyum azidür ile reaksiyonuyla (DMF'te 60 °C'de) azidüre dönüştürülerek azid fonksiyonlu PS (PS-N₃) elde edildi. İki basamaklı reaksiyon sonucunda elde edilen polimerlerin yapısı FT-IR ve ¹H NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisinden (GPC) elde edilen verilerle belirlendi. İlk basamakta elde edilen PS'ye ait FT-IR spektrumunda Şekil 10.64'de verildi. 3024 cm⁻¹ ile 2922 ve 2849 cm⁻¹'de görülen pikler stirene bağlı aromatik ve alkil gruplarına özgü C-H pikleridir.



Şekil 10.64: PS'ye ait FT-IR spektrumu.

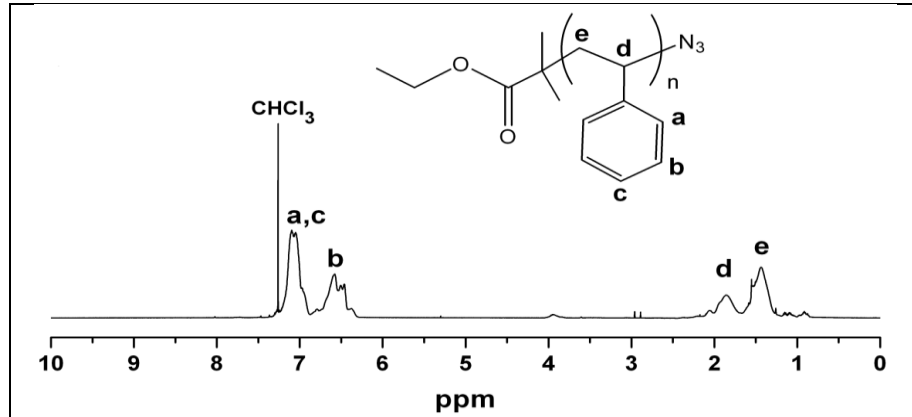
PS'ye ait Şekil 10.65'te oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 7.24-6.31 ppm aralığındaki piklerin fenil halkarındaki aromatik protonlarından (Ar-H), 2.13-1.66 ppm ve 1.66-1.20 ppm aralığındaki pikler ise sırasıyla tekrar eden ünitelerdeki metin ve metilen protonlarından kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 10.65: PS'ye ait ^1H NMR spektrumu.

10.6.2.6. Polistiren'in NaN_3 ile Reaksiyonu (PS- N_3)

Azid uç gruba sahip PS (PS- N_3) için FT-IR spektrumu karşılaştırma yapmak üzere bölüm 10.6.3.3.'te incelendi. PS- N_3 'e ait Şekil 10.66'da oda sıcaklığında CDCl_3 'te alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 7.25-6.30 ppm aralığındaki piklerin fenil halkarındaki aromatik protonlarından (Ar-H), 2.14-1.70 ppm aralığında ve 1.70-1.20 ppm aralığındaki piklerin ise sırasıyla tekrar eden ünitelerdeki metin ve metilen protonlarından kaynaklandığı görülmektedir.

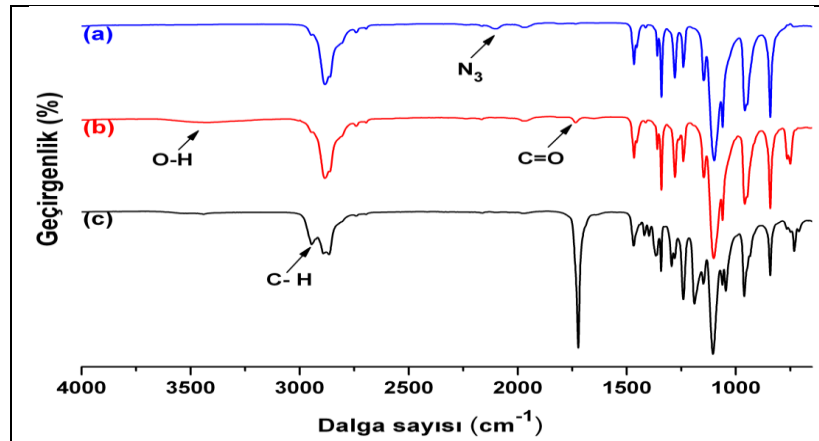


Şekil 10.66: PS- N_3 polimerine ait ^1H NMR spektrumu.

10.6.3. 'A₃B-tipi' Miktoarm (Hetero kollu) Yıldız Şekilli Polimerlerin Sentezi

10.6.3.1. mPEG-Cholic-(PCL)₃ Yıldız Şekilli Polimerlerin Sentezi

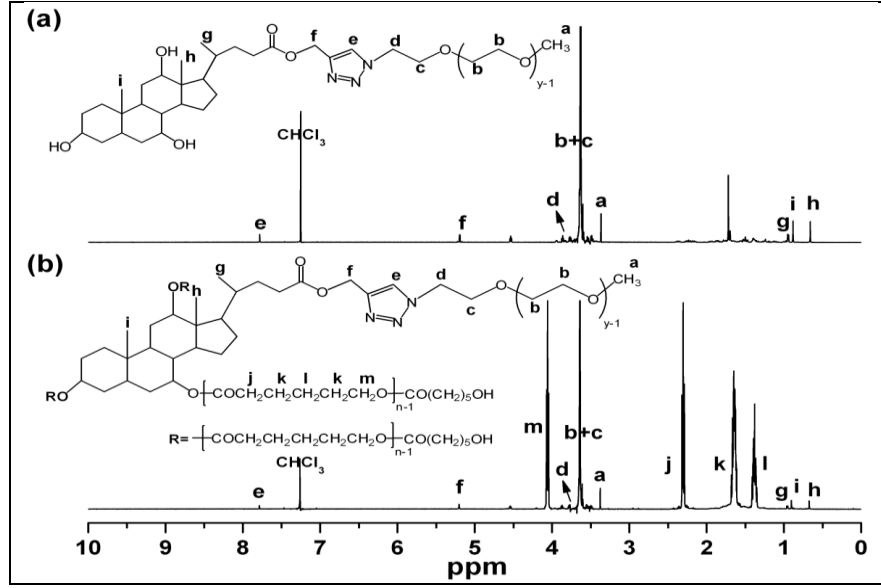
Sentezlenen lineer ve miktoarm yıldız polimerlerin kimyasal yapıları FT-IR ve ¹H NMR spektroskopi metotları ile doğrulandı. mPEG-N₃'ün Şekil 10.67.a'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde 2105 cm⁻¹'deki azid grubuna ait pikin varlığı mPEG polimer zincir ucunun başarılı bir şekilde azidlendiği göstermektedir. 2105 cm⁻¹'deki azid sinyalinin Şekil 10.67.b'deki mPEG-Cholic'e ait spektrumda tamamen görülmemesi etinil fonksiyonlu kolik asit türevi (Ethinyl-Cholic) ve mPEG-N₃ arasındaki Cu(I)-katalizli 1,3-dipolar siklokatalım reaksiyonu yardımıyla kolik asitin polimer zincir sonuna bağlandığını göstermektedir. Şekil 10.67.b'de 1732 cm⁻¹'deki zayıf sinyal kolik asitte bulunan karbonil grubuna ait C=O gerilme frekansına karşılık gelmektedir. mPEG-Cholic makrobaşlatıcılığında ε-CL'nin halka açılma polimerizasyonundan (ROP) elde edilen mPEG-Cholic-(PCL)₃ miktoarm yıldız polimerine ait Şekil 10.67.c'deki spektrum incelendiğinde bu yıldız polimerinin PCL kollarındaki karbonil gruplarının varlığından dolayı C=O gerilme bandının yoğunluğu yüksek bir biçimde artmaktadır.



Şekil 10.67: mPEG polimerlerine ait FT-IR spektrumları. a) mPEG-N₃, b) mPEG-Cholic ve c) mPEG-Cholic-(PCL)₃.

mPEG-Cholic ve mPEG-Cholic-(PCL)₃ polimerlerinin ¹H NMR spektrumları sırasıyla Şekil 10.68.a ve b'de gösterilmektedir. PEG polimer zincirindeki H_b ve H_c protonlarına ait sinyaller 3.63 ppm'de görülürken kolik asitte bulunan H_g, H_h ve H_i

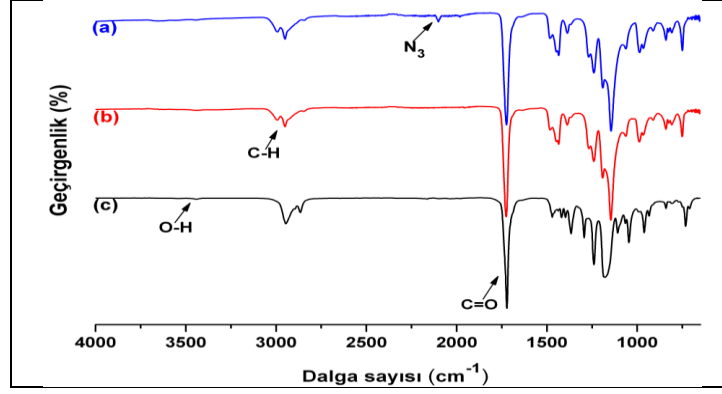
protonları ile ilişkili pikler sırasıyla 0.95, 0.67 ve 0.88 ppm’lerde görülmektedir. Bunun yanısıra 7.78 ppm’de görülen tekli sinyal triazol halkasındaki metin protonuna ait piktir. Ayrıca mPEG-Cholic makrobaşılatıcılığında ϵ -CL’nin halka açılma polimerizasyonuyla PCL kollarının tekrarlanan birimlerinde bulunan H_j, H_k, H_l ve H_m protonlarına ait yeni pikler Şekil 10.68b’de sırasıyla 2.30., 1.65, 1.38 ve 4.06 ppm’de görülmektedir.



Şekil 10.68: mPEG polimerlerine ait ¹H NMR spektrumu. a) mPEG-Cholic ve b) mPEG-Cholic-(PCL)₃.

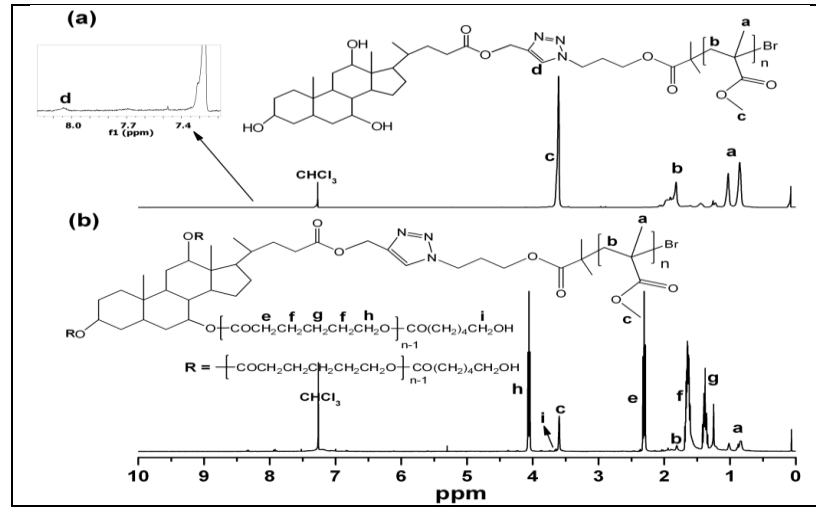
10.6.3.2. PMMA-Cholic-(PCL)₃ Yıldız Şekilli Polimerlerin Sentezi

PMMA-N₃ polimerine ait Şekil 10.69.a’daki FT-IR spektrumunda 2101 cm⁻¹’de bağıl olarak keskin bir sinyal görülmesi polimerde azid grubunun varlığının kalitatif olarak bir kanıttır. 1726 cm⁻¹’deki güçlü ve keskin pik metakrilat zincirinde bulunan karbonil grubunun C=O gerilme titreşimlerindenidir. PMMA-Cholic polimerinin FT-IR spektrumunda 2101 cm⁻¹’de karakteristik azid gerilme sinyalinin tamamen kaybolması polimer zincir uçlarının kantitatif olarak kolik asitle fonksiyonlandığını açıkça göstermektedir Şekil 10.69.b. Alifatik C-H gerilme frekansına karşılık gelen 2990 cm⁻¹’deki sinyalin PMMA-Cholic makrobaşılatıcılığıyla ϵ -CL’nin halka açılma polimerizasyonunun sonucunda oldukça genişlediği görüldü Şekil 10.69.c.



Şekil 10.69: PMMA polimerlerine ait FT-IR spektrumları. a) PMMA-N₃, b) PMMA-Cholic ve c) PMMA-Cholic-(PCL)₃.

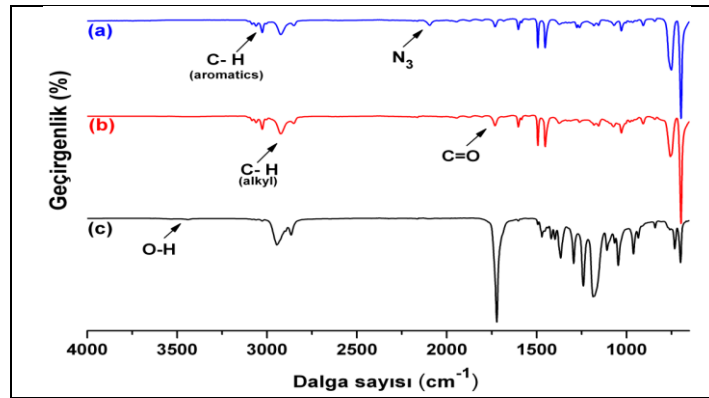
PMMA-Cholic ve PMMA-Cholic-(PCL)₃ polimerlerinin ¹H NMR spektrumları sırasıyla Şekil 10.70.a ve b’de verildi. Bu spektrumlarda 3.60 ppm’de görülen keskin pik PMMA polimer yan grubunda bulunan metil protonlarını (H_c) göstermektedir. Polimer ana zincir üzerinde bulunan protonlar (H_a ve H_b) sırasıyla 2.0-1.74 ve 1.1-0.75 ppm aralıklarında ve triazol halkasında bulunan metil protonu (H_d) 8.11 ppm’de rezonans vermektedir. PMMA-Cholic makrobaşılatıcı varlığında ε-CL’nin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PMMA-Cholic-(PCL)₃ yıldız polimerine ait Şekil 10.70.b’deki ¹H NMR spektrumunda 4.06, 2.31, 1.65 ve 1.36 ppm’de görülen yeni pikler PCL polimer zincirindeki tekrarlanan birimde bulunan metilen protonlarına (sırasıyla H_h, H_e, H_f ve H_g) ait piklerdir. Bunun yanı sıra PCL polimer zincir sonunda bulunan ve H_c metil protonları tarafından kısmi olarak örtülen metilen protonları (H_i) spektrumda 3.65 ppm’de görüldü.



Şekil 10.70: PMMA polimerlerine ait ¹H NMR spektrumu. a) PMMA-Cholic ve b) PMMA-Cholic-(PCL)₃ (CDCl₃ çözücüsünde).

10.6.3.3. PS-Cholic-(PCL)₃ Yıldız Şekli Polimerin Sentezi

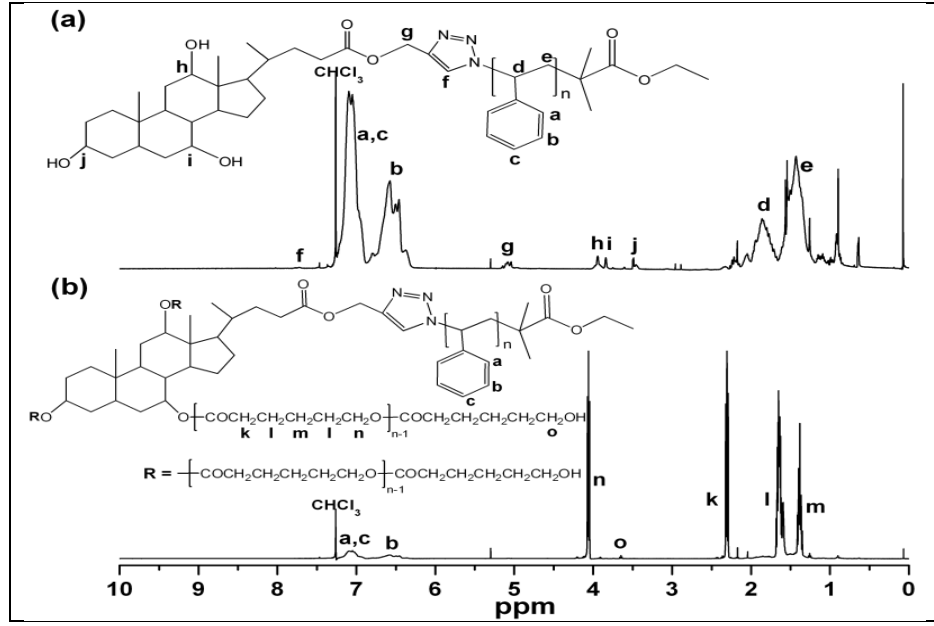
PS-N₃, PS-Cholic ve PS-Cholic-(PCL)₃ polimerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 10.71'te verildi. Azid uç grubuna sahip PS (PS-N₃) polimerine ait Şekil 10.71.a'daki FTIR spektrumunda 2094 cm⁻¹'de görülen keskin bir sinyalin varlığı kalitatif olarak PS polimerinde azid grubunun varlığının bir kanıtıdır ve Şekil 10.71.b'de bu pikin kaybolması PS-N₃ ve Alkyne-Cholic arasında gerçekleşen Cu(I)-katalizli 1,3-dipolar siklokatılma (klik) reaksiyonu sonucunda başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır. Bunu yanı sıra 1732 cm⁻¹'de görülen zayıf pik karbonil grubunun (C=O) varlığını göstermektedir. Şekil 10.71.c'deki PS-Cholic-(PCL)₃ yıldız polimerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde ise 1722 cm⁻¹'de karbonile (C=O) ait sinyal yoğunluğunun artması ve zayıf bir OH gerilme pikinin varlığı PS-Cholic makrobaşılatıcısı tarafından ε-CL'nun halka açılma polimerizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 10.71: PS polimerlerine ait FT-IR spektrumları. a) PS-N₃, b) PS-Cholic ve c) PS-Cholic-(PCL)₃.

PS-Cholic ve PS-Cholic-(PCL)₃ polimerlerine ait ¹H NMR spektrumları sırasıyla Şekil 10.72.a ve b'de verilmektedir. Bu spektrumlarda PS polimer zincirlerinin aromatik fenil protonlarına ait pikler 7.22 ve 6.22 ppm aralığında gözlemlendi. PS anazincir üzerinde bulunan CH ve CH₂ protonlarına ait nükleer rezonans sinyalleri 2.04 ve 1.13 ppm aralığında görülürken kolik asitte bulunan CH protonları (H_n, H_i ve H_j) sırasıyla 3.95, 3.84 ve 3.47 ppm'de rezonans vermektedir. Bunu yanı sıra klik reaksiyonu sonucu ortaya çıkan triazol halkasında bulunan metin protonuna ait rezonans sinyal 7.74 ppm'de görüldü. PS-Cholic makrobaşılatıcılığında

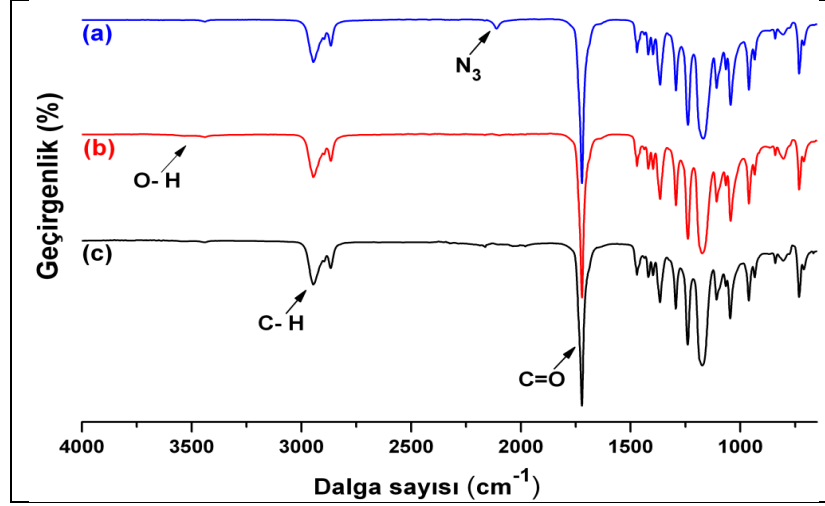
ϵ -CL'nun halka açılma polimerizasyonu sonucunda 4.06, 2.30, 1.64 ve 1.39 ppm'de görülen yeni pikler PCL polimerinin tekrarlanan biriminde bulunan metilen protonlarına aittir. Ayrıca PS anazincirinde bulunan CH ve CH₂ protonlarına ve kolik asitte bulunan protonlarına ait sinyallerin PCL polimer kolları varlığından dolayı zayıfladığı görüldü.



Şekil 10.72: PS polimerlerine ait ¹H NMR spektrumu. a) PS-Cholic ve b) PS-Cholic-(PCL)₃ (CDCl₃ çözücüsünde).

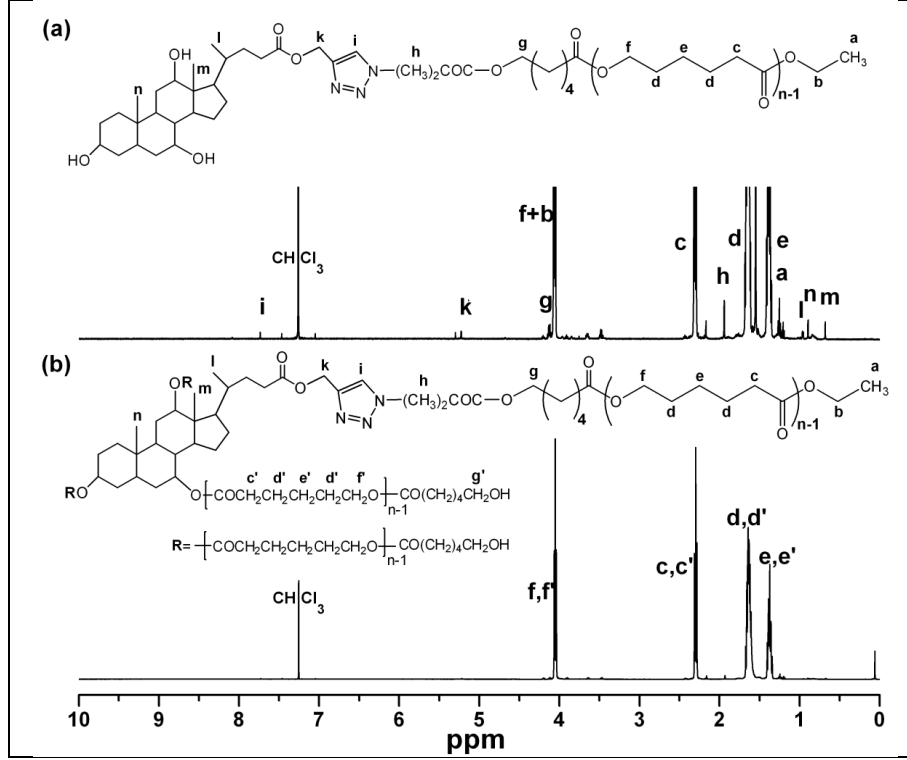
10.6.3.4. A₄-tipi Yıldız Şekli PCL Polimerin Sentezi (Cholic-(PCL)₄)

PCL-N₃, PCL-Cholic ve Cholic-(PCL)₄ polimerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 10.73'de verildi. PCL-N₃ polimerine ait Şekil 10.73.a'daki FT-IR spektrumunda 2111 cm⁻¹'de gözlemlenen oldukça küçük keskin sinyal polimerde azid grubunun varlığının kalitatif bir göstergesidir. PCL-N₃ ve Ethynyl-Cholic arasında klik kimyası sonucunda karakteristik azid gerilme sinyalinin Şekil 10.73.b'te tamamen ortadan kaybolması reaksiyonun tamamen sonlandığının bir kanıtıdır. Bununla beraber 1722 cm⁻¹'de görülen güçlü keskin sinyal PCL polimer zincirinin tekrarlanan birimlerindeki karbonil (C=O) grubundan kaynaklanmaktadır.



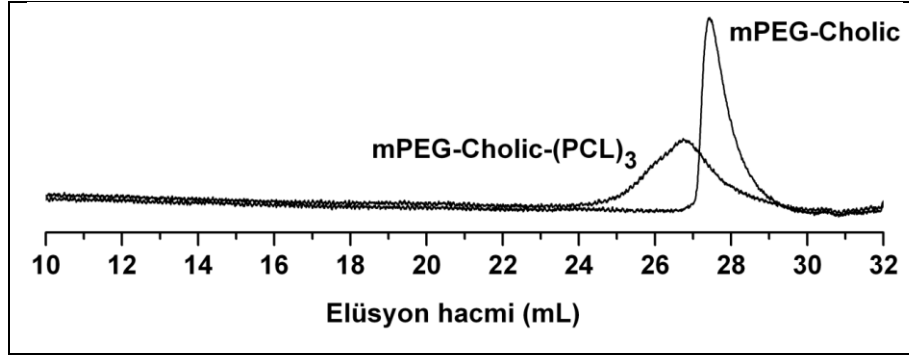
Şekil 10.73: PCL polimerlerine ait FT-IR spektrumları. a) PCL-N₃, b) PCL-Cholic ve c) Cholic-(PCL)₄.

PCL-Cholic ve Cholic-(PCL)₄ polimerlerine ait ¹H NMR spektrumu Şekil 10.74'de verildi. Bu spektrum incelendiğinde PCL polimer zincirlerindeki tekrarlanan birimlerin metilen protonları 4.06, 2.30, 1.65 ve 1.36 ppm'de rezonans vermektedir. Kolik asitte bulunan H_l, H_m ve H_n metil protonlarına ait rezonans sinyalleri sırasıyla 0.97, 0.68 ve 0.89 ppm'lerde görüldü. Bunun yanısıra H_h metil and H_i metin protonları 1.93 ve 7.73 ppm'lerde sinyal vermektedir. Diğer taraftan PCL zincirlerinin tekrarlanan birimlerinde bulunan karakteristik metilen protonlarına ait sinyallerin dışındaki sinyaller, asimetrik yıldız şekilli polimerde (Cholic-(PCL)₄) popülasyonu azaldığından yani tekrarlanan birimlerdeki metilen proton sayılarının artmasından dolayı Şekil 10.74.b'de şiddeti ciddi bir ölçüde azalmaktadır.



Şekil 10.74: PCL polimerlerine ait ^1H NMR spektrumu: a) PCL-Cholic ve b) Cholic-(PCL) $_4$.

Sentezlenen tüm polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. mPEG-Cholic ve mPEG-Cholic-PCL $_3$ polimerlerine ait GPC kromatogramları AB $_3$ tipi miktoarm ve A $_4$ yıldız polimerlerin oluşumunu kanıtlamak için örnek olarak Şekil 10.75’de verildi. Bunun yanısıra sentezlenmiş tüm polimerlerin GPC kromatogramlarında incelenerek Tablo 10.15’de kısaca özetlendi. Sentezlenen polimerler simetrik ve unimodal akış pikleri vermektedir. İlaveten mPEG-Cholic makrobaşılatıcı yardımıyla ϵ -CL’nin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen mPEG-Cholic-PCL $_3$ polimerine ait GPC akış pikinin daha düşük akış hacmine kayması bu miktoarm yıldız şekilli polimerin varlığını kanıtlamaktadır. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı için $M_{n,\text{GPC}}$ değerleri önemli bir biçimde $M_{n,\text{NMR}}$ değerlerinden sapmaktadır. Bu durum sentezlenmiş yıldız şekilli polimerler arasındaki morfoloji farklılıklarından ve GPC kalibrasyonunda kullanılan lineer polistiren polimerlerine göre daha küçük hidrodinamik hacme sahip olmalarına bağlandı [Çelik vd., 2009]. Bu yüzden polimerlerin molekül ağırlıkları GPC’den elde edilen değerlerden daha güvenilir olduğundan ^1H NMR incelemeleri ile belirlendi.



Şekil 10.75: mPEG-Cholic ve mPEG-Cholic-PCL₃.polimerlerine ait GPC kromatogramları.

Tablo 10.15: Sentezlenen lineer ve yıldız şekilli polimerlere ait ortalama mol kütleleri ve polidispersite (M_w/M_n) değerleri.

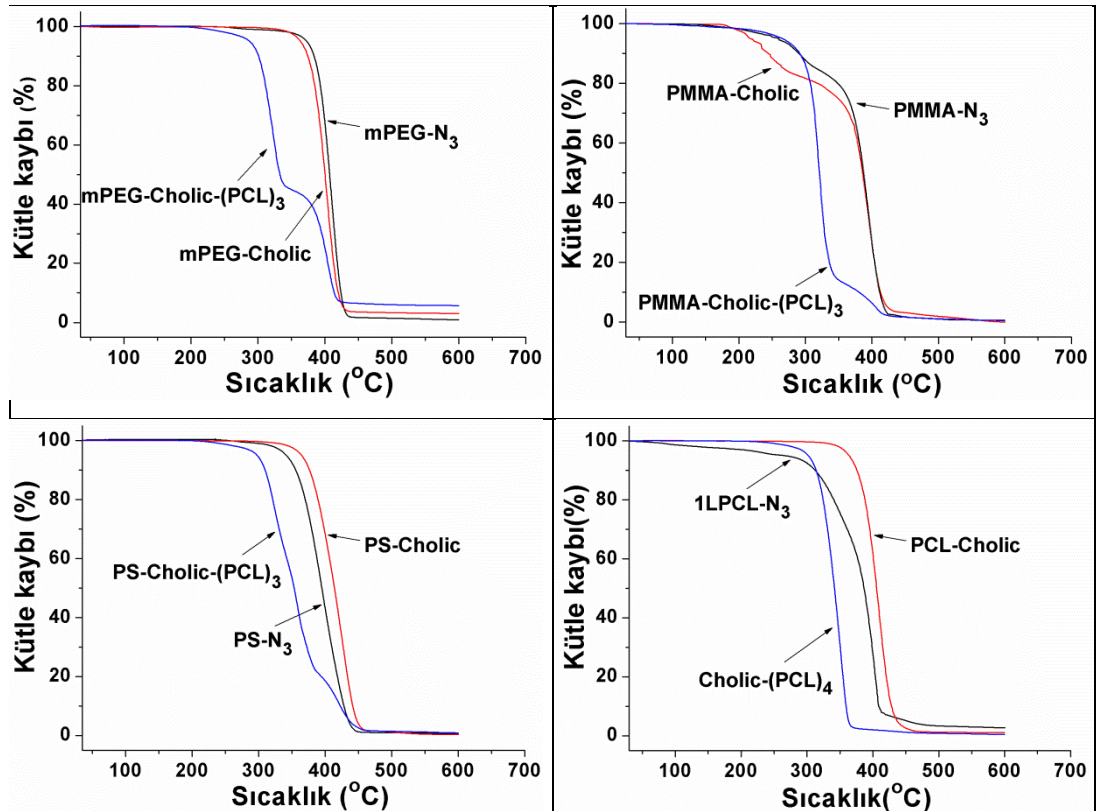
Polimerler	$M_{n,NMR}^a$	$M_{n,GPC}^b$	M_w/M_n^b	$M_{n,teorik}$	Verim ^e (%)
mPEG-Cholic	5170	4500	1.67	5450 ^c	95
mPEG-Cholic-(PCL) ₃	11670	8100	1.99	11670 ^d	95
PMMA-Cholic	27750	36500	1.44	22900 ^c	93
PMMA-Cholic-(PCL) ₃	34940	40500	1.36	34190 ^d	94
PS-Cholic	3730	5400	1.27	3730 ^c	95
PS-Cholic-(PCL) ₃	10580	16900	2.19	10830 ^d	93
PCL-Cholic	2890	6900	1.51	2890 ^c	95
Cholic-(PCL) ₄	9740	18700	1.68	9740 ^d	94

T = 120 °C; yağın; [CL]/[SnOct₂]= 300; polimerizasyon süresi= 24 h.
^a $M_{n,NMR}$ ¹H NMR spektroskopisi yardımıyla polimerlere ait farklı protonların integral oranlarının karşılaştırılmasıyla belirlendi.
^b $M_{n,GPC}$ ve M_w/M_n polistirenin standart olarak kullanıldığı GPC analizi ile belirlendi.Çözücü olarak THF olarak kullanıldı. (RI detektör).
^d $M_{n,teorik} = ([M]_o/[I]_o) \times \text{dönüşüm} (\%) \times \text{monomerin molekül ağırlığı (MW)} + \text{başlatıcının molekül ağırlığı [Billiet et al., 2009]}.$
^eGravimetrik olarak belirlendi.

10.6.3.5. A₃B-Tipi Miktoarm ve A₄-Tipi Yıldız Şekilli Polimerlerin Termal Özellikleri

Dört kollu miktoarm yıldız polimerleri ile birlikte azid ve kolik asit sonlu polimerlerin termal stabiliteleri (kararlılığı) TGA analiz ölçümleri vasıtasıyla

araştırıldı. Tüm polimerlere ilişkin TGA termogramları Şekil 10.76’da verildi ve bu termogramlara ait veriler Tablo 10.16’da özetlendi. Bu termogramlar incelendiğinde miktoarm yıldız polimerlerin yapısında bulunan PCL polimer kollarının varlığından dolayı T_{mak} değeri kolik asit fonksiyonlu polimerler (mPEG-Cholic, PMMA-Cholic ve PS-Cholic).yani makrobaşılatıcıları ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde azaldığı görüldü. İlave olarak bu AB₃ tipi miktoarm yıldız polimerler polimer kollarının farklı kimyasal kompozisyona sahip olmasından dolayı iki basamaklı bozunma profilleri göstermektedir. Cholic-(PCL)₄ örneğinde de benzer termal bozunma davranışları görüldü. Cholic-(PCL)₄ yıldız polimerinin T_{mak} değeri kolik asit fonksiyonlu makrobaşılatıcısı ile karşılaştırıldığında (PCL-Cholic) daha düşük çıkmaktadır. Cholic-(PCL)₄ polimerinin kolların tümü ϵ -CL’nun tekrarlanan birimlerinden oluşmasına rağmen değişken hidroksil fonsiyonel gruplarının varlığı Cholic-(PCL)₄ polimerinin termal stabilitesini azalttığı düşünülmektedir [Görür vd., 2011], [Hasegawa et al., 2000].



Şekil 10.76: Tüm polimerlere ait TGA termogramları.

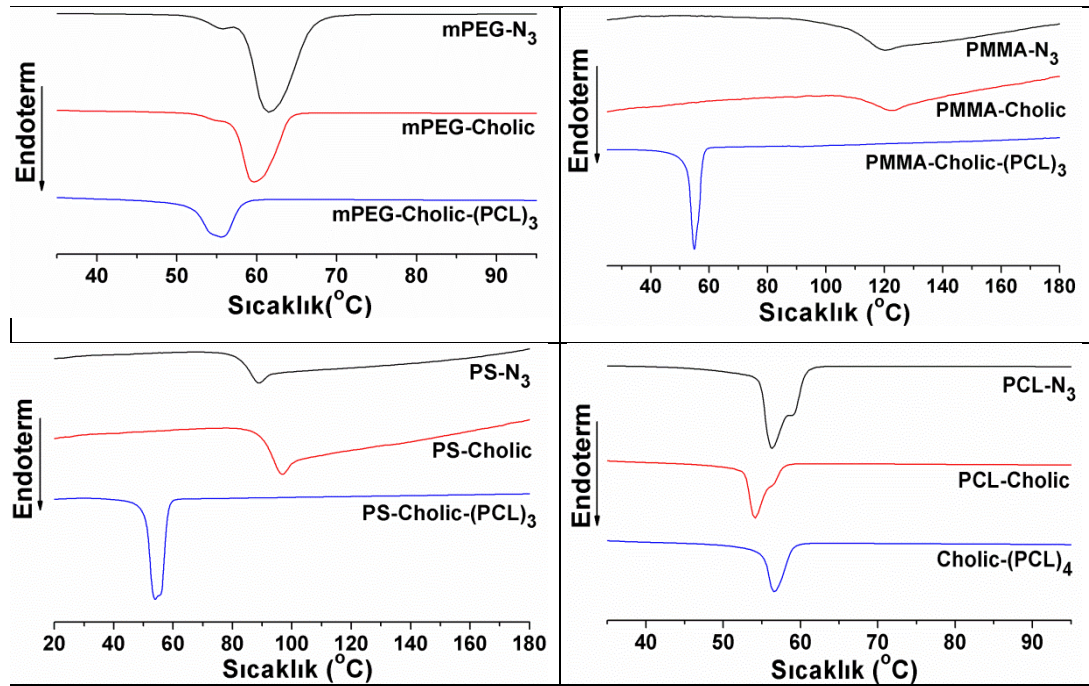
Ayrıca tüm polimerlerin termal faz geçiş sıcaklıkları (T_m ve T_g) DSC analizi ile belirlendi. Bu polimerlere ilişkin DSC termogramlar Şekil 10.77’de verildi ve termogramlardan elde edilen veriler Tablo 10.16’da özetlendi.

Tablo 10.16: Steroid merkez içeren yıldız polimerler ile bu polimerlerin sentezinde kullanılan polimerlerin termal özellikleri.

Polimerler	T_m (°C) ^a	T_g (°C) ^b	$T_{m,baş}$ (°C) ^c	T_{mak} (°C) ^d	Kütle Kaybı (%) ^e
mPEG-N ₃	61.83	-	372.98	409.20	0.88
mPEG-Cholic	59.64	-	364.08	402.25	3.05
mPEG-Cholic-(PCL) ₃	55.67	-	288.11	403.71	5.70
N ₃ -PMMA	-	113.96	259.76	393.67	0.57
PMMA-Cholic	-	117.15	236.95	381.94	3.64
PMMA-Cholic-(PCL) ₃	54.83	-	321.4	358.73	5.62
PS-N ₃	-	85.23	341.72	395.93	0.63
PS-N ₃	-	85.23	341.72	395.93	0.63
PS-Cholic	-	92.49	364.85	426.36	0.33
PS-Cholic-(PCL) ₃	53.88	-	297.96	359.79	0.88
PCL-N ₃	56.24	-	266.15	406.64	2.69
PCL-Cholic	54.23	-	363.66	408.73	1.02
Cholic-(PCL) ₄	56.57	-	301.96	351.66	0.56
^a T_m polimerlerin DSC eğrilerindeki ikinci ısıtmada erimeye başladığı sıcaklıktır. ^b T_g polimerlerin DSC eğrilerindeki ikinci ısıtmada camsı geçiş sıcaklığıdır. ^c $T_{m,baş}$ polimerlerin TGA termogramlarındaki ilk bozunma sıcaklığıdır. ^d T_{mak} polimerlerin TGA termogramlarındaki maksimum bozunma sıcaklığıdır. ^e Polimerlerin TGA termogramlarındaki 600 °C’de kütle kaybı yüzdesidir.					

Kolik asit sonlu mPEG makrobaşlatıcılığında (mPEG-Cholic) ϵ -CL’nun halka açılma polimerizasyonu elde edilen AB₃ tipi miktoarm yıldız polimerin (mPEG-Cholic-PCL₃) T_m değeri makrobaşlatıcısı ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıkta olduğu görüldü. Bu durum mPEG kolları ile karşılaştırıldığında PCL polimer kolların daha düşük kristaliteye sahip olmasından kaynaklanmaktadır [Ponting et al., 2010]. Aslında mPEG-Cholic-PCL₃ polimeri için erime piki hem mPEG hemde PCL

polimer kollarının erime piklerinin karışımıymış gibi genişlediği görüldü. PMMA [Thakur et al., 2014] ve PS [Sundstrom, 1972] polimerleri doğası gereği amorf yapıdadırlar ve PMMA-Cholic ile PS-Cholic polimerlerin T_g değerleri sırasıyla 117.15 ve 92.49 °C bulundu. Diğer taraftan bu makrobaşılatıcılardan başlanarak ϵ -CL'nun halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PMMA-Cholic-(PCL)₃ ve PS-Cholic-(PCL)₃ polimerleri için PCL kolların erime noktaları sırasıyla 54.83 ve 53.88 °C'de görüldü. Bunu yanı sıra erime piklerinin kuvvetli olarak dominant (baskın) olması nedeniyle miktoarm yıldız polimerlerin DSC eğrilerinde bu polimerlerde bulunan PMMA ve PS polimer kollarına ait T_g pikleri gözlemlenmedi. Son olarak Cholic-(PCL)₄ polimerinin T_m değeri makrobaşılatıcısı (PCL-Cholic) ile karşılaştırıldığında daha yüksek değerde olduğu bulundu. Bunun nedeni PCL kollarının artması sonucu yıldız polimerin doğal olarak kristalitesinde artmasından kaynaklanmaktadır.

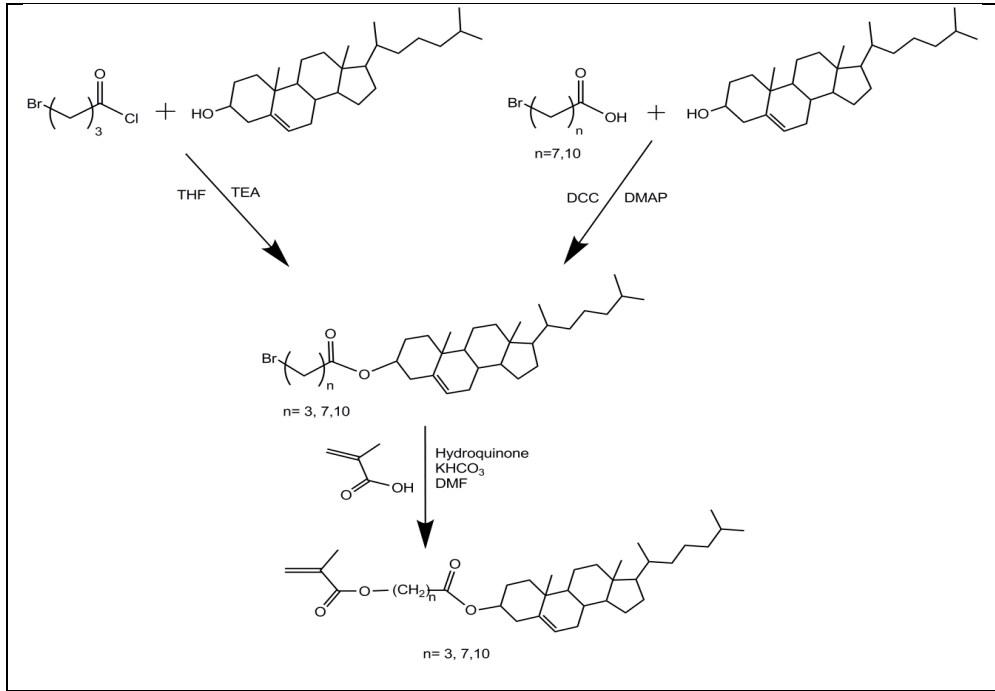


Şekil 10.77: Tüm polimerlere ait DSC eğrileri.

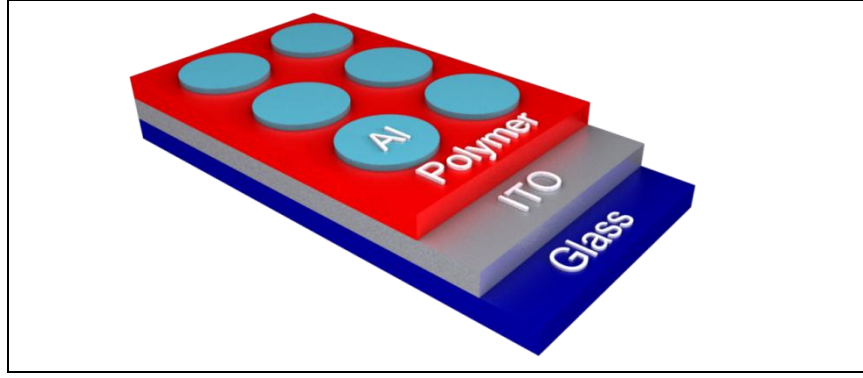
10.7. Yan Zincirinde Steroid İçeren Polimerlerin Sentezi

Bu çalışmada, yalıtkan malzeme olarak OFET yapımında kullanılmak üzere farklı uzunlukta esnek gruplara (3, 7 ve 10'lu metilen grupları) sahip ve yan grubunda kolesterol içeren sıvı kristal metil metakrilat tabanlı homo- ve kopolimerler

sentezlendi. Kolesterol grup içeren metakrilat monomerler (Chol-n-MMA) iki basamaklı reaksiyon sırasıyla hazırlandı (n=3,7,10). İlk olarak kolesterol ile ω -bromoalkil karboksilik asitin esterifikasyon reaksiyonuyla kolesterol ω -bromoalkil esterler hazırlandı. İkinci basamakta potasyum metakrilat tuzları ve ω -bromoalkil esterlerin brom iyonu arasındaki yerdeğiştirme reaksiyonuyla esnek bir metilen zinciriyle metakrilata bağlanmış kolesterol mezojene sahip monomerlerin sentezi kantitatif olarak başarıyla gerçekleştirildi Şekil 10.78. Chol-n-MMA'nın homopolimerleri ve onun metil metakrilat (MMA) ile kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu ile üst yüzey (top-contact) yapıyla yalıtkan tabaka olarak OFET yapımında kullanılmak üzere hazırlandı Şekil 10.79. Polimerlerin kimyasal yapıları ^1H NMR ve FT-IR analiz teknikleriyle doğrulandı ve mezomorfik özellikleri DSC ve polarize optik mikroskop (POM) ile incelendi. Ayrıca sentezlenen polimerlerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı ve OFET yapımında yalıtkan malzeme uygunluğunu ölçmek üzere dielektrik sabiti değerlerine bakıldı.



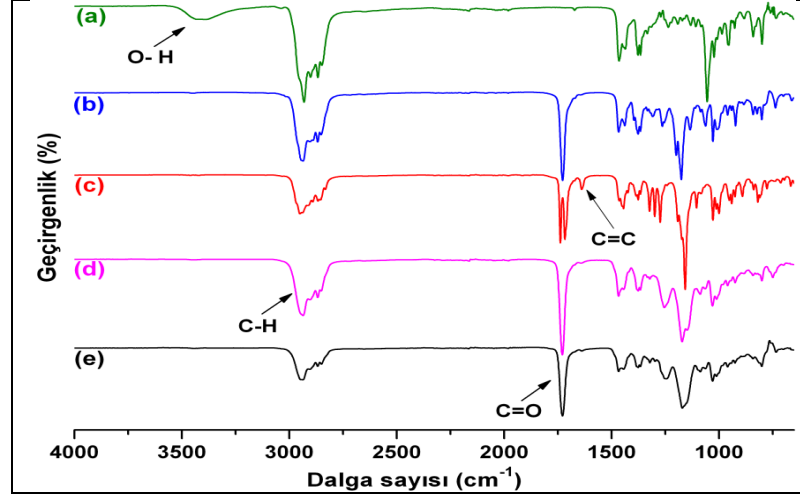
Şekil 10.78: Kolesterol içeren metil metakrilat monomerlerin genel reaksiyon şeması.



Şekil 10.79: Empedans Spektroskopisi analizi için paralel tabaka yapısının şematik dizaynı.

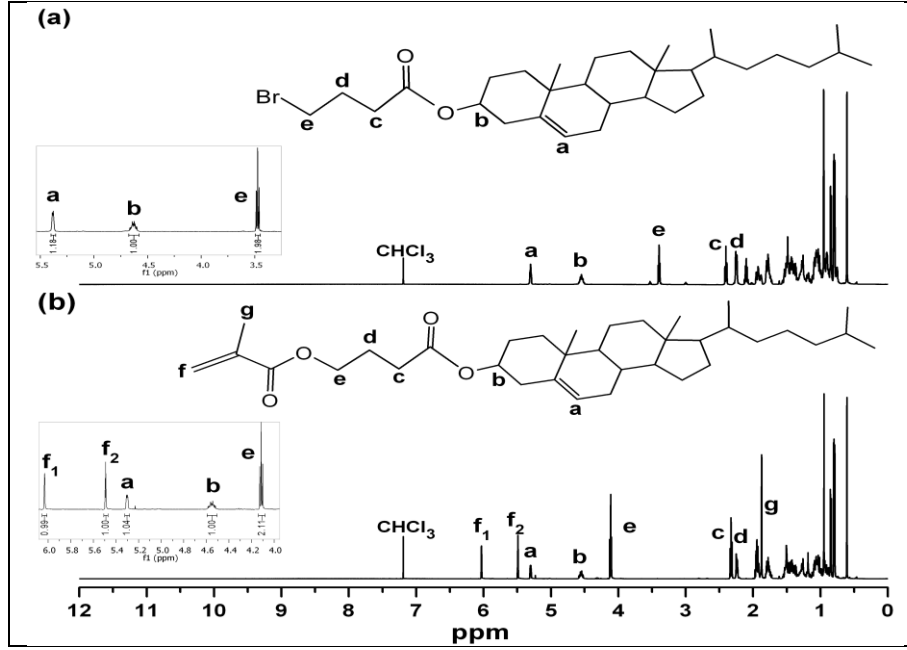
10.7.1. Kolesterol İçeren Metil Metakrilat Polimerlerin Yapısal Özellikleri

^1H NMR ve FT-IR spektroskopi metodları ile kolesterol içeren metakrilat monomerler ve polimerlerin yapıları karakterize edildi. Esnek grup uzunluğunun 3 olduğu kolesterol içeren polimerler ve bileşiklerin FT-IR spektrumları Şekil 10.80'de verildi. Spektrum incelendiğinde kolesterolün hidroksil fonksiyonu ile 4-Bromobütiril klorit'in reaksiyonu sonucunda Şekil 10.80b'de elde edilen bileşiğin (Chol-3-Br) FT-IR spektrumunda hidroksil fonksiyonuna ait pikin olmaması kolesterolün ucunda bulunan hidroksil grubunun Şekil 10.80.a'da esterifikasyon reaksiyonuyla başarılı bir şekilde bromla dönüştüğünü göstermektedir. Şekil 10.80.c'de Chol-3-MMA'ya ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 1639 cm^{-1} 'de pik alken grubunun varlığını göstermektedir. Şekil 10.80.d ve e'deki FT-IR spektrumlarında 1639 cm^{-1} 'de görülen alkene ait bu pikin kaybolması sırasıyla kolesterol içeren metakrilatın homopolimerizasyonunun ve MMA ile olan kopolimerizasyonunun (1:1 besleme mol oranında) başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



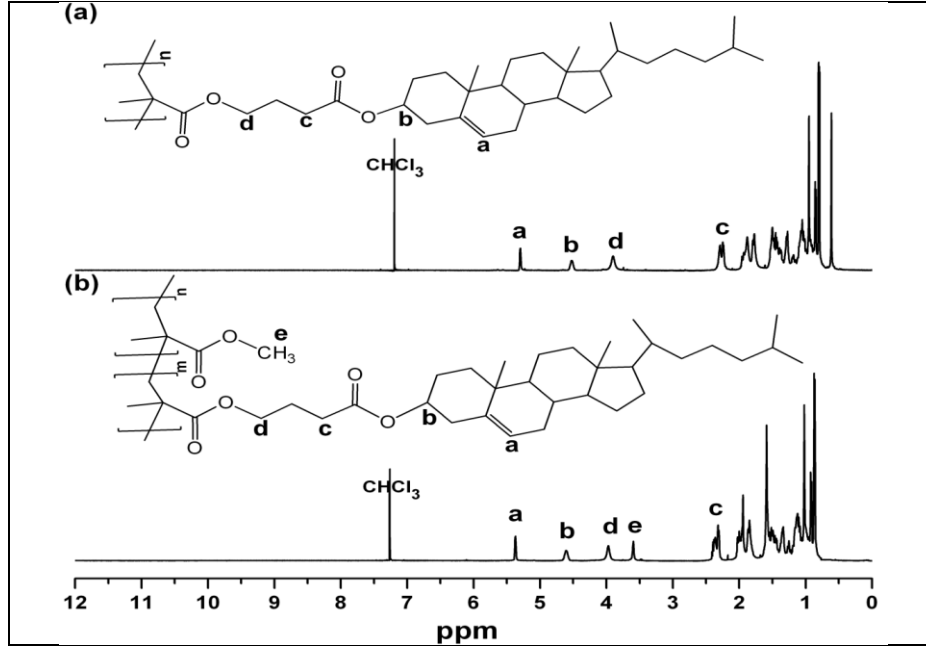
Şekil 10.80: Esnek zincir uzunluğu (n) 3 için FT-IR spektrumu. a) Kolesterol, b) Chol-3-Br, c) Chol-3-MMA, d) Poli(Chol-3-MMA) ve e) Poli(Chol-3-MMA-ko-MMA).

^1H NMR spektrumu incelendiğinde ise Chol-3-Br'ye ait Şekil 10.81.a'daki ^1H NMR spektrumunda kolesterolün proton sinyalleri 5.36 (Ha), 4.61 (Hb) ve 0.5-2.05 (overlapping multiplets) (He) ppm'de gözlemlendi. 4-Bromobütiril klorit ile esterifikasyon reaksiyonu sonucu 2.47 (Hc), 2.17 (Hd), ve 3.46 (He) ppm'de ortaya çıkan bazı yeni pikler kolesterol bağlanan 4-Bromobütiril kloritteki metilen protonlarına ait olduğu görüldü. İlave olarak kolesteroldeki metin gruplarına ait proton sinyalleri ile bromun bitişiğindeki metilen grubuna ait proton sinyalleri arasındaki integral oranları 1.18:1.00:1.98 ($H_a:H_b:H_c$)'dir. Bu değerler teorik değerlere oldukça yakındır. (1:1:2) Chol-3-MMA monomerine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 10.81.b'de verildi. Chol-3-MMA monomerine ait ^1H NMR spektrumu ile Chol-Br'ye ait ^1H NMR spektrumu karşılaştırıldığında 4-Bromobütiril klorit ile kolesterolün esterifikasyon reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Metakriloil grubunun bağlanmasıyla 6.03 ve 5.49 ppm'de çift bağa ait proton sinyalleri görüldü ve brom içeren önceki metilen grubuna ait proton sinyal 3.46 ppm'den 4.11 ppm'e kaydı. Ayrıca, kolesterolde bulunan metin gruplarına ait proton sinyalleri, metakriloil grubuna ait çift bağ proton sinyalleri ve ester grubunun bitişiğindeki metilen grubuna ait proton sinyalleri arasındaki deneysel integral oranları 0.99:1.00:1.04:1.00:2.11 ($H_{f1}:H_{f2}:H_a:H_b:H_e$) ve bu değerler teorik değerlere çok yakın sonuç olarak görülmektedir (1:1:1:1:2).



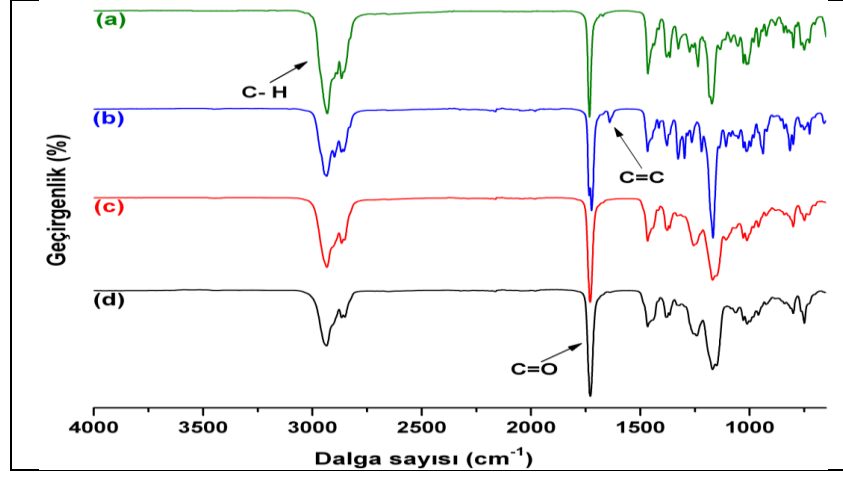
Şekil 10.81: Esnek zincir uzunluğu (n) 3 olan kolesterol türevleri için ^1H NMR spektrumu. a) Chol-3-Br ve b) Chol-3-MMA.

Kolesterol içeren metakrilat monomerinde bulunan çifte bağa ait proton sinyalleri (5.49 ve 6.03 ppm) hem serbest radikal homopolimerizasyonu hemde MMA ile olan serbest radikal kopolimerizasyonu sonucunda sırasıyla Şekil 10.82.a ve b'de bulunan ^1H NMR spektrumlarında kaybolduğu görüldü. Bununla birlikte kolesterol içeren metakrilat monomerin MMA ile 1:1 besleme oranında olan kopolimerine (Poly(Chol-3-MMA-*ko*-MMA)) ait Şekil 10.82b'deki ^1H NMR spektrumu incelendiğinde MMA'daki ester grubunun metil protonlarına ait sinyal (3.59 ppm) ayrıca görüldü. Sonuç olarak kolesterol içeren polimerlerin ve bileşiklerin hem Şekil 10.80'deki FT-IR spektrumu hem de Şekil 10.81 ve 10.82'deki ^1H NMR spektrumları incelendiğinde kolesterol içeren metakrilat tabanlı monomer ve polimerlerin sentezi ve kantitatif dönüşümü başarılı bir şekilde gerçekleştiği görüldü.

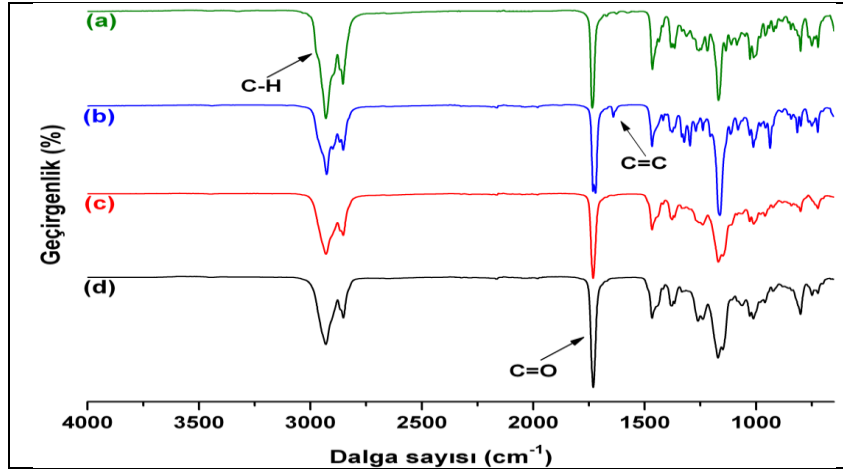


Şekil 10.82: Esnek zincir uzunluğu (n) 3 olan polimerler için ¹H NMR spektrumu. a) Poli(Chol-3-MMA) ve b) Poli(Chol-3-MMA-ko-MMA).

Kolesterol içeren ve esnek zincir uzunluğu 7 ve 10 olan metakrilat monomerlerin homopolimerleri ve onların MMA ile kopolimerlerine ait FT-IR ve ¹H NMR spektrumları ayrıca incelendi. Esnek zincir uzunluğu 7 ve 10 olan ve kolesterol içeren bileşikler ve polimerlere ait FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 10.83 ve 10.84'de verildi. Bu spektrumlar incelendiğinde kolesterol ile 8-Bromooktanoik asit ve 11-Bromoundekanoik asit ile olan reaksiyonları sonucunda elde edilen bileşiklere (sırasıyla Chol-7-Br ve Chol-10-Br) ait FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 10.83.a ve 10.84.a'da incelendiğinde hidroksil fonksiyonuna ait pikin olmaması kolesterolün ucunda bulunan hidroksil grubunun Şekil 10.80.a'da esterifikasyon reaksiyonuyla başarılı bir şekilde broma dönüştüğünü göstermektedir. Chol-7-MMA ve Chol-10-MMA monomerlerine ait Şekil 10.83.b ve Şekil 10.84.b'deki FT-IR spektrumlarına bakıldığında sırasıyla 1640 cm⁻¹'de ve 1641 cm⁻¹'de pikler alken grubuna ait olup Şekil 10.83 ve 10.84'de bulunan homopolimerler ve kopolimerlere ait spektrumlarda bu pikin kaybolması esnek zincir uzunluğu 3 ve 7 olan kolesterol içeren metakrilatın homopolimerizasyonunun ve MMA ile olan kopolimerizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 10.83: Esnek zincir uzunluğu (n) 7 için FT-IR spektrumu. a) Chol-7-Br, b) Chol-7-MMA, c) Poli(Chol-7-MMA) ve d) Poli(Chol-7-MMA-ko-MMA).

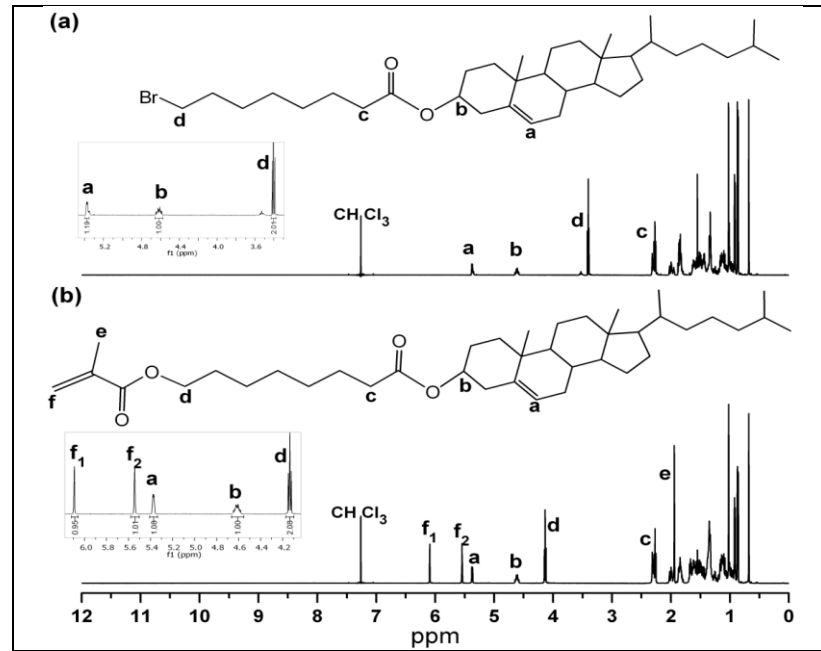


Şekil 10.84: Esnek zincir uzunluğu (n) 10 için FT-IR spektrumu. a) Chol-10-Br, b) Chol-10-MMA, c) Poli(Chol-10-MMA) ve d) Poli(Chol-10-MMA-ko-MMA).

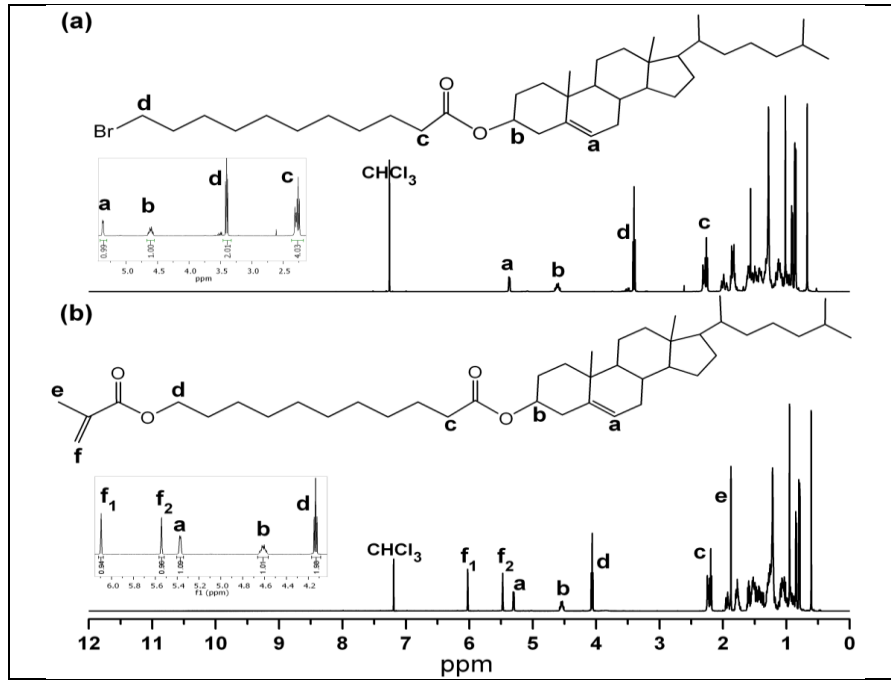
Esnek zincir uzunluğu 7 ve 10 olan ve kolesterol içeren bileşikler ait ^1H NMR spektrumları sırasıyla Şekil 10.85 ve Şekil 10.86'da verildi. Chol-7-Br ve Chol-10-Br'ye ait ^1H NMR spektrumunda (sırasıyla Şekil 10.85.a ve 10.86.a) kolesterolün proton sinyalleri 5.38 (Ha), 4.62 (Hb) ve 0.76-2.07 (üst üste kesişen pikler) (He) ppm'de gözlemlendi. 8-Bromooktanoik asit ile esterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen (Chol-7-MMA) monomerine ait Şekil 10.85.a'daki ^1H NMR spektrumunda 2.27 (Hc), ve 3.40 (Hd) ppm'de ortaya çıkan bazı yeni pikler kolesterol bağlanan 8-Bromooktanoik asitteki metilen protonlarına ait olduğu, 11-Bromoundekanoik asit ile esterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen (Chol-10-MMA) monomerine ait Şekil 10.85.a'daki ^1H NMR spektrumunda 2.26 (Hc) ve 3.40 (Hd) ppm'de ortaya çıkan yeni pikler ise kolesterol bağlanan 11-Bromoundekanoik asitteki metilen

protonlarına ait olduğu görüldü. Ayrıca Chol-7-MMA ve Chol-10-MMA monomerlerinin teorik ve deneysel olarak integral oranları incelendiğinde kolesteroldeki metin gruplarına ait proton sinyalleri ile bromun bitişiğindeki metilen grubuna ait proton sinyalleri arasındaki integral oranları sırasıyla 1.18:1.00:2.01 ve 0.99:1.00:2.01 ($H_a:H_b:H_d$)'dir. Bu değerler teorik değerlere oldukça yakındır (1:1:2).

Chol-7-MMA ve Chol-10-MMA monomerine ait 1H NMR spektrumu Şekil 10.85.b ve 10.86.b'de verildi. Chol-7-Br bileşiğine metakriloil grubunun bağlanmasıyla 6.09 ile 5.54 ppm'de çift bağa ait proton sinyalleri görüldü ve Chol-Br bileşiğindeki bromun bitişiğinde bulunan metilen grubuna ait proton pikin 3.46 ppm'den bu spektrumda 4.11 ppm'e kaydığı görüldü. Bu sonuçlar Chol-10-MMA monomeri içinde geçerli olup çift bağa ait pikler 6.03 ile 5.47 ppm'de görüldü ve Chol-10-Br bileşiğindeki bromun bitişiğinde bulunan metilen grubuna ait pikin 3.40 ppm'den 4.14 ppm'e kaydığı görüldü. Chol-7-MMA ve Chol-10-MMA monomerlerinin teorik ve deneysel integral oranları incelendiğinde ise kolesterolde bulunan metin gruplarına ait proton sinyalleri, metakriloil grubuna ait çift bağ proton sinyalleri ve ester grubunun bitişiğindeki metilen grubuna ait proton sinyalleri arasındaki deneysel integral oranları sırasıyla 0.95:1.01:1.09:1.00:2.08 ve 0.94:0.96:1.09:1.01:1.98 ($H_{f1}:H_{f2}:H_a:H_b:H_d$) olarak bulundu ve bu değerlerin teorik değerlere çok yakın bir sonuç olarak görülmektedir (1:1:1:1:2).

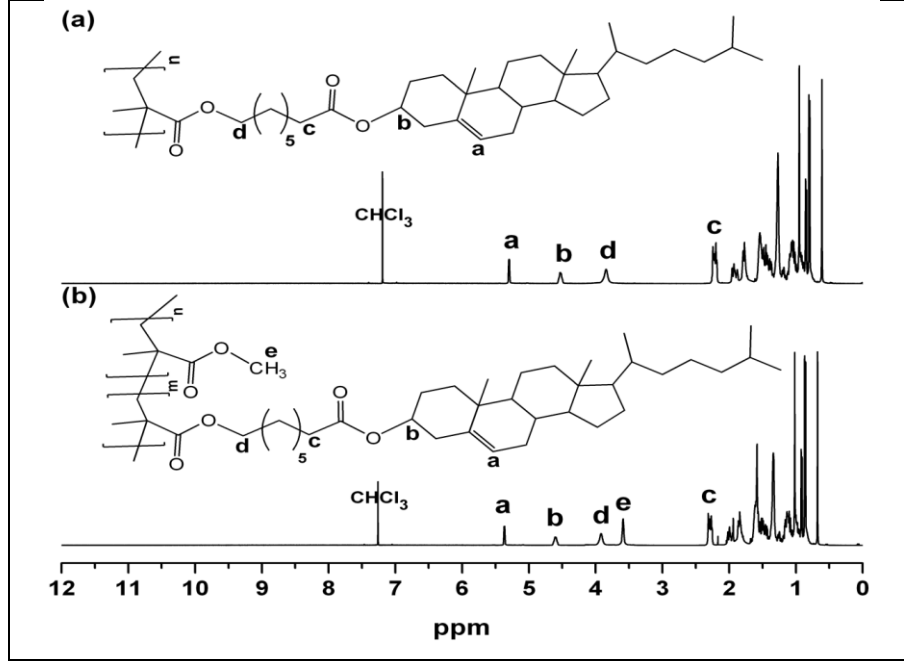


Şekil 10.85: Esnek zincir uzunluğu (n) 7 olan kolesterol türevleri için 1H NMR spektrumu. a) Chol-7-Br ve b) Chol-7-MMA.

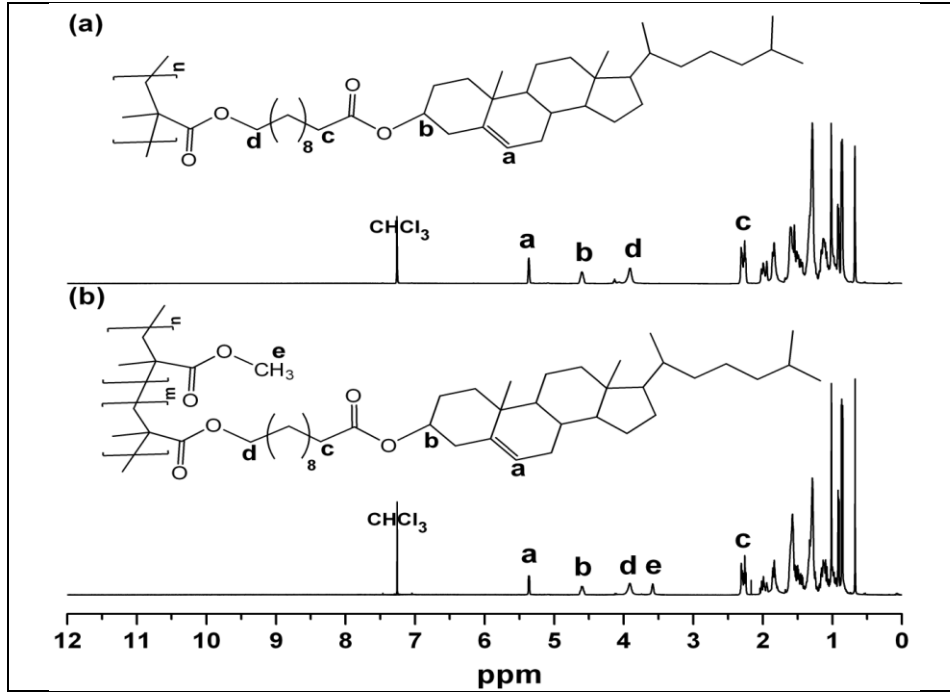


Şekil 10.86: Esnek zincir uzunluğu (n) 10 olan kolesterol türevleri için ^1H NMR spektrumu. a) Chol-10-Br ve b) Chol-10-MMA.

Chol-7-MMA ve Chol-10-MMA monomerlerinden serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen homopolimerlere (sırasıyla poli(Chol-7-MMA) ve poli(Chol-10MMA)) ve MMA monomeri ile olan kopolimerlerine (sırasıyla poli(Chol-7-MMA-*ko*-MMA) ve poli(Chol-10MMA-*ko*-MMA)) ^1H NMR spektrumları sırasıyla Şekil 10.87 ve 10.88’de verildi. Chol-7-MMA ve Chol-10-MMA monomerlerinde bulunan çifte bağa ait proton sinyallerin polimerlere ait ^1H NMR spektrumlarında kaybolduğu görüldü. Bununla beraber poli(Chol-7-MMA-*ko*-MMA) ve poli(Chol-10MMA-*ko*-MMA)) kopolimerlerine ait ^1H NMR spektrumları incelendiğinde (sırasıyla Şekil 10.87.b ve 10.88.b) MMA’daki ester grubundaki metil protonlarına ait sinyal (3.59 ppm) ayrıca görüldü.



Şekil 10.87: Esnek zincir uzunluğu (n) 7 olan polimerler için ¹H NMR spektrumu. a) Poli(Chol-7-MMA) ve b) Poli(Chol-7-MMA-ko-MMA).



Şekil 10.88: Esnek zincir uzunluğu (n) 10 olan polimerler için ¹H NMR spektrumu. a) Poli(Chol-10-MMA) ve b) Poli(Chol-10-MMA-ko-MMA).

Esnek zincir uzunluğu 3, 7 ve 10 olan ve kolesterol içeren metil metakrilat homopolimerler ve kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlendi. Polimerler polidispersite değerleri 2.03–3.26 aralığında olup simetrik ve unimodal akış pikleri göstermektedir.

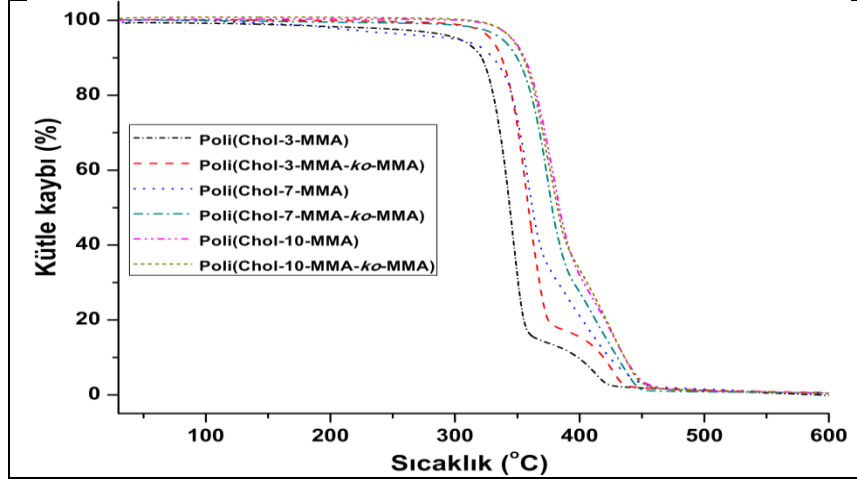
10.7.2. Kolesterol İçeren Metil Metakrilat Polimerlerin Isısal Özellikleri

Sentezlenen kolesterol içeren metil metakrilat polimerlerin ısısal özellikleri TGA cihazında azot atmosferi altında oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar dakikada 10 °C lineer ısı artış oranıyla bir örnekteki kütle kaybının belirlenmesiyle araştırıldı. Isısal bozunma davranışları için ilk bozunma sıcaklığı ($T_{baş}$, °C), maksimum bozunma sıcaklığı (T_{mak} , °C) ve yüzde kütle kaybı (%) ile sentezlenen kolesterol içeren metil metakrilatlı polimerlerin besleme mol oranları (% Chol-n-MMA) Tablo 10.17'de verildi ve kolesterol içeren metil metakrilat homopolimerlere ve MMA ile kopolimerlere (1:1 besleme oranında) ait sıcaklığa karşı yüzde kütle kaybı grafiği Şekil 10.89'da çizildi. Farklı esnek zincir uzunluğuna ve besleme mol oranlarına sahip kolesterol içeren metil metakrilatlı homopolimer ve kopolimerlerin ilk bozunma sıcaklığı ($T_{baş}$, °C) ve maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{mak} , °C) değerleri karşılaştırıldığında genel olarak esnek zincir uzunluğunun artmasıyla arttığı görüldü. İlave olarak tüm polimerlerin kütle kaybı yüzdeleri birbirlerine yakın değerlerde bulunduğu saptandı (% 0.11-1.04).

Tablo 10.17: Kolesterol içeren metil metakrilat polimerlerin ısısal özellikleri.

Polimerler	Besleme oranı (%)	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%) ^d
Poli(Chol-3-MMA- <i>ko</i> -MMA)	50 ^a	328.95	355.62	0.54
Poli(Chol-3-MMA)	100 ^a	303.13	345.78	0.11
Poli(Chol-7-MMA- <i>ko</i> -MMA)	50 ^b	337.79	375.02	0.45
Poli(Chol-7-MMA)	100 ^b	299.33	357.53	0.32
Poli(Chol-10-MMA- <i>ko</i> -MMA)	50 ^c	345.65	380.87	0.32
Poli(Chol-10-MMA)	100 ^c	346.16	376.20	0.46

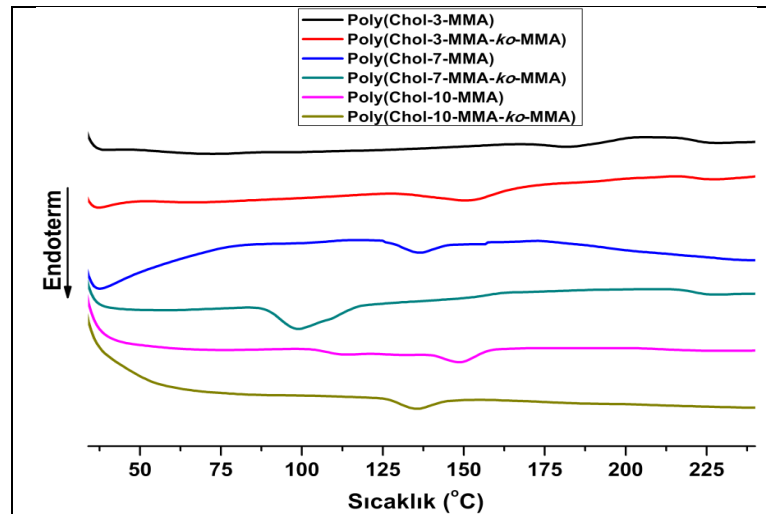
^aChol-3-MMA'nın besleme mol oranı, ^bChol-7-MMA'nın besleme mol oranı, ^cChol-10-MMA'nın besleme mol oranı.
^d600 °C'de kütle kaybı yüzdesi.



Şekil 10.89: Kolesterol içeren metil metakrilatlı polimerlerin TGA grafiği.

10.7.3. Kolesterol İçeren Metil Metakrilat Polimerlerinin Mezomorfik Özellikleri

Bu çalışmada OFET’te yalıtkan tabakayı oluşturan polimerlerin sıvı kristal özelliğe sahip olmasının OFET uygulamalarında nasıl etki edeceği incelendi. Bu yüzden kolesterolün mezojenik özelliğe sahip olması nedeniyle, kolesterol içeren metil metakrilatlı yan zincir sıvı kristal homopolimer ve kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen polimerlerin mezomorfik özellikleri diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve Polarize Optik Mikroskop (POM) teknikleri ile incelendi. DSC tekniği bileşiklerin termal davranışı incelemek için kullanıldı. Elde edilen homopolimerlere ve MMA ile olan kopolimerlere ait DSC grafikleri Şekil 10.90’de verildi.



Şekil 10.90: Kolesterol içeren metil metakrilatlı polimerlerin ikinci ısıtmadaki DSC eğrileri.

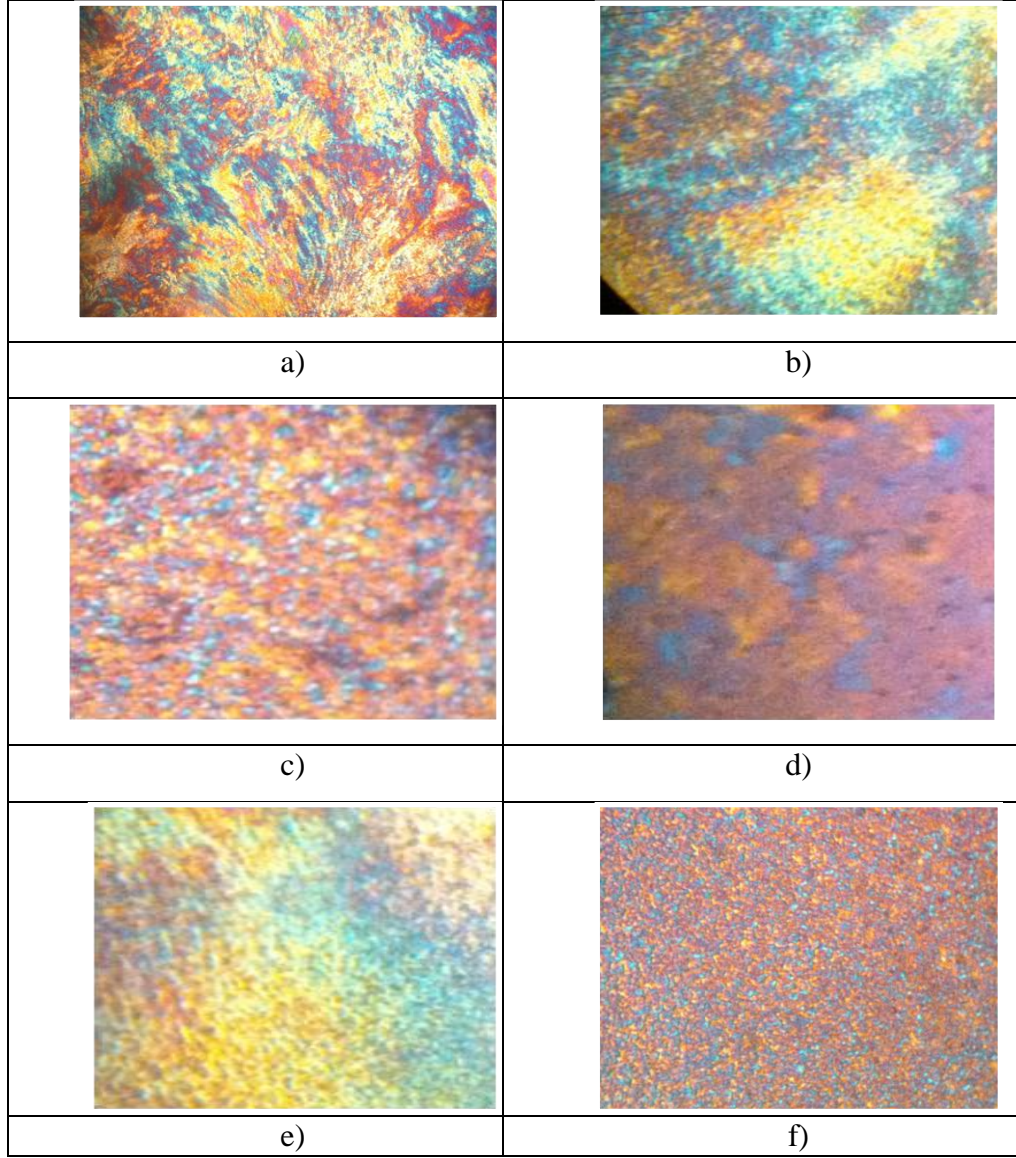
Kolesterol içeren farklı esnek zincir uzunluğuna sahip metil metakrilat polimerlerin POM analizi sonucuna göre oda sıcaklığında smektik-smektik faz geçişi gösterdiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Tablo 10.18’de özetlendi. Tablodan da görüldüğü gibi, sıvı kristal sıcaklığı ile izotropik faz arasındaki geçiş sıcaklığı (Tcl) en yüksek olan poli(Chol-3-MMA)’dır. Alkil zincir uzunluğu arttıkça Tcl değerleri düşer ve kopolimer serisinde elastik ve viskoz durum hakim olabilmektedir [Shibaev et. al., 1979], [Collings and Patel, 1997]. İç plastikleştirme bir etkisinin olmasına rağmen, poli(Chol-n-MMA-ko-MMA) (n>7) için Tcl değeri en yüksektir [Yamaguchi et. al., 1989]. Ayrıca Tablo 10.18’den de yorumlanabileceği üzere, optikçe anizotropik bir halden optik izotropik bir hale faz geçişleri ters çevrilmekte ve 10-30 °C aralığında değişmektedir.

Tablo 10.18: Poli (Chol-n-MMA) ve poli(Chol-n-MMA-ko-MMA) (n = 3,7 ve 10) için faz geçiş tablosu.

Polimer	Tcl ^a (°C)	Geçiş Sıcaklıkları ^b (°C)
Poly(Chol-3-MMA)	181	120-130
Poly(Chol-3-MMA-ko-MMA)	150	120-130
Poly(Chol-7-MMA)	136	90-100
Poly(Chol-7-MMA-ko-MMA)	99	100-120
Poly(Chol-10-MMA)	148	100-118
Poly(Chol-10-MMA-ko-MMA)	135	100-130

^aGeçiş noktası (Tcl), DSC ile belirlendi.(10 °C/dk oranında, ikinci ısıtma)
^bSıvı kristal sıcaklık aralığı POM ile belirlendi.

Kolesterol içeren esnek zincir uzunluğuna sahip metil metakrilatlı polimerler için sıvı kristal faz tanımları XRD ile birlikte POM analizi kullanılarak incelendi. Bu polimerlere ait oda sıcaklığında polarize optik mikroskop görüntüleri Şekil 10.91’de verildi. POM altında karakteristik sıvı kristal tekstür (desen) sergileyen kolesterol içeren bu polimerlerin POM görüntülerinin görsel incelemeleri için önce iki cam tabaka arasına polimer konularak eritme sureti ile ince film elde edildi. Polimerler için sıvı kristal erime geçiş aralığı 90-130 ° C olarak bulundu.



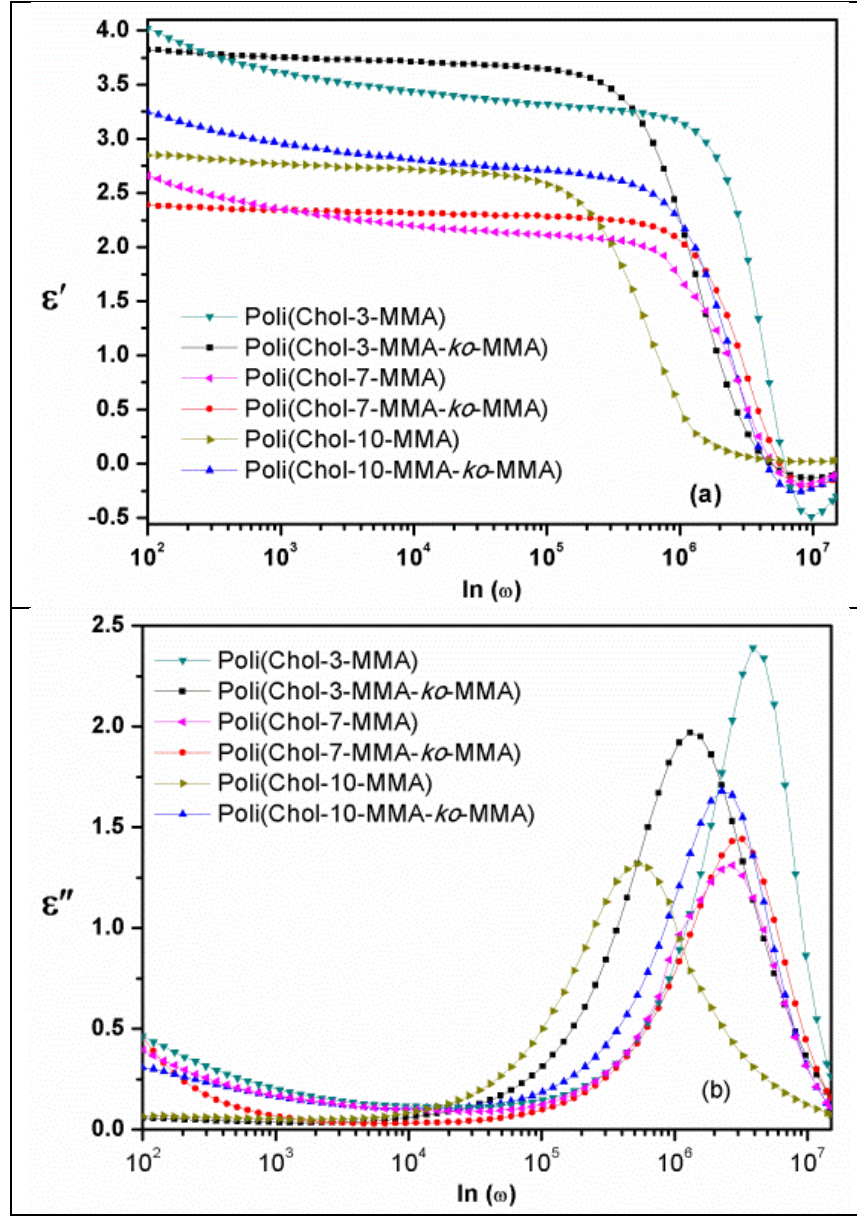
Şekil 10.91: Oda sıcaklığında kolesterol içeren metil metakrilatlı polimerlerin POM görüntüleri. a) poli(Chol-3-MMA), b) poli(Chol-3-MMA-*ko*-MMA), c) poli(Chol-7-MMA), d) poli(Chol-7-MMA-*ko*-MMA), e) poli(Chol-10-MMA) ve f) poli(Chol-10-MMA-*ko*-MMA).

POM karakterizasyonu sonuçları göre poli(Chol-3-MMA) ve poli(Chol-3-MMA-*ko*-MMA) için kristalinden izotropik hale geçiş 120-130 °C sıcaklık aralığında görüldü. Şekil 10.91'deki POM analizine göre bu polimerlerin sıvı kristal yapılarının smektik sıvı kristal faza özgü olan kırık fokal konik tekstür görüntülerini verdiği görülmektedir [Collings and Patel, 1997]. Ayrıca, aynı faz geçişleri ve sıvı kristal tekstürler poli (Chol-7-MMA), poli (Chol-7-MMA-*ko*-MMA), poli (Chol-10-MMA) ve poli(Chol-10-MMA-*ko*-MMA) için de görüldü. POM görüntüleri

sonucunda polimerlerin hepsinin sıvı kristal yapılarının smektik sıvı kristal faza özgü olan kırık fokal konik tekstür görüntülerini verdiği görülmektedir.

10.7.4. Kolesterol İçeren Metil Metakrilatlı Polimerlerin İletkenlik Mekanizması

Kompleks dielektrik sabitinin gerçel $\epsilon'(\omega)$ ve sanal $\epsilon''(\omega)$ kısımları $\epsilon^*(\omega = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega))$ olarak tanımlanır [San et.al., 2004]. Burada $\epsilon^*(\omega)$ kompleks dielektrik sabitidir. Oda sıcaklığında test edilen paralel levha kondansatörlerin dielektrik sabitinin gerçel $\epsilon'(\omega)$ ve sanal $\epsilon''(\omega)$ kısımlarının frekans bağımlılığı Şekil 10.92'de yarı-log ölçeğinde sırasıyla göstermektedir. Polimerlerin geniş frekans aralığında (yaklaşık 10 kHz'e kadar) gerçel dielektrik sabitinin ($\epsilon'(\omega)$) neredeyse sabit olduğu başka bir deyişle yönelimsel polarizasyon geniş frekans aralığında korunmakta olduğu Şekil 10.92'de açık bir şekilde görülmektedir. İncelenen örnekler arasında, kolesterol içeren esnek zincir uzunluğu 3 olan metil metakrilat homopolimeri (poli(Chol-3-MMA)) ve poli(Chol-3-MMA-*ko*-MMA) kopolimerinin en yüksek dielektrik sabiti değerleri ve kolesterol içeren esnek zincir uzunluğu 7 olan metil metakrilatlı homopolimer (poli(Chol-7-MMA)) ve kopolimer (poli(Chol-7-MMA-*ko*-MMA)) ise en düşük dielektrik değerleri gösterdiği görüldü. Esnek zincir uzunluğu 10 olan metil metakrilat homopolimerin (poli(Chol-10-MMA)) ve kopolimerin (poli(Chol-10-MMA-*ko*-MMA)) gerçel dielektrik sabiti değerleri incelenen frekans aralığı boyunca zincir uzunluğu 7 olan polimerlerden yüksek ve zincir uzunluğu 3 olan polimerlerden düşük çıktığı bulundu.



Şekil 10.92: Polimerlerin açısıl frekans evrimi. a) reel (ϵ') ve b) sanal (ϵ'') dielektrik sabitleri.

Dielektrik sabitinin reel $\epsilon'(\omega)$ kısmı;

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau_o)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi}{1 + 2(\omega\tau_o)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi + (\omega\tau_o)^{2(1-\alpha)}} \quad (10.1)$$

olarak ifade edilmektedir [Okutan et. al., 2005].

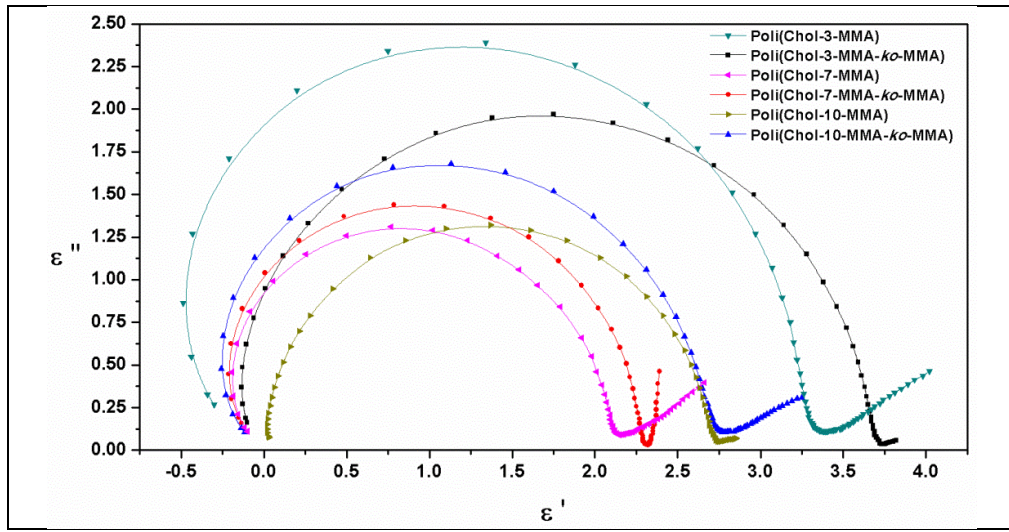
Burada, ϵ_{∞} ve ϵ_s yüksek ve düşük açılal frekans aralıklarında ki gerçel dielektrik sabiti, açılal frekans $\omega = 2\pi$ kez frekans, τ_0 genelleştirilmiş durulma zamanı ve α soğurma katsayısıdır. Soğurma katsayısı (α) parametresi sıfırla bir arasında değişmektedir ($0 < \alpha \leq 1$). Eğer $0 < \alpha \leq 1$ bölgeler için non-Debye tipi, α değerinin sıfıra yaklaştığı durumlarda ise yakın-Debye tipi ve 0 olması durumu standart Debye tipi ilişkisine karşılık gelmektedir. τ_0 durulma zamanı ve α soğurma katsayısı Şekil 10.92.a'da verilen her bir örneğin grafiksel değişimlerinin denklem 10.1'den yararlanarak % 99 doğruluğunda fit edilerek hesaplandı. τ_0 ve α 'nın hesaplanmış değerleri Tablo 10.19'da verildi. Parametre α değerleri sıfırdan daha yüksektir ki bu durumda hazırlanan örnekler non-Debye tipi ilişki sergilediği görülmektedir [Meller, 1983]. Örneklerin soğurma katsayısı değerleri incelenmiş polimerlerin non-Debye ve yaklaşık-Debye tipi eşdeğer devresi Direnç-Kapasitör (RC) özelliklerine uyduğu önermektedir.

Tablo 10.19: Polimerlere ait absorpsiyon katsayısı (α) gevşetme süresi (τ_0), dielektrik parametreleri (ϵ_s , ϵ_{∞} , ϵ''_{max} ve $\Delta\epsilon$) ve kritik frekansları (f_c).

Polimer ($R^2 = 0.99$)	α	τ_0	ϵ_s	ϵ_{∞}	ϵ''_{max}	$\Delta\epsilon$	f_c [Hz]
Poli(Chol-3-MMA)	0.064	5.22×10^{-8}	4.02	-0.301	2.36	4.321	$3.91 \times 10^{+6}$
Poli(Chol-3-MMA- ko-MMA)	0.39	7.07×10^{-8}	3.82	-0.102	1.96	3.902	$1.31 \times 10^{+6}$
Poli(Chol-7-MMA)	0.28	6.64×10^{-8}	2.66	-0.100	1.3	2.76	$2.72 \times 10^{+6}$
Poli(Chol-7-MMA- ko-MMA)	0.04	5.80×10^{-8}	2.39	-0.135	1.43	2.425	$3.26 \times 10^{+6}$
Poli(Chol-10- MMA)	0.74	8.01×10^{-8}	2.85	0.029	1.3	2.821	$0.53 \times 10^{+6}$
Poli(Chol-10- MMA-ko-MMA)	0.27	6.86×10^{-8}	3.25	-0.117	1.66	3.367	$2.26 \times 10^{+6}$

Tablo 10.19 aynı zamanda Şekil 10.92.a'dan hesaplanan ϵ_s , ϵ_{∞} ve $\Delta\epsilon$ parametreleri değerlerini göstermektedir. Bu parametreler, farklı numunelerin zincir uzunluğundan dolayı değişmektedir. Eşdeğer dielektrik sabitleri homopolimerler ve kopolimerler için zincir uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir. İncelenen tüm

polimerlerin kritik frekans değerleri Şekil 10.92.b'den belirlendi. Bu frekans değerleri sanal dielektrik sabitinin maksimum pik frekansına karşılık gelmektedir. Numunelerin kritik frekansında önemli farklılıklar gözlemlendi ki bu diğer parametrelerin farklılaşması ile uyum içindedir. Örneklerin Cole-Cole grafikleri Şekil 10.93'de gösterildi. Bu Cole-Cole grafikleri dielektrik sabitlerinin ($\epsilon''-\epsilon'$) gerçel değerlerine karşı sanalından elde edildi. Cole-Cole grafiklerinin eşdeğer devre model analizi incelenen örneklerin Direnç-Kapasitans (RC) ve seri direnç (R) rejimine sahip davranışı göstermektedir.



Şekil 10.93: Polimerlerin Cole-Cole grafikleri ($\epsilon''-\epsilon'$).

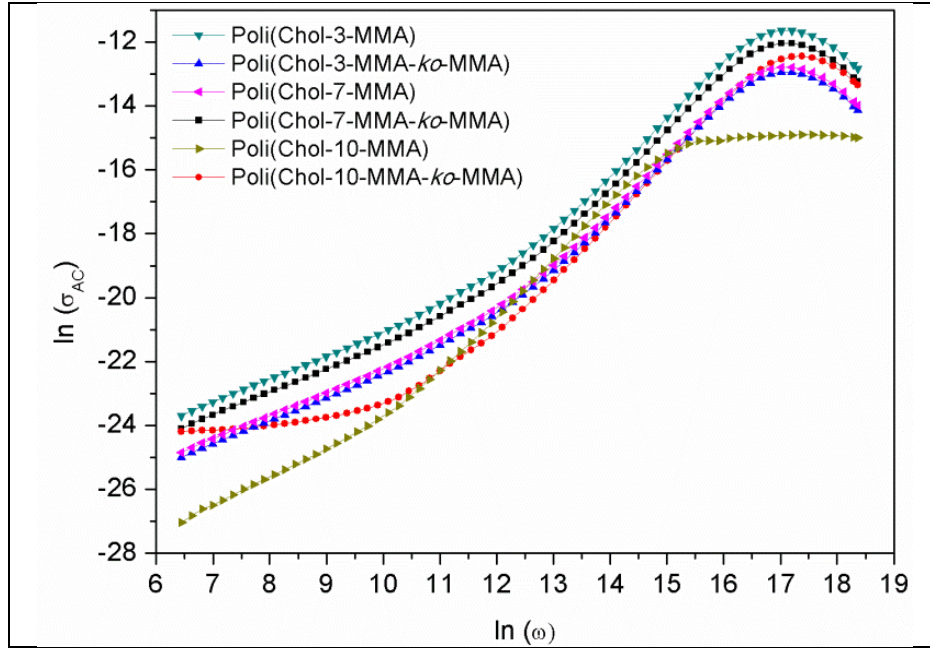
Grafikler non-Debye ve yaklaşık-Debye tipi durulma olayları gösterdiği görüldü. Non-Debye tipi grafikler arayüz moleküler durulma zamanın mekanizmalarının açıklaması için en uygun olanlardır. Bu durum dielektrik mekanizmasından eşdeğer devre analizini açıklamak için kullanılan bir diğer metottur. Polimerlerin $\epsilon''-\epsilon'$ eğrileri (Cole-Cole grafikleri) yarım daireleri göstermektedir. Yarım dairenin merkezi x-ekseni üzerine tam odaklanması Debye tipi mekanizmaya sahip olduğunu doğrulamaktadır. Burada x-ekseninden sapması ise Debye tipinden sapmasını ifade eder. Poli(Chol-MMA-7-ko-MMA) ve poli(Chol-3-MMA) örneklerine ait grafiklerin başlangıç noktaları onların yaklaşık-Debye tipi özellikleri sergilediği x-eksenine yakın olmasına bağlı durum göstermesindedir.

Polimerlerin AC iletkenliklerinin (σ') açısal frekans değerlendirmeleri Şekil 10.96'da verildi. Polimerlerin iletkenlik mekanizmasını anlamak için $\ln\sigma'-\ln\omega$ grafikleri çizildi ve incelendi. Şekil 10.94'da gösterildiği gibi bu polimer

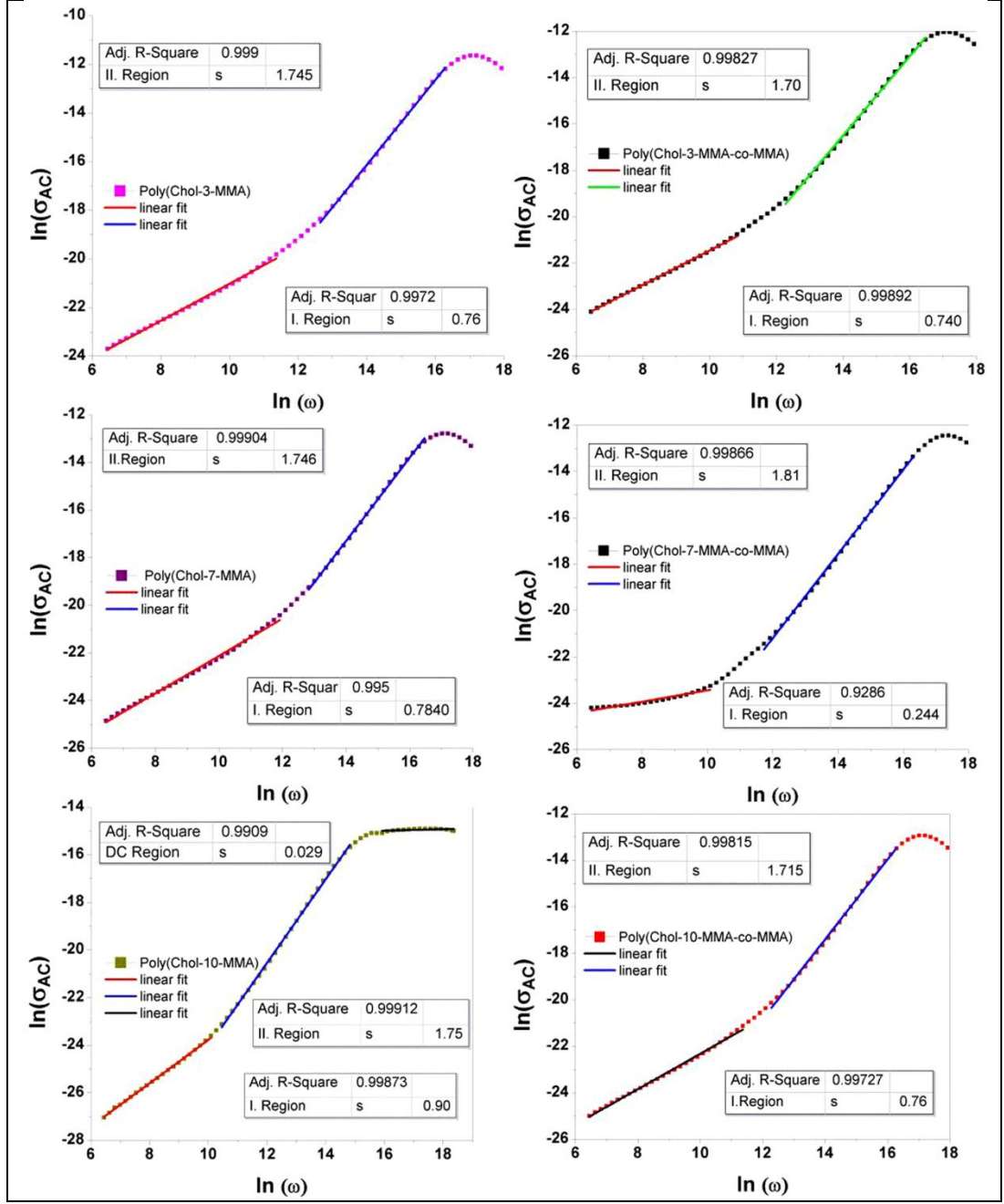
örneklerinin bazılarının grafiklerinde frekans lineer bölgeler göstermektedir. Açısal frekansın AC iletkenliğe bağılılığı, ampirik Jonscher'in evrensel yasası olarak aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir [Song et al., 2007], [Atyia et al., 2008].

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (10.2)$$

Bu denklemde, A bir sabit, ω açısal frekans ve s ise AC iletim mekanizmaları belirleyen frekans üs parametresidir.



Şekil 10.94: Polimerlerin iletkenliklerinin reel (σ'') kısmının açısal frekans bağılılığı.



Şekil 10.95: Yan zincir sıvı kristal polimerlerin iletkenliğinin ($\ln \sigma_{AC}-\ln \omega$) reel kısmının açısal frekans bağıllığı.

Parametre s (açısal frekans üssü) değerleri Şekil 10.95'deki grafiklerin eğiminden hesaplandı. Şekil 10.95'de grafiklerde görülen lineer artış frekans ile uyumludur ve AC iletkenlik gözlemlendi. Uygun eğri boyunca R^2 değerinin yaklaşık 0.99 ve eğimin $b=\ln\sigma/\ln\omega$ olduğu lineer denklem olan $y=a+b*x$ kullanıldı. Polimer örnekleri için açısal frekans ile $\ln\sigma_{AC}$ değişimleri Şekil 10.95'de verildi.

Açısal frekans katsayısı (s) değerleri, polimerlere ait elektrik iletim mekanizmasını belirlemek için kullanıldığından, bu değerler düşük ve yüksek frekanslı bölgeler için Şekil 10.95'deki grafiklerin eğiminden hesaplandı.

Şekil 10.95'de içindeki tablolarda verilen s parametre değerleri, DC iletkenlik mekanizması için $s \approx 0.38$, CBH (Correlated Barrier Hopping) iletkenlik mekanizması için $0 < s < 0.7$ [Elliott, 1987], QMT (Quantum Mechanical Tunneling) iletkenlik mekanizmaları için $0.7 \leq s < 1$ [Ghosh, 1990] ve SPPL (Super Linear Power Law) yüksek frekanslı bölgeler için $1 < s < 2$ [Vishwakarma, 2009] olarak verildiği, frekansa bağlı iletkenlik için bu mekanizmalar tarafından yorumlanır. Bu örnekler, düşük ve yüksek frekanslı bölgelerinde dört iletkenlik mekanizmaları içermektedir. Bu mekanizmalar, düşük frekanslı rejimde QMT ve CBH iletkenlik mekanizmaları ve yüksek frekanslı bölgesinde SPPL ve DC iletkenlik mekanizmalarıdır. Görülebileceği gibi, katsayı s 'nin değerleri ~ 0.029 'dan ~ 1.81 'e kadar değişmektedir (± 0.004). Genellikle, tüm polimerler, yüksek veya düşük frekanslarda iletim mekanizmasını gösterir. Düşük frekanslarda CBH mekanizmasını gösteren poli(Chol-7-MMA-ko-MMA) örneği hariç bütün polimerler düşük ve yüksek frekanslarda sırasıyla QMT ve SPPL iletim mekanizması gösterdi.

Ayrıca, poli(Chol-10-MMA) numunenin açısal frekans bağımlı ölçümü üç farklı iletkenlik mekanizmaları gösterdi. Bu örneğin önemi parametre s değerinin sıfıra yaklaştığı ve yüksek frekansta doygunluğa ulaşır ki daha yüksek frekanslarda DC iletkenliği göstermekte olduğunu belirtir. Polimerin bu davranışı, yüksek frekanslarda çalışan verimli organik fotovoltaj cihazların geliştirilmesi için uygunluk göstermektedir.

Bir OFET'in performansı kendi kapı dielektrik filmlerin özelliklerinin bir fonksiyonudur. Peng ve arkadaşları polimer dielektriklerinin bir çeşidini kullanarak organik alan etkili transistörler gerçekleştirmiş ve dielektrik filmlerin dielektrik sabitleri değerlerini değişmesiyle cihazların alan etkisi hareketlilik değerlerindeki değişimi ilişkilendirmişlerdir [Peng et al., 1990]. İncelenen yan zincir sıvı kristal polimerlerin dielektrik sabitleri ve diğer umut verici dielektrik özellikleri ile geniş alan algılama ve diğer gelişmiş uygulamalar için yüksek frekanslı organik Alan Etkili Transistörlerin (OFETs) gelişimi için onların uygunluğunu göstermektedir. Bu bakımdan çalışmalar sürdürülmekte ve gelecekte yayımlanması bekleniyor.

11. SONUÇLAR

Tez çalışmasında steroid grupları içeren ve üç farklı topolojide (steroid halkasının polimerdeki pozisyonuna göre) polimerler hazırlandı ve bu kapsamda sentezlenen polimerler ve bulunan önemli sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralandı;

Kolesterol sonlu yeni lineer (tek ve iki kollu) ve yıldız-şekilli (üç, dört ve altı kollu) poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) polimerler sentezlendi. Kolesterol grupların polimerler uçlarına bağlanması klik reaksiyonuyla gerçekleşti. Elde edilen polimerlerin yapıları ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile doğrulandı. Ayrıca ortalama molekül kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden, ısıl kararlılığı TGA termogramlarından ve kristal davranışları DSC eğrilerinden elde edilen verilerle belirlendi.

Karşılaştırma yapmak üzere ayrıca altı kollu PCL polimerlerin uç grubundaki azid fonksiyonunun primer ve tersiyer karbona bağlı olmasına göre iki şekilde sentezlendi. Bu iki polimerin termal özellikleri karşılaştırıldığında sadece brom uç grubu sahip polimerlerinin ısıl kararlılığı ve kristal davranışları farklı olduğu görüldü. Ayrıca bu polimerler ile karşılaştırılmak üzere kolesterol içeren siklotrifosfazen türevi sentezlendi ve yapıları karakterize edildi.

Kolesterolün mezojenik özelliğe sahip olması nedeniyle farklı PCL kol sayısına sahip bu polimerlere sıvı kristal özellik sağlanması amaçlandı. Sıvı kristal özellikleri POM, DSC ve XRD analizleri yardımıyla incelendi. Elde edilen polimerlerin POM görüntüleri sonucunda polimerlerin hepsinin sıvı kristal yapılarının smektik sıvı kristal faza özgü olan fokal konik tekstür görüntülerini verdiği görüldü. Ayrıca bu polimerlere ait XRD difraktogramlarında smektik faza özgü spesifik piklerin bulunması polimerlerin sıvı kristal varlığını desteklemektedir. Bu çalışma sonucunda polimerler uçlarındaki kolesterol sayısının artmasıyla sıvı kristal sıcaklık aralığının büyüdüğü gözlemlendi.

Kolesterol uç gruplarına ve siklotrifosfazen çekirdeğine sahip altı kollu PCL yıldız polimer daha sonra beta-siklodekstrin (β -CD) ile olan inklüzyon kompleksleri hazırlanarak supramoleküler yapılar elde edildi. Ayrıca bu komplekslerle karşılaştırmak için kolesterol uçlara sahip iki kollu lineer PCL polimerin ve

siklotrifosfazen türevinin β -siklodekstrin ile inklüzyon kompleksleri hazırlandı. Inklüzyon komplekslerinin aydınlatılmasında ^1H NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektroskopilerinin yanı sıra DSC, TGA, XRD ve temas açılı ölçümleri ile de desteklendi. Kolesterol uç grubuna sahip polimerler ile β -CD arasında oluşan inklüzyon komplekslerin stokiyometrisi (ϵ -CL: β -CD, mol:mol) β -CD'nin kolesterol içermeyen PCL polimerler ile olan inklüzyon komplekslerinin stokiyometrisinden daha düşük olduğu bulundu. β -CD ile olan inklüzyon kompleks oluşumuyla PCL polimerinin kristalitesinin azalmakta ve kolesterol fonksiyonlu polimerlerin hidrofilitesi artmaktadır. β -CD'nin polimer zincirlerinin üzerine geçmesinden (örtmesinden) dolayı DSC eğrilerinde lineer ve yıldız polimerlerin erime ve kristalizasyon sıcaklıkları gözlemlenmedi.

Bir diğer çalışmada, klik kimyası ve halka açılma polimerizasyonu yöntemleri kullanılarak kolik asit merkezli üç kolu poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve bir kolu poli(etilen glikol) (PEG), poli(metil metakrilat) (PMMA) veya polistiren (PS) lineer polimerlerinden oluşan AB_3 -tipi heterokollu (miktoarm) yıldız polimerler sentezlendi. Bu polimerlerle karşılaştırılmak üzere ayrıca kolik asit merkezli dört kollu PCL polimer (Cholic-(PCL)_4) hazırlandı. Elde edilen polimerlerin yapıları FT-IR, ^1H NMR teknikleri ile doğrulandı ve ortalama molekül ağırlıkları GPC ile analiz edildi. AB_3 -tipi yıldız polimerlerin hidroksil grupları içeren kolik asit makrobaşılatıcılar (mPEG-Cholic, PMMA-Cholic ve PS-Cholic) ile karşılaştırıldıklarında önemli ölçüde T_{mak} değerinin azaldığı görüldü. Bu miktoarm yıldız polimerler iki basamaklı bozunma davranışı göstermekte ve bu durum polimer kollarının farklı kimyasal yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra dört kollu Cholic-(PCL) $_4$ polimeri için tek kollu PCL-Cholic makrobaşılatıcı ile karşılaştırdığımızda termal olarak stabil olmayan hidroksil gruplarının varlığı yıldız polimerlerin ısıl kararlılığını azalttığı düşünülmektedir. mPEG-Cholic-PCL $_3$ polimerinin T_m değeri mPEG-Cholic polimerininki ile karşılaştırdığımızda biraz daha düşük bulundu. Bunun nedeni PCL kollarının mPEG segmentlerine göre daha düşük kristaliteye sahip olmasıdır. PMMA-Cholic-(PCL) $_3$ ve PS-Cholic-(PCL) $_3$ polimerleri için PCL kolların daha güçlü dominant karakterinden dolayı PCL kolların sadece erime noktası gözlemlendi. Cholic-(PCL) $_4$ polimeri için PCL kol sayısının artması sonucu yıldız polimerlerin kristalitesinin artmasından dolayı PCL-Cholic ile karşılaştırıldığında T_m değeri biraz daha yüksek bulundu.

Bu çalışmada yalıtkan malzeme olarak OFET yapımında kullanılmak üzere farklı uzunlukta esnek gruplara sahip (3, 7 ve 10 karbonlu) ve yan grubunda kolesterol içeren sıvı kristal metakrilat tabanlı homo- ve kopolimerler sentezlendi. Polimerlerin kimyasal yapıları ^1H NMR ve FT-IR analiz teknikleriyle doğrulandı ve mezomorfik özellikleri DSC ve polarize optik mikroskop (POM) ile incelendi. Elde edilen polimerlerin dielektrik özellikleri incelenerek transistör uygulamalarına uygunluğu değerlendirildi. Gerçel ve sanal dielektrik sabitler, soğurma katsayısı, durulma zamanı, dielektrik mukavemeti ve polimerlerin kritik frekans değerleri paralel plakalı empedans veya dielektrik spektroskopik (IS veya DS) tekniği kullanılarak belirlendi. Sıvı kristal polimerlerin dielektrik sabiti değerlerinin alifatik zincir uzunluğu azalmasıyla arttığı gözlemlendi. Polimerlerin ϵ'' - ϵ' eğrileri (Cole-Cole grafikleri) yaklaşık-Debye türü durulma özellikleri göstermektedir. Bunun yanında, zincir uzunluğu 3 olan homopolimer ve zincir uzunluğu 7 olan kopolimer haricinde örneklerin non-Debye tipi durulma davranışına sahip depresif yarım daireler vermektedir. Detaylı iletkenlik analizi yüksek frekans bölgelerinde SLPL ve DC iletkenlik mekanizmaları ve düşük frekans rejiminde QMT ve CBH iletkenlik mekanizmaları takip eden polimer filmleri ortaya koymaktadır. Esnek zincir uzunluğu 10 olan homopolimer (poli(Chol-10-MMA)) yüksek frekanslı organik fotovoltaik cihazların geliştirilmesi için uygunluğu temsil eden daha yüksek frekanslarda doygunluk veya DC iletkenlik davranışı göstermektedir.

11.1. İleride Yapılması Planlanan Çalışmalar

Tez çalışması kapsamında kolesterol grubu grubu içeren metakrilat monomerleri hazırlanarak bu monomerlerin homopolimerleri ve MMA ile kopolimerleri sentezlendi ve Organik Alan Etkili Transistörlerde (OFET) sıvı kristal özellik gösteren yalıtkan malzemeler olarak kullanıldı. Bu çalışmanın devamı olarak kolesterol grubu grubu içeren metakrilat monomerleri ile yalıtkan malzeme olarak çalışılmış stiren ve metiltiyenil metakrilat (MTM) monomerlerinin kopolimerleri hazırlanarak OFET uygulamalarında etkilerinin araştırılması planlanmaktadır.

Hazırlanan lineer yan zincirinde kolesterol içeren sıvı kristal metakrilat polimerlerin yanı sıra farklı başlatıcılar kullanılarak farklı kol sayılarına sahip sıvı kristal yıldız polimerler hazırlanarak literatüre katkıda bulunulması ve sıvı kristal

özelliğinden faydalanarak transistör ve diğer alanlarda uygulama potansiyelinin incelenmesi planlanmaktadır.

Kolik asitin yıldız polimer sentezinde başlatıcı olarak kullanıldığı çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. Kolik asitin biyouyumlu olması ile hidrofilik ve hidrofobik özelliğe sahip biyobozunur polimerlerin bu steroide bağlanmasıyla yeni amfifilik miktoarm yıldız polimerlerin sentezlenmesi ve elde edilecek bu malzemelerin ilaç salınım sistemleri gibi alanlarda kullanılma potansiyelinin incelenmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

Ahn S. K., Nguyen L. L. T., Kasi R. M., (2009), "Synthesis and characterization of side-chain liquid crystalline polymers bearing cholesterol mesogen", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 2690-2701.

Akın M. E., (2008), "N-tipi Yarı İletken Malzemelere Dayalı Organik Alan Etkili Transistörlerin Üretimleri, Performans Ve Karakteristiklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi.

Alberts B., Barry D., Lewis J., Raff M., Roberts K., Watson J. D., (1994), "Molecular Biology of the Cell", 4th Edition, Garland.

Albertsson A. C., Varma I. K., (2003), "Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications", *Biomacromolecules*, 4, 1466-1486.

Arines J., (2009), "Impact of liquid crystals in active and adaptive optics", *Materials*, 2, 549-561.

Arya S. K., Solanki P. R., Singh S. P., Kaneto K., Pandey M. K., Datta M., Malhotra B. D., (2007), "Poly-(3-hexylthiophene) self-assembled monolayer based cholesterol biosensor using surface plasmon resonance technique", *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2516-2524.

Astray G., Gonzalez-Barreiro C., Mejuto J. C., Rial-Otero R., Simal-Gándara J., (2009), "A review on the use of cyclodextrins in foods", *Food Hydrocolloids*, 23, 1631-1640.

Atyia H. E., Farid A. M., Hegab N. A., (2008), "AC conductivity and dielectric properties of amorphous $Ge_xSb_{40-x}Se_{60}$ thin films", *Physica B: Condensed Matter*, 403, 3980-3984.

Barmatov E. B., Obrascov A. A., Pebalk D. A., Barmatova M. V., (2004), "Chiral nematic phase in hydrogen-bonded blends of a side-chain smectic polymer with low molar mass dopants", *Colloid and Polymer Science*, 282, 530-534.

Becer C. R., Hoogenboom R., Schubert U. S., (2009), "Click chemistry beyond metal-catalyzed cycloaddition", *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 4900-4908.

Bekers O., Uijtendaal E. V., Beijnen J. H., Bult A., Underberg W. J. M., (1991), "Cyclodextrins in the pharmaceutical field", *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 17, 1503-1549.

Benrebouh A., Avoce D., Zhu X. X., (2001), "Thermo- and pH-sensitive polymers containing cholic acid derivatives", *Polymer*, 42, 4031-4038.

Bertani R., Chaux F., Gleria M., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Resnati G., Sansotera M., Venzo A., (2007), "Supramolecular rods via halogen bonding-based self-assembly of fluorinated phosphazene nanopillars", *Inorganica Chimica Acta*, 360, 1191-1199.

Billiet L., Fournier D., Prez F. D., (2009), "Step-growth polymerization and 'click' chemistry: The oldest polymers rejuvenated", *Polymer*, 50, 3877-3886.

Binder W. H., Kluger C., (2006), "Azide/alkyne "click" reactions: Applications in material science and organic synthesis", *Current Organic Chemistry*, 10, 1791-1815.

Binder W. H., Sachsenhofer R., (2007), "'Click' chemistry in polymer and materials science", *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 15-54.

Boonpangrak S., Whitcombe M. J., Prachayasittikul V., Mosbach K., Ye L., (2006), "Preparation of molecularly imprinted polymers using nitroxide-mediated living radical polymerization", *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 349-354.

Buschmann H. J., Denter U., Knittel D., Schollmeyer E., (1998), "The use of cyclodextrins in textile processes-An overview", *The Journal of The Textile Institute*, 89, 554-561.

Celik A., Kemikli N., Ozturk R., Muftuoglu A. E., Yilmaz F., (2009), "Synthesis, characterization and thermal properties of a novel star polymer consisting of poly(ϵ -caprolactone) arms emanating from an octa-functional porphyrazine core", *Reactive and Functional Polymers*, 69, 705-713.

Chan T. R., Hilgraf R., Sharpless K. B., Fokin V. V., (2004), "Polytriazoles as copper(I)-stabilizing ligands in catalysis", *Organic Letters*, 6, 2853-2855.

Chan S. C., Kuo S. W., Chang F. C., (2005), "Synthesis of the organic/inorganic hybrid star polymers and their inclusion complexes with cyclodextrins", *Macromolecules*, 38, 3099-3107.

Chen W. Q., Wei H., Li S. L., Feng J., Nie J., Zhang X. Z., Zhuo R. X., (2008), "Fabrication of star-shaped, thermo-sensitive poly(N-isopropylacrylamide)-cholic acid-poly(ϵ -caprolactone) copolymers and their self-assembled micelles as drug carriers", *Polymer*, 49, 3965-3972.

Chen G., Jiang M., (2011), "Cyclodextrin-based inclusion complexation bridging supramolecular chemistry and macromolecular self-assembly", *Chemical Society Reviews*, 40, 2254-2266.

Chua L. L., Zaumseil J., Chang J. F., Ou E. C. W., Ho H., Siringhaus H., Friend R. H., (2005), "General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors", *Nature*, 434, 194-199.

Chung J. W., Kang T. J., Kwak S. Y., (2007), "Supramolecular self-assembly of architecturally variant α -cyclodextrin inclusion complexes as building blocks of hexagonally aligned microfibrils", *Macromolecules*, 40, 4225-4234.

Cloudy P., Letoffe J. M., Germain P., Bastide J. P., Bayol A., Blasquez S., Rao R. C., Gonzalez B., (1991), "Physicochemical characterization of cholesterol-beta cyclodextrin inclusion complexes", *Journal of Thermal Analysis*, 37, 2497-2506.

Coates D., (1997), "Thermotropic Liquid Crystals", In: W. Jones, Editor, "Organic Molecular Solids: Properties and Application", 1st Edition, Wiley.

Collings P. J., Patel J. S., (1997), "Handbook of Liquid Crystal Research", 1st Edition, Oxford University Press.

Collings P. J., Hird M., (2001), "Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics", 2nd Edition, Taylor&Francis.

Crini G., Morcellet M., (2002), "Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins", *Journal of Separation Science*, 25, 789-813.

Cristaldi D. J. R., Pennise S., Pulvirenti F., (2009), "Liquid Crystal Displays Drivers", 1st Edition, Springer.

Cui Y., Ma X., Tang X., Luo Y., (2004), "Synthesis, characterization, and thermal stability of star-shaped poly(ϵ -caprolactone) with phosphazene core", *European Polymer Journal*, 40, 299-305.

Dai X. H., Dong C. M., Fa H. B., Yan D., Wei Y., (2006), "Supramolecular polypseudorotaxanes composed of star-shaped porphyrin-cored poly(ϵ -caprolactone) and α -cyclodextrin", *Biomacromolecules*, 7, 3527-3533.

Davarcı D., Beşli S., Demirbaş E., (2013), "Synthesis of a series of triple-bridged cyclotriphosphazenehexa-alkoxyderivatives and investigation of their structural and mesomorphic properties", *Liquid Crystals*, 40, 624-631.

Davidson A. J., (2004), "Flexoelectric Switching in a Bistable Nematic Device", Doctor of Philosophy Thesis, University of Strathclyde.

De Espinosa L. M., Winkler M., Meier M. A. R., (2013), "Acyclic diene metathesis polymerization and heck polymer-polymer conjugation for the synthesis of star-shaped block copolymers", *Macromolecular Rapid Communications*, 34, 1381-1386.

De Leeuw D. M., Simenon M. M. J., Brown A. R., Einerhand R. E. F., (1997), "Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices", *Synthetic Metals*, 87, 53-59.

Demko Z. P., Sharpless K. B., (2002), "A click chemistry approach to tetrazoles by Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition: Synthesis of 5-sulfonyl tetrazoles from azides and sulfonyl cyanides", *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2110-2113.

Demus D., Goodby J., Grey G. W., Spiess H. W., Vill S. W., (1998), "Handbook of Liquid Crystal", 3th Edition, Wiley.

Donino B., Guillion D., Deschenaux R., Bruce D. W., (2003), "Metallomesogens". In: J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Editors, "Comprehensive Coordination Chemistry II", Pergamon.

Eastburn S. D., Tao B. Y., (1994), "Applications of modified cyclodextrins", *Biotechnology Advances*, 12, 325-339.

Elliott S. R., (1987), "A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors", *Advances in Physics*, 36, 135-217.

Facchetti A., Yoon M. H., Marks T. J., (2005), "Gate dielectrics for organic field-effect transistors: New opportunities for organic electronics", *Advanced Materials*, 17, 1705-1725.

Frank P., (2007), "Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Organic Dielectric / Organic Semiconductor Interface", Diploma Thesis, Johannes Kepler University.

Freidzon Y. S., Kharitonov A. V., Shibaev V. P., Platé N. A., (1985), "Thermotropic liquid crystalline polymers-19. Peculiarities of the liquid crystalline structure of cholesterol-containing polymers", *European Polymer Journal*, 21, 211-216.

Fu H. L., Yu L., Zhang H., Zhang X. Z., Cheng S. X., Zhuo R. X., (2007a), "Synthesis of novel cholic acid functionalized branched oligo/poly(ϵ -caprolactone)s for biomedical applications", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 81, 186-194.

Fu H. L., Zou T., Cheng S. X., Zhang X. Z., Zhuo R. X., (2007b), "Cholic acid functionalized star poly(DL-lactide) for promoting cell adhesion and proliferation", *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 1, 368-376.

Gadzinowski M., Sosnowski S., Slomkowski S., (1996), "Kinetics of the dispersion ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated with diethylaluminum ethoxide", *Macromolecules*, 29, 6404-6407.

Generali G., Dinelli F., Capelli R., Toffanin S., Muccini M., (2011), "Influence of the substrate platform on the opto-electronic properties of multi-layer organic light-emitting field-effect transistors" *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, 1-7.

Ghosh A., (1990), "Frequency-dependent conductivity in bismuth-vanadate glassy semiconductors", *Physical Review B*, 41, 1479-1488.

Giguere G., Zhu X. X., (2007), "Synthesis and aggregation properties of anionic star-shaped polymers with cholic acid cores and polyacrylate arms", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45, 4173-4178.

Giguere G., Zhu X. X., (2009), "Functional star polymers with a cholic acid core and their thermosensitive properties", *Biomacromolecules*, 11, 201-206.

Goodby J. W., Demus D., Gray G. W., Spiess H. W., Vill V., (1998), "Handbook of liquid crystals. Vol. 1, Fundamentals", 1st Edition, Wiley.

Gorur M., Yilmaz F., Kilic A., Sahin Z. M., Demirci A., (2011), "Synthesis of pyrene end-capped A6 dendrimer and star polymer with phosphazene core via "click chemistry", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49, 3193-3206.

Guo J., Sun J., Zhu S., Cao H., Zhao D., Wang L., Yang H., (2007), "Supramolecular inclusion complexes of biodegradable cholesteryl-(ϵ -caprolactone)_n functionalized polymer with α -cyclodextrin", *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 1700-1706.

Guo J., Sun J., Cao H., Yang H., (2008), "Inclusion complexes of cholesteryl- ϵ -caprolactone)₁₀ functionalized polymer with γ -cyclodextrin", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 60, 95-101.

Hamley I. W., Castelletto V., Parras P., Lu Z. B., Imrie C. T., Itoh T., (2005), "Ordering on multiple lengthscales in a series of side group liquid crystal block copolymers containing a cholesteryl-based mesogen", *Soft Matter*, 1, 355-363.

Harada A., Kamachi M., (1990), "Complex formation between poly(ethylene glycol) and α -cyclodextrin", *Macromolecules*, 23, 2821-2823.

Harada A., Nishiyama T., Kawaguchi Y., Okada M., Kamachi M., (1997a), "Preparation and characterization of inclusion complexes of aliphatic polyesters with cyclodextrins", *Macromolecules*, 30, 7115-7118.

Harada A., Kawaguchi Y., Nishiyama T., Kamachi M., "Complex formation of poly(ϵ -caprolactone) with cyclodextrin", (1997b), *Macromolecular Rapid Communications*, 18, 535-539.

Hasegawa S., Takeshita H., Yoshii F., Sasaki T., Makuuchi K., Nishimoto S., (2000), "Thermal degradation behavior of gamma-irradiated acetyloxy end-capped poly(oxyethylene)", *Polymer*, 41, 111-120.

Hattori H., Uryu T., (2000), "Synthesis and properties of photochromic liquid-crystalline copolymers containing both spironaphthoxazine and cholesteryl groups", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38, 887-894.

He X. Z., Xiao L. J., Zhang B. Y., Xiao W. Q., (2005), "Synthesis and characterization of side-chain liquid-crystalline elastomers containing cholesterol", *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 383-390.

Hepuzer Y., (2000), "Sıvı Kristal Blok ve Graft Kopolimer Sentezinde Yeni Yöntemler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Hu X., Zhang Z., Zhang X., Li Z., Zhu X. X., (2005), "Selective acylation of cholic acid derivatives with multiple methacrylate groups", *Steroids*, 70, 531-537.

Hu J. S., Zhang B. Y., Zhou A. J., Yang L. Q., Wang B., (2006), "Side-chain cholesteric liquid crystalline elastomers derived from a mesogenic crosslinking agent: I. Synthesis and mesomorphic properties", *European Polymer Journal*, 42, 2849-2858.

Huang J., Li X., Lin T., He C., Mya K. Y., Xiao Y., Li J., (2004), "Inclusion complex formation between α,γ -cyclodextrins and organic-inorganic star-shaped poly(ethylene glycol) from an octafunctional silsesquioxane core", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 1173-1180.

Hwang J. J., Iyer S. N., Li L. S., Claussen R., Harrington D. A., Stupp S. I., (2002), "Self-assembling biomaterials: Liquid crystal phases of cholesteryl oligo(l-lactic acid) and their interactions with cells", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99, 9662-9667.

Int Veld P. J. A., Velner E. M., Van De Witte P., Hamhuis J., Dijkstra P. J., Feijen J., (1997), "Melt block copolymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35, 219-226.

Janvier F., Zhu J. X. X., Armstrong J., Meiselman H. J., Cloutier G., (2013), "Effects of amphiphilic star-shaped poly(ethylene glycol) polymers with a cholic acid core on human red blood cell aggregation", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 18, 100-107.

Jedlinski Z., Kowalczyk M., Kurcok P., (1991), "What is the real mechanism of anionic polymerization of β -lactones by potassium alkoxides? A critical approach", *Macromolecules*, 24, 1218-1219.

Jiao H., Goh S. H., Valiyaveetil S., (2002), "Inclusion complexes of multiarm poly(ethylene glycol) with cyclodextrins", *Macromolecules*, 35, 1980-1983.

Kawaguchi Y., Nishiyama T., Okada M., Kamachi M., Harada A., (2000), "Complex Formation of Poly(ϵ -caprolactone) with Cyclodextrins" *Macromolecules*, 33, 4472-4477.

Kawase T., Shimoda T., Newsome C., Sirringhaus H., Friend R. H., (2003), "Inkjet printing of polymer thin film transistors", *Thin Solid Films*, 438, 279-287.

Khan R., Solanki P., Kaushik A., Singh S. P., Ahmad S., Malhotra B. D., (2009), "Cholesterol biosensor based on electrochemically prepared polyaniline conducting polymer film in presence of a nonionic surfactant", *Journal of Polymer Research*, 16, 363-373.

Khoo I. C., (1995), "Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena", 1st Edition, John Wiley & Sons.

Kim S. H., Ahn J., Kwak H. S., (2004), "Crosslinking of β -cyclodextrin on cholesterol removal from milk", *Archives of Pharmacal Research*, 27, 1183-1187.

Klauk H., Halik M., Zschieschang U., Schmid G., Radlik W., Weber W., (2002), "High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors", *Journal of Applied Physics*, 92, 5259-5263.

Klok H. A., Hwang J. J., Iyer S. N., Stupp S. I., (2002), "Cholesteryl-(l-lactic acid)_n building blocks for self-assembling biomaterials", *Macromolecules*, 35, 746-759.

Kowalski A., Duda A., Penczek S., (1998), "Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, 1. Polymerization of ϵ -caprolactone", *Macromolecular Rapid Communications*, 19, 567-572.

Kowalski A., Libiszowski J., Duda A., Penczek S., (2000), "Polymerization of 1,1-dilactide initiated by Tin(II) Butoxide", *Macromolecules*, 33, 1964-1971.

Kurcok P., Kowalczyk M., Hennek K., Jedlinski Z., (1992), "Anionic polymerization of β -lactones initiated with alkali-metal alkoxides: Reinvestigation of the polymerization mechanism", *Macromolecules*, 25, 2017-2020.

Liu X. M., Yang Y. Y., Leong K. W., (2003), "Thermally responsive polymeric micellar nanoparticles self-assembled from cholesteryl end-capped random poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide): Synthesis, temperature-sensitivity, and morphologies", *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 295-303.

Loethen S., Ooya T., Choi H. S., Yui N., Thompson D. H., (2006), "Synthesis, characterization, and pH-triggered dethreading of α -cyclodextrin-poly(ethylene glycol) polyrotaxanes bearing cleavable endcaps", *Biomacromolecules*, 7, 2501-2506.

Loftsson T., Jarho P., Masson M., Jarvinen T., (2005), "Cyclodextrins in drug delivery", *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2, 335-351.

Lopez C. A., de Vries A. H., Marrink S. J., (2011), "Molecular mechanism of cyclodextrin mediated cholesterol extraction", *Plos Computational Biology*, 7, 1-11.

Luo J., Giguere G., Zhu X. X., (2009), "Asymmetric poly(ethylene glycol) star polymers with a cholic acid core and their aggregation properties", *Biomacromolecules*, 10, 900-906.

Lundberg R. D., Cox E. F., (1969), "Lactones", In: K. Frisch and S. Reegen, Editors, "Ring-Opening Polymerization", Marcel Dekker.

Lutz J. F., Börner H. G., Weichenhan K., (2005), "Combining Atom Transfer Radical Polymerization and Click Chemistry: A Versatile Method for the Preparation of End-Functional Polymers", *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 514-518.

Matyjaszewski K., Gaynor S. G., Kulfan A., Podwika M., (1997), "Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization. 1. acrylic AB monomers in "Living" Radical Polymerizations", *Macromolecules*, 30, 5192-5194.

Mecerreyes D., Jerome R., (1999), "From living to controlled aluminium alkoxide mediated ring-opening polymerization of (di)lactones, a powerful tool for the macromolecular engineering of aliphatic polyesters", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, 2581-2590.

Meller A., (1983), "Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie, Boron Compounds", 2nd Edition, Springer-Verlag.

Miller D. D., Brueggemeir R. W., Dalton J. T., (2002), "Andrenocorticoids", 5th Edition, Lippincott Williams-Wilkins.

Moses J. E., Moorhouse A. D., (2007), "The growing applications of click chemistry", *Chemical Society Reviews*, 36, 1249-1262.

Nabid M. R., Rezaei S. J. T., Sedghi R., Niknejad H., Entezami A. A., Oskooie H. A., Heravi M. M., (2011), "Self-assembled micelles of well-defined pentaerythritol-centered amphiphilic A₄B₈ star-block copolymers based on PCL and PEG for hydrophobic drug delivery", *Polymer*, 52, 2799-2809.

Nagahama K., Ouchi T., Ohya Y., (2008), "Temperature-induced hydrogels through self-assembly of cholesterol-substituted star PEG-b-PLLA copolymers: An injectable scaffold for tissue engineering", *Advanced Functional Materials*, 18, 1220-1231.

Nagai A., Kamei Y., Wang X. S., Omura M., Sudo A., Nishida H., Kawamoto E., Endo T., (2008), "Synthesis and crosslinking behavior of a novel linear polymer bearing 1,2,3-triazol and benzoxazine groups in the main chain by a step-growth click-coupling reaction", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46, 2316-2325.

Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J., (1992), "Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. kinetics and mechanism of the bulk polymerization", *Macromolecules*, 25, 6419-6424.

Norman A. W., Litwack G., (1997), "Hormones", 2nd Edition, San Diego Academic Press.

Okutan M., Yakuphanoglu F., Eren S. S., Koysal O., (2005), "Impedance spectroscopy and dielectric anisotropy-type analysis in dye-doped nematic liquid crystals having different preliminary orientations" *Physica B: Condensed Matter*, 368, 308-317.

Patten T. E., Matyjaszewski K., (1998), "Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials", *Advanced Materials*, 10, 901-915.

Penczek S., Slomkowski S., (1987), "Progress in Anionic Ring-Opening Polymerization", In: Hogen-Esch T., Smid J., Editors, "Recent Advances in Anionic Polymerization", Springer.

Peng X., Horowitz G., Fichou D., Garnier F., (1990), "All-organic thin-film transistors made of α -sexithienyl semiconducting and various polymeric insulating layers", *Applied Physics Letters*, 57, 2013-2015.

Ponting M., Lin Y., Keum J. K., Hiltner A., Baer E., (2010), "Effect of Substrate on the Isothermal Crystallization Kinetics of Confined Poly(ϵ -caprolactone) Nanolayers", *Macromolecules*, 43, 8619-8627.

Priestley E. B., Wojtowicz P. J., Sheng P., (1975), "Introduction Liquid Crystals", 1st Edition, Plenum Press.

Pugh C., Percec, V., (1988), "Chemical Reactions on Polymers", In: J. L. Benham, J. F. Kinstle, Editors, "American Chemical Society Symposium Series", American Chemical Society.

Rahman M. L., Asik J., Kumar S., Tschierske C., (2008), "Liquid crystalline banana-shaped monomers derived from 2,7-naphthalene: synthesis and properties", *Liquid Crystals*, 35, 1263-1270.

Rawlins E. A., (1977), "Bentley's Textbook of Pharmaceutics", 8th Edition, Elsevier Health Sciences.

Reddy R. A., Raghunathan V. A., Sadashiva B. K., (2004), "Novel ferroelectric and antiferroelectric smectic and columnar mesophases in fluorinated symmetrical bent-core compounds", *Chemistry of Materials*, 17, 274-283.

Reinitzer F., (1888), "Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins", *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 9, 421-441.

Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V., Sharpless K. B., (2002), "A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective "Ligation" of azides and terminal alkynes", *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2596-2599.

Sage I., (1990), "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th Edition, Wiley.

San S. E., Okutan M., Köysal O., Ono H., Kawatsuki N., (2004), "Dielectric properties of a side-chain liquid crystalline polymer under laser induced circumstances" *Optics Communications*, 238, 79-84.

Setijadi E., Tao L., Liu J., Jia Z., Boyer C., Davis T. P., (2009), "Biodegradable star polymers functionalized with β -cyclodextrin inclusion complexes", *Biomacromolecules*, 10, 2699-2707.

Shannon P. J., (1983), "Synthesis of methacrylate and acrylate monomers of cholesteric esters via phase transfer catalysis", *Macromolecules*, 16, 1677-1678.

Shannon P. J., (1984), "Photopolymerization in cholesteric mesophases", *Macromolecules*, 17, 1873-1876.

Shibaev V. P., Plate N. A., Freidzon Y. S., (1979), "Thermotropic liquid crystalline polymers. I. Cholesterol-containing polymers and copolymers", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 17, 1655-1670.

Shin K. M., Dong T., He Y., Taguchi Y., Oishi A., Nishida H., Inoue Y., (2004), "Inclusion complex formation between α -cyclodextrin and biodegradable aliphatic polyesters", *Macromolecular Bioscience*, 4, 1075-1083.

Shuai X., Porbeni F. E., Wei M., Shin I. D., Tonelli A. E., (2001), "Formation of and coalescence from the inclusion complex of a biodegradable block copolymer and α -cyclodextrin: A novel means to modify the phase structure of biodegradable block copolymers", *Macromolecules*, 34 (21), 7355-7361.

Singh T. B., Sariciftci N. S., (2006), "Progress in plastic electronics devices" *Annual Review Materials Research*, 36, 199-230

Singh T. B., (2007), "Organic Transistors Lecture", Doctor of Philosophy Thesis, Johannes Kepler University.

Skoog D. A., West D. M., (1981), "Principles of Instrumental Analysis", 2nd Edition, Holt-Saunders.

Song C. H., Kim M., Choi H. W., Kim H. J., Yang, Y. S., (2007), "Conductivity analysis of dielectric response in ionic conducting $2(\text{KLi})\text{NbO}_3\text{-SiO}_2$ glasses", *Journal of the Korean Physical Society*, 51, 71-74.

Sosnowski S., Gadzinowski M., Slomkowski S., (1996), "Poly(L,L-lactide) microspheres by ring-opening polymerization", *Macromolecules*, 29, 4556-4564.

Stadler P., (2006), "Hysteresis in Bio-Organic Field-Effect Transistors", Diploma Thesis, Johannes Kepler University.

Stark H., (2001), "Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals", *Physics Reports*, 351, 387-474.

Sugiyama K., Shiraishi K., Matsumoto T., (2003), "Assembly of amphiphilic poly[2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine] with cholesteryl moieties as terminal groups", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41, 1992-2000.

Sun Y., Liu Y., Zhu D., (2005), "Advances in organic field-effect transistors", *Journal of Materials Chemistry*, 15, 53-65.

Sundstrom D. W., Lee Y. D., (1972), "Thermal conductivity of polymers filled with particulate solids", *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 3159-3167.

Sze S. M., (2001), "Semiconductor devices", *Journal of Physics and Technology*, 2, 169-220.

Szejtli J., (1998), "Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry", *Chemical Reviews*, 98, 1743-1754.

Szejtli J., (2004), "Past, present and future of cyclodextrin research", *Pure Applied Chemistry*, 76, 1825-1845.

Şenel S., Çapan Y., Hıncal A., (1992), "Termal analiz yöntemlerinin farmasötik alanda kullanımı.", *Farmasotik Bilimler Ankara Derneği*, 17, 45-58.

Tao W., Zeng X., Zhang J., Zhu H., Chang D., Zhang X., Gao Y., Tang J., Huang L., Mei L., (2014), "Synthesis of cholic acid-core poly(ϵ -caprolactone-ran-lactide)-b-poly(ethylene glycol) 1000 random copolymer as a chemotherapeutic nanocarrier for liver cancer treatment", *Biomaterials Science*, 2, 1262-1274.

Tasdelen M. A., Van Camp W., Goethals E., Dubois P., Du Prez F., Yagci Y., (2008), "Polytetrahydrofuran/clay nanocomposites by in situ polymerization and "click" chemistry processes", *Macromolecules*, 41, 6035-6040.

Thakur V. K., Vennerberg D., Madbouly S. A., Kessler M. R., (2014), "Bio-inspired green surface functionalization of PMMA for multifunctional capacitors", *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 6677-6684.

Tsumura K. H., Ando T., (1986), "Field Effect Transistor", U.S. Patent 5, 107, 308.

Valle E. M. M. D., (2004), "Cyclodextrins and their uses: a review", *Process Biochemistry*, 39, 1033-1046.

Van de Manakker F., van der Pot M., Vermonden T., van Nostrum C. F., Hennink W. E., (2008a), "Self-assembling hydrogels based on β -cyclodextrin/cholesterol inclusion complexes", *Macromolecules*, 41, 1766-1773.

Van de Manakker F., Vermonden T., el Morabit N., van Nostrum C. F., Hennink W. E., (2008b), "Rheological behavior of self-assembling PEG- β -cyclodextrin/PEG-cholesterol hydrogels", *Langmuir*, 24, 12559-12567.

Veres J., Ogier S. D., Leeming S. W., Cupertino D. C., Mohialdin K. S., (2003), "Low-k insulators as the choice of dielectrics in oorganic field-effect transistors", *Advanced Functional Materials*, 13, 199-204.

Veres J., Ogier S., Lloyd G., de Leeuw D., (2004), "Gate insulators in organic field-effect transistors", *Chemistry of Materials*, 16, 4543-4555.

Vishwakarma P. N., (2009), "Ac conductivity in boron doped amorphous carbon films", *Solid State Communications*, 149, 115-120.

Wan T., Zou T., Cheng S. X., Zhuo R. X., (2004), "Synthesis and characterization of biodegradable cholesteryl end-capped polycarbonates", *Biomacromolecules*, 6, 524-529.

Wang L., Wang J. L., Dong C. M., (2005), "Supramolecular inclusion complexes of star-shaped poly(ϵ -caprolactone) with α -cyclodextrin", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 4721-4730.

Wang Y., Zhang B. Y., He X. Z., Wang J. W., (2007), "Side-chain cholesteric liquid crystalline polymers containing menthol and cholesterol-synthesis and characterization", *Colloid and Polymer Science*, 285, 1077-1084.

Wei M., Tonelli A. E., (2001), "Compatibilization of polymers via coalescence from their common cyclodextrin inclusion compounds", *Macromolecules*, 34, 4061-4065.

Wenz G., Han B. H., Müller A., (2006), "Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes", *Chemical Reviews*, 106, 782-817.

Whitcombe M. J., Rodriguez M. E., Villar P., Vulfson E. N., (1995), "A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol", *Journal of the American Chemical Society*, 117, 7105-7111.

Xia J., Zhang X., Matyjaszewski K., (2000), "The Effect of Ligands on Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization", In: Boffa L. S., Novak B. M., Editors, "Transition Metal Catalysis in Macromolecular Design", American Chemical Society.

Xu J. P., Ji J., Chen W., Shen J. C., (2004), "Biomimetic Amphiphiles for Polymeric Micellar Carrier System", *ASBM6: Proceedings of the 6th Asian Symposium on Biomedical Materials*, 465-468, Emei, Chengdu, China, 19-22 July.

Xu J. P., Ji J., Chen W. D., Shen J. C., (2005a), "Novel biomimetic surfactant: synthesis and micellar characteristics", *Macromolecular Bioscience*, 5, 164-171.

Xu J. P., Ji J., Chen W. D., Shen J. C., (2005b), "Biomimetic amphiphiles for polymeric micellar carrier system", *Advanced Biomaterials VI*, 288, 465-468.

Xu J. P., Ji J., Chen W. D., Shen J. C., (2005c), "Novel biomimetic polymersomes as polymer therapeutics for drug delivery", *Journal of Controlled Release*, 107, 502-512.

Xu J., Ling T. C., He C., (2008), "Hydrogen bond-directed self-assembly of peripherally modified cyclotriphosphazenes with a homeotropic liquid crystalline phase", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46, 4691-4703.

Yamaguchi T., Asada T., Hayashi H., Nakamura N., (1989), "Dependence of the packing structure of mesogenic groups on the flexible spacer length of liquid-crystalline side-chain polymers", *Macromolecules*, 22, 1141-1144.

Yamaguchi T., Asada T., Nakamura N., (1991), "Phase transition and the packing structure of the side mesogenic groups of liquid crystalline side-chain copolymers", *Polymer Bulletin*, 25, 597-602.

Yamamoto S., Kurihara H., Mutoh T., Xing X. H., Unno H., (2005), "Cholesterol recovery from inclusion complex of β -cyclodextrin and cholesterol by aeration at elevated temperatures", *Biochemical Engineering Journal*, 22, 197-205.

Yoon M. H., Yan H., Facchetti A., Marks T. J., (2005), "Low-voltage organic field-effect transistors and inverters enabled by ultrathin cross-linked polymers as gate dielectrics", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 10388-10395.

Yuan W., Tang X., Huang X., Zheng S., (2005), "Synthesis, characterization and thermal properties of hexaarmed star-shaped poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(d,l-lactide-co-glycolide) initiated with hydroxyl-terminated cyclotriphosphazene", *Polymer*, 46, 1701-1707.

Yuan W., Ren J., (2009), "Supramolecular polyseudorotaxanes formation between star-block copolymer and α -cyclodextrin: From outer block to diblock inclusion complexation", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 2754-2762.

Zhang M. Q., Rees D. C., (1999), "A review of recent applications of cyclodextrins for drug discovery", *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 9, 1697-1717.

Zhang B. Y., Meng F. B., Zang B. L., Hu J. S., (2003), "Liquid-crystalline elastomers containing sulfonic acid groups", *Macromolecules*, 36, 3320-3326.

Zhang B. Y., Jia Y. G., Hu J. S., Meng F. B., (2004), "Synthesis and properties of polysiloxane side chain cholesteric elastomers", *Liquid Crystals*, 31, 387-392.

Zhang B. Y., Meng F. B., He X. Z., Lin D., (2005a), "Synthesis and characterization of side chain liquid crystalline polymers exhibiting cholesteric and blue phases", *Liquid Crystals*, 32, 1161-1167.

Zhang J. H., Bazuin C. G., Freiberg S., Brisse F., Zhu X. X., (2005b), "Effect of side chain structure on the liquid crystalline properties of polymers bearing cholesterol, dihydrocholesterol and bile acid pendant groups", *Polymer*, 46, 7266-7272.

Zhang L., Wang Q. R., Jiang X. S., Cheng S. X., Zhuo R. X., (2005c), "Studies on functionalization of poly(ϵ -caprolactone) by a cholesteryl moiety", *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 16, 1095-1108.

Zhang H., Tong S. Y., Zhang X. Z., Cheng S. X., Zhuo R. X., Li H., (2007), "Novel solvent-free methods for fabrication of nano- and microsphere drug delivery systems from functional biodegradable polymers", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 12681-12685.

Zhang X., Li Z., Zhu X. X., (2008), "Biomimetic mineralization induced by fibrils of polymers derived from a bile acid", *Biomacromolecules*, 9, 2309-2314.

Zhou Y., Kasi R. M., (2008), "Synthesis and characterization of polycholesteryl methacrylate-polyhydroxyethyl methacrylate block copolymers", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46, 6801-6809.

Zhou Y., Briand V., Sharma N., Ahn S. K., Kasi R., (2009), "Polymers comprising cholesterol: Synthesis, self-assembly, and applications", *Materials*, 2, 636-660.

Zou T., Cheng S. X., Zhuo R. X., (2005), "Synthesis and enzymatic degradation of end-functionalized biodegradable polyesters", *Colloid and Polymer Science*, 283, 1091-1099.

Zou T., Li F., Cheng S. X., Zhuo R. X., (2006), "Synthesis and characterization of end-capped biodegradable oligo/poly(trimethylene carbonate)s", *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 17, 1093-1106.

Zou T., Li S. L., Cheng S. X., Zhang X. Z., Zhuo R. X., (2007a), "Fabrication and in vitro drug release of drug-loaded star oligo/poly(DL-lactide) microspheres made by novel ultrasonic-dispersion method", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 83, 696-702.

Zou T., Li S. L., Zhang X. Z., Wu X. J., Cheng S. X., Zhuo R. X., (2007b), "Synthesis and characterization of a biodegradable amphiphilic copolymer based on branched poly(ϵ -caprolactone) and poly(ethylene glycol)", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45, 5256-5265.

Zou T., Cheng S. X., Zhang X. Z., Zhuo R. X., (2007c), "Novel cholic acid functionalized star oligo/poly(DL-lactide)s for biomedical applications", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 82, 400-407.

Zhou Y., Briand V., Sharma N., Ahn S. K., Kasi R., (2009), "Polymers comprising cholesterol: Synthesis, self-assembly, and applications", *Materials*, 2, 636-660.

ÖZGEÇMİŞ

Erdinç DOĞANCI 1982 yılında Zonguldak'ta doğdu. İlköğrenimini Zonguldak'ta Cengiz Topel İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimini Bursa'da Uludağ İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini 2000 yılında Bursa'da Çınar Süper Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki 2004 yılında tamamladı. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir. 2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine ve 2007 yılında askerlik görevini tamamladı. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar ve Bildiriler

Doganci E., Gorur M., Uyanik C., Yilmaz F., (2014), "Synthesis of AB₃-type miktoarm star polymers with steroid core via a combination of "Click" chemistry and ring opening polymerization techniques", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 52 (23), 3390-3399.

Doganci E., Gorur M., Uyanik C., Yilmaz F., (2014), "Supramolecular inclusion complexes of a star polymer containing cholesterol end-capped poly(ϵ -caprolactone) arms with β -cyclodextrin", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 52 (23), 3406-3420.

Doganci E., Gorur M., Eren O., Uyanik C., Yilmaz F., (2012), "Biyobozunur, kolesterol sonlu ve fosfazen merkezli yıldız kaprolakton polimerin β -siklodekstrin ile supramoleküler inklüzyon kompleksleri", IV. Ulusal Polimer Bilim Ve Teknoloji Kongresi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye, 05-08 Eylül.

Ilkar S., Doganci E., Yilmaz F., Uyanik C., (2013), "Synthesis and characterization of α -cholesterol and ω -pyrene functionalized poly(ϵ -caprolactone) polymer by a combination of ring-opening polymerization and "click" chemistry techniques", IUPAC 10th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Durham, UK, 18-22 August.

Doganci E., Yilmaz F., Uyanik C., Kosemen Z. A., Kosemen A., San S. E., Yerli Y., (2013), "Synthesis of methacrylate-based side-chain liquid crystalline polymers bearing cholesteryl mesogen with various lengths of aliphatic spacer and their use as dielectric layer for organic field-effect transistors (OFETs)", IUPAC 10th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Durham, UK, 18-22 August 2013.

Bayır S., Doganci E., Cakırlar C., San S. E., Yilmaz F., (2014), "Yan grubunda kolesterol bulunan sıvı kristal polimerlerin mezomorfik özelliklerinin incelenmesi ve organik alan etkili transistör (OFET) uygulamalarında kullanılması", V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongre ve Fuarı, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 1-4 Eylül.

Doganci E., Gorur M., Uyanik C., Yilmaz F., (2014), "Steroid merkezli AB₃-tipi yıldız polimerlerin klik kimyası ve halka açılma polimerizasyonu yöntemleri ile sentezi ve karakterizasyonu", V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongre ve Fuarı, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 1-4 Eylül.

Doganci E., Davarci D., Uyanik C., Yilmaz F., (2014), "Kolesterol sonlu ve yıldız şekilli poli(ϵ -kaprolakton) sıvı kristal polimerlerin mezomorfik özelliklerinin incelenmesi", V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongre ve Fuarı, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 1-4 Eylül.

Doganci E., Cakirlar C., Bayir S., Yilmaz F., San S. E., Yasin M., Okutan M., Uyanik C., (2015), "Cholesterol containing methacrylate-based liquid crystal polymers: Investigation of electrical conductivity mechanism", 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies, Fırat University, Elazığ, 25-25 March.