

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KLİK KİMYASI İLE FTALOSİYANİN FONKSİYONLU
FOTOKÜRLENEBİLİR KOPOLİMER SENTEZİ VE
POLİMER DAĞILMIŞ SIVI KRİSTAL FİLM
HAZIRLANMASI**

Emel ÇALIŞKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Hümeyra MERT BALABAN

OCAK 2015

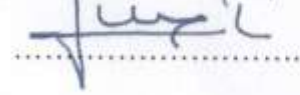
ÇORUM

Emel ÇALIŞKAN tarafından hazırlanan "Klik Kimyası ile Ftalosiyanin Fonksiyonlu Fotokürlenabilir Kopolimer Sentezi ve Polimer Dağılımı Sıvı Kristal Film Hazırlanması" adlı tez çalışması 13.01.2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL

Yrd. Doç. Dr. Hümeyra MERT BALABAN

Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.01.2015... tarih ve 2015/09.. sayılı kararı ile Emel ÇALIŞKAN'ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü ✓

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Emel ÇALIŞKAN

**KLİK KİMYASI İLE FTALOSİYANİN FONKSİYONLU
FOTOKÜRLENEBİLİR KOPOLİMER SENTEZİ VE POLİMER DAĞILMIŞ
SIVI KRİSTAL FİLM HAZIRLANMASI**

Emel ÇALIŞKAN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2015

ÖZET

Ftalosiyanimler (Pcs) ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten *o*-siyano benzamit sentezlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanimlerin boyar madde ve pigment olarak kullanılmasının yanı sıra enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde, fotodinamik terapi ve tek boyutlu metallar gibi pek çok uygulama alanları bulunmaktadır.

Son yıllarda üstün özellikler gösteren ileri polimerik malzemelerin sentezi konusunda yoğun çaba harcanmaktadır. Gelişmiş mekanik ve fiziksel özellikleri bir arada bulundurmalarından dolayı fonksiyonel polimerler en çok rağbet edilen ileri malzemelerdendir. Çalışmada, poli(metil metakrilat-*ko*-2-hidroksietil metakrilat) (PMMA-*ko*-PHEMA) kopolimeri, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile sentezlenmiştir. Kopolimerin 2-bromoizobütiril bromür ve NaN₃ ile muamelesi sonucu azido- fonksiyonlu kopolimer elde edilmiştir. Azido- fonksiyonel kopolimer ile alkinil fonksiyonel asimetrik ftalosiyanim (*a*ZnPc) ve 4-etinil-*N,N*-dimetil anilin arasındaki çift bakır katalizörü varlığında azid alkin siklokatalım (CuAAC) klik reaksiyonu sonucu *N,N*-dimetilamino- ve Pc fonksiyonel kopolimer hazırlanmıştır. Ftalosiyanim ve *N,N*-dimetil amino- fonksiyonlu kopolimer, etilenglikoldimetakrilat çapraz bağlayıcı, benzofenon başlatıcı ve sıvı kristal (8OCB) varlığındaki

fotokürleme işlemi sonucu polimer dağılmış sıvı kristal (PDLC) grupları içeren çapraz bağlı kopolimer elde edilmiştir. Sıvı kristal içeren polimer matris ve sıvı kristalin özellikleri polarize optik mikroskop ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın (Pc), bakır katalizörü varlığında azid alkin siklokatalizasyon (CuAAC), asimetrik çinko ftalosiyanın (aZnPc), polimer dağılmış sıvı kristal (PDLC)

**THE SYNTHESIS OF PHTHALOCYANINE FUNCTIONAL
PHOTOCURABLE COPOLYMER AND THE PREPATION OF POLYMER
DISPERSED LIQUID CRYSTAL**

Emel ÇALIŞKAN

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
January 2015

ABSTRACT

Phthalocyanines was first obtained in 1907 by Braun and Tcherniac, as a by-product of the preparation of *o*-cyanobenzamide from phthalimide and acetic anhydride at high temperature. Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophotography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, lazer technology, photodynamic therapy, one-dimensional metals as well as dyes and pigments.

In recent years, there have been intensive efforts for the synthesis of advanced polymeric materials with superior properties. Due to their advanced mechanical and physical properties, functional polymers are one of the most favorite advanced materials. In this study, poly (methyl methacrylate)-*co*-poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PMMA-*co*-PHEMA) copolymer was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP).

Azido- functional copolymer has been obtained after the successive treatment of the copolymer by 2-bromoisobutyrylbromide and NaN_3 . Then *N,N*-dimethylamino- and Pc functional copolymer has been prepared via double click reaction between azido-functional copolymer, asymmetric zinc phthalocyanine (aZnPc) and 4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline. Cross-linked copolymer containing polymer dispersed liquid crystal groups have been obtained by photo-curing of Pc and *N,N*-dimethylamino-functional

copolymer in the presence of ethyleneglycoldimethacrylate as a cross-linker, benzophenone as a photoinitiator, and 8OCB as a liquid crystal. The properties of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) and pure liquid crystal were examined using polarized optical microscopy.

Keywords: Phthalocyanine (Pc), the copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC), asymmetric zinc phthalocyanine (aZnPc), polymer dispersed liquid crystal (PDLC)

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü konuda desteğini hiç esirgemeyen, yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, hakkını ödeyemeyeceğim değerli tez danışmanım Yrd.Doç.Dr. Hümeysra MERT BALABAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Hocalarına, araştırma görevlilerine ve Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına teşekkür ederim.

Hazırlanan polimerlerin karakterizasyonu için verdiği destekten dolayı Doç.Dr.Tuba ERDOĞAN BEDRİ, POM ölçüm ve değerlendirmeleri için Prof.Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL'e, bursiyer olarak görev aldığım 111T063 nolu Tübitak 1001 Proje Yürütücüsü Doç.Dr.Hatice DİNÇER'e teşekkürlerimi arz ederim.

Samimiyetleriyle laboratuvarı daha eğlenceli hale getiren Emine YILMAZ'a ve Didem ILDIRAR'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana güvenip destekleriyle her zaman yanımda olan çok değerli anneme ve babama, varlıklarıyla hayatıma anlam katan ablalarım ve manevi kardeşim Nur TAŞKIN'a içtenlikle teşekkür ediyorum ve bu yüksek lisans tezini çok sevgili aileme ithaf ediyorum.

111T063 nolu Tübitak 1001 Projesi ve 113Z606 nolu Tübitak 3001 Projesi kapsamında tezimi destekleyen ve burs imkanı sağlayan Tübitak'a teşekkür ederim. Bu çalışma, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: MUH19004.13.001

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	3
2.2. Klık Kimyası	5
2.2.1. Klık reaksiyonlarının sınıflandırılması	7
2.2.2. Cu(I) katalizörlü azid alkin siklokatılma klık reaksiyonu (CuAAC) ve mekanizması	10
2.2.3. CuAAC katalizörleri	12
2.2.4. Tiyol-en reaksiyonları	16
2.2.5. CuAAC kimyasının zorlukları	18
2.2.6. CuAAC Klık kimyasının uygulanma alanları.....	21
2.3. Ftalosiyanınlar.....	31
2.3.1. Ftalosiyanınların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	32
2.3.2. Ftalosiyanın (Pc) içeren polimerler	33

2.4. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	40
2.4.1. Boya	40
2.4.2. Katalizör	41
2.4.3. Fotodinamik terapi	41
2.4.4. Elektrokromik görüntüleme	42
2.4.5. Optik veri depolama	43
2.4.6. Kimyasal sensör yapımı	43
2.4.7. Sıvı kristal	44
3. DENEYSEL KISIM	49
3.1. Kullanılan Kimyasallar	49
3.2. Kullanılan Cihazlar	50
3.3. Deneysel Çalışmalar	50
3.3.1. Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -2-hidroksietil metakrilat) (PMMA- <i>ko</i> -PHEMA) sentezi (a)	50
3.3.2. Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -(2-(2-bromoizobutiriniloksi)etil metakrilat)) (PMMA- <i>ko</i> -PBIEM) sentezi (b).....	51
3.3.3. Azid yan grupları taşıyan PMMA- <i>ko</i> -PBIEM kopolimer (PMMA- <i>ko</i> -(PBIEM- <i>g</i> -N ₃)) sentezi (c).....	51
3.3.4. <i>N,N</i> -dimetil- ve aZnPc fonksiyonlu kopolimer sentezi (d).....	52
3.3.5. Fotokürlenme yöntemiyle PDLC hazırlanması	52
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
4.1. Ftalosiyenin Fonksiyonlu Fotokürlenebilir Kopolimerin Karakterizasyonu	51

4.2. Fotokürleme Yöntemiyle Hazırlanan PDLC'nin Karakterizasyonu	59
4.2. Fotokürleme Yöntemiyle Hazırlanan PDLC'nin Termal ve Mezomorfik Özellikleri	60
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atom transfer radikal polimerizasyon genel reaksiyonu	4
Şekil 2.2. Klık kimyası içerikli yayınların yıllara göre artışı	5
Şekil 2.3. Klık kimyasının uygulama alanları	6
Şekil 2.4. Klık kimyasına giren reaksiyonlar	7
Şekil 2.5. Simetrik ara basamaklı Diels-Alder reaksiyonu	8
Şekil 2.6. Asimetrik ara basamaklı Diels-Alder reaksiyonu	8
Şekil 2.7. Ara basamak üzerinden halkalaşma	8
Şekil 2.8. Nükleofilik halka açılması	9
Şekil 2.9. Karbon-karbon çoklu bağına katılmalar	9
Şekil 2.10. Cu(I) katalizörlü azid alkin siklokatılma klık reaksiyon mekanizması....	12
Şekil 2.11. Bakır varlığında azit alkin siklo katılma reaksiyonu.....	14
Şekil 2.12. Bakır yokluğunda azit alkin siklo katılma reaksiyonu	14
Şekil 2.13. Cp*Ru tipi katalizörler ile 1,5-disüstitüe-1,2,3-triazol oluşumu.....	15
Şekil 2.14. Cu(I) katalizörü olmadan alkin ve azidin Huisgen 1,3-dipolar halka katılması ile regio izomerlerin rasemik karışımının oluşması	15
Şekil 2.15. Tiyol-en reaksiyonunun mekanizmasının şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.16. Katalizör varlığında tiyol-en reaksiyonlarının şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.17. Baz/nükleofile dayalı hidrotiyolasyon reaksiyonlarına uygun aktif bileşikler.....	18
Şekil 2.18. CuAAC yüzde verimini düşüren alkin homokaplingi türleri; Glaser (üst), Straus (orta), Eglinton (alt).....	20
Şekil 2.19. Alkin modifiye DNA'da kullanılan azid bileşenleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri (Moses ve Moorhouse, 2007).....	22

Şekil 2.20. Fokin ve arkadaşlarının klik kimyası ile sentezledikleri dendrimer (Moses ve Moorhouse, 2007).....	23
Şekil 2.21. Azid türevli şeker ve alkin türevli polimer kullanılarak neoglikopolimer sentezi (Moses ve Moorhouse, 2007).....	24
Şekil 2.22. Cu(I) katalizörlü klik reaksiyonu ile yıldız polimerlerin genel sentezi....	25
Şekil 2.23. Klik kimyası ile non-agregasyon özellikli Pc ve yeni bir aPc türevi (Campidelli ve ark., 2008).....	26
Şekil 2.24. ZnPc fonksiyonlu bir SWNT'ün klik kimyası ile sentezi (Chen ve ark., 2009).....	27
Şekil 2.25. Çift klik reaksiyonu ile yeni binükleer Pc sentezi (Yoshiyama ve ark., 2009).....	28
Şekil 2.26. Uç alkin sübtitüe yeni bir Pc türevinin sentezi (Chen ve ark., 2009)....	29
Şekil 2.27. Klik kimyası ile uç alkin sübtitüe Pc'nin modifikasyon (Chen ve ark., 2009).....	30
Şekil 2.28. CuAAC ile oktaasetilen sübtitüe Pc'nin postmodifikasyonu (Yoshiyama ve ark., 2009).....	30
Şekil 2.29. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı.....	32
Şekil 2.30. Monofonksiyonlu Pc boya.....	34
Şekil 2.31. (a) Amin fonksiyonlu Pc (b) Karboksilik asit fonksiyonel Pc.....	34
Şekil 2.32. Polimer destekli Pc katalizör.....	35
Şekil 2.33. Pc ünitesi taşıyan (a) metakrilat (b) akrilamit (c) stiren monomerleri.....	37
Şekil 2.34. Pc uç gruba sahip poli(etilenoksi)monometil eter.....	38
Şekil 2.35. Pc uç grupları taşıyan poli(aril eter sülfon).....	39
Şekil 2.36. Pc merkezli poli(etilenoksi) yıldız polimeri.....	39
Şekil 2.37. Aksiyel konumlarda iki polietilenglikol ligand taşıyan Si(IV) naftaloftalosiyanın yapısı.....	40
Şekil 2.38. Okta ve tetra sübtitüe lutesyum bisftalosiyanın (Moussavi ve ark., 1988).....	43

Şekil 2.39. Dodesiloksümetil sübtitüe ftalosiyanınların sıvı kristal özellikleri (Sirlin ve ark., 1987).....	45
Şekil 2.40. Polimer dağılmış sıvı kristal malzemenin şematik gösterimi a) dış alanın yokluğunda, yüksek saçılma durumu b) dış alanın varlığında, şeffaf durumda (Emek, 2007).....	46
Şekil 4.1. PMMA-ko-PHEMA sentezi şematik gösterimi.....	53
Şekil 4.2. PMMA-ko-PBIEM sentezi şematik gösterimi.....	53
Şekil 4.3. PMMA-ko-(PBIEM-g-N ₃) sentezi şematik gösterimi.....	54
Şekil 4.4. Sentezlenen (a), (b), (c) polimerlerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	55
Şekil 4.5. Sentezlenen (a), (b), (c) polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 4.6. aZnPc ve N,N-dimetil yan gruplarına sahip kopolimeri (d) şematik gösterimi.....	57
Şekil 4.7. Sentezlenen kopolimerin (d) ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.8. (PMMA-ko-PHEMA) (a), (PMMA-ko-PBIEM) (b), (PMMA-ko-(PBIEM-g-N ₃)) (c), aZnPc ve N,N-dimetil yan gruplarına sahip kopolimerine (d) ait GPC eğrileri.....	59
Şekil 4.9. 8OCB şematik gösterimi.....	59
Şekil 4.10. Fotokürleme sonucu elde edilen polimer matrisinin şematik gösterimi.....	60
Şekil 4.11. 8OCB'nin POM'da a) 56 °C'de ısıtma sırasında gözlenen kristalden simektik A faz geçişi b) 84,7 °C'de izotropik faz geçişi (c) soğutma sırasında 63 °C'de izotropik fazdan simektik A fazına geçiş gözlenen simektik faz (250X).....	61
Şekil 4.12. PDLC'nin POM'da a) 61,5 °C'de ikinci ısıtma sırasında gözlenen simektik A fazı b) İkinci soğutma aşamasında 52,5 °C'de gözlenen simektik A faz geçişi.....	62
Şekil 4.13. 8OCB sıvı kristalinin 5 K.min ⁻¹ 'de DSC termogramı (a) ısıtma, (b) soğutma.....	62
Şekil 4.14. PDLC'nin 5 K.min ⁻¹ 'de DSC termogramı (a) ısıtma, (b) soğutma.....	63

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
<i>M</i>	Metal
M_n	Sayica ortalama molekül ağırlığı
M_w	Kütlece ortalama mol ağırlığı
M_w/ M_n	Molekül ağırlık dağılımı
I	Başlatıcı
Kısaltmalar	Açıklama
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyon
aZnPc	Asimetrik çinko ftalosiyenin
bipy	2,2'-Bipiridin
BriB	2-bromoizobütiril bromür
CuBr	Bakır (I) Bromür
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamid
EGDMA	Etilenglikoldimetakrilat
EiBr	Etil 2-bromoizobütirat
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
MMA	Metil Metakrilat
NaN₃	Sodyum azid
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentametildietilen triamin
TEA	Trietil amin
THF	Tetrahidrofuran

1. GİRİŞ

1995 yılında Matyjaszewski ve Sawamoto'nun grupları tarafından eş zamanlı olarak rapor edilen atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe ilgi çekmektedir (Cai ve ark., 2004). Kimyası organik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmış atom transfer radikal eklenmesine dayanan ATRP bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincirinin sonu arasında halojen atomunun transferini içeren bir kontrollü radikal polimerizasyon tekniğidir (Matyjaszewski ve ark., 2001). Çok yönlü bir teknik olan ATRP ile yüksek derecede uç grup fonksiyonlitesi ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip, iyi tanımlanmış blok, aşırı rastgele kopolimerler ve yıldız, fırça, aşırı dallanmış gibi farklı mimariye sahip makromoleküller kolaylıkla sentezlenebilmektedir (Shen ve ark., 2000; Matyjaszewski ve ark., 2001; Muthukrishnan ve ark., 2005).

Ftalosiyanimler ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimit veya bunların süstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin yapısı tam olarak Linstead ve grubu tarafından 1934 yılında aydınlatılmıştır (Linstead ve ark., 1934). Bundan sonra periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonlarını kullanarak çok sayıda metalli ftalosiyanimler hazırlanmıştır. Ftalosiyanimlerin boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmelerinin yanı sıra enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde, fotodinamik terapi, tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulama alanları bulunmaktadır (Philips, 1997).

Ftalosiyanimlerin kaynama noktası yüksek olan çözücülerde bile çözünürlükleri oldukça düşüktür. Periferel süstitüentlerin eklenmesi, ftalosiyanimlerin hem çözünürlüklerini hem de fiziksel ve kimyasal davranışlarını önemli ölçüde etkilemektedir (Moser, 1983).

Yüksek verimlilik, değişik fonksiyonlu gruplara tolerans, ılımlı reaksiyon koşulları altında asgari sentetik işleme gerçekleştirilebilme gibi özelliklerle karakterize edilen

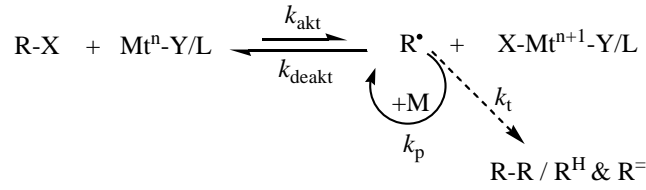
klik reaksiyonu sınıfına dahil olan Cu(I) katalizörlü azid alkin siklokatılma klik reaksiyonu ile ATRP'nin kombinasyonu sonucu fonksiyonlu malzemelerin hazırlanmasına yönelik çalışmalar gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Kolb ve ark., 2001).

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Klasik serbest radikal polimerizasyon yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin ticari olarak sentezinde kullanılan en önemli metottur. Radikal mekanizma ile polimerleşebilecek monomer yelpazesinin geniş ve serbest radikal polimerizasyonun deneysel koşullarının ılımlı olması (safsızlıklara tolerans, su varlığında gerçekleştirilebilme gibi) bu eğilimin sebeplerindedir (Moad ve Solomon, 1995). Ancak zayıf makromoleküler yapı kontrolü, geniş molekül ağırlığı dağılımı (MWD), blok kopolimer ya da diğer ileri yapıların pratik olarak sentezlenmesinin imkansız olması SRP ile hazırlanabilecek malzeme çeşitliliğini daraltmakta ve kalitesini düşürmektedir. Yukarıda bahsedilen gerekçeler nedeniyle iyi tanımlanmış karmaşık mimariye sahip polimerlerin radikal mekanizma ile daha çok monomer çeşitliliğinde gerçekleştirilebilmesi uzun zamandır ulaşılmak istenen bir hedefdir (Webster, 1991). Son 20 yıl içinde geliştirilen kontrollü/’yaşayan’ radikal polimerizasyon yöntemleri iyonik proseslerden daha ılımlı reaksiyon koşullarında molekül ağırlığı kontrolüne ve karmaşık mimarili polimerlerin sentezine olanak tanımaktadır (Yağcı, 1994). Bu yöntemler içinde katalitik yapısı, uygulama kolaylığı ve çok sayıda monomere uygulanabilmesi nedeniyle atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) oldukça fazla ilgi çekmektedir.

İlk kez 1995’te Matyjaszewski (Wang ve Matyjaszewski, 1995) ve Sawamoto’nun (Kato ve ark., 1995) grupları tarafından bağımsız olarak rapor edilen ATRP’nin genel reaksiyon şeması Şekil 2.1’de görülmektedir.



Mtⁿ: n oksidasyon basamağındaki Cu, Ru, Fe, Ni vb

Y: Karşıt iyon

X: Halojen

L: Ligand

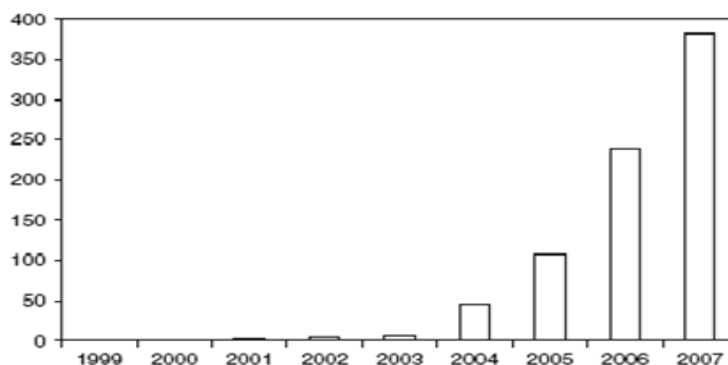
M: Vinil monomeri

Şekil 2.1. Atom transfer radikal polimerizasyon genel reaksiyonu

Alkil-halojenür bağının (R-X) düşük oksidasyon basamağındaki (Mtⁿ-Y/ligand) geçiş metal kompleksi tarafından homolitik kırılması sonucu; bir alkil radikali (R•) ve yüksek oksidasyon basamağında geçiş metal kompleksi (X-Mtⁿ⁺¹-Y/ligand) oluşur. Oluşan radikaller (R•) monomer (M) ekleyerek büyür. Büyüyen zincirler düşük oksidasyon basamağındaki metal halojenür kompleksi (Mtⁿ-Y/ligand) ve oligomerik halojen sonlu (P1-X) zincir oluşturmak üzere yüksek oksidasyon basamağındaki metal halojenür kompleksi (X-Mtⁿ⁺¹-Y/ligand) tarafından hızlı şekilde deaktive edilir. Bu çevrim istenen polimerizasyon büyüklüğüne ulaşılan kadar devam eder ve önceden tanımlanmış molekül ağırlığına ($DP_n = \Delta[M]/[RX]_0$) ve dar molekül ağırlığı dağılımına (MWD) ($M_w/M_n < 1,5$) sahip polimerlerin sentezine olanak tanır. Bunun yanında yukarıda bahsedilen hızlı deaktivasyon koşulları altında polimer zincirlerinin bimoleküler sonlanmalarının baskılanması; ATRP ile sentezlenen polimerlerin halojen uç grubuna sahip olmasını sağlar. İyi tanımlanmış blok kopolimerler ilk monomerin tükenmesinin ardından reaksiyon ortamına ikinci monomerin ilavesiyle ya da sentezlenen ön polimerin ikinci monomerin polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla kolaylıkla sentezlenebilir.

2.2. Klık Kimyası

İlk defa 1999'da 217. Amerikan Kimya Topluluğu yıllık toplantısında Dr. Barry Sharpless'ın grubu tarafından ortaya atılan klık kimyası benzer yayınların sayısındaki artışla çok önemli bir yöntem haline gelmiştir (Christopher ve ark., 2008). Klık kimyasının temelleri atıldığından bu yana bu yaklaşımın uygulamalarını tanımlayan yayınlarda patlama derecesinde artış olmuştur. Farklı uygulama alanlarında farklı etkiye sahip klık kimyasının tam anlamıyla önemini son yıllarda yayınlanan makalelerde bulmak mümkündür (Moses ve Moorhouse, 2007). 31 Aralık 2007 tarihinde SciFinder Scholar ile yapılan literatür taramasında, klık kimyası veya klık reaksiyonu toplam 788 makale, ön yazı, özet, patent ve tez bulunmuştur. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi bu alandaki yayınlar 4 yıl içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır (Christopher ve ark., 2008).

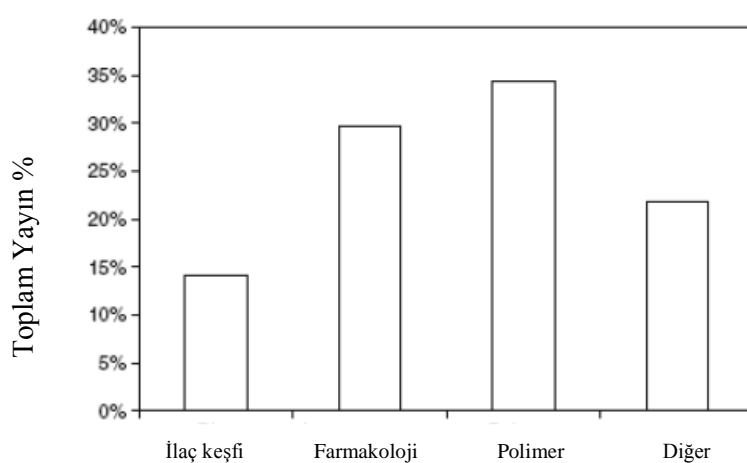


Şekil 2.2. Klık kimyası içerikli yayınların yıllara göre artışı (Christopher ve ark., 2008)

Dr. Sharpless 2001 yılında klık kimyasını geniş kullanım alanı olan, yüksek verimli, kromatografik yöntemler kullanılmadan saflaştırılabilen, zararsız yan ürünler oluşturan ve stereospesifik bir reaksiyon olarak tanımlamıştır. İlimli reaksiyon koşulları (ideal ve aşamalı olması, su ve oksijene duyarsızlık gibi), başlangıç maddelerinin ve tepkimeye giren maddelerin kolay bulunabilir olması, çözücü kullanmadan reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi, kullanılsa bile zararsız olması veya kolay uzaklaştırılabilir olması ve ürünün basitçe saflaştırılabilmesi klık reaksiyonunu avantajlı kılar. Saflaştırma eğer gerekli ise, destilasyon veya kristalizasyon gibi

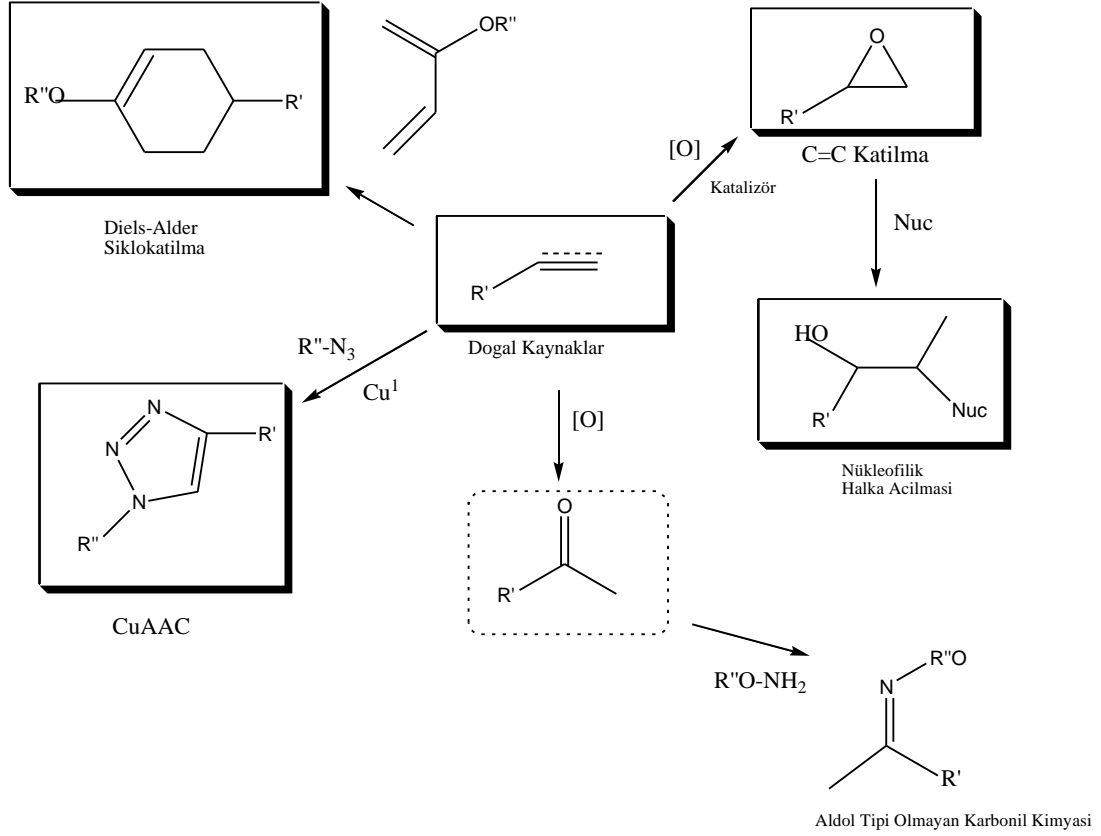
kromatografik olmayan yöntemlerle yapılmalı ve ürün fizyolojik şartlar altında kararlı olmalıdır.

İlaç keşfi için bu yöntem teorikte çok cazip olsa da, tıbbi alanda çok fazla uygulama imkanı doğmamıştır. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi SciFinder Scholar tarafından belirlenen yayınların sadece %14'ü ilaç keşfiyle alakalıdır. Klık reaksiyonunun biyomedikal uygulamaları, özellikle farmakoloji biliminde, büyük ilgi uyandıran bir alan olarak ortaya çıkmaktadır (Christopher ve ark., 2008).



Şekil 2.3. Klık kimyasının uygulama alanları (Christopher ve ark., 2008)

2.2.1. Klık reaksiyonlarının sınıflandırılması



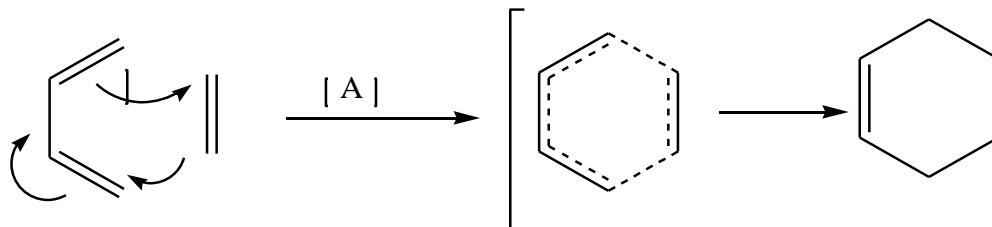
Şekil 2.4. Klık kimyasına giren reaksiyonlar

Halka katılmaları

Diels-Alder reaksiyonu konjuge 4π - elektronlu sistemin başka bir doymamış 2π elektronlu sistem ile reaksiyonudur. Bu reaksiyonlara göre, bir dienin, bir alken ile reaksiyonu sonucu sikohekzen türevleri meydana gelir (Sauer ve Sustmann, 1980). Diels Alder reaksiyonlarında, girenler ile ürünü karşılaştırdığımızda, iki çift bağı iki yeni σ -bağına dönüştüğü gözlenir. Örneğin 1,3-bütadien ile etilen ısıtılınca siklohekzen meydana gelir. Daha düşük enerjili iki σ -bağı oluşmuştur. Yeni oluşan bu bağlar ile genellikle kararlı 6 üyeli halkalı bir bileşik meydana gelmektedir (Sar, 2008). Fakat yeni bağların oluşumunda geçiş basamağın yapısı ve bağların oluşum hızı hakkında kesin bir bilgi olmamakla birlikte üç temel görüş öne sürülmektedir.

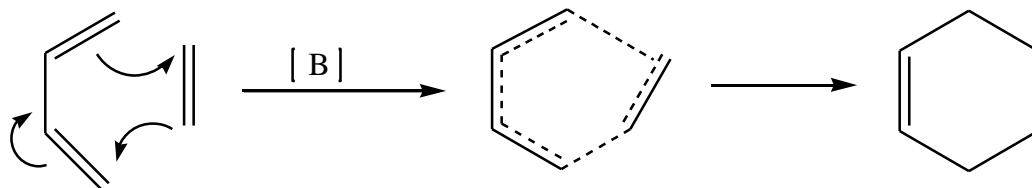
Bunlar;

1. Reaksiyonda kaybolan π bağları ile oluşan σ bağların aynı anda elektron çiftleri hareketiyle olduğu görüşüdür. Ara üründeki bağların uzunlukları simetriktir (Şekil 2.5) (Karaarslan, 2007).



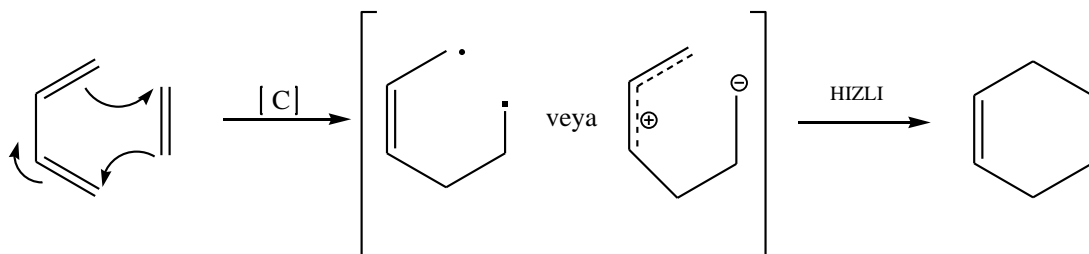
Şekil 2.5. Simetrik ara basamaklı Diels-Alder reaksiyonu

2. Reaksiyon yine tek basamakta gerçekleşir, ancak oluşan ara üründeki bağların uzunluğu simetrik değildir (Şekil 2.6) (Karaarslan, 2007).



Şekil 2.6. Asimetrik ara basamaklı Diels-Alder reaksiyonu

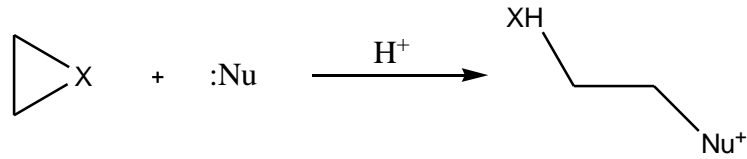
3. Reaksiyonun iki basamakta oluşabileceği görüşüdür. Buna göre birinci basamakta tekli bağın oluşum reaksiyonu yavaşken; ikinci basamakta oluşan bağın reaksiyonu hızlıdır. Ayrıca geçiş basamağında diradikal veya Zwitter iyonik karakterde bir yapı oluşabilir (Şekil 2.7) (Karaarslan, 2007).



Şekil 2.7. Ara basamak üzerinden halkalaşma

Nükleofilik halka açılmaları

Siklik sülfatlar, epoksitler, aziridinler gibi gergin heterosiklik elektrofillerinaçılmasını içerir (Şekil 2.8).

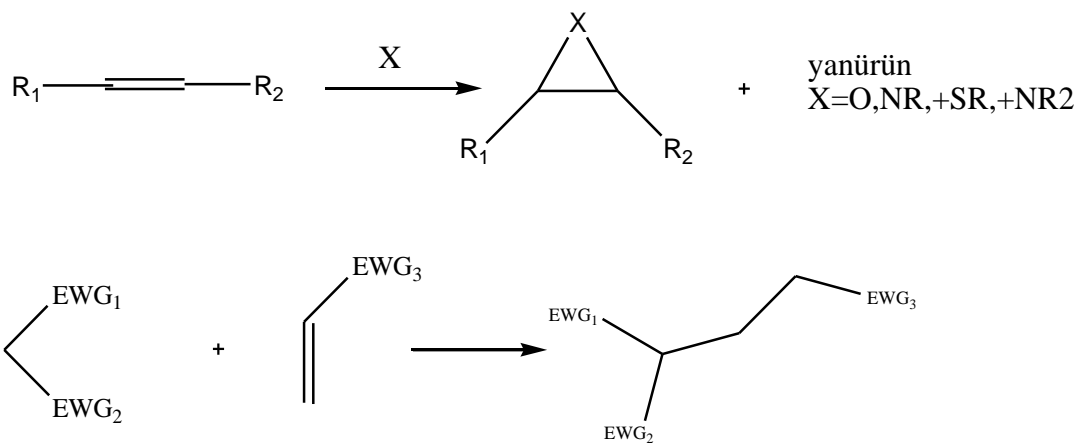


X: O, NR, ⁺SR, ⁺NR₂

Şekil 2.8. Nükleofilik halka açılması

Karbon-karbon çoklu bağına katılma

Epoksidasyon, aziridasyon, dehidroksilasyon, sülfonil halojen katılmaları, nitrosil halojen katılmalar, belirli Michael katılmalarını içermektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Karbon-karbon çoklu bağına katılmalar

Bu sınıf arasında (Şekil 2.4), Cu(I) katalizörü varlığında 1,2,3-triazoller vermek üzere uç alkinler ve azidlerin halka katılmaları en çok ilgi çekmektedir. Daha önce de adı geçen literatürde yapılan farklı araştırma gruba ait aramalarda, yayınların hemen hemen %100'ü klik reaksiyonunun bu sınıflandırmasına aittir (Christopher ve ark., 2008).

2.2.2. Cu(I) katalizörlü azid alkin siklokatılma klik reaksiyonu (CuAAC) ve mekanizması

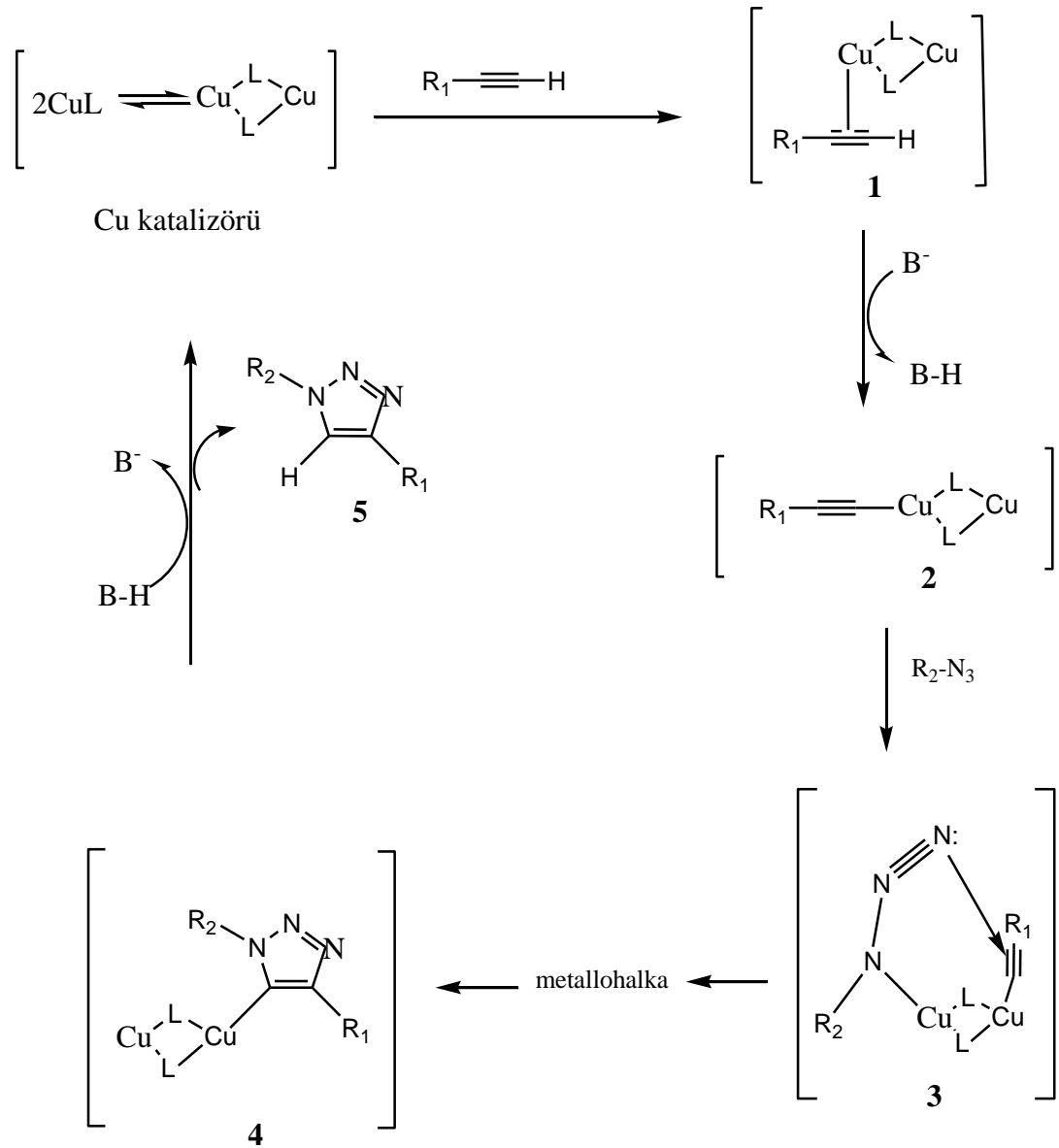
1,2,3 triazol vermek üzere uç alkin ve azidlerin, Cu(I) katalizörlü azid alkin siklokatılma klik reaksiyonuna önemli bir örnek reaksiyondur. Bu reaksiyon klik kimyasının tüm koşullarını mükemmel bir şekilde yerine getirir. Son derece yaygın olarak kullanılmasının gerekçeleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Bu reaksiyonda onu regioseçici yapan sadece 1,4-disüstitüe ürünler oluşur.
2. Genellikle yüksek sıcaklık gerektirmez.
3. Geniş sıcaklık aralığında (0-160 °C), su dahil çeşitli çözücüler içinde ve geniş pH aralığında (5-12) gerçekleştirilebilir.
4. Katalizör olmadan gerçekleştirilen reaksiyonlar 10^7 kat daha hızlı gerçekleşir ve saflaştırma sadece ürünün filtrasyonundan oluşur.
5. Sterik faktörlerden etkilenmez. Süstitüe primer, sekonder, tersiyer ve aromatik azidler bu dönüşüme kolaylıkla katılırlar.
6. Asetilenin yapısında meydana gelebilecek çeşitliliklere de toleransı yüksektir.
7. Azid ve uç alkinlerin reaksiyonu oldukça basittir ve bunlar standart şartlarda son derece dayanıklıdır.
8. Azidler ve uç alkinler geniş pH aralığına, çözücü çeşitliliğine, biyolojik moleküllere, adi organik sentez şartlarına, suya, oksijene ve canlı sistemlerin reaksiyon koşullarına tolerans gösterebilirler (Christopher ve ark., 2008).

Deneysel bulgular ve Cu(I)'in alkinle kolayca etkileşmesi göz önünde bulundurulduğunda reaksiyonun ilk basamağında Cu(I) alkin dimerinin π kompleksinin oluştuğu düşünülür (Şekil 2.10). Sonra, uçtaki protonun asetilden ayrılması ile Cu-asetilen kompleksi oluşur. Aslında kullanılan reaksiyon şartlarına bağlı olarak oluşan Cu-asetilen kompleksinin birçok çeşidi mevcuttur. Şekil 2.10'da gösterilen Cu-asetilen kompleksi mümkün olanlardan sadece bir tanesidir. Cu(I)'in π kompleksleşmesi baz eklenmeden sulu bir çözücü içerisinde protonun ayrılmasını sağlayacak derecede uç alkinin pKa'sını 9,8 pH birimi kadar aşağı çeker. Eğer asetinitril gibi bazik olmayan bir çözücü kullanılırsa *N,N*-diizopropilamin veya 2,6-lutidin gibi bir baz eklenmesini zorunlu kılar.

Şekil 2.10'da devam eden basamakta (1), Cu-asetilen kompleksinde ikinci Cu'a bağlı ligandlardan birinin yerine geçer ve elektronik faktörler ve yakınlıktan dolayı (3), alkin türevindeki (4)'e kolaylıkla bağlanabilir. Triazolü oluşturmak için (1) üzerindeki eşleşmemiş elektron çifti (5) ile bağ yaptığında metalohalka daralır ve Cu dimerine bağlı triazol halkası oluşur oluşmaz bağlı Cu dimeri hemen ikinci bir alkin ile kompleksleşir.

Ancak, bu ikinci alkin kompleksi, elverişsiz yapısından dolayı halka katılmasına dahil olamaz ve Şekil 2.10'daki (4) yapısını yeniden oluşturmak için protonlanma şartıyla ayrışır. Son bir protonlanmayla Cu(I) katalizörü, farklı substratlar ile yeni bir katalitik döngüye katılmak için 1,2,3-triazolden ayrılır (Christopher ve ark., 2008).



Şekil 2.10. Cu(I) katalizörlü azid alkin siklokatılmaклик reaksiyon mekanizması

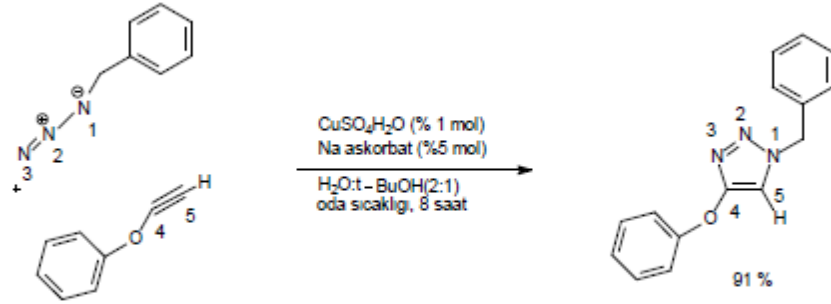
2.2.3. CuAAC katalizörleri

CuAACклик reaksiyonunda aktif katalizör oluşturmak için pek çok yöntem vardır. En çok kullanılan tekniklerden biri Cu(II) tuzunu ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gibi) Cu(I) tuzu şekline indirgemektir. İndirgeyici ajan olarak genellikle sodyum askorbat kullanılır (3 ya da 10 kat fazlası), fakat hidrazin ve tris-(2-karboksietil)fosfin (TCEP) gibi diğer indirgeyici ajanlarla da başarılı sonuçlar alınmıştır. Cu(II) tuzlarının ucuz olması,

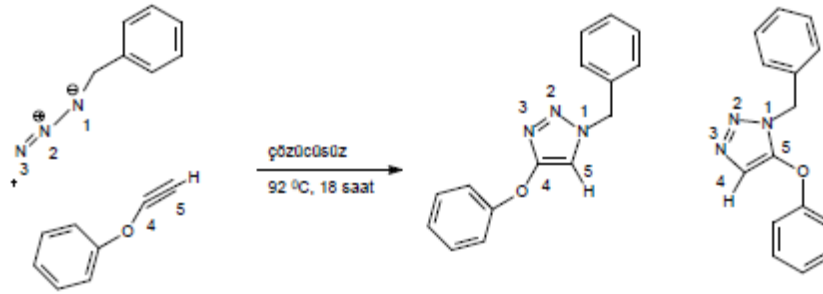
reaksiyonun su içinde gerçekleştirilebilir olması ve inert atmosfere gerek duyulmaması Cu(II) tuzlarını indirgeme yönteminin avantajları arasında sayılabilir. Daha önce de anlatıldığı gibi, sulu bir çözücü sadece baza olan ihtiyacı ortadan kaldırmaz, grupları koruma ihtiyacını da ortadan kaldırır. -OH ve -NH fonksiyonlu gruplarının varlığı reaksiyon oluşumunu etkilemez. Bir çözücü olarak suyun çevre dostu olduğu da unutulmamalıdır. Ancak indirgeyici ajan Cu(II)'yi Cu(0)'a indirgeyebilir. Bu durum genellikle, katalizöre ya da ilave edilen bakırı stabilize eden ajana (tris-hidroksipropiltriazolilmetilamin gibi) uygun oranda indirgeyici ajan kullanılarak önlenir.

Katalizör oluşturmada ikinci yol ise Cu(I) tuzunu doğrudan eklemektir. Son yıllarda pek çok bileşik bu amaçla kullanılmıştır (CuBr, CuI, CuOTf·C₆H₆ (OTf=triflorometansülfanat), [Cu(NCCH₃)₄][PF₆] gibi). Bu metotta indirgeyici ajana gerek yoktur. Ancak reaksiyon inert ortamda ve organik çözücü içerisinde gerçekleştirilmelidir. Aşırı miktardaki 2,6-lutidin ve *N,N*-diizopropilamin bazlarının kullanımı ile en az miktarda yan ürün oluşturan en iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Farklı koşullar altındaki deneyler sırasında, katalitik aktivite üzerinde gözlemlenen ligand etkisini karşılaştırmak oldukça zordur. Çünkü katalizör ve alkine göre tepkime sırası, derişim ve tepkime koşullarına bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Polimer sentezinde ATRP ve Cu bazlı klik kimyası birlikte kullanıldığı zaman her iki teknik için aynı katalitik kompleksle çalışmak uygun olmasına rağmen, bu verimli bir yaklaşım değildir. Cu katalizörü varlığında ve yokluğunda yapılan tepkimeler Şekil 2.11 ve Şekil 2.12'de gösterilmiştir (Molengraft, 2005).

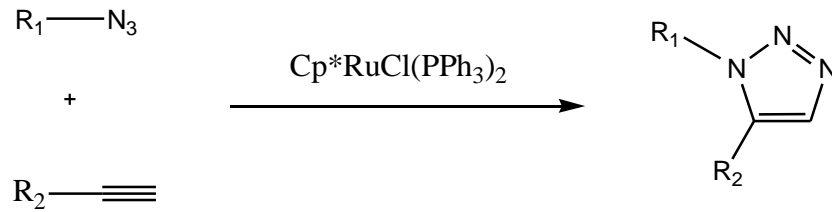


Şekil 2.11. Bakır varlığında azid alkin siklo katılma reaksiyonu (Molengraft, 2005)



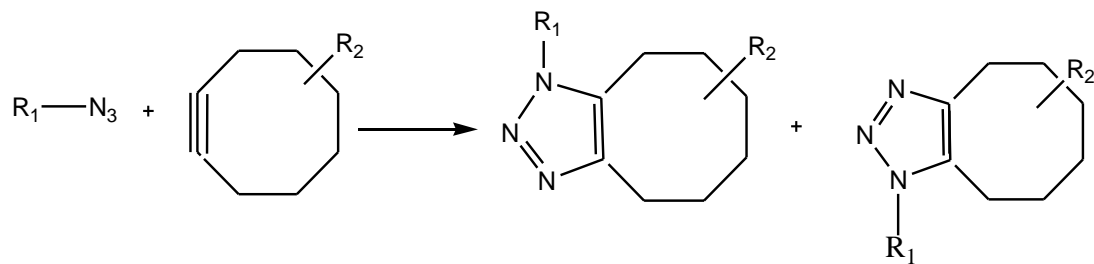
Şekil 2.12. Bakır yokluğunda azid alkin siklo katılma reaksiyonu (Molengraft, 2005)

2005 yılında, klik kimyasında yeni katalizör olarak pentametil siklopentadienilrutenyum(II) kompleksleri keşfedilmiştir ($\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ gibi). Daha önce bahsedilen katalizörlerin aksine Cp^*Ru kompleksleri sadece 1,5-disübstitüe-1,2,3-triazolleri meydana getirmiştir. Buna ilaveten, bu kompleksler hem uç hem de iç alkinlere benzer şekilde etki gösterebilmektedir. Bu reaksiyonla ilgili bir örnek Şekil 2.13'te gösterilmiştir. Yeni keşfedilmelerinden dolayı, klik kimyasında Rutenyum kompleksleriyle ilgili bilgiler sınırlıdır (Golas, 2007).



Şekil 2.13. Cp*Ru tipi katalizörler ile 1,5-disüstitüe-1,2,3-triazol oluşumu

Yapılan çalışmalar halka katılma reaksiyonunda metal katalizörlerin her zaman gerekmediğini göstermiştir. Elektron sayısı az olan alkinler kullanılarak reaksiyon rahatlıkla gerçekleştirilebilir. Çünkü elektronca zayıf olan alkinler nükleofillere karşı çok reaktiftir ve bunun yanında yan ürün oluşturabilir. Bu yan ürünler ise reaksiyonu klik kimyasından uzaklaştırabilir. Bir başka çalışma göstermiştir ki, eğer alkin ilk olarak sekiz üyeli halkaya bağlanıp siklooktin oluşturursa, siklo katılma hızlı gerçekleşir (Kolb ve ark., 2001). Siklooktinler halka gerginliği (18 kcal/mol) sebebiyle çok kararsızdır ve bu halka gerginliği siklooktinlerin azidlerle hemen reaksiyon vermesine sebep olur. Bu durum, geleneksel klik reaksiyonlarında olduğu gibi, basit olarak bir asetilen fonksiyonlu grubun katılmasından çok daha karışıktır. Siklooktin metoduyla katılma regioizomerlerin rasemik karışımlarını oluşturur (Şekil 2.14). Bu koşul tipik olarak farmasötik uygulamalarda önemsiz olsa da, regiospesifik olması açısından klik kimyası için çok önemlidir (Christopher ve ark., 2008).

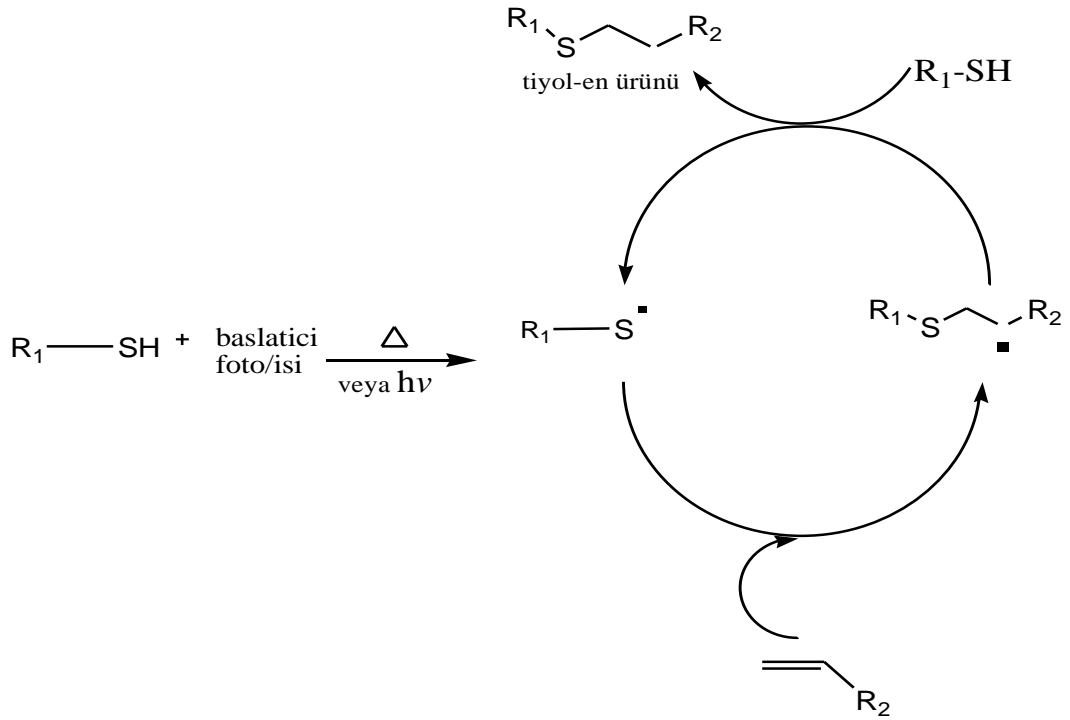


Şekil 2.14. Cu(I) katalizörü olmadan CuAAC ile regio izomerlerin rasemik karışımının oluşması

2.2.4. Tiyol-en reaksiyonları

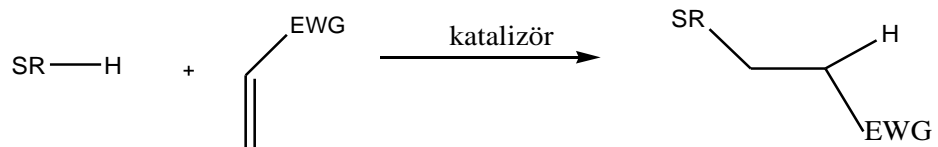
Tiyol-en reaksiyonları 100 yılı aşkın süredir C=C bağının hidrotiyolasyonu olarak bilinen reaksiyonlardır (Şekil 2.15). Hoyle ve Bowman grubu bu yöntemle polimer ve malzeme alanında yeni film tabakaları elde etmişlerdir (Hoyle ve Bowman, 2010). Suya ve oksijene olan uyumu, ortogonal fonksiyonallitelere geniş toleransı, yüksek dönüşümü nedeniyle bu reaksiyon klik kimyasına uygundur. Tiyol-en reaksiyonuyla oluşan tiyoeter bağları, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gibi kuvvetli asit ve bazların kullanıldığı kimyasal reaksiyon koşullarında oldukça kararlıdır (Durmaz, 2010).

Genellikle tiyol-en reaksiyonları fotokimyasal ya da sıcaklık içeren radikal koşullar altında gerçekleşmektedir (Griesbau, 1970; Morgan ve ark., 1977; Dondoni, 2008; Hoyle ve Bowman, 2010). Reaksiyon zincir transferi, başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşur. Başlama basamağı radyasyon ya da ısı vasıtasıyla tiyolün başlatıcı ile reaksiyonundan oluşmaktadır. Ürün olarak tiyil radikali ve diğer yan ürünler oluşur (Şekil 2.15). S-H bağının ısı bir kaynak ortamında bulunmasıyla tiyil radikalleri meydana gelir (Durmaz, 2010). Büyüme basamağı iki basamaktan oluşur; ilk basamakta C=C bağına tiyil radikalinin doğrudan eklenmesi ve ara ürün karbon merkezli radikale ikinci bir molekül tiyolün tiyol-en ürünü oluşana kadar anti-Markovnikov yönlendirmeye zincir transferi devam eder ve sonuç olarak yeni bir tiyil radikali oluşur. Olası sonlanma reaksiyonları tipik radikal-radikal birleşme mekanizmasından ibarettir (Durmaz, 2010).



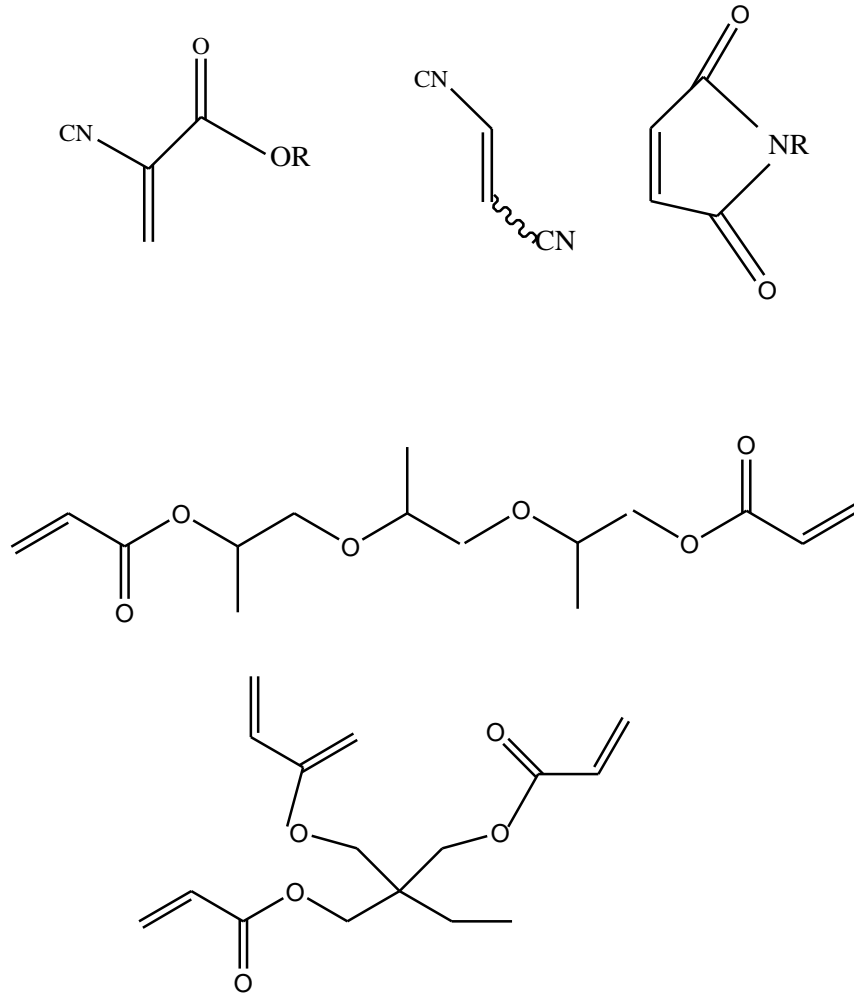
Şekil 2.15. Tiyol-en reaksiyonunun mekanizmasının şematik gösterimi

Radikal kaynaklı tiyol-en reaksiyonlarına ek olarak hidrotiyolasyon için zayıf baz ya da NEt_3 , birincil/ikincil aminler veya belirli fosfin bileşikler gibi nükleofilik katalizörler kullanılabilir (Mather ve ark., 2006). Bu tür reaksiyonlar radikal kaynaklı tiyol-en reaksiyonlarından daha az elverişlidir çünkü $C=C$ bağı aktif olmalıdır (Şekil 2.16) (Durmaz, 2010).



EWG= ester, amid, siyano

Şekil 2.16. Katalizör varlığında tiyol-en reaksiyonlarının şematik gösterimi



Şekil 2.17. Baz/nükleofile dayalı hidrotiyolasyon reaksiyonlarına uygun aktif bileşikler

Maleimidler tiyol-en reaksiyonlarında sık kullanılan aktif bileşiklerdir. *cis* Konformasyon yapısındaki iki karbonil grubu varlığındaki halka açılma/bağ açısı bozulmalarında maleimid C-C bağlarında özellikle tiyol-en reaksiyonları çok hızlı gerçekleşir (Durmaz, 2010).

2.2.5. CuAAC kimyasının zorlukları

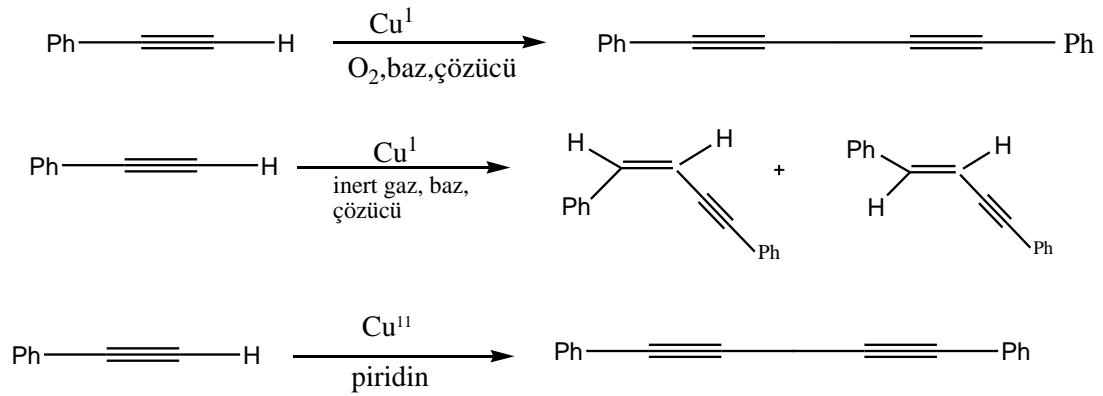
Şu ana kadar uç alkin ve azidlerin, CuAAC şartlar ne olursa olsun her zaman yüksek verimli, güçlü bir reaksiyon olduğu vurgulanmıştır. Oysaki CuAAC klik reaksiyonunun her biri ayrı ayrı tartışılabilir bazı sınırlamaları vardır. İlk olarak, her halka katılmasında olduğu gibi, eğer dienin (azid) elektronu oldukça az ise dien

reaksiyona girmeyecektir. Aynı şekilde dienofil de elektronca oldukça zengin olmayabilir. Bu şartların ortaya çıkması oldukça düşük ihtimaldir ve bu şartların oluşması için uygulanmış ilaçlarda veya biyolojik sistemlerde yaygın olmayan fonksiyonlu gruplar gereklidir.

Daha yaygın bir problem de alkinin homokaplingidir. Bu bir alkinin azid yerine ikinci bir alkinle reaksiyona girmesi ile ortaya çıkar. Birçok alkinin homokapling reaksiyonu vardır. Şekil 2.18'de bunlara üç örnek Glaser, Straus ve Eglinton kaplingleri görülmektedir. Bunlardan bazıları (Glaser ve Straus) Cu(I) katalizörü gerektirirken diğerleri Cu(II) katalizörü gerektirir (Eglinton). Yine bunlardan bazıları (Glaser) reaksiyona girmek için oksijenin varlığına ihtiyaç duyarken diğerleri (Straus) inert atmosferde yürüyebilir. Bu reaksiyonların çoğu sterik engelli bir bazın kullanımıyla minimize edilebilir. Küçük bazlar tetrametiletilediamin (TMEDA), piridin ve trietilamin sıklıkla bu tip reaksiyonların oluşmasına yol açar.

Daha az yaygın bir problem de Cu(I)'in doygunluğudur. Cu(I)-asetilen kompleksin reaksiyonunda yer almak için azid ile fiziksel temasta bulunmak zorundadır (Şekil 2.18). Eğer kompleks tamamen uç alkinler ile oluşursa, alkinlerin kompleks ile şelat oluşturma riski dolayısıyla Cu(I)'in doygunluğu gözlenebilir. Bu durum fonksiyonlu azid gruplarının komplekse ulaşmasını engeller.

Birbirine çok yakın dört uç alkin içeren bir substrat CuAAC vermez. Halbuki alkinler, azid fonksiyonlu grupları ile yer değiştirdiğinde substrat kolaylıkla reaksiyona girer. Bazı azidlerin kararlılığı da bir kısıtlama olabilir. Eğer bir organik molekülde azot atomlarının karbon atomlarına oranı yüksek veya eşitse molekül patlayıcı olarak düşünülür ve çok tehlikelidir. Örneğin metil azid sıklıkla patlayarak ayrışır ve ağır metal azidleri genellikle ateşleyici olarak kullanılır. Bunların hepsi basınç veya sıcaklık gibi çok küçük harici bir enerji gerektirir (Christopher ve ark., 2008).



Şekil 2.18. CuAAC yüzde verimini düşüren alkin homokaplingi türleri; Glaser (üst), Straus (orta), Eglinton (alt)

Klik kimyasının özellikle farmakolojide de dezavantajları vardır. En belirgin dezavantajı ise klik kimyasında bakır katalizörüne ihtiyaç duyulmasıdır. İnsan vücudunun bakıra ihtiyacı olduğu halde vücuda gereğinden fazla bakırın girmesi çok kötü sonuçlar doğurabilir. Bazı belirgin yan etkileri hepatit, nörolojik rahatsızlıklar, böbrek hastalıkları ve alzaymıdır. Bu toksisitenin sebebi bakırın reaksiyon koşullarını değiştirmek için tek elektronları kolaylıkla alabilmesi ve verebilmesidir. Bundan dolayı hidroksilsiz radikaller oluşturmak için hidrojen peroksitin canlı sistemlerde indirgenmesi gibi toksik reaksiyonları katalizler. Bu yüzden klik kimyası ile hazırlanan bir malzemenin canlı sistemlerde uygulanması için bakır katalizörünün tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu her zaman kolay olmamakla birlikte birkaç araştırma grubu bazı başarılı sonuçlar elde edebilmiştir (Wiltshire ve Qiao, 2007).

Klik kimyası için diğer bir çekince de reaksiyon sonucu oluşan 1,2,3-triazollerin biyoyumlulukları konusudur. 1,2,3-triazollerin ilk keşfi bir asırdan daha önce yapılmış olmasına rağmen onların biyolojik aktiviteleri hakkında çok şey bilinmemektedir. Bazı 1,2,3-triazol içeren bileşiklerin başlı başına toksisiteleri geniş bir şekilde incelenmiş fakat genel bir sonuç belirlenememiştir. 12 Kasım 2007'de ScFinder Scholar ile yapılan bir araştırmada belirlendiği gibi 1,2,3-triazollerin canlı sistemdeki metabolizmasını anlatan herhangi bir yayına rastlanmamıştır (Christopher ve ark., 2008).

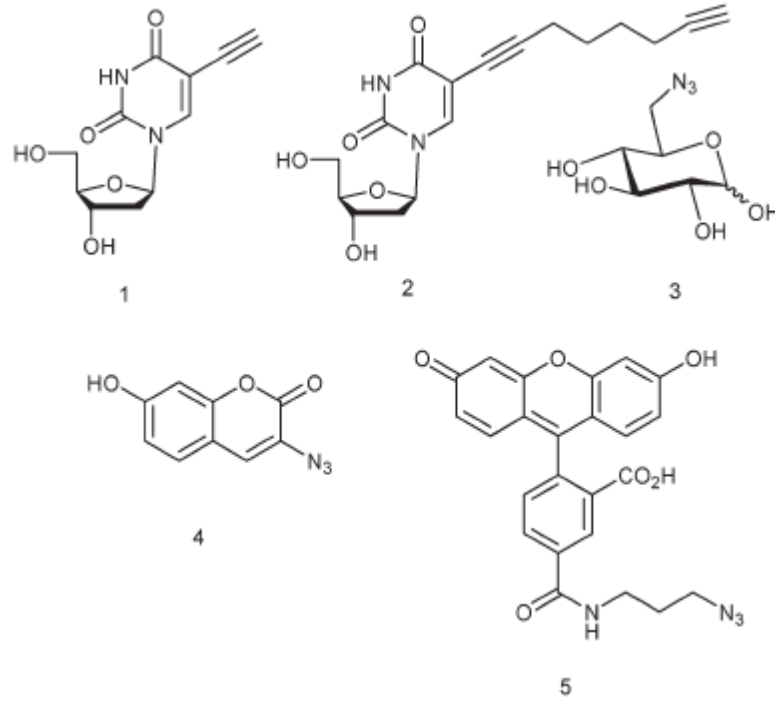
2.2.6. CuAAC Klık kimyasının uygulanma alanları

Klık kimyasının biyokonjugasyonda uygulanması

Biyokonjugasyon, kimya ve moleküler biyoloji arasında geniş bir bilim dalını kapsar. Biyokonjugasyon teknikleri genellikle bir biyomolekül iskeletine sentetik bileşenlerin kovalent bağlanmasını içerir. Örnek olarak, proteinler ve nükleik asitlerin ligandlar, şelatlar, radyoizotoplar ve benzer gruplar ile modifikasyonu verilebilir. Biyokonjugasyon canlı sistemlerde biyomoleküllerin belirlenmesine yardım eder. Halen, bu alanda işe yarar sadece birkaç reaksiyon ispat edilmiştir (Singh, 1994).

Klık kimyası, biyokonjugasyonun bilimsel gelişiminde başvurulan en son yöntemdir. Özellikle CuAAC'de, alkin ve azidlerin organik bileşikler içerisinde bir araya getirilmesi, onların biyoortogonal özellikleri ve su dahil çok geniş yelpazedeki çözücüye toleransı onları biyokonjugasyon amaçları için ideal çiftler yapar. Azid fonksiyonlu grubu, bilinen doğal bileşiklerin hiç birinde olmadığı için özellikle çok iyi araştırılmıştır. Bu grubun kendine özgü yüksek reaktivitesine rağmen, azidler sınırlı sayıda reaksiyonda seçici bağlanmaya girmiştir.

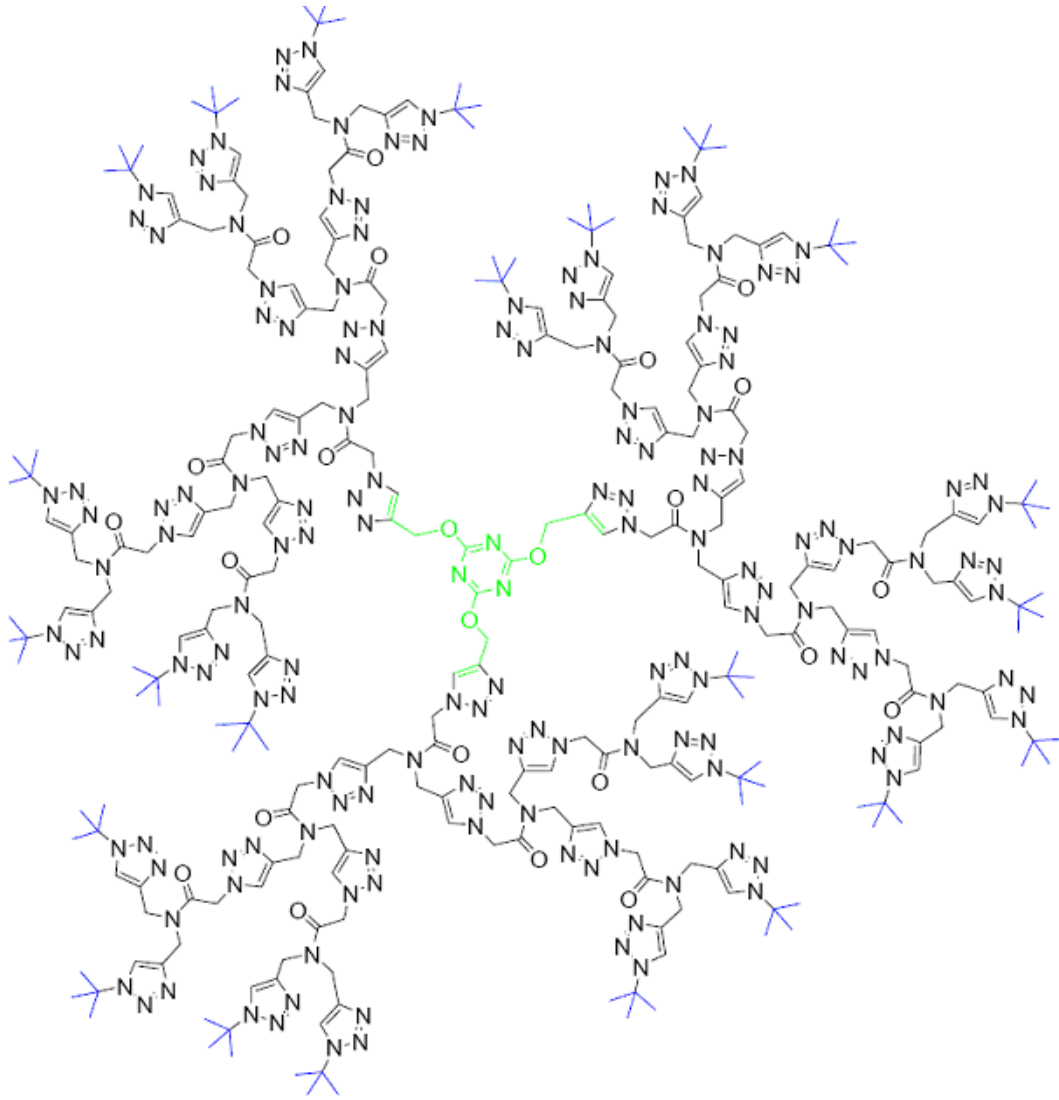
Şekil 2.19'daki azidler potansiyel olarak kullanışlı bileşenler olduklarından seçilmiştir. Şeker süstitüe azid bileşiği, sadece triazol oluşumundan sonra floresans özellik gösteren, kumarin süstitüe azid bileşiği seçici gümüş ile boyanması için kullanılan yarı korunmuş bir aldehittir (Şekil 2.19) (Moses ve Moorhouse, 2007).



Şekil 2.19. Alkin modifiye DNA’da kullanılan azid bileşenleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri (Moses ve Moorhouse, 2007)

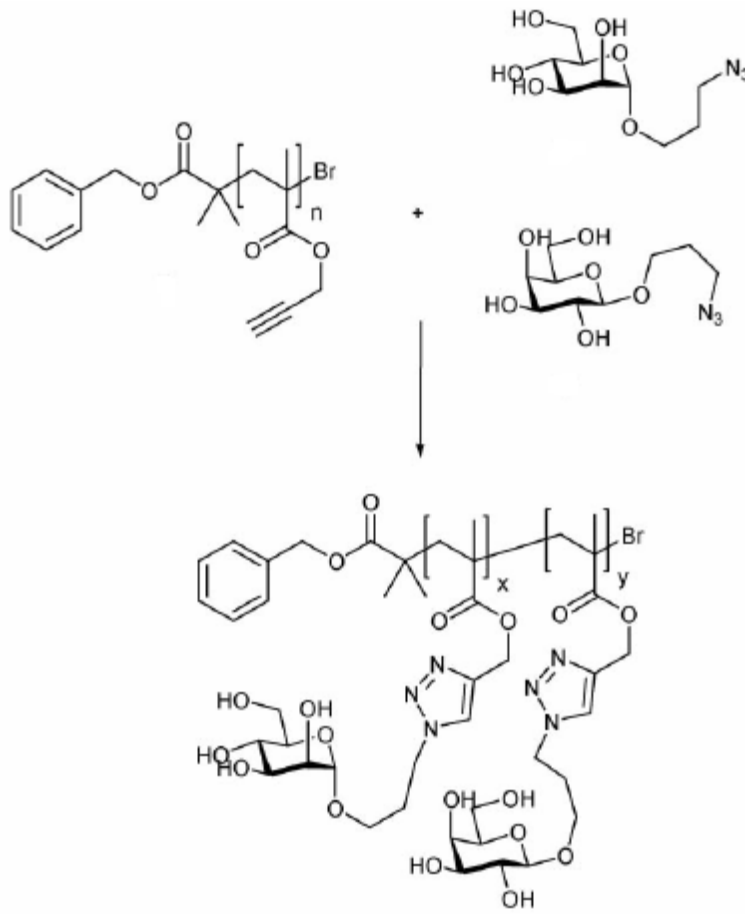
Klik kimyasının malzeme biliminde uygulanması

Dendrimerler malzeme ve ilaç kimyasında uygulamaları ve benzersiz özellikleri ile büyük ilgi görmeye devam eden sentetik moleküllerdir. Dendrimer sentezi 25 yıldan daha uzun zamandır yapılmasına rağmen, saflaştırmadaki zorlukları ve saf olmayan ürünlerin kromatografik ayrımının uzun olması gibi problemler içermektedir. Bu problemler bir dereceye kadar Cu(I) katalizörlü klik kimyasının dendrimer sentezine uygulanması ile giderilebilir. Klik kimyası temelli dendrimerin ilk örneği Fokin ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Binder ve Sachsenhofer, 2007). Fokin, birbirinden ayrı kolları, azid anyonu ile sübstitüsyondan sorumlu, değişken bir klor grubu içeren bir bis-alkinil iskeleti üzerinden ardışık klik reaksiyonları ile ilk defa dendrimer sentezlemiştir (Moses ve Moorhouse, 2007). Sonuç olarak Şekil 2.20’de görülen dentritik molekül elde edilmiştir.



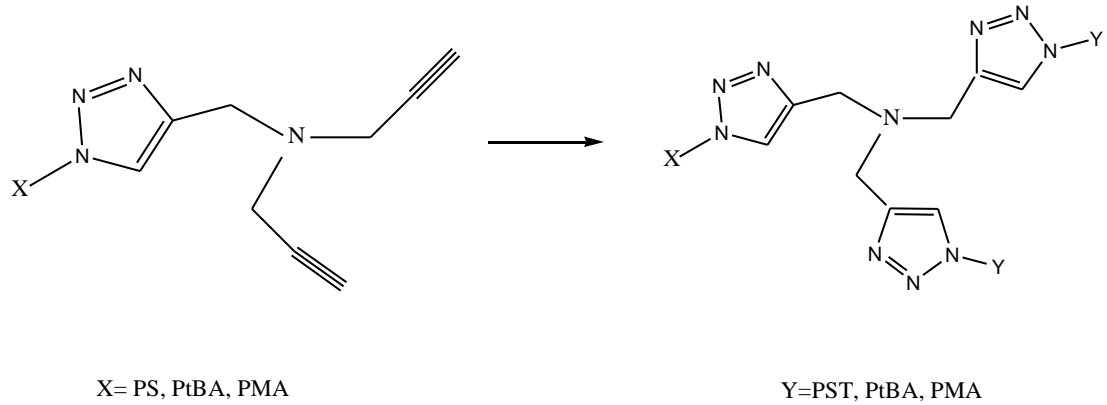
Şekil 2.20. Fokin ve arkadaşlarının klik kimyası ile sentezledikleri dendrimer (Moses ve Moorhouse, 2007)

Bu sentez sadece reaktantların stokiometrik miktarlarını gerektirir ve reaksiyonlar çoğunlukla her basamakta basitçe yapılan izolasyonla sonuca ulaşmıştır. Üçüncü ve dördüncü jenerasyonda üretilen dendronlar azid uçlu zincir ve bir monomer çeşidiyle üretilmiştir. Tüm ikinci ve bazı üçüncü jenerasyon dendrimerler saf katılar olarak doğrudan izole edilmiştir. Klik kimyasının temelleri (yüksek verim, uygunluk ve kolay gerçekleşme) onu polimer sentezi için ideal bir sistem yapmaktadır. Düşük verimli dönüşümler, polimerin yapısındaki sterik engellerin bir sonucu olarak tamamlanmamış reaksiyonlardan kaynaklanır. Klik reaksiyonunu kullanarak Haddleton ve arkadaşları neoglikopolimer sentezini gerçekleştirmiştir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Azid türevli şeker ve alkin türevli polimer kullanılarak neoglikopolimer sentezi (Moses ve Moorhouse, 2007)

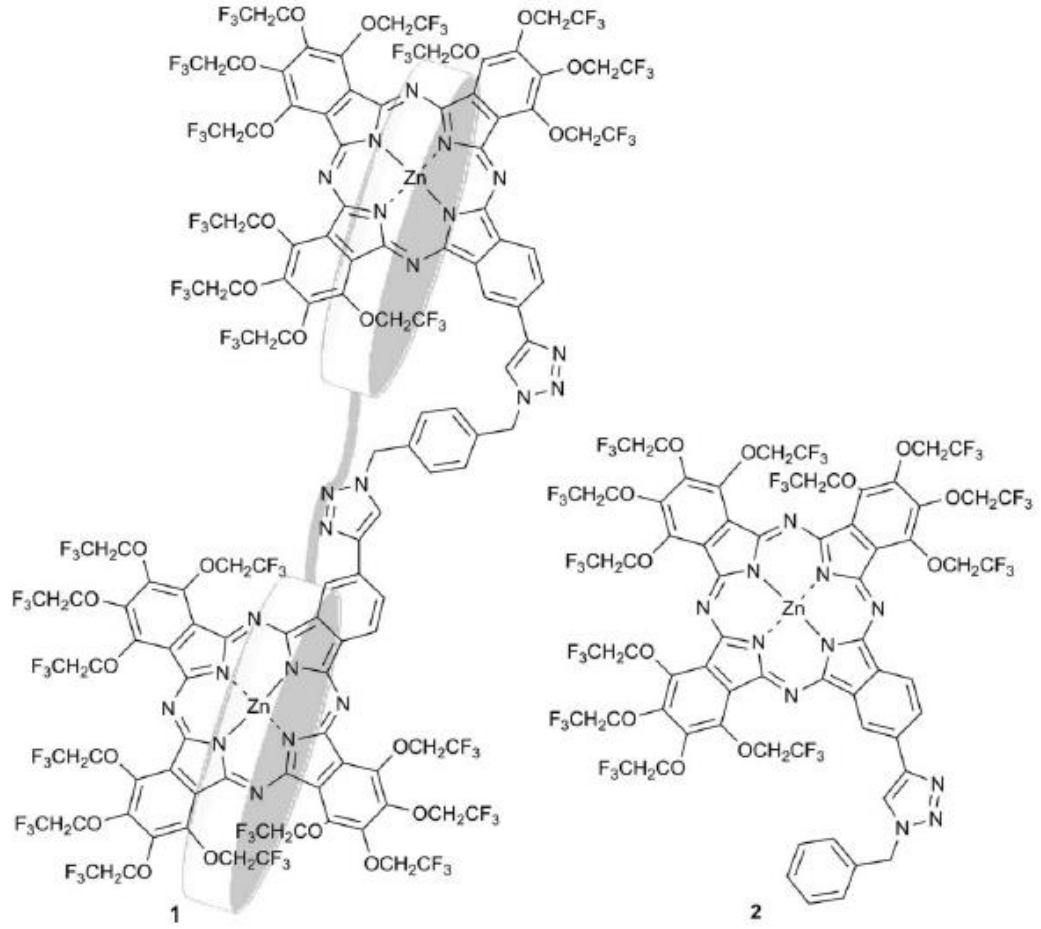
Klik kimyası 3 kollu yıldız polimerlerin sentezinde de kullanılmaktadır. Mikto kollu yıldız polimerler farklı kimyasal bileşimli kollar içerir. Bunların ilaç salımında, tıpta, nanoşablon yapılarında ve fotonikte uygulamaları vardır (Şekil 2.22) (Moses ve Moorhouse, 2007).



Şekil 2.22. Cu(I) katalizörlü klik reaksiyonu ile yıldız polimerlerin genel sentezi

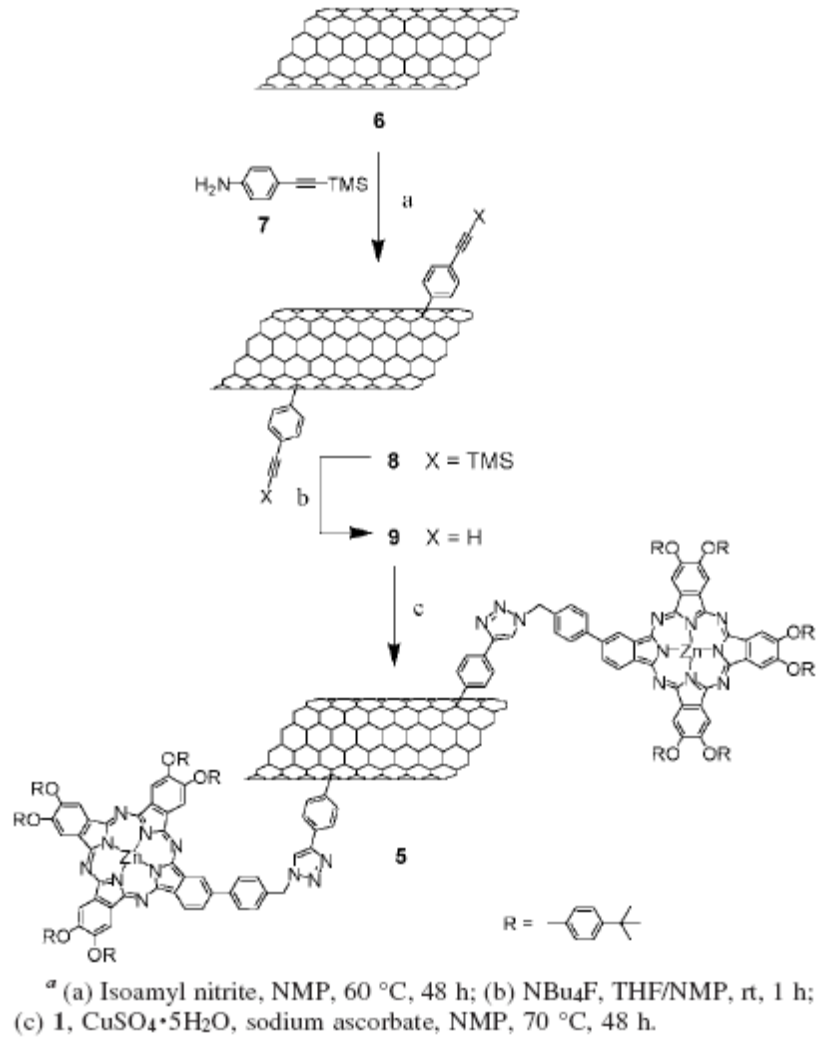
Klik kimyasının ftalosiyanimlerde uygulanması

Son zamanlarda yeni bileşiklerin sentezinde klik kimyasının uygulanması ile ilgili çok sayıda yayın çıkmasına rağmen bu tekniğin ftalosiyanimlere uygulanması ile ilgili literatürde yalnızca birkaç yayın (Campidelli ve ark., 2008; Diazz ve ark., 2008; Juricek ve ark., 2008; Chen ve ark., 2009; Yoshiyama ve ark., 2009a; 2009b) bulunmaktadır. Dışarıdan herhangi bir yardım almaksızın Pc'lerin sadece doğal halleriyle, hem çözücüler hem de katı filmler içerisinde, agregasyon özelliklerinin kontrolü ve önlenmesi, malzeme bilminde, özellikle güneş pilleri, optik filtreler, sensörler ve fotodinamik terapi için çok zordur (Campidelli ve ark., 2008). Şekil 2.23' te görülen, trifloroetoksi grupları içeren binükleer Pc güçlü bir nonagregasyon özellik göstermektedir (Campidelli ve ark., 2008). Şekil 2.23'deki Mononükleer çinko ftalosiyanimin klik kimyasının asimetrik Pc'ye uygulanmasıyla elde edilen yeni bir Pc türevidir (Campidelli ve ark., 2008).



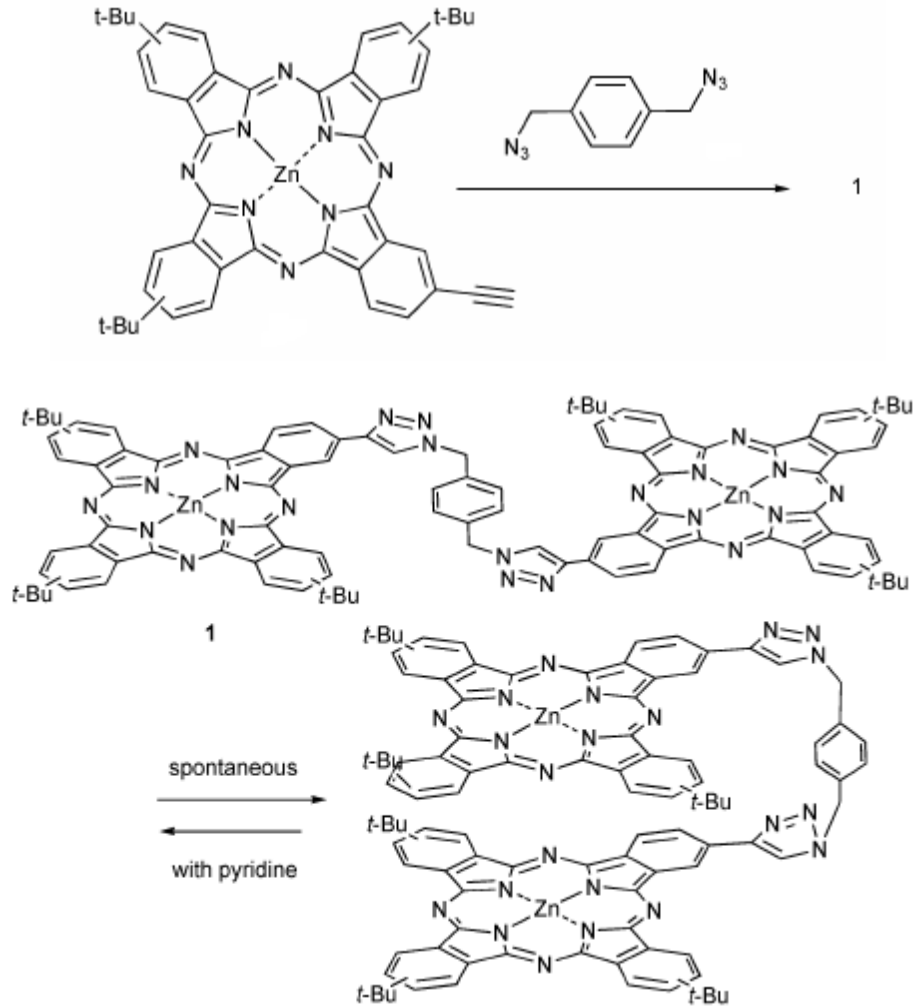
Şekil 2.23. Klık kimyası ile non-agregasyon özellikli Pc ve yeni bir aPc türevi (Campidelli ve ark., 2008)

Klık kimyasıyla nanotüp bazlı fonksiyonlu malzemelerin kolaylıkla elde edilmesine çok mükemmel çözümler getirebilir. Diğer taraftan Pc'lerin fullerenlere ve nanotüplere yatkınlığı karbon nanoyapılı Pc bazlı fotovoltaiklere ve diğer elektronik aletlere mükemmel yaklaşımı son zamanlarda ilgi çekmeye başlamıştır. Şekil 2.24'de Tour ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen prosedürde 4-(trimetilsilil)etnilanilin ile tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWNT) fonksiyonlaştırılması ve takiben azid grubu taşıyan çinko ftalosiyanın türevine bağlanması gösterilmiştir (Şekil 2.24) (Chen ve ark., 2009).



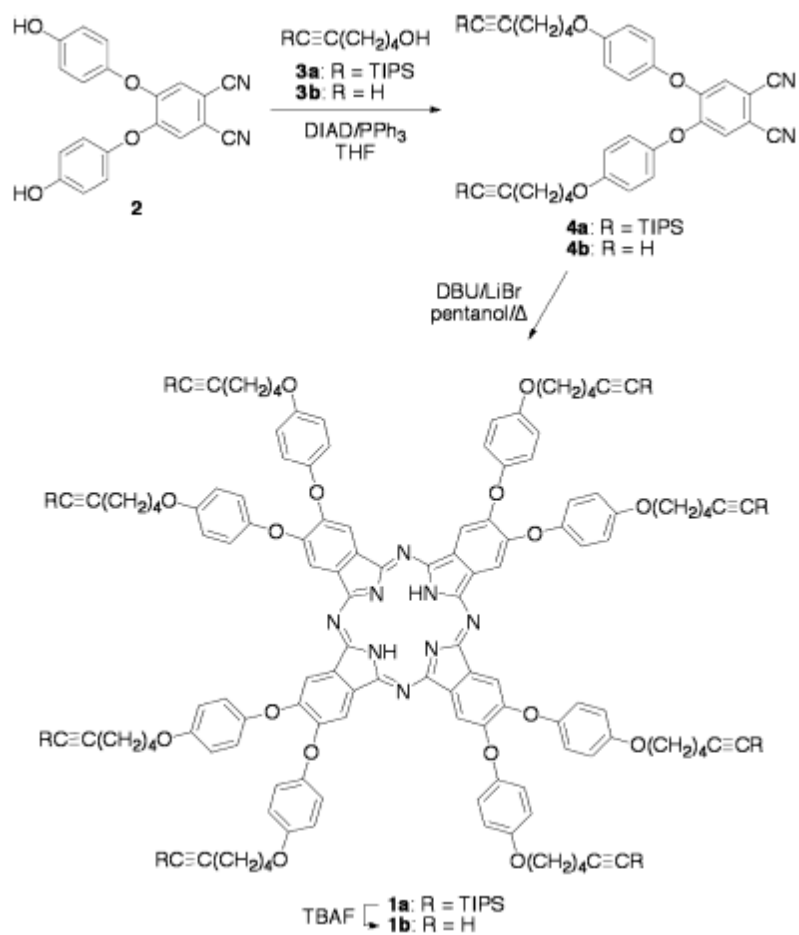
Şekil 2.24. ZnPc fonksiyonlu bir SWNT'ün klik kimyası ile sentezi (Chen ve ark., 2009)

π -konjuge yapıların en iyilerinden biri olan ftalosiyaninlerin organik elektronik aletlerde kullanımı özellikle ilgi çekmektedir. Klik kimyasının polimer bilimindeki uygulamaları hızla artmaktadır. Pc polimerlerin sentezi için klik reaksiyonunun uygulandığı sadece birkaç örnek bulunmaktadır (Yoshiyama ve ark., 2009b). Şekil 2.25'te görüldüğü gibi çift klik reaksiyonu ile binükleer Pc türevi sentezlenmiştir. Aynı yolla polimerler de sentezlenmektedir.

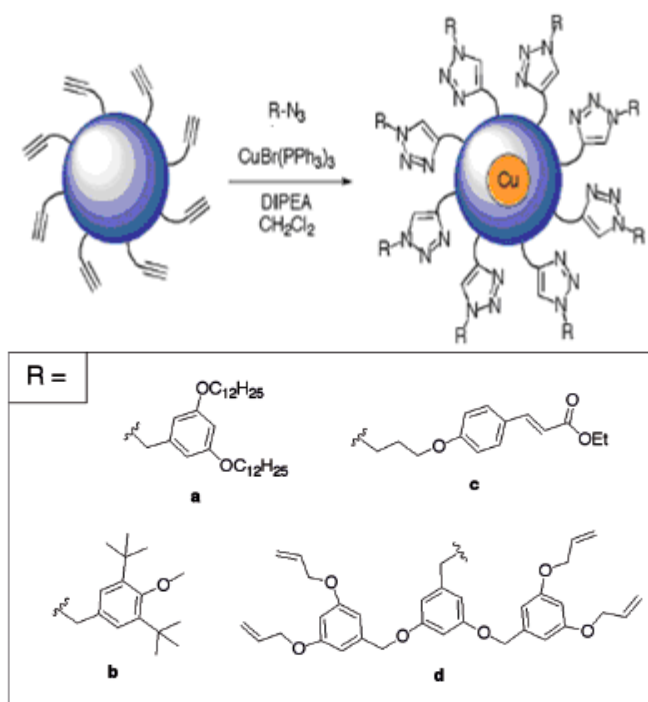


Şekil 2.25. Çift klik reaksiyonu ile yeni binükler Pc sentezi (Yoshiyama ve ark., 2009)

CuAAC klik kimyasının, yeni polimerler ve malzemelerin sentezi için yararlı olduğu birçok çalışmada ispat edilmiştir. CuAAC son derece yüksek verimli ve reaksiyon şartlarındaki uygunluğundan dolayı Pc modifikasyonu için ideal bir reaksiyondur. Bir ftalosiyanın periferal pozisyonunun alkin fonksiyonlu olması çok miktarda fonksiyonlu süstituentlerin çeşitliliğine imkan sağlayan CuAAC'yi kolaylaştırır. Bu yaklaşım ile bir kütüphane dolusu Pc molekülü tek bir Pc çekirdeğinden yola çıkılarak hazırlanabilir (Chen ve ark., 2009). Şekil 2.26'da periferal pozisyonda alkin süstitüe bir Pc ve Şekil 2.27'de değişik azidlerin varlığında klik reaksiyonu ile bu Pc türevinin modifikasyonu gösterilmiştir.

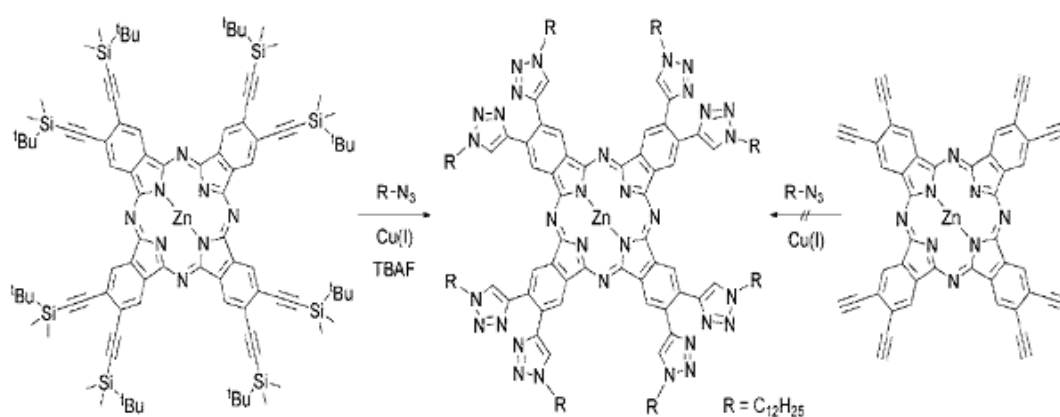


Şekil 2.26. Uç alkin süstitüe yeni bir Pc türevinin sentezi (Chen ve ark., 2009)



Şekil 2.27. Klık kimyası ile uç alkin sübtitüe Pc'nin modifikasyon (Chen ve ark., 2009)

Cu(I) katalizörü varlığında azid alkin siklokatalıma reaksiyonu ile Pc'lerin postmodifikasyonuna diğör bir öörnek Şekil 2.28'de gösterilmiştir (Yoshiyama ve ark., 2009).



Şekil 2.28. CuAAC ile oktaasetilen sübtitüe Pc'nin postmodifikasyonu (Yoshiyama ve ark., 2009)

Klik kimyasının ftalosiyaninlere uygulanmasına ilişkin yukarıda bazı örnekler verilmiştir. Çok geniş kullanım alanı bulunan ftalosiyaninlere bu müthiş tekniğin uygulanmasının önümüzdeki yıllarda daha çok artacağı düşünülmektedir.

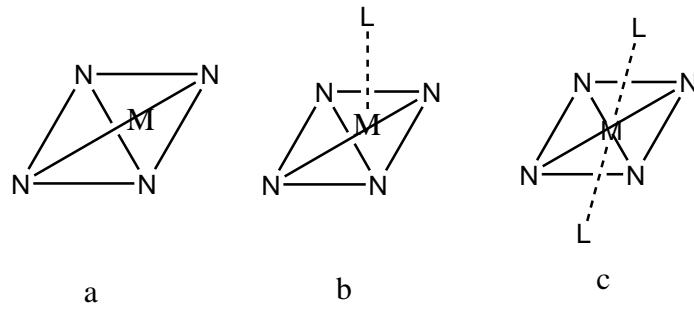
2.3. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin (Pc) grubu maddelerin ilki 1907 yılında Londra’da ftalimid ve asetanhidritten *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir ve kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Ftalosiyaninler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C’den önce bozunmaz. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur. Ftalosiyaninleri süblimleştirmek kolaydır, böylece çok saf ürünler elde edilebilir. Ftalosiyaninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler. Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Ftalosiyaninlerin periferel pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla, onlara farklı özellikler kazandırılmıştır (Moser, 1983).

Mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyaninler ilk yıllarda olduğu gibi günümüzde de matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında, tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır (McKeown, 1998). Kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamalarının yanı sıra tıpta, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak, lazerlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyanin bileşiğini oldukça ilginç kılmaktadır (Şener, 2005).

2.3.1 Ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.29) (Marks ve Stojakovic, 1978).



Şekil 2.29. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısı
a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
b) Kare piramit, beş koordinasyonlu
c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

Ftalosiyeninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1,35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyeninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyeninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 °C'de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO₃ dışında anorganik asitlerle reaksiyon vermez.

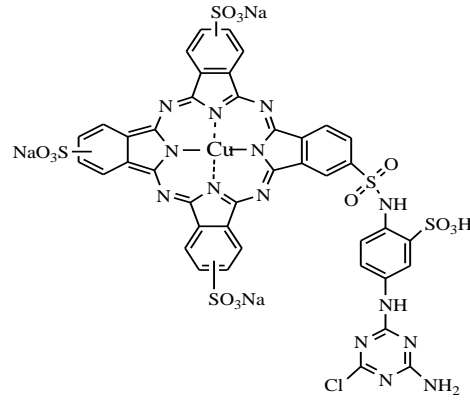
Bütün ftalosiyanimler HNO_3 ve KMnO_4 gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyanimler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar.

2.3.2. Ftalosiyanim (Pc) içeren polimerler

Pc ünitesinin polimer zincirine yan grup olarak yerleştirilmesi için 3 genel yöntem vardır. Bunlar önceden hazırlanmış bir polimere Pc türevinin aşılması, polimerik çıkış maddelerinin karma siklotetramerizasyonu, Pc taşıyan monomerin polimerleştirilmesidir (McKeown, 2000). Polimere bağlı Pc türevlerinin (FePc, MnPc ve CoPc gibi) geliştirilmesindeki neden geçiş metali taşıyan Pc'lerin ham petrokimyasallardaki tiyollerin aerobik oksidasyonu ve sayısız diğer reaksiyonlar için endüstriyel ölçüde katalizör olarak kanıtlanmış kullanımlarından kaynaklanmaktadır. Ancak metal merkezin perdelenmesine sebep olan agregasyon davranışı Pc'nin katalitik aktivitesini düşürmektedir. Polimer destekli Pc'ler ise kendi kendine kümelenme kontrolü ve kolay katalizör geri kazanım olanağı sağlarlar. Benzer avantajlar taşıyan polimer bazlı katalitik sistemler oluşturmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntem de elektrostatik ya da metal-ligand etkileşimlerine dayanan kovalent olmayan bağlanma kullanılarak Pc türevinin polimere tutturulmasıdır (Babuand ve Ford, 1992).

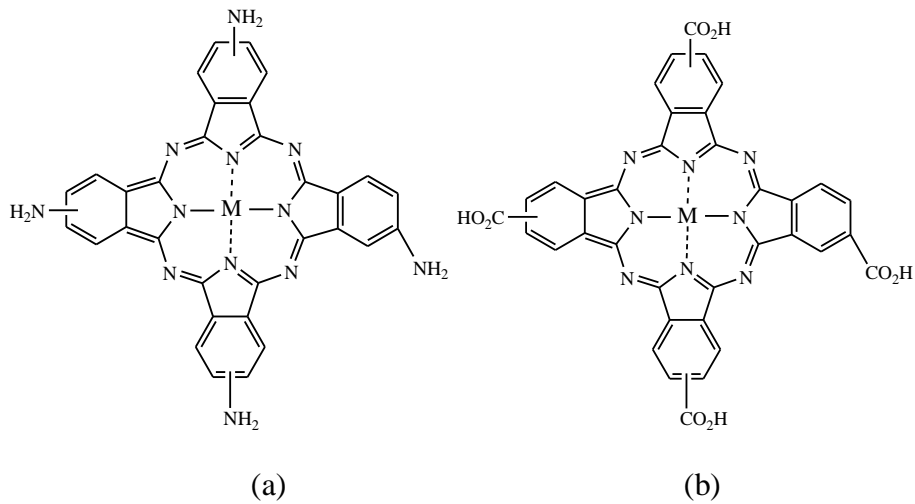
Önceden hazırlanmış polimere Pc aşılması

Bu metoda endüstriyel açıdan önemli pamuğun (selüloz) reaktif triazin taşıyan monofonksiyonlu Pc boya (Şekil 2.30) ile renklendirilmesi örnek verilebilir. Bu yöntemle hazırlanan Pc içeren pamuk atık sudan aromatik hidrokarbonların adsorbsiyonu için kullanılmıştır (Sayato ve ark., 1990).



Şekil 2.30. Monofonksiyonlu Pc boya

Şekil 2.31 a'da görülen Pc'nin oldukça reaktif siyanürük klorür kullanılarak aminlenmiş çapraz bağlı polistiren üzerine kovalent bağla aşılması sonucu elde edilen malzemenin tiyol oksidasyonunda kullanılabileceği gösterilmiştir (Maas ve ark., 1976). Aynı derecede verimli katalitik sistemlerin Şekil 2.31b'de görülen Pc'nin kısmen klorlanmış polistiren üzerine ester bağı oluşumuyla (Yamaguchi ve ark., 1986) ya da disikloheksilkarbodiimit yardımıyla poli(vinilamin) üzerine amid bağı oluşumuyla doğrudan aşılması yoluyla yapılabileceği gösterilmiştir (Shutten, 1980).

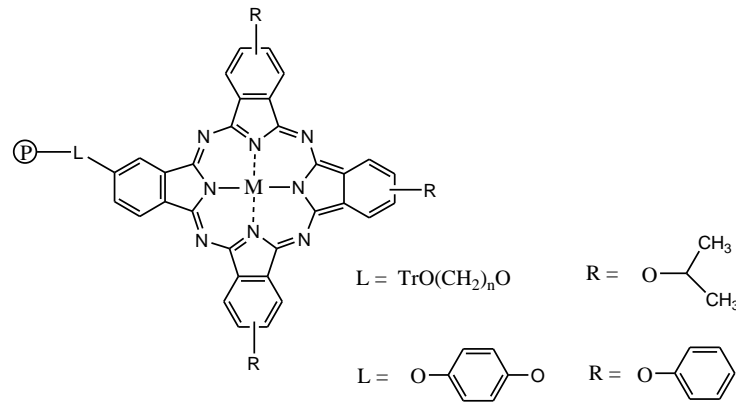


Şekil 2.31. (a) Amin fonksiyonlu Pc (b) Karboksilik asit fonksiyonel Pc

Şekil 2.31b'de görülen Pc'nin açıl klorür türevinin Friedel-Crafts reaksiyonu ile polistiren (Shirai ve ark., 1980) ya da poli(γ -benzil-L-glutamat) (Hanabusa ve ark., 1986) üzerine aşılabilirliği gösterilmiştir. Friedel-Crafts ve diazo kapling reaksiyonlarının yüksek proton iletkenliği gösteren Pc içeren poli(*N*-vinilkarbazol)'lerin hazırlanmasında kullanılabileceği gösterilmiştir (Chen ve ark., 1992).

Polimere bağlı çıkış maddelerinin kullanılması

Polimere bağlı ftalonitril ve çözücüdeki ftalonitrilin aşırısının karma siklotetramerleşmesi sonucu Pc fonksiyonlandırılmış polimerler elde edilebilir (Zhang ve ark., 2006). Bu yöntem aslında çözücüyle şişmiş çapraz bağlı polistiren boncuklar üzerindeki polimer destekli reaksiyonların kullanımıyla simetrik olmayan (AAAB) süstitüe Pc'lerin sentezi için Leznoff ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Şekil 2.32) (Wöhrle ve Krawczyk, 1986).



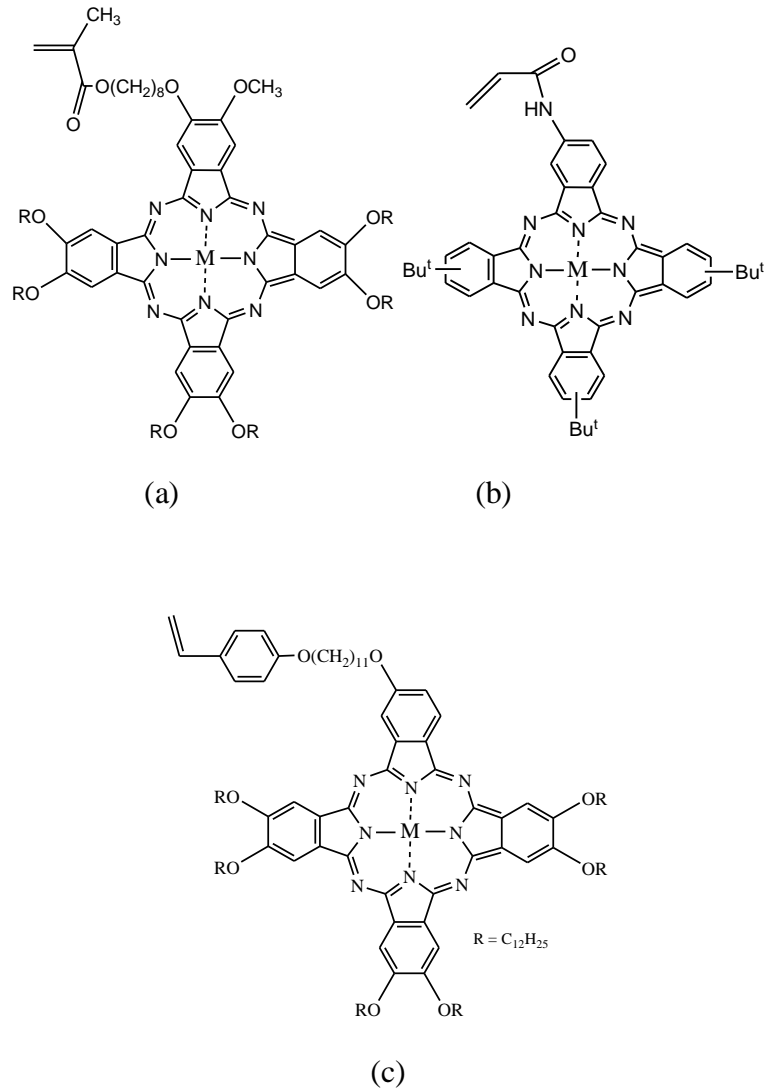
Şekil 2.32. Polimer destekli Pc katalizör

Her ne kadar bu yöntem simetrik olmayan Pc'lerin sentezi için zahmetli bir yöntem olsa da fazla miktarda reaktif grup taşıyan Pc bazlı polimer destekli katalizörleri elde etmek için kullanılabilir bir yöntemdir. Polimere bağlı ftalonitril öncüllerin kullanımı ile Pc içeren yan zincirler taşıyan poli(fosfazen) (Yang ve ark., 1995) ve poli(aril eter)'ler de sentezlenmiştir (Allcock ve Neenan, 1986).

Pc içeren monomerlerin polimerizasyonu

Pc yan zincirli polimerlerin hazırlanması için yukarıda bahsedilen metotların ikisi de eğer dahil edilen Pc miktarı düşük tutulmazsa olası çapraz bağlanma reaksiyonlarından dolayı çözünmeyen polimer oluşumuna sebep olurlar.

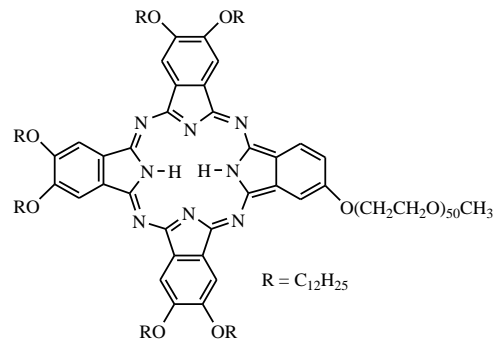
Bu nedenle yapısal olarak aynı, Pc yan zincirli polimerlerin hazırlanmasında tercih edilen metot Pc taşıyan vinil monomerinin polimerleştirilmesidir. Şüphesiz ki monomer tek vinil grubu taşımalıdır aksi takdirde çözünmeyen ağ yapılı polimer oluşumu kaçınılmazdır (Van der Pol ve ark., 1990; Eichhorn ve ark., 1995). Bu nedenle monomer AAAB- tipi simetrik olmayan Pc'den türetilmelidir. Tek hidroksil ya da amino grubuna sahip Pc'ler karma ftalonitril siklotetramerizasyonu kullanılarak hazırlanıp ardından Pc fonksiyonlu akrilat-metakrilat (Van Nostrum, 1993) (Şekil 2.33 a), akrilamit (Şekil 2.33 b) (Kimura ve ark., 1996) ya da stiren (Şekil 2.33 c) (Makhseed ve ark., 1999) sentezinde öncül olarak kullanılabilir.



Şekil 2.33. Pc ünitesi taşıyan (a) metakrilat (b) akrilamit (c) stiren monomerleri

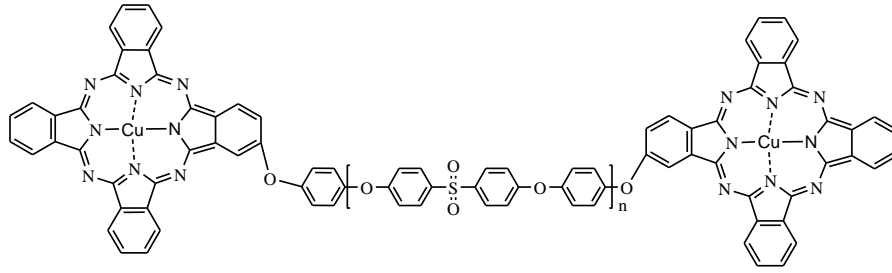
Çıkış maddelerinin ve monomerlerin kromatografik saflaştırılması için gerekli çözünürlüğü sağlamalarından dolayı periferel konumda alkil süstitüentlerin varlığı önemlidir. Çözünürlüğü artırmanın yanında periferel konumdaki alkil süstitüentler çözelti serbest radikal polimerizasyonunu ve GPC kullanılarak oluşan polimerin molekül ağırlığının belirlenmesini de kolaylaştırırlar. Stiren bazlı polimerizasyonda yüksek polimerizasyon derecelerine (DP) ve dar molekül ağırlığı dağılımına ulaşılabilirdiği ve özellikle Pc monomerine Zn(II) dahil edildiğinde daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir (Makhseed ve ark., 1999). Bu polimerlerin tümünün çözelti davranışı Pc ünitelerinin agregasyonu ile karakterize edilir. Buna rağmen bu yan zincir Pc polimerler sütunsal sıvı kristallik göstermezler. Halbuki metakrilat

bazlı malzemelerin toz X-ışını kırınım çalışması moleküler düzeyde düzenlenmelerinin düşük molekül ağırlıklı Pc türevleri tarafından gösterilen hegzagonal sütunsal mezofaz düzenlenmeye çok yakın olduğunu göstermiştir (Van Nostrum ve ark., 1993). Pc yan zincirlerinde çeşitli geçiş metal iyonları taşıyan poliakrilamit kopolimerlerinin katalitik davranışı detaylı olarak çalışılmıştır (Kimura ve ark., 1996). Pc uç grubu taşıyan polimerlerin sentezine ilişkin son zamanlarda yapılan iki çalışmada da Pc kendi kendine birleşme özelliği ile polimerin niteliğini etkilemiştir. Örneğin poli(etilenoksi)monometil eter (DP =50)'in hidroksil uç grubu ile 4-ftalonitril arasındaki aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edilen ftalonitril uç gruba sahip polimerin 4,5-bis(dodesil)ftalonitril'in aşırısı ile siklotetramerleşmesi sonucu Pc uç gruba sahip polimer elde edilmiştir (Şekil 2.34) (Clarkson ve ark., 1996).



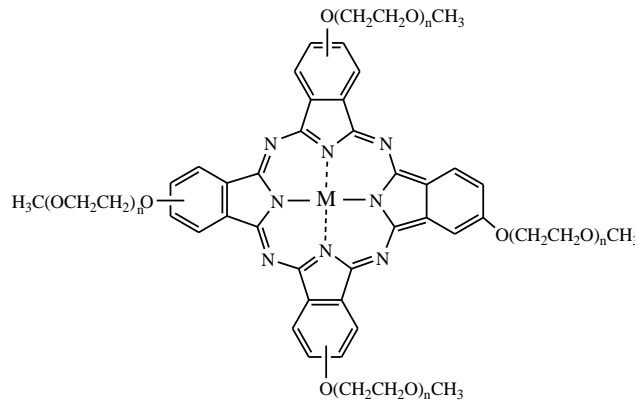
Şekil 2.34. Pc uç gruba sahip poli(etilenoksi)monometil eter

Pc uç grubun düşük molekül ağırlıklı Pc türevlerinin gösterdiğine benzer şekilde geniş sıcaklık aralığında sütunsal mezofaz düzenlenmeyi güçlendirdiği gözlenmiştir. Yapılan DSC çalışmaları malzemenin 35, 70 ve 210 °C'de üç farklı geçiş yaptığını göstermiştir. X-ışını kırınım çalışmaları bu geçişlerin poli(etilenoksi)'nin kristal bölgelerinin erimesi, dodesil yan zincirlerin erimesi ve nihayetinde sütunsal mezofazdan izotropik sıvıya geçiş ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Benzer şekilde Pc üniteleri sert poli(aril eter sülfon)'un iki ucuna da yerleştirilmiştir (Şekil 2.35) (Mandeland ve Hay, 1998).



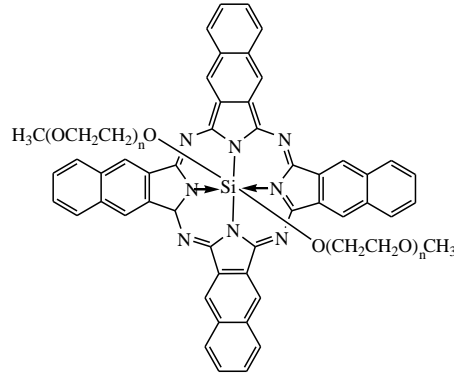
Şekil 2.35. Pc uç grupları taşıyan poli(aril eter sülfon)

Bu malzemenin yüksek camsı geçiş sıcaklığı Pc uç gruplarının agregasyonuna atfedilmiştir. Pc'nin bir yıldız polimer ya da dendrimerin tek merkezi olarak kullanılması ise ilk kez McKeown ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır (Şekil 2.36). Düşük DP'ye sahip ($n = 3, 8, 12$ ve 16) ftalonitril sonlu oligo(etilenoksi) çıkış maddelerinin siklotetrameleşmesi ile suda çözünen Pc merkezli poli(etilenoksi) türevlerinin amfifil olarak ilginç davranışlar sergilediği kaydedilmiştir (Mc Keown ve Painter, 1994).



Şekil 2.36. Pc merkezli poli(etilenoksi) yıldız polimeri

Pc merkezden çıkan daha uzun yan zincirli ($DP \sim 16$) polimerlerinin saf hallerinin poli(etilenoksi)'ye özgü küresel kristaller oluşturduğu ve termotropik sütunsal mezofaz göstermediği kaydedilmiştir. Ancak malzemenin sulu çözeltisi hidrofobik Pc merkezlerin sütunsal agregasyonlarının kendiliğinden birleşmeleri dolayısıyla liyotropik sıvı kristalinite göstermiştir. Poli(etilenoksi) yan zincirleri metal içeren Pc'lerin aksiyel konumlarına yerleştirilmesi ile agregasyonun önüne geçilebilir (Şekil 2.37). Bu suda çözünen maddelerin fotodinamik terapide foto uyarıcı olarak kullanımları incelenmiştir (Basseur ve ark., 1999).



Şekil 2.37. Aksiyel konumlarda iki polietilenglikol ligand taşıyan Si(IV) naftalofthalosiyanınin yapısı

2.4. Ftalosiyanınlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyanınlerin ticari alanda kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanın 580 °C’de yapısı değişmeden süblimleşir ve derişik H₂SO₄ içinde bozunmadan çözünür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırma da yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

2.4.1. Boya

Imperial Kimya Endüstrisi çalışanları ilk buluş yıllarında, ftalosiyanınlerin çok üstün pigment özelliği olduğunun farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanın ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürme ile α - tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanın pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β - tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanınler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanınler suda çözünür boyalar olarak tekstilde kullanılmaya başlanmıştır (McKeown, 1998).

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanınler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde

kullanılmaktadır. Bugün boya endüstrisinin artan taleplerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir.

2.4.2. Katalizör

Özellikle redoks aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonda yer alırlar. Çoğu reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanın katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemde oluşmaktadır. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanın katı halde olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır (Thomas, 1990).

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları pahalı platin metal elektrotları yerine metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafit kullanmıştır (Thomas, 1990).

Ftalosiyanın bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallere ftalosiyanın oluşturulduğunda oksijenin reaktivitesi oldukça artar. Ham petrol içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır (Thomas, 1990). Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir (Thomas, 1990).

2.4.3. Fotodinamik terapi

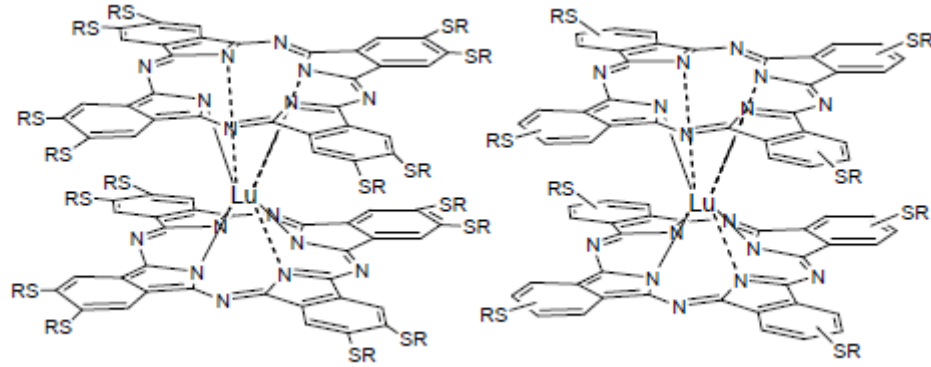
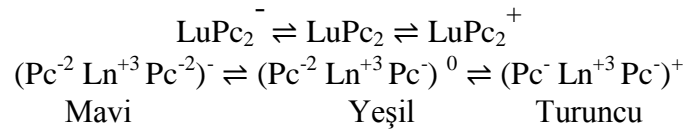
Fotodinamik tedavi, tümör teşhisi ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umut vaadeden bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe ftalosiyanın kompleksleri foto algılayıcı olarak kullanılır. Foto algılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımakta iken

uyarıldığında oluşan singlet oksijen spinleri birbirine zıt yönde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyanınların absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen foto algılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için *izotiyosiyanat* grupları bulunduran yeni foto algılayıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece foto algılayıcı antikor ile adreslenmektedir. Foto algılayıcı bağlanmış antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz (Philips, 1997).

2.4.4. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (lantanidler) bisftalosiyanınleridir. Bu komplekslerin doğrudan sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{-2}\text{Ln}^{+3}\text{Pc}^{-2}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir (Şekil 2.38) (Moussavi ve ark., 1988):



Şekil 2.38. Okta ve tetra süstitüe lutesyum bisftalosiyenin (Moussavi ve ark., 1988)

2.4.5. Optik veri depolama

Geçen yirmi beş yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius ve ark., 1989). Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları nedeniyle ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir (Diaz, 2008).

2.4.6. Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar (Zhou, 1996).

2.4.7. Sıvı kristal

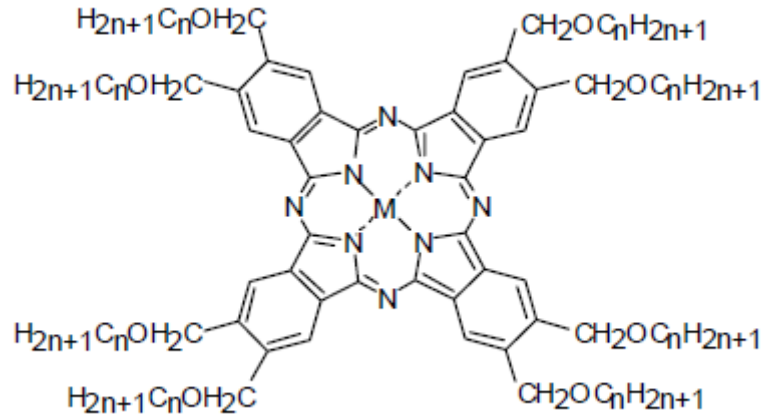
Sıvı kristallerin keşfi yaklaşık olarak 120 yıl öncesine dayanmasına rağmen bu malzemelerin önemi keşfinden 70 yıl sonra anlaşılmıştır. Sıvı faz ile kristalimsi katı faz arası yapı düzenine sahip maddeler olarak tanımlanan sıvı kristallerin, moleküler düzenlenme özellikleri katılara benzese de sıvı gibi akıcı özelliğe sahiptirler. Katı kristallere benzer bir yönelim düzenine sahip olmaları sebebiyle ışığın kırılmasına ve yansımaya neden olurlar. Çubuk benzeri moleküler yapıda olmaları, çoğunlukla organik maddeler olmaları, uzun eksenlerinin kararlılığı, kuvvetli dipollere sahip olmaları veya kolay polarize olabilmeleri en genel özellikleri arasında sayılabilir (Nesrullazade, 2000).

Sıvı kristallerin elektro-optik, manyeto-optik özellikleri üzerinde yoğunlaşan çalışmalarda genellikle elektriksel alan ve manyetik alana duyarlı oldukları bilinen nematik sıvı kristaller kullanılmış ve yüksek çözünürlüklü renkli görüntü cihazlarının üretimi için yapılan bu çalışmaların önemi daha da artmıştır. Sıvı kristal ekranların düşük güç tüketimi gerektirmeleri, küçük boyutları ve karmaşık devre elemanları ile uyumlu çalışabilmeleri onların öneminin bir kat daha artmasını sağlamış, yakın gelecekte teknolojik uygulamalardaki yerini daha da sağlamlaştırmıştır. Daha net bir görüntü elde edilmesi ve daha az enerji kullanılması bakımından elektronik gösterge sistemlerinde, sıvı kristaller tercih edilmektedir (Khoo, 2007). İki değişik nematik sıvı kristal gösterge kullanılmaktadır. Bunlardan ilki konuk-ev sahibi (G-H) sistemleridir ki; bu sistemlerde ev sahibi nematik sıvı kristal içinde konuk olarak dikroik veya pleokroik boyalar bulunmaktadır. Bu sistemlerde temel prensip ev sahibi olan nematik sıvı kristalin, konuk (boya) ve katkılardan dolayı lineer ve non-lineer optik özelliklerinin değiştirilebilmesidir. İkinci tip ise polimer dispers sıvı kristal göstergelerdir ki; bir polimer içerisinde gömülü bulunan nematik sıvı kristal damlacıklarından oluşur.

Ftalosiyanimler çok çeşitli metal iyonları ile kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile sübtitüe edilmiş, metalli veya metalsiz ftalosiyanimin türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler (Şekil 2.39) (Piechocki ve ark., 1982; Guillon ve ark., 1985). X-ışını

kırınımı verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31 °A'luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hekzagonal yapıyı gösterir.

Alkoksümetil ($\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) süstitüe ftalosiyanimato Pb(II) kompleksleri $n=8$ olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hekzagonal silindirik mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyanimlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür (Piechocki ve ark., 1987). X-ışını kırınımı verileri $n=12$ bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31 °A olduğunu göstermektedir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanim komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içerisinde. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havada doğrudan dihidroksi Sn(IV) bileşiğine dönüşmektedir. Oksitlenmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin hidrojen peroksit ile reaksiyona sokulması ile elde edilmiştir (Sirlin ve ark., 1987). Bu bileşik dikdörtgen silindirik mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle su kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir.

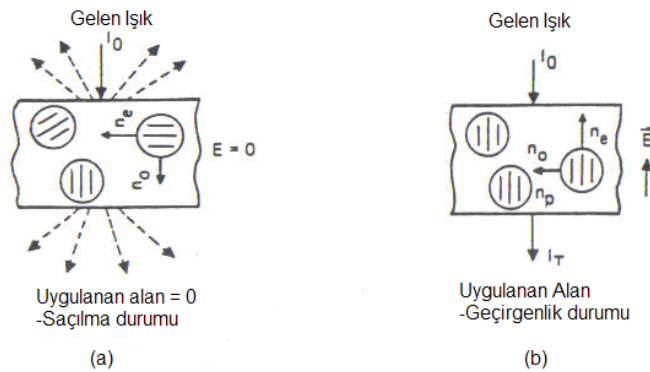


Şekil 2.39. Dodesiloksümetil süstitüe ftalosiyanimlerin sıvı kristal özellikleri (Sirlin ve ark., 1987)

Değişik ftalosiyanim metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için $\text{Pb} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Zn} = 2\text{H}$ ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $\text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Pb} < 2\text{H} < \text{Mn} < \text{Cu} = \text{Zn}$ sıraları tespit edilmiştir.

Polimer dağılmış (dispersed) sıvı kristaller (PDLC)

Polimer dağılmış sıvı kristaller mikron boyutlarındaki sıvı kristal damlacıklarının polimer matrisinin içine yerleştirilmesiyle oluşturulurlar. Boya moleküllerinin varlığı sıvı kristallerin soğurma özelliklerini değiştirdiği gibi sıvı kristallerin içerisine dağılmış farklı kırılma indisine sahip malzemeler de karışımın saçılma özelliklerini değiştirmektedir. Bu rastgele yönelmiş sıvı kristal damlacıklarının optik indisleri, dış alanın yokluğunda, sınırdaki kristal-polimer etkileşimine bağlı olmaktadır ve bu nedenle rastgele dağılım kabul görmektedir. Bu büyük saçılmaya neden olmaktadır. Dış alan uygulandığı zaman damlacıklar yönelmekte ve sistem sıvı kristal damlacıklarının kırılma indisinin izotropik polimer zeminin kırılma indisi ile uyum sağlamasından dolayı şeffaf görünmektedir (Emek, 2007). PDLC film ilk olarak 1985 yılında epoksi reçine ve sıvı kristalin izotropik bir karışım verecek şekilde karıştırılması ile Doane ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucu hazırlanmıştır.



Şekil 2.40. Polimer dağılmış sıvı kristal malzemenin şematik gösterimi a) dış alanın yokluğunda, yüksek saçılma durumu b) dış alanın varlığında, şeffaf durumda (Emek, 2007)

Polimer dağılmış sıvı kristaller ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe ilgi çekmektedir. Böylesine bileşik sıvı kristal malzemeler hazırlamak için çok sayıda teknik geliştirilmiştir.

PDLC'ler emülsiyon metodu ya da üç farklı faz ayırma metodundan biri kullanılarak hazırlanır. Her bir metot ile farklı özelliklerde ve karakteristiklerde PDLC'lerin üretimi mümkün olmaktadır. Damlacıkların büyüklüğü ve şekli, kullanılan sıvı

kristal ve polimerin türü ve üretim sırasındaki soğutma ve ısıtma hızları PDLC malzemelerin özelliklerini belirleyen faktörler arasında yer almaktadır. Bu faktörler ile PDLC üretim metotları arasında bir ilişki vardır (Mucha, 2003).

Emülsiyon metodunda sıvı kristal su içerisinde çözünmüş bir polimer ile karıştırılır. Ortamdaki su buharlaştırıldığında, sıvı kristal molekülleri polimer katmanıyla çevrenir. Bu sayede oluşan binlerce küçük damlacık, polimer yığın içerisinde dağılır. Ancak bu yöntemle oluşan sıvı kristal damlacıkların büyüklüğü aynı olmamaktadır (Mucha, 2003).

Emülsiyon metodunun tersine faz ayırma metodu ile PDLC üretiminde öncelikle sıvı kristal ve polimerin homojen bir karışımı üretilir. Daha sonra iki fazın ayrımı ile sıvı kristal damlacıkları elde edilir. İki fazın birbirinden ayrılması şu üç yöntemden biri kullanılarak gerçekleşir. İlk yöntemde, monomer içerisinde çözünmüş sıvı kristal termal ya da fotokimyasal yollarla polimerizasyon reaksiyonu vermeye teşvik edilirken faz ayrımı gerçekleşir ve damlacıklar oluşur.

Polimer yeterince katı hale gelene kadar damlacıkların büyümesi devam eder. Bu yöntem polimerizasyon-indüklemeli faz ayrımı (PIPS) olarak bilinir. Bu yöntemde sıvı kristal damlacıklarının büyüklüğünü etkileyen iki temel faktör vardır. Bunlardan biri kütleme sıcaklığı diğeri ise kullanılan malzemelerin türü ve oranıdır. Kütleme sıcaklığı sıvı kristalin polimer içerisindeki çözünürlüğünü ve difüzyon hızını etkilediği gibi polimerizasyon hızını da etkilemektedir. Bu faktörler de sıvı kristal damlacıklarının boyutunu büyük oranda etkilemekte ve farklı makroskopik optik özelliklere sebep olmaktadır (Mucha, 2003).

İkinci yöntemde polimerin erime noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta bulunan ve sıvı kristal ve polimerden oluşan homojen bir karışımın kontrollü bir şekilde soğutulması sırasında faz ayrımı gerçekleşir. Polimer katılaştıkça sıvı kristal damlacıkları oluşmaya başlar. Damlacıkların büyümesi polimerin camsı geçiş sıcaklığına ulaşıncaya kadar devam eder. Bu yöntem termal-indüklemeli faz ayrımı (TIPS) olarak bilinir. Bu yöntemde damlacıkların boyutu daha çok erimiş

polimer/sıvı kristal karışımının soğutma hızından etkilenir. Hızlı soğutma küçük damlacıkların oluşumuna sebep olacaktır. Çünkü hızlı soğutma sırasında büyük damlacıkların oluşumu için yeterli zaman yoktur. Dolayısıyla damlacık boyutu ve soğutma hızı arasında ters orantı söz konusudur (Mucha, 2003). PIPS yöntemiyle karşılaştırıldığında bu metot ile PDLC film oluşturabilmek için yüksek miktarlarda sıvı kristale ihtiyaç vardır.

Üçüncü yöntemde ise sıvı kristal ve termoplastik polimer uygun bir çözücüde çözülür ve bu çözücü faz ayrımı gerçekleşene kadar belirli hızda buharlaştırılır. Ortamdaki çözücünün tamamı uzaklaştırıldığında, damlacıkların büyümesi sona erer. Bu yöntem de çözücü-indüklemeli faz ayrımı (SIPS) olarak isimlendirilir. Burada damlacık boyutunu etkileyen temel faktör çözücünün ortamdan uzaklaştırılma hızıdır. Termal-indüklemeli faz ayrımında olduğu gibi damlacık boyutu, çözücü uzaklaştırma hızı azaldıkça artar (Mucha, 2003).

PDLC filmlerin elektro-optik özellikleri, polimer matrisin fiziksel özelliklerine, faz ayırma metoduna, polimer matris içerisine difüz eden sıvı kristal miktarına ve oluşan sıvı kristal damlacıklarının boyutuna bağlı olarak değişim gösterir.

PDLC'lerin kullanım alanları için bu hücreler çok ekonomik aygıtlardır. Bunlar pahalı polarizörlere ihtiyaç duymazlar ve çok parlaktırlar. Polimerin PDLC'yi katılaştırmasından ötürü hücreler, bükülmüş nematik hücreler gibi sıkıca kapatılmaya ihtiyaç duymaz. Buna ilaveten yönlendirme tabakası ve bu tabakanın sürülmesi gibi işlemlere de gerek yoktur. Bu özellikler geniş alanlı görüntülerde kendilerine olumlu katkı sağlamaktadır. Bu nedenle canlı renklere sahip PDLC'ler, ayarlanabilir saydamlık ve geniş görüş açılı parlak görüntüler gerektiren pek çok alanda geniş kullanım alanına sahiptir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Metil Metakrilat (MMA; %98,5; Aldrich),

2-hidroksietil Metakrilat (HEMA; %97; Aldrich),

Etil 2-bromoizobütirat (EiBr; %99,9; Aldrich),

CuBr (%99,9; Aldrich),

2,2'-Bipiridin (bipy; Aldrich),

N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilen triamin (PMDETA; %99, Aldrich),

Tetrahidrofuran (THF; %99,8; Merck),

N,N-Dimetilformamid (DMF; %99,8; Aldrich),

Metanol (%99,9; Merck),

Hekzan (%99; Tekkim),

Sodyum azid (NaN₃; %99; Merck),

Trietil amin (TEA; %99,5; Aldrich),

2-bromoizobütiril bromür (BriB; %98; Aldrich),

4-etinil- *N,N*- dimetil anilin (%95; Aldrich),

Benzofenon (%99; Aldrich),

Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA; %98; Aldrich),

aZnPc (Asimetrik Çinko Ftalosiyenin)

3.2. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrofotometre	: Perkin-Elmer One FT-IR (ATR)
Ultraviyole-visible Spektrometre	: Unicam UV2 UV-Vis spectrophotometer
Polarize Optik Mikroskop (POM)	: TMS 94 model ısıtma ünitesine bağlı Leica DM2500P model
UV Kürleme Cihazı (Çapraz bağlayıcı)	: XLE-1000 UV Crosslinker
¹ H NMR Spektrometre	: Agilent VNMRS (500 MHz)
Jel Geçirgenlik Kromatografisi (TD-GPC)	: Agilent 1100 RI aleti kullanılarak PMMA standartlara göre kalibre edilmiş Macherey Nagel kolonları (103S, 104S, 105S), UV dedektörü, kolon firm. Akış hızı 50 °C'de 0,7 ml/dk şeklinde ayarlanmış 0,01 M LiBr/DMF çözücü

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Poli(metil metakrilat-*ko*-2-hidroksietil metakrilat) (PMMA-*ko*-PHEMA) sentezi (a)

Schlenk tüpe sırasıyla 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) (1,593 mL, 13,14 mmol), metil metakrilat (MMA) (7,027 mL, 65,7mmol), CuBr (0,0225 g, 0,157 mmol), 2,2'-bipiridin (bipy) (0,0490 g, 0,314 mmol), etil 2-bromoizobütirat (EiBr) (0,0261 mL, 0,158 mmol), metanol (8 mL) eklenir. Sistem birçok kez vakumlanıp kuru azotla doyurulur. Tüp 50 °C'deki yağ banyosuna yerleştirilir ve bu sıcaklıkta 5 saat karıştırılır. THF ile seyreltilen karışım öncelikle nötral alümina kolondan geçirilerek metal kompleks uzaklaştırılır ve on kat fazla soğuk hekzanda çöktürülür. Katı haldeki polimer Gauch krozesinde süzülerek toplanıp 40 °C'deki vakum etüvünde 1 gün süre ile kurutulur.

$[MMA]_0:[HEMA]_0:[I]_0:[CuBr]_0:[bipy]_0 = 418:83:1:1:2.$

GPC: $M_{n,GPC} = 36500$; $M_w/M_n = 1,12$; Verim= % 38.

^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ ppm 4,3 ($(\text{CH}_3)_2\text{BrCCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO-}$), 4,1 ($(\text{CH}_3)_2\text{BrCCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO-}$), 3,6 ($\text{CH}_3\text{OCO-}$), 1,9 ($(\text{CH}_3)_2\text{BrCCOO-}$).

FT-IR γ (cm^{-1}): 3021, 2943, 1724, 1441, 1266, 1241, 1144.

3.3.2. Poli(metil metakrilat-*ko*-(2-(2-bromoizobutiriniloksi)etil metakrilat)) (PMMA-*ko*-PBIEM) sentezi (b)

Manyetik karıştırıcılı şilifli balona sırasıyla PMMA-*ko*-PHEMA (3 g, 1,63 mmol OH grubu içeren), trietil amin (TEA) (1,13 mL, 8,12 mmol) ve kuru THF (30 mL) eklenir. Buz banyosunda 0 °C'ye soğutulduktan sonra 2-bromoizobütiril bromür (BriB) (1 mL, 8,12 mmol) eklenir ve çözelti 30 dk karıştırılır. Karıştırma işlemi 0 °C'de 1 saat ardından 25 °C'de 24 saat devam ettirilir. Kullanılan solventin fazlası döner buharlaştırıcıda uçurulur ve polimer çözeltisi on kat fazla suda çöktürülür. Katı haldeki polimer Gauch krozesinde süzülerek toplanıp 40 °C'deki vakum etüvünde 1 gün süre ile kurutulur. Verim= % 96.

^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ ppm 4,3 ($(\text{CH}_3)_2\text{BrCCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO-}$), 4,1 ($(\text{CH}_3)_2\text{BrCCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO-}$), 3,6 ($\text{CH}_3\text{OCO-}$), 1,9 ($(\text{CH}_3)_2\text{BrCCOO-}$).

FT-IR γ (cm^{-1}): 3021, 2943, 1724, 1441, 1266, 1241, 1144.

3.3.3. Azid yan grupları taşıyan PMMA-*ko*-PBIEM kopolimer (PMMA-*ko*-PBIEM-*g*- N_3) sentezi (c)

Manyetik karıştırıcılı şilifli balona PMMA-*ko*-PBIEM (3 g) eklenir ve DMF (20 mL) de çözününceye kadar karıştırılır. Çözeltiye NaN_3 (7,87 g, 121 mmol) eklenir ve karıştırma işlemine 24 saat devam edilir. Çözelti filtre kağıttan süzülür, elde edilen süzüntüdeki DMF döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır ve on kat fazla metanolde çöktürme işlemi yapılır. Katı haldeki polimer Gauch krozesinde süzülerek toplanıp 40 °C'deki vakum etüvünde kurutulur. Verim= %78.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ ppm 4,4 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO-}$), 4,2 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO-}$), 3,6 (CH_3OCO), 1,5 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{CCOO-}$).

FT-IR γ (cm^{-1}): 3017, 2948, 2110, 1724, 1438, 1242, 1140.

3.3.4. *N,N*-dimetil- ve aZnPc fonksiyonlu kopolimer sentezi (d)

Manyetik karıştırıcı şilifli balona PMMA-*ko*-(PBIEM-*g*-N₃) (1 g, 0.815 mmol) ve DMF (10 mL) eklenir, çözününceye kadar karıştırılır. Daha sonra CuBr (0,0975 g, 0,68 mmol), aZnPc (0,0225 g, 0,0272 mmol), 4-etinil- *N,N*- dimetil anilin (0,0946 g, 0,6528 mmol) eklenir. Sistem birçok kez vakumlanıp kuru azotla doyurulur. Tüp 50 °C'deki yağ banyosuna yerleştirilip ve bu sıcaklıkta 48 saat karıştırılır. THF ile seyreltilen karışım metal kompleksin uzaklaştırılması için nötral alümina kolondan geçirilir ve on kat fazla soğuk heksanda çöktürülür. Katı haldeki polimer Gauch krozesinden süzülerek toplanıp 40 °C'deki vakum etüvünde 1 gün süre ile kurutulur.

GPC: $M_{n, GPC} = 43564$; $M_w/M_n = 1,26$; Verim= %70.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ ppm 7,9 (ArH Pc yapısından), 7,7 (CH triazol yapısından), 6,7 (ArH fenil yapısından), 4,4 ((CH₃)₂N₃CCOOCH₂CH₂OCO-), 4,3 (- triazol-(CH₃)₂CCOOCH₂CH₂OCO-), 4,2 ((CH₃)₂N₃CCOOCH₂CH₂OCO-), 4,1 (- triazol-(CH₃)₂CCOOCH₂CH₂OCO-), 3,8 (CH₃CH₂OCO), 3,6 (CH₃OCO), 2,8 ((CH₃)₂N-).

IR: 2997, 2927, 2348, 2111, 1725, 1619, 1481, 1388, 1241, 1145.

3.3.5. Fotokürlenme yöntemiyle PDLC hazırlanması

Sıvı kristal 4'-(Oktiloksi)-4-bifenilkarbonitril (8OCB) sentezi

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL ve çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir.

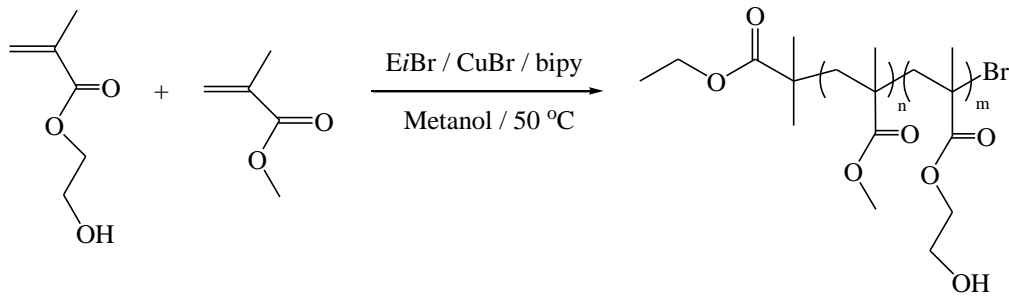
PDLC hazırlanması

Benzofenon (2,9 mg, 0,016 mmol) ve kopolimer (70 mg, 0,0033 mmol), 8OCB (0,1 g, 0,33 mmol) ve EGDMA (5 ml, 26,5 mmol), THF (0,5 ml) içerisinde çözülür. Oluşan karışım ince bir film oluşturacak şekilde cam yüzeyine döküldükten sonra 5 saat 350 nm'de UV kürlenme cihazında aydınlatılır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

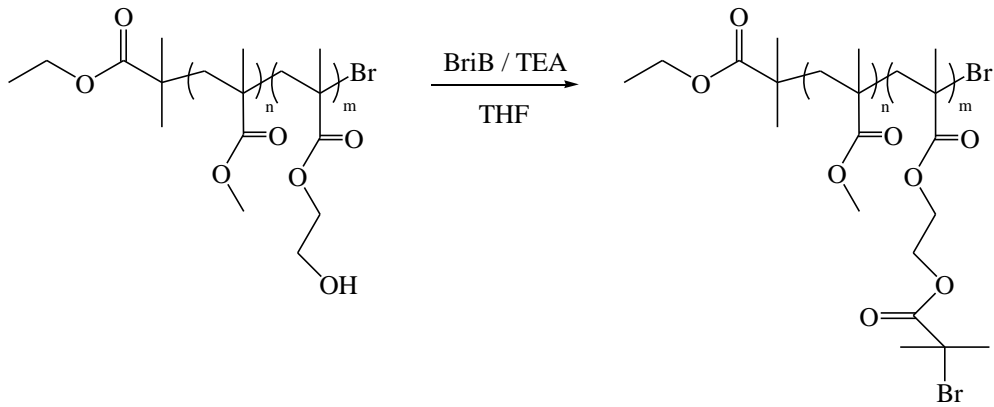
4.1. Ftalosiyanın Fonksiyonlu Fotokürlenabilir Kopolimerin Karakterizasyonu

Hedeflenen kopolimeri sentezlemek için öncelikle PMMA-*ko*-PHEMA kopolimerinin sentezi (a) [MMA]₀:[HEMA]₀:[I]₀:[CuBr]₀:[bipy]₀= 418:83:1:1:2 oranlarında metanol içerisinde 50 °C’de gerçekleştirilmiştir. Senteze ilişkin prosedür Şekil 4.1’de görülmektedir.



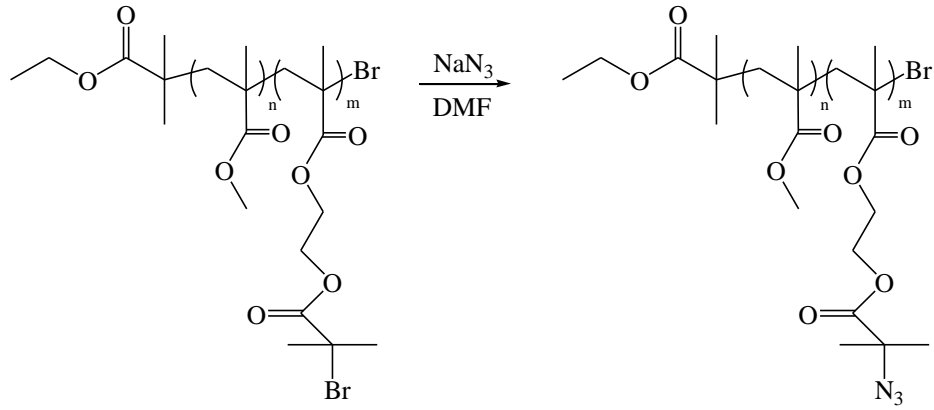
Şekil 4.1. PMMA-*ko*-PHEMA sentezi şematik gösterimi

Elde edilen PMMA-*ko*-PHEMA kopolimeri ile 2-bromo*isob*ütiril bromür (Br*i*B) arasındaki esterleşme reaksiyonu sonucu poli(metil metakrilat-*ko*-(2-(2-bromoizobutiriniloksi)etil metakrilat)) (PMMA-*ko*-PBIEM) elde edilmiştir (Şekil 4.2).



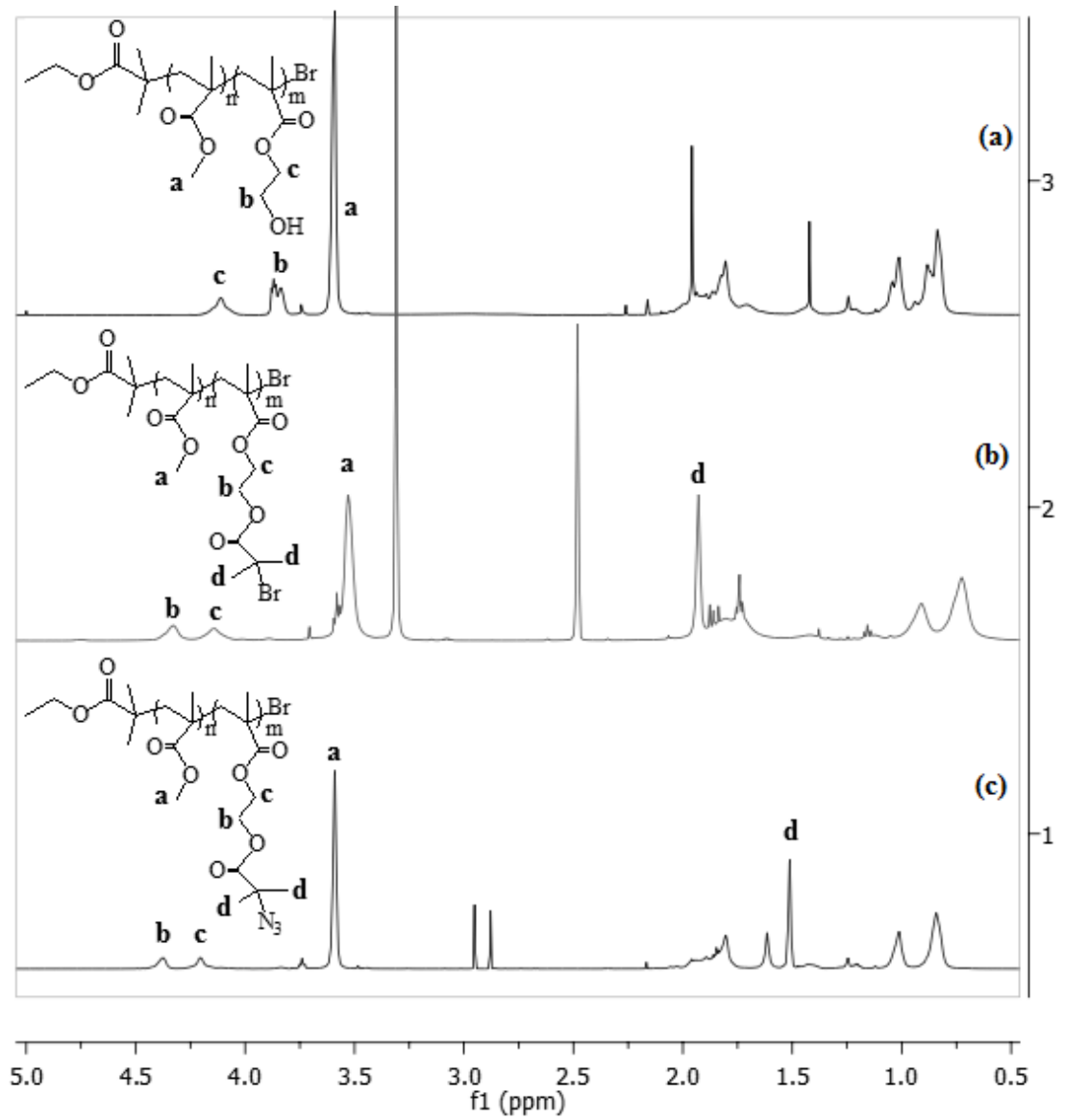
Şekil 4.2. PMMA-*ko*-PBIEM sentezi şematik gösterimi

PMMA-*ko*-PBIEM kopolimeri (b) ve NaN₃ arasında gerçekleştirilen nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile azido-yan gruplarına sahip PMMA-*ko*-(PBIEM-g-N₃) (c) kopolimeri elde edilmiştir.



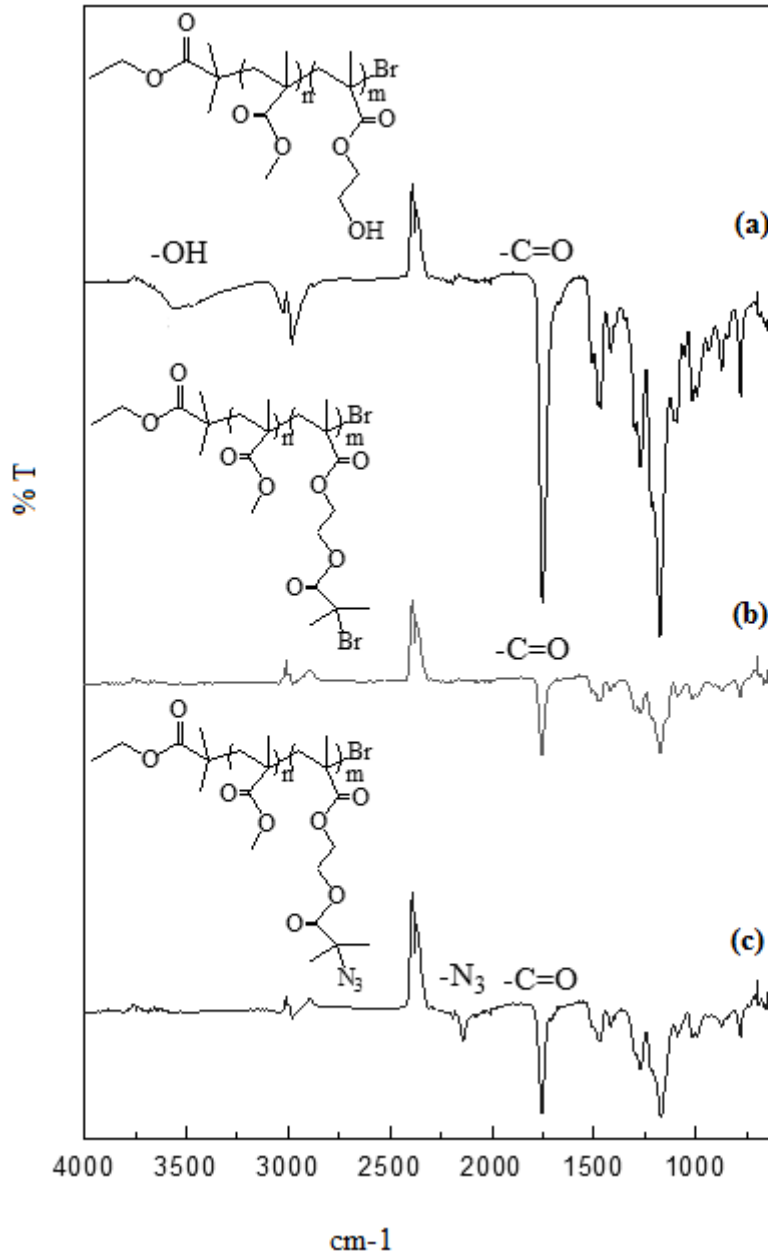
Şekil 4.3. PMMA-ko-(PBIEM-g- N_3) sentezi şematik gösterimi

Sentezlenen (a), (b), (c) fonksiyonlu kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 4.4'te görüldüğü gibidir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,9 ppm'de gözlenen $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO-}$ protonuna ait pikin PMMA-ko-PBIEM (b) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kaybolduğu ve 4,3 ppm'de $(\text{CH}_3)_2\text{BrCCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO-}$ protonuna ait pikin oluştuğu gözlenmiştir. PMMA-ko-PBIEM (b) kopolimerinin NaN_3 ile muamelesi sonucu elde edilen ürünün (c) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 1,5 ppm'de $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{CCOO-}$ protonuna ait pik gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ sonuçları PMMA-ko-PHEMA (a) kopolimerinin PMMA-ko-(PBIEM-g- N_3) (c) kopolimerine başarıyla dönüştürüldüğünü göstermektedir. PMMA-ko-PHEMA (a) kopolimerinin HEMA/MMA ünite sayısı oranı 0,28/1 olarak hesaplanmıştır.



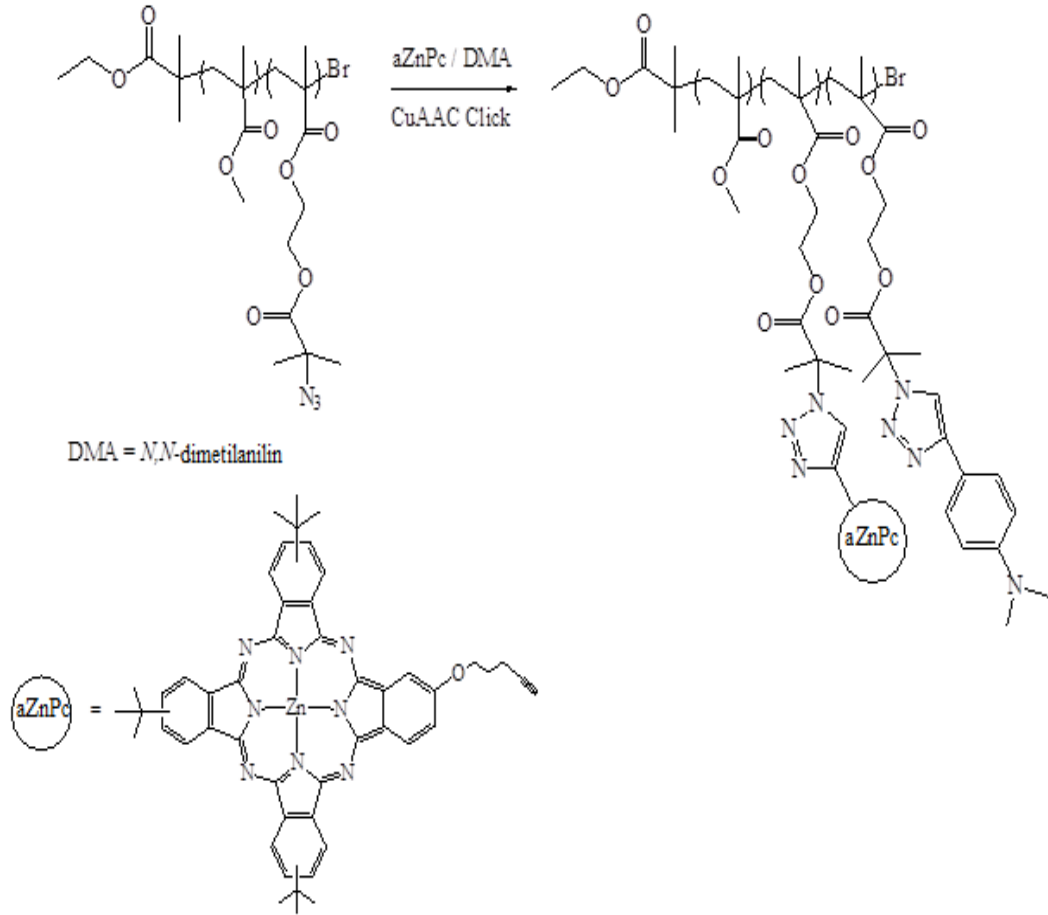
Şekil 4.4. Sentezlenen (a), (b), (c) polimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Bunun yanında PMMA-*ko*-PHEMA kopolimerinin fonksiyonlandırılması FT-IR ölçümleri ile de takip edilmiştir. Sentezlenen (a), (b), (c) fonksiyonlu kopolimerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.5'te görüldüğü gibidir. (c) 2092 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} aralığında gözlenen pikleri azido- gruplarının varlığını göstermektedir.

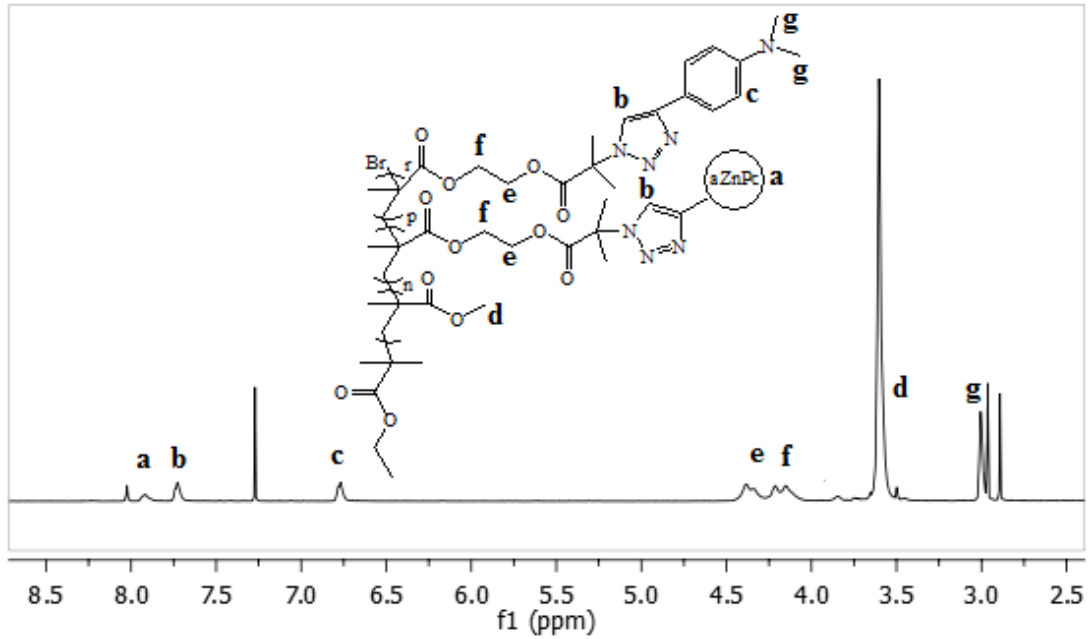


Şekil 4.5. Sentezlenen (a), (b), (c) polimerlerinin FT-IR spektrumları

PMMA-*ko*-(PBIEM-*g*-N₃) (*c*) kopolimeri ile aZnPc ve 4-etinil- *N,N*- dimetil anilin arasında gerçekleşen çift klik reaksiyonu sonucu aZnPc ve *N,N*-dimetil yan gruplarına sahip kopolimer (*d*) elde edilmiştir.



Şekil 4.6. aZnPc ve *N,N*-dimetil yan gruplarına sahip kopolimeri (*d*) şematik gösterimi

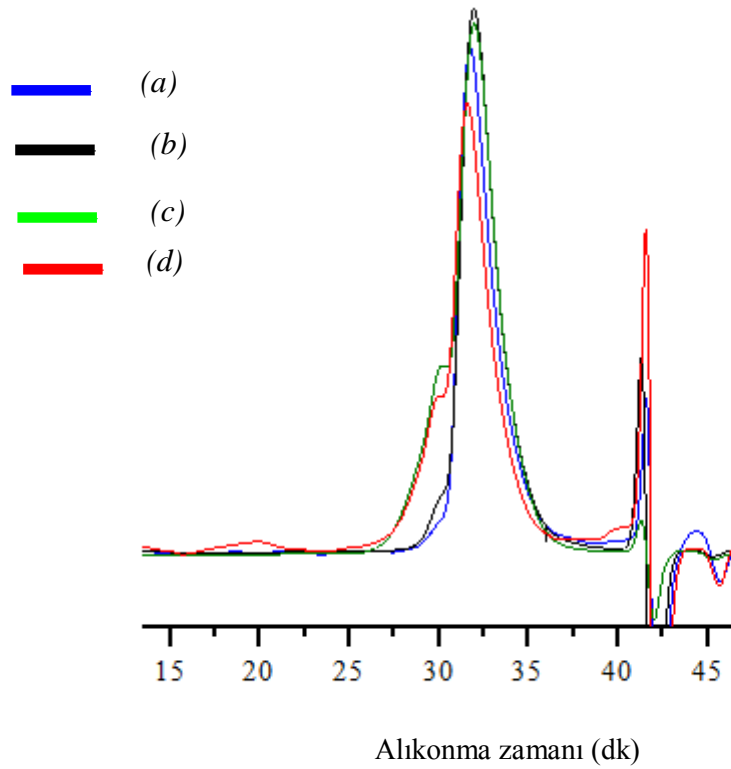


Şekil 4.7. Sentezlenen kopolimerin (d) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,7 ppm'de gözlenen triazol halkasının CH protonuna, 6,7 ppm'de gözlenen fenil halkasına ait pikleri hedeflenen yapının başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca IR spektrumunda 2100 cm^{-1} civarında azid grubuna ait pikin azaldığı ve 3287 cm^{-1} ve 2112 cm^{-1} 'de gözlenen aZnPc'deki alkin grubuna ait piklerin kaybolması klik reaksiyonunun gerçekleşerek hedeflenen kopolimerin elde edildiğini göstermektedir.

GPC ile karakterizasyon

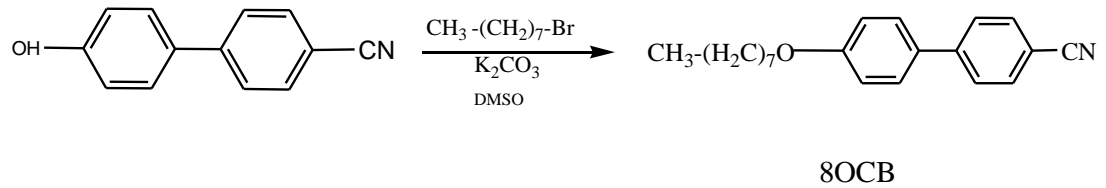
PMMA-ko-PHEMA (a), PMMA-ko-PBIEM (b), PMMA-ko-(PBIEM-g- N_3) (c), aZnPc ve *N,N*-dimetil anilin yan gruplarına sahip kopolimere (d) ait GPC ile eğrileri Şekil 4.8'de görülmektedir. GPC kromatogramlarında yüksek molekül ağırlığını ifade eden sol bölgeye kayma açıkça görülmekte ve aZnPc ve *N,N*-dimetil yan gruplarına sahip kopolimerinin başarıyla sentezlendiği sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 4.8. (PMMA-ko-PHEMA) (a), (PMMA-ko-PBIEM) (b), (PMMA-ko-(PBIEM-g-N₃)) (c), aZnPc ve *N,N*-dimetil yan gruplarına sahip kopolimerine (d) ait GPC eğrileri

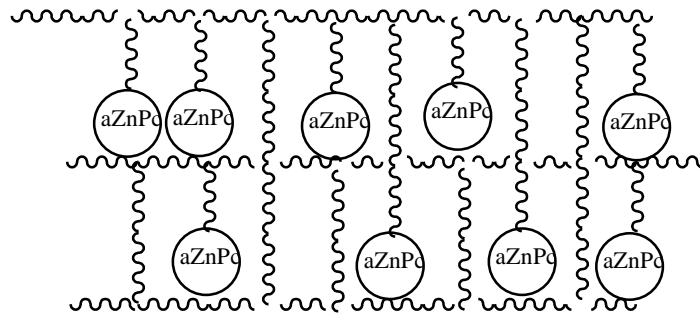
4.2. Fotokürleme Yöntemiyle Hazırlanan PDLC'nin Karakterizasyonu

4'-(Oktiloksi)-4-bifenilkarbonitril (8OCB) nematik mezojen sıvı kristali PDLC hazırlanmasında kullanılmak üzere Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL ve çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. 8OCB sıvı kristalinin kimyasal yapısı FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edildi.



Şekil 4.9. 8OCB şematik gösterimi

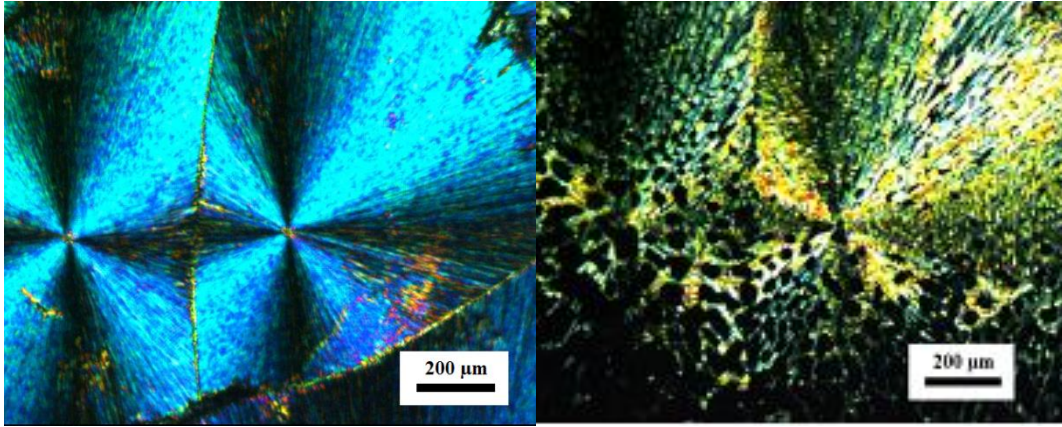
Pc ve *N,N*-dimetilamino- fonksiyonlu kopolimer, çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), fotobaşlatıcı olarak benzofenon ve sıvı kristal 8OCB karışımı ile hazırlanır. Daha sonra bu karışımdan ince film şeklinde cam yüzeyine konulmuş ve 5 saat 350 nm'deki UV ışığına maruz bırakılarak fotokürleme işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sonucunda çapraz bağların oluşumuyla polimer matrisi içerisinde sıvı kristal mezomenik grubun dağılımı sağlanır. Fotokürleme işleminden sonra cam yüzeyindeki çapraz bağlı ürün THF'te çözünmemektedir. Bu da fotokürleme işleminin gerçekleşip çapraz bağların oluştuğunun bir göstergesidir. Oluşan çapraz bağlı ürünün mezomorfik özellikleri polarize optik mikroskop ile incelenmiş ve saf haldeki sıvı kristal bileşiğin mezomorfik davranışı ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.10. Fotokürleme sonucu elde edilen polimer matrisinin şematik gösterimi

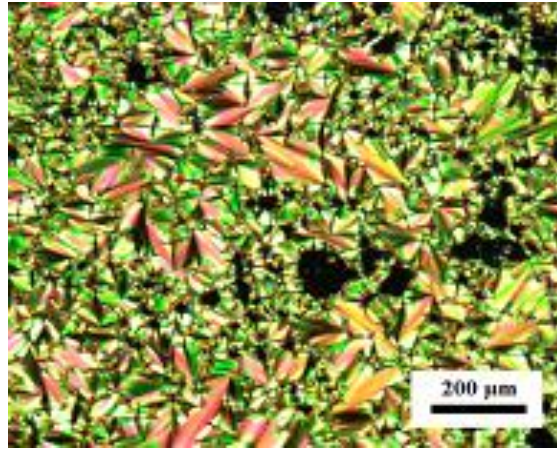
4.3. Fotokürleme Yöntemiyle Hazırlanan PDLC'nin Termal ve Mezomorfik Özellikleri

8OCB sıvı kristali ve PDLC'nin mezomorfik özellikleri polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir. 8OCB ısıtma aşamasında, 56 °C'de kristalden simektik A faz geçişi davranışı göstermiştir (Şekil 4.11.a). İkinci ısıtma aşamasında 84,7 °C'de izotropik faz geçişi davranış gösterdiği saptanmıştır (Şekil 4.11.b). 8OCB soğutma sırasında 63 °C'de isotropik fazdan simektik A fazına geçiş davranışı göstermiştir (Şekil 4.11.c).



(a)

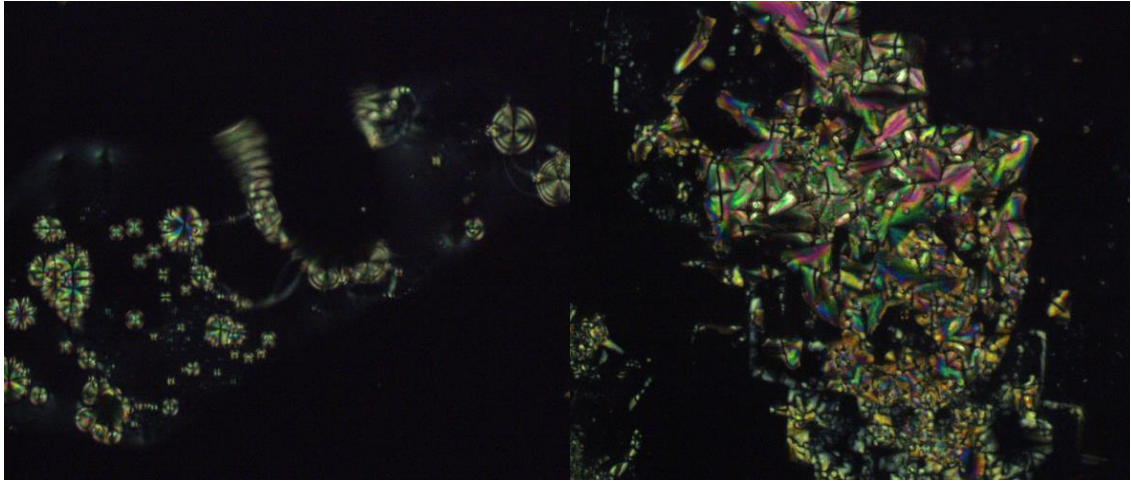
(b)



(c)

Şekil 4.11. 8OCB'nin POM'da a) 56 °C'de ısıtma sırasında gözlenen kristalden simetik A faz geçişi b) 84,7 °C'de izotropik faz geçişi (c) soğutma sırasında 63 °C'de izotropik fazdan simetik A fazına geçiş gözlenen simetik faz (250X)

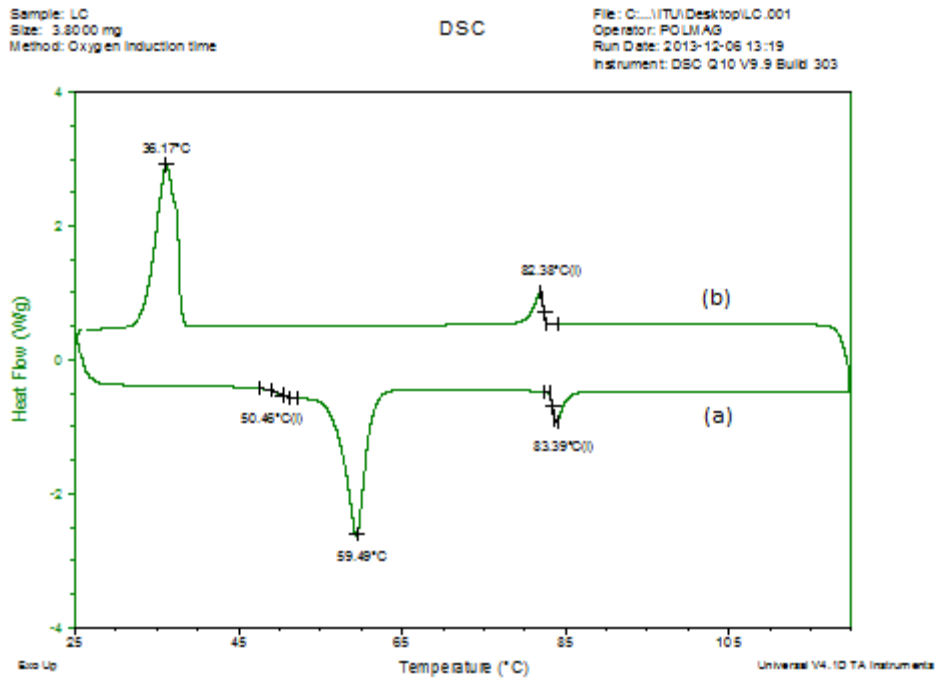
Ftalosiyenin içeren polimer matris (PDLC) içerisinde 8OCB'nin mezomorfik davranışı saf haldeki 8OCB'nin mezomorfik davranışından farklılık göstermiştir. İkinci ısıtma aşamasında simetik A fazı (Şekil 4.12.a), 61,5 °C'de simetik-izotropik faz geçişi görülmüştür. İkinci soğutma aşamasında 52,5 °C'de simetik faz (Şekil 4.12.b) gözlenmiştir. Polimer matris içerisinde, siyanobifenil grupları ile ftalosiyenin grupları arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak, 8OCB daha düşük ve daha geniş sıcaklık aralığında daha kararlı sıvı kristal faz oluşturmuştur.



(a)

(b)

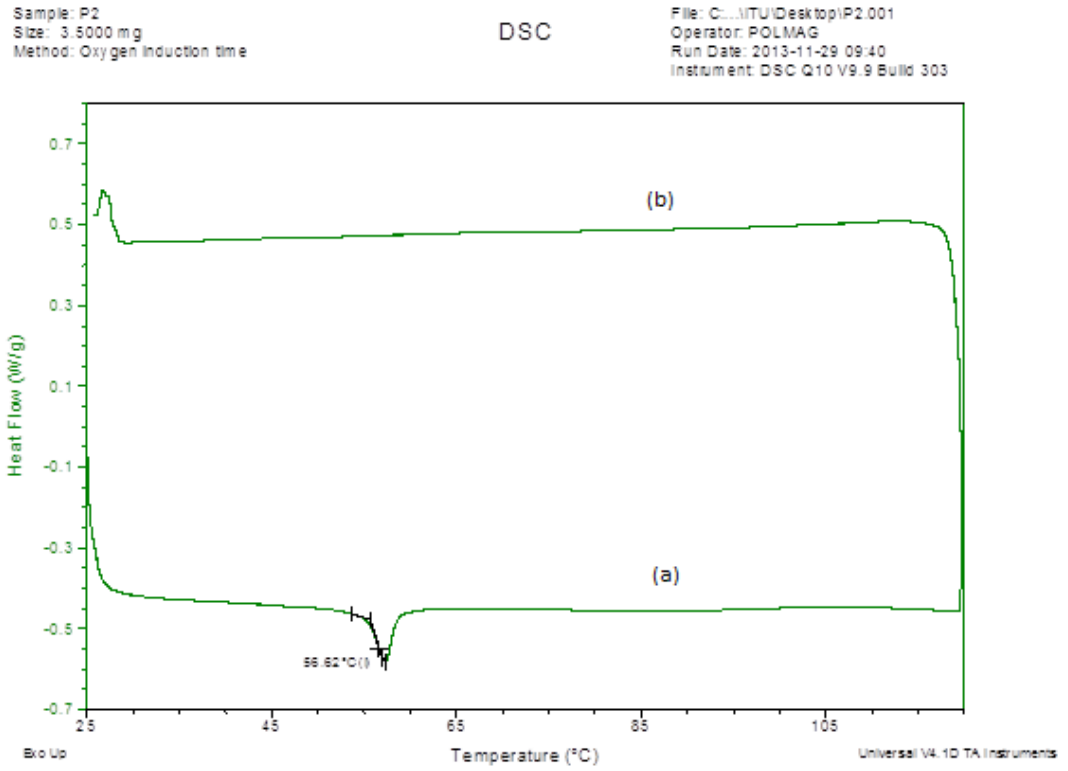
Şekil 4.12. PDLC'nin POM'da a) 61,5 °C'de ikinci ısıtma sırasında gözlenen simetrik A fazı b) İkinci soğutma aşamasında 52,5 °C'de gözlenen simetrik A faz geçişi



Şekil 4.13. 8OCB sıvı kristalinin 5 K.min⁻¹ de DSC termogramı (a) ısıtma, (b) soğutma

Fotokürleme yöntemiyle hazırlanan PDLC'nin DSC termogramı Şekil 4.14'de görüldüğü gibidir. Katı kristalin erime sıcaklığına karşılık gelen 56,6 °C'de görülen termogram tek bir pik olarak görülmektedir. Sıvı kristalin polimer matris içerisindeki

mezomorfik davranışının farklılık gösterdiği ve sıvı kristalin polimer matris içerisinde daha kararlı ve düşük sıcaklıkta mezofaz gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.14. PDLC'nin $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ de DSC termogramı (a) ısıtma, (b) soğutma

Sıvı kristal 8OCB'nin önce ısıtma taramasında (Şekil 4.13) $59,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $83,4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de erime ve izotropik geçişi anlamına gelen pikler yer almaktadır. Mezofaz bölgesi boyunca ısıtma veya soğutma taramasında ise $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de simektik faz, $99,6 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise izotropik faza geçiş söz konusudur. DSC soğutma termogramında görülen $82,4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki pik mezofaz geçişten izotropik faza bir geçiş olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Üstün özellikler gösteren ileri polimerik malzemelerin sentezi konusunda yoğun çaba harcanmaktadır. Daha gelişmiş mekanik ve fiziksel özellikleri bir arada bulundurmalarından dolayı fonksiyonlu polimerler en çok rağbet edilen ileri malzemelerdir. Ftalosiyanın klik kimyası kullanılarak modifikasyonu ve bu sayede ftalosiyaninlere yeni gruplar bağlanması literatürde son zamanlarda çalışılan ve örnekleri oldukça az olan bir konudur. Bu hedef doğrultusunda tez çalışmasında, azido- yan gruplarına sahip kopolimer ile aZnPc ve 4-etinil-*N,N*-dimetil anilin CuAAC klik reaksiyonu ile birleştirilmiş ve böylece aZnPc ve *N,N*-dimetil amino-fonksiyonlu kopolimeri elde edilmiştir. aZnPc ve *N,N*-dimetil amino-fonksiyonlu kopolimeri, çapraz bağlayıcı etilenglikoldimetakrilat, başlatıcı benzofenon ve 8OCB sıvı kristali varlığındaki fotokürlenme işlemi sonucu sıvı kristal mezojenik gruplar içeren çapraz bağlı PDLC elde edilmiştir. Sıvı kristalin polimer matris içerisindeki mezojenik davranışları polarize optik mikroskop ile incelenerek saf haldeki sıvı kristalin mezojenik davranışı ile karşılaştırılmıştır.

KAYNAKLAR

- Allcock, H.R., Neenan, T.X., 1986. Synthesis of polyphosphazenes bearing covalently linked copper phthalocyanine units. *Macromolecules*, 19(6), 501-1495.
- Babuand, S.H., Ford, W.T., 1992. Autoxidation of 2-mercaptoethanol catalyzed by cobalt(II) phthalocyaninetetrasulfonate on colloidal particles. *Journal Polymer Science A, Polymer Chemical*, 30(9), 1917-1940.
- Basseur, N., Ouellet, R., La Madeleine, C., van Lier, J.E., 1999. Water-soluble aluminium phthalocyanine-polymer conjugates for PDT: photodynamic activities and pharmacokinetics in tumour-bearing mice. *British Journal of Cancer*, 80(10), 1533-1594.
- Binder, W.H., Sachsenhofer, R., 2007. Click chemistry in polymer and materials science. *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 15-54.
- Campidelli, S., Ballesteros, B., Filpramo, A., Diaz, D.D., de la Torre, G., Torres, T., 2008. Facile decoration of functionalized single-wall carbon nanotubes with phthalocyanines via click chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 11503-11509.
- Chen, H.Z., Wang, M., Feng, L.X., Yang, S.L., 1992. Synthesis and photoconductivity study of phthalocyanine polymers. *Journal Applied Polymer Science*, 46(6), 1033-1040.
- Chen, X., Thomes, J., Gangopathyay, P., Norwood, R.A., McGrath, D.V., 2009. Modification of symmetrically substituted phthalocyanines using click chemistry: phthalocyanine nanostructures by nanoimprint lithography. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 13840-13843.
- Christopher, D.H., Xin-Ming, L., Dong, W., 2008. Click Chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences. *Pharmaceutical Research*, 25(10), 2216-2230.
- Clarkson, G.J., Cook, A., McKeown, N.B., Treacher K.E., Ali-Adib, Z., 1996. Synthesis and characterization of mesogenic phthalocyanines containing a single poly(oxyethylene) side chain: an example of steric disturbance of the hexagonal columnar mesophase. *Macromolecules*, 29(3), 913-920.
- Diaz, D.D., Cid, J.J., Vazquez, P., Torres, T., 2008. Strength enhancement of nanostructured organogels through inclusion of phthalocyanine-containing complementary organogelator structures and in situ cross-linking by click chemistry. *Chemical European Journal*, 14, 9261 - 9273.
- Doane, J.W., Chidichimo, G., Vaz, N.A., 1987. Light Modulating Material Comprising a Liquid Crystal Dispersion in a Plastic Matrix, US Patent 4(688), 900.

- Doane, J.W., Golemme, A., West, J.L., Whitehead, J.B., Wu, B.C., 1988. Polymer dispersed liquid crystals for display applications. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*, 165, 511-532.
- Doane, J.W., Vaz, N.A., Wu, B.G., Zumer, S., 1986. Field controlled light scattering from nematic microdroplets. *Applied Physics Letters*, 48, 269-271.
- Dondoni, A., 2008. The emergence of thiol-ene coupling as a click process for materials and bioorganic chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition*, 47, 8995-8997.
- Durmaz, H., 2010. Diels-Alder Click Reaction in Macromolecular Structures. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi, İstanbul.
- Eichhorn, H., Sturm, M., Wöhrle, D., 1995. Polymer-bound porphyrins and their precursors, 11. syntheses and polymerization of methacryloyloxy and 2,4-hexadienoyloxy derivatives of porphyrins and phthalocyanines. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 196(1), 115-146.
- Emek, M., 2007. Faz Dönüşümlerinin Nematik Sıvı Kristallerin Elektrooptik Özelliklerine Etkisi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H.W., 1989. Materials for optical-data storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 28, 1445-1471.
- Golas, P.L., 2007. Click Chemistry and ATRP: a beneficial union for the preparation of functional materials. *QSAR Combinatorial Science*, 26, 1116.
- Griesbau, K., 1970. Problems and possibilities of free-radical addition of thiols to unsaturated compounds. *Angewandte Chemie-International Edition*, 9, 273-287.
- Guillon, D., Weber, P., Skoulios, A., Piechocki, C., Simon, J., 1985. Columnar mesophases from metal and metal-free derivatives of phthalocyanine. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 130, 223-229.
- Hanabusa, K., Kobayashi, C., Koyama, T., Masuda, E., Shirai, H., Kondo, Y., Takemoto, K., Izuka, E., Hojo, N., 1986. Functional metal-porphyrine derivatives and their polymers, synthesis and properties of poly(γ -benzyl-L-glutamate)s containing covalently bound metalphthalocyanine moieties in the side chains. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 187(4), 753-814.
- Hoyle, C.E., Bowman, C.N., 2010. Thiol-ene click chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 1540-1573.

- Juricek, M., Kouwer, P.H.J., Rehak, J., Sly, J., Rován, A.E., 2008. A novel modular approach to triazole-functionalized phthalocyanines using click chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 74, 21-25.
- Karaarslan, M., 2007. Heterosiklik Bileşiklerle [4+2] ve Radikalik İntramoleküler Sikloadisyon Reaksiyonları. Doktora Tezi, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., 1995. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum-bis-(2,6-di-*tert*-butylphenoxide) initiating systems possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28(5), 1721-1723.
- Kimura, M., Shirai, H., 2003. In *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, 19, 151–177. (b) Thordarson, P., Nolte, R. J. M., Rowan, A. E., 2003. In *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, 18, 281–301.
- Kolb, H.C., Finn, M.G., Sharpless, K.B., 2001. Click Chemistry: Diverse Chemical Function From a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004–2021.
- Kumar, P., Raina, K.K., 2007. Morphological and electro-optical responses of dichroic polymer dispersed liquid crystal films. *Current Applied Physics*, 7(6), 636-642.
- Maas, T.A.M.M., Kuijter, M., Zwart, J., 1976. Activation of cobalt–phthalocyanine catalyst by polymer attachment. *Journal Chemical Society, Chemical Communation*, 3(29), 86-94, 2, 85-90.
- Makhseed, S., Cook, A., McKeown, N.B., 1999. Phthalocyanine-containing Polystyrenes. *Chemical Communations*, 419-439.
- Mandeland H., Hay, A.S., 1998. Synthesis of poly(ether sulfone)s end-capped with metal containing phthalocyanines. *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, 35(11), 808-1797.
- Mantovani, G., Lecolley, F., Tao, L., Haddleton, D.M., Clerx, J., Cornelissen, J.J.L.M., Velonia, K., 2005. Design and synthesis of N-maleimido-functionalized hydrophilic polymers via copper-mediated living radical polymerization: a suitable alternative to PEGylation chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 2966-2973.
- Mather, B.D., Viswanathan, K., Miller, K.M., Long, T.E., 2006. Michael addition reactions in macromolecular design for emerging Technologies. *Progress in Polymer Science*, 31, 487-531.

- Mc Keown N.B., Painter, J., 1994. Discotic liquid-crystal behaviour of some multinuclear phthalocyanine derivatives. *Journal of Materials Chemistry*, 4(2), 209-225.
- McKeown, N.B., 2000. Phthalocyanine-containing polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 10, 1979-2074.
- McKeown, N.B., 1998. *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge, 1817 p.
- Moad, G., Solomon, D.H., 1995. *The Chemistry of Free Radical Polymerization*. Oxford: Pergamon/Elsevier, UK, 408 p.
- Molengraft, A., 2005. Click chemistry a new approach to familiar reactions. *Organic Seminars*, January 26, ABD, 9-11.
- Morgan, C.R., Magnotta, F., Ketley, A.D., 1977. Thiol-ene photo-curable polymers. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 15, 627-645.
- Moser, F.H., Thomas, A.L., 1981. *The Phthalocyanines*. CRC Press, Boca Raton, 203 s.
- Moses, E.J., Moorhouse, A.D., 2007. The growing application of click chemistry, *Chemical Society Reviews*, 36, 1249-1262.
- Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27, 1287-1291.
- Mucha, M., 2003. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals. *Progress in Polymer Science*, 28(5), 837-873.
- Nesrullazade A., 2000. *Sıvı Kristaller: Yapıları, Özellikleri, Uygulamaları*. Ege Üniversitesi Basım Evi, İzmir, 1-25.
- Philips, D., 1997. Chemical Mechanisms in Photodynamic Therapy with Phthalocyanines. In *Progress in Reaction Kinetics*, 22, 175.
- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., 1982. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines-toward liquid crystalline one dimensional conductors. *Journal of the American Chemical Society*, 104, 5245-5247.
- Piechocki, C., Simon, J., 1985. Synthesis of a polar discogen - a new type of discotic mesophase. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 5, 259-260.

- Piechocki, C., Boulou, J.C. ve Simon, J., 1987. Annelides 22. discotic mesogens possessing an electrical dipole-moment perpendicular to the molecular plane-synthesis and mesomorphic properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 149, 115-120.
- Pounder, R.J., Stanford, M.J., Brooks, P., Richards, S.P., Dove, A.P., 2008. Metal free thiol-maleimide click reaction as a mild functionalisation strategy for degradable polymers. *Chemical Communications*, 41, 5158-5160.
- Sauer, J., Sustmann, R., 1980. Mechanistic aspects of Diels-Alder reactions: a critical survey. *Angewandte Chemie*, 19(10), 779–807.
- Sayato, Y., Nakamuro, K., Ueno, H., Goto, R., 1990. Mutagenicity of adsorbates to a copper-phthalocyanine derivative recovered from municipal river water. *Mutation Res-Genetic Toxicology*, 242(4), 313-320.
- Shirai, H., Maruyama, A., Kobayashi, K., Hojo, H., 1980. Functional metal-porphyrazine derivatives and their polymers, 4. synthesis of poly(styrene) bonded Fe(III)- as well as Co(II)-4,4',4'',4'''-tetracarboxyphthalocyanine and their catalase-like activity. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 181(3), 575-659.
- Shutten, J.H., 1980. Macroporous styrene-divinylbenzene copolymers as carriers for poly(vinylamine)-cobaltphthalocyanine oxidation catalysts. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 89(1), 201-220.
- Singh, R., 1994. A sensitive assay for maleimide groups. *Bioconjugate Chemistry*, 5, 348-351.
- Sirlin, C., Bosio, L., Simon, J., 1987. Spinal columnar liquid-crystals–polymeric octasubstituted Mu-oxo-(phthalocyaninato)tin(IV). *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 5, 379-380.
- Stanford, M.J., Dove, A.P., 2009. One-pot synthesis of alpha,omega-chain end functional, stereoregular, star-shaped poly(lactide). *Macromolecules*, 42, 141-147.
- Şener, M.K., 2005. Hacimli Esterik Substitüentler İçeren Ftalosiyeninler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tolstyka, Z.P., Kopping, J.T., Maynard, H.A., 2008. Straightforward synthesis of cysteine-reactive telechelic polystyrene. *Macromolecules*, 41, 599-606.
- van der Pol, J.F., Neeleman, E., Vanmiltenburg, J.C., Zwicker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., 1990. A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanines. *Macromolecules*, 23(1), 155-217.
- van Nostrum, C.F., Nolte, R.J.M., Devillers, M.A.C., Oostergetel, G.T., Teerenstra M.N., Schouten, A.J., 1993. Slow structural rearrangement of a side-chain

- phthalocyanine methacrylate polymer at the air-water interface. *Macromolecules*, 26(13), 3306-3318.
- Wang, J.S., Matyjaszewski, K., 1995. Controlled living radical polymerizations atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 117(20), 5614-5615.
- Webster, O.W., 1991. Living polymerization methods. *Science*, 251(22), 887-893.
- Wiltshire, J.T., Qiao, G.G., 2007. Recent advances in star polymer design: Degradability and the potential for drug delivery. *Australian Journal of Chemistry*, 60, 699-705.
- Wöhrle, D., Krawczyk, G., 1986. Polymeric bound porphyrines and their precursors. *Polymer Bulletin*, 15(3), 193-200.
- Yağcı, Y., Mishra, M.K., 1994. Macroinitiators for Chain Polymerization, in *Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME) Series. Macromolecular Design: Concept and Practice*, Polymer Frontiers International, New York, 198 s.
- Yamaguchi, H., Fujiwara R., Kusada, K., 1986. Water-soluble substituted polystyrene with pendant tetrametal 2,9,16,23-phthalocyaninetetracarboxylate metal complexes, sensitizing the reduction of 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride. *Macromolecular Rapid Communications*, 7(4), 225-255.
- Yang, H., Sargent, J.R., Hay, A.S., 1995. Preparation and properties of novel soluble poly(aryl ether)s bearing covalently bound tetrapyrizinoporphyrazine units. *Journal Polymer Science*, 33(6), 989-97.
- Yoshiyama, H., Shibata, N., Sato, T., Nakamura, S., Toru, T., 2009. Synthesis of Trifluoroethoxy-coated binuclear phthalocyanines with click spacers and investigation of their clamshell behaviour. *Organic Biomolecular Chemistry*, 7, 2265-2269.
- Zhou, Z., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö., 1996. Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 557-577.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÇALIŞKAN, Emel
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27.03.1988 - Altındağ
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (506) 486 66 76
 e-mail : emelcaliskan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2012
Lise	75. Yıl Cumhuriyet Lisesi (YDA)	2007

Yabancı Dil

İngilizce

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
02.2013 - 11.2013	İTÜ- Tübitak -111T063	Bursiyer
02.2014 – 10.2014	Hitit Üni.- Tübitak - 113Z606	Bursiyer

Yayınlar

- Mert, H., Dinçer, H., Çalışkan, E., Şen, B.N., Hepuzer Gürsel, Y., 2015. Preparation of a new polymer-dispersed liquid crystal film by using phthalocyanine-functional photocurable copolymer. Journal of Applied Polymer Science, 132, 41574.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

1. Erdogmus, A., Çalışkan, E., Şen, B.N., Mert, H., Dinçer, H., Yasa Atmaca, G., 2014. Water-soluble star polymers with phthalocyanine core for photodynamic therapy applications. 8th international conference on porphyrins and phthalocyanines, İstanbul, 502.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Çalışkan, E., Şen, B.N., Mert, H., Dinçer, H., Hepuzer Gürsel, Y., 2014. PDLC gösterge uygulamaları için fotokürlenabilir ftalosiyanın fonksiyonel kopolimerler. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 400.