

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

**FTALOSİYANİN FONKSİYONEL POLİMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Sinem BAYRAKTAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Hümevra MERT BALABAN

Temmuz 2013

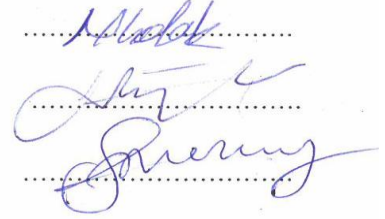
ÇORUM

Sinem BAYRAKTAR tarafından hazırlanan “Ftalaosiyenin Fonksiyonel Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 05/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Naki ÇOLAK

Yrd. Doç. Dr. Hümeysra MERT BALABAN

Yrd. Doç. Dr Gökçe MEREY



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun.....tarih ve sayılı kararı ile Sinem BAYRAKTAR’ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans 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.

Sinem BAYRAKTAR



FTALOSİYANİN FONKSİYONEL POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sinem BAYRAKTAR

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2013

ÖZET

Polimere bağlı yeni Pc'lerin (örn. FePc, MnPc ve CoPc) hazırlanması geçiş metali taşıyan Pc'lerin ham petrokimyasallardaki tiyollerin aerobik oksidasyonu ve sayısız diğer reaksiyonlar için endüstriyel ölçüde katalizör olarak kanıtlanmış kullanımlarından dolayı oldukça aktif bir araştırma alanıdır. Bunun yanında ftalosiyanınlar polimerlere katıldığında yaygın olarak kullanılan organik solventlerdeki çözünürlüklerinin arttığı rapor edilmiştir. Ftalosiyanın türevleri polimerik yapılara yan grup, uç grup ve yıldız polimerlerin merkezine merkez grup olarak dahil edilebilir. Ftalosiyanın konjuge polimerlerin hazırlanmasında kullanılan sentetik metodoloji de önemli bir yöndür.

Başlangıçta organik sentez için güçlü bir yöntem olarak önerilen Cu^{I} -katalizli azid-alkin siklo katılma (CuAAC) "klik" reaksiyonu başarılı bir polimer fonksiyonlandırma tekniği olarak geniş ölçüde uygulanmaktadır. Son yıllar çeşitli polimerizasyon tekniklerinin ve klik kimyasının kombinasyonu ile elde edilebilen polimer mimarileri ve fonksiyonel malzemelerin mevcut çeşitliliğinde hızlı bir gelişime tanık olmuştur. Bu zamana kadar CuAAC "klik" reaksiyonu en çok kontrollü/"yaşayan" radikal polimerizasyon teknikleri ile bir arada kullanılmıştır.

Bu çalışmada, kontrollü moleköl ağırlık ve dar moleköl ağırlığı dağılımına sahip iyi tanımlanmış bromo uç grubuna sahip poli(stiren) (PS-Br) ve poli(*ter*-bütöl akrilat) (P*t*BA-Br) ATRP metoduyla sentezlendi. Polimerin bromo uç grupları aşırı NaN₃ varlığında nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile azide dönüştürüldü. İyi tanımlanmış azid sonlu polistiren ya da poli(*ter*-bütöl akrilat) ve alkin sonlu ftalosiyanimler arasındaki başarılı “klik” reaksiyonu ile 4 kollu yıldız polimerler elde edildi. Ayrıca azid uç grubuna sahip polimerler ve asimetrik terminal alkin fonksiyonlu çinko ftalosiyanimler arasındaki (CuAAC) “klik” reaksiyonu ile ftalosiyanim uç grubuna sahip polimerler hazırlandı.

Ön ve hedef polimerler ¹H- NMR, FT-IR, UV-Vis, GPC ile kapsamlı olarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler : Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP), “Klik” Kimyası, Yıldız Polimer, Ftalosiyanim

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHTHALOCYANINES FUNCTIONAL POLYMERS

Sinem BAYRAKTAR

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2013

ABSTRACT

The development of new polymer-bound Pcs is an active area of research due to the proven utility of transition metal containing Pcs (e.g. FePc, MnPc and CoPc) as catalysts for the industrial-scale aerobic oxidation of thiols in crude petrochemicals and for many other reactions. Moreover, it is reported that incorporating the phthalocyanines into polymers improves their solubility in common organic solvents. Pc derivatives can be incorporated into polymeric structures as pendant group, the core of a star polymer, and end group. Synthetic methodology utilized for the preparation of Pc conjugated polymers is an important aspect.

Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) “click” reaction which was initially postulated as a powerful tool for organic synthesis, has been extensively applied as a successful polymer functionalization technique. Recent years have witnessed the rapid development in the available range of polymer architectures and functional materials offered by the combination of click chemistry and various polymerization techniques. So far controlled/living radical polymerization (CRP) has involved the CuAAC “click” reaction more often than any of the others.

In this work, well-defined bromo-end functional poly(styrene) (PS-Br) and poly(*tert*-butyl acrylate) (PtBA-Br) were synthesized with controlled molecular weights and narrow molecular weight distributions by ATRP. Bromo-end groups of polymers were converted to azide group through nucleophilic substitution reaction in the presence of excess NaN₃. Successful “click” reactions between well defined azido-terminated polystyrene (PS-N₃) or poly(*tert*-butyl acrylate) (PtBA-N₃) and alkynyl-terminated phthalocyanines yielded four arm star polymers. Moreover, Pc-end functional polymers were prepared via CuAAC “click” reaction between azide-end functional polymers and unsymmetrically terminalalkyne substituted zinc phthalocyanine.

The precursors and the target polymers were characterized comprehensively by ¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis, and GPC.

Key Words: Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), “Click” Chemistry, Star Polymer, Phthalocyanine

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca göstermiş olduğu yakın ilgi ve desteğinden dolayı değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hümeysra MERT BALABAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Göstermiş oldukları ilgiden dolayı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Hocalarına, araştırma görevlilerine, Uzman Zeynel ÖZTÜRK'e ve Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına teşekkür ederim.

Hazırlanan polimerlerin karakterizasyonu için verdikleri destekten dolayı Prof. Dr. Gürkan HIZAL, Prof. Dr. Atıf Koca, Doç. Dr. Tuba ERDOĞAN BEDRİ ve Yrd. Doç. Dr. Aydan DAĞ'a, bursiyer olarak görev aldığım 110T063 nolu Tübitak 1001 Proje Yürütücüsü Doç. Dr. Hatice DİNÇER'e teşekkürlerimi arz ederim.

İlgi ve desteğiyle her zaman yanımda olan İbrahim SOLAR'a, kuzenim Melek AŞÇI'ye dostlarım Nagihan ATEŞ, Ferda ATAKER, Şennur ŞAZMAZ, Begüm KOZAK, Sevgi GÜLTEKİN ve laboratuvar çalışma arkadaşım Cemile UZMAN'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan çok değerli annem Elmas BAYRAKTAR'a babam Sıtkı BAYRAKTAR'a varlıklarıyla beni mutlu eden kardeşlerim Ahmet ve Özer BAYRAKTAR'a içtenlikle teşekkür ediyorum ve bu yüksek lisans tezini çok sevgili aileme ithaf ediyorum.

110T063 nolu Tübitak 1001 Projesi kapsamında aldığım burs desteğinden dolayı TÜBİTAK'a ayrıca teşekkür ederim.

Bu çalışma, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: MUH03.13.003

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ.....	xvii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ... ..	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Kontrollü/”Yaşayan” Polimerizasyon (CRP).....	3
2.1.1. Kontrollü/”yaşayan” polimerizasyonun özellikleri	4
2.1.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)	8
2.2. Yıldız Polimerler	21
2.2.1. Multifonksiyonel bağlama ajanı ile bağlanan uçlar (kol öncelikli metot).21	21
2.2.2. Multifonksiyonel başlatıcıların kullanımı (merkez öncelikli metot).....	22
2.2.3. Difonksiyonel monomerlerin kullanımı (kol öncelikli metot)	23
2.3. “Klik” Kimyası.....	23
2.3.1. Yan grup fonksiyonizasyonu	25
2.3.2. Uç grup fonksiyonizasyonu	26
2.4. Ftalosiyanimler	26
2.4.1. Ftalosiyanimlerin keşfi	26
2.4.2. Ftalosiyanimlerin elektronik yapısı ve spektral özellikleri.....	31

2.4.3. Asimetrik süstitüe ftalosiyeninler	33
2.5. Ftalosiyenin Kullanım Alanları	35
2.5.1. Ftalosiyenin reaksiyon katalizlemesinde kullanılması	35
2.5.2. Analiz	36
2.5.3. Kromatografik ayırma	36
2.5.4. Nükleer kimya	36
2.5.5. Fotodinamik terapi.....	36
2.5.6. Elektrokromik görüntüleme.....	37
2.5.7. Optik veri depolama	38
2.5.8. Kimyasal sensör yapımı	38
2.5.9. Diğer alanlar	38
2.6. Ftalosiyenin (Pc) İçeren Polimerler.....	39
2.6.1. Önceden hazırlanmış polimere Pc aşılması	39
2.6.2. Polimere bağlı çıkış maddelerinin kullanılması	40
2.6.3. Pc içeren monomerlerin polimerizasyonu	41
2.7. Konunun Amacı ve Yöntem.....	45
3. DENEYSEL KISIM.....	47
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	47
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	48
3.3. Deneysel Çalışmalar	48
3.3.1. PS-N ₃ hazırlanması.....	48
3.3.2. PtBA-N ₃ hazırlanması	50
3.3.3. H ₂ Pc ve PS-N ₃ arasında “klik” reaksiyonu ile CuPc-(PS) ₄ yıldız polimerinin hazırlanması.....	53
3.3.4. H ₂ Pc ve PtBA-N ₃ arasında “klik” reaksiyonu ile CuPc-(PtBA) ₄ yıldız polimerinin hazırlanması.....	53

3.3.5. ZnPc ve PS-N ₃ arasında “klik” reaksiyonu ile ZnPc-(PS) ₄ yıldız polimerinin hazırlanması.....	54
3.3.6. ZnPc ve PtBA-N ₃ arasında “klik” reaksiyonu ile ZnPc-(PtBA) ₄ yıldız polimerinin hazırlanması.....	54
3.3.7. Asimetrik ZnPc ve PS-N ₃ arasında “klik” reaksiyonu ile aZnPc-PS polimerinin hazırlanması.....	55
3.3.8. Asimetrik ZnPc ve PtBA-N ₃ arasında “klik” reaksiyonu ile aZnPc-PtBA polimerinin hazırlanması.....	55
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
4.1. Poli(stiren)-Br (PS-Br) ve PS-N ₃ Homopolimerlerinin Karakterizasyonu	56
4.2. Poli(<i>ter</i> -bütül akrilat)-Br (PtBA-Br) ve PtBA-N ₃ Homopolimerlerinin Karakterizasyonu	59
4.3. Ftalosiyanin Merkezli A ₄ Tipli Yıldız Polimerlerin Karakterizasyonu.....	63
4.3.1. CuPc merkezli A ₄ tipli yıldız polimerlerin karakterizasyonu.....	65
4.3.2. ZnPc merkezli A ₄ tipli yıldız polimerlerin karakterizasyonu.....	71
4.4. Asimetrik ZnPc Fonksiyonlu Polimerlerin Karakterizasyonu	80
4.4.1. GPC ile karakterizasyon	82
4.4.2. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin “klik” reaksiyonu etkinliğinin dekonvolüsyon fonksiyonu ile hesaplanması	83
4.4.3. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin ¹ H-NMR spektrumu karakteristik pikleri	84
4.4.4. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin FT-IR spektrumu	85
4.4.5. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin UV-Vis spektrumu	86
4.4.6. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin elektrokimyasal ölçümleri.....	87
4.4.7. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin voltametrik ölçümleri	87
5. DEĞERLENDİRME.....	93
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. ATRP ile sentezlenen PS-Br ve nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuyla elde edilen PS-N ₃ homopolimerlerinin özellikleri.....	56
Çizelge 4.2. PS-Br ¹ H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler.....	58
Çizelge 4.3. PS-N ₃ ¹ H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler	58
Çizelge 4.4. PS-N ₃ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler	59
Çizelge 4.5. ATRP ile sentezlenen PtBA-Br ve nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuyla elde edilen PtBA-N ₃ homopolimerlerinin özellikleri	60
Çizelge 4.6. PtBA-Br ¹ H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler	62
Çizelge 4.7. PtBA-N ₃ ¹ H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler	62
Çizelge 4.8. PtBA-N ₃ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler.....	63
Çizelge 4.9. Azidle fonksiyonlandırılmış polimerler ile ftalosiyaninler arasında “klik” reaksiyonu ile oluşan yıldız polimer (A ₄)’in GPC sonuçları.....	66
Çizelge 4.10. CuPc-(PS) ₄ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler.....	67
Çizelge 4.11. CuPc-(PtBA) ₄ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler ...	68
Çizelge 4.12. Azidle fonksiyonlandırılmış polimerler ile ftalosiyaninler arasında “klik” reaksiyonu ile oluşan yıldız polimer (A ₄)’in GPC sonuçları.....	73
Çizelge 4.13. ZnPc-(PS) ₄ ¹ H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler	75
Çizelge 4.14. ZnPc-(PtBA) ₄ ¹ H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler.	76
Çizelge 4.15. ZnPc-(PS) ₄ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler.....	77
Çizelge 4.16. ZnPc-(PtBA) ₄ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler	78
Çizelge 4.17. aZnPc-PS ¹ H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler	84
Çizelge 4.18. PtBA-aZnPc ¹ H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler ..	84
Çizelge 4.19. Farklı elektrolit sistemlerde Pt elektrotta kaydedilen komplekslerin voltametrik verileri.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. $\ln[M]_0/[M]$ 'in zamana bağlılığı.....	5
Şekil 2.2. Molekül ağırlığının monomer dönüşümüne karşı grafiği.....	6
Şekil 2.3. Kontrollü /"yaşayan" polimerizasyon ile hazırlanabilecek polimerler	7
Şekil 2.4. ATRP reaksiyon şeması.....	8
Şekil 2.5. Normal ATRP reaksiyon şeması.....	9
Şekil 2.6. ATRP ile hazırlanabilen fonksiyonlu polimerler.....	11
Şekil 2.7. Bakır Metal/Ligand katalizör sistemleri	12
Şekil 2.8. Rutenyum Metal/Ligand katalizör sistemleri.....	12
Şekil 2.9. Demir Metal/Ligand katalizör sistemleri.....	13
Şekil 2.10. Diğer geçiş metal katalizör sistemleri.....	13
Şekil 2.11. Geçiş metal kompleksinin oksidasyon durumu	14
Şekil 2.12. N-bazlı ligandların aktivite sıralaması.....	14
Şekil 2.13. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar	15
Şekil 2.14. ATRP'de kullanılan bazı monomerler	17
Şekil 2.15. Makrobaşlatıcıda halojen değişimi	18
Şekil 2.16. Monomerde halojen değişimi	18
Şekil 2.17. Kol öncelikli metot ile yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.18. Merkez öncelikli metot ile yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi..	22
Şekil 2.19. Difonksiyonel monomerlerin kullanımı ile yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.20. Polimer sentezinde ve fonksiyonellendirilmesinde kullanılan "klik" reaksiyonları	24
Şekil 2.21. Yan grupta "klik" reaksiyonu verebilecek fonksiyoneliteye sahip polimerlerin ATRP ile sentezi.....	25

Şekil 2.22. Uç grupta “klik” reaksiyonu verebilecek fonksiyonaliteye sahip polimerlerin ATRP ile sentezi.....	26
Şekil 2.23. Ftalosiyanın çekirdeği için numaralandırma şeması.....	30
Şekil 2.24. Ftalosiyanın başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu	31
Şekil 2.25. Çinko ftalosiyanın-rutenyum(II)tris(bipiridin)	34
Şekil 2.26. Monofonksiyonel Pc boya.....	39
Şekil 2.27. (a) Amin fonksiyonel Pc, (b) Karboksilik asit fonksiyonel Pc	40
Şekil 2.28. Polimer destekli Pc katalizör	41
Şekil 2.29. Pc ünitesi taşıyan (a) Metakrilat, (b) Akrilamid, (c) Stiren monomerleri	42
Şekil 2.30. Pc uç gruba sahip poli(etilenoksi)monometil eter	43
Şekil 2.31. Pc uç grupları taşıyan poli(aril eter sülfon).....	44
Şekil 2.32. Pc merkezli poli(etilenoksi) yıldız polimeri	44
Şekil 2.33. Aksiyel konumlarda iki polietilenglikol ligand taşıyan Si(IV)-naftaloftalosiyanın yapısı	45
Şekil 2.34. Ftalosiyanın merkezli A ₄ tipli yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.1. ATRP ile PS-Br sentezinin şematik gösterimi.....	56
Şekil 4.2. PS-N ₃ hazırlanmasının şematik gösterimi	57
Şekil 4.3. PS-Br ve PS-N ₃ ¹ H-NMR spektrumları	57
Şekil 4.4. PS-N ₃ IR spektrumu.....	59
Şekil 4.5. ATRP ile PtBA-Br sentezinin şematik gösterimi	60
Şekil 4.6. PtBA-N ₃ hazırlanmasının şematik gösterimi	60
Şekil 4.7. PtBA-Br ve PtBA-N ₃ ¹ H-NMR spektrumları	61
Şekil 4.8. PtBA-N ₃ IR spektrumu	63
Şekil 4.9. Ftalosiyanın merkezli A ₄ tipli yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi.....	64
Şekil 4.10. PS-N ₃ (mavi) ve PS-N ₃ ile H ₂ Pc “klik” reaksiyon ürününe (yeşil) ait GPC eğrileri.....	65

Şekil 4.11. PtBA-N ₃ (siyah) ve PtBA-N ₃ ile H ₂ Pc “klik” reaksiyon ürününe (mavi) ait GPC eğrileri.....	65
Şekil 4.12. H ₂ Pc ve PS-N ₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması (Çizelge 4.9 K5).....	66
Şekil 4.13. H ₂ Pc ve PtBA-N ₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması (Çizelge 4.9 K6).....	66
Şekil 4.14. CuPc-(PS) ₄ IR spektrumu	67
Şekil 4.15. CuPc-(PtBA) ₄ IR spektrumu.....	68
Şekil 4.16. H ₂ Pc (kırmızı), ZnPc (mavi), CuPc-(PS) ₄ (pembe), ZnPc-(PS) ₄ (yeşil) IR spektrumları.....	69
Şekil 4.17. H ₂ Pc (kırmızı), ZnPc (mavi), CuPc-(PtBA) ₄ (pembe), ZnPc-(PtBA) ₄ (yeşil) IR spektrumları	69
Şekil 4.18. CuPc-(PS) ₄ yıldız polimeri UV-Vis spektrumu.....	70
Şekil 4.19. CuPc-(PtBA) ₄ yıldız polimeri UV-Vis spektrumu	71
Şekil 4.20. H ₂ Pc(siyah), H ₂ Pc-(Ps) ₄ (kırmızı), H ₂ Pc-(PtBA) ₄ (mavi) THF’de (3*10 ⁻⁶ mol /dm ³) elektronik spektrumu	71
Şekil 4.21. PS-N ₃ (mavi) ve PS-N ₃ ile ZnPc”klik” reaksiyon ürününe (yeşil) ait GPC eğrileri.....	72
Şekil 4.22. PtBA-N ₃ (siyah) ve PtBA-N ₃ ile ZnPc “klik” reaksiyon ürününe (kırmızı) ait GPC eğrileri	72
Şekil 4.23. ZnPc ve PS-N ₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması (Çizelge 4.12 K7).....	73
Şekil 4.24. ZnPc ve PtBA-N ₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması (Çizelge 4.12 K8).....	73
Şekil 4.25. “Klik” reaksiyonuyla A ₄ tipli yıldız polimer ZnPc-(PS) ₄ hazırlanmasının şematik gösterimi.....	74
Şekil 4.26. ZnPc-(PS) ₄ ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.27. ZnPc-(PS) ₄ IR spektrumu	77
Şekil 4.28. ZnPc-(PtBA) ₄ IR spektrumu	78
Şekil 4.29. ZnPc-(PS) ₄ yıldız polimeri UV-Vis spektrumu	79

Şekil 4.30. ZnPc-(PtBA) ₄ yıldız polimerinin UV-Vis spektrumu.....	79
Şekil 4.31. ZnPc (siyah), ZnPc-(Ps) ₄ (kırmızı), ZnPc-(PtBA) ₄ (mavi) THF'de (3*10 ⁻⁶ mol /dm ³) elektronik spektrumu	80
Şekil 4.32. “Klik” reaksiyonu ile aZnPc fonksiyonel polimerler sentezinin şematik gösterimi.....	81
Şekil 4.33. PS-N ₃ ve PS-N ₃ ile aZnPc “klik” reaksiyon ürününe ait GPC eğrileri....	82
Şekil 4.34. PtBA-N ₃ ve PtBA-N ₃ ile aZnPc “klik” reaksiyona ait GPC eğrileri	82
Şekil 4.35. aZnPc ve PS-N ₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması.....	83
Şekil 4.36. aZnPc ve PtBA-N ₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması.....	83
Şekil 4.37. aZnPc-PS IR spektrumu.....	85
Şekil 4.38. aZnPc -PtBA IR spektrumu	86
Şekil 4.39. aZnPc-PS UV-Vis spektrumu	86
Şekil 4.40. aZnPc-PtBA UV-Vis spektrumu	87
Şekil 4.41. aZnPc'nin DMSO/TBAP elektrolit sistemi içinde Pt elektrotta CV cevapları	89

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Deney düzeneği.....	47
Resim 3.2. Monomerlerin bazik alümina kolondan geçirilmesi	48
Resim 3.3. Vakum- azot işleminin uygulanması	49
Resim 3.4. Reaksiyon karışımının yağ banyosunda polimerizasyonu	49
Resim 3.5. Vakumda kurutulmuş PS ve azidlenmesi	50
Resim 3.6. PtBA sentezi için vakum-azot işleminin uygulanması	51
Resim 3.7. Reaksiyon karışımının yağ banyosunda polimerizasyonu	51
Resim 3.8. Reaksiyon karışımının nötral alümina kolondan geçirilmesi	52
Resim 3.9. Vakumda kurutulmuş PtBA.....	52
Resim 3.10. CuPc-(PS) ₄ Yıldız Polimeri	53
Resim 3.11. ZnPc-(PS) ₄ Yıldız Polimeri.....	54

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

Simgeler

Açıklama

M	Metal
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	Kütlece ortalama mol kütlesi
M_w/ M_n	Molekül ağırlık dağılımı

Kısaltmalar

Açıklama

ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
CaH₂	Kalsiyum hidrür
CuBr	Bakır (I) bromür
CoPc	Kobalt Ftalosiyanın
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamid
EtBr	Etil 2-bromoizobütirat
H₂Pc	Metalsiz Ftalosiyanın
I	Kızılötesi (Infrared)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Pc	Ftalosiyanın
PS	Polistiren
PtBA	Poli(<i>ter</i> -bütil akrilat).
THF	Tetrahidrofuran
ZnPc	Çinko Ftalosiyanın
aZnPc	Asimetrik Çinko Ftalosiyanın
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> -pentametildietilentriamin

1. GİRİŞ

Kompleks makromoleküler yapılar örneğın yıldız polimerler geliştirilmiş mekanik ve termal özelliğeye sahip polimer araştırmaları için oldukça önem taşımaktadır. Yıldız polimerler birkaç lineer polimer zincirinin bir merkez çekirdeğeye bağlı olduğu dallanmış yapılarıdır. Tüm dallanmış yapılar arasında, şüphesiz yıldız polimerler en çok araştırılan, deneysel ve teorik açıdan ilgi çeken yapılarıdır. Bu tür yapılar, dallanmanın polimerlerin çözeltileri veya eriyik haldeki tüm özelliklerini nasıl etkilediğini anlamak için oldukça elverişlidir. Yıldız polimerlerin bazı uygulamaları da işte bu yapı-özellik arasındaki ilişkisinin sonucudur.

Günümüzde, yıldız polimerler genellikle boya ve kaplamalarda viskozite ayarlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Her ne kadar yıldız polimerler en basit dallanmış yapıyı oluştursa da, sentezleri çoğu zaman güçtür. Bu tip makromoleküller kompleks yapılarından dolayı genellikle yaşayan polimerizasyon sistemleriyle (yaşayan anyonik, katyonik polimerizasyon) sentezlenmektedir.

Yaşayan polimerizasyonlar geri dönüşümsüz zincir transferi veya zincir sonlanması olmaksızın ilerleyen zincir büyüme reaksiyonlarıdır. Polimerin sonuç moleköl ağırlığı, dar bir moleköl ağırlığı dağılımını sağlanarak, başlangıç monomer/başlatıcı oranı değiştirilerek ayarlanabilir. şimdiye kadar yaşayan iyonik polimerizasyon yöntemleri en çok kullanılan yaşayan polimerizasyon yöntemleriydi. Fakat, son yıllarda kontrollü/“yaşayan” polimerizasyon alanındaki gelişmeler iyonik polimerizasyon yöntemlerine karşı birçok üstünlük sağlamıştır. Bunlardan en önemlisi çok zor deneysel şartları gerektirmemesidir. Kontrollü/“yaşayan” radikal polimerizasyon iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça basit ve etkili bir yöntemdir. şüphesiz, atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) en çok araştırılan kontrollü/“yaşayan” radikal polimerizasyon yöntemlerindedir.

Bu çalışma, kontrollü polimerizasyon yöntemleri kullanılarak iyi tanımlanmış yapıya sahip 4 kollu yıldız polimerlerin ve ftalosiyanın uç grubuna sahip polimerlerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır.

Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanimler özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, lazer boya, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaiik hücre elemanlarında gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Bekaroğlu, 1996). Bu uygulamaların gerçekleştirilmesi için belirgin özellikleri geliştirmek, çözünürlüğü arttırmak ya da polimerler gibi bazı bileşiklerle birleşmeyi sağlamak amacıyla süstitüentler bulunduran çeşitli ftalosiyanimler hazırlanmıştır (Mohammad, 1992).

Polimere bağlı Pc türevlerinin (örn. FePc, MnPc ve CoPc) 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 kümelene kontrolü ve kolay katalizör geri kazanım olanağı sağlarlar (Babuand ve Ford, 1992).

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Kontrollü/”Yaşayan” Polimerizasyon (CRP)

Geleneksel serbest radikal polimerizasyon teknikleri iyi tanımlanmış mimari ve yapısal parametrelere sahip polimerlerin sentezlenebilmesine olanak tanımamaktadır. Molar kütle ve kompleks mimarilerin ılımlı koşullarda kontrol edilmesini sağlamak amacıyla serbest radikal polimerizasyon proseslerin son zamanlarda iyileştirilmesi yoluna gidilerek kontrollü/”yaşayan” polimerizasyon teknikleri oluşturulmuştur. Bu prosesler radikalik tekniklerle, yaşayan polimerizasyon tekniklerinin her ikisini büyüyen radikal tersinir sonlanmasına izin vererek birleştirir. Özellikle üç farklı kontrollü serbest radikal polimerizasyonu çok iyi araştırılmıştır. Genel olarak, kontrollü serbest radikal polimerizasyonu çok iyi tanımlanmıştır. Bu tekniklerin her biri klasik serbest radikal prosesinin tersinmez zincir sonlanmasını kontrol etmek için “başlatıcı-transfer-ajan-sonlandırıcı” kullanımı içeren daha önceki çalışmalara dayanır. Otsu ve arkadaşları tarafından 1982’ de yaşayan polimerizasyon fikri “başlatıcı-transferajan- sonlandırıcı” ya da “iniferter”lerin kullanımı içinde serbest radikal sistemlerini genişletmiştir. Böylece başaltıcılar, hem polimerizasyon başlatan ilk radikaller gibi, hem de Radikal zincir sonlandırıcıları gibi hareket eder. Sonuç olarak, yüzde dönüşüm ve zamana bağlı olarak mol kütlelerinde doğrusala yakın artışa olanak verir. Fakat yaşayan iyonik sistem ve Otsu’nun iniferter reaksiyonu arasındaki benzerlikler orda sona erer. İniferter mekanizması, reaksiyon gidişi boyunca yeni zincirler başlatabilen radikaller üretir. İniferter sistemler ayrıca, büyüyen polimerlerden aktif grupların önemli kayıplarını gösterir. Sonuç olarak bu sistemler blok kopolimer ile bir arada oluşan homopolimerlere sahip geniş polidispersiteler sergiler.

1986 yılında; Solomon, Rizado ve Cacioli, kararlı serbest radikal tarafından büyüyen radikal zincirin tersinir sonlanması ile metilakrilat oligomerleri sentezledi. Kararlı radikal vasıtasıyla büyüyen zincirlerin tersinir sonlanması (SFRP: Stable free radical polymerization), kontrollü/”yaşayan” radikal polimerizasyondaki üç genel yöntemin ilk mekanizmasını tanımladı.

Matyjaszewski, polimer zincir ucundaki halojeni tersinir olarak ayıran bakır(I) koordinasyon kompleksinin katalitik miktarını katarak uyuyan ile aktif tür arasındaki mekanizmayı oluşturması ile zincir büyüme basamağını gerçekleştirerek radikal polimerizasyonda kontrolü sağlayan ikinci yöntemi kaydetti. Bu yöntemde uyuyan (Pn-X) ve aktif (büyüyen) türler (Pn•) arasında mekanizmanın dönüşümü suretiyle radikal polimerizasyonda kontrol mümkün olmaktadır.

Kontrollü /"yaşayan" serbest radikal polimerizasyonun üçüncü ve en sonuncu raporu Thang ve arkadaşları kadar Haddleton ve arkadaşları tarafından da kaydedildi. Tersinir katılma ayrılma zincir transfer (RAFT), etkili transfer katılma-ayrılma zincir transfer ajanları olarak işlev gören ditiyo bileşiklerinin varlığında serbest radikal polimerizasyonun gerçekleşmesiyle sağlandı. Üç yeni polimerizasyon yönteminin her biri kimyacılar polimerik malzemelerin geniş bir aralığını hazırlamak için fırsat vermektedir (Jones, 2001).

2.1.1. Kontrollü/"yaşayan" polimerizasyonun özellikleri

Kontrollü/"yaşayan" polimerizasyon prosesi aşağıdaki özellikleri göstermektedir:

1. Birinci derece kinetik davranış
2. Önceden belirlenmiş polimerizasyon derecesi
3. Dar molekül ağırlık dağılımı
4. Uzun yaşayan polimer zincirleri

Birinci derece kinetik davranış

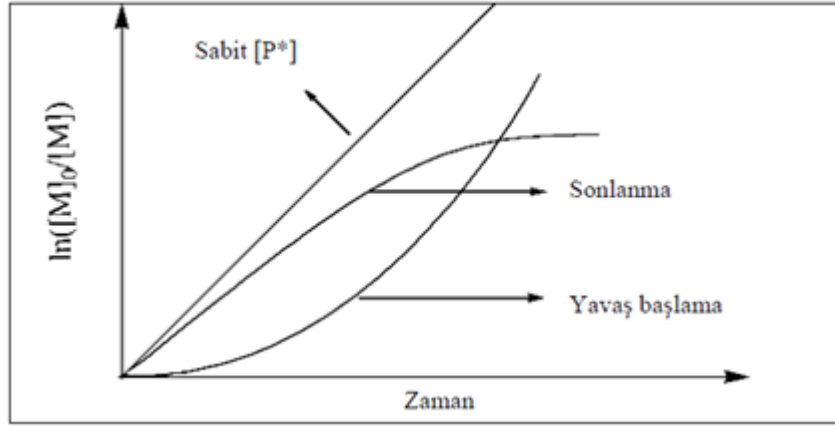
Polimerizasyon oranı ile monomer konsantrasyonu zamanın doğrusal bir fonksiyonudur.

Sonlanmanın olmaması için aktif büyüyen türün ([P*]) konsantrasyonu sabit olmalıdır.

$$R_p = \frac{-d[M]}{[M]} = k_p[P^*][M]$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [P^*] t = k_p^{app} [P^*] t$$

eşitliğinin sonucu Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1. $\ln([M]_0/[M])$ 'in zamana bağlılığı

Bu yarı-logaritmik grafik aktif büyüyen türlerin konsantrasyonunun değişimine çok duyarlıdır. $[P^*]$ sabiti doğru çizgi ile açıklanmaktadır. Yavaş başlama durumunda yukarı doğru eğri, $[P^*]$ 'nin artışının meydana geldiğini gösterir. Diğer taraftan aşağı doğru eğri $[P^*]$ 'nin azalmasını gösterir. Şöyle ki; sürekli radikal ya da başka yan reaksiyonlar (örneğin katalitik sistemin bozunması) konsantrasyonun artmasına neden olarak reaksiyonu sonlandırır.

Bu yarı-logaritmik grafiğin zincir transfer prosesine ya da farklı aktif türler arasındaki yavaş değişime duyarlı olmaması aktif büyüyen türlerin sayısının etki etmemesinden dolayıdır.

Önceden belirlenebilen polimerizasyon derecesi (X_n)

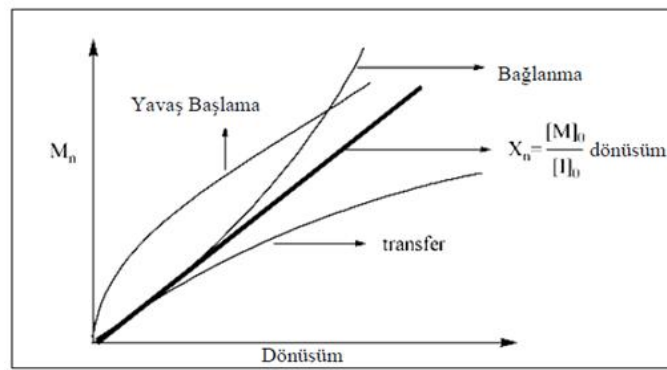
Sayıcı ortalama molekül ağırlığı (M_n), monomer dönüşümünün doğrusal bir fonksiyonudur.

$$X_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad (\text{Dönüşüm})$$

İki farklı şartı gerektiren bu sonuç polimerizasyon boyunca zincirlerin sayısının sabit olmasından ileri gelir.

1. Başlamada tüm zincirler eş zamanlı büyümeye başlayacak kadar hızlı olmalıdır.
2. Zincirlerin toplam sayısı artarken zincir transferi meydana gelmez.

Şekil 2.2 önceden belirlenebilen polimerizasyon derecesini gösterir. Monomer dönüşümü ile molekül ağırlığının ideal büyümesi grafikten gözlenebilir. Ayrıca yavaş başlama etkilerini ve molekül ağırlığı değişiminde zincir transferi etkisini de gösterir. Zincirlerin sayısı sabit kaldığı için molekül ağırlığı artışı zincir sonlanmasına duyarlı değildir.



Şekil 2.2. Molekül ağırlığının monomer dönüşümüne karşı grafiği

Dar molekül ağırlığı dağılımı

Dar molekül ağırlığı dağılımı kontrollü/”yaşayan” polimerizasyonun mutlak sonucudur. Bu özellik zincir transferini ve sonlanma olmamasını gerektirir. Fakat büyümenin durması, başlama hızının etkisi ve yer değiştirme göz ardı edilebilir. Matyjaszewski, Coleman, Fox ve Dekker, tarafından yapılan önemli çalışmalar dar molekül ağırlık dağılımına sahip bir polimer elde etmek için beş farklı koşulun her birinin yerine getirilmesi gerektiğini göstermiştir.

1. Büyüme oranı ile başlama oranı rekabet halinde olmalıdır. Bu tüm polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesine izin verir.
2. Farklı aktivitedeki türler arasındaki yer değişimi büyümeden daha hızlıdır. Bu koşul düzenli büyüme için monomerle reaksiyona duyarlı bütün aktif zincir uçlarının aynı derecede olmasını sağlar.
3. Zincir transferi ya da sonlanma ihmal edilebilir olmalıdır.

4. Sonlanma oranı, büyümeden önemli ölçüde düşük olmalıdır. Bu polimerizasyonun tek yönlülüğünü garanti eder.

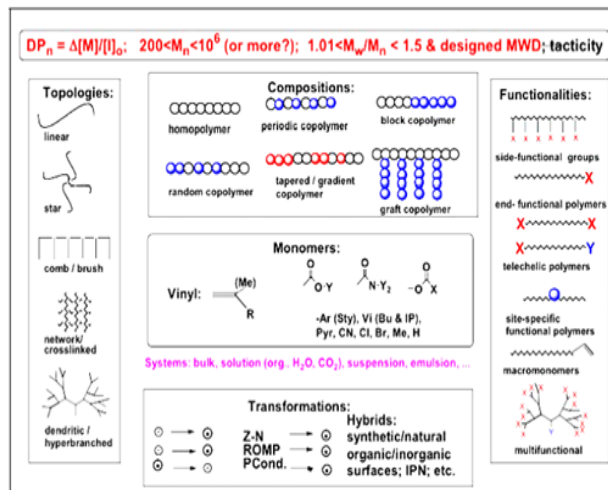
5. Sistem yeteri kadar hızlı karışmış ve homojen olmalıdır. Bu nedenle tüm aktif merkezler polimerizasyonun başında ortaya çıkar.

$$\frac{X_w}{X_n} = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{X_n}{(X_n+1)^2} = 1 + \frac{1}{X_n}$$

eşitliğine göre polidispersite (M_w/M_n), molekül ağırlığı artışıyla azalır. Polimerizasyon belirtilen beş koşulu sağladığında polidispersitesi 1,1'den küçük ($X_n > 10$ için) bir polimer elde edilmesi ile sonuçlanır (Davis ve Matyjaszewski, 2000)

Uzun yaşayan polimer zincirleri

Bu özellik zincir transfer ve sonlanmanın ihmal edilebilirliğinin bir sonucudur. Bu nedenle tüm zincirler bir aktif merkez tutarlar ve daha sonradan başka monomerleri ekleyerek çeşitli fonksiyonel polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlarlar. Kontrollü/"yaşayan" radikal polimerizasyonda en fazla ümit veren üç çalışma, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon (Nitroxide Mediated Polymerization) (NMP) ve ditiyoester ile dejeneratif transfer yoluyla tersinir katılma ayrışma polimerizasyonu (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) (RAFT)'dır.

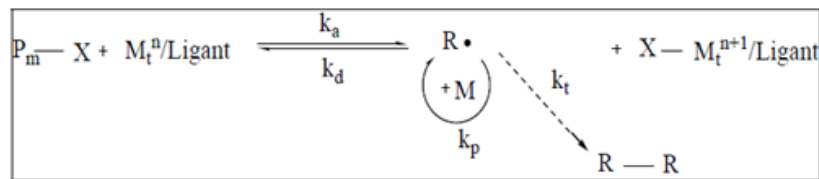


Şekil 2.3. Kontrollü/"yaşayan" polimerizasyon ile hazırlanabilecek polimerler

Bu metodların her biri düşük konsantrasyondaki aktif büyüyen zincirlerin ve fazla miktardaki uyuyan zincirlerin dinamik eşitliğini kurmaya dayanır. Aktif türlerin düşük konsantrasyonu bi-moleküler sonlanma reaksiyonları olasılığının azalmasına bir yaşayan sistem gibi davranan başlıca bir radikal polimerizasyona sebep olur. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımının kontrolü için kantitatif başlama en az büyüme kadar hızlı olmalıdır. Bundan dolayı kontrollü/”yaşayan” polimerizasyonda monomerlerin geniş bir aralığı kullanılarak önceden belirlenmiş molekül ağırlığı, düşük polidispersite (PD_I), kontrol edilebilen bileşim, spesifik fonksiyonlanmış yer ve seçilmiş zincir topolojisi içeren polimerler sentezlenebilmektedir. CRP ile çeşitli monomer ve çözücü sistemleri kullanılarak yapılabilecek yeni, iyi tanımlanmış polimer türleri özetlenmiştir (Matyjaszewski, 2006).

2.1.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşma göstermiştir. İlk olarak Krzsytof Matyjaszewski tarafından keşfedilmiş ve Sawamoto ve arkadaşları tarafından çalışmalara devam edilmiştir. ATRP'nin başlangıcı organik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmış olan atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır ve bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincirinin sonu arasındaki bir halojen atomunun transferini içeren kontrollü radikal polimerizasyonuna yeni bir yaklaşımdır (Cai ve ark., 2004). ATRP; bütün zincirlerin eş zamanlı olarak büyümesine izin veren, uyuyan ve aktif kısımlar arasındaki dinamik dengeye dayanan bir yöntemdir. Çoğunlukla yığın ve susuz ortamda uygulanmaktadır ve fonksiyonel gruplara belirgin bir biçimde tolerans göstermektedir. Şekil 2.4'te ATRP genel reaksiyon mekanizması gösterilmektedir.



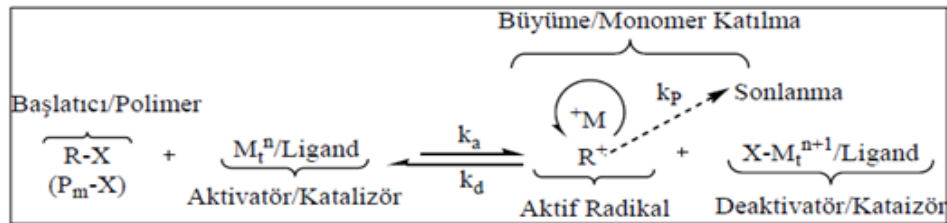
Şekil 2.4. ATRP reaksiyon şeması

ATRP'nin avantajı; katalizör kompleksi ve başlatıcının üzerinde büyük ölçüde seçim serbestliği sağlamasıdır. Oldukça aktif katalizör sonuç üründe geçiş metalinin düşük düzeylerde olmasını sağlayabilir (Chung ve Matyjaszewski, 2003).

Aynı zamanda geleneksel serbest radikal polimerizasyonlarının, fonksiyonel monomere ve safsızlıklara karşı duyarlı olmasına karşın sonlanma reaksiyonlarında problem oluşturması nedeniyle bunun yerine, polimerizasyon kontrolünün bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştirildiği, yine fonksiyonel gruba toleranslı ve geniş bir yelpazedeki monomerlerin polimerleşmesine olanak sağlayan ATRP tekniği tercih edilmektedir. Bunun yanında ATRP ile yüksek derecede uç fonksiyonlu polimerler, blok kopolimerler, graft kopolimerler ve çok dallanmış polimerler kolayca sentezlenebilmektedir.

Literatürde de ATRP kullanılarak çeşitli bileşimler (homopolimerler, rastgele, periyodik, blok ve aşırı) ve yeni topolojilere (doğrusal, yıldız, tarak, dallanmış, hiper dallanmış, ağ, fırça vb.) sahip makromoleküllerin sentezleri hakkında pek çok çalışma rapor edilmiştir (Şekil 2.3). (Shen ve ark., 2000; Matyjaszewski ve ark., 2001; Muthukrishnan ve ark., 2005).

ATRP reaksiyonunun “normal” başlama prosedürü küçük bir molekül ya da makromolekül, bir ya da daha çok radikal transfer edilebilen atom veya gruplar genellikle halojenür geçiş metal katalizörü ile bir elektro redoks reaksiyonu altında gerçekleşir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Normal ATRP reaksiyon şeması

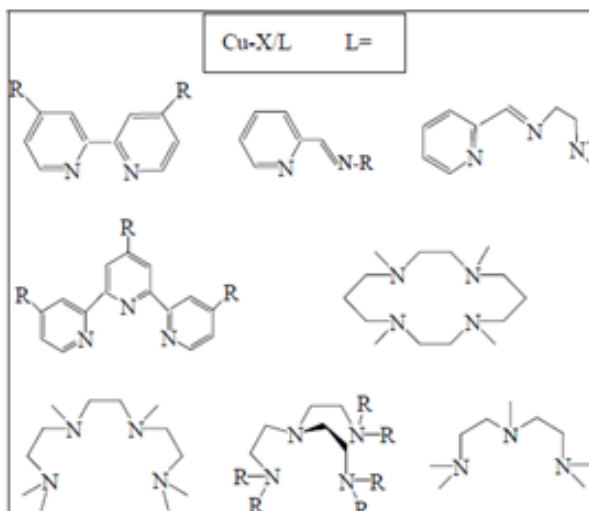
Geçiş metal katalizörü (M_tⁿ/L, M_t n: geçiş metali, n: düşük oksidasyon basamağı, L: uygun ligant) eklenen başlatıcı molekül ile tersinir olarak reaksiyona girer ve yükseltgenmiş geçiş metal tuz kompleksi (X-M_tⁿ⁺¹/L) ve bir radikal (R[•]) meydana

getirir. Bu radikal, monomer (M) eklenmesiyle büyür ve oksitlenmiş metal halojenür kompleksi ile reaksiyona girerek hızlı bir şekilde deaktif olur. Bu aşama önceden belirlenmiş molekül ağırlığı ve düşük polidispersiteli polimerin sentezlenmesine kadar kendi kendine devam eder. Monomer tüketimi istenildiği kadar uzatılabilir.

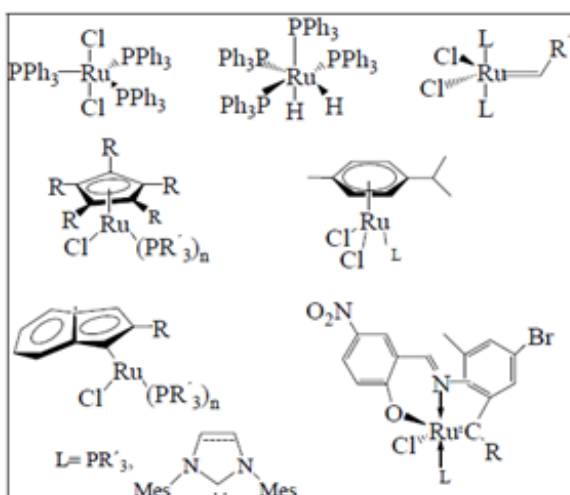
Normal ATRP'nin avantajı yöntemin başlatıcı ve katalizör kompleksini seçmede büyük imkan sağlamasıdır. Redoks çifti oluşturan katalizör kompleksinin oksitlenmemesi için sistemdeki oksijeni kesinlikle uzaklaştırmak gerekmektedir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için önemli bir şarttır. Düşük seviyedeki redoks konjugatın eklenmesiyle polimerizasyonun başlaması kontrol edilir. Uygun radikalik grup ya da atomun ve geçiş metal kompleksinin seçimi başlama reaksiyonunun verimi üzerinde etkilidir.

Radikal polimerizasyonun kontrolü iki ilkeye dayanır. Birincisi, başlama hızlı olur, büyüyen polimer zincirinin sabit konsantrasyonunu sağlar. İkincisi, devamlı bir radikal konsantrasyonu için polimer zincirlerinin çoğunluğu uyuyan türlerin büyüme sırasında korunmasıdır çünkü uyuyan türler ve büyüyen radikaller arasında dinamik bir eşitlik kurulmaktadır. Aktif türlerin konsantrasyonunun korunması ile ya da üretilen radikallerin yeterince düşük oranda olmasıyla polimerizasyon boyunca sonlanma önlenmiş olur.

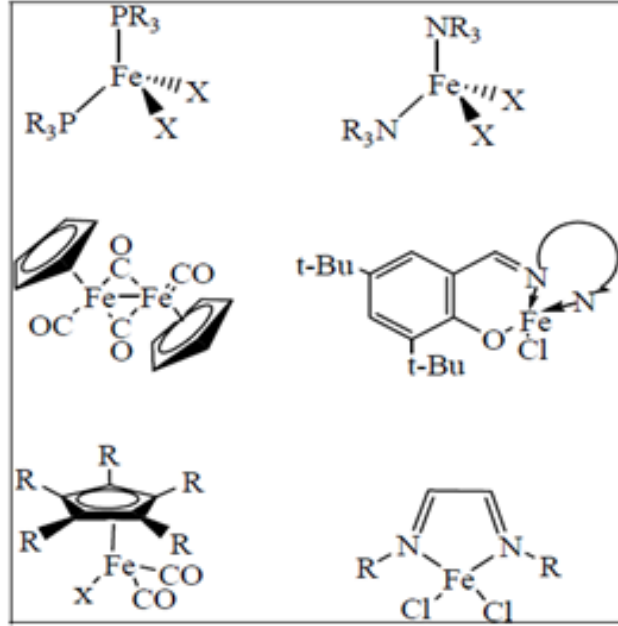
ATRP bir radikal prosesi uygun bir ligand ve bir geçiş metalini kullanarak gerçekleştirilir. Kompleks katalizör ile büyüyen radikaller ve uyuyan türler arasında tersinir bir eşitlik kurulur. Eşitlik ligand seçimi ile zayıflatılır ve ligand aynı zamanda kompleks katalizörün polimerizasyon ortamında çözünürlüğünü artırır. Ek olarak radikallerin büyüme konsantrasyonu uyuyan zincirlerle karşılaştırılınca yeterince düşüktür. Sonlanmış zincirlerin oranı çoğu kez ihmal edilmiş (<5%) olabilir. Bu yüksek fonksiyonlu polimerlerin sonlanmasını mümkün kılar (Coussens ve ark., 2001). Şekil 2.6'da Atom transfer radikal polimerizasyon ile sentezlenebilecek fonksiyonel polimerler gösterilmektedir.



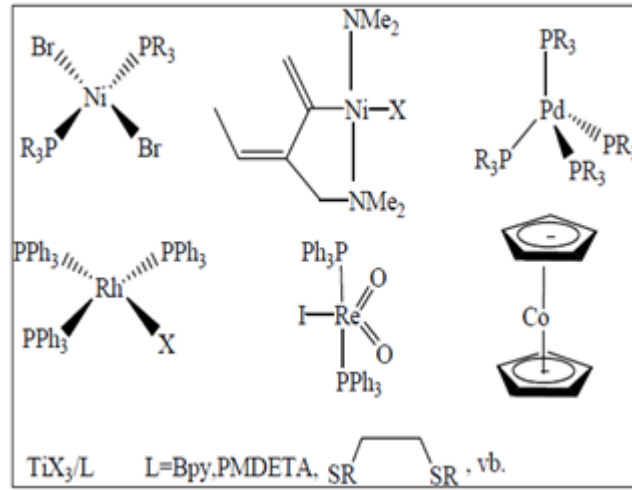
Şekil 2.7. Bakır Metal/Ligand katalizör sistemleri



Şekil 2.8. Rutenyum Metal/Ligand katalizör sistemleri

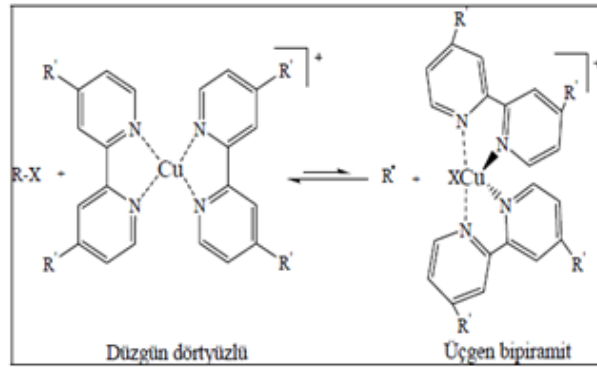


Şekil 2.9. Demir Metal/Ligand katalizör sistemleri



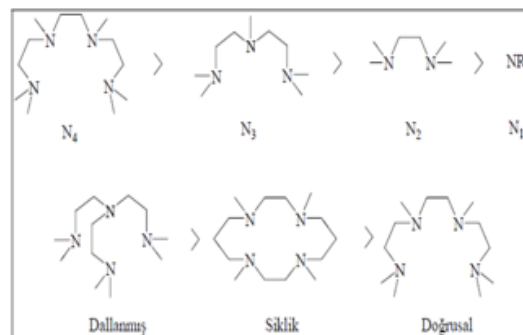
Şekil 2.10. Diğer geçiş metal katalizör sistemleri

ATRP için daha aktif katalizörlerin gelişimi üzerine devam eden çalışmalarda amaç; reaksiyon sıcaklığının dūřürölerek daha ekonomik şartlar altında ilerleyen ve yüklenen katalizörün indirgenmesiyle yüksek kalitede ürün hazırlayarak kontrol edilebilir kopolimerizasyon için monomer aralığının artırılmasıdır.



Şekil 2.11. Geçiş metal kompleksinin oksidasyon durumu

ATRP'nin kontrolü için gerekli olan koşul, atom transfer prosesinin denge ve etkinliğinin kontrolüdür. Şekil 2.11'de geçiş metal kompleksinin oksidasyon durumu gösterilmektedir (Mühlebach ve ark., 1998). Ayrıca, bazı yan reaksiyonlar (ısı polimer başlaması, eliminasyon reaksiyonları, transfer reaksiyonları, katalizörün bozunması v.b.) ve bazı fiziksel parametreler (viskozite, homojen olmama durumu v.b.) Kontrollü/”yaşayan” radikal polimerizasyonun kinetiği üzerinde büyük etkiye sahip olabilir. Bu parametrelerin etkisi bilgisayar simülasyonu yada model çalışmalar ile araştırılmaktadır. Katalizörün redoks potansiyeli ve halojenofilitesi (halojen severliği) hem ligand hem de geçiş metalinden etkilenir. Katalizör ne kadar aktifse kompleks o kadar indirgenir. “N” bazlı ligand seçimi için aktivite sırası Şekil 2.12’de belirtilmiştir (Matyjaszewski, 2006).



Şekil 2.12. N-bazlı ligandların aktivite sıralaması

Ayrıca katalizörler ATRP’de, atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için ATRP’nin kilit noktasını teşkil etmektedir. Bu nedenle atom transfer radikal

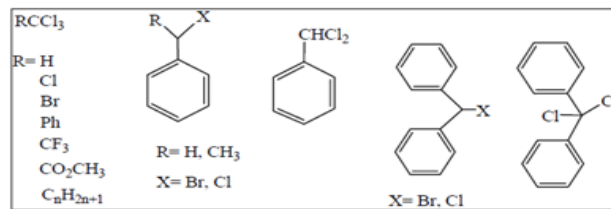
polimerizasyonun en önemli ögesi katalizörlerdir denebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için gerekli olan birkaç husus vardır.

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

Bakır esaslı ATRP’de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve $\text{CuBr}'\text{ün}$ bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilir. Bu çok düşük molekül ağırlığı dağılımlı polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1.1$). Günümüzde bakır esaslı ATRP halen en önemli katalizör sistemi olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır (Zhu ve ark., 2000).

ATRP’de kullanılan başlatıcı sistemleri

ATRP de genel olarak alkil ve aril halojenürler, allil bromür ve allil klorürler, benzilik halojenler çok fonksiyonlu başlatıcılar, α -haloesterler, α -haloketonlar, makrobaşlatıcılar başlatıcı olarak kullanılırlar. Şekil 2.13’te bunlara örnekler verilmektedir (Matyjaszewski, 2001).



Şekil 2.13. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar

Başlatıcıların esas rolü bir çok polimer zincirinin büyümesini sağlamaktır. Zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonları ihmal edilebilecek kadar az ve hızlı bir

başlama sağlanıyorsa bir çok büyüyen zincir sabit kalır ve ilk başlatıcı konsantrasyonuna eşit olur. Teorik molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP), yaşayan (canlı) bir polimerizasyonda başlatıcının ilk konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. ATRP’de alkil halojenürler (RX) tipik olarak kullanılan başlatıcılardır. Polimerizasyon hızı başlatıcının konsantrasyonuna bağlı olarak 1. dereceden çıkar. İyi tanımlanmış molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için X halojen atomunun büyüyen zincir radikalleri ile geçiş metal kompleksi arasındaki transferi hızlı ve seçici olmalıdır. Başlama basamağı iyi bir başlatıcı ile kantitatif ve hızlı olmalıdır. Genel olarak α - karbonunda aril karbonil veya allil grupları gibi aktif süstitüentleri içeren herhangi bir alkil halojenür, atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca, pek çok ATRP sistemleri için sadece alkil halojenürler değil sülfonil halojenürler de başlatıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca karboksil ve tiyokarbamatlar gibi halojenler, akrilat ve stirenlerin polimerizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Destoroc ve ark., 2000; Summers ve ark., 2000).

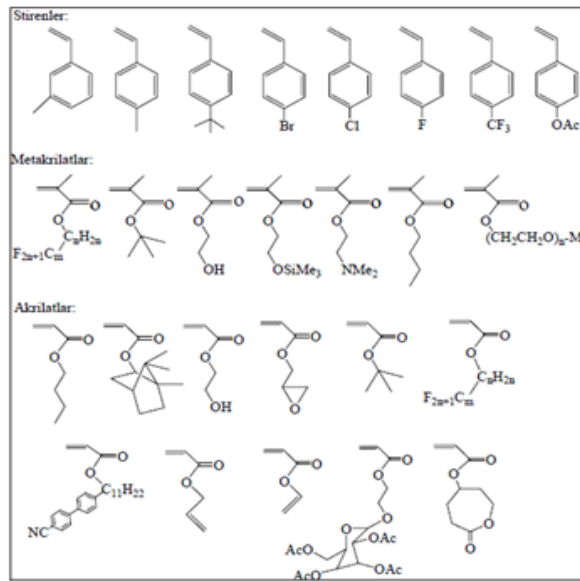
ATRP ile elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları olduğundan bu tür polimerler birer makro başlatıcı olarak da kullanılabilirler. Böyle makro başlatıcılar yeni diblok, triblok ve graft kopolimerler oluşturmak için ATRP ile zincir uzatmada başarıyla kullanılabilirler (Shen ve ark., 2000).

Aktivasyon hız sabiti başlatıcı substitüsyonu ile değişir. Şöyleki; primer<sekonder<tersiyer; kararlı olan radikal gruplu, $-\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2 < -\text{Ph} < -\text{C}(\text{O})\text{OR} < -\text{CN}$ ve hem $-\text{Ph}$ hem de $-\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ gruplar en aktif başlatıcılardır. Primer, sekonder ve tersiyer alkil halojenürlerde aktivasyon hız sabiti $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ sırasını takip eder. Örneğin, sekonder 2-bromopropiyonitril (BrPN) primer bromoasetonitrilden (BrAN) 3 kez daha aktiftir.

ATRP’de kullanılan monomerler

ATRP geniş monomer aralığına uygulanabilen ve iyi tanımlanmış materyallerin sentezinde kullanılabilen bir metottur. ATRP’de kullanılan monomer türleri aşağıdaki gibidir:

1. Sübstitüe Stirenler
 2. Fonksiyonlu Gruplar İçeren Metakrilatlar; (glisidil akrilatlar, 2-hidroksi etil metakrilat, vinil ve allil akrilat, şeker ve nükleosit içeren akrilatlar)
 3. Diğer fonksiyonel monomerler; (Akrilonitril, 4-vinilpiridin, Metakrilamid)
- ATRP’de kullanılan bu monomerlerin bazılarının kimyasal yapıları Şekil 2.14’te gösterilmiştir.



Şekil 2.14. ATRP’de kullanılan bazı monomerler

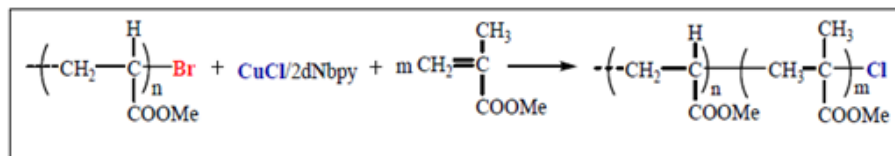
ATRP monomerlerden; akrilonitril, akrilamidler ATRP için uygun monomerler değildir. Ayrıca metakrilik asitler, katalizörü tutmalarından dolayı ancak asidik uçların kapatılması ile kullanılabilirler (Coussens ve ark., 2001).

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamid, metakrilamid ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesi ATRP ile polimerleştirilebilmektedir (Percec ve ark.,1997; Meumon ve ark., 2000; Shen ve ark., 2000; Coussens ve ark., 2001). Aynı şartlar altında her bir monomerin aktif ve uyuyan türler arasında kendine has bir atomtransfer denge sabiti vardır. Birleşmeyle veya orantısız sonlanmayla meydana gelen yan zincirreaksiyonlarının olmadığı bir polimerizasyonda, atom transfer denge sabitinin büyüklüğü ($k_{eq} = k_{act}/k_{deact}$) polimerizasyon hızını belirtir. Denge sabitinin çok küçük olması halinde ATRP ya meydana gelmez ya da çok yavaş

ilerler. Bunun tersi bir durumda atom transfer denge sabitinin (k_{eq}) çok büyük olması, yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı zincir transfer veya zincir sonlanma reaksiyonlarına neden olacaktır. Bu durum metal kompleksin daha yüksek oksidasyon halinin deaktive edilmesi ile başarılmış olabilir. Böylece, spesifik bir monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikallerin deaktivasyon hızı, polimerizasyon hızını ayarlamaya yaramaktadır. Bununla birlikte ATRP bir katalizör sistem esasına dayalı olduğundan dengenin toplam pozisyonu sadece radikal (monomer) ve uyuyan türlere bağlı kalmaz. Aynı zamanda ilave edilen geçiş metal kompleksinin reaktivitesi ve miktarına da bağlı olacaktır.

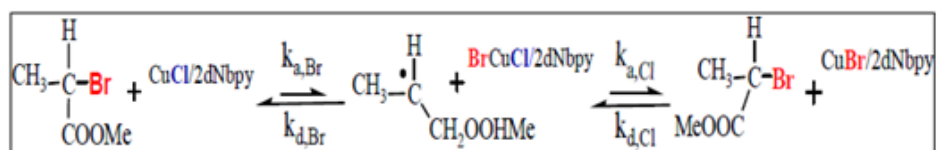
Halojen değişimi

Blok kopolimer hazırlarken akrilat gibi daha düşük aktivitede bir makrobaşlatıcıdan, metakrilat ya da akrilonitril gibi daha aktif bir monomere doğru hareket ederken halojen değişimi tavsiye edilir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Makrobaşlatıcıda halojen değişimi

Başlama (k_a , Br) hızlı bir proses olduğu için R-Br bağı CuCl katalizörü kullanılarak kolayca bölünebilir. Fakat C-Cl bağı C-Br bağından daha güçlü olduğu için, başlamadan sonra sonlanmış (dormant) zincirlerin çoğu uç klor atomlarına sahiptir. Bu C-Cl bağları daha yavaş bir şekilde aktifleştirilir ve böylece büyüme hızı başlama hızına göre düşer ki bu daha dar molekül ağırlığı dağılımına sahip ikinci blokun başlama etkinliğinin artması ve hazırlanmasına imkan tanır (Şekil 2.16) (Matyjaszewski, 2006).



Şekil 2.16. Monomerde halojen değişimi

ATRP’de kullanılan çözücü sistemleri

Atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan çözücüler zincir transferine sebep olmamalı, katalizöre bağlanmamalı ve ligand katalizör sistemini çözmemelidir. ATRP yığın, çözelti ve heterojen (emülsiyon ve süspansiyon) sistemlere uygulanabilmektedir.

Polimerizasyonda çözücü; polimerin sonuç özellikleri ve polimerin verimi üzerine büyük etkiye sahiptir. Çözücülerin polimerizasyon verimi üzerindeki etkisi bakır kompleksinin çözünürlüğünün değişimi veya bakır kompleksinin değişimiyle olmaktadır. Polar çözücülerin reaksiyon sırasında Cu(I) ve Cu(II)’ nin çözünürlüğünü artırdığı Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda belirlenmiştir. DMF gibi yapısında azot bulunduran çözücü sistemleri koordinasyon küresinin yapısına girerek ligandın yerini aldığı gözlenmiştir (Mihalla ve ark., 2003).

Yapılan diğer çalışmalara göre polimerizasyon verimine çözücü etkisi azalan sıraya göre; etilen karbonat > yığın > anisol > 1,4-dimetoksilbenzen > bifenileter > propilen karbonat şeklindedir. Radikal polimerizasyon çözücü etkilerine iyonik reaksiyonlardan daha az duyarlıdır. Bununla beraber, katalizörün yapısı ve reaktivitesi çözücü tarafından kuvvetle etkilenir. Örneğin, etilen karbonat gibi polar katıların önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca dimetil formamit CuBr/bpy sistemlerini homojenleştirir. Bazı katıların katalizörün tabiatı ve reaktivitesini, özel çözme mekanizmasıyla, kuvvetle etkileyebilmesi beklenir. Su hem homojen hem de heterojen şartlar altında kullanılabilir. Her iki halde de uygun katalizör sistemi kullanılmalıdır. Aktive edici ve deaktive edici monomerin çokca bulunduğu ve polimerizasyonun da olduğu uygun derişimlerde olmalıdır.

Molekül ağırlığı dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) veya polidispersite, polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endekslidir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1.0’e oldukça yakındır.

ATRP’de moleül ağırlığı dağılımı aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

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

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi,

$[D]$ = Deaktivatörün derişimi,

k_p = Çoğalma hız sabiti,

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti,

p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

Aynı monomer için büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması halinde, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir (k_p/k_{deact} küçük olduğu için). Buna alternatif olarak, daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatör konsantrasyonunun yükselmesiyle de polidispersite düşmektedir. Örnek olarak Cu esaslı ATRP’de az miktarda Cu(II) halojenürün ilavesiyle polimerizasyon hızlarında düşme olacağından, polimerizasyonlar daha iyi kontrol edilmiş olur. Poliakrilatlar, polimetakrilatlar ve polistirenler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersiteler yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir (Destoroc, 1988). Diğer yandan monomer dönüşümünün artmasıyla da polidispersitenin düşeceği anlaşılmaktadır.

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

2.2. Yıldız Polimerler

Üstün özellikler gösteren ileri polimerik malzemelerin sentezi konusunda yoğun çaba harcanmaktadır. Daha gelişmiş mekanik ve fiziksel özellikleri birarada buldurmalarından dolayı yıldız polimerler en çok rağbet edilen ileri malzemelerdir.

Yıldız polimerler birkaç lineer polimer zincirinin bir merkez çekirdeğe bağlı olduğu dallanmış yapılardır. Farklı kollu yıldız polimerler farklı molekül ağırlığı ve kimyasal kompozisyonda kollara sahip yapılardır. Çok geniş uygulama alanlarına rağmen, yıldız polimerlerin iyi-tanımlı olarak sentezlenmesi halen bir meseledir. Yaşayan polimerizasyon iyi tanımlanmış çeşitli polimer yapılarının hazırlanması için çok çeşitli sentetik yollar sağlar. Yaşayan polimerizasyon metodu molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, kopolimer kompozisyonları ve mikroyapı, moleküldeki fırça sayısı ve zincir uç fonksiyonlitesi gibi önemli yapısal parametrelerin kontrolünü ve çeşitliliğini mümkün kıldığı için yıldız polimerlerin hazırlanması için ideal olarak uygundur.

Anyonik polimerizasyon molekül ağırlığı tahmin edilebilen iyi tanımlanmış yıldız şeklindeki makromoleküller elde etmek için en iyi tekniklerden biri olsada geniş monomer aralığında uygulanabilen ve sert deneysel koşullar gerektirmeyen CRP'nin bu alandaki büyümesi hızlanmıştır. Yıldız şeklindeki polimerlerin hazırlanması için 3 genel yöntem vardır. Bu metotlar 2 yaklaşıma dayandırılmıştır: Kol-öncelikli (arm-first) ve merkez öncelikli (core-first).

[1] Multifonksiyonel bağlama ajanı ile bağlanan uçlar (kol öncelikli metot)

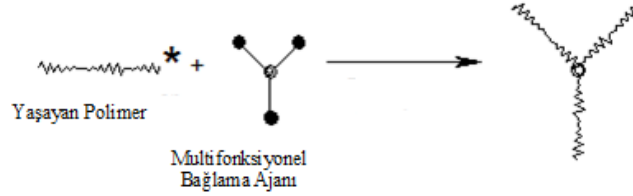
[2] Multifonksiyonel başlatıcıların kullanımı (merkez öncelikli metot)

[3] Difonksiyonel monomerlerin kullanımı (kol öncelikli metot)

2.2.1. Multifonksiyonel bağlama ajanı ile bağlanan uçlar (kol öncelikli metot)

Kol öncelikli olarak tercih edilen bu metotta molekül ağırlığı bilinen dar polidispersiteli monofonksiyonel yaşayan zincirleri kullanılır. Daha sonra zincir ucuna yerleştirilmiş aktif bölgeler reaktif fonksiyon taşıyan bileşenlerle reaksiyon

verir ki bunun üzerine kimyasal bağlar oluşur. Şekil 2.17’de görüldüğü gibi bağlama ajanlarının fonksiyonlitesi kolların sayısı ile örtüşür. Baştaki zincirler yıldızın kollarını oluşturur, bağlama ajanları merkeze gelir.

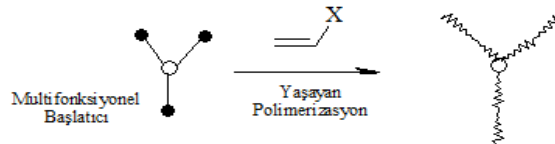


Şekil 2.17. Kol öncelikli metot ile yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi

Bu metodun avantajı oluşan yıldız polimerden bağımsız olarak karakterize edilebilen başlangıç kollarından dolayı iyi tanımlanmış yıldız polimerlerin elde edilmesidir. Çünkü iyi tanımlanmış kollar, kolların sayısı yıldızın molekül ağırlığı ölçülmesiyle belirlenebilir. Temelde iyi tanımlanmış farklı sayıda kollarla yıldız polimerlerin çeşitleri bağlama ajanlarının çeşitli fonksiyonlitesiyle bu metodoloji kullanarak hazırlanabilir. Bu metodun dezavantajları bazen uzun zaman gerektirmesi ve saf yıldız polimerler elde etmek için oluşturulan fraksiyonlamaya ihtiyaç duyulması olarak düşünülebilir. Bu yüzden tam bağlamayı sağlamak için de yaşayan kolun çok az aşırısı kullanılabilir. Çeşitli bağlama ajanları anyonik polimerizasyonla yıldız polimerlerin sentezi için kullanılabilir (Miyamoto ve ark., 1984).

2.2.2. Multifonksiyonel başlatıcıların kullanımı (merkez öncelikli metot)

Bu metotta eşit kol, düşük molekül ağırlığı dağılımı ve kontrol edilebilir molekül ağırlığına sahip yıldız polimerler elde edebilmek için birçok multifonksiyonlu başlatıcı gerekir. Bu başlatıcıların güçlü etkilerinden dolayı zor çözünebilme gibi komplikasyonlar sık sık oluşur. Sistem şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.

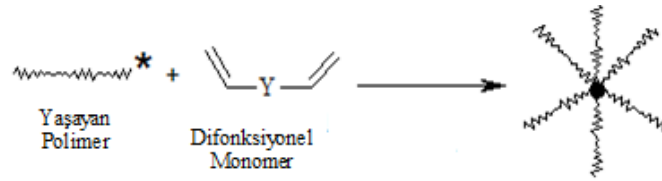


Şekil 2.18. Merkez öncelikli metot ile yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi

2.2.3. Difonksiyonel monomerlerin kullanımı (kol öncelikli metot)

Bu metotta etilen glikol dimetakrilat (EGDM) ya da (DVB) gibi uygun difonksiyonel monomerlerin az miktarı polimerizasyon için başlatıcı olarak kullanılır (Moad ve ark., 1982; Fukuda ve ark., 1996).

Bu metotta hazırlanan yıldız polimerlerin kolları ve ürün olan yıldız polimerde molekül ağırlığı dağılımı ölçümüyle belirlenebilir. Fakat kollardaki sayıyı kontrol ve tahmin etmek zordur. Sistem şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.

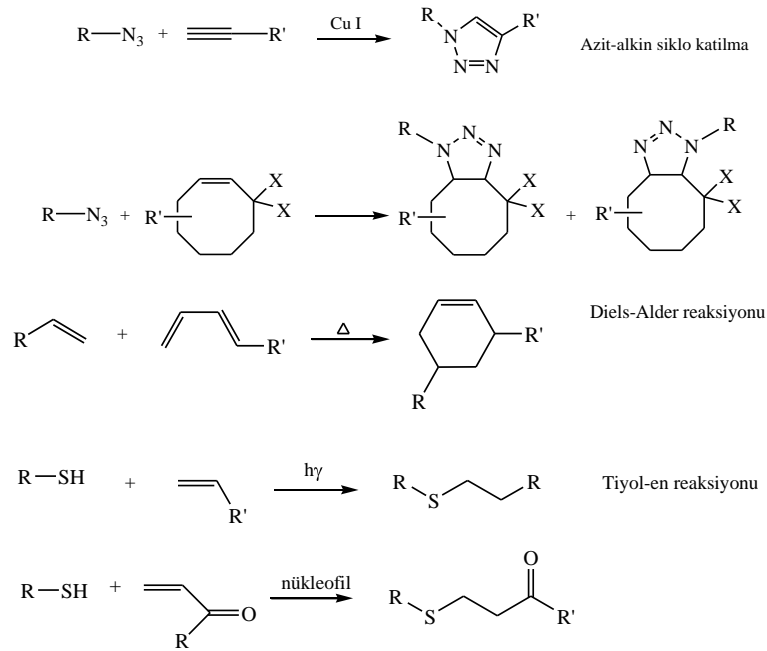


Şekil 2.19. Difonksiyonel monomerlerin kullanımı ile yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi

2.3. “Klik” Kimyası

Makromoleküler mühendislik ve biyolojik uygulamalar için yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesi genellikle yüksek oranda seçici ve verimli modifikasyon reaksiyonlarının kullanımını gerektirir. Bu nedenle “klik” kimyası olarak adlandırılan geniş reaksiyon sınıfı polimer modifikasyon tekniği olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır (Golas ve Matyjaszewski, 2007).

“Klik” reaksiyonları; yüksek verimlilik, değişik fonksiyonel gruplara tolerans, ılımlı reaksiyon koşulları altında asgari sentetik işleme gerçekleştirilebilme gibi özelliklerle karakterize edilmektedir (Kolb ve ark., 2001). Bu sınıflandırma Levis asit katalizörlü azit-nitril siklo katılma (Demko ve Sharpless, 2001), Diels-Alder siklo katılma (Durmaz ve ark., 2007), tiyol-oksitatif birleşme (Tsarevsky ve Matyjaszewski, 2002), epoksilerin halka açılması (Tsarevsky ve ark., 2007), atom transfer radikal eklenme (Matyjaszewski, 2002) dahil bir çok makromoleküler dönüşüm reaksiyonları için kullanılabilir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Polimer sentezinde ve fonksiyonellendirilmesinde kullanılan klik reaksiyonları

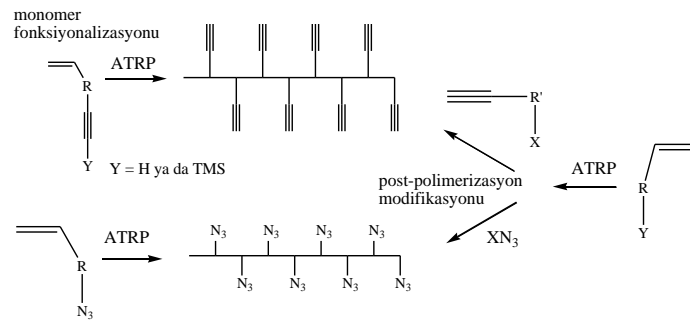
Ancak oda sıcaklığında 1, 4-triazol vermek üzere Cu^{I} tarafından regio seçici olarak katalizlenebilmesi (Rostovtsev ve ark., 2002) 1,3-dipolar azid-alkin siklo katılma reaksiyonunu en çok ilgi çeken klik reaksiyonu kılmıştır. Bu önemli keşiften dolayı Cu^{I} katalizörlü klik reaksiyonu çok sayıda araştırmaya konu olmuş (Himo ve ark., 2005; Rodionov ve ark., 2005; Bock ve ark., 2006; Nolte ve ark., 2007) ve polimer ve malzeme biliminde geniş uygulama alanı bulmuştur [Binder ve Sachsenhofer, 2007; Fournier ve ark., 2007; Lutz, 2007). Cu^{I} katalizörlü azid-alkin siklo katılma reaksiyonunun genellikle uç alkinlerle sınırlı olmasına rağmen yakın zamanda uygun katalizör seçimi ile iç alkinlere de başarıyla uygulanabildiği gösterilmiştir (Zhang ve ark., 2005; Diez-Gonzalez ve ark., 2006).

“Klik” kimyası ve CRP yöntemlerinin uyumluluğu bu iki yöntemin sıklıkla birlikte kullanılmasına sebep olmuş, dolayısıyla farklı mimariye sahip polimerlerin ve fonksiyonel malzemelerin sentezlenebilmesine olanak tanımıştır. Cu^{I} katalizörlü azid-alkin siklo katılma reaksiyonu ile fonksiyonellendirilecek polimerlerin büyük çoğunluğu ATRP ile hazırlanmaktadır. “Klik” reaksiyonu verebilecek fonksiyonel grupların polimer zincirine katılması için; fonksiyonel monomer ya da başlatıcıların kullanılması ve polimerizasyon sonrası modifikasyonları gibi çeşitli metotlar vardır.

2.3.1. Yan grup fonksiyonizasyonu

“Klik” reaksiyonu verebilecek fonksiyonel gruba sahip polimerler uygun monomerlerin kullanımıyla sentezlenebilir (Şekil 2.21). 3-azidopropil metakrilat (AzPMA) ve ticari olarak ulaşılabilir propargil metakrilat bu amaçla kullanılmış monomerlerdendir (Sumerlin, 2005).

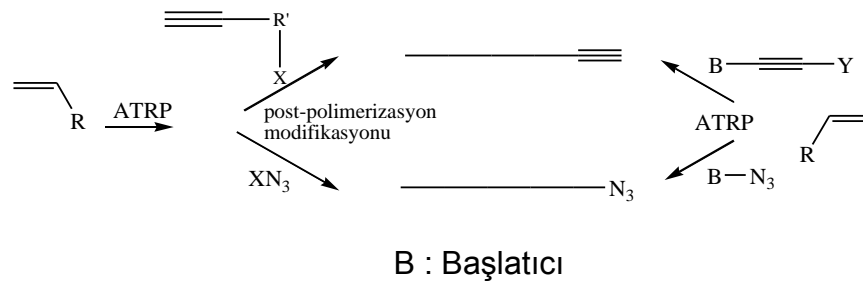
Azid-fonksiyonel monomerlerin doğrudan polimerizasyonu yan gruba “klik” reaksiyonu verebilecek fonksiyonlitenin kazandırılması için verimli bir metot olsa da düşük moleköl ağırlıklı azidlerin sarsıntıya ve sıcaklığa olan hassasiyeti bu yaklaşımı riskli kılmaktadır. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada poli(glisidil metakrilat)-poli(metil metakrilat) rastgele kopolimerinin glisidil metakrilat segmentindeki epoksi ünitesinin halka açılması reaksiyonu ile başarıyla azid fonksiyonlitesine dönüştürülebileceği gösterilmiştir (Tsarevsky, 2007). Çalışmada hazırlanan azid fonksiyonel poli(glisidil metakrilat)-poli(metil metakrilat) rastgele kopolimerinin poli(etilen oksit)-metil eter pentinoat ile “klik” reaksiyonu sonucu aş kopolimerler başarıyla elde edilmiştir. Polimerizasyon sonrası modifikasyon ile aş kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılabilir bir başka strateji ise ana zincire alkin yan grupları kazandırmaktır (Şekil 2.21). Buna yönelik yapılan bir çalışmada poli(hidroksietil metakrilat)’ın (PHEMA) hidroksil grubu ile pentinoik asit arasındaki esterleşme reaksiyonu sonucu yan grupta alkin fonksiyonlitesi taşıyan PHEMA elde edilmiştir (Gao ve Matyjaszewski, 2007). Daha sonra bu polimerin azit fonksiyonel PEO, PS, PBA, ve PBA-b-PS gibi çok sayıda polimer ile “klik” reaksiyonu sonucu fırça tipli kopolimerler elde edilmiştir.



Şekil 2.21. Yan grupta “klik” reaksiyonu verebilecek fonksiyonliteneye sahip polimerlerin ATRP ile sentezi

2.3.2. Uç grup fonksiyonizasyonu

Fonksiyonel makromoleküllerin hazırlanmasının yanı sıra “klik” reaksiyonlarının iyi tanımlanmış karmaşık mimariye sahip polimerlerin sentezinde de kullanılabileceği gösterilmiştir (Şekil 2.22). “Klik” kimyasını kullanarak mimariyi kontrol etmeye yönelik yapılan ilk çalışmada azid ve alkin fonksiyonel segmentlerin “klik” reaksiyonuyla amfifilik kopolimerler hazırlanmıştır (Opsteen ve Hest, 2005). Bu tarz bağlanma stratejisinin farklı yapılara sahip homopolimerlerin birbirine bağlanmasında oldukça verimli olduğu gösterilmiştir. Buna ek olarak yıldız (Altintas ve ark., 2006), farklı kollu yıldız (Altintas ve ark., 2006), aşı (Gacal ve ark., 2006), ve çapraz bağlı (Malkoch ve ark., 2006) gibi doğrusal olmayan mimariye sahip polimerlerin bu stratejiyi kullanarak hazırlanabileceği rapor edilmiştir.



Şekil 2.22. Uç grupta “klik” reaksiyonu verebilecek fonksiyonlitede sahip polimerlerin ATRP ile sentezi

2.4. Ftalosiyanimler

2.4.1. Ftalosiyanimlerin keşfi

‘Phthalocyanine’ sözcüğü ‘naphtha (kaya yağı)’ ve ‘cyanine (koyu mavi)’ sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanim (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyanimler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır (Thomas, 1990).

Sentetik bir makro halka bileşik olan ftalosiyanim ilk kez 1907 yılında Londra’daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından

ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu rapor edilmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907). 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir (De Diesbach ve von der Weid, 1927). Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyanın, ikinci yan ürünü de bakır(II) ftalosiyanın olarak açıklamıştır.

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanın (FePc) olarak belirlenmiştir. Ftalosiyanın ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyanınların yapıları Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve arkadaşlarının (Byrne ve ark., 1934; Dent ve ark., 1934; Linstead ve ark., 1934) 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson'ın (Robertson, 1935, 1936; Robertson ve Woodward, 1937) X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır (British Patent 322,169).

Ftalosiyanın birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizoidolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır (Stuzhin ve Khelevina, 1996). Bu yapı daha sonra X-ışını Kırınım Analizi tekniği ile doğrulanmıştır. Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir. 1935 yılında çok miktarda üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası polisülfonatıdır. Daha sonraki yıllarda katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı

kristal, manyetik, gaz sensör gibi özellikleri araştırılmıştır. Ftalosiyanın kullanım alanları göstermiş olduğu bu özellikler sayesinde giderek artmaktadır.

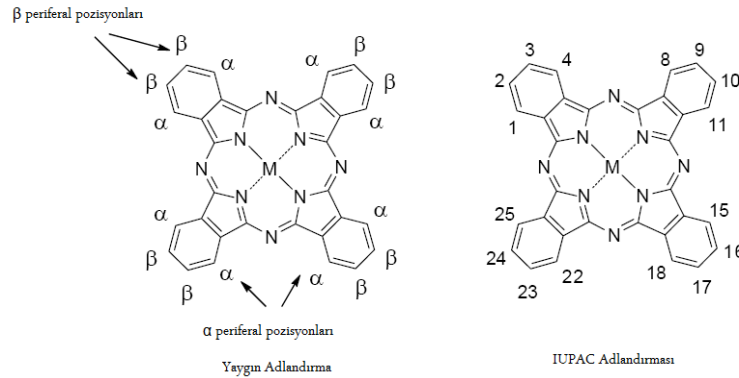
20. yüzyılın başlarında bir rastlantı sonucu bulunuşlarından ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır. Önemli endüstriyel ürün olan ftalosiyanın, 1987 yılında 45.000 ton olarak üretilmişlerdir ve öncelikle mürekkep (özellikle tükenmez kalemlerde), plastiklerin ve metal yüzeylerinin ve de diğer giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanın özellikleri son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, lazer boya, kükürlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaik hücre elemanlarında gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Bekaroğlu, 1996). Bu uygulamaların gerçekleştirilmesi için belirgin özellikleri geliştirmek, çözünürlüğü artırmak ya da polimerler gibi bazı bileşiklerle birleşmeyi sağlamak amacıyla süstituentler bulunduran çeşitli ftalosiyanınlar hazırlanmıştır (Mohammad, 1992). Ftalosiyanınlar periferal pozisyonlarına hacimli grupların süstitüsyonu organik solventlerde çözünürlüklerini artırmıştır. Bundan dolayı tetra ve oktasüstitüe ftalosiyanınlar çok geniş bir biçimde çalışılmışlardır. Özellikle tetrasüstitüe ftalosiyanınlar oktasüstitüentlere nazaran daha yüksek çözünürlük gösterirler (Polley ve ark., 1997). Periferal süstitüsyon ftalosiyanınlar çözünürlüğünü artırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de etkili bir şekilde değiştirir (Eberhardt ve Hanack, 1998).

Son yıllarda ftalosiyanın kimyasının temel özelliklerini araştıran laboratuvarların sayısında büyük bir artış görülmektedir. Yeni tip çözünür ve asimetric ftalosiyanınlar sentezleri; polinükler, köprüleşmiş ve polimerik maddelerin sentezlerinde yeni yaklaşımların geliştirilmesi; elektronik yapıları ve redoks özellikleri, elektro- ve fotokatalitik reaktiflikleri ilgi odağı olmayı sürdürmektedir

(Braun ve Tcherniac, 1907). Merkezdeki metal iyonu ve periferik süstitüentler iki büyük değişkindir. Çok sayıda değişik metal iyonunu merkeze yerleştirme olanağı limitsiz sayıda ve tipte süstitüent ile birleştirilince elde edilebilecek yeni ve ilgi çekici ürünler çeşidi sonsuz olmaktadır.

Asimetrik şekilde süstitüe olmuş ftalosiyanınların uygulama alanları arasında oligomer ve polimer sentezleri, Langmuir-Blodgett (LB) film yapımı, çinko ve alüminyum türevlerinin kanserin fotodinamik terapisinde kullanılması sayılabilir. Bu bileşiklerin birçoğu sıvı kristal özellik taşımaktadır.

Ftalosiyanınların keşfedilmesini izleyen ilk 30 yıl içerisinde ftalosiyanınlar, yüksek termal, kimyasal ve fotokimyasal stabilitelerinden dolayı ışığa dayanıklı mavi ve yeşil pigment ve boya olarak kağıt ve tekstil endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmışlardır (Berezin, 1981; Moser ve Thomas, 1983; Erk ve Hengelsberg, 2003; Herbst ve Hunter, 2004). İlk ftalosiyanın komplekslerinin hemen hemen hepsi periferik pozisyonlarında süstitüe olmamış ve 1-kloro veya 1-bromonaftalen, kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerde düşük çözünürlüğe sahiptiler. Merkez atomun değiştirilmesi ve /veya aksiyel koordinasyona uğraması, ftalosiyanın makro halkasındaki mezo atomların değiştirilmesi ve periferik modifikasyonu (McKeown, 2003; Rodriguez-Morgade ve ark., 2003; Sharman ve Lier, 2003) ftalosiyanın yapısının değiştirilmesi için temel yollardır ve özellikle sonuncusu en kullanışlı yöntemdir. Periferik terimi ftalosiyanındeki benzen halkalarındaki bütün süstitüentleri kapsamaktadır, ftalosiyanın halkasındaki 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 pozisyonları α pozisyonlarını, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23 ve 24 β pozisyonlarını kapsamaktadır (Şekil 2.23). Periferik süstitüentlerin değiştirilmesi ftalosiyanınların suda ve yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüğünü dramatik bir şekilde artırır ve ftalosiyanınların optik ve redoks özelliklerini etkileyerek spesifik ileri teknoloji uygulamalarında kullanılabilmelerine olanak tanır. Periferik süstitüentler ayrıca tutturma ve köprü özellikleriyle ftalosiyanınlara kontrollü supramoleküler ve benzer yapı (örneğin heterojen kataliz) özellikleri katarlar (Kimura ve Shirai, 2003; Thordarson ve ark., 2003).



Şekil 2.23. Ftalosiyanın çekirdeği için numaralandırma şeması

Boya ve pigment (Leznoff ve Lever, 1996) olarak geleneksel uygulamalarının yanında periferel-sübstitüe ftalosiyanimler endüstriyel katalitik sistemler (McKeown ve Budd, 2006), fotodinamik kanser terapide fotosensitizör, elektrografik materyal, mürekkep püskürtücülü yazıcı, yarı iletkenler, kimyasal sensörler, elektrokromik aletler, fonksiyonel polimerler, sıvı kristaller, nanoteknoloji (Elemans ve ark., 2006) ve non- lineer optikte (Chen ve ark., 2006) yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu uygulamaların büyük çoğunluğu ftalosiyanimlerin uygun periferel sübstitüentler kullanılarak kazanılan eşsiz optik (özellikle düşük enerjili Q bandı) ve redoks özelliklerinden ileri gelmektedir (Kimura ve Shirai, 2003; Thordarson ve ark., 2003).

Periferel sübstitüentlerin ftalosiyanim çekirdeğine yerleştirilmesi iki temel metottan birinin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir. İlk yaklaşım var olan ftalosiyanim çekirdeğinin aromatik elektrofilik sübstitüsyon kullanılarak modifikasyonunu içermektedir (Hedayatullah, 1983; Kimura ve Shirai, 2003; Thordarson ve ark., 2003). İkinci temel yaklaşım ise kontrollü bir şekilde sübstitüentler içeren ftalosiyanimlere olanak sağlayan ftalosiyanim başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonunu içerir. Bu yöntem için uygun olan başlangıç maddeleri sübstitüe orto-ftalik asit türevleri (anhidridler, imidler, amidler ve nitriller) ve en popüler seçenek olan nitrilleri kapsamaktadır (Şekil 2.24).

oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütülamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz ftalosiyanın protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluştuğunda Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyanınların Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.

Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV/Vis spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metalli ftalosiyanınların kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyandan kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 675 nm'deki Q-bandının şiddeti oldukça azalır, 630 nm'de yeni bir band ortaya çıkar. Bu agregasyonun sonucudur. Bakır ftalosiyanın türevlerinin çeşitli çözücülerde alınan spektrumları agregasyonun diklormetan<piridin<1-bütanol<etanol<metanol sıralamasıyla arttığını gösterir. Konsantrasyon yeterince düşük tutulduğunda ($C < 10^{-5}$ M) yalnız monomer yapısı vardır ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenir. Konsantrasyonun arttığı durum ise agregasyonu getirdiğinden dimer, trimer gibi oluşumlar sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalır. Birçok periferel süstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Yalnız süstitüentler benzen halkalarıyla π yörünge sisteminin uzamasına neden olursa durum değişiktir. Bu yüzden, naftalosiyanınların (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınlarınki ise 170 nm kadar kırmızıya kayar (Kobayashi ve Isoda, 1993). Periferel olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur (Cook ve ark., 1988). CuPc-onp-OCn bileşiğindeki gibi elektron verici gruplar HOMO enerji düzeyini yükselterek Q-bandında 70 nm kadar batokromik kaymaya neden olur. Bu etkinin nedeni HOMO enerji düzeyindeki kararlılığın bozulmasıdır. CuNPc-onp-OCn bileşiğindeki gibi benzen halkalarının uzaması ve periferel olmayan alkoksi süstitüsyonun bir araya gelmesi Q-bandını spektrumun kızılötesi (IR) bölgesine öterler. Bunlar gibi kararlı IR absorplayıcı boyalar az bulunurlar ve 800–1100 nm aralığındaki dalga boylarında ışık oluşturan ucuz yarı iletken lazerlerden gelen ışığı absorplama yetenekleri yüzünden teknolojik olarak önemlidirler.

Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir (Hamuryudan ve ark., 2003). Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyenin iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır. Çözünebilen ftalosiyeninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır.

Metalsiz ftalosiyeninlerin ¹H-NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki –N-H protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır (Gürek, 1996). Ftalosiyeninlerin ¹H-NMR spektrumlarında makrosiklik π sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir. Ftalosiyeninlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır. Planar ftalosiyeninlerin ¹H-NMR spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenir (Hermann ve ark., 1998).

2.4.3. Asimetrik süstitüe ftalosiyeninler

Son on yıldır çeşitli süstitüentler içeren asimetrik ftalosiyeninler büyük ilgi kaynağı olmuştur. Bu bileşikler ileri malzeme uygulamalarında da kullanılabilir, özellikle non-lineer optik gibi birçok özellik sağlamaktadırlar (Liu ve ark., 1996; Zhang ve ark., 1999). Asimetrik süstitüe ftalosiyeninler düzenli tek tabakalar (örneğin Langmuir-Blodgett film gibi) (Liu ve ark., 1995, 1996, 2001) ve lineer polimerler şeklinde olurlar (Stihler ve ark., 1997). Ayrıca bunların çinko kompleksleri fotodinamik kanser terapide çok önemlidir (Hu ve ark., 1998; Oda ve ark., 2000).

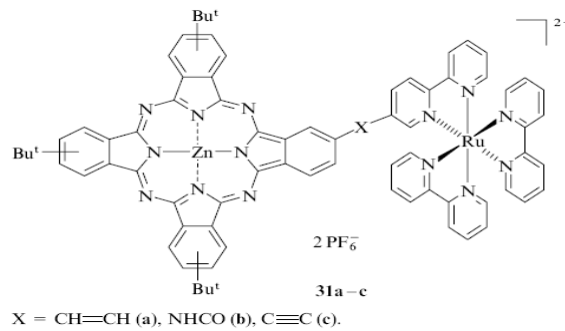
Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezinin zor olması onlarla ilgili çalışmaları ve pratik uygulamalarını engellemektedir. Çoğunlukla asimetrik ftalosiyeninler ftalojenlerin rastgele siklizasyonu ile sentezlenir. Bunun sonucunda oluşan ftalosiyenin karışımından istenen ürünü ayırmak oldukça güçtür. Makrosiklik bileşiklerde çeşitli

fonksiyonel grupların bulunması eşsiz fizikokimyasal özellikler taşıyan yeni supramoleküler yapıların dizaynına imkan sağlamaktadır (Cook ve Heeney, 2000; Garcia-Frutos ve ark., 2000; Makhseed ve ark., 2004; Ozan ve Bekaroğlu, 2003). İşte bu sebepten dolayı ftalosiyanınlarla ilgili çalışmalar bu yöne kanalize olmuştur.

Asimetrik süstitüe ftalosiyanınlarla ilgili beklentiler

Asimetrik süstitüe ftalosiyanınlar sadece kimyacıların değil fizikçilerin de ilgisini çekmektedir. Öncelikle bu ilgi açma-kapama tipi komplekslerdir. Zıt karakterli süstitüentlerin bulunması öncelikle bütün spektral özellikleri etkilemektedir (Liu ve Zhu, 1995; Tian ve ark., 2002). Özellikle elektron verici bir gruptan elektron çekici bir gruba moleküller arası elektron transferi A₃B tipi ftalosiyanınlarda gözlenmiştir (Liu ve ark., 1995). Asimetrik süstitüe ftalosiyanınlar inversiyon merkezine sahip değildirler ve eş evreli ışığa maruz kaldığında yönlenmiş dipoller oluşturmaya elverişlidir. Bunlar non-lineer optik özellik gösterirler ve ikinci harmonik jenerasyon olarak kullanılabilirler (Liu ve ark., 1995, 1996). Ayrıca bunların kolayca Langmuir-Blodgett filmler (Liu ve ark., 1995, 2001) oluşturması yukarıdaki çalışmaları kolaylaştırmaktadır.

Son zamanlarda fulleren süstitüe A₃B tipi ftalosiyanınların katı fazda elektrik yüklerini uzun zaman biriktirmesi ve ayırması özelliği büyük bir ilgi çekmiştir. Bu bileşiklerin mümkün olan diğer bir uygulaması daha yeni yeni ortaya konan güneş pilleridir. Güneş enerjisinin kimyasal dönüşümü heteronükleer çinko ftalosiyanın-rutenyum(II)tris(bipiridin) kompleksleriyle başarılmıştır (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Çinko ftalosiyanın-rutenyum(II)tris(bipiridin)

Asimetrik süstitüe ftalosiyeninler oldukça ümit verici bileşiklerdir ve sentezleriyle ilgili metotların geliştirilmesi pratik uygulamaların gelişmesinde ve artmasında önemli faydalar sağlayacaktır.

2.5. Ftalosiyenin Kullanım Alanları

2.5.1. Ftalosiyenin reaksiyon katalizlemesinde kullanılması

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyenin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyenin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine metalli ftalosiyenin ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok metalli ftalosiyann oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksite iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferal olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur. Metalli ftalosiyeninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojenle indirgenmesinde foto hissediciler olarak da önerilmektedir. Ftalosiyeninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyeninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyenin bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonoksite daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve

çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

2.5.2. Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanin boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

2.5.3. Kromatografik ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyaninler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silika jelin ftalosiyaninlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

2.5.4. Nükleer kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyaninlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyaninlerin nötronlarla ışınlaması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (⁶⁴Cu, ⁶⁰Co, ⁹⁹Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyaninle şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenerek geride kalan MPc den ayrılır.

2.5.5. Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferik süstitüe ftalosiyanin kompleksleri fotosensör olarak kullanılır. Fotosensör maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel

haldekinden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur. Porfirin ve ftalosiyanın absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir.

Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotosensör maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotosensör maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikorla adreslenmektedir. Fotosensör takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.

2.5.6. 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 ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin bisftalosiyaninleridir. Bu komplekslerin direk 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.

2.5.7. Optik veri depolama

Geçen on 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 kullanılmaya uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius ve ark., 1989).

Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

2.5.8. Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederler (Zhou ve ark., 1996).

2.5.9. Diğer alanlar

Metalli ftalosiyanimler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun doplama yapılırsa “moleküler metaller” oluşur. Metalli ya da metalsiz ftalosiyanimler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.

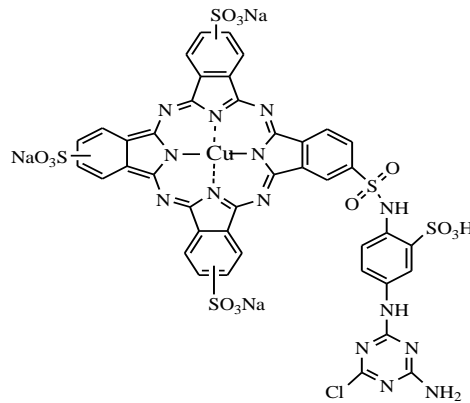
Yaşanılan ortamlarda havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda, fotovoltaiik hücrelerde yük ayırmada, sıvı kristal göstergelerde, non-lineer optik malzemelerinde, fotoiletken olarak kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamalarında ve lazer boyalarda kullanımları üzerine de araştırmalar sürmektedir.

2.6. Ftalosiyanin (Pc) İçeren Polimerler

Pc ünitesinin polimer zincirine yan grup olarak yerleştirilmesi için 3 genel yöntem vardır. Bunlar (i) önceden hazırlanmış bir polimere Pc türevinin aşılması, (ii) polimerik çıkış maddelerinin karma siklotetramerizasyonu, (iii) Pc taşıyan monomerin polimerleştirilmesidir (McKeown, 2000). Polimere bağlı Pc türevlerinin (örn. FePc, MnPc and CoPc) 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).

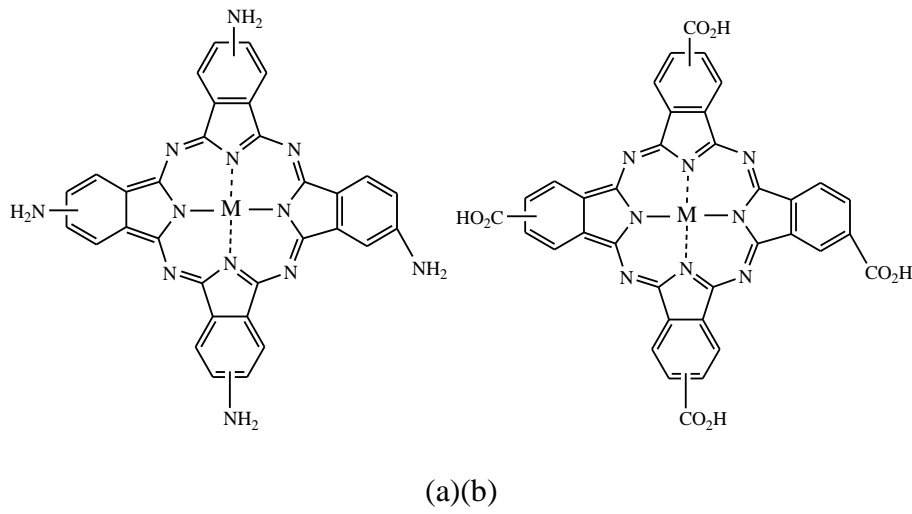
2.6.1. Önceden hazırlanmış polimere Pc aşılması

Bu metoda endüstriyel açıdan önemli pamuğun (selüloz) reaktif triazin taşıyan monofonksiyonel Pc boya (Şekil 2.26) ile renklendirilmesi örnek verilebilir. Bu yöntemle hazırlanan Pc-içeren pamuk atık sudan aromatik hidrokarbonların adsorbsiyonu için kullanılmıştır (Sayato ve ark., 1990).



Şekil 2.26. Monofonksiyonel Pc boya

Şekil 2.27 a'da görülen Pc'nin oldukça reaktif siyanürik 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 2.27 b'de görülen Pc'nin kısmen klorlanmış polistiren üzerine ester bağı oluşumuyla (Yamaguchi ve ark., 1986) ya da disiklohekzilkarbodiimit yardımıyla poli(vinilamin) üzerine amid bağı oluşumuyla doğrudan aşılması yoluyla yapılabileceği gösterilmiştir (Shutten, 1980).



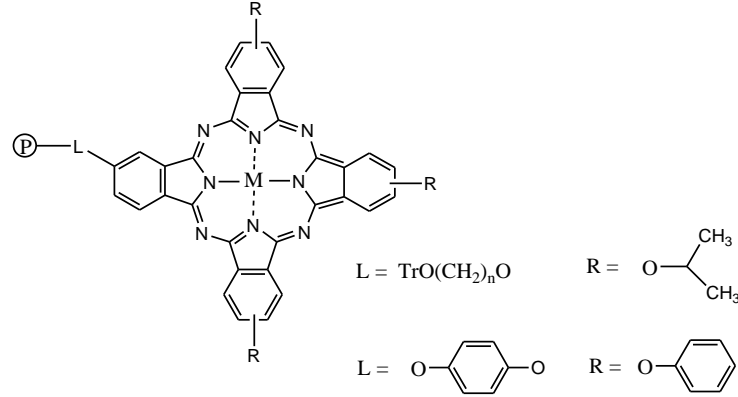
Şekil 2.27. (a) Amin fonksiyonel Pc, (b) Karboksilik asit fonksiyonel Pc

Şekil 2.27 b'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 aşılabilmesi gösterilmiştir. Friedel-Crafts ve diazo birleşme (kapling) reaksiyonlarının yüksek proton iletkenliği gösteren Pc içeren poli(N-vinilkarbazol)'lerin hazırlanmasında kullanılabileceği gösterilmiştir (Chen ve ark., 1992).

2.6.2. Polimere bağlı çıkış maddelerinin kullanılması

Polimere bağlı ftalonitril ve çözücüdeki ftalonitrilin aşırısının karma siklotetramerleşmesi sonucu Pc fonksiyonellendirilmiş 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 2.28) (Wöhrle ve Krawczyk, 1986).



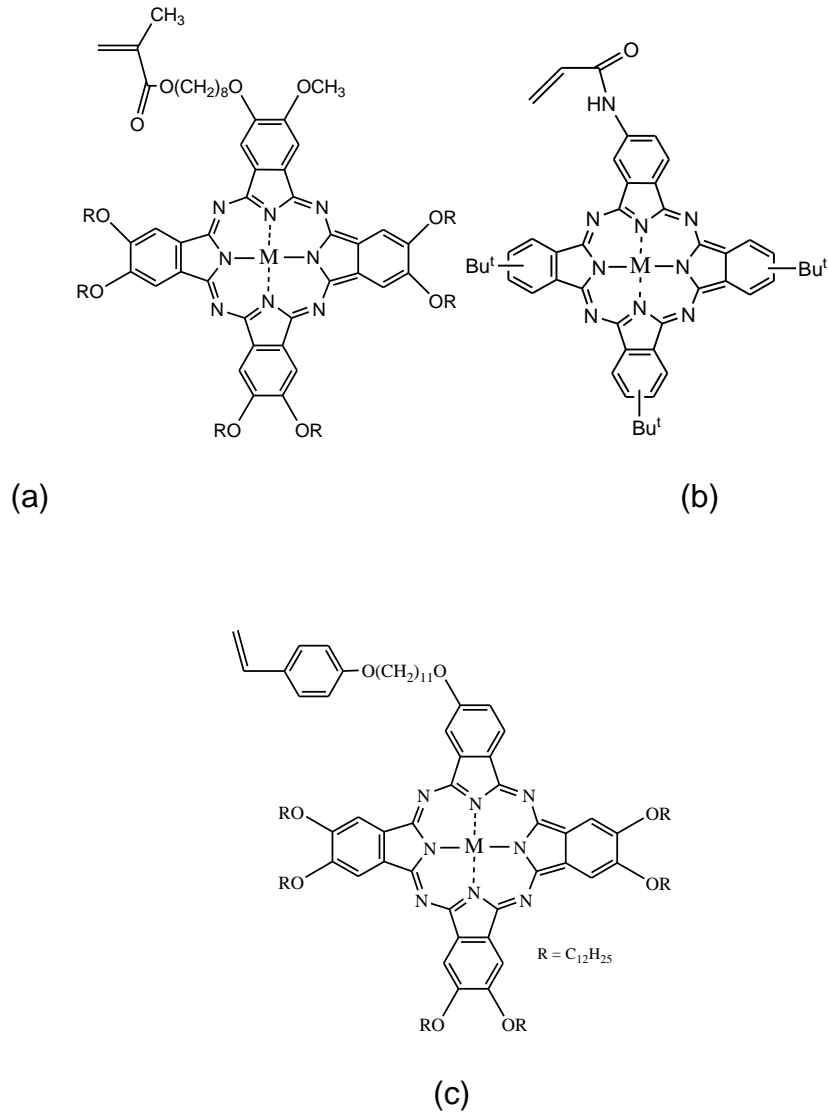
şekil 2.28. Polimer destekli Pc katalizör

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).

2.6.3. 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.

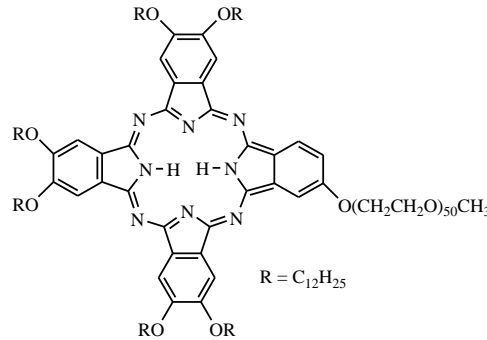
Bu nedenle yapısal olarak aynı, Pc yan zincirli polimerlerin hazırlanmasında tercih edilen metot Pc taşıyan vinil monomerinin polimerleştirilmesidir. şüphesiz ki monomer tek vinil grubu taşımalıdır aksi takdirde çözünmeyen ağ yapılı polimer oluşumu kaçınılmazdır (van der Pol ve ark., 1990; Eichhorn ve 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 fonksiyonel akrilat-metakrilat (van Nostrum, 1993) (şekil 2.29 a), akrilamit (şekil 2.29 b) (Kimura ve ark., 1996) ya da stiren (şekil 2.29 c) (Makhseed ve ark., 1999) sentezinde öncül olarak kullanılabilir.



Şekil 2.29. Pc ünitesi T taşıyan (a) Metakrilat, (b) Akrilamit, (c) Stiren monomerleri

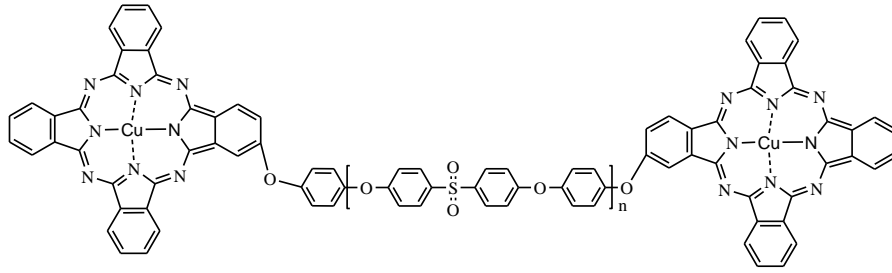
Çıkış maddelerinin ve monomerlerin kromatografik saflaştırılması için gerekli çözünürlüğü sağlamalarından dolayı periferel konumda alkil süstitüentlerin varlığı önemlidir. Çözünürlüğü artırmanın yanında periferel konumdaki alkil süstitüentler çözelti serbest radikal polimerizasyonunu ve GPC kullanılarak oluşan polimerin molekül ağırlığının belirlenmesini de kolaylaştırırlar. Stiren bazlı polimerizasyonda yüksek polimerizasyon derecelerine (DP) ve dar molekül ağırlığı dağılımına ulaşılabilirdiği ve özellikle Pc monomerine Zn²⁺ 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 hekzagonal sütunsal mezofaz düzenlenmeye çok yakın olduğunu göstermiştir (van Nostrum ve ark.,1993). Pc yan zincirlerinde çeşitli geçiş metal iyonları taşıyan poli(akrilamit) kopolimerlerinin katalitik davranışı detaylı olarak çalışılmıştır (Kimura ve ark., 1996). Yan zincir Pc polimerleşerek uç grupta Pc taşıyan polimerlerin, merkezde Pc taşıyan yıldız polimerlerin ya da dendritik yapıların da hazırlanabileceği gösterilmiştir. 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 2.30) (Clarkson ve ark., 1996).



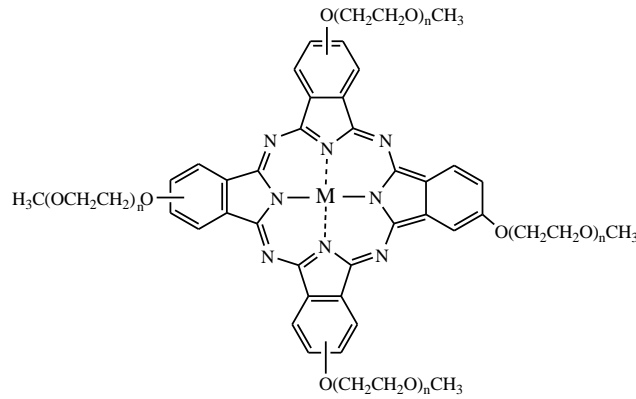
Şekil 2.30. Pc uç gruba sahip poli(etilenoksi)monometil eter

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 2.31) (Mandeland ve Hay, 1998).



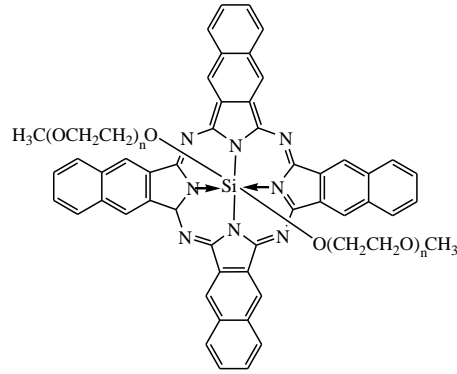
Şekil 2.31. Pc uç grupları taşıyan poli(aril eter sülfon)

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 2.32). 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 2.32. 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 2.33). Bu suda çözünen maddelerin fotodinamik terapide (PDT) foto uyarıcı olarak kullanımları incelenmiştir (Basseur ve ark., 1999).



Şekil 2.33. Aksiyel konumlarda iki polietilenglikol ligand taşıyan Si(IV)-naftaloftalosiyenin yapısı

2.7. Konunun Amacı ve Yöntem

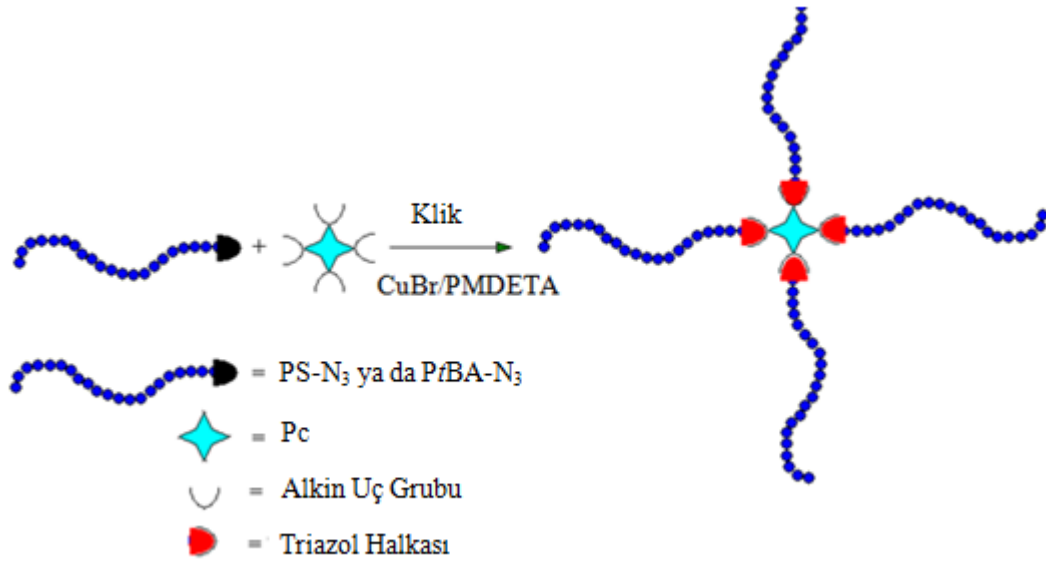
“Klik” kimyası son zamanlarda oldukça ilgi çeken bir konu olmasına rağmen ftalosiyaninlerin fonksiyonlandırılmasında kullanılması oldukça yeni bir konudur.

Bu çalışmanın amacı alkin uç grupları taşıyan çeşitli metalli veya metallsiz simetrik ftalosiyaninlerin “klik” kimyası kullanılarak azid uç grupları taşıyan polimer ile fonksiyonlandırılarak ftalosiyanin merkezli yıldız polimerlerin elde edilmesidir. Bir diğer amacımız ise alkin uç grubuna sahip metalli asimetric ftalosiyaninlerin “klik” kimyası kullanılarak azid uç grupları taşıyan polimer ile fonksiyonlandırılarak ftalosiyanin uç grubuna sahip polimerlerin elde edilmesidir.

Ftalosiyaninlerin “klik” kimyası kullanılarak polimere bağlanması ile elde edilecek Pc fonksiyonel polimerlerin hem ftalosiyaninler hem de polimerlere yeni uygulama alanları kazandırarak malzeme bilimine katkı sağlanacağı düşünülmektedir.

Çalışmamızda ATRP yöntemiyle ftalosiyaninlerle fonksiyonlandırılmış 4 kollu yıldız polimerlerin ve aZnPc uç grubu taşıyan polimerlerin sentezi için ilk önce ATRP metoduyla Br uç grubu taşıyan PS ve P_tBA makrobaşılatıcıları sentezlenmiştir. GPC analizi yapılmış, Br uç grupları literatüre göre azide dönüştürülmüştür.

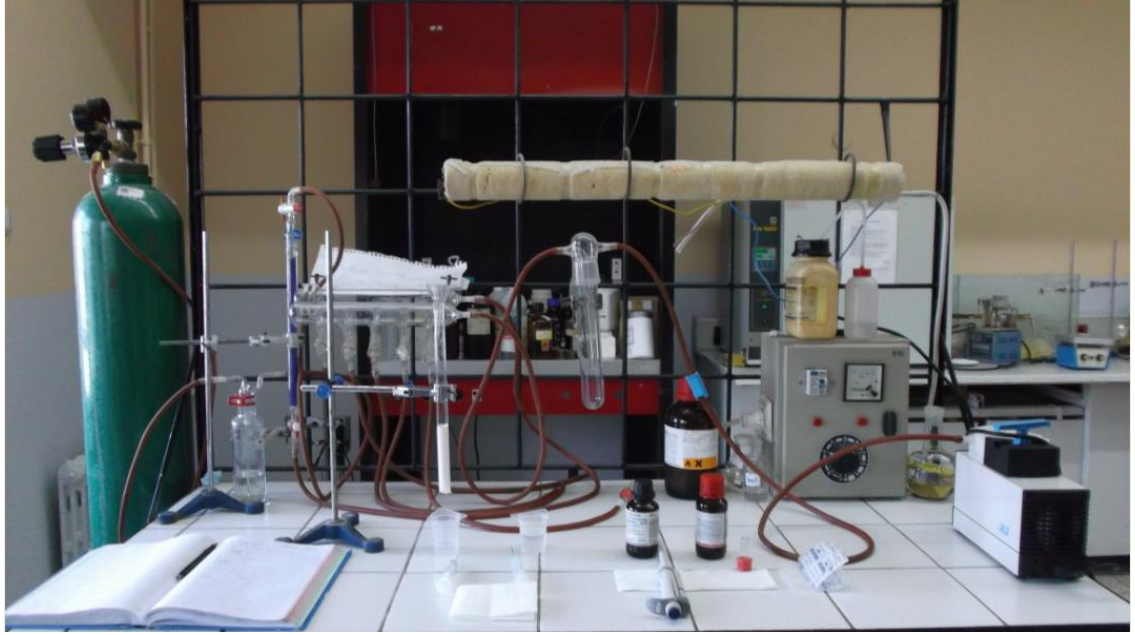
Azid fonksiyonel polistiren (PS-N₃) ve poli(*ter*bütüilakrilat) (P*t*BA-N₃) ile Cu^I-katalizli azid–alkin siklo katılma (CuAAC) “klik” reaksiyonu sonucu çeşitli metalli ve metalsiz ftalosiyanın merkezli yıldız polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.34. Ftalosiyanın merkezli A₄ tipli yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi

Asimetrik süstitüe çinko ftalosiyanın bileşiği azid uçlu polistiren ve poli(*ter*bütüilakrilat) polimerleri ile “klik” reaksiyonuyla fonksiyonlandırılmış ZnPc uç grubu taşıyan polimerler hazırlanmıştır .

3. DENEYSEL KISIM



Resim 3.1. Deney düzeneği

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Stiren (99 %, Merck),

*Tersiyerbüt*il akrilat (99 %, Aldrich)

EiBr (99,9 %, Aldrich),

CuBr (99,9 %, Aldrich),

PMDETA (99 %, Aldrich),

Tetrahidrofuran (THF, 99,8 %)

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

NaN₃ (99 %, Merck)

Metanol (99,9 %, Merck)

Stiren ve *Ter*-bütil akrilat inhibitörü uzaklaştırmak için bazik alümina kolondan geçirilip CaH₂ üzerinden vakum distilasyonu yapıldıktan sonra kullanıldı.



Resim 3.2. Monomerlerin bazik alümina kolondan geçirilmesi

3.2. Kullanılan Cihazlar

GPC : Jel Geçirgenlik Kromatografisi (TD-GPC) (Agilent 1100 model).

FT-IR Spektrometre : Perkin-Elmer Spektrum

NMR Spektrometre : 500 MHz ^1H NMR ve ^{13}C NMR solvent olarak CDCl_3 ya da DMSO kullanıldı.

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. PS-N₃ hazırlanması

PS-N₃ uygun koşullar sağlanarak iki adımda hazırlanır. İlk önce stirenin ATRP'siyle bromla sonlandırılmış PS (PS-Br) hazırlanır. 50 ml'lik schlenk tüpüne stiren (15,0 mL, 130 mmol) ve toluen (v/v:1/1) konulur. Ortamdaki O₂'ni uzaklaştırmak için sistemden 40 dakika azot gazı geçirilir. PMDETA (0,136 mL, 0,65 mmol), CuBr (0,094 g, 0,65 mmol), ve EtBr (0,096 mL, 0,65 mmol) eklenir. Vakum-azot işleminden sonra tüpün ağzı kapatılarak reaksiyon karışımı 110°C'deki yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatılır. 35 dk sonra tüp havaya açılarak ve oda sıcaklığına soğutulularak polimerizasyon durdurulur. Koyu yeşil polimerizasyon karışımı THF ile seyreltilir ve katalizörü uzaklaştırmak için nötral alümina kolondan geçirilir. THF'in fazlası evaporatörde buharlaştırılır, yaklaşık 10 kat metanolde

çöktürülür. Polimer gauch krozesinde süzülür, 24 saat vakum etüvünde (40 ° C) kurutulur. $[M]_0:[I]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0 = 200:1:1:1$.

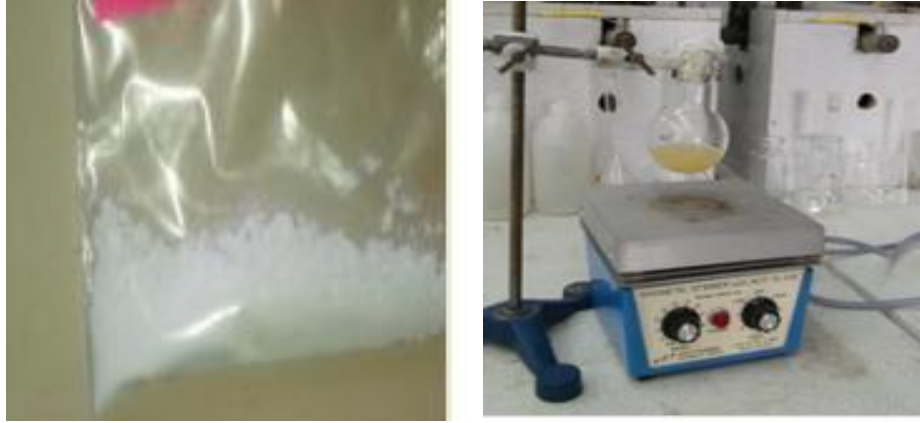


Resim 3.3. Vakum- azot işleminin uygulanması



Resim 3.4. Reaksiyon karışımının yağ banyosunda polimerizasyonu

Elde edilen PS-Br (2 g, 0,80 mmol) DMF (15 mL)'te çözülür ve NaN_3 (0,52 g, 8,0 mmol) eklenir, oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. NaN_3 'in fazlası filtre edilir ve DMF'ı uzaklaştırmak için buharlaştırılır. CH_2Cl_2 (100 mL) eklenir ve reaksiyon karışımı 3 kez saf su ile ekstrakte edilir. Organik tabaka susuz Na_2SO_4 ile kurutulur. Çözücünün fazlası evaporatörde uzaklaştırılır. Karışım THF ile seyreltilir, yaklaşık 10 kat metanolde çöktürülür. Polimer gauch krozesinde süzülür. PS- N_3 24 saat vakum etüvünde (40 ° C) kurutulur.



Resim 3.5. Vakumda kurutulmuş PS ve azidlenmesi

3.3.2. PtBA-N₃ hazırlanması

PtBA-N₃ uygun koşullar sağlanarak iki adımda hazırlanır. İlk önce tBA'nın ATRP'siyle bromla sonlandırılmış PtBA (PtBA-Br) hazırlanır. 25 mL'lik schlenk tüpüne tBA (12 mL, 82 mmol) PMDETA (0,17 mL, 0,82 mmol), CuBr (0,12 g, 0,82 mmol), etilen karbonat (1,05 g, 0,102 mmol) ve EtBr (0,121 mL, 0,82 mmol) eklenir ve sistemden 40 dk azot gazı geçirilir. Vakum-azot işleminden sonra polimerizasyonun gerçekleşmesi için reaksiyon karışımı 80 °C'deki yağ banyosuna yerleştirilir. 30 dk sonra tüpün ağzı havaya açılarak ve oda sıcaklığına kadar soğutulur polimerizasyon durdurulur. Koyu yeşil polimerizasyon karışımı THF ile seyreltilir ve katalizörü uzaklaştırmak için nötral alümina kolondan geçirilir. THF'in fazlası evaporatörde buharlaştırılır, su/metanol (v/v:1/4) karışımında çöktürülür. Dekante işleminden sonra polimer CH₂Cl₂'de çözülür, saf su ile ekstrakte edilir. İşlem 3 kez tekrarlanır. Organik faz susuz Na₂SO₄ ile kurutulur, filtre edilir, buharlaştırılır. Polimer 24 saat vakum etüvünde (40 °C) kurutulur.

$$[M]_0:[I]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0 = 100:1:1:1.$$



Resim 3.6. P_tBA sentezi için vakum-azot işleminin uygulanması



Resim 3.7. Reaksiyon karışımının yağ banyosunda polimerizasyonu



Resim 3.8. Reaksiyon karışımının nötral alümina kolondan geçirilmesi

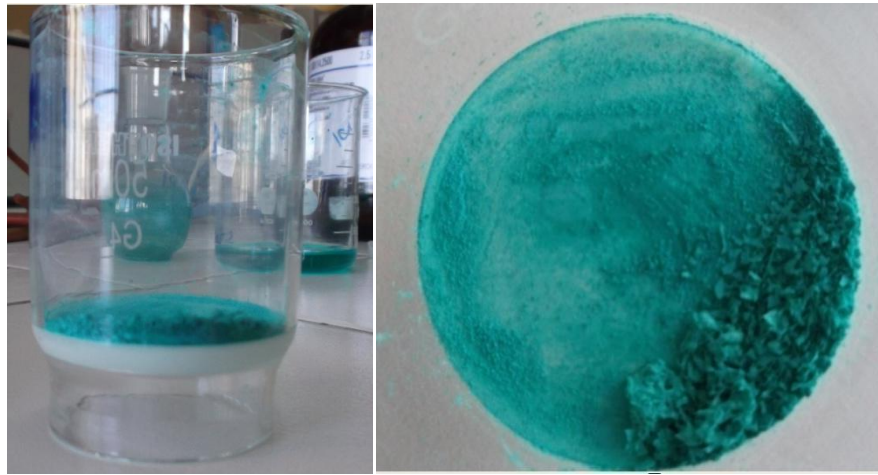


Resim 3.9. Vakumda kurutulmuş PtBA

PtBA-Br (1 g, 0,37 mmol) DMF (10 mL)'te çözülür ve NaN_3 (0,24 g, 3,70 mmol) eklenir. Reaksiyon karışımı $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat karıştırılır. NaN_3 'in fazlası filtre edilir ve DMF'ı uzaklaştırmak için buharlaştırılır. CH_2Cl_2 ile seyreltilir ve reaksiyon karışımı 2 kez saf su ile ekstrakte edilir. Organik tabaka susuz Na_2SO_4 ile kurutulur. Çözücünün fazlası evaporatörde uzaklaştırılır. PtBA- N_3 24 saat vakum etüvünde ($40\text{ }^\circ\text{C}$) kurutulur.

3.3.3. H₂Pc ve PS-N₃ arasında “klik” reaksiyonu ile CuPc-(PS)₄ yıldız polimerinin hazırlanması

PS-N₃ (0,070 g, 0,024 mmol), H₂Pc (0,005 g, 0,006 mmol), PMDETA (2,5 µL, 0,012 mmol), CuBr (1,7 mg, 0,012 mmol) ve DMF (5 mL) 10 mL’lik schlenk tüpe eklenir. Reaksiyon karışımından 40 dakika azot gazı geçirilir ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözelti THF ile seyreltilir, bakır kompleksini uzaklaştırmak için nötral alümina kolondan geçirilir ve metanolde çöktürülür. Çöz-çöktür prosedürü 2 kez tekrarlanır. Yıldız polimer 24 saat 40 °C ‘de vakum etüvünde kurutulur.



Resim 3.10. CuPc-(PS)₄ Yıldız Polimeri

3.3.4. H₂Pc ve PtBA-N₃ arasında “klik” reaksiyonu ile CuPc-(PtBA)₄ yıldız polimerinin hazırlanması

PtBA-N₃ (0,065 g, 0,024 mmol), H₂Pc (0,005 g, 0,006 mmol), PMDETA (2,5 µL, 0,012 mmol), CuBr (1,7 mg, 0,012 mmol) ve DMF (5 mL) 10 mL’lik schlenk tüpe eklenir. Sistemden 40 dk azot gazı geçirilir ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözelti THF ile seyreltilir, bakır kompleksini uzaklaştırmak için nötral alümina kolondan geçirilir. THF’in fazlası evaporatörde buharlaştırılır, soğuk su/metanol (v/v:1/4) karışımında çöktürülür. Çöktürme işleminden sonra dekante edilir ve polimer CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilir. İşlem 3 kez tekrarlanır. Organik tabaka susuz Na₂SO₄ ile kurutulur, filtre edilir, çözücü vakumda uzaklaştırılır. Yıldız polimer 24 saat vakum etüvünde (40 °C) kurutulur.

3.3.5. ZnPc ve PS-N₃ arasında “klik” reaksiyonu ile ZnPc-(PS)₄ yıldız polimerinin hazırlanması

PS-N₃ (0,065 g, 0,022 mmol) ZnPc (0,005 g, 0,005 mmol), PMDETA (2,3 µL, 0,011 mmol), CuBr (1,6 mg, 0,011 mmol) and DMF (5 mL) 10 mL'lik schlenk tüpe eklenir. Sistemden 40 dk azot gazı geçirilir ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözelti THF ile seyreltilir, bakır kompleksini uzaklaştırmak için nötral alümina kolondan geçirilir ve metanolde çöktürülür. Çöz-çöktür prosedürü 2 kez tekrarlanır. Yıldız polimer 24 saat 40 °C 'de vakum etüvünde kurutulur.



Resim 3.11. ZnPc-(PS)₄ Yıldız Polimeri

3.3.6. ZnPc ve PtBA-N₃ arasında “klik” reaksiyonu ile ZnPc-(PtBA)₄ yıldız polimerinin hazırlanması

PtBA-N₃ (0,060 g, 0,022 mmol), ZnPc (0,005 g, 0,0055 mmol), PMDETA (2,3 µL, 0,011 mmol), CuBr (1,6 mg, 0,011 mmol) ve DMF (5 mL) 10 mL'lik schlenk tüpe eklenir. Sistemden 40 dk azot gazı geçirilir ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözelti THF ile seyreltilir, bakır kompleksini uzaklaştırmak için nötral alümina kolondan geçirilir. THF'in fazlası evaporatörde buharlaştırılır, soğuk su/metanol (v/v:1/4) karışımında çöktürülür. Çöktürme işleminden sonra dekante edilir ve polimer CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilir. İşlem 3 kez tekrarlanır. Organik tabaka susuz

Na_2SO_4 ile kurutulur, filtre edilir, çözücü vakumda uzaklaştırılır. Yıldız polimer 24 saat vakum etüvünde (40°C) kurutulur.

3.3.7. Asimetrik ZnPc ve PS-N₃ arasında “klik” reaksiyonu ile aZnPc-PS polimerininin hazırlanması

Manyetik karıştırıcılı Schlenk tüpe sırasıyla PS-N₃ (bölüm 3.3.1 ‘de sentezi ve karakterizasyonu belirtilen) (0,1286 g, 0,042 mmol), aZnPc (0,035 g, 0,042 mmol), PMDETA (26 μL , 0,126 mmol), CuBr (0,0181 g, 0,126 mmol) ve DMF (5 mL) eklenir. Sistem birçok kez vakumlanıp kuru azotla doyurulduktan sonra 45°C ’de 24 saat karıştırılır. THF ile seyreltilen karışım öncelikle nötral alümina kolondan geçirilerek metal kompleks uzaklaştırılır ve on kat fazla metanolde çöktürülür. Katı haldeki polimer 24 saat vakum etüvünde (40°C) kurutulur.

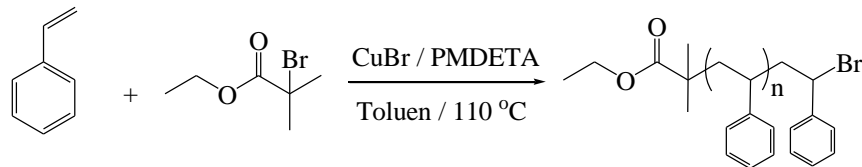
3.3.8. Asimetrik ZnPc ve PtBA-N₃ arasında “klik” reaksiyonu ile aZnPc-PtBA polimerininin hazırlanması

Manyetik karıştırıcılı Schlenk tüpe sırasıyla PtBA-N₃ (0,1483 g, 0,036 mmol), aZnPc (0,03 g, 0,036 mmol), PMDETA (22 μL , 0,108 mmol), CuBr (0,0156 g, 0,108 mmol) ve DMF (5 mL) eklenir. Sistem birçok kez vakumlanıp kuru azotla doyurulduktan sonra 45°C ’ de 24 saat karıştırılır. Çözelti THF ile seyreltilir, bakır kompleksini uzaklaştırmak için nötral alümina kolondan geçirilir. THF’in fazlası evaporatörde buharlaştırılır, soğuk su/metanol (v/v:1/4) karışımında çöktürülür. Çöktürme işleminden sonra dekante edilir ve polimer CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir. İşlem 3 kez tekrarlanır. Organik tabaka susuz Na_2SO_4 ile kurutulur, filtre edilir, çözücü vakumda uzaklaştırılır. Polimer 24 saat vakum etüvünde (40°C) kurutulur.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Poli(stiren)-Br (PS-Br) ve PS-N₃ Homopolimerlerinin Karakterizasyonu

PS-Br sentezi [St]:[E/Br]:[CuBr]:[PMDETA] = 200:1:1:1 oranlarında 1/1 (v/v) toluen içinde 110 °C’de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1).



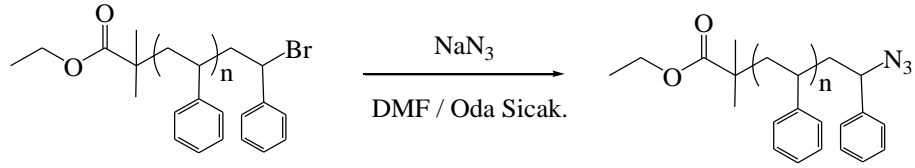
Şekil 4.1. ATRP ile PS-Br sentezinin şematik gösterimi

Hazırlanan polimerin halojen uç grubu sonradan modifiye edileceğinden yüksek aktif uç grup korunmasını sağlamak için dönüşüm % 30’un altında tutulmaya çalışılmıştır. GPC ölçümünden elde edilen $M_{n,GPC}$ ve M_w/M_n değerleri Çizelge 4.1’de görülmektedir (K1). $M_{n,teo}$ ve $M_{n,GPC}$ değerlerinin birbiriyle uyumlu olması ATRP başlatıcı etkinliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun yanında elde edilen polimer dar molekül ağırlığı dağılımına (M_w/M_n) sahiptir.

Çizelge 4.1. ATRP ile sentezlenen PS-Br ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuyla elde edilen PS-N₃ homopolimerlerinin özellikleri

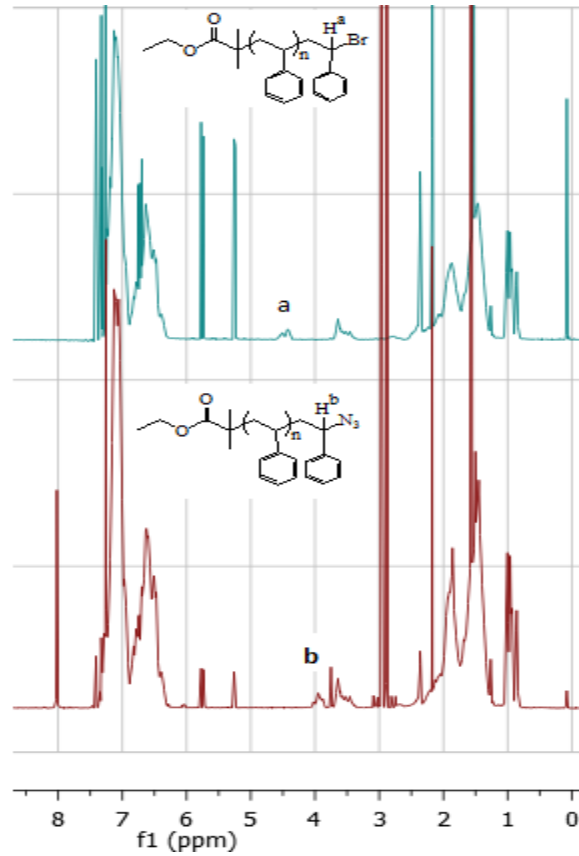
Kayıt	Polimer	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	$M_{n,teo}$	(%) Dönüşüm
K1	PS-Br	2500	1,14	2600	12
K2	PS-N ₃	2950	1,11	-	95

Hazırlanan PS-Br homopolimerinin bromo-uç grubu NaN₃ ile gerçekleştirilen nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile azid-uç grubuna dönüştürülmüştür (Şekil 4.2). Azid uç grubuna sahip polimerin $M_{n,GPC}$ ve M_w/M_n değerleri Çizelge 4.1’de görülmektedir (K2).



Şekil 4.2. PS-N₃ hazırlanmasının şematik gösterimi

Sentezlenen PS-Br ve PS-N₃ homopolimerlerine ilişkin ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.3'te görülmektedir. PS-Br homopolimerinin uç grup protonuna (CH(Ph)-Br) ait pik 4.4 ppm'de gözlenmiştir. PS-N₃ homopolimerinin ¹H-NMR spektrumunda ise bu pikin kaybolduğu ve 3.9 ppm'de CH(Ph)-N₃ uç grup protonuna ait olduğu düşünülen bir pik gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumları PS-Br homopolimerinin başarıyla PS-N₃ homopolimerine dönüştürüldüğünü kanıtlamaktadır. PS-Br ve PS-N₃ homopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumlarında gözlenen diğer karakteristik pikler sırasıyla Çizelge 4.2 ve 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. PS-Br ve PS-N₃ ¹H-NMR spektrumları

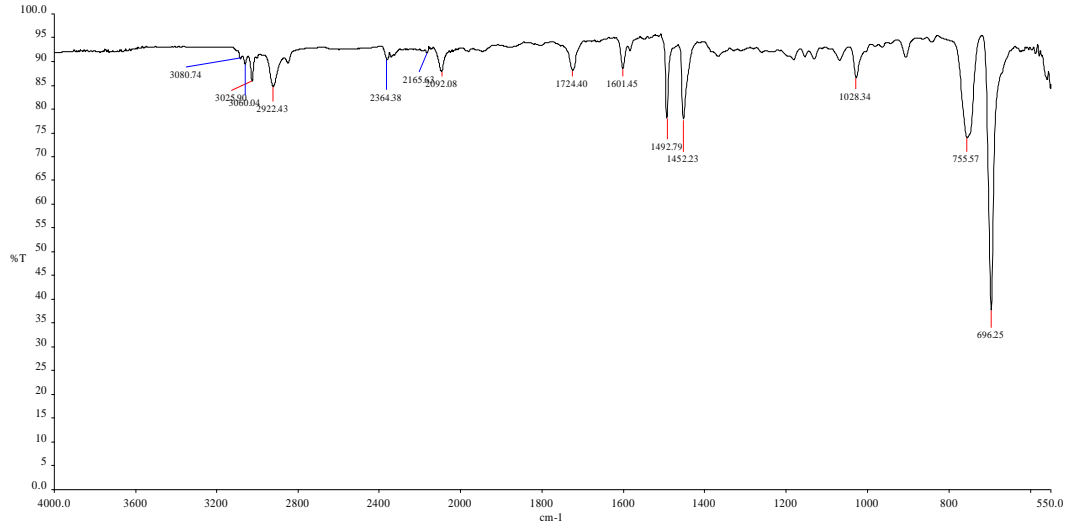
Çizelge 4.2. PS-Br $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Kimyasal kayma δ	Proton Türü
7,5-6,2	(br, ArH, PS'in)
4,4	(br, 1H, CH(Ph)-Br)
3,7-3,4	(br, 2H, CH ₃ CH ₂ O)
2,2-0,8	(m, PS ve CH ₃ 'in alifatik protonları)

Çizelge 4.3. PS-N₃ $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen diğer karakteristik pikler

Kimyasal kayma δ (ppm)	Proton Türü
7,5-6,2	(br, ArH,PS'in)
3,9	(br, 1H, CH(Ph)-N₃)
3,7-3,4	(br, 2H, CH ₃ CH ₂ O)
2,2-0,8	(m, PS ve CH ₃ 'in alifatik protonları)

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının yanı sıra PS-N₃ homopolimerinde $-\text{N}_3$ uç grubunun varlığı FT-IR ile de doğrulanmıştır (Şekil 4.4). 2092 cm^{-1} 'de görülen pikin $-\text{N}_3$ fonksiyonel grubuna ait olduğu düşünülmektedir. FT-IR spektrumunda gözlenen diğer karakteristik pikler ve dalga sayıları Çizelge 4.4'te görülmektedir.



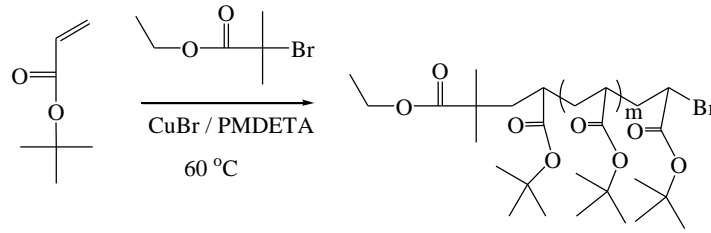
Şekil 4.4. PS-N₃ IR spektrumu

Çizelge 4.4. PS-N₃ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Dalga Sayısı γ (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3080-3060	(Ar-H)
2922	(CH, alifatik)
2092	(-N₃)
1724	(C=O)
1492	(C=C)

4.2. Poli(*ter*-bütil akrilat)-Br (PtBA-Br) ve PtBA-N₃ Homopolimerlerinin Karakterizasyonu

PtBA-Br sentezi [*t*BA]:[EiBr]:[CuBr]:[PMDETA]=100:1:1:1 oranlarında etilen karbonat varlığında 80 °C'de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5).



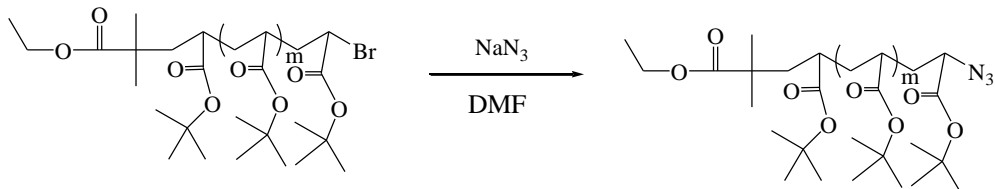
Şekil 4.5. ATRP ile PtBA-Br sentezinin şematik gösterimi

Hazırlanan polimerin halojen uç grubu sonradan modifiye edileceğinden yüksek aktif uç grup korunmasını sağlamak için dönüşüm % 30'un altında tutulmaya çalışılmıştır. GPC ölçümünden elde edilen $M_{n,GPC}$ ve M_w/M_n değerleri Çizelge 4.5'te görülmektedir (K3). $M_{n,teo}$ ve $M_{n,GPC}$ değerlerinin birbiriyle uyumlu olması ATRP başlatıcı etkinliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun yanında elde edilen polimer dar molekül ağırlığı dağılımına (M_w/M_n) sahiptir.

Çizelge 4.5. ATRP ile sentezlenen PtBA-Br ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuyla elde edilen PtBA-N₃ homopolimerlerinin özellikleri

Kayıt	Polimer	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	$M_{n,teo}$	Dönüşüm (%)
K3	PtBA-Br	2700	1,15	2100	16
K4	PtBA-N ₃	2750	1,15	-	80

Hazırlanan PtBA-Br homopolimerinin bromo uç grubu NaN₃ ile gerçekleştirilen nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile azid-uç grubuna dönüştürülmüştür (Şekil 4.6). Azid uç grubuna sahip polimerin $M_{n,GPC}$ ve M_w/M_n değerleri Çizelge 4.5'te görülmektedir (K4).

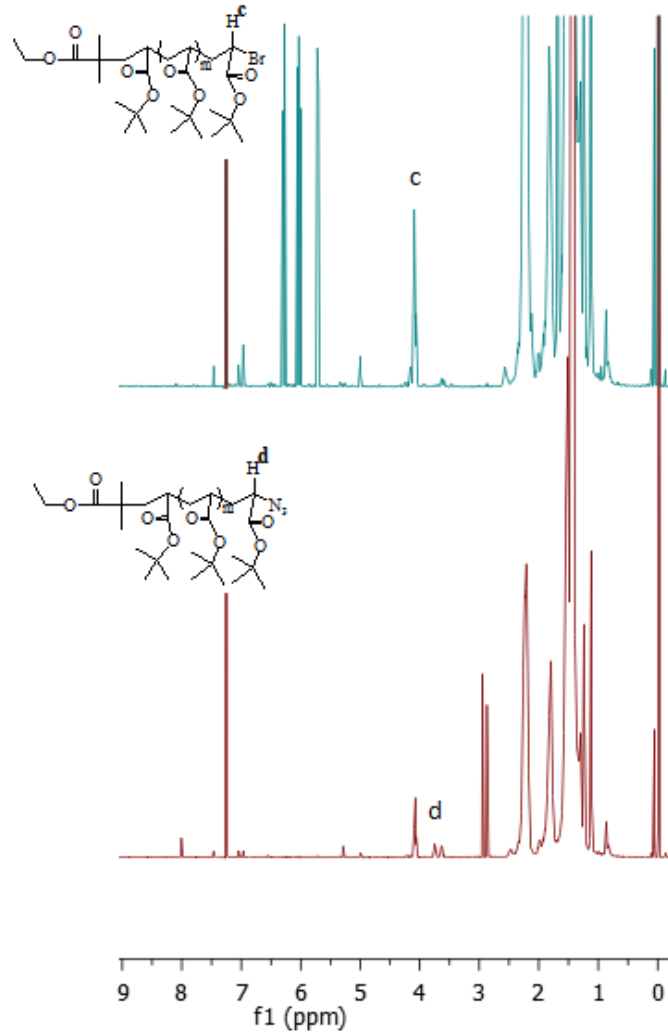


Şekil 4.6. PtBA-N₃ hazırlanmasının şematik gösterimi

Sentezlenen PtBA-Br ve PtBA-N₃ homopolimerlerine ilişkin ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.7'de görülmektedir. PtBA-Br homopolimerinin uç grup protonuna (CH-Br)

ve etil 2-bromoizobütirat başlatıcısının COOCH_2 protonuna ait pik 4.1 ppm de gözlenmiştir (Çizelge 4.6). PtBA-N_3 homopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise bu pikin zayıfladığı ve 3.7 ppm’de CH-N_3 uç grup protonuna ait olduğu düşünülen bir pikin oluştuğu gözlenmiştir (Çizelge 4.7). $^1\text{H-NMR}$ spektrumları PtBA-Br homopolimerinin başarıyla PtBA-N_3 homopolimerine dönüştürüldüğünü kanıtlamaktadır.

PtBA-Br ve PtBA-N_3 homopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlenen diğer karakteristik pikler sırasıyla Çizelge 4.6 ve 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.7. PtBA-Br ve PtBA-N_3 $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

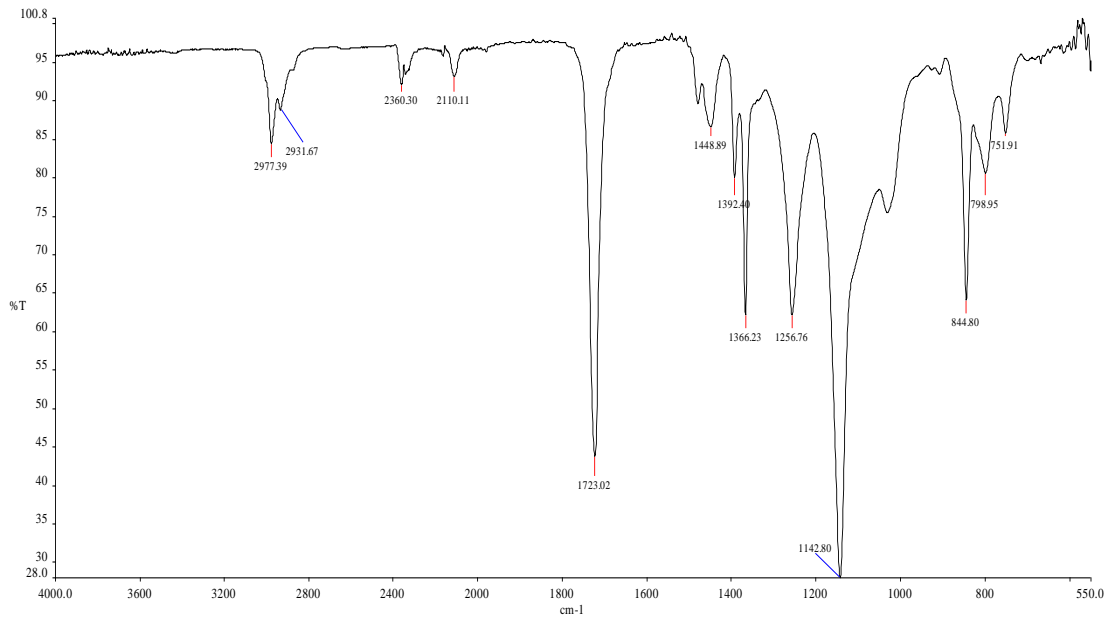
Çizelge 4.6. PtBA-Br ¹H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Kimyasal kayma ,δ (ppm)	Proton Türü
4,1	(m, C=OOCH₂ ve CHBr)
2,2	(br, CH)
2,0-1,0	(br, PtBA'nın alifatik protonları)

Çizelge 4.7. PtBA-N₃ ¹H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Kimyasal kayma, δ (ppm)	Proton Türü
4,1	(m, C=OOCH ₂)
3,7	(bs, CH-N₃)
2,2	(br, CH)
2,0-1,0	(br, PtBA'nın alifatik protonları)

¹H-NMR spektrumlarının yanı sıra PtBA-N₃ homopolimerinde -N₃ uç grubunun varlığı FT-IR ile de doğrulanmıştır (Şekil 4.8). 2110 cm⁻¹'de görülen pikin -N₃ fonksiyonel grubuna ait olduğu düşünülmektedir. FT-IR spektrumunda gözlenen diğer karakteristik dalga sayıları Çizelge 4.8'de görülmektedir.



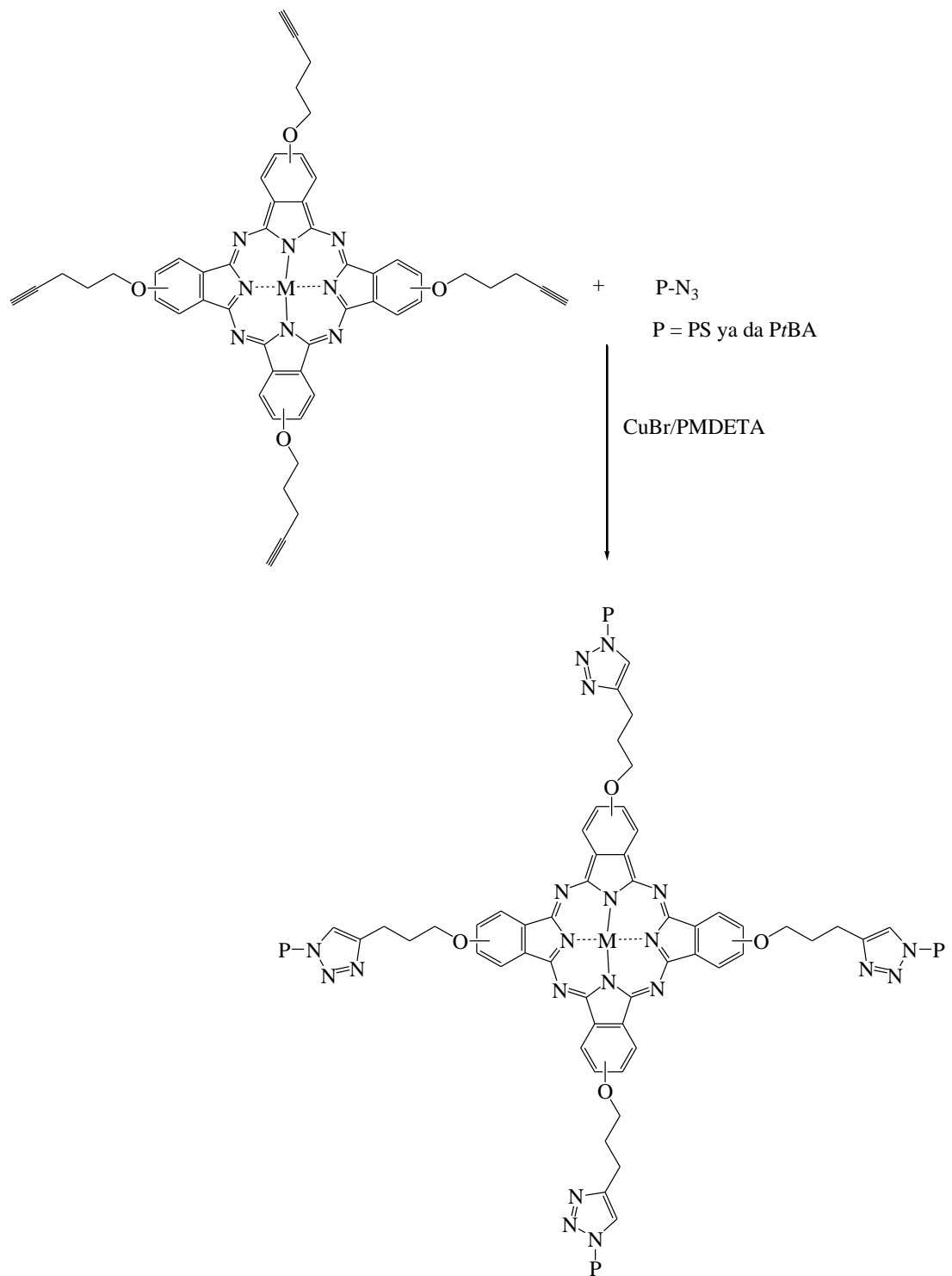
Şekil 4.8. PtBA-N₃ IR spektrumu

Çizelge 4.8. PtBA-N₃ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Dalga Sayısı γ (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2977-2931	(CH, alifatik)
2110	(-N₃)
1723	(C=O)
1724	(C=O)
1492	(C=C)

4.3. Ftalosiyanın Merkezli A₄ Tipli Yıldız Polimerlerin Karakterizasyonu

Azid fonksiyonlu polimerler (PS-N₃ veya PtBA-N₃) ve tetra-alkin fonksiyonel metalsız (H₂Pc) ve/veya çinko ftalosiyanın (ZnPc) arasındaki CuBr/PMDETA katalizörlüğünde DMF içinde gerçekleştirilen “klik” reaksiyonu sonucu bakır ve çinko ftalosiyanın merkezli A₄ tipli yıldız polimerler sentezlenmiştir (Şekil 4.9).



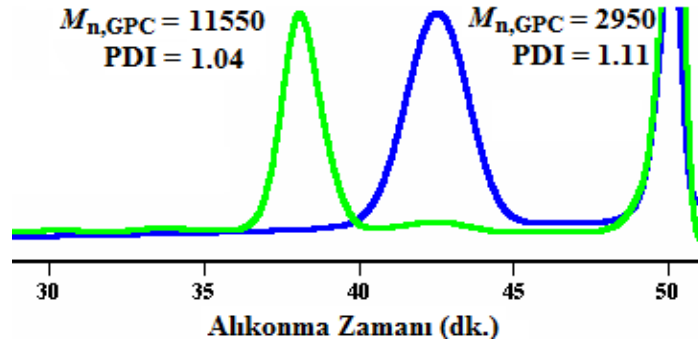
Şekil 4.9. Ftalosiyenin merkezli A₄ tipli yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi

4.3.1. CuPc merkezli A₄ tipli yıldız polimerlerin karakterizasyonu

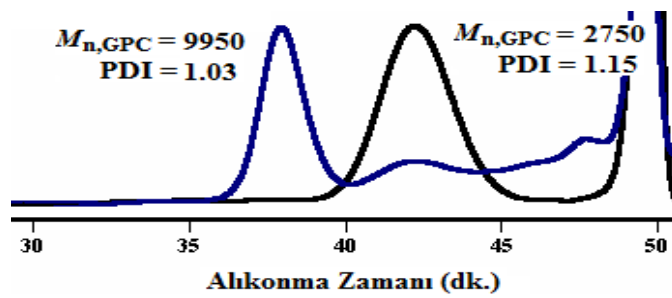
GPC ile karakterizasyon

PS-N₃ ve PtBA-N₃ homopolimerleri, bu homopolimerler ile tetra alkin fonksiyonel metallsiz H₂Pc arasındaki klik reaksiyonu sonucu elde edilen “klik” reaksiyon karışımına ilişkin GPC kromatogramları Şekil 4.10 ve 4.11’de görülmektedir.

GPC kromatogramlarında yüksek molekül ağırlığını ifade eden sol bölgeye kayma açıkça görülmekte ve Pc merkezli A₄ tipli yıldız polimerlerin başarıyla sentezlendiği sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 4.10. PS-N₃ (mavi) ve PS-N₃ ile H₂Pc “klik” reaksiyon ürününe (yeşil) ait GPC eğrileri



Şekil 4.11. PtBA-N₃ (siyah) ve PtBA-N₃ ile H₂Pc “klik” reaksiyon ürününe (mavi) ait GPC eğrileri

CuPc merkezli yıldız polimerlerin “klik” reaksiyonu etkinliğinin dekonvolüsyon fonksiyonu ile hesaplanması

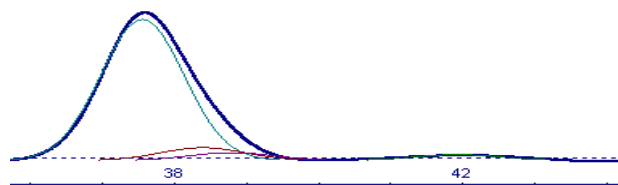
PS-N₃ veya PtBA-N₃ homopolimerleri ile tetra alkin fonksiyonel metallsiz H₂Pc arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu elde edilen “klik” reaksiyon karışımına ilişkin GPC eğrilerini oluşturan eğrilerin yüzde oranları Gaussian fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır. A₄ tipli yıldız polimer oluşum etkinliği CuPc-(PS)₄, CuPc-(PtBA)₄ yıldız polimerleri için sırasıyla % 86, 75 olarak hesaplanmıştır. Dört kollu yıldız polimere ait alanın (A₄) baskın olması (%75) “klik” reaksiyonun oldukça verimli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.9. Azidle fonksiyonlandırılmış polimerler ile ftalosiyaninler arasında “klik” reaksiyonu ile oluşan yıldız polimer (A₄)’in GPC sonuçları

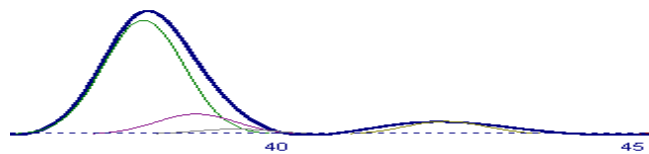
“Klik” Reaksiyon Karışımlarının GPC Eğrilerindeki Alanlar (%)

Kayıt	Yıldız Polimer	M_n^{GPC}	M_w/M_n	A ₄	A ₃	A ₂	A ₁
K5	CuPc-(PS) ₄	11550	1,04	86	5	5	4
K6	CuPc-(PtBA) ₄	9950	1,03	75	12	4	10

GPC eğrilerinin dekonvolüsyon metoduyla kendisini oluşturan eğrilere bölünmesi sırasıyla Şekil 4.12, 4.13’te görülmektedir.



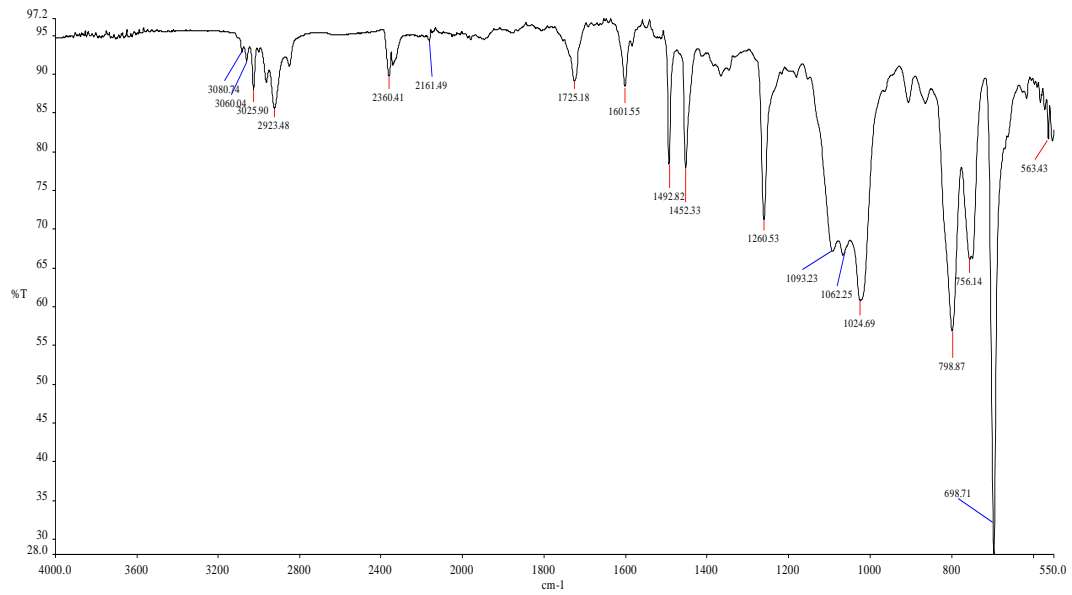
Şekil 4.12. H₂Pc ve PS-N₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması (Çizelge 4.9 K5)



Şekil 4.13. H₂Pc ve PtBA-N₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması (Çizelge 4.9 K6)

CuPc merkezli yıldız polimerlerin IR spektrumu ve spektrumda gözlenen karakteristik pikler

PS-N₃ homopolimeri ile tetra alkin fonksiyonel metallsiz ftalosiyanın (H₂Pc) arasındaki “klik” reaksiyon karışımına ilişkin IR spektrumunda gözlenen PS-N₃ homopolimerinde -N₃ fonksiyonel grubuna ait olduğu düşünülen 2092 cm⁻¹'de (Şekil 4.4) görülen pikin azaldığı, H₂Pc'e ait olduğu düşünülen ~3280 cm⁻¹'de görülen pikin kaybolduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.16). FT-IR spektrumunda gözlenen diğer karakteristik pikler Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

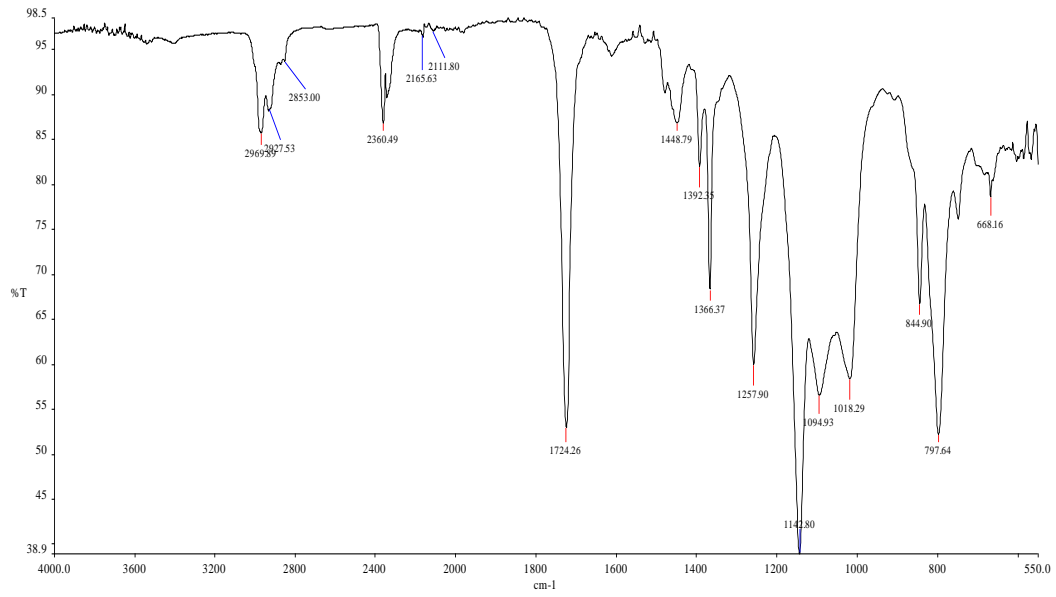


Şekil 4.14. CuPc-(PS)₄ IR spektrumu

Çizelge 4.10. CuPc-(PS)₄ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Dalga Sayısı γ (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3080-3060	(Ar-H)
2923	(CH, alifatik)
1725	(C=O)
1492	(C=C, fenil)
1260	(Ar-O-C)

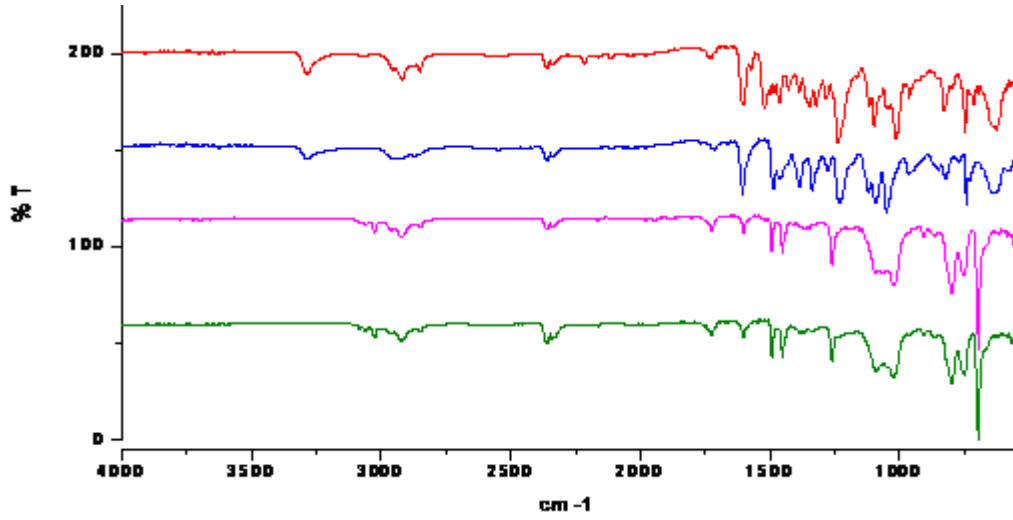
PtBA-N₃ homopolimeri ile tetra alkin fonksiyonel metalsiz ftalosiyanın (*H₂Pc*) arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün IR spektrumunda gözlenen *PtBA-N₃* homopolimerinde $-N_3$ fonksiyonel grubuna ait olduğu düşünülen 2110 cm^{-1} (Şekil 4.7)’de görülen pikin azaldığı, *H₂Pc*’e ait olduğu düşünülen 3284 cm^{-1} ’de görülen pikin kaybolduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.17). FT-IR spektrumunda gözlenen diğer karakteristik pikler Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.



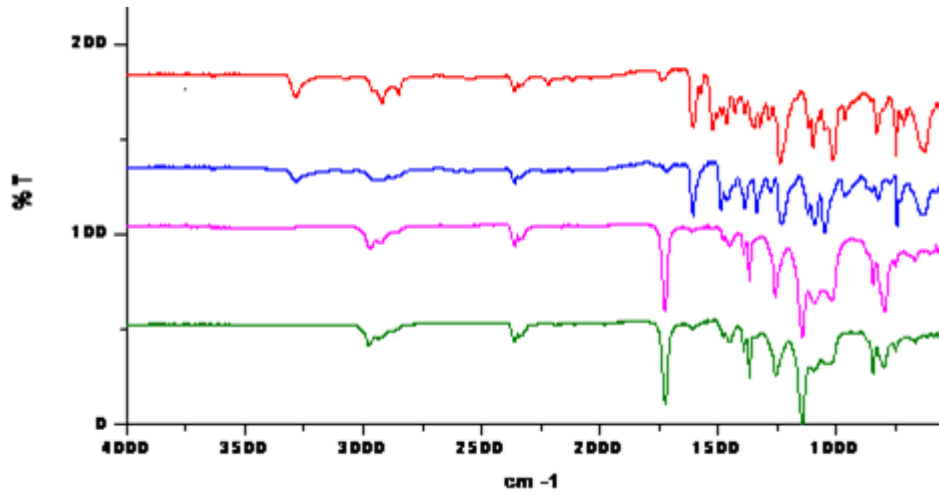
Şekil 4.15. *CuPc-(PtBA)₄* IR spektrumu

Çizelge 4.11. *CuPc-(PtBA)₄* FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Dalga Sayısı γ (cm^{-1})	Titreşim Türü
2969-2927	(CH, alifatik)
1724	(C=O)
1257	(Ar-O-C)



Şekil 4.16. H₂Pc (kırmızı), ZnPc (mavi), CuPc-(PS)₄ (pembe), ZnPc-(PS)₄ (yeşil) IR spektrumları



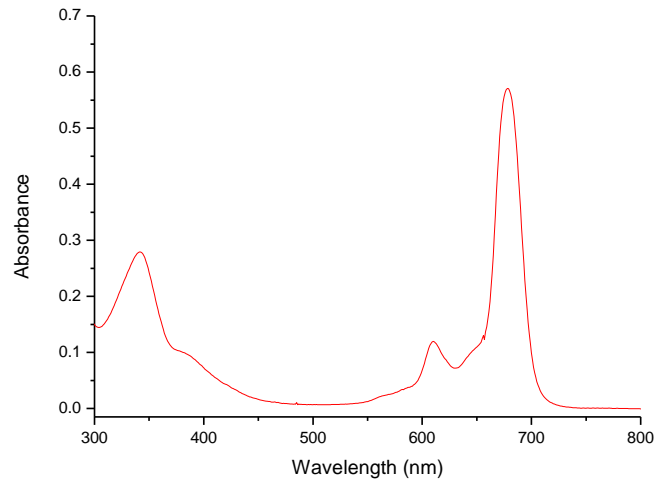
Şekil 4.17. H₂Pc (kırmızı), ZnPc (mavi), CuPc-(PtBA)₄ (pembe), ZnPc-(PtBA)₄ (yeşil) IR spektrumları

CuPc merkezli yıldız polimerlerin UV-Vis spektrumu

Ftalosiyanın tipik UV-Vis elektronik spektrumları B ve Q bandlarından oluşan iki güçlü absorpsiyon bandı verir. B bandı 300-350 nm, Q bandı ise 600-750 nm'de absorpsiyon pikleri verir. Q bandları ftalosiyanın metalli ya da metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyaninler moleküler simetriden dolayı Şekil 4.20 H₂Pc (siyah)'de olduğu gibi ikiye yarılmış çift band veririrken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli band verirler (Hermann ve ark., 1998).

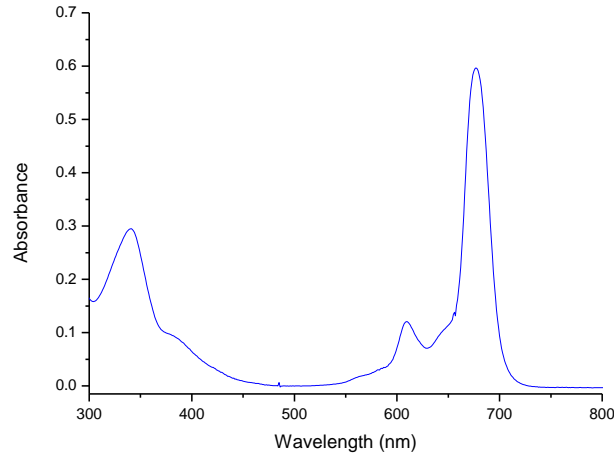
PS-N₃ homopolimeri ile tetra alkin fonksiyonel metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) arasındaki klik reaksiyonu sonucu oluşan CuPc-(PS)₄ yıldız polimerinin UV-Vis spektrumundaki karakteristik absorpsiyon piki Şekil 4.18’de görüldüğü gibidir.

UV-Vis spektrumunda ~720 nm’de metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc)’e ait olan bir Q bandının kaybolduğu, 677 nm’deki Q bandı kliklenmiş ftalosiyanın (CuPc-(Ps)₄) ile metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) yapısının örtüştüğünü görülmektedir (Şekil 4.20).

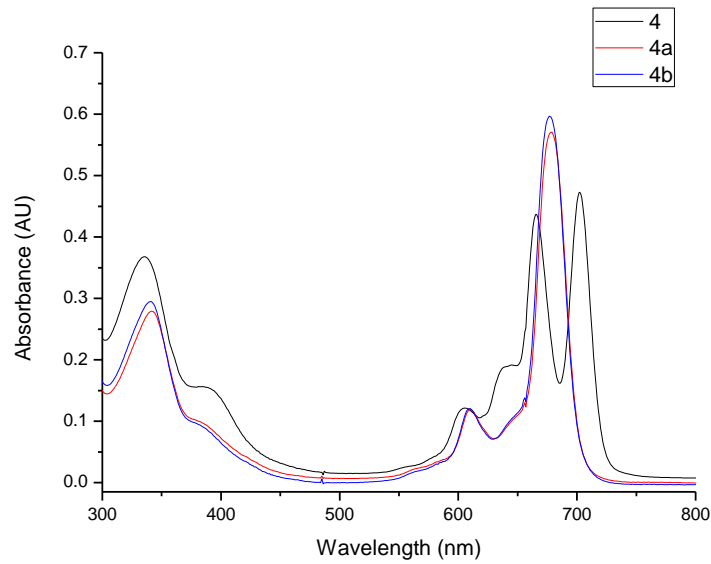


Şekil 4.18. CuPc-(PS)₄ yıldız polimeri UV-Vis spektrumu

CuPc-(PtBA)₄ yıldız polimerinin UV-Vis spektrumundaki karakteristik absorpsiyon piki Şekil 4.19’da görüldüğü gibidir. Kliklenmiş ftalosiyanın CuPc-(PtBA)₄ ile metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) UV-Vis spektrumuna bakıldığında ~ 677 nm’de absorpsiyon piklerinin örtüştüğü görülmektedir (Şekil 4.20).



Şekil 4.19. CuPc-(PtBA)₄ yıldız polimeri UV-Vis spektrumu



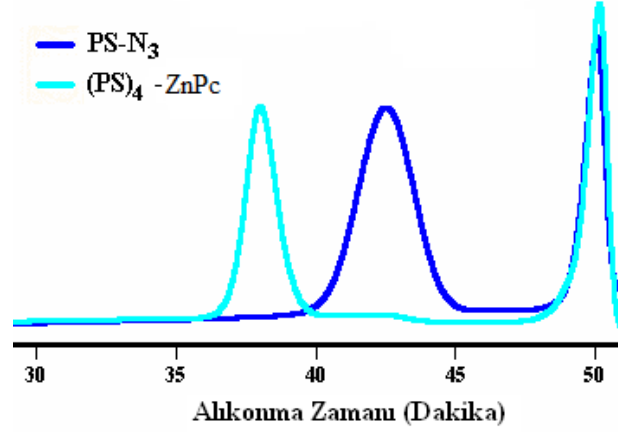
Şekil 4.20. H₂Pc(siyah), H₂Pc-(Ps)₄ (kırmızı), H₂Pc-(PtBA)₄ (mavi) THF 'de ($3 \cdot 10^{-6}$ mol /dm³) elektronik spektrumu

4.3.2. ZnPc merkezli A₄ tipli yıldız polimerlerin karakterizasyonu

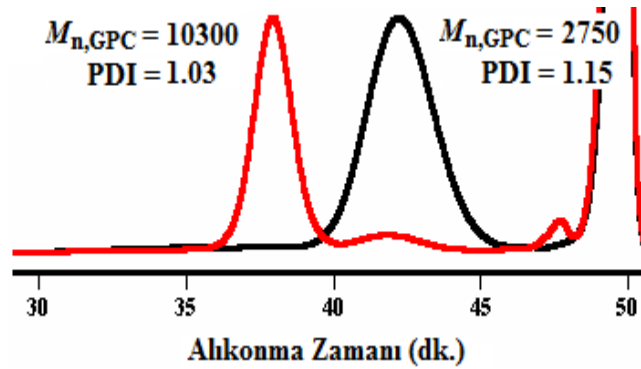
GPC ile karakterizasyon

PS-N₃ ve PtBA-N₃ homopolimerleri, bu homopolimerler ile tetra alkin fonksiyonel ZnPc arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu elde edilen “klik” reaksiyon karışımına ilişkin GPC kromatogramları Şekil 4.21 ve 4.22’de görülmektedir.

GPC kromatogramlarında yüksek molekül ağırlığını ifade eden sol bölgeye kayma açıkça görülmekte ve Pc merkezli A₄ tipli yıldız polimerlerin başarıyla sentezlendiği sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 4.21. PS-N₃ (mavi) ve PS-N₃ ile ZnPc "klik" reaksiyon ürününe (yeşil) ait GPC eğrileri



Şekil 4.22. PtBA-N₃ (siyah) ve PtBA-N₃ ile ZnPc "klik" reaksiyon ürününe (kırmızı) ait GPC eğrileri

ZnPc merkezli yıldız polimerlerin "klik" reaksiyonu etkinliğinin dekonvolüsyon fonksiyonu ile hesaplanması

PS-N₃ veya PtBA-N₃ homopolimerleri ile tetra alkin fonksiyonel ZnPc arasındaki "klik" reaksiyonu sonucu elde edilen "klik" reaksiyon karışımına ilişkin GPC eğrilerini oluşturan eğrilerin yüzde oranları Gaussian fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.12). A₄ tipli yıldız polimer oluşum etkinliği ZnPc-(PS)₄, ZnPc-(PtBA)₄ yıldız polimerleri için sırasıyla % 93, 94 olarak hesaplanmıştır. Dört

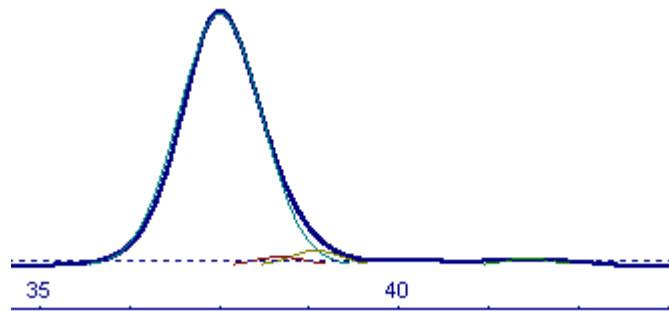
kollu yıldız polimere ait alanın (A_4) baskın olması (% 93) “klik” reaksiyonun oldukça verimli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.12. Azidle fonksiyonlandırılmış polimerler ile ftalosiyaninler arasında “klik” reaksiyonu ile oluşan yıldız polimer (A_4) ‘in GPC sonuçları

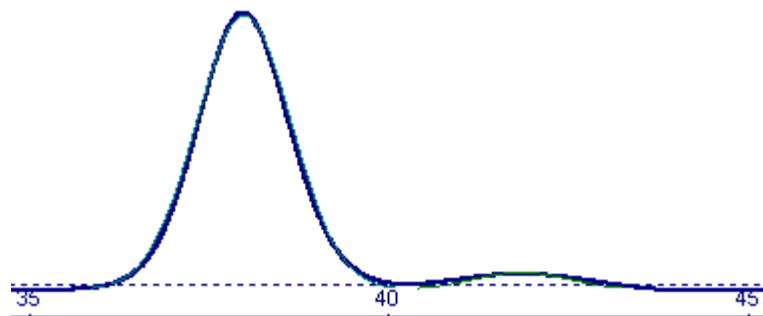
“Klik” Reaksiyon Karışımlarının GPC Eğrilerindeki Alanlar (%)

Kayıt	Yıldız Polimer	M_{nGPC}	M_w/M_n	A_4	A_3	A_2	A_1
K7	ZnPc-(PS) ₄	11650	1,03	93	2	3	2
K8	ZnPc-(PtBA) ₄	10300	1,03	94	-	-	6

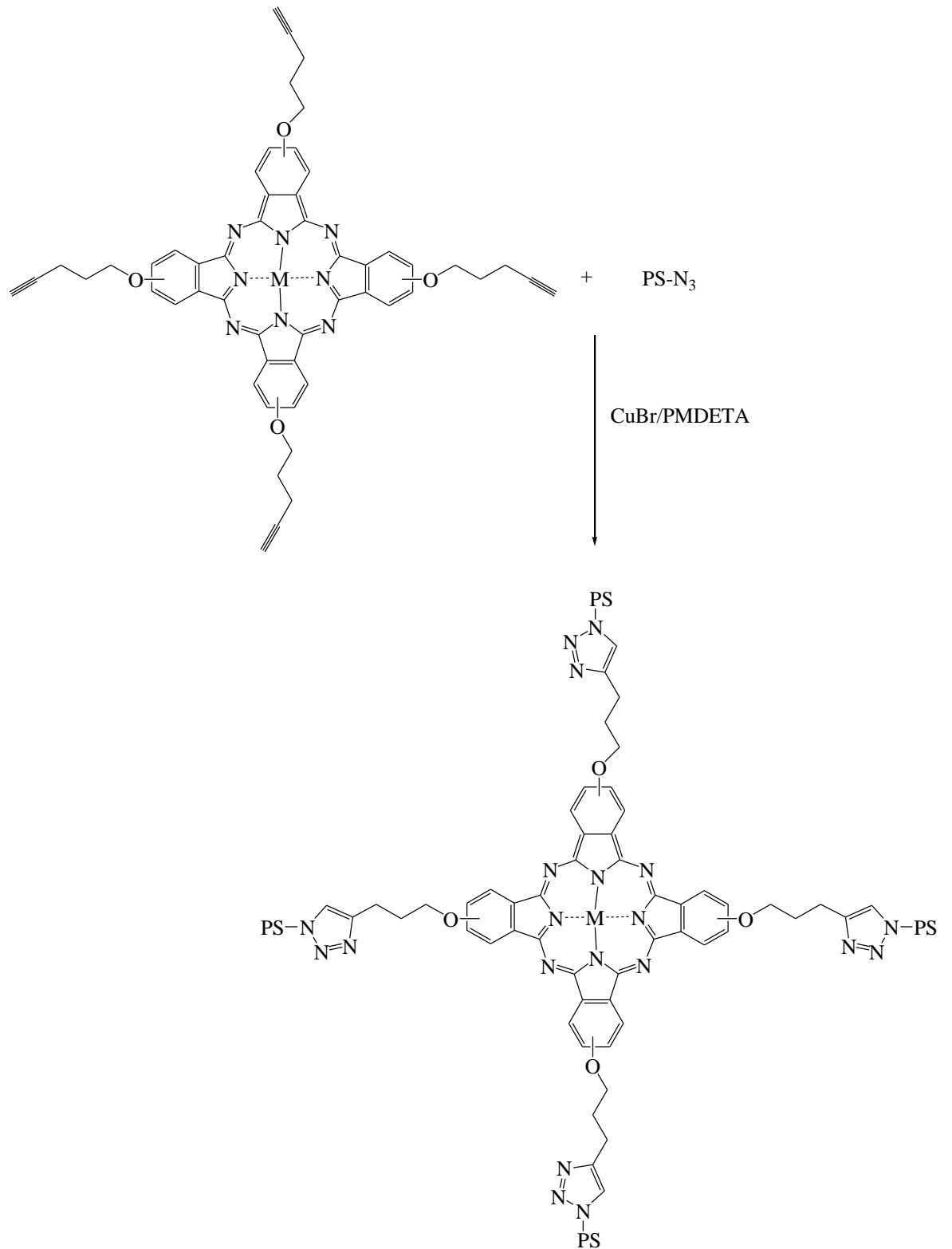
GPC eğrilerinin dekonvolüsyon metoduyla kendisini oluşturan eğrilere bölünmesi sırasıyla Şekil 4.23, 4.24’te görülmektedir.



Şekil 4.23. ZnPc ve PS-N₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması (Çizelge 4.12 K7)



Şekil 4.24. ZnPc ve PtBA-N₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması (Çizelge 4.12 K8)

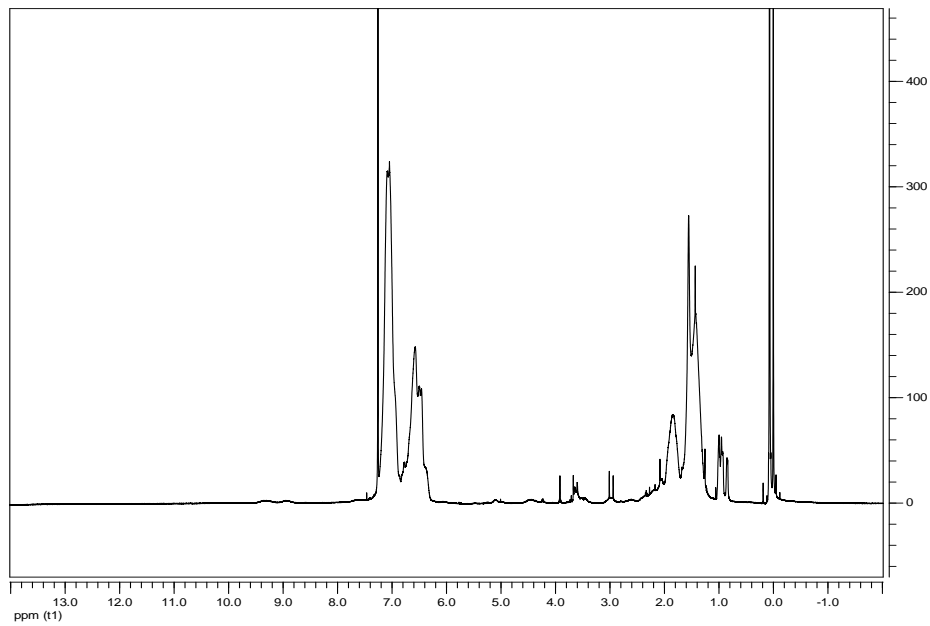


Şekil 4.25. “Klik” reaksiyonuyla A₄ tipli yıldız polimer ZnPc-(PS)₄ hazırlanmasının şematik gösterimi

ZnPc merkezli yıldız polimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve karakteristik pikler

ZnPc merkezli ZnPc-(PS)₄ yıldız polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda PS-N₃ e ait olan 3,9 ppm'deki CH-N₃'ü gösteren karakteristiik pikin kaybolup 5,1 ppm'de triazol oluşumuna işaret eden yeni piklerin oluştuğu görülmektedir (Çizelge 4.13).

ZnPc-(PS)₄ yıldız polimerinin diğer karakteristik pikleri Çizelge 4.13'te görülmektedir.



Şekil 4.26. ZnPc-(PS)₄ $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 4.13. ZnPc-(PS)₄ $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Kimyasal kayma, δ (ppm)	Proton Türü
10,6-8,8	(br, Pc'nin ArH)
7,5-6,2	(br, PS'in ArH)
5,1	(br, 1H, CH(Ph)-triazol-Pc)
4,6-4,2	(br,Pc 'nin OCH ₂)
3,7-3,4	(br, 2H, CH ₃ CH ₂ O)

Pc merkezli $ZnPc-(PtBA)_4$ yıldız polimerinin ^1H-NMR spektrumunda $PtBA-N_3$ 'e ait olan 3,7 ppm'deki $CH-N_3$ 'ü gösteren karakteristiik pikin yanında 4,1 ppm'de yeni piklerin oluştuğu görülmektedir (Çizelge 4.14). $ZnPc-(PtBA)_4$ yıldız polimerinin diğer karakteristik pikleri Çizelge 4.14'te görüldüğü gibidir.

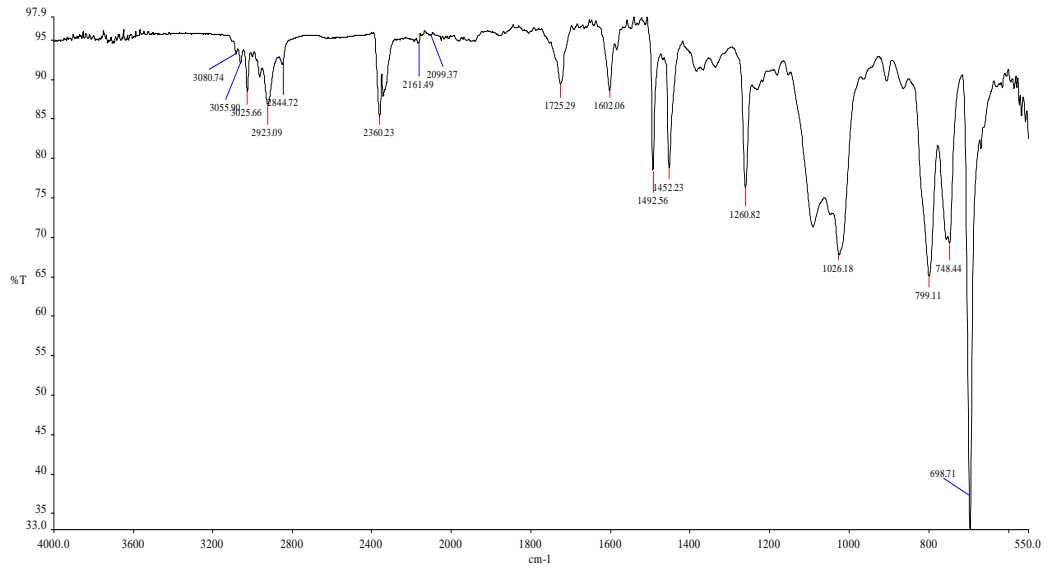
Çizelge 4.14. $ZnPc-(PtBA)_4$ ^1H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Kimyasal kayma, δ (ppm)	Proton Türü
9,4-8,8	(br, Pc 'nin ArH)
4,7-4,5	(br, Pc 'nin OCH_2)
4,1	(m, $C=OOCH_2$)
3,7	(bs, $PtBA$ 'nın CHN_3)
2,2	(br, $PtBA$ 'nın CH)
2,0-1,0	(br, $PtBA$ 'nın alifatik grupları)

ZnPc merkezli yıldız polimerlerin FT-IR spektrumu ve karakteristik pikleri

Pc merkezli $ZnPc-(PS)_4$, $ZnPc-(PtBA)_4$ yıldız polimerlerinin FT-IR spektrumuna bakıldığında azidle sonlandırılmış PS ($PS-N_3$) ve $PtBA$ ($PtBA-N_3$)'nın FT-IR spektrumunda 2092 cm^{-1} (Çizelge 4.4), 2110 cm^{-1} (Çizelge 4.8)'de gözlenen azid gruplarının varlığına işaret eden N_3 karakteristik piklerinin kaybolduğu açıkça görülmektedir.

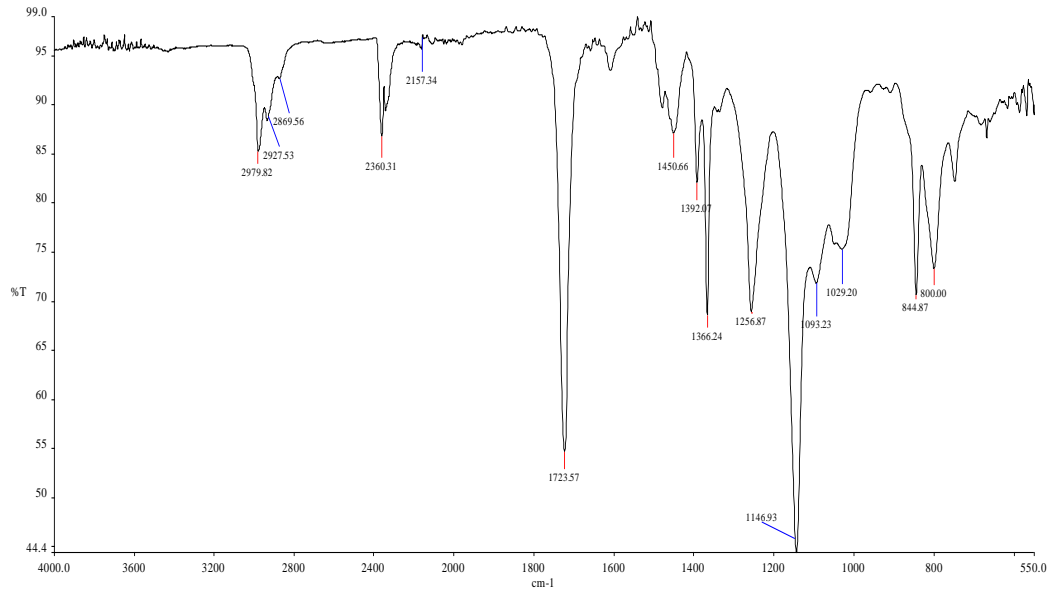
$ZnPc-(PS)_4$ ve $ZnPc-(PtBA)_4$ yıldız polimerlerinin FT-IR spektrumunun diğer karakteristik pikleri Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.27. ZnPc-(PS)₄ IR spektrumu

Çizelge 4.15. ZnPc-(PS)₄ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Dalga Sayısı γ (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3080-3025	(Ar-H)
2923	(CH, alifatik)
1725	(C=O)
1492	(C=C, fenil)
1260	(Ar-O-C)



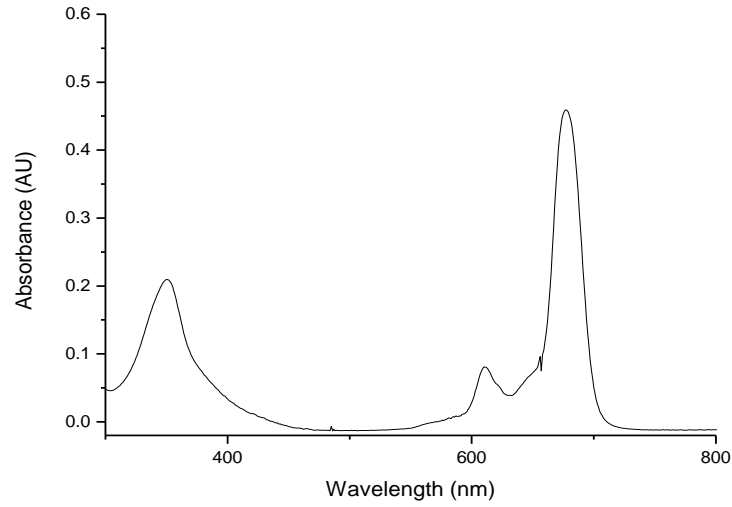
Şekil 4.28. ZnPc-(PtBA)₄ IR spektrumu

Çizelge 4.16. ZnPc-(PtBA)₄ FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

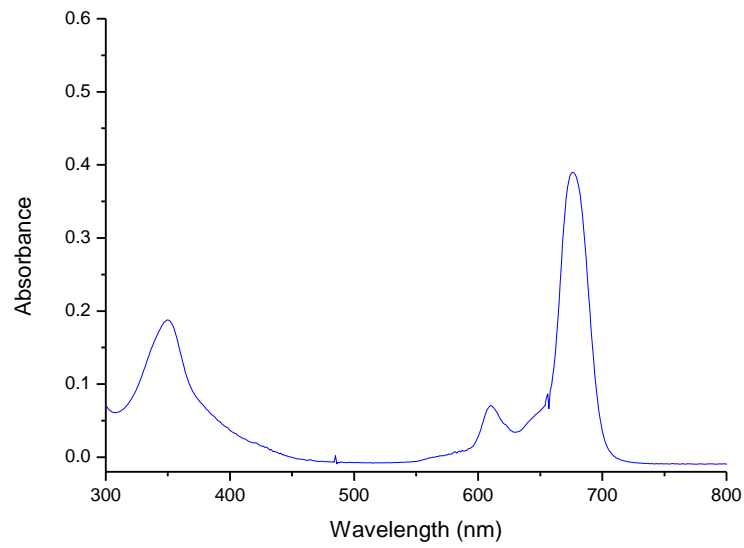
Dalga Sayısı γ (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2979-2927	(CH, alifatik)
1723	(C=O)
1256	(Ar-O-C)

ZnPc merkezli yıldız polimerlerin UV-Vis spektrumu

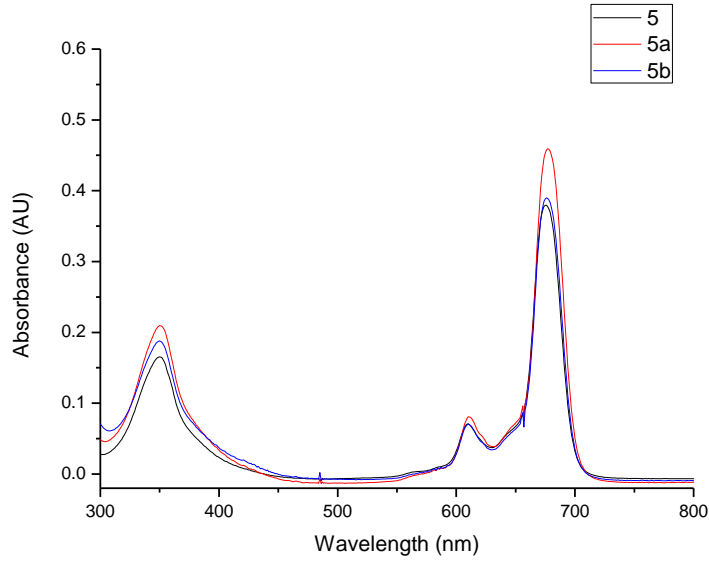
UV-Vis spektrumunda 677 nm'de görülen Q bandı kliklenmiş ftalosiyanın (ZnPc-Ps) ile çinko ftalosiyanın (ZnPc) yapısının örtüştüğünü göstermektedir (Şekil 4.31). ZnPc-(PS)₄ ve ZnPc-(PtBA)₄ yıldız polimerinin UV-Vis spektrumundaki karakteristik absorpsiyon pikleri Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 4.29. ZnPc-(PS)₄ yıldız polimeri UV-Vis spektrumu



Şekil 4.30. ZnPc-(PtBA)₄ yıldız polimerinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.31. ZnPc (siyah) , ZnPc-(Ps)₄ (kırmızı), ZnPc-(PtBA)₄ (mavi) THF’de ($3 \cdot 10^{-6}$ mol /dm³) elektronik spektrumu

4.4. Asimetrik ZnPc Fonksiyonlu Polimerlerin Karakterizasyonu

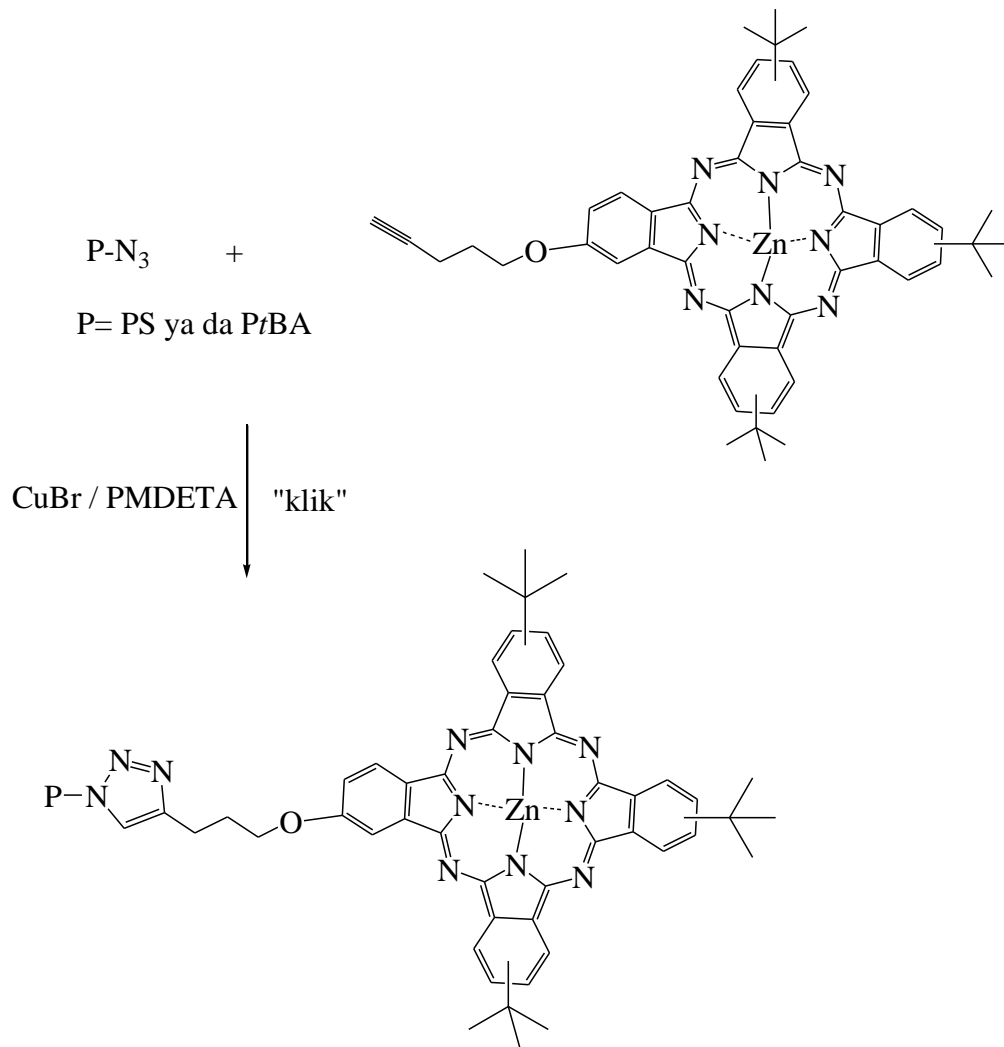
Sentezlenen PS-Br ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuyla elde edilen PS-N₃ homopolimerlerinin özellikleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

aZnPc-PS sentezi : [aZnPc]:[PS-N₃]:[CuBr]:[PMDETA]=1:1:3:3 oranlarında DMF içinde 45°C’de gerçekleştirilmiştir.

PtBA-Br sentezi: 20 ml tBA [tBA]:[EtBr]:[CuBr]:[PMDETA]=126:1:1:1 oranlarında 1/1 (v/v) aseton varlığında 60°C’de 120 dk’da gerçekleştirilmiştir.

Verim %28, $M_{n,GPC} = 3860$, $M_w/M_n = 1.15$, $M_{n,teo} = 3150$. PtBA-N₃ bölüm 3.3.2’de anlatıldığı gibi hazırlanır.

aZnPc-PtBA sentezi [aZnPc]:[PtBA-N₃]:[CuBr]:[PMDETA]=1:1:3:3 oranlarında DMF içinde 45°C’de gerçekleştirilmiştir. “Klik” reaksiyonu ile aZnPc fonksiyonel polimerlerin sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.32’de gösterilmiştir.

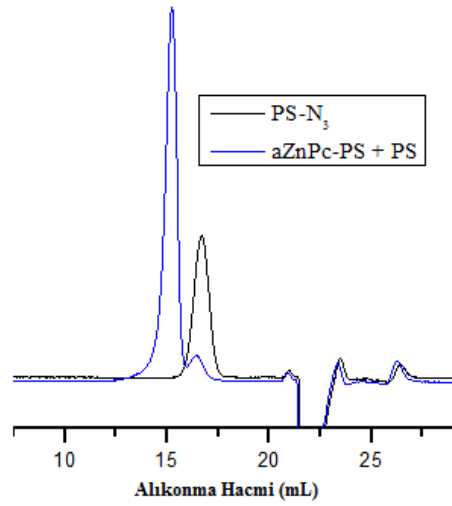


Şekil 4.32. "Klik" reaksiyonu ile aZnPc fonksiyonel polimerler sentezinin şematik gösterimi

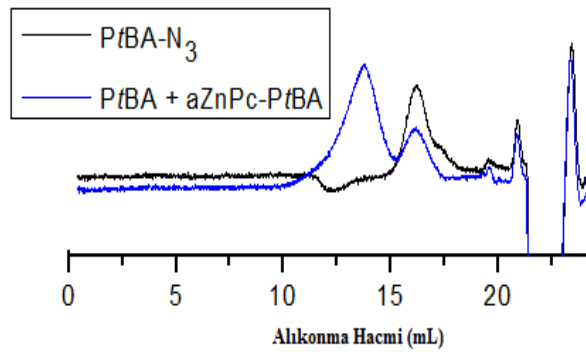
4.4.1. GPC ile karakterizasyon

PS-N₃ ve PtBA-N₃ homopolimerleri, bu homopolimerler ile asimetrik çinko fyalosiyenin (aZnPc) arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu elde edilen klik reaksiyon karışımına ilişkin GPC kromatogramları Şekil 4.33 ve 4.34’te görülmektedir.

GPC kromatogramlarında yüksek molekül ağırlığını ifade eden sol bölgeye kayma açıkça görülmekte ve aZnPc fonksiyonel polimerlerin başarıyla sentezlendiği sonucuna ulaşılmaktadır.



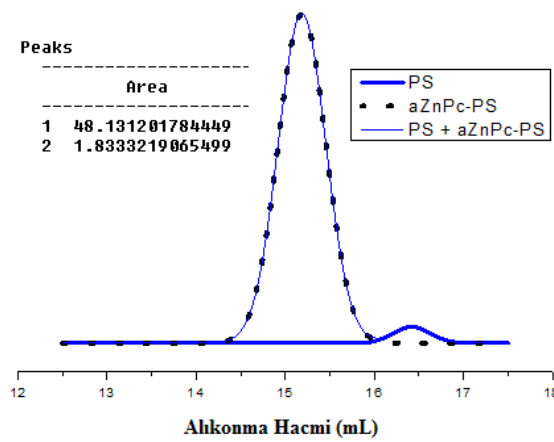
Şekil 4.33. PS-N₃ ve PS-N₃ ile aZnPc “klik” reaksiyon ürününe ait GPC eğrileri



Şekil 4.34. PtBA-N₃ ve PtBA-N₃ ile aZnPc “klik” reaksiyon ürününe ait GPC eğrileri

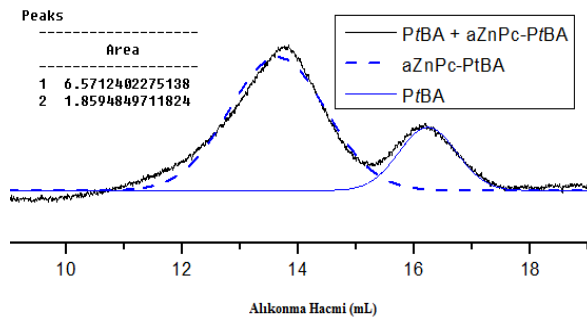
4.4.2. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin “klik” reaksiyonu etkinliğinin dekonvolüsyon fonksiyonu ile hesaplanması

aZnPc uç grubu taşıyan polistirenin GPC eğrisini oluşturan eğrilerin yüzde oranları Gaussian fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır. aZnPc fonksiyonlu polimer oluşum etkinliği % 96.4 olarak hesaplanmıştır. GPC eğrilerinin Gaussian fonksiyonu ile kendisini oluşturan eğrilere bölünmesi sırasıyla Şekil 4.35’te görülmektedir.



Şekil 4.35. aZnPc ve PS-N₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması

aZnPc uç grubu taşıyan PtBA’nın GPC eğrisini oluşturan eğrilerin yüzde oranları Gaussian fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır. aZnPc fonksiyonlu polimer oluşum etkinliği % 78 olarak hesaplanmıştır. GPC eğrilerinin Gaussian fonksiyonu ile kendisini oluşturan eğrilere bölünmesi sırasıyla Şekil 4.36’da görülmektedir.



Şekil 4.36. aZnPc ve PtBA-N₃ “klik” reaksiyon ürünü GPC eğrisinin Gaussian fonksiyonu kullanılarak piklere ayrılması

4.4.3. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin ¹H-NMR spektrum karakteristik pikleri

aZnPc fonksiyonlu aZnPc-PS polimerinin ¹H-NMR spektrumunda PS-N₃ e ait olan 3,9 ppm'deki CH-N₃ 'ü gösteren karakteristiik pikin kaybolup 5,1 ppm'de triazol oluşumuna işaret eden yeni piklerin oluştuğu görülmektedir (Çizelge 4.17). aZnPc-PS polimerinin diğer karakteristik pikleri Çizelge 4.17'de görülmektedir.

Çizelge 4.17. aZnPc-PS ¹H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Kimyasal kayma, δ (ppm)	Proton Türü
9.8-9.1	(br, ArH Pc'nin)
7.5-6.2	(br, ArH PS'in)
5.1	(br, 1H, CH(Ph)-triazol-Pc ve Pc'ye ait OCH₂)
3.8-3.4	(br, 2H, CH ₃ CH ₂ O)
2.3-0.8	(PS ve Pc'ye ait m, alifatik protonları)

aZnPc-PtBA polimerinin ¹H-NMR spektrumunda PtBA-N₃ e ait olan 3,7 ppm'deki CH-N₃ 'ü gösteren karakteristiik pikin kaybolup 5,2 ppm'de yeni piklerin oluştuğu görülmektedir (Çizelge 4.18). aZnPc-PtBA polimerinin diğer karakteristik pikleri Çizelge 4.18'de görüldüğü gibidir.

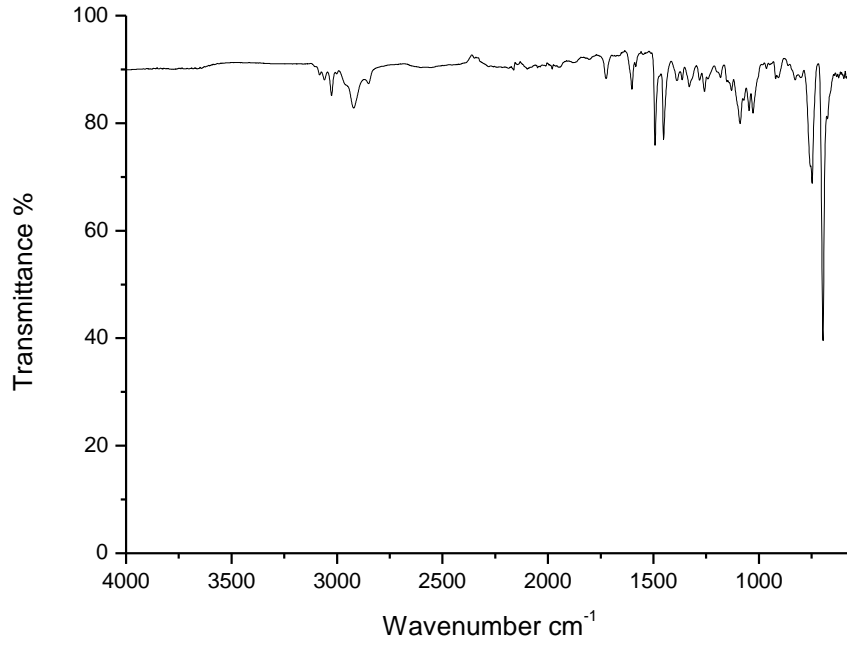
Çizelge 4.18. PtBA-aZnPc ¹H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler

Kimyasal kayma, δ (ppm)	Proton Türü
9.6-8.7	(br, ArH Pc'in)
5.2	(br, Pc'ye ait OCH ₂ ve triazol'e ait CH(Ph)-)
4.1	(m, C=OOCH ₂)
2.2	(br, CH PtBA'nın)
2.0-1.0	(br, alifatik protonları of PtBA'nın)

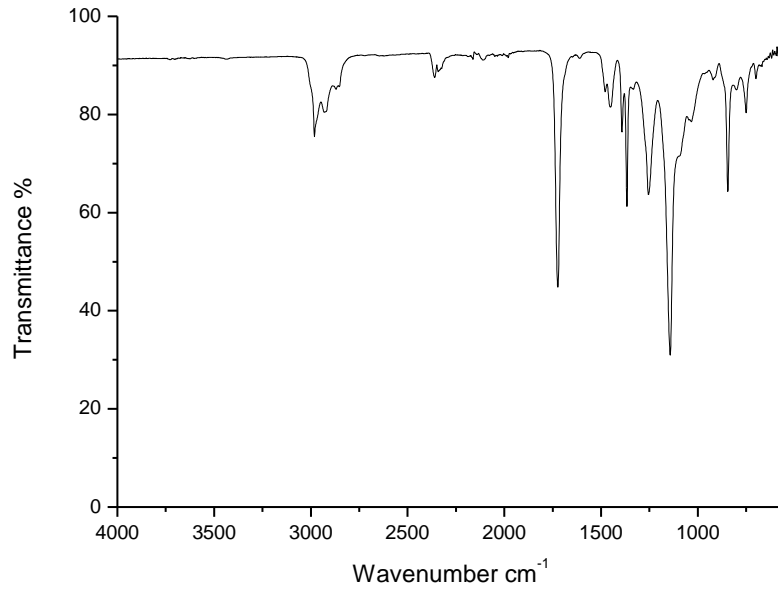
4.4.4. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin FT-IR spektrumu

Asimetrik süstitüe çinko ftalosiyanın fonksiyonlu aZnPc-PS ve aZnPc-PtBA polimerlerinin FT-IR spektrumuna bakıldığında azidle sonlandırılmış PS (PS-N₃) ve PtBA (PtBA-N₃)'nın FT-IR spektrumunda 2092 cm⁻¹ (Çizelge 4.4), 2110 cm⁻¹ (Çizelge 4.8)'de gözlenen azid gruplarının varlığına işaret eden N₃ karakteristik piklerinin kaybolduğu açıkça görülmektedir.

aZnPc-PS ve aZnPc-PtBA polimerlerinin FT-IR spektrumunun diğer karakteristik pikleri Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de gösterilmiştir.



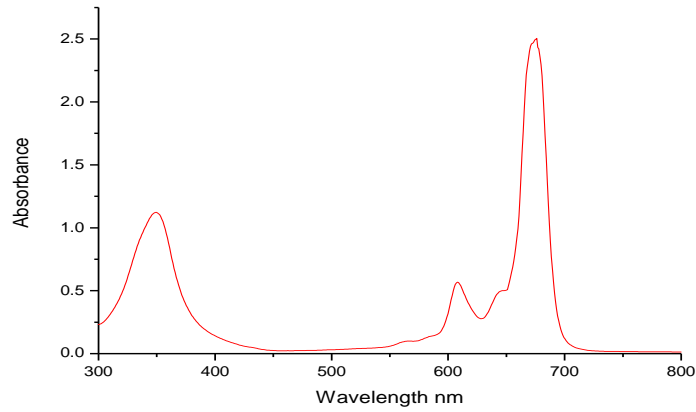
Şekil 4.37. aZnPc-PS IR spektrumu



Şekil 4.38. aZnPc -PtBA IR spektrumu

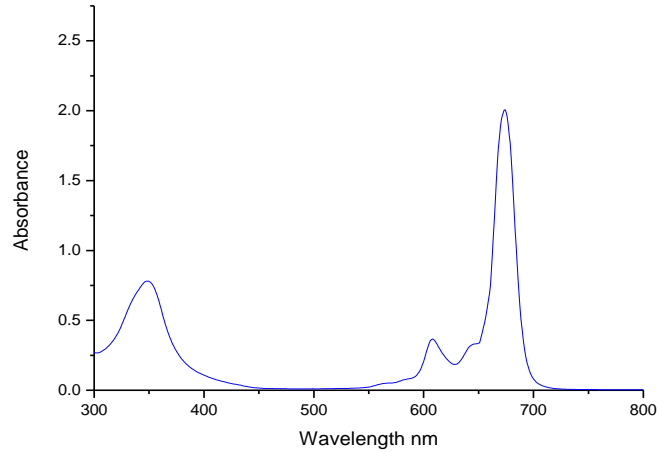
4.4.5. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin UV-Vis spektrumu

PS-N₃ homopolimeri ile asimetrik süstitüe çinko ftalosiyanın arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu oluşan aZnPc-PS polimerinin UV-Vis spektrumu karakteristik absorpsiyon piki Şekil 4.39’da görüldüğü gibidir.



Şekil 4.39. aZnPc-PS UV-Vis spektrumu

PtBA-N₃ homopolimeri ile asimetrik süstitüe çinko ftalosiyanın arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu oluşan aZnPc-PtBA polimerinin UV-Vis spektrumu karakteristik absorpsiyon pikleri Şekil 4.40’da gösterilmiştir.



Şekil 4.40. aZnPc-PtBA UV-Vis spektrumu

4.4.6. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin elektrokimyasal ölçümleri

Dönüşümlü voltametre (cyclic voltammetry (CV)) ölçümleri 3 elektro hücre yapılandırması kullanarak Gamry Referans 600 potansiyostat/galvanostat ile 25°C’de gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu 0.071 cm² yüzey alanlı Pt’dir. Pt karşı elektrot olarak kullanılmıştır. SCE referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ekstra saf DCM ve DMSO/TBAP elektrokimyasal tabakada 0.10 mol.dm⁻³ elektrolit konsantrasyonunda çalışılmıştır.

4.4.7. Asimetrik ZnPc fonksiyonlu polimerlerin voltametrik ölçümleri

Bu bölümde aZnPc ve aZnPc uç grubuna sahip polistirenin (aZnPc-PS) elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. aZnPc redoks inaktif Zn(II) metal merkeze ve inaktif ter-bütill süstitüente sahiptir. Bu nedenle tüm redoks reaksiyonları Pc halkasının 18 π elektron sistemlerinden kaynaklanır. Redoks inaktif metal iyonlu metal merkez ve süstitüentlere ek olarak elektron transfer reaksiyonları ve elektronik olarak üretilmiş metalli ftalosiyanın anyonik ve katyonik oluşumları

sadece Pc halkasının karakterine etki eder. Burada sentezlenen ZnPc kompleksi inaktif metal ve sübstitüentlere sahiptir bu nedenle Pc'ne dayalı elektron transfer reaksiyonları vermelidir. aZnPc ve aZnPc-P'nin kanıtlanmış yapısını desteklemek için elektrokimyasal karakterizasyonları çözültide gerçekleştirilmiştir.

Oluşturulan voltamogramların analizi, aZnPc ve aZnPc-P voltamogramlarından türetilen elektrokimyasal parametreler Çizelge 4.19'da görülmektedir. Çizelge 4.19'da görüldüğü gibi kompleksin elektrokimyasal parametreleri literatürdeki benzer komplekslerle uyumaktadır. (Mccartin ve Am Chem Soc, 1963; Kobayashi ve ark., 1992; Kandaz ve ark., 2000; Yagi ve ark., 2000; Matlaba ve ark., 2002; Trombach ve ark., 2002)

Çizelge 4.19. Farklı elektrolit sistemlerde çalışan Pt elektrotta kaydedilen komplekslerin voltametrik verileri

		^a $E_{1/2}$	^b ΔE_p (mV)	^c $I_{p,a}/I_{p,c}$	^d $\Delta E_{1/2}$
aZnPc (DMSO'da)	$[Zn^{II}Pc^{-2}]/[Zn^{II}Pc^{-1}]^{+1}$	0.62	62	0.83	
	$[Zn^{II}Pc^{-2}]/[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}$	-0.93	60	0.96	1.55
	$[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}/[Zn^{II}Pc^{-4}]^{-2}$	-1.35	-	-	
	$[Zn^{II}Pc^{-4}]^{-2}/[Zn^{II}Pc^{-5}]^{-3}$	-1.64	64	0.81	
aZnPc-P (DMSO'da)	$[Zn^{II}Pc^{-2}]/[Zn^{II}Pc^{-1}]^{+1}$	0.56	100	0.64	
	$[Zn^{II}Pc^{-2}]/[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}$	-1.00	87	0.93	1.56
	$[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}/[Zn^{II}Pc^{-4}]^{-2}$	-1.44	70	0.37	
aZnPc (DCM'da)	$[Zn^{II}Pc^{-1}]^{+1}/[Zn^{II}Pc^{0}]^{+2}$	1.30	120	0.32	
	$[Zn^{II}Pc^{-2}]/[Zn^{II}Pc^{-1}]^{+1}$	0.55	90	0.97	1.51
	$[Zn^{II}Pc^{-2}]/[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}$	-0.96 (-1.18) ^e	60	0.82	
	$[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}/[Zn^{II}Pc^{-4}]^{-2}$	-1.26	92	0.75	
aZnPc-P (DCM'da)	$[Zn^{II}Pc^{-1}]^{+1}/[Zn^{II}Pc^{0}]^{+2}$	1.26	125	0.28	
	$[Zn^{II}Pc^{-2}]/[Zn^{II}Pc^{-1}]^{+1}$	0.48	90	0.93	
	$[Zn^{II}Pc^{-2}]/[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}$	-0.97	350	0.75	1.55
	$[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}/[Zn^{II}Pc^{-4}]^{-2}$	-1.28	167	0.81	

Tüm voltametrik veriler doymuş civa elektroduna (SCE) karşı verilmiştir.

Tüm voltametrik veriler 0.100 Vs⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'lerden alınmıştır.

^a: $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

^b: $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$.

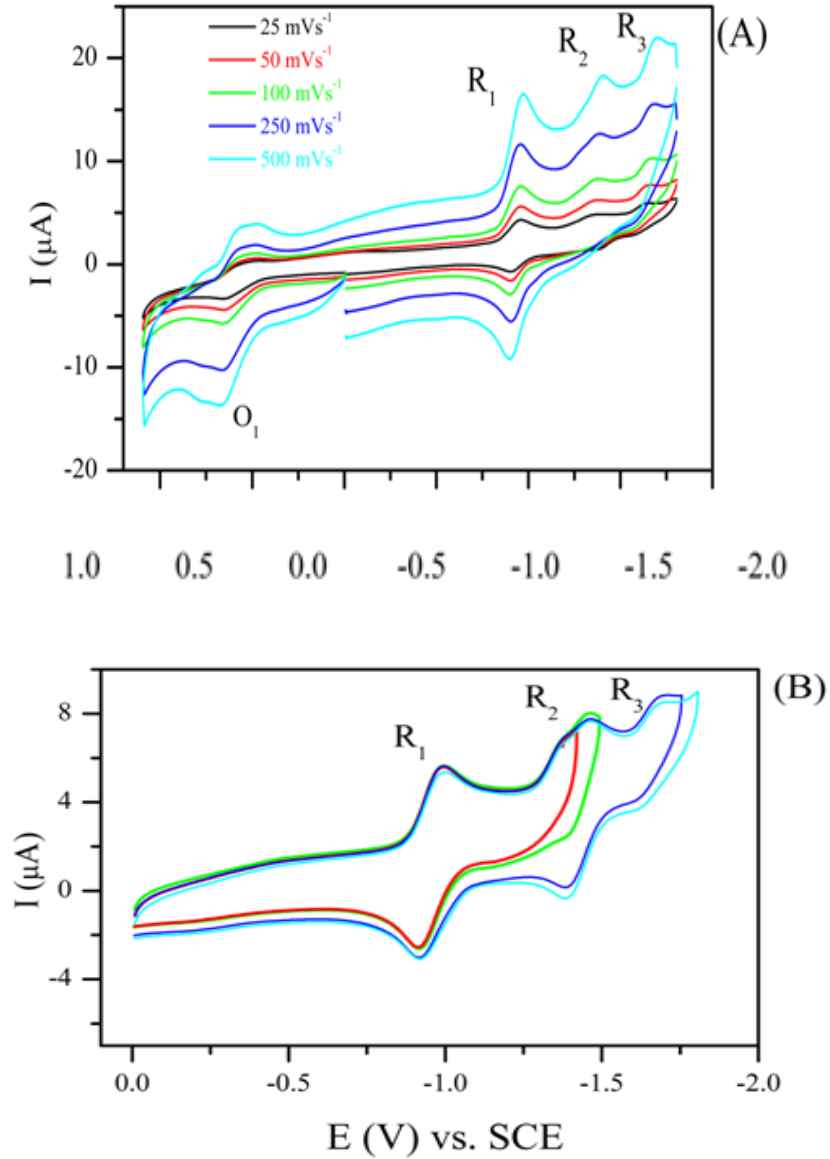
^c: $I_{p,a}/I_{p,c}$ redüksiyon için, $I_{p,c}/I_{p,a}$ oksidasyon prosesi için.

^d: $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(1.\text{oksidasyon}) - E_{1/2}(1.\text{redüksiyon})$.

^e: kümelenmiş (toplam) türlerin redoks reaksiyonu.

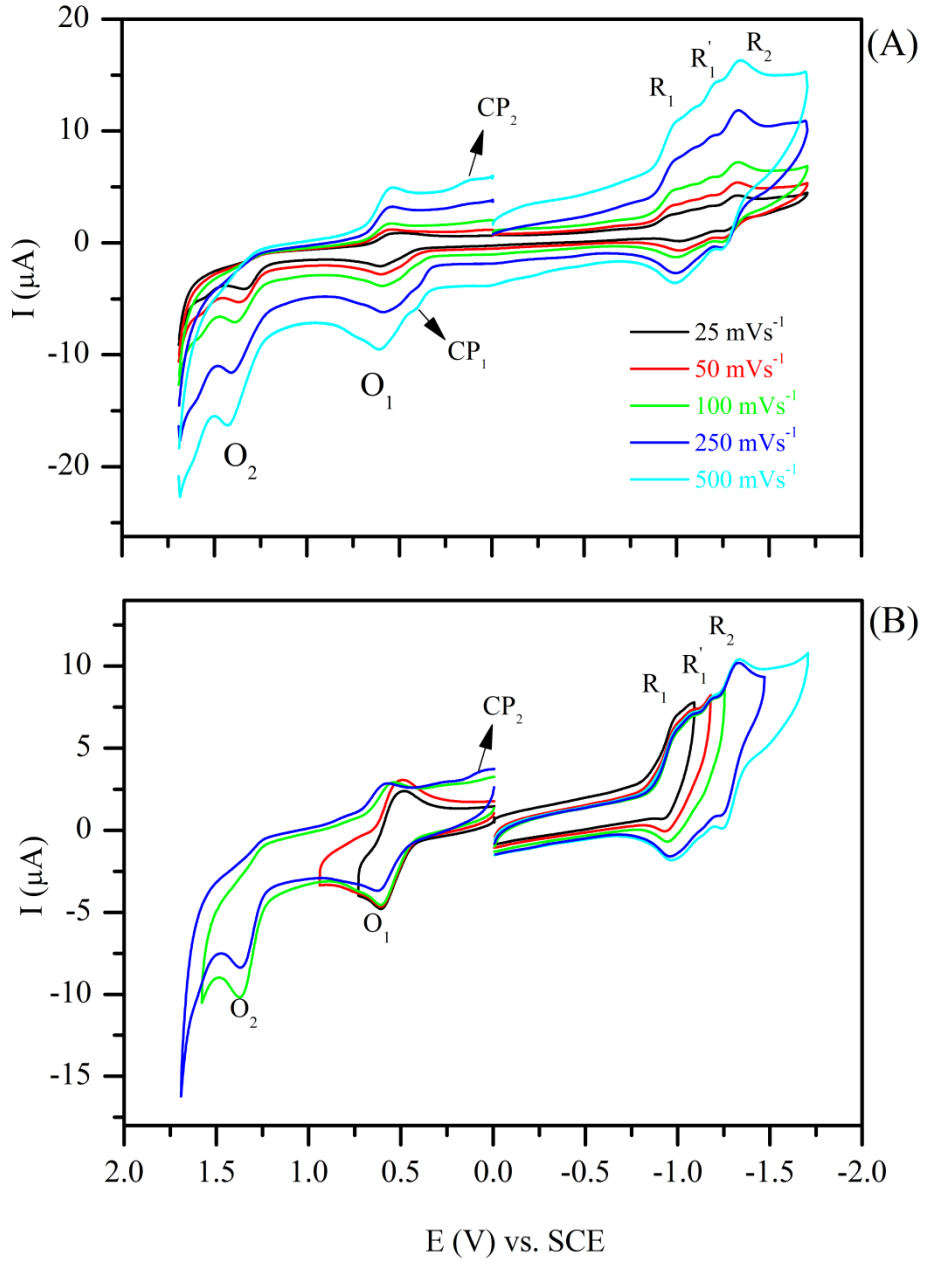
aZnPc'nin DMSO/TBAP ve DCM/TBAP elektrolit sistemi içindeki CV cevapları sırasıyla Şekil 4.41 ve 4.42'de, aZnPc-PS'in DMSO/TBAP ve DCM/TBAP elektrolit sistemi içindeki CV cevapları ise sırasıyla Şekil 4.43 a ve 4.43 b'de görülmektedir.

aZnPc DMSO/TBAP elektrolit sistemi içinde 3 redüksiyon prosesi (R_1, R_2, R_3), 1 oksidasyon prosesi verir. 1.redüksiyon prosesi R_1 -0,93 V 'da elektrokimyasal tersinir karaktere sahiptir. Ayrıca R_2 -1.34 V ve R_3 -1.63 V' da kaydedilmiştir.

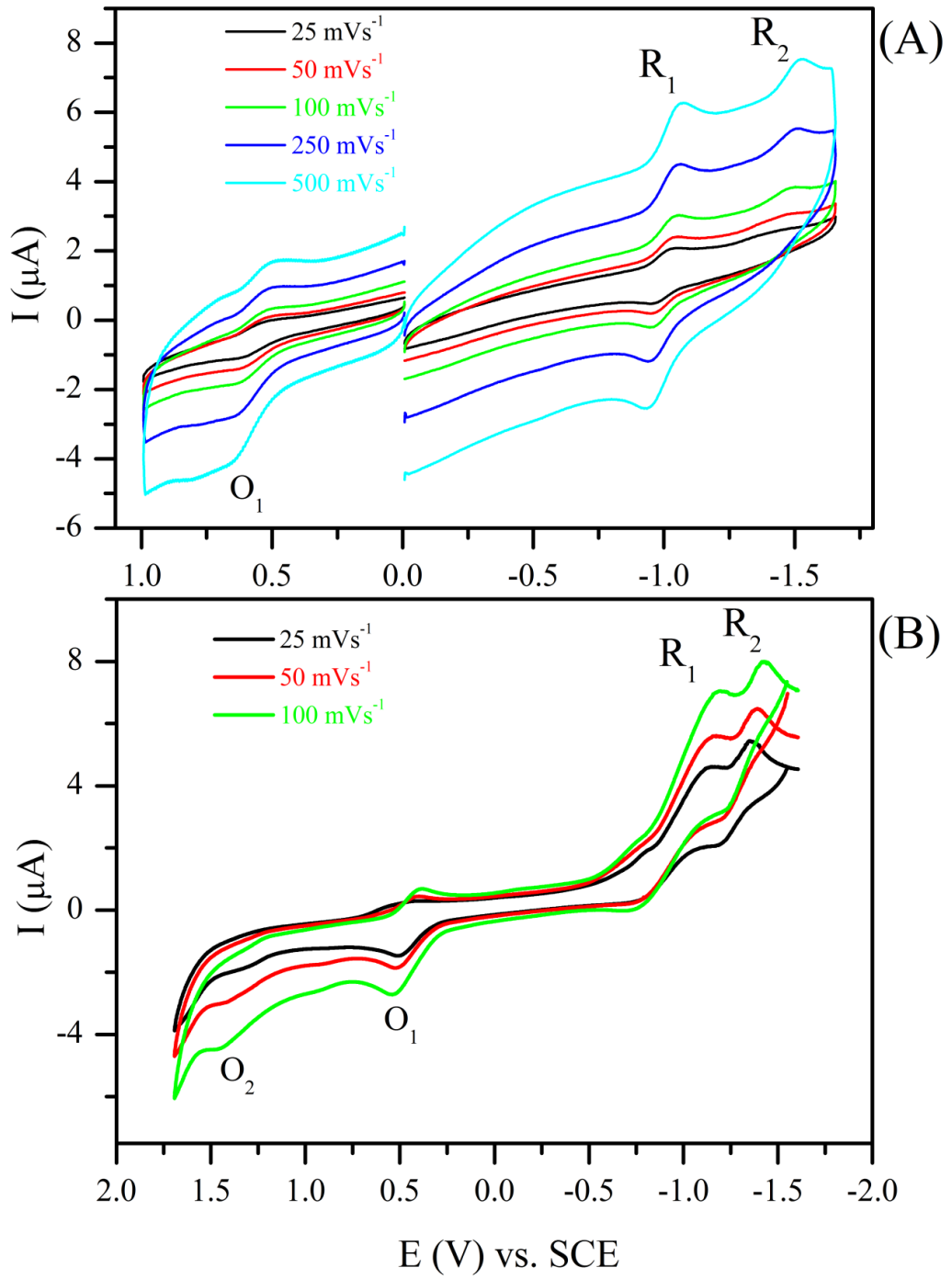


Şekil 4.41. aZnPc'nin DMSO/TBAP elektrolit sistemi içinde Pt elektrotta CV cevapları

(A) Farklı tarama hızlarında CV cevapları, (B) 0.10 Vs^{-1} tarama hızında CV cevapları aZnPc DCM/TBAP elektrolit sistemi içinde, DMSO/TBAP' dan farklı olarak 2 oksidasyon prosesi verir.



Şekil 4.42. aZnPc'nin DCM/TBAP elektrolit sistemi içindeki CV cevapları (A) Farklı tarama hızlarında CV cevapları, (B) 0.10 Vs^{-1} tarama hızında CV cevapları



Şekil 4.43. aZnPc-PS'in DMSO/TBAP (A) ve DCM/TBAP(B) elektrolit sistemi içindeki CV cevapları

Bu voltamogramlardan aşağıda belirtilen çıkarımlar yapılabilir.

i) aZnPc-PS'in indirgenme reaksiyonu negatif bölgeye, yükseltgenme reaksiyonu ise pozitif bölgeye kaymıştır.

ii) aZnPc 3 indirgenme reaksiyonu verirken ZnPc-PS için 2 indirgenme prosesi kaydedilmiştir.

iii) aZnPc-PS'in aZnPc'ye göre elektron transfer reaksiyonlarının elektrokimyasal tersinirliği azalırken, kimyasal kararlılığı artmıştır.

aZnPc ve aZnPc-P arasındaki benzer elektrokimyasal farklılıklar DCM'da da kaydedilmiştir.

5. DEĞERLENDİRME

Yıldız (Opsteen, ve van Hest, 2005) , farklı kollu yıldız (Altıntaş ve ark., 2006), aşı (Gacal ve ark., 2006), ve çapraz bağlı (Malkoch ve ark., 2006) gibi doğrusal olmayan mimariye sahip polimerlerin “klik” kimyasını kullanarak hazırlanabileceği rapor edilmiştir.

Bu çalışmada Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) yöntemi kullanılarak bromo-uç grubuna sahip polistiren (PS-Br) ve poli(*ter*-bütil akrilat) (PtBA-Br) hazırlanmıştır. Uç grupların korunması amacıyla polimerizasyonlar düşük dönüşümde sonlandırılmıştır (< % 30). Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ($M_{n,GPC}$) ve polidispersite indeksi (PDI) GPC ile belirlenmiştir. Hazırlanan PS-Br ve PtBA-Br polimerlerinin uç grubu aşırı NaN_3 varlığında nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile azid uç grubuna dönüştürülmüştür. Uç grup dönüşümü ^1H-NMR ve FT-IR ile doğrulanmıştır.

Azid fonksiyonlu polimerler (PS- N_3 ve/veya PtBA- N_3) ve tetra-alkin fonksiyonel metalsiz ve/veya çinko ftalosiyanın arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu bakır ve çinko ftalosiyanın merkezli A_4 tipli yıldız polimerler başarıyla elde edilmiştir. GPC verileri incelendiğinde; GPC kromatogramlarında yüksek molekül ağırlığını ifade eden sol bölgeye kayma açıkça görülmekte ve ftalosiyanın merkezli A_4 tipli yıldız polimerin başarıyla hazırlandığı sonucuna ulaşılmaktadır (Bkz. Şekil 4.10, 4.11, 4.21, 4.22). Elde edilen öncü ve hedef polimerler FT-IR, UV-Vis, ^1H-NMR ile detaylı olarak karakterize edilmiştir.

A_4 tipli yıldız polimer oluşum etkinliği CuPc-(PS) $_4$, CuPc-(PtBA) $_4$, ZnPc-(PS) $_4$, ZnPc-(PtBA) $_4$ yıldız polimerleri için GPC eğrilerini oluşturan eğrilerin yüzde oranları Gaussian fonksiyonu kullanılarak sırasıyla % 86, 75, 93, 94 olarak hesaplanmıştır. Dört kollu yıldız polimere ait alanın (A_4) baskın olması (%75) “klik” reaksiyonun oldukça verimli olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Bkz. Şekil 4.12, 4.13, 4.23, 4.24).

Asimetrik süstitüe bir adet terminal alkin grubu taşıyan çinko ftalosiyanın aZnPc ve azid fonksiyonlu polimerler (PS-N₃ ve PtBA-N₃) arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu aZnPc uç grubu taşıyan polimerler başarıyla hazırlanmıştır. Elde edilen polimerlere ait moleköl ağırlığı ve PD₁ değerleri GPC ile belirlenmiştir.

Ayrıca aZnPc ile PS-N₃ arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu aZnPc fonksiyonlu polimer oluşum etkinliğinin % 96,4 (Bkz. Şekil 4.35), aZnPc ile PtBA-N₃ arasındaki “klik” reaksiyonu sonucu aZnPc fonksiyonlu polimer oluşum etkinliğinin % 78 (Bkz. Şekil 4.36) olarak hesaplandığı görölmektedir.

Elde edilen öncü ve hedef polimerler FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ile detaylı olarak karakterize edilmiştir. Bunun yanında aZnPc ve aZnPc-PS’in CV ölçümleri de gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Allcock, H. R., Neenan, T. X., 1986. Synthesis of polyphosphazenes bearing covalently linked copper phthalocyanine units. *Macromolecules*, 19(6), 1495-1501.
- Altintas, O., Yankul, B., Hizal, G., Tunca, U., 2006. A(3)-type star polymers via click chemistry. *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry Edition*, 44(21), 6458-6465.
- Altintas, O., Hizal, G., Tunca, U., 2006. ABC Type Hetero Arm Star Terpolymers Through "Click" Chemistry. *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry Edition*, 44, 5699-5707.
- Angot, S., Murthy, K. S., Taton, D., Ginanou, Y., 1998. Atom transfer radical polymerization of styrene using a novel octafunctional initiator, Synthesis of well-defined polystyrene stars. *Macromolecules*, 31, 7218-7225.
- Babuand, S. H., Ford, W. T., 1992. Autoxidation of 2-mercaptoethanol catalyzed by cobalt(II) phthalocyaninetetrasulfonate on colloidal particles. *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry Edition*, 30(9), 1917-1923.
- 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), 1533-1541.
- Bekaroğlu, Ö., 1996. Phthalocyanines Containing Macrocycles. *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 605-622.
- Berezin, B. D., 1981. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*. Wiley, Chichester, 3, 323-324.
- Binder, W. H., 2007. Sachsenhofer, R., 'Click' Chemistry in Polymer and Materials Science. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(1), 15-54.
- Bock, V. D., Hiemstra, H., van Maarseveen, J. H., 2006. Cu^I-catalyzed alkyne-azide "click" cycloadditions from a mechanistic and synthetic perspective. *European Journal of Organic Chemistry*, 1, 51-68.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., 1907. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714.
- Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., 1934. Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide. *Journal of the Chemical Society*, 1017-1022.

- Cai, Y., Hartenstein, M., Müller, A. H. E., 2004. Synthesis of amphiphilic graft copolymers of n-butyl acrylate and acrylic acid by atom transfer radical copolymerization of monomers. *Macromolecules*, 37, 7484-7490.
- Chen, Y., Hanack, M., Blau, W. J., Dini, D., Liu, Y., Lin, Y., Bai, J., 2006. Soluble axially substituted phthalocyanines Synthesis and nonlinear optical response. *Journal of Materials Science*, 41(8), 2169-2185.
- Chen, H. Z., Wang, M., Feng, L. X., Yang, S. L., 1992. Synthesis and photoconductivity study of phthalocyanine polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 46(6), 1033-1037.
- Chung, I. S., Matyjaszewski, K., 2003. Synthesis of degradable poly(methylmethacrylate) via ATRP: atom transfer radical ring opening copolymerization of 5-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-one and methylmethacrylate. *Macromolecules*, 36, 2995-2998.
- 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), 913-917.
- Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thompson, A. J., Harrison, K. J., 1998. Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared. *Journal of the Chemical Society*, 1, 2453-2458.
- Cook, M. J., Heeney, M. J., 2000. Phthalocyanino dehydro annulenes. *European Journal of Chemistry*, 6(21), 3958-3967.
- Cook, M. J., Heeney, M. J., 2000. A diphtalocyanino-dehydro[12]annulene. *Chemical Communications*, 11, 969-970.
- Coussens, V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K., 2001. Review, functional polymers by atom transfer radical polymerization. Department of Chemistry, Corneig Mellon University, Pittsburg, USA, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 42(1), 337-377.
- Davis, K. A. and Matyjaszewski, K., 2000. Atom transfer radical polymerization of tert-Butyl Acrylate and preparation of block copolymers. *Macromolecules*, 33, 4039-4047.
- Demko, Z. P., Sharpless, K. B., 2001. Preparation of 5-Substituted 1H-Tetrazoles from Nitriles in Water. *Journal of Organic Chemistry*, 66, 7945-7950.
- Dent, C. E., Linstead, R. P., 1934. Copper Phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society*, 4, 1027-1031.
- Dent, C. E., Linstead, R. P., 1934. The Structure of the Phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*, 4, 1033-1037.

- Destoroc, M., Bessiere, J. M., Boutevin, B., 1988. *Journal of Polymer Science*, 36, 2900-2933.
- Destoroc, M., Charmat, D., Franck, X., 2000. Dithiocarbamates as universal reversible addition fragmentation chain transfer agents. *Macromolecular Chemistry, Rapid Communications*, 21(15), 1029-1035.
- De Diesbach, H., von der Weid, E., 1927. Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886–887.
- Diez-Gonzalez, S., Correa, A., Cavallo, L., Nolan, S. P., 2006. (NHC)Copper(I)-catalyzed [3+2] cycloaddition of azides and mono- or disubstituted alkynes. *European Journal of Chemistry*, 12(29), 7558-7564.
- Durmaz, H., Dag, A., Altintas, O., Erdogan, T., Hizal, G., Tunca, U., 2007. One-Pot Synthesis of ABC Type Triblock Copolymers via in situ Klick [3 + 2] and Diels–Alder [4 + 2] Reactions. *Macromolecules*, 40(2), 191–198.
- 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), 115-131.
- Elemans, J. A. A. W., van Hameren, R., Nolte, R. J. M., Rowan, A. E., 2006. Molecular materials by self-assembly of porphyrins, phthalocyanines, and perylenes. *Advanced Materials*, 18, 1251-1299.
- Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H. W., 1989. *Materials for Optical Data Storage*. *Angewandte Chemie, International Edition*, 28, 1445-1470.
- Erk, P., Hengelsberg, H., 2003. In *The Porphyrin Handbook*. Academic Press, New York, 19, 105-149.
- Fournier, D., Hoogenboom, R., Schubert, U. S., 2007. Clicking polymers a straightforward approach to novel macromolecular architectures. *Chemical Society Reviews*, 36(8), 1369-1380.
- Gao, H., Matyjaszewski, K., 2007. Synthesis of Molecular Brushes by “Grafting onto” Method Combination of ATRP and Click Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 129(20), 6633-6639.
- Garcia-Frutos, E. M., Fernandez-Lazaro, F., Maya, E. M., Vazquez, P., Torres, T., 2000. Copper-mediated synthesis of phthalocyanino-fused dehydro[12]- and [18]annulenes. *Journal of Organic Chemistry*, 65(21), 6841-6846.
- Golas, P., Matyjaszewski, K., 2007. Click Chemistry and ATRP A Beneficial Union for the Preparation of Functional Materials. *QSAR Combinatorial Science*, 26, 1116-1134.

- Gürek, A. G., 1996. Tetratiya-Makrohalkaları içeren Yeni Tip Ftalosiyanimler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 33-37.
- Hamuryudan, E., Merey, S., Bayır, Z. A., 2003. Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups. *Dyes and Pigments*, 59, 263-268.
- 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. *Makromolekular Chemistry*, 187(4), 753-761.
- Hedayatullah, M., 1983. 1st direct nitration of metal-phthalocyanines - polymer attachment of nickel-phthalocyanine. *Comptes Rendus Academies Science*, 296(8), 621-623.
- Herbst, W., Hunter, K., 2004. *Industrial Organic Pigments Production, Properties, Applications*. Wiley-VCH, 3, 638-639.
- Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R. ve Williams, A. L., 1998. *Methods of Organic Chemistry*. New York, 717-833.
- Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V. V., Noodleman, L., Sharpless, K. B., Fokin, V. V., 2005. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *Journal of the American Chemistry Society*, 127(1), 210-216.
- Hu, M., Brasseur N., Yildiz, S. Z., van Lier, J. E., Leznoff, C. C., 1998. Hydroxyphthalocyanines as potential photodynamic agents for cancer therapy. *Journal of Medicinal Chemistry*, 41(11), 1789-1802.
- Jones, J.W., 2001. Enhanced architectural and structural regulation using controlled free radical polymerization techniques supramolecular assemblies pseudorotaxanes and polypseudorotaxanes. Master of Science in Chemistry, Blacksburg, 2-13.
- Kandaz, M., Yarasir, M.N.U., Koca, A. , Bekaroglu, O., 2002. Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phthalocyanines. *Polyhedron*, 21(3), 255-263.
- Kimura, M., Shirai, H., 2003. Applications of Phthalocyanines, 120 – Enzyme-Like Catalytic Reactions of Metallophthalocyanines and Polymeric Metallophthalocyanines. In *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, 19, 151-177.
- Kobayashi, N., Ashida, T., Osa, T., 1992. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D_{2h} Symmetry. *Chemistry Letters*, 21, 2031-2034.

- Kobayashi, T., Isoda S., 1993. Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials. *Journal of Materials Chemistry*, 3, 1-14.
- 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(11), 2004–2021.
- Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1998. Living randomcopolymerization of styrene and methyl methacrylate with a Ru(II) complex and synthesis of ABC-Type "Block-Random" copolymers. *Macromolecules*, 31, 5582- 5587.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., 1996. *Phthalocyanines: Properties and Applications*. New York, 1-4.
- Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., 1934. Phthalocyanines, Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile. *Journal of the Chemical Society*, 3, 1022-1027.
- Liu, Y. Q., Xu, Y., Zhu, D. B., Wada, T., Sasabe, H., Zhao, X. S., Xie, X. M., 1995. Optical 2nd-harmonic generation from langmuir-blodgett-films of an asymmetrically substituted phthalocyanine. *Journal of Physical Chemistry*, 99(18), 6957-6960.
- Liu, Y. Q., Zhu, D. B., 1995. Synthesis and properties of a novel asymmetrically substituted nitro-tri(t-butyl)phthalocyanato copper complex. *Synthetic Metals*, 71 (1-3), 1853-1856.
- Liu, Y. Q., Zhu, D. B., Wada, T., Sasabe, H., 1995. Characterization of a new asymmetrically substituted metal-free phthalocyanine. *Synthetic Metals*, 71(1-3), 2283-2284.
- Liu, Y., Xu, Y., Zhu, D., Zhao, X., 1996. Second harmonic generation in Langmuir-Blodgett films of an asymmetrically substituted metallophthalocyanine. *Thin Solid Films*, 289(1-2), 282-285.
- Liu, Y., Hu, W., Qiu, W., Xu, Y., Zhou, S., Zhu, D., 2001. Organic field-effect transistors based on Langmuir-Blodgett films of substituted phthalocyanines. *Sensors Actuators B Chemical*, 80(3), 202-207.
- Lutz, J. F., 2007. 1,3-Dipolar Cycloadditions of Azides and Alkynes: A Universal Ligation Tool in Polymer and Materials Science. *Angewandte Chemie, International Edition*, 46(7), 1018–1025.
- Maas, T. A. M. M., Kuijter, M., Zwart, J., 1976. Activation of cobalt–phthalocyanine catalyst by polymer attachment. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 3(29), 86-94.
- Makhseed, S., Bumajdad, A., Ghanem, B., Msayib, K., McKeown, N. B., 2004. Macrodiscotic liquid crystals derived from planar phthalocyanine oligomers. *Tetrahedron Letters*, 45(25), 4865-4868.

- Makhseed, S., Cook, A., McKeown, N. B., 1999. Phthalocyanine-containing polystyrenes. *Chemical Communications*, 419-420.
- Malkoch, M., Vestberg, R., Gupta, N., Mespouille, L., Dubois, P., Mason, A. F., Hedrick, J. L., Liao, Q., Frank, C.W., Kingsbury, K., Hawker, C. J., 2006. Synthesis of Well-Defined Hydrogel Networks Using Click Chemistry. *Chemical Communications*, 26, 2774–2780.
- 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), 1797-1808.
- Mardare, D., Matyjaszewski, K., 1994. Living radical polymerization of vinyl-acetate. *Macromolecules*, 27, 645-649.
- Matlaba, P., Nyokong, T., 2002. Synthesis electrochemical and photochemical properties of unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine complexes. *Polyhedron*, 21, 2463-2472.
- Matyjaszewski, K., 1998. Controlled radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, 484 p.
- Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J., Gaynor, SG., 1998. Atom transfer radical polymerization of styrene catalyzed by copper carboxylate complexes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199, 2289-2292.
- Matyjaszewski, K., 2006. *Macromolecules*, 39, 4953-4959.
- Matyjaszewski, K., 2002. From Atom Transfer Radical Addition to Atom Transfer Radical Polymerization. *Current Organic Chemistry*, 6(2), 67–82.
- Mccartin, P. J., 1963. Electron-Donor Properties of Zinc Phthalocyanine. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 2021-2022.
- 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, 1979-1995.
- McKeown, N. B., 2003. In *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York 15, 61–124.
- McKeown, N. B., Budd, P. M., 2006. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 35(8), 675-683.

- Meumon, A., Keul, H., Hocker, H., 2000. Atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene and methyl methacrylate with alpha,alpha-dichlorotoluene as initiator; a kinetic study. *Macromol Chem Phys*, 201- 980.
- Mihalla, C. I., Norah G. M., Selwyn, F. M., 2003. Evaluation of bis(2-pyridinal)ethylenediimine as ligend for atom transfer radical polymerization of methylmetacrylate: influence of polar solvents. *Polmer Interntional Chemistry Department, University of Western/Cape South Africa*, 52, 889-907.
- Mohammad, M.A., Ottenbreit, P., Prass, W., Schnurpfeil, G. ve Whörle, D., 1992. *Thin Solid Films*, 213-285.
- Moser, F. H., Thomas, A. L., 1981. *The Phthalocyanines*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2, 1983.
- Muthukrishnan, Mori, H. and Müller, A.H.E., 2005. Sythesis and characterization of methacrylate type hyperbranched glycopolymers via self condensing atom transferradical copolymerization. *Macromolecules*, 38, 3108-3119.
- Mühlebach, A., Gaynor, S.G. and Matyjaszewski, K., 1998. Sythesis of amphipilic block copolymers by atom transfer radical polymerization (ATRP). *Macromolecules*, 31(18), 6046-6052.
- Nolte, C., Mayer, P., Straub, B. F., 2007. Isolation of a Copper(I) Triazolide: A “Click” Intermediate. *Angewandte Chemie, International Edition*, 46(12), 2101– 2103.
- 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), 3306-3312.
- Oda, K., Ogura, S., Okura, I., 2000. Preparation of a water-soluble fluorinated zinc phthalocyanine and its effect for photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 59(3), 20-25.
- Opsteen, J. A., van Hest, J. C. M., 2005. Modular Synthesis of Block Copolymers via Cycloaddition of Terminal Azide and Alkyne Functionalized Polymers. *Chemical Communications*, 1, 57–69.
- Ozan, N., Bekaroglu, O., 2003. Synthesis and characterization of a triazine containing three phthalocyanines. *Polyhedron*, 22(6), 819-823.
- Percec, V., Asgarzadeh, F. J., 2001. Metal-catalyzed living radical graft copolymerization of olefins initiated from the structural defects of poly(vinyl chloride). *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry Edition*, 39, 1120-1135.

- Percec, V., Kim, H. J., Barbolu, B., 1997. Disulfonyl chlorides: A universal class of initiators for metal-catalyzed "living" diradical polymerization of styrene(s), methacrylates, and acrylates. *Macromolecules*, 30, 6702.
- Polley, R., Heekmann, H., Hanack, M., 1997. In *Houben-Weyl*, 9,718-742.
- van der Pol, J. F., Neeleman, E., Vanmiltenburg, J. C., Zwikker, J. W., Nolte, R. J. M., Drenth, W., 1990. A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanines. *Macromolecules*, 23(1), 155-162.
- Robertson, J. M., 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes. *Journal of the Chemical Society*, 615-621.
- Robertson, J. M., 1936. An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes. *Journal of the Chemical Society*, 1195-1209.
- Robertson, J. M., Woodward, I., 1937. An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes. *Journal of the Chemical Society*, 219-230.
- Rodionov, V. O., Fokin, V. V., Finn, M. G., 2005. Mechanism of the Ligand-Free CuI-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction. *Angewandte Chemie, International Edition*, 44(15), 2210-2215.
- Rodriguez-Morgade, M. S., de la Torre, G., Torres, T., 2003. In *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, 15, 125-135.
- Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., Sharpless, K. B., 2002. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie, International Edition*, 41(14), 2596-2605.
- Sayato, Y., Nakamuro, K., Ueno, H., Goto, R., 1990. Mutagenicity of adsorbates to a copper-phthalocyanine derivative recovered from municipal river water. *Mutation Research-Genetic Toxicology*, 242(4), 313-317.
- Sharman, W. M., van Lier, J. E., 2003. In *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, 15, 1-60.
- Shen, Y., Zhu, S., Zeng, F. and Pelton, R., 2000. Versatile initiators formacromonomer sythesis of acrilates, methacrylates and styrene by atom trasferradical polymerization. *Macromolecules*, 33, 5399-5404.
- Sumerlin, B. S., Tsarevsky, N. V., Louche, G., Lee, R. Y., Matyjaszewski, K., 2005. Highly Efficient "Click" Functionalization of Poly(3-azidopropyl methacrylate) Prepared by ATRP. *Macromolecules*, 38(18), 7540-7545.

- Summers, G.L., Beebejaun, B. M. P., Summer, A. C., 2000. *Polymer-International*, 49, 1722.
- Shirai, H., Maruyama, A., Kobayashi, K., Hojo, H., 1980. Functional metal-porphyrine 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. *Makromolekulare Chemie*, 181(3), 575-584.
- Shutten, J. H., 1980. Macroporous styrene-divinylbenzene copolymers as carriers for poly(vinylamine)-cobaltphthalocyanine oxidation catalysts. *Angewandte Chemie, International Edition*, 89(1), 201-219.
- Stihler, P., Hauschel, B., Hanack, M., 1997. Synthesis of a bisdienophilic phthalocyanine and of precursors for repetitive Diels-Alder reactions based on hemiporphyrines and phthalocyanines. *Chemische Berichte*, 130(6), 801-806.
- Stuzhin, P. A., ve Khelevina, O. G., 1996. Azaporphirins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation. *Coordination Chemistry Reviews*, 147, 41-86.
- Thomas, A. L., 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*. CRC Press, Florida, 283.
- Thordarson, P., Nolte, R. J. M., Rowan, A. E., 2003. In *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, 18, 281-301.
- Tian, M. Q., Wada, T., Sasabe, H., 2002. Syntheses of novel unsymmetrically tetrasubstituted phthalocyaninato vanadyl and zinc complexes with a nitro or amino group. *Dyes and Pigments*, 52(1), 1-8.
- Trombach, N., Hild, O., Schlettwein, D., Wöhrle, D., 2002. Synthesis and electropolymerisation of pyrrol-1-yl substituted phthalocyanines. *Journal of Materials Chemistry*, 879-885.
- Tsarevsky, N. V., Matyjaszewski, K., 2002. Reversible Redox Cleavage/Coupling of Polystyrene with Disulfide or Thiol Groups Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 35(24), 9009-9014.
- Tsarevsky, N. V., Bencherif, S. A., Matyjaszewski, K., 2007. Graft Copolymers by a Combination of ATRP and Two Different Consecutive Click Reactions. *Macromolecules*, 40(13), 4439-4445.
- Wang, X. S., Luo, N., Ying, SK., 2000. The synthesis of ABA block copolymers by means of 'living'/controlled radical polymerization using hydroxy-terminated oligomers as precursor. *European Polymer Journal*, 36, 149-156.
- Wang, X. S., Luo, N., Ying, SK., 1999. Controlled radical polymerization of methacrylates at ambient temperature and the synthesis of block copolymers containing methacrylates. *Polymer*, 40, 4157-4161.

- Wöhrle, D., Krawczyk, G., 1986. Polymeric bound porphyrines and their precursors. *Polymer Bulletin*, 15(3), 193-200.
- Yagi, M., Fukiya, H., Kaneko, T., Aoki, T., Oikawa, E., Kaneko, M., 2000. Charge propagation in a polymer membrane incorporating zinc(II) phthalocyanine as studied by spectroelectrochemical techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 481, 69-75.
- 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. *Makromolekular Chemistry, Rapid Communications*, 7(4), 225-230.
- 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 of Polymer Science*, 33(6), 989-997.
- Zhang, Y. J., Li, L. S., Jin, J., Jiang, S. M., Zhao, Y. Y., Li T. J., Du X. G., Yang S. O., 1999. Organized Langmuir-Blodgett monolayers and multilayers based on semiamphiphilic binuclear phthalocyanine: Structural and photovoltaic characteristics. *Langmuir*, 15(6), 2183-2187.
- Zhang, Y., Niu, Y., Xu, R., Wang, G., Jiang, Z., 2006. Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether sulfone)s with Metallophthalocyanine Pendant Unit. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4), 3457-3461.
- Zhang, L., Chen, X., Xue, P., Sun, H. H. Y., Williams, I. D., Sharpless, K. B., Fokin, V. V., Jia, G., 2005. Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Alkynes and Organic Azides. *Journal of the American Chemical Society*, 127(46), 15998-16007.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z., Bekaroglu Ö., 1996. Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors. *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 557-577.
- Zhu, S., Yan, D., Zhan, G., Li, M., 2000. Controlled/"living" radical polymerization of styrene catalyzed by FeCl₂/succinic acid. *Macromoleculer Chemistry and Physics*, 201(18), 2666-2669.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : BAYRAKTAR, Sinem
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 26.12.1988 - Çanakkale
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (546) 542 25 04
 e-mail : sinem_bayraktar17@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2010
Lise	Milli Piyango Anadolu Lisesi (Y.D.A.)	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-2011	Aydoğan Gıda Sanayi ve Ticaret Ltd.Şti	Sorumlu Yönetici

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

1. Dinçer, H., Balaban, H. M., Şen, B. N., Dağ, A., Bayraktar, S., 2013. Synthesis and characterization of novel tetra terminal alkynyl-substituted phthalocyanines and their star polymers via click reaction. Dyes and Pigments, 98, 246-254.